



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Transition metal compounds with S/N-functionalized NHC ligands: structures, redox properties and electrocatalytic activity

Luo, S.; Luo S.

Citation

Luo, S. (2017, October 17). *Transition metal compounds with S/N-functionalized NHC ligands: structures, redox properties and electrocatalytic activity*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/54936>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/54936>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/54936> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Luo, S.

Title: Transition metal compounds with S/N-functionalized NHC ligands: structures, redox properties and electrocatalytic activity

Issue Date: 2017-10-17

Samenvatting

Inleiding

Waterstofgas wordt beschouwd als een van de meest aantrekkelijke duurzame brandstoffen, omdat bij de verbranding van waterstofgas alleen water ontstaat. De reductie van protonen tot moleculair waterstof, de waterstof-evolutiereactie (HER), is een van de meest bestudeerde reacties.^[1] Conventionele heterogene elektrokatalysatoren voor de reductie van protonen tot waterstofgas bestaan veelal uit platina, waarbij op platina-gebaseerde materialen als werkelektrode wordt gebruikt.^[2] Het nadeel van het gebruik van platina is evident, gezien het een schaars en kostbaar edelmetaal is. Het hydrogenase enzym is in staat de transformatie van protonen tot moleculair waterstof met hoge efficiëntie te katalyseren.^[3] Geïnspireerd door deze natuurlijke enzymen zijn door chemici vele structurele en functionele modellen ontworpen en gesynthetiseerd, waarvan sommige naar voren zijn gekomen als goede elektrokatalysatoren voor de reductie van protonen.

N-heterocyclische carbenen (NHCs) worden gezien als liganden die nuttig zijn voor toepassing in homogene katalysatoren, en vergelijkbaar zijn met fosfaanliganden.^[4, 5] Tot nu toe is echter de bestudering van de elektrokatalytische eigenschappen van overgangsmetaalcomplexen met NHC-liganden grotendeels onderbelicht gebleven. Nikkelverbindingen met difosfaanliganden zijn uitgebreid bestudeerd op hun elektrokatalytische activiteit in de HER.^[6] Hierdoor is het van bijzonder belang dat de elektrokatalytische eigenschappen van metaal-NHC complexen bestudeerd worden, door middels een verkennende studie te inventariseren of deze klasse van verbindingen de potentie hebben om efficiënte HER elektrokatalysatoren te leveren.

In Hoofdstuk 1 wordt de structuur van de actieve plaats van hydrogenases kort besproken, gevolgd door een beknopt overzicht van structurele en functionele modellen voor hydrogenase. Vervolgens wordt een korte overzicht gegeven van metaal-NHC-verbindingen in de context van elektrochemisch onderzoek. Tenslotte wordt een algemeen mechanisme besproken van de HER gekatalyseerd door moleculaire elektrokatalysatoren.

Elektrokatalytische activiteit van nikkelverbindingen met thiolaat-gefunctionaliseerde NHC-liganden

Naar mate het onderzoek naar modellen voor de actieve plaats van hydrogenase vorderde en er meer structurele en functionele modellen verschenen, is consensus bereikt dat de aanwezigheid van thiolaatbruggen in de structuur van de elektrokatalysatoren essentieel is. Op basis van deze kennis leken metaalverbindingen met zwavel-gefunctionaliseerde carbeenliganden de meest geschikte kandidaten voor een verkennende studie. In Hoofdstuk 2 worden vier zwavel-gefunctionaliseerde carbeenliganden beschreven alsook de dinucleaire nikkel-NHC-complexen die hiermee verkregen zijn. De vier liganden verschillen in de lengte van de alkylketen tussen de thiolaatgroep en de NHC-ring (twee of drie koolstofatomen) en in de tweede functionaliteit op de NHC-ring dat ofwel een benzylgroep of een pyridylmethyl groep is. Het nikkel(II)-ion coördineert met het NHC-

koolstofatoom en de thiolaatgroep, welke een brug vormt naar het tweede nikkelion. De thiolaat- en benzyl-gefunctionaliseerde carbeencomplexen [1] en [2] lieten een lage katalytische activiteit zien voor de HER. Echter, de complexen [3]Br₂ en [4]Br₂, waarin het carbeenligand gesubstitueerd is met pyridylgroepen, vertoonden een hogere katalytische activiteit voor HER dan de benzylbevattende verbindingen. Helaas limiteert het gebrek aan stabiliteit van complexen [3]Br₂ en [4]Br₂ in oplossing en zuurstof en de relatief lage elektrokatalytische activiteit van de verbindingen praktische toepassing ervan. Het verkrijgen van inzicht in de rol van de thiolaat- en pyridinegroep in de katalytische cyclus vergt meer onderzoek en kan bijdragen aan het ontwerp van een efficiënte, biologisch-geïnspireerde elektrokatalysator.

Elektrokatalytische activiteit van nikkelcomplexen met pyridine-gefunctionaliseerde NHC-liganden

Gebaseerd op de bevindingen die beschreven zijn in Hoofdstuk 2, is de focus van het onderzoek verschoven van thiolaat-gefunctionaliseerde naar pyridine-gefunctionaliseerde carbeenliganden. Om een goede vergelijking te kunnen maken is wederom uitgegaan van het overgangsmetaal nikkel (Hoofdstuk 3 – 5).

In Hoofdstuk 3 wordt de synthese en karakterisering beschreven van twee bis-(benz)imidazolium zouten gealkyleerd met pyridylgroepen, die gebruikt zijn als voorlopers voor de synthese van nieuwe nikkel-NHC-complexen. De vier Ni-NHC-verbindingen met verschillende carbeenliganden (gebaseerd op imidazool of benzimidazool) en verschillende tegenionen (Br⁻ of PF₆⁻) zijn geïsoleerd en gekarakteriseerd met verschillende methoden. Het nikkelion in de verbindingen wordt door de liganden omringd in een vierkant-piramidale of een vlakvierkante geometrie. Er is gevonden dat de Ni^{II}/Ni^I en Ni^I/Ni⁰ redoxkoppels van de nikkelverbindingen met imidazool-gebaseerde carbeenliganden bij meer negatieve potentialen liggen. Daartegenover staat dat deze verbindingen een veel hogere activiteit vertonen in elektrokatalytische protonreductie. Verder vertonen de nikkelverbindingen met deze carbeenliganden een hogere tolerantie ten opzichte van zuur. Van alle onderzochte complexen in een medium met azijnzuur, heeft de nikkelverbinding met het imidazool-gebaseerde ligand en met PF₆⁻ als tegenion de hoogste katalytische activiteit voor protonreductie ($i_c/i_p = 50$, $k_{obs} = 490 \text{ s}^{-1}$ bij 0.1 V/s), alhoewel de overpotential voor protonreductie significant is. Verder is naar voren gekomen dat de aanwezigheid van halide-ionen resulteert in een negatievere potentiaal voor de Ni^{II}/Ni^I en Ni^I/Ni⁰ redoxkoppels en ook leidt tot hogere overpotentialen voor protonreductie.

In Hoofdstuk 5 wordt de synthese van twee (benz)imidazolium zouten beschreven die gesubstitueerd zijn met een pyridyl-amidegroep. Deze zouten zijn succesvol toegepast als ligandvoorlopers voor de synthese van nieuwe nikkel(II)-complexen met tetradentate liganden, waaronder een NHC-functionaliteit. Röntgendiffractie aan éénkristallen heeft aangetoond dat de nikkel(II)-ionen in beide verbindingen een licht verstoorde vlakvierkante geometrie hebben. Cyclische voltammetriemetingen van de twee nikkelcomplexen laten irreversibele reducties zien, wat erop duidt dat elektronoverdracht direct gevolgd wordt

door een snelle chemische reactie of een structurele verandering. De vorming van moleculair waterstof in elektrokatalyse-experimenten is bevestigd met gaschromatografie (GC) tijdens gecontroleerde elektrolyse bij -1.8 V. De faradische efficiëntie was voor beide complexen rond de 85%. Gedurende 2 uur elektrolyse is in de aanwezigheid van de imidazool- en de benzimidazool-gebaseerde NHC-complexen $185\ \mu\text{L}$ en $105\ \mu\text{L}$ waterstofgas gegenereerd, corresponderend met 1.5 en $0.9\ \text{mol H}_2$ per mol katalysator. Het imidazool-gebaseerde complex liet niet alleen een hogere activiteit zien in de katalyse van de HER, maar deze bleek ook werkzaam bij een lagere overpotentiaal. Deze geeft aan dat protonoverdracht tussen het ligand en het metaalion plaatsvindt, waardoor de correlatie tussen energiekosten en kinetische barrières niet meer op gaat.

Naast de pogingen de elektronendichtheid van het metaalcentrum te regelen door middel van het gebruik van verschillende NHC-liganden is ook gekeken of de aanwezigheid van een vrije, niet gecoördineerde, pyridinegroep bijdraagt aan het verhogen van de katalytische activiteit van de verbindingen in de HER. In Hoofdstuk 4 wordt de synthese en karakterisering beschreven van twee nieuwe nikkelverbindingen met pyridyl-gefunctionaliseerde carbeenliganden gebaseerd op benzimidazool. Röntgendiffractie aan éénkristallen heeft aangetoond dat de nikkelionen in beide verbindingen een vlakvierkante geometrie hebben met soortgelijke donoratomen van twee bidentate liganden in *cis*-posities. De binding van twee potentiële tridentate liganden in deze configuratie in een van de complexen zorgt voor de aanwezigheid van twee niet-gecoördineerde pyridylgroepen, die beschikbaar zijn voor binding van protonen. De redoxeigenschappen van de twee complexen is bepaald met cyclische voltammetrie en elektrokatalytische experimenten voor protonreductie zijn uitgevoerd in DMF met azijnzuur als bron van protonen. De verbinding met de vrije pyridylgroepen vertoonde niet alleen een hogere elektrokatalytische activiteit, maar ook een lagere overpotentiaal voor protonreductie. De vergelijking tussen deze twee verbindingen laat overtuigend zien dat de pyridylgroep kan bijdragen aan de efficiëntie van de katalyse door protonen te binden en over te dragen gedurende het reductieproces.

Elektrokatalytische activiteit van kobaltcomplexen met pyridine-amide-gefunctionaliseerde carbeenliganden

In Hoofdstuk 2 tot Hoofdstuk 5 wordt gefocust op de synthese en elektrokatalytische eigenschappen van nikkel-NHC-complexen. In Hoofdstuk 6 wordt het onderzoek naar kobalt-NHC-complexen beschreven, omdat bekend is dat kobaltverbindingen ook actieve katalysatoren kunnen opleveren voor HER. Een van de liganden uit Hoofdstuk 5 en een vergelijkbare tridentaat ligand waarin een van de pyridinegroepen is vervangen door een benzylgroep zijn gebruikt om twee kobalt-NHC-verbindingen te maken. In tegenstelling tot de vlakvierkante geometrie van de nikkel(II)-verbindingen, zijn de kobalt(III)-ionen in de Co-NHC-verbindingen in een octaëdrische geometrie, die gevormd wordt door de binding van twee tridentate liganden. Beide kobalt-complexen vertonen een reversibele redoxkoppel in een organische oplosmiddel. De elektrokatalytische activiteit is bestudeerd van de twee kobalt-NHC-verbindingen in DMF, waarbij azijnzuur als protonenbron werd gebruikt. Helaas bleek de $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ redoxpotential veel negatiever te zijn dan wat in de

literatuur is gerapporteerd voor soortgelijke complexen met pyridyl-gefunctionaliseerde carbeenliganden.^[7] De kobaltverbinding met twee extra pyridylgroepen laat een kleinere overpotential zien en hogere katalytische activiteit ($10500 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). De productie van moleculair waterstof is gekwantificeerd met behulp van gaschromatografie; gedurende 2 uur elektrolyse bij een potentiaal van -1.8 V werd in aanwezigheid van 1 mM van het benzyl-gefunctionaliseerde of het pyridine-gefunctionaliseerde complex respectievelijk $75 \mu\text{L}$ en $145 \mu\text{L}$ waterstofgas gegenereerd, hetgeen overeenkomt met 0.6 en 1.2 mol H_2 per mol katalysator.

Referenties

- [1] P.D. Tran, J. Barber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 13772-13784.
- [2] A. Dey, *Inorg. Chem.* 2016, 55, 10831-10834.
- [3] T.R. Simmons, G. Berggren, M. Bacchi, M. Fontecave, V. Artero, *Coord. Chem. Rev.* 2014, 270, 127-150.
- [4] R.H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* 2005, 690, 5451-5457.
- [5] J.-N. Luy, S.A. Hauser, A.B. Chaplin, R. Tonner, *Organometallics* 2015, 34, 5099-5112.
- [6] D.L. DuBois, *Inorg. Chem.* 2014, 53, 3935-3960.
- [7] K. Kawano, K. Yamauchi, K. Sakai, *Chem. Commun.* 2014, 50, 9872-9875.