



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Towards photocatalytic water splitting in homogeneous solutions using molecular metalloporphyrin photosensitizers and catalysts

Liu, C.

Citation

Liu, C. (2022, June 8). *Towards photocatalytic water splitting in homogeneous solutions using molecular metalloporphyrin photosensitizers and catalysts*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3307681>

Version: Publisher's Version

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

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3307681>

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

Samenvatting van dit proefschrift

Kunstmatige fotosynthese (AP) is een van de wetenschappelijke uitdagingen die ons zouden kunnen helpen om een wereldwijde "koolstofneutrale" samenleving tot stand te brengen. Het zal een belangrijk onderzoeksthema blijven voor tenminste de komende 30 jaar. Het algemene idee van AP is om water te splitsen of CO₂ om te zetten in koolwaterstoffen of organische producten met behulp van zonne-energie. Aangezien fotonvoltaïsche elektriciteitsopwekking gevolgd door elektrolyse onvermijdelijk energieverliezen met zich meebrengt, is het in principe wenselijker de AP-reacties rechtstreeks te realiseren, bij voorkeur met behulp van elementen die op aarde veel voorkomen. In het algemeen wordt aangenomen dat een fotokatalytisch systeem minimaal drie componenten nodig heeft: een fotosensibilisator (PS), een katalysator (Cat) en een opofferings-elektronendonor of -acceptor (SE). In een dergelijk fotokatalytisch systeem kunnen ten minste drie elektronenoverdrachtstappen worden onderscheiden: één tussen de SE en het geëxciteerde PS (PS*), één tussen het gefotoreduceerde of gefotooxideerde PS en de kat, en één tussen de kat en zijn substraat. Aangezien het moeilijk is de stabiliteit, activiteit en katalytische mechanismen van nieuwe moleculaire componenten in twee parallel verlopende fotokatalytische processen te onderzoeken, wordt vaak de voorkeur gegeven aan het onderzoeken van één van de individuele halfreacties. Een goed gedefinieerde homogene oplossing is eenvoudiger te analyseren en dus beter geschikt voor de ontwikkeling van moleculaire componenten, in tegenstelling tot heterogene of hybride fotokatalytische systemen die bestaan uit zelfgeassembleerde en/of vastestofcomponenten, waarin de reagerende moleculen soms moeilijk te identificeren zijn. Daarom was al het in dit proefschrift beschreven onderzoek gericht op de ontwikkeling van verbeterde moleculaire componenten voor één van de twee halfreacties van watersplitsing, gebaseerd op fotokatalytische studies in zuiver homogene systemen.

Hoewel [Ru(bpy)₃]²⁺ gebaseerd is op een relatief zeldzaam metaal, is het ook een van de bekendste moleculaire fotosensibilisatoren die in staat is zowel de lichtgedreven zuurstof-evolutiereactie (OER) als de lichtgedreven waterstof-evolutiereactie (HER) te sensibiliseren. Daarom werd het in dit proefschrift gebruikt als standaard PS voor de ontwikkeling van nieuwe eerste-rij overgangsmetaalkatalysatoren voor OER en HER. Anderzijds is cobaloxime een goed bestudeerde katalysator voor fotokatalytische HER, en werd het geselecteerd als standaard waterstofevolutiekatalysator (HEC) om nieuwe moleculaire fotosensibilisatoren te ontwikkelen op basis van veelvoorkomende elementen. Wij combineerden beide manieren van

aanpak om nieuwe katalysatoren en fotosensibilisatoren te ontwikkelen op basis van tetragesulfoneerde porfyrine liganden. Aangezien voor het optimaliseren van een fotokatalytisch systeem een evenwicht moet worden gevonden tussen de drijvende kracht van elektronenoverdracht van de SE naar de PS*, en die van elektronenoverdracht tussen de katalysator en de geoxideerde of gereduceerde fotosensitizer (PS⁺ of PS⁻), varieerden we systematisch de elektronendichtheid van het porfyrine ligand door toevoeging van ofwel elektron-donerende (8 methoxy of 8 methyl) ofwel elektron-onttrekkende (8 of 16 fluor) groepen op de ortho posities van de meso-fenyl ringen (Figuur 1.23 in **hoofdstuk 1**).

In **hoofdstuk 2** wordt de synthese beschreven van een serie van vier tetra-anionische Ni(II)-porfyrine complexen met deze liganden. Deze verbindingen werden gebruikt als moleculaire katalysatoren voor licht-gedreven water oxidatie in homogene neutrale of zure waterige oplossingen. Elektrochemische en kinetische studies toonden aan dat meer elektron-onttrekkende substituenten de oxidatiepotentiaal van de Ni-porfyrine complexen verhoogden, en de zuurstof-evolutiesnelheid controleerden in fotokatalytische omstandigheden. Er moest een evenwicht worden gevonden tussen het verhogen van deze oxidatiepotentiëlen, die een hogere drijvende kracht leveren voor de katalytische OER zelf, en ze laag genoeg houden om ervoor te zorgen dat de drijvende kracht voor de elektronenoverdracht van de katalysator naar de geoxideerde fotosensibilisator PS⁺ hoog genoeg blijft. Bij gebruik van [Ru(bpy)₃]²⁺ als fotosensibilisator en S₂O₈²⁻ als opofferingslektronenacceptor, bleek [Ni-F16P]⁴⁻ bijvoorbeeld te elektronarm te zijn. Hierdoor werd de elektronenoverdracht tussen de nikkelkatalysator en de foto-oxidant [Ru(bpy)₃]³⁺ geblokkeerd, wat het fotokatalytische systeem inactief maakte. De eigenschappen van [Ni-F8P]⁴⁻ bleken dicht bij het optimum te liggen, wat resulteerde in een uitstekende activiteit voor de fotokatalytische OER. De gerapporteerde nikkelporfyrinekatalysatoren vertoonden een grote stabiliteit onder fotokatalytische omstandigheden. Zo werd bijvoorbeeld de TON van het fotokatalytische systeem met [Ni-F8P]⁴⁻ als katalysator beperkt door ontleding van de op Ru gebaseerde fotosensibilisator. Dit werk beschrijft niet alleen een zeldzaam voorbeeld van homogene lichtgestuurde wateroxidatie gekatalyseerd door een Ni-gebaseerde moleculaire katalysator in neutrale tot zure waterige oplossingen; het levert ook nieuwe regels op voor het ontwerp van moleculaire katalysatoren voor fotokatalyse: de elektronendichtheid van het katalytische centrum moet nauwkeurig worden afgesteld met geschikte substituenten, om de drijvende krachten van katalytische wateroxidatie versus die van de elektronenoverdracht van de katalysator naar PS⁺ in evenwicht te brengen.

In **hoofdstuk 3** wordt de synthese gerapporteerd van analoge series tetra-anionische Co(III)- en Zn(II)-porfyrine complexen, die werden bestudeerd als moleculaire katalysatoren voor homogene fotokatalytische waterstofproductie in neutrale en zure waterige oplossingen. Hoewel er veel kobalt katalysatoren zijn gerapporteerd die HER kunnen faciliteren, zijn de meeste van hen niet geoptimaliseerd voor neutrale waterige oplossingen. Dit is jammer, want pH 7,0 is ideaal voor het combineren van de water-oxidatie en proton-reductie reactie tot een volledige watersplitsingsreactie. Bovendien is het katalytische mechanisme van HER in neutrale omstandigheden niet noodzakelijkerwijs hetzelfde als in zure oplossingen. Dit zorgt er voor dat de strategie om een katalysator te ontwerpen die geoptimaliseerd is voor neutrale omstandigheden anders kan zijn dan de strategie die wordt gebruikt om katalysatoren te ontwikkelen voor zure oplossingen. De fotokatalytische activiteit en het mechanisme van de Co(III) en Zn(II) complexen bleken sterk afhankelijk te zijn van de aanwezigheid van elektron-onttrekkende of elektron-donerende substituenten op de porfyrine ring en van de pH van de waterige oplossing. In de serie zinkcomplexen bleken de porfyrineliganden redox-actief te zijn, wat leidde tot significante fotokatalytische HER voor $[\text{Zn-F16P}]^{4-}$ ondanks het onvermogen van het metaalcentrum om zijn oxidatietoestand te veranderen. Het elektron-rijkste complex, $[\text{Co-OMeP}]^{3-}$, had de hoogste drijvende kracht om water te reduceren in de serie van kobaltporfyrinecomplexen volgens elektrochemische analyse, maar een hogere fotokatalytische activiteit werd alleen waargenomen bij pH 4,1 die verdween bijna volledig bij het vervangen van het kobaltcentrum door een zinkion. Bij neutrale pH was de activiteit veel lager dan bij lage pH, en interessanter, ook veel lager dan die van het elektron-armste complex van de reeks, $[\text{Co-F16P}]^{3-}$. De activiteit van laatstgenoemde verbinding in fotokatalytische waterstofevolutie bleek relatief laag te zijn bij pH 4,1, maar uitstekend bij neutrale pH, wat resulteerde in vergelijkbare fotokatalytische H_2 productiekwantumrendementen vergeleken met die verkregen met $[\text{Co-OMeP}]^{3-}$ bij pH 4,1. Volgens onze mechanistische studies verloopt de tweede reductie van $[\text{Co-F16P}]^{3-}$ door de gefotokatalyseerde soort PS^- , die leidt tot waterstofevolutie, waarschijnlijk via een route waarbij zowel het metaal als het ligand betrokken zijn. Opvallend is dat de activiteit gedeeltelijk behouden bleef wanneer kobalt werd vervangen door zink. In het algemeen zet dit werk een belangrijke stap voorwaarts in ons begrip van het ontwerpen van een moleculaire waterstofevolutiekatalysator omdat het heeft aangetoond dat het niet nodig is HER-katalysatoren te functionaliseren met elektron-donerende groepen om hun katalytische activiteit te verhogen, in het bijzonder in bijna-neutrale waterige omstandigheden. Elektrononttrekkende groepen kunnen ook leiden tot uitstekende katalysatoren, hoewel deze een ander mechanisme volgen dan elektronrijke complexen. In

fotokatalytische systemen die gericht zijn op volledige watersplitsing in de buurt van pH 7,0 kan de voorkeur worden gegeven aan een elektronarme waterstofevolutiekatalysator op basis van kobalt (HEC) boven de gewoonlijk voorgestelde elektronrijke HEC die alleen in zure omstandigheden actiever zijn.

Tenslotte wordt in **hoofdstuk 4** de synthese beschreven van de analoge serie van tetra-anionische Sn(IV)-porfyrine complexen. De fotosensibiliserende eigenschappen van deze nieuwe serie complexen, samen met die van de Zn(II) analogen beschreven in **hoofdstuk 3**, werden bestudeerd voor de homogene fotokatalytische HER in aanwezigheid van cobaloxime als standaard HEC en TEOA als opofferende elektronendonor in een 1:1 pH 7.0 water/acetonitril oplossingen. De fotokatalytische activiteit verkregen met deze nieuwe PS moleculen bleek sterk afhankelijk te zijn van de elektronische eigenschappen van het porfyrine ligand. Elektrochemische studies en DFT-berekeningen toonden aan dat alle fotokatalytisch actieve systemen een reductieve quenching-route volgden. Voor de Zn-porfyrine-reeks leidde alleen het elektron-arme complex $[\text{Zn-F16P}]^{4-}$ tot significante waterstofproductie, zoals gekenmerkt door een hoge activiteit (850 PTON na 20 uur bestraling, 59 uur^{-1} maximale PTOF) en een zeer hoge fotostabiliteit: het complex bleef actief gedurende 100 uur onder bestraling met groen licht zonder waarneembare ontleding. Voor de Sn-porfyrine-reeks vertoonden de twee elektron-rijkste complexen, $[\text{Sn-OMeP}]^{4-}$ en $[\text{Sn-MeP}]^{4-}$, significante sensibiliserende eigenschappen, maar met een lagere activiteit dan $[\text{Zn-F16P}]^{4-}$ onder dezelfde omstandigheden. Ook hier bleken de verschillende elektron-onttrekkende en elektron-donerende capaciteiten van de substituenten op het porfyrine ligand de redox eigenschappen en triplet aangeslagen toestand energieën van het complex te controleren, wat de thermodynamica en de snelheid van elektronenoverdracht beïnvloedde. Dit werk is belangrijk voor het ontwerpen en het begrijpen van het mechanisme van edelmetaal-vrije moleculaire fotosensibilisatoren voor waterstof evolutie. Het toont namelijk aan dat een evenwicht moet worden gevonden tussen de redoxpotentiëlen van de grondtoestand PS en die van de aangeslagen toestand, die beide worden gecontroleerd door de elektron-donerende of elektron-onttrekkende eigenschappen van de substituenten.