



Doctoral Thesis

Synthesis of formic acid derivatives by catalytic hydrogenation of carbon dioxide

Author(s):

Kröcher, Oliver

Publication Date:

1997

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001879856> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**SYNTHESIS OF FORMIC ACID DERIVATIVES
BY CATALYTIC HYDROGENATION
OF CARBON DIOXIDE**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of Doctor of Natural Sciences

presented by
OLIVER KRÖCHER
Dipl.-Chem. univ.
Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
born October 2, 1967
in Neckarbischofsheim (BRD)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. Baiker, examiner
Prof. Dr. R. Prins, co-examiner

Summary

The large amounts of carbon dioxide, emitted as "waste" from the combustion of fossil raw materials, render carbon dioxide as increasingly interesting basic C₁-unit in a future chemistry. Among the possible accessible products from carbon dioxide, special interest is focused on formic acid and its derivatives. Due to the low efficiency of the hitherto described homogeneous catalytic systems to this class of compounds, the aim of this work was to find heterogeneous catalysts, combining high activity, high stability and good separation properties in order to meet the demands for a successful industrial application of this process.

Screening of potential homogeneous and heterogeneous catalysts revealed several group(VIII) transition metal complexes to be able to produce *N,N*-dimethylformamide from hydrogen, dimethylamine and carbon dioxide in high purity but with varying efficiency. The highest activities were reached with ruthenium chlorine phosphine complexes (TOF=360 h⁻¹), pointing out their outstanding suitability for the homogeneous carbon dioxide hydrogenation. The catalytic cycle, in which they are involved, is believed to proceed over a formate species. This key intermediate can be stabilized by triethylamine for the production of formic acid, or can be reacted with amines, producing formamides, or with alcohols, producing formates. In contrast to the active but labile homogeneous complexes, stable heterogeneous metal-support systems exhibited much lower activities in dmf production.

Considering these results, hybrid catalysts should be prepared, combining the advantages of homogeneous and heterogeneous catalysis. For this purpose, air and water sensitive transition group(VIII) metal complexes of Ru, Rh, Ir, Pd, and Pt were immobilized within a silica matrix to give stable materials, which were much easier to handle and recover in catalytic processes. For anchoring of the organo-

metallic centers in the matrix, the bifunctional silylether phosphines $X = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ and $Y = \text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ were used as ligands for the preparation of complexes of the type RuCl_2X_3 , RuCl_2Y_3 , MCIX_3 ($M = \text{Ir}, \text{Rh}$) and MCl_2X_2 ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$), which were co-condensed with $\text{Si}(\text{OEt})_4$ applying the sol-gel method. A very mild variant of this method was chosen proceeding under inert gas by evaporating the solvent slowly to guarantee nondestructive immobilization. This could be confirmed by ^{31}P NMR spectroscopy. Unfortunately, especially the interesting ruthenium precursors and gels suffered from bad characterization by phosphorus NMR, due to the fluctuating behavior of the ligands. But EXAFS measurements revealed the unchanged immobilization of all precursors, except for catalyst 27.

Valuable information about the bulk properties have been obtained by ^{29}Si NMR spectroscopy, revealing a highly disordered structure of the gels, containing great parts of incompletely condensed silicon species. Textural investigations indicated that all gels were micro- to mesoporous, except the platinum containing catalyst, which was completely mesoporous. TEM and XRD analysis proved the homogeneity and non-crystallinity of the materials.

Among the sol-gel derived catalysts, ruthenium containing silica gels exhibited the highest activities for dmf synthesis, yielding TONs up to 110,800 and TOFs of 1860 h^{-1} with a catalyst, made from $\text{RuCl}_2\{\text{PMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3\}_3$ and $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (Ru:Si=1:50). The turnover numbers reported here exceed the turnover numbers reported so far for the heterogeneous catalytic synthesis of dmf more than 600 times. This catalyst also effectively catalyzes the synthesis of methyl formate, if methanol/triethylamine was used instead of dimethylamine. Turnover frequencies of 116 h^{-1} were reached, which is twice as good as the results for the best hitherto known homogeneous catalyst, and this at lower amine concentrations.

Parametric investigations showed that the reaction rate was limited by the chemical reaction itself and was not influenced by any mass

transport processes. At the reaction conditions applied ($p[\text{H}_2]=8.5$ MPa, $p[\text{CO}_2]=13.0$ MPa, $T=373$ K), carbon dioxide and hydrogen formed a supercritical phase above a liquid amine or methanol phase, respectively, which was highly swelled by dissolved gases. This optimum reaction design provided high concentrations of all reactants at the catalyst surface.

The sensitivity of the above mentioned ruthenium precursors against oxygen and their bad characterizability led to the preparation of ruthenium chlorine complexes with stabilizing bidentate phosphine ligands. The complexes of the type RuCl_2L_2 [L: $\text{dppm}=\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (29), $\text{dppe}=\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (30), $\text{dppp}=\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ (31), $\text{dmpe}=\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ (32)] were inert at atmosphere, easy to characterize, and highly active and selective catalysts for the synthesis of formic acid derivatives. $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ (30) afforded at 373 K an extremely high turnover frequency (TOF) of $360,000 \text{ h}^{-1}$ in *N,N*-dimethylformamide synthesis and a TOF of 830 h^{-1} in methyl formate synthesis. Calculated on the basis of 1 g of ruthenium, 530 kg dmf can be produced within 2 h. The catalytic cycle likely proceeds over the monohydride compound RuHClL_2 , the insertion of CO_2 into the ruthenium-hydrogen bond, and the elimination of formate.

Considering these results, ruthenium chlorine complexes of the type RuCl_2L_2 with the bidentate phosphine ligands $\text{L}=(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$, $n=1$ (34), 3 (35) were prepared, which possess hydrolyzable silylether groups as anchors for a subsequent heterogenization. The ligands L were easily accessible by the photochemical addition of bis(phenylphosphine)alkanes to the double bond in vinyltriethoxysilane with *anti*-Markovnikov selectivity. When reacted with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, in both cases only one diastereomer was formed. For complex 35 the conformation of the formed diastereomer was inferred from NMR spectroscopy and molecular mechanics.

From these complexes (34, 35) hybrid materials were prepared by co-condensation with $\text{Si}(\text{OEt})_4$ applying the sol-gel method. Depending

on the precursor colloidal precipitated materials **52–56** or glassy monolithic materials **58–63** were obtained. ^{31}P NMR spectroscopy proved the undestructed incorporation of the ruthenium precursors in all cases. ^{29}Si NMR spectroscopy revealed about 50 % incompletely condensed species in the gels with an increased part of Q^2 -chain species in comparison to pure silica. Nitrogen physisorption indicated that all gels are micro- to mesoporous. These hybrid gels were successfully applied in the synthesis of dmf: with catalyst **56** (precursor **35**, Ru:Si=1:200) a TON of 14,600 at a TOF of 970 h^{-1} was reached. These catalysts exhibited comparable activities as catalyst **26**, the best hybrid gel catalyst with monodentate ligands, but in combination with improved stability, reproducibility, and characterizability, rendering these catalysts interesting for an industrial application.

Zusammenfassung

Die grossen Mengen Kohlendioxids, die als "Abfall" bei der Verbrennung fossiler Rohstoffe anfallen, rücken dieses Gas zunehmend als alternativen C₁-Baustein für eine zukünftige Chemie in den Mittelpunkt des Forschungsinteresses. Unter den möglichen zugänglichen Produkten aus Kohlendioxid wird ein besonderes Augenmerk auf Ameisensäure und ihre Derivate gerichtet. Wegen der geringen Effizienz der bisher beschriebenen homogenkatalytischen Methoden zu dieser Klasse von Verbindungen, war das Ziel der vorliegenden Arbeit, heterogene Katalysatoren zu finden, die hohe Aktivität, hohe Stabilität und gute Trenneigenschaften kombinieren, um die Anforderungen für eine industrielle Anwendung dieses Prozesses zu erfüllen.

Ein Screening potentieller homogener und heterogener Katalysatoren ergab, dass verschiedenste Gruppe(VIII)-Übergangsmetall-Komplexe in der Lage sind, *N,N*-Dimethylformamid (DMF) aus Kohlendioxid, Wasserstoff und Dimethylamin in grosser Reinheit aber mit sehr unterschiedlicher Effizienz zu produzieren. Die höchsten Aktivitäten wurden mit Ruthenium-Chloro-Phosphan-Komplexen erreicht (TOF=360 h⁻¹), was auf ihre aussergewöhnlich Eignung für die homogene Kohlendioxid-Hydrierung hinweist. Es wird angenommen, dass der Katalyse-Zyklus, in dem sie involviert sind, über Formiat-Spezies abläuft. Diese Schlüssel-Zwischenstufe kann durch Triethylamin für die Produktion von Ameisensäure stabilisiert werden oder kann mit Aminen zu Formamiden, bzw. mit Alkoholen zu Ameisensäureestern reagieren. Im Gegensatz zu den aktiven aber labilen Homogen-Komplexen zeigten heterogene Metall-Träger-Systeme eine wesentlich geringere Aktivität in der DMF-Produktion.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse sollten Hybrid-Katalysatoren hergestellt werden, die die Vorteile von homogenen und heterogenen Katalysatoren kombinieren. Dazu wurden luft- und

wasserempfindliche Gruppe(VIII)-Übergangsmetall-Komplexe der Elemente Ru, Rh, Ir, Pd und Pt in einer Silica-Matrix stabilisiert. Die entstandenen Materialien waren wesentlich weniger empfindlich, einfacher zu handhaben und leichter aus katalytischen Prozessen wiederzugewinnen. Für die Verankerung der metallorganischen Zentren in der Matrix wurden die bifunktionellen Silylether-Phosphane $X = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ and $Y = \text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ als Liganden für die Darstellung von Komplexen der Typen $\text{RuCl}_2\text{X/Y}_3$, MClX_3 ($M = \text{Ir}, \text{Rh}$) und MCl_2X_2 ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$) genutzt, die mit $\text{Si}(\text{OEt})_4$ unter Anwendung der Sol-Gel-Methode kondensiert wurden. Dabei fand eine sehr milde Variante dieses Verfahrens Anwendung, bei der das Lösungsmittel langsam unter Inertgas verdunstet, was die zerstörungsfreie Immobilisierung garantierte. Dies konnte durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Leider konnten gerade die interessanten Ruthenium-Precursor und -Gele wegen des fluktuierenden Verhaltens der Liganden nur schlecht mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht werden.

Wertvolle Informationen über die Zusammensetzung wurden durch ^{29}Si -NMR-Spektroskopie erhalten, die eine hochgradig ungeordnete Struktur der Gele mit grossen Anteilen unvollständig kondensierter Silicium-Spezies aufdeckte. Untersuchungen der Textur indizierten, dass alle Gele mikro- bis mesoporös sind bis auf den Platin-Katalysator, der vollständig mesoporös ist. TEM- und XRD-Analysen bewiesen die Homogenität der Materialien.

Unter den Hybrid-Katalysatoren zeigten Ruthenium-haltige Silica-Gele die höchsten Aktivitäten für die DMF-Synthese mit einer TON von bis zu 110,800 bei einer TOF von 1860 h^{-1} für einen Katalysator aus $\text{RuCl}_2\{\text{PMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3\}_3$ und $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ($\text{Ru}:\text{Si}=1:50$). Die erreichten TON-Werte übertreffen die bisher beschriebenen höchsten Literatur-Werte für die heterogenkatalytische Synthese von DMF mehr als 600 mal. Dieser Katalysator katalysiert auch sehr effektiv die Synthese von Ameisensäuremethylester, wenn Methanol/Triethylamin statt Dimethylamin eingesetzt wird. TOFs von 115 h^{-1} wurden

erreicht, was zweimal besser ist als die Ergebnisse mit dem besten bisher bekannten Homogen-Katalysator und das bei niedrigeren Amin-Konzentrationen.

Parametrische Untersuchungen zeigten, das die Reaktionsgeschwindigkeit durch die chemische Reaktion limitiert wird und nicht von Stofftransportprozessen überdeckt wird. Bei den angewendeten Reaktionsbedingungen ($p[\text{H}_2]=8.5 \text{ MPa}$, $p[\text{CO}_2]=13.0 \text{ MPa}$, $T=373 \text{ K}$) bilden das Kohlendioxid und der Wasserstoff eine überkritische Gasphase über einer flüssigen Amin- bzw. Methanolphase, die durch den grossen Anteil gelöster Gase stark anschwillt. Dieses optimale Reaktionsdesign sorgt für hohe Konzentrationen aller Reaktanden an der Katalysatoroberfläche.

Die Empfindlichkeit der oben genannten Ruthenium-Precursor gegen Sauerstoff und ihre schlechte Charakterisierbarkeit führte zur Preparation von Ruthenium-Chloro-Komplexen mit stabilisierenden bidentaten Phosphan-Liganden. Die Komplexe des Typs RuCl_2L_2 [L: $\text{dppm}=\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (29), $\text{dppe}=\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (30), $\text{dppp}=\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ (31), $\text{dmpe}=\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ (32)] waren inert gegen Luft, sehr einfach zu charakterisieren und hochaktive und selektive Katalysatoren für die Synthese von Ameisensäurederivaten. $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ (30) erbrachte bei 373 K eine extrem hohe TOF von $360,000 \text{ h}^{-1}$ in der Synthese von *N,N*-Dimethylformamid und eine TOF von 830 h^{-1} in der Synthese von Ameisensäuremethylester. Umgerechnet auf 1 g Ruthenium können 530 kg DMF innerhalb von 2 h mit diesem Katalysator hergestellt werden. Der Katalyse-Zyklus führt wahrscheinlich über die Monohydrid-Verbindung RuHClL_2 , die Insertion von CO_2 in die Ruthenium-Wasserstoff-Bindung und die Eliminierung von Formiat.

Aufbauend auf diese Ergebnisse wurden Ruthenium-Chloro-Komplexe des Typs RuCl_2L_2 mit den bidentaten Phosphan-Liganden $\text{L}=(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$, $n=1$ (34), 3 (35) hergestellt, die hydrolysierbare Silylether-Gruppen als Anker für

eine nachfolgende Heterogenisierung besitzen. Die Liganden L waren leicht durch photochemische Addition von Bis-phenylphosphinoalkanen an die Doppelbindung in Vinyltriethoxysilan in *anti*-Markovnikov-Selektivität zugänglich. Bei der Umsetzung dieser Liganden mit $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ bildete sich in beiden Fällen nur ein Diastereomer. Die Konformation dieses Diastereomers konnte für Komplex **35** mit Hilfe von NMR Spektroskopie und Kraftfeldrechnungen erschlossen werden.

Von diesen Komplexen (**34**, **35**) wurden Hybrid-Gele durch Kondensation mit $\text{Si}(\text{OEt})_4$ unter Anwendung der Sol-Gel-Methode hergestellt. Abhängig vom Precursor wurden kolloidal gefällte Gele **52–56** oder glasartig monolithische Gele **58–63** erhalten. Mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte die unzerstörte Immobilisierung der Ruthenium-Precursor bewiesen werden. ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ergab einen Anteil von ungefähr 50 % unvollständig kondensierter Spezies mit einem höheren Anteil Q^2 -Ketten-Spezies im Vergleich zu reinem Silica. Stickstoff-Physisorption zeigte, dass alle Gele mikro- bis mesoporös sind. Diese Hybrid-Gele konnten erfolgreich in der Synthese von DMF eingesetzt werden: mit Katalystor **56** (Precursor **35**, Ru:Si=1:200) wurde eine TON von 14,600 bei einer TOF von 970 h^{-1} erreicht. Diese Katalysatoren zeigten eine ähnliche Aktivität wie Katalystor **26**, das beste Hybrid-Gel mit monodentaten Liganden, aber in Kombination mit verbesserter Stabilität, Reproduzierbarkeit und Charakterisierbarkeit, was diese Katalysatoren für eine industrielle Anwendung interessant erscheinen lässt.