

Diss. ETH No. 16743

Combined Spectroscopic and Theoretical Elucidation of Catalytic Reaction Pathways

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zurich
for the degree of Doctor in Natural Sciences

presented by

Atsushi Urakawa
M.Sc. Delft University of Technology, The Netherlands
B.Sc. Kyushu University, Japan
born February 27, 1976
citizen of Japan

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. Baiker, examiner
Prof. Dr. T. Bürgi, co-examiner
Prof. Dr. J. Hutter, co-examiner

2006

Summary

Fundamental understanding of molecular interactions, reaction pathways, and kinetics is of crucial importance for the rational design of catalytic systems. *In situ* spectroscopy is the method of choice to monitor the states of catalysts, reactants, intermediates, and products during reactions, especially under industrially relevant conditions such as high pressure and temperature. On the other hand, theoretical approaches based on quantum mechanics can give complementary insight and provide valuable information about intermediate species and electronic structures. By proper combination of the two complementary approaches, a fundamental understanding of reactions can be gained. In this doctoral thesis, two aims contributing to a better understanding of reaction pathways were pursued, namely: (1) The development and application of sensitive and selective *in situ* method; and (2) the application of complementary experimental and theoretical methods for elucidating catalytic reaction mechanisms and pathways.

One of the most challenging aspects of *in situ* spectroscopy in catalysis is the selective detection of *active* chemical species which are responsible for the reaction. Modulation excitation spectroscopy (MES) is the technique to significantly improve the sensitivity to only the active species by utilizing the periodic perturbation of an external parameter, so-called stimulation. The type of stimulation, such as concentration and temperature, is chosen to influence the kinetics of our interests, e.g. kinetics of reaction intermediates. In particular, the advantages of MES become remarkable in complex heterogeneous catalytic reactions when combined with interface-sensitive spectroscopic techniques. The first part of the thesis (Chapter 2-4) deals with MES applications and developments beneficial to catalysis research.

In Chapter 2, MES was combined with a surface-sensitive infrared method, polarization-modulation infrared reflection absorption spectroscopy (PM-

IRRAS) in the investigation of CO oxidation over Pt. Also, the scope of PM-IRRAS technique has been extended by explicitly utilizing different polarizations to obtain information about gas species and surface properties as well as surface species *separately* and *simultaneously*. A small-volume cell was designed to achieve good gas mixing property and high sensitivity in the detection of surface and gas phase species. The selective and simultaneous monitoring of overall processes could provide new insight into a classical oxidation reaction, the CO oxidation over platinum.

Attenuated total reflection IR spectroscopy (ATR-IRS), one of the few techniques that allow the study of the chemical species residing at solid-liquid interfaces, has been combined with MES and applied in various research fields mostly using solution concentration as the stimulation by flowing solutions of different concentrations alternately. In Chapter 3, the design of a new flow-through cell for ATR-IR MES is presented and evaluated by experimental and theoretical investigations of the mass-transfer behavior within the cell. The diffusion layer model allowed estimating an effective diffusion layer thickness near the probing ATR crystal. On the other hand, the convection-diffusion model could describe the flow and diffusion behavior of solute molecules with high accuracy, forming a basis for the quantitative evaluation of surface processes using ATR-IR MES.

Square-wave stimulation is almost exclusively used for concentration MES due to the simple generation compared with sinusoidal-wave stimulation. In principle, the response to a square-wave stimulation contains richer information due to the different frequency components. In Chapter 4, the advantages of a square-wave stimulation over a sinusoidal wave are shown using transfer-function of a general system, taking the mixing property of the ME PM-IRRAS cell as the example. The quantitative relation between responses to square-wave and sinusoidal-wave stimulations is derived. The relation allows efficient screening of the frequency response of a chemical/physical system applying square-wave stimulation, hence significantly speeding up the kinetic study and suggesting a proper modulation frequency to differentiate reaction

intermediates.

The second part of the thesis (Chapter 5-7) deals with the combined spectroscopic and theoretical investigation of homogeneous catalytic reactions. In Chapter 5, an industrially very important epoxidation reaction of allylic alcohol was investigated using a homogeneous catalyst, TTMST [$\text{Ti}(\text{OSiMe}_3)_4$], serving as a model for the heterogeneous Ti-Si catalysts. Interaction of water, TBHP (*tert*-butyl hydroperoxide), cyclohexenol with TTMST were studied by IR, NMR, and density functional theory (DFT). Water cleaves the Ti-O-Si bond and deactivates completely, while TBHP very weakly interacts with the bond via hydrogen-bonding. The activation mechanism by the hydrogen-bonding was clarified and the catalytic role of the Ti center due to the *d* orbitals was verified by the comparison with a model catalyst TTMSS [$\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_4$].

In Chapter 6 and 7, CO_2 hydrogenation by a homogeneous Ru catalyst [$\text{Ru}(\text{dmpe})_2\text{H}_2$] was investigated. The reaction is challenging due to the demanding activation of the rather inert CO_2 molecule and the attractive opportunity of using CO_2 as a chemical feedstock. *In situ* high-pressure spectroscopy (IR and NMR) allowed to clarify the various structures of Ru complexes under reaction conditions with the aid of DFT calculations. The uncovered structures are connected with the experimentally inaccessible intermediates and transition-state complexes elucidated by static DFT and also *ab initio* metadynamics within the Car-Parrinello scheme. New CO_2 and H_2 insertion mechanisms are proposed based on the detailed analysis, and the rate-limiting step of the reaction was firmly identified. The analysis of the corresponding transition-state electronic structure resulted in a simple measure of the catalytic activity, clearly explaining the relation between different ligands and the experimental catalytic activities. Furthermore, based on the detailed reaction pathway investigations, important requirements for a highly active catalytic system could be proposed.

Zusammenfassung

Grundlegende Kenntnisse der Wechselwirkungen, Reaktionswege und der Kinetik sind eine wichtige Voraussetzung für ein rationales Design katalytischer Systeme. In situ Spektroskopie ist die Methode der Wahl, um den Zustand von Katalysator, Edukten, Zwischenprodukten und Produkten während der Reaktion zu verfolgen - vor allem unter Bedingungen mit hohem Druck und Temperatur, wie sie häufig in industriellen Prozessen anzutreffen sind. Andererseits können auf Quantenmechanik basierende theoretische Ansätze ergänzende Einblicke geben und wertvolle Informationen über Zwischenstufen und elektronische Strukturen liefern. Bei geschickter Kombination dieser beiden komplementären Herangehensweisen kann ein grundlegendes Verständnis von Reaktionen erlangt werden. In dieser Doktorarbeit wurden zwei Wege zu einem besseren Verständnis katalytischer Reaktionssysteme verfolgt: (1) die Entwicklung und Anwendung einer empfindlichen und selektiven vibrationsspektroskopischen in situ Methode; (2) die Anwendung sich ergänzender experimenteller und theoretischer Methoden zur Aufklärung katalytischer Mechanismen und Reaktionswege.

Eine der grössten Herausforderungen der in situ Spektroskopie in der Katalyse ist die selektive Detektion *aktiver* chemischer Spezies, welche für die Reaktion verantwortlich sind. Modulierte Anregungs-Spektroskopie (Modulation Excitation Spectroscopy, MES) ist eine Technik, mit welcher sich spezifisch die Empfindlichkeit gegenüber der aktiven Spezies signifikant erhöhen lässt, indem die Wirkung von periodischen Störungen externer Parameter auf das System untersucht wird. Die Art der Stimulation, wie periodische Konzentrations- oder Temperaturänderungen, wird so gewählt, dass der zu untersuchende dynamische Prozess (z. B. die Kinetik der Zwischenstufen von Reaktionen) dadurch beeinflusst wird. Besonders hervorzuheben sind die Vorteile der MES bei komplexen heterogen katalysierten Reaktionen, wenn sie mit

oberflächenempfindlichen spektroskopischen Techniken kombiniert wird. Der erste Teil dieser Arbeit (Kapitel 2-4) befasst sich mit Aspekten der Entwicklung und Anwendung der MES in der Katalysatorforschung.

In Kapitel 2 wurde MES bei der Untersuchung der CO-Oxidation über Platin mit einer oberflächenempfindlichen Infrarot-Technik kombiniert, der Polarisations-Modulierten Infrarot-Reflexion-Absorption-Spektroskopie (PM-IRRAS). Diese PM-IRRAS-Technik wurde zudem durch die explizite Nutzung verschiedener Polarisierungen erweitert, um sowohl Information über die Gas- wie auch Oberflächenspezies, und Oberflächeneigenschaften unabhängig und gleichzeitig voneinander zu erhalten. Dazu wurde eine kleinvolumige Zelle entworfen, damit eine gute Gasdurchmischung und eine hohe Empfindlichkeit bei der Detektion von Oberflächen- und Gasphasen-Spezies erzielt werden konnte. Die selektive und gleichzeitige Beobachtung aller Prozesse erlaubt neue Einblicke in klassische Oxidations-Reaktionen, wie am Beispiel der CO Oxidation demonstriert wird.

Infrarot-Spektroskopie mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR-IRS) - eine der wenigen Methoden, die die Untersuchung chemischer Spezies an Fest/Flüssig-Grenzflächen erlauben - wurde mit MES kombiniert und in verschiedenen Forschungsfeldern angewandt. Meist wurden hierbei periodische Konzentrationsänderungen einer Schlüsselkomponente zur Stimulation benutzt, indem Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen periodisch zugeführt wurden. In Kapitel 3 wird das Design einer neuen Durchflusszelle für ATR-IR MES vorgestellt und durch Untersuchungen des Stoffübergangsverhaltens sowohl experimentell als auch theoretisch evaluiert. Das Diffusionsschicht-Modell erlaubte die Abschätzung der effektiven Diffusionsschichtdicke in der Umgebung des ATR-Kristalls. Das Konvektion-Diffusion-Modell konnte andererseits den Fluss und das Diffusionsverhalten der gelösten Substanzen mit hoher Genauigkeit beschreiben; dies ist eine Grundlage für die quantitative Evaluation von Oberflächenprozessen mittels ATR-IR MES.

Die Stimulation in Form einer periodischen rechteckigen Wellenfunktion

wird beinahe ausschliesslich für Konzentrations-MES benutzt vor allem wegen der einfachen Erzeugung dieser Wellenfunktion verglichen mit einer sinusförmigen Stimulation. Im Prinzip enthält das Antwortsignal einer Stimulation mit Rechteckfunktion wegen den Beiträgen verschiedener Frequenzen mehr Informationen. In Kapitel 4 werden die Vorteile einer solchen rechteckförmigen Stimulation gegenüber einer sinusförmigen unter Verwendung einer Transferfunktion eines allgemeinen Systems aufgezeigt. Als Beispiel dient die Untersuchung des Verweilzeitverhaltens der ME PM-IRRAS-Zelle. Dabei wird eine quantitative Beziehung zwischen den Antworten der rechteckförmigen und der sinusförmigen Stimulationen hergeleitet. Diese Beziehung erlaubt ein effizientes Screening der Frequenz-Antwort eines chemischen/physikalischen Systems mit Hilfe der rechteckförmigen Stimulation. Somit ist eine signifikante Verkürzung kinetischer Studien und eine richtige Abschätzung der Modulationsfrequenz zur Unterscheidung verschiedener Reaktionszwischenstufen möglich.

Der zweite Teil der Arbeit (Kapitel 5-7) behandelt die Kombination von spektroskopischen und theoretischen Betrachtungen homogen katalysierter Reaktionen. In Kapitel 5 wurde die industriell wichtige Epoxidierung von Allylalkohol untersucht, indem ein homogener Katalysator TTMST $[\text{Ti}(\text{OSiMe}_3)_4]$ als Modell für heterogene Ti-Si-Katalysatoren diente. Die Wechselwirkung von Wasser, TBHP (*tert*-Butylhydroperoxid) und Cyclohexenol mit TTMST wurde mit IR, NMR und Dichtefunktionaltheorie (DFT) untersucht. Wasser spaltet die aktiven Ti-O-Si-Bindung und führt zur vollständigen Desaktivierung, wohingegen TBHP nur schwach über Wasserstoffbindungen mit diesen aktiven Zentren wechselwirkt. Durch den Vergleich mit einem Modellkatalysator TTMSS $[\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_4]$ wurde der Aktivierungsmechanismus über die Wasserstoffbindungen aufgeklärt und die katalytische Funktion des Ti-Zentrums infolge der d-Orbitale bestätigt.

In Kapitel 6 und 7 wurde die Hydrierung von CO_2 mit einem homogenen Ru-Katalysator $[\text{Ru}(\text{dmpe})_2\text{H}_2]$ untersucht. Aufgrund der anspruchsvollen Aktivierung des ziemlich inerten CO_2 -Moleküls und der attraktiven Möglich-

keit CO_2 als Rohstoff in der Chemie zu nutzen, ist diese Reaktion eine Herausforderung. In situ Spektroskopie (IR und NMR) bei hohen Drücken erlaubte es, die vielen Strukturen der Ru-Komplexe unter Reaktionsbedingungen mit Hilfe von DFT-Berechnungen aufzuklären. Die aufgedeckten Strukturen werden in Beziehung gestellt mit den experimentell unzugänglichen Zwischenprodukten und den Übergangskomplexen, die durch statische DFT und auch *ab initio* Rechnungen nach dem Car-Parrinello-Schema aufgeklärt wurden. Neue CO_2 und H_2 Insertions-Mechanismen, die auf einer detaillierten Analyse basieren, werden vorgeschlagen und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wurde identifiziert. Die Analyse der entsprechenden elektronischen Struktur der Übergangszustände resultierte aus einer einfachen Messung der katalytischen Aktivität, die deutlich eine Verbindung zwischen unterschiedlichen Liganden und den experimentell ermittelten katalytischen Aktivitäten herstellte. Weiterhin konnten wichtige Voraussetzungen für ein hochaktives katalytisches System vorgeschlagen werden, basierend auf den detaillierten Untersuchungen des Reaktionsweges.