

Towards Selective Hydrogenation using Metal Nanocatalysts in Ionic Liquids

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

M. Sc. Hannelore Konnerth

aus Kronstadt, Rumänien

Köln 2018

Abstract

This work deals with the application of metal-nanoparticles (M-NPs) in ionic liquids (ILs) as catalyst systems for the selective hydrogenation reaction of different organic molecules. The focus of this work is, in particular, on the investigation of the influence of the functionalised imidazolium-based ILs, but also on the metal catalysts on the selectivity of the hydrogenation reactions of nitriles, *N*-heteroaromatic compounds and alkynes. In the hydrogenation reaction of alkynes using Ni-NPs dispersed in the nitrile-functionalised IL 1-(3-cyanopropyl)-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonimide), (*Z*)-alkenes were obtained selectively under very mild reaction conditions. In this reaction the nitrile-functionality showed to be a crucial ligand, which coordinates on the surface of the NPs and thus blocks the active catalysts surface, in which the consecutive hydrogenation of alkenes to alkanes is hindered. Secondly, *N*-heterocyclic compounds like pyridine-, pyrimidine-, pyrrole- and pyrazole-substructures were efficiently hydrogenated using Ru-NPs in ILs as catalyst systems. In the selective hydrogenation of quinoline using Ru-NPs in the diol-functionalised IL 1-(2,3-dihydroxypropyl)-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonimide) excellent selectivity of up to 99% for 1,2,3,4-tetrahydroquinoline was achieved. In case of the diol-IL a coordination of the OH-functionality on the surface of the catalyst appears probable. Furthermore, hydrogen bonds between the OH-groups and the Lewis-basic *N*-atom of quinoline are formed, which is indicated by FT-IR spectroscopic measurements. This leads to a high selectivity for the hydrogenation of the *N*-heterocyclic moiety in quinoline, and a hindered hydrogenation of the corresponding arene moiety. In addition, selective hydrogenation reactions of nitriles revealed a dependency of the metal used to control the selectivity of this reaction. With the use of Ni-NPs in the IL 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonimide) selectively primary amines were obtained. The reactions show a strong dependency on the reaction conditions applied as well as on the substrates used. Ru-NPs in the same IL catalysed a hydrogenative coupling reaction of nitriles with amines for the synthesis of secondary imines. Furthermore, Ni- and Ru-NPs in the IL 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonimide) were tested for the selective hydrogenation of nitrobenzene to aniline as well as for hydrogenative coupling reactions of nitrobenzene with benzaldehyde. Moreover, in this work attempts were carried out for the preparation of bimetallic nickel-ruthenium structures in ILs, for a potential application in selective

hydrogenation reactions. Apart from that, one part of this work deals with an overview about relevant research in the fields of the reductive formaldehyde syntheses and its derivatives starting from CO₂ and CO.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Anwendung von Metall-Nanopartikeln (M-NP) in ionischen Flüssigkeiten (IL) als Katalysatorsysteme für selektive Hydrierungsreaktionen verschiedener organischer Moleküle. Dabei liegt der Fokus der Arbeit vor allem auf der Untersuchung des Einflusses der eingesetzten funktionalisierten Imidazolium-basierten IL, als auch der verwendeten Metallkatalysatoren, um die Selektivitäten der Hydrierungsreaktionen von Nitrilen, *N*-heteroaromatischen Verbindungen und Alkinen zu steuern. In der Hydrierungsreaktion von Alkinen konnten mittels Ni-NP, dispergiert in der Nitril-funktionalisierten IL 1-*n*-Butyronitril-2,3-dimethylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, selektiv (*Z*)-Alkene unter sehr milden Reaktionsbedingungen erhalten werden. In dieser Reaktion zeigte sich die Nitril-Funktionalisierung der IL als wichtiger Ligand, der an die Oberfläche der NP koordiniert und somit die aktive Katalysatoroberfläche teilweise abschirmt, wodurch eine konsekutive Hydrierung von Alkenen zu Alkanen verhindert wird. Weiterhin konnten *N*-heterozyklische Verbindungen wie Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrrol- sowie Pyrazol-Substrukturen mittels Ru-NP in IL Katalysatorsystemen effizient hydriert werden. Bei der selektiven Hydrierung von Chinolin konnte bei der Verwendung von Ru-NP in der Diol-funktionalisierten IL 1-(2,3-Dihydroxypropyl)-2,3-dimethylimidazolium-bis(trifluor-methylsulfonyl)imid eine exzellente Selektivität von bis zu 99% für 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin erzielt werden. Im Falle der Diol-IL erfolgt vermutlich eine Koordination der OH-Funktionalisierung an die Oberfläche des Katalysators. Weiterhin werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen der IL und dem Lewis-basischen *N*-Atom von Chinolin ausgebildet, welche mittels FT-IR spektroskopischen Untersuchungen bestätigt werden konnten. Dies führt zu einer erhöhten Selektivität für die Hydrierung der *N*-heterozyklischen Komponente in Chinolin und einer erschwerten Hydrierung der entsprechenden aromatischen Komponente. Zudem wurden selektive Hydrierungsreaktionen von Nitrilen durchgeführt, bei denen in Abhängigkeit des verwendeten Metalls, die Selektivität der Reaktion gesteuert werden konnte. Mithilfe von Ni-NP in der IL 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid konnten selektiv primäre Amine erhalten werden. Die Reaktion zeigte sowohl eine starke Abhängigkeit von den verwendeten Reaktionsbedingungen als auch von den verwendeten Nitrilen. Mit Hilfe von Ru-NP in derselben IL konnten katalytische Kupplungsreaktionen zwischen Nitrilen und Aminen unter reduktiven Bedingungen für die Synthese von

sekundären Iminen verwendet werden. Weiterhin wurden Ni- und Ru-NP in der IL 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid verwendet um die selektive Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin zu testen als auch um die Kupplungsreaktion von Nitrobenzol mit Benzaldehyde unter reduktiven Bedingungen zu untersuchen. Des Weiteren wurden in dieser Arbeit Versuche durchgeführt, um bimetallische Nickel-Ruthenium Strukturen in IL zu erhalten, für eine potentielle Anwendung als Katalysatoren für selektive Hydrierungsreaktionen. Überdies befasst sich ein Teil dieser Arbeit mit einem Überblick über relevante Forschungsansätze auf dem Gebiet der reduktiven Formaldehyd-Synthese und deren Derivaten ausgehend von CO₂ und CO.