



Doctoral Thesis

## **Titania-silica mixed oxides structure-activity relationship and epoxidation mechanism**

**Author(s):**

Beck, Carsten

**Publication Date:**

2003

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004529949> →

**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](#).

DISS. ETH No 15037

Titania-Silica Mixed Oxides  
Structure-Activity Relationship and Epoxidation Mechanism

A dissertation submitted for the degree of  
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

presented by

CARSTEN BECK

Dipl. Chem. ETH

born April 26, 1973

citizen of Germany

accepted on recommendation of

Prof. Dr. A. Baiker, examiner  
Prof. Dr. A. Togni, co-examiner

2003

## Summary

The aim of this study was to investigate various aspects of the structure-activity relationship of hydrolytic sol-gel derived titania-silica mixed oxides (aerogels). Focal points were: the nature of active Ti-sites, the role of silica as major component in the catalysts,  $\text{Ti}(\text{OSiMe}_3)_4$  as a homogeneous model, the epoxidation mechanism in epoxidations of allylic alcohols, dynamic structural changes of Ti-sites during reaction, and oxidation-isomerization as an extended application beyond epoxidation.

For this purpose, a series of titania-silica aerogels with 0 - 100 wt%  $\text{TiO}_2$  content were synthesized and characterized by  $\text{N}_2$ -physisorption, DRIFT, UV-Vis, XPS, XANES and  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR analysis (Chapter 3). It is shown that kinetic analysis of the epoxidation of cyclohexenol with *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) is an informative test reaction providing insight into the nature of active sites. The surface area, pore volume, hydrophobicity and the relative abundance of Ti-O-Si linkages in the aerogels decreased with increasing Ti/Si ratio. Parallel to these changes, also the initial rate of epoxide formation per Ti site (turnover frequency) and the epoxide selectivity decreased, whereas the productivity of the catalysts went through a maximum at about 10 wt%  $\text{TiO}_2$ . It is proposed that due to kinetic effects in the sol-gel synthesis the whole range of active Ti sites may be present in the mixed oxides, spanning from tetrahedral Ti isolated by four SiO- groups to octahedral Ti surrounded by six TiO-groups in titania nanodomains. Ether formation from cyclohexenol (dimerization) was catalyzed by Brønsted sites present only on high titania-containing aerogels. Oligomerization was a major side reaction on all catalysts including Ti-free silica. Si-free titania was the most active in allylic oxidation of cyclohexenol to cyclohexenone. Silylation, or amine ( $\text{Me}_2\text{BuN}$ ) addition to the reaction mixture, eliminated ether formation and suppressed oligomerization.

The contribution of  $\text{SiO}_2$  as a major component to the epoxidation selectivities has been studied in the epoxidation of cyclohexenol with TBHP over  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  aerogels (Chapter 4). The influence of sur-

face silanol groups and transition metal impurities in titania-silica on the product distribution has been analyzed. The results, supported by literature data, indicate that high surface area silica cannot generally be regarded as an inert matrix in epoxidation catalysts. Contribution of Ti-free silica limits the selectivity of Ti- and Si-containing catalysts in demanding epoxidation reactions. The activity of silica - together with the background oxidation of the olefin - may lead to over-estimated intrinsic activities when the reaction rate is related to the Ti content of the catalyst.

Beside the nature of active Ti-sites, the epoxidation mechanism of allylic alcohols in titania-silica mixed oxides was a main target (Chapter 5). Here,  $\text{Ti}(\text{OSiMe}_3)_4$  is shown to be an active homogeneous catalyst for the epoxidation of allylic alcohols under mild conditions using TBHP as oxidant in an apolar solvent. It affords an average TOF of up to  $1470 \text{ h}^{-1}$  and 100% regioselectivity (geraniol), and 100% *cis*-selectivity (cyclohexenol). UV-Vis measurements indicate that the ability of substrates to coordinate to the catalyst determines the reaction rate and stereoselectivity. This is the likely explanation for the poor or completely missing reactivity of substrates possessing no OH-function (cyclohexene, methoxycyclohexene) and also for the substrate-dependent effect of water in the system.  $\text{Ti}(\text{OSiMe}_3)_4$  is suggested to be a good soluble homogeneous model catalyst mimicking the highly active isolated tetrahedral Ti sites in (silylated) titania-silica mixed oxides.

In order to compare these results to those of the titania-silica mixed oxides, epoxidation of allylic alcohols and cyclohexene with TBHP and titania-silica aerogels containing 1 and 5 wt%  $\text{TiO}_2$  has been studied (see Chapter 6). For the oxidation of geraniol and cyclohexenol, the regio- and diastereoselectivities and kinetic data indicate an OH-assisted mechanism involving a dative bond between the OH-group and the Ti-site. This mechanism is disabled in the oxidation of cyclooctenol due to steric hindrance. The moderate regio- and diastereoselectivities of the aerogels, compared to those of TS-1 and the homogeneous model  $\text{Ti}(\text{OSiMe}_3)_4$ , are attributed to the presence of non-isolated Ti sites and to a "silanol-assisted" mechanism according to which model the allylic alcohol is anchored to a neighbouring SiOH group instead of the Ti-peroxo complex. Kinetic analysis of the initial transient period revealed rapid catalyst restructuring during the first few turnovers. A feasible explanation is

the breaking of Si-O-Ti linkages of the carefully predried aerogels by water or TBHP, resulting in active Ti-sites with remarkably different catalytic properties.

To broaden the scope of successful applications of titania-silica mixed oxides epoxidation catalysts, the potential of a two-step, one-pot synthesis of  $\alpha,\beta$ -unsaturated alcohols from olefins is illustrated on the example of 4-hydroxy-isophorone using titania-silica aerogels and basic co-catalysts (Chapter 7). Kinetic analysis of the complex reaction network revealed that titania-silica is efficient in the epoxidation of  $\beta$ -isophorone (3,5,5-trimethyl-3-cyclohexene-1-one) with TBHP, whereas the acid/base catalyzed *in situ* rearrangement to 4-hydroxy-isophorone (4-hydroxy-3,5,5-trimethyl-cyclohex-2-enone) is slow. Addition of solid bases such as CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and KF/CaF<sub>2</sub> remarkably accelerated the rearrangement. Stronger bases (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaO, Mg-Al-O-<sup>t</sup>Bu, guanidine bases) inhibited the epoxidation reaction due to deactivation of the Ti-sites, and favored isomerization of  $\beta$ -isophorone to  $\alpha$ -isophorone. Hydrophobization of titania-silica by covalently bound surface phenyl groups greatly suppressed oligomerization and isomerization of  $\beta$ -isophorone but did not improve the selectivity to 4-hydroxy-isophorone.

The results collected in this thesis indicate that the amorphous titania-silica aerogels, prepared by the hydrolytic sol-gel route, do not reach complete Ti-site isolation even at low TiO<sub>2</sub>-contents. The effect of H<sub>2</sub>O leading to restructuring of Ti-sites and thus lowering of epoxidation selectivity can be suppressed by introducing hydrophobicity via silylation or organic modification and may be a viable route to application of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> instead of TBHP as oxidating agent, however for technical applications this has to be proven.

## Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, verschiedene Aspekte der Struktur-Aktivitäts-Beziehung von Titandioxid-Silica Mischoxiden (Aerogele), die über den Sol-Gel Prozess hergestellt wurden, zu untersuchen. Schwerpunkte umfassten die Natur der aktiven Ti-Zentren, die Rolle von Silica als Hauptbestandteil der Katalysatoren,  $\text{Ti}(\text{OSiMe}_3)_4$  als homogenes Modell der aktiven Ti-Zentren, den Mechanismus der Epoxidierung von Allylalkoholen, dynamische Strukturveränderungen der Ti-Zentren während der Reaktion und die Anwendung dieses Katalysators für die Oxidation-Isomerisierung von funktionellen Olefinen.

Zu diesem Zweck wurden eine Reihe von  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  Aerogelen mit 0 - 100 wt%  $\text{TiO}_2$  synthetisiert und mittels  $\text{N}_2$ -Physisorption, DRIFT, UV-Vis, XPS, XANES und  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS NMR charakterisiert (Kapitel 3). Es wird aufgezeigt, dass die kinetische Analyse der Epoxidierung von Cyclohexenol mit *Tert*-butylhydroperoxid (TBHP) eine informative Testreaktion ist, die Einblick in die Natur der aktiven Ti-Zentren gibt. Die Oberfläche, das Porenvolumen, die Hydrophobizität und die relative Menge an Ti-O-Si Bindungen in den Aerogelen verringerten sich bei Zunahme des Ti/Si Verhältnisses. Parallel zu diesen Änderungen verringerte sich auch die Anfangsgeschwindigkeit pro Ti-Zentrum (Umsatzfrequenz) und die Epoxidselektivität, jedoch durchlief die Produktivität der Katalysatoren ein Maximum bei 10 wt%  $\text{TiO}_2$ . Es wird vorgeschlagen, dass aufgrund kinetischer Effekte in der Sol-Gel Synthese der ganze Bereich an aktiven Ti-Zentren in den Mischoxiden präsent ist, vom tetrahedralen Ti, isoliert durch vier Siloxy-Gruppen, zum oktahedralen Ti, das in Titandioxid Nanodomänen von sechs TiO-Gruppen umgeben wird. Die Etherbildung aus Cyclohexenol (Dimerisierung) wurde durch Brønsted Zentren katalysiert, die nur in Aerogelen mit hohem  $\text{TiO}_2$ -Gehalt vorhanden sind. Oligomerisierung war bei allen Katalysatoren eine wichtige Nebenreaktion, einschliesslich des Ti-freien Silicas. Silica-freies  $\text{TiO}_2$  war in der allylischen Oxidation von Cyclohexenol zum Cyclohexenon am aktivsten.

Silylierung oder Zugabe eines Amins ( $\text{Me}_2\text{BuN}$ ) zum Reaktionsgemisch verhinderten Etherbildung und unterdrückten die Oligomerisierung.

Der Beitrag von  $\text{SiO}_2$  als Hauptbestandteil der Katalysatoren zur Epoxidselektivität ist in der Epoxidierung von Cyclohexenol mit TBHP über  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  Aerogelen untersucht worden (Kapitel 4). Der Einfluss der Silanol-Gruppen an der Oberfläche und der Verunreinigungen durch Uebergangsmetalle in  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  auf die Produktverteilung wurde untersucht. Die Resultate, gestützt durch Literaturdaten zeigen, dass Silica mit einer hohen Oberfläche im Allgemeinen nicht als eine inerte Matrix in Epoxidierungskatalysatoren angesehen werden kann. Der Beitrag der Ti-freien Bereiche begrenzt die Selektivität von Ti- und Si-beihaltenden Katalysatoren in anspruchsvollen Epoxidierungsreaktionen. Die Aktivität von Silica - zusammen mit der Oxidation des Olefins im Hintergrund - kann zu überschätzten tatsächlichen Aktivitäten führen, wenn sich die Reaktionsgeschwindigkeit auf den Titangehalt des Katalysators bezieht.

Neben der Untersuchung der Natur der aktiven Ti-Zentren war der Mechanismus der Epoxidierung von Allylalkoholen in Titandioxid-Silica Mischoxiden ein Hauptziel (Kapitel 5).  $\text{Ti}(\text{OSiMe}_3)_4$  erwies sich in der Epoxidierung von Allylalkoholen, unter milden Bedingungen mit TBHP als Oxidationsmittel in einem apolaren Lösungsmittel, als aktiver homogener Katalysator. Dabei wurde eine durchschnittliche Umsatzfrequenz bis zu  $1470 \text{ h}^{-1}$ , eine Regioselektivität von 100% (Geraniol) und eine *Cis*-Selektivität von 100% (Cyclohexenol) erreicht. UV-Vis Messungen weisen darauf hin, dass die Fähigkeit der Substrate am Katalysator zu koordinieren, die Reaktionsgeschwindigkeit und die Stereoselektivität bestimmt. Dieses ist die mögliche Erklärung für die schlechte oder vollständig fehlende Reaktivität der Substrate ohne OH-Gruppe (Cyclohexen, Methoxycyclohexen) und für den Substrat-abhängigen Effekt von  $\text{H}_2\text{O}$  im System. Daher kann  $\text{Ti}(\text{OSiMe}_3)_4$  als ein guter löslicher homogener Modell-Katalysator, der die sehr aktiven isolierten tetrahedralen Ti-Zentren in (silylierten)  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  Mischoxiden nachahmt, betrachtet werden.

Um diese Resultate mit denen der  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  Mischoxide zu vergleichen, wurde die Epoxidierung von Allylalkoholen und Cyclohexen mit TBHP und  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  Aerogelen untersucht (Kapitel 6). Für die Oxidation von Geraniol

und Cyclohexenol, zeigen die Regio- und Diastereoselektivitäten und die kinetischen Daten einen OH-unterstützten Mechanismus auf, der eine dative Bindung zwischen der OH-Gruppe und dem Ti-Zentrum einschliesst. Dieser Mechanismus ist in der Oxidation von Cyclooctenol wegen sterischer Hinderung deaktiviert. Die mässigen Regio- und Diastereoselektivitäten der Aerogele, verglichen mit denen von TS-1 und dem homogenen Modell  $\text{Ti}(\text{OSiMe}_3)_4$ , werden der Existenz nicht-isolierter Ti-Zentren, sowie einem "Silanol-assistierten" Mechanismus zugeschrieben. Bei diesem Modell ist der Allylalkohol an eine benachbarte Si-OH Gruppe anstelle einer Ti-peroxo Gruppe gebunden. Die kinetische Analyse der Anfangsperiode der Reaktion, deckte eine schnelle Umstrukturierung des Katalysators während der ersten Umsätze auf. Eine plausible Erklärung ist das Brechen von Si-O-Ti Bindungen der sorgfältig vorgetrockneten Aerogele durch Wasser oder TBHP, was in aktiven Ti-Zentren mit bemerkenswert unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften resultiert.

Um den Bereich der erfolgreichen Anwendungen von Titandioxid-Silica als Epoxidierungskatalysatoren zu erweitern, wurde das Potential von einer zweistufigen, "Eintopf"-Synthese von  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Alkoholen ausgehend von Olefinen anhand des Beispiels von 4-Hydroxy-isophoron mit  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  Aerogelen und einem basischen Co-Katalysator veranschaulicht (Kapitel 7). Die kinetische Analyse des komplexen Reaktionsnetzwerkes deckte auf, dass  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  in der Epoxidierung von  $\beta$ -Isophoron (3,5,5-trimethyl-3-cyclohexene-1-one) mit TBHP effizient ist, während die Säure/Base katalysierte *in situ* Umlagerung zu 4-Hydroxy-isophoron (4-hydroxy-3,5,5-trimethyl-cyclohex-2-enone) langsam verläuft. Das Hinzufügen fester Basen wie  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KF}/\text{CaF}_2$  beschleunigte die Umlagerung. Stärkere Basen ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaO}$ , Magnesium-Al-O-tBu, Guanidin) hemmten die Epoxidierungsreaktion aufgrund der Deaktivierung der Ti-Zentren und begünstigten die Isomerisierung von  $\beta$ -Isophoron zu  $\alpha$ -Isophoron. Hydrophobisierung von  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  durch kovalent gebundene Phenyl-Gruppen unterdrückte die Oligomerisierung und die Isomerisierung von  $\beta$ -Isophoron zum grossen Teil, verbesserte aber nicht die Selektivität bezüglich 4-Hydroxy-isophoron.



Die Resultate aus der vorliegenden Untersuchung zeigen, dass bei den über den hydrolytischen Sol-Gel Prozess hergestellten amorphen  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  Aerogelen eine komplette (100%-ige) Isolierung von Ti-Zentren sogar bei niedrigen  $\text{TiO}_2$ -Gehalten nicht erreicht wird. Der Effekt von Wasser, der zur Umstrukturierung der Ti-Zentren und folglich zu kleineren Epoxidselektivitäten führt, kann durch das Einbringen von Hydrophobizität über Silylierung oder organische Modifikation abgeschwächt werden. Dies kann ein vielversprechender Weg zur Anwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  anstelle von TBHP als Oxidationsmittel sein, allerdings muss dies für technische Anwendungen noch gezeigt werden.