

Dissertation ETH Nr. 15847

# Synthesis and Functionalization of Mesoporous Silica and its Application as a Support for Immobilized Metal Catalysts

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

Presented by

Marco Bruno Lüchinger

Dipl. Chem. ETH

born September 12, 1975

citizen of Oberriet / Kriessern SG

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Roel Prins, examiner

Prof. Dr. Peter Behrens, co-examiner

Dr. Gerhard D. Pirngruber, co-examiner

Zürich 2004

# Zusammenfassung

Die Immobilisierung von molekularen homogenen Katalysatoren ist eine sehr vielversprechende Möglichkeit, die Vorteile von heterogenen und homogenen Katalysatoren zu kombinieren. Eine Möglichkeit der Immobilisierung besteht darin, Liganden kovalent an der Oberfläche eines Trägers zu binden und diese Liganden anschliessend zur Komplexierung von Metallionen zu verwenden. Dieser Ansatz wurde in dieser Arbeit verfolgt.

Mesoporöse Silicate wurden als Träger verwendet. Da Materialien mit den gewünschten Eigenschaften noch nicht industriell hergestellt werden, wurden sie selbst synthetisiert. Die Prozesse, die sich während den Synthesen dieser Materialien abspielen, wurden spektroskopisch verfolgt. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse halfen dabei, eine Methode zur Herstellung dieser M41S Materialien zu entwickeln, mit der die Porendurchmesser auf jeden beliebigen Wert zwischen 3 und 10 nm eingestellt werden konnten. Diese Materialien mit ihren engen Porendurchmesserverteilungen, grossen spezifischen Oberflächen und Porenvolumen sind ideale Träger für die Immobilisierung von molekularen Katalysatoren.

Immobilisierungen wurden meistens mit einem zweistufigen Verfahren durchgeführt. Im ersten Schritt wurden die Silanolgruppen an der Oberfläche der mesoporösen Träger mit Silanen zur Reaktion gebracht. Nach dieser Funktionalisierung ist die Oberfläche des Trägers mit den organischen Resten des verwendeten Silans bedeckt. Auf diese Art und Weise wurden Funktionalisierungen mit Benzylchlorid- und 3-Aminopropylgruppen durchgeführt. Beide funktionellen Gruppen können als Anker für weitere Oberflächenmodifikationen zur Herstellung von Liganden von katalytisch aktiven Metallionen verwendet werden.

Die Benzylchloridgruppe wurde substituiert mit dem Ziel einen immobilisierten EDTA-Liganden zu erzeugen. Die Methode beinhaltete drei weitere Modifikationsschritte an der Oberfläche des funktionalisierten Materials. Wegen unvollständig

ablaufenden Reaktionen während der einzelnen Schritte war es nicht möglich, den gewünschten Liganden herzustellen.

Das Material, dessen Oberfläche mit 3-Aminopropylgruppen funktionalisiert war, wurde für Kopplungsreaktionen mit natürlichen Aminosäuren eingesetzt. Diese Reaktion konnte mit einem automatisierten "peptide synthesizer" durchgeführt werden. Histidin und Glutaminsäure wurden auf diese Art und Weise immobilisiert, um einfache funktionelle Analoga des Enzyms MMO herzustellen. MMO wurde als Ziel ausgewählt, weil es in der Lage ist, verschiedene Kohlenwasserstoffe sehr selektiv zu den entsprechenden Alkoholen umzuwandeln. Im nächsten Schritt wurden die immobilisierten Aminosäuren mit Eisensalzen behandelt. Die Eisenionen wurden von den Aminosäuren und den freien Amingruppen an der Silicatoberfläche komplexiert. Diese heterogenen, dem Enzym nachempfundenen Katalysatoren wurden für die Oxidation von Cyclohexan mit  $H_2O_2$  getestet. Die Materialien waren unter sehr milden Reaktionsbedingungen aktiv, aber die beobachtete Selektivität zeigte, dass der Reaktionsmechanismus anders ist als im Enzym.

Alternativ dazu wurden Liganden mit Silansubstituenten hergestellt und erst dann kovalent an die Oberfläche des Silicatträgers gebunden. Diese immobilisierten Liganden wurden mit Mangan- und Rutheniumionen komplexiert. Diese heterogenen Katalysatoren wurden für die Oxidation von Styrol mit verschiedenen Oxidationsmitteln getestet. Die Katalysatoren waren aktiv. Es hat sich aber gezeigt, dass ein Grossteil der Aktivität von Metallionen herrührte, die in die flüssige Phase ausgewaschen wurden.

# Summary

Immobilization of molecular homogeneous catalysts is a promising approach to combine the advantages of heterogeneous and homogeneous catalysts. One way to achieve immobilization is to bind ligands covalently to support surfaces and to use these ligands to complex metal ions. This was the chosen procedure in this work.

Mesoporous silica materials were used as a solid support. Materials of the desired quality are not yet commercially available. Therefore, they were synthesized. The processes during the syntheses were followed spectroscopically. The insight gained helped to develop a methodology to synthesize mesoporous M41S materials with any pore diameter in the range of 3 to 10 nm. These materials with narrow pore size distributions, large specific surface areas and pore volumes are ideal supports for the immobilization of molecular catalysts.

The immobilization of homogeneous catalysts was mostly performed in two steps. First, the silanol groups on the surface of the mesoporous M41S materials were reacted with silane compounds. After this functionalization of the surface, the silica material is covered with the organic residue of the silane compound. In this way functionalization with benzylchloride and 3-aminopropyl-groups was achieved. Both species can be used as a linker for further surface modifications to obtain ligands for catalytically active metal ions.

The benzylchloride was substituted to prepare an EDTA-like ligand. The method involved three further modification steps after the surface functionalization with benzylchloride. Because of incomplete conversion of each of these steps the desired immobilized ligands could not be prepared.

The M41S, functionalized with 3-aminopropyl groups on its surface, was used for coupling reactions with natural amino acids via amide bonds. This approach worked well and was implemented with an automated peptide synthesizer. Histidine and

glutamic acid were immobilized in order to prepare very simple mimics of the MMO enzyme, which is able to hydroxylate hydrocarbons very selectively. The immobilized amino acids were treated with iron salts and a specific complexation was observed. These heterogeneous biomimetic catalysts were tested for cyclohexane oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . They were active at very mild conditions, but the selectivity implied that the reaction mechanism differs from that in the enzyme.

Alternatively, ligands with silane substituents were synthesized first and then bound covalently to the silica surface. These immobilized ligands were used to complex manganese and ruthenium ions. These materials were tested as catalysts for styrene epoxidation with several oxidants. The materials were active but mainly due to the leaching of metal ions into the reaction solution.