



Doctoral Thesis

Periodic mesoporous organosilicas

Author(s):

Grüning, Wolfram Robert

Publication Date:

2015

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010476699> →

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](#).

Periodic Mesoporous Organosilicas

*Molecular Structure, Surface Chemistry,
and Solid Ligands for Transition Metal Catalysis*

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Wolfram Robert Grüning

MSc ETH Chemistry, ETH Zurich

born on 28.02.1987

citizen of

Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Christophe Copéret, examiner

Prof. Dr. A. Dieter Schlüter, co-examiner

Prof. Dr. Antonio Togni, co-examiner

2015

Abstract

This dissertation presents the preparation, characterization, and functionalization with transition metal complexes of periodic mesoporous organosilicas (PMO) and their catalytic application. Initially, the known phenylpyridine PMO was characterized to the molecular-level by dynamic nuclear polarization surface enhanced NMR spectroscopy. The phenylpyridine units, constituting the walls of the material, could be differentiated by their local environment in the crystal-like framework, either on the surface or in the interior of the pore wall, based on their ^{15}N chemical shift. The generation of iridium(III) surface complexes, gave an active C-H bond oxidation catalyst, albeit with low stability (turnover numbers *ca.* 5). A PMO containing bipyridine groups was designed and prepared to obtain more active catalysts. In the PMO the bipyridine units are embedded in a matrix of biphenyl groups giving rise to a very structured material possessing a high surface area, ordered small mesopores, and crystal-like arrangement of the biaryl groups. Functionalization of the bipyridine units with an iridium (I) complex gave a highly active catalyst for the direct borylation of C-H bonds. It catalyzed the reaction of a representative range of arenes with bispinacolatodiboron in high yields with high turnover numbers of up to 640. Furthermore, anionic oxygen ligands were introduced by the synthesis of PMOs containing phenols in a matrix of biphenyl groups. After the PMOs were functionalized with surface tungsten (VI) complexes they catalyzed the self-metathesis of (*Z*)-4-nonene to octenes and decenes with turnover frequencies of 9 min^{-1} and a turnover number of 2000.

Zusammenfassung

Diese Dissertation beschreibt die Herstellung, Charakterisierung, Funktionalisierung mit Übergangsmetallkomplexen von periodischen mesoporösen Organosilicas (PMO) und deren katalytische Anwendung. Zu Beginn wurde bekanntes Phenylpyridin PMO auf molekularer Ebene, mit Hilfe der dynamischen Kernpolarisation oberflächenverstärkten Kernspinresonanzspektroskopie (DNP-SENS), charakterisiert. Durch die, verglichen mit normalem NMR, erhöhte Sensitivität konnten die einzelnen Phenylpyridineinheiten anhand der ^{15}N chemischen Verschiebung in ihrer lokalen, kristallähnlichen Umgebung unterschieden werden. Sie befinden sich entweder an der Oberfläche oder im Inneren der Porenwände. Die Phenylpyridingruppen an der Oberfläche wurden selektiv mit isolierten Iridium(III)-komplexen funktionalisiert. Diese stellen einen aktiven Katalysator zur Oxidation von C-H Bindungen, jedoch mit geringer Stabilität, mit Umsatzzahlen bis zu 5, dar. Um Zugriff auf aktivere Katalysatoren zu erhalten, wurde ein neues PMO mit Bipyridingruppen konzipiert und erfolgreich hergestellt. Das Material enthält Bipyridineinheiten in einer Matrix aus Biphenylgruppen und ist sehr strukturiert. Es besitzt eine grosse spezifische Oberfläche, kleine geordnete Mesoporen und eine kristallähnliche intermolekulare Anordnung der Biarylreste. Die Bipyridingruppen wurden mit einem Iridium(I)-komplex funktionalisiert um einen hoch aktiven Katalysator zur Borylierung von C-H Bindungen zu erhalten. Dieser katalysierte die Reaktion von Bispinakoldibor mit einer repräsentativen Auswahl an Aromaten in grossen Ausbeuten und mit Umsatzzahlen bis zu 640. Es wurden weiterhin anionische Sauerstoffliganden, durch die Synthese von PMOs mit Phenolen in einer Matrix aus Biphenylgruppen, erschlossen. Nachdem diese neuen PMOs mit Wolfram(VI)-komplexen oberflächenfunktionalisiert wurden, katalysierten sie die Selbstmetathese von (Z)-4-Nonen und erzielten Reaktionsraten von bis zu 9 min^{-1} und bis zu 2000 Umsätze.