

DISS. ETH NO. 23185

# Synthesis and Activity of Heterogeneous Lewis Acidic Sn<sup>IV</sup> Catalysts

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

SABRINA CONRAD

Dipl. Chemist, Karlsruhe Institute of Technology, Germany  
born on 24.10.1986  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. C. Copéret, examiner  
Prof. Dr. I. Hermans, co-examiner  
Prof. Dr. C. Müller, co-examiner

2015

# Summary

The discovery of novel catalytic solutions for Lewis acid catalyzed reactions is and will be an object in the focus of academical and industrial research efforts. This is primarily stimulated by the broad array of catalytic applications of Lewis acids, and the need to re-conceptualize existing homogeneous processes on the way to a more sustainable chemical industry. In this regard, particularly promising results have lately been obtained by incorporating isolated metal sites into framework positions of microporous zeolite structures. However, due to the complexity of zeolitic frameworks, a fundamental understanding of the intrinsic reactivity, and the subsequent tailored material engineering presents a significant challenge. In addition, conventional synthesis procedures for such materials (*i.e.*, hydrothermal syntheses) are in many cases time- and skill-demanding, and may furthermore pose environmental issues, which thus far restrict their application to laboratory scale.

Taking Sn-doped  $\beta$ -zeolite ( $\text{Sn}\beta$ ) as a relevant example for the seminal class of Lewis acid solids with appealing applications, the first part of this thesis (Chapter 2) addresses the general interest to translate the preparation of this material to a commercial level. This is approached by the development of a straightforward synthesis strategy, consisting of the post-synthetic incorporation of Sn atoms into dealuminated, commercially available  $\beta$ -zeolite, which overcomes several of the practical hurdles given by the conventional hydrothermal synthesis. The obtained material possesses similar structural characteristics to conventional  $\text{Sn}\beta$ , and demonstrated similar, or even higher activities and selectivities in the Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone with hydrogen peroxide and a triose sugar isomerization. This, in combination with the increased amount of incorporated metal based on this novel procedure, is expected to significantly facilitate the industrial utilization of this or a similar material.

The chemoselective interaction between the Lewis acidic  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -sites of  $\text{Sn}\beta$  and carbonyl groups gives this catalyst unprecedented selectivity in reactions with carbonyl substrates. At the same time, the chemoselectivity of the  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -sites exposes  $\text{Sn}\beta$  to potential catalyst inhibition caused by the competitive adsorption of other Lewis basic molecules that may

be present as solvent or product molecules in the reaction mixture to the active sites. In Chapter 3 we demonstrate that such inhibition occurs for the Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone with hydrogen peroxide by measuring catalytic activities as a function of lactone and water concentrations in the reaction solution. Aiming toward improving the activity of Sn $\beta$  in Baeyer-Villiger oxidations, we then modify our novel post-synthetic synthesis method and prepare different Sn $\beta$  catalysts with varying amounts of framework silanols (*i.e.*, varying hydrophilicities), while monitoring changes in activity. We find that catalyst activity goes through a maximum as a function of hydrophilicity, which indicates that a hydrophilic framework aids the adsorption of the ketone substrate to the active Sn<sup>IV</sup>-sites, and that this effect is outweighed by competitive adsorption of solvent (water) and product (lactone) at higher hydrophilicities. Hence, this work clearly illustrates that zeolite hydrophilicity influences the activity of Sn $\beta$  in Baeyer-Villiger oxidations with hydrogen peroxide, and that flexible synthesis methods, such as our post-synthetic metal incorporation, allow optimizing activities through targeted structural modifications.

In the second part of this thesis (Chapter 4) we study site-isolated silica-grafted Sn<sup>IV</sup>-sites as a catalytic model-system for Sn<sup>IV</sup>/SiO<sub>2</sub>-based catalysts. The surface-anchored Sn<sup>IV</sup>-sites are stepwise functionalized, while implications of these modifications on catalyst structure and activity are followed by in-depth material characterization and catalytic tests. With this methodology, we distinguish different material properties that add to the activity of Sn<sup>IV</sup>/SiO<sub>2</sub>-based catalysts in the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of cyclohexanone with 2-butanol (active site speciation, hydrophilicity, confinement effects). We furthermore demonstrate the feasibility of model-systems as a tool to investigate which features contribute to the performance of an active Lewis acid catalyst. Not least, the results presented in this chapter, indicate that the grafting of our amine-containing Sn precursor leads to opening of siloxane bridges on the surface of thermally pretreated silica; an observation that raises interesting questions for future studies involving the grafting of various metal precursors and ligands.

The results, which were drawn from our catalytic model-study, indicate confinement effects as one underlying reason for the difference in activity between benchmark Sn $\beta$  and silica-grafted Sn<sup>IV</sup>-sites. With the aim of assessing this contribution in more detail, we extend our study by

grafting Sn<sup>IV</sup>-sites on to the surface of mesoporous MCM-41 (Chapter 5). In line with our findings presented in Chapter 4, we find a strong dependence of activity on the pore size of the support. We propose that this trend in reactivity can be attributed to an adsorption-based confinement, which most likely consists of a suppressed reverse reaction in confined environments.

Overall, this thesis describes decisive steps on the long path toward an improved understanding and industrial realization of novel solid Lewis acid catalysts. We demonstrate that innovative strategies, such as the utilization of model-systems or unconventional synthesis approaches, can bring outstanding advancements. The results presented in this thesis also expose the current challenges in the field, in particular, the complexity that zeolite catalysis still represents, despite the insights gained to date.

# Zusammenfassung

Die Entdeckung neuer katalytischer Lösungsansätze für Lewisäure-katalysierte Reaktionen ist und wird im Schwerpunkt akademischer und industrieller Forschung stehen. Dies liegt vorwiegend am breitgefächerten Anwendungsbereich von Lewisäuren und dem dringenden Bedarf existierende homogene Prozesse durch heterogene Konzepte zu ersetzen um den Weg zu einer nachhaltigeren chemischen Industrie zu ebnen. In diesem Zusammenhang wurden mit dem Einbau von isolierten Metallzentren in Gerüstpositionen von mikroporösen Zeolithen vor kurzem äußerst vielversprechende Ergebnisse erzielt. Allerdings stellt ein fundamentales Verständnis der intrinsischen Reaktivität dieser Materialien und die darauf folgende gezielte Entwicklung neuer Materialien durch die Komplexität von zeolithischen Strukturen eine große Herausforderung dar. Hinzu kommt, dass die konventionellen Syntheseverfahren derartiger Materialien (*d.h.*, hydrothermale Synthesen) in der Regel ein hohes Maß an synthetischem Geschick sowie Zeit erfordern, und nicht selten belastend für die Umwelt sind. Dies hat die Anwendung dieser Materialien bisher auf Synthesen im Labormaßstab beschränkt.

Vor dem Hintergrund eines außerordentlichen Vertreters der zukunftssträchtigen Materialklasse von heterogenen Lewisäuren – Sn-dotiertem  $\beta$ -Zeolithen ( $\text{Sn}\beta$ ) – widmet sich der erste Teil dieser Dissertation (Kapitel 2) dem allgemeinen Interesse die Herstellung dieses Materials auf kommerzieller Ebene zu ermöglichen. Dies geschieht durch die Entwicklung einer simplen Synthesestrategie, bestehend aus der post-synthetischen Inkorporierung von Sn-Atomen in dealuminierten, kommerziell erhältlichen  $\beta$ -Zeolithen, wodurch einige der praktischen Schwierigkeiten, die mit der konventionellen hydrothermalen Synthese verbunden sind, umgangen werden können. Das erhaltene Material weist ähnliche strukturelle Eigenschaften zu konventionellem  $\text{Sn}\beta$  auf und demonstrierte ähnliche oder sogar höhere Aktivitäten und Selektivitäten in der Baeyer-Villiger-Oxidation von Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxid sowie in einer Dreifachzucker-Isomerisierung. Mit Betonung auf der gesteigerten Menge an inkorporiertem Metal ist zu erwarten, dass unsere neue Synthesestrategie die industrielle Verwendung dieses oder eines ähnlichen Materials wesentlich erleichtern wird.

Die chemoselektive Wechselwirkung zwischen den Lewis-sauren  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Zentren in  $\text{Sn}\beta$  und Carbonylgruppen verleiht diesem Katalysator seine beispiellose Selektivität in Reaktionen mit Carbonylsubstraten. Gleichzeitig wird  $\text{Sn}\beta$  durch die Chemoselektivität seiner  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Stellen möglicher Katalysatorinhibierung ausgesetzt, da andere Lewis-basische Moleküle, die in der Reaktionsmischung vorhanden sind (in Form von Lösungsmittel- oder Produktmolekülen), um die Adsorption an den aktiven Stellen konkurrieren können. In Kapitel 3 zeigen wir, dass solch eine Inhibierung für die Baeyer-Villiger-Oxidation von Cyclohexanon mit Wasserstoffperoxid zu  $\epsilon$ -Caprolakton auftritt, indem wir die katalytische Aktivität von  $\text{Sn}\beta$  in Abhängigkeit von unterschiedlichen Lakton- und Wasserkonzentrationen in der Reaktionslösung aufzeichnen. Mit dem Ziel die Aktivität von  $\text{Sn}\beta$  in Baeyer-Villiger-Oxidationen zu verbessern, modifizieren wir im Weiteren unsere neue post-synthetische Synthesestrategie und präparieren eine Reihe von  $\text{Sn}\beta$ -Katalysatoren mit unterschiedlichen Mengen an Gerüstsilanolgruppen (*d.h.*, unterschiedlichen Hydrophilitäten). Wir stellen fest, dass die Katalysatoraktivität als Funktion der Materialhydrophilität durch ein Maximum geht, wodurch angezeigt wird, dass ein hydrophiles Framework die Adsorption des Ketonsubstrates unterstützt, und dass dieser Effekt bei höheren Hydrophilitäten durch kompetitive Adsorption von Lösungsmittel (Wasser) und Produkt (Lakton) überwogen wird. Diese Studie illustriert daher eindeutig, dass Hydrophilität die Aktivität von  $\text{Sn}\beta$  beeinflussen kann, sowie dass flexible Synthesemethoden, wie zum Beispiel unsere post-synthetische Metallinkorporierung, Aktivitätsoptimierung durch gezielte strukturelle Abänderungen ermöglicht.

Im zweiten Teil dieser Dissertation (Kapitel 4) untersuchen wir isolierte  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Stellen auf einer Silikaoberfläche als katalytisches Modellsystem für  $\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{SiO}_2$ -basierte Katalysatoren. Die  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Stellen, die mittels einer Grafting-Technik auf die Silikaoberfläche aufgebracht werden, werden schrittweise funktionalisiert. Diese Modifikationen und deren Auswirkungen auf die Struktur des Katalysators werden mittels eingehender Charakterisierung und katalytischen Tests verfolgt. Hierdurch können wir unterschiedliche Materialeigenschaften, die zur Aktivität von  $\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{SiO}_2$ -basierten Katalysatoren in der Meerwein-Ponndorf-Verley-Reaktion von Cyclohexanon mit 2-Butanol beitragen, unterscheiden (Struktur der aktiven Stellen, Hydrophilität, Begrenzungseffekte). Darüber hinaus veranschaulicht unsere Studie die

Möglichkeit Modellsysteme als Hilfsmittel zu instrumentalisieren, um die unterschiedlichen Eigenschaften, die zur Aktivität eines Lewisäurekatalysators beitragen, zu identifizieren. Nicht zuletzt deuten die Ergebnisse dieses Kapitels an, dass das Grafting von einem Amingruppen-tragenden Sn-Ausgangsstoff zum Öffnen von Siloxanbrücken auf der Oberfläche des thermisch vorbehandelten Silikatträgers führt. Diese Beobachtung wirft interessante Fragen für mögliche Folgestudien auf, die das Grafting von unterschiedlichen Metalausgangsstoffen sowie -liganden untersuchen.

Die Resultate, die wir aus unserer katalytischen Modellstudie gewonnen haben, deuten darauf hin, dass Begrenzungseffekte eine zu Grunde liegende Ursache für den Aktivitätsunterschied zwischen dem derzeitigen Benchmark-Material Sn $\beta$  und Sn<sup>IV</sup>-Stellen auf einer Silikaoberfläche sind. Mit dem Ziel diesen Beitrag genauer bemessen zu können, haben wir unsere Modellstudie in Kapitel 5 erweitert, indem wir Sn<sup>IV</sup>-Stellen auf mesoporösem MCM-41-Trägermaterial aufbringen. In Übereinstimmung mit unseren Erkenntnissen aus Kapitel 4 stellen wir eine starke Abhängigkeit der Aktivität von der Porengröße des Silikaträgermaterials fest. Wir schlagen vor, dass dieser Aktivitätstrend auf einem adsorptionsbasierten Begrenzungseffekt beruht, welcher höchstwahrscheinlich auf eine unterdrückte Rückreaktion in stärker begrenzten Umgebungen zurückzuführen ist.

Gesamtheitlich beschreibt diese Dissertation entscheidende Entwicklungen auf dem Weg zu einem verbesserten Verständnis sowie zur industriellen Implementierung von neuen festen Lewisäurekatalysatoren. Wir demonstrieren, dass innovative Strategien, wie die Verwendung von Modellsystemen und nicht-konventionelle Syntheseansätze bedeutende Fortschritte erzielen können. Darüber hinaus legen die Ergebnisse dieser Dissertation bestehende Herausforderungen des bearbeiteten Forschungsfeldes dar, insbesondere die Komplexität, die Zeolithkatalyse trotz der bislang gewonnenen Erkenntnisse nach wie vor mit sich bringt.