

DISS. ETH No. 24199

**Molecular-Level Understanding of Structure and  
Reactivity of Isolated Chromium Sites  
on Oxide Surfaces**

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

presented by  
MURIELLE FLORENCE DELLEY

Msc ETH Chemistry, ETH Zürich, Switzerland  
born on 08.03.1989  
citizen of Delley-Portalban (FR), Switzerland

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. C. Copéret, examiner  
Prof. Dr. G. Jeschke, co-examiner  
Prof. Dr. H. Grützmacher, co-examiner

2017

## Abstract

Oxide-supported chromium plays an important role in the chemical industry:  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ , commonly referred to as the Phillips catalyst is responsible for >50% of the global production of high-density polyethylene (HDPE) via ethylene polymerization and  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyzes propane dehydrogenation in the so-called Houdry process on a large scale. Since their discovery both processes have been intensely studied by academic and industrial researchers in order to obtain an improved performance of these catalysts. Due to the heterogeneous nature of these catalysts and the presence of many different types of chromium surface sites, of which only a small fraction is catalytically active, understanding these systems is extremely challenging and a molecular-level understanding has not been achieved. The main challenge in understanding the nature of the active site and the operating mechanism arises from the fact that spectroscopic signatures relate to mainly inactive sites.

In this thesis, we address this challenge by using a molecular approach to rationally develop chromium surface sites in controlled oxidation states and defined local environments. In a two-step procedure, specifically designed molecular precursors are reacted with a partially dehydroxylated support with a low density of OH sites, followed by a controlled thermal treatment. By using a Cr(II) siloxide dimer and a Cr(III) siloxide dimer as molecular precursors to graft on a silica support, it was possible to obtain silica-supported dinuclear Cr(II) and silica-supported dinuclear Cr(III), respectively. Upon contact with ethylene silica-supported dinuclear Cr(II) displays negligible activity in ethylene polymerization, while silica-supported dinuclear Cr(III) is a highly active ethylene polymerization catalyst. This data indicates that Cr(II) is inactive and Cr(III) is active in ethylene polymerization, counter to a prevalent hypothesis in the literature.

In Chapter 3, we investigate whether dinuclearity is a requirement for Cr to be active in ethylene polymerization. Hence, we synthesized mononuclear Cr(III) sites on silica from a monomeric Cr(III) siloxide precursor,  $\text{Cr}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3(\text{THF})_2$ . This material is highly active in ethylene polymerization, showing that isolated Cr(III) sites are also capable of initiating the reaction. At least two types of Cr(III) sites are present on the surface, and 60% of all sites are active. This is thus a much larger portion of sites than commonly found for industrial catalysts, suggesting that spectroscopic signatures are relevant with respect to probing active sites. A combination of detailed spectroscopic studies, labeling experiments, kinetic studies and DFT calculations showed that ethylene polymerization can initiate via two alternative mechanistic pathways: ethylene can be C-H activated across a Cr-O bond or it can insert into a Cr-O bond, depending on the local strain associated with a specific Cr site structure. After formation of the first Cr-C bond, subsequent ethylene molecules can insert and lead to the formation of high-density polyethylene, since chain propagation is much more favored than chain termination.

In Chapter 4, we discuss the differences in reactivity of silica-supported Cr with propene vs ethylene and alkynes vs alkenes. Propene is much less efficiently polymerized than ethylene on silica-supported Cr(III). This is associated with much less favored chain propagation for propene compared to ethylene, while the energetics of the initiation step are comparable. Alkynes are trimerized to aromatic products using silica-supported Cr(III). Reaction with vinylfluoride yields benzene, presumably via dehydrofluorination and alkyne trimerization.

In a similar approach as used for the silica-supported materials,  $\text{Cr}(\text{OSi}(\text{O}^i\text{Bu})_3)_3(\text{THF})_2$  and  $\text{Cr}(\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_4)_3$  were reacted with partially dehydroxylated alumina leading to Cr(III) supported on silica-alumina and alumina, respectively. These materials and Cr(III)/silica were studied for their reactivity in propane dehydrogenation, and compared to the industrial catalyst,  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , of the Houdry process. All four materials were active in propane dehydrogenation. Methane, ethane, ethylene and coke were also formed, due to the high temperatures required for propane dehydrogenation leading to cracking. The reverse reaction, propene hydrogenation, can be conducted at much lower temperatures with these catalysts and has therefore been studied for mechanistic insights. Kinetic measurements using  $\text{H}_2$  or  $\text{D}_2$ , Parahydrogen-Induced Polarization (PHIP) experiments combined with DFT calculations on cluster models and periodic models showed that propene hydrogenation probably proceeds via a heterolytic splitting of  $\text{H}_2$  across a Cr-O bond, followed by propene insertion and C-H bond formation to release propane, while propane dehydrogenation operates via the reverse mechanism. The activation energies required for the initial heterolytic splitting relates to the  $\text{p}K_a$  value of the respective R-H bond ( $\text{R} = \text{H}$  or  $\text{C}_3\text{H}_7$ ), which is also relevant for the initiation of ethylene polymerization via C-H activation of ethylene involving a heterolytic splitting of a  $\text{H}_3\text{C}_2\text{-H}$  bond.

In place of Cr siloxide complexes, Cr amide complexes can be used alternatively for the preparation of silica-supported Cr(III). EPR spectroscopy shows that this leads to Cr(III) surface sites, which are bound to nitrogen, while the siloxide route provides a first Cr-coordination sphere solely constituted of oxygens. This affects the ability of Cr to coordinate CO, it leads to an increased amount of branching in ethylene polymerization and also the production of oligomers and it also changes the behavior in propane dehydrogenation with respect to Cr siloxide-derived materials. Interestingly, similar observations have been made for silica supported Yb(III), Y(III) and Eu(III), which have been prepared via amide or siloxide precursors.

Understanding the nature of active sites and mechanisms of the complex system of Cr-based catalysis crucially depends on the meticulous analysis of spectroscopic signatures and comparison to molecular analogues. To exploit the rich information obtainable from various techniques, we explored the use of pyridine as a probe using infrared spectroscopy and paramagnetic NMR. Both methods have been shown to give valuable supporting information on Cr sites. We also investigated optical emission spectroscopy as a potential probe for Cr sites. However, the studied materials did not lead to detectable emission, due to low-lying

excited doublet states. A detailed X-ray absorption study of molecular compounds and supported materials has shown that a qualitative analysis of transitions below the absorption edge can give vast information on electronic structure and coordination environment of Cr compounds. The study of supported materials is hampered by the presence of a distribution of sites and requires careful comparison to suitable molecular models. EPR studies on a library of molecular compounds, SQUID measurements together with DFT simulation of EPR parameters showed that supported materials can behave quite differently than molecular compounds. While molecular Cr(III) compounds exhibit the expected quartet ground states, we consistently and universally observe an EPR transition associated with a  $S = 1/2$  species for supported species. We attribute this signature to low-spin Cr(III). This uncommon spin state for Cr(III) could be enforced by surface structures, which are not conventional for molecular compounds.

Overall, this thesis significantly expands our knowledge about Cr-based heterogeneous catalysts and contributes to a better understanding of active sites and the operating mechanism. Using a molecular approach to oxide-supported Cr sites, we obtain a more uniform distribution of sites in controlled oxidation states and to some extent tunable local environments. This enabled the study of the nature of active sites and mechanisms in polymerization, dehydrogenation and hydrogenation reactions and the development of a rationale for key observations. From this we envision general insights on the fundamental chemistry of related metals and materials and the rational development of better and more selective catalysts.

## Zusammenfassung

Chrom-Katalysatoren auf Oxid-Trägeroberflächen spielen eine zentrale Rolle in der chemischen Industrie:  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ , der sogenannte Phillips-Katalysator, produziert >50% der globalen Produktion an Polyethylen hoher Dichte (HDPE) durch die Polymerisierung von Ethen, und  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalysiert die Dehydrierung von Propan im grosstechnischen Houdry-Prozess. Beide katalytischen Prozesse wurden von akademischen und industriellen WissenschaftlerInnen intensiv untersucht, um eine verbesserte Prozesskapazität zu erreichen. Aufgrund der heterogenen Natur dieser Katalysatoren und der Präsenz von vielen verschiedenen Chrom-Oberflächenspezies-Typen, von welchen nur ein kleiner Anteil katalytisch aktiv ist, sind diese Systeme extrem schwierig zu erfassen und ein Verständnis auf molekularer Ebene wurde bisher noch nicht erreicht. Die grösste Schwierigkeit im Verstehen der Natur der aktiven Spezies und des katalytischen Mechanismus besteht darin, dass spektroskopische Signaturen mehrheitlich von inaktiven Spezies stammen.

Um diese Herausforderungen anzugehen, werden in dieser Doktorarbeit molekulare Prinzipien und Techniken genutzt, um Chrom-Oberflächenspezies in kontrollierten Oxidationszuständen und definierten chemischen Umgebungen gezielt herzustellen. In einem zweistufigen Prozess werden spezifisch konzipierte molekulare Vorläuferkomplexe mit einem partiell dehydroxylierten Trägermaterial reagiert und dann kontrolliert thermisch erhitzt. Unter Verwendung dieser Methode wurden dimere Cr(II)-Siloxid- und Cr(III)-Siloxid-Komplexe mit Siliziumdioxid reagiert, was zu dinuklearen Cr(II)- respektive Cr(III)-Oberflächenspezies führte. Im Fall von dinuklearem Cr(II) auf Siliziumdioxid führt der Kontakt mit Ethen zu vernachlässigbarer Aktivität in der Polymerisierung von Ethen. Andererseits ist dinukleares Cr(III) auf Siliziumdioxid ein sehr aktiver Ethen-Polymerisierungskatalysator. Dies zeigt, dass im Gegensatz zu einer verbreiteten Hypothese in der Fachliteratur Cr(II) inaktiv in der Ethen-Polymerisierung ist, während Cr(III) aktiv ist.

In Kapitel 3 untersuchen wir, ob die Dinuklearität der Cr(III)-Oberflächenspezies Voraussetzung für die Aktivität in der Ethen-Polymerisierung ist. Zu diesem Zweck wurden über die Reaktion des monomeren Cr(III)-Siloxid-Komplexes,  $\text{Cr}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_2(\text{THF})_2$ , mit Siliziumdioxid mononukleare Cr(III) Oberflächenspezies synthetisiert. Dieses Material katalysiert die Polymerisation von Ethen mit hoher Aktivität, was zeigt, dass isolierte Cr(III)-Zentren zur Reaktion fähig sind. Mindestens zwei verschiedene Speziestypen sind auf der Oberfläche präsent und insgesamt 60% davon sind katalytisch aktiv. Dies ist ein weitaus grösserer Anteil aktiver Cr-Zentren als normalerweise für entsprechende industrielle katalytische Systeme vorhanden sind. Für mononukleares Cr(III)/Siliziumdioxid sind somit die spektroskopischen Signaturen relevant im Bezug auf die katalytisch aktiven Zentren. Eine Kombination von detaillierten spektroskopischen Studien, Isotopenmarkierungsexperimenten, kinetischen Studien und DFT Berechnungen zeigt, dass Ethen Polymerisierung via zwei

alternative Mechanismen initiiert werden kann: Abhängig von der lokalen Spannungsenergie eines katalytisch aktiven Zentrums kann eine C-H Bindung von Ethen von einer Cr-O Bindung heterolytisch aktiviert werden oder Ethen kann in eine Cr-O Bindung insertieren. In die dadurch gebildete Cr-C Bindung können weitere Ethenmoleküle insertieren und dabei Polyethylen hoher Dichte bilden, da die Kettenfortpflanzung gegenüber dem Kettenabbruch energetisch bevorzugt ist.

In Kapitel 4 wird die unterschiedliche Reaktivität von Propen gegenüber Ethen und von Alkinen gegenüber Alkenen mit Cr auf Siliziumdioxid diskutiert. Im Vergleich zu Ethen wird Propen von Cr(III)-Oberflächenspezies sehr viel weniger effizient polymerisiert, weil die Kettenfortpflanzung für Propen weniger bevorzugt ist im Vergleich zu Ethen, während die energetischen Barrieren der Ketteninitiation vergleichbare Werte annehmen. Cr(III) auf Siliziumdioxid trimerisiert Alkine zu aromatischen Produkten. Die Reaktion des Cr-Katalysators mit Vinylfluorid ergibt Benzol, vermutlich via Dehydrofluorinierung und eine Alkin-Trimerisierungsreaktion.

In einem ähnlichen Ansatz wie zur Herstellung von Cr(III)-Siliziumdioxid Oberflächenspezies verwendet, wurden  $\text{Cr}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3(\text{THF})_2$  und  $\text{Cr}(\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_4)_3$  mit partiell dehydroxiliertem Aluminiumoxid reagiert, was Cr(III) auf Siliziumdioxid-Aluminiumoxid respektive Cr(III) auf Aluminiumoxid ergibt. Die Propan-Dehydrierungsaktivität dieser Materialien und jene von Cr(III)/Siliziumdioxid wurde untersucht und mit dem industriellen Houdry-Katalysator,  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , verglichen. Alle vier Materialien katalysierten die Dehydrierung von Propan. Wegen den hohen Prozesstemperaturen, die für die Dehydrierung von Propan nötig sind und die zu Cracken führen, wurde jeweils auch Methan, Ethan, Ethen und Kohle gebildet. Die umgekehrte Reaktion, die Propen-Hydrierung, kann bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden und wurde aus diesem Grund zur Gewinnung mechanistischer Erkenntnissen untersucht. Kinetische Messungen mit  $\text{H}_2$  oder  $\text{D}_2$ , Parahydrogen-Induzierte Polarisations (PHIP) Experimente, kombiniert mit DFT-Berechnungen an Cluster- oder periodischen Modellen, zeigten, dass die Propen-Hydrierung wahrscheinlich folgendermassen abläuft:  $\text{H}_2$  wird heterolytisch über eine Cr-O Bindung aktiviert, gefolgt von einer Propen-Insertion und der Bildung einer C-H Bindung, was Propan freisetzt. Die Propan Dehydrierungsreaktion folgt dem umgekehrten Mechanismus. Die für die anfängliche heterolytische Bindungsspaltung benötigte Aktivierungsenergie hängt mit dem  $\text{p}K_a$ -Wert der entsprechenden R-H Bindung ( $\text{R} = \text{H}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_7$ ) zusammen. Dies gilt auch für die heterolytische Bindungsspaltung einer  $\text{H}_3\text{C}_2\text{-H}$  Bindung während der Kettenstartreaktion einer Ethen-Polymerisierung via C-H Aktivierung.

Alternativ zu Cr-Siloxid-Komplexen können Cr-Amid-Komplexe für die Herstellung von Cr(III)/Siliziumdioxid verwendet werden. ESR Spektroskopie dieser Materialien zeigte, dass während über Cr-Siloxid Komplexe eine Koordination von ausschliesslich Sauerstoffatomen für Cr erhalten wird, Cr-Amid-Komplexe zu Stickstoff-koordinierten Zentren führen. Die unterschiedliche lokale Koordinationssphäre beeinflusst die Fähigkeit des Chromzentrums

CO zu koordinieren, führt zu einer höheren Verzweigung des gebildeten Polyethylen und der Bildung von Oligomeren in der Reaktion mit Ethen und einem veränderten Verhalten in der Propan-Dehydrierung. Interessanterweise wurden ähnliche Beobachtungen für Yb(III), Y(III) and Eu(III) Siliziumdioxid-Oberflächenmaterialien gemacht, die via Siloxid- oder Amid-Komplexe synthetisiert wurden. Dies weist darauf hin, dass die zwei alternativen synthetischen Routen generell zur Herstellung von M(III) Siliziumdioxid-Oberflächenmaterialien unterschiedlicher Reaktivität genutzt werden könnten.

Die Analyse spektroskopischer Signaturen von Oberflächenspezies und der Vergleich mit molekularen Modellen ist ein entscheidender Faktor für das Erlangen eines molekularen Verständnisses der aktiven katalytischen Zentren und ihrer Reaktionsmechanismen. Um den enormen Informationsgehalt spektroskopischer Methoden auszunützen, wurde die Verwendung von Pyridin als Sondenmolekül für Infrarot-Spektroskopie und für paramagnetische Kernresonanz untersucht. Beide Methoden können wichtige unterstützende Informationen der strukturellen Begebenheiten liefern. Zusätzlich wurde die optische Emissionsspektroskopie als mögliche Informationsquelle analysiert, jedoch wurde auf Grund energetisch tief liegender angeregter Dublett-Zustände keine optische Emission für die untersuchten Cr(III)-Materialien gefunden. Eine detaillierte Studie der Röntgen-Absorptionseigenschaften einer Reihe von molekularen Cr-Komplexen und Cr-Oberflächenmaterialien zeigte, dass eine qualitative Analyse der Absorptionsbanden vor der Absorptionskante wichtige Informationen zur elektronischen Struktur und der Koordinationssphäre der Cr-Zentren liefern kann. Oberflächenmaterialien sind wegen ihrer Heterogenität schwieriger zu analysieren und müssen mit geeigneten molekularen Komplexen verglichen werden. ESR-Spektroskopie einer Reihe von Cr-Materialien, magnetische SQUID Messungen, zusammen mit DFT-Simulationen von ESR-Parametern haben gezeigt, dass sich Oberflächenmaterialien anders verhalten können als molekulare Komplexe. Die untersuchten molekularen Cr(III) Komplexe haben den erwarteten Quartett-Grundzustand, während für Cr(III)-Oberflächenmaterialien jeweils ein ESR-Übergang beobachtet wurde, der mit einem  $S = 1/2$ -Spinzustand zusammen hängt. Dies wurde auf Cr(III) niedrigen Spinzustandes zurückgeführt, was für Cr(III) sehr untypisch ist, aber möglicherweise durch Oberflächenstrukturen, welche in Lösung nicht erhalten werden können, bevorzugt sein könnte.

Insgesamt erweitert die vorliegende Doktorarbeit unser Wissen um Cr-basierte heterogene Katalysatoren und trägt zu einem besseren Verständnis der katalytisch aktiven Zentren und der Reaktionsmechanismen bei. Mit einem molekularen Ansatz zur Herstellung von Cr-Zentren auf Oxidträgermaterialien haben wir eine gleichförmigere Verteilung von Cr-Zentren in kontrollierten Oxidationszuständen und zu einem gewissen Grad einstellbare lokale Umgebungen erhalten. Dies ermöglichte die Analyse und Identifizierung der katalytisch aktiven Spezies und Mechanismen in Polymerisations-, Dehydrierungs- und

Hydrierungsreaktionen. Die erlangten Erkenntnisse könnten nun zu generellen Einsichten der fundamentalen Chemie von verwandten Systemen und zu der gezielten Entwicklung von besseren und selektiveren Katalysatoren führen.