


Understanding the Structure, Activity and Initiation of Active Sites in Tungsten Oxo Based Olefin Metathesis Catalysts

Doctoral Thesis

Author(s):

[Chan, Ka Wing](#) 

Publication date:

2019

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000395384>

DISS. ETH NO. 26365

***UNDERSTANDING THE STRUCTURE,
ACTIVITY AND INITIATION OF ACTIVE
SITES IN TUNGSTEN OXO BASED OLEFIN
METATHESIS CATALYSTS***

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

presented by
KA WING CHAN

M. Phil. (Chem), The Hong Kong University of Science and Technology

born on 24.12.1991

citizen of
Hong Kong, China

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Christophe Copéret, examiner
Prof. Dr. Peter Chen, co-examiner
Dr. Olga Safonova, co-examiner
Prof. Dr. Richard R. Schrock, co-examiner

2019

Abstract

Silica-supported tungsten-oxo catalyst (WO_3/SiO_2) is an important heterogeneous metathesis catalyst, which is used in one of the largest industrial processes nowadays for the production of propene via olefin metathesis. However, understanding in the nature of active sites and their formation mechanisms in WO_3/SiO_2 is very limited, despite years of research. In this PhD thesis, we address these questions by tailoring and investigating well-defined molecular and supported model systems prepared by Surface Organometallic Chemistry (SOMC). We prepared a silica-supported molecularly-defined W(VI)-oxo material as a model for WO_3/SiO_2 . In addition, we show that upon low-temperature activation with organosilicon reducing agents, reduced W(IV) species are generated. These W(IV) centers serve as highly active precatalysts for metathesis. Investigations with molecular W(IV)-oxo complex provided further information on the structure of the active precatalyst and its initiation mechanism. Further studies with well-defined silica-supported W(IV)-oxo system reveal the role of oxide support, especially the surface Brønsted acidic sites, in the initiation and the dependence of initiation mechanisms on the types of olefins used. Comparison of the WO_3/SiO_2 system with the molecularly-defined W(VI)-oxo species prepared by SOMC, allows us to bridge the gap between the well-defined model systems and the ill-defined heterogeneous catalyst. This study shows the effects of preparation methods, conditions and organosilicon reductants on the metathesis activity of the W(VI)-oxo species, which is closely related to their reducibility.

Zusammenfassung

Der Wolfram-Oxo Katalysator auf Siliziumdioxid Trägeroberflächen (WO_3/SiO_2) ist ein wichtiger heterogener Katalysator für die Olefinmetathese Reaktion und wird heutzutage in einem der grössten industriellen Prozesse für die Produktion von Propen verwendet. Das Verständnis der Struktur der aktiven Zentren sowie deren Entstehungsmechanismus ist jedoch trotz jahrelanger Forschung sehr limitiert. Diese Dissertation befasst sich mit dieser Problematik durch die Erzeugung und Untersuchung von wohldefinierten molekularen und auf Siliziumdioxid-Trägeroberflächen aufgebrauchten Modellsystemen, hergestellt durch metallorganische Oberflächenchemie (SOMC). Auf molekularer Ebene wohldefinierte, auf Siliziumdioxid aufgebrauchte, W(VI)-Oxo Materialien wurden als Modell für WO_3/SiO_2 hergestellt. Diese W(VI) Spezies wurden mittels Organosilizium Reduktionsmitteln bei tiefer Temperatur aktiviert. Die entstandenen W(IV) Zentren sind sehr reaktive Katalysator-Vorstufen für die Metathese Reaktion. Untersuchungen an molekularen W(IV)-oxo Komplexen lieferten weitere Informationen über die Struktur der Vorstufe sowie deren Initiierungsmechanismus. Weitere Untersuchungen mit wohldefinierten W(IV)-oxo Systemen unterstützt auf Siliziumoxid offenbarten die Rolle der Oxid-Trägeroberfläche. Dabei wurde die Funktion von Brønsted Säuren auf der Oberfläche für die Initiierung und die Abhängigkeit des Initiierungsmechanismus von verschiedenen Typen von Olefinen untersucht. Der Vergleich zwischen WO_3/SiO_2 Systemen und auf molekularer Ebene wohldefinierten Siliziumdioxid-unterstützten W(VI)-oxo Gruppen hergestellt durch SOMC erlaubte, einen Zusammenhang zwischen wohldefinierten Modellsystemen und schlecht-definierten heterogenen Katalysatoren herzustellen. Diese Studie zeigt den Effekt der Organosilizium Reduktionsmitteln sowie der Herstellungsmethode des Katalysators auf die Aktivität für die Metathese Reaktion von den W(VI)-oxo Gruppen, die im Zusammenhang mit deren Reduzierbarkeit steht.