

Comprehensive Summary of PhD Thesis

**MoO<sub>3</sub> supported on mesoporous molecular sieves – new catalysts for alkene metathesis and alkyne polymerization**

**MoO<sub>3</sub> nanosený na mesoporesních molekulových sítech – nové katalyzátory pro metathesi alkenů a polymerizaci alkinů**

(souhrn disertační práce)

**Ing. Pavel Topka**



J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry of the ASCR, v. v. i.



Department of Physical and Macromolecular Chemistry  
Faculty of Science, Charles University in Prague

**Prague, 2008**

## Introduction

Modern homogeneous catalysts for metathesis reactions are based on stable carbene complexes especially of Ru, Mo, and W [1]. For large-scale industrial applications, heterogeneous catalysts remain the preferable choice because of low cost, high stability, easy catalyst regeneration and the possibility of easier separation of the catalyst from the reaction mixture. Typical examples are  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  and  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ , without or with cocatalyst (usually tetraalkyltin). Tungsten and molybdenum oxide catalysts require higher reaction temperatures, where side reactions decreasing metathesis selectivity can occur. Only rhenium oxide catalysts exhibit a high activity and selectivity at reaction temperatures below 100 °C. Supported molybdenum oxide catalysts have received much attention because they are widely used in industrial petrochemical processes, including metathesis (e.g. Phillips triolefin process, Shell higher olefin process, neohexene process) [2].

In 1992, successful synthesis of M41S molecular sieves opened a new area in heterogeneous catalysis. Silicate structures with tunable pore size and high surface area with narrow pore size distribution make the mesoporous molecular sieves ideal for catalysts supporting [3].

The aim of my PhD project was to develop new types of heterogeneous catalysts for metathesis of alkenes based on molybdenum oxide supported on siliceous mesoporous molecular sieves. This approach should improve the activity of molybdenum oxide catalyst in this reaction utilizing the high surface area of the support material.

## Preparation and characterization of the catalysts

Three types of mesoporous silica were employed in this study: hexagonal MCM-41 with one-dimensional array of channels and pore size about 3 nm, SBA-15 with the same geometry but approximately two times larger pores, and cubic MCM-48 with three-dimensional array of intersecting channels and roughly the same pore diameter as MCM-41. As the reference support, conventional silica with high surface area (Silica gel 40, Merck) was used. The most common method for the preparation of supported molybdenum catalysts is the impregnation from aqueous solution of ammonium heptamolybdate [4]. However, the necessary treatment of wastewater is a serious drawback. Moreover, the impregnation of MCM-41 was reported to cause the destruction of mesoporous structure [5]. Therefore, the thermal spreading method was utilized for the modification of mesoporous molecular sieves with molybdenum oxide in this study.

Support and molybdenum oxide were carefully mixed together by hand grinding in the following weight ratios: 4, 6, 8, 12, and 16 wt. % of molybdenum. The physical mixtures were then thermally treated in air at 500 °C for 8 h in a temperature-programmed furnace. For comparison with  $\text{MoO}_3$  based catalyst, direct synthesis of Mo-MCM-41 was performed either by adding ammonium heptamolybdate to the synthesis gel during the preparation of MCM-41 or according to Higashimoto et al. [6]. In addition, MCM-41 supported catalysts were also prepared by impregnation of MCM-41 with aqueous solution of ammonium heptamolybdate or dimethylformamide solution of molybdenum acetylacetonate. Finally, thermal spreading of molybdenum acetylacetonate over MCM-41 was employed as well.

The catalysts and the supports were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption measurement and chemical analysis. By X-ray powder diffraction at low angles it was shown that the mesoporous structure of the supports was preserved during the preparation of the catalysts. After the modification of mesoporous sieves with  $\text{MoO}_3$  the intensity of individual X-ray diffraction lines of mesoporous silica decreased, however, the character of the diffractogram was not changed. The structural integrity of the catalysts remained unchanged also in the course of metathesis reaction. Mo-MCM-41 prepared according to Higashimoto et al. [6] showed only a low degree of ordering of the mesoporous structure.

The X-ray powder diffraction at higher angles confirmed that  $\text{MoO}_3$  disperses over the surface of mesoporous silicas MCM-41, MCM-48 and SBA-15. Crystalline molybdenum oxide was observed only at the highest loadings (12 and 16 wt. % Mo). The average particle size of

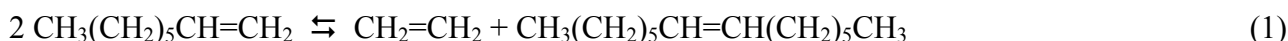
molybdenum oxide crystallites estimated according to the Scherrer equation was from 3 to 5 nm for catalysts with 16 wt. % Mo.

Textural properties of the supports and catalysts were examined using nitrogen adsorption at -196 °C. It was verified that prepared mesoporous molecular sieves exhibit adsorption isotherms typical for mesoporous materials possessing high surface areas and narrow pore size distributions. By the method of comparative plots, the presence of micropores was excluded for all mesoporous silicas. Decreasing surface area and pore volume of the catalysts was observed with increasing molybdenum oxide loading. Only a small reduction in pore size suggests that MoO<sub>3</sub> is inside the channels in a dispersed state. Slight differences in corrected surface area expressed in m<sup>2</sup> per g SiO<sub>2</sub> indicate that the dispersion of molybdenum oxide did not cause the structural collapse of the supports. On the other hand, when MCM-41 was modified with MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> via both thermal spreading and impregnation from dimethylformamide solution, significant decrease in both surface area and pore volume was detected, as well as in the case of impregnation of MCM-41 with ammonium heptamolybdate water solution.

Catalyst loadings calculated from the amount of MoO<sub>3</sub> used for their preparation via thermal spreading were in accordance with that based on X-ray fluorescence analysis. On the other hand, the Mo content in MCM-41 supported catalysts prepared by impregnation was lower than Mo loading calculated from the amount of Mo used for catalysts preparation (4.7 and 2.3 wt. % Mo for impregnation with MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> solution, respectively; desired loading was 6 wt. % Mo). In the case of direct synthesis of Mo-MCM-41 the difference was even larger (e.g. Mo content 0.8 wt. % Mo when amount of (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> used for synthesis corresponded to 6 wt. % Mo).

### Catalytic testing – metathesis of alkenes

Metathesis of 1-octene was carried out in a liquid phase using a stirred glass batch reactor. The substrate was purified with activated alumina and metallic sodium. The catalyst was activated under the stream of air at 500 °C, whereas the catalytic reaction was conducted under the inert atmosphere (Ar). The reaction proceeded under mild conditions (ambient or slightly elevated temperature) without solvent. The samples of the reaction mixture were analyzed by a high-resolution gas chromatography. Metathesis of 1-octene proceeded according to Eq. 1.



Due to the liberation of ethene from the reaction mixture, higher conversion than the equilibrium 50 % can be achieved. Except the main metathesis reaction (Eq. 1), a double-bond shift isomerization of starting alkene followed by subsequent cross-metathesis with the substrate molecule can proceed. The isomerization reactions are catalyzed by Brønsted acid sites and/or metallohydride centers on the surface of the catalyst [7].

The highest catalytic activity in terms of initial turn-over frequency (TOF) exhibited MoO<sub>3</sub>/MCM-41 with 6 wt. % Mo (0.014 s<sup>-1</sup>), with selectivity to 7-tetradecene being 84 % (Fig. 1). The activity of MoO<sub>3</sub> based catalysts loaded with 8 wt. % Mo decreased in the order MoO<sub>3</sub>/MCM-41 > MoO<sub>3</sub>/MCM-48 > MoO<sub>3</sub>/SBA-15 > MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (Fig. 1), while the selectivity was slightly increasing (from 82 to 95 %). Catalysts of lower loadings (from 4 to 8 wt. % Mo) exhibited higher specific activity than the catalysts with the highest loading (16 wt. % Mo).

Among different types of MCM-41 supported catalysts, only that prepared from MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> by impregnation or by thermal spreading exhibited as high conversion of 1-octene as MoO<sub>3</sub>/MCM-41 catalyst with 6 wt. % Mo (75 % after 360 min of the reaction at 40 °C when initial substrate-to-catalyst molar ratio was 350), despite lower Mo content in the impregnated catalyst (4.7 wt. % Mo). The selectivity to 7-tetradecene was the highest in the case of the catalyst prepared by thermal spreading of MoO<sub>3</sub> (85 % after 360 min of the reaction), but substantially lower in the case of MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> catalysts (62 % and 58 % for the catalysts prepared via thermal spreading and via impregnation, respectively).

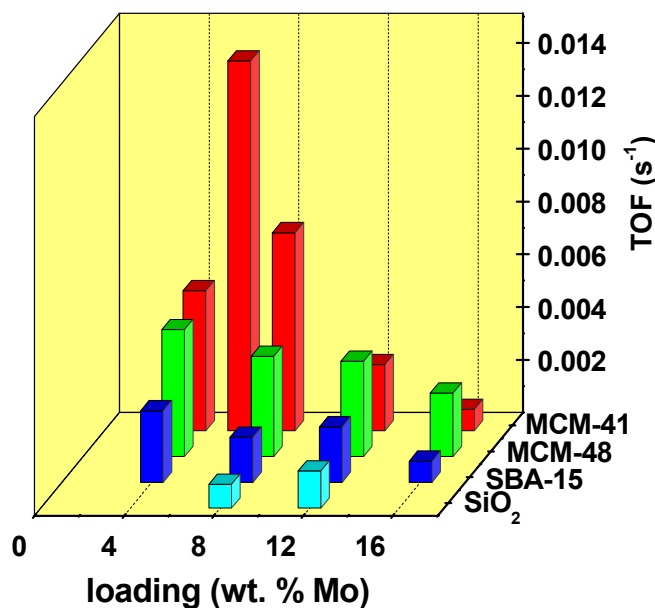


Fig. 1. Dependence of the catalytic activity on Mo loading and type of the support for MoO<sub>3</sub> based catalysts prepared via thermal spreading. Metathesis of 1-octene at 40 °C.

As for MCM-41 supported catalyst prepared by impregnation from ammonium heptamolybdate water solution and by direct syntheses of Mo-MCM-41, significantly lower conversions were reached in comparison with MoO<sub>3</sub>/MCM-41 catalyst prepared by thermal spreading.

With MoO<sub>3</sub>/MCM-41, no leaching of molybdenum species was observed and the concentration of Mo in the products was lower than 0.005 ppm. If the spent catalyst was washed with hexane and re-activated at 500 °C for 0.5 h under the stream of dry air, the same activity and selectivity was achieved as with fresh catalyst.

### Structure – activity relationships

The differences in catalytic activity in metathesis of 1-octene were correlated with the structure of the most active MoO<sub>3</sub> based catalysts using Raman spectroscopy. The Raman spectra of MoO<sub>3</sub>/MCM-41 with different Mo loadings are displayed in Fig. 2.

While isolated monomeric molybdenum species (981 cm<sup>-1</sup>) were prevailing for low loadings, with higher Mo content the amount of polymolybdates at 959 cm<sup>-1</sup> increased and finally for the highest loaded catalyst the bulk molybdenum oxide (995 cm<sup>-1</sup>) was dominating. The monomeric Mo species are supposed to give rise to the most catalytically active centers, whereas the active species generated from polymolybdates possess lower catalytic activity. Bulk MoO<sub>3</sub> is practically inactive as a catalyst in the metathesis reaction. Thus, the enhanced specific activity in the loading region from 4 to 8 wt. % Mo can be elucidated as a result of a relatively high amount of isolated monomeric molybdenum species on the surface of the catalysts [8].

For MoO<sub>3</sub>/MCM-48 catalysts, molybdenum was present prevalingly in the form of dispersed surface polymolybdates, whereas in the case of MoO<sub>3</sub>/SBA-15 catalysts much larger part of Mo content was in MoO<sub>3</sub> bulk phase as compared with MCM-41 and MCM-48 supported catalysts. Therefore, lower catalytic activity of MCM-48 and SBA-15 supported catalysts (Fig. 1) is not surprising.

Using FTIR spectroscopy, it was estimated that the concentration of surface OH groups decreased in the order MCM-41 > MCM-48 > SBA-15, i.e. in the same order as the dispersion of Mo species as determined by Raman spectroscopy. Thus, the differences in the dispersion of Mo among MoO<sub>3</sub>/MCM-41, MoO<sub>3</sub>/MCM-48, and MoO<sub>3</sub>/SBA-15 catalysts may be assigned to different concentrations of OH groups per gram of the individual supports.

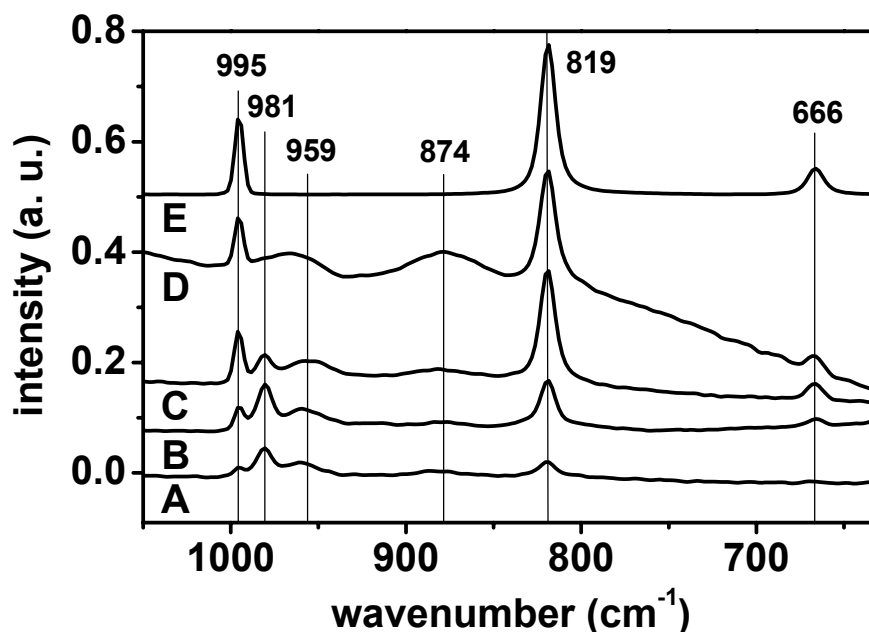


Fig. 2. Laser Raman spectra of MoO<sub>3</sub>/MCM-41 with 4 (A), 8 (B), 12 (C) and 16 (D) wt. % Mo and MoO<sub>3</sub> (E).

#### Catalytic testing - metathesis of unsaturated ethers and esters

Metathesis of unsaturated ethers and esters was carried out in the same way as metathesis of 1-octene. However, the catalysts exhibited much lower activity even if tetramethyltin was employed as a cocatalyst. The highest conversion was achieved in metathesis of 4-allylanisole (33 % conversion after 360 min of the reaction over MoO<sub>3</sub>/MCM-41 catalyst with 8 wt. % Mo at 40 °C; toluene was used as a solvent, the tin-to-molybdenum molar ratio was 0.9 and initial substrate-to-catalyst molar ratio was 24).

#### Catalytic testing – polymerization of alkynes

Good results were achieved in polymerization of aliphatic 1-alkynes under mild conditions. In the case of 1-hexyne, 64 % yield of the polymer ( $M_w = 30\,000$ ,  $M_w/M_n = 2.3$ ) together with 22 % yield of higher oligomers ( $M_w = 2\,700$ ) and cyclotrimers was achieved after 180 min of the reaction over MoO<sub>3</sub>/MCM-41 with 6 wt. % Mo at 40 °C under inert atmosphere [9]. For catalysts with 6 wt. % Mo, poly(1-hexyne) yield after 180 min of the reaction increased in the order MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> < MoO<sub>3</sub>/MCM-48 < MoO<sub>3</sub>/MCM-41 < MoO<sub>3</sub>/SBA-15 (4, 22, 38, and 64 %, respectively) together with  $M_w$  of the polymers (6 800, 8 800, 23 000, and 30 000, respectively). On the other hand, with *tert*-butylacetylene, 2-hexyne, and phenylacetylene, only low yields of corresponding polymers were obtained under the same conditions (11, 1, and 1 %, respectively).

Poly(1-alkynes) easy separable from the catalysts and free of catalyst residues were provided. The polyacetylene-like structure of the polymers (conjugated main chain with alkyl pendant groups) was confirmed by <sup>1</sup>H NMR. It was shown that 1-octene acted as a chain transfer agent, which supported the assumption that the polymerization of 1-hexyne over MoO<sub>3</sub>/MCM-41 catalyst proceeded via metal carbene mechanism.

In comparison with corresponding MoO<sub>3</sub> based catalysts, Schrock carbene complex Mo(=CHCMe<sub>2</sub>Ph)(=N-2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)[OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> grafted on MCM-41 and SBA-15 exhibited slightly lower polymer yields (34 and 59 %, respectively) and significantly lower molecular weights of poly(1-hexyne)s ( $M_w$  7 500 and 4 900, respectively).

## Conclusions

New highly efficient catalysts for metathesis of alkenes and polymerization of aliphatic 1-alkynes were developed.

In metathesis of 1-octene, MoO<sub>3</sub> supported on MCM-41 with optimum 6 wt. % Mo loading exhibited more than four times higher activity than corresponding catalyst supported on conventional SiO<sub>2</sub> and high selectivity to 7-tetradecene (84 %). This new type of catalyst can be easily and with low costs prepared via environmentally friendly thermal spreading method and in contrast to commercial catalysts works under mild conditions. After reactivation, the catalyst fully recovers to its original activity and selectivity. The Raman spectra showed that molybdenum oxide dispersion over the surface of mesoporous siliceous supports depends on Mo loading and kind of support used and correlates with catalytic activity in alkene metathesis.

In polymerization of alkynes, poly(1-hexyne) with  $M_w = 30\,000$  was obtained in 64 % yield after 180 min of the reaction at 40 °C over the most active MoO<sub>3</sub>/SBA-15 catalyst with 6 wt. % Mo.

## References

- [1] E.L. Dias, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 3887.
- [2] K.J. Ivin, J.C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London 1997.
- [3] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [4] S. Braun, L.G. Appel, V.L. Camorim, M. Schmal, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6584.
- [5] N. Ichikuni, T. Eguchi, H. Murayama, K.K. Bando, S. Shimazu, T. Uematsu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 146 (2003) 359.
- [6] S. Higashimoto, Y. Hu, R. Tsumura, K. Iino, M. Matsuoka, H. Yamashita, Y.G. Shul, M. Che, M. Anpo, *J. Catal.* 235 (2005) 272.
- [7] D.T. Lavery, J.J. Rooney, A. Stewart, *J. Catal.* 45 (1976) 110.
- [8] P. Topka, H. Balcar, J. Rathouský, N. Žilková, F. Verpoort, J. Čejka, *Microporous Mesoporous Mater.* 96 (2006) 44.
- [9] H. Balcar, P. Topka, J. Sedláček, J. Zedník, J. Čejka, *J. Polym. Sci. A* 46 (2008) 2593.

## Úvod

Moderní homogenní katalyzátory pro metathese alkenů jsou založeny na stabilních karbenových komplexech zejména ruthenia, molybdenu a wolframu [1]. Pro velké průmyslové aplikace však zůstávají upřednostňovanou volbou heterogenní katalyzátory, a to díky jejich nízké ceně, vysoké stabilitě, snadné regeneraci a možnosti lépe separovat katalyzátor z reakční směsi. Typickými příklady jsou  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  a  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  s kokatalyzátorem (většinou tetraalkylcín) nebo bez něj. Katalyzátory založené na oxidech wolframu a molybdenu vyžadují vyšší reakční teploty, při kterých mohou probíhat vedlejší reakce snižující selektivitu. Pouze katalyzátory s drahým oxidem rhenia vykazují vysokou aktivitu a selektivitu za teplot nižších než  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Nosičové katalyzátory na bázi oxidu molybdenového přitahují velkou pozornost, protože jsou široce užívány v průmyslových petrochemických procesech zahrnujících metathesi (např. Phillips triolefin process, Shell higher olefin process, neohexene process) [2].

V roce 1992 se díky syntéze molekulových sít typu M41S otevřela nová éra v oblasti heterogenní katalýzy. Díky křemičitanové struktuře s volitelnou velikostí porů a vysokým specifickým povrchem s úzkou distribucí velikostí porů jsou mesoporesní molekulová síta ideálními nosiči katalyticky aktivních fází [3].

Cílem mého doktorského projektu bylo vyvinout nový typ heterogenního katalyzátoru pro metathesi alkenů, založený na oxidu molybdenovém naneseném na křemičitanových mesoporesních molekulových sítích. Tento přístup by měl díky využití vysokého specifického povrchu nosiče vést ke zvýšení aktivity molybdenového katalyzátoru ve zkoumané reakci.

## Příprava a charakterizace katalyzátorů

V této práci byly použity tři typy mesoporesní siliky: hexagonální MCM-41 s jednodimenzionálním systémem porů o průměru cca 3 nm, SBA-15 se stejnou geometrií, ale zhruba dvakrát většími pory, a kubická MCM-48 s třidimenzionálním systémem protínajících se porů o velikosti srovnatelné s MCM-41. Jako srovnávací nosič byla použita konvenční silika s vysokým specifickým povrchem (Silica gel 40, Merck).

Nejběžnější metodou přípravy nosičových molybdenových katalyzátorů je impregnace nosiče vodným roztokem molybdenanu amonného [4]. Nicméně, nezbytné zpracování odpadních vod může být vážnou nevýhodou tohoto procesu. Kromě toho bylo publikováno, že impregnace MCM-41 způsobuje destrukci mesoporesní struktury [5]. Proto byla v této práci pro přípravu katalyzátorů zvolena modifikace mesoporesních molekulových sít oxidem molybdenovým metodou „thermal spreading“.

Nosič byl ve třetí misce pečlivě smíchán s  $\text{MoO}_3$  v poměrech odpovídajících 4, 6, 8, 12 a 16 hmotnostním procentům molybdenu. Tyto směsi byly poté kalcinovány na vzduchu při teplotě  $500\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu osmi hodin. Pro srovnání s katalyzátory založenými na oxidu molybdenovém byla provedena přímá syntéza Mo-MCM-41, ať už přidáním molybdenanu amonného do syntezní směsi při přípravě MCM-41 nebo podle Higashimota a kol. [6]. Kromě toho bylo MCM-41 impregnováno vodným roztokem molybdenanu amonného nebo dimethylformamidovým roztokem acetylacetonátu molybdenového. Navíc byl katalyzátor na bázi MCM-41 připraven metodou „thermal spreading“ z acetylacetonátu molybdenového.

Nosiče a katalyzátory byly charakterizovány pomocí difrakce rentgenových paprsků, adsorpce dusíku a chemické analýzy. Pomocí difrakce rentgenových paprsků za nízkých úhlů bylo ukázáno, že mesoporesní struktura nosiče nebyla během přípravy katalyzátoru porušena. Po modifikaci mesoporesních molekulových sít oxidem molybdenovým intenzita jednotlivých difrakčních linií mesoporesního křemičitanu poklesla, avšak charakter difraktogramu zůstal nezměněn. Strukturální integrita katalyzátoru byla zachována i v průběhu metathetické reakce. Katalyzátor Mo-MCM-41 připravený podle Higashimota a kol. [6] vykázal pouze nízký stupeň uspořádání mesoporesní struktury.

Difrakce rentgenových paprsků za vyšších úhlů potvrdila, že se oxid molybdenový disperguje na povrchu mesoporesních křemičitanů MCM-41, MCM-48 a SBA-15. Krystalický  $\text{MoO}_3$  byl pozorován pouze při nejvyšším obsahu oxidu molybdenového (12 a 16 hm. % Mo). Průměrná

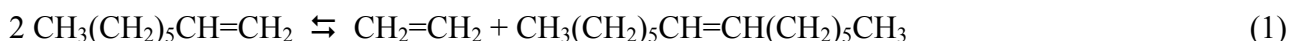
velikost krystalitů oxidu molybdenového odhadnutá pomocí Scherrerovy rovnice byla pro katalyzátory se 16 hm. % Mo v rozmezí 3 – 5 nm.

Texturní vlastnosti nosičů a katalyzátorů byly vyšetřovány pomocí adsorpce dusíku při teplotě -196 °C. Bylo ověřeno, že připravená mesoporesní molekulová síta vykazují adsorpční isothermy typické pro mesoporesní materiály s velkým specifickým povrchem a úzkou distribucí velikosti porů. Metodou „comparative plots“ byla vyloučena přítomnost mikroporů pro všechny mesoporesní křemičitany. S rostoucím obsahem oxidu molybdenového se snižoval specifický povrch a objem porů. Jen malé snížení velikostí porů implikuje, že oxid molybdenový je uvnitř porů v dispergovaném stavu. Pouze malé rozdíly v hodnotě specifického povrchu vyjádřeného v m<sup>2</sup> na g SiO<sub>2</sub> mezi jednotlivými katalyzátory ukazují, že disperze oxidu molybdenového nezpůsobila kolaps struktury nosičů. Na druhou stranu, pokud byl pro přípravu katalyzátoru použit acetylacetonát molybdenový, ať už pomocí metody „thermal spreading“ nebo impregnací z dimethylformamidového roztoku, byl zjištěn značný pokles specifického povrchu i objemu porů, stejně jako v případě impregnace MCM-41 vodným roztokem molybdenanu amonného.

Obsah molybdenu v katalyzátorech vypočítaný z množství MoO<sub>3</sub> použitého pro přípravu katalyzátorů metodou „thermal spreading“ byl v souladu s obsahem Mo zjištěným rentgenofluorescenční analýzou. Naproti tomu obsah Mo v katalyzátorech založených na MCM-41 a připravených impregnací byl nižší, než by odpovídalo množství molybdenu užitého při jejich přípravě (4,7 a 2,3 hm. % Mo pro katalyzátory připravené z roztoku MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> a (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>; požadovaný obsah Mo byl 6 hm. %). V případě přímé syntézy Mo-MCM-41 byl tento rozdíl ještě vyšší (např. obsah Mo 0,8 hm. %, když množství (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> použitého pro syntézu odpovídalo obsahu Mo 6 hm. %).

### Katalytické testování – metathese alkenů

Metathese 1-oktenu byla prováděna v kapalně fázi za použití míchaného vsádkového reaktoru. Substrát byl čištěn aktivovanou aluminou a kovovým sodíkem. Katalyzátor byl aktivován v proudu vzduchu při teplotě 500 °C, zatímco reakce byla vedena v inertní atmosféře (Ar). Reakce probíhala za mírných podmínek (laboratorní nebo mírně zvýšená teplota) a bez přítomnosti rozpouštědla. Vzorčky reakční směsi byly analyzovány pomocí vysokorozlišovací plynové chromatografie. Metathese 1-oktenu probíhá podle rovnice 1.

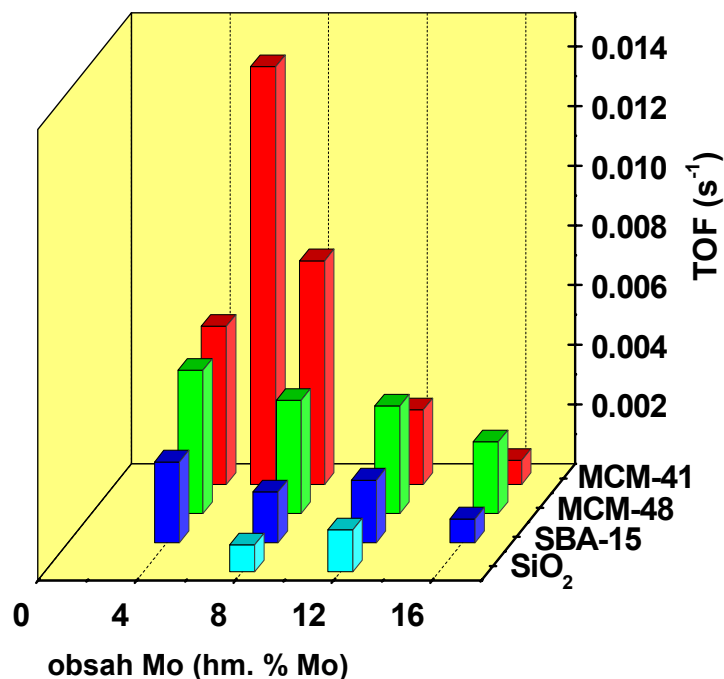


Díky uvolňování ethenu z reakční směsi je možno dosáhnout vyšších konverzí než je rovnovážných 50 %. Kromě hlavní metathetické reakce (rov. 1) může na molekulách substrátu probíhat také izomerizace s posunem dvojně vazby, následovaná cross-metathesí s jinou molekulou substrátu. Izomerizační reakce jsou katalyzovány Brønstedovskými kyselými místy a/nebo metalohydridovými centry na povrchu katalyzátoru [7].

Nejvyšší počáteční katalytickou aktivitu (vyjádřenou jako počet reakčních obrátů na jednom aktivním centru za jednotku času, TOF) vykázal katalyzátor MoO<sub>3</sub>/MCM-41 s obsahem 6 hm. % Mo (0,014 s<sup>-1</sup>), při selektivitě na 7-tetradecen 84 % (obr. 1). Aktivita katalyzátorů založených na oxidu molybdenovém s obsahem 8 hm. % Mo klesala v pořadí MoO<sub>3</sub>/MCM-41 > MoO<sub>3</sub>/MCM-48 > MoO<sub>3</sub>/SBA-15 > MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (obr. 1), zatímco selektivita stoupala (z 82 na 95 %). Katalyzátory s nižším obsahem Mo (od 4 do 8 hm. %) vykázaly vyšší specifickou aktivitu než katalyzátory s nejvyšším obsahem Mo (16 hm. %).

Při srovnání různých katalyzátorů vycházejících z molekulového síta MCM-41, pouze ty připravené z MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>, ať už impregnací nebo metodou „thermal spreading“, vykázaly stejně vysokou konverzi 1-oktenu jako katalyzátor MoO<sub>3</sub>/MCM-41 se šesti hm. % Mo (75 % po 360 minutách reakce při teplotě 40 °C), přestože katalyzátor připravený impregnací měl nižší obsah molybdenu (4,7 hm. % Mo).





Obr. 1. Závislost katalytické aktivity na obsahu Mo a typu nosiče pro katalyzátory založené na MoO<sub>3</sub> připravené metodou „thermal spreading“. Metathese 1-oktenu při teplotě 40 °C.

U katalyzátoru MoO<sub>3</sub>/MCM-41 nebylo pozorováno vymývání molybdenu a koncentrace Mo v produktech byla nižší než 0,005 ppm. Pokud byl katalyzátor po reakci promyt hexanem a reaktivován v proudu vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 0,5 h, bylo dosaženo stejné konverze a selektivity jako s nepoužitým katalyzátorem.

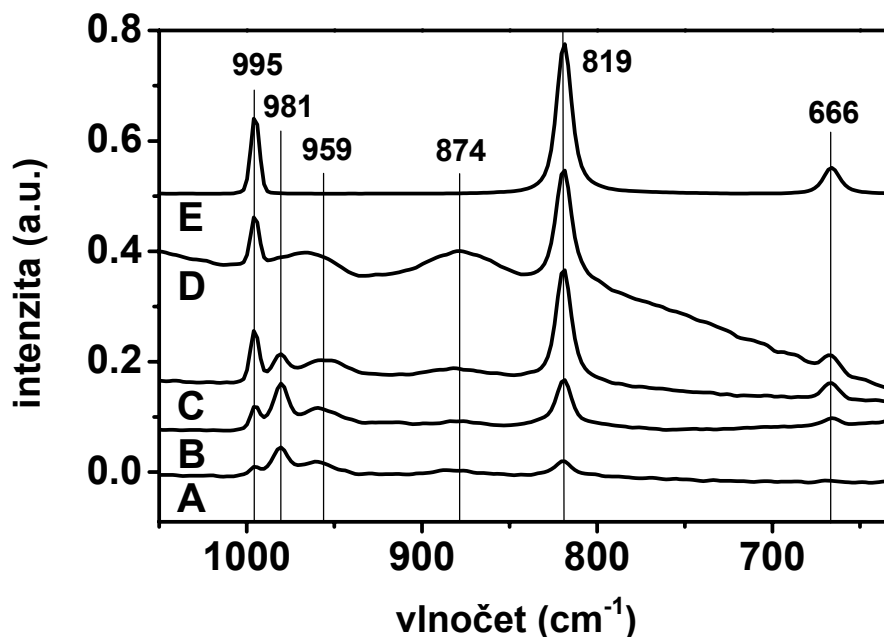
### Vztahy mezi strukturou a aktivitou

Rozdíly v katalytické aktivitě v metathesi 1-oktenu byly u neaktivnějších katalyzátorů typu MoO<sub>3</sub>/MCM-41 korelovány s jejich strukturou pomocí Ramanovy spektroskopie. Ramanova spektra katalyzátorů MoO<sub>3</sub>/MCM-41 s různým obsahem molybdenu jsou na obr. 2.

Zatímco při nízkém obsahu Mo převládají izolovaná monomerní Mo species (pás s vlnčtem 981 cm<sup>-1</sup>), s vyšším obsahem molybdenu se zvyšuje obsah polymolybdátů (959 cm<sup>-1</sup>), a konečně pro katalyzátory s nejvyšším obsahem Mo převládá krystalický oxid molybdenový (995 cm<sup>-1</sup>). Předpokládá se, že monomerní Mo species dávají vzniknout katalyticky neaktivnějším místům, zatímco aktivní místa vzniklá z polymolybdátů vykazují nižší katalytickou aktivitu. Krystalický oxid molybdenový je jako katalyzátor v metathetické reakci prakticky neaktivní. Zvýšená katalytická aktivita katalyzátorů s obsahem molybdenu v rozmezí od 4 do 8 hm. % Mo může být tudíž vysvětlena relativně velkým množstvím izolovaných monomerních Mo species na povrchu katalyzátoru [8].

V případě katalyzátorů MoO<sub>3</sub>/MCM-48 byl molybden přítomen převážně ve formě polymolybdátů, zatímco v případě katalyzátorů MoO<sub>3</sub>/SBA-15 byla ve srovnání s MoO<sub>3</sub>/MCM-41 a MoO<sub>3</sub>/MCM-48 mnohem větší část přítomného molybdenu ve formě krystalického MoO<sub>3</sub>. Proto není překvapující nižší katalytická aktivita katalyzátorů založených na MCM-48 a SBA-15 (viz obr. 1).

Pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací bylo ukázáno, že odhadovaná koncentrace povrchových OH skupin klesá v pořadí MCM-41 > MCM-48 > SBA-15, tedy ve stejném pořadí, jako klesá disperzita Mo určená pomocí Ramanovy spektroskopie. Rozdíly v disperzitě Mo mezi katalyzátory MoO<sub>3</sub>/MCM-41, MoO<sub>3</sub>/MCM-48 a MoO<sub>3</sub>/SBA-15 by tedy mohly být připsány různé koncentraci povrchových OH skupin na gram nosiče.



Obr. 2. Ramanova spektra MoO<sub>3</sub>/MCM-41 se 4 (A), 8 (B), 12 (C) a 16 (D) hm. % Mo a MoO<sub>3</sub> (E).

#### Katalytické testování – metathese nenasyčených etherů a esterů

Metathese nenasyčených etherů a esterů byla provedena podobně jako metathese 1-oktenu. Nicméně, katalyzátory vykázaly mnohem menší aktivitu dokonce i při použití tetramethylcínu jako kokatalyzátoru. Nejvyšší konverze byla dosažena v metathesi 4-allylanisolu (konverze 33 % po 360 minutách reakce za užití katalyzátoru MoO<sub>3</sub>/MCM-41 s obsahem 8 hm. % Mo při teplotě 40 °C; jako rozpouštědlo byl použit toluen, počáteční molární poměr Sn:Mo byl 0,9 a počáteční molární poměr substrát:katalyzátor byl 24).

#### Katalytické testování – polymerizace alkinů

Dobrých výsledků bylo dosaženo v polymerizaci alifatických 1-alkinů za mírných reakčních podmínek. V případě 1-hexinu byl po 180 minutách reakce v inertní atmosféře při 40 °C za užití katalyzátoru MoO<sub>3</sub>/MCM-41 s obsahem 6 hm. % Mo získán výtěžek polymeru 64 % ( $M_w = 30\,000$ ,  $M_w/M_n = 2.3$ ) spolu s výtěžkem vyšších oligomerů ( $M_w = 2\,700$ ) a cyklotrimerů 22 % [9]. Pro katalyzátory s obsahem 6 hm. % Mo rostl výtěžek poly(1-hexinu) po 180 minutách reakce v pořadí MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> < MoO<sub>3</sub>/MCM-48 < MoO<sub>3</sub>/MCM-41 < MoO<sub>3</sub>/SBA-15 (4, 22, 38 a 64 %), stejně jako jeho molekulová hmotnost  $M_w$  (6 800, 8 800, 23 000 a 30 000). Na druhou stranu, v případě *tert*-butylacetyleny, 2-hexinu a fenylacetyleny byly za stejných podmínek výtěžky příslušných polymerů nízké (11, 1 a 1 %).

Připravené poly(1-alkiny) byly snadno separovatelné od katalyzátoru a neobsahovaly jeho residua. Polyacetylenová struktura polymerů (konjugované vazby v hlavním řetězci s postranními alkylovými skupinami) byla potvrzena pomocí <sup>1</sup>H nukleární magnetické rezonance. Bylo ukázáno, že 1-okten působil jako přenašeč, což podporuje hypotézu, že polymerizace 1-hexinu na katalyzátoru MoO<sub>3</sub>/MCM-41 probíhá metalokarbenovým mechanismem.

Ve srovnání s odpovídajícími katalyzátory založenými na oxidu molybdenovém, Schrockův karbenový komplex Mo(=CHCMe<sub>2</sub>Ph)(=N-2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)[OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> zakotvený na MCM-41 a SBA-15 vykázal poněkud nižší výtěžky polymerů (34 a 59 %) a značně nižší molekulové hmotnosti poly(1-hexinu)  $M_w$  (7 500 a 4 900).

## Závěr

Byly vyvinuty nové, vysoce efektivní katalyzátory pro metathesi alkenů a polymerizaci alifatických 1-alkinů.

V metathesi 1-oktenu vykázal katalyzátor založený na oxidu molybdenovém naneseném na MCM-41 s optimálním obsahem molybdenu (6 hm. % Mo) více než čtyřikrát vyšší aktivitu než odpovídající katalyzátor užívající jako nosiče  $\text{SiO}_2$  a vysokou selektivitu na 7-tetradecen (84 %). Tento nový typ katalyzátoru může být snadno a s nízkými náklady připraven metodou „thermal spreading“, která je šetrná k životnímu prostředí, a v protikladu ke komerčním katalyzátorům pracuje za mírných reakčních podmínek. Po reaktivaci získává katalyzátor zpět svoji původní aktivitu a selektivitu. Ramanova spektra katalyzátorů ukázala, že disperze oxidu molybdenového na povrchu mesoporesní siliky závisí na obsahu oxidu molybdenového a druhu nosiče. Disperzita Mo koreluje s katalytickou aktivitou v metathesi alkenů.

V polymerizaci alkinů byl za užití nejaktivnějšího katalyzátoru  $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$  s obsahem 6 hm. % Mo po 180 minutách reakce při 40 °C získán výtěžek 64 % poly(1-hexinu) s  $M_w = 30\,000$ .

## Literatura

- [1] E.L. Dias, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 3887.
- [2] K.J. Ivin, J.C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London 1997.
- [3] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [4] S. Braun, L.G. Appel, V.L. Camorim, M. Schmal, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6584.
- [5] N. Ichikuni, T. Eguchi, H. Murayama, K.K. Bando, S. Shimazu, T. Uematsu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 146 (2003) 359.
- [6] S. Higashimoto, Y. Hu, R. Tsumura, K. Iino, M. Matsuoka, H. Yamashita, Y.G. Shul, M. Che, M. Anpo, *J. Catal.* 235 (2005) 272.
- [7] D.T. Lavery, J.J. Rooney, A. Stewart, *J. Catal.* 45 (1976) 110.
- [8] P. Topka, H. Balcar, J. Rathouský, N. Žilková, F. Verpoort, J. Čejka, *Microporous Mesoporous Mater.* 96 (2006) 44.
- [9] H. Balcar, P. Topka, J. Sedláček, J. Zedník, J. Čejka, *J. Polym. Sci. A* 46 (2008) 2593.