

5. Summary and outlook

The preparation and structural elucidation of the metathesis catalyst $\text{Mo}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ have been carried out. Thin epitaxial films of Al_2O_3 have been prepared and characterised with the help of a wide range of electron as well as photon spectroscopic methods. The metal complex was also synthesised and characterised with the aid of magnetic resonance and inductively coupled mass spectroscopies. Lastly, the catalyst system was studied and preliminary catalysis tests were performed. The most important results we obtained are summarised in the few paragraphs below:

- The combined XPS, LEED, AES and LEIS measurements show that controlled growth of Al_2O_3 on a $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ substrate could lead to epitaxial growth of planar and well ordered films of the former on the latter.
- Evaporation of Al with the substrate maintained 300 K does lead to the formation of an ultra thin oxide film, a process that tends to destroy the underlying oxide structure due to reaction between Al and substrate oxygen atoms. Further deposition of Al and annealing in oxygen to higher temperatures (up to 923 K) does not improve the situation. AES results show that metallic Al predominates the films and epitaxial growth is difficult to achieve.
- Co-deposition on the other hand at 825 K and 5×10^{-7} mbar oxygen led to the epitaxial growth of thin (up to 30 Å) films of Al_2O_3 as shown by LEED, AES, XPS and LEIS. Furthermore, the results show that there is no mixing between the two oxides with increasing Al_2O_3 coverage and that there is a layer-by-layer (Frank-van-der-Merwe) growth of the deposited film under these conditions. LEIS results convincingly exclude the presence of Cr in the uppermost atomic layers at a coverage of about 13 Å. CO adsorption results also show that the films may be O-terminated due to their complete inertness towards CO (9 and 25 L) in vacuum.
- XAFS and NMR results have shown a perfect agreement in that the allyl groups are bound to the Mo atom in the form of a symmetric π -system, whilst ICP-MS results

reveal that the complex was very clean. A co-ordination number of 3.6 and Mo-C distance of 2.35 Å are acceptable values and compare well with values found in the literature for similar compounds. A small modification of the synthesis procedure (0 °C instead of -20 °C; eqn. 3.1) helped to increase the yield from 28% to 33%.

- Our newly developed transfer system proved to be a simple but very efficient way of combining UHV and wet chemistry. With the aid of this system, a successful transfer of the complex on the thin alumina was accomplished as revealed by evidence from XPS, UPS, TID and MS. As far as we know, this is the first time such a reaction was undertaken and successfully executed. This combination is not only useful for such purposes; it could also be of immense use to synthetic organic chemists who are very much dependent on NMR. Very useful qualitative elemental (see the XP spectra of the Grignard reagent, fig. 3.25) analysis is possible with this system.
- Thermally induced desorption results indicate that up to 798 K, the active complex is still present in a hydrocarbon form on the surface and does not seem to have undergone any observable changes in its structural and chemical integrity in this temperature range studied as revealed by XPS and UPS. The major fragments H₂, C₂H₄, C₃H₅⁺, C₃H₆, C₄H₈ and C₄H₁₀ were similar to those observed for the real catalyst system in the same temperature range and therefore agree remarkably well with the literature.
- Dosing 3500 L propene at 300 K in the environment of the active complex hints at selective catalysis with butene and butane, i.e., C₄-units being the main products. No definite conclusions can be drawn at this point, as these experiments need to be reproduced. Control reactions without the allyl complex under similar conditions would be necessary.

This work has paved the way for future work on the Mo(C₃H₅)₄/Al₂O₃ system based on model catalysis. Initial catalytic testing on the active catalyst has shown promising activity. However, these results are only in their infancy, as further control tests using pure recipient

and pure support under similar conditions need to be carried out in order to relate the observed metathesis activity to the active complex species prepared.

Lastly but not least, XAFS experiments need to be carried out on the active complex species so as to shed some light on the bonding scenario between Mo and the allyl units on the one hand and the alumina support on the other. In-situ XAFS monitoring of the catalysis is also necessary. Temperature programmed desorption (TPD) measurements are necessary for a thorough look at the energetics of the desorption process. Also, angle resolved photoemission (XPS, UPS) investigations on the active complex would be very useful.

Zusammenfassung

Die Präparation und Struktur des Metathese- Katalysators $\text{Mo}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ wurden untersucht. Dünne epitaktische Al_2O_3 Filme wurden auf einem Substrat abgeschieden und mit mehreren spektroskopischen Methoden (AES, UPS, LEED) analysiert. Der Metalkomplex wurde synthetisiert und mit Kernresonanzspektroskopie (NMR) und induktiv gekoppelter Plasma –Massenspektroskopie charakterisiert. Weitere Messungen erlauben eine vorläufige Einschätzung der katalytischen Eigenschaften des Systems. Die wesentliche Resultate der Arbeit sind im Folgenden zusammengefasst:

- Die Kombination aus XPS-, LEED-, AES- und LEIS-Messungen zeigt, daß eine kontrolliertes Abscheiden von Aluminium und Sauerstoff auf einem Cr_2O_3 -Substrat zu epitaktischem Wachstum ebener und gut geordneter Al_2O_3 -Filme führt.
- Aufdampfen von Al bei einer Substrattemperatur von 300 K führt zur Ausbildung eines ultradünnen Oxidfilms. Jedoch bewirkt dieser Prozeß tendenziell die Zerstörung der Chromoxidstruktur des Substrats durch Reaktion des Sauerstoffs mit dem Aluminium. Weitere Deposition von Aluminium und Ausheilen in einer Sauerstoffatmosphäre bei höheren Temperaturen (bis 923 K) führt zu keiner Verbesserung. AES –Messungen zeigen, daß metallisches Aluminium in der Filmstruktur dominiert – epitaktisches Wachstum wird unter diesen Bedingungen nicht erreicht.
- Im Gegensatz dazu zeigen LEED-, AES-, XPS- und LEIS-Messungen, daß die Deposition von Aluminium in einer Sauerstoffatmosphäre von 5×10^{-7} mbar und einer Temperatur von 825 K zum epitaktischen Wachstum eines dünnen Al_2O_3 -Films (bis zu 30 Å) führt. Außerdem zeigen die Messungen, daß keine Vermischung der beiden Oxide bei größeren Al_2O_3 -Schichtdicken auftritt. Unter den angegebenen Bedingungen wächst der Film lagenweise (Frank-Van der Merwe-Wachstum). LEIS-Resultate schließen die Existenz von Cr in der oberen Lage eindeutig aus. Die mangelnde Fähigkeit des Al_2O_3 -Films angebotenes CO zu

adsorbieren (bis zu 25 Langmuir), weist auf eine Terminierung durch Sauerstoff hin.

- XAFS- und NMR-Ergebnisse ergeben eine perfekte Übereinstimmung mit Strukturdaten des Komplexes: die Allyl-Gruppen binden an das Mo-Atom in Form eines symmetrischen pi-Systems. Die ICP-MS-Messungen bestätigen die hohe Reinheit des synthetisierten Komplexes.
- Das von uns entwickelte Transfersystem erwies sich als einfache und sehr effektive Methode, UHV- und Naßchemie zu verbinden. Mit Hilfe dieses Systems wurde der Mo-Komplex erfolgreich auf die dünnen Al_2O_3 -Filme aufgebracht. Dies konnte mittels XPS-, UPS-, TID-, und Massenspektroskopie unter UHV-Bedingungen belegt werden. Soweit uns bekannt ist, ist dies die erste erfolgreiche Durchführung einer solchen Reaktion. Die Kombination von UHV- und Naßchemie ist nicht nur für Untersuchungen dieser Art nützlich, sondern könnte auch im Bereich der organischen Synthesechemie, die ansonsten stark von der NMR abhängig ist, von größerem Nutzen sein. Das oben beschriebene System ermöglicht eine zuverlässige qualitative Elementaranalyse (siehe XP-Spektren des Grignards; Abb. 3,25).
- Temperaturabhängige Massenspektroskopie belegt, daß der aktive Komplex bis zu einer Temperatur von 798 K mit intakten C-H-Bindungen auf der Oberfläche vorliegt. XPS- und UPS- Messungen ergeben keinerlei Hinweis auf Veränderung chemischer oder struktureller Art bis zu dieser Temperatur. Die massenspektroskopisch nachgewiesene Fragmente H_2 , C_2H_4 , C_3H_5^+ , C_3H_6 , C_4H_8 und C_4H_{10} sind dieselben, wie die des unter realen Bedingungen verwendeten Katalysators in diesem Temperaturbereich.
- Die Dosierung von 3500 L Propen bei 300 K in Gegenwart des aktiven Komplexes ergibt durch Auftreten von Butan und Buten Hinweise auf eine selektive katalytische Wirkung – C4 Fragmente sind die Hauptbestandteile des Produktes. Bezüglich der katalytischen Aktivität lassen sich jedoch keine abschließenden

Aussagen treffen, da Experimente unter gleichen Bedingungen jedoch ohne den Allyl-Komplex noch ausstehen.

Diese Arbeit hat den Weg vorgezeichnet, auf dem zukünftige Untersuchungen des Modelkatalysators $\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ durchgeführt werden können. Vorläufige Messungen der katalytischen Eigenschaften sind vielversprechend. Nun sind Kontrollmessungen des reinen Substrates unter gleichen Bedingungen notwendig, um diese Ergebnisse zu erhärten, und die beobachtete Metathese Aktivität eindeutig die Wirkung des Mo-Komplexes zurückzuführen.