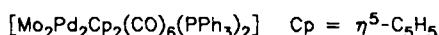


# Fe-Pd-Bimetallpartikel auf $\text{SiO}_2$ -Trägern – Bildung aus Heterometallclustern und katalytische Aktivität\*\*

Von Pierre Braunstein\*, Robert Devenish, Pierre Gallezot,  
Brian T. Heaton\*, Colin J. Humphreys,  
Jacques Kervennal\*, Suzanne Mulley und Michel Ries

Bi- und Multimetall-Heterogenkatalysatoren sind aus weitgehend ungeklärten Gründen selektiver und stabiler als die analogen Monometall-Katalysatoren<sup>[1,2]</sup>.

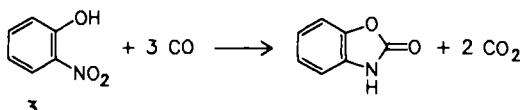
Wir haben vor einiger Zeit die heterogenkatalytische Umsetzung von Nitrobenzol zu Phenylisocyanat (240°C, 200 atm CO) beschrieben<sup>[3]</sup>. Der verwendete Katalysator wurde durch Imprägnierung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit dem Komplex **1** und anschließende thermische Zersetzung und Aktivierung hergestellt<sup>[3]</sup>. Mit dem analog aus **2** auf  $\text{SiO}_2$  erzeugten Katalysator gelang die reduktive Carbonylierung von *o*-Nitrophenol **3** zu Benzoxazol-2(3*H*)-on<sup>[4]</sup>.



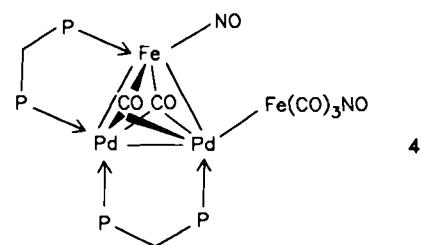
1



2



Wir berichten hier über einen Heterogenkatalysator aus dem Komplex **4**<sup>[4b,5]</sup>. Dieser Katalysator hat deutlich bessere Eigenschaften als ein konventioneller Katalysator, der durch gleichzeitige Imprägnierung von  $\text{SiO}_2$  mit Eisen-



oxalat und Palladiumacetat und anschließende thermische Zersetzung hergestellt worden war (Tabelle 1, Nr. 1). Durch analytische elektronenmikroskopische Untersuchungen (AEM) an den Katalysatoren aus **2** und **4** konnten wir folgendes zeigen: 1. Zu Beginn der Reaktion sind Bimetall-Partikel vorhanden; 2. diese Partikel sind sehr ähnlich zusammengesetzt wie die Metallzentren von **2** und **4**; 3. während der Reaktion entmischen sich die Metalle. Damit wird anscheinend erstmals sowohl über Bildung und katalytische Aktivität als auch über das weitere Schicksal von Bimetallpartikeln berichtet, die aus Clustern entstanden sind.

Die Katalyse-Experimente deuten darauf hin, daß die Wechselwirkung zwischen Eisen- und Palladiumatomen verstärkt ist, weil diese Atome aus Bimetallclustern erzeugt wurden, und daß diese verstärkte Wechselwirkung wiederum eine der Ursachen für die verbesserten katalytischen Eigenschaften dieser Systeme ist. Die aus **2** entstandenen Metallpartikel wurden mit einem Raster-Transmissionselektronenmikroskop (STEM) untersucht, das mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) ausgestattet war, und zwar bis zu einer räumlichen Auflösung von 1 nm (Durchmesser der Elektronensonde 0.5 nm). Vor der Katalysereaktion waren sämtliche Teilchen bimetallic und hatten Durchmesser von ca. 20–50 Å (Abb. 1). Es wurden keine Fe- oder Pd-Signale außerhalb dieser Partikel gefunden. Die gemessene Zusammensetzung der Partikel

Tabelle 1. Katalytische reduktive Carbonylierung von *o*-Nitrophenol **3** zu Benzoxazol-2(3*H*)-on bei 200°C. Gesamtvolumen: 100 mL. Bei allen Versuchen wurde 1 g Pyridin hinzugefügt. CO-Anfangsdruck: 200 atm. 500-mL-Hastelloy-C-Reaktor mit Magnetrührer.

Nr.	Katalysator [a]	3 [g]	Katalysator		Molverh.	3 : Fe	3 : Pd	Solvans	t [h]	Umsatz [%]	Selekt. [%] [c]
			Menge [g]	Fe [b] [mmol]							
1	$\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3/\text{SiO}_2$	6.95	3.7	0.34	0.53	151 : 1	96 : 1	$\text{o-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$	5	40	90
2	$[\text{FePd}_2(\text{CO})_4(\text{dppm})_2] 2/\text{SiO}_2$	6.95	2.75	0.25	0.52	203 : 1	97 : 1	$\text{ClC}_6\text{H}_5$	4	98.5	95
3	$[\text{Fe}_2\text{Pd}_2(\text{CO})_6(\text{NO})_2(\text{dppm})_2] 4/\text{SiO}_2$	13.9	6.68	1.07	1.00	93 : 1	99 : 1	$\text{o-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$	6	99.3	96

[a] Imprägnierung mit der Spray-Methode [3]. Katalysator für Nr. 1 und 2 siehe [4]; für Nr. 3: 9.7 g  $\text{SiO}_2$  (Shell) wurden mit 1.38 g **4** in 40 mL THF imprägniert und 16 h bei 450°C getrocknet. [b] Analytisch bestimmt. [c] Verhältnis von entstandenem Benzoxazol-2(3*H*)-on zu umgesetztem **3**.

[\*] Dr. P. Braunstein, Dr. M. Ries  
Laboratoire de Chimie de Coordination, UA 416 CNRS,  
Université Louis Pasteur  
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)  
Prof. B. T. Heaton, S. Mulley  
Department of Inorganic, Physical and Industrial Chemistry,  
University of Liverpool  
Liverpool L69 3BX (Großbritannien)  
Dr. J. Kervennal  
Centre de Recherches Rhône-Alpes, Atochem  
F-69310 Pierre-Bénite (Frankreich)  
R. Devenish, Prof. C. J. Humphreys  
Department of Materials Science and Engineering,  
University of Liverpool  
Liverpool L69 3BX (Großbritannien)  
Dr. P. Gallezot  
Institut de Recherches sur la Catalyse du CNRS  
F-69626 Villeurbanne (Frankreich)  
[\*\*] Diese Arbeit wurde von C.N.R.S. (ATP Chimie Fine 4384), S.E.R.C. und Atochem gefördert. Wir danken S.E.R.C. für ein Stipendium (S. M.).

kel (29.6–38.7 Atom-% Fe, 70.4–61.3 Atom-% Pd) ist mit der berechneten Zusammensetzung (33.3 Atom-% Fe, 66.7 Atom-% Pd) in Einklang.

Die aus **4** erzeugten Teilchen wurden mit konventioneller Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert, und es wurden aufgrund der größeren Elektronensonde (Durchmesser 500 nm) mit der EDX-Analyse viele Teilchen erfaßt. Vor der Katalysereaktion waren die Partikel sehr gleichmäßig über den Träger verteilt. Die Zusammensetzung (laut EDX-Analyse) in zehn Bereichen der Probe (53.8 ( $\pm 2.7$ ) Atom-% Pd, 45.9 ( $\pm 5.3$ ) Atom-% Fe, 0.2 ( $\pm 0.25$ ) Atom-% Ni) lag sehr nahe am Metallverhältnis in **4**. Der geringe Nickelanteil dürfte aus dem Gefäßmaterial stammen.

Bei konventionellen Katalysatoren, die durch gleichzeitige Imprägnierung hergestellt wurden, zeigt die STEM-EDX-Untersuchung jedoch keine kleinen Bimetallpartikel,

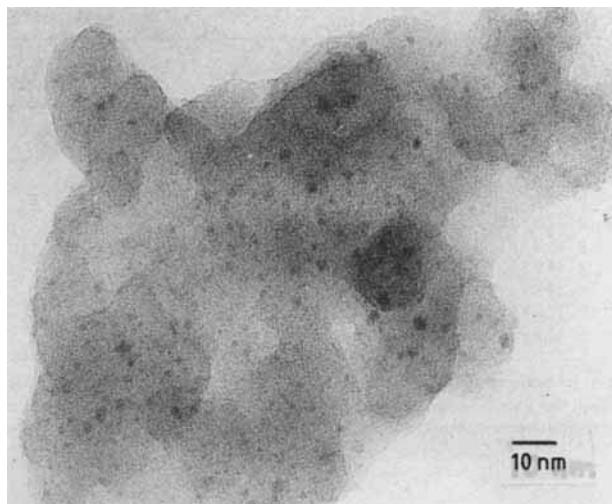


Abb. 1. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme des aus 2 entstandenen Katalysators vor der Katalysereaktion (Fe-Pd-Cluster).

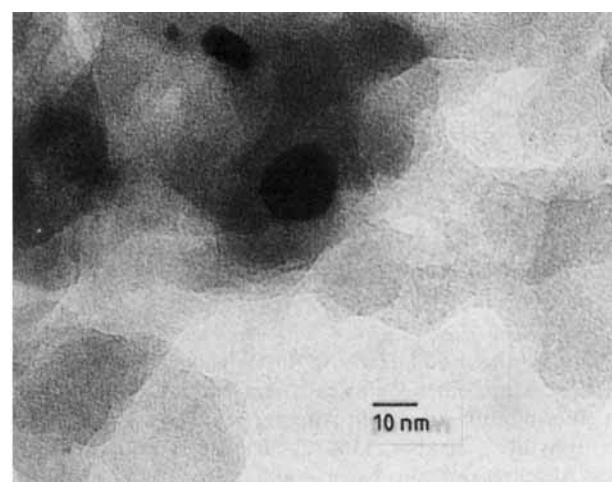


Abb. 2. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme des aus 2 entstandenen Katalysators nach der Katalysereaktion (Pd-Partikel, entstanden durch Abscheidung und Sintern aus Fe-Pd-Clustern).

sondern nur große Partikel (im  $\mu\text{m}$ -Bereich) wechselnder Zusammensetzung mit meist eisenreichen Kernen neben kleinen (30–40 Å) Teilchen aus reinem Palladium.

Bei Verwendung des Katalysators aus 2 findet man selbst nach 4 h immer noch kleine Bimetallpartikel ähnlich denen zu Beginn der Reaktion, doch es bilden sich bereits große (100–300 Å) Pd-Partikel (Abb. 2). Der Katalysator aus 4 enthält nach der Reaktion 200–500 Å große Teilchen aus reinem Eisen oder reinem Palladium auf der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche. Das Schicksal der beiden aus Clustern hergestellten Katalysatoren ist also sehr ähnlich.

Trotz unterschiedlicher Kristallstrukturen der Reinelemente Fe und Pd (bcc bzw. fcc) enthalten die FePd-Phasen unterhalb 600°C bis zu 75% Pd<sup>[6]</sup>; dies scheint das erste Beispiel einer Metallabscheidung während der Katalyse mit einem Heterogenkatalysator<sup>[7]</sup> zu sein, der aus einem Heterometall-Carbonyl-Cluster entstanden ist. Die Metallabscheidung könnte durch den Redoxcharakter der untersuchten reduktiven Carbonylierung von 3 und/oder durch das anwesende CO induziert worden sein, denn aus Oberflächenuntersuchungen ist bekannt, daß die CO-Adsorption an Filmen aus Bimetallelligierungen zu einer Anreicherung eines Metalls an der Oberfläche führt, die bei Desorp-

tion von CO manchmal reversibel ist<sup>[10]</sup>. Interessanterweise konnte kürzlich nach Beladung eines teilweise hydroxylierten  $\text{MgO}$ -Trägers mit den Heterometallclustern 5, 6 oder 7 und anschließender Behandlung mit  $\text{H}_2$  bei 400°C das Entstehen sehr kleiner Bimetallpartikel – mit der gleichen Metallverteilung wie in den Clustern – nachgewiesen werden<sup>[11]</sup>, jedoch ist über ihr Schicksal bei katalytischen Reaktionen noch nichts bekannt.



5, M = Ru; 6, M = Os

7

Eingegangen am 15. Januar,  
ergänzt am 29. März 1988 [Z 2576]

- [1] J. H. Sinfelt: *Bimetallic Catalysis*, Wiley, New York 1983.
- [2] P. Braunstein, J. Rosé in I. Bernal (Hrsg.): *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Vol. III, Elsevier, Amsterdam 1988, im Druck.
- [3] a) P. Braunstein, R. Bender, J. Kervennal, *Organometallics* 1 (1982) 1236; b) J. Kervennal, J.-M. Cognion, P. Braunstein, Fr. Pat. 2515640 (1981), Produits Chimiques Ugine Kuhlman; *Chem. Abstr.* 99 (1983) 139487.
- [4] a) P. Braunstein, J. Kervennal, J.-L. Richert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 768; b) P. Braunstein, J. Kervennal, J.-L. Richert, M. Ries, Fr. Pat. 2558074 (1984), Atochem; *Chem. Abstr.* 104 (1986) 19681.
- [5] P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, M. Ries, J. Fischer, *Organometallics* 7 (1988) 332.
- [6] C. J. Smithells, E. A. Brandes: *Materials Reference Book*, Butterworths, London, 5. Aufl. 1976, S. 610.
- [7] Die Abscheidung physisorbierter oder oberflächengebundener Fe-Os- oder Os-Rh-Cluster in  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Atmosphäre oder bei thermischer Belastung ist bekannt [8, 9].
- [8] J. R. Budge, B. F. Lücke, B. C. Gates, J. Toran, *J. Catal.* 91 (1985) 272.
- [9] A. Choplin, M. Leconte, J.-M. Basset, S. G. Shore, W.-L. Hsu, *J. Mol. Catal.* 21 (1983) 389.
- [10] W. M. H. Sachtler, *Appl. Surf. Sci.* 19 (1984) 167.
- [11] A. Choplin, L. Huang, A. Theolier, P. Gallezot, J. M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4224.

### Extrem kurze nichtbindende Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände: Die Kristallstrukturen von $\text{NbBO}_4$ , $\text{NaNb}_3\text{O}_8$ und $\text{NaTa}_3\text{O}_8$ \*\*

Von Klaus-Jürgen Range\*, Manfred Wildenauer und Anton M. Heyns  
Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Abstände zwischen Sauerstoffatomen, die nicht direkt aneinander gebunden sind, können in oxidischen Verbindungen über einen weiten Bereich variieren<sup>[1]</sup>. Abgesehen von kleinen Anionen, in denen sehr kurze O-O-Abstände unmittelbar aus sehr kurzen Zentralatom-Sauerstoff-Abständen folgen<sup>[2]</sup>, sind bisher nur zwei Beispiele für O-O-Abstände  $< 2.30 \text{ \AA}$  bekannt (Stishovit (Hochdruck- $\text{SiO}_2$ ): O-O 2.29 Å<sup>[3]</sup>; Andalusit ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ): O-O 2.25 Å<sup>[4]</sup>). Ungewöhnlich kurze Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände um 2.20 Å fanden wir jetzt in den von uns unter

[\*] Prof. Dr. K.-J. Range, Dipl.-Chem. M. Wildenauer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg  
Prof. Dr. A. M. Heyns  
Department of Chemistry, University of Pretoria  
Pretoria 0002 (Südafrika)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. K.-J. R. dankt der University of Pretoria für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. U. Klement danken wir für die Sammlung der Diffraktometerdaten.