

Liganden einzubauen und Sol-Gel-Immobilisierungen von dendritisch modifizierten Liganden vorzunehmen.

Eingegangen am 11. August 1999 [Z13861]

## Verankerung von Funktionsfarbstoffen in MCM-41 durch mikrowellenunterstützte hydrothermale Cokondensation\*\*

Matthias Ganschow, Michael Wark, Dieter Wöhrle\* und Günter Schulz-Ekloff

- [1] a) W. Keim, B. Drießen-Hölscher in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 231–240; b) M. T. Reetz, A. Zonta, J. Sempelkamp, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 373–376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 301–303.
- [2] H. U. Blaser, B. Pugin in *Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Jannes, V. Dubois), Plenum, New York, **1995**, S. 33–57, zit. Lit.
- [3] D. Seebach, R. E. Marti, T. Hintermann, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1710–1740, zit. Lit.
- [4] H. Sellner, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2039–2041; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1918–1920, zit. Lit.
- [5] J. F. Biernat, P. Konieczka, B. J. Tarbet, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt in *Separation and Purification Methods, Vol. 23(2)* (Hrsg.: P. C. Wankat, C. J. van Oss, J. D. Henry), Marcel Dekker, New York, **1994**, S. 77–348, zit. Lit.
- [6] A. Choplin, F. Quignard, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *180*, 1679–1702.
- [7] Das verwendete CPG stammt von der Firma Grace GmbH, In der Hollerhecke 1, 67547 Worms (Deutschland) ([www.grace.com](http://www.grace.com)) und trägt folgende Chargennummern: SP 2-8319.01 (200 Å), SP 18-9042 (500 Å).
- [8] J. N. Kinkel, K. K. Unger, *J. Chromatogr.* **1984**, *316*, 193–200.
- [9] K. D. McMurtrey, *J. Liq. Chromatogr.* **1988**, *11*, 3375–3384.
- [10] a) G. L. Ellman, *Arch. Biochem. Biophys.* **1959**, *82*, 70–77; b) R. D. Badley, W. T. Ford, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5437–5443.
- [11] B. S. Sproat, M. J. Gait in *Oligonucleotide Synthesis. A practical approach* (Hrsg.: M. J. Gait), IRL Press, Oxford, **1984**, S. 83–115.
- [12] K. V. Gothelf, I. Thomsen, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 59–64.
- [13] B. Schmidt, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1383–1385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1321–1323.
- [14] C. Girard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3088–3127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2922–2959.
- [15] Mit nicht hydrophobiertem, TADDOL-beladenem CPG erhält man bei der Addition von  $\text{Et}_2\text{Zn}$  an  $\text{PhCHO}$  viel schlechtere Ergebnisse.
- [16] Die Behandlung mit wässriger Säure führt offensichtlich nicht zu einer Verstopfung der Poren durch  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , sondern hat anscheinend sogar einen positiven Effekt auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse (siehe rechter Teil der Kurven in Abbildung 1).
- [17] Übersichtsartikel: a) R. Dahinden, A. K. Beck, D. Seebach in *Encyclopaedia of Reagents for Organic Synthesis, Vol. 3* (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, Chichester, **1995**, S. 2167–2171; b) H. Yamamoto, A. Yanagisawa, K. Ishihara, S. Saito, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1507–1512; c) M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1290–1310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1237–1256; d) S. Kobayashi, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1019–1026; e) K. Mikami, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 639–644.

Die Einlagerung von organischen Farbstoffen in Molekularsiebe führt zur Bildung von Kompositen mit neuartigen optischen Eigenschaften. Diese Komposite könnten bei der optischen Datenspeicherung, der Frequenzverdoppelung, der Photokatalyse, der Sensorik, der Laserlicht-Erzeugung als Farbstoff-Mikrolaser oder als Pigmente Verwendung finden.<sup>[1]</sup> In Molekularsieben mit Hohlräumen, deren Durchmesser kleiner als 1.5 nm sind, lassen sich Farbstoffmoleküle durch In-situ-Synthesen (Buddelschiffkonzept) oder durch Einbauen während der Kristallisation des Wirts extraktionsstabil einschließen.<sup>[2]</sup>

Das in dieser Arbeit untersuchte Si-MCM-41-Wirtssystem gehört zu den M41S-Materialien. Es ist ein mesoporöses Silicat mit hexagonal angeordneten zylindrischen Poren,<sup>[3]</sup> das über einen Flüssigkristall-Templat-Mechanismus gebildet wird. Die strukturdirektierenden Micellen können aus kationischen organischen Tensiden, z.B. dem hier verwendeten Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), aufgebaut werden.<sup>[4]</sup> Die Tenside lassen sich anschließend durch Kalzinierung bei 600 °C oder durch Extraktion entfernen.<sup>[3, 5]</sup> Die relativ großen kanalförmigen Poren von MCM-41 (Durchmesser ca. 3 nm) ermöglichen zwar das Einlagern großer Farbstoffmoleküle; diese werden aber beim Entfernen des Templats zumeist herausgelöst und/oder zerstört.<sup>[6]</sup>

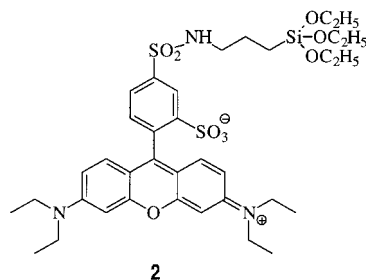
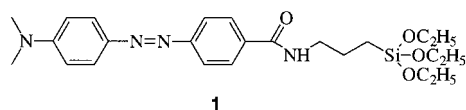
Extraktionsstabil lassen sich die Farbstoffmoleküle nur durch kovalentes Binden an den MCM-41-Wänden verankern. Diese Fixierung ist besonders für Reaktionen in Lösung, z.B. in der Photokatalyse und Sensorik, unabdingbar. Dazu sind Cokondensationen modifizierter Triethoxysilyl-Anker mit Tetraethoxysilan (TEOS) geeignet.<sup>[7]</sup> Arbeiten zum Einbau von Funktionsfarbstoffen nach dieser Methode gibt es bisher nicht. Als Beispiele wählten wir den photochromen Azofarbstoff **1** sowie den fluoreszierenden Laserfarbstoff **2**. Sie wurden durch Verknüpfung von 4-[(4-Dimethylamino-phenyl)azo]benzoesäure und Sulfo-Rhodamin B über die Carbon- bzw. die Sulfonsäuregruppe mit (3-Aminopropyl)-triethoxysilan hergestellt.

Die MCM-41-Synthese und die simultan ablaufende Verankerung der Farbstoffe wurden in einem Mikrowellengerät durchgeführt,<sup>[2a, 8]</sup> da bei kurzen Reaktionszeiten (< 20 min)

[\*] Prof. Dr. D. Wöhrle, Dipl.-Chem. M. Ganschow  
Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität  
Leobener Str. NW2, 28359 Bremen (Deutschland)  
Fax: (+49) 421-218-4935  
E-mail: [woehrle@chemie.uni-bremen.de](mailto:woehrle@chemie.uni-bremen.de)

Dr. M. Wark, Prof. Dr. G. Schulz-Ekloff  
Institut für Angewandte und Physikalische Chemie der Universität  
Bremen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Schwerpunkt „Nanoporöse Kristalle“ gefördert (AZ: SCHU 426/10-2). Wir danken Dr. M. Wendschuh-Josties und A. Toltz (Universität Bremen) für die Röntgenpulverdiffraktogramme und für die REM-Aufnahmen.



weniger Farbstoff während der Hydrothermalsynthese abgebaut wird. Die erzeugten MCM-41-Partikel weisen Rasterelektronenmikroskop(REM)-Aufnahmen zufolge unabhängig vom Beladungsgrad eine einheitliche Morphologie mit ähnlich geringer Partikelgrößenverteilung auf, wie sie bereits für Si-MCM-48 beschrieben wurde (Abbildung 1).<sup>[9]</sup>

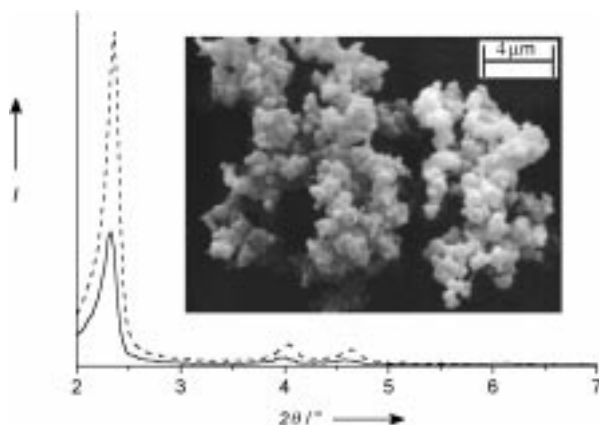


Abbildung 1. Röntgenpulverdiffraktogramme von templathaltigen (—) und -freien (---), mit **1** beladenen Si-MCM-41-Proben sowie REM-Aufnahme des unter Mikrowellenbedingungen erhaltenen mit **1** beladenen Si-MCM-41.

Mit **1** erhält man ein farbiges Pulver, das in Abhängigkeit von der zum Synthesegel gegebenen Farbstoffmenge hellgelb bis dunkelorange ist (Abbildung 2). Der Farbstoff kann weder mit Wasser noch mit heißem Ethanol durch mehrtägiges Extrahieren herausgewaschen werden. Setzt man dagegen dem Reaktionsgel vor der Hydrothermalsynthese den ankerfreie Farbstoff zu, wird dieser in wenigen Minuten komplett aus dem MCM-41 ausgewaschen. Die hohe Extraktionsstabilität der verankerten Farbstoffmoleküle ermöglicht es, das Templat mit einer wässrigen 1M HCl-Lösung bei 70 °C zu entfernen, ohne Farbstoff auszuwaschen. Auch aus den templatfreien Proben wurde mit Ethanol kein Farbstoff herausgelöst, woran deutlich wird, dass die verankernde Amidbindung die saure Behandlung schadlos übersteht.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der templathaltigen und der templatfreien Materialien enthalten die für Si-MCM-41 typischen vier bis fünf Reflexe (Abbildung 1).<sup>[3]</sup> Eine signifikante Änderung des Netzebenenabstandes, d.h. eine

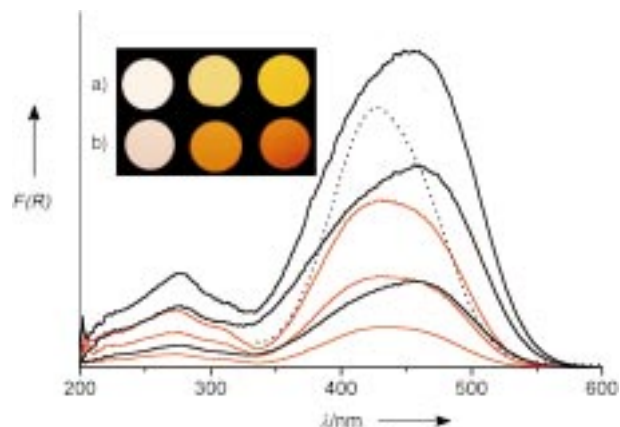


Abbildung 2. Diffuse Reflexionsspektren von MCM-41 templathaltig (rot) und templatfrei (schwarz) mit unterschiedlichen Konzentrationen an kovalent gebundenem **1** (Zugabe von 125, 75 und 25 mg Farbstoff); zum Vergleich ist das Spektrum von **1** in Ethanol gezeigt (····). Links oben sind die Farben von mit **1** beladenen Si-MCM-41-Proben (Zugabe von 6, 50 und 125 mg Farbstoff) templathaltig (a) und templatfrei (b) zu sehen.

Aufweitung des Porendurchmessers, mit zunehmender Beladung ist im Röntgenpulverdiffraktogramm nicht zu erkennen. Die Farbstoffmoleküle, die an den Wänden verankert werden, vergrößern folglich die Weite der Micelle nicht.

Das Entfernen des Templats bedingt eine Abnahme der Elektronendichte in den Poren. Daher nehmen nicht nur die Intensitäten der Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm<sup>[10]</sup> (Abbildung 1) zu, sondern wegen der Änderung des Brechungsindex auch die Farbtintensitäten der Proben. Den UV/Vis-Reflexionsspektren zufolge sind die Kubelka-Munk-Werte ( $F(R)$ -Werte) bei den templatfreien Proben ungefähr um den Faktor zwei größer und die Banden um ca. 30 nm rotverschoben (Abbildung 2). Durch das Entfernen des Tensids ändert sich analog wie bei einem Lösungsmittelwechsel die chemische Umgebung der Farbstoffmoleküle. Der daraus resultierende starke Einfluss auf das Reflexionsverhalten der Proben belegt, dass sich die Farbstoffmoleküle in den Kanälen befinden und nicht nur an der äußeren Oberfläche haften, die höchstens 5 % der Gesamtoberfläche ausmacht.

Die Verankerung des Rhodaminfarbstoffs **2** führt zu analogen Ergebnissen. Die erhaltenen Produkte sind hell- bis kräftig violett (Abbildung 3). Das Entfernen des Templats bedingt höhere  $F(R)$ -Werte. Die Verankerung des Farbstoffs führt zu einer starken Erhöhung der relativen Intensität der Schulter bei kürzeren Wellenlängen (Hauptbande 556 nm, Schulter um 520 nm), die üblicherweise Dimeren zugeordnet wird.<sup>[11]</sup> Da sich allerdings das Verhältnis der beiden Banden bei steigender Konzentration des in Si-MCM-41 gebundenen Chromophors im Gegensatz zum Verhalten in Lösung nicht signifikant ändert, kann davon ausgegangen werden, dass die Farbstoffmoleküle monomer im Molekularsieb vorliegen. Die Intensitätssteigerung der Bande bei 520 nm, die vermutlich einem 0-1-Übergang in einen höheren Schwingungszustand des elektronischen Anregungszustand entspricht, wird durch Wechselwirkungen mit der Matrix hervorgerufen.

Bei beiden Farbstoffen besteht im untersuchten Konzentrationsbereich ein linearer Zusammenhang zwischen angebo-

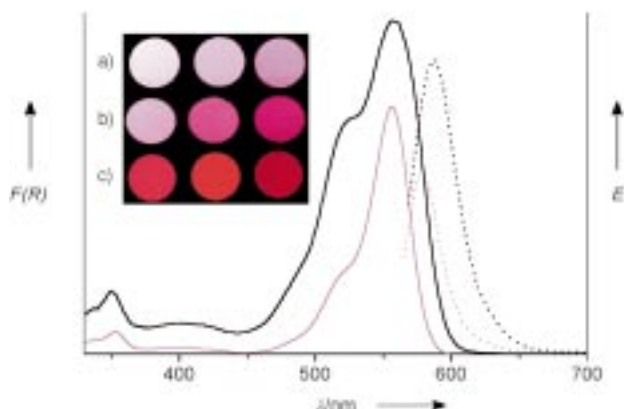


Abbildung 3. UV/Vis- (durchgezogen) und Emissionsspektren (gepunktet) von **2** in Ethanol (violett) und kovalent an Si-MCM-41 gebunden (schwarz). Links oben sind die Farben von mit **2** beladenen Si-MCM-41-Proben (Zugabe von 6, 18 und 75 mg Farbstoff) templathaltig (a), templatfrei (b) und bei Bestrahlung mit UV-Licht (Fluoreszenz (c)) zu sehen.

tener und eingebauter Farbstoffmenge (Abbildung 4), während z.B. für den Farbstoffeinbau in  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  eine Grenzkonzentration nachgewiesen wurde.<sup>[2c]</sup> Als Folge der Einlagerung von **2** als Monomer fluoreszieren Si-MCM-41-**2**-Proben äußerst intensiv orange (Abbildung 3). Mit steigender

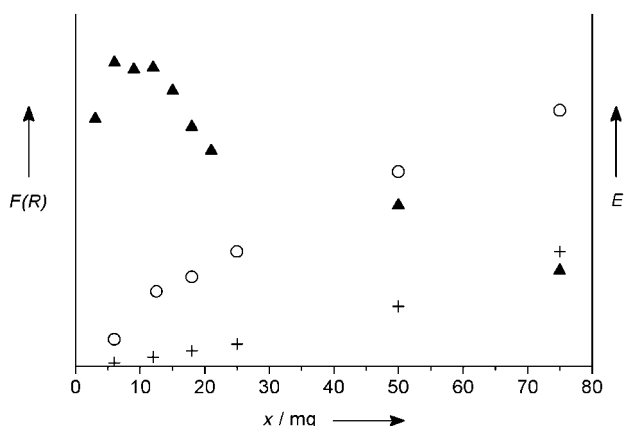


Abbildung 4.  $F(R)$ -Werte (Farbstoff **1** = O, Farbstoff **2** = +) und Emission  $E$  (Fluoreszenz, Farbstoff **2** = ▲) der farbstoffbeladenen Si-MCM-41-Proben in Abhängigkeit von den zugesetzten Farbstoffmengen  $x$ .

Beladung verschiebt sich das Emissionsmaximum gleichförmig zu größeren Wellenlängen. Die Zunahme der Stokes-Verschiebung liegt zwischen 31 und 39 nm bei templathaltigem und zwischen 32 und 47 nm bei templatfreiem MCM-41. Mit steigender Farbstoffbeladung durchläuft die Fluoreszenzintensität in Analogie zum Verhalten von fluoreszierenden Verbindungen in Lösung ein Maximum (Abbildung 4). Da die Reflexionsspektren nicht auf die Bildung von Dimeren hinweisen, müssen die Rotverschiebung und die Intensitätsabnahme mit steigender Beladung auf einen strahlungslosen Energieaustausch zurückgeführt werden, der als Förster-Quenching beschrieben wurde.<sup>[12]</sup> Als kritischer Förster-Abstand für Chromophore, der der 50-proz. Abnahme der maximalen Fluoreszenzintensität entspricht, wird in der Literatur ein Wert von ca. 8 nm angegeben.<sup>[2c]</sup> Aus Abbil-

dung 4 ist ersichtlich, dass eine 50-proz. Abnahme der Fluoreszenz bei einer eingesetzten Farbstoffmenge von 50 mg (0.07 mmol) pro 2.4 g eingesetztem TEOS auftritt. Unter Berücksichtigung der festgestellten Bindung der Farbstoffmoleküle als Monomere an der inneren Oberfläche des Si-MCM-41 (Oberfläche nach BET-Untersuchungen ca.  $1050 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) wird für diese Farbstoffmenge ein mittlerer Abstand der Moleküle von ca. 6–7 nm berechnet, der gut mit dem Literaturwert übereinstimmt und die Gleichförmigkeit des Einbaus unterstreicht.

Wir berichteten hier erstmals über die mikrowellenunterstützte hydrothermale Cokondensation von Funktionsfarbstoffen bei Molekularsiebsynthesen. Die Kürze der Mikrowellensynthesezeit (Minuten) ermöglicht den Einbau von Funktionsfarbstoffen, die unter konventionellen Hydrothermalbedingungen abgebaut werden. Aus Röntgendiffraktogrammen, Absorptionsisothermen, UV/Vis- und Fluoreszenzspektren wird der gleichförmige Einbau der Farbstoffmoleküle in ein Mesoporensystem hoher Qualität ersichtlich.

### Experimentelles

Der Azofarbstoffteil von **1** wurde aus *N,N*-Dimethylanilin und 4-Aminobenzoessäure hergestellt.<sup>[13]</sup> Zur weiteren Umsetzung wurde er (1 mmol) in 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert, mit (3-Aminopropyl)triethoxysilan (1.5 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure (0.05 mg) und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC, 1.1 mmol) versetzt und 5 h im Eisbad gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Reaktionsgemisch an Kieselgel ( $\text{CHCl}_3/\text{Acetonitril/Ethanol}$  40/2/1) chromatographiert. Charakterisiert wurde UV/Vis- und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch.

Zur Herstellung des Rhodaminfarbstoffs **2** wurde Sulforhodamin-B-säurechlorid (0.40 mmol, Merck) in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und im Eisbad gekühlt. Es wurden Pyridin (100  $\mu\text{L}$ ) und (3-Aminopropyl)triethoxysilan (181 mg) hinzugegeben und die Mischung 24 h gerührt. Das Produkt wurde in *tert*-Butylmethylether gefällt und mehrmals gewaschen. Charakterisiert wurde UV/Vis- und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch.

Zur Herstellung des farbstoffbeladenen Si-MCM-41-Materials wurden Wasser (24 g),  $\text{NH}_3$  (3 g, 25%) und 1-Butanol (230  $\mu\text{L}$ ) gemischt. 6 bis 125 mg Farbstoff wurden mittels Ultraschall in TEOS (2.4 g) gelöst. Beide Lösungen wurden unter Rühren vereinigt. CTAB (1.4 g) in Wasser (6 g) wurde langsam unter Rühren zugegeben und 15 min gerührt. Danach wurde das Reaktionsgel unter Rühren zuerst 5 min bei  $130^\circ\text{C}$  und 480 W, anschließend 15 min bei  $100^\circ\text{C}$  und 60 W im Autoklaven in einem Mikrowellengerät (MLS 1200, Milestone) erhitzt. Das isolierte Produkt wurde mehrmals mit Wasser und Ethanol gewaschen. Zum Entfernen des Templats wurde MCM-41 (250 mg) in 100 mL einer wässrigen 1M HCl-Lösung bei  $70^\circ\text{C}$  12 h gerührt und anschließend mit Wasser und Ethanol gewaschen.

Eingegangen am 5. Juli 1999,  
veränderte Fassung am 9. September 1999 [Z13673]

- [1] a) J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, J. Richter-Mendau, L. Werner, B. Zibrowius, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 273–276; b) M. Ehrl, F. W. Deeg, C. Bräuchle, O. Franke, A. Sobbi, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 47–52; c) G. Ihlein, F. Schüth, U. Vietze, O. Krauß, F. Laeri, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1117–1118; d) D. E. de Vos, F. Thibeault-Starzyk, P. P. Knops-Gerrits, R. F. Parton, P. A. Jacobs, *Macromol. Symp.* **1994**, *80*, 157–184.
- [2] a) D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 875–880; b) C. Schomburg, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Zeolites* **1996**, *97*, 232–236; c) M. Bockstette, D. Wöhrle, I. Braun, G. Schulz-Ekloff, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *23*, 83–96; d) G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 71–76.

- [3] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–712.  
 [4] W. Zhou, J. Klinowski, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 292, 207–212.  
 [5] O. Groeger, G. Engelhardt, *Abstr. Pap. 11th German Zeolite Meeting* (Stuttgart) **1999**, PO35.  
 [6] a) M. Wark, A. Ortlam, M. Ganschow, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1998**, 102, 1548–1553; b) S. Ernst, R. Gläser, M. Selle, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 1021; c) I. Honma, H. S. Zhou, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1532–1536; d) M. Ganschow, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, 3, 299–309.  
 [7] C. E. Fowler, B. Lebeaus, S. Mann, *Chem. Commun.* **1998**, 1825–1826.  
 [8] a) C.-G. Wu, T. Bein, *Chem. Commun.* **1996**, 925–926; b) S. E. Park, D. S. Kim, J. S. Chang, W. Y. Khim, *Catal. Today* **1998**, 44, 301–308.  
 [9] M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 207–216.  
 [10] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, *Microporous Mater.* **1996**, 6, 375–383.  
 [11] K. Kemnitz, K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6095–6099.  
 [12] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, 1. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**.  
 [13] H. Zollinger, *Diazo Chemistry I*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1994**.

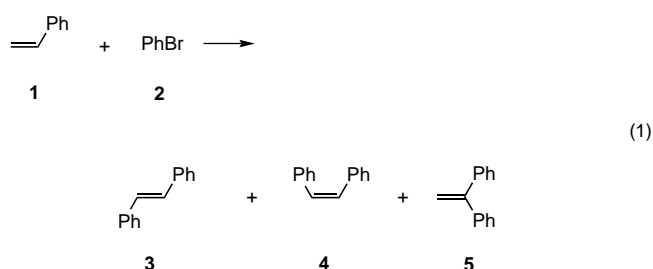
## Phosphanfreie Palladium-katalysierte Kupplungen: die entscheidende Rolle von Pd-Nanoteilchen\*\*

Manfred T. Reetz\* und Elke Westermann

Die Zahl der Pd-katalysierten C-C-Verknüpfungsreaktionen, z.B. Heck-, Suzuki- und Stille-Kupplungen, nimmt ständig zu.<sup>[1]</sup> Einer der gebräuchlichsten Katalysatoren ist  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , doch werden häufig auch Präkatalysatoren in Form von  $\text{PdX}_2$  in Gegenwart eines Überschusses an  $\text{PPh}_3$  verwendet, die unter den Reaktionsbedingungen zu  $\text{Pd}^0$ -Phosphankomplexen reduziert werden. Neben neuartigen Katalysatoren oder Präkatalysatoren wie Pd-Carbenkomplexen<sup>[2]</sup> oder Phosphapalladacyclen<sup>[3]</sup> werden bei Heck- und Suzuki-Reaktionen immer häufiger einfache Pd-Salze wie  $\text{PdCl}_2$  oder  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  in Abwesenheit von stabilisierenden Phosphanliganden eingesetzt.<sup>[1]</sup> Präparativ bedeutsame Beispiele sind das Jeffery-System,<sup>[4]</sup> bei dem  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  in Gegenwart eines Überschusses an Phasentransferkatalysatoren wie  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  verwendet wird, oder  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  im wässrigen Medium.<sup>[5]</sup> In beiden Fällen werden meist Aryliodide als Arylierungsmittel eingesetzt. Im Falle der industriell interessanteren Arylbromide zählt  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (oder  $\text{PdCl}_2$ ) mit oder ohne *N,N*-Dimethylglycin (DMG) als Additiv zu den zurzeit billigsten und aktivsten Katalysatoren.<sup>[6]</sup> Wie lassen sich phosphanfreie Katalysatorsysteme dieser einfachen Art verstehen, wo doch allgemein angenommen wird, dass das Phosphan sowohl einen stabilisierenden als auch aktivieren-

den Einfluss ausübt?<sup>[1]</sup> Wir berichten hier über mechanistische Studien<sup>[7]</sup> unter Einbeziehung der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die die Beteiligung von intermediär gebildeten kolloidalen Pd-Nanoteilchen bei diesen Systemen nahelegen.

Zunächst wurde die Heck-Reaktion von Styrol **1** (12 mmol) mit Brombenzol **2** (10 mmol) bei 130 °C in *N*-Methylpyrrolidinon (NMP) (10 mL) untersucht. Dabei wurde unser Katalysatorsystem unter Verwendung von  $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$  (1.5 Mol-%)/DMG als Präkatalysator und Natriumacetat (20 mmol) als Base eingesetzt.<sup>[6]</sup> Wie erwartet wurde innerhalb von 6 h ein nahezu vollständiger Umsatz zu den Heck-Produkten **3**, **4** und **5** im Verhältnis von 96:1:3 beobachtet [Gl. (1)].



Der Reaktionsverlauf wurde durch periodische Probenentnahme und anschließende gaschromatographische Analyse verfolgt. Parallel dazu wurden diese Proben mittels TEM untersucht. Abbildung 1 zeigt, dass erst im Anschluss an eine etwa einstündige Induktionsphase die Reaktion einsetzt.<sup>[8]</sup>

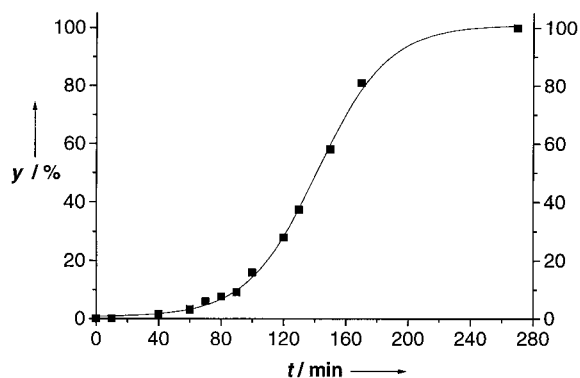


Abbildung 1. Zeitlicher Verlauf der Heck-Reaktion von Styrol **1** mit Brombenzol **2** bei 130 °C in NMP; Katalysator:  $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$  (1.5 Mol-%)/DMG. y = Ausbeute.

Wir stellten ferner fest, dass nur die nach Ablauf der Induktionsperiode entnommenen Proben Pd-Kolloide enthielten, die eine durchschnittliche Größe von 1.6 nm hatten (Abbildung 2). Die Tatsache, dass nicht alle Proben Pd-Kolloide bei der TEM-Analyse aufweisen, schließt die ohnehin unwahrscheinliche Möglichkeit einer Kolloidbildung nach Probenentnahme aus. Da die Proben ohne Aufarbeitung durch „Dip-Coating“ direkt auf kohlenstoffbeschichteten TEM-Grids aufgetragen werden, kann der Vorgang als „In-situ“-TEM-Analyse betrachtet werden. Wir nehmen an, dass

[\*] Prof. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. E. Westermann  
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
 Fax: (+49)208-306-2985  
 E-mail: reetz@mpi-muelheim.mpg.de

[\*\*] E.W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium. Wir danken Dr. M. Maase für die Hilfe bei der Auswertung der TEM-Aufnahmen.