

der zweite Ring des Naphthalinsystems partiell positiv geladen (Abbildung 1b). Dies verhindert die Bildung einer homochiralen 2D-Struktur. Stattdessen wird bei genügend kleinen Bedeckungen eine 1D-Struktur realisiert, in welcher der partiell positiv geladene zweite Kohlenstoffring an die Peripherie von geraden Doppelketten gedrängt ist. Bei hohen NN-Bedeckungen führt die Konkurrenz der Wechselwirkungen zwischen allen drei geladenen Gruppen zu Frustrationseffekten.^[20] Dann kann die Wechselwirkung mit dem Substrat strukturbestimmend werden und die 2D-heterochirale Monolagenstruktur wird zugunsten einer Mischung aus 1D-heterochiraler und 1D-homochiraler Phase destabilisiert.

Am Beispiel des 2D-chiralen Moleküls 1-Nitronaphthalin auf Au(111) haben wir die erste direkte Beobachtung eines chiralen Phasenübergangs von einem Konglomerat bei niedrigen in ein Racemat bei hohen molekularen Bedeckungen beschrieben. Aus hochaufgelösten RTM-Bildern, in denen die Händigkeit der Moleküle direkt ablesbar ist, wurden Modelle für die verschiedenen chiralen und achiralen Phasen abgeleitet. Die beobachtete spontane Brechung der chiralen Symmetrie bei niedrigen Molekülbedeckungen wurde innerhalb eines elektrostatischen Modells für die intermolekularen Wechselwirkungen interpretiert.

Experimentelles

Die Experimente wurden im Ultrahochvakuum (UHV, Basisdruck $<1 \times 10^{-10}$ mbar) mit einem eigengefertigten Tieftemperatur-RTM durchgeführt.^[21] Saubere Au(111)-Oberflächen wurden durch wiederholtes Sputtern und Tempern erhalten. NN-Dampf wurde aus einer Gasleitung (Temperatur ca. 350 K) über eine Feindosierventil in die UHV-Kammer eingelassen; die Proben temperatur betrug dabei 295 K. Die auf der Au(111)-Oberfläche adsorbierte Menge an NN wurde über den Druckanstieg in der UHV-Kammer (bis $2-5 \times 10^{-8}$ mbar) und die Expositionszeit (4–10 s) kontrolliert. Anschließend wurde die Probe auf 50 K abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden RTM-Bilder im Konstantstrom-Modus aufgenommen. Die Tunnelspannung war an die Probe angelegt. Die molekulare Bedeckung wurde aus den RTM-Bildern bei 50 K bestimmt. Zwischen Experimenten bei unterschiedlichen Bedeckungen wurde die Probe jeweils auf 295 K gebracht und die Oberfläche erneut gereinigt.

Eingegangen am 31. Mai 1999,
veränderte Fassung am 9. August 1999 [Z13489]

- [1] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1848**, 26, 535–539.
- [2] M. V. Stewart, E. M. Arnett in *Topics in Stereochemistry* (Hrsg.: N. L. Allinger, E. L. Eliel, S. H. Wilen), Wiley, New York, **1982**, S. 195–262.
- [3] R. M. Weis, H. M. McConnell, *Nature* **1984**, 310, 47–49.
- [4] C. J. Eckhardt, N. M. Peachey, D. R. Swanson, J. M. Takacs, M. A. Khan, X. Gong, J. H. Kim, J. Wang, R. A. Uphaus, *Nature* **1993**, 362, 614–616.
- [5] P. Nassoy, M. Goldmann, O. Bouloussa, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 457–460.
- [6] F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Walba, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 955–957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 900–901.
- [7] S. de Feyter, P. C. M. Grim, M. Rücker, P. Vanoppen, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil, K. Müllen, F. C. de Schryver, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1281–1284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1223–1226.
- [8] D. P. E. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1119–1125.
- [9] J. V. Selinger, Z. G. Wang, R. F. Bruinsma, C. M. Knobler, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 1139–1142.
- [10] R. Viswanathan, J. A. Zasadzinski, D. K. Schwartz, *Nature* **1994**, 368, 440–443.
- [11] S. J. Sowerby, W. M. Heckl, G. B. Petersen, *J. Mol. Evol.* **1996**, 43, 419–424.

- [12] F. Charra, J. Cousty, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 1682–1685.
- [13] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, *Nature* **1997**, 386, 696–698.
- [14] G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, D. D. M. Wayner, R. A. Wolkow, *Nature* **1998**, 392, 909–911.
- [15] S. de Feyter, A. Gesquière, P. C. M. Grim, F. C. de Schryver, S. Valiyaveetil, C. Meiners, M. Sieffert, K. Müllen, *Langmuir* **1999**, 15, 2817–2822.
- [16] M. Böhrringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, M. Wühn, C. Wöll, R. Berndt, *Surf. Sci.*, im Druck.
- [17] M. Böhrringer, K. Morgenstern, W. D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. de Vita, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 324–327.
- [18] M. Böhrringer, K. Morgenstern, W. D. Schneider, R. Berndt, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 832–834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 821–823.
- [19] A. J. Fisher, P. E. Blöchl, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 3263–3266.
- [20] a) D. Andelman, P. G. de Gennes, *C.R. Acad. Sci.* **1988**, 307, 233; b) D. Andelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6536–6544.
- [21] R. Gaisch, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlittler, M. Tschudy, W. D. Schneider, *Ultramicroscopy* **1992**, 42–44, 6844.

Ein stabiler, bemerkenswert aktiver, wasserlöslicher Pd-Katalysator zur alternierenden Copolymerisation von Ethen und CO in Wasser**


Göran Verspui, Frank Schanssema und
Roger A. Sheldon*

Alternierende Copolymere aus Olefinen und CO sind relativ neue, kostengünstige Materialien mit interessanten physikalischen Eigenschaften.^[1] Die Entdeckung von aktiven kationischen Palladiumkatalysatoren mit flexiblen *cis*-chelatisierenden Diphosphanen hat eine kommerzielle Herstellung solcher Polymere ermöglicht.^[2] Insbesondere Katalysatorsysteme, die in situ mit einer Pd-Katalysatorvorstufe, einem sterisch anspruchsvollem Diphosphan wie 1,3-Bis[di(2-methoxyphenyl)phosphanyl]propan (D-*o*-APPr) und einem Überschuss einer geeigneten Brønsted-Säure hergestellt wurden, weisen bei der Copolymerisation von Ethen und CO in organischen Lösungsmitteln wie Methanol exzellente Katalysatorleistungen auf.^[3]

Das gegenwärtig zunehmende Interesse an nachhaltigen Technologien hat die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Katalyse mit metallorganischen Verbindungen in wässriger Phase in den letzten Jahren intensiviert. Wasser ist ein umweltfreundliches, ökonomisch attraktives und sicheres

[*] Prof. Dr. R. A. Sheldon, Drs. Ing. G. Verspui, Ir. F. Schanssema
Delft University of Technology
Laboratory for Organic Chemistry and Catalysis
Julianalaan 136, 2628 BL Delft (Niederlande)
Fax: (+31)15-278-1415
E-mail: r.a.sheldon@stm.tudelft.nl

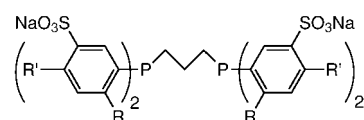
[**] Catalytic Conversions in Water, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Dutch Foundation for Chemical Research (NWO-CW) gefördert. – 15. Mitteilung: siehe Lit. [4d].

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Reaktionsmedium für eine Vielzahl von Reaktionen mit Homogenkatalysatoren auf Übergangsmetallbasis.^[4]

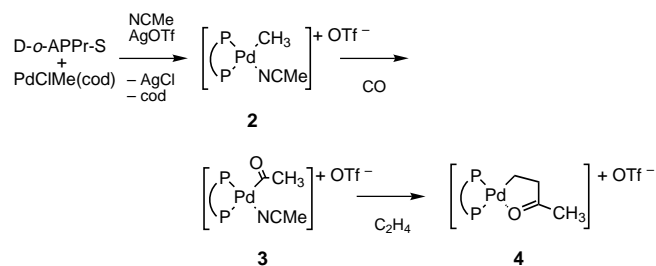
Wir und andere Arbeitsgruppen haben berichtet, dass die alternierende Copolymerisation von Ethen und CO in Wasser unter Beteiligung von Pd-Komplexen wasserlöslicher Diphosphane effektiv durchgeführt werden kann.^[5] Das wässrige System Pd/DPPPr-S/HOTs (DPPPr-S = 1,3-C₆H₄(P(C₆H₄-m-SO₃Na)₂), HOTs = *p*-Toluolsulfonsäure) weist bei 90 °C und 60 bar Katalysatoraktivitäten von bis zu 7.7 kg Copolymer pro Gramm Pd pro Stunde auf.^[6] Ungeachtet der exzellenten Katalysatorleistung wird gelegentlich beobachtet, dass die Katalysatorvorstufe instabil ist und während der Copolymerisation zerfällt.

Um ein stabileres Katalysatorsystem zu entwickeln, wandten wir uns der Synthese eines wasserlöslichen Analogons von D-*o*-APPr zu. Anfängliche Bemühungen, unter konventionellen Sulfonierungsbedingungen Natriumsulfonatgruppen in die Arylringe einzuführen, verliefen erfolglos, da der Ligand zerfiel. Wir entwickelten ein wesentlich milderer Sulfonierungsverfahren, welches das tetrasulfonierte Diphosphan 1,3-C₆H₄[P(C₆H₃-2-OMe-5-SO₃Na)₂] (D-*o*-APPr-S) **1** in hoher Reinheit und mäßiger Ausbeute zugänglich machte (siehe Hintergrundinformationen).



- DPPPr-S: R = H, R' = H
1 D-*o*-APPr-S: R = OCH₃, R' = H
5 D-*p*-APPr-S: R = H, R' = OCH₃
6 D-*o*-TPPr-S: R = CH₃, R' = H

Rühren von **1** mit [PdCl(CH₃)(cod)] (cod = Cyclooctadien) in Methanol und Abstraktion des Chloroliganden mit AgOTf und NCMe lieferte [Pd(CH₃)(D-*o*-APPr-S)(NCMe)]OTf **2**, das als luftstabiler weißer Feststoff isoliert wurde. Bei niedrigeren Temperaturen reagiert **2** leicht mit CO und Ethen unter Bildung der Intermediate **3** und **4** (Schema 1), deren ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren mit denen der entsprechenden Komplexe in organischen Lösungsmitteln übereinstimmen.^[7] Im Unterschied zu **2** ist **3** in Lösung instabil und zerfällt zu Pd-Schwarz. Verbindung **4** ist in wässriger Lösung stabiler, hydrolysiert bei Raumtemperatur jedoch langsam zu 2-Butanon. NMR-spektroskopische Untersuchungen mit ¹³CO ergaben, dass das Carbonyl-Sauerstoffatom von **4** an Palladium koordiniert ist und sich somit ein fünfgliedriger Chelatring ergibt.



Schema 1. Synthese von **2**, **3** und **4**.

2 wurde für die wässrige alternierende Copolymerisation von Ethen und CO getestet. Es fand tatsächlich eine glatte Reaktion in reinem Wasser statt. Mit einer äquimolaren Ethen/CO-Mischung wurde bei 90 °C und 60 bar eine Aktivität von 32.2 kg Copolymer pro Gramm Pd pro Stunde erreicht (Tabelle 1). Dies ist viermal schneller als das vorhergehend erwähnte Pd/DPPPr-S/HOTs-System und entspricht einer durchschnittlichen Umsatzhäufigkeit (turnover frequency (TOF) = Mol Ethen pro Mol Pd pro Stunde) von >61 000 h⁻¹, der bisher höchsten Aktivität, über die für einen wasserlöslichen Pd-Katalysator berichtet worden ist. Wenn der Katalysator in situ durch Zugabe einer wässrigen Lösung von **1** zu [Pd(OTf)₂(NCMe)₂] hergestellt wurde, ergaben sich etwas geringere Katalysatoraktivitäten (25.0 kg g⁻¹ h⁻¹).

Tabelle 1. Die von Pd/D-*o*-APPr-S katalysierte alternierende Copolymerisation von Ethen und CO in Wasser.

Ansatz ^[a]	Katalysator	Zusatz (Menge [mmol])	Aktivität [kg g ⁻¹ h ⁻¹]	M _n [kg mol ⁻¹]	M _n /M _w
1 ^[b]	2	–	32.2	69.2	1.9
2	Pd/D- <i>o</i> -APPr-S	–	24.4	64.4	2.1
3	Pd/D- <i>o</i> -APPr-S	HOTs (1.0)	18.6	59.7	2.0
4	Pd/D- <i>o</i> -APPr-S	NaOH (3.2)	0.0	–	–
5 ^[c]	Pd/D- <i>o</i> -APPr-S	D- <i>o</i> -APPr-S	24.4	n.b.	n.b.

[a] Reaktionsbedingungen: [Pd] = 17.6 × 10⁻⁶ mol L⁻¹, 142 mL Wasser, D-*o*-APPr-S/Pd = 1.0, 90 °C, 60 bar Ethen/CO (1:1), 1000 UpM. Reaktionszeit 60 min. [b] 0.00125 mmol **2**; [Pd] = 8.8 × 10⁻⁶ mol L⁻¹. [c] D-*o*-APPr-S/Pd = 2.0, Reaktionszeit 65 min. – n.b. = nicht bestimmt.

Im Unterschied zu Pd/DPPPr-S ist der Pd/D-*o*-APPr-S-Katalysator in Lösung luftstabil: Wenn eine wässrige Lösung von **2** 16 Stunden lang an der Luft gerührt wurde, so wurde lediglich eine geringe Abnahme der katalytischen Aktivität von 16.0 auf 15.6 kg g⁻¹ h⁻¹ (bei 70 °C und 40 bar) beobachtet. Der Zusatz einer Brønsted-Säure als Cokatalysator zur Erzielung einer höheren Katalysatorstabilität und -aktivität ist nicht notwendig. Tatsächlich führte der Zusatz von etwas HOTs sogar zu einer geringeren Ausbeute an Copolymer. Bei Zusatz von kleinen Mengen NaOH wurde analog zu unseren früheren Studien mit dem Pd/DPPPr-S/HOTs-System keine Copolymerisationsreaktion festgestellt. Wir nehmen an, dass im Falle des in situ hergestellten Katalysators die Copolymerisation mit der Bildung eines Pd-Hydridokomplexes^[8] beginnt, der sich in basischen Medien vermutlich nicht bildet.

Quantitative ¹³C-NMR-Studien bestätigten die perfekt alternierende Ethen/CO-Verteilung im Polymer, und die Abwesenheit von Endgruppensignalen wies auf ein sehr hohes Molekulargewicht hin. Die Ergebnisse der Gelpermeationschromatographie bestätigten das hohe Molekulargewicht von M_n = 124.9 kg mol⁻¹ für das Copolymer, das mit Pd/D-*o*-APPr-S/HOTs bei 70 °C und 40 bar erhalten wurde. Dies entspricht einem sechsfach höheren Wert als dem mit Pd/DPPPr-S/HOTs unter ansonsten gleichen Bedingungen erhaltenen (Tabelle 2). Ohne Zusatz der als Cokatalysator fungierenden Brønsted-Säure wurden sogar Copolymere mit noch größeren Molekulargewichten erhalten.

Wir synthetisierten ebenfalls das *para*-Methoxy-Isomer von **1**, D-*p*-APPr-S **5**, sowie D-*o*-TPPr-S **6**, das *ortho*-CH₃-Gruppen enthielt, und untersuchten sie auf ihre Verwendbar-

Tabelle 2. Alternierende Copolymerisation von Ethen und CO mit verschiedenen wasserlöslichen Katalysatoren.

Ansatz ^[a]	Katalysator	Zusatz (Menge [mmol])	Aktivität [kg g ⁻¹ h ⁻¹]	M_n [kg mol ⁻¹]	M_w/M_n
1	Pd/DPPPr-S	HOTs (1.0)	2.61	21.8	2.0
2 ^[b]	Pd/D- <i>o</i> -APPr-S	HOTs (1.0)	8.22	124.9	1.9
3	Pd/D- <i>p</i> -APPr-S	HOTs (1.0)	1.67	55.9	2.0
4	Pd/D- <i>o</i> -TPPr-S	HOTs (1.0)	1.71	3.9	1.4
5 ^[c]	Pd/T- <i>o</i> -APTS	HOTs (1.0)	0.00	–	–

[a] Reaktionsbedingungen: [Pd] = 70.4×10^{-6} mol L⁻¹, 142 mL Wasser, Ligand/Pd = 1.0, 70 °C, 40 bar Ethen/CO (1:1), 1000 UpM, Reaktionszeit 120 min. [b] [Pd] = 14.1×10^{-6} mol L⁻¹, Reaktionszeit 60 min. [c] Katalysatorzerfall, T-*o*-APTS = P(C₆H₃-2-OCH₃-5-SO₃Na)₃.

keit in der alternierende Copolymerisation. Die in situ aus **5** oder **6** hergestellten Katalysatoren waren im Vergleich zum Pd/DPPPr-S/HOTs-System erheblich weniger aktiv. Der große Unterschied zwischen den Liganden **1** und **5** lässt vermuten, dass der umsatz erhöhende Effekt des *ortho*-Methoxysubstituenten sterische Gründe hat. Dies wird durch die Tatsache bestätigt, dass keine Abnahme der Katalysatoraktivität feststellbar war, wenn **1** im Überschuss eingesetzt wurde. Völlig anders verhielt es sich mit dem Pd/DPPPr-S/HOTs-System, bei dem die Reaktion nahezu vollständig inhibiert wurde, wenn zwei Äquivalente des Liganden **1** zugesetzt wurden.^[5b] Scheinbar können mit **1** keine katalytisch inaktiven [Pd^{II}(D-*o*-APPr-S)₂]-Komplexe gebildet werden.

Die in **6** vorhandene *ortho*-Methylgruppe induzierte keinen vergleichbaren umsatz erhöhenden Effekt, was darauf schließen lässt, dass der Einfluss des *ortho*-Methoxy-Substituenten in **1** nicht nur sterische Gründe hat. Die Sauerstoffatome koordinieren offenbar in einigen Stufen der Reaktion an das Palladiumzentrum, um energetisch weniger vorteilhafte Konfigurationen zu stabilisieren.^[9] Dennoch war in den NMR-Spektren von **2**, **3** und **4** eine permanente koordinative Bindung zum Sauerstoffatom nicht zu beobachten. Wenn P(C₆H₃-2-OCH₃-5-SO₃Na)₃ als einzähniger Ligand verwendet wurde, zerfiel der Katalysator. Dies weist darauf hin, dass die Copolymerisation nicht allein in Gegenwart eines P~O-Chelats abläuft, sondern einen P~P-Liganden benötigt.

Obwohl die alternierende Copolymerisation von Ethen und CO anfänglich homogener verläuft, präzipitiert zu einem späteren Zeitpunkt das wachsende Polymer, und die Reaktion setzt sich vermutlich heterogen fort. Wenn wir nämlich den Pd/D-*o*-APPr-S-Katalysator nach Abtrennung des Produktes durch Filtrieren wiedergewannen, wurden in einem zweiten Zyklus lediglich Spuren an Copolymer gebildet. Dies deutet darauf hin, dass der Katalysator immer noch an die Polymerketten gebunden war und mit dem Produkt zusammen ausfiel. Wurde unter ansonsten gleichen Bedingungen ein „Terminierungsverfahren“ durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen), konnten anschließend 61 % der Katalysatoraktivität wieder hergestellt werden.^[10]

Der Pd/D-*o*-APPr-S-Katalysator war auch in einem Supported-aqueous-Phase(SAP)-System aktiv, in welchem das Copolymer selbst als Träger der wässrigen Katalysatorlösung diente, die als dünner Film über die Oberfläche verteilt vorlag. Solch ein „Gasphasen-Verfahren“ minimiert die für den Prozess benötigte Menge an Lösungsmittel und vermei-

det Fouling-Effekte im Reaktionsgefäß. In diesem SAP-System wurden unter nichtoptimierten Bedingungen (90 °C, 60 bar) Katalysatoraktivitäten von 21.3 kg g⁻¹ h⁻¹ erreicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wir einen einfachen, hochaktiven, luftstabilen und umweltfreundlichen Katalysator für die alternierende Copolymerisation von Ethen und CO entwickelt haben.

Eingegangen am 2. September 1999 [Z13953]

- [1] a) A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 303; b) E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 663; c) A. Sommazzi, F. Garbassi, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22, 1547.
- [2] a) E. Drent (Shell), EP-B121965, **1984** [*Chem. Abstr.* **1985**, 102, 46423t]; b) E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 235.
- [3] E. Drent, R. L. Wife (Shell), EP-B222454, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, 107, 199098u].
- [4] a) F. Joó, A. Kathó, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 116, 3; b) G. Papadogianakis, R. A. Sheldon in *Catalysis*, Vol. 13 (Hrsg.: J. J. Spivey), Royal Society of Chemistry, London, **1997**, S. 114–193; c) *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**; d) G. Verspui, G. J. ten Brink, R. A. Sheldon, *Chemtracts: Org. Chem.* **1999**, 12, 777.
- [5] a) Z. Jiang, A. Sen, *Macromolecules* **1994**, 27, 7215; b) G. Verspui, G. Papadogianakis, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **1998**, 401; c) C. Bianchini, H. M. Lee, A. Meli, S. Monetti, V. Patinec, G. Petrucci, F. Vizza, *Macromolecules* **1999**, 32, 3859.
- [6] G. Verspui, F. Schanssema, R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A* **1999**, im Druck.
- [7] a) G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1992**, 11, 1598; b) G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, 357.
- [8] Kürzlich beobachteten wir bei NMR-Studien die Bildung von [Pd(H){P(C₆H₄-*m*-SO₃Na)₃]⁺ durch die Reduktion eines Pd^{II}-Komplexes mit CO in einem stark sauren wässrigen Medium: G. Verspui, I. I. Moiseev, R. A. Sheldon, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 586, 196.
- [9] Die Koordinierung von *ortho*-OCH₃-Substituenten wurde in [Pd{P(C₆H₂-2,4,6-(OMe)₃)₂}(BF₄)₂] in Form des Feststoffs beobachtet: K. R. Dunbar, J.-S. Sun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2387.
- [10] Die Terminierung kann durch Hydrolyse einer Pd-Acyl-Bindung oder durch Umlagerung eines der Verbindung **4** ähnlichen Pd-Alkyl-Intermediates zu einem Enolat-Komplex und anschließende Hydrolyse erfolgen: M. A. Zuideveld, P. C. J. Kamer, P. W. M. N. van Leeuwen, P. A. A. Klusener, H. A. Stil, C. F. Roobeek, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7977.