

Visuelle Beobachtung der Auflösung und Wiederablagerung von Palladium während der Suzuki-Miyaura-Reaktion**

Stephanie MacQuarrie, J. Hugh Horton, Jack Barnes, Kevin McEleney, Hans-Peter Loock und Cathleen M. Crudden*

Die Verwendung von Palladiumkatalysatoren in Kreuzkupplungen hat die Herstellung organischer Verbindungen grundlegend verändert.^[1,2] Suzuki-Miyaura-, Mizoroki-Heck-, Kumada-Corriu-, Stille- und Negishi-Kupplungen stellen nur eine kleine Auswahl von Namensreaktionen dar, die als neue Methoden für den Aufbau organischer Strukturen entwickelt wurden. Obwohl Fortschritte im Gebrauch alternativer Kreuzkupplungskatalysatoren mit Nickel oder Eisen erzielt wurden, ist Palladium für diesen wichtigen Reaktionstyp immer noch das Metall der Wahl.

Da effiziente Synthesemethoden nunmehr etabliert sind, bleibt als Hauptschwierigkeit das Entfernen des Katalysators nach der Reaktion.^[3,4] Besonders die pharmazeutische Industrie ist an der Abtrennung der Metallkatalysatoren interessiert, da strenge Auflagen bezüglich der Schwermetallkonzentrationen in pharmazeutischen Produkten einzuhalten sind.

Eine offensichtliche Lösung dieses Problems ist die Verwendung von Heterogenkatalysatoren, die im Prinzip durch Filtration entfernt werden sollten. Die Gruppen von Arai und Kohler haben jedoch in bahnbrechenden Studien unabhängig voneinander gezeigt, dass selbst typische Heterogenkatalysatoren wie Pd/C kleine Mengen löslicher Palladiumspezies freisetzen, die nach der Beendigung der Reaktion wieder abgelagert werden.^[5,6] Da dieser Ablagerungsschritt Palladium aus der Lösung entfernt, ist es wichtig zu verstehen, wie der Prozess genau abläuft. Dieses Wissen kann dann genutzt werden, um neue effiziente Katalysatoren herzustellen, die sich nach Beendigung der Reaktion leicht und vollständig entfernen lassen.

Mit diesem Ziel untersuchten wir die Suzuki-Miyaura-Reaktion an einer Palladiumfolie als Katalysator. Durch die Verwendung einer Folie konnten wir die Veränderungen der Metalloberfläche im Verlauf der Suzuki-Miyaura-Reaktion,

und insbesondere die Wiederablagerung des Palladiums, direkt sichtbar machen. Zusätzlich zu den Studien, in denen die ganze Folie als Katalysator dient, haben wir die Reaktion in einem speziellen Reaktor ausgeführt, in dem nur ein kleiner Teil der Palladiumfolie auf die erforderliche Temperatur erhitzt wird, während die gesamte Oberfläche der Folie dem Reaktionsgemisch ausgesetzt ist. Mit dieser Methode zeigen wir, dass sowohl die Suzuki-Miyaura-Reaktion als auch die Behandlung mit Aryliodid chemische und morphologische Veränderungen in der Oberfläche der Palladiumfolie hervorrufen, sobald eine ausreichende Temperatur für die Kreuzkupplung erreicht wird. Zusätzlich beobachteten wir bei Experimenten, in denen nur ein kleiner Teil der Oberfläche erhitzt wurde, dass die Wiederablagerung von Palladium vorzugsweise in der Peripherie der reaktiven Zone erfolgt.

Als Katalysator setzten wir eine 250 µm dicke Palladiumfolie ein.^[7–11] Die Oberfläche wurde vor der Reaktion durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM), optische Mikroskopie und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Die Folie zeichnet sich durch eine verhältnismäßig glatte, narben- und lochfreie Oberfläche aus, die dennoch in unregelmäßigen Abständen Reliefstreifen zeigt; diese sind vermutlich eine Folge des Walzprozesses bei der Herstellung der Folie. Wir temperten die Folie nicht, sondern nutzten diese Oberflächenmerkmale als Bezugsstrukturen für die verschiedenen chemischen Vorgänge.

In der Suzuki-Miyaura-Reaktion setzten wir den Pinakolester der Phenylboronsäure und *p*-Iodnitrobenzol ein. Um die Kupplung zu erleichtern, wurde ein elektronenarmes Aryliodid gewählt. Die Reaktion wurde zuerst mit einem ganzen Stück Palladiumfolie in einem herkömmlichen Reaktor in DMF bei 100 °C ausgeführt. Dabei wurde die Reaktionsmischung nicht gerührt, um eine Beschädigung der Palladiumoberfläche zu vermeiden.

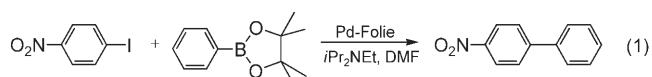


Abbildung 1A zeigt die Palladiumfolie nach einer Behandlung mit DMF/Wasser bei 100 °C.^[12] die zu keiner sichtbaren Änderung in der Oberflächenmorphologie führte. Ein beträchtlicher Lochfraß wurde in der Palladiumoberfläche nach einer Reaktion beobachtet, die das gewünschte Produkt in 45 % Ausbeute lieferte (Abbildung 1B). Wurde die Palladiumoberfläche ausschließlich mit dem Aryliodid behandelt, so fand ebenfalls eine bemerkenswerte Umstrukturierung

[*] Dr. S. MacQuarrie, Prof. J. H. Horton, Dr. J. Barnes, K. McEleney,

Prof. H.-P. Loock, Prof. C. M. Crudden

Department of Chemistry, Queen's University
90 Bader Lane, Kingston, ON, K7L 3N6 (Kanada)

Fax: (+1) 613-533-6669

E-Mail: cruddenc@chem.queensu.ca

Homepage:

<http://www.chem.queensu.ca/people/faculty/Cruden/cruden.html>

[**] Wir danken dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada für Forschungsgelder an C.M.C., H.P.L. und J.H.H. sowie ein Stipendium an K.M. Dank gebührt weiterhin der Queen's University für die Unterstützung von K.M.

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

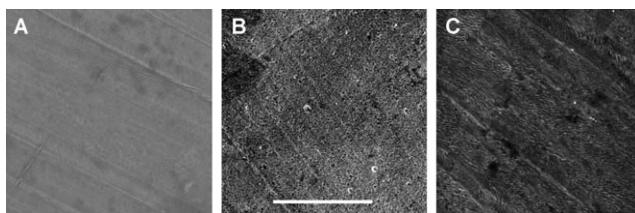


Abbildung 1. A) Palladiumoberfläche nach Behandlung mit DMF/H₂O (100 °C, 24 h). B) Palladiumoberfläche nach Beendigung der Suzuki-Miyaura-Reaktion; C) Palladiumoberfläche nach Behandlung mit Aryliodid in DMF/H₂O (100 °C, 24 h). Maßstab 20 μm.

statt (Abbildung 1 C). Diese Beobachtung ist in Einklang mit der allgemein vertretenen Ansicht, dass Palladiumspezies durch die oxidative Addition des Aryliodids aus der Katalysatoroberfläche herausgelöst werden (vergleichbar mit dem Auflösen des Magnesiums bei der Bildung einer Grignard-Verbindung).^[13–15] Dafür spricht auch der Befund, dass sowohl nach der Kupplungsreaktion als auch nach der Behandlung mit Aryliodid Pd-Konzentrationen von etwa 100 ppb durch ICPMS in der Lösung nachgewiesen werden konnten.

Die Zusammensetzung der Oberflächen verschiedener Proben wurde mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt, um festzustellen, ob und welche chemischen Veränderungen die offensichtlichen morphologischen Umstrukturierungen der Palladiumfolie begleiteten, und um zu bestätigen, dass die Verschmutzung der Oberfläche mit Ausgangsmaterialien oder Produkten einen nur unwesentlichen Beitrag leistet. Abbildung 2 zeigt die XPS-Spektren (Pd 3d_{5/2}, N 1s und I 3d_{3/2,5/2}) für Palladiumfolien in verschiedenen Reaktionsmedien sowie das Spektrum für PdI₂.^[16]

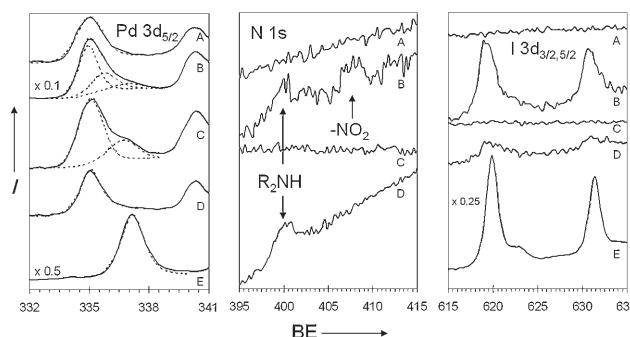


Abbildung 2. Röntgen-Photoelektronenspektren: A) Palladiumfolie nach Waschen mit DMF; B) Palladiumfolie nach der Suzuki-Miyaura-Reaktion; C) Probe B nach ausgiebigem Waschen mit DMF; D) Palladiumfolie nach Behandlung mit einer Lösung von p-Iodnitrobenzol in DMF, E) PdI₂.

Die Palladiumfolie, die DMF ausgesetzt wurde, (Probe A) zeigt ein Signal in der Pd 3d_{5/2}-Region nahe einer Bindungsenergie von 335.0 eV.^[17] Durch Vergleich mit Literaturdaten kann dieser Wert Palladiummetall zugeordnet werden.^[18–20] Erwartungsgemäß ist für diese Probe kein Signal in der I 3d_{3/2,5/2}-Region zu sehen.^[21] Nach Beendigung der Suzuki-Kupplung auf der Palladiumoberfläche sind erhebliche Veränderungen in der Pd 3d_{5/2}-Region des Spektrums erkennbar

(Probe B). Zum einen sind die Signalintensitäten der Spektren höher als im Fall der ursprünglichen Palladiumfolie. Dies kann auf die Vergrößerung der Oberfläche durch den beobachteten Lochfraß zurückgeführt werden (Abbildung 1 B). Zum anderen erscheinen drei Peaks in der Pd 3d_{5/2}-Region nahe der Bindungsenergien 334.8, 335.7 und 336.8 eV.^[22] Der erste Wert kann wieder Palladiummetall zugeordnet werden, und das Signal nahe 336.8 eV ist Palladiumoxid oder PdI₂ zuzuschreiben.^[23] Nach intensivem Waschen ist das Signal bei 336.8 eV gleichbleibend stark, während das Signal für Iod nicht mehr detektierbar ist (Probe C, links). Infolgedessen kann das Signal bei 336.8 eV mit hoher Wahrscheinlichkeit Palladiumoxid zugeordnet werden.^[19,24]

Die Spezies, die das nach dem Waschprozess nicht mehr erkennbare Pd 3d_{5/2}-Signal bei 335.7 eV hervorruft, scheint einzig in Probe B vorhanden zu sein und enthält Palladium, Stickstoff und Iod. Im Spektrum von PdI₂ (Probe E) findet man ein Signal bei 337.7 eV, das gegenüber dem unbekannten Signal um 2 eV verschoben ist. Dieses Signal könnte daher von dem Produkt der oxidativen Addition des Aryliodids an Palladium hervorgerufen werden.

Die Identifizierung der unbekannten Verbindung nur mithilfe der I 3d_{3/2}-Spektren ist schwierig, an der Anwesenheit von Iod besteht allerdings kein Zweifel.^[25] Die N 1s-Region von Probe C zeigt ein Signal, das mit einer aminähnlichen Umgebung konsistent ist (wahrscheinlich Spuren der Hünig-Base), und ein weiteres, das in der Region für Nitrogruppen liegt. Die XPS-Daten zeigen ein NO₂/I-Verhältnis von (1.6 ± 0.4):1, nahe dem erwarteten Wert von 1:1 für das Produkt der oxidativen Addition. Während eine Verunreinigung der Oberfläche mit Spuren von Aryliodid nicht ausgeschlossen werden kann, scheint die Beobachtung dieser Signale auf eine Verbindung hinzuweisen, die aus der oxidativen Addition der C(Aryl)-Iod-Bindung an das Pd-Zentrum resultiert.

Eine Verbindung dieser Art haben Reetz und Westermann^[13] und Trzeciak et al.^[24,26] unabhängig voneinander bei Studien an gelösten und fixierten Palladiumnanopartikeln postuliert. Obgleich ein spezifisches Signal für den postulierten Komplex [Pd(Ph)_xBr_{4-x}]²⁻ nicht einwandfrei in den Pd 3d_{5/2}-Spektren nachgewiesen wurde, schlugen Trzeciak et al. vor, dass die Verbreiterung eines Signals bei 336.9 eV auf dieses Produkt der oxidativen Addition zurückgeführt werden kann. Das von uns beobachtete Signal nahe 335.7 eV ist ebenfalls konsistent mit diesem Pd^{II}-Additionsprodukt, da zu erwarten ist, dass die Bindungsenergie wegen der Stabilisierung des kernnahen Elektronendefekts durch die polarierbaren Iod- und Aryl-Substituenten gesenkt wird.

Interessanterweise verursacht die Behandlung mit dem Aryliodid allein (Probe D) keine Änderungen in den Pd 3d_{5/2}- oder N 1s-Spektren. Andererseits zeigen die I 3d_{5/2,3/2}-Regionen des XP-Spektrums schwache Signale, die denen der Probe B vergleichbar sind. Die reduzierte Intensität dieser Signale kann auf das Entfernen des Komplexes durch Waschen mit DMF zurückgeführt werden. Die geringe Intensität der entsprechenden N 1s-Spektren und die Breite des Pd⁰-Signals komplizieren den eindeutigen Nachweis kleiner Mengen dieser Spezies.

Überzeugt davon, dass die beobachteten Veränderungen der Oberflächenstruktur nicht durch Ablagerung organischer

Verunreinigungen sondern durch chemische Veränderungen der Metalloberfläche verursacht wurden, führten wir die gleiche Reaktion in einer Reaktorzelle durch, die es uns ermöglichte, selektiv einen Teil der Folie auf die Reaktions temperatur der Kupplung zu erhitzen, während die gesamte Oberfläche der Palladiumfolie der Reaktionsmischung ausgesetzt war.

Die Palladiumfolie bildete den Reaktorboden, auf dem ein Teflonzylinder mit 10 mm Durchmesser angebracht wurde. Die Unterseite der Folie wurde in der Mitte mit einer Metallspitze von ungefähr 1 mm Durchmesser geheizt. Ein Lamellenkühler wurde mit der Folie in Kontakt gebracht, um ein definiertes Temperaturprofil zu erhalten.

Das tatsächliche Temperaturprofil wurde von der Oberseite der Folie her mit einer Infrarotkamera bestimmt.^[27] Bei Einstellung des Kühlkörpers auf 37°C war die Folie nur auf einer Fläche von weniger als 3 mm Durchmesser auf $T > 60^\circ\text{C}$ und auf einer Fläche mit etwa 1 mm Durchmesser auf $T > 100^\circ\text{C}$ erhitzt. (Abbildung 3). Erwartungsgemäß war die Temperaturerhöhung der Reaktionslösung nicht messbar, weil die Wärmeleitfähigkeit für das Palladiummetall viel höher ist als für die wässrige Lösung.

Die Suzuki-Miyaura-Reaktion wurde in dem Miniaturreaktor unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wie beim Erhitzen der Reaktionslösung mit der Palladiumfolie. Die Reaktion verlief beträchtlich langsamer (etwa 15% Ausbeute nach 4 Tagen), doch das Kupplungsprodukt konnte in der Lösung nachgewiesen werden. Der deutlich geringere Umsatz ist wahrscheinlich eine Folge der kleineren Fläche (ca. 0.8 mm²), die auf Reaktionstemperatur erhitzt wurde, und des entsprechend geringeren Reaktionsvolumens.

Ein lokales Erwärmen der Palladiumfolie ohne Reaktanten führte nur in dem mit der Hochtemperaturquelle in Kontakt stehendem Bereich zu einem Lochfraß. Wie Abbildung 4A zeigt, ist der Bereich der Folie, der außerhalb der geheizten Reaktionszone lag, von der un behandelten Folie, die nur mit DMF behandelt wurde, nicht zu unterscheiden. Andererseits ist in dem Bereich, der innerhalb der geheizten Zone liegt (Abbildung 4C) und den Reaktanten ausgesetzt war, ein beträchtlicher Lochfraß zu erkennen. Abbildung 4B zeigt den Übergangsbereich an der Grenze zwischen erhitzter und nicht erhitzter Zone. Wie bereits erwähnt, führte auch das Aryliodid alleine zu ähnlichen Änderungen in der Oberflächenmorphologie, während kein anderes Reagens solche Auswirkungen hatte.

Ein bedeutender Unterschied zwischen dem Ergebnis dieses Experiments und dem Resultat des Experiments, in dem die gesamte Oberfläche der Palladiumfolie erhitzt wurde, ist die inhomogene Wiederablagerung des Palladiums. Beim Erhitzen der Palladiumfolie durch eine punktförmige Wärmequelle sind diejenigen Bereiche der Folie, die unmittelbar an die erhitzte Region angrenzen, durch eine starke Abscheidung eines Materials gekennzeichnet, bei dem es sich dem Anschein nach um Palladium handelt (Abbildung 5). Diese Beobachtung deutet auf die Wiederablagerung von Palladium aus einer gelösten Form hin, die vorwiegend in den kühleren Bereichen nahe der geheizten Zone geschieht.

Daraus schließen wir, dass 1) die unter den Reaktionsbedingungen entstehende Palladiumspezies nicht mobil genug

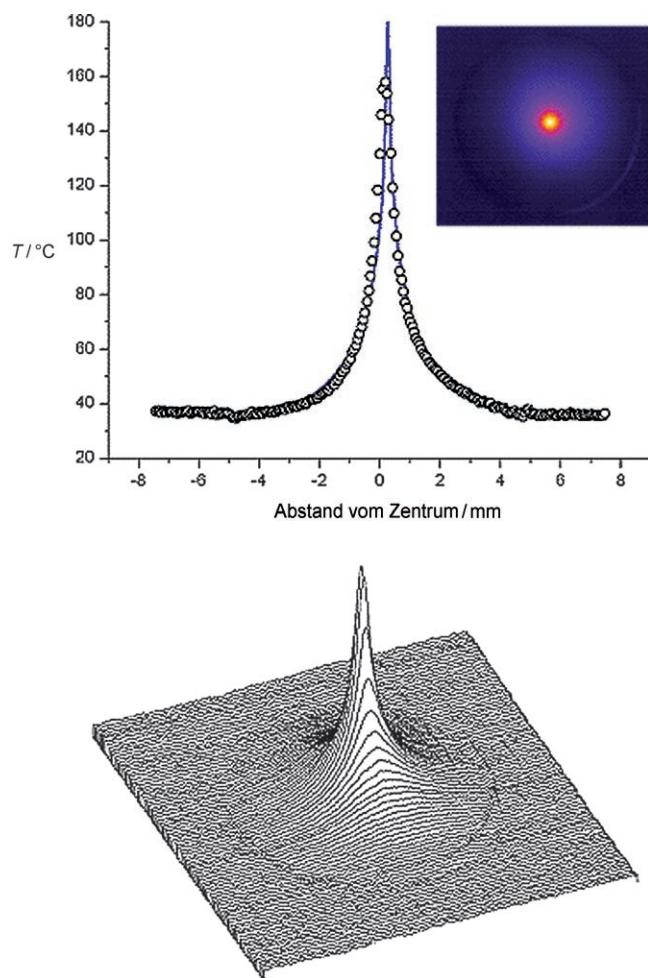


Abbildung 3. Aufnahme der Palladiumfolie (250 µm) mit einer Infrarotkamera (FLIR ThermaCAM SC1000). Die 400°C heiße Spitze eines Lötkolbens wurde im Zentrum der Folie, die den Boden des Reaktors bildete, von unten aufgesetzt. Um die Temperaturverteilung zu messen, wurde die Folie mit einem Kühlkörper (37°C) in Kontakt gebracht und mit Ruß beschichtet, um Reflexionen von der Oberfläche zu verringern.

ist, um die gesamte Oberfläche zu erreichen, und 2) die Ablagerung bevorzugt an den kühleren Stellen der Folie stattfindet. Der zweite Punkt ist besonders im Zusammenhang mit den Ergebnissen von Arai und Kohler hervorzuheben, die gezeigt haben, dass die Ablagerung von Palladium erst beim Abkühlen der Oberfläche des Katalysatorträgers stattfindet.^[5,6] Aus diesem Grund müssen in allgemein eingesetzten Filtrationstests auf Heterogenität die noch heißen Reaktionslösungen filtriert werden, um so die Ausfällung löslicher Palladiumspezies zu verhindern. Unseres Wissens konnten wir hier das Wiederablagerungphänomen zum ersten Mal direkt visuell beobachten.

Die Auflösung und Wiederablagerung von Palladium während der Suzuki-Miyaura-Reaktion wurde visuell durch SEM-Aufnahmen an der Oberfläche einer Palladiumfolie, die als Katalysator diente, verfolgt. Mithilfe eines speziell entwickelten Reaktors, der nur einen begrenzten Bereich der Katalysatoroberfläche auf die nowendige Reaktionstemperatur erhitzte, konnten wir zeigen, dass Lochfraß an der

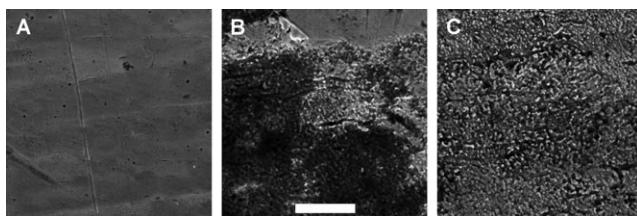


Abbildung 4. SEM-Bilder der Oberfläche der Palladiumfolie nach Erhitzen mit der punktförmigen Wärmequelle. A) Palladiumoberfläche außerhalb der erwärmten Zone, aber der Reaktionsmischung ausgesetzt. B) Übergangsbereich zwischen erwärmter und nicht erwärmter Zone. C) Erwärmte Zone der Palladiumoberfläche, in der die Reaktion stattfindet. Maßstab 20 µm.

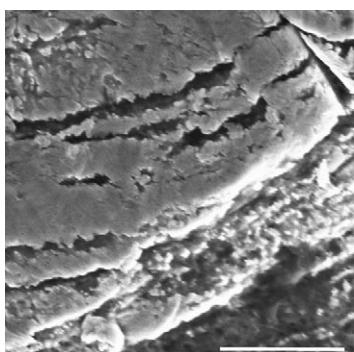


Abbildung 5. SEM-Aufnahme der Palladiumfolie nach dem Experiment mit der punktförmigen Wärmequelle. Die Aufnahme zeigt einen Ausschnitt in unmittelbarer Nähe zu dem erhitzten Bereich, in dem die Wiederablagerung von Pd offensichtlich ist. Maßstab 5 µm.

Oberfläche nur in der reaktiven Zone stattfindet. Außerdem wurde die bevorzugte Wiederablagerung von Palladium an den kühleren Rändern dieser erhitzten Zone beobachtet, nicht aber gleichmäßig über die gesamte Oberfläche verteilt. Schließlich zeigte die XPS-Analyse der Oberflächen dieser Palladiumproben, dass die Änderung der Oberflächenmorphologie nicht auf eine Abscheidung von Nebenprodukten zurückzuführen ist, und weiterhin dass eine neue Palladiumverbindung als Resultat der Reaktion gebildet wurde. Die Behandlung mit Aryliodid alleine führt ebenfalls zu Lochfraß auf der Palladiumoberfläche. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion – zumindest mit Palladiumfolie als Katalysator – von der Auflösung und Wiederablagerung von Palladium begleitet wird, und dass diese beiden Prozesse thermisch gesteuert werden.

Experimentelles

Allgemeines Verfahren für die Suzuki-Miyaura-Kupplung: *p*-Iod-nitrobenzol (62 mg, 0.25 mmol; Aldrich), *N,N*-Diisopropylethylamin (64 mg, 0.50 mmol), PhBpin (Pinakolester der Phenylboronsäure; 75 mg, 0.375 mmol) wurden in das Reaktionsgefäß eingewogen. Mit Argon gesättigtes DMF (2.5 mL) sowie destilliertes Wasser (0.125 mL) wurden mit einer Spritze hinzugefügt. Die Lösung wurde mit der Palladiumfolie (Aldrich) ohne Rühren erhitzt, und der Reaktionsverlauf wurde mit GC-FID verfolgt.

Die Proben A, B und D der Palladiumfolie wurden dem Reaktionsbehälter entnommen und mit DMF bei 80 °C ca. 16 h gewaschen.

Anschließend wurden die Proben 24 h bei Zimmertemperatur getrocknet. Probe C (Abbildung 2) wurde wie Probe B vorbereitet, aber dann nochmals 8 h mit DMF bei 80 °C gewaschen, weitere 8 h unter Rückfluss mit THF gewaschen und abschließend mit EtOAc und CH₂Cl₂ gespült.

Palladiumproben wie diejenigen, die mit der Spitze des Lötkolbens in Kontakt gebracht wurden (Abbildung 4 und 5), wurden vor der Analyse 4 h mit DMF bei 80 °C gewaschen, um organisches Material von der Oberfläche zu entfernen.

XPS-Messungen wurden mit einem Oberflächenanalysesystem (Thermo Instruments Microlab 310F, Hastings) im Ultrahochvakuum mit einer MgK_α-Strahlungsquelle bei 1253.6 eV ausgeführt. Die Spektren wurden mit konstanter Analysatortransmission (Bandbreite 20 eV) aufgenommen. Alle Spektren wurden anhand der C1s-Linie (284.5 eV) kalibriert. Der Shirley-Algorithmus und der Powell-Peak-Fitting-Algorithmus der Spektrometersoftware^[28] wurden für die Subtraktion des Hintergrunds genutzt. Um kleinere Schwankungen bei der Intensität der Röntgen-Strahlen zu korrigieren, wurden die Flächen unter den Peaks der verschiedenen Proben normalisiert, indem das Verhältnis des Hintergrundsignals 5 eV jenseits des Fermi-Niveaus zu den Spektren der Valenzbanden gebildet wurde. Für die Aufnahme von XP-Spektren wurde pulverisiertes PdI₂ (Aldrich 7790387) auf einem Stück doppelseitigem Kupferklebeband verteilt (SPI Supplies, Toronto), das dann auf dem Probenhalter angebracht und durch eine Schleuse in das Röntgen-Photoelektronenspektrometer eingeführt wurde. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (JEOL JSM-840) wurden angefertigt, indem die Palladiumfolienproben auf Stiften montiert wurden. Eine elektrisch leitende Beschichtung war für keine dieser Proben notwendig.

Eingegangen am 11. Januar 2008

Stichwörter: Auswaschung · Heterogene Katalyse · Kreuzkupplungen · Oberflächenchemie · Palladium

- [1] *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* (Hrsg.: E.-I. Negishi, A. de Meijere), Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [2] *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [3] K. Königsberger, G.-P. Chen, R. R. Wu, M. J. Girgis, K. Prasad, O. Repic, T. J. Blacklock, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, 7, 733.
- [4] C. E. Garrett, K. Prasad, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 889.
- [5] K. Kohler, W. Kleist, S. S. Prockl, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1876.
- [6] F. Y. Zhao, M. Shirai, Y. Ikushima, M. Arai, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 180, 211.
- [7] Unseres Wissens wurde Palladiumfolie bislang noch nicht in Kupplungsreaktionen genutzt, in Oxidationen und Reduktionen hingegen schon (siehe Lit. [8–11]).
- [8] D. Teschner, A. Pestryakov, E. Kleimenov, M. Havecker, H. Bluhm, H. Sauer, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *J. Catal.* **2005**, 230, 195.
- [9] C. Descorme, P. W. Jacobs, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1998**, 178, 668.
- [10] R. S. Monteiro, D. Zemlyanov, J. M. Storey, F. H. Ribeiro, *J. Catal.* **2001**, 199, 291.
- [11] E. H. Voogt, A. J. M. Mens, O. L. J. Gijzeman, J. W. Geus, *Surf. Sci.* **1997**, 373, 210.
- [12] Die Morphologie ist die gleiche wie für Oberflächen, die nicht mit Chemikalien oder Lösungsmitteln behandelt wurden.
- [13] M. T. Reetz, E. Westermann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 165.
- [14] J. G. de Vries, *Dalton Trans.* **2006**, 421.
- [15] Keine Veränderung der Oberfläche wurde beobachtet, wenn Pd lediglich dem Boronsäureester ausgesetzt wurde (siehe die Hintergrundinformationen).

- [16] XPS-Signale wurden auch in der B1s-Region gesucht, aber für keine Probe gefunden. C1s- und O1s-Spektren wurden ebenfalls aufgekommen, waren aber nicht aufschlussreich: In der C1s-Region wurde ein einzelner Peak nahe 285.0 eV gefunden, in der O1s-Region war für alle Proben ein Signal bei 532.6 eV zu sehen. Beide Signale sind wahrscheinlich auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen.
- [17] Das zweite Signal nahe 340 eV ist der Pd3d_{3/2}-Peak.
- [18] M. L. Kantam, M. Roy, S. Roy, B. Sreedhar, S. S. Madhavendra, B. M. Choudary, R. L. De, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8002.
- [19] E. H. Voogt, A. J. M. Mens, O. L. J. Gijzeman, J. W. Gues, *Surf. Sci.* **1996**, *350*, 21.
- [20] P. Weightman, P. T. Andrews, *J. Phys. Chem. C* **1980**, *13*, L815.
- [21] Intensive Signale in der C1s- und O1s-Region wurden für die unbehandelte Folie gefunden (vor dem Waschen mit DMF). Diese Peaks deuten auf Verunreinigungen mit Oxiden und kohlenstoffhaltigen Verbindungen hin, zusätzlich zu einem Peak, der Palladiumoxid zugeordnet werden kann. Diese Signale verschwanden weitgehend, aber nicht vollständig, wenn die Palladiumfolie mit DMF gewaschen wurde.
- [22] Wir möchten darauf hinweisen, dass unzureichend aufgelöste XP-Spektren nach einer Anpassung leicht überinterpretiert werden können; in solchen Fällen können mehr Peaks gefunden werden, als die Daten eigentlich zulassen. Das Spektrum B könnte auch mit nur zwei Peaks angepasst werden, wobei diese Peaks Linienbreiten von 1.2 und 2.1 eV (FWHM) haben. Das scheint jedoch physikalisch nicht sinnvoll zu sein, da alle anderen Pd-Spektren Linienbreiten von (1.5 ± 0.2) eV aufweisen. Nur eine Anpassung mit drei Peaks ergibt Linienbreiten, die vergleichbar mit denen anderer Pd-Spektren in dieser Studie sind. Ferner haben auch Takasu et al. Linienbreiten von 1.6 eV beobachtet: Y. Takasu, R. Unwin, B. Tesche, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **1978**, *77*, 219.
- [23] L. Hilaire, P. Légaré, Y. Holle, G. Maire, *Solid State Commun.* **1979**, *32*, 157.
- [24] A. Gniewek, A. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, L. Kepinski, J. Wrzyszcz, W. Tylus, *J. Catal.* **2005**, *229*, 332.
- [25] Der Bereich der Bindungsenergien für die entsprechenden Iodide ist sehr klein. So liegen alle I3d_{5/2}-Bindungsenergien für CuI, NiI₂, AgI, ZnI₂ und CdI₂ innerhalb von nur 0.8 eV. S. W. Gaarenstroomb, N. Winograd, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 3500.
- [26] I. Pryjomska-Ray, A. Gniewek, A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, W. Tylus, *Top. Catal.* **2006**, *40*, 173.
- [27] Um Reflexionen von der Palladiumoberfläche zu verringern, musste die Folie mit Ruß beschichtet werden.
- [28] *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Hrsg.: D. Briggs, M. P. Seah), Wiley, New York, **1983**.