

Ein wiedergewinnbarer, Nanopartikel-fixierter Palladiumkatalysator für die Hydroxycarbonylierung von Arylhalogeniden in Wasser**

Sebastian Wittmann, Alexander Schätz, Robert N. Grass, Wendelin J. Stark und Oliver Reiser*

Die Abtrennung und Wiedergewinnung von Homogenkatalysatoren gilt als eines der Hauptziele der „grünen Chemie“.^[1] Ein Ansatz hierfür ist die Entwicklung festphasengebundener Katalysatoren, die sogar in Wasser hohe Aktivität zeigen.^[2] Palladiumkomplexe sind wertvolle Katalysatoren für die Kupplung von Arylhalogeniden^[3] und haben großes Potenzial für den industriellen Einsatz. Daher wurde in den letzten Jahren intensiv versucht, diese Komplexe auf löslichen und unlöslichen Matrices wie anorganischen Feststoffen,^[4] Polymeren,^[5] Dendrimeren,^[6] perfluorierten Phasen^[7] und Nanopartikeln^[8] zu immobilisieren.

Einerseits ermöglichen heterogene Matrices ein effizientes Recycling durch Filtration, andererseits weisen entsprechend immobilisierte Katalysatoren nicht selten einen substantziellen Aktivitätsverlust auf. Außerdem erfordern lösliche Trägermaterialien üblicherweise ein zweites Lösungsmittel, um das Material selektiv aus der Reaktionslösung auszufällen (JandaJel, ROMPGel, MeOPEG) oder in eine orthogonale flüssige Phase (z.B. eines Lösungsmittels mit perfluorierten Resten) zu extrahieren.

Nanopartikel werden als semi-heterogenes Trägermaterial erachtet, da sie sich schnell in gängigen Lösungsmitteln dispergieren lassen und eine sehr große Oberfläche aufweisen, was zu einer exzellenten, fast homogenen Verfügbarkeit der Katalysezentren führt. Manche Partikel können sogar durch simple magnetische Abtrennung wiedergewonnen werden, was eine Filtration überflüssig macht. Beispiele für nanopartikelgebundene Katalysatoren, deren Aktivität jener der homogenen Analoga gleichkommt oder sie sogar übertrifft, sind jedoch immer noch rar.^[9]

Die Lösung für den Aktivitätsverlust durch Katalysatorfixierung wäre eine Matrix, die den Katalysator unter den Reaktionsbedingungen freisetzt und nach Abschluss der Reaktion wieder bindet („Catch-release“-System) – dies natür-

lich unter der Bedingung, dass nur eine geringe Kontamination der Reaktionslösung mit Katalysator vorherrscht. Hier beschreiben wir einen Palladiumkomplex, der nichtkovalent auf Co/C-Nanopartikeln fixiert ist und unter den Bedingungen der Hydroxycarbonylierung von Arylhalogeniden in Wasser (100 °C) in die homogene Phase wechselt, um nach Beendigung der Reaktion (Raumtemperatur) wieder auf der Graphenoberfläche der Nanomagneteten gebunden zu werden.^[10] Die hohe magnetische Remanenz der Nanopartikel ermöglicht die effiziente Abtrennung und Rezyklierung des Katalysators.

Grass et al. beschrieben die Herstellung von Cobalt-nanopartikeln, die mit mehreren Schichten Kohlenstoff überzogen sind und in einem skalierbaren, einstufigen Prozess durch Flammensprühsynthese hergestellt werden.^[11] Wir konnten bereits zeigen, dass die Kohlenstoffschicht solcher Partikel so funktionalisiert werden kann, dass eine kovalente Anbindung von Katalysatoren möglich wird.^[12] Hierfür sind allerdings eine Reihe von Syntheseoperationen notwendig. Pyreneinheiten gehen bekanntermaßen π - π -Wechselwirkungen mit Graphenschichten ein,^[13] und in letzter Zeit wurden einige entsprechende Beispiele publiziert, in denen Kohlenstoffnanoröhren nichtkovalent mit Biomolekülen^[13c] und Olefinmetatheseinitiatoren oder -katalysatoren funktionalisiert wurden.^[14] Wir vermuteten, dass die Graphen-überzogenen Co/C-Nanomagneteten ebenso für eine nichtkovalente Immobilisierung von Pyreneinheiten geeignet wären. Außerdem erfüllen sie mit ihrer bemerkenswerten Stabilität sowie der außerordentlich hohen Sättigungsmagnetisierung (158 emu g⁻¹) alle Kriterien für Katalyse in wässrigen Medien unter basischen Bedingungen,^[12] im Unterschied zu den meisten häufig genutzten Nanopartikeln, z.B. Magnetit@Siliciumoxid.^[8]

Um die Realisierbarkeit eines „Catch-release“-Konzepts zu testen, synthetisierten wir das Nitrophenol-Pyren-Derivat **1**,^[15] das eine einfache Quantifizierung seiner Adsorption auf Co/C-Nanopartikeln bei Raumtemperatur und seiner Desorption bei Reaktionstemperatur (100 °C) ermöglicht. Hierfür wurde eine Dispersion von Co/C-Nanopartikeln in Wasser im Ultraschallbad mit **1** umgesetzt (Schema 1). Die typische Beladung, die mithilfe dieser nichtkovalenten Anbindung erhalten wurde, konnte UV/Vis-spektroskopisch bestimmt werden.^[13] Dazu wurden die funktionalisierten Partikel **2** basisch hydrolysiert (1 M NaOH(aq), 12 h), und nachfolgend wurde die Konzentration des so erzeugten Nitrophenolats gegen eine entsprechend hydrolysierte Lösung von **1** bestimmt (Abbildung 1, oben). So wurde eine Beladung von 0.2 mmol g⁻¹ gefunden, ein Wert, der fast doppelt so hoch wie bei kovalenter Modifizierung liegt.^[13]

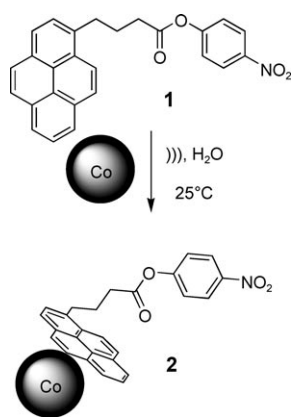
[*] Dipl.-Chem. S. Wittmann, Dr. A. Schätz, Prof. Dr. O. Reiser
Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4121
E-Mail: oliver.reiser@chemie.uni-regensburg.de

Dr. R. N. Grass, Prof. Dr. W. J. Stark
Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften
Department Chemie und Angewandte Biowissenschaften
ETH Zürich HCI E 107
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 44-633-1083

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Re 948/8-1 „GLOBUCAT“) und vom internationalen Doktorandenkolleg NANOCAT (Elitenetzwerk Bayern) unterstützt.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200906166> zu finden.



Schema 1. Nichtkovalente Fixierung von **1** auf kohlenstoffbeschichteten Cobaltanopartikeln;))) : Ultraschall.

Um den Desorptionsgrad von **1** auf der Graphenoberfläche bei erhöhten Temperaturen abzuschätzen, wurden die Nitrophenol-funktionalisierten Partikel **2** aus siedendem Wasser durch eine Glasfritte filtriert, was dazu führte, dass 49 % der Nitrophenoleinheiten von der Oberfläche dissoziiert waren (Abbildung 1, unten). Ein alternatives Vorgehen – das wiederholte (vier- oder achtmalige) magnetische Dekantieren der Nanomagnete **2** von der heißen Lösung – resultierte in der Desorption von 60 bzw. 70 % an **1**. Unter denselben Bedingungen mit Wasser bei Raumtemperatur trat dagegen keine Desorption der Pyreneinheiten von den Partikeln auf. Diese Resultate lassen darauf schließen, dass die π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen Pyren und der Graphenschicht stark temperaturabhängig sind. Daher ist eine solche nichtkovalente Immobilisierung unter geeigneten Bedingungen reversibel, in Einklang mit einer ähnlichen, temperaturgesteuerten Desorption eines Pyren-funktionalisierten Rutheniumkatalysators von einwandigen Nanoröhren in organischen Lösungsmitteln, worüber während unserer Untersuchungen berichtet wurde.^[14b]

Um zu einem Pyren-funktionalisierten Palladiumkomplex zu gelangen, verknüpften wir zunächst 5-(4-Brombutyl)pyren^[17] (**3**) mit 1-Methylimidazol (**4**) zur Ligandenvorstufe **5** und schließlich zu **6** (Schema 2). N-heterocyclische Carbene (NHCs) sind eine herausragende Klasse von Liganden für besonders stabile Palladiumkomplexe, da NHC-Palladium-Bindungen weitestgehend inert gegen Spaltung sind.^[18]

Die Immobilisierung von **6** an den Cobaltanopartikeln zu **7** erfolgte analog zu der zuvor beschriebenen Synthese von **2**. Die Katalysatorbeladung (0.1 mmol g^{-1}) und das Dissoziationsverhalten von **6** wurden durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) bestimmt und sind in Einklang mit den für **2** gemachten Beobachtungen. So wurden bei Filtration mit siedendem Wasser 63 % **6** von **7** desorbiert.

7 wurde für die Hydroxycarbonylierung von Arylhalogeniden^[19] in Wasser in einer CO-Atmosphäre (1 atm) in insgesamt 16 Reaktionszyklen mit sechs verschiedenen Substraten bei 100 °C einge-

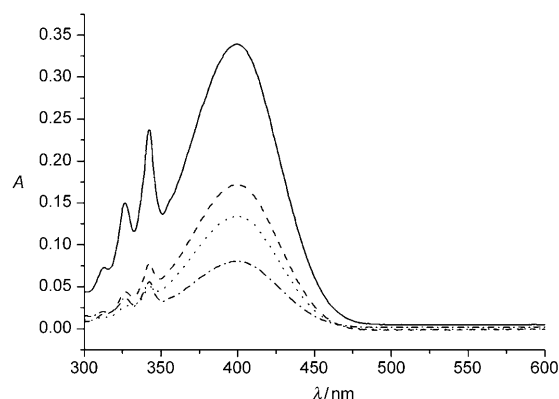
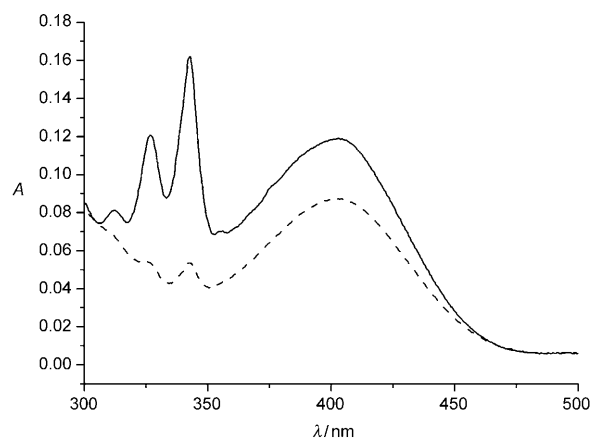
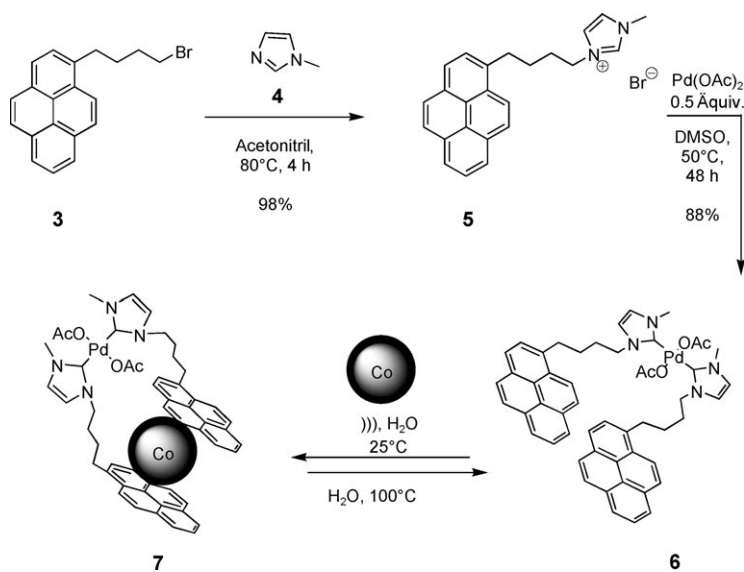


Abbildung 1. Oben: UV/Vis-Spektren der Referenz **1** nach alkalischer Hydrolyse (—) und des von **2** abgespaltenen Nitrophenolats (----) in Wasser. Die Signale bei 400 nm sind dem Nitrophenolat zuzuordnen, die Signale unter 350 nm der Pyreneinheit.^[16] Unten: Desorptionsexperimente: Kochen von **2** in heißem Wasser, gefolgt von Filtration (----) und wiederholtem (.....: viermaligem, -.-.-: achtmaligem) magnetischem Dekantieren; —: Referenz.



Schema 2. Synthese des Pyren-funktionalisierten Pd-NHC-Komplexes **6** und reversible Immobilisierung auf Co/C-Nanomagneten.

setzt und nach Beendigung der Reaktion bei Raumtemperatur durch magnetisches Dekantieren wiedergewonnen (Abbildung 2).

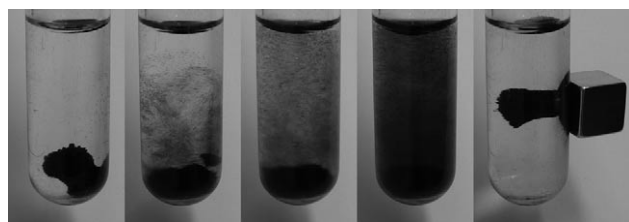
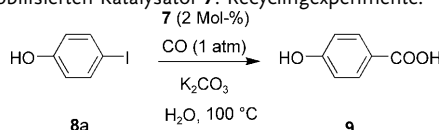


Abbildung 2. Co/C-Nanomagnete, reversibel funktionalisiert mit dem Homogenpalladiumkomplex **6** in Wasser bei Raumtemperatur in verschiedenen Stadien der Dispersion (links) und Abtrennung des immobilisierten Katalysators **7** mithilfe eines externen Neodymmagneten (rechts).^[20]

Auf dieser Weise konnte der Katalysator nach jedem Lauf quantitativ wiedergewonnen werden. Das Ausbluten von Palladium in die Produktphase wurde in einem repräsentativen Lauf durch ICP-AES-Messung als vernachlässigbar gering (0.7 ppm) bestimmt. Eine komplementäre Untersuchung des Palladiumgehalts des Katalysators **7** vor (0.1 mmol g^{-1}) und nach dem ersten Lauf (0.08 mmol g^{-1}) zeigte eine ausgeprägte Abnahme an Palladium, wahrscheinlich jedoch durch das Abwaschen zurückgebliebener Substanzen im Zuge der zuvor erfolgten Katalysatorimmobilisierung.

Die Beladung blieb über die nächsten 15 Zyklen konstant. Nach 10 Läufen wurde nur ein geringer Rückgang (0.07 mmol g^{-1}) verzeichnet, was zeigt, dass die Neigung zum Ausbluten während der Katalysen gering ist. Diese Beobachtungen sind in Einklang mit der exzellenten Reaktivität des wiedergewonnenen Materials, wenngleich es nach dem siebten Lauf nötig war, die Reaktionsdauer zu verlängern, um einen kompletten Umsatz sicherzustellen (Tabelle 1, Einträge 7 und 8). Des Weiteren zeigten Transmissionselektronen-

Tabelle 1: Hydroxycarbonylierung von 4-Iodphenol mit CO in Wasser mit dem immobilisierten Katalysator **7**: Recyclingexperimente.^[a]



Eintrag	Lauf	t [h]	Ausb. [%] ^[b]
1	1	10	95
2	2	10	94
3	3	10	87
4	4	10	93
5	5	10	92
6	6	10	94
7	7	10	90
8	8	14	93
9	9	14	93
10	10	14	91

[a] 4-Iodphenol (0.5 mmol) in Millipore-Wasser (5 mL), K_2CO_3 (0.375 mmol), **7** (2.0 Mol-%), CO (1 atm), 100 °C. [b] Ausbeuten der isolierten Produkte.

mikroskopie(TEM)-Aufnahmen, die vor und nach den Reaktionen aufgenommen wurden, kein Anzeichen für die Bildung eines Palladiumniederschlags aus den NHC-Komplexen (Abbildung 3).

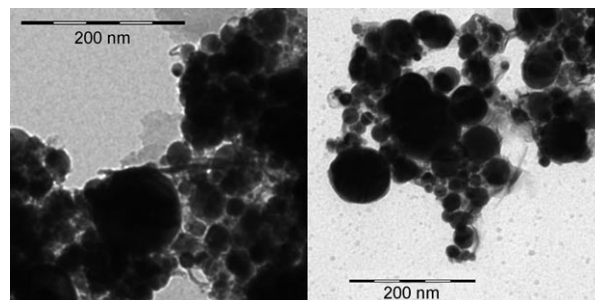


Abbildung 3. TEM-Bilder von **7** vor (links) und nach fünf Katalysezyklen (rechts).

Nach zehn Läufen war das wiedergewonnene Nanopulver **7** immer noch in der Lage, mit hoher Aktivität Arylhalogenide in die jeweiligen Benzoessäurederivate zu überführen (Tabelle 2). Die Bindung des desorbierten Komplexes **6** auf

Tabelle 2: Hydroxycarbonylierung von Arylhalogeniden mit CO in Wasser mit dem immobilisierten Katalysator **7**.^[a]

Eintrag	Lauf	Ausgangsverb.	t [h]	Ausb. [%] ^[b]
1	11		20	81
2	12		20	89
3	13		36	86
4	14		24	79
5	15		36	75
6	16	8a	16	88
7 ^[c]	–	8a	48	1

[a] Arylhalogenid (0.5 mmol) in Millipore-Wasser (5 mL), K_2CO_3 (0.375 mmol), **7** (2.0 Mol-%), CO (1 atm), 100 °C. [b] Ausbeuten der isolierten Produkte. [c] **7** wurde vor der Zugabe von **8a** aus dem Reaktionsgefäß entfernt.

der Glasoberfläche des Reaktionsgefäßes erwies sich als unerheblich, da die Menge des Nanopartikel-gebundenen Palladiums nach zehn Läufen nicht signifikant zurückging und außerdem das Glasgefäß keine nennenswerte katalytische Aktivität aufwies, wie durch ein Kontrollexperiment ohne Katalysator **7** gezeigt wurde (Tabelle 2, Eintrag 7).

Zusammenfassend haben wir eine Methode für die reversible Immobilisierung von Pyren-funktionalisierten Pd-NHC-Komplexen auf ausgeprägt magnetischen, Graphen-überzogenen Cobalt-Nanopartikeln über π - π -Stapelwechselwirkungen entwickelt. Diese nichtkovalente Fixierung ist in polaren Lösungsmitteln wie Wasser stark temperaturabhängig, was es diesem Katalysator ermöglicht, einem Bumerang ähnlich bei erhöhten Temperaturen vom heterogenen Träger reversibel in die homogene Phase zu dissoziieren. Die Durchführbarkeit dieses Konzepts wurde anhand der Hydroxycarbonylierung von Arylhalogeniden in Wasser unter atmosphärischem CO-Druck gezeigt. Der Palladiumkatalysator **6** war in mindestens 16 Läufen aktiv und konnte als auf Co/C-Nanopartikel immobilisierter Katalysator **7** durch magnetisches Dekantieren wiedergewonnen werden.

Eingegangen am 2. November 2009

Stichwörter: Homogene Katalyse · Immobilisierung · Magnetische Eigenschaften · Nanopartikel · N-heterocyclische Carbenliganden

- [1] Übersicht: D. J. Cole-Hamilton, *Science* **2003**, 299, 1702.
- [2] Übersicht: W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524.
- [3] Übersichten: a) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4350; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4176; b) R. R. Tykwinski, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1566; c) A. C. Frisch, M. Beller, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 680; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 674; d) A. Zapf, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5552; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5394.
- [4] a) H. Kosslick, I. Monnich, E. Paetzold, H. Fuhrmann, R. Fricke, D. Müller, G. Oehme, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44, 537; b) P. Yi, Z. Zhuangyu, H. Hongwen, *J. Mol. Catal.* **1990**, 62, 297; c) M. Lagasi, P. Moggi, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 183, 61; d) J. H. Clark, D. J. Macquarrie, E. B. Mubofu, *Green Chem.* **2000**, 2, 53; e) S. Paul, J. H. Clark, *Green Chem.* **2003**, 5, 635; f) J. Horniakova, T. Raja, Y. Kubota, Y. Sugi, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 217, 73.
- [5] Beispiele: a) D. E. Bergbreiter, Y.-S. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7843; b) Y. Uozumi, H. Danjo, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8303; c) Y. Uozumi, H. Danjo, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3384; d) Y. Uozumi, T. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 6921; e) J.-W. Byun, Y.-S. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1837; f) J.-W. Kim, J.-H. Kim, D.-H. Lee, Y.-S. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 4745; aktuelle Übersicht: g) Y. Uozumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, 81, 1183.
- [6] Beispiele: a) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1526; b) H. Alper, P. Arya, S. C. Bourque, G. R. Jefferson, L. E. Manzer, *Can. J. Chem.* **2000**, 78, 920; c) R. Chanthateyanonth, H. Alper, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 201, 23; aktuelle Übersichten: d) R. Andrés, E. de Jesús, J. C. Flores, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1161; e) R. Touzani, H. Alper, *J. Mol. Catal. A* **2005**, 227, 197.
- [7] a) C. C. Tzschucke, C. Markert, H. Glatz, W. Bannwarth, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4678; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4500; b) C. C. Tzschucke, W. Bannwarth, *Helv. Chim. Acta* **2004**, 87, 2882; c) A. Garcia-Bernabé, C. C. Tzschucke, W. Bannwarth, R. Haag, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1389.
- [8] a) P. D. Stevens, J. Fan, H. M. R. Gardimalla, M. Yen, Y. Gao, *Org. Lett.* **2005**, 7, 2085; b) P. D. Stevens, G. Li, J. Fan, M. Yenb, Y. Gao, *Chem. Commun.* **2005**, 4435; c) Y. Zheng, P. D. Stevens, Y. Gao, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 537; d) C. Duanmu, I. Saha, Y. Zheng, B. M. Goodson, Y. Gao, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5973; e) G. Lu, W. Mai, R. Jin, L. Gao, *Synlett* **2008**, 1418.
- [9] a) M. Bartz, J. Küther, R. Seshadri, W. Tremel, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2466; b) T. Belser, M. Stöhr, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8720; c) S. Takizawa, M. L. Patil, K. Marubayashi, H. Sasai, *Tetrahedron* **2007**, 63, 6512; d) F. Michalek, A. Lagunas, C. Jimeno, M. A. Pericás, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 4692.
- [10] Übersicht über thermomorphe Katalysatoren: D. E. Bergbreiter in *Recoverable and Recyclable Catalysts* (Hrsg.: M. Benaglia), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 117.
- [11] R. N. Grass, E. K. Athanassiou, W. J. Stark, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4909.
- [12] A. Schätz, R. N. Grass, W. J. Stark, O. Reiser, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8262.
- [13] a) E. Katz, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 365, 157; b) H. Jaegfeldt, T. Kuwana, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1805; c) R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3838.
- [14] a) F. J. Gómez, R. J. Chen, D. Wang, R. M. Waymouth, H. Dai, *Chem. Commun.* **2003**, 190; b) G. L. Liu, B. Wu, J. Zhang, X. Wang, M. Shao, J. Wang, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2383.
- [15] A. Ueno, I. Suzuki, T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6391.
- [16] Dem Pyrenteil zugeordnete Signale wurden auch für die überstehende Lösung von hydrolysiertem **2** gefunden. Dies wurde nicht erwartet, allerdings ist 1-Pyrenbutanoat, das unter basischen Bedingungen gebildet wird, genügend wasserlöslich, um eine gewisse Desorption von der Partikeloberfläche zu erreichen.
- [17] K. Furuta, K. Tomokiyo, M. T. Kuo, T. Ishikawa, M. Suzuki, *Tetrahedron* **1999**, 55, 7529.
- [18] Übersichten: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290; b) V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 619.
- [19] a) J. Kiji, T. Okano, N. Nishiumi, H. Konishi, *Chem. Lett.* **1988**, 957; b) T. Okano, I. Uchida, T. Nakagaki, H. Konishi, J. Kiji, *J. Mol. Catal.* **1989**, 54, 65; c) T. Okano, N. Okabe, J. Kiji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 2589; d) C. Goux, P. Lhoste, D. Sinou, A. Masdeu, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 511, 139; e) L. Cassar, M. Foa, A. Gardano, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 121, C55; f) D. Valentine, J. W. Tilley, R. A. LeMahieu, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4650; g) N. A. Bumagin, K. V. Nikitin, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 563.
- [20] Ein Film dieser Abfolge findet sich in den Hintergrundinformationen.