

Einfluss der Dynamik von Palladium in der Oberflächenkatalyse von Kupplungsreaktionen**

Lidong Shao, Bingsen Zhang, Wei Zhang, Sung You Hong, Robert Schlögl und Dang Sheng Su*

Seit ihrer Entdeckung sind C-C-Kreuzkupplungen eine wichtige Methode zum Aufbau chemisch komplexer Moleküle, was entscheidend in der organischen Synthese und der Entwicklung pharmazeutischer Wirkstoffe ist.^[1–4] Die oberflächenkatalysierte C-C-Verknüpfung an trägerfixierten Pd-Nanopartikeln (PdNPs)^[5–8] kann die Kontamination der Produkte verringern und zur Entwicklung „grüner“ organischer Synthesewege beitragen. Im Unterschied zur Volumenphase weisen PdNPs auf der Nanoskala eine große spezifische Oberfläche und eine Fülle gering koordinierter Positionen auf, die eine erhöhte katalytische Aktivität bewirken. Dennoch sind die katalytischen Reaktionsmechanismen an trägerfixierten PdNPs Gegenstand kontroverser Diskussionen. Oberflächenspezies an den PdNPs^[9–11] ebenso wie im Reaktionsmedium gelöste Pd-Spezies^[12,13] wurden als maßgeblich für die Reaktion beschrieben.

Die Oberflächenanalyse trägerfixierter PdNPs, die in Kreuzkupplungsreaktionen verwendet wurden, ist mit atomarer Auflösung nur schwer zu bewältigen.^[14,15] Ein kürzlich erschienener Bericht legt nahe, dass PdNPs unter 1 nm Durchmesser in mikroskopischen Studien häufig übersehen werden.^[14] Zudem ist die Signalstärke fein dispergierter Partikel nach Kreuzkupplungsreaktionen wegen der geometrischen und elektrischen Interferenz mit der Oberfläche des Trägermaterials eine Herausforderung.^[15]

In der hier beschriebenen Arbeit haben wir zunächst die katalytische Leistung von PdNPs, die auf unterschiedlich stark funktionalisierten Trägermaterialien platziert wurden,

in der Suzuki-Miyaura-Reaktion untersucht. Anschließend rückte die Dynamik von Pd in Bezug auf Veränderungen der Oberfläche und des Trägers in den Fokus, um die katalytischen Ergebnisse zu verstehen. Im Unterschied zu früheren Studien mit Aktivkohle,^[16,17] Siliciumoxid,^[18,19] Aluminiumoxid^[20,21] oder Zeolithen^[22,23] werden hier funktionalisierte Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) als Träger verwendet. Zum Verständnis des Einflusses der chemischen Eigenschaften des Trägers auf die Dynamik von Pd wurden CNTs unterschiedlich stark funktionalisiert, bevor sie mit PdNPs beladen in Kupplungsreaktionen eingesetzt wurden.

Nach der Synthese der CNTs wurden diese entweder auf 700 °C oder auf 1500 °C erhitzt, um die Graphitisierung zu verbessern.^[24] Die CNTs wurden in konzentrierter Salpetersäure unter Rühren bei 120 °C funktionalisiert. Da die auf 700 °C erhitzten CNTs eine hohe Dichte an Defekten aufweisen, welche bei 1500 °C größtenteils ausheilen, erzielte die HNO₃-Behandlung eine bessere Funktionalisierung bei den defektreichen Probe (H-CNTs) und eine geringe Funktionalisierung bei den graphitischen Nanoröhren (L-CNTs). Bei der Imprägnierung wirken die funktionellen Gruppen als Anker für die Metallkationen.^[25] Leerstellen und Hohlräume in den CNTs können die PdNP-Vorstufe ebenfalls binden.^[26] Das STEM-Bild in Abbildung 1a zeigt die Dispersion der PdNPs (2 Gew.-% Pd) auf H-CNTs mit einer Größenverteilung von (1.8 ± 0.2) nm. Hingegen zeigt Abbildung 1b eine schlechte Dispersion der PdNPs (2 Gew.-% Pd) auf L-CNTs mit größeren Partikeln von (14.5 ± 0.2) nm. In Abbildung 1c sind die Umsätze für die Suzuki-Miyaura-Reaktion zwischen Iodbenzol und Phenylboronsäure in Gegenwart der PdNP-CNT-Katalysatoren gegen die Reaktionsdauer aufgetragen. Pd/H-CNTs zeigen vollständigen Umsatz nach etwa 1 Stunde, wohingegen dies bei Pd/L-CNTs erst nach etwa 8 Stunden der Fall ist. Die Wechselzahl (TOF, turn-over frequency) zum Abschluss der Reaktion liegt bei 990 h⁻¹ für Pd/H-CNTs und bei 124 h⁻¹ für Pd/L-CNTs. Abbildung 1d zeigt das Reaktionsmedium der Suzuki-Miyaura-Reaktion mit Pd/H-CNTs nach einer Stunde Reaktionsdauer. Auch nach 10 min bleibt die Dispersion stabil und frei von Niederschlag. Die Filtration mit normalem Filterpapier trennt die Pd/H-CNTs von einer klaren Lösung (Abbildung 1e). Eine vergleichbare Lösung mit Pd/L-CNTs trennt sich hingegen komplett nach 10 min (Abbildung 1f).


Die beträchtlichen Reaktivitätsunterschiede verlangen nach einer detaillierten Analyse des Katalysatorzustands. Dieser wurde mithilfe von Elektronenmikroskopie untersucht. Nach jeweils 1 h wurden die Reaktionen an Pd/H-CNTs und an Pd/L-CNTs gestoppt. Obwohl die H-CNTs strukturell überwiegend intakt bleiben (Abbildung S1), wurden nach Abbruch der Kupplungsreaktion einige Be-

[*] Dr. L. Shao, Dr. B. Zhang, Dr. W. Zhang, Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. D. S. Su
Abteilung Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: dangsheng@fhi-berlin.mpg.de
Homepage: www.fhi-berlin.mpg.de

Dr. B. Zhang, Dr. D. S. Su
Shenyang National Laboratory for Materials Science
Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences
72 Wenhua Road, 110016 Shenyang (China)

Dr. S. Y. Hong
School of Nano-Bioscience and Chemical Engineering
Ulsan National Institute of Science and Technology
Ulsan 689-798 (Republik Korea)

[**] Diese Arbeit wurde vom EnerChem-Projekt am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft gefördert. Wir bedanken uns zudem bei Prof. Peter H. Seeberger für die experimentelle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Details zur Funktionalisierung der CNTs und deren Beladung mit Pd, zu den elektronenmikroskopischen Studien und zu den Katalyseexperimenten) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207362> zu finden.

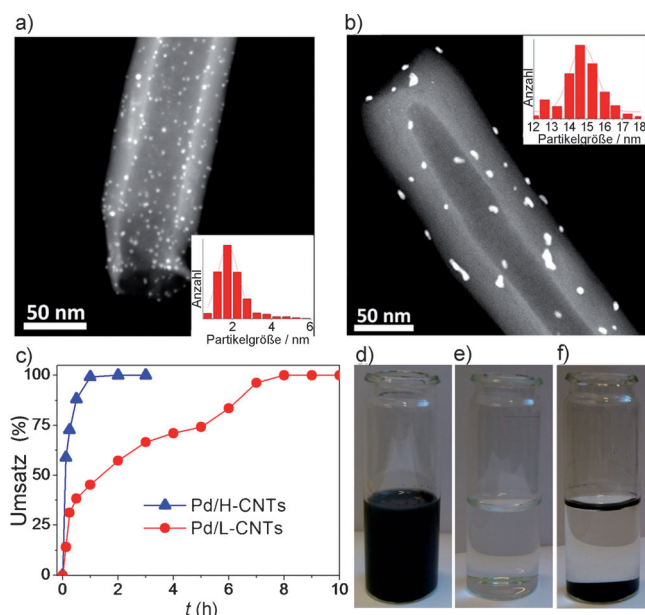


Abbildung 1. a) Rastertransmissionselektronenmikroskopische (STEM) Aufnahme von Pd/H-CNTs. b) STEM-Aufnahme von Pd/L-CNTs. c) Umsätze an Pd/H-CNTs- und Pd/L-CNTs-Katalysatoren in der Suzuki-Miyaura-Reaktion zwischen Iodobenzol und Phenylboronsäure als Funktion der Reaktionsdauer. Die Reaktanten wurden zusammen mit K_2CO_3 in einer Mischung aus Wasser und DMF (1:1) auf $60^\circ C$ erwärmt. d) Reaktionslösung mit Pd/H-CNTs nach 1 h Reaktion und 10 min ruhen. e) Filtrat der in (d) abgebildeten Reaktionslösung. f) Reaktionslösung mit Pd/L-CNTs nach 1 h Reaktion und 10 min ruhen.

schädigungen beobachtet. Die veränderten Morphologien der Pd/H-CNTs sind in Abbildung 2a,b dargestellt. Eine STEM-Aufnahme zeigt die Dispersion der PdNPs auf strukturell beschädigten H-CNTs (Abbildung 2a). Während deutlich größere PdNPs erkennbar sind, bleiben noch PdNPs mit 1–2 nm Durchmesser sichtbar. Eine Detailansicht der Beschädigungen an den H-CNTs gelang mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Abbildung 2b). „Bewegungsspuren“ der PdNPs können hier identifiziert werden. Eine XRD-Analyse (Abbildung S2) stimmt mit der elektronenmikro-

skopischen Untersuchung überein und zeigt, dass die meisten CNTs unbeschädigt bleiben, wohingegen die in Abbildung 2 gezeigten Effekte anscheinend nur einzelne CNTs betreffen. Für die Probe Pd/L-CNT wurde insbesondere an der CNT-Außenwand ein Katalysatorverlust beobachtet, obwohl die Reaktion nach 1 h noch nicht beendet war. Zudem sind die PdNPs im Inneren der CNTs zu größeren Partikeln gesintert. Eine Beschädigung der graphitischen Struktur wird hier jedoch nicht gefunden (Abbildung 2c,d).

Die morphologischen Veränderungen an den Pd/H-CNTs während des Einsatzes als Katalysator sind beträchtlich, wie an den Bewegungsspuren der katalytisch aktiven PdNPs auf H-CNTs gezeigt. Unsere Aufnahmen könnten wertvolle Informationen bezüglich der Dynamik katalytisch aktiver Spezies unter Reaktionsbedingungen darstellen und somit ein besseres Verständnis der katalytischen Reaktionspfade ermöglichen. Zudem verdeutlichen die weithin bekannten physikalischen und mechanischen Eigenschaften von CNTs indirekt die Größenordnung der hier beobachteten Effekte. Standard-CNTs können einem Druck bis 24 GPa ohne Deformation standhalten. Untersuchungen zum Kompressionsmodul zeigen, dass CNTs aus einer harten Phase höheren Drücken widerstehen können als Diamant.^[27] Die Gravuren und Kanalbildungen auf den CNTs verdeutlichen eindringlich die reaktionsgetriebene Wanderung der PdNPs. Die mikroskopischen Ergebnisse zeigen eine starke Metall-Träger-Wechselwirkung auf den H-CNTs und bestätigen vorangegangene Studien, in denen PdNPs von unbehandelten Oberflächen relativ einfach ausgewaschen werden und während der Kupplungsreaktion zu größeren Agglomeraten sintern.^[28,29]

Die morphologischen Veränderungen des H-CNT-Trägers machten eine tiefergehende Untersuchung der Oberfläche und Kristallstruktur der PdNPs notwendig. Vor der Reaktion enthalten die frisch präparierten Pd/H-CNT- und Pd/L-CNT-Katalysatoren metallische Pd-Phasen. Im Unterschied zu Pd/L-CNTs, welche nach der Reaktion in der metallischen Pd-Phase verbleiben (Abbildung 3a), zeigen die HRTEM-Analysen bei Pd/H-CNTs Veränderungen in der Kristallinität nahe der PdNP-Oberfläche (Abbildung 3b). Die gestörten Strukturen wurde jedoch nur an der Oberfläche beobachtet, wohingegen der Kern metallisch bleibt. Klar definierte Grenzen zwischen den beiden Phasen deuten an, dass der Phasenwechsel während der Kupplungsreaktion an der Pd-Oberfläche stattfand. Diese Veränderungen an den PdNPs sind unabhängig vom strukturell beschädigten oder intakten H-CNT-Träger. Die Beobachtung veränderter Oberflächen von trägerfixierten PdNPs war überraschend, da sowohl in homogenen als auch in heterogenen Systemen nach der Suzuki-Miyaura-Reaktion größtenteils agglomeriertes Pd erhalten wird.^[8,15,30,31] Dieser Prozess betrifft jedoch nur PdNPs, die auf H-CNTs verankert sind. Die Readsorption von losgelösten PdNPs nach der Reaktion ist durchaus möglich, führt aber üblicherweise zu Pd-Agglomeraten. Auch wenn die PdNPs vor Abschluss der Kupplungsreaktion readsorbieren, würden keine Halb-Kern-Schale-Nanopartikel in der beobachteten Struktur entstehen. Ein derartiger Ablauf ist nicht vereinbar mit dem direkten Kontakt des metallischen Pd-Kerns mit der H-CNT-Oberfläche, welcher in Abbildung 3b

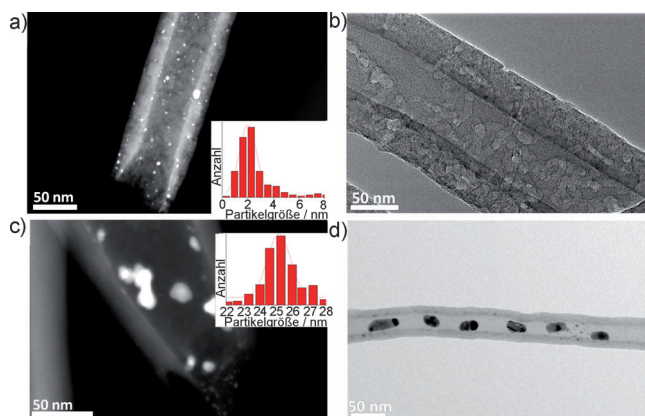


Abbildung 2. a) STEM- und b) TEM-Aufnahme von Pd/H-CNTs. c) STEM- und d) TEM-Aufnahme von Pd/L-CNTs. Aufnahmen nach jeweils 1 h Reaktionsdauer.

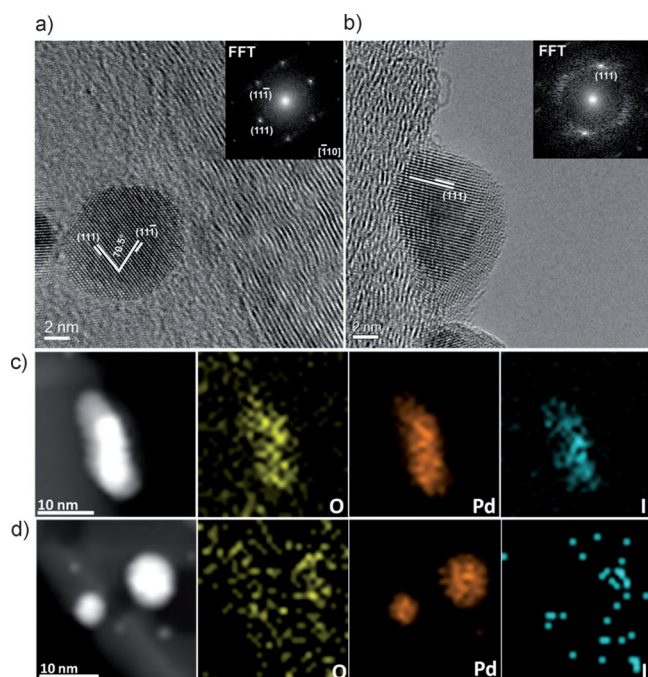


Abbildung 3. HRTEM-Bilder einzelner Pd-Nanopartikel auf einer L-CNT (a) und einer H-CNT (b). Energiedispersive Röntgenbeugung im STEM-Modus (STEM-EDX) zur Elementkartierung eines Pd-Nanopartikels auf einer H-CNT (c) und einer L-CNTs (d). Aufnahmen nach jeweils 1 h Reaktionsdauer.

klar zu erkennen ist. Interessant ist hier eine Analogie zu Kohlenstoffkatalysatoren in der oxidativen Dehydrierung von Butan. Auch hier findet von Nanodiamanten ausgehend eine oberflächlich induzierte Phasenänderung zu Graphit hin statt, welche mit einer Aktivitäts- und Selektivitätssteigerung für die Bildung von Butenen einhergeht.^[32]

Die beträchtlichen Änderungen in der Kristallstruktur (Abbildung 3b) deuten eine Modifikation der Elementzusammensetzung der trägerfixierten PdNPs während der Katalyse an. Elementkarten für PdNPs auf H-CNTs im STEM-EDX-Modus (Abbildung 3c) nach der einstündigen Katalyse zeigt eine homogene Verteilung von Pd und O. Wichtiger ist jedoch die Detektion eines Iodsignals auf den Pd-Partikeln. Demgegenüber zeigen PdNPs auf L-CNTs nach 1 h Reaktionszeit deutlich intensitätsreduzierte Signale der Elemente (Abbildung 3d). Die HRTEM-Beobachtungen von metallischer Phase in Pd/L-CNTs und gestörter Phase in Pd/H-CNTs deuten zusammen mit den unterschiedlichen Sauerstoffintensitäten in den Elementkarten auf die Bildung eines oxidativ gebundenen Komplexes an die Oberflächen der PdNPs in Pd/H-CNTs hin.

Der Reaktionsablauf, welcher auf den hier erhaltenen analytischen Ergebnissen beruht, ist in Abbildung 4 skizziert. In Wasser dispergierte H-CNTs stoßen sich aufgrund ihrer erhöhten Oberflächenladung ab und bilden eine stabile Dispersion. Während der Suzuki-Miyaura-Reaktion benötigt die oxidative Addition die Mitwirkung von Nano-Pd-Spezies, was möglicherweise Desorption und Agglomerieren von Pd bewirkt. In unserer Studie jedoch sind die meisten PdNPs auch unter Reaktionsbedingungen sehr fest auf den funk-

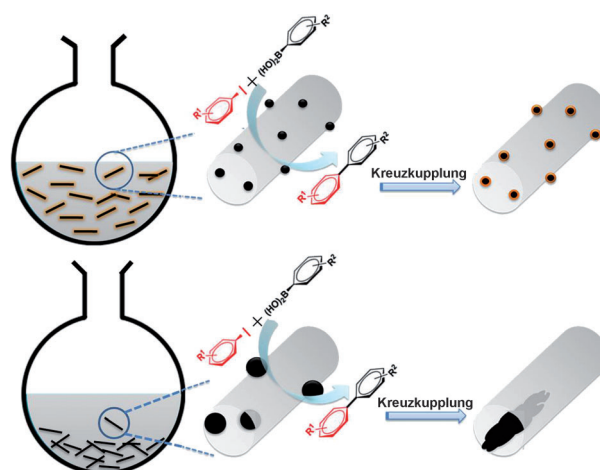


Abbildung 4. Vorgeschlagener Reaktionsablauf während der Katalyse basierend auf den analytischen Ergebnissen für Pd/H-CNTs und für Pd/L-CNTs.

nalisierten CNTs gebunden. Wie in Abbildung 4 gezeigt, co-dispergieren die Reaktanten mit den Pd/H-CNTs und adsorbieren auf den eingebetteten PdNPs. Deren große Oberfläche erhöht die Wahrscheinlichkeit der Oberflächenkatalyse auf den PdNPs. PdNPs mit veränderter Kristallinität wurden auf H-CNTs mit und ohne Beschädigung der graphitischen Struktur gefunden. Strukturelle Veränderungen (Gravuren der graphitischen Wände) an den H-CNTs könnten auch während der Präparation der Katalysatoren entstanden sein, in welcher die Beladung mit PdNPs bedingt durch die Verteilung der funktionellen Gruppen lokal unterschiedlich sein kann. Somit könnten auf stärker beladenen und dünneren H-CNTs (weniger graphitische Schichten) die Dynamik von Pd und die entsprechenden Beschädigungen während der katalytischen Reaktion stärker ausgeprägt sein. Obwohl ein Lösen der Partikel unter diesen Umständen möglich ist, zeigen die gravierten CNT-Strukturen eine sehr große Triebkraft der dynamischen PdNPs gegenüber der Metall-Träger-Wechselwirkung und erzeugen somit visuell erkennbare Spuren der Katalyse.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Funktionalisierung und die Dispergierbarkeit des Trägermaterials genutzt, um die Metall-Träger-Wechselwirkung zwischen PdNPs und funktionalisierten CNTs zu modifizieren. Somit kann der Einfluss der Dynamik von Pd auf die Oberflächenkatalyse von Kupplungsreaktionen untersucht werden. Die beobachtete hohe Reaktivität in der Suzuki-Miyaura-Reaktion ging nicht mit einem Verlust der PdNPs einher, dennoch führt sie zu oberflächlichen Veränderungen der PdNPs und der H-CNTs. Entsprechend zu der üblicherweise berichteten hohen Reaktivität in der homogenen Katalyse kann hier eine hohe Effizienz in der C-C-Verknüpfung an trägerfixierten PdNPs erreicht werden, wenn die Oberflächenfunktionalisierung erhöht und die Dispergierbarkeit gesteigert wird. Ein derartiges System bietet zudem die Möglichkeit, die Oberflächenkatalyse auf atomarer Ebene nachzuverfolgen, was für die Detektion dynamischer Veränderungen an katalytisch aktiven Spezies sowie für das Verständnis der katalytischen Reaktionspfade zwingend erforderlich ist. Der hier disku-

tierte Ansatz könnte auch für andere anorganische Trägersysteme für PdNPs anwendbar sein. Zukünftige Studien zum Einfluss der Dynamik von Pd in der Oberflächenkatalyse werden sich mit der Modifikation des Trägermaterials mit unterschiedlichen Eigenschaften der Oberfläche befassen.

Eingegangen am 12. September 2012,
veränderte Fassung am 7. November 2012
Online veröffentlicht am 10. Januar 2013

Stichwörter: Kupplungsreaktionen · Nanopartikel · Oberflächenkatalyse · Palladium

- [1] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866.
- [2] A. Zapf, M. Beller, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 101.
- [3] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [4] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- [5] L. Djakovitch, K. Koehler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5990.
- [6] A. F. Schmidt, V. V. Smirnov, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *203*, 75.
- [7] A. F. Schmidt, V. V. Smirnov, *Top. Catal.* **2005**, *32*, 71.
- [8] M. T. Reetz, E. Westermann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 165.
- [9] J. J. Davis, K. S. Coleman, K. L. Busuttil, C. B. Bagshaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13082.
- [10] J. J. Davis, C. B. Bagshaw, K. L. Busuttil, Y. Hanyu, K. S. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14135.
- [11] P. J. Ellis, I. J. S. Fairlamb, S. F. J. Hackett, K. Wilson, A. F. Lee, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1864; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1820.
- [12] T. S. N. Phan, M. Van der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609.
- [13] C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Machado, S. I. Wolke, J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3298.
- [14] B. S. Zhang, W. Zhang, D. S. Su, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 965.
- [15] S. MacQuarrie, J. H. Horton, J. Barnes, K. McEleney, H. P. Loock, C. M. Crudden, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3279.
- [16] H. Sakurai, T. Tsukuda, T. Hirao, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2721.
- [17] R. K. Arvela, N. E. Leadbeater, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2101.
- [18] R. B. Bedford, U. G. Singh, R. I. Walton, R. T. Williams, S. A. Davis, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 701.
- [19] N. Erathodiyil, S. Ooi, A. M. Seayad, Y. Han, S. S. Lee, J. Y. Ying, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3118.
- [20] R. L. Augustine, S. T. O'Leary, *J. Mol. Catal.* **1992**, *72*, 229.
- [21] A. Biffis, M. Zecca, M. Basato, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1131.
- [22] L. Artok, H. Bulut, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3881.
- [23] M. Dams, L. Drijkoningen, B. Pauwels, G. Van Tendeloo, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *J. Catal.* **2002**, *209*, 225.
- [24] J. P. Tessonnier, D. Rosenthal, T. W. Hansen, C. Hess, O. Timpe, D. S. Su, *Carbon* **2009**, *47*, 1779.
- [25] L. D. Shao, W. Zhang, M. Armbrüster, D. Teschner, F. Girgsdies, B. S. Zhang, O. Timpe, M. Friedrich, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10231.
- [26] L. D. Shao, T.-W. Lin, G. Tobias, M. L. H. Green, *Chem. Commun.* **2008**, 2164.
- [27] M. Popov, M. Kyotani, R. Nemanich, Y. Koga, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 033408.
- [28] K. Köhler, W. Kleist, S. S. Pröckl, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1876.
- [29] F. Y. Zhao, M. Shirai, Y. Ikushima, M. Arai, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *180*, 211.
- [30] M. T. Reetz, J. G. De Vries, *Chem. Commun.* **2004**, 1559.
- [31] J. G. De Vries, *Dalton Trans.* **2006**, 421.
- [32] X. Liu, B. Frank, W. Zhang, T. P. Cotter, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3376; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3318.