



Ein stabiler „Single-site“-Palladiumkatalysator für Hydrierungen

Gianvito Vilé, Davide Albani, Maarten Nachtegaal, Zupeng Chen, Dariya Dontsova, Markus Antonietti, Núria López* und Javier Pérez-Ramírez*

Abstract: Wir beschreiben die Herstellung und das Hydrierungsverhalten eines Einzelatom-Palladiumkatalysators, geschaffen durch die Verankerung von Pd-Atomen in den Mesoporen eines graphitischen Kohlenstoffnitridpolymers. Die Analyse des Materials bestätigt die atomare Dispersion der Palladium-Phase über die komplette Probe. Gegenüber nanopartikelbasierten Vergleichskatalysatoren zeigte sich die hohe Aktivität und Selektivität deutlich bei Anwendung in der kontinuierlichen Drei-Phasen-Hydrierung von Alkinen und Nitroarenen in einem Durchflussreaktor. Dichtefunktionalrechnungen ermöglichen die Erarbeitung fundamentaler Erkenntnisse betreffend Materialstruktur und erlaubten, die hohe katalytische Aktivität und Selektivität auf die einfache Wasserstoffaktivierung und Kohlenwasserstoffsorption auf den atomar verteilten Pd-Strukturen zurückzuführen.

Die selektive Hydrierung von Alkinen und Nitroarenen ist ein wichtiger Schritt in der Synthese von Vitaminen, Polymer-Bausteinen, Duftstoffen und Agrarchemikalien.^[1] Kommerzielle Katalysatoren für diese Art von Reaktionen bestehen aus auf Trägermaterialien aufgetragenen Pd- oder Pt-Nanopartikeln, welche mit gesundheitsschädlichen Zusätzen wie Blei (Lindlar) oder neuerdings auch organischen Liganden modifiziert werden (NanoSelect).^[2] Diese Modifizierungen ändern nicht nur die Adsorptionsenergie der Reaktanten und Produkte, sondern reduzieren zusätzlich auch die Größe der Ensembles von Oberflächenatomen, an welchen die Reaktion stattfinden kann. Dies verhindert wiederum die Oligomer- und Hydridbildung, von denen letztere für die unerwünschten Isomerisierungen und Überhydrierungen verantwortlich ist.^[2] Um die Eigenschaften konventioneller Katalysatoren zu verbessern, fokussierten viele Forscher ihre Anstrengungen auf die Synthese von Materialien mit maßgeschneiderter

Metallpartikelgröße.^[3] Insbesondere die Entwicklung eines minimalgroßen Ensembles, das H₂ aktivieren kann und ausreichend starke Wechselwirkungen mit Reaktanten und entsprechend schwache mit Produkten zeigt, würde einzigartige Möglichkeiten für atomeffiziente katalytische Umsetzungen bieten. Auf die Spitze getrieben, resultiert diese Größenreduktion in einem Einzelatom-Heterogenkatalysator, in dem isolierte, auf einem Trägermaterial verankerte Metallatome Hydrierungsreaktionen katalysieren, ähnlich der Aktivität biologischer Systeme wie Enzyme oder Antikörper.^[4] Flytzani-Stephanopoulos und Kollegen demonstrierten kürzlich, dass ein mit isolierten Pd-Atomen dotierter Einkristall mit Cu(111)-Oberfläche Wasserstoff aktiviert und in der Ethin-Hydrierung unter Ultrahochvakuumbedingungen ebenfalls Aktivität zeigt.^[5a] Die Kombination moderater Ethin-Umsätze (10–20 %), geringer Ethen-Selektivität (30 %), sowie prozesstechnischen Problemen bezüglich Druck und Katalysatorherstellung erschwert jedoch eine breite Anwendung dieser Technologie. Die Synthese realistischer Einzelatom-Heterogenkatalysatoren ist immer noch eine Herausforderung, da die isolierten Atome oft thermodynamisch instabil sind und bereits in den ersten Stunden unter Reaktionsbedingungen zur Auswaschung oder Agglomeration tendieren.^[5b–e] Der Schlüssel zur Herstellung stabiler „Single-site“-Katalysatoren ist die Auswahl eines Trägermaterials mit „Käfigen“ oder „Hohlräumen“, welche die katalytisch aktiven Atome in isolierter Form halten, ähnlich der in der Vergangenheit bereits entwickelten, asymmetrischen Organometallkatalysatoren und „Flaschenschiff“-Nanostrukturen.^[4]

Mesoporöses polymeres graphitisches Kohlenstoffnitrid (mpg-C₃N₄) erregt derzeit aufgrund seiner einem Sierpiński-Dreieck ähnlichen Gitterloch-Struktur wachsendes Interesse unter Materialwissenschaftlern. Während der Melem-Polymerisation entstehen charakteristische Hohlräume in diesem Material, die „Sechsachskavitäten“ genannt werden, da sie von sechs C₃N₄-Ringen begrenzt werden (siehe Abbildung 1 a und Abbildung S1).^[6] Diese Struktur erzeugt eine einzigartige mechanische, elektronische und elektrische Leitfähigkeit, die in normalen Kohlenstoffnitriden nicht zu beobachten ist.^[7] Es gelang uns, isolierte Pd-Atome fest in den Kavitäten dieses Materials zu verankern, was zum ersten stabilen „Single-site“-Heterogenkatalysator für Hydrierungen führte (hier bezeichnet als [Pd]mpg-C₃N₄; Details zur Synthese in den Hintergrundinformationen). Die Kombination von komplexen Charakterisierungsmethoden mit katalytischen Tests in kontinuierlichen Reaktoren und Berechnungen mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ermöglichte ein Verständnis dieser neuen Materialstruktur sowie deren Reaktivität auf molekularer Ebene.

Die [Pd]mpg-C₃N₄-Probe enthält 0.5 Gew.-% Pd (Tabelle 1). Der mpg-C₃N₄-Träger hat eine Oberfläche von

[*] G. Vilé,^[†] D. Albani,^[†] Prof. J. Pérez-Ramírez

Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften
Departement für Chemie und Angewandte Biowissenschaften
ETH Zürich, Vladimir-Prelog-Weg 1, 8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: jpr@chem.ethz.ch

Dr. M. Nachtegaal
Paul Scherrer Institut, 5232 Villigen (Schweiz)

Z. Chen, Dr. D. Dontsova, Prof. M. Antonietti
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Department für Kolloidchemie
Wissenschaftspark Potsdam-Golm, 14424 Potsdam (Deutschland)

Prof. N. López
Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ)
Av. Països Catalans 16, 43007 Tarragona (Spanien)
E-Mail: nlopez@iciq.es

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505073> zu finden.

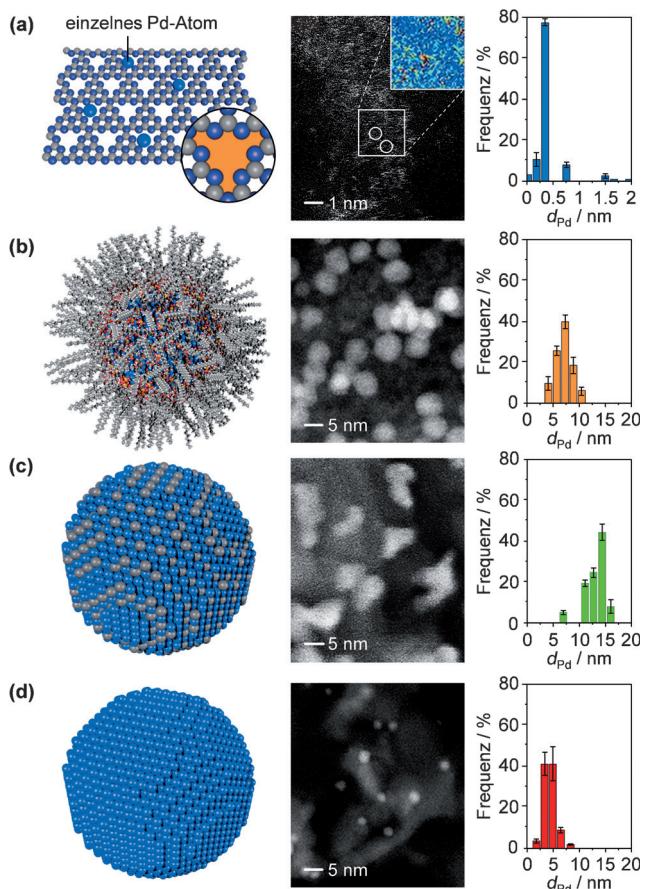


Abbildung 1. Struktur der Materialien (links), aberrationskorrigierte Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (Mitte), Größenverteilung der Pd-Partikel (rechts) auf [Pd]mpg-C₃N₄ (a), Pd-HHDMA/TiS (b), Pd-Pb/CaCO₃ (c) und Pd/Al₂O₃ (d). Die Strukturen zeigen die wachsende Größe der aktiven Ensembles, von einem einzelnen Pd-Atom (a) bis zu einem Pd-Nanopartikel aus ungefähr 800 Atomen (d). Die Einschübe in (a) zeigen eine charakteristische Sechsachskavität in der Kohlenstoffnitrid Struktur, welche für die Stabilisierung des Palladiumatoms entscheidend ist. Das zweidimensionale Modell der Gauß-Funktion einer ausgewählten Region von [Pd]mpg-C₃N₄ ist im Einsatz der Mikroskopieaufnahme (a) dargestellt, um das einzelne Pd-Atom (rot) zu zeigen. Farbkodierung: Pd blau, Pb hellgrau, C dunkelgrau, N violett, O rot, H weiß, P orange.

Tabelle 1: Charakterisierung der Proben.

Probe	Pd ^[a] [Gew.-%]	S _{BET} ^[b] [m ² g ⁻¹]	V _{pore} ^[c] [cm ⁻³ g ⁻¹]	D _{TEM} ^[d] [%]	D _{CO} ^[e] [%]
[Pd]mpg-C ₃ N ₄	0.5	155	0.26	100	–
Pd-HHDMA/TiS	0.5	229	0.16	16	14
Pd-Pb/CaCO ₃	4.5	10	0.03	8	6
Pd/Al ₂ O ₃	1.0	170	0.64	39	37

[a] ICP-OES. [b] BET-Methode. [c] N₂-Volumen bei $p/p_0 = 0.98$. [d] TEM. [e] CO-Chemisorption.

155 m² g⁻¹ und ein Porenvolumen von 0.26 cm³ g⁻¹. Mikroskopische Untersuchungen (Abbildung 1a) zeigen, dass die Palladium-Phase über die ganze Probe einzelatomar verteilt ist (Metalldispersion 100%). Dies konnte durch eine Analyse

der Metallverteilung, die eine durchschnittliche, dem Van-der-Waals-Durchmesser eines einzelnen Palladium-Atoms entsprechende Partikelgröße von 0.3–0.4 nm ergibt, bestätigt werden. Röntgen-Nahkantenabsorptionsspektroskopie (XAFS) bestätigt ebenfalls die atomare Dispersion der Palladium-Atome in [Pd]mpg-C₃N₄. In einem Abstand von über 2 Å können keine Signale beobachtet werden, woraus sich folgern lässt, dass im Unterschied zu konventionellen nanopartikelbasierten Katalysatoren keine Pd-Pd-Bindungen gebildet werden.^[8a]

Wir haben erstmals dieses Kohlenstoffnitrid-Material anhand der DFT untersucht, um die Natur der isolierten Pd-Atome in der mpg-C₃N₄ Struktur sowie deren Stabilität und Reaktivität zu analysieren. Die einzigartigen Eigenschaften von mpg-C₃N₄ verkomplizieren allerdings die Rechnungen, da eine starke Zerknitterung der Oberfläche für diese Art von zweidimensionalen Materialien erwartet wird. Bei der Modellierung wurde deshalb speziell auf die Strukturlandschaft einschließlich der Pd-Adsorption in den „Käfigen“, die potentielle Einlagerung zwischen den Graphitschichten und die Pd-Aggregation sowie Diffusion geachtet. Die hohe beobachtete Komplexität veranlasste uns, nur die beachtenswertesten Ergebnisse zu präsentieren. DFT-Rechnungen über eine mpg-C₃N₄ darstellende Modelloberfläche zeigen, dass die Anwesenheit einer atomaren Pd-Verteilung auf die Funktion der N-Komponenten des Polymers zurückgeführt werden kann, welche die eingelagerten Palladiumatome elektrostatisch stabilisiert. Tatsächlich ist die Verankerung der Pd-Atome in den Sechsachskavitäten gegenüber der atomaren Referenz in der Gasphase mit 1.5 eV exotherm (Abbildung S1). Diese starke Wechselwirkung zwischen den Oberflächen-Stickstoffatomen und dem Metall führt, in Kombination mit der großen Zahl homogen verteilter Verankerungen, zu einer guten Stabilisierung der Palladiumatome und scheint für die Entwicklung eines stabilen Einzelatom-Katalysators für Hydrierungsreaktionen essenziell zu sein. Andere Trägermaterialien mit leicht zugänglichen aktiven Zentren (wie Aluminiumoxid) würden zu schneller Agglomeration des Metalls führen (siehe auch Abbildung 3c). Weil die Sechsachskavitäten überall in mpg-C₃N₄ mit einer Dichte von 1/50 Å² verteilt sind, ist es möglich, dass während der Synthese Teile der Metallphase zwischen den C₃N₄-Schichten diffundieren, bis eine stabile und endgültige Position erreicht ist. Demnach kann Palladium auch Positionen unter der Oberfläche und tiefer im Inneren des Materials in Form einer Zwischenschichtverbindung besetzen (Abbildung S2), die Ruhepositionen direkt unter der Oberfläche sind jedoch ein wenig stabiler (siehe die Hintergrundinformationen für eine detailliertere Analyse). Unter Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche von mpg-C₃N₄, der Oberflächendichte der Sechsachskavitäten in einer vollständig uniformen Schicht, der gesamten Palladiummenge und unter der Annahme, dass sich alles Palladium auf der Oberfläche befindet, konnten wir abschätzen, dass 8–10% aller Sechsachskavitäten an der Oberflächen mit Palladiumatomen besetzt sind (siehe die Hintergrundinformationen für eine detailliertere Analyse). Da Pd jedoch auch tief in den graphitischen Schichten verteilt sein kann, was wiederum den effektiven Anteil der „Oberflächenkäfig-Belegung“ verringert.

gert, muss diese Angabe als Schätzwert betrachtet werden. Ein zum Vergleich herangezogener 10 nm großer Nanopartikel hätte 6 % Pd-Oberflächenatome.^[8b] Vom thermodynamischen Standpunkt aus gesehen ist die Aggregation von Pd zur Bildung von Dimeren, Trimeren oder größeren Ansammlungen ungünstig (Abbildung S3). Berücksichtigt man außerdem die geringe Palladiumbeladung und die große Zahl von Verankerungsmöglichkeiten, dominieren Entropieeffekte, welche ebenfalls die Stabilität der einzelnen Atome verdeutlichen. Erst bei hohen Palladiumkonzentrationen werden die Sechsachskavitäten mit Einzelatomen gesättigt, woraufhin die Agglomeration beginnt. Dies erklärt zum Beispiel die Anwesenheit von ungefähr 3 nm großen Nanopartikeln bei Verwendung einer 20-fach erhöhten Palladiumbeladung und gleichem Herstellungsprozess.^[6c]

Die Struktur von [Pd]mpg-C₃N₄ wurde mit drei kommerziell verfügbaren und industriell etablierten Katalysatoren verglichen: dem ligandenmodifizierten Pd-HHDMA/TiS (HHDMA: Hexadecyl-2-hydroxyethyl-dimethylammonium-dihydrogenphosphat), dem Lindlar-ähnlichen Pd-Pb/CaCO₃ und dem Pd/Al₂O₃ (Abbildung 1 und Tabelle 1). Während [Pd]mpg-C₃N₄ die gleiche Palladiumbeladung wie Pd-HHDMA/TiS aufweist, beinhaltet letzteres Material Partikel mit durchschnittlich 8 nm Durchmesser auf einem Titansilicaträger ($S_{\text{BET}} = 229 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Doch nicht alle Oberflächenatome der HHDMA-modifizierten Nanopartikel nehmen an der Reaktion teil: Tatsächlich blockieren die Liganden ca. 75 % der Metalloberfläche, was zu Ensembles von ungefähr 0.8 nm führt.^[2f] Der Referenzkatalysator Pd-Pb/CaCO₃ enthält deutlich mehr Palladium, sowie auch Blei (5 Gew.-% Pd, 3 Gew.-% Pb, Oberflächenverhältnis Pd/Pb = 1.3). Der Katalysator weist eine Gesamtoberfläche von 10 m² g⁻¹ und ein Porenvolumen von 0.03 cm³ g⁻¹ auf. Die Pd-Pb-Nanopartikel sind homogen über dem CaCO₃ verteilt und haben einen mittleren Durchmesser von 14 nm (Metalldispersion = 6–8%). Ähnlich der Funktion von HHDMA isoliert Pb die Pd-Zentren, was zu Ensemblegrößen von ca. 1 nm führt. Das letzte Referenzmaterial, Pd/Al₂O₃, enthält einheitlich große, nichtmodifizierte Palladiumnanopartikel mit etwa 3 nm mittlerem Durchmesser. Die Partikel sind auf poröses Aluminiumoxid ($V_{\text{Poren}} = 0.64 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) mit einer Gesamtoberfläche von 170 m² g⁻¹ aufgebracht. In jedem dieser Fälle konnten XAS-Analysen ausschließlich Pd-O- (1.8–2.0 Å) und Pd-Pd-Bindungen (2.5–2.7 Å) feststellen (siehe Abbildung 2a und Abbildung S4).

Um die verschiedenen Metalldispersionsgrade der vier Proben zu bestätigen, wurden Chemisorptionsstudien mit CO durchgeführt. Puls-Chemisorption auf [Pd]mpg-C₃N₄ zeigte keine Adsorption der Sondenmoleküle, wohingegen die anderen Referenzmaterialien eine quantifizierbare CO-Aufnahme zeigten, die mit den durch Mikroskopie bestimmten Dispersionsgraden übereinstimmt (Tabelle 1). Das Ausbleiben der CO-Aufnahme durch [Pd]mpg-C₃N₄ wurde durch Transmissions-Infrarotspektroskopie bestätigt (Abbildung S5). Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass sich einzelne Pd-Atome anders verhalten als solche in einem konventionellen Nanopartikel, in Übereinstimmung mit der kürzlich publizierten Arbeit von Schlägl und Kollegen.^[8c] Da die Pd-Atome unter der durch die Sechsachskavitäten gebildeten

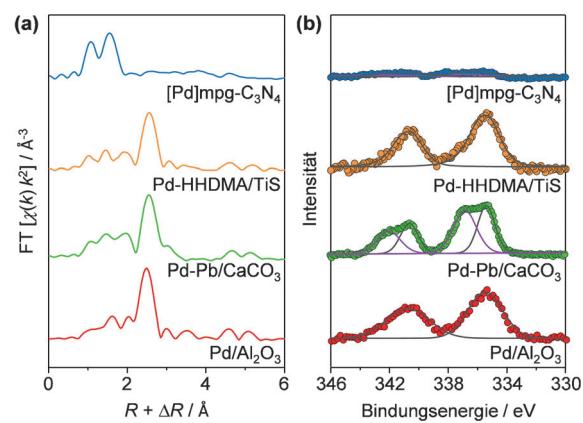


Abbildung 2. Erweiterte Röntgen-Nahkantenabsorptionsspektroskopie mit k²-Gewichtung und Fourier-Transformation (ohne Korrektur der Phasenverschiebung) (a) sowie Pd 3d-Röntgenphotoelektronenspektroskopie (b) des Katalysators. Die Kreise in (b) stellen experimentelle Daten dar, während die grauen und violetten Linien Anpassungen für Pd⁰- bzw. Pd²⁺-Verbindungen darstellen.

Ebene liegen, ist der jeweilige „Käfig“ in seiner Elektronendichte angereichert, was wiederum das Kohlenstoffmonoxid daran hindert, den Palladiumatomen näher zu kommen. Diese Abschirmung ist sehr effektiv und unterbindet die CO-Adsorption (die mit DFT berechnete Adsorptionsenergie ist mit 0.86 eV stark endotherm). Tiefe Einblicke in die Materialstruktur wurden mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) erzielt (Abbildung 2b). Für Pd-HHDMA/TiS und Pd/Al₂O₃ kann ein einzelnes Signal für Pd3d_{5/2} bei einer Bindungsenergie von 335.5 eV, entsprechend Pd⁰, beobachtet werden. Im Fall von Pd-Pb/CaCO₃ ist das Signal aufgrund der Pd²⁺-Pb-Verbindungen breiter. Dagegen war das XPS-Signal über [Pd]mpg-C₃N₄ nicht besonders stark, vermutlich weil die Erkennung der isolierten und niedrig konzentrierten Pd-Zentren unterhalb der Erfassungsgrenze des Instruments liegt. Durch Sputtern mit einem Ar⁺-Strahl wurden schrittweise Oberflächenschichten entfernt, um Informationen über die innere Zusammensetzung des Materials zu erhalten. In diesem Fall konnte eine graduelle Zunahme der Palladiumkonzentration von 0.15 Atom-% an der Oberfläche bis zu 0.5 Atom-% im Inneren beobachtet werden (Abbildung S6). Dies bestätigt die Resultate aus den DFT-Rechnungen, dass ein Teil der Palladiumphase homogen zwischen den graphitischen Schichten des Trägermaterials eingebaut ist. Außerdem ist das Pd3d_{5/2}-Signal für gesputterte Proben leicht in Richtung höherer Bindungsenergien verschoben (336.4 eV). Dies könnte ein Quanteneffekt sein, der für „Partikel“ kleiner als 2 nm auftritt, wobei jedoch ein Beitrag von Pd²⁺ nicht ausgeschlossen werden kann.

Um die Vorteile eines „Single-site“-Katalysators hervzuheben, wurde der [Pd]mpg-C₃N₄-Katalysator in der Hydrierung von 1-Hexin getestet (Abbildung 3a), einem Referenzstoff der typische Alkine für die Produktion von Chemikalien mit hoher Wertschöpfung in der Fein- und Pharmachemie gut repräsentiert. Die Reaktionsrate bei 303 K und 1 bar ist drei Größenordnungen höher als jene von anderen katalytischen (Ag-, Au- oder CeO₂-basierten) Systemen.^[9] Dies zeigt, dass der „Single-site“-Katalysator in der Fertigung

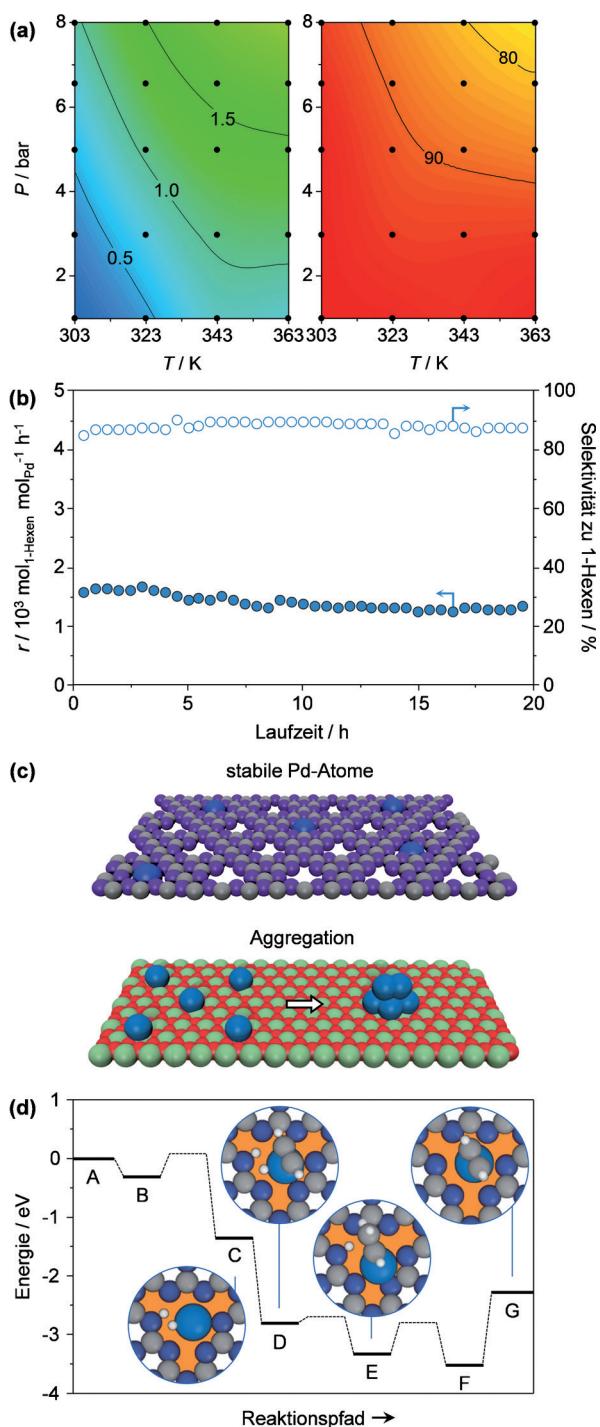


Abbildung 3. Reaktionsrate [$10^3 \text{ mol}_{\text{Produkt}} \text{ mol}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$] (a, links), Selektivität zu 1-Hexen [%] (a, rechts) und Stabilität für 20 h bei 343 K und 5 bar (b) während der Hydrierung von 1-Hexin über [Pd]mpg-C₃N₄. Die Konturdiagramme in (a) wurden durch Spline-Interpolation der experimentellen Daten, dargestellt durch schwarze Punkte, gewonnen. Illustration der isolierten Pd-Atome auf Kohlenstoffnitrid (oben) und Aluminiumoxid (unten) (c). Während die Atome auf dem Aluminiumoxid-Trägermaterial instabil sind, zur Aggregation tendieren und somit Pd-Ansammlungen bilden, findet dies auf mpg-C₃N₄ nicht statt. Energieprofil für die Hydrierung von Acetylen über einem einzelnen Pd-Atom (d). Farbkodierung: Pd blau, C dunkelgrau, N violett, H weiß, O rot, Al grün.

von Feinchemikalien und pharmazeutischen Produkten angewendet werden kann. Zudem liegt die Selektivität zu 1-Hexan bei nahezu 100 %, solange die Reaktionstemperatur unter 363 K und der Druck unter 2 bar gehalten wird, was auf die Resistenz des Materials gegen die Bildung von β -Hydroxyen hinweist. Der Vergleich mit den Pd-basierten Referenzkatalysatoren offenbart die volle Tragweite dieser Ergebnisse (siehe auch Abbildung S7). Für die Hydrierung von 1-Hexin bei 343 K und 5 bar zeigen [Pd]mpg-C₃N₄ und Pd-HHDMA/TiS ähnliche Aktivität (1.41×10^3 und $1.38 \times 10^3 \text{ mol}_{\text{Produkt}} \text{ mol}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) und hohe Olefin-Selektivität (90 %). Dagegen zeigt der Lindlar-Katalysator zwar eine exzelle Selektivität zum Produktalken (90 %), doch trotz des hohen Palladiumgehalts (5 Gew.-%) eine wesentlich geringere Aktivität ($0.34 \times 10^3 \text{ mol}_{\text{Produkt}} \text{ mol}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Der Pd/Al₂O₃-Katalysator hingegen ist zwar aktiv ($0.96 \times 10^3 \text{ mol}_{\text{Produkt}} \text{ mol}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$), weist aber aufgrund der Bildung von Nebenprodukten wie Isomeren und Alkanen eine geringe Selektivität (69 %) zum entsprechenden Olefin auf. Die Resistenz von [Pd]mpg-C₃N₄ gegen Metallverlust (eine mögliche Ursache für die Deaktivierung von „Single-site“-Katalysatoren) wurde in einem katalytischen Test bei 343 K und 5 bar über 20 h untersucht (Abbildung 3b). Es konnte keine Reduktion der Alkin-Umsetzung und Alken-Selektivität beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass keine Metallagglomeration stattfindet (Abbildung 3c). Diese katalytische Leistung wurde für die Hydrierung von 2-Methyl-3-butin-2-ol zu 2-Methyl-3-butene-2-ol und 3-Hexin zu *cis*-3-Hexen verifiziert, um die Chemo- und Stereoselektivität des Katalysators in der Alkinhydrierung (*cis/trans*-Verhältnis > 20) aufzuzeigen. Schlussendlich wurde er auch in der Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin angewendet (siehe Abbildung S8 und die Hintergrundinformationen für Details zu Reaktionsbedingungen).

Um ein besseres Verständnis der herausragenden Eigenschaften von [Pd]mpg-C₃N₄ zu erreichen, führten wir DFT-Rechnungen mit Acetylenen durch (Abbildung 3d). Die Gründe für die Wahl dieses kleineren Alkins sind die folgenden: 1) diese Arbeit umfasst mehrere Reaktionspfade, mit oder ohne Berücksichtigung der unterstützenden Rolle des Trägermaterials, was die Rechnungen bereits verkomplizierter; 2) die starke Zerknitterung der Oberfläche des Kohlenstoffnitrids erschwert, in Kombination mit der Konformation größerer Alkine, eine gute Positionierung der Übergangszustände; und vor allem 3) die Adsorptionsenergien von Acetylen und 1-Hexin unterscheiden sich nur um wenige meV. Demnach könnten die Ergebnisse für Acetylen auf komplexere Verbindungen übertragen werden. Die Reaktion folgt sehr nah dem Pfad von homogenen Systemen^[10a] und findet auf den isolierten Pd Atomen in den Sechsachskavitäten statt (alternative Konfigurationen sind in den Hintergrundinformationen beschrieben). Auf den isolierten Pd-Zentren erfolgt die Hydrierung durch Koordination des molekularen Wasserstoffs mit -0.30 eV (B), der heterolytisch dissoziert (C) und eines der Wasserstoffatome an eines der N-Atome in der Gitterstruktur gebunden zurücklässt, während das zweite auf dem Pd-Atom landet. Somit nimmt das Trägermaterial aktiv an der Reaktion teil, ähnlich wie Liganden in der homogenen Katalyse. Das N-Atom wird also positiv polarisiert und die Aromatizität des Melem-Kerns geht teilweise verloren,

worauf das Pd-Atom teilweise aus der Pore herausgezogen wird. Gegenüber der Gasphasenmoleküle ist dieser Schritt fast barrierefrei, wenn man die Nullpunktsenergie berücksichtigt, und mit -1.34 eV exotherm. Die Acetylenverbindung kann unter Freisetzung von 0.5 eV in einer hochaktivierte Form ($\text{H-C-C-Winkel} = 153^\circ$) adsorbiert werden (D). Das H-Atom wird zum organischen Teil transferiert, was zu C_2H_3 (E) und C_2H_4 (F) führt. Die Energiebarriere für diesen letzten Schritt ist 0.5 eV . Anschließend desorbiert das Alken-Produkt (G). Folglich sind die Koordination des Produkts ohne Aktivierung^[10b] die Vermeidung von Überhydrierung und Oligomerisation, und die Absenz von Palladium(0)-Zentren gemäß der Bader-Analyse^[10c] verantwortlich für die hohe Selektivität des $[\text{Pd}]\text{mpg-C}_3\text{N}_4$.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass isolierte Pd-Atome stabil in den Sechsachskavitäten von mpg- C_3N_4 fixiert werden können, was die Entwicklung eines „Single-site“-Katalysators für die kontinuierliche Hydrierung von Alkinen und Nitroarenen ermöglicht. Das Material übertrifft die Aktivität von konventionellen, auf Nanopartikeln basierenden Katalysatoren bei gleichbleibend exzellenter Produktselektivität ($> 90\%$) und umgeht die typischen Stabilitätsprobleme, die bei der Verkleinerung der Ensemblegröße auftreten. Die Leistung wurde mithilfe von DFT-Rechnungen auf molekularer Ebene erklärt. Demnach werden die hohe Aktivität und Selektivität durch die einfache Wasserstoffaktivierung und Alkinadsorption auf den atomar verteilten Pd-Zentren ermöglicht. Das Trägermaterial simuliert enzymähnliche Umgebungen, wie sie zum Beispiel in Porphyrinen auftreten. Es wirkt sowohl als Abstandhalter, der die aktiven Zentren beinahe homogen verteilt, als auch als Ligand, der die Adsorption von potenziellen Katalysatorgiften (CO) verhindert und die Aktivierung von H_2 unterstützt, welche das Metall in seine aktive Form bringt. Wir glauben, dass dieser $[\text{Pd}]\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ -Katalysator einen Machbarkeitsnachweis für die Entwicklung neuer „Single-site“-Heterogenkatalysatoren darstellt und auf viele andere Reaktionen, wie verschiedene kontinuierliche Hydrierungen, C-C-Kupplungen und mehr, übertragen werden kann.

Experimentelles

Details zur Katalysatorsynthese und -charakterisierung, zu den katalytischen Tests und den theoretischen Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen. Mesoporöses polymeres graphitisches Kohlenstoffnitrid wurde durch thermisch induzierte Selbstkondensation von Cyanamid mit kolloidalem Siliciumoxid als Matrix hergestellt.^[6] Das Material wurde in Wasser aufgeschlämmt, deionisiert und mit einer wässrigen Lösung aus PdCl_2 und NaCl vermischt. Die entstandene Suspension wurde für 1 h bei Raumtemperatur in einem Ultraschallbad kräftig gerührt, nach Zugabe von NaBH_4 filtriert und getrocknet, resultierend in $[\text{Pd}]\text{mpg-C}_3\text{N}_4$. Die Drei-Phasen-Hydrierung von 1-Hexin wurde in einem kontinuierlichen Drei-Phasen-Reaktor^[2f,g,9] unter folgenden Bedingungen untersucht: Katalysatormasse $W_{\text{Kat}} = 0.1\text{ g}$ (Partikelgröße = $0.2\text{--}0.4\text{ mm}$), Temperatur $T = 303\text{--}363\text{ K}$, Druck $P = 1\text{--}8\text{ bar}$, Wasserstoffflussrate $F_G = 24\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ und Flüssigphasenflussrate $F_L = 1\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Dichtefunktionalrechnungen wurden mit dem Vienna-ab-initio-Simulationspaket durchgeführt,^[11] das es ermöglichte, die Struktur des Materials und seine Reaktivität zu modellieren.

Danksagung

Wir danken Dr. Frank Kumeich (ETH Zürich) und Dr. Roland Hauert (EMPA Dübendorf) für die STEM- bzw. XPS-Analyse, und Delft Solid Solutions B.V. für CO-CHEMisorptionsstudien. Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt von der ETH Zürich, dem Spanischen Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2012-33862), BSC-CNS und der ICIQ-Stiftung.

Stichwörter: Kohlenstoffnitrid · Palladium · Selektive Hydrierung · „Single-site“-Katalyse · Strömungsschemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11265–11269
Angew. Chem. **2015**, *127*, 11417–11422

- [1] R. A. Sheldon, H. van Bekkum, *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 351.
- [2] a) J. A. Anderson, J. Mellor, R. P. K. Wells, *J. Catal.* **2008**, *261*, 208; b) D. Teschner, J. Borsodi, A. Woottsch, Z. Révay, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, S. D. Jackson, R. Schlögl, *Science* **2008**, *320*, 261; c) M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Behrens, D. Teschner, Y. Grin, R. Schlögl, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14745; d) M. Garcia-Mota, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez, N. López, *J. Catal.* **2010**, *273*, 92; e) P. T. Witte, P. H. Berben, D. Vogt, J. W. Geus, *Top. Catal.* **2012**, *55*, 505; f) G. Vilé, N. Almora-Barrios, S. Mitchell, N. López, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5926; g) G. Vilé, N. Almora-Barrios, N. López, J. Pérez-Ramírez, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3767.
- [3] a) A. Borodziński, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 169; b) N. Semagina, L. Kiwi-Minsker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2009**, *51*, 147.
- [4] a) J. M. Thomas, R. Raya, D. W. Lewis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6456; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6614; b) J. M. Thomas, *Design and Applications of Single-Site Heterogeneous Catalysis*, Imperial College Press, London, **2012**, S. 3; c) J. Pérez-Ramírez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9892; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10076.
- [5] a) G. Kyriakou, M. B. Boucher, A. D. Jewell, E. A. Lewis, T. J. Lawton, A. E. Baber, H. L. Tierney, M. Flytzani-Stephanopoulos, E. C. H. Sykes, *Science* **2012**, *335*, 1209; b) S. F. J. Hackett, R. M. Brydson, M. H. Gass, I. Harvey, A. D. Newman, K. Wilson, A. F. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8593; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8747; c) X. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, T. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1740; d) E. J. Peterson, A. T. DeLaRiva, S. Lin, R. S. Johnson, H. Guo, J. T. Miller, J. H. Kwak, C. H. F. Peden, B. Kiefer, L. F. Allard, F. H. Ribeiro, A. K. Datye, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4885; e) H. Wei, X. Liu, A. Wang, L. Zhang, B. Qiao, X. Yang, Y. Huang, J. Miao, T. Zhang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5634.
- [6] a) F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4467; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4579; b) A. Thomas, A. Fisher, F. Göttmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893; c) Y. Li, X. Xu, P. Zhang, Y. Gong, H. Li, Y. Wang, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 10973.
- [7] Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 68; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 70.
- [8] a) M. W. Tew, H. Emerich, J. A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8457; b) M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* **2000**, *64*, 101; c) R. Arrigo, M. E. Schuster, Z. Xie, Y. Yi, G. Wowsnick, L. L. Sun, K. E. Hermann, M. Friedrich, P. Kast, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2740.

- [9] a) G. Vilé, J. Pérez-Ramírez, *Nanoscale* **2014**, *6*, 13476; b) G. Vilé, S. Wrabetz, L. Floryan, M. E. Schuster, F. Girgsdies, D. Teschner, J. Pérez-Ramírez, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1928.
- [10] a) J. López-Serrano, S. B. Duckett, A. Lledós, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9596; b) F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R. Z. Sørensen, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Science* **2008**, *320*, 1320; c) S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W.-D. Schneider, A. M. Ferrari, G. Pacchioni, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3453.
- [11] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558.

Eingegangen am 3. Juni 2015

Online veröffentlicht am 31. Juli 2015