

Heterogene Katalysatoren aus Palladium und leitfähigen Polymeren für die Heck-Reaktion

K.-M. Mangold, F. Meik, K. Jüttner

 E-mail: Mangold@dechema.de
 gefördert durch DFG

Laufzeit: 1.12.2000 bis 30.11.2002

 Deutsche
 Forschungsgemeinschaft
DFG

Hintergrund

In diesem Forschungsprojekt wird ein neuartiger Katalysator für die Heck-Reaktion entwickelt. Dieser Katalysator besteht aus einem leitfähigen Polymer (Polypyrrol PPy) in das Palladium-Partikel eingelagert sind. Die Heck-Reaktion ist eine Palladium-katalysierte C-C-Bindungsknüpfung von Aryl- oder Alkenylhalogeniden mit Alkenen. Das leitfähige Polymer ermöglicht den Elektronentransfer von einer Trägerelektrode auf die katalytisch aktiven Pd-Komplexe. Dies eröffnet die Möglichkeit, einer elektrochemischen Steuerung der Katalysatorreaktion durch Variation des Potentials, das am Katalysator anliegt.

Die Herstellung der Katalysator-Schichten und die Experimente zur Heck-Reaktion erfolgen in Acetonitril/0,1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat.

Zielsetzung

Das Forschungsprojekt beinhaltet folgende Schwerpunkte:

- Entwicklung von Methoden zur Herstellung von Katalysatoren aus leitfähigen Polymeren und Palladium-Partikeln.
- Charakterisierung der katalytischen Eigenschaften dieser Katalysatoren am Beispiel der Heck-Reaktion.

Ergebnisse

1. Herstellung der Katalysatorschicht PPy/Pd

Die Herstellung der Katalysatorschichten erfolgt in zwei Stufen: Zuerst wird galvanostatisch eine Polypyrrolschicht (1 mA/cm²; 0,1 M Pyrrol) erzeugt. Anschließend werden Palladium-Partikel aus einer Pd(OAc)₂-Lösung (0,01 M) elektrochemisch durch Potential-Doppelpulse (0,4 V/-0,6 V vs Ag/AgCl; Pulsdauer zw. 5 und 300s) oder potentiodynamisch (0,4 bis -0,6 V vs Ag/AgCl; 50 mV/s) abgeschieden. Bei dieser Methode bilden sich die Pd-Partikel vorwiegend nahe der Polypyrrol-Oberfläche, wo sie für die Edukte gut zugänglich sind.

Abb. 1 zeigt REM-Bilder einer Polypyrrolschicht nach der Elektropolymerisation (A) und nach einer anschließenden potentiodynamischen Belastung (B). Die Polarisation der Polypyrrol-Schicht führt zur Faltung der Oberfläche. Dies ist auf den Ionen- und Lösungsmittelaustausch während der Oxidation und Reduktion des Polymers zurückzuführen.

Abb. 2 zeigt, daß die Pd-Verteilung weitgehend homogen ist.

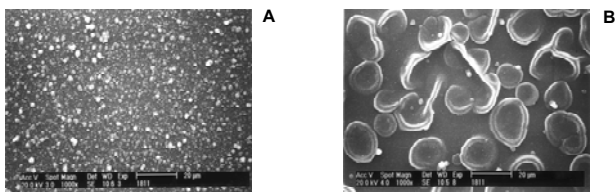


Abb. 1: REM-Aufnahmen einer galvanostatisch hergestellten Polypyrrol-Schicht (A) und nach 3 Zyklen potentiodynamischer Polarisation (-0,6 bis 0,4 V vs Ag/AgCl; 50 mV/s) (B).

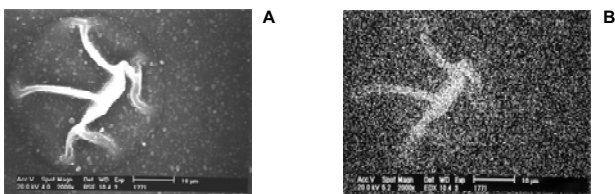


Abb. 2: REM-Aufnahmen (A) und EDX-Mapping der Pd-Verteilung (B) einer PPy/Pd-Oberfläche (galvanostatisch hergestellte Polypyrrol-Schicht und potentiodynamische Pd-Abscheidung [6 Zyklen, -0,6 bis 0,4 V vs Ag/AgCl, 50 mV/s, 21 µg/cm² Pd-Beladung]).

2. Elektrochemisch geführte Heck-Reaktion

Die Reaktion von Chlor-, Brom- oder Iodbenzol mit Styrol unter Bildung von *trans*-Stilben wird in situ mit Hilfe der UV-Vis-Spektroelektrochemie in paralleler Geometrie und ex situ mit Gaschromatographie untersucht. Abb. 3 und 4 zeigen die elektrokatalytische Bildung von *trans*-Stilben (307, bzw. 301 nm).

Als Nebenprodukte bilden sich ein Pd-Komplex durch Reaktion von Iodbenzol mit Pd (Bande bei 361 nm; Abb. 3) und Biphenyl durch Pd-katalysierte reduktive Kupplung von Iodbenzol.

Bei Vergleichsmessungen dieser Katalysatorschichten ohne Polarisation, konnte kein oder nur wenig Produkt nachgewiesen werden. Diese Versuche belegen, daß die Heck-Reaktion elektrokatalytisch geführt wird.

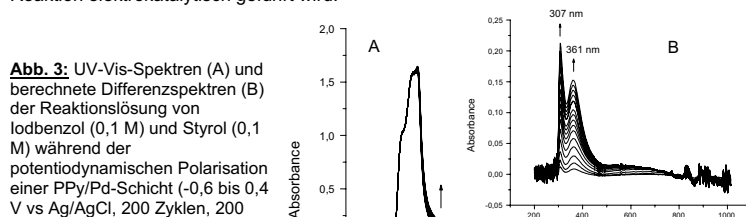


Abb. 3: UV-Vis-Spektren (A) und berechnete Differenzspektren (B) der Reaktionslösung von Iodbenzol (0,1 M) und Styrol (0,1 M) während der potentiodynamischen Polarisation einer PPy/Pd-Schicht (-0,6 bis 0,4 V vs Ag/AgCl, 200 Zyklen, 200 mV/s).

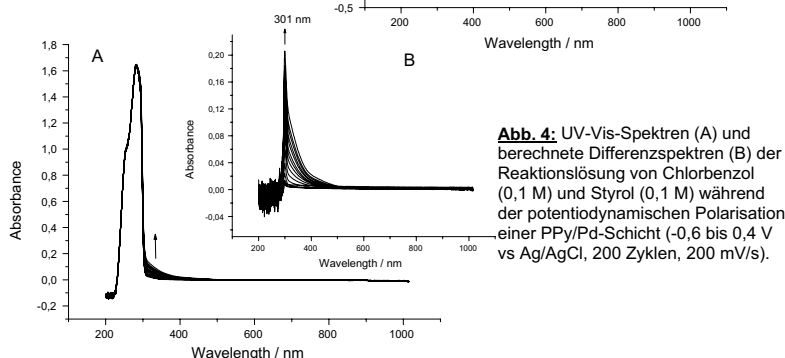


Abb. 4: UV-Vis-Spektren (A) und berechnete Differenzspektren (B) der Reaktionslösung von Chlorbenzol (0,1 M) und Styrol (0,1 M) während der potentiodynamischen Polarisation einer PPy/Pd-Schicht (-0,6 bis 0,4 V vs Ag/AgCl, 200 Zyklen, 200 mV/s).

Das Cyclovoltammogramm der Elektrokatalyse (Abb. 5) zeigt keine Peaks. Aus den Strömen und der Absorptionsbande von *trans*-Stilben berechnet sich eine 2-Elektronen-Reduktion pro *trans*-Stilben-Molekül. Die elektrochemische Beeinflussung der Heck-Reaktion erfolgt im Reaktionsschritt der reduktiven Eliminierung (Abb. 6).

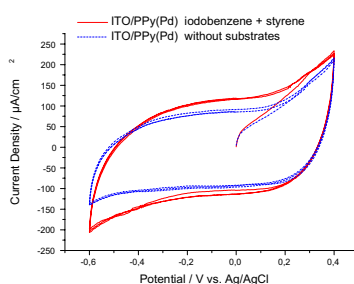


Abb. 5: Cyclovoltammogramme einer PPy/Pd-Schicht in einer Lösung mit und ohne Edukte (0,1 M Iodbenzol/0,1 M Styrol; 20 mV/s; 3 Zyklen).

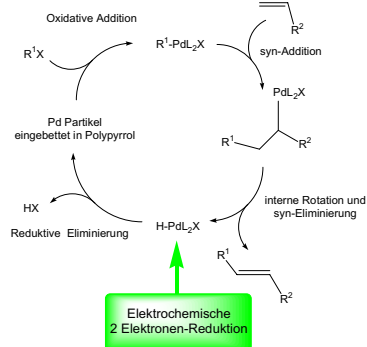


Abb. 6: Schema der Katalysatorreaktion.

Fazit und Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, daß ein Verbundsystem aus leitfähigem Polymer und Palladium-Partikeln für die Elektrokatalyse der Heck-Reaktion geeignet ist. Die Möglichkeit, auch chlorierte Edukte an diesen Katalysatoren umzusetzen, macht sie für technische Synthesen interessant.

Als weitere Aufgaben stehen die Aufklärung des Mechanismus der Reaktion und die Steigerung der Ausbeute an.