

Vom inerten zum katalytisch aktiven Mahlmedium: Galvanostatische Beschichtung für direkte Mechanokatalyse

Maximilian Wohlgemuth, Maike Mayer, Marisol Rappen, Fabian Schmidt, Roman Saure, Sven Grätz, und Lars Borchardt*

Abstract: Die inerten Mahlkugeln, die üblicherweise bei mechanochemischen Reaktionen verwendet werden, wurden mit Pd beschichtet und als Katalysator in der direkten mechanokatalytischen Suzuki-Reaktion eingesetzt. Mit hohen Ausbeuten (>80 %) können die Mahlkugeln in Abwesenheit von Lösungsmitteln, Liganden, Katalysatormolekülen und -pulvern mehrfach recycelt werden, wobei nur 0,8 mg Pd pro beschichteter Mahlkugel benötigt werden. Neben der Beschichtungsreihenfolge, wurde zudem das Trägermaterial und die Schichtdicke untersucht, um eine hohe Katalysatorretention, einen geringen Abrieb und einen hohen Umsatz zu erzielen. Der Ansatz wurde auf die Beschichtung von Mahlbechern übertragen, um das Zusammenspiel von katalytisch verfügbarer Oberfläche und mechanischer Energieeinwirkung bei der direkten Mechanokatalyse aufzuzeigen.

Einleitung

Mechanochemie beschreibt Festkörperreaktionen, die durch mechanische Energie ausgelöst werden.^[1] Üblicherweise werden die chemischen Verbindungen durch Stoß- oder Scherkräfte zur Reaktion gebracht, die durch den Zusammenstoß von Mahlkugeln in vibrierenden oder rotierenden Mahlbechern ausgelöst werden. Mechanochemie hat sich für die Synthese kleiner organischer Moleküle,^[1,2] Polymeren,^[3] supramolekularer Strukturen,^[4] funktionellen Materialien,^[5] Nanopartikel,^[6] organometallischer Verbindungen,^[7] Arzneimittel,^[8] und Biomoleküle^[9] bewährt. Neben der Übertragung von Energie und dem Mischen von Reagenzien ist die Interaktion des Mahlkörpers mit dem Reaktionsgemisch im Allgemeinen unerwünscht. Aus diesem Grund werden che-

misch inerte Mahlmaterialien wie Wolframkarbid (WC), Stahl, Zirkoniumoxid (ZrO_2) oder Polymere verwendet, und die Mahlparameter so eingestellt, dass deren Abrieb unterdrückt wird. Ein neuartiges Konzept, bei dem die Wechselwirkung der Mahlkugel mit den Reagenzien tatsächlich erwünscht ist, ist die direkte Mechanokatalyse. Hier sind die Mahlwerkzeuge der Katalysator, was große Vorteile in Bezug auf die Katalysatorabtrennung und die Wiederverwendbarkeit bietet.^[1,10] Mahlkugeln aus Pd, Ni oder Cu wurden bereits für Reaktionen wie Kreuzkupplungen,^[11,12] Cyclotrimerisierung^[13] und Hydrierung^[14] verwendet. Ein Nachteil der Verwendung von Mahlkugeln, die vollständig aus dem katalytischen Metall bestehen, sind ihre hohen Materialkosten, insbesondere bei Edelmetallen wie Pd. Ein noch größerer Nachteil ist die Schwierigkeit, die katalytische Aktivität der Mahlkugeln unabhängig von ihren Materialeigenschaften wie der Dichte einzustellen, um so wichtige Mahlparameter wie die kinetische Energie zu kontrollieren. Bislang gibt es keine Strategie, wie man die üblicherweise inaktiven Oberflächen von Mahlkugeln und Mahlbechern so beeinflussen kann, dass sie katalytisch aktiv werden, gleichzeitig jedoch ihre anderen mechanischen Eigenschaften erhalten bleiben. Darüber hinaus erschweren die mechanischen Stoß- und Scherkräfte, die zwischen Mahlkugeln und Bechern auftreten, mögliche Beschichtungstechniken.

In dieser Arbeit stellen wir ein Galvanisierungskonzept für Mahlmaterialien vor, das dem Abrieb, während mechanochemischer Reaktionen standhalten kann. Damit kann die katalytisch aktive Oberfläche auf jede beliebige metallkatalysierte Reaktion zugeschnitten werden und bietet gleichzeitig die Möglichkeit, den Energieeintrag zu kontrollieren, sowie die Kosteneffizienz (Hintergrundinformationen-Kapitel 2.4) und Nachhaltigkeit der direkten Mechanokatalyse erheblich zu steigern. Wir demonstrieren dies für die Suzuki-^[12] und die Glaser-Kopplung,^[11] identifizieren optimale Beschichtungssequenzen, Trägermaterialien und Schichtdicken, übertragen das Konzept auf die Beschichtung von Mahlbechern und klären das Wechselspiel zwischen katalytischer Oberfläche und mechanischer Einwirkung auf.

Ergebnisse und Diskussion

Zunächst konzentrierten wir uns auf die Beschichtung von Mahlkugeln mit Pd. Als Referenzreaktion wählten wir die Suzuki-Miyaura-Reaktion zwischen Phenylboronsäure (1 mmol) und Iodbenzol (1 mmol) unter Verwendung von 1 g K_2CO_3 als Base. Die Reaktion wurde 60 Minuten lang

[*] M. Wohlgemuth, M. Mayer, M. Rappen, F. Schmidt, R. Saure, Dr. S. Grätz, Prof. Dr. L. Borchardt
Inorganic Chemistry I,
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum (Deutschland)
E-mail: lars.borchardt@rub.de

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

bei 35 Hz mit einer beschichteten 10-mm-Mahlkugel in einem PFA-Becher durchgeführt. Ein umfangreiches Substrat screening für diese Reaktion unter Verwendung von festen Pd-Kugeln wurde in unserer früheren Arbeit durchgeführt.^[12] Leider erwies sich die direkte Abscheidung von Pd auf Stahlträgermaterialien als ungeeignet, da sie zu einem vollständigen Abrieb der Pd-Schicht beim Mahlen führte (Tabelle 1, Eintrag 1). In Anlehnung an die Literatur^[15] wurden verschiedene Beschichtungssequenzen (Tabelle 1, Hintergrundinformationen Abbildung S1) auf Mahlkugeln aus Stahl (1.3505) untersucht und nach 10 Zyklen der oben erwähnten Suzuki-Modellreaktion ausgewertet. Die Schichtdicke aller verwendeten Kugeln wurde zur besseren Vergleichbarkeit auf 400 nm festgelegt. Diejenigen Beschichtungssequenzen, die auf Palladium auf einer Goldschicht basieren, wiesen eine längere Haltbarkeit auf,^[16] was durch eine durchschnittliche Ausbeute von >55 % nach zehn Reaktionen belegt wird. Jede andere Sequenz mit Pd direkt auf Ni, Cu oder Stahl führte zu hohem Abrieb und folglich zu geringen Ausbeuten von weniger als 20 % nach 10 Reaktionen. Auch eine Cu- und Ni-Schicht unter der Au-Schicht zeigte positive Auswirkungen. Daher haben wir folgende Standardbeschichtungsreihenfolge gewählt, um eine langfristige Stabilität zu erreichen: Erstens Kupfer (Haftvermittler), zweitens Nickel (Diffusionsbarriere), drittens Gold (Trägerschicht) und schließlich Palladium (Katalysator) (Tabelle 1, Eintrag 5). Es ist zu beachten, dass Referenzversuche bewiesen haben, dass weder die verwendeten Zwischenschichten selbst zur Suzuki-Kopplung beiträgt (Hintergrundinformationen Tabelle S1), noch ist irgendein mögliches abgeschliffenes Material katalytisch aktiv. ICP-OES-Messungen ergaben einen Verlust von 1 µg Pd pro Stunde, was mit einer reinen Pd-Kugel vergleichbar ist.^[12] Um Letzteres zu bestätigen, haben wir Pd-Kugeln ohne Substrat gemahlen (um Abrieb zu erzeugen) und dann die Mahlkugeln durch inerte Zirkoniumoxidadukten ersetzt und das Substrat hinzugefügt. Bei einer weiteren Mahldauer von 60 Minuten entsteht kein Produkt, was bestätigt, dass die Pd-Schicht die Reaktion katalysiert und nicht der Abrieb.

Die ersten Reaktionszyklen zeigen eine quantitative Ausbeute, so dass die beschichteten Kugeln mit der katalytischen Aktivität einer reinen Pd-Kugel vergleichbar sind

Tabelle 1: Ausbeute und Abrieb bei verschiedenen Beschichtungssequenzen und Trägermaterialien, gemittelt über 10 Reaktionen.

Eintrag	Cu	Ni	Au	Pd	Abrieb [%]	Ø Ausbeute [%]
1	-	-	-	+	99	13
2	-	-	+	+	71	57
3	+	-	-	+	86	19
4	+	+	-	+	99	15
5	+	+	+	+	51	82
Eintrag	Material	Nr. Reaktionen > 20% Ausbeute			Ø Ausbeute [%]	
6	Steel 1.3505 10				82	
7	Steel 1.4125 2				22	
8	Steel 1.4401 5				34	
9	K-Monel 10				77	
10	Bronze 8				49	

(Abbildung 1), während die erforderliche Pd-Menge massiv auf 0,8 mg reduziert wird (im Vergleich zu einer 4 g schweren Pd-Kugel und 22,7 mg (10 mol %) für Pd(OAc)₂ oder 10,8 mg (10 mol %) für Pd Pulver). Dies entspricht einer durchschnittlichen Turn-over-Frequenz (TOF) von über 640000 h⁻¹, die größer ist als jede klassische mechanochemisch katalysierte Reaktion (Hintergrundinformationen Tabelle S2, Abbildungen S2 und 3). Darüber hinaus zeigen PXRD-Synchrotron-Insitu-Messungen (Hintergrundinformationen Abbildung S4), dass die Reaktionskinetik bei der Verwendung von Pd-beschichteten Mahlkugeln ähnlich ist

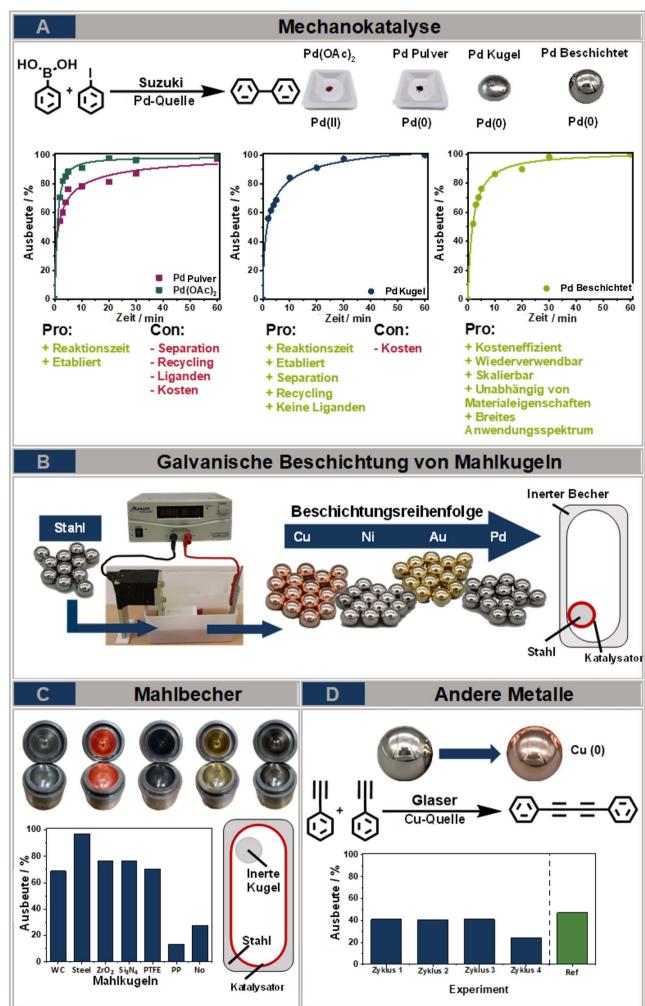


Abbildung 1. A) Kontext und Vergleich von Pd-katalytischen Suzuki-Reaktionen in der Mechanochemie. Für Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen Abschnitt 2. B) Ideale Beschichtungsreihenfolge für galvanisch beschichtete Mahlwerkzeuge. C) Anwendung des Konzepts der Beschichtung von Mahlkugeln auf Mahlgefäß. Eine inerte Mahlkugel in 19 mL beschichtetem Stahlgefäß mit 1 mmol Phenylboronsäure, Iodbenzol (1 Äq.) und 1 g K₂CO₃ mit LAG (EtOH): $\eta = 0,15$; 35 Hz, 1 h Mixermühle (MM500). D) Anwendung des Konzepts der beschichteten Mahlwerkzeuge für die direkte Mechanokatalyse auf andere katalytische Reaktionen. Glaser: Eine kupferbeschichtete Kugel in einem PFA-Gefäß (19 mL), 0,28 mmol Phenylacetylen, 1,7 g K₂CO₃; 30 Hz, 90 min, Schwingmühle (MM400). Übersetzt mit www.DeepL.com/Translator (kostenlose Version)

wie bei der Verwendung von reinen Pd-Mahlkugeln.^[12] Die Reaktion wurde in verschiedenen Bechertypen wie PFA, PTFE, Stahl oder ZrO₂ untersucht (Abbildung S5) und zeigte in allen Bechern eine nahezu quantitative Ausbeute.

Nach der Festlegung der Beschichtungsreihenfolge untersuchten wir den Einfluss verschiedener Trägermaterialien auf die Haltbarkeit der Beschichtung. Für diesen Vergleich wählten wir fünf verschiedene Stähle, vier Legierungen, drei Keramiken und drei Polymere (Hintergrundinformationen Tabelle S3). Unabhängig davon, welches Trägermetallmaterial verwendet wurde, zeigte der erste katalytische Zyklus einen Umsatz von >95 % im oben genannten Reaktionsprotokoll (Hintergrundinformationen-Tabelle S4).

Anschließend wurden die verschiedenen Trägermaterialien auf ihre katalytische Langzeitaktivität und Abriebfestigkeit getestet (Tabelle 1, Einträge 6 bis 10, Hintergrundinformationen-Tabelle S4), beides Schlüsselparame ter für die Katalysatorleistung. Daher wurde die oben erwähnte Katalyse mehrmals durchgeführt, bis die katalytische Aktivität unter einer Produktausbeute von 20 % fiel. In dieser Studie zeigte keiner der Polymer- oder Keramikträger eine Aktivität über den ersten Zyklus hinaus, was auf den Abrieb des leitenden Metallklebers zurückzuführen ist. Gleichzeitig widerstehen Stahl und andere Legierungen der mechanischen Belastung durch das Mahlen deutlich besser, wobei Stahl 1.3505 und K-Monel (Tabelle 1, Eintrag 6 und 9) sogar nach 10 Zyklen noch eine katalytische Aktivität von über 20 % aufweisen. Es zeigte sich auch, dass der Rückgang der katalytischen Aktivität stark von der Materialzusammensetzung abhängt. Aufgrund ihrer stabilen Oxidschichten zeigten die Werkstoffe mit einem hohen Chromanteil (Hintergrundinformationen-Tabellen S3 und 4) eine geringere Langlebigkeit der galvanischen Schichten als Werkstoffe mit einem geringen Chromanteil. Eingehende Untersuchungen dieses Verhaltens zeigten, dass der mechanische Schwachpunkt die Grenzfläche zwischen dem Stahl und der ersten Schicht - Kupfer - ist. Bei den ersten Reaktionen sind nur leichte Kratzer in der Palladiumschicht sichtbar (Abbildung 2). Nach mehreren Versuchen wächst die Stahloberfläche jedoch zusehends auf der Kugel (Abbildung 2), was auf einen Bruch zwischen Kupfer und Stahl als Hauptmechanismus für die Degeneration der Kugel hindeutet. Unter den am besten geeigneten Trägermaterialien wurde Stahl 1.3505 als Standardmaterial für alle folgenden Reaktionen festgelegt, da er vergleichsweise preiswert und leicht verfügbar ist.

Da die Schichtdicke bei der Galvanisierung ebenfalls eine wichtige Rolle spielt und ein Parameter ist, der sich leicht steuern lässt, untersuchten wir den Einfluss der Pd-Schichtdicke und modifizierten das Beschichtungsprotokoll, um sechs verschiedene Pd-Schichten mit unterschiedlichen Dicken zwischen 150 und 1200 nm herzustellen (Hintergrundinformationen Tabelle S5). Unabhängig von der Pd-Schichtdicke beträgt der Umsatz nach einem katalytischen Zyklus >95 % (Hintergrundinformationen Abbildung S6), der jedoch mit jedem Zyklus abnimmt. Besonders dicke (> 1000 nm) und dünne (< 250 nm) Schichten scheinen am stärksten vom Abrieb betroffen zu sein. Bei den dickeren Pd-Schichten ist es möglich, dass während des sauren Galvanisierungsprozesses Wasserstoff in die Pd-Schicht absorbiert

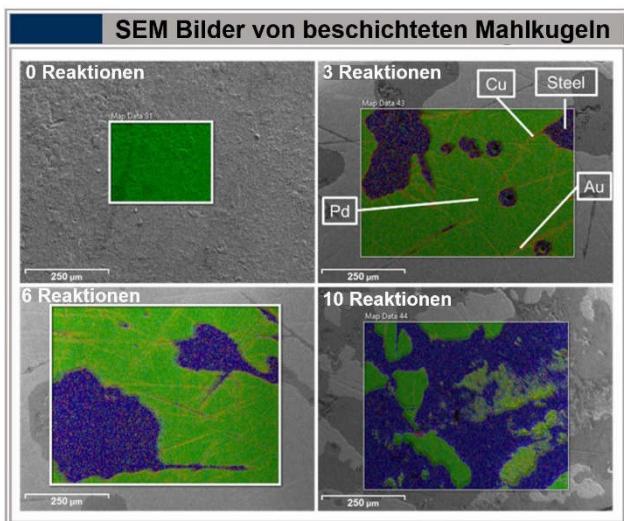


Abbildung 2. SEM pictures of the surface's development of the cycled ball: Before usage, with 100% Palladium on the surface. After three reactions, with 77.9% Palladium, 15.7% Steel and 6.4% Gold, Nickel, and Copper on the surface. After six reactions, with 61.3% Palladium, 36.9% Steel and 1.8% Gold, Nickel, and Copper on the surface. After ten reactions, with 27.5% Palladium, 69.1% Steel and 3.4% Gold, Nickel, and Copper on the surface. Green: Palladium, Yellow: Gold, light blue: Nickel, Orange Copper, dark blue: Iron.

wird, was dazu führt, dass sie schneller brechen als dünne Schichten,^[16] während letztere aufgrund ihrer geringen Dicke ebenfalls leichter splittern. Diese Theorien werden durch REM-Bilder (Hintergrundinformationen-Abbildungen S7 und 8) bestätigt, die zwei Arten von Abrieb zeigen. Zum einen entstehen kleine Kerben, durch die die Schichten ausgedünnt und anschließend abgetragen werden, und kleinere Krater, die die Stahloberfläche der Kugel erreichen. Letzteres war bei sehr dicken und dünnen Kugeln vorherrschend. Der Abrieb ist also nicht gleichmäßig über die Kugel verteilt, sondern eher punktuell (SEM) (Abbildung 2). Interessanterweise zeigen mittlere Schichtdicken von etwa 250–500 nm die besten Ergebnisse, da sie eine längere Aktivitätserhaltung bei mittlerem Verlust der Katalysatorschicht aufweisen. Je nach Reaktion erreichten sie bis zur 8. Reaktion eine Ausbeute von bis zu 80 % und zeigten bei der 10. Reaktion jeweils eine Ausbeute von über 20 %. Diese Ergebnisse werden auch durch REM-Aufnahmen untermauert, bei denen der prozentuale Anteil des Palladiums auf der Oberfläche nach zehn Reaktionen bestimmt wurde. Während die Mahlkugel mit einer anfänglichen Schichtdicke von 445 nm eine Fläche von etwa 61 % Palladium aufwies, hatten die Kugeln mit 1200 nm und 161 nm eine Palladiumfläche von etwa 41 % bzw. 53 % (Hintergrundinformationen Abbildung S8). Daraus schließen wir, dass die langfristige katalytische Aktivität von der Integrität der Schicht abhängt. Dies zeigt auch, dass die Dicke der Pd-Schicht die Gesamtlebensdauer beeinflusst. Die Ursache für den Abrieb konnte auch auf die verwendete Base eingeschränkt werden. Die Verwendung weicherer Basen wie Natriumacetat anstelle von K₂CO₃ minimierte zwar die Beschädigung,

gung der Kugeloberfläche, führte aber zu keiner Produktbildung.

Um die Lebensdauer des Katalysators zu erhöhen, wurde die Wiederbeschichtung der Pd-Schicht untersucht und es war möglich, dem Ertragsrückgang entgegenzuwirken. Wenn die obere Pd-Schicht bei jedem Zyklus neu beschichtet wird, kann die katalytische Aktivität konstant über 94 % gehalten werden (Hintergrundinformationen Tabelle S6). Bei einer Wiederbeschichtung nach jedem fünften Zyklus bleibt die katalytische Aktivität 25 Zyklen lang über 65 %. REM-Bilder (Hintergrundinformationen Abbildung S7) zeigen den Grund für den Rückgang der katalytischen Aktivität; sobald eine Zerstörung unter die Au-Schicht eindringt, kann selbst eine Neubeschichtung diesen Bruch nicht mehr reparieren und es kommt zu einem irreversiblen Schichtabrieb. Ein weiterer Ansatz, um dem Rückgang der Ausbeute entgegenzuwirken, besteht darin, die Reaktionszeit schrittweise alle fünf Reaktionen um 30 Minuten zu erhöhen. Es stellte sich heraus, dass die Ausbeute bei bis zu 15 Reaktionen über 60 % gehalten werden konnte. Bei den letzten Reaktionen sank die Ausbeute rapide, da die Kugeloberfläche länger exponiert war und die Beschichtungen vollständig abgenutzt wurden (Hintergrundinformationen Abbildungen S7 und 8). Die Untersuchung der Kugeloberfläche am Ende des Experiments ergab eine Pd-Oberfläche von weniger als 5 %.

Während massive Pd-Mahlbecher aus Kostengründen undenkbar waren, ermöglicht der Beschichtungsansatz nun die Beschichtung von Mahlkugel, Mahlbecher oder sogar beidem. Die Anwendung unseres Standardbeschichtungsprotokolls auf einen Mahlbecher aus Stahl und die Durchführung der Modellkatalyse mit Stahlkugeln liefert die gleichen hohen Umsätze von >95 % wie die Verwendung von beschichteten Mahlkugeln. Um das Konzept zu erweitern, untersuchten wir den Einfluss der Beschichtungsfläche, während gleichzeitig die eingebrachte Energie konstant gehalten wurde. Da Reaktionszeiten von 30 Minuten in allen Systemen zu quantitativen Ausbeuten führten, verkürzten wir die Reaktionszeit auf 10 Minuten, um den Einfluss der Katalysatoroberfläche zu bestimmen (Abbildung 3). Die erzielten Ergebnisse sind für das Verständnis der direkten Mechanokatalyse insgesamt von großer Bedeutung, da sie zeigen, dass selbst eine 14-fache Vergrößerung der theoretisch verfügbaren katalytischen Oberfläche bei der Beschichtung eines Bechers im Vergleich zu einer reinen Mahlkugel nur einen geringen Einfluss auf die Ausbeute hat (Abbildung 3, Tabelle 2). Der entscheidende Faktor für diese Art von Reaktion ist daher das Vorhandensein des Katalysators an der Aufprallstelle, und das ist sowohl für die Kugel als auch für den Becher im gleichen Maße gegeben.

Die Bedeutung dieses Schlagereignisses wird auch deutlich, wenn das Kugelmaterial innerhalb eines beschichteten Mahlbechers variiert wird. Die Ausbeute korreliert mit der Dichte der Mahlkugeln und damit mit der gewonnenen kinetischen Energie beim Mahlen. Dies deutet darauf hin, dass die mechanische Energie tatsächlich entscheidend für die direkte Mechanokatalyse ist und die Rolle der Mechanochemie über das reine Mischen hinausgeht. Zwei Experimente scheinen aus dieser Reihe herauszufallen; erstens

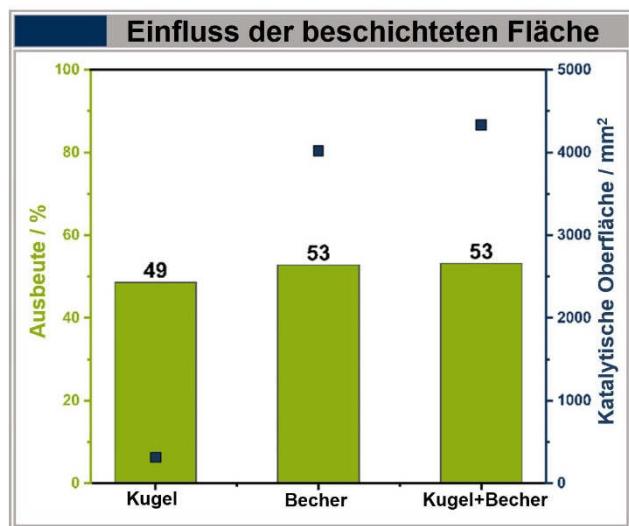


Abbildung 3: Ausbeuten mit unterschiedlich großen Katalysatoroberflächen. Beschichtete Kugel in Stahlgefäß (19 ml); Stahlkugel in beschichtetem Stahlgefäß (19 mL) beschichtete Stahlkugel in beschichtetem Stahlgefäß (19 mL); 1 mmol Phenylboronsäure, Iodbenzol (1 Äq.), 1 g K_2CO_3 Lag (EtOH): $\eta=0,15$; 35 Hz, 10 min Schwingmühle (MM500).

Tabelle 2: Ausbeuten aus dem beschichteten Stahlbecher, mit verschiedenen Mahlkugeln und ihrer theoretischen kinetischen Energie, berechnet mit $E_{kin} = \frac{1}{2} m \cdot v^2$. Eine Kugel in beschichtetem Stahlbecher (19 mL), 0,1 mmol Phenylboronsäure, Iodbenzol (1 Äq.), 1 g K_2CO_3 Lag (EtOH): $\eta=0,15$; 35 Hz, 1 h Mischnmühle (MM500). Stahlkugel als zukünftige Referenzmethode hervorgehoben.

Eintrag	Kugel Material	Kinetische Energie [m]	Dichte [g cm^{-3}]	Ausbeute [%]
1	WC	15,2	15,6	69
2	Stahl ^[a]	7,9	7,8	99
3	Stahl ^[b]	7,9	7,8	97
4	ZrO_2	5,9	5,6	77
5	Si_3N_4	3,4	3,2	76
6	PTFE ^[c]	3,0	2,2	70
7	PP	0,8	0,9	14
8	Keine Kugel	–	–	28
9	Keine Kugel (5 h)	–	–	43
10	Keine Kugel (10 h)	–	–	74
11	Keine Kugel (30 h)	–	–	78
12	Keine Kugel (48 h)	–	–	98

[a] Beschichtete Stahlkugel. [b] Unbeschichtete Stahlkugel. [c] PTFE-Kugel mit Eisenkern.

zeigen WC-Kugeln mit der höchsten Dichte eine leicht verringerte Ausbeute im Vergleich zu dem leichten Stahl (Tabelle 2, Eintrag 1). Dies ist auf den extremen Energiestoß beim Mahlen zurückzuführen, der zur vollständigen Zerstörung der Pd-Schicht im beschichteten Becher geführt hat (Hintergrundinformationen Abbildung S9), so dass an der Aufprallstelle nicht genügend Palladium zur Katalyse der Reaktion vorhanden ist. Zweitens liefert auch das

Schütteln ohne Kugel eine beachtliche Ausbeute von 28 % nach 1 h (Abbildung S10). Diese Beobachtung ist aus drei Gründen bedeutend: Sie zeigt, dass i) die Beschleunigung der Substratpartikel und ihre Selbstdiffusion während des Mahlens bereits zu Umsatz an der katalytisch aktiven Becheroberfläche führt; ii) da das Mahlen mit leichten PP-

Kugeln eine geringere Ausbeute zeigt als das Mahlen ohne Kugeln, deutet dies darauf hin, dass ein Material benötigt wird, das hart genug ist, um einen Zerkleinerungseffekt zu erzielen, aber nicht zu hart, um die Schichten nicht zu zerstören. Bei diesem Ansatz scheinen die PP-Kugeln den Mischeffekt zu behindern, wahrscheinlich durch Verdichtung des Pulvers und damit Behinderung der Diffusion. iii) Durch Verlängerung der Mahldauer auf 30 Stunden kann sogar eine vollständige Umwandlung ohne erkennbaren Abrieb erreicht werden. Dies unterstreicht, dass die Katalysatoroberfläche im Gegensatz zu einer typischen heterogenen Katalyse eine untergeordnete Rolle spielt. Die Bewegung der Substrate sorgt für eine kontinuierliche Auffrischung der Oberfläche und ermöglicht somit kleinere aktive Katalysatoroberflächen.

In Bezug auf die Zyklisierbarkeit (Abbildung 4) schneidet die beschichtete Becher besser ab als eine beschichtete Stahlkugel, da der Becher eine größere Menge an katalytisch aktiver Oberfläche aufweist und somit kleine Mengen an Oberflächenzerstörung nur geringe Auswirkungen auf die gesamte katalytische Aktivität des Bechers haben.

Um das Potenzial des Beschichtungsansatzes voll auszuschöpfen, führten wir ein Screening mit mehreren halogenierten aromatischen Substraten durch (Abbildung 5). Dies zeigt, dass die beschichtete Kugel einer festen Palladiumkugel ebenbürtig ist und ein breites Spektrum an funktionellen Gruppen toleriert. Darüber hinaus zeigte die Einführung verschiedener Liganden, die für C–C-Kupplungsreaktionen typisch sind (Hintergrundinformationen Kapitel 2.9), keine positiven Auswirkungen. Um die Vielseitigkeit der vorgestellten Methode zu verdeutlichen, wurde eine weitere Reaktion untersucht, die eine andere Metallbeschichtung erfordert. Unsere Wahl fiel auf die kupferkatalysierte Glaser-Kupplung mit galvanisch beschichteten Stahlmahlkügeln. Während das weichere Kupfer unter dem leicht erhöhten Abrieb der katalytischen Schicht litt (Abbildung 1D, Hintergrundinformationen Tabelle S7), konnte die generelle Vielseitigkeit unseres Ansatzes durch das Erreichen ähnlicher Ausbeuten (42 %) wie beim direkten mechanochemischen Ansatz unter Verwendung von Bronze-Mahlkügeln (47 %) gezeigt werden.

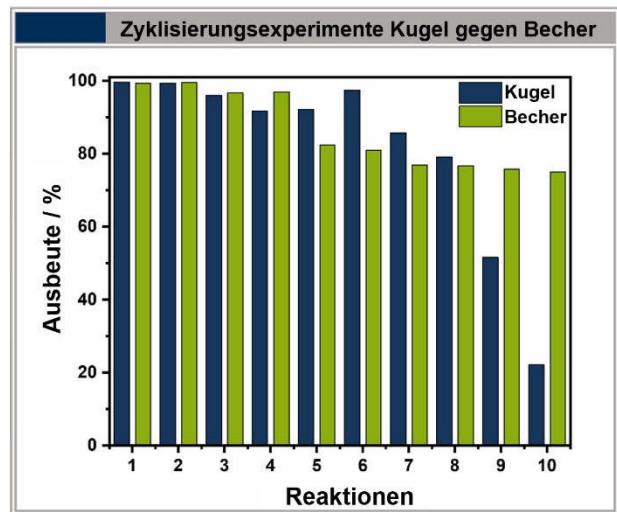


Abbildung 4. Ausbeuten über 10 Zyklen für eine beschichtete Kugel in einem Stahlgefäß (19 ml) und eine Stahlkugel in einem beschichteten Stahlgefäß (19 ml). 1 mmol Phenylboronsäure, Jodbenzol (1 Äquivalent), 1 g K_2CO_3 Lag (EtOH): $\eta = 0,15$; 35 Hz, 10 min Schwingmühle (MM500).

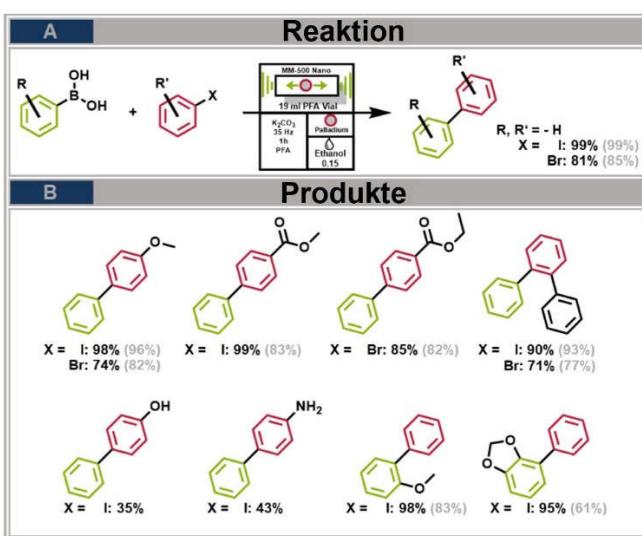


Abbildung 5. Suzuki-Kupplung unter Verwendung beschichteter Stahlkügeln mit verschiedenen Substraten. A) Standardreaktion mit Iodbenzol und Brombenzol. B) Verschiedene synthetisierte Produkte mit ihrer Ausbeute. Die Ausbeuten einer festen Palladiumkügel sind in grauen Klammern angegeben.^[12] Eine beschichtete Stahlkügel in PFA-Gefäß (19 mL), 0,1 mmol Phenylboronsäure, halogeniertes aromatisches Substrat (1 Äq.), 1 g K_2CO_3 LAG(EtOH): $\eta = 0,15$; 35 Hz, 1 h Schwingmühle (MM500).

Zusammenfassung

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass herkömmliche Stahlmühlen mit einer dünnen Pd-Schicht beschichtet werden können, um eine hohe katalytische Aktivität für mehrere Zyklen in der direkten mechanochemischen Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion zu erreichen, die mit der Verwendung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Pd-Ruß oder sogar festen Pd-Kugeln vergleichbar oder sogar besser ist. Damit konnte die benötigte Pd-Menge auf 0,8 mg pro Kugel reduziert werden, was zu einem hervorragenden TOF von mehr als $600\,000 \text{ h}^{-1}$ und damit zu deutlich geringeren Kosten im Vergleich zu den oben genannten Alternativen führte. Wir identifizierten die Beschichtungssequenz Stahl-Kupfer-Nickel-Gold-Palladium, einen chromarmen Trägerstahl sowie eine Pd-Schichtdicke zwischen 250–600 nm als vorteilhaft, um minimalen Abrieb

und hohe Zyklisierbarkeit zu erreichen. Wir übertrugen die Beschichtungssequenz auf die Mahlbecher, um eine noch höhere Katalysatorrückhaltung zu erreichen. Damit konnten wir die katalytische Aktivität von der Masse der Mahlkugeln und damit der eingebrachten kinetischen Energie entkoppeln. Dabei haben wir nur den Katalysator am Ort der mechanochemischen Einwirkung als wichtig identifiziert und nicht die gesamte verfügbare Pd-Oberfläche. Schließlich übertrugen wir diesen neuartigen Beschichtungsansatz auf die Cu-katalysierte Glaser-Kupplung, um seine Vielseitigkeit zu demonstrieren.

Danksagung

Wir danken dem DESY (Hamburg, Deutschland), Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft HGF, für die Bereitstellung der experimentellen Einrichtungen. Teile dieser Forschung wurden an der PETRA III-Beamline P02.1 durchgeführt. Weiterhin geht ein besonderer Dank an Stefanie Hutsch für die Anfertigung von Niedervakuum rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und röntgenphotoelektronenspektroskopischen Analysen. Wir danken dem Europäischen Forschungsrat (ERC) für die Finanzierung im Rahmen des Forschungs- und Innovationsprogramms Horizont 2020 der Europäischen Union (“Mechanocat”, Finanzhilfevereinbarung Nr. 948521). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Galvanisieren · Kugelmühlen · Mechanochemie · Suzuki Miyaura Kreuzkupplung · Übergangsmetallkatalyse

- [1] A. Porcheddu, E. Colacino, L. de Luca, F. Delogu, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8344.
- [2] a) E. Colacino, A. Porcheddu, I. Halasz, C. Charnay, F. Delogu, R. Guerra, J. Fullenwarth, *Green Chem.* **2018**, *20*, 2973; b) J. G. Hernández, C. Bolm, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12582; c) W. Pickhardt, M. Wohlgemuth, S. Grätz, L. Borchardt, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 14011; d) K. Kubota, T. Seo, K. Koide, Y. Hasegawa, H. Ito, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 111; e) S. Grätz, M. Oltermann, C. G. Vogt, L. Borchardt, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 7569; f) D. M. Baier, S. Grätz, B. F. Jahromi, S. Hellmann, K. Bergheim, W. Pickhardt, R. Schmid, L. Borchardt, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 38026.
- [3] a) A. Krusenbaum, J. Geisler, F. J. L. Kraus, S. Grätz, M. V. Höfler, T. Gutmann, L. Borchardt, *J. Polym. Sci.* **2022**, *60*, 62; b) A. Krusenbaum, S. Grätz, S. Bimmermann, S. Hutsch, L. Borchardt, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 25509; c) H. M. Klukovich, T. B. Kouznetsova, Z. S. Kean, J. M. Lenhardt, S. L. Craig, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 110; d) T. Rensch, S. Fabig, S. Grätz, L. Borchardt, *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202101975; e) A. Krusenbaum, S. Grätz, G. T. Tigineh, L. Borchardt, J. G. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 2873.
- [4] a) B. Icli, N. Christinat, J. Tönnemann, C. Schüttler, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3154; b) D. Braga, S. L. Giaffreda, F. Grepioni, A. Pettersen, L. Maini, M. Curzi, M. Polito, *Dalton Trans.* **2006**, 1249; c) M. R. Caira, L. R. Nassimbeni, A. F. Wildervanck, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 2213; d) D. Cincic, T. Friscić, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 747; e) W. Yuan, T. Friscić, D. Apperley, S. L. James, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3916; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4008; f) S. Ni, M. Hriberek, S. K. Baddigam, F. J. L. Ingner, A. Orthaber, P. J. Gates, L. T. Pilarski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6660; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 6734.
- [5] a) A. P. Amrute, B. Zibrowius, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 4699; b) D. Hasa, G. S. Rauber, D. Voinovich, W. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7371; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7479; c) I.-Y. Jeon, S.-Y. Bae, J.-M. Seo, J.-B. Baek, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 6961; d) M. Baláž, *Acta Biomater.* **2014**, *10*, 3827.
- [6] a) A. Moores, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* **2018**, *12*, 33; b) T. Tsuzuki, *Commun. Chem.* **2021**, *4*, 143; c) P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. M. Criado, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F. J. Gotor, et al., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7571; d) T. Tsuzuki, *Commun. Chem.* **2021**, *4*, 143.
- [7] a) Q. Cao, J. L. Howard, E. Wheatley, D. L. Browne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11339; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11509; b) J. G. Hernández, N. A. J. Macdonald, C. Mottillo, I. S. Butler, T. Friščić, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1087; c) K. Kubota, R. Takahashi, H. Ito, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5837; d) D. Eppel, A. Eryigit, M. Rudolph, M. Brückner, F. Rominger, A. M. Asiri, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13636; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 13749.
- [8] a) D. Tan, L. Loots, T. Friščić, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7760; b) A. Delori, T. Friščić, W. Jones, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 2350; c) P. Ying, J. Yu, W. Su, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 1246; d) F. Puccetti, S. Lukin, K. Užarević, E. Colacino, I. Halasz, C. Bolm, J. G. Hernández, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202104409; e) G. Štefančić, S. Krehula, I. Štefančić, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9245.
- [9] a) N.-H. Kalson, D. Furman, Y. Zeiri, *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 1041; b) Z. Liu, T. Yago, N. Zhang, S. R. Panicker, Y. Wang, L. Yao, P. Mehta-D'souza, L. Xia, C. Zhu, R. P. McEver, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15196; c) D. Rodriguez-Padrón, A. R. Puente-Santiago, A. M. Balu, A. A. Romero, R. Luque, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7635.
- [10] S. Hwang, S. Grätz, L. Borchardt, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 1661.
- [11] a) W. Pickhardt, S. Grätz, L. Borchardt, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12903; b) C. G. Vogt, S. Grätz, S. Lukin, I. Halasz, M. Etter, J. D. Evans, L. Borchardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18942; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 19118; c) C. G. Vogt, M. Oltermann, W. Pickhardt, S. Grätz, L. Borchardt, *Adv Energy Sustain Res* **2021**, *2*, 2100011; d) D. A. Fulmer, W. C. Shearouse, S. T. Medonza, J. Mack, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1821.
- [12] W. Pickhardt, C. Beaković, M. Mayer, M. Wohlgemuth, F. J. Leon Kraus, M. Etter, S. Grätz, L. Borchardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205003; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202205003.
- [13] a) T. L. Cook, J. A. Walker, J. Mack, *Green Chem.* **2013**, *15*, 617; b) L. Chen, M. O. Bovee, B. E. Lemma, K. S. M. Keithley, S. L. Pilson, M. G. Coleman, J. Mack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11084; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11236; c) R. A.

- Haley, A. R. Zellner, J. A. Krause, H. Guan, J. Mack, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2464.
- [14] Y. Sawama, T. Kawajiri, M. Niikawa, R. Goto, Y. Yabe, T. Takahashi, T. Marumoto, M. Itoh, Y. Kimura, Y. Monguchi, et al., *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3773.
- [15] M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern Electroplating*, Wiley, New York, NY, **2011**.
- [16] H. C. Angus, *Br. J. Appl. Phys.* **1962**, *13*, 58.

Manuskript erhalten: 28. August 2022

Akzeptierte Fassung online: 13. September 2022

Endgültige Fassung online: 19. Oktober 2022