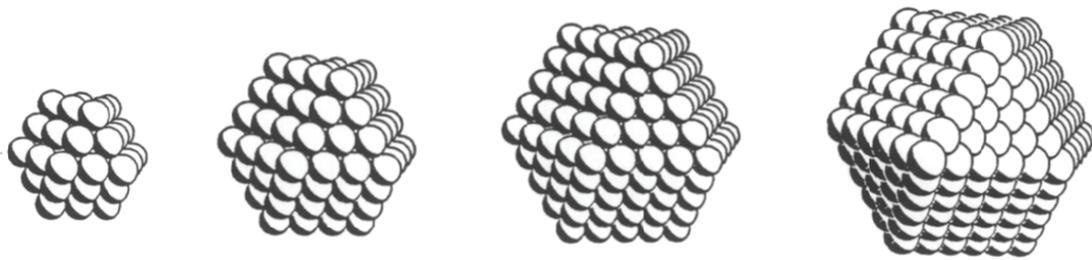


# **Neue wasserlösliche Rhodium-, Palladium- und Platin-Nanocluster:**

**Synthese, Steuerung der Partikelgröße und der  
katalytischen Eigenschaften**



Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Julija Glöckler**

aus Kasan

Dezember 2007



# **Neue wasserlösliche Rhodium-, Palladium- und Platin-Nanocluster:**

**Synthese, Steuerung der Partikelgröße und der  
katalytischen Eigenschaften**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Julija Glöckler**

aus Kasan

Dezember 2007

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine  
Universität Düsseldorf

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent: Prof. Dr. W. Kläui  
Korreferent: Prof. Dr. C. Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 24.01.2008

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2003 bis Oktober 2007 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. W. Kläui durchgeführt.

Bei Herrn Prof. Dr. W. Kläui möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bedanken, dass er mir ermöglicht hat, in seiner Forschungsgruppe die vorliegende Doktorarbeit machen zu dürfen. Ich danke für seine zahlreichen Anregungen, wertvollen Ratschläge sowie seine stetige Diskussionsbereitschaft, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ebenso danke ich ihm für die Freiheit bei der Durchführung meiner Arbeit.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. C. Ganter für die freundliche Bereitschaft, das Korreferat zu übernehmen.

Des Weiteren möchte ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die ausgesprochene Kollegialität, Hilfsbereitschaft und das außerordentliche angenehme Arbeitsklima, sowie viele gute Ratschläge danken. Insbesondere möchte ich Herrn D. Frunzke, Frau Dr. T. Chenskaja, Herrn Dr. W. Peters, Herrn Dipl. Ing. A. Mundt, Frau B. Tommes, Frau Dipl.- Chem. E. Eichberger, Herr Dr. U. Beckmann, Dipl.- Chem. M. Lindner, Frau B. Rau und Herrn Dr. P. Tommes meinen Dank aussprechen.

Ein besonderer Dank geht an Dr. P. Kunz für die spannenden wissenschaftlichen Diskussionen, sowie für die jederzeit gewährte, großzügige Unterstützung.

Meiner Kollegin Dipl.-Wirtchem. M. Meyer möchte ich für die gute Büro- und Laboratmosphäre und für ihre wertvollen, fachlichen Diskussionen herzlich danken.

Ferner möchte ich Frau Dr. P. Keller für die Anfertigung XPS-Spektren und die spannende Zusammenarbeit herzlich danken.

Mein spezieller Dank richtet sich an Herrn Dr. Meyer-Zaika von der Universität Duisburg-Essen für die Anfertigung zahlreicher transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen und seine guten Ratschläge.

Frau Prof. Dr. E. Rentschler von der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz danke ich für die Suszeptibilität-Messungen.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. A. Reller von Universität Augsburg für die elementspezifischen analytischen Untersuchungen und HRTEM-Aufnahmen.

Ein Teil dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht:

- J. Glöckler, S. Klütze, W. Meyer-Zaika, A. Reller, F.J. Garcia-Garcia, H. H. Strehlow, P. Keller, Rentschler, E., W. Kläui „Mit Phosphanylphosphonsäuren zu nanostrukturierten, wasserlöslichen und katalytisch aktiven Rhodium-clustern“ „With phosphinophosphonic acids to nanostructured, water-soluble and catalytically active rhodium clusters“ *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1183 - 1186. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1164-1167.
- J. Glöckler, W. Kläui, W. Meyer-Zaika „Neue wasserlösliche Rh-, Pd-, Pt-Nanocluster in der Zweiphasenkatalyse und deren Darstellung“ Poster XXXIX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar **2006**

Kongressbeiträge:

- J. Glöckler, W. Kläui „New water soluble Rh-, Pd-, Pt-cluster: Synthesis and bi-phase catalysis“ X-th International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Medlov, Czech Republic **2006**.
- Leon van de Water, Cindy Aquino, J. Glöckler, W. Kläui, Thomas Maschmeyer “Silica-Supported Rh Nanoparticles: Preparation, Characterisation and Catalytic Testing” International Zeolites and Microporous Crystals Conference (ZMPC), Yonago, Japan **2006**.
- J. Glöckler, W. Kläui „Phosphinophosphonsäuren: Ambidente Liganden zur Stabilisierung von Nanoclustern“ CeNTech NanoBio NRW Cluster-Workshop, Münster **2005**.

*Meiner Familie*

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue monodisperse, ausgezeichnet wasserlösliche Rh-, Pd- und Pt-Nanocluster dargestellt und deren katalytische Eigenschaften untersucht. Die Cluster wurden ausgehend sowohl von wasserlöslichen Rh-, Pd- und Pt-Komplexen, als auch *in situ* von unterschiedlichen Rh-, Pd- und Pt-Ausgangsverbindungen in Gegenwart von 2-Diphenylphosphanoethylidinatrimphosphonat (**5**) (DPPEP) bzw. seiner oxidierten Form **6** (O=DPPEP) durch Reduktion mit Wasserstoffgas erzeugt. Es entstanden Metall-Cluster, die in Substanz isoliert und ohne zu koagulieren wieder in Wasser gelöst werden können. Alle Cluster sind luftstabil, kristallin und weisen annähernd Kugelform auf mit sehr enger Größenverteilung. Die besonders hohe Stabilität der Clusterlösungen beruht auf der elektrostatischen Abstoßung durch die Ligandenhülle mit den zweifach negativ geladenen Phosphonatgruppen. Die mittleren Clustergrößen können durch verschiedene Reaktionsparameter wie Wasserstoffdruck, Ligandkonzentrationen, Lösemittel sowie der Art der Ausgangsverbindungen von 1,5 bis 6,2 nm variiert werden. Die Untersuchung der Rh-Cluster mittels Photoelektronenspektroskopie zeigt erstmals eindrucksvoll den Einfluss der Clustergröße und des Liganden auf die Lage des Rhodium  $3d_{5/2}$  Signales.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen Studien zur Zweiphasenkatalyse mit Rh-, Pd- und Pt-Clustern. Neuartige katalytische Eigenschaften konnten durch Hydrier- und Hydroformylierungsversuche demonstriert werden. Als Modellreaktion wurde die Hydrierung von 1-Hexen unter 20 bar Wasserstoffgasdruck und Raumtemperatur ausgewählt. Bei Hydrierversuchen an 1-Hexen in Wasser wurde eine sehr hohe Aktivität festgestellt. Im Vergleich mit kommerziellen, auf Aktivkohle adsorbierten (Rh, Pd, und Pt) Katalysatoren zeichnen sich die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Rh-, Pd- und Pt-Cluster durch eine viel größere Aktivität aus. Bei allen Clustern steigen die Umsatzfrequenzen (TOF) mit steigendem Anteil an aktiven Oberflächenatomen bzw. mit abnehmender Partikelgröße im Bereich von 1,5 bis etwa 6,2 nm an.

Des Weiteren wurden die synthetisierten Cluster im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem „Laboratory of Applied Catalysis for Sustainability“, (Sydney, Australien), auf Kieselerdematerial (TUD-1) erfolgreich adsorbiert und diese TUD-1-Träger auf ihre katalytische Aktivität getestet.

## Verzeichnis der Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ber.	berechnet
bidest.	bidestilliert
ccp	cubic close packing
cod	1,5-Cyclooctadien
DPPEP	2-Diphenylphosphanoethylidnatriumphosphonat
ESI	Elektrospray Ionisation
FAB	Fast Atom Bombardment
fcc	face centered cubic
gef.	gefunden
Gl.	Gleichung
h	Stunde
hcp	hexagonal close packing
HRTEM	Higt Resolution Transmission Electron Mikroscopy
I	Spinquantenzahl
Int.	Integral
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
M	Metall
MS	Massenspektrometrie
Min	Minuten
M/L	Metall zu Ligand Verhältnis
NBA	Nitrobenzylalkohol
NMR	Nuclear magnetic resonance
n/i	Verhältnis linearer ( <i>n</i> ) und verzweigter ( <i>i</i> ) Produkte

Sdp.	Siedepunkt
T	Temperatur
t	Zeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
thf	Tetrahydrofuran
TOF	Turn Over Frequency
TON	Turn Over Number
TPPMS	Triphenylphosphanmonosulfonat
TPPTS	Triphenylphosphantrisulfonat

## Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>EINFÜHRUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Metallcluster und Kolloide</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Aufbau und Struktur von Metallclustern</b> .....	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Methoden zur Herstellung von Clustern</b> .....	<b>5</b>
3.1	Nackte Metallcluster .....	5
3.2	Ligandstabilisierte Metallcluster.....	6
<b>4</b>	<b>Eigenschaften von ligandstabilisierten Metallclustern</b> .....	<b>9</b>
<b>5</b>	<b>Katalyse</b> .....	<b>9</b>
5.1	Metallcluster in der Katalyse .....	10
5.2	Homogene und heterogene Katalyse .....	11
5.3	Zweiphasenkatalyse mit wasserlöslichen Katalysatoren .....	12
<b>6</b>	<b>Wasser als Lösungsmittel</b> .....	<b>16</b>
<b>B</b>	<b>BESCHREIBUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE</b> .....	<b>18</b>
<b>1</b>	<b>Auswahl der Liganden</b> .....	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>Synthese der Liganden</b> .....	<b>20</b>
2.1	Synthese von Bromethylphosphonsäurediethylester (1) .....	20
2.2	Synthese von Diphenylphosphanoethylphosphonsäurediethylester (2) .....	21
2.3	Umesterung des Phosphonsäurediethylesters 2 .....	23
2.4	Darstellung von Dinatriumphosphonat 5 .....	24
2.4.1	Synthese über die freie Phosphonsäure 4 .....	24
2.4.2	Synthese ausgehend vom Bis(trimethylsilyl)ester 3 .....	25
2.5	Oxidation von Dinatriumphosphonat 5 .....	25
<b>3</b>	<b>Analytische Daten der Liganden</b> .....	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>Rhodium(I)-Komplex Na[Rh(cod)DPPEP] (7)</b> .....	<b>30</b>
4.1	Darstellung .....	30

4.2	Spektroskopische Daten .....	31
<b>5</b>	<b>Synthese und Eigenschaften der ligandstabilisierten Rh-Cluster .....</b>	<b>34</b>
5.1	Synthese von Rh-Clustern ausgehend vom Na[Rh(cod)DPPEP] (7) und Steuerung der Partikelgröße über den Wasserstoffdruck .....	34
5.2	Synthese von Rh-Clustern <i>in situ</i> .....	37
5.3	Reproduzierbarkeit der Rh-Partikelgröße .....	39
5.4	Steuerung der Partikelgröße .....	40
5.4.1	Einfluss des Metall-Ligand-Verhältnisses (M/L) .....	40
5.4.2	Einfluss der Kombination zwischen dem H <sub>2</sub> -Druck und dem M/L .....	43
5.4.3	Einfluss des Rhodiumprecursors .....	45
5.5	<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR Untersuchungen .....	47
5.6	Rh-Cluster Aufarbeitung .....	48
5.6.1	Berechnung der Formeleinheiten .....	48
5.6.2	Oberflächenbelegung durch Liganden. Elementaranalysen und AAS- Messungen .....	50
<b>6</b>	<b>Magnetische Untersuchungen der Rh-Cluster .....</b>	<b>52</b>
<b>7</b>	<b>XPS - Messungen .....</b>	<b>53</b>
7.1	Einführung in die Methode .....	54
7.2	Experimentelles allgemein .....	56
7.3	Aufnahme und Auswertung der XP - Spektren .....	58
7.4	Experimentelle Befunde .....	61
7.4.1	Vergleich der Bindungsenergielage der verschiedenen Rh- Verbindungen .....	61
7.4.2	Einfluss des Liganden auf die Lage des Rhodium 3d Signales .....	63
7.4.3	Einfluss der Clustergröße .....	65
7.4.4	Oxidationszustand des Phosphors .....	68
<b>8</b>	<b>Synthese und Eigenschaften von wasserlöslichen Pd-Clustern .....</b>	<b>71</b>
8.1	Methoden zur Darstellung der Pd-Cluster .....	71
8.2	Darstellung und Charakterisierung von Na <sub>2</sub> [Pd(DPPEP) <sub>2</sub> ] (9) .....	72
8.3	Pd-Cluster-Synthese und Steuerung der Partikelgröße ausgehend von Na <sub>2</sub> [Pd(DPPEP) <sub>2</sub> ] (9) .....	74
8.3.1	Reduktion von Na <sub>2</sub> [Pd(DPPEP) <sub>2</sub> ] unter 1 bar H <sub>2</sub> -Druck .....	74

8.3.2	Reduktion von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{DPPEP})_2]$ unter 30 bar $\text{H}_2$ -Druck .....	76
8.3.3	Einfluss des Lösungsmittels .....	76
8.4	Synthese von Pd-Clustern <i>in situ</i> und Steuerung der Partikelgröße.....	78
8.4.1	Einfluss der Kombination zwischen $\text{H}_2$ -Druck und M/L.....	79
8.4.2	Reproduzierbarkeit der Pd-Partikelgröße .....	82
8.4.3	CO als Reduktionsmittel.....	83
<b>9</b>	<b>Synthese und Eigenschaften von wasserlöslichen Pt-Clustern .....</b>	<b>85</b>
9.1	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{DPPEP})_2]$ ( <b>11</b> ).....	85
9.2	Reduktion von $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{DPPEP})_2]$ zu Pt-Clustern und Steuerung der Partikelgröße über den Wasserstoffdruck.....	88
9.3	Synthesen von Pt-Clustern <i>in situ</i> und Steuerung der Partikelgröße.....	90
<b>10</b>	<b>Synthese neuer Rh-, Pd- und Pt-Cluster mit ODPPEP (6) .....</b>	<b>93</b>
<b>11</b>	<b>Mechanismus des Clusterwachstums .....</b>	<b>96</b>
<b>12</b>	<b>Katalytische Eigenschaften .....</b>	<b>99</b>
12.1	Zweiphasenkatalyse.....	99
12.2	Kennzahlen der Katalyse .....	99
12.3	Hydrierung von 1-Hexen mit Rh-, Pd- und Pt-Clustern.....	100
12.3.1	Hydrierung von 1-Hexen .....	100
12.3.2	Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom pH-Wert.....	100
12.3.3	Einfluss des Luftsauerstoffs auf die katalytische Aktivität .....	103
12.4	Einfluss der Clustergröße auf die katalytische Aktivität.....	105
12.4.1	Hochdruck-Hydrierung von 1-Hexen und Benzol .....	105
12.4.2	Normaldruck-Hydrierung von Olefinen und Benzol .....	107
12.5	Lebensdauer der Rh-, Pd- und Pt-Cluster .....	109
12.6	Ligandeneinfluss auf die katalytische Aktivität .....	111
12.7	Hydrierung von Benzolderivaten .....	112
12.8	Hydrierung von Nitrobenzol.....	113
12.9	Katalytische Hydroformylierung von 1-Hexen .....	114
12.10	Heterogenisierung der Rh-, Pd- und Pt-Cluster .....	115
<b>C</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>118</b>

<b>D</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>123</b>
<b>1</b>	<b>Allgemein</b> .....	<b>123</b>
1.1	Experimentelle Arbeitstechnik .....	123
1.2	Physikalisch-chemische Messmethoden .....	123
1.3	Ausgangsverbindungen.....	125
<b>2</b>	<b>Darstellung von 2-Diphenylphosphanoethylidnatriumphosphonat</b> .....	<b>126</b>
2.1	Darstellung von 2-Bromethylphosphonsäurediethylester ( <b>1</b> ).....	126
2.2	Darstellung von Phosphonsäurediethylesters <b>2</b> .....	126
2.3	Umesterung von Phosphonsäurediethylesters <b>2</b> .....	127
2.4	Verseifung von Phosphonsäurebis(trimethylsilyl)ester <b>3</b> .....	128
2.5	Darstellung von DPPEP ( <b>5</b> ).....	128
2.5.1	Neutralisation der Phosphanoethylphosphonsäure ( <b>4</b> ) .....	128
2.5.2	Direkte Umsetzung von <b>3</b> zum DPPEP ( <b>5</b> ).....	129
<b>3</b>	<b>Oxidation von DPPEP (<b>5</b>)</b> .....	<b>130</b>
3.1	Oxidation an Luft .....	130
3.2	Oxidation mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	130
<b>4</b>	<b>Darstellung von Na[Rh(cod)(DPPEP)] (<b>7</b>)</b> .....	<b>131</b>
<b>5</b>	<b>Darstellung der Rh-Cluster</b> .....	<b>132</b>
5.1	Synthesen der Rh-Cluster unter Normaldruck des Wasserstoffgases.....	132
5.1.1	Reduktion von Na[Rh(cod)DPPEP] ( <b>7</b> ) zum Rh-Cluster <b>8a-1</b> .....	132
5.1.2	Synthese <i>in situ</i> ausgehend von {Rh(cod)Cl} <sub>2</sub> .....	133
5.1.3	Synthese <i>in situ</i> ausgehend von Rhodium (III) chlorid .....	134
5.2	Reaktion der Rh-Cluster bei erhöhtem Wasserstoffdruck .....	135
5.2.1	Reduktion von <b>7</b> zu den Rh-Clustern <b>8a-1</b> und <b>8a-2</b> .....	135
5.2.2	Synthese <i>in situ</i> ausgehend von Rhodiumsalzen.....	136
<b>6</b>	<b>Darstellung des Bisligandpalladiumkomplexes <b>9</b></b> .....	<b>137</b>
<b>7</b>	<b>Darstellung der Pd-Cluster</b> .....	<b>138</b>
7.1	Synthesen der Pd-Cluster unter Normaldruck des Wasserstoffgases.....	138
7.1.1	Reduktion von Na <sub>2</sub> [Pd(DPPEP) <sub>2</sub> ] ( <b>9</b> ).....	138
7.1.2	Synthese <i>in situ</i> ausgehend von Pd(ac) <sub>2</sub> .....	140

7.2	Synthese der Pd-Cluster unter Normaldruck mit CO.....	140
7.3	Synthese der Pd-Cluster bei erhöhtem Wasserstoffdruck.....	141
7.3.1	Reduktion von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{DPPEP})_2]$ ( <b>9</b> ).....	141
7.3.2	Synthese <i>in situ</i> ausgehend von Palladiumsalzen .....	142
<b>8</b>	<b>Darstellung des Bisligandplatinkomplexes 11 .....</b>	<b>143</b>
<b>9</b>	<b>Darstellung der Pt-Cluster .....</b>	<b>143</b>
9.1	Synthesen der Pt-Cluster unter Normaldruck des Wasserstoffgases.....	143
9.1.1	Reduktion von $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{DPPEP})_2]$ ( <b>11</b> ).....	144
9.1.2	Synthese <i>in situ</i> ausgehend von $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ .....	144
9.2	Synthesen der Pt-Cluster bei erhöhtem Wasserstoffdruck.....	145
9.2.1	Reduktion von $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{DPPEP})_2]$ ( <b>11</b> ).....	145
<b>10</b>	<b>Darstellung der Rh-, Pd- und Pt-Cluster mit ODPPEP (6).....</b>	<b>146</b>
<b>11</b>	<b>Katalyseversuche .....</b>	<b>147</b>
11.1	Hydrierung unter Normaldruck $\text{H}_2$ .....	147
11.2	Katalytische Hydrierung bei erhöhtem Wasserstoffdruck.....	148
11.3	Hydrierung von 1-Hexen bei pH 4 - 10.....	150
11.4	Katalytische Hydrierung von Benzolderivaten .....	151
11.5	Hydrierung von Nitrobenzol.....	151
11.6	Hydroformylierung von 1-Hexen.....	152
<b>E</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>153</b>
<b>1</b>	<b>Mathematische Beschreibung der Standard-XP-Spektren .....</b>	<b>153</b>
<b>F</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>154</b>

## A Einführung

### 1 Metallcluster und Kolloide

Besondere chemische und physikalische Eigenschaften, faszinierende Strukturen und Synthesewege machen Clusterverbindungen sowohl für die Grundlagenforschung, als auch für die praktische Anwendung in der Industrie sehr interessant. Ursprung dieses Interesses ist häufig die Frage, wie sich physikalische und chemische Eigenschaften der Metalle verändern, wenn deren Teilchengröße systematisch reduziert wird.

Schon seit dem Mittelalter sind Kolloide des Goldes bekannt. 1659 entdeckte *Glauber* und 1663 beschrieb der Arzt *Andreas Cassius* den nach ihm benannten „Cassiuschen Goldpurpur“, der als Arzneimittel oder zum Einfärben von Glas und Porzellan verwendet wurde.<sup>[1]</sup> Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Goldsalz mit Zinn(II)chloridlösungen (Schema 1). Erst viele Jahre später konnte nachgewiesen werden, dass Gold in kolloidaler Verteilung entstand.



**Schema 1:** Herstellung von „Cassiuschem Goldpurpur“.

Den Grund für die intensive Färbung erkannte *Faraday* bereits 1857 in der feinen Verteilung der Partikel in „metallischem Zustand“.<sup>[2]</sup> Durch die Reduktion von  $\text{AuCl}_4^-$ -Lösung mit elementarem Phosphor hatte er rote kolloidale Goldlösungen mit Partikelgrößen weit unterhalb der damals schon bekannten Wellenlänge des sichtbaren Lichts hergestellt. *Turkevich et al.* konnten fast 100 Jahre später mit der mittlerweile entwickelten Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Partikelgrößen je nach Reaktionsbedingungen von 3 bis 7 nm finden.<sup>[3]</sup>

1861 verwendete *Graham* erstmals den Begriff „kolloidal“ (leimartig), der als „zweiphasige Suspension, deren Phasen sich nicht spontan trennen bzw. deren Diffusion deutlich langsamer als die von niedermolekularen Stoffen abläuft“, formuliert wurde.<sup>[4]</sup> Falls die Größe der dispergierten Partikel einen Wert von ca. 1000 nm überschreitet, liegt eine Suspension vor. Suspensionen sind dadurch charakterisiert, dass die Teilchen in relativ kurzer Zeit sedimentieren, während Sie in Kolloiden monatelang fein verteilt in Lösung bleiben.

Der Übergang von Kolloiden zu Metallclustern ist fließend. Im Allgemeinen spricht man ab einem Teilchendurchmesser von 10 nm von einem Kolloid. Die Kolloide weisen keine stöchiometrische Zusammensetzung auf, wohingegen die Metallcluster als monodisperse Verbindungen betrachtet werden können.<sup>[5]</sup> Von Monodispersität spricht man, wenn die Größenverteilung nicht größer als 10 % ist. Kolloide besitzen meist eine breitere Größenverteilung.

Es sind mehrere Versuche unternommen worden, den Begriff der Metallcluster genauer zu definieren. Eine heute gebräuchliche Definition lautet: „Unter einem Cluster versteht man eine Ansammlung von mindestens 3 Metallatomen, von denen jedes mit mindestens 2 anderen Metallatomen chemisch verknüpft ist“.<sup>[6]</sup>

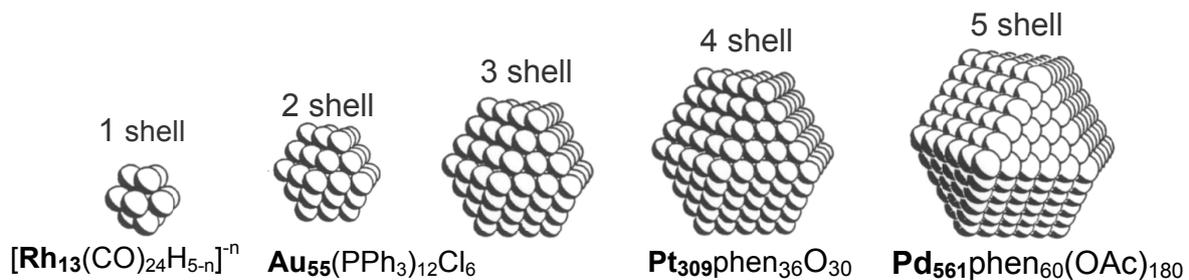
Im Allgemeinen kürzt man die Cluster mit der Anzahl der Atome, z.B. Rh<sub>309</sub>, oder bei größeren Clustern, mit der Anzahl der Schalen ab, z.B. Rh<sub>4</sub> (Abb. 1).

## 2 Aufbau und Struktur von Metallclustern

Metallatome ordnen sich häufig in Form dichtester Kugelpackungen. In Untersuchungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften von ligandstabilisierten Metallclustern sind die so genannten „full-shell-Cluster“ mit einer magischen Zahl dichtestgepackter Metallatome von besonderer Bedeutung und weisen eine besondere Stabilität auf, da sie Metallstrukturen mit perfekter Geometrie darstellen.<sup>[6, 7]</sup> „Full-shell-Cluster“ stellen einen Ausschnitt aus dem Metallgitter dar und die Atome weisen eine maximale Koordinationszahl auf. Die Anzahl N der Atome, die einen n-schaligen Cluster bilden, ergibt sich aus der Beziehung für eine kubisch oder hexagonal dichteste Packung mit einer Kuboktaedersymmetrie. Dieser Umstand wird am besten durch das „full-shell-Konzept“ beschrieben. Das „full-shell-Konzept“ geht von dichtestgepackten Metallatomen in Kuboktaedersymmetrie aus, da so eine Minimierung der Zahl der Oberflächenatome erreicht wird. Gruppirt man um ein zentrales Metallatom weitere 12 gleiche Atome in dichtester Packung (ccp oder hcp), so entsteht ein Kuboktaeder bzw. Antikuboktaeder. Die Anzahl der Atome (m) in der n-ten Schale eines „full-shell-Cluster“ errechnet sich gemäß  $m = 10n^2 + 2$ . Die Gesamtanzahl an Atomen, welche als magische Zahl M bezeichnet wird, ergibt sich nach Gleichung 1. Die in Abbildung 1 Cluster mit M<sub>13</sub><sup>[8]</sup>, M<sub>55</sub><sup>[9]</sup>, M<sub>309</sub><sup>[10]</sup>, und M<sub>561</sub><sup>[11]</sup> belegen dies anschaulich.

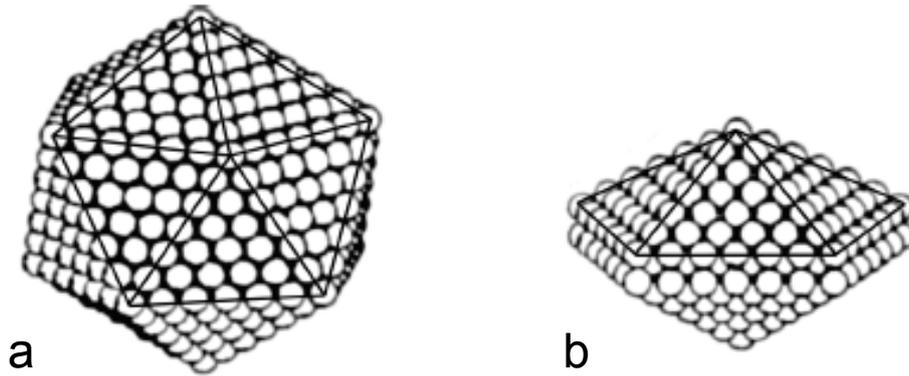
$$N = 1 + \sum_{n=1}^i 10n^2 + 2 \quad (1)$$

Erste zweischalige „full-shell-Cluster“ wurden im Jahr 1981 synthetisiert.<sup>[9]</sup> Anknüpfend an das Prinzip des  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Clusters wurden im Arbeitskreis von *Prof. Schmid* weitere zweischalige Übergangsmetallcluster synthetisiert.<sup>[9]</sup> Durch die Auswahl geeigneter Liganden und durch die Entwicklung anderer Synthesewege konnten drei-, vier-, fünf- u.s.w. schalige Cluster synthetisiert werden. Je höher die Anzahl der Schalen, desto geringer ist die Tendenz, „full-shell-Cluster“ auszubilden, weil der Stabilitätsgewinn durch die Bildung einer abgeschlossenen Schale abnimmt.



**Abb. 1:** Eine Reihe von „full-shell-Clustern“ mit der magischen Anzahl  $M$  der Atome.<sup>[11]</sup>

*Martin* hat gezeigt, dass die Metallatome nicht nur eine kubisch oder hexagonal dichteste Packung, sondern auch weitere Partikelgeometrien erfüllen können, die energetisch günstig sind.<sup>[12]</sup> Durch eine Verknüpfung von 20 Tetraedern, begrenzt von 20 Dreiecksflächen ergibt sich das Ikosaeder (Abb. 2a). Eine weitere Partikelgestalt entsteht durch Verknüpfung von 5 Tetraedern, begrenzt von 10 Dreiecksflächen, so genannte Dekaaeder (pentagonale Bipyramide) (Abb. 2b). Im Gegensatz zum Ikosaeder besitzt der Dekaaeder keine sechszählige, sondern nur eine fünfzählige Symmetrieachse. Diese einfachen Modellkörper gewährleiten allerdings keine vollständige Raumauffüllung, wenn man eine perfekte fcc-Struktur zu Grunde legt.

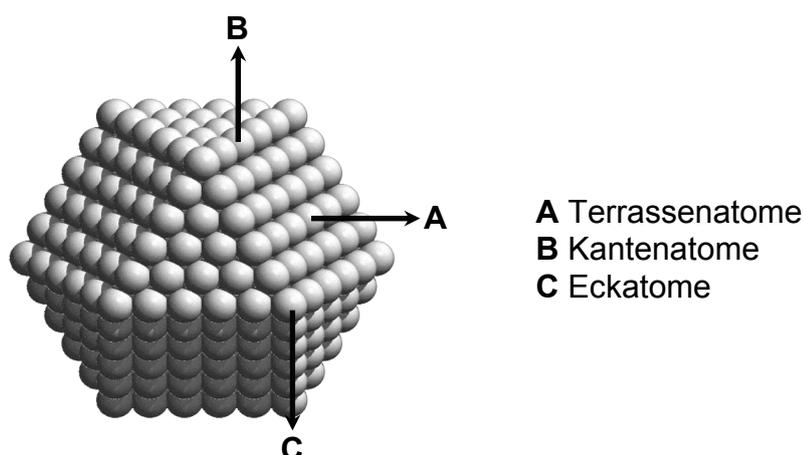


**Abb. 2:** Kugelmodelle möglicher Partikelgestalten von Metallpartikeln.<sup>[12]</sup> Um eine bessere Übersicht zu bekommen, sind die relevanten Flächen eingezeichnet. a: Ikosaeder, b: Dekaaeder.

Ikosaeder bzw. Dekaaeder bestehen aus einer magischen Zahl von Atomen. Ikosaeder ist energetisch günstiger gepackt als Kuboktaeder bzw. Antikuboktaeder. Daraus folgt, dass die magische Zahl der Atome keine Aussagen über die Geometrie zulassen.<sup>[12]</sup>

Jeder Metallcluster hat eine Oberfläche, die eine bestimmte Struktur besitzt. Eine Clusteroberfläche besteht aus<sup>[13]</sup> (Abb. 3):

- Terrassenatomen auf Flächen mit (111)- oder (100)-Orientierung (charakterisiert durch neun bzw. acht nächste Nachbaratome)
- Stufen bzw. Kantenatomen (charakterisiert durch sieben Nachbaratome)
- Eckatomen (charakterisiert durch sechs Nachbaratome)



**Abb. 3:** Unterschiedliche Clusteroberflächenplätze.

Oberflächenreaktionen laufen an den verschiedenen Oberflächenatomen unterschiedlich ab. Die katalytischen Reaktionen lassen sich durch die Oberflächenstruk-

tur der Metallteilchen auf dem Katalysator beeinflussen. Daher lässt sich vermuten, dass der ideale Katalysator ein Material mit der richtigen Oberflächenstruktur und einer empirischen Mischung von Metall, Stabilisator, Träger und Zusatzstoffen sein sollte.<sup>[13]</sup>

### **3 Methoden zur Herstellung von Clustern**

Metallcluster können auf verschiedenen Wegen erzeugt werden. Je nach Syntheseweg erhält man zwei verschiedene Arten Metallcluster:<sup>[14]</sup>

- „Nackte“ Metallcluster (ligandfrei)
- Ligandstabilisierte Metallcluster

#### **3.1 Nackte Metallcluster**

Zur Erzeugung von ligandfreien Clustern sind zwei experimentelle Methoden bekannt: die Molekularstrahl- und die Matrixtechnik.<sup>[14]</sup> Beide Darstellungsweisen sind sehr aufwendig und nicht zur präparativen Synthese handhabbarer Mengen einheitlicher Cluster geeignet.

Bei der Molekularstrahltechnik wird das zu untersuchende Metall verdampft und der gebildete Atomstrahl in eine Abschreckzone expandiert, wo er mit kaltem Inertgas abgekühlt wird. Die Clusterbildung findet in einem Kondensationsreaktor statt, in den der abgekühlte Atomstrahl expandiert wurde. Die Größe der gebildeten Cluster ist abhängig von der Aufenthaltsdauer im Kondensationsreaktor.

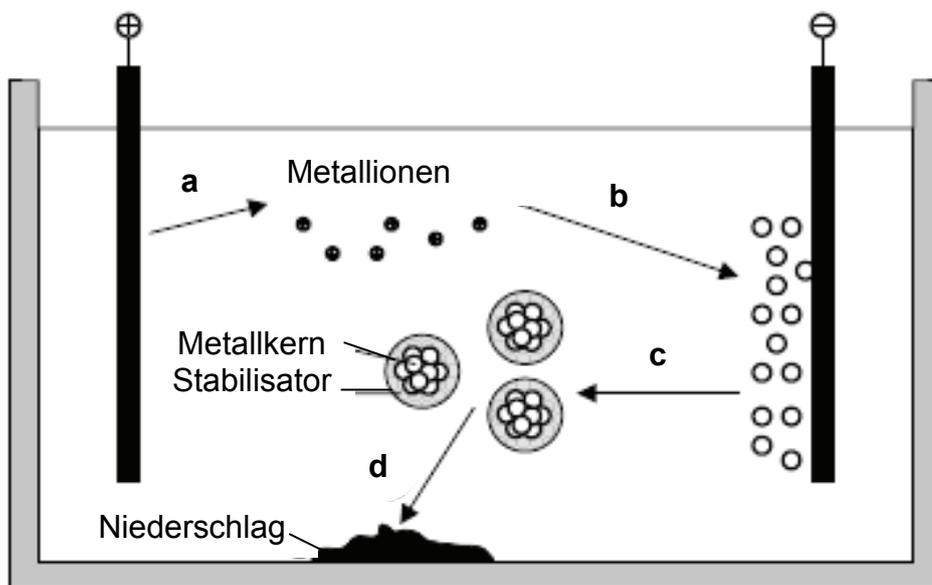
Bei der Matrixtechnik werden Metallatome zusammen mit einem Edelgas eingefroren. Dadurch bleiben die Metallpartikel getrennt und können spektroskopisch untersucht werden.<sup>[15]</sup>

„Nackte“ Cluster sind sehr instabil, da die äußeren Atome viele ungesättigte Valenzen besitzen. Durch die hohe Tendenz zur Absättigung der Valenzen neigen ligandfreie Cluster stark zur Koagulation, so dass sie in Lösung keine Stabilität besitzen.

### 3.2 Ligandstabilisierte Metallcluster

Die Erzeugung kolloidaler ligandstabilisierter Systeme basiert auf zwei verschiedenen Syntheseprozessen, der Dispersions- und der Reduktionsmethode.<sup>[16, 17]</sup> Bei der Dispersionsmethode werden größere Teilchen dispergiert. Bei der Dispersionsmethode spricht man auch von einer physikalischen Methode. Es entstehen relativ instabile Metallsole mit uneinheitlichen Teilchengrößen. Bei der Reduktionsmethode werden Metallsalze oder Komplexe in Gegenwart geeigneter Schutzmoleküle reduziert. Man unterscheidet hier zwischen elektrochemischer und chemischer Reduktion.<sup>[16, 17]</sup>

*Reetz et al.* konnten die Synthese von Metallpartikeln durch eine elektrochemische Reaktion zeigen.<sup>[18, 19]</sup> Edelmetalle wurden in Form einer Opferanode in einer Elektrolysezelle in organischen Lösungsmitteln mit Phosphoniumsalzen oder Tetraalkylammoniumsalzen als Elektrolyt umgesetzt (Abb. 4).



**Abb. 4:** Elektrochemische Darstellung der Metallpartikel nach *Reetz et al.*<sup>[18]</sup> (**a** anodische Auflösung, **b** reduktive Adatom-Bildung, **c** Aggregation und Stabilisierung, **d** Ausfallen).

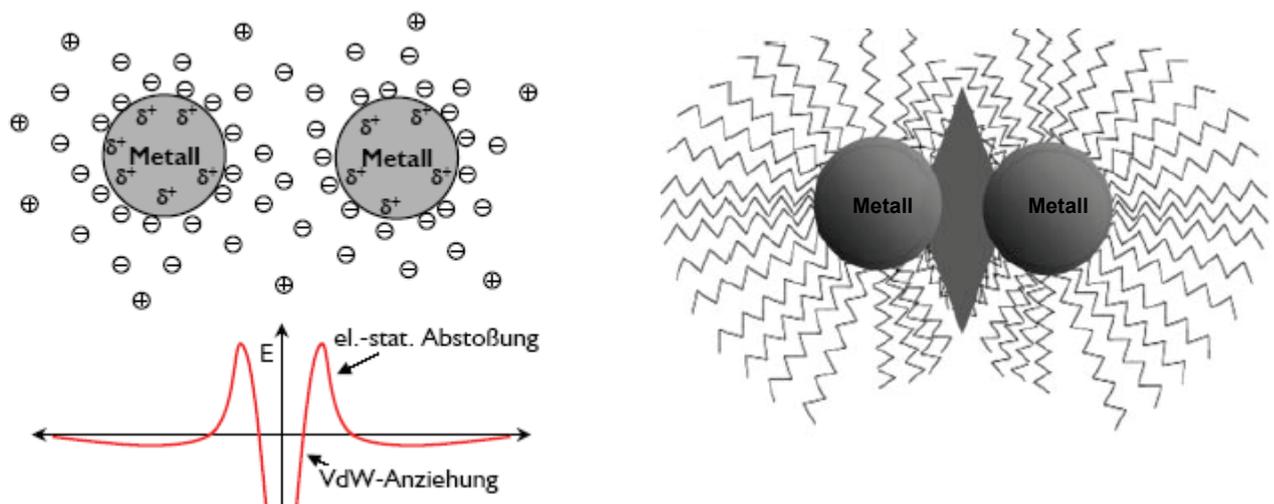
Der ganze Prozess verläuft über 6 Stufen: Als erstes findet an der Anode die Oxidation des Metallbulks zu Metallionen statt. Die entstandenen Metallionen wandern zur Kathode, wo die Reduktion zu nullvalentem Metall stattfindet. Dann aggregieren die Partikel und werden gleichzeitig vom Elektrolyten stabilisiert. Zur leichteren Isolierung

werden die Partikel durch die Wahl der Lösungsmittelpolarität während der Reaktion ausgefällt.



Durch den Einsatz verschiedener Opferanoden und Metallsalze waren die Synthesen von verschiedenen Edelmetallkolloiden und bimetallicen Nanopartikeln möglich. Dabei kann die Wasserlöslichkeit und die Partikelgröße gesteuert werden.<sup>[19]</sup> Viele verschiedene Parameter, wie Abstand der Elektroden, Dauer der Elektrolyse, Stromdichte, Lösungsmittelpolarität, Temperatur und verwendete Stabilisatoren beeinflussen die Partikelgröße, weshalb für reproduzierbare Partikeldurchmesser eine Vielzahl von Parametern kontrolliert werden müssen. Durch die elektrochemische Reduktion erhält man Partikel mit breiter Größenverteilung.<sup>[19]</sup>

Eine gute Alternative zur elektrochemischen Reduktion ist die chemische Reduktion der Metallsalze oder Komplexe in Gegenwart effektiver Stabilisierung. Die Nanopartikel lassen sich elektrostatisch oder sterisch stabilisieren (Abb. 5).<sup>[17]</sup>



**Abb. 5:** Stabilisierung der Metallpartikel. Links elektrostatische Stabilisierung durch Ionen und Liganden, rechts sterische Stabilisierung durch Makromoleküle.<sup>[17]</sup>

Unter sterischer Stabilisierung versteht man die Koordination von organischen Makromolekülen wie z.B. Dendrimeren, linearen Polymeren oder Blockpolymeren, die als

schützende Schichten auf der metallischen Oberfläche fungieren. Auf diese Art werden die Metallkerne voneinander getrennt und eine Aggregation der Partikel wird verhindert. Elektrostatische Stabilisierung basiert auf der Abstoßung der diffusen Gegenionschichten, die dazu dienen, dass die Partikel sich nicht zu nahe kommen und aufgrund von van-der-Waals-Kräften koagulieren. Bei der elektrostatischen Stabilisierung werden die bei „nackten“ Clustern vorhandenen ungesättigten Valenzen durch die Ligandhülle weitestgehend abgesättigt und somit stabilisiert. Die Liganden koordinieren auf der Oberfläche der Metallpartikel und verhindern dadurch weiteres Wachstum zum Bulkmetall. Die Partikel lassen sich als Feststoff isolieren und können immer wieder in geeigneten Lösungsmitteln redispersiert werden. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Steuerbarkeit der durchschnittlichen Teilchengröße und der engen Größenverteilung. Als Reduktionsmittel dienen hier entweder reduzierende Lösungsmittel wie Methanol<sup>[20]</sup>, Ethanol<sup>[21]</sup>, Ether<sup>[22]</sup> oder molekularer Wasserstoff<sup>[23, 24]</sup>, NaBH<sub>4</sub><sup>[25, 26]</sup>, LiH<sup>[27]</sup>, LiBET<sub>3</sub><sup>[27]</sup>, Zn<sup>[27]</sup>, Hydrazin<sup>[28, 29]</sup> sowie Organosilane.<sup>[30]</sup>

Keine der Methoden gestattet die Abschätzung der Clustergröße im Vorfeld. Die Teilchengröße kann man durch Variation der Reaktionsparameter, wie zum Beispiel Ligandart, Ligandkonzentration, Reaktionszeit, Reduktionsmittel und Temperatur steuern. Es sind Fälle bekannt, in denen die stabilisierende Komponente und das Reduktionsmittel die gleiche Verbindung sind. *Bönnemann et al.* entwickelten Herstellungsmethoden für Metallkolloide von Elementen der Gruppen 6 - 11 in organischer Phase, die Reduktionsmittel und Stabilisatormolekül intern in Form einer Verbindung kombinieren (Schema 2).<sup>[31]</sup>



M: Rh, Pd, Pt, Ru, Ir, Cr, Mn, Os, Co, Ni

X: Cl, Br

n: 2,3

R: Alkyl, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>

**Schema 2:** Erzeugung von kolloiden Übergangsmetallen in organischer Phase nach *Bönnemann et al.*<sup>[31]</sup>

Dabei werden Metallsalze in THF suspendiert und mit Tetraalkylammoniumhydrotriorganoboraten umgesetzt. Das als Nebenprodukt gebildete Ammoniumsalz wirkt als

Schutzkolloid für die Metallpartikel, so dass der Zusatz externer Stabilisatoren entfällt. Die so hergestellten grau-schwarzen Kolloide sind relativ klein (1 - 6 nm) und monatelang stabil.

#### 4 Eigenschaften von ligandstabilisierten Metallclustern

Generell besitzen die Liganden einen hohen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften der Cluster. Durch die gezielte Wahl der Liganden kann beispielsweise die Löslichkeit der Cluster modifiziert werden.

Die hohe Mobilität der Liganden auf der Clusteroberfläche in Lösung wird präparativ genutzt, um gezielt Liganden auf der Oberfläche zu variieren.<sup>[32, 33]</sup> Auf diese Weise ist es gelungen, durch Substitution von Triphenylphosphan durch monosulfoniertes Triphenylphosphan, den Goldcluster ( $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ ) in eine wasserlösliche Form zu überführen.<sup>[33]</sup>

Die Liganden haben auch einen maßgeblichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Oberflächenatome des Clusters. Dabei nimmt der Einfluss der Liganden mit abnehmender Clustergröße zu. Zahlreiche physikalische Eigenschaften, wie die magnetische Suszeptibilität, die Wärmeleitfähigkeit und die Schmelztemperatur verändern sich mit abnehmender Partikelgröße.<sup>[34-37]</sup> Mit abnehmender Clustergröße nimmt die Leitfähigkeit ab, wobei im Bereich der Übergangsmetallcluster Halbleitereigenschaften auftreten.<sup>[35, 36, 38]</sup>

#### 5 Katalyse

Die großtechnischen Prozesse in der chemischen Industrie basieren heutzutage zu 90 Prozent auf katalytischen Verfahren. Dank der Katalyse sind chemische Reaktionen effektiver, sie finden unter mildereren Bedingungen statt und erreichen höhere Selektivität und Aktivität.<sup>[13, 38-40]</sup>

Viele weltweit hergestellte Chemikalien kommen im Laufe ihrer Entstehung mit einem Katalysator in Kontakt. Ein Katalysator erhöht die Geschwindigkeit einer thermodynamisch möglichen Reaktion durch Eröffnung eines Weges niedriger Aktivierungsenergie. Existieren mehrere Reaktionswege, so kann ein Katalysator Produktspezifität bewirken, indem er nur eine der konkurrierenden Reaktionsfolgen beschleunigt.<sup>[41]</sup>

Wenn man bei der Entwicklung neuer Katalysatoren im Bereich „Green Chemistry“ bleiben möchte, muss man das Katalysatorrecycling optimieren.<sup>[42]</sup> Das bedeutet,

dass die Wiederverwendung eines Katalysators in der Prozessentwicklung integriert sein soll.

Für den Bereich der „Green Chemistry“ haben sich in den letzten Jahren folgende alternative Lösemittelsysteme in der Forschung etabliert <sup>[43, 44]</sup>:

- ✓ Wasser als Lösemittel
- ✓ Ionische Flüssigkeiten
- ✓ Überkritische Fluide
- ✓ Lösemittelfreie Synthesen

### 5.1 Metallcluster in der Katalyse

Seit den 70er Jahren werden hohe Erwartungen in die Katalyse mit Metallclusterverbindungen gesetzt. Nanostrukturierte Metallcluster sind als Katalysatoren für organische und anorganische Reaktionen und insbesondere als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen von außerordentlichem Interesse. Als Bausteine für Materialien mit besonderen elektronischen, optischen oder magnetischen Eigenschaften gelten sie als viel versprechende Grundlage völlig neuer Industriezweige. Metallcluster im Größenbereich von 1 - 4 nm werden besonders intensiv untersucht, da sie den kontinuierlichen Übergang von nichtmetallischen Verbindungen zum Metall repräsentieren.<sup>[39]</sup> In diesem Bereich zeigen die Teilchen größenabhängige katalytische Eigenschaften. Je kleiner die Metallteilchen werden, desto höher wird der Anteil der Oberflächenatome im Vergleich zur Gesamtatomzahl. Deswegen zeigen kleine Cluster häufig besonders hohe katalytische Aktivität. Unter anderem ändert sich das Verhältnis zwischen den unterschiedlichen Oberflächenatomen: je kleiner die Partikel, um so größer wird der Anteil an Ecken- und Kantenatomen im Vergleich zu den Flächenatomen.<sup>[5, 13, 17, 34]</sup> Monodisperse Metallcluster im Bereich 1 - 4 nm bieten ideale Voraussetzungen zu gezielten Untersuchungen der Größenabhängigkeit der Selektivität von katalysierten Reaktionen. Allerdings neigen solche kleine Cluster wegen der hohen spezifischen Oberfläche zur Aggregation und sind in der Regel nur in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen wie Tensiden in wässriger Lösung zu halten.<sup>[45]</sup>

## 5.2 Homogene und heterogene Katalyse

Viele chemische Reaktionen laufen – wenn überhaupt – nur äußerst träge und über lange Zeiträume hinweg ab. Neben der oft unerlässlichen Zufuhr von Wärmeenergie bedarf es Katalysatoren, um einen Prozess zu initiieren, zu beschleunigen oder den nötigen Energieaufwand für die Aktivierung zu senken. Katalytische Verfahren werden im Allgemeinen je nach der Art der verwendeten Katalysatoren in verschiedene Katalyseverfahren eingeteilt. Dabei unterscheidet man zwischen der homogenen und heterogenen Katalyse.<sup>[46-48]</sup> Bei der Homogenkatalyse befinden sich Katalysator, Edukte und Produkte in einer einheitlichen homogenen Phase, die flüssig oder auch gasförmig sein kann. Bei der Heterogenkatalyse ist der eigentliche Katalysator fest und liegt in einer anderen Phase als Edukte und Produkte vor. Beide Verfahren haben in der Praxis Vor- und Nachteile. In Tabelle 1 sind einige Unterschiede der beiden Verfahren zusammengefasst.<sup>[49]</sup>

**Tabelle 1:** Unterschiede der homogenen und heterogenen Katalyse.

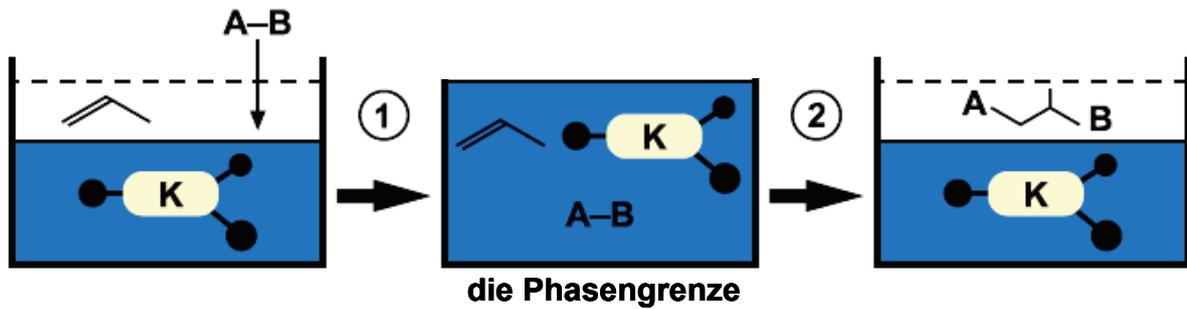
<b>Katalysator-Eigenschaften</b>	<b>homogene Katalyse</b>	<b>heterogene Katalyse</b>
katalytische Aktivität	hoch	variabel
Selektivität	hoch	variabel
Katalysatorlebensdauer	unterschiedlich	lang
Reaktionsbedingungen	mild	drastische Bedingungen
Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften	gering	hoch
Diffusionsprobleme	keine	wichtig
Katalysatorverlust	hoch	minimal
Katalysatorrecycling	aufwendig und teuer	einfach
Variation der Eigenschaften	möglich (durch Liganden)	schwer

Homogenkatalysatoren ermöglichen milde Reaktionsbedingungen bei hoher Selektivität und sind weitgehend unempfindlich gegen Katalysatorgifte. Das Grundproblem homogenkatalytischer Prozesse besteht jedoch in der Abtrennung der Produktphase

von dem darin gelösten Katalysator. Dafür sind aufwendige Prozesse notwendig wie Destillation, Zersetzung und Rektifikation. Alle diese Verfahrensschritte bringen eine hohe thermische Belastung des Katalysators mit sich. Heterogenkatalysatoren sind normalerweise thermisch robuster und wegen ihrer Unlöslichkeit im Reaktionsmedium bequem von den Produkten abzutrennen. Sie lassen sich jedoch oft nur schwer unter strukturellen, auf die Chemie des katalytisch aktiven Metallzentrums ausgerichteten Aspekten optimieren.<sup>[50]</sup> Die Tatsache, dass die Variation des Katalysatorsystems nicht ohne Probleme möglich ist, macht die heterogene Katalyse für die Anwendung im Labor unattraktiv. Im Unterschied zu heterogenen Katalysatoren kommen Koordinationsverbindungen als Katalysatoren überwiegend in homogenen Medien zum Einsatz. Homogenkatalysatoren sind in aller Regel chemisch klar definierte, reproduzierbar herstellbare Substanzen, die infolge fehlender Oberflächeneffekte eine höhere spezifische Aktivität als heterogene Katalysatoren aufweisen. Besondere Aufmerksamkeit haben dabei die Komplexe der Übergangsmetalle gefunden. Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen und der hohen Selektivität nehmen derartige Katalysatoren einen wichtigen Platz in der chemischen Technik ein. Eine der ältesten homogen katalysierten Reaktionen von besonderer technischer Bedeutung ist die Hydroformylierung oder Oxosynthese. Dabei werden Olefine und CO zu Aldehyden umgesetzt. Seit 1984 wird dieser technisch bedeutungsvolle Prozess auch in wässrigem Medium realisiert. Der Einsatz von Wasser in dieser Reaktion war gleichbedeutend mit der Bildung einer zweiten Phase, die eine Recyclisierung des teuren Katalysators ermöglichen sollte.

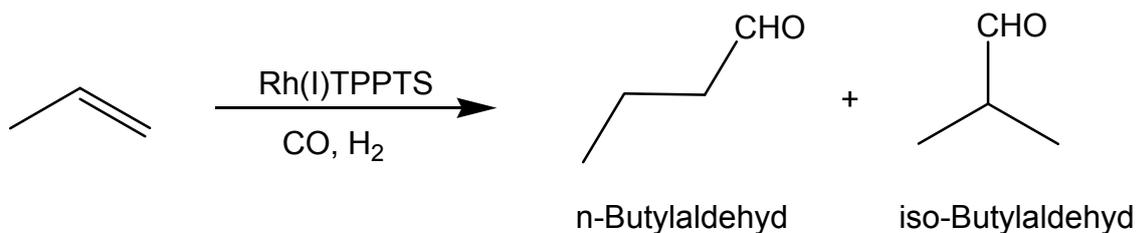
### **5.3 Zweiphasenkatalyse mit wasserlöslichen Katalysatoren**

Ein Ansatz, die positiven Eigenschaften der Homogen- und der Heterogenkatalyse zu vereinen, ist die Verwendung von Zweiphasensystemen mit wasserlöslichen Katalysatoren. Dieses moderne Katalyseverfahren ermöglicht eine problemlose Produktabtrennung. Der durch wasserlösliche Liganden in der organischen Produktphase unlösliche Katalysator K, wandelt an der Phasengrenze die Substrate zum Produkt um. Die Abtrennung des Katalysators geschieht durch zweiphasige Aufarbeitung (Abb. 6).



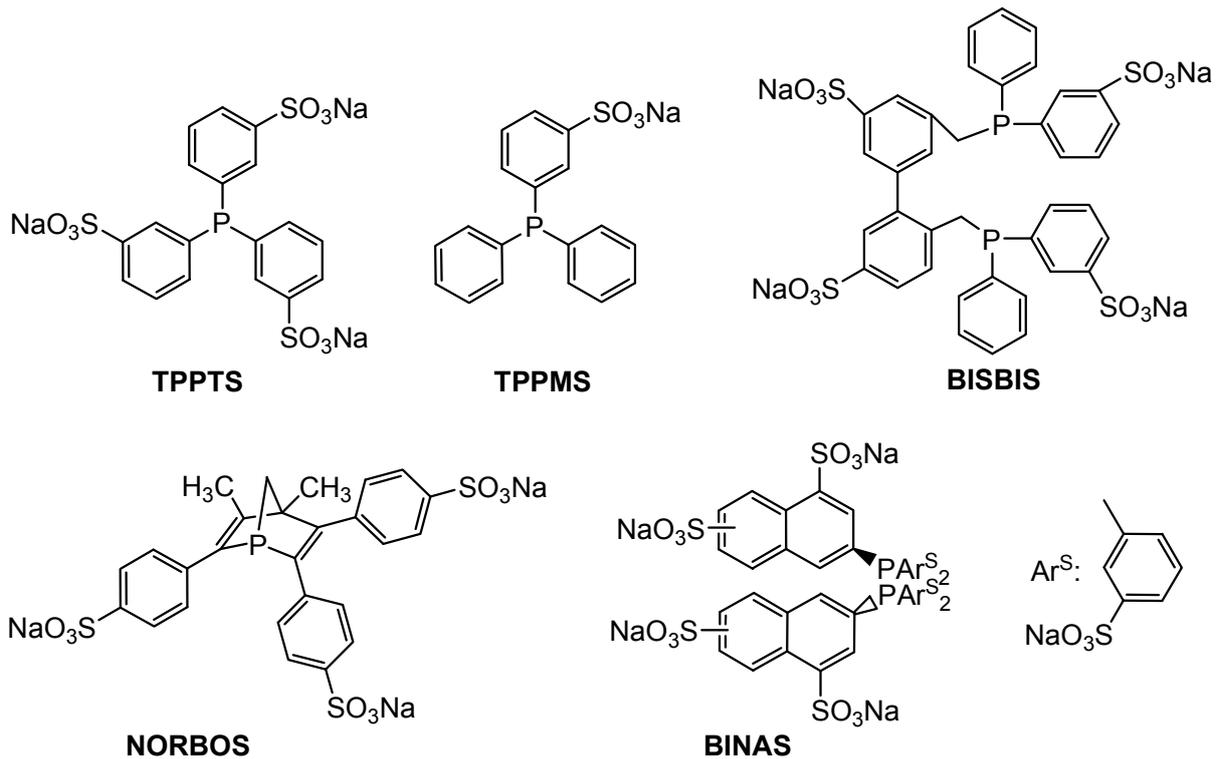
**Abb. 6:** Prinzip der Zweiphasenkatalyse in Wasser.<sup>[50]</sup>

Wasserlösliche Katalysatoren lassen sich für viele Reaktionen maßschneidern und finden in der chemischen Industrie derzeit vor allem auf den Gebieten der Hydrierung, der Hydroformylierung und der C-C-Verknüpfung ihre Anwendung. Das Konzept der Zweiphasenkatalyse wurde erstmals 1968 im „Shell Higher Olefins Process“ (SHOP) verwirklicht. Dabei wurde Ethylen in einer aus 1,4-Butandiol bestehenden polaren Phase, die auch den Organonickelkatalysator enthält, zu Oligomeren aufgebaut. 1972 schlug *Manassen* vor, als katalysatortragende Phase eine Salzsäure zu verwenden, die heutzutage unter dem Begriff „ionic liquids“ bekannt ist.<sup>[51]</sup> Die Arbeiten von *Manassen* haben *Beck*, *Joo*<sup>[52, 53]</sup> und *Kuntz* bei Rhône-Poulenc<sup>[54]</sup> auf die Idee gebracht, den Katalysator an einen mobilen Träger, nämlich Wasser, zu fixieren. Trotzdem blieb dieses Verfahren noch einige Jahre unbeachtet. Ein wesentlicher Durchbruch bei der Zweiphasenkatalyse wurde 1984 erreicht, als die Oxosynthese, als technisch bedeutungsvoller Prozess auch in wässrigem Medium realisiert wurde. Durch Anwendung des im Reaktionsmedium Wasser löslichen Rhodium-Katalysators [Rh(CO)(TPPTS)<sub>3</sub>] wird der Einsatzstoff Propen in einer Niederdruck-Hydroformylierung hochselektiv in eine Mischung von *n*- und *iso*-Butylaldehyd überführt (Schema 3).



**Schema 3:** Hydroformylierung von Propen nach dem RCH/RP-Verfahren.<sup>[55]</sup>

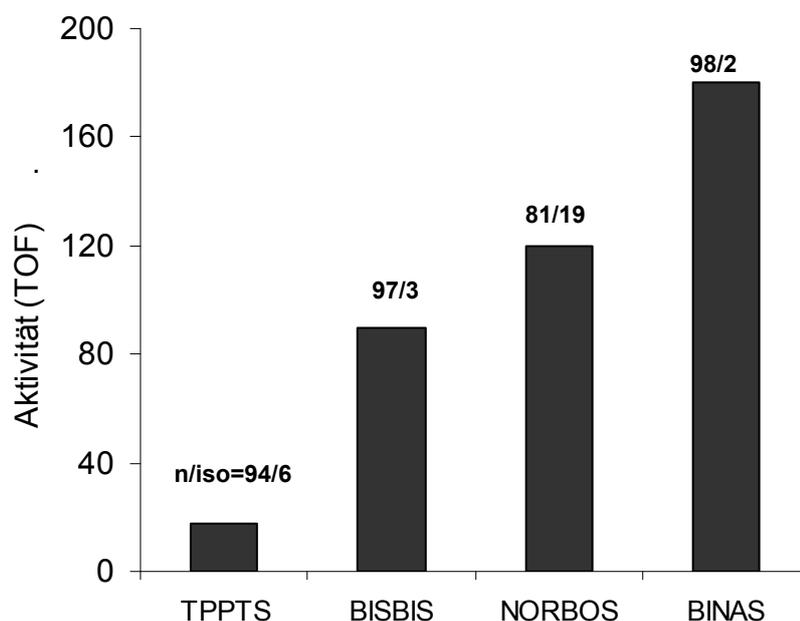
Das Verfahren wurde von Ruhrchemie/Rhone-Poulenc innerhalb weniger Jahre vom Labormaßstab zur industriellen Ebene weiter entwickelt. Der Einsatz von Wasser in dieser Reaktion war gleichbedeutend mit der Bildung einer zweiten Phase, die eine Recyclisierung des teuren Katalysators ermöglichen sollte. Der wirtschaftliche Erfolg der Zwei-Phasen-Hydroformylierung nach dem RCH/RP-Verfahren (Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verf.) regte Forscherteams in aller Welt an, zu prüfen, unter welchen Bedingungen homogenkatalysierte Reaktionen auch in Wasser oder wässrigen Medien ablaufen können.<sup>[48]</sup> Wasserlösliche Katalysatoren können erst synthetisiert werden, wenn der Ligand selbst wasserlöslich ist. Als wasserlösliche Liganden finden überwiegend Phosphane und Amine Anwendung, da sie dank des Zentralmetalls die Möglichkeit zur Modifizierung der chemischen Aktivität besitzen. **TPPMS** (Triphenylphosphanmonosulfonsäure Natriumsalz) ist das erste wasserlösliche Phosphan, das bereits 1958 synthetisiert wurde. Es wird seit 1991 in Japan von Kuraray als Ligand für wasserlösliche Palladiumkatalysatoren zur Herstellung von Octanol verwendet, das als Weichmacher in PVC eingesetzt wird.<sup>[46]</sup> Wichtigstes Beispiel eines wasserlöslichen Liganden ist das dreifach sulfonierte Triphenylphosphan (**TPPTS**), das erstmals 1978 dargestellt wurde. Die wichtigsten Vertreter wasserlöslicher Liganden sind heutzutage sulfonierte Derivate von Mono- und Diphosphanen. Da die Hydroformylierung von Propylen unter ständigem Preisdruck steht, ist man bemüht die Aktivität des Katalysators durch bessere maßgeschneiderte Liganden zu optimieren. Derzeit sind mehrere Liganden bekannt, mit deren Einsatz die Produktivität um ein Vielfaches gesteigert werden kann (Abb. 7). Abb. 8 zeigt, dass sowohl der vierfach sulfonierte Ligand 2,2'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1,1'-biphenyl **BISBIS** als auch der sechsfach sulfonierte Ligand **BINAS** oder der dreifach sulfonierte Ligand **NORBOS** als Katalysatoren deutlich höhere Aktivität bei gleichzeitig vermindertem Phosphan/Rhodium-Verhältnis aufweisen als TPPTS. Trotzdem wird großtechnisch TPPTS verwendet, da seine chemische Synthese wesentlich günstiger ist als die von den anderen oben genannten Liganden.



**TPPTS**: Triphenylphosphantrisulfonat  
**TPPMS**: Triphenylphosphanmonosulfonat  
**BINAS**: Bisdisulfonatodiphenyl-phosphanomethyl-tetrasulfonatobinaphthen  
**BISBIS**: Bisdisulfonatodiphenyl-phosphanomethyl-disulphonatobiphenyl  
**NORBOS**: Tris-trisulfonatophenyl-dimethyl-phosphanorbornadien

**Abb. 7:** Wasserlösliche sulfonierte Phosphane.

Nach diesem RCH/RP-Verfahren wird seit rund zwanzig Jahren mit einer Jahreskapazität von ca. 540.000 Tonnen Butyraldehyd hergestellt, der als Rohstoff für die Synthese von Lösemitteln, Weichmachern und anderen Produkten dient.<sup>[50]</sup> Beispielsweise wurde unter Verwendung des TPPTS-Liganden eine Rhodiumkatalysierte Synthese substituierter Phenylessigsäuren (Vorstufen für die Vitamin-E-Synthese) entwickelt. Die Reaktion wird in einer Mischung aus Methanol / Wasser durchgeführt, wobei der wasserlösliche Ligand TPPTS in einem Überschuss von 21:1 zum Metall Rhodium eingesetzt wird. Dank des Zweifasenprinzips kann man die Katalysatorphase leicht abtrennen.<sup>[50]</sup> TPPTS dient als Ligand für Ruthenium- und Rhodium-Hydrierkatalysatoren, die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde sowie zyklische und lineare Alkene zu den entsprechenden Allylalkoholen und Alkanen in Zweiphasensystemen umwandeln.<sup>[50]</sup>



**Abb. 8:** Aktivität und *n/iso*-Selektivität wasserlöslicher Rhodium-Phosphin-Komplexe.

Wasser als „Grünes Lösungsmittel“ stellt in der Zweiphasenkatalyse ein zukunfts-trächtiges Forschungsfeld mit großem Potential dar.

## 6 Wasser als Lösungsmittel

Heute gehört die organisch-katalytische Chemie in Wasser zu den aktuellen Arbeitsgebieten. Wasser hat Eigenschaften, die ihm als Lösungsmittel eine besondere Bedeutung geben. Ursache ist die Ausbildung von Wasserstoffbrücken, denn das Wassermolekül kann sowohl als Donor als auch als Akzeptor von Wasserstoffbrücken wirken. Das polare Wassermolekül kann andere polare Moleküle solvatisieren (hydratisieren) und damit solubilisieren. Ionische Verbindungen können auf Grund der hohen Dielektrizitätskonstante leicht dissoziieren. Daher ist Wasser ein bevorzugtes Lösungsmittel in anorganischen Reaktionen. Der Einsatz von Wasser als sicheres und umweltfreundliches Lösungsmittel kann durch die Verbesserung der Ausbeute, Katalysatoreffektivität oder Selektivität bei chemischen Synthesen zu einer Einsparung von Kosten und Abfall führen. Dazu kommen einige für eine technische Anwendung sehr bedeutsame Eigenschaften<sup>[48]</sup>:

- der günstige Preis

- die physiologische Verträglichkeit
- die ökologische Unbedenklichkeit
- die relativ einfache Handhabung
- die hohe Wärmekapazität
- Geruchsneutralität (geruchlos)
- Verunreinigungen lassen sich leicht bemerken
- amphoterer Charakter
- gute Löslichkeit von vielen Gasen
- gute Trennbarkeit von unpolaren organischen Lösungsmitteln

Viele technische Verfahren haben sich mit wässrigen Mehrphasensystemen etabliert. Die Überlegung, Wasser als Reaktionsmedium zu nutzen, wird in Zukunft eine wichtige Rolle spielen, zumal auch enantioselektive Reaktionen erfolgreich in Wasser ablaufen können. Aber auch wichtige C-C-Kupplungsmethoden, wie Heck- und Suzuki-Reaktion sind in wässrigen Medien durchführbar.<sup>[48]</sup>

Eine besondere Ermutigung, chemische Prozesse im wässrigen Medium ablaufen zu lassen, ergibt sich aus den steigenden Forderungen an die Umweltfreundlichkeit („Green Chemistry“). So liegt der von *Sheldon* definierte Umweltfaktor ( $E = \text{kg Abfallprodukte} / \text{kg Produkt}$ ) für die meisten Verfahren in Wasser unter 0.1, und damit bei einem Wert, der normalerweise nur in kontinuierlich laufenden, heterogenkatalysierten Prozessen erreicht wird.

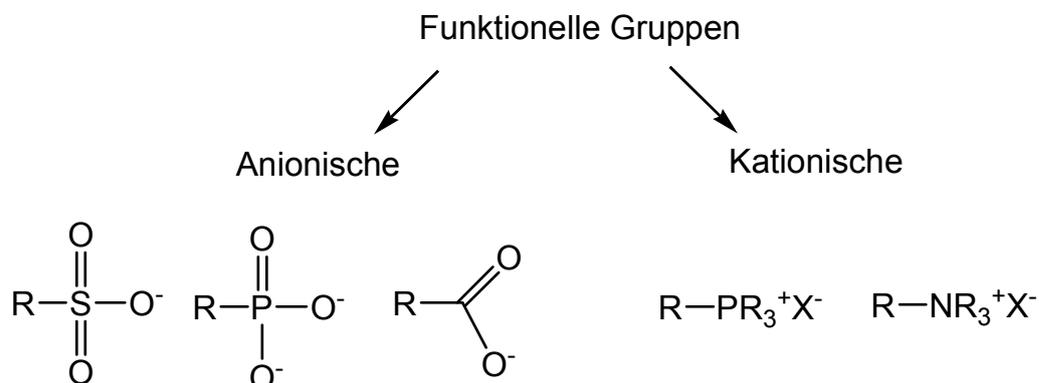
## **B Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse**

Im folgenden Kapitel werden die Synthesewege und die Eigenschaften der ligandstabilisierten Rhodium-, Palladium- und Platincluster beschrieben. Dabei wird vorgestellt, welche Liganden für die Clustersynthese geeignet sind und wie sie synthetisiert und charakterisiert werden. Des Weiteren erfolgt die Charakterisierung der hergestellten Nanopartikel. Im letzten Teil wird die katalytische Aktivität der ligandstabilisierten Rh-, Pd- und Pt-Cluster in der Zweiphasenkatalyse beschrieben. Im Wesentlichen wurde die Hydrierung von 1-Hexen durchgeführt.

### **1 Auswahl der Liganden**

Die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel ist ein wünschenswertes Ziel in der Entwicklung neuer industrieller Syntheseverfahren, weil es zahlreiche Vorzüge gegenüber organischen Lösungsmitteln hat.<sup>[48]</sup> Voraussetzung dafür ist die Synthese hydrophiler Liganden zur Bildung wasserlöslicher Katalysatoren. Für die Stabilisierung von wasserlöslichen Clustern ist es wichtig, dass die Liganden aufgrund ihrer Ladungen zu einer elektrostatischen Abstoßung der Cluster führen. Dank des Erfolgs des *Wilkinson-Katalysators*<sup>[50, 56, 57]</sup> in der homogenen Katalyse wurde die Entwicklung von Phosphanen als Liganden für Übergangsmetallkomplex-Katalysatoren massiv beschleunigt. Durch die Einführung von hydrophilen Gruppen in Phosphanliganden sind wasserlösliche Metallkomplexe zugänglich, die hervorragende Zweiphasenkatalysatoren darstellen.<sup>[58]</sup> Um Cluster in eine wässrige Form zu überführen und dabei zu stabilisieren, bieten sich entweder anionische funktionelle Gruppen wie die Sulfonat-, Phosphonat- und Carboxylatgruppen, oder kationische Substituenten wie zum Beispiel die Phosphonium- oder Ammoniumgruppe an (Abb. 9). Die funktionellen Gruppen können entweder während der Synthese des Liganden selbst oder durch Derivatisierung eines wasserunlöslichen Vorläufermoleküls eingeführt werden.<sup>[58]</sup> Beide Methoden sind gleichermaßen anwendbar. Der Ligand sollte eine ausreichend starke Wechselwirkung mit den Metallatomen eingehen können, so dass eine effiziente Oberflächenbelegung gewährleistet wird, aber auch sterisch so anspruchsvoll sein, dass eine vollständige Belegung der Oberfläche durch den Ligand vermieden wird.

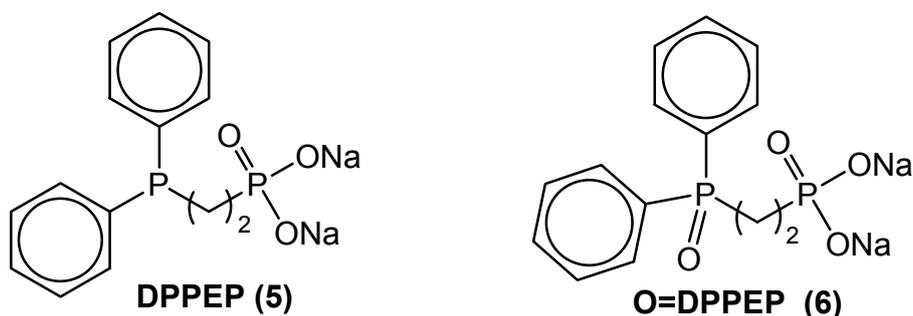
Die größte Bedeutung haben sulfonierte Phosphane, insbesondere das TPPTS, das dreifach sulfonierte Triphenylphosphan (Abb.7).



**Abb. 9:** Hydrophile funktionelle Gruppen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Liganden mit Phosphor- und Sauerstoffdonoren, z.B. 2-Diphenylphosphanoethylidinatiumphosphonat (DPPEP) und seine oxidierte Form O=DPPEP, verwendet (Abb. 10).

Es wurde beobachtet, dass die Phosphonat-Substituenten  $-\text{PO}_3^{2-}$  eine deutlich höhere Wasserlöslichkeit induzieren als die Sulfonatgruppe  $-\text{SO}_3^-$ . Z.B. ist der Phosphanligand  $\text{Na}_2[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3]$  **5** (DPPEP) mit einer Phosphonatgruppe so gut wasserlöslich (ca. 1100 g/L)<sup>[59]</sup> wie TPPTS.<sup>[54]</sup> Die Phosphonatgruppe dient allerdings nicht nur der Steigerung der Wasserlöslichkeit, sondern kann zusätzlich als Donor wirken.



**Abb. 10:** Wasserlösliche Phosphane: DPPEP (5) und O=DPPEP (6).

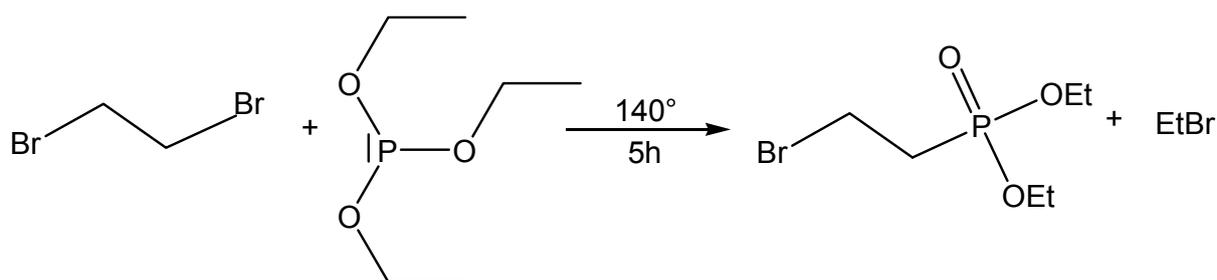
## 2 Synthese der Liganden

Aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit werden Phosphanoalkylphosphonsäureliganden als Lösungsvermittler für Cluster eingesetzt, um diese als Katalysatoren im Zweiphasensystem zugänglich zu machen. *Ganguly et al.*<sup>[60]</sup> entdeckten 1992 diese Verbindungsklasse, als sie das Diphenylphosphanoethylidinatriumphosphonat **5** als erste Verbindung dieser Art darstellten.

*Klützke* hat die von *Ganguly und Roundhill*<sup>[60, 61]</sup> beschriebene Synthese des 2-Diphenylphosphanoethylphosphonsäurediethylesters und des entsprechenden Dinatriumphosphonats aufgenommen und um weitere Derivate erweitert. In dieser Arbeit wird die Synthese des 2-Diphenylphosphanoethylphosphonsäurediethylesters weiter untersucht und experimentell verfeinert.

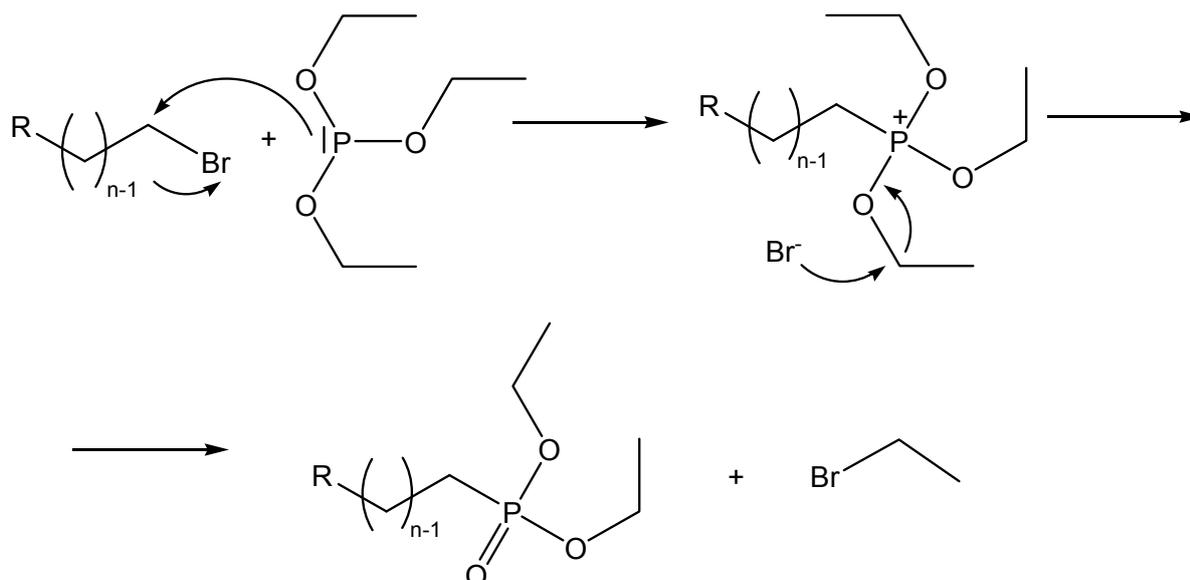
### 2.1 Synthese von Bromethylphosphonsäurediethylester (1)

Bromethylphosphonsäurediethylester (**1**) wird durch eine *Arbuzov*-Reaktion dargestellt (Schema 4). Bei der *Arbuzov*-Reaktion wird der Bromethylphosphonsäurediethylester ausgehend von Phosphorigsäuretriethylester und 1,2-Dibromethan dargestellt. Basierend auf dieser Reaktion veröffentlichte *Kosolapoff* Mitte der vierziger Jahre die Darstellung von 2-Bromethyl- und 3-Brompropylphosphonsäurediethylester.<sup>[62, 63]</sup>



**Schema 4:** Darstellung des Bromethylphosphonsäurediethylesters.

Der Reaktionsmechanismus der *Arbuzov*-Reaktion umfasst zwei  $S_N2$ -Prozesse (Schema 5). Erst wird Bromid von dem nukleophilen Phosphor substituiert, dann greift das freigesetzte Bromid als Nukleophil die C-O-Bindung an und verdrängt die Ethylgruppe. Um die Ausbeute dieser Reaktion zu verbessern wird das Dibromalkan im Überschuss vorgelegt.

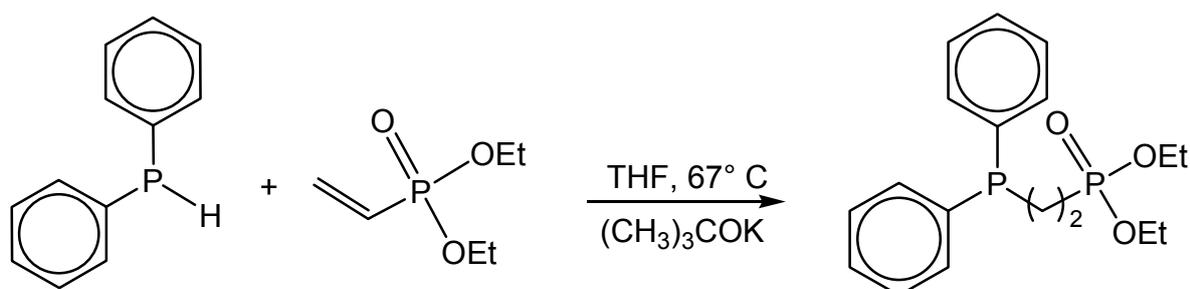


**Schema 5:** Reaktionsmechanismus der *Arbuzov*-Reaktion.

Um eine Zweifachsubstitution und eine weitere *Arbuzov*-Reaktion zurückzudrängen, wird das entstandene Ethylbromid während der Synthese abdestilliert, da es sonst ebenfalls als Alkylhalogenid bei dieser Reaktion reagiert.

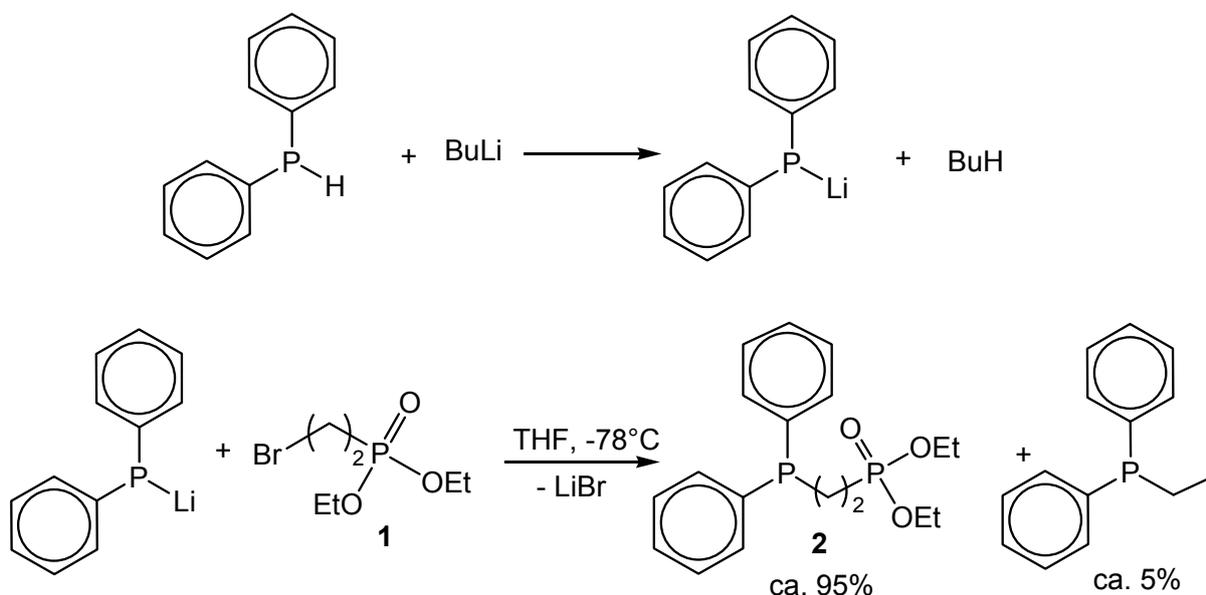
## 2.2 Synthese von Diphenylphosphanoethylphosphonsäurediethylester (2)

Anfang der siebziger Jahre gelang bereits *King et al.*<sup>[64, 65]</sup> die Synthese des Diphenylphosphanoethylphosphonsäurediethylesters. Dabei wurde Diphenylphosphin mit Vinylphosphonsäurediethylester in THF in der Siedehitze umgesetzt. Die Reaktion verläuft in Gegenwart katalytischer Mengen Kalium-*tert*-butanolat (Schema 6).



**Schema 6:** Darstellung von Diphenylphosphanoethylphosphonsäurediethylester nach *King et al.*<sup>[64, 65]</sup>

Anfang der neunziger Jahre erhielten *Freiberger et al.* über den von *King* publizierten Syntheseweg nur geringe Mengen des entsprechenden Phosphinphosphonsäureesters.<sup>[66]</sup> Dabei verwendete er Vinylphosphonsäuredimethylester als Vinylverbindung. Durch die Umsetzung von Diphenylphosphin mit *n*-BuLi und Bromethylphosphonsäurediethylester verbesserten *Ganguly et al.* die Ausbeute an Diphenylphosphinoethylphosphonsäurediethylester (Schema 7). Im ersten Schritt wird Diphenylphosphan mit *n*-BuLi zu Lithiumdiphenylphosphid umgesetzt, das im zweiten Schritt weiter mit 2-Bromethylphosphonsäurediethylester **1** bei  $-78^{\circ}$  in THF zu Diphenylphosphanoethylphosphonsäurediethylester umgesetzt wird. Es lässt sich spektroskopisch nachgewiesen, dass neben Diphenylphosphanoalkylphosphonsäurediethylester (**2**) bis zu 5% Alkylphenylphosphan durch eine Esterspaltung entsteht.

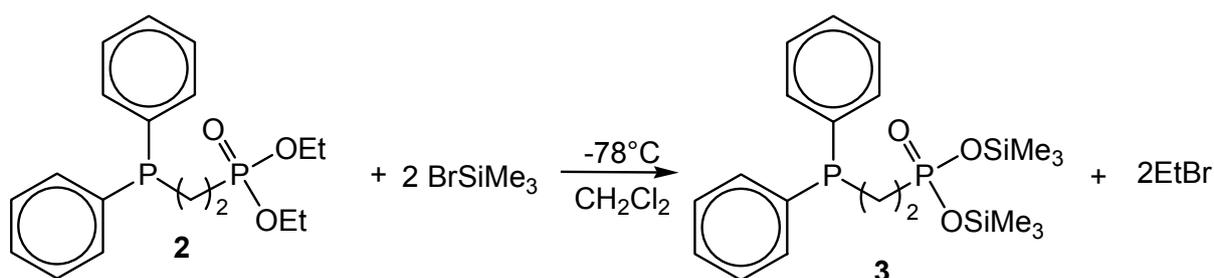


**Schema 7:** Darstellung von 2-Diphenylphosphanoethylphosphonsäurediethylester nach *Ganguly*.

Nach Beenden der Reaktion wird **2** im Feinvakuum bei Temperaturen von  $220 - 230^{\circ}\text{C}$  mittels einer Kugelrohrdestillation gereinigt. Dabei lassen sich die Spuren von Alkalisalzen und entstandenem Ethyldiphenylphosphan abtrennen. Man erhält **2** als farbloses klares Öl, das sich in vielen organischen Lösungsmitteln gut lösen lässt.

### 2.3 Umesterung des Phosphonsäurediethylesters 2

Für die Hydrolyse der Phosphonsäuredialkylester sind mehrere Wege bekannt. Zum einen kann man die freien Phosphonsäuren durch mehrstündiges Erhitzen der Ester unter Rückfluss in konz. HCl erhalten.<sup>[67]</sup> Zum anderen ist es möglich, mittels Chlortrimethylsilan die Umsetzung der Dialkylester in analoge Bis(silyl)ester durchzuführen. Dafür ist es notwendig, die Reaktionsmischung mehrere Tage unter Rückfluss zu erhitzen. Da die Phosphanogruppe der 2-Diphenylphosphanoethylphosphonsäurediethylester oxidationsempfindlich ist, können solche drastischen Hydrolysebedingungen nicht angewandt werden. Ende der siebziger Jahre wurde von *McKenna et al.*<sup>[68]</sup> eine Hydrolysemethode entwickelt, die eine Umesterung von Dialkylestern mittels Bromtrimethylsilan unter deutlich milderem Bedingungen möglich macht. In dieser Methode wird zunächst Phosphonsäuredialkylester mit Bromtrimethylsilan zu dem entsprechenden Bis(trimethylsilyl)ester umgesetzt. Die Reaktion lässt sich bei Raumtemperatur in wenigen Stunden durchführen. Der entstehende Bis(trimethylsilyl)ester wird leicht durch Zugabe von Wasser bei Raumtemperatur hydrolysiert. Der Alkylester **2** wird mit 5-fachem Überschuss von Bromtrimethylsilan in Dichlormethan bei  $-78\text{ °C}$  und Raumtemperatur zu dem entsprechenden Bis(trimethylsilyl)ester **3** innerhalb von dreistündigem Rühren umgeestert (Schema 8).



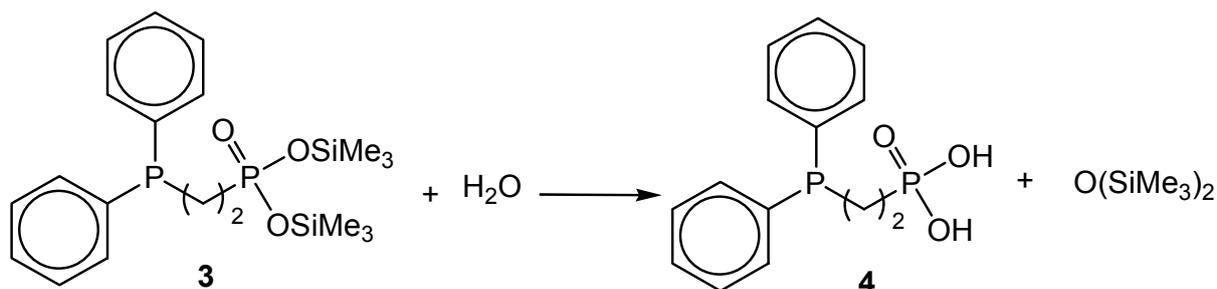
**Schema 8:** Umesterung des 2-Diphenylphosphanoethylphosphonsäurediethylesters **2**.

Nach Entfernen des Dichlormethans und des nicht umgesetzten  $\text{BrSiMe}_3$  im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur wird der Rückstand in Toluol aufgenommen. Es wird erneut bis zur Trockene eingengt und der 2-Diphenylphosphanoethylphosphonsäurebistrimethylsilylester als farbloses Öl erhalten.

## 2.4 Darstellung von Dinatriumphosphonat 5

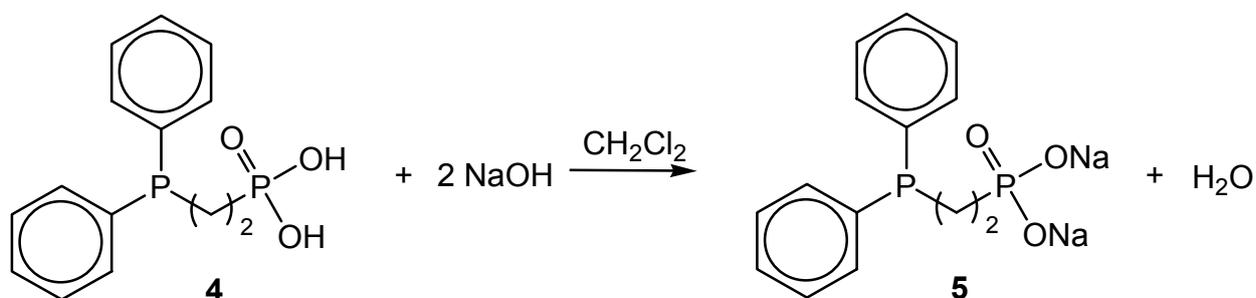
### 2.4.1 Synthese über die freie Phosphonsäure 4

Zuerst wird der Bis(trimethylsilyl)ester **3** zur Phosphonsäure **4** hydrolysiert (Schema 9). Zur Hydrolyse wird eine Lösung des Silylesters **3** in Toluol unter Rühren mit Wasser versetzt wodurch sich die Lösung spontan trübt.



**Schema 9:** Hydrolyse von Bis(trimethylsilyl)ester **3** mit Wasser.

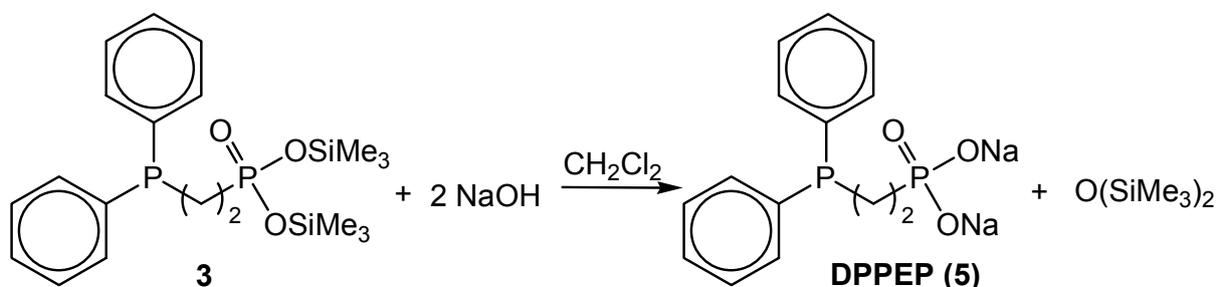
Nach einer Stunde wird das bei der Reaktion entstandene Hexamethyldisiloxan und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert und die Phosphanoethylphosphonsäure **4** in quantitativer Ausbeute als klebriger weißer Feststoff erhalten. Die Säure **4** löst sich gut in Dichlormethan, Ethanol, Methanol und schlecht in Wasser. Um bessere Ausbeuten zu erreichen wird die Säure nicht in Substanz isoliert, sondern direkt weiter zum Dinatriumphosphonat **5** umgesetzt. Um die Phosphonsäure **4** zu neutralisieren wird sie in Dichlormethan gelöst und mit 2 Äquivalenten Natriumhydroxidplättchen in Wasser umgesetzt (Schema 10). Man erhält das Diphenylphosphanoethyl dinatriumphosphonat **5** in 85% Ausbeute.



**Schema 10:** Neutralisation der Phosphanoethylphosphonsäure **4**.

### 2.4.2 Synthese ausgehend vom Bis(trimethylsilyl)ester **3**

Da die freie Säure **4** sehr empfindlich ist, kann man den Bis(trimethylsilyl)ester **3** direkt weiter zum Dinatriumphosphonat **5** umsetzen (Schema 11).

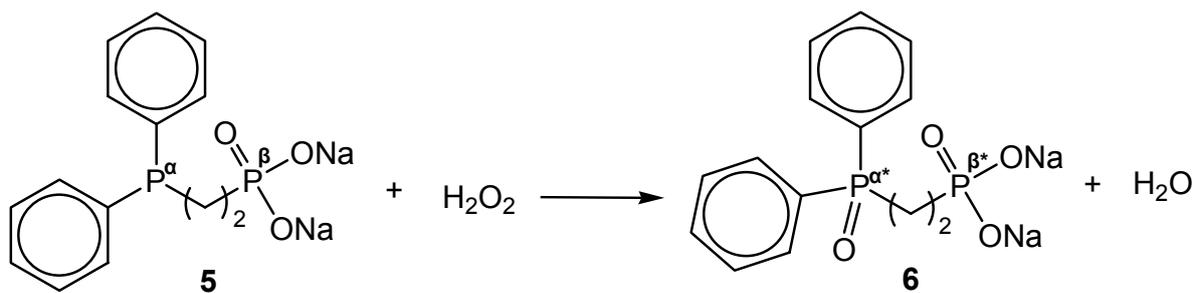


**Schema 11:** Hydrolyse von Bis(trimethylsilyl)ester **3** mit NaOH.

Dafür wird eine Lösung von Bis(trimethylsilyl)ester **3** in Dichlormethan mit einer kalten wässrigen Lösung von NaOH versetzt und 10 min gerührt. Mit Salzsäure wird der pH-Wert der Lösung auf 10,5 eingestellt und 5 min gerührt. Um Natriumchlorid zu entfernen wird das Produkt erst als Feststoff isoliert und dann in Ethanol aufgenommen. Die Lösung wird solange unter Rühren erwärmt bis sich das Produkt DPPEP löst. Das übrig gebliebene Kochsalz wird abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt getrocknet. Man erhält DPPEP (**5**) als feines weißes, hervorragend wasserlösliches Pulver in einer Ausbeute von 95%.

### 2.5 Oxidation von Dinatriumphosphonat **5**

Der Ligand **5** lässt sich innerhalb von vier Tagen mit Luftsauerstoff oder innerhalb von 2 Stunden mit einem 12-fachen Überschuss von Wasserstoffperoxid zum 2-Diphenylphosphorylethyl dinatriumphosphonat **6** oxidieren (Schema 12). Die Oxidation wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt (Abb. 11).



Schema 12: Oxidation von 2-Diphenylphosphanoethyldinatriumphosphonat **5**.

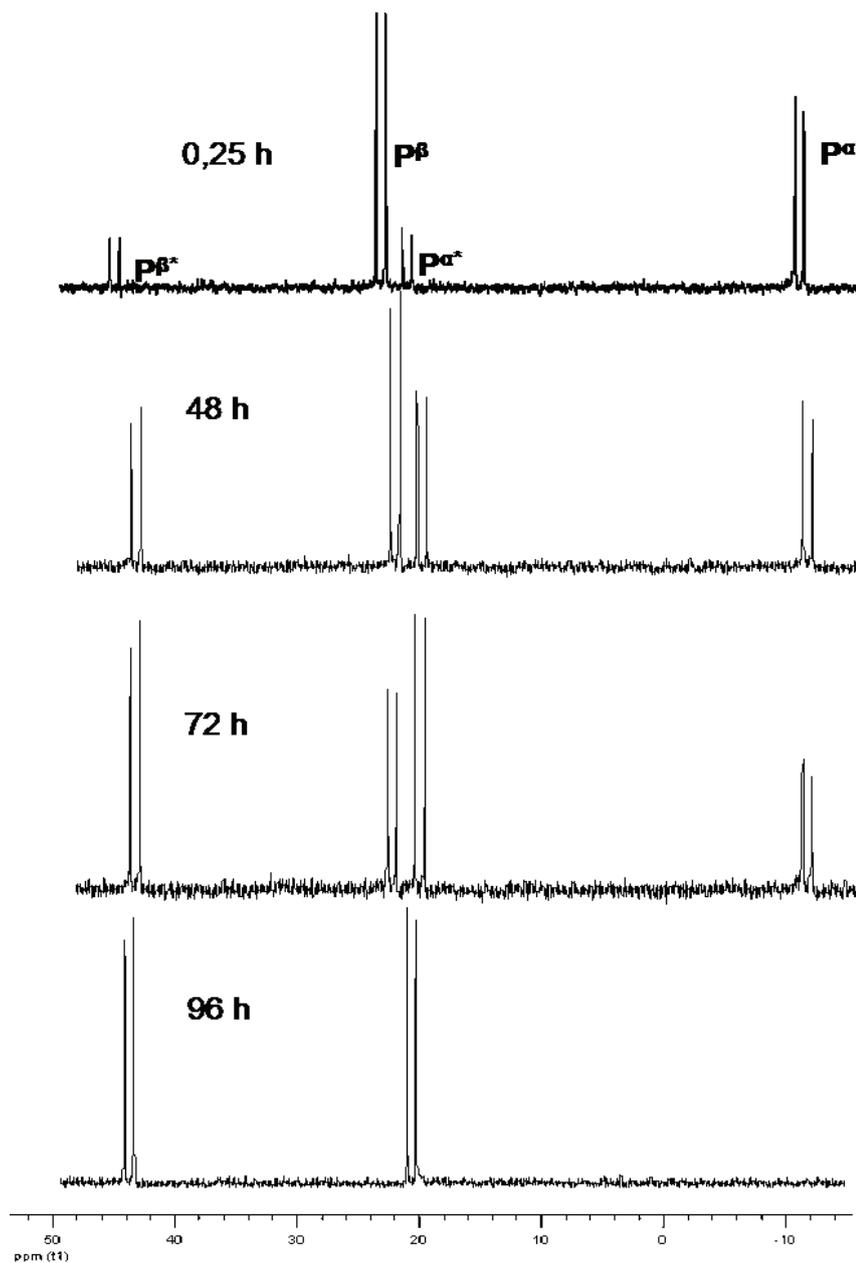
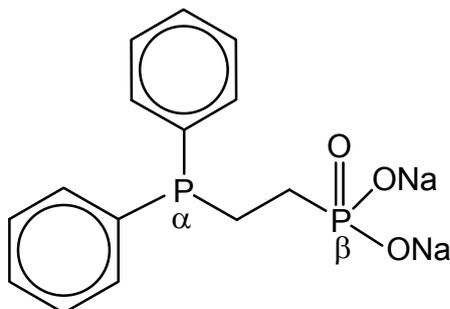


Abb. 11: Verfolgung der Oxidation von **5** zu **6** mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR.

### 3 Analytische Daten der Liganden

Die Kennzeichnung der Phosphoratome der Phosphanoalkylphosphonsäure-Liganden erfolgt am Beispiel von **5** gemäß Abb. 12.



**Abb. 12:** Kennzeichnung am Beispiel des Liganden **5**.

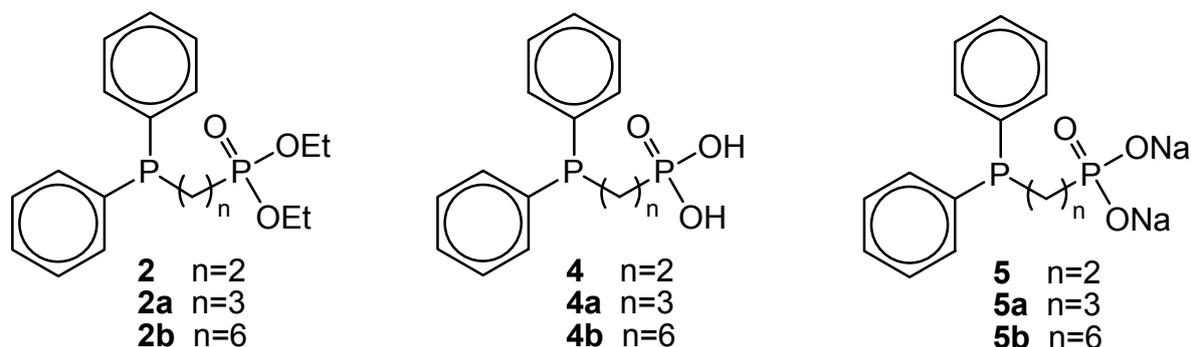
Die Liganden wurden sowohl mit  $^{31}\text{P}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, als auch mit IR, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind die Signale der beiden Phosphoratome als Resultat der  $^3J_{\text{PCCP}}$ -Kopplung zu Dubletts aufgespaltet. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 2 dargestellt.

**Tabelle 2:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrendaten der für die Clustersynthesen verwendeten Liganden.

Ligand	$\delta \text{P}^\alpha \text{ } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} (\text{D}_2\text{O})$ [ppm]	$\delta \text{P}^\beta \text{ } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} (\text{D}_2\text{O})$ [ppm]	$^3J_{\text{PCCP}}$ [Hz]
DPPEP ( <b>5</b> )	-11.8	23.8	63.0
ODPPEP ( <b>6</b> )	21.3	44.1	62.4

Die Phosphane zeigen ein basisches Verhalten. *Allmann et al.*<sup>[69, 70]</sup> zeigten, wie stark die Basizität von elektronischen Effekten der Substituenten abhängig ist. Die Basizität nimmt von Alkyl- zu Arylphosphanen deutlich ab. Es gibt einen Zusammenhang zwischen den  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten der Phosphoniumsalze und der Basizität der entsprechenden Phosphane. Die Messung von  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten erfolgt durch Lösen des zu untersuchenden Phosphans in Trifluoressigsäure und anschließender Aufnahme eines  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums. *Klützke* hat im Rahmen sei-

ner Dissertation die Synthese der wasserlöslichen Phosphanoalkylphosphonsäureliganden der Typen, die in Abbildung 13 gezeigt sind, studiert.<sup>[59]</sup>



**Abb. 13:** Phosphanoalkylphosphonsäureliganden.

Durch Variation der Alkylkettenlängen und des Veresterungsgrades wurde die Wasserlöslichkeit variiert (Tabelle 3).

**Tabelle 3:** Wasserlöslichkeit der Phosphanoalkylphosphonsäureliganden.

Ligand	Wasserlöslichkeit [g/ml]
5	1.1
5a	0.65
5b	0.2
TPPTS	1.1

In Tabelle 4 sind die erhaltenen Daten der dargestellten Liganden zusammengefasst. Die  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten sind für die Liganden **2** und **5**, genau so wie für **2a** und **5a**, sehr ähnlich. Dies lässt sich durch die Protonierung der Phosphanoalkylphosphonsäureliganden erklären. Allgemein ist der Einfluss des Veresterungsgrades auf die Größe der Kopplung kleiner als der Einfluss der Kettenlänge.

**Tabelle 4:** Daten der  $^1J_{\text{PH}}$  und der  $^{31}\text{P}$ -chemischen Verschiebungen einiger protonierter Phosphanliganden in  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .<sup>[59]</sup>

Protoniertes Phosphan	$^1J_{\text{PH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{PP}}$ [Hz]	$\delta$ $^{31}\text{P}$ [ppm]
[H4a] <sup>+</sup>	491	5.4	11.2
[H2a] <sup>+</sup>	496	5.6	10.6
[HPPH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	502	-	9.1
[H2] <sup>+</sup>	505	61.8	12.4
[H4] <sup>+</sup>	507	63.3	13.2
* [HTPPTS] <sup>+</sup>	540	-	7.5

 in 70 %  $\text{HClO}_4$ 

Beispielsweise zeigt Triphenylphosphan, das eine schwache Basizität und damit kleinere Kopplungen aufweist, größere Kopplungskonstanten als die Liganden mit drei Methylengruppen (**5a** und **2a**), bei denen der Einfluss der Phosphonsäuregruppen schwächer ausgeprägt ist.

Zum Vergleich werden in Tabelle 4 die Daten von trisulfoiertem Triphenylphosphan TPPTS gezeigt. Mit einer  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 540 Hz besitzt TPPTS eine sehr schwache Basizität. Folgende Abstufung zeigt die Basizität der wasserlöslichen Phosphanliganden:



Der  $\text{pK}_s$ -Wert von 2-Diphenylphosphanoethylidnatriumphosphonat (**5**) bzw. von freier Phosphonsäure **4** wurde von *Klützke*<sup>[59]</sup> durch Titration des Natriumsalzes **5** gegen Salzsäure bestimmt und mit anderen protonierten Phosphanen verglichen (Tabelle 5)

**Tabelle 5:**  $\text{pK}_s$ -Werte von Phosphonsäuren.<sup>[59]</sup>

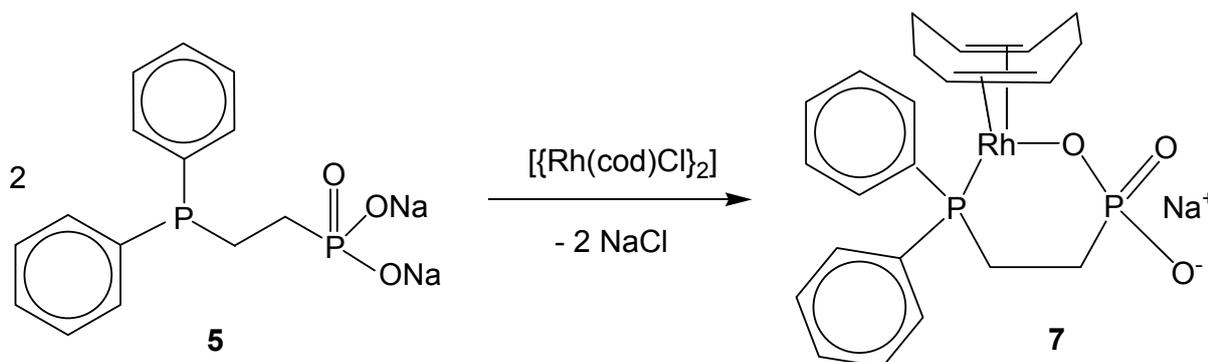
Phosphonsäuren	$\text{pK}_{\text{S1}}$	$\text{pK}_{\text{S2}}$
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\text{H}_2$ ( <b>4</b> )	2.80	7.38
$\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2$ <sup>[71]</sup>	2.19	7.55
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ <sup>[71]</sup>	2.29	7.79
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$ <sup>[72]</sup>	1.7	7.02

Man sieht keinen großen Unterschied zwischen den pKs-Werten des Liganden **4** und der anderen Phosphonsäuren. Die pK<sub>S1</sub>-Werte der Phosphonsäuren und der protonierten Phosphane sind sehr ähnlich. Durch Vergleich der <sup>1</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplungskonstanten des protonierten Phosphans (Tabelle 4) wurde der pKs-Wert des protonierten Liganden **5** auf ca. 2.7 geschätzt.

## 4 Rhodium(I)-Komplex Na[Rh(cod)DPPEP] (**7**)

### 4.1 Darstellung

Bei der Umsetzung von Dinatriumphosphonat **5** mit  $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$  entsteht der wasserlösliche Rhodium(I)-Komplex Na[Rh(cod)DPPEP] (**7**), in dem der Ligand als *P,O*-Chelatligand fungiert (Schema 13). Die Darstellung des Rhodiumkomplexes **7** erfolgt inert in Methanol unter Abspaltung von NaCl mit 90 % Ausbeute. Dabei wird der Ligand **5** fest über den Phosphor und schwach über das Sauerstoffatom an das Rhodium gebunden. Wegen der geringen Affinität von Rhodium(I) zu Sauerstoffliganden schien er als „Hybrid-<sup>[73]</sup>, hemi-labiler<sup>[74]</sup> oder dangling ligand“<sup>[75]</sup> ideal geeignet zu sein, um in Katalysezyklen intermediär eine Koordinationsstelle am Rhodium freizugeben.



**Schema 13:** Darstellung des Na[Rh(cod)DPPEP] (**7**).

Man erhält den Na[Rh(cod)DPPEP] als sehr feinen gelben Feststoff, der in Wasser und Methanol gut löslich, in Ethanol, Isopropanol, Diethylether, Aceton, Acetonitril und Ether zum Teil löslich und in Toluol, Hexan und Pentan unlöslich ist. Die Stabilität des Na[Rh(cod)DPPEP] (**7**) in wässriger Lösung ist pH-abhängig. Bei pH-Werten von 1 bis 4 fällt ein weißer Niederschlag aus der gelben Lösung aus. Ab einem pH-Wert oberhalb von 4 bleibt die wässrige Lösung monatelang stabil. Der ausgefallene

weiße Niederschlag wurde massenspektrometrisch untersucht. Die massenspektrometrischen Untersuchungen mittels FAB<sup>+</sup> zeigen die gleiche Hauptkomponente wie im gelben Rh-Komplex **7**. Um die Oxidation zu vermeiden, wurde der Na[Rh(cod)DPPEP] (**7**) unter Stickstoff bewahrt.

## 4.2 Spektroskopische Daten

Die massenspektrometrischen Untersuchungen des Rh(I)-Komplexes **7** mittels FAB<sup>+</sup> und Elektrospray-Ionisierung (ESI) lieferten drei Hauptkomponenten, wodurch die Zusammensetzung des Komplexes **7** mit dem Molekulargewicht 526,29 g/mol bestätigt wurde (Tabelle 6).

**Tabelle 6:** FAB<sup>+</sup> Daten des Rh(I)-Komplexes.

m/z	Zuordnung
527	(M+H) <sup>+</sup>
505	(M-Na+2H) <sup>+</sup>
549	(M+Na) <sup>+</sup>

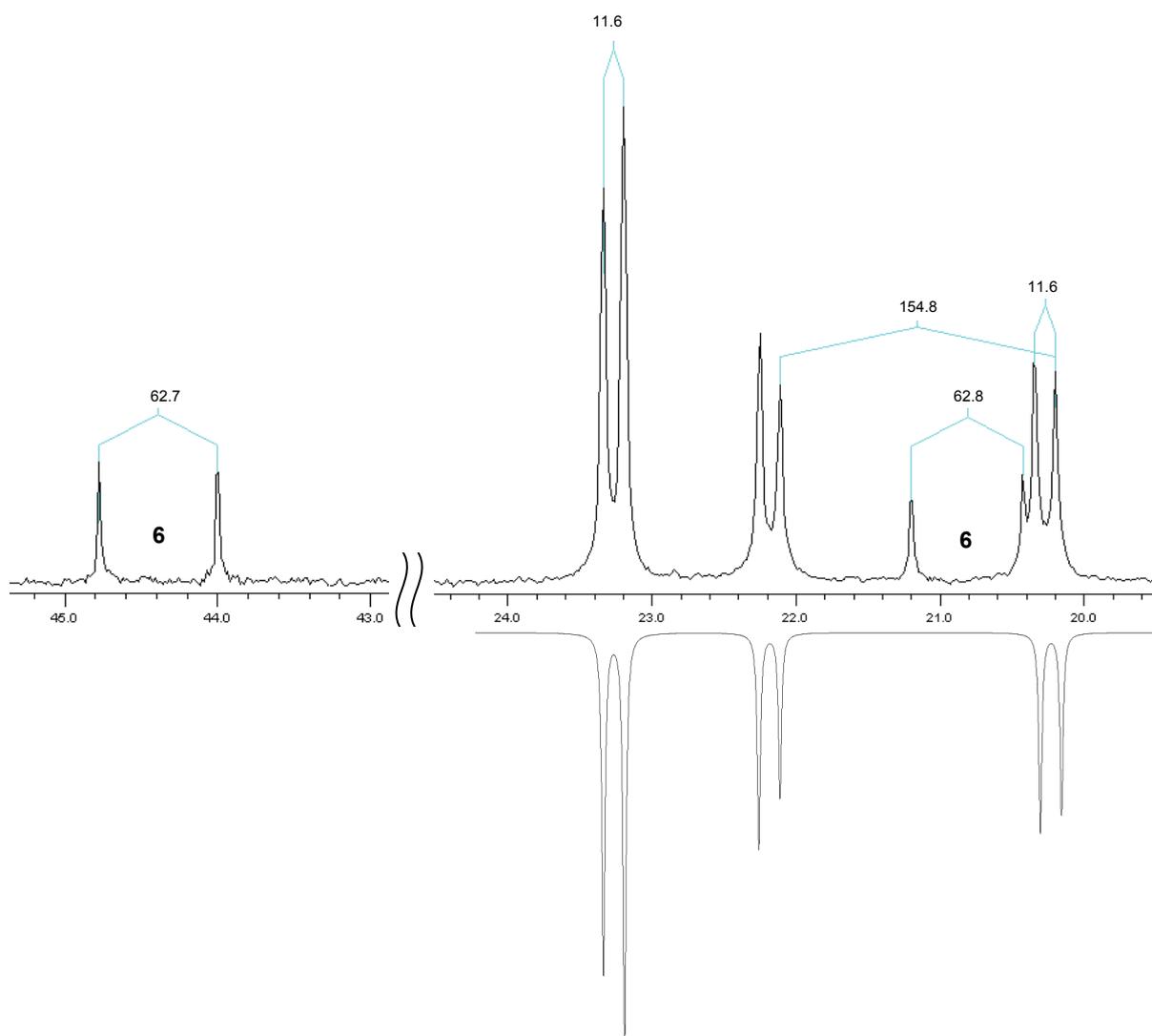
Im ESI-Spektrum sieht man zusätzlich noch Dimere und Trimere der Fragmentierungen, die in Tabelle 6 gezeigt sind.

Die Koordinierung des Liganden **5** über die Phosphinogruppe an das Rhodium lässt sich anhand <sup>31</sup>P-NMR-Spektren und IR-Spektren nachweisen. Das Signal von P<sup>α</sup> wird in Richtung Tieffeld von 11.8 ppm im freien Ligand zu 22.2 ppm im Rh(I)-Komplex verschoben. Zusätzlich wird die Rh-P-Kopplung von 154.6 Hz sichtbar. Abb. 14 zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Na[Rh(cod)DPPEP] (**7**). Es handelt sich um ein [ABX]-Spinsystem. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 7 gezeigt. Mit Hilfe der angegebenen Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen wurde ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum simuliert. Die Simulation liefert das gleiche Bild wie in Abb. 14, nur ohne die zwei Dubletts des oxidierten Liganden **6**.

**Tabelle 7:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten des  $\text{Na}[\text{Rh}(\text{cod})\text{DPPEP}]$  (7).

Chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]	Kopplungskonstante $^nJ$ [Hz]
23.2	$^3J_{\text{PP}} = 11.6, \text{P}^\beta$
21.2	$^3J_{\text{PP}} = 11.6, \text{P}^\alpha; ^1J_{\text{PRh}} = 154.8 \text{ Hz}; \text{P}^\alpha$

Um zu prüfen, ob die Kopplungskonstanten vom pH-Wert des wässrigen Rh-Komplex-Lösung **7** abhängig sind, wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren bei unterschiedlichen pH-Werten aufgenommen. Bei der Variation der pH-Werte von 2 bis 10 zeigte sich immer das gleiche Spektrenbild, ohne dass eine Änderung der Kopplungskonstanten beobachtet werden konnte.



**Abb. 14:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von  $\text{Na}[\text{Rh}(\text{cod})\text{DPPEP}]$  (7) und gespiegeltes simuliertes Spektrum.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen die Signale des aliphatischen und aromatischen Teils des Liganden. Die Signale der Protonen des Liganden und des Olefins sind durch die Signale der  $\text{CH}_2$ -Protonen des Cyclooctadiens überlagert. Um genau zu untersuchen, ob die Struktur des Rh(I)-Komplexes mit der im Reaktionsschema 13 übereinstimmt, wurden mehrere Kristallisationsversuche gemacht. Dabei wurden mehrere Methoden erprobt. Im Rahmen dieser Doktorarbeit gelang es aber nicht, den Rh(I)-Komplex **7** zu kristallisieren. Zuerst wurde versucht, den Komplex **7** aus einer übersättigten Ethanol-, Isopropanol-, Aceton- oder Dichlormethan-Lösung umzukristallisieren. Auch der Versuch mit  $\text{Na}^+$  als Gegenion des anionischen  $\text{Na}[\text{Rh}(\text{cod})\text{DPPEP}]$  mit Benzo-15-krone-5 zu komplexieren, in dem die Synthese des Rh(I)-Komplexes **7** in Anwesenheit des Kronenethers in Methanol durchgeführt wurde war erfolglos. Auch Umkristallisieren mit Methanol ergab keine Kristalle. Des Weiteren wurde überprüft, ob es möglich ist, den  $\text{Na}[\text{Rh}(\text{cod})\text{DPPEP}]$  (**7**) aus seinen wässrigen Lösungen mit Hilfe großer Kationen zu fällen. Tabelle 8 gibt eine Übersicht über die Kationen, die für die Fällungsversuche verwendet wurden. Als zusätzliche Möglichkeit wurde der Kationenaustausch untersucht. Dazu wurde der Rh(I)-Komplex **7** mit Tetrabutylammoniumhydrogensulfat in Methanol umgesetzt und über das zwei Tage gerührt. Das ausgefällte Natriumhydrogensulfat wurde abfiltriert und das Filtrat für die Diffusionskristallisationsmethode verwendet. Als weitere Lösungsmittel wurden sowohl Ether als auch Wasser ausprobiert. Auch die Kristallisation mittels Diffusionsmethode war nicht erfolgreich.

**Tabelle 8:** Angewendete Kationen und ihre Wasserlöslichkeit für die Fällungsversuche.

Voluminöse Kationen	Löslichkeit in Wasser	Fällung
Benzyltriphenylphosphoniumchlorid	sehr gut	-
Tetraphenylphosphoniumchlorid	sehr gut	-
Benzyltriethylammoniumchlorid	sehr gut	-
Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid	zum Teil löslich	-
Tetraethylammoniumiodid	sehr gut	-
Tetramethylammoniumchlorid	sehr gut	-

## 5 Synthese und Eigenschaften der ligandstabilisierten Rh-Cluster

In dem folgenden Kapitel wird über eine Reduktionsmethode berichtet, die gezielt zu Rhodium-Clustern mit einer einheitlichen Größenverteilung führt. Es wird gezeigt, wie man je nach den Reaktionsbedingungen die Partikelgröße von 1,5 bis 6,2 nm variieren kann. Es ist möglich Rh-Cluster sowohl ausgehend vom Na[Rh(cod)DPPEP] (**7**) als auch vom Metallsalze in Anwesenheit des anionischen Liganden **5** zu synthetisieren. Als Metallsalz finden  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  Verwendung. Die Kennzeichnung der Rh-Cluster ist in der Tabelle 9 gezeigt. So werden die Cluster, die durch die Reduktion des Rh(I)-Komplexes erhalten werden, als **8a** bezeichnet. Benutzt man als Precursor  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  werden die Rh-Cluster als **8b** bezeichnet und ausgehend von  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  als **8c**.

**Tabelle 9:** Die Kennzeichnung der Rh-Cluster.

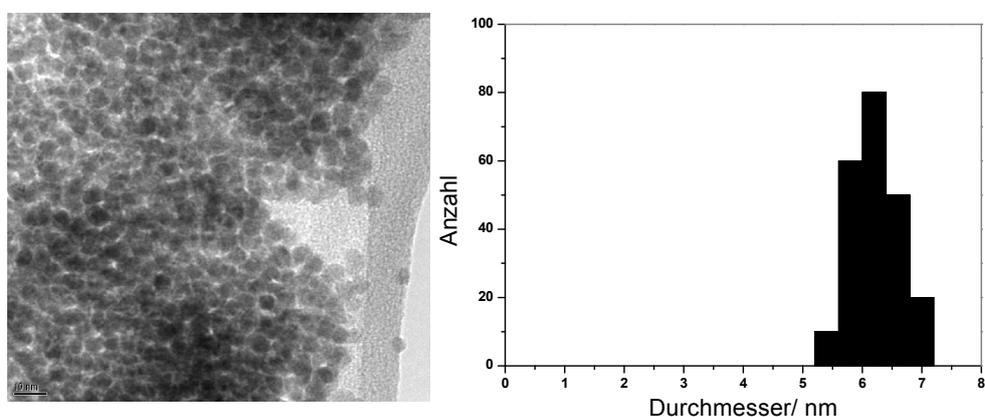
Rhodiumprecursor	Bezeichnung
Na[Rh(cod)DPPEP] ( <b>7</b> )	<b>8a</b>
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<b>8b</b>
$\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	<b>8c</b>
$\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2$	<b>8d</b>

Als Reduktionsmittel wurde Wasserstoffgas verwendet. Der Wasserstoffdruck bei der Clustersynthese wurde von 1 bis 90 bar variiert. Alle dargestellten Cluster wurden mittels hoch auflösender Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert.

### 5.1 Synthese von Rh-Clustern ausgehend vom Na[Rh(cod)DPPEP] (**7**) und Steuerung der Partikelgröße über den Wasserstoffdruck

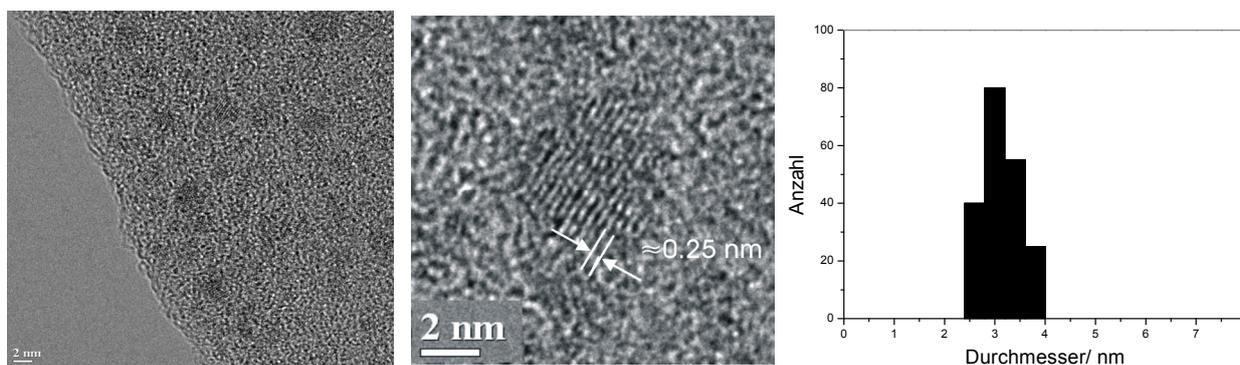
In Anlehnung an die Doktorarbeit von Klützke<sup>[59]</sup> wurde die Rhodium-Clustern ausgehend vom Rh(I)-Komplex **7** synthetisiert und genauer untersucht. Beim Rühren einer wässrigen Lösung des Na[Rh(cod)DPPEP] (**7**) unter einer Wasserstoffgasatmosphäre bei Raumtemperatur und Normaldruck erhält man nach 3 Tagen eine schwarze wässrige Lösung, aus der kein Rhodium ausfällt und sich kein Rhodiumspiegel an der Glaswand bildet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein schwarzer Feststoff, der sich in Wasser wieder mit schwarzer Farbe löst. Bei erhöhtem Wasserstoffdruck entstehen im Autoklaven schon nach 3 Stunden schwarze

wässrige Lösungen, die man noch zwei Tage unter Wasserstoffatmosphäre rühren lässt. Die ligandstabilisierten Rhodium-Cluster wurden zur elektronenmikroskopischen Untersuchung als sehr verdünnte methanolische Lösungen auf Carbonträger aufgebracht und in das Elektronenmikroskop eingeschleust, dabei wurde Methanol in Hochvakuum verdampft und die Probe untersucht. HRTEM-Aufnahmen zeigen, dass diese Lösungen einheitliche Rhodiumcluster enthalten (Abb. 15). Die Größenverteilung wird durch eine manuelle Vermessung der Rh-Cluster bestimmt. Der mittlere Partikelgrößedurchmesser des **Rh 8a-1** ist 6,2 nm. Für ein nicht rundes Partikel wird der Durchmesser des flächengleichen Kreises genommen. Es besteht auch die Möglichkeit, die Größenverteilung mit Hilfe einer Bildauswertungssoftware zu bestimmen.



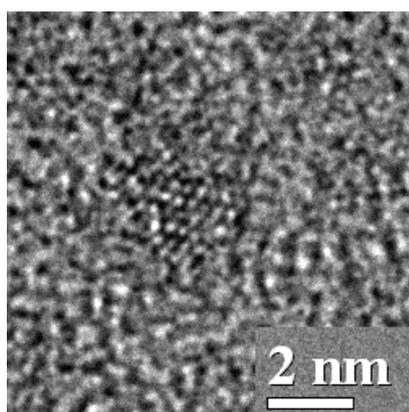
**Abb. 15:** TEM-Aufnahme von Rhodium-Nanokristallen **8a-1** auf amorphem Kohlenstoff-Film und die Grössenverteilung der Cluster  $6,2 \pm 0,4$  (Standardabweichung) nm.

Die Abweichung bei der Auswertung mit Software ist jedoch größer als bei manueller Bestimmung, da das Programm zwei nah beieinander liegende Partikel nicht unterscheiden kann. Die Abb. 16 des Rh **8a-2**, der unter 30 bar Wasserstoffgas hergestellt wurde, belegt, dass die Nanokristalle nicht agglomeriert, sondern isoliert vorliegen (Abb. 16 links). Die Auflösung einer weiteren Aufnahme der gleichen Probe ist so gut, dass man einzelne Netzebenen erkennen kann (Abb. 16 Mitte).



**Abb. 16:** Hoch aufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahmen von Rhodium-Nanokristallen **8a-2** auf amorphem Kohlenstoff-Film. HRTEM-Aufnahme eines einzelnen, 3 nm großen Rhodium-Nanokristalls und die Größenverteilung der Cluster mit  $3,1 \pm 0,4$  nm.

Abb. 17 zeigt noch eine HRTEM-Aufnahme des Rhodium-Nanokristalls **8a-2**, der entlang der [111]-Richtung orientiert aufgenommen wurde. Auch hier lassen sich die ausgemessenen Distanzen zwischen den Kontrastmaxima bzw. -minima mit den zu erwartenden Strukturdaten für Rhodium interpretieren.<sup>[76]</sup>



Der mittlere Teilchendurchmesser von **Rh 8a-2** beträgt 3,1 nm. Vergleicht man die mittlere Teilchengröße von **Rh 8a-1** (6,2 nm) mit **Rh 8a-2** (3,1 nm), wird die Abhängigkeit der Clustergröße vom verwendeten Wasserstoffdruck ersichtlich. Um diesen Trend weiter zu verfolgen, wurden Cluster unter 60 bar Wasserstoffdruck synthetisiert (Abb. 18) und mit den oben beschriebenen Clustern verglichen (Tabelle 10).

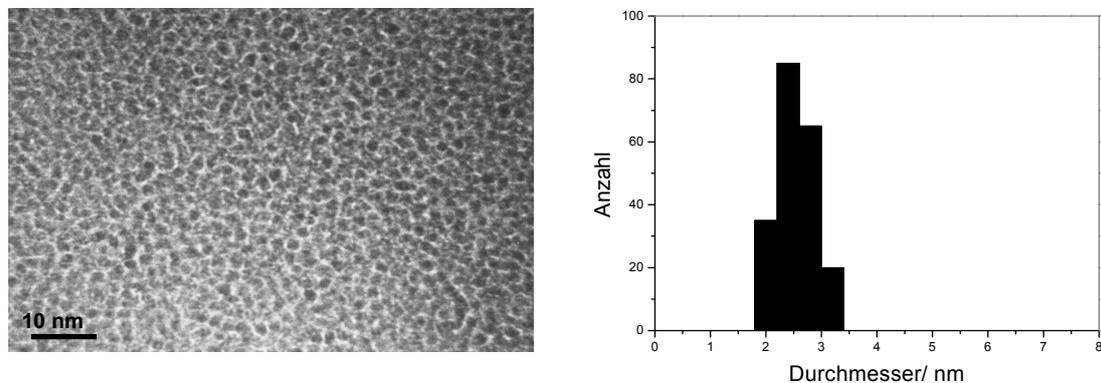
**Abb. 17:** HRTEM-Aufnahme **Rh 8a-2**, die entlang der [111]-Richtung orientiert aufgenommen wurde.

**Tabelle 10:** Steuerung der Rh-Clusterpartikelgröße über den H<sub>2</sub>-Druck.

Cluster	Precursor	M/L	H <sub>2</sub> -Druck bar	d <sub>TEM</sub> nm	Abb.
Rh 8a-1	Na[Rh(cod)DPPEP] <b>7</b>	1:1	1	6,2 ± 0,4	15
Rh 8a-2	Na[Rh(cod)DPPEP] <b>7</b>	1:1	30	3,1 ± 0,4	16, 17
Rh 8a-3	Na[Rh(cod)DPPEP] <b>7</b>	1:1	60	2,5 ± 0,4	18

Lösungsmittel: Wasser; M/L: Metall-zu-Ligand-Verhältnis (Stoffmengenverhältnis); d<sub>TEM</sub>: aus HRTEM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser ± Standardabweichung.

Abbildung 18 zeigt den dargestellten Cluster und seine Größenverteilung. Die mittlere Teilchengröße beträgt 2,5 nm. Ein Durchmesser von etwa 2.5 nm entspricht einem idealisierten fünfschaligen „magic number“- Cluster aus 561 Rhodiumatomen.



**Abb. 18:** TEM-Aufnahme von Rhodium-Nanokristallen **Rh 8a-3** auf amorphem Kohlenstoff-Film und die Größenverteilung der Cluster:  $2,5 \pm 0,4$  nm.

## 5.2 Synthese von Rh-Clustern *in situ*

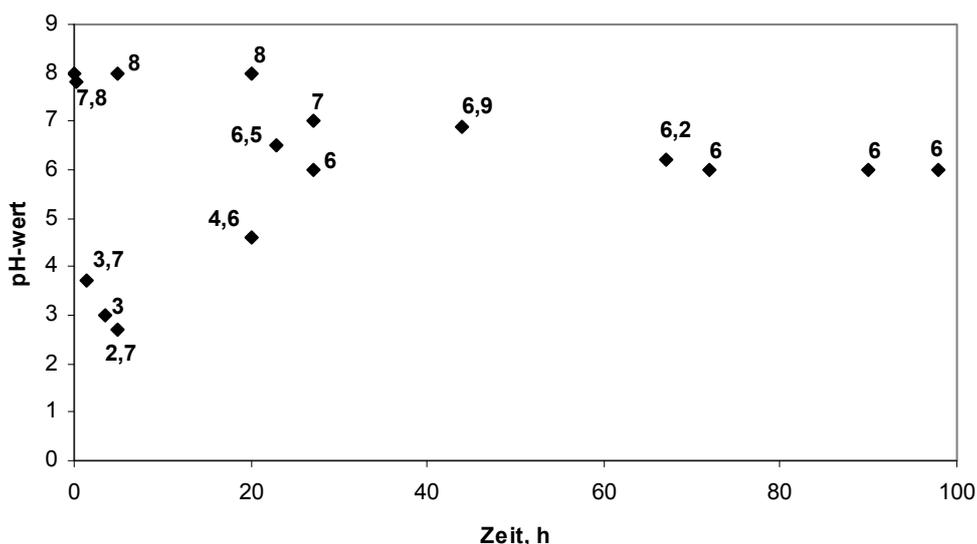
Rh-Cluster lassen sich *in situ* durch Rühren einer wässrigen Lösung verschiedener Ausgangsverbindungen mit dem Liganden unter einer Wasserstoffgasatmosphäre bei Raumtemperatur und Normaldruck oder im Autoklaven bei erhöhtem Wasserstoffdruck herstellen. Man erhält nach drei Tagen eine schwarze wässrige Lösung, die sich jedoch nicht zentrifugieren lässt. Beim Einengen bildet sich ein schwarzer Feststoff, der sich in Wasser wieder mit schwarzer Farbe löst. Unter erhöhtem Wasserstoffdruck entstehen im Autoklaven schon nach zwei Tagen schwarze wässrige Lösungen. Die Stabilität der Clusterlösungen hängt sehr vom ihrem pH-Wert ab. Die Frage nach der kolloidalen Stabilität von ligandstabilisierten Metallnanopartikeln ist äußerst komplex. *Stabil* bedeutet in diesem Zusammenhang, dass auch nach mehreren Monaten keinerlei Spuren eines Niederschlages beobachtet werden konnte. Die entstehenden Cluster sind wasserlöslich, luftstabil, monatelang in wässriger Lösung haltbar und als redispergierbarer Feststoff isolierbar, wenn man die Lösungen bei pH-Werten von 6 bis 7 aufbewahrt. Bei pH-Werten von 1 bis 5 oder 8 bis 10, genau so wie bei Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ - oder  $\text{Mg}^{2+}$ - Kationen, findet sofortige Koagulation statt. Deswegen wurde die Clustersynthese in bidestilliertem Wasser durchgeführt und anschließend mit verdünnter Natronlauge auf pH 7 eingestellt.

Um die Dauer der Clustersynthese zu bestimmen, wurden während der Clustersynthese pH-Wert-Messungen durchgeführt (Abb. 19 und Abb. 20). Schema 14 zeigt, dass während der Clustersynthese  $H^+$  Ionen entstehen, und zwar so lange bis der Rhodiumprecursor vollständig aufgebraucht ist. Aufgrund der pH-Wertmessungen in Abhängigkeit von der Zeit wurde die Clustersynthesedauer bestimmt.



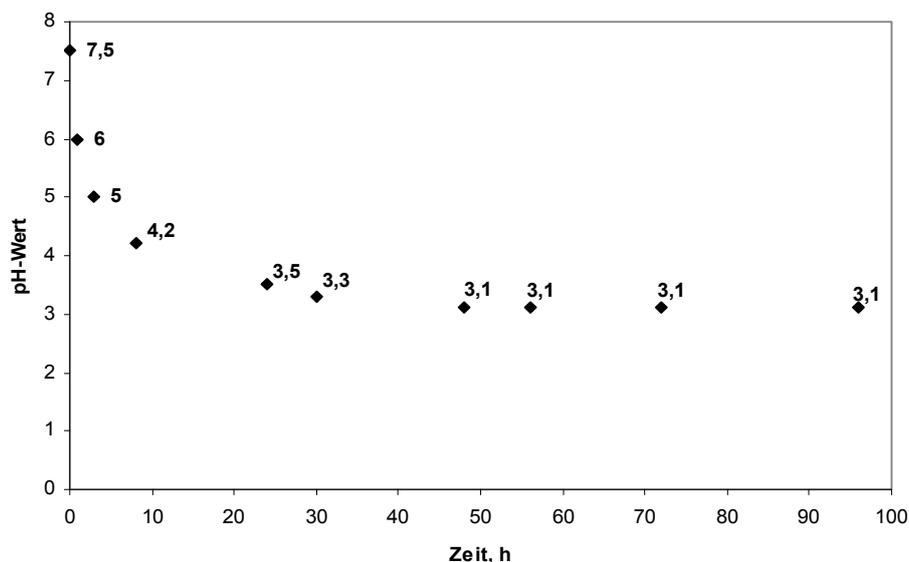
**Schema 14:** Reduktion  $Rh^{III}$  zu  $Rh^0$ .

Abbildung 19 zeigt, dass der pH-Wert in den ersten anderthalb Stunden sehr stark von pH 8 auf pH 3,7 sinkt. Dabei zeigen sich erste Spuren von Koagulation. In weiteren 3,5 Stunden sinkt der pH auf 2,7 und es findet zum Teil Clusterkoagulation statt.



**Abb. 19:** pH-Wert-Messungen bei der Synthese des Rh-Clusters **8a-1**. Bei den pH-Werten 2,7; 4,6 und 6,0 wurde die Lösung mit verdünnter NaOH neutralisiert.

Wenn man mit verdünnter NaOH die Lösung neutralisiert, geht ein Teil der koagulierten Cluster wieder in Lösung. Innerhalb der nächsten 67 Stunden sinkt der pH-Wert langsamer und nach insgesamt 72 Stunden bleibt er konstant. An Abb. 20 sieht man die Änderung des pH-Werts der Clusterlösung, der mit M/L 1:5 (**Rh 8b-5**) eingesetzt wurde. Wie bei der Synthese von Rh-Clustern mit M/L 1:1 sinkt der pH-Wert in den ersten drei Stunden stark und anschließend langsamer, erst nach 50 Stunden bleibt er konstant. Dabei wurde keine Clusterkoagulation beobachtet.

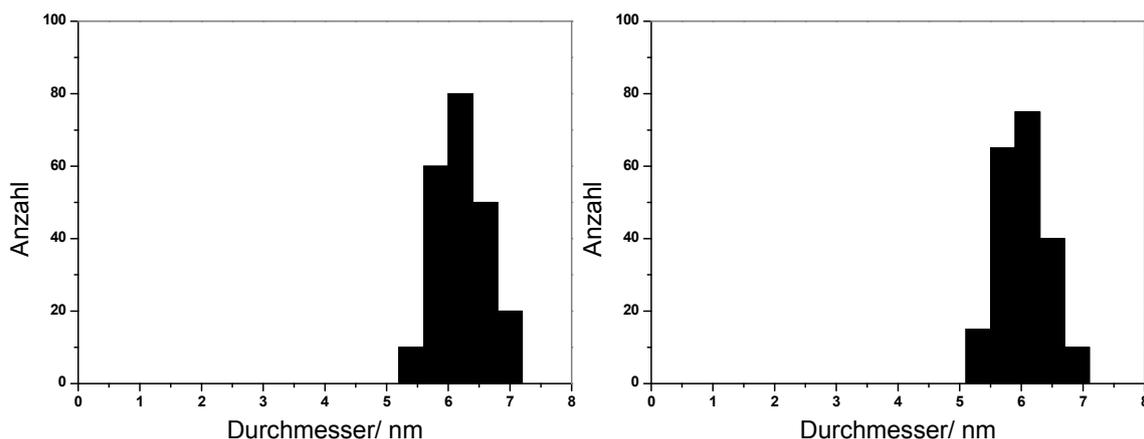


**Abb. 20:** pH-Wert-Messungen bei der Synthese des Rh-Clusters **8b-5**.

Dieses Experiment zeigt, dass ein Ligandüberschuss die Clusterstabilität erhöht. Die Stabilitätserhöhung lässt sich dadurch erklären, dass der Ligand **DPPEP (5)** als Puffer wirkt. Die Untersuchungen der Reproduzierbarkeit der Clustersynthesedauer haben gezeigt, dass unter 1 bar H<sub>2</sub>-Druck 3 bis 4 Tage und bei erhöhtem H<sub>2</sub>-Druck 2 Tage nötig sind, um einen konstanten pH-Wert zu erreichen.

### 5.3 Reproduzierbarkeit der Rh-Partikelgröße

Um die Einflüsse des Wasserstoffdrucks, des Metall-Ligand-Verhältnisses oder des Rhodiumprecursors auf den Partikeldurchmesser zu diskutieren, ist es notwendig zu wissen, wie reproduzierbar die Metallpartikelgröße bei gleichen Synthesebedingungen ist. Alle aus der TEM bestimmten Partikeldurchmesser ( $d_{\text{TEM}}$ ) werden zusammen mit der Breite der Partikelgrößenverteilung angegeben. Die Durchmesser selber sind durch die begrenzte Zahl vermessener Partikel fehlerbehaftet. Es wurden etwa 200 bis 300 Partikel gemessen. Eine Auswertung zweier TEM-Aufnahmen von zwei Rh-Clustern, die nach der gleichen Methode synthetisiert wurden, bestätigt, dass die Cluster keine prägnanten Größenunterschiede aufweisen. Abb. 21 zeigt beispielhaft die Histogramme der Auswertung von zwei TEM-Aufnahmen des Rh-Clusters, der durch Reduktion des Rh(I)-Komplexes **7** unter 1 bar Wasserstoffatmosphäre synthetisiert wurde. Bei der ersten Probe ergab sich ein Teilchendurchmesser inklusive Größenverteilung von  $d_{\text{TEM}} = 6,2 \pm 0,4$  nm, bei der zweiten Probe  $d_{\text{TEM}} = 6,0 \pm 0,4$  nm.



**Abb. 21:** Histogramme der Größenverteilung . Probe 1 links  $d_{\text{TEM}} = 6,2 \pm 0,4$  nm, Probe 2 rechts  $d_{\text{TEM}} = 6,0 \pm 0,4$  nm.

Dieses Experiment zeigt, dass im Rahmen des Fehlerbereichs bei der manuellen Vermessung gesagt werden kann, dass unter gleichen Synthesebedingungen immer Cluster einer bestimmten, klar definierbaren Größenordnung erhalten werden können.

## 5.4 Steuerung der Partikelgröße

Da eine exakte Voraussage der Partikelgröße durch die Einstellung der Reaktionsparameter nicht möglich ist, wurde experimentell studiert, wie man unterschiedliche Partikelgrößen erreichen kann. Unter „exakt“ versteht man in diesem Zusammenhang die Einstellung der Partikelgröße auf eine bestimmte Durchmessergröße. Dabei wurde versucht die Synthesebedingungen zu finden, die zu möglichst kleinen Clustern führen.

### 5.4.1 Einfluss des Metall-Ligand-Verhältnisses (M/L)

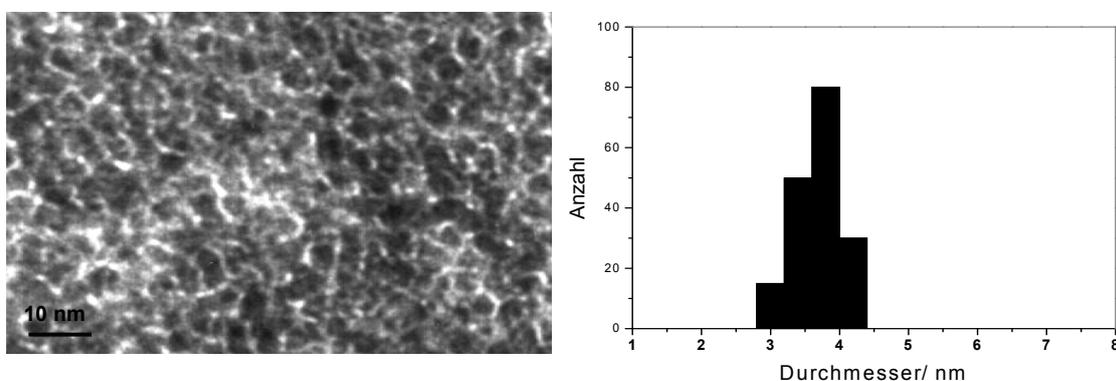
Mit Hilfe von HRTEM-Aufnahmen lässt sich feststellen, dass der mittlere Teilchendurchmesser vom verwendeten M/L (Metall-Ligand-Verhältnis) abhängig ist. Die Ergebnisse der Partikelgrößenmessungen synthetisierter Cluster sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

**Tabelle 11:** Einfluss der M/L auf die Partikelgröße.

Cluster	Precursor	M/L	H <sub>2</sub> -Druck	NaOH	d <sub>TEM</sub> [nm]	Abb.
Rh <b>8b-1</b>	RhCl <sub>3</sub>	1:1	1 bar	+	3,7 ± 0,3	22
Rh <b>8b-2</b>	RhCl <sub>3</sub>	1:2	1 bar	+	2,8 ± 0,3	23 a
Rh <b>8b-3</b>	RhCl <sub>3</sub>	1:3	1 bar	+	2,2 ± 0,3	23 b
Rh <b>8b-4</b>	RhCl <sub>3</sub>	1:4	1 bar	-	2,5 ± 0,3	23 c
Rh <b>8b-5</b>	RhCl <sub>3</sub>	1:5	1 bar	-	1,5 ± 0,4	23 d

Lösungsmittel: Wasser; M/L: Metall-zu-Ligand-Verhältnis (Stoffmengenverhältnis); d<sub>TEM</sub>: aus HRTEM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser ± Standardabweichung.

In den TEM-Aufnahmen zeigen Rh-Cluster mit ihrer engen Größenverteilung eine hohe Einheitlichkeit. Alle drei Cluster wurden unter 1 bar H<sub>2</sub> synthetisiert. Tendenziell führt die Erhöhung der Ligandkonzentration zu einer Erniedrigung der Clustergröße. Da RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O in Wasser sauer reagiert, wurde bei der Clustersynthese mit der Zugabe verdünnter Natronlauge gearbeitet, um eine Koagulation der Cluster zu vermeiden.

**Abb. 22:** HRTEM-Aufnahmen von **Rh 8b-1** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

Gibt man keine NaOH-Lösung vor der Clustersynthese zu, werden nach drei Tagen der Clustersynthese erste Spuren der Clusterkoagulation beobachtet. Bei Zugabe der NaOH-Lösung gehen die koagulierten Cluster wieder in Lösung. Erst ab einem M/L 1:4 bei 1 bar H<sub>2</sub> ist es gelungen, die stabilen Clusterlösungen in Abwesenheit von NaOH zu erhalten und mehrere Monate sie bewahren ohne keinerlei Spuren einer Clusterkoagulation zu beobachten.

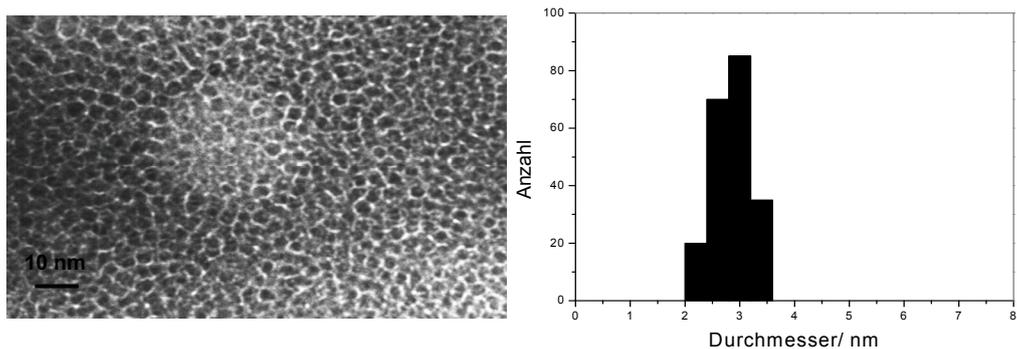


Abb. 23 a: HRTEM-Aufnahmen von **Rh 8b-2** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

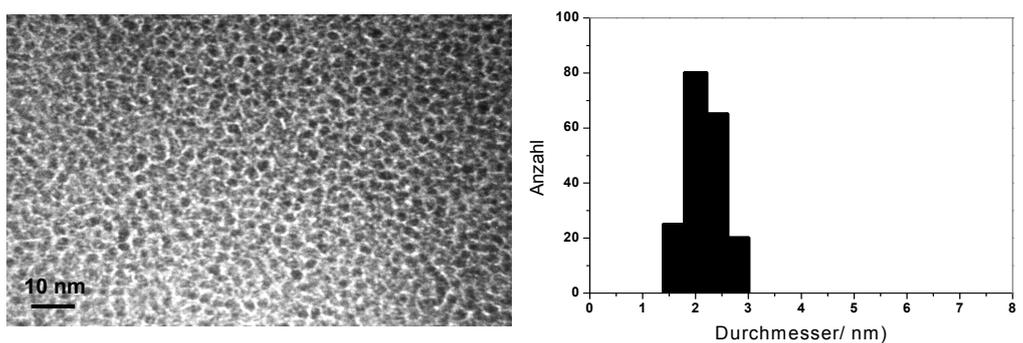


Abb. 23 b: HRTEM-Aufnahmen von **Rh 8b-3** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

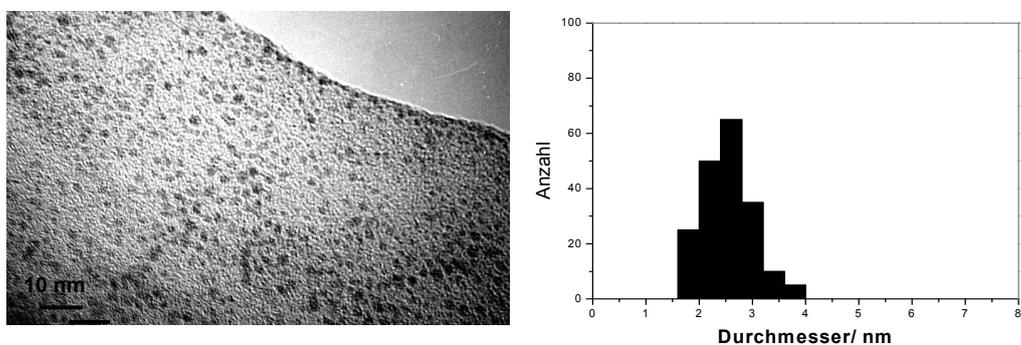


Abb. 23 c: HRTEM-Aufnahmen von **Rh 8b-4** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

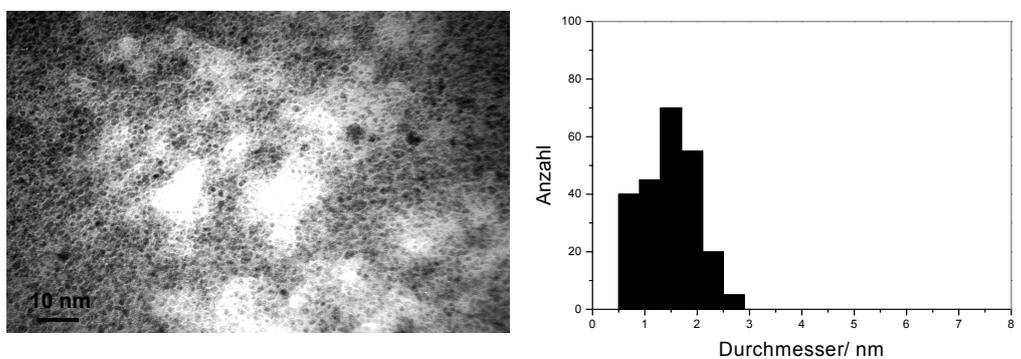


Abb. 23 d: HRTEM-Aufnahmen von **Rh 8b-5** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

Der mittlere Durchmesser von **Rh 8b-4** ist 2,5 nm und von **Rh 8b-5** 1,5 nm (Tabelle 11). Untersuchungen an den Rh-Clustern **8b-4** und **8b-5** (Abb. 23 c, 23 d), die ohne NaOH-Zugabe bei M/L 1:4 und 1:5 synthetisiert wurden, haben eine etwas breitere Größenverteilung als die ersten drei beschriebenen Cluster **8b 1-3**. Es lässt sich vermuten, dass die Anwesenheit von NaOH bei der Clustersynthese einen Einfluss auf die Clustereinheitlichkeit hat. Ähnliche Phänomene haben *Weiyong Yu et al.* beobachtet, die mit Untersuchungen an Platin-Clustern zeigen, dass die Anwesenheit von NaOH bei der Clustersynthese zu einem kleineren mittleren Durchmesser führt.<sup>[77]</sup> Das Metall-Ligand-Verhältnis wurde von 1:0,5 bis 1:5 variiert. Bei der Clustersynthese unter 1 bar H<sub>2</sub> und M/L 1:5 wurden die kleinsten Cluster mit einer breiten Größenverteilung von 0,5 nm bis 2,8 nm und einem mittleren Durchmesser von 1,5 nm erreicht. Eine weitere Steigerung des Ligandüberschusses lieferte jedoch keine kleineren Nanoteilchen. Es entstanden Cluster mit einem mittleren Durchmesser von 1,5 nm. Dieser Durchmesser von etwa 1,5 nm entspricht einem idealisierten dreischaligen „magic number“ Cluster aus 147 Rhodiumatomen.

#### 5.4.2 Einfluss der Kombination zwischen dem H<sub>2</sub>-Druck und dem M/L

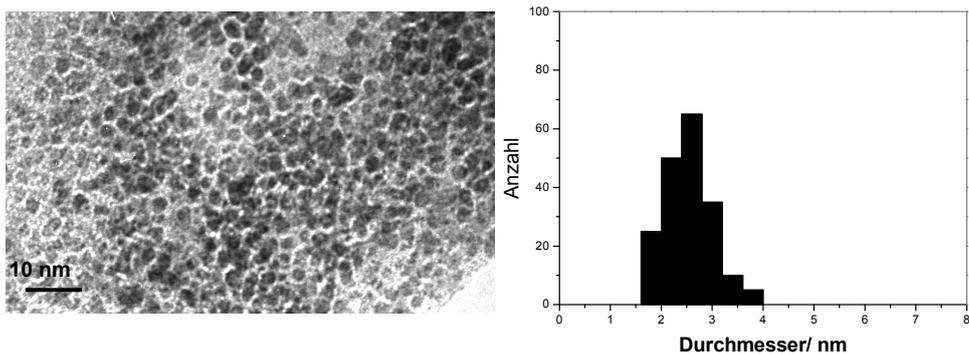
Die Abhängigkeit der Partikelgröße von den Synthesebedingungen wurde weiterhin untersucht, indem das M/L-Verhältnis und Wasserstoffdruck miteinander kombiniert wurde. Die auf diesem Weg erhaltenen Cluster sind in Tabelle 12 gezeigt.

**Tabelle 12:** Einfluss der Kombination von H<sub>2</sub>-Druck und M/L auf die Partikelgröße.

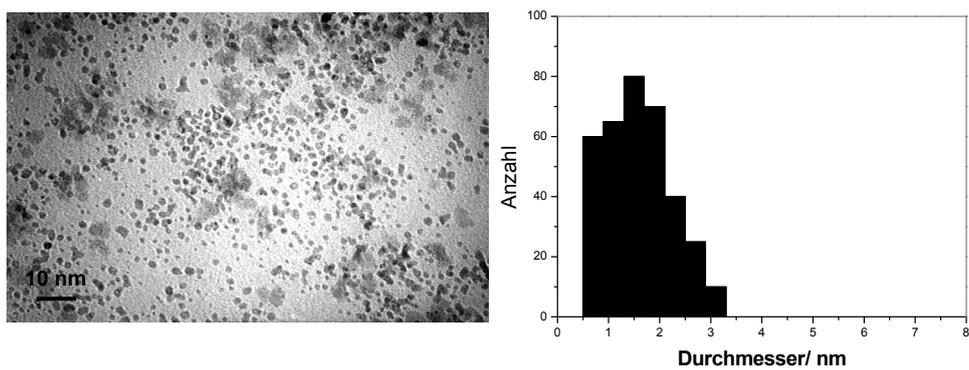
Cluster	Precursor	M/L	H <sub>2</sub> -Druck	NaOH	d <sub>TEM</sub> [nm]	Abb.
Rh <b>8c-1</b>	Na <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub>	2:1	80 bar	+	2,8 ± 0,2	24 a
Rh <b>8c-2</b>	Na <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub>	1:1	80 bar	-	1,6 ± 0,5	24 b
Rh <b>8b-6</b>	RhCl <sub>3</sub>	1:1	80 bar	-	1,8 ± 0,5	24 c
Rh <b>8b-7</b>	RhCl <sub>3</sub>	1:5	90 bar	-	1,5 ± 0,4	24 d

Lösungsmittel: Wasser; M/L: Metall-zu-Ligand-Verhältnis (Stoffmengenverhältnis); d<sub>TEM</sub>: aus HRTEM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser ± Standardabweichung.

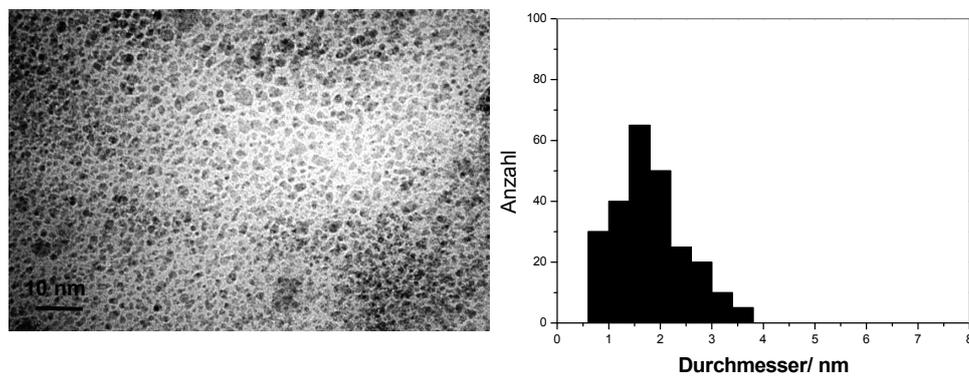
Stabile Cluster können nicht in einem beliebigen Metall-Ligand-Verhältnis hergestellt werden. Auf Grund seiner neutralen Eigenschaften wird bei Ligandunterschuss als Precursor Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub> · 10 H<sub>2</sub>O verwendet.



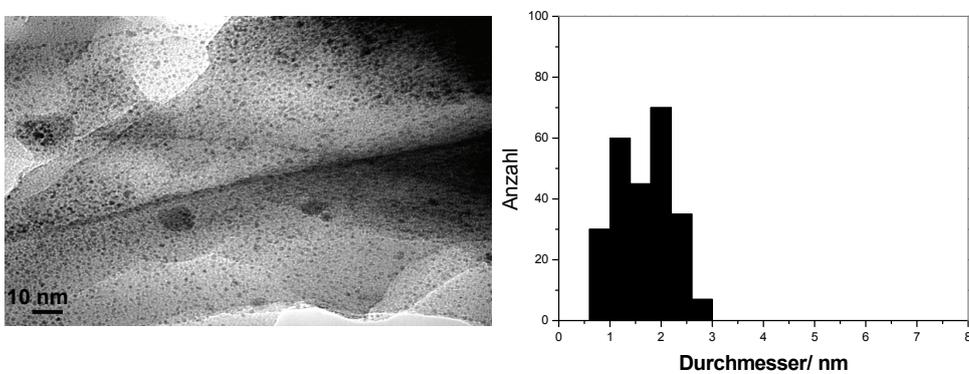
**Abb. 24 a:** HRTEM-Aufnahmen von **Rh 8c-1** auf amorphem Kohlenstoff-Film.



**Abb. 24 b:** HRTEM-Aufnahmen von **Rh 8c-2** auf amorphem Kohlenstoff-Film.



**Abb. 24 c:** HRTEM-Aufnahmen von **Rh 8b-6** auf amorphem Kohlenstoff-Film.



**Abb. 24 d:** HRTEM-Aufnahmen von **Rh 8b-7** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

Die Darstellung stabiler Cluster mittels Reduktion von  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  durch  $\text{H}_2$  ist nur ab einem M/L von 2:1 gelungen. Bei höheren (3:1) Metallmengen im Verhältnis zum Ligand ist die wässrige Clusterlösung nur ca. 30 min. stabil, dann fällt ein schwarzer Niederschlag aus den Clusterlösungen aus. Damit man dabei eine möglichst kleine Clustergröße erreicht, werden die Clustersynthesen mit M/L (2:1) unter erhöhtem  $\text{H}_2$ -Druck (80 bar) durchgeführt. Abbildung 24 a zeigt, dass unter diesen Darstellungsbedingungen einheitliche Cluster mit einem mittleren Durchmesser von 2,8 nm entstehen. Bei einem M/L 1:1 und 80 bar  $\text{H}_2$ -Druck werden Rh-Cluster mit einem mittleren Partikelgröße 1,6 und 1,8 nm erreicht (Abb. 24 b, c). Um weiter möglichst kleine Clustergröße zu erreichen, wurde **Rh 8b-7** mit M/L 1:5 unter 90 bar des Wasserstoffgases synthetisiert. Dabei entstanden Cluster mit einem mittleren Durchmesser von 1,5 nm (Abb. 24 d). Wie dieses Experiment gezeigt hat, kann man nicht unbegrenzt die Partikelgröße mittels Synthesebedingungen verkleinern. Im Rahmen dieser Doktorarbeit konnten kleinere Nanopartikel als solche mit einem mittleren Durchmesser von 1,5 nm nicht erzeugt werden, obwohl in den TEM-Aufnahmen der erhaltenen Cluster **Rh 8c-2**, **Rh 8b-7** und **Rh 8b-5** sehr viele kleine Partikel mit einem Durchmesser (kleiner 1 nm) zu erkennen sind. Zudem beobachtet man eine relativ breite Größenverteilung des beschriebenen Clusters, so dass trotz vieler Teilchen unter 1 nm sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von 1,5 nm ergibt. Wie sich gezeigt hat, nimmt die mittlere Partikelgröße mit steigendem Wasserstoffdruck und mit abnehmendem Metall zu Ligand Verhältnis tendenziell ab.

### 5.4.3 Einfluss des Rhodiumprecursors

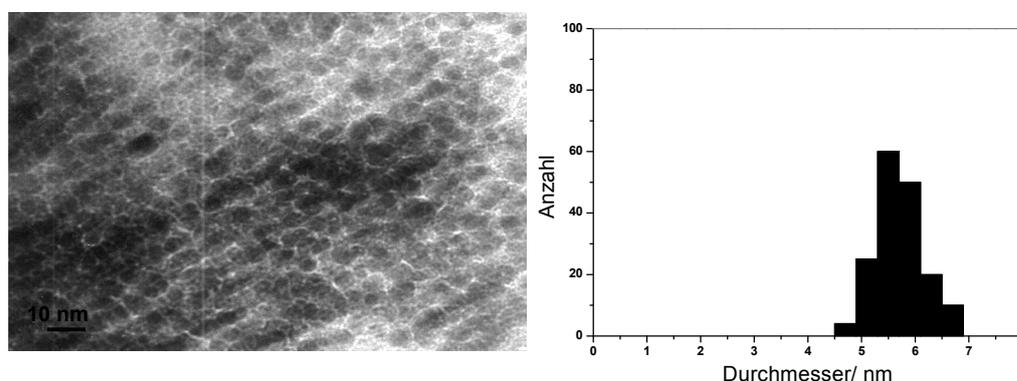
Um den Einfluss des Rhodiumprecursors auf die Clustergröße zu untersuchen, wurden mehrere Rh-Cluster unter identischen Synthesebedingungen verglichen (Tabelle 13) Dabei zeigte sich, dass die Partikelgröße bei der Reduktion mit Wasserstoff abhängig vom Rhodiumprecursor ist.

**Tabelle 13:** Einfluss des Rhodiumprecursor auf die Partikelgröße.

Cluster	Precursor	M/L	H <sub>2</sub> -Druck bar	NaOH	d <sub>TEM</sub> nm	Abb.
Rh <b>8b-1</b>	RhCl <sub>3</sub>	1:1	1 bar	+	3,7 ± 0,3	22
Rh <b>8d-1</b>	{Rh(cod)Cl} <sub>2</sub>	1:1	1 bar	-	5,8 ± 0,4	25
Rh <b>8a-1</b>	Na[Rh(cod)DPPEP]	1:1	1 bar	-	6,2 ± 0,4	15

Lösungsmittel: Wasser; M/L: Metall-zu-Ligand-Verhältnis (Stoffmengenverhältnis); d<sub>TEM</sub>: aus HRTEM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser ± Standardabweichung.

Je nach Ausgangsverbindung schwankt der mittlere Durchmesser der erhaltenen Nanopartikel zwischen 3,7 nm (**Rh 8b-1**) und 6,2 nm (**Rh 8a-1**). Wenn man von {Rh(cod)Cl}<sub>2</sub> oder dem Na[Rh(cod)DPPEP] (**7**) ausgeht, entstehen bei gleichem M/L und gleichem Wasserstoffdruck (1 bar) größere Partikel, als wenn RhCl<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O als Precursor verwendet wird. Für den Fall, dass {Rh(cod)Cl}<sub>2</sub> als Precursor dient, entsteht bei einem M/L von 1:1 Rh-Cluster **8d-1** mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 5,8 nm (Abb. 25).


**Abb. 25:** HRTEM-Aufnahmen von **Rh 8d-1** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

Zwischen den Clustersynthesen ausgehend von RhCl<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O (**Rh 8b-6**) und Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>•10 H<sub>2</sub>O (**Rh 8c-2**) bzw. von Na[Rh(cod)DPPEP] (**7**) (**Rh 8a-1**) und {Rh(cod)Cl}<sub>2</sub> (**Rh 8d-1**) wird kein Unterschied in der Partikelgröße beobachtet (Tabelle 12 und 13). Generell kann man sagen, dass die Clustersynthese, ausgehend von Rh-Salzen *in situ*, zu kleineren Clustergrößen führt.

## 5.5 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Untersuchungen

Die Cluster wurden mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR Untersuchungen näher identifiziert. Es ist nahe liegend anzunehmen, dass die Cluster auf der Oberfläche den Liganden DPPEP (**5**) tragen und dass die hohe elektrostatische Abstoßung sie gegen Koagulation stabilisiert. In den entstandenen wässrigen Clusterlösungen findet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal des entsprechenden Phosphinoxids  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3^{2-}$  ODPPEP (**6**). Offensichtlich werden die Phosphanliganden bei der Clusterbildung unter Sauerstoffausschluss und trotz Gegenwart von elementarem Wasserstoff zum Phosphinoxid oxidiert. *Patin et al.* haben die Reduktion von  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  durch  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$  (TPPTS) untersucht und gezeigt, dass Wasser die Sauerstoffquelle bei der angekoppelten Phosphanoxidation darstellt.<sup>[78]</sup> Den Mechanismus der katalytischen Oxidation des TPPTS klärte *Larpernt et al.* mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie auf.<sup>[78, 79]</sup> Zunächst findet eine Redox-Reaktion in Wasser von Rh(III) zu Rh(I) statt und gleichzeitig die Oxidation von TPPTS zu OTPPTS. (Gl. 2). In der entgasten Lösung liegt nach 21 Stunden ein Gemisch von oxidiertem Phosphan,  $\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{TPPTS})$  und freiem TPPTS vor.



Aus dem Rh(I) Precursor bildet sich nach einem ungeklärten Mechanismus der Rhodiumcluster. Falls TPPTS im Überschuss vorliegt, entsteht aus diesem in einer mehrstufigen Reaktion mit Rhodium(I)chlorid das Phosphinoxid OTTPS. In den entscheidenden Schritten wird Rh(I) durch Wasser zu Rh(III) reoxidiert (Gl. 3), welches seinerseits TPPTS oxidiert (Gl. 3). Dieser Mechanismus wurde unter Luftausschluss studiert. Labeling-Experimente mit  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  zeigen, dass der Sauerstoff für die Oxidation von TPPTS nur aus dem Wasser stammt. Triebkraft der Reaktion ist die irreversible Bildung des thermodynamisch begünstigten OTTPS. Es wurde vermutet, dass eine Redoxreaktion analog den Gleichungen (3, 4) der erste Schritt zur Bildung der Rh-Cluster ist. Die entstehende  $\{\text{Rh}^{\text{I}}\text{-H}\}$  als reaktive Spezies kann anschließend durch Wasserstoff zu Rh(0) reduziert werden. Setzt man fertige Rh-Clusterlösung als

Katalysator für die Oxidation des Liganden DPPEP (5) unter inneren Bedingungen ein, wird keine Oxidation beobachtet.

## 5.6 Rh-Cluster Aufarbeitung

### 5.6.1 Berechnung der Formeleinheiten

Geht man davon aus, dass die Metallteilchen in den betrachteten Clustern annähernd Kugelgestalt besitzen, was durch elektronenmikroskopische Aufnahmen belegt wurde, kann die Teilchenzahl pro Cluster berechnet werden. Mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen wird der Durchmesser der Cluster ohne Ligandhülle gezeigt. Das Volumen einer Kugel mit dem Radius  $r$  ist definiert als

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \Leftrightarrow r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \quad (5)$$

Das Volumen  $V$  eines Metallteilchens lässt sich aus seiner Dichte  $\rho$  berechnen. Die Dichten von Rh, Pd und Pt sind bekannt (Tabelle 14).

$$V = \frac{m_M}{\rho_M} \quad (6)$$

$m_M$  - die Masse der Metallpartikel (Rh, Pd, Pt)

$\rho_M$  - die Dichte der Metallpartikel (Rh, Pd, Pt)

Unter der Annahme, dass die Partikel hauptsächlich aus metallischem Edelmetall bestehen, kann man die Masse  $m_M$  eines Metallclusters nach Gleichung 7 erhalten

$$m_M = \frac{N \cdot M_M}{N_A} \quad (7)$$

**Tabelle 14:** Dichte von Rh, Pd und Pt.<sup>[80]</sup>

Metall	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
Rh	12.4
Pd	12.0
Pt	21.4

Wenn (6) und (7) in (5) eingesetzt wird, kann man den mittleren Durchmesser  $d=2r$  der idealen Rhodiumkugel nach (8) berechnen:

$$d = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3N \cdot M_{Rh}}{4\pi \cdot N_A \cdot \rho_{Rh}}} \quad (8)$$

Tabelle 15 gibt eine Übersicht über den Zusammenhang der mittleren Durchmesser und der Gesamtanzahl der Metallatome in idealen kuboktaedrischen n-schaligen Metallclustern.

**Tabelle 15:** Übersicht über die Durchmesser und Gesamtanzahl der Metallatome von ideal kuboktaedrischen n-schaligen Metallclustern in nm.

<b>n</b>	<b>N</b>	<b>d<sub>Rh</sub> [nm]</b>	<b>d<sub>Pd</sub> [nm]</b>	<b>d<sub>Pt</sub> [nm]</b>
1	13	0,7	0,7	0,7
2	55	1,1	1,2	1,2
3	147	1,6	1,6	1,6
4	309	2,0	2,1	2,1
5	561	2,4	2,5	2,5
6	923	2,9	2,9	3,0
7	1415	3,3	3,4	3,4
8	2057	3,7	3,9	3,9
9	2869	4,2	4,3	4,4
10	3871	4,6	4,8	4,8
11	5083	5,1	5,2	5,3
12	6525	5,5	5,7	5,7
13	8217	6,0	6,1	6,2
14	10179	6,5	6,6	6,7

### 5.6.2 Oberflächenbelegung durch Liganden. Elementaranalysen und AAS-Messungen

Nach der Clustersynthese, die in Kapiteln 5.1 und 5.2 beschrieben wurde, enthalten die isolierten Cluster einen Ligandüberschuss, der sich durch Redispergieren in Ethanol, langsames Ausfällen und Trocknen der Proben im Vakuum entfernen lässt. Dies wurde mittels Elementaranalyse und AAS-Messungen verfolgt. Unter der Annahme, dass der experimentell ermittelte Kohlenstoffanteil ausschließlich aus dem zur Clusterstabilisierung eingesetzten Liganden stammt, wird der Anteil der Liganden pro Cluster bestimmt. Die Masse des Clusters besteht aus der Masse des Metalls  $m_M$  und der Liganden  $m_L$ :

$$m_C = m_M + m_L \quad (9)$$

Wenn man den Kohlenstoffgehalt des Clusters als  $\omega_{C,C}$  und des Liganden als  $\omega_{C,L}$  definiert, bekommt man folgende Beziehung:

$$\omega_{C,L} = \frac{m_{C,L}}{m_L} \quad \text{bzw.} \quad \omega_{C,C} = \frac{m_{C,C}}{m_C} \quad (10)$$

Da die Kohlenstoffmasse im Cluster  $m_{C,C}$  gleich der Kohlenstoffmasse in dem zur Stabilisierung verwendeten Liganden ist, ergibt sich daraus:

$$\frac{\omega_{C,C}}{m_L} = \frac{\omega_{C,L}}{m_C} \quad (11)$$

Setzt man (9) in (11) ein und stellt die Gleichung nach  $m_L$  um, dann erhält man folgende Beziehung:

$$m_L = \frac{\omega_{C,C} \cdot m_{Rh}}{\omega_{C,L} - \omega_{C,C}} \quad (12)$$

Formuliert man die Masse des Liganden  $m_L$  und die Masse des Metalls  $m_M$  als:

$$m_L = N_L \cdot M_L \quad \text{und} \quad m_M = N \cdot M_M \quad (13)$$

so lässt sich die Zahl der Liganden  $N_L$  pro Metallcluster wie folgt bestimmen:

$$N_L = \frac{N \cdot \omega_{C,C} \cdot M_M}{M_L \cdot (\omega_{C,L} - \omega_{C,C})} \quad (14)$$

Da die magische Zahl an Metall-Atomen  $N$  (siehe Formel 14) aus dem mittleren Metalldurchmesser ermittelt wird, ist die berechnete Ligandmenge pro Cluster demnach kein exakter Wert, sondern eine Abschätzung.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse und der AAS-Messungen während der Entfernung der überschüssigen Liganden am 6,2 nm großen Rh-Cluster **8a-1** sind in Tabelle 16 gezeigt. Ohne Bearbeitung besteht **Rh 8a-1** aus ca. 8000 Rhodiumatomen (Tabelle 15), die mit ca. 7800 Liganden stabilisiert sind. Dabei besteht die äußere Schale aus ca. 1700 Rh-Atomen. Nach jedem Schritt zur Ligandentfernung wurde eine Probe für eine C,H-Analyse abgegeben und der Rhodiumgehalt mittels AAS bestimmt. Zusätzlich wurde das Zentrifugat  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Man sieht, dass mit jeder Runde der Kohlenstoffgehalt sinkt und der Rhodiumgehalt steigt. In dem Zentrifugat wurden jedes Mal zwei Dubletts gesehen, die dem oxidierten Liganden zuzuordnen sind. Nach zwei Schritten der Ligandentfernung bleibt der Cluster gut wasserlöslich. Entfernt man in einem dritten Schritt weiteren Ligand, so lässt sich der Rh-Cluster nicht mehr in Wasser lösen. Die AAS-Messung zeigt 100%igen Rhodium-Gehalt. Daraus lässt sich schließen, dass sich der Ligand in drei sukzessiven Aufarbeitungsschritten entfernen lässt.

**Tabelle 16:** Die Ergebnisse der CHN-Analyse und AAS während der Entfernung der überschüssigen Liganden am **Rh 8a-1**.

Ligandentfernung	CHN, %	Letzte Schale	AAS (ber.)	$^{31}\text{P}$ -NMR*
0	C: 34,6; H: 4,02	Rh <sub>1700</sub> L <sub>7800</sub>	20 (17)	+
1	C: 18,9; H: 3,2	Rh <sub>1700</sub> L <sub>1700</sub>	60 (58)	+
2	C: 9,7; H: 1,1	Rh <sub>1700</sub> L <sub>600</sub>	80 (78)	+
3	-	-	100	-

\* Das Zentrifugat von ODPPEP zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR zwei Dubletts.

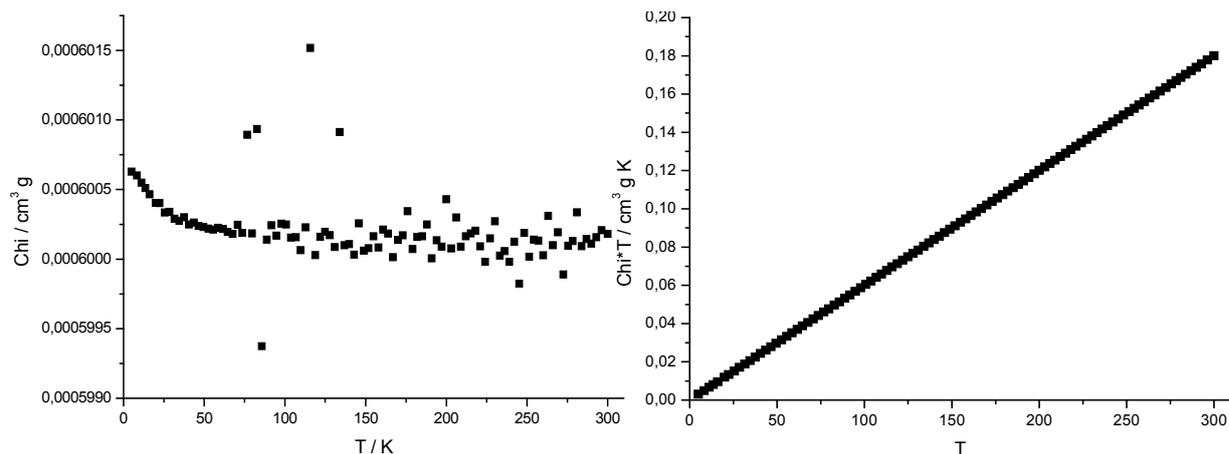
Jeder Cluster, unabhängig von der Clustergröße, kann 2 Mal aufgearbeitet werden, ohne die Wasserlöslichkeit zu verlieren.

## 6 Magnetische Untersuchungen der Rh-Cluster

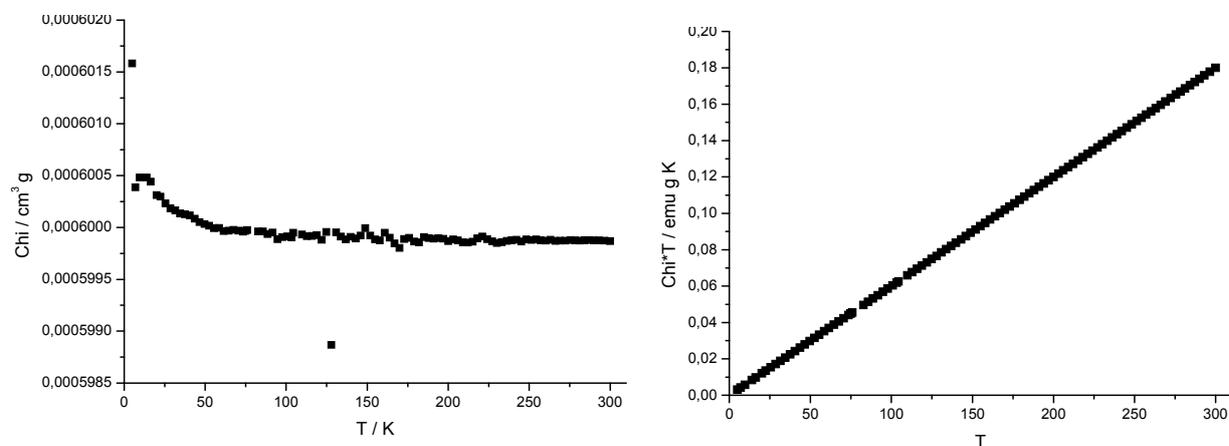
Interessanterweise zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der wässrigen Clusterlösungen nach zwei Mal Ligandentfernung kein Phosphan-Signal der Liganden, welche die Clusteroberfläche belegen. Es wurden deswegen die magnetischen Eigenschaften der Cluster untersucht. Die Suszeptibilität-Messungen wurden freundlicherweise am Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz im Arbeitskreis von Prof. Dr. E. Rentschler durchgeführt.

Zum Paramagnetismus von „nackten“ Clustern gibt es widersprüchliche Rechnungen und Messungen. Laut Literaturrecherche wurden bisher keine Messungen an ligandstabilisierten diskreten Clustern durchgeführt. Im Gegensatz zu einigen der 3d-Elemente wird für 4d- oder 5d-Elemente keine spontane magnetische Ordnung beobachtet. Da das magnetische Verhalten der höheren Homologen der 3d-Elemente jedoch durch hohe Spin-Bahn-Beiträge gekennzeichnet ist, könnten solche Elemente - einmal magnetisiert – eine besonders interessante Verbindungsklasse hoher magnetokristalliner Anisotropie darstellen. Unter den untersuchten Elementen zeigt Rhodium besondere magnetische Eigenschaften. Im Festkörper ist es nicht magnetisch, in einatomigen Schichten und diskreten Rh-Clustern,  $n = 6-43$ , zeigt es jedoch erstaunlich hohe magnetische Momente. In Abhängigkeit der Clustergröße werden magnetische Momente größer als  $1 \mu\text{B}$  pro Atom berechnet, z.B. für  $n = 13$ .<sup>[81-84]</sup> Eine einheitliche Interpretation der experimentellen Daten und theoretischen Rechnungen ist aufgrund experimenteller Schwierigkeiten bisher jedoch nicht erreicht worden. Die erhaltenen Rhodiumcluster mit der engen Verteilung der Teilchendurchmesser von 2 nm könnten daher geeignete Partikel für magnetische Untersuchungen darstellen. Die Proben gaben aber keine Hinweise auf superparamagnetisches Verhalten. Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen magnetischen Momente ist durch diamagnetische bzw. Beiträge der Spin-Bahn-Kopplung geprägt (Abb. 26 a und 26 b).<sup>[76]</sup>

Die für kleine Rhodiumcluster berichteten hohen magnetischen Momente<sup>[84]</sup> konnten nicht beobachtet werden, was mit der Partikelgröße der isolierten stabilen Cluster von 561 Rh-Atomen und größer erklärbar ist. Der Charakter des Festkörpers dominiert offensichtlich über die Oberflächeneigenschaften der erhaltenen nanostrukturierten Rh-Cluster.



**Abb. 26 a:** Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität von **Rh 8a-1** (6,2 nm).



**Abb. 26 b:** Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität von **Rh 8b-3** (2,2 nm).

## 7 XPS - Messungen

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine der zurzeit am häufigsten eingesetzten Methoden zur Oberflächenanalyse. Man erhält damit Informationen über die Elementzusammensetzung der Oberfläche und über den chemischen Bindungszustand dieser Elemente. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden Rhodium-Cluster unterschiedlicher Größe mittels der XPS - Methode untersucht. Die XPS-Messungen wurden freundlicherweise von Dr. P. Keller am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie 2 der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf im Arbeitskreis von Prof. H.-H. Strehblow durchgeführt und ausgewertet.

## 7.1 Einführung in die Methode

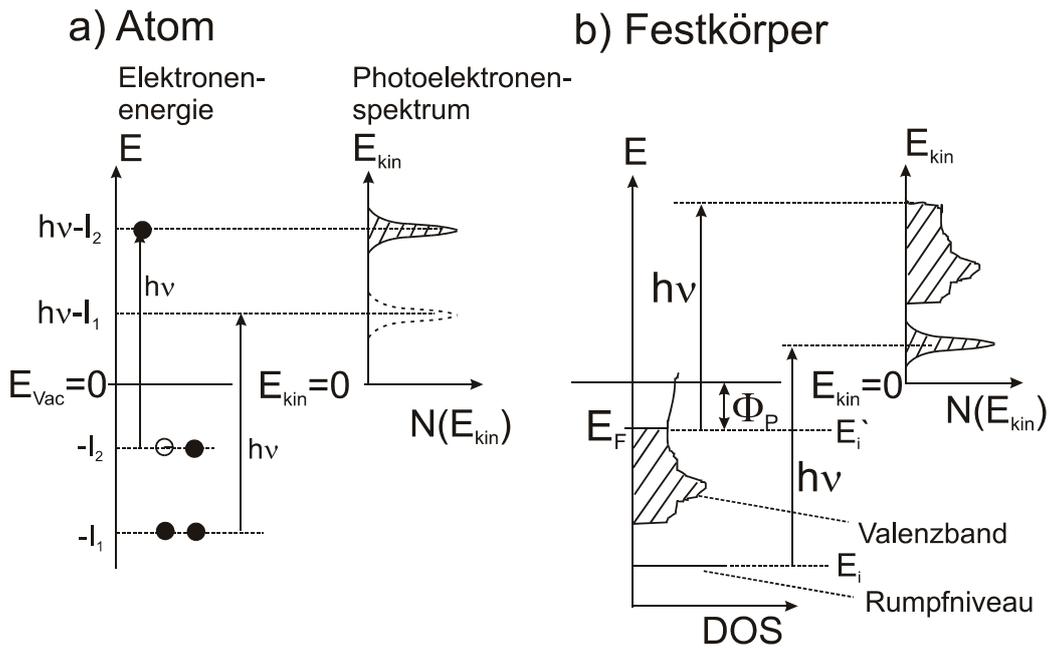
Die Photoelektronenspektroskopie (PES) beruht auf dem Photoeffekt: durch Anregung mit Photonen werden aus Atomen, Molekülen oder Festkörpern Elektronen herausgelöst, deren kinetische Energie bestimmt wird. Abbildung 27 stellt schematisch die idealisierte Photoemission eines Atoms bzw. Moleküls und einer Festkörperoberfläche dar. Im einfachsten Fall lässt sich die Photoelektronenspektroskopie durch Betrachtung eines Teilchens (Abb. 27 a) beschreiben. Hier ist die kinetische Energie ( $E_{\text{kin}}$ ) der freigesetzten Elektronen ausschließlich von der Energie der Röntgenstrahlung  $h\nu$ , sowie von der Ionisierungsenergie  $I$  gemäß folgender Gleichung abhängig.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - I \quad (15)$$

Die Ionisationsenergie  $I$  wird gleich der auf das Vakuumniveau bezogenen Bindungsenergie  $E_b^V$  gesetzt, wobei man annimmt, dass während des Emissionsprozesses die elektronische Struktur des neutralen Teilchens unverändert bleibt (*Koopmannsches Theorem*).

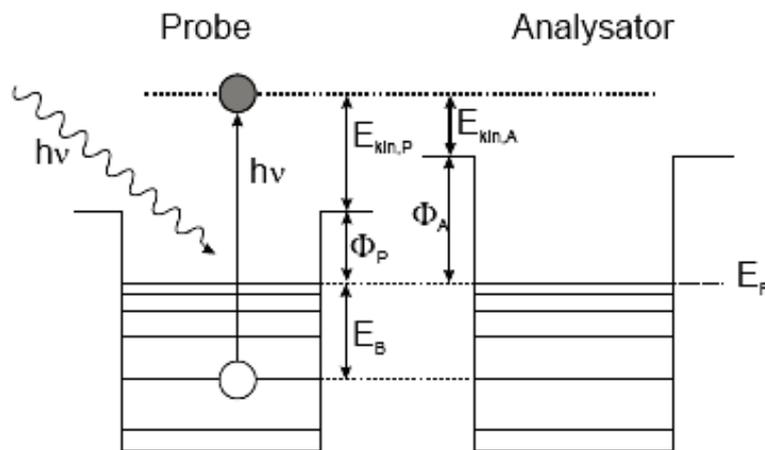
Für Festkörper wird die Bindungsenergie von Elektronen im Allgemeinen auf das Fermi-Niveau  $E_F$  bezogen, und unterscheidet sich somit um den Betrag der Austrittsarbeit der Probe  $\Phi_P$  (Gleichung 16).

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi_P \quad (16)$$



**Abb. 27:** Schematische Darstellung der idealisierten Photoemission a) eines Atoms bzw. Moleküls und b) eines Festkörpers.<sup>[85]</sup>

Da Probe und Analysator in der Regel leitend verbunden sind, gleichen sich ihre Fermi-Niveaus von Spektrometer und Probe an.



**Abb. 28:** Grafische Darstellung der energetischen Verhältnisse bei der Messung.

Durch Messung der kinetischen Energien der Photoelektronen relativ zum Analysator, wird die kinetische Energie der Photoelektronen entsprechend der Energiebilanz von Abbildung 2 - unabhängig von der Austrittsarbeit  $\Phi_P$  im Festkörper und abhängig von der des Analysators  $\Phi_A$ :

$$E_{\text{kin,A}} = h\nu - E_{\text{B}} - \Phi_{\text{A}} \quad (17)$$

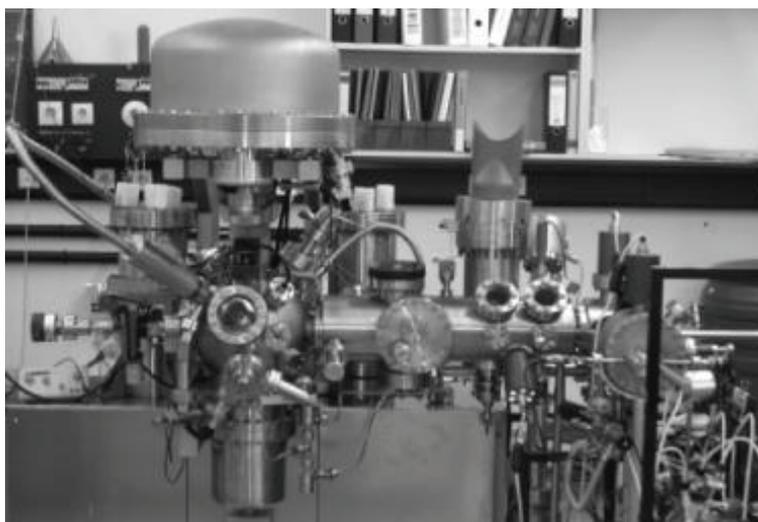
Aus Gründen der Anschaulichkeit werden die gemessenen kinetischen Energien der emittierten Photoelektronen in der Regel in die Bindungsenergieskala nach Gleichung 18 umgerechnet:

$$E_{\text{B}} = h\nu - E_{\text{kin,A}} - \Phi_{\text{A}} \quad (18)$$

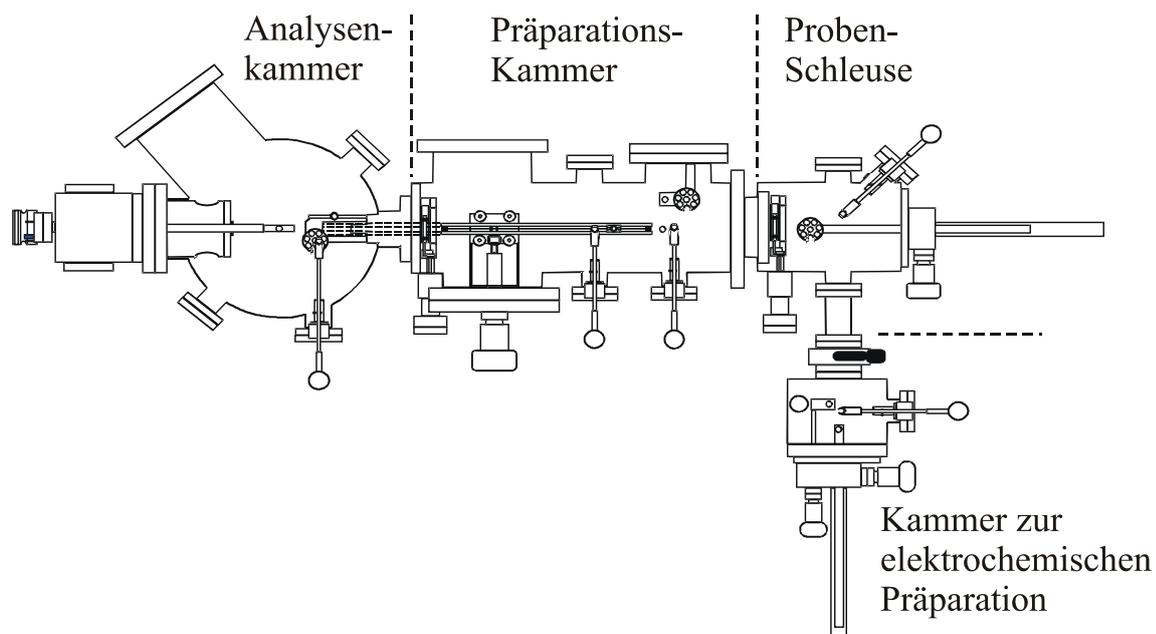
Die Bindungsenergie, die dabei bestimmt wird, lässt sich nach dem *Koopmannschen Theorem* in erster Näherung mit der dazugehörigen Orbitalenergie ( $E_{\text{B}} = -E_{\text{orb}}$ ) korrelieren.

## 7.2 Experimentelles allgemein

Die röntgenphotoelektronenspektroskopischen Untersuchungen wurden in einem ESCALAB 200x Ultrahochvakuumspektrometer der Firma Fisons/VG Scientific durchgeführt. Diese Anlage besteht aus der Schleusen-, der Präparations- und der Analysenkammer sowie einer unmittelbar an die Probenschleuse angeflanschten Elektrochemiezelle (Abb. 29 a, b). Die Proben werden im Spektrometer mit einem Zahnstangenmechanismus zwischen den einzelnen Kammern transportiert.



**Abb. 29 a:** ESCALAB 200x



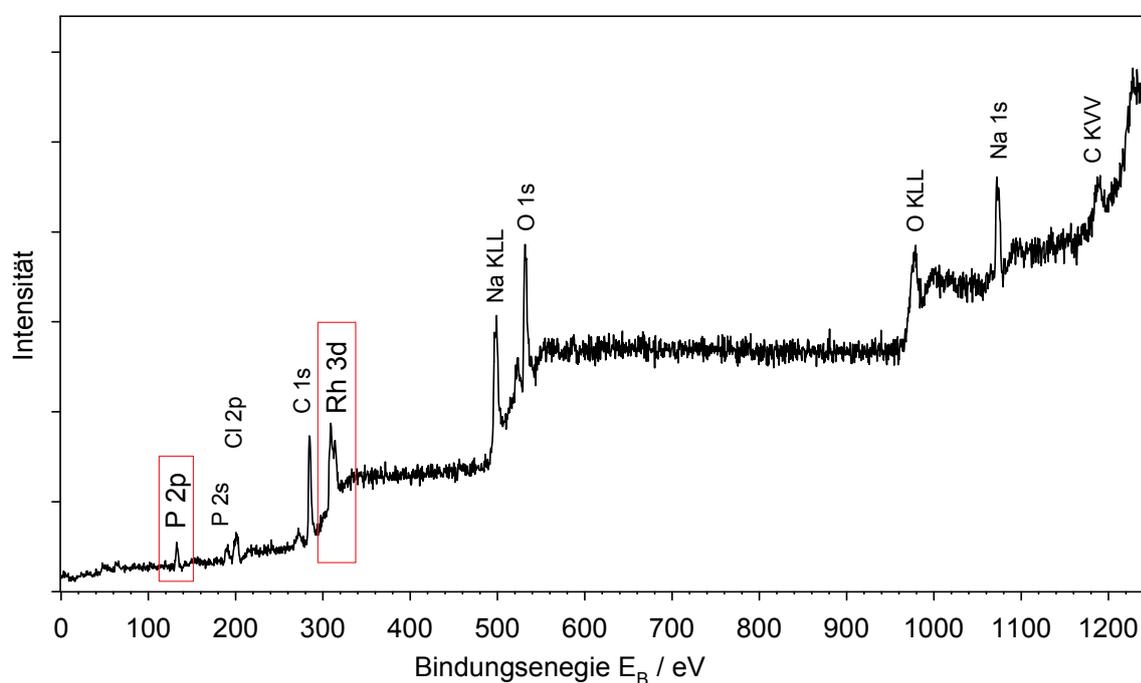
**Abb. 29 b:** Schematische Darstellung des UHV- Spektrometers ESCALAB 200x.

Der Basisdruck in der Analysenkammer beträgt typischerweise weniger als  $10^{-7}$  Pa. Für die Anregung steht eine Mg/Al-Doppelanode zur Verfügung. Diese Twinanode wird generell mit einer Leistung von 300 W (15 kV Beschleunigungsspannung, 20 mA Emissionsstrom) betrieben, die Anregung der Photoelektronenspektren erfolgt mit Al  $K_{\alpha}$ - Strahlung ( $h\nu = 1481,6$  eV). Der Anteil der entstehenden Bremsstrahlung wird durch eine Aluminiumfilterfolie reduziert.

Die Detektion der Photoelektronen erfolgte mit einem Kugelsektoranalysator (Mark II) und einem fünffachen Channeltronarray. Für die XPS - Untersuchungen wird der Analysator mit einer konstanten Passenergie, dem „Constant Analysator Energy Modus“ CAE, betrieben, wobei die Übersichtsspektren mit einer Passenergie von 50 eV, die Einzelspektren mit 20 eV aufgezeichnet wurden. Die Kalibrierung der Energieachse des Spektrometers muss regelmäßig durch die Analyse von gereinigten Kupfer-, Silber- und Goldproben überprüft werden. Die Daten werden mit der Datenerfassungssoftware ECLIPSE (Fisons Instruments) aus dem AD-Wandler der Spektrometereinheit ausgelesen. Die Ergebnisse der Messungen werden exportiert und die Einzelspektren entsprechend den später beschriebenen Routinen ausgewertet.

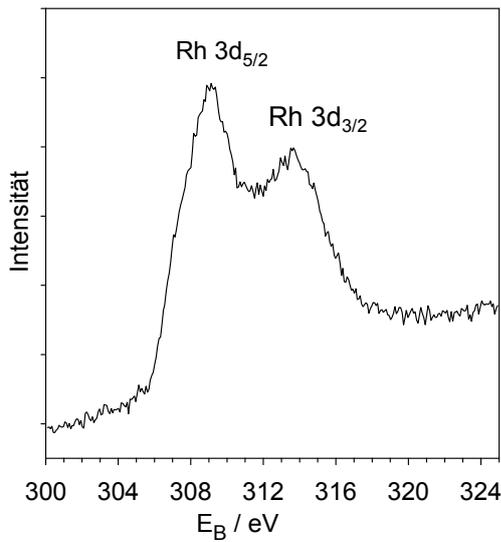
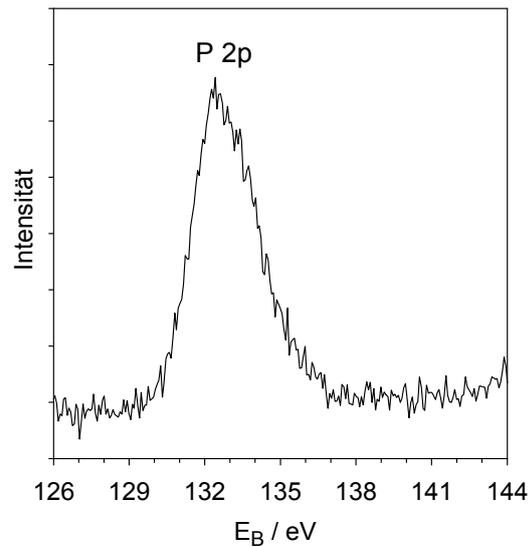
### 7.3 Aufnahme und Auswertung der XP - Spektren

Die Aufnahme eines Übersichtsspektrums ist generell der erste Schritt jeder XPS-Analyse, in dem die auf der Oberfläche detektierbaren Elemente festgestellt werden sollen. Das in Abbildung 30 dargestellte Übersichtsspektrum wurde vom dem Rh-Cluster **8b-6** (1.8 nm) aufgenommen und zeigt die additive Überlagerung der Einzelspektren Rhodium, Kohlenstoff, Sauerstoff und Phosphor. Die registrierten Peaks konnten vollständig den entsprechenden Signalen der beteiligten Elemente zugeordnet und mittels bekannter Nomenklatur bezeichnet werden.



**Abb. 30:** Übersichtsspektrum des Präparates **Rh 8b-6**.

Für die quantitative und qualitative Auswertung erfolgte die Auswahl der intensivsten Signale Rh 3d und P 2p. Die Vermessung der Einzelspektren erfolgt mit kleineren Schrittweiten, höheren Integrationszeiten sowie Mehrfachscans und liefert die erforderliche Genauigkeit der Signalgeometrien für die anschließende Peakentfaltung, z.B. zur Ermittlung der Bindungszustände der Elemente. Einzelspektren für die Elemente Rhodium und Phosphor sind in den Abb. 31 und 32 dargestellt.


**Abb. 31:** Einzelspektrum Rh 3d von **Rh 8b-6**.

**Abb. 32:** Einzelspektrum P 2p von **Rh 8b-6**.

Durch inelastische Streuverluste der austretenden Photoelektronen entsteht eine Untergrundintensität, die üblicherweise mit dem von *Scofield* beschriebenen Algorithmus korrigiert wird.<sup>[86]</sup> Im zweiten Auswertungsschritt erfolgt die Beschreibung des gemessenen Spektrums mittels additiv überlagerten Individualkurven für die einzelnen Peaks in den Spektren, das dafür verwendete Programmpaket (MFIT) wurde in der Arbeitsgruppe Strehblow von *Abeles*<sup>[87, 88]</sup> entwickelt. Die Voraussetzung für die Peakentfaltung liegt in der sorgfältigen Erstellung der notwendigen Standardspektren für die einzelnen Oxidationsstufen der Elemente, welche im folgenden Abschnitt beschrieben werden. Die mathematische Beschreibung der Standardspektren folgt im Anhang.

Zum Angleichen der Standardspektren an das zu analysierende Probenspektrum wird die Signalgeometrie beibehalten und nur deren Höhe variiert, so dass die tatsächliche Intensität nach Gleichung 19 ermittelt werden kann.

$$I_P = \sum_i H_{St,i} \cdot I_{St,i} \quad (19)$$

Aus den integralen Intensitäten, entsprechend den Flächenanteilen am Gesamtsignal, erhält man die Verteilung bezüglich der vorliegenden Bindungszustände. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron im Anregungsprozess ausgelöst

wird, elementspezifisch unterschiedlich. Diese wird durch die Photoionisationsquerschnitte (cross sections)  $\sigma$ , auch Empfindlichkeitsfaktoren genannt, nach *Scofield* beschrieben.<sup>[86]</sup> Folglich müssen die ermittelten integralen Intensitäten durch die in Tabelle 17 aufgeführten Photoionisationsquerschnitte korrigiert (dividiert) werden. Daraus ergeben sich die atomaren Elementverteilungen in den Schichten einschließlich der Oxidationsstufen der detektierten Elemente.

**Tabelle 17:** Photoionisationsquerschnitte nach *Scofield* für Al  $K_{\alpha}$ -Anregung.<sup>[86]</sup>

Region	Photoionisationsquerschnitt
Rh 3d <sub>5/2</sub>	8,39
P 2p	1,19

Die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie liefert trotz einer Eindringtiefe der Röntgenstrahlen von mehreren  $\mu\text{m}$  ein Spektrum mit Informationen aus den wenigen nm dünnen Schichten aus dem Bereich der Oberfläche. Das liegt an der geringen Ausdringtiefe der Photoelektronen, wodurch die Oberflächensensitivität steigt. Die maximale Ausdringtiefe beträgt für 95 % der Photoelektronen ungefähr das Dreifache der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  und ist eine Funktion der kinetischen Elektronenenergie. Für die mittlere freie Weglänge gilt folgende semiempirische Beziehung<sup>[89]</sup>:

$$\lambda = B \cdot \sqrt{E_{kin}} \quad (20)$$

Der Faktor B beträgt für Elemente  $0,054 \text{ nm eV}^{-1/2}$  und für Verbindungen  $0,096 \text{ nm eV}^{-1/2}$ . Die Informationstiefe  $c$  der Photoelektronen beträgt ungefähr die dreifache mittlere freie Weglänge der Photoelektronen  $\lambda$  im Oxid:

$$c = 3 \cdot \lambda \quad (21)$$

**Tabelle 18:** Mittlere freie Weglänge und Informationstiefe für das Rh 3d<sub>5/2</sub> - Signal mit  $E_{kin} = 1179,2 \text{ eV}$  für das Metall.

Spezies	$\lambda$ [nm]	c [nm]
Rh(0)	1,8	5,6
Rh-Verbindung	3,3	9,9

Leider können mit den bereits sehr oberflächensensitiven XPS - Messungen keine Informationen über die Oberflächenatome der Cluster, d.h. über die oberste Atomlage der Cluster erhalten werden. Dies liegt an den Dimensionen der Cluster. Daraus folgt, dass an den untersuchten Präparaten nicht nur die Oberfläche, sondern der elektronische Zustand des gesamten Clusters durch die Messung erfasst wird.

## 7.4 Experimentelle Befunde

### 7.4.1 Vergleich der Bindungsenergielage der verschiedenen Rh-Verbindungen

Als Erstes wurden metallisches Rhodium sowie  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  als Referenz vermessen und die Bindungsenergielagen sowie die Peakgeometrien der Rh  $3d_{5/2}$ - Einzelspektren ermittelt (Abb. 33 und 34).

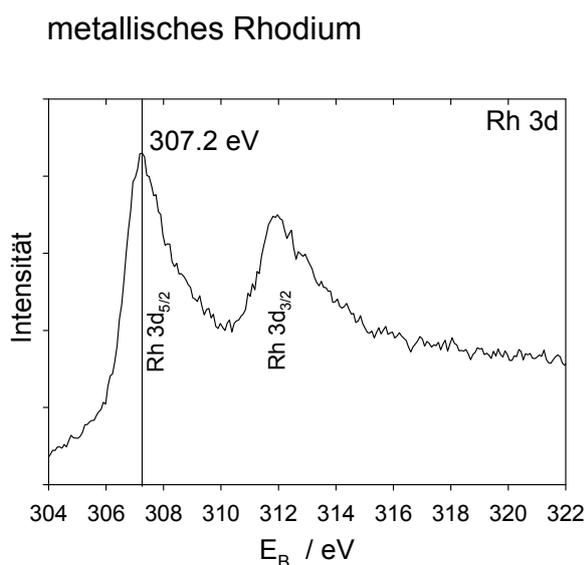


Abb. 33: Rh 3d – Spektrum in Rh.

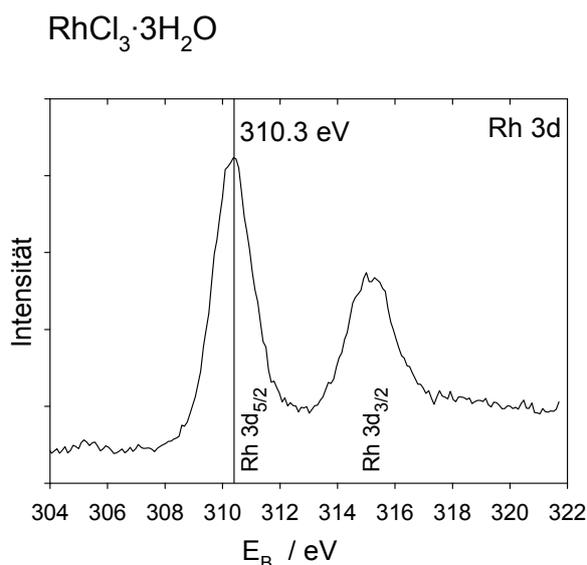


Abb. 34: Rh 3d – Spektrum in  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Die experimentell ermittelten Bindungsenergien der beiden Standardverbindungen metallisches Rhodium und Rhodium(III)-chlorid·3H<sub>2</sub>O, korrelieren gut mit den Literaturangaben (Tabelle 19). Für das Zwischenprodukt Rh(I)-Komplex **7** konnte experimentell eine Bindungsenergie von 308,6 eV ermittelt werden, das Einzelspektrum ist in Abbildung 35 dargestellt. Der Rh-Cluster **8a-1** (Abb. 36) zeigt in der XPS - Analyse

ein unerwartetes Verhalten: Die Rh  $3d_{5/2}$ -Linie der 6,2 nm großen Rhodium-Cluster liegt bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 308,2$  eV.

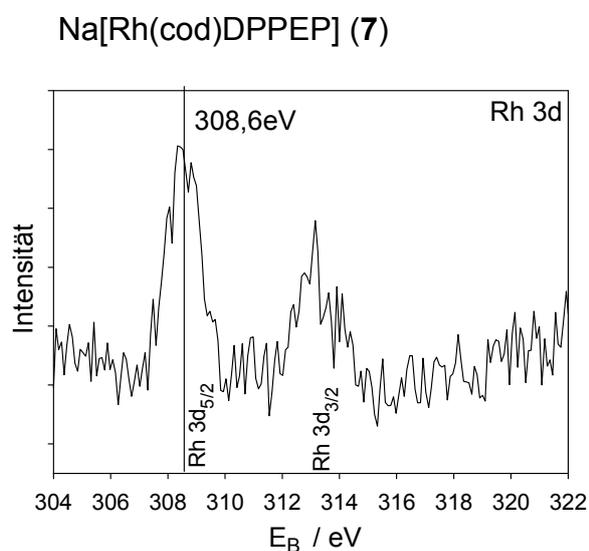


Abb. 35: Rh 3d -Spektrum von **7**.

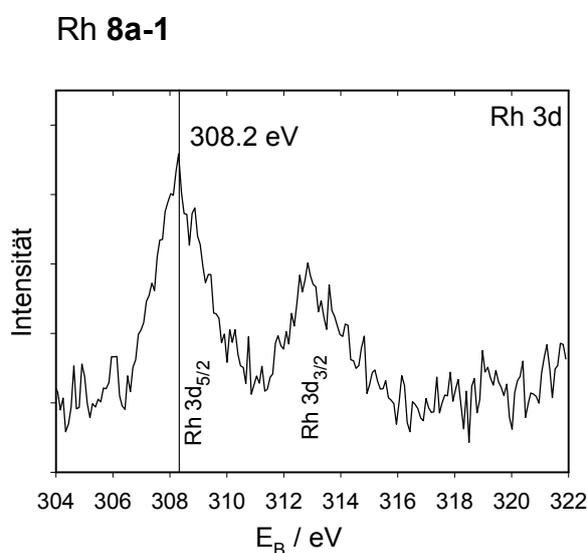


Abb. 36: Rh 3d- Spektrum von **Rh 8a-1**(6,2 nm).

Tabelle 19: XPS-Daten von Rh-Verbindungen.

Rh Verbindung	Literatur Angaben	Experimentelle Befunde
	$E_B$	$E_B$
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$309,8 \text{ eV}^{[90]}$	$310,3 \text{ eV}$
Na[Rh(cod)DPPEP] ( <b>7</b> )	-	$308,6 \text{ eV}$
Rh(0)	$307,2 \text{ eV}^{[90]}$	$307. 2 \text{ eV}$
Rh-Cluster <b>8a-1</b>	-	$308.2 \text{ eV}$

Die Bindungsenergie ist im Vergleich zu der Messung an metallischem Rhodium um  $\Delta E = 1$  eV zu höheren Energien verschoben, liegt aber um  $\Delta E = 0,4$  eV niedriger als das Signal für den Na[Rh(cod)DPPEP] (**7**) (Abb. 35).

Für dieses Verhalten können folgende Ursachen diskutiert werden:

Die Arbeitsgruppe *Prof. Ganteför*<sup>[91]</sup> untersuchte sehr kleine Silizium-Cluster ( $\text{Si}_4$ ) und stellte fest, dass als freie Teilchen die elektronische Struktur der Cluster mit jedem Atom variiert. In kleinen Metall-Clustern ist die elektronische Zustandsdichte geringer als in den entsprechenden metallischen Festkörpern. Die hier im Vergleich zum metallischen Rhodium gefundene Verschiebung der Bindungsenergie kann der präparierten Clustergröße zugeschrieben werden und deutet zusätzlich darauf hin, dass die Cluster nicht zu größeren Inseln verschmelzen. Als eine weitere zu diskutie-

rende Ursache muss eine mögliche elektronenziehende Wirkung des Liganden betrachtet werden, die eine positive Ladung des Clusters bewirken kann. Die Elektronen sind dann schwerer aus dem Atomverband zu entfernen, was im XPS - Signal eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien zur Folge hat. Um diese Fragen klären zu können, wurden weitere Messungen an Rhodium-Clustern mit verschiedenen Ligand-Konzentrationen sowie unterschiedlichen Clustergrößen durchgeführt.

#### 7.4.2 Einfluss des Liganden auf die Lage des Rhodium 3d Signales

Der signifikant unterschiedliche Gehalt an Ligand wird am detektierbaren Phosphor-Rhodium-Verhältnis festgemacht. Für dieses Experiment wurde eine Probe des Rh-Clusters **8a-1** ausgewählt, der eine mittlere Clustergröße von 6,2 nm besitzt.

**Tabelle 20:** Vergleich des quantitativen Elementverhältnisses Rh/P bei **Rh 8a-1**.

Rh 8a-1	Zusammensetzung	% Rh 3d <sub>5/2</sub>	% P 2p
Probe 1	Rh <sub>8000</sub> L <sub>7800</sub>	20,2	79,8
Probe 2	Rh <sub>8000</sub> L <sub>600</sub>	59,1	40,9

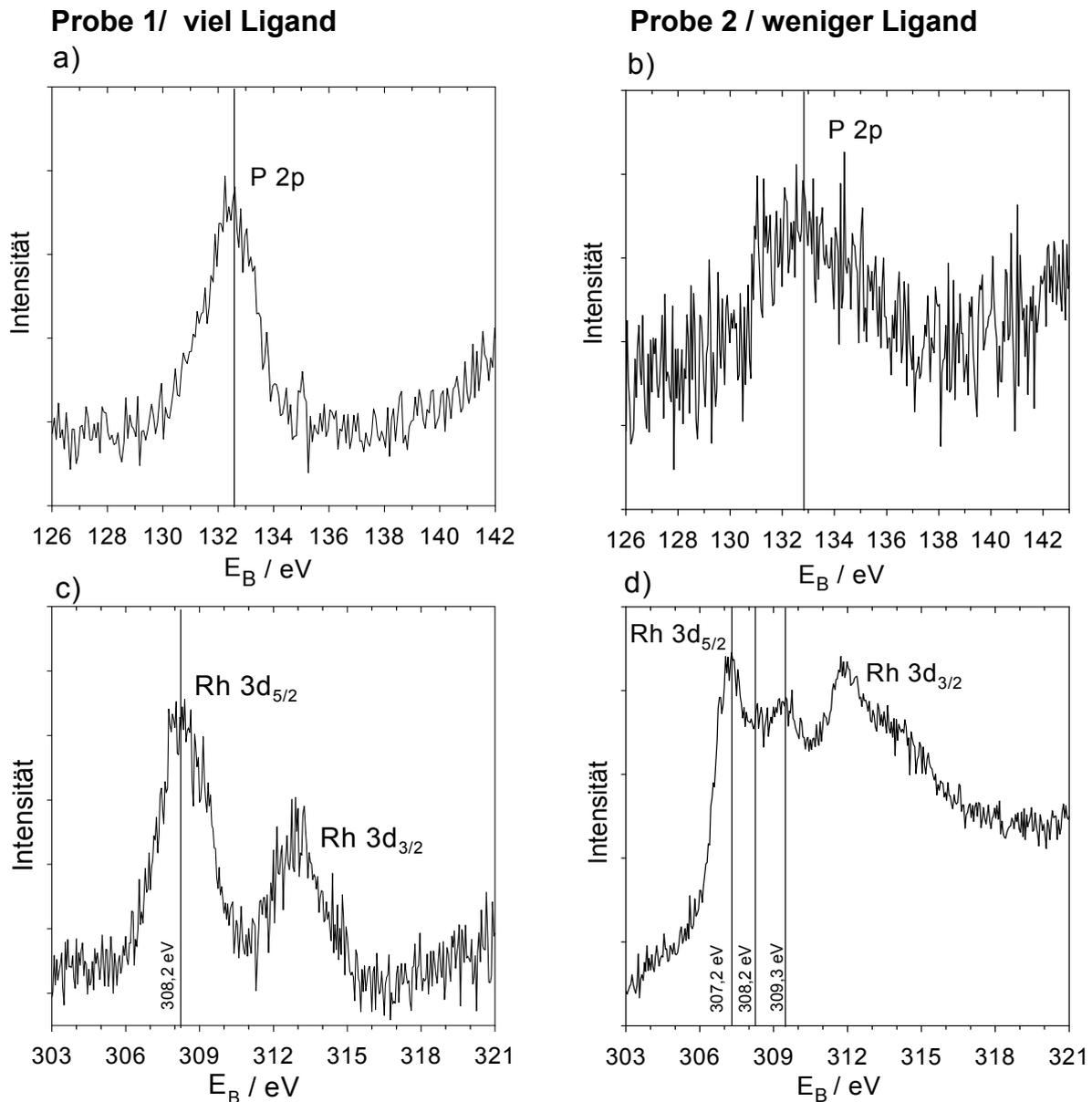
Probe 1: nicht aufgearbeiteter Cluster.

Probe 2: Clusterprobe mit weniger Ligand.

Eine erste Messung wurde mit einem Rohprodukt durchgeführt, das fast genau so viele Liganden wie Rh-Atome besitzt (Rh<sub>8000</sub>L<sub>7800</sub>). Dabei besteht die letzte Schale aus ca. 1700 Rh-Atomen (Tabelle 20). Damit man den Einfluss des Liganden auf das Rhodium 3d Signal beobachten kann, wurde der Ligand wie in Kapitel 5.6.2 beschrieben zum Teil entfernt und die Probe erneut analysiert. Die Ergebnisse der XPS- Messungen von beiden Proben sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Die Bindungsenergie der Phosphorsignale P 2p der beiden Clusterproben, wie in Abbildung 37a und b gezeigt, unterscheiden sich nicht, sie betragen in beiden Fällen  $E_B = 133,2$  eV. Wesentliche Unterschiede sind in den Rhodium-Signalen erkennbar: An Probe 1 mit dem größeren Anteil an Ligand wird im Rh 3d<sub>5/2</sub> - Spektrum ein Signal mit einer Bindungsenergie von  $E_B = 308,2$  eV detektiert (Abb. 37c). Im Gegensatz dazu kann das am weiter aufgearbeiteten Cluster (mit weniger Ligand) gemessene Rh 3d<sub>5/2</sub> Signal in drei Peaks entfaltet werden. Aufgrund der oben berechneten Erfassungstiefe der Methode muss dieses Ergebnis wie folgt interpretiert werden:

Das Signal mit einer Bindungsenergie von  $E_B = 307,2$  eV stimmt mit der für das metallische Rhodium gefundenen Energielage überein.



**Abb. 37:** Einfluss der Ligand - Konzentration auf die Lage der Bindungsenergie des Rh 3d<sub>5/2</sub> Einzelspektrums.

Damit wird der energetische Zustand der inneren Clusteratome erfasst, d.h. auf Grund der dünneren Ligandenschicht erfasst die Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) den inneren metallischen Charakter des Clusters. Der Peak mit einer Bindungsenergie von  $E_B = 309,3$  eV wird dem energetischen Zustand zugeordnet, der bei der Anlagerung des Liganden an der Clusteroberfläche entsteht. Die elektronenziehende Wirkung des Liganden an der Clusteroberfläche führt zu

einer Verarmung der Elektronenkonzentration in den Rhodiumatomen der Oberfläche. Als Folge verschiebt sich die Bindungsenergie des Rh 3d 5/2 Signales um einen Wert von  $\Delta E = 2 \text{ eV}$  zu höheren Werten.

Interessanterweise wurde übereinstimmend mit den Messungen an dem Cluster mit der hohen Ligandenkonzentration ein Peak bei der Bindungsenergielage von  $E_B = 308,2 \text{ eV}$  mit einem geringen Anteil von ca. 4 % gefunden (Tabelle 22). Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen:

1. das Präparat enthält einen geringen Anteil von Clustern mit einer hohen Liganden-Konzentration entsprechend dem Präparat Probe 1.
2. Am gleichen Cluster wird ein dritter elektronischer Zustand erfasst, der in der äußeren Hülle des durch den Liganden stabilisierten Clusters vorliegt, an dem eine elektronische Wechselwirkung mit dem Rhodium über einen größeren Abstand erfolgt.

Weitere vergleichende Messungen wurden mittels der XPS-Methode deshalb nur mit Clustern durchgeführt, die keinen großen Ligandenüberschuss besitzen. Die Clusterproben wurden aufgearbeitet, bis ein Verhältnis von Ligand zu Clusteroberflächeatomen von annähernd 1:3 erreicht wurde.

### 7.4.3 Einfluss der Clustergröße

Um Aussagen zum Einfluss der Clustergröße auf die Peaklage und die Peakgeometrie treffen zu können, wurden drei Rhodium-Cluster mit unterschiedlichem Durchmesser röntgenspektroskopisch untersucht (Tabelle 21).

**Tabelle 21:** Ergebnisse der Fitanalyse: Verhältnis Rhodium / Phosphor.

Rh -Cluster	Größe der Cluster	Anteil Rhodium %	Anteil Phosphor %
<b>8b-6</b>	1,8 nm	38,4	61,6
<b>8b-2</b>	2,8 nm	35,4	64,6
<b>8a-1</b>	6,2 nm	59,1	40,9

Um auch den Einfluss der Ligandenkonzentration auf der Clusteroberfläche zu dokumentieren, wurde auch hier das Rhodium zum Phosphor ins Verhältnis gesetzt und in Tabelle 22 vorgestellt. Die detektierten Rh 3d<sub>5/2</sub> Einzelspektren sind in den folgenden Abbildungen grafisch dargestellt (Abb. 38). Entsprechend dem oben beschriebenen Algorithmus der Peakentfaltung wurden die Spektren angefitet und in

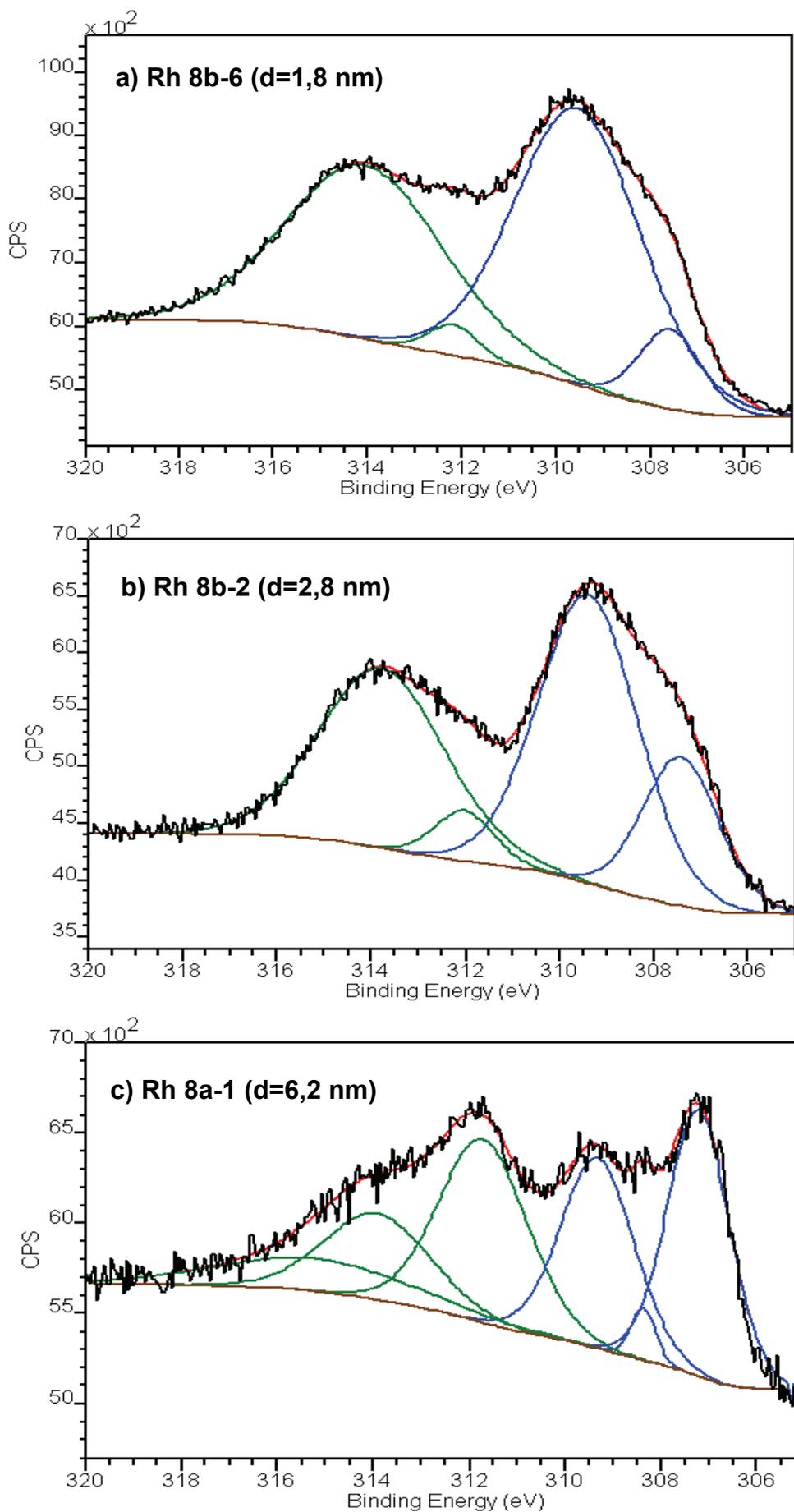
die Einzelspektren zerlegt und diese eingezeichnet. Die errechneten Peaklagen sowie die Verhältnisse der Peakflächen sind in Tabelle 22 registriert und zeigen eindrucksvoll die Entwicklung:

**Tabelle 22:** Ergebnisse der Fitanalyse der Rh 3d<sub>5/2</sub> Spektren.

Rh-Cluster	Größe [nm]	Peak 1 E <sub>B</sub> [eV]	Anteil metallisches Signal	Peak 2 E <sub>B</sub> [eV]	Anteil Cluster mit viel Ligand	Peak 3 E <sub>B</sub> [eV]	Anteil Cluster mit wenig Ligand
<b>8b-6</b>	1,8	307,6	12,5 %	-	-	309,5	87,5 %
<b>8b-2</b>	2,8	307,4	28,4 %	-	-	309,4	71,6 %
<b>8a-1</b>	6,2	307,2	51,3 %	308,2	4,1 %	309,3	44,6 %

Bei den drei untersuchten und diskutierten Clustern wurde ein mit Peak 1 bezeichnetes Signal bei einer Energie gefunden, das den metallischen Charakter der Substanz beschreibt. Diese Bindungsenergie liegt bei dem Cluster mit einer durchschnittlichen Größe von 6,2 nm bei dem für metallisches Rhodium typischen Wert, verschiebt sich aber bei den kleiner werdenden Clustern zu höheren Bindungsenergien, was mit den Ergebnissen von *Ganteför* korreliert.<sup>[91]</sup>

Gleichzeitig sinkt auch der Anteil des Signals an der Gesamtpeakfläche, was ebenfalls an der Clustergröße und somit der sinkenden Anzahl der Rhodiumatome im „inneren“ der Cluster liegt. Die Fit-Ergebnisse der Einzelspektren wurden für die Auswertung (Tabelle 22) herangezogen. Die grünen Spektren gehören dem Rh 3d<sub>3/2</sub> Signal und werden nicht zur Charakterisierung benötigt. Die zum charakteristischen Rh 3d<sub>5/2</sub> Signal gehörenden Einzelspektren sind blau. Peak 3, mit einer durchschnittlichen Bindungsenergie von E<sub>B</sub> = 309,4 eV muss dem elektronischen Zustand zugeschrieben werden, der durch die Stabilisierung des Clusters durch den angelagerten Liganden entsteht. Auch hier geht die Clustergröße in die Bilanz ein: Der größere Cluster Rh **8a-1** besitzt eine entsprechend geringere Anzahl an Oberflächenatomen, an denen sich der Ligand anlagern kann. Peak 2 wird nur am Präparat der großen Cluster detektiert. Damit können auch weiterhin die zwei oben diskutierten Ursachen (Einfluss der Ligand-Konzentration und Clustergröße) betrachtet werden.



**Abb. 38:** Rh 3d<sub>5/2</sub>-Spektren von Rh-Clustern mit unterschiedlichen Durchmessern.

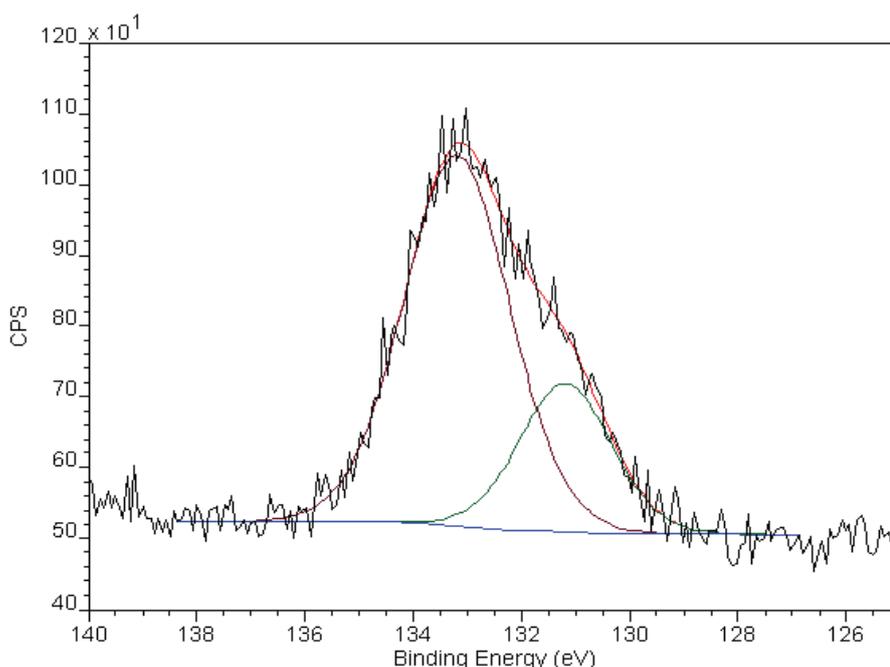
#### 7.4.4 Oxidationszustand des Phosphors

Zuerst wurde der Ligand **5** mit seinen zwei P-Zentren mit der Photoelektronenspektroskopie XPS untersucht. Im P 2p Spektrum kann der Peak in zwei Einzelpeaks entfaltet werden. Die Bindungsenergien betragen  $E_B = 131,2\text{eV}$  und  $E_B = 133,2\text{eV}$  und sind den zwei energetisch unterschiedlichen P Zentren im Ligand zuzuschreiben. Mittels der Daten aus dem Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy<sup>[90]</sup> wurden die Bindungsenergien zu  $P^{III}$  und  $P^V$  zugeordnet (Tabelle 23). Abbildung 39 und Tabelle 23 zeigen, dass man in der Verbindung DPPEP (**5**)  $P^{III}$  und  $P^V$  unterscheiden kann.

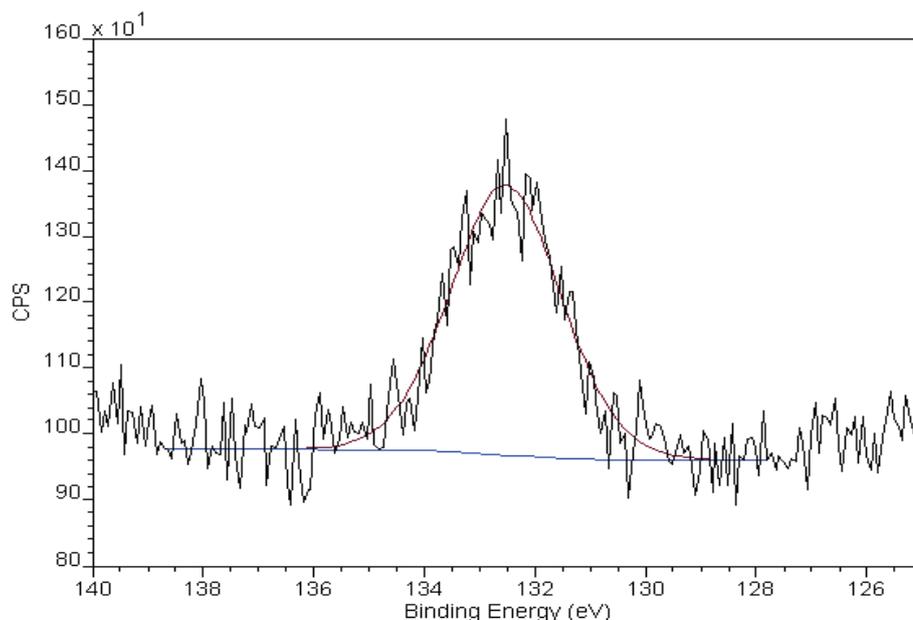
**Tabelle 23:** Bindungsenergien von  $P^{III}$  und  $P^V$ .

Phosphor-Verbindung	P 2p	P 2p von DPPEP
	$E_B$ / [eV] Handbook <sup>[90]</sup>	$E_B$ / [eV] gef.
$P^{III}$ z.B. $\text{Ph}_3\text{P}$	131 eV	131,2 eV
$P^V$ z.B. Diphosphat	133 eV	133,2 eV

Nach der Umsetzung von DPPEP (**5**) mit  $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$  zum  $\text{Na}[\text{Rh}(\text{cod})\text{DPPEP}]$  (**7**) wird im Phosphor 2p Einzelspektrum nur noch ein Signal bei einer Bindungsenergie  $E_B = 133\text{ eV}$  detektiert, welches dem  $P^V$  (Abb. 40) zugeordnet werden kann.

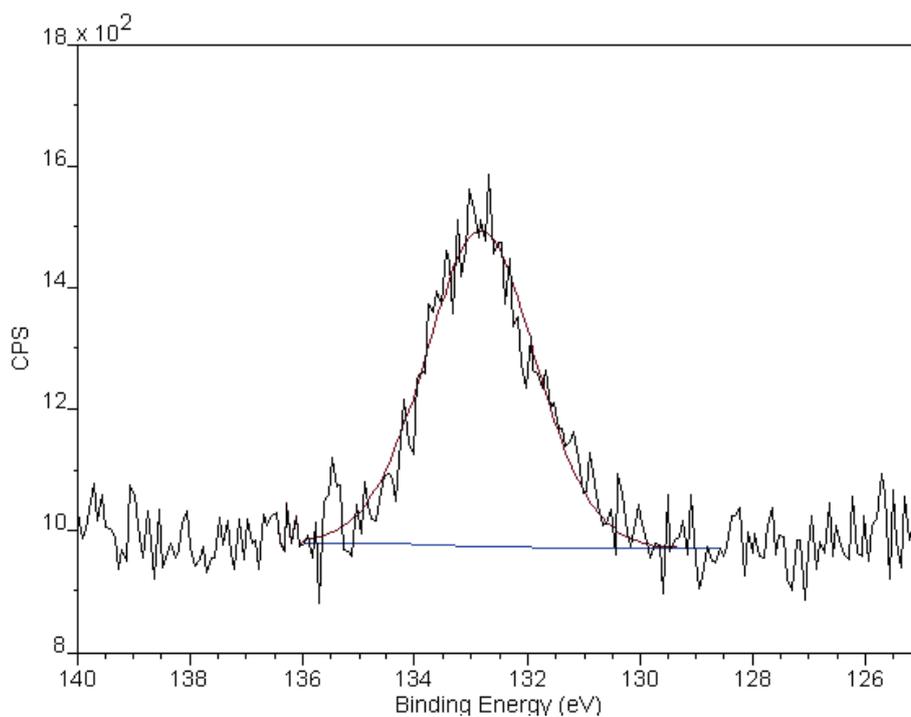


**Abb. 39:** P 2p Signal des Liganden DPPEP (**5**).



**Abb. 40:** P 2p Signal von Na[Rh(cod)DPPEP] (7).

Dieses Signal wird bei gleicher Energielage auch für den Cluster **Rh 8a-1** registriert (Abb. 41). Einerseits dient das Phosphor-Signal in den Spektren als Beweis, dass das koordinierte Phosphanphosphoratom vom  $P^V$  Atom mittels XPS- Spektren nicht zu unterscheiden ist.



**Abb. 41:** P 2p Signal des Clusters **Rh 8a-1**.

Da man in  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des gereinigten Clusters gar kein Signal findet, bleibt die Frage offen über den Oxidationszustand des P-Atomes. An dieser Stelle sind weitere Untersuchungen nötig. Andererseits steht der Oxidationszustand des Phosphors als  $\text{P}^{\text{V}}$  gut im Einklang mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von erhaltenen wässrigen Rh-Clusterlösungen, in denen man nur ein Signal des entsprechenden  $\text{O}=\text{DPPEP}$  (**6**) findet. Nimmt man an, dass der Ligand **5** während der Clustersynthese komplett oxidiert, lässt sich vermuten, dass der Ligand **6** über den Sauerstoff an der Metalloberfläche gebunden ist.

## 8 Synthese und Eigenschaften von wasserlöslichen Pd-Clustern

### 8.1 Methoden zur Darstellung der Pd-Cluster

Der nächste Schwerpunkt dieser Doktorarbeit umfasst die Präparation von Palladium-Clustern und deren katalytischer Aktivität.

Die Methoden zur Darstellung der Palladium-Cluster sind ähnlich denen zur Herstellung von Rhodium-Clustern. In der Regel erhält man die Palladiumkolloide auf chemischem Weg durch Reduktion mit einem Reduktionsmittel.<sup>[92]</sup> Zur Darstellung luftstabiler Palladium-Nanoteilchen bieten sich die Methoden an, die auf Reduktionsreaktionen von Palladiumausgangsverbindungen, wie z.B. Palladium(II)acetat, Palladium(II)chlorid oder Palladium(II)nitrat in Gegenwart geeigneter Liganden basieren. Die Metallkomplexe, die man häufig für die Reduktion verwendet, sind die Chlorokomplexe des zweiwertigen Palladiums, da das Palladium in dieser Oxidationsstufe am stabilsten ist. So sind die wässrigen Lösungen von Tetrachloropalladat(II) beliebig lange stabil.

Die Synthese und Steuerung der Partikelgröße der Palladium-Cluster, ausgehend sowohl von  $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{DPPEP})_2]$  (**9**) als auch *in situ* von weiteren Palladiumverbindungen, sind ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit. Dabei werden zuerst die Synthese und Charakterisierung des Pd-(II)-Komplexes **9** beschrieben. Als Ausgangsverbindungen finden  $\text{Pd}(\text{ac})_2$  und  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  Verwendung. Die Kennzeichnung der Pd-Cluster ist in Tabelle 24 gezeigt.

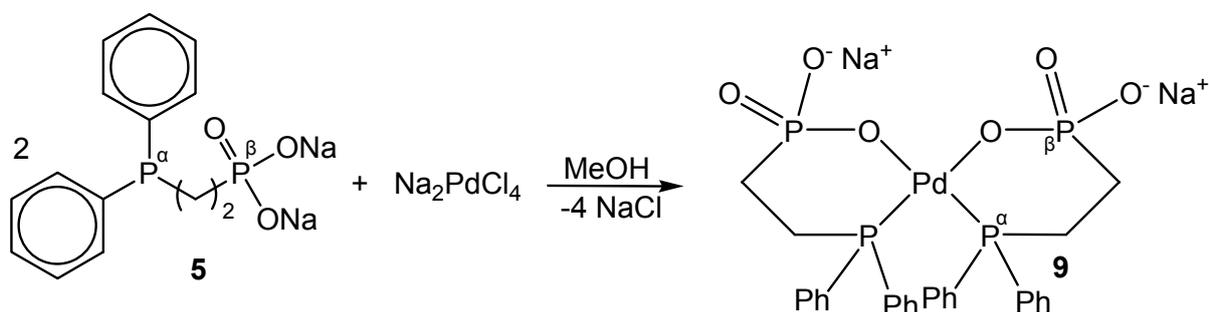
**Tabelle 24:** Die Kennzeichnung Pd-Cluster.

Palladiumprecursor	Bezeichnung
$\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{DPPEP})_2]$ ( <b>9</b> )	<b>10a</b>
$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	<b>10b</b>
$\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	<b>10c</b>

Als Reduktionsmittel wurden Wasserstoffgas und Kohlenstoffmonoxid studiert. Alle dargestellten Cluster wurden mittels hoch auflösender Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert. Die erhaltenen Clustergrößen variieren von 3.0 bis 4.6 nm. Die Cluster sind luftstabil, als Feststoff isolierbar und sehr gut wasserlöslich.

## 8.2 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{DPPEP})_2]$ (**9**)

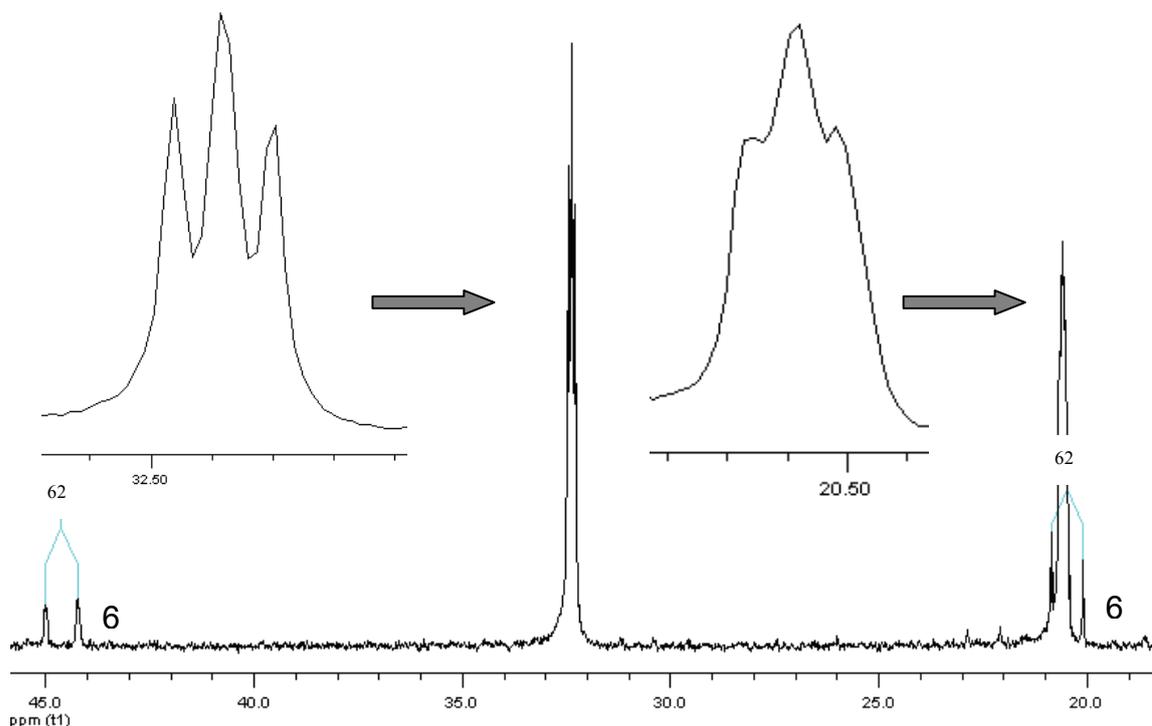
Durch Reaktion von Natriumtetrachloropalladat(II) oder Kaliumtetrachloropalladat(II) mit zwei Äquivalenten DPPEP (**5**) in Methanol im Verhältnis 1:2 erhält man nach 20 Minuten den Palladiumbisligandkomplex **9** (Schema 15). Bevor man **9** als Feststoff isoliert, wird das entstandene Natriumchlorid abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man den Bisligandpalladiumkomplex als leicht gelben Feststoff, der sehr gut wasserlöslich ist. Der Palladiumkomplex **9** ist in Methanol und Ethanol gut löslich, jedoch unlöslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln.



**Schema 15:** Darstellung des Bisligandkomplexes  $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{DPPEP})_2]$  (**9**).

Der Palladiumbisligandkomplex **9** kann sowohl als *cis*- als auch als *trans*-Isomer vorliegen. Die Frage welche Form des Komplexes **9** gebildet wurde, konnte nicht beantwortet werden. Um die Struktur des  $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{DPPEP})_2]$  (**9**) zu bestätigen, wäre eine Kristallstruktur nötig.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Palladiumkomplexes **9** zeigt die chemische Verschiebung des Phosphorsignals  $\text{P}^\alpha$  bei 32.4 ppm. Im freien Ligand liegt  $\text{P}^\alpha$  bei -11.8 ppm. Die chemische Verschiebung des Phosphorsignals  $\text{P}^\alpha$  zu tieferem Feld bestätigt, dass der Ligand über die Phosphinogruppe an das Palladium gebunden ist (Abb. 42). Da Palladium nicht spinaktiv ist, zeigt der Palladiumkomplex **9** im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein  $[\text{AX}]_2$ -Spinsystem. Im abgebildeten Spektrum kann man zwei intensive „deceptively simple“ Triplets sehen. Das Triplett bei tieferem Feld bei 32.4 ppm ist  $\text{P}^\alpha$  zuzuordnen, dem P-Atom, das die Diphenylsubstituenten trägt.



**Abb. 42:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Bisligandpalladiumkomplexes **9**.

Dem Phosphonatphosphor  $\text{P}^\beta$  wird das „deceptively simple“ Triplett bei 20.8 ppm zugeordnet.

Durch massenspektroskopische Untersuchungen des Pd(II)-Komplexes mittels FAB<sup>+</sup> und Elektrospray-Ionisierung (ESI-Methode), die zwei Hauptsignale liefern, wird die Zusammensetzung des Komplexes **9** mit einem Molekulargewicht von 736,8 g/mol bestätigt (Tabelle 25).

**Tabelle 25:** FAB<sup>+</sup> Daten des  $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{DPPEP})_2]$  (**9**).

m/z	Zuordnung
736	(M-H) <sup>+</sup>
715	(M+2H-Na) <sup>+</sup>

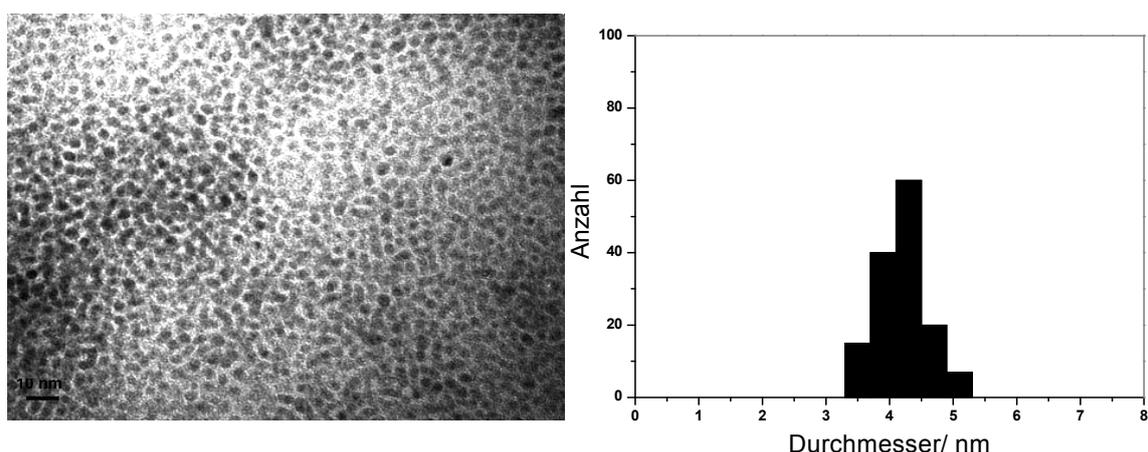
Mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass der Bisligandpalladiumkomplex luftempfindlich ist. Lässt man die gelbe wässrige Lösung von Komplex **9** zehn Stunden an Luft stehen, ändert sich die Farbe von gelb nach leicht braun und das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum zeigt zwei intensive Signale des nicht koordinierten, oxidierten Liganden ODPPEP (**6**).

### 8.3 Pd-Cluster-Synthese und Steuerung der Partikelgröße ausgehend von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{DPPEP})_2]$ (9)

#### 8.3.1 Reduktion von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{DPPEP})_2]$ unter 1 bar $\text{H}_2$ -Druck

Um Palladium-Cluster zu erzeugen wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere Darstellungsmethoden untersucht. Zuerst wurde getestet, ob Pd-Cluster sich elektrochemisch synthetisieren lassen. Dabei wurde eine methanolische Lösung des Pd(II)-Komplexes mittels Konduktometriezelle mit Platin-Doppelelektrode reduziert. Vor Beginn der Reduktion wurde die gesamte Apparatur mit Inertgas ( $\text{N}_2$ ) gespült. Es entstand jedes Mal schwarzer Niederschlag anstelle dunkler Clusterlösungen.

Außerdem wurde die Reduktion mittels reduzierender Lösungsmittel probiert. Als reduzierendes Lösungsmittel wurde Methanol gewählt. Der Palladium(II)-Komplex wurde in Methanol gelöst und 2 Wochen unter Rückfluss gekocht. Dabei wurde keine Farbänderung beobachtet. Des Weiteren wurde geprüft, ob Pd-Cluster sich auf ähnliche Art und Weise wie Rh-Cluster darstellen lassen. Die Reduktion mittels Wasserstoffdruck war erfolgreich.  $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{DPPEP})_2]$  lässt sich durch zwölfstägiges Rühren seiner wässrigen Lösung unter einer Wasserstoffgasatmosphäre bei Raumtemperatur und Normaldruck reduzieren. Dabei entstehen braune Palladium-Cluster mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 4,2 nm (Abb. 43).



**Abb. 43:** HRTEM-Aufnahmen von **Pd 10a-1** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

Beim Entfernen des Lösungsmittels bildet sich ein brauner Feststoff, der sich in Wasser wieder mit brauner Farbe löst. Die Stabilität von Pd-Clusterlösungen hängt genau wie bei den Rh-Clustern vom pH-Wert ab.

Die Pd-Cluster bleiben monatelang in wässriger Lösung haltbar, wenn man die Lösungen bei pH-Werten von 5 bis 8 aufbewahrt. Bei pH-Werten von 1 bis 4 oder 9 bis 10, genau so wie bei Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ - oder  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen, findet eine Koagulation der Cluster statt. Aber im Gegensatz zu den Rh-Clustern sind Pd-Cluster deutlich stabiler. Selbst bei einem pH-Wert von 1 bleiben Pd-Cluster 14 Stunden in Lösung stabil, ebenso die ersten 5 Stunden bei Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  Kationen. Dann findet langsam eine Koagulation statt. Durch die Neutralisation mittels Natronlauge bzw. der Zugabe von EDTA-Lösung gehen die Cluster wieder in Lösung. Lässt man den koagulierten Cluster mehr als 3 Stunden stehen, wird die Koagulation irreversibel. Tabelle 26 gibt eine Übersicht über die Pd-Clusterstabilität.

**Tabelle 26:** Übersicht über die Pd-Clusterstabilität.

pH-Wert	Pd-Clusterstabilität [h]
1	2
2	20
3	62
4	65
5	Monatelang
6	Monatelang
7	Monatelang
8	Monatelang
9	16
10	12

Um die Dauer der Clustersynthese zu bestimmen, wurde der pH-Wert, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, während der Reduktion gemessen. Es wurde der gleiche Trend beobachtet wie bei der Rh-Clustersynthese, nämlich dass der pH-Wert in den ersten Stunden stark absinkt. Alle Pd-Clustersynthesen wurden in bidestilliertem Wasser durchgeführt und anschließend mit verdünnter Natronlauge auf pH 6 eingestellt.

### 8.3.2 Reduktion von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{DPPEP})_2]$ unter 30 bar $\text{H}_2$ -Druck

Pd-Cluster lassen sich ebenfalls unter erhöhtem Wasserstoffdruck darstellen, indem man die wässrige Lösung von  $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{DPPEP})_2]$  (**9**) in einen Autoklaven überführt und unter 30 bar Wasserstoffdruck rühren lässt. Untersuchungen der Clustersynthesedauer haben gezeigt, dass unter 30 bar  $\text{H}_2$ -Druck 14 Tage nötig sind, um einen konstanten pH-Wert und damit vollständige Umsetzung zu erreichen. Der Wasserstoffdruck hat ebenfalls einen großen Einfluss auf den Teilchendurchmesser der Pd-Cluster. Wie in Tabelle 27 erkennbar ist, bewirkt eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks von 1 bar auf 30 bar nicht nur eine schnellere Reduktionsgeschwindigkeit, sondern auch einen geringeren Teilchendurchmesser (von 4,2 nm auf 3,5 nm) (Abb. 44). Des Weiteren erkennt man deutlich eine enge Größenverteilung mit kugelförmiger Gestalt der Partikel.

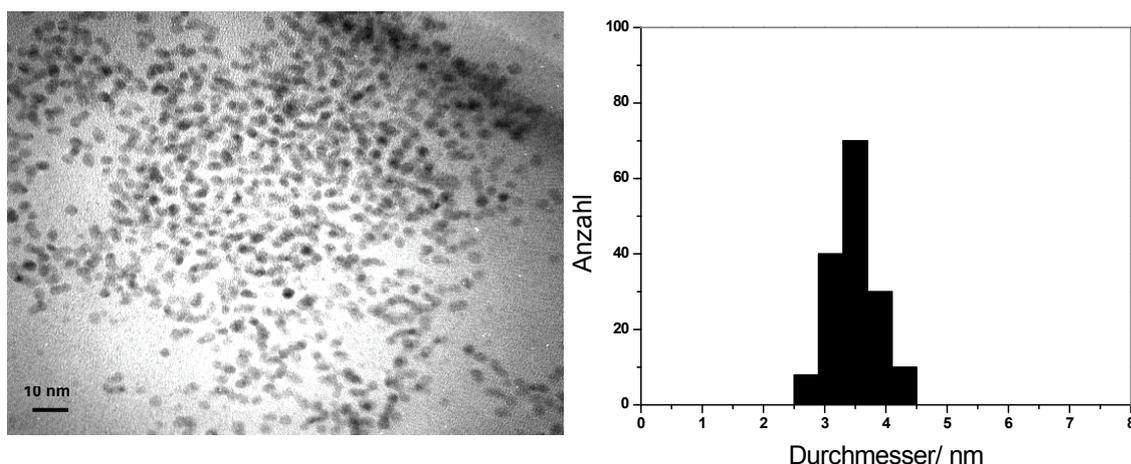


Abb. 44: HRTEM-Aufnahmen von **Pd 10a-2** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

### 8.3.3 Einfluss des Lösungsmittels

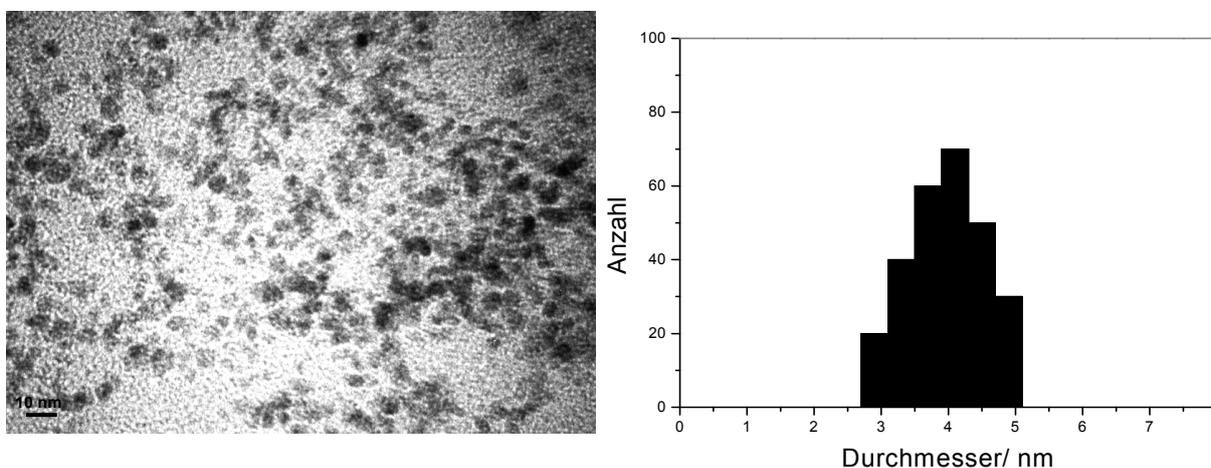
*Stöber et al.*<sup>[93]</sup> haben am Beispiel von Si-Partikeln mit dem Durchmesser von 50-200 nm gezeigt, dass durch eine Variation des Lösemittels zu höheren Polaritäten (z.B. von Ethanol nach Methanol) kleinere Partikel entstehen. Wechselt man das Lösungsmittel zu niedrigeren Polaritäten (z.B. von *i*-Propanol nach *n*-Butanol) resultieren größere Partikel.

Es wurde untersucht, ob ein Wechsel von einem sehr polaren Lösemittel wie Wasser zu einem weniger polaren wie Methanol Einfluss auf die resultierende Partikelgröße hat. Dafür wurden zwei Pd-Cluster unter den in Tabelle 27 gezeigten Bedingungen synthetisiert.

**Tabelle 27:** Einfluss des Lösungsmittels auf die Partikelgröße.

Cluster	Precursor	H <sub>2</sub> -Druck bar	LM	NaOH	d <sub>TEM</sub> nm	Abb.
Pd <b>10a-2</b>	Na <sub>2</sub> [Pd(DPPEP) <sub>2</sub> ]	30	H <sub>2</sub> O	-	3,5 ± 0,4	44
Pd <b>10a-3</b>	Na <sub>2</sub> [Pd(DPPEP) <sub>2</sub> ]	30	MeOH	-	4,0 ± 0,6	45

d<sub>TEM</sub>: aus HRTEM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser ± Standardabweichung.



**Abb. 45:** HRTEM-Aufnahmen von **Pd 10a-3** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

Wie aus Tabelle 27 zu entnehmen ist, hat das Lösungsmittel einen deutlichen Einfluss auf die Partikeldurchmesser. Dabei bewirkt ein Wechsel des Lösungsmittels von Wasser zu Methanol einen größeren mittleren Clusterdurchmesser von 3,5 nm auf 4,0 nm. Zudem wurde eine Verbreiterung der Größenverteilung beobachtet (Abb. 45).

#### 8.4 Synthese von Pd-Clustern *in situ* und Steuerung der Partikelgröße

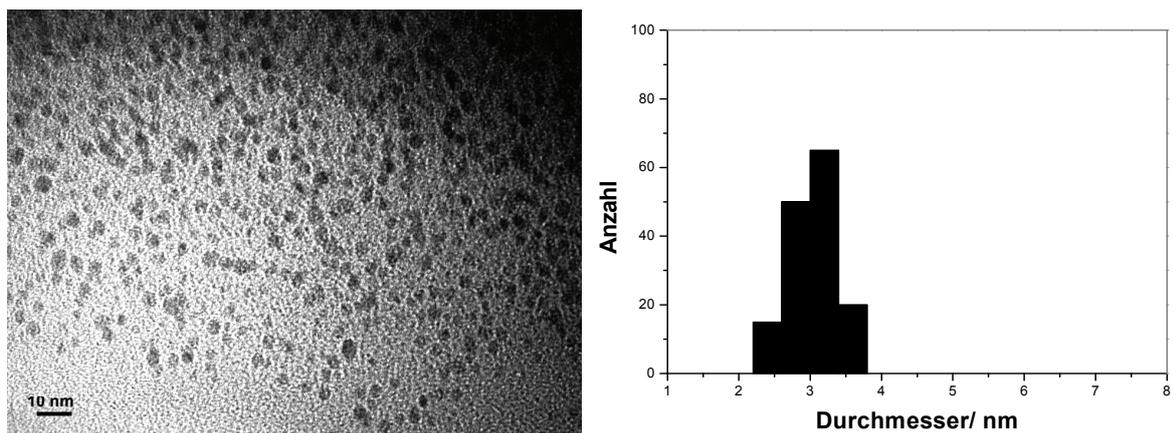
Die Pd-Cluster konnten analog zu den in Kapitel 8.1 beschriebenen Methoden über eine Reduktion von Pd(ac)<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, welches in Wasser sehr gut löslich ist, synthetisiert werden. Alle Synthesen wurden unter inerten Bedingungen durchgeführt. Pd(ac)<sub>2</sub> als Palladiumprecursor ist schlecht in Wasser löslich. Aber in Gegenwart von DPPEP (5) geht Pd(ac)<sub>2</sub> in Lösung. Dafür wurde eine wässrige Lösung des Liganden zu einer Pd(ac)<sub>2</sub>-Suspension gegeben und 30 min gerührt. Die so entstandene gelbe Lösung wurde dann 3 Tage lang unter Wasserstoffatmosphäre weiter gerührt, um den Palladiumprecursor zu reduzieren. Nach 1-3 h konnte eine Farbänderung von gelb nach braun beobachtet werden. Pd-Cluster lassen sich ebenso gut nach der chemischen Reduktionsmethode mittels Wasserstoffgas als Reduktionsmittel darstellen, wenn die gesamte Reduktion von Pd(ac)<sub>2</sub> in Methanol stattfindet. Um die Pd-Cluster aufzuarbeiten, wurde das Lösungsmittel (Wasser oder Methanol) aus der entstandenen braun-schwarzen Lösung im Vakuum entfernt und der Rückstand für 1-3 h mit Ethanol versetzt, dann zentrifugiert und getrocknet. Um auch hier den Lösungsmiteleinfluss auf die Partikelgröße zu bestätigen, wurden zwei Pd-Cluster unter den Bedingungen synthetisiert, die in Tabelle 28 aufgeführt sind.

**Tabelle 28:** Einfluss des Lösungsmittels auf die Partikelgröße.

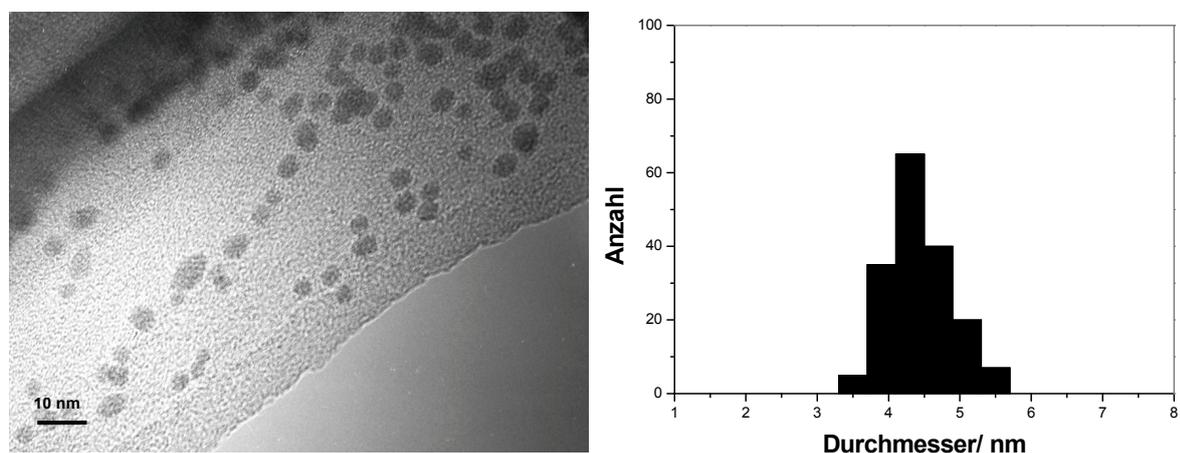
Cluster	Precursor	M/L	P(H <sub>2</sub> -Druck)	LM	T°C	d <sub>TEM</sub> [nm]	Abb.
Pd <b>10b-1</b>	Pd(ac) <sub>2</sub>	1:2	60 bar	H <sub>2</sub> O	40°	3,0 ± 0,3	46
Pd <b>10b-2</b>	Pd(ac) <sub>2</sub>	1:2	60 bar	MeOH	40°	4,4 ± 0,5	47

M/L: Metall-zu-Ligand-Verhältnis (Stoffmengenverhältnis); d<sub>TEM</sub>: aus HRTEM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser ± Standardabweichung.

Es ist klar ersichtlich, dass durch die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel eine kleinere mittlere Pd-Partikelgröße mit einheitlicher Größenverteilung erreicht wird (Abb. 46 und 47). Dieser Effekt hängt nicht von dem verwendeten Precursor ab.



**Abb. 46:** HRTEM-Aufnahmen von **Pd 10b-1** auf amorphem Kohlenstoff-Film.



**Abb. 47:** HRTEM-Aufnahmen von **Pd 10b-2** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

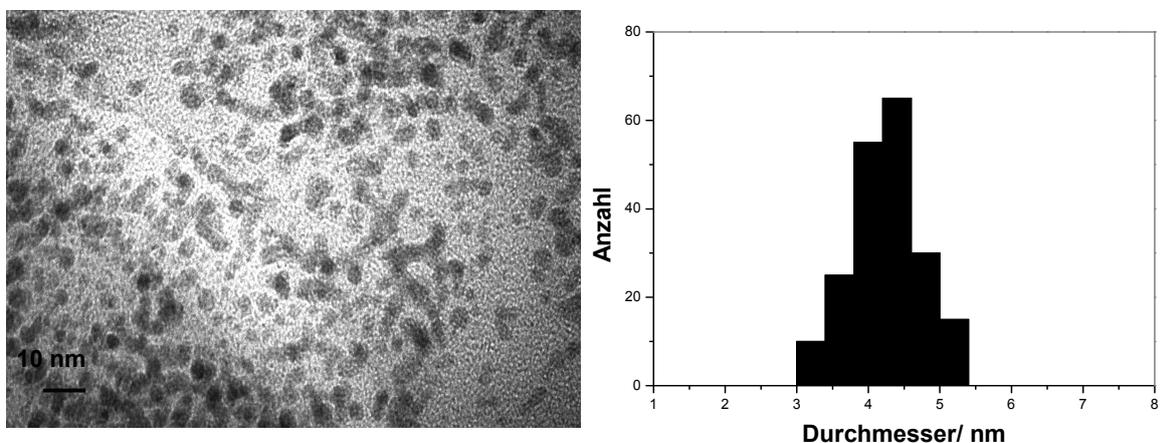
## 8.4.1 Einfluss der Kombination zwischen $H_2$ -Druck und M/L

Zuerst wurde der Einfluss des M/L auf die Partikelgröße untersucht. Dafür wurden **Pd 10b-4** und **Pd 10b-5** unter 1 bar  $H_2$  synthetisiert. Die Ergebnisse der Partikelgrößenmessungen synthetisierter Cluster mit unterschiedlichen M/L-Verhältnissen sind in Tabelle 29 zusammengefasst.

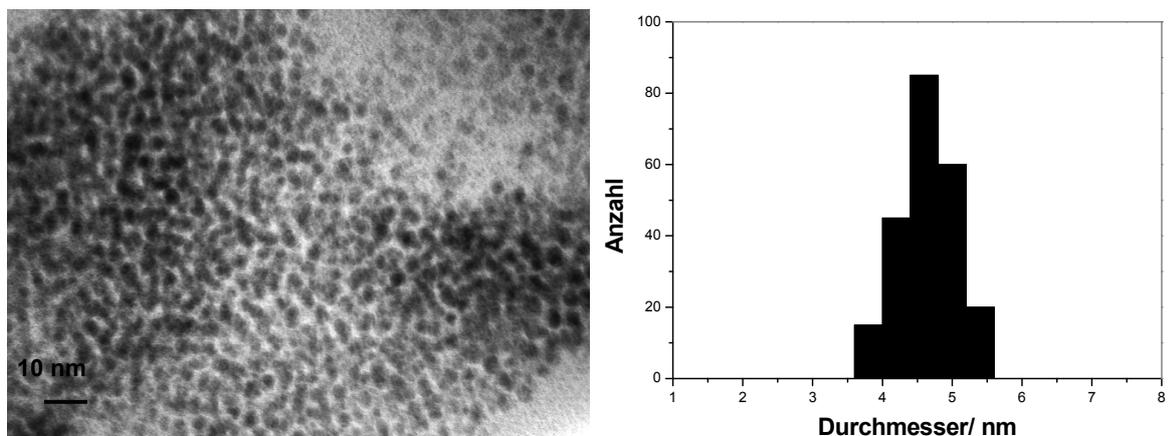
**Tabelle 29:** Einfluss der M/L und H<sub>2</sub>-Druck auf die Partikelgröße.

Cluster	Precursor	M/L	P(H <sub>2</sub> -Druck)	d <sub>TEM</sub> [nm]	Abb.
Pd <b>10b-4</b>	Pd(ac) <sub>2</sub>	1:1	1 bar	4,3 ± 0,5	48
Pd <b>10b-5</b>	Pd(ac) <sub>2</sub>	1:2	1 bar	4,6 ± 0,4	49
Pd <b>10b-6</b>	Pd(ac) <sub>2</sub>	1:3	90 bar	3,8 ± 0,8	50

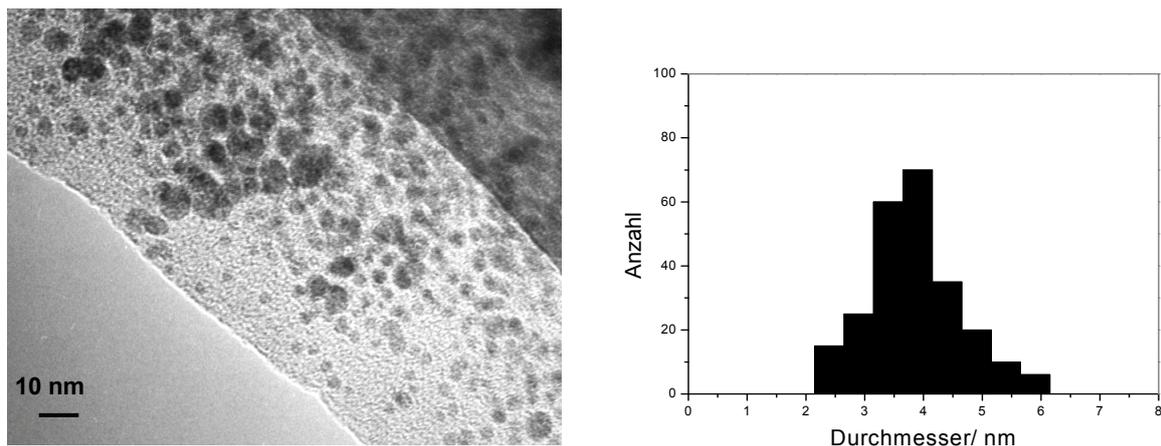
Lösungsmittel: Wasser; M/L: Metall-zu-Ligand-Verhältnis (Stoffmengenverhältnis); d<sub>TEM</sub>: aus HRTEM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser ± Standardabweichung.



**Abb. 48:** HRTEM-Aufnahmen von **Pd 10b-4** auf amorphem Kohlenstoff-Film.



**Abb. 49:** HRTEM-Aufnahmen von **Pd 10b-5** auf amorphem Kohlenstoff-Film.



**Abb. 50:** HRTEM-Aufnahmen von **Pd 10b-6** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

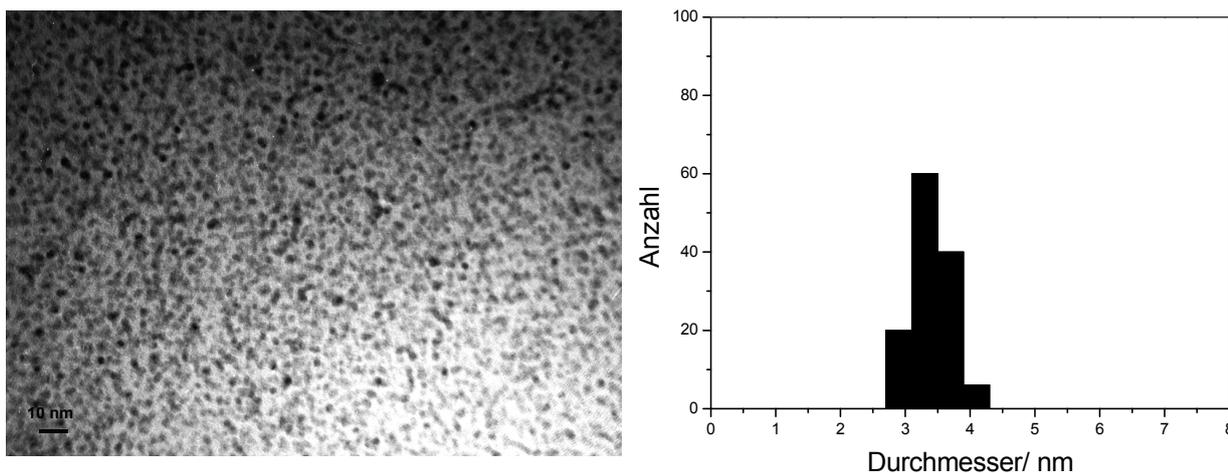
Bei M/L 1:1 beträgt der mittlere Teilchendurchmesser 4,3 nm (Abb. 48), bei M/L 1:2 wird keine Verkleinerung beobachtet. Die mittlere Partikelgröße beträgt 4,6 nm. Um eine Verkleinerung der Clustergröße zu erreichen, wurde die Clustersynthese bei dreifachem Überschuss an Ligand unter 90 bar H<sub>2</sub>-Druck durchgeführt. Dabei wurde ein mittlerer Teilchendurchmesser von 3,8 nm erreicht. Allerdings wurde so die Größenverteilung deutlich verbreitert (Abb. 50). Die Ergebnisse zeigen keine tendenzielle Erniedrigung der Clustergröße durch die Erhöhung der Ligandkonzentration. Aber durch die Kombination von Ligandüberschuss und H<sub>2</sub>-Druck wird eine leichte Verkleinerung der Clustergröße erreicht. Dies unterstützt die Annahme, dass die Synthesebedingungen nicht den gleichen Einfluss auf die Partikelgröße bei Rh- und Pd-Clustern haben.

Des Weiteren wurde überprüft, welches M/L nötig ist, um stabile Pd-Cluster zu synthetisieren. Auf Grund der besseren Wasserlöslichkeit wurde bei größeren Metallmengen im Verhältnis zum Ligand K<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>•3 H<sub>2</sub>O als Precursor verwendet. Die Darstellung stabiler Pd-Cluster mittels Reduktion von K<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>•3 H<sub>2</sub>O durch H<sub>2</sub> ist nur ab einem M/L von 2:1 gelungen. Bei größeren Metallmengen (M/L 3:1) ist die wässrige Clusterlösung nur ca. 1 Stunde stabil, dann fällt ein dunkelbrauner nicht redispergierbarer Niederschlag aus den Clusterlösungen aus. Damit man eine möglichst kleine Clustergröße erreicht, wurden die Clustersynthesen unter 90 bar H<sub>2</sub>-Druck durchgeführt. Tabelle 30 und Abbildung 51 zeigen, dass unter diesen Darstellungsbedingungen einheitliche Cluster mit einem mittleren Durchmesser von 3,4 nm und einer sehr einheitlichen Größenverteilung entstehen.

**Tabelle 30:** Darstellungsbedingungen für Pd-Cluster mit Ligandunterschuss.

Cluster	Precursor	M/L	P(H <sub>2</sub> -Druck)	NaOH	d <sub>TEM</sub> [nm]	Abb.
Pd <b>10c-1</b>	K <sub>2</sub> PdCl <sub>6</sub>	3:1	90 bar	+	kein Cluster	-
Pd <b>10c-2</b>	K <sub>2</sub> PdCl <sub>6</sub>	2:1	90 bar	+	3,4 ± 0,3	51

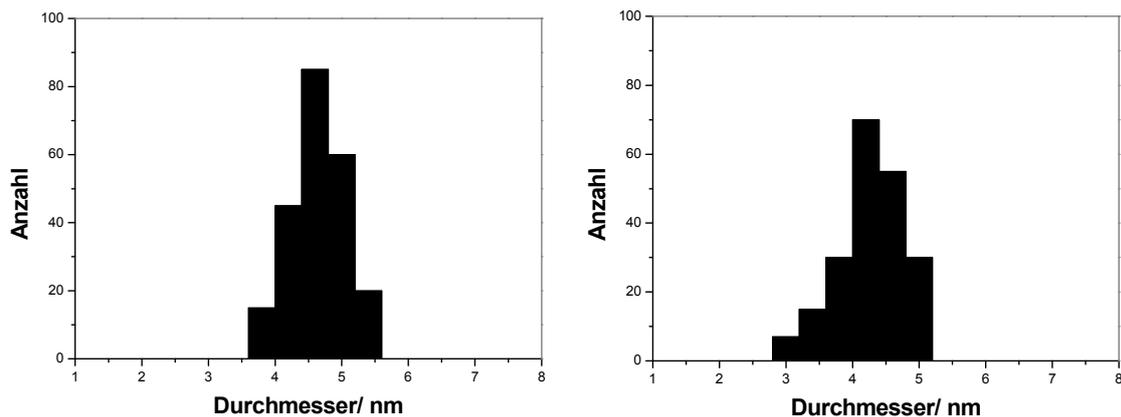
Lösungsmittel: Wasser; M/L: Metall-zu-Ligand-Verhältnis (Stoffmengeverhältnis); d<sub>TEM</sub>: aus HRTEM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser ± Standardabweichung.



**Abb. 51:** HRTEM-Aufnahmen von Pd **10c-2** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

#### 8.4.2 Reproduzierbarkeit der Pd-Partikelgröße

Um zu prüfen, wie reproduzierbar die Metallpartikelgröße bei gleichen Synthesebedingungen ist, wurden zwei Pd-Cluster nach der gleichen Methode dargestellt. Dafür wurden zwei Ansätze von Pd(ac)<sub>2</sub> mit zweifachem Überschuss an Ligand unter 1 bar Wasserstoffgas 3 Tage lang reduziert und anschließend mittels HRTEM charakterisiert. Bei der Auswertung der TEM-Aufnahmen wurden etwa 200 bis 300 Partikel gemessen. Mittels der Anzahl an gemessenen Partikeln wurde ein Histogramm dargestellt (Abb. 52). Beide Cluster weisen keine prägnanten Größenunterschiede auf.



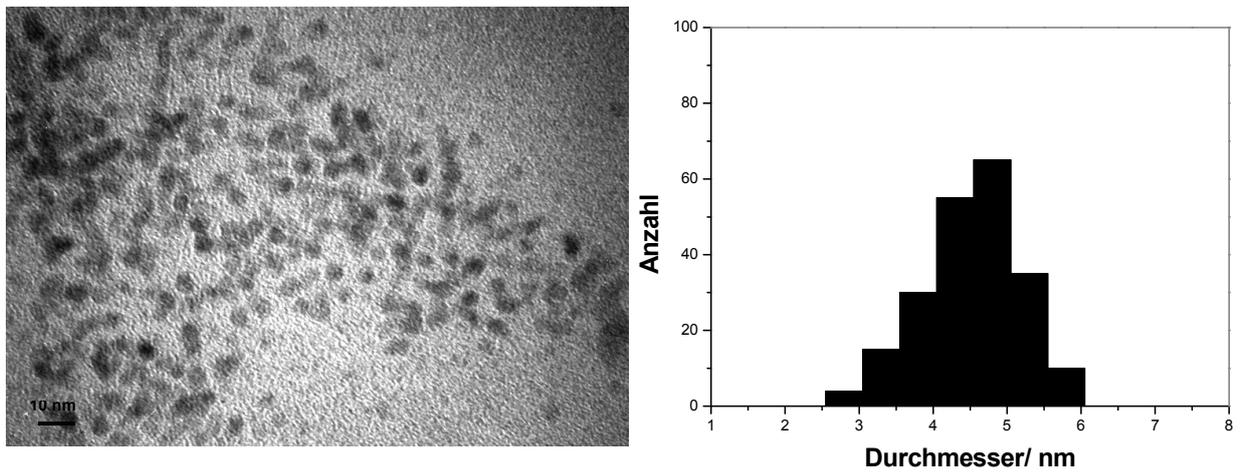
**Abb. 52:** Histogramme der Größenverteilung . Probe 1 links  $d_{\text{TEM}} = 4,6 \pm 0,4$  nm, Probe 2 rechts  $d_{\text{TEM}} = 4,3 \pm 0,5$  nm.

Bei der ersten Probe ergab sich ein Teilchendurchmesser inklusive Größenverteilung von  $d_{\text{TEM}} = 4,6 \pm 0,4$  nm, bei der zweiten Probe  $d_{\text{TEM}} = 4,3 \pm 0,5$  nm. Dieses Experiment zeigt, dass, ebenso wie bei Rh-Clustern, unter gleichen Synthesebedingungen Pd-Cluster von gleicher Größe erzeugt werden.

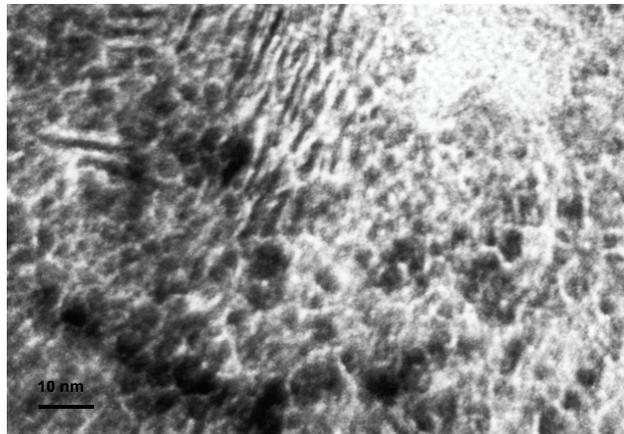
### 8.4.3 CO als Reduktionsmittel

Experimente zur Clusterdarstellung, bei denen statt Wasserstoffgas Kohlenstoffmonoxid als Reduktionsmittel eingesetzt wurde, waren erst bei der Darstellung der Palladiumcluster erfolgreich. Bei Rh-Clustersynthesen mit CO als Reduktionsmittel wurde ein schwarzer Niederschlag beobachtet.

Durch Umsetzen des  $\text{Pd}(\text{ac})_2$  mit zweifachem Überschuss an Ligand **5** in Wasser unter 1 bar CO-Gas wurde ein stabiler Pd-Cluster **10b-7** mit einem mittleren Durchmesser von  $4,5 \pm 0,7$  nm erhalten. Vergleicht man Abbildung 49 mit der Abbildung 53, sieht man, dass die Einheitlichkeit der Partikelgröße bei den Wechseln von Wasserstoffgas zu Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel deutlich schlechter wird. Mittels HRTEM wurden Stellen registriert, an denen die Pd-Cluster keine kugelförmige Partikelform aufweisen (Abb. 53 a, b).



**Abb. 53 a:** HRTEM-Aufnahmen von **Pd 10b-7** auf amorphem Kohlenstoff-Film.



**Abb. 53 b:** HRTEM-Aufnahmen von **Pd 10b-7** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

Aufgrund der deutlich breiteren Partikelgrößenverteilung im Fall von CO als Reduktionsmittel wurden keine weiteren Versuche, Cluster mit CO-Gas als Reduktionsmittel zu erzeugen, durchgeführt.

## 9 Synthese und Eigenschaften von wasserlöslichen Pt-Clustern

Im folgenden Kapitel wird die Synthese und Steuerung der Partikelgröße von Platin-Clustern von 2,1 nm bis 4,2 nm vorgestellt. Als Ausgangsverbindungen werden  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{DPPEP})_2]$  (**11**) sowie das Platinsalz  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  verwendet. Dabei wird zunächst die Synthese und Charakterisierung von  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{DPPEP})_2]$  (**11**) beschrieben. Die Kennzeichnung der Pt-Cluster ist in Tabelle 31 gezeigt.

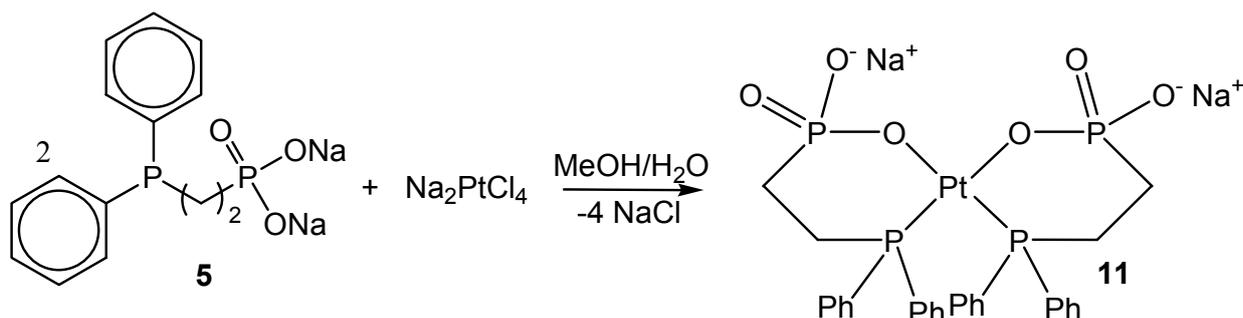
**Tabelle 31:** Kennzeichnung der Pt-Cluster.

Platinprecursor	Pt-Cluster
$\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{DPPEP})_2]$ ( <b>11</b> )	<b>12a</b>
$\text{Na}_2\text{PtCl}_4$	<b>12b</b>

Als Reduktionsmittel wurde Wasserstoffgas eingesetzt. Alle dargestellten Cluster wurden mittels hoch auflösender Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert.

### 9.1 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{DPPEP})_2]$ (**11**)

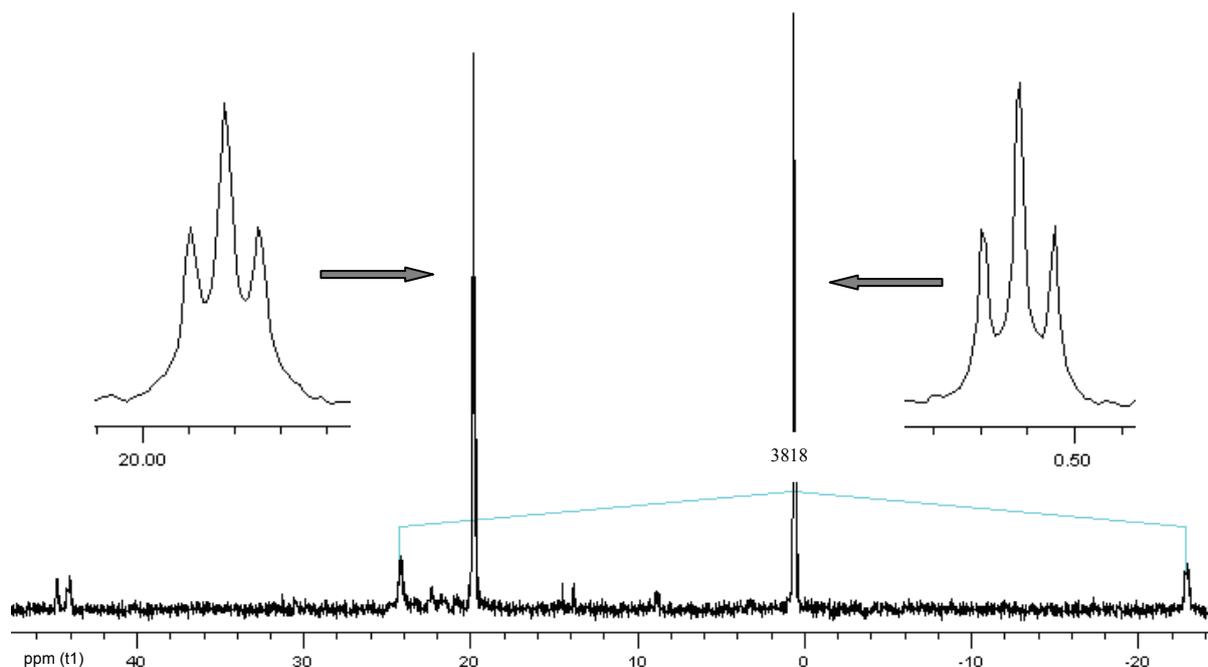
Durch Umsetzung von Natriumtetrachloroplatinat(II) oder Kaliumtetrachloroplatinat(II) mit zwei Äquivalenten von Dinatriumphosphonat **5** in einem Methanol/Wassergemisch (2:1) erhält man nach 30 Minuten Reaktionszeit den Bisligandplatin-komplex **11** (Schema 16). Unter gleichen Synthesebedingungen lässt sich auch nur Wasser oder nur Methanol als Lösungsmittel einsetzen. Es sind im letzten Fall 24 Stunden Reaktionszeit nötig, da sich Natriumtetrachloroplatinat sehr schlecht in Methanol lösen lässt.



**Schema 16:** Darstellung von  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{DPPEP})_2]$  (**11**).

Nach Abfiltrieren des entstehenden Natriumchlorids aus dem Methanol/Wasser Gemisch und Entfernen des Lösungsmittels erhält man  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{DPPEP})_2]$  (**11**) als beige-farbenen Feststoff, der sehr gut wasserlöslich ist. Falls man Wasser als Lösungsmittel benutzt hat, muss man, um das Natriumchlorid zu entfernen, zuerst den Platin-Komplex **11** als Feststoff isolieren, dann in Ethanol lösen und die Lösung filtrieren. Der Platinkomplex **11** ist in Methanol gut löslich, in Ethanol unter Erwärmung, jedoch unlöslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln. Ebenso wie bei dem  $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{DPPEP})_2]$  (**9**) stellt sich die Frage, ob der Bisligandplatinkomplex **11** in *cis*- oder *trans*-Form vorliegt. Es wurde versucht, diese Frage mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR zu klären.<sup>[94]</sup>

Phosphor-Platin-Verbindungen sind gut mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR untersucht.<sup>[95]</sup> Man kann die Kopplungen zwischen Phosphor und  $^{195}\text{Pt}$  (Kernspin  $I=1/2$ ) problemlos bestimmen. Abbildung 54 zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{DPPEP})_2]$  (**11**). **11** weist zu 33.8 % ein  $[\text{AB}]_2\text{X}$ -Spinsystem und zu 66.2 % ein  $[\text{AB}]_2$ -Spinsystem auf. Dies bedeutet, dass Pt zu 33,8 % spinaktiv ist, da nur Platinisotop  $^{195}\text{Pt}$  eine Spinquantenzahl  $I=1/2$  besitzt. Im Spektrum kann man zwei intensive „deceptively simple“ Triplets sehen (Abb. 54).



**Abb. 54:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{DPPEP})_2]$  (**11**).

Das Triplett bei tieferem Feld bei 19.8 ppm ist dem  $P^\alpha$  zuzuordnen, das andere bei 0.6 ppm dem Phosphonatphosphor  $P^\beta$ . Die beiden Signale rühren vom  $[AB]_2$ -Spinsystem des Pt-Komplexes **11** her, mit der Spinquantenzahl  $I=0$ . Des Weiteren sieht man in den Spektren ein Dublett geringerer Intensität bei  $\delta = 0,6$  ppm mit  $^1J_{P,Pt} = 3818$  Hz, das durch Kopplung des  $^{195}\text{Pt}$  mit  $P^\alpha$  gebildet wird. Es wurde keine Kopplung von  $P^\beta$  zu  $^{195}\text{Pt}$  beobachtet, da die Resonanz dieses P-Atoms von dem Phosphor des  $[AB]_2$ -Spinsystems verdeckt wird. Zusätzlich wurde ein unterschiedliches Intensitätsverhältnis der Signalgruppen bei 20 ppm mit Int. = 1 und bei  $\delta = 0,6$  ppm mit Int. = 0,7 registriert. Daraus folgt, dass bei der Synthese nur ein Isomer gebildet worden ist.

Hinsichtlich der Stereochemie von Platin-Phosphan-Komplexen ist der *trans*-Einfluss besonders ausgeprägt. Die Werte der  $^1J(P,Pt)$ -Kopplungskonstanten umfassen den Bereich von ca. 1400 bis 5000 Hz.<sup>[95]</sup> Es wurden Unterschiede von *cis*- und *trans*-Kopplung mehr als 1500 Hz beobachtet (Tabelle 32). Allerdings sind Fälle bekannt, bei denen die *trans*-Kopplung größer als die *cis*-Kopplung ist, je nachdem, was für ein Ligand an das Metall koordiniert.<sup>[95]</sup> Tabelle 32 gibt eine Übersicht über die  $^1J(P,Pt)$ -Kopplungskonstanten der *cis*- und *trans*-Form von ähnlichen Verbindungen wie **5**. *Cis*- und *trans*-Form der angegebenen Komplexe wurden durch Kristallstrukturen bestätigt. Im abgebildeten Spektrum weist das Signal des Phosphoratoms am Phosphan Platinsatelliten mit einer  $^1J_{PPT}$ -Kopplungskonstante von 3818 Hz auf, was eine *cis*-Konfiguration von **11** vermuten lässt.

**Tabelle 32:**  $^1J_{PPT}$ -Kopplungskonstante einiger *cis*- und *trans*-Platin(II)-Komplexe.

Komplexe	$^1J_{PPT}$ -Kopplungskonstante [Hz]	
	<i>cis</i> -	<i>trans</i> -
$\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ <sup>[95]</sup>	3480	2379
$\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ <sup>[95]</sup>	3520	2400
$[\text{PtCl}_2\{\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}]_2$ <sup>[96]</sup>	3667	2876
$[\text{PtCl}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}]_2$ <sup>[97]</sup>	3844	2550
$[\text{PtCl}_2\{\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2\}]_2$ <sup>[98]</sup>	3705	-

Die massenspektrometrischen Untersuchungen des Pt(II)-Komplexes mittels FAB<sup>+</sup> und MALDI liefern drei Hauptsignalen, wodurch die Zusammensetzung des Komplexes **11** mit einem Molekulargewicht von 825,5 g/mol bestätigt wird (Tabelle 33).

**Tabelle 33:** FAB<sup>+</sup> Daten des Na<sub>2</sub>[Pt(DPPEP)<sub>2</sub>] **11**.

m/z	Zuordnung
848	(M+Na) <sup>+</sup>
827	(M+2H) <sup>+</sup>
804	(M-Na+H) <sup>+</sup>

Um die Kristallstruktur des Pt-Komplexes **11** bestimmen zu können, wurden Kristallisationsversuche durchgeführt, die bisher keinen Erfolg zeigten. Dabei wurde versucht den Komplex aus einer übersättigten methanolischen Lösung umzukristallisieren. Anstelle von Kristallen wurde ein amorpher Niederschlag erhalten. Außerdem wurde probiert, den Komplex **9** mit Hilfe von großen Kationen aus wässriger Lösung zu fällen. Die Fällungsversuche waren erfolglos.<sup>[94]</sup>

## 9.2 Reduktion von Na<sub>2</sub>[Pt(DPPEP)<sub>2</sub>] zu Pt-Clustern und Steuerung der Partikelgröße über den Wasserstoffdruck.

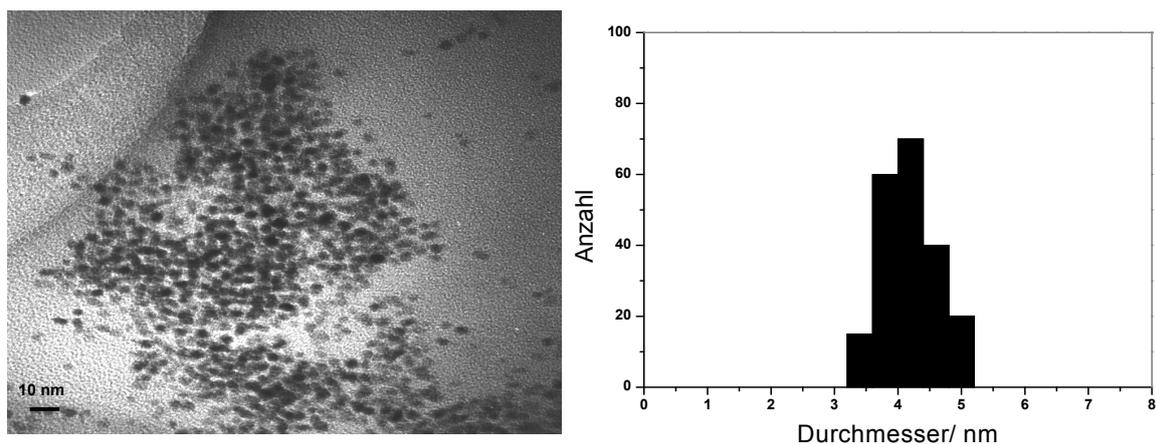
Pt-Cluster werden durch Reduktion der wässrigen Lösung des Pt(II)-Komplexes **11** mittels Wasserstoffgas erzeugt. Dieses Reduktionsmittel hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Clustergröße. Um dies zu zeigen, wurden Pt-Cluster **12a-1** unter 1 bar Wasserstoffdruck sowie **Pt 12a-2** unter 60 bar je 3 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt (Tabelle 34).

**Tabelle 34:** Steuerung der Pt-Clusterpartikelgröße über den H<sub>2</sub>-Druck.

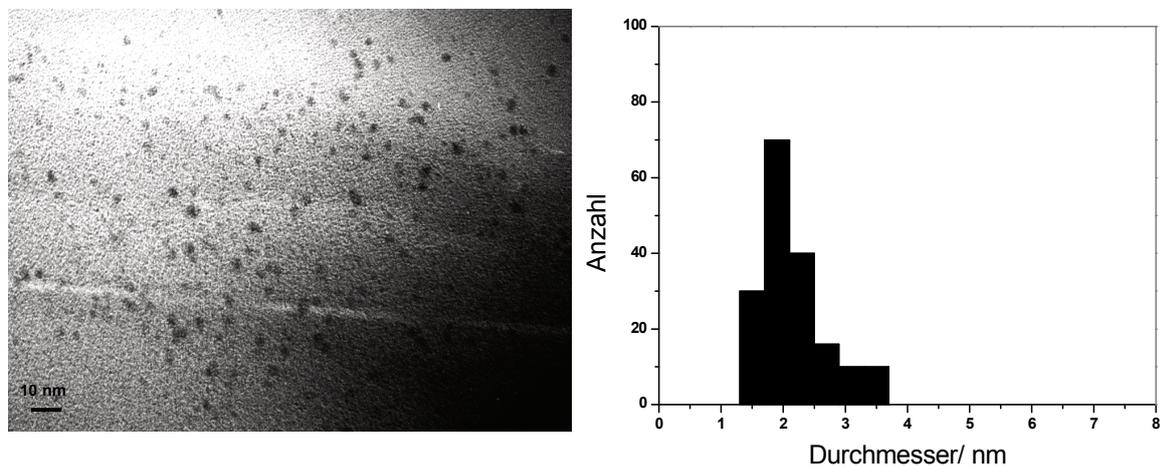
Cluster	Precursor	H <sub>2</sub> -Druck	NaOH	d <sub>TEM</sub> [nm]	Abb.
Pt 12a-1	Na <sub>2</sub> [Pt(DPPEP) <sub>2</sub> ] <b>11</b>	1bar	+	4,2 ± 0,4	55
Pt 12a-2	Na <sub>2</sub> [Pt(DPPEP) <sub>2</sub> ] <b>11</b>	60 bar	+	2,1 ± 0,5	56

Lösungsmittel: Wasser; M/L: Metall-zu-Ligand-Verhältnis (Stoffmengenverhältnis); d<sub>TEM</sub>: aus HRTEM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser ± Standardabweichung.

In diesem Zeitraum wird eine Farbänderung von leicht gelb nach braun beobachtet. Beim Einengen bildet sich ein brauner Feststoff, der sich in Wasser mit brauner Farbe wieder sehr gut löst. Abbildung 55 und 56 zeigen die TEM-Aufnahmen. Auf der rechten Seite sind die zugehörigen Durchmesserverteilungen zu sehen. Der bestimmte mittlere Pt-Cluster-Durchmesser ist in Tabelle 34 angegeben. Anhand der TEM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Pt-Cluster bei Behandlung mit erhöhtem Wasserstoffdruck sehr deutlich kleiner werden.



**Abb. 55:** HRTEM-Aufnahmen von **Pt 12a-1** auf amorphem Kohlenstoff-Film.



**Abb. 56:** HRTEM-Aufnahmen von **Pt 12a-2** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

Die Stabilität von Pt-Clusterlösungen hängt, ebenso wie bei Rh- und Pd-Clustern, vom pH-Wert ab. Pt-Cluster bleiben monatelang in wässriger Lösung haltbar, wenn man die Lösungen bei pH-Werten von 5 bis 7 aufbewahrt. Bei pH-Werten von 1 bis 4 oder 9 bis 10 findet nach einem bestimmten Zeitraum (Tabelle 35) Clusterkoagulation statt.

**Tabelle 35:** Übersicht über die Pt-Clusterstabilität.

pH-Wert	Pt-Clusterstabilität [h]
1	2
2	100
3	140
4	Wochenlang
5	Monatlang
6	Monatlang
7	Monatlang
8	Wochenlang
9	170
10	120

Bei Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  Kationen wurde nach wenigen Minuten Clusterkoagulation beobachtet. Vergleicht man die pH-Stabilität von Rh-, Pd- und Pt-Clustern miteinander, kann man folgende Abstufung nehmen:

**Pt-Cluster > Pd-Cluster > Rh-Cluster**

Das bedeutet, dass Pt-Cluster die größte Stabilität aufweisen. Pd-Cluster sind etwas weniger stabil und Rh-Cluster viel weniger als Pd-Cluster. Durch Einfrieren und erneutes Auftauen der Lösung beobachtet man sowohl bei Pt- als auch bei Rh- und Pd-Clustern keine Clusterkoagulation.

Alle Pt-Clustersynthesen wurden in bidestilliertem Wasser durchgeführt und die Lösungen anschließend mit verdünnter Natronlauge auf pH 6 gebracht.

### 9.3 Synthesen von Pt-Clustern *in situ* und Steuerung der Partikelgröße

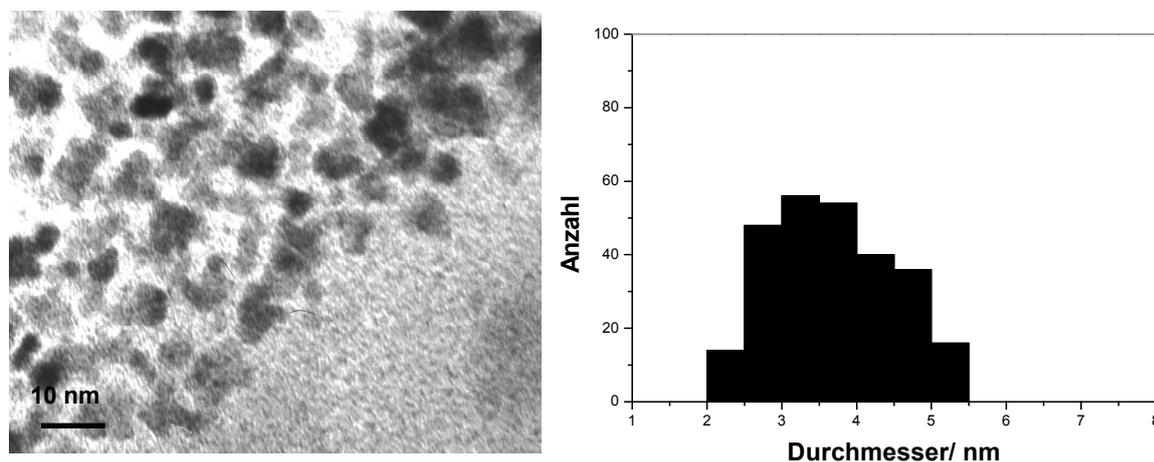
Des Weiteren gelang es im Rahmen dieser Arbeit, Reduktionsversuche von Kaliumtetrachloroplatinat mit Wasserstoffgas in Gegenwart von 2-Diphenylphosphanoethylphosphonat (**5**) mit unterschiedlichen Konzentrationen durchzuführen (Tabelle 36). Die vollständige Reduktion des Platin(II)-Komplexes konnte nach 14 Tagen mittels pH-Wert-Messungen festgestellt werden.<sup>[94]</sup>

**Tabelle 36:** Steuerung der Partikelgröße mittels M/L.

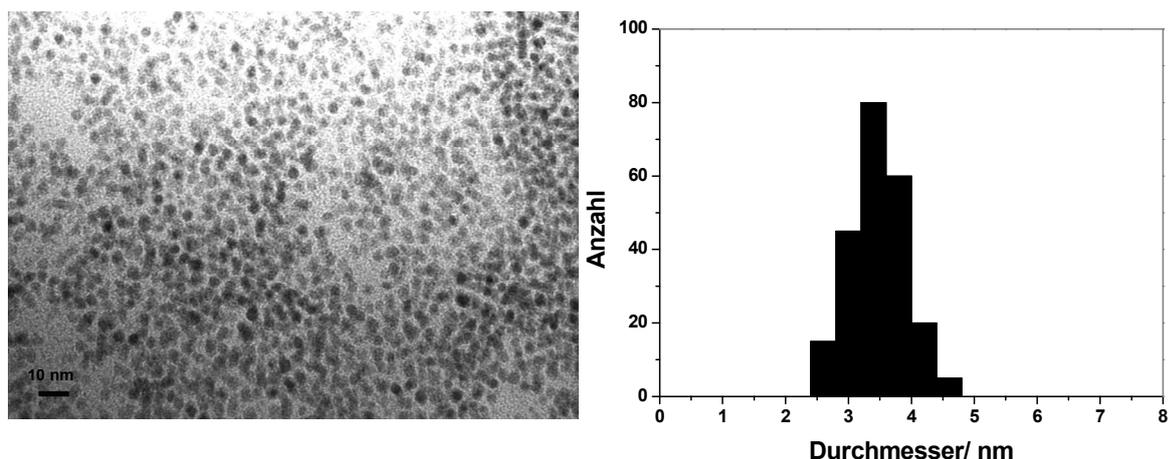
Cluster	Precursor	M/L	P(H <sub>2</sub> -Druck)	NaOH	d <sub>TEM</sub> [nm]	Abb.
Pt 12b-1*	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	2:1	1bar	-	3,7 ± 0,8	-
Pt 12b-2*	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	1:1	1 bar	-	3,4 ± 0,8	57
Pt 12b-3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	1:2	1 bar	+	3,5 ± 0,5	58

Lösungsmittel: Wasser; M/L: Metall-zu-Ligand-Verhältnis (Stoffmengenverhältnis); d<sub>TEM</sub>: aus HRTEM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser ± Standardabweichung. \* Die Cluster wurden im Rahmen der Diplomarbeit von M. Meyer synthetisiert.

Bei M/L 2:1 beträgt der mittlere Teilchendurchmesser  $3,7 \pm 0,8$  nm, bei M/L 1:1 wird kaum Verkleinerung beobachtet. Die mittlere Partikelgröße beträgt  $3,4 \pm 0,8$  nm (Abb. 57). Die beiden Cluster haben eine sehr breite Größenverteilung. Es wird vermutet, dass diese breite Größenverteilung durch Abwesenheit von Natronlauge bei der Clustersynthese erklärbar ist. Bei weiterer Erhöhung der Ligandkonzentration (M/L 1:2) wurde keine Verringerung der Clustergröße erreicht. Die mittlere Clustergröße blieb bei  $3,5 \pm 0,5$  nm. In den TEM-Aufnahmen zeigt **Pt 12b-3** im Vergleich zu **Pt 12b-2** eine viel höhere Einheitlichkeit, die der Anwesenheit von Natronlauge bei der Clustersynthese zuzuschreiben sein könnte.

**Abb. 57:** HRTEM-Aufnahmen von **Pt 12b-2** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

Die Ligandkonzentration wurde nicht mehr weiter erhöht, da die Ergebnisse keine tendenzielle Erniedrigung der Clustergröße zeigen.



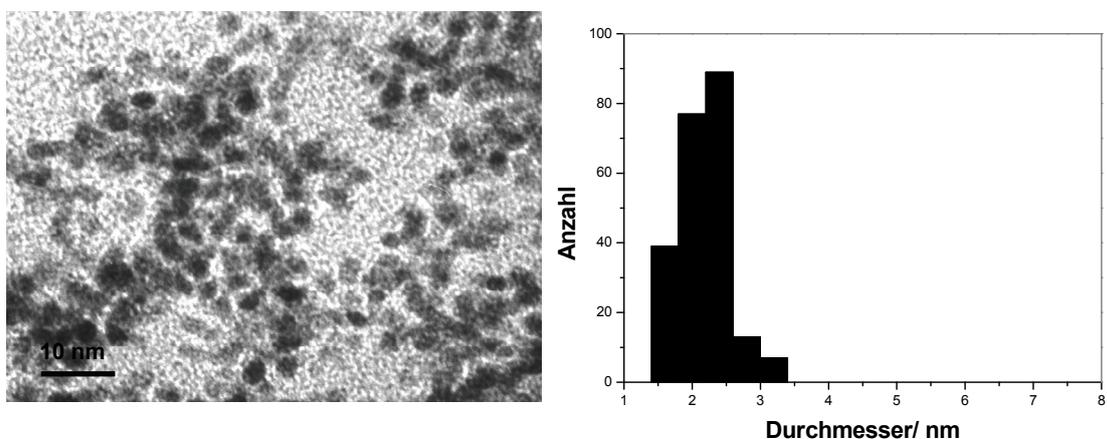
**Abb. 58:** HRTEM-Aufnahmen von **Pt 12b-3** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

Ein weiterer Versuch, die Pt-Clustergröße zu verkleinern, wurde durch Erhöhen des Wasserstoffdrucks von 1 bar auf 75 bar durchgeführt. Die Synthesebedingungen sind in Tabelle 37 gezeigt.

**Tabelle 37:** Einfluss der Reaktionsparameter auf die Partikelgröße.

Cluster	Precursor	M/L	P(H <sub>2</sub> -Druck)	NaOH	d <sub>TEM</sub> [nm]	Abb.
Pt 12b-4*	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	2:1	75 bar	-	2,6 ± 0,6	-
Pt 12b-5*	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	1:1	75 bar	-	2,2 ± 0,4	59

Lösungsmittel: Wasser; M/L: Metall-zu-Ligand-Verhältnis (Stoffmengenverhältnis); d<sub>TEM</sub>: aus HRTEM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser ± Standardabweichung. \* Die Cluster wurden im Rahmen der Diplomarbeit von M. Meyer synthetisiert.



**Abb. 59:** HRTEM-Aufnahmen von **Pt 12b-5** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

Wie in Tabelle 37 erkennbar ist, bewirkt eine Änderung des Wasserstoffdrucks von 1 bar auf 75 bar einen deutlich geringeren mittleren Clusterdurchmesser von 2,6 nm anstelle von 3,7 nm und 2,2 nm statt 3,4 nm. Gleichzeitig ist auf den TEM-Aufnahmen (Abb. 57, 59) zu sehen, dass die Einheitlichkeit der Cluster größer geworden ist.

### 10 Synthese neuer Rh-, Pd- und Pt-Cluster mit ODPPEP (6)

Eine interessante Frage ist, ob 2-Diphenylphosphorylethyldinatriumphosphonat (**6**) (O=DPPEP) zur Clusterstabilisierung geeignet ist. Zur Klärung dieser Frage wurden Versuche zur Rh- Pd- und Pt-Clusterstabilisierung durchgeführt. Um den Einfluss auf die Clusterpartikelgröße zu verfolgen, werden die gleichen Synthesebedingungen wie bei dem nicht oxidierten Liganden **5** gewählt und der resultierende mittlere Partikeldurchmesser verglichen (Tabelle 38). Durch fünftägiges Rühren der wässrigen Lösungen von  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pd}(\text{ac})_2$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  bzw.  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und **6** im Verhältnis Metall zu Ligand 1:2 unter 1 bar  $\text{H}_2$ -Atmosphäre entstanden schwarze bzw. braune Lösungen der entsprechenden Cluster. Setzt man  $\text{Pd}(\text{ac})_2$  als Precursor mit oxidiertem Ligand zur Clusterbildung ein, wird die Synthese in einem Methanol/Wasser-Gemisch durchgeführt.

$\text{Pd}(\text{ac})_2$  ist schlecht in Wasser löslich. Auch eine Solubilisierung durch den oxidierten Liganden in Wasser durch längere Behandlung des Precursors in Gegenwart von gelöstem Ligand mit Erwärmung und Ultraschall gelang nicht (2 Stunden Ultraschall). Deshalb wurde  $\text{Pd}(\text{ac})_2$  zunächst in etwas Methanol (1 Teil) zum Teil gelöst und dann zu der wässrigen Lösung (5 Teile) des Liganden gegeben. Die so entstandene gelbe Lösung wurde dann 5 Tage lang unter Wasserstoffatmosphäre gerührt, um den Palladiumprecursor zu reduzieren.

Alle isolierten Metall-Cluster wurden elektronenmikroskopisch untersucht. Eine Größenabschätzung anhand von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen (Abb. 60-62) der isolierten Cluster ergab relativ enge Partikelgrößenverteilungen mit mittleren Durchmessern, die in Tabelle 38 dargestellt sind.

Tabelle 38: Reaktionsparameter bei der Clustersynthese.

Cluster	Precursor	M/L	P(H <sub>2</sub> -Druck)	LM	d <sub>TEM</sub> [nm] mit 5	d <sub>TEM</sub> [nm] mit 6	Abb.
Rh <b>13a-1</b>	RhCl <sub>3</sub>	1:2	1 bar	H <sub>2</sub> O	2,8 ± 0,3	3,9 ± 0,4	60
Pd <b>13a-1</b>	Pd(ac) <sub>2</sub>	1:2	1 bar	H <sub>2</sub> O/MeOH	4,6 ± 0,4	4,2 ± 0,4	-
Pd <b>13a-2</b>	K <sub>2</sub> PdCl <sub>6</sub>	1:2	1 bar	H <sub>2</sub> O	-	3,4 ± 0,4	61
Pt <b>13a-1</b>	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	1:2	1 bar	H <sub>2</sub> O	3,5 ± 0,5	4,3 ± 0,5	62

M/L: Metall-zu-Ligand-Verhältnis (Stoffmengenverhältnis); d<sub>TEM</sub>: aus HRTEM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser ± Standardabweichung.

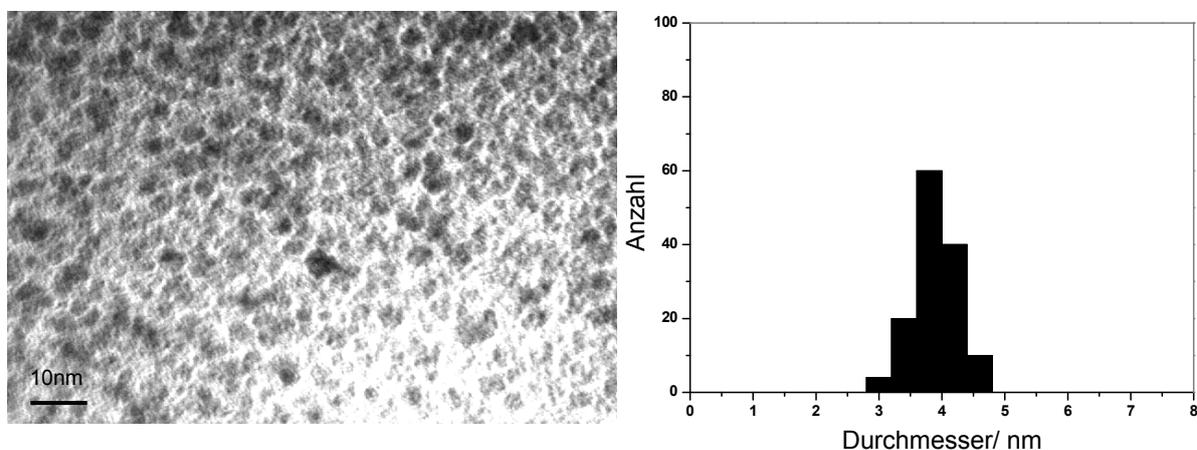


Abb. 60: HRTEM-Aufnahmen von Rh **13a-1** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

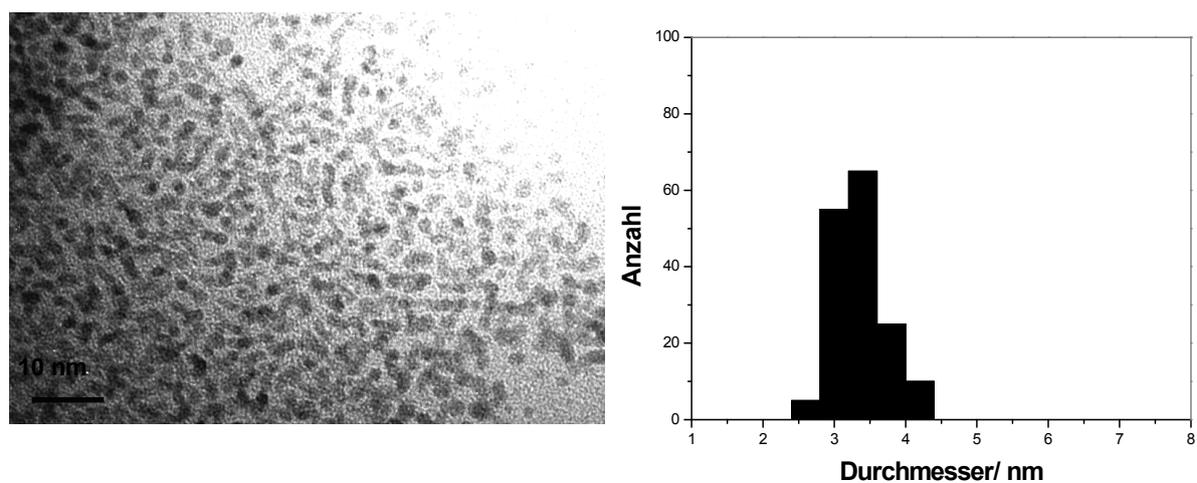
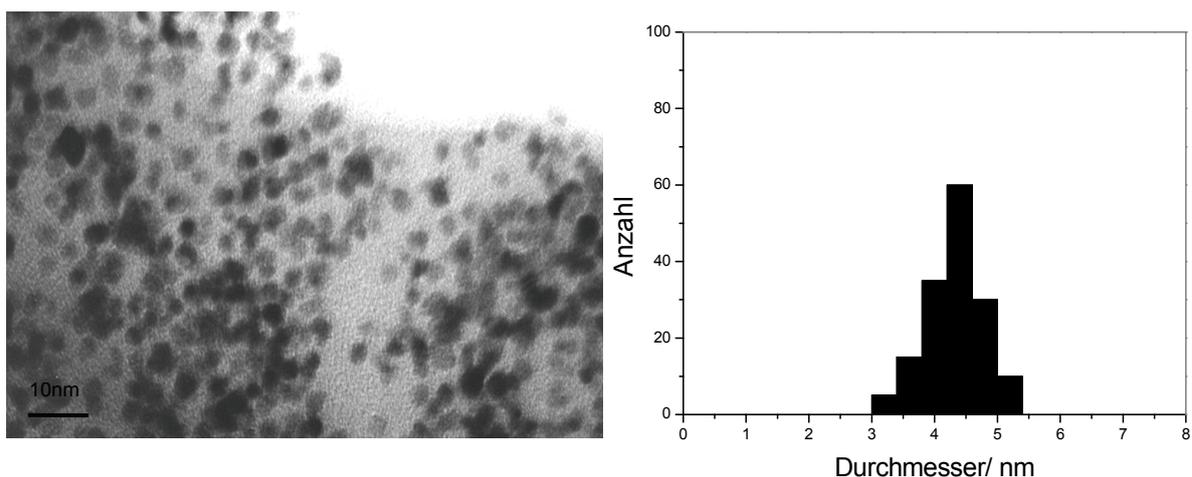


Abb. 61: HRTEM-Aufnahmen von Pd **13a-1** auf amorphem Kohlenstoff-Film.



**Abb. 62:** HRTEM-Aufnahmen von **Pt 13a-1** auf amorphem Kohlenstoff-Film.

Ein Vergleich der mittleren Partikelgröße von Rh **13a-1** (3,9 nm) und unter gleichen Bedingungen synthetisiertem Rh **8b-2** (2,8 nm) weist darauf hin, dass die Clustersynthese an Luft mit oxidiertem Ligand zu größeren Clustern führt. Der gleiche Trend wird bei Pt-Clustern beobachtet (Tabelle 38). Bei Pd-Clustern wird keine Veränderung der Partikelgröße registriert.

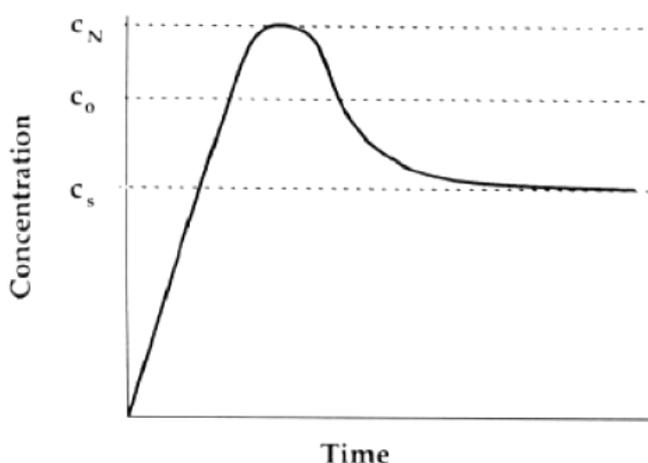
Wie sich gezeigt hat, ist die Pd-Partikelgröße bei der Reduktion mit Wasserstoff nicht völlig unabhängig vom verwendeten Precursor. Je nach Ausgangsverbindung schwankt der Durchmesser der erhaltenen Nanopartikel zwischen 4,2 und 3,4 nm. Es kann sein, dass der Precursor-Einfluss durch die Anwesenheit von kleinen Mengen Methanol bei der Clustersynthese, ausgehend von Pd(ac)<sub>2</sub>, unterstützt wird.

Eine weitere Frage ist, über welches Atom der Ligand an die Clusteroberfläche koordiniert. Normalerweise koordiniert das Phosphan über das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms an die Metallatome der Clusteroberfläche. In der oxidierten Form blockiert der Sauerstoff die Koordinationsstelle, so dass Phosphanoxid nur über die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome der Phosphonatgruppe an die Rh-Atome koordinieren kann. *Finke* und *Özkar*<sup>[99]</sup> zeigten an Ir-Clustern, dass Phosphat durch das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs in der Lage ist, Cluster zu stabilisieren. Des Weiteren wurde Phosphat als Stabilisator für Metall-Cluster untersucht. Bei mehreren Ansätzen unter unterschiedlichen Synthesebedingungen war keine Farbänderung bzw. Clusterbildung zu beobachten. Es wurde auch geprüft, ob ein Ligandaustausch von **5** bzw. **6** und Phosphat möglich ist. Fügt man zur fertigen Clusterlösung Phosphat hinzu, findet nach ca. einer Stunde eine Koagulation der

Cluster statt. Das spricht zusätzlich gegen die Stabilisierungseigenschaften des Phosphats, obwohl es denkbar ist, dass die zugegebene Phosphatpufferlösung den Ligand verdrängt und die Clusteroberfläche somit nicht mehr geschützt ist.

## 11 Mechanismus des Clusterwachstums

Seit Anfang der fünfziger Jahre wurde das Wachstum von Clusterpartikeln studiert. Das erste Modell stammt vom *LaMer* und *Dinegar*, die am Beispiel von Schwefel-Partikeln das Wachstum untersucht haben.<sup>[100]</sup> Das Konzept ist in Abb. 63 zu sehen.

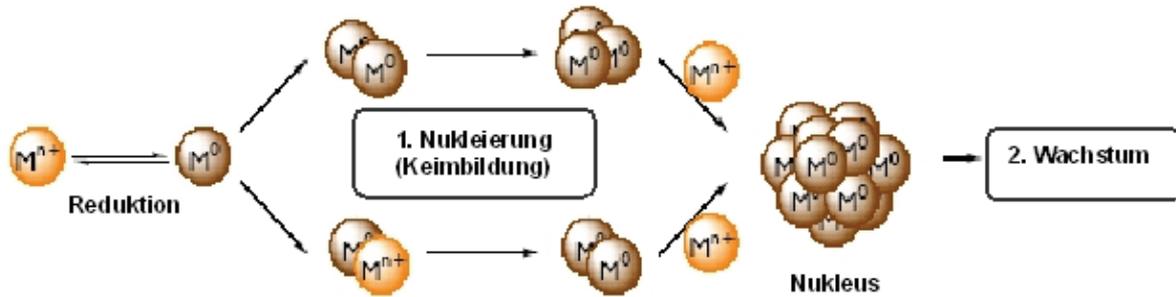


In der Anfangsphase wächst die Monomerkonzentration ständig, bis zu einer kritischen Konzentration  $C_N$ . So bald  $C_N$  erreicht wird, findet die Keimbildungsphase statt. Sie ist aufgrund der hohen Konzentration an Schwefel sehr schnell.

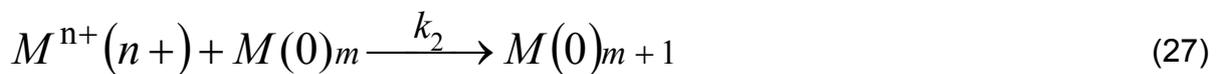
**Abb. 63:** Bildung monodisperser Partikel nach LaMer und Dinegar.<sup>[100]</sup>

Durch die Nukleation sinkt die Kurve bis zu einer bestimmten Konzentration  $C_0$ . Dann findet keine weitere Keimbildung mehr statt, sondern nur noch Partikelwachstum (Wachstumsphase). Dieses Modell wurde für übersättigte Lösungen aufgestellt. Finke et al. zeigten, dass die Keime für das Partikelwachstum auch in verdünnten Lösungen entstehen können.

Durch den Mechanismus der Partikelbildung bei der Reduktion von Metallsalzen (Abb. 64) lässt sich verstehen, warum die Synthesebedingungen einen Einfluss auf die Partikelgröße haben. Untersuchungen zur Kinetik des Clusterwachstums von *Finke et al.*<sup>[101, 102]</sup> an Polyoxoanion-stabilisierten Ir~300-Clustern zeigen, dass ein Mechanismus aus langsamer, aber kontinuierlicher Nukleierung (Keimbildungsschritt) (Gl. 26) und schnellem autokatalytischem Wachstum besteht (Gl. 27). Bei der Nukleierung wird das Metallsalz zu nullvalenten Metallatomen reduziert.



**Abb. 64:** Schematische Darstellung der Partikelbildung durch Reduktion von Metallsalzen, die aus Nukleierung und Wachstum besteht.<sup>[16]</sup>



$k_1$  und  $k_2$ -Geschwindigkeitskonstanten

Diese können mit weiteren Metallatomen, Metallionen oder Clustern kollidieren, um irreversibel einen stabilen Nukleus zu bilden. Je nach der Differenz zwischen den Redoxpotentialen von Reduktionsmittel und Metallsalz oder der Stärke der Metall-Metall-Bindungen können die Nuklei viel kleiner als 1 nm sein.<sup>[16]</sup> Sobald die kritische Größe des Nukleus überschritten ist, setzt das autokatalytische Wachstum ein. Aufgrund des deutlich schnelleren Wachstums weisen die Partikel geringe Größenverteilungen auf. In der Wachstumsphase werden alle Nuklei gleichmäßig weiter zu Nanopartikeln aufgebaut, bis das Metallsalz aufgebraucht ist. Die Nukleierung führt zu einem Entropieverlust, weil ein System höherer Ordnung aufgebaut wird. Zudem liegt ein Enthalpieverlust vor, weil beim Aufbau gegen die Oberflächenergie gearbeitet wird. Aber dank der entstehenden Metall-Metall-Bindung entsteht ein Enthalpiegewinn. In dem Moment, wo der Enthalpiegewinn überwiegt und die Energiebilanz positiv wird, hat der Nukleus seine kritische Größe erreicht. Ab diesem Zeitpunkt beschleunigt sich die Reaktion selbst und geht in das autokatalytische Wachstum der Cluster über. Die letztlich resultierende Partikelgröße ist primär abhängig von der Zahl der sich bildenden Keime. Bei einer großen Zahl (hohe Keimbildungsgeschwindigkeit  $k_1$ ) ist das Verhältnis von Partikelwachstum  $k_2$  zur Keimbildungsgeschwindigkeit  $k_1$  klein, was zu kleineren Clustern führt, da viele Keime entstehen.

Durch den H<sub>2</sub>-Druck und das M/L ist das Verhältnis  $k_2/k_1$  beeinflussbar. Es wird vermutet, dass bei höherem H<sub>2</sub>-Druck der Keimbildungsschritt dominiert, da die Entstehung der kritischen Keimgröße hinausgezögert wird. Als Folge verkleinert sich das Verhältnis  $k_2/k_1$  und dabei entstehen kleinere Cluster. *Finke et al.* zeigten, dass entstehende Protonen bei der Clustersynthese einen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  haben. In Anwesenheit z.B. eines Protonenschwamms bei der Reduktion mit Wasserstoffgas wurde eine 2,3-fache Erhöhung von  $k_2$  festgestellt,  $k_1$  blieb konstant. Das bedeutet eine 2,3-fache Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit der Cluster. In unserem Fall wirkt Ligand **5** als Puffer, der zum Teil die Protonen neutralisiert. Damit der Ligand als Puffer wirken kann, es ist wichtig, dass ein Überschuss des Liganden bei der Clusterbildung zur Verfügung steht. Dementsprechend, je kleiner das M/L ist, desto kleiner ist  $k_2$ . Als Folge daraus ergibt sich, dass Cluster mit kleinerer Größe resultieren. Experimente haben gezeigt, dass der H<sub>2</sub>-Druck einen wesentlich höheren Einfluss auf das angenommene Verhältnis  $k_2/k_1$  hat als das Verhältnis M/L.

## 12 Katalytische Eigenschaften

### 12.1 Zweiphasenkatalyse

Die Zweiphasenkatalyse in wässrigen Systemen als Bindeglied zwischen homogener und heterogener Reaktionsführung mit ihren spezifischen Vorteilen ist heute von großer Bedeutung. Leicht erhöhte Herstellungskosten wasserlöslicher Katalysatoren fallen im Vergleich zu homogenen Katalysatoren für wichtige Produktsegmente nicht ins Gewicht, denn die stark gestiegenen Preise für katalytisch wirksame Übergangsmetalle, wie z. B. Rhodium, werden zusätzliche Anstrengungen zur effizienten Gestaltung der Katalysatorrückgewinnung nötig machen. Als eine Lösungsvariante wird sich auch hier die Zweiphasenkatalyse anbieten.<sup>[50]</sup> Seit etwa 30 Jahren setzt man hohe Erwartungen in die Katalyse mit Metallclustern. Wasserlösliche Nanopartikel sind sehr interessant für katalytische und biotechnologische/biomedizinische Anwendungen. Durch die leichte Abtrennung der wässrigen Clusterlösungen von organischen Phasen kann der Katalysator nahezu verlustfrei zurückgewonnen werden. Heutzutage sind Nanocluster als effektive Katalysatoren für die Hydrierung ungesättigter Verbindungen wie C-C- und C-N-Mehrfachbindungssysteme sowie für Aromaten verwendbar. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde am Beispiel der Hydrierung von 1-Hexen und Benzol die katalytische Aktivität neuer Rh-, Pd- und Pt-Cluster getestet und vorgestellt.

### 12.2 Kennzahlen der Katalyse

Für die Beschreibung der Katalysatoraktivität werden folgende Begriffe benutzt:

**Turnover Frequency TOF:** Unter TOF versteht man die Umsatzfrequenz oder Anzahl der durchlaufenen Katalysezyklen pro Zeit.

$$TOF = \frac{n \text{ Produkt [mol]}}{n \text{ Katalysator [mol]} \times t \text{ [h]}}$$

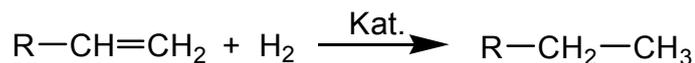
**Turnover Number TON:** Beschreibt die Anzahl der durchlaufenden Katalysezyklen Substanz pro aktivem Zentrum.

$$TON = \frac{n \text{ Produkt [mol]}}{n \text{ Katalysator [mol]}}$$

## 12.3 Hydrierung von 1-Hexen mit Rh-, Pd- und Pt-Clustern

### 12.3.1 Hydrierung von 1-Hexen

Unter einer Hydrierung versteht man die Addition von Wasserstoff an eine ungesättigte Verbindung (Schema 17). Aufgrund seiner hohen Stabilität ( $H_2 \rightarrow 2 H$ ;  $\Delta H^0 = 434 \text{ kJ/mol}$ ) reagiert molekularer Wasserstoff jedoch nicht ohne Katalysator und unterhalb der Zersetzungstemperatur organischer Moleküle.



**Schema 17:** Hydrierung einer C=C-Doppelbindung.

In der Regel werden die Hydrierungen unter Wasserstoffdruck ausgeführt. Die Ausnahme sind die selektiven Hydrierungen. Die Hydrierungsreaktionen sind exotherm, mit steigender Temperatur wird die Dehydrierung begünstigt. Zudem wächst mit steigender Temperatur die Hydriergeschwindigkeit. Zum Testen katalytischer Hydrieraktivitäten eignen sich terminale, kurzketten Olefine besonders gut. Das bekannteste Beispiel dazu ist die Hydrierung von 1-Hexen. 1-Hexen ist eine Flüssigkeit, die gut handhabbar ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Hydrierung von 1-Hexen als Standardreaktion durchgeführt.

### 12.3.2 Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom pH-Wert

Im Fall von Wasser als katalysatortragendem Lösungsmittel ist in der Literatur bekannt, dass die katalytische Aktivität stark pH-Wert abhängig ist. Durch Experimente mit Deuteriummarkierung wurde die Rolle des Wassers im Mechanismus von Hydrierreaktionen untersucht.<sup>[55, 103]</sup> Demnach ist Wasser keineswegs ein inertes Lö-

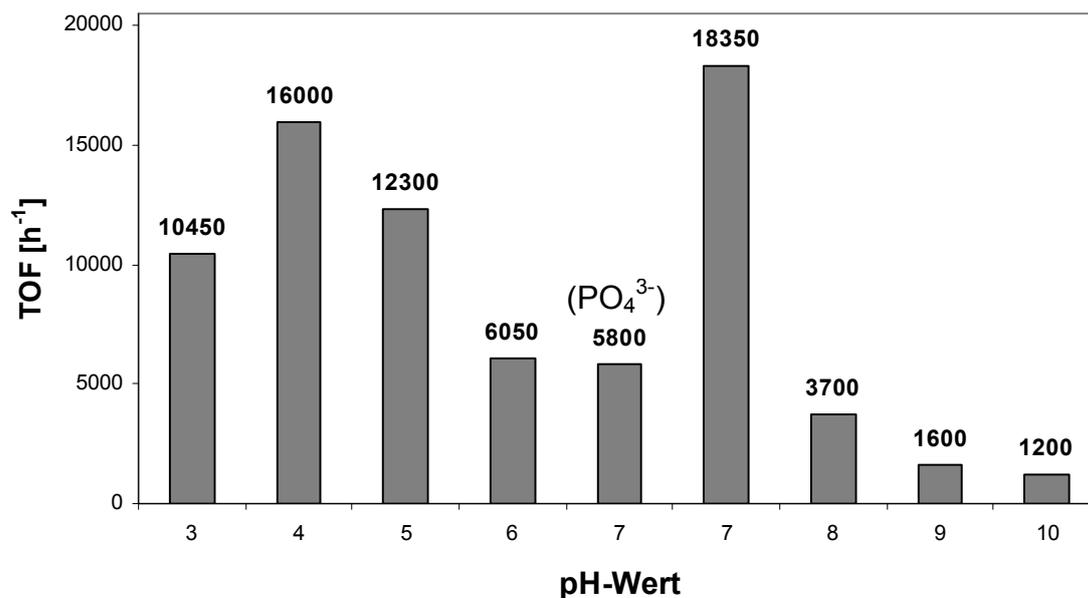
sungsmittel, sondern ein stark koordinierendes, polares Reagenz. Wasser kann zur Bildung polarer oder ionisch geladener Produkte beitragen, es kann unter oxidativer Addition an niederwertigen Übergangsmetallkomplexen die Bildung von Hydrido-hydroxometallkomplexen initiieren. Derartige Reaktionen werden stark durch den pH-Wert des Mediums beeinflusst. So läuft die Hydrierung ungesättigter Aldehyde in Gegenwart eines Ru/TPPMS-Katalysators in einem wässrigen Zweiphasensystem pH-selektiv ab: oberhalb pH 8 wird nur die C=O Gruppe des Aldehyds hydriert, es bildet sich der ungesättigte Alkohol; unterhalb pH 4 wird nur die C=C Doppelbindung hydriert und es bildet sich der gesättigte Aldehyd. Die Ursache für die beobachtete Selektivität liegt in der Bildung unterschiedlicher Ru-Hydridspezies (bei einem Überschuss von TPPMS) – dies konnte durch potentiometrische pH Messungen in Kombination mit  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bewiesen werden.<sup>[55, 103]</sup>

**Tabelle 39:** Benutzte Pufferlösungen.

pH-Wert	benutzte Pufferlösung
4	NaOH/C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> /NaCl
5	NaOH/C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
7	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
9	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> /HCl
10	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> /NaOH

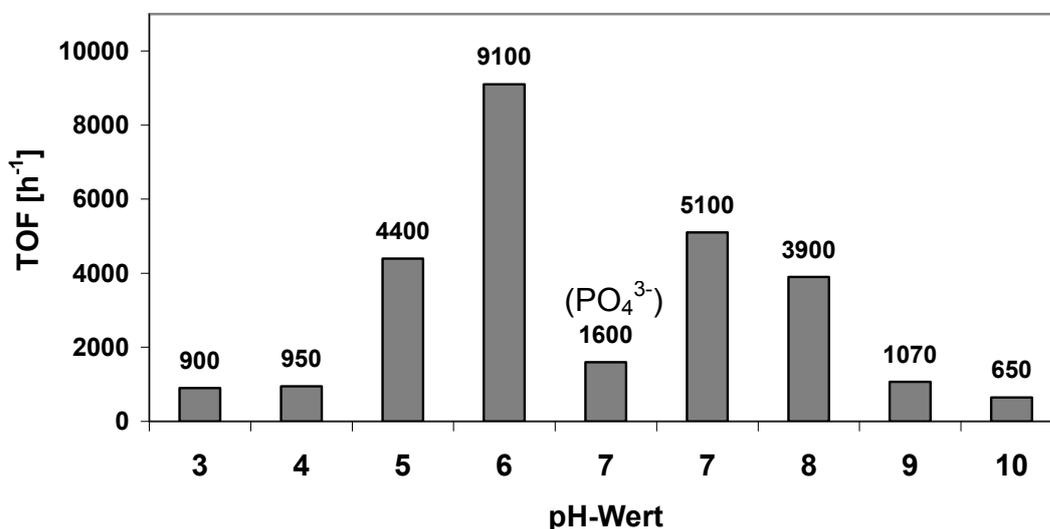
C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> ist Citronensäure.

Um festzustellen, ob die katalytische Aktivität der Rh-, Pd- und Pt-Cluster vom pH-Wert abhängt, wurden gezielt die Umsatzfrequenzen (TOF [ $\text{h}^{-1}$ ]) der Cluster bei verschiedenen pH-Werten ermittelt. Die pH-Werte wurden mittels Puffer-Lösungen und HAc/NaOH-Gemischen eingestellt (Tabelle 39) und von pH 3 bis 10 variiert. Die höchste katalytische Aktivität der Rh-Cluster **8b-7** (1.5 nm) wurde bei pH 7 beobachtet (Abb 65).



**Abb. 65:** Katalytische Aktivität von Rh **8b-7** (1,5 nm) in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Auf die gleiche Art wurde die Aktivität von Pd-Clustern untersucht. Die Resultate der Hydrierung von 1-Hexen bei verschiedenen pH-Werten mit Pd-Clustern als Katalysator sind in Abbildung 66 dargestellt. Pd-Cluster zeigen die höchste katalytische Aktivität bei einem pH-Wert von 6.



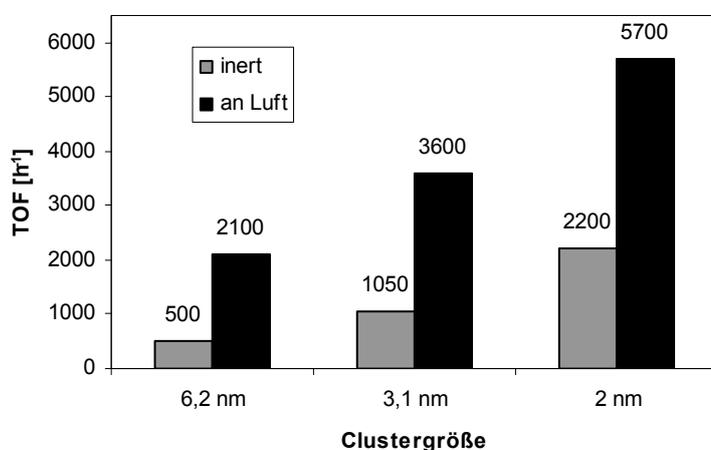
**Abb. 66:** Katalytische Aktivität von Pd **13a-2** (3,4 nm) in Abhängigkeit vom pH-Wert.

In der Abbildungen 65 und 66 sind zwei TOF-Werte bei pH 7 zu sehen. Stellt man einen pH-Wert von 7 mittels Phosphatpufferlösung ein, wird die katalytische Leistung des Clusters viel schlechter, als wenn der pH-Wert mittels 0,1 M NaOH-Lösung ein-

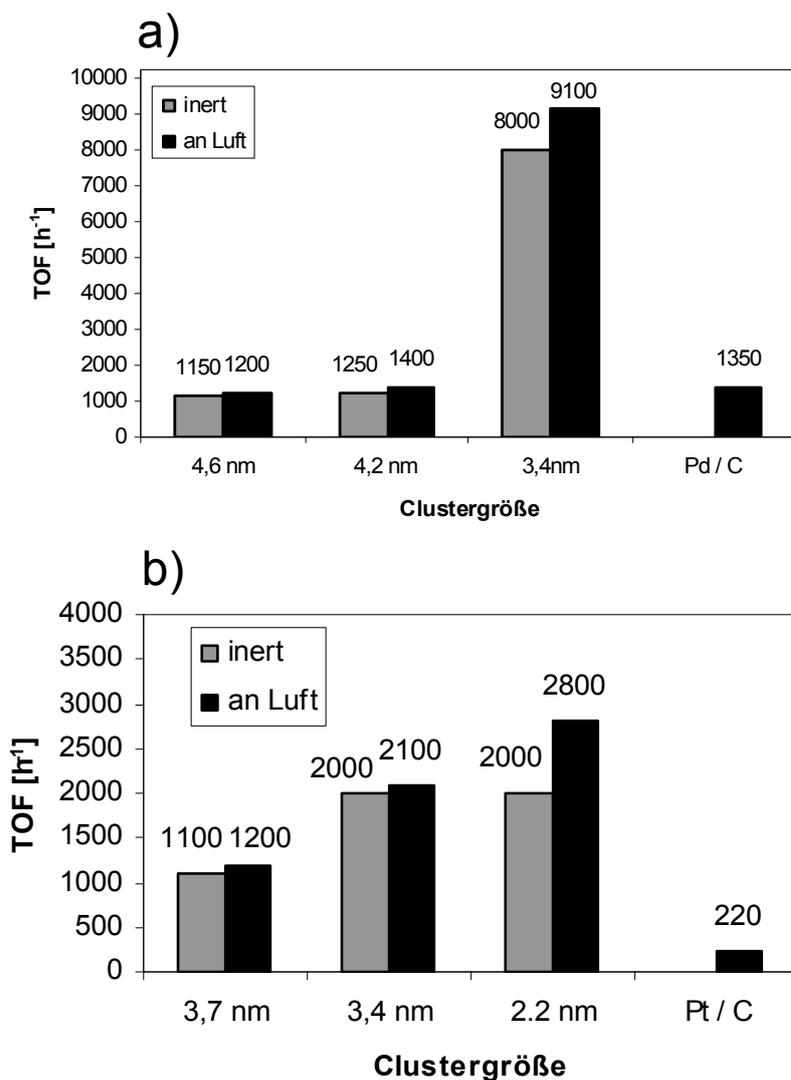
gestellt wird. Dieser Trend wurde sowohl bei Rh-Clustern als auch bei Pd-Clustern beobachtet. Bei Anwesenheit der Phosphat-Lösung findet eine Clusterkoagulation langsam statt, die die katalytischen Aktivitäten zum Teil aufhebt. Katalytische Aktivität von Pt-Clustern in Abhängigkeit vom pH-Wert wurde im Rahmen der Diplomarbeit von M. Meyer getestet. Es wurde gezeigt, dass Pt-Cluster die höchste Aktivität bei einem pH-Wert von 5 aufweisen.<sup>[94]</sup>

### 12.3.3 Einfluss des Luftsauerstoffs auf die katalytische Aktivität

Um festzustellen, welchen Einfluss der Luftsauerstoff auf die katalytische Aktivität der Rhodium-, Palladium- und Platin-Cluster hat, werden für jeden Cluster zwei Messreihen durchgeführt, bei denen der gleiche Cluster inert und in Anwesenheit von Luftsauerstoff als Katalysator getestet wurde. Dafür wurden die Katalyseversuche unter erhöhtem Druck (20 bar) in Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz und magnetischem Rührer durchgeführt. Für die Katalyse unter inerten Bedingungen wurden die Autoklaven mittels Ölpumpenvakuum sekuriert und anschließend im Stickstoffgegenstrom über eine Spritze mit langer Kanüle entgastes Substrat und die Katalysatorlösung zugefügt. Nach einer definierten Reaktionszeit wurde der Autoklav entspannt und das Katalysegemisch infrarotspektroskopisch und/oder gaschromatographisch untersucht.



**Abb. 67:** Katalytische Aktivität der Rh-Cluster bei Ab- und Anwesenheit von Luftsauerstoff.



**Abb. 68:** Katalytische Aktivität der Pd-Cluster (a) und Pt-Cluster (b) bei Ab- und Anwesenheit von Luftsauerstoff. Die Katalysen mit 3,7 nm und 2,2 nm großen Pt-Clustern wurden im Rahmen der Diplomarbeit von M. Meyer durchgeführt.

Um eine katalytische Eigenaktivität der Autoklaven (z. B. durch Verunreinigung) auszuschließen, wird zunächst ein Versuch ohne Katalysator durchgeführt. Dabei wird keine Umsetzung der Edukte beobachtet, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Apparatur selbst keine katalytische Aktivität besitzt. Die Versuche erfolgten bei Raumtemperatur. Die Ergebnisse für Rh-Cluster als Katalysator sind in der Abb. 67 dargestellt. Bei Rh-Clustern findet man einen starken Einfluss des Luftsauerstoffs auf die katalytische Aktivität, der mit abnehmender Teilchengröße steigt. Die Abbildungen 68 a und 68 b fassen die Ergebnisse über die katalytische Aktivität der Palladium und Platin-Cluster zusammen. Wie man an den abgebildeten Diagrammen sieht, zeigen die Hydrierungen unter inerten Bedingungen kaum Abweichungen von den Hydrierungen in Anwesenheit von Luftsauerstoff. Da die katalyti-

sche Aktivität in allen Versuchen in Anwesenheit von Luftsauerstoff etwas höher ist, wurde auf inerte Bedingungen während der Katalyse verzichtet.

### **12.4 Einfluss der Clustergröße auf die katalytische Aktivität**

#### **12.4.1 Hochdruck-Hydrierung von 1-Hexen und Benzol**

Mit Hilfe der in diesem Abschnitt vorgestellten Experimente soll die Frage beantwortet werden, ob und wie die gemessenen Aktivitäten durch die Clustergröße beeinflusst werden. Um einen gleichzeitigen möglicherweise zusätzlich auftretenden Einfluss des pH-Wertes ausschließen zu können, wurden vor Katalysebeginn der pH-Wert der Clusterlösung auf den Wert eingestellt, bei dem die Cluster maximale Aktivität zeigen (pH = 7 für Rh-Cluster). Eine indirekte Beeinflussung durch eine Veränderung des pH-Wertes während der Katalyse ist dabei weitgehend ausgeschlossen, da nach der Katalyse der pH-Wert erneut geprüft wurde. Bei allen Katalysen bleibt der pH-Wert der wässrigen Lösung konstant. Alle Zweiphasen-Katalyseversuche wurden in einem Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz unter erhöhtem Druck durchgeführt.

Tabelle 40 gibt einen Überblick über die Partikelgrößen der dargestellten Rh-Cluster und deren katalytische Eigenschaften in der Zweiphasenhydrierung von 1-Hexen und Benzol bei 25 °C und 20 bar H<sub>2</sub>-Druck.

Um systematische Aussagen über die katalytische Aktivität treffen zu können, wurde bei allen Clustern die Aktivität in Abhängigkeit von dem prozentuellen Anteil der Oberflächenatome getestet. Die Partikel haben eine Oberfläche, die im Vergleich zu ihren kleinen Durchmessern sehr groß ist. Da die chemischen Reaktionen nur an der Oberfläche stattfinden, ist diese Eigenschaft sehr wichtig für die katalytische Aktivität. Es sollte zunächst mit Hilfe möglichst einfach konzipierter und eindeutig interpretierbarer Experimente geklärt werden, ob und wie die Aktivitäten in der Hydrierung von 1-Hexen allgemein von der Partikelgröße des Clusters abhängen. Um die Leistungsfähigkeit von Rhodiumkatalysatoren noch besser beurteilen zu können, wird an dieser Stelle der Vergleich mit einem kommerziellen Rh/Aktivkohle Hydrierkatalysator gezogen (Tabelle 40).

**Tabelle 40:** Übersicht der Ergebnisse der Hydrierung von 1-Hexen und Benzol (25°C, p = 20 bar, pH=7) sowie der elektronenmikroskopisch bestimmten Partikeldurchmesser.

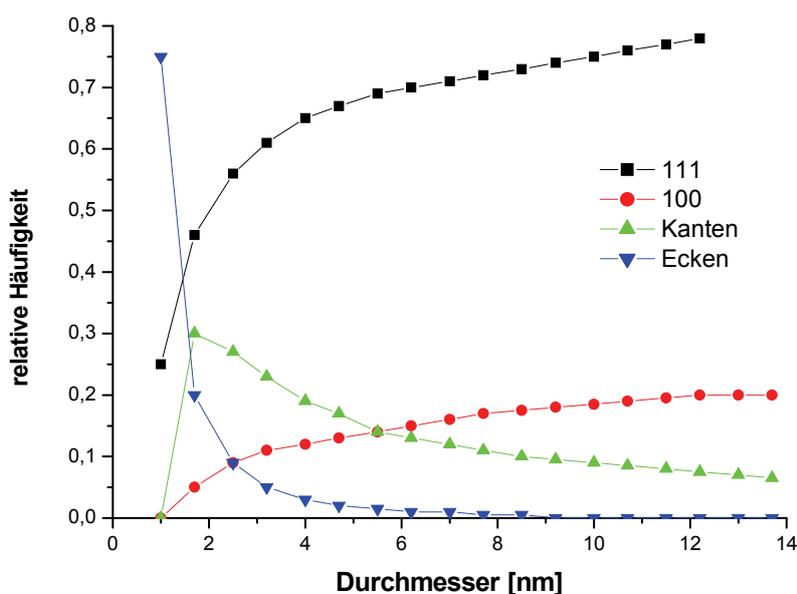
Cluster	Größe	Anteil Oberfläche	TOF [h <sup>-1</sup> ]	TOF [h <sup>-1</sup> ]
	nm	%	1-Hexen	Benzol
Rh 8a-1	6,2	21	2100	1
Rh 8b-1	3,7	32	3100	40
Rh 8b-2	2,8	40	4100	60
Rh 8b-3	2,2	50	5700	80
Rh 8b-6	1,8	61	6200	120
Rh 8c-2	1,6	64	15800	180
-	Rh/C	-	170	-

Bei der Hydrierung von 1-Hexen konnten folgende Tendenzen festgestellt werden: Mit abnehmendem Partikeldurchmesser steigt die katalytische Aktivität (TOF) deutlich an. Den gleichen Trend stellt man auch bei der Hydrierung von Benzol fest. Unter denselben Versuchsbedingungen war **Rh 8c-2** (1,6 nm) mit 64 % aktiver Oberfläche der beste Hydrierungskatalysator (TOF = 15600 h<sup>-1</sup> bei der 1-Hexen Hydrierung und 180 h<sup>-1</sup> bei der Hydrierung von Benzol). Die Turn-Over-Frequency von **Rh 8b-6** (1,8 nm) liegt mit 6200 h<sup>-1</sup> unterhalb des für die Aktivität von **Rh 8c-2** (1,6 nm) gemessenen Wertes. Dies lässt sich durch die verringerte aktive Gesamtoberfläche an Rh-Atomen bei steigendem Teilchendurchmesser erklären. Bei der katalytischen Aktivität von Pd- und Pt-Clustern wurde gleiche Tendenz beobachtet (Abb. 68).

Wenn durch sehr kleine Partikelgrößen eines Rh-Clusters die Hydrieraktivität von ungesättigten Olefinen oder Aromaten stark erhöht wird, kann das prinzipiell zwei Gründe haben:

1. Eine sehr starke Zunahme der katalytisch aktiven Oberfläche durch eine steigende Anzahl von Oberflächenatomen. Je größer das Verhältnis von Oberflächenatomen zu Volumenatomen, die im Inneren der Partikel eingeschlossen sind, desto höhere katalytische Aktivität wird erreicht.
2. Die Hydrierungsreaktion an der Clusteroberfläche ist noch zusätzlich von der Anzahl der Kanten- und Eckatome abhängig. Eine Oberfläche besteht aus Terrassenatomen, Kantenatomen und Eckatomen <sup>[13]</sup> (Abb. 2). Mit abnehmender Teilchengröße nimmt der Anteil an Terrassenatomen ab und an Kanten- und insbesondere an Eckatomen zu (Abb. 69). *Poelsema et.al* haben am Beispiel eines Pt-Clusters mit Pt(111)-Oberfläche gezeigt, dass die Aktivierung von Wasserstoff auf der Platinober-

fläche hauptsächlich an den Kantenatomen stattfindet.<sup>[104]</sup> Daraus folgt, dass die katalytische Aktivität des Clusters höher wird, je mehr Kantenatome für die Aktivierung des Wasserstoffs zur Verfügung stehen. Der maximale Anteil der Kantenatome wird durch eine maximale Verkleinerung der Clustergröße erreicht. Das erklärt, warum die kleineren Cluster eine höhere katalytische Aktivität aufweisen.



**Abb. 69:** Abhängigkeit der relativen Anteile der unterschiedlichen Oberflächenplätze von der Partikelgröße für Gold nach *van Hardefeld* und *Hartog*.<sup>[105]</sup>

#### 12.4.2 Normaldruck-Hydrierung von Olefinen und Benzol

Die Hydrierung bei Normaldruck (1 bar) wurde in einem 50 ml Kolben unter Rühren bei Raumtemperatur durchgeführt. Vor Katalysebeginn wird der pH-Wert der Clusterlösungen geprüft, damit diese den pH-Wert haben, bei dem die Cluster maximale Aktivität aufweisen (7 für Rh-Cluster und 6 für Pd-Cluster). Die Zugabe des Wasserstoffgases erfolgt aus einer Gasbürette. Der Verlauf der Reaktion kann sowohl gaschromatographisch als auch gasvolumetrisch verfolgt werden, indem man den Wasserstoffverbrauch an der Gasbürette abliest. Tabelle 41 zeigt die katalytischen Aktivitäten bei verschiedenen Substraten. Mittels IR-Spektroskopie und GC-MS-Messungen wurden nach bestimmten Zeiten Katalysegemische analysiert und nachgewiesen, dass 1-Hexen zu Hexan und 1,4-Cyclohexadien und Benzol zu Cyclohe-

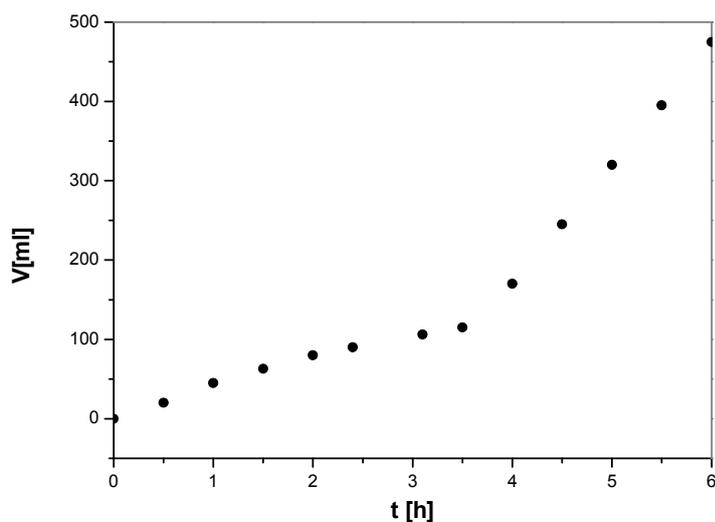
xan katalytisch umgesetzt wurden. Die katalytische Aktivität von Rh- und Pd-Clustern ist in Tabelle 41 dargestellt.

**Tabelle 41:** Übersicht der katalytischen Aktivität (TOF) von Rh- und Pd-Clustern bei 1 bar H<sub>2</sub>-Druck.

Cluster	Größe	Substrat		
		1-Hexen	1,4-Cyclohexadien	Benzol
Rh 8b-3	2,2 nm	550	280	20
Pd 13-1	4,2 nm	30	*	0

\* wurde nicht durchgeführt.

Der Reaktionsverlauf kann gut verfolgt werden, indem man im Abstand von ca. 30 Minuten den Verbrauch an Wasserstoff registriert. Abbildung 70 zeigt den Verlauf dieser Reaktion bei 1-Hexen mit **Rh 8b-3**.

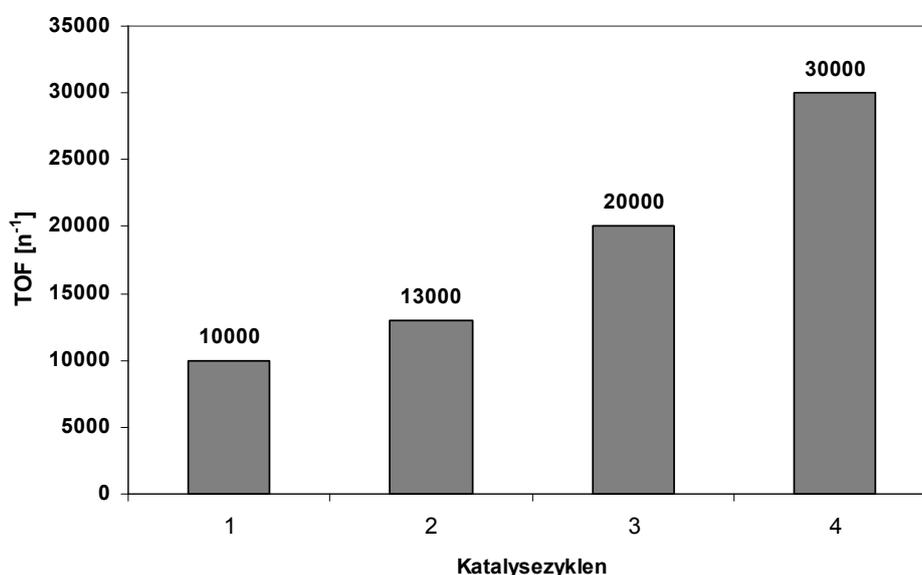


**Abb. 70:** Der Verlauf der Hydrierung mit **Rh 8b-3** von 1-Hexen.

Die Kurve zeigt, dass in den ersten 3,5 Stunden der Wasserstoff langsam aufgenommen wird. Nachdem 20 % des 1-Hexens reduziert war, wurde der Wasserstoff schneller verbraucht. Innerhalb der folgenden drei Stunden wurde der Wasserstoff mit gleichmäßiger Geschwindigkeit aufgebraucht, bis die Hydrierung vollständig erfolgt war. Es lässt sich vermuten, dass sich nach dreistündiger Induktionsperiode ein Prekatalysator gebildet hat, der viel höhere katalytische Aktivität besitzt. Um zu wissen, ob die Clustergröße sich während der Katalyse ändert, sind an dieser Stelle TEM-Aufnahmen des eingesetzten Clusters nach der Katalyse nötig.

## 12.5 Lebensdauer der Rh,- Pd- und Pt-Cluster

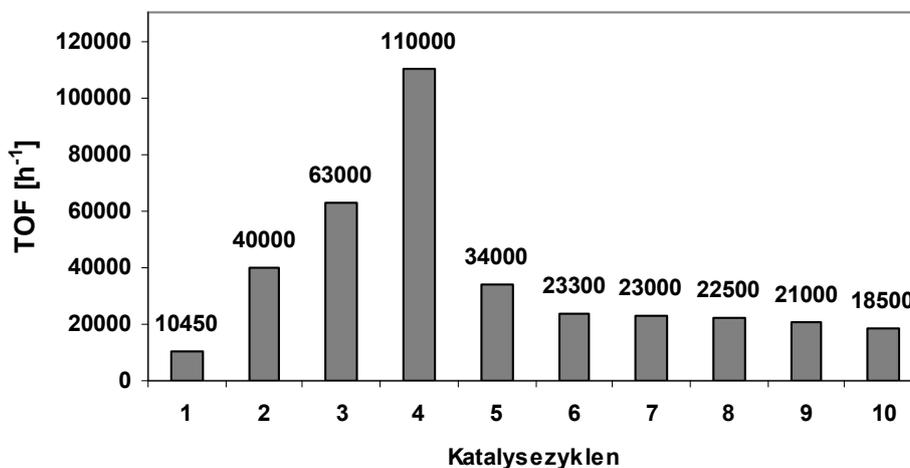
Die Katalysatoren können nicht unendlich lang benutzt werden. Katalysatorgifte und Zersetzungserscheinungen erfordern es, die Katalysatoren innerhalb eines bestimmten Zeitraumes auszutauschen. Es ist wichtig zu wissen, wie lange die Lebensdauer eines Katalysators ist und wie man sie verlängert, ohne dass der Katalysator Aktivitätsverlust erleidet. Um die Lebensdauer der Rhodium-Cluster zu untersuchen, wurde eine Standard-Hydrierungsreaktion von 1-Hexen unter 20 bar Wasserstoffdruck und Raumtemperatur durchgeführt. Nach einer bestimmten Zeit wurde das Katalysatormisch-Gemisch entnommen und mittels IR-Spektroskopie untersucht. Zu der verbleibenden Katalysator-Lösung wurde erneut 1-Hexen zugefügt und die nächste Hydrierung durchgeführt. Die Clusterstabilität ist durch den Ligandanteil bei der Clustersynthese beeinflussbar. Es wurde folgende Tendenz beobachtet: je mehr Ligandmenge man bei der Clustersynthese anwendet, desto besser sind die Cluster gegen Koagulation geschützt. Ein 1,6 nm großer Cluster, der bei M/L 1:1 synthetisiert wurde, bleibt 6 Katalysezyklen stabil.



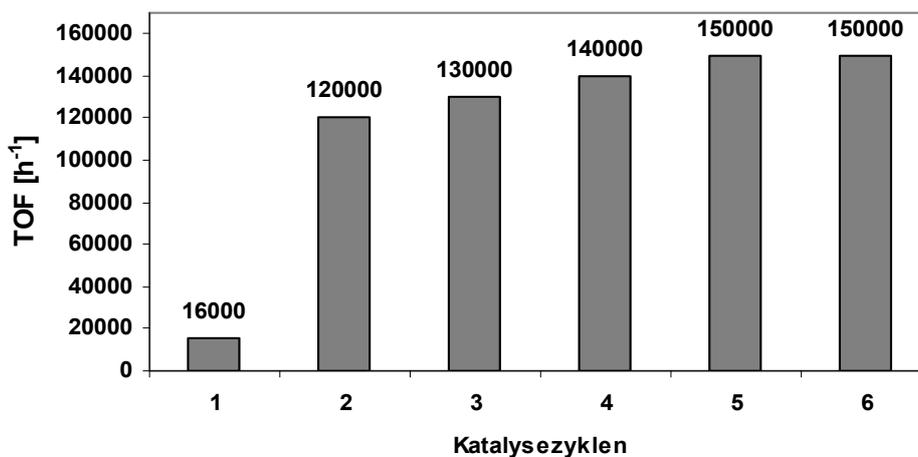
**Abb. 71:** Lebensdauer und katalytische Aktivität des Rh-Clusters **8b-6** nach zwei Ligandentfernungsschritten.

Testet man den Cluster, der bei einem M/L 1:5 synthetisiert wurde, bleibt der Cluster 10 Katalysezyklen stabil. Dann fängt der Rh-Cluster langsam an zu koagulieren. Dabei sinkt die katalytische Aktivität. Erst wenn der Cluster komplett koaguliert ist, wird keine Aktivität nachgewiesen. Interessanterweise steigt bei allen getesteten Rh-

Clustern die katalytische Aktivität am Anfang enorm und nach einigen Katalysezyklen nimmt sie wieder ab (Abb. 71, 72 und 73).



**Abb. 72** : Lebensdauer und katalytische Aktivität des Rh-Clusters **8b-5** (1,5 nm).



**Abb. 73**: Lebensdauer und katalytische Aktivität des Rh-Clusters **8c-2** (1,6 nm).

Um diesen Trend zu verstehen, sind weitere Untersuchungen nötig.

Wie sich gezeigt hat, bleiben auch Pd- und Pt-Cluster ähnlich lang stabil.

## 12.6 Ligandeneinfluss auf die katalytische Aktivität

Wie in Kapitel 5.2 gezeigt ist, führt ein größerer Anteil an Ligand im Verhältnis zum Metall während der Clustersynthese zu stabileren Clustern. Interessant ist die Frage, wie stark dabei der Einfluss auf die katalytische Aktivität ist. Um diese Frage zu klären, werden mehrere Cluster mit unterschiedlichen Größen zuerst direkt nach der Synthese auf ihre katalytische Aktivität geprüft (Tabelle 42 TOF 1). Dann wird bei jedem Cluster, wie in Kapitel 5.6.2 beschrieben ist, ein Teil des Liganden entfernt, und die Clusterlösungen werden erneut auf ihre katalytische Aktivität getestet. Die Ergebnisse der katalytischen Aktivität vor und nach dem Ligandentfernungsschritt sind in Tabelle 42 dargestellt.

**Tabelle 42:** Übersicht der Ergebnisse der 1-Hexen- und Benzol-Hydrierung (25°C, pH=7).

Rh-Cluster	Größe nm	H <sub>2</sub> -Druck	TOF 1 [h <sup>-1</sup> ] <i>1-Hexen</i>	TOF 2 [h <sup>-1</sup> ] <i>1-Hexen</i>	TOF 1 [h <sup>-1</sup> ] <i>Benzol</i>	TOF 2 [h <sup>-1</sup> ] <i>Benzol</i>
8d-1	5,8	20	2200	4450	1	20
8b-2	2,8	20	4100	6800	60	100
8b-6	1,8	20	6200	10500	130	360

TOF 1 bezeichnet die katalytische Aktivität für Cluster, die viel Ligand besitzen.

TOF 2 bezeichnet die katalytische Aktivität für Cluster nach zwei Ligandentfernungsschritten.

Man sieht, dass die katalytische Aktivität der Partikel durch Ligandstabilisierung herabgesetzt wird. Deswegen ist es sinnvoll, jeden Cluster vor Katalysebeginn von überschüssigen Liganden zu befreien.

Des Weiteren wurde geprüft, wie sich die katalytische Aktivität verhält, wenn man zu einer gereinigten Clusterlösung vor Katalysebeginn Ligand zugibt. Die Katalysen wurden mit **Rh 8b-6**, der ein Mal von überschüssigem Ligand gereinigt wurde, durchgeführt. Die Ergebnisse der Katalyse sind in Tabelle 43 dokumentiert. Die katalytische Aktivität von Rh 8b-6 nach dem ersten Ligandentfernungsschritt beträgt 7200 h<sup>-1</sup>.

**Tabelle 43:** Ligandeeinfluss auf die katalytische Aktivität des Rh 8b-6 (1 Mal gereinigt).

Größe nm	zugefügte Li- gandmenge mg	H <sub>2</sub> -Druck bar	TOF h <sup>-1</sup>
1,8	0	20	7200
1,8	1	20	3200
1,8	2	20	3450

Ligandzugabe bewirkt einen Katalysatorsaktivitätsverlust, da er vermutlich als Katalysatorgift die Oberfläche blockiert.

## 12.7 Hydrierung von Benzolderivaten

Für die Hydrierung aromatischer Systeme sind drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich als für Olefine. Tabelle 44 zeigt die katalytische Aktivität von Rh-Clustern am Beispiel von Benzolderivaten. Sie wurden mit Rh-Clustern unter den dort aufgeführten Bedingungen hydriert und die Katalysegemische mittels GCMS untersucht.

**Tabelle 44:** Übersicht der Ergebnisse der Hydrierung von Benzolderivaten mit Rh-Clustern.

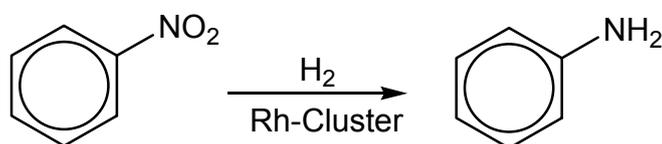
Substrat	Größe nm	H <sub>2</sub> -Druck bar	T °C	Produkt	TOF 1/ TOF 2
Phenol	2,5	25 bar	50	2-Cyclohexen-1-ol	40
Brombenzol	2,5	25 bar	50	6-Bromo-1,4-cyclohexadien	80
Toluol	3,7	50 bar	25	Methylcyclohexan	1
Styrol	3,1	60 bar	25	Ethylbenzol	0/5100
Anisol	2,5	40 bar	25	Methoxycyclohexan	2
Benzonitril	2,5	40 bar	25	-	0
Nitrobenzol	2,8	80 bar	60	Anilin	0/550
Anilin	3,1	25 bar	50	-	0

TOF 1 wurde bezüglich der Hydrierung der aromatischen Systeme ausgerechnet. Rechnet man TOF 2 für den Umsatz von Styrol zu Ethylbenzol, kommt man auf den Wert von 5100 h<sup>-1</sup>.

Wie in Tabelle 44 gezeigt wird, ist der aromatische Ring je nach Substrat entweder nur zum Teil hydriert oder es wird keine Hydrierung beobachtet. Benzol lässt sich im Vergleich zu anderen Aromaten leichter hydrieren.

## 12.8 Hydrierung von Nitrobenzol

Bei der Hydrierung von Nitrobenzol konnte keine Veränderung am aromatischen System festgestellt werden. Aber die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin war sehr erfolgreich (Schema 18).



**Schema 18:** Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin.

Nitrobenzol wurde mit wässriger Rh-Clusterlösung und Wasserstoff vermischt. Alle Katalysegemische wurden mittels GC/MS untersucht. Um die optimalen Katalysebedingungen zu finden, wurden Wasserstoffdruck und Temperatur variiert. In Tabelle 45 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Wie in Tabelle 45 zu sehen ist, wird durch die Erhöhung der Temperatur größere katalytische Aktivität erreicht.

**Tabelle 45:** Übersicht der Ergebnisse der Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin.

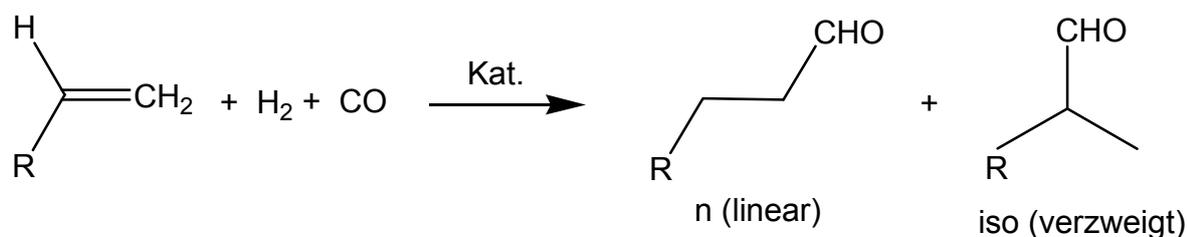
Cluster	Größe	H <sub>2</sub> -Druck	T °C	TOF
Rh 8b-6	1,8 nm	60 bar	25	280
Rh 8b-6	1,8 nm	60 bar	60	700
Rh 8c-1	2,8 nm	60 bar	25	140
Rh 8c-1	2,8 nm	60 bar	60	450
Rh 8c-1	2,8 nm	80 bar	60	550

Bei der Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin bei 80 bar Wasserstoffdruck mit 2,8 nm großem Rh-Cluster liegt die TOF bei 550 h<sup>-1</sup>. Unter gleichen Bedingungen katalysieren 1,8 nm große Cluster die gleiche Reaktion mit einer TOF von 700 h<sup>-1</sup>. Die Er-

gebnisse zeigen, dass kleine Cluster bei gleichen Bedingungen bei der Reduktion von der Nitrogruppe höhere katalytische Aktivität zeigen als größere Cluster.

## 12.9 Katalytische Hydroformylierung von 1-Hexen

Eine der ältesten homogen katalysierten Reaktionen von besonderer technischer Bedeutung ist die Hydroformylierung oder Oxosynthese, wobei Olefine mit CO und H<sub>2</sub> zu Aldehyden umgesetzt werden. Die Oxosynthese wurde 1938 bei der Ruhrchemie AG in Oberhausen durch den damaligen Forschungsleiter Otto Roelen entdeckt. Die Reaktion beschreibt die Umwandlung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Synthesegas (CO/H<sub>2</sub>) zu den um ein Kohlenstoffatom erweiterten Aldehyden (Schema 19)



**Schema 19:** Hydroformylierung von Olefinen.

1-Hexen ist in der wässrigen, katalysatorhaltigen Phase nur wenig löslich, so dass die Reaktion an der Phasengrenzfläche abläuft. Der Gesamtdruck der Reaktion wurde im Bereich zwischen 30 bar und 60 bar variiert, wobei das Verhältnis von H<sub>2</sub> zu CO konstant bei 1:1 gehalten wurde. Die Temperatur wurde von 25 °C bis 60 °C variiert. Es konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Temperatur die katalytische Aktivität der Rh-Cluster bei der Hydroformylierung positiv beeinflussen kann (Tabelle 46).

**Tabelle 46:** Katalysebedingungen bei der Hydroformylierung von 1-Hexen mit Rh-Clustern.

Cluster	Größe	H <sub>2</sub> -Druck	CO-Druck	T °C	TOF	TON	n/iso [%]
Rh	6,2 nm	30 bar	30 bar	30	20	430	50/50
Rh	3,7 nm	20 bar	15 bar	30	35	540	56/44
Rh	3,7 nm	15bar	15 bar	60	170	2720	64/36
Rh	2,1 nm	30 bar	30 bar	25	130	2070	59/41

So zeigt der 3,7 nm Rh-Nanokatalysator eine Aktivität von TOF 170 bei einer Temperatur von 60 °C und Gesamtdruck 30 bar.

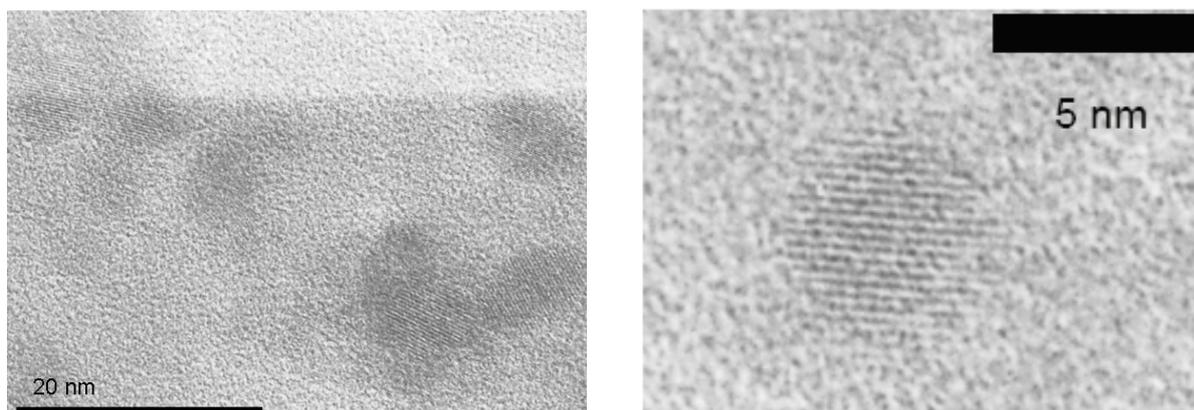
## 12.10 Heterogenisierung der Rh-, Pd- und Pt-Cluster

Die katalytische Leistung von Edelmetallkatalysatoren kann wesentlich verbessert werden, wenn ihre Partikelgrößen sich verkleinern. Allerdings neigen kleine Cluster wegen der Vergrößerung der Energie der Oberfläche zur Aggregation und sind ohne stabilisierende Moleküle in wässriger Lösung nicht haltbar. Eine allgemeine Möglichkeit kleine Metallpartikel zu stabilisieren ist die Heterogenisierung auf ein poröses Gastgeber-Material (Träger).<sup>[106]</sup>

Um metallische Rh-, Pd- und Pt-Nanopartikel besser stabilisieren zu können, wurden die synthetisierten Cluster im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem Laboratory of Applied Catalysis for Sustainability, School of Chemistry, University of Sydney, auf Kieselerdematerial, dessen regelmäßige dreidimensionale Porenstruktur einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 20 nm besitzt (so genannte TUD-1), adsorbiert.

Die TUD-1 Probe wurde durch ein Eintopf-Verfahren vorbereitet.<sup>[107]</sup> Um Cluster auf dem TUD-1 Träger zu adsorbieren wurden 20 mg von jedem Cluster in 0.75 mL Wasser gelöst und für die Imprägnierung von 400 mg von TUD-1 verwendet. Der Metall-Gehalt der Metall-TUD-1 beträgt 5 %.

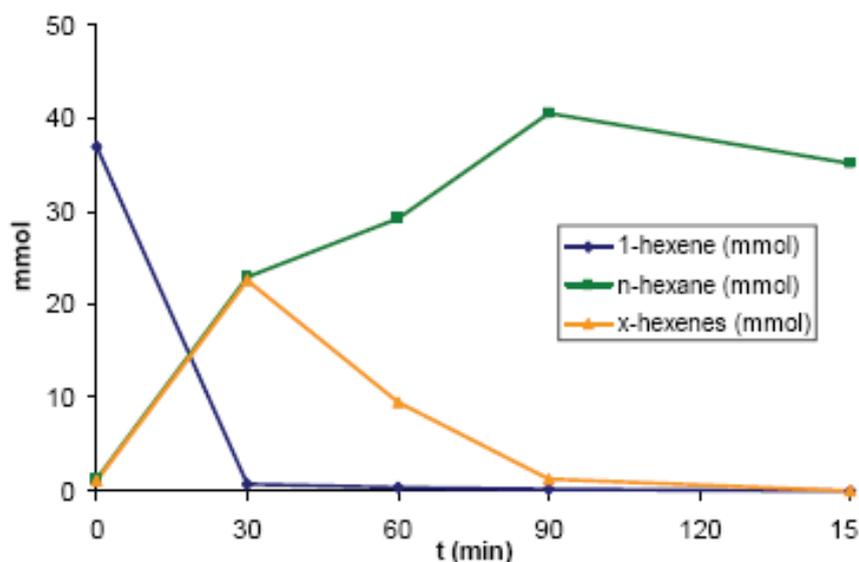
Die resultierenden Rh-TUD-1, Pd-TUD-1 bzw. Pt-TUD-1 Katalysatoren wurden als Hydrierkatalysatoren getestet. Dabei wurde Rh-TUD-1 bei der Hydrierung von 1-Hexen untersucht und Pd-TUD-1 für die Hydrierung von Zimtaldehyd eingesetzt.



**Abb. 74:** HRTEM-Aufnahmen von adsorbiertem **Rh 8d-1** auf TUD-1 mit mittlerem Durchmesser von 5,8 nm.

HRTEM-Aufnahmen von Rh-TUD-1 zeigen, dass die Rh-Nanopartikel auf dem Träger isoliert vorliegen (Abb. 74).

Es wurde eine hohe Aktivität von dem verwendeten Rhodiumcluster auf dem TUD-1-Träger registriert (Abb. 75). Abbildung 75 zeigt den typischen Verlauf der Hydrierung von 1-Hexen mit Rh-TUD-1. Neben der Reaktion zum hydrierten Produkt n-Hexan isomerisiert ein Teil des 1-Hexens. Nach 30 min wurde der Umsatz quantitativ. Hexan und die internen Hexene entstehen in einem konstanten Verhältnis, bis fast die gesamte Menge 1-Hexen verbraucht ist. Nach 90 min wurde nur noch Hexan mittels GC-Analyse nachgewiesen. Unter gleichen Katalysebedingungen wurde die Aktivität von Palladium und Platin auf Aktivkohle untersucht und mit Rh-TUD-1 verglichen.

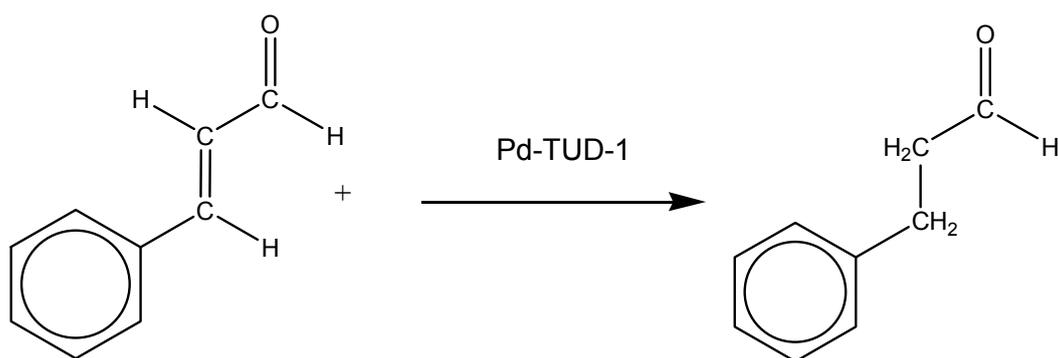


**Abb. 75:** Hydrierung von 1-Hexen mit **Rh-TUD-1**.

Diese Pd/C- und Pt/C-Katalysatoren zeigten nach 30 Minuten 100%-ige Hydrierung von 1-Hexen. Dabei wurde kaum Isomerisation beobachtet. Das bedeutet, dass Rh-TUD-1 ein aktiver Katalysator für die Isomerisation von Alkenen ist.

Ein weiteres interessantes und gleichzeitig gefragtes Katalyseziel ist die selektive Hydrierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde.<sup>[108]</sup>

Die katalytische Aktivität des auf TUD-1 adsorbierten Palladium-Cluster **10b-5** (4,6 nm) wurde bei der Hydrierung von Zimtaldehyd getestet (Schema 20).



**Schema 20:** Hydrierung von Zimtaldehyd mit **Pd-TUD-1**.

Die Katalysebedingungen waren 45 bar H<sub>2</sub>-Druck und 90 °C. Pd-TUD-1 weist eine sehr hohe Reaktivität und Selektivität auf. Innerhalb von vier Stunden setzen sich 44% des Edukts um (TON 486). Nach weiteren elf Stunden war 96% des Zimtaldehyds umgesetzt.

## C Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten Strategien entwickelt werden, die gezielt zu neuen monodispersen, ausgezeichnet wasserlöslichen Rh-, Pd- und Pt-Nanoclustern führen. Alle Cluster können in Substanz isoliert und ohne zu koagulieren wieder in Wasser gelöst werden. Die besonders hohe Stabilität der Clusterlösungen beruht auf der elektrostatischen Abstoßung durch die Ligandenhülle mit den zweifach negativ geladenen Phosphonatgruppen. Als Liganden für die Clusterstabilisierung wurden das Dinatriumsalz des Phosphanoethylphosphonsäureliganden (**5**) DPPEP und seiner oxidierten Form O=DPPEP (**6**) erfolgreich eingesetzt.

Die Rh-, Pd- und Pt-Cluster können ausgehend von wasserlöslichen Rh-, Pd- und Pt-Komplexen reduziert werden. Dafür gelang die Verbesserung der Synthese sowie die Revision der Charakterisierung sowohl des einkernigen Rh(I)-Komplexes **7**, als auch der Pd(II)- und Pt(II)- Bisligandkomplexe **9** und **11**. Ebenso kann man Nanocluster *in situ* ausgehend von unterschiedlichen Rh-, Pd- und Pt-Ausgangsverbindungen in Gegenwart von DPPEP bzw. O=DPPEP durch Reduktion mit Wasserstoffgas erzeugen. Alle entstehenden Cluster sind monatelang in wässriger Lösung haltbar, wenn man die Lösungen bei pH-Werten, je nach Metall, von 5 bis 8 aufbewahrt. Bei pH-Werten von 1 bis 4 oder 9 bis 10, genau so wie bei Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  Kationen, findet Koagulation statt, die reversibel ist. Generell nimmt die Stabilität der Cluster in der Reihenfolge Pt > Pd > Rh ab. Durch HRTEM-Aufnahmen, die am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen aufgenommen wurden, wurden die mittlere Teilchengröße und Teilchengröße-Verteilung bestimmt. Rh-, Pd- und Pt-Cluster sind kristallin und liegen auf dem TEM-Trägermaterial in Form von kugelförmigen Teilchen vor. Aus den in TEM-Aufnahmen beobachteten Partikeldurchmessern wurde die durchschnittliche Anzahl von Metallatomen pro Teilchen berechnet. Untersuchungen mit örtlich hoch aufgelöster energiedispersiver elementspezifischer Analyse (System EDAX), die am Institut für Festkörperchemie der Universität Augsburg durchgeführt wurden, gaben darüber hinaus Hinweise, dass die einzelnen Rhodium-Nanocluster mit einer Phosphor enthaltenden Ligandenhülle umgeben sind.

Weiterhin ist es gelungen, durch die Variation der Synthesebedingungen Einfluss auf Clustergröße und deren Monodispersität zu nehmen. Es konnte mit zahlreichen Versuchen und mittels der Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt wer-

den, welchen Einfluss Partialdruck, M/L, Precursor, Lösungsmittel sowie die Anwesenheit von Natronlauge auf die Größe und Einheitlichkeit der Cluster haben. Die mittleren Clustergrößen konnten von 1,5 bis 6,2 nm variiert werden. Die beabsichtigte Darstellung sehr kleiner Teilchen erforderte im Allgemeinen einen hohen Wasserstoffdruck. Durch Erhöhen des Wasserstoffdrucks von 1 bar auf 60 - 90 bar wird eine deutliche Verkleinerung der Clustergröße erreicht. Es wurde festgestellt, dass ein Ligandüberschuss nicht nur zu kleineren Clustern führt, sondern auch die Clusterstabilität erhöht. Durch einen hohen Ligandüberschuss, der bis zur fünffachen Menge betragen kann, wurde bei Rh-Clustern eine gute Verkleinerung der Clustergröße um bis zu 2 nm erzielt. Es wurde gezeigt, dass ein minimales M/L 2:1 nötig ist, um stabile Rh-, Pd- und Pt-Cluster zu synthetisieren. Durch Kombination von kleinem M/L und erhöhtem H<sub>2</sub>-Druck erreicht man kleinere Partikeldurchmesser, ohne dafür viel Ligand einzusetzen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass je nach Ausgangsverbindung der mittlere Durchmesser der erhaltenen Nanopartikel zwischen 2,8 nm und 5,8 nm schwankt. Dabei bewirkt ein Wechsel des Lösungsmittels zu geringerer Polarität, wie z.B. von Wasser zu Methanol, eine Zunahme des mittleren Clusterdurchmessers. Zudem wurde eine Verbreiterung der Größenverteilung beobachtet. Es hat sich am Beispiel von Pd-Clustern gezeigt, dass anstatt Wasserstoffgas auch CO als Reduktionsmittel benutzt werden kann. Dabei nimmt die Einheitlichkeit der Partikel sehr stark ab und die Cluster weisen keine kugelförmige Partikelform auf. Ein Vergleich der mittleren Partikelgröße der synthetisierten Rh- und Pt-Cluster weist darauf hin, dass die Clustersynthese mit ODPPEP (**6**) zu größeren Partikeln führt.

Die stabilisierten Metall-Cluster wurden mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Der nächste Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit umfasste die Untersuchung der Oberfläche des Rh-Clusters mittels XPS-Methode. Die Messungen wurden am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie 2 der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Es konnten keine gezielten Informationen über die Oberflächenatome der Cluster erhalten werden, da die Eindringtiefe für das Rh 3d<sub>5/2</sub> Signal 3,3 nm ist. Somit wird der elektronische Zustand des gesamten Clusters durch die Messung erfasst und nicht nur seine Oberfläche. Die Untersuchungen der Rh-Cluster zeigten jedoch erstmals eindrucksvoll den Einfluss sowohl der Clustergröße als auch der Liganden auf die Lage des Rhodium 3d<sub>5/2</sub> Signals. Durch die geeignete Erfas-

sungstiefe der Methode ist es gelungen unterschiedliche elektronische Zustände des Clusters und seiner Hülle zu erfassen.

Weiterhin wurde geprüft, ob Phosphat in der Lage ist die Cluster zu stabilisieren. Die nicht erfolgreichen Versuche zur Stabilisierung der Rh-, Pd- und Pt-Cluster mit Phosphat haben gezeigt, dass nicht nur geladene Liganden erforderlich sind, sondern dass diese auch durch sterisch anspruchsvolle Eigenschaften für die notwendige Raumerfüllung sorgen müssen.

Weiterhin ist bemerkenswert, dass nach dem Entfernen des überschüssigen Liganden im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum kein Signal zu finden ist, obwohl laut CHN-Analyse etwa jedes dritte Metall-Atom der Oberfläche ein Ligand trägt. Die Suszeptibilitätsmessungen der Rh-Cluster, die am Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz gemacht wurden, gaben keine Hinweise auf superparamagnetisches Verhalten. Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen magnetischen Momente ist durch diamagnetische bzw. Beiträge der Spin-Bahn-Kopplung geprägt.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der Rh-, Pd- und Pt-Cluster in der Hydrierung von Alkenen und Arenen in Zweiphasensystemkatalyse. Als Modellreaktion wurde die Hydrierung von 1-Hexen unter 20 bar Wasserstoffgas und Raumtemperatur ausgewählt.

Bei Hydrierversuchen an 1-Hexen in Wasser wurde eine sehr hohe Aktivität festgestellt. Im Vergleich mit kommerziellen Rh/C-, Pd/C- und Pt/C-Katalysatoren zeichnen sich die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Rh-, Pd- und Pt-Cluster durch eine viel größere Aktivität aus. Bei allen Clustern steigen die Umsatzfrequenzen (TOF) mit steigendem Anteil an aktiven Oberflächenatomen bzw. mit abnehmender Partikelgröße. Durch die Entfernung des überschüssigen Liganden von der Clusteroberfläche lässt sich die katalytische Aktivität deutlich steigern.

Im Fall von Wasser als katalysatortragendem Lösungsmittel ist die katalytische Aktivität pH-Wertabhängig. Variation des pH-Wertes und der Katalysebedingungen zeigten, dass die Hydrierung von 1-Hexen mit Rh-Clustern bei pH 7 maximale TOF aufweist. Pd-Cluster zeigen die höchste katalytische Aktivität bei einem pH-Wert von 6 und Pt-Cluster bei einem pH-Wert von 5.

Es stellte sich heraus, dass die Aktivität der Rh-Katalysatoren auch bei der Reduktion der Nitrogruppe mit zunehmender Größe der Rhodiumteilchen zunimmt. Rh-Cluster zeigen auch bei der Hydroformylierung von 1-Hexen katalytische Aktivität.

Die synthetisierten Rh-, Pd- und Pt-Nanopartikel wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem „Laboratory of Applied Catalysis for Sustainability, School of Chemistry, University of Sydney“, auf Kieselerdematerial (TUD-1) adsorbiert. Die so gewonnenen Katalysatorsysteme zeigen hohe Aktivität in der Hydrierung und Isomerisierung von 1-Hexen. Pd-TUD-1 zeigt hohe katalytische Aktivität bei der Hydrierung von Zimtaldehyd.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse können durch weitere Untersuchungen ergänzt werden, in denen die folgenden Aspekte näher beleuchtet werden könnten:

- Welche mechanistische Rolle der Phosphinophosphonsäure-Ligand bei der Reduktion des Rhodiums spielt, ist noch nicht klar, da gleichzeitig mehr Phosphan zu Phosphanoxid oxidiert wird, als für die Reduktion zu Rhodium(0) formal benötigt wird.
- Um die Strukturen des Rh-Komplexes **7** bzw. der Bisligandpalladium- **9** und Platinkomplexe **11** zu bestätigen, sind die Kristallstrukturen von diesen Komplexen nötig. Dafür sind weitere Kristallisationsversuche notwendig.
- Weiterhin wären Untersuchungen mittels XPS-Methode an dem Verhalten des Pd- und Pt-Clusters für die Forschung interessant. Dabei könnte man zum einen die elektronenziehende Wirkung der Liganden auf die Lage des Metall 3d Signals untersuchen, zum anderen den Einfluss der Clustergröße auf die Peaklage und Peakgeometrie studieren und mit den Ergebnissen des Rh-Clusters vergleichen.
- Für zukünftige Arbeiten wäre es sehr interessant Rh-, Pd- und Pt-Nanocluster Katalysatoren in weiteren Katalysen zu testen, wie zum Beispiel der Hydroformylierung von weiteren Olefinen, Carbonylierung von Methanol, Heck- und Suzuki-Reaktionen oder Oxidations-Reaktionen bzw. Hydrosilylierungs-Reaktionen. Ebenso sind Nanocluster als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen von großem Interesse.
- Warum die katalytische Aktivität der Rh-Cluster zu Beginn steigt, ist nicht klar. So könnte der Rh-Katalysator nach der 1-Hexen Hydrierung nach jedem Katalysezyklus isoliert und erneut auf die Clustergröße mittels TEM-Aufnahmen untersucht werden.

- Von Interesse wird ebenfalls sein, die synthetisierten Cluster auf unterschiedlichen Trägermaterialien zu adsorbieren und diese anschließend auf die katalytische Aktivität und Katalysatorstabilität zu testen.
- Ziel einer weiteren Arbeit könnte die Kombination zweier Edelmetalle in einem Cluster und deren Einsatz als Katalysator sein.

## D Experimenteller Teil

### 1 Allgemein

#### 1.1 Experimentelle Arbeitstechnik

Alle Arbeiten, Synthesen und Probenvorbereitungen von Liganden und Komplexen wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre aus trockenem Stickstoff in vakuumdichten sekurierten Apparaturen mit der üblichen SCHLENK-Technik durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Standardmethoden getrocknet, gereinigt und mit Stickstoff gesättigt. Bei der Filtration wurde durch ein Glasknie mit Fritte filtriert. Die luftempfindlichen flüssigen Edukte und Produkte wurden mittels Stickstoff gespülten Einmalspritzen mit Edelstahlkanülen zugegeben.

Die zur Clustersynthese verwendeten Reaktionskolben dürfen keine Oberflächenbeschädigung aufweisen und sind zusätzlich zur normalen Reinigung mit siedendem Königswasser zu säubern, um metallische Verunreinigungen zu entfernen. Andernfalls führt die Gegenwart von Kristallisationskeimen zur Ausbildung von Metallspiegeln und Ausbeuteverlusten.

#### 1.2 Physikalisch-chemische Messmethoden

- NMR

Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösemitteln in Glasröhrchen von 5 mm Durchmesser aufgenommen. Die verwendeten Lösemittel sind sorgfältig von Luftsauerstoff befreit und unter Stickstoff über Molekularsieb aufbewahrt worden. Zur Charakterisierung der NMR-Signale werden folgende Abkürzungen benutzt: s für Singulett, d für Dublett, t für Triplett, q für Quartett, m für Multiplett.

$^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma *BRUKER Analytische Messtechnik*, Modell AM 200 SY, DRX 200 gemessen. Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren bzw.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma *BRUKER*, Modell DRX 500, aufgenommen.

- IR

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma BRUKER Optics, Modell IFS 66, aufgenommen. Die Proben wurden als reine Substanz in KBr-Presslingen oder die Lösung in einer KBr-Küvette (Schichtdicke 0,05 mm) vermessen. Zur Charakterisierung der Absorptionsbanden werden folgende Abkürzungen verwendet: vs für very strong, s für strong, m für medium, w für weak, sh für shoulder und br für broad.

- EI

EI-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer der Firma VARIAN Modell MAT 311 A ( $M < 10^3$  g/mol) gemessen. FAB<sup>+/-</sup>- Massenspektren wurden mit einem Gerät der Firma FINNIGAN, Modell MAT 8200 aufgenommen.

- GC

Die GC-Messungen erfolgten mit einem Gerät der Firma *Hewlett Packard*, 5890 Serie II, ausgestattet mit dem *Hewlett Packard* Integrator HP 3394 und einem Flammenionisationsdetektor. (Säule: Ultra 2, Crosslinked 5 % Phenyl, 95 % Methylsilikon 50 m x 0.2 mm x 0.11 µm Filmdicke; Temperatur Programm: 20-100 °C)

- HRTEM

Ein Teil der HRTEM-Aufnahmen wurde mit einem Transelektronenmikroskop CM 200 FEG mit Superwin-Linse, Beschleunigungsspannung 200 kV, der Firma Philips freundlicherweise von Herr Dr. W. Meyer-Zaika vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Epple aufgenommen. Es wurde eine methanolische Probelösung auf ein mit Kohlenstoff bedecktes Kupfernetz aufgebracht und anschließend getrocknet.

Der andere Teil der HRTEM-Aufnahmen wurde mit dem Transelektronenmikroskop JEOL 2000 F freundlicherweise im Institut für Festkörperchemie der Universität Augsburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Reller durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten unter einer Beschleunigungsspannung von 200 kV.

- CHN-Analyse

Die Elementar-Analysen wurden in Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit einem Elementaranalysator 263 der Firma *Perkin-Elmer* durchgeführt. Die Messungengenauigkeit beträgt ± 0.3 %. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

- AAS-Analyse

Rhodium-, Palladium- und Platin-Bestimmungen wurden mit einem Perkin Elmer Atomik Adsorption Spektrometer Model 3100 durchgeführt.

- XPS

Für die XPS-Messungen wurde ein Gerät des Typs ESCALAB 200x. Als Anregungsquelle wurde Al  $K_{\alpha}$  Strahlung mit  $h\nu = 1486,6$  eV verwendet.

Die XPS-Messungen wurden freundlicherweise von Dr. P. Keller am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie 2 der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf im Arbeitskreis von Prof. H.-H. Strehblow durchgeführt.

- Suszeptibilitätsmessung

Die Suszeptibilität-Messungen wurden freundlicherweise am Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz im Arbeitskreis von Prof. Dr. E. Rentschler durchgeführt.

Die Messungen der Suszeptibilitäten zwischen 4 und 300 K erfolgten mittels eines MPMS-XL5-SQUID-Magnetometers der Firma Quantum Design bei einem angelegten Magnetfeld von 1 T. Die Daten wurden um den diamagnetischen Beitrag für den Probenhalter korrigiert.

- elementspezifische analytische Untersuchungen

Untersuchungen mit örtlich hoch aufgelöster energiedispersiver elementspezifischer Analyse (System EDAX) wurden am Institut für Festkörperchemie der Universität Augsburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Reller gemacht.

Die elementspezifischen analytischen Untersuchungen zur Charakterisierung der Clusterumgebung wurden mit einem eingebauten EDX-System (EDAX) durchgeführt. Die Aufnahmen wurden mit einer CCD-Kamera (Gatan) gemacht.

### 1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt



## 2 Darstellung von 2-Diphenylphosphanoethylidinatriumphosphonat

### 2.1 Darstellung von 2-Bromethylphosphonsäurediethylester (1)

Eine Lösung von 50 g (0,30 mol) Phosphorigsäuretriethylester und 169 g (900 mmol) Dibromethan wird 5 Stunden lang auf 140 °C erhitzt, wobei man direkt entstehendes Bromethan über eine Zinke abdestilliert. Anschließend wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert, dabei wird der 2-Bromethylphosphonsäurediethylester bei 60 °C (0.001 mbar) abgetrennt.

Ausbeute: 73,5 g (60 % d. Th. bez. auf P(OEt)<sub>3</sub>)

Sdp.: 60 °C (0.001 mbar)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 26.7 (s)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  
 4.3 - 4.0 (m, 4 H; OCH<sub>2</sub>)  
 3.5 - 3.7 (m, 2 H; C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)  
 2.3 - 2.5 (m, 2 H; C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>)  
 1.4 (t, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub> = 7 Hz, 6 H; CH<sub>3</sub>)

### 2.2 Darstellung von Phosphonsäurediethylesters 2

#### 2-Diphenylphosphanoethylphosphonsäurediethylester

Zu einer Lösung von 9,3 g (50 mmol) Diphenylphosphan in 50 mL THF tropft man unter Rühren innerhalb von 10 min 31 mL (50 mmol) 1,6 M n-BuLi in Hexan, wobei sich die Lösung rot färbt. Die rote Lösung wird erst 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf -78 °C abgekühlt. Man gibt 12 g (50 mmol) Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P(O)(OEt)<sub>2</sub> zu und rührt noch 2 Stunden, wobei man langsam auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand (trübes Öl) in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach Abziehen des Dichlormethans im Vakuum unterwirft man den Rückstand einer Kugelrohrdestillation. Man erhält Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P(O)(OEt)<sub>2</sub> als klare farblose Flüssigkeit.



## 2.4 Verseifung von Phosphonsäurebis(trimethylsilyl)ester 3

Zu einer Lösung von 3 g (7 mmol)  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OSiMe}_3)_2$  in 20 mL Toluol werden unter Rühren 10 mL Wasser zugegeben, wodurch sich die Lösung spontan trübt. Nach einer Stunde werden das durch die Reaktion entstandene Hexamethyldisiloxan und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert, und die 2-Phosphanoethylphosphonsäure wird in quantitativer Ausbeute als klebriger weißer Feststoff erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  
29.4 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 63$  Hz;  $\text{P}^\beta$ )  
-3.6 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 63$  Hz;  $\text{P}^\alpha$ )

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  
13.7 (s, 2 H;  $\text{PO}_3\text{H}_2$ )  
7.5 - 7.2 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ )  
2.6 - 2.4 (m, 2 H;  $\text{C}^2\text{H}_2$ )  
1.8 - 1.7 (m, 2 H;  $\text{C}^1\text{H}_2$ )

IR (KBr): 3421 br, 3050 w, 2912 w, 2335 br, 1637 w, 1587 w, 1482 m, 1435 s, 1124 m, 1070 s, 999 s, 936 s, 742 s, 695 s  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.5 Darstellung von DPPEP (5)

2-Diphenylphosphanoethylidinatiumphosphonat

### 2.5.1 Neutralisation der Phosphanoethylphosphonsäure (4)

Eine Lösung von 2 g (7 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$  in 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit einer kalten Lösung von 0,54 g (14 mmol) NaOH in 15 mL Wasser versetzt und 10 min gerührt. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum wird der Rückstand mit 10 mL Hexan, 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und noch mal mit 10 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

### 2.5.2 Direkte Umsetzung von 3 zum DPPEP (5)

Eine Lösung von 3 g (7 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OSiMe}_3)_2$  in 25 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit einer kalten Lösung von 0,55 g (14 mmol) NaOH in 15 mL Wasser versetzt und 10 min gerührt. Mit HCl wird der pH-Wert der Lösung auf 10,5 eingestellt und 5 min gerührt. Nach dem Entfernen des LM im Vakuum wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet. Um NaCl zu entfernen wird das weiße Produkt in Ethanol aufgenommen. Die Lösung wird solange unter Rühren erwärmt, bis sich das Produkt komplett gelöst hat. Das übriggebliebene NaCl wird abfiltriert. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Produkt zwei Tage lang im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,4 g (95 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ):	23.8 (d, $^3J_{\text{PP}} = 63$ Hz; $\text{P}^\beta$ ) -11.8 (d, $^3J_{\text{PP}} = 63$ Hz; $\text{P}^\alpha$ )
$^1\text{H}$ -NMR ( 500 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ):	7.7 - 7.3 (m, 10H; $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 2.6 - 2.2 (m, 2H; $\text{C}^2\text{H}_2$ ) 1.4 - 1.3 (m, 2H; $\text{C}^1\text{H}_2$ )
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ):	140.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 7,87$ Hz; $\text{C}^i, \text{ar}$ ) 135.4 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 17,56$ Hz, $\text{C}^o$ ) 132.0 (s; $\text{C}^p$ ), 131.6 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 6.66$ Hz; $\text{C}^m$ ), 27.9 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 128.97$ Hz, $^2J_{\text{CCP}} = 12.11$ Hz; $\text{C}^1$ ) 23.9 (dd, $^2J_{\text{CCP}} = 4.24$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 7.27$ Hz; $\text{C}^2$ )

IR (KBr): 3414 br, 3051 w, 2964 w, 1481 w, 1434 s, 1096 vs, 976 s, 721 m, 694 s  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (FAB+, NBA):  $m/z$  (%) = 355 (30,3)  $[M+O+H]^+$ , 331 (43,2)  $[M+O-Na^++2H^+]^+$

Elementaranalyse ( $5 \times 2 H_2O$ ,  $C_{14}H_{18}Na_2O_5P_2$ ): ber.: C 44.9 %, H 4.8 %

gef.: C 44.7 %, H 4,7 %.

### 3 Oxidation von DPPEP (5)

#### 3.1 Oxidation an Luft

0,2 g (0,5 mmol)  $5 \times 2 H_2O$  werden in 10 mL Wasser gelöst und vier Tage an der Luft gerührt. Man beobachtet eine Farbänderung von farblos nach leicht braun. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ODPPEP (6) als brauner Feststoff.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz,  $D_2O$ ):  
 45.0 (d,  $^3J_{PCCP} = 62.9$  Hz;  $\underline{P}^\beta O_3Na_2$ )  
 21.0 (d,  $^3J_{PCCP} = 62.9$  Hz;  $\underline{P}^\alpha OPh_2$ );

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $D_2O$ ):  
 7.3 - 7.7 (m, 10H;  $C_6H_5$ )  
 2.5 (m, 2 H;  $C^2H_2$ )  
 1.4 (m, 2 H;  $C^1H_2$ )

#### 3.2 Oxidation mit $H_2O_2$

In einem 50 ml Einhalskolben werden 0,10 g (2,7 mmol)  $5 \times 2 H_2O$  in 10 mL Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wird 1 mL einer 30%-igen Wasserstoffperoxid-Lösung hinzugegeben. Es wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man  $Ph_2P(O)(CH_2)_2PO_3Na_2 \cdot n H_2O$  (6) als wasserhaltiges weißes Pulver.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz,  $D_2O$ ):  
 44.1 (d,  $^3J_{PCCP} = 62.4$  Hz;  $\underline{P}^\beta O_3Na_2$ )  
 21.3 (d,  $^3J_{PCCP} = 62.4$  Hz;  $\underline{P}^\alpha OPh_2$ );

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ):	7.6 - 7.4 (m, 10H; $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 2.5 (m, 2 H; $\text{C}^2\text{H}_2$ ) 1.4 (m, 2 H; $\text{C}^1\text{H}_2$ )
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ):	136.2 (d, $^4\text{J}_{\text{CCCCP}} = 2,4$ Hz; $\text{C}^p$ ) 132.5 (d, $^2\text{J}_{\text{CCP}} = 10,1$ Hz; $\text{C}^o$ ) 131.0 (d; $^1\text{J}_{\text{CP}}$ ; $\text{C}^i$ ) 130.2 (d, $^3\text{J}_{\text{CCCCP}} = 12.1$ Hz; $\text{C}^m$ ) 24.9 (dd, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 70.8$ Hz; $\text{C}^2$ ) 21.2 (dd, $^1\text{J}_{\text{CCP}} = 130.0$ Hz, $^2\text{J}_{\text{CCP}} = 6.2$ Hz; $\text{C}^1$ )

IR (KBr): 3402 br, 3000 w, 1485 w, 1481 w, 1438 s, 1157 s, 1123 s, 1072 s, 985 s, 745 m, 694 m  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4 Darstellung von $\text{Na}[\text{Rh}(\text{cod})(\text{DPPEP})]$ (7)

Natrium- $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien(2-diphenylphosphanoethylphosphonato- $\kappa\text{O},P$ )rhodat(I)

Zu einer Suspension von 0,20 g (0,40 mmol)  $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$  in 20 mL Methanol wird unter Rühren eine Lösung von 0,30 g (0,80 mmol)  $\mathbf{5} \times 2 \text{H}_2\text{O}$  in 20 mL Methanol gegeben. Es wird 20 min lang gerührt, wobei der Rhodiumkomplex vollständig in Lösung geht und NaCl ausfällt (leicht trübe Lösung). Man filtriert den Niederschlag über eine Glasfritte (Porengröße 3) ab und engt die Lösung im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur bis zur Trockene ein, wodurch man einen feinen gelben Feststoff erhält.

Ausbeute: 0,40 g (90 % d. Th.)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ):	
[ABX]-Spinsystem mit $\delta$ [ppm] :	23.2 ( $^3\text{J}_{\text{PP}} = 11.6$ Hz; $\text{P}^\beta$ ) 21.2 ( $^3\text{J}_{\text{PP}} = 11.6$ Hz; $\text{P}^\alpha$ , $^1\text{J}_{\text{PRh}} = 154.8$ Hz; $\text{P}^{\text{III}}$ )

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  
 7.8 - 7.3 (m, 10H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ )  
 5.5 - 5.0 (m, 2H; CH trans zu P)  
 2.9 - 2.7 (m, 2H; CH trans zu O)  
 2.5 - 1.7 (m, 12H;  $\text{CH}_2$ ) ppm

IR (KBr): 3421 br, 3054 w, 2918 w, 1632 br, 1483 s, 1435 m, 1159 s, 1099 m, 1041 s, 744 m, 696 s  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (FAB<sup>+</sup>, NBA):  $m/z$  (%) = 527 (73,6)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 549 (7,5)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$

## 5 Darstellung der Rh-Cluster

### 5.1 Synthesen der Rh-Cluster unter Normaldruck des Wasserstoffgases

#### 5.1.1 Reduktion von $\text{Na}[\text{Rh}(\text{cod})\text{DPPEP}]$ (7) zum Rh-Cluster 8a-1

0,16 g (0,30 mmol) **7** werden in 15 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Wasserstoffatmosphäre gesetzt und 3 Tage bei Normaldruck und Raumtemperatur gerührt. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich nach einigen Stunden erst braun und dann schwarz. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man den Rh-Cluster als Feststoff.

**Entfernung der überschüssigen Liganden:** Um überschüssigen Ligand zu entfernen, suspendiert man den schwarzen Feststoff in 10 mL Ethanol im Ultraschallbad und lässt ihn über Nacht langsam ausfallen. Nach dem Zentrifugieren und Trocknen erhält man den Rh-Cluster als schwarzes, leicht glänzendes Pulver, das sich wieder vollständig in Wasser auflösen lässt. Die Reinigung wird so lange wiederholt, bis man  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch keine Liganden mehr im Zentrifugat nachweisen kann. Meistens ist zweimaliger Aufarbeitung (Ligandentfernung) nötig.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von nicht gereinigtem Cluster:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  
 44.1 (d,  $^3J_{\text{PCCP}} = 62.4$  Hz;  $\text{P}^\beta\text{O}_3\text{Na}_2$ )  
 21.3 (d,  $^3J_{\text{PCCP}} = 62.4$  Hz;  $\text{P}^\alpha\text{OPh}_2$ );

HRTEM-Aufnahmen:  $d = (6,2 \pm 0,4)$  nm.

Dies ist gemäß Tabelle 15 ein 13-schaliger Cluster mit ca. 8000 Rh-Atomen, entsprechend einem magic number Cluster mit  $N = 8217$ .

AAS und CHN-Analyse:

Vor und nach zweimaliger Aufarbeitung (Ligandentfernung) wurde der Cluster mittels CHN-Analyse und AAS charakterisiert. In Tabelle 47 sind die Analyseergebnisse zusammengefasst.

**Tabelle 47:** AAS und CHN-Analysen von **8a-1** bei der Aufarbeitung.

Aufarbeitung	Rh-Gehalt	CHN-Analyse (gef.)		Clusteroberfläche
Anzahl	%	C %	H %	ca.
0	20	34,6	4,0	Rh <sub>1700</sub> L <sub>7800</sub>
1	60	18,7	3,2	Rh <sub>1700</sub> L <sub>1700</sub>
2	80	9,7	1,1	Rh <sub>1700</sub> L <sub>600</sub>
3	100	*	*	-

\* wurde nicht bestimmt

### 5.1.2 Synthese *in situ* ausgehend von {Rh(cod)Cl}<sub>2</sub>

**Rh 8d-1:** Zu einer Lösung von 25 mg (0,50 mmol) {Rh(cod)Cl}<sub>2</sub> in 5 mL Wasser wird unter Rühren eine Lösung von 38 mg (0,10 mmol) **5** × 2 H<sub>2</sub>O in 5 ml Wasser gegeben. Es wird 10 min lang gerührt und anschließend mittels eines Gasballons unter 1 bar Wasserstoffdruck weitere 3 Tage gerührt. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich erst braun und dann schwarz. Nach Abschluss der Reaktion wird der pH-Wert der Clusterlösung mit NaOH-Lösung auf 7 eingestellt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man den Rh-Cluster als Feststoff. Die Entfernung der überschüssigen Liganden wird, wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, durchgeführt.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81 MHz, ohne Lock) von nicht gereinigtem Cluster:

44.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PCCP</sub> = 62.4 Hz; P<sup>β</sup>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>)

20.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PCCP</sub> = 62.4 Hz; P<sup>α</sup>OPh<sub>2</sub>);

HRTEM-Aufnahmen:  $d = (5,8 \pm 0,4)$  nm.

Dies ist gemäß Tabelle 15 ein 13-schaliger Cluster mit ca. 8000 Rh-Atomen, entsprechend einem magic number Cluster mit  $N = 8217$ .

AAS und CHN-Analyse:

Vor und nach zweimaliger Aufarbeitung (Ligandentfernung) wurde der Cluster mittels AAS und CHN-Analyse charakterisiert. In Tabelle 48 sind die Analyseergebnisse zusammengefasst.

**Tabelle 48:** AAS und CHN-Analysen von **8d-1** bei der Aufarbeitung.

Aufarbeitung	Rh-Gehalt	CHN-Analyse (gef.)		Clusteroberfläche
Anzahl	%	C %	H %	ca.
0	20	35,3	4,2	Rh <sub>1700</sub> L <sub>7800</sub>
1	60	*	*	*
2	90	6,4	0,7	Rh <sub>1700</sub> L <sub>400</sub>
3	100	*	*	-

\* wurde nicht bestimmt

### 5.1.3 Synthese *in situ* ausgehend von Rhodium (III) chlorid

**Rh-Cluster 8b-1 bis 8b-5:** In einem Zweihalskolben mit zwei Stickstoffhähnen werden die eingewogenen Mengen (Tabelle 49) von Rhodiumchlorid und  $5 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  in bidest. Wasser gelöst. Mit einer 2 M NaOH Lösung wird der pH-Wert bei einigen Clustern (Tabelle 49) auf 9 eingestellt. Anschließend wird die Lösung unter Wasserstoffatmosphäre 3 Tage bei Normaldruck und Raumtemperatur gerührt. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich erst braun und dann schwarz. Der pH-Wert sinkt dabei. Nach Abschluss der Reaktion wird der pH-Wert der Clusterlösung mit NaOH-Lösung auf 7 eingestellt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bekommt man den Rh-Cluster als Feststoff. Um überschüssigen Liganden zu entfernen nimmt man den schwarzen Feststoff in 10 mL Ethanol (mit Hilfe eines Ultraschallbades) auf und lässt ihn über Nacht langsam ausfallen. Nach dem Zentrifugieren und Trocknen erhält man den Rh-Cluster als schwarzes, leicht glänzendes Pulver, das sich wieder vollständig in Was-

ser auflösen lässt. Die Entfernung des Liganden wird, wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, durchgeführt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) von nicht gereinigten Clustern:

44.5 (d,  $^3J_{\text{PCCP}} = 62.4$  Hz;  $\text{P}^\beta\text{O}_3\text{Na}_2$ )

20.6 (d,  $^3J_{\text{PCCP}} = 62.4$  Hz;  $\text{P}^\alpha\text{OPh}_2$ );

**Tabelle 49:** Reaktionsparameter der Clustersynthesen Rh 8b-1 – 8b-5.

Cluster	M ( $\text{RhCl}_3$ ) mg	M/L	V ( $\text{H}_2\text{O}$ ) mL	NaOH	TEM nm	N
8b-1	20	1:1	8	+	$3,7 \pm 0,3$	2057
8b-2	20	1:2	10	+	$2,8 \pm 0,3$	923
8b-3	5,5	1:3	10	+	$2,2 \pm 0,3$	309
8b-4	5	1:4	10	-	$2,5 \pm 0,3$	561
8b-5	5	1:5	10	-	$1,5 \pm 0,4$	147

**Tabelle 50:** AAS und CHN-Analysen von 8b-2 und 8b-3 bei der Aufarbeitung.

Cluster	Aufarbeitung	Rh-Gehalt	CHN-Analyse (gef.)		Oberfläche
	Anzahl	%	C %	H %	ca.
	0	23	*	*	*
8b-2	1	70	14,1	2,1	$\text{Rh}_{360}\text{L}_{120}$
	2	80	10,6	1,8	$\text{Rh}_{360}\text{L}_{80}$
8b-3	1	50	22,5	2,9	$\text{Rh}_{360}\text{L}_{90}$

\* wurde nicht bestimmt

## 5.2 Reaktion der Rh-Cluster bei erhöhtem Wasserstoffdruck

### 5.2.1 Reduktion von 7 zu den Rh-Clustern 8a-1 und 8a-2

In einem Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz werden die eingewogenen Mengen (Tabelle 51) von **7** in 15 mL bidest. Wasser gelöst. Anschließend wird die Lösung 3

Tage lang unter erhöhtem Wasserstoffdruck gerührt. Nach dem Entspannen wird der pH-Wert der schwarzen Clusterlösung mittels NaOH-Lösung auf 7 eingestellt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bekommt man die Rh-Cluster als Feststoff. Die Entfernung der überschüssigen Liganden wird, wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, durchgeführt.

**Tabelle 51:** Reaktionsparameter bei der Clustersynthese und AAS-Analyse von **8a-2**, **8a-3**.

Cluster	m (7) mg	M/L	V (H <sub>2</sub> O) mL	H <sub>2</sub> - Druck	NaOH	Rh %	TEM	N ca.
8a-2	37,5	1:1	15 ml	30 bar	-	*70	2,8 ± 0,3	900
8a-3	37,5	1:1	15 ml	60 bar	-	*80	2,5 ± 0,4	550

\*Rh-Gehalt nach zweimaliger Aufarbeitung (Ligandentfernung)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81 MHz, ohne Lock) von nicht gereinigten Clustern:

44.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PCCP</sub> = 62.4 Hz; P<sup>β</sup>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>)

20.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PCCP</sub> = 62.4 Hz; P<sup>α</sup>O(Ph)<sub>2</sub>);

## 5.2.2 Synthese *in situ* ausgehend von Rhodiumsalzen

In einem Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz werden die eingewogenen Mengen von RhCl<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O bzw. von Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>·10 H<sub>2</sub>O und **5** × 2 H<sub>2</sub>O in bidest. Wasser gelöst. Der Cluster **8c-1** wird mit einer 2 M NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 9 eingestellt (Tabelle 52). Anschließend wird die Lösung 2 Tage lang unter 80 bar Wasserstoffdruck gerührt. Nach dem Entspannen wird der pH-Wert der schwarzen Clusterlösung mit NaOH-Lösung auf 7 eingestellt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man die Rh-Cluster als Feststoff. Die Entfernung der überschüssigen Liganden wird wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben durchgeführt.

**Tabelle 52:** Reaktionsparameter bei der Clustersynthese

Cluster	Precursor	m mg	M/L	V (H <sub>2</sub> O) mL	H <sub>2</sub> - Druck	NaOH	TEM
8b-6	RhCl <sub>3</sub>	50	1:1	40	80 bar	-	1,8 ± 0,5
8b-7	RhCl <sub>3</sub>	5	1:5	10	90 bar	-	1,5 ± 0,4
8c-1	Na <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub>	20	1:0,5	15	80 bar	+	2,8 ± 0,2
8c-2	Na <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub>	20	1:1	15	80 bar	-	1,6 ± 0,5

AAS und CHN-Analyse:

Vor und nach zweimaliger Aufarbeitung (Ligandentfernung) wurde der Cluster mittels CHN-Analyse und AAS charakterisiert. In Tabelle 53 sind die Analysenergebnisse zusammengefasst.

**Tabelle 53:** AAS- und CHN-Analysen von Rh 8b-6 bei der Aufarbeitung.

Cluster	Aufarbeitung	Rh-Gehalt	CHN-Analyse (gef.)		Oberfläche
	Anzahl	%	C %	H %	ca.
8b-6	1	60	13,9	2,2	Rh <sub>300</sub> L <sub>40</sub>
	2	80	7,0	1,7	Rh <sub>300</sub> L <sub>20</sub>
	3	100	*	*	-

\* wurde nicht bestimmt

## 6 Darstellung des Bisligandpalladiumkomplexes 9

Natrium-*bis*(2-Diphenylphosphanoethylphosphonato-κO,*P*)palladat(II)  
bzw. Kalium-*bis*(2-Diphenylphosphanoethylphosphonato-κO,*P*)palladat(II)

Zu einer Suspension von 0,10 g (0,29 mmol) Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O bzw. 0,10 g (0,31 mmol) K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> in 2 mL Methanol wird unter Rühren eine Lösung von 0,21 g (0,57 mmol) **5** × 2 H<sub>2</sub>O in 2 mL Methanol gegeben. Es wird 30 min lang gerührt, wobei der entstehende Na<sub>2</sub>[Pd(DPPEP)<sub>2</sub>] (**9**) vollständig in Lösung geht und NaCl bzw. KCl ausfällt. Die Lösung ist leicht trüb. Man filtriert den Niederschlag über eine Glasfritte



**Entfernung der überschüssigen Liganden:** Um überschüssigen Liganden zu entfernen, suspendiert man den dunkelbraunen Feststoff im Ultraschallbad in 5 mL Ethanol und lässt ihn über drei Stunden langsam ausfallen. Nach Zentrifugieren und Trocknen erhält man den Pd-Cluster als braunes Pulver, das sich wieder vollständig in Wasser auflösen lässt. In einem zweiten Aufarbeitungsschritt (Ligandentfernung) lässt man den Pd-Cluster innerhalb 1 Stunde langsam ausfallen.

HRTEM-Aufnahmen:  $d = (4,2 \pm 0,4)$  nm.

Dies ist gemäß Tabelle 15 ein 9-schaliger Cluster mit ca. 2900 Pd-Atomen, entsprechend einem magic number Cluster mit  $N = 2869$ .

$^{31}\text{P}\{1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, ohne Lock):  $\delta =$

31.6, $\text{P}^\alpha$
23.3, $\text{P}^\beta$
38.7 (d, $^3J_{\text{PCCP}} = 62.4$ Hz; $\text{P}^\beta\text{O}_3\text{Na}_2$ , <b>6</b> )
23.6 (d, $^3J_{\text{PCCP}} = 62.4$ Hz; $\text{P}^\alpha$ - $\text{OPh}_2$ , <b>6</b> )

AAS und CHN-Analyse:

Vor und nach zweimaliger Aufarbeitung (Ligandentfernung) wurde der Cluster mittels AAS und/oder CHN-Analyse charakterisiert. In Tabelle 54 sind die Analyseergebnisse zusammengefasst.

**Tabelle 54:** AAS und CHN-Analysen von **Pd10a-1** bei der Aufarbeitung.

Aufarbeitung	Rh-Gehalt	CHN-Analyse (gef.)		Clusteroberfläche
Anzahl	%	C %	H %	ca.
0	20	*	*	*
1	50	*	*	*
2	90	8,1	2,0	$\text{Pd}_{800}\text{L}_{180}$
3	100	*	*	-

\* wurde nicht bestimmt.

### 7.1.2 Synthese *in situ* ausgehend von Pd(ac)<sub>2</sub>

**Pd-Cluster 10b-4, 10b-5:** In einem Zweihalskolben mit zwei Stickstoffhähnen werden die eingewogenen Mengen (Tabelle 55) von Rhodiumchlorid und  $5 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  in bidest. Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Wasserstoffatmosphäre drei Tage bei Normaldruck und Raumtemperatur gerührt. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich erst braun und dann schwarz. Nach Abschluss der Reaktion wird der pH-Wert der Clusterlösung mit NaOH-Lösung auf 6 eingestellt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels bekommt man den Pd-Cluster als Feststoff. Die Entfernung des überschüssigen Liganden wird wie oben beschrieben durchgeführt.

**Tabelle 55:** Reaktionsparameter bei der Pd-Clustersynthese 10b- 4, 10b- 5.

Cluster	m Pd(ac) <sub>2</sub> mg	M/L	V (H <sub>2</sub> O) mL	TEM	N ca.
10b-4	15	1:1	10	4,3 ± 0,5	3900
10b-5	70	1:2	30	4,6 ± 0,4	3900

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81 MHz, ohne Lock): [AB]<sub>2</sub> δ [ppm]:

31.6, P<sup>α</sup>

23.3, P<sup>β</sup>

38.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PCCP</sub> = 62.4 Hz;  
P<sup>β</sup>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>, **6**)

23.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PCCP</sub> = 62.4 Hz; P<sup>α</sup>-  
OPh<sub>2</sub>, **6**)

### 7.2 Synthese der Pd-Cluster unter Normaldruck mit CO

**Pd 10b-7:** 19 mg Pd (ac)<sub>2</sub> (0,08 mmol) von werden mit 62 mg (0,17 mmol)  $5 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  in 6 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird unter CO-Atmosphäre gesetzt und 4 Tage bei Normaldruck und Raumtemperatur gerührt. Lösung färbt sich nach 4 Tagen schwarz. Nach dem Einengen des Lösungsmittels erhält man den Pd-Cluster als Feststoff.

HRTEM-Aufnahmen:  $d = (4,5 \pm 0,7)$  nm.

Dies ist nach Tabelle 15 ein 10-schaliger Cluster mit ca.  $N = 3900$

Dies ist gemäß Tabelle 15 ein 10-schaliger Cluster mit ca. 4000 Pd-Atomen, entsprechend einem magic number Cluster mit  $N = 3871$ .

### 7.3 Synthese der Pd-Cluster bei erhöhtem Wasserstoffdruck

#### 7.3.1 Reduktion von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{DPPEP})_2]$ (**9**)

In einem Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz werden die eingewogenen Mengen (Tabelle 56) von **9** in 15 mL bidest. Wasser bzw. 15 mL Methanol gelöst. Anschließend wird die Lösung 10 Tage lang unter 30 °C und 30 bar Wasserstoffdruck gerührt. Nach dem Entspannen wird der pH-Wert der schwarzen Clusterlösung mittels NaOH-Lösung auf 6 eingestellt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels erhält man die Pd-Cluster als Feststoff. Die Entfernung der überschüssigen Liganden wird wie in Kapitel 7.1.1 beschrieben durchgeführt.

**Tabelle 56:** Reaktionsparameter bei der Pd-Clustersynthese und AAS-Analyse von **10a-2**, **10a-3**.

Cluster	m ( <b>9</b> ) mg	V (LM)	H <sub>2</sub> - Druck	NaOH	Pd-Gehalt %	TEM	N ca.
10a-2	40	H <sub>2</sub> O	30 bar	-	‡80	$3,5 \pm 0,4$	1400
10a-3	40	MeOH	30 bar	-	*	$4,0 \pm 0,6$	2000

\* wurde nicht bestimmt

‡ Pd-Gehalt nach zweimaliger Aufarbeitung (Ligandentfernung)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, ohne Lock):  $[\text{AB}]_2$   $\delta$  [ppm]:

$\delta = 31.4$ ,  $\text{P}^\alpha$

$\delta = 23.5$ ,  $\text{P}^\beta$

38.5 (d,  $^3J_{\text{PCCP}} = 62.4$  Hz;  
 $\text{P}^\beta\text{O}_3\text{Na}_2$ , **6**)

23.2 (d,  $^3J_{\text{PCCP}} = 62.4$  Hz;  $\text{P}^\alpha$ -  
 $\text{OPh}_2$ , **6**)

### 7.3.2 Synthese *in situ* ausgehend von Palladiumsalzen

In einem Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz werden die eingewogenen Mengen (Tabelle 57) Pd(ac)<sub>2</sub> bzw. K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>·3 H<sub>2</sub>O und 5 × 2 H<sub>2</sub>O in bidest. Wasser gelöst. Der Cluster **10c-2** wird mit einer 2 M NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 9 eingestellt. Anschließend werden die Lösungen 3 Tage lang unter Wasserstoffdruck gerührt. Nach dem Entspannen wird der pH-Wert der schwarzen Clusterlösung mit NaOH-Lösung auf 6 eingestellt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man die Cluster als Feststoff. Pd-Cluster 10b-1 und 10b-2 werden bei 40 °C synthetisiert. Die Entfernung des überschüssigen Liganden wird wie in Kapitel 7.1.1 durchgeführt.

**Tabelle 57:** Reaktionsparameter bei der Pd-Clustersynthese.

Cluster	Precursor	m mg	M/L	V (LM) mL	H <sub>2</sub> -Druck bar	TEM
10b-1	Pd(ac) <sub>2</sub>	15	1:2	10 (H <sub>2</sub> O)	60	3,0 ± 0,3
10b-2	Pd(ac) <sub>2</sub>	50	1:2	20 (MeOH)	60	4,4 ± 0,5
10b-6	Pd(ac) <sub>2</sub>	10	1:3	15 (H <sub>2</sub> O)	90	3,8 ± 0,8
10c-2	K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	20	2:1	20 (H <sub>2</sub> O)	90	3,4 ± 0,3

AAS und CHN-Analyse:

Vor und nach einmaliger Aufarbeitung (Ligamentfernung) wurde der Cluster mittels CHN-Analyse und AAS charakterisiert. In Tabelle 58 sind die Analysenergebnisse zusammengefasst.

**Tabelle 58:** AAS- und CHN-Analysen von Pd 10b-1 und Pd 10c-2 bei der Aufarbeitung.

Pd-Cluster	Aufarbeitung	Pd-Gehalt	CHN-Analyse (gef.)		Clusteroberfläche ca.
	Anzahl	%	C %	H %	
10b-1	0	20	35,3	3,6	Pd <sub>360</sub> L <sub>1000</sub>
	1	30	31,2	3,7	Pd <sub>360</sub> L <sub>600</sub>
10c-2	0	60	15,9	2,5	Pd <sub>500</sub> L <sub>200</sub>

## 8 Darstellung des Bisligandplatinkomplexes 11

Natrium-*bis*(2-Diphenylphosphanoethylphosphonato- $\kappa$ O,*P*)platinat(II)

Zu einer Suspension von 10 mg (0,024 mmol)  $K_2PtCl_4$  in 7 mL Methanol wird unter Rühren eine Lösung von 18 mg (0,048 mmol) **5**  $\times$  2  $H_2O$  in 3 mL bidest. Wasser gegeben. Es wird 30 min lang gerührt, wobei der entstehende Komplex **9** vollständig in Lösung geht und KCl ausfällt. Man filtriert den Niederschlag über eine Glasfritte (Porengröße 3) ab und engt die Lösung im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur bis zur Trockene ein. Man erhält einen feinen beigefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 19 mg (95 % d. Th.)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta$  [ppm]

[AB] <sub>2</sub> 66.2%,	19.8, P <sup><math>\alpha</math></sup>
[AB] <sub>2</sub> X 33.8%,	0.6, P <sup><math>\beta</math></sup> mit $^{195}Pt$ -Satelliten: $^1J_{PPt}=38$ 18 Hz

$^1H$ -NMR (500 MHz, $D_2O$ ):	7.9-7.2 (m, 20 H; $C_6H_5$ )
	3.0-2.6 (m, 4 H; $C^2H_2$ )
	1.8-1.6 (m, 4 H; $C^1H_2$ )

$C_{28}H_{28}Na_2O_6P_4Pt$ : (825.48 g/mol)

MS (FAB<sup>+</sup>, NBA):  $m/z$  (%)=848 (1)  $[M+Na]^+$ , 827 (10)  $[M+2H]^+$ , 804 (12)  $[M+2H-Na]^+$

MALDI (in  $CH_3OH$ ):  $m/z$  = 825 (M), 849  $[M+Na+H]^+$ , 847  $[M+Na-H]^+$ , 827  $[M+2H]^+$ , 803  $[M-Na+H]^+$ , 781  $[M+2H-2Na]^+$ , 757  $[M-3Na+H]^+$

## 9 Darstellung der Pt-Cluster

### 9.1 Synthesen der Pt-Cluster unter Normaldruck des Wasserstoffgases

### 9.1.1 Reduktion von $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{DPPEP})_2]$ (**11**)

**Pt 12a-1:** 20 mg (0,024 mmol) von **11** werden in 20 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Wasserstoffatmosphäre gesetzt und 5 Tage bei Normaldruck und Raumtemperatur gerührt. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich nach mehreren Tagen braun. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man den Pt-Cluster als Feststoff.

**Entfernung der überschüssigen Liganden:** Um überschüssigen Liganden zu entfernen, suspendiert man den dunkelbraunen Feststoff im Ultraschallbad in einem Methanol/Ethanol Gemisch (1:4) (insgesamt 10 mL). Dann lässt man ihn über einen Zeitraum von einer Stunde langsam ausfallen. Nach dem Zentrifugieren und Trocknen erhält man den Pt-Cluster als braunes Pulver, das sich wieder vollständig in Wasser auflösen lässt. In einem zweiten Aufarbeitungsschritt lässt man den Pt-Cluster in 20 bis maximal 30 Minuten ausfallen.

HRTEM-Aufnahmen:  $d = (4,2 \pm 0,4)$  nm.

Dies ist gemäß Tabelle 15 ein 9-schaliger Cluster mit ca. 3000 Pt-Atomen, entsprechend einem magic number Cluster mit  $N = 2869$ .

### 9.1.2 Synthese *in situ* ausgehend von $\text{K}_2\text{PtCl}_4$

**Pt-12b-3** In einem Zweihalskolben mit zwei Stickstoffhähnen werden 54 mg (0,13 mmol) von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und 97 mg (0,26 mmol) 2-Diphenylphosphanoethylidinatiumphosphonat **5** in bidest. Wasser gelöst. Mit einer 2 M NaOH-Lösung wird der pH-Wert auf 9 eingestellt. Anschließend wird die Lösung unter Wasserstoffatmosphäre fünf Tage bei Normaldruck und Raumtemperatur gerührt. Die zunächst hellrosa Lösung färbt sich braun. Der pH-Wert sinkt dabei. Nach Abschluss der Reaktion wird der pH-Wert der Clusterlösung mit NaOH-Lösung auf 5 eingestellt. Nach Einengen des Lösungsmittels bekommt man den Pt-Cluster als Feststoff. Die Entfernung der überschüssigen Liganden wird wie in Kapitel 9.1.1 beschrieben, durchgeführt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, ohne Lock):  $\delta$  [ppm]

[AB]<sub>2</sub> 66.2 %, 19.6, P<sup>α</sup>  
 [AB]<sub>2</sub>X 33.8 %, 0.4, P<sup>β</sup> mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sateliten:  $^1J_{\text{Pt}} = 3820$  Hz  
 44.1 (d,  $^3J_{\text{PCCP}} = 62.4$  Hz;  $\underline{\text{P}}^{\beta}\text{O}_3\text{Na}_2$ , **6**)  
 20.1(d,  $^3J_{\text{PCCP}} = 62.4$  Hz;  $\underline{\text{P}}^{\alpha}\text{OPh}_2$ , **6**)

HRTEM-Aufnahmen:  $d = (3,5 \pm 0,5)$  nm.

Dies ist gemäß Tabelle 15 ein 7-schaliger Cluster mit ca. 1400 Pt-Atomen, entsprechend einem magic number Cluster mit  $N = 1415$ .

AAS und CHN-Analyse:

Vor und nach einmaliger Aufarbeitung (Ligamentfernung) wurde der Cluster mittels CHN-Analyse und AAS charakterisiert. In Tabelle 59 sind die Analysenergebnisse zusammengefasst.

**Tabelle 59:** AAS- und CHN-Analysen von **Pt 12b-3** bei der Aufarbeitung.

Aufarbeitung	Pt-Gehalt	CHN-Analyse (gef.)		Clusteroberfläche
Anzahl	%	C %	H %	ca.
0	30	29,1	2,6	Pt <sub>500</sub> L <sub>2000</sub>
1	80	8,1	1,5	Pt <sub>500</sub> L <sub>240</sub>

## 9.2 Synthesen der Pt-Cluster bei erhöhtem Wasserstoffdruck

### 9.2.1 Reduktion von $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{DPPEP})_2]$ (**11**)

In einem Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz werden 10 mg (0,012 mmol) des **11** in 10 mL bidest. Wasser gelöst. Mit einer 2 M NaOH-Lösung wird der pH-Wert auf 9 eingestellt. Anschließend wird die Lösung drei Tage lang unter 60 bar Wasserstoffdruck gerührt. Nach dem Entspannen wird der pH-Wert der schwarzen Clusterlösung mittels NaOH-Lösung auf 5 eingestellt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels bekommt man die Pt-Cluster als braunen Feststoff. Die Entfernung der überschüssigen Liganden wird wie in Kapitel 9.1.1 beschrieben durchgeführt.

HRTEM-Aufnahmen:  $d=(2,1 \pm 0,5)$  nm.

Dies ist gemäß Tabelle 15 ein 5-schaliger Cluster mit ca. 600 Pt-Atomen, entsprechend einem magic number Cluster mit  $N = 561$ .

## 10 Darstellung der Rh-, Pd- und Pt-Cluster mit ODPPEP (6)

In einem Zweihalskolben mit zwei Stickstoffhähnen werden die eingewogenen Mengen (Tabelle 60) der Metallsalze mit einem zweifachen Überschuss von **6** in bidest. Wasser gelöst. Mit einer 2 M NaOH-Lösung wird der pH-Wert auf 9 eingestellt. Anschließend wird die Lösung unter Wasserstoffatmosphäre drei Tage (Rh-Cluster) bzw. fünf Tage (Pd- und Pt-Cluster) bei Normaldruck und Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbt sich bei Rh-Clustern schwarz und bei Pd- und Pt-Clustern braun. Nach Abschluss der Reaktion wird der pH-Wert der Clusterlösung mit NaOH-Lösung auf 7 bei Rh-Cluster und auf 6 bei Pd- und Pt-Cluster eingestellt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels bekommt man die Rh-Cluster als schwarzen Feststoff. Pd- und Pt-Cluster sind dunkelbraune Feststoffe. Alle Cluster lassen sich wieder vollständig in Wasser auflösen.

**Tabelle 60:** Reaktionsparameter der Clustersynthesen.

Cluster	Precursor	m mg	V (LM) mL	TEM nm
Rh 13a-1	RhCl <sub>3</sub>	50	6 (H <sub>2</sub> O)	3,9 ± 0,4
Pd 13a-1	Pd(ac) <sub>2</sub>	20	2 (MeOH) / 8 (H <sub>2</sub> O)	4,2 ± 0,4
Pd 13a-2	K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	20	20 (H <sub>2</sub> O)	3,4 ± 0,4
Pt 13a-1	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	20	20 (H <sub>2</sub> O)	4,3 ± 0,5

## 11 Katalyseversuche

### 11.1 Hydrierung unter Normaldruck H<sub>2</sub>

Die Hydrierung wird in einem 50 mL Kolben unter intensivem Rühren bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Wasserstoffzugabe erfolgt über eine Gasbürette mit Wasser als Sperrmedium, wobei der Wasserstoffdruck etwa ein bar beträgt. Nach kurzem Spülen mit Wasserstoffgas erfolgt die Zugabe von 1-Hexen und Katalysatorlösung. Die Reaktionsverläufe werden gasvolumetrisch verfolgt. Im Intervall von einigen Stunden (1-Hexen, 1,4-Cyclohexadien und Benzol) werden Proben des jeweiligen Reaktionsgemische IR- spektroskopisch bzw. gaschromatographisch untersucht. Anhand der Abnahme der C=C-Valenzschwingung des Hexens bzw. des Benzols lässt sich der prozentuelle Umsatz zu Hexan bzw Cyclohexan ermitteln. Dafür setzt man Intensitäten der Banden in folgendes Verhältnis:

$$\text{Hexen bzw. Benzol (\%)} = \frac{\text{Intensität (1-Hexen bzw. Benzol)}}{\text{Intensität Katalysegemisch}} \times 100\%$$

Die Versuchsparameter und Produktzusammensetzungen sind in Tabelle 61 zusammengefasst.

**Tabelle 61:** Die Versuchsparameter bei Normaldruckhydrierung von 1-Hexen, Benzol und Cyclohexadien mit **Rh 8b-3** bei 25 °C.

Substrat	V mL	V(Cluster) mL	Zeit h	Ausbeute % Produkt	TOF h <sup>-1</sup>
1-Hexen	3	1,5	6	95 Hexan	550
1,4-Cyclohexadien	1,5	0,8	12	36 Cyclohexan	280
Benzol	1,5	1,5	50	18 Cyclohexan	20

Gemäß dieser Vorschrift wird die Hydrierung von 1-Hexen mit **Pd 13-a** durchgeführt.

**Parameter:**

1 mL wässriger **Pd13-a**-Lösung mit 2,9  $\mu\text{mol/ml}$  Pd-Gehalt

3 mL 1-Hexen

T = 25 °C

t = 11,5 Std.

Die Ausbeute wurde IR-spektroskopisch bestimmt:

Ausbeute 12 %

TOF = 30  $\text{h}^{-1}$

## 11.2 Katalytische Hydrierung bei erhöhtem Wasserstoffdruck

Die Hydrierungen von 1-Hexen bzw. Benzol wurden nach folgender allgemeinen Versuchsvorschrift durchgeführt:

Die Katalysatorlösungen und die Substrate werden in 100 mL Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz und magnetischer Rührung übergeführt. Nach zweimaligem Spülen mit Wasserstoffgas werden unter Rühren 20 bar Wasserstoffgas aufgepresst. Für Katalysen unter inerten Bedingungen werden die Katalysatorlösungen entgast und unter Stickstoff in einen sekurierten Autoklaven übergeführt. Das Substrat wird mittels einer Spritze im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Anschließend werden 20 bar Wasserstoff aufgepresst und gerührt.

Innerhalb weniger Minuten wird ein Druckabfall im Autoklaven sichtbar. Nach einer bestimmten Reaktionszeit bei Raumtemperatur und maximaler Rührgeschwindigkeit (500 U/min) wird der Autoklav entspannt. Die organische Phase wird abgetrennt und IR-spektroskopisch bzw. gaschromatographisch untersucht. Alle Katalysen wurden unter 20 bar Wasserstoffgas durchgeführt.

Gemäß dieser Vorschrift werden 2 mL 1-Hexen (Tabelle 62) bzw. 2 - 4 mL Benzol mit 1 mL Clusterlösung hydriert (Tabelle 63).

**Tabelle 62:** Übersicht der Ergebnisse der 1-Hexen Hydrierung (25 °C, p = 20 bar) sowie der elektronenmikroskopisch bestimmten Partikeldurchmesser.

<b>Cluster</b>	<b>Größe nm</b>	<b>M-Gehalt μmol/mL</b>	<b>Zeit Min</b>	<b>Ausbeute (% Hexan)</b>	<b>TOF h<sup>-1</sup></b>
Rh 8a-1*	6,2	15,7	20	48	2100
Rh 8d-1	5,8	5,0	55	65	2200
Rh 8b-1	3,7	9,5	13	41	3100
Rh 8a-2	3,1	4,8	20	68	3500
Rh 8b-2	2,8	7,6	21	68	4100
Rh 8b-3	2,2	2,1	24	30	5700
Rh 8b-6	1,8	4,7	20	60	6200
Rh 8c-2	1,6	2,2	21	76	15800
Pd 10b-5	4,6	2,3	70	21	1200
Pd 10a-1	4,2	8,9	30	39	1400
Pd 10c-2	3,4	2,9	40	100	9100
Pt 12b-3	3,5	4,8	90	94	2100
5% Rh/C 10 mg	-	-	30	3	170
10% Pd/C 20 mg	-	-	15	27	1350
10% Pt/C 10 mg	-	-	30	4	220

\*wurde 0,8 ml für die Katalyse eingesetzt.

**Tabelle 63:** Übersicht der Ergebnisse der Benzol Hydrierung (25°C, p = 20 bar, pH=7) sowie der elektronenmikroskopisch bestimmten Partikeldurchmesser.

Cluster	Größe nm	Gehalt µmol/mL	V (Benzol) mL	Zeit h	Ausbeute (% Produkt)	TOF h <sup>-1</sup>
Rh 8a-1	6,2	15,7	4	72	2	1
Rh 8b-1	3,7	9,5	4	72	12,4	40
Rh 8a-2	3,1	4,8	2	89	100	50
Rh 8b-2	2,8	4,8	4	72	47	60
Rh 8b-3	2,2	3,0	3	72	53	80
Rh 8b-6	1,8	4,7	2	2	1,4	130
Rh 8c-2	1,6	2,2		6,6	12	180
Pd 10a-1	4,2	4,2	8,9	48	2	1
Pt 12b-3	3,5	3,5	2	46	3	3
5%Rh/C 20 mg	-	-	4	72	0	0
10 %Pd/C 20 mg	-	-	4	72	0	0
10% Pt/C 20 mg	-	-	4	72	0	0

### 11.3 Hydrierung von 1-Hexen bei pH 4 - 10

Für die Hydrierung von 1-Hexen bei verschiedenen pH-Werten wird jeweils 1 mL des Clusters mit 1 mL der entsprechenden Pufferlösung vereinigt und 10 Minuten gerührt. Die pH-Werte wurden mittels Puffer-Lösungen und HAc/NaOH-Gemischen eingestellt (Tabelle 64) und von pH-Wert 3 bis 10 variiert. Zu der Cluster-Pufferlösung werden 2 mL 1-Hexen gegeben und bei 25 °C und 20 bar Wasserstoffgases hydriert. Die organische Phase wird IR-spektroskopisch untersucht.

**Tabelle 64:** Benutzte Pufferlösungen.

pH-Wert	benutzte Pufferlösung
4	NaOH/C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> (Citronensäure)/NaCl
5	NaOH/C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
7	KH <sub>2</sub> OP <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
9	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> /HCl
10	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> /NaOH

### 11.4 Katalytische Hydrierung von Benzolderivaten

Je 2 mL Substrat werden in 100 mL Rührautoklaven übergeführt, mit 1 mL Rh-Clusterlösung versetzt und nach zweimaligem Spülen mit Wasserstoff unter den in Tabelle 65 aufgeführten Bedingungen 3 Tage hydriert. Die organischen Phasen werden mittels GC/MS analysiert.

**Tabelle 65:** Parameter und Ergebnisse der katalytischen Hydrierung von Benzolderivaten mit Rh-Clustern.

Substrat	Cluster	Größe nm	H <sub>2</sub> -Druck bar	T °C	Zeit h	Produkt
Phenol	Rh 8a-3	2,5	25	50°	117	2-Cyclohexen-1-ol
Brombenzol	Rh 8a-3	2,5	25	50°	117	6-Bromo-1,4-cyclohexadien
Toluol	Rh 8b-1	3,7	50	25°	106	Methylcyclohexan
Styrol	Rh 8a-2	3,1	60	25°	115	Ethylbenzol
Anisol	Rh 8a-3	2,5	40	25°	86	Methoxycyclohexan
Benzonitril	Rh 8a-3	2,5	40	25°	106	-
Nitrobenzol	Rh 8b-2	2,8	80	60°	86	Anilin
Anilin	Rh 8a-2	3,1	25	50°	72	-

### 11.5 Hydrierung von Nitrobenzol

1 mL Rh-Cluster und 2 mL Nitrobenzol werden in einen 100 mL Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz und magnetischer Rührung übergeführt. Nach zweimaligem Spülen (mit Wasserstoffgas) wird Wasserstoff aufgespresst und bei maximaler Rührgeschwindigkeit (500 U/min) gerührt. Nach einer bestimmten Reaktionszeit (Tabelle 66) wird der Autoklav entspannt. Die organische Phase wird abgetrennt und gaschromatographisch untersucht.

Die Katalyseparameter und die Ergebnisse sind in Tabelle 66 zusammengefasst.

**Tabelle 66:** Parameter und Ergebnisse der katalytischen Hydrierung von Nitrobenzol mit Rh- Clustern.

<b>Cluster</b>	<b>Größe nm</b>	<b>H<sub>2</sub>-Druck bar</b>	<b>T °C</b>	<b>Zeit h</b>	<b>Ausbeute (% Produkt)</b>	<b>TOF h<sup>-1</sup></b>
Rh 8b-6	1,8	60	25	11,7	79	280
Rh 8b-6	1,8	60	60	2,8	47	700
Rh 8c-1	2,8	60	25	21	33	140
Rh 8c-1	2,8	60	60	3,2	16	450
Rh 8c-1	2,8	80	60	13	81	550

### 11.6 Hydroformylierung von 1-Hexen

Ein 100 mL Edelstahllautoklav wird mit 16 mmol Hexen (2,0 mL) in 4 mL Chloroform und mit 1 mL Rh-Clusterlösung bzw. 1 mL Pd-Clusterlösung befüllt. Nach Aufpressen von 30 bar Wasserstoff und 30 bar Kohlenstoffmonoxid bei bestimmter Temperatur (Tabelle 67) und mit einer Rührgeschwindigkeit von 500 U/min wird gerührt. Die Produktlösungen werden per GC-MS untersucht.

In Tabelle 67 sind die Versuchsparameter und Ergebnisse zusammengefasst.

**Tabelle 67:** Parameter und Ergebnisse der katalytischen Hydroformylierung von 1-Hexen.

<b>Cluster</b>	<b>Größe nm</b>	<b>H<sub>2</sub>-Druck bar</b>	<b>CO-Druck bar</b>	<b>T °C</b>	<b>Zeit h</b>	<b>TOF h<sup>-1</sup></b>	<b>TON</b>	<b>n/iso [%]</b>
Rh 8a-1	6,2	30	30	30	22,8	30	600	70/30
Rh 8b-1	3,7	30	30	30	16	35	540	56/44
Rh 8b-1	3,7	15	15	60	16	170	2720	64/36
Rh 8b-3	2,2	30	30	30	16	130	2070	59/41
Pd 10a-1	4,2	30	30	40	16,6	6	100	42/58

## E Anhang

### 1 Mathematische Beschreibung der Standard-XP-Spektren

Die Standardspektren der XPS-Messungen werden mathematisch mit den folgenden Gleichungen beschrieben:

$$I_{St} = \sum_i H_i \cdot GLT_i \quad (20)$$

$$GLT = (GL + \delta(1-GL) \cdot T) \quad (21)$$

mit

$$T = TM \cdot CT + (1-TM) \cdot \exp(-D ET) \quad (22)$$

$$GL = \left[ 1 + \frac{M \cdot (x - x_0)}{\beta^2} \exp \left( \frac{(1-M) \ln 2 (x - x_0)^2}{\beta^2} \right) \right]^{-1} \quad (23)$$

M - Gauss – Lorentz - Verhältnis G/L (1 = Lorentz, 0 = Gauss)

H - Peakhöhe

GL - Gauss - Lorentz- Funktion

T - Tail- Funktion

TM - Tail – Parameter - Verhältnis CT/ET

CT - konstanter Tail- Parameter

ET - exponentieller Tail - Parameter

D - Abstand vom Peakmittelpunkt in Messkanälen

x - Energiewert, wobei  $x_0$  = Energiewert des Peakmaximums

$\beta$  - Peakbreitenparameter

St - Standard

$\delta$  - Fensterfunktion

**F Literaturverzeichnis**

- [1] A. F. Holleman, E. Wiber, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1995**, de Gruyter, Berlin, 101. Aufl., 1354.
- [2] M. Faraday, *Philos. Trans. Royal Soc. London*, **1857**, 147, 145-181.
- [3] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Faraday Discuss.* **1951**, 11, 55-75.
- [4] T. Graham, *Philos. Trans. Royal Soc. London* **1861**, 151, 183-190.
- [5] G. Schmid, *Materials Chemistry and Physics* **1991**, 29, 133-142.
- [6] G. Schmid, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 417-424.
- [7] O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, 47, 1121-1124.
- [8] V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, G. Ciani, S. Martinengo, W. M. Anker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 859 - 860.
- [9] G. Schmid, R. Boese, R. Pfeil, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calls, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **50**, **1981**, 114, 3634-3642.
- [10] G. Schmid, B. Morun, J.-O. Malm, *Angew. Chem.* **1989**, 101, (6), 772-773.
- [11] G. Schmid, N. Klein, B. Morun, A. Lehnert, *Pure & Appl. Chem.* **1990**, 62, (6), 1175-1177.
- [12] T. P. Martin, *Physics Reports* **1996**, 273, 199-241.
- [13] W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1989**, 101, (2), 135-260.
- [14] G. Schmid, *Chemie in unserer Zeit* **1988**, 22, (3), 85-92.
- [15] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 706-726.
- [16] H. Bönemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455-2480.
- [17] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3757-3778.
- [18] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401-7402.
- [19] M. T. Reetz, M. Winter, R. Breinbauer, T. Thurn-Albrecht, W. Vogel, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1084-1094.
- [20] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *J. Macromol. Sci-Chem.* **1978**, A12, 1117-1141.
- [21] H. Hirai, *J. Macromol. Sci-Chem.* **1979**, A 13, 633-649.
- [22] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *J. Macromol. Sci-Chem.* **1979**, A13, 727-750.
- [23] C. K. Tan, V. Newberry, T. R. Webb, *J. Chem. Soc. Dalton Tran.* **1987**, 1299-1303.
- [24] L. Hernandez, F. F. Nord, *J. Colloid Sci.* **1948**, 3, 363-375.

- [25] Y. Nakao, K. Kaeriyama, *Chem. Lett.* **1983**, 949-950.
- [26] C. Larpent, H. Patin, *J. Mol. Catal.* **1988**, 44, 191-195.
- [27] H. Bönemann, R. Brinkmann, R. Köppler, P. Neiteler, J. Richter, *Adv. Mater.* **1992**, 4, (12), 804-806.
- [28] *Chem. Ber.* **50** **1917**, 722-737.
- [29] G. Gutbier, E. Leutheusser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, 149, 181-190.
- [30] L. N. Lewis, N. Lewis, *Chemistry of Materials* **1989**, 1, 106-114.
- [31] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, Dinjus, E., *Angew. Chem.* **1991**, 103, (10), 1344-1346.
- [32] G. Schmid, *Polyhedron* **1988**, 7, (22/23), 2321-2329.
- [33] G. Schmid, N. Klein, L. Korste, U. Kreibig, D. Schönauer, *Polyhedron* **1988**, 7, (8), 605-608.
- [34] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709-1727.
- [35] G. Schön, U. Simon, *Colloid Polym. Sci.* **1995**, 273, 202-218.
- [36] G. Schön, U. Simon, *Colloid Polym. Sci.* **1995**, 273, 101-117.
- [37] H. H. A. Smit, R.C. Thiel, L.J. de Jongh, *Solid State Comm.* **1988**, 65, (9), 915-920.
- [38] G. Schmidt, (*Hrsgb.*) *Cluster and Colloids, From Theory to Application* **1994**, VCH Weinheim.
- [39] L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2693-2730.
- [40] T. G. Southern, *Polyhedron* **1989**, 8, (4), 407-413.
- [41] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie* **1990**, Teubner Verlag Stuttgart.
- [42] I. T. Horvath, P. T. Anastas, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2169-2173.
- [43] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 686 - 694.
- [44] R. L. Lankey, P. T. Anastas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 4498-4502.
- [45] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Commun.* **1999**, 535-536.
- [46] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds* **1996**, VCH, Weinheim.
- [47] G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis* **1996**, VCH, Weinheim.
- [48] H. Fuhrmann, T. Dwars, G. Oehme, *Chemie in unserer Zeit* **2003**, 37, 40-50.
- [49] J. Falbe, H. Bahrmann, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, 15, 37-45.

- [50] B. Auch-Schwelk, C. Kohlpaintner, *Chemie in unserer Zeit*, **2001**, 35, (5), 306-312.
- [51] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3926-3945.
- [52] F. Joó, Z. Tóth, M. T. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, (25), L61-62.
- [53] F. Joó, Z. Tóth, *J. Mol. Catal.* **1980**, 8, 369-383.
- [54] E. G. Kuntz, *Chemtech*, **1987**, 570-575.
- [55] F. Joó, E. Papp, A. Kathó, *Topics in Catalysis* **1998**, 5, 113-124.
- [56] J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. F. Young, *Chem. Commun.* **1965**, 2.
- [57] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1966**, A, 1711-1732.
- [58] W. A. Herrmann, C.W. Kohlpainter, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 1588-1609
- [59] S. Klütze, *Dissertation* **1999**, Universität Düsseldorf.
- [60] S. Ganguly, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3500-3501.
- [61] S. Ganguly, D. M. Roundhill, *Organometallics* **1993**, 12, 4825-4832.
- [62] G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 109-111.
- [63] G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1971-1974.
- [64] R. B. King, P. N. Kapoor, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 766-767.
- [65] R. B. King, J. C. Cloyd jun., P. N. Kapoor, *J. Chem Soc., Perkin Trans.* **1973**, 2226-2229.
- [66] J. Freiberg, A. Weigt, *J. prakt. Chem.* **1993**, 335, 337-344.
- [67] M. H. Bride, W. A. W. Cummings, W. Pickles, *J. Appl. Chem.* **1961**, 352-354.
- [68] C. E. McKenna, M. T. Higa, N. H. Cheung, M. C. McKenna, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, (2), 155-158.
- [69] T. Allmann, R. G. Goel, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 716.
- [70] S. O. Grim, W. McFarlane, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 2071.
- [71] A. E. Martell, R. M. Smith, *Critical Stability Constants* Vol. 5, Plenum Press: New York, **1982**
- [72] A. E. Martell, R. M. Smith, *Critical Stability Constants* Vol. 5, Plenum Press: New York, 1989.
- [73] J. Podlahova, B. Kratochvil, V. Langer, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2160-2164.
- [74] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2658-2666.
- [75] O. Krampe, C.-E. Song, W. Kläui, *Organometallics* **1993**, 12, 4949-4954.

- [76] J. Glöckler, S. Klützke, W. Meyer-Zaika, A. Reller, F.J. Garcia-Garcia, H. H. Strehblow, P. Keller, E. Rentschler, W. Kläui, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1183 - 1186.
- [77] W. Yu, W. Tu, W. Liu, *Langmuir* **1999**, 15, 6-9.
- [78] C. Larpent, R. Dabard, H. Patin, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2922-2924.
- [79] C. Larpent, R. Dabard, H. Patin, *New J. Chem.* **1988**, 12, 907-913.
- [80] *Handbook of chemistry und physics* **1975**, 56th Ed., CRC Pr.
- [81] S. Burnet, T. Yonezawa, J. J. van der Klink, *J. Phys. Condens. Matter.* **2002** 14, 7135-7145.
- [82] C. Barreteau, R. Guirado-López, D. Spanjaard, M. C. Desjonquères, A. M. Olés, *Phys. Rev.* **2000**, B 61, 7781-7794.
- [83] Z-Q. Li, J-Z. Yu, K. Ohno, Y. Kawazoe, *J. Phys. Condens. Matter.* **1995**, 7, 47-53.
- [84] A. J. Cox, J. G. Louderback, S. E. Apsel, L. A. Bloomfield, *Phys. Rev.* **1994**, B 49, 12295-12298.
- [85] P. Keller, *Dissertation* **2006**, Universität Düsseldorf.
- [86] J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc.* **1976**, 8, 129.
- [87] J. M. Abels, *Diplomarbeit* **1990**, Universität Düsseldorf.
- [88] J. M. Abels, *Dissertation* **1997**, Universität Düsseldorf.
- [89] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surface and Interface Analysis* **1979**, 1, 2-11.
- [90] J. Chastain, J. F. Moulder, W. F. Stickle, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* **1995**, Physical Electronics, Inc.
- [91] <http://www.uni-konstanz.de/sfb513/reports/2002-2004/A07.pdf> am 10.09.2007.
- [92] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie* **1981**, 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1729.
- [93] W. Stöber, A. Fink, E. J. Bohn, *Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62-69.
- [94] M. Meyer, *Diplomarbeit* **2006**, Universität Düsseldorf.
- [95] J. Verkade, L. D. Quin, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* **1987**, VCH.
- [96] D. D. Ellis, G. Harrison, A. G. Orpen, H. Phetmung, P.G. Pringle, J. G.deVries, H. Oevering, *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* **2000**, 671-675.
- [97] G. Guerrero, P. H. Mutin, F. Dahan, A. Vioux, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 113-120.

- [98] Z. Rohlik, P. Holzhauser, J. Kotek, J. Rudovsky, I. Nemeč, P. Hermann, I. Lukes, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2409-2423.
- [99] S. Özkar, R. G. Finke, *Langmuir* **2003**, 19, 6247-6260.
- [100] V. K. LaMer, R. H. Dinigar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847-4854.
- [101] M. A. Watzky, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10382-10400.
- [102] B. J. Hornstein, R. G. Finke, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 139-150.
- [103] D. Sinou, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 221-237.
- [104] B. Poelsema, L. S. Brown, K. Lenz, L. K. Verheij, G. Comsa, *Surf. Sci.* **1986**, 171, 395-400.
- [105] R. Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.* **1969**, 15, 189-230.
- [106] J. M. Thomas, B. F. Johnson, R. Raja, G. Sankar, P.A. Midgley, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 20-30.
- [107] J. C. Jansen, Z. Shan, L. Marchese, W. Zhou, N. van der Puil, T. Maschmeyer, *Chem. Commun.* **2001**, 713-714
- [108] J. M. Grosselin, C. Mercier, G. Allmang, F. Grass, *Organometallics* **1991**, 10, (7), 2126-2133.
- [109] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 218.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Düsseldorf, den 24. Januar 2008

Julija Glöckler