



Stabilisierung wasserlöslicher Platin-Cluster und ihre Anwendung in der Zweiphasen- und heterogenen Katalyse

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

vorgelegt von

MAREIKE RICHTER

aus Northeim

Düsseldorf, im Dezember 2010

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der HEINRICH-HEINE-
UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der HEINRICH-HEINE-Universität Düsseldorf

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

Tag der mündlichen Prüfung: 03.12.2010

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2007 bis Oktober 2010 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl I: Bioanorganische Chemie und Katalyse der HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. WOLFGANG KLÄUI ausgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Kongressbeiträge:

M. MEYER, J. GLÖCKLER, W. KLÄUI, W. MEYER-ZAIKA, *Wasserlösliche Platin-Cluster: Synthese und katalytische Aktivität*, **2008**, 41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Deutschland.

M. MEYER, W. KLÄUI, *Water-soluble Platinum Clusters: Syntheses and Catalytic Activity*, **2008**, XIth International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Sayda, Deutschland.

M. MEYER, W. KLÄUI, *No Phosphine Needed?! Synthesis and Stabilization of Nanoscale Platinum Clusters*, **2009**, 11. JCF-Frühjahrssymposium, Essen, Deutschland.

Publikationen:

M. RICHTER, B. SPINGLER, W. MEYER-ZAIKA, A. KARSCHIN, W. KLÄUI, *in Vorbereitung*.

Für Stefan

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich besonders herzlich Herrn Prof. Dr. W. Kläui danken, da er mir einen Einblick in die interessanten Dimensionen der Nanopartikel ermöglicht hat. Seine stetige Diskussionsbereitschaft meiner Ergebnisse, sowie viele hilfreiche Anregungen und wertvollen Ratschläge haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. C. Ganter danke ich für die freundliche Bereitschaft das Korreferat zu übernehmen.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere den Doktorandinnen und Doktoranden, danke ich für ihre ausgesprochene Kollegialität, das freundliche und familiäre Arbeitsklima sowie die schöne Zeit die wir aufgrund gelungener Aktivitäten auch außerhalb der Universität miteinander verbracht haben.

Herrn Dipl.-Chem. (FH) S. Alfs und Herrn Dipl.-Wirtchem. A. Karschin danke ich besonders für ihre stetige Hilfsbereitschaft, ihre wertvollen fachlichen Ratschläge sowie der unterhaltsamen und entspannten Labor- und Büroatmosphäre.

Ich danke Herrn Dr. W. Peters für die freundliche Unterstützung bei der Auswertung und Interpretation der NMR-Spektren. In diesem Zusammenhang danke ich ebenfalls Herrn P. Behm für die Messung zahlreicher NMR-Spektren.

Des Weiteren danke ich Herrn D. Frunzke für die Aufnahme etlicher IR-Spektren sowie Herrn R. Bürgel und Herrn Dr. P. Tommes für die Aufnahme diverser Massenspektren.

Ich danke herzlich Herrn Dr. U. Beckmann und Herrn Dr. P. Kunz für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn R. Linder für die Messung der FIR-Spektren, bei Herrn Dr. W. Meyer-Zaika von der Universität Duisburg-Essen für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen und bei Herrn PD Dr. B. Spingler von der Universität Zürich für die Bestimmung der Kristallstruktur.

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer, wasserlöslicher Platin-Cluster und ihre Anwendung in der wässrigen Zweiphasen- und heterogenen Katalyse.

Zunächst wurde die Stabilisierung von Platin-Clustern mit den Diphenylphosphanoalkylphosphonaten **1b** (DPPEP^{Na}) und **2b** (DPPPP^{Na}) untersucht. Um nanoskalige Platin-Cluster zu erhalten, wurde eine Lösung von K₂PtCl₄ und **1b** oder **2b** mit Methanol oder Wasserstoffgas reduziert. In allen Fällen wurde zunächst der entsprechende Chelatkomplex **Pt-1b** bzw. **Pt-2b** gebildet, bevor die Reduktion des verbleibenden Platin(II) erfolgte. Es konnte mittels TEM gezeigt werden, dass Platin-Cluster erfolgreich mit diesen Komplexen stabilisiert werden können, trotz eines fehlenden weichen Donoratoms.

Aufgrund dieses neuen Konzepts wurden verschiedene aliphatische und aromatische Bisphosphonate ohne klassisches Donorzentrum für Platin synthetisiert. Besonders der Ligand 3,6-Bismethylphosphonat-*o*-terphenyl (TerBP^{Na}, **4**) war bisher nicht literaturbekannt. Mit Bisphosphonaten als stabilisierende Komponente erhielt man durch Reduktion von PtCl₂ mit Methanol dunkelbraune Clusterlösungen. Abhängig von dem eingesetzten Bisphosphonat variierte die Stabilität dieser Lösungen zwischen einigen Stunden und mehreren Tagen (**4** ≈ **8** < **5** ≈ **6** << **7**).

Des Weiteren wurden Liganden, die kein weiches Donorzentrum mehr aufweisen, sterisch jedoch dem Liganden **1b** ähneln, synthetisiert. Die Fähigkeit des Liganden mit oxidiertem Phosphor-Donor-Atom (ODPPEP^{Na}, **11**) und die des neuen Liganden 3-Triphenylpropylphosphonat (TPPrP^{Na}, **12**) Platin-Cluster zu stabilisieren, wurde untersucht. Mit beiden Liganden konnten stabile Clusterlösungen erhalten werden. Aus TEM-Aufnahmen ist ersichtlich, dass besonders **12** in der Lage ist, bemerkenswert einheitliche Platin-Cluster zu stabilisieren. Es konnten Cluster mit einer durchschnittlichen Größe von 2.1 nm erhalten werden, welches einem idealisierten 4-schaligen Platin-Cluster entspricht.

Die erhaltenen Platin-Cluster zeigten hohe katalytische Aktivitäten in der Hydrierung von 1-Hexen und *m*-Chlornitrobenzol. Die Cluster wurden sowohl in der wässrigen Zweiphasenkatalyse als auch -immobilisiert auf Aktivkohle- in der heterogenen Katalyse eingesetzt.

Summary

Subject of this thesis was the synthesis and characterisation of new, water soluble platinum clusters and their application in aqueous biphasic and heterogeneous catalysis.

First, the stabilisation of platinum clusters with diphenylphosphanoalkylphosphonates **1b** (DPPEP^{Na}) and **2b** (DPPPP^{Na}) was investigated. To obtain nanoscaled platinum clusters, a solution of K₂PtCl₄ and **1b** or **2b** was reduced with methanol or hydrogen. In all cases the corresponding chelate complexes **Pt-1b** or **Pt-2b** were formed before the reduction of the remaining platinum(II) occurred. It was shown by TEM that platinum clusters can be stabilised effectively with these complexes despite of the missing soft donor atom.

Due to this new concept, several aliphatic and aromatic bisphosphonates (**4-8**) with no typical donor centre for platinum were synthesised. Especially the ligand 3,6-bismethylphosphonate-*o*-terphenyl (TerBP^{Na}, **4**) was not reported to literature so far. With bisphosphonates as stabilising agents the reduction of PtCl₂ with methanol yielded deep brown cluster solutions. Dependent on the used bisphosphonate, the stability of these solutions varied between a few hours and a couple of days (**4** ≈ **8** < **5** ≈ **6** << **7**).

Furthermore, ligands with lack of a soft donor centre but sterically similar to ligand **1b** were synthesised. The ability of a ligand with an oxidised phosphorus donor atom (ODPPEP^{Na}, **11**) and of the new ligand 3-triphenylpropylphosphonate (TPPrP^{Na} **12**) to stabilise platinum clusters was investigated. With both ligands stable cluster solutions are formed. TEM images of those solutions showed that especially **12** stabilises platinum clusters with remarkable narrow size distribution. Clusters with an average diameter of 2.1 nm are obtained which corresponds to an idealised four-shell cluster.

The platinum clusters were highly active catalysts for the hydrogenation of 1-hexene and 3-chloro-nitrobenzene. The clusters can be used for catalysis in aqueous biphasic systems or -immobilised on active carbon- as heterogeneous catalysts.

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
1.	Allgemeines	1
2.	Metallcluster	1
3.	Synthese von Metallclustern	2
4.	Stabilisierung von Metallclustern	3
4.1	Sterische Stabilisierung	3
4.2	Elektrostatische Stabilisierung	5
4.3	Elektrosterische Stabilisierung	5
5.	Clusterwachstum und das Konzept des Full-shell-Clusters	6
B	Ergebnisse und Diskussion	9
1.	Phosphanosphonate zur Stabilisierung von Edelmetallclustern	9
2.	Stabilisierung von Pt(0)-Clustern mit Diphenylphosphanoalkylphosphonaten 1b, 2b	10
3.	UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen der Reduktionsgeschwindigkeit	11
4.	Stabilisierung von Platin(0) mit Bis-(2-diphenylphosphanoethylphosphonat)- platin(II) (1b)	17
5.	Strukturaufklärung von Bis-(2-diphenylphosphanoethylphosphonat) Pt-1b	18
5.1	Auswahl und Synthese der Komplexe	19
5.2	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Untersuchungen von Pt-1b , Pt-2b und Pt-1a	21
5.3	IR-Untersuchungen	31
6.	Stabilisierung von Platin(0) mit wasserlöslichen Bisphosphonaten	37
6.1	Synthese der Liganden	37
6.2	Synthese von Pt(0)-Nanopartikeln mit Bisphosphonat 4 - 8	44
7.	Stabilisierung von Platin(0) mit DPPEP ^{Na} -Derivaten	50
7.1	Substitution des P(III) durch Stickstoff	50
7.1.1	Synthese der Aminoethylphosphonate	50
7.1.2	Stabilisierung von Platin(0)-Nanopartikeln mit Aminoalkyl- phosphonat 9b, 10b	51
7.2	Substitution des P(III) durch P(V)	52
7.2.1	Synthese von ODPPEP ^{Na}	52
7.2.2	Synthese von Platin(0)-Nanopartikeln mit ODPPEP ^{Na} (11)	54

7.3	Substitution des P(III) durch Kohlenstoff	55
7.3.1	Synthese von Triphenylpropyldinatriumphosphonat (TPPrP ^{Na})	55
7.3.2	Stabilisierung von Platin(0)-Nanopartikeln mit TPPrP ^{Na} (12)	59
8.	Modell der Stabilisierung	64
9.	Heterogenisierung von Platin-Clustern auf Aktivkohle	69
10.	Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der Platin-Cluster	70
10.1	Berechnung der katalytischen Aktivität	71
10.2	Zweiphasenkatalyse	72
10.2.1	Katalytische Aktivität von Pt(0)-DPPEP und Pt(0)-DPPPP	73
10.2.2	Katalytische Aktivität von Pt(0)-ODPPEP	76
10.2.3	Katalytische Aktivität von Pt(0)-TPPrP	77
10.3	Heterogene Katalyse	79
10.3.1	Hydrierung von 1-Hexen	81
10.3.2	Hydrierung von <i>m</i> -Chlornitrobenzol	81
10.3.3	Pt(0)-TPPrP/C – Katalytische Konkurrenzreaktionen und Lebensdauer	84
10.4	Übersicht der katalytischen Aktivitäten	87
C	Schlussfolgerungen und Ausblick	89
D	Experimenteller Teil	93
1.	Allgemein	93
1.1	Arbeitsmethoden	93
1.2	Analytik	93
1.3	Chemikalien	95
2.	Synthese der Liganden	96
2.1	Synthese von 3-Diphenylphosphanopropyldinatriumphosphonat 2b	96
2.1.1	Darstellung von 3-Diphenylphosphanopropylphosphonsäure-ethylester 2a	96
2.1.2	Darstellung 3-Diphenylphosphanopropyldinatriumphosphonat 2b	97
2.2	Synthese von 3,6-Bismethyldinatriumphosphonat- <i>o</i> -terphenyl 4	98
2.2.1	Darstellung von 3,6-Dimethyl- <i>o</i> -terphenyl	98
2.2.2	Darstellung von 3,6-Bisbromomethyl- <i>o</i> -terphenyl	99

2.2.3	Darstellung von 3,6-Bismethylphosphonsäurediethylester- <i>o</i> -terphenyl 4a	100
2.2.4	Darstellung von 3,6-Bismethylphosphonsäure- <i>o</i> -terphenyl 4c	101
2.2.5	Darstellung von 3,6-Bismethyldinatriumphosphonat- <i>o</i> -terphenyl 4	102
2.2.6	Alkalische Hydrolyse des Phosphonsäurediethylesters 4a	102
2.3	Synthese von Bisdinatriumphosphonat- <i>p</i> -xylo 5	103
2.3.1	Darstellung von Bisphosphonsäurediethylester- <i>p</i> -xylo 5a	103
2.3.2	Darstellung von Bisphosphonsäure- <i>p</i> -xylo 5b	104
2.3.3	Darstellung von Bisdinatriumphosphonat- <i>p</i> -xylo 5	104
2.4	Synthese von Bisdinatriumphosphat-1,6-hexan 7	105
2.4.1	Darstellung von Bisphosphonsäurediethylester-1,6-hexan 7a	105
2.4.2	Darstellung von Bisphosphonsäure-1,6-hexan 7b	106
2.4.3	Darstellung von Bisdinatriumphosphat-1,6-hexan 7	106
2.5	Synthese von 2-Diphenylphosphanoxidethyldinatriumphosphonat 11	107
2.6	Synthese von 3-Triphenylpropyldinatriumphosphonat 12	108
2.6.1	Darstellung von 3-Triphenylpropylphosphonsäurediethylester 12a	108
2.6.2	Darstellung von 3-Triphenylpropylphosphonsäure 12b	109
2.6.3	Darstellung von 3-Triphenylpropyldinatriumphosphonat 12	110
2.6.4	Kristallisation von 3-Triphenylpropyldinatriumphosphonat 12	110
3.	Synthese der Komplexe	111
3.1	Darstellung von <i>cis</i> -[PtCl ₂ {2-Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)(OEt) ₂ } ₂] Pt-1a	111
3.2	Darstellung von <i>cis</i> -Na ₂ [Pt{2-Ph ₂ P(CH ₂) ₂ (PO ₃) ₂ } ₂] Pt-1b	111
3.3	Darstellung von <i>cis</i> -Na ₂ [Pt{3-Ph ₂ P(CH ₂) ₃ (PO ₃) ₂ } ₂] Pt-2b	112
4.	Synthese der Platin-Cluster	113
4.1	Synthese von Pt(0)-DPPEP	113
4.1.1	<i>in situ</i>	113
4.1.2	<i>ex situ</i>	113
4.2	Synthese von Pt(0)-DPPPP <i>in situ</i>	113
4.3	Synthese von Pt(0)-Bisphosphonat 4-8	114
4.3.1	Pt(0)-TerBP	114
4.3.2	Pt(0)-XylBP	114
4.3.3	Pt(0)-BenzBP	114

4.3.4	Pt(0)HexBP	115
4.3.5	Pt(0)EtBP	115
4.4	Synthese von Pt(0)-Aminophosphonat	116
4.4.1	Stabilisierung mit Diphenylaminoethylphosphonat 9	116
4.4.2	Stabilisierung mit Ethylaminophosphonat 10	116
4.5	Synthese von Pt(0)-ODPPEP	117
4.6	Synthese von Pt(0)-TPPrP	117
4.7	Immobilisierung von Pt(0)-TPPrP auf Aktivkohle	117
5	Katalysen	118
5.1	Zweiphasenkatalyse	118
5.1.1	Hydrierung von 1-Hexen	118
5.1.2	Hydrierung von <i>m</i> -Chlornitrobenzol	119
5.2	Heterogene Katalyse	120
5.2.1	Hydrierung von 1-Hexen	120
5.2.2	Hydrierung von <i>m</i> -Chlornitrobenzol	121
6	Kristallstrukturdaten	122
6.1	3-Triphenylpropyldinatriumphosphonat (TPPrP ^{Na}) ₂ (H ₂ O) ₁₇	122
E	Literaturverzeichnis	123
F	Ausklapptafel I: Substanznummerierung und -bezeichnung	129
	Ausklapptafel II: Substanznummerierung und -bezeichnung	130

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolutiert
ber.	berechnet
Benz	Benzyl
bisdest.	bisdestilliert
BP	Bisphosphonat
Bu	Butyl
ccp	(engl. cubic close packing) kubisch dichteste Packung
COD	1,5-Cyclooctadien
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DPPEP	2-Diphenylphosphanoethylphosphonat
DPPPP	3-Diphenylphosphanopropylphosphonat
ϵ	molarer Extinktionskoeffizient
EI	(engl. electron impact) Elektronenstoßionisierung
ESI	Elektrospray Ionisierung
Et	Ethyl
FAB	(fast atom bombardment)
FIR	Ferninfrarot
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
Gl.	Gleichung
h	Stunde(n)
hcp	(engl. hexagonal close packing) hexagonal dichteste Packung
Hex	Hexyl
HRTEM	(engl. high resolution transmission electron microscopy) hochauflösende Transmissions Elektronenmikroskopie
<i>i</i>	ipso
l	Spinquantenzahl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
<i>m</i>	meta
m	Multipllett

m_{Pt}	Masse Platin
M_{Pt}	molare Masse Platin
$[M]/[L]$	Verhältnis der Konzentrationen von Metall zu Ligand
MALDI	(engl. matrix assisted laser desorption ionisation) matrixunterstützte Laser-Desorptions-Ionisierung
Me	Methyl
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
N	Anzahl Atome
N_A	AVOGADRO-Zahl
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	(engl. nuclear magnetic resonance) kernmagnetische Resonanz
<i>o</i>	ortho
ODPPEP	2-Diphenylphosphanoxidethylphosphonat
o.L.	ohne Lock
Ox.	Oxidation
<i>p</i>	para
p.a.	(lat. pro analysi) zur Analyse
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
R	Rest
ρ	Dichte
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
SIMIT	(engl. size induced metal-insulator transition)
t	Triplett
T	Temperatur
Ter	Terphenyl
thf	tetrahydrofuran
TOF	(engl. turnover frequency) Umsatzfrequenz
TPPrP	3-Triphenylpropylphosphonat
TPPTP	Tris(<i>p</i> -phosphonatophenyl)phosphan
TPPTS	Triphenylphosphan-trisulfonat
Xyl	Xylyl

*Es kommt nicht darauf an, mit dem Kopf durch die Wand zu rennen,
sondern mit den Augen die Tür zu finden.*

WERNER VON SIEMENS

A Einleitung

1. Allgemeines

Der Begriff der „Nanotechnologie“ ist in den letzten Jahren zu einem modernen Leitwort der Industrie geworden und wird in zahlreichen Formen unterschiedlicher Definitionen verwendet. Grundsätzlich wird es jedoch als die Fähigkeit bezeichnet, in einem Größenbereich von 1-100 nm gezielt synthetisch, analytisch und anwendungsorientiert zu arbeiten.^[1] Nanopartikel finden Anwendung in zahlreichen Bereichen des täglichen Lebens. Sie sind z.B. enthalten in Reinigungsmitteln, Kosmetika, Nahrungs- und Arzneimitteln. Auch in der Industrie sind sie als Inhaltsstoffe von Schmiermitteln, Kunststoffen, Leimen und Farben nicht mehr wegzudenken.^[2]

Forschungen an Partikeln im Nanobereich sind jedoch kein Thema, welches nur die Neuzeit beschäftigt. So wurde das Wort „Kolloid“ (kolla: griech. κολλα: Leim) bereits 1861 von GRAHAM eingeführt.^[3] Er ordnete diejenigen Lösungen den Kolloiden zu, die keine oder nur geringe Diffusion zeigten.^[4] Es handelt es sich bei Kolloiden um feinstverteilte Partikel, deren Suspensionen auch nach langer Zeit keine Separation der Aggregatzustände aufweisen.^[5]

2. Metallcluster

Die Abgrenzung des Begriffs „Cluster“ innerhalb des weiten Bereichs der Kolloidwissenschaften erfolgt häufig über die Größe der Teilchen und ihrer Größenverteilung. Als Cluster werden diejenigen Partikel bezeichnet, deren Durchmesser kleiner als 10 nm ist und zudem eine enge Größenverteilung aufweisen. Es handelt sich um „Ansammlungen von einigen wenigen bis zu hunderten von Atomen [...]“.^[6]

Somit stellen Metallcluster den Übergang zwischen metallischem Zustand und ein- oder zweikernigen Metallkomplexen dar. Ein interessantes Beispiel dafür sind die Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeiten. Bei einer Reduktion der Anzahl der Metallatome auf einige wenige hundert wird die Lücke zwischen Leiterband und Valenzband in einem solchen Maße vergrößert, dass es zu erheblichen Veränderungen der elektronischen Eigenschaften kommt. Dies wird als „Size Induced Metal-Insulator Transition (SIMIT)“ bezeichnet.^[7]

Nanopartikel weisen nicht nur im Bereich ihrer elektronischen, sondern auch in mechanischen und optischen Eigenschaften Unterschiede zu ihren größeren metallischen Pendanten auf. Daraus ergibt sich ein erheblicher Vorteil beim Einsatz dieser Partikel in verschiedenen Applikationen, wie z.B. der Katalyse.^[8]

3. Synthese von Metallclustern

Um Metallcluster in einem Größenbereich weniger Nanometer zu erhalten, eignen sich grundsätzlich zwei Methoden, die in Abb. 1 dargestellt sind: das (physikalische) „Top-down“- oder das (chemische) „Bottom-up“-Prinzip.^[9]

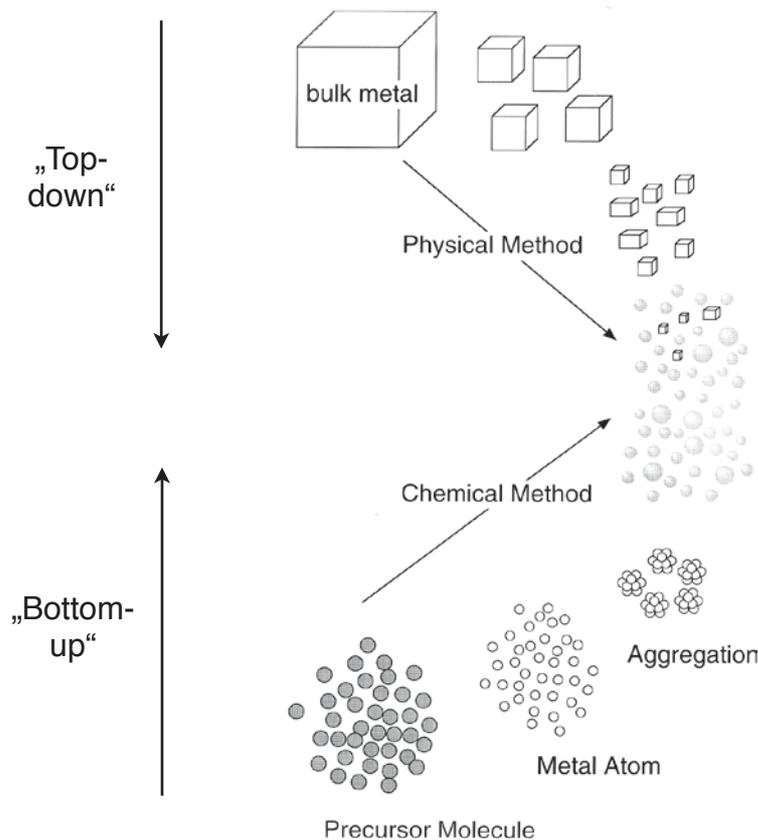


Abb. 1: Präparationsrouten von Nanopartikeln nach dem „Top-down“- oder „Bottom-up“-Prinzip^[10]

Erstgenanntes Prinzip beruht auf der Zerkleinerung großer metallischer Aggregate mittels geeigneter mechanischer und physikalischer Methoden. Die erhaltenen Partikel weisen eine breite Größenverteilung auf, sind häufig größer als 10 nm und ihre Reproduzierbarkeit ist nicht gewährleistet.^[11] Heterogene Katalysatoren, die auf „Top-

down“-Ansätzen beruhen, zeigen in der Regel eine schlechte Selektivität bei den zu katalysierenden Reaktionen.^[12]

Der „Bottom-up“-Ansatz zur Synthese von Nanopartikeln geht von molekularen Vorstufen aus. Typische Reaktionspartner sind hierbei ein Metallsalz, eine stabilisierende Verbindung und ein Reduktionsmittel.^[12] Darüber hinaus finden auch elektrochemische Verfahren und kontrollierte Zersetzung metastabiler organometallischer Verbindungen Anwendung in der Synthese von Metallclustern.^[9, 11] Unabhängig von der Präparationsroute besteht jedoch die Notwendigkeit, einen Stabilisator hinzuzufügen, um eine Agglomeration der Nanopartikel zu verhindern.

4. Stabilisierung von Metallclustern

Nackte Metallcluster, d.h. Cluster ohne schützende Ligandschicht, sind äußerst reaktiv, instabil und haben eine ausgeprägte Neigung zur Koagulation. Sie sind schwer zu handhaben und zu untersuchen. Um jedoch Nanopartikel „botteable“^[11] und somit zugänglich für eine Vielzahl von Untersuchungen zu machen, ist eine Stabilisierung der Partikel notwendig.

Diese Stabilisierung kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen einer sterischen und einer elektrostatischen Stabilisierung. Jedoch ist auch eine Kombination beider Methoden möglich. Daraus resultiert eine elektrostatische Abschirmung der Nanopartikel.^[13]

4.1 Sterische Stabilisierung

Die klassischen Liganden, mit denen eine sterische Abschirmung der Nanopartikel erzeugt wird, sind Polymere oder Oligomere.^[11, 12] Die Koordination erfolgt über ein Heteroatom des Polymers an die Partikeloberfläche. Durch den hohen sterischen Anspruch des Polymers wird eine Agglomeration der Teilchen verhindert:

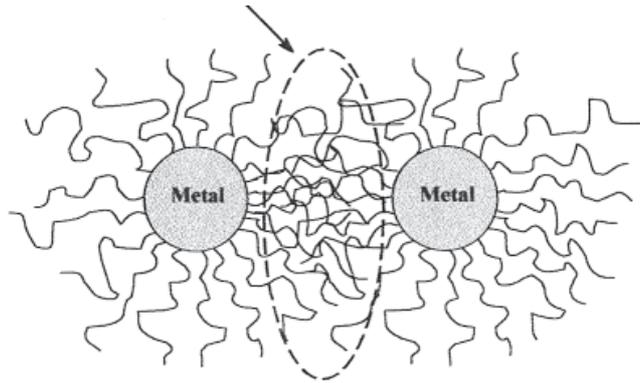


Abb. 2: Sterische Stabilisierung durch Makromoleküle^[11]

Die erfolgreiche Stabilisierung mit sterisch anspruchsvollen Liganden lässt sich mit Hilfe von zwei thermodynamischen Überlegungen veranschaulichen. Nähern sich zwei geschützte Kolloide so stark an, dass es zu einer Durchdringung der Ligandhüllen kommt (vgl. Abb. 2), so werden die Partikel in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt. Dies hat jedoch einen Entropieverlust zur Folge und ist somit thermodynamisch nicht begünstigt.

Des Weiteren kommt es bei einer Durchdringung der Ligandhüllen zu einer lokalen Konzentrationserhöhung (siehe Pfeil, Abb. 2) an Ligand und es baut sich ein osmotischer Druck auf. Durch Diffusion des Lösungsmittels erfolgt die Wiederherstellung des Konzentrationsgleichgewichtes, die Makromoleküle werden voneinander separiert.^[11]

4.2 Elektrostatistische Stabilisierung

Durch Adsorption von geladenen Teilchen (z.B. Halogenide, Carboxylate oder Polyoxyionen)^[11, 14] an die Partikeloberfläche und das Ausbilden einer Ionen-Doppelschicht wird eine COULOMB-Abstoßung zwischen den beiden Partikeln erzeugt, die eine Agglomeration verhindert.

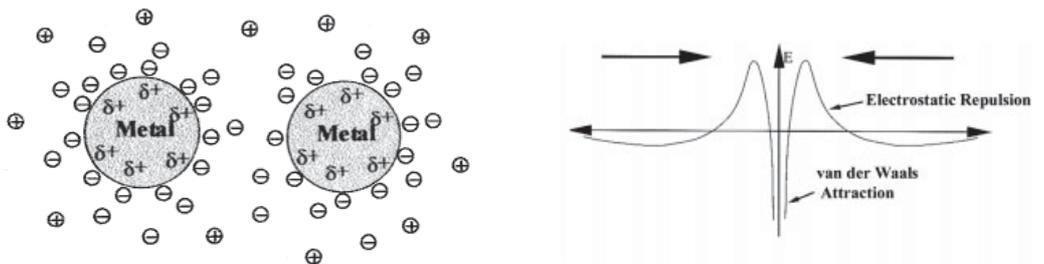


Abb. 3: Links elektrostatistische Stabilisierung, rechts elektrostatistische Abstoßung in Abhängigkeit vom Abstand der Partikel^[9]

Die Stabilität elektrostatistisch stabilisierter Cluster hängt häufig von Einflüssen ab, die die Ausbildung der ionischen Doppelschicht stören, wie z.B. der Ionenstärke der Lösung oder der thermischen Bewegung der Ionen.^[11, 13] Für die Stabilisierung einer Clusterlösung ist die Kontrolle dieser Einflüsse essentiell.

4.3 Elektrosterische Stabilisierung

Die elektrosterische Form der Stabilisierung lässt sich einfach visualisieren, indem man die im Kapitel 4.2 vorgestellte Bildung einer rein ionischen Doppelschicht insoweit modifiziert, dass man die äußere Ionenhülle durch sterisch anspruchsvolle ionische Liganden austauscht.^[15] BÖNNEMANN ET AL. synthetisierten eine Reihe solcher elektrosterisch stabilisierter Nanopartikel (vgl. Abb. 4).

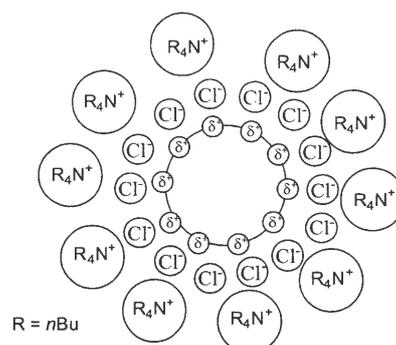


Abb. 4: Elektrosterische Stabilisierung von Nanopartikeln nach BÖNNEMANN ET AL.^[12]

Die Chloridionen wirken elektrostatisch, da sie im Verhältnis zu den positiven Tetra-*N*-Alkylammoniumionen im Überschuss vorliegen. Der Partikel liegt weiterhin nach außen geladen vor. Die angelagerten großen Ammoniumionen wirken zusätzlich sterisch stabilisierend.^[9]

BÖNNEMANN ET AL. kombinieren bei der Synthese ihrer Nanopartikel Reduktionsmittel und Stabilisator in folgender Verbindung:^[16]



M = Metalle der Gruppe 6-11; X = Cl, Br; v = 1-3; R = Alkyl (C₆ - C₂₀)^[17]

5. Clusterwachstum und das Konzept des Full-shell Clusters

Das Verständnis des Clusterwachstums ist seit jeher von großem Interesse, da es die Grundlage für die gezielte Synthese von Nanopartikeln mit vorherbestimmter Größe bildet.

TURKEVICH stellte in den 1950er Jahren ein Konzept des Clusterwachstums vor^[18], welches bis heute in den wesentlichen Punkten Gültigkeit besitzt (vgl. Abb. 5).

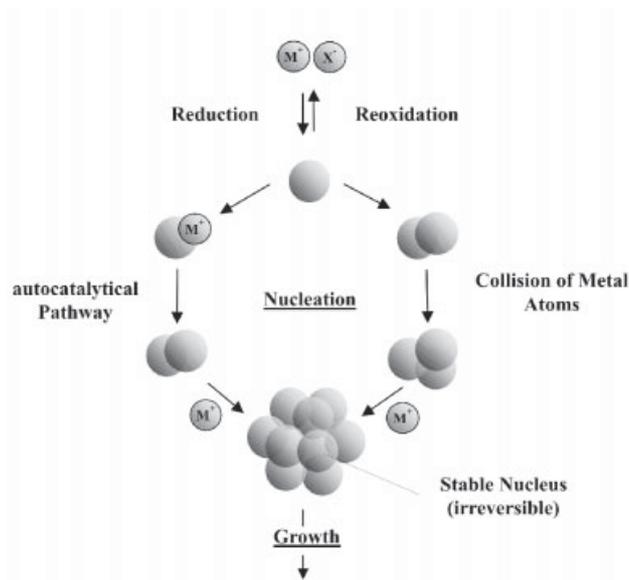


Abb. 5: Wachstum eines Metallclusters^[9]

Es erfolgt -wie in Abb. 5 dargestellt- in den ersten Schritten der Wachstumsphase die noch reversible Bildung eines Nukleus. Ab einer bestimmten „kritischen Größe“ ist dieser Kern stabil, die Reaktion irreversibel. Diese mechanistischen Überlegungen greifen FINKE ET AL. auf und verfeinern sie mittels kinetischer Untersuchungen an Ir(0)-Clustern.^[19] So wurde die Entstehung und das Wachstum der Cluster durch Verfolgung der katalytischen Aktivität der sich bildenden Ir(0)-Partikel untersucht. Abb. 6 zeigt exemplarisch den erhaltenen Kurvenverlauf für die Hydrierung von Cyclohexen.

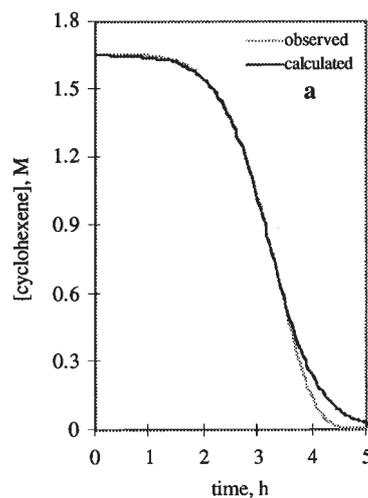
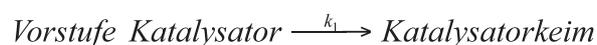


Abb. 6: Abnahme der Konzentration von Cyclohexen in Abhängigkeit von der Zeit zur Verfolgung der Clusterentstehung und des Clusterwachstums^[20]

Mithilfe solcher Kurven beschreiben FINKE ET AL. das Clusterwachstum ebenfalls durch zwei Reaktionsteilschritte, im ersten Schritt erfolgt die langsame Keimbildung mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 .



Im zweiten Schritt findet nach Bildung der kritischen Keimgröße das schnelle autokatalytische Wachstum der Cluster mit der Geschwindigkeitskonstante k_2 statt.



Bei den kinetischen Untersuchungen des Clusterwachstums an Ir₃₀₀-Keimen konnten FINKE ET AL. beobachten, dass sich immer zwei diskrete Größen an Ir(0)-Nanopartikeln bildeten. Sie entsprachen Ir_{~560}- und Ir_{~900}- Clustern. Dabei handelt es sich um Partikel die nahezu genau aus einer „magischen Zahl“ an Atomen aufgebaut sind.^[20]

Diese besonderen Cluster werden „Full-shell-Cluster“ genannt und bestehen aus einer kubisch dichtesten Packung (ccp) oder hexagonal dichtesten Packung (hcp). Sie weisen die Geometrie eines Kuboktaeders oder Antikuboktaeders auf^[21] und zeigen eine besondere Bildungstendenz und eine erhöhte Stabilität.^[6]

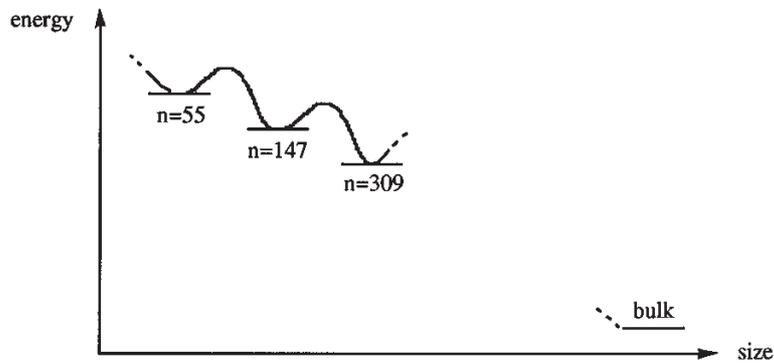


Abb. 7: Schematische Veranschaulichung der Energieabnahme in Abhängigkeit von der Clustergröße^[20]

Abb. 7 verdeutlicht die Abnahme der Energie der Cluster als Funktion ihrer Größe. Das Energieminimum bildet das *bulk*-Metall. Lokale Energieminima ergeben sich jeweils bei Erreichen einer Full-shell-Geometrie bzw. magischer Anzahl an Atomen.

Erstmals wurde 1981 von SCHMID ein Full-shell-Goldcluster bestehend aus 55 Atomen beschrieben.^[22] Die magische Zahl N eines n -schaligen Clusters lässt sich wie folgt ermitteln:

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

Abb. 8 veranschaulicht die Anzahl an Atomen in Full-shell-Clustern mit einer Schale von $n = 1$ bis $n = 5$

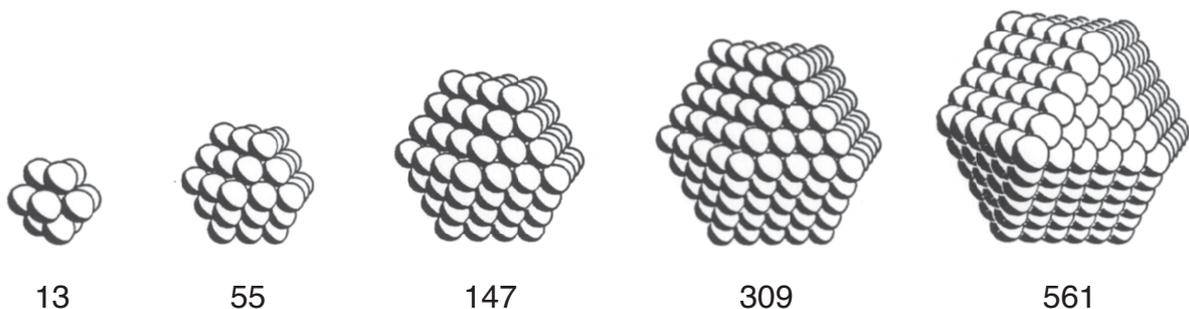


Abb. 8: Full-shell-Cluster mit der Anzahl magischer Atome der Schale $n = 1$ bis $n = 5$

B Ergebnisse und Diskussion

1. Phosphanosphonate zur Stabilisierung von Edelmetallclustern

In den 1990er Jahren wurden eine Reihe neuer wasserlöslicher Phosphanoaryl- und -alkylphosphonate entwickelt, die in ihrer Funktion als Liganden den Einsatzbereich von Edelmetallen in der Katalyse deutlich erweitern sollten.^[23-25]

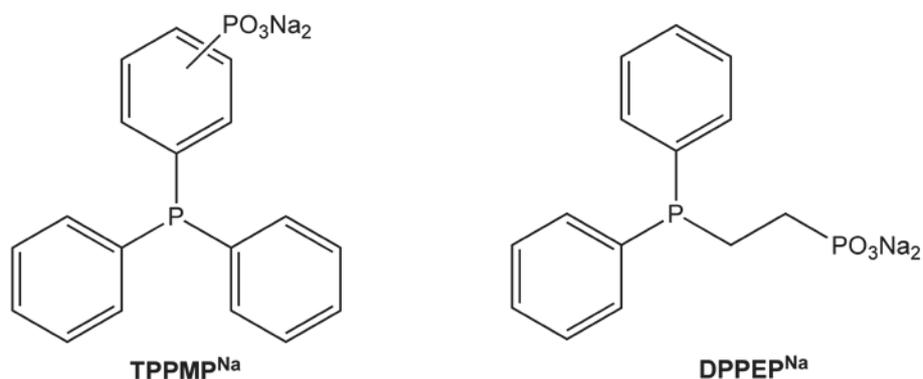


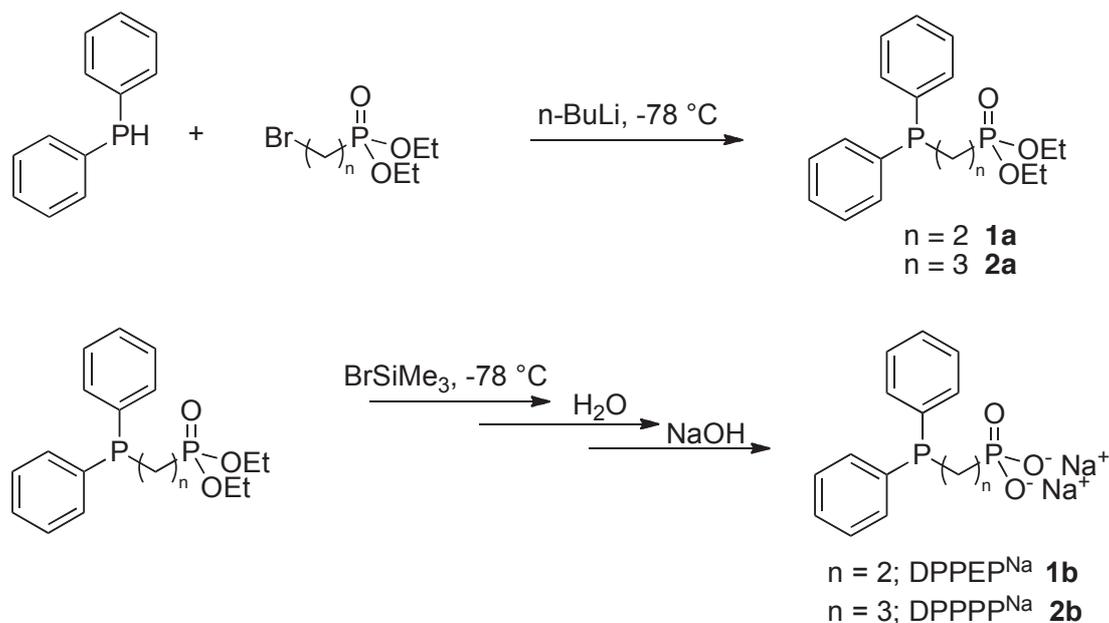
Abb 9: Beispiele für wasserlösliche Phosphonate nach SCHULL ET AL.

Diese Liganden können mittels ihres P(III) als σ -Donor an Metallzentren koordinieren und besitzen zudem eine oder mehrere hydrophile Phosphonatgruppen. Dem erhaltenen Komplex wird somit der Einsatz in der homogenen Katalyse oder Zweiphasenkatalyse im wässrigen System ermöglicht.

Publikationen aus jüngerer Zeit berichten über die erfolgreiche Stabilisierung von Platin-Nanopartikeln mit Tris(*p*-phosphonatophenyl)phosphan (TPPTP).^[26, 27] Die Fähigkeit von 2-Diphenylphosphanoethylphosphonat (DPPEP^{Na}), Edelmetallcluster in einem Größenbereich von wenigen Nanometern, zu stabilisieren ist schon seit einigen Jahren bekannt. So entdeckte KLÜTZKE im Rahmen von Hydrierversuchen mit Rhodium-Phosphanoalkylphosphonat-Komplexen, dass stets schwarze Lösungen erhalten wurden, die katalytisch aktiv waren.^[28] Aufnahmen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestätigten die Entstehung von Rhodium-Clustern in der Größenordnung von 2-4 nm. Weitere Arbeiten zeigten, dass es nicht nur möglich ist, Rhodium-Cluster mit DPPEP^{Na} zu stabilisieren, sondern auch Palladium- und Platin-Cluster.^[29, 30]

2. Stabilisierung von Pt(0)-Clustern mit Diphenylphosphanoalkylphosphonaten **1b**, **2b**

Die Synthese der Liganden **1b** und **2b** erfolgt über eine mehrstufige Syntheseroute (vgl. hierzu Schema 1), die erstmals von ROUNDHILL beschrieben wurde.^[31] Ausgangssubstanzen sind das ARBUZOV-Produkt 2-Bromoalkylphosphonsäurediethylester und Diphenylphosphan.

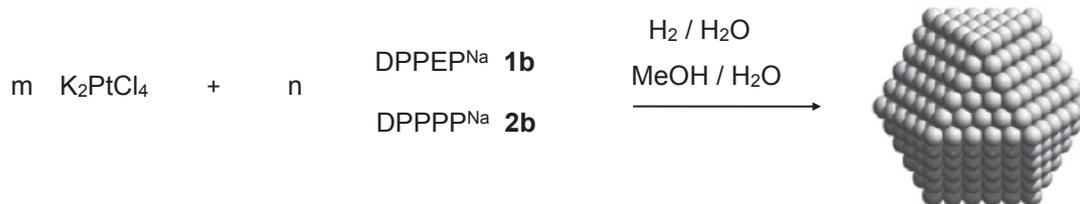


Schema 1: Darstellung der Phosphanoalkylphosphonate **1b** und **2b**

Die Produkte **1b** und **2b** sind weiße hygroscopische Pulver, deren Löslichkeit in Wasser^[28] mit Werten von 1.1 g/mL (**1b**) und 0.65 g/mL (**2b**) bei 20°C als sehr gut bis gut bezeichnet werden kann.

Platin-Cluster lassen sich erhalten, indem man K_2PtCl_4 und DPPEP^{Na} (**1b**) oder DPPPP^{Na} (**2b**) in Wasser löst und unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur reduziert. Ein interessanter Befund jedoch war, dass eine erfolgreiche Clustersynthese eine Abhängigkeit von dem Verhältnis der eingesetzten Reaktanden aufwies. Es bildet sich bei jeder Clustersynthese zunächst der entsprechende Bisligandplatin(II)-Komplex (**Pt-1b** bzw. **Pt-2b**), welcher nicht reduzierbar ist. Liegt nach der Komplexbildung noch freies Pt^{2+} in Lösung vor, so kann dieses reduziert werden und es werden Cluster erhalten (vgl. hierzu auch Kap. 4).

Nur bei einem Verhältnis $[m]/[n] > 0.5$ lassen sich Platin-Cluster gemäß Schema 2 erhalten.



Schema 2: Stabilisierung eines Pt(0)-Clusters mit 1b und 2b

Methanol ist ebenfalls ein geeignetes Reduktionsmittel, auch wenn die Reduktion des Platinsalzes sehr viel länger dauert. So wird die Lösung bei Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel bereits innerhalb weniger Stunden mittel- bis dunkelbraun, während eine methanolische Lösung sich erst nach einigen Tagen langsam mittelbraun färbt und im Verlauf von zwei Wochen einen dunkelbraunen Farbton erreicht. In beiden Fällen erhält man jedoch stabile Clusterlösungen. Die Cluster lassen sich durch Entfernen des Lösungsmittels als Feststoff isolieren und vollständig in Wasser redispergieren.

Bisher waren Platin-Cluster mit DPPPP^{Na} (**2b**) als stabilisierender Ligand nicht bekannt.

3. UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen der Reduktionsgeschwindigkeit

Die Reduktionsgeschwindigkeit von Platin(II) zu Platin(0) mittels Wasserstoff wurde durch Verfolgung der Abnahme der K₂PtCl₄-Konzentration in Abhängigkeit der Zeit mittels UV-VIS-Spektroskopie untersucht. Tabelle 1 zeigt die charakteristischen Banden des Kaliumtetrachloroplatinats mit ihren zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten.

Tabelle 1: Absorptionsbanden von K_2PtCl_4 in Wasser^[32]

λ^{-1} [cm^{-1}]	λ [nm]	ϵ [$cm^{-1}M^{-1}$]
17800	562	3
21000	476	17 / 17 (exp.)
25600	390	56 / 69 (exp.)
30200	331	59
37900	264	400
43400	230	7200

Grundsätzlich eignen sich die Banden bei 390 nm und 476 nm zur Verfolgung der Konzentrationsänderung. Die Bande bei 562 nm ist jedoch zu schwach ausgeprägt. Auch die Absorption bei 476 nm liefert bei geringen Konzentrationen nur noch ein schwaches Maximum, so dass zur Verfolgung der Reduktion die Extinktion von K_2PtCl_4 bei 390 nm (vgl. gekennzeichneten Bereich in Abb. 10) gewählt wurde.

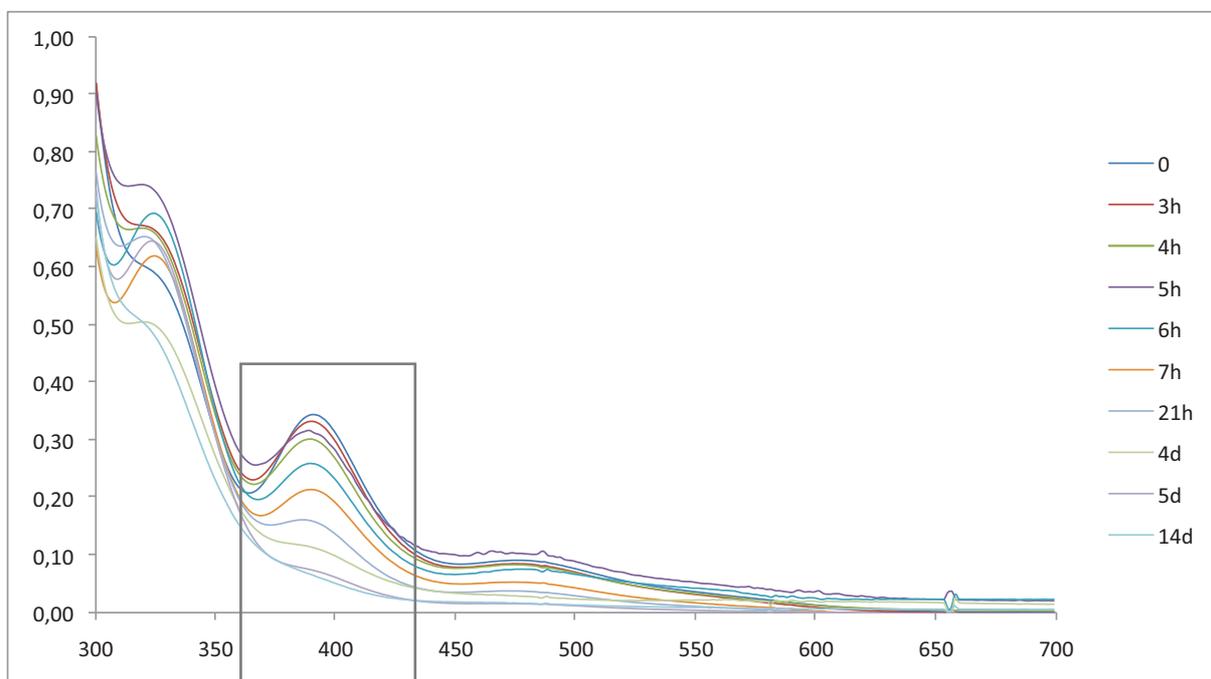


Abb. 10: UV-VIS-Spektren der K_2PtCl_4 -Konzentration in Abhängigkeit der Zeit

Wie bereits aus Tabelle 1 ersichtlich weicht der experimentell bestimmte Wert für den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ bei 390 nm von dem Literaturwert ab. Dies ist bedingt durch eine geringe Überlagerung der Kurve durch nicht quantitativ ausgefälltem

Bisligandkomplex **Pt-1b**, welcher sich, wie bereits erwähnt, bei der Clustersynthese bildet.

Da der experimentelle molare Extinktionskoeffizient bei $\lambda = 476$ nm genau mit dem Literaturwert übereinstimmt, wird angenommen, dass ohne Überlagerung aus dem Komplex **Pt-1b** auch der molare Extinktionskoeffizient bei $\lambda = 390$ nm eine gute Übereinstimmung mit der Literatur^[32] ergäbe. Diese Annahme wird für eine Interpolation der Kurve herangezogen.

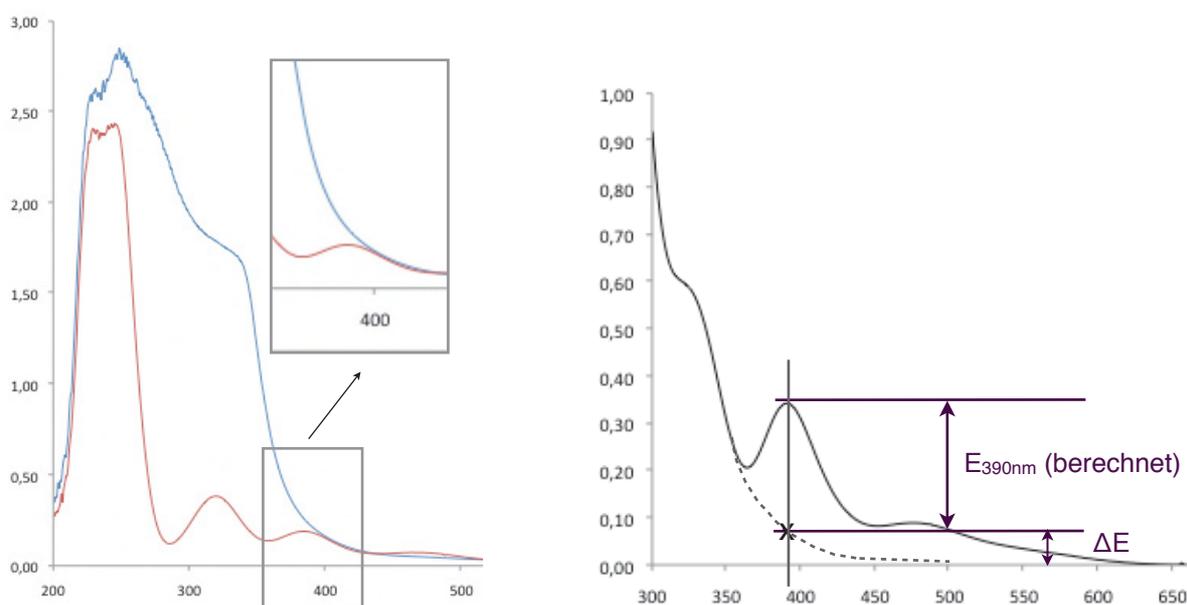


Abb. 11: Links die teilweise Überlagerung des K_2PtCl_4 -Spektrums und des Spektrums von **Pt-1b** im Bereich von 400 nm, rechts die schematische Darstellung der durchgeführten Interpolation

Über das LAMBERT-BEER'SCHE Gesetz wurde die theoretische Extinktion bei $\lambda = 390$ nm berechnet. Die Interpolation erfolgte durch den Punkt, welcher sich aus der Differenz ΔE der berechneten und experimentell bestimmten Extinktion bestimmen ließ (s. Abb. 11, rechts).

HENGLEIN ET AL., die sich ebenfalls mit der optischen Untersuchung der Reduktion von Kaliumtetrachloroplatinat mit Wasserstoff beschäftigen, behaupten, dass ein alkalisches Milieu die Reduktionsgeschwindigkeit verlangsamt.^[33] So bildet sich zunächst schnell der Komplex $PtCl_2(H_2O)_2$, der im Alkalischen langsam seine Liganden austauscht. Es wird vermutet, dass sich zunächst der Komplex $PtCl(OH)(H_2O)_2$ bildet, der die Entstehung einer neuen Absorptionbande bei 214 nm erklären könnte. Zusätzlich wird eine Induktionsphase der Reduktion von Platin(II) beobachtet. Die

Absorptionbande bei 214 nm verkleinert sich innerhalb von 1-2 Tagen und eine Zunahme der Intensitäten im kurzwelligen Bereich wird beobachtet. Dies wird mit der Entstehung des Komplexes $\text{PtCl}_2(\text{OH})_2$ interpretiert.^[33] Zeitgleich beginnt die Reduktion des Platins.

Die Clustersynthesen im Rahmen dieser Arbeit erfolgen ebenfalls zunächst im alkalischen Milieu (pH 8-9), da der stabilisierende Ligand einen $\text{pK}_{\text{S}2}$ -Wert von 7.4 aufweist.^[28] Im Verlauf der Reduktion sinkt der pH-Wert. Ob es unter den schwach alkalischen Anfangsbedingungen hier ebenfalls zu der Bildung von Hydroxokomplexen kommt, kann nicht gesagt werden, da der Bereich < 390 nm vollständig von den Absorptionsbanden des Komplexes verdeckt wird. Der von HENGLEIN beschriebene Ligandaustausch von Chloriden gegen Wasser zu $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ verschiebt das Absorptionsmaximum bei 390 nm zu 386 nm für den *cis*- und zu 355 nm für den *trans*-Komplex.^[32] Das der *trans*-Komplex entsteht, kann ausgeschlossen werden. Eine Verschiebung um 4 nm für den *cis*-Komplex kann nicht aus den gemessenen Spektren ermittelt werden. D.h. eine mögliche Verschiebung des Absorptionsmaximums, welches auf den Austausch der Wasserliganden gegen Hydroxidliganden hinweisen könnte, kann messtechnisch nicht beobachtet werden. Allerdings ist keine Induktionsphase von zwei Tagen für die Platin(II)-Reduktion erkennbar.

Zur Bestimmung der K_2PtCl_4 Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit werden die Cluster mit einigen Tropfen konz. Salzsäure vollständig gefällt und abzentrifugiert. Die überstehende Lösung enthält geringe Mengen Bisligandplatin(II)-Komplex **Pt-1b**, da dieser mit Säure nicht quantitativ ausfällt, sowie unreduziertes K_2PtCl_4 , dessen Konzentration UV-VIS-spektroskopisch bestimmt wird. Nach Korrektur aller UV-VIS-Spektren entsprechend der beschriebenen Interpolation erhält man für den Anteil an Platin(0) in Abhängigkeit von der Zeit folgenden Zusammenhang:

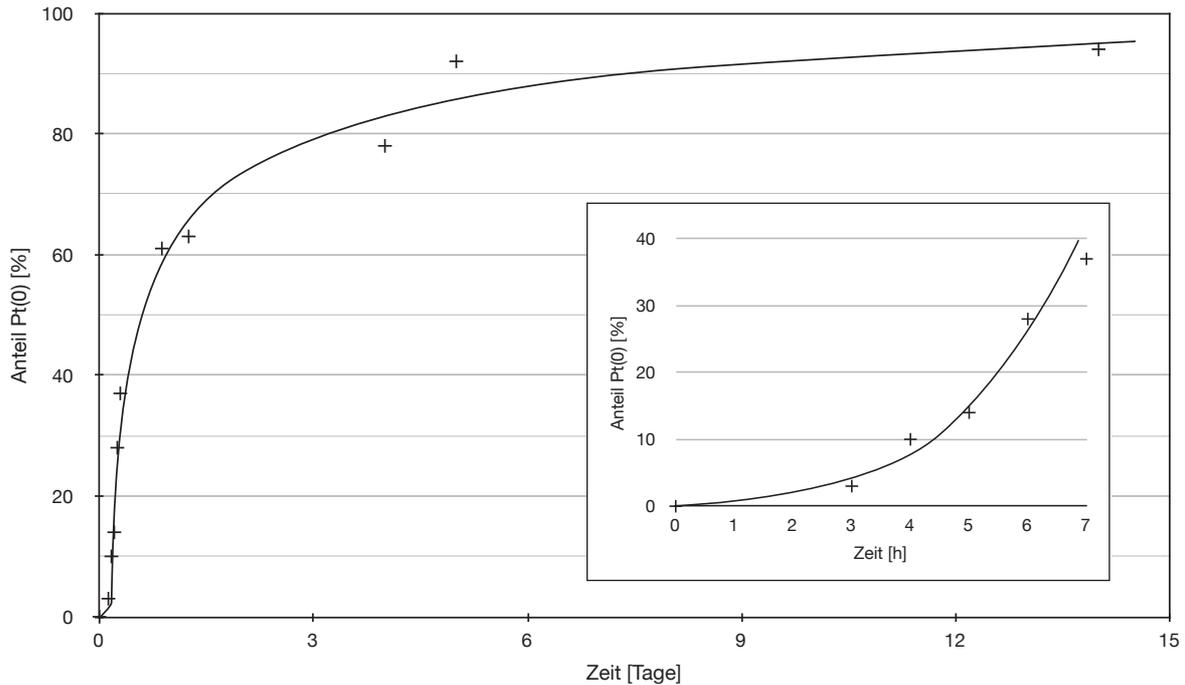


Abb. 12: Anteil an gebildetem Pt(0) in Abhängigkeit von der Zeit

Die Reduktion von K_2PtCl_4 mittels Wasserstoff erfolgt langsam. Nach ca. vier Stunden ist deutlich die beginnende Braunfärbung der durch das Platinsalz blassrosa gefärbten Lösung erkennbar. Eine Messung der Platin(II)-Konzentration mittels UV-VIS zu diesem Zeitpunkt zeigt eine Reduktion zu Platin(0) von 10%. Nach sechs bis sieben Stunden erhält man bereits die typisch tiefbraunen Lösungen, jedoch sind erst weniger als 40% Platin(II) reduziert worden. Verläuft die Reduktion nach einer Induktionsperiode zunächst annähernd exponentiell, so verlangsamt sich die Reduktionsgeschwindigkeit nach etwa einem Tag. Nach fünf Tagen ist über 90% des Platins reduziert. Durch Rühren unter Wasserstoffatmosphäre für weitere neun Tage kann keine weitere Reduktion mittels UV-VIS-Spektroskopie beobachtet werden. Die Synthese der Cluster wird folglich nach fünf Tagen beendet und man geht, aufgrund des Fehlerbereichs der verwendeten Bestimmungsmethode, von einer vollständigen Reduktion des Platins aus.

Verglichen mit den Untersuchungen der Reduktionsgeschwindigkeiten an Ir(0)-Nanopartikeln von FINKE lässt sich ebenfalls eine Induktionsphase erkennen. Auch ein dort beobachtetes anschließendes schnelles Clusterwachstum lässt sich hier erkennen.^[19, 34]

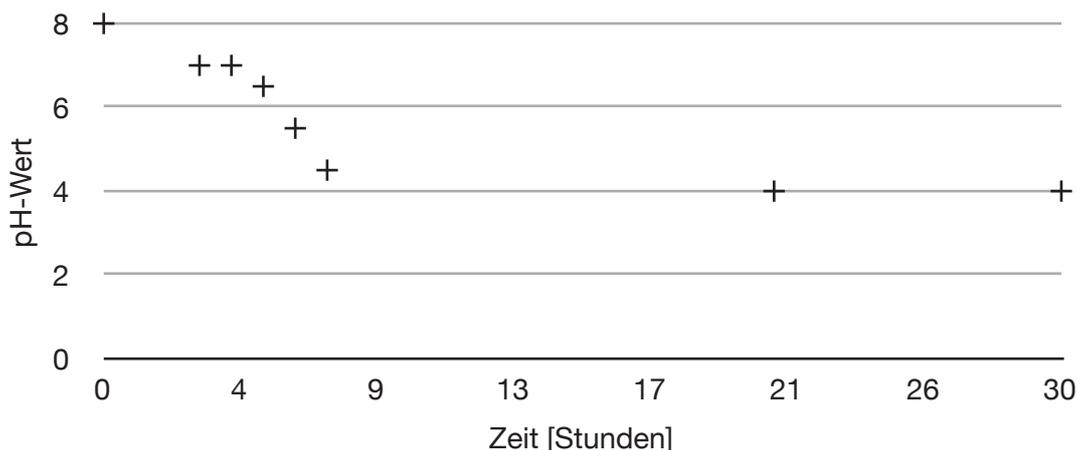


Abb. 13: Gemessene pH-Werte bei der Clustersynthese von Pt(0)-DPPEP in Abhängigkeit von der Zeit

Einen ähnlichen Kurvenverlauf erhält man, wenn man den pH-Wert in Abhängigkeit der Zeit betrachtet. Ist der pH-Wert 8 bei $t = 0$, so ändert er sich in den ersten Stunden deutlich und der Kurvenverlauf ähnelt dem der Reduktionsgeschwindigkeit (vgl. Abb. 12, kleines Diagramm). Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass es sich bei dem pH-Wert um eine logarithmische Größe handelt und somit der Kurvenverlauf keine direkten Rückschlüsse auf die Reduktionsgeschwindigkeit zulässt. Zum anderen ist der basisch reagierende Ligand DPPEP^{Na} (**1b**) in der Lage, Protonen aufzunehmen. Somit würde der gemessene pH-Wert nicht die tatsächliche Konzentration der gebildeten Protonen wiedergeben. Da der pH-Wert bei den hier durchgeführten Clustersynthesen nach sieben Stunden Reduktionszeit in der Größenordnung von pH 4 bleibt, zeigt sich, dass bei Untersuchungen von Zeitspannen bis zur vollständigen Reduktion auf eine UV-VIS Messung zurückgegriffen werden sollte. Weder die charakteristische tiefbraune Färbung noch der pH-Wert der Clusterlösung lassen bezüglich des Fortschritts der Reduktion die korrekten Rückschlüsse zu. Mittels UV-VIS-spektroskopischer Untersuchungen ist es jedoch möglich, die Reduktion von Platin(II) zu Platin(0) quantitativ zu verfolgen.

4. Stabilisierung von Platin(0) mit Bis-(2-diphenylphosphanoethylphosphonat)platin(II) (**1b**)

Vergrößert man bei der Clustersynthese das Metall-Ligand Verhältnis ($[M]/[L]$) von Pt^{2+} zu **1b**, so erhält man bis zu einem Verhältnis von 4 stabile Clusterlösungen. Erhöht man die eingesetzte Menge an Metallsalz weiter, so fällt aus den dunkelbraunen Lösungen bereits nach wenigen Tagen schwarzes Platin(0) aus.

Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren von untersuchten Clusterlösungen mit $[M]/[L] = 1, 2$ und 4 zeigen keine Signale des freien Liganden **1b** oder Ligand, welcher an die Clusteroberfläche koordiniert ist, sondern nur die Signale des entsprechenden Platin(II)-Komplexes **Pt-1b**.

Die TEM-Aufnahmen in Abb. 14 von einer Probe einer Clustersynthese mit $[M]/[L] = 1$ belegen beispielhaft die Entstehung von Platin-Clustern:

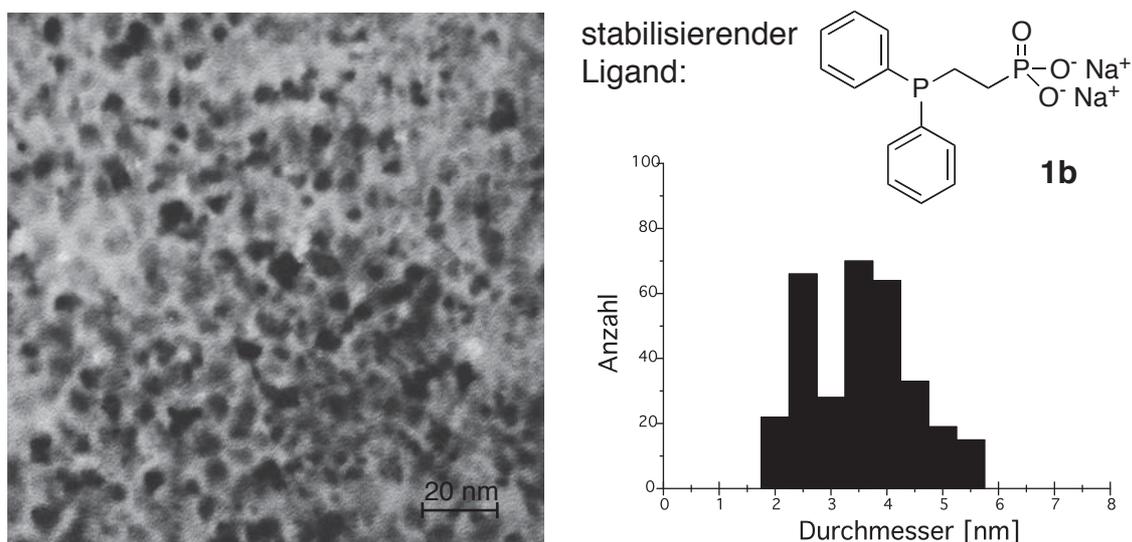
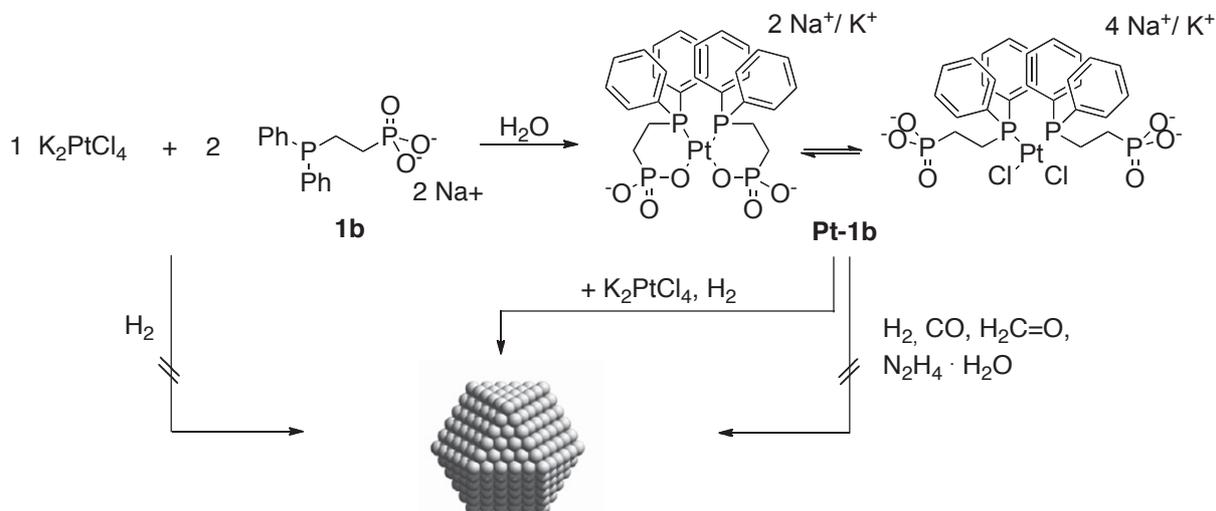


Abb. 14: TEM-Aufnahme eines Platin-Clusters stabilisiert mit **1b** (links) und der dazu gehörigen Größenverteilung (rechts)

Die Aufnahme und auch die daraus ermittelte Größenverteilung^[30] zeigen eine gewisse Uneinheitlichkeit der Platin-Cluster. Platin-Cluster mit **1b** als Stabilisator weisen bei einer Reduktion mit 1 bar Wasserstoff einen mittleren Durchmesser von 3.4 nm mit einer Standardabweichung von ± 0.8 nm auf.

Wird das Verhältnis $[M]/[L]$ verkleinert, so entstehen ab einem Verhältnis von 0.5 keine Cluster mehr. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen erneut, dass sich der Komplex **Pt-1b** bildet, der nicht mit Wasserstoff reduzierbar ist. Auch

Reduktionsversuche unter 80 bar Wasserstoffdruck, CO, Formaldehyd oder Hydrazin bleiben erfolglos.



Schema 3: Übersicht über die Clustersynthese mit **Pt-1b**

Wird zu einer Lösung des isolierten Bisligandkomplexes **Pt-1b** erneut K_2PtCl_4 gegeben und die Atmosphäre durch Wasserstoff ersetzt, so erhält man tiefbraune Clusterlösungen. Diese Lösungen sind monatelang stabil, und es lässt sich ein schwarzer Feststoff isolieren, welcher sich beliebig oft redispersieren lässt. Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der entstanden Lösung zeigt erneut nur Signale des Komplexes. Dies bedeutet, dass der Komplex unter H_2 -Atmosphäre keiner Zersetzung oder Reduktion unterliegt. Die tiefbraune Farbe und vor allem die katalytische Aktivität dieser Lösung (s. Kapitel 10.2.1) deuten auf die Entstehung von Platin-Clustern hin. Die einzige Möglichkeit, die Cluster zu stabilisieren, bietet somit die Verbindung **Pt-1b**.

5. Strukturaufklärung von Bis-(2-diphenylphosphanoethylphosphonat) **Pt-1b**

Um die im vorherigen Kapitel aufgeworfene Fragestellung der Clusterstabilisierung zu untersuchen, ist zunächst die Aufklärung der Struktur von **Pt-1b** von grundlegender Bedeutung. Weiterführend ist es dann möglich, dem Komplex **Pt-1b** ähnelnde, neue Liganden zu synthetisieren. Abb. 15 zeigt die möglichen Strukturen des Bisligandplatin(II)-Komplexes **Pt-1b**:

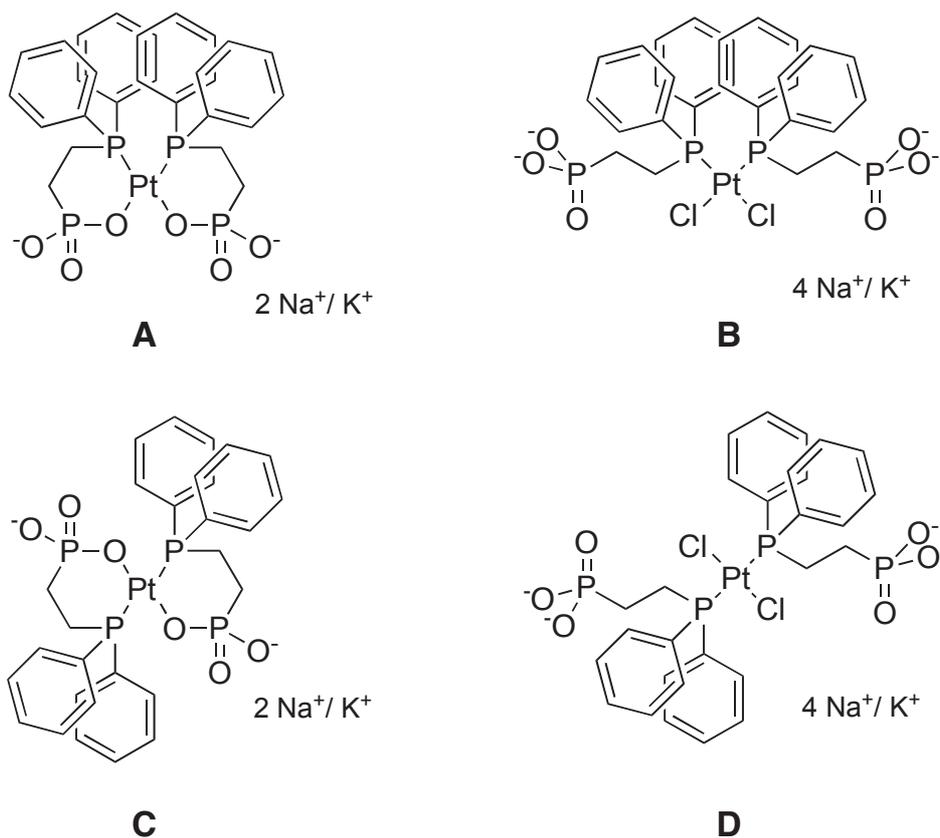


Abb. 15: Entstehungsmöglichkeiten einkerniger Platinkomplexe mit einem eingesetzten [M]/[L] von 0.5

Da es sich bei DPPEP^{Na} (**1b**) um einen hemilabilen^[35] Liganden handelt, ist neben den Chelatkomplexen (**A,C**) auch ein Komplex ohne Koordination der Phosphonatgruppen an das Platin, dafür mit zwei zusätzlichen Chloriden als Liganden denkbar (**B,D**).

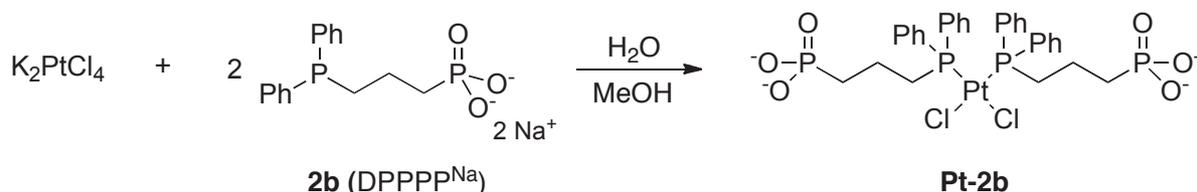
Massenspektrometrische Untersuchungen sowohl mittels FAB als auch ESI deuten nur auf die Existenz des Chelatkomplexes hin. Peaks von Derivaten, welche ein oder mehrere Chloride als Liganden tragen, konnten nicht detektiert werden.

Da der Komplex nicht kristallisiert werden konnte, erfolgte die Strukturaufklärung mittels NMR- und IR-Spektroskopie.

5.1 Auswahl und Synthese der Komplexe

Zu Vergleichszwecken wurden Komplexe synthetisiert, welche erwartungsgemäß keine Chelatkomplexe bilden.

Bei dem Komplex **Pt-2b**, dessen Ligand eine um eine CH₂-Einheit verlängerte Alkylkette aufweist, würde im Fall eines Chelatkomplexes ein Siebenring entstehen. Da jedoch der Chelateffekt bei Fünf- und Sechsringen am ausgeprägtesten ist und zudem aus sterischen Gründen große Metallionen fünfgliedrige Ringe bevorzugen^[36], ist die Bildung eines Chelatkomplexes im Fall von **Pt-2b** eher unwahrscheinlich.



Schema 4: Synthese des Komplexes Pt-2b

Durch Rühren von K₂PtCl₄ und Ligand **2b** im Verhältnis 1:2 in Wasser oder Methanol erhält man den farblosen Komplex **Pt-2b** (vgl. hierzu Schema 4). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt **Pt-2b** als weißer bis hellbeiger Feststoff.

Einen Niederschlag von NaCl, welcher auf Bildung eines Chelatkomplexes hinweisen würde, kann bei der Komplexsynthese in methanolischer Lösung nicht beobachtet werden. Die eventuell entstehende Menge NaCl ist zu gering, um das Löslichkeitsprodukt in Methanol zu überschreiten (11.2 g/L).^[37]

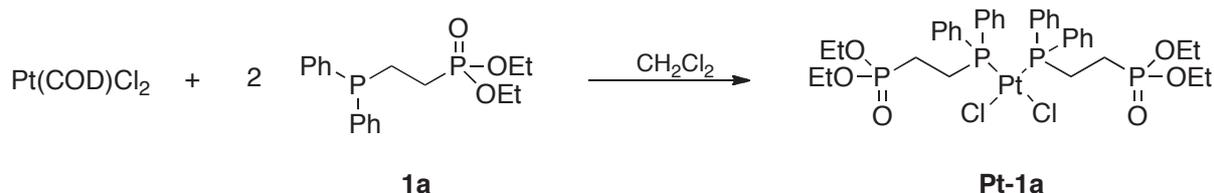
Bereits literaturbekannt^[23, 31] sind die in Abb. 16 dargestellten Komplexe.



Abb. 16: Literaturbekannte Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe mit **2a**^[23] und **1a**^[31]

In beiden Fällen belegen röntgenstrukturanalytische Untersuchungen, dass kein Chelatkomplex gebildet wird. Die Platin(II)-Komplexe **Pt-1b** und **Pt-2b** sind nicht literaturbekannt.

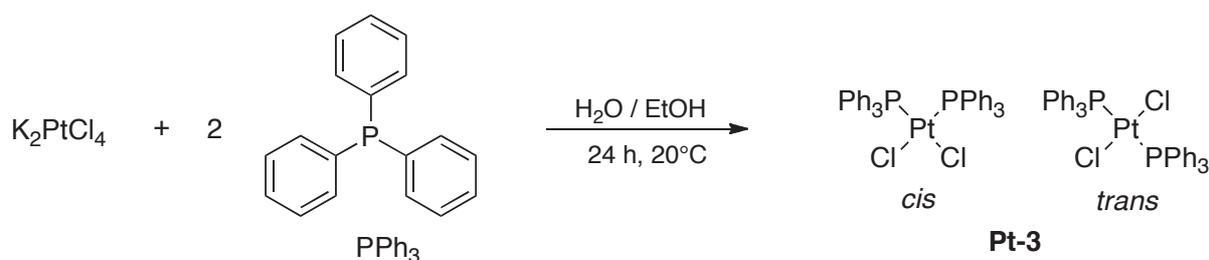
Der dem gezeigten Palladiumkomplex **Pd-1a** analoge Platinkomplex **Pt-1a** lässt sich durch Umsetzen von Pt(COD)Cl₂ mit 2-Diphenylphosphanoethylphosphonsäurediethylester (**1a**) in Dichlormethan darstellen.



Schema 5: Darstellung von Pt-1a

Man erhält nach Entfernen des Lösungsmittels den Komplex **Pt-1a** als weißen, wachsartigen Feststoff.

Da **Pt-1a** nur als klebrige Substanz isoliert werden konnte und somit für eine Untersuchung mittels FIR-Spektroskopie ungeeignet ist, wurde der bekannte Komplex **Pt-3** gemäß Schema 6 synthetisiert.^[38] Triphenylphosphan besitzt nur ein Donoratom und ist somit nicht in der Lage als Chelatligand zu fungieren.



Schema 6: Umsetzung von Pt²⁺ mit Triphenylphosphan (PPh₃) in Anlehnung an JENSEN ET AL.^[38]

5.2 ³¹P{¹H}-NMR-Untersuchungen von Pt-1b, Pt-2b und Pt-1a

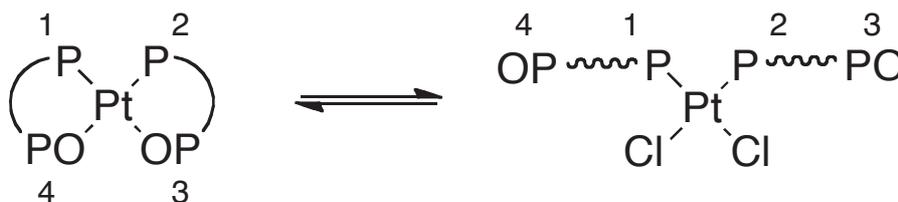
NMR-spektroskopische Untersuchungen und ein Vergleich der erhaltenen Spektren sollen zur Klärung folgender struktureller Fragestellungen beitragen:

- Liegt *cis*- oder *trans*-Isomerie vor?
- Erfolgt die Bildung eines Chelatkomplexes?

Ob ein *cis*- oder *trans*-Isomer vorliegt, lässt sich mittels der ¹J_{PtP}-Kopplungen beantworten. Vergleiche mit quadratisch planaren Platinkomplexen der Zusammensetzung PtCl₂L₂, welche als Ligand L Phosphanoalkyl- bzw. -arylphosphonsäureester tragen, zeigen deutlich unterschiedliche Werte der ¹J_{PtP}-Kopplungen für *cis*- und *trans*-Isomere^[23, 39]. So liegen die ¹J_{PtP}-Kopplungen bei den *cis*-Isomeren über 3500 Hz, die der *trans*-Isomere in der Größenordnung von 2500 Hz. Aus der Zahl der Resonanz-

signale lässt sich ermitteln, ob beide Isomere nebeneinander vorliegen oder nur ein Isomer gebildet wurde.

Die Frage, ob sich ein Chelatkomplex gebildet hat oder nicht, lässt sich nicht einfach beantworten. Bei der Betrachtung der schematischen Struktur des Bisligandplatin(II)-Komplexes (Abb. 17) zeigt sich, dass folgende Kopplungen der Phosphoratome untereinander vorliegen können:



Für Beide gilt:

$J_{1,2}$
$J_{1,3} = J_{2,4}$
$J_{1,4} = J_{2,3}$
$J_{3,4}$

Abb. 17: Schematische Darstellung der Platin(II)-Komplexe mit hemilabilen P,O-Chelatliganden sowie der möglichen Kopplungen der Phosphorkerne

Es ist zu vermuten, dass die Öffnung des Chelatringes eine Änderung des Spektrums bewirkt. So könnten sich bei der „offenen Form“ des Komplexes zum einen die $J_{3,4}$ - und zum anderen die $J_{1,3} / J_{2,4}$ -Kopplungen ändern.

Bestätigt hat sich diese Vermutung im Fall des dem Komplex **Pt-1b** entsprechenden Palladium(II)-Komplexes **Pd-1b**. Kristallstrukturanalytisch konnte hier die Bildung eines Chelatkomplexes gezeigt werden.^[40] Im NMR-Spektrum wird bei niedrigem pH-Wert ein Sechs-Liniensystem erhalten, aus dem eine Verkleinerung der Kopplungskonstante $J_{1,4}$ bzw. $J_{2,3}$ um etwa 50 Hz gegenüber dem nicht-kordinierten Liganden ermittelt werden konnte.

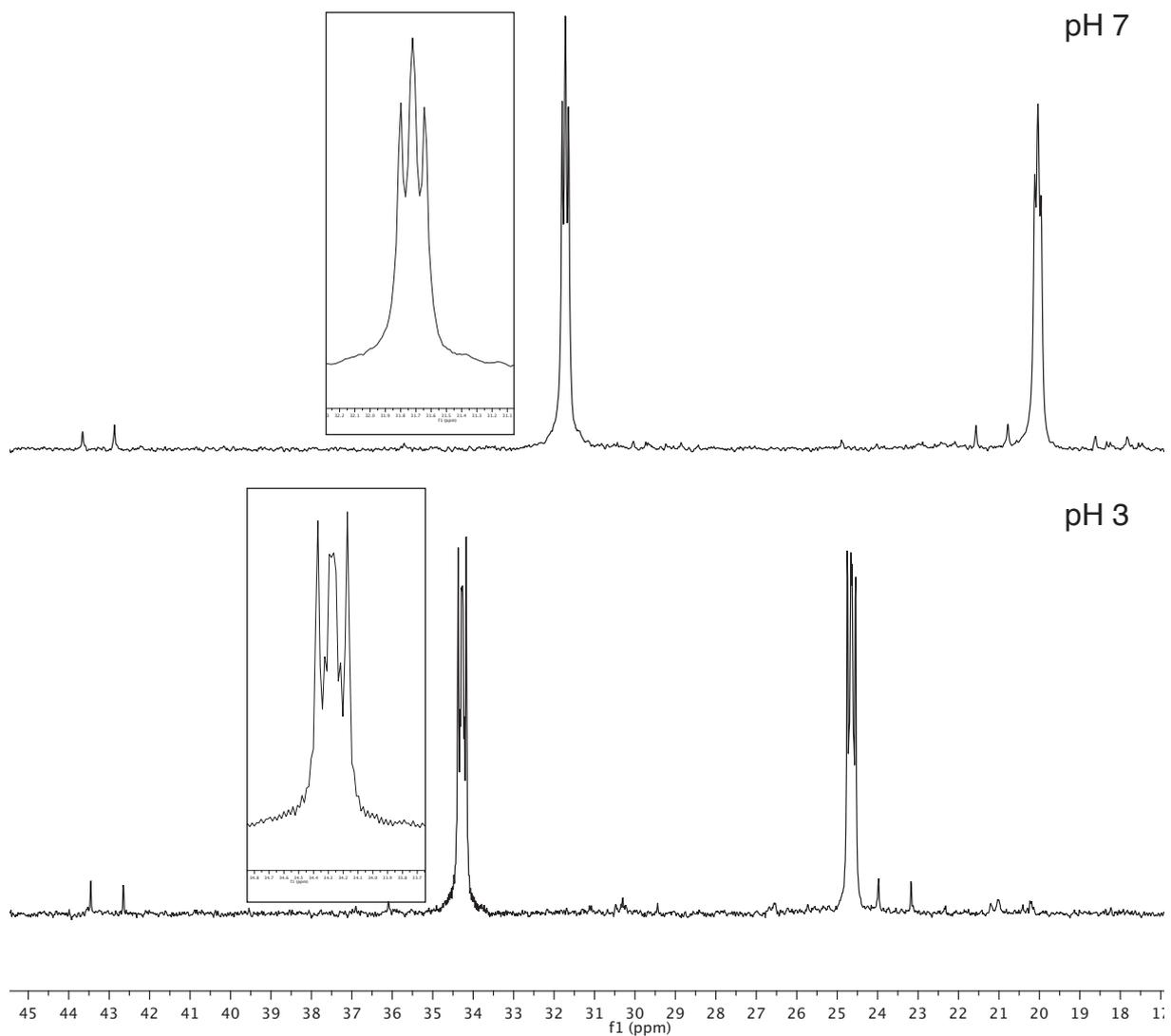


Abb. 18: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Pd-1b bei pH 7 und pH 3 in H_2O ohne Lock

Die beobachtete Verringerung dieser Kopplungskonstante nach Koordination an Palladium, sowohl über Phosphor(III) als auch über die Phosphonatgruppe, ist vermutlich auf die Veränderung des Diederwinkels P-C-C-P zurückzuführen.

1963 lieferten die Arbeiten von KARPLUS einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der vicinalen H,H-Kopplungen und ihrer Beziehung zur chemischen Struktur.^[41] Die KARPLUS-Kurve beschreibt die Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten vom Torsionswinkel Φ .^[42]

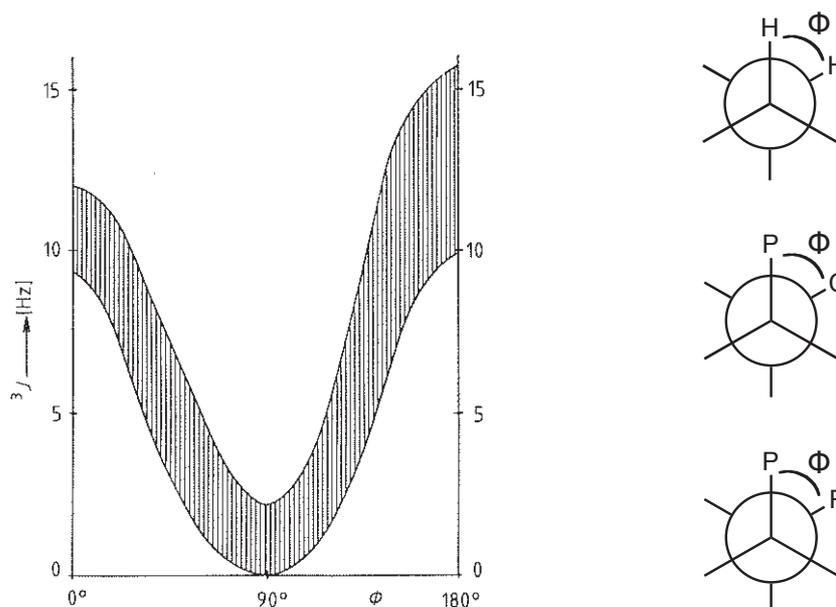


Abb. 19: KARPLUS-Kurve, Abhängigkeit der 3J -Kopplungen vom Torsionswinkel vicinaler H,H- und C,P-Atome

Die untere Kurve entspricht der theoretischen KARPLUS-Kurve, der schraffierte Bereich zeigt experimentell gefundene $^3J_{HH}$ -Werte. Bei einem Torsionswinkel von 90° sind die Kopplungskonstanten am kleinsten, bei 0° und 180° am größten.

Bereits ab 1973 gab es Arbeiten, die eine KARPLUS-Beziehung bei $^3J_{CP}$ -Kopplungen zeigen konnten.^[43-45] Auch hier wurden die kleinsten $^3J_{CP}$ -Werte bei einem Torsionswinkel von etwa 90° gefunden. Die beiden Maxima liegen auch hier bei 0° und 180° .

Über eine KARPLUS-Beziehung von zwei vicinalen Phosphoratomen ist in der Literatur bisher nichts bekannt.

Der Bisligandplatinkomplex **Pt-1b** ergibt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für die Platinisotope mit $I = 0$ ein $[\text{AB}]_2$ Spinsystem und für das Isotop ^{195}Pt ($I = 1/2$) ein $[\text{AB}]_2\text{X}$ Spinsystem (vgl. Abb. 20). Das $[\text{AB}]_2\text{X}$ Spinsystem hat entsprechend der natürlichen Häufigkeit des ^{195}Pt -Isotops eine Intensität von $1/3$, das $[\text{AB}]_2$ Spinsystem eine Intensität von $2/3$.

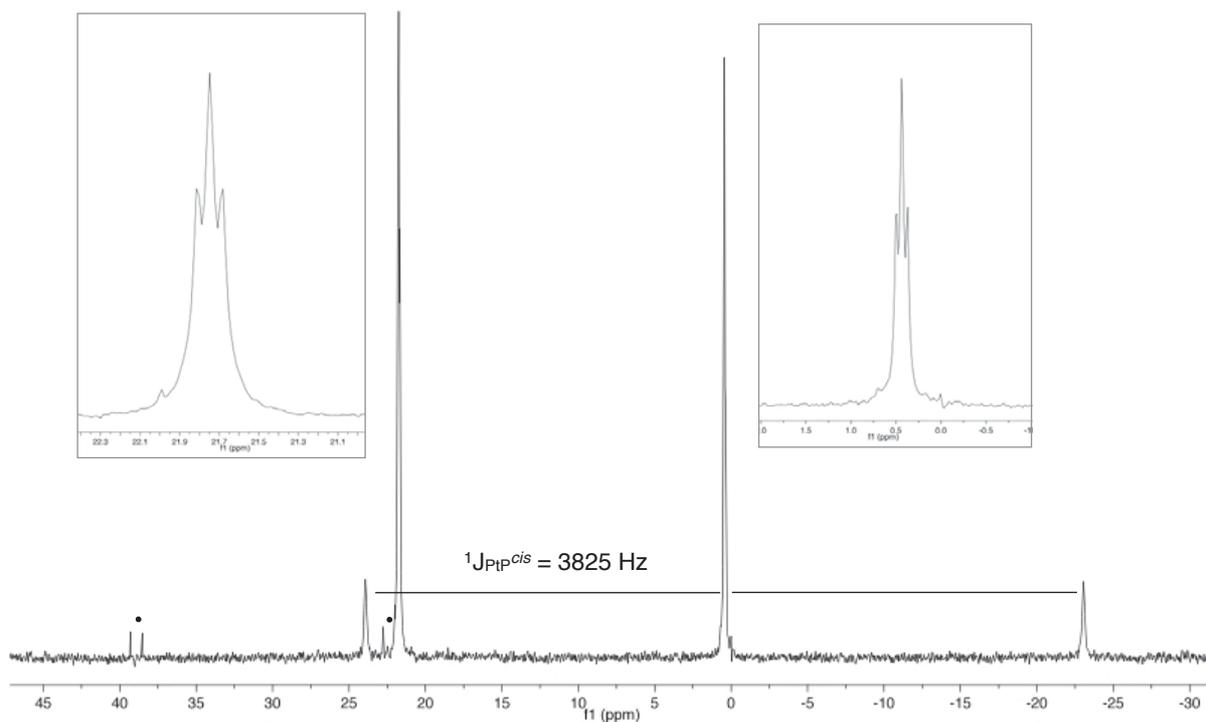


Abb. 20: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Komplex **Pt-1b** in CD_3OD (• Dubletts von ODPPEP, 11)

Das $[\text{AB}]_2$ Spinsystems ergibt zwei „deceptively simple“ Triplets bei $\delta = 21.7$ ppm und $\delta = 0.4$ ppm. Ersteres ist dem Phosphor(V) der Phosphonatgruppe, letzteres dem koordinierenden Phosphor(III) zuzuordnen.

Des Weiteren beobachtet man ein Dublett geringerer Intensität ($\delta = 0.4$ ppm), welches durch die Kopplung des diphenylsubstituierten Phosphors mit dem ^{195}Pt -Isotop gebildet wird. Das unterschiedliche Intensitätsverhältnis der Signalgruppen bei $\delta = 21.7$ ppm mit Int. = 1 und bei $\delta = 0.4$ ppm mit Int. = 0.7 ergibt sich, da die Resonanz der Phosphonatgruppe für $I = 1/2$ die gleiche Verschiebung wie die für $I = 0$ aufweist. Wie bereits erwähnt, lässt sich über die $^1\text{J}_{\text{PtP}}$ -Kopplung von Komplexen eine Aussage über die Isomerie der Komplexe treffen. Weisen Platin(II)-Komplexe mit Phosphanoalkylphosphonaten in *trans*-Position zueinander $^1\text{J}_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstanten von etwa 2500 Hz auf, so liegen diese der *cis*-Isomere in einer Größenordnung von 3500 Hz. Mit einer $^1\text{J}_{\text{PtP}}$ -Kopplung von 3825 Hz lässt sich somit auf das *cis*-Isomer schließen.

Durch Absenken des pH-Wertes der wässrigen Lösung von **Pt-1b** konnte nicht wie im Fall des Palladiumkomplexes eine weitere Aufspaltung der Signale erhalten werden. Die Frage, ob der Chelatkomplex gebildet wird, lässt sich anhand dieses Spektrums somit nicht beantworten und soll durch Vergleich mit NMR-Spektren der in Kapitel 5.1 vorgestellten Komplexe geklärt werden.

Das in Abb. 21 dargestellte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum des Komplexes **Pt-2b** zeigt ebenfalls ein „deceptively simple“ Spektrum mit Singulett des $[\text{AB}]_2$ Spinsystems und dem Dublett des $[\text{AB}]_2\text{X}$ Spinsystems.

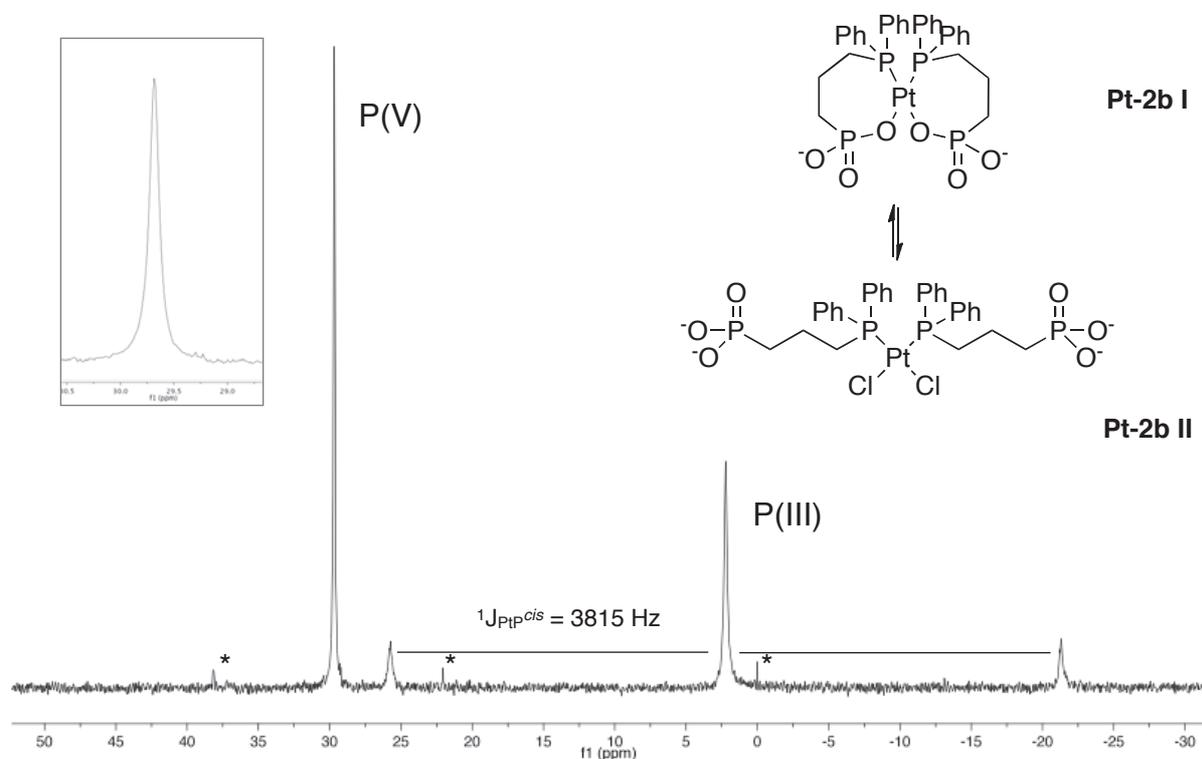


Abb. 21: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Komplex **Pt-2b** in CD_3OD (* Verunreinigungen)

Mit einer $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplung von 3815 Hz lässt sich wieder auf das *cis*-Isomer schließen. ESI- und FAB-massenspektrometrische Untersuchungen des Komplexes geben auch hier keinen Hinweis auf eine chloridhaltige Spezies, so dass die Bildung eines Chelatkomplexes nicht ausgeschlossen werden kann.

Das in Abb. 20 dargestellte Spektrum von **Pt-1b** ähnelt dem des Komplexes **Pt-2b** stark. Da jedoch auch bei Letzterem ein Chelatkomplex nicht ausgeschlossen werden kann, können aus dem in Abb. 21 dargestellten Spektrum keine weiteren Erkenntnisse bezüglich einer P,O-Chelatkoordination des Liganden erhalten werden.

Wie erwähnt, koordiniert der Ligand **1a** nicht über seine Phosphonsäureester-Gruppe an Palladium. Ebenso verhält es sich mit dem um eine CH_2 -Einheit längeren Liganden **2a**,^[23] so dass angenommen wird, dass der Komplex **Pt-1a** ebenfalls keinen Chelatkomplex bildet.

Vergleicht man nun das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **Pt-1a** mit dem des Komplexes **Pt-1b**, so ergibt sich das in Abb. 22 dargestellte Bild:

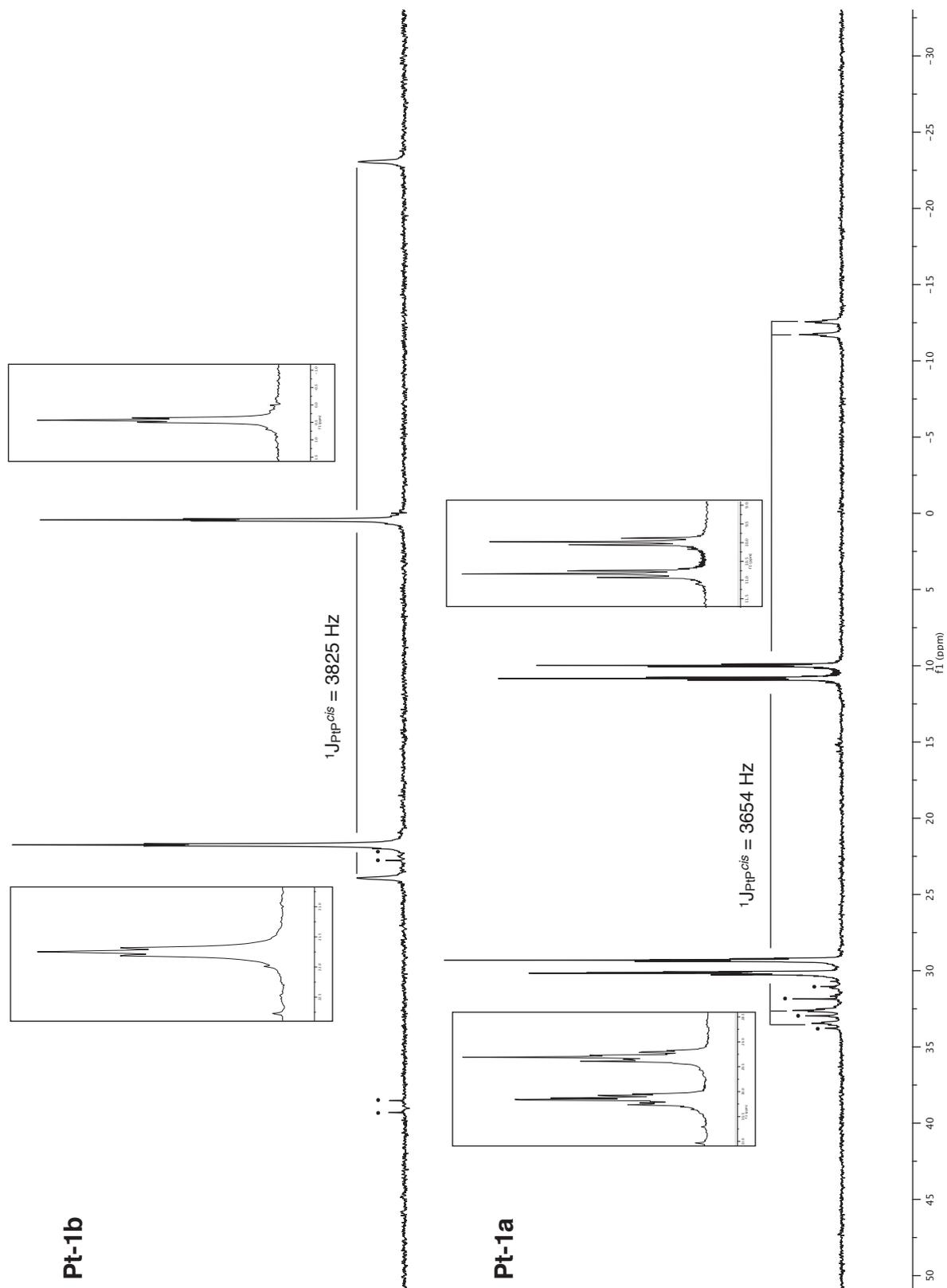


Abb. 22: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe Pt-1b (CD_3OD) und Pt-1a (CDCl_3) (•• Dubletts der oxidierten, unkoordinierten Liganden)

Durch Koordination des Liganden **1a** an das Platin(II) ergibt sich eine Verschiebung der P(III)-Signalgruppe um etwa 22 ppm zu tieferem Feld. Zudem erscheinen durch die $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplung zusätzliche Platinsatelliten bei -12 ppm und 33 ppm. Sie weisen entsprechend ihrer natürlichen Häufigkeit eine Intensität von 1/3 auf. Die Signalgruppe bei 33 ppm wird teilweise durch Dubletts des oxidierten Diphenylphosphanophosphonsäureesters verdeckt. Mit einer Kopplungskonstanten von 3654 Hz ist erneut das *cis*-Isomer des Komplexes entstanden.

Die Phosphor(V)-Signalgruppe zeigt mehr Signale als die des Phosphor(III). Dies ist erneut damit zu begründen, dass die Resonanz der Phosphonatgruppe für $I = 1/2$ von der des Phosphonats mit $I = 0$ überlagert wird.

Besonders auffällig ist jedoch die zusätzliche Aufspaltung der beiden „deceptively simple“ Signalgruppen des Phosphor(V) und des Phosphor(III) sowohl im $[\text{AB}]_2$ Spinsystem als auch im $[\text{AB}]_2\text{X}$ Spinsystem. Sie bilden ein „AB“-System mit einer Kopplungskonstanten von 69 Hz, vergleichbar mit der Kopplung von 63 Hz, die im freien Liganden zu beobachten ist.

Ein Ansatz zur Erklärung dieser unterschiedlichen Spektren könnte eine KARPLUS-Beziehung für die 3J -Kopplung zwischen zwei Phosphoratomen sein. Handelt es sich bei **Pt-1b** wie bereits vermutet um einen Chelatkomplex, so könnte diese zweizählige Koordination einen Torsionswinkel der beiden Phosphorkerne erzwingen, welche die $J_{1,4}$ - bzw. $J_{2,3}$ -Kopplungen so verkleinert, dass es zu den in Abb. 20 gezeigten „deceptively simple“-Tripletts kommt.

Dass eine kleine $J_{1,4}$ - bzw. $J_{2,3}$ -Kopplung ein Spektrum ergibt, welches dem des Komplexes **Pt-1b** stark ähnelt, zeigt ein in Abb. 23 gezeigter Vergleich mit dem Spektrum des Komplexes **Pt-2b**.

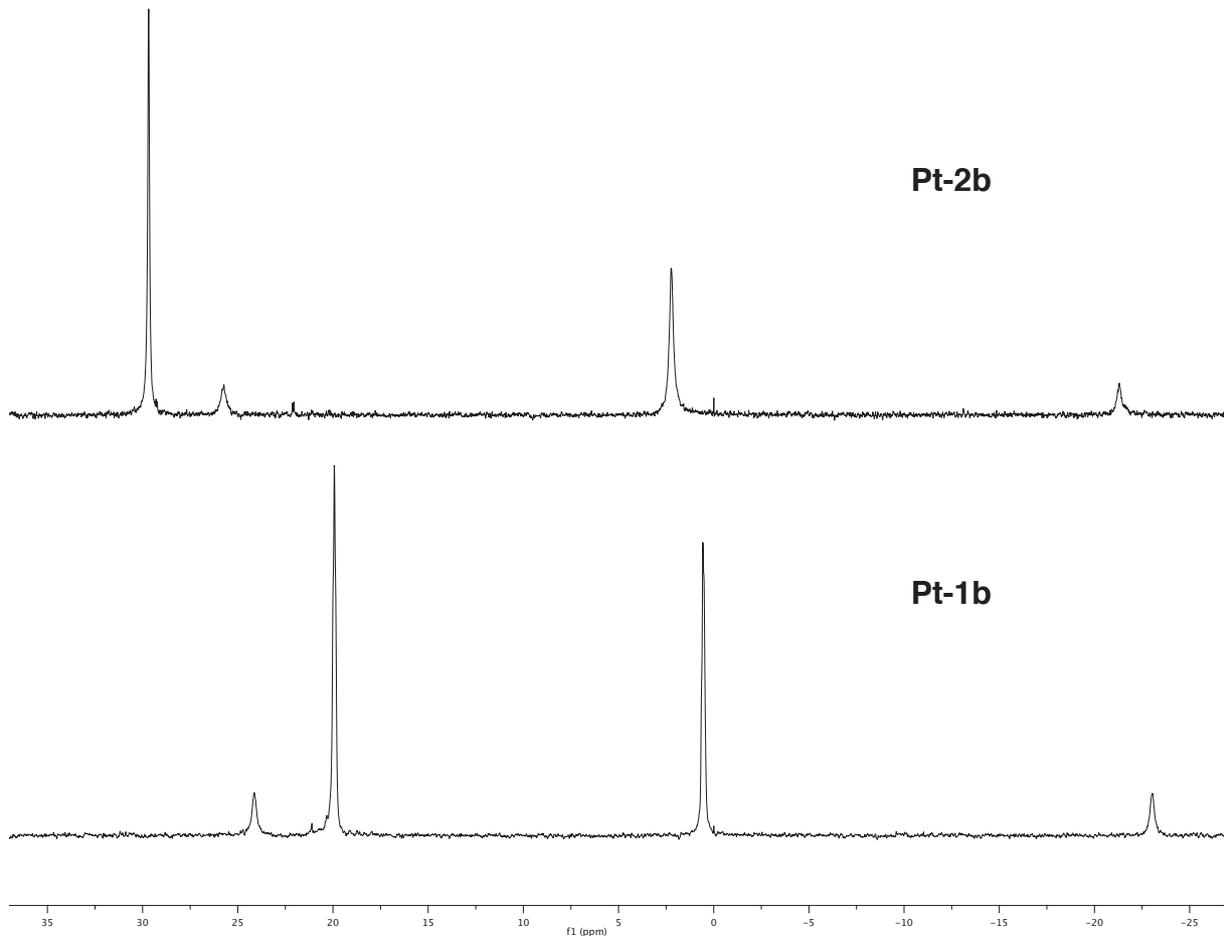


Abb. 23: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe **Pt-2b (CD_3OD) und **Pt-1b** (D_2O)**

Der freie Ligand **2b** weist eine $^4J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 3.4 Hz auf. Die $J_{2,3}$ -Kopplung im entsprechenden Komplex ist somit ebenfalls klein, unabhängig davon, ob ein Chelatkomplex vorliegt. Eine Aufspaltung der Signale durch die $^4J_{\text{PP}}$ -Kopplung des Liganden **2b** kann in Komplex **Pt-2b** nicht beobachtet werden. Die Signale von **Pt-2b** weisen eine Halbwertsbreite von etwa 20 Hz [P(III)] und 9 Hz [P(V)] auf, eine im Ligand **2b** bestimmbare $^4J_{\text{PP}}$ -Kopplung von ca. 3.5 Hz würde somit verdeckt werden. Diese Beobachtung wird anhand ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchungen des in Abb. 24 dargestellten Komplexes **Pt-2a** bestätigt.^[23]

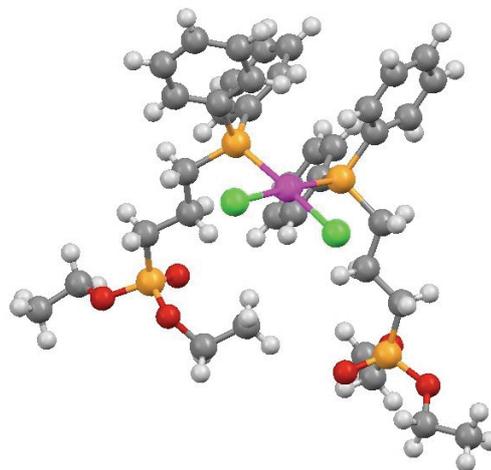
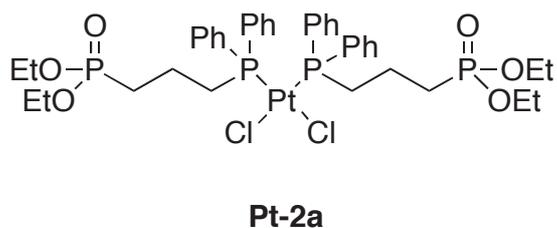


Abb. 24: Schematische Darstellung (links) und Kristallstruktur (rechts) von **Pt-2a**^[23]

Mittels Kristallstrukturanalyse konnte von GUERRERO ET AL. gezeigt werden, dass die Phosphonsäurediethylester-Gruppe nicht an Platin(II) koordiniert. Es ergibt sich ein mit **Pt-2b** vergleichbares Spektrum ohne Aufspaltung der Phosphorsignale. Die $^4J_{PP}$ -Kopplung des freien Esters **2a** beträgt etwa 3 Hz.^[23]

Die in Abb. 23 dargestellten Spektren verdeutlichen, dass im Komplex **Pt-1b** eine kleine $^3J_{1,4}$ bzw. $^3J_{2,3}$ -Kopplung vorliegen muss. Es ergibt sich für **Pt-1b** ein dem Komplex **Pt-2b** vergleichbares Spektrum, dessen Ligand unkoordiniert bereits eine kleine $^4J_{PP}$ -Kopplungskonstante (~3 Hz) aufweist.

Käme es im Komplex **Pt-1b** zu keiner Koordination über die Phosphonat-Gruppe, so könnte sich der Ligand frei anordnen, und es käme nicht zu kleinen $^3J_{PP}$ -Kopplungen, sondern zu mit dem freien Liganden vergleichbaren Kopplungskonstanten. Dies verdeutlicht das in Abb. 22 dargestellte Spektrum von **Pt-1a**. Durch eine fehlende Koordination über die Phosphonsäureester-Gruppe lässt sich eine zusätzliche Aufspaltung in der Größenordnung des freien Liganden **1a** beobachten.

Da eine KARPLUS-Beziehung zwischen zwei Phosphoratomen bisher nicht literaturbekannt ist, kann über den Torsionswinkel zwischen beiden Phosphoratomen keine Aussage getroffen werden.

Bei Komplexen mit Liganden, deren $^xJ_{PP}$ -Kopplungskonstanten ($x = 3,4$) bereits sehr klein sind, ist es mittels NMR-Spektroskopie nicht möglich zu klären, ob der Ligand im Sinne eines P,O-Chelatliganden an das Platin(II) gebunden ist.

5.3 IR-Untersuchungen

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel vermutet wurde, liegt der Komplex **Pt-1b** als Chelatkomplex vor. Um dies durch eine weitere spektroskopische Untersuchung zu stützen, wird dieser Komplex infrarot-spektroskopisch untersucht. Des Weiteren konnte mittels NMR-Spektroskopie nicht geklärt werden, ob der Komplex **Pt-2b** wider Erwarten ebenfalls einen Chelatkomplex bildet. Zur Klärung wurde auch in diesem Fall die Infrarot-Spektroskopie herangezogen.

Der „normale“ Bereich eines Infrarot-Spektrums liegt zwischen den Wellenzahlen 4000 und 400 cm^{-1} . Um jedoch die Valenzschwingungen schwerer Atome zu messen, muss in den Bereich des fernen Infrarots ($<400 \text{ cm}^{-1}$) gewechselt werden.^[46] Die Untersuchung von Pt-Cl-Schwingungen in quadratisch planaren Platinkomplexen mittels Ferninfrarot (FIR) ist literaturbekannt.^[39, 47-51]

Auch eine Zuordnung der Komplexe in *cis*- oder *trans*-Konfiguration ist möglich. So weist der *cis*-Komplex zwei, der *trans*-Komplex nur eine Pt-Cl-Schwingung auf. Tabelle 2 zeigt die Schwingungsbanden für einige quadratisch planare Platin(II)-Komplexe:

Tabelle 2: Schwingungsbanden einiger Platin(II)-Komplexe im FIR

Komplex PtCl_2L_2	$\tilde{\nu}$ Pt-Cl [cm^{-1}]	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>
L = PPh_3	321, 297 ^[51] 321, 295 ^[50]	342 ^[51] 344 ^[50]
L = p- $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	318 s, 293 s ^[39]	
L = m- $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	317 s, 294 s ^[39]	
L = p- $\text{Ph}_2\text{PC}_8\text{H}_7\text{P}_2(\text{O})_2(\text{OEt})_4$	320 s, 296 s ^[47]	
L = p- $\text{Ph}_2\text{PC}_8\text{H}_7\text{P}_2(\text{O})_2(\text{OH})_4$	316 s, 287 s ^[47]	

Alle Pt-Cl-Schwingungen liegen in einem Bereich von 315 - 200 cm^{-1} und zwischen 287 und 297 cm^{-1} . Soweit in der Literatur angegeben, handelt es sich in allen Fällen um starke Schwingungen.

Die Platin(II)-Komplexe **Pt-1b** und **Pt-2b** können entweder von Platin(II)chlorid oder Kaliumtetrachloroplatinat ausgehend synthetisiert werden. Bildet sich mit den Liganden ein Chelatkomplex, so ist kein Chlorid mehr an das Platin(II) gebunden und im Fern-Infrarot keine Pt-Cl-Schwingung mehr zu beobachten. Diese Schwingung lässt sich sehr gut an den eingesetzten Salzen PtCl_2 und K_2PtCl_4 beobachten:

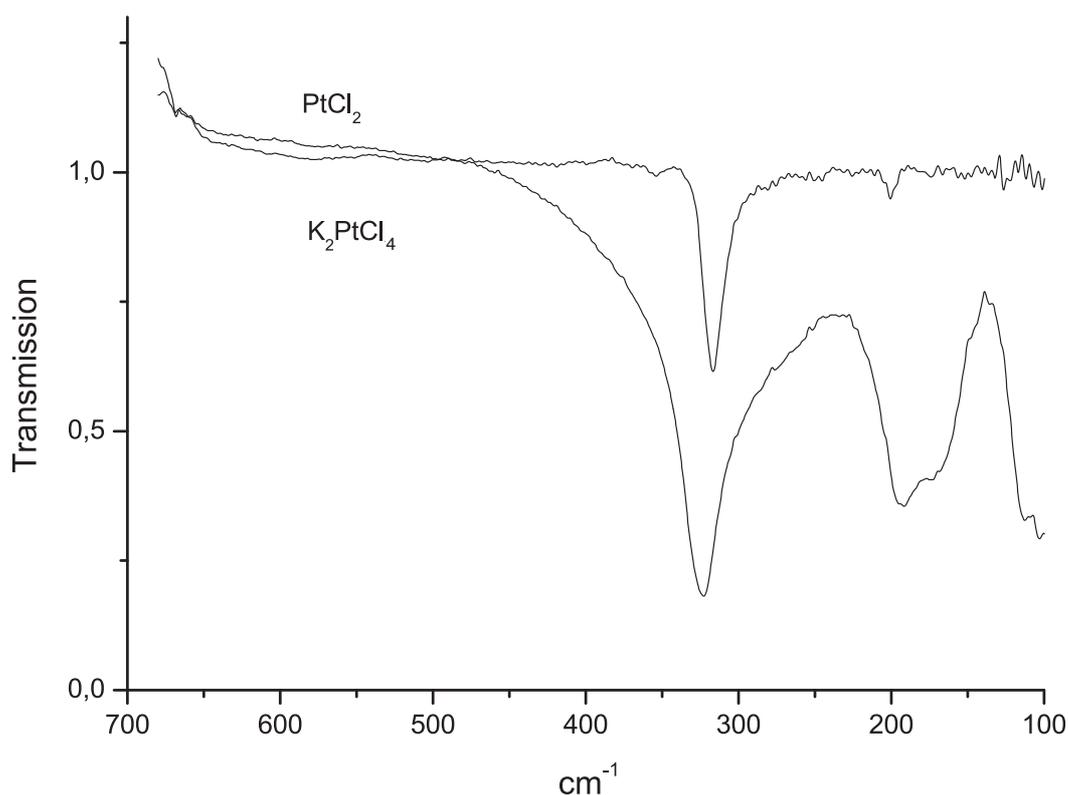


Abb. 25: FIR-Spektrum von PtCl_2 und K_2PtCl_4

Beide Salze zeigen eine starke Schwingung bei ca. 320 cm^{-1} . Kaliumtetrachloroplatinat hat zudem zusätzlich weniger starke Schwingungen bei etwa 190 cm^{-1} und 100 cm^{-1} , wobei letztere in Abb. 25 teilweise abgeschnitten ist. Die Lagen der Schwingungsbanden stimmen gut mit den Angaben in der Literatur überein.^[48]

Ebenfalls literaturbekannt sind die Lagen der Schwingungsbanden des Komplexes $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Zu Vergleichszwecken wurde dieser Komplex synthetisiert und FIR-spektroskopisch vermessen. Es ergibt sich das in Abb. 26 dargestellte Spektrum.

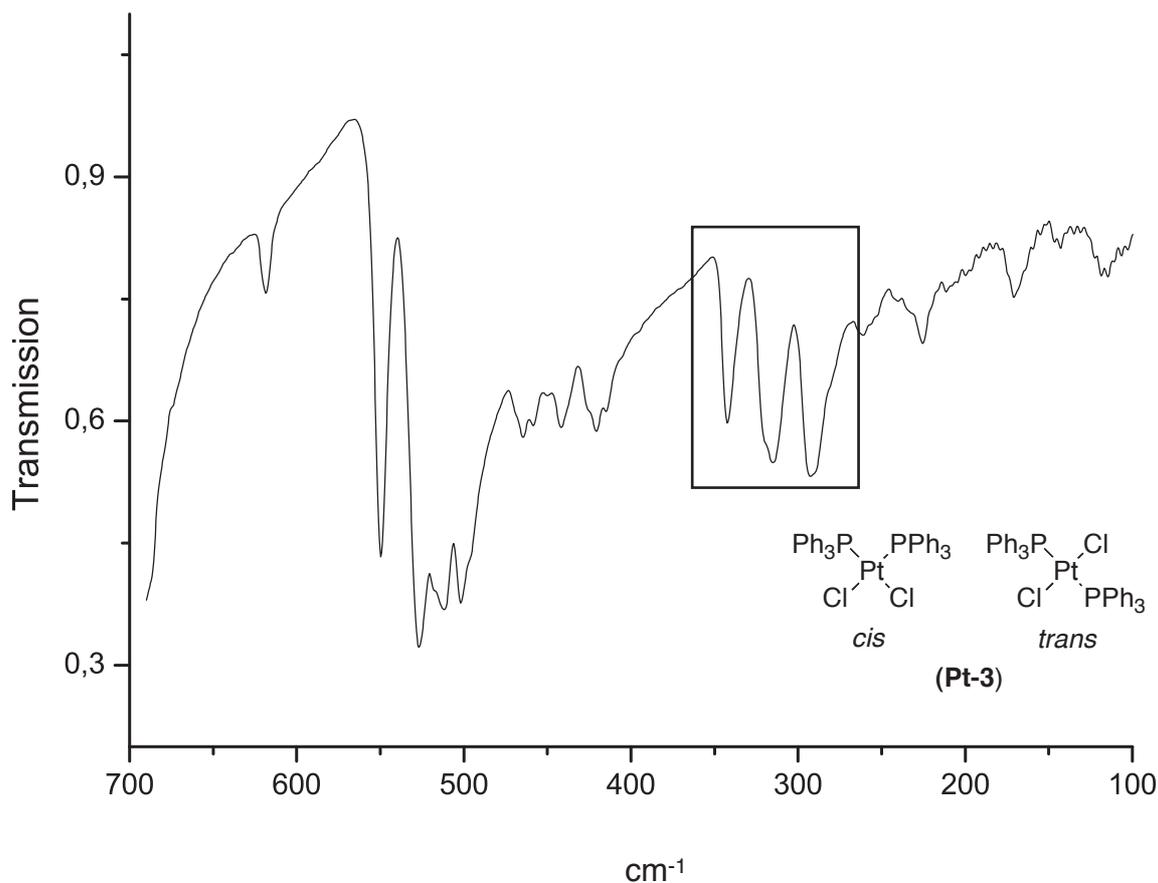


Abb. 26: FIR-Spektrum des Komplexes Pt-3

Man erkennt deutlich die Schwingungsbanden des *cis*-Isomers bei etwa 300 cm^{-1} und 320 cm^{-1} sowie die Schwingungsbande des *trans*-Isomers bei 340 cm^{-1} . Auch hier stimmen die Lagen der Pt-Cl-Schwingungsbanden sehr gut mit den Literaturangaben (vgl. auch Tabelle 2) überein.^[50, 51]

Dass man für **Pt-3** zwei Schwingungsbanden für das *cis*-Isomer und eine Bande für das *trans*-Isomer erwartet, verdeutlicht Abb. 27:

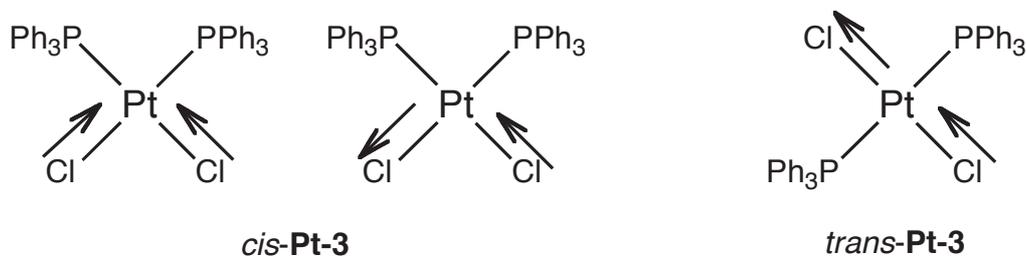


Abb. 27: IR-aktive Schwingungen des quadratisch-planaren Komplexes Pt-3

Weitere FIR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe **Pt-1b** und **Pt-2b** sollen nun Aufschluss darüber geben, ob diese Komplexe Chloride als Liganden tragen und ebenfalls im FIR-Spektrum Pt-Cl-Schwingungsbanden zeigen.

Für den Komplex **Pt-1b**, synthetisiert von Platin(II)chlorid ausgehend, ergibt sich im FIR-Spektrum folgendes Bild:

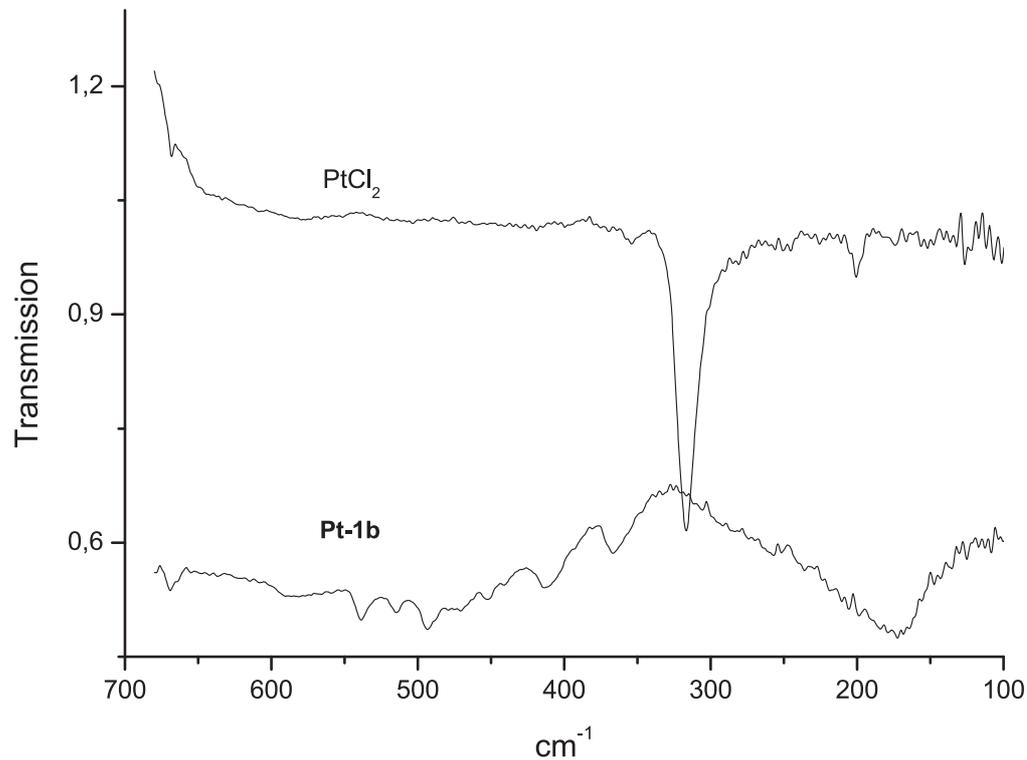


Abb. 28: FIR-Spektrum von PtCl_2 und dem daraus synthetisierten Komplex **Pt-1b**

Es zeigt sich, dass in diesem Komplex keine Pt-Cl-Schwingung detektiert werden kann. Auch wenn man die Anzahl der Chloride am Platin(II)salz erhöht und daraus den Komplex **Pt-1b** synthetisiert, lässt sich keine einer Pt-Cl-Bindung zugehörige Schwingung detektieren:

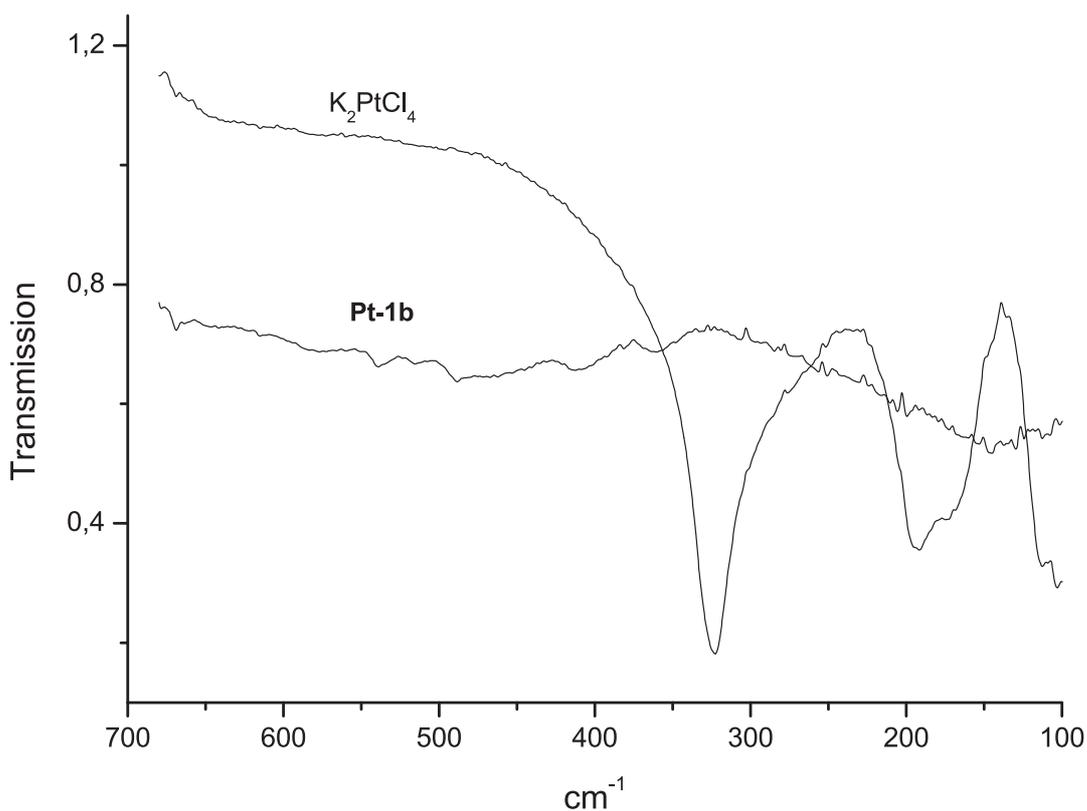


Abb. 29: FIR-Spektrum von K_2PtCl_4 und dem daraus synthetisierten Komplex **Pt-1b**

Es können die auf Massen- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen basierenden Überlegungen, dass es sich bei **Pt-1b** um einen Chelatkomplex handelt, mittels FIR-Spektroskopie bestätigt werden. Die Phosphonatgruppe des Liganden **1b** wird trotz Anwesenheit von Chlorid an das Platin koordiniert.

Massenspektrometrisch konnten ebenfalls Anzeichen dafür gefunden werden, dass der Komplex **Pt-2b** ein Chelatkomplex ist. Der Ligand des Komplexes besitzt eine um eine CH_2 -Einheit längere Verbrückung des Phosphans mit der Phosphonatgruppe.

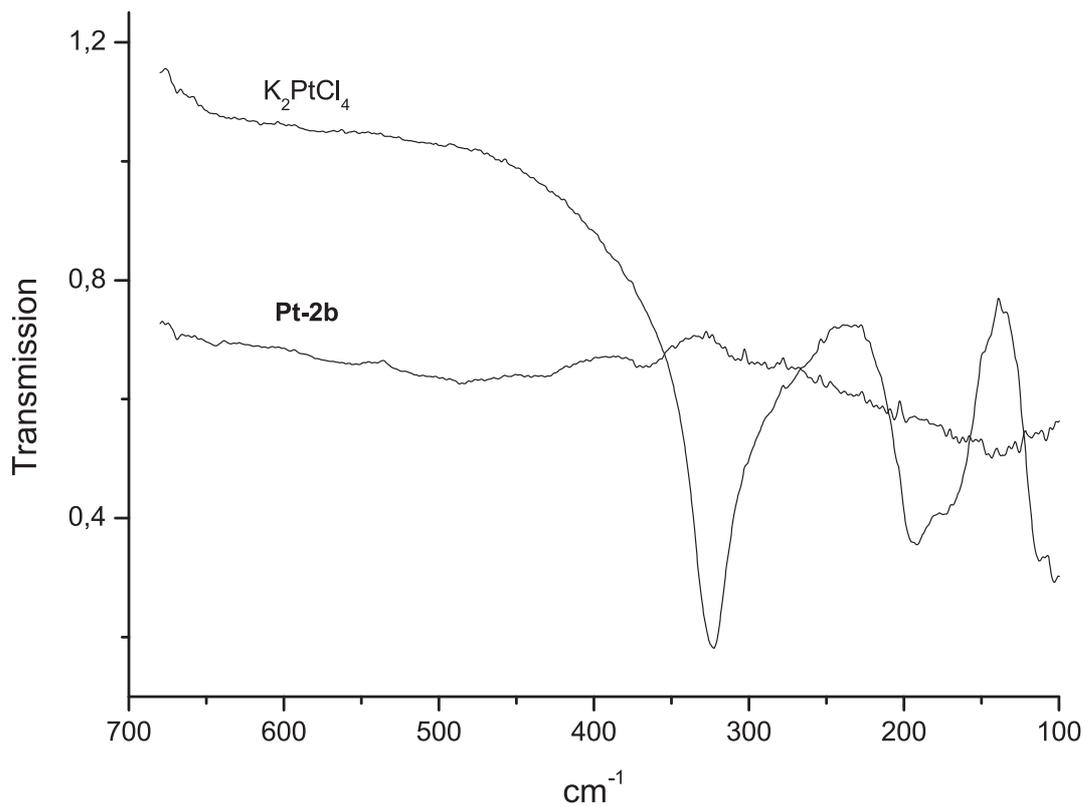


Abb. 30: FIR-Spektrum von K₂PtCl₄ und dem daraus synthetisierten Komplex Pt-2b

Auch für Komplex **Pt-2b** lässt sich im FIR keine Schwingung einer Pt-Cl-Bindung zuzuordnen. Es handelt sich wider Erwarten bei **Pt-2b** ebenfalls um einen Chelatkomplex.

6. Stabilisierung von Platin(0) mit wasserlöslichen Bisphosphonaten

Wie bereits erwähnt lassen sich die Platin(II)-Komplexe **Pt-1b** und **Pt-2b** nicht reduzieren und unterliegen auch bei hohem Wasserstoffdruck keiner Zersetzung. Dies bedeutet, dass die Cluster von den jeweiligen Platin(II)-Komplexen stabilisiert werden. Da das Phosphor(III)-Atom bereits an Platin koordiniert ist, steht es nicht mehr für die Anlagerung an die Clusteroberfläche zur Verfügung. Es kann folglich nur eine Anlagerung über die Phosphonatgruppe erfolgen. Betrachtet man die Struktur des Komplexes **Pt-1b**, so lässt sich erkennen, dass es sich bei dem Komplex um ein Bisphosphonat handelt.

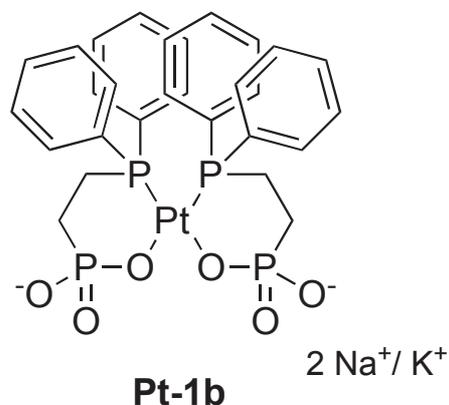


Abb. 31: Pt-1b als Bisphosphonat

6.1 Synthese der Liganden

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit Bisphosphonate synthetisiert, die in verschiedenen Eigenschaften variieren. Zum einen soll der Komplex **Pt-1b** nachgebildet und versucht werden, ob eine ähnliche Verbindung ohne Platin ebenfalls Cluster stabilisieren kann. Zum anderen soll untersucht werden, ob und inwieweit Einfluss durch Variation der Struktur auf die Stabilisierungsfähigkeit der Bisphosphonate genommen werden kann. Die synthetisierten Bisphosphonate sind in Abb. 32 dargestellt.

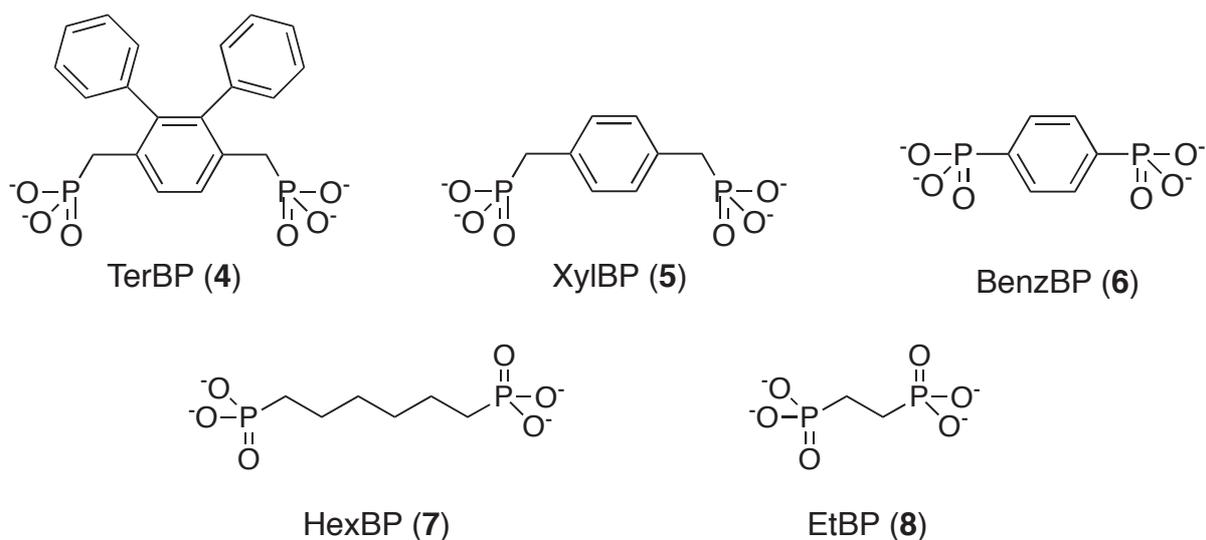


Abb. 32: Synthetisierte wasserlösliche Bisphosphonate dargestellt in anionischer Form

So zeigt sich bei den aromatischen Bisphosphonaten **4-6** zum einen der Aufbau eines zunehmend hydrophoben, sterisch anspruchsvollen Rückgrates (**4**) und zum anderen die fehlende freie Beweglichkeit der Phosphonatgruppen im Raum (**6**). Eine uneingeschränkte Möglichkeit der Anordnung der Phosphonatgruppen erhält man durch den Einsatz der aliphatischen Derivate **7** und **8**, deren verbrückende Kettenlänge jedoch deutlich variiert.

Für die Abkürzungen wurde folgende Nomenklatur eingeführt:

Tabelle 3: Abkürzungen der wasserlöslichen Bisphosphonate

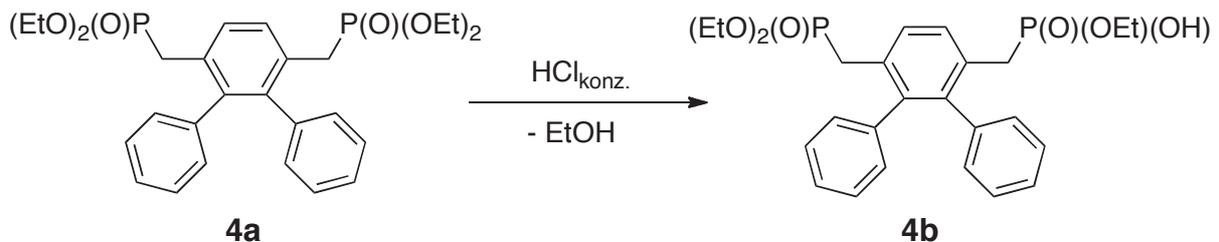
Name	Abkürzung	Nummer
3,6-Bismethyldinatriumphosphonat- <i>o</i> -terphenyl	TerBP ^{Na}	4
Bisdinatriumphosphonat- <i>p</i> -xylol	XylBP ^{Na}	5
Bisdinatriumphosphonat- <i>p</i> -benzol	BenzBP ^{Na}	6
1,6-Bisdinatriumphosphonat-hexan	HexBP ^{Na}	7
1,2-Bisdinatriumphosphonat-ethan	EtBP ^{Na}	8

Die Verbindungen **5-8** sind in Anlehnung an bereits bekannte Literaturvorschriften^[53-56] synthetisiert, isoliert und charakterisiert worden. Die allgemeine Vorgehensweise, die hier angewendet wurde, ist die Umsetzung des entsprechenden Dibromaromaten bzw. des Dibromalkans mit Phosphorigsäuretriethylester in einer ARBUZOV-Reaktion.

Der erhaltene Bisdiethylester kann durch mehrstündiges Erhitzen zum Rückfluss in konzentrierter Salzsäure quantitativ hydrolysiert werden.

Diese saure Esterhydrolyse funktioniert bei der Synthese der Bisphosphonate **5-8** und die Bisphosphonsäurediethylester können vollständig zur Phosphonsäure umgesetzt werden.

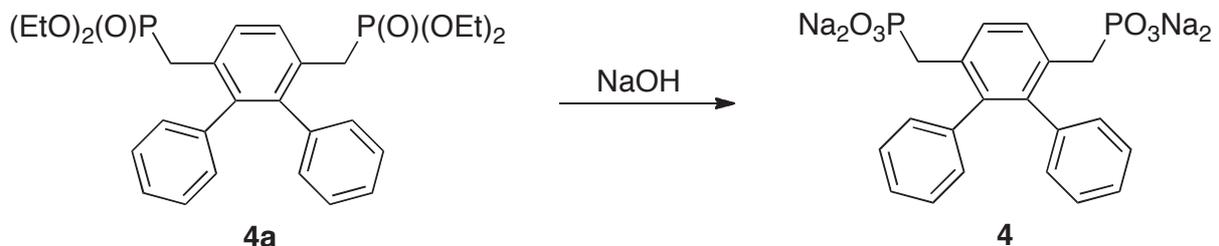
Im Gegensatz hierzu verläuft die saure Hydrolyse des Bisphosphonsäurediethylesters **4a** unvollständig. Mittels Massenspektrometrie (EI) lässt sich nachweisen, dass nach mehrstündigem Erhitzen zum Rückfluss in konzentrierter Salzsäure neben dem Edukt hauptsächlich der einfach hydrolysierte Ester **4b** entsteht:



Schema 7: Unvollständige Hydrolyse des Esters 4a

Da der Ester **4a** nur sehr schlecht in konz. Salzsäure löslich ist, kann die Heterogenität des Reaktionsgemisches Ursache einer langsamen Reaktionsgeschwindigkeit und somit der schlechten Hydrolysierbarkeit von **4a** sein.

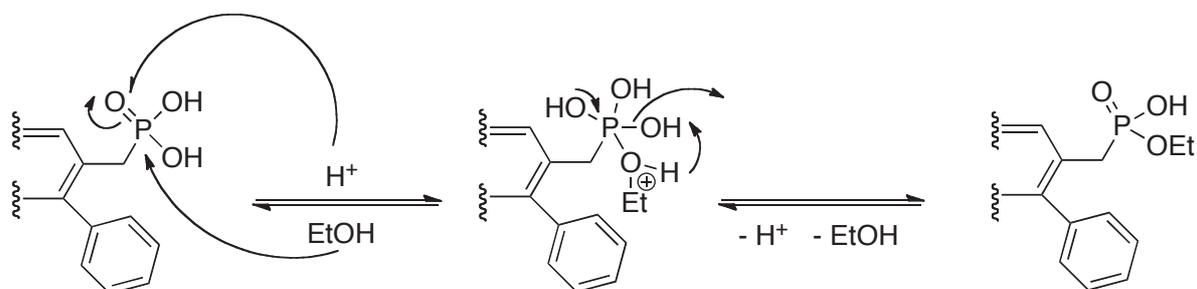
Obwohl **4a** in Natronlauge ebenfalls schlecht löslich ist, erhält man in einer basischen Esterhydrolyse eine vollständige Verseifung des Esters **4a** zum Bisphosphonat **4**.



Schema 8: Basische Esterhydrolyse von 4a

Es ist somit möglich, dass nicht nur eine langsame Reaktionszeit, sondern auch die Reversibilität der sauren Esterhydrolyse für den unvollständigen Umsatz des Esters **4a** zur freien Säure verantwortlich ist.

Das entstehende Ethanol kann als Nucleophil den hydrolysierten Phosphonsäureester direkt wieder angreifen, so dass erneut eine Veresterung stattfindet:

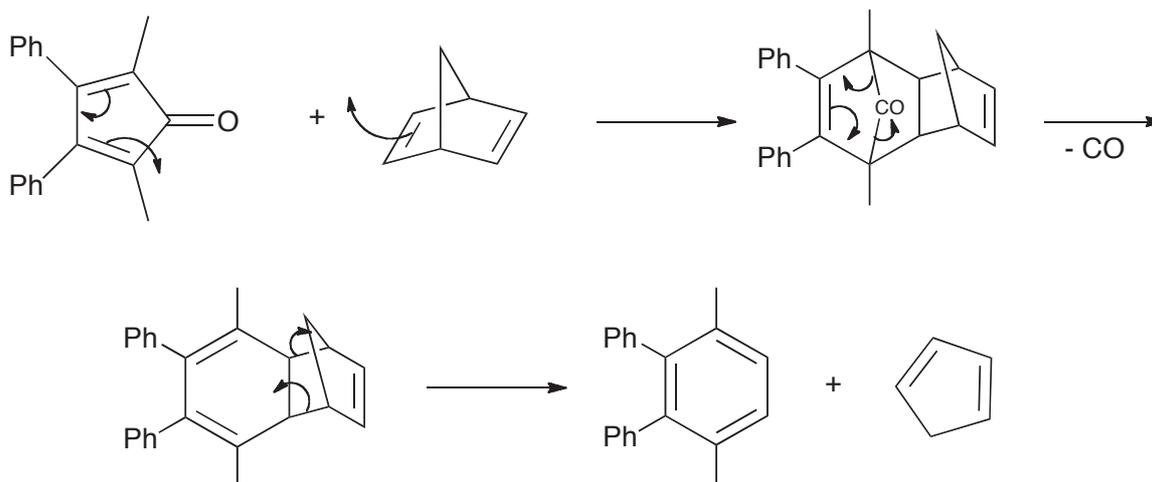


Schema 9: Veresterung einer Phosphonsäuregruppe

Die basische Esterhydrolyse ist irreversibel und stellt insoweit eine Möglichkeit dar, **4a** vollständig zu verseifen.

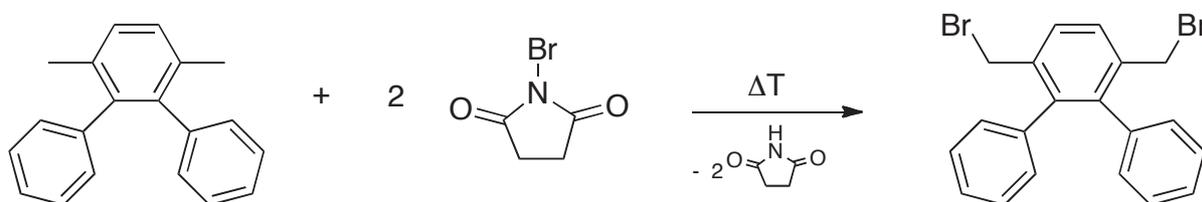
Bei der Ligandsynthese wurde das Terphenylbisphosphonat **4** allerdings durch die schonendere Methode mittels Umesterung mit Bromtrimethylsilan und anschließender Neutralisation mit Natronlauge erhalten (s. folgenden Abschnitt). Man erhält die Bisphosphonate **4-8** als weiße, nicht-hygroscopische Natriumsalze.

3,6-Bismethyldinatriumphosphonat-*o*-terphenyl (TerBP^{Na}, **4**) ist nicht literaturbekannt und lässt sich in einer mehrstufigen Syntheseroute erhalten. Das Edukt 3,6-Bisbromomethyl-*o*-terphenyl für die anschließende ARBUZOV-Reaktion wurde in Anlehnung an eine Synthese hergestellt, in welcher in einem ersten Schritt mittels einer DIELS-ALDER Reaktion das methylierte Terphenyl synthetisiert wird: [57]



Schema 10: Diels-Alder Reaktion von 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadien mit Norbornadien

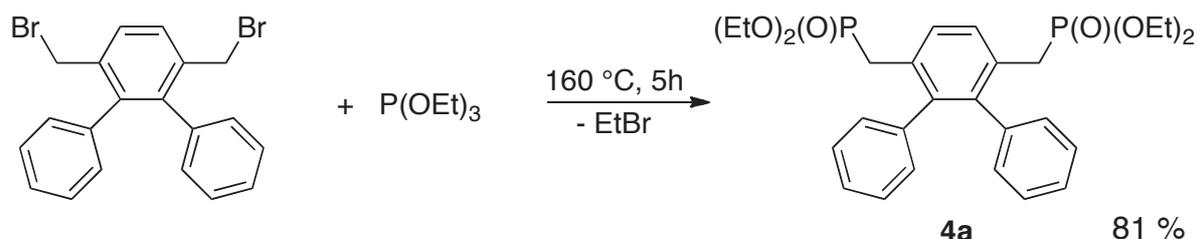
Für die Reaktion wird zunächst 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadien und Norbornadien in Chlorbenzol gelöst und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein gelb-beigefarbenes Rohprodukt. Durch Umkristallisation aus Methanol erhält man das saubere Produkt als beigefarbenen Feststoff. Anschließend wird mit N-Bromsuccinimid (NBS) bromiert.



Schema 11: Darstellung von 3,6-Bisbromomethyl-*o*-terphenyl

Dafür werden die Edukte in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und erneut für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abfiltrieren des Succinimids wird das Filtrat eingeeengt und mit Methanol versetzt. Über Nacht kristallisiert das Produkt als feine, hellorange Nadeln aus.

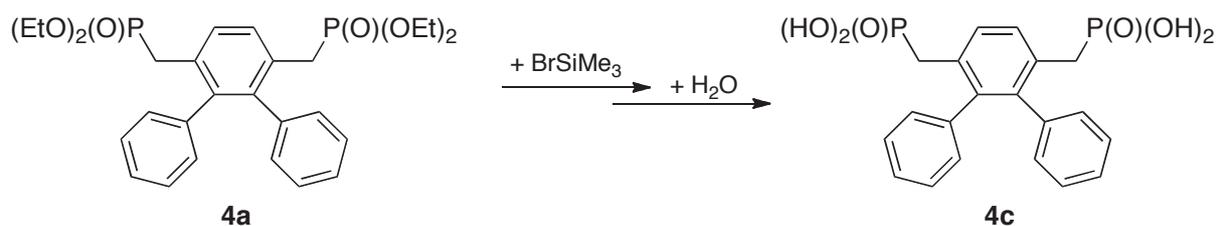
3,6-Bisbromomethyl-*o*-terphenyl wird in einem vierfachen Überschuss von Phosphorigsäuretriethylester gelöst und langsam auf 160 °C erhitzt.



Schema 12: Darstellung von 3,6-Bismethylphosphonsäurediethylester-*o*-terphenyl

Da das entstehende Ethylbromid ein Konkurrenzprodukt für die ARBUZOV-Reaktion darstellt, muss es während der Reaktion permanent abdestilliert werden. Nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden bei 160 °C, wird nach Abkühlen der Lösung das überschüssige Triethylphosphit im Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt **4a** als gelben Feststoff mit einer Ausbeute von 81%. 3,6-Bismethylphosphonsäurediethylester-*o*-terphenyl ist unlöslich in Wasser und niederen Alkoholen, jedoch sehr gut löslich in chlorierten Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform.

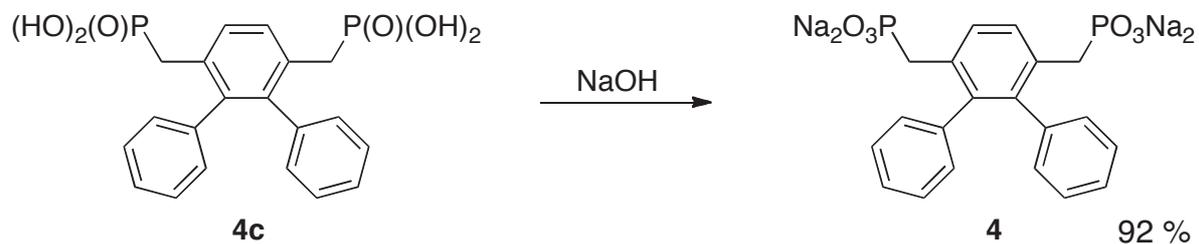
Wie bereits angemerkt wird der Bisphosphonsäurediethylester **4a** im folgenden Schritt mit Bromtrimethylsilan schonend umgeestert. Hierzu löst man **4a** in Dichlormethan und kühlt die Lösung auf -78 °C. Nach Zugabe der sechsfachen molaren Menge Bromtrimethylsilan lässt man die Lösung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Es entsteht eine gelb-orangefarbene Lösung. Der Bistrimethylsilylester wird jedoch nicht isoliert, sondern direkt mit Wasser zur Phosphonsäure hydrolysiert.



Schema 13: Darstellung von 3,6-Bismethylphosphonsäure-*o*-terphenyl

Bei Zugabe von Wasser wird die Lösung milchig-trüb. Nach Entfernen des Lösungsmittels sowie des Hexamethyldisiloxans im Vakuum erhält man 3,6-Bismethylphosphonsäure-*o*-terphenyl **4c** als hellgelben bis orangefarbenen Feststoff. Die Säure **4c** ist bereits in niederen Alkoholen löslich, jedoch unlöslich in Wasser.

Zur Neutralisation der Säure wird diese in Ethanol gelöst und mit der stöchiometrischen Menge Natronlauge versetzt.

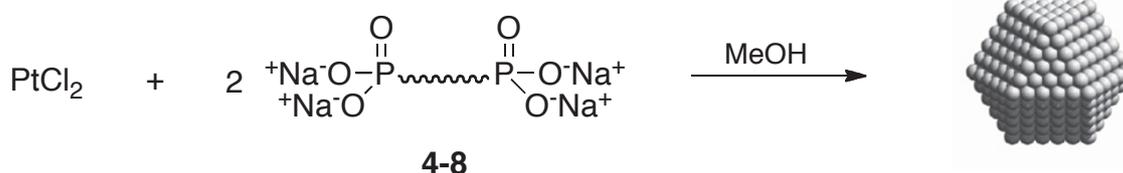


Schema 14: Neutralisation zum 3,6-Bismethyldinatriumphosphonat-*o*-terphenyl

Bei dem 3,6-Bismethyldinatriumphosphonat-*o*-terphenyl **4** handelt es sich um einen beigefarbenen Feststoff, der gut in Wasser und niederen Alkoholen löslich ist.

6.2 Synthese von Pt(0)-Nanopartikeln mit den Bisphosphonaten 4-8

Bei Versuchen zur Stabilisierung mit aliphatischen und aromatischen Bisphosphonaten **4-8** wird Methanol als Reduktionsmittel verwendet. Wird versucht, aus einer wässrigen Lösung von K_2PtCl_4 in Anwesenheit der Bisphosphonate **4-8** mit Wasserstoff als Reduktionsmittel Cluster zu synthetisieren, so fällt innerhalb weniger Minuten das Platin als schwarzer Niederschlag aus. K_2PtCl_4 wird jedoch von Methanol nur sehr langsam reduziert. Eine schnellere Reduktion, gemessen an der schnelleren Dunkelfärbung, findet bei Änderung von K_2PtCl_4 zu PtCl_2 als Ausgangssalz statt. Verschiedene Ansätze haben gezeigt, dass eine Kombination von Platin(II)chlorid und Methanol die besten Ergebnisse liefert:



Schema 15: Synthese von Platin-Clustern in Anwesenheit von 4-8

Platin(II)chlorid und die entsprechenden Bisphosphonatliganden **4-8** werden im Stoffmengenverhältnis 1:2 eingewogen und in Methanol suspendiert. Bereits innerhalb einer Stunde wird die Suspension dunkelbraun bis schwarz. Die Suspension wird noch für weitere 12 Stunden gerührt. Anschließend wird das Volumen des Lösungsmittels durch Zugabe von Wasser verdoppelt. Die Lösung wird spontan klar. Der pH-Wert wird mit wenigen Tropfen verdünnter Natronlauge von pH 6 auf pH 8 erhöht. Man erhält bei allen Liganden dunkelbraune bis schwarze Lösungen.

Über die Reduktionsgeschwindigkeit von Platinchlorid in Methanol in Anwesenheit der Bisphosphonate lässt sich keine quantitative Aussage treffen. Platin(II)chlorid ist in Methanol unlöslich, eine Abnahme der Platin(II)-Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit lässt sich somit nicht UV-VIS-spektroskopisch untersuchen. Auch eine Messung des pH-Wertes ist problematisch, da man zum einen in methanolischer Lösung arbeitet und zum anderen basische Phosphonate einsetzt, deren pK_s -Wert nicht bestimmt worden ist. Einziger Anhaltspunkt für die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion ist die Zeitspanne bis zur Dunkelfärbung der Suspension.

Wie bereits in Kapitel 3 angeführt ist zwar eine Dunkelfärbung der Clusterlösung nicht einhergehend mit der vollständigen Reduktion des Platins, es konnte jedoch beobachtet werden, dass bei Clustersynthesen mit den Bisphosphonaten **4-8** die Schwarzfärbung wesentlich schneller eintritt (innerhalb einer Stunde) als bei der Clustersynthese ausgehend von K_2PtCl_4 und $DPPEP^{Na}$ oder $DPPPP^{Na}$ mit Wasserstoff als Reduktionsmittel (innerhalb von ca. vier Stunden).

Von den klaren Lösungen mit dem xylyl-verbrückten Bisphosphonat ($XyIBP^{Na}$, **5**) sowie dem hexyl-verbrückten Bisphosphonat ($HexBP^{Na}$, **7**) wird jeweils eine Probe entnommen und mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Die Aufnahmen wurden zur Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers verwendet.

Um die Anzahl der Platinatome pro Cluster abschätzen zu können, wurde hierfür die Berechnung des Durchmessers einer idealen Platinkugel verwendet:

$$V = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \quad \Leftrightarrow \quad r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \quad (2)$$

Mit einer Dichte ρ des Platinmetalls von 21.4 g/cm^3 , lässt sich das Volumen wie folgt berechnen:

$$V = \frac{m_{Pt}}{\rho_{Pt}} \quad (3)$$

Die molare Masse des Platin-Clusters ergibt sich aus folgendem Zusammenhang:

$$m_{Pt} = \frac{N \cdot M_{Pt}}{N_A} \quad (4)$$

Für die ideale Platinkugel ergibt sich durch Einsetzen von (3) und (4) in Formel (2) für den Durchmesser $d = 2r$:

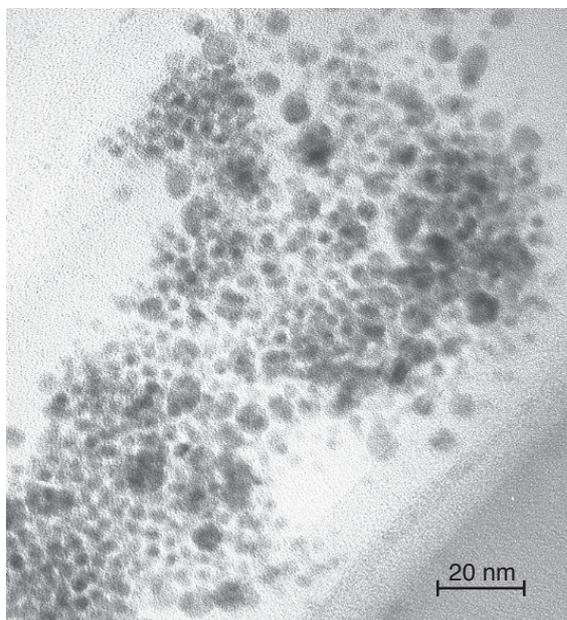
$$d = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3N \cdot M_{Pt}}{4\pi \cdot N_A \cdot \rho_{Pt}}} \quad (5)$$

Es ergeben sich für die ersten 12 n-schaligen Platin-Cluster mit einer nach (5) magischen Zahl N an Platin-Atomen folgende mittlere Durchmesser d:

Tabelle 4: Mittlere Durchmesser idealer Platin-Cluster

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
N	13	55	147	309	561	923	1415	2057	2869	3871	5083	6525
d [nm]	0.7	1.2	1.6	2.1	2.5	3.0	3.4	3.9	4.4	4.8	5.3	5.7

Für den Cluster Pt(0)-XylBP erhält man folgende TEM-Aufnahme:



stabilisierender Ligand:

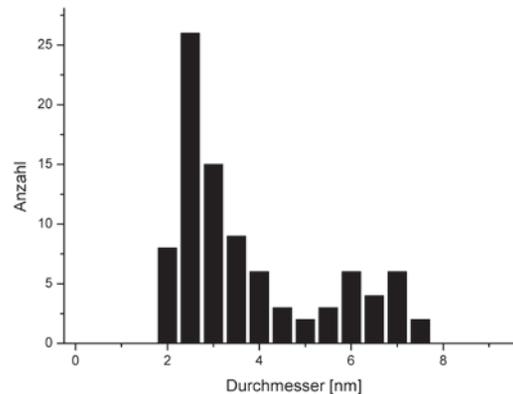
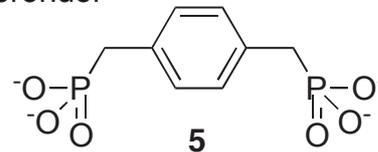


Abb. 33: TEM-Aufnahme von Pt(0)-XylBP (links) und der daraus ermittelten Größenverteilung (rechts). Der stabilisierende Ligand ist in seiner anionischen Form dargestellt.

Man erkennt das wenig einheitliche Erscheinungsbild der Cluster. Dies wird auch durch die breite Größenverteilung wiedergegeben. Es ergibt sich für diese Clusterprobe ein mittlerer Teilchendurchmesser von 3.7 nm mit einer Standardabweichung von ± 1.6 nm. Bereits deutlich erkennbar sind größere Aggregate, die Platin-Cluster beginnen zu koagulieren. Dies lässt sich auch makroskopisch erkennen. Cluster, welche mit XylBP^{Na} zu stabilisieren versucht wurden, beginnen bereits innerhalb von zwei Tagen langsam zu koagulieren und es fällt schwarzes Platin aus. Es kommt jedoch nicht zu einer vollständigen Fällung des Platins, die überstehende Lösung ist

mittelbraun und klar. Der Ligand **5** ist nicht in der Lage, Platin(0) dauerhaft in Lösung zu halten.

Für den Cluster Pt(0)-HexBP ergibt sich in der Transmissionselektronenmikroskopie das aus Abb. 34 ersichtliche Ergebnis:

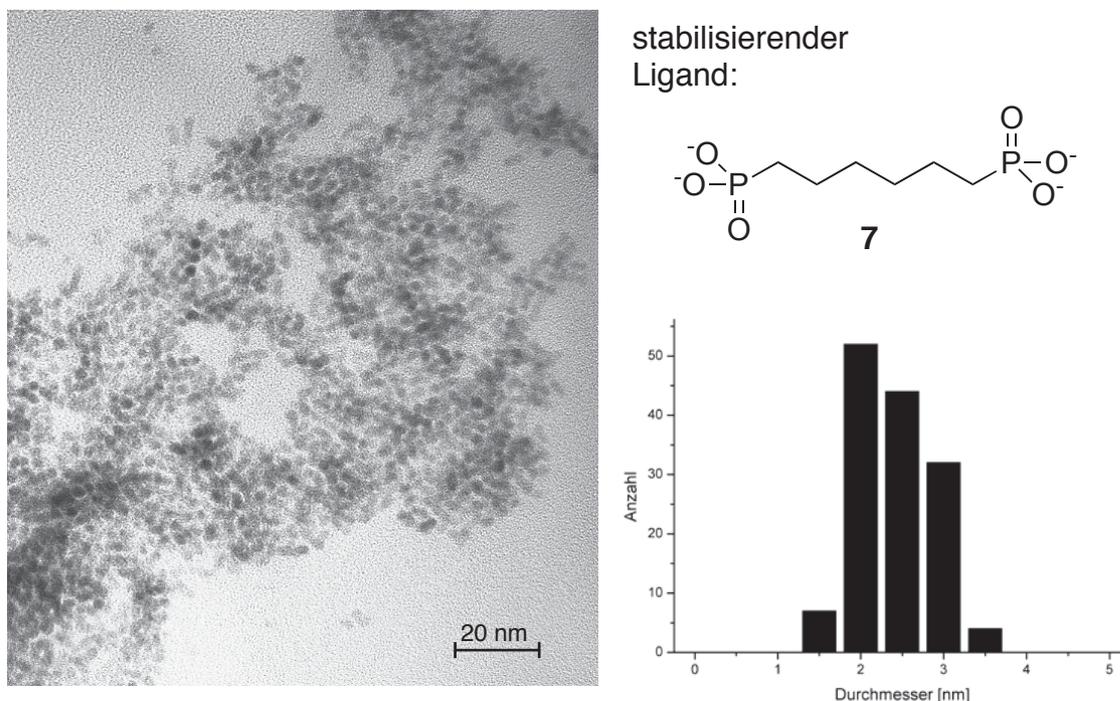


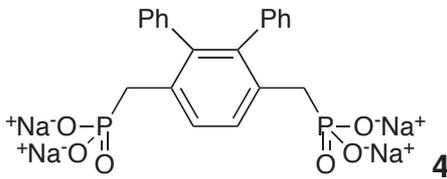
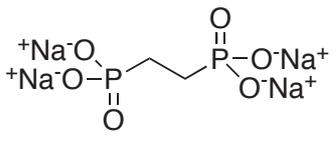
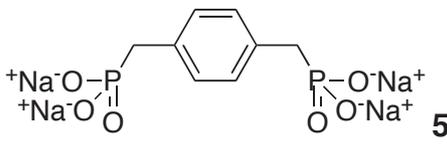
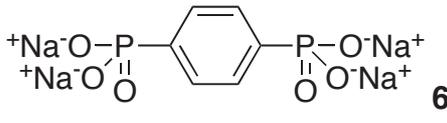
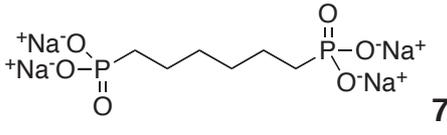
Abb. 34: TEM-Aufnahme von Pt(0)-HexBP (links) und der daraus ermittelten Größenverteilung (rechts). Der stabilisierende Ligand ist in seiner anionischen Form dargestellt.

Im direkten Vergleich zu der vorherigen Clusterprobe sind deutliche Unterschiede auszumachen. Die TEM-Aufnahmen aus Abb. 33 und Abb. 34 zeigen Clusterlösungen nach identischen Zeitspannen. Die Platin-Cluster Pt(0)-HexBP sind hier sehr einheitlich. Sie haben einen mittleren Durchmesser von 2.4 nm mit einer Standardabweichung von ± 0.4 nm. Dies entspricht in erster Näherung einem fünf-schaligen Platin-Cluster mit 561 Atomen.

Jedoch beginnt auch hier nach mehreren Tagen eine sichtbare Koagulation der Cluster und es setzt sich schwarzes Platin ab. Eine vollständige Fällung des Platins lässt sich nicht beobachten, die überstehende Lösung bleibt zudem auch deutlich intensiver als bei Pt(0)-XylBP dunkelbraun gefärbt. So zeigt sich, dass **7** zwar besser Platin(0) in Lösung stabilisieren kann als sein Xylol-Derivat **5**, jedoch sind auch die Fähigkeiten dieses Liganden zur Stabilisierung begrenzt. Die Cluster bleiben ebenfalls nicht vollständig in Lösung.

Insgesamt lassen sich Unterschiede in der Clusterstabilisierung durch die Bisphosphonate **4-8** erkennen.

Tabelle 5: Übersicht über die Stabilitäten der Cluster Pt(0)-(4-8)

Ligand	Beginn Koagulation	Fällung
 <p style="text-align: right;">4</p>	1 Tag	vollständige Fällung nach 3 Tagen, überstehende Lösung farblos und klar.
 <p style="text-align: right;">8</p>	1 Tag	vollständige Fällung nach 3 Tagen, überstehende Lösung farblos und klar.
 <p style="text-align: right;">5</p>	2 Tage	keine vollständige Fällung, überstehende Lösung mittelbraun und klar.
 <p style="text-align: right;">6</p>	2 Tage	keine vollständige Fällung, überstehende Lösung mittelbraun und klar.
 <p style="text-align: right;">7</p>	6 Tage	keine vollständige Fällung, überstehende Lösung dunkelbraun und klar.

Als Maßstab zum Vergleich der Stabilitäten der Cluster Pt(0)-(4-8) wurde die Zeitspanne von der Zugabe des Wassers und der Natronlauge bis zur sichtbaren Koagulation der Cluster und Vollständigkeit der Fällung des Platin(0) angelegt. Keiner der Bisphosphonat-Liganden ist in der Lage, Platin-Cluster dauerhaft und vollständig in Lösung zu stabilisieren. Jedoch werden kurzzeitig klare tiefbraune Lösungen erhalten, was auf eine Anwesenheit von Clustern deutet und in zwei Fällen mittels TEM-Aufnahmen bestätigt wurde.

Aus allen Ansätzen lassen sich durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum die Nanopartikel als schwarz-brauner Feststoff isolieren. Diese Feststoffe sind in Wasser vollständig wieder löslich. Dies zeigt, dass alle Platin-Cluster, unabhängig von ihren stabilisierenden Liganden, wasserlöslich sind. Somit ist anzunehmen, dass die Bisphosphonate jeweils nur mit einer Phosphonatgruppe an die Oberfläche der Cluster binden und die zweite Phosphonatgruppe die Löslichkeit bedingt. Dies könnte erklären, warum eine Veränderung der Stabilisierungsfähigkeit bei Änderung der räumlichen Beweglichkeit der Phosphonatgruppen (Ligand **5**, Phosphonatgruppe starr am Aromaten, Ligand **6**, Phosphonatgruppe beweglich) nicht beobachtet werden konnte, da sich eine Art Mizelle oder eine liposomartige Struktur um den Cluster bildet.

Der einzige Bisphosphonat-Ligand, welcher Platin-Cluster über einen längeren Zeitraum in Lösung stabilisieren konnte, war das langkettige aliphatische Bisphosphonat HexBP^{Na} **7**.

Überraschend ist, dass der Terphenyl-Bisphosphonat-Ligand **4** Platin(0) nahezu am schlechtesten stabilisiert.

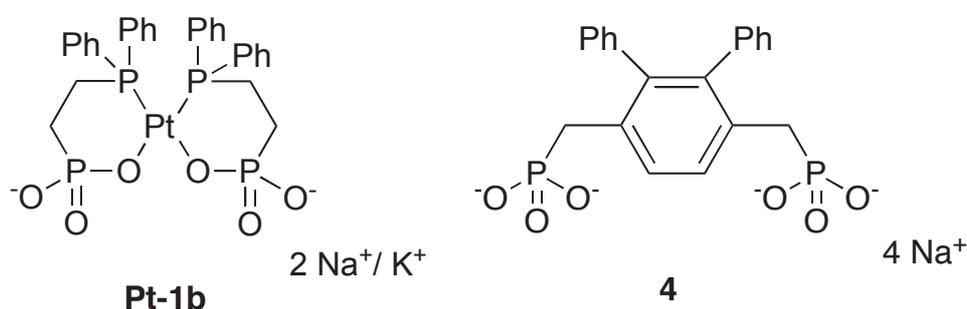


Abb. 35: Struktur von Komplex **Pt-1b** und dem vergleichbaren Bisphosphonat **4**

Der Bisphosphonat-Ligand **4** weist mit seinem Terphenylgerüst ein deutlich hydrophobes Rückgrat auf. Die Phosphonatgruppen sind für die Wasserlöslichkeit der Verbindung verantwortlich. Die Verbindung **4** lässt somit eine Ähnlichkeit zu dem Bisligandkomplex **Pt-1b** erkennen. Folglich wurde in einem gewissen Maße auch eine Fähigkeit zur Stabilisierung von Platin(0) in Lösung erwartet.

7. Stabilisierung von Platin(0) mit DPPEP^{Na}-Derivaten

Platin(0) wird in Anwesenheit von DPPEP^{Na} (**1b**) nicht von dem Liganden stabilisiert, sondern es bildet sich zunächst der reduktionsstabile Bisligandplatin(II)-Komplex.

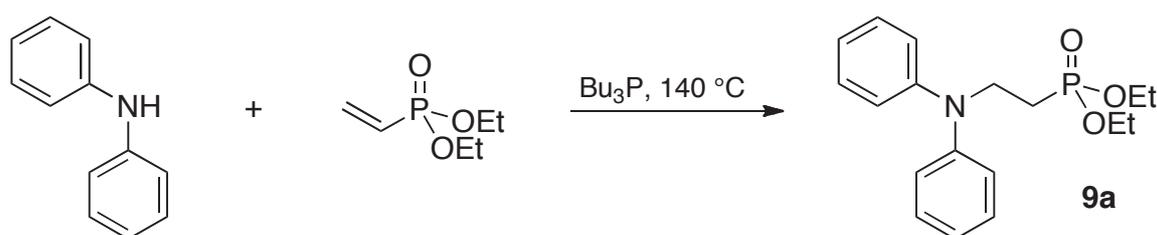
Somit ist immer ein Teil des Platin(II) unzugänglich für die Clusterbildung und damit nicht katalytisch aktiv. Für einen verantwortungsvollen Umgang mit teuren Rohstoffen wie Platin und zur zusätzlichen Untersuchung, ob Phosphor(III) doch einen bisher nicht erkennbaren Einfluss auf die Stabilisierung der Nanopartikel besitzt, wurden Liganden verwendet, bei denen der Phosphor(III) substituiert worden ist. Diese Liganden besitzen andere bzw. keine Donoratome für eine Koordination an Platin(II).

7.1 Substitution des P(III) durch Stickstoff

Durch Substitution des weichen Phosphors gegen ein vergleichsweise hartes Donoratom soll die Abhängigkeit der Clusterstabilisierung von der Koordinationsfähigkeit des Liganden untersucht werden.

7.1.1 Synthese der Aminoethylphosphonate

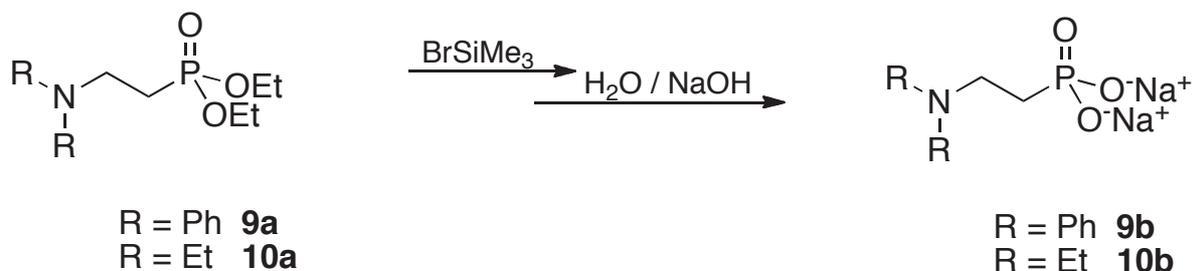
GIMBERT et al. beschrieben 2007 erstmals die Synthese von 2-Diphenylaminoethylphosphonsäurediethylester (**9a**)^[58]:



Schema 16: Synthese von **9a** nach GIMBERT ET AL.

Die Zugabe von Tributylphosphan katalysiert die Reaktion. Es addiert an die Vinylgruppe und erzeugt dort ein Carbanion, welches anschließend Diphenylamin deprotoniert. Durch die somit deutlich erhöhte Nucleophilie des Stickstoffs kommt es zur Addition an die Doppelbindung und Entstehung von **9a**. Die Ausbeute ist mit 29 % relativ gering, kann aber gesteigert werden, indem man Diphenylamin mit *n*-Butyllithium deprotoniert und dem ARBUZOV-Produkt mit 2-Bromethylphosphonsäuredie-

thylester umsetzt (Reaktion analog zu Schema 1). Die Ausbeute kann somit auf 50 % erhöht werden.^[59] Die weitere Umsetzung bis zum Aminophosphonat **9b** erfolgt über die erneute Umesterung mit Bromtrimethylsilan und anschließender alkalischer Hydrolyse. Ebenso erhält man den Liganden 2-Diethylaminoethyldinatriumphosphonat **10b**, welcher bereits 1948 von KOSOLAPOFF beschrieben wurde.^[60]



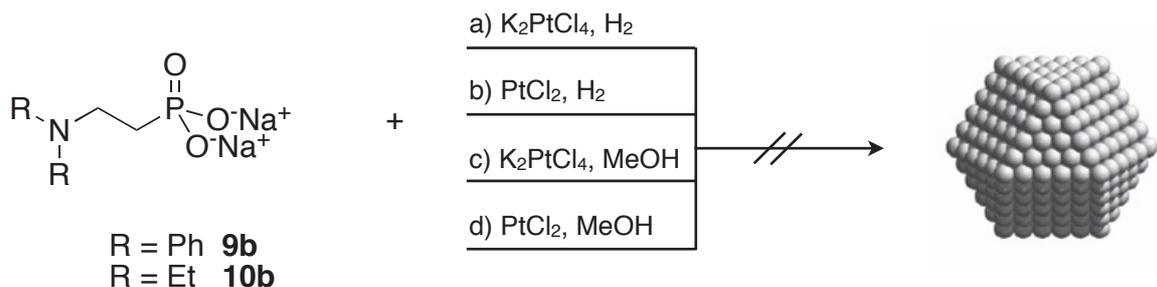
Schema 17: Darstellung der Liganden **9b**, **10b**

7.1.2 Stabilisierung von Platin(0)-Nanopartikeln mit Aminoalkylphosphonat **9b**, **10b**

Die ersten Syntheseversuche, Platin-Cluster mit **9b** und **10b** zu stabilisieren, erfolgte durch Umsetzung von K_2PtCl_4 mit den Liganden in wässriger Lösung und Wasserstoff als Reduktionsmittel. Die Lösungen färbten sich innerhalb einiger Stunden dunkel. Jedoch begann der Cluster innerhalb eines Tages zu koagulieren und fiel vollständig aus. Ein Unterschied zwischen den stabilisierenden Liganden **9b** und **10b** war nicht zu erkennen. ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der überstehenden Lösung zeigten jeweils nur Signale der freien Liganden, eine Zersetzung konnte nicht festgestellt werden.

Durch einen Wechsel des Platin(II)-salzes von Kaliumtetrachloroplatinat(II) zu Platin(II)chlorid und anschließender Reduktion mit Wasserstoff konnte nur eine Fällung von schwarzem Platin(0) innerhalb weniger Minuten beobachtet werden.

Der Wechsel des Reduktionsmittels von Wasserstoff zu Methanol ergab ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg. Auch hier fiel das Platin vollständig aus.



Schema 18: Untersuchte Synthesen zur Clusterstabilisierung mit 9b, 10b

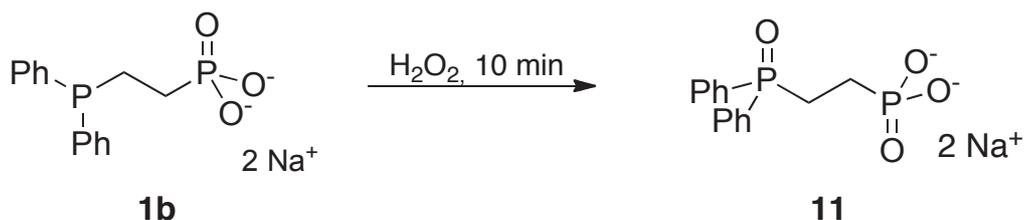
Die beschriebenen Aminophosphonate sind somit nicht in der Lage, Platin(0)-Cluster erfolgreich in wässriger Lösung zu stabilisieren.

7.2 Substitution des P(III) durch P(V)

Erste Untersuchungen zur Stabilisierung von Edelmetallclustern mittels DPPEP^{Na} (**1b**) und Derivaten haben gezeigt, dass bei vorhergehender Oxidation des Liganden ebenfalls stabile Platin-Cluster erhalten werden können.^[61]

7.2.1 Synthese von ODPPEP^{Na}

Die Oxidation des Liganden DPPEP^{Na} (**1b**) zu ODPPEP^{Na} (**11**) wurde bereits mehrfach beschrieben.^[28, 61]



Schema 19: Oxidation von 1b zu 11 mit Wasserstoffperoxid

Die vorgeschlagene Oxidation mittels Luftsauerstoff über eine Dauer von mehreren Tagen ist nicht zu empfehlen.^[61] Das erhaltene Produkt ist braun. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum sind zusätzliche Peaks zu erkennen, welche sich nicht weiter zuordnen lassen. Bei der Oxidation des Liganden mittels Wasserstoffperoxid ist eine Reaktionszeit von 90 Minuten^[28] nicht nötig, sie kann auf zehn Minuten reduziert werden.

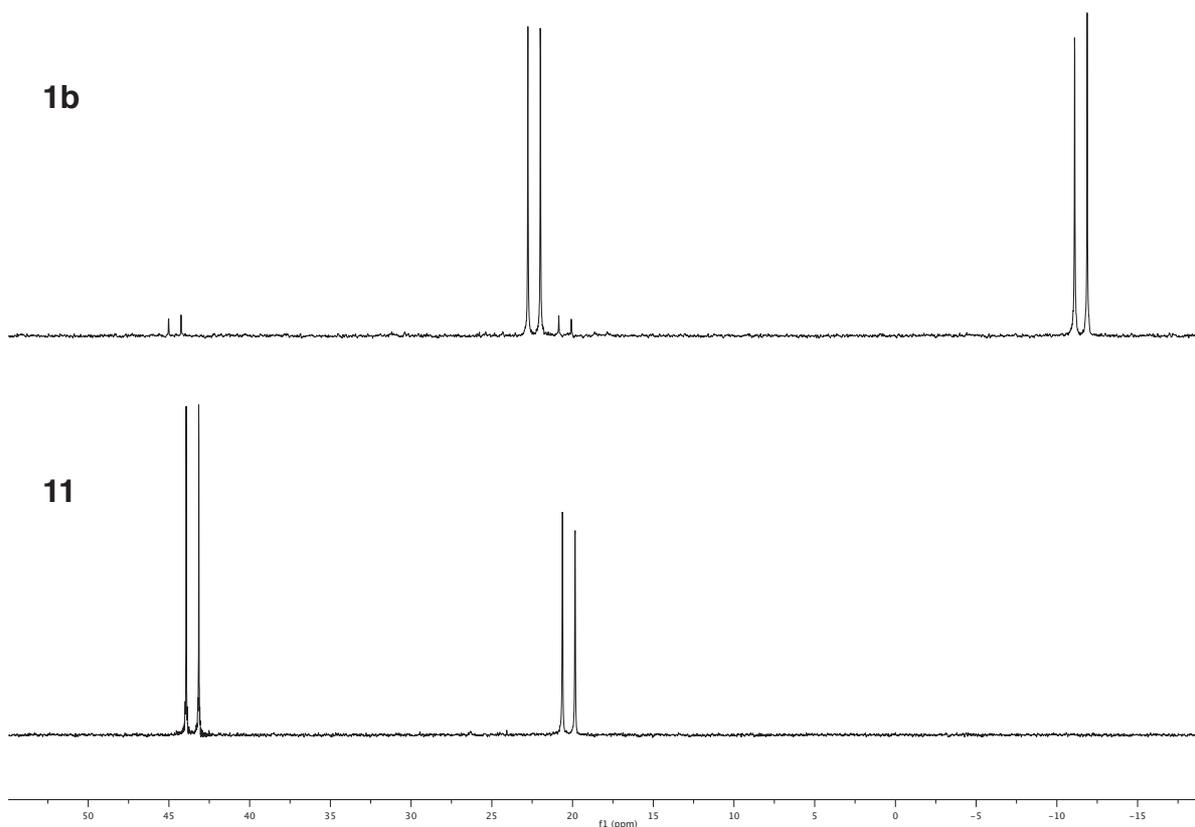
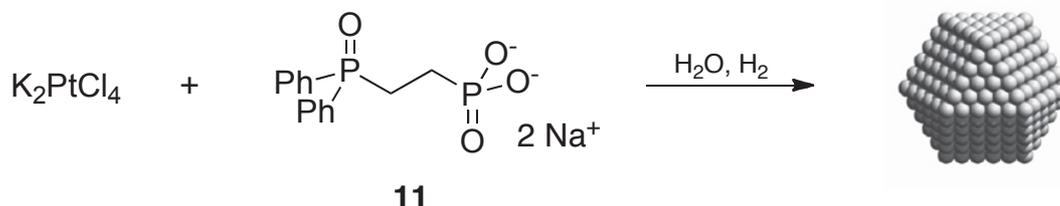


Abb. 36: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der vollständigen Oxidation von **1b** (D_2O) zu **11** (H_2O ohne Lock)

Die Verfolgung der Oxidation mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR hat gezeigt, dass bereits nach wenigen Minuten das Edukt mit 30%iger H_2O_2 -Lösung vollständig und ohne Nebenprodukte oxidiert werden kann. Man erhält **11** nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als weißen Feststoff.

7.2.2 Synthese von Platin(0)-Nanopartikeln mit ODPPEP^{Na} (11)

Die Synthese der Platin-Cluster erfolgt durch Umsetzung von **11** mit K₂PtCl₄ in Wasser. Als Reduktionsmittel dient Wasserstoff (vgl. Schema 20).



Schema 20: Stabilisierung von Platin-Clustern mit Ligand 11

Es werden ebenfalls innerhalb weniger Stunden dunkelbraune klare Lösungen erhalten. Die Synthesedauer beträgt fünf Tage. Die vollständige Reduktion des Platin(II) zu Platin(0) wurde dadurch gezeigt, dass eine Zugabe von DPPEP^{Na} im ³¹P{¹H}-Spektrum nicht in zusätzlichen Signalen eines Platin(II)-Komplexes resultiert, welches bei Anwesenheit von Pt²⁺ der Fall wäre. Das Spektrum zeigt nur die Liganden DPPEP^{Na} und ODPPEP^{Na}.

Von der erhaltenen Lösung wurde eine Probe mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.

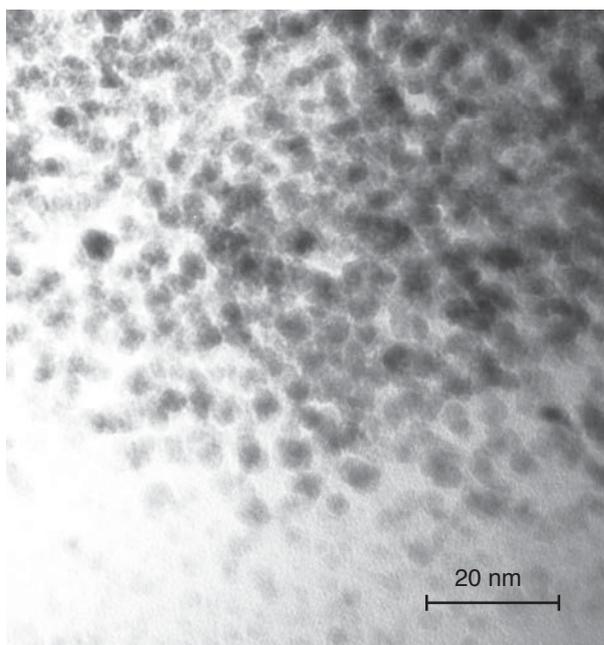


Abb. 37 zeigt einen mit ODPPEP^{Na} stabilisierten Platin-Cluster. Eine Größenverteilung und eine Standardabweichung wurden nicht erstellt, da nicht genügend Partikel für eine aussagekräftige Auswertung herangezogen werden konnten. Es lässt sich jedoch sagen, dass die Platin-Cluster in einer Größenordnung deutlich unter 10 nm vorliegen. GLÖCKLER hat im Rahmen ihrer Dissertation bereits ODPPEP^{Na}-stabilisierte Platin-Cluster synthetisieren können.

Abb. 37: TEM-Aufnahme von Pt(0)-ODPPEP

Die dort angegebene Partikelgröße eines Ansatzes von $[K_2PtCl_4]$ / $[ODPPEP^{Na}]$ von 0.5 liegt bei 4.3 ± 0.5 nm. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Cluster in einem Verhältnis $[K_2PtCl_4]$ / $[ODPPEP^{Na}]$ von 1 liegen in der gleichen Größenordnung.

7.3 Substitution des P(III) durch Kohlenstoff

Die Substitution des Phosphoratoms durch Kohlenstoff, welcher keine koordinierenden Eigenschaften aufweist, war Motivation für die Synthese der bisher nicht literaturbekannten Verbindung Triphenylpropylphosphonat als Dinatriumsalz (TPPrP^{Na}, **12**):

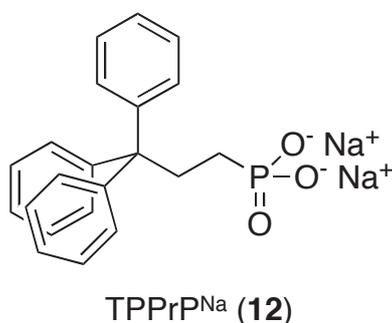
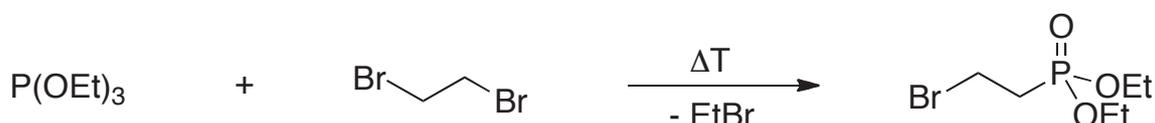


Abb. 38: Triphenylpropyldinatriumphosphonat

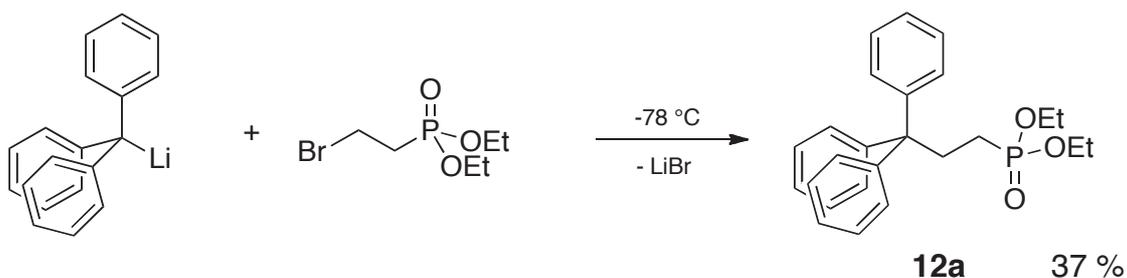
7.3.1 Synthese von Triphenylpropyldinatriumphosphonat (TPPrP^{Na})

Die Synthese erfolgt über eine mehrstufige Route. Als Ausgangsprodukt der Synthese wird 2-Bromethylphosphonsäureethylester verwendet, welches in einer ARBUZOV-Reaktion erhalten werden kann:^[62]



Schema 21: Darstellung von 2-Bromethylphosphonsäureethylester mittels ARBUZOV-Reaktion

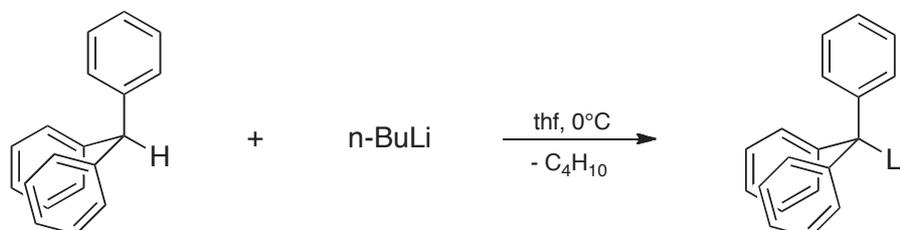
Der so erhaltene Phosphonsäureethylester kann nun im nächsten Schritt mit Trityllithium zum Triphenylpropyldiethylester **12a** umgesetzt werden. Dabei tropft man den Ester langsam zu der auf -78 °C gekühlten lithiierten Spezies (vgl. Schema 22).



Schema 22: Darstellung von 3-Triphenylpropylphosphonsäurediethylester **12a**

Die Umsetzung des Trityllithiums mit 2-Bromethylphosphonsäureethylester kann anhand der langsamen Entfärbung der zunächst tiefroten Suspension verfolgt werden. Nach Beendigung der Reaktion entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und löst den gelben, hochviskosen Rückstand in Dichlormethan. Durch mehrmaliges Waschen der organischen Phase mit Wasser wird das Lithiumsalz entfernt. Das Volumen der organischen Phase wird im Vakuum eingeengt und das Produkt **12a** mittels Kugelrohrdestillation gereinigt. Man erhält **12a** als gelbes, hochviskoses Öl.

Die geringe Ausbeute des Produktes **12a** ist durch die schlechte Metallierbarkeit des Triphenylmethans mit *n*-Butyllithium bedingt. Durch die drei Phenylringe ist das Proton stark abgeschirmt und für die Lithiierung schwer zugänglich.

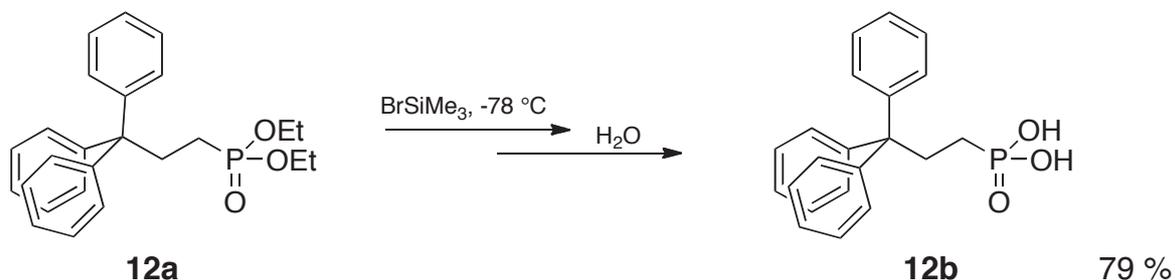


Schema 23: Lithiierung von Triphenylmethan

Für die Lithiierung von Triphenylmethan gibt es in der Literatur zahlreiche Synthesevorschriften. Jedoch konnte weder durch Änderung der Reaktionszeiten^[63-65] noch durch eine Änderung der Reaktionstemperatur^[65, 66] die Ausbeute verbessert werden. Nicht umgesetztes Triphenylmethan kann jedoch problemlos während der Kugelrohrdestillation als erste Fraktion abgetrennt werden.

Eine erfolgreiche Methode, Phosphonsäureester schonend zu hydrolysieren wurde bereits 1977 von MCKENNA ET AL. vorgestellt.^[67] Hierbei erfolgt zunächst eine Umes-
terung mit Bromtrimethylsilan zum Silylester, welcher dann bei Raumtemperatur mit

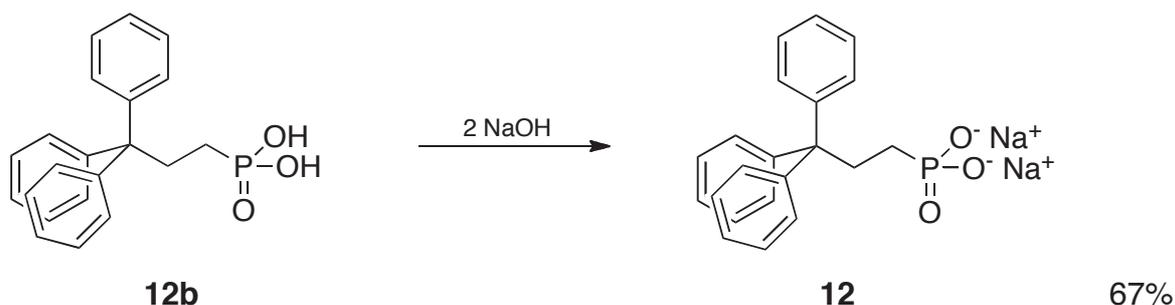
Wasser hydrolysiert wird. Diese Hydrolyse fand bereits erfolgreich Anwendung bei der Synthese der Diphenylalkylphosphonate **1b** und **2b** sowie der Synthese des Terphenyl-Bisphosphonats **4**.



Schema 24: Darstellung von 3-Triphenylpropylphosphonsäure 12b

Der entstehende Triphenylpropyldisilylester wird nicht isoliert, sondern direkt mit Wasser zur freien Säure umgesetzt. Man erhält 3-Triphenylpropylphosphonsäure (**12b**) nach Umfällen aus Ethanol und Wasser als weißen Feststoff. Die Phosphonsäure **12b** weist eine gute Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln auf. Sie ist nur in Isopropanol mäßig und in Wasser gar nicht löslich.

Man erhält 3-Triphenylpropylphosphonat Dinatriumsalz (**12**) mittels Neutralisation der Phosphonsäure **12b** durch Zugabe der stöchiometrischen Menge Natriumhydroxid-Lösung.



Schema 25: Neutralisation von 12b zu 12c

Aus einer Lösung der Phosphonsäure **12b** in Dichlormethan fällt nach Zugabe der Natronlauge das Phosphonat **12** aus. Zur vollständigen Fällung wird noch eine Stunde gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Triphenylpropylphosphonat Dinatriumsalz (TPPrP^{Na} **12**) aus Methanol umkristallisiert. Man erhält **12** als weißen nicht hygroskopischen Feststoff, welcher in Wasser und Ethanol gut und in Methanol

und Aceton sehr gut löslich ist. In unpolaren sowie aromatischen Lösungsmitteln ist **12** unlöslich.

Durch gleichionigen Zusatz mittels Natriumchlorid-Lösung wird die Löslichkeit von **12** gesenkt und man erhält nach langsamen Entfernen des Lösungsmittels (Wasser) farblose, plättchenförmige Kristalle von TPPrP^{Na} , die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen.

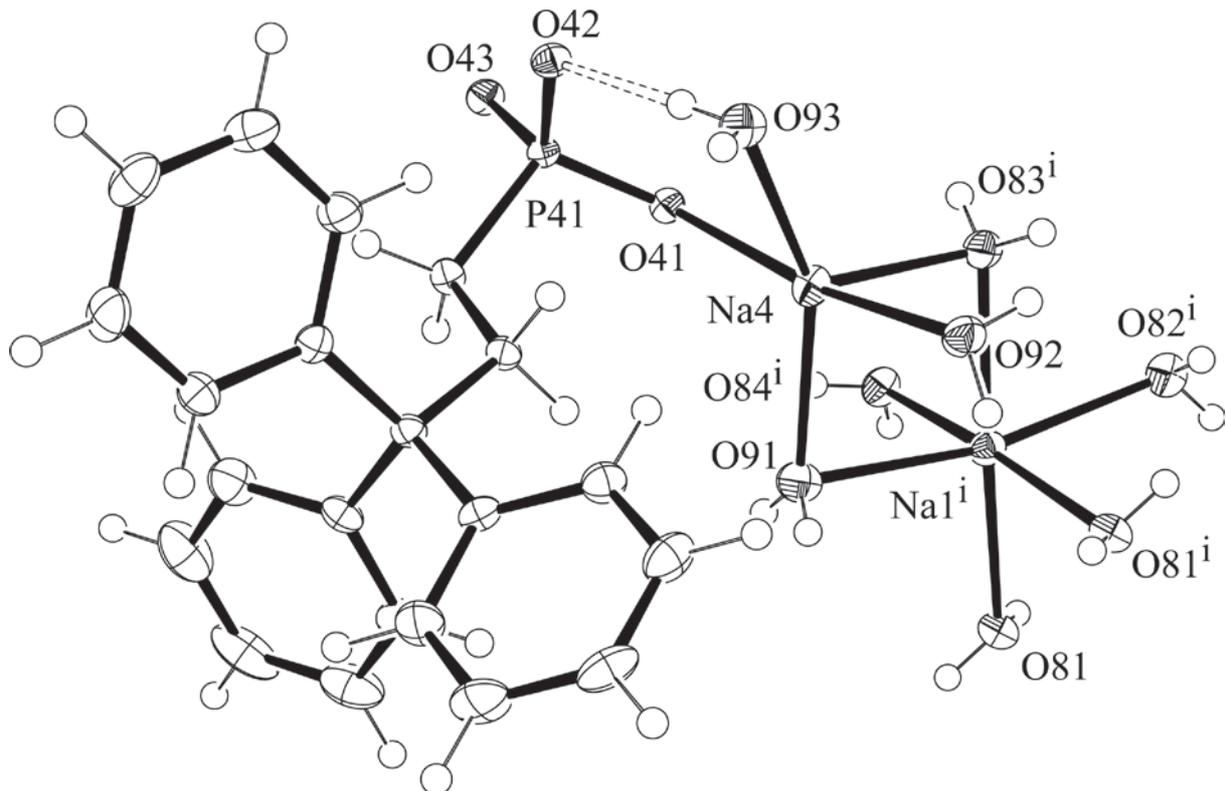


Abb. 39: Kristallstruktur von 12

Das Natriumsalz **12** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die Struktur besteht aus zwei Phosphonatliganden in der asymmetrischen Einheit zusammen mit 17 Molekülen Wasser. Die Liganden sind mittels eines unbegrenzt zweidimensionalen Netzwerks aus Natriumatomen und Wassermolekülen über ihre Phosphonatgruppen verknüpft. Die Natriumatome sind vier- bis sechsfach von Wassermolekülen koordiniert und teilweise über diese auch miteinander verknüpft (vgl. Na4 und Na1ⁱ). Die Bindung des anionischen Liganden an diese „Natriumionen-Wasser-Cluster“ erfolgt zum einen über Koordination eines Phosphonat-Sauerstoffatoms an ein Natriumatom (O41 an Na4). Aber auch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung eines ko-

ordinierten Wassermoleküls zu einem Phosphonat-Sauerstoffatom (H von O93 zu O42) kann beobachtet werden.

Der strukturelle Aufbau des Kristalls im Festkörper ist geprägt von alternierenden hydrophoben und hydrophilen Schichten, welche parallel zur a/b Ebene orientiert sind.

7.3.2 Stabilisierung von Platin(0)-Nanopartikeln mit TPPrP^{Na} (**12**)

Die gängige Methode, Platin-Cluster zu synthetisieren, ist die Umsetzung von K₂PtCl₄ mit dem entsprechenden Liganden in Wasser unter Reduktion mit Wasserstoff. Auf diesem Weg lassen sich erfolgreich Cluster durch Umsetzung mit den Liganden DPPEP^{Na} (**1b**), ODPPEP^{Na} (**11**) oder DPPPP^{Na} (**2b**) mit Tetrachloroplatinat *in situ* erhalten. Wie bereits in Kapitel 6.2 erwähnt ist dieser Syntheseweg nicht erfolgreich bei der Clustersynthese, welche mit den jeweiligen Bisphosphonaten als Stabilisator durchgeführt wurden. Problematisch war hier die zu schnelle Reduktion mit Wasserstoff. Die langsamere Reduktion mit Methanol ergab zumindest kurzzeitig stabile Nanopartikel.

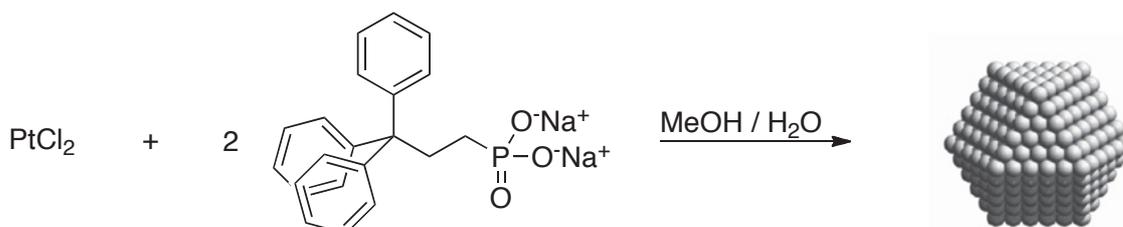
Ebenso verhält es sich bei der Synthese der TPPrP^{Na} (**12**)-stabilisierten Platin-Cluster. Löst man Kaliumtetrachloroplatinat sowie **12** in Wasser und setzt diese Lösung einer Wasserstoffatmosphäre aus, so fällt innerhalb weniger Minuten schwarzes Platin(0) aus oder es bildet sich über längere Zeit ein Metallspiegel an der Glaswand. Auch der Wechsel des Platin(II)-salzes vom Tetrachloroplatinat zum schwerlöslichen Platin(II)chlorid führte unter einer Wasserstoffatmosphäre zum Ausfall von Platin(0) innerhalb kurzer Zeit.

Ein Wechsel des Reduktionsmittels von Wasserstoff zu Methanol zeigt bei K₂PtCl₄ als verwendetem Platin(II)-salz ebenfalls nicht den erwünschten Erfolg. Man erhält lediglich Platin(0) als unlöslichen Niederschlag. Auch eine Erhöhung der Ligandmenge und somit Verringerung des Metall-Ligand-Verhältnisses ([M]/[L]) von 1 bis 0.2 konnte keine stabilen Platin(0)-Nanopartikel erzeugen. Anders verhält es sich, wenn man zum einen Platin(II)chlorid als Ausgangssalz und zum anderen Methanol als Reduktionsmittel verwendet.

Tabelle 6: Variation des Platin(II)salzes und des Reduktionsmittels bei der Synthese von Pt(0)-TPPrP

Platin(II)-salz	[M]/[L]	Reduktionsmittel	Beobachtung
K ₂ PtCl ₄	1	H ₂	Pt(0)-Niederschlag, Pt(0)-Spiegel
K ₂ PtCl ₄	0.5	H ₂	Pt(0)-Niederschlag, Pt(0)-Spiegel
K ₂ PtCl ₄	0.2	H ₂	Pt(0)-Niederschlag, Pt(0)-Spiegel
K ₂ PtCl ₄	0.5	MeOH	Pt(0)-Niederschlag
PtCl ₂	0.5	H ₂	Pt(0)-Niederschlag
PtCl ₂	0.5	MeOH	schwarze Lösung

TPPrP^{Na} **12** und PtCl₂ werden mit Methanol versetzt. Bereits nach 30 Minuten lässt sich eine deutliche Verdunklung der Suspension beobachten. Man lässt für weitere 18 Stunden rühren und erhält eine tiefbraune bis schwarze Suspension. Verdoppelt man das Volumen des Ansatzes durch Zugabe von Wasser, so erhält man eine klare, tiefbraune Lösung des Clusters Pt(0)-TPPrP.



Schema 26: Synthese des Platin-Clusters Pt(0)-TPPrP

Der pH-Wert sinkt im Laufe der Reduktion von 8 auf 6 und muss durch Zugabe von Natronlauge wieder auf 8 erhöht werden. Dies dient dazu, eine Deprotonierung des Liganden zu bewirken, und die Stabilität der Cluster zu erhöhen. Wird der pH-Wert bei 6 belassen, so sind nicht genügend Phosphonatgruppen deprotoniert um den Cluster zu stabilisieren. Nach kurzer Zeit lässt sich eine Koagulation der Cluster beobachten.

Eine Zugabe von Natronlauge über pH 8 hat eine Fällung von schwarzem Platin zur Folge. Denkbar hierfür sind zwei Gründe. Zum einen wäre zu vermuten, dass noch nicht das gesamte Platin(II) zu Platin(0) reduziert worden ist. Somit würde bei zu hohem pH-Wert das verbleibende Platin(II) als wasserhaltiges schwarzes Platinoxid ausfallen.^[68] Ebenfalls denkbar wäre, dass die Hydroxidionen mit den Phosphonatgruppen um die Anlagerung an die positive Clusteroberfläche konkurrieren. Bei zu hohem pH-Wert verdrängt das Hydroxid die Phosphonatgruppen soweit von den Clusteroberflächen, dass diese Cluster nicht mehr in Lösung stabilisiert werden können, koagulieren und ausfallen. Gestützt wird diese zweite Überlegung durch die Beobachtung, dass sich bei rechtzeitiger Absenkung des pH-Werts mit verdünnter Salzsäure die Koagulation nicht nur stoppen, sondern auch rückgängig machen lässt, so dass wieder klare tiefbraune Lösungen erhalten werden.

Auch für diese Clustersynthese konnte bisher keine Möglichkeit gefunden werden, die Reduktionsgeschwindigkeit quantitativ zu untersuchen. Da man hier erneut Platin(II)chlorid als Ausgangssalz verwenden muss, ist eine UV-VIS-spektroskopische Untersuchung nicht möglich. Man beobachtet erneut eine sehr schnelle Dunkelfärbung des Clusteransatzes innerhalb einer Stunde. Diese Verdunklung der Suspension konnte auch schon bei Clustersynthesen mit den Bisphosphonaten **4-8** beobachten. Dies deutet auf eine schnellere Reduktion des Platins hin, da bei Clustersynthesen mit Diphenylphosphanoalkylphosphonaten **1b**, **2b** und **11** eine Verfärbung des Clusteransatzes erst nach einigen Stunden beobachtet werden kann. Dies ist zunächst so nicht zu erwarten. Wasserstoff ist ein stärkeres Reduktionsmittel als Methanol. Jedoch sind die Redoxpotentiale abhängig vom pH-Wert.



Schema 27: Oxidation von Wasserstoff und Methanol bei der Clustersynthese

Untersuchungen zur Synthese von kolloidalem Rhodium mit Methanol als Reduktionsmittel zeigen, dass als Oxidationsprodukt quantitativ Formaldehyd entsteht.^[69] Somit entstehen pro oxidiertem Methanolmolekül zwei Protonen, ebenso wie bei der Reduktion mit Wasserstoff.

Eine Suspension von Platinchlorid in Methanol lässt sich über Stunden rühren, ohne Reduktionsspuren zu zeigen. Erhöht man jedoch den pH-Wert auf etwa 8 - 9 (in Methanol), so fällt innerhalb einer halben Stunde schwarzes Platin(0) aus. Der pH-Wert eines Clusteransatzes mit TPPrP^{Na} als stabilisierender Ligand ist in Methanol ebenfalls alkalisch (etwa 8). Die pK_B -Werte der Bisphosphonate **4-8** und des Liganden **12** wurden nicht bestimmt. Auch über die pH-Werte der Clusteransätze vor der Reduktion können keine genauen Angaben gemacht werden, da es sich um methanolische Suspensionen handelt. Sind die pK_B -Werte dieser Verbindungen (**4-8**, **12**) kleiner als die von DPPEP (**1b**) und DPPP (**2b**), so wäre der pH-Wert zu Beginn der Clustersynthese höher. Der Alkohol wäre somit ein stärkeres Reduktionsmittel und die Reaktionszeiten der Reduktionen -gemessen an der Dunkelfärbung der Suspensionen- würden sich verkürzen.

Der Fortschritt der Reduktion wurde mittels katalytischer Untersuchungen verfolgt. Es wurden hierbei nach gewissen zeitlichen Abschnitten Proben der Clusterlösung entnommen und für die Hydrierung von 1-Hexen verwendet (s. a. Kapitel 10.2.3). Reaktionszeiten über 24 Stunden in Methanol brachten keine Steigerung der katalytischen Aktivität mehr. Es ist daher anzunehmen, dass das Platin(II) nach 24 Stunden vollständig zu Platin(0) reduziert worden ist. Die Untersuchungen einer Probe von Pt(0)-TPPrP mittels TEM liefert folgende Aufnahmen (Abb. 40)

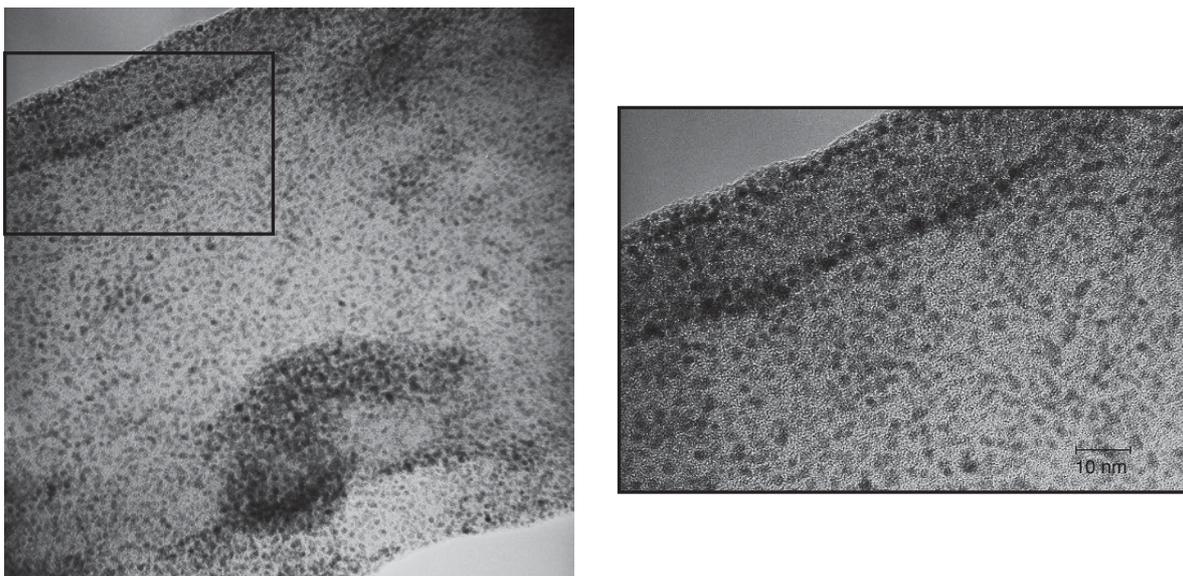


Abb. 40: TEM-Aufnahme von Pt(0)-TPPrP (links), sowie der markierte vergrößerte Ausschnitt daraus (rechts)

Deutlich erkennbar ist das einheitliche Erscheinungsbild der Cluster. Die Größenverteilung zeigt, dass einheitliche Cluster mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 2.1 nm mit einer Standardabweichung von ± 0.4 nm erhalten wurde (vgl. Abb. 41).

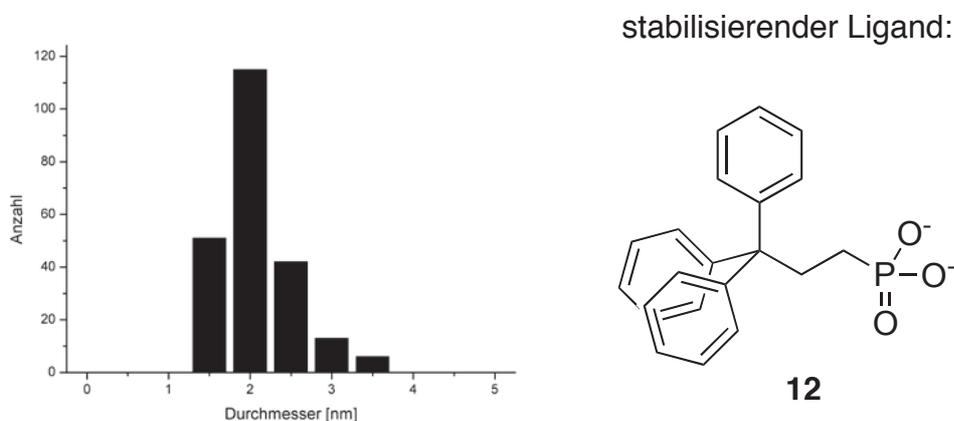


Abb. 41: Die Größenverteilung von Pt(0)-TPPrP. Der stabilisierende Ligand ist in anionischer Form dargestellt.

Die durchschnittliche Teilchengröße von 2.1 nm entspricht gemäß Tabelle 4 einem idealisiertem 4-schaligen Cluster mit 309 Platinatomen.

Die Cluster können durch Entfernen des Lösungsmittels als Feststoff isoliert werden. Der erhaltene Feststoff lässt sich wiederholt in Wasser oder Wasser/Methanol vollständig redispergieren.

Die Cluster sind in Lösung monatelang stabil, es zeigt sich keine Bildung von schwarzem Platin(0). Besonders bemerkenswert ist die anscheinend unbegrenzte Luftstabilität der Cluster Pt(0)-TPPrP^{Na}. Bei Platin-Clustern, die durch DPPEP^{Na} oder DPPP^{Na} stabilisiert wurden, zeigt sich nach einigen Wochen unter Luftsauerstoff eine unbestimmte Zersetzung der Liganden und die Stabilisierungsfähigkeit geht verloren. Lösungen des Clusters Pt(0)-TPPrP^{Na} können nach aktuellen Einschätzungen mindestens ein Jahr unter Luftsauerstoff aufbewahrt werden, ohne dass Zersetzungserscheinungen oder verminderte Stabilität der Cluster beobachtet werden können.

Die TEM-Aufnahmen und die daraus ermittelte Größenverteilung zeigen die sehr enge Größenverteilung der Platin-Cluster. Diese Einheitlichkeit konnte bereits bei den Stabilisierungsversuchen mit dem Bisphosphonat **7** erzielt werden. Im Gegensatz zu

den bisphosphonat-stabilisierten Clustern, die nur einige Tage stabil bleiben, ergeben die mit TPPrP^{Na} (**12**)-stabilisierten Cluster über Monate vollständig stabile Lösungen. Eine Langzeitbeobachtung einer solchen Lösung ergab bisher eine Stabilität von zwei Jahren. Die Lösung ist unverändert dunkelbraun und klar.

8. Modell der Stabilisierung

Wie der Ligand **12** in der Lage ist, Platin(0) in Lösung zu stabilisieren, ist nicht geklärt. Betrachtet man die Struktur von **12**, so erkennt man den amphiphilen Charakter dieser Verbindung. Seine hydrophile Phosphonatgruppe und der hydrophobe, sterisch anspruchsvolle Tritylrest, lassen auf eine elektrosterische Stabilisierung der Platin-Cluster durch **12** schließen. Untersuchungen an Iridiumclustern haben gezeigt (vgl. Kap. 4.3), wie diese mit Tetrabutylammoniumionen stabilisiert werden können.^[12]

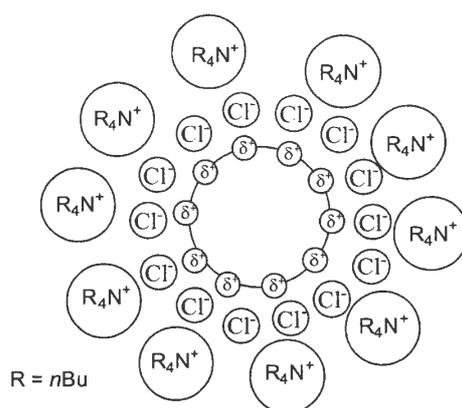


Abb. 42: Elektrosterische Stabilisierung nach BÖNNEMANN

Hier konnte gezeigt werden, dass sich Chloridionen oder andere Anionen an der Nanopartikeloberfläche befinden, nicht jedoch Ammoniumionen. Des Weiteren ergibt sich eine Abhängigkeit der Stabilisierungsfähigkeit der Anionen von ihrer sterischen Beschaffenheit. So gilt für die Stabilität der untersuchten Iridium-Nanopartikel:

Polyoxometallat > Citrat > Polyacrylat ≈ Chlorid

Bei einer Stabilisierung von Platin-Nanopartikeln mit **12** kann dieses Modell herangezogen werden. Die anionische Phosphonatgruppe befindet sich an der Oberfläche

des Clusters, der sterisch anspruchsvolle Tritylrest bildet die äußere Hülle (vgl. Abb. 43).

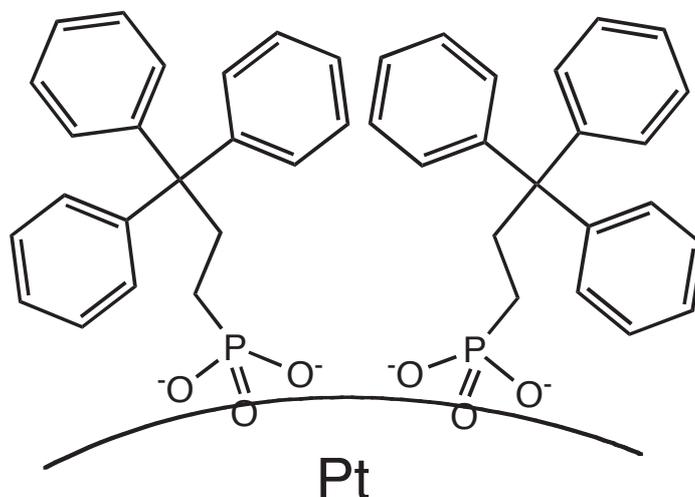


Abb. 43: Stabilisierung von Clustern durch Anlagerung der Phosphonatgruppe an die Oberfläche

Im Widerspruch zu diesem Modell der Stabilisierung steht jedoch die Wasserlöslichkeit der mit **12** stabilisierten Platin-Cluster. Bei einer Stabilisierung nach Abb. 44 wären die erhaltenen Cluster nicht mehr wasserlöslich. Jedoch muss das vorgestellte Modell nicht verworfen werden. Der scheinbare Widerspruch kann durch eine Erweiterung behoben werden.

Arbeiten von MONFLIER ET AL. und ROUCOUX ET AL. zeigen die Stabilisierung von Rhodium(0)-^[70] und Ruthenium(0)-Nanopartikel^[71] mit Ammoniumsalzen, die einen langkettigen Alkylrest tragen:

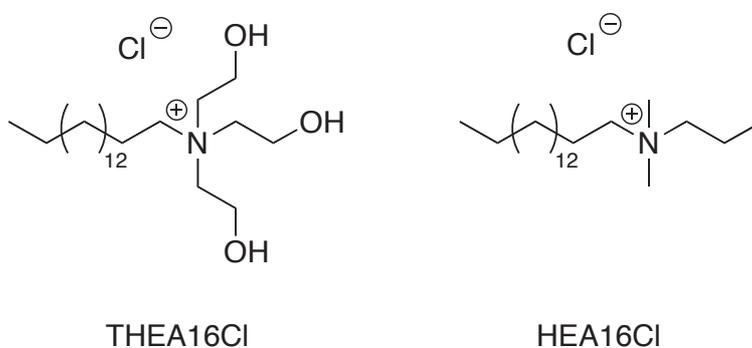


Abb. 44: Strukturen der Ammoniumsalze THEA16Cl und HEA16Cl

Wie bereits in Abb. 44 gezeigt sitzen bei einer Stabilisierung mit Ammoniumsalzen die Chloride an der Oberfläche der Nanopartikel. An diese lagern sich die kationi-

schen Ammoniumgruppen an. Die Alkylreste bilden die äußere Hülle. Allerdings wird bei der Stabilisierung mit den Liganden THEA16Cl und HEA16Cl ebenfalls eine Wasserlöslichkeit der Cluster beobachtet. Erklärt wird diese mit der Ausbildung einer Doppelschicht der Liganden. Dieses Modell ist für die Stabilisierung von Platin-Clustern mit **12** ebenfalls denkbar und ist in Abb. 45 dargestellt:

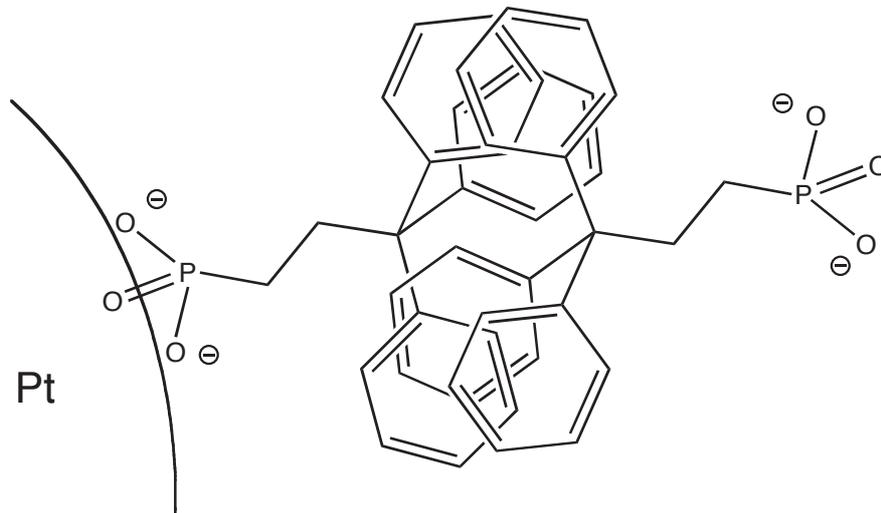


Abb. 45: Bildung einer Ligand-Doppelschicht als Modell der Stabilisierung

Dass es solche Wechselwirkungen zwischen Aromaten in Lösung gibt, zeigen Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit von Gold-Nanopartikeln, die mit Phenylethylthiolat stabilisiert sind.^[72] Das Thiolat setzt sich an die Oberfläche der Nanopartikel, die äußere Hülle besteht aus Phenylringen. Es konnten Wechselwirkungen durch π - π -Stacking der Aromaten zweier benachbarter Partikel beobachtet werden.

Dass der Ligand **12** die Neigung besitzt, sich ebenso zu verhalten, zeigt sich in seiner alternierenden hydrophilen/hydrophoben Schichtstruktur im kristallinen Zustand.

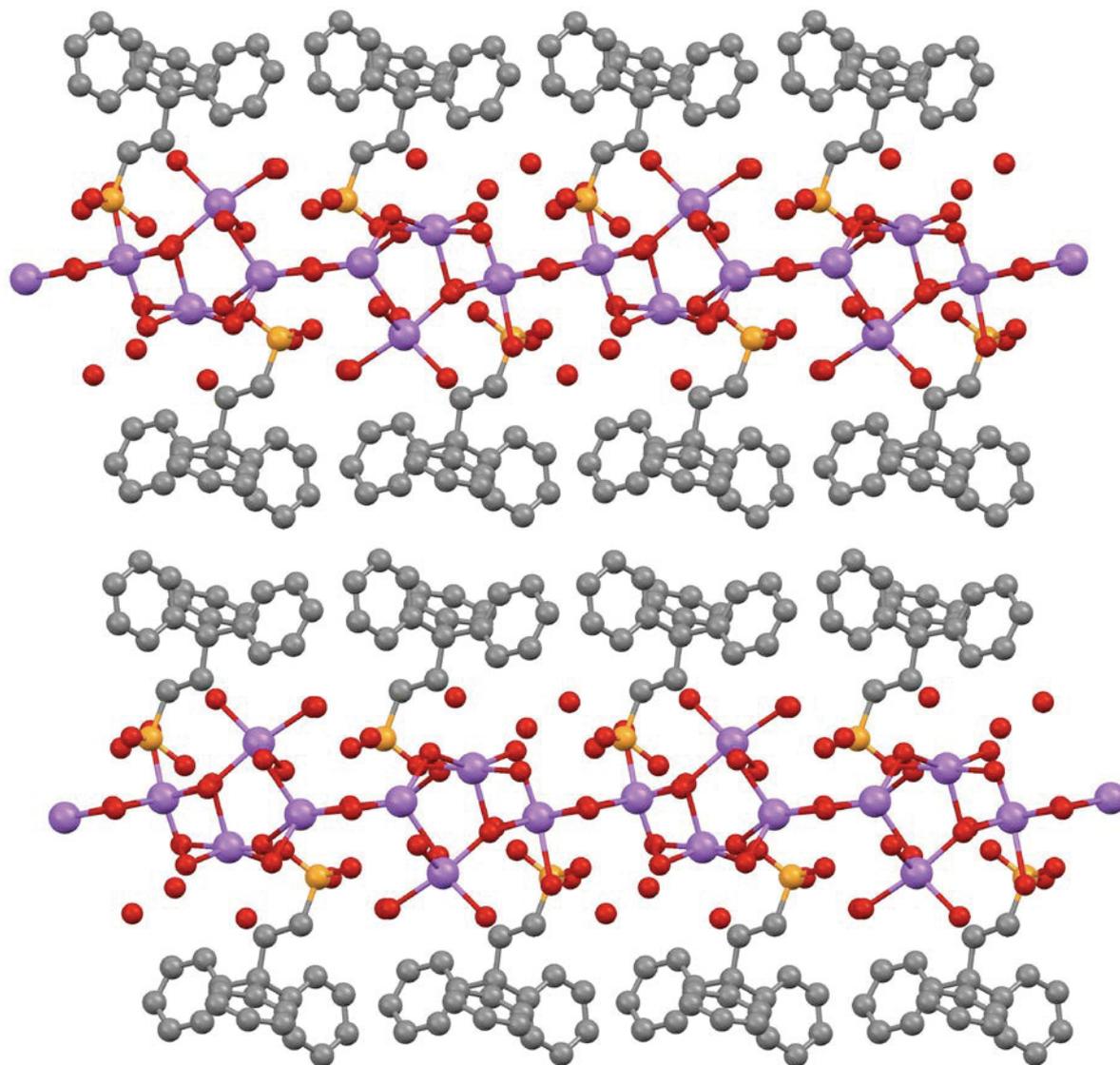


Abb. 46: Alternierender Aufbau der hydrophilen und hydrophoben Schichten im Kristall von **12**

Es ist denkbar, dass **12** in Lösung ein ähnliches Verhalten zeigt und somit die Annahme einer Doppelschicht von amphiphilen Teilchen um die Platin-Cluster realistisch scheint.

Auch die Liganden **11** (ODPPEP^{Na}) und **1b** (DPPEP^{Na}) zeigen im Kristall eine analoge Anordnung dieser alternierenden Schichtstruktur.^[73] Somit könnte man für diese Liganden ebenfalls ein „Doppelschicht-Modell“ der Stabilisierung annehmen. Verbin-

dung **11** hat entsprechend wie **12** keine Möglichkeit mehr, über das weiche Donoratom zu koordinieren. Es wäre nur das Modell der Doppelschicht anwendbar, um die Stabilisierungsfähigkeit von **11** zu erklären.

Auch die Versuche zur Stabilisierung von Clustern mit verschiedenen Bisphosphonaten können unter der Formulierung dieses „Doppelschicht-Modells“ einen neuen Ansatz finden. Da es sich bei dem vielversprechendsten Bisphosphonat um HexBP (**7**) handelt, scheint es wichtig zu sein, dass die Phosphonatgruppen zum einen weit genug voneinander entfernt sind und sich zum anderen dank einer frei beweglichen Alkylkette frei zueinander anordnen können. Dies könnte auch ein denkbarer Grund sein, warum das Bisphosphonat TerBP (**4**) nicht stabilisieren kann.

Dass der Komplex **Pt-1b** dagegen Cluster sehr gut stabilisiert, ist zunächst nicht nachvollziehbar. Denkbar ist, dass auch der Komplex eine Doppelschicht bildet und nicht als Bisphosphonat zu betrachten, sondern als einheitliches amphiphiles Molekül. Denkbar ist, dass die Stabilisierungsfähigkeit von **4** verbessert werden kann, indem man das ganze Molekül vergrößert, oder den aromatischen Teil - und somit auch die Wechselwirkungen der hydrophoben Gruppen - des Moleküls entsprechend dem des Komplexes **Pt-1b** erweitert.

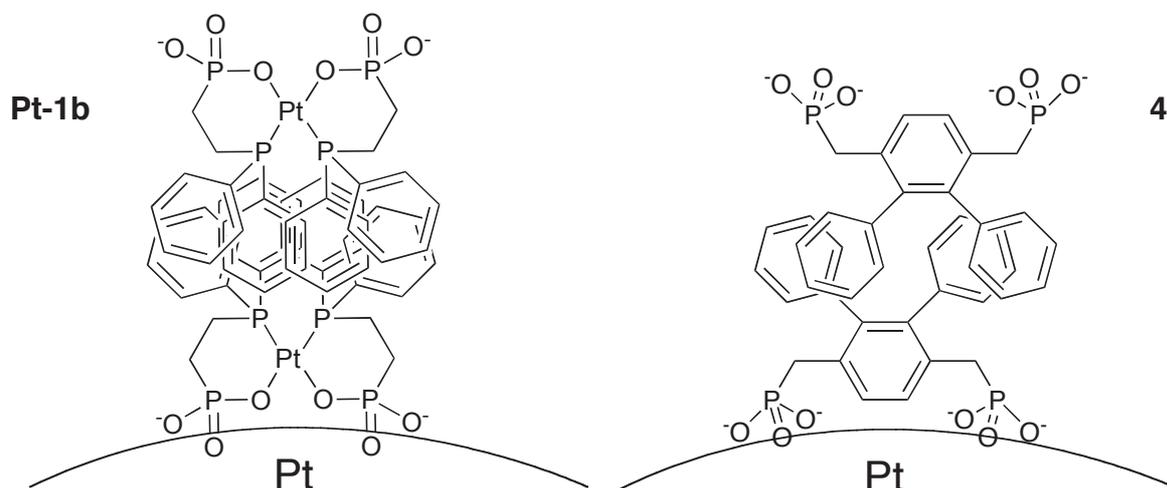


Abb. 47: Vergleich der Ligand-Doppelschicht von Pt-1b und 4

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung könnte die Änderung der Position der Phosphonatgruppen am Aromaten sein. Stehen bei Ligand **4** die Phosphonatgruppen in *para*-Position zueinander, so könnte die *meta*- oder *ortho*-Stellung dieser Gruppen am Aromaten die Ähnlichkeit zu **Pt-1b** weiter vergrößern.

9. Heterogenisierung von Platin-Clustern auf Aktivkohle

Eine Möglichkeit Metallcluster der heterogenen Katalyse zugänglich zu machen, ist ihre Immobilisierung auf Trägern. Die Vielfalt dieser Trägermaterialien ist groß. Neben den Oxiden zahlreicher Metalle wie Si,^[74-76] Al,^[77-79] Ti,^[80] Ca,^[81] Mg,^[82] Zn^[83] und Zr^[84, 85] ist die Trägerung auf Kohlenstoff besonders für die Brennstoffzellentechnik interessant.^[86, 87] Eine Anwendung findet hier neben modernen Trägerformen wie Nanotubes^[88] immer noch Aktivkohle.

Um Metalle auf Oberflächen zu immobilisieren können im Wesentlichen drei Verfahren angewendet werden.^[89] Die Adsorption eines Metallsalzes und anschließender Reduktion ist ebenso eine Möglichkeit wie die elektrolytische Beschichtung eines Trägers. Das dritte Verfahren, die Immobilisierung von bereits synthetisierten Clustern hat den Vorteil, dass Nanopartikel mit einer bekannten Größenverteilung auf eine Oberfläche aufgebracht werden können.

Die Adsorption von Nanopartikeln erfolgt durch Rühren der Clusterlösung mit Aktivkohle.^[11, 12, 17]

Um die wasserlöslichen Platin-Cluster der heterogenen Katalyse zugänglich zu machen wurde der Cluster Pt-TPPrP^{Na} mit einem Durchmesser von 2.1 nm auf Aktivkohle immobilisiert. Der Clusterlösung wurde die Aktivkohle zugegeben und gerührt. Die Adsorption kann anhand der Entfärbung der Clusterlösung verfolgt werden und dauert einige Stunden. Anschließend wird Pt-TPPrP^{Na}/C durch mehrmaliges Waschen von dem nicht mehr benötigten Stabilisator TPPrP^{Na} gereinigt. Der Cluster wird hierbei nicht wieder ausgewaschen, da keine Färbung der Waschlösung zu beobachten ist. Abschließend wird bei 80°C getrocknet und der Katalysator als schwarzes Pulver erhalten. Der Gehalt von Platin beträgt 5.3 % Pt/C.

10. Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der Platin-Cluster

Die Entwicklung von Katalysatorsystemen ist von großer wirtschaftlicher Bedeutung, da bereits über 90 % aller chemischen Erzeugnisse mit Hilfe katalytischer Prozesse hergestellt werden.^[90] Das wichtigste Verfahren ist hierbei die heterogene Katalyse. Beginnend mit der Schwefelsäureherstellung mittels Kontaktverfahren zählen heute unter anderem das Ostwald-Verfahren und das Haber-Bosch-Verfahren zu den groß-

technisch relevanten Verfahren. Das Unternehmen BASF hat eine Jahreskapazität für die Synthese von 1.525 Mio. Tonnen Ammoniak.^[91] Die heterogene Katalyse ist ein oberflächenkontrollierter Prozess. Der Stofftransport beeinflusst maßgeblich den Umsatz der Reaktion.^[92]

Diese Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Adsorptions- und Desorptionsprozessen an der Oberfläche bleibt nicht mehr bestehen, wenn die Katalyse im homogenen Reaktionsgemisch durchgeführt wird.^[93] Alle Reaktanden befinden sich hier in der gleichen Phase. Alle Moleküle sind für die Reaktion verfügbar. Somit können sich hohe Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben. Die homogene Katalyse zeichnet sich häufig durch mildere Reaktionsbedingungen und höhere Selektivitäten aus.^[94] Jedoch steht dem gegenüber häufig eine schlechte Produktabtrennung^[95] und somit eine effiziente Katalysatorrückgewinnung entgegen, was die homogene Katalyse schnell wirtschaftlich unrentabel macht. So werden nur etwa 15 % der chemischen Prozesse mit homogenen Katalysatoren durchgeführt.^[96]

Die Einordnung von Metallclustern in die traditionellen Kategorien für Katalysatoren „homogen“ oder „heterogen“ ist nicht möglich.

Metallcluster werden durch ihre Ligandhüllen nicht nur stabilisiert. Je nach Eigenschaft des Liganden, der die schützende Hülle bildet, sind die resultierenden Cluster in polaren, unpolaren oder ionischen Flüssigkeiten löslich.^[97-101]

Dass Katalysator und Substrat gelöst in der Flüssigphase vorliegen ist ein Hauptmerkmal der homogenen Katalyse.^[101] Aufgrund ihrer hervorragenden Wasserlöslichkeit müssten die in dieser Arbeit vorgestellten Platin-Cluster demnach den homogenen Katalysatorsystemen zugeordnet werden.

Molekulare Komplexkatalysatoren stellen klassische Vertreter der homogenen Katalyse dar. Platin-Cluster sind allerdings aus mehreren hundert Metallatomen aufgebaut. Mit wachsender Oberfläche der Cluster erhalten Adsorptions- und Desorptionsprozesse einen zunehmend relevanten Anteil an der Reaktion. Diese Wechselwirkungen sind jedoch ein klassisches Merkmal einer heterogen katalysierten Reaktion.^[93]

Die katalytische Aktivität der Platin-Cluster wurde anhand der Hydrierung von 1-Hexen zu Hexan und der Reduktion einer Nitrogruppe am chlorierten Aromaten zum entsprechenden Amin untersucht. Die Hydrierung von 1-Hexen wurde verwendet, da sich dank kurzer Reaktionszeiten diese Reaktion zur einfachen Überprüfung der katalytischen Aktivität der Nanopartikel eignet.

Die erfolgreiche Reduktion von *m*-Chlornitrobenzol zu *m*-Chloranilin ist von großem industriellen Interesse, da das Produkt ein Intermediat für Pestizide und Herbizide^[11] sowie pharmazeutische und agrochemische Substanzen^[102] darstellt. Beide Reaktionen wurden sowohl in Zweiphasen- als auch in heterogenen Systemen durchgeführt.

10.1 Berechnung der katalytischen Aktivität

Zur Ermittlung der katalytischen Aktivität wird zum einen die IR- zum anderen die ¹H-NMR-Spektroskopie verwendet.

Bei der Hydrierung von 1-Hexen wird nach Beenden der Reaktion die organische Phase abgenommen und mittels IR-Spektroskopie analysiert. Indem man die Intensität der C=C Valenzschwingung des nicht umgesetzten Eduktes im Reaktionsgemisch zu der Intensität der C=C Valenzschwingung des reinen 1-Hexens ins Verhältnis setzt, lässt sich der Grad der Hydrierung bestimmen.

Die Hydrierung von *m*-Chlornitrobenzol mit Platin-Clustern wird mittels GC-MS auf die Entstehung möglicher Nebenprodukte untersucht. Die Umsatzvariable wird mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt. Da die aromatischen Protonen von Edukt und Produkt basisliniengetrennt sind, ist die Ermittlung der Umsatzrate aus den Integralverhältnissen möglich.

Die Aktivitäten der Cluster werden mittels der „turnover frequency“ (TOF) angegeben. Sie wird wie folgt ermittelt:

$$TOF = \text{Umsatz} \cdot \frac{n \text{ Substrat } [mmol]}{n \text{ Katalysator } [mmol] \cdot t [h]} \quad (6)$$

Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde durch Vorversuche ausgeschlossen, dass weder die Reaktionsgefäße noch die Reaktanden ohne Katalysator aktiv sind.

10.2 Zweiphasenkatalyse

Die Zweiphasenkatalyse bietet die Möglichkeit, die Vorteile der homogenen und heterogenen Katalyse zu vereinen. Durch eine mehrphasige (flüssige) Prozessführung der homogenen Katalyse ist es möglich, Produkt und Katalysator leicht voneinander zu trennen. Hierbei sind drei verschiedene Verfahren möglich. Bei Verfahren (a) befindet sich der Katalysator vollständig in einer Phase, Produkt und Edukt vollständig in der anderen Phase. Bei Verfahren (b) löst sich ein Teil des Produktes in der Phase des Katalysators, so dass ein zusätzlicher Extraktionsschritt nötig ist. Bei der letzten Variante befinden sich zunächst Edukt und Katalysator in einer Phase. Das Produkt entsteht im Laufe der Reaktion als zweite Phase.^[94]

Besonders mit dem Blick auf einen nachhaltigen Umgang mit Chemikalien und dem immer wichtiger gewordenen Aspekt der „*Green Chemistry*“, ist die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel in der Katalyse als besonders erstrebenswert anzusehen.^[103-105]

Bereits seit 1984 besitzt die wässrige Zweiphasenkatalyse industrielle Bedeutung. Bei dem RUHRCHEMIE/RHÔNE-POULENC-Verfahren wird mit dem wasserlöslichen Rhodiumkomplex $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$ (TPPTS = Triphenylphosphan-trisulfonat) großtechnisch hydroformyliert. Die einfache Abtrennung des Produktes ohne weitere Reinigungsschritte wie Extraktion, Destillation o.ä. verringert die Produktionskosten um bis zu 10 % gegenüber anderen Verfahren mit Phosphan-Rhodium-Katalysatoren in der homogenen Katalyse.^[106]

10.2.1 Katalytische Aktivität von Pt(0)-DPPEP und Pt(0)-DPPPP

Wie bereits erörtert ist anzunehmen, dass Platin-Cluster nicht von DPPEP^{Na}, sondern von dem resultierenden Komplex **Pt-1b** stabilisiert werden. Weder für die Clusterstabilität noch für die katalytische Aktivität ist es von Relevanz, ob der Cluster *in situ*

synthetisiert worden ist, oder ob zunächst **Pt-1b** isoliert wurde und anschließend mit Platin(II) zum Cluster umgesetzt worden ist (*ex situ*).

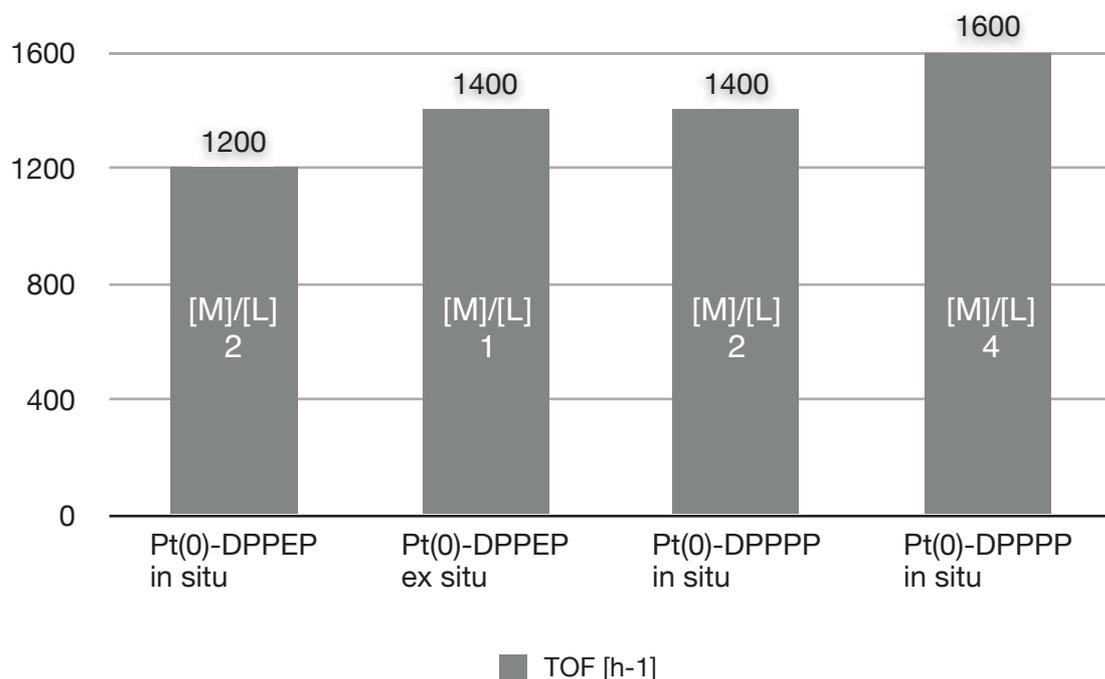


Abb. 48: Vergleich der katalytischen Aktivitäten von Pt(0)-DPPEP und Pt(0)-DPPPP

Abb. 48 verdeutlicht die vergleichbare katalytische Aktivität der synthetisierten Cluster Pt(0)-DPPEP und Pt(0)-DPPPP. Es zeigt sich, dass weder das Verhältnis [M]/[L], noch die Synthese *in situ* oder *ex situ* einen signifikanten Einfluss auf die katalytische Aktivität haben. Für die Berechnung der TOF-Parameter wurde angenommen, dass das gesamte Platin(II) reduziert worden ist und als Platin(0) für die Katalyse aktiv ist.

Die in Abb. 49 dargestellten katalytischen Aktivitäten wurden mit dem Zusatz „korr.“ versehen. Diese TOF-Parameter wurden um den Anteil Platin korrigiert, der mit DPPEP^{Na} und DPPPP^{Na} einen Platin(II)-Komplex bildet und somit nicht katalytisch aktiv ist. Die daraus resultierenden tatsächlichen [M]/[L]-Verhältnisse wurden ebenfalls im Säulendiagramm (Abb. 49) angegeben, die vorherigen sind in Klammern aufgeführt.

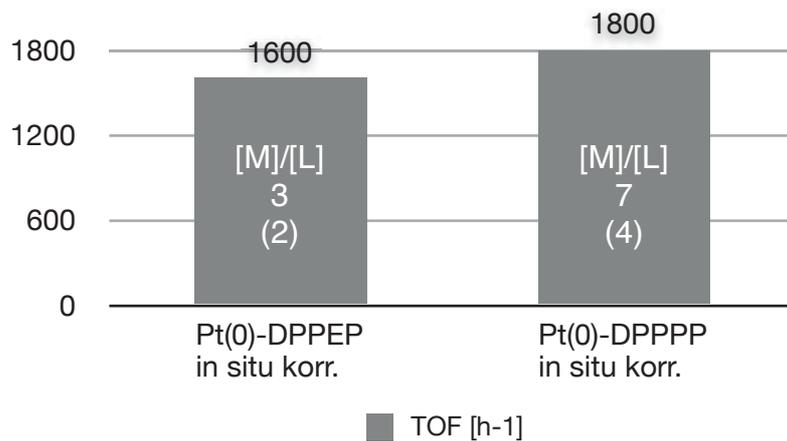


Abb. 49: Korrigierte katalytische Aktivitäten von Pt(0)-DPPEP und Pt(0)-DPPPP

Die Reduktionsstabilität des stabilisierenden Komplexes lässt sich beispielhaft anhand des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Cluster Pt(0)-DPPEP *ex situ* in Abb. 50 verdeutlichen.

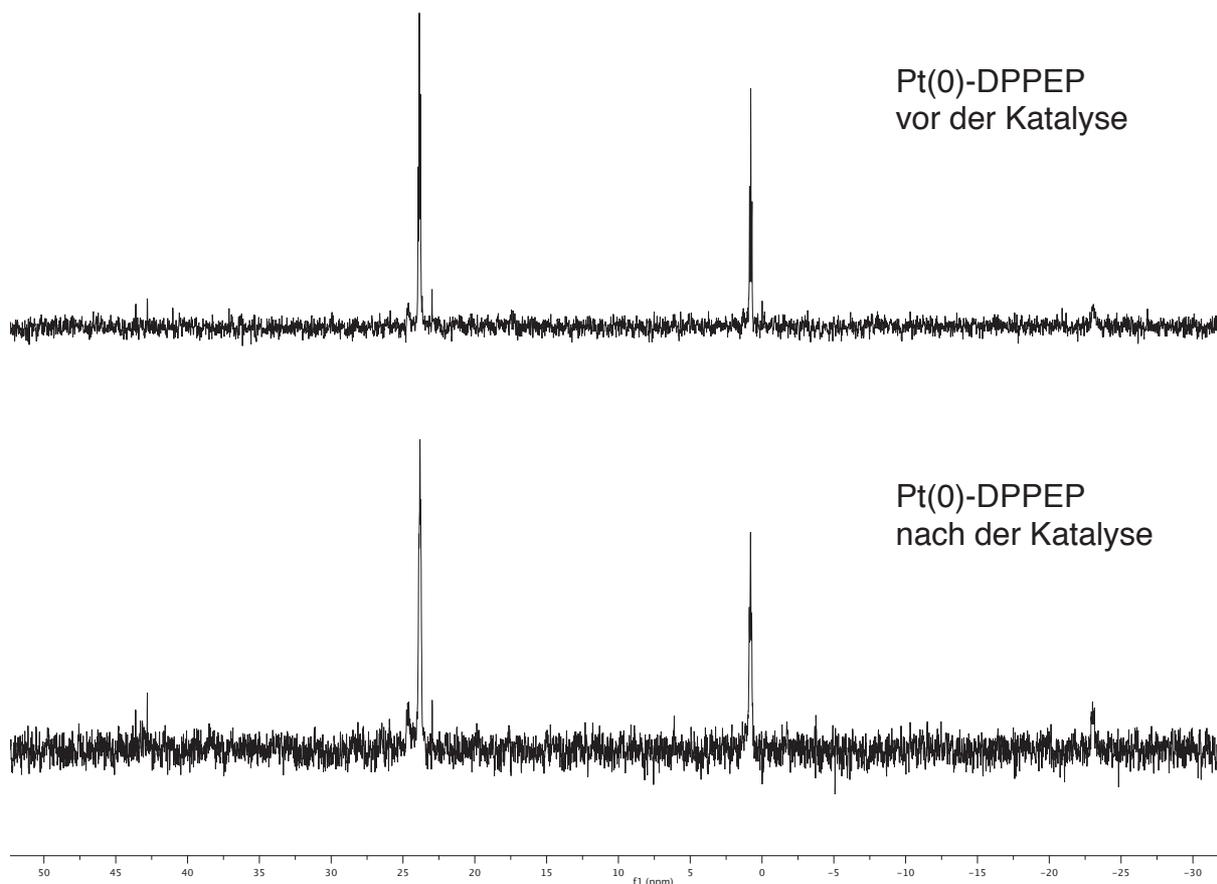


Abb. 50: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in H_2O ohne Lock) von Pt(0)-DPPEP vor und nach der Katalyse

Es kommt zu keiner Zersetzung des Komplexes während der Hydrierung von 1-Hexen mit Wasserstoff. Das komplexierte Platin(II) bleibt somit für die Katalyse unzugänglich, Platin(II) ist kein Hydrierkatalysator.^[107]

Als weitere Hydrierungsreaktion wurde die Reduktion von *m*-Chlornitrobenzol zu *m*-Chloranilin mit Pt(0)-DPPEP untersucht.

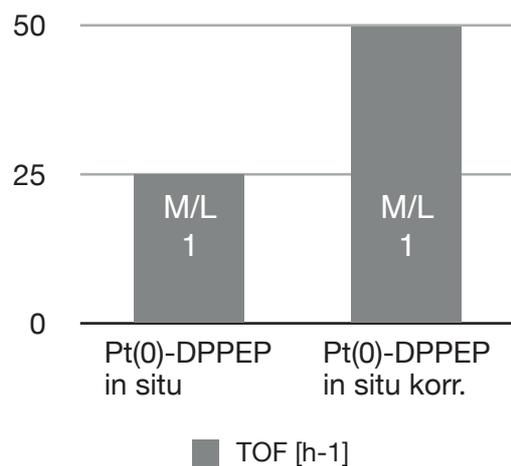


Abb. 51: Katalytische Aktivität von Pt(0)-DPPEP in der Hydrierung von *m*-Chlornitrobenzol

Die Hydrierung wurde nur bei einem geringen Überdruck von 0.2 bar Wasserstoff und Raumtemperatur durchgeführt. Pt(0)-DPPEP zeigt unter milden Reaktionsbedingungen eine katalytische Aktivität von 50 h⁻¹ („korr“ s. Ausführung weiter oben). Die Bildung des bei Reaktionen an heterogenen Katalysatorsystemen am häufigsten auftretende Nebenprodukts Anilin konnte hier mittels GC/MS nicht nachgewiesen werden. [11, 89, 102]

10.2.2 Katalytische Aktivität von Pt(0)-ODPPEP

Mit dem Phosphanoxidliganden **11** erhält man ebenfalls wasserlösliche, stabile Platin-Cluster. Sie zeigen TOFs von etwa 1200 h^{-1} für die Hydrierung von 1-Hexen im Zweiphasensystem. Diese katalytischen Aktivitäten liegen in der gleichen Größenordnung wie die der im vorangegangenen Kapitel besprochenen Cluster Pt(0)-DPPEP und Pt(0)-DPPPP. Im Gegensatz zu diesen Clustern ist jedoch Pt(0)-ODPPEP nach der Katalyse in manchen Fällen nicht unbegrenzt stabil. Es konnte nach einiger Zeit eine leichte Sedimentbildung von Platin(0) beobachtet werden. Zur vollständigen Koagulation kommt es jedoch nicht.

Von der Clusterlösung wurde jeweils vor und nach der Katalyse eine Probe entnommen und mittels TEM (Abb. 52) untersucht.

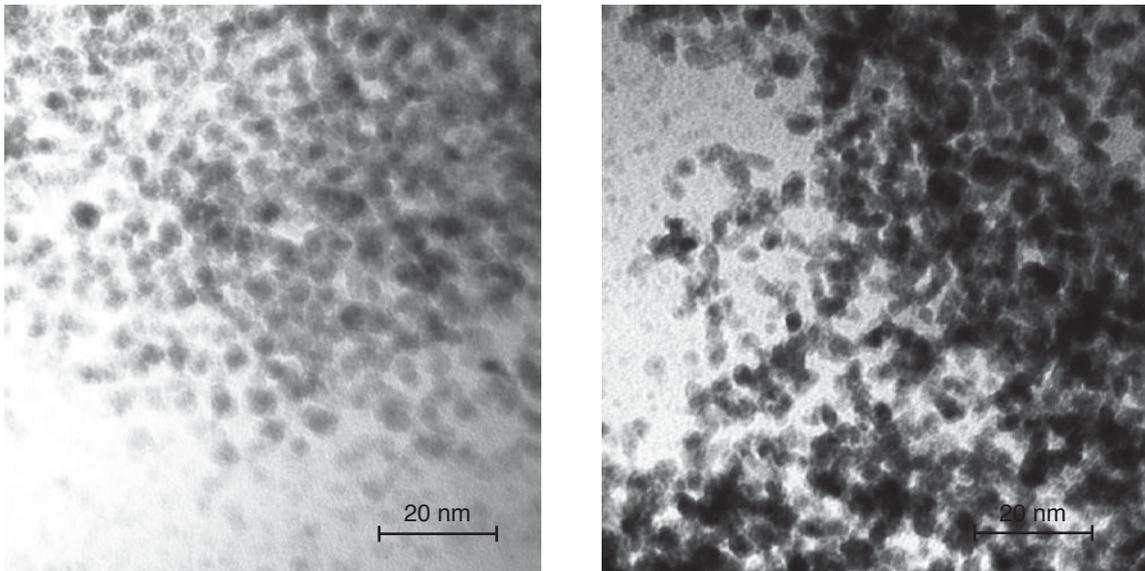


Abb. 52: TEM-Aufnahme von Pt(0)-ODDPEP vor und nach der Katalyse

Es zeigt sich in der TEM-Aufnahme, dass es nach der Katalyse bereits teilweise zur vereinzelt Koagulation von Clustern kommt. Es sind deutlich weniger Cluster als isolierte Sphären zu erkennen.

10.2.3 Katalytische Aktivität von Pt(0)-TPPrP

Aufgrund der Synthesebedingungen erhält man die Cluster Pt(0)-TPPrP als Lösungen in Methanol-Wasser-Mischungen. Setzt man diese Lösung direkt in der Zweiphasenkatalyse ein, so kommt es bei wiederholten Versuchen in etwa der Hälfte der Fälle zu einer Koagulation der Cluster. Bei den restlichen Katalysen bleibt der Platin-Cluster stabil und fällt auch einige Zeit nach der Katalyse nicht aus. Es ergeben sich TOFs in einem Größenbereich von ca. 6500 h⁻¹. Die Stabilität der Cluster während der Katalyse kann deutlich gesteigert werden, wenn die Cluster nur als wässrige Lösung vorliegen. Hierzu wird eine Clusterprobe zunächst durch Entfernen des Lösungsmittelgemischs im Vakuum als Feststoff isoliert, welcher anschließend in reinem Wasser redispersiert wird. Die so erhaltene Clusterlösung zeigt eine zuverlässige Stabilität während und nach der Katalyse.

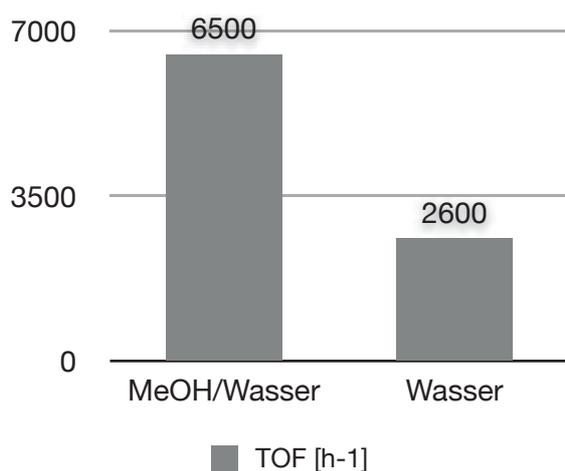


Abb. 53: Katalytische Aktivität von Pt(0)-TPPrP in methanolisch-wässriger und wässriger Lösung

Die katalytische Aktivität der Platin-Cluster in wässriger Lösung ist nur etwa halb so hoch wie die aus einer methanolisch-wässriger Lösung. Dies ist bedingt durch die geringere Polarität des Methanols. Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass sich 1-Hexen zum Teil in Methanol löst. Der Stofftransport durch die Phasengrenze ist bei der Katalyse im Zweiphasensystem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Lösen sich die Phasen teilweise ineinander, kann der Stoffaustausch schneller erfolgen als bei den nicht mischbaren Komponenten Wasser/1-Hexen und die katalytische Aktivität steigt.

Die gesteigerte Stabilität der Cluster Pt(0)-TPPrP in reinem Wasser kann durch die bessere Solvatation der Natrium-Ionen bedingt sein. Zusammen mit dem leicht alkalischen pH-Wert ist in Wasser ein höherer Anteil freier Phosphonatgruppen für die elektrostatische Anlagerung an die Clusteroberfläche verfügbar und damit eine Stabilisierung der Nanopartikel möglich.

Pt(0)-TPPrP ist nicht nur katalytisch aktiv in der Hydrierung von 1-Hexen, sondern ebenfalls in der Lage, *m*-Chlornitrobenzol zu *m*-Chloranilin zu reduzieren. Die Umsatzrate beträgt 50 h^{-1} . Anhand des GC-Spektrums (Abb. 54) zeigt sich, dass auch hier keine Nebenreaktionen stattfinden.

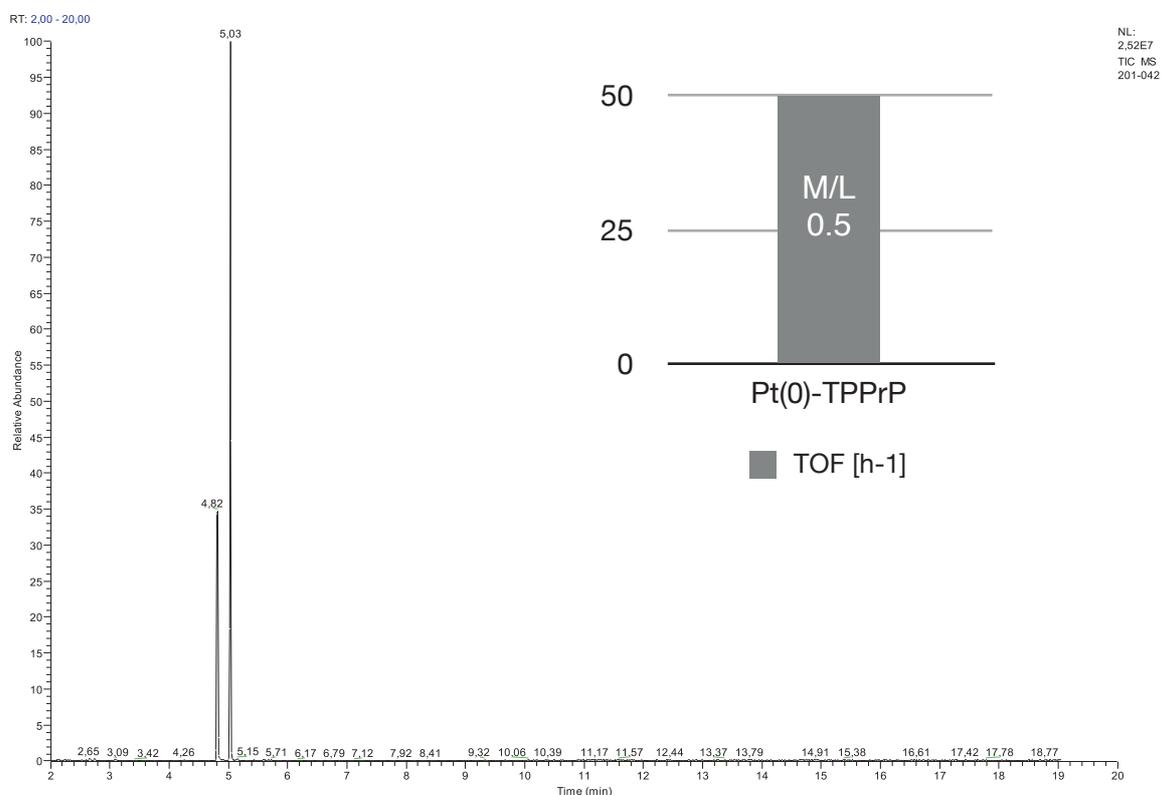


Abb. 54: GC/MS-Spektrum einer Katalyselösung nach der Hydrierung von *m*-Chlornitrobenzol. Die Retentionszeit von 4.82 ist dem Produkt (*m*-Chloranilin), die von 5.03 min. dem Edukt zuzuordnen.

10.3 Heterogene Katalyse

Bei der heterogenen Katalyse ist der Katalysator fest und die Substrate befinden sich in flüssiger oder gasförmiger Phase. Die einfache Abtrennung und Rückgewinnung des Katalysators stellt auch den unbestrittenen Vorteil dieser Prozessführung dar. Häufig reicht eine Filtration, um den Katalysator vom Produkt zu trennen.

Zur Formulierung der katalytischen Prozesse an Oberflächen lassen sich zwei Modelle heranziehen.^[108] Ersteres Modell ist der LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus:

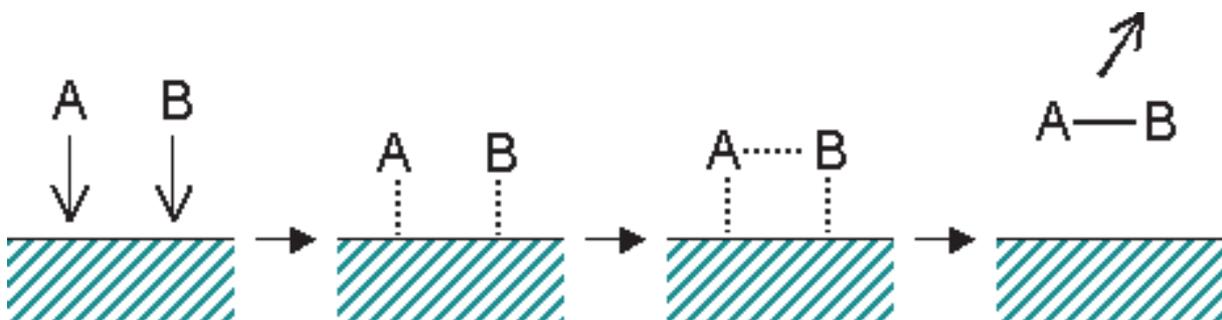


Abb. 55: Modell des LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus^[109]

Der Mechanismus läuft in vier Teilschritten ab. Zunächst werden die Reaktanden an der Oberfläche adsorbiert. Es folgt eine Diffusion an der Oberfläche mit anschließender Reaktion der Reaktanden. Der letzte Schritt ist die Desorption des Produktes.

Eine katalytische Reaktion an einer Oberfläche kann jedoch auch nach dem RIDEAL-ELEY-Mechanismus ablaufen:

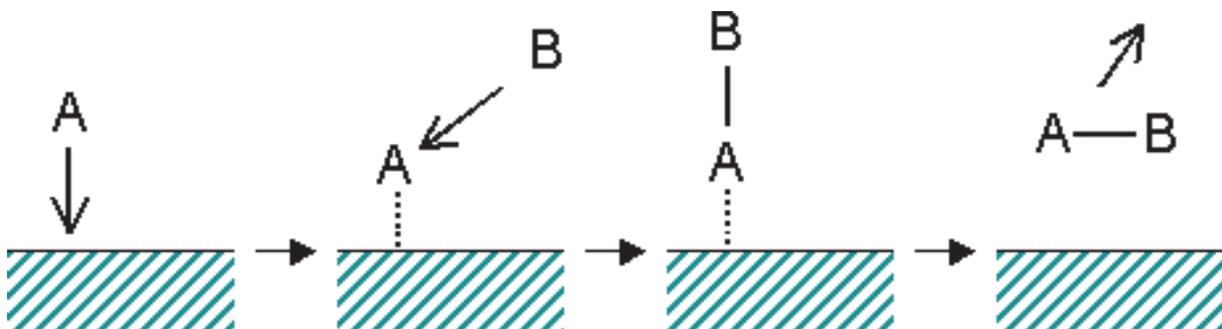


Abb. 56: Modell des RIDEAL-ELEY-Mechanismus^[109]

Hierbei wird nur einer der Reaktanden adsorbiert. Der andere Reaktand erfährt nur einen „haftenden Stoß“^[108] und reagiert so mit dem gebundenen Teilchen. Anschließend erfolgt auch hier die Desorption des Produktes.

Unabhängig vom Reaktionsmechanismus wird bei der heterogenen Katalyse deutlich, dass es sich um einen oberflächenkontrollierten Prozess handelt. Der Stofftransport beeinflusst maßgeblich den Umsatz.^[92] Eine möglichst große Oberfläche, die durch poröse Strukturen deutlich erweitert werden kann, ist erstrebenswert.

10.3.1 Hydrierung von 1-Hexen

Die katalytische Aktivität der auf Aktivkohle immobilisierten Cluster Pt(0)-TPPrP (Pt(0)-TPPrP/C) wurde zunächst mittels der Hydrierung von 1-Hexen untersucht. Die Reaktion verläuft stark exotherm, und die Reaktionszeit wurde von 20 Minuten auf zwei Minuten reduziert und die eingesetzte Substratmenge verdoppelt. Die hohe Aktivität der immobilisierten Cluster zeigt sich auch an den ermittelten TOFs.

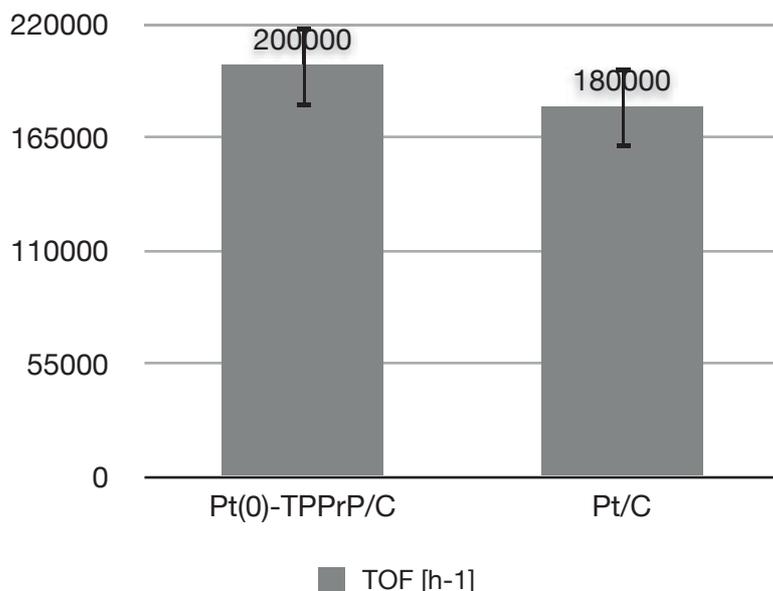


Abb. 57: Katalytische Aktivität von Pt(0)-TPPrP/C und Pt/C

Die geträgerten Platin-Nanopartikel sind vergleichbar aktiv wie der kommerzielle Hydrierkatalysator Pt/C. Die katalytischen Aktivitäten sind sehr hoch. Es kann bei kleinen systematischen Fehlern bereits zu beträchtlichen Auswirkungen auf die für die TOF relevanten Messgrößen kommen. Besonders kritisch ist bei den kurzen Reaktionszeiten die Messung der Katalysedauer. Um einen aussagekräftigen Vergleich der Katalyseaktivitäten anzustellen, wird eine langsamer verlaufende katalytische Hydrierung gewählt: die Reduktion von *m*-Chlornitrobenzol zu *m*-Chloranilin.

10.3.2 Hydrierung von *m*-Chlornitrobenzol

Die Reduktion einer Nitrogruppe am halogenierten Aromaten zum korrespondierenden Anilin durch heterogene Platinkatalysatoren ist bereits unter diversen Bedingungen untersucht worden.^[11, 89, 102] Drastische Reaktionsbedingungen wie 100 - 170 °C und 100 bar Wasserstoffdruck^[102] sind aufgrund der Entwicklung neuer Platinkatalysatoren nicht mehr notwendig. Nach heutigem Stand ist es möglich, Chlornitroaromaten unter Atmosphärendruck von Wasserstoffgas und Raumtemperatur zu hydrieren.^[110]

Die katalytische Aktivität von Pt(0)-TPPrP/C in der Reduktion von *m*-Chlornitrobenzol wurde untersucht und mit industriell verfügbaren heterogenen Katalysatoren verglichen:

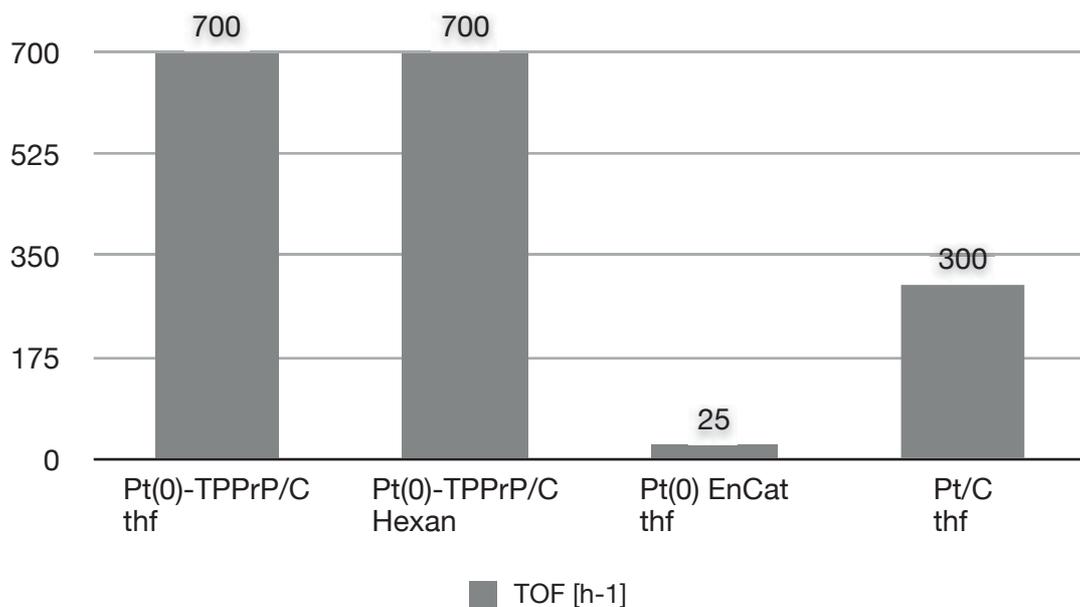


Abb.58: Vergleich der katalytischen Aktivitäten von Pt(0)-TPPrP/C in der Hydrierung von *m*-Chlornitrobenzol mit den industriellen Hydrierkatalysatoren Pt(0) EnCat™ und Pt/C

Die katalytische Aktivität von Pt(0)-TPPrP/C ist deutlich höher als die kommerzieller Katalysatoren. Bei dem Katalysator Pt(0) EnCat™ handelt es sich um Platin auf Polyharnstoff-Kügelchen.^[110] Dieser Katalysator, für die Hydrierung von *m*-Chlornitrobenzol beworben, zeigt nur eine geringe katalytische Aktivität. Der allgemein als „Hydrierkatalysator“ vermarktete Katalysator Pt/C zeigt eine zehnmal höhere Aktivität als Pt(0) EnCat™, weist jedoch nur halb so hohe TOFs auf wie Pt(0)-TPPrP/C. Auch ein

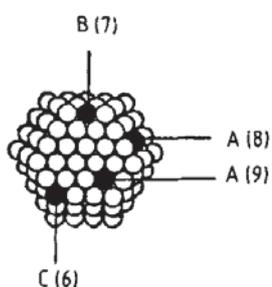
Wechsel des Lösungsmittels von Tetrahydrofuran zum unpolaren Hexan beeinflusst die katalytische Aktivität von Pt(0)-TPPrP/C nicht.

Die Verbesserung der katalytischen Aktivität von Pt(0)-TPPrP/C gegenüber den kommerziellen Katalysatoren lässt sich im Wesentlichen auf zwei Aspekte zurückführen, die Wahl des Trägers und die Verteilung des Clusters auf der Oberfläche.

Wie bereits erwähnt ist die heterogene Katalyse ein oberflächenabhängiger Prozess. Aktivkohle kann durch große Porosität und ihre Porenverteilung einen großen Einfluss auf die Leistung des Katalysators haben,^[102] denn die innere Oberfläche kann zwischen 300 und 2500 m²/g betragen.^[111] Die zur Trägerung von Pt(0)-TPPrP verwendete Aktivkohle besitzt eine Oberfläche von 1500 m²/g.^[112] Bei dem industriellen Hydrierkatalysator Pt/C beträgt die Oberfläche 950 m²/g,^[112] bei Pt(0) EnCat™ beträgt die Oberfläche nur 350-500 m²/g.^[113] Die höhere katalytische Aktivität von Pt(0)-TPPrP/C könnte somit auf die größere Oberfläche des gewählten Trägers zurückzuführen sein.

Die Oberfläche eines Katalysators lässt jedoch keine Rückschlüsse auf die Anzahl der katalytischen Zentren zu.^[114]

Bei der Hydrierung an Platin handelt es sich um eine strukturempfindliche Reaktion. So haben Untersuchungen an Pt(111)-Oberflächen gezeigt, dass bei defektfreien Oberflächen (< 0.1 % Stufenatome) eine doppelt so hohe Wasserstoffkonzentration nötig ist, um eine einlagige Sättigungsschicht an der Oberfläche zu erzeugen. Aus dieser Abhängigkeit von der Fehlstellenkonzentration wurde die Struktursensitivität der Aktivierung von Wasserstoff an Platin gefolgert.^[115, 116]



Für die Hydrierung an Platin-Clustern ergibt sich hieraus, dass die katalytische Aktivität mit dem Anteil der vorhandenen Kantenatome (B) steigt. Je kleiner ein Cluster wird, desto höher wird der Anteil an Kanten (B)- und Eckatomen (C), während der Anteil an Terrassenatomen (A) sinkt.

Abb. 59: Einteilung von Metallatomen im Cluster^[114]

Wie TEM-Aufnahmen zeigen enthält die verwendete Clusterlösung Platin-Nanopartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 2.1 nm. Die Dispersion (Anteil

Oberflächenmetallatome zu Gesamtmetallatome) von Clustern dieser Größe liegt bei 44 %. Die Maximalkonzentration an Kantenatomen an der Oberfläche von idealen Teilchen liegt bei einer Dispersion von 30 - 60 %.^[114] Die zur Immobilisierung verwendete Clusterprobe weist somit einen optimalen Anteil an katalytischen Zentren - den Kantenatomen - auf.

Da die Adsorption an den Träger langsam erfolgt, (sie kann der beobachteten Entfärbung der Lösung nach zu beurteilen über mehrere Stunden dauern), ist anzunehmen, dass die Cluster gleichmäßig auf der Oberfläche adsorbiert worden sind. Durch das Entfernen der zuvor schützenden Liganden ist die Oberfläche der Cluster, die nicht an die Aktivkohle adsorbiert ist, vollständig für die Hydrierung zugänglich.

Die hervorragenden Eigenschaften von Pt(0)-TPPrP/C als Hydrierkatalysator sind somit zum einen begründet durch die Wahl von Aktivkohle mit ihrer großen Oberfläche als Trägerstoff. Zum anderen bedingt eine homogene Verteilung der Platin-Cluster mit einem optimalen Anteil katalytisch aktiver Zentren auf der Trägeroberfläche die erfolgreichen Katalysen.

10.3.3 Pt(0)-TPPrP/C – Katalytische Konkurrenzreaktionen und Lebensdauer

Bei der Reduktion von Chlornitrobenzol existiert häufig neben der Dehalogenierung des Aromaten eine weitere bedeutende Nebenreaktion: die Bildung von Azoverbindungen.^[102] Da Nebenprodukte die Ausbeute des Hauptproduktes verringern und zudem einen zusätzlichen Reinigungsschritt nötig machen, ist es erstrebenswert, solche Nebenreaktionen zu verhindern.^[11, 89] Platin zeigt hierbei, im Vergleich zu anderen Edelmetallen, eine geringere Tendenz zur Dehalogenierungsreaktion am Aromaten.^[117]

Bei den untersuchten Katalysen konnte weder in der Zweiphasenkatalyse noch in der heterogenen Katalyse eine Dehalogenierung zu Anilin GC/MS-analytisch beobachtet werden. Die Bildung eines Azoproduktes ist jedoch in der heterogenen Katalyse zu beobachten. Sie tritt nicht nur bei dem immobilisierten Cluster Pt(0)-TPPrP/C auf, sondern auch bei den Katalysatoren mit deutlich geringerer katalytischer Aktivität. Ein Vergleich der Peakflächen der GC/MS-Spektren in Tabelle 7 ergibt:

Tabelle 7: Vergleich der Peakflächen verschiedener Katalyselösungen nach der Reduktion von *m*-Chlornitrobenzol

Katalysator	Peakfläche* [%]		
	Edukt	Produkt	Nebenprodukt
Pt(0)-TPPrP/C	3.3	91.2	5.5
Pt(0) EnCat	92.6	3.3	4.1
Pt/C	40.5	51.6	7.9

* Es wurden nur die Peakflächen der Retentionszeiten 4.82, 5.03 und 10.62 min betrachtet. Spuren von Verunreinigungen und der Peak des im thf befindlichen Stabilisators (Retentionszeit 6.76 min) wurden bei Angabe der Gesamtpeakfläche zur besseren Vergleichbarkeit nicht berücksichtigt.

Durch eine Datenbankrecherche ergibt sich als Nebenprodukt folgende Verbindung:

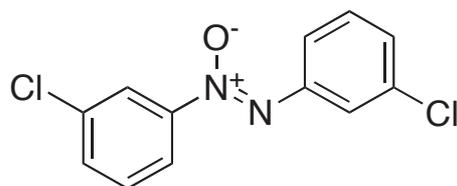


Abb. 60: 1,2-Bis(3-chlorphenyl)diazeneoxid als Nebenprodukt

Durch Vergleich mit Literaturdaten lässt sich bestätigen, dass 1,2-Bis(3-chlorphenyl)diazenoxid eine der typischen Azoverbindungen ist, die bei der Reduktion von Chlornitrobenzol gebildet werden können.^[102] Alle getesteten Katalysatoren haben einen vergleichbar hohen Anteil der Azoverbindung als Nebenprodukt gebildet.

Verglichen mit dem Anteil an gebildetem Hauptprodukt weist der Cluster Pt(0)-TPPrP/C jedoch den geringsten Anteil an gebildetem Nebenprodukt auf. Bei einem nahezu vollständigen Umsatz des Edukts ist der Anteil an Azoprodukt vergleichbar hoch wie beim Katalysator Pt(0) EnCat™, welcher jedoch nur einen geringen Teil des Edukts umgesetzt hat. Auch Pt/C schneidet schlechter ab als Pt(0)-TPPrP/C. Bei etwa 50 % Umsatz des Edukts weist er, gemessen an der Gesamtpeakfläche des Gaschromatogramms, von allen den höchsten Anteil Nebenprodukt auf.

Um die Lebensdauer von Pt(0)-TPPrP/C zu testen, wurden 3 Katalysezyklen durchgeführt und mittels GC/MS-Spektroskopie untersucht:

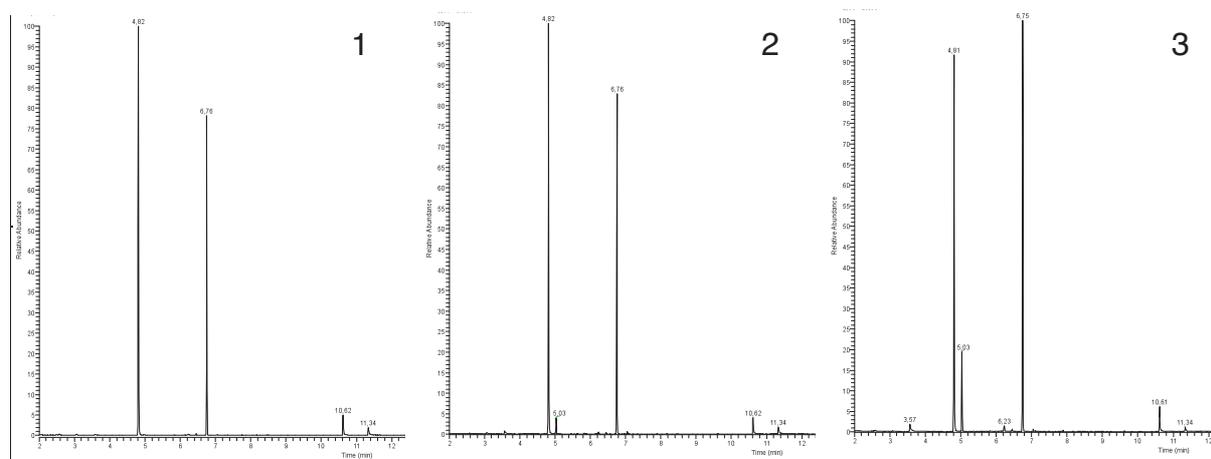


Abb. 61: GC/MS-Spektren der Katalyselösung nach dem jeweiligen Katalysezyklus

Eine Zuordnung der Peaks erfolgt gemäß Abb. 62.

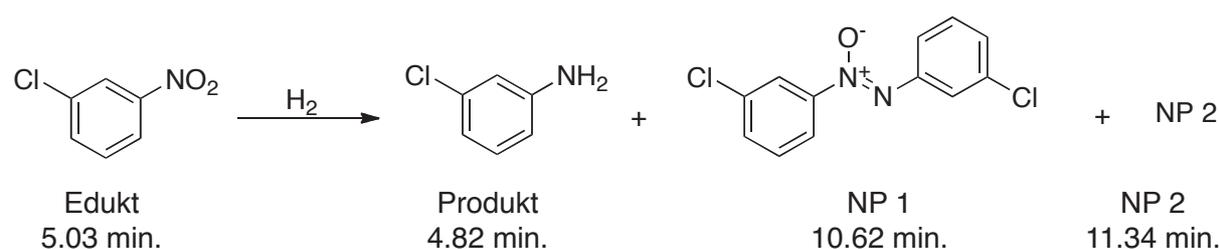


Abb. 62: Zuordnung der Signale des GC/MS-Spektrums aus Abb. 61

Alle Lösungen enthalten das gleiche Volumen thf. In diesem Lösungsmittel befindet sich ein Stabilisator, der ebenfalls im GC/MS-Spektrum zu beobachten ist (Retentionszeit: 6.76 min.).

Zur besseren Vergleichbarkeit der Signale werden die Peakflächen auf die des thf-Stabilisators in Tabelle 8 referenziert.

Tabelle 8: Vergleich der Peakflächen der Produktlösung nach Katalysezyklus 1-3

Katalyse- zyklus Pt(0)-TPPrP/C	Peakfläche* [%]				
	Edukt	Produkt	NP 1	NP 2	thf- Stabilisator
1	0.0	62.8	3.7	2.1	40.0
2	2.0	51.4	3.2	1.4	40.0
3	6.3	40.9	2.9	0.7	40.0

* Die Peaks bei Retentionszeit: 3.52 und 6.23 min. werden erst im 3. Zyklus detektiert und aufgrund der Übersichtlichkeit nicht berücksichtigt.

Es zeigt sich, dass die katalytische Aktivität von Pt(0)-TPPrP/C sinkt. Ist der Umsatz nach dem ersten Katalysezyklus noch vollständig, so detektiert man bereits nach der zweiten Katalyse nicht umgesetztes Edukt. Der Anteil an verbleibendem Edukt steigt weiter nach dem letzten Katalysezyklus. Der sinkende Umsatz ist mit hoher Wahrscheinlichkeit zum Teil auf Verluste während der Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsgemisch zurückzuführen. Eine Ursache der sinkenden katalytischen Aktivität von Pt(0)-TPPrP/C kann in dem klassischen „Ausbluten“ des Katalysators zu sehen sein. Der Platin-Cluster wird in jedem Katalysezyklus in nicht sichtbaren Spuren von der Trägeroberfläche ausgewaschen. Auch die „Wanderung“ der Cluster auf der Trägeroberfläche und eine daraus resultierende Agglomeration der Cluster kann eine Abnahme der katalytischen Aktivität verursachen.

Es lässt sich im Verlauf der Katalysezyklen nicht nur eine Abnahme der katalytischen Aktivität beobachten, sondern auch das Auftreten zusätzlicher Peaks im Gaschromatogramm. Während sich der Anteil an dem bekannten Nebenprodukt 1,2-Bis(3-chlorophenyl)diazinoxid nicht signifikant ändert, erscheinen zusätzliche Peaks bei Retentionszeiten von 3.57 min. und 6.23 min. Welche Nebenprodukte sich hierbei zu-

sätzlich bilden, konnte nicht ermittelt werden. Ebenfalls unklar ist, welche Verbindung bei einer Retentionszeit von 11.34 min. bei allen Katalysezyklen zusätzlich gebildet wurde.

Aufgrund der im Laufe der Katalysen zusätzlich gebildeten Nebenprodukte, lässt sich sagen, dass die Abnahme der katalytischen Aktivität nicht allein durch Abtrennungsverluste des Katalysators bedingt ist. Es kommt scheinbar zusätzlich zu einer Vergiftung von Pt(0)-TPPrP/C, welche seine Aktivität und seine Spezifität in der Reduktion von *m*-Chlornitrobenzol senkt.

10.4 Übersicht der katalytischen Aktivitäten

Alle Platin-Cluster, die untersucht wurden, sind katalytisch aktiv. Sie eignen sich als Hydrierkatalysatoren in der wässrigen Zweiphasenkatalyse und können durch Immobilisierung auf Aktivkohle der heterogenen Katalyse zugänglich gemacht werden. Die katalytischen Aktivitäten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Tabelle 9: Übersicht über die katalytischen Aktivitäten der Platin-Cluster

Art	Katalysator	Substrat	Lösungsmittel (Kat. / Edukt)	Reaktionsbedingungen	TOF (korr.) [h ⁻¹]
Zwei-Phasen-Katalyse	Pt(0)-DPPEP <i>in situ</i>	1-Hexen	H ₂ O / Substrat	20 bar, 20 °C	1200 (1600)
	Pt(0)-DPPEP <i>ex situ</i>	1-Hexen	H ₂ O / Substrat	20 bar, 20 °C	1400
	Pt(0)-DPPEP <i>in situ</i>	<i>m</i> -Chlornitrobenzol	H ₂ O / Hexan	1.2 bar, 20 °C	25 (50)
	Pt(0)-DPPPP <i>in situ</i>	1-Hexen	H ₂ O / Substrat	20 bar, 20 °C	1600 (1800)
	Pt(0)-ODPPEP	1-Hexen	H ₂ O / Substrat	20 bar, 20 °C	1200 (1600)
	Pt(0)-TPPrP	1-Hexen	H ₂ O / MeOH / Substrat	20 bar, 20 °C	6500
	Pt(0)-TPPrP	1-Hexen	H ₂ O / Substrat	20 bar, 20 °C	2600
	Pt(0)-TPPrP	<i>m</i> -Chlornitrobenzol	H ₂ O / Hexan	1.2 bar, 20 °C	50
	Pt(0)-TPPrP/C (5.3 %)	1-Hexen	Substrat	20 bar, 20 °C	200 000
	Pt(0)-TPPrP/C (5.3 %)	<i>m</i> -Chlornitrobenzol	Hexan	1.2 bar, 20 °C	700
Heterogene Katalyse	Pt(0)-TPPrP/C (5.3 %)	<i>m</i> -Chlornitrobenzol	Tetrahydrofuran	1.2 bar, 20 °C	700
	Pt/C (10 %)	1-Hexen	Substrat	20 bar, 20 °C	180 000
	Pt/C (10 %)	<i>m</i> -Chlornitrobenzol	Tetrahydrofuran	1.2 bar, 20 °C	300
	Pt(0) EnCat™ (2.3 %)	<i>m</i> -Chlornitrobenzol	Tetrahydrofuran	1.2 bar, 20 °C	25

C Schlussfolgerungen und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht nur die erfolgreiche Synthese neuer, wasserlöslicher Platin-Cluster dargestellt werden, sondern die bisherige Vorstellung der Stabilisierung durch Phosphanoalkylphosphonate revidiert werden. So stellte sich heraus, dass sich bei der Synthese von Platin-Clustern *in situ*, d.h. Reduktion einer wässrigen Lösung von Kaliumtetrachloroplatinat mit Diphenylphosphanoethylphosphonat (**1b**) und auch Diphenylphosphanopropylphosphonat (**2b**), immer zunächst der entsprechende Bisligandplatin(II)-Komplex (**Pt-1b**, bzw. **Pt-2b**) bildet. Nur wenn Platin(II) im Überschuss zum entstandenen Komplex eingesetzt wird, können durch Reduktion erfolgreich Cluster erhalten werden. Die Komplexe **Pt-1b** und **Pt-2b** sind sehr reduktionsstabil, sogar unter 80 bar Wasserstoffdruck oder Einsatz verschiedener Reduktionsmittel wie CO, Formaldehyd und Hydrazin.

Mittels UV-VIS-Untersuchungen konnte die Reduktion des Platin(II) durch Wasserstoff mit **Pt-1b** als Stabilisator verfolgt werden. Es zeigte sich, dass die Reduktionsgeschwindigkeit nach einer Induktionsphase zunächst schnell ansteigt, jedoch kommt es anschließend zu einer Abnahme dieser Geschwindigkeit. Erst nach fünf Tagen kann die Reduktion des Platins im Rahmen der Messgenauigkeit als vollständig angenommen werden. Die Synthesedauer der Cluster mit Phosphanophosphonsäuren wurde somit auf fünf Tage festgelegt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen, dass in den erhaltenen Clusterlösungen nur die jeweiligen Bisligandplatin(II)-Komplexe vorliegen, so dass davon auszugehen ist, dass diese die Platin(0)-Nanopartikel in Lösung stabilisieren. Synthetisiert man die Platin-Cluster nicht *in situ*, sondern reduziert Platin(II) zusammen mit vorherig isoliertem Komplex **Pt-1b** oder **Pt-2b**, so erhält man ebenfalls stabile Clusterlösungen

Mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie und FIR konnte die Struktur der Komplexe **Pt-1b** und **Pt-2b** aufgeklärt werden. Es zeigt sich, dass es sich bei beiden Komplexen um Chelatkomplexe handelt. Diese Komplexe haben nur die Möglichkeit, über ihre Phosphonatgruppen an die Oberfläche des Platin-Clusters zu binden. Dies führte zu der Idee, Liganden zu synthetisieren, die wie die Komplexe **Pt-1b** und **Pt-2b** kein Phosphor(III)-Donoratom zur Koordination an die Oberfläche des Platin-Clusters besitzen.

Erstmals konnte im Rahmen dieser Arbeit die Synthese eines Bisphosphonats vorgestellt werden, dessen verbrückende Einheit ein Terphenylgerüst darstellt (TerBP, **4**). Die Arbuzov-Reaktion zu Verbindung **4a** ist ebenfalls nicht literaturbekannt. Auch die Synthesen weiterer Bisphosphonate, die aromatisch (**5**, **6**) oder aliphatisch (**7**, **8**) verbrückt sind, wurden optimiert und die erhaltenen Produkte zur Stabilisierung von Platin-Clustern eingesetzt. Hierbei wurde Platinchlorid in Anwesenheit der Bisphosphonate reduziert. Die Bisphosphonate zeigen erste vielversprechende Ansätze zur Clusterstabilisierung. Es konnte von allen Ansätzen mit Bisphosphonaten Clusterlösungen erhalten werden, die jedoch in ihrer Stabilität variierten. Mit HexBP (**7**) konnte eine maximale Stabilität der Platin(0)-Nanopartikel von mehreren Tagen erreicht werden. TEM-Aufnahmen belegen die Entstehung monodisperser Cluster mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 2.4 nm.

Ebenfalls erfolgreich verläuft die Stabilisierung von Platin(0) mit dem oxidiertem Phosphanoethylphosphonat ODPPEP (**11**). Die Oxidation des Liganden mit Wasserstoffperoxid konnte optimiert werden. Die Synthese der Cluster erfolgt durch Reduktion einer wässrigen Lösung von Kaliumtetrachloroplatinat mit Wasserstoff in Anwesenheit von **11**. Man erhält dunkelbraune Lösungen. Die erfolgreiche Synthese von Nanopartikeln konnte erneut mittels TEM-Aufnahmen gezeigt werden.

Durch die erfolgreiche Synthese der neuen Verbindung 3-Triphenylpropylphosphonat (TPPrP, **12**), konnte ein Ligand erhalten werden, der herausragende Fähigkeiten zur Clusterstabilisierung aufweist. Die Cluster werden durch Reduktion von Platin(II)chlorid mit Methanol in Anwesenheit von **12** erhalten und weisen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 2.1 nm und einer Standardabweichung von 0.4 nm eine enge Größenverteilung auf. Die Clusterlösungen sind bei pH 8 unbegrenzt stabil. Im Gegensatz zu Platin-Clustern, die mit Diphenylphosphanoalkylphosphonaten (**1b**, **2b**) als Stabilisatoren synthetisiert wurden, können diese Cluster unter Luftsauerstoff viele Monate stabil in Lösung gehalten werden.

Alle Cluster, die in Lösung stabil sind, lassen sich durch Entfernen des Lösungsmittels isolieren und beliebig oft vollständig redispergieren. Sie sind hervorragend löslich in Wasser, welches zu der Formulierung eines Stabilisationsmodells führt, bei dem alle Liganden als amphiphile Teilchen Doppelschichten ausbilden. Bei allen Liganden, mit denen erfolgreich Clusterlösungen erhalten wurden, lassen sich mithilfe die-

ses Modells ihre Fähigkeiten zur Stabilisierung erklären. Die vorgestellten Bisphosphonate bilden keine Doppelschicht aus zwei Molekülen, sie tragen diese Eigenschaft in einem Molekül.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, den Cluster Pt(0)-TPPrP auf Aktivkohle zu adsorbieren. Die Cluster werden durch Röhren mit dem Trägerstoff auf dessen Oberfläche immobilisiert. Es ist gelungen, die Platin-Cluster erstmals der heterogenen Katalyse zugänglich zu machen.

Alle Platin-Cluster zeigen eine katalytische Aktivität bei Hydrierversuchen sowohl in der Zweiphasenkatalyse als auch in der heterogenen Katalyse.

Es konnte gezeigt werden, dass eine *in situ* oder *ex situ* Synthese der Cluster keinen Einfluss auf die TOFs hat. Ebenfalls ohne Einfluss ist das gewählte Metall/Ligand-Verhältnis. Die katalytischen Aktivitäten von phosphanoalkylphosphonat-stabilisierten Platin-Clustern liegen in einem Bereich von 1200 - 1800 h⁻¹ für die Hydrierung von 1-Hexen in der Zweiphasenkatalyse. Mit Cluster Pt(0)-DPPEP wurde ebenfalls erfolgreich im Zweiphasensystem *m*-Chlornitrobenzol zu *m*-Chloranilin mit einer TOF von 50 h⁻¹ reduziert. Vergleichbar gute Aktivitäten zeigt auch der neuartige Cluster Pt(0)-TPPrP in der Zweiphasenkatalyse. Die Hydrierung von *m*-Chlornitrobenzol erfolgt mit einer TOF von 50 h⁻¹, die von 1-Hexen von 2600 h⁻¹. Es konnte gezeigt werden, dass durch Substitution von 50 % des Clusterlösungsmittels Wasser durch Methanol die katalytische Aktivität etwa verdoppelt werden kann, jedoch auf Kosten der Stabilität der Cluster während der Katalyse. Die Steigerung der Aktivität ist bedingt durch die teilweise Mischbarkeit von Lösungsmittel und Substrat.

In der heterogenen Katalyse zeigt der immobilisierte Cluster Pt(0)-TPPrP/C hervorragende Eigenschaften als Hydrierkatalysator. Mit einer TOF von 200 000 h⁻¹ bei der Hydrierung von 1-Hexen liegt er im katalytisch aktiven Bereich des industriellen Katalysators Pt/C, welcher eine TOF von 180 000 h⁻¹ aufweist. Bei der Reduktion von *m*-Chlornitrobenzol zeigt sich das katalytische Potential des Clusters Pt(0)-TPPrP/C. Mit einer katalytischen Aktivität von 700 h⁻¹ ist er in der Lage, sich von den kommerziellen Katalysatoren Pt/C (300 h⁻¹) und Pt(0) EnCat™ abzuheben. Besonders der Katalysator Pt(0) EnCat™ zeigt mit einer TOF von 25 h⁻¹ lediglich eine katalytische Aktivität, die mit den Platin-Clustern in der Zweiphasenkatalyse vergleichbar ist.

Es konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass das bisherige Konzept zur Stabilisierung mit Phosphanoalkylphosphonaten (Phosphor(III) koordiniert an die Clusteroberfläche, die Phosphonatgruppe bedingt die Löslichkeit) nicht mehr gültig ist. Dies konnte anhand neuer Liganden ohne weiches Donoratom bewiesen werden.

Die Synthese neuer Liganden stellt somit einen wesentlichen Aspekt für zukünftige Forschungsziele dar. Besonders im Bereich stabilisierender Bisphosphonate ist die Kapazität der Fähigkeit zur Clusterstabilisierung nicht ausgeschöpft. Basierend auf dem Modell der Doppelschicht-Bildung bei Liganden mit nur einer Phosphonatgruppe, ist es mit hoher Wahrscheinlichkeit möglich, die Stabilisierungsfähigkeit der Bisphosphonate zu erhöhen. Möglich erscheint hierbei die Verlängerung der Alkylkette zwischen den Phosphonatgruppen. Resultierenden geringeren Wasserlöslichkeiten könnte durch Einführen von geminalen Phosphonatgruppen entgegengewirkt werden. Auch die Stellung der Phosphonatgruppen am Aromaten zueinander könnte im Rahmen zukünftiger Arbeiten variiert werden.

Ob die Stabilisierungsfähigkeit des dem Komplex **Pt-1b** nachempfundenen Bisphosphonats TerBP (**4**) durch Vergrößerung des hydrophoben Rückgrats erhöht werden kann, ist ebenfalls ein mögliches Ziel zukünftiger Untersuchungen. Obwohl es sich um ein Bisphosphonat handelt würde dann die Stabilisierung vermutlich über die Ausbildung einer Doppelschicht erfolgen.

Ebenfalls von Interesse werden die weiteren Untersuchungen zur Immobilisierung von Platin-Clustern auf Trägern sein. Nach der erfolgreichen Adsorption auf Aktivkohle stellt der Einsatz weiterer Trägermaterialien einen vielversprechenden Ansatz zur Synthese neuer, hoch aktiver Katalysatoren dar.

Ein großes Feld für weitere Arbeiten liefert der Einsatz der Cluster in der Katalyse. Neben dem Einsatz der Cluster in klassischen Pt-katalysierten Reaktionen wie der Hydrosilylierung ist vor allem der Einsatz heterogenisierter Platin-Cluster auf Aktivkohle in der Brennstoffzellentechnik denkbar. Mit dem Wissen um die Begrenztheit der Ressourcen der fossilen Brennstoffe ist gerade die Entwicklung neuer Katalysatoren für den Bereich der erneuerbaren Energien von großem Interesse und großem Wert.

D Experimenteller Teil

1 Allgemein

1.1 Arbeitsmethoden

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Anwendung der SCHLENK-Technik in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Kleine Flüssigkeitsvolumina wurden mittels Membranfilter der Firma Sartorius Marke Minisart (Porengröße 0.2 μm) filtriert. Größere Flüssigkeitsmengen wurden durch ein Glasknie mit Fritte geeigneter Porengröße filtriert. Alle flüssigen Edukte und Produkte sowie inerte Lösungsmittel wurden mittels Polyethylenspritzen mit Edelstahlkanülen gehandhabt.

Alle Glasgefäße und Magnetrührstäbe, die für die Clustersynthese benutzt wurden, sind zuvor mit siedendem Königswasser gereinigt worden um metallische Verunreinigungen zu entfernen. Metallische Verunreinigungen und beschädigte Oberflächen der Reaktionsgefäße können als Kristallisationskeime dienen und somit zu einem Ausfall von metallischem Platin(0) oder Bildung eines Metallspiegels führen.

1.2 Analytik

Die NMR-Spektren sind in deuterierten Lösungsmitteln unter Verwendung von 5 mm Glasröhrchen vermessen worden. Die chemischen Verschiebung σ wird in ppm angegeben und intern auf das Signal des unvollständig deuterierten Lösungsmittels referenziert.^[118] Die Aufnahmen der ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma BRUKER Modell Avance DRX 200 gemessen. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma BRUKER, Modell Avance DRX 500, aufgenommen. Die Kopplungskonstanten J in Hertz [Hz] werden in Form ihrer Beträge angegeben. Zur Bezeichnung der NMR-Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett) und m (Multiplett).

Die Kennzeichnung der Phosphor- und Kohlenstoffatome erfolgt gemäß Abbildung 63.

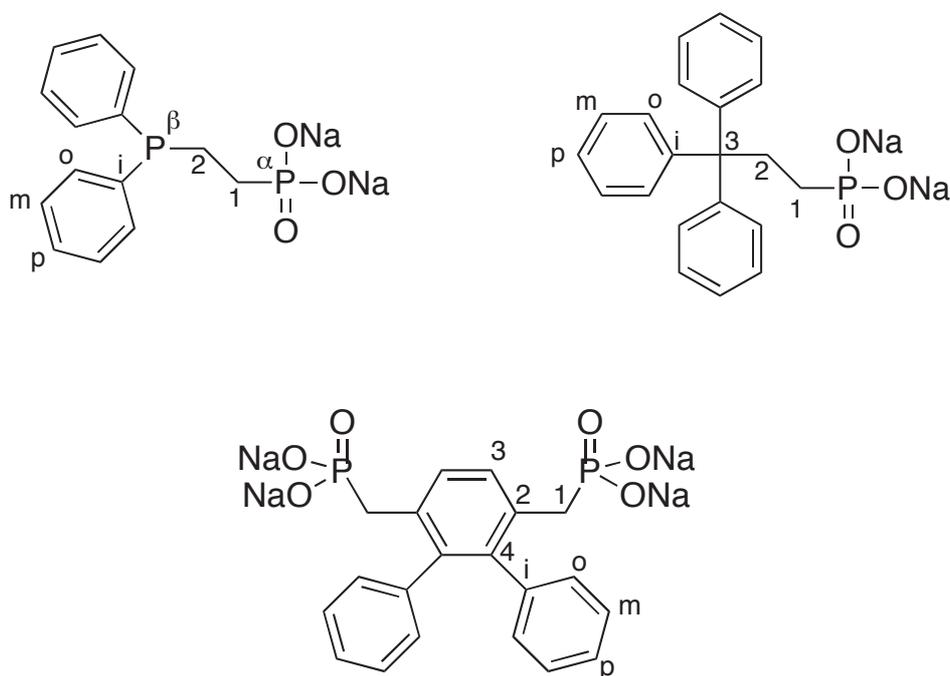


Abb. 63: Zuordnung der Phosphor- und Kohlenstoffatome

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer IFS 66 der Firma BRUKER aufgenommen. Die Proben wurden nach Verreiben mit KBr oder pur aufgenommen. Die FIR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer IFS 113V der Firma BRUKER aufgenommen. Diese Proben wurden als PE-Pressling vermessen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen ν [cm^{-1}] angegeben und ihre Intensität mit sehr stark (vs, engl. very strong), stark (s, strong), mittel (m, medium) und schwach (w, weak) bezeichnet.

EI- und FAB-Massenspektren wurden mit einem MAT 8200 Spektrometer der Firma FINNIGAN in einer 3-Nitrobenzylalkohol-Matrix aufgezeichnet, ESI-Massenspektren auf einem FINNIGAN LCQ Deca. Die Intensitäten in den Massenspektren werden in Prozent angegeben, wobei das größte Signal als 100 % definiert wird.

GC/MS(EI)-Spektren wurden auf einem Thermo FINNIGAN Trace GC-Ultra Trace DSQ aufgenommen. Der Gaschromatograph enthält eine 15 m lange Säule mit einem Durchmesser von 0.25 mm und einer DB5MS Phase. Die Injektionstemperatur betrug 220 °C, die Säulentemperatur wurde beginnend bei 50 °C mit 20 min^{-1} auf 250

°C erhöht. Als Intensität des Signals im Gaschromatogramm wird jeweils die prozentuale Fläche (% Area) aufgeführt.

MALDI-Massenspektren wurden auf einem BRUKER Ultraflex I TOF in einer 4-Hydroxy- α -cyanozimtsäure-Matrix aufgenommen.

UV-VIS-Spektren wurden mit einem Spektrometer Specord S100 der Firma ANALYTIK JENA aufgenommen.

C,H,N-Analysen wurden mit einem Elementaranalysator 2400 Serie II CHN der Firma PERKIN-ELMER im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Die Messungengenauigkeit beträgt ± 0.3 %. Die Angaben sind Gewichtsprozent.

Die HRTEM-Aufnahmen wurden freundlicherweise im Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen von Dr. W. Meyer-Zaika mit einem Transmissionselektronenmikroskop PHILIPS TEM CEM-200 FEG, Beschleunigungsspannung 200 kV, durchgeführt. Es wurde eine methanolische Probelösung auf ein mit Kohlenstoff bedecktes Kupfernetz aufgebracht und anschließend getrocknet.

Die Kristallstrukturdaten wurden aufgenommen bei 183(2) K an einem OXFORD Diffraction Xcalibur mit einem Rubindetektor bei einer Mo-K α -Strahlung ($k = 0.7107$ Å), welche durch Graphit monochromiert wurde.

1.3 Chemikalien

Chemikalien, deren Darstellung nicht aufgeführt ist, wurden entweder käuflich erworben oder waren im Arbeitskreis vorhanden. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Chemikalien ohne weitere Reinigung verwendet.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:

Diphenylphosphan nach BIANCO ET AL.^[119]

Arbuzov nach KOSOLAPOFF^[62]

DPPEP^{Na} nach ROUNDHILL ET AL.^[31]

2 Synthese der Liganden

2.1 Synthese von 3-Diphenylphosphanopropylidnatriumphosphonat 2b

2.1.1 Darstellung von 3-Diphenylphosphanopropylphosphonsäureethylester 2a

In einer Apparatur bestehend aus einem Dreihalskolben, Tropftrichter und zwei Stickstoffhähnen wird eine Lösung von Diphenylphosphan (2.0 g, 1.9 mL, 11 mmol) in Tetrahydrofuran (30 mL) auf 0 °C abgekühlt. *N*-Butyllithium (0.70 g, 6.9 mL, 11 mmol), wird innerhalb von zehn Minuten langsam zugetropft. Es entsteht eine rote Lösung, welche man für eine Stunde weiter unter Eis Rühren lässt. Anschließend wird die Lösung auf -78 °C abgekühlt und 3-Brompropanphosphonsäurediethylester zugegeben. Man rührt für eine weitere Stunde, wobei man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Dabei entfärbt sich die rote Lösung.

Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Die erhaltene weiße, viskose Substanz wird in Dichlormethan (30 mL) aufgenommen und zweimal mit Wasser (je 20 mL) gewaschen. Die organische Phase wird eingeeengt und das Produkt einer Kugelrohrdestillation unterworfen.

Man erhält 3-Diphenylpropanphosphonsäurediethylester als farblose, trübe viskose Substanz.

Sdp.: 220 °C (1.0×10^{-3} mbar)

Ausbeute: 2.4 g (61 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.5 - 7.3$ (m; 10H; C_6H_5), 4.2 - 3.9 (m; 4H; OCH_2), 2.2 - 2.1 (m; 2H; C^xH_2), 2.0 - 1.6 (m; 4H; $\text{C}^{y,z}\text{H}_2$), 1.3 (t; $J = 7.1$ Hz; 6H; CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz, CDCl_3): $\delta = 32.4$ (d; $^4J_{\text{PP}} = 2.9$ Hz; P^α); -16.2 (d, $^4J_{\text{PP}} = 2.9$ Hz; P^β).

2.1.2 Darstellung 3-Diphenylphosphanopropyldinatriumphosphonat **2b**

In einer Apparatur bestehend aus einem Zweihalskolben mit Septum und Stickstoffhahn wird **2a** (2.0 g, 5.5 mmol) in Dichlormethan (15 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Man gibt Bromtrimethylsilan (3.6 mL, 28 mmol) dazu und rührt für eineinhalb Stunden, wobei man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Man entfernt das Lösungsmittel und entstandenes Bromethan im Hochvakuum.

Der zähe weiße Rückstand wird in einem Dreihalskolben mit Stickstoffhahn und Glasknie in Dichlormethan (20 mL) gelöst und mit Natriumhydroxid-Lösung (0.10 M, 11 mL, 11 mmol) versetzt. Man rührt für eine Stunde, wobei das weiße Produkt ausfällt.

Man entfernt die Lösungsmittel im Vakuum und wäscht den weißen Rückstand mit n-Hexan (2x je 15 mL) und Dichlormethan (1x 15 mL). Das Produkt wird anschließend für zwei Tage mit einem Wasserbad (80 °C) an der Ölpumpe getrocknet und man erhält 3-Diphenylphosphanopropyldinatriumphosphonat **2b** als weißes Pulver, welches gering hygroskopisch ist.

Ausbeute: 1.5 g (77 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O): $\delta = 7.5 - 7.3$ (m; 10H; C_6H_5), 2.2 - 2.1 (m; 2H; C^xH_2), 1.7 - 1.4 (m; 4H; $\text{C}^y,z\text{H}_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz, D_2O): $\delta = 22.7$ (d; $^4J_{\text{PP}} = 3.4$ Hz; P^α); -16.9 (d, $^4J_{\text{PP}} = 3.4$ Hz; P^β).

IR (KBr): 3387 br, 2936 m, 1584 w, 1480 w, 1432 s, 1244 w, 1089 vs, 982 vs, 742 s, 695 s.

MS (+c ESI-MS, CHOOH): $m/z = 309$ [(M - 2Na⁺ + 3H⁺)⁺].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 Hz, D_2O): 138.0 (d; $J_{\text{CP}} = 6.7$ Hz ; $\underline{\text{C}}^i$), 133.0 (d; $J_{\text{CCP}} = 17.7$ Hz; $\underline{\text{C}}^o$), 129.5 (s; $\underline{\text{C}}^p$), 129.2 (d; $J_{\text{CCCP}} = 7.0$ Hz; $\underline{\text{C}}^m$), 31.5 (dd; $J = 129.3, 12.3$ Hz; $\underline{\text{C}}^1$); 28.8 (dd; $J = 17.6, 6.0$ Hz Hz; $\underline{\text{C}}^3$), 21.4 (dd; $J = 16.0, 3.2$ Hz ; $\underline{\text{C}}^2$).

2.2 Synthese von 3,6-Bismethyldinatriumphosphonat-*o*-terphenyl 4

Bei dieser Synthese kann auf Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre verzichtet werden. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit von Bromtrimethylsilan sollten jedoch trockene Lösungsmittel verwendet werden.

2.2.1 Darstellung von 3,6-Dimethyl-*o*-terphenyl

In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadien-Dimer (2.5 g, 9.6 mmol) und Norbornadien (1.8 g, 19 mmol) in Chlorbenzol (20 mL) gelöst. Die Lösung wird für zweieinhalb Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei die Lösung zunächst rot, im Verlauf der Reaktion gelb wird. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Feststoff wird mit Methanol gekocht. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert. Das Filtrat wird auf ca. 1/4 seines Volumens am Rotationsverdampfer eingeeengt und zur Kristallisation kühl gestellt.

Ausbeute: 1.7 g (69 %)

Ausbeute: 2.4 g (61 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.2$ (s; 2H; C^3H), 7.2 - 6.9 (m; 10H; C_6H_5), 2.1 (s; 6H; CH_3).

MS (EI, 70 eV): m/z 258 (100 %, M^+), 243 (25 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 228 (8 %, $\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$).

2.2.2 Darstellung von 3,6-Bisbromomethyl-*o*-terphenyl

In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 3,6-Dimethyl-*o*-terphenyl (0.70 g, 2.7 mmol) und N-Bromsuccinimid (0.96 g, 5.7 mmol) in Tetrachlorkohlenstoff (25 mL) suspendiert. Es wird für eineinhalb Stunden unter Rückfluss erhitzt, die blassgelbe Suspension wird gelb. Nach dem Abkühlen wird das Succinimid abfiltriert. Das Filtrat wird auf ca. 5 mL Restvolumen am Rotationsverdampfer eingeeengt und mit Methanol auf etwa 30 mL verdünnt. Nach kurzer Zeit beginnt ein fein kristalliner Niederschlag auszufallen. Man lässt über Nacht auskristallisieren. Man erhält 3,6-Bisbromomethyl-*o*-terphenyl als feine hell-orangefarbene Nadeln.

Ausbeute: 0.53 g (47 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.6$ (s, 2H, C^3H), 7.3 - 7.0 (m; 10H; C_6H_5), 4.3 (s; 4H; C^1H_2).

MS (EI, 70 eV): m/z 416 (15 %, M^+), 335 (6 %, $\text{M}^+ - \text{HBr}$), 255 (100 %, $\text{M}^+ - 2 \text{HBr}$).

2.2.3 Darstellung von 3,6-Bismethylphosphonsäurediethylester-*o*-terphenyl 4a

In einem Zweihalskolben mit Destillationsapparatur und Stickstoffhahn werden 3,6-Bisbromomethyl-*o*-terphenyl (0.50 g, 1.2 mmol) in Phosphorigsäuretriethylester (2.0 g, 12 mmol) gelöst. Man erhitzt langsam auf 160 °C, die Lösung beginnt zu sieden. Man rührt bei dieser Temperatur für fünf Stunden und destilliert das entstehende Bromethan über eine Zinke ab. Nach dem Abkühlen wird überschüssiger Phosphorigsäuretriethylester im Hochvakuum entfernt und das Produkt solange mittels Ölpumpenvakuum getrocknet, bis man 3,6-Bismethylphosphonsäurediethylester als gelben Feststoff erhält.

Ausbeute: 0.51 g (80 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.6$ (s; 2H; C^3H), 7.2 - 7.0 (m; 10H, C_6H_5), 4.1 - 3.9 (m; 8H; OCH_2), 3.0 (d; $J = 20.7$ Hz; 4H; C^1H_2), 1.3 (t; $J = 7.1$ Hz; 12H; CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.1$ (s).

MS (EI, 70 eV): 530 (38 %, M^+), 501 (3 %, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 445 (1 %, $\text{M}^+ - 3 \text{C}_2\text{H}_5$), 394 (100 %, $\text{M}^+ - \text{PO}_3\text{C}_4\text{H}_{10}$), 379 (8 %, $\text{M}^+ - \text{PO}_3\text{C}_4\text{H}_{10} - \text{C}_2\text{H}_5$), 337 (8 %, $\text{M}^+ - \text{PO}_3\text{C}_4\text{H}_{10} - 2 \text{C}_2\text{H}_5$), 257 (53 %, $\text{M}^+ - 2 \text{PO}_3\text{C}_4\text{H}_{10}$).

2.2.4 Darstellung von 3,6-Bismethylphosphonsäure-*o*-terphenyl **4c**

In einem Zweihalskolben mit Septum und Stickstoffhahn wird zu 3,6-Bismethylphosphonsäurediethylester-*o*-terphenyl **4a** (0.15 g, 0.28 mmol) Dichlormethan (20 mL) gegeben und die Lösung auf -78 °C gekühlt. Dann gibt man dazu Bromtrimethylsilan (0.4 mL, 3 mmol) und rührt für zwei Stunden, wobei man die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Es entsteht eine orangefarbene Lösung. Durch Zugabe von Wasser (10 mL) wird die orangefarbene Lösung weiß. Man lässt noch für 1h rühren und entfernt dann die Lösungsmittel im Vakuum. Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 3,6-Bismethylphosphonsäure-*o*-terphenyl **4c** als beige-orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 75 mg (60 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3OD): $\delta = 7.5$ (s; 2H; C^3H), 7.0 - 6.9 (m, 10H, C_6H_5), 2.8 (d, $J = 20.7$ Hz, 4H, C^1H_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz, CD_3OD): $\delta = 25.7$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 Hz, CD_3OD): 144.2 (s; C^2), 141.4 (2; C), 132.2 (s; C^m), 130.4 (s; C^3), 128.8 (s; $\text{C}^{o,p}$), 127.7 (s; C^4) 33.4 (d; $J_{\text{CP}} = 136.2$ Hz; C^1).

MS (-c ESI-MS, CHOOH): $m/z = 417$ ($[\text{M} - \text{H}^+]$).

2.2.5 Darstellung von 3,6-Bismethyldinatriumphosphonat-*o*-terphenyl **4**

In einem Einhalskolben wird 3,6-Bismethylphosphonsäure-*o*-terphenyl **4c** (0.081 g, 0.19 mmol) in 10 mL Ethanol gelöst und mit Natronlauge (1 M, 0.8 mL, 0.8 mmol) versetzt. Man lässt für eine Stunde rühren, dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 3,6-Bismethyldinatriumphosphonat-*o*-terphenyl **4** als beigefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 47 mg (92 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O): $\delta = 7.6$ (s; 2H; C^3H), 7.2 - 6.9 (m, 10H, C_6H_5), 2.5 (d, $J = 18.8$ Hz, 4H, C^1H_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz, D_2O): $\delta = 19.6$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 Hz, D_2O): 141.6 (s; C^1), 133.5 (s; C^m), 131.3 (s; C^3), 128.9 (s; $\text{C}^{o,p}$), 127.7 (s; C^4); 126.2 (s; C^2) 34.2 (d; $J_{\text{CP}} = 128.5$ Hz; C^1).

MS (-c ESI-MS, CHOOH): $m/z = 417$ ($[\text{M} - 4 \text{Na}^+ + \text{H}^+]$)

(+c ESI-MS, CHOOH): $m/z = 529$ ($[\text{M} + \text{Na}^+]^+$), 507 ($[\text{M} + \text{H}^+]^+$).

C,H,N: gef.: C: 29.2, H: 4.9; ber. ($4 \times 10 \text{H}_2\text{O} \times 3.5 \text{NaOH}$): C: 29.1, H: 4.8.

2.2.6 Alkalische Hydrolyse des Phosphonsäurediethylesters **4a**

In einem Einhalskolben mit Rückflusskühler wird 3,6-Bismethylphosphonsäurediethylester **4a** (0.10 g, 0.18 mmol) werden in Natriumhydroxidlösung (1.0 M, 5.0 mL, 5.0 mmol) suspendiert und für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein heller Feststoff. Nach Umkristallisation aus heißem Ethanol erhält man 3,6-Bismethyldinatriumphosphonat-*o*-terphenyl **4** als beigefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 46 mg (45 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3OD): $\delta = 7.6$ (s; 2H; C^3H), 7.2 - 7.0 (m, 10H, C_6H_5), 2.5 (d, $J = 18.5$ Hz, 4H, C^1H_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz, CD_3OD): $\delta = 19.4$ (s).

2.3 Synthese von Bisdinatriumphosphonat-*p*-xylolester 5

Die Synthesen dieser Verbindung müssen nicht unter einer Stickstoffatmosphäre und Wasserausschluss durchgeführt werden.

2.3.1 Darstellung von Bisphosphonsäurediethylester-*p*-xylolester 5a

In einer Destillationsapparatur mit Zinke werden *p*-Bromxylolester (5.00 g, 18.9 mmol) und Phosphorigsäuretriethylester (12.5 g, 75.6 mmol) langsam auf 140 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für vier Stunden gerührt. Entstehendes Bromethan wird direkt über die Zinke abdestilliert. Nach Beendigung der Reaktion wird der überschüssige Phosphorigsäuretriethylester im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird mit Hexan (30 mL) versetzt und bis zum Rückfluss erhitzt. Es entstehen zwei Phasen, wobei aus der oberen hellen Phase beim Abdekantieren sofort weißer Niederschlag auskristallisiert. Die verbleibende untere braune Phase wird solange erneut mit Hexan gekocht und abdekantiert, bis nur noch wenig Rückstand in Form eines braunen Öles verbleibt. Man erhält Bisphosphonsäurediethylester-*p*-xylolester als weißen Feststoff.

Ausbeute: 5.5 g (88 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.3$ (s; 4H; C_6H_4), 4.1 - 3.9 (m; 8H; OCH_2), 3.2 (d; $J = 20.1$ Hz; 4H; C^1H_2), 1.3 (t; $J = 7.1$ Hz; 12H; CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.5$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): 130.6 (m; C^2), 130.3 (m; C^3), 62.5 (m; OC), 33.8 (d; $J_{\text{CP}} = 138.8$ Hz; C^1), 16.8 (m; CH_3).

MS (EI, 70 eV): m/z 378 (98 %, M^+), 242 (100 %, $\text{M}^+ - \text{PO}_3\text{C}_4\text{H}_{10}$), 104 (44 %, $\text{M}^+ - 2\text{PO}_3\text{C}_4\text{H}_{10}$).

2.3.2 Darstellung von Bisphosphonsäure-*p*-xylol 5b

In einem Einhalskolben mit Rückflusskühler wird Bisphosphonsäurediethylester-*p*-xylol (3.0 g, 9.1 mmol) in konzentrierter Salzsäure (50 mL) aufgenommen und für vier- einhalb Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt das Produkt als weißer Feststoff aus. Man filtriert den Feststoff ab und trocknet ihn bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank.

Bisphosphonsäure-*p*-xylol ist unlöslich in chlorierten Lösungsmitteln, niederen Alkoholen und Wasser, jedoch löslich in Dimethylsulfoxid.

Ausbeute: 1.9 g (78 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO): $\delta = 7.2$ (s; 4H; C_6H_4), 2.9 (d; $J = 19.9$ Hz; 4H; C^1H_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz, DMSO): $\delta = 22.6$ (s).

2.3.3 Darstellung von Bisdinatriumphosphonat-*p*-xylol 5

In einem Einhalskolben wird Bisphosphonsäure-*p*-xylol (1.0 g, 3.8 mmol) in Wasser (20 mL) suspendiert. Es wird Natriumhydroxidlösung (1.00 M, 15.2 mmol, 15.2 mL) zugegeben und es entsteht sofort eine klare farblose Lösung. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet. Man erhält Bisdinatriumphosphonat-*p*-xylol **5** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 1.3 g (97 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O): $\delta = 7.1$ (s; 4H; C_6H_4), 2.7 (d; $J = 18.3$ Hz; 4H; C^1H_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz, D_2O): $\delta = 19.4$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 Hz, D_2O): 135.3 (s; C^2), 129.5 (s; C^3), 37.1 (d; $J_{\text{CP}} = 124.2$ Hz; C^1).

MS (-c ESI-MS, CHOOH): $m/z = 265$ [(M -4 Na⁺ +3 H⁺)⁻].

2.4 Synthese von Bisdinatriumphosphat-1,6-hexan 7

Die Synthesen dieser Verbindung müssen nicht unter einer Stickstoffatmosphäre und Wasserausschluss durchgeführt werden.

2.4.1 Darstellung von Bisphosphonsäurediethylester-1,6-hexan 7a

1,6-Dibromhexan (12 g, 50 mmol, 7.6 mL) und Phosphorigsäuretriethylester (24.8 g, 149 mmol, 25.6 mL) werden in einer Destillationsapparatur mit Zinke langsam auf 150 °C erhitzt. Die Lösung wird für fünf Stunden bei dieser Temperatur gerührt und entstehendes Bromethan kontinuierlich abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird überschüssiger Phosphorigsäuretriethylester im Ölpumpenvakuum entfernt und das verbleibende viskose Öl mittel Kugelrohrapparatur destilliert. Man erhält Bisphosphonsäurediethylester-1,6-hexan als klares, farbloses Öl.

Sdp.: 240 °C (3 x 10⁻³ mbar)

Ausbeute 14 g (78 %)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.1 - 3.8 (m; 8H; OCH₂), 1.7 - 1.3 (m; 12H; C¹⁻⁶H₂), 1.2 - 1.1 (m; 12H; CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (82 MHz, CDCl₃): δ = 33.3 (s).

¹³C{¹H}-NMR (126 Hz, CDCl₃): 61.6 (d; J_{COP} = 6.5 Hz; OC), 30.3 (d; J_{CCP} = 16.6 Hz; C²), 25.9 (d; J_{CP} = 140.7 Hz; C¹), 33.8 (d; J_{CP} = 138.8 Hz; C¹), 22.5 (d; C³), 16.7 (d, J_{CCOP} = 5.9 Hz, CH₃).

MS [MALDI-TOF, DIT (CHCl₃) 1:10]: m/z = 359 [(M + H)⁺].

2.4.2 Darstellung von Bisphosphonsäure-1,6-hexan 7b

Bisphosphonsäurediethylester (12.0 g, 33.5 mmol) wird in einem Einhalskolben mit Rückflusskühler mit konzentrierter Salzsäure (50 mL) für sechs Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird von der klaren Lösung im Ölpumpenvakuum das Lösungsmittel entfernt. Man erhält einen wachsartigen weißen Feststoff. Dieser Feststoff wird für 30 Minuten in Dichlormethan (20 mL) gerührt und filtriert. Nach Trocknen im Vakuumofen bei 80 °C erhält man Bisphosphonsäure-1,6-hexan als feinen weißen, trockenen Feststoff. Die freie Säure ist bereits sehr gut wasserlöslich, ebenfalls sehr gut löslich in niederen Alkoholen und Dimethylsulfoxid. In Tetrahydrofuran, Aceton, Pentan und Dichlormethan ist Bisphosphonsäure-1,6-hexan hingegen unlöslich.

Ausbeute: 4.6 g (54 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O): $\delta = 1.8 - 1.3$ (m; 12H; C^{1-6}H_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz, D_2O): $\delta = 33.5$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 Hz, D_2O): 29.4 (d; $J_{\text{CCP}} = 16.6$ Hz; $\underline{\text{C}}^2$), 26.4 (d; $J_{\text{CP}} = 133.6$ Hz; $\underline{\text{C}}^1$), 22.5 (d; $J_{\text{CCCP}} = 4.9$ Hz; $\underline{\text{C}}^3$).

2.4.3 Darstellung von Bisdinatriumphosphonat-1,6-hexan 7

Bisphosphonsäure-1,6-hexan (1.0 g, 4.1 mmol) werden in einem Einhalskolben in Wasser (20 mL) gelöst und mit Natriumhydroxidlösung (1.00 M, 16.3 mmol, 16.3 mL) versetzt. Man lässt für eine Stunde rühren und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Der weiße Rückstand wird für 20 Minuten in Methanol gerührt, abfiltriert und getrocknet. Man erhält Bisdinatriumphosphonat-1,6-hexan als weißen trockenen Feststoff, welcher nur in Wasser löslich ist.

Ausbeute: 0.65 g (48 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O): $\delta = 1.5 - 1.1$ (m; 12H; C^{1-6}H_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz, D_2O): $\delta = 33.5$ (s).

2.5 Synthese von 2-Diphenylphosphanoxyethylidinatrimphosphonat **11**

2-Diphenylphosphanoxyethylidinatrimphosphonat · 1.5 H₂O **1b** (17 mg, 0.047 mmol) wird in Wasser (5 mL) gelöst und mit Wasserstoffperoxid (30%ig, 0.1 mL, 0.9 mmol) versetzt. Man lässt für 10 Minuten rühren und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum. Nach dem Trocknen erhält man **11** als weißen trockenen Feststoff.

¹H-NMR (200 MHz, D₂O): δ = 7.8 - 7.4 (m; 10H; C₆H₅), 2.7 - 2.5 (m; 2H; C²H₂), 1.7 - 1.4 (m; 4H; C¹H₂).

³¹P{¹H}-NMR (82 MHz, D₂O): δ = 44.3 (d; ²J_{PP} = 63.4 Hz; P^α); 21.5 (d, ²J_{PP} = 63.4 Hz; P^β).

MS (+c ESI-MS, CHOOH): : m/z = 355 [(M + 2 Na⁺ + H⁺)⁺], 333 [(M + Na⁺ + 2H⁺)⁺], 311 [(M + 3H⁺)⁺].

2.6 Synthese von 3-Triphenylpropyldinatriumphosphonat 12

2.6.1 Darstellung von 3-Triphenylpropylphosphonsäurediethylester 12a

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und zwei Stickstoffhähnen wird Triphenylmethan (11.2 g, 46.0 mmol) in thf (50 mL) gelöst und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Dann wird langsam *n*-Butyllithium (29.0 mL, 46.4 mmol) innerhalb von 20 Minuten zugetropft. Die entstehende rote Suspension wird für zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend kühlt man auf -78 °C ab und gibt 2-Bromethylphosphonsäurediethylester (11.2 g, 46.0 mmol) dazu. Man rührt für weitere zwei Stunden unter langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur. Die rote Suspension entfärbt sich währenddessen zu einer gelben Lösung. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und erhält ein gelbes Öl. Man nimmt das Rohprodukt in Dichlormethan auf (30 mL) und wäscht die organische Phase dreimal mit Wasser (je 10 mL) um das entstandene Lithiumbromid zu entfernen. Man entfernt erneut das Lösungsmittel im Vakuum und reinigt das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation. Man erhält 3-Triphenylpropylphosphonsäurediethylester **12a** als gelbes, hochviskoses Öl.

Sdp.: 220 °C (3×10^{-3} mbar)

Ausbeute: 6.9 g (37 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.4 - 7.1$ (m; 15H; C_6H_5), 4.2 - 3.9 (m; 4H; OCH_2), 3.0 - 2.8 (m; 2H; C^2H_2), 1.6 - 1.4 (m; 2H; C^1H_2), 1.3 (m; $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz; 6H; CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.9$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 Hz, CDCl_3): 145.3 (s; C^i), 128.0 (s; C^m), 127.0 (s; C^o), 125.0 (s; C^p), 60.5 (d; $J_{\text{COP}} = 6.5$ Hz; OC), 55.5 (s, C^3), 31.6 (d; $J_{\text{CCP}} = 2.5$ Hz; C^2), 21.3 (d; $J_{\text{CP}} = 139.7$ Hz; C^1), 15.4 (s; CH_3).

MS (EI, 70 eV): $m/z = 408$ (1 %, M^+), 243 (100 %, Ph_3C^+), 165 (79 %, Ph_2C^+).

2.6.2 Darstellung von 3-Triphenylpropylphosphonsäure **12b**

In einem Zweihalskolben mit Stickstoffhahn und Septum wird 3-Triphenylpropylphosphonsäurediethylester **12a** (5.1 g, 12 mmol) in Dichlormethan (25 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Frisch destilliertes Bromtrimethylsilan (7.7 g, 50 mmol) wird zugegeben und die Lösung für zwei Stunden unter langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Wasser (15 mL) zur Hydrolyse des Silylesters zugegeben. Man lässt für eine Stunde rühren, währenddessen das weiße Produkt ausfällt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt gereinigt durch Umfällen aus Ethanol mit Wasser. Man erhält 3-Triphenylpropylphosphonsäure **12b** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 3.5 g (79 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3OD): $\delta = 7.4 - 7.1$ (m; 15H; C_6H_5), 3.0 - 2.8 (m; 2H; C^2H_2), 1.5 - 1.3 (m; 2H; C^1H_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz, CD_3OD): $\delta = 31.2$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 Hz, CD_3OD): 148.3 (s; $\underline{\text{C}}$), 130.7 (s; $\underline{\text{C}}^m$), 129.5 (s; $\underline{\text{C}}^o$), 127.6 (s; $\underline{\text{C}}^p$), 58.2 (s; $\underline{\text{C}}^3$), 34.7 (s; $\underline{\text{C}}^2$), 25.5 (d; $J_{\text{CP}} = 137.0$ Hz; $\underline{\text{C}}^1$).

2.6.3 Darstellung von 3-Triphenylpropyldinatriumphosphonat **12**

3-Triphenylpropylphosphonsäure **12b** (2.0 g, 5.7 mmol) wird in einem Einhalskolben in Dichlormethan (20 mL) gelöst und Natronlauge (1.00 M, 11.4 mmol, 11.4 mL) zugegeben. Man rührt für 30 Minuten, um das Produkt vollständig zu fällen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende weiße Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 3-Triphenylpropyldinatriumphosphonat **12** als weißes nicht hygroskopisches Pulver.

Ausbeute: 1.5 g (67 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3OD): $\delta = 7.5 - 7.1$ (m; 15H; C_6H_5), 3.1 - 2.9 (m; 2H; C^2H_2), 1.4 - 1.2 (m; 2H; C^1H_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (82 MHz, CD_3OD): $\delta = 24.0$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 Hz, CD_3OD): 149.7 (s; $\underline{\text{C}}^1$), 131.2 (s; $\underline{\text{C}}^m$), 129.0 (s; $\underline{\text{C}}^o$), 126.9 (s; $\underline{\text{C}}^p$), 58.8 (s; $\underline{\text{C}}^3$), 36.9 (s; $\underline{\text{C}}^2$), 28.1 (d; $J_{\text{CP}} = 129.3$ Hz; $\underline{\text{C}}^1$).

MS (+c ESI-MS, CHOOH): : $m/z = 353$ [(M - 2 Na^+ + 3 H^+) $^+$].

C, H, N-Analyse: gef.: C: 51.0, H: 6.1 ber. (für **12** x 5.5 H_2O): C: 50.9, H: 6.1.

2.6.4 Kristallisation von 3-Triphenylpropyldinatriumphosphonat **12**

Aus einer gesättigten Lösung von 3-Triphenylpropyldinatriumphosphonat **12** in Wasser wird durch tropfenweise Zugabe einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung der Ligand gefällt. Dann wird solange tropfenweise Wasser zugefügt, bis der Ligand gerade wieder in Lösung geht. Man entfernt langsam das Lösungsmittel durch Ausfrieren in einer mit flüssigen Stickstoff gekühlten Kühlfalle. Über Nacht bilden sich rautenförmige Kristalle.

3 Synthese der Komplexe

3.1 Darstellung von *cis*-[PtCl₂{2-Ph₂P(CH₂)₂P(O)(OEt)₂}₂] Pt-1a

In einem Schlenkkolben löst man Pt(COD)Cl₂ (20 mg, 0.053 mmol) und 2-Diphenylphosphonsäurediethylester **1a** (37 mg, 0.11 mmol) in 5 mL abs. Dichlormethan. Man lässt für eine Stunde rühren. Das Lösungsmittel wird anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhält einen weiß bis beige-farbenen, leicht klebrigen Feststoff.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.6 - 7.2 (m; 20H; C₆H₅), 4.2 - 3.9 (m; 8H; OCH₂), 2.8 - 2.5 (m; 4H; C²H₂), 2.2 - 1.9 (m; 4H; C¹H₂), 1.3 - 1.2 (m; 12H; CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (82 MHz, CDCl₃): δ = 29.7 (m; P^α), 10.4 (d; J_{PtP} = 3654 Hz; P^β).

(FAB, NBA): m/z = 931 [(M - Cl)⁺], 894 [(M - 2Cl - H)⁺].

3.2 Darstellung von *cis*-Na₂[Pt{Ph₂P(CH₂)₂(PO₃)₂}₂] Pt-1b

In einem Schlenkrohr werden 2-Diphenylphosphanoethylidinatiumphosphonat **1b** (174 mg, 0.477 mmol) und Platin(II)chlorid (63.8 mg, 0.240 mmol) bei a) in Wasser / Methanol (je 5 mL) oder bei b) in Wasser (10 mL) gerührt. Nach einer Stunde wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält **Pt-1b** als weißen bis leicht cremefarbenen Feststoff.

Ausbeute: a) 153 mg (82 %)

¹H-NMR (200 MHz, CD₃OD): δ = 7.4 - 7.0 (m; 20H; C₆H₅), 2.7 - 2.5 (m; 4H; C²H₂), 1.5 - 1.3 (m; 4H; C¹H₂).

³¹P{¹H}-NMR (82 MHz, CD₃OD): δ = 19.9 (m; P^α), 0.6 (s; P^β), 0.6 (d, J_{PtP} = 3840 Hz; P^β).

MS (+c ESI-MS, CHOOH): m/z = 782 [(M - 2 Na⁺ + 3 H⁺)⁺], 804 [(M - Na⁺ + 2H⁺)⁺],

(-c ESI-MS, CHOOH): m/z = 780 [(M - 2 Na⁺ + H⁺)⁻], 802 [(M - Na⁺)⁻],

(FAB, NBA): m/z = 782 [(M - 2 Na⁺ + 3 H⁺)⁺], 804 [(M - Na⁺ + 2H⁺)⁺].

IR (KBr): 3406 br, 1482 w, 1436 s, 1288 w, 1126 vs, 1103 vs, 951 vs, 746 s, 701 s.

3.3 Darstellung von *cis*-Na₂[Pt{Ph₂P(CH₂)₃(PO₃)₂} Pt-2b

In einem Schlenkrohr werden 2-Diphenylphosphanopropylidinatrimphosphonat **2b** (106 mg, 0.301 mmol) mit Platin(II)chlorid (39.9 mg, 0.150 mmol) bei a) in Wasser / Methanol (je 5 mL) oder bei b) Wasser (10 mL) gelöst und für eine Stunde gerührt. Man filtriert die Lösung und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man *cis*-Na₂[Pt{Ph₂P(CH₂)₃(PO₃)₂} Pt-2b als weißen Feststoff.

Ausbeute: 102 mg (80 %)

¹H-NMR (200 MHz, CD₃OD): δ = 8.0 - 7.0 (m; 20H; C₆H₅), 2.6 - 1.0 (m; 12H; C^{1,2}H₂).

³¹P{¹H}-NMR (82 MHz, CD₃OD): δ = 29.7 (m; P^α), 2.2 (m; P^β), 2.2 (d; J_{PtP} = 3840 Hz; P^β).

MS (MALDI-TOF, CH₃OH): m/z = 854 [(M + 2 Na⁺ + H⁺)⁺], 832 [(M + Na⁺ + 2H⁺)⁺],

810 [(M - 2 Na⁺ + 3 H⁺)⁺],

(+c ESI-MS, CHOOH): m/z = 807 [(M - 2 Na⁺ + 3 H⁺)⁺].

IR (KBr): 3387 br, 1480 w, 1432 s, 1244 w, 1121 vs, 1088 vs, 981 vs, 720 s, 694 s.

4 Synthese der Platin-Cluster

4.1 Synthese von Pt(0)-DPPEP

4.1.1 *in situ*

In ein Zweihalskolben mit Gashähnen wird K_2PtCl_4 (10 mg, 0.024 mmol) und **1b** (4 mg, 0.01 mmol) eingewogen und sekuriert. Die Feststoffe werden in bidestilliertem Wasser (10 mL) gelöst und unter atmosphärischem Wasserstoffdruck für fünf Tage gerührt. Die Lösung färbt sich innerhalb weniger Stunden braun.

Alternativ kann als Reduktionsmittel Methanol (5 mL) verwendet werden. Die Braunfärbung erfolgt sehr langsam und es wird erst im Verlauf mehrerer Wochen eine dunkelbraune, leicht trübe Lösung erhalten. Es wird anschließend Wasser (5 mL) zugegeben und der pH-Wert mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge auf pH 8 erhöht. Man erhält eine klare tiefbraune Lösung.

4.1.2 *ex situ*

K_2PtCl_4 (10 mg, 0.024 mmol) und **Pt-1b** (21 mg, 0.024 mmol) werden in einem Zweihalskolben mit Gashähnen in bidestilliertem Wasser (10 mL) gelöst und unter einer Wasserstoffatmosphäre für fünf Tage reduziert. Die Lösung färbt sich innerhalb weniger Stunden braun.

4.2 Synthese von Pt(0)-DPPPP *in situ*

In einen Zweihalskolben mit Stickstoffhähnen wird K_2PtCl_4 (30 mg, 0.072 mmol) und **2b** (7 mg, 0.02 mmol) eingewogen und in bisdest. Wasser (10 mL) gelöst. Die Lösung wird unter atmosphärischem Wasserstoffdruck für fünf Tage reduziert. Die Lösung färbt sich innerhalb weniger Stunden braun.

4.3 Synthese von Pt(0)-Bisphosphonat 4-8

4.3.1 Pt(0)-TerBP

In ein Schlenkrohr werden PtCl₂ (10 mg, 0.037 mmol) und **4** (61 mg, 0.074 mmol) eingewogen und Methanol (5 ml) zugegeben. Die Suspension färbt sich innerhalb einer Stunde dunkelbraun. Nach Rühren für weitere 12 Stunden wird bidest. Wasser (5 mL) zugegeben und der pH-Wert mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge auf pH 8 erhöht. Man erhält zunächst eine dunkelbraune klare Lösung, aus der im Laufe eines Tages Platin(0) vollständig ausfällt.

4.3.2 Pt(0)-XylBP

In ein Schlenkrohr werden PtCl₂ (10 mg, 0.037 mmol) und **5** (26 mg, 0.075 mmol) eingewogen und Methanol (5 ml) zugegeben. Die Suspension färbt sich innerhalb einer Stunde dunkelbraun. Nach Rühren für weitere 12 Stunden wird bidest. Wasser (5 mL) zugegeben und der pH-Wert mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge auf pH 8 erhöht. Man erhält zunächst eine dunkelbraune klare Lösung, aus der im Laufe weniger Tage Platin(0) teilweise ausfällt.

4.3.3 Pt(0)-BenzBP

In ein Schlenkrohr werden PtCl₂ (10 mg, 0.037 mmol) und **6** (25 mg, 0.076 mmol) eingewogen und Methanol (5 ml) zugegeben. Die Suspension färbt sich innerhalb weniger Minuten dunkelbraun. Nach Rühren für weitere 12 Stunden wird bidest. Wasser (5 mL) zugegeben und der pH-Wert mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge auf pH 8 erhöht. Man erhält zunächst eine dunkelbraune klare Lösung, aus der im Laufe weniger Tage Platin(0) teilweise ausfällt.

4.3.4 Pt(0)HexBP

In ein Schlenkrohr werden PtCl_2 (10 mg, 0.037 mmol) und **7** (38 mg, 0.046 mmol) eingewogen und Methanol (5 ml) zugegeben. Die Suspension färbt sich innerhalb weniger Minuten dunkelbraun. Nach Rühren für weitere 12 Stunden wird bidest. Wasser (5 mL) zugegeben und der pH-Wert mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge auf pH 8 erhöht. Man erhält eine dunkelbraune klare Lösung, aus der im Laufe mehrerer Tages Platin(0) langsam beginnt teilweise auszufallen.

4.3.5 Pt(0)EtBP

In ein Schlenkrohr werden PtCl_2 (10 mg, 0.037 mmol) und **8** (21 mg, 0.075 mmol) eingewogen und Methanol (5 ml) zugegeben. Die Suspension färbt sich innerhalb einer Stunde dunkelbraun. Nach Rühren für weitere 12 Stunden wird bidest. Wasser (5 mL) zugegeben und der pH-Wert mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge auf pH 8 erhöht. Man erhält zunächst eine dunkelbraune klare Lösung, aus der im Laufe eines Tages Platin(0) vollständig ausfällt.

4.4 Synthese von Pt(0)-Aminophosphonat

4.4.1 Stabilisierung mit Diphenylaminoethylphosphonat **9**

In einen Zweihalskolben mit Stickstoffhähnen werden K_2PtCl_4 (10 mg, 0.024 mmol) und **9** (8 mg, 0.02 mmol) in Wasser (10 mL) gelöst. Die Lösung wird unter atmosphärischen Wasserstoffdruck gerührt. Innerhalb weniger Stunden wird die Lösung dunkelbraun. Innerhalb eines Tages ist die Koagulation der Cluster zu beobachten. Platin(0) fällt vollständig aus.

Wird das eingesetzte Metallsalz variiert und $PtCl_2$ (6 mg, 0.02 mmol) eingesetzt, so erfolgt bei Reduktion mit Wasserstoff ein Ausfall von unlöslichem Platin(0) innerhalb weniger Minuten. Der Wechsel des Reduktionsmittels zu Methanol (5 mL) ergab ebenfalls keine stabilen Clusterlösungen, auch nicht, wenn das Volumen mit Wasser verdoppelt wurde und der pH-Wert auf 8 erhöht wurde.

4.4.2 Stabilisierung mit Ethylaminophosphonat **10**

In einen Zweihalskolben mit Stickstoffhähnen werden K_2PtCl_4 (10 mg, 0.024 mmol) und **10** (5 mg, 0.02 mmol) in Wasser (10 mL) gelöst. Die Lösung wird unter atmosphärischen Wasserstoffdruck gerührt. Innerhalb weniger Stunden wird die Lösung dunkelbraun. Innerhalb eines Tages ist die Koagulation der Cluster zu beobachten. Es kommt zu einer vollständigen Fällung des von Platin(0).

Wird das eingesetzte Metallsalz variiert und $PtCl_2$ (6 mg, 0.02 mmol) eingesetzt, so erfolgt bei Reduktion mit Wasserstoff ein Ausfall von unlöslichem Platin(0) innerhalb weniger Minuten. Der Wechsel des Reduktionsmittels zu Methanol (5 mL) ergab ebenfalls keine stabilen Clusterlösungen, auch nicht, wenn das Volumen mit Wasser verdoppelt wurde und der pH-Wert auf 8 erhöht wurde.

4.5 Synthese von Pt(0)-ODPPEP

K_2PtCl_4 (10 mg, 0.024 mmol) und **11** (8 mg, 0.02 mmol) werden in einem Zweihalskolben mit Gashähnen in bisdestilliertem Wasser (10 mL) gelöst. Die Lösung wird für 5 Tage unter einer Wasserstoffatmosphäre gerührt. Die Lösung färbt sich innerhalb weniger Stunden braun.

4.6 Synthese von Pt(0)-TPPrP

Platin(II)chlorid (10 mg, 0.037 mmol) und **12** (30 mg, 0.061 mmol) werden in einem Schlenkrohr zunächst sekuriert und anschließend in Methanol (5 mL) suspendiert. Die Suspension wird innerhalb einer Stunde mittel- dunkelbraun. Die Suspension wird über Nacht gerührt. Anschließend wird bidestilliertes Wasser (5 mL) zugegeben. Die Suspension wird klar. Man erhöht den pH-Wert mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge auf pH 8. Man erhält eine stabile, tiefbraune Clusterlösung.

Für den Einsatz in der Katalyse wird der Cluster durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als Feststoff isoliert und in Wasser redispergiert. Das zugegebene Volumen des Wassers entspricht der zuvor im Vakuum entfernten Volumen des Wasser/Methanol-Gemischs.

4.7 Immobilisierung von Pt(0)-TPPrP auf Aktivkohle

Eine Lösung von Pt(0)-TPPrP, wird gemäß Kapitel 4.6 synthetisiert. Zu der erhaltenen tiefbraune Lösung (10 mL) wird Aktivkohle (193 mg, 30 % H_2O) gegeben und für einige Stunden gerührt, bis sich die Lösung vollständig entfärbt hat. Nach dem Abzentrifugieren der immobilisierten Cluster, wird der erhaltene schwarze Feststoff solange mit Methanol gewaschen, bis im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum kein TPPrP mehr detektiert werden kann (3-4 Mal). Pt(0)-TPPrP/C wird anschließend im Vakuumoven bei 80 °C getrocknet. Die Beladung der Aktivkohle mit Platin beträgt 5.3 % Pt/C, 1.0 g Aktivkohle enthalten 53 mg (0.027 mmol) Platin(0).

5 Katalysen

5.1 Zweiphasenkatalyse

Die Katalysen bei erhöhtem Wasserstoffdruck (20 bar) wurden in einem Edelstahlauto-
klaven mit 100 mL Glaseinsatz und magnetischer Rührung durchgeführt. Bei Hy-
drierungen unter geringem Wasserstoffüberdruck (0.2 bar) wurde die Katalyse in ei-
nem 50 mL Schlenkrohr mit magnetischer Rührung durchgeführt.

Auf inertes Arbeiten wurde bei den Katalysen verzichtet. Die Volumina wurden mittels
Einwegspritzen mit geeigneten Gesamtvolumina abgemessen. Vor Beginn der Kata-
lyse wurde jeweils einmal mit Wasserstoffgas gespült.

5.1.1 Hydrierung von 1-Hexen

In den Glaseinsatz des Edelstahlauto-
klaven werden jeweils 1.0 mL Clusterlösung
gegeben. Dies entspricht folgenden Stoffmengen:

**Tabelle 10: Für die Hydrierung von 1-Hexen eingesetzten Stoffmengen des jeweiligen Kataly-
sators**

Pt(0)-DPPEP <i>in situ</i>	2.4 μmol
Pt(0)-DPPEP <i>in situ</i> korr.	1.8 μmol
Pt(0)-DPPEP <i>ex situ</i>	2.4 μmol
Pt(0)-DPPPP <i>in situ</i>	7.2 μmol
Pt(0)-DPPPP <i>in situ</i> korr.	6.2 μmol
Pt(0)-ODPPEP	2.4 μmol
Pt(0)-TPPrP	3.7 μmol

Zu der Clusterlösung wurde anschließend 1-Hexen (2.0 mL, 16 mmol) gegeben.
Nach dem Spülen mit Wasserstoff werden 20 bar Wasserstoff aufgedrückt und bei
Raumtemperatur für 20 Minuten unter Rühren hydriert. Anschließend wird der Auto-
klav entspannt, die organische Phase vorsichtig abgetrennt und IR-spektroskopisch
untersucht. Das IR-Spektrum des Substrats wird mit dem des reinen 1-Hexens ver-
glichen und die Intensitäten der C=C-Valenzschwingung ins Verhältnis gesetzt.

Anhand der Abnahme der Bande der C=C-Schwingung lässt sich der Umsatz ermitteln:

$$\text{Anteil Hexen (\%)} = \text{Intensität 1-Hexen} / \text{Intensität Substrat} \times 100$$

5.1.2 Hydrierung von *m*-Chlornitrobenzol

In ein Schlenkrohr werden jeweils 1.0 mL Clusterlösung Pt(0)-DPPEP (2.4 μmol) oder Pt(0)-TPPrP (3.7 μmol) gegeben. Dazu wird eine Lösung von *m*-Chlornitrobenzol in Hexan (2.0 mL, 0.50 mol/L) gegeben. Nach Spülen mit Wasserstoff wird ein leichter Überdruck (0.2 bar) aufgespresst und bei Raumtemperatur für 0.5 h unter Rühren hydriert. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und mittels GC/MS analysiert. Die Berechnung des Umsatzes erfolgt aus der Ermittlung des Verhältnisses der aromatischen Signale von Produkt und Edukt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

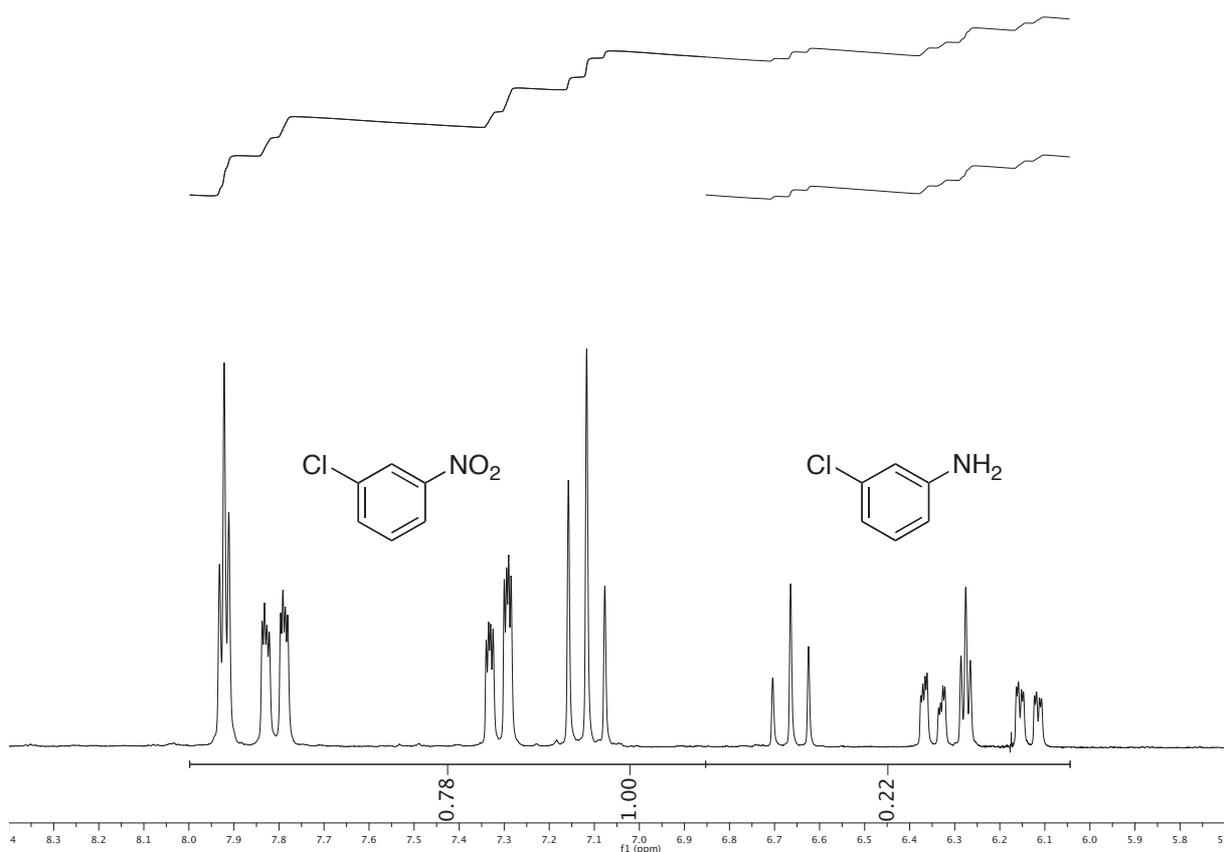


Abb. 64: $^1\text{H-NMR}$ einer Katalyselösung nach der Hydrierung von *m*-Chlornitrobenzol

5.2 Heterogene Katalyse

Die heterogenen Katalysen bei erhöhtem Wasserstoffdruck (20 bar) wurden in einem Edelstahlautoklaven mit 100 mL Glaseinsatz und magnetischer Rührung durchgeführt. Die Hydrierung bei geringem Wasserstoffüberdruck (0.2 bar) wurden in einem 50 mL Schlenkrohr mit magnetischer Rührung durchgeführt. Alle Volumina wurden mit Einwegspritzen geeigneter Gesamtvolumina abgefüllt. Die Katalysen wurden nicht unter inerten Bedingungen durchgeführt, vor Beginn der Katalyse wurde einmal mit Wasserstoff gespült.

5.2.1 Hydrierung von 1-Hexen

In ein Schlenkrohr wird Pt(0)-TPPrP/C (10 mg, 0.0027 mmol) oder Pt/C (5 mg, 0.002 mmol) eingewogen. Es wird 1-Hexen (4.0 mL, 32 mmol) zugegeben, mit Wasserstoff gespült und für 2 Minuten bei Raumtemperatur und 20 bar Wasserstoffdruck hydriert. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und mittels IR-Spektroskopie untersucht (vgl. Kap. 5.1.1)

5.2.2 Hydrierung von *m*-Chlornitrobenzol

In ein Schlenkrohr wird der jeweilige Katalysator eingewogen und mit dem Substrat *m*-Chlornitrobenzol (2.0 mL, 0.50 mol/L) versetzt. Nach vorherigem Spülen mit H₂ wird anschließend bei Raumtemperatur unter 0.2 bar Wasserstoffüberdruck hydriert.

Die Einwaagen, das Lösungsmittel des Substrates sowie der Reaktionszeit kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 11: Übersicht über die Reaktionsbedingungen für die Hydrierung von *m*-Chlornitrobenzol

Katalysator	Einwaage	Lösungsmittel <i>m</i> -Chlornitrobenzol	Reaktions- dauer
Pt(0)-TPPrP/C	5 mg, 0.001 mmol	thf	0.5 h
Pt(0)-TPPrP/C	5 mg, 0.001 mmol	Hexan	0.5 h
Pt(0) EnCat™	10 mg, 5.9 x 10 ⁻⁴ mmol	thf	5.0 h
Pt/C	7 mg, 0.003 mmol	thf	0.5 h

Nach Beenden der Reaktion wird die organische Phase abgetrennt und gemäß Kapitel 5.1.2 mittels GC/MS- und ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht.

6 Kristallstrukturdaten

6.1 3-Triphenylpropyldinatriumphosphonat (TPPrP^{Na})₂(H₂O)₁₇

Empirical formula	C ₄₂ H ₇₂ Na ₄ O ₂₃ P ₂
Formula weight	1098.90
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a [Å]	8.69271(16)
b [Å]	16.5739(3)
c [Å]	19.3218(4)
α [°]	84.7890(16)
β [°]	78.4421(16)
γ [°]	83.8493(15)
Volume [Å ³]	2704.70(9)
Z	2
Density (calculated) [Mg/m ³]	1.349
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.189
F(000)	1164
Crystal size [mm ³]	0.52 x 0.28 x 0.09
Crystal description	colourless plate
Theta range for data collection [°]	2.40 to 30.50
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 9, -22 ≤ k ≤ 23, -27 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	38259
Independent reflections	16465 [R(int) = 0.0310]
Reflections observed	10954
Criterion for observation	>2σ(I)
Completeness to theta	99.7 % to 30.50°
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9832 and 0.8806
Data / restraints / parameters	16465 / 0 / 744
Goodness-of-fit on F ²	0.965
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0419, wR2 = 0.0941
R indices (all data)	R1 = 0.0772, wR2 = 0.1020
Largest diff. peak and hole [e.Å ⁻³]	0.425 and -0.304

E Literaturverzeichnis

- [1] M. Albrecht, C. Evans, C. Raston, *Green Chem.* **2006**, *8*, 417-432.
- [2] T. Hofmann, *Chemie in unserer Zeit* **2004**, *38*, 24-35.
- [3] T. Graham, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1861**, *151*, 183-224.
- [4] W. Ostwald, *Colloid Polym. Sci.* **1907**, *1*, 331-341.
- [5] L. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693-2730.
- [6] G. Schmid, *Chemie in unserer Zeit* **1988**, *22*, 85-92.
- [7] G. Schön, U. Simon, *Colloid Polym. Sci* **1995**, *273*, 101-117.
- [8] A. Rössler, G. Skillas, S. Pratsinis, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *35*, 32-41.
- [9] H. Bönemann, R. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 2455-2480.
- [10] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1179-1201.
- [11] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757-3778.
- [12] D. Astruc, F. Lu, J. Aranzaes, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8062-8083.
- [13] L. Ott, R. Finke, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075-1100.
- [14] J. Aiken, R. Finke, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *145*, 1-44.
- [15] Y. Lin, R. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8335-8353.
- [16] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, *J. Mol. Catal. A* **1994**, *86*, 129-177.
- [17] H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 143-162.
- [18] J. Turkevich, P. Stevenson, J. Hillier, *Faraday Discuss.* **1951**, *11*, 55-75.
- [19] M. Watzky, R. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10382-10400.
- [20] M. Watzky, R. Finke, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3083-3095.
- [21] T. Martin, *Physics Reports* **1996**, *273*, 199-241.
- [22] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634-3642.
- [23] G. Guerrero, P. Mutin, F. Dahan, A. Vioux, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 113-120.
- [24] T. Schull, J. Fettingner, D. Knight, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6717-6723.
- [25] T. Schull, J. Fettingner, D. Knight, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1487-1488.
- [26] C. N. Kostelansky, J. J. Pietron, M.-S. Chen, W. J. Dressick, K. E. Swider-Lyons, D. E. Ramaker, R. M. Stroud, C. A. Klug, B. S. Zelakiewicz, T. L. Schull, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21487-21496.

- [27] B. Koeleman, S. Dezwart, A. Boers, B. Poelsema, L. Verheij, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 1152-1155.
- [28] S. Klütze, *Dissertation*, **1999**.
- [29] J. Gloeckler, S. Kluetzke, W. Meyer-Zaika, A. Reller, F. J. Garcia-Garcia, H.-H. Strehblow, P. Keller, E. Rentschler, W. Kläui, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 1164-1167.
- [30] M. Meyer, *Diplomarbeit*, **2006**.
- [31] S. Ganguly, J. Mague, D. Roundhill, *Inorg. Chem* **1992**, 3500-3501.
- [32] L. Elding, L. Olsson, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 69-74.
- [33] A. Henglein, M. Giersig, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6767-6772.
- [34] S. Ozkar, R. Finke, *Langmuir* **2002**, *18*, 7653-7662.
- [35] A. Weigt, S. Bischoff, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *102*, 91-102.
- [36] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie, Vol. 3. Auflage*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [37] J. Burgess, *metal ions in Solution*, Ellis Horwood Ltd, Chichester, **1978**.
- [38] K. Jensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, *229*, 225-251.
- [39] Z. Rohlik, P. Holzhauser, J. Kotek, J. Rudovsky, I. Nemeč, P. Hermann, I. Lukes, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2409-2423.
- [40] S. Alfs, *Dissertation in Vorbereitung*.
- [41] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870-2871.
- [42] H. Friebolin, *Ein-und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung, Vol. 4. vollst. überarb. u. aktualis. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [43] L. Quin, M. Gallagher, G. Cunkle, D. Chesnut, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3136-3143.
- [44] J. Thiem, B. Meyer, *Org. Magn. Resonance* **1978**, *11*, 50-51.
- [45] R. Wetzler, G. Kenyon, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, 287-288.
- [46] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung, Vol. 4. vollst. überarb. u. aktualis. Auflage*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2003**.
- [47] B. Drahoš, Z. Rohlík, J. Kotek, I. Císařová, *Dalton Trans.* **2009**, 4942-4953.
- [48] Y. Chen, D. Christensen, O. Nielsen, J. Hyldtoft, C. Jacobsen, *Spectrochim. Acta, Part A* **1995**, *51*, 595-602.
- [49] D. Adams, A. Westland, J. Gerratt, J. Chatt, *J. Chem. Soc.* **1964**, 734-739.
- [50] R. Gillard, M. Pilbrow, *Dalton Trans.* **1974**, 2320-2325.

- [51] S. Mastin, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1003-1005.
- [52] R. Goodfell, P. Goggin, D. Duddell, *J. Chem. Soc.* **1968**, 504-506.
- [53] K. Moedritzer, R. irani, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *22*, 297-304.
- [54] K. Tajima, L. Li, S. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5488-5495.
- [55] C. Mayer, M. Herve, H. Lavanant, J. Blais, F. Secheresse, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 973-977.
- [56] H. Lee, L. Kepley, H. Hong, T. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 618-620.
- [57] K. Mackenzie, *J. Chem. Soc.* **1960**, 473-483.
- [58] C. Gimbert, M. Moreno-Manas, E. Perez, A. Vallribera, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8305-8310.
- [59] A. Karschin, *Dissertation in Vorbereitung*.
- [60] G. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1971-1972.
- [61] J. Glöckler, *Dissertation*, **2007**.
- [62] G. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 109-111.
- [63] H. Zieger, I. Angres, D. Mathisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2580-2585.
- [64] D. Bright, D. Mathisen, H. Zieger, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3521-3524.
- [65] J. Werry, P. Lin, P. Assithianakis, H. Stamm, *J. Chem. Soc.* **1995**, 3103-3110.
- [66] P. Reider, P. Davis, D. Hughes, E. Grabowski, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3326-3334.
- [67] C. McKenna, M. Higa, N. Cheung, M. McKenna, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 155-158.
- [68] E. Riedel, *Anorganische Chemie, Vol. 7. Auflage*, de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [69] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *J. Macromol. Sci.* **1978**, *A12*, 1117-1141.
- [70] C. Hubert, A. Denicourt-Nowicki, J.-P. Guegan, A. Roucoux, *Dalton Trans.* **2009**, 7356-7358.
- [71] C. Hubert, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, D. Landy, B. Leger, G. Crowyn, E. Monflier, *Chem. Comm.* **2009**, 1228-1230.
- [72] S. Pradhan, D. Ghosh, L.-P. Xu, S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10622-10623.
- [73] M. Meyer, B. Spingler, W. Meyer-Zaika, A. Karschin, W. Kläui, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *in Vorbereitung*.

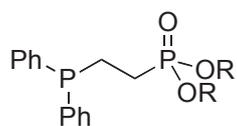
- [74] H. Lang, R. May, B. Iversen, B. Chandler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14832.
- [75] J. Niederer, A. Arnold, W. Hölderich, *Top. Catal.* **2002**, *18*, 265-269.
- [76] S. Kim, M. Kim, W. Lee, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7642-7643.
- [77] H. Kormann, G. Schmid, K. Pelzer, *Z. Anorg. All. Chem.* **2004**, *630*, 1913-1918.
- [78] M. Yashima, L. Falk, A. Palmqvist, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *268*, 348-356.
- [79] Schaueremann, J. Hoffmann, V. Johánek, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2643-2646.
- [80] K. Ebitani, Y. Fujie, K. Kaneda, *Langmuir* **1999**, *15*, 3557-3562.
- [81] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10657-10666.
- [82] T. Nishimura, N. Kakiuchi, M. Inoue, S. Uemura, *Chem. Comm.* **2000**, 1245-1246.
- [83] S. Bertarione, D. Scarano, A. Zecchina, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3603-3613.
- [84] M. Wagner, K. Köhler, L. Djakovitch, S. Weinkauff, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 319-326.
- [85] S. Pröckl, W. Kleist, M. Gruber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1881-1882.
- [86] Z. Zhou, Z. Huang, D. Chen, Q. Wang, N. Tian, S. Sun, *Angew. Chem.* **2010**, *49*, 411-414.
- [87] E. Antolini, T. Lopes, E. Gonzalez, *J. Alloys Compd.* **2008**, *461*, 253-262.
- [88] P. Hernández-Fernández, M. Montiel, P. Ocón, *Appl. Catal., B* **2010**, *99*, 343-352.
- [89] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, *Appl. Catal., A* **1998**, *173*, 259-271.
- [90] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [91] BASF,
<http://report.basf.com/2009/de/lagebericht/segmente/chemicals/produkte.html>,
25.08.2010
- [92] <http://www.ltc1.uni-erlangen.de/forschung/heterogeneous-catalysis.shtml>,
25.08.2010
- [93] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Vol. 5. vollst. überarb. und aktual. Auflage*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2004**.

- [94] B. Auch-Schwelk, C. Kohlpaintner, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *35*, 306-313.
- [95] W. Herrmann, C. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1993**, *32*, 1524-1544.
- [96] <http://www.ltc1.uni-erlangen.de/forschung/homogeneous-catalysis.shtml>,
28.08.2010
- [97] C. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738-4742.
- [98] X. Yuan, N. Yan, C. Xiao, C. Li, Z. Fei, Z. Cai, Y. Kou, P. J. Dyson, *Green Chem.* **2010**, *12*, 228-233.
- [99] K. Kim, D. Demberehnyamba, H. Lee, *Langmuir* **2004**, *20*, 556-560.
- [100] H. Fuhrmann, T. Dwars, G. Oehme, *Chemie in unserer Zeit* **2003**, *37*, 40-50.
- [101] M. Röper, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, *40*, 126-135.
- [102] H. Bönemann, W. Wittholt, J. Jentsch, A. Tilling, *New J. Chem.* **1998**, *22*,
713-718.
- [103] A. Iles, *Bus. Strat. Env.* **2008**, *17*, 524-535.
- [104] J. Clark, *Green Chem.* **2006**, *8*, 17-21.
- [105] P. Anastas, T. Williamson, *ACS Symposium Series* **1996**, *626*, 1-17.
- [106] C. Kohlpaintner, R. Fischer, B. Cornils, *Appl. Catal., A* **2001**, *221*, 219-225.
- [107] E. Finney, R. Finke, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2879-2887.
- [108] J. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 963-989.
- [109]
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_9/vlus/katalyse.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_9/kap9_13/kap913_2b.vscml.html, 27.08.2010
- [110]
http://www.reaxa.com/images/Product_information/fliers/pt%280%29%20enact%20flier.pdf, 20.08.2010
- [111]
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/adsorbentien/adsorbentien.vlu/Page/vsc/de/ch/10/adsorption/adsorbentien/technische_adsorbentien/technische_adsorbentien.vscml.html, 22.08.2010
- [112] Auskunft Hersteller Sigma-Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/germany.html>,
2006
- [113] Auskunft Hersteller Reaxa, <http://www.reaxa.com/>, 19.08.2010
- [114] W. Maier, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 135-260.

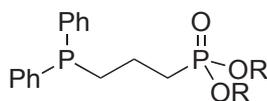
- [115] B. Poelsema, L. Brown, K. Lenz, L. Verheij, G. Comsa, *Surf. Sci.* **1986**, *171*, 395-400.
- [116] C. Lebrilla, W. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1606-1616.
- [117] Z. Yu, S. Liao, Y. Xu, B. Yang, D. Yu, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *120*, 247-255.
- [118] H. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [119] V. D. Bianco, S. Doronzo, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 161-163.

F Ausklapptafel I : Substanznummerierung und -bezeichnung

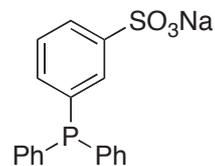
Liganden



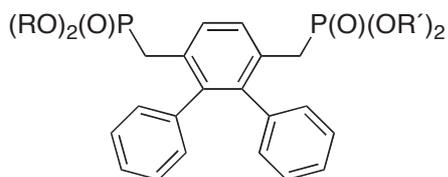
1a; R = Et
1b; R = H
1c; R = Na; DPPEPNa



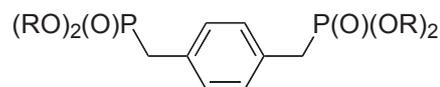
2a; R = Et
2b; R = H
2c; R = Na; DPPPPNa



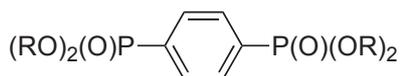
3; TPPMS



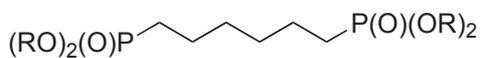
4a; R, R' = Et
4b; R = Et, R' = H
4c; R, R' = H
4d; R = Na; TerBPNa



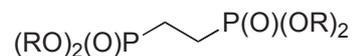
5a; R = Et
5b; R = H
5c; R = Na; XylBPNa



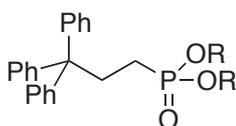
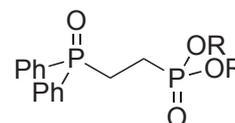
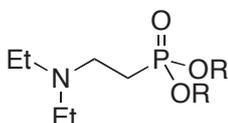
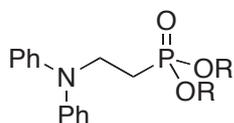
6; R = Na; BenzBPNa



7a; R = Et
7b; R = H
7c; R = Na; HexBPNa

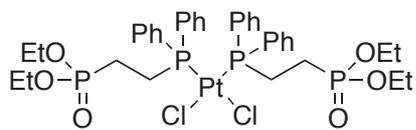


8; R = Na; EtBPNa

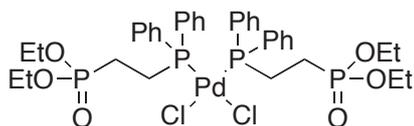


Ausklapptafel II : Substanznummerierung und -bezeichnung

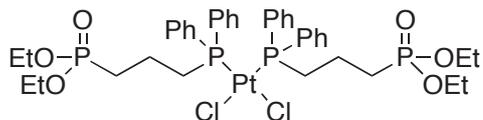
Komplexe



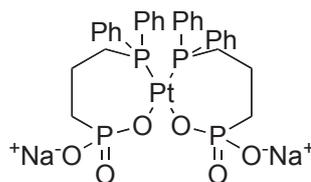
Pt-1a



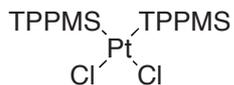
Pd-1a



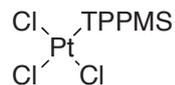
Pt-2a



Pt-2b



Pt-3a



Pt-3b

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die vorliegende Dissertation selbst und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe und dass ich diese in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Fakultät eingereicht habe. Ich habe bislang keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.