INAUGURAL-DISSERTATION

Zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

Liganden-stabilisierte Rhodium-Nanocluster

Synthese, Charakterisierung und elektrochemische Untersuchung

vorgelegt von

ARNDT KARSCHIN

Düsseldorf, im Mai 2011

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. W. Kläui

Korreferent: Prof. Dr. C. Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 22.06.2011

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2008 bis September 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. W. Kläui ausgeführt. In der Zeit von Oktober 2010 bis April 2011 wurden zusätzliche Untersuchungen am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf unter Leitung von Herrn Dr. K.J.J. Mayrhofer durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Kongressbeiträge:

A. Karschin, W. Kläui, B. Spingler, *Organic-inorganic hybrids as stabilization agents for Rhodium nanoclusters*, 2010, Symposium on Cooperative Effects in Chemistry, Münster; Deutschland.

Publikationen:

A. Karschin, W. Kläui, W. Peters, B. Spingler, *High yield synthesis and crystal structure determination of sodium triphenylphosphane monosulfonate (TPPMS^{Na})*, European Journal of Inorganic Chemistry **2010**, 942-946

Für meine Eltern

Sibylle & Jürgen Karschin

Any intelligent fool can make things bigger, more complex, and more violent, but it takes a touch of genius and a lot of courage to move in the opposite direction.

Albert Einstein

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Kläui, dass ich in seinem Arbeitskreis das spannende und interessante Thema der Nanopartikelsynthese bearbeiten durfte. Seine steten Bemühungen nicht nur als wissenschaftlicher Mentor zu fungieren sondern auch seiner Aufgabe als Dozent gerecht zu werden, trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Weiterhin bedanke ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. C. Ganter für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises AC I danke ich für die stets freundliche und offene Arbeitsatmosphäre und die zahlreichen Hilfestellungen bei fachlichen sowie präparativen Fragestellungen. Ein spezieller Dank gilt dahingehend Frau Dr. M. Richter sowie Herrn S. Alfs für eine sehr offene und freundliche Büroatmosphäre sowie Herrn Dr. P. Kunz und Herrn Dr. U. Beckmann für regelmäßige fachliche Unterstützung.

Ich danke Herrn P. Behm für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Dr. K.J.J. Mayrhofer für die Chance einen Einblick in das spannende Gebiet der Elektrochemie zu erhalten. Die offene Aufnahme in seinen Arbeitskreis sowie die intensive fachliche Unterstützung haben einen wesentlichen Beitrag zur Wertschöpfung dieser Arbeit geleistet.

Den Mitarbeitern der Gruppe „Elektrokatalyse“ danke ich für ein sehr entspanntes Arbeitsklima, sowie für zahlreiche fachliche Diskussionen und Anregungen.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Verwandten und Freunden für die anhaltende Unterstützung während des Studiums und der Promotion bedanken. Meinem Studienkollegen und Freund S. Klemm gilt ein spezieller Dank für die langjährige Unterstützung und Zusammenarbeit.

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die fundamentale Betrachtung der Synthese und Stabilisierung von wasserlöslichen Rh(0)-Nanopartikeln. Diesbezüglich wurden unterschiedliche Liganden hergestellt, deren charakteristische Eigenschaften bei der Synthese von Nanopartikeln zeigten, dass die stark koordinative Affinität eines Phosphans gegenüber Rh(I)-Spezies sowie der pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilisierung von Nanoclustern haben.

Die Synthese von Natrium(2-(diphenylamino)ethyl)phosphonat (**8b**) wurde erstmals im Rahmen dieser Arbeit beschrieben. Alle Synthesevorschriften der enthaltenen Liganden wurden kritisch betrachtet und teilweise deutlich verbessert.

Wird die einfache Clustersynthese ausgehend von Rhodium(III)chlorid mit Phosphanen als Stabilisatoren durchgeführt, so findet eine Redoxreaktion zwischen Rh(III) und dem Phosphan statt. Diese Reaktion, sowie die Analyse der dabei entstehenden Spezies wurden mit pH-potentiometrischen sowie UV/VIS- und NMR-spektroskopischen Methoden untersucht. Der Einsatz von monosulfoniertem Triphenylphosphan (**4a**) als Stabilisator zeigte weiterhin, dass bei der Reduktion mit Wasserstoff Hydridokomplexe entstehen, die nicht weiter zu Clustern reduziert werden können. Verbleibende Rh(III)-Spezies werden sehr wahrscheinlich durch die entstandenen Rhodium-Phosphan-Komplexe stabilisiert und stellen die Quelle für die Clustersynthese dar.

Der Einsatz der hier dargestellten Rh(0)-Cluster in der Hydrierungsreaktion von Benzol in einer Zweiphasenkatalyse zeigte eine hohe Aktivität der Nanopartikel. Weiterhin stieg die katalytische Aktivität der Cluster, wenn diese bei sehr hohen pH-Werten synthetisiert wurden. Es wird daher vermutet, dass der pH-Wert einen Einfluss auf die Partikelgröße und Morphologie der Cluster hat. Zetapotential-Messungen und theoretische Berechnungen unterstützen diesen Befund.

Elektrochemische Messungen haben gezeigt, dass die synthetisierten Rh(0)-Nanopartikel bezüglich der Sauerstoffreduktion katalytisch aktiv sind. Dabei verhalten sich die Nanopartikel wie polykristallines Rhodiummetall. Der entscheidende Vorteil einer sehr großen Oberfläche kann auch genutzt werden, wenn mehr als eine Monolage aufgetragen wird, wie elektrochemische Bestimmungen der aktiven Oberfläche gezeigt haben.

Summary

The fundamental analysis of the synthesis and stabilization of Rh(0)-nanoparticles in aqueous solution was the major aim of this work. By synthesizing several stabilizing agents and varying the conditions of cluster formation, it could be shown that both strong coordination of phosphine ligands to Rh(I)-species and the pH value are critical aspects for the stabilization mechanism.

As a novel ligand within the screening process, the synthesis of sodium (2-(diphenylamino)ethyl)phosphonate (**8b**) was first described in this work. Furthermore, the synthetic procedures of all ligands used were critically reviewed and in many cases improved.

When the synthesis mixture of nanoclusters contains Rhodium(III)chloride and a phosphine as starting materials, a redox reaction between Rh(III) and the phosphine occurs. This reaction and the analysis of the resulting species have been comprehensively studied with pH-potentiometric as well as UV/VIS- and NMR-spectroscopic methods. The use of monosulfonated triphenylphosphine (**4a**) as a stabilizer and hydrogen as the reducing agent showed the formation of Rh(I)-hydride complexes, being inert against further reduction. Remaining Rh(III)-species are most likely stabilized by rhodium(I)-phosphine complexes and constitute the source for the cluster synthesis.

The use of synthesized Rh(0)-clusters in the hydrogenation of benzene in a two-phase catalysis showed high activity. Furthermore, the catalytic activity of the clusters increased if they were synthesized at very high pH values. Therefore it is assumed that this parameter is of immediate influence concerning the particle size and morphology of the cluster. Zetapotential measurements and theoretical calculations consistently support this hypothesis.

Electrochemical measurements showed that the synthesized Rh(0)-nanoparticles are catalytically active for the reduction of oxygen. In these studies, the characteristic features of the nanoparticles were shown to be identical to polycrystalline rhodium metal. The determination of the electrochemically active surface has shown that the key advantage of a very large surface area is retained, even if more than one monolayer of particles is applied to the electrode surface.

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS XIV

FORMELSYMBOLE XVI

EINLEITUNG 1

1. Was ist Nano…? 1
2. Geschichte der Cluster und Kolloide 3
3. Stabilisatoren & Stabilisierungsmodelle von Metallclustern 4
4. Synthese und Anwendung von Rh(0)-Nanoclustern 6

ERGEBNISSE & DISKUSSION 9

1. Synthese wasserlöslicher Rh(0)-Nanopartikel mit Phosphino-Phosphonaten 9

1.1. Synthese von Natrium(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphonat (**1c**) 10

1.2. Rh(0)-Clustersynthese mit **1c** ausgehend von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ 14

1.2.1. Die Reaktion von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ in Wasser 14

1.2.2. Die Reaktion von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ mit **1c** 17

1.2.3. Strukturaufklärung & Charakterisierung von $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ 22

1.2.4. Die Rh(0)-Clustersynthese ausgehend von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ 27

1.2.5. Isolierung und Charakterisierung der Rh(0)-Cluster 29

1.3. Rh(0)-Clustersynthese ausgehend von $[\{Rh(COD)Cl\}_2]$ mit **1c** 34

1.3.1. Die Reaktion von $[\{Rh(COD)Cl\}_2]$ mit **1c** 34

1.3.2. Die Rh(0)-Clustersynthese ausgehend von $[Rh(COD)(\mathbf{1c})]^-$ 36

1.4. Synthese von Natrium(4-(diphenylphosphino)phenyl)phosphonat (**2c**) 38

1.5. Rh(0)-Clustersynthese mit dem Liganden **2c** 44

1.6. Rh(0)-Clustersynthese mit den Phosphanoxiden **1d** und **2d** 46

2. Synthese wasserlöslicher Rh(0)-Nanopartikel mit Phosphino-Sulfonaten 48

2.1. Synthese von Natrium-2-(diphenylphosphino)ethansulfonat (**3**) 49

2.2. Rh(0)-Clustersynthese mit dem Liganden **3** 49

2.3. Rh(0)-Clustersynthese mit sulfonierten Triphenylphosphanen 51

2.3.1. Synthese von Natrium-3-(diphenylphosphino)benzolsulfonat (**4a**) 51

2.3.2. Synthese von 3-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäure (**4c**) 57

2.3.3. Synthese von Natrium-3,3‘-(phenylphosphandiyl)dibenzolsulfonat (**5a**) 58

2.3.4. Synthese von Natrium-3,3‘,3‘‘-phosphantriyltribenzolsulfonat (**6a**) 60

2.3.5. NMR-spektroskopische Unterschiede der Liganden **4a**, **5a** & **6a** 61

2.3.6. Rh(0)-Clustersynthese mit sulfonierten Triphenylphosphanen 65
2.3.7. Katalytische Oxidation von **1c** und **4a** mit Wasser 71

3. Rh(0)-Clustersynthese mit Amino-Phosphonaten & Phosphonaten 74
3.1. Synthese von Natrium(2-(diphenylamino)ethyl)phosphonat (**7b**) 74
3.2. Synthese von Natrium(2-(diethylamino)ethyl)phosphonat (**8b**) 75
3.3. Rh(0)-Clustersynthesen mit den Liganden **7b** und **8b** 76

4. Rh(0)-Clustersynthesen bei konstanten pH-Werten 77

5. Charakterisierung und Anwendung von Rh(0)-Nanopartikeln 81
5.1. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie 81
5.2. Katalytische Hydrierung von Benzol mit Rh(0)-Clusterlösungen 86
5.3. Zetapotential-Messungen 91
5.4. Berechnungen eines idealen Rhodium(0)-Kuboktaeders 93
5.5. Elektrochemische Charakterisierung 95
5.5.1. Nicht-Faraday‘sche Ströme 98
5.5.1.1. Oberflächeneigenschaften der Cluster bei Potentialveränderungen 99
5.5.1.2. Variation der oberen Potentialgrenze 101
5.5.2. Faraday‘sche Ströme 102
5.5.2.1. Sauerstoffreduktion an Rh(0)-Partikeln mit dem Liganden **1c** 104
5.5.2.2. Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Rh(0)-Partikel 107
5.5.2.3. Beladungsvariation und spezifische katalytische Aktivität 109
5.5.3. Aktivierung & Degeneration der Rh(0)-Partikel 111

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 114

EXPERIMENTELLER TEIL 116

1. Allgemeines 116

2. Synthese der Liganden 118
2.1. Diphenylphosphan 118
2.2. Natrium(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphonat 119
2.2.1. Diethyl(2-bromoethyl)phosphonat **1a** 119
2.2.2. Diethyl(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphonat **1b** 120
2.2.3. Natrium(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphonat **1c** 121
2.2.4. Natrium(2-(diphenylphosphoryl)ethyl)phosphonat **1d** 122
2.3. Natrium(4-(diphenylphosphino)phenyl)phosphonat 123
2.3.1. Diethyl(4-bromophenyl)phosphonat **2a** 123
2.3.2. Diethyl(4-(diphenylphosphino)phenyl)phosphonat **2b** 124

2.3.3. Natrium(4-(diphenylphosphino)phenyl)phosphonat **2c** 125
2.3.4. Natrium(4-(diphenylphosphoryl)phenyl)phosphonat **2d** 126
2.4. Natrium-3-(diphenylphosphino)benzolsulfonat **4a** 127
2.4.1. Natrium-3-(diphenylphosphoryl)benzolsulfonat **4b** 128
2.4.2. 3-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäure **4c** 129
2.5. Natrium-3,3‘-(phenylphosphandiyl)dibenzolsulfonat **5a** 130
2.5.1. Natrium-3,3‘-(phenylphosphoryl)dibenzolsulfonat **5b** 131
2.6. Natrium-3,3‘,3‘‘-phosphantriyltribenzolsulfonat **6a** 132
2.6.1. Natrium-3,3‘,3‘‘-phosphoryltribenzolsulfonat **6b** 133
2.7. Natrium(2-(diphenylamino)ethyl)phosphonat **7b** 134
2.7.1. Diethyl(2-(diphenylamino)ethyl)phosphonat **7a** 134
2.7.2. Natrium(2-(diphenylamino)ethyl)phosphonat **7b** 135
2.8. Natrium(2-(diethylamino)ethyl)phosphonat **8b** 136
2.8.1. Diethyl(2-(diethylamino)ethyl)phosphonat **8a** 136
2.8.2. Natrium(2-(diethylamino)ethyl)phosphonat **8b** 137
2.9. Natrium-1,4-phenylendiphosphonat **9** 138
2.10. Natriumethan-1,2-diyldiphosphonat **10** 138

3. Synthese der Rhodium-Komplexe 139
3.1. Chlorido(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)dimer **12** 139
3.2. Bis(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)tetrafluoroborat **13** 139
3.3. Chlorido-tris(natrium-3-(diphenylphosphino)benzolsulfonat)rhodium(I) **14** 140
3.4. Chlorido-tris(natrium-3,3‘,3‘‘-phosphantriyltribenzolsulfonat)rhodium(I) **15** 141

4. Synthese von Rh(0)-Clusterlösungen 142
4.1. Synthese der Rh(0)-Clusterlösungen ausgehend von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ 142
4.2. Synthese der Rh(0)-Clusterlösungen ausgehend von $[\{Rh(COD)Cl\}_2]$ 142

5. Zweiphasenkatalyse 143

6. Benetzung von Kohlenstoffträgern mit Rh(0)-Clusterlösungen 143
6.1. Immobilisierung der Cluster auf hydrophilisierter Aktivkohle 143
6.2. Auftragung der Cluster auf HRTEM-Kupfernetze 145
6.3. Auftragung der Rh(0)-Cluster auf Elektroden der RDE 145

7. Elektrochemische Untersuchungen 146

LITERATURVERZEICHNIS 148

ÜBERSICHT WICHTIGER VERBINDUNGEN 155

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
ads.	adsorbiert
BuLi	1,6 molare Lösung von n-Butyllithium in Hexan
CCD	*engl.* “Charge Coupled Device”
COD	1,5-Cyclooctadien
CV	Cyclovoltammogramm
DFT	*engl.* “Density Functional Theory”
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESI	*engl.”*Electrospray Ionisation“
FID	*engl. “*Free Induction Decay”
HER	*engl. “*Hydrogen Evolution Reaction”
HOMO	*engl. “*Highest Occupied Molecular Orbital”
HOR	*engl. “*Hydrogen Oxidation Reaction”
HRTEM	*engl. “*High Resolution Transmission Electron Microscopy”
H_{UPD}	*engl. “*Hydrogen Under Potential Deposition”
IRFT	*engl. „*Inversion Recovery Fourier Transformation“
L	Ligand
LUMO	*engl. “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital“
MAR	Michaelis-Arbusov Reaktion
NMR	*engl. “*Nuclear Magnetic Resonance”
OER	*engl. “*Oxygen Evolution Reaction”
ORR	*engl. “*Oxygen Reduction Reaction”
ORTEP	*engl. “*Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot”
PE	Polyethylen
RDE	*engl. “*Rotating Disc Electrode”
RHE	*engl. “*Reversible Hydrogen Potential”
rpm	*engl. “*Rounds Per Minute”
TGA	Thermogravimetrische Analyse
thf	Tetrahydrofuran
TOF	*engl. “*Turn Over Frequency”
TPPMP	Triphenylphoshanmonophosphonat (**2c**)

TPPTS	Triphenylphosphantrisulfonat (**6a**)
UV/VIS	*engl.* “Ultraviolet / Visible”

Formelsymbole

α	Durchtrittsfaktor
a	Gitterkonstante
A	Fläche **oder** Stoffspezifische Konstante
c	Konzentration
C	Kapazität
δ	chemische Verschiebung **oder** Länge der Diffusionsschicht
d	Durchmesser
D	Diffusionskoeffizient
E	Potential
E_A	Aktivierungsenergie
f	Rotationsgeschwindigkeit
F	Faradaykonstante
G	Gibb'sche freie Enthalpie
H	Enthalpie
i	Stromstärke
i_0	Austauschstromdichte
I	Intensität des Streulichtes
j	Stromdichte
J	Kopplungskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
K	Stabilitätskonstante (Massenwirkungsgesetz)
λ	Wellenlänge
m	Masse
M	molare Masse **oder** Magnetisierung
n	Stoffmenge **oder** Brechungsindex
N	Anzahl Atome eines Clusters
N_A	Avogadrozahl
Ne	Oberflächenatome auf Kanten eines Clusters
Nσ	Oberflächenatome eines Clusters
Ns	Oberflächenatome auf quadratischen Flächen eines Clusters
Nt	Oberflächenatome auf dreieckigen Flächen eines Clusters

ω	Winkelgeschwindigkeit
p	Druck
q	Ladung
r	Radius
r_f	Rauheitsfaktor
R	universelle Gaskonstante **oder** Distanz zum Partikel
S	Entropie
θ	Winkel des gestreuten Lichtes
t	Zeit
T	Temperatur **oder** Relaxationszeit
v	Dimension (Schale) eines Clusters **oder** kinematische Viskosität
V	Volumen
W	Leistung

Einleitung

1. Was ist Nano…?

Ein immer größer werdendes mediales Interesse an den wissenschaftlichen Erfolgen und Neuerungen der sogenannten „Nanotechnologie“ hat dazu geführt, dass diese häufig als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts bezeichnet wird. Dabei ist der Begriff „Nanotechnologie“ nicht eindeutig definiert. So wird vielfach die Maßeinheit „Nanometer“ (10^{-9} m) als Mittelpunkt dieser Technologie dargestellt. Sicher ist diese Größeneinheit ein maßgebliches Charakteristikum, jedoch definiert eine physikalische Dimension noch keinen neuen Technologiebegriff. [1] Betrachtet man hingegen das Feld der Mikrotechnologie, so stellen diese im letzten Jahrzehnt gewonnenen technologischen Fortschritte genau diesen Sachverhalt dar. Die Verkleinerung von Transistoren (Mikrochips) oder chirurgischen Werkzeugen (Mikrochirurgie) brachte zum Teil herausragende technologische Neuerungen zu Tage. Es stellt sich folglich die Frage, ob die Nanotechnologie als Fortführung der Mikrotechnologie verstanden werden kann. Eine Arbeitsgruppe aus Wissenschaftlern aller wesentlichen an der Nanotechnologie beteiligten Fachbereiche um G. Schmid sah dies als nicht gerechtfertigt an und stellte folgende Definition auf:

„Nanotechnologie basiert auf den fortschreitenden Anwendungen der Nanowissenschaften. Die Nanowissenschaften befassen sich mit funktionalen Systemen, die auf der Nutzung von Bausteinen (engl. sub-units) mit spezifischen, größenabhängigen Eigenschaften der individuellen Bausteine oder eines Systems aus diesen basieren.“ [2]

Diese Definition beschreibt die Tatsache, dass allein die Verkleinerung eines Systems in den nanoskaligen Bereich kein Fortschritt im Sinne der Nanotechnologie ist. Nach der oben genannten Definition ist es ausschlaggebend, dass die Verkleinerung (meist in den nanoskaligen Bereich) eine Veränderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften hervorruft.

Diese Veränderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Materials bei dessen Verkleinerung in den Bereich von 0,1-10 nm wird dadurch hervorgerufen, dass die einzelnen Teilchen nur noch aus wenigen Atomen bestehen. Die elektronischen Eigenschaften dieser Verbände von wenigen Atomen sind sehr verschieden, verglichen mit einer Festkörperstruktur, bei der die Anzahl an Atomen in Bezug auf die elektronischen

Eigenschaften als nahezu unendlich angesehen werden kann. Durch das Verschmelzen von Atomorbitalen entstehen Molekülorbitale bei denen die Elektronen nicht mehr einem spezifischen Atom zugeordnet werden können, sondern über das Molekül verteilt sind. In einer makroskopischen Festkörperstruktur bei der sehr viele Atomorbitale miteinander wechselwirken, wird meist das Bändermodell herangezogen, da die einzelnen Molekülorbitale sehr ähnlich große Energien besitzen. Bei metallischen Leitern, in denen freie Molekülorbitale ähnlich große Energien besitzen wie die besetzten Molekülorbitale wird häufig von einem „freien Elektronengas“ gesprochen, da die Elektronen sich ohne oder nur geringen Energieaufwand im Leitungsband (freie Molekülorbitale) bewegen können. Werden, wie in Abbildung 1 dargestellt, die Dimensionen kinetischer Freiheit in den drei Raumrichtungen durch Verkleinerung der Festkörperstruktur begrenzt, so erhalten die Elektronen im Festkörper definierte Energiezustände. Diese Zusammenschlüsse von Atomen werden auf Grund ihrer definierten Energiezustände Quantenpunkte (engl. „quantumdots“) genannt und besitzen gegenüber dem makroskopischen Festkörper neue physikalisch-chemische Eigenschaften.

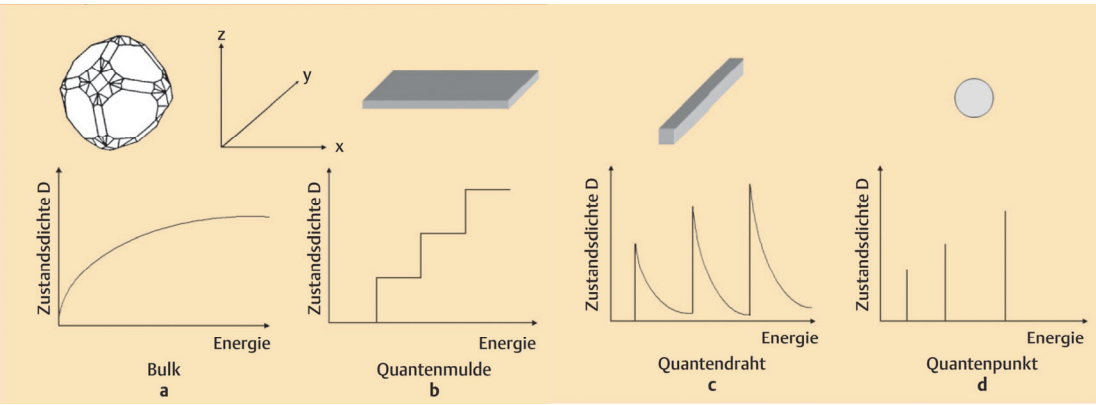


Abbildung 1: Einschränkung der dreidimensionalen Bewegungsfreiheit von Elektronen unterschiedlicher Energiezustände vom metallischen Festkörper zum Quantenpunkt [1].

Ein bekanntes und bereits ausführlich beschriebenes Phänomen, welches streng der oben stehenden Definition gehorcht, ist das Auftreten von Magnetismus bei Nanopartikeln der Metalle Eisen, Kobalt und Nickel. [3, 4] Dieser Magnetismus ist quantenmechanischer Natur und Resultat einer Austauschkopplung zwischen elektronischen Spinzuständen in magnetischen Domänen. Unterhalb einer kritischen Größe dieser magnetischen Domäne tritt anstelle von Ferromagnetismus spontan Paramagnetismus auf. [1]

Im Einklang mit dem von Schmid et al. definierten Begriff der Nanotechnologie wurden in den vergangenen zwanzig Jahren besonders die katalytischen Eigenschaften von Übergangsmetallclustern untersucht. [5, 6] Diese sind weder mit denen der metallischen Festkörper, noch mit denen der entsprechenden metallorganischen Komplexe zu vergleichen.

Alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Partikel besitzen eine Größe von weniger als 10 nm und sind in ihren Eigenschaften durch die größenbedingte Abkehr vom metallischen Bindungszustand beeinflusst. Folglich steht es im Einklang mit gängigen Definitionen, in dieser Arbeit stets von „Nanopartikeln“ bzw. „Nanoclustern“ zu sprechen.

2. Geschichte der Cluster und Kolloide

Lösungen von Gold-Partikeln und Pigmenten wurden schon vor über zweitausend Jahren zu ästhetischen Zwecken (Färben von Gläsern oder Keramiken) sowie Heilungsprozessen verwendet. [7] Einen entscheidenden Einfluss hatte dahingehend die von Faraday 1857 publizierte Synthese von Gold-Nanopartikeln durch Reduktion von $[AuCl_4]^-$ mit Phosphanen. [8, 9] Ein Pionier auf dem Gebiet der Kolloidforschung war ebenfalls Thomas Graham, der den Begriff des Kolloids (von griechisch κόλλα „Leim“ und εἶδος „Form, Aussehen“) maßgeblich prägte. [10, 11] Seine Definition beinhaltete im Wesentlichen die nicht vorhandene oder nur geringe Diffusion dieser Kolloide in Lösung. [12] Des Weiteren zeigen diese Partikel über lange Zeiträume nach seiner Definition keine Koagulation, was er als nicht vorhandene Separation von Aggregatzuständen beschrieb.

In den 1980er Jahren haben vor allem Arbeiten von Bönnemann et al. die Synthese von Metall-Nanopartikeln weit voran getrieben. [13-15] Sie variierten die Ausgangsverbindungen der Cluster, sowie deren Stabilisatoren und Reduktionsmittel. So war es ihnen möglich, eine Vielzahl an nanoskaligen Übergangsmetall-Partikeln zu synthetisieren, deren katalytische Eigenschaften sie umfassend untersuchten.

Heute gibt es ein breites Spektrum unterschiedlicher Ausgangsverbindungen zur Synthese von Nanopartikeln. Die wichtigsten Vertreter sind jedoch Verbindungen der Elemente aus den Nebengruppen 8-11 des Periodensystems, da ihre katalytischen Eigenschaften von hohem Interesse sind.

3. Stabilisatoren & Stabilisierungsmodelle von Metallclustern

Werden allgemeine Ansätze zur Synthese von metallischen Nanopartikeln betrachtet, unterscheidet man diese in mechanische Zerkleinerung von metallischen Aggregaten (physikalische oder „top-down“ Methode) sowie das Wachstum durch Aggregation von atomaren bzw. molekularen Verbindungen (chemische oder „bottom up“ Methode). Da physikalische Methoden meist zu breiten Größenverteilungen und damit schlecht definierbaren Eigenschaften führen, werden heute chemische Methoden bevorzugt. Die Entwicklung solcher Methoden brachte in den vergangenen Jahren verschiedene Konzepte hervor. Diese können grundsätzlich in folgende Kategorien unterteilt werden [16]:

- Abscheidung atomarer Metalldämpfe.
- Thermische, photochemische oder sonochemische Zersetzung metallorganischer Verbindungen.
- Entfernung von Liganden metallorganischer Komplexe in der Oxidationsstufe 0.
- Reduktion von Metallsalzen.

Die Reduktion von Übergangsmetallsalzen in Lösung ist heute die am weitesten verbreitete Methode um Nanopartikel zu synthetisieren. [16] So werden Clusterlösungen mit enger Größenverteilung erhalten. Die Reduktion dieser Ausgangsverbindungen geschieht in der Regel durch Alkohole (Methanol, Ethanol), Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Hydride ($NaBH_4$ oder KBH_4), Hydrazin oder Natriumcitrat.

Wegen ihrer hohen Oberflächenenergie [17, 18] tendieren Nanopartikel bei geringen Abständen zur Koagulation, d.h. Verschmelzung oder Verklumpung. Dabei sind van-der-Waals Kräfte ausschlaggebend, die mit der sechsten Potenz des Abstandes zwischen zwei Partikeln abnehmen. Aus diesem Grund ist es notwendig, die Partikel durch Stabilisatoren auf Abstand zu halten. Dies kann grundlegend durch elektrostatische Abstoßung oder sterische Abschirmung, wie in Abbildung 2 dargestellt, erfolgen. Gewährleisten Makromoleküle einen hohen Anteil sterischer Abschirmung und ionische Flüssigkeiten größtenteils elektrostatische Abschirmung, so weisen die meisten Stabilisatoren jedoch beide Effekte auf. Daher spricht man häufig auch von elektrosterischer Stabilisierung.

In den vergangenen zwanzig Jahren wurde eine Reihe von Stabilisatoren entwickelt, mit denen stabile, katalytisch aktive Clusterlösungen unterschiedlicher Elemente synthetisiert

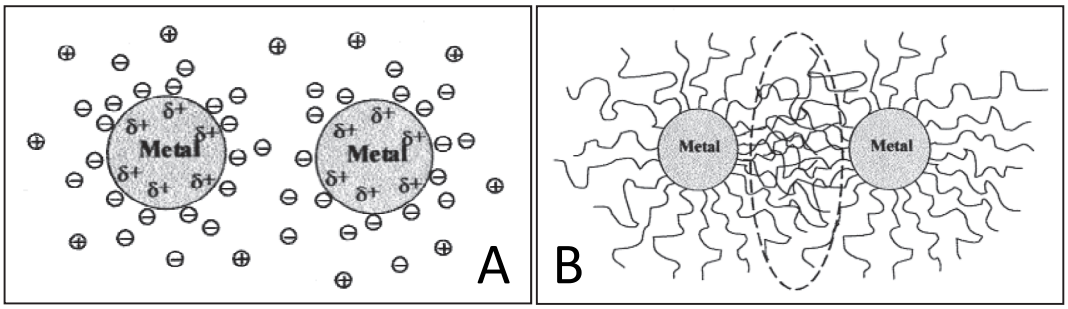


Abbildung 2: **Stabilisierungsmodelle für metallische Nanopartikel mit elektrostatischer Abstoßung (A) und sterischer Abschirmung (B) aus [16].**

werden konnten (siehe Abbildung 2). Dazu gehören vor allem Polymere, Tenside, Liganden, Cyclodextrine, Dendrimere und ionische Flüssigkeiten. Der Einsatz koordinierender Liganden ist daher von hohem Interesse, da die katalytischen Eigenschaften der Cluster durch deren Koordination an die Oberfläche beeinflusst werden. [19] Dementsprechend kann die Stabilisierung nicht ausschließlich durch die in Abbildung 2 beschriebenen Modelle erklärt werden.

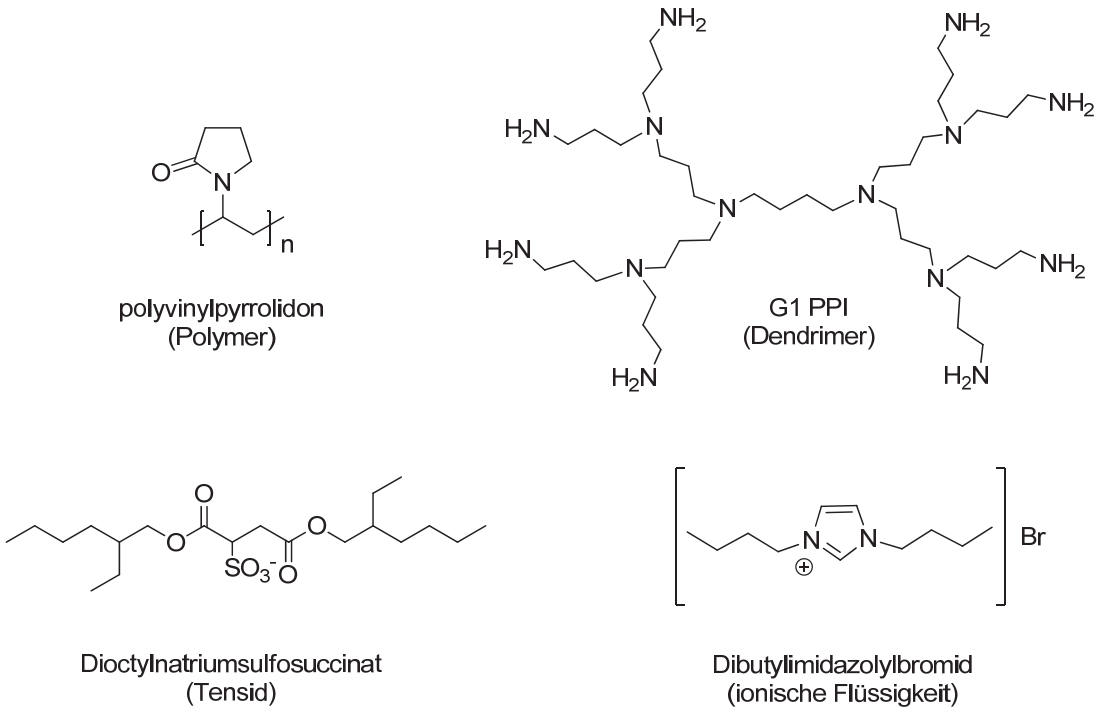


Abbildung 3: **Verschiedene Stabilisatoren für Metallcluster – Polymer [20], Dendrimer [21], Tensid [22], ionische Flüssigkeit [23, 24].**

4. Synthese und Anwendung von Rh(0)-Nanoclustern

Die Synthese von Rh(0)-Nanopartikeln wurde von Hirai et al. maßgeblich in den 1980er Jahren beeinflusst. Sie reduzierten wässrige $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$-Lösungen mit Methanol in Gegenwart von Polyvinylalkohol. Die erhaltenen Rh(0)-Nanocluster hatten einen Durchmesser von nur wenigen Nanometern und waren bezüglich Hydrierungsreaktionen deutlich aktiver als bisher beschriebene Katalysatoren. [25-27]

In den vergangenen 10 Jahren haben vor allem Schulz, Roucoux und Patin die Entwicklung und Synthese von Rh(0)-Nanopartikeln geprägt. Dabei fokussierten sie ihre Arbeit auf die Anwendung der Rh(0)-Clusterlösungen in der katalytischen Zweiphasen-Hydrierung von Aromaten. [28, 29] Hydrierungsreaktionen sind das breiteste Einsatzgebiet für Rhodium-Katalysatoren, einige andere Reaktionen sind jedoch auch erfolgreich mit Rh(0)-Nanopartikeln durchgeführt worden (siehe Abbildung 4).

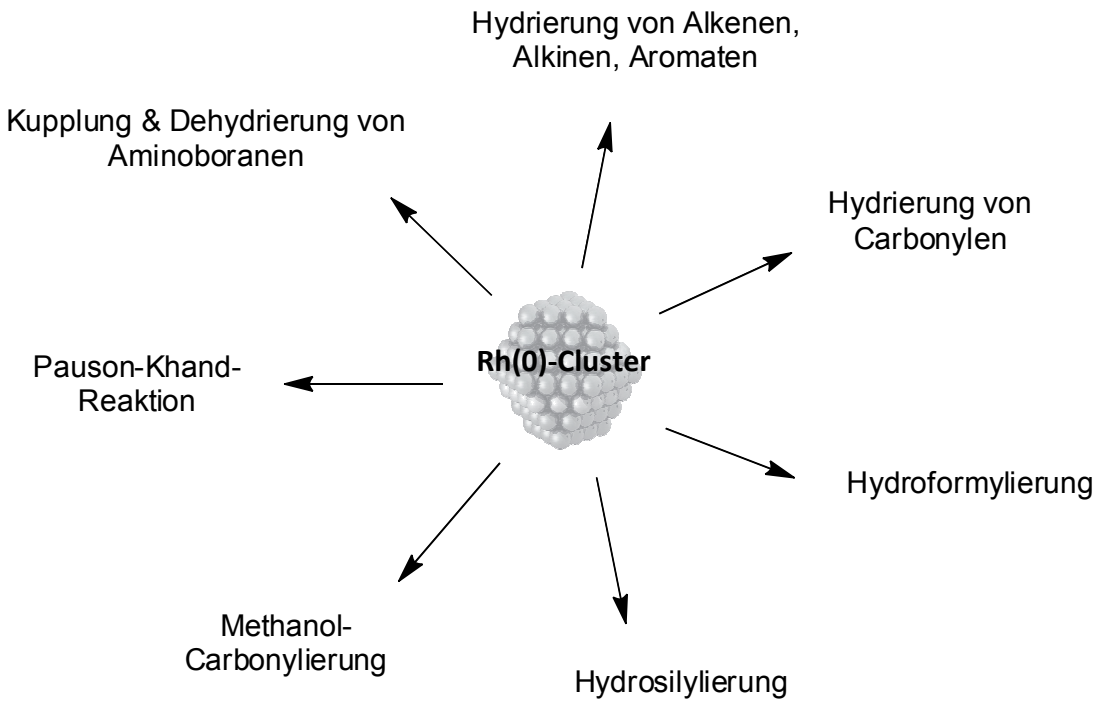


Abbildung 4: **Mit Rh(0)-Clustern beschriebene Katalysen – Hydrierungen [5, 30], Hydroformylierung [31], Hydrosilylierung [32], Methanol-Carbonylierung [33], Pauson-Khand-Reaktion [34], Kupplung & Dehydrierung von Aminoboranen [35-37].**

Der Einsatz von Phosphanliganden zur Stabilisierung von Metallclustern wurde vor allem von Schmid untersucht. [38-41] Larpent und Patin setzten in Hydrierungsversuchen von Olefinen das katalytische System $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$/TPPTS[1] im Verhältnis 1:3 ein. [42] Sie führten die katalytische Aktivität auf die Entstehung von Rh(0)-Metallpartikeln zurück, die aus einer Redoxreaktion zwischen Rh(III) und dem Phosphan, sowie anschließender H_2-Reduktion entstanden sind. Papadogianakis et al. beschrieben kürzlich hingegen die Hydrierung von Benzol unter Verwendung des identischen katalytischen Systems und zeigten, dass sich auch nach mehrfachen Hydrierungen keine Cluster bildeten, sondern die dem „Wilkinson"-Komplex[2] ähnlich Verbindung $RhCl(TPPTS)_3$ erhalten blieb. [43] Dieses Beispiel zeigt, dass das Verständnis für das Auftreten von Metallpartikeln immer noch nicht eindeutig etabliert worden bzw. vorhanden ist. Die von Finke propagierten vier Kriterien für metallische Nanocluster (spezifische Größe: 1-10 nm, definierte Oberflächenzusammen-setzung, reproduzierbare Synthese und Eigenschaften, isolierbar und redispergierbar: „bottleable") sind bereits in vielen Arbeitsgruppen etabliert [44], jedoch stellt die Charakterisierung mit analytischen Methoden entlang dieser Kriterien eine große Herausforderung dar. Insbesondere die geringe Größe und die Unbestimmtheit dieser im Rahmen der Größenverteilung, erfordern die komplementäre Anwendung modernster analytischer Methoden, um verschiedene Ansätze der Clustersynthese fundiert beurteilen zu können.

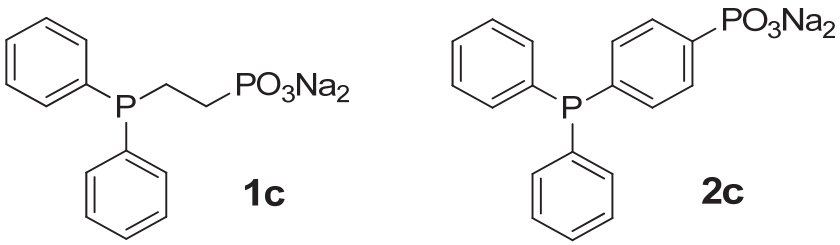
In der vorliegenden Arbeit wurde folglich angestrebt, ein breites Spektrum an analytischen Methoden für die Beurteilung der Stabilisierung von Rhodium-Nanopartikeln durch Phosphanliganden zur Anwendung zu bringen, welches sich von spektroskopischen über bildgebende zu elektrochemischen Methoden erstreckt.

[1] Triphenylphosphantrisulfonat **6c**
[2] Bei dem „Wilkinson"-Komplex handelt es sich um die Rh(I)-Verbindung $RhCl(PPh_3)_3$

Ergebnisse & Diskussion

1. Synthese wasserlöslicher Rh(0)-Nanopartikel mit Phosphino-Phosphonaten

Betrachtet man die Synthese von Rh(0)-Nanopartikeln in wässrigem Milieu unter Verwendung des Reduktionsmittels Wasserstoff, so zeigten Klützke und Glöckler, dass der in Schema 1 dargestellte anorganische Ligand Natrium(2-(diphenylphosphino)ethyl)-phosphonat (**1c**) in der Lage ist, katalytisch aktive Clusterlösungen zu stabilisieren. [45-48] Ein besonderes Charakteristikum dieses Liganden **1c** ist die Hemilabilität der Phosphonatgruppe bei der Koordination an Metallatome („dangling ligand“). Klützke berichtete erstmals, dass während der Hydrierung von Olefinen mit Rhodiumkomplexen dieses Liganden schwarzbraune Clusterlösungen entstanden, welche mit transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen charakterisiert wurden. Glöckler vertiefte diese Arbeiten und fand heraus, dass die Menge des eingesetzten Liganden sowie Druck und Temperatur während der Synthese einen Einfluss auf die Größe der entstandenen Metallcluster hatten. Die so erhaltenen Partikel waren monatelang in wässriger Lösung stabil und über vielfache Zyklen in der Hydrierung von Olefinen katalytisch aktiv.



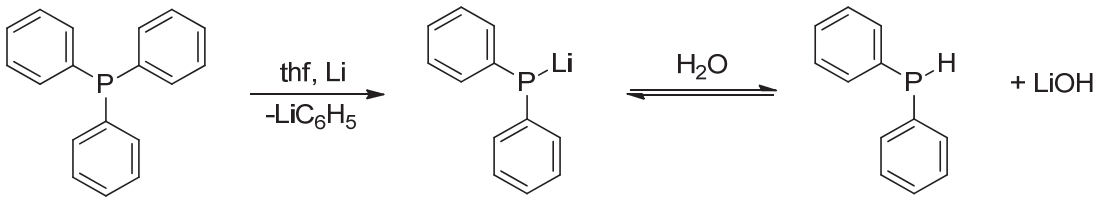
Schema 1: **Natrium(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphonat (1c) und Natrium(4-(diphenylphosphino)-phenyl)phosphonat (2c).**

Für detailliertere Untersuchungen bezüglich der Entstehung von Clusterlösungen und deren Einflussfaktoren wurde in dieser Arbeit neben dem hemilabilen Liganden **1c** ein weiterer Ligand aus der Gruppe der Phosphino-Phosphonate synthetisiert. Natrium(4-(diphenylphosphino)phenyl)phosphonat (**2c**) besitzt im Gegensatz zu **1c** eine starre Verbindung zwischen der Phosphonatgruppe und dem koordinierenden Phosphor-Zentrum.

Dadurch ist dieser Ligand nicht in der Lage Chelatkomplexe zu bilden, bei denen neben dem Phosphoratom auch die Phosphonatgruppe an das Metallatom koordiniert ist.

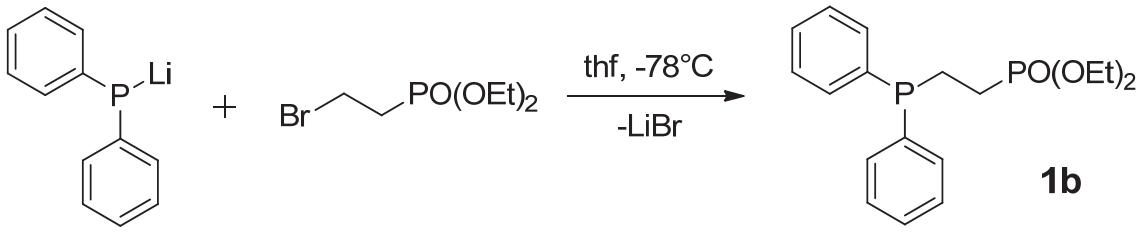
1.1. Synthese von Natrium(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphonat (**1c**)

Die vollständige Synthese des Liganden **1c** wurde erstmals 1992 von Roundhill et al. beschrieben. [49] In der hier vorliegenden Arbeit ist es gelungen, die Synthese in ihren einzelnen Schritten so zu verbessern, dass die Ansatzgrößen beliebig erhöht werden konnten. Dazu trug in erster Linie die Synthese des Diphenylphosphans bei, bei der die Limitierung der Ansatzgröße eine aufwendige Abtrennung des Lithiumhydroxids vor der Destillation der organischen Produkte darstellt (siehe Schema 2). [50, 51]



Schema 2: Synthese von Diphenylphosphan.

Versucht man ohne Abtrennung des Lithiumhydroxids aus der Reaktionsmischung die Produkte durch fraktionierte Destillation zu trennen, tritt bei Temperaturen des Bades von 80°C oder höher eine Gelb- bis Rotfärbung des Gemisches auf, wie sie schon bei der Umsetzung von Triphenylphosphan mit elementarem Lithium zu beobachten ist. Dies ist möglicherweise durch eine Rückreaktion von Lithiumhydroxid mit Diphenylphosphan zu erklären, bei der erneut Lithiumdiphenylphosphid entsteht. Wird das in thf gelöste Produktgemisch hingegen nach der Hydrolyse mit Salzsäure neutralisiert ist eine Gelbfärbung während der Destillation nicht mehr zu beobachten. Das nun vorhandene LiCl stört den Destillationsprozess nicht, verhindert jedoch eine quantitative Isolierung von Diphenylphosphan durch die Entstehung eines hochviskosen Breis gegen Ende der Destillation. Die Ausbeuten der Synthese sind dadurch geringer als die literaturbeschriebenen (56% zu 81%). Der entscheidende Vorteil dieser „one pot“ Synthese ist die so möglich gewordene Hochskalierung des Ansatzes, da wässriges Ausschütteln und Reinigen der Reaktionsmischung zum Entfernen der Lithiumsalze entfallen. Weiterhin wird die Gefahr der Exposition des Anwenders mit giftigem Diphenylphosphan minimiert.



Schema 3: Synthese von Diethyl(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphonat (1b).

Durch Lithiierung von Diphenylphosphan mit BuLi und der anschließenden Umsetzung mit Diethyl(2-bromoethyl)-phosphonat (**1a**) wird das Diethyl(2-(diphenylphosphino)ethyl)-phosphonat **1b** erhalten (siehe Schema 3). **1b** kann nach Klützke durch Kugelrohrdestillation isoliert werden und ist bei Raumtemperatur eine klare, leicht viskose Flüssigkeit. Nach einigen Wochen unter Luftausschluss bilden sich große prismatische Kristalle, die röntgenographisch untersucht wurden. **1b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1. Eine ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur ist in Abbildung 5 dargestellt.

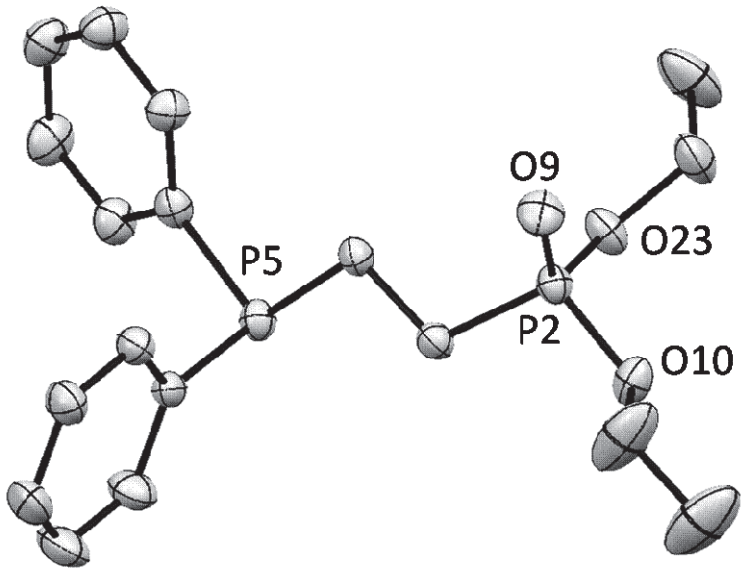


Abbildung 5: ORTEP-Darstellung von Diethyl(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphonat (1b).

Die Hydrolyse des Esters **1b** führt nur über den Zwischenschritt einer Umsilylierung mit Bromtrimethylsilan einheitlich zu der entsprechenden Phosphonsäure[3]. Die Menge des eingesetzten Bromtrimethylsilans konnte, verglichen mit der von Klützke vorgeschlagenen

[3] Die saure Hydrolyse des Phosphonsäureesters **1b** mit HCl führt auch nach mehrtägigem Erhitzen nur zu der einfach hydrolysierten Verbindung $Ph_2P(CH_2)_2PO(OH)(OEt)$.

Synthese, deutlich reduziert werden. In ähnlichen Silylierungsexperimenten zeigten McKenna et al., dass 1,5 Äquivalente Bromtrimethylsilan für eine vollständige Umsetzung ihrer eingesetzten Phosphonsäureester ausreichen. [52] Auch in der hier durchgeführten Synthese reichte die 1,5-fache Menge des Bromtrimethylsilans für eine quantitative Umsetzung aus.

Durch Hydrolyse des Silylesters und anschließender Neutralisation mit Natronlauge wird der Ligand **1c** erhalten. Für die Herstellung von **1c** sollte in dieser Arbeit auf die Isolierung von Zwischenstufen (Silylester, Phosphonsäure) verzichtet werden. Die Darstellung von reinem **1c** wurde durch eine veränderte Rekristallisation aus Ethanol erreicht, wodurch vor allem die oxidierte Spezies **1d** quantitativ abgetrennt werden konnte. Dabei wurde die Zugabe von Wasser als entscheidender Einflussfaktor für die Kristallisation identifiziert. Löst man den Liganden **1c** in der Hitze in einem Gemisch Ethanol/Wasser 9:1, entstehen unter Abkühlung feine plättchenförmige Kristalle. In reinem Ethanol ist das Natriumsalz hingegen nahezu uneingeschränkt löslich. Rekristallisationsversuche aus reinem Ethanol schlugen immer fehl. Daraus wurde entnommen, dass allein die Polarität des verwendeten Lösungsmittels nicht ausschlaggebend für die Kristallisation von **1c** ist, sondern die Anwesenheit von Wasser zwingend notwendig ist.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch kristallisierten Liganden **1c** weist auch nach mehrfachem Trocknen im Hochvakuum eine konstante Menge Ethanol auf. Durch die NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Kristalle in MeOH-d_4 konnte die Zusammensetzung des Liganden auf **1c**·1,5 H_2O·0,5 EtOH bestimmt werden, indem die Signale für H_2O und Ethanol mit einem ^{1}H-NMR-Spektrum von MeOH-d_4 verglichen wurden. Die Signale von unvollständig deuteriertem MeOH-d_4 dienten dabei als interner Standard.

Um den Natriumgehalt der Kristalle zu quantifizieren, wurde eine wässrige Lösung des Liganden atomabsorptionsspektroskopisch untersucht. Dabei wurde eine Natriumkonzentration von 54,4 mg/kg ermittelt (ber. 54,5 mg/kg für **1c**·1,5 H_2O·0,5 EtOH). Daraus kann eindeutig geschlossen werden, dass **1c** als Dinatriumsalz kristallisiert.

Röntgenographische Untersuchungen der Kristallstruktur von **1c** haben gezeigt, dass der Zusatz an Wasser notwendig ist, um die Natriumatome im Kristallverband zu koordinieren (siehe Abbildung 6). Die für die röntgenographische Analyse verwendeten Kristalle wurden aus methanolischer Lösung des Liganden **1c** erhalten. Diese wurde mit einigen Tropfen Wasser versetzt, mit Acetonitril verdünnt (1:1) und über Nacht offen stehen gelassen. **1c**

kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit je zwei Molekülen Wasser und Methanol. Die beiden Sauerstoffatome der Phosphonatgruppe P1 koordinieren asymmetrisch an das Natriumatom Na2. Dadurch wird die Koordinationssphäre um das Natriumatom (KZ 5) verzerrt.

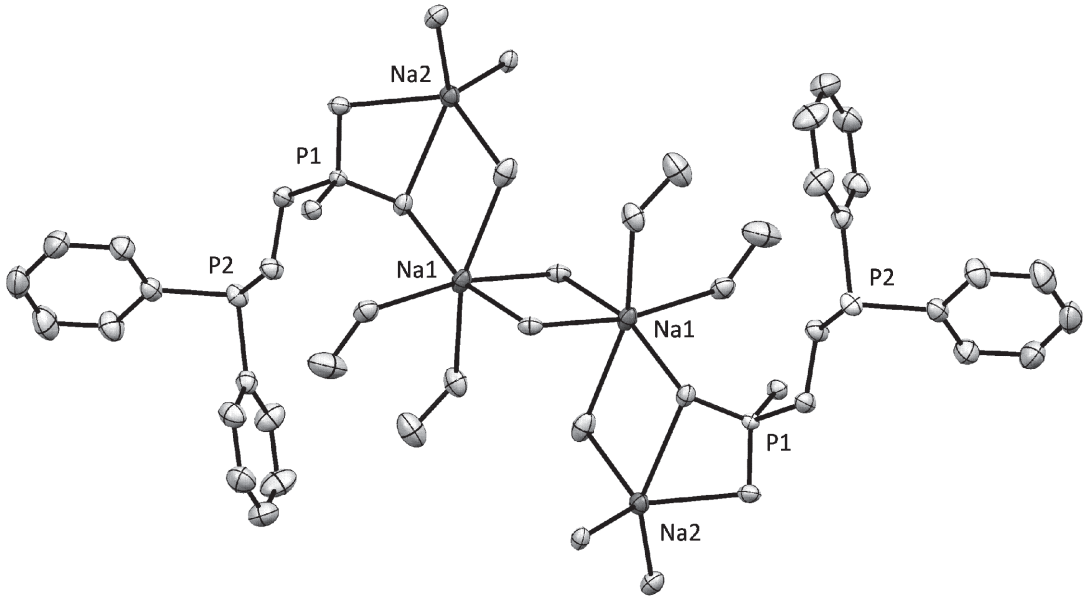


Abbildung 6: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit aus der Festkörperstruktur von Natrium(2-diphenylphosphino)ethyl)phosphonat (1c).

Das zweite Natriumatom Na1 ist leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert. Dabei stammt ein Sauerstoffatom von der Phosphonatgruppe P1, zwei Sauerstoffatome gehören zu Methanolmolekülen und drei weitere Sauerstoffatome sind Wassermolekülen zuzuordnen. Zwei dieser Wassermoleküle sind Brückenatome zwischen den Na1-Atomen.

Die Festkörperstruktur der Kristalle ist eine hydrophil/hydrophobe Doppelschicht, in der sich die hydrophoben Phenyleinheiten zueinander ausrichten. In den Zwischenräumen dieser hydrophoben Schichten befinden sich die hydrophilen Natriumionen, die über die Phosphonatgruppen und koordinierenden Lösungsmittelmoleküle vernetzt sind.

1.2. Rh(0)-Clustersynthese mit **1c** ausgehend von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$

Stabile Rh(0)-Cluster lassen sich darstellen, indem Rhodiumchlorid-Trihydrat und der Ligand **1c** unter Schutzgas in Wasser gelöst und anschließend in einer Wasserstoffatmosphäre reduziert werden. In Wasser gelöstes $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ weist eine weinrote Farbe auf. Bei Zugabe des Liganden verändert sich die Farbe der Lösung nach ca. 20 min hin zu einem hellgelben Farbton. Green und Brown haben gezeigt, dass die Koordination von Chlorid (verglichen mit Bromid oder Iodid) an Rhodium-Phosphan-Komplexe eine Verschiebung der UV/VIS-Absorptionsbanden zu größeren Wellenzahlen hervorruft. [53] Die Koordination des Phosphans **1c** an Rhodium führt dazu, dass das Chlorid verdrängt wird und damit dieser Charge-Transfer-Übergänge verschwindet. Die Lösung einer solchen Verbindung erscheint dadurch weniger rot. Bei Zuführung einer H_2-Atmosphäre verändert sich die Farbe der Lösung von hellgelb über braun zu schwarz. Diese, während der Clustersynthese stattfindenden Reaktionsschritte sind im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht worden. Dazu zählen:

- Die Reaktion von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ in Wasser
- Die Reaktion von gelöstem $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ mit dem Liganden **1c**
- Die Clustersynthese durch Wasserstoffreduktion

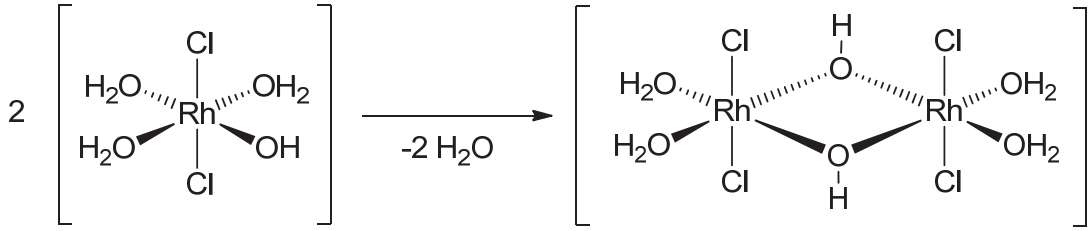
1.2.1. Die Reaktion von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ in Wasser

$RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ reagiert in Wasser als Brønsted-Säure unter Bildung eines Hydroxokomplexes und Freisetzung eines Protons. Patin et al. formulierten diese Reaktion 1988 als eine quantitative Umsetzung (siehe Schema 4). [54] Durch potentiometrische pH-Messungen konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Umsetzung nicht quantitativ verläuft.

Schema 4: Säure-Base Reaktion von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ in Wasser nach Patin et al.

Werden 10 mg $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ in 50 mL Wasser gelöst, fällt der pH-Wert der Lösung von 5,7 auf 3,6. Setzt man diese Menge entstandener Protonen mit der Menge an Rh(III) ins Verhältnis, so ist im Rahmen einer Messungenauigkeit von 0,1 pH deutlich zu erkennen, dass diese Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist, deren Schwerpunkt auf der Seite der

Edukte liegt. Säure-Base Titrationen von Rhodium(III)perchlorat-Lösungen wurden von Forrester und Ayres durchgeführt. [55, 56] Sie konnten im Einklang mit der in dieser Arbeit durchgeführten Messung zeigen, dass bis zu einem molaren Verhältnis [Rh(III)]/[OH^-] von 1 der pH-Wert fast linear steigt. Diese Untersuchung deutet darauf hin, dass die Neutralisation der in Schema 4 aufgezeigten Reaktion stetig verläuft. Forrester und Ayres bestimmten die Stabilitätskonstante dieser Reaktion auf $K = 3{,}7 \cdot 10^{-4}$. Nach der Neutralisation der ersten Deprotonierungsstufe beobachteten sie eine Trübung der Lösung, was sie auf die Fällung von schwerlöslichem $Rh(OH)_3$ zurückführten. Weiterhin konnten sie eine Rücktitration durchführen, womit sie zeigen konnten, dass der Prozess der Fällung von $Rh(OH)_3$ reversibel ist. In den hier durchgeführten Experimenten konnte ebenfalls bestätigt werden, dass der Zusatz eines Äquivalents NaOH zu einer $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$-Lösung ohne Trübung der Lösung möglich ist, jedoch kann ein Niederschlag von schwerlöslichem Rhodiumhydroxid durch Säurezusatz nicht wieder in Lösung gebracht werden. Möglicherweise kondensiert der Komplex $[RhCl_2(OH)(H_2O)_3]$ zu Di-, Tri oder höher komplexen Strukturen (siehe Schema 5), ähnlich wie es Spiccia mit den entsprechenden Aqua-Komplexen beschreibt. [57] Dabei kann es nicht nur zu linearen, sondern auch zu verzweigten oder vernetzten Strukturen kommen.



Schema 5: Kondensation des *trans*-Chlorido-Komplexes $[RhCl_2(OH)(H_2O)_3]$.

Die Reaktion von $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ in Wasser wurde daraufhin in einem UV/VIS-Spektrometer verfolgt (siehe Abbildung 7). Die frische, weinrote $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$-Lösung nimmt dabei im Laufe der Zeit an Farbsättigung ab und ändert ihren Farbton hin zu schwach orange. Dieses Phänomen spiegeln auch die experimentell ermittelten Werte wider. Die frische $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$-Lösung besitzt ein Absorptionsmaximum bei ca. 500 nm und eine kleine Schulter bei ca. 425 nm. Nach etwas mehr als 17 h verändert sich das Spektrum kaum noch. Nach dieser Zeit ist die Transmission um ca. 100% gestiegen und das Absorptionsmaximum zu kleineren Wellenlängen verschoben. Dabei ist zu beachten, dass die Absorption oberhalb

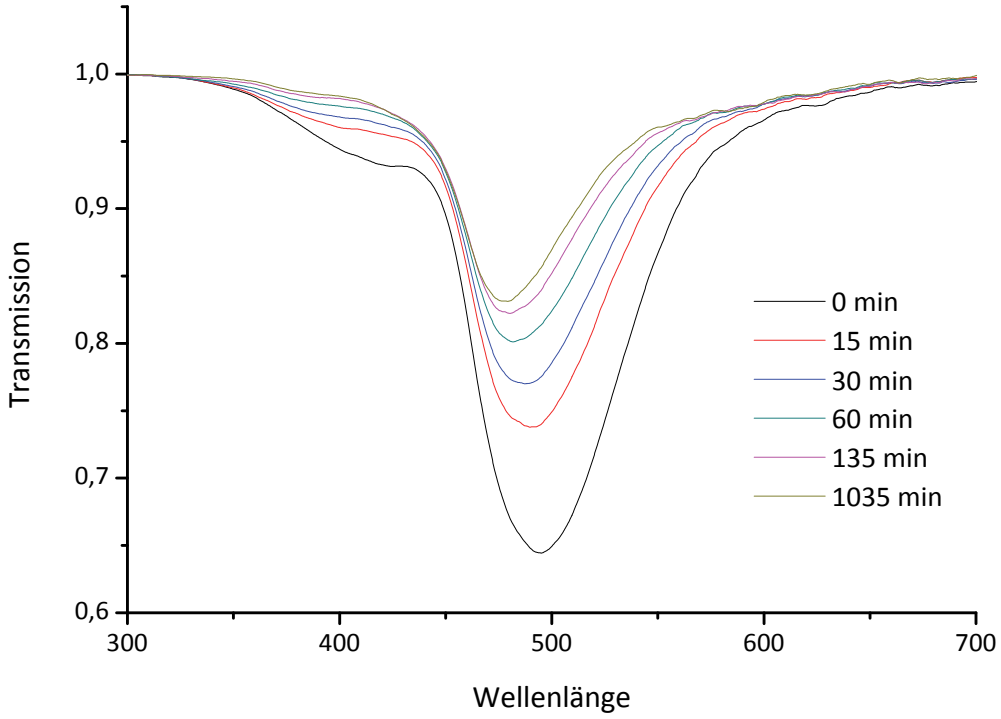


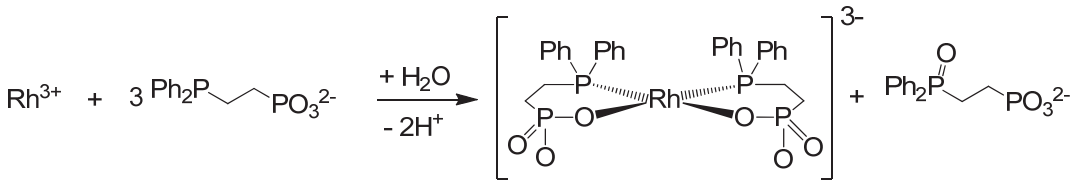
Abbildung 7: Veränderung der UV/VIS-Absorption einer $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$-Lösung im Zeitablauf.

von 475 nm (Absorptionsmaximum der gealterten $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$-Lösung) im Vergleich zur Absorption unterhalb dieser Grenze deutlich geringer geworden ist. So kann die Farbänderung von intensiv rot zu orange erklärt werden, da der Bereich zwischen 500-600 nm vorwiegend Wellenlängen von gelbem und orangem Licht enthält. Die im Zeitverlauf zu beobachtende Abnahme der Absorption sowie die Verschiebung des Absorptionsmaximums hin zu kleineren Wellenlängen ist durch die Dissoziation von Chloridionen zu erklären, wie es Kleinberg et al. untersucht haben. [58] Die Absorptionsbanden der Komplexe *trans*-$RhCl_3$ (500 nm) und *cis*-$RhCl_3$ (475 nm) erscheinen nach der Dissoziation eines Chloridions bei 450 nm für den Komplex $RhCl_2^+$. Meyer und Kawczyk zeigten weiterhin, dass hellgelbe Lösungen von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ im Vergleich zu den braun-roten Lösungen eine höhere Leitfähigkeit aufwiesen, was sie ebenfalls mit der Dissoziation von Chloridionen erklärten. [59]

Die UV/VIS-spektroskopischen Daten für $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ sowie $[(H_2O)_4Rh(\mu\text{-}OH)_2Rh(H_2O)_4]^{4+}$ wurden von Spiccia et al. ermittelt. [60] Das Absorptionsspektrum des Einkernkomplexes zeigt zwei Maxima bei 310 nm und 400 nm, wohingegen der Zweikernkomplex mit höheren Intensitäten im UV-Bereich bei 240 nm und bei 410 nm absorbiert. Eine Kondensation der Chlorido-Komplexe ist daher wahrscheinlich, jedoch mit den hier gemessenen UV/VIS-spektroskopischen Daten nicht zu erklären.

1.2.2. Die Reaktion von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ mit **1c**

Wird zu einer wässrigen $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$-Lösung der Ligand **1c** hinzugegeben, so findet eine Redoxreaktion zwischen Rh(III) und dem Phosphan statt, wobei das Rhodium zu Rh(I) reduziert und das Phosphan zu einem Phosphanoxid oxidiert wird. Im Anschluss wird die entstandene Rh(I)-Spezies von dem Phoshino-Phosphonat in der Form $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ komplexiert (siehe Schema 6). Für diese Reaktion wird je ein Ligand für die entsprechende Redoxreaktion sowie zwei weitere für die Komplexierung der Rh(I) Stufe benötigt.



Schema 6: Redoxreaktion und Komplexierung einer Rh(III)-Spezies mit dem Liganden 1c.

Die in Schema 6 aufgeführte Redoxreaktion findet jedoch nicht unmittelbar nach der Zugabe des Liganden statt. Eine Gelbfärbung der Lösung ist erst nach 20-30 min zu beobachten. In Standardexperimenten wurde die Reaktionslösung folglich eine Stunde gerührt, bevor der pH-Wert verändert oder eine H_2-Atmosphäre aufgebracht wurde.

Der Verlauf dieser Reaktion wurde sowohl durch die kontinuierliche Messung des pH-Wertes als auch UV/VIS-spektroskopische Methoden untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 dargestellt. Dazu wurde eine „gealterte“ $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$-Lösung verwendet, deren UV/VIS-Spektrum konstant war. Dies ist daran zu erkennen, dass das Absorptionsmaximum um ca. 25 Wellenlängen nach links verschoben ist (vgl. Abbildung 7). In einer Küvette, die konstant mit Argon gespült wurde, ist zu dieser $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$-Lösung eine wässrige Lösung des Liganden **1c** (3 Äquivalente) gegeben worden. Eine Schutzgasatmosphäre ist unumgänglich, da sonst katalytische Oxidation des Liganden mit Luftsauerstoff eintritt. Der pH-Wert der Lösung muss bei diesen Messungen neutral sein, da eine hohe Konzentration an Hydroxidionen die Fällung von schwerlöslichem $Rh(OH)_x$ verursacht. Weiterhin fällt der entstandene Komplex $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ im sauren Milieu durch Protonierung der Phosphonatgruppen als gelber, viskoser Niederschlag aus. Daher wurde ein Phosphatpuffer als Medium eingesetzt, der den pH-Wert der Lösung auf pH 7

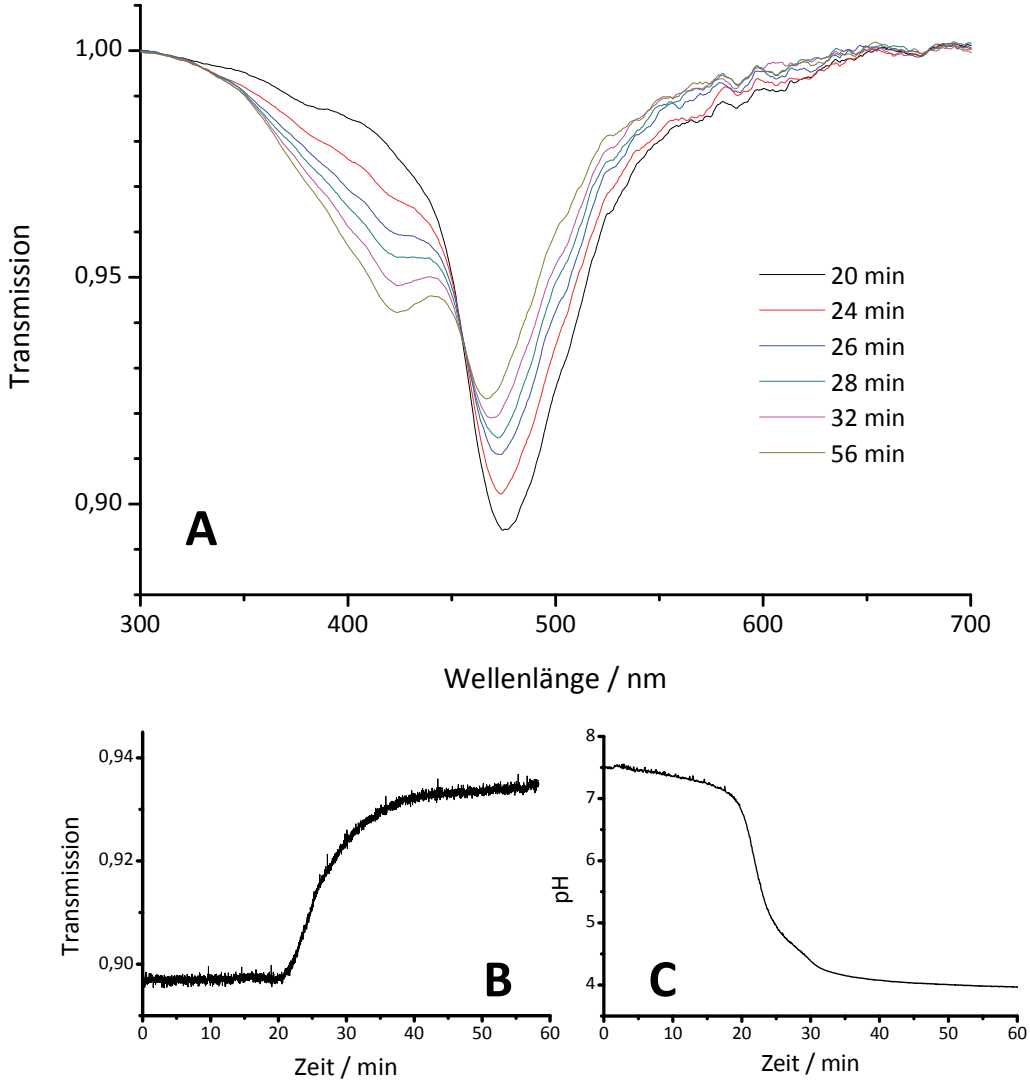


Abbildung 8: **Veränderung des UV/VIS-Spektrums im Verlauf der Redoxreaktion von $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ mit 1c im Verhältnis 1:3 (A) sowie Transienten der Maximalabsorption (B, gegen 685 nm referenziert). Der Verlauf des pH-Wertes ist in Diagramm C dargestellt.**

stabilisiert. So konnten sowohl vor als auch nach der Komplexierung klare Lösungen erhalten werden, die deutliche Signale im UV/VIS-Spektrum lieferten.

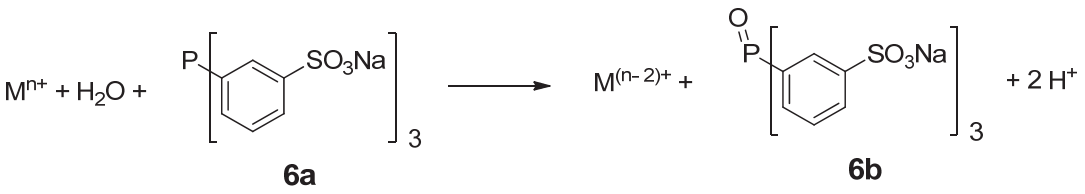
Wie in Abbildung 8 dargestellt, weist die Reaktion von Rh(III) mit dem Liganden **1c** eine Induktionsperiode von ca. 20 min auf. Diese Induktionsperiode ist durch eine Veränderung der UV/VIS-spektroskopischen Absorption bei 475 nm[4] im Vergleich zur Basislinie (685 nm) im Zeitverlauf zu erkennen (siehe Abbildung 8 B). Nach der Induktionsphase von 20 min kann die Entstehung einer neuen Bande bei 425 nm im UV/VIS-Spektrum beobachtet

[4] Die Verschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 25 nm zu kleineren Wellenlängen wurde in dieser Auftragung vernachlässigt.

werden. In gleichem Maße nimmt die Bande bei 475 nm ab. Dieser Versuch wurde, wie bereits beschrieben, mit einem Verhältnis $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$/**1c** von 1:3 durchgeführt. Eine Erhöhung der Konzentration von **1c** hatte keine Veränderungen des Spektrums zur Folge. Der in Abbildung 8 B aufgetragene Transient der Absorptionsdifferenz zwischen 475 nm und 685 nm zeigt, dass die Reaktion nach ca. 40 min abgeschlossen ist.

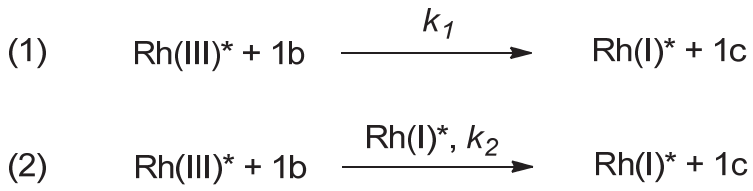
Die potentiometrische Verfolgung des pH-Wertes während dieser Reaktion steht im Einklang mit den UV/VIS-spektroskopischen Messungen (siehe Abbildung 8 C). Dazu ist eine „gealterte“ $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$-Lösung mit einem Äquivalent NaOH neutralisiert worden. Im Anschluss wurde eine Lösung von einem Äquivalent **1c** hinzugefügt und der pH-Wert über die Zeit aufgezeichnet. Der pH-Wert sinkt während der Synthese (vgl. Schema 6) von 7,5 auf 4 und die Lösung trübt sich, da der entstandene Komplex $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ im sauren Milieu durch Protonierung unlöslich wird.

Solche Induktionsperioden sind bei chemischen Reaktionen hinreichend bekannt. So ist der wohl prominenteste Vertreter die Landoldt’sche Zeitreaktion. [61, 62] In dieser Reaktion beeinflussen vorgelagerte Gleichgewichtsreaktionen eine durch Farbumschlag zu erkennende Endreaktion. Durch die stark unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilreaktionen lässt sich ein spontaner Farbumschlag beobachten, dessen Zeitpunkt abhängig von der eingesetzten Menge der Reaktanden ist. Eine Änderung der Stoffmengenverhältnisse von Rh(III)/**1c** brachte in der hier untersuchten Reaktion keine signifikanten Änderungen der gemessenen Induktionsperiode. Durch unterschiedlich hohe Zusätze an Natronlauge konnte hingegen beobachtet werden, dass die Reaktion bei höheren pH-Werten schneller abläuft. Dieses Phänomen ist vergleichbar mit dem von Kuntz beschriebenen pH-Wert-Einfluss auf die Redoxreaktion zwischen $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ und Natrium-3,3‘,3‘‘-phosphantriyltribenzolsulfonat (TPPTS) (siehe Schema 7). [63]



Schema 7: **Die pH-Abhängigkeit der Redoxreaktion von Pd^{2+}, Pt^{2+}, Rh^{3+} mit *meta*-Triphenylphosphan-natriumtrisulfonat (TPPTS) nach Kuntz [63].**

Die auftretende Induktionsperiode bei den UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen kann jedoch nicht durch einen pH-Wert Einfluss erklärt werden. Wahrscheinlicher ist eine autokatalytische Reaktion, bei der die katalytisch aktive Spezies in einer vorgelagerten Reaktion entsteht, die nach ihrer Entstehung eine Oxidationsreaktion des Liganden **1c** fördert. Solche Phänomene treten in katalytischen Prozessen häufig auf. Die Hydrierung von Olefinen mit dem „Wilkinson"-Katalysator $RhCl(PPh_3)_3$ ist ebenfalls mit einer solchen Induktionsperiode behaftet. Die katalytisch aktive Spezies ist dabei ein modifizierter „Wilkinson"-Komplex, bei dem ein Phosphan-Ligand durch ein Olefin ersetzt worden ist. Die Freisetzung eines Phosphans ist kinetisch gehemmt, was die Ursache für die Induktionsperiode der katalytischen Umsetzung von Olefinen mit Wasserstoff ist. Arbeiten von Grau et al. zeigten, dass höhere Temperaturen diese Induktionsperiode verkürzen können, da die Freisetzung des Phosphans erleichtert wird. [64] Auch Heller et al. beschreiben ein ähnliches Phänomen, bei dem die aktive Spezies durch Freisetzung eines Olefins aus einem Diolefinkomplex gebildet wird. Hier handelt es sich um eine Übersättigung der aktiven Spezies mit Substrat. [65] Die in der hier betrachteten Reaktion vorhandene Rh(III)*-Spezies (vgl. Schema 5) ist möglicherweise durch Chloridionen oder Lösungsmittelmoleküle blockiert, was eine spontane Redoxreaktion verhindert. Weiterhin ist Rh(III) im Gegensatz zu Rh(I) nicht affin für Phosphanliganden[5]. So ist es wahrscheinlich, dass der in Schema 8 propagierte Mechanismus durch eine kleine Geschwindigkeitskonstante k_1 der vorgelagerten Reaktion (1) definiert ist. Sobald die Rh(I)*-Spezies entstanden ist, katalysiert diese die Reaktion (2) mit einer sehr viel höheren Geschwindigkeitskonstante k_2.



Schema 8: **Mögliche Teilschritte der Redoxreaktion von Rh(III) und dem Liganden 1c. Die mit * gekennzeichneten Spezies sind nicht weiter definiert worden.**

[5] Das HSAB Prinzip (Hard and Soft Acids and Bases) nach Pearson besagt, dass weiche Säuren mit weichen Basen bzw. harte Säuren mit harten Basen stabile Verbindungen eingehen. Dabei sind weiche Teilchen durch eine geringe Ladungsdichte (große Ionenradien, kleine Ladung) charakterisiert. Das als weich zu bezeichnende Phosphan bildet daher deutlich stabilere Rh(I) als Rh(III) Komplexe.

Wird der pH-Wert einer solchen Lösung mit einem Verhältnis $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$/**1c** von 1:1 durch Zugabe von Natronlauge stark erhöht, so kann eine Fällung von $Rh(OH)_x$ nicht mehr beobachtet werden. Daher ist anzunehmen, dass die verbliebenen Rh(III)-Spezies, nicht mehr in der Form eines Aqua-Chlorido-Komplexes vorliegen (vgl. Schema 5, Seite 15), da sonst eine irreversible Fällung von Hydroxospezies erfolgen würde. Es ist vielmehr anzunehmen, dass der Komplex $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ verbleibende Rh(III)-Ionen stabilisiert, bindet oder komplexiert und so Fällungsreaktionen verhindert werden.

1.2.3. Strukturaufklärung & Charakterisierung von $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$

Das $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum einer alkalischen, klaren Lösung der Produkte aus der Reaktion von $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ mit dem Liganden **1c** im Verhältnis 1:1 ist in Abbildung 9 dargestellt. Nicht umgesetzte Anteile an Rh(III) bleiben in Lösung und werden bei Zugabe von Wasserstoff zu Rh(0)-Partikeln umgesetzt. Bei der $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Messung ist es wichtig, dass die Lösung stark alkalisch ist. Leicht alkalische oder neutrale Lösungen (pH ≤ 8) dieses Komplexes

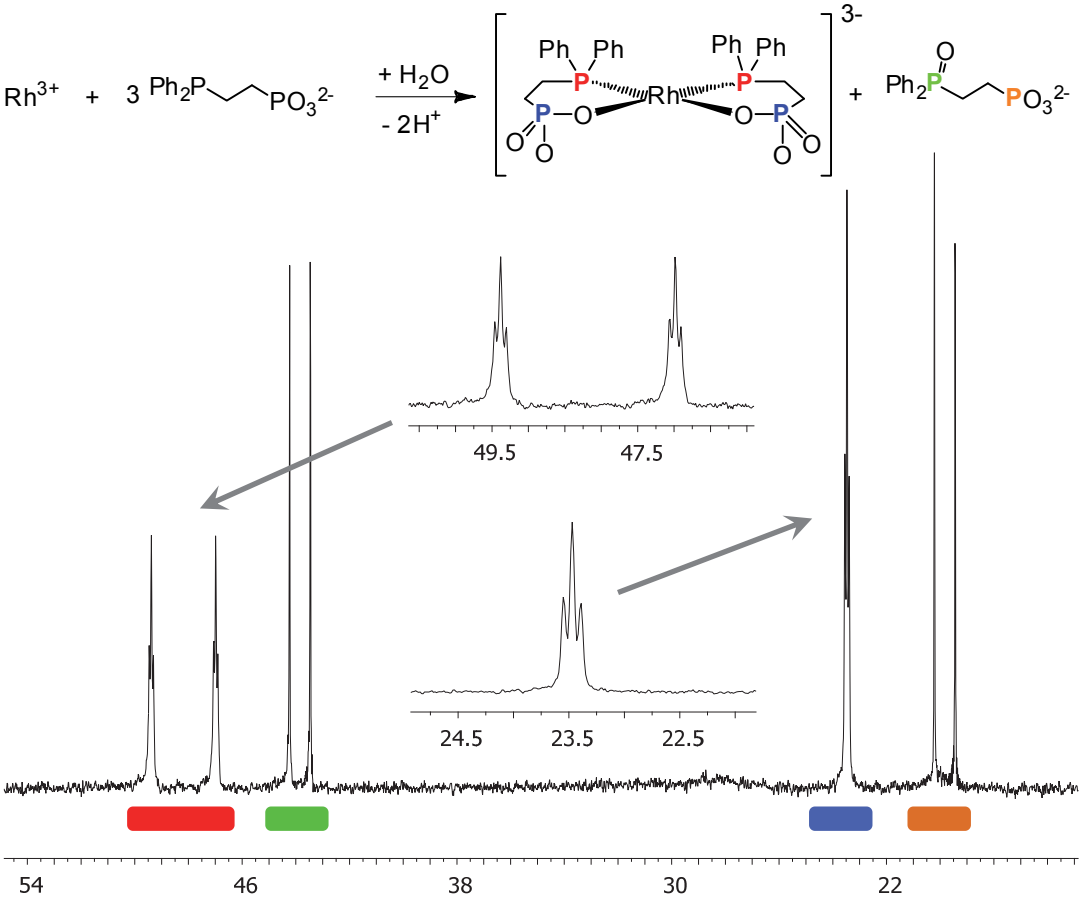


Abbildung 9: $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Spektrum des Komplexes $[Rh(1c)_2]^{3-}$ in alkalischer Lösung.

erscheinen zwar optisch klar, erzeugen jedoch im NMR-Spektrum kein einheitliches Bild. Die Signale sind stark verbreitert und nicht auswertbar. Der pK_{S2} Wert der konjugierten Säure des Liganden **1c** liegt bei 7,6. [45] Bei diesem pH-Wert sind die Konzentrationen von **1c** und der konjugierten Säure gleich groß. Nimmt man näherungsweise an, dass dieser pK_{S2} Wert auch für die Verbindung $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ gilt, so wird verständlich, dass bei diesen pH-Werten zwar lösliche Spezies vorliegen, aber die gebundenen Liganden nicht vollständig deprotoniert sind. Die Austauschgeschwindigkeiten der Protonen sind zudem so hoch, dass

Tabelle 1: $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR-Daten des Komplexes $[Rh(1c)_2]^{3-}$

	δ (P^{III}) [*ppm*]	J (P^{III}) [*Hz*]	δ (P^{V}) [*ppm*]	J (P^{V}) [*Hz*]
$[Rh(1c)_2]^{3-}$	48,2 (dt)	12 (P^{III}-P^{V}) 194 (P^{III}-Rh)	23,5 (t)	12 (P^{III}-P^{V})

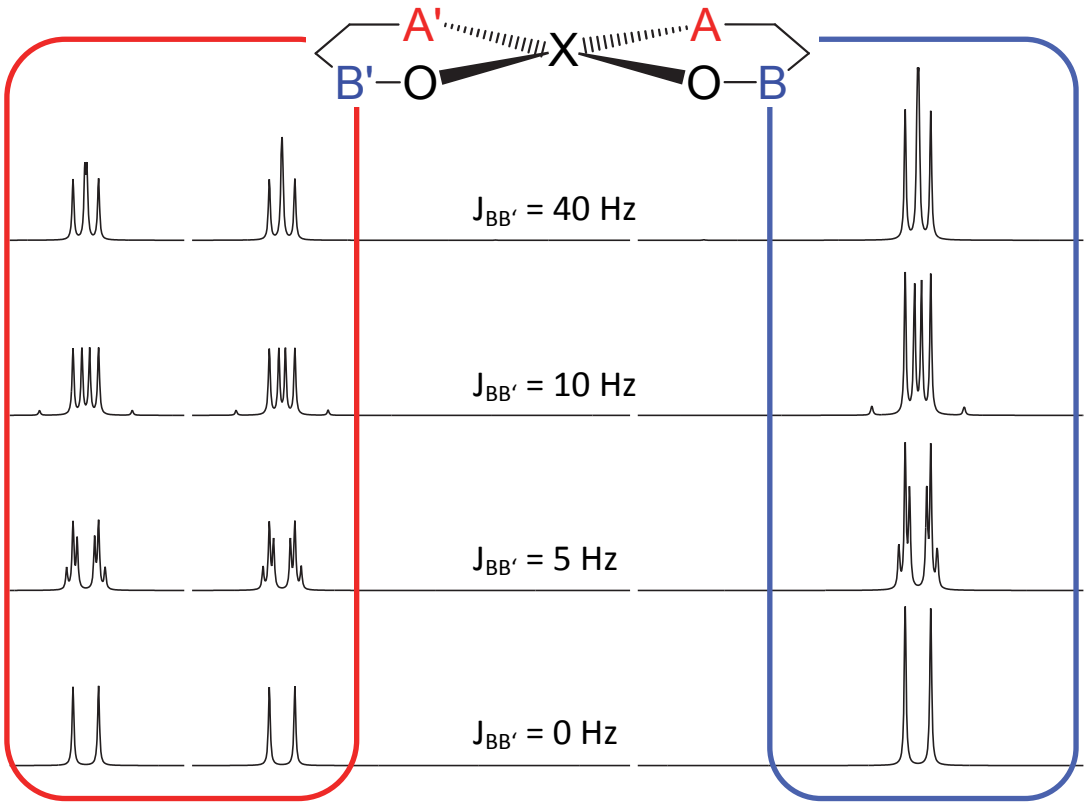


Abbildung 10: NMR-Simulation eines Spinsystems AA'BB'X mit den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten aus Tabelle 1 für die Phosphoratome. Die chemische Verschiebung für Rh wurde auf 1000 ppm gesetzt. Weitere Simulationsparameter: Messfrequenz 81 MHz, spektrale Breite 200 ppm, Datenmenge 128 K, digitale Auflösung 0,25 Hz/Datenpunkt, Linienbreite 0,5 Hz.

sie nicht auf der NMR-Zeitskala aufzulösen sind. Diese Protonierungsreaktionen haben zusätzlich zur Folge, dass die Koordination der Phosphonatgruppe an den Rhodiumkern nicht mehr konstant ist, sondern rasch austauscht und so die Hemilabilität des Liganden zunimmt.

Das in Abbildung 9 dargestellte Spektrum des Komplexes $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ ist mit den Regeln erster Ordnung nicht zu beschreiben. Bei den Triplettstrukturen der Signale des Komplexes $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ handelt es sich nicht um ordinäre, sondern virtuelle Tripletts. Um zu zeigen, dass

es sich um den hier vorgeschlagenen Komplex handelt, wurde eine NMR-Simulation mit den in Tabelle 1 aufgeführten empirischen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Phosphorkerne durchgeführt. Die Kopplungskonstante zwischen den beiden P(III)-Kernen A ist sicher von 0 verschieden, jedoch ist diese durch eine identische chemische Verschiebung nicht erkennbar. Wird die Kopplungskonstante $J_{AA'}$ dennoch auf 0 gesetzt, so erhält man ein Spektrum erster Ordnung wie in Abbildung 10 unten dargestellt ist. Werden höhere Kopplungskonstanten simuliert, wird eine Aufspaltung der Signale sichtbar. Im Bereich einer $J_{AA'}$-Kopplung von 10 bis 30 Hz ist vorwiegend ein Vier-Liniensystem zu erkennen, das ab einer Kopplungskonstante von $J_{AA'}$ = 40 Hz in eine virtuelle Triplettstruktur übergeht. Dabei ist zu erkennen, die äußeren Signale der Triplettstruktur mit dem Dublett des simulierten Spektrums erster Ordnung übereinstimmen. Aus diesem Abstand der Signale ist demnach die Kopplungskonstante J_{A-B} zu entnehmen. Aus Gründen des besseren Verständnisses wurde die Linienbreite während der Simulation auf 0,5 Hz gesetzt. Aus den gemessenen Spektren ist jedoch zu entnehmen, dass die Linienbreite zwischen 4 und 5 Hz liegt. Erkennt man in der Simulation bei einer Linienbreite von 0,5 Hz noch eine Aufspaltung der inneren Signale (siehe Abbildung 11), so überlappen diese deutlich bei einer Linienbreite von 4 Hz. Dieses simulierte Spektrum stimmt mit dem Gemessenen nahezu vollständig überein (siehe Abbildung 9).

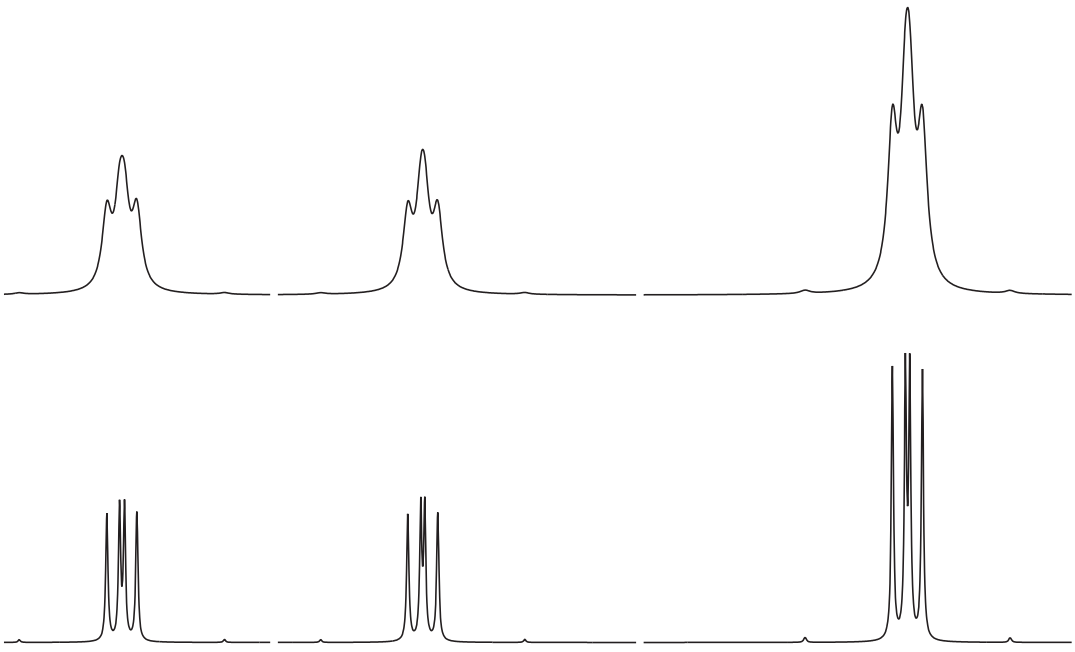


Abbildung 11: Veränderung der Linienbreite während einer NMR-Simulation des Spinsystems AA'BB'X.

Interessant ist die Tatsache, dass das in Abbildung 9 gezeigte $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR-Spektrum identisch bleibt, wenn man das Verhältnis $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$/**1c** von 1:1 auf 1:2 erhöht. Bei einem Verhältnis von 1:3 wird das NMR-Spektrum stark uneinheitlich, wobei neben den Signalen für den Komplex $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ und den oxidierten Liganden **1d** verschiedene, nicht identifizierbare Signalgruppen auftreten. Da keine Signale des freien Liganden beobachtet werden können, deutet dies darauf hin, dass bei diesem Verhältnis komplexere Strukturen entstehen, bei denen der Ligand **1c** möglicherweise Brückenfunktionen übernimmt. Es ist denkbar, dass frei gewordene Phosphonatreste (Verdrängung durch Koordination eines weiteren Phosphans) bei vollständiger Reduktion des Rh(III) eine Vernetzung der Rh(I)-Komplexe verursachen, so dass Strukturen auftreten, die ein uneinheitliches Bild im NMR-Spektrum erzeugen.

Wie Pt(II), Pd(II) und Au(III) strebt auch Rh(I) durch seine d^8-Konfiguration mit hoher Ligandenfeldaufspaltung quadratisch planare Komplexe an. Dabei ist das Orbital d_{x2-y2} mit seiner Ladungsdichte direkt auf die Liganden gerichtet und besitzt somit bei weitem die

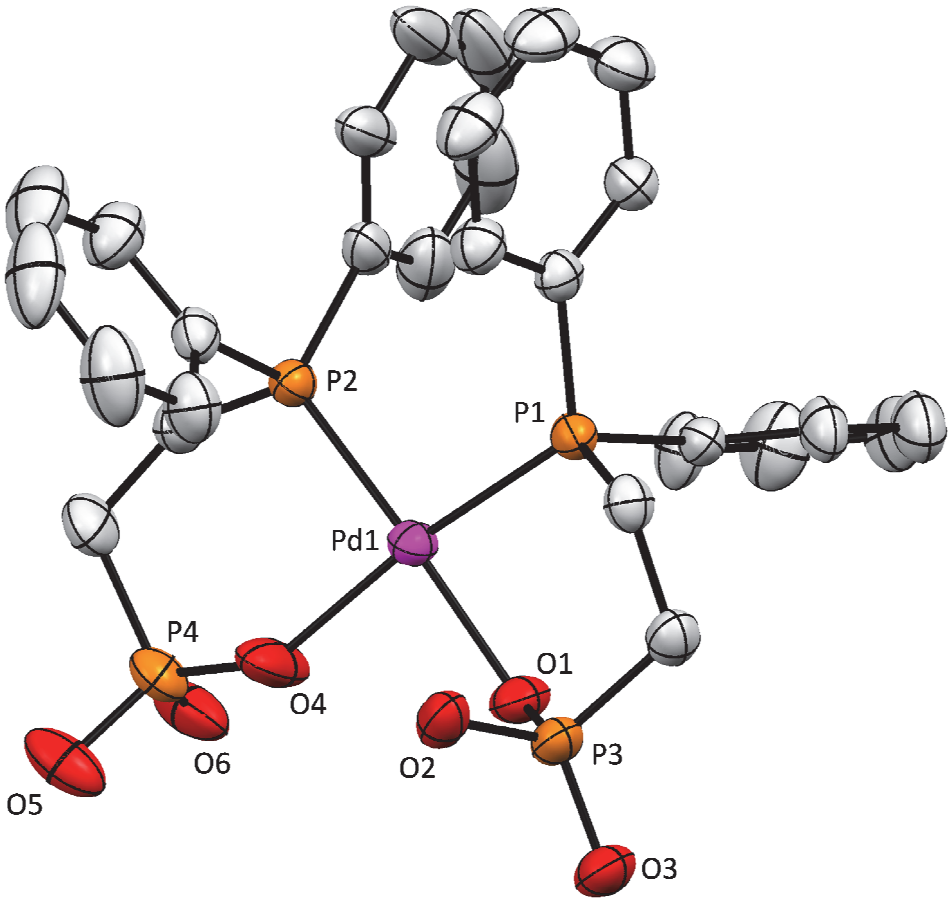
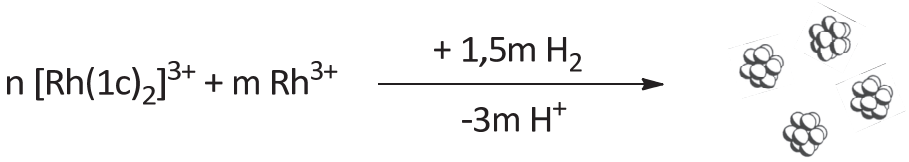


Abbildung 12: ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Komplexes $[Pd(1c)_2]^{2-}$ [66].

höchste Energie. Die Energiedifferenz zwischen diesem Orbital (LUMO bei d^8-Konfiguration) und dem nächsten besetzten Orbital d_{xy} (HOMO), bei dem sich die Ladungsdichte quadratisch planar zwischen den Liganden befindet, ist bei gleicher Ligandenfeldstärke so groß wie die gesamte Aufspaltung im oktaedrischen Komplex. [67] Daher ist anzunehmen, dass der hier diskutierte Komplex $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ ebenfalls eine quadratisch planare Struktur aufweist. Hinsichtlich der Frage ob der Komplex $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ *cis*- oder *trans*-Isomerie aufweist, wurde der Vergleich mit äquivalenten Pd- und Pt-Komplexen aufgestellt. So zeigte Alfs anhand von Kristallstrukturanalysen, dass der entsprechende Palladiumkomplex $[Pd(\mathbf{1c})_2]^{2-}$ eine *cis*-Koordination aufweist (siehe Abbildung 12). [66] Auch die zu **1c** verwandten Sulfonat- und Carboxylat-Liganden koordinieren an Pd(II)-Atome in *cis*-Stellung. Richter zeigte dies für Platin-Komplexe mit dem Liganden **1c**. [68] Daher ist eine *cis*-Koordination auch für den hier diskutierten Komplex $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ zu erwarten.

1.2.4. Die Rh(0)-Clustersynthese ausgehend von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$

Wird die gelbe Lösung aus äquimolaren Mengen $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ und dem Liganden **1c** einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt, so findet die Reduktion des Rhodiums statt. Es entsteht eine schwarz-braune Lösung, die bei Filtration durch Mikrofilter (100 nm Porengröße) keine Entfärbung aufweist. Schematisch ist dieser Syntheseweg in Schema 9 aufgeführt. Das standardmäßig für die Clustersynthese verwendete Reduktionsmittel Wasserstoff wird dabei zu Protonen oxidiert. Da zu niedrige pH-Werte sowohl eine Fällung des Komplexes $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ als auch der Cluster bewirken, wurde vor Beginn der Wasserstoffreduktion der



Schema 9: Vereinfachte Reaktionsgleichung für die Rh(0)-Clustersynthese.

pH-Wert mit Natronlauge auf ca. 9-10 angehoben. Während der Synthese sinkt der pH-Wert bis in den neutralen Bereich. Zu beachten ist hierbei, dass stets CO_2-Diffusion in die Lösung stattfindet (vgl. Kapitel 4) und der Ligand **1c** durch die Phosphonatgruppe eine Pufferwirkung ausübt, so dass eine Quantifizierung der entstandenen Protonen schwierig ist. NMR-spektroskopische Untersuchungen bewiesen, dass der Komplex $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ nach erfolgter Clustersynthese erhalten bleibt. Auch nach erneuter Wasserstoffzugabe war eine Reduktion des Komplexes nicht möglich. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Rhodium-Quelle für die Clustersynthese nicht der Komplex $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ ist, sondern die vorhandenen Rh(III)-Spezies, die keine Redoxreaktion mit dem Liganden **1c** eingegangen sind. Wird die Clustersynthese mit einem Verhältnis $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ zu **1c** durchgeführt, das kleiner als 1:3 ist (bspw. 1:4), so findet keine Reduktion der Lösung durch Wasserstoff mehr statt. Die gelbe Farbe der Lösung bleibt erhalten. Dabei wird die gesamte Menge Rh(III) in der oben beschriebenen Redoxreaktion (siehe Schema 6, S. 17) zu dem Komplex $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ umgesetzt und es entstehen unter Wasserstoffatmosphäre stabile Hydridokomplexe (siehe Kapitel 2.3.6).

Die Clustersynthese wurde mit UV/VIS-spektroskopischen Methoden verfolgt. Dabei wurde die Extinktion bei 500 nm als Referenz genommen, da keine deutliche Abnahme oder

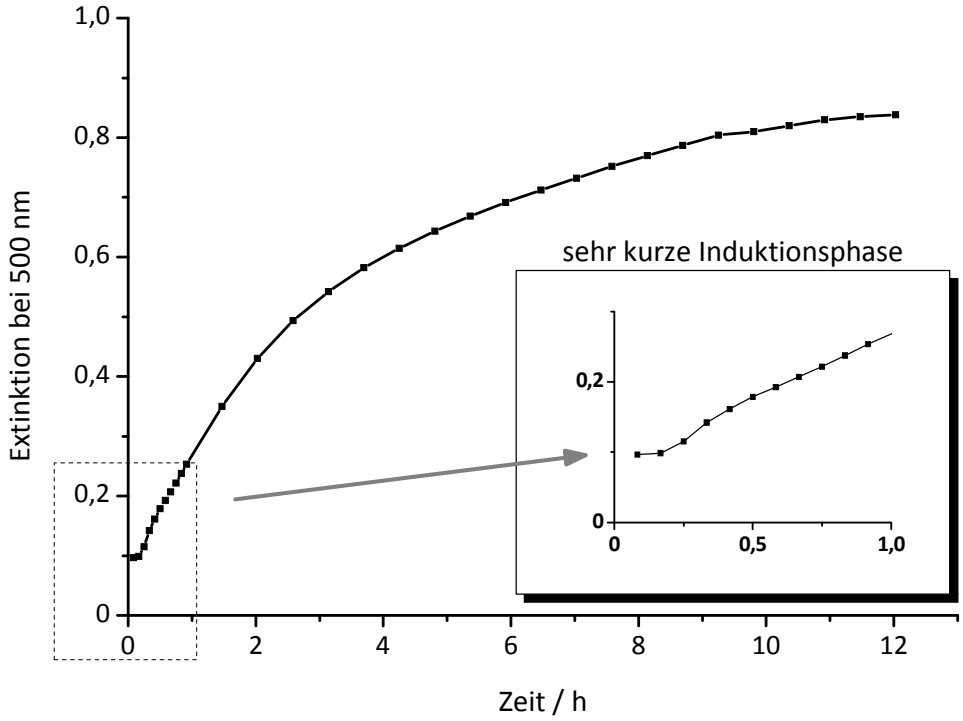


Abbildung 13: UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Extinktion einer Lösung aus äquimolaren Mengen $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ und 1c in einer Wasserstoffatmosphäre (Clusterbildung).

Zunahme einer spezifischen Bande zu erkennen war. Das Schwärzen der Lösung führte nach einiger Zeit zu Totalabsorption bei kleinen Wellenlängen. Bei 500 nm erreichte die Extinktion jedoch nach ca. 10-12 h einen konstanten Wert, so dass ein Ende der Clustersynthese angenommen wird (siehe Abbildung 13). Generell ist die Übertragung der gemessenen Lichtabsorption auf den Reaktionsverlauf der Clustersynthese jedoch schwierig und bedarf einiger genauerer Überlegungen. Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch Partikel und kleinere Moleküle ist vor allem durch die Rayleigh-Streuung gekennzeichnet (siehe Gleichung (1)). Dabei handelt es sich um die elastische Wechselwirkung von Licht oder anderer elektromagnetischer Strahlung mit Partikeln, deren Durchmesser deutlich kleiner ist als die Wellenlänge der Strahlung. Die Intensität I des gestreuten Lichtes ist dabei antiproportional zur Wellenlänge λ des einfallenden Lichtes und proportional zum Durchmesser d der Partikel. I_0 bezeichnet die Intensität des einfallenden Lichtes, θ den Winkel des Streulichtes, R die Distanz zum Partikel und n den Brechungsindex der Partikel. Die Antiproportionalität zur vierten Potenz der Wellenlänge des einfallenden

$$I = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)^2 \left(\frac{d}{2}\right)^6 \qquad (1)$$

Lichtes ist der Grund dafür, dass nach 3-4 h Reaktionszeit eine Totalabsorption im UV/VIS-Spektrum bei Wellenlängen <350 nm auftritt. Bei der in Abbildung 13 dargestellten Messung ist daher die Extinktion bei einer Wellenlänge von 500 nm aufgetragen worden.

Weiterhin nimmt das Streuvermögen der Partikel mit der sechsten Potenz der Partikelgröße zu, was bedeutet dass größere Partikel das Licht deutlich stärker streuen als Kleinere. Das Wachstum der Cluster steht daher mit der Absorption des Lichtes in keinem linearen Zusammenhang. So werden die Keimbildung und die Entstehung von ersten kleinen Clustern nicht erfasst, wohingegen kleine Veränderungen größerer Partikel einen starken Einfluss auf die Intensität des Streulichtes haben. Weiterhin wachsen die Partikeldurchmesser bei konstanter Reaktionsgeschwindigkeit nicht linear. So wird deutlich, dass der Reaktionsverlauf nicht direkt durch UV/VIS-spektroskopische Methoden abgebildet werden kann. Es kann jedoch eindeutig festgestellt werden, dass die Clustersynthese nach 10-12 h abgeschlossen ist, da eine hypothetisch konstante Reaktionsgeschwindigkeit von Rh(III) die Partikelgröße zu Beginn stark anschwellen lässt und bei größer werdenden Partikeln immer weniger Einfluss hat. Kleine Veränderungen der Partikelgrößen zum Ende der Synthese sollten also deutlich sichtbar sein.

Die zu Beginn der Synthese auftretende sehr kurze Induktionsphase wird daher einer noch nicht detektierbaren Keimbildung zugeordnet. Das UV/VIS-Spektrum zeigt in dieser Phase des Reaktionsverlaufs keine zeitliche Veränderung. Dieser Effekt wird in Kapitel 1.3.2 näher betrachtet.

1.2.5. Isolierung und Charakterisierung der Rh(0)-Cluster

Versetzt man eine klare Rh(0)-Clusterlösung tropfenweise mit Salzsäure, so fällt ein schwarzer, voluminöser Niederschlag aus, der zentrifugiert und mit Wasser gewaschen werden kann. Der oxidierte Ligand **1d** bleibt jedoch löslich, so dass dieser von den Clustern entfernt wird. Die gefällten Rh(0)-Cluster lassen sich anschließend mit 0,1 M Natronlauge redispergieren. Die so gereinigten Lösungen zeigen stets die für den Komplex $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ typischen NMR-Signale (vgl. Kapitel 1.2.3). Es sind also zwei Stabilisierungsmodelle denkbar, die eine Isolierung der Cluster durch die Zugabe von Säure plausibel machen (siehe Abbildung 14). Zum einen können die Liganden **1c** direkt auf der Oberfläche der Rh(0)-Cluster haften und durch außenstehende Phosphonatgruppen die Wasserlöslichkeit hervorrufen. Durch Protonierung dieser Phosphonatgruppen nimmt die Hydrophilie stark

ab, wodurch die Cluster ausfallen. Eine durch Rh(I)-Spezies positiv geladene Partikeloberfläche könnte des Weiteren eine Koordinationsstelle für den Diphenylphosphan-Anker des Liganden sein. So wäre eine Wechselwirkung des Liganden mit dem Cluster zu erklären. Richter hat durch Synthese des phosphanfreien, sterisch

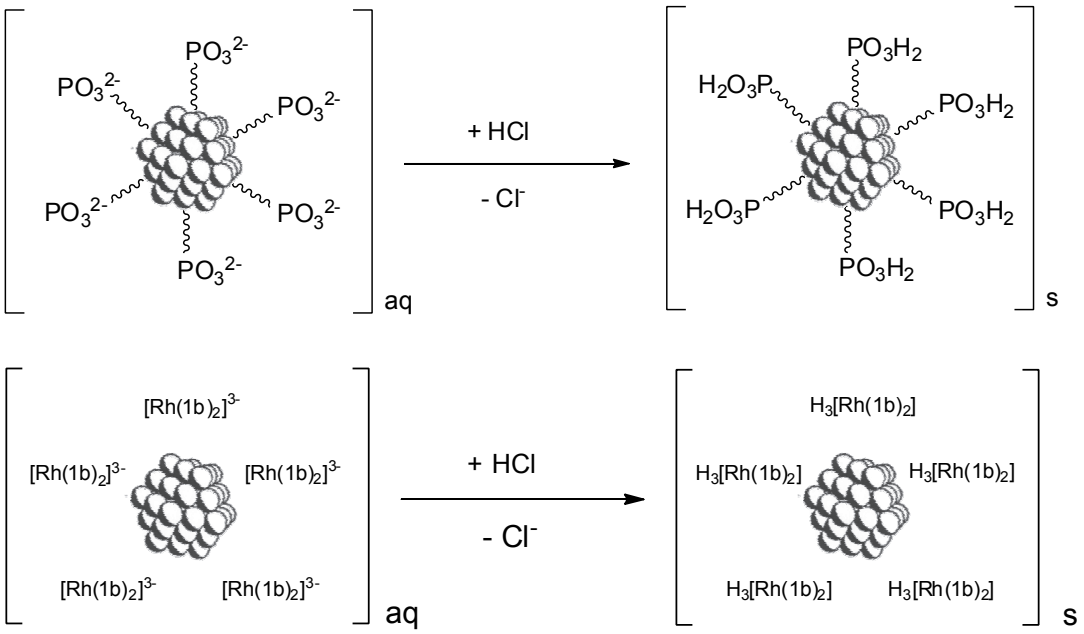


Abbildung 14: Mögliche Stabilisierungsmodelle für Rh(0)-Cluster mit dem Liganden 1c und deren Fällungsreaktionen mit Salzsäure.

anspruchsvollen Tritylethylphosphonats ($Ph_3C(CH_2)_2PO_3^{2-}$) gezeigt, dass eine Stabilisierung auch ohne Phosphan-Koordinationszentrum möglich ist. [68] Nach diesem Modell bilden sich dabei lipidmembranartige Doppelschichten, bei denen die Phosphonatgruppe des ersten Liganden dem Cluster zugewandt ist und ein weiterer Ligand mit einer dem Cluster abgewandten Phosphonatgruppe für die Wasserlöslichkeit sorgt. Die voluminösen hydrophoben Phenyleinheiten des Liganden bilden den Kern der Doppelschicht. Dieses Stabilisierungsmodell beinhaltet ebenso wie eine durch koordinative Bindungen hervorgerufene Haftung der Liganden auf der Partikeloberfläche eine direkte Wechselwirkung der Cluster mit dem Liganden.

Bönnemann et al. etablierten das Modell der elektrosterischen Abschirmung (siehe Einleitung – Kapitel 3), nach dem positiv geladene Partikel in nächster Nähe eine Ionenwolke an negativ geladenen Teilchen besitzen und einen äußeren Mantel an sehr voluminösen Kationen, wie z.B. langkettige Alkylammoniumionen. Übertragen auf die hier

synthetisierten Rh(0)-Cluster, wäre ein Stabilisierungsmodell denkbar, bei dem der voluminöse Komplex $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ für die elektrosterische Abschirmung sorgt. Die Zugabe von Säure bewirkt eine Fällung dieses Komplexes, welche die Cluster einschließt.

Die Redispergierung der durch Säure gefällten Cluster mit 0,1M NaOH ist nicht beliebig oft durchführbar. Nach viermaligem Fällen und Redispergieren der Cluster lassen sich diese kaum noch in Lösung bringen. Dauert das erste Auflösen der gefällten Cluster in Natronlauge einige Sekunden, so braucht es nach mehrfachem Isolieren deutlich länger. Nach 4 bis 5 Wiederholungen dieser Prozedur bleiben die Cluster schließlich agglomeriert. Das NMR-Signal für den Komplex nimmt über die einzelnen Isolierungsschritte stetig an Intensität ab, bis es im Rauschen des Spektrums untergeht. Dadurch wird deutlich, dass auch die stabilisierende Spezies während der Isolierung und Reinigung entfernt wird und der Ligand keine „feste“ Wechselwirkung mit den Clustern eingeht. So tragen diese Untersuchungen zum Verständnis der Stabilisierung bei und bieten eine Möglichkeit, die Cluster in Substanz zu isolieren.

Um eine fundierte Aussage über die Größenverteilung der synthetisierten Cluster machen zu können, wurden HRTEM-Analysen der Proben durchgeführt (siehe Abbildung 15). Dazu wurden Clusterlösungen auf ein mit Kohlenstoff bedampftes Kupfernetz aufgetragen und eingetrocknet. Da Kohlenstoff stark hydrophob und schlecht von wässrigen Lösungen benetzbar ist, wurden die Kupfernetze zuvor in einem Plasmagerät der Firma XEI Scientific angeätzt. Dabei wurde die Kohlenstoffoberfläche so verändert, dass diese an Hydrophilie zunimmt und durch wässrige Lösungen benetzbar wird. So ermöglicht dieses

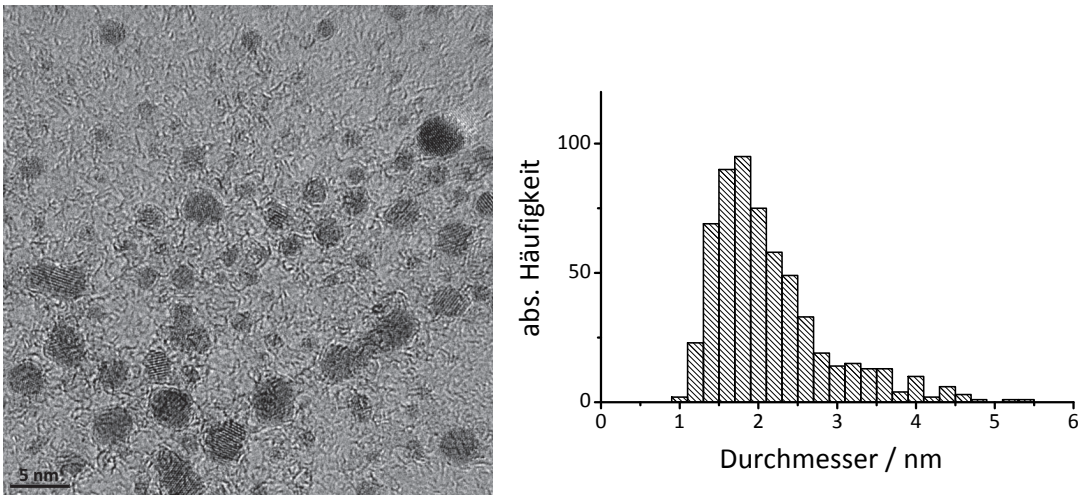


Abbildung 15: HRTEM Aufnahme von Rh(0)-Clustern auf einem mit Kohlenstoff bedampften Cu-Grid mit der entsprechenden Größenverteilung.

Verfahren eine homogene Auftragung und ein gleichmäßiges Eintrocknen von Clusterlösungen.

Wie in Abbildung 15 deutlich zu sehen ist, handelt es sich bei den synthetisierten Proben um Clusterlösungen, bei denen die Partikel eine sehr enge Größenverteilung aufweisen. Interessant in diesem Zusammenhang ist, dass die meisten Partikel klar voneinander getrennt sind und keine Agglomeration zeigen. Größere Partikel sind jedoch deutlich näher zusammengerückt und zeigen eine Art Affinität zueinander. Es ist denkbar, dass dies eine Folge der Trocknung der Lösung ist. Möglich sind aber auch Überlappungen der

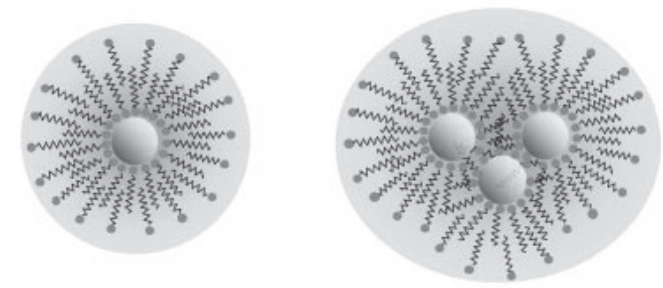


Abbildung 16: Stabilisierung von Pt(0)-Nanopartikeln mit zwitterionischen Carboxybetainen nach Bönnemann [69].

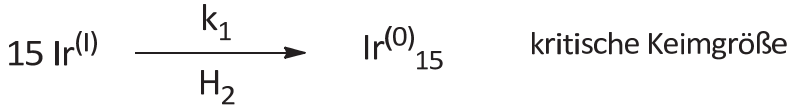
stabilisierenden Spezies, wie es Bönnemann und Richards beschreiben. [69] Wie in Abbildung 16 dargestellt, verschmelzen dabei teilweise die von Ihnen verwendeten Carboxybetaine, so dass in den HRTEM-Aufnahmen die Cluster sehr nah beieinander erscheinen. In ähnlicher Weise können die Liganden **1c** bzw. die Komplexe $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ während der Stabilisierung so überlagern, dass die Cluster in unmittelbarer Nähe erscheinen. Der graue Hintergrund des Mikrographen[6] in Abbildung 15 stammt von der Schicht amorphen Kohlenstoffs.

Die in Abbildung 15 dargestellte Größenverteilung zeigt einen mittleren Partikeldurchmesser von 2,2 ± 0,8 nm. Auffällig ist die asymmetrische Form der Verteilung, die nicht den Charakter einer Normalverteilung, sondern eher den einer aus der makromolekularen Chemie bekannten Schulz-Zimm-Verteilung aufweist. Im Gegensatz zur

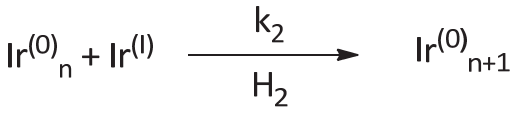
[6] Der Ausdruck „Mikrograph“ wird verwendet um eine klare Abgrenzung zu dem Begriff „Bild“ oder „Photographie“ herzustellen. Mikrographen sind generell Abbilder von Objekten, die durch ein Mikroskop vergrößert wurden. Wichtig in diesem Zusammenhang ist, dass die hier erhaltenen Mikrographen durch Wechselwirkung der Probe mit Elektronenstrahlung entstanden. Die durch einen fluoreszierenden Schirm sichtbar gewordene Wechselwirkung wird mit einem CCD Chip detektiert.

Poisson-Verteilung, bei der ursprünglich vorhandene Keime während der gesamten Polymerisationszeit erhalten bleiben, geht man bei Schulz-Zimm-Verteilungen nur davon aus, dass die Keimkonzentration zeitlich konstant bleibt. Eine einzelne aktive Spezies, z.B. ein Radikal, addiert also wahllos Monomermoleküle bis zur Deaktivierung. Gleichzeitig bilden sich durch Initiatorzerfall, Übertragungsreaktionen etc. neue reaktive Spezies, so dass die totale Konzentration der reaktiven Spezies stationär erhalten bleibt. Diese Parallele zu Polymerisationsreaktionen wird durch die Theorie von Finke und Hornstein gestützt, die einen Reaktionsmechanismus für die Entstehung von Ir(0)-Clustern in einer Wasserstoffatmosphäre aufstellten. [70, 71] Sie schlugen dazu folgende Reaktionsschritte vor:

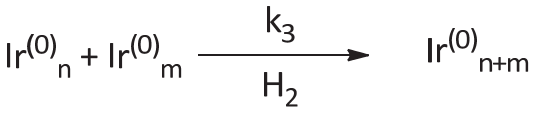
- Keimbildung (langsam, kontinuierlich und homogen)



- Autokatalytisches Oberflächenwachstum



- Agglomeration



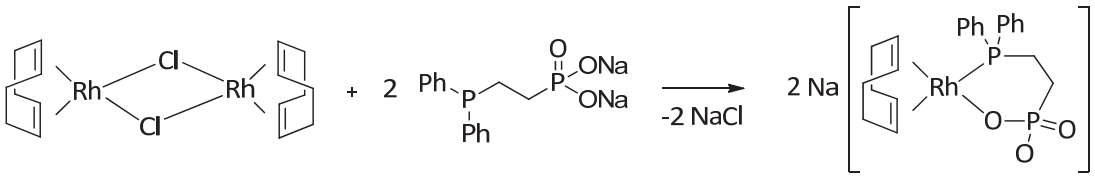
Die Keimbildung ist ein langsamer, aber kontinuierlicher Prozess, der auch in der Phase des autokatalytischen Wachstums stattfindet. So bleibt in erster Näherung die Keimkonzentration zeitlich konstant. Erreichen die Keime eine metallabhängige kritische Größe (Bönnemann beschreibt die kritische Größe seiner Ir(0)-Cluster mit n = 15), so tritt Oberflächenwachstum ein, bei dem die Partikel die reduktive Anlagerung von monomeren Spezies katalysieren. Dieser Prozess hat eine weitaus höhere Geschwindigkeitskonstante als die Keimbildung ($k_2 > k_1$). Die Agglomeration zweier nicht hinreichend stabilisierter Partikel verursacht sprunghafte Vergrößerungen der Cluster. Dies ist nicht direkt mit einer Abbruchreaktion aus der Polymerchemie zu vergleichen, da die agglomerierten Partikel bezüglich ihres Wachstums nicht deaktiviert worden sind.

1.3. Rh(0)-Clustersynthese ausgehend von [{Rh(COD)Cl}$_2$] mit **1c**

Für ein detaillierteres Verständnis bezüglich der Synthese von Nanoclustern mit dem Liganden **1c**, wurde $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ durch die Rh(I)-Verbindung [{Rh(COD)Cl}$_2$] ersetzt. Vorgelagerte Redoxreaktionen mit dem Liganden, Austauschreaktionen von Rh(III) mit Wasser sowie Protonierungsgleichgewichte können so ausgeschlossen werden.

1.3.1. Die Reaktion von [{Rh(COD)Cl}$_2$] mit **1c**

Wird die Rh(I)-Verbindung [{Rh(COD)Cl}$_2$] verwendet, muss eine Komplexierung mit dem Liganden **1c** zunächst in einem organischen Lösungsmittel erfolgen, da [{Rh(COD)Cl}$_2$] nicht wasserlöslich ist. Dazu wurden die Rh(I)-Verbindung und **1c** in Methanol gelöst und das Lösungsmittel nach erfolgter Koordination entfernt. Dabei entsteht Natriumchlorid, das von der Reaktionsmischung nicht entfernt wurde (siehe Schema 10).



Schema 10: Synthese des Komplexes [Rh(COD)(1c)] aus [{Rh(COD)Cl}$_2$].

Aus den $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Daten des entstandenen Komplexes konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob das Sauerstoffatom der Phosphonatgruppe an das zentrale Rhodium koordiniert, da keine Kopplung zwischen dem Phosphor(V) und dem Rhodium(I) zu beobachten war. Während der Komplexbildung in Methanol konnte die Fällung eines sehr feinen weißen Niederschlags beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass dieser weiße Feststoff unlösliches NaCl ist. Die Löslichkeit von NaCl in Methanol beträgt hingegen 11,1 g/l [72] und bei den sehr geringen Konzentrationen wäre zu erwarten, dass NaCl nicht ausfällt. So ist nicht geklärt, ob der Ligand **1c** die Chloridionen vollständig verdrängt.

Gibt man den Phosphonsäureester **1b** zu einer Lösung von [{Rh(COD)Cl}$_2$] kann im $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Spektrum eindeutig eine P(V)-Rh-Kopplung von 2 Hz erkannt werden, die beweist, dass dieser Ligand über den Sauerstoff an Rhodium koordiniert (siehe Tabelle 2).

1b ist also in der Lage, das Chloridion zu abstrahieren. Um die Frage zu klären, ob der Ligand **1c** dazu ebenfalls in der Lage ist, wurde der chloridfreie Komplex $[Rh(COD)_2]BF_4$ synthetisiert, welcher das nur sehr schwach bis nicht koordinierende Anion BF_4^- besitzt. Die Synthese erfolgte durch Zugabe von 1,5-Cyclooctadien und $AgBF_4$ zu einer Lösung von $[\{Rh(COD)Cl\}_2]$, wodurch schwerlösliches Silberchlorid gefällt und das Produkt $[Rh(COD)_2]BF_4$ anschließend mit thf gefällt wird.

Die NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe [Rh(COD)(**1b**)]$^+$ und [Rh(COD)(**1c**)]$^-$ sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Kopplungskonstanten beider Komplexe sind nahezu identisch, was vermuten lässt, dass die Koordination der Liganden sehr ähnlich ist. Ein nennenswerter Unterschied der chemischen Verschiebungen der Phosphor(V)-Kerne (20 ppm) lässt sich auch bei den freien Liganden beobachten (22 ppm/32 ppm), was sicher durch die Veresterung zu erklären ist.

Die spektroskopischen Daten dieser Komplexe sind unabhängig davon, ob $[\{Rh(COD)Cl\}_2]$ oder $[Rh(COD)_2]BF_4$ eingesetzt wird. Auch die Zugabe von LiCl zu einer mit der chloridfreien Verbindung $[Rh(COD)_2]BF_4$ hergestellten Lösung bringt keine Veränderung des Spektrums. So wurde gezeigt, dass der hemilabile Ligand **1c** sowohl mit dem P(III)-Atom als auch mit der Phosphonatgruppe an Rhodium koordiniert und zusätzlich in der Lage ist, vorhandene Chloridionen vom Zentralatom zu verdrängen.

Tabelle 2: $^{31}P\{^1H\}$ NMR Daten der Komplexe [Rh(COD)(1b)] und [Rh(COD)(1c)]$^-$

	δ (P^{III}) [*ppm*]	**J (P^{III}) [*Hz*]**	**δ (P^{V}) [*ppm*]**	**J (P^{V}) [*Hz*]**
[Rh(COD)(1b)]$^+$	26,1 (dd)	13 (P-P) 151 (P-Rh)	41,2 (dd)	13 (P-P) 2 (P-Rh)
[Rh(COD)(1c)]$^-$	21,4 (dd)	11 (P-P) 158 (P-Rh)	21,6 (d)	14 (P-P)

1.3.2. Die Rh(0)-Clustersynthese ausgehend von [Rh(COD)(**1c**)]$^-$

Wird eine wässrige Lösung des Komplexes [Rh(COD)(**1c**)]$^-$ mit einer Wasserstoffatmosphäre begast, so tritt nach 3-4 h eine intensive Schwärzung der Lösung ein. Diese Synthese wurde, wie die Clustersynthese ausgehend von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$, UV/VIS-spektroskopisch untersucht (Abbildung 17). Dabei treten die gleichen Lichtstreuungseffekte auf, wie sie in Kapitel 1.2.4 diskutiert wurden. Interessant in diesem Zusammenhang ist die Induktionsphase der Clusterbildung, die hier deutlich ausgeprägter ist, als bei der Synthese von Rh(0)-Clustern

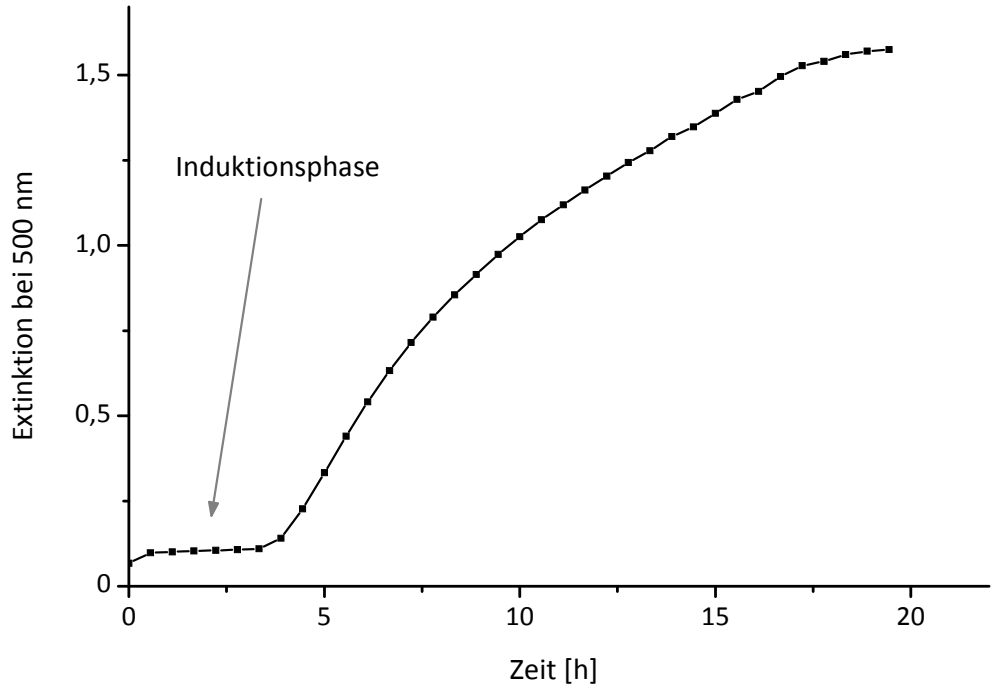
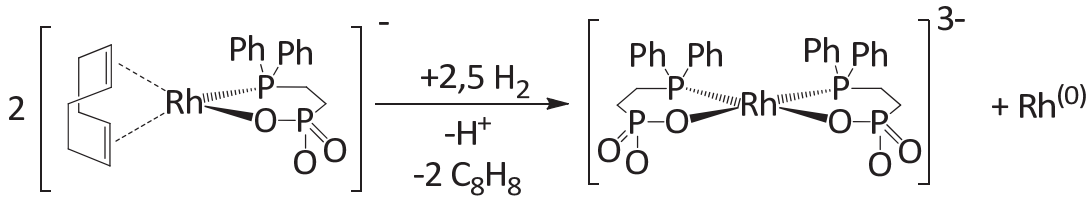


Abbildung 17: UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Rh(0)-Clustersynthese aus [Rh(COD)(1c)]$^-$.

ausgehend von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ (vgl. Abbildung 13, S. 28). Die Ursache dieser deutlich längeren Induktionsphase ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf nicht vorhandene Rh(III)-Spezies zurückzuführen. Wird die Clustersynthese von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ ausgehend durchgeführt, so findet nur dann Reduktion statt, wenn noch Rh(III)-Spezies vorhanden sind. Der Komplex [Rh(**1c**)$_2$]$^{3-}$ ist mit Wasserstoff nicht reduzierbar.

Die Reduktion von Rh(III) mit Wasserstoff ist ein sehr schneller Prozess. Wird eine $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$-Lösung mit Wasserstoff begast, so findet quantitative Fällung des Rhodiums innerhalb einer Minute statt. Diese Beobachtung zeigt auch, dass die Diffusion von Wasserstoff in eine wässrige Lösung nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein

kann. Die Keimbildung ausgehend von der Verbindung [Rh(COD)(**1c**)]$^-$, wie sie auch Finke und Hornstein mit Ir(COD)-Verbindungen beschreiben, ist deutlich erschwert, da erst Koordinationsstellen für das Reduktionsmittel frei gemacht werden müssen. [70] Dabei ist es wahrscheinlich, dass sich zuerst Hydrido-Komplexe bilden, die dann eine Hydrierung des 1,5-Cyclooctadiens zur Folge haben. Die Abspaltung von Cycloocten bzw. Cyclooctan führt zu ungesättigten Rh(I)-Komplexen, die für eine Redoxreaktion mit Wasserstoff zugänglich sind. Die $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Spektren der entstandenen Clusterlösungen zeigen deutlich die Entstehung des Komplexes [Rh(**1c**)$_2$]$^{3-}$. Daher ist folgende Reaktionsgleichung für die Clustersynthese anzunehmen:



Schema 11: Rh(0)-Clustersynthese aus [Rh(COD)(1c)]$^-$.

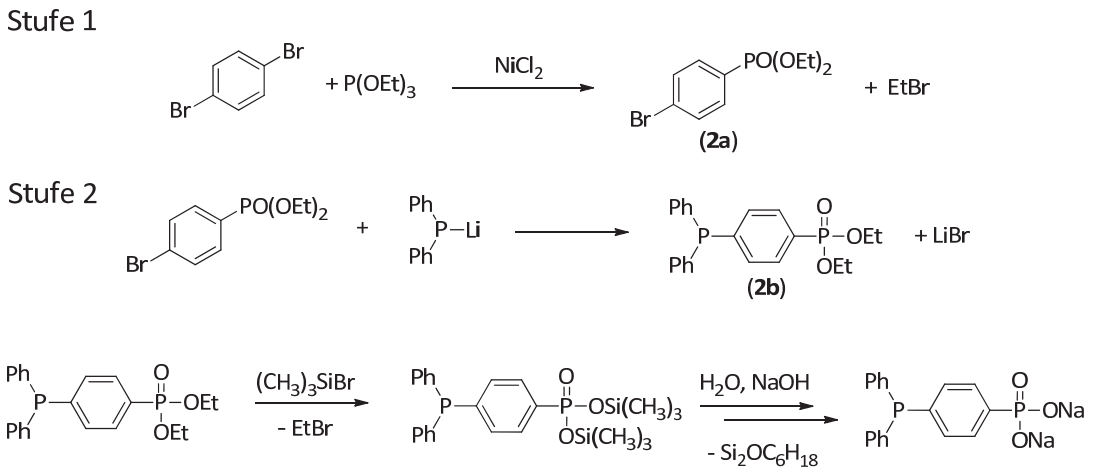
Die Entstehung des Komplexes [Rh(**1c**)$_2$]$^{3-}$ legt die Vermutung nahe, dass für die Stabilisierung der Cluster dieser Komplex ausschlaggebend ist. [Rh(**1c**)$_2$]$^{3-}$ lässt sich durch Wasserstoffzugabe nicht weiter reduzieren und die Liganden **1c** bleiben fest mit der Rh(I)-Spezies verbunden. Eine Stabilisierung, bei der die Liganden fest mit der Oberfläche der Cluster verbunden sind, ist durch diese Beobachtungen unwahrscheinlich. Die Cluster werden durch elektrosterische Abschirmung des Komplexes [Rh(**1c**)$_2$]$^{3-}$ stabilisiert. Es kann jedoch angenommen werden, dass die Wechselwirkung zwischen den Clustern und stabilisierenden komplexen groß ist, so dass diese sich stets in nächster Nähe zu der Oberfläche der Partikel befinden.

Durch die Clustersynthese ausgehend von [Rh(COD)(**1c**)]$^-$ konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu Versuchen mit $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ deutlich verlangsamt ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der Komplex [Rh(**1c**)$_2$]$^{3-}$ für die Stabilisierung der Nanopartikel verantwortlich ist. Das Stabilisierungsmodell bei dem die Liganden auf der Oberfläche der Cluster sitzen ist demnach nicht wahrscheinlich.

1.4. Synthese von Natrium(4-(diphenylphosphino)phenyl)phosphonat (**2c**)

Die Ethylbrücke des Liganden **1c** ermöglicht neben der Phosphor(III)-Koordination die hemilabile Koordination der Phosphonatgruppe an das Rhodium. Um zu klären, inwiefern diese Chelatstrukturen einen Einfluss auf die Clustersynthese bzw. deren Stabilität ausüben, wurde der Ligand Natrium(4-(diphenylphosphino)phenyl)phosphonat (**2c**) synthetisiert. Die starre Phenylbrücke zwischen dem Phorsphor(III)-Atom und der Phosphonatgruppe verhindert dabei eine zweifache Koordination dieses Liganden.

2c ist erstmals von Knight et al. durch Umsetzung von 4-Bromophenyldiphenylphosphan und Diethylchlorophosphat synthetisiert worden. [73] Diese Synthese wurde in der vorliegenden Arbeit mit den aus der Herstellung von **1c** gewonnenen Ergebnissen verbessert. Dabei wurden aufwändige säulenchromatographische Reinigungsverfahren umgangen und die Verwendung von giftigem Diethylchlorophosphat vermieden. Das Schema 12 zeigt den vollständigen Syntheseweg des Liganden **2c**.



Schema 12: Synthese von Natrium(4-(diphenylphosphino)phenyl)phosphonat (2c).

Nickel-katalysierte Michaelis-Arbusov-Reaktion (Stufe 1)

Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmals die Synthese von Diethyl(4-bromophenyl)phosphonat (**2a)** über eine durch Nickel katalysierte Michaelis-Arbusov-Reaktion (MAR) beschrieben. In der klassischen MAR wird eine P-C-Kupplung durch nukleophilen Angriff einer Phosphorspezies an den durch ein Halogen positiv polarisierten Kohlenstoff erreicht. Diese Polarisierung liegt jedoch nur bei Alkylhalogeniden vor. Arylhalogenide werden durch eine C-X-Bindung nicht ausreichend positiv polarisiert, da die

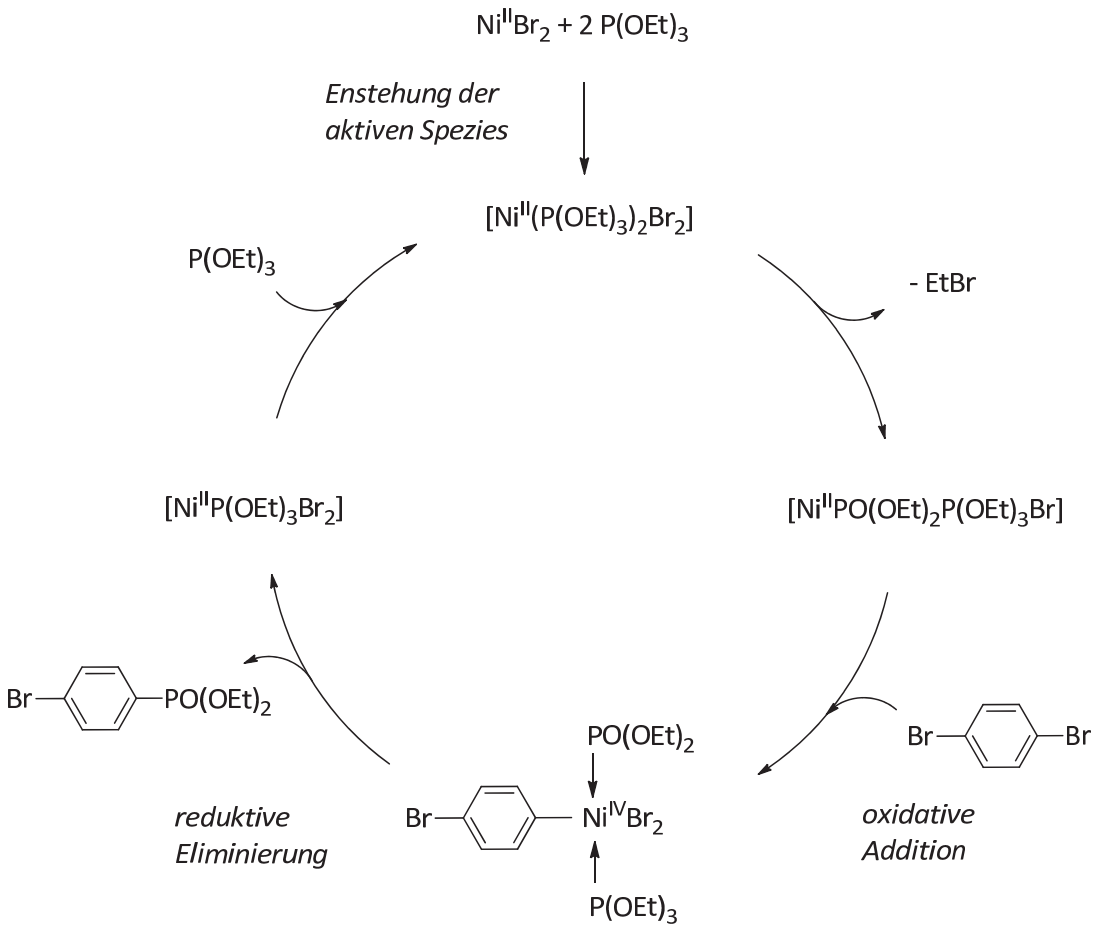
Ladungsverschiebung am *ipso*-Kohlenstoff über das aromatische System ausgeglichen wird. Der Versuch, 1,4-Dibrombenzol mit Triethylphosphit bei 160°C umzusetzen, führte nach 5 h Reaktionszeit zu keinem Erfolg.

Tavs berichtete 1970 das erste Mal über die erfolgreiche Synthese von aromatischen Phosphonsäureestern aus Arylhalogeniden mit Trialkylphosphiten. [74] Er fand heraus, dass längeres Erhitzen einer Menge $NiCl_2$ in Triethylphosphit und einem Arylbromid zur Bildung von äquimolaren Mengen Ethylbromid führte. Weiterhin ist bekannt, dass Triethylphosphit in der Lage ist, Ni(II)-Salze zu dem ungeladenen Komplex $[Ni^0(P(OEt)_3)_4]$ zu reduzieren. [75, 76] Balthazor und Grabiak synthetisierten diesen Komplex aus $NiCl_2$ und Triethylphosphit, isolierten ihn als weißen Feststoff und setzten anschließend Iodbenzol und Triethylphosphit in dessen Gegenwart zu dem entsprechenden Phosphonsäureester um. Sie schlossen daraus, dass die katalytische wichtige Spezies der Ni(0)-Komplex sei. [77]

Um dieser Frage weiter nachzugehen, wurde eine Menge $NiBr_2$ in Triethylphosphit mehrere Stunden bei 170°C erhitzt, wobei sich das Reaktionsgemisch nach ca. 30-60 min tief schwarz färbte und anschließend erneut farblos klar wurde. Das NMR-Spektrum dieses Gemischs zeigte deutlich die Signale des erwarteten Ni(0)-Komplexes. Im Folgenden wurde 1,4-Dibrombenzol hinzugegeben und das Reaktionsgemisch erneut mehrere Stunden erhitzt. Eine Umsetzung von Triethylphosphit mit Dibrombenzol zu einem Phosphonsäureester oder andere Reaktionen blieben aus. Daraus wird ersichtlich, dass die katalytisch aktive Spezies nicht der Ni(0)-Komplex sein kann. Wird in einem gleichen Versuch jedoch Iodbenzol anstelle von Dibrombenzol hinzugegeben, so findet eine exotherme Reaktion statt, bei der sich die Lösung dunkel färbt und Ethyliodid abdestilliert werden kann. Durch die deutlich bessere Abgangsgruppe I^- ist Iodbenzol möglicherweise in der Lage oxidativ an den Ni(0)-Komplex addiert zu werden.

In Verbindung mit den von Tavs, Balthazor und Grabiak beschriebenen Untersuchungen und den in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen wird der in Schema 13 aufgezeigte Mechanismus für die Nickel-katalysierte MAR vorgeschlagen. Dabei entsteht aus $NiCl_2$ und Triethylphosphit zunächst der Venanzi-artige Komplex $[Ni(P(OEt)_3)_2Br_2]$. Die Bildung dieses Komplexes geht auch mit der tief violetten bis schwarzen Farbe einher, wie es Nielsen et al. beschrieben. [78] Bei hohen Temperaturen und einem Unterschuss von Triethylphosphit wird Ethylbromid intramolekular eliminiert und es entsteht eine koordinativ ungesättigte Ni(II)-Spezies. Nun findet oxidative Addition des Dibrombenzols und anschließende reduktive Eliminierung des Arylphosphonsäureesters statt. Die so entstandene erneut

koordinativ ungesättigte Ni(II)-Spezies addiert erneut Triethylphosphit, wodurch der katalytische Zyklus geschlossen wird.



Schema 13: **Reaktionsmechanismus der Nickel katalysierten Michaelis-Arbusov-Reaktion in Anlehnung an Tavs [74].**

Entsteht durch längeres Erhitzen in einem Überschuss Triethylphosphit zuerst $[Ni^0(P(OEt)_3)_4]$, so ist es denkbar, dass Iodbenzol eine Reaktion mit diesem Komplex unter oxidativer Addition eingeht. $[Ni^0(P(OEt)_3)_4]$ steht im Gleichgewicht mit der Freisetzung eines Triethylphosphits und der damit verbundenen Entstehung des dreifach koordinierten Komplexes $[Ni^0(P(OEt)_3)_3]$. Da die Iod-Kohlenstoffbindung stärker polarisiert ist als die Brom-Kohlenstoffbindung, ist die Aktivierungsenergie für die Substitutionsreaktionen geringer. Die so entstandene Ni(II)-Spezies wäre dann katalytisch aktiv und initiiert den oben beschriebenen Zyklus bei der Umsetzung mit Iodbenzol. Bei der Umsetzung mit Brombenzol findet diese Umsetzung durch die stärkere Kohlenstoff-Halogen-Bindung nicht statt.

Die Möglichkeit, dass Ni(I)-Komplexe die katalytisch aktive Spezies sind, wie es Allen et al. beschreiben [79-81], wird auf Grund von Arbeiten der Gruppe Bontempelli et al. als weniger relevant erachtet. [82] Sie zeigten durch cyclovoltammetrische Analysen, dass die Reduktion von Ni(II) zu Ni(0) in einem Schritt abläuft und eine Ni(I) Zwischenstufe nicht erkennbar ist. Die Oxidation von Ni(0) zu Ni(I) ist hingegen möglich, wobei Ni(I) über die Zeit disproportioniert. Dies bedeutet, dass Ni(I) thermodynamisch nicht stabil, aber kinetisch gehemmt ist. Diese Ergebnisse gelten ausschließlich für das System Nickel/Triethylphosphit und sprechen daher gegen eine katalytisch aktive Ni(I)-Spezies.

Um die größtmögliche Menge an **2a** zu erhalten, wurden stöchiometrische Mengen der Reaktanden Triethylphosphit und 1,4-Dibrombenzol eingesetzt. Da die durch Nickel katalysierte MAR statistisch erfolgt, erhält man ein Gemisch aus zwei Teilen des Produktes **2a**, sowie jeweils einem Teil des nicht umgesetzten Eduktes 1,4-Dibrombenzol und des zweifach substituierten Aryldiphosphonsäureesters. Die anschließende Trennung erfolgt destillativ, wobei eine Abtrennung des Eduktes 1,4-Dibrombenzol vor der Destillation unumgänglich ist, da es bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt. Zu diesem Zweck wurde das Reaktionsgemisch in eine Sublimationsapparatur überführt und mehrere Stunden bei 100°C im Hochvakuum erhitzt. Dabei verdampft das Edukt und schlägt sich grob kristallin am Kühlfinger ab. Der verbleibende Rückstand kann nun durch fraktionierte Destillation sauber getrennt werden.

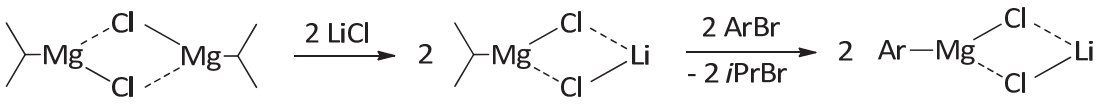
*Synthese von **2b** (Stufe 2)*

Die Synthese des Diethyl(4-(diphenylphosphino)phenyl)phosphonats **2b** wurde im Vergleich zur Synthese von **1b** insofern verändert, als dass Lithiumdiphenylphosphid ($LiPPh_2$) zu einer Lösung von **2a** getropft wurde und nicht vice versa. Wird, wie bei der Synthese von **1b** $LiPPh_2$ vorgelegt, findet bei Zugabe von **2a** zwar P-C-Kopplung unter Abspaltung von LiBr statt, jedoch ist der Phosphonsäureester gegenüber weiterem $LiPPh_2$ nicht stabil. Es entsteht ein uneinheitliches Gemisch an Zersetzungsprodukten, das weniger als 5% des gewünschten Produktes **2b** enthält. Tropft man hingegen die reaktive Spezies $LiPPh_2$ hinzu und vermeidet so deren Konzentrationsüberschuss, erhält man nach NMR-Analyse das Produkt in 70-80% Ausbeute. Der Versuch, das Produkt **2b** durch Kugelrohrdestillation zu isolieren, scheiterte dieser Versuch auf Grund eines zu hohen Siedepunkts dieser Verbindung. Thermische Zersetzung des Produkts trat ab einer Temperatur von 200°C ein.

Die Umsetzung zum Natriumsalz **2c** erfolgt wie im Fall des Liganden **1c** durch Umsilylierung von **2b** mit Bromtrimethylsilan, anschließender Hydrolyse und direkter Neutralisation mit Natronlauge. Durch Rekristallisation aus einer Mischung EtOH/H_2O 9:1 erhält man den Liganden **2c** NMR-spektroskopisch rein.

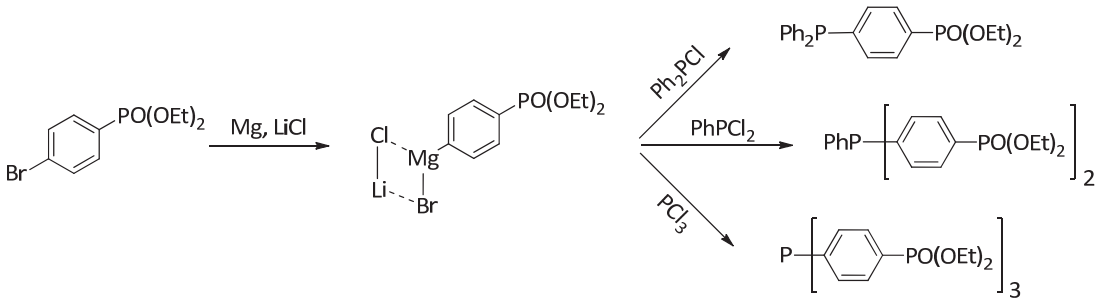
Alternative Syntheseroute mit LiCl-stabilisiertem Turbo Grignard

Neuartige moderne magnesiumorganische Reaktionen haben gezeigt, dass es möglich ist, auch funktionalisierte Halogenaromaten schonend umzusetzen. [83] In diesem Zusammenhang ist vor allem der sogenannte „Turbo-Grignard“ *i*PrMgBr von Knochel et al. zu nennen. [84-86] Dieses einfache Grignard-Reagenz ist in der Lage, die aktivierte Mg-Halogen-Gruppe auf ein Arylhalogenid zu übertragen (siehe Schema 14).



Schema 14: **Beschleunigter Br/Mg Austausch des „Turbo-Grignards" mit einem Arylbromid durch LiCl.**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Zugänglichkeit einer solchen funktionalisierten Grignard-Verbindung in Bezug auf den Phosphonsäureester **2a** untersucht. Die einfache Synthese von **2a** bietet die Möglichkeit, über solche magnesiumorganische Verbindungen höher funktionalisierte Phosphane zu synthetisieren. Wie in Schema 15 dargestellt, ermöglicht die durch Lithiumchlorid stabilisierte Grignard-Verbindung des Phosphonsäureesters **2a** eine Umsetzung mit den entsprechenden Phosphanchloriden zu selektiv funktionalisierten Phosphino-Phosphonaten.



Schema 15: **Synthese höherer funktionalisierter Phosphino-Phosphonate über eine durch Lithiumchlorid stabilisierte Grignard-Verbindung.**

Zu diesem Zweck wurde die Reaktion von **2a** mit dem von Knochel et al. vorgeschlagenen „Turbo Grignard“ *i*PrMgBr untersucht. Dabei sollten zunächst durch Hydrolyse des aktivierten Grignards der Umsatz und die Selektivität der Reaktion überprüft werden. Durch Massen- und NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte jedoch keine Umsetzung mit dem „Turbo-Grignard“ beobachtet werden. Die direkte Synthese eines Grignards aus **2a** und Magnesium war jedoch erfolgreich. Dabei wurde über stöchiometrische Mengen Lithiumchlorid vollständige und selektive Umsetzung zu dem Grignard-Reagenz durch anschließende Hydrolyse nachgewiesen (vgl. Schema 15). So konnte gezeigt werden, dass es möglich ist über diese modernen, stabilisierten Grignard-Verbindungen den Phosphonsäureester **2a** zu aktivieren. Es konnte jedoch nicht geklärt werden, warum diese Aktivierung nur schlecht reproduzierbar ist. Dabei ist ausschließlich der Start der Reaktion ungeklärt. Verschiedene klassische Methoden zum Initiieren der Reaktion – thermische Energiezufuhr, Zusätze von 1,2-Dibromethan oder Iod, mechanisches Aktivieren der Magnesiumspäne sowie Mikrowellenenergie oder UV-Bestrahlung – wurden mehrfach angewandt. In wenigen Fällen sprang die Reaktion an, jedoch blieb die Frage nach dem Ursprung ungeklärt, da keine dieser Aktivierungsmethoden wiederkehrenden Erfolg brachte. Tritt jedoch eine Reaktion ein, so färbt sich die Lösung aus stöchiometrischen Teilen **2a**, Magnesium und LiCl in thf spontan tief schwarz. Durch Hydrolyse entfärbt sich die Lösung wieder und wird farblos klar.

Die Weiterreaktion mit einem Phosphanchlorid (siehe Schema 15) wurde exemplarisch mit Diphenylphosphanchlorid (Ph_2PCl) und Phosphortrichlorid (PCl_3) durchgeführt. Die angegebenen Ausbeuten wurden NMR-spektroskopisch aus der Rohproduktmischung berechnet. Dabei wurde ein geringer Fehler durch evtl. unterschiedliche Relaxationszeiten der Phosphorkerne akzeptiert (vgl. Relaxationszeiten von Triphenylphosphansulfonaten in Kapitel 2.3.5). Wird der aktivierte Phosphonsäureester mit Ph_2PCl umgesetzt, führte dies zu guten Ausbeuten (60-70%) und das Produkt blieb auch nach dem Quenchen der Lösung mit H_2O stabil. Neben dem hydrolisierten Grignard entstanden mehrere nicht identifizierte Nebenprodukte, die jedoch nach Rekristallisieren des Endproduktes **2c** entfernt werden konnten. Interessant in diesem Zusammenhang ist, dass die Rohmischung keine Spuren des Oxids aufwies, was Anzeichen für eine sehr schonende Umsetzung ist.

Die Umsetzung mit PCl_3 lief vergleichbar gut und brachte eine Ausbeute von 70% ohne wesentliche Nebenprodukte, mit Ausnahme des hydrolisierten Grignards. Bemerkenswert ist dabei, dass auch keine niedersubstituierten Phosphane zu erkennen waren. Dies impliziert, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Zweit- und Drittsubstitution gegenüber

der Erstsubstitution stark zunimmt. Die Aufarbeitung des Produktes ist jedoch sehr kompliziert, da die Oxidation des dreifach substituierten Phosphans sehr schnell abläuft. So wurde nach wenigen Stunden an Luft nur noch oxidierter Ligand im NMR-Spektrum nachgewiesen. Auch die Rekristallisation des Natriumsalzes schlug fehl, da die Löslichkeiten der einzelnen Spezies keine ausreichenden Unterschiede aufweisen.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass eine schonende Aktivierung des funktionalisierten Aromaten **2a** möglich ist und so neue Syntheserouten für komplexere Phosphonsäureester eröffnet werden können. Eine intensivere Betrachtung der Grignard-Reaktion ist jedoch notwendig, um diesen Weg als Standard zu etablieren.

1.5. Rh(0)-Clustersynthese mit dem Liganden **2c**

Werden 1 bis 2 Äquivalente des Liganden **2c** zu einer wässrigen Rhodiumchlorid Lösung gegeben, so färbt sich die Lösung nach 20 bis 30 min charakteristisch gelb. Diese Beobachtung ist vergleichbar mit der Reaktion des Liganden **1c**. Da der Ligand **2c** jedoch eine starre Brücke zwischen dem P(III)-Atom und der Phosphonatgruppe trägt, ist die Entstehung eines Chelatkomplexes (vgl. Kapitel 1.2.2) nicht möglich. Das NMR-Spektrum zeigt deutlich die Entstehung des Phosphanoxids **2d**, was darauf hindeutet, dass eine Redoxreaktion zwischen dem Liganden und Rh(III) abläuft. Wie bei dem Liganden **1c** entsteht eine Rh(I)-Spezies, die dann mit verbliebenem Liganden eine Komplexverbindung eingeht. Das NMR-Spektrum zeigt mehrere verbreiterte Signale, die nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Versuche mit vergleichbaren Sulfonatliganden (siehe folgende Kapitel) deuten darauf hin, dass sich eine dem „Wilkinson“-Komplex ähnliche Verbindung bildet. Der quadratisch planare „Wilkinson“-Komplex weist im NMR-Spektrum sehr breite Signale auf, dessen chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten nur in sehr hohen Konzentrationen sichtbar werden. Daher ist es naheliegend, dass auch die Signale der Verbindung [RhCl(**2c**)$_3$] im NMR-Spektrum stark verbreitert sind.

Setzt man diese gelbe Lösung einer Wasserstoffatmosphäre aus, so färbt sich die Lösung innerhalb von ein bis zwei Stunden charakteristisch braun/schwarz. Nach 24 h wird die Wasserstoffatmosphäre entfernt und die Cluster bleiben in dieser Lösung monatelang stabil. Wie auch bei Versuchen mit dem Liganden **1c** lassen sich die Cluster durch Zugabe von Säure fällen, waschen und isolieren. Mit 0,1 M NaOH können sie wieder in Lösung gebracht werden.

In Abbildung 18 ist eine HRTEM-Aufnahme und die dazu gehörige Größenverteilung dieser Cluster dargestellt. Das Erscheinungsbild der Cluster ist sehr ähnlich zu Proben mit dem Liganden **1c**. Auch die Größenverteilung der Cluster mit einem mittleren Durchmesser von 2,3 ± 0,5 nm ist nahezu identisch. Es ist daher anzunehmen, dass die Stabilisierung der Cluster durch einen Liganden mit starrer Brücke nicht beeinflusst wird.

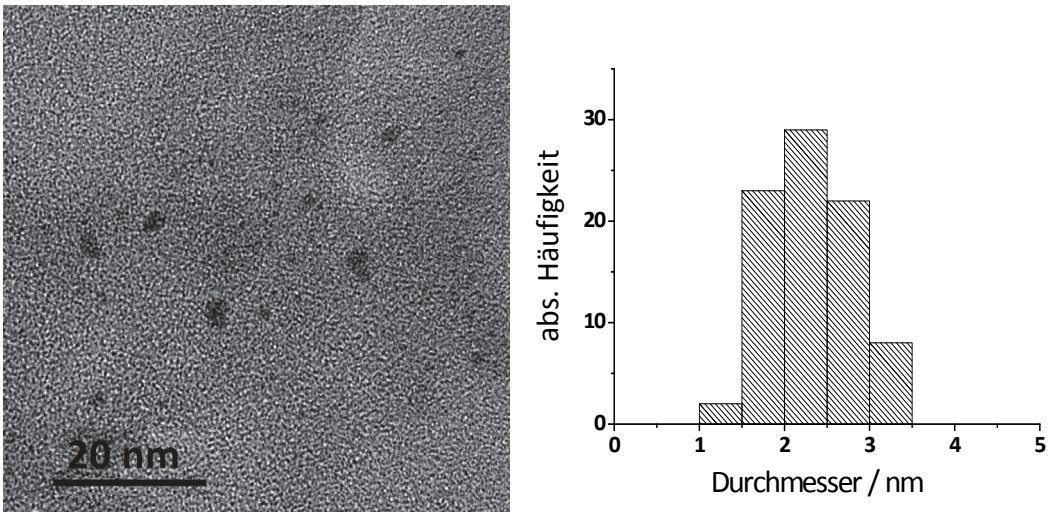
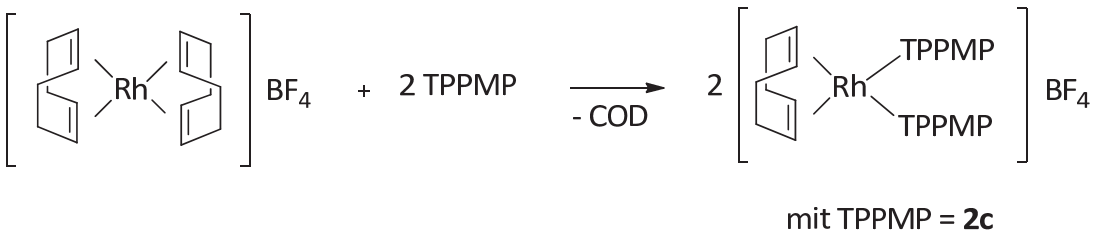


Abbildung 18: HRTEM-Aufnahme von Rh(0)-Clustern aus $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ und 2c sowie deren Größenverteilung.

Wird statt $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ die Verbindung $[Rh(COD)_2]BF_4$ verwendet, kann NMR-spektroskopisch deutlich die Entstehung des Komplexes $[Rh(COD)(\mathbf{2c})_2]$ beobachtet werden. Durch die nicht chelatisierende Eigenschaft des Liganden **2c** koordinieren 2 Phosphane an das Rh(I)-Zentrum. Dabei wird, wie in Schema 16 dargestellt, ein Cyclooctadien ersetzt. Die Koordination kann im NMR-Spektrum durch eine große Rh-Phosphor Kopplungskonstante von 145 Hz nachgewiesen werden. Dazu wurde im NMR-Maßstab eine methanolische Lösung der Verbindung $[Rh(COD)_2]BF_4$ mit 2 Äquivalenten des Liganden **2c** versetzt. Die chemische Verschiebung der Phosphonatgruppe ändert sich auch bei Koordination des



mit TPPMP = **2c**

Schema 16: Synthese des Komplexes $[Rh(COD)(2c)_2]BF_4$.

Liganden an das Rhodium nicht, was belegt, dass die Phosphonatgruppe keine weitere Koordination eingeht, sondern frei ist. In Tabelle 3 sind die wichtigen NMR-Daten des Liganden **2c** und **2d** sowie des in Schema 16 formulierten Komplexes $[Rh(COD)(\mathbf{2c})_2]BF_4$ aufgeführt.

Tabelle 3: $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Daten des Komplexes $[Rh(COD)(2c)_2]BF_4$ sowie des Liganden 2c und des Oxids 2d.

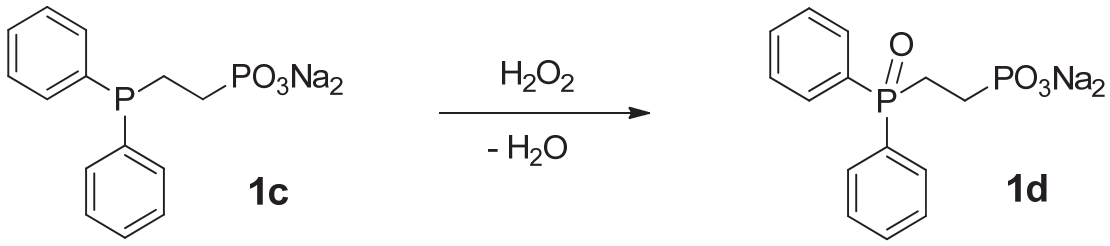
	δ (P^{III}) [*ppm*]	J (P^{III}) [*Hz*]	δ (P^{V}) [*ppm*]	J (P^{V}) [*Hz*]
$[Rh(COD)(2c)_2]^+$	27,1 (d)	145	11,0 (s)	
2c	-6,1 (d)	1,9	11,8 (d)	1,9
2d	38,6 (d)	2,8	10,8 (d)	2,8

Setzt man eine wässrige Lösung des Komplexes $[Rh(COD)(\mathbf{2c})_2]BF_4$ einer Wasserstoffatmosphäre aus, so kann nach wenigen Stunden Clusterbildung beobachtet werden. Verglichen mit der Synthese ausgehend von $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$, setzt die Clustersynthese ausgehend von einer Rh(I)-Verbindung im Zeitverlauf später ein, wie schon Beobachtungen mit dem Liganden **1c** gezeigt haben. Wie in den Kapiteln 1.2.4 und 1.3.2 beschrieben, wird dies der Sättigung mit Liganden zugeschrieben. Freie, stabilisierte Rh(III)-Spezies werden deutlich rascher reduziert als gebundene Rh(I)-Spezies. Das NMR-Spektrum dieser Clusterlösungen ist jedoch ähnlich unübersichtlich wie die Lösungen aus $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ und dem Liganden **2c**. Es wird vermutet, dass die Clustersynthese durch Hydrierung des Liganden COD initiiert wird und sich dann eine dem „Wilkinson"-Komplex ähnliche Verbindung $[RhCl(\mathbf{2c})_3]$ bildet, die nicht weiter reduzierbar ist. So steht im Vergleich zu dem Liganden **1c** nur noch ein Drittel des eingesetzten Rhodiums für die Clustersynthese zur Verfügung (siehe Schema 11- S. 37).

1.6. Rh(0)-Clustersynthese mit den Phosphanoxiden **1d** und **2d**

Ob die Liganden das koordinierende Phosphor(III)-Atom für die Stabilisierung der Cluster benötigen, sollte geklärt werden, indem die entsprechenden Phosphanoxide in der Synthese eingesetzt wurden. Die Oxide wurden erhalten, indem eine wässrige Lösung der Liganden **1c** oder **2c** (0,1 g in 2-3 mL) mit ein bis zwei Tropfen konzentrierter H_2O_2-Lösung versetzt wurde (siehe Schema 17). Die Reaktion verläuft stark exotherm und ist nach

wenigen Minuten beendet. Die Produkte **1d** oder **2d** werden durch Trocknen der Lösungen im Hochvakuum NMR-spektroskopisch rein erhalten.



Schema 17: Oxidation des Liganden 1c mit H_2O_2.

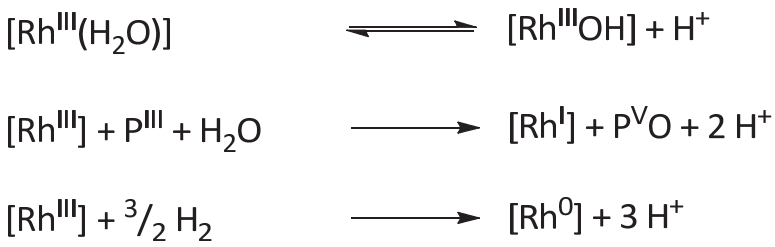
Glöckler beschrieb die erfolgreiche Synthese von Rh(0)-Clustern mit dem Phosphanoxid **1d**. [46] und Richter synthetisierte unter Verwendung des Liganden **1d** erfolgreich Pt(0)-Cluster. [68]

Versetzt man eine wässrige $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$-Lösung mit dem Liganden **1d** bzw. **2d**, so findet keine optische Veränderung der Lösung statt, da eine Redoxreaktion wie im Falle der Liganden **1c** und **2c** nicht stattfindet und keine Rh(I)-Komplexe mit charakteristischer Gelbfärbung entstehen. Wird eine solche Lösung mit Wasserstoff begast, so fällt in wenigen Minuten Rhodiummohr aus, ein Effekt, wie er auch bei einer $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$-Lösung unter Wasserstoffatmosphäre zu beobachten ist.

Durch diese Experimente konnte eindeutig gezeigt werden, dass für die in dieser Arbeit untersuchte Syntheseroute von Rh(0)-Clustern mit Wasserstoff als Reduktionsmittel das koordinierende Phosphor(III)-Atom eine wichtige Rolle spielt. Die Beobachtungen mit den Liganden **1c** und **2c** haben gezeigt, dass die entsprechenden Rh-Phosphan-Komplexe für die Stabilisierung verantwortlich sind. Ähnliche Komplexe werden durch Einsatz der oxidierten Liganden **1d** und **2d** nicht erhalten, so dass eine Stabilisierung der Rh(0)-Cluster nicht möglich ist.

2. Synthese wasserlöslicher Rh(0)-Nanopartikel mit Phosphino-Sulfonaten

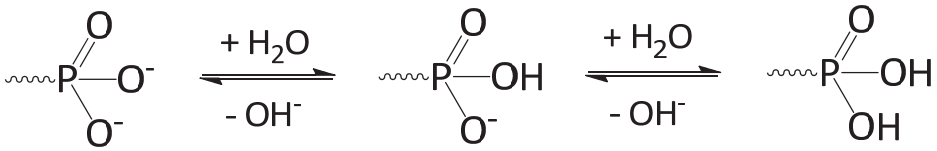
Die Synthese wasserlöslicher Rh(0)-Nanopartikel ausgehend von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ ist in hohem Maße durch den pH-Wert beeinflusst. In Schema 18 sind die wesentlichen drei Reaktionsschritte dieser Clustersynthese mit einem Phosphanliganden aufgeführt. Dabei wird deutlich, dass jeder dieser Schritte den pH-Wert während der Synthese absenkt. Wie schon in Kapitel 1.2.1 beschrieben reagiert $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ in Wasser sauer. Dabei abstrahiert ein an Rh(III) koordiniertes Wassermolekül ein Proton. Wie zuvor diskutiert, läuft diese Reaktion nicht quantitativ ab und steht im Gleichgewicht mit der nicht dissoziierten Form.



Schema 18: pH-Wert beeinflussende Reaktionen bei der Clustersynthese ausgehend von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ mit Phosphanliganden.

Wird ein Phosphanligand zu der Rh(III)-Lösung gegeben, so findet eine Redoxreaktion statt, bei der, wie bereits in Kapitel 1.2.2 beschrieben, ein Phosphanoxid entsteht. Der benötigte Sauerstoff für diese Reaktion wird durch ein Wassermolekül geliefert, was dazu führt, dass weitere Protonen freigesetzt werden. In der postulierten dritten Teilreaktion der Clustersynthese werden Protonen als Oxidationsäquivalente des Wasserstoffs freigesetzt.

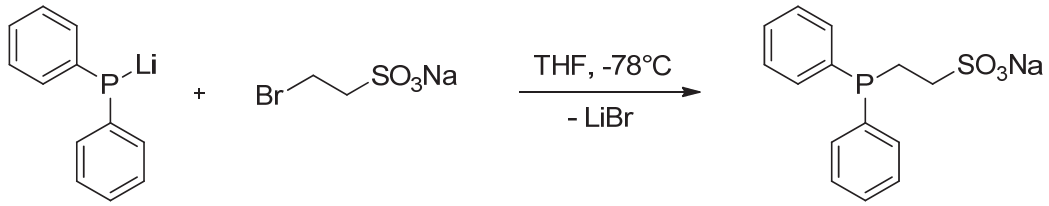
Phosphonatliganden besitzen die Eigenschaft, dass sie als Puffer in wässriger Lösung agieren, und folglich den pH-Wert in wässrigen Systemen sofort bei ihrer Zugabe beeinflussen (siehe Schema 19). Der äußere Einfluss des pH-Wertes auf die Clustersynthese ist bei Verwendung der Phosphonate nur schlecht mess- und erkennbar. Zu diesem Zweck sind zu den Liganden **1c** und **2c** analoge Sulfonatliganden synthetisiert worden, um den pH-Wert-Einfluss auf die Clustersynthese näher untersuchen zu können.



Schema 19: Pufferwirkung eines Phosphonats.

2.1. Synthese von Natrium-2-(diphenylphosphino)ethansulfonat (**3**)

Die Synthese des Liganden **3** wurde nach Roundhill und Ganguly durchgeführt. [87] Dabei wird das Natrium-2-bromoethansulfonats in einer P-C-Kupplungsreaktion mit Lithiumdiphenylphosphid umgesetzt (siehe Schema 20). Als Nebenreaktionen sind die Oxidation des Phosphans und die β-H-Eliminierung unter HBr-Abspaltung aus dem Edukt zu nennen. Das so entstandene Vinylsulfonat und die oxidierte Form des Liganden sind NMR-spektroskopisch zu 5-10% im Produktgemisch nachweisbar. Der Ligand wurde jedoch nach der Synthese nicht weiter gereinigt.



Schema 20: Vereinfachte Darstellung der Synthese von Natrium-2-(diphenylphosphino)ethansulfonat (3).

2.2. Rh(0)-Clustersynthese mit dem Liganden **3**

Durch die Verwendung des Liganden **3** bei der Clustersynthese haben die in Schema 18 beschriebenen Reaktionen einen direkten Einfluss auf den pH-Wert, da der eingesetzte Ligand **3** keine Puffereigenschaften besitzt. Durch Zugabe von Natronlauge kann diesem pH-Wert-Einfluss direkt entgegengewirkt werden. Gibt man zu einer $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$-Lösung den Liganden **3**, so dauert die Redoxreaktion - verglichen mit dem Liganden **1c** - deutlich länger. Dies ist daran zu erkennen, dass eine Farbänderung in diesen Experimenten erst deutlich später einsetzt. Wird nach einigen Stunden Natronlauge hinzugefügt, führt dies zur Fällung eines gelb-orangen Niederschlages, der durch Zusätze einer Säure nicht mehr gelöst werden kann. Vermutlich fallen, wie zuvor diskutiert, irreversibel Rhodiumhydroxid- bzw. Rhodiumoxid-Spezies aus. Lässt man die Lösung jedoch 15-20 Stunden rühren, so kann zu der gelben Lösung beliebig viel Natronlauge zugegeben werden, ohne dass eine Fällung eintritt. Ebenfalls führt die Zugabe von Natronlauge zu einer Lösung aus $[\{Rh(COD)Cl\}_2]$ oder $[Rh(COD)_2]BF_4$ und dem Liganden **3** zu keiner Fällungsreaktion. Dies zeigt, dass der fehlende alkalische Einfluss der Phosphonatgruppe auf den pH-Wert dafür verantwortlich ist, dass die Redoxreaktion zwischen dem Phosphan und der Rh(III)-Spezies deutlich verlangsamt ist.

Ebenfalls ist die Reaktion einer solchen Lösung mit Wasserstoff zu den entsprechenden Rh(0)-Nanoclustern stark verlangsamt. Die Lösungen färben sich erst nach 20-30 h leicht braun, wobei in einigen Fällen überhaupt keine sichtbare Reaktion eintritt. Durch Zugabe von Natronlauge kann die Geschwindigkeit dieser Reaktion allerdings beeinflusst werden. So verhält sich eine Lösung aus $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ und dem Liganden **3** (1:1) mit einem Äquivalent Natronlauge vergleichbar mit einer Lösung aus $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ und dem Liganden **1c** (1:1). Nach 1-2 h tritt eine deutliche Schwärzung der Lösung ein. Eine Probe dieser entstandenen Cluster wurde mittels HRTEM-Untersuchungen analysiert und das Ergebnis in Abbildung 19 dargestellt. Man erkennt deutlich die entstandenen Cluster, deren Erscheinungsbild fast identisch mit denen von Clustern mit dem Liganden **1c** oder **2c** ist. Auch die Größenverteilung dieser Cluster mit einem mittleren Durchmesser von 2,3 ± 0,4 nm ist nahezu identisch.

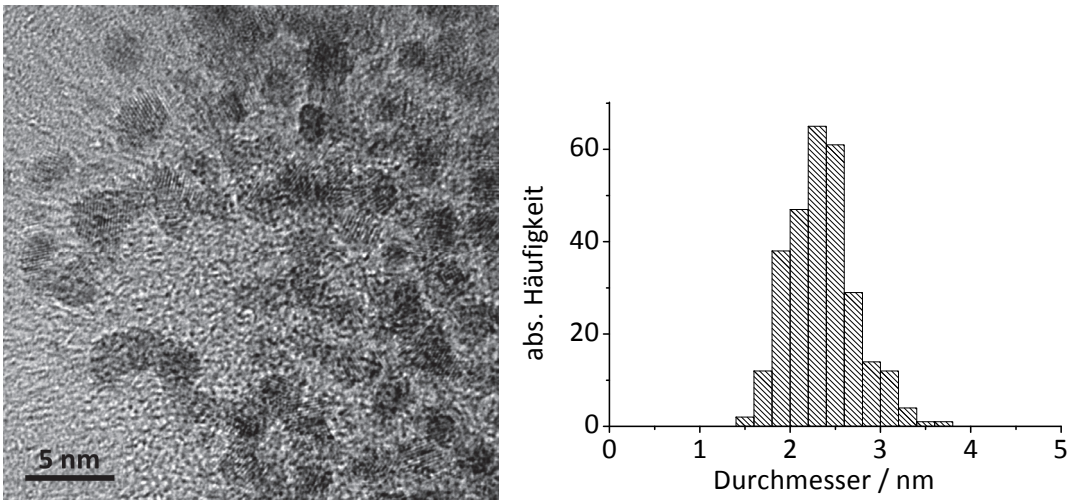


Abbildung 19: HRTEM-Aufnahme von Rh(0)-Clustern mit dem Liganden 3.

Diese Versuche bestätigen daher die Vermutung, dass ein hoher pH-Wert die Synthese der Cluster begünstigt bzw. erst möglich macht. Der Ligand **1c** schafft durch die Phosphonatgruppe ein ausreichend alkalisches Milieu, um ohne Zusatz von Natronlauge die Clustersynthese zu initialisieren.

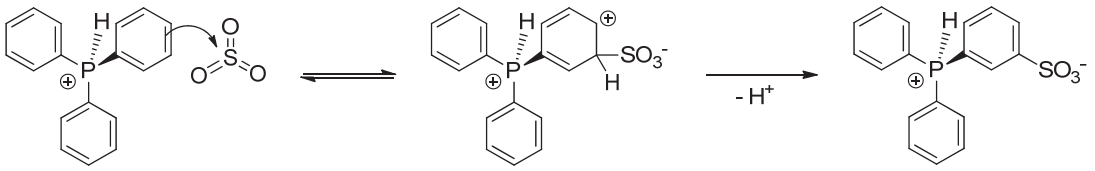
2.3. Rh(0)-Clustersynthese mit sulfonierten Triphenylphosphanen

Die einfache Zugänglichkeit sulfonierter Triphenylphosphane sowie die Vielzahl an literaturbekannten Rhodium-Triphenylphosphan-Komplexen machen es interessant, sulfonierte Triphenylphosphane für die Clustersynthese zu verwenden und die entstehenden Rh-Komplexe zu untersuchen. Schmid et al. publizierten Ende der 1980er Jahre die erfolgreiche Synthese von Gold-, Rhodium-, Platin- und Rutheniumclustern mit sulfonierten Triphenylphosphanen als Stabilisatoren. [38, 39, 88] Dabei setzten sie die Stabilisatoren jedoch erst nach erfolgter Synthese hinzu, da sie eine Reduktion und temporäre Stabilisierung mit Natriumcitrat in wässriger Lösung durchführten. Ohne Stabilisatoren beobachteten sie eine Koagulation der Cluster nach wenigen Tagen. Auf Grundlage der erhaltenen Erkenntnisse bezüglich der Clustersynthesen mit den Liganden **1**-**3** wurde im Rahmen dieser Arbeit die direkte Synthese mit mono-, di-, und trisulfoniertem Triphenylphosphan (**4a**,**5a**,**6a**) untersucht.

2.3.1. Synthese von Natrium-3-(diphenylphosphino)benzolsulfonat (**4a**)

Die Synthese von Natrium-3-(diphenylphosphino)benzolsulfonat wurde 1958 erstmals von Chatt et al. veröffentlicht. [89] Dabei wird zu einer Menge überkonzentrierter Schwefelsäure (Oleum) langsam Triphenylphosphan hinzugegeben, die Reaktionsmischung 1-2 Stunden erhitzt und im Anschluss mit konzentrierter Natronlauge neutralisiert. Die Rekristallisation aus Ethanol ergibt 32% Ausbeute. Über die Jahre ist diese Methode jedoch nicht wieder kritisch betrachtet oder verbessert worden, auch wenn modifizierte Syntheserouten vorgeschlagen worden sind. [38, 90-92] Dabei wurden vorwiegend aufwendige Isolierungen des Produktes eingeführt, wie die Extraktion des Produktes über Triisooctylamin/Toluol oder die Synthese des intermediären Ammoniumsalzes. In dieser Arbeit wurden die Parameter der von Chatt beschriebenen Synthese optimiert und eine effiziente Syntheseroute mit hohen Ausbeuten entwickelt.

Bei der Sulfonierung von Triphenylphosphan mit Schwefeltrioxid handelt es sich um eine elektrophile aromatische Substitution, deren Reaktionsmechanismus in Schema 21 vereinfacht dargestellt ist. Nennenswert ist hier die Substitution in *meta*-Position. Betrachtet man die elektronischen Eigenschaften von Triphenylphosphan, so wäre eine Substitution in *ortho*/*para*-Position wahrscheinlicher, da benachbarte positive Ladungen des σ-Komplexes (siehe mittlere Strukturformel in Schema 21) über das freie



Schema 21: Vereinfachte Darstellung der Sulfonierung des Triphenylphosphoniumions in überkonzentrierter Schwefelsäure.

Elektronenpaar am Phosphor besser kompensiert werden können. Die Reaktion wird jedoch in einem stark sauren Medium durchgeführt, so dass das Phosphan in protonierter Form vorliegt. Das Triphenylphosphoniumion besitzt einen pK_S-Wert von 2,73 [93, 94] und Schwefelsäure einen pK_{S1}-Wert von -3 [67]. Da es sich zusätzlich nicht um Schwefelsäure, sondern das System H_2SO_4/SO_3 (25%) mit einer Hammettacidität[7] von $H_0 = 13{,}6$ [97] handelt, ist es eindeutig, dass eine vollständige Protonenübertragung stattfindet. Die positive Ladung des σ-Komplexes und die durch Protonierung entstandene zentrale positive Ladung des Phosphoniumions begünstigen die in Schema 21 verwendete mesomere Grenzstruktur des σ-Komplexes, bei der die positive Ladung in *para*-Position dargestellt ist. Aus diesem Grund erfolgt die Sulfonierung von Triphenylphosphan in überkonzentrierter Schwefelsäure ausschließlich in *meta*-Position.

Kinetische Studien von Lecomte und Sinou haben gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfonierung maßgeblich durch das Verhältnis von freiem Schwefeltrioxid zu dem Phosphan beeinflusst wird. [98] Da bei der gezielten Synthese von monosulfoniertem Triphenylphosphan eine weitere Sulfonierung nicht erwünscht ist, sollte darauf geachtet werden, dass die Reaktion dann abgebrochen wird, wenn die Konzentration des Produktes am größten ist. In dieser Arbeit wurde ein Verhältnis von PPh_3/SO_3 von 1:3,5 gewählt, so dass die maximale Konzentration des sulfonierten Produktes nach ca. 18 h entstanden ist. Die Rohproduktmischung besteht aus 75% des monosulfonierten Liganden **4**[8], 22% des disulfonierten Liganden **5**, sowie 3% der Oxide beider Liganden. Dies wurde mit NMR-spektroskopischen Methoden untersucht, indem regelmäßig Proben der Reaktionsmischung mit etwas Wasser verdünnt und analysiert wurden. Dabei ist zu

[7] Die Hammett'sche Aciditätsfunktion $H_0 = pK_{BH^+} - log\frac{[BH^+]}{[B]}$ quantifiziert Säurestärken in nicht wässrigen Systemen, deren Wert über dem der Säurestärke des H_3O^+-Teilchens liegt. [95, 96] Dabei ist [B] die Konzentration einer schwachen organischen Base. Durch experimentelle Bestimmung des Wertes $\frac{[BH^+]}{[B]}$ lässt sich die Hammett-Säurestärke ermitteln. Nach Gillespie et al. besitzen Supersäuren eine Säurestärke von $H_0 \leq -12$. [97]

[8] Da in der hoch aciden Reaktionsmischung wahrscheinlich protonierte Formen der Liganden **4a** und **5a** vorliegen, wurde auf eine genauere Bezeichnung verzichtet.

beachten, dass die chemischen Verschiebungen und Retentionszeiten der Phosphorkerne unterschiedlich sulfonierter Spezies pH-Wert abhängig sind (siehe Kapitel 2.3.5).

Um eine hohe Ausbeute des monosulfonierten Triphenylphosphans zu erhalten, ist vor allem auf drei Kriterien zu achten:

- Vollständige Zugabe von Triphenylphosphan zur Reaktionsmischung zum Zeitpunkt t_0.
- Intensive Kühlung der Reaktionsmischung während des Lösungsvorgangs und der Neutralisation.
- Keine Anhebung der Temperatur zur Verkürzung der Reaktionszeit.

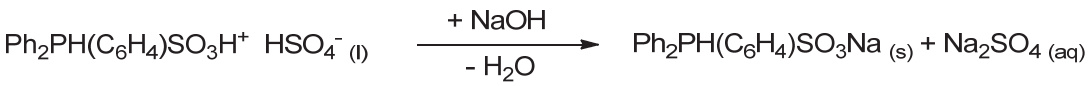
Erfolgt die Zugabe von Triphenylphosphan zu Oleum portionsweise, bilden sich vermehrt höher sulfonierte Spezies. Lecomte und Sinou haben gezeigt, dass bei kleinen Verhältnissen von PPh_3/SO_3 die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfonierung hoch ist. [98] Die besten Ergebnisse wurden folglich erzielt, indem die gesamte Menge Triphenylphosphan auf ein Mal zu der Reaktionsmischung gegeben wurde. So wird verhindert, dass das Verhältnis von PPh_3/SO_3 zu Beginn der Reaktion klein ist. Die Menge an höher sulfonierten Spezies konnte so verringert werden.

Die gute Durchmischung der hochviskosen Reaktionslösung unter effizienter Kühlung ist wichtig, um die Oxidation des Phosphans zu minimieren. Sowohl SO_3 als auch Luftsauerstoff sind in der Lage, das Phosphan zu oxidieren. Besonders anfällig ist dabei der hoch exotherme Lösungsvorgang des Triphenylphosphans in Oleum. Daher wurde in den Versuchen ein mechanischer KPG-Flügelrührer verwendet, der für eine gute Durchmischung während der Zugabe des Triphenylphosphans sorgt. Weiterhin ist auch bei der Neutralisation des superaciden Mediums nach der Reaktion effizientes Rühren der Reaktionsmischung entscheidend. So kann eine ausreichende Wärmeabfuhr gewährleistet werden, da sowohl Natriumsulfat als auch das Produkt als voluminöser Niederschlag ausfallen, wobei ein hochviskoser Reaktionsbrei entsteht. Das Eisbad unter dem Reaktionsgefäß wird ebenfalls stark durchmischt, um den Wärmeaustausch an der Gefäßwand durch Konvektion zu maximieren.

Die in der Literatur beschriebenen Syntheserouten beschreiben das Erhitzen der Reaktionsmischung auf 90-100°C bei einer Reaktionszeit von 1-2 Stunden. [89-91] Diese Prozedur führt zur Oxidation großer Teile des Phosphans (30-40%). Wird die Reaktionsmischung nicht erhitzt, sondern bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, kann

diese Oxidation fast vollständig verhindert werden. Die milden Reaktionsbedingungen führen so zu deutlichen Ausbeutesteigerungen.

Die entscheidende Verbesserung der hier beschriebenen Synthese des Liganden **4a** liegt in der Aufarbeitung der Reaktionsmischung. Es wurde durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bewiesen, dass das Natriumsalz **4a** in einer gesättigten Natriumsulfat-Lösung nahezu unlöslich ist. Dazu wurde der Ligand **4a** ca. 1 h mit einem Überschuss Natriumsulfat in Wasser suspendiert und das Gemisch anschließend gefiltert. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Filtrats zeigte kein Signal des Liganden. Dieses Ergebnis wurde in die Aufarbeitungsmethode des Liganden implementiert, indem vor der Neutralisation des superaciden Mediums eine berechnete Menge Wasser hinzu getropft wurde. So wurde gewährleistet, dass zusammen mit der für die Neutralisationsreaktion notwendige Menge Natronlauge eine nahezu neutrale, gesättigte Natriumsulfatlösung entstand (siehe Schema 22). Wie oben beschrieben ist der Ligand **4a** in diesem Gemisch nicht löslich und kann durch Filtration und Rekristallisation sauber isoliert werden. Das als Nebenprodukt anfallende Natriumsulfat wurde so genutzt, um das Produkt auszusalzen.



Schema 22: Neutralisation des superaciden Mediums und Fällung des Produktes 4a.

*Charakterisierung & Eigenschaften von **4a***

Kristalle des Liganden **4a** entstanden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels (Wasser) bei Raumtemperatur und wurden röntgenographisch untersucht. Das Natriumsalz des Liganden **4a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1 mit vier Ligandmolekülen und 10 Wassermolekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Abbildung 20 zeigt eine ORTEP-Darstellung eines der vier Liganden. Die Atome O(71), O(72) und O(80_$1) gehören zu Wassermolekülen, deren Wasserstoffatome für eine bessere Übersicht nicht dargestellt worden sind. Die Atome O(43) und O(62_$1) sind Sulfonatgruppen weiterer Triphenylphosphaneinheiten zuzuordnen. Makroskopisch betrachtet ist die Kristallstruktur ähnlich wie bei dem Liganden **1c** aus alternierenden Doppelschichten der hydrophoben Phenyleinheiten und der hydrophil koordinierten Natriumatome aufgebaut. Die oktaedrisch koordinierten Natriumatome der anorganischen, hydrophilen Schicht sind, wie in

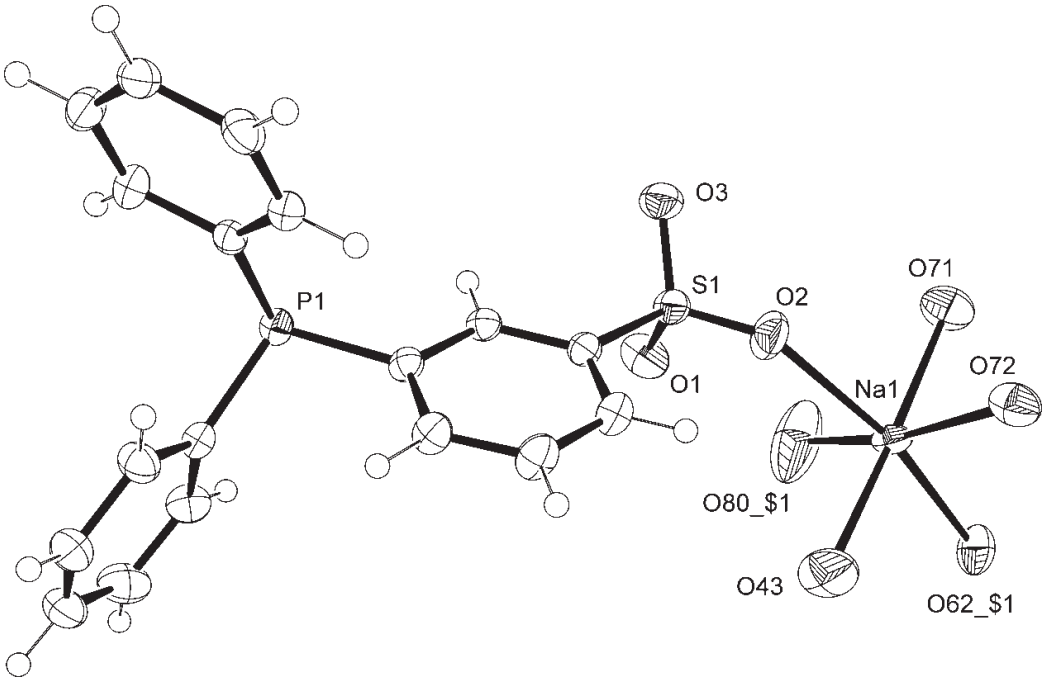


Abbildung 20: ORTEP-Darstellung eines Moleküls 4a mit einem oktaedrisch koordinierten Natriumatom.

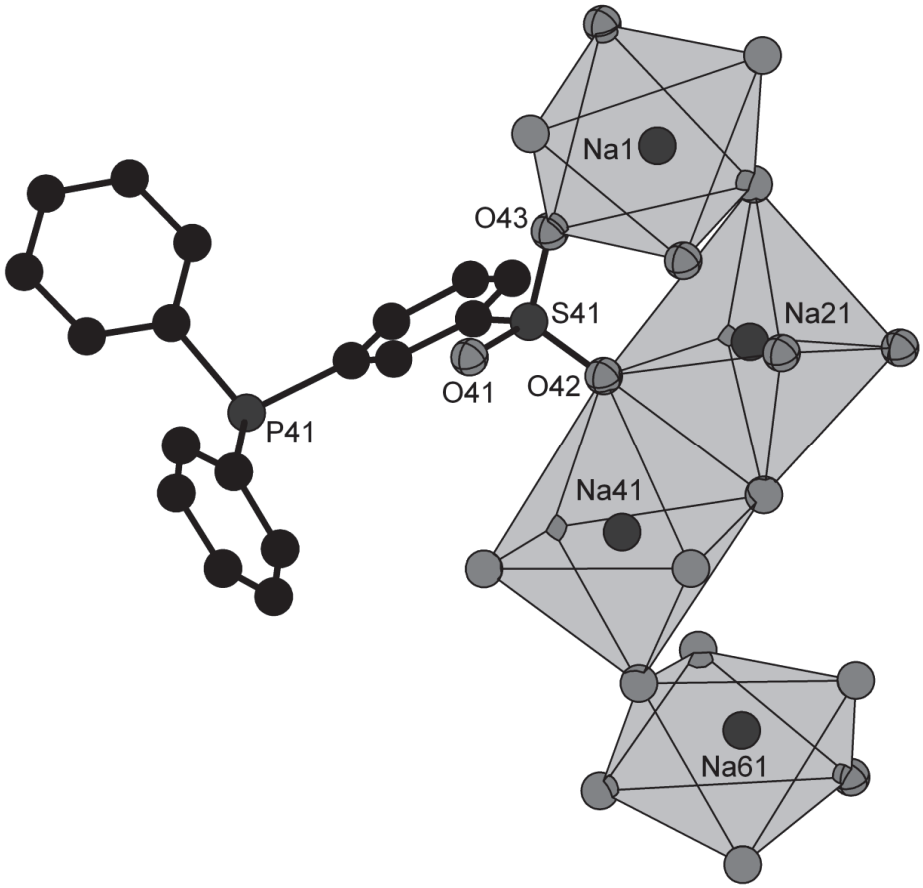


Abbildung 21: Darstellung eines Liganden 4a mit den vier kristallographisch unabhängig koordinierten Natriumatomen. Sauerstoffatome, die Sulfonatgruppen angehören, sind ellipsoid gekennzeichnet. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersicht nicht dargestellt.

Abbildung 21 dargestellt, teilweise kanten- oder eckenverknüpft. Die Atome Na1 und Na21 sind jeweils von drei Sauerstoffatomen der Sulfonatgruppen sowie von drei Wassermolekülen koordiniert. Die Atome Na41 und Na61 tragen in ihrer Koordinationssphäre nur ein Sauerstoffatom einer Sulfonatgruppe sowie fünf Sauerstoffatome von Wassermolekülen.

Der Ligand **4a** kristallisiert mit 2,5 Molekülen Kristallwasser, die unter leichtem Erhitzen im Hochvakuum entfernt werden können. Die TGA-Analyse bestätigt diese Beobachtung. Bei 70°C und 105°C wird je ein Molekül Wasser aus dem Kristallverbund abgegeben. Ab 400°C tritt thermische Zersetzung des Liganden ein. Werden ca. 0,5 g **4a** im Hochvakuum bei 120°C getrocknet und anschließend an Luft auf eine Analysenwaage gebracht, kann beobachtet werden, dass der Ligand hygroskopisch ist (siehe Abbildung 22) und über den Zeitraum von ca. einer Stunde ein Molekül Wasser wieder aufnimmt. Im Rahmen der Messungenauigkeit kann gesagt werden, dass der Ligand auch nach Tagen an Luft als Monohydrat vorliegt.

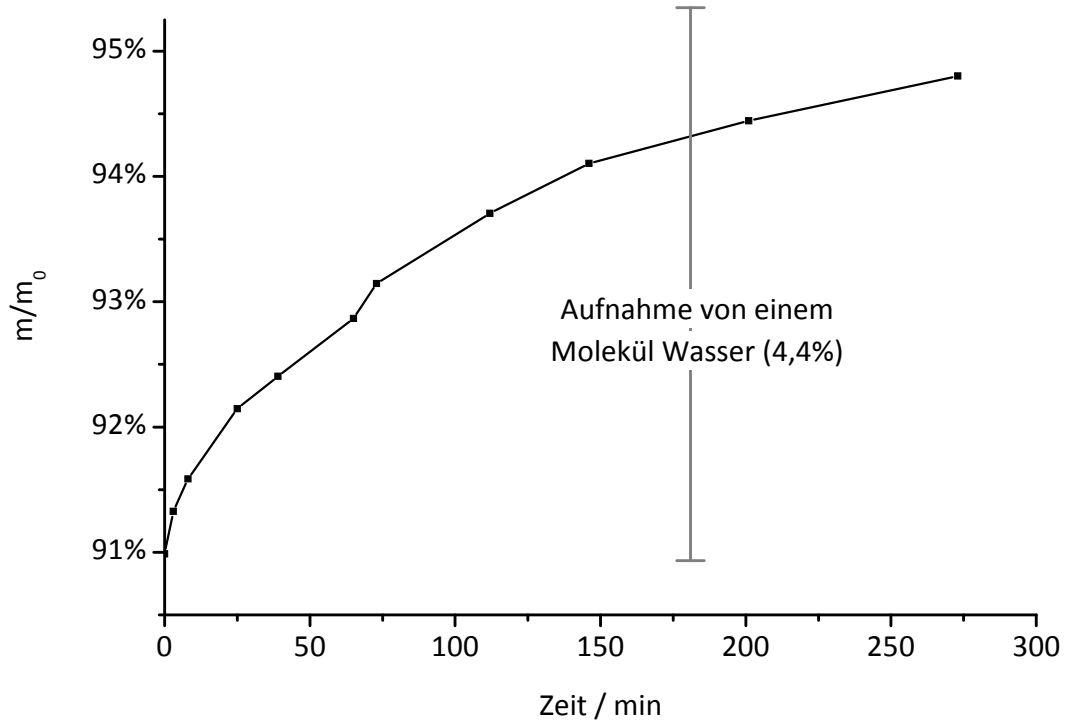


Abbildung 22: Gewichtsveränderung einer getrockneten Menge 4a an Luft durch Wasseraufnahme.

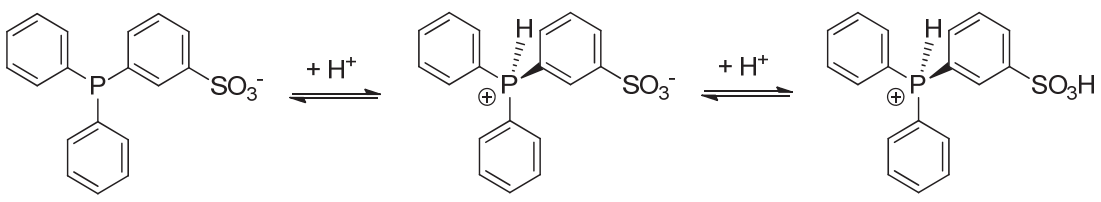
Die Wasserlöslichkeit des Liganden **4a** ist stark temperaturabhängig. Dieser Effekt ist in der Literatur nicht beschrieben, es sind lediglich uneinheitliche Werte (12-80 g/L) publiziert. [99, 100] In dieser Arbeit wurde die Löslichkeit für drei Temperaturen bestimmt, die in Tabelle 4 aufgeführt sind. Die sehr geringe Löslichkeit bei 0°C ist der Grund dafür, dass Rekristallisierungen des Liganden stets bei dieser Temperatur durchgeführt werden sollten. Die Löslichkeit von Natriumsulfat ist bei dieser Temperatur noch hinreichend groß. [101]

Tabelle 4: Temperaturabhängige Löslichkeit von 4a

Temperatur *[°C]*	**Löslichkeit** *[g/L]*
0	6,5
22	44,1
40	262,1

2.3.2. Synthese von 3-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäure (**4c**)

Wird zu einer wässrigen Lösung des Liganden **4a** konzentrierte Salzsäure gegeben, wird eine starke Trübung der Lösung beobachtet. Durch weitere Zugabe an Salzsäure löst sich die Trübung wieder auf und es entsteht erneut eine klare Lösung. Vergleicht man die Säurestärken des Triphenylphosphoniumions ($pK_S = 2,7$) und der Benzolsulfonsäure ($pK_S = 0,7$), kann vermutet werden, dass das Phosphoratom des Liganden **4a** gegenüber der Sulfonatgruppe bevorzugt protoniert wird. Es wird daher die in Schema 23 dargestellte Reaktionsfolge postuliert, wobei durch Protonierung des Phosphoratoms ein Zwitterion entsteht. Möglicherweise wird diese Spezies durch die intramolekulare Ladungsneutralität hydrophob und nicht mehr ausreichend solvatisiert, um in Lösung zu bleiben. Die zweite Protonierung der Sulfonatgruppe führt zu einem positiv geladenen Phosphoniumion, das durch die positive Ladung an Hydrophilie gewinnt und somit löslich ist.



Schema 23: Protonierungsgleichgewichte des Liganden 4a.

Lässt man eine mit Salzsäure versetzte, trübe Lösung des Liganden **4a** mehrere Stunden stehen, so kann beobachtet werden, dass zwei klare, voneinander getrennte Phasen entstehen, von denen die untere Phase eine sehr hohe Viskosität aufweist. Es wird daher vermutet, dass die durch Zugabe von Salzsäure entstehende Trübung nicht die Fällung eines Feststoffes, sondern eine Emulsion ist. Werden die Phasen in einen Scheidetrichter überführt, können sie voneinander separiert werden. Die hochviskose, untere Phase kann anschließend im Hochvakuum getrocknet werden. So entsteht ein glasartiger, amorpher Feststoff, der stark hygroskopischen Charakter besitzt. Durch Exposition an Luft bindet dieser zügig Luftfeuchtigkeit, so dass innerhalb weniger Minuten erneut eine viskose Lösung entsteht. Der glasartige Feststoff wurde ^{1}H NMR-spektroskopisch als freie Säure **4c** des Liganden charakterisiert.

Die Entstehung einer solchen Emulsion kann auch bei der Neutralisation der superaciden Reaktionsmischung aus Triphenylphosphan und Oleum beobachtet werden. Nach der Synthese führt die Zugabe von Wasser zu einer Lösung des sulfonierten Triphenylphosphans in konzentrierter Schwefelsäure. Dabei ergibt sich ebenfalls das beschriebene Zweiphasen-Phänomen und die freie Säure kann abgetrennt werden. Anschließend ist durch Zugabe einer basischen Lösung die Einführung eines beliebigen Kations möglich.

2.3.3. Synthese von Natrium-3,3‘-(phenylphosphandiyl)dibenzolsulfonat (**5a**)

Die Synthese des Liganden **5a** ist von Williams et al. beschrieben worden, wobei der kritische Schritt die Isolierung des Produktes aus der Reaktionsmischung ist. [102] Verglichen mit der Synthese von **4a** erfordert die Darstellung von **5a** ein geringeres Verhältnis PPh_3/SO_3. Die Trennung der disulfonierten Spezies von dem trisulfonierten Phosphan sowie den entsprechenden Phosphanoxiden gestaltet sich allerdings sehr aufwändig, da die Löslichkeiten dieser Spezies sehr ähnlich sind. Die Fällung von **5a** durch Zusatz von organischen Lösungsmitteln, wie es Williams et al. beschreiben, brachte in der vorliegenden Arbeit keinen Erfolg, da entweder eine Fällung ausblieb oder das Produkt nicht von dem oxidierten Liganden **5b** zu trennen war.

Herrmann et al. beschrieben die selektiv zweifache Sulfonierung von Triphenylphosphan unter Verwendung eines Borsäure/Oleum-Systems. [103] Die Nachstellung dieser Versuche

zeigte, dass die Sulfonierung (vor allem die poly-Sulfonierung) zwar sehr langsam abläuft, jedoch nicht auf der Stufe des disulfonierten Phosphans stehen bleibt.

In dieser Arbeit wurde die von Williams publizierte Synthese von **5a** durch ein geringeres Verhältnis von PPh_3/SO_3 und eine modifizierte Aufarbeitung verändert. Dabei muss vor der Neutralisation des Gemisches NMR-spektroskopisch geprüft werden, dass keine monosulfonierten Spezies mehr vorhanden sind (vgl. Kapitel 2.3.5). Durch die geringere Löslichkeit des Liganden **4a** in Wasser würde dieser bei der Isolierung stören und das Produkt verunreinigen. Die Reaktion muss daher so lange ablaufen, bis die kleinste Sulfonierungsstufe das disulfonierte Produkt ist, auch wenn dies Ausbeuteverluste durch die vermehrte Entstehung trisulfonierter Spezies zur Folge hat.

Durch Methanol-Extraktion werden die sulfonierten Spezies aus der neutralisierten, wässrigen Rohproduktmischung isoliert und mit sehr wenig Wasser rekristallisiert. Dabei ist auf die Verwendung von sehr geringen Mengen Lösungsmittel zu achten, da durch die hohe Löslichkeit des Liganden sonst keine Rekristallisation erfolgt. Über Nacht wird diese Lösung bei 0°C ruhen gelassen, wobei sich der Gefäßboden mit einer Schicht sehr feiner, schimmelartiger Kristalle überzieht. Nach Filtration erhält man den Liganden **5a** als reinen, weißen Feststoff. Die Ausbeute der Reaktion ist mit 11% gering, die so etablierte Prozedur jedoch reproduzierbar und mit wenig Aufwand durchzuführen.

Der erhaltene Feststoff ist sehr hart und ohne vorhergehendes Mörsern oder die Behandlung im Ultraschallbad vergleichsweise schwer wieder in Lösung zu bringen. Um dieses Phänomen näher beschreiben zu können wurde versucht, Kristalle dieses Salzes für die Strukturaufklärung zu erhalten. Diese Versuche blieben jedoch ohne Erfolg, da die erhaltenen Kristalle stets schimmelartige Morphologie besaßen und für die Röntgenstrukturanalyse unbrauchbar waren.

2.3.4. Synthese von Natrium-3,3‘,3‘‘-phosphantriyltribenzolsulfonat (**6a**)

Das vollständig sulfonierte Triphenylphosphan lässt sich durch den Einsatz eines sehr kleinen Verhältnisses von PPh_3/SO_3 erhalten. Da eine mehrfache Sulfonierung eines Arylsubstituenten unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich ist, wurde die Reaktionsmischung so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis NMR-spektroskopisch nur noch eine einheitliche Phosphanspezies zu identifizieren war. Die Isolierung des Produktes war durch Rekristallisationsverfahren nicht möglich, da die Wasserlöslichkeit des Liganden **6a** sehr hoch ist (1,1 kg/L). [104] Das Produkt wurde daher in einem Methanol/Wasser-Gemisch gelöst und von entstandenem Natriumsulfat getrennt. Anschließend wird durch Fällung aus Ethylacetat der Ligand **6a** isoliert. Die Abtrennung des oxidierten Liganden **6b** ist auf diese Weise nicht möglich, da die Löslichkeit von **6b** ähnlich hoch ist. Herrmann et al. entwickelten ein aufwändiges, säulenchromatographisches Verfahren, mit dem sie den Liganden **6a** sauber erhielten. [99] In dieser Arbeit wurde auf eine solche Aufarbeitung des Produktes verzichtet und eine Verunreinigung an **6b** von ca. 15-20% in die Berechnungen mit einbezogen.

2.3.5. NMR-spektroskopische Unterschiede der Liganden **4a**, **5a** & **6a**

Der NMR-spektroskopische Vergleich der unterschiedlich sulfonierten Phosphane **4a**, **5a** und **6a** zeigt, dass eine zusätzliche Sulfonatgruppe eine Tieffeldverschiebung des Phosphorkerns um 0,4 ppm verursacht (siehe Abbildung 23 – unteres Spektrum). Atwood et al. beobachteten ein ähnliches Phänomen dieser Liganden in DMSO-d_6, wobei die Tieffeldverschiebung eines höher sulfonierten Phosphans jeweils 0,6 ppm betrug. [105] Dieser Einfluss einer zusätzlichen Sulfonatgruppe auf die chemische Verschiebung gilt jedoch nur für wässrige Systeme mit einem pH-Wert oberhalb von 5. Bei niedrigeren pH-Werten wird eine überlagerte pH-abhängige Tieffeldverschiebung beobachtet. Dieser Effekt ist vor allem bei der monosulfonierten Spezies schon bei sehr geringen Veränderungen des pH-Wertes zu erkennen. Wie in Abbildung 23 gezeigt wird, ist in 1 M Salzsäurelösung das Signal des Liganden **4a** um ca. 8 ppm verschoben, wohingegen das Signal des trisulfonierten Liganden **6a** mit dem Signal in neutraler Lösung identisch ist. Die chemische Verschiebung des Liganden **5a** hat einen zusätzlichen Betrag von 1,5 ppm. Dieses Phänomen wird der Protonierung des Phosphans zugeschrieben, wobei das zu beobachtende Signal immer ein zeitlich gemittelter Wert der chemischen Verschiebung der protonierten und der nicht protonierten Spezies ist. Der Austausch eines Protons ist dabei so schnell, dass die

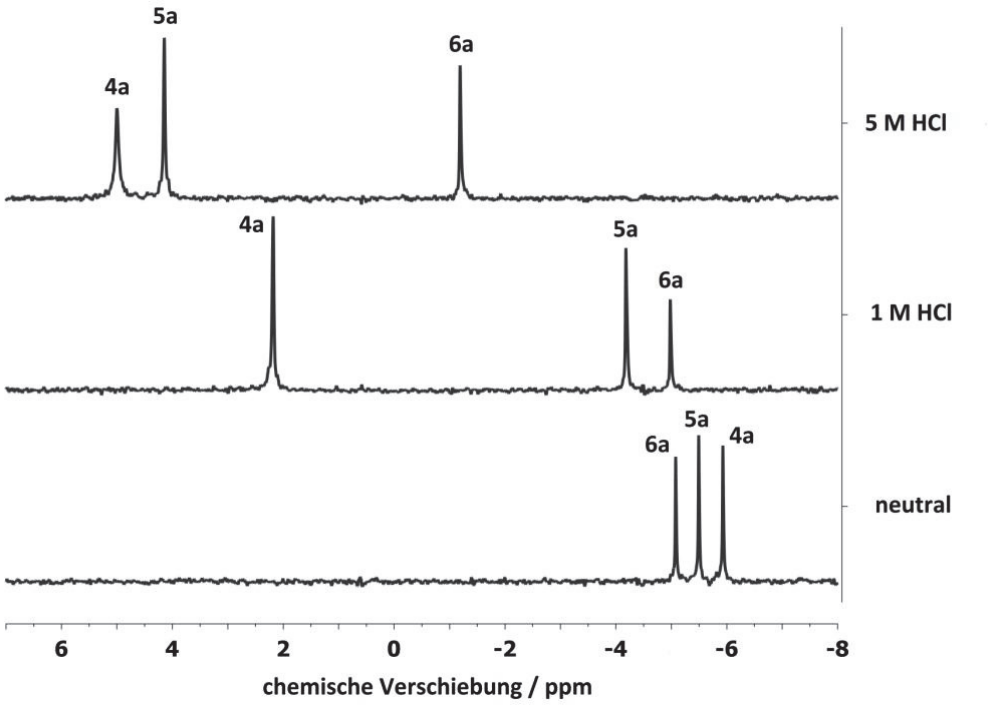
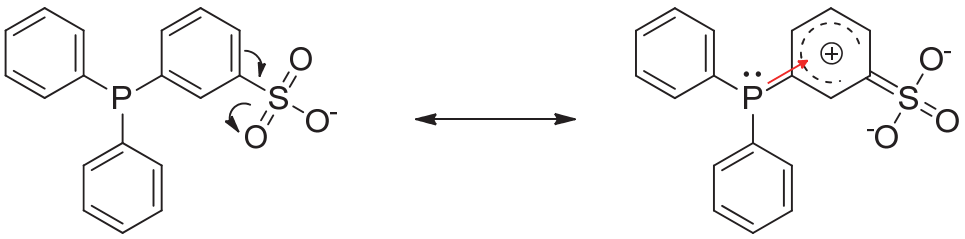


Abbildung 23: NMR-spektroskopischer Vergleich der Liganden 4a, 5a, & 6a in unterschiedlich sauren, wässrigen Lösungen.

unterschiedlichen Spezies auf der NMR-Zeitskala nicht voneinander zu unterscheiden sind und folglich ein Mittelwert in Abhängigkeit der Intensität der Signale beobachtet wird. In 5 M Salzsäurelösung wird eine Veränderung des Signals von **6a** beobachtet. Es ist anzunehmen, dass die unterschiedliche Affinität der Protonen gegenüber den sulfonierten Phosphanen durch die Elektronendichte am Phosphoratom bedingt ist. Dabei übt die Sulfonatgruppe einen geringen –I-Effekt sowie einen –M-Effekt auf das aromatische System aus, wie es in Schema 24 dargestellt ist. Diese Verarmung an Elektronendichte setzt sich bis zu der P-C-Bindung fort und bedingt eine immer stärker werdende Acidität der protonierten Phosphoniumionen in der Reihenfolge H**6a**$^+$ > H**5a**$^+$ > H**4a**$^+$. In extrem saurem Milieu (bspw. konzentrierte Schwefelsäure) sind alle Spezies protoniert und die Phosphoniumionen treten erneut im Abstand von 0,4 ppm zueinander auf. Dabei ist zu beachten, dass die Reihenfolge der chemischen Verschiebungen gegenüber den nicht protonierten Phosphanen umgekehrt ist, so dass der protonierte Ligand **4a** die höchste Tieffeldverschiebung erfährt.



Schema 24: –I- und –M-Effekt der Sulfonatgruppe auf das aromatische System von 4a.

In Tabelle 5 sind die $^1J_{PH}$-Kopplungskonstanten der protonierten Triphenylphosphan-sulfonate zusammengefasst. Dabei wird deutlich, dass die Kopplungskonstante $^1J_{PH}$ bei höher sulfonierten Phosphanen größer ist. Goel und Allman zeigten, dass protonierte Phosphane mit einer großen $^1J_{PH}$-Kopplungskonstante in der Regel einen kleinen pK_S-Wert besitzen. [106] Diese Untersuchungen unterstützen die hier aufgestellte Hypothese, dass die Acidität der Phosphoniumionen in der Reihe H**4a**$^+$, H**5a**$^+$,H**6a**$^+$ zunimmt.

Arbeiten von Allen und Taylor zeigten, dass die elektronischen Eigenschaften von Phosphanliganden PR_3 durch die $^1J_{PSe}$-Kopplungskonstanten ihrer analogen Selenide sowie der $^1J_{PPt}$-Kopplungskonstanten ihrer Platin-Komplexe widergespiegelt werden. [107] Sie stellten fest, dass Elektronen ziehende Substituenten R eine Vergrößerung der Kopplungskonstanten induzieren, da sie den s-Orbital Charakter des freien

Tabelle 5: **Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der sulfonierten Triphenylphosphansulfonate anhand von ^{1}J-Kopplungskonstanten. [a] in 60% $HClO_4$, [b] aus [106], [c] in 70% $HClO_4$ aus [45], [d] durch Umsetzung mit KSeCN in H_2O [e] aus [108], [f] durch Umsetzung mit $[Rh(COD)_2]BF_4$ in MeOH-d_4 [g] aus [109].**

	$HPPh_3^+$	H**4a**$^+$	H**5a**$^+$	H**6a**$^+$
$^1J_{P\text{-}H}$ ***[Hz]*** [a]	504 [b]	524	532	540 [c]

	$SePPh_3$	Se**4a**	Se**5a**	Se**6a**
$^1J_{P\text{-}Se}$ ***[Hz]*** [d]	730 [e]	707	694	706

	$[Rh(COD)(PPh_3)_2]^+$	$[Rh(COD)(\mathbf{4a})_2]^+$	$[Rh(COD)(\mathbf{5a})_2]^+$	$[Rh(COD)(\mathbf{6a})_2]^+$
$^1J_{P\text{-}Rh}$ ***[Hz]*** [f]	145 [g]	146	146	145

Elektronenpaares am Phosphoratom verstärken. Ein hoher s-Orbital Charakter bedingt eine geringe Lewisbasizität. Roodt et al. schufen über die Geschwindigkeitskonstanten der oxidativen Addition von $SeCN^-$ an Phosphane einen direkten Zusammenhang der $^1J_{PSe}$-Kopplungskonstanten und der pK_B-Werte der Phosphane. [110] Sie zeigten, dass kleine Kopplungskonstanten der Phosphanoselenide in Korrelation mit großen pK_B-Werten der Phosphane stehen.

In dieser Arbeit wurden sowohl die $^1J_{PSe}$-Kopplungskonstanten der wasserlöslichen Phosphanoselenide Se**4a**, Se**5a** und Se**6a**, als auch die $^1J_{PRh}$-Kopplungskonstanten der Rh(COD)-Komplexe gemessen. Die Selenide $SePPh_3$, Se**4a** und Se**5a** zeigen dabei einen schwachen Trend, der in Einklang mit den NMR-spektroskopischen Beobachtungen steht. Die erhöhte Kopplungskonstante $^1J_{PSe}$ der Verbindung Se**6a** kann möglicherweise durch den von Roodt et al. beschriebenen Effekt begründet werden, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten den s-Orbital Charakter des Phosphoratoms herabsenken. Die $^1J_{PRh}$-Kopplungskonstanten der Rh(COD)-Phosphan-Komplexe sind identisch für die verschiedenen sulfonierten Phosphane und spiegeln eine unterschiedliche Basizität nicht wider.

Wie zu Beginn des Kapitels 2.3.1 angesprochen wurde, ist bei der $^{31}P\{^1H\}$ NMR-spektroskopischen Quantifizierung der sulfonierten Triphenylphosphane zu beachten, dass deren Signalintensitäten pH-abhängig sind. Der Grund für dieses Phänomen sind unterschiedliche Relaxationszeiten der Phosphorkerne in protoniertem und nicht

protoniertem Zustand. Die in Tabelle 6 aufgeführten Messwerte der Relaxationszeit T_1 wurden durch „Inversion Recovery Fourier Transformation“-Experimente (IRFT) ermittelt. Dabei wird zunächst die Magnetisierung M_0 durch einen 180°-Puls invertiert und anschließend in definierten Zeitabständen die Bewegung der Magnetisierung M_t in Richtung $+M_0$ (Relaxation) gemessen. Dazu kippt ein 90°-Puls die zum Zeitpunkt t vorliegende longitudinale Magnetisierung M_t auf die y-Achse, so dass sie als FID registriert werden kann. Durch verschiedene Messungen bei unterschiedlichen Zeitpunkten t und der Auswertung nach $dM_z/dt = -(M_z - M_0)/T_1$ erfolgt die Ermittlung der Relaxationszeit T_1 graphisch.

Tabelle 6: **Relaxationszeiten der Phosphorkerne von 4a, 5a & 6a sowie der entsprechenden Oxide 4b,5b & 6b in der $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Spektroskopie.**

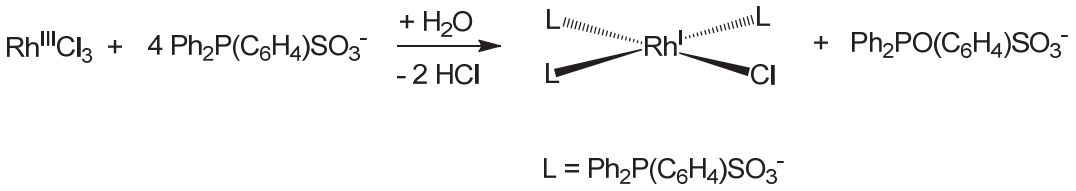
		4a	**5a**	**6a**
Wasser (pH 7)	*[s]*	5,3	10,3	8,9
1 M HCl (pH 0)	*[s]*	2,1	5,7	9,2

		4b	**5b**	**6b**
Wasser (pH 7)	*[s]*	8,9	7,3	5,9

Wie aus Tabelle 6 zu entnehmen ist, sind die T_1-Werte unregelmäßig und teilweise sehr groß. Um eine aussagekräftige Quantifizierung aller sulfonierter Spezies in einem wässrigen System durchzuführen, muss in einem NMR-Experiment der Zeitraum zwischen zwei Pulsen mit bis zu 10 s bemessen werden. Dies führt zu sehr langen Messzeiten und sollte folglich nur dann durchgeführt werden, wenn die Quantifizierung im Vordergrund der Messung steht. Ist dies nicht der Fall und es werden kürzere Wartezeiten gewählt, erscheinen die Richtung Tieffeld verschobenen Signale der protonierten Spezies H**4a**$^+$ und H**5a**$^+$ mit höheren Intensitäten.

2.3.6. Rh(0)-Clustersynthese mit sulfonierten Triphenylphosphanen

Werden zu einer wässrigen Lösung aus $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ stöchiometrische Mengen des Liganden **4a** gegeben, so findet zunächst keine sichtbare Veränderung der Lösung statt. Auch das $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Spektrum zeigt allein den freien Liganden. Durch leichtes Erwärmen der Lösung oder die Zugabe von einigen Tropfen 0,1 M Natronlauge erhält man eine orange-gelbe Lösung. NMR-spektroskopisch kann nachgewiesen werden, dass der quadratisch planare Rh(I)-Komplex RhCl(**4a**)$_3$ entstanden ist (siehe Schema 25). In dieser



Schema 25: Redoxreaktion von $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ mit dem Liganden 4a.

Redoxreaktion wird, wie in Kapitel 1.2.2 beschrieben, ein Phosphan als Reduktionsäquivalent benötigt. Die Lösung wird daher sauer. Die Synthese und Isolierung dieses Komplexes wurde von Joo et al. beschrieben, wobei diese dem „Wilkinson“-Komplex analoge Verbindung aus ethanolischer Lösung synthetisiert wird. [90, 111] Dabei ist hauptsächlich Ethanol das Reduktionsmittel, da die entstehenden Mengen an oxidiertem Liganden **4b** sehr gering sind.

Wird die wässrige Lösung aus stöchiometrischen Mengen $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ und **4a** nach erfolgter Komplexbildung einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt, tritt Clusterbildung ein. Die Lösung nimmt innerhalb von ca. 60 min eine schwarz-braune Farbe an, die auch nach Entfernen der H_2-Atmosphäre erhalten bleibt. Diese Lösungen sind jedoch nicht in gleichem Maße stabil wie Clusterlösungen mit den Liganden **1**-**3**. Nach wenigen Tagen an Luft tritt meist Agglomeration der Cluster auf. In Abbildung 24 ist eine HRTEM-Aufnahme dieser Cluster mit dem Liganden **4a** dargestellt. Makroskopisch betrachtet ist die Verteilung einer frischen Clusterprobe auf dem Kohlenstoffträger homogen. Die Auswertung ergab einen mittleren Durchmesser der Partikel von 1,9 ± 0,4 nm. Diese Größenverteilung ist vergleichbar mit den Ergebnissen aus Synthesen mit den Liganden **1**-**3**. Es kann daher festgehalten werden, dass der Ligand keinen durch elektronenmikroskopische Aufnahmen messbaren Einfluss auf die Größenverteilung der Cluster hat. Die Stabilität der Cluster mit

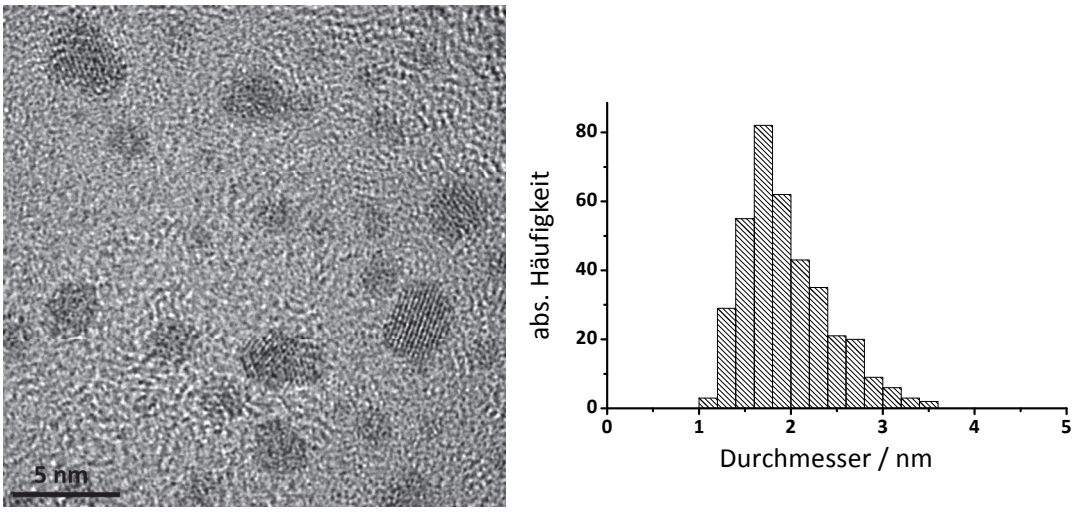


Abbildung 24: HRTEM-Aufnahme und Partikelgrößenverteilung von Rh(0)-Clustern mit dem Liganden 4a.

dem Phosphino-Sulfonat **4a** ist jedoch schlechter. So wird dies noch deutlicher, wenn für die Synthese der Rh(0)-Cluster die Liganden **5a** bzw. **6a** verwendet werden. Schwarze Clusterlösungen mit diesen Liganden zeigen schon während der Synthese Koagulation, wobei dieser Effekt bei trisulfoniertem Triphenylphosphan am stärksten ist. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist dies auf die abnehmende Stabilität der „Wilkinson"-Komplex-analogen Verbindungen $RhClL_3$ zurückzuführen. So konnte der Komplex $RhCl(\mathbf{6a})_3$ in Substanz isoliert werden[9], jedoch war der erhaltene Feststoff auch unter Schutzgasatmosphäre nicht stabil. Nach 10-20 Tagen verändert sich die Farbe des Feststoffes von orange-gelb nach braun. Das NMR-Spektrum des braunen Feststoffes wies neben großen Mengen des oxidierten Liganden **6b** auch viele Signale auf, die Zersetzungsprodukten zugeordnet wurden. Die weitaus geringere Stabilität des Komplexes $RhCl(\mathbf{6a})_3$ gegenüber $RhCl(\mathbf{4a})_3$ kann nicht der leichteren Oxidierbarkeit des Liganden zugeschrieben werden. So zeigten NMR-Untersuchungen der drei unterschiedlich sulfonierten Phosphane in wässriger Lösung, dass der monosulfonierte Ligand **4a** deutlich schneller oxidiert wird als die höher sulfonierten Phosphane. Möglicherweise handelt es sich nicht um elektronische Effekte der Liganden bei der Stabilität der Komplexe $RhClL_3$, sondern um sterische Effekte. Die negativ geladenen Sulfonatgruppen könnten durch Coulomb'sche Wechselwirkungen miteinander für die abnehmende Stabilität der Verbindungen $RhClL_3$ mit höher sulfonierten Liganden verantwortlich sein. Somit wäre auch

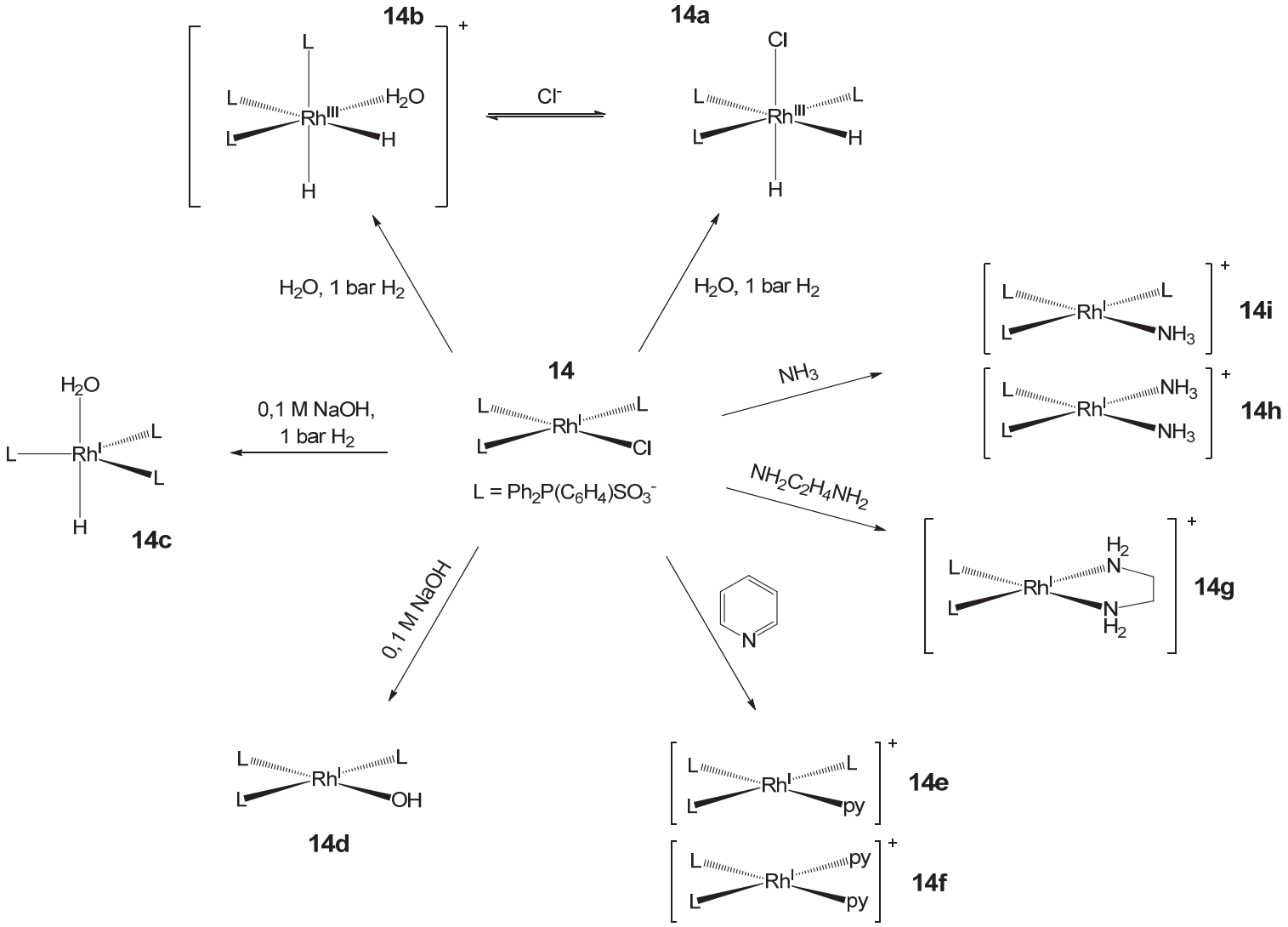
[9] Die Synthese wird in Anlehnung an die Synthese des Komplexes $RhCl(\mathbf{4a})_3$ durchgeführt. Dabei verwendet man jedoch Methanol als Lösungsmittel, in dem sich der Ligand **6a** in der Hitze mäßig löst. Der Komplex $RhCl(\mathbf{6a})_3$ ist in Methanol unlöslich, so dass er nach mehreren Stunden aus der Suspension isoliert werden kann. Verwendet man einen leichten Überschuss an $RhCl_3$ so erhält man den Komplex NMR-spektroskopisch rein.

die geringere Stabilität der Cluster zu erklären, die vielleicht wie im Falle der Phosphino-Phosphonate durch die entsprechenden Rh(I)-Komplexe stabilisiert werden.

*Charakterisierung von Rh(I)-Komplexen mit dem Liganden **4a***

Die Entstehung von Rh(I)-Komplexen ist für die Clustersynthese von entscheidender Bedeutung. Neben der Annahme, dass mit Phosphanliganden gesättigte Rh(I)-Komplexe für die Stabilisierung von Rh(0)-Clustern verantwortlich sind, stellen diese jedoch kein Rh-Reservoir für die Clustersynthese dar. Bei einem Verhältnis Rh(III)-Salz zu **4a**, das kleiner als 1:4 ist, ist eine Reduktion der Rh-Lösungen nicht mehr möglich (siehe Schema 25). Es entsteht eine gelbe Lösung, die auch nach mehreren Tagen im Autoklaven unter Wasserstoff nicht zu Clustern reduzierbar ist. NMR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Hydridokomplexe **14a** und **14b** des wasserlöslichen „Wilkinson"-Komplexes entstehen, wie sie in Schema 26 dargestellt sind. Interessant ist, dass diese Komplexe zu gleichen Teilen entstehen. Joo et al. zeigten, dass die Zugabe von Chloridionen das Verhältnis dieser beiden Komplexe verändert. [112] Durch Zugabe konzentrierter NaCl-Lösung kann ausschließlich der Komplex **14a** erhalten werden. Ob der faziale Komplex **14b** einen Wasserliganden trägt, konnten auch Joo et al. nicht klären. Durch $^{1}H\{^{31}P\}$ NMR-Messungen postulierten sie die in Schema 26 abgebildeten Komplexe (Seite 68).

Bei einem Überschuss des Liganden **4a** bewirkt auch die Zugabe von schwachen oder starken Basen keine Reduktion der entstandenen Komplexe **14a** und **14b** zu Rh(0)-Clustern. Die Redoxreaktion zwischen dem Liganden und einer Rh(III)-Spezies wie auch eine anschließende Reduktion durch Wasserstoff wird zwar in alkalischen Medien gefördert (vgl. Schema 18), jedoch kann bei einem Überschuss des Liganden eine Reduktion durch Wasserstoff nicht erfolgen. Die Zugabe von 0,1 M NaOH führt zur Entstehung eines mono-Hydridokomplexes **14c**, der ebenfalls mit Wasserstoff nicht weiter reduzierbar ist. Auch die Koordination von schwachen Stickstoffbasen kann eine Reduktion durch Wasserstoff nicht initiieren. Durch Zusatz von Ammoniak oder Pyridin wird zunächst der Chloridligand aus dem Komplex verdrängt und es entstehen die Komplexe **14e** bzw. **14h**. Bei hohen Konzentrationen dieser Stickstoffbasen wird zudem ein Phosphanligand verdrängt und es entstehen die Diamin-Komplexe **14f** und **14h**. Es war zu beobachten, dass sich stets die *cis*-Komplexe **14f** und **14h** bildeten. Dies konnte durch die nahezu identische chemische Verschiebung des Diammin-Komplexes **14g** bestätigt werden. Die fast identische Kopplungskonstante von $J_{P\text{-}Rh}$ = 174 Hz bestätigt diese Beobachtung (siehe Tabelle 7).



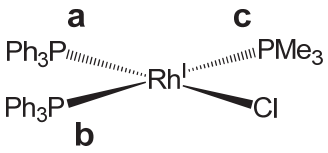
Schema 26: Durch $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR-Spektroskopie charakterisierte Reaktionen des wasserlöslichen „Wilkinson“-Komplexes $RhCl(4a)_3$.

Tabelle 7: **$^{31}P\{^{1}H\}$ NMR-Daten (200 MHz) der Komplexe aus Schema 26. [a] Als P_{trans} bzw. P_{cis} werden die Liganden gekennzeichnet, die *trans*/*cis*-ständig zu einem weiteren Phosphorliganden stehen. [b] Die Bezeichnung P_{trans} bzw. P_{cis} bezieht sich hier auf die Ausrichtung zu Hydridoliganden. [c] vgl. [112] [d] vgl. [113, 114].**

		δ (P_{trans}) [a] *[ppm]*	J (P_{trans}) [a] *[Hz]*	δ (P_{cis}) [a] *[ppm]*	J (P_{cis}) [a] *[Hz]*
RhCl(**4a**)$_3$	**14**	35 (dd)	38 (P-P) 141 (P-Rh)	54 (dt)	40 (P-P) 197 (P-Rh)
RhCl(H)$_2$(**4a**)$_3$[c]	**14a**	40 (dd)	18 (P-P) 113 (P-Rh)	22 (dt)	19 (P-P) 92 (P-Rh)
Rh(H$_2$O)(H)$_2$(**4a**)$_3$ [b][c]	**14b**	38 (dd)	18 (P-P) 113 (P-Rh)	25 (dt)	18 (P-P) 92 (P-Rh)
Rh(H$_2$O)(H)(**4a**)$_3$[c]	**14c**			42 (d)	154 (P-Rh)
Rh(OH)(**4a**)$_3$[c]	**14d**	35 (dd)	41 (P-P) 142 (P-Rh)	47 (dt)	41 (P-P) 167 (P-Rh)
Rh(py)(**4a**)$_3$[d]	**14e**	31 (dd)	40 (P-P) 146 (P-Rh)	45 (dt)	40 (P-P) 160 (P-Rh)
Rh(py)$_2$(**4a**)$_2$[d]	**14f**			50 (d)	172 (P-Rh)
Rh(en)(**4a**)$_2$	**14g**			50 (d)	174 (P-Rh)
Rh(NH$_3$)(**4a**)$_3$	**14h**	35 (dd)	40 (P-P) 142 (P-Rh)	46 (dt)	40 (P-P) 167 (P-Rh)
Rh(NH$_3$)$_2$(**4a**)$_2$	**14i**			52 (d)	175 (P-Rh)

Ein weiterer Hinweis auf die hier auftretende *cis*-Koordination ist die Tatsache, dass *trans*-J_{PP}-Kopplungen in Rhodium(I)-Phosphan-Komplexen in der Regel deutlich größer sind, wie den in Tabelle 8 aufgeführten NMR-Daten des Komplexes *cis*-RhCl(PPh$_3$)$_2$(PMe) zu entnehmen ist. Die *cis*-Kopplungen dieses Komplexes von ca. 40 Hz stimmen mit den in dieser Arbeit gemessenen Daten der Komplexe **14**, **14d**, **14e** und **14h** gut überein.

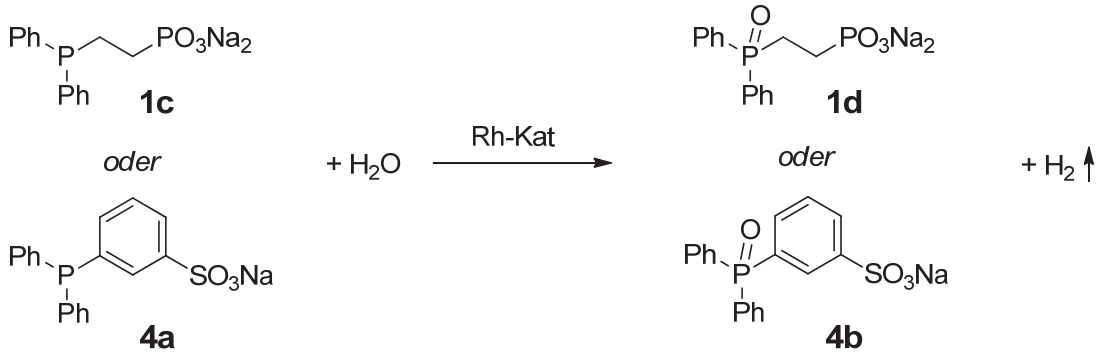
Tabelle 8: **J_{PP}-Kopplungskonstanten des Komplexes *cis*-$RhCl(PPh_3)_2(PMe)$ aus [115].**

***cis*-$RhCl(PPh_3)_2(PMe)$**	**J (P_a-P_b)**	**J (P_a-P_c)**	**J (P_b-P_c)**
	38	44	365

Diese NMR-spektroskopischen Untersuchungen an dem wasserlöslichen „Wilkinson“-Komplex $RhCl(\mathbf{4a})_3$ geben einen Hinweis auf die Frage, welche Reaktionen bei hohen Ligandkonzentrationen stattfinden. Werden die Liganden **1c**, **2c** oder **3** in äquivalent großen Mengen eingesetzt, so findet ebenfalls keine Clustersynthese statt. Wie im Fall des Liganden **4a** gründlich untersucht wurde, bilden sich gesättigte Phosphankomplexe mit Hydridoliganden. Die NMR-Spektren der Rh(I)-Komplexe mit den Liganden **1c**, **2c** oder **3** waren jedoch meist uneinheitlich. Am Beispiel der Verbindung $RhCl(\mathbf{4a})_3$ konnte dieser Sachverhalt jedoch gut charakterisiert werden.

2.3.7. Katalytische Oxidation von **1c** und **4a** mit Wasser

Während der Rh(0)-Clustersynthesen bzw. der Rh(I)-Komplexsynthesen wurde festgestellt, dass die verwendeten Phosphanliganden **1c** oder **4a** auch unter inerten Bedingungen meist vollständig oxidiert wurden, obwohl diese im Verhältnis zu Rh(III) in stöchiometrisch größeren Mengen eingesetzt wurden. Auch das Entgasen der Lösungsmittel minderte diesen Effekt nicht. Ohne die Anwesenheit von elementarem Sauerstoff ist das Wasser die einzige Sauerstoffquelle für die Oxidation des Phosphans. In einer solchen Redoxreaktion müsste entsprechend Wasserstoff aus der Reduktion von Wasser entstehen, wie es in Schema 27 dargestellt ist. In der Literatur lassen sich verschiedene Veröffentlichungen finden, die auf eine solche Reaktion hindeuten. So beschrieben Larpent und Patin 1988 die



Schema 27: **Hypothetische, Rhodium katalysierte Redoxreaktion zwischen einem wasserlöslichen Phosphan und Wasser.**

oxidative Addition von Wasser an Rhodium-Phosphan-Komplexe und die folgende Oxidation dieser Phosphane. [116-118] Eine detaillierte Beschreibung der Reduktionsäquivalente wurde jedoch nicht gegeben. Noch eindeutiger beschreiben Yoshida et al. die Aktivierung von Wasser an Rh(I)-Hydrido-Komplexen, sowie Oishi die photochemische Reduktion von Wasser mit dem wasserlöslichen „Wilkinson“-Komplex RhCl(**4a**)$_3$. [119, 120]

In dieser Arbeit wurde die Oxidation der Liganden **1c** und **4a** mit Wasser untersucht. Da in der Literatur die Standardbildungsenthalpien für Triphenylphosphan und dem entsprechenden Oxid vorhanden sind (siehe Tabelle 9) und somit Berechnungen für die Machbarkeit einer solchen Reaktion angestellt werden konnten, wurde auf Grund der Vergleichbarkeit zu Triphenylphosphan bevorzugt der Ligand **4a** eingesetzt. Zur allgemeinen

Tabelle 9: **Thermodynamische Daten für die Berechnung der Oxidationsreaktion von Triphenylphosphan mit Wasser. [a] aus [121], [b] aus [122].**

	$\Delta_f H^0$ (l) *[kJ/mol]*	S^0 (l) *[J/mol K]*	$\Delta_f G^0$ (l) *[kJ/mol]*
PPh_3 [a]	224 ± 3,6	-	
$OPPh_3$ [a]	-98,5 ± 3,6	-	
H_2O [b]	-285,8	70,0	-237,1

Beurteilung dieser Reaktion wurde dazu die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G^0$ berechnet. Die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_r G^0$ gibt Aufschluss darüber, ob eine chemische Reaktion thermodynamisch spontan abläuft. Ist $\Delta_r G^0 < 0$ so läuft die Reaktion spontan ab. Nach dem Satz von Hess gilt:

$$\Delta_r G^0 = \sum_{Produkte} n\,\Delta_f G^0 \; - \sum_{Edukte} n\,\Delta_f G^0 \qquad (2)$$

Die Berechnung der einzelnen freien Standardbildungsenthalpien $\Delta_f G^0$ erfolgt nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung:

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T\Delta_f S^0 \qquad (3)$$

Da die Standardbildungsentropien $\Delta_f S^0$ für Triphenylphosphan und das entsprechende Oxid nicht bekannt sind wurden diese aus der Berechnung außen vor gelassen. Diese Annahme kann getroffen werden, da die Entropie bei der in Schema 27 dargestellten Reaktion durch die Entstehung von Wasserstoff größer wird. Daher sollten entropische Effekte keinen negativen Einfluss haben. Vereinfachend werden daher die Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^0$ in Gleichung (2) eingesetzt.

$$\Delta_r G^0 \approx \Delta_f H^0(OPPh_3) - \Delta_f H^0(PPh_3) - \Delta_f H^0(H_2O) = -36\ {}^{kJ}/_{mol} \qquad (4)$$

Die freie Reaktionsenthalpie der Oxidation von Triphenylphosphan mit Wasser ist nach der hier aufgestellten Berechnung negativ und zeigt an, dass die Reaktion thermodynamisch

spontan ablaufen sollte. Die Berechnungen sind für die flüssigen Phasen durchgeführt worden. Nach Gleichung (5) und (6) kann die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bei T = 298 K auf $2{,}0 \cdot 10^6$ bestimmt werden. Dies bedeutet, dass das Gleichgewicht der Oxidation von Triphenylphosphan mit Wasser nach dieser Berechnung deutlich auf der Seite der Produkte liegt.

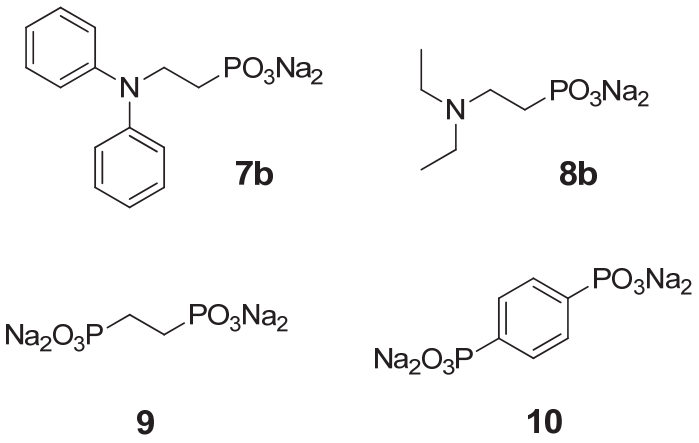
$$\Delta_r G^0 = -RT \ln (K) \tag{5}$$

$$K = \exp\left(\frac{36\ kJ \cdot mol^{-1}}{RT}\right) = 2{,}0 \cdot\ 10^6 \tag{6}$$

Auf der Basis dieser Abschätzung wurde eine Vielzahl an Versuchen durchgeführt, in denen die Oxidation des wasserlöslichen Phosphans **4a** NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Dabei wurden vorzugsweise Rh(I)-Komplexe dieses Phosphans sowie Clusterlösungen als Katalysatoren eingesetzt, da vermutet wurde, dass diese bei den beschriebenen Beobachtungen in der Clustersynthese die katalytisch aktiven Spezies waren. Unter absolut inerten Bedingungen (abgeschmolzene oder unter Silikonöl gelagerte Glasgefäße) wurde jedoch nie eine vollständige Oxidation der Phosphane oder Wasserstoffentwicklung beobachtet. Ein Hinweis auf die in Schema 27 postulierte Reaktion wurde in dieser Arbeit nicht gefunden. Möglicherweise sind Co-Katalysatoren wie im Fall von Oishi oder eine Modifikation der Reaktionsbedingungen notwendig.

3. Rh(0)-Clustersynthese mit Amino-Phosphonaten & Phosphonaten

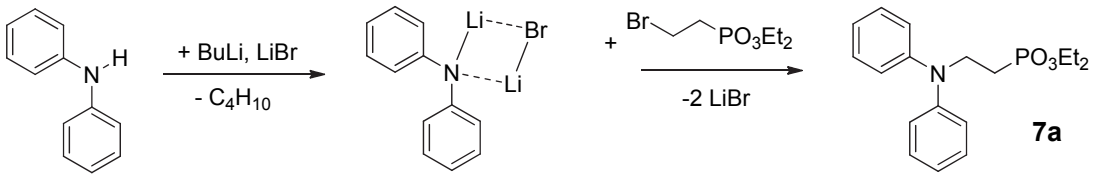
Um zu prüfen, ob Phosphanliganden für die Clustersynthese notwendig sind, sollten Liganden synthetisiert werden, die statt einem Phosphoratom ein schwach koordinierendes Stickstoffatom bzw. kein koordinierendes Zentrum besitzen. In Schema 28 sind die zu diesem Zweck synthetisierten Liganden aufgeführt.



Schema 28: Strukturen der Amino-Phosphonate 7b und 8b sowie der Phosphonate 9 und 10.

3.1. Synthese von Natrium(2-(diphenylamino)ethyl)phosphonat (**7b**)

Die Synthese des Liganden **7b** wurde erstmals in dieser Arbeit durchgeführt. Das Diethyl(2-(diphenylamino)ethyl)phosphonat **7a** wurde bereits von Vallribera et al. durch die Umsetzung eines Vinylphosphonsäureesters und Diphenylamin hergestellt. [123] Dabei setzten sie Tributylphosphan als Katalysator ein und trennten die Reaktionsmischung säulenchromatographisch. Durch die Erkenntnisse aus der Synthese von **1b** sowie **2b** und Arbeiten von DePue und Collum zur Struktur und Reaktivität von Lithiumdiphenylamid [124, 125] wurde ein deutlich vereinfachter Syntheseweg gefunden (siehe Schema 29). Der Einsatz von stöchiometrischen Mengen Lithiumchlorid hat einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Lithiumdiphenylamid und **1a**. So zeigten DePue und Collum anhand der Reaktion von Brombutan mit Lithiumdiphenylamid, dass ohne Zusatz von Lithiumbromid zu Beginn der Synthese eine deutliche Induktionsphase zu beobachten ist. Wird durch die N-C-Kupplung Lithiumbromid als

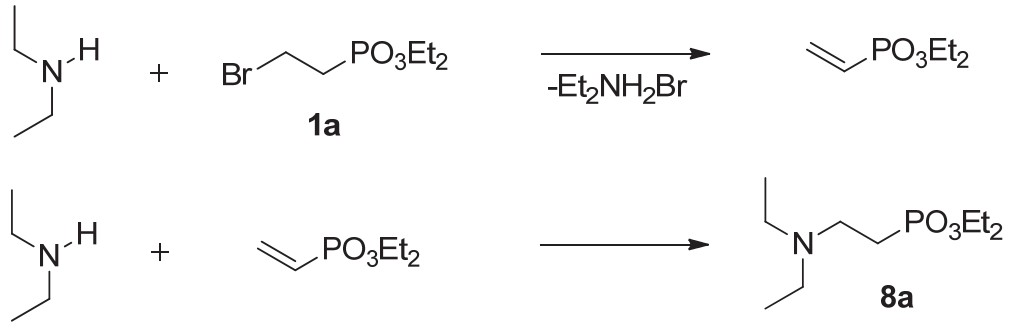


Schema 29: Vereinfache Darstellung der Syntheseroute von Diethyl-2-(diphenylamino)ethylphosphonat 7a.

Nebenprodukt freigesetzt, so startet die Reaktion autokatalytisch. Der Grund für dieses Phänomen ist die von DePue und Collum vorgeschlagene, in Schema 29 aufgeführte Zwischenstufe, bei der die Anlagerung von Lithiumbromid eine Aktivierung des Amids hervorruft. [125] Über diesen Reaktionsweg konnte die Ausbeute durch erhöhte Selektivität der Reaktion gesteigert werden. Die Isolierung von **7a** erfolgte durch eine Kugelrohrdestillation. Die Umsetzung von **7a** zu dem Natriumsalz **7b** erfolgte wie bei dem Phosphino-Phosphonat **1c** durch Umsilylierung mit Bromtrimethylsilan, Hydrolyse und Neutralisation mit Natronlauge.

3.2. Synthese von Natrium(2-(diethylamino)ethyl)phosphonat (**8b**)

Die Synthese des Diethyl(2-(diethylamino)ethyl)phosphonats **8a** erfolgt durch direkte Umsetzung von Diethylamin mit **1a** (siehe Schema 30). Die Synthese wurde bereits von Kosolapoff 1948 publiziert [126], wobei anzunehmen ist, dass die Umsetzung in zwei Schritten abläuft. So entsteht durch Einwirkung von Basen auf **1a** das Diethylvinylphosphonat, indem formal HBr abstrahiert wird. Die so entstandene Vinylspezies addiert dann ein weiteres Amin zu dem Produkt **8a**, wie es Matveeva et al. an vielen ähnlichen Beispielen gezeigt haben. [127] Durch saure Hydrolyse und anschließende Neutralisation erhält man das Amino-Phosphonat **8b** in guten Ausbeuten.



Schema 30: Reaktion von Diethylamin mit 1a zu Diethyl(2-(diethylamino)ethyl)phosphonat (8a).

3.3. Rh(0)-Clustersynthesen mit den Liganden **7b** und **8b**

Setzt man eine wässrige Rhodiumchlorid-Lösung mit einem Amino-Phosphonat oder einem Diphosphonat einer Wasserstoffatmosphäre aus, so findet rasch Reduktion des Rhodiums statt. Eine Stabilisierung von Partikeln kann dabei nicht beobachtet werden. Die Lösungen verhalten sich ähnlich wie Rhodiumchlorid-Lösungen unter Wasserstoffatmosphäre, d.h. es findet eine Fällung von schwarzem Rhodiummohr statt. Ähnlich zu den mit den Liganden **1d** und **2d** durchgeführten Untersuchungen wird deutlich, dass Rh(I)-Komplexe für die erfolgreiche Synthese von Rh(0)-Nanopartikeln mit Wasserstoff als Reduktionsmittel erforderlich sind. Vergleichbare Beobachtungen wie sie Finke et al. beschreiben, welche die Stabilisierung von Ir(0)-Cluster mit Hydrogenphosphat beschreiben [128, 129], konnten für die in dieser Arbeit betrachteten Untersuchungen mit den Phosphonaten **9** und **10** nicht gemacht werden.

Durch Umsetzung von $[\{Rh(COD)Cl\}_2]$ oder $[Rh(COD)_2]BF_4$ mit den Amino-Phosphonaten **7b** und **8b** konnten gelbe Lösungen erhalten werden, bei denen die Stickstoff-Liganden an das Rh(I)-Atom koordinierten. Die Reduktion dieser Lösungen verlief deutlich langsamer im Vergleich zu Versuchen mit $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$, jedoch fand nach 1-2 h stets eine Koagulation der Partikel statt. Es konnten keine stabilen Clusterlösungen hergestellt werden, die eine Untersuchung der katalytischen Aktivität oder ihrer Größenverteilung ermöglicht hätten. Durch diese Versuche konnte erneut bestätigt werden, dass das Phosphoratom der Liganden einen entscheidenden Beitrag zur erfolgreichen Stabilisierung der in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikel leistet.

4. Rh(0)-Clustersynthesen bei konstanten pH-Werten

Um den Einfluss unterschiedlicher pH-Werte auf die Clustersynthese zu bestimmen, wurde ein experimenteller Aufbau entwickelt (siehe Abbildung 25), so dass der pH-Wert während der Synthese konstant gehalten werden konnte. Für diese Experimente wurde mehr Lösungsmittel verwendet (50 mL), da sonst der pH-Wert nur schwer zu regulieren war. Bei Experimenten mit dieser Versuchsapparatur sind drei Faktoren ständig zu beachten:

- Leichter Überdruck an Reaktionsgas, da vollständige Dichtigkeit nicht gewährleistet werden kann. Dies erfordert einen Druckausgleich der Elektrode.
- Regelmäßige Kalibrierung der Messelektrode, da sich Rh(0)-Ablagerungen auf der Membran festsetzen.
- Kunststoffdichtungen und -schläuche sind anfällig für CO_2-Diffusion. Dieser pH-Wert-Einfluss ist zu beachten.

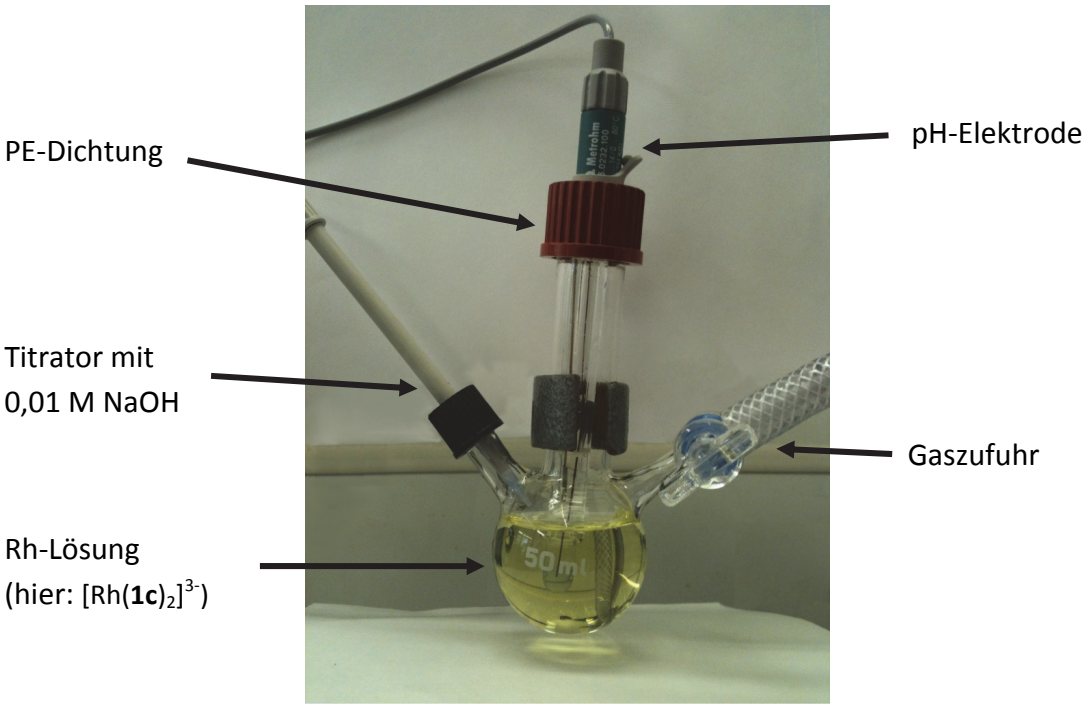


Abbildung 25: Experimenteller Aufbau zur pH-regulierten Clustersynthese.

Wird die Lösung einer Rh-Ausgangsverbindung mit einem leichten Überdruck eines Gases versehen, finden sehr starke Schwankungen des pH-Wertes statt, wenn sich der Druckausgleich am oberen Ende der Elektrode außerhalb der Gasphase befindet. Daher ist

ein ausreichend langer Hals der Glasapparatur notwendig, so dass sich die Öffnung des Druckausgleichs der Elektrode im Reaktionsraum befindet (siehe Abbildung 25). Notwendig ist ein ständiger, leichter Überdruck an Wasserstoff, da Wasserstoffgas extrem flüchtig ist. Bei einmaligem Spülen des Reaktionsraumes mit dem Reduktionsgas, wird durch Diffusion innerhalb einer Stunde das Gasvolumen ausgetauscht. Dies kann durch eine nicht weiter voranschreitende Clustersynthese beobachtet werden.

Weiterhin ist das Diaphragma der pH-Elektrode sehr anfällig für Ablagerungen der Cluster. Auch auf der pH-sensitiven Oberfläche der Einstabmesskette ist nach 5 bis 6 Synthesen eine sichtbare Menge Rhodium zu erkennen. Häufige Kalibrierungen des Systems sind notwendig, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Durch Behandlung der Elektroden mit Königswasser lassen sich diese Reste teilweise entfernen.

Um die während der Clustersynthese entstandenen Protonen quantifizieren zu können, ist ein zu Beginn der Messung konstanter pH-Wert notwendig. Dies konnte vor allem bei höheren pH-Werten in diesem System nicht realisiert werden, da die Diffusion von CO_2 in die Reaktionslösung einen kontinuierlichen Einfluss auf das System ausübt (siehe Abbildung 26 – schwarze Kurve) und der pH-Wert der Lösung stetig sinkt. Wird dem Titratorsystem ein Sollwert für den pH-Wert vorgegeben, so wird dem Reaktionsgemisch auf Grund der

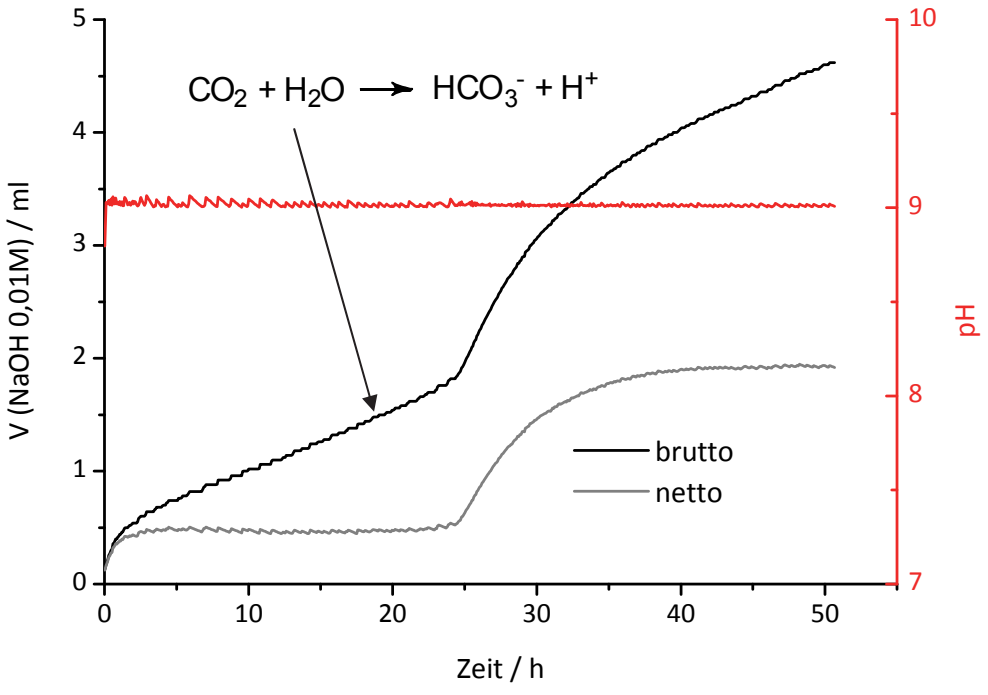


Abbildung 26: Rh(0)-Clustersynthese bei konstantem pH-Wert 9 ausgehend von $[Rh(COD)(1c)]^-$.

Diffusion von CO_2 kontinuierlich Natronlauge zugegeben. Daher wurde die wässrige Lösung einer Ausgangsverbindung zunächst 24 Stunden gerührt, ohne dass eine Titration der Lösung vorgenommen wurde. So konnte die CO_2-Diffusion nach der Messung berücksichtigt werden. Die durch lineare Regression ermittelte Steigung b der *brutto*-Titrationskurve im Bereich von 10 bis 20 Stunden (siehe Abbildung 26) gibt an, wie viel Natronlauge für die CO_2-Neutralisation über die Zeit erforderlich ist. Das *netto*-Titrationsvolumen V_{netto} errechnet sich entsprechend Gleichung (7):

$$V_{netto} = V_{brutto} - b \cdot t \qquad (7)$$

Die *netto*-Titrationskurven in Abbildung 26 weisen so vor der Zugabe des Wasserstoffgases einen konstanten Wert für die Menge an titrierter Natronlauge auf. So kann die ab dem Zeitpunkt der Wasserstoffzugabe ermittelte Menge Natronlauge der Clustersynthese zugeordnet werden. Vergleicht man die durch Titration ermittelte Menge entstandener Protonen mit der eingesetzten Menge der Verbindung [Rh(COD)(**1c**)]$^-$, so kann gesagt werden, dass ca. 40% der Rh(I)-Spezies reduziert wurden. Wurde nach Schema 11, S. 37 postuliert, dass 50% des eingesetzten Rhodiums reduziert werden sollten, so bestätigt die hier dargestellte Messung diese Theorie in guter Näherung.

Nach abgeschlossener Synthese ist der *netto*-Verbrauch an Natronlauge wieder konstant, was bedeutet, dass der gesamte *brutto*-Verbrauch erneut der Diffusion von CO_2 in das System zuzuschreiben ist. Des Weiteren wird der lineare, stetige Charakter des diffusionskontrollierten Eintrages durch diese Beobachtung bestätigt. In Abbildung 27 sind die *netto*-Titrationskurven für pH-Werte von 7 bis 10 dargestellt. Der Zeitpunkt t_0 bezieht sich dabei auf die Zugabe des Wasserstoffs zur Reaktionsmischung. Diese Daten zeigen, dass die Synthesen bei unterschiedlichen pH-Werten nahezu identisch verlaufen. Nach ca. 15 Stunden Reaktionszeit ist die Synthese der Cluster abgeschlossen, was in guter Übereinstimmung mit den in Kapitel 1.3.2 erhaltenen UV/VIS-spektroskopischen Daten steht. Die durch Transmissionselektronenmikroskopie bestimmten Partikelgrößen der Cluster ausgehend von [Rh(COD)(**1c**)]$^-$ sind in Tabelle 10 aufgeführt. Wie aus den Titrationskurven schon ersichtlich wurde, unterscheiden sich die Größenverteilungen nicht signifikant. Aus der Diskussion im später folgenden Abschnitt 5 geht hervor, dass diese gemessenen Partikelgrößen im Rahmen der Messungenauigkeit identisch sind. Man kann also sagen, dass der pH-Wert keinen durch HRTEM-Aufnahmen messbaren Einfluss auf die

Partikelgröße hat. Auch Ansätze mit $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$, die eine kleinere Induktionsphase besitzen (vgl. Kapitel 1.2.4) weisen keinen erkennbaren Unterschied bei den Partikelgrößen auf (siehe Tabelle 10).

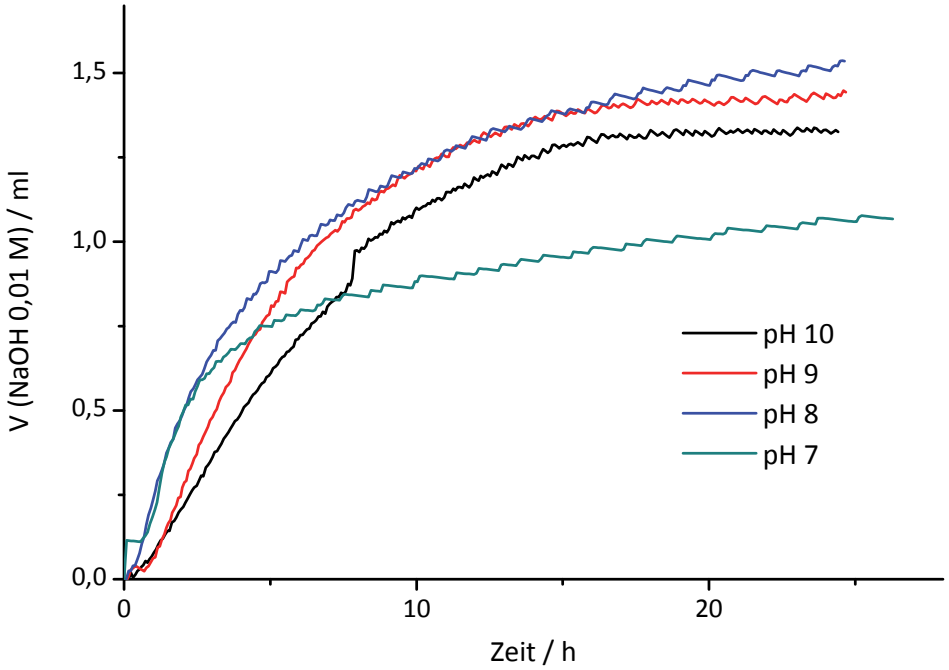


Abbildung 27: ***Netto*-Titrationskurven für Clustersynthesen bei unterschiedlichen pH-Werten ausgehend von $[Rh(COD)(1c)]^-$.**

Tabelle 10: **Partikeldurchmesser von Rh(0)-Clustern aus Synthesen bei konstanten pH-Werten ausgehend von $[Rh(COD)(1c)]^-$ und $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$/1c.**

	$[Rh(COD)(\mathbf{1c})]^-$	$RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$/**1c**
pH	Partikeldurchmesser *[nm]*	Partikeldurchmesser *[nm]*
7	1,7 ± 0,4	
8	1,7 ± 0,3	2,3 ± 0,4
9	1,6 ± 0,3	1,9 ± 0,2
10	2,1 ± 0,3	1,9 ± 0,4

5. Charakterisierung und Anwendung von Rh(0)-Nanopartikeln

Die Charakterisierung von Nanopartikeln umfasst im Allgemeinen die Bestimmung der Größenverteilung einer Probe, die Aufklärung der Oberflächeneigenschaften sowie im Falle von Übergangsmetallpartikeln die katalytische Aktivität. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dahingehend HRTEM-Aufnahmen, Zetapotential-Messungen sowie katalytische Untersuchungen der Cluster im Bereich der organischen Zweiphasenkatalyse (Hydrierung von Benzol) als auch im Bereich der elektrochemischen Sauerstoffreduktion durchgeführt. Weiterhin wurden theoretische Berechnungen der Struktur eines idealisierten Clusters durchgeführt.

5.1. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

Die Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten Cluster erfolgte zum größten Teil durch transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen. So können nicht nur Aussagen über die Größenverteilung der Cluster gemacht werden, sondern auch die Morphologie der Cluster sowie die makroskopische Verteilung der Cluster auf einem Kohlenstofffilm beschrieben werden. In den vorangehenden Kapiteln ist bereits auf die Auswertung spezieller Proben eingegangen worden. In diesem Kapitel sollen allgemeine Ergebnisse und Limitierungen dieser Methode in Bezug auf die Rh(0)-Cluster-Analyse dargestellt werden.

In Abbildung 28-A ist ein Mikrograph einer mit dem Liganden **1c** synthetisierten Clusterprobe dargestellt. Befinden sich die Cluster in einer bestimmten Ausrichtung zum Elektronenstrahl, so dass konstruktive Interferenz der Elektronenstrahlung an einer Schar von parallelen Gitterebenen erfolgt, so wird dieses Beugungsmuster dem Transmissionsbild überlagert (siehe Abbildung 28-B). Dabei trifft nach der Bragg'schen Gleichung (siehe Gleichung (8)) der Elektronenstrahl so auf eine Schar von Netzebenen, dass die Weglänge eines reflektierten Elektronenstrahls an einer tiefer liegenden Gitterebene ein Vielfaches n der Wellenlänge λ des Elektronenstrahls ist. Eine solche räumliche Anordnung tritt nur unregelmäßig und bei wenigen Partikeln einer Probe auf.

$$n \cdot \lambda = 2d \sin\theta \tag{8}$$

Diese Beugungsmuster zeigen, dass die Partikel teilweise kristallin sind. In einer solchen transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme ist der Abstand zwischen zwei

Beugungslinien direkt auf den Netzebenenabstand übertragbar. [130] Teilt man den Durchmesser des in Abbildung 28-B dargestellten Rh(0)-Clusters durch die 15 sichtbaren Beugungslinien, so erhält man einen Netzebenenabstand von ca. 226 pm. Verglichen mit den in Tabelle 11 gelisteten Netzebenenabständen eines Rhodiumkristalls ist das in Abbildung 28 dargestellte Beugungsmuster der 111-Ebene zuzuordnen. In einem idealen Kuboktaeder (vgl. Kapitel 5.4) sind die 111-Ebenen die dreieckigen Flächen dieser Struktur.

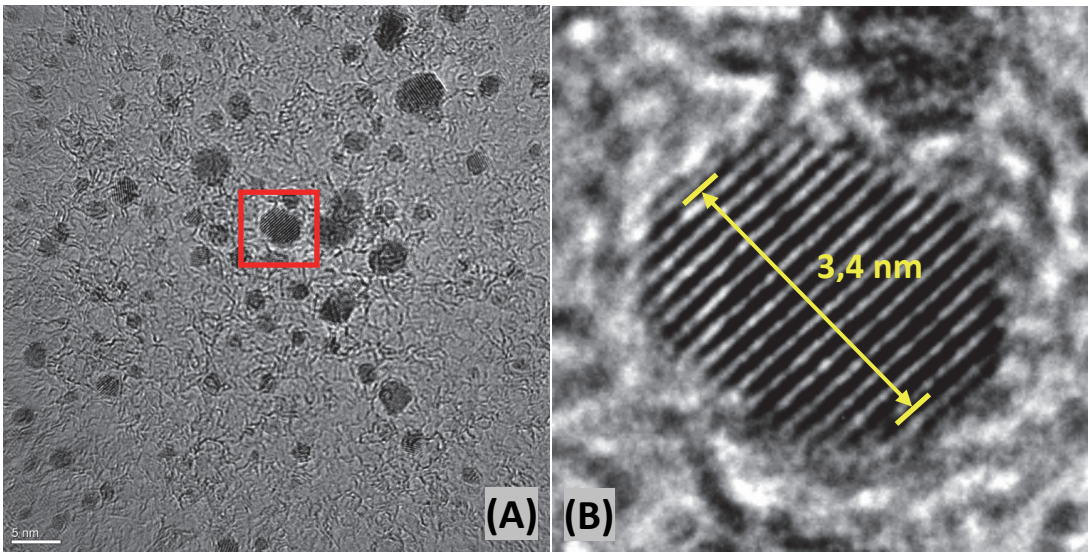


Abbildung 28: Aufnahme einer Clusterprobe mit dem Liganden 1c und vergrößerte Darstellung eines 3,4 nm großen Nanoclusters mit dem röntgendiffraktometrischen Beugungsmuster der 111-Netzebene.

Tabelle 11: Röntgenstrukturanalytische Daten eines Rhodiumkristalls aus [131].

Nr.	Netzebenenabstand d *[pm]*	relative Intensität	h k l
1	219,6	1000	1 1 1
2	190,2	476	2 0 0
3	134,5	292	2 2 0
4	114,7	355	3 1 1
5	109,8	106	2 2 2

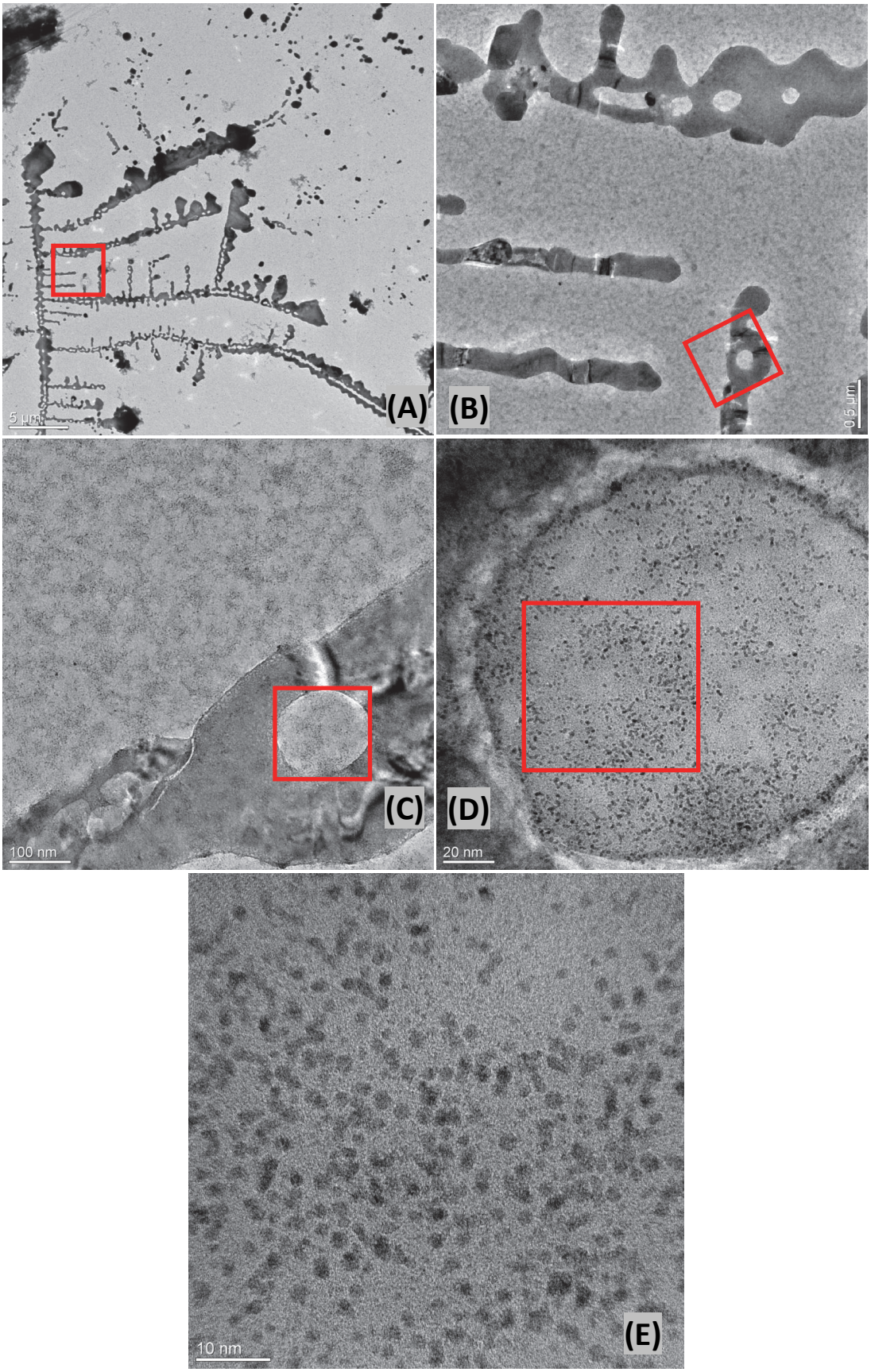


Abbildung 29: Aufnahme einer Rh(0)-Clusterprobe mit dem Liganden 4a bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

In Abbildung 29 sind unterschiedliche Vergrößerungen einer Clusterprobe mit dem Liganden **4a** aufgezeigt. Dabei wird deutlich, dass die für Größenverteilungen verwendeten Bilder einen sehr kleinen Ausschnitt der Gesamtprobe darstellen und daher auch entsprechend interpretiert werden müssen. Die makroskopische Aufnahme in Abbildung 29-A zeigt die grob kristallinen Anteile der Probe, welche aus Natriumchlorid, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumhydroxid bestehen. Diese Salzanteile stammen aus der Neutralisation der Lösungen mit Natronlauge oder durch Diffusion von CO_2 in die Lösung.

Für sehr hohe Auflösungen ist ein extrem fokussierter Elektronenstrahl notwendig, der die Probe mit der Zeit irreversibel beschädigt. Vor allem leichte Elemente, Salze und der Kohlenstoffträger werden schnell abgetragen. Eindeutig zu erkennen ist die sehr homogene Verteilung der Partikel zwischen den Salzkristallen. Eine solch homogene Verteilung wurde am besten mit frischen Clusterproben erreicht. Ältere Proben zeigten deutliche Koagulation der Cluster. So werden entsprechend große Bereiche des Kohlenstofffilms nicht mit Partikeln bedeckt.

Auswertung und Limitierung

Die Auswertung aller in dieser Arbeit gemachten HRTEM-Aufnahmen erfolgte mit einer graphischen Auswertungssoftware. Die durch einen vergleichsweise schlechten Kontrast zum Kohlenstoff-Untergrund gekennzeichneten Cluster wurden zunächst mit dem Programm Gimp 2.0[10] nachgezeichnet und anschließend durch Flächenanalyse mit dem Programm ImageJ[11] ausgewertet. Sehr kleine Partikel sind jedoch nur schwer aufzulösen.

Durch ein starkes Fokussieren des Elektronenstrahls kann der Kontrast erhöht und kleinere Partikel können besser sichtbar gemacht werden. Dabei wird die Probe stark aufgeheizt, wodurch die thermische Bewegung der Cluster sowie sämtlicher Spezies auf dem Träger erhöht wird. Bei einer Belichtungszeit von einigen Sekunden führt dies in der Regel zu stark verschwommenen Aufnahmen. Ebenso entstehen bei stark fokussiertem Elektronenstrahl Linseneffekte (kreisförmige Unschärfe) auf den erhaltenen Mikrographen. In vielen Fällen sind Aufnahmen bei stark fokussiertem Elektronenstrahl nicht möglich, da diese durch thermische Bewegung der Probe oder äußere Einflüsse auf das Mikroskop (Schall, Vibrationen) unscharf erscheinen.

[10] http://www.gimp.org/
[11] http://rsbweb.nih.gov/ij/index.html

In Abbildung 30 sind zwei Aufnahmen dargestellt, die mit unterschiedlich stark fokussiertem Elektronenstrahl gemacht worden sind. Das unten stehende Histogramm zeigt die aus diesen Bildern ermittelten Größenverteilungen. Dadurch wird deutlich, dass vor allem kleine Partikel bei schlechtem Kontrast nicht mehr aufzulösen sind. Der mittlere Durchmesser der aus Abbildung 30-A analysierten Partikel beträgt 1,6 ± 0,4 nm, wohingegen der Durchmesser der Partikel aus Abbildung 30-B auf 1,9 ± 0,4 nm bestimmt worden ist. Die Auflösungsgrenze transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen in dieser Arbeit beträgt ca. 2 nm. Eine quantitativ sichere Bestimmung aller Partikel unter 2 nm konnte folglich nicht gewährleistet werden.

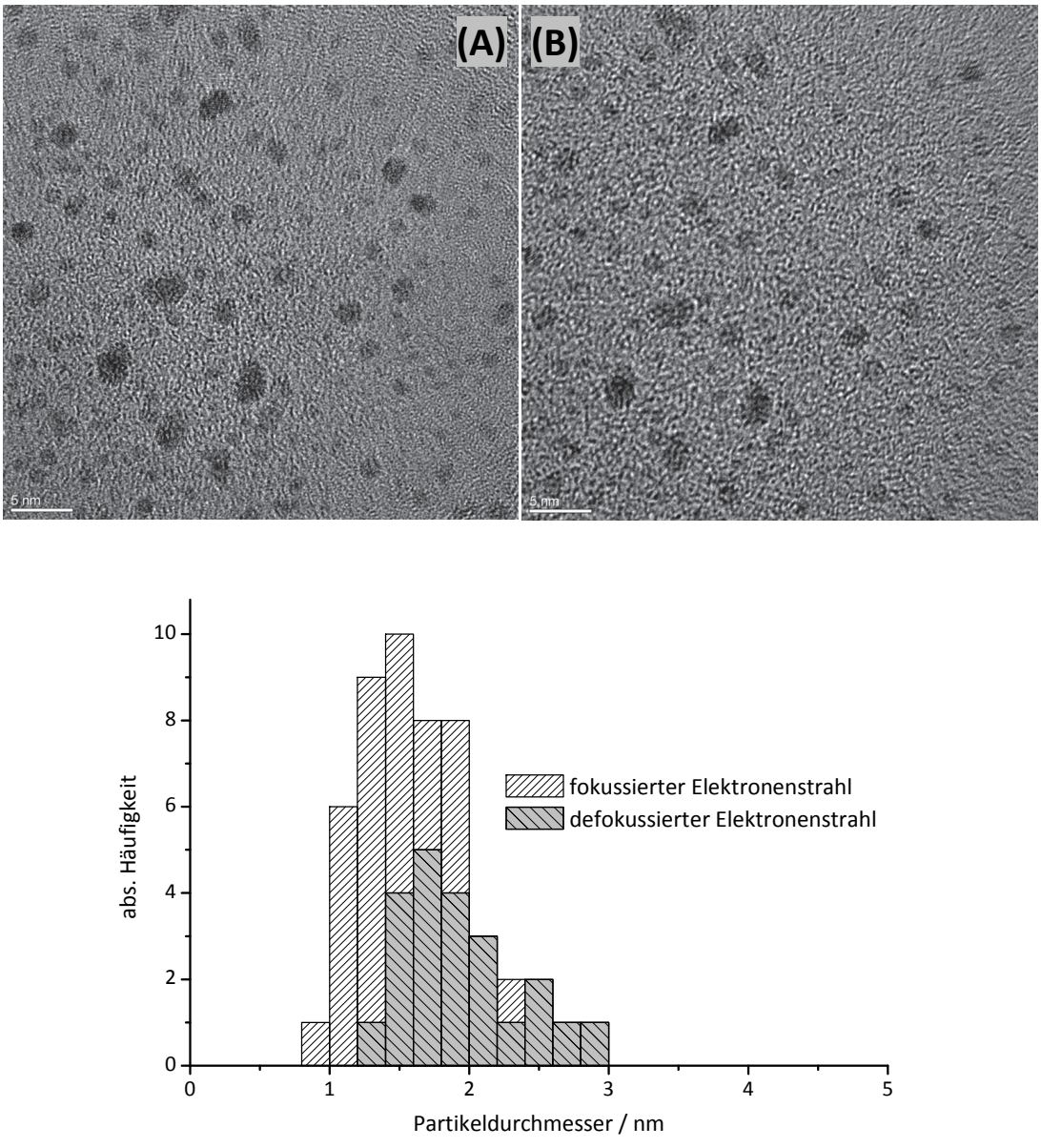
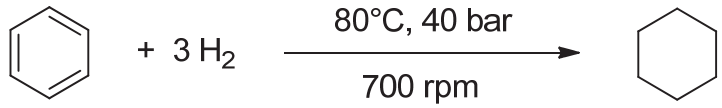


Abbildung 30: Aufnahme einer Clusterprobe mit dem Liganden 4a bei stark fokussiertem Elektronenstrahl (A) und bei geöffnetem Elektronenstrahl (B).

5.2. Katalytische Hydrierung von Benzol mit Rh(0)-Clusterlösungen

Rh(0)-Nanopartikel sind vor allem für katalytische Anwendungen interessant. Finke et al. zeigten, dass bei der Hydrierung von Benzol nicht homogen gelöste Rh(III)-Chlorido-Komplexe für die katalytische Aktivität verantwortlich sind, sondern Rh(0)-Cluster, die vor der Hydrierung von Benzol aus den Rh(III)-Komplexen gebildet werden. [132] In dieser Arbeit wurde die katalytische Aktivität der synthetisierten Clusterlösungen bzgl. der Hydrierung von Benzol untersucht (siehe Schema 31). Dabei entsteht selektiv Cyclohexan. Die Zwischenprodukte Cyclohexen und 1,3-Cyclohexadien konnten nicht beobachtet werden, da die Aktivierungsenergien für deren Hydrierung zu gesättigtem Cyclohexan deutlich geringer sind als die Aktivierungsenergie für die Hydrierung Benzol zu Cyclohexadien. Die Zweiphasenkatalyse ist im Zusammenhang mit wässrigen Lösungen der Cluster besonders interessant, da das Produktgemisch nach der Katalyse durch



Schema 31: Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan.

Phasentrennung vom Katalysator abgetrennt werden kann. Die geringe Wasserlöslichkeit von Benzol (1,77 g/kg H_2O) und Cyclohexan (0,058 g/kg H_2O) [122] machen die Abscheidung des Produktgemisches einfach, hindern jedoch die katalytische Aktivität, da der Kontakt mit dem Katalysator gering ist. Der Umsatz dieser Hydrierung kann durch den Zusatz von organischen Lösungsmitteln erhöht werden, indem die Polarität der wässrigen Phase verringert wird und das Substrat in höheren Konzentrationen in die wässrige Phase übergeht. In dieser Arbeit wird jedoch auf den Zusatz von organischen Lösungsmitteln nicht eingegangen.

In Tabelle 12 ist eine Übersicht zu literaturbekannten Zweiphasenkatalysen hinsichtlich der Hydrierung von Benzol mit Rh(0)-Nanopartikeln zusammengestellt. Da allgemein akzeptierte Parameter für eine solche Katalyse nicht vorhanden sind, gestaltet sich der Vergleich von Ergebnissen schwierig. Der Wasserstoffdruck und die Temperatur bei der Hydrierung beeinflussen den Umsatz der Reaktion proportional. [29, 133, 134] Für die hier durchgeführten Experimente wurde standardmäßig ein Druck von 40 bar Wasserstoff und

Tabelle 12: **Übersicht über literaturbeschriebene Hydrierungen von Benzol mit Rh(0)-Nanopartikeln in der Zweiphasenkatalyse. [a] homogene Katalysatoren HEA-C_n: N-alkyl-N-(2-hydroxyethyl)-ammonium Salz, BMI·PF_6: 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat, PVP: Polyvinylpyrrolidon, NVP-co-VBIM$^+Cl^-$: Poly-[(N-vinyl-2-pyrrolidon)-co-(1-vinyl-3-butyl-imidazoliumchlorid)], [b] heterogene Katalysatoren MWNT: „multi walled nanotubes", [c] mol Substrat/ mol Rhodium, [d] Rührgeschwindigkeit während der Zweiphasenkatalyse, [e] „turn over frequency" [mol Produkt / mol Rh / Zeit].**

Lit.	Katalysator	S/Rh[c]	p (H_2) / bar	T / °C	f / rpm[d]	TOF / h^{-1}[e]
[28]	Rh/HEA-C_{16}[a]	100	1	20	1500	51
[24]	Rh/BMI·PF_6[a]	250	4	75	1200	11
[135]	Rh-PVP[a]	2000	7	30	700	250
[136]	Rh/NVP-co-VBIM$^+Cl^-$[a]	4000	40	75	n.a.	250
	Rh(0)/**1c**	1600	40	80	700	300
[137]	Rh/Fe_3O_4/SiO_2[b]	550	6	75	n.a.	825
[138]	Rh/MWNTs1[b]	10.000	20	40	n.a.	6600

eine Temperatur von 80°C gewählt. Diese relativ drastischen Bedingungen reduzieren zum einen die Reaktionszeiten und bieten zum anderen eine gute Vergleichbarkeit mit dargestellten Literaturwerten. Wie aus Tabelle 12 ersichtlich wird, weisen die hier synthetisierten Cluster eine überdurchschnittlich hohe katalytische Aktivität bei der Hydrierung von Benzol auf. Die ausgewiesenen „turn over frequencies" (TOF) wurden wie folgt berechnet:

$$TOF = \frac{n\,(Cyclohexan)[mol]}{n\,(Rhodium)[mol] \cdot t\,[h]} \qquad (9)$$

Dabei ist zu beachten, dass es sich nur in den ersten fünf Einträgen der Tabelle 12 um homogene Katalysen handelt. Bei den unteren beiden Einträgen handelt es sich um Cluster, die auf einem Träger immobilisiert worden sind.

Die katalytische Aktivität (TOF = 300 h^{-1}) wurde mit Clustern erreicht, die in wässriger Lösung aus $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ mit 4 Äquivalenten Natronlauge hergestellt worden sind. Es ist anzumerken, dass der Parameter mit dem höchsten Einfluss auf die Zweiphasenkatalyse die Rührgeschwindigkeit ist. Dies muss besonders betont werden, da in der Literatur dieser Wert häufig nicht angegeben wird. In Abbildung 31 sind die Ergebnisse von vier

unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten dargestellt. Bei niedrigen Rührgeschwindigkeiten findet fast keine Durchmischung der Phasen statt und folglich sind die Umsätze entsprechend niedrig. Erst bei Rührgeschwindigkeiten >500 rpm steigen die Umsätze deutlich. Aus diesen Ergebnissen wird klar, dass nicht nur die Rührgeschwindigkeit, sondern auch die Beschaffenheit des Rührers sowie des Autoklaven die Durchmischung beeinflussen. Der Vergleich von katalytischen Aktivitäten der unterschiedlichen Clusterlösungen ist daher ohne Angabe von Rührgeschwindigkeiten in der Zweiphasenkatalyse nahezu unmöglich. In dieser Arbeit wurde, sofern nicht anders angegeben, eine Rührgeschwindigkeit von 700 rpm eingestellt.

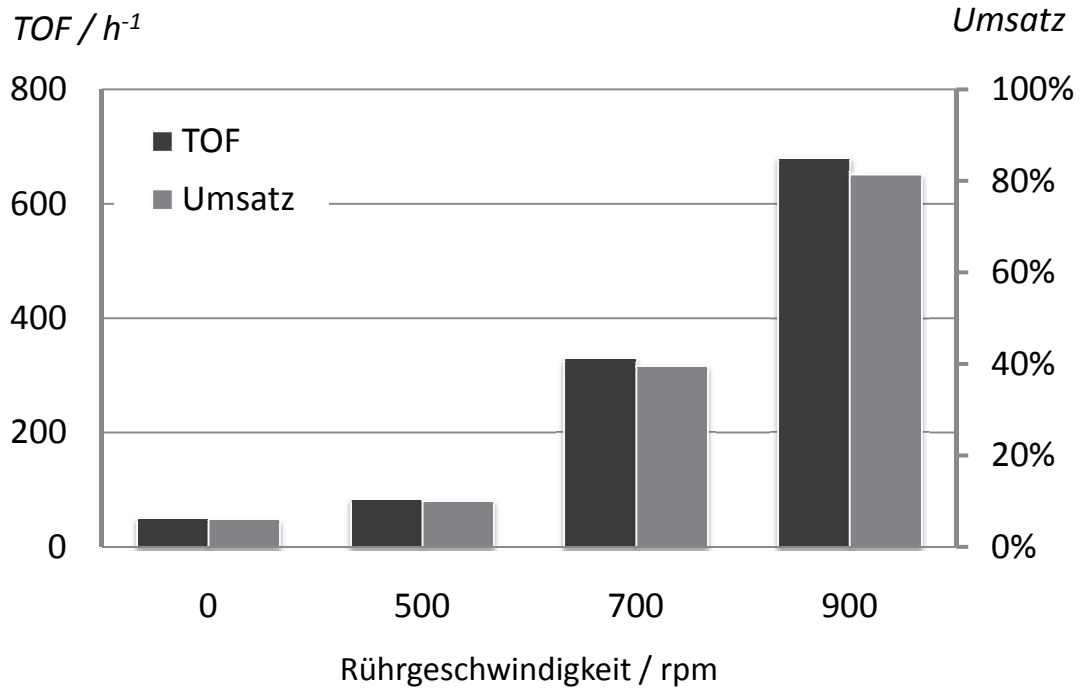


Abbildung 31: Variation der Rührgeschwindigkeit während der Zweiphasenkatalyse.

Hinsichtlich der katalytischen Aktivität bei der Hydrierung von Benzol wurden auch Clusterproben eingesetzt, die bei unterschiedlichen pH-Werten synthetisiert wurden (vgl. Kapitel 4). Hier wurde der pH-Wert jedoch drastischer durch Zugabe von größeren Mengen Natronlauge vor der Wasserstoffzugabe variiert. In Abbildung 32-A sind die Ergebnisse von drei Clusterlösungen dargestellt, die mit 2 bis 4 Äquivalenten Natronlauge/Rhodium synthetisiert wurden. Zum besseren Verständnis ist der pH-Wert dieser Lösungen in Klammern beigefügt worden. Man erkennt deutlich, dass eine mit 4 Äquivalenten Natronlauge synthetisierte Clusterlösung eine nahezu doppelt so hohe katalytische Aktivität

besitzt wie eine Clusterlösung, die mit nur 2 Äquivalenten Natronlauge synthetisiert wurde. Je nachdem wie viele Äquivalente Natronlauge vor Beginn der Clustersynthese zugesetzt wurden, variierte der pH-Wert der Lösungen nach 24 Stunden Reaktionszeit zwischen 5 und 9 und wurde daher vor der Zweiphasenkatalyse auf ca. 8 bis 9 eingestellt. Durch Katalysen bei sehr hohen pH-Werten (11-12) konnte gezeigt werden, dass der pH-Wert der Clusterlösungen keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität hat.

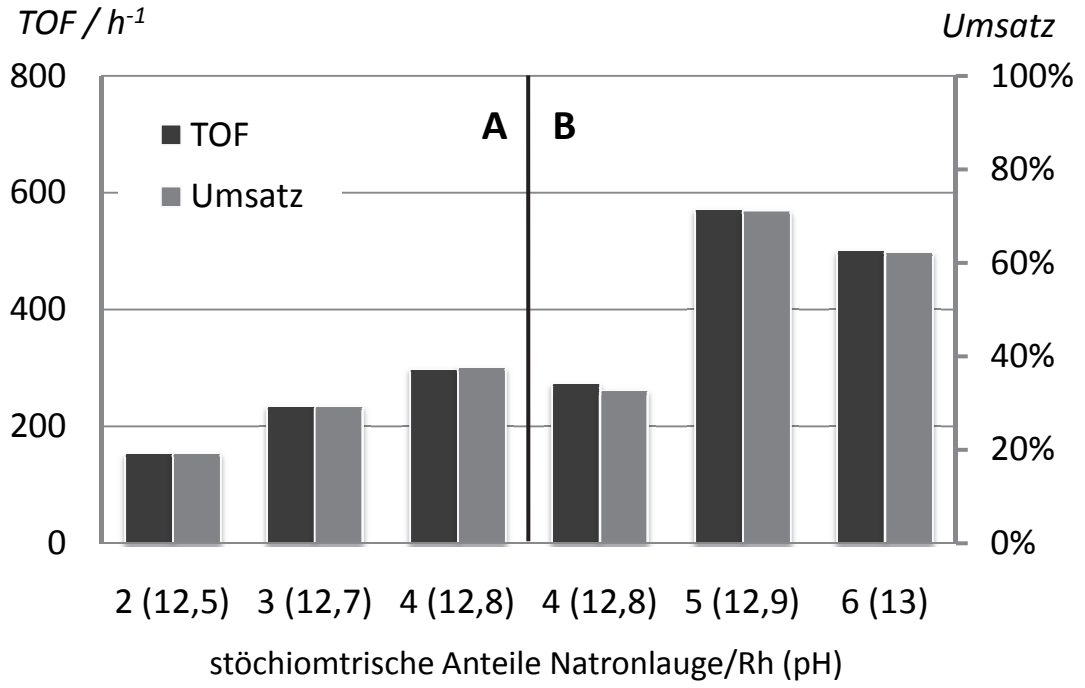


Abbildung 32: Umsätze und „turn over frequencies“ von Benzol-Hydrierungen mit Clusterlösungen, die mit unterschiedlichen Mengen Natronlauge synthetisiert wurden. Die pH-Werte der Lösungen sind in Klammern dargestellt.

Da die Redoxreaktionen der Clustersynthese nach Schema 18, S. 48 durch den pH-Wert beeinflusst werden, ist zu vermuten, dass der unterschiedliche pH-Wert auch das Clusterwachstum beeinflusst. So können hohe Konzentrationen an Natronlauge die Keimbildung zu Beginn der Synthese beschleunigen, so dass aus vielen Keimen und der zur Verfügung stehenden Menge Rhodium viele kleine Cluster anstelle von wenigen großen Clustern gebildet werden. Dies bestimmt folglich die katalytische Aktivität, da die Gesamtoberfläche bei vielen kleinen Clustern höher ist. HRTEM-mikroskopische Aufnahmen ergaben jedoch keinen direkten Beweis für diesen Sachverhalt (siehe Kapitel 5.1). Die Größenverteilungen aller drei Proben waren nahezu identisch bei ca. 1,8 nm. Es kann vermutet werden, dass die Unterschiede in der katalytischen Aktivität dennoch auf

Größenunterschiede der Cluster zurückzuführen sind, die durch HRTEM-Aufnahmen nicht aufgelöst werden können, da diese unter der Auflösungsgrenze des Mikroskops liegen.
In Abbildung 32-B sind die Ergebnisse von Clusterlösungen dargestellt, die bei noch höheren pH-Werten synthetisiert wurden. In diesen Fällen stiegen die Aktivitäten weiter an. Die erneute Synthese einer Clusterlösung mit 4 Äquivalenten Natronlauge diente dabei zu Vergleichszwecken. Es ist zu beobachten, dass die katalytische Aktivität bei sehr hohen pH-Werten (13) wieder abnimmt. Es kann vermutet werden, dass unterhalb einer bestimmten Partikelgröße der Cluster die Aktivität dieser durch die Morphologie eingeschränkt wird (siehe Kapitel 5.4). Wird bspw. Angenommen, dass die katalytische Umsetzung vorwiegend an 111-Oberflächen stattfindet, so sind solche Flächen bei sehr kleinen Clustern nahezu nicht mehr vorhanden.

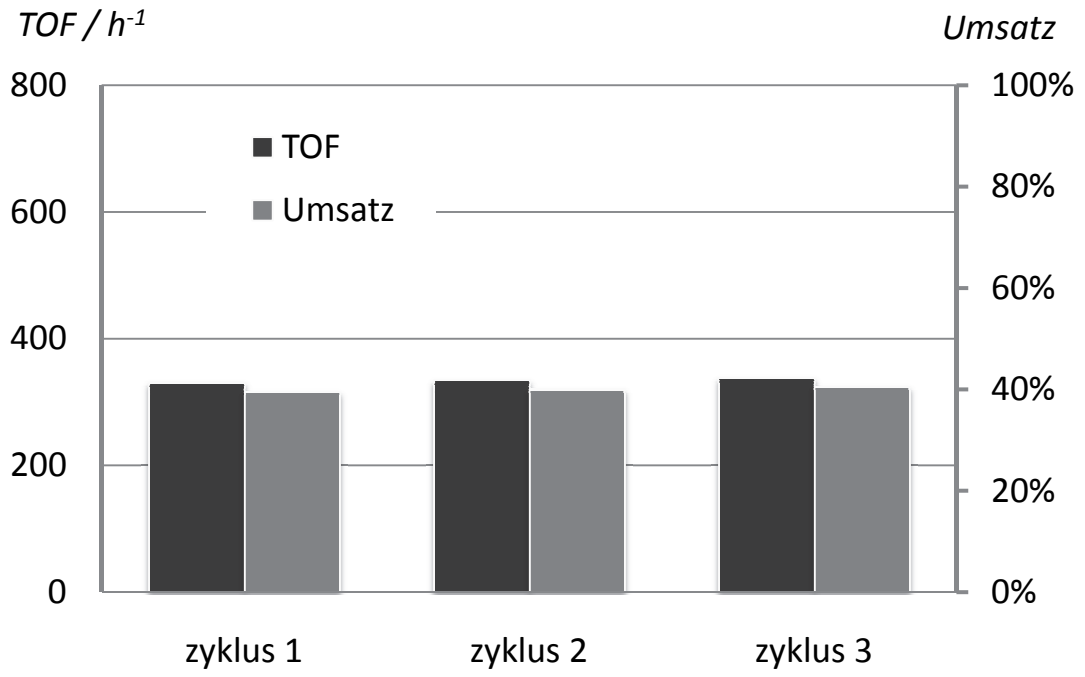


Abbildung 33: Hydrierung von Benzol mit Rh(0)-Clustern in mehreren Katalysezyklen.

Um zu zeigen, dass die Clusterlösungen nicht während der Katalyse koagulieren bzw. sich irreversibel verändern, wurden dieselben Lösungen mehreren Katalysezyklen ausgesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 33 dargestellt. Die organische Phase des Produktgemisches wurde dabei im Vakuum entfernt und zu der verbleibenden wässrigen Phase erneut Benzol hinzugegeben. Über drei Zyklen bleibt die katalytische Aktivität identisch.

5.3. Zetapotential-Messungen

Die Clusterlösungen, die mit unterschiedlichen Mengen Natronlauge synthetisiert wurden, sind Zetapotential Messungen unterzogen worden. Das Zetapotential ist das elektrische Potential einer Ladungswolke um ein Partikel in Lösung. Dazu wurden diese Clusterlösungen auf einer Teflonoberfläche adsorbiert, so dass die Partikel stationär blieben. Durch starke Strömungen des Lösungsmittels auf der Teflonoberfläche werden die Ladungswolken in Richtung der Strömung verschoben, was über Elektroden in der Lösung gemessen werden kann. Ist ein Partikel negativ geladen, so schert eine positiv geladene Ladungswolke um den Partikel. Durch Zugabe von positiv geladenen Partikeln, die auch auf der Teflonoberfläche adsorbiert werden, kann das Zetapotential ausgeglichen werden, indem sich die Verschiebung von positiv und negativ geladenen Ladungswolken kompensiert. In den hier durchgeführten Messungen wurde ein kationischer Polyelektrolyt (Polydiallyldimethylammoniumchlorid) gegentitriert (siehe Abbildung 34). Es wurde festgestellt, dass Clusterlösungen, die mit höheren Mengen Natronlauge synthetisiert wurden, ein größeres Zetapotential besitzen. Es wird vermutet, dass dies auf eine größere absolute Oberfläche der Partikel (kleinere Partikel) zurückzuführen ist. Da der pH-Wert die

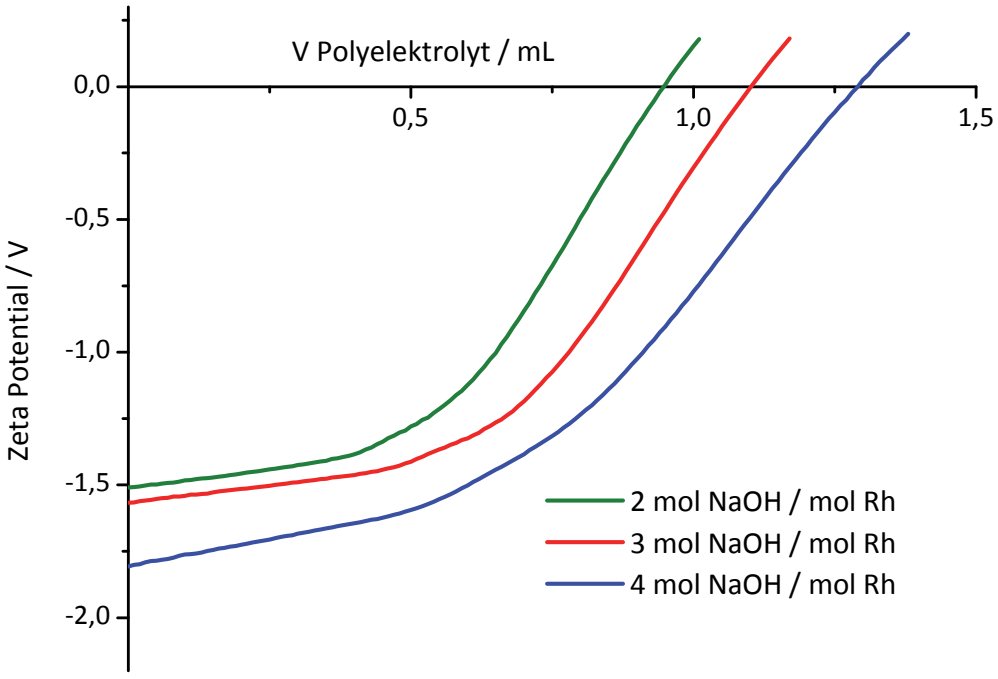


Abbildung 34: Zetapotential-Titrationen von unterschiedlichen Clusterlösungen mit einem kationischen Polyelektrolyten.

Messungen im neutralen und sauren Bereich stark beeinflusst, wurden die Lösungen leicht alkalisch (pH 8-9) vermessen.

In Tabelle 13 ist die Berechnung der Ladungsäquivalente des Polyelektrolyten aus der Zetapotential-Titration zusammengefasst. Überträgt man diese Messungen auf das Stabilisierungsmodell, bei dem die Oberfläche der Cluster mit Liganden oder Ligand-Komplexen bedeckt ist (siehe Kapitel 1.2.5), so ist anzunehmen, dass die Ladungen der Cluster auf die Liganden bzw. Metallkomplexe zurückzuführen sind. Die verbrauchten Mengen an Polyelektrolyt wurden auf die Menge an Rhodium-Oberflächenatomen bezogen. Für diese Berechnung wurde ein idealer 2 nm Kuboktaeder angenommen, der ca. 55% aller Atome an der Oberfläche trägt (vgl. Kapitel 5.4). Für Cluster, die mit 2 Äquivalenten Natronlauge synthetisiert worden sind, ergibt dies ein Verhältnis von einer negativen Ladung pro 4 Rhodiumatomen an der Oberfläche (Polyelektrolyt/Rh = 0,23). Bei den Clustern, die mit 4 Äquivalenten Natronlauge synthetisiert worden sind, entfällt eine Ladung auf 3 Rhodiumatome (Polyelektrolyt/Rh = 0,31). Da für diese Berechnungen jedoch nur Oberflächenatome berücksichtigt worden sind und vermutet wird, dass das Verhältnis von Oberflächenatomen zu Ladungen konstant ist, kann auch gesagt werden, dass ein größeres Verhältnis von Polyelektrolyt/Rh durch eine größere absolute Oberfläche zu erklären ist. Bei äquimolaren Mengen einer Rh-Ausgangsverbindung bedeutet dies, dass die entstandenen Partikel kleiner sind, was in Einklang mit den katalytischen Untersuchungen aus dem vorangegangenen Kapitel steht.

Tabelle 13: **Berechnung der Ladungsäquivalente pro Oberflächenatome eines Rh(0)-Clusters. [a] die Konzentration betrug 0,1 mmol/L, [b] es wird ein 2 nm Kuboktaeder angenommen, bei dem ca. 55% der Rh-Atome an der Oberfläche sind (siehe Abbildung 35).**

NaOH *[mol / mol Rh]*	**2**	**3**	**4**
V (Polyelektrolyt) *[mL]*	0,95	1,11	1,29
n (Polyelektrolyt) *[µmol]*[a]	4,75	5,55	6,45
Polyelektrolyt / Rh [b]	0,23	0,27	0,31

5.4. Berechnungen eines idealen Rhodium(0)-Kuboktaeders

Da angenommen wird, dass die synthetisierten Nanopartikel die Form von Kuboktaedern besitzen, soll in diesem Kapitel kurz auf diese Struktur und deren Abhängigkeit von der Größe der Partikel eingegangen werden. Romanowski berechnete mit dem Konzept der lokalen metallischen Bindung, dass für Partikel mit einer kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle (Rhodium-Metall) die kuboktaedrische Form energetisch am günstigsten ist. [139] Ein solcher Kuboktaeder besitzt nach den Miller'schen Indizes zwei unterschiedlich kristalline Seitenflächen. Dabei handelt es sich um 6 quadratische (100) Flächen und 8 dreieckige (111) Flächen. [140] Dass diese verschiedenen kristallinen Oberflächen von Partikeln die katalytische Aktivität in elektrochemischer Anwendung oder auch bei der Hydrierung von Benzol beeinflussen, wurde in der Literatur vor allem an Platinpartikeln gezeigt. [141, 142] So zeigte Kinoshita, dass die katalytische Reduktion von Sauerstoff an Platinpartikeln von der Größe dieser Partikel abhängt. [143]

Nach den mathematischen Berechnungen von Montejano [144] wurde in dieser Arbeit die Verteilung von Oberflächenatomen (Nσ) sowie Kanten- (Ne) und Flächenatomen in einem Rhodiumcluster ermittelt. Die Flächenatome unterteilen sich wie oben beschrieben in

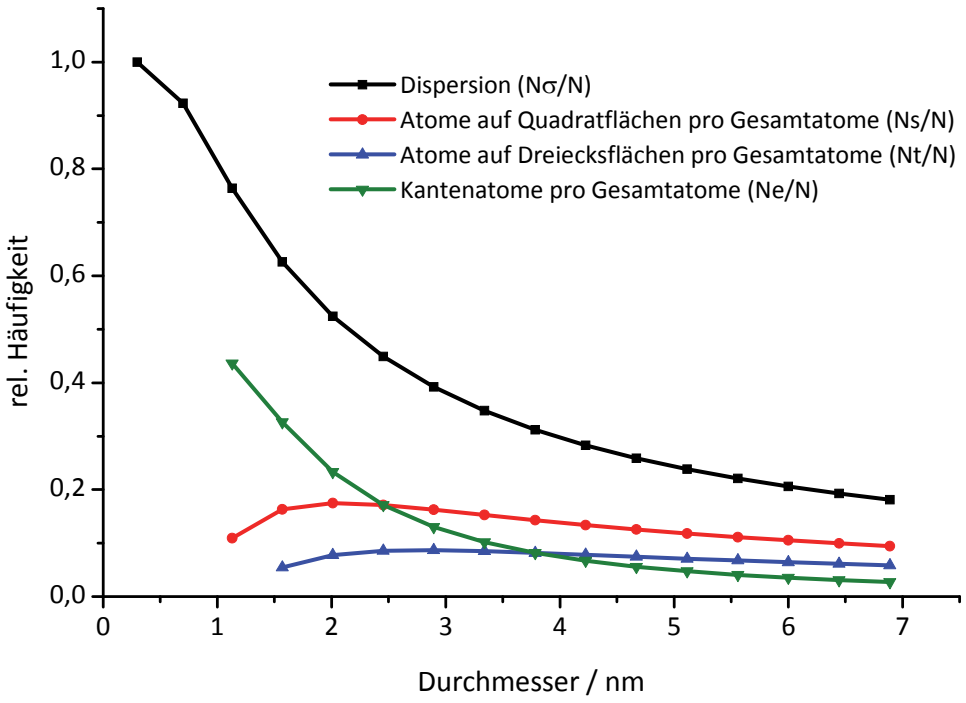


Abbildung 35: Verhältnis von Oberflächenatomen eines idealen Rh(0)-Kuboktaeders in Bezug auf die Partikelgröße nach Montejano [144].

solche, die einer quadratischen (100) Fläche angehören (Ns) und Atome, die einer dreieckigen (111) Fläche angehören (Nt). Die Größe der Rhodiumpartikel wurde nach einem idealen Kugelmodell berechnet. Dabei berechnet sich die Anzahl N der Atome in einem kuboktaedrischen Cluster mit v Schalen nach Montejano:

$$N = 10\frac{v^3}{3} + 5v^2 + 11\frac{v}{3} + 1 \tag{10}$$

Die Oberflächenatome Nσ berechnen sich nach:

$$N\sigma = 10v^2 + 1 \tag{11}$$

Die Masse eines Rhodiumclusters m_{Rh} wird durch Multiplikation mit der molaren Masse M_{Rh} erhalten:

$$m_{Rh} = \frac{N \cdot M_{Rh}}{N_A} \tag{12}$$

Mit der Dichte von metallischem Rhodium ρ_{Rh} sowie der Formel für das Volumen einer Kugel, lässt sich der Durchmesser d eines Clusters mit N Atomen berechnen:

$$d = 2\sqrt[3]{\frac{3\,N\,M_{Rh}}{4\,\pi\,N_A\,\rho_{Rh}}} \tag{13}$$

Die in dieser Arbeit synthetisierten Cluster wiesen größtenteils einen mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis 3 nm auf. Aus Abbildung 35 kann deutlich entnommen werden, dass in diesem Bereich das Verhältnis von Flächenatomen zu Kantenatomen bei Größenänderungen der Cluster stark variiert. Bei sehr kleinen Clustern um 1 nm sind deutlich mehr Kantenatome als Flächenatome vorhanden. Wird angenommen, dass vor allem spezifische Flächenatome für katalytische Eigenschaften verantwortlich sind, kann erwartet werden, dass die katalytische Aktivität von sehr kleinen Clustern sinkt. Im Gegensatz zur Vergrößerung der absoluten Oberfläche mindert dieser Effekt die katalytische Aktivität bei Verkleinerung der Cluster. Daher wird in modernen Analysen die spezifische Aktivität der katalytisch aktiven Oberfläche im Gegensatz zur Massenaktivität herangezogen. Die bei der Hydrierung von Benzol abnehmende katalytische Aktivität von Rh(0)-Clustern, die mit großen Mengen Natronlauge synthetisiert worden sind, könnte durch diese Effekte bedingt sein.

5.5. Elektrochemische Charakterisierung

Die in dieser Arbeit synthetisierten Rh(0)-Nanopartikel wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in der elektrochemischen Sauerstoffreduktion untersucht. Solche Arbeiten wurden vor allem mit Sulfid-modifizierten Rhodium-Katalysatoren in der Literatur von Muhler et al. durchgeführt. [145, 146] Solche Elektrodenmaterialien sind heute vor allem für die Sauerstoffreduktion bei der Elektrolyse von HCl-Lösungen interessant. [147, 148]

Betrachtet man eine allgemeine chemische Reaktion, so wird deren Reaktionsweg häufig mit Hilfe der Theorie eines aktivierten Übergangszustandes beschrieben (siehe Abbildung 36). Dabei besitzen die Ausgangsverbindungen ein gewisses chemisches Potential. Nach der Stoßtheorie können diese Ausgangsverbindungen miteinander kollidieren und einen Übergangszustand mit höherer Energie bilden. Die Differenz dieser Energiezustände wird auch Aktivierungsenergie E_A der Reaktion genannt. Arrhenius formulierte 1889 dazu seine Theorie der Temperaturabhängigkeit einer chemischen Reaktion:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \tag{14}$$

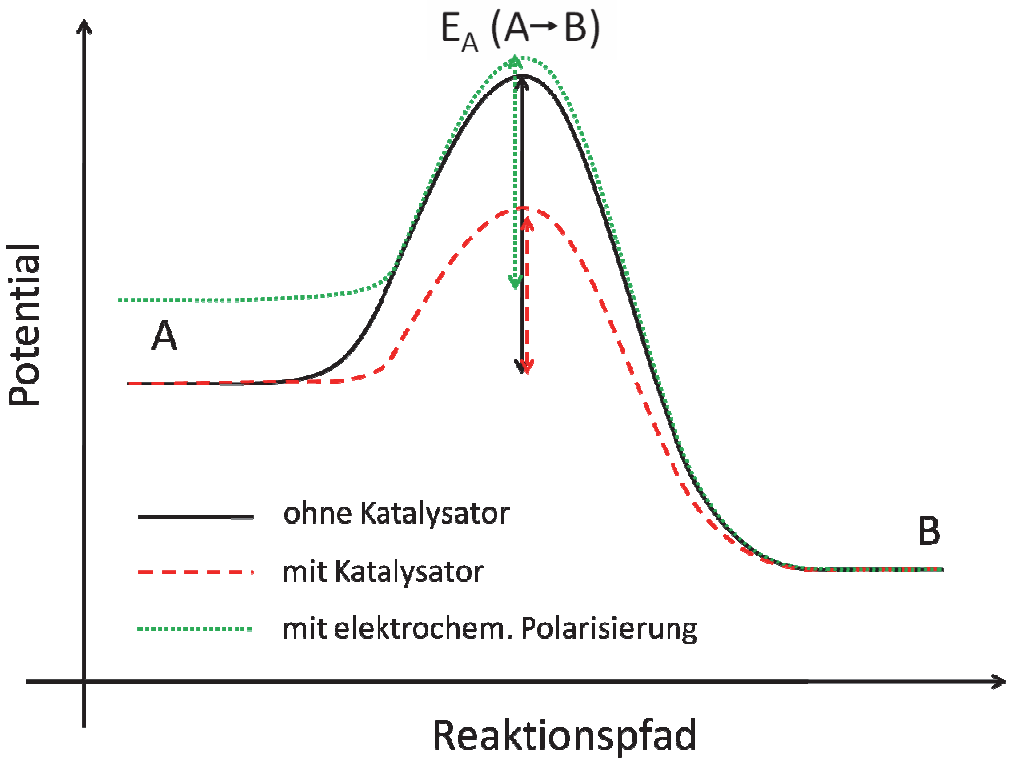


Abbildung 36: Allgemeine Darstellung der Theorie des aktivierten Übergangszustandes mit Bezug auf die Elektrochemie.

Die Geschwindigkeitskonstante k einer Reaktion ist dabei von einem für die Reaktion charakteristischem Faktor A, der Aktivierungsenergie E_A sowie der Temperatur abhängig. Der Ausdruck $\exp(-E_A/RT)$ entspricht bei einer einstufigen Reaktion dem Bruchteil der Moleküle, deren Energie groß genug ist um die Aktivierungsbarriere zu überwinden. Die Differenz der Energiezustände der Produkte und der Ausgangsverbindungen einer chemischen Reaktion wird Enthalpie H genannt. Ist dieser Wert negativ, so handelt es sich um eine exotherme Reaktion.

Betrachtet man nun den Fall einer katalysierten Reaktion (siehe Abbildung 36 – rote Kurve), so ist die Aktivierungsenergie kleiner. Bei gleicher Temperatur besitzen nun statistisch mehr Moleküle die potentielle Energie um die Aktivierungsbarriere zu überwinden. Daraus folgt, dass die Reaktion schneller abläuft. Bei der elektrochemischen Sauerstoffreduktion geschieht dies durch Anlagerung von Sauerstoffmolekülen an eine Edelmetalloberfläche (Platin oder Rhodium). Dabei wird die chemische Bindung zwischen den beiden Sauerstoffatomen geschwächt und so das Molekül für die Reduktion aktiviert. Geschieht die Reaktion an elektrochemisch polarisierbaren Elektroden, so kann das Energieniveau der Ausgangsverbindungen durch kathodische Polarisation angehoben werden (siehe Abbildung 36 – grüne Kurve). Auch die Energie des aktivierten Übergangszustandes nimmt zu, jedoch nur um einen deutlich kleineren Betrag. Folglich wird die Energiebarriere E_A verringert und die Besetzungszahl des aktivierten Komplexes entsprechend erhöht, was die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

Bezeichnet man die Aktivierungsenergie E_A als Enthalpiebetrag ΔH^* und formuliert die Konstante A als $A = A'\exp(\Delta S^*/R)$, so kann man durch Verwendung der Gibbs-Helmholtz Gleichung (siehe Formel (3), S. 72) die Arrhenius-Gleichung in folgender Form darstellen:

$$k = A' \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \tag{15}$$

Durch Anwendung der allgemeinen Nernst-Gleichung (Gleichung (18) wird die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion potentialabhängig (Gleichung (19)):

$$\Delta G = -nF\Delta E \tag{16}$$

$$k = A' \cdot e^{-\frac{-nF\Delta E}{RT}} \tag{17}$$

Beobachtet man die Geschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion durch den messbaren Strom, so lässt sich dieser durch eine vereinfachte Form der Buttler-Volmer-Gleichung ausdrücken:

$$i = i_0 \left[e^{-\alpha \frac{F\Delta E}{RT}} - e^{-(1-\alpha)\frac{F\Delta E}{RT}} \right] \qquad (18)\,[12]$$

Der gemessene Strom i wird dabei durch die reaktionsspezifische Austauschstromdichte i_0 und die Potentialänderung ΔE bedingt. Dieser gemessene Gesamtstrom ist immer die Summe eines anodischen und kathodischen Stroms, die durch Hin- und Rückreaktion an der Elektrode verursacht werden. Daher sind in Gleichung (18) zwei exponentielle Terme enthalten. Steht eine Reaktion im Gleichgewicht (Gleichgewichtspotential), so ist die Summe dieser Teilströme Null. Für die Sauerstoffreduktion beträgt dieser Wert 1,23 V (siehe Abbildung 37 – blaue & rote Kurve). Vergleicht man den idealen und den realen Verlauf der Sauerstoffreduktion in Abbildung 37, so wird deutlich, dass vor allem im Bereich des Gleichgewichtspotentials im realen System signifikant niedrigere Ströme gemessen

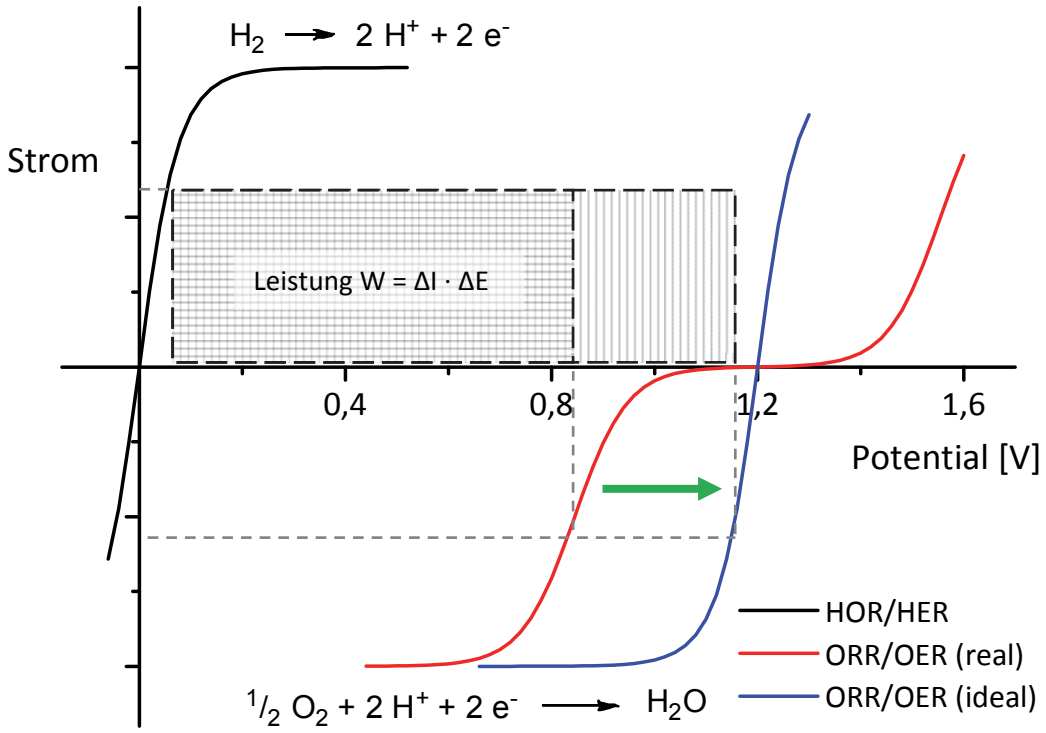


Abbildung 37: Schematische Darstellung der erreichbaren Leistung in einer Brennstoffzelle (HOR = Hydrogen Oxidation Reaktion; HER = Hydrogen Evolution Reaktion; ORR = Oxygen Reduktion Reaktion; OER = Oxygen Evolution Reaktion).

[12] Für eine detaillierte Betrachtung der Zusammenhänge siehe [149]

werden, als dies im idealen Fall zu erwarten ist. Dies hängt im Wesentlichen von der reaktionsspezifischen Austauschstromdichte i_0 ab. Eine sehr kleine Austauschstromdichte hat zur Folge, dass Potentialänderungen nahe dem Gleichgewichtspotential kaum messbare Auswirkungen haben. Dies ist vor allem bei kinetisch gehemmten Reaktionen, wie der Sauerstoffreduktion, der Fall. Die Wasserstoffoxidation hingegen besitzt eine hohe Austauschstromdichte. Die Tatsache, dass alle Stromkurven (auch die Wasserstoffoxidation – schwarze Kurve) einen Grenzwert erreichen, hängt mit der Limitierung des Massentransports zur Elektrode zusammen. Ab einem bestimmten Potential ist die Reaktionsgeschwindigkeit so hoch, dass alle Substratmoleküle, welche die Elektrodenoberfläche erreichen, sofort umgesetzt werden. Der gemessene Strom ist daher diffusionslimitiert. Nach der Levich-Koutecky-Gleichung besteht der gemessene Strom immer aus einem kinetischen Strom i_{kin} und einem diffusionslimitierten Strom i_{dif}:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{kin}} + \frac{1}{i_{dif}} \tag{19}$$

Betrachtet man statt der Halbzellen eine ganzheitliche elektrochemische Zelle (bspw. die Brennstoffzelle), so ist die gewonnene elektrische Leistung W das Produkt aus der Potentialdifferenz der Halbzellenreaktionen und dem Strom, was in Abbildung 37 durch die schraffierte Fläche dargestellt ist. Der Einsatz von Katalysatoren bei der Sauerstoffreduktion verbessert die Kinetik der Reaktion dahingehend, dass die reale Kurve in Richtung der idealen Kurve verschoben wird. So nimmt die Leistung, die einer elektrischen Zelle entnommen werden kann, zu.

5.5.1. Nicht-Faraday‘sche Ströme

Bei elektrochemischen Prozessen gibt es grundlegend zwei Arten von Reaktionen, die an einer Elektrode ablaufen können. Die im Einklang mit dem Faraday’schen Gesetz stehenden, kontinuierlich ablaufenden Reaktionen sind durch ein Stromsignal charakterisiert, welches ausschließlich vom Potential abhängt und im Zeitablauf konstant bleibt. Solche Reaktionen werden Faraday’sche Prozesse oder -Ströme genannt. Dem gegenüber stehen Stromsignale und Reaktionen an einer Elektrode, die nicht durch den Ladungsaustausch mit gelösten Spezies erzeugt werden. Dabei handelt es sich meist um kapazitive Ströme (Aufladung der elektrischen Doppelschicht) oder Veränderungen der

Elektrodenoberfläche bzw. der Zusammensetzung des Elektrodenmaterials, dessen Entstehung oder Abbau messbare Ströme erzeugt. Bei Edelmetallelektroden handelt es sich dabei vorwiegend um die Oxidation des Metalls sowie der Abscheidung von Wasserstoffatomen auf der Elektrode.

5.5.1.1. Oberflächeneigenschaften der Cluster bei Potentialveränderungen

Zur Messung der nicht-Faraday'schen Ströme der hergestellten Rh(0)-Nanopartikel wurden 20 µl einer Clusterlösung (14,2 µg/cm^2 Rh-Beladung), die mit dem Liganden **1c** synthetisiert wurde, auf eine mit gläsernem Kohlenstoff beschichtete Elektrode aufgebracht. Der mittlere Durchmesser dieser Partikel betrug ca. 2,1 nm. Im Vakuum wurde das Lösungsmittel entfernt, die Elektrode mit etwas Elektrolyt (0,1 M H_2SO_4) abgespült und in die elektrochemische Zelle eingespannt. Ebenso wurde mit einer polykristallinen Rhodiumelektrode verfahren. Der Elektrolyt in der Zelle wurde anschließend kontinuierlich mit Argon gespült (Sauerstoffverdrängung) um ausschließlich die Oberflächenveränderungen ohne Überlagerung der Sauerstoffreduktion messen zu können.

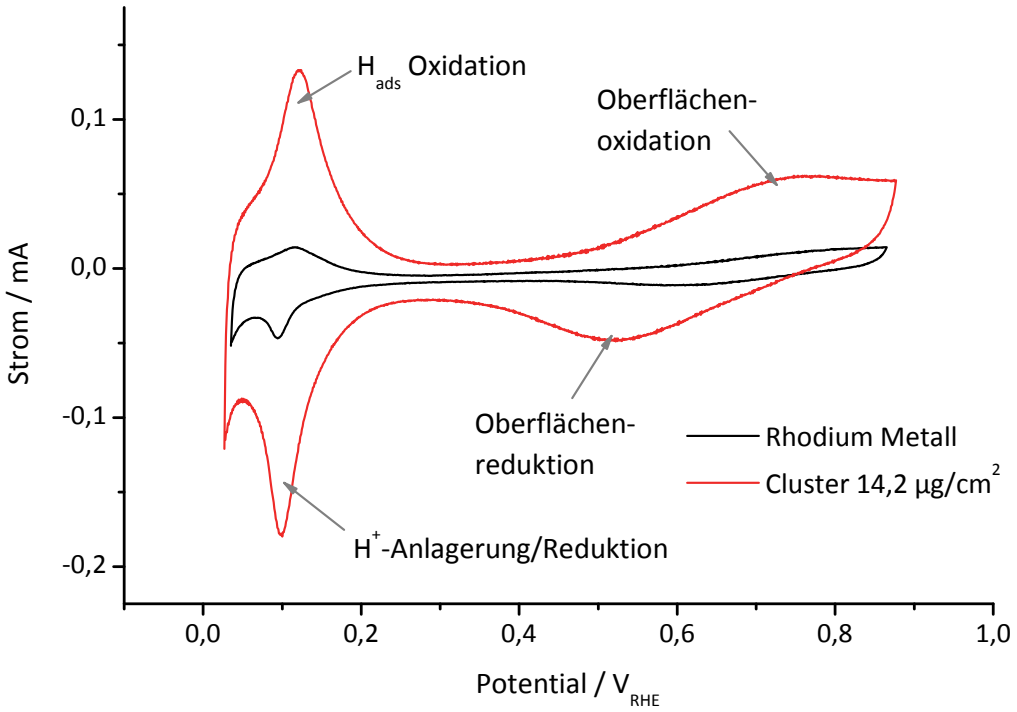


Abbildung 38: Vergleich der nicht-Faraday'schen Oberflächenprozesse der Rh(0)-Nanopartikel mit einer polykristallinen Rhodiumelektrode.

In Abbildung 38 sind die Cyclovoltammogramme beider Messungen abgebildet. Man erkennt deutlich, dass die gemessenen Ströme der Clusterprobe höher als die des polykristallinen Rhodiums sind. Dies hängt mit der deutlich größeren Oberfläche der Cluster im Vergleich zu der polierten Metalloberfläche zusammen. Interessant ist jedoch, dass die Signale beider Kurven sehr ähnlich sind. So befindet sich im Bereich von 0,1 V_{RHE} [13] die H_{UPD}-Region („Hydrogen Under Potential Deposition“). Hier werden im negativen Scan Protonen auf der Oberfläche adsorbiert und als einzelne Wasserstoffatome angelagert. Wird das Potential weiter kathodisch durchgefahren, so findet eine Kombination der Wasserstoffatome statt und es wird Wasserstoffgas freigesetzt. Wird der Potentialvorschub hingegen umgekehrt, so werden diese entstandenen Wasserstoffatome an der Oberfläche oxidiert und dieser Prozess in Form eines positiven Stroms detektiert.

Im Bereich zwischen 0,2 bis 0,4 V_{RHE} ist das Stromsignal konstant, jedoch bei der mit Rh(0)-Nanopartikeln beladenen Elektrode deutlich größer als bei der polykristallinen Rhodiumelektrode. Diese Region ist ein Indikator für die Höhe des kapazitiven Stroms eines Systems. Auch wenn bei nicht-Faraday’schen Prozessen kein Ladungstransfer zwischen der Metalloberfläche und dem Elektrolyten stattfindet, so verhält sich die Grenzschicht dennoch wie ein Kondensator, dessen Kapazität C durch Gleichung (20) ausgedrückt wird.

$$C = \frac{q}{E} = \frac{i \cdot t}{E} = \frac{i}{\Delta E / \Delta t} \qquad (20)$$

Wird eine Messung mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit ΔE/Δt durchgeführt, kann an dieser Stelle die Kapazität der Elektrode durch Division des gemessenen Stroms i durch die Vorschubgeschwindigkeit berechnet werden. Durch die Proportionalität zur Oberfläche der Elektrode ist die Kapazität bei Nanopartikeln deutlich größer als bei der Rhodium-Elektrode.

Im Bereich zwischen 0,4 bis 0,8 V_{RHE} findet im positiven Scan der Messung die Oxidation des Rhodiums statt. Es entsteht dabei eine Schicht Rhodiumoxid auf der Elektrodenoberfläche, wodurch ein positives Stromsignal erzeugt wird. Dieser Prozess ist jedoch, wie auch die Wasserstoffanlagerung, reversibel. Bei kathodischer Polarisierung der Elektrode erkennt man daher ein negatives Stromsignal für die Reduktion des Rhodiumoxids zu metallischem Rhodium. Diese Beobachtungen stimmen mit der einschlägigen Literatur gut überein [151-153].

[13] Alle in dieser Arbeit dargestellten Potentiale werden gegen die reversible Wasserstoffelektrode (RHE) referenziert. Diese Elektrode besitzt ein pH unabhängiges Potential. [150]

5.5.1.2. Variation der oberen Potentialgrenze

In automatisierten Messungen wurden die nicht-Faraday'schen Ströme eines Rh(0)-Nanopartikel-Katalysators aufgezeichnet und nach drei durchlaufenen Cyclovoltammogrammen die obere Potentialgrenze um 0,1 V erhöht. In Abbildung 39 sind diese Messungen zusammengefasst. Im Bereich der Reduktion der Oxidschicht erkennt man deutlich, dass der Reduktionspeak bei den Messungen mit höheren oberen Potentialgrenzen zu kathodischeren (geringeren) Potentialen verschoben ist. Zum einen ist die Dicke des gebildeten Oxids größer und damit das Integral des Reduktionspeaks größer, zum anderen deutet die Verschiebung des Signals auf der Potentialachse auf eine andere Zusammensetzung des Oxids hin. Dieser Effekt wurde bereits für Platinelektroden beobachtet, jedoch ist bis heute nicht eindeutig geklärt, wie diese Potentialveränderungen der Reduktion zu erklären sind. [154-157] Wahrscheinlich ist, dass erst Hydroxidschichten entstehen, die dann unter Wasserabspaltung inerte Oxidschichten bilden. Die Tatsache, dass die gemessenen Ströme in der H_{UPD}-Region, sowie bei der Entstehung der Oxidschichten kleiner werden, ist eine Folge der Degeneration des Katalysators im Verlauf der elektrochemischen Messungen (siehe Kapitel 5.5.3). Die Degeneration der

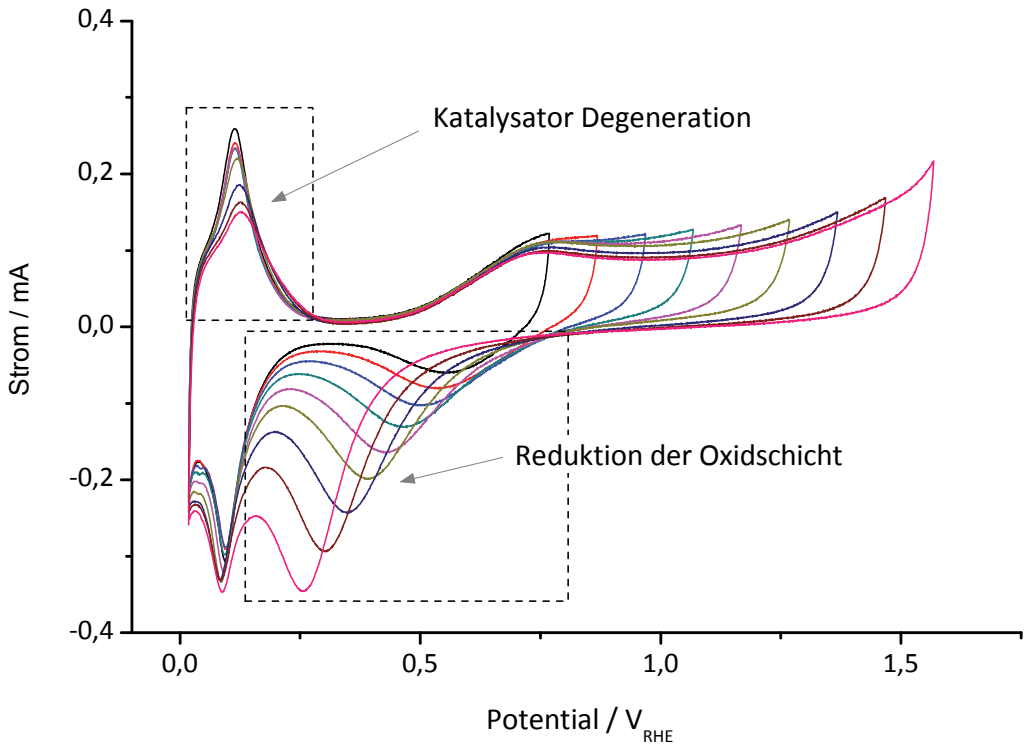


Abbildung 39: Variation der oberen Potentialgrenzen bei Messungen mit Rh(0)-Nanopartikeln mit dem Liganden 1c.

Katalysatorpartikel kann sowohl durch oxidative Auflösung des Rhodiums als auch Veränderung der Oberfläche (bspw. Verschmelzen der Partikel oder Desorption) auftreten. Die Verschmelzung von Partikeln bzw. das Wachstum größerer auf Kosten kleinerer Partikel wird durch die Theorie der Ostwald-Reifung beschrieben. [158-160]

5.5.2. Faraday‘sche Ströme

Betrachtet man die Sauerstoffreduktion an einer Elektrode, handelt es sich dabei um einen Faraday’schen Prozess, da Elektronen zwischen der Elektrode und dem Redox-System in Lösung ausgetauscht werden. Genauer ist es bei der Sauerstoffreduktion ein 4-Elektronen Austausch, weil für die Reduktion eines Sauerstoffmoleküls zu Wasser vier Elektronen benötigt werden. Da ein solcher Prozess nur ablaufen kann, wenn sich Substratmoleküle an der Oberfläche der Elektrode befinden, bedingt der Massentransport an die Elektrode maßgeblich die messbaren Strommengen. Dieser Massentransfer wird durch drei Faktoren beeinflusst:

- *Migration*, d.h. die Bewegung von geladenen Teilchen, die unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes stehen (elektrischer Potentialgradient).
- *Diffusion*, d.h. die Bewegung von Teilchen, die unter dem Einfluss eines Konzentrationsgradienten stehen (chemischer Potentialgradient).
- *Konvektion*, d.h. Bewegung oder Transport von Teilchen durch mechanisches Rühren/Hydrodynamik.

Die Migration von Teilchen in einem System kann vernachlässigt werden, wenn man eine Konzentration eines Elektrolyten wählt, die deutlich höher als die Substratkonzentration ist. In diesem Fall fällt das elektrische Potential an den Grenzflächen nahezu vollständig ab. Der Einfluss des elektrischen Feldes auf Substratmoleküle in Lösung ist folglich sehr klein. In dieser Arbeit wurde daher stets eine 0,1 M Schwefelsäure als Elektrolyt verwendet.

Um den Einfluss der Konvektion auf die Messung kontrollieren zu können, wurde in den 1940er Jahren die rotierende Scheibenelektrode (RDE) entwickelt. [149, 161-163] Dabei wird der Kopf einer zylinderförmigen Elektrode rotiert, wobei der Elektrolyt durch Zentrifugalkräfte horizontal verdrängt wird und frischer Elektrolyt vertikal auf die Grundfläche des Zylinders strömt (siehe Abbildung 40-A). Dabei verbleibt eine stationäre Grenzschicht an der Elektrodenoberfläche, die diffusionskontrolliert ist. Diese Grenzschicht

der Diffusion wird durch die Hydrodynamik des aufströmenden Elektrolyten beeinflusst. Je stärker der Fluss des Elektrolyten auf die Oberfläche ist, desto kleiner wird die Länge der Diffusionsschicht δ (siehe Abbildung 40-B). Für die RDE wurde von Levich folgender Zusammenhang zwischen der Diffusionsschicht δ und der Rotationsgeschwindigkeit ω ermittelt:

$$\delta = 1{,}61\, D^{1/3}\, \omega^{-1/2}\, \nu^{1/6} \qquad (21)$$

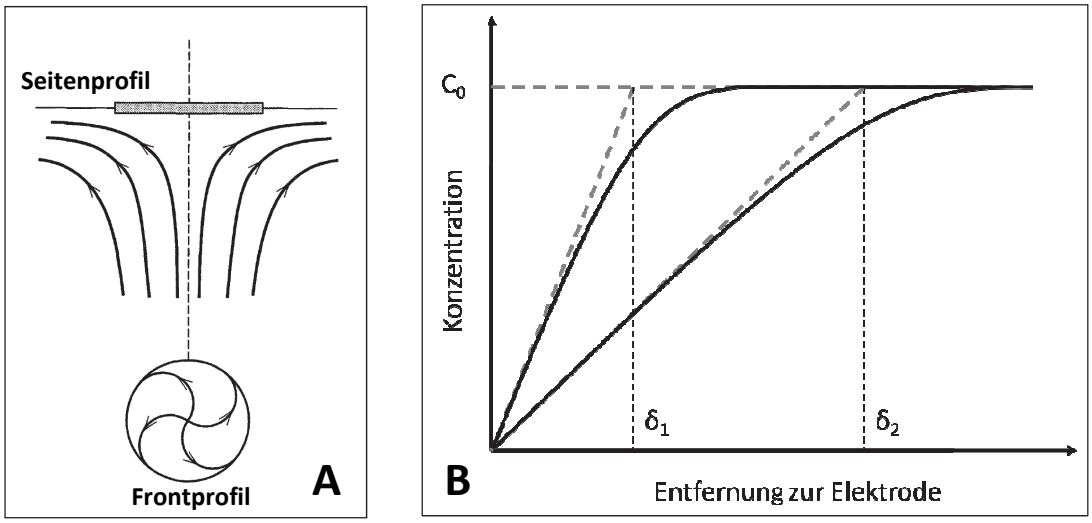


Abbildung 40: (A) Strömungsprofil einer rotierenden Scheibenelektrode; (B) Veränderung der Größe der Diffusionsschicht δ bei zwei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten einer rotierenden Scheibenelektrode.

Die Diffusionsschicht δ ist dabei weiterhin abhängig vom Diffusionskoeffizienten D des Substrats, sowie der kinematischen Viskosität ν der Lösung. Kontrollierte Konvektion und Diffusion sind also bei Messungen mit der RDE direkt miteinander verknüpft. Zu beachten ist dabei, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Substrats konstant bleibt, der Stofftransport jedoch durch eine verkürzte Diffusionsschicht stark erhöht wird. Extrapoliert man auf unendliche Rotationsgeschwindigkeiten, so konvergiert die Länge der Diffusionsschicht gegen Null und der Massentransport von Substrat an die Oberfläche wird beliebig schnell. So lassen sich Rückschlüsse auf die Elektrodeneigenschaften (Katalysator) ziehen, da die Reaktionsgeschwindigkeiten nun idealisiert nicht mehr durch den Massentransport limitiert sind.

5.5.2.1. Sauerstoffreduktion an Rh(0)-Partikeln mit dem Liganden **1c**

Werden die Rh(0)-Partikel auf eine Elektrode aufgebracht und in eine elektrochemische Zelle eingespannt, deren Elektrolyt ca. 15 min mit Sauerstoffgas gesättigt wurde, so lässt sich im Bereich von ca. 0 bis 0,9 V_{RHE} die Reduktion von Sauerstoff beobachten (siehe Abbildung 41). Bei Potentialen <0,4 V_{RHE} befindet sich das System im diffusionslimitierten Bereich, d.h. die Elektrode ist soweit kathodisch polarisiert, dass alle Sauerstoffmoleküle, die auf die Elektrode treffen, sofort reduziert werden. Der bei diesen angelegten Potentialen gemessene Strom ist ausschließlich durch die Menge an Sauerstoffmolekülen bedingt, die durch die Rotation der Elektrode an die Oberfläche transportiert werden. Daher ist das Stromsignal bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten größer. Zwischen 0,6 bis 0,8 V_{RHE} ist die Reaktion von Sauerstoffmolekülen, die auf die Elektrode treffen, nicht mehr quantitativ. In diesem Bereich spielt die Kinetik der Reaktion eine wesentliche Rolle (vgl. Abbildung 36). Obwohl die Diffusionslimitierung noch einen Einfluss auf die Höhe des Stromsignals hat, stellt der kinetische Strom nach Gleichung (19) mit abnehmendem Gesamtstrom einen größer werden Anteil dar.

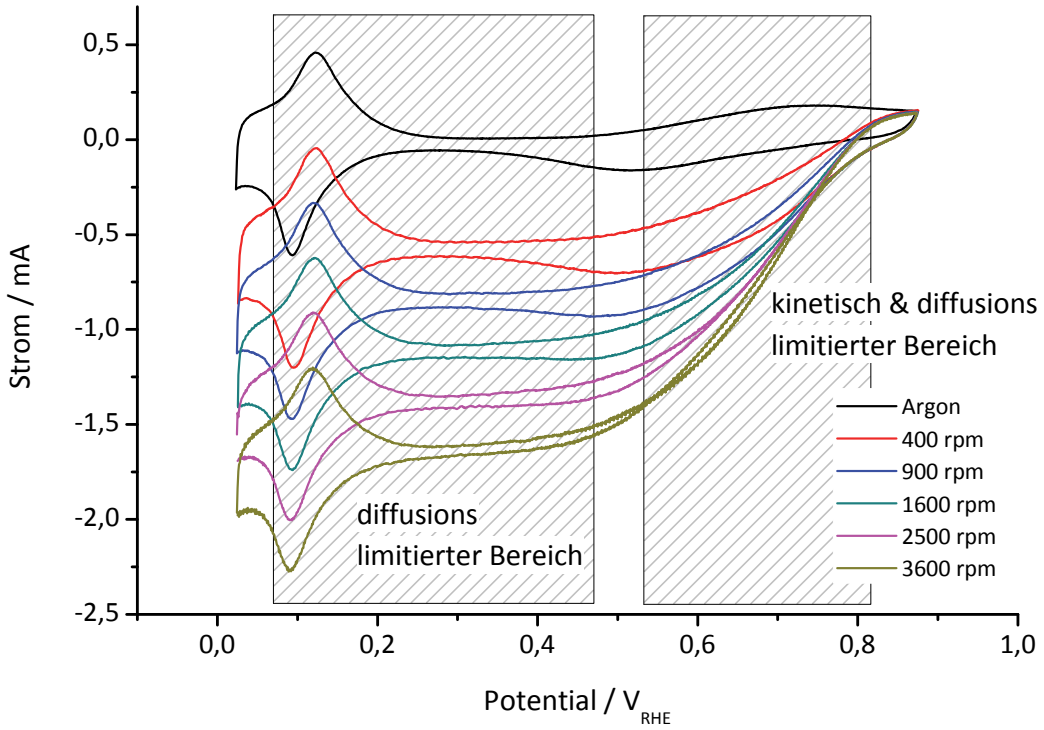


Abbildung 41: Cyclovoltammogramme von Sauerstoffreduktionsreaktionen an Rh(0)-Clustern (Beladung 28,6 µg/cm² Rh) bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten der RDE in 0,1 M H_2SO_4.

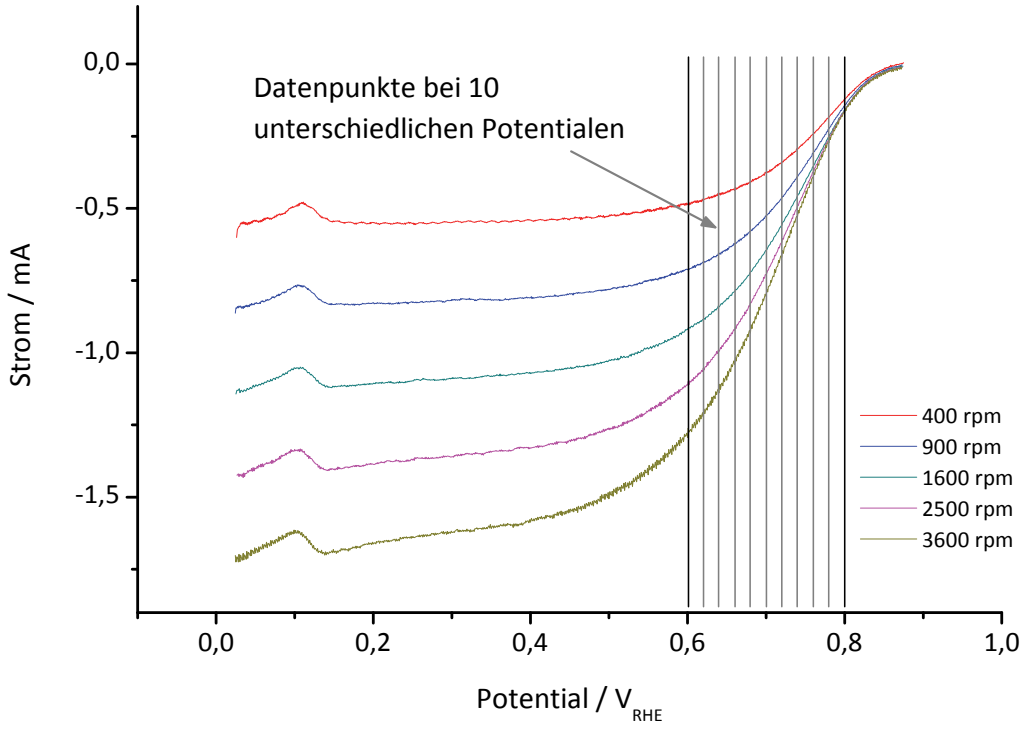


Abbildung 42: Auf Faraday'sche Ströme korrigierte Messdaten (nur positive Scans). Im kinetischen Bereich zwischen 0,6-0,8 V_{RHE} werden Messpunkte bei 10 unterschiedlichen Potentialen für die weitere Datenanalyse verwendet.

Um genaue Aussagen über die Sauerstoffreduktion treffen zu können, müssen die Faraday'schen Ströme von den nicht-Faraday'schen Strömen getrennt werden. Deutlich sind in Abbildung 41 die markante H_{UPD}-Region oder die Oxidbildung zu erkennen. Dazu werden die unter Argon gemessenen Cyclovoltammogramme von den unter Sauerstoff gemessenen Messkurven abgezogen. Dazu wird nur der anodische Scan verwendet, da wie in Abbildung 39 zu erkennen ist, die obere Potentialgrenze den kathodischen Scan der Messungen stark beeinflusst. Man erhält *netto*-Stromkurven, wie sie in Abbildung 42 dargestellt sind.

Nach der Levich-Gleichung wurde für die RDE ein direkter Zusammenhang zwischen dem diffusionslimitierten Strom i_{dif} und der Rotationsgeschwindigkeit ω geschaffen.

$$i_{dif} = 0{,}62\, nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{1/6}c_0 \qquad (22)$$

Dabei sind weiterhin die Anzahl an benötigten Elektronen n eines Redox-Schrittes sowie die Fläche der Elektrode A und die Substratkonzentration c_0 im Elektrolyten von Bedeutung. Die

Rotationsgeschwindigkeit wird dabei als Winkelgeschwindigkeit verwendet, die sich aus der Frequenz der Rotationsbewegung nach Gleichung (23) ergibt:

$$\omega = 2\pi f \tag{23}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (19) ergibt sich daraus für den gemessenen Strom i:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{kin}} + \frac{1}{0{,}62\ nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{1/6}c_0} \tag{24}$$

Wird nun in einem sogenannten Levich-Koutecky-Diagramm der Kehrwert des gemessenen Stroms gegen $\omega^{-1/2}$ aufgetragen, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang für die einzelnen Potentiale (siehe Abbildung 43). Durch eine lineare Regression der entsprechenden Messwerte kann gemäß Gleichung (24) aus dem y-Achsenabschnitt der Trendlinie der kinetische Strom berechnet werden. Theoretisch betrachtet bedeutet dies eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit gegen unendlich, da in diesem Fall der Wert für $\omega^{-1/2}$ gegen Null geht. So wird, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, der Anteil des diffusionslimitierten Stroms aus dem gemessenen Stromsignal ausgeklammert.

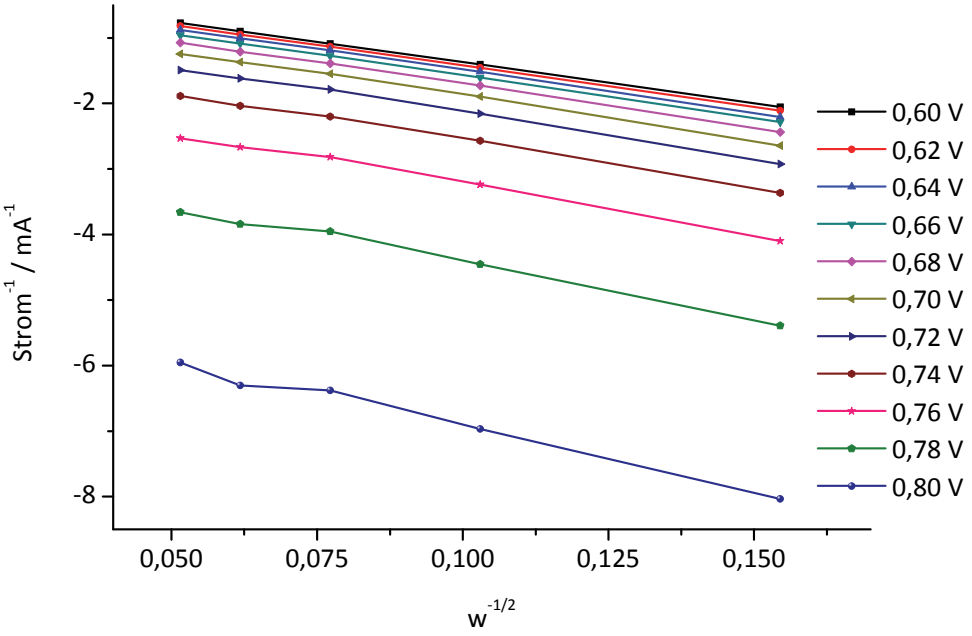


Abbildung 43: Levich-Koutecky-Diagramm für 10 äquidistante Potentiale zwischen 0,6 bis 0,8 V_{RHE}.

5.5.2.2. Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Rh(0)-Partikel

Die absoluten kinetischen Ströme besitzen jedoch keine direkte Aussagekraft bzgl. der Qualität eines Katalysators, da die katalytisch aktive Oberfläche nicht berücksichtigt ist. Wie in Abbildung 38 leicht zu erkennen ist, besitzen Nanopartikel eine sehr hohe katalytische Oberfläche, so dass diese Form eines Katalysators viel höhere Stromsignale erzeugt als eine polykristalline Rhodium-Oberfläche. Durch Normierung der Stromsignale auf die elektrochemisch aktive Oberfläche eines Katalysators erhält man die Stromdichte j.

Die katalytisch aktive Oberfläche von Edelmetallkatalysatoren kann durch sogenannte „CO-stripping“-Experimente ermittelt werden. Dabei wird Kohlenstoffmonoxid in den Elektrolyten einer elektrochemischen Zelle eingeleitet und durch seine starke Wechselwirkung mit Edelmetallen auf der gesamten Oberfläche des Katalysators adsorbiert. So werden auch andere Spezies (Ionen des Elektrolyten o.ä.) von der Oberfläche des Katalysators verdrängt. Anschließend wird bei einem konstanten Potential von 0,2 V die Zelle mit Argon gespült um nicht adsorbiertes Kohlenstoffmonoxid wieder zu entfernen. Ist die Zelle ca. 15 min mit Argon gespült worden, werden drei Cyclovoltammogramme aufgezeichnet, von denen die ersten beiden exemplarisch für die Beladung mit Rh(0)-

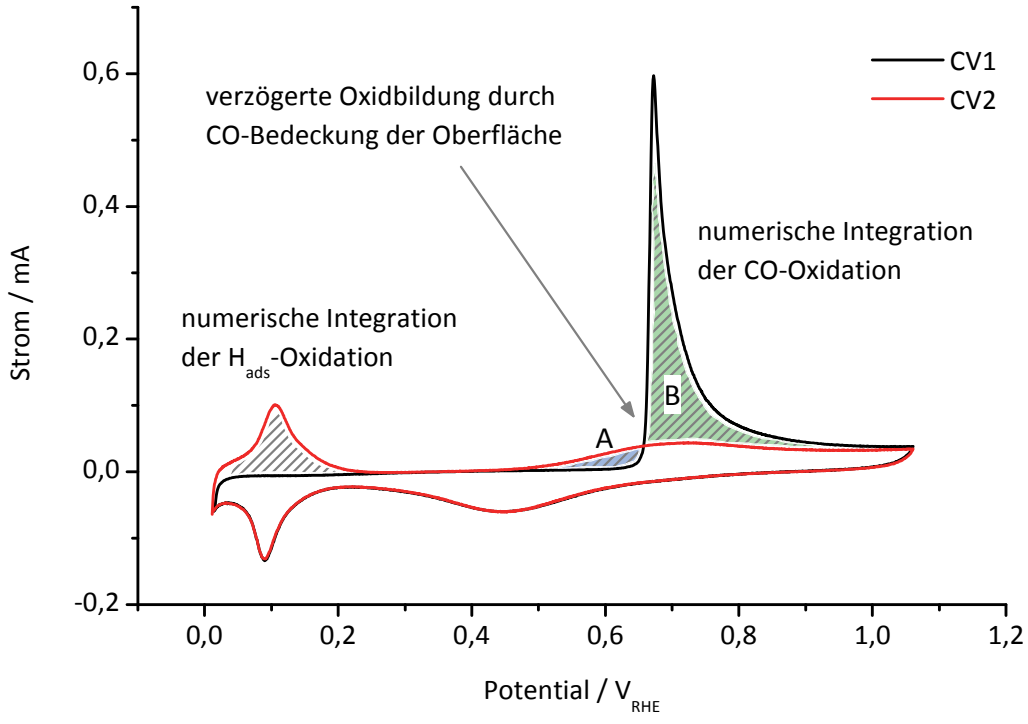


Abbildung 44: "CO-stripping"-Experiment zur Bestimmung der realen Oberfläche der Rh(0)-Nanopartikel bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Nanopartikeln von 42,9 µg/cm^2 Rh in Abbildung 44 dargestellt sind. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die H_{UPD}-Region durch die Bedeckung der Oberfläche mit Kohlenstoffmonoxid im ersten CV nicht vorhanden ist. Bei ca. 0,7 V_{RHE} findet dann Oxidation des adsorbierten CO-Gases statt. Überlagert wird die Oxidation des adsorbierten Kohlenstoffmonoxids von der Entstehung der Metalloxidschicht, da der Reduktionspeak des Rhodiumoxids bei 0,4 bis 0,5 V_{RHE} im negativen Scan zu erkennen ist. Aus diesem Grund wird die Integration der CO-Oxidation von ca. 0,4 V_{RHE} bis 1,0 V_{RHE} durchgeführt. So wird die blaue Integrationsfläche A von der grünen Fläche B abgezogen. Weiterhin ist im negativen Scan des ersten CV's die Anlagerung von Wasserstoffatomen in der H_{UPD}-Region zu erkennen. Diese adsorbierten Wasserstoffatome verursachen in dem darauffolgenden CV2 (rot) den entsprechenden Oxidationspeak. In diesem zweiten CV ist zwischen 0,6 und 0,8 V_{RHE} nur noch die nicht-Faraday'sche Oberflächenoxidbildung zu erkennen. Der dritte Scan sollte identisch mit dem zweiten Scan verlaufen, da sonst restliches CO-Gas im Elektrolyten vorhanden war. Durch numerische Integration der beiden ersten Cyclovoltammogramme kann die geflossene Ladung q bei den Oxidationsreaktionen ermittelt werden [164]:

$$q_H = \frac{\int i\, dE}{dE/dt} \quad und \quad q_{CO} = \frac{\int i\, dE}{2(dE/dt)} \tag{25}$$

Der Rauheitsfaktor r_f einer Katalysatoroberfläche ist definiert als Quotient der realen Oberfläche und der geometrischen Oberfläche:

$$r_f = \frac{A_{real}}{A_{geo}} = \frac{(\,q_H \;\; oder \;\; q_{CO})/0{,}196\ cm^2}{195\ \mu C/cm^2} \tag{26}$$

Die spezifische Ladung einer polykristallinen Platinelektrode wurde von Mayrhofer et al. auf 195 µC/cm^2 bestimmt. Da die Anzahl an Oberflächenatomen einer polykristallinen Rhodiumoberfläche ($1{,}32 \cdot 10^{19}$ cm^{-2}) nahezu identisch ist mit der einer polykristallinen Platinoberfläche ($1{,}3 \cdot 10^{19}$ cm^{-2}) [165], wurde dieser Wert für die hier durchgeführten Untersuchungen übernommen. Aus Gleichung (26) lässt sich so mit einer geometrischen Fläche der Elektrode von 0,196 cm^2 die reale Fläche des verwendeten Katalysators berechnen. Für die in Abbildung 44 gemessene Ladung einer mit Rh(0)-Partikeln versehenen Elektrode (28,6 µg/cm^2 Rh) ergibt sich für die H_{UPD}-Region eine reale Fläche 1,39 cm^2 und für die CO-Oxidation eine reale Fläche von 1,84 cm^2. Welcher dieser

gemessenen Werte charakterisierend für die reale Oberfläche herangezogen wurde, wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

5.5.2.3. Beladungsvariation und spezifische katalytische Aktivität

Werden nun die aus Abbildung 43 ermittelten kinetischen Ströme auf die reale Oberfläche des Katalysators normiert, können die so ermittelten Stromdichten j gegen die entsprechenden Potentiale aufgetragen werden. So erhält man das wie in Abbildung 45 dargestellte Tafel-Diagramm, das die spezifische Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit des angelegten Potentials darstellt. Bei einem Potential von ca. 0,8 V besitzen die in dieser Arbeit hergestellten Rh(0)-Partikel eine spezifische Aktivität von 10^{-4} A/cm^2.

Auffällig an den hier durchgeführten Messungen ist, dass die spezifische Aktivität der Partikel unabhängig von der Beladung des Katalysators ist. Die sehr gute Übereinstimmung der Tafel-Diagramme der unterschiedlichen Beladungen belegt eine hervorragende Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Messungen. Dabei verhält sich die reale Oberfläche (Rauheitsfaktor) in Bezug auf die Katalysatorbeladung streng linear (siehe

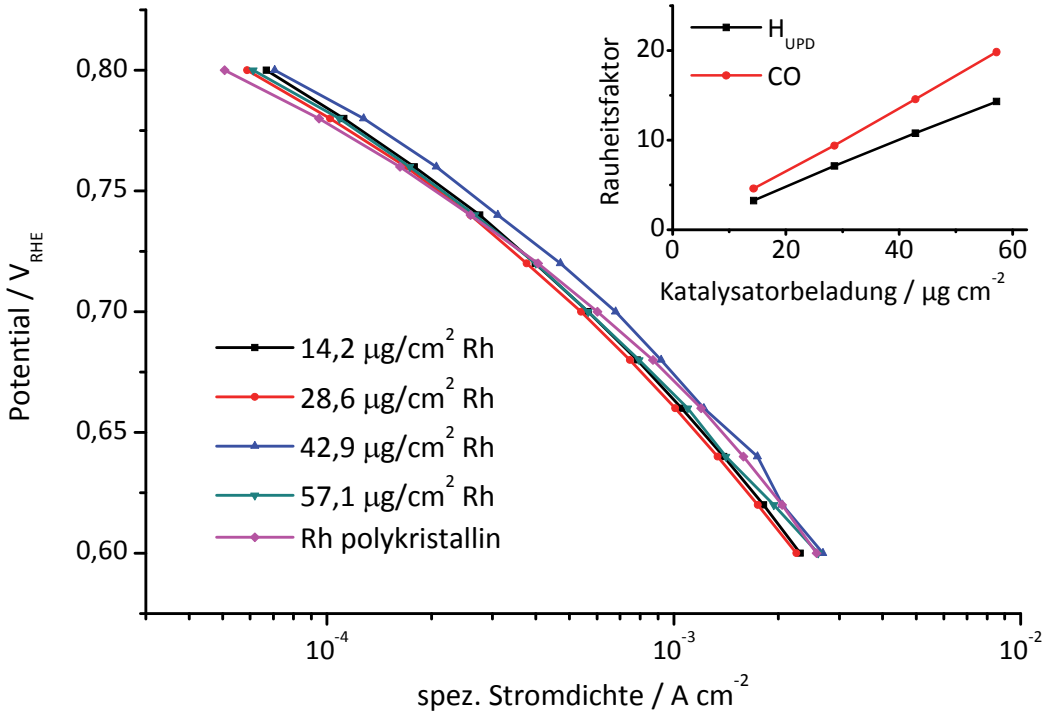


Abbildung 45: Tafel-Diagramm der Sauerstoffreduktion an Rh(0)-Nanopartikeln für unterschiedlichen Beladungen sowie an einer polykristallinen Rhodium-Elektrode.

Abbildung 45). Die aus der numerischen Integration des CO-Oxidationssignals bestimmte Oberfläche ist ca. 1,4-fach so groß wie die aus der H_{UPD}-Region. Dieser Unterschied wurde auch von Mayrhofer et al. bei Pt(0)-Partikeln festgestellt, die diesen Effekt unterschiedlichen Sättigungsgraden der Oberfläche mit H- bzw. CO-Molekülen zuschreiben. [164] Sie zeigen zusätzlich, dass die Kapazität des Kohlenstoffträgers bei Potentialen <0,4 V_{RHE} (H_{UPD}-Region) die Messung beeinflusst. Daher wurde in dieser Arbeit für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nur die CO Oxidation herangezogen.

Das entscheidende Ergebnis dieser Messungen ist, dass die spezifische katalytische Aktivität der Rh(0)-Nanopartikel identisch mit der einer polykristallinen Rhodiumoberfläche ist. Die erwähnten Untersuchungen von Mayrhofer et al. mit Pt(0)-Nanopartikeln, die auf einem zusätzlichen mikroporösen Kohlenstoffträger abgeschieden wurden, zeigen, dass diese Katalysatoren eine deutlich geringere spezifische katalytische Aktivität besitzen, als eine Platinoberfläche. Die elektrochemischen Untersuchungen mit den in dieser Arbeit synthetisierten Rh(0)-Nanopartikeln haben bewiesen, dass diese eine ebenso große spezifische katalytische Aktivität besitzen wie polykristalline Rhodiumoberflächen. Der entscheidende Vorteil könnte darin liegen, dass die hier untersuchten Nanocluster nicht auf Kohlenstoffträgern synthetisiert werden, wie die von Mayrhofer et al. verwendeten industriellen Katalysatoren. Der zusätzliche Kohlenstoffträger hat möglicherweise einen negativen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Cluster. Greeley ermittelte durch DFT-Rechnungen, dass die Sauerstoffreduktion an Rhodium und Platin in unterschiedlichen Mechanismen abläuft [166], was einen Hinweis auf die insgesamt geringere spezifische Aktivität von Rh(0)-Nanopartikeln im Gegensatz zu Platin-Katalysatoren darstellt. Die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse bieten jedoch einen entscheidenden Hinweis auf die notwendigen Eigenschaften von Nanopartikeln bzgl. der Anwendung als Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen oder der Anwendung in der Sauerstoffreduktion bei der Elektrolyse von HCl-Lösungen.

Weiterhin ist bemerkenswert, dass auch bei sehr hohen Beladungen der Elektrode mit den Rh(0)-Nanopartikeln keine Beeinträchtigung der katalytisch aktiven Oberfläche zu erkennen ist (Abbildung 45). Eine Monolage von idealisierten 2 nm großen Rh(0)-Clustern (309 Rh-Atome pro Cluster) ergibt eine theoretische Beladung von 3,4 µg/cm^2. Diese sehr einfache Berechnung zeigt, dass die in dieser Arbeit verwendeten Beladungen weit über eine Monolage der Cluster hinausgehen. Da der durch CO-Oxidation ermittelte Rauheitsfaktor r_f

linear mit der Beladung steigt, konnte gezeigt werden, dass die katalytisch aktive Oberfläche auch bei einer Überlagerung der Cluster auf der Elektrode erhalten bleibt.

5.5.3. Aktivierung & Degeneration der Rh(0)-Partikel

Ein immer noch ungelöstes Problem bei der Anwendung von Nanopartikeln in der Katalyse ist die Veränderung bzw. die Degradation der Partikel während elektrochemischer Potentialänderungen. [167-170] Die in dieser Arbeit synthetisierten Rh(0)-Partikel zeigten ebenfalls kein stabiles Verhalten im Verlauf der elektrochemischen Anwendung.

Werden die Partikel auf eine Elektrode aufgetragen und in eine elektrochemische Zelle eingespannt, so kann man während der ersten Messungen nicht die charakteristischen Merkmale eines Rhodium-Katalysators erkennen. Das erste gemessene Cyclovoltammogramm unbehandelter Rh(0)-Nanopartikel ist in Abbildung 46 dargestellt. Erst nach 15 Zyklen elektrochemischer Aktivierung in einem Potentialfenster von ca. 0 bis 1,1 V_{RHE} können konstante Messkurven aufgenommen werden. Es ist anzunehmen, dass die auf der Oberfläche der Partikel vorhandenen Liganden **1c** im Laufe der ersten 15 Zyklen oxidiert werden und die Partikel anschließend ohne Ligandenhülle auf der Elektrode haften. Der Einfluss von anorganischen Ionen oder Verunreinigungen auf die katalytische Aktivität von Katalysatoren in der Elektrochemie wurde in der Literatur vor allem von Markovich et al. ausführlich diskutiert. [171-173] Ähnlich zu solchen Einflüssen blockieren die Liganden **1c** oder die entsprechenden Rhodiumkomplexe die Metalloberfläche oder verhindern die Adsorption von H-Atomen. Dies bedeutet nicht, dass die Partikel nicht katalytisch aktiv sind (siehe Hydrierung Benzol – Kapitel 5.2), denn die Entwicklung von Wasserstoff bei niedrigen Potentialen findet statt. So verhalten sich die Partikel mit der Ligandenhülle zunächst nicht wie eine freie Rh(0)-Oberfläche. Nach den ersten 15 Zyklen werden die Liganden oxidiert und die Rh(0)-Partikel zeigen während der Potentialänderungen die klassischen Merkmale einer Rh(0)-Oberfläche (H_{UPD}-Region und Oxidbildung).

Betrachtet man das elektrochemische Verhalten der synthetisierten Rh(0)-Nanopartikel im Zeitablauf, so kann man feststellen, dass die nicht-Faraday'schen Ströme bei längerer elektrochemischer Anwendung stark abnehmen (siehe Abbildung 47). Dies deutet darauf hin, dass die Partikel bei Potentialänderungen teilweise aufgelöst werden und Rhodiumionen oder ganze Rhodiumpartikel in den Elektrolyten abgegeben werden.

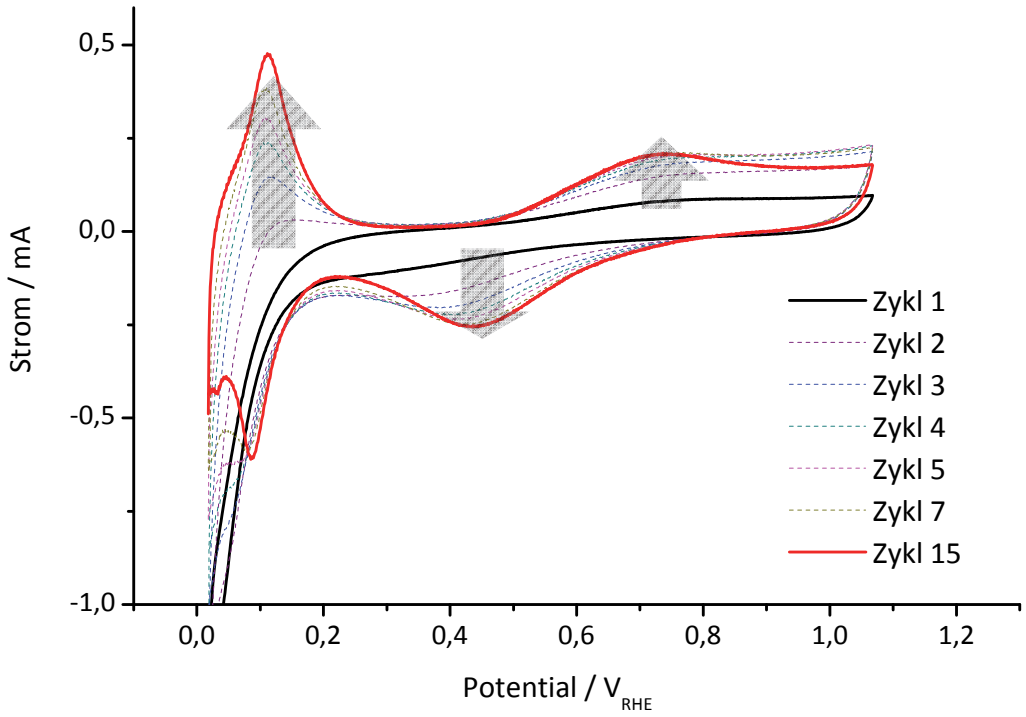


Abbildung 46: Aktivierung der Rh(0)-Nanopartikel durch Cyclovoltammometrie bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

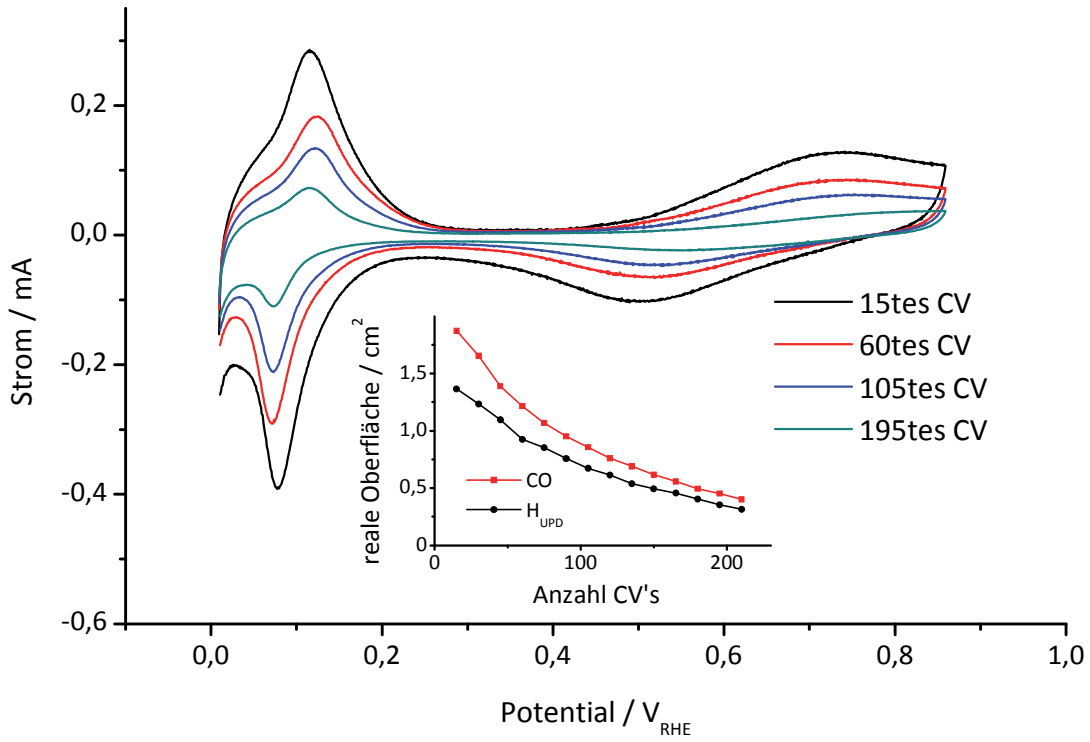


Abbildung 47: Degradation der Rh(0)-Partikel nach ca. 200 Zyklen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Ebenfalls wäre es möglich, dass die Partikel stark agglomerieren oder ihre Oberflächeneigenschaften verändern. In Abbildung 47 ist der gemessene Rauheitsfaktor nach jeweils 15 Zyklen für die H_{UPD}-Region als auch für die CO-Oxidation dargestellt. Daraus kann man schließen, dass die Partikel ihre katalytischen Eigenschaften nach ca. 250 Zyklen verlieren. Größere Potentialfenster verstärken diesen Effekt (vgl. Abbildung 39).

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit ist die Synthese Ligand-stabilisierter Rh(0)-Nanopartikel durch Reduktion von Rh-Verbindungen mit Wasserstoff durch Variation der stabilisierenden Liganden untersucht worden. Das Spektrum der eingesetzten Liganden reichte von hemilabilen oder starren Phosphino-Phosphonaten über Phosphino-Sulfonate bis hin zu schwach koordinierenden Amino-Phosphonaten, Phosphonaten und Phosphanoxiden.

Die Synthesevorschriften der eingesetzten Liganden wurden im Rahmen dieser Arbeit kritisch betrachtet und hinsichtlich des experimentellen Aufwands deutlich verbessert. So ist die Zugänglichkeit des Liganden **1c** durch eine einfache Synthese von Diphenylphosphan, sowie verbesserte Aufarbeitungsmethoden deutlich gesteigert worden. In ähnlichem Maße konnte die Herstellung des Liganden **2c** durch eine einfache Nickel-katalysierte MAR von **2a** verbessert werden. Arbeiten bzgl. der Magnesium-organischen Aktivierung von **2a** bieten eine vielversprechende Grundlage für die Darstellung neuer organischer Phosphonate. Weiterhin wurden entscheidende Erfolge bei der Isolierung der sulfonierten Triphenylphosphane **4a** und **5a** erzielt, was spektroskopisch reine Produkte in hohen Ausbeuten liefert. Die Synthese des Amino-Phosphonats **8b** wird erstmals im Rahmen dieser Arbeit beschrieben.

Durch die Variation der Liganden konnten Phosphino-Phosphonate als effiziente Stabilisatoren für Rh(0)-Cluster charakterisiert werden. Werden Phosphino-Sulfonate eingesetzt, ist es zwingend notwendig, den pH-Wert durch die Zugabe von Natronlauge basisch zu halten, da sonst eine hinreichende Stabilisierung der synthetisierten Nanopartikel nicht gewährleistet ist. Der Einsatz von schwach koordinierenden Amino-Phosphonaten, Phosphonaten sowie Phosphanoxiden zeigte, dass ausgehend von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ eine Stabilisierung entstehender Rh(0)-Kolloide nicht möglich ist. Daher ist es naheliegend, dass die eigentlichen Spezies zur Stabilisierung der Cluster Rh(I)-Phosphan-Komplexe sind.

Auf Grund dieser Tatsache und der intensiv betrachteten Synthese von Rh(0)-Clustern mit dem Liganden **1c** wurde die Struktur des Komplexes $[Rh(\mathbf{1c})_2]^{3-}$ charakterisiert. Durch NMR-Simulationen und dem Vergleich mit den analogen Platin- und Palladium-Komplexen konnte dieser als *cis*-koordinierter Chelatkomplex identifiziert werden.

Hohe Konzentrationen an Phosphan-Liganden zeigten, dass eine Reduktion der entstandenen Rh(I)-Komplexe nicht möglich ist. Dies ist ein weiteres Indiz für die Stabilisierung der Cluster durch Rh(I)-Komplexe. Vor allem der Einsatz des sulfonierten Triphenylphosphans **4a** zeigte, dass Dihydrido-Komplexe die inhibierenden Spezies bei der Reduktion mit Wasserstoff sind.

Die Teilschritte der Clustersynthese ausgehend von $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ mit dem Liganden **1c** in Wasser sind durch UV/VIS-Spektroskopie und potentiometrische pH-Analysen im Detail untersucht worden. Dazu zählen die Reaktion von $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ in Wasser, die Redoxreaktion der Rh-Spezies mit **1c**, sowie die Reduktion mit Wasserstoff. Induktionsphasen bei der Entstehung der Rhodium-Phosphan-Komplexe sowie im Folgenden bei der Nanopartikel-Synthese sind als wesentliches Charakteristikum dieses Syntheseweges identifiziert worden. Dabei spielt die Stabilisierung von Rh(III)-Spezies durch Rh(I)-Komplexe eine entscheidende Rolle, da die Reduktionsgeschwindigkeiten der Rh(III)-Spezies ähnlich schnell sind, die Anwesenheit von Rh(I)-Komplexen eine Fällung von Rh(III)-Oxiden bzw. -Hydroxiden jedoch unterbindet.

Durch den Einsatz von Phosphino-Sulfonaten anstelle von Phosphino-Phosphonaten konnte gezeigt werden, dass der pH-Wert einen direkten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Teilschritte ausübt. Die Anwendung von Rh(0)-Clusterlösungen in der Zweiphasenkatalyse zur Hydrierung von Benzol zeigte, dass ein hoher pH-Wert während der Clustersynthese zu katalytisch aktiveren Clustern führt. Der Vergleich mit Literaturwerten zeigt eine überdurchschnittlich hohe katalytische Aktivität der in dieser Arbeit dargestellten Rh(0)-Cluster im Bezug auf die Hydrierung von Benzol, auf.

Elektrochemische Untersuchungen der synthetisierten Rh(0)-Nanocluster haben gezeigt, dass diese katalytisch aktiv bezüglich der Reduktion von Sauerstoff sind. Dabei konnte vor allem gezeigt werden, dass die flächennormierte (spezifische) katalytische Aktivität unabhängig von der Beladung der Elektrode mit dem Katalysator ist. Dies ist vor besonders bei Beladungen interessant, welche zur Bedeckung der Elektrode mit mehr als einer Monolage führen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die spezifische katalytische Aktivität der Cluster nahezu identisch mit der einer Rh-Metalloberfläche ist. Dies verdeutlicht, dass die Partikel metallischen Charakter aufweisen. Die in dieser Arbeit gewonnen Ergebnisse liefern somit einen Beitrag zum Verständnis der Synthese und der katalytischen Eigenschaften von Rhodium-basierten, metallischen Nanopartikeln. Diese Erkenntnisse sind sowohl für die Entwicklung neuer Katalysatoren für die Brennstoffzellentechnik, als auch für die homogene und heterogene Katalyse von organischen Synthesen von direkter Bedeutung.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Alle Synthesen wurden, soweit nicht anders beschrieben, durch Anwendung der SCHLENK-Technik in mehrfach sekurierten Glasapparaturen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften destilliert und unter Schutzgasatmosphäre gelagert. [174] Für die elektrochemischen Arbeiten wurde vollentsalztes Wasser mit einem Ionenaustauscher der Firma Elga weiter gereinigt.

Die Clustersynthesen bei konstanten pH-Werten wurden mit einem Titratorsystem Titronic T110 und TR250 der Firma Schott durchgeführt.

Feinfiltrationen wurden mit Spritzenvorsatzfiltern der Firma Chromafil (Porengröße 0,2 µm) durchgeführt.

Analytik

- *NMR-Spektroskopie* Die NMR-spektroskopischen Daten in dieser Arbeit wurden mit Geräten der Firma Bruker, Modell Avance DRX 200 sowie Modell Avance DRX 500, gemessen. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen σ sind auf die Frequenz des deuterierten Lösungsmittels referenziert. Die Kopplungskonstanten J sind in Form ihrer Beträge in Hertz [Hz] angegeben. Ungenauigkeiten beim Referenzieren der Signale in D_2O von 0,1-0,2 ppm wurden vernachlässigt [175] Die Bezeichnung der Kopplungen erfolgte nach dem Muster: s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), q (Quartett) und m (Multiplett), sowie deren Kombinationen.

- *Massenspektrometrie* ESI-Massenspektren wurden auf einem Finnigan LCQ Deca aufgezeichnet. Die Intensitäten in den Massenspektren werden in Prozent angegeben, wobei das größte Signal als 100% definiert wird.

- *Gaschromatographie* Die Analyse der Produktgemische bei der Hydrierung von Benzol mit Rh(0)-Clustern erfolgte mit einem Shimadzu GC-2010 Gaschromatographen mit einer 25 m DB-FFAP Säule und manueller Injektion.

- *UV/VIS-Spektroskopie* Untersuchungen bezüglich der Clusterbildung wurden mit dem Gerät Specord S100 der Firma Analytik Jena aufgenommen. Die Messungen zur Komplexbildung erfolgten am Max-Planck-Institut für Eisenforschung auf einem Black Comet Spektrometer der Firma StellarNet.

- *Elektronenmikroskopie* Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen erfolgten mit einem JEOL JEM-220FS Instrument am Max-Planck-Institut für Eisenforschung (Beschleunigungsspannung 200 kV).

- *Röntgenkristallographie* Die Aufklärung der Röntgenstrukturdaten erfolgte durch freundliche Unterstützung von Dr. Bernhard Spingler am Institut für Anorganische Chemie in Zürich. Die Daten wurden auf einem Oxford Xcalibur Diffraktometer mit Ruby Detektor durch monochromatische Molybdän Kα-Strahlung (λ = 0,7107 Å) generiert. Ein passender Kristall wurde dazu mit Infineum V8512-Öl bedeckt und sofort auf einer dünnen Glasspitze in das Diffraktometer eingespannt.

- *Atomabsorptions-Spektroskopie* Natrium-Analysen erfolgten mit einem Perkin Elmer Spektrometer Model 3100

- *Zetapotential* Die Messungen des Zetapotentials erfolgten mit dem Gerät „Stabisizer“ der Firma Particle-Metrix.

- *Cyclovoltammetrie* Die elektrochemischen Untersuchungen wurden mit einem Potentiostaten/Galvanostaten Reference600 der Firma Gamry Instruments durchgeführt. Die rotierende Scheibenelektrode Model 101 stammt von der Firma Lange.

2. Synthese der Liganden

2.1. Diphenylphosphan

Ph_2PH (M=186,2 g/mol)

In einem 250 mL Schlenkkolben wird Triphenylphosphan (20 g, 76 mmol) in thf (50 mL) gelöst und mit einem Stück Lithium (1,2 g, 0,18 mol) versehen. Die Lösung wird über Nacht gerührt, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Verbleibendes elementares Lithium wird mit einer Pinzette entfernt. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und im N_2-Gegenstrom tropfenweise mit Wasser versetzt, bis die Lösung farblos ist (Achtung, stark exotherme Reaktion!). Es werden einige Tropfen ethanolische Phenolphthaleinlösung hinzugefügt und die Lösung mit konzentrierter Salzsäure (ca. 12,7 mL) neutralisiert. Die Lösungsmittel werden im Hochvakuum entfernt, das Produkt mit einer Pipette in einen 50 mL Einhalskolben überführt und fraktioniert destilliert (Sdp. 95°C, 10^{-3} mbar).

Ausbeute 7,9 g (56 % d. Th.)

^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

5,05 (s, 1 H), 7,3-7,4 (m, 6 H), 7,5-7,6 (m, 4 H) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (81 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

-39,1 (s) ppm.

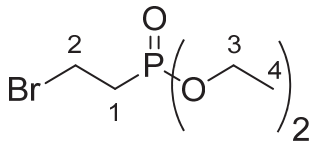
^{31}P NMR (81 MHz, thf, 25°C):

-40,5 (dq, $^1J_{P,H}$ = 215,6 Hz, $^3J_{P,H}$ = 7,2 Hz) ppm.

2.2. Natrium(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphonat

2.2.1. Diethyl(2-bromoethyl)phosphonat **1a**

$Br(CH_2)_2P(O)(OEt)_2$ (M=245 g/mol)



In einem 250 mL Einhalskolben wird Triethylphosphit (24,9 g, 150 mmol) mit Dibromethan (84,5 g, 450 mmol) versetzt. Der Kolben wird mit einer Zinke und einem Kühlfinger versehen, um das bei der Reaktion entstehende Bromethan abzufangen. Die Reaktionsmischung wird 5 h bei 160 °C erhitzt und anschließend fraktioniert destilliert (Sdp. 65°C, 10^{-3} mbar).

Ausbeute: 22,7 g (62% d. Th.)

^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

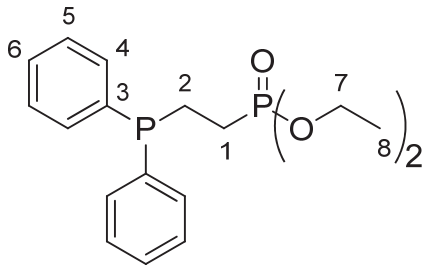
1,26 (t, $^3J_{HH}$ = 7 Hz, 6 H, C^4H_3), 2,2-2,4 (m, 2 H, C^1H_2), 3,4-3,5 (m, 2 H, C^2H_2), 3,9-4,2 (m, 4 H, C^3H_2) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (81 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

26,7 (s) ppm.

2.2.2. Diethyl(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphonat **1b**

$Ph_2P(CH_2)_2P(O)(OEt)_2$ (M=350,3 g/mol)



In einem 250 mL Zweihalskolben, der mit einem Gashahn und Tropftrichter versehen wurde, wird Diphenylphosphan (10,0 g, 53,7 mmol) in thf (50 mL) gelöst. Anschließend wird bei 0°C Butyllithium (33,5 mL, 1,60 M in Hexan, 53,7 mmol) hinzu getropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefrote Lösung wird in einen Tropftrichter überführt, und zu einer Lösung von **1a** (13,1 g, 53,7 mmol) in thf (30 mL) bei 0°C getropft, wobei sich die Lösung tropfenweise entfärbt. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 min gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloses Öl, das in Hexan aufgenommen und mit Wasser gewaschen wird. Die organische Phase wird von der wässrigen Phase getrennt, das Lösungsmittel entfernt und das so erhaltene Öl einer Kugelrohrdestillation unterzogen (Sdp. 160-170°C, 10^{-3} mbar).

Ausbeute: 15,4 g (82 %)

^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

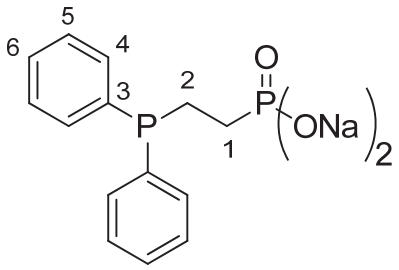
1,33 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7 Hz, 6 H, $C^{8}H_3$), 1,6-1,9 (m, 2 H, $C^{1}H_2$), 2,2-2,4 (m, 2 H, $C^{2}H_2$), 4,0-4,2 (m, 4 H, $C^{7}H_2$), 7,3-7,6 (m, 10 H, $C^{4,5,6}H_5$) ppm.

$^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (81 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

-11,4 (d, $^{3}J_{PP}$ = 63 Hz, P^{III}), 32,4 (d, $^{3}J_{PP}$ = 63 Hz, P^{V}) ppm.

2.2.3. Natrium(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphonat **1c**

$Ph_2P(CH_2)_2P(O)(ONa)_2 \cdot 1{,}5\ H_2O \cdot 0{,}5\ EtOH$ (M = 388 g/mol)



In einem 250 mL Zweihalskolben mit Gashahn und Tropftrichter wird **1b** (5,0 g, 14 mmol) in 40 mL Dichlormethan gelöst und auf 0°C gekühlt. Frisch destilliertes Bromtrimethylsilan (5,9 mL, 43 mmol) wird in Dichlormethan (5 mL) gelöst, zu der Reaktionsmischung gegeben und 30 min bei 0°C gerührt. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Bromtrimethylsilan werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Aceton (10 mL) gelöst. Nun wird Wasser (2 bis 3 mL) hinzugefügt und die Lösung 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel und entstandenes Hexamethyldisiloxan werden im Vakuum entfernt, und der Rückstand in Ethanol (40 mL) gelöst. Zur Neutralisation wird NaOH (1,1 g, 29 mmol) in 2 bis 3 mL Wasser hinzugegeben, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Über Nacht kristallisiert aus dieser Lösung bei 4°C weiterer Niederschlag aus, der filtriert und aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch (9:1) rekristallisiert wird.

Ausbeute: 4,3 g (79 % d. Th.)

^{1}H NMR (200 MHz, D_2O, 25°C):

1,3-1,6 (m, 2 H, C^1H_2), 2,4-2,7 (m, 2 H, C^2H_2), 7,3-7,8 (m, 10 H, $C^{4,5,6}H_5$) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (81 MHz, D_2O, 25°C):

-11,5 (d, $^3J_{PP}$ = 63 Hz, P^{III}), 22,4 (d, $^3J_{PP}$ = 63 Hz, P^V) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, D_2O, 25°C):

21,6 (dd, $^1J_{C,P}$ = 6,9 Hz, $^2J_{C,P}$ = 4,3 Hz, 1 C, C^2), 25,5 (d, $^1J_{C,P}$ = 128,7 Hz, $^2J_{C,P}$ = 11,7 Hz, 1 C, C^1), 129,2 (d, $^3J_{C,P}$ = 6,8 Hz, 4 C, C^5), 129,5 (s, 2 C, C^6), 133,0 (d, $^2J_{C,P}$ = 17,5 Hz, 4 C, C^4), 137,8 (d, $^1J_{C,P}$ = 7,7 Hz, 2 C, C^3) ppm.

MS (ESI, 5 kV): $C_{14}H_{14}Na_2O_3P_2$ (M = 338), m/z = 309,4 ($M\text{-}2Na^+\text{+}O\text{+}H^+$), 293,4 ($M\text{-}2Na^+\text{+}H^+$)

2.2.4. Natrium(2-(diphenylphosphoryl)ethyl)phosphonat **1d**

$Ph_2PO(CH_2)_2P(O)(ONa)_2$ (M = 354 g/mol)

In einem 15 mL Schlenkrohr wird **1c** (0,30 g, 0,77 mmol) in Wasser (1 mL) gelöst und mit einem Überschuss Wasserstoffperoxidlösung (4 bis 5 Tropfen, 30%) versetzt. Die Lösung wird 5 min gerührt und anschließend wurden überschüssiges Wasserstoffperoxid und Wasser im Hochvakuum entfernt.

^{1}H NMR (200 MHz, D_2O, 25°C):

1,2-1,5 (m, 2 H, C^1H_2), 2,1-2,3 (m, 2 H, C^2H_2), 7,2-7,6 (m, 10 H, $C^{4,5,6}H_5$) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (81 MHz, D_2O, 25°C):

21,0 (d, $^3J_{PP}$ = 62,8 Hz, P^V), 44,3 (d, $^3J_{PP}$ = 62,8 Hz, P-Oxid) ppm.

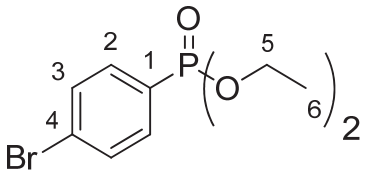
$^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, D_2O, 25°C):

20,5 (dd, $^1J_{C,P}$ = 129,6 Hz, $^2J_{C,P}$ = 5,7 Hz, 1 C, C^1), 23,9 (dd, $^1J_{C,P}$ = 70,6 Hz, $^2J_{C,P}$ = 4,0 Hz, 1 C, C^2), 129,5 (d, $^3J_{C,P}$ = 11,9 Hz, 4 C, C^5), 129,9 (d, $^1J_{C,P}$ = 99,9 Hz, 2 C, C^3), 131,1 (d, $^2J_{C,P}$ = 9,9 Hz, 4 C, C^4), 133,2 (d, $^4J_{C,P}$ = 2,5 Hz, 2 C, C^6) ppm.

2.3. Natrium(4-(diphenylphosphino)phenyl)phosphonat

2.3.1. Diethyl(4-bromophenyl)phosphonat **2a**

$Br(C_6H_4)P(O)(OEt)_2$ (M = 293,1 g/mol)



In einem 100 mL Zweihalskolben werden 1,4-Dibrombenzol (38 g, 0,16 mol) und wasserfreies Nickelchlorid (1,0 g, 7,7 mmol) vorgelegt. Die Apparatur wird mit einem Tropftrichter und einer Zinke mit Kühlfinger versehen. Die Reaktionsmischung wird auf 170°C erhitzt, wobei eine Suspension entsteht. Anschließend wird langsam Triethylphosphit (29 g, 0,18 mol) hinzu getropft. Dabei darf die Tropfgeschwindigkeit 1 Tropfen/s nicht überschreiten. Die Reaktion startet sehr heftig, sobald sich die Farbe von orange nach dunkelviolett ändert. Dabei beginnt Bromethan über die Zinke zu destillieren. Nach vollständiger Zugabe des Triethylphosphits wird weitere 60 min bei 170°C gerührt und die Reaktionsmischung anschließend in eine Sublimationsapparatur überführt. Bei 100°C wird nicht umgesetztes 1,4-Dibrombenzol im Hochvakuum abgetrennt und der Rückstand fraktioniert destilliert (Sdp 90°C, 10^{-3} mbar).

Ausbeute: 17 g (38 % d.Th.)

^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

1,35 (dt, $^{3}J_{HH}$ = 7,1 Hz, $^{4}J_{HP}$ = 0,5 Hz, 6 H, $C^{6}H_3$), 4,0-4,3 (m, 4 H, $C^{5}H_2$), 7,6-7,8 (m, 4 H, $C^{2}H$ & $C^{3}H$) ppm.

$^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (81 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

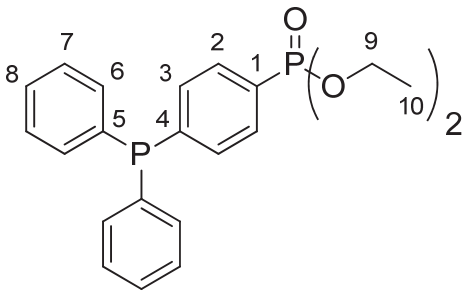
19,0 (s) ppm.

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

16,6 (d, $^{3}J_{C,P}$ = 6,4 Hz, 2 C, C^{6}), 62,6 (d, $^{2}J_{C,P}$ = 5,5 Hz, 2 C, C^{5}), 127,8 (d, $^{1}J_{C,P}$ = 190,5 Hz, 1 C, C^{1}), 127,8 (d, $^{4}J_{C,P}$ = 4,1 Hz, 1 C, C^{4}), 132,1 (d, $^{3}J_{C,P}$ = 15,5 Hz, 2 C, ^{3}C), 133,6 (d, $^{2}J_{C,P}$ = 10,6 Hz, 2 C, C^{2}) ppm.

2.3.2. Diethyl(4-(diphenylphosphino)phenyl)phosphonat **2b**

$Ph_2P(C_6H_4)P(O)(OEt)_2$ (M = 398,4 g/mol)



In einem 100 mL Zweihalskolben, der mit einem Gashahn und Tropftrichter versehen wurde, wird Diphenylphosphan (1,3 g, 7,0 mmol) in thf (10 mL) gelöst. Anschließend wird bei 0°C Butyllithium (4,4 mL 1,6 M in Hexan, 7,0 mmol) hinzu getropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefrote Lösung wird in einen Tropftrichter überführt und zu einer Lösung von **2a** (2,1 g, 7,2 mmol) in thf (20 mL) bei 0°C getropft, wobei sich die Lösung tropfenweise entfärbt. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 30 min gerührt und die Reaktion mit Wasser (1 bis 2 mL) gequencht. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloses Öl, das in Hexan aufgenommen und mit Wasser gewaschen wird. Die organische Phase wird von der wässrigen Phase getrennt, das Lösungsmittel entfernt und das so erhaltene Öl direkt weiterverwendet. Das Produktgemisch enthält ca. 20% Verunreinigungen (Edukte und oxidiertes Phosphan).

^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

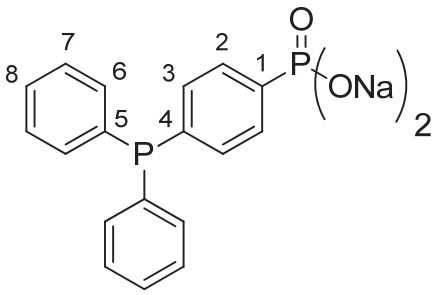
1,37 (dt, $^3J_{HH}$ = 7,1 Hz, $^4J_{HP}$ = 0,5 Hz, 6 H, $C^{10}H_3$), 4,0-4,3 (m, 4 H, C^9H_2), 7,3-8,0 (m, 14 H, $C^{2,3,6,7,8}H$) ppm

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (81 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

-3,7 (s, P^{III}), 19,7 (s, P^V) ppm

2.3.3. Natrium(4-(diphenylphosphino)phenyl)phosphonat **2c**

$Ph_2P(C_6H_4)P(O)(ONa)_2$ (M = 386,2 g/mol)



In einem 50 mL Zweihalskolben mit Gashahn wird **2b** (2,8 g, 7,0 mmol) in 20 mL Dichlormethan gelöst und auf 0°C gekühlt. Frisch destilliertes Bromtrimethylsilan (2,7 mL, 21 mmol) wird mit einer Spritze bei 0°C hinzugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Bromtrimethylsilan werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Aceton (15 mL) gelöst. Wasser wird (1,5 mL) hinzugefügt und die Lösung 90 min gerührt. Die Lösungsmittel und entstandenes Hexamethyldisiloxan werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Ethanol (20 bis 30 mL) gelöst. Zur Neutralisation wird NaOH (0,60 g, 14 mmol) in 2 mL Wasser hinzugegeben, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Über Nacht kristallisiert aus dieser Lösung bei 4°C weiterer Niederschlag aus, der filtriert und aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch (9:1) rekristallisiert wird.

Ausbeute: 1,05 g (39 % d. Th.)

^{1}H NMR (500 MHz, D_2O, 25°C):

7,2-7,5 (m, 12 H, $C^{3,6,7,8}H$), 7,6-7,7 (m, 2 H, $C^{2}H$) ppm

$^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (202 MHz, D_2O, 25°C):

-6,1 (d, $^{5}J_{PP}$ = 1,9 Hz, 1 P, P^{III}), 11,8 (d, $^{5}J_{PP}$ = 1,9 Hz, 1 P, P^{V}) ppm

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (126 MHz, D_2O, 25°C):

129,1 (d, $^{3}J_{C,P}$ = 7,2 Hz, 4 C, C^{7}), 129,6 (s, 2 C, C^{8}), 130,9 (dd, $J_{C,P}$ = 7,8 Hz, 2 C, C^{3}), 133,1 (dd, $J_{C,P}$ = 12,6 Hz, $J_{C,P}$ = 18,7 Hz, 2 C, C^{2}), 134,0 (d, $^{2}J_{C,P}$ = 19,1 Hz, 4 C, C^{6}), 136,3 (d, $^{1}J_{C,P}$ = 6,4 Hz, 2 C, C^{5}), 137,0 (dd, $J_{C,P}$ = 2,6 Hz, $J_{C,P}$ = 6,7 Hz, 1 C, C^{4}), 142,2 (d, $^{1}J_{C,P}$ = 166,8 Hz, 1 C, C^{1}) ppm.

MS (ESI, 5 kV): $C_{18}H_{14}Na_2O_3P_2$ (M = 386,0), m/z = 357,4 ($M-2Na^{+}+O+H^{+}$), 341,5 ($M-2Na^{+}+H^{+}$)

2.3.4. Natrium(4-(diphenylphosphoryl)phenyl)phosphonat **2d**

$Ph_2PO(C_6H_4)P(O)(ONa)_2$ (M = 402,2 g/mol)

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an die Herstellung von **1d** (siehe 2.2.4, Seite 122).

^{1}H NMR (500 MHz, D_2O, 25°C):

7,4-7,6 (m, 12 H, $C^{3,6,7,8}H$), 7,7-7,8 (m, 2 H, $C^{2}H$) ppm

$^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (202 MHz, D_2O, 25°C):

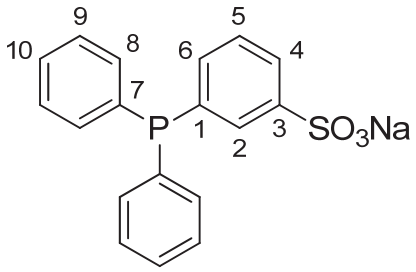
10,8 (d, $^{5}J_{PP}$ = 2,8 Hz, 1 P, P^{V}), 38,6 (d, $^{5}J_{PP}$ = 2,8 Hz, 1 P, PO) ppm

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (126 MHz, D_2O, 25°C):

129,4 (d, $^{3}J_{C,P}$ = 12,5 Hz, 4 C, C^{7}), 130,3 (s, 2 C, C^{8}), 130,9 (dd, $J_{C,P}$ = 8,7 Hz, $J_{C,P}$ = 3,7 Hz, 2 C, C^{3}), 131,6 (dd, $J_{C,P}$ = 10,8 Hz, $J_{C,P}$ = 1,5 Hz, 2 C, C^{2}), 132,3 (d, $^{2}J_{C,P}$ = 10,5 Hz, 4 C, C^{6}), 133,5 (d, $^{1}J_{C,P}$ = 2,6 Hz, 2 C, C^{5}), 145,6 (d, $J_{C,P}$ = 2,6 Hz, 1 C, C^{4}), 146,9 (d, $^{1}J_{C,P}$ = 2,2 Hz, 1 C, C^{1}) ppm.

2.4. Natrium-3-(diphenylphosphino)benzolsulfonat **4a**

$Ph_2P(C_6H_4)SO_3Na \cdot 2{,}5\ H_2O$ (M = 409,3 g/mol)



In einen 500 mL Dreihalskolben, der mit einem Tropftrichter und einem Gashahn versehen wurde, wird Oleum (25 mL, 25 % freies SO_3) in einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Um eine gute Kühlung des Reaktionsgemisches zu erreichen, wird ein mechanischer KPG-Rührer verwendet, der auch höher viskose Mischungen homogenisiert. Das Eisbad wird ebenfalls stark gerührt, so dass der Wärmeaustausch durch Konvektion hoch ist. Triphenylphosphan (10 g, 38 mmol) wird hinzugegeben und das Eisbad erst entfernt, nachdem sich alles Triphenylphosphan gelöst hat (ca. 2 h). Es wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird erneut auf 0°C gekühlt und Wasser (150 mL) tropfenweise hinzugefügt (Achtung, stark exotherme Reaktion!). Eine sehr gute Durchmischung ist notwendig um lokale Überhitzung zu vermeiden. Mit einer Glaselektrode und 7,5 M NaOH (ca. 130 mL) wird das Reaktionsgemisch neutralisiert. Während der Neutralisation tritt die Fällung des Produktes in Form eines weißen Niederschlags auf, der die Viskosität der Reaktionsmischung stark erhöht. Der Feststoff wird bei Raumtemperatur mit einem Glasfiltertrichter (Pore 2) abgetrennt. Dabei wird ein leichter Unterdruck angelegt. Das Produkt wird in Wasser (ca. 80 mL) gelöst, heiß gefiltert und bei 4°C im Kühlschrank rekristallisiert. Der trockene Feststoff kann in n-Pentan (50 mL) suspendiert werden um letzte Reste von Triphenylphosphan zu entfernen.

Ausbeute: 9,1 g, 22 mmol (59 % d.Th.)

^{1}H NMR (200 MHz, D_2O, 25°C):

6,9-7,1 (m, 12 H), 7,6-7,8 (m, 2 H, C^2 und C^4 Protonen) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (81 MHz, D_2O, 25°C):

-5,7 (s) ppm.

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (126 MHz, D_2O, 25°C):

128,6 (s, 1 C, C^4), 131,3 (d, $^3J_{C,P}$ = 7,2 Hz, 4 C, C^9), 131,7 (d, $^3J_{C,P}$ = 6,8 Hz, 1 C, C^5), 131,8 (s, 2 C, C^{10}), 132,8 (d, $^2J_{C,P}$ = 24,0 Hz, 1 C, C^2), 136,2 (d, $^2J_{C,P}$ = 19,6 Hz, 4 C, C^8), 138,1 (d, $^2J_{C,P}$ = 15,6 Hz, 1 C, C^6), 138,2 (d, $^1J_{C,P}$ = 8,8 Hz, 2 C, C^7), 140,6 (d, $^1J_{C,P}$ = 12,2 Hz, 1 C, C^1), 145,8 (d, $^3J_{C,P}$ = 7,4 Hz, 1 C, C^3) ppm.

MS (ESI, 5 kV): $C_{18}H_{14}NaO_3PS$ (M = 364,3), m/z = 357,5 ($M\text{-}Na^+$+O), 341,6 ($M\text{-}Na^+$)

2.4.1. Natrium-3-(diphenylphosphoryl)benzolsulfonat **4b**

$Ph_2PO(C_6H_4)SO_3Na$ (M = 380,3 g/mol)

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an die Herstellung von **1d** (siehe 2.2.4, Seite 122).

^{1}H NMR (500 MHz, D_2O, 25°C):

7,2-7,4 (m, 12 H), 7,9-8,0 (m, 2 H, C^2 und C^4 Protonen) ppm.

$^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (202 MHz, D_2O, 25°C):

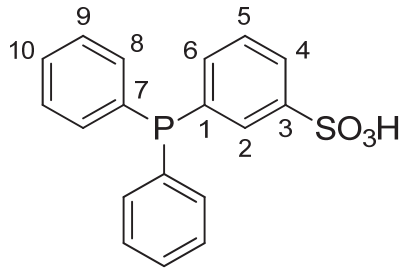
36,2 (s) ppm.

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (126 MHz, D_2O, 25°C):

129,0 (d, $J_{C,P}$ = 11,3 Hz, 1 C), 129,1 (d, $J_{C,P}$ = 106,8 Hz, 2 C), 129,4 (d, $J_{C,P}$ = 12,6 Hz, 4 C), 130,1 (d, $J_{C,P}$ = 12,2 Hz 1 C), 130,3 (d, $J_{C,P}$ = 2,2 Hz, 1 C), 131,5 (d, $J_{C,P}$ = 104,2 Hz, 1 C), 132,1 (d, $J_{C,P}$ = 10,5 Hz, 4 C), 133,6 (d, $J_{C,P}$ = 2,5 Hz, 2 C), 134,7 (d, $J_{C,P}$ = 10,7 Hz, 1 C), 143,5 (d, $J_{C,P}$ = 12,3 Hz, 1 C) ppm

2.4.2. 3-(Diphenylphosphino)benzolsulfonsäure **4c**

$Ph_2P(C_6H_4)SO_3H \cdot H_2O$ (M = 360,4 g/mol)



In einem Becherglas wird **4a** (2,0 g, 4,8 mmol) in Wasser (50 mL) gelöst. Die Lösung wird in einen Scheidetrichter überführt und tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzt (~5,2 mL), bis keine weitere Emulsionsbildung mehr erfolgt. Die Mischung wird über Nacht stehen gelassen und die hochviskose, untere Phase abgetrennt. Durch Trocknen des Öls im Hochvakuum entsteht ein glasartiger, weißer Feststoff, der fein gemörsert und erneut getrocknet wird.

4c ist sehr hygroskopisch und bindet an Luft so viel Wasser, dass erneut ein Öl entsteht. Es ist löslich in Wasser, organischen Alkoholen, Aceton, Acetonitril, Dichlormethan, nicht jedoch in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Hexan oder Toluol. In Dimethylsulfoxid findet Oxidation des Phosphans statt.

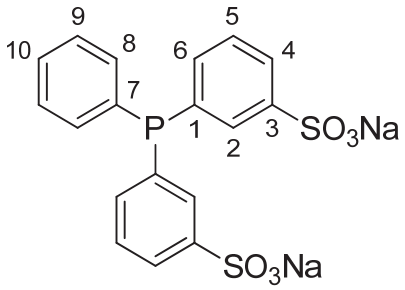
Ausbeute: 1,2 g (68 % d.Th.)

^{1}H NMR (200 MHz, CD_3CN, 25°C):

5,6 (s breit, Wasser-/Säureprotonen), 7,4-7,8 (m, 12 H), 7,9-8,1 (m, 2 H, C-SO_3-ortho Protonen) ppm

2.5. Natrium-3,3‘-(phenylphosphandiyl)dibenzolsulfonat **5a**

$PhP[(C_6H_4)SO_3Na]_2$ (M = 466,4 g/mol)



In einen 500 mL Dreihalskolben, der mit einem Tropftrichter und einem Gashahn versehen wurde, wird Oleum (30 mL, 25 % freies SO_3) in einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Triphenylphosphan (5,0 g, 19 mmol) wird hinzugefügt und bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Mit einer Pipette werden 4 bis 5 Tropfen der Reaktionsmischung in 1 mL Wasser gelöst (Achtung, exotherme Reaktion!) und $^{31}P\{^1H\}$ NMR-spektroskopisch analysiert. Dabei ist wichtig, dass kein monosulfoniertes Phosphan mehr in der Reaktionsmischung vorhanden ist. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 0°C gekühlt und mit 7,5 M NaOH (ca. 160 mL) neutralisiert. In einer Stickstoffatmosphäre wird Methanol (200 mL) zugegeben, wobei Natriumsulfat ausfällt. Nach Vakuumfiltration wird das Filtrat in einen 500 mL Kolben überführt und das Lösungsmittel entfernt. Der Feststoff wird in 5 mL Wasser suspendiert und in der Siedehitze solange Wasser hinzugegeben, bis eine homogene Lösung entsteht. Anschließend wird das Produkt über Nacht bei 4°C kristallisiert. Man erhält **5a** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 1,0 g (11% d.Th.)

^1H NMR (200 MHz, D_2O, 25°C):

7,2-7,5 (m, 9 H), 7,6-7,8 (m, 4 H, C^2 und C^4 Protonen) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (81 MHz, D_2O, 25°C):

-4,9 (s) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, D_2O, 25°C):

126,6 (s, 2 C, C^4), 129,5 (d, $^3J_{C,P}$ = 7,4 Hz, 2 C, C^9), 129,8 (d, $^3J_{C,P}$ = 6,3 Hz, 2 C, C^5), 130,2 (s, 1 C, C^{10}), 130,4 (d, $^2J_{C,P}$ = 22,0 Hz, 2 C, C^2), 134,2 (d, $^2J_{C,P}$ = 19,8 Hz, 2 C, C^8), 135,0 (d, $^1J_{C,P}$ = 6,5 Hz, 1 C, C^7), 136,7 (d, $^2J_{C,P}$ = 17,4 Hz, 2 C, C^6), 137,6 (d, $^1J_{C,P}$ = 10,2 Hz, 2 C, C^1), 143,2 (d, $^3J_{C,P}$ = 7,2 Hz, 2 C, C^3) ppm.

MS (ESI, 5 kV): $C_{18}H_{13}Na_2O_6PS_2$ (M = 466,4), m/z = 459,5 ($M-Na^+ +O$), 443,5 ($M-Na^+$), 437,5 ($M-2Na^+ +O+H^+$), 421,5 ($M-2Na^+ +H^+$)

2.5.1. Natrium-3,3‘-(phenylphosphoryl)dibenzolsulfonat **5b**

$PhPO[(C_6H_4)SO_3Na]_2$ (M = 482,4 g/mol)

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an die Herstellung von 1d (siehe 2.2.4, Seite 122).

^{1}H NMR (500 MHz, D_2O, 25°C):

7,4-7,7 (m, 9 H), 7,9-8,1 (m, 4 H, C^2 und C^4 Protonen) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (202 MHz, D_2O, 25°C):

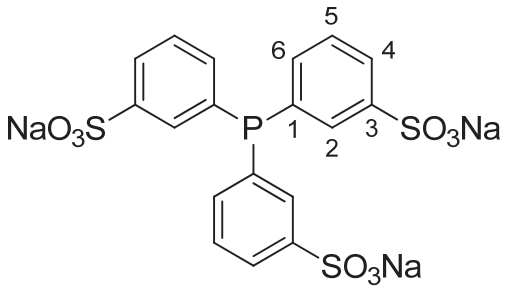
36,5 (s) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, D_2O, 25°C):

128,6 (d, $J_{C,P}$ = 107,8 Hz, 1 C), 129,0 (d, $J_{C,P}$ = 11,8 Hz, 2 C), 129,6 (d, $J_{C,P}$ = 12,8 Hz, 2 C), 130,4 (d, $J_{C,P}$ = 12,4 Hz, 2 C), 130,5 (d, $J_{C,P}$ = 2,3 Hz, 2 C), 130,8 (d, $J_{C,P}$ = 105,4 Hz, 2 C), 132,3 (d, $J_{C,P}$ = 10,7 Hz, 2 C), 134,0 (d, $J_{C,P}$ = 2,6 Hz, 1 C), 135,1 (d, $J_{C,P}$ = 10,8 Hz, 2 C), 143,9 (d, $J_{C,P}$ = 12,6 Hz, 2 C) ppm.

2.6. Natrium-3,3‘,3‘‘-phosphantriyltribenzolsulfonat **6a**

$P[(C_6H_4)SO_3Na]_3$ (M = 568,4 g/mol)



In einen 500 mL Dreihalskolben, der mit einem Tropftrichter und einem Gashahn versehen wurde, wird Oleum (30 mL, 25 % freies SO_3) in einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Triphenylphosphan (3,0 g, 11 mmol) wird hinzugefügt und bei Raumtemperatur mehrere Tage gerührt. Im Abstand von 24 h werden mit einer Pipette 4 bis 5 Tropfen der Reaktionsmischung in 1 mL Wasser gelöst (Achtung, exotherme Reaktion!) und im $^{31}P\{^1H\}$ NMR-spektroskopisch analysiert, bis eine einheitliche Phosphanspezies bei -5 ppm entstanden ist (ca. 5 Tage). Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 0°C gekühlt und mit 7,5 M NaOH (ca. 160 mL) neutralisiert. In einer Stickstoffatmosphäre wird Methanol (200 mL) zugegeben, wobei Natriumsulfat ausfällt. Nach Vakuumfiltration wird das Filtrat in einen 500 mL Kolben überführt und das Lösungsmittel bis zu einem Volumen von ca. 50 mL entfernt. Anschließend werden 300 mL Aceton hinzugefügt, wodurch das Produkt als weißer Feststoff ausfällt, isoliert und getrocknet wird. Das Produkt enthält ca. 10% oxidiertes Phosphan.

Ausbeute 6,3 g (88 % d.Th.)

^1H NMR (200 MHz, D_2O, 25°C):

7,3-7,6 (m, 6 H, C^5 und C^6 Protonen), 7,6-7,9 (m, 6 H, C^2 und C^4 Protonen) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (81 MHz, D_2O, 25°C):

-4,6 (s) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, D_2O, 25°C):

127,0 (s, 3 C, C^4), 130,1 (d, $^3J_{C,P}$ = 6,3 Hz, 3 C, C^5), 130,6 (d, $^2J_{C,P}$ = 22,7 Hz, 3 C, C^2), 136,8 (d, $^2J_{C,P}$ = 17,5 Hz, 3 C, C^6), 136,9 (d, $^1J_{C,P}$ = 10,8 Hz, 3 C, C^1), 143,5 (d, $^3J_{C,P}$ = 7,3 Hz, 3 C, C^3) ppm.

MS (ESI, 5 kV): $C_{18}H_{12}Na_3O_9PS_3$ (M = 568,4), m/z = 561,5 ($M\text{-}Na^+\text{+}O$), 545,6 ($M\text{-}Na^+$), 539,5 ($M\text{-}2Na^+\text{+}O\text{+}H^+$), 523,6 ($M\text{-}2Na^+\text{+}H^+$), 517,5 ($M\text{-}3Na^+\text{+}O\text{+}2H^+$), 501,5 ($M\text{-}3Na^+\text{+}2H^+$)

2.6.1. Natrium-3,3‘,3‘‘-phosphoryltribenzolsulfonat **6b**

$PO[(C_6H_4)SO_3Na]_3$ (M = 584,4 g/mol)

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an die Herstellung von **1d** (siehe 2.2.4, Seite 122).

^{1}H NMR (500 MHz, D_2O, 25°C):

7,6-7,7 (m, 6 H), 7,9-8,1 (m, 6 H, C^2 und C^4 Protonen) ppm.

$^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (202 MHz, D_2O, 25°C):

35,5 (s) ppm.

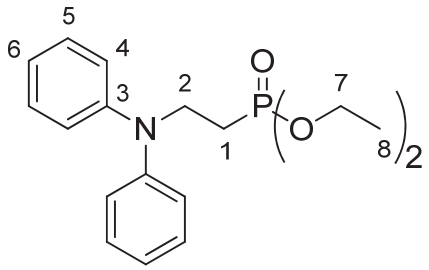
$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (126 MHz, D_2O, 25°C):

129,1 (d, $J_{C,P}$ = 11,6 Hz, 3 C), 130,3 (d, $J_{C,P}$ = 106,5 Hz, 3 C), 130,6 (d, $J_{C,P}$ = 12,5 Hz, 3 C), 130,8 (d, $J_{C,P}$ = 2,2 Hz 3 C), 135,2 (d, $J_{C,P}$ = 11,0 Hz, 3 C), 144,0 (d, $J_{C,P}$ = 12,7 Hz, 3 C) ppm.

2.7. Natrium(2-(diphenylamino)ethyl)phosphonat **7b**

2.7.1. Diethyl(2-(diphenylamino)ethyl)phosphonat **7a**

$Ph_2N(CH_2)_2P(O)(OEt)_2$ (M = 333,4 g/mol)



In einem 100 mL Zweihalskolben mit Gashahn und Tropftrichter werden Diphenylamin (1,7 g, 10 mmol) und Lithiumbromid (0,90 g, 10 mmol) in 30 mL Diethylether gelöst. Anschließend wird bei -10°C Butyllithium (6,3 mL 1,6 M in Hexan, 10 mmol) hinzu getropft und 60 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wird in einen Tropftrichter überführt und zu einer Lösung von **1a** (2,5 g, 10 mmol) in Diethylether (2-3 mL) bei -10°C getropft und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird in einen Scheidetrichter überführt und 2 M NaOH (20 mL) hinzugefügt. Nach Extraktion des Produkts in die organische Phase wird diese von der wässrigen Phase getrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloses Öl, welches einer Kugelrohrdestillation unterzogen wird. Dabei wird zuerst nicht reagiertes Diphenylamin als Vorlauf abgetrennt und dann das Produkt als farbloses Öl erhalten (Sdp. ~200°C, 10^{-3} mbar).

Ausbeute: 1,7 g (50 % d.Th.)

^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

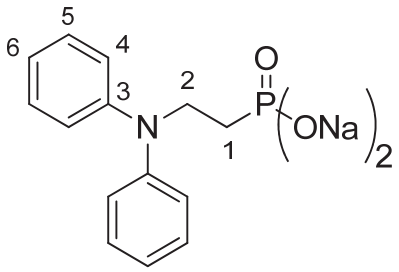
1,36 (t, $^3J_{HH}$ = 7 Hz, 6 H, C^8H_3), 2,1-2,3 (m, 2 H, C^1H_2), 4,0-4,3 (m, 6 H, $C^{2,7}H_2$), 6,9-7,1 (m, 6 H, $C^{5,6}H$), 7,2-7,4 (m, 4 H, C^4H) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (81 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

30,4 (s) ppm.

2.7.2. Natrium(2-(diphenylamino)ethyl)phosphonat **7b**

$Ph_2N(CH_2)_2P(O)(ONa)_2$ (M = 321 g/mol)



In einem 50 mL Zweihalskolben mit Gashahn wird **7a** (1,7 g, 5,1 mmol) in 10 mL Dichlormethan gelöst und auf 0°C gekühlt. Frisch destilliertes Bromtrimethylsilan (1,9 mL, 15 mmol) wird mit einer Spritze hinzugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Bromtrimethylsilan werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Aceton (10 mL) gelöst. Nun wird Wasser (3 mL) hinzugefügt und die Lösung über Nacht gerührt. Die Lösungsmittel und entstandenes Hexamethyldisiloxan werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Ethanol (20 mL) gelöst. Zur Neutralisation wird NaOH (0,40 g, 10 mmol) in 10 mL Wasser hinzugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt kann aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch (9:1) rekristallisiert werden.

Ausbeute: 1,6 g (98% d.Th.)

^{1}H NMR (200 MHz, D_2O, 25°C):

1,6-1,8 (m, 2 H, C^1H_2), 3,7-3,9 (m, 2 H, C^2H_2), 6,9-7,1 (m, 6 H, $C^{5,6}H$), 7,2-7,3 (m, 4 H, C^4H) ppm.

^{31}P{^{1}H} NMR (81 MHz, D_2O, 25°C):

20,3 (s) ppm.

^{13}C{^{1}H} NMR (126 MHz, D_2O, 25°C):

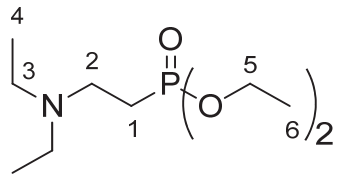
27,0 (d, $^{1}J_{C,P}$ = 124,6 Hz, 1 C, C^1), 48,8 (s, 1 C, C^2), 121,8 (s, 4 C, C^5), 122,3 (s, 2 C, C^6), 129,9 (s, 4 C, C^4), 148,2 (s, 2 C, C^3) ppm.

MS (ESI, 5 kV): $C_{14}H_{14}NNa_2O_3P$ (M = 321,0), m/z = 276,4 ($M-2Na^+ + H^+$)

2.8. Natrium(2-(diethylamino)ethyl)phosphonat **8b**

2.8.1. Diethyl(2-(diethylamino)ethyl)phosphonat **8a**

$Et_2N(CH_2)_2P(O)(OEt)_2$ (M = 237,3 g/mol)



In einem 100 mL Einhalskolben werden **1a** (4,9 g, 20 mmol) und Diethylamin (5,0 g, 68 mmol) in Wasser (50 mL) gelöst und das Reaktionsgemisch 120 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt und mit einer Lösung aus NaOH (2,0 g, 50 mmol) in Wasser (10 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird in einen Scheidetrichter überführt und das Produkt zweimal mit Toluol (40 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält das Produkt als leicht gelbes Öl, das NMR-spektroskopisch sauber ist. Durch fraktionierte Destillation erhält man ein farbloses Öl, das an Luft nach einigen Tagen wieder eine gelbliche Farbe annimmt.

Ausbeute: 4,6 g (97%)

^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

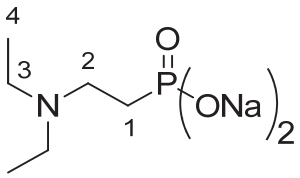
1,0 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7,2 Hz, 6 H), 1,3 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7,1 Hz, 6 H), 1,8-2,0 (m, 2 H), 2,5 (q, 4 H, $^{3}J_{HH}$ = 7,2 Hz), 2,7-2,9 (m, 2 H), 3,9-4,2 (m, 4 H) ppm.

$^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (81 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

32,4 (s) ppm.

2.8.2. Natrium(2-(diethylamino)ethyl)phosphonat **8b**

$Et_2N(CH_2)_2P(O)(ONa)_2$ (M = 225 g/mol)



In einem 25 mL Einhalskolben wird **8a** (1,0 g, 4,2 mmol) in halbkonzentrierter Salzsäure (10 mL) gelöst und 48 h bei 100°C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand erneut in Wasser (5 mL) gelöst. Natriumhydrogencarbonat (0,35 g, 4,2 mmol) wird portionsweise hinzugegeben (Achtung, Lösung schäumt stark!), das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Methanol (2 bis 3 mL) gelöst. Nicht umgesetztes Natriumhydrogencarbonat wird über einen Spritzenfilter entfernt. Methanol wird im Hochvakuum entfernt und der entstandene, leicht bräunliche Feststoff getrocknet. Der Feststoff ist NMR-spektroskopisch rein. Man erhält einen weißen Feststoff, indem das Produkt in einer Suspension aus Wasser und Aktivkohle gelöst und mehrere Stunden darin gerührt wird. Durch Filtration über Celite und Entfernen des Lösungsmittels erhält man **8b** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 2,8 g (71%)

^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

1,2 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7,2 Hz, 6 H), 1,6 (m, 2 H), 3,1 (q, $^{3}J_{HH}$ = 7,2 Hz, 4 H), 3,1 (m, 2 H) ppm.

$^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (81 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

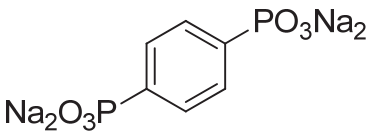
17,0 (s) ppm.

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (126 MHz, D_2O, 25°C):

8,7 (s, 2 C, C^4), 23,9 (d, $^{1}J_{C,P}$ = 123 Hz, 1 C, C^1), 46,9 (s, 2 C, C^3), 49,6 (s, 1 C, C^2) ppm.

2.9. Natrium-1,4-phenylendiphosphonat **9**

$C_6H_4(PO_3Na_2)_2$ (M =326 g/mol)



Tetraethyl-1,4-phenylenediphosphonat wird nach Tavs synthetisiert. [74] Anschließend wird Tetraethyl-1,4-phenylenediphosphonat (3,0 g, 5,7 mmol) in halbkonzentrierter Salzsäure (30 mL) gelöst und 2,5 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakkuum entfernt und der Rückstand mit 1 M NaOH (5,7 mL, 5,7 mmol) neutralisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **9** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 1,8 g (97%)

^{1}H NMR (200 MHz, D_2O, 25°C):

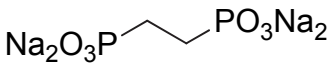
7,8 (m, 4 H) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (81 MHz, D_2O, 25°C):

15,4 (s) ppm.

2.10. Natriumethan-1,2-diyldiphosphonat **10**

$C_2H_4(PO_3Na_2)_2$ (M =278 g/mol)



Tetraethylethan-1,2-diyldiphosphonat wird nach Griffith synthetisiert. [176] Anschließend wird **10** in Anlehnung an die Synthese von **9** hergestellt.

Ausbeute: 1,4 g (92%)

^{1}H NMR (200 MHz, D_2O, 25°C):

1,8-1,9 (m, 4 H) ppm.

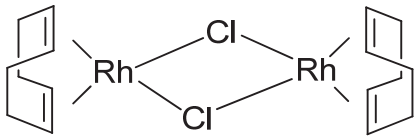
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (81 MHz, D_2O, 25°C):

29,5 (s) ppm.

3. Synthese der Rhodium-Komplexe

3.1. Chlorido(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)dimer **12**

$[\{Rh(COD)Cl\}_2]$ (M =493,1 g/mol)



In einem 50 mL Zweihalskolben, der mit einem Gashahn und einem Rückflusskühler versehen wurde, wird Rhodiumchlorid-Trihydrat (1,0 g, 3,8 mmol) und Natriumcarbonat (0,40 g, 3,8 mmol) in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (10 mL, 5:1) gelöst. Anschließend wird Cyclooctadien (1,2 g, 11 mmol) hinzugefügt und die Reaktionsmischung 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt fällt während der Synthese als gelb-grauer Niederschlag aus und wird nach Abkühlen der Reaktionsmischung filtriert. Der Feststoff wird zuerst mit n-Pentan gewaschen, bis das Filtrat farblos ist, und weiterhin mit Methanol/Wasser (1:5) gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

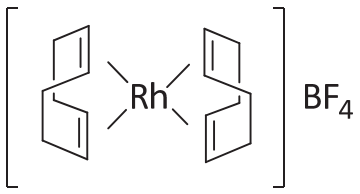
Ausbeute: 0,75 g (80 % d.Th.)

^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

1,8 (b q, 4 H), 2,4-2,6 (m, 4 H), 4,3 (b s, 4 H, allyl-Protonen) ppm.

3.2. Bis(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)tetrafluoroborat **13**

$[Rh(COD)_2]BF_4$ (M = 406,1 g/mol)



In einem 50 mL Zweihalskolben mit Gashahn wird **12** (0,74 g, 1,5 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst und 1,5-Cyclooctadien (0,49 g, 4,5 mmol) hinzugefügt. Unter Rühren wird eine Lösung aus $AgBF_4$ (0,68 g, 3,5 mmol) in Aceton (5 mL) zugegeben, wobei sich die Lösung

tiefrot färbt und ein weißer Niederschlag entsteht. Die Suspension wird 1 h gerührt und dann gefiltert. Dem Filtrat wird thf (10 mL) hinzugefügt und das Gesamtvolumen der Lösung am Rotationsverdampfer auf ca. 10 mL verringert, wobei rote Kristalle ausfallen. Diese werden filtriert, mehrfach mit thf gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

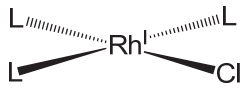
Ausbeute: 1,2 g (95% d.Th.)

^{1}H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25°C):

2,4-2,8 (m, 8 H), 5,4 (b s, 4 H, allyl-Protonen) ppm.

3.3. Chlorido-tris(natrium-3-(diphenylphosphino)benzolsulfonat)rhodium(I) **14**

$RhCl(Ph_2P(C_6H_4)SO_3Na)_3$ (M = 1231,3 g/mol)



L = $Ph_2PC_6H_4SO_3Na$

In einem 100 mL Zweihalskolben mit Gashahn wird **4a** (1,8 g, 4,4 mmol) in Ethanol (40 mL) suspendiert. Nachdem das Gemisch zum Sieden erhitzt wurde und sich der Ligand **4a** vollständig gelöst hat, wird eine Lösung von Rhodiumchlorid-Trihydrat (0,20 g, 0,76 mmol) in Methanol (2 mL) hinzugefügt. Anschließend wird die Lösung in der Hitze ca. 30-40 min gerührt, wobei ein feiner orangefarbener Niederschlag ausfällt. Das Gemisch wird an Luft filtriert und mit warmem Ethanol gewaschen.

Ausbeute: 0,77 g (78%)

^{1}H NMR (200 MHz, D_2O, 25°C):

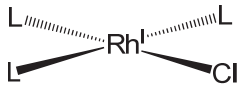
7,0-8,0 (m, 12 H) ppm.

$^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (81 MHz, D_2O, 25°C):

35,3 (dd, $^{1}J_{P,Rh}$ = 141 Hz, $^{1}J_{P,P}$ = 38 Hz, 2 P, *trans*-P zu Chlorid), 53,7 (dt, $^{1}J_{P,Rh}$ = 197 Hz, $^{1}J_{P,P}$ = 40 Hz, 1 P, *cis*-P zu Chlorid) ppm.

3.4. Chlorido-tris(natrium-3,3‘,3‘‘-phosphantriyltribenzolsulfonat)rhodium(I) **15**

$RhCl(Ph_2P(C_6H_4)SO_3Na)_3$ (M = 1843,6 g/mol)



$L = P(C_6H_4SO_3Na)_3$

In einem 100 mL Zweihalskolben mit Gashahn wird **6a** (0,65 g, 1,1 mmol) in Methanol (10 mL) und Wasser (2 mL) suspendiert. Nachdem das Gemisch zum Sieden erhitzt wurde, wird eine Lösung von Rhodiumchlorid-Trihydrat (0,10 g, 0,38 mmol) in Methanol (2 mL) hinzugefügt. Anschließend wird die Suspension in der Hitze ca. 1,5 bis 2 Stunden gerührt wobei ein orangefarbener Niederschlag entsteht. Das Reaktionsgemisch wird heiß filtriert, und das Produkt mehrfach mit warmem Methanol gewaschen und getrocknet. Das Gemisch enthält ca. 10-15% Verunreinigungen des Phosphanoxids **6b** und eines Bis-Phosphankomplexes $RhClX(Ph_2P(C_6H_4)SO_3Na)_2$.

Ausbeute: 0,43 g (58%)

^{1}H NMR (200 MHz, D_2O, 25°C):

7,0-8,0 (m, 12 H) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (81 MHz, D_2O, 25°C):

36,1 (dd, $^1J_{P,Rh}$ = 144 Hz, $^1J_{P,P}$ = 40 Hz, 2 P, *trans*-P zu Chlorid), 54,2 (dt, $^1J_{P,Rh}$ = 196 Hz, $^1J_{P,P}$ = 40 Hz, 1 P, *cis*-P zu Chlorid) ppm.

4. Synthese von Rh(0)-Clusterlösungen

Die hier beschriebene Syntheseroute gilt für alle in dieser Arbeit verwendeten Liganden. Es wurden dementsprechend Clusterlösungen der Liganden **1c**, **2c**, **3**, **4a**, **5a**, **6a** erhalten. Auch die Synthesen mit nicht reduzierenden Liganden (**7b**, **8b**, **9**, **10**) wurden mit folgender Vorschrift durchgeführt. Ausgehend von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$ blieb die charakteristisch gelbe Farbe der Phosphankomplexe aus. Bei Verwendung der Verbindung $[\{Rh(COD)Cl\}_2]$ wurden Rh(I)-Komplex-Lösungen mit den Amino-Phosphonaten **7b** und **8b** erhalten.

4.1. Synthese der Rh(0)-Clusterlösungen ausgehend von $RhCl_3 \cdot 3\ H_2O$

In einem 50 mL Zweihalskolben mit Gashähnen werden Rhodiumchlorid-Trihydrat (10 mg, 38 µmol) und der Ligand (38 µmol) eingewogen und die Atmosphäre der Apparatur mit Stickstoff gefüllt. Im N_2-Gegenstrom wird Wasser (4,25 mL) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wird nun mit 0,1 M NaOH (0,75 mL, 75 µmol) versetzt und 30 min gerührt. Anschließend wird die N_2-Atmosphäre durch eine H_2-Atmosphäre ersetzt und die Lösung 24 h gerührt. Nach ca. 1 bis 2 Stunden setzt Braunfärbung der Lösung ein. Die Lösungen werden ohne weitere Behandlung für die Katalyse oder die Immobilisierung auf Kohlenstoffträgern verwendet.

4.2. Synthese der Rh(0)-Clusterlösungen ausgehend von $[\{Rh(COD)Cl\}_2]$

In einem 50 mL Zweihalskolben mit Gashähnen wird $[\{Rh(COD)Cl\}_2]$ (10 mg, 20 µmol) und der Ligand (80 µmol) eingewogen und die Apparatur mit Stickstoff gefüllt. Im N_2-Gegenstrom wird Methanol (3 bis 4 mL) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und Wasser (4,6 mL) sowie 0,1 M NaOH (0,40 mL, 40 µmol) hinzugefügt. Die Lösung wird unter einer H_2-Atmosphäre 24 h gerührt. Die Lösungen werden ohne weitere Behandlung für die Katalyse oder die Immobilisierung auf Kohlenstoffträgern verwendet.

5. Zweiphasenkatalyse

Hydrierung von Benzol:

In einem 100 mL Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz werden unter inerten Bedingungen Benzol (2 mL) und eine wässrige Lösung eines Rhodiumkolloids (siehe 4.1 & 4.2) mit einer Inertgasspritze eingefüllt. Anschließend wird der Autoklav verschlossen, ca. 40 bar Wasserstoff aufgepresst und gewogen. Bei 700 rpm und 80°C wird 120 min gerührt. Der Autoklav wird in einem Eisbad rasch abgekühlt und erneut gewogen, um die Dichtigkeit der Apparatur zu überprüfen. Das Reaktionsgemisch wird in ein Reagenzglas überführt, und die organische Phase mit einer Pipette abgetrennt und gaschromatographisch analysiert.

Um eine bestmögliche Vergleichbarkeit der Versuche zu realisieren, sollten äußere Einflussfaktoren so gering wie möglich sein, da das System sehr sensibel ist. Dazu gehören die Einstellung von Reaktionsparametern (Temperatur, Druck, Reaktionszeit, etc.) sowie die Verwendung von gleichen Gefäßen, Rührern und Versuchsabläufen.

6. Benetzung von Kohlenstoffträgern mit Rh(0)-Clusterlösungen

6.1. Immobilisierung der Cluster auf hydrophilisierter Aktivkohle

Die Synthese hydrophilisierter Aktivkohle erfolgt nach einer modifizierten Vorschrift von Kakade et al. (siehe Abbildung 48). [138]

In einem 50 mL Becherglas mit Rührer wird Aktivkohlepulver (1 g) eingewogen und mit einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure 98% (6 g) und konzentrierter Salpetersäure 65% (6 g) versetzt (Achtung, exotherme Reaktion, bei der nitrose Gase entstehen!). Das Reaktionsgemisch wird 5 min gerührt und dann mit Wasser (4 bis 5 mL) vorsichtig gequencht. Der Feststoff wird abzentrifugiert und die wässrige Phase grob mit einer Pipette entfernt. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis die überstehende wässrige Phase pH-neutral ist. Der schwarze Feststoff wird anschließend bei 70°C getrocknet.

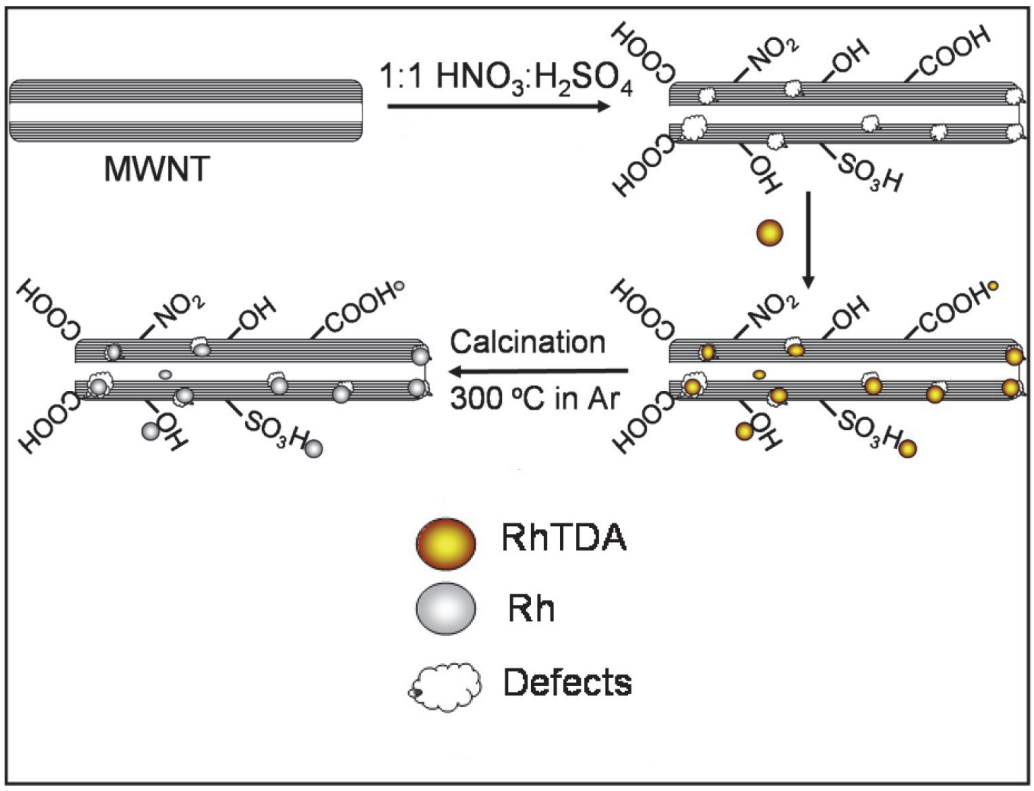


Abbildung 48: Hydrophilisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren aus [138]

5% Beladung des Aktivkohleträgers mit Rh(0)-Clustern:

In einem Reagenzglas wird zu einer Clusterlösung aus 4.1 (2 mL, 1,5 mg Rh) hydrophilisierte Aktivkohle (30 mg) gegeben. Die Suspension wird ca. 30 min gerührt und anschließend zentrifugiert. Die nun geklärte, wässrige Lösung wird mit einer Pipette grob entnommen und das Produkt 2 bis 3 Mal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung bei 70°C im Trockenschrank erhält man den Katalysator als schwarzen Feststoff.

6.2. Auftragung der Cluster auf HRTEM-Kupfernetze

Für HRTEM-Untersuchungen werden Kupfer-Netzchen (300 mesh) der Firma Plano GmbH verwendet, die mit einem Formvar/Kohle-Film bedampft worden sind. Um wässrige Clusterlösungen auf den Kohlenstofffilm aufzutragen, müssen die Oberflächen der Netzchen hydrophilisiert werden. Dazu werden diese 1 min einem Sauerstoff-Plasma in einem „Evactron Decontaminator – RF Plasma cleaner“ der Firma XEI Scientific ausgesetzt. Mit einem Kupferdraht, der am Ende zu einer 1-2 mm großen Öse verengt worden ist, wird das hydrophilisierte Netzchen mit einer Clusterlösung benetzt. Dabei können keine Aussagen über die Menge der aufgebrachten Cluster gemacht werden. Anschließend werden die Netzchen im Vakuum getrocknet und für elektronenmikroskopische Aufnahmen verwendet.

6.3. Auftragung der Rh(0)-Cluster auf Elektroden der RDE

Die Aufsätze der rotierenden Scheibenelektroden bestehen, wie in Abbildung 49 dargestellt, aus einem Teflonmantel in den ein Zylinder aus glasartigem Kohlenstoff eingefasst ist. Der Durchmesser der Elektrodenoberfläche beträgt 0,5 cm.

Auf die Oberfläche der Elektrode werden 40 µl einer Clusterlösung aufgetragen, der Elektrodenaufsatz in einen Exsikkator gebracht und im Vakuum getrocknet. Für eine Beladungsvariation wird die Lösung entsprechend verdünnt bzw. mehrfach Clusterlösung nach dem Trocknen aufgebracht. Vor der Verwendung in der elektrochemischen Zelle, wird der Aufsatz mit Elektrolyt gewaschen.

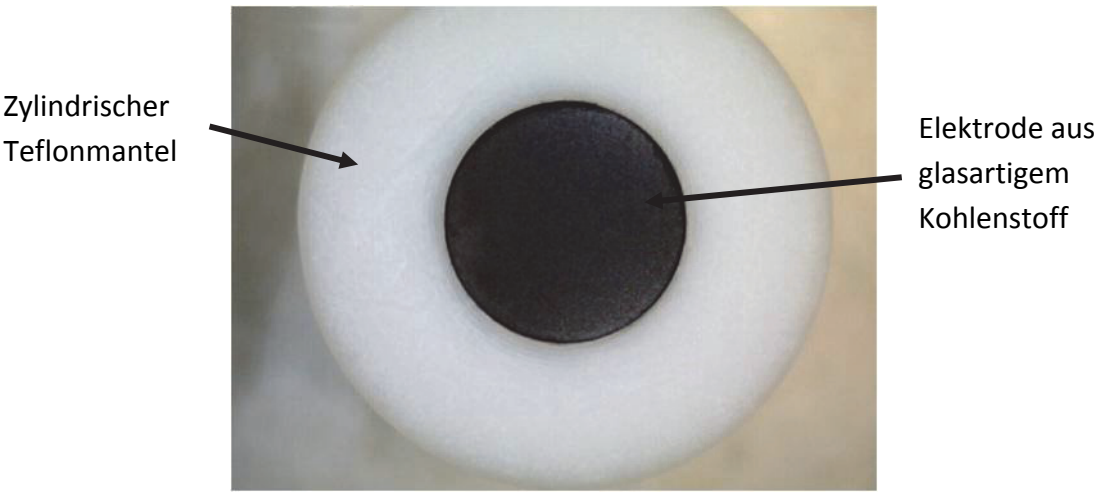


Abbildung 49: Front Ansicht eines Aufsatzes für die rotierende Scheibenelektrode

7. Elektrochemische Untersuchungen

Der Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Zelle ist in Abbildung 50 dargestellt. Es handelt sich dabei um eine 3-Elektroden-Anordnung, bei der die rotierende Scheibenelektrode die Arbeitselektrode ist. Die Referenzelektrode ist eine Ag/AgCl-Elektrode der Firma Metrohm und als Gegenelektrode dient ein Graphitstab.

Alle Bestandteile des Aufbaus bestehen aus Teflon [177, 178] und werden nach jeder Messung in entionisiertem Wasser mehrere Stunden erhitzt. Bei der Handhabung der Teflonelemente werden stets Latex-Handschuhe verwendet. Der Elektrolyt ist 0,1 M Schwefelsäure.

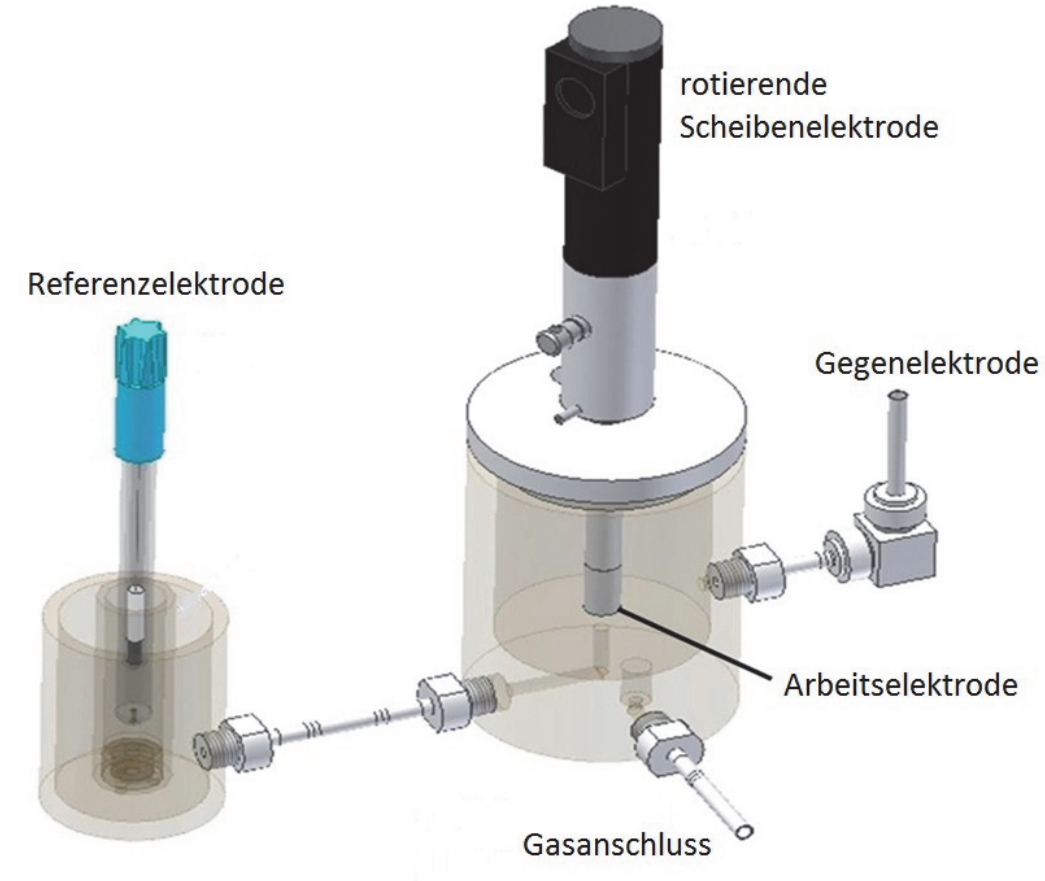


Abbildung 50: Aufbau der elektrochemischen Zelle für Versuche mit der rotierenden Scheibenelektrode

Literaturverzeichnis

[1] G. Schmid, *Chemie in Unserer Zeit* **2005**, *39*, 8-15.

[2] G. Schmid, M. Decker, H. Ernst, H. Fuchs, W. Grünwald, A. Grunwald, H. Hofmann, M. Mayor, W. Rathgeber, U. Simon, D. Wyrwa, *Europäische Akademie zur Erforschung von Folgen wissenschaftlich-technischer Entwicklungen, Graue Reihe Nr. 35* **2003**.

[3] A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* **2005**, *26*, 3995-4021.

[4] A. H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bönnemann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, F. Schüth, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 4303-4306.

[5] D. Astruc, *Nanoparticles and catalysis*, Wiley-VCH, **2008**.

[6] G. Schmid, *Nanoparticles: from theory to application*, Wiley VCH, **2006**.

[7] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 293-346.

[8] M. Faraday, *Philosophical Transaction of the Royal Society of London* **1857**, *147*, 145-181.

[9] D. Thompson, *Gold Bulletin* **2007**, *40*, 267-269.

[10] T. Graham, *Philosophical Transaction of the Royal Society* **1861**, *151*, 183-224.

[11] S. G. Mokrushin, *Nature* **1962**, *195*, 861-&.

[12] W. Ostwald, *Colloid & Polymer Science* **1907**, *1*, 331-341.

[13] H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joussen, B. Korall, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1991**, *30*, 1312-1314.

[14] H. Bönnemann, W. Brijoux, T. Joussen, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1990**, *29*, 273-275.

[15] A. Fürstner, *Active metals: preparation, characterization, applications*, VCH, **1996**.

[16] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757-3778.

[17] K. K. Nanda, A. Maisels, F. E. Kruis, H. Fissan, S. Stappert, *Physical Review Letters* **2003**, *91*.

[18] W. H. Qi, M. P. Wang, *Journal of Materials Science Letters* **2002**, *21*, 1743-1745.

[19] N. Toshima, Y. Shiraishi, T. Teranishi, M. Miyake, T. Tominaga, H. Watanabe, W. Brijoux, H. Bönnemann, G. Schmid, *Applied Organometallic Chemistry* **2001**, *15*, 178-196.

[20] S. V. Ley, C. Mitchell, D. Pears, C. Ramarao, J. Q. Yu, W. Z. Zhou, *Organic Letters* **2003**, *5*, 4665-4668.

[21] R. M. Crooks, M. Q. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 181-190.

[22] B. Yoon, H. Kim, C. M. Wai, *Chemical Communications* **2003**, 1040-1041.

[23] R. R. Deshmukh, R. Rajagopal, K. V. Srinivasan, *Chemical Communications* **2001**, 1544-1545.

[24] G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chemistry-a European Journal* **2003**, *9*, 3263-3269.

[25] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry* **1979**, *A13*, 727-750.

[26] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry* **1978**, *A12*, 1117-1141.

[27] Y. N. Hidefumi Hirai, Naoki Toshima, Koichi Adachi, *Chemistry Letters* **1976**, 905-910.

[28] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chemistry-a European Journal* **2000**, *6*, 618-624.
[29] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2003**, *345*, 222-229.
[30] Y. L. Huang, J. R. Chen, H. Chen, R. X. Li, Y. Z. Li, L. E. Min, X. J. Li, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2001**, *170*, 143-146.
[31] A. J. Bruss, M. A. Gelesky, G. Machado, J. Dupont, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2006**, *252*, 212-218.
[32] L. N. Lewis, R. J. Uriarte, *Organometallics* **1990**, *9*, 621-625.
[33] Q. Wang, H. F. Liu, M. Han, X. G. Li, D. Z. Jiang, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1997**, *118*, 145-151.
[34] K. H. Park, I. G. Jung, Y. K. Chung, *Organic Letters* **2004**, *6*, 1183-1186.
[35] C. A. Jaska, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 9776-9785.
[36] C. A. Jaska, T. J. Clark, S. B. Clendenning, D. Grozea, A. Turak, Z. H. Lu, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 5116-5124.
[37] F. Durap, M. Zahmakiran, S. Özkar, *Applied Catalysis a-General* **2009**, *369*, 53-59.
[38] G. Schmid, N. Klein, L. Korste, U. Kreibig, D. Schönauer, *Polyhedron* **1988**, *7*, 605-608.
[39] G. Schmid, W. Huster, *Zeitschrift für Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **1986**, *41*, 1028-1032.
[40] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, W. A. Vandervelden, *Chemische Berichte-Recueil* **1981**, *114*, 3634-3642.
[41] G. Schmid, U. Giebel, W. Huster, A. Schwenk, *Inorganica Chimica Acta-Articles and Letters* **1984**, *85*, 97-102.
[42] C. Larpent, H. Patin, *Journal of Molecular Catalysis* **1988**, *44*, 191-195.
[43] C. Vangelis, A. Bouriazos, S. Sotiriou, M. Samorski, B. Gutsche, G. Papadogianakis, *Journal of Catalysis*, *274*, 21-28.
[44] D. L. Feldheim, C. A. Foss, *Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications*, Marcel Dekker, **2002**.
[45] S. Klützke, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **1999**.
[46] J. Glöckler, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2007**.
[47] J. Glöckler, S. Klützke, W. Meyer-Zaika, A. Reller, F. J. Garcia-Garcia, H. H. Strehblow, P. Keller, E. Rentschler, W. Kläui, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 1164-1167.
[48] H. Blum, W. Kläui, S. Klützke, *Deutsches Patent und Markenamt*, DE 19836722 A1, **2000**
[49] S. Ganguly, J. T. Mague, D. M. Roundhill, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 3500-3501.
[50] V. D. Bianco, S. Doronzo, in *Inorganic Syntheses, Vol. 16*, John Wiley & Sons Inc, New York, **1976**, pp. 161-163.
[51] D. Wittenberg, H. Gilman, *Journal of Organic Chemistry* **1958**, *23*, 1063-1065.
[52] C. E. McKenna, M. T. Higa, N. H. Cheung, M. C. McKenna, *Tetrahedron Letters* **1977**, 155-158.
[53] T. H. Brown, P. J. Green, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 2359-2362.
[54] C. Larpent, R. Dabard, H. Patin, *New Journal of Chemistry* **1988**, *12*, 907-913.
[55] J. S. Forrester, G. H. Ayres, *Journal of Physical Chemistry* **1959**, *63*, 1979-1981.
[56] G. H. Ayres, J. S. Forrester, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1957**, *3*, 365-366.
[57] L. Spiccia, *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357*, 2799-2817.
[58] W. C. Wolsey, J. Kleinberg, C. A. Reynolds, *Inorganic Chemistry* **1963**, *2*, 463-468.
[59] J. Meyer, M. Kawczyk, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **1936**, *228*, 297-300.

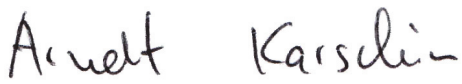
[60] R. Cervini, G. D. Fallon, L. Spiccia, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 831-836.
[61] H. H. Landolt, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1886**, *19*, 1317-1365.
[62] H. H. Landolt, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1887**, *20*, 745-760.
[63] E. G. Kuntz, O. M. Vittori, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1998**, *129*, 159-171.
[64] M. I. Cabrera, P. D. Zgojicz, R. J. Grau, *Applied Catalysis a-General* **2008**, *334*, 291-303.
[65] A. Preetz, H. J. Drexler, C. Fischer, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller, *Chemistry-a European Journal* **2008**, *14*, 1445-1451.
[66] S. Alfs, W. Kläui, unveröffentlicht.
[67] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, **2007**.
[68] M. Richter, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2011**.
[69] H. Bönnemann, R. M. Richards, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 2455-2480.
[70] B. J. Hornstein, R. G. Finke, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 139-150.
[71] Y. Lin, R. G. Finke, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 8335-8353.
[72] J. Burgess, *Metal ions in solution*, Ellis Horwood, **1978**.
[73] T. L. F. Schull, James C.; Knight, D. Andrew, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, *15*, 1487-1488.
[74] P. Tavs, *Chemische Berichte-Recueil* **1970**, *103*, 2428-2436.
[75] R. S. Vinal, L. T. Reynolds, *Inorganic Chemistry* **1964**, *3*, 1062-1063.
[76] Olechows.Jr, McAliste.Cg, R. F. Clark, *Inorganic Chemistry* **1965**, *4*, 246-247.
[77] T. M. Balthazor, R. C. Grabiak, *Journal of Organic Chemistry* **1980**, *45*, 5425-5426.
[78] K. A. Jensen, B. Nygaard, G. Elisson, P. H. Nielsen, *Acta Chemica Scandinavica* **1965**, *19*, 768-770.
[79] D. W. Allen, P. E. Cropper, *Journal of Organometallic Chemistry* **1992**, *435*, 203-211.
[80] D. W. Allen, P. E. Cropper, P. G. Smithurst, P. R. Ashton, B. F. Taylor, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1* **1986**, 1989-1994.
[81] D. W. Allen, I. W. Nowell, L. A. March, B. F. Taylor, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1* **1984**, 2523-2528.
[82] G. Bontempelli, F. Magno, G. Schiavon, B. Corain, *Inorganic Chemistry* **1981**, *20*, 2579-2586.
[83] L. Ackermann, A. Althammer, *Chemie in Unserer Zeit* **2009**, *43*, 74-83.
[84] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 3333-3336.
[85] A. Krasovskiy, B. F. Straub, P. Knochel, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 159-162.
[86] F. M. Piller, P. Appukkuttan, A. Gavryushin, M. Helm, P. Knochel, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 6802-6806.
[87] S. Ganguly, D. M. Roundhill, *Organometallics* **1993**, *12*, 4825-4832.
[88] F. Lantermann, Dissertation, Gerhard-Mercator Universität (Essen), **1995**.
[89] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, *Journal of the Chemical Society* **1958**, 276-288.
[90] F. Joo, J. Kovacs, A. Katho, A. C. Benyei, T. Decuir, D. J. Darensbourg, in *Inorganic Syntheses, Vol. 32*, John Wiley & Sons Inc, New York, **1998**, pp. 2-4.
[91] H. Gulyas, Z. Bacsik, A. Szollosy, J. Bakos, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, *348*, 1306-1310.
[92] T. Suarez, B. Fontal, M. Reyes, F. Bellandi, R. R. Contreras, A. Bahsas, G. Leon, P. Cancines, B. Castillo, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2004**, *82*, 317-324.
[93] W. A. Henderson, C. A. Streuli, *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82*, 5791-5794.

[94] R. C. Bush, R. J. Angelici, *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 681-686.
[95] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *Journal of the American Chemical Society* **1932**, *54*, 2721-2739.
[96] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *Journal of the American Chemical Society* **1932**, *54*, 4239-4247.
[97] R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 5083-5087.
[98] L. Lecomte, D. Sinou, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **1990**, *53*, 239-251.
[99] W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, W. Konkol, H. Bahrmann, *Journal of Organometallic Chemistry* **1990**, *389*, 85-101.
[100] B. Salvesen, J. Bjerrum, *Acta Chemica Scandinavica* **1962**, *16*, 735-748.
[101] H. Furkert, H. Schütt, *Ullmann's encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 12*, München-Berlin, **1960**.
[102] T. Thorpe, S. M. Brown, J. Crosby, S. Fitzjohn, J. P. Muxworthy, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 4503-4505.
[103] W. A. Herrmann, G. P. Albanese, R. B. Manetsberger, P. Lappe, H. Bahrmann, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1995**, *34*, 811-813.
[104] E. G. Kuntz, *Chemtech* **1987**, *17*, 570-575.
[105] M. R. Barton, Y. G. Zhang, J. D. Atwood, *Journal of Coordination Chemistry* **2002**, *55*, 969-983.
[106] T. Allman, R. G. Goel, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **1982**, *60*, 716-722.
[107] D. W. Allen, B. F. Taylor, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1982**, 51-54.
[108] M. N. Chevykalova, L. F. Manzhukova, N. V. Artemova, Y. N. Luzikov, I. E. Nifant'ev, E. E. Nifant'ev, *Russian Chemical Bulletin* **2003**, *52*, 78-84.
[109] R. Zurawinski, B. Donnadieu, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Organometallics* **2003**, *22*, 4810-4817.
[110] A. Muller, S. Otto, A. Roodt, *Dalton Transactions* **2008**, 650-657.
[111] F. Joo, M. T. Beck, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1975**, *2*, 257-263.
[112] F. Joo, J. Kovacs, A. C. Benyei, L. Nadasdi, G. Laurenczy, *Chemistry-a European Journal* **2001**, *7*, 193-199.
[113] B. T. Heaton, J. A. Iggo, C. Jacob, J. Nadarajah, M. A. Fontaine, R. Messere, A. F. Noels, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1994**, 2875-2880.
[114] L. Carlton, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2004**, *42*, 760-768.
[115] K. Wang, M. E. Goldman, T. J. Emge, A. S. Goldman, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *518*, 55-68.
[116] C. Larpent, R. Dabard, H. Patin, *Inorganic Chemistry* **1987**, *26*, 2922-2924.
[117] C. Larpent, F. B. L. Menn, H. Patin, *New Journal of Chemistry* **1991**, *15*, 361-366.
[118] C. Larpent, H. Patin, *Journal of Molecular Catalysis* **1990**, *61*, 65-73.
[119] T. Yoshida, T. Okano, K. Saito, S. Otsuka, *Inorganica Chimica Acta-Letters* **1980**, *44*, L135-L136.
[120] S. Oishi, *Journal of Molecular Catalysis* **1987**, *39*, 225-232.
[121] E. S. D. Duane R. Kirklin, *J. Chem. Termodynamics* **1988**, *20*, 743-754.
[122] *CRC Handbook of Chemistry and Physics - online Edition*, **2011**.
[123] C. Gimbert, M. Moreno-Manas, E. Perez, A. Vallribera, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8305-8310.
[124] J. S. Depue, D. B. Collum, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 5518-5524.

[125] J. S. Depue, D. B. Collum, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 5524-5533.
[126] G. M. Kosolapoff, *Journal of the American Chemical Society* **1948**, *70*, 1971-1972.
[127] E. V. Matveeva, P. V. Petrovskii, I. L. Odinets, *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 6129-6133.
[128] S. Özkar, R. G. Finke, *Langmuir* **2003**, *19*, 6247-6260.
[129] S. Özkar, R. G. Finke, G. Richard, *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, *689*, 493-501.
[130] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. Basics*, Springer, **2009**.
[131] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM), Vol. 1.0*, ASM International ®, Materials Park, Ohio, USA, **2007/8**.
[132] K. S. Weddle, J. D. Aiken, R. G. Finke, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 5653-5666.
[133] S. Toppinen, T. K. Rantakyla, T. Salmi, J. Aittamaa, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, *35*, 1824-1833.
[134] M. V. Sidyakin, A. N. Cholodovitch, E. A. Ivanov, S. I. Reshetnikov, A. N. Startsev, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2002**, *77*, 287-292.
[135] J. L. Pellegatta, C. Blandy, V. Colliere, R. Choukroun, B. Chaudret, P. Cheng, K. Philippot, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *178*, 55-61.
[136] X. D. Mu, J. Q. Meng, Z. C. Li, Y. Kou, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 9694-9695.
[137] M. J. Jacinto, P. K. Kiyohara, S. H. Masunaga, R. F. Jardim, L. M. Rossi, *Applied Catalysis a-General* **2008**, *338*, 52-57.
[138] B. A. Kakade, S. Sahoo, S. B. Halligudi, V. K. Pillai, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 13317-13319.
[139] W. Romanowski, *Surface Science* **1969**, *18*, 373-388.
[140] A. Radi, D. Pradhan, Y. Sohn, K. T. Leung, *Acs Nano* **2010**, *4*, 1553-1560.
[141] K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. D. Yang, G. A. Somorjai, *Nano Letters* **2007**, *7*, 3097-3101.
[142] C. Kim, H. Lee, *Catalysis Communications* **2009**, *11*, 7-10.
[143] K. Kinoshita, *Journal of the Electrochemical Society* **1990**, *137*, 845-848.
[144] J. M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, J. L. Moran-Lopez, *Nanostructured Materials* **1997**, *8*, 269-287.
[145] D. X. Cao, A. Wieckowski, J. Inukai, N. Alonso-Vante, *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, *153*, A869-A874.
[146] C. Jin, W. Xia, T. C. Nagaiah, J. S. Guo, X. X. Chen, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 7186-7193.
[147] C. Jin, T. C. Nagaiah, W. Xia, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, *Chemistry & Sustainability, Energy & Materials* **2011**, online Ausgabe.
[148] A. F. Gulla, L. Gancs, R. J. Allen, S. Mukerjee, *Applied Catalysis a-General* **2007**, *326*, 227-235.
[149] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, **2001**.
[150] K. J. J. Mayrhofer, Dissertation, Technische Universität (Wien), **2005**.
[151] C. Pallotta, N. R. Detacconi, A. J. Arvia, *Electrochimica Acta* **1981**, *26*, 261-273.
[152] P. Zelenay, G. Horanyi, C. K. Rhee, A. Wieckowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1991**, *300*, 499-519.
[153] L. Salgado, G. Trejo, Y. Meas, T. Zayas, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2006**, *10*, 230-235.

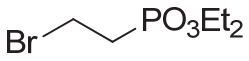
[154] H. A. Laitinen, C. G. Enke, *Journal of the Electrochemical Society* **1960**, *107*, 773-781.
[155] P. Stonehart, H. A. Kozlowska, B. E. Conway, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **1969**, *310*, 541-563.
[156] L. D. Burke, J. K. Casey, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1990**, *94*, 931-937.
[157] J. Rossmeisl, G. S. Karlberg, T. Jaramillo, J. K. Norskov, *Faraday Discussions* **2008**, *140*, 337-346.
[158] P. W. Voorhees, *Journal of Statistical Physics* **1985**, *38*, 231-252.
[159] A. Imre, D. L. Beke, E. Gontier-Moya, I. A. Szabo, E. Gillet, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2000**, *71*, 19-22.
[160] P. Dagtepe, V. Chikan, *Journal of Physical Chemistry C*, *114*, 16263-16269.
[161] W. Vielstich, *Fresenius Zeitschrift Für Analytische Chemie* **1960**, *173*, 84-87.
[162] L. Landau, B. Levich, *Acta Physicochimica Urss* **1942**, *17*, 42-54.
[163] B. Levich, *Acta Physicochimica Urss* **1942**, *17*, 257-307.
[164] K. J. J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N. M. Markovic, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 3181-3188.
[165] E. P. J. Mallens, J. Hoebink, G. B. Marin, *Journal of Catalysis* **1997**, *167*, 43-56.
[166] J. Greeley, J. Rossmeisl, A. Hellman, J. K. Norskov, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **2007**, *221*, 1209-1220.
[167] P. Nolte, A. Stierle, N. Y. Jin-Phillipp, N. Kasper, T. U. Schulli, H. Dosch, *Science* **2008**, *321*, 1654-1658.
[168] M. Inaba, M. Ando, A. Hatanaka, A. Nomoto, K. Matsuzawa, A. Tasaka, T. Kinumoto, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 1632-1638.
[169] K. J. J. Mayrhofer, J. C. Meier, S. J. Ashton, G. K. H. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, M. Arenz, *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 1144-1147.
[170] K. J. J. Mayrhofer, K. Hartl, V. Juhart, M. Arenz, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 16348-16349.
[171] D. S. Strmcnik, P. Rebec, M. Gaberscek, D. Tripkovic, V. Stamenkovic, C. Lucas, N. M. Markovic, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 18672-18678.
[172] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, B. N. Grgur, P. N. Ross, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *467*, 157-163.
[173] N. M. Markovic, P. N. Ross, *Surface Science Reports* **2002**, *45*, 121-229.
[174] H. G. Becker, *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*, Barth, Dt. Verl. d. Wiss., **1993**.
[175] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 7512-7515.
[176] J. A. Griffith, D. J. McCauley, R. E. Barrans, A. W. Herlinger, *Synthetic Communications* **1998**, *28*, 4317-4323.
[177] K. J. J. Mayrhofer, S. J. Ashton, J. Kreuzer, M. Arenz, *International Journal of Electrochemical Science* **2009**, *4*, 1-8.
[178] K. J. J. Mayrhofer, G. K. H. Wiberg, M. Arenz, *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, *155*, P1-P5.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Doktorarbeit eigenständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Ein Promotionsversuch ist von mir noch nicht unternommen worden.

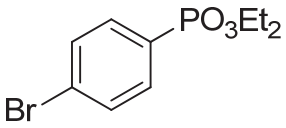


Düsseldorf, den 09.05.2011

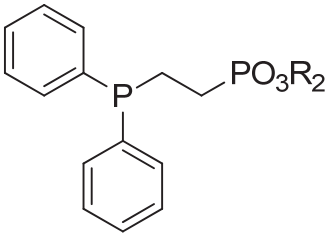
Übersicht wichtiger Verbindungen



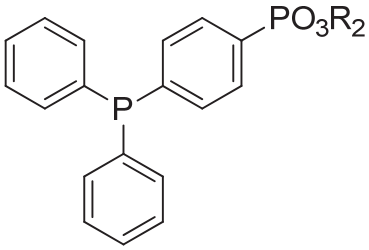
1a



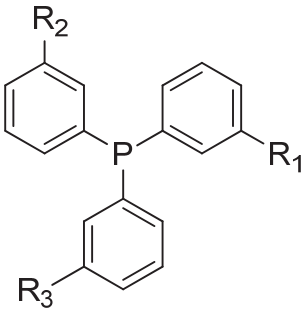
2a



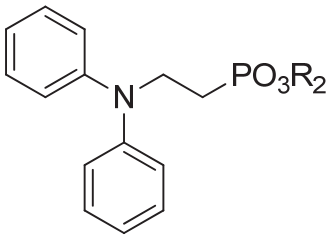
1b: R = Et
1c: R = Na



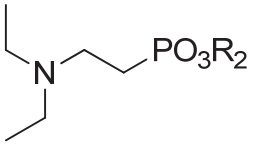
2b: R = Et
2c: R = Na



4a: R_1 = SO_3Na, R_2,R_3 = H
5a: R_1,R_2 = SO_3Na, R_3 = H
6a: R_1, R_2, R_3 = SO_3Na



7a: R = Et
7b: R = Na



8a: R = Et
8b: R = Na