

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

Liganden zur Stabilisierung von
Palladium-Nanoclustern
Komplexbildung, Clustersynthese und Katalyse



vorgelegt von

STEFFEN ALFS

aus Gladbeck

Düsseldorf, im März 2012

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

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF.

Referent: Prof. Dr. Dr. W. Kläui

Korreferenten: Prof. Dr. C. Ganter

Prof. Dr. J. Roll

Tag der mündlichen Prüfung: 25.04.2012

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von Oktober 2007 bis November 2011 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl I: Bioanorganische Chemie und Katalyse der HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. Kläui ausgeführt. Zusätzliche Arbeiten wurden in der Zeit von Oktober 2010 bis November 2011 im Labor für Metallorganische Chemie des Fachbereichs Wirtschaftsingenieurwesen der Fachhochschule Gelsenkirchen / Standort Recklinghausen unter der Leitung von Prof. Dr. J. Roll durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Kongressbeiträge:

S. Alfs, W. Kläui, J. Roll, W. Meyer-Zaika, *Phosphine ligands for the stabilization of water-soluble palladium-nanoclusters*, **2011**, Symposium on Cooperative Effects in Chemistry, Münster, Deutschland.

Publikation (in Vorbereitung):

A. Karschin, S. Alfs, P.C. Kunz, K.J.J. Mayhofer, J. Roll, W. Meyer-Zaika, W. Frank, W. Kläui, *Synthesis of Rh(0)- and Pd(0)-nanoparticles with the water soluble ligand sodium (2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphonate*

Für Lara, Jule und Ina

*“And so even though we face the difficulties of today and tomorrow,
I still have a dream”*

Dr. Martin Luther King Jr.

Danksagung

Ich danke besonders Herrn Prof. Dr. Dr. W. Kläui dafür, dass ich die interessante und spannende Themenwelt der Nanopartikel in seinem Arbeitskreis erforschen konnte. Die Diskussionen mit ihm und seine hilfreichen Ratschläge haben stets dazu beigetragen, die vorliegende Doktorarbeit ein Stück näher zu einem erfolgreichen Abschluss zu führen. Ferner danke ich ihm für die Zulassung zur Doktorandenlaufbahn nach meinem FH-Studium.

Mein herzlicher Dank gilt außerdem Herrn Prof. Dr. C. Ganter für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. J. Roll für die Betreuung während meiner Praxisphase und Diplomarbeit im Rahmen meines Studiums an der Fachhochschule Gelsenkirchen. Außerdem danke ich Herrn Roll für sein Engagement bei der Suche nach einer geeigneten Doktorandenstelle, für seine Unterstützung während meiner Promotionsphase und für die Übernahme des Korreferats.

Dank gilt weiterhin Prof. Dr. C. Janiak dafür, dass ich meine Studien an seinem Institut weiterführen konnte.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises AC I für die freundliche Atmosphäre während meiner Zeit als Promovend. Ein besonderer Dank gilt Frau Dr. Julija Glöckler, Frau Dr. Mareike Richter und Herrn Dr. Arndt Karschin für die freundliche Büroatmosphäre über die Jahre.

Ich danke Herrn Dr. W. Peters für die Beratung hinsichtlich aufgekommener NMR-spektroskopischer Fragen und Herrn P. Behm für die Vielzahl der aufgenommenen NMR-Spektren. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn D. Frunzke, Herrn R. Bürgel, Herrn Dr. P. Tommes und Herrn A. Mundt für die Aufnahme zahlreicher IR- und Massenspektren und für die Unterstützung hinsichtlich der Labortechnik.

Außerdem möchte ich Herrn Dr. W. Meyer-Zaika von der Universität Duisburg-Essen für die Anfertigung diverser TEM-Aufnahmen danken, ohne die die Clusternachweise nicht möglich gewesen wären.

Ich danke meinen Eltern für das Vertrauen, mir in jeder Phase meines Lebens den Freiraum gelassen zu haben, das zu tun, was ich für richtig hielt.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Düsseldorf, den 19.03.2012

Steffen Alfs

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden wasserlösliche Liganden synthetisiert und zur Stabilisierung von Palladium(0)-Nanoclustern eingesetzt. Die erfolgreich in wässriger Lösung gebildeten Pd(0)-Cluster sollten eine gute Stabilität und eine enge Größenverteilung aufweisen, aber auch katalytisch aktiv sein. Außerdem wurde die Stabilisierung der Pd(0)-Cluster untersucht, wobei die Bildung von Pd-Chelatkomplexen in den Fokus rückte.

Am Anfang dieser Arbeit stand die Synthese von Pd(0)-Nanoclustern unter Verwendung des Liganden $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{ONa})_2$ (**1**). Es wurden Cluster ausgehend von Na_2PdCl_4 und **1** in Wasser durch Einsatz von Wasserstoffgas als Reduktionsmittel erzeugt. Der Clusternachweis erfolgte mittels TEM-Aufnahmen. Durch Variation des Metall/Ligand-Verhältnisses und des applizierten Wasserstoffdrucks konnten Erkenntnisse bezüglich der Clusterstabilität und -größe gewonnen werden.

Als Stabilisator dieser Cluster konnte der Chelatkomplex $\text{cis-Na}_2[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\}_2]$ (**Pd-P₁**) identifiziert werden, welcher sich instantan in wässrigen Lösungen aus **1** und Na_2PdCl_4 bildet. Es war auch möglich, Pd(0)-Cluster aus **Pd-P₁** und Na_2PdCl_4 zu synthetisieren.

Durch Einsatz von 1,4-Dibrombutan wurde der Ligand $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{ONa})_2$ (**2**) synthetisiert und ebenfalls erfolgreich zur Clusterbildung eingesetzt. Des Weiteren wurden die Sulfonat- und Carbonsäure-Analoga $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$ (**3**) und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (**5**) hergestellt. Auch diese Liganden waren in der Lage, Cluster zu stabilisieren. Schließlich wurden die entsprechenden Oxide (**6a-d**) der Liganden dargestellt und hinsichtlich ihrer stabilisierenden Wirkung bei der Clusterbildung untersucht. Es zeigte sich, dass fast alle Oxide eine Stabilisierung der Pd(0)-Nanocluster bewirkten. Einzig das Sulfonat-Oxid **6c** wies keine stabilisierenden Eigenschaften auf.

Neben der Clusterbildung wurden auch die entsprechenden Chelatkomplexe der Liganden untersucht. Es war möglich, die Komplexe $\text{cis-}[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\text{H}\}_2]$ (**Pd-P₂**), $\text{cis-}[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\}_2]$ (**Pd-S**) und $\text{cis-}[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{COO}\}_2]$ (**Pd-C**) gezielt zu synthetisieren und ihre Kristallstrukturen zu bestimmen.

Zum Test der katalytischen Aktivität der Clusterlösungen wurde als Modellreaktion die Hydrierung von 1-Hexen durchgeführt.

Die Chelatkomplexe **Pd-P₂**, **Pd-S** und **Pd-C** wurden bei C-C-Kupplungsreaktionen nach Heck eingesetzt.

Summary

Within the scope of this thesis water-soluble ligands were synthesized and employed for the stabilization of palladium(0)-nanoclusters. The Pd(0)-clusters, which were successfully formed in aqueous solution, should exhibit a good stability and a narrow size distribution beside being catalytically active. Furthermore the way of stabilization was investigated, whereas it was focused on the formation of Pd chelate complexes.

First, the synthesis of Pd(0)-clusters was carried out by using the ligand $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{ONa})_2$ (**1**). Clusters were generated starting from Na_2PdCl_4 and **1** in water employing hydrogen as a reducing agent. The evidence of cluster formation was provided via TEM imaging. Insights concerning the stability and size of the clusters were obtained by variation of the metal/ligand ratio and the applied hydrogen pressure.

The chelate complex $\text{cis-Na}_2[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\}_2]$ (**Pd-P₁**), which is formed instantaneously from **1** and Na_2PdCl_4 in aqueous solution, was identified as the stabilizing agent of these clusters. It was also possible to synthesize Pd(0)-clusters starting from **Pd-P₁** and Na_2PdCl_4 .

By using 1,4-dibromobutane the ligand $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{ONa})_2$ (**2**) was synthesized and successfully employed to form clusters. Furthermore the sulfonate- and carboxylic-analogs $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$ (**3**) and $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (**5**) were prepared. These ligands were also able to stabilize clusters. Finally, the related oxides (**6a-d**) of the ligands were synthesized and investigated regarding their stabilizing effect in the formation of clusters. It was shown, that nearly all of the oxides provided a stabilization of Pd(0)-nanoclusters. Only the sulfonate-oxide **6c** did not exhibit stabilizing properties.

Beside cluster formation, the corresponding chelate complexes of the ligands were investigated. It was possible to synthesize the complexes $\text{cis-}[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\text{H}\}_2]$ (**Pd-P₂**), $\text{cis-}[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\}_2]$ (**Pd-S**) and $\text{cis-}[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{COO}\}_2]$ (**Pd-C**) and to determine their crystal structure.

As a model reaction, the hydrogenation of 1-hexene was carried out in order to check the catalytic activity of the cluster solutions.

The chelate complexes **Pd-P₁**, **Pd-S** and **Pd-C** were utilized in the carbon-carbon coupling reaction according to *Heck*.

Abkürzungsverzeichnis

d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DPPBP ^{Na}	4-Diphenylphosphanobutyldinatriumphosphonat
DPPEP ^{Na}	2-Diphenylphosphanoethylidinatriumphosphonat
DPPPP ^{Na}	3-Diphenylphosphanopropylidinatriumphosphonat
EI	engl. electronic impact
ESI	engl. electrospray ionization
eV	Elektronenvolt
FAB	engl. fast atom bombardment
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
GC	Gaschromatographie
GCE	Glaskohlenstoffelektrode
HRTEM	engl. high resolution transmission electron microscopy
Hz	Hertz
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
L	Ligand
[M]/[L]	Metall/Ligand-Verhältnis
M	Molare Masse, molar oder Metall
m	Multipllett
m _{Pd}	Masse Palladium
MS	Massenspektrometrie
n	Stoffmenge
N _A	Avogadro-Konstante
NMR	engl. nuclear magnetic resonance
ν	Resonanzfrequenz
ϕ	Dieder- oder Torsionswinkel
q	Quartett
R	beliebiger organischer Substituent
ρ	Dichte
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt

t	Triplett oder Zeit
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
THF	Tetrahydrofuran
TOF	engl. turnover frequency
TPPMP	Triphenylphosphanomonophosphonat
TPPTS	<i>meta</i> -Triphenylphosphanonatriumtrisulfonat

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
1.	Nanowissenschaft und Nanotechnologie	1
2.	Nanopartikel, Cluster und Kolloide	1
3.	Geschichte der Metallcluster und -kolloide	2
4.	Synthese von Metallclustern	3
5.	Stabilisierungsmodelle von Metallcluster	4
5.1.	Sterisches Stabilisierungsmodell	4
5.2.	Elektrostatistisches Stabilisierungsmodell	5
5.3.	Elektrosterisches Stabilisierungsmodell	6
6.	Anwendung von Palladium(0)-Clustern	7
B	Ergebnisse und Diskussion	9
1.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit Diphenylphosphanophosphonaten	9
1.2	Darstellung der Diphenylphosphanoalkyldinatriumphosphonate 1 und 2	10
1.3	NMR-spektroskopische Daten der Diphenylphosphanoalkyldinatriumphosphonate und ihrer Derivate	12
1.4.	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Beobachtung von DPPEP ^{Na} (1) in wässriger Lösung bei Absenkung des pH-Wertes	13
1.5.	Koordination von DPPEP ^{Na} (1) an Palladium(II)	16
1.6.	Darstellung von <i>cis</i> -Na ₂ [Pd{Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PO ₃ } ₂] (Pd-P₁)	17
1.7.	Strukturaufklärung des Komplexes <i>cis</i> -Na ₂ [Pd{Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PO ₃ } ₂] (Pd-P₁)	17
1.7.1.	Darstellung und Bestimmung der Kristallstruktur des Komplexes <i>cis</i> -[Pd{Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PO ₃ H}]} (Pd-P₂)	29
1.8.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit den Liganden 1 , 2 und Komplexen Pd-P₁ und Pd-P₂	30
1.8.1.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit Ligand 1	31
1.8.2.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit den Komplexen Pd-P₁ und Pd-P₂	42
1.8.3.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit Ligand 1 ohne Wasserstoff	44
1.8.4.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit Ligand 2	48

2.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit Diphenyl- und Triphenylphosphano-	51
	sulfonaten	
2.1.	Darstellung von 2-Diphenylphosphanoethylnatriumsulfonat (3)	51
2.2.	Darstellung und Bestimmung der Kristallstruktur des Komplexes <i>cis</i> - [Pd{Ph ₂ P(CH ₂) ₂ SO ₃ } ₂] (Pd-S)	53
2.3.	Synthese von Natrium-3-(diphenylphosphano)benzolsulfonat (4)	55
2.4.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit Ligand 3 und 4	56
3.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit Diphenylphosphanocarbonsäure	58
3.1.	Darstellung von 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäure (5)	58
3.2.	Darstellung und Bestimmung der Kristallstruktur des Komplexes <i>cis</i> -[Pd{Ph ₂ P(CH ₂) ₂ COO} ₂] (Pd-C)	60
3.3.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit Ligand 5	61
4.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit Phosphanoxiden	63
4.1.	Darstellung der Diphenylphosphanoxid-Liganden 6a-d	63
4.2.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit den Phosphanoxiden 6a-6d	64
5.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit Liganden ohne Phosphan-Donor-	
	zentrum	66
5.1.	Darstellung von 1,4-Butylbisphosphonsäuredinatriumphosphonat 7	66
5.2.	Darstellung von Triphenylpropyldinatriumphosphonat (TPPrP ^{Na}) 8	67
5.3.	Darstellung von Amino-Phosphonat 9 und 10	68
5.4.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit den Phosphonaten 7, 8, 9 und 10	68
6.	Stabilisierung der Palladium(0)-Cluster	70
7.	Anwendungen in der Katalyse	75
7.1.	Pd(0)-Cluster in der wässrigen Zweiphasenkatalyse	75
	7.1.1. Hydrierung von 1-Hexen mittels Pd(0)-Clustern	76
7.2.	Anwendung der Chelatkomplexe in der <i>Heck</i> -Reaktion	79
C	Zusammenfassung und Ausblick	83
D	Experimenteller Teil	86
1.	Allgemeines	86
1.1.	Arbeitstechniken	86
1.2.	Lösungsmittel und Chemikalien	86
1.3.	Analytik	86
2.	Synthese der Liganden	88

2.1.	Synthese von 2-Diphenylphosphanoethyl dinatriumphosphonat (1)	88
2.1.1.	Synthese von 2-Bromethylphosphonsäurediethylester (1a)	88
2.1.2.	Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylphosphonsäure-diethylester (1b)	89
2.1.3.	Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylphosphonsäure-bis(trimethylester) (1c)	90
2.1.4.	Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylphosphonsäure (1d)	91
2.1.5.	Synthese von 2-Diphenylphosphanoethyl dinatriumphosphonat (1)	92
2.2.	Synthese von 4-Diphenylphosphanoethyl dinatriumphosphonat (2)	93
2.2.1.	Synthese von 4-Brombutylphosphonsäurediethylester (2a)	93
2.2.2.	Synthese von 4-Diphenylphosphanobutylphosphonsäure-diethylester (2b)	94
2.2.3.	Synthese von 4-Diphenylphosphanoethyl dinatriumphosphonat (2)	95
2.3.	Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylnatriumsulfonat (3)	96
2.4.	Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäure (5)	97
2.4.1.	Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäure-ethylester (5a)	97
2.4.2.	Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäure (5)	98
2.5.	Synthese der Phosphanoxide	99
2.5.1.	Synthese von 2-Diphenylphosphanoxid ethyldinatriumphosphonat (6a)	99
2.5.2.	Synthese von 4-Diphenylphosphanoxid butyldinatriumphosphonat (6b)	100
2.5.3.	Synthese von 2-Diphenylphosphanoxid ethylnatriumsulfonat (6c)	101
2.5.4.	Synthese von 2-Diphenylphosphanoxid ethylcarbonsäure (6d)	102
2.6.	Synthese von 1,4-Butylbisphosphonsäuredinatriumphosphonat (7)	103
2.6.1.	Synthese von 1,4-Butylbisphosphonsäurediethylester (7a)	103
2.6.2.	Synthese von 1,4-Butyldiphosphonsäure (7b)	104
2.6.3.	Synthese von 1,4-Butylbisphosphonsäuredinatriumphosphonat (7)	105
3.	Synthese der Palladium-Komplexe	106
3.1.	Synthese von <i>cis</i> -Na ₂ [Pd{Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PO ₃] ₂] (Pd-P₁)	106
3.2.	Synthese von <i>cis</i> -[Pd{Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PO ₃ H] ₂] (Pd-P₂)	107

3.3.	Synthese von <i>cis</i> -[Pd{Ph ₂ P(CH ₂) ₂ SO ₃ } ₂] (Pd-S)	108
3.4.	Synthese von <i>cis</i> -[Pd{Ph ₂ P(CH ₂) ₂ COO} ₂] (Pd-C)	109
4.	Synthese der Pd(0)-Nanocluster	110
4.1.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit Phosphanophosphonaten	110
4.1.1.	Clustersynthese mit Ligand 1 bei [M]/[L] = 1, 3 oder 5	110
4.1.2.	Clustersynthese mit Ligand 1 bei 20 bar H ₂ -Druck	110
4.1.3.	Clustersynthese mit Ligand 1 ohne Wasserstoff	110
4.1.4.	Clustersynthese mit Ligand 2	111
4.2.	Clustersynthese mit den Komplexen Pd-P₁ und Pd-P₂	111
4.3.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit Phosphanosulfonaten	111
4.3.1.	Clustersynthese mit Ligand 3	111
4.3.2.	Versuch der Clustersynthese mit Ligand 4	112
4.4.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit Phosphanocarbonsäure 5	112
4.5.	Synthese von Pd(0)-Clustern mit Diphenylphosphanoxiden	112
4.5.1.	Clustersynthese mit den Oxiden 6a und 6b	112
4.5.2.	Versuch der Clustersynthese mit Oxid 6c	112
4.5.3.	Clustersynthese mit Oxid 6d	113
4.6.	Versuch der Clustersynthese mit den Liganden 7, 8, 9 und 10	113
5.	Katalysen	114
5.1.	Hydrierung von 1-Hexen in der Zweiphasenkatalyse	114
5.2.	<i>Heck</i> -Reaktion	114
6.	Kristallisationsansätze und Kristallstrukturdaten	115
6.1.	Kristallisation von 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäure (5)	115
6.2.	Kristallisation von <i>cis</i> -[Pd{Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PO ₃ H} ₂] (Pd-P₂)	115
6.3.	Kristallisation von <i>cis</i> -[Pd{Ph ₂ P(CH ₂) ₂ SO ₃ } ₂] (Pd-S)	115
6.4.	Kristallisation von <i>cis</i> -[Pd{Ph ₂ P(CH ₂) ₂ COO} ₂] (Pd-C)	115
6.5.	Kristallstrukturdaten von 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäure (5)	116
6.6.	Kristallstrukturdaten von <i>cis</i> -[Pd{Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PO ₃ H} ₂] (Pd-P₂) x 2 (CH ₃) ₂ CO x 1.5 EtOH	117
6.7.	Kristallstrukturdaten von <i>cis</i> -[Pd{Ph ₂ P(CH ₂) ₂ SO ₃ } ₂] (Pd-S) x H ₂ O	118
6.8.	Kristallstrukturdaten von <i>cis</i> -[Pd{Ph ₂ P(CH ₂) ₂ COO} ₂] (Pd-C) x 3 MeOH	119
E	Literaturverzeichnis	120
F	Substanzen und Nummerierungen	126

A Einleitung

1. Nanowissenschaft und Nanotechnologie

Der Begriff Nano leitet sich von dem griechischen Wort „nānnos“ ab und bedeutet so viel wie Zwerg.^[1] Schon vor der Prägung der Disziplinen Nanowissenschaft und Nanotechnologie war das Präfix Nano in den Naturwissenschaften ein geläufiger Begriff. Es beschreibt den milliardsten Teil (10^{-9}) einer Maßeinheit. Die Nanowissenschaft bzw. Nanotechnologie beschäftigt sich also mit dem Studium sehr kleiner Objekte und deren Herstellung oder Veränderung. Diese Objekte weisen in mindestens einer Dimension eine Größenordnung von 1 bis 100 Nanometer (nm) auf.^[2] Um eine Vorstellung dieser Größendimension zu bekommen: das menschliche Haar hat etwa einen Durchmesser von 100000 nm.^[3]

Der wohl bekannteste Pionier der „Nanowelt“, *Richard Feynman*, veröffentlichte 1960 seinen zukunftsweisenden Artikel „*There's Plenty of Room at the Bottom*“ und inspirierte so zahlreiche Wissenschaftler, ihren Fokus auf Miniaturisierung und der Herstellung definierter mikroskopischer Strukturen zu legen.^[4] Für die Forschung sind nanoskalige Strukturen besonders interessant, da sie im Vergleich zu der klassischen Festkörperstruktur veränderte optische, magnetische und elektronische Eigenschaften aufweisen.^[5-7] Dies ist auf die Zunahme von quantenphysikalischen Effekten bei sukzessiver Verkleinerung der Materie zurückzuführen, wobei die klassische Physik nicht mehr ausreicht, um beobachtete Eigenschaften zu erklären.^[8]

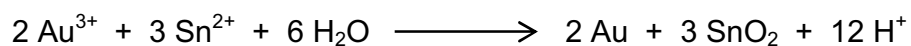
2. Nanopartikel, Cluster und Kolloide

Wenn man von Nanopartikeln spricht, handelt es sich schlichtweg um Teilchen, deren Größe im Nanometerbereich liegt. Cluster hingegen definieren sich als Spezies, „[...] die eine endliche Gruppe von Metallatomen enthalten, welche vollständig, hauptsächlich oder wenigstens zu einem wesentlichen Anteil durch direkte Bindungen zwischen den Metallatomen zusammengehalten werden, wobei einige Nichtmetallatome mit dem Cluster eng assoziiert sein können.“ oder als „[...] eine Gruppe von drei oder mehr Atomen, von denen jedes mit mindestens zwei anderen Atomen der Gruppe durch chemische Bindungen verknüpft ist.“^[9, 10] Wächst der Durchmesser solcher Partikel hingegen auf über 10 nm an, bezeichnet man sie als Kolloide. Der Begriff Kolloid (griech.

kolla = Leim) wurde schon 1861 von *Graham* und 1907 von *Ostwald* geprägt.^[11-13] Als Kolloide bezeichnet man sehr fein verteilte Partikel in einer anderen Phase, die über lange Zeiträume keine Separation zeigen.

3. Geschichte der Metallcluster und -kolloide

Die Geschichte der Kolloide geht weit in die Vergangenheit der Menschheit zurück. Zwar war den damaligen Zeitgenossen nicht bewusst, dass sie Metalle in kolloider Form verwendeten. Trotzdem erfreute sich deren Verarbeitung einer allgemeinen Beliebtheit. So wurden schon in der Antike Metallkolloide zum Färben von Glas oder Keramik eingesetzt.^[14] 1663 beschrieb *Cassius* die Herstellung von „Goldpurpur“, einem Farbpigment, welches durch Reduktion von Gold(III)chlorid mittels Zinn(II)chlorid in wässriger Lösung hergestellt wird.^[15] Auch hier war allerdings nicht geläufig, dass es sich bei dem Produkt um kolloidales Gold handelt.



Schema 1: Die Synthese von kolloidalem Gold nach *Cassius*.^[15]

1857 veröffentlichte *Faraday* einen wegweisenden Artikel, in dem er die rubinrote Farbe von Goldlösungen der Bildung von kleinen, metallischen Goldpartikeln zuschrieb.^[16, 17] Die Bildung dieser Partikel erfolgte durch Reduktion von NaAuCl_4 mittels Phosphor. Beinahe 100 Jahre später belegten TEM-Untersuchungen der nach *Faradays* Syntheseroute hergestellten rubinroten Lösungen, dass es sich tatsächlich um Goldkolloide handelt.^[18]

Heute ist die Synthese und Charakterisierung von Nanopartikel ein Gebiet, auf dem zahlreiche Forschungsgruppen tätig sind. Anfang des 21. Jahrhunderts war ein exponentielles Wachstum an Publikationen über Nanopartikel feststellbar.^[19] Das größte Anliegen dieser Veröffentlichungen war die Verbesserung der katalytischen Aktivität und des Verständnisses von Katalysemechanismen.^[20, 21]

Nanopartikel lassen sich aus einer Vielzahl von Metallen synthetisieren. Es lässt sich aber zusammenfassend sagen, dass heutzutage hauptsächlich die Elemente der 8. bis 11. Nebengruppe erforscht werden, da die katalytischen Eigenschaften dieser Spezies von hohem Interesse sind.

4. Synthese von Metallclustern

Es gibt zwei unterschiedliche Wege, um Metallcluster herzustellen. Zum einen ist es möglich die physikalische Zerkleinerung von großen Metallpartikeln durchzuführen. Durch die mechanische Zerkleinerung und anschließender Zugabe von stabilisierenden Substanzen erhält man Clusterlösungen, die keine erneute Koagulation zeigen.^[22] Diese Art der Clustersynthese wird auch als „Top-down-Methode“ bezeichnet.

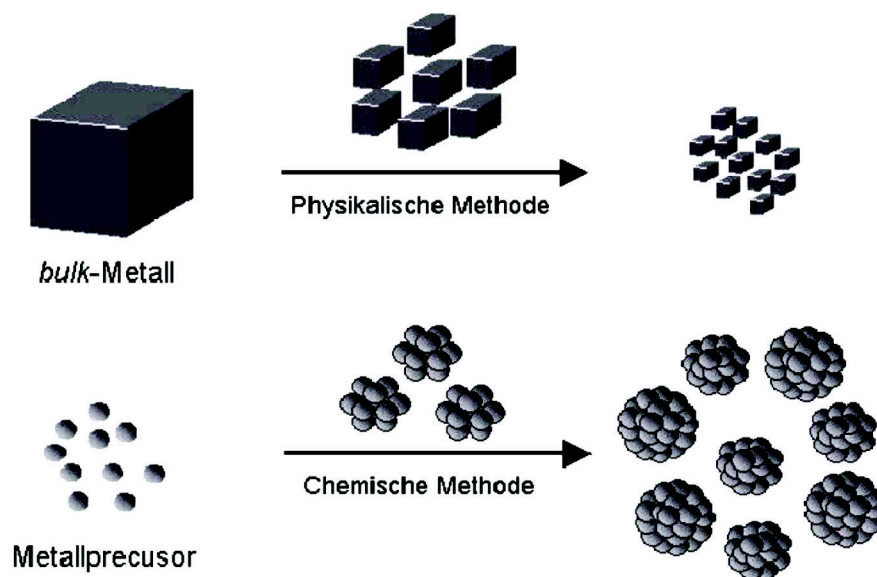


Abbildung 1: „Top-down-„ und „Bottom-up-Methode“ zur Synthese von Metallclustern.^[23]

Die Alternative zur „Top-down-Methode“ ist die chemische Synthese von Metallclustern. Hierbei werden ausgehend von einzelnen Atomen, die sich zusammenlagern, Nanopartikel erzeugt. Die gängigsten Vorgehensweisen sind die Reduktion von Metallsalzen und elektrochemische Darstellungsverfahren. Die chemische Herstellung von Metallclustern wird auch als „Bottom-up-Methode“ bezeichnet.

Metallatome haben häufig die Tendenz, sich in einer dichtesten Kugelpackung zu organisieren. So haben sie bei der Clusterbildung nach der „Bottom-up-Methode“ die Möglichkeit, sich zu sogenannten „Full-shell-Clustern“ zusammenzufügen. Diese Metallcluster haben stets abgeschlossene Schalen und nehmen aufgrund der perfekten Geometrie ein lokales energetisches Minimum ein und besitzen somit eine erhöhte Stabilität.^[24] „Full-shell-Cluster“ sind geometrisch betrachtet Kuboktaeder mit kubisch dichtester oder hexagonal dichtester Packung.^[25] Die Anzahl der Metallatome der „Full-

„shell-Cluster“ nennt man „Magische Zahl“.^[24] In Abbildung 2 sind die „Full-shell-cluster“ mit der Schalenanzahl $v = 1$ bis 5 dargestellt.

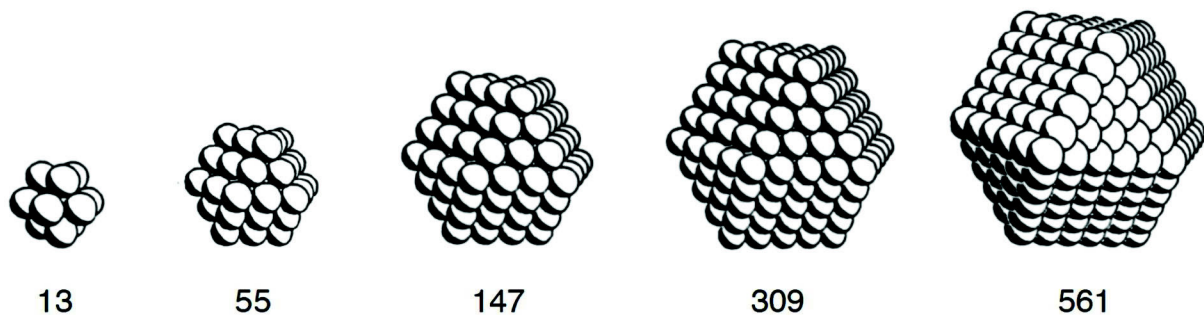


Abbildung 2: „Full-shell-cluster“ mit der Schalenanzahl $v = 1$ bis 5 und ihre „Magischen Zahlen“.^[26-30]

Bereits synthetisierte und charakterisierte „Full-shell-cluster“ mit $v = 1, 2, 4$ und 5 sind in der Literatur von *Schmid* und *Albano et al.* beschrieben.^[27-30]

5. Stabilisierungsmodelle von Metallclustern

Durch die Erzeugung von vielen kleinen Metallpartikeln schafft man eine Oberfläche, die in Relation zu dem entsprechenden „bulk“-Metall um ein Vielfaches größer ist. Damit einher geht die Vergrößerung der Oberflächenenergie, wodurch ein thermodynamisch ungünstiger Zustand entsteht.^[31] Die Metallcluster haben das Bestreben sich zusammenzuschließen, um durch die damit verbundene Oberflächenverkleinerung ein thermodynamisch favorisiertes Energieniveau zu erreichen. Um dies zu vermeiden und die Metallcluster vor Agglomeration zu schützen, ist der Einsatz von geeigneten Stabilisatoren von Nöten. Die Funktionsweise dieser Stabilisatoren wurde versucht mittels Stabilisierungsmodellen zu erklären und wird im Folgenden erörtert.

5.1. Sterisches Stabilisierungsmodell

Bei der sterischen Stabilisierung wird der Oberflächenkontakt der Metallcluster durch die Ausbildung einer sterisch anspruchsvollen Schutzhülle aus Molekülen verhindert. Die Stabilisierung kann auf zwei verschiedenen thermodynamische Effekte zurückgeführt werden.^[32]

Nähern sich zwei Cluster an, kommt es ab einem gewissen Abstand zur Durchdringung der Schutzhüllen, wodurch die Beweglichkeit der adsorbierten Stabilisatormoleküle eingeschränkt wird. Dadurch tritt ein Verlust an Entropie ein. Dies widerspricht dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und ist somit energetisch ungünstig.

Ferner führt das Durchdringen der Stabilisatormoleküle zu einem Anstieg der lokalen Molekülkonzentration, die durch eine vom Lösungsmittel ausgeübte osmotische Kraft wieder abgebaut wird. Dies geschieht, indem sich Lösungsmittelmoleküle zwischen die Stabilisatormoleküle einschieben und eine Trennung der Cluster bewirken.

Zur sterischen Stabilisierung von Metallclustern verwendete Reagenzien sind Polymere, Oligomere, Tenside, Zeolithe, Phosphane und Donor-Solventien.^[28, 33-35]

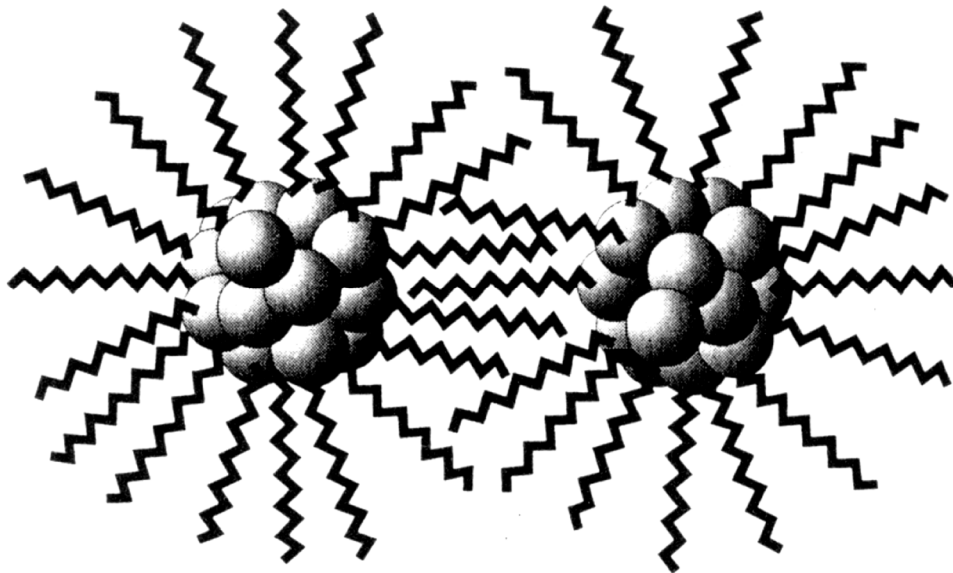


Abbildung 3: Darstellung des sterischen Stabilisierungsmodells.^[23, 32]

5.2. Elektrostatisches Stabilisierungsmodell

In Lösung befindliche ionische Verbindungen, wie zum Beispiel Halogenide oder Carboxylate, können eine elektrostatische Stabilisierung bewirken.^[32] Die Adsorption dieser Verbindungen und ihrer zugehörigen Gegenionen auf der Clusteroberfläche erzeugen eine ionische Doppelschicht. Die so auftretende Coulomb-Abstoßung zwischen den Metallpartikeln ist in der Lage, eine Aggregation zu verhindern. Die ausgebildete Doppelschicht ist jedoch empfindlich gegenüber Veränderungen der Ionenstärke des Lösungsmittels oder der Temperatur. Eine durch Zugabe von anderen Ionen in die Clusterlösung veränderte Ionenstärke könnte zu einer Koagulation der Partikel führen.

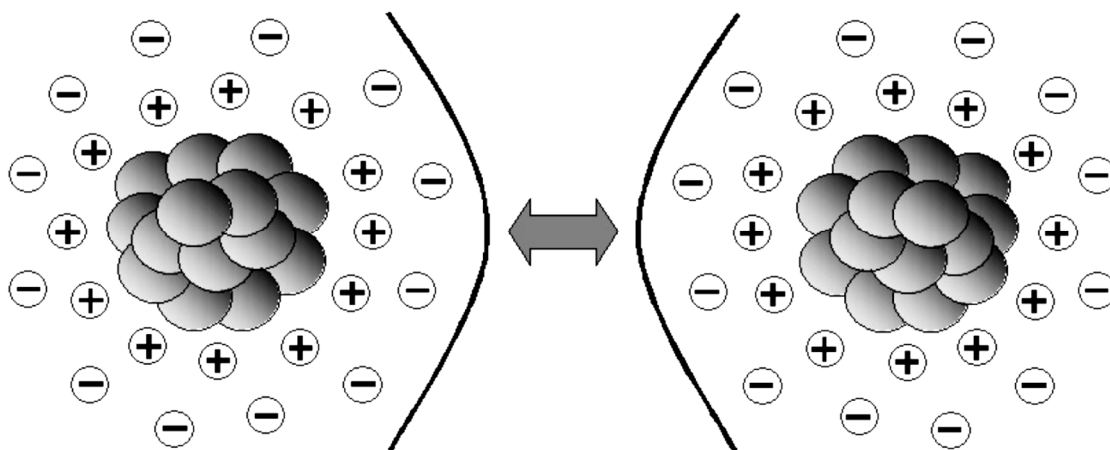


Abbildung 4: Darstellung des elektrostatischen Stabilisierungsmodells.^[23, 32]

5.3. Elektrosterisches Stabilisierungsmodell

Das elektrosterische Stabilisierungsmodell ist eine Kombination aus sterischer und elektrostatischer Stabilisierung. Diese Stabilisierung kann bei sterisch anspruchsvollen, ionischen Verbindungen auftreten. Solche Verbindungen bestehen aus einem Anion und einem Kation mit einer lipophilen, sterisch anspruchsvollen Einheit. Die Kationen sind ebenfalls in der Lage, mit den Anionen eine ionische Doppelschicht auszubilden. Der ionische Teil dieser Verbindungen sorgt für den Kontakt zur Clusteroberfläche, während der sterisch anspruchsvolle Teil eine Koagulation der Cluster verhindert und in das Lösungsmittel zeigt. Solche Stabilisatoren zur Clustersynthese wurden schon 1996 von *Finke et al.* beschrieben.^[36]

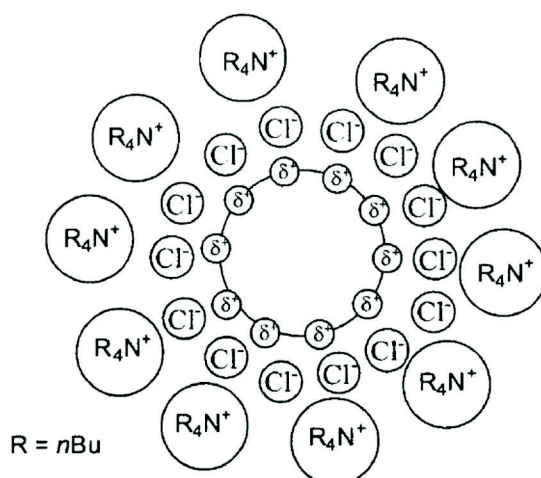


Abbildung 5: Darstellung des elektrosterischen Stabilisierungsmodells.^[32-33]

6. Anwendung von Palladium(0)-Clustern

Da das Gebiet der Nanopartikel sehr groß ist und zahlreiche Metalle zur Synthese von Nanoclustern eingesetzt wurden, wird in diesem Kapitel nur die Anwendung von Palladium(0)-Clustern angerissen.

Pd(0)-Nanocluster finden ihre Anwendung hauptsächlich in der Katalyse. Trotzdem wird an verschiedener Stelle in der Literatur auch ihr Einsatz auf dem Gebiet der „life sciences“ (Biowissenschaften) beschrieben. Pd(0)-Nanocluster wurden zu diesem Zweck im Bereich der Umweltsanierung verwendet oder fungierten als biologische und chemische Sensoren. Die Applikation von Pd(0)-Nanopartikeln als Wasserstoffspeicher ist auch bekannt. In Abbildung 6 ist eine Übersicht der Anwendungsmöglichkeiten von Pd(0)-Clustern dargestellt.

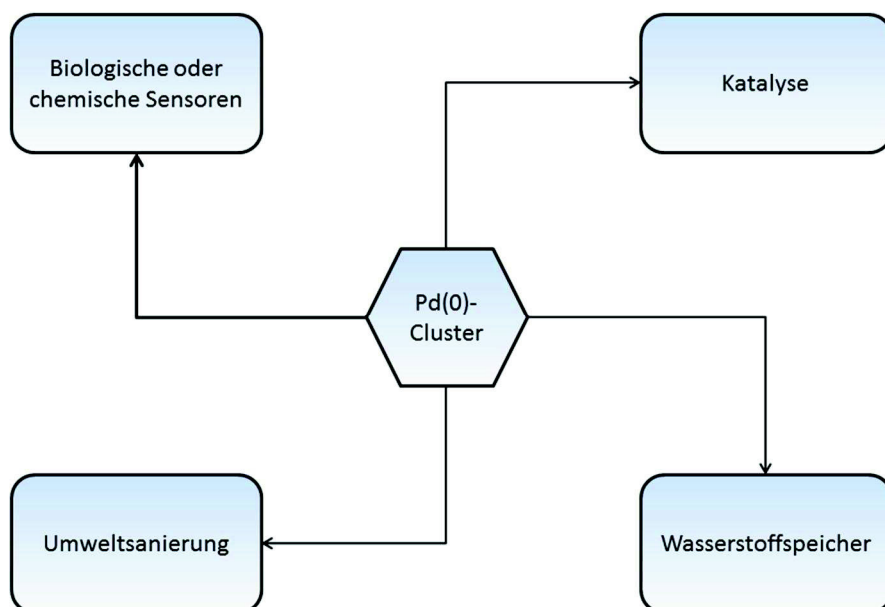


Abbildung 6: Anwendungsgebiete von Palladium(0)-Nanoclustern.

Pd(0)-Nanopartikel sind dafür bekannt, effektive Katalysatoren für C-C-Kupplungsreaktionen zu sein. Dazu zählen unter anderem die Suzuki-, Heck- und Stille-Reaktionen.^[37-47] Des Weiteren fanden Pd(0)-Nanocluster Anwendung bei Hydrierungsreaktionen wie zum Beispiel der Hydrierung von Allylalkohol.^[48]

Der Einsatz von Nanopartikeln im Bereich der Umweltsanierung wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht. Der Fokus lag hier auf dem Abbau von halogenierten Kohlenwasserstoffen. Diese sind als umweltschädigende Stoffe bekannt. Als Beispiel seien hier die geläufigen FCKWs genannt. *Calò et al.* berichteten so über die

Hydrodehalogenierung von aromatischen Chlorverbindungen in ionischen Flüssigkeiten.^[49] Die Hydrodehalogenierung erfolgte unter Wasserstoff bei Normaldruck, wobei nur eine sehr geringe Deaktivierung der Cluster zwischen den Katalysezyklen beobachtet wurde. In weiteren Studien zeigte *Roberts et al.*, dass es auch möglich ist, 1,1,2-Trichloethen, einem Reinigungs- und Extraktionsmittel, katalytisch abzubauen und somit für die Umwelt unschädlich zu machen.^[50] *Mertens et al.* untersuchten die katalytische Umsetzung von Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan), ein im Jahre 2007 verbotenes Pestizid. Sie veröffentlichten einen Artikel, in dem ein erfolgreicher Abbau von Lindan beschrieben wird.^[51] Dazu wurden Pd(0)-Nanopartikel auf Biomasse des Bakteriums *Shewanella oneidensis* immobilisiert. Die Ergebnisse zeigten eine hohe katalytische Aktivität im Vergleich zu kommerziell erwerbbaarem Palladium(0)-Pulver. Der Einsatz von Pd(0)-Nanopartikeln bei der Entwicklung von Sensoren ist an mehreren Stellen in der Literatur beschrieben. So verwendete *Fang et al.* auf mehrwändigen Kohlenstoff-Nanoröhren geträgerte Nanopartikel, um eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) zu modifizieren und als DNA-Sensor einzusetzen.^[52] Weitere Sensor-Applikationen von Pd(0)-Nanoclustern wurden von *Foxx* und *Huang* beschrieben.^[53, 54] Die Fähigkeit von Pd(0)-Clustern zur Wasserstoffspeicherung erfreut sich seit Anfang des Jahrtausends des Interesses verschiedener Forschungsgruppen. So haben beispielsweise *Kasemo et al.* die größenabhängige Kinetik der Adsorption und Desorption von H₂ an Pd(0)-Nanopartikeln untersucht.^[55] *Kitawaga et al.* entdeckten die Adsorption von Wasserstoff an der Metall/Metall-Grenzfläche von Pd/Pt-Bimetall-Nanopartikeln.^[56]

B Ergebnisse und Diskussion

1. Synthese von Pd(0)-Clustern mit Diphenylphosphanophosphonaten

Diphenylphosphanophosphonat-Liganden besitzen interessante Eigenschaften und dadurch viele potentiellen Anwendungsmöglichkeiten. Durch ihren strukturellen Aufbau, die Diphenylphosphanogruppe an einem Ende und die Phosphonatgruppe am anderen Ende des Moleküls, können sie mit hydrophoben und hydrophilen Substanzen Wechselwirkungen eingehen. Eine gute Wasserlöslichkeit ist durch den ausgeprägten ionischen Charakter gegeben. Des Weiteren ist den Liganden durch das Phosphor(III)-atom und den Sauerstoffatomen die Möglichkeit gegeben, als Lewis-Base zu fungieren und an Metalle zu koordinieren. Der hemilabile Charakter der Phosphonatgruppe bietet so die Möglichkeit, in Katalysezyklen intermediär eine Koordinationsstelle zur Verfügung zu stellen. Aus diesem Grund wurden neue Diphenylphosphanophosphonate synthetisiert und in der wässrigen Zweiphasenkatalyse appliziert.^[57-61]

Eine in dieser Arbeit behandelte Anwendung der Diphenylphosphanophosphonat-Liganden ist der Einsatz bei der Synthese von wasserlöslichen, nanoskaligen Palladium(0)-Clustern. Wie schon Klützke gezeigt hat, ist es unter Verwendung von Ligand **1** möglich, durch Reduktion von Rhodium mittels Wasserstoff, schwarzbraune Clusterlösungen zu erhalten.^[62, 63] Der Nachweis der Clusterbildung erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

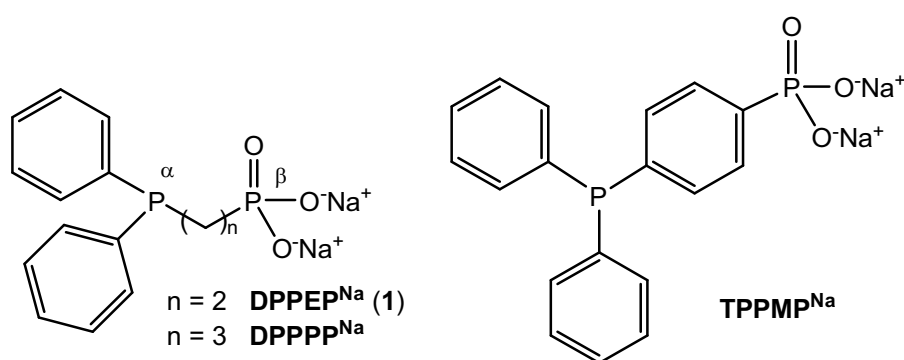


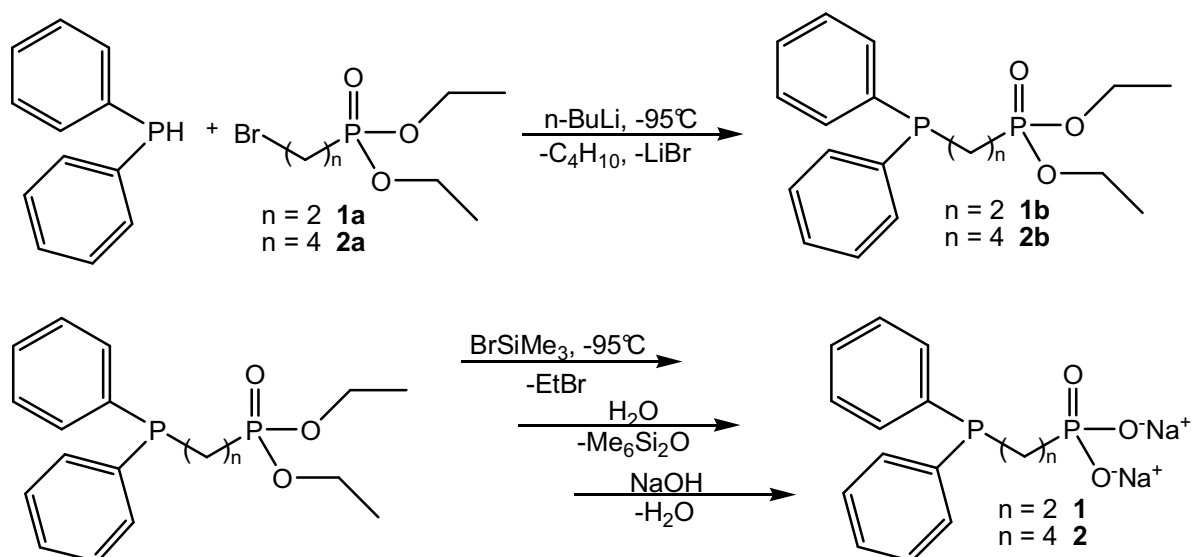
Abbildung 7: Diphenylphosphanophosphonat-Liganden zur Rh-, Pt- oder Pd-Cluster-Synthese.

Glöckler gelang es in ihrer Arbeit, dieses Konzept durch Synthese von Palladium(0)- und Platin(0)-Clustern zu erweitern.^[64] Die hergestellten Clusterlösungen waren monatelang stabil und katalytisch aktiv. Isolierte Cluster ließen sich stets im wässrigen Medium

redispergieren. *Richter* und *Karschin* gelang es nachfolgend, die Liganden DPPPP^{Na} und TPPMP zur erfolgreichen Pt- bzw. Rh-Clusterbildung einzusetzen.^[26, 65]

1.2. Darstellung der Diphenylphosphanoalkyldinatriumphosphonate **1** und **2**

Im Zuge dieser Doktorarbeit wurden zwei Diphenylphosphanoalkyldinatriumphosphonate synthetisiert, um bei der Stabilisierung von Palladium-Clustern Anwendung zu finden. Die Darstellung des literaturbekannten 2-Diphenylphosphanoethyldinatriumphosphonats (DPPEP^{Na}) **1** und des literaturunbekannten 4-Diphenylphosphanobutyldinatriumphosphonats (DPPBP^{Na}) **2** geschah in Anlehnung an die von *Roundhill* veröffentlichte Syntheseroute (Schema 2).^[60] Die Produkte erhält man als weiße, wasserlösliche Feststoffe.



Schema 2: Darstellung der Diphenylphosphanoalkyldinatriumphosphonate **1** und **2** nach *Roundhill*.

Die Edukte der *Roundhill*-Synthese Diphenylphosphan und 2-Bromethylphosphonsäurediethylester wurden zuvor gemäß Literaturvorschriften synthetisiert. Zur Darstellung von Diphenylphosphan wurde die Synthesevorschrift von *Bianco* herangezogen.^[66] Die Darstellung des 2-Bromethylphosphonsäurediethylesters **1a** geschah nach einer Synthesevorschrift von *Klütze*, die auf Arbeiten von *Kosolapoff* und *Ezquerro* beruht.^[63, 67-70] Im Falle des 4-Brombutylphosphonsäurediethylesters **2a** war es nicht möglich, mit der von *Klütze* beschriebenen *Arbuzov*-Reaktion das Reinprodukt herzustellen. Durch Variation der Reaktionsbedingungen (Schema 3) gelang es schließlich doch, **2a** als klare, ölige Flüssigkeit zu erhalten. So wurde die ursprüngliche Reaktionstemperatur von

145°C auf 75°C gesenkt und der Reaktionsverlauf mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 8).

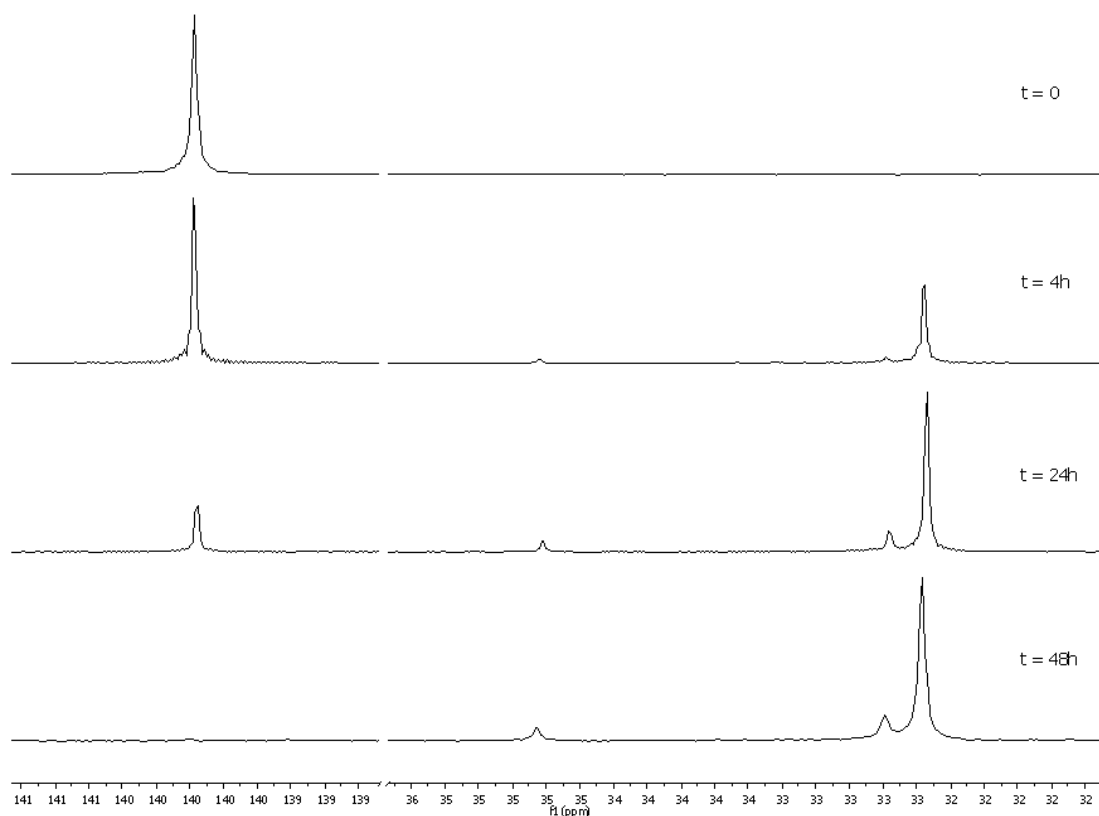
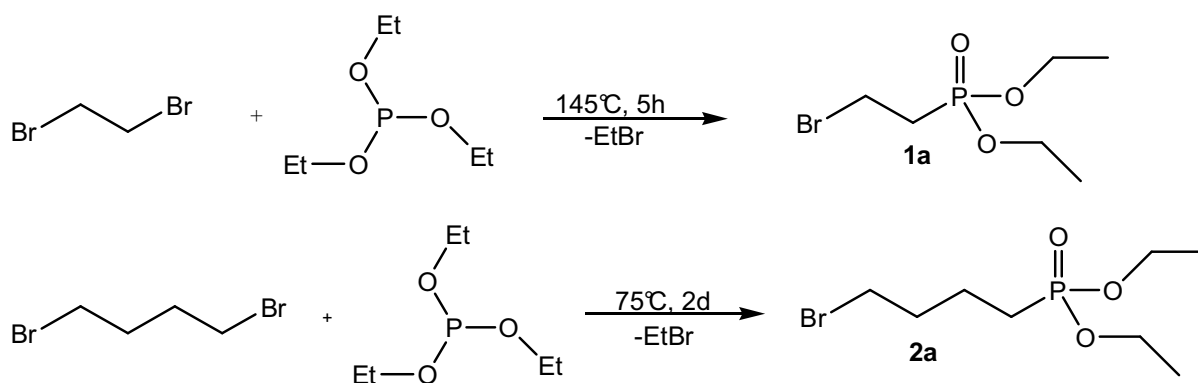


Abbildung 8: Zeitlicher Verlauf der Synthese von **2a** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Zu Beginn der Reaktion ist nur das Signal von Triethylphosphit im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum bei 140 ppm zu erkennen. Nach vier Stunden ist die Bildung der Zielsubstanz bei 32.6 ppm festzustellen. Trotz des Einsatzes eines vierfachen Überschusses von 1,4-Dibrombutan zur Vermeidung einer Zweifachsubstitution durch Triethylphosphit und einer Auto-*Arbuzov*-Reaktion, wird die Bildung dieser Nebenprodukte in geringem Maße vermutet. So entsteht durch Zweifachsubstitution 1,4-Butylbisphosphonsäurediethylester ($\delta = 32.8$ ppm) und das Auto-*Arbuzov*-Produkt Ethylphosphonsäurediethylester ($\delta = 34.9$ ppm). Nach 24 Stunden Reaktionszeit ist mehr als die Hälfte des Eduktes umgesetzt. Nach 48 Stunden ist eine vollständige Umsetzung erreicht. Während der Reaktion wird entstehendes Bromethan abdestilliert. Durch anschließende Destillation wird **2a** als klare, ölige Flüssigkeit in Ausbeuten von bis zu 70% erhalten.



Schema 3: Darstellung der ω -Bromalkylphosphonsäurediethylester **1a** und **2a**.

1.3. NMR-spektroskopische Daten der Diphenylphosphanoalkyldinatriumphosphate und ihrer Derivate

In Tabelle 1 sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten der in dieser Arbeit dargestellten Phosphan- bzw. Phosphanoxid-Liganden und Bisphosphonate zusammengefasst. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier auch die erst in folgenden Kapiteln besprochenen Liganden betrachtet.

Wie zu erwarten ist, sind die Signale der Phosphan-Phosphorkerne aufgrund der elektronischen Abschirmung hochfeldverschoben und liegen im Bereich von -11.5 ppm bis -16.7 ppm. Ebenso erwartungsgemäß liegen die Signale der (falls vorhandenen) Phosphonat-Phosphorkerne tieffeldverschoben im Bereich von 33.2 ppm bis 20.4 ppm. Die chemische Verschiebung der Phosphanoxide wird in Kapitel 4.1. besprochen.

Vergleicht man die NMR-Daten der beiden Phosphanophosphonate **1** und **2**, spiegelt sich der Unterschied der Alkylkettenlänge zwischen den Phosphoratomen in der Größe der Phosphorkopplung wider. Während beim ethyl-verbrückten **1** eine deutliche P-P-Kopplung von $^3J_{\text{PCCP}} = 63 \text{ Hz}$ erkennbar ist, lässt sich beim butyl-verbrückten **2** keine P-P-Kopplung feststellen. Des Weiteren mindert eine längere Alkylkette die Auswirkung des negativen induktiven Effekts der Phosphonatgruppe auf die elektronische Abschirmung des P^α . Dies äußert sich durch eine stärkere Hochfeldverschiebung des P^α -Signals in **2** (-15.9 ppm) im Gegensatz zu **1** (-11.6 ppm).

Tabelle 1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der synthetisierten Liganden.

Ligand	Nr.	Abkürzung	δP^α [ppm]	δP^β [ppm]	$^n \text{J}_{\text{PP}}$ [Hz]	LM
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\text{Et}_2$	1b	DPPEP _{Et}	-11.5	32.4	63	CDCl_3
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\text{Na}_2$	1	DPPEP ^{Na}	-11.6	22.4	63	D_2O
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\text{Et}_2$	2b	DPPBP _{Et}	-14.7	33.2	-	CDCl_3
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\text{Na}_2$	2	DPPBP ^{Na}	-15.9	23.9	-	D_2O
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	3	DPPE ^{Na}	-16.7	-	-	D_2O
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{COOEt}$	5a	DPPEC _{Et}	-14.5	-	-	CDCl_3
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	5	DPPEC	-14.7	-	-	CDCl_3
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\text{Na}_2$	6a	ODPPEP ^{Na}	44.7	20.4	63	D_2O
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\text{Na}_2$	6b	ODPPBP ^{Na}	44.1	23.5	-	D_2O
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	6c	ODPPE ^{Na}	41.1	-	-	D_2O
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	6d	ODPPEC	37.1	-	-	CDCl_3
$\text{Na}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\text{Na}_2$	7	BBP ^{Na}	-	24.5	-	D_2O

Betrachtet man nun die chemischen Verschiebungen der Phosphor(III)-Zentren der beiden Liganden **1** und **3**, so kann man Rückschlüsse hinsichtlich der Stärke des ausgeübten -I-Effekts der jeweiligen Säuregruppe ziehen. Beide Liganden unterscheiden sich nur in diesen Säuregruppen. **1** besitzt wie schon erwähnt eine Phosphonatgruppe, während **3** eine Sulfonatgruppe aufweist. Der P^α -Kern von **3** zeigt eine chemische Verschiebung von -16.7 ppm und ist somit um 5.1 ppm stärker ins hohe Feld verschoben, als es bei **1** der Fall ist. Dies lässt darauf schließen, dass die Sulfonatgruppe einen geringeren -I-Effekt ausübt als die Phosphonatgruppe und somit den α -Phosphorkern weniger stark entschirmt.

1.4. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Beobachtung von DPPEP^{Na} (**1**) in wässriger Lösung bei Absenkung des pH-Wertes

Wird der Ligand DPPEP^{Na} (**1**) in Wasser gelöst, wirkt er als Brønsted-Base und ist in der Lage Protonen aufzunehmen. Löst man also eine gewisse Menge von **1** in destilliertem Wasser, bildet sich eine schwach alkalische Lösung (hier pH 8.5). Durch Messung eines $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums erhält man das in Abbildung 9 oben dargestellte AX-Spinsystem. Wie schon im vorherigen Kapitel erwähnt, ist das Signal des P^α -Kerns

hochfeldverschoben, während das Signal des P^{β} -Kerns zum tiefen Feld hin verschoben ist.

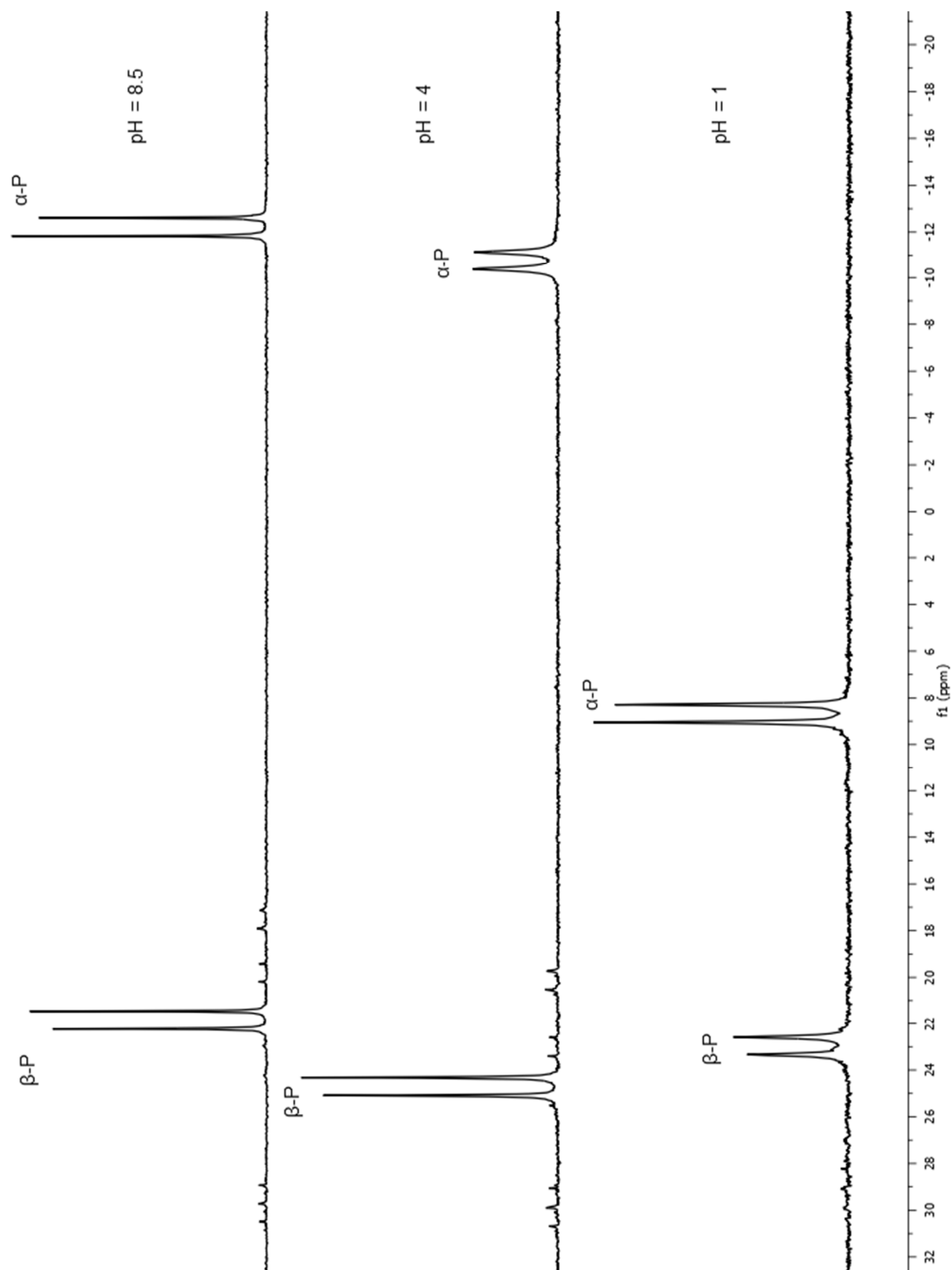
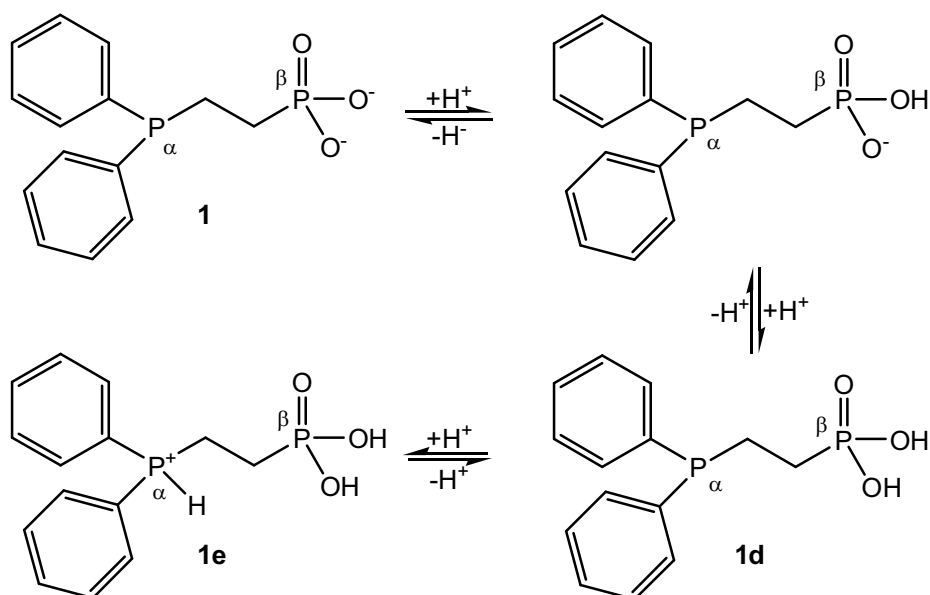


Abbildung 9: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** in Wasser bei unterschiedlichen pH-Werten ohne lock.

Wird der pH-Wert der Lösung mittels 1 M Salzsäure auf vier herabgesetzt, kann eine starke Trübung des Ansatzes beobachtet werden. Bei dem Präzipitat handelt es sich um die freie Säure **1d** des Liganden **1**, die durch zweifache Protonierung entsteht und schlecht in Wasser löslich ist. Untersucht man diese Suspension $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch, erhält man das in Abbildung 9 gezeigte mittlere Spektrum. Das Dublett des P^β -Kerns ist um ca. 3 ppm, das Dublett des P^α -Kerns um ca. 1.5 ppm ins tiefere Feld verschoben. Im Falle des P^β -Kerns kann dies an der Protonierung der Phosphonatgruppe bei tiefen pH-Werten und der damit verbundenen stärkeren Entschirmung von P^β liegen. Im Falle des P^α -Kerns ist eine Protonierung zu einer Phosphonium-Phosphonsäure (**1e**) bei einem Teil der in Lösung vorliegenden Liganden und der damit verbundenen Entschirmung denkbar (Schema 4). In beiden Fällen können nur Vermutungen geäußert werden, da die Spektren ohne lock gemessen wurden und die Signalverschiebungen auch auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sein könnten. Auffällig ist jedoch die Verbreiterung des P^α -Signals bei pH = 4 im Gegensatz zu pH = 8.5. Ein Grund hierfür könnte die pH-Abhängigkeit der Relaxationszeiten der Phosphorkerne sein.



Schema 4: Protonierung von Ligand **1** zur Phosphonium-Phosphonsäure **1e**.

Wird der pH-Wert der Suspension nun weiter gesenkt, klart diese bei pH = 1 auf. Dies ist durch die Überführung von vorher gefällter freier Säure in die wasserlösliche Phosphonium-Phosphonsäure **1e** erklärbar. Die aufgeklärte Lösung zeigt außerdem im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine starke Verschiebung des P^α -Signals ins tiefere Feld.

Verglichen mit pH = 8.5 (-12.2 ppm) ist bei pH = 1 (8.7 ppm) eine Differenz von ca. 21 ppm festzustellen und kann als Nachweis der Protonierung des Phosphan-Phosphors angesehen werden.

1.5. Koordination von DPPEP^{Na} (1) an Palladium(II)

Um das Koordinationsverhalten von **1** an Pd(II) in wässriger Lösung zu bestimmen, wurden Ansätze mit verschiedenen Metall/Ligand-Verhältnissen ($[M]/[L]$) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Palladium wurde in Form von Na_2PdCl_4 verwendet. Es wurden Lösungen mit folgenden $[M]/[L]$ angesetzt und sofort vermessen:

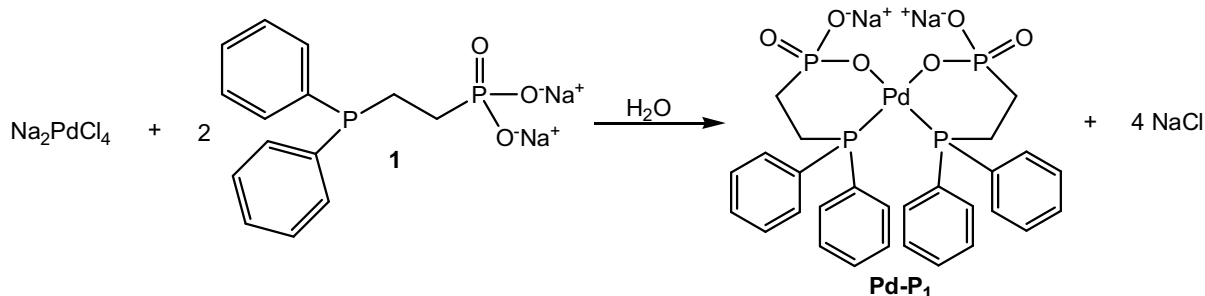
Tabelle 2: Mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektroskopie untersuchte Metall/Ligand-Verhältnisse.

[M] μmol	[L] μmol	[M]/[L]
36.7	26.1	1.4
107.6	108.2	1.0
12.6	20.7	0.6
23.1	46.2	0.5
18.7	67.1	0.3

Es zeigte sich, dass bei allen Ansätzen eine instantane Komplexierung stattfindet. Es bildet sich in allen Fällen als Hauptkomponente der Chelatkomplex **Pd-P₁**, auf dessen Strukturaufklärung in Kapitel 1.7. näher eingegangen wird. Bei den Verhältnissen 1.4 bis 0.5 ist, neben einer leichten Verunreinigung durch oxidierten Ligand, der Komplex **Pd-P₁** die einzige beobachtete Spezies. Dies bedeutet, dass die Tendenz zur Bildung eines durch zwei Chelatliganden koordinierten Komplexes wesentlich größer ist als die Bildung von ein- oder mehrfach koordinierten Metallzentren. Erst wenn ein $[M]/[L]$ von 0.5 unterschritten wird (hier im Falle von $[M]/[L] = 0.3$), zeigen sich zusätzliche Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum. Hierbei handelt es sich überwiegend um nicht koordinierten Ligand **1** und Signale, die vermutlich nicht identifizierten Palladium-Komplexen zuzuordnen sind.

1.6. Darstellung von *cis*-Na₂[Pd{Ph₂P(CH₂)₂PO₃}₂] (Pd-P₁)

Zur Darstellung von **Pd-P₁** wird der Ligand **1** und Na₂PdCl₄ im Verhältnis 2:1 für 30 Minuten in Wasser gerührt. Anschließend wird das Wasser im Ölpumpenvakuum entfernt und es verbleibt ein gelblicher Feststoff.



Schema 5: Darstellung von Komplex **Pd-P₁**.

/

Es wurde darauf verzichtet die Synthese des Komplexes (wie in der Vergangenheit) in Methanol durchzuführen, um entstehendes Natriumchlorid abzutrennen. Zum einen, da ein vollständiges Entfernen von Natriumchlorid auch in Methanol nicht garantiert ist (Löslichkeit von NaCl in Methanol beträgt bei 25°C ca. 11 g/L).^[71] Zum anderen, weil sich die Anwesenheit von Natriumchlorid bei den nachfolgenden Untersuchungen nicht störend auswirkte. Der Komplex **Pd-P₁** ist sehr gut in Wasser und gut in niederen Alkoholen löslich.

1.7. Strukturaufklärung des Komplexes *cis*-Na₂[Pd{Ph₂P(CH₂)₂PO₃}₂] (Pd-P₁)

Die in Kapitel 1.6. vorgestellte Synthesevorschrift des Komplexes **Pd-P₁** lässt theoretisch die Bildung von vier Bisligandpalladium(II)-Komplexen zu. Zum einen ist es möglich, dass sich Chelatkomplexe in *cis*- oder *trans*-Konfiguration bilden. Dies mag abwegig erscheinen, da es sich bei der Phosphonatgruppe um eine schwache Lewis-Base handelt und der Ligand außerdem eine freie Drehbarkeit entlang der Bindungsachse der Alkylkette besitzt. Die Annahme, dass es sich um einen Chelatkomplex handelt, wird jedoch durch die stabilisierende Wirkung des Chelateffekts gestützt.^[72] Diese ist bei Fünf- und Sechsringen am ausgeprägtesten. Durch P,O-Koordination des Liganden DPPEP^{Na} (**1**) entsteht ein Sechsring.

Aufgrund des hemilabilen Charakters von **1** besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass die Phosphonatgruppen nicht an das Metallzentrum binden, sondern Chloride an Palladium koordinieren.^[73-75] Auch hier ist prinzipiell eine *cis*- o/der *trans*-Konfiguration

erlaubt. Die vier möglichen Bisligandpalladium(II)-Komplexe sind untenstehend dargestellt (Abbildung 10):

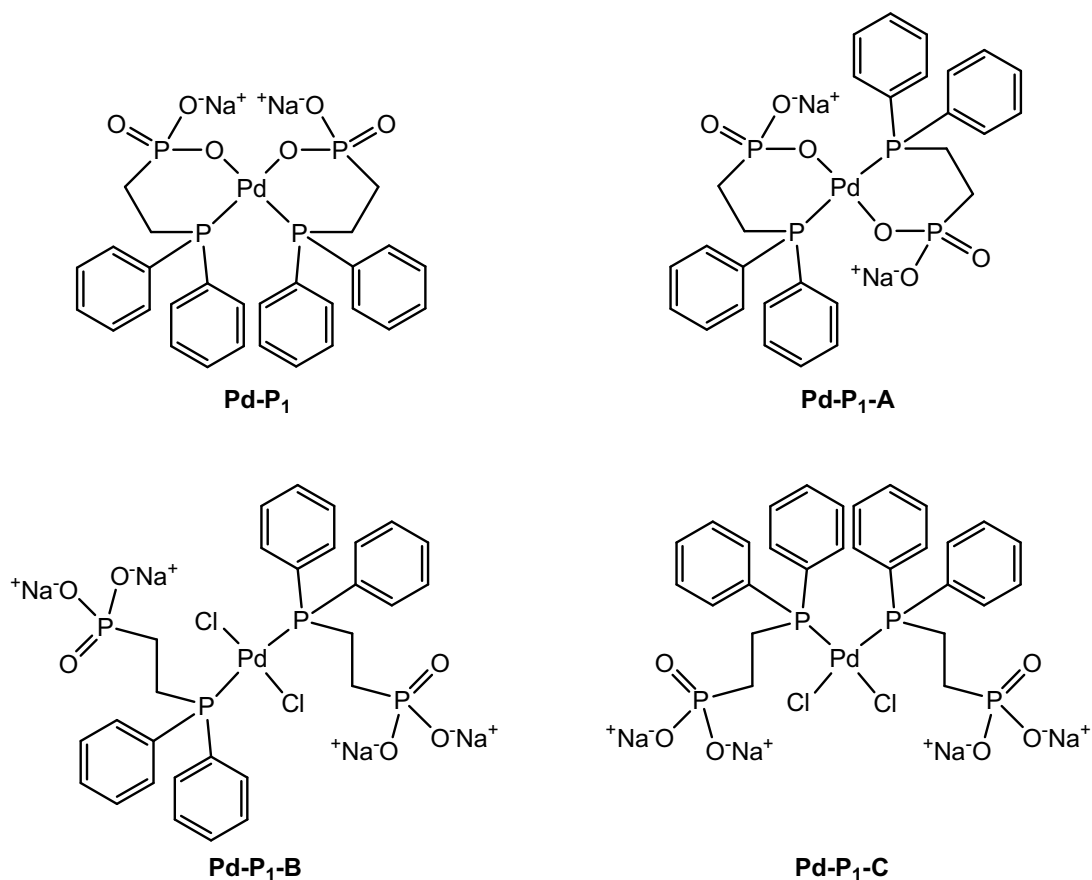


Abbildung 10: Vier mögliche Konfigurationen des Bisligandpalladium(II)-Komplexes.

In der Literatur finden sich Beispiele für Palladium-Komplexe mit chelatisierenden als auch mit nicht chelatisierenden P,O-Liganden.^[60, 76-82] Bei einigen konnte die tatsächliche Konfiguration mittels Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden.^[60, 80-82]

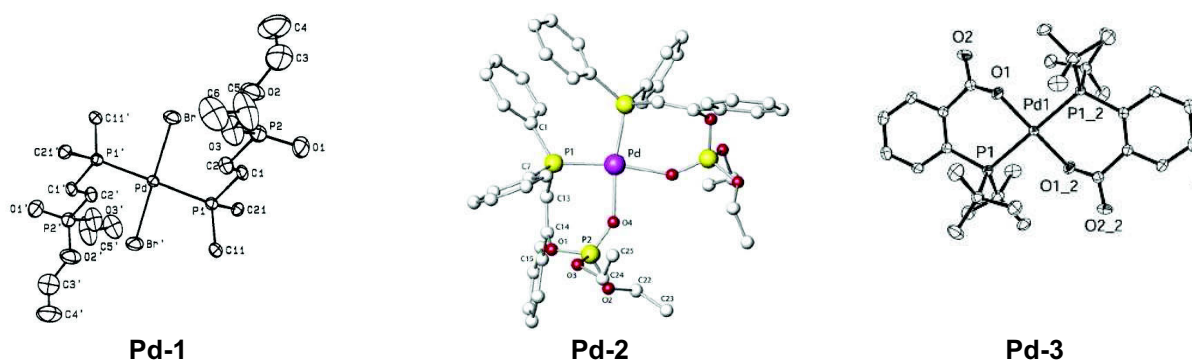


Abbildung 11: Kristallstrukturen einiger Palladium-Komplexe mit P,O-Liganden.^[60, 81, 82]

Bei **Pd-1** handelt es sich um einen „geöffneten“ Komplex mit *trans*-Konfiguration, bei dem die Sauerstoffatome der Liganden nicht koordiniert sind. Der *cis*-Komplex wird aufgrund des sterischen Anspruchs der Liganden vermutlich nicht gebildet.

Komplex **Pd-2** ist das *cis*-Isomer eines P,O-Chelatkomplexes. Es zeigt sich hier, dass sogar die Bildung eines Chelatkomplexes unter Ausbildung von Siebenringen möglich ist.

Bei Komplex **Pd-3** handelt es sich um das *trans*-Isomer eines P,O-Chelatkomplexes. Die Liganden koordinieren über das Phosphoratom und der negativ geladenen Carboxylatgruppe. Hierbei handelt es sich um einen thermodynamisch günstigen Sechsring. Die starre, unbewegliche Aryl-Brücke erleichtert die Koordination des Sauerstoffatoms. Das Einnehmen der *trans*-Konfiguration ist vermutlich auch hier auf den sterischen Anspruch der tertiär-Butyl-Gruppen zurückzuführen.

Im Laufe dieser Doktorarbeit war es nicht möglich, Einkristalle des ionischen Komplexes **Pd-P₁** zu züchten, um die tatsächliche Konfiguration mittels Röntgenstrukturanalyse zu beweisen. Aus diesem Grund wurde durch massenspektrometrische und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung des *cis*-Chelatkomplexes **Pd-P₁** untermauert.

Durch Einsatz von FAB-MS konnte gezeigt werden, dass es sich um einen Chelatkomplex handeln muss. Im gemessenen Spektrum sind zwei Isotopenmuster zu erkennen, die auf die Spezies **Pd-P₁** und **Pd-P₁-A** hindeuten (Abbildung 10).

Tabelle 3: Mittel FAB⁺ detektierte, für Spezies **Pd-P₁** und **Pd-P₁-A** typische Molekül-Ionen.

m/z	Molekül-Ion
737	$[\text{M}+\text{H}^+]^+$
715	$[\text{M}+2\text{H}^+-\text{Na}^+]^+$

Hinweise auf Komplexe mit koordinierten Chloriden bzw. deren Molekül-Ionen oder Isotopenmuster sind nicht nachweisbar.

Um die Frage zu klären, ob der Chelatkomplex **Pd-P₁** in *cis*- oder *trans*-Konfiguration vorliegt, kann man die $^2\text{J}_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten von Übergangsmetall-Phosphan-Komplexen zum Vergleich heranziehen. In der Literatur finden sich Beispiele, bei denen die $^2\text{J}_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten von *trans*-Metallkomplexen wesentlich größer sind, als die der entsprechenden *cis*-Metallkomplexe.^[83-85] Aufgrund dessen kann man diesen Kopplungskonstanten einen hohen diagnostischen Wert hinsichtlich der stereochemischen Anordnung von Phosphor-Liganden beimessen. Zur Ermittlung der $^2\text{J}_{\text{P,P}}$ -

Kopplungskonstante von **Pd-P₁** gilt es, mit Hilfe des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums eine Analyse des Spin-Systems durchzuführen.

Betrachtet man die Phosphorkerne von **Pd-P₁** unter NMR-spektroskopischen Aspekten, handelt es sich um ein $[\text{AX}]_2$ - bzw. $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem. Die beiden α - und β -Phosphorkerne besitzen jeweils eine chemische Äquivalenz, sind jedoch magnetisch nicht äquivalent. Daraus folgt, dass dieses Spinsystem durch die zwei Resonanzfrequenzen der Kerne A und X (ν_{A} und ν_{X}) und vier Kopplungskonstanten ($J_{\text{AA}'} = J_{\text{A}}$, $J_{\text{XX}'} = J_{\text{X}}$, $J_{\text{AX}} = J$ und $J_{\text{AX}'} = J'$) charakterisiert werden kann.^[86] In Abbildung 12 sind der Komplex und die möglichen Kopplungen zur besseren Veranschaulichung dargestellt.

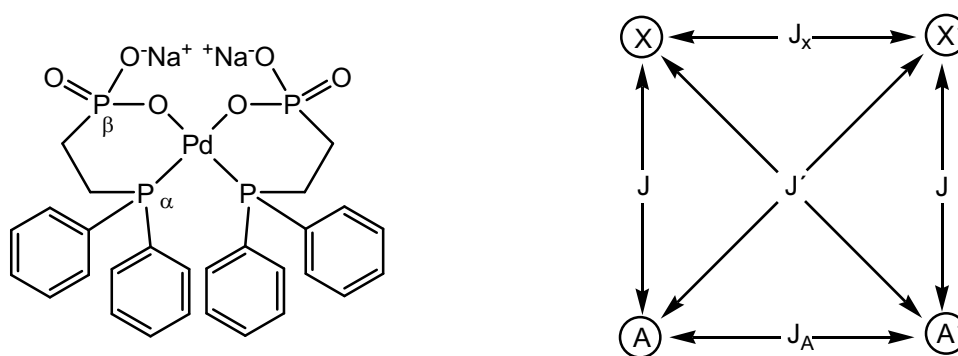


Abbildung 12: Komplex **Pd-P₁** und die möglichen Kopplungen.

Man erwartet in einem gut aufgelösten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem zwanzig Linien, wobei je zehn Linien dem AA' - und dem XX' -Teil des Spektrums zuzuordnen sind. Betrachtet man das gemessene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **Pd-P₁**, sind jedoch nur zwei sogenannte „deceptively simple“ oder virtuelle Triplets bei $\delta = 32.5$ ppm und 20.9 ppm zu erkennen (Abbildung 13). Das zu tiefem Feld verschobene Triplett wird dem P^α zugeordnet und im Folgenden AA' -Teilspektrum genannt. Das zu hohem Feld verschobene Triplett wird dem P^β zugeordnet und als XX' -Teilspektrum bezeichnet.

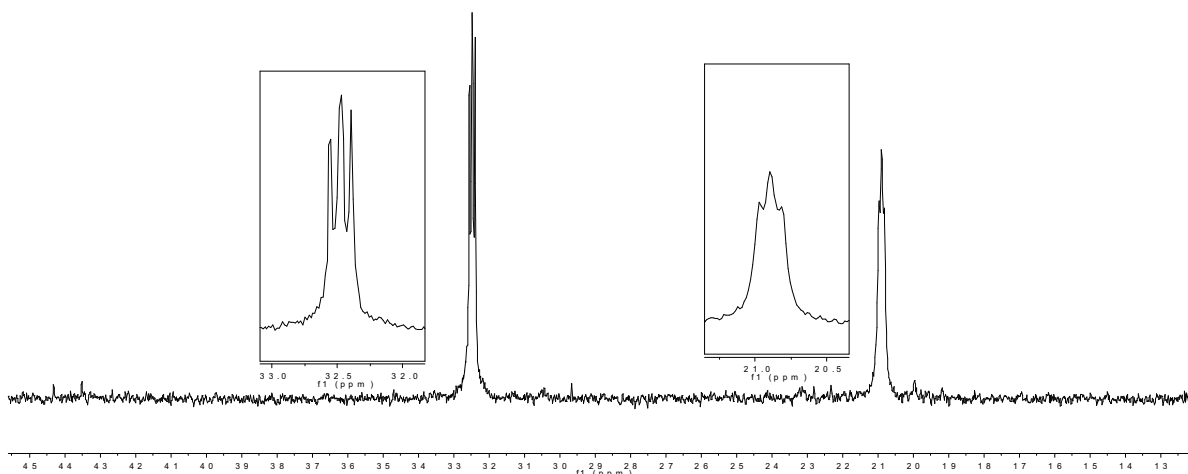


Abbildung 13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **Pd-P₁** in D_2O .

Wegen der unzureichenden Auflösung des in D_2O gemessenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums ist die eigentlich erwartete Feinstruktur des $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystems nicht erkennbar. Um dennoch eine analysierbare Feinstruktur zu erlangen, wurde eine wässrige Lösung von **Pd-P₁** mit Perchlorsäure versetzt und sukzessive der pH-Wert erniedrigt. Für diesen Versuch wurde absichtlich auf Salzsäure verzichtet, um eine mögliche Koordination von Chlorid-Ionen aufgrund erhöhter Cl^- -Konzentration an das Palladium-Zentrum zu vermeiden. Dies hätte eine Öffnung des Chelatringes zur Folge.

Es zeigte sich, dass bei Erniedrigung des pH-Wertes eine Feinaufspaltung der virtuellen Triplets im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bewirkt werden kann. In Abbildung 14 sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei den pH-Werten 7, 5 und 3 dargestellt.

Das zu tiefem Feld verschobene AA' -Teilspektrum wird wegen seiner besseren Feinaufspaltung für eine nähere Untersuchung herangezogen. Ausgehend von drei Linien bei pH-Wert 7, zeigen sich bei einer Senkung des pH-Wertes auf 5 vier Linien. Eine weitere Erniedrigung des pH-Wertes auf 3 ergibt eine Aufspaltung von sechs Linien. Ein weiteres Herabsetzen des pH-Wertes führt zur Verschlechterung der Aufspaltung und letztendlich zur Präzipitation der protonierten Form des Komplexes **Pd-P₁**. Betrachtet man die Lage der Phosphorresonanzen in den drei dargestellten Spektren, fällt eine chemische Verschiebung zu tiefem Feld auf. Dies lässt sich vermutlich durch eine vermehrte Protonierung der anionischen Phosphonatgruppen aufgrund der gestiegenen H^+ -Konzentration erklären. Dadurch findet eine stärkere Entschirmung der Phosphorkerne und die damit verbundene Tieffeldverschiebung statt.

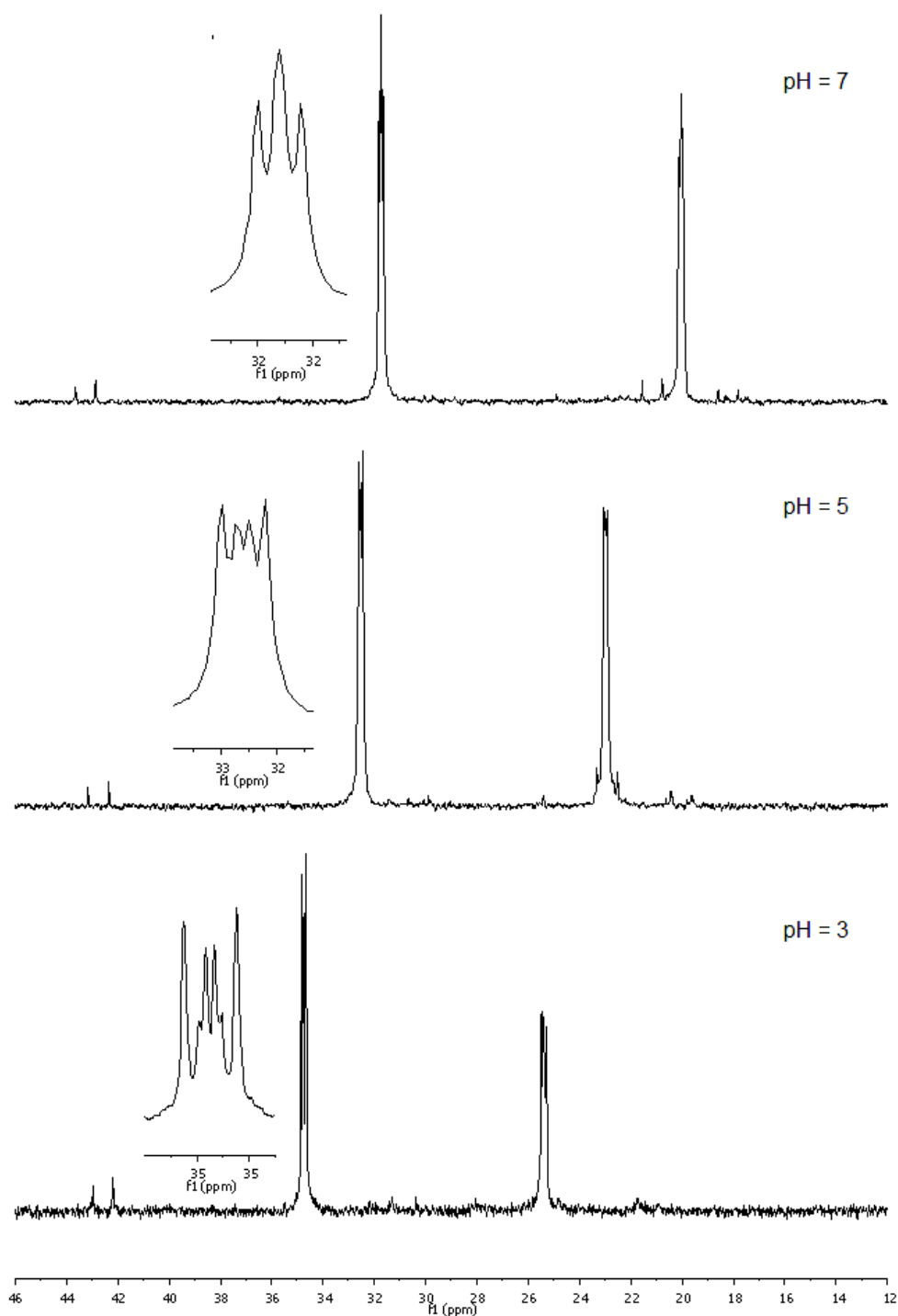


Abbildung 14: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Pd-P_1 in Abhängigkeit vom pH-Wert (in H_2O , ohne lock).

Trotz der verbesserten Feinaufspaltung des AA' -Teilspektrum sind die für ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem erwarteten zehn Linien nicht zu erkennen. Wird jedoch die Tatsache berücksichtigt, dass es sich bei der $J_{\text{X-}}$ bzw. $J_{3,4}$ -Kopplungskonstante um eine Kopplung über vier Bindungen handelt (Abbildung 15), kann man das gemessene Spektrum erklären.

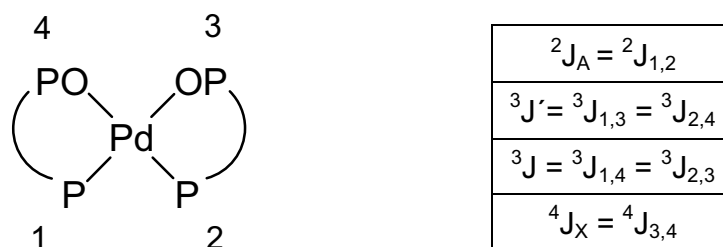


Abbildung 15: Schematische Darstellung von Komplex **Pd-P₁** und seine Kopplungskonstanten.

Wegen der großen Zahl an Bindungen zwischen den beiden P^β kann man annehmen, dass die Kopplungskonstante 4J_X gegen null geht. Unter der Voraussetzung, dass 4J_X null Hertz beträgt, würde sich das Zehn-Linien-Teilspektrum zu einem Sechs-Linien-Teilspektrum vereinfachen, wie es experimentell bei pH-Wert 3 nachgewiesen wurde.^[86] So ist es möglich, die übrigen Kopplungskonstanten und die Resonanzfrequenzen der Kerne zu bestimmen, um eine Spektrensimulation durchzuführen. Zur Analyse des Spektrums werden folgende Formeln verwendet:^[86]

$$M = {}^2J_A - {}^4J_X \quad (1)$$

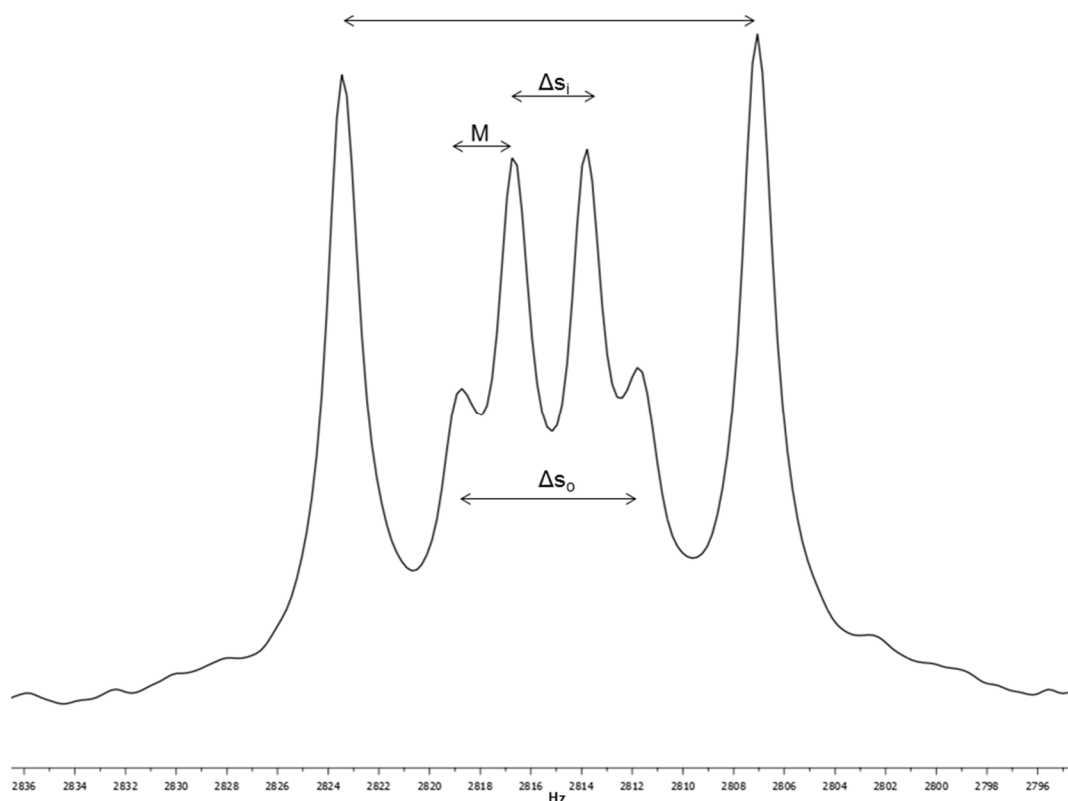


Abbildung 16: Bestimmung der Parameter N, M, Δs_i und Δs_o zur Spin-System-Analyse.

Der Wert für M wird direkt aus dem gemessenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestimmt (Abbildung 16). Durch Umstellung von (1) und der Annahme, dass $^4J_X = 0$ Hz beträgt, kann die Kopplungskonstante 2J_A ermittelt werden.

$$L = {}^3J - {}^3J' = \sqrt{\Delta s_i \cdot \Delta s_o} \quad (2)$$

Die Werte für Δs_i und Δs_o werden ebenfalls aus dem Spektrum bestimmt und man kann somit L berechnen.

$$N = {}^3J + {}^3J' \quad (3)$$

N kann dem Spektrum entnommen werden. Durch Umstellung von (3) nach ${}^3J'$, Einsetzen in (2) und Umformulierung nach 3J erhält man folgende Beziehung:

$${}^3J = \frac{L + N}{2} \quad (4)$$

Ist 3J bekannt, kann ${}^3J'$ über (3) bestimmt werden. Abschließend werden die Resonanzfrequenzen ν_A und ν_X ermittelt. Nach abgeschlossener Spektrenanalyse erhält man folgenden Datensatz:

Tabelle 4: Resonanzfrequenzen und Kopplungskonstanten des AA'XX'-Spinsystems von **Pd-P₁**.

ν_A	ν_X	$^2J_A = ^2J_{1,2}$	${}^3J' = {}^3J_{1,3} = {}^3J_{2,4}$	${}^3J = {}^3J_{1,4} = {}^3J_{2,3}$	$^4J_X = ^4J_{3,4}$
2816 Hz	2058 Hz	2.1 Hz	5.9 Hz	10.5 Hz	0 Hz

Aus den durch die Analyse des Spin-Systems gewonnen Daten geht hervor, dass es sich bei allen Kopplungskonstanten um relativ kleine Werte handelt. Wie schon weiter oben erwähnt, erwartet man für *cis*- $^2J_{P,P}$ -Kopplungen über das Palladium-Zentrum erfahrungsgemäß kleine und für *trans*- $^2J_{P,P}$ -Kopplungen eher große Kopplungskonstanten. Als Beispiele hierfür seien drei Palladium-Komplexe (jeweils in *cis*- und *trans*-Konfiguration) angeführt (Abbildung 17):

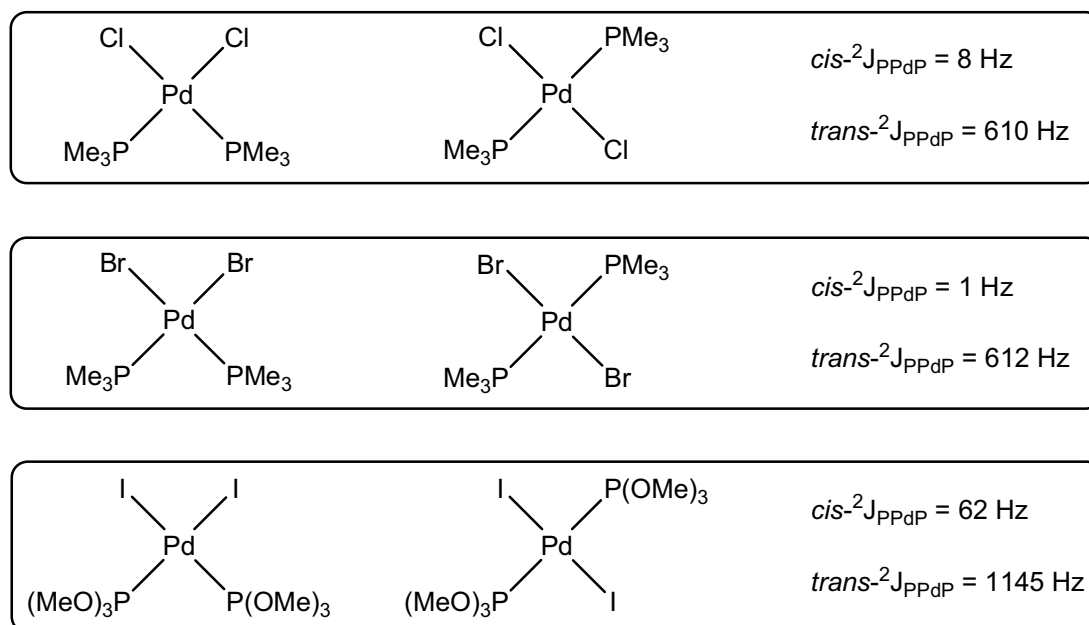


Abbildung 17: *Cis/trans*-Kopplungskonstanten einiger Palladium-Komplexe.^[85]

Der $^2J_{PPdP}$ -Kopplungskonstante wurde der Wert von 2.1 Hz zugeordnet und ist somit ein Indiz dafür, dass es sich bei dem Komplex **Pd-P₁** tatsächlich um die *cis*-Form handelt.

Vergleicht man auch die $^3J_{1,4}$ bzw. $^3J_{2,3}$ -Kopplungskonstante des Chelatkomplexes **Pd-P₁** mit der $^3J_{PCCP}$ -Kopplungskonstante des freien Liganden **1**, fällt eine signifikante Veränderung auf. Durch die Koordination von **1** an Palladium verkleinert sich die vicinale P-P-Kopplung von 63 Hz auf 11 Hz. Dies kann durch die unterschiedlichen Diederwinkel zwischen den beiden Phosphoratomen im freien Liganden und im Komplex aufgrund einer P,O-Koordination erklärt werden. Eine durch diese bidentate Koordination erzwungene Konformationsänderung führt zu einem veränderten Diederwinkel ϕ und könnte die Größe der Kopplungskonstante beeinflussen.

Wie *Karplus* schon in der Vergangenheit zeigen konnte, besteht ein Zusammenhang zwischen den vicinalen H,H-Kopplungen in gesättigten Systemen und dem Diederwinkel ϕ .^[87, 88] In Abbildung 18 ist links die klassische *Karplus*-Beziehung graphisch dargestellt. Sie gibt die Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten vom Diederwinkel an. Hierbei entspricht die untere durchgezogene Linie den von *Karplus* theoretisch berechneten Werten, während der graue Bereich experimentell gefundene Werte beinhaltet.

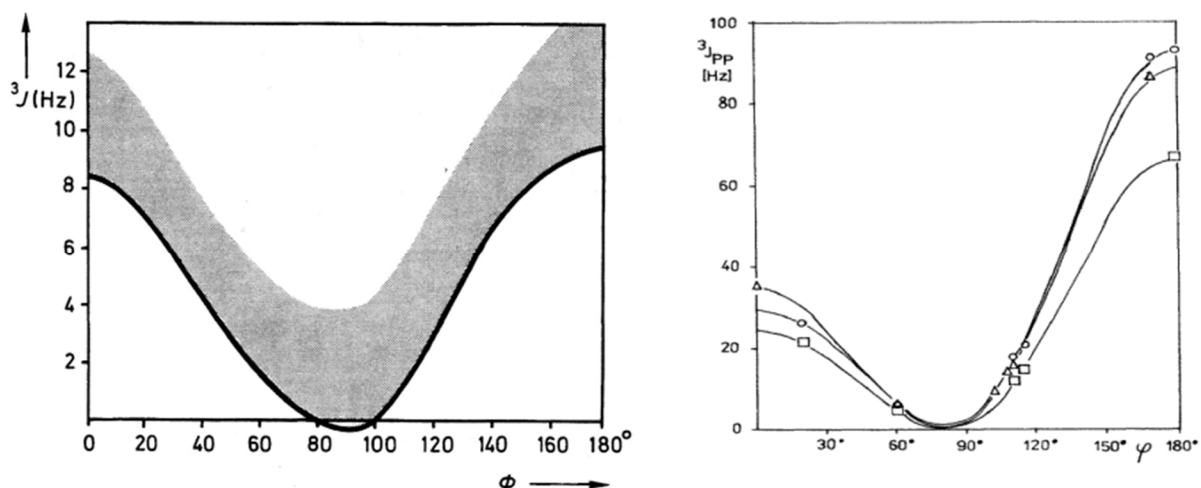


Abbildung 18: Abhängigkeit der $^3J_{H,H}$ - und $^3J_{P,P}$ -Kopplungskonstanten vom Diederwinkel ϕ . [86, 92]

Der *Karplus*-Kurve ist zu entnehmen, dass die Kopplungskonstanten bei $\phi = 0^\circ$ und $\phi = 180^\circ$ am größten sind und bei $\phi = 90^\circ$ am kleinsten.

Das von *Karplus* entwickelte Konzept wurde später auch auf $^3J_{PC}$ - und $^3J_{PP}$ -Kopplungen übertragen und konnte durch Untersuchungen an entsprechenden Verbindungen nachgewiesen werden. [89-92] Sowohl bei der vicinalen P-C-Kopplung als auch bei der vicinalen P-P-Kopplung befinden sich die 3J -Minima in der Nähe von $\phi = 90^\circ$ und die Maxima bei $\phi = 0^\circ$ bzw. 180° . Interessant für die hier diskutierte Problemstellung ist im Besonderen die Abhängigkeit der $^3J_{PP}$ -Kopplungen vom Diederwinkel. Diese wurde von *Grossmann et al.* bei verschiedenen α,β -Diphosphonaten untersucht und in einer erweiterten *Karplus*-Beziehung wiedergegeben. [92] Die entsprechenden Kurven dazu sind im rechten Teil von Abbildung 18 dargestellt. Es wurden die Ester (Kreis), Säuren (Dreieck) und Anionen (Quadrat) der α,β -Diphosphonate betrachtet.

Wie *Karschin* durch Kristallisation von **1** und anschließender Röntgenstrukturanalyse zeigen konnte, beträgt der P-P-Diederwinkel des Liganden im Festkörper 162° . [65] Dies liegt nahe an $\phi = 180^\circ$, dem 3J -Maximum. Eine weitere Vergrößerung des Diederwinkels im Chelatkomplex auf $\phi > 162^\circ$ ist wegen der erzwungenen Anordnung als eher unwahrscheinlich anzusehen und seine Verkleinerung ist zu erwarten. Diese Überlegung stützt die durch die Analyse des Spin-Systems ermittelte $^3J_{PCCP}$ -Kopplungskonstante von 10.5 Hz für **Pd-P₁**.

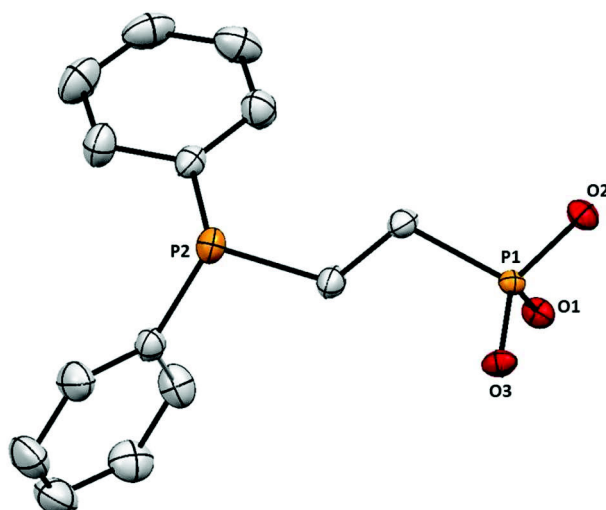


Abbildung 19: ORTEP-Darstellung von **1** im Einkristall (zur besseren Übersichtlichkeit ohne Wasserstoff- und Natriumatome dargestellt).^[65]

Mittels der in Tabelle 4 aufgeführten Daten ist es möglich, eine Spektrensimulation für ein AA'XX'-Spinsystem durchzuführen. Folgende Parameter wurden zur Spektrensimulation verwendet: Messfrequenz = 81.01 MHz; Spektrenbreite = 52 ppm, Datenpunkte = 128000, Linienbreite = 1.0 Hz. Vergleicht man das simulierte Teilspektrum mit dem experimentell gefundenen Teilspektrum, kann man eine gute Übereinstimmung erkennen (Abbildung 20).

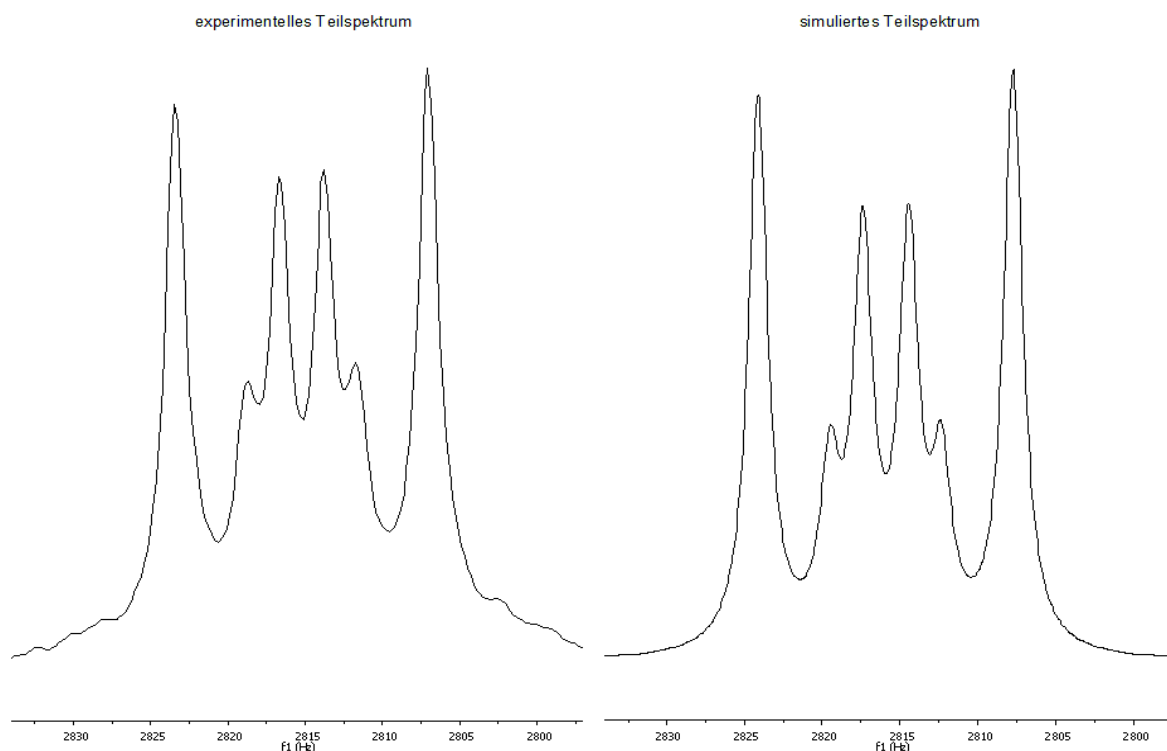


Abbildung 20: Gemessenes (in H₂O) und simuliertes ³¹P{¹H}-NMR-Teilspektrum von **Pd-P₁**.

Aufgrund der durchgeführten massenspektrometrischen Analyse (FAB-MS) und der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen (Spin-System-Analyse und Spektrensimulation) lässt sich zusammenfassend mit hoher Wahrscheinlichkeit sagen, dass es sich bei **Pd-P₁** um den *cis*-Chelatkomplex handelt.

Wie im Vorfeld schon erwähnt, ist für eine stichhaltige Aussage hinsichtlich der Struktur des Komplexes eine Röntgenstrukturanalyse unabdingbar. Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, Einkristalle des Komplexes **Pd-P₁** zu erhalten, die aber erfolglos blieben. Hierzu wurden Ansätze zur Gasphasendiffusion mit verschiedenen Lösungsmitteln ausprobiert oder langsames Abdampfen gesättigter **Pd-P₁**-Lösungen getestet. Der Komplex ließ sich in keinem dieser Fälle kristallisieren. Deshalb wurde versucht, den Komplex mit Hilfe von voluminösen, mit organischen Resten versehenen Kationen aus gesättigter, wässriger Lösung zu fällen. Folgende Salze mit den entsprechenden Kationen wurden verwendet:

Tabelle 5: Zur Fällung von **Pd-P₁** verwendete Salze mit großen Kationen.

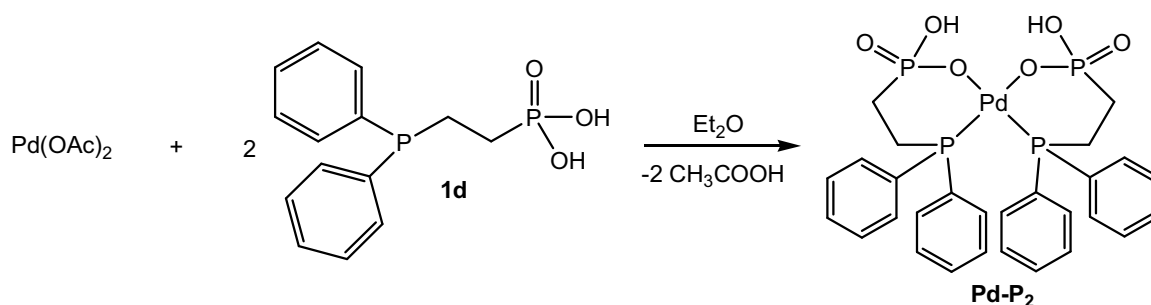
Fällungsreagenzien	Formel
Benzyltriethylammoniumchlorid	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N})^+ \text{Cl}^-$
Benzyltrimethylammoniumchlorid	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3\text{N})^+ \text{Cl}^-$
Bis(trisphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid	$((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{N}^+ \text{Cl}^-$
Tetrabutylammoniumchlorid	$((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})^+ \text{Cl}^-$
Tetrabutylammoniumiodid	$((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})^+ \text{I}^-$
Tetrabutylammoniumperchlorat	$((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})^+ (\text{ClO}_4)^-$
Tetraphenylarsoniumchlorid	$((\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As})^+ \text{Cl}^-$
Tetraphenylphosphoniumbromid	$((\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P})^+ \text{Br}^-$
Benzyltriphenylphosphoniumchlorid	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})^+ \text{Cl}^-$
Tetraphenylphosphoniumchlorid	$((\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P})^+ \text{Cl}^-$

Die so erhaltenen Komplexe mit hydrophoben Kationen sollten nach Möglichkeit eine bessere Kristallisationsfähigkeit als der ursprüngliche Komplex (mit Natrium-Kationen) aufweisen. Außerdem bestand die Hoffnung, dass andere organische Lösungsmittel für weitere Kristallisationsversuche zur Verfügung stehen würden, da die Auswahl bei **Pd-P₁** sehr begrenzt war. Die Fällungen durch die in Tabelle 5 aufgeführten Salze blieben jedoch erfolglos. Nicht jedes Salz war dazu geeignet, eine Fällung zu bewirken. In den Versuchen, wo dennoch ein Niederschlag auftrat, war es unmöglich eine Zielsubstanz zu isolieren.

1.7.1. Darstellung und Bestimmung der Kristallstruktur des Komplexes *cis*-[Pd{Ph₂P(CH₂)₂PO₃H}₂] (Pd-P₂)

Um letztendlich doch noch eine Kristallstruktur zu erhalten und die durch MS- und NMR-Untersuchungen untermauerte Struktur von **Pd-P₁** zu beweisen, galt es einen nahezu identischen Komplex zu synthetisieren, welcher ein besseres Kristallisationsverhalten aufweist. Die Wahl hierbei fiel auf Komplex **Pd-P₂**, einem **Pd-P₁**-Analogon, welches mit Hilfe der freien Säure des Liganden **1** dargestellt wird.

Der Komplex **Pd-P₂** wird unter Verwendung von Palladium(II)-acetat synthetisiert. Hierzu wird in Diethylether gelöstes Pd(OAc)₂ mit in Diethylether gelöster freier Säure **1d** vereinigt (Metall/Ligand-Verhältnis = 0.5), wobei eine spontane Fällung zu beobachten ist.



Schema 6: Darstellung von Komplex **Pd-P₂**.

Nach fünf Minuten Rühren wird zentrifugiert und der Niederschlag mit Diethylether gewaschen. Der Bodensatz wird im Vakuum getrocknet und mit Diethylether aus Methanol umgefällt und nochmals getrocknet. Der so erhaltene gelbliche Feststoff wird in Ausbeuten von bis zu 86% gewonnen. **Pd-P₂** ist in niederen Alkoholen und Dimethylsulfoxid, aber nur mäßig in Wasser löslich.

Wird der Komplex in H₂O gelöst und ein ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von dieser Lösung aufgenommen, erhält man identische Signale zu **Pd-P₁**. Bei pH-Wert 7 sieht man zwei virtuelle Triplets, während bei tieferen pH-Werten eine Feinaufspaltung beobachtet werden kann. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass in wässriger Lösung praktisch die gleichen Komplex-Spezies, jedoch in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen. Durch lösen von **Pd-P₁** in Wasser entstehen zweifach negativ geladene, basische Komplex-Ionen. Diese sind je nach pH-Wert einfach oder zweifach protoniert. Es liegt also eine Mischung dieser drei Varianten vor. Löst man **Pd-P₂** in Wasser, gibt dieser saure Komplex Protonen ab. Hier liegen also ebenfalls die oben beschriebenen

Varianten vor. Die Aufnahme bzw. Abgabe der Protonen lässt sich über Messung des pH-Wertes belegen.

Wie erhofft zeigte **Pd-P₂** ein verbessertes Kristallisationsverhalten. Durch Lösen des Komplexes in Ethanol und Übersichtung mit Aceton war es möglich, geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Die Kristallisation erfolgte unter Bildung eines Aceton-Disolvat/Ethanol-1.5-Solvates. Die Details zur Kristallstruktur sind in Kapitel 6 beschrieben.

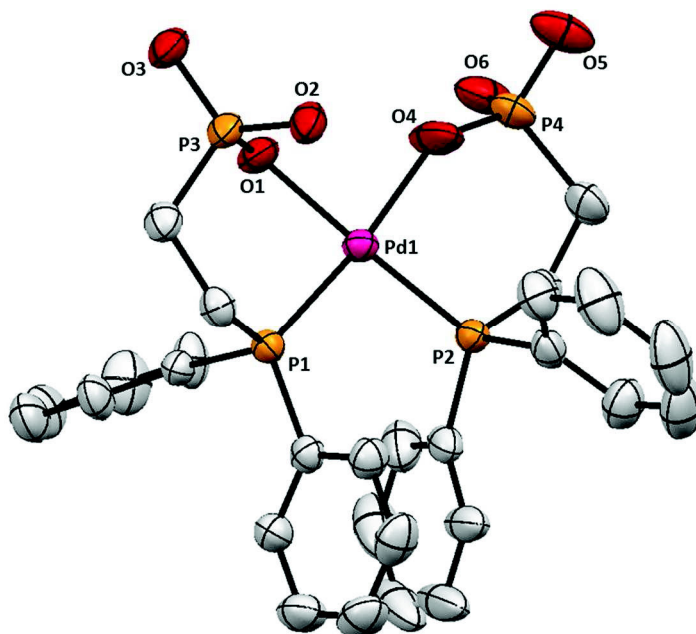


Abbildung 21: Ermittelte Kristallstruktur von **Pd-P₂** (zur besseren Übersichtlichkeit ohne Wasserstoffatome dargestellt).

Wie Abbildung 21 zu entnehmen ist, handelt es sich bei den Komplexen **Pd-P₁** und **Pd-P₂** nachweislich um Chelatkomplexe, deren Liganden in *cis*-Konfiguration angeordnet sind. Aus der Kristallstruktur kann ein Diederwinkel von $\phi = 72^\circ$ für **Pd-P₂** bestimmt werden. Dies stimmt mit den vorher angestellten Überlegungen überein. Durch den verkleinerten Diederwinkel im Komplex im Vergleich zum freien Liganden, lässt sich die Differenz der $^3J_{\text{PCCP}}$ -Kopplungskonstanten von ca. 50 Hz erklären

1.8. Synthese von Pd(0)-Clustern mit den Liganden 1, 2 und Komplexen Pd-P₁ und Pd-P₂

Durch Einsatz der Liganden **1** und **2** und der Komplexe **Pd-P₁** und **Pd-P₂** ist es möglich, via Reduktion von Na₂PdCl₄, wässrige Pd(0)-Clusterlösungen von schwarzbrauner Farbe

zu erhalten. Die Bildung der Cluster konnte in allen Fällen durch HRTEM-Aufnahmen belegt werden. Als Reduktionsmittel wurde in der Regel Wasserstoffgas verwendet.

1.8.1. Synthese von Pd(0)-Clustern mit Ligand 1

Wie in Kapitel 1.4 beschrieben, bildet sich in wässriger Lösung spontan der Komplex **Pd-P₁**. Es zeigte sich, dass es nicht möglich ist, den Pd²⁺-Komplex durch Einsatz der Reduktionsmittel Wasserstoff (p = 1 und 70 bar) oder Kohlenstoffmonoxid zu Pd⁰ zu reduzieren und somit für die Clusterbildung verfügbar zu machen. Das bedeutet, dass zur erfolgreichen Reduktion von Pd²⁺ zu Pd⁰ noch freie, nicht von Ligand **1** koordinierte Pd²⁺-Spezies in wässriger Lösung vorhanden sein muss. Ferner konnte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen gezeigt werden, dass Komplex **Pd-P₁** einen stabilisierenden Einfluss bei der Clustersynthese hat und deswegen seine Anwesenheit ebenfalls als essentiell anzusehen ist. **Pd-P₁** ist vor und nach Beendigung der Clustergeneration als einzige Komponente im ³¹P{¹H}-Spektrum auszumachen. Hierzu wird in Kapitel 6 näheres berichtet.

Um zu gewährleisten, dass freie Pd²⁺-Spezies zur Reduktion bereitstehen, ist es notwendig, stets ein [M]/[L]-Verhältnis > 0.5 zu garantieren. Bei [M]/[L]-Verhältnissen ≤ 0.5 ist keine typische schwarzbraune Färbung bei Applikation von Wasserstoff erkennbar und somit keine Clusterbildung anzunehmen. Die Lösungen verbleiben stets gelblich.

Zur Erzeugung von Palladium-Clustern fanden verschiedene [M]/[L]-Verhältnisse, hier in Tabelle 6 dargestellt, Anwendung.

Tabelle 6: Eingesetzte [M]/[L]-Verhältnisse zur Clustersynthese mittels **1**.

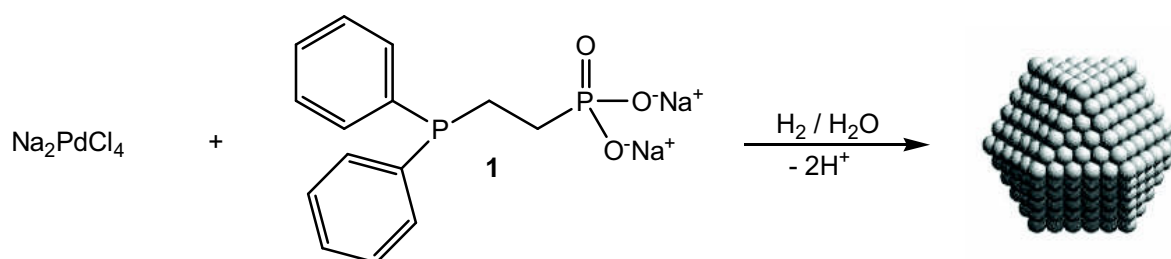
[M]/[L]	Lösungsmittel	Reduktionsmittel	Druck [bar]
1	H ₂ O	H ₂	1
1	H ₂ O	H ₂	20
2	H ₂ O	H ₂	1
3	H ₂ O	H ₂	1
4	H ₂ O	H ₂	1
5	H ₂ O	H ₂	1
10	H ₂ O	H ₂	1

Die Variation der [M]/[L]-Verhältnisse diente zur Klärung der folgenden Fragen:

- Welche Menge an Ligand reicht aus, um eine langfristige Stabilisierung der Pd(0)-Cluster zu gewährleisten?
- Wirkt sich die Menge des Liganden auf die Größe der gebildeten Cluster aus?

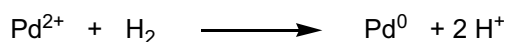
Die Synthese und Stabilisierung von Pd(0)-Clustern wurde in Wasser mit H₂ durchgeführt, konnte aber auch (wie in Kapitel 1.8.3. beschrieben) ohne Wasserstoff realisiert werden.

In wässriger Lösung wurde standardmäßig Wasserstoff mit einem Druck von 1 bar als Reduktionsmittel verwendet. Hierzu wurde über den Lösungen eine H₂-Atmosphäre erzeugt und gerührt. Je nach [M]/[L]-Verhältnis konnte nach Sekunden bzw. Minuten eine beginnende Dunkelfärbung ausgemacht werden, welche auf eine Clusterbildung hindeutet. Je größer [M]/[L], desto schneller ist eine Dunkelfärbung erkennbar.



Schema 7: Synthese von Pd(0)-Clustern mittels **1**.

Bei der Reduktion von Pd²⁺ zu Pd⁰ mit Hilfe von Wasserstoff entstehen je reduzierter Pd²⁺-Spezies zwei Protonen.



Schema 8: Reduktion von Pd²⁺ mittels Wasserstoff.

In wässriger Lösung führt dies zu einem Absinken des pH-Wertes. Ein konstanter pH-Wert nach Beginn der Reduktion kann demnach als abgeschlossene Clustergenerierung angesehen werden. Der Fortschritt der Clusterbildung kann außerdem anhand der Abnahme des pH-Wertes verfolgt werden. Dies ist in Abbildung 22 im Falle der Clustersynthese bei einem [M]/[L]-Verhältnis von 1 dargestellt. Nach Aufgabe von Wasserstoff ist innerhalb der ersten drei Stunden ein rapider Abfall des pH-Wertes zu

beobachten. Um eine Koagulation von Pd(0)-Clustern im Sauren zu vermeiden, wird der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge angehoben und anschließend wieder mit H₂ begast. In den folgenden 20 Stunden ist nur noch eine geringe Absenkung des pH-Wertes zu beobachten. Somit finden vermutlich nur noch wenige Reduktionsvorgänge statt. Da es sich bei dem pH-Wert um eine logarithmische Größe handelt, ist seine Sensibilität für Änderungen in Richtung des alkalischen und sauren Bereichs bei 7 gleich ausgeprägt. Aus diesem Grund wird der pH-Wert nochmals mittels Natronlauge erhöht (pH = 7) und die Lösung erneut mit Wasserstoff begast. Eine weitere Messung konnte keinen signifikanten Anstieg des pH-Wertes mehr feststellen.

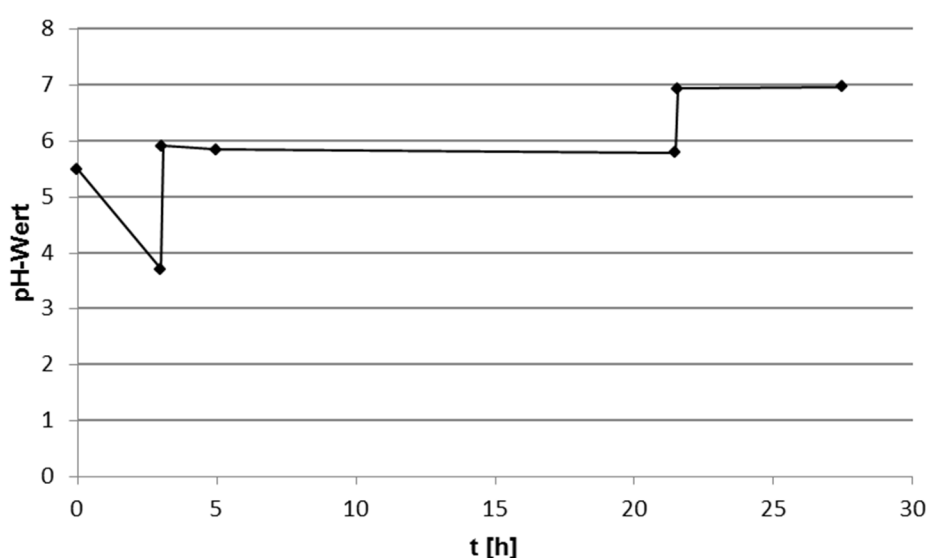
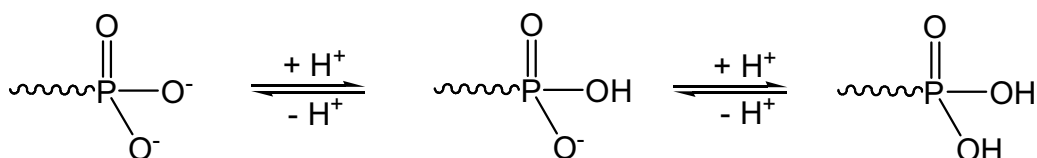


Abbildung 22: Änderung des pH-Wertes bei der Clustersynthese in H₂O.

Anhand Abbildung 22 lässt sich also sagen, dass nach etwa 5 bis 10 Stunden keine weiteren Reduktionen von Pd²⁺ durch H₂ mittels pH-Wert-Messungen registriert werden können. Das Gros des in Lösung gewesenen freien Pd²⁺ scheint aber schon nach drei Stunden reduziert worden zu sein.

Hierbei ist zu erwähnen, dass durch diese Methode weder eine Quantifizierung der entstanden Protonen (und somit eine Quantifizierung der reduzierten Pd²⁺-Spezies), noch die Bestimmung der Reduktionsgeschwindigkeit möglich ist. Dies liegt in der Natur des Liganden **1**. Er kann als Puffer wirken und entstehende Protonen mittels seiner Phosphonatgruppe abfangen (Schema 9).



Schema 9: Pufferfunktion des Liganden **1** in wässriger Lösung.

Der Nachweis der Clusterbildung erfolgt mittels TEM-Aufnahmen. Hierzu werden geringe Mengen einer Clusterlösung im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die so erhaltenen Cluster werden in Methanol redispergiert und auf einen Kohlenstoffträger aufgebracht. Dieser wird in das Transmissionselektronenmikroskop eingeschleust, das Methanol im Hochvakuum entfernt und die Probe untersucht.

Durch die Auswertung von TEM-Aufnahmen ist es möglich, den Durchmesser der gebildeten Cluster in Näherung zu bestimmen. Für metallische Partikel mit kubisch-flächenzentrierter Elementarzelle (wie Palladium) ist laut Berechnungen der Kuboktaeder die energetisch günstigste Form.^[93] Solch ein Kuboktaeder weist 6 quadratische und 8 dreieckige Flächen auf.^[94] Um trotzdem aus den ermittelten Durchmessern die Anzahl der Palladiumatome pro Cluster abschätzen zu können ist es notwendig, die Clusterform zu idealisieren und davon auszugehen, dass es sich dabei stets um Kugeln handelt. Nun kann man die Formel zur Berechnung eines Kugelvolumens heranziehen:

$$V_{\text{Kugel}} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3 \quad (5)$$

Wird (5) nach d umgestellt erhält man:

$$d_{\text{Kugel}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V}{\pi}} \quad (6)$$

Das Volumen V eines Palladiumteilchens lässt sich über die Dichte des Metalls^[95] $\rho_{\text{Pd}} = 12.0 \text{ g/cm}^3$ und seiner Masse m_{Pd} ermitteln:

$$V = \frac{m_{\text{Pd}}}{\rho_{\text{Pd}}} \quad (7)$$

Die unbekannte Masse des Palladium wird berechnet mittels:

$$m_{\text{Pd}} = n_{\text{Pd}} \cdot M_{\text{Pd}} \quad (8)$$

Über die Substitution von n_{Pd} in (8) durch

$$n_{\text{Pd}} = \frac{N_{\text{Pd}}}{N_{\text{A}}} \quad \text{mit } N_{\text{A}} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (9)$$

erhält man:

$$m_{\text{Pd}} = \frac{N_{\text{Pd}} \cdot M_{\text{Pd}}}{N_{\text{A}}} \quad (10)$$

Nun werden (7) und (10) in Formel (6) eingesetzt und man erhält Formel (11) zur Berechnung des Durchmessers einer idealen Palladiumkugel:

$$d_{\text{Pd-Kugel}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot N_{\text{Pd}} \cdot M_{\text{Pd}}}{\pi \cdot \rho_{\text{Pd}} \cdot N_{\text{A}}}} \quad (11)$$

Die Anzahl der Palladiumatome eines „Full-shell-Clusters“ lässt sich in Abhängigkeit der Anzahl v seiner Schalen durch (12) berechnen:^[96]

$$N_{\text{Pd}} = 10 \cdot \frac{v^3}{3} + 5 \cdot v + 11 \cdot \frac{v}{3} + 1 \quad (12)$$

Mit Hilfe von Formel (11) und (12) können jetzt die genäherten Durchmesser der kuboktaedrische „Full-shell-Cluster“ des Palladiums berechnet werden. In Tabelle 7 sind diese für die 12 v -schaligen Cluster angegeben.

Tabelle 7: Genäherte Durchmesser idealer Palladiumcluster mit $v = 1$ bis 12.

v	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
N_{Pd}	13	55	147	309	561	923	1415	2057	2869	3871	5083	6525
d [nm]	0.7	1.2	1.6	2.1	2.5	2.9	3.4	3.9	4.3	4.8	5.2	5.7

Einfluss des [M]/[L]-Verhältnisses auf die Clustergröße und –stabilität:

Um den möglichen Einfluss des [M]/[L]-Verhältnisses hinsichtlich der Clustergröße und Stabilität der Cluster zu untersuchen, wurden TEM-Aufnahmen von Clusteransätzen mit den [M]/[L]-Verhältnissen 1, 3 und 5 angefertigt.

Für die Pd(0)-Cluster bei [M]/[L] = 1 ist mittels TEM folgende Aufnahme entstanden:

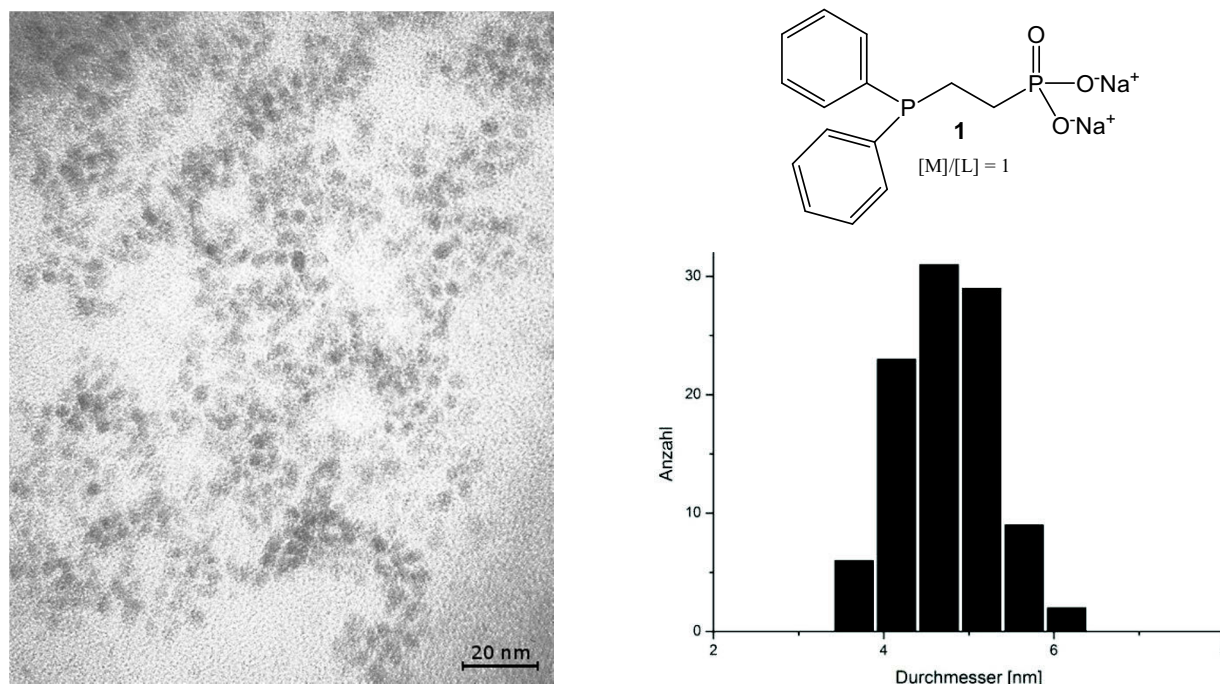


Abbildung 23: TEM-Aufnahme der gebildeten Cluster und deren Größenverteilung bei [M]/[L] = 1.

Der TEM-Aufnahme ist zu entnehmen, dass die Clustersynthese erfolgreich war und die entstandenen Cluster sehr einheitlich aufgebaut sind. Ein aus der Aufnahme erstelltes Histogramm zeigt auch, dass die Cluster eine relativ enge Größenverteilung besitzen. Es konnte ein mittlerer Teilchendurchmesser von 4.7 nm mit einer Standardabweichung von ± 0.6 nm ermittelt werden. Dies entspricht in Näherung einem zehnschaligen Palladium-Cluster bestehend aus 3871 Atomen. Die synthetisierten Clusterlösungen sind bei Lagerung unter Stickstoff monatelang stabil. Durch Verdampfen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man die Cluster als schwarzen Feststoff. Die so isolierten Cluster können vollständig in Wasser redispergiert werden.

Die bei einem $[M]/[L]$ -Verhältnis von 3 synthetisierten und mittels TEM identifizierten Cluster sind in Abbildung 24 dargestellt:

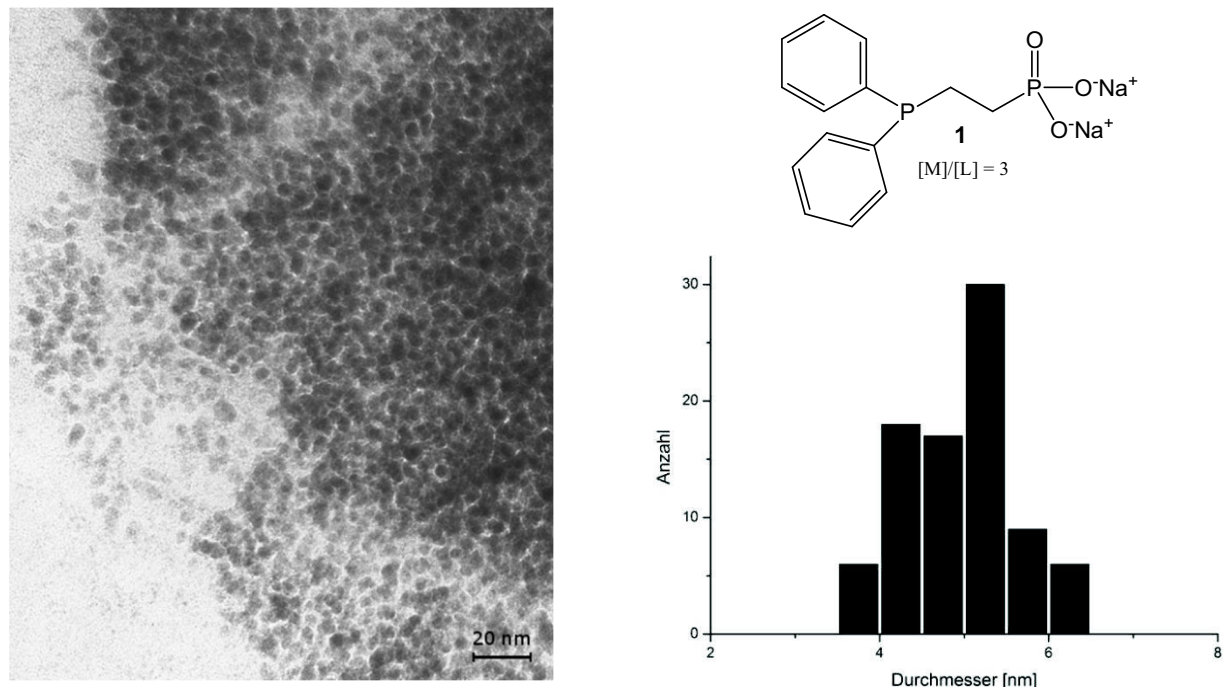


Abbildung 24: TEM-Aufnahme der gebildeten Cluster und deren Größenverteilung bei $[M]/[L] = 3$.

Es ist eine erfolgreiche Clusterbildung erkennbar. Man kann der TEM-Aufnahme einen einheitlichen Aufbau der Cluster entnehmen und somit deren monodispersen Charakter belegen. Aus dem Histogramm ist ebenfalls eine relativ enge Größenverteilung ablesbar. Es wurde ein mittlerer Teilchendurchmesser von 4,9 nm mit einer Standardabweichung von $\pm 0,6$ nm bestimmt. Auch hier kann in Näherung gesagt werden, dass dies einem zehn-schaligen Palladium-Cluster entspricht. Bei Lagerung unter Stickstoff sind die erhaltenen Clusterlösungen wochenlang stabil. Als Feststoff isolierte Cluster sind vollständig in Wasser redispergierbar.

Vergleicht man die TEM-Aufnahmen der Ansätze mit $[M]/[L] = 1$ und $[M]/[L] = 3$ sind keine signifikanten Unterschiede ausmachbar. Die Größenverteilung und der mittlere Teilchendurchmesser (4,7 nm bzw. 4,9 nm) ähneln sich sehr. Einzig die schlechtere Lagerstabilität bei $[M]/[L] = 3$ gibt Hinweis auf einen Einfluss des $[M]/[L]$ -Verhältnisses.

Als letztes wurden Proben von Clusterlösungen mit $[M]/[L] = 5$ untersucht. Die erhaltenen TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 25 dargestellt:

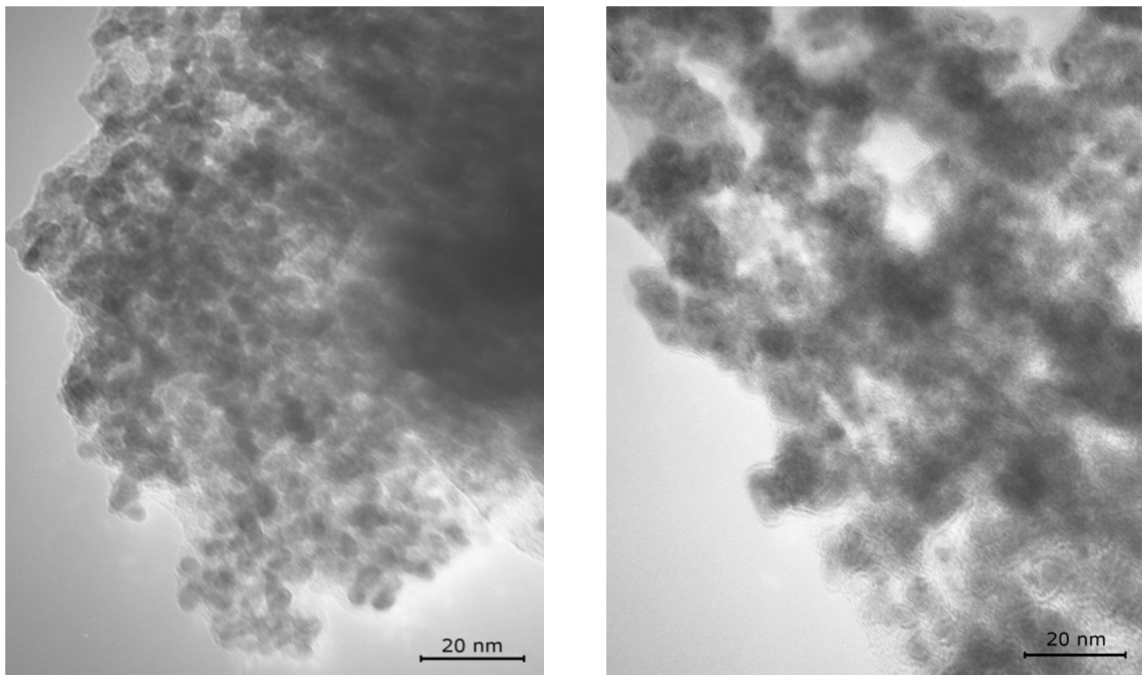


Abbildung 25: TEM-Aufnahmen der gebildeten Cluster und deren Größenverteilung bei $[M]/[L] = 5$.

Im Gegensatz zu den vorher gezeigten TEM-Aufnahmen ist es hier nicht möglich, die Größenverteilung und den mittleren Durchmesser zu bestimmen. Es kann zwar gesagt werden, dass eine Clusterbildung stattgefunden hat. Den Aufnahmen ist jedoch zu entnehmen, dass die Cluster schon ein mittleres (linke Aufnahme) bzw. starkes (rechte Aufnahme) Koagulationsverhalten aufweisen. Auch an der Lagerstabilität macht sich das mittels TEM beobachtete Koagulationsverhalten bemerkbar. Die Clusterlösung weist schon nach einer Woche einen Niederschlag auf.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine erfolgreiche Stabilisierung der Cluster maßgeblich abhängig vom $[M]/[L]$ -Verhältnis ist. Dies spiegelt sich zum einen in der beobachteten Koagulation der Clusterlösung mit dem bloßen Auge wider. Es zeigte sich, dass bei größerem $[M]/[L]$ -Verhältnis eine schnellere Koagulation sichtbar wird als bei kleinerem $[M]/[L]$ (Tabelle 8). Zum anderen wird diese Aussage durch die TEM-Aufnahmen in Abbildung 25 bei $[M]/[L] = 5$ gestützt, da die Koagulation hier mikroskopisch nachweisbar war.

Tabelle 8: Stabilität der Clusterlösungen unter N₂ bei unterschiedlichem [M]/[L] (pH = 7).

[M]/[L]-Verhältnis	Lagerstabilität
1	monatelang
2	monatelang
3	wochenlang
5	ca. 1 Woche
10	Koagulation während der Synthese

Als potentieller Grund für die geringere Lagerstabilität bei großen [M]/[L]-Werten kann der Mangel an stabilisierender Spezies herangezogen werden. Möglicherweise führt eine geringere Konzentration von Stabilisator-Molekülen in Relation zur vorhandenen Clusteroberfläche zu einer ungenügenden Abschirmung benachbarter Cluster und somit zu deren Koagulation.

Neben dem Einfluss des [M]/[L]-Verhältnisses wurde auch die Auswirkung des pH-Wertes auf die Lagerstabilität der Pd(0)-Cluster untersucht. Es wurden sowohl unter Stickstoff gelagerte als auch an Luft befindliche Clusterlösungen getestet:

Tabelle 9: Lagerstabilität der Clusterlösungen bei unterschiedlichen pH-Werten ([M]/[L] = 1).

pH-Wert	Lagerstabilität	
	an Luft	unter N ₂
3	wochenlang	monatelang
4	tagelang	monatelang
5	tagelang	monatelang
6	< 3 Tage	monatelang
7	< 3 Tage	monatelang
8	< 3 Tage	monatelang
9	< 3 Tage	monatelang
10	< 3 Tage	< 14 Tage
12	< 3 Tage	< 5 Tage

Der Tabelle 9 ist zu entnehmen, dass die Stabilität der Clusterlösungen an Luft wesentlich geringer ist als unter Stickstoff. Daher empfiehlt es sich, Clusterlösungen stets unter Stickstoff-Atmosphäre zu lagern.

Betrachtet man die Haltbarkeit der Clusterlösungen (insbesondere der unter Stickstoff-Atmosphäre gelagerten) hinsichtlich ihres pH-Wertes ist auffällig, dass die Lagerstabilität bei tiefen pH-Werten ausgeprägter ist als bei hohen. Während unter Stickstoff eine monatelange Haltbarkeit bei pH = 3 vorliegt, ist bei pH = 10 schon nach weniger als 14 Tagen eine Koagulation sichtbar. Bei pH = 12 sogar schon innerhalb von fünf Tagen. Dies erscheint kontraintuitiv, da eigentlich durch Protonierung des Komplexes **Pd-P₁** ein Herabsetzen seiner Wasserlöslichkeit erfolgt und somit seine Fällung erwartet werden könnte. Die so gefällten Spezies könnten nicht mehr als Stabilisatoren wirken und eine vermehrte Koagulation von Clustern wäre zu erwarten. Bei hohen pH-Werten ist dies nicht gegeben und alle stabilisierenden Spezies wären in Lösung oder auf Clusteroberflächen.

Der eigentliche Grund, warum es bei hohen pH-Werten schneller zu Koagulationserscheinungen kommt, liegt vermutlich an der Zersetzung von **Pd-P₁** im stark alkalischen Medium. Die so zerstörten Komplexe können nicht mehr als Stabilisatoren fungieren. Auf die Zersetzung von **Pd-P₁** im Alkalischen wird in Kapitel 1.8.3. näher eingegangen.

Synthese der Pd(0)-Cluster bei erhöhtem Wasserstoffdruck (20 bar):

Wie schon in der Arbeit von *Glöckler*, wird hier der Einfluss von erhöhtem Wasserstoffdruck auf die Größe der gebildeten Pd(0)-Cluster untersucht.^[64] *Glöckler* variierte bei ihren Versuchen jedoch sowohl Druck als auch das [M]/[L]-Verhältnis simultan, sodass keine qualitative Aussage hinsichtlich der Änderung der Clustergrößen getroffen werden kann. Im hier dargelegten Versuch wird ausschließlich der Wasserstoffdruck bei dem [M]/[L]-Verhältnis = 1 von 1 bar auf 20 bar angehoben. Alle anderen Parameter bleiben gleich.

Folgende TEM-Aufnahme belegt die Clusterbildung:

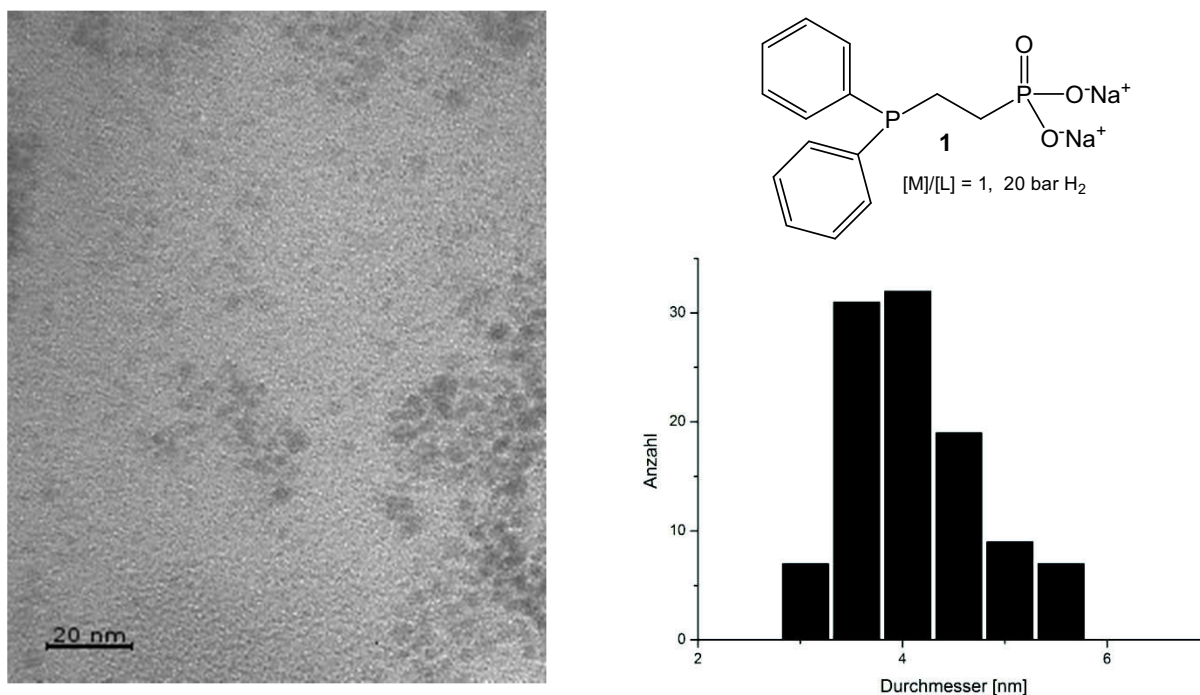
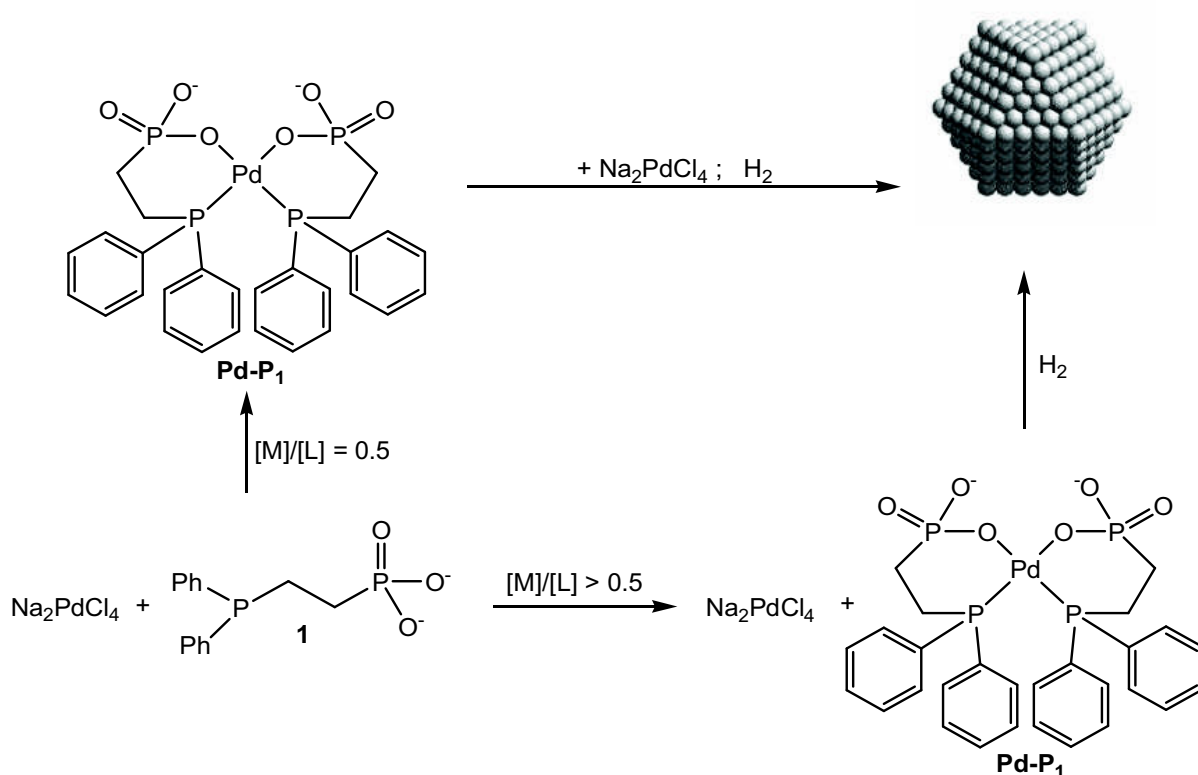


Abbildung 26: TEM-Aufnahme der bei 20 bar H₂-Druck und [M]/[L] = 1 synthetisierten Cluster und deren Größenverteilung.

Abbildung 26 ist zu entnehmen, dass die bei 20 bar H₂-Druck gebildeten Cluster eine ähnlich breite Größenverteilung wie die bei 1 bar hergestellten besitzen. Es ist jedoch eindeutig zu erkennen, dass die hier erhaltenen Cluster einen geringeren Durchmesser aufweisen. Es wurde ein mittlerer Durchmesser von 4.1 nm mit einer Standardabweichung von ± 0.6 nm bestimmt (bei 1 bar H₂-Druck: 4.7 nm $\pm$ 0.6 nm). Die von *Glöckler* angenommene Verkleinerung des mittleren Durchmessers konnte demnach durch diesen Versuch nachgewiesen werden. Die Redispergierbarkeit und Stabilität der Clusterlösungen verhält sich bei 1 bzw. 20 bar H₂-Applikation gleich.

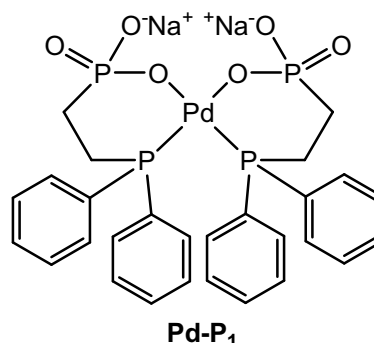
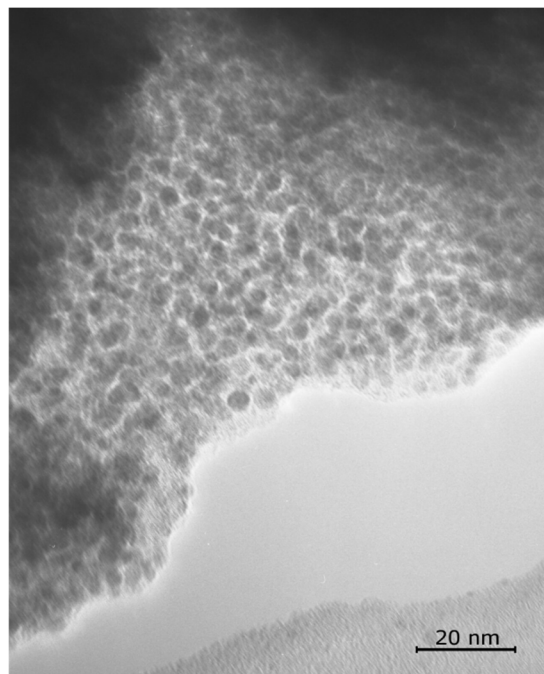
1.8.2. Synthese von Pd(0)-Clustern mit den Komplexe Pd-P₁ und Pd-P₂

Wird der Komplex **Pd-P₁** als Ausgangssubstanz für die Clustersynthese eingesetzt, bleibt diese bei Applikation des Reduktionsmittels Wasserstoff erfolglos. Auch bei einem H₂-Druck von 70 bar und dem Einsatz von Kohlenstoffmonoxid bleibt das Pd²⁺-Zentrum des Komplexes für die Clusterbildung unzugänglich. Da mittels NMR-Untersuchungen gezeigt werden konnte, dass **Pd-P₁** vor und nach der Synthese unverändert vorliegt, ist es denkbar, ihn direkt als stabilisierende Spezies einzusetzen und nicht erst in-situ aus Na₂PdCl₄ und **1** zu erzeugen. Die erfolgreiche Synthese von solchen Clusterlösungen wäre ein weiterer Beweis für die stabilisierende Funktion von **Pd-P₁**. Dazu wird vorher synthetisierter Komplex **Pd-P₁** mit Na₂PdCl₄ im Verhältnis 1:1 in Wasser gelöst und 1 bar Wasserstoffgas appliziert. Wie es bereits bei erfolgreichen Clustersynthesen beobachtet werden konnte, findet nach kurzer Zeit eine beginnende Dunkelfärbung und ein Absinken des pH-Wertes statt. Die Wasserstoffatmosphäre wird so lange aufrechterhalten, bis der pH-Wert konstant bleibt.



Schema 10: Synthese von Pd(0)-Clustern mit dem Stabilisator **Pd-P₁**.

Ein Teil der so erhaltenen schwarzbraunen Lösung wird im Vakuum vom Wasser befreit und mittels Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Man erhält die in Abbildung 27 dargestellte TEM-Aufnahme:



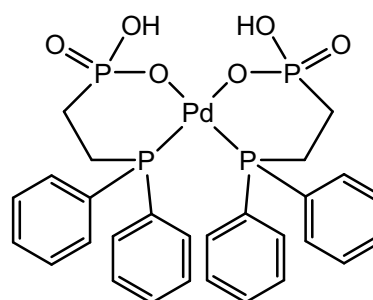
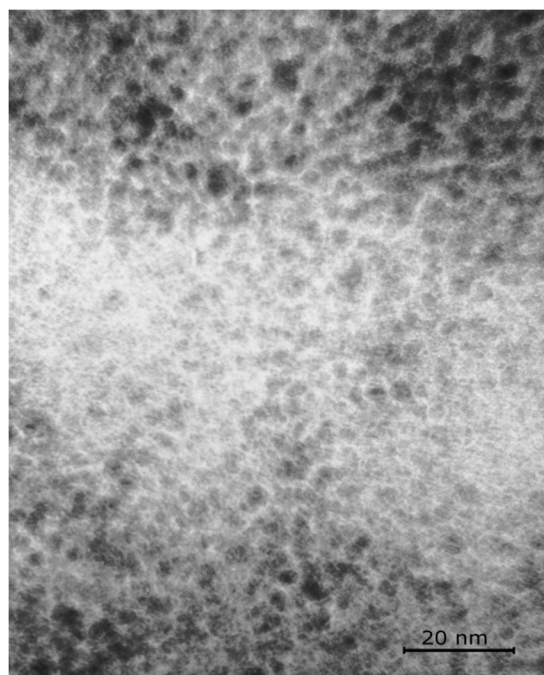
Die gelungene Clusterbildung ist deutlich erkennbar. Die Qualität der Aufnahme lässt allerdings keine Aussage hinsichtlich der Größenverteilung zu. Nur sehr wenige Cluster liegen isoliert vor und stehen zur Größenbestimmung zur Verfügung.

Abbildung 27: TEM-Aufnahmen der unter Einsatz von **Pd-P₁** gebildeten Cluster.

Aufgrund dieser geringen Anzahl ist es nicht möglich, eine aussagekräftige und repräsentative Auswertung durchzuführen, um ein Histogramm zu erstellen und den mittleren Durchmesser oder die Standardabweichung zu bestimmen. Der TEM-Aufnahme lässt sich allerdings entnehmen, dass die Cluster wesentlich kleiner als 10 nm sind. Die Cluster sind als Feststoff vollständig redispergierbar und können unter Stickstoff monatelang gelagert werden. Die gelungene Clustersynthese mit **Pd-P₁** kann somit als weiterer Nachweis seiner stabilisierenden Wirkung angesehen werden.

Da im Rahmen dieser Arbeit nicht die Kristallstruktur von Komplex **Pd-P₁**, jedoch von Komplex **Pd-P₂** bestimmt werden konnte, soll hier gezeigt werden, dass es auch möglich ist, ausgehend von **Pd-P₂** Cluster zu synthetisieren. Da in wässrigen Lösungen von **Pd-P₁** und **Pd-P₂** dieselben Spezies, nur in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen (Kapitel 1.7.1.), ist eine erfolgreiche Clusterbildung sehr wahrscheinlich.

Eine TEM-Aufnahme der mittels **Pd-P₂** synthetisierten schwarzbraunen Clusterlösung ist in Abbildung 28 dargestellt:



Pd-P₂

Auch hier ist eine gelungene Clusterbildung erkennbar. Eine Aussage zur Größenverteilung und zum mittleren Durchmesser kann nicht getroffen werden. Die Clustergrößen sind sehr viel kleiner als 10 nm und die Cluster scheinen einen einheitlichen Aufbau zu besitzen.

Abbildung 28: TEM-Aufnahmen der unter Einsatz von **Pd-P₂** gebildeten Cluster.

Eine vollständige Redispergierbarkeit und monatelange Lagerung unter Stickstoff ist gegeben. Auch hier ist die erfolgreiche Clustersynthese ein Beweis für den Einsatz von **Pd-P₂** als stabilisierendes Molekül. Durch Aufnahme eines ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums kann einzig der Komplex **Pd-P₂** nachgewiesen werden.

1.8.3. Synthese von Pd(0)-Clustern mit Ligand 1 ohne Wasserstoff

Werden wässrige Lösungen des Liganden **1** und Na₂PdCl₂ mit [M]/[L] = 1 bei einem pH-Wert von 7 unter Stickstoffatmosphäre gelagert, ist augenscheinlich keine Reaktion zu erkennen. Die Dunkelfärbung innerhalb von Minuten, wie sie bei Wasserstoff-Applikation auftritt und eine Reduktion des Pd²⁺ zu Pd⁰ anzeigt, ist nicht beobachtbar. Lässt man die Lösungen jedoch einen längeren Zeitraum stehen, ist nach ca. zwei Stunden eine anfängliche Dunkelfärbung sichtbar. Mit der Zeit wird diese Verfärbung immer intensiver und ändert sich von gelb-bräunlich zu dunkelbraun. Nach 24 Stunden ist die für Clusterlösungen typische schwarzbraune Farbe vorhanden. Die so erhaltene Lösung wird aufbereitet und mittels TEM untersucht.

Man erhält folgende TEM-Aufnahme:

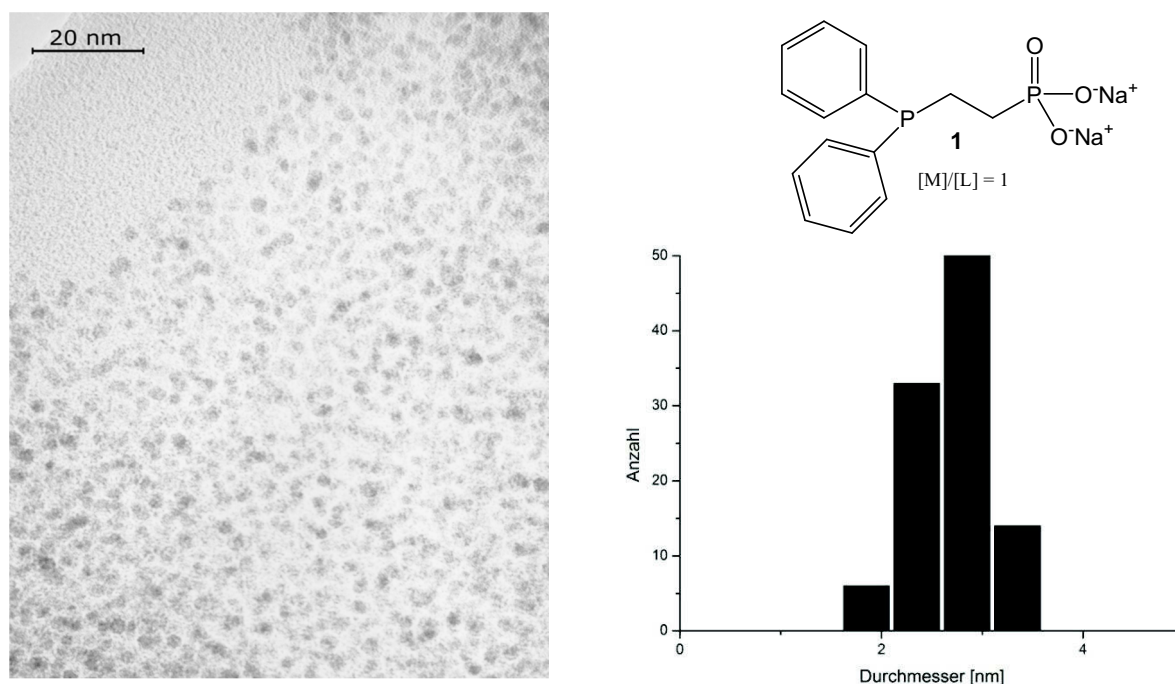
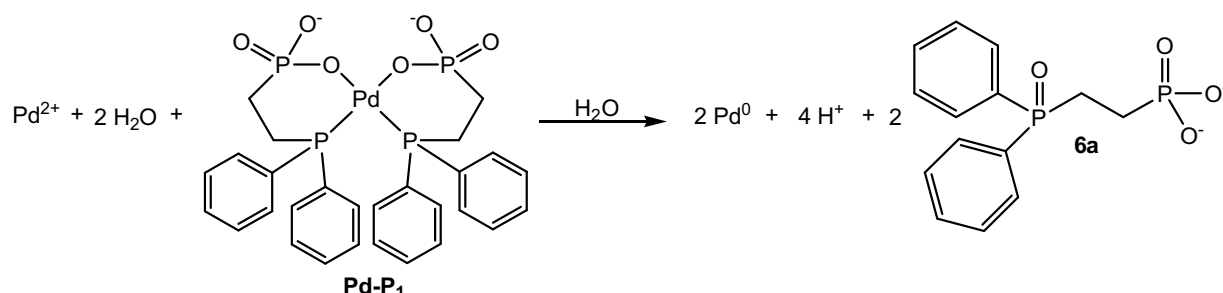


Abbildung 29: TEM-Aufnahme der gebildeten Cluster und deren Größenverteilung bei $[M]/[L] = 1$.

Trotz der Abwesenheit von Wasserstoffgas als Reduktionsmittel ist hier die Bildung von Palladium(0)-Clustern erkennbar. Durch Auswertung der TEM-Aufnahmen konnte ein mittlerer Durchmesser von 2.7 nm mit einer Standardabweichung von ± 0.4 nm ermittelt werden. Die Clusterlösungen erwiesen sich aber als nicht besonders lagerstabil. Nach wenigen Tagen unter Stickstoffatmosphäre konnten schon erste Koagulationserscheinungen ausgemacht werden.

Da nachweislich die Bildung von Palladium-Clustern stattgefunden hat, stellt sich die Frage nach dem Ablauf der Clusterbildung bzw. nach dem Reduktionsmittel. Betrachtet man das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vor der Clustersynthese, ist erwartungsgemäß nur Komplex **Pd-P₁** und vernachlässigbar geringe Mengen des Ligand-Oxides **6a** sichtbar. Nachdem sich die Lösung schwarzbraun verfärbt hat und Cluster vorliegen, kann man eine Intensivierung der Ligand-Oxid-Signale in Relation zu den Komplex-Signalen feststellen. Da das verwendete Wasser im Vorfeld von elementarem Sauerstoff befreit wurde, kann die einzige Sauerstoffquelle zur Oxidation von **1** zu **6a** nur Wasser sein. Dies wird außerdem durch Abfall des pH-Wertes bei der Verfärbung der Lösung gestützt. Ligand **1** dient somit als Reduktionsmittel, wobei P(III) unter Spaltung von Wasser

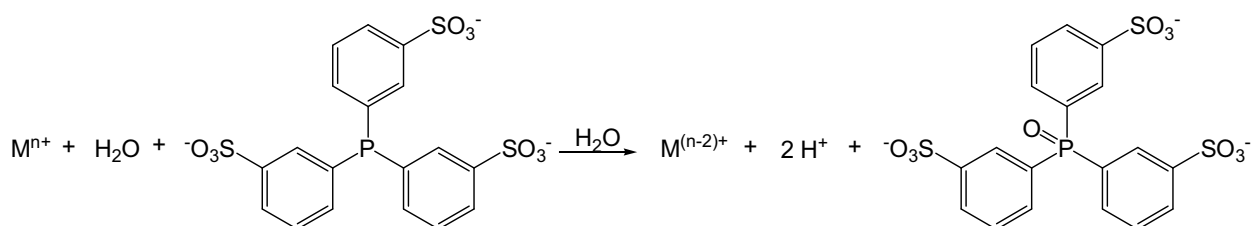
seinerseits zu P(V) oxidiert wird. Eine plausible Reaktionsgleichung ist in Schema 11 dargestellt.



Schema 11: Synthese von Pd(0)-Clustern ohne Wasserstoffgas als Reduktionsmittel.

Die Zerstörung des Stabilisator-Komplex **Pd-P₁** während der Clustersynthese könnte ein Grund für die geringe Lagerstabilität der Clusterlösungen sein. Die fortschreitende Clusterbildung bedingt eine Abnahme der Komplex-Konzentration und dadurch auch der stabilisierenden Wirkung.

In der Literatur berichtete *Kuntz* bereits 1998 über die Redox-Chemie von Pd²⁺- und Rh³⁺-TPPTS-Systemen in wässriger Lösung.^[97] Hier findet eine Oxidation des Liganden TPPTS und eine Reduktion der Metalle unter Abfall des pH-Wertes statt. Anstelle von Metallclustern konnte jedoch nur die Bildung entsprechender niedrigvalenter TPPTS-Komplexe beobachtet werden. In Schema 12 ist die angenommene Reaktionsgleichung zu sehen. *Kuntz* konnte weiterhin zeigen, dass die Reduktion pH-abhängig ist und bei Zugabe von Natronlauge schneller abläuft.



Schema 12: Reduktion von Pd²⁺ und Rh³⁺ in Wasser mit *meta*-Triphenylphosphanonatriumtrisulfonat (TPPTS) nach *Kuntz*.^[97]

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit konnte auch im Falle der Pd²⁺-DPPEP^{Na}-Systeme nachgewiesen werden. Ein höherer pH-Wert hat eine schnellere Dunkelfärbung und somit auch eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Bei niedrigen pH-Werten (pH 3 bis 4) bleibt eine Dunkelfärbung über Tage aus. Dies steht im

Einklang mit dem von *Kuntz* postulierten Mechanismus. Dieser besagt, dass die Redox-Reaktion über einen zuvor gebildeten Hydroxo-Palladium-Komplex verläuft. Da bei hohen pH-Werten eine Maximierung dieser Spezies wahrscheinlich ist, lässt sich so die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit erklären.

Um die Labilität von **Pd-P₁** gegenüber erhöhten pH-Werten zu untersuchen, wurde der Komplex in Wasser gelöst und der pH-Wert der gelb-orangen Lösung mittels 5 M Natronlauge auf 13 eingestellt und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren gemessen.

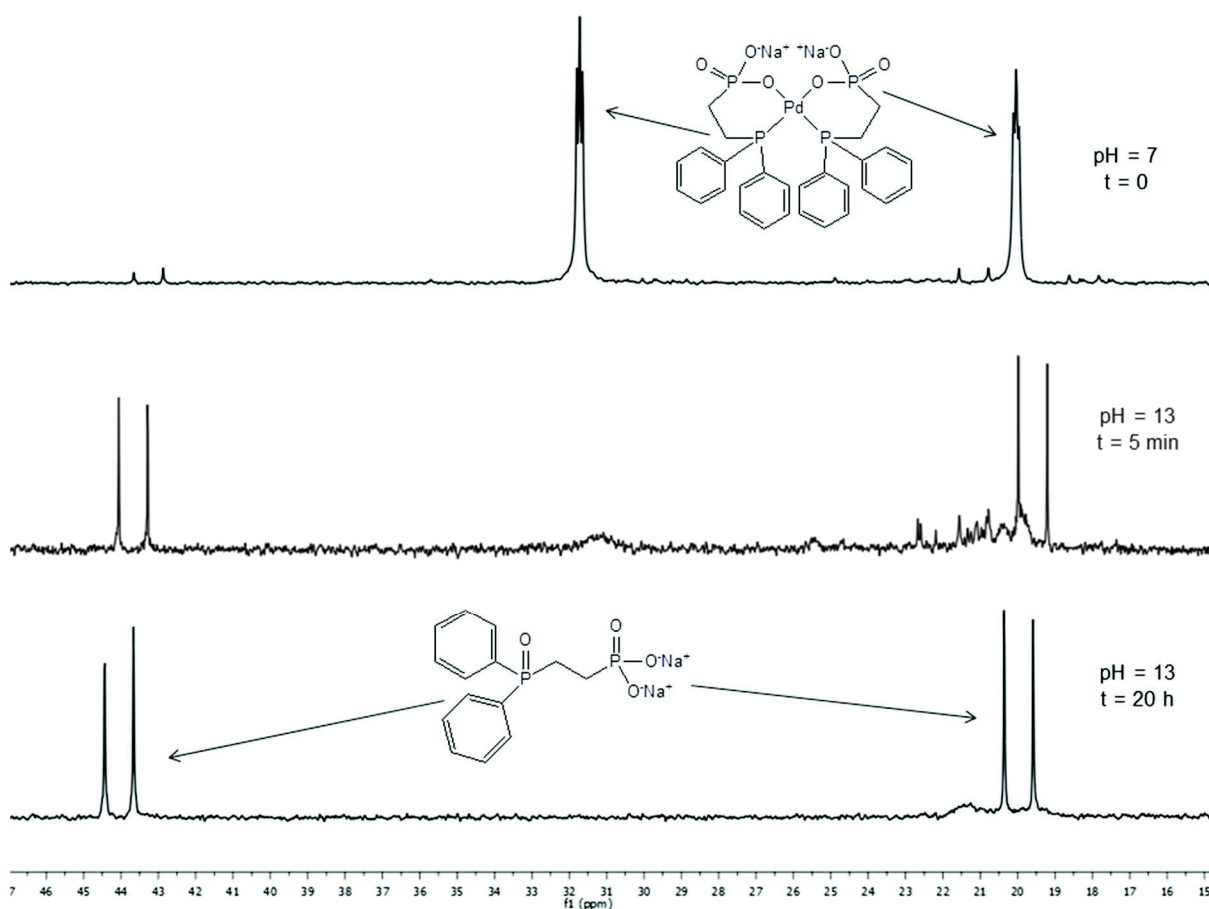


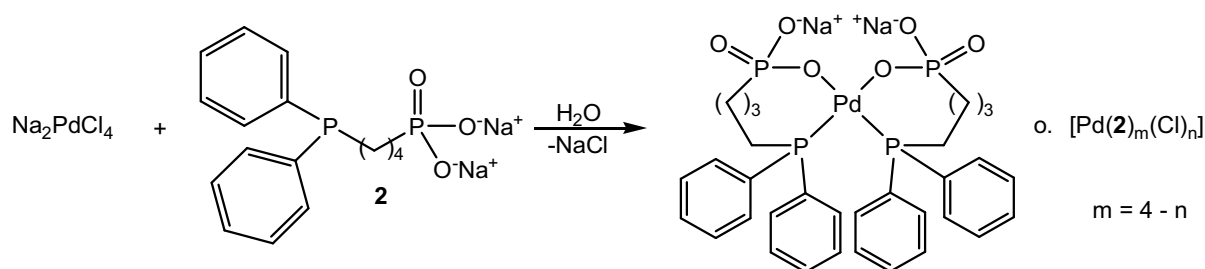
Abbildung 30: Zersetzung von Komplex **Pd-P₁** bei pH = 13.

Bei pH = 7 ist der intakte Komplex **Pd-P₁** deutlich anhand seiner virtuellen Triplets in Abbildung 30 zu erkennen (oberes Spektrum). Es sind nur geringe Verunreinigungen durch Ligand-Oxid **6a** sichtbar, die bei der Synthese des Komplexes nicht vermieden werden konnten. Durch Zugabe von Natronlauge beginnt sich die gelb-orange Lösung innerhalb von fünf Minuten langsam bräunlich zu färben. Im NMR-Spektrum sind eindeutig die Bildung von Ligand-Oxid und die Abnahmen der Komplex-Signale erkennbar. Nach 20 Stunden ist **Pd-P₁** vollständig zersetzt und die untersuchte Lösung von schwarzbrauner Farbe.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Clustersynthese in Wasser bei mittleren bis hohen pH-Werten möglich ist. Die Reaktion verläuft langsamer als beim Einsatz von H_2 , was anhand der Dunkelfärbung erkennbar ist. Der Mechanismus der Redox-Reaktion läuft vermutlich über eine Hydroxo-Palladium-Spezies ab, deren Bildung im alkalischen Milieu begünstigt ist. Der Komplex **Pd-P₁** wird zersetzt, wobei der Ligand **1** zu seinem Ligand-Oxid **6a** oxidiert und Pd^{2+} zu Pd^0 reduziert wird. Dabei bilden sich $\text{Pd}(0)$ -Cluster, deren Stabilität jedoch nur wenige Tage gegeben ist.

1.8.4. Synthese von $\text{Pd}(0)$ -Clustern mit Ligand **2**

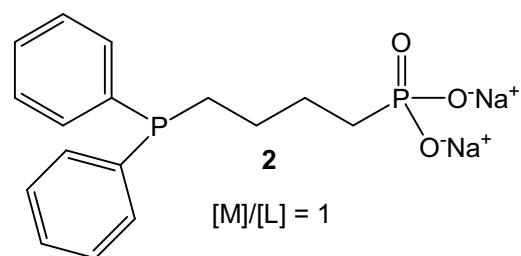
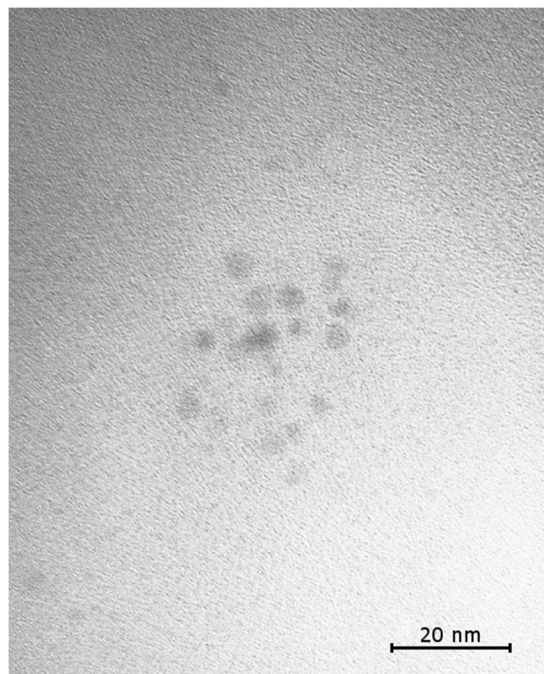
Bei dem literaturunbekannten Liganden **2** handelt es sich um eine Variation des Liganden **1**, bei dem die Alkylkette um zwei Methylengruppen verlängert wurde. Beachtet man die aus den vorherigen Kapiteln gewonnene Erkenntnis, dass **Pd-P₁** maßgeblich für die Stabilisierung verantwortlich ist, ist es fraglich, ob **2** für die Clustersynthese geeignet ist. Trotz seiner strukturellen Ähnlichkeit zu **1** ist die Bildung eines zu **Pd-P₁** analogen Chelatkomplexes nicht begünstigt, da es sich hierbei um einen entropisch nicht favorisierten Achtring handeln würde. Möglicherweise wäre aus diesem Grunde ein nicht chelatisierter Palladiumkomplex wahrscheinlicher. Einige potentielle Komplexvarianten sind in Schema 13 dargestellt.



Schema 13: Einige mögliche Komplexvarianten bei Vereinigung von Na_2PdCl_4 und **2** in wässriger Lösung.

Um die Bildung von Clustern zu untersuchen, wurden wässrige Lösungen von Na_2PdCl_4 und **2** mit $[\text{M}]/[\text{L}] = 1$ hergestellt und versucht mit Wasserstoff zu reduzieren. Es zeigte sich, dass auch hier eine Braunfärbung nach wenigen Minuten nach H_2 -Aufgabe auftritt und bis zur Konstanz des pH-Wertes eine schwarzbraune Lösung entsteht.

Folgende TEM-Aufnahme wurde erhalten:



Die TEM-Aufnahme belegt, dass die Clusterbildung erfolgreich abgelaufen ist. Die Anzahl der Cluster ist sehr gering und reicht deshalb nicht aus, um die Größenverteilung und den mittleren Durchmesser der Partikel zu ermitteln.

Abbildung 31: TEM-Aufnahme der unter Einsatz von Ligand **2** gebildeten Cluster.

Die Cluster sind jedoch deutlich kleiner als 10 nm. Die Lösungen sind wochenlang unter Stickstoff lagerfähig.

Welche Molekül-Spezies bei diesen Clustern die stabilisierende Funktion übernimmt, konnte nicht geklärt werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum sind vor und nach der Clustersynthese Signale des Ligand-Oxids **6b** als auch verschiedene, nicht eindeutig identifizierbare Signale erkennbar.

Durch Auflösung von Na_2PdCl_4 und **2** mit $[\text{M}]/[\text{L}] = 0.5$ in Wasser wurde gezielt versucht, einen mit zwei Liganden koordinierten Palladium-Komplex zu synthetisieren. Die Analyse mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zeigt mehrere Signale (Abbildung 32). Die Signale bei 44.0 ppm und bei 23.5 ppm sind dem Oxid **6b** zuzuordnen. Die beiden dominierenden Signale bei 28.4 ppm und 23.4 ppm können einem Palladium-Komplex mit zwei koordinierten Liganden **2** zugeordnet werden. Ob es sich hierbei um einen Chelatkomplex handelt oder um eine „offene“ Form, bei der die Phosphonatgruppen nicht an das Palladiumzentrum koordiniert sind, lässt sich nicht beantworten. Die übrigen Signale konnten nicht zugeordnet werden, es handelt sich hier wahrscheinlich auch um Palladium-Ligand-Komplexe.

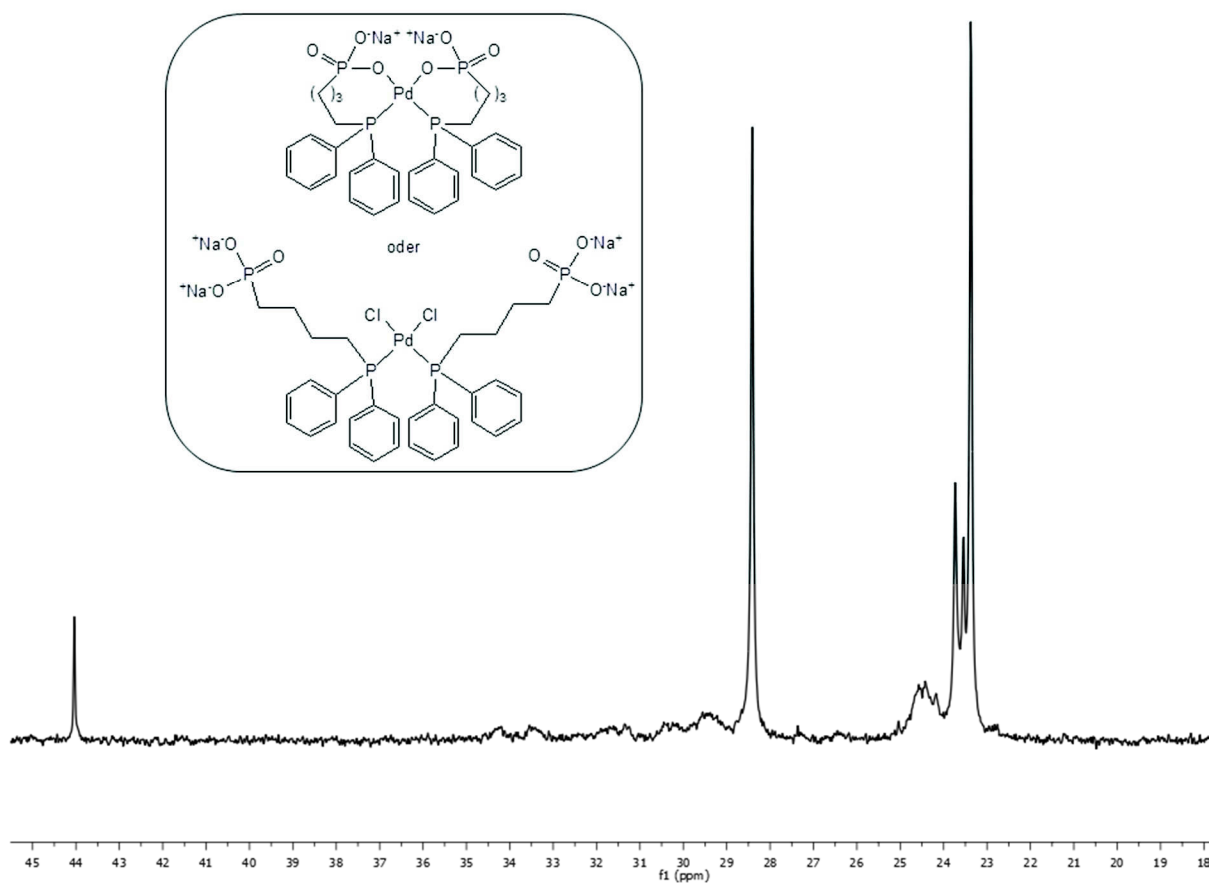


Abbildung 32: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum einer wässrigen Lösung von Na_2PdCl_4 in **2** mit $[\text{M}]/[\text{L}] = 0.5$.

2. Synthese von Pd(0)-Clustern mit Diphenyl- und Triphenylphosphano-sulfonaten

Wie auch die Diphenylphosphanophosphonat-Liganden besitzen Diphenyl- und Triphenylphosphanosulfonat-Liganden interessante Eigenschaften. Sie weisen einen hydrophoben als auch hydrophilen Charakter auf und zeigen aufgrund ihrer Sulfonatgruppe(n) eine hervorragende Löslichkeit in Wasser.

Schmidt et al. verwendeten sulfonierte Triphenylphosphane für die langfristige Stabilisierung von Platin-, Gold-, Ruthenium- und Rhodiumclustern nach deren erfolgreichen Synthesen.^[98-100] *Karschin* untersuchte die direkte Clustersynthese mit mono-, di- und trisulfonylierten Triphenylphosphanen.^[65]

Im Zuge der Untersuchungen von Sulfonate in dieser Arbeit als potentielle Reagenzien zur Clusterbildung und -stabilisierung lag der Fokus auf der Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylnatriumsulfonat **3**. Durch die große Ähnlichkeit von **3** mit dem bereits erfolgreich eingesetzten Liganden **1** war eine Anwendung als sehr vielversprechend anzusehen. Außerdem wurde durch Einsatz von Natrium-3-(diphenylphosphano)benzolsulfonat **4** versucht, Cluster zu stabilisieren.

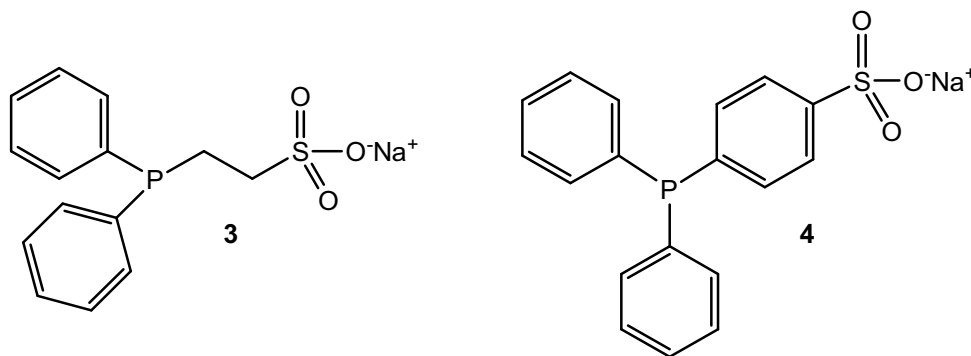
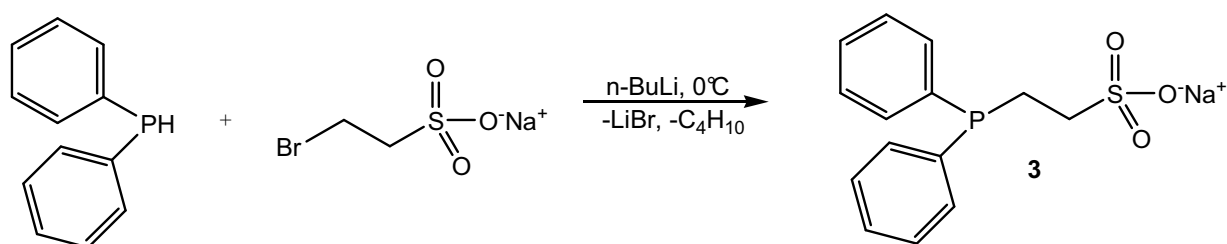


Abbildung 33: Potentielle Sulfonat-Liganden für die Pd(0)-Clustersynthese.

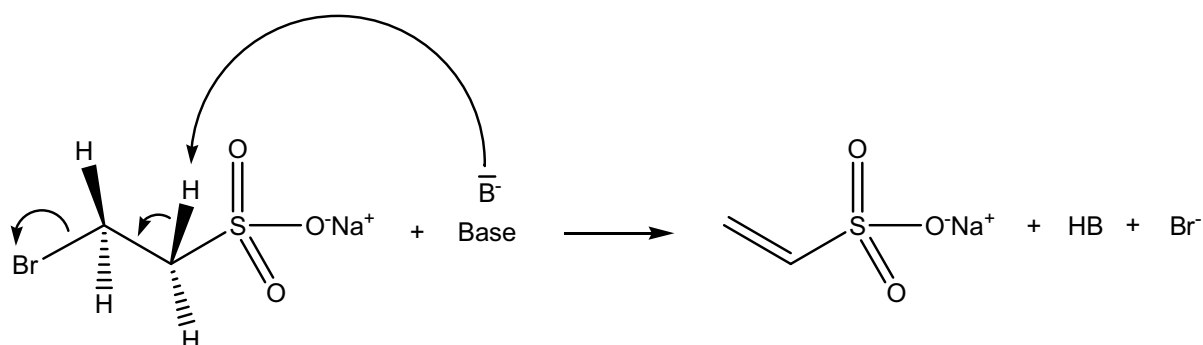
2.1. Darstellung von 2-Diphenylphosphanoethylnatriumsulfonat (**3**)

Die Darstellung von **3** erfolgte ähnlich einer Vorschrift nach *Roundhill* aus dem Jahre 1993.^[61] Hierbei werden 2-Bromethylnatriumsulfonat und Diphenylphosphan als Edukte eingesetzt (Schema 14).



Schema 14: Darstellung von 2-Diphenylphosphanoethylnatriumsulfonat **3** nach *Roundhill*.^[61]

Eine zuvor durch Reaktion von Diphenylphosphan mit *n*-Butyllithium hergestellte hellrote Lithiumdiphenylphosphidlösung wird langsam bei 0°C zu einer 2-Bromethylnatriumsulfonat-/THF-Suspension getropft, wobei die Rotfärbung verschwindet. Es zeigte sich aber, dass bei strikter Befolgung der Literaturvorschrift neben dem erwünschten Produkt **3** stets noch eine Verunreinigung durch entstandenes Vinylsulfonat im ^1H -NMR-Spektrum ausgemacht werden konnte. Die Bildung des Vinylsulfonats kann über eine β -H-Eliminierung geschehen, die durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms mittels einer Base initiiert wird (Schema 15).



Schema 15: Möglicher Mechanismus einer β -H-Eliminierung an 2-Bromethylnatriumsulfonat.

Um die β -H-Eliminierungsreaktion zu vermeiden, wurde die Synthesevorschrift modifiziert. Anders als nach *Roundhill* wurde deswegen die 2-Bromethylnatriumsulfonat/THF-Suspension zu der rötlichen Lithiumdiphenylphosphidlösung getropft. Es zeigte sich, dass die Lithiumdiphenylphosphidlösung schon vor Zugabe der gesamten stöchiometrisch berechneten Menge an 2-Bromethylnatriumsulfonat entfärbt wurde und somit schon auf eine vollständige Umsetzung des Phosphids geschlossen werden kann. Aus diesem Grund wurde die restliche Menge 2-Bromethylnatriumsulfonat verworfen, um einen Überschuss seinerseits zu vermeiden. Nach weiterer Aufarbeitung und Trocknung des Produktes im Vakuum konnte ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 63% isoliert werden. ^1H -NMR-spektroskopische Aufnahmen belegen, dass das so gebildete

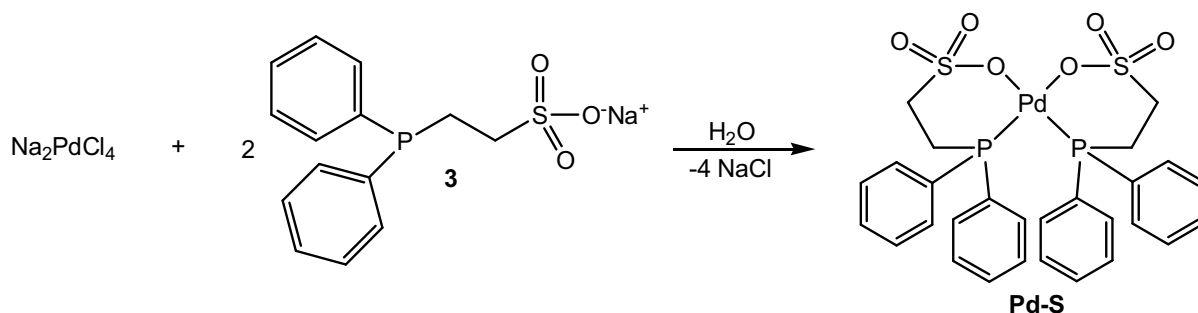
Produkt frei von Vinylsulfonat ist und die Änderung der Synthesevorschrift somit erfolgreich war.

Um auszuschließen, dass eine unvollständige Umsetzung des Diphenylphosphans zu Lithiumdiphenylphosphid die Ursache für die vorzeitige Entfärbung der rötlichen Lösung war, wurde ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Da nur das Lithiumdiphenylphosphid-Signal beobachtet werden konnte, ist von einer quantitativen Umsetzung auszugehen. Ein nach der Zugabe von 2-Bromethylnatriumsulfonat aufgenommenes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum offenbarte allerdings die Anwesenheit von Diphenylphosphan neben dem erwünschten Produkt **3**. Dies lässt auf eine ungewollte Hydrolyse des Lithiumdiphenylphosphids während der Zugabe von 2-Bromethylnatriumsulfonat schließen. Möglicherweise enthielt das 2-Bromethylnatriumsulfonat entgegen Herstellerangaben Kristallwasser, welches die Hydrolyse des Phosphids bewirkt haben könnte. Dabei würde, wie schon erwähnt und beobachtet, Diphenylphosphan sowie Lithiumhydroxid entstehen. Letzteres könnte bei einer β -H-Eliminierungsreaktion, wie in Schema 15 dargestellt, als Base fungieren und überschüssiges 2-Bromethylnatriumsulfonat zu dem Vinylsulfonat umsetzen.

2.2. Darstellung und Bestimmung der Kristallstruktur des Komplexes *cis*- $[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\}_2]$ (Pd-S)

Wird Na_2PdCl_4 und Ligand **3** mit $[\text{M}]/[\text{L}]$ -Verhältnissen von 1, 0.5 oder 0.3 in Wasser gelöst, kann kurz darauf die Bildung von Suspensionen beobachtet werden. Wie zu erwarten ist, bildet sich analog zu **1** auch hier ein mit zwei Liganden koordinierter Chelatkomplex **Pd-S**. Im Gegensatz zu den gut wasserlöslichen Komplexen **Pd-P₁** und **Pd-P₂** ist dieser jedoch nicht in Wasser löslich. Durch die Koordination der negativ geladenen Sauerstoffatome der Sulfonatgruppen an das positiv geladene Palladium-Zentrum, büßen diese unter Bildung des Komplexes **Pd-S** ihre Wasserlöslichkeit ein.

Um Komplex **Pd-S** gezielt zu synthetisieren und zu isolieren, wird Na_2PdCl_4 und Ligand **3** im Verhältnis 1:2 in Wasser für eine Stunde gerührt. Der dabei ausfallende Feststoff wird durch Zentrifugation abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man den in Dimethylsulfoxid löslichen, beigefarbenen Komplex **Pd-S** mit einer Ausbeute von 61%.



Schema 16: Darstellung von Komplex **Pd-S**.

Um auch eine Kristallstruktur von diesem Komplex zu erlangen, wurde eine spezielle Kristallisationsapparatur, wie in Abbildung 34 zu sehen ist, verwendet.

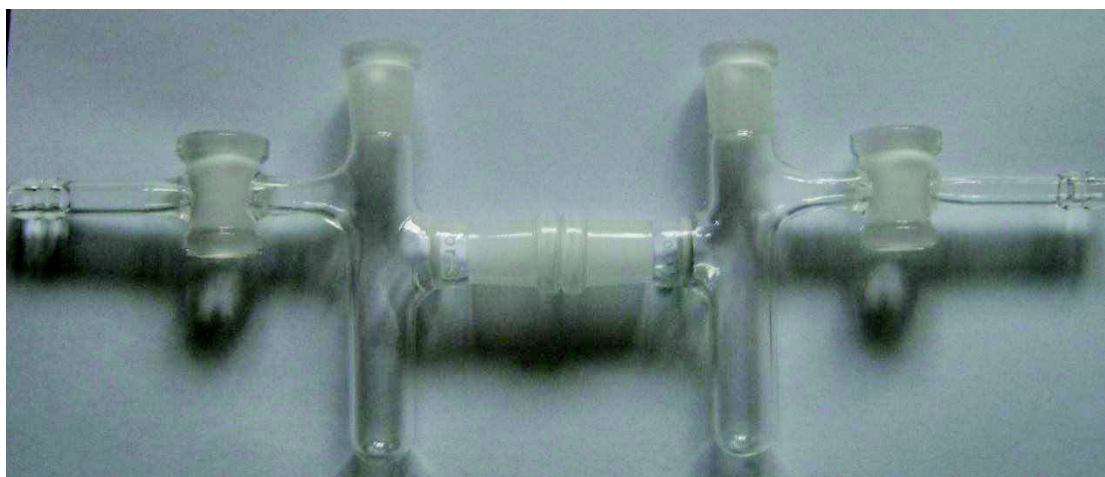


Abbildung 34: Kristallisationsapparatur zur Kristallisierung von **Pd-S**.

In das eine Röhrchen wird Na_2PdCl_4 und in das andere Röhrchen Ligand **3** gegeben. Das [M]/[L]-Verhältnis sollte hierbei 0.5 betragen. Beide Komponenten werden in einigen Millilitern Wasser gelöst. Anschließend wird die gesamte Apparatur vorsichtig mit Wasser geflutet, möglichst ohne eine Verteilung der gelösten Stoffe zu fördern. Durch die langsame Diffusion von Na_2PdCl_4 und **3** finden diese schließlich zueinander und es bilden sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Die Details zur Kristallstruktur sind in Kapitel 6 beschrieben.

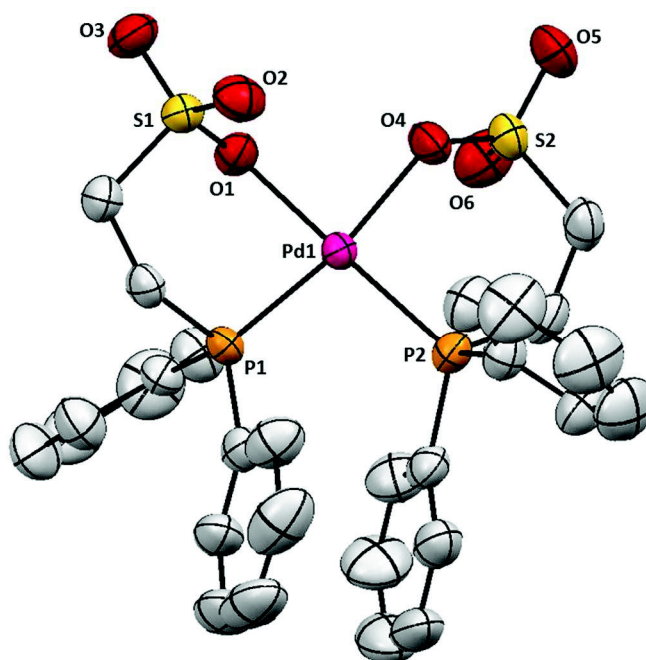
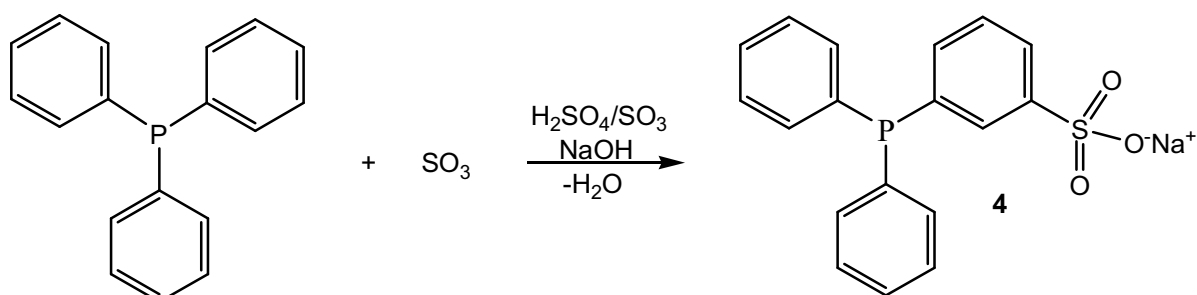


Abbildung 35: Ermittelte Kristallstruktur von **Pd-S** (zur besseren Übersichtlichkeit ohne Wasserstoff-Atome dargestellt).

2.3. Synthese von Natrium-3-(diphenylphosphano)benzolsulfonat (**4**)

Die Synthese des Liganden **4** wurde nach einer durch *Karschin* verbesserten Vorschrift von *Chatt et al.* durchgeführt.^[101, 102]

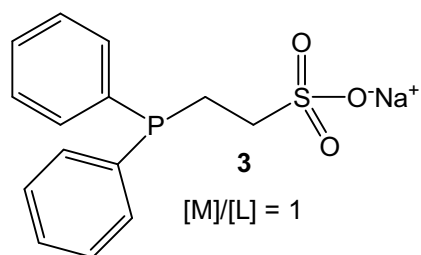
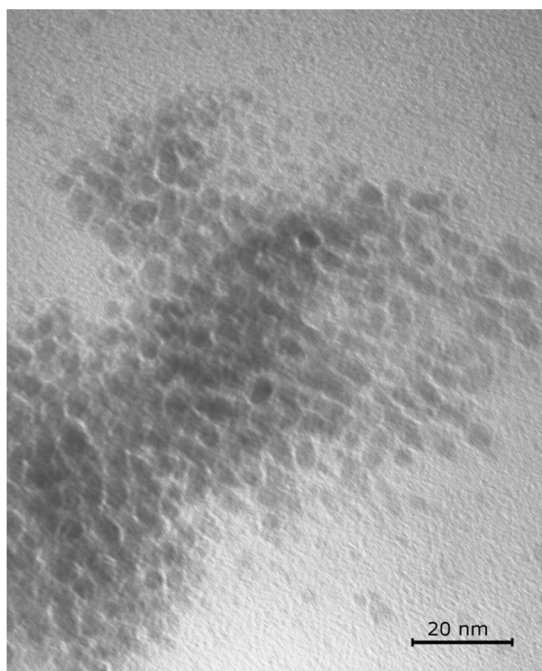


Schema 17: Vereinfachte Darstellung der Synthese von **4**.

Dabei wird mittels elektrophiler aromatischer Substitution Triphenylphosphan in einer Reaktion mit Schwefeltrioxid sulfoniert. Durch anschließende Neutralisation mit Natronlauge und weiterer Aufarbeitung erhält man das entsprechende Natriumsalz als weißen Feststoff in Ausbeuten von 59%.

2.4. Synthese von Pd(0)-Clustern mit Ligand 3 und 4

Um mit Hilfe von Ligand **3** Cluster zu synthetisieren und zu stabilisieren wurde ein [M]/[L]-Verhältnis von 1 gewählt. Wie schon weiter oben erwähnt, bildet sich hierbei eine Suspension durch Präzipitation des Komplexes **Pd-S**. Um dennoch eine Lösung zu erhalten, muss der pH-Wert der Suspension auf ca. 8 angehoben werden. Es bildet sich eine bräunliche Lösung, was auf die Zerstörung von Komplex **Pd-S** und den damit verbundenen Redox-Vorgängen erklärt werden kann (siehe Kapitel 1.8.3). Durch Applikation von Wasserstoff ist eine weitere spontane Dunkelfärbung auszumachen. Die Clusterlösung verbleibt so lange unter Wasserstoffatmosphäre, bis sich ein konstanter pH-Wert eingestellt hat. Von der so hergestellten schwarzbraunen Lösung konnte folgende TEM-Aufnahme erhalten werden:



Die TEM-Aufnahme beweist die Clusterbildung. Da nicht genug Cluster isoliert vorlagen, konnte weder eine Größenverteilung noch der mittlere Durchmesser bestimmt werden. Der Aufnahme lässt sich entnehmen, dass die gebildeten Cluster kleiner als 10 nm sind. Die Clusterlösungen sind unter N₂ monatelang stabil.

Abbildung 36: TEM-Aufnahme der unter Einsatz von Ligand **3** gebildeten Cluster.

Um zu klären, wie die gebildeten Cluster durch Einsatz von **3** stabilisiert werden, wurde die Clusterlösung ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch untersucht. Als dominierende Spezies war hier das Ligand-Oxid **6c** bei 40.4 ppm erkennbar, welches sich erwartungsgemäß durch die Erhöhung des pH-Wertes und den darauffolgenden Redox-Vorgängen gebildet hat. Neben dem Oxid-Signal ist noch ein Peak bei 27.0 ppm vorhanden. Was für eine Spezies dies ist, kann nicht gesagt werden. Dass es sich aber um einen über den

Phosphor(III) an Palladium koordinierten Liganden handelt, ist sehr wahrscheinlich. Die Frage nach der stabilisierenden Spezies wurde nicht geklärt.

Die Stabilisierung von Clustern unter Verwendung von Natrium-3-(diphenylphosphano)benzolsulfonat (**4**) verlief nicht erfolgreich. Es wurde auch hier versucht, durch Reduktion mit Wasserstoff bei einem [M]/[L]-Verhältnis von 1 Palladium(0)-Cluster zu synthetisieren. Schon während der Clustersynthese trat jedoch Koagulation auf und es war nicht möglich, stabile Clusterlösungen zu erhalten.

3. Synthese von Pd(0)-Clustern mit Diphenylphosphanocarbonsäure

Da sich die Liganden **1** und **3** als gute Reagenzien zur Stabilisierung von Palladium(0)-Clustern herausgestellt haben, wird in diesem Kapitel die Synthese und Anwendung ihres Carbonsäure-Derivates **5** beschrieben.

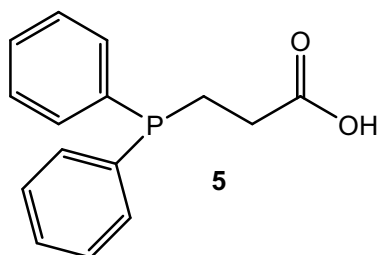
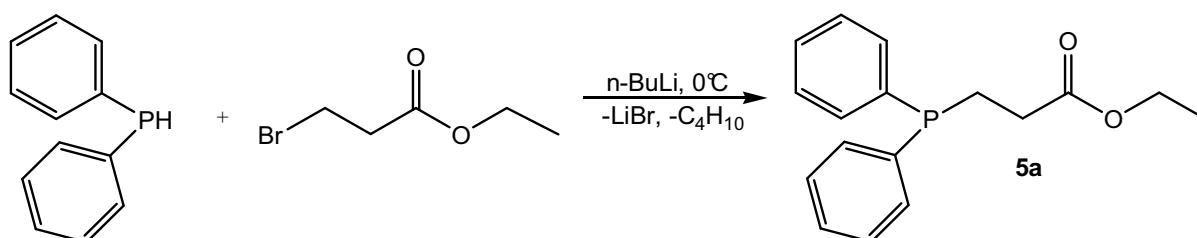


Abbildung 37: Carbonsäure-Derivat **5** der Liganden **1** und **3**.

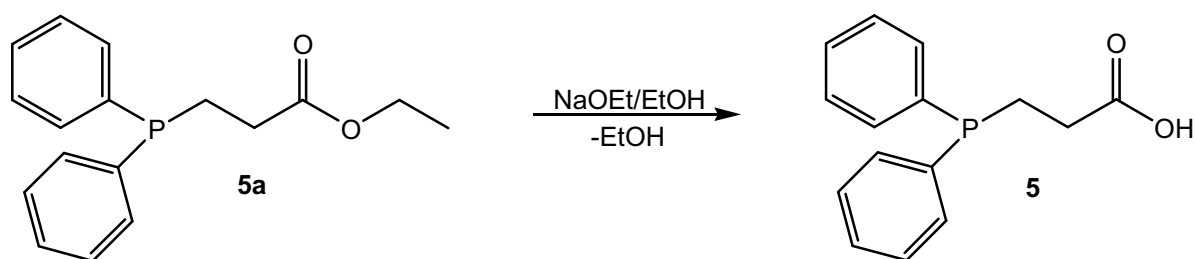
3.1. Darstellung von 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäure (**5**)

Die Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäure **5** geschah ähnlich der Literaturvorschrift von *Issleib* und *Thomas* aus dem Jahre 1963.^[103] Dazu wurde zuerst 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäureethylester **5a** als Zwischenstufe aus Diphenylphosphan und 2-Bromethylcarbonsäureethylester dargestellt (Schema 18). Das durch die Reaktion von Diphenylphosphan mit *n*-Butyllithium entstandene Lithiumdiphenylphosphid wird durch Zugabe von Bromethylcarbonsäureethylester umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Destillation erhält man das Produkt **5a** als klare Flüssigkeit.



Schema 18: Darstellung von 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäureethylester **5a**.

Die weitere Umsetzung von **5a** zur **5** geschieht durch basische Esterhydrolyse (Schema 19). Hierzu wird der Ethylester mit Natriummethanolat/Ethanol-Lösung versetzt. Nach Aufarbeitung erhält man das Produkt **5** als weißen Feststoff.



Schema 19: Darstellung von 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäure **5** nach *Issleib* und *Thomas*.

Trotz der schon vor Jahrzehnten entwickelten Syntheseroute blieb die Kristallstruktur von **5** bislang unzugänglich. In dieser Arbeit ist es gelungen, Einkristalle des Liganden zu züchten und röntgenstrukturanalytisch untersuchen zu lassen. Die Einkristalle wurden durch das Lösen von **5** in Chloroform und anschließendem Verdunsten des Lösungsmittels erhalten.

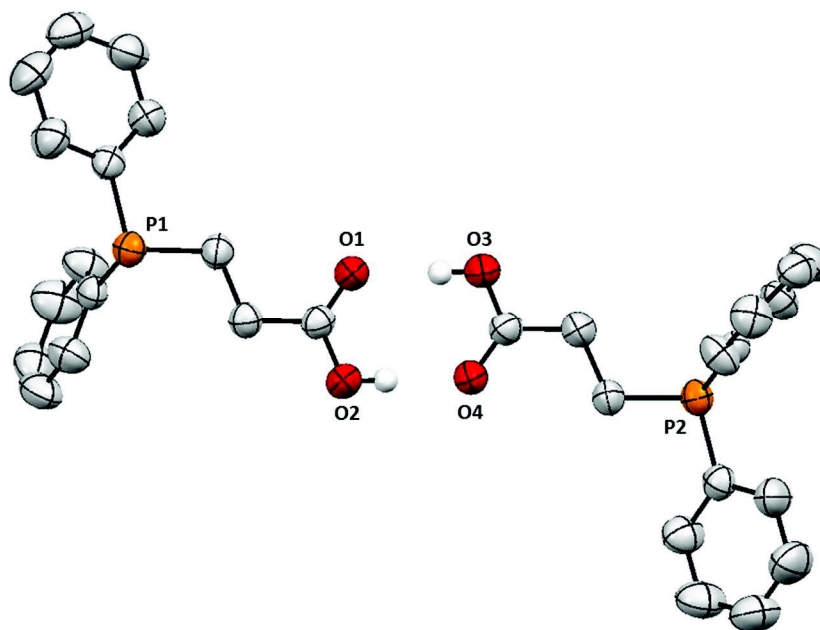


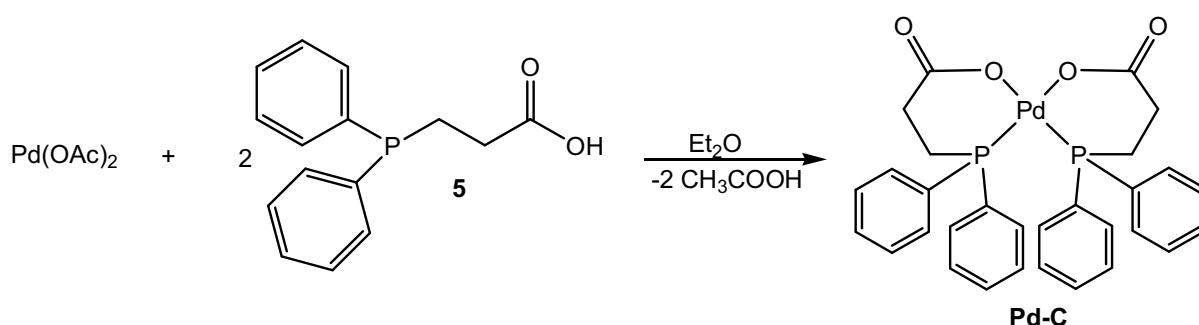
Abbildung 38: Die ermittelte Kristallstruktur von **5** (zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die Wasserstoffatome der Carboxylgruppen dargestellt).

Wie in Abbildung 38 gezeigt, liegt Ligand **5** im Festkörper als Dimer vor. Die Carboxylgruppen sind über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Dies entspricht einem häufig angetroffenen Assoziationsmuster bei Carbonsäuren. Die Details zur Kristallstruktur sind in Kapitel 6 beschrieben.

3.2. Darstellung und Bestimmung der Kristallstruktur des Komplexes *cis*-[Pd{Ph₂P(CH₂)₂COO}₂] (Pd-C)

Versucht man aus Na₂PdCl₄ und Ligand **5** einen Chelatkomplex analog zu den Komplexen **Pd-P₁** und **Pd-P₂** zu synthetisieren, wird die mangelnde Wasserlöslichkeit von **5** zum limitierenden Faktor. Es ist kein Lösungsvorgang von **5** in Wasser beobachtbar. Erst durch die Zugabe von Natronlauge und der damit verbundenen Deprotonierung des Liganden ist eine Lösung herstellbar. Es zeigte sich aber, dass bei dem Zusatz von Natronlauge eine Bildung des Ligand-Oxids **6d** mit einhergeht. Aus diesem Grund wurde eine alternative Syntheseweise gewählt.

Zur Darstellung von Komplex **Pd-C** wurde Ligand **5** und Palladium(II)-acetat ([M]/[L]-Verhältnis = 0.5) getrennt voneinander in Diethylether gelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt, wobei ein spontaner Niederschlag des in Diethylether unlöslichen Komplexes sichtbar wird.



Schema 20: Darstellung von Komplex **Pd-C**.

Nach fünf Minuten rühren wird zentrifugiert, der Bodensatz mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält so Komplex **Pd-C** als beigefarbenen Feststoff in Ausbeuten von 75%. Der Komplex ist gut in Dichlormethan und nur mäßig in Methanol löslich.

Auch im Falle dieses Komplexes war es möglich, Einkristalle zu erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Hierzu wurde **Pd-C** in Methanol gelöst und über Gasphasendiffusion Diethylether zugeführt. Die auskristallisierten feinen, dünnen Nadeln wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht. Dadurch wurde die in Abbildung 39 dargestellte Kristallstruktur erhalten. Die Details zur Kristallstruktur sind in Kapitel 6 beschrieben.

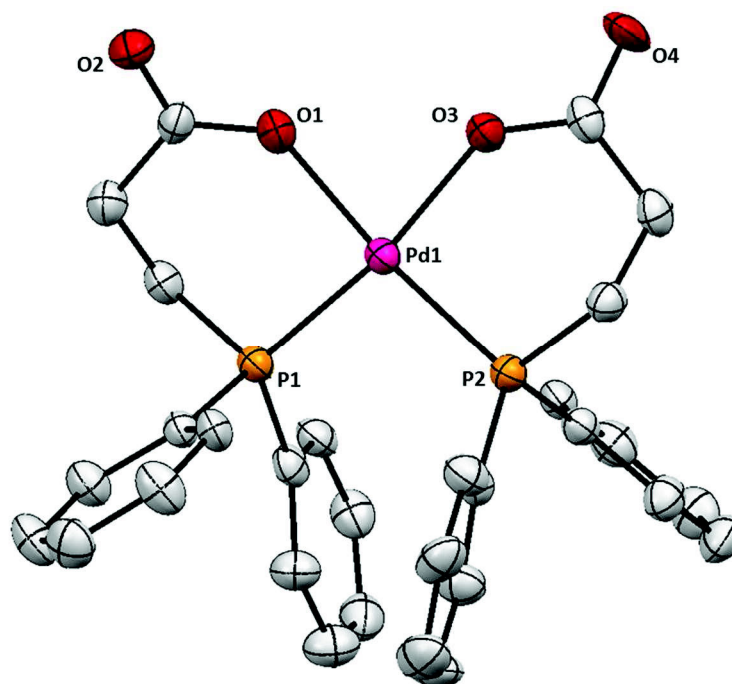


Abbildung 39: Die ermittelte Kristallstruktur von **Pd-C** (zur besseren Übersichtlichkeit ohne Wasserstoff-Atome dargestellt).

3.3. Synthese von Pd(0)-Clustern mit Ligand 5

Bei der Clustersynthese durch Einsatz von Ligand **5** stellt sich das gleiche Problem wie bei dem Versuch, einen Palladium-Komplex in wässriger Lösung zu bilden. **5** ist nicht in nachweislichen Mengen in Wasser löslich. Deswegen wird auch hier durch Zugabe von Natronlauge eine Lösung hergestellt. Diese wird einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt und es bildet sich eine stabile Clusterlösung.

Die gebildeten Cluster haben einen mittleren Durchmesser von 3.1 nm mit einer Standardabweichung von ± 0.3 nm. Auch anhand des Histogramms lässt sich eine sehr enge Größenverteilung erkennen. Sie weisen außerdem eine monatelange Stabilität und Redispergierbarkeit auf.

Die Frage nach dem stabilisierenden Molekül konnte auch hier nicht geklärt werden. Nach erfolgter Clustersynthese sind im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei verschiedene Phosphorsignale zu sehen. Das Hauptsignal bei 42.3 ppm ist dem Ligand-Oxid zuzuordnen (ca. 75% Integral). Außerdem sind noch zwei kleinere Signale bei 40.8 ppm und 30.3 ppm erkennbar, deren Zuordnung fehlt. Da hier mehrere Spezies detektiert wurden, kann keine definitive Aussage hinsichtlich der Stabilisierung getroffen werden.

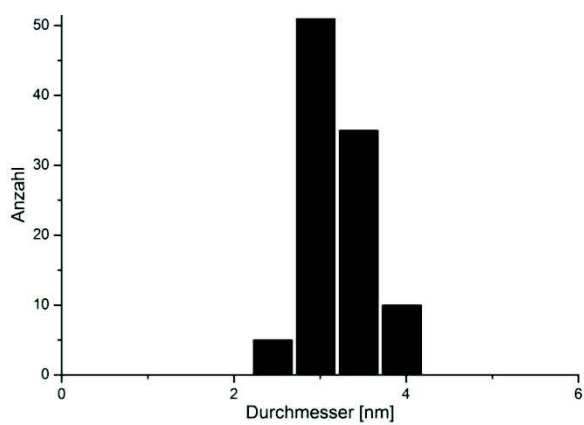
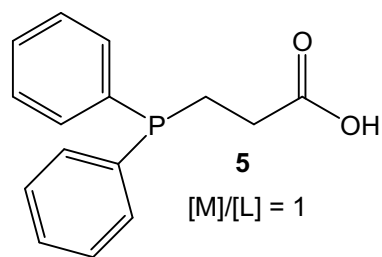
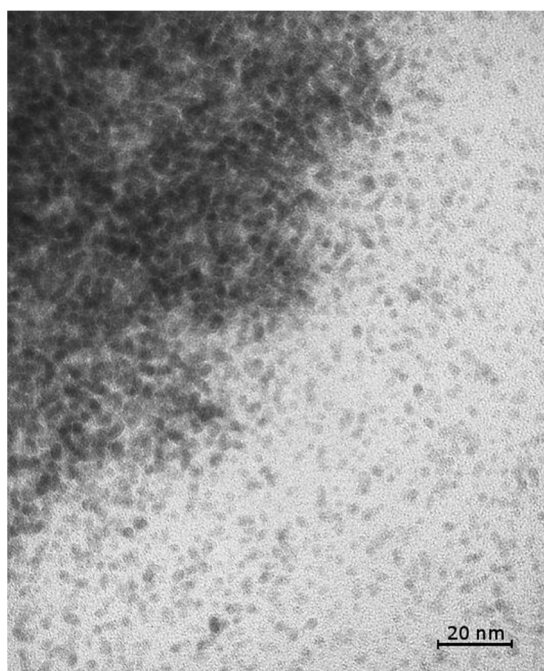


Abbildung 40: TEM-Aufnahmen der unter Einsatz von Ligand **5** gebildeten Cluster.

4. Synthese von Pd(0)-Clustern mit Phosphanoxiden

Es wurde gezeigt, dass für die Stabilisierung von Clustern unter Einsatz von **1**, **Pd-P₁** oder **Pd-P₂** und Na₂PdCl₄ der Komplex **Pd-P₁** bzw. **Pd-P₂** als Stabilisator fungiert. Bei Anwendung der Liganden **2**, **3** und **5** konnte keine stichhaltige Aussage hinsichtlich der stabilisierenden Spezies getroffen werden. Nach der Clustersynthese waren jedoch immer signifikante Mengen der entsprechenden Oxide mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie detektierbar. Ihre stabilisierende Funktion konnte somit nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurden die Oxide **6a**, **6b**, **6c** und **6d** gezielt synthetisiert und bei der Clustersynthese eingesetzt.

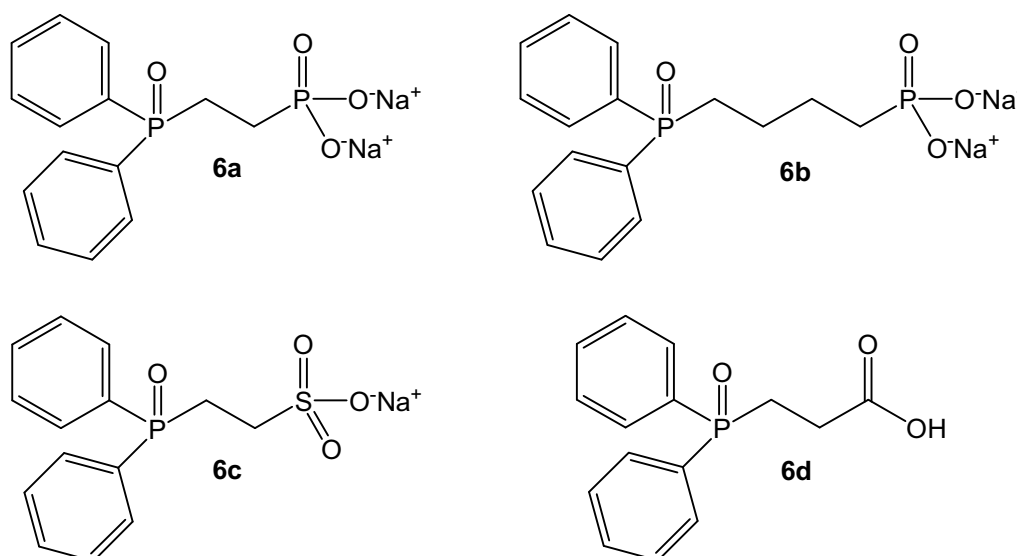
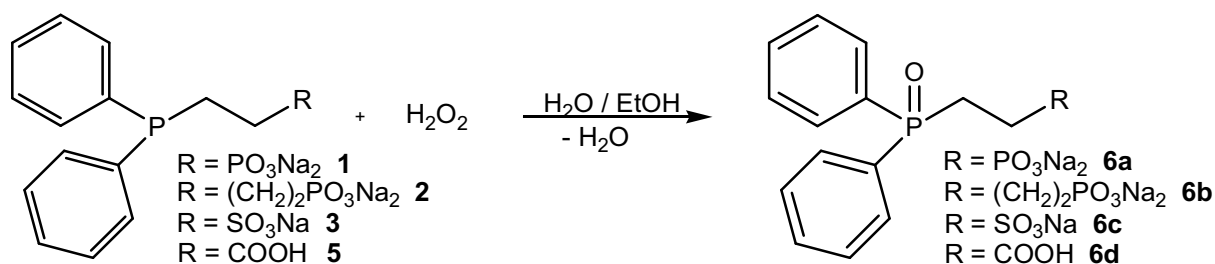


Abbildung 41: Zur Clustersynthese eingesetzte Ligand-Oxide **6a**, **6b**, **6c** und **6d**.

4.1. Darstellung der Diphenylphosphanoxid-Liganden 6a - 6d

Die Durchführung der Oxidation der zuvor beschriebenen wasserlöslichen Liganden **1**, **2** und **3** zu den entsprechenden Diphenylphosphanoxiden geschieht analog. Alle drei Liganden werden in Wasser gelöst und mit 30%iger Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Nach zehn Minuten wird im Vakuum trockengezogen und man erhält die Oxide als weiße Feststoffe.

Zur Oxidation des wasserunlöslichen Liganden **5** wird dieser in Ethanol gelöst und mit Wasserstoffperoxid oxidiert.



Schema 21: Oxidation der Diphenylphosphano-Liganden mittels Wasserstoffperoxid.

Die Oxidation des Phosphor(III) zum Phosphor(V) kann, hier am Beispiel von **2**, NMR-spektroskopisch im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum beobachtet werden (Abbildung 42).

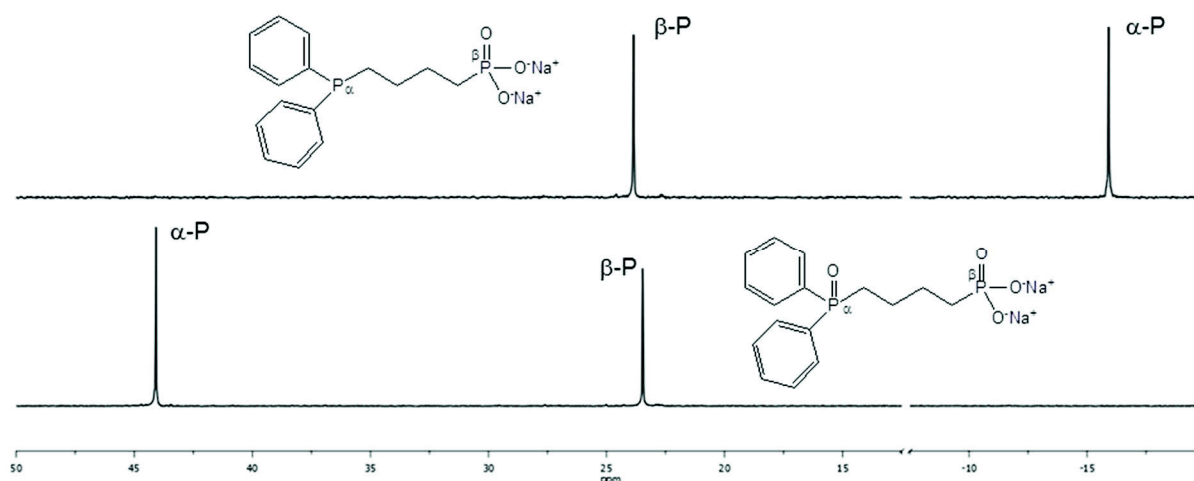


Abbildung 42: Beobachtung der Oxidation von **2** mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie.

Wie erwartet findet eine Tieffeldverschiebung des α -Phosphor-Signals von -15.9 zu 44.1 ppm statt. Dies beruht auf die Bindung des freien Elektronenpaares an Sauerstoff, wodurch eine starke Entschirmung des Phosphoratoms bewirkt wird. Die chemische Verschiebung des β -Phosphors bleibt aufgrund der großen Entfernung zum Oxidationszentrum annähernd gleich (Verschiebung von 23.9 zu 23.5 ppm).

4.2. Synthese von Pd(0)-Clustern mit den Phosphanoxiden 6a-6d

Für die Clustersynthese mittels der Phosphanoxide **6a** und **6b** wurden $[\text{M}]/[\text{L}]$ -Verhältnisse von 1 und 2 getestet. Bei allen Ansätzen zeigte sich der typische Verlauf der Clusterformierung unter Bildung von schwarzbraunen Lösungen. Das Oxid **6d**

wurde mit Natronlauge deprotoniert und so in Wasser gelöst. Durch Applikation von Wasserstoffgas bildeten sich auch hier schwarzbraune Lösungen.

Bei Versuchen, durch Verwendung von **6c** Clusterlösungen herzustellen, stellte sich kein Erfolg ein. Es zeigte sich eine sofortige Koagulation und leichte Dunkelfärbung der Lösungen nach H₂-Aufgabe. Es war nicht möglich, mit **6c** stabile Clusterlösungen zu synthetisieren.

In den folgenden Abbildungen sind TEM-Aufnahmen der durch Anwendung der Ligand-Oxide **6a**, **6b** und **6d** erzeugten Cluster dargestellt:

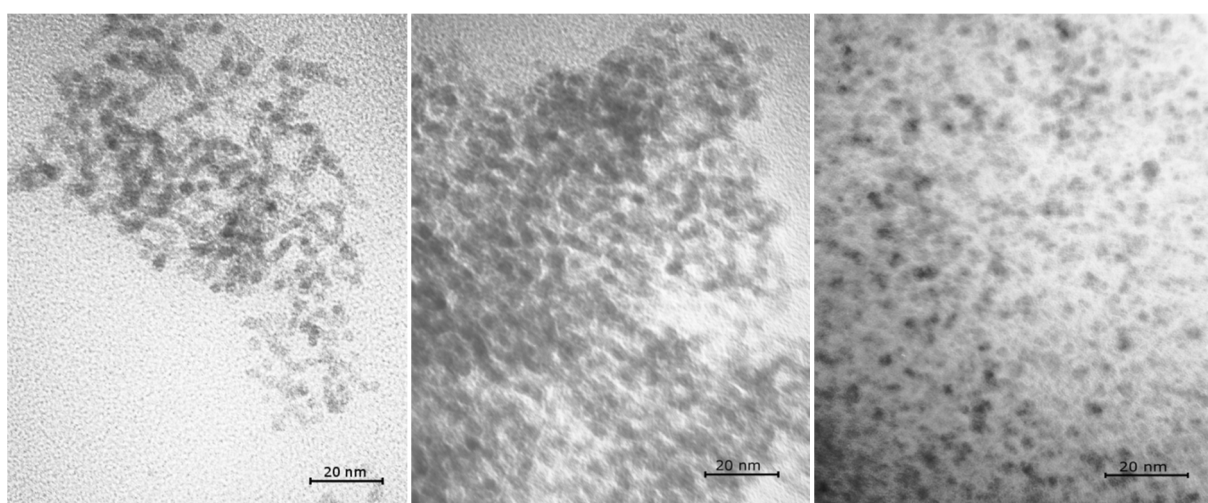


Abbildung 43: Mittels Anwendung durch **6a** (links), **6b** (Mitte) und **6d** (rechts) synthetisierte Cluster.

Die Aufnahmen belegen in allen drei Fällen die Bildung von Palladium(0)-Clustern. Die Größenverteilungen konnten jedoch nicht bestimmt werden, da zu wenig Cluster isoliert vorlagen. Unter N₂ gelagert sind die Clusterlösungen monatelang stabil.

5. Synthese von Pd(0)-Clustern mit Liganden ohne Phosphan-Donorzentrum

In dieser Arbeit wurden bisher Liganden mit einem Phosphor(III)atom und deren Oxide zur Clustergenerierung eingesetzt. Dieses Kapitel widmet sich der Untersuchung von Liganden, die nur schwach koordinierende oder gar keine Donoratome besitzen. Es handelt sich hierbei um die in Abbildung 44 dargestellten Phosphonate.

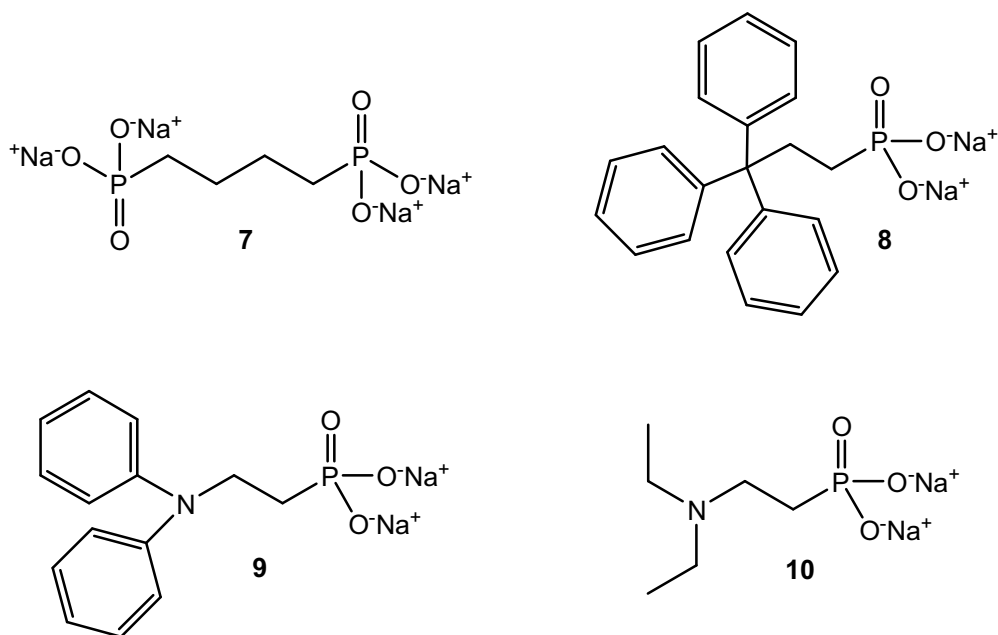
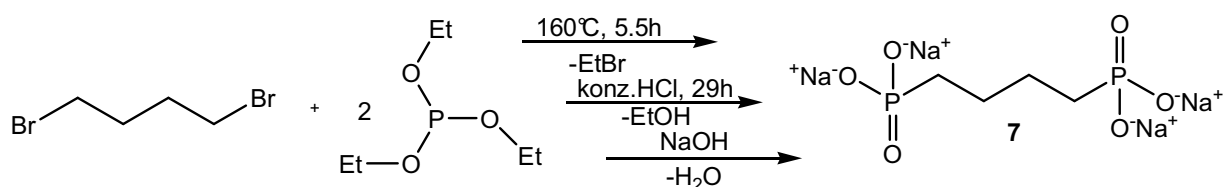


Abbildung 44: Für die Clustersynthese untersuchte Phosphonate.

5.1. Darstellung von 1,4-Butylbisphosphonsäuredinatriumphosphonat 7

Die Synthese von 1,4-Butylbisphosphonsäuredinatriumphosphonat **7** erfolgte in drei Stufen (Schema 22). Bei der ersten Stufe handelt es sich um eine Zweifachsubstitution von 1,4-Dibrombutan durch Triethylphosphit zu 1,4-Butylbisphosphonsäurediethylester **7a**. Entsprechende Vorschriften zur Darstellung von Alkylbisphosphonsäurediethylester sind bekannt.^[104-106] In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthesevorschrift nach *Griffith* verwendet.^[106] Hierbei wird ein vierfacher Überschuss an Triethylphosphit eingesetzt, um die Bildung eines disubstituierten Produktes zu bevorzugen. Durch Destillation wurde das Reinprodukt als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 98% gewonnen.



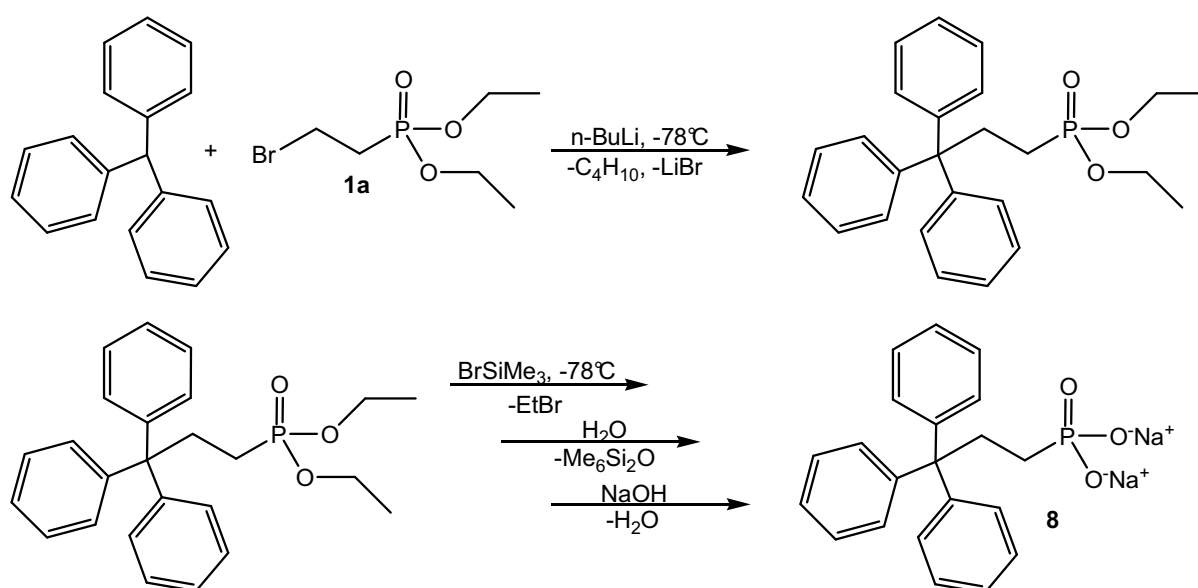
Schema 22: Dreistufige Synthese von 1,4-Butylbisphosphonsäuredinatriumphosphonat **7**.

Die zweite Synthesestufe wird durch die saure Hydrolyse von **7a** zu 1,4-Butyldiphosphonsäure **7b** erreicht. Hierzu wurde dem Ester konzentrierte Salzsäure zugesetzt und unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung konnte das Produkt als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 59% isoliert werden.

Die letzte Synthesestufe wurde durch Neutralisation von **7b** mittels Natronlauge erreicht. Nach mehrstündiger Trocknung im Ölpumpenvakuum erhält man **7** als sehr gut wasserlöslichen, weißen Feststoff in quantitativer Ausbeute.

5.2. Darstellung von Triphenylpropyldinatriumphosphonat (TPPrP^{Na}) **8**

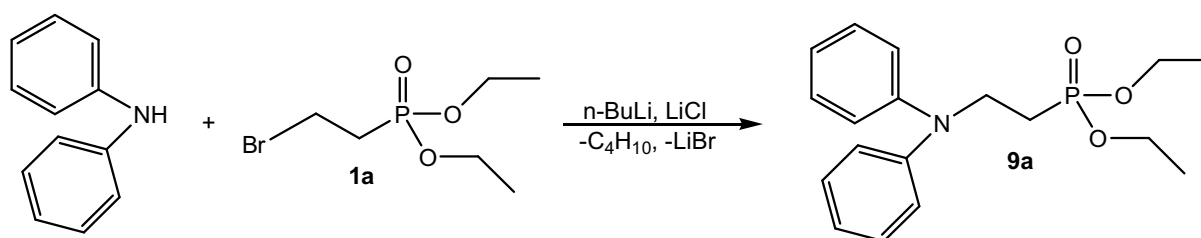
Der Ligand **8** wurde von *Richter* synthetisiert und zur Verfügung gestellt.^[26] Die Synthese geschieht in Anlehnung an der von *Roundhill* publizierten und im Arbeitskreis *Kläui* verbesserten Darstellung von **1**.^[60] Der Ligand wird als weißer Feststoff gewonnen und ist in Wasser, niederen Alkoholen und Aceton löslich.



Schema 23: Synthese von Triphenylpropyldinatriumphosphonat (TPPrP^{Na}) **8**.

5.3. Darstellung der Amino-Phosphonate 9 und 10

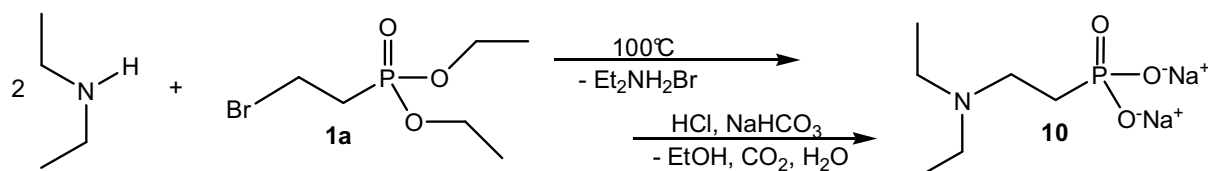
Die Liganden **9** und **10** wurden von *Karschin* synthetisiert und zur Verfügung gestellt.^[65] Die Darstellung von **9** erfolgt ähnlich der in Schema 23 gezeigten Synthese von **8**. Als Edukt der ersten Stufe wird jedoch Diphenylamin eingesetzt und in Anwesenheit von Lithiumchlorid mit n-Butyllithium und 2-Bromethylphosphonsäurediethylester (**1a**) umgesetzt.



Schema 24: Umsetzung von Diphenylamin mit Arbuzov-Produkt.

Anschließend erhält man das Zielprodukt **9** durch Umesterung mit Bromtrimethylsilan und darauffolgender Umsetzung mit wässriger Natronlauge.

Die Synthese von **10** erfolgt durch direkte Umsetzung von Diethylamin mit **1a**. Durch anschließende saure Hydrolyse und Neutralisation erhält man das gewünschte Produkt **10**.



Schema 25: Darstellung des Amino-Phosphonats **10**.

5.4. Synthese von Pd(0)-Clustern mit den Phosphonaten 7, 8, 9 und 10

Mit keinem der vier Liganden war es möglich, eine zureichende und langfristige Stabilisierung von Palladium(0)-Clustern zu realisieren. Eine Koagulation der Clusterlösungen konnte schon während ihrer Synthesen beobachtet werden.

Bei dem Einsatz von Ligand **7** zeigte sich, dass durch Variation des $[\text{M}]/[\text{L}]$ -Verhältnisses die Koagulation hinausgezögert, aber nicht abgewendet werden konnte. Während bei

$[M]/[L] = 1$ die ersten Koagulationserscheinungen schon nach 45 Minuten zu erkennen waren, koagulierten Clusterlösungen mit $[M]/[L] = 0.3$ erst nach 1.5 Stunden. Eine Erhöhung des $[M]/[L]$ auf 0.1 konnte die Koagulation zwar einige Stunden hinauszögern, jedoch auch nicht verhindern.

Ein verzögerter Ausfall von Palladium konnte auch bei Ligand **8** und **9** beobachtet werden. Während bei **8** erst nach einigen Stunden Koagulation sichtbar wurde, konnte sie bei **9** schon nach zehn Minuten ausgemacht werden. Durch Erhöhung des $[M]/[L]$ -Verhältnisses bei **9** von 1 auf 0.3 war auch hier eine Verzögerung auf einige Stunden möglich.

Im Falle von Ligand **10** war eine sofortige Bildung von Palladium-Niederschlag bemerkbar. Auch die Erhöhung des $[M]/[L]$ konnte keine Abhilfe schaffen.

Die Liganden **7**, **8**, **9** und **10** stellen demnach keine Alternativen zu den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Liganden dar. Aufgrund der unterschiedlichen Zeitpunkte der ersten Koagulationsbeobachtungen kann jedoch gesagt werden, dass die Liganden **7**, **8** und **9** gewisse (wenn auch sehr schwache) stabilisierende Eigenschaften hinsichtlich Palladium(0)-Cluster aufweisen.

Tabelle 10: Zeitpunkt der Koagulation der Clusterlösungen während der Synthese.

Ligand	$[M]/[L]$ -Verhältnis	Koagulation nach H ₂ -Applikation
7	1	45 min
7	0.3	1.5 h
7	0.1	einige Stunden
8	1	einige Stunden
9	1	10 min
9	0.3	einige Stunden
10	1	sofort
10	0.3	sofort

6. Stabilisierung der Palladium(0)-Cluster

Wie schon in der Einleitung erwähnt, gibt es drei etablierte Modelle zur Beschreibung der Stabilisierung von Kolloiden. Das sterische Stabilisierungsmodell nutzt das Konzept einer sterischen Abschirmung, während beim elektrostatischen Stabilisierungsmodell die Coulomb-Abstoßung die Aggregation der Partikel verhindert.^[32] Eine Kombination aus diesen beiden Modellen ist das elektrosterische Stabilisierungsmodell.^[32, 33]

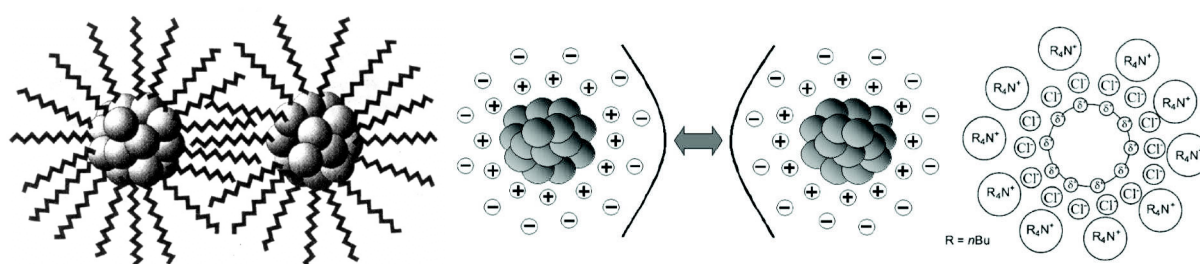


Abbildung 44: Sterisches, elektrostatisches und elektrosterisches Stabilisierungsmodell.^[23, 32]

Betrachtet man die in dieser Arbeit verwendeten Phosphano-Liganden, liegt als erste Vermutung nahe, eine Koordination des Phosphor(III)atoms über sein freies Elektronenpaar an die Clusteroberfläche anzunehmen. Somit würde die ein- oder zweifach negativ geladene Phosphonatgruppe nach außen zeigen und eine elektrostatische Stabilisierung der Nanopartikel begünstigen. Dass dies nicht zwangsläufig so sein muss, wird im Folgenden gezeigt.

Die ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Clusterlösungen, die durch Einsatz des Liganden **1** hergestellt wurden zeigen, dass sich in den Lösungen keine über das Phosphor(III)atom an Clusteroberflächen koordinierte Liganden befinden. Es ist jedoch der Chelatkomplex **Pd-P₁**, welcher sich *in situ* instantan aus Na₂PdCl₄ und **1** bildet und auch nach abgeschlossener Clustersynthese vorliegt, nachweisbar. Dies lässt vermuten, dass **Pd-P₁** die eigentliche stabilisierende Spezies ist.

Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, dass es auch möglich ist, mit den Komplexen **Pd-P₁** oder **Pd-P₂** und Na₂PdCl₄ Cluster zu synthetisieren. Auch hier ist nach abgeschlossener Clusterbildung nur **Pd-P₁** bzw. **Pd-P₂** nachweisbar. Der Ligand **1** und Na₂PdCl₄ können somit als Precursor für die *in situ*-Synthese des eigentlichen Stabilisators angesehen werden.

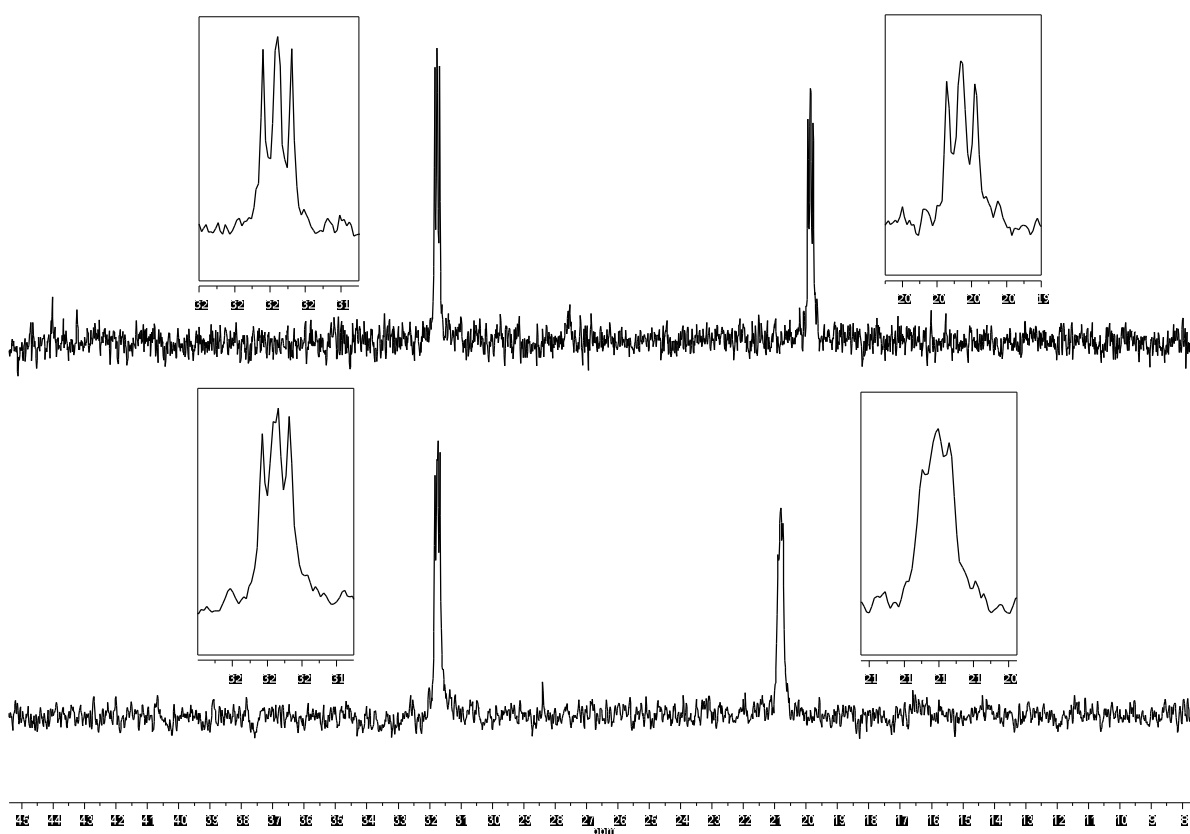


Abbildung 45: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von synthetisierten Clusterlösungen unter Einsatz von **1** (oberes Spektrum) und **Pd-P₂** (unteres Spektrum).

Durch die Identifizierung des Chelatkomplexes als Stabilisator stellt sich nun die Frage nach seiner Interaktion mit der Clusteroberfläche. Möglich ist die Anlagerung der negativ geladenen Phosphonatgruppen an die Cluster, wie es bei elektrostatischer Stabilisierung geschieht.^[32] Die räumlich anspruchsvollen Phenylringe würden so nach außen zeigen und den Kontakt von Clustern miteinander verhindern. Diese Vorstellung käme einem elektrosterischen Stabilisierungsmodell sehr nahe (Abbildung 46).

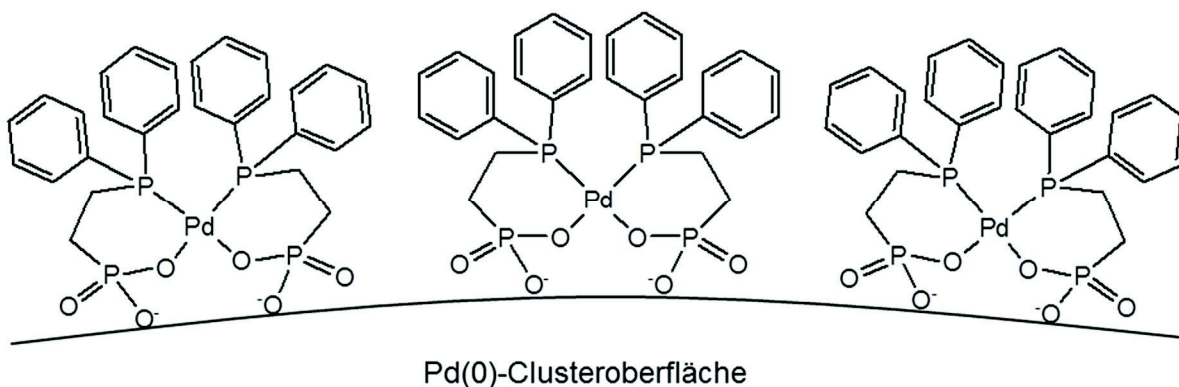


Abbildung 46: Modell zu Anlagerung von **Pd-P₁** an die Clusteroberfläche.

Dieses Modell ist für die Erklärung der Stabilisierung aber nur unzureichend, da die Cluster eine gute Löslichkeit in Wasser besitzen. Durch die nach außen in das wässrige Medium zeigenden unpolaren Phenylgruppen ist die Vermittlung einer Wasserlöslichkeit jedoch ausgeschlossen. Das Modell kann demnach so nicht stimmen.

In der Literatur ist die Stabilisierung von Gold(0)-, Kupfer(0)-, Nickel(0)-, Rhodium(0)- und Ruthenium(0)-Nanopartikeln mittels Ammoniumsalzen beschrieben, deren Kationen lange, hydrophobe Alkylketten tragen.^[107-111]

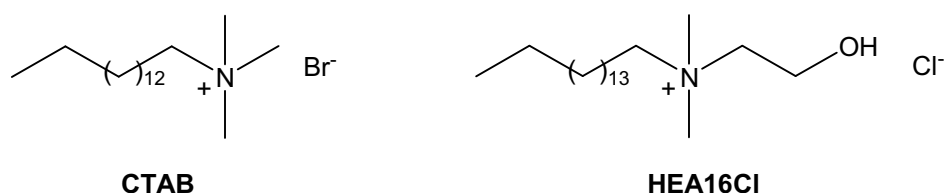


Abbildung 47: Zur Stabilisierung von Au(0)-, Cu(0)-, Ni(0)- und Ru(0)-Clustern eingesetzte Verbindungen.^[107-111]

Untersuchungen dieser Nanopartikel gaben Anlass dazu, ein Stabilisierungsmodell vorzuschlagen, bei dem die Metallkolloide von einer Doppelschicht der Ammoniumsalze umgeben sind und so eine Stabilisierung gegeben ist.

Dieses Konzept kann auch auf die Stabilisierung der Palladium(0)-Cluster angewendet werden. Dabei bildet sich eine Doppelschicht des Komplexes **Pd-P₁**, bei der die Phosphonatgruppen nach außen zeigen und mit der Clusteroberfläche bzw. mit den Wassermolekülen interagieren.

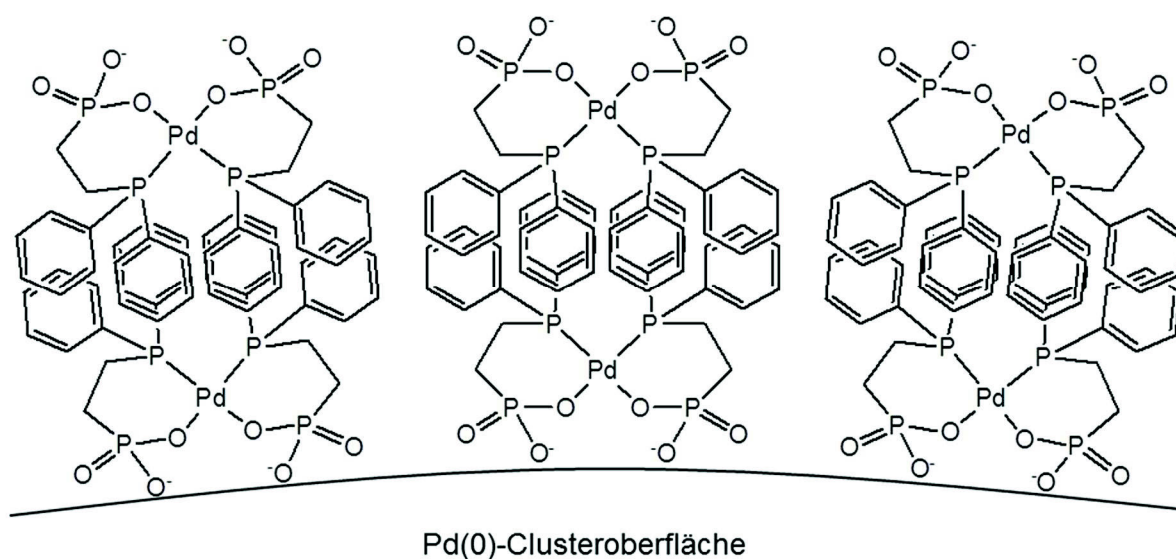


Abbildung 48: Stabilisierungsmodell durch **Pd-P₁**.

Die hydrophoben Phenylgruppen zeigen nach innen, wodurch die energetisch ungünstigen Wechselwirkungen mit Wasser minimiert werden. Ein ähnliches Verhalten ist bei der Bildung von Lipiddoppelschichten bekannt.^[112] In der Literatur wird weiterhin über eine anziehende, nicht-kovalente Wechselwirkung zwischen Aromaten berichtet.^[113, 114] Dieses sogenannte π - π -Stacking konnte auch bei der Stabilisierung von Gold(0)-Nanopartikeln beobachtet werden.^[115] *Chen et al.* stellten hier ein π - π -Stacking zwischen den Aromaten von benachbarten Au(0)-Nanopartikeln fest.

Betrachtet man außerdem die räumliche Anordnung von **Pd-P₂** im Einkristall, stellt man fest, dass benachbarte Komplexe die Tendenz aufweisen, ihre hydrophoben Gruppen zueinander anzuordnen. Dies kann als Indiz gewertet werden, dass in wässriger Lösung ähnliches Verhalten stattfindet.

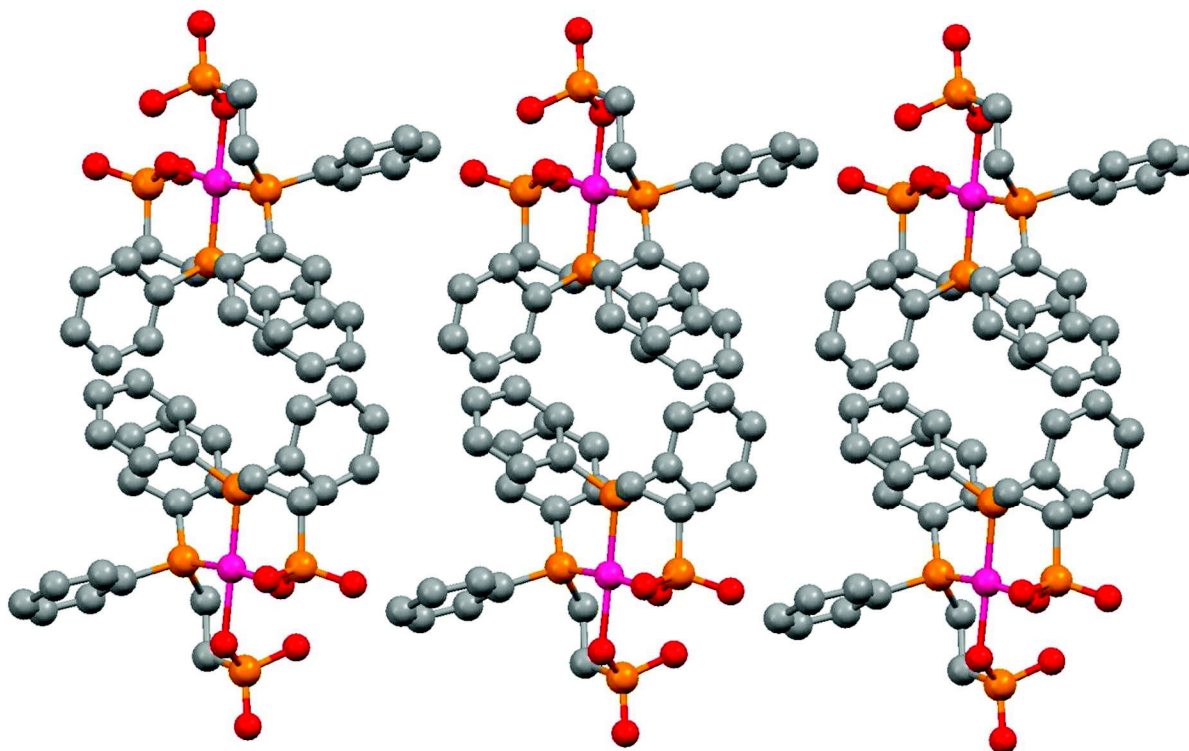


Abbildung 49: Anordnung der **Pd-P₂**-Komplexe im Einkristall zueinander.

Das oben vorgeschlagene Stabilisierungsmodell kann auch für Cluster herangezogen werden, die durch den Einsatz der Ligand-Oxide **6a**, **6b** und **6d** hergestellt wurden. Eine Koordination der Liganden über ein freies Elektronenpaar am Phosphor an die Clusteroberfläche ist durch den oxidierten Zustand des P(V) ausgeschlossen. Betrachtet man die Kristallstrukturen des Ligand-Oxids **6a**, sieht man auch hier die Ausbildung von

hydrophilen/hydrophoben Schichten im Einkristall.^[65] Ähnliches Verhalten lässt sich im Kristall des Liganden **5** beobachten.

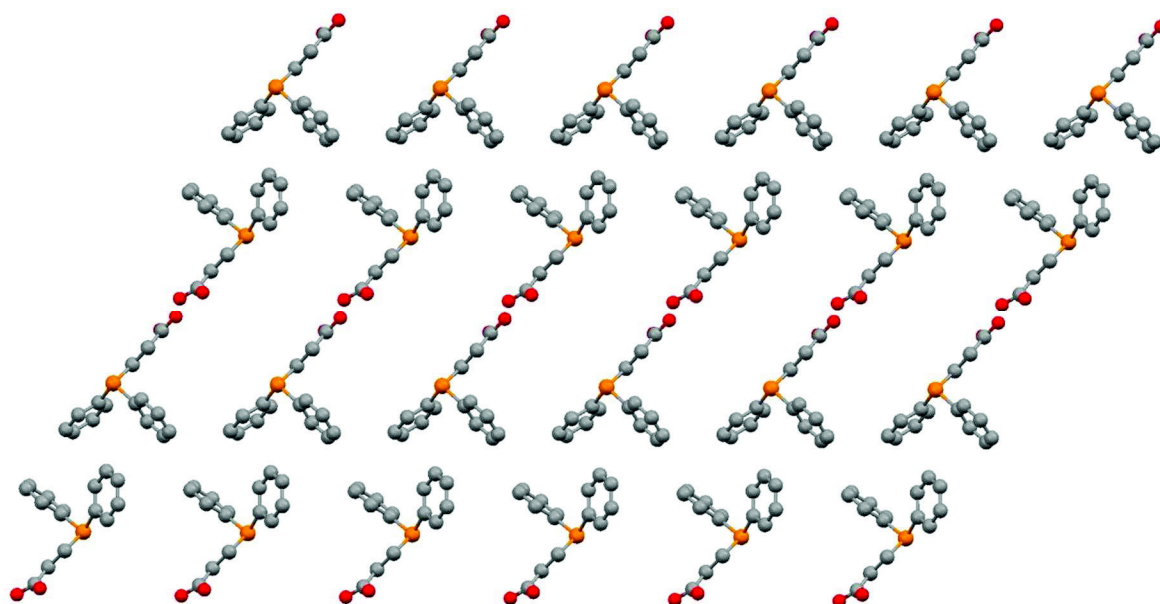


Abbildung 50: Abwechselnde hydrophile bzw. hydrophobe Schichtstruktur von **5** im Einkristall.

Es liegt daher nahe, auch im Falle der Oxide von einer Stabilisierung der Cluster durch die Ausbildung einer Ligand-Doppelschicht auszugehen, bei der die Phosphonatgruppen zur Clusteroberfläche bzw. in das Lösungsmittel zeigen, während die Phenylgruppen nach innen gerichtet sind.

Die Oxide **6b** und **6d** können daher auch als Stabilisatoren bei der Clustersynthese ausgehend von Ligand **2** bzw. **5** fungieren. Wie nach abgeschlossener Clusterbildung $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann, befinden sich große Mengen (> 50%) der jeweiligen Oxide in den Lösungen. Ob diese Oxide die einzigen stabilisierenden Spezies sind, kann nicht gesagt werden, da noch andere, nicht eindeutig identifizierbare Substanzen detektiert wurden.

Die Frage, welche Molekülspezies bei der Stabilisierung der Cluster ausgehend von Ligand **3** eine Rolle spielt, konnte nicht geklärt werden. Zwar wurde das entsprechende Oxid **6c** in den Clusterlösungen nachgewiesen. Die Versuche zur Clustersynthese unter Verwendung von Na_2PdCl_4 und **6c** blieben jedoch erfolglos, was eine stabilisierende Funktion des Oxids ausschließt.

7. Anwendungen in der Katalyse

Der Begriff Katalyse stammt von dem griechischen Wort „katalysis“ und bedeutet so viel wie „Auflösung“. Der Schwede *Berzelius* prägte 1836 diesen Begriff und bezog sich dabei auf die „Auflösung“ der starken Bindungen zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffmolekülen bei der durch Platinschwamm katalysierten Knallgasreaktion.^[116, 117]

Ein Katalysator bewirkt diese „Auflösung“. Heute definiert man einen Katalysator als Substanz, die die Geschwindigkeit erhöht, mit der ein chemisches System sein Gleichgewicht erreicht. Dabei nimmt er an der Reaktion teil, wird aber nicht irreversibel umgewandelt. Die ältesten „natürlichen“ Katalysen sind Millionen Jahre alt und wurden durch Enzyme in Organismen durchgeführt. Eine der ältesten durch Menschenhand vollzogene Katalyse ist die platinkatalysierte Verbrennung mittels Sauerstoff. Heutzutage ist der Katalyse eine eminente wirtschaftliche Bedeutung zuzumessen, da 80% aller industriellen chemischen Prozesse katalytisch verlaufen. Des Weiteren wird die Katalyse als Schlüsselkonzept angesehen, um Zielsetzungen der „Green Chemistry“ und „Nachhaltigkeit“ erfolgreich umzusetzen.^[118, 119] Hierzu zählen unter anderem die Vermeidung von Energieverbrauch und Abfallprodukten.^[120]

Grundsätzlich wird das umfangreiche Gebiet der Katalyse in homogene und heterogene Katalyse unterteilt. Bei der homogenen Katalyse befindet sich der Katalysator in der gleichen Phase wie die Edukte. In der heterogenen Katalyse sind Katalysator und Substrat in verschiedenen Phasen. Gelegentlich wird die Biokatalyse in der Literatur als dritte Spielart der Katalyse angesehen.^[121]

7.1. Pd(0)-Cluster in der wässrigen Zweiphasenkatalyse

Um die Vorteile^[116, 122] der heterogenen und homogenen Katalyse zu kombinieren, bietet sich die Zweiphasenkatalyse an. Hierbei ist es möglich, milde Reaktionsbedingungen und eine einfache Produktabtrennung zu vereinen.^[123] Des Weiteren ist eine effektive Katalysatorrückgewinnung einfach realisierbar und sowohl unter ökonomischen als auch ökologischen Gesichtspunkten erwünscht. Für die Zweiphasenkatalyse eignet sich besonders Wasser aus folgenden Gründen:

Wasser ist nicht brennbar, nicht explosiv und ungiftig („Green Chemistry“)

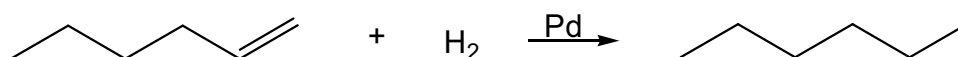
Wasser ist günstig und in ausreichenden Mengen verfügbar

Wasser ist gut abtrennbar von vielen organischen Edukten und Produkten

Die ersten Versuche, um Wasser für die Zweiphasenkatalyse zugänglich zu machen, wurden von *Beck* und *Kuntz* unternommen.^[124-126] Dies führte zur Entwicklung von wasserlöslichen Hydrierungs- und Hydroformylierungs-Katalysatoren. Als bei der Ruhrchemie AG die Rhodium-katalysierte Oxosynthese von Butanal in großtechnischem Maßstab erfolgreich Anwendung fand, stieg das Interesse an der Zweiphasenkatalyse auch aus wirtschaftlicher Sicht an.^[127]

7.1.1. Hydrierung von 1-Hexen mittels Pd(0)-Clustern

Um die katalytische Aktivität der Pd(0)-Cluster zu testen, wurde als Standardreaktion die katalytische Hydrierung von 1-Hexen gewählt. Durch die Reaktion der Edukte 1-Hexen und Wasserstoff entsteht Hexan.



Schema 26: Katalytische Hydrierung von 1-Hexen.

Als Kennzahlen der Katalyse wurden der Umsatz und die Turnover Frequency (TOF) bestimmt. Deren Ermittlung erfolgte durch IR-spektroskopische Untersuchungen der Katalyseproben. Anhand der Abnahme der Intensität der C=C-Valenzschwingung im Vergleich zu reinem 1-Hexen wurde der Umsatz bestimmt. Die Turnover Frequency errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\text{TOF} = \text{Umsatz} \cdot \frac{n(\text{Hexen})[\text{mol}]}{n(\text{Palladium})[\text{mol}] \cdot t[\text{h}]} \quad (13)$$

Da es sich bei der Hydrierung von 1-Hexen um eine Zweiphasenkatalyse handelt, ist die Vermischung der organischen Phase (1-Hexen) und der Katalysatorlösung (Pd(0)-Cluster in Wasser) essentiell. Eine stärkere Durchmischung der Komponenten würde einen besseren und häufigeren Kontakt des Katalysators mit den Edukten begünstigen. Somit wäre eine gesteigerte katalytische Aktivität zu erwarten. Dies spiegelt sich in den ermittelten Umsätzen und TOFs bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten wider.

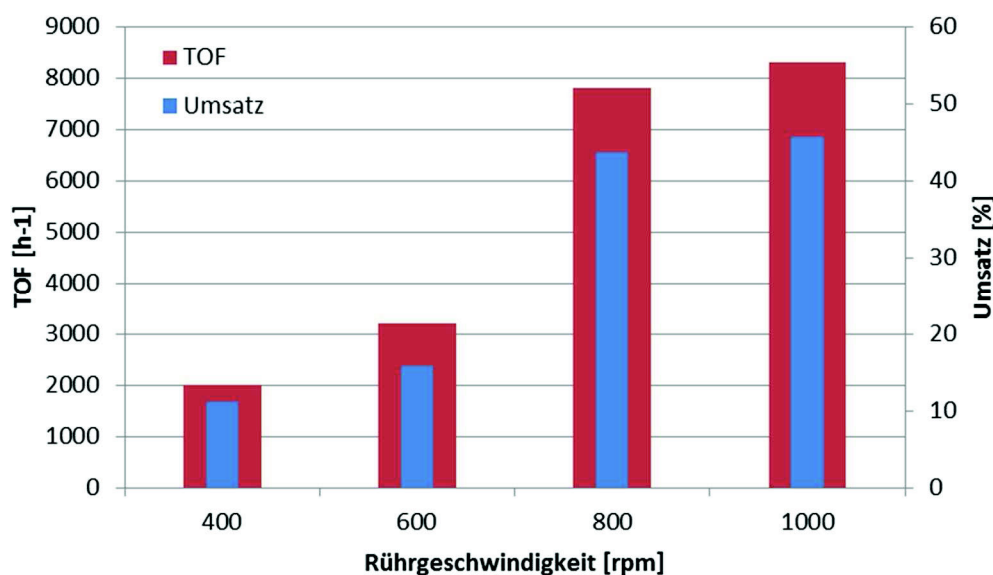


Abbildung 51: Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von Pd(0)-Clustern von der Rührgeschwindigkeit in der Zweiphasenkatalyse. Katalyseparameter: Ligand **1**; M/L-Verhältnis = 4; 20 bar H₂-Druck.

Wie der Abbildung 51 entnommen werden kann, ist der Einfluss der Rührgeschwindigkeit signifikant. Anhand des sprunghaften Anstieges der katalytischen Aktivität bei Erhöhung von 600 auf 800 Umdrehungen pro Minute ist davon auszugehen, dass eine gute Durchmischung erst bei einer Rührgeschwindigkeit > 600 rpm erreicht wird. Die größte Aktivität wurde erwartungsgemäß bei der höchsten Rührgeschwindigkeit ermittelt. Diese wurde bei allen folgenden Katalyseversuchen gewählt.

Da nach den Katalysen keine Koagulation der Clusterlösungen makroskopisch sichtbar war, wurden diese auch hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in aufeinander folgenden Katalysezyklen untersucht. Dazu wurde restliches 1-Hexen/Hexan-Gemisch im Vakuum entfernt und die verbleibende wässrige Katalysatorlösung nochmals in der Katalyse eingesetzt. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt.

Aus Abbildung 52 ist ersichtlich, dass die TOFs abgesehen von geringen Schwankungen (ca. 300 h⁻¹) in der gleichen Größenordnung vorliegen. Es kann daher angenommen werden, dass die Clusterkoagulation während der Katalysen vernachlässigbar gering ist.

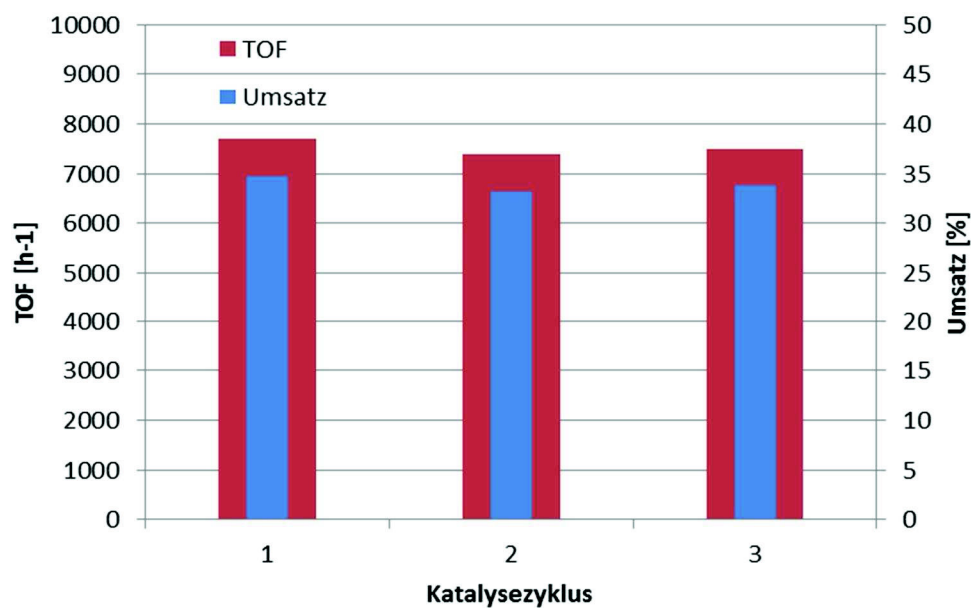


Abbildung 52: Katalytische Aktivität von Pd(0)-Clustern während drei Katalysezyklen. Katalyseparameter: Ligand **1**; M/L-Verhältnis = 1; 20 bar H₂-Druck, 1000 rpm, RT.

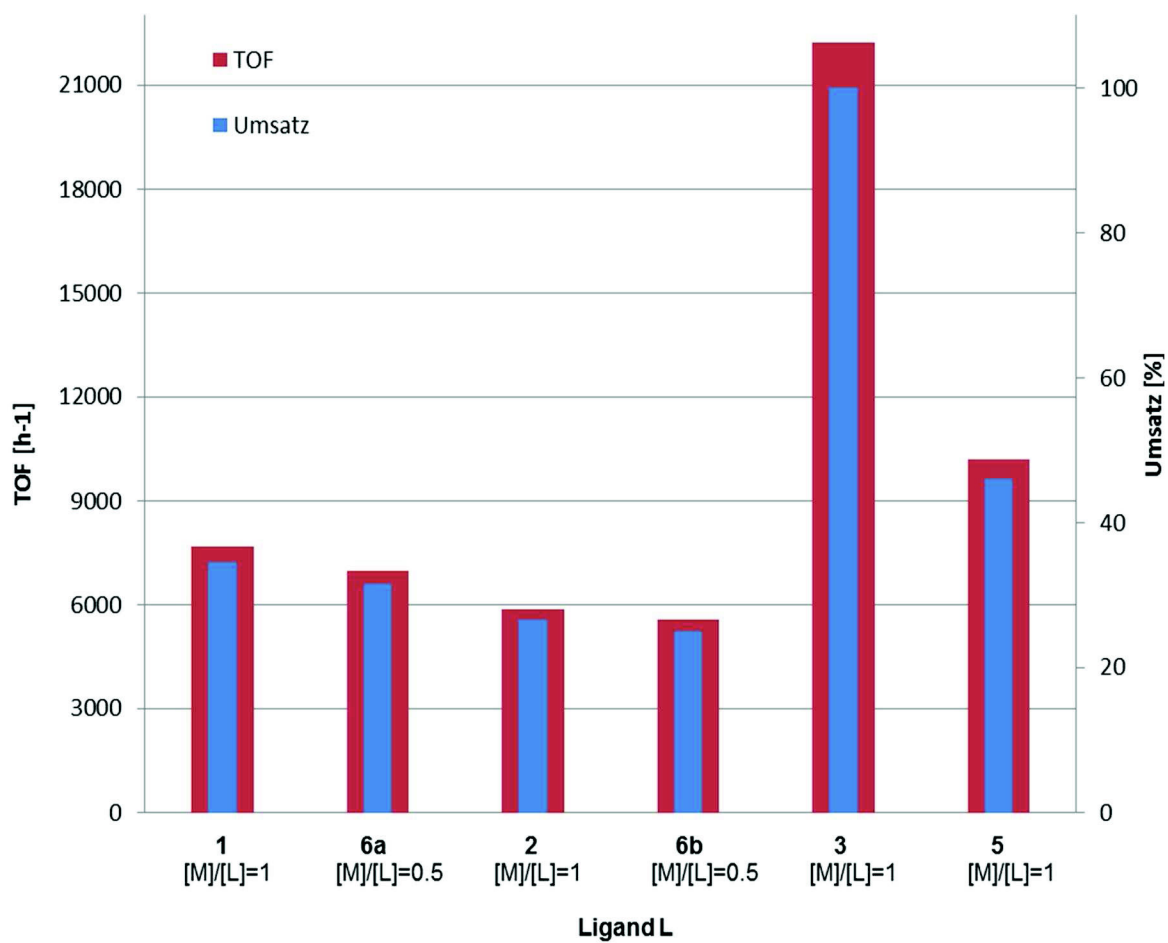


Abbildung 53: Katalytische Aktivität von Pd(0)-Clustern (stabilisiert mit den Liganden **1**, **2**, **3**, **5**, **6a** und **6b**). Katalyseparameter: 20 bar H₂-Druck, 1000 rpm, RT.

Die in Abbildung 51 und 52 aufgeführten katalytischen Aktivitäten wurden mit Clusterlösungen erzielt, deren Synthese ausgehend von Ligand **1** durchgeführt wurde. Weitere Katalysen mit Clusterlösungen, welche durch Einsatz anderer Liganden synthetisiert wurden, sind in Abbildung 53 dargestellt.

Die ausgehend von **1**, **2**, **6a** und **6b** hergestellten Clusterlösungen zeigten TOFs, die sich in einem Bereich von 5600 - 7700 h⁻¹ befinden. Erwähnenswert ist an dieser Stelle die katalytische Aktivität der Clusterlösungen, die ausgehend von **3** und **5** synthetisiert wurden. Hier waren die wesentlich höheren TOFs von 22200 h⁻¹ (**3**) und 10200 (**5**) h⁻¹ feststellbar. Möglicherweise ist eine labilere Bindung der Stabilisatorhülle an die Clusteroberflächen im Falle von **3** und **5** ein Grund für die hohen TOF-Werte. Die Ladungsdichten der jeweiligen Säurefunktionen können hier eine Rolle spielen. Die Phosphonatgruppe besitzt die größte Ladungsdichte und könnte am stärksten an die Clusteroberfläche binden. Die Carboxylatgruppe hat die nächstgrößte, die Sulfonatgruppe die geringste Ladungsdichte. Bei einer schwachen Bindung der Stabilisatormoleküle hätten Substratmoleküle einen leichteren Zugang zur Pd(0)-Oberfläche und eine bessere Umsetzung wäre die Konsequenz. In der Literatur finden sich Hydrierungen von 1-Hexen, die ebenfalls mit Pd-Nanopartikeln durchgeführt wurden.^[128, 129] Die eingesetzten Nanopartikel wurden dabei durch den Einsatz von Polymeren oder Dendrimeren gebildet. Die ermittelten TOF-Werte betrugen hier lediglich 20 bzw. 165 h⁻¹, die Hydrierungen wurden allerdings maximal bei atmosphärischem H₂-Druck durchgeführt.

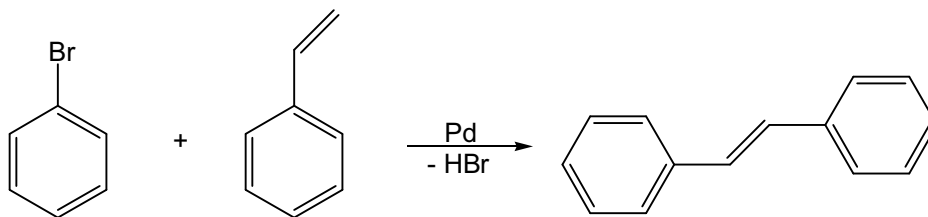
Tabelle 11: Katalytische Aktivitäten von Pd(0)-Clustern aus Abbildung 53 in tabellarischer Form.

Ligand	[M]/[L]	TOF [h ⁻¹]	Umsatz [%]
1	1	7700	35
6a	0.5	7000	32
2	1	5900	27
6b	0.5	5600	25
3	1	22200	100
5	1	10200	46

7.2. Anwendung der Chelatkomplexe in der Heck-Reaktion

Als Reaktion zur Überprüfung der katalytischen Eigenschaften der Chelatkomplexe **Pd-P₂**, **Pd-S** und **Pd-C** in C-C-Kupplungsreaktionen, wurde die Heck-Reaktion gewählt.^[41] Es

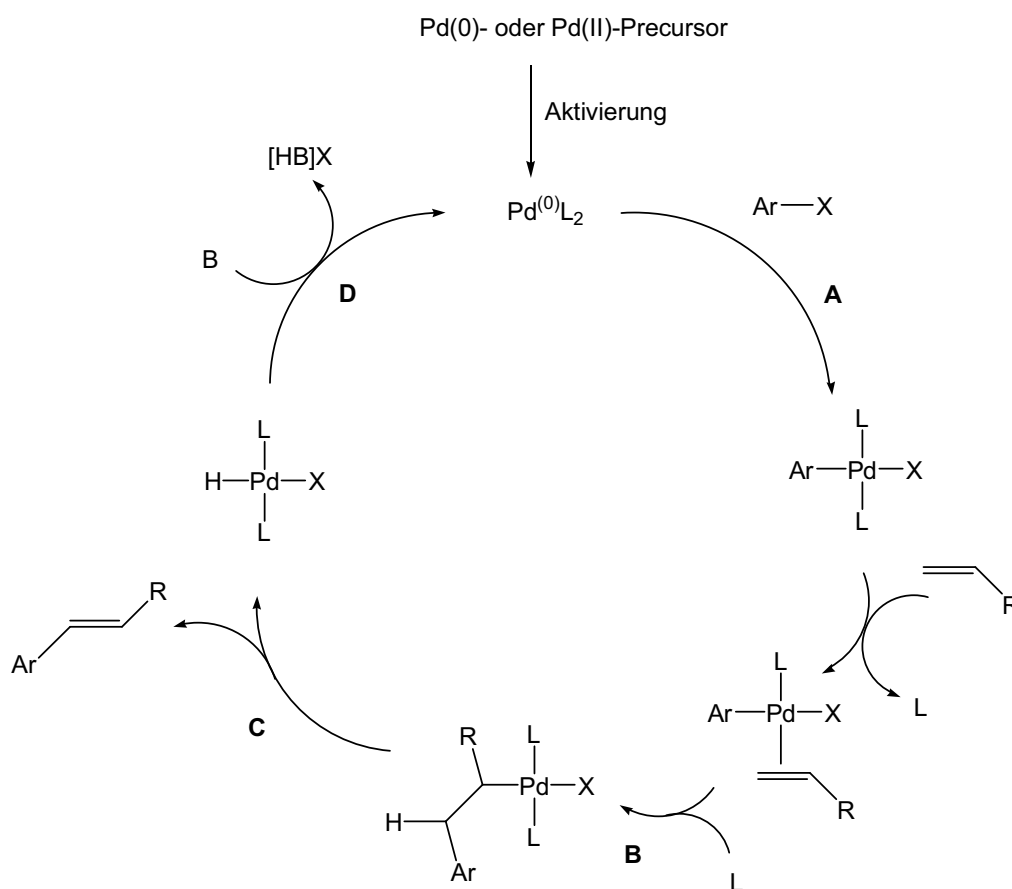
wurde Brombenzol und Styrol katalytisch zu *trans*-Stilben umgesetzt und Umsatz und Ausbeute bestimmt.



Schema 27: Heck-Reaktion zwischen Brombenzol und Styrol.

Ein allgemein gültiger Katalysezyklus der *Heck*-Reaktion ist in Schema 28 dargestellt.^[130]

Nach der Aktivierung des Palladium-Precursors beginnt der Zyklus mit der oxidativen Addition eines Aryl-Halogenids (**A**). Es folgt die Koordination eines Olefins und dessen anschließende Insertion in die Pd-C-Bindung (**B**). Der nächste Schritt ist die β -H-Eliminierung, welche mit der Produktbildung einhergeht (**C**). Den Abschluss des Katalysezyklus bildet die reduktive Eliminierung unter Abspaltung von HX und der Regeneration der aktiven Katalysatorspezies (**D**).



Schema 28: Allgemeiner Mechanismus der *Heck*-Reaktion.

Die in dieser Arbeit untersuchten Katalysen wurden bei 140°C in einem Schlenkrohr durchgeführt. Die Analyse der Katalyselösungen erfolgte per GC/MS-Messungen.

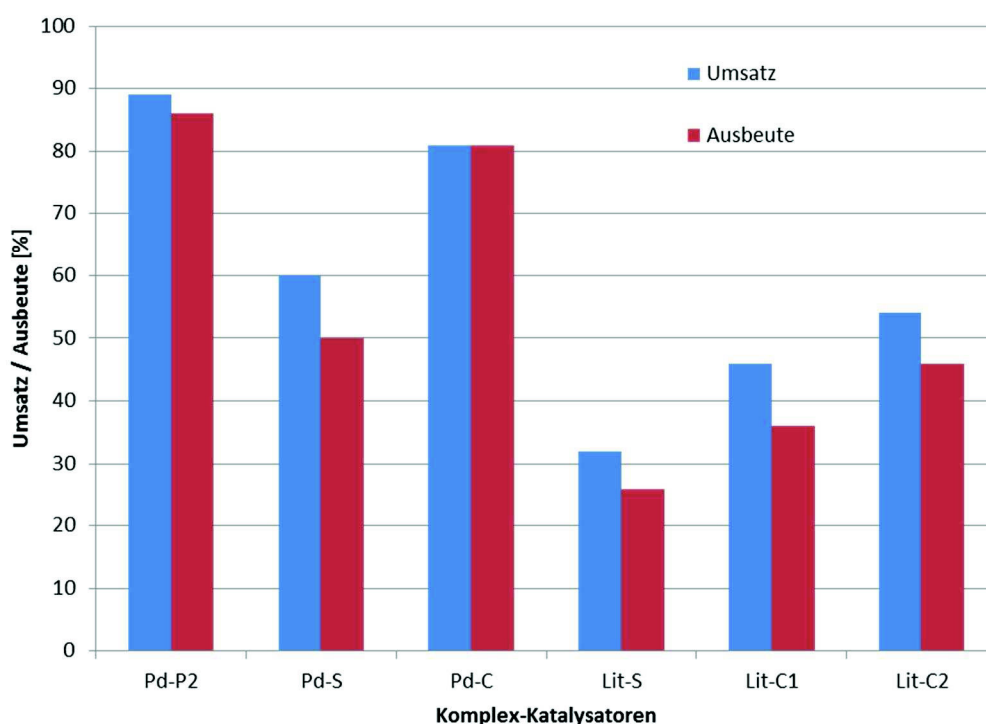


Abbildung 54: Umsätze und Ausbeuten von **Pd-P₂**, **Pd-S** und **Pd-C** im Vergleich zu literaturbekannten Sulfonat- und Carboxylat-Chelatkomplexen.^[82] Katalyseparameter: 0.001 mol% Katalysator, 24 h Reaktionszeit, T = 140°C.

Die ermittelten Umsätze und Ausbeuten sind in Abbildung 54 dargestellt. Zum Vergleich wurden die Ergebnisse der literaturbekannten Pd-Katalysatoren **Lit-S**, **Lit-C₁** und **Lit-C₂** mit in die Abbildung aufgenommen.^[82] Dabei handelt es sich um Sulfonat- und Carboxylat-Chelatkomplexe. Die Komplexierung der Säuregruppen ist dort allerdings durch ein starres Phenyl-Rückgrat der Liganden begünstigt. Die Komplexe sind in Abbildung 55 dargestellt.

Wie dem Säulendiagramm zu entnehmen ist, besitzen die in dieser Arbeit hergestellten Komplexe eine wesentlich höhere Aktivität bei der Katalyse der hier durchgeführten C-C-Kupplungsreaktion.

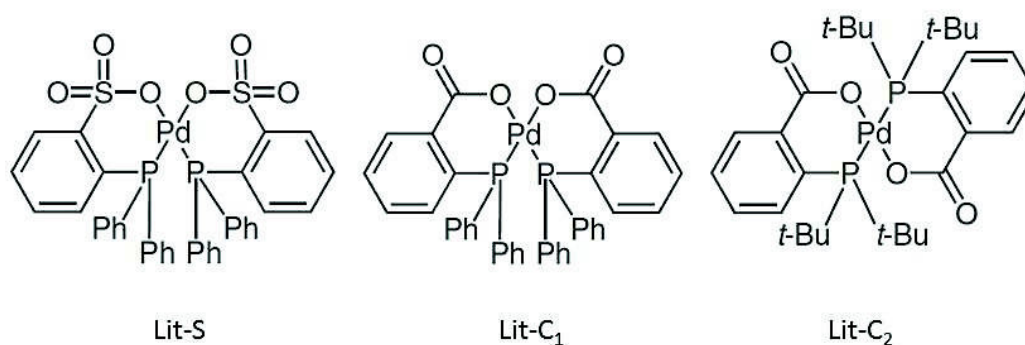


Abbildung 55: Von *Schultz* und *Pfaltz* synthetisierte Chelatkomplexe.^[82]

Eine Begründung für die gesteigerte katalytische Aktivität könnte in der hemilabilen Natur der Liganden von **Pd-P₂**, **Pd-S** und **Pd-C** liegen. Im Gegensatz zu den phenylverbrückten Liganden der Komplexe **Lit-S**, **Lit-C₁** und **Lit-C₂** bilden sie keinen starren Chelatring. So ist eine labilere Koordination als bei den Liganden mit starrem Phenyl-Rückgrat gegeben. Dies könnte während eines Katalysezykluses von Vorteil sein, da so freie Koordinationsstellen für Katalyse-Intermediate besser verfügbar sind. Dies würde zu einer schnelleren Umsetzung der Substrate führen. Untenstehend sind die Ergebnisse der durchgeführten *Heck*-Reaktionen in tabellarischer Form dargestellt.

Tabelle 12: Katalytische Aktivitäten aus Abbildung 53 in tabellarischer Form.

Komplex	Umsatz [%]	Ausbeute [%]
Pd-P₂	89	86
Pd-S	50	60
Pd-C	81	81
Lit-S	32	26
Lit-C₁	46	36
Lit-C₂	54	46

C Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden erfolgreich monodisperse Pd(0)-Nanocluster unter Anwendung verschiedener Phosphan-Liganden synthetisiert und stabilisiert. Die Clustersynthese erfolgte stets in Wasser und als Pd(0)-Quelle wurde Na_2PdCl_4 eingesetzt. Standardmäßig wurde Wasserstoffgas mit einem Druck von 1 bar als Reduktionsmittel appliziert. Die Cluster wurden anschließend bei der Hydrierung von 1-Hexen verwendet. Ein weiterer Teil dieser Arbeit war die Synthese von Palladium-Chelatkomplexen aus Phosphanophosphonat-, -sulfonat- und -carboxylat-Liganden und deren Charakterisierung. Die Komplexe wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in der *Heck*-Reaktion getestet.

Die Clusterbildung und -stabilisierung unter Verwendung des Phosphanophosphonat-Liganden **1** (DPPEP^{Na}) wurde bei unterschiedlichen pH-Werten, Drücken und $[\text{M}]/[\text{L}]$ -Verhältnissen untersucht. Durch Einsatz der Metall/Ligand-Verhältnisse $[\text{M}]/[\text{L}] = 1$ bis 5 wurden stabile Clusterlösungen erhalten. Eine beginnende Clusterkoagulation konnte bei $[\text{M}]/[\text{L}] = 5$ mittels TEM beobachtet werden, während bei $[\text{M}/\text{L}] = 1$ oder 3 kein signifikanter Unterschied der mittleren Teilchendurchmesser ausgemacht werden konnte (4.7 und 4.9 nm). Einzig die schlechtere Langzeitstabilität ließ auf einen negativen Einfluss des erhöhten Metallanteils schließen.

Durch eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks bei der Clustersynthese auf 20 bar, konnte bei gleichem $[\text{M}]/[\text{L}]$ von 1 die Bildung von kleineren Pd(0)-Clustern beobachtet werden (4.1 nm).

In dieser Arbeit konnte außerdem gezeigt werden, dass auch eine Reduktion von Pd^{2+} zu Pd(0)-Clustern ohne die Applikation von Wasserstoff möglich ist. Die Reaktion verläuft jedoch wesentlich langsamer und die Clusterlösungen besitzen eine geringere Stabilität. Bei einem pH-Wert von 7 dauert es ca. 2 h bis ein Beginn der Clusterbildung sichtbar wird (Beginn der Dunkelfärbung). Bei pH = 13 ist dies schon nach 5 Minuten zu beobachten. Es findet eine Redox-Reaktion zwischen Pd^{2+} und P(III) des Liganden **1** bzw. des Komplexes **Pd-P₁** statt. Pd^{2+} wird zu Pd^0 reduziert und P(III) zu P(V) oxidiert. Dabei entstehen Pd(0)-Nanocluster und Ligand-Oxid **6a**, wobei der Sauerstoff sehr wahrscheinlich aus der Spaltung von Wasser stammt.

Die Rolle des Chelatkomplexes **Pd-P₁** hinsichtlich seiner Funktion bei der Clustersynthese wurde untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass **Pd-P₁** bei der Vereinigung

von **1** und Na_2PdCl_4 in wässriger Lösung instantan gebildet wird und nicht mit Wasserstoffgas oder Kohlenstoffmonoxid zu $\text{Pd}(0)$ -Clustern reduziert werden kann. Eine zwingende Anwesenheit von „freier“ Pd^{2+} -Spezies (d.h. von Ligand **1** nicht koordiniertes Palladium) für die erfolgreiche Clustersynthese wurde nachgewiesen. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass **Pd-P₁** sowohl vor als auch nach der Clusterbildung die einzig vorhandene Spezies ist. Weiterhin war es möglich, aus **Pd-P₁** und Na_2PdCl_4 stabile Cluster zu erzeugen und somit dem Komplex die essentielle Rolle bei der Stabilisierung zuzusprechen. Dabei bildet **Pd-P₁** eine Doppelschicht aus, bei der die Phosphonatgruppen zur Clusteroberfläche bzw. in das Lösungsmittel zeigen. Es handelt sich also um eine elektrosterische Stabilisierung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Struktur des Komplexes **Pd-P₁** geklärt. Die Frage, ob ein Chelatkomplex vorliegt und ob es sich dabei um die *cis*- oder *trans*-Konfiguration handelt, konnte bei vorangegangenen Arbeiten nicht eindeutig entschieden werden. Die Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrums des Komplexes, einem AA'XX'-Spinsystem, bei niedrigen pH-Werten, Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen und anschließender Spektrensimulation legte die *cis*-Konfiguration des Komplexes fest. Es gelang außerdem die zweifach protonierte Form von **Pd-P₁** zu synthetisieren und die Kristallstruktur im Festkörper zu bestimmen. Wie durch die NMR-Spinanalyse vorausgesagt handelt es sich um den Chelatkomplex in *cis*-Konfiguration.

Im Zuge dieser Arbeit wurden überdies Analoga von 2-Diphenylphosphanoethyldinatriumphosphonats (**1**) hergestellt und zwecks Clustersynthese getestet. Es handelt sich hierbei um das Butyl-Analogon **2** und die Sulfonat- und Carbonsäure-Analoga **3** und **5**. Alle drei Liganden konnten erfolgreich bei der Stabilisierung von $\text{Pd}(0)$ -Nanoclustern eingesetzt und die Clusterbildung mittels TEM belegt werden.

Von allen zur Clustersynthese verwendeten Liganden wurden die Oxide **6a - 6d** durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid erzeugt. Diese wurden auch zur Generierung von $\text{Pd}(0)$ -Clustern eingesetzt. Es zeigte sich eine erfolgreiche Clusterbildung bei den Phosphanoxiden **6a**, **6b** und **6d**. Eine Stabilisierung der Cluster durch eine Doppelschicht analog zu der des Komplexes **Pd-P₁** ist auch hier anzunehmen.

Einige der synthetisierten $\text{Pd}(0)$ -Nanocluster wurden in der katalytischen Hydrierung von 1-Hexen getestet. Es zeigte sich, dass die ausgehend von **1**, **2**, **6a** und **6b** hergestellten Clusterlösungen eine ähnliche Aktivität im TOF-Bereich von 5600 - 7700 h^{-1} besitzen.

Eine Steigerung der TOF auf 10200 h^{-1} war mittels **5** möglich. Die effektivste Hydrierung verlief bei Verwendung von **3**. Hier wurde eine TOF von 22220 h^{-1} erreicht.

Am Beispiel der mittels **1** synthetisierten Cluster konnte außerdem gezeigt werden, dass die Clusterlösungen über mindestens drei Katalysezyklen eine stabile Aktivität besitzen.

Es gelang die neuartigen Palladium-Chelatkomplexe **Pd-P₂**, **Pd-S** und **Pd-C** (s. Ausklapptafel) zu synthetisieren und durch eine Kristallstrukturbestimmung zu charakterisieren. Zur Überprüfung ihrer katalytischen Eigenschaften wurden sie in der C-C-Kupplungsreaktion nach *Heck* eingesetzt.

Als zukünftige Aufgabenstellung wäre die eingehendere Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Clustern und Chelatkomplexen interessant.

Die teilweise hohen Aktivitäten bei der Hydrierung von 1-Hexen mittels Clusterlösungen legen nahe, Substrate zu verwenden, die erfahrungsgemäß schwieriger umzusetzen sind.

Mit den Chelatkomplexen könnte ebenfalls ein intensiveres Katalysescreening durchgeführt werden. Neben der *Heck*-Reaktion würden sich noch weitere Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen anbieten. Eine Erweiterung der Substratbandbreite wäre ebenfalls denkbar.

D Experimenteller Teil

1. Allgemeines

1.1. Arbeitstechniken

Alle Reaktionen und Arbeiten mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden, falls nicht anders erwähnt, unter Anwendung der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt. Hierzu wurden Schlenk-Rohre, Schlenk-Kolben und Inertfritten unterschiedlicher Größen verwendet. Als Schutzgas diente Stickstoff. Flüssige Substanzen wurden mittels Stickstoff-gespülten Einwegspritzen oder Pipetten gehandhabt.

1.2. Lösungsmittel und Chemikalien

Alle Lösungsmittel, die bei dem Umgang mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen Anwendung fanden, wurden nach üblichen Labormethoden getrocknet.^[131] Um den Gehalt an gelösten Sauerstoff zu minimieren wurde bidestilliertes Wasser mit Stickstoff gespült.

Die Ausgangsverbindungen für die Liganden- bzw. Komplex- und Clustersynthesen waren entweder im Arbeitskreis vorhanden (Triethylphosphit, 1,2-Dibromethan, Na_2PdCl_4 und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$), wurden käuflich erworben (Bromtrimethylsilan, 1,4-Dibrombutan, 2-Bromethylnatriumsulfonat, 1.6 M n-Butyllithium-Lösung und der 2-Bromethylcarbonsäureethylester) oder nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt (Diphenylphosphan).^[66]

1.3. Analytik

Die NMR-Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

Bruker Advance DRX 200: ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren

Bruker Advance DRX 500: ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren

Die Probesubstanzen wurden in deuterierten Lösungsmitteln gelöst und sofern möglich auf die Signale von undeuterierten Lösungsmittelresten referenziert.^[130] Als deuterierte NMR-Lösungsmittel fanden CD_2Cl_2 , CDCl_3 , D_2O , CD_3OD und DMSO-d_6 Anwendung. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und die Kopplungskonstanten als

ihre Beträge in Hertz [Hz]. Zur Bezeichnung der NMR-Signale werden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett und m = Multiplett

Zur Kennzeichnung der Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Phosphoratome ist der jeweiligen Synthesvorschrift eine nummerierte Abbildung beigelegt.

El-Massenspektren wurden mit den Spektrometern MAT 8000 und TSQ 7000 der Firma *Finnigan* (beide 70 eV Beschleunigungsspannung) aufgenommen. Messungen von FAB-Massenspektren wurden ebenfalls an diesen Geräten durchgeführt. Die Probestoffen sind hierfür in einer 3-Nitrobenzylalkoholmatrix eingebettet worden.

ESI-Massenspektren wurden mit Hilfe des Massenspektrometers LCQ Deca der Firma *Finnigan* gemessen.

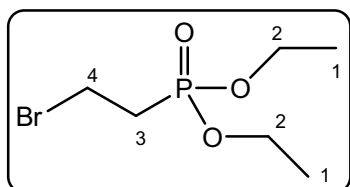
Die GC/MS-Messungen wurden an dem Gerät Thermo *Finnigan* Trace GC-Ultra/Trace DSQ durchgeführt. Die GC-Einheit besitzt eine Säule von 15 m Länge und 0.25 mm Durchmesser mit DB5MS-Phase.

Die TEM-Messungen sind an dem Gerät CM 200 FEG mit Super-Twin-Linse der Firma Phillips mit folgenden Parametern durchgeführt worden: Beschleunigungsspannung 200 keV.; Punktauflösung: 0.24 nm; Linienauflösung: 0.1 nm. Die Proben wurden auf Kupfergittern mit Carbonfilm aufgetragen (400 mesh, Firma Okenshoy, Tokio (Japan)).

2. Synthese der Liganden

2.1. Synthese von 2-Diphenylphosphanoethyldinatriumphosphonat (1)

2.1.1. Synthese von 2-Bromethylphosphonsäurediethylester (1a)



25.3 g (152 mmol) Triethylphosphit und 86.0 g (458 mmol) 1,2-Dibromethan werden in einem Zweihalskolben mit Kühler für 5 h bei einer Ölbadtemperatur von 145°C erhitzt. Entstehendes Bromethan wird während der Reaktion über den Kühler abdestilliert (Kopftemperatur 25-30°C). Anschließend wird im Ölpumpenvakuum destilliert ($p = 1.3 \times 10^{-2}$ mbar; Produktfraktion bei Kopftemperatur 128-155°C). Man erhält das Produkt als klare, ölige Flüssigkeit.

Ausbeute: 21 g (86 mmol), 57% d. Th. bezogen auf Triethylphosphit.

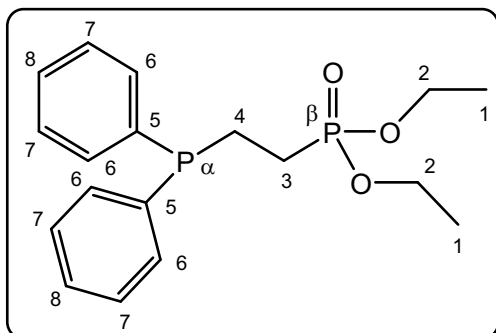
$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.0\text{-}3.8$ (m, 4H, H-2); $3.4\text{-}3.3$ (m, 2H, H-4); $2.3\text{-}2.1$ (m, 2H, H-3); 1.1 (t, $^3J_{\text{HCH}} = 7.1$ Hz, 6H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 61.9$ (d, $^2J_{\text{COP}} = 6.5$ Hz, C-2); 30.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 134.8$ Hz, C-3); 23.8 (s, C-4); 16.4 (d, $^3J_{\text{CCOP}} = 5.9$ Hz, C-1) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.6$ (s) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 245$ ($[\text{M}^+ - \text{H}]$ (^{81}Br), 1%); 243 ($[\text{M}^+ - \text{H}]$ (^{79}Br), 1%); 165 ($[\text{M}^+ - \text{Br}]$, 100%); 137 ($[\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2\text{Br}]$, 39%); 109 ($[(\text{CH}_2)_2^{81}\text{Br}^+]$, 54%).

2.1.2. Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylphosphonsäurediethylester (1b)



In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Überdruckventil werden 3.1 g (17 mmol) Diphenylphosphan eingewogen und in 30 ml THF gelöst. Es wird auf -95°C abgekühlt und innerhalb von 5 Minuten 11 ml einer n-Butyllithium-Lösung (1.6 M n-BuLi in Hexan) über den Tropftrichter zugegeben (Rotfärbung). Das

Reaktionsgemisch wird langsam auf 0°C erwärmt und bei dieser Temperatur für 1.5 h gerührt. Es wird nochmals auf -95°C abgekühlt und 3.0 ml (17 mmol) **1a** mittels Spritze zugegeben. Die Lösung entfärbt sich und man lässt innerhalb von 1.5 h langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend werden die Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der hochviskose, weiße Rückstand wird in 60 ml Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit 40 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und im Ölpumpenvakuum trockengezogen. Es verbleibt ein trübes Öl. Das Öl wird einer Kugelrohrdestillation unterworfen und man erhält das Produkt als klare, ölige Flüssigkeit ($p = 1.0 \times 10^{-3}$ mbar, Sdp.: 220°C).

Ausbeute: 4.5 g (13 mmol), 76% d. Th. bezogen auf Diphenylphosphan.

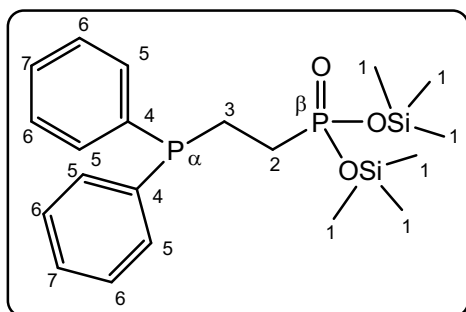
$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.5\text{--}7.3$ (m, 10H, H-arom.); 4.18–3.93 (m, 4H, H-2); 2.3–2.2 (m, 2H, H-4); 1.9–1.6 (m, 2H, H-3); 1.3 (t, $^3J_{\text{HCH}} = 7.1$ Hz, 6H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.7$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, C-5); 133.0 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 18.6$ Hz, C-6); 129.2 (s, C-8); 128.9 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 6.6$ Hz, C-7); 62.0 (d, $^2J_{\text{COP}} = 6.5$ Hz, C-2); 22.3 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 140.2$ Hz, $^2J_{\text{CCP}} = 16.5$ Hz, C-3); 20.6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 14.4$ Hz, $^2J_{\text{CCP}} = 5.8$ Hz, C-4); 16.7 (d, $^3J_{\text{CCOP}} = 5.9$ Hz, C-1) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 32.4$ (d, $^3J_{\text{PCCP}} = 63$ Hz, P^β); -11,5 (d, $^3J_{\text{PCCP}} = 63$ Hz, P^α) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 350$ ($[\text{M}^+]$, 6%); 213 ($[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2^+]$, 26%); 199 ($[\text{Ph}_2\text{PCH}_2^+]$, 24%); 185 ($[\text{PPh}_2^+]$, 43%); 108 ($[\text{PPh}^+]$, 52%); 77 ($[\text{Ph}^+]$, 8%).

2.1.3. Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylphosphonsäurebistrimethylester (1c)



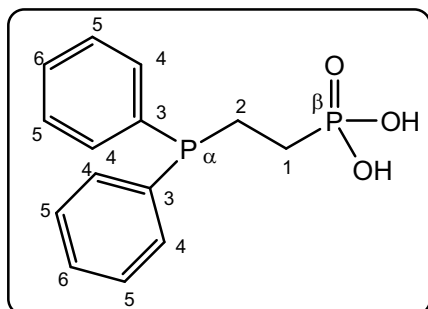
In einem Dreihalskolben mit Überdruckventil werden 8.76 g (25.0 mmol) **1b** eingewogen und in 20 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird auf -95°C abgekühlt, 25 ml (0.19 mol) Bromtrimethylsilan mit einer Spritze zugegeben und für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere

2 h. Das Lösungsmittel, Bromethan und überschüssiges Bromtrimethylsilan werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen und es wird noch-mals im Ölpumpenvakuum trockengezogen. Man erhält einen weißen, zähen Feststoff.

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.5-7.3 (m, 10H, H-arom.); 2.3-2.2 (m, 2H, H-3); 1.8-1.6 (m, 2H, H-2); 0.2 (s, 18H, H-1) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81.0 MHz, CDCl₃): δ = 13.6 (d, ³J_{PCCP} = 65 Hz, P^β); -11.2 (d, ³J_{PCCP} = 65 Hz, P^α) ppm.

2.1.4. Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylphosphonsäure (1d)



In einem Dreihalskolben werden 10.7 g (24.4 mmol) **1c** in 76 ml Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung wird 51 ml Wasser gegeben und die entstandene Emulsion für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird im Ölpumpenvakuum trockengezogen. Als Rückstand erhält man eine weiße, wachsartige Substanz. Diese wird erneut in Dichlormethan aufgenommen, Wasser zugegeben, für 30 Minuten gerührt und im Ölpumpenvakuum trockengezogen. Man erhält einen weißen, spröden Feststoff.

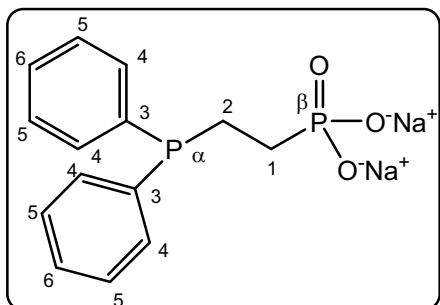
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 11.4 (s, 2H, -OH); 7.6-7.2 (m, 10H, H-arom.); 2.5-2.4 (m, 2H, H-2); 1.8-1.6 (m, 2H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 133.2 (d, $^2J_{\text{CCP}}$ = 16.5 Hz, C-4); 132.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 12.3 Hz, C-3); 130.6 (s, C-6); 129.3 (d, $^3J_{\text{CCCP}}$ = 8.3 Hz, C-5); 22.6 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 140.8 Hz, $^2J_{\text{CCP}}$ = 11.0 Hz, C-1); 19.0 (s, C-2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81.0 MHz, CDCl_3): δ = 30.5 (d, $^3J_{\text{PCCP}}$ = 63 Hz, P^β); -6.2 (d, $^3J_{\text{PCCP}}$ = 63 Hz, P^α) ppm.

MS (ESI-, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$): m/z = 293.3 $[(\text{M}-\text{H}^+)]^-$.

2.1.5. Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylidinatriumphosphonat (1)



In einem Dreihalskolben werden 2.0 g (6.8 mmol) **1d** in 16 ml Dichlormethan gelöst. Unter Rühren wird 10 ml einer 1.0 M Natronlauge zugegeben. Es wird für 30 Minuten gerührt und daraufhin im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wird mit Hexan und anschließend mit Chloroform gewaschen. Daraufhin wird nochmals im Vakuum getrocknet. Der verbleibende Feststoff wird in der Hitze in Ethanol gelöst und filtriert. Das Ethanol wird im Ölpumpenvakuum entfernt und man erhält das Produkt als weißen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, D_2O): δ = 7.5-7.3 (m, 10H, H-arom.); 2.3-2.2 (m, 2H, H-2); 1.4-1.2 (m, 2H, H-1) ppm.

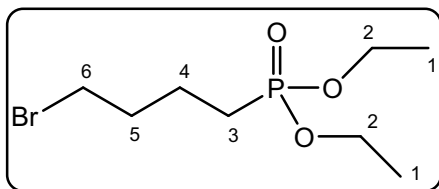
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, D_2O): δ = 137.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 7.7 Hz, C-3); 133.0 (d, $^2J_{\text{CCP}}$ = 17.4 Hz, C-4); 129.5 (s, C-6); 129.2 (d, $^3J_{\text{CCCP}}$ = 6.8 Hz, C-5); 25.5 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 129.1 Hz, $^2J_{\text{CCP}}$ = 12.0 Hz, C-1); 21.5 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 6.2 Hz, $^2J_{\text{CCP}}$ = 5.5 Hz, C-2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81.0 MHz, D_2O): δ = 22.4 (d, $^3J_{\text{PCCP}}$ = 63 Hz, P^β); -11.6 (d, $^3J_{\text{PCCP}}$ = 63 Hz, P^α) ppm.

MS (ESI-, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$): m/z = 293 $[(\text{M}-2\text{Na}^+\text{H}^+)]$.

2.2. Synthese von 4-Diphenylphosphanoethyldinatriumphosphonat (2)

2.2.1. Synthese von 4-Brombutylphosphonsäurediethylester (2a)



In einem Zweihalskolben mit Kühler werden 46.7 g (216 mmol) 1,4-Dibrombutan und 8.7 g (53 mmol) Triethylphosphit vorgelegt. Es wird bei einer Ölbadtemperatur von 70-80°C erhitzt. Entstehendes Bromethan wird während der Reaktion über den Kühler abdestilliert (Kopftemperatur 25-30°C). Das Reaktionsgemisch wird für zwei Tage bei dieser Temperatur gerührt und anschließend restliches Bromethan und Edukt im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird fraktionierend destilliert ($p = 1.6 \times 10^{-2}$ mbar; Produktfraktion bei Kopftemperatur 82-105°C). Man erhält das Produkt als klare, ölige Flüssigkeit.

Ausbeute: 10 g (37 mmol), 70% d. Th. bezogen auf Triethylphosphit.

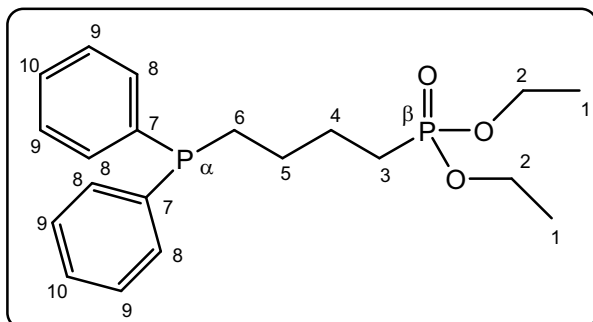
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 4.1-4.0 (m, 4H, H-2); 3.4 (t, $^3J_{\text{HCH}} = 6.6$ Hz, 2H, H-6); 1.9 (m, 2H, H-5); 1.8-1.7 (m, 4H, H-3, H-4); 1.3 (t, $^3J_{\text{HCH}} = 7.1$ Hz, 6H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 61.8 (d, $^2J_{\text{COP}} = 6.5$ Hz, C-2); 33.4 (d, $^2J_{\text{CCCP}} = 16.1$ Hz, C-5); 33.0 (d, $^4J_{\text{CCCCP}} = 0.9$ Hz, C-6); 25.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 141.7$ Hz, C-3); 21.5 (d, $^3J_{\text{CCP}} = 5.0$ Hz, C-4); 16.7 (d, $^3J_{\text{CCOP}} = 6.0$ Hz, C-1) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, CDCl_3): δ = 32.6 (s) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 193 ($[\text{M}^+ - \text{Br}]$, 13%); 179 ($[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Br}]$, 1%); 165 ($[\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2\text{Br}]$, 8%); 137 ($[\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_4\text{Br}]$, 37%); 55 ($[(\text{CH}_2)_4^+ - \text{H}]$, 100%).

2.2.2. Synthese von 4-Diphenylphosphanobutylphosphonsäurediethylester (2b)



In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Überdruckventil werden 3.64 g (19.6 mmol) Diphenylphosphan gegeben und in 21 ml THF gelöst. Nun wird auf -8°C abgekühlt und innerhalb von 10 Minuten 12 ml einer n-Butyllithium-Lösung (1.6 M n-BuLi in Hexan) über den Tropftrichter

zutropft. Die Lösung färbt sich rot. Die Kühlung wird entfernt und für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf -95°C abgekühlt und 5.34 g (19.6 mmol) **2a** mittels Spritze zugegeben, woraufhin sich die Lösung entfärbt. Die Kühlung wird entfernt und es wird für weitere 2 h gerührt. Im Anschluss werden die Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen und es verbleibt eine hochviskose weiße Substanz. Diese wird in Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgenommen und im Ölpumpenvakuum trockengezogen. Der Rückstand wird einer Kugelrohrdestillation unterworfen und man erhält das Produkt als klares Öl ($p = 2.0 \times 10^{-2}$ mbar, Sdp.: 220-240°C).

Ausbeute: 3.1 g (8.2 mmol), 42% d. Th. bezogen auf Diphenylphosphan.

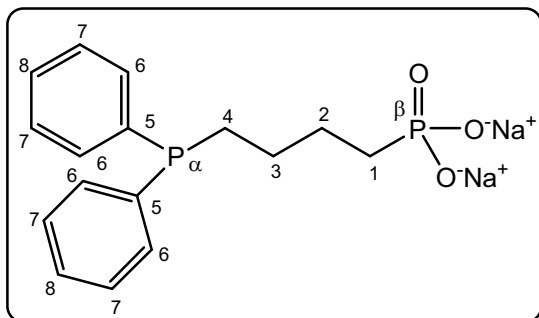
H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.5-7.3 (m, 10H, H-arom.); 4.1-4.0 (m, 4H, H-2); 2.1-2.0 (m, 2H, H-6); 1.8-1.7 (m, 4H, H-3, H-4); 1.6-1.5 (m, 2H, H-5); 1.3 (t, $^3J_{\text{HCH}} = 7.1$ Hz, 6H, H-1) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 138.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, C-7); 133.0 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 18.4$ Hz, C-8); 129.0 (s, C-10); 128.8 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 6.7$ Hz, C-9); 61.7 (d, $^2J_{\text{COP}} = 6.5$ Hz, C-2); 27.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, C-6); 27.3 (t, $^2J_{\text{CCP}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{CCCP}} = 17.2$ Hz, C-5); 25.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 140.6$ Hz, C-3); 24.3 (dd, $^2J_{\text{CCP}} = 5.1$ Hz, $^3J_{\text{CCCP}} = 13.8$ Hz, C-4); 16.8 (d, $^3J_{\text{CCOP}} = 6.0$ Hz, C-1) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81.0 MHz, CDCl₃): δ = 33.2 (s, P^β); -14.7 (s, P^α) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 378 ([M⁺], 2%); 241 ([Ph₂P(CH₂)₄]⁺, 42%); 213 ([Ph₂P(CH₂)₂]⁺, 20%); 199 ([Ph₂PCH₂]⁺, 99%); 193 ([M⁺-PPh₂], 10%); 185 ([PPh₂]⁺, 23%); 165 ([[(CH₂)₂P(O)(EtO)₂]⁺, 6%); 137 ([P(O)(EtO)₂]⁺, 27%); 108 ([PPh]⁺, 100%); 77 ([Ph]⁺, 12%)

2.2.3. Synthese von 4-Diphenylphosphanoethyldinatriumphosphonat (2)



In einem Dreihalskolben mit Überdruckventil werden 1.7 g (4.5 mmol) **2b** eingewogen und in 17 ml Dichlormethan gelöst. Es wird auf -95°C abgekühlt, 4.0 ml (30 mmol) Bromtrimethylsilan mittels Spritze hinzugefügt und für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Die Kühlung wird entfernt und für

weitere 2.5 h gerührt. Anschließend wird im Ölpumpenvakuum trockengezogen. Der Rückstand wird in 20 ml Toluol aufgenommen und nochmals getrocknet. Der weiße Feststoff wird in 15 ml Dichlormethan gelöst, mit 19 ml Wasser emulgiert und für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird im Ölpumpenvakuum trockengezogen. Der Rückstand wird erneut in 15 ml Dichlormethan gelöst und mit 9 ml einer 1 M Natronlauge versetzt. Es wird für 10 Minuten gerührt, im Anschluss die wässrige Phase abgenommen und das Wasser im Vakuum entfernt. Da Produkt verbleibt als weißer Feststoff.

Ausbeute: 1.2 g (3.0 mmol), 67% d. Th. bezogen auf **2b**.

¹H-NMR (500.1 MHz, D₂O): δ = 7.6-7.2 (m, 10H, H-arom.); 2.1-2.0 (m, 2H, H-4); 1.6-1.5 (m, 2H, H-2); 1.4-1.3 (m, 4H, H-1, H-3) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, D₂O): δ = 138.0 (d, ¹J_{CP} = 6.9 Hz, C-5); 132.9 (d, ²J_{CCP} = 17.6 Hz, C-6); 121.4 (s, C-8); 129.1 (d, ³J_{CCCP} = 6.9 Hz, C-7); 29.4 (d, ¹J_{CP} = 130.7 Hz, C-1); 27.6 (dd, ²J_{CCP} = 17.9 Hz o. 14.3 Hz, ³J_{CCCP} = 17.9 Hz o. 14.3 Hz, C-3); 26.3 (d, ¹J_{CP} = 6.6 Hz, C-4); 26.0 (dd, ²J_{CCP} = 3.7 Hz, ³J_{CCCP} = 13.7 Hz, C-2) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81.0 MHz, D₂O): δ = 23.9 (s, P^β); -15.9 (s, P^α) ppm.

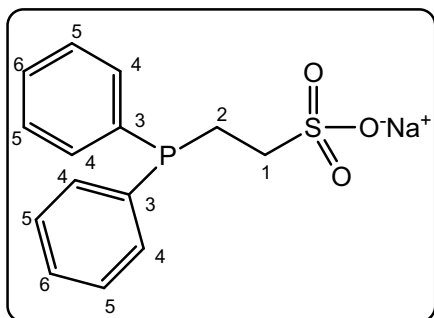
MS (ESI+, CH₃CN/H₂O): m/z = 323 [(M-2Na⁺+3H⁺)⁺].

Elementaranalyse: C₁₆H₁₈Na₂O₃P₂ · ½ H₂O · ½ NaOH (395.25 g/mol).

ber.: C: 48.62% H: 4.97%

gef.: C: 48.98% H: 4.67%

2.3. Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylnatriumsulfonat (3)



In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Überdruckventil werden 2.24 g (12.0 mmol) Diphenylphosphan eingewogen und in 10 ml THF gelöst. Es wird auf -4°C gekühlt und 7.5 ml einer n-Butyllithium-Lösung (1.6 M n-BuLi in Hexan) über den Tropftrichter zugetropft. Die Lösung färbt sich rot und es wird für 2.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nun

wird so lange eine 0.8 M 2-Bromethylnatriumsulfonat/THF-Suspension zugetropft bis die Rotfärbung verschwindet. Es wird innerhalb von 45 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden im Ölpumpenvakuum entfernt, der weiße Rückstand in 30 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird abgenommen und im Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als weißen Feststoff.

Ausbeute: 2.4 g (7.6 mmol), 63% d. Th. bezogen auf Diphenylphosphan.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, D_2O): δ = 7.5-7.3 (m, 10H, H-arom.); 2.9-2.8 (m, 2H, H-1); 2.5-2.4 (m, 2H, H-2) ppm.

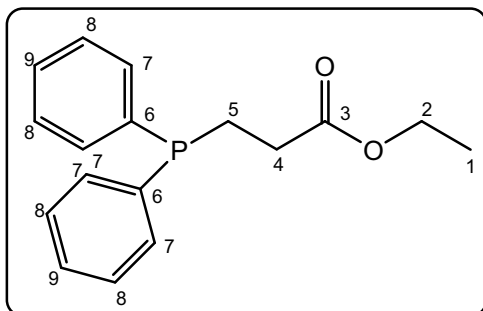
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, D_2O): δ = 136.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 9.8 Hz, C-3); 132.9 (d, $^2J_{\text{CCP}}$ = 18.5 Hz, C-4); 129.6 (s, C-6); 129.1 (d, $^3J_{\text{CCCP}}$ = 6.9 Hz, C-5); 48.0 (d, $^2J_{\text{CCP}}$ = 17.1 Hz, C-1); 22.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 12.3 Hz, C-2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, D_2O): δ = -16.7 (s) ppm.

MS (ESI+, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$): m/z = 655 $[(2\text{M}+\text{Na}^+)^+]$.

2.4. Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäure (5)

2.4.1. Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäureethylester (5a)



In einem Dreihalskolben werden 4.05 g (21.8 mmol) Diphenylphosphan eingewogen und in 25 ml THF gelöst. Dazu wird bei -4°C innerhalb von zehn Minuten 14 ml einer n-Butyllithium-Lösung (1.6 M n-BuLi in Hexan,) getropft. Die Lösung färbt sich rot. Nach 1.5 Stunden wird auf -95°C abgekühlt und 3.97 g (21.9 mmol) 2-Bromethylcarbonsäure-

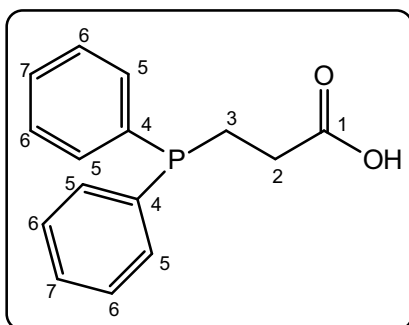
ethylester zugegeben, wobei sich die Lösung entfärbt. Es wird für 2 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zähflüssige Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit 15 ml Wasser ausgeschüttelt. Die Dichlormethan-Phase wird abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wird einer Kugelrohrdestillation unterworfen und man erhält das Produkt als klares Öl ($p = 10^{-3}$ mbar, Sdp.: ca. 80°C).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.5\text{--}7.3$ (m, 10H, H-arom.); 4.1 (q, $^3J_{\text{HCH}} = 7.1$ Hz, 2H, H-2); 2.5–2.4 (m, 4H, H-4, H-5); 1.3 (t, $^3J_{\text{HCH}} = 7.1$ Hz, 3H, H-1) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = -14.5$ (s) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 286$ ($[\text{M}^+]$, 1%); 257 ($[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5]$, 48%); 241 ($[\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5]$, 5%); 185 ($[\text{Ph}_2\text{P}^+]$, 25%); 108 ($[\text{PhP}^+]$, 100%); 77 ($[\text{Phenyl}^+]$, 7%).

2.4.2. Synthese von 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäure (**5**)



In einem Dreihalskolben werden 1.6 g (5.7 mmol) **5a** eingewogen und mit 6.5 ml einer 1.7 M Natriumethanolat-Lsg. versetzt. Die dickflüssige, trübe Lösung wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum trockengezogen. Der weiße Feststoff wird in Wasser gelöst und mit Diethylether ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mittels 1 M Salz-säure auf pH = 1-2 eingestellt. Es fällt ein weißer Feststoff aus, der über eine P3-Fritte abgetrennt und trockengezogen wird. Der Feststoff wird in 10 ml einer 0.5 M Natronlauge gelöst und mit Diethylether gewaschen. Die wässrige Phase wird nochmal mit 1 M Salz-säure auf pH = 1-2 eingestellt und der ausfallende Feststoff mittels P3-Fritte abgetrennt. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser wird im Ölpumpenvakuum bei 70°C getrocknet und man erhält **5** als weißen Feststoff.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 10.0 (s, 1H, -OH); 7.5-7.4 (m, 10H, H-arom.); 2.5-2.4 (m, 2H, H-2); 2.4-2.4 (m, 2H, H-3) ppm.

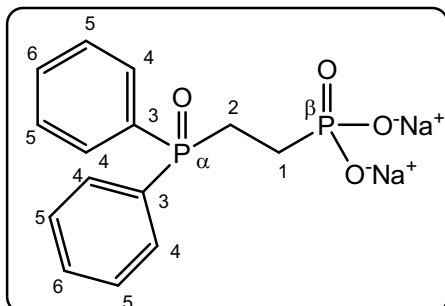
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 179.6 (d, ³J_{CCCP} = 14.9 Hz, C-1); 137.9 (d, ¹J_{CP} = 12.5 Hz, C-4); 133.0 (d, ²J_{CCP} = 18.6 Hz, C-5); 129.2 (s, C-7); 128.9 (d, ³J_{CCCP} = 6.6 Hz, C-6); 30.9 (d, ²J_{CCP} = 19.5 Hz, C-2); 23.0 (d, ¹J_{CP} = 12.1 Hz, C-3) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81.0 MHz, CDCl₃): δ = -14.7 (s) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 258 ([M⁺], 100%); 241 ([M⁺-OH], 1%); 213 ([M⁺-COOH], 13%); 185 ([M⁺-(CH₂)₂COOH], 47%); 77 ([Phenyl⁺], 7%).

2.5. Synthese der Phosphanoxide

2.5.1. Synthese von 2-Diphenylphosphorylethyldinatriumphosphonat (6a)



In einem Schlenkrohr werden 104 mg (308 μmol) **1** eingewogen und in 2 ml Wasser gelöst. Dazu werden 2 ml einer 30%igen Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben und für 10 Minuten gerührt. Anschließend wird bei 50°C für 3 h im Ölpumpenvakuum trockengezogen. Man erhält das Produkt als weißen Feststoff.

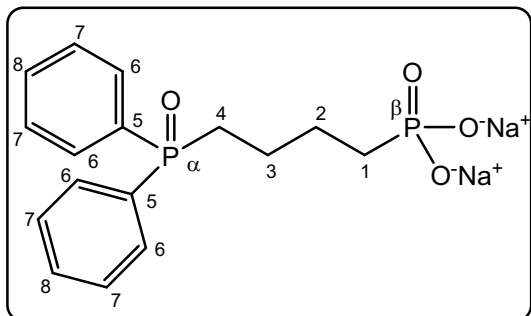
^1H -NMR (500.1 MHz, D_2O): δ = 7.6-7.5 (m, 10H, H-arom.); 2.5 (m, 2H, H-2); 1.4-1.3 (m, 2H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, D_2O): δ = 133.2 (d, $^4J_{\text{CCCCP}}$ = 2.7 Hz, C-6); 131.1 (d, $^2J_{\text{CCP}}$ = 9.9 Hz, C-4); 130.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 100.2 Hz, C-3); 129.5 (d, $^3J_{\text{CCCP}}$ = 11.9 Hz, C-5); 23.8 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 71.7 Hz, $^2J_{\text{CCP}}$ = 2.7 Hz, C-2); 20.4 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 130.1 Hz, $^2J_{\text{CCP}}$ = 5.6 Hz, C-1) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, D_2O): δ = 44.7 (d, $^3J_{\text{PCCP}}$ = 63 Hz, P^α); 20.4 (d, $^3J_{\text{PCCP}}$ = 63 Hz, P^β) ppm.

MS (ESI+, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$): m/z = 333 $[(\text{M}-\text{Na}^+ + 2\text{H}^+)^+]$; 687 $[(2\text{M}-\text{Na}^+ + 2\text{H}^+)^+]$.

2.5.2. Synthese von 4-Diphenylphosphorylbutyldinatriumphosphonat (6b)



In einem Schlenkrohr werden 33 mg (91 μ mol) **2** eingewogen und in 2 ml Wasser gelöst. Dazu wird 1 ml einer 30%igen Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben und für 10 Minuten gerührt. Daraufhin wird im Ölpumpenvakuum trockengezogen. Man erhält das Produkt als weißen Feststoff.

^1H -NMR (500.1 MHz, D_2O): δ = 7.6-7.4 (m, 10H, H-arom.); 2.4 (m, 2H, H-4); 1.5-1.4 (m, 4H, H-2, H-3); 1.3-1.2 (m, 2H, H-1) ppm.

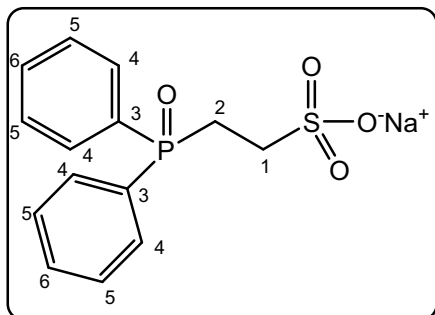
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, D_2O): δ = 133.1 (d, $^4J_{\text{CCCCP}} = 1.2$ Hz, C-8); 132.0 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 9.6$ Hz, C-6); 130.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 99.5$ Hz, C-5); 129.4 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 11.9$ Hz, C-7); 28.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 131.1$ Hz, C-1); 27.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 72.4$ Hz, C-4); 25.5 (dd, $^2J_{\text{CCP}} = 2.6$ Hz, $^3J_{\text{CCCP}} = 15.7$ Hz, C-2); 22.9 (dd, $^2J_{\text{CCP}} = 18.6$ Hz o. 4.0 Hz, $^3J_{\text{CCCP}} = 18.6$ Hz o. 4.0 Hz, C-3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, D_2O): δ = 44.1 (s, P^α); 23.5 (s, P^β) ppm.

MS (ESI+, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$): 361 $[(\text{M}-\text{Na}^++2\text{H}^+)^+]$; 743 $[(2\text{M}-\text{Na}^++2\text{H}^+)^+]$.

MS (ESI-, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$): 337 $[(\text{M}-2\text{Na}^++\text{H}^+)^-]$.

2.5.3. Synthese von 2-Diphenylphosphorylethylsulfonat (6c)



In einem Schlenkrohr werden 73.7 mg (243 μ mol) **3** eingewogen und in 2 ml Wasser gelöst. Dazu werden 2 ml 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben und für 20 Minuten gerührt. Anschließend wird im Ölpumpenvakuum trockengezogen. Man erhält das Phosphanoxid **6c** als weißen Feststoff.

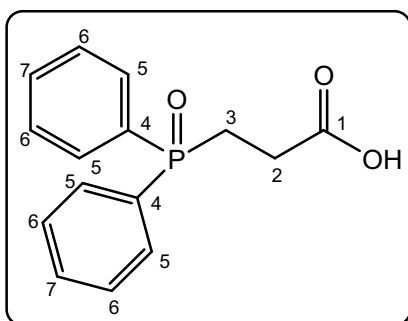
^1H -NMR (200.1 MHz, D_2O): δ = 7.9-7.5 (m, 10H, H-arom.); 3.0-2.8 (m, 4H, H-1, H-2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, D_2O): δ = 133.6 (d, $^4J_{\text{CCCCP}}$ = 2.7 Hz, C-6); 131.1 (d, $^2J_{\text{CCP}}$ = 10.2 Hz, C-4); 129.7 (d, $^3J_{\text{CCCP}}$ = 12.3 Hz, C-5); 129.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 102.6 Hz, C-3); 43.8 (d, $^2J_{\text{CCP}}$ = 2.6 Hz, C-1); 24.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 70.2 Hz, C-2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, D_2O): δ = 41.1 (s) ppm.

MS (ESI-, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$): m/z = 309 $[(\text{M}-\text{Na}^+)]$.

2.5.4. Synthese von 2-Diphenylphosphorylethylcarbonsäure (6d)



In einem Schlenkrohr werden 56.6 mg (219 μ mol) **5** eingewogen und in 4 ml Ethanol gelöst. Dazu wird 1.5 ml einer 30%igen Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben und für 10 Minuten gerührt. Anschließend wird im Ölpumpenvakuum trockengezogen. Man erhält **6d** als weißen Feststoff.

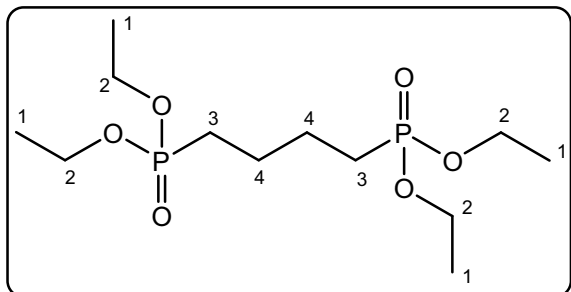
^1H -NMR (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 11.71 (s, 1H, -OH); 7.76-7.39 (m, 10H, H-arom.); 2.74-2.55 (m, 4H, H-2, H-3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 174.5 (d, $^3J_{\text{CCCP}}$ = 15.2 Hz, C-1); 132.6 (d, $^4J_{\text{CCCCP}}$ = 2.5 Hz, C-7); 131.3 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 101.2 Hz, C-4); 131.1 (d, $^2J_{\text{CCP}}$ = 9.8 Hz, C-5); 129.2 (d, $^3J_{\text{CCCP}}$ = 12.0 Hz, C-6); 26.8 (d, $^2J_{\text{CCP}}$ = 2.4 Hz, C-2); 25.0 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 73.3 Hz, C-3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, CDCl_3): δ = 37.1 (s) ppm.

2.6. Synthese von 1,4-Butylbisphosphonsäuredinatriumphosphonat (7)

2.6.1. Synthese von 1,4-Butylbisphosphonsäurediethylester (7a)



Es werden 2.0 ml (17 mmol) 1,4-Dibrombutan und 12 ml (70 mmol) Triethylphosphit bei einer Ölbadtemperatur von 160°C für 5.5 Stunden gerührt. Das dabei entstehende Ethylbromid wird über eine Zinke entfernt. Die restlichen Edukte und Nebenprodukte

werden anschließend im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Das farblose, flüssige Produkt verbleibt im Sumpf.

Ausbeute: 5.6 g (17 mmol), 100% d. Th. bezogen auf 1,4-Dibrombutan.

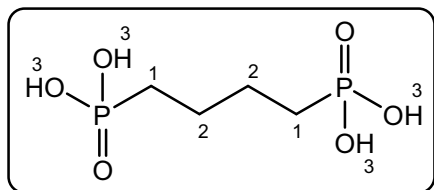
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 4.1-4.0 (m, 8H, H-2); 1.7-1.6 (m, 8H, H-3, H-4); 1.3 (t, $^3J_{\text{HCH}} = 7.1$ Hz, 12H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 61.8 (d, $^2J_{\text{COP}} = 6.5$ Hz, C-2); 25.6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 141.6$ Hz, $^4J_{\text{CCCCP}} = 0.8$ Hz, C-3); 23.7 (dd, $^2J_{\text{CCP}} = 18.0$ Hz, $^3J_{\text{CCCCP}} = 5.1$ Hz, C-4); 16.8 (d, $^3J_{\text{CCOP}} = 6.0$ Hz, C-1) ppm-

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, CDCl_3): δ = 32.8 (s) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 330 ($[\text{M}^+]$, 2%); 285 ($[\text{M}^+ - \text{OEt}]$, 1%); 179 ($[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]$, 10%); 165 ($[\text{M}^+ - \text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]$, 12%); 137 ($[\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]$, 100%); 56 ($[(\text{CH}_2)_4]^+$, 13%).

2.6.2. Synthese von 1,4-Butyldiphosphonsäure (7b)



3.1 g (9.3 mmol) **7a** werden mit 15 ml 37%iger Salzsäure versetzt und unter Rückfluss für 29 Stunden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und es fällt ein weißer Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum für eine Stunde getrocknet. Man erhält das Produkt als weißen Feststoff.

Ausbeute: 1.2 g (5.5 mmol), 59% d. Th. bezogen auf **7a**.

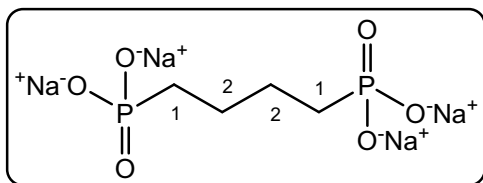
^1H -NMR (500.1 MHz, D_2O): δ = 1.7-1.6 (m, 8H, H-1, H-2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, D_2O): δ = 26.3 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 134.1 Hz, C-1); 23.5 (dd, $^2J_{\text{CCP}}$ = 17.9 Hz, $^3J_{\text{CCCP}}$ = 4.6 Hz, C-2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, D_2O): δ = 32.2 (s) ppm.

MS (ESI-, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$): m/z = 217 $[\text{M}-\text{H}]^-$; 239 $[\text{M}+\text{Na}-2\text{H}]^-$.

2.6.3. Synthese von 1,4-Butylbisphosphonsäuredinatriumphosphonat (7)



0.4 g (1.8 mmol) **7b** werden in 10 ml Wasser gelöst. Der Ansatz wird mit 10 ml einer 0.7 M Natronlauge versetzt und für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird das Wasser im Ölpumpen-vakuum entfernt und der so erhaltene Feststoff weitere 1.5 Stunden bei 60°C im Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als weißen Feststoff.

^1H -NMR (500.1 MHz, D_2O): δ = 1.4-1.2 (m, 8H, H-1, H-2) ppm.

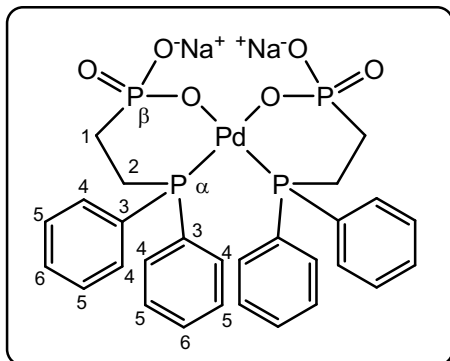
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, D_2O): δ = 29.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 130.5 Hz, C-1); 26.5 (dd, $^2J_{\text{CCP}}$ = 18.7 Hz, $^3J_{\text{CCCP}}$ = 4.3 Hz, C-2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, D_2O): δ = 24.5 (s) ppm.

MS (ESI-, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$): m/z = 217 [$\text{M}-4\text{Na}-3\text{H}$]; 239 [$\text{M}-3\text{Na}+2\text{H}$].

3. Synthese der Palladium-Komplexe

3.1. Synthese von *cis*-Na₂[Pd{Ph₂P(CH₂)₂PO₃}₂] (Pd-P₁)



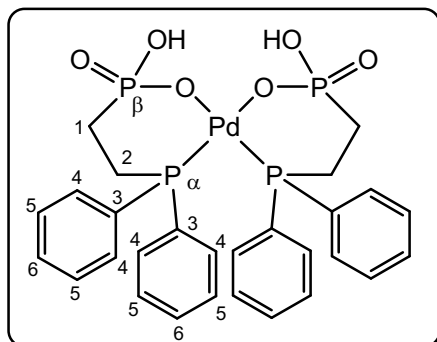
In einem Schlenkrohr werden 156 mg (461 μ mol) **1** und 80.4 mg (231 μ mol) Na₂PdCl₄ x 3 H₂O eingewogen und in 3 ml Wasser gelöst. Es wird für 30 Minuten gerührt und anschließend im Ölpumpenvakuum trockengezogen. Man erhält einen gelblichen Feststoff.

¹H-NMR (500.1 MHz, D₂O): δ = 7.3-7.0 (m, 20H, H-arom.); 2.6-2.5 (m, 4H, H-2); 1.4-1.3 (m, 4H, H-1) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81.0 MHz, D₂O): δ = 32.6-32.4 (m, P ^{α}); 21.0-20.8 (m, P ^{β}) ppm.

MS (FAB+, Nitrobenzylalkohol): m/z = 737 [(M+H⁺)⁺]; 715 [(M+2H⁺-Na⁺)⁺].

3.2. Synthese von *cis*-[Pd{Ph₂P(CH₂)₂PO₃H}₂] (Pd-P₂)



In einem Schlenkrohr werden 65.0 mg (221 μmol) **1d** eingewogen und in 20 ml Diethylether gelöst. In einem anderen Schlenkrohr werden 24.8 mg (110 μmol) Pd(OAc)₂ eingewogen und in 10 ml Diethylether gelöst. Beide Lösungen werden vereinigt und es wird eine Präzipitation sichtbar. Es wird für 5 Minuten gerührt. Anschließend wird zentrifugiert,

der Überstand abgenommen und verworfen. Es wird zweimal mit Diethylether gewaschen, zentrifugiert und der Überstand verworfen. Nun wird im Vakuum trockengezogen und der Rückstand mit Methanol versetzt. Nicht gelöster Bodensatz wird durch Zentrifugation entfernt und die methanolische Lösung durch Zugabe von Diethylether gefällt. Es wird zentrifugiert, der Überstand verworfen und der Rückstand trockengezogen. Anschließend wird dieser nochmals in Methanol gelöst, mit Diethylether gefällt und zentrifugiert. Der Bodensatz wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und man erhält das Produkt als gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 66 mg (95 μmol), 86% d. Th. bezogen auf Pd(Ac)₂.

¹H-NMR (200.1 MHz, D₂O): δ = 7.7-7.2 (m, 20H, H-arom.); 2.9-2.7 (m, 4H, H-2); 1.8-1.5 (m, 4H, H-1) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, CD₃OD): δ = 135.4 (d, ²J_{CCP} = 11.7 Hz, C-4); 134.2 (d, ⁴J_{CCCCP} = 2.0 Hz, C-6); 131.2 (d, ³J_{CCCCP} = 11.5 Hz, C-5); 127.8 (dd, ¹J_{CP} = 57.6 Hz, ³J_{CPPdP} = 2.1 Hz, C-3); 30.3 (dd, ¹J_{CP} = 35.2 Hz, ²J_{CCP} = 5.8 Hz, C-2); 24.1 (dd, ¹J_{CP} = 135.4 Hz, ²J_{CCP} = 1.0 Hz, C-1) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81.0 MHz, CD₃OD): δ = 32.8-32.7 (m, P^α); 23.9-23.8 (m, P^β) ppm.

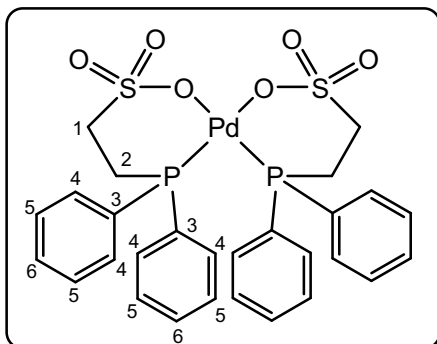
MS (FAB+, Nitrobenzylalkohol): m/z = 693 [(M+H)⁺].

Elementaranalyse: C₂₈H₃₀O₆P₄Pd (692.85 g/mol).

ber.: C: 48.54% H: 4.36%

gef.: C: 48.34% H: 4.17%

3.3. Synthese von *cis*-[Pd{Ph₂P(CH₂)₂SO₃}₂] (Pd-S)



Es werden 52.4 mg (166 μ mol) **3** und 28.9 mg (83.0 μ mol) Na₂PdCl₄ · 3 H₂O in einem Schlenkrohr eingewogen und in 7 ml Wasser gelöst (sofortiger Niederschlag sichtbar). Es wird für 1 h gerührt und anschließend zentrifugiert. Der Überstand wird abgenommen. Der Bodensatz wird noch dreimal mit Wasser gewaschen, zentrifugiert und der Überstand verworfen. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und man erhält das Produkt als beigen Feststoff.

Ausbeute: 35 mg (51 μ mol), 61% d. Th. bezogen auf Na₂PdCl₄.

¹H-NMR (500.1 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.6-7.4 (m, 20H, H-arom.); 3.3-3.2 (m, 4H, H-2); 2.8 (m, 4H, H-1) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (50.3 MHz, CD₃OD): δ = 133.9 (d, ²J_{CCP} = 11.0 Hz, C-4); 133.4 (d, ⁴J_{CCCCP} = 1.8 Hz, C-6); 130.2 (d, ³J_{CCCP} = 11.6 Hz, C-5); 125.1 (dd, ¹J_{CP} = 57.5 Hz, ³J_{CPPdP} = 2.6 Hz, C-3); 46.4 (d, ²J_{CCP} = 2.1 Hz, C-1); 29.3 (dd, ¹J_{CP} = 35.1 Hz, ³J_{CPPdP} = 1.6 Hz, C-2) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81.0 MHz, CD₃OD): δ = 32.8 (s) ppm.

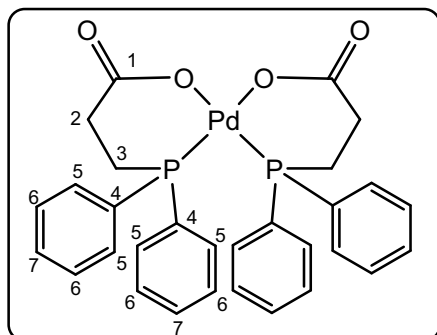
MS (FAB+, Nitrobenzylalkohol): m/z = 693 [(M+H)⁺].

Elementaranalyse: C₂₈H₂₈O₆P₂PdS₂ · 1.5 H₂O (720.05 g/mol).

ber.: C: 46.71% H: 4.34%

gef.: C: 46.56% H: 3.99%

3.4. Synthese von *cis*-[Pd{Ph₂P(CH₂)₂COO}₂] (Pd-C)



In je einem Schlenkrohr werden 34.0 mg (132 μ mol) **5** und 15.0 mg (67 μ mol) Pd(OAc)₂ eingewogen und in 5 ml (**5**) bzw. 4 ml (Pd(OAc)₂) Diethylether gelöst. Die Lösung von **5** wird zentrifugiert um einen leichten Bodensatz abzutrennen. Anschließend werden beide Ansätze vereinigt. Es ist ein sofortiger Niederschlag zu beobachten. Nach 5 Minuten Rühren wird zentrifugiert und Diethylether abgetrennt. Es wird noch dreimal mit Diethylether gewaschen, zentrifugiert und der Überstand verworfen. Der Bodensatz wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und man erhält das Produkt als beigen Feststoff.

Ausbeute: 31 mg (50 μ mol), 75% d. Th. bezogen auf Pd(Ac)₂.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.5-7.3 (m, 10H, H-arom.); 2.6-2.5 (m, 4H, H-3); 2.4-2.3 (m, 4H, H-2) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 174.1 (d, ³J_{CCCP} = 1.1 Hz, C-1); 134.2 (d, ²J_{CCP} = 11.2 Hz, C-5); 133.0 (d, ⁴J_{CCCP} = 1.5 Hz, C-7); 129.8 (d, ³J_{CCCP} = 11.3 Hz, C-6); 126.1 (d, ¹J_{CP} = 57.5 Hz, C-4); 32.5 (s, C-2); 28.6 (d, ¹J_{CP} = 34.3 Hz, C-3) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 36.6 (s) ppm.

MS (FAB+, Nitrobenzylalkohol): m/z = 621 [(M+H)⁺].

4. Synthese der Pd(0)-Nanocluster

4.1. Synthese von Pd(0)-Clustern mit Phosphanophosphonaten

4.1.1. Clustersynthese mit Ligand 1 bei $[M]/[L] = 1, 3$ oder 5

In einem Schlenkrohr werden 10.0 mg (28.0 μmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ und die ein-, drei- oder fünffache stöchiometrische Menge von **1** eingewogen. Die Feststoffe werden in bidestilliertem Wasser gelöst. Es bilden sich klare, gelbe Lösungen. Der pH-Wert der Lösungen wird überprüft und mittels einiger Tropfen Natronlauge auf ca. 7 eingestellt. Anschließend wird der Gasraum über den Lösungen kurz mit Wasserstoff gespült und ein atmosphärischer Wasserstoffdruck eingestellt. Bei $[M]/[L] = 1$ ist eine Braunfärbung erst nach einigen Minuten erkennbar, während bei $[M]/[L] = 3$ und 5 eine spontane Reaktion zu beobachten ist. Die Lösungen werden mindestens für einen Tag unter Wasserstoffatmosphäre gehalten und man erhält so schwarzbraune Clusterlösungen, die unter Stickstoff gelagert werden.

4.1.2. Clustersynthese mit Ligand 1 bei 20 bar H_2 -Druck

In einem Autoklaven-Glaseinsatz werden 10.0 mg (28.0 μmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ und 11.1 mg (28.0 μmol) **1** eingewogen, in den Stahlautoklaven eingesetzt und sekuriert. Die Feststoffe werden in 10 ml bidestilliertem Wasser gelöst und es werden 20 bar Wasserstoffdruck appliziert. Nach 23 Stunden wird der Autoklav entspannt und die Clusterlösung entnommen. Die so synthetisierte schwarzbraune Clusterlösung wird unter Stickstoffatmosphäre in einem Schlenkrohr gelagert.

4.1.3. Clustersynthese mit Ligand 1 ohne Wasserstoff

In einem Schlenkrohr werden 10.0 mg (28.0 μmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ und 11.1 mg (28.0 μmol) **1** eingewogen. Die Feststoffe werden in 10 ml bidestilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert der gelblichen Lösung wird mittels einiger Tropfen Natronlauge von 4 auf 7 eingestellt. Nach 2 h Rühren verfärbt sich der Ansatz von gelb zu gelb-bräunlich. Nach 24 h erhält man eine schwarzbraune Clusterlösung.

4.1.4. Clustersynthese mit Ligand 2

10.0 mg (28.0 μmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ und 11.3 mg (28.0 μmol) **2** werden eingewogen und in 10 ml bidestilliertem Wasser gelöst. Es entsteht eine orange-gelbe Lösung. Der Gasraum über der Lösung wird mit Wasserstoff gespült und ein atmosphärischer Wasserstoffdruck appliziert. Nach ca. 1 h Rühren ist eine leichte Dunkelfärbung zu erkennen. Nach einem Tag hat sich eine schwarzbraune Clusterlösung gebildet, die unter Stickstoff gelagert wird.

4.2. Clustersynthese mit den Komplexen **Pd-P₁** und **Pd-P₂**

In einem Schlenkrohr werden 6.1 mg (18 μmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ und 17.4 mg (18.0 μmol) **Pd-P₁** x 4 NaCl bzw. 5.0 mg (14 μmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ und 9.9 mg (14 μmol) **Pd-P₂** eingewogen und in 10 ml bzw. 5 ml bidestilliertem Wasser gelöst. Der Gasraum über der Lösung wird mit Wasserstoff gespült und anschließend ein atmosphärischer Wasserstoffdruck eingestellt. Die Lösung färbt sich dunkel. Nach einem Tag erhält man eine schwarzbraune Clusterlösung, die unter Stickstoff gelagert wird.

4.3. Synthese von Pd(0)-Clustern mit Phosphanosulfonaten

4.3.1. Clustersynthese mit Ligand 3

Es werden 12.6 mg (36.0 μmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ und 11.5 mg (36.0 μmol) **3** eingewogen und 10 ml bidestilliertes Wasser zugegeben. Es bildet sich eine Suspension. Der pH-Wert der Suspension wird von ca. 4 auf 8 angehoben, wodurch sich eine bräunliche Lösung bildet. Es wird ein atmosphärischer Wasserstoffdruck eingestellt, wobei eine schnelle Dunkelfärbung erkennbar ist. Nach einem Tag erhält man eine schwarzbraune Clusterlösung, die unter Stickstoff gelagert wird.

4.3.2. Versuch der Clustersynthese mit Ligand 4

14.1 mg (40.0 μmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ und 16.0 mg (40.0 μmol) **4** werden eingewogen und in 10 ml bidestilliertem Wasser gelöst. Die gelbe Lösung wird mit Wasserstoff begast, wobei sie sich bräunlich färbt. Nach 1 h Reaktionszeit sind schon erste Koagulationserscheinungen sichtbar.

4.4. Synthese von Pd(0)-Clustern mit Phosphanocarbonsäure 5

In einem Schlenkrohr werden 10.0 mg (28.0 μmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ und 7.6 mg (29 μmol) **5** eingewogen und 10 ml bidestilliertes Wasser zugegeben. Es bildet sich eine Suspension, die durch Erhöhung des pH-Wertes auf 12 in eine orangene Lösung übergeht. Der Gasraum über der Lösung wird mit Wasserstoff gespült und ein atmosphärischer Wasserstoffdruck eingestellt. Der Ansatz färbt sich innerhalb weniger Sekunden bräunlich. Nach einem Tag ist die Lösung schwarzbraun und wird unter Stickstoff gelagert.

4.5. Synthese von Pd(0)-Clustern mit Diphenylphosphanoxiden

4.5.1. Clustersynthese mit den Oxiden 6a und 6b

Es werden 5.0 mg (14 μmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ und 10.2 mg (29.0 μmol) **6a** bzw. 11.0 mg (29.0 μmol) **6b** in einem Schlenkrohr eingewogen. Die Feststoffe werden in 5 ml bidestilliertem Wasser gelöst und ein atmosphärischer Wasserstoffdruck eingestellt. Nach einem Tag sind schwarzbraune Clusterlösungen entstanden.

4.5.2. Versuch der Clustersynthese mit Oxid 6c

10.0 mg (28.0 μmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ und 9.6 mg (29 μmol) **6c** werden eigenwogen. Die Feststoffe werden in 10 ml bidestilliertem Wasser gelöst. Nach Begasung mit Wasserstoff ist ein sofortiger Niederschlag von schwarzem Pd(0) zu beobachten.

4.5.3. Clustersynthese mit Oxid **6d**

5.0 mg (14 μmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ und 7.7 mg (28 μmol) **6d** werden eingewogen und 5 ml bidestilliertes Wasser zugegeben. Durch Zugabe von Natronlauge wird **6d** protoniert ($\text{pH} = 12$) und es entsteht eine Lösung. Es wird ein atmosphärischer Wasserstoffdruck eingestellt und nach einem Tag erhält man eine schwarzbraune Clusterlösung.

4.6. Versuch der Clustersynthese mit den Liganden **7**, **8**, **9** und **10**

Die Liganden werden in Metall/Ligand-Verhältnissen von 1 (Ligand **7** bis **10**) und 0.3 (**7**, **9** und **10**) eingesetzt. Dazu wird die entsprechende Menge an $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ und Ligand eingewogen und in 10 ml bidestilliertem Wasser gelöst. Anschließend wird mit Wasserstoffgas die Reduktion von Palladium initiiert. Bei allen Liganden ist nach einigen Stunden ein Niederschlag von $\text{Pd}(0)$ zu erkennen.

5. Katalysen

5.1. Hydrierung von 1-Hexen in der Zweiphasenkatalyse

Zur Hydrierung von 1-Hexen in der Zweiphasenkatalyse wurde bei allen Ansätzen die folgende allgemeine Arbeitsvorschrift verwendet:

Es werden 1.0 ml der zu testenden Clusterlösung mittels Einwegspritze in einen 100 ml Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz transferiert. Dazu wird, ebenfalls mittels Einwegspritze, 2.0 ml 1-Hexen gegeben. Nun wird der Edelstahlautoklav verschlossen und zweimal mit Wasserstoffgas gespült. Im Anschluss wird 20 bar Wasserstoff aufgedrückt und per Magnetrührer für eine bestimmte Reaktionszeit bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Zeit wird der Rührer ausgestellt und der Edelstahlautoklav langsam entspannt, um dabei ein starkes Verdampfen von 1-Hexen und Hexan zu vermeiden. Anschließend wird die obere, organische Phase abgenommen und mittels IR-Spektroskopie untersucht. Anhand der Abnahme der Intensität der C=C-Valenzschwingung im Vergleich zu reinem 1-Hexen wird der Umsatz bestimmt und die Turnover Frequency berechnet.

Um die katalytische Aktivität der Clusterlösungen bei aufeinanderfolgenden Katalysezyklen zu testen, wurde nachstehende Vorgehensweise gewählt:

Die Katalyse wurde standardmäßig wie unter 5.1. durchgeführt. Nach dem ersten Katalysezyklus wurde restliches 1-Hexen/Hexan-Gemisch im Vakuum entfernt und die verbleibende wässrige Katalysatorlösung nochmals in der Katalyse gemäß 5.1. eingesetzt.

5.2. Heck-Reaktion

In einem Schlenkrohr werden 154 mg (1.88 mmol) wasserfreies Natriumacetat, 196 mg (1.25 mmol) Brombenzol, 196 mg (1.88 mmol) Styrol und 166 mg (0.90 mmol) Tridecan (interner Standard) eingewogen. Dazu wird 5.0 ml Dimethylacetamid gegeben und das Reaktionsgemisch auf 140°C mittels Ölbad erwärmt. Anschließend wird 0.10 ml des entsprechenden Komplexes (gelöst in Dimethylacetamid) mittels Mikroliterspritze zugefügt und für 24 h bei 140°C gerührt. Nach Ablauf der Zeit wird das Reaktionsgemisch in einem Eisbad auf 0°C heruntergekühlt und mit 50 ml Cyclohexan verdünnt. Es wird dreimal mit 5 ml Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Die Analyse erfolgt mittels GC/MS. Der Umsatz und die Ausbeute werden bestimmt.

6. Kristallisationsansätze und Kristallstrukturdaten

6.1. Kristallisation von 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäure (**5**)

Es wird eine Spatelspitze **5** in ein NMR-Röhrchen gegeben und in ca. 1 ml Chloroform gelöst. Das NMR-Röhrchen wird mit einem Gummistopfen verschlossen, um eine möglichst langsame Verdunstung zu gewährleisten. Nach Wochen haben sich farblose Einkristalle gebildet.

6.2. Kristallisation von *cis*-[Pd{Ph₂P(CH₂)₂PO₃H}₂] (**Pd-P₂**)

Es werden einige Spatelspitzen **Pd-P₂** in ein Schlenkrohr gegeben und in einem Minimum an Ethanol gelöst. Die so hergestellte Lösung wird mit Aceton überschichtet. Nach einigen Tagen haben sich gelbliche Kristalle gebildet.

6.3. Kristallisation von *cis*-[Pd{Ph₂P(CH₂)₂SO₃}₂] (**Pd-S**)

In einer Kristallisationsapparatur (Abbildung 34) werden in ein Schlenkrohr 119.4 mg Na₂PdCl₄ x 3 H₂O und in das andere Schlenkrohr 216.3 mg **3** eingewogen. Die beiden Komponenten werden in Wasser gelöst. Anschließend wird die Apparatur komplett mit Wasser gefüllt. Durch Diffusion von Pd²⁺ und **3** in wässriger Lösung, bilden sich nach ca. 20 Tagen Kristalle in der Mitte der Apparatur.

6.4. Kristallisation von *cis*-[Pd{Ph₂P(CH₂)₂COO}₂] (**Pd-C**)

In einem NMR-Röhrchen werden einige Spatelspitzen **Pd-C** in einem Minimum an Methanol gelöst. Das Röhrchen wird in ein Schlenkrohr gestellt, welches bis zur Hälfte mit Diethylether gefüllt wird. Anschließend wird das Schlenkrohr verschlossen und Diethylether kann über Gasphasendiffusion in die methanolische Lösung gelangen. Nach 1 bis 2 Tagen haben sich feine Kristallnadeln gebildet.

6.5. Kristallstrukturdaten von 2-Diphenylphosphanoethylcarbonsäure (5)^[133]

Empirical formula	C ₁₅ H ₁₅ O ₂ P	
Formula weight	258.24	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 10.4150(5) Å	α = 90°.
	b = 15.8201(11) Å	β = 92.395(5)°.
	c = 16.7083(7) Å	γ = 90°.
Volume	2750.6(3) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.247 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.191 mm ⁻¹	
F(000)	1088	
Crystal size	0.35 x 0.28 x 0.23 mm ³	
Theta range for data collection	1.96 to 25.00°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	35314	
Independent reflections	4655 [R(int) = 0.0290]	
Completeness to theta = 25.00°	96.1%	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4655 / 0 / 331	
Goodness-of-fit on F ²	0.995	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0386, wR2 = 0.1013	
R indices (all data)	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1056	
Largest diff. peak and hole	0.263 and -0.147 e.Å ⁻³	

6.6. Kristallstrukturdaten von *cis*-[Pd{Ph₂P(CH₂)₂PO₃H}₂] (Pd-P₂) x 2 (CH₃)₂CO x 1.5 EtOH^[133]

Empirical formula	C ₃₇ H ₅₁ O _{9.50} P ₄ Pd
Formula weight	878.06
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.2464(6) Å α = 89.379(9)°. b = 14.2537(10) Å β = 80.359(8)°. c = 15.1346(12) Å γ = 73.200(8)°.
Volume	2084.5(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.399 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.649 mm ⁻¹
F(000)	910
Crystal size	0.28 x 0.08 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	1.98 to 25.00°.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	27959
Independent reflections	7249 [R(int) = 0.0643]
Completeness to theta = 25.00°	99.0%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7249 / 4 / 490
Goodness-of-fit on F ²	1.006
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0839
R indices (all data)	R1 = 0.0633, wR2 = 0.0862
Largest diff. peak and hole	0.870 and -0.432 e.Å ⁻³

6.7. Kristallstrukturdaten von cis-[Pd{Ph₂P(CH₂)₂SO₃}₂] (Pd-S) x H₂O^[133]

Empirical formula	C ₂₈ H ₃₀ O ₇ P ₂ Pd S ₂
Formula weight	711.00
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc
Unit cell dimensions	a = 18.6781(17) Å α = 90°. b = 9.4622(9) Å β = 107.321(9)°. c = 18.3972(17) Å γ = 90°.
Volume	3104.0(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.521 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.878 mm ⁻¹
F(000)	1448
Crystal size	0.41 x 0.28 x 0.12 mm ³
Theta range for data collection	2.55 to 25.00°
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	16116
Independent reflections	5189 [R(int) = 0.0356]
Completeness to theta = 25.00°	98.3%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.871 and 0.762
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5189 / 2 / 365
Goodness-of-fit on F ²	1.004
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0513
R indices (all data)	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0519
Absolute structure parameter	0.222(19)
Largest diff. peak and hole	0.355 and -0.268 e.Å ⁻³

6.8. Kristallstrukturdaten von *cis*-[Pd{Ph₂P(CH₂)₂COO}₂] (Pd-C) x 3 MeOH^[133]

Empirical formula	C ₃₃ H ₄₀ O ₇ P ₂ Pd
Formula weight	716.99
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.4501(6) Å α = 102.034(9)° b = 11.5226(9) Å β = 103.228(8)° c = 15.5199(11) Å γ = 90.500(9)°
Volume	1606.1(2) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.483 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.724 mm ⁻¹
F(000)	740
Crystal size	0.35 x 0.33 x 0.33 mm ³
Theta range for data collection	2.03 to 25.00°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	22084
Independent reflections	5562 [R(int) = 0.0851]
Completeness to theta = 25.00°	98.0%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5562 / 0 / 394
Goodness-of-fit on F ²	1.012
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0414, wR2 = 0.0743
R indices (all data)	R1 = 0.0689, wR2 = 0.0764
Largest diff. peak and hole	0.687 and -0.385 e.Å ⁻³

E Literaturverzeichnis

- [1] S. Sepeur, *Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*, Vincentz Network, **2008**.
- [2] V. K. Varadan, A. S. Pillai, D. Mukherji, M. Dwivedi, L. Chen, *Nanoscience and Nanotechnology in Engineering*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2010**.
- [3] H. Zahn, *Chemie in unserer Zeit* **1989**, 23, 141-150.
- [4] R. P. Feynman, *Engineering and Science* **1960**, 23:5, 22-36.
- [5] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J-M. Tarascon, *Nature* **2000**, 407, 496-499.
- [6] S. Banerjee, S. Roy, J. W. Chen, D. Chakravorty, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2000**, 219, 45-52.
- [7] R. J. Gehr, R. W. Boyd, *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 1807-1819.
- [8] W. P. Halperin, *Reviews of Modern Physics* **1996**, 58, 533-606.
- [9] F. A. Cotton, *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1966**, 20, 389-401.
- [10] G. Schmid, *Angewandte Chemie* **1978**, 90, 417-424.
- [11] T. Graham, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1861**, 151, 183-224.
- [12] W. Ostwald, *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide* **1907**, 1, 291-300.
- [13] W. Ostwald, *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide* **1907**, 1, 331-341.
- [14] M-C. Daniel, D. Astruc, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 293-346.
- [15] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [16] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society* **1857**, 147, 145-181.
- [17] D. Thompson, *Gold Bulletin* **2007**, 40, 267-269.
- [18] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society* **1951**, 11, 55-75.
- [19] D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2008**.
- [20] D. Astruc, *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 1884-1894.
- [21] J. C. de Vries, *Dalton Transactions* **2006**, 421-429.
- [22] E. Gaffet, M. Tachikart, O. El Kedim, R. Rahouadj, *Materials Characterization* **1996**, 36, 185-190.
- [23] M. Krein, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **2002**.
- [24] M. A. Watzky, R. G. Finke, *Chemistry of Materials* **1997**, 9, 3083-3095.
- [25] T. P. Martin, *Physics Reports* **1996**, 273, 199-241.

- [26] M. Richter, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2010**.
- [27] V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Ciani, S. Martinengo, W. M. Anker, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1975**, 859-860.
- [28] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chemische Berichte* **1981**, 114, 3634-3642.
- [29] G. Schmid, B. Morun, J.-O. Malm, *Angewandte Chemie* **1989**, 101, 772-773.
- [30] G. Schmid, N. Klein, B. Morun, A. Lehnert, *Pure and Applied Chemistry* **1990**, 62, 1175-1177.
- [31] W. H. Qi, M. P. Wang, *Journal of Materials Science Letters* **2002**, 21, 1743-1745.
- [32] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chemical Reviews* **2002**, 102, 3757-3778.
- [33] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angewandte Chemie* **2005**, 117, 8062-8083.
- [34] E. J. Creighton, A. C. T. van Duin, J. C. Jansen, P. J. Kooyman, H. W. Zandbergen, H. van Bekkum, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, 92, 4637-4642.
- [35] R. Franke, J. Rothe, R. Becker, J. Pollmann, J. Hormes, H. Bönemann, W. Brijoux, R. Köppler, *Advanced Materials* **1998**, 10, 126-132.
- [36] J. D. Aiken III, Y. Lin, R. G. Finke, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, 114, 29-51.
- [37] Y. Li, X. M. Hong, D. M. Collard, M. A. El-Sayed, *Organic Letters* **2000**, 2, 2385-2388.
- [38] Y. Li, E. Boone, M. A. El-Sayed, *Langmuir* **2002**, 18, 4921-4925.
- [39] Y. Li, M. A. El-Sayed, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 8938-8943.
- [40] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**.
- [41] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chemical Reviews* **2000**, 100, 3009-3065.
- [42] S. Bhattacharya, A. Srivastava, S. Sengupta, *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 3557-3560.
- [43] V. Kogan, Z. Aizenshtat, R. Popovitz-Biro, R. Neumann, *Organic Letters* **2002**, 4, 3529-3532.
- [44] R. Tatum, T. Akita, H. Fujihara, *Chemical Communications* **2006**, 3349-3351.
- [45] M. T. Reetz, E. Westermann, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, 39, 165-168.
- [46] S. Pathak, M. T. Greci, R. C. Kwong, K. Mercado, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, M. E. Thompson, *Chemistry of Materials* **2000**, 12, 1985-1989.
- [47] J. C. Garcia-Martinez, R. Lezutekong, R. M. Crooks, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 5097-5103.

- [48] Y. Niu, R. M. Crooks, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 6840-6846.
- [49] V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, A. Damascelli, E. Ieva, N. Cioffi, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, 692, 4397-4401.
- [50] J. Liu, F. He, E. Durham, D. Zhao, C. B. Roberts, *Langmuir* **2008**, 24, 328-336.
- [51] B. Mertens, C. Blothe, K. Windey, W. D. Windt, W. Verstraete, *Chemosphere* **2007**, 66, 99-105.
- [52] Z. Chang, H. Fan, K. Zhao, M. Chen, P. He, Y. Fang, *Electroanalysis* **2008**, 20, 131-136.
- [53] D. Foxx, E. E. Kalu, *Electrochemical Communications* **2007**, 9, 584-590.
- [54] S. H. Lim, J. Wei, J. Lin, Q. Li, J. K. You, *Biosensors and Bioelectronics* **2005**, 20, 2341-2346.
- [55] C. Langhammer, V. P. Zhdanov, I. Zorić, B. Kasemo, *Physical Review Letters* **2010**, 104, 135502-1-135501-4.
- [56] M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **2009**, 10, 2566-2576.
- [57] T. L. Schull, J. C. Fetting, D. A. Knight, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 1487-1488.
- [58] T. L. Schull, J. C. Fetting, D. A. Knight, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 6717-6723.
- [59] S. Bischoff, A. Köckritz, M. Kant, *Topics in Catalysis* **2000**, 13, 327-334.
- [60] S. Ganguly, J. T. Mague, D. M. Roundhill, *Inorganic Chemistry* **1992**, 31, 3500-3501.
- [61] S. Ganguly, D. M. Roundhill, *Organometallics* **1993**, 12, 4825-4832.
- [62] H. Blum, W. Kläui, S. Klütze, *Deutsches Patent und Markenamt*, DE 19836722 A1, **2000**.
- [63] S. Klütze, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1999**.
- [64] J. Glöckler, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2007**.
- [65] A. Karschin, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2011**.
- [66] D. Bianco, S. Doronzo, *Inorganic Syntheses* **1976**, 16, 161-163.
- [67] G. M. Kosolapoff, *Journal of the American Chemical Society* **1944**, 66, 109-111.
- [68] G. M. Kosolapoff, *Journal of the American Chemical Society* **1944**, 66, 1511-1512.
- [69] G. M. Kosolapoff, *Journal of the American Chemical Society* **1948**, 70, 1971-1972.
- [70] J. Ezquerro, B. Yruretagoyena, M. Moreno-Manas, A. Roglans, *Synthetic Communications* **1995**, 25, 191-194.

- [71] S. P. Pinho, E. A. Macedo, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2005**, 50, 29-32.
- [72] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [73] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorganic Chemistry* **1979**, 18, 2658-2666.
- [74] A. Weigt, S. Bischoff, *Phosphorous, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1995**, 102, 91-102.
- [75] G. J. P. Britovsek, W. Keim, S. Mecking, D. Sainz, T. Wagner, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 21, 1632-1634.
- [76] S. J. Higgins, R. Taylor, B. L. Shaw, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, 325, 285-292.
- [77] P. Sgarbossa, E. Pizzo, A. Scarso, S. Mazzega Sbovata, R. A. Michelin, M. Mozzon, G. Strukul, F. Benetollo, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, 691, 3659-3666.
- [78] P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, M. B. Smith, J. D. Woollins, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 3675-3682.
- [79] D. D. Ellis, G. Harrison, A. Guy Orpen, H. Phetmung, P. G. Pringle, J. G. de Vries, H. Oevering, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 671-675.
- [80] R. J. Coyle, Y. L. Slovokhotov, M. Y. Antipin, V. V. Grushin, *Polyhedron* **1998**, 17, 3059-3070.
- [81] X. Morise, P. Braunstein, R. Welter, *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 7752-7765.
- [82] T. Schultz, A. Pfaltz, *Synthesis* **2005**, 6, 1005-1011.
- [83] P. Pregosin, R. Kunz, *NMR 16, ³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, Springer-Verlag, **1979**.
- [84] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 3: ³¹P-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, **1993**.
- [85] R. Goodfellow, B. Taylor, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1974**, 1676-1684.
- [86] H. Günther, *NMR Spectroscopy, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, **1995**.
- [87] M. Karplus, *Journal of Chemical Physics* **1959**, 30, 11-15.
- [88] M. Karplus, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85, 2870-2871.
- [89] R. Wetzel, G. Kenyon, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1973**, 287-288.
- [90] J. Thiem, B. Meyer, *Organic Magnetic Resonance* **1978**, 11, 50-51.

- [91] L. Quin, M. Gallagher, G. Cunkle, D. Chesnut, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 3136-3143.
- [92] G. Grossmann, R. Lang, G. Ohms, D. Scheller, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1990**, *28*, 500-504.
- [93] W. Romanowski, *Surface Science* **1969**, *18*, 373-388.
- [94] A. Radi, D. Pradhan, Y. Sohn, K. T. Leung, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1553-1560.
- [95] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, CRC Press, **1975**.
- [96] J. M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, J. L. Morán-López, *Nanostructured Materials* **1997**, *8*, 269-287.
- [97] E. G. Kuntz, O. M. Vittori, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1998**, *129*, 159-171.
- [98] G. Schmid, N. Klein, L. Korste, U. Kreibig, D. Schöner, *Polyhedron* **1988**, *7*, 605-608.
- [99] G. Schmid, W. Huster, *Zeitschrift für Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **1986**, *41*, 1028-1032.
- [100] F. Lantermann, *Dissertation*, Universität Essen, **1995**.
- [101] A. Karschin, W. Kläui, W. Peters, B. Spingler, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 942-946.
- [102] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, *Journal of the Chemical Society* **1958**, 276-288.
- [103] K. Issleib, G. Thomas, *Chemische Berichte*. **1960**, *93*, 803-808.
- [104] A. H. Ford-Moore, J. H. Williams, *Journal of the Chemical Society* **1947**, 1465-1467.
- [105] K. Moedritzer, R. R. Irani, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1961**, *22*, 297-304.
- [106] J. A. Griffith, D. J. McCauley, R. E. Barrans Jr., A. W. Herlinger, *Synthetic Communications* **1998**, *28*, 4317-4323.
- [107] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Langmuir* **2001**, *17*, 6368-6374.
- [108] S.-H. Wu, D.-H. Chen, *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *273*, 165-169.
- [109] S. H. Wu, D. H. Chen, *Chemistry Letters* **2004**, *33*, 406-407.
- [110] C. Hubert, A. Denicourt-Nowicki, J.-P. Guégan, A. Roucoux, *Dalton Transactions* **2009**, 7356-7358.
- [111] C. Hubert, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, D. Landy, B. Leger, G. Crowyn, E. Monflier, *Chemical Communications* **2009**, 1228-1230.

- [112] P. De Weer, *Annual Reviews of Physiology* **2000**, 62, 919-926.
- [113] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 10887-10893.
- [114] G. B. McGaughey, M. Gagné, A. K. Rappé, *Journal of Biological Chemistry* **1998**, 273, 15458-15463.
- [115] S. Pradhan, D. Ghosh, L.-P. Xu, S. Chen, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 10622-10623.
- [116] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2008**.
- [117] D. McDonald, *Platinum Metals Review* **1965**, 9, 136-139.
- [118] J. H. Clark, *Green Chemistry* **2006**, 8, 17-21.
- [119] R. A. Sheldon, *Pure and Applied Chemistry* **2000**, 72, 1233-1246.
- [120] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Accounts of Chemical Research* **2002**, 35, 686-694.
- [121] G. Rothenberg, *Catalysis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2008**.
- [122] J. Falbe, H. Bahrmann, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, 15, 37-45.
- [123] B. Auch-Schwelk, C. Kohlpaintner, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, 35, 306-312.
- [124] F. Joó, M. T. Beck, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1974**, 2, 257-263.
- [125] F. Joó, M. T. Beck, *Inorganica Chimica Acta Letters* **1977**, 25, L61-L62.
- [126] B. Cornils, E. G. Kuntz, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, 502, 177-186.
- [127] E. Wiebus, B. Cornils, *Chemie Ingenieur Technik* **1994**, 66, 916-923.
- [128] P. C. Selvaraj, V. Mahadevan, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1997**, 35, 105-122.
- [129] V. Chechik, R. M. Crooks, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 1243-1244.
- [130] W. Cabri, I. Candiani, *Accounts of Chemical Research* **1995**, 28, 2-7.
- [131] H.G. Becker, *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*, Barth, Dt. Verl. d. Wiss., **1993**.
- [132] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [133] Prof. Dr. W. Frank, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung, *Privatmitteilung*.

F Substanzen und Nummerierungen

