

Katalysatordesign als Beitrag zu einer nachhaltigeren Chemie

Bei der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth zur Erlangung des Grades und Titels eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) eingereichte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Sebastian Proch

geboren am 06. April 1980 in Sonneberg

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Promotionsgesuch eingereicht am: 05. September 2007

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 22. November 2007

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Rhett Kempe (Erstgutachter)

Prof. Dr. Matthias Ballauff (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Rainer Schobert (Vorsitzender)

Prof. Dr. Jürgen Senker

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Juli 2004 bis September 2007 und wurde am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II unter der Anleitung von Prof. Dr. Rhett Kempe angefertigt.

Koyaanisqatsi

ko.yaa.nis.katsi (from the Hopi language), *n.* **1.** crazy life. **2.** life in turmoil. **3.** life disintegrating. **4.** life out of balance. **5.** *a state of life that calls for another way of living.*

Inhaltsverzeichnis

<i>Koyaanisqatsi</i> _____	3
<i>Inhaltsverzeichnis</i> _____	4
<i>Zusammenfassung</i> _____	6
<i>Summary</i> _____	7
<i>Abkürzungsverzeichnis</i> _____	8
<i>Lebenslauf</i> _____	10
<i>0. Präambel</i> _____	11
<i>1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene</i> _____	17
<i>1.1 Einleitung</i> _____	17
<i>1.2 Ergebnisse und Diskussion</i> _____	18
<i>1.3 Experimenteller Teil</i> _____	23
1.3.1 Kinetische Untersuchung der Oxidativen Addition der Rhodiumverbindung 2 in C-X-Bindungen (X = Br, Cl, F) _____	23
1.3.2 Synthese der Komplexverbindungen _____	42
1.3.3 Katalytische Studien zur Direktarylierung _____	45
<i>2. Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)</i> _____	48
<i>2.1 Einleitung</i> _____	48
<i>2.2 Ergebnisse und Diskussion</i> _____	49
2.2.1 Suzuki-Kreuzkupplung mit Pd@SPB als Katalysator _____	51
2.2.2 Hammett-Analyse der Suzuki-Kreuzkupplung _____	55
2.2.3 Heck-Kupplung mit Pd@SPB als Katalysator _____	57
<i>2.3 Experimenteller Teil</i> _____	58
2.3.1 Kupplungsreaktionen mit Pd@SPB als Katalysator _____	58
2.3.2 Synthese und Charakterisierung von Pd@SPB-Verbundpartikeln _____	60
<i>3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur</i> _____	62
<i>3.1 Einleitung</i> _____	62
<i>3.2 Ergebnisse und Diskussion</i> _____	63

3.3 Experimenteller Teil	75
3.3.1 Oxidationsreaktionen mit Metall@SPB als Katalysator	75
3.3.2 Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs der Oxidation von Benzylalkohol	75
3.3.3 Experimente zur Rezyklierbarkeit	76
4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur	77
4.1 Einleitung	77
4.2 Ergebnisse und Diskussion	78
4.2.1 Polymerträger	83
4.2.2 MOF-5-geträgertes Palladium	85
4.2.3 SiO ₂ -geträgertes Palladium	87
4.2.4 Zusammenfassung	89
4.3 Experimenteller Teil	91
4.3.1 Messmethode	91
4.3.2 Wasserstoffspillover in Pt/Ac-1600 und Pd/Ac-1890 (Aktivkohleträgerung)	96
4.3.3 Wasserstoffspillover in M@SPB (Polymerträgerung)"	104
4.3.4 Wasserstoffspillover in Pd@MOF-5'	109
4.3.5 Wasserstoffspillover in Pd@SiO ₂ '	112
5. Zusammenfassung	116
5.1 Direktarylierung nichtaktivierter Arene	116
5.2 Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)	117
5.3 Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur	120
5.4 Helium Getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur	125
Dank	128
Literaturverzeichnis	130

Zusammenfassung

Aminopyridine bzw. Dipyridylamine können durch Monochlorphosphane, wie z.B. Chlordiphenylphosphan, funktionalisiert werden und es entstehen neutrale P,N-Chelatliganden. Diese P,N-Liganden können Palladiumvorstufen für die Suzukikreuzkupplung stabilisieren. Ein besonderer Vertreter [Bis(2-pyridyl)amino]diphenylphosphan bildet mit Rhodium-1,5-cyclooctadien-chlorid-dimer einen homobimetallischen Komplex, welcher sich als Katalysator für die Direktarylierung nichtaktivierter Arene eignet. In einer homogenkatalytischen Reaktion kann hierbei z.B. 3-Chlorpyridin mit Benzol zu 3-Phenylpyridin gekuppelt werden, jedoch sind die eingesetzten Katalysatoren nicht rezyklierbar.

Rezyklierbare Katalysatoren für Kreuzkupplungen können aus Palladiumnanopartikeln aufgebaut werden, um eine Filtrierbarkeit der Nanopartikel zu gewährleisten müssen diese auf einem entsprechenden Trägersystem immobilisiert werden. Dazu werden sphärische Polyelektrolytbürsten (SPB) verwendet, welche ein robustes Trägersystem darstellen. Die Anwendung dieses Verbundsystems in der Heck- und Suzukikreuzkupplung liefert eine exzellente Rezyklierbarkeit und ein Auslaugen des Katalysators von nur 6 ppm in das gebildete Produkt.

Die Breite an Metallnanopartikeln auf SPB-Träger kann vergrößert werden, z.B. Gold, Platin, Rhodium; dabei können auch bimetallische Partikel hergestellt werden. Diese neue Breite an Metallen liefert den Zugang zu weiteren Reaktionen, die katalysiert werden können. Dabei ist besonders die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden oder Ketonen bei Raumtemperatur mit Luftsauerstoff in Wasser interessant. Sie stellt eine umweltfreundliche Alternative zur industriell verwendeten Oxidation mit äquimolaren Mengen an Chrom- oder Manganreagenzien dar.

Durch die Nanopartikelfunktionalisierung eignen sich SPB-Verbundsysteme auch als Wasserstoffspeichermedien bei Raumtemperatur („spillover“), es können bis zu 2 wt% an Wasserstoff gespeichert werden. Überträgt man den gleichen Ansatz auf mikro- bis mesoporöse Feststoffe (MOF-5, Silica) und funktionalisiert diese mit Palladiumnanopartikeln, so erhält man Speicherkapazitäten von bis zu 6 wt% an Wasserstoff.

Summary

Aminopyridines or dipyridylamines respectively can be functionalized by reacting them with monochlorophosphines, e.g. chlorodiphenylphosphine, this procedure yields neutral P,N-chelating ligands. These P,N-ligands are able to stabilize palladium precursors for the Suzuki-type cross-coupling reaction. A special representative [bis(2-pyridyl)amino]diphenylphosphine forms together with rhodium-1,5-cyclooctadien-chlorid dimer a homobimetallic complex, which is able to catalyze the direct arylation of nonactivated arenes. In a homogeneously catalyzed reaction e.g. 3-chloropyridine can be coupled to benzene to yield 3-phenylpyridine, but the used catalysts are not recyclable in this reaction.

Recyclable cross-coupling catalysts can be assembled from palladium nanoparticles, to grant their filterability they have to be immobilized on a corresponding carrier system. For that purpose spherical polyelectrolyte brushes (SPB), which constitute a robust support, are used. The application of this composite system in the Heck- and Suzuki-type cross-coupling gives an excellent recyclability and shows a catalyst leaching of only 6 ppm into the formed product.

Other metallic nanoparticles can be stabilized by the SPB-support as well, e.g. gold, platinum, rhodium; even bimetallic particles can be synthesized. This new availability of different metals grants access to more reactions that can be catalyzed. Of great interest hereby is the room temperature oxidation of alcohols yielding aldehydes or ketones. The oxidizing agent is air and the reaction can be carried out in water. This oxidation process is an environmentally benign way to replace the industrial oxidation processes making use of equimolar amounts of chromium or manganese reagents.

Because of their nanoparticle functionalization SPB composite systems are capable of acting as hydrogen storage materials at room temperature ("spillover"), up to 2 wt% of hydrogen can be stored. If the same approach is carried over to micro- and mesoporous solids (MOF-5, silica) and they are functionalized by palladium nanoparticles as well, hydrogen storage capacities of up to 6 wt% can be reached.

Abkürzungsverzeichnis

Ak	Alkyl
Ar	Aryl
ATP	Adenosintri-phosphat
br	breit
Bu	Butyl
d	Duplett
d	Tage
δ	chemische Verschiebung
h	Stunde
DOE	US Department of Energy
H^\ddagger	Aktivierungsenthalpie
m	Multipllett
M	Metall
M	molar (1 mol l^{-1})
Me	Methyl
min	Minute
mol%	molarer Anteil in Prozent
NADH	Nicotinamid-adenin-dinucleotid (reduzierte Form)
NMR	kernmagnetische Resonanz
p	Druck
Ph	Phenyl
PS	Polystyrol
ρ	Reaktionskonstante nach Hammett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
s	Sekunde
S^\ddagger	Aktivierungsentropie
t	Zeit
T	Temperatur
t^{Bu}	<i>tert</i> -Butyl
Tf	Triflat
THF	Tetrahydrofuran

Ts	Tosylat
V	Volumen
vol%	Volumenprozent
wt%	Gewichtsprozent

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Sebastian Proch

Geburtsdatum/-ort: 06. 04. 1980 in Sonneberg

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

Schul- und Hochschulausbildung

09. 1986 – 07. 1991 Grundschule Haselbach

09. 1991 – 06. 1998 I. Staatliches Gymnasium Sonneberg

10. 1999 – 02. 2000 Studium der Biochemie (Dipl.) an der Universität Jena

10. 2000 – 12. 2003 Studium der Chemie (Dipl.) an der Universität Bayreuth

01. 2004 – 06. 2004 Diplomarbeit im AK Prof. Dr. R. Kempe an der Universität Bayreuth

07. 2004 – 10. 2007 Promotion im AK Prof. Dr. Kempe an der Universität Bayreuth

0. Präambel

Beschäftigt man sich in unserer heutigen Zeit mit Chemie, kommt man um das zentrale Thema der Katalyse nicht herum. Für die Durchführung einer Katalyse benötigt man einen Katalysator, dieser darf während der Reaktion nicht verbraucht

werden und dient dem Zweck der Senkung der Energiebarriere zwischen Produkten und Edukten (Beeinflussung der Kinetik einer Reaktion, Abbildung 1).

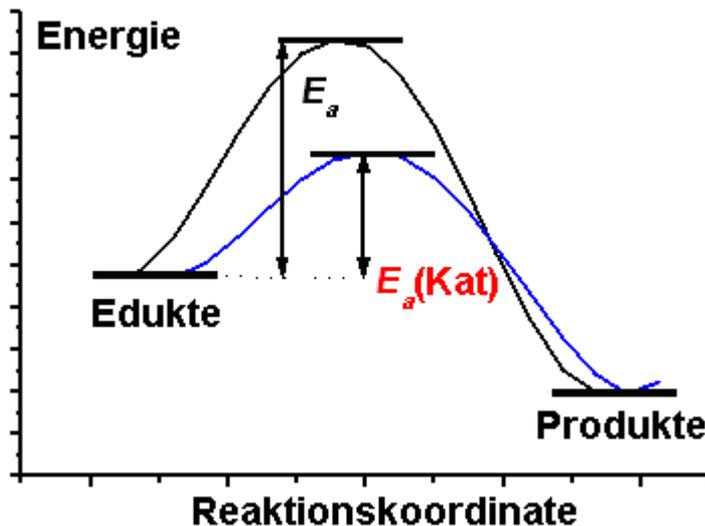


Abbildung 1. Reaktionsweg einer chemischen Reaktion; schwarz (oben): ohne Vorliegen eines Katalysators in der Reaktionsmischung; blau (unten): mit Katalysator; E_a : Aktivierungsenergie.¹

Ein Katalysator kann eine Reaktion beschleunigen, oder durch signifikante Senkung der Aktivierungsenergie erst ermöglichen. Man unterscheidet drei grundsätzliche Gebiete in der Katalyse:

- Homogenkatalyse** (ist definiert als Katalyse mit einem Katalysator, der sich in der Phase der Reaktanden befindet.)
- Heterogenkatalyse** (ist definiert als **1.** Katalyse, bei der sich Katalysator und Reaktanden in unterschiedlichen Phasen befinden. **2.** Katalyse mit einem Katalysator, welcher auf einem Feststoff oder einem porösen Material immobilisiert ist.)
- Biokatalyse** (erfordert, dass das Substrat, welches biotransformiert werden soll, anfänglich nichtkovalent an das aktive Zentrum des Katalysators bindet (Michaelis-Komplex). Die chemische Transformation verläuft dann über eine kovalente oder nichtkovalente Zwischenstufe oder über die Reaktion mit

einem Kofaktor, diesem Schritt folgt die Freisetzung des Produktes und die Regeneration des Katalysators.).²

Katalyse spielt auch die entscheidende Rolle in der Entstehung des Lebens. Lebende Systeme basieren auf der Aktivität von Enzymen (biologische Katalysatoren bestehend primär aus Proteinen, oft mit Kofaktoren wie NADH und ATP, oder Metallen bzw. Metallclustern²). Weiterhin funktionieren Lebewesen wie Maschinen, deren Komponenten aus Makromolekülen aufgebaut sind, von denen einige zur Replikation befähigt sind. Das Auftreten solcher Systeme in ihrer einfachsten Form setzt das Vorhandensein folgender Parameter voraus:

- a) **eine strukturell mannigfaltige Umgebung** (z.B. poröse Felsformationen=heterogener Katalysator)
- b) **energiereiche chemische Verbindungen** (z.B. nucleotidartige Verbindungen)
- c) **periodische Temperaturänderungen** (verschiedene Reaktionsbedingungen).

Innerhalb passender Poren begünstigen obige Konditionen den Aufbau von kurzen Polymeren und deren Replikation, dabei können (+)-Stränge als Template für (-)-Stränge dienen und umgekehrt. Auf diese Weise ist die Entstehung einfacher selbstreplizierender Systeme möglich, also durch heterogene Katalyse.^{3,4}

Lebende Organismen, und damit ihre Enzyme, müssen Energie aus exothermen Prozessen speichern und ausnutzen. Energie wiederum hat die Eigenschaft nach ihrer Dissipation (Maximierung der Entropie=Unordnung) und damit ihrer Entwertung zu streben (Wärme=entwertete Energie),⁵ deswegen müssen Lebewesen in der Lage sein Energie in hochwertiger Form zu speichern, um diese für ihren Stoffwechsel sowie ihre Reproduktion verwenden zu können. Die Evolution wiederum selektiert Enzyme basierend auf ihrer katalytischen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (Optimierung lebenswichtiger Prozesse) und ihrer Fähigkeit Energie in ihrer hochwertigen Form zu speichern. Ein Ausgleich zwischen beiden Kriterien führt zur Auswahl eines optimierten Reaktionsweges, in welchem ein signifikanter Anteil der verfügbaren Energie in hochwertiger Form gespeichert und für spätere Anwendungen verwendet werden kann.⁶

Ein Weg dieses Ziel zu erreichen ist die Beeinflussung des Reaktionsproduktes von Parallelreaktionen. In der Chemie ist schon lange der Grundgedanke der Konkurrenz zwischen kinetischem und thermodynamischem Produkt einer chemischen Reaktion

0. Präambel

bekannt und damit die Grundlage der auf der Erde existierenden natürlichen und künstlichen Produktvielfalt.

Bezeichnet man das Edukt einer chemischen Reaktion mit **A**, ihr thermodynamisches Produkt mit **B** und das kinetische Produkt mit **C**, dann gibt es zwei mögliche Katalysatoren **1** (erniedrigt die Energiebarriere zwischen **A** und **B**) und **2** (erniedrigt die Energiebarriere zwischen **A** und **C**). Katalysator **1** reichert **B** an und führt damit eine schnelle und vollständige Energiedissipation (Entwertung) herbei. Katalysator **2** jedoch reichert **C** an und speichert somit Energie, da das kinetische Produkt **C** immer einen höheren Energieinhalt besitzt als das thermodynamische Produkt **B**. Ein Beispiel für diese Reaktionskontrolle ist die katalytische Spaltung von ATP.⁷

Der zweite Weg ist das Ablaufenlassen von endergonischen Reaktionen mit Hilfe der Kopplung mit einer anderen Reaktion. Enzyme, die hierzu in der Lage sind nennt man Energiekonverter oder Carnot-Enzyme. Z.B. zeigen Studien an Häm-Enzymen oder mononuklearen eisenhaltigen Enzymen eine Reaktionssequenz, in welcher hochenergetische oxidierte Spezies entstehen und diese im Protein gespeichert werden. Diese hochoxidierten Eisenzentren können dann für weitere Reaktionen verwendet werden.

D.h. biologisches Leben ist nichts anderes als Katalyse und Evolution die Optimierung von katalytischen Prozessen, zum einen der Reaktionsgeschwindigkeit und zum anderen der Produktbildung chemischer Reaktionen. Geht man nun noch davon aus, dass veränderliche Umweltbedingungen zu veränderten Edukten oder veränderten Verfügbarkeiten führen können, so lässt sich auch die menschlich betriebene Nicht-Biokatalyse in dieses Evolutionsschema aufnehmen, so verlangt z.B. die im Laufe der menschlichen Entwicklungsgeschichte ständig steigende Erdbevölkerung eine stetig wachsende Produktion an Nahrungsmitteln. Diese Versorgung gelingt nur durch ausreichend Düngemittel, für welche die Ammoniaksynthese, aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff, die Grundlage bildet.^{8,9,10} Ebenso basiert die Herstellung moderner Medikamente in den meisten Fällen auf katalytischen Reaktionen. Ein Beispiel dafür ist die Herstellung von blutdrucksenkenden Mitteln aus der Valsartan- und Losartanfamilie (Abbildung 2).

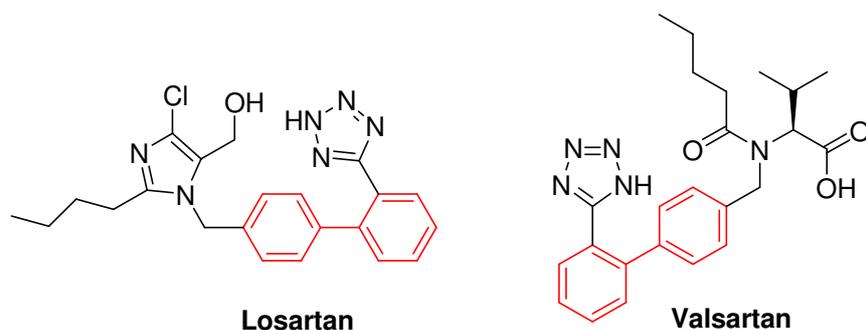
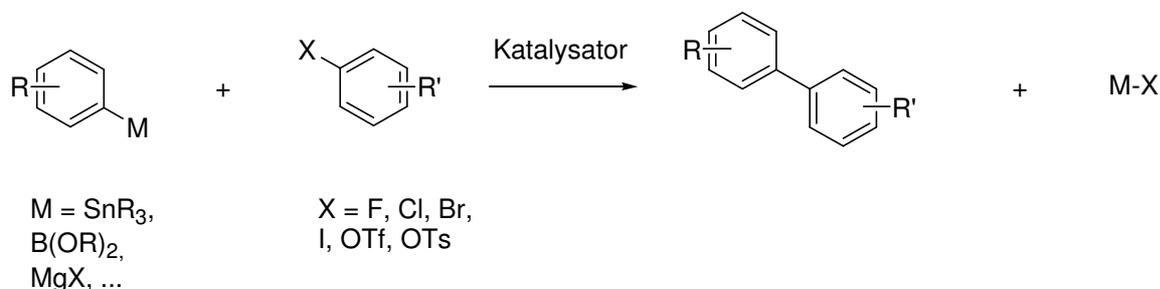


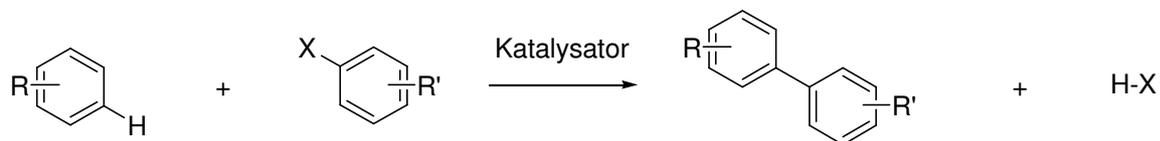
Abbildung 2. Strukturformeln der beiden führenden blutdrucksenkenden Mittel.

Wie in Abbildung 2 zu sehen ist werden beide Verbindungen aus Biarylen (rot) aufgebaut. Die Herstellung von Biarylen erfolgt auf klassischem Wege katalytisch über sog. Kreuzkupplungsreaktionen (Schema 1).



Schema 1. Überblick über die Funktionsweise von Kreuzkupplungsreaktionen (Sn: Stille; B: Suzuki; Mg: Kumada; ...).¹¹

Verwendet man zur Herstellung von Biarylen die klassischen Kreuzkupplungsreaktionen so endet die Gruppe M immer als molekularer Abfall. Eine attraktive Alternative ist deshalb die Direktarylierung wobei die Gruppe M in Schema 1 einfach durch H ersetzt wird (Schema 2, Kapitel 1).



Schema 2. Direktarylierung zur Herstellung von Biarylen.

Die Synthese von Biarylen via Direktarylierung befindet sich im Bereich der Homogenkatalyse (kein Katalysatorrecycling möglich) und wird in organischen Lösungsmitteln mit hohen Katalysatorbeladungen durchgeführt.^{12,13} D.h. um die

Reaktion umweltfreundlicher zu gestalten, wäre es ebenso möglich rezyklierbare heterogene Katalysatorsysteme für die klassischen Kreuzkupplungsreaktionen zu verwenden, welche diese Reaktionen in Wasser bei milden Bedingungen katalysieren (Kapitel 2), da für Direktarylierungen noch keine heterogenen Katalysatoren bekannt sind. Das hier beschriebene rezyklierbare Katalysatorsystem verwendet auf sphärischen Polyelektrolytbürsten immobilisierte Nanopartikel (Metall@SPB) und zeigt eine exzellente Reproduzierbarkeit (Kapitel 2).

Ein solcher Ansatz kann auch verwendet werden, um sehr umweltschädliche Prozesse in der Industrie umweltfreundlich zu gestalten. Dazu gehört auch die Oxidation von Alkoholen zur Herstellung von Aldehyden und Ketonen, welche technisch noch durch die Oxidation mit äquimolaren Mengen an Chrom(+6)- oder Mangan(+7)-Verbindungen durchgeführt wird.^{14,15} Heutige Alternativen bestehen aus Nanogoldkatalysatoren, welche die Oxidation bei Raumtemperatur mit Luft oder reinem molekularem Sauerstoff in Wasser oder gänzlich ohne Lösungsmittel ablaufen lassen, als Nebenprodukt entsteht hierbei Wasser.^{16,17} Auch Metall@SPB-Katalysatoren können für solche zutiefst nachhaltigen Prozesse („green chemistry“) eingesetzt werden (Kapitel 3).

Ein weiteres Problem der heutigen Zeit besteht in der Erwärmung des Weltklimas durch die Emission von CO₂, welches durch die Energiegewinnung aus kohlenstoffhaltigen Brennstoffen entsteht.¹⁸ Ein Weg aus diesem Problem ist die Einführung einer Wasserstoffwirtschaft, wobei statt CO₂ als Verbrennungsprodukt Wasser entsteht.¹⁹ Die Entwicklung und Einführung einer großflächigen Wasserstoffwirtschaft jedoch, welche die Verwendung von Wasserstoff als Bordenergiespeicher für Fahrzeuge beinhaltet, setzt eine sichere Möglichkeit voraus ausreichende Mengen an Wasserstoff zu speichern.^{20,21,22,23} Dabei ist eine Möglichkeit der Wasserstoffspeicherung die katalytische Dissoziation des molekularen Wasserstoffs in Radikale und die nachfolgende Adsorption an Oberflächen^{24,25,26} („spillover“^{27,28}). Hierfür eignen sich wieder Metall@SPB-Katalysatoren, aber noch besser Nanopartikel, welche in mikroporösen Feststoffen (MOF-5,^{29,30} Silica) erzeugt werden (Kapitel 4).

So lässt sich die Katalyse und ihre Optimierung nicht nur dazu verwenden, um industrielle Prozesse effizienter und umweltfreundlicher zu gestalten, sondern sie kann auch dazu beitragen CO₂-Emissionen, z.B. im Straßenverkehr zu verringern. Sie stellt also den Schlüssel für die Entstehung des Lebens als auch für die

Sicherung des Lebens in unserer heutigen Zeit dar. In den folgenden Kapiteln werden einige Aspekte dessen beschrieben.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

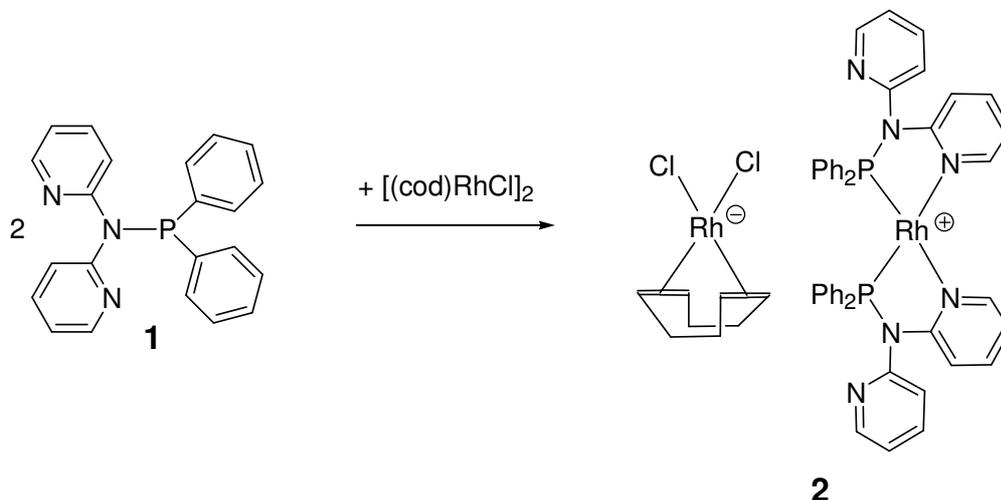
1.1 Einleitung

Die Synthese von mehrkernigen Komplexverbindungen und insbesondere von Systemen mit unterschiedlichen Metallatomen oder gleichen Metallatomen in unterschiedlicher Umgebung wird zurzeit intensiv bearbeitet.³¹ Motiviert werden derartige Untersuchungen durch mögliche Anwendungen in der homogenen Katalyse, denn viele hoch effiziente Biokatalysatoren³² und Heterogenkatalysatoren³³ sind Multimetalssysteme.³⁴ Trotz beträchtlicher Fortschritte in der Chemie von mehrkernigen Komplexverbindungen gibt es vergleichsweise wenige molekulare Katalysatoren, die als Bimetallsysteme eine andersartige Substrataktivierung aufweisen als die mononuklearen Spezies.³⁵

Biaryle sind eine außergewöhnlich wichtige Verbindungsklasse, die durch eine Vielzahl metallkatalysierter Kreuzkupplungen zugänglich ist. Hierzu werden arylierte elementorganische Reagenzien [B (Suzuki),^{36,37,38,39} Mg (Kumada),^{40,41,42} Si (Hiyama),^{43,44,45,46} Sn (Stille),^{47,48,49} oder Zn (Negishi)^{50,51,52,53,54}] und Arylhalogenide palladium- oder nickelkatalysiert verknüpft. Eine entsprechende Alternative ist die Direktarylierung unter Funktionalisierung einer C-H-Bindung.^{55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83} Eine Voraussetzung für den Ablauf vieler dieser Reaktionen ist das Vorliegen einer dirigierenden Gruppe. Die Arylierung von nichtaktivierten Arenen wie Benzol, die keine dirigierende Gruppe enthalten, gestaltet sich dagegen komplizierter.^{12,13} Fujita, Yamaguchi und Nonogawa erhielten beispielsweise mit relativ großen Katalysatormengen (5-10 mol%) Umsatzzahlen (TONs) von maximal 15 für die Verknüpfung von Aryliodiden,¹² und Fagnou und Lafrance gelang die palladiumkatalysierte Kupplung von Benzol bevorzugt mit Arylbromiden in Gegenwart von Pivalinsäure.¹³ Im Jahre 2002 wurde ein P,N-Ligandensystem vorgestellt⁸⁴ und hier nun über einen neuartigen Dirhodiumkomplex mit einem solchen Liganden, der die nichtdirigierte Direktarylierung^{12,13} effizient katalysiert berichtet. Nicht nur Aryliodide, sondern auch Arylbromide und -chloride können gekuppelt werden. Als Katalysator wird das Bimetallsystem benötigt, denn die Einzelkomponenten sind katalytisch inaktiv.

1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von [Bis(2-pyridyl)amino]diphenylphosphan (**1**, PN) mit einem halben Äquivalent $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod=1,5-Cyclooctadien) führt zu **2** (Schema 3).



Schema 3. Synthese von **2**. Nach Waschen mit Hexan wurde das Produkt in 98% Ausbeute isoliert.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **2** sind mit dem Ergebnis der Röntgeneinkristallstrukturanalyse⁸⁵ in Einklang (Abbildung 3).

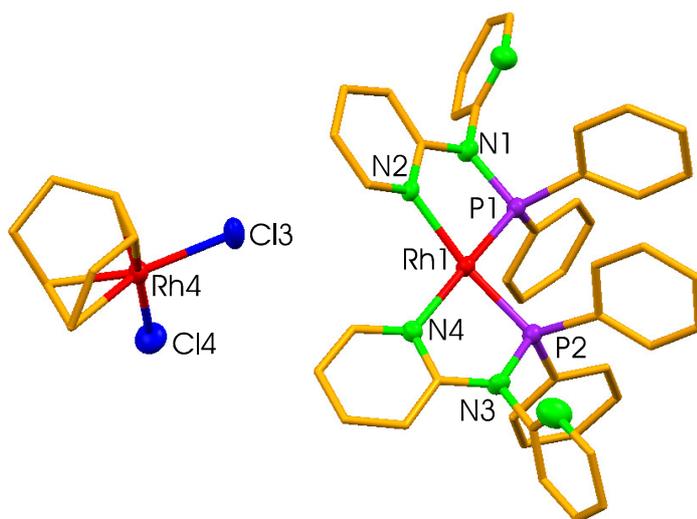
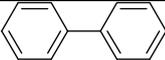
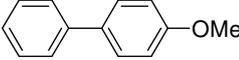
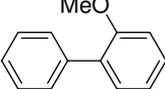
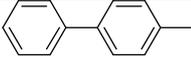
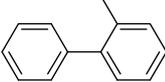
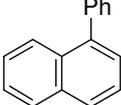


Abbildung 3. Molekülstruktur von **2** im Festkörper (H-Atome sind nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: P1-Rh1 2,1761(15), P2-Rh1 2,1729(14), N4-Rh1 2,130(4), N2-Rh1 2,143(4), Cl3-Rh4 2,3758(15), Cl4-Rh4 2,3679(12); N4-Rh1-N2 101,12(16), N4-Rh1-P2 81,76(12), P2-Rh1-P1 97,65(6), N2-Rh1-P1 81,67(12).

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

2 ist eine salzartige Verbindung, die aus einem Anion $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}_2]^-$ ^{86,87,88,89,90,91,92,93,94,95} und dem durch den P,N-Liganden stabilisierten Kation $[(\text{PN})_2\text{Rh}]^+$ besteht. Je eine der beiden Pyridylfunktionen der P,N-Liganden koordiniert nicht am Metallatom, und es kommt in Lösung zum Austausch der koordinierten und der nichtkoordinierten Pyridylfunktionen, d.h. zur Rotation um die P-N-Bindung. Bei Raumtemperatur werden rund 24 Rotationen pro Sekunde beobachtet (NMR-Experimente). Verbindung **2** katalysiert die nichtdirigierte Direktarylierung von Benzol durch Aryliodide deutlich effizienter als bisher beschriebene Katalysatoren. So kann Benzol durch Iodbenzol mit einer TON von 780 schneller und unter milderer Bedingungen aryliert werden, als es durch den bisher besten bekannten Katalysator gelang ($[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}]_2$, TON=14; Tabelle 1).¹²

Tabelle 1. Umsatzzahlen (TON) für die nichtdirigierte Direktarylierung von Benzol durch Aryliodide.

Produkt	2 ^[a,b]	3 ^[a,b]	4 ^[b]	$[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}]_2$ ^[c,d]
	780	0	0	14
	45	0	0	13
	30	0	0	3
	40	0	0	11
	32	0	0	4
	13	0	0	2

^[a] In situ erzeugt aus den entsprechenden cod-Rh-Komplexen und **1**.

^[b] 70°C, 24 h.

^[c] Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl.

^[d] 80°C, 30 h; Werte aus Lit.¹²

Auch bei anderen Substraten zeigt sich die gesteigerte Effizienz. Durch Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{B}(\text{Ar}_F)_4]$ mit zwei Äquivalenten **1** erhält man $[(\text{PN})_2\text{Rh}][\text{B}(\text{Ar}_F)_4]$ (**3**; $\text{Ar}_F = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$). Ersetzt man in **2** entweder das Anion (Verwendung von **3**) oder das Kation (Verwendung von **4**: $[\text{NEt}_4][\text{RhCl}_2(\text{cod})]$)⁹⁶ durch eine rhodiumfreie Spezies,

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

kommt es zum Verlust der katalytischen Aktivität (Tabelle 1). Somit spielt das Vorliegen des Bimetallsystems **2** für die beobachtete katalytische Effizienz eine wichtige Rolle.

Weiterhin interessieren wir uns für die Frage, ob außer Aryliodiden auch –bromide und –chloride durch **2** katalytisch verknüpft werden können. Verbindung **2** aktiviert Chlorbenzol in einer Reaktion (pseudo-)erster Ordnung (Abbildung 4).

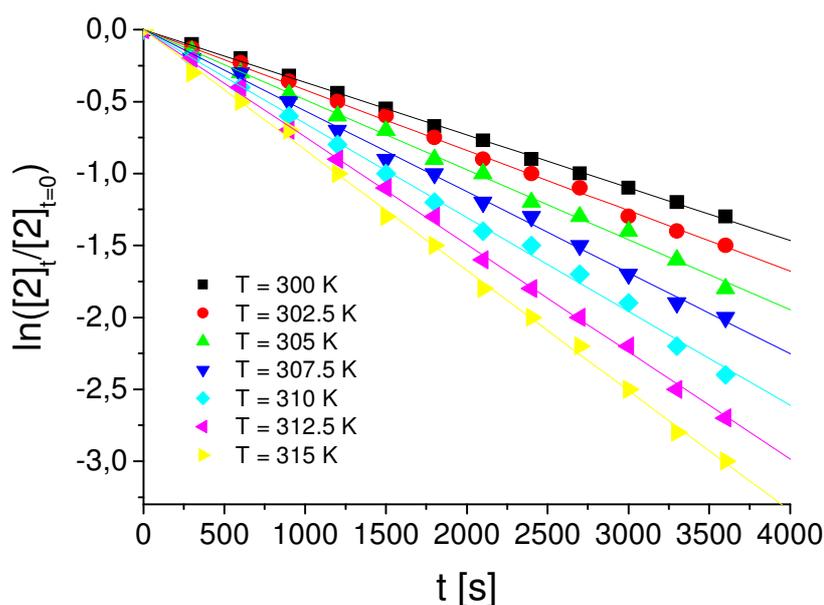
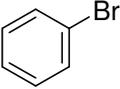
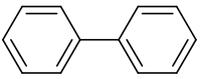
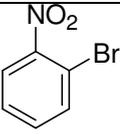
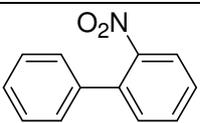
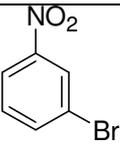
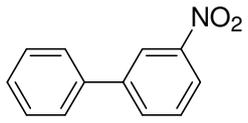
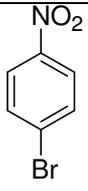
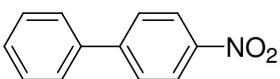
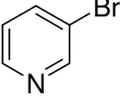
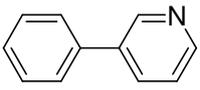
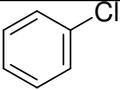
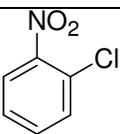
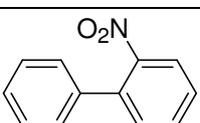
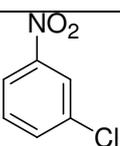
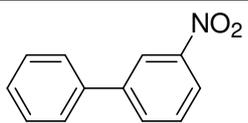
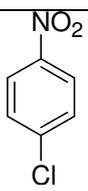
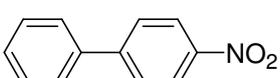
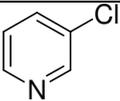
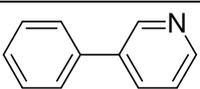


Abbildung 4. Reaktionskinetik (pseudo-)erster Ordnung bezüglich **2** und Chlorbenzol (im Überschuss) bei unterschiedlichen Temperaturen ($[2]_t$: Konzentration von **2** zur Zeit t).

Die mit der Isolationsmethode bestimmte Reaktionsordnung bezüglich Chlorbenzol beträgt $0,99 \pm 0,01$. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurden für diese Reaktion die folgenden Aktivierungsparameter abgeleitet: $\Delta H^\ddagger = (41,5 \pm 0,7) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = (-171 \pm 2) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Nur wenige Aktivierungsparameter für C-Cl-Bindungsaktivierungen durch Metallkomplexe der Gruppe 9 sind bekannt. So wurde beispielsweise für die Aktivierung von CH_3Cl an $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ eine deutlich höhere Aktivierungsenthalpie beobachtet (64 kJ mol^{-1}).⁹⁷ In Übereinstimmung mit der relativ effizienten stöchiometrischen Aktivierung von Chlorbenzol kann **2** Arylbromide und –chloride auch katalytisch kuppeln (Tabelle 2).

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

Tabelle 2. Nichtdirigierte Direktarylierung von Benzol durch Arylbromide und –chloride.^[a]

Arylhalogenid	Produkt	mol% 2	Ausbeute [%]
		5	65
		5	96
		5	87
		5	83
		5	83
		10	46
		10	73
		10	61
		10	70
		10	59

^[a] 70 °C, 24 h. Verbindung **2** wurde in situ aus [Rh(cod)Cl]₂ und **1** erzeugt.

Die intermolekulare dirigierte Direktarylierung mit Arylchloriden wurde bisher kaum beschrieben. Ein effizienter Rutheniumkatalysator wurde kürzlich von Ackermann und Mitarbeitern vorgestellt.^{79,80} Die durch **2** katalysierte Direktarylierung von Arylbromiden und –chloriden gelang auch in Gegenwart der Nitrogruppe, die

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

Kupplung von 4-Nitrobenzol mit Benzol ergab mit $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}]_2$ als Katalysator keinen Umsatz.¹²

Wie auch für $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}]_2$ aufgrund von Selektivitätsdaten bei der Arylierung von Toluol festgestellt, verläuft die nichtdirigierte Arylierung mit dem beschriebenen Katalysatorsystem über radikalische Zwischenstufen. Bei der Arylierung von Toluol mit Iodbenzol liefert **2** 71% *ortho*-, 19% *meta*- und 10% *para*-Phenyltoluol. Der radikalische Verlauf der hier vorgestellten Reaktionen kann mit Hilfe einer Hammett-Korrelation belegt werden. So ergibt sich für das Katalysatorsystem **2** eine Steigung $\rho=1,33\pm 0,02$ (Abbildung 5), was auf die Beteiligung radikalischer Intermediate hinweist.⁹⁸

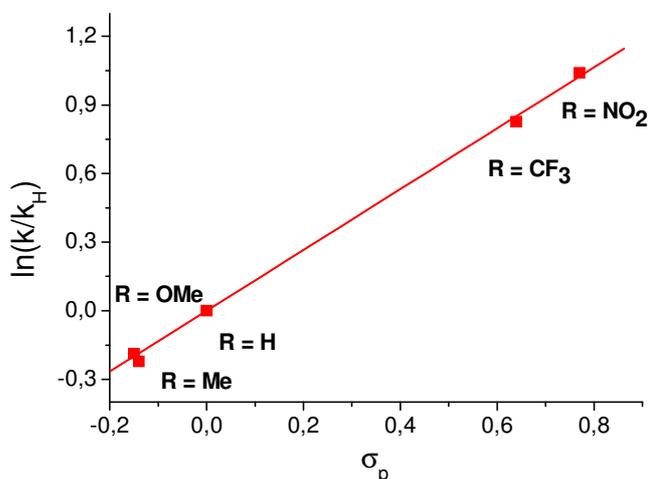


Abbildung 5. Hammett-Korrelation der Direktarylierung von Benzol mit $\ln\left(\frac{k}{k_H}\right) = \sigma_p \cdot \rho$ und $\rho=1,33\pm 0,02$ (k/k_H reduzierte Geschwindigkeitskonstanten und σ_p Substitutionskonstanten nach Hammett⁹⁹ [*para*-Substitution]).

In zukünftigen Arbeiten stehen außer einer Weiterentwicklung des Katalysatorsystems, beispielsweise durch Variation der P,N-Liganden, die Möglichkeiten der Selektivitätssteuerung und der Einsatz in der sequenziellen Aktivierung und Funktionalisierung von nichtaktivierten Aren-C-H-Bindungen im Vordergrund. Wie das untersuchte Substratspektrum verdeutlicht, kann man durch die nichtdirigierte C-H-Aktivierung dirigierende Gruppen einführen, die anschließend in weiteren C-H-Aktivierungsreaktionen hoch funktionalisierte Verbindungen selektiv zugänglich machen sollten.

1.3 Experimenteller Teil

1.3.1 Kinetische Untersuchung der Oxidativen Addition der Rhodiumverbindung **2** in C-X-Bindungen (X = Br, Cl, F)

Die Insertion der Rhodiumverbindung **2** in eine C-X-Bindung (X=Br, Cl, F) wurde mittels ^{31}P -NMR verfolgt. **2** wurde wie in Schema 3 beschrieben hergestellt.

Das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion von **2** mit $\text{Ar}(\text{Ak})\text{-X}$ lautet

$-\frac{d[3]}{dt} = k[3]^\alpha [\text{Ar}(\text{Ak})\text{-X}]^\beta$ (1). Um die Exponenten α und β in (1) zu bestimmen, muss

die gesamte Reaktionsordnung durch Zugabe eines Überschusses an $\text{Ar}(\text{Ak})\text{-X}$ reduziert werden, dann erhält man $[\text{Ar}(\text{Ak})\text{-X}]^\beta \approx \text{const.}$. Diese Vereinfachung gilt

dann zu jedem Zeitpunkt t während des Reaktionsverlaufes. Die Geschwindigkeitskonstante für diese (Pseudo-)Kinetik kann als

$k_{\text{obs}} = k[\text{Ar}(\text{Ak})\text{-X}]^\beta$ (2) geschrieben werden. Setzt man nun (2) in (1) ein erhält man

$-\frac{d[3]}{dt} = k_{\text{obs}}[3]^\alpha$ (3). Um α festzulegen wird zunächst erste Ordnung in **2** angenommen

(dies ist nachfolgend in jedem Falle zutreffend), damit wird (3) zu $-\frac{d[3]}{dt} = k_{\text{obs}}[3]$ (4).

Hieraus ist ersichtlich, dass eine Auftragung $\ln \frac{[2]_t}{[2]_{t=0}}$ gegen t eine Gerade mit der

Steigung $-k_{\text{obs}}$ ergeben muss. Verwendet man für $[\text{Ar}(\text{Ak})\text{-X}]$ eine Konzentration von $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, ergibt sich $k_{\text{obs}}=k$. Betrachtet man den Abbau von **2** bei verschiedenen

Temperaturen, lässt sich die Temperaturabhängigkeit von k mit Hilfe der Arrhenius- und der Eyring-Gleichung bestimmen.

Für die Bestimmung von β wird Gleichung (4) herangezogen. Der Überschuss von $[\text{Ar}(\text{Ak})\text{-X}]$ wird variiert und dann $\ln k_{\text{obs}}$ gegen $\ln [\text{Ar}(\text{Ak})\text{-X}]$ aufgetragen. Der Anstieg dieser Geraden entspricht dann β .

a) Methylenechlorid

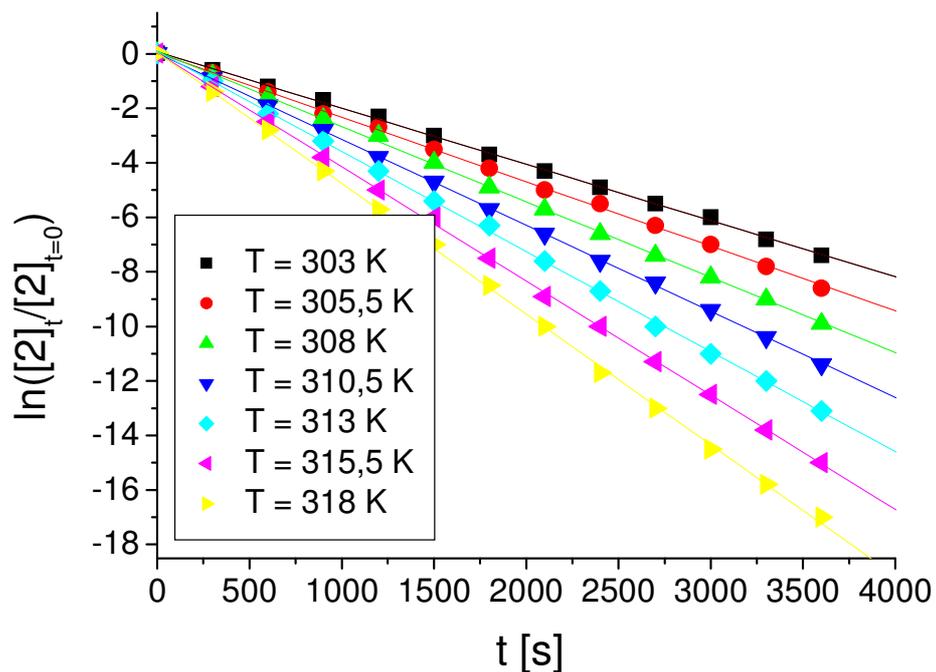


Abbildung 6. Kinetik (pseudo-)erster Ordnung von CH_2Cl_2 und **2** bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 3. Die Geschwindigkeitskonstante k bei verschiedenen Temperaturen.^[a]

Temperatur [K]	k [$10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	Δk [$10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
303	2,1	1,6
305,5	2,4	1,9
308	2,8	2,0
310,5	3,2	1,1
313	3,7	2,4
315,5	4,2	2,2
318	4,8	3,1

^[a] $[\text{CH}_2\text{Cl}_2] = 1 \text{ mol l}^{-1}$.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

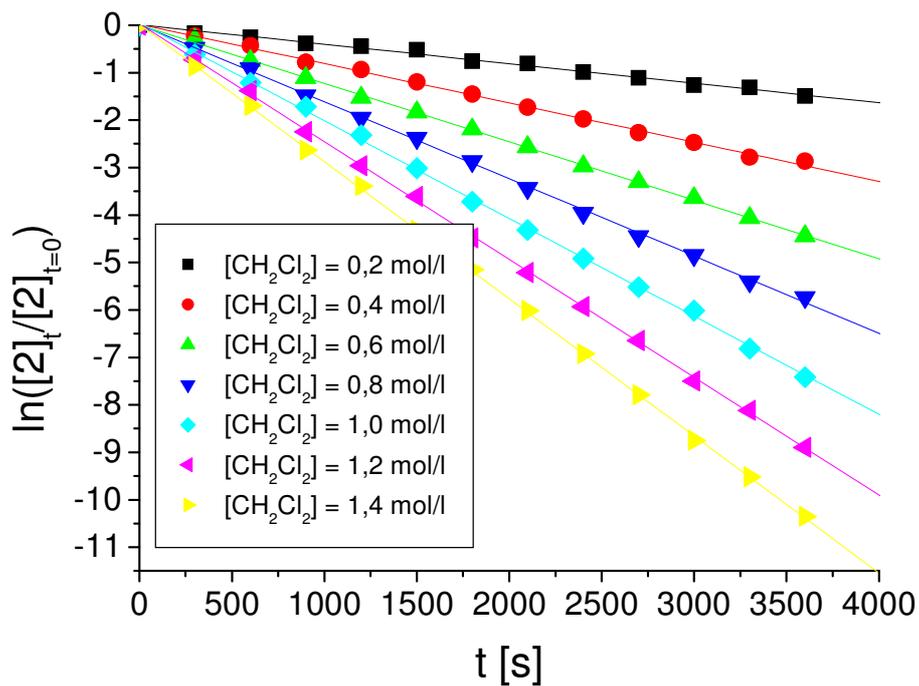


Abbildung 7. Konzentrationsabhängigkeit von k_{obs} bei $T=303$ K.

Tabelle 4. k_{obs} bei verschiedenen Konzentrationen von CH_2Cl_2 .^[a]

Konzentration [mol l^{-1}]	k_{obs} [10^{-4} s^{-1}]	Δk_{obs} [10^{-5} s^{-1}]
0,2	4,1	1,0
0,4	8,3	1,1
0,6	12,3	0,8
0,8	16,3	1,3
1,0	20,6	1,6
1,2	24,8	1,3
1,4	28,9	1,1

^[a] $T=303$ K.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

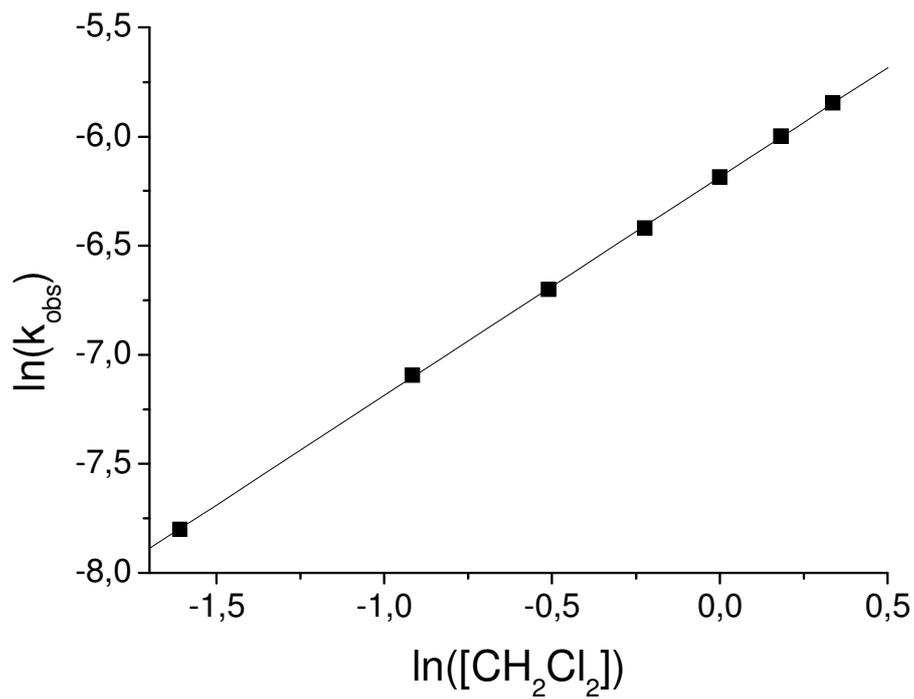


Abbildung 8. Bestimmung von β .

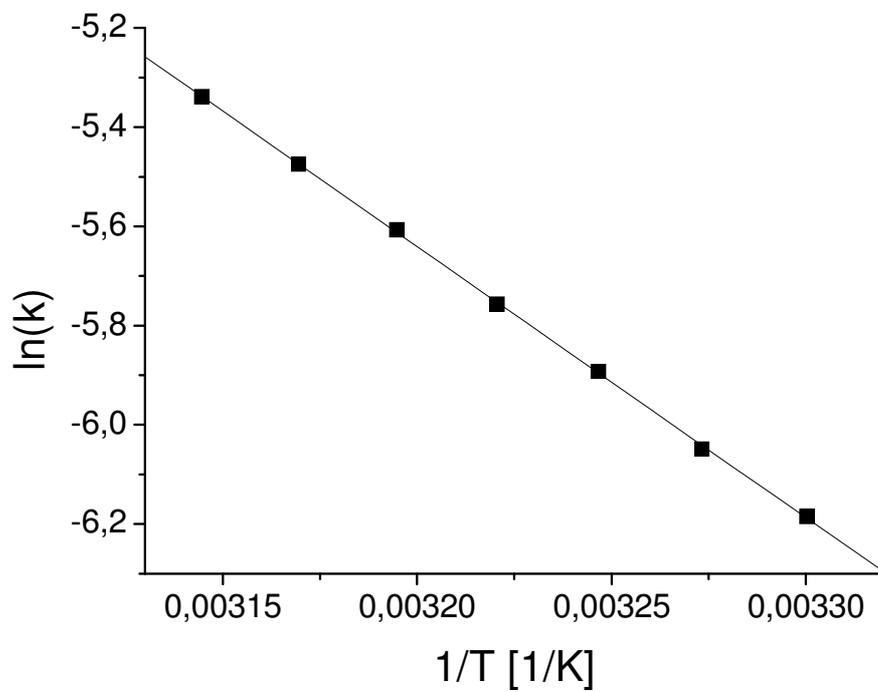


Abbildung 9. Auftragung nach Arrhenius.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

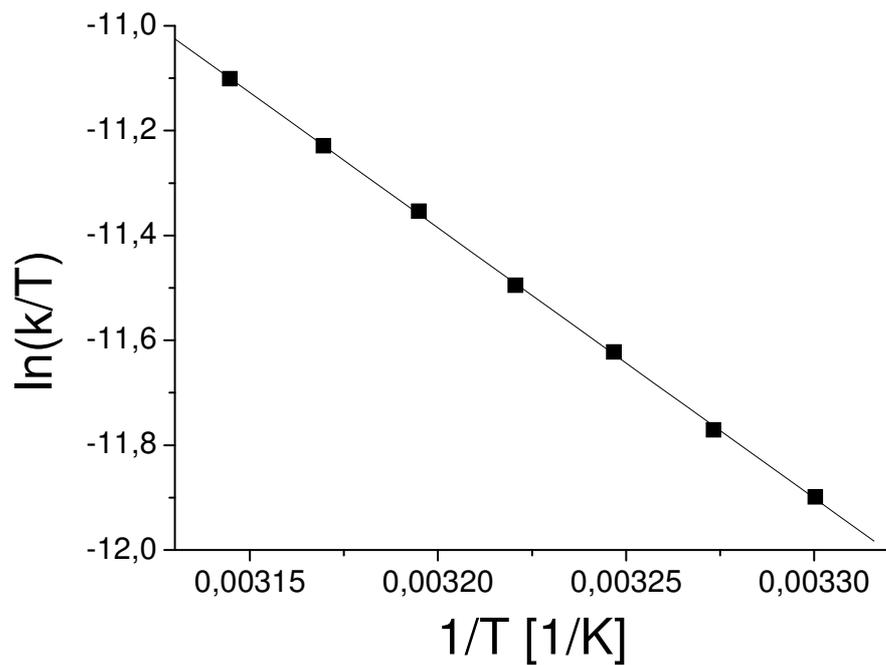


Abbildung 10. Auftragung nach Eyring.

b) Hexafluorbenzol

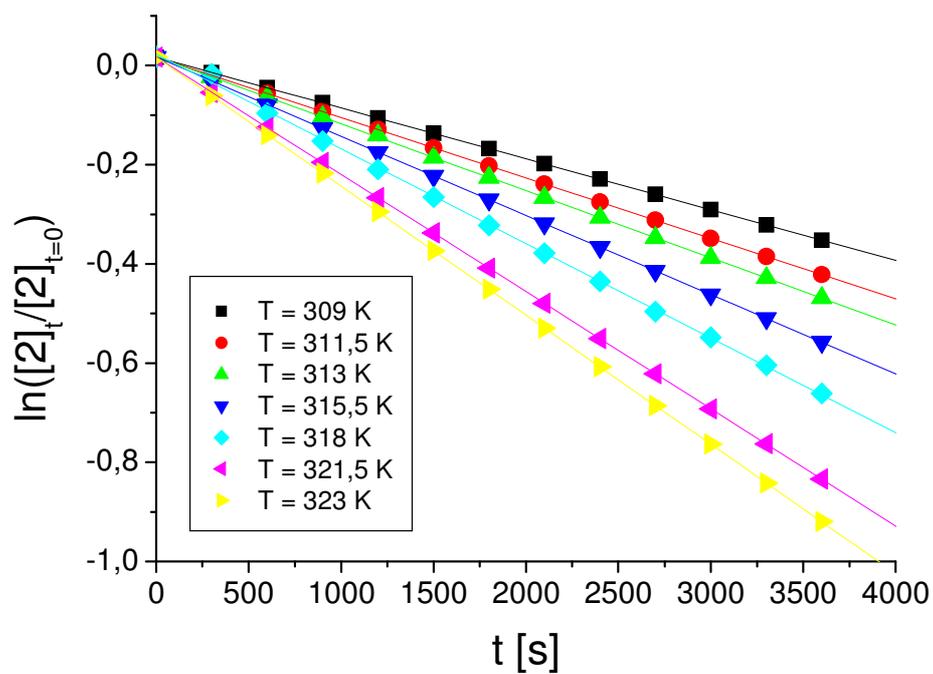


Abbildung 11. Kinetik (pseudo-)erster Ordnung von C_6F_6 und **2** bei verschiedenen Temperaturen.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

Tabelle 5. Die Geschwindigkeitskonstante k bei verschiedenen Temperaturen.^[a]

Temperatur [K]	k [10^{-4} l mol ⁻¹ s ⁻¹]	Δk [10^{-6} l mol ⁻¹ s ⁻¹]
308	1,0	1,3
310,5	1,2	1,6
313	1,3	1,0
315,5	1,6	2,1
318	1,9	0,5
321,5	2,4	0,5
323	2,6	4,2

^[a] $[C_6F_6] = 1 \text{ mol l}^{-1}$.

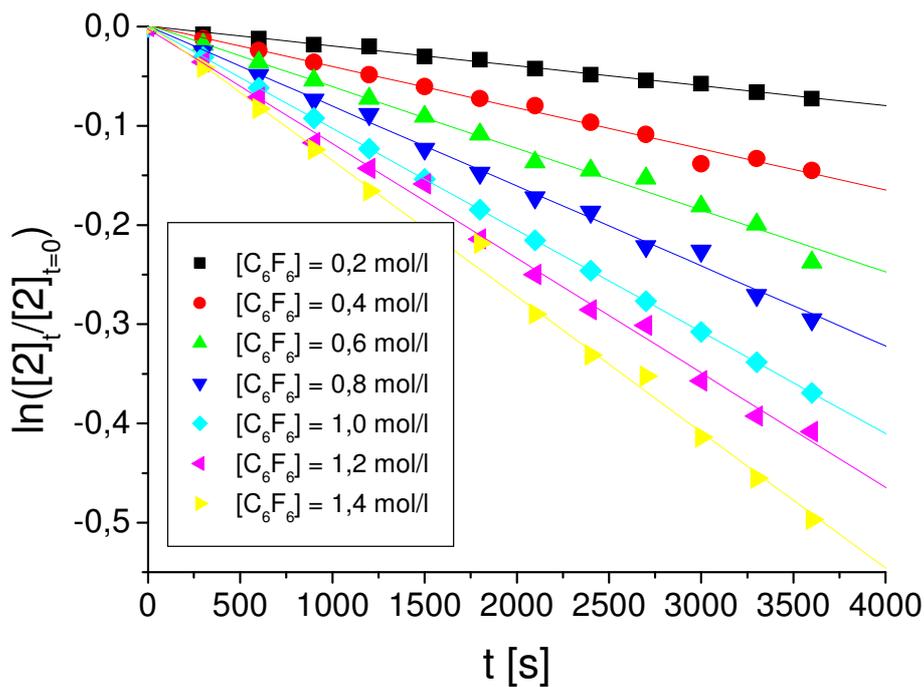


Abbildung 12. Konzentrationsabhängigkeit von k_{obs} bei $T=308 \text{ K}$.

Tabelle 6. k_{obs} bei verschiedenen Konzentrationen von C_6F_6 .^[a]

Konzentration [mol l ⁻¹]	k_{obs} [10^{-5} s ⁻¹]	Δk_{obs} [10^{-6} s ⁻¹]
0,2	2,0	0,4
0,4	4,1	1,3

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

0,6	6,2	1,7
0,8	8,1	1,6
1,0	10,0	1,3
1,2	12,0	2,2
1,4	14,0	2,5

^[a] T=308 K.

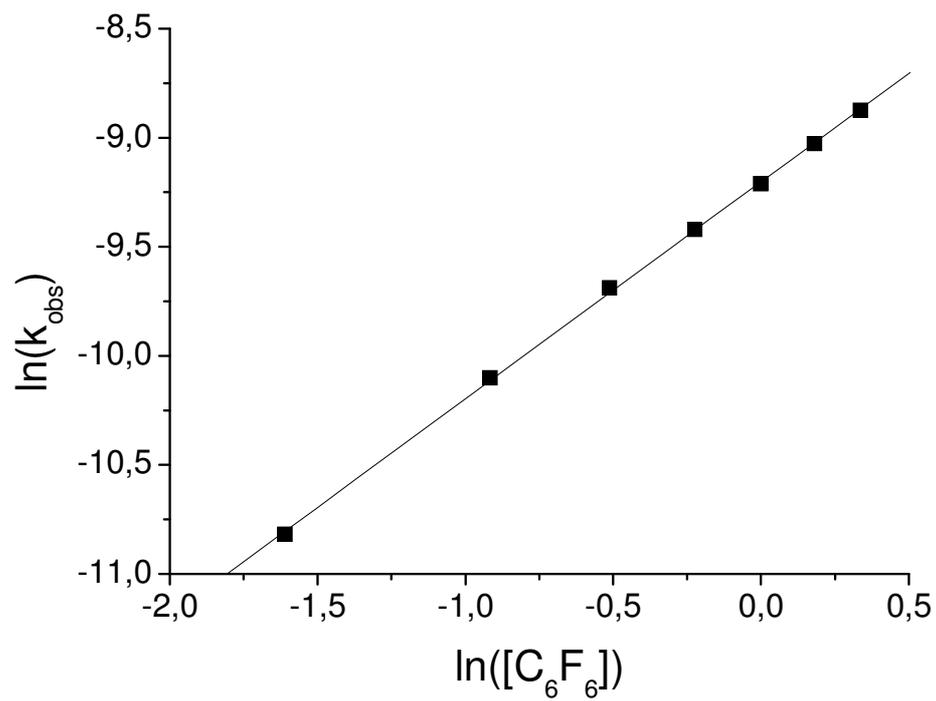


Abbildung 13. Bestimmung von β .

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

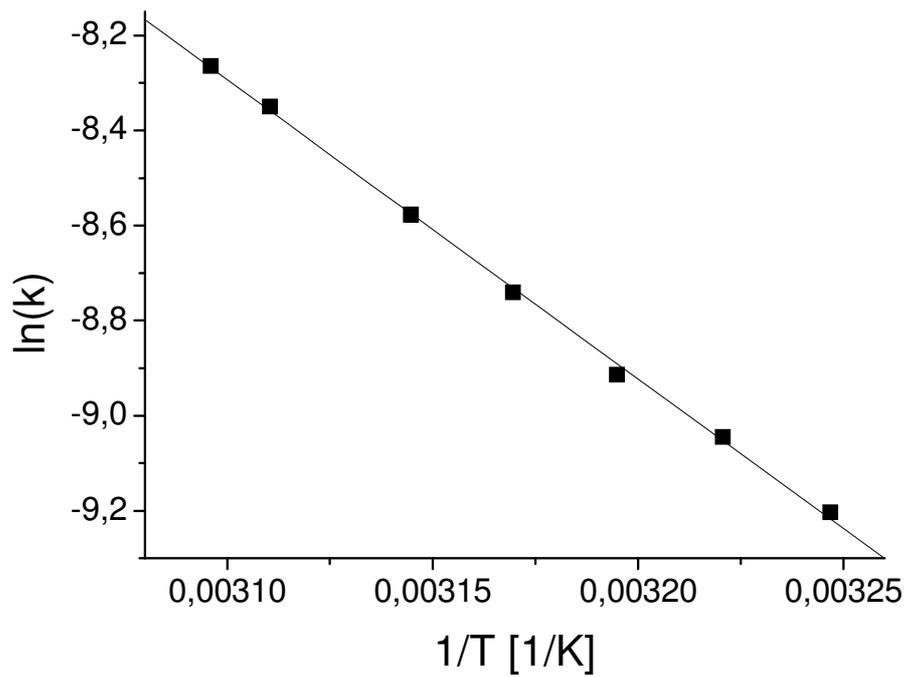


Abbildung 14. Auftragung nach Arrhenius.

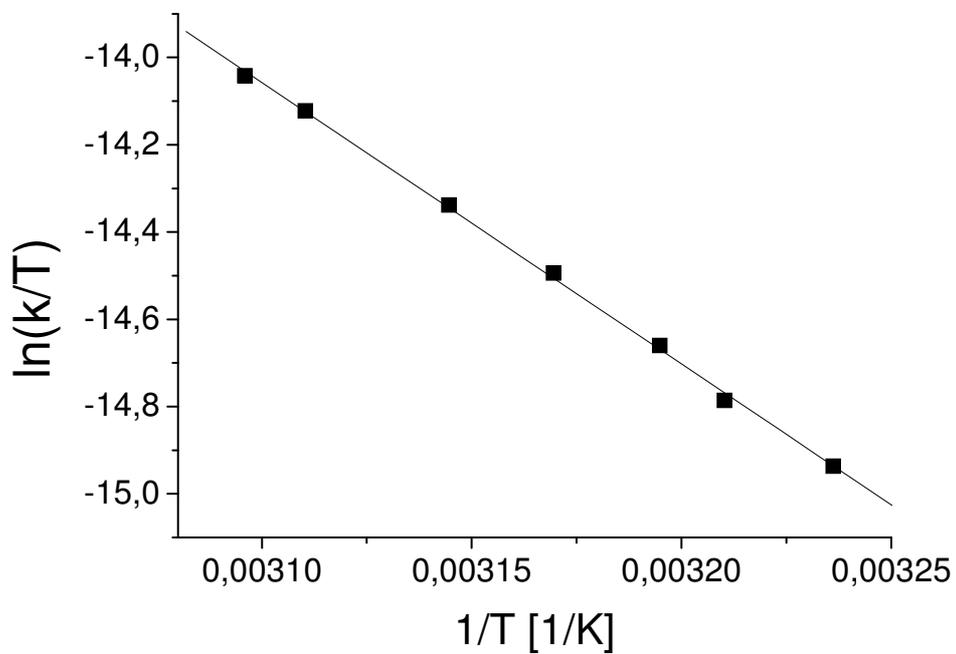


Abbildung 15. Auftragung nach Eyring.

c) Chlorpentafluorbenzol

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

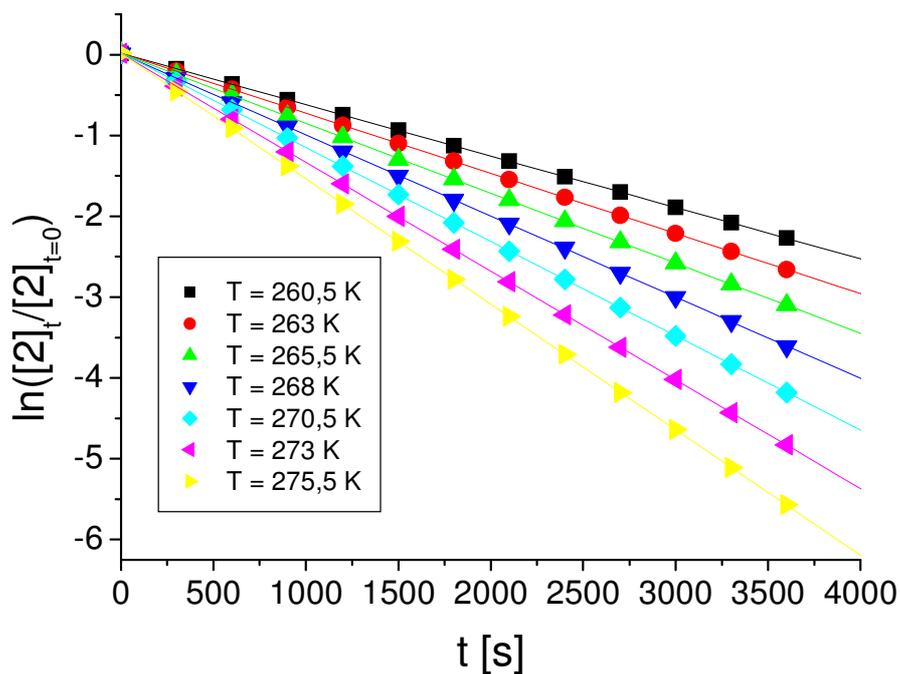


Abbildung 16. Kinetik (pseudo-)erster Ordnung von C_6F_5Cl und **2** bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 7. Die Geschwindigkeitskonstante k bei verschiedenen Temperaturen.^[a]

Temperatur [K]	$k [10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$\Delta k [10^{-6} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$
260,5	6,4	2,1
263	7,4	4,4
265,5	8,7	13,8
268	10,0	12,6
270,5	11,7	25,4
273	13,5	81,3
275,5	15,5	74,0

^[a] $[C_6F_5Cl]=1 \text{ mol l}^{-1}$.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

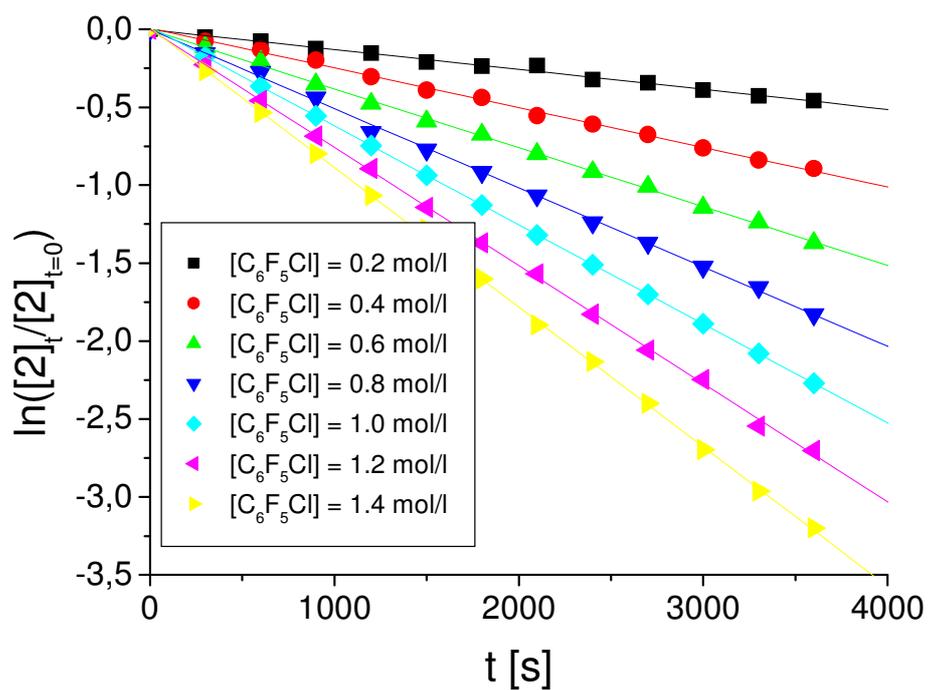


Abbildung 17. Konzentrationsabhängigkeit von k_{obs} bei $T=260,5 \text{ K}$.

Tabelle 8. k_{obs} bei verschiedenen Konzentrationen von C_6F_5Cl .^[a]

Konzentration [mol l^{-1}]	k_{obs} [10^{-4} s^{-1}]	Δk_{obs} [10^{-6} s^{-1}]
0,2	1,3	3,4
0,4	2,5	3,6
0,6	3,8	3,3
0,8	5,1	5,1
1,0	6,4	2,1
1,2	7,6	4,9
1,4	8,9	4,9

^[a] $T=260,5 \text{ K}$.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

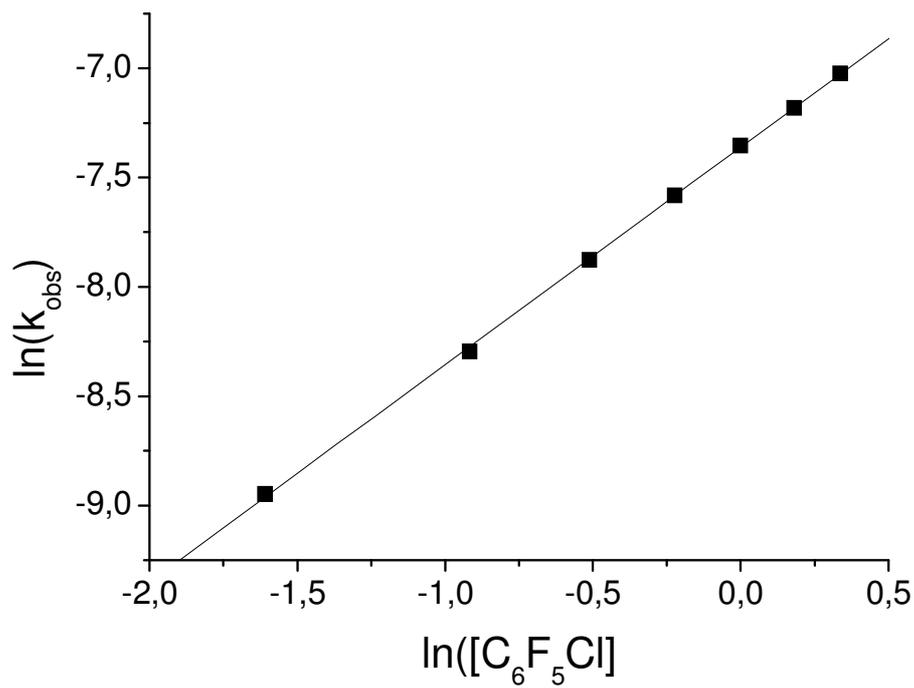


Abbildung 18. Bestimmung von β .

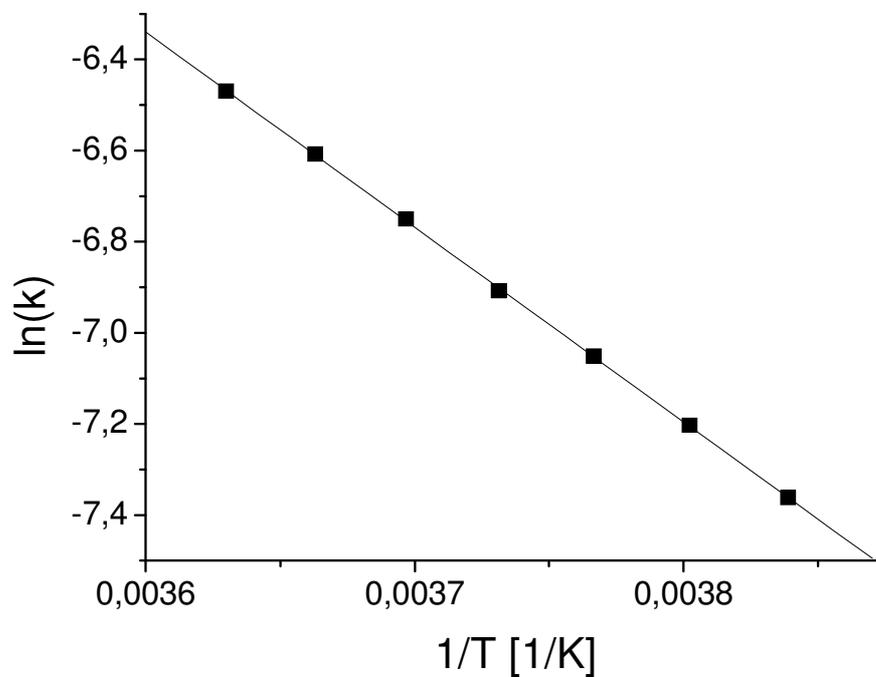


Abbildung 19. Auftragung nach Arrhenius.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

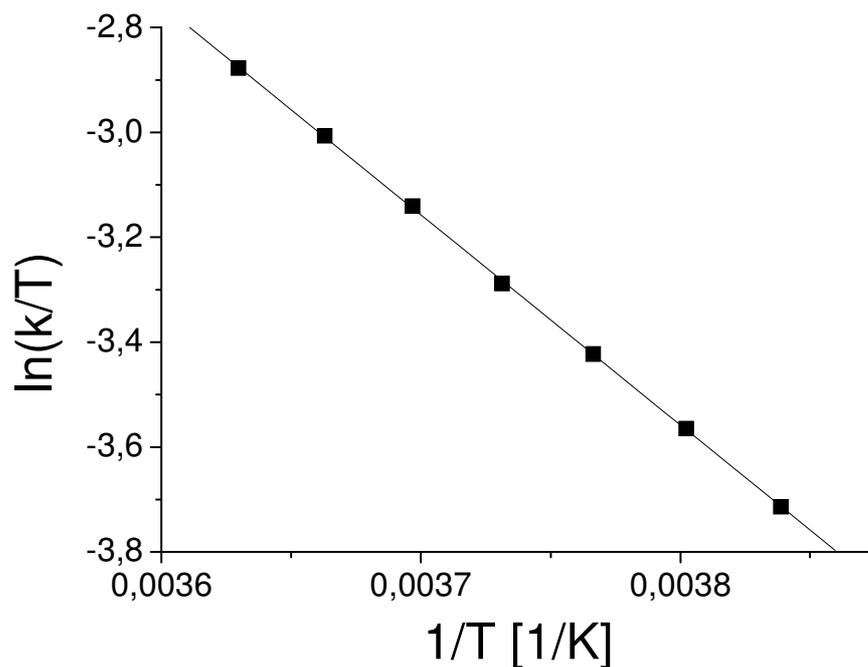


Abbildung 20. Auftragung nach Eyring.

d) Brompentafluorbenzol

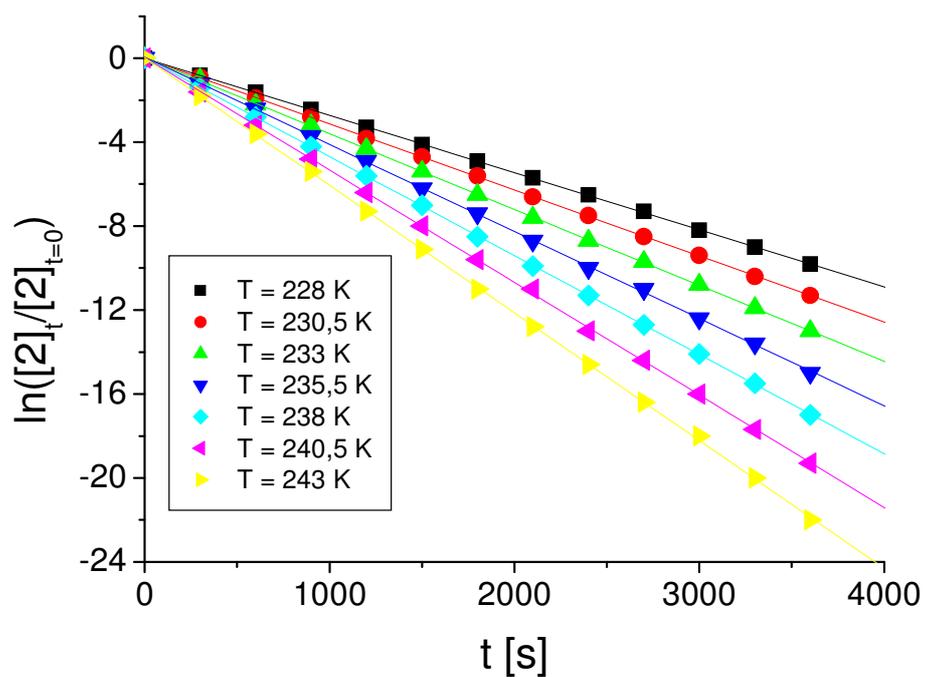


Abbildung 21. Kinetik (pseudo-)erster Ordnung von C_6F_5Br und **2** bei verschiedenen Temperaturen.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

Tabelle 9. Die Geschwindigkeitskonstante k bei verschiedenen Temperaturen.^[a]

Temperatur [K]	$k_{\text{obs}} [10^{-3} \text{ s}^{-1}]$	$\Delta k_{\text{obs}} [10^{-5} \text{ s}^{-1}]$
228	2,73	6,3
230,5	3,15	7,1
233	3,62	8,6
235,5	4,15	17,0
238	4,72	74,6
240,5	5,36	22,0
243	6,08	21,2

^[a] $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}] = 0,072 \text{ mol l}^{-1}$.

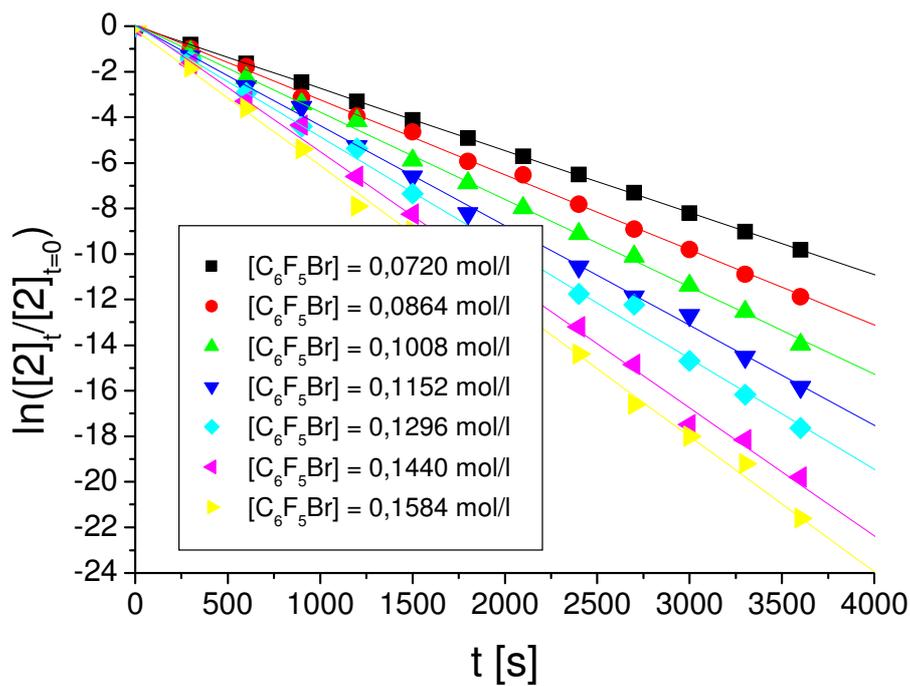


Abbildung 22. Konzentrationsabhängigkeit von k_{obs} bei $T=228 \text{ K}$.

Tabelle 10. k_{obs} bei verschiedenen Konzentrationen von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$.^[a]

Konzentration $[\text{mol l}^{-1}]$	$k_{\text{obs}} [10^{-3} \text{ s}^{-1}]$	$\Delta k_{\text{obs}} [10^{-5} \text{ s}^{-1}]$
0,072	2,7	6,3
0,0864	3,3	3,9

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

0,1008	3,8	4,0
0,1152	4,4	5,1
0,1296	4,9	9,2
0,144	5,6	10,0
0,1584	5,9	7,9

^[a] T=228 K.

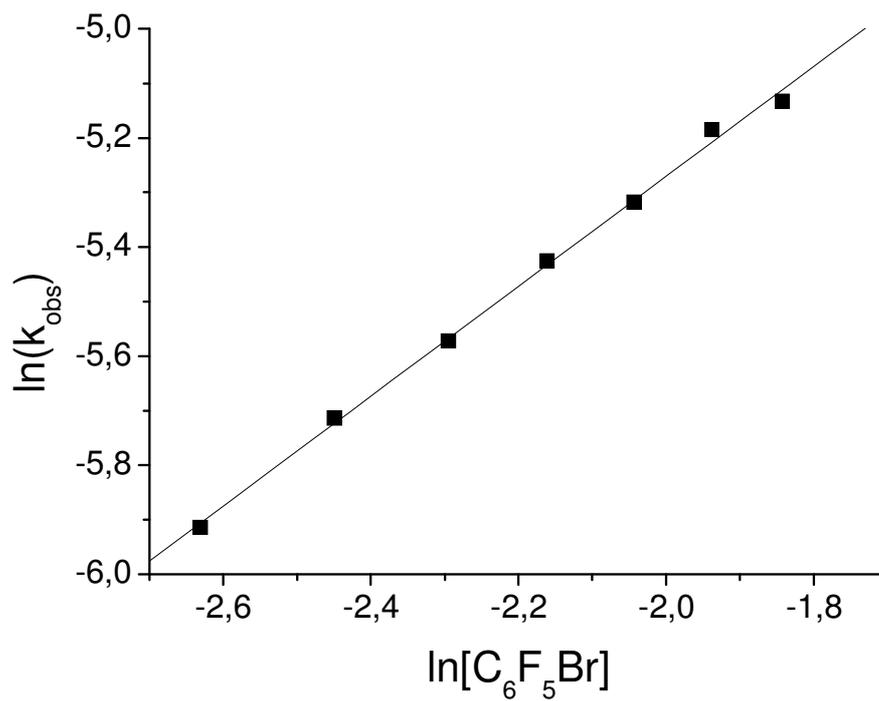


Abbildung 23. Bestimmung von β .

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

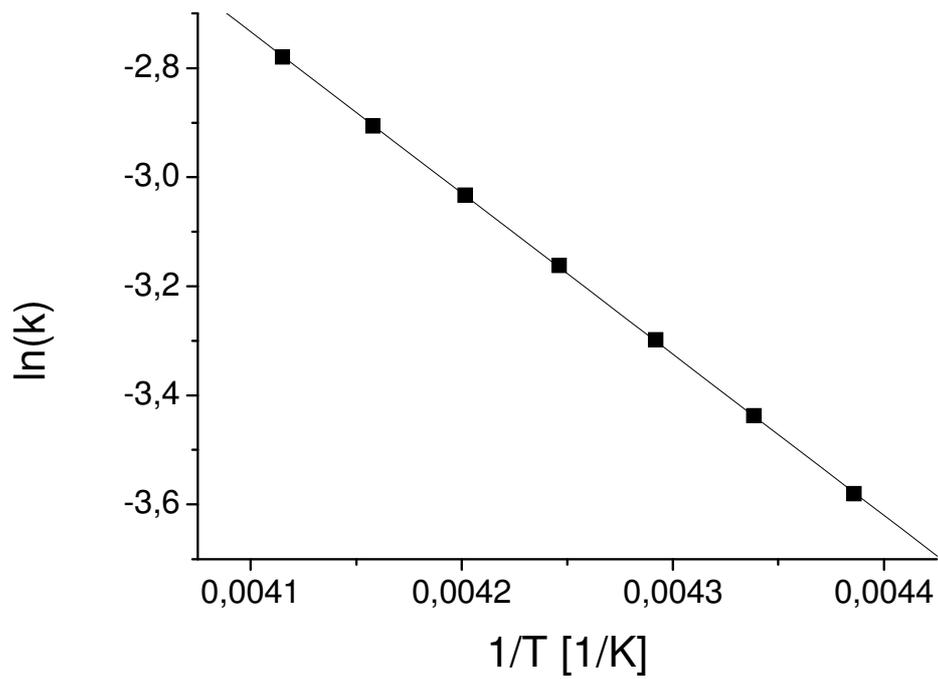


Abbildung 24. Auftragung nach Arrhenius.

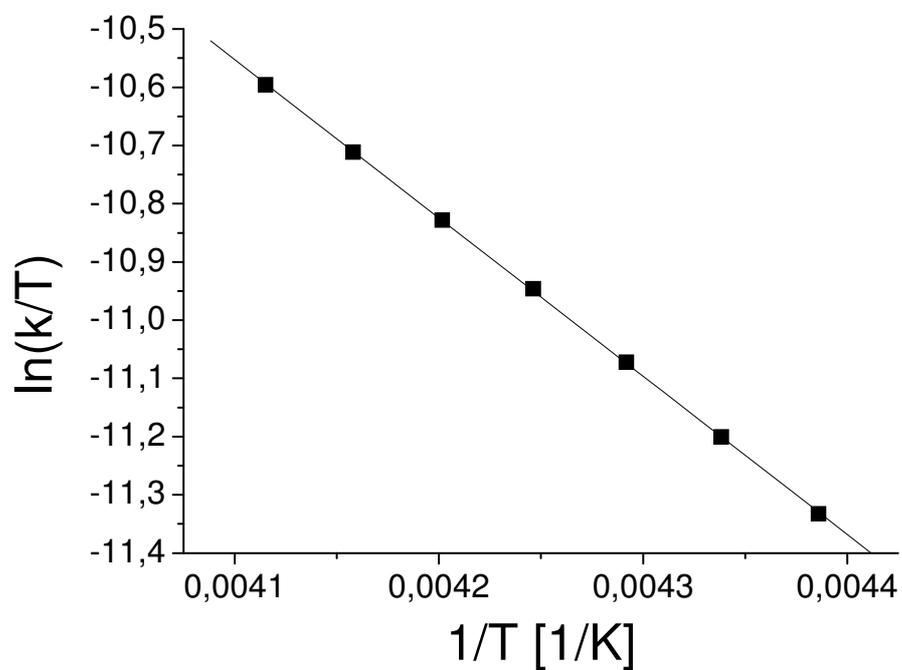


Abbildung 25. Auftragung nach Eyring.

e) Chlorbenzol

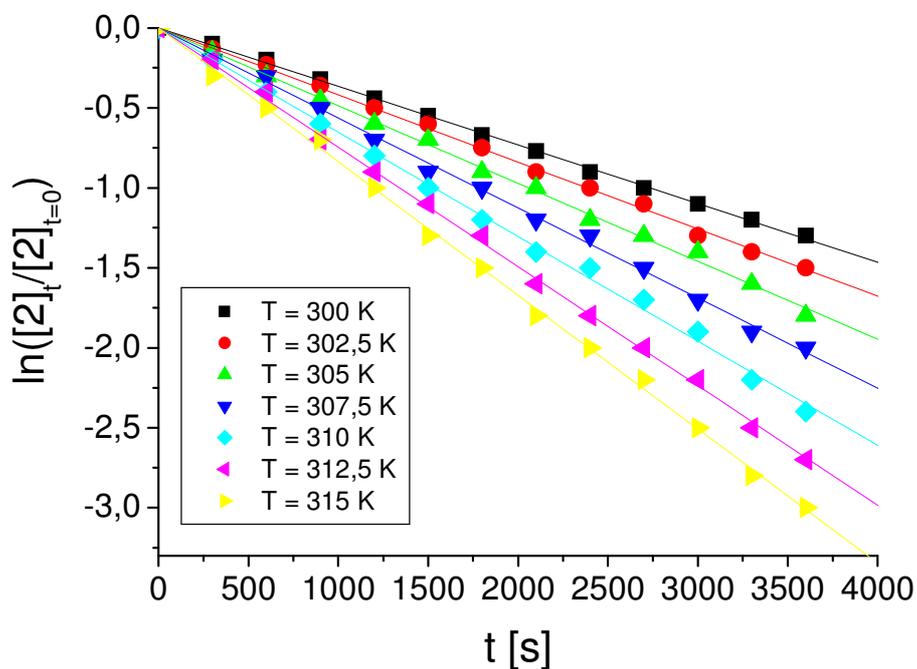


Abbildung 26. Kinetik (pseudo-)erster Ordnung von C_6H_5Cl und **2** bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 11. Die Geschwindigkeitskonstante k bei verschiedenen Temperaturen.^[a]

Temperatur [K]	$k [10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$\Delta k [10^{-6} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$
300	3,7	1,5
302,5	4,2	2,7
305	4,8	3,7
307,5	5,6	4,2
310	6,5	5,2
312,5	7,5	3,8
315	8,4	4,5

^[a] $[C_6H_5Cl]=1 \text{ mol l}^{-1}$.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

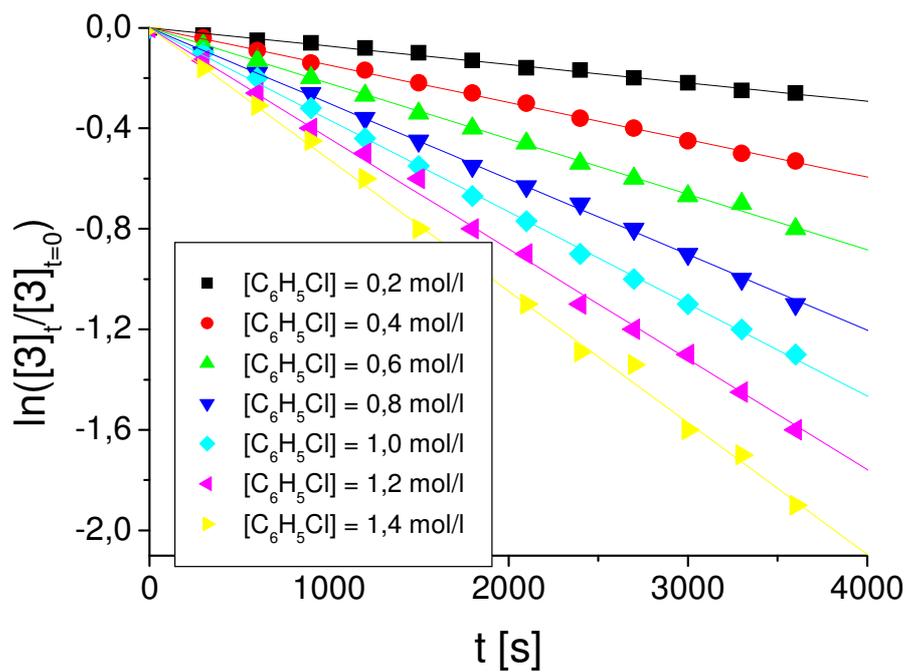


Abbildung 27. Konzentrationsabhängigkeit von k_{obs} bei $T=300$ K.

Tabelle 12. k_{obs} bei verschiedenen Konzentrationen von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.^[a]

Konzentration [mol l^{-1}]	k_{obs} [10^{-4} s^{-1}]	Δk_{obs} [10^{-6} s^{-1}]
0,2	0,73	0,8
0,4	1,5	0,8
0,6	2,2	1,3
0,8	3,0	1,3
1,0	3,7	1,5
1,2	4,40	3,3
1,4	5,2	4,3

^[a] $T=300$ K.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

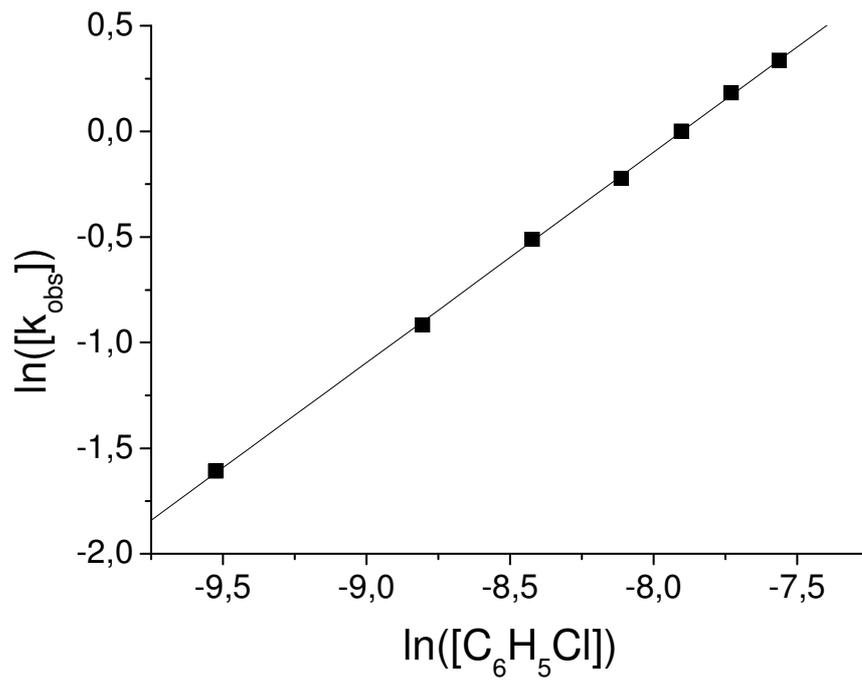


Abbildung 28. Bestimmung von β .

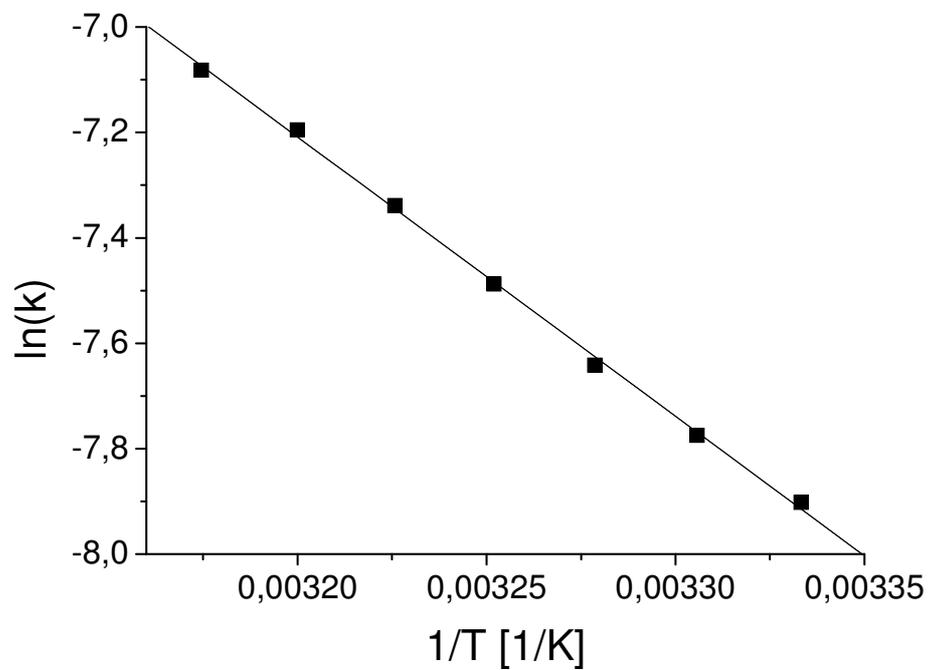


Abbildung 29. Auftragung nach Arrhenius.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

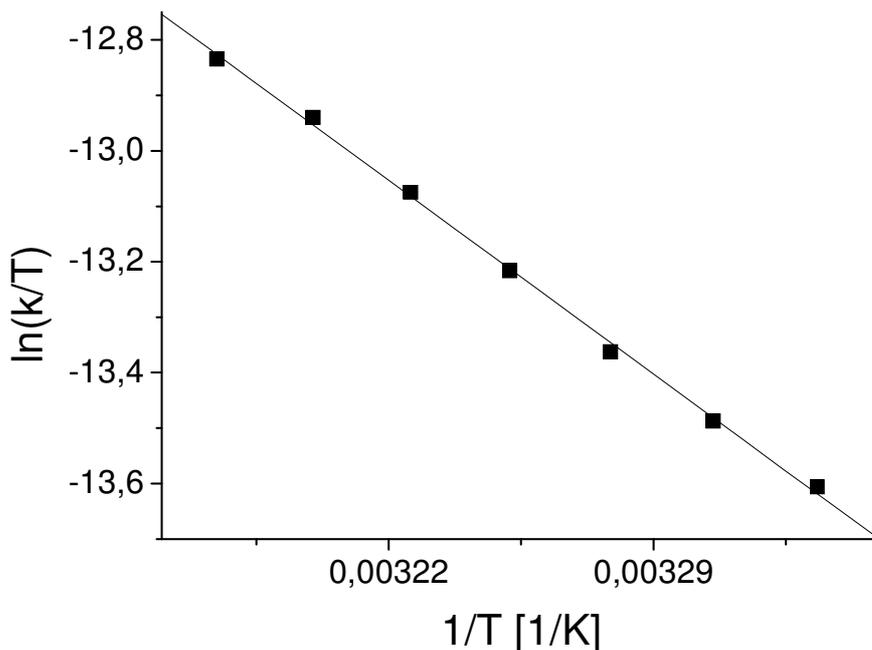


Abbildung 30. Auftragung nach Eyring.

Tabelle 13. Zusammenfassung der bestimmten Aktivierungsparameter.

Halogenid	β	$E_a \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$\Delta H^\ddagger \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$\Delta S^\ddagger \left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right]$
CH_2Cl_2	$1,01 \pm 0,01$	$45,5 \pm 0,3$	$42,9 \pm 0,3$	-155 ± 1
C_6F_6	$0,99 \pm 0,01$	$52,3 \pm 0,8$	$49,7 \pm 0,8$	-161 ± 3
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$	$0,99 \pm 0,01$	$35,5 \pm 0,2$	$33,3 \pm 0,2$	$-177,4 \pm 0,6$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$	$1,01 \pm 0,02$	$25,5 \pm 0,1$	$22,6 \pm 0,1$	$-193,0 \pm 0,3$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$0,99 \pm 0,01$	$44,0 \pm 0,7$	$41,5 \pm 0,7$	-171 ± 2

Alle Chemikalien und Stammlösungen wurden unter einer Inertgasatmosphäre hergestellt und gehandhabt (MBraun Unilab Handschuhbox, N_2 -Atmosphäre, $<0,1$ ppm O_2 , $<0,1$ ppm H_2O).

Lösungsmittel wurden vor der Benutzung über Na/Benzophenon getrocknet und unter Argon abdestilliert.

NMR Spektren wurden auf einem Bruker ARX 250 und einem Varian UNITY INOVA 400 Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm relativ zum Restprotonensignal der deuterierten Lösungsmittel angegeben.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

Deuterierte Lösungsmittel wurden von Cambridge Isotope Laboratories bezogen und vor der Benutzung entgast und über CaH_2 destilliert.

Elementaranalysen (CHN) wurden unter Benutzung eines Vario EL III Gerätes ausgeführt.

Um die Temperaturabhängigkeit von k (CH_2Cl_2 , C_6F_6 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) oder k_{obs} ($\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$) zu bestimmen, wurden folgende Stammlösungen in THF hergestellt: 0,05 M Triphenylphosphanoxid (Standard, **SL1**), 0,05 M $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (**SL2**), 0,05 M **1** (**SL3**) und 5 M CH_2Cl_2 , C_6F_6 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ oder 0,36 M $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (**SL4**).

Ein NMR-Rohr wurde mit 0,1 ml **SL1**, 0,1 ml **SL2** and 0,2 ml **SL3** befüllt. Mit diesem Rohr wurde die Konzentration [**2**] bei $t=0$ bei der zugehörigen Temperatur bestimmt. Danach wurde das NMR-Rohr mit flüssigem Stickstoff abgekühlt, 0,1 ml **SL4** wurden zugegeben und die Messung gestartet. Eine Messung beinhaltete die Bestimmung des ^{31}P -NMR-Signales von **2** alle 5 Minuten für die Dauer von 60 min bei sieben verschiedenen Temperaturen. Das Produkt der Reaktion präzipitierte während dieses Vorganges.

Die Bestimmung der Reaktionsordnung im Hinblick auf das eingesetzte Halogenid wurde bei der niedrigsten der oben genannten sieben Temperaturen durchgeführt. Dafür wurden neue Stammlösungen in THF hergestellt: 1 M CH_2Cl_2 , C_6F_6 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ oder 0,432 M $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (**SL5**), 2 M CH_2Cl_2 , C_6F_6 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ oder 0,504 M $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (**SL6**), 3 M CH_2Cl_2 , C_6F_6 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ oder 0,576 M $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (**SL7**), 4 M CH_2Cl_2 , C_6F_6 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ oder 0,648 M $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (**SL8**), 6 M CH_2Cl_2 , C_6F_6 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ oder 0,72 M $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (**SL9**) und 7 M CH_2Cl_2 , C_6F_6 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ oder 0,792 M $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (**SL10**). Dabei war die Messung dieselbe wie oben, nur dass **SL4** durch **SL5** bis **SL10** ersetzt wurde.

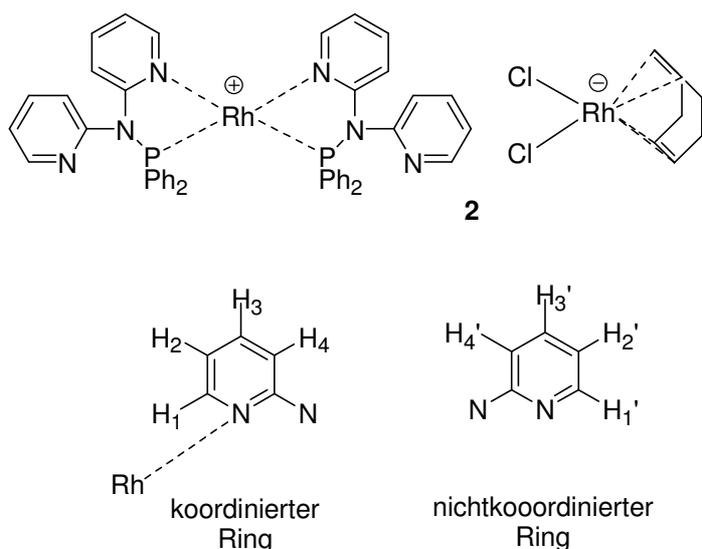
Die Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ konnte nicht mit dem gleichen Überschuss an Halogenid verfolgt werden, da sie zu schnell ablief.

1.3.2 Synthese der Komplexverbindungen

Synthese von **2**

0,25 mmol (123 mg) $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ wurden in 2 ml THF gelöst. 0,5 mmol (178 mg) **1** wurden ebenso in 2 ml THF gelöst. Die Lösung von **1** wurde in die Lösung von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ überführt (Kanüle) und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der entstandene orange Feststoff mit Hexan gewaschen um Reste von COD zu entfernen. Ausbeute: 268 mg, 98%.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene



$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta=8,44$ (m, H_1), 8,18 (m, H_1'), 7,77 (m, H_3), 7,49 (m, H_3'), 7,27 (m, H_m, Ph), 7,20 (m, H_p, Ph), 7,18 (m, H_2), 7,08 (m, H_2'), 6,96 (m, H_o, Ph), 6,71 (d, $^1J(^1\text{H}, ^1\text{H})=7,6$ Hz, H_4'), 6,58 (d, $^1J(^1\text{H}, ^1\text{H})=8,0$ Hz, H_4), 4,09 (m, $\text{H}_{\text{CH}, \text{cod}}$), 2,34 (m, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{endo}}$), 1,58 (m, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{exo}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta=162,2$ (m, C_q , koordinierter Ring), 153,0 (s, C_q , nichtkoordinierter Ring), 150,4 (s, C_1'), 150,2 (s, C_1), 140,5 (s, C_3), 139,5 (s, C_3'), 133,5 (s, C_m, Ph), 131,3 (s, C_p, Ph), 130,5 (m, C_q, Ph), 128,7 (s, C_o, Ph), 123,7 (s, C_2'), 123,4 (s, C_4'), 118,9 (s, C_2), 113,7 (s, C_4), 77,4 (br, $\text{C}_{\text{CH}, \text{cod}}$), 31,9 (s, $\text{C}_{\text{CH}_2, \text{cod}}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta=126,7$ (d, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})=174,6$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 233 K): $\delta=126,6$ (dd, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})=173,1$ Hz, $^2J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})=47,8$ Hz) ppm.

Elementaranalyse von $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{P}_2\text{Rh}_2$ gefunden (berechnet): C 57,30 (57,00), H 4,57 (4,42), N 7,54 (7,67).

Synthese von **3**

0,5 mmol (592 mg) $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{B}(\text{Ar}_F)_4]$ wurden in 4 ml THF gelöst. 1 mmol (356 mg) **1** wurden ebenso in 4 ml THF gelöst. Die Lösung von **1** wurde in die Lösung von $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{B}(\text{Ar}_F)_4]$ überführt (Kanüle) und die Mischung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde in Hochvakuum entfernt und der entstandene gelbe Feststoff mit Hexan gewaschen um restliches COD zu entfernen. Ausbeute: 825 mg, 98%.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta=8,44$ (m, H_1), 8,18 (m, H_1'), 7,77 (m, H_3), 7,75 (s, H_o , $\text{B}(\text{ArF})_4$), 7,57 (H_p , $\text{B}(\text{ArF})_4$), 7,49 (m, H_3'), 7,27 (m, H_m , Ph), 7,20 (m, H_p , Ph), 7,18 (m, H_2), 7,08 (m, H_2'), 6,96 (m, H_o , Ph), 6,71 (d, $^1J(^1\text{H}, ^1\text{H})=7,6$ Hz, H_4'), 6,58 (d, $^1J(^1\text{H}, ^1\text{H})=8,0$ Hz, H_4) ppm.

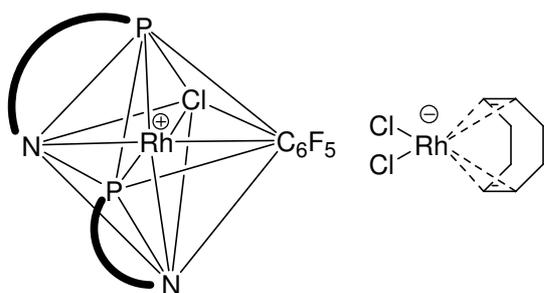
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta=162,5$ (m, C_q , C-B, $\text{B}(\text{ArF})_4$) 162,2 (m, C_q , koordinierter Ring), 153,0 (s, C_q , nichtkoordinierter Ring), 150,4 (s, C_1'), 150,2 (s, C_1), 140,5 (s, C_3), 139,5 (s, C_3'), 135,2 (s, C_o , $\text{B}(\text{ArF})_4$) 133,5 (s, C_m , Ph), 131,3 (s, C_p , Ph), 130,5 (m, C_q , Ph), 129,5 (m, C_m , $\text{B}(\text{ArF})_4$), 127,1 (d, CF_3), 128,7 (s, C_o , Ph), 123,7 (s, C_2'), 123,4 (s, C_4'), 118,9 (s, C_2), 117,8 (s, C_p , $\text{B}(\text{ArF})_4$), 113,7 (s, C_4) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta=126,7$ (d, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})=174,6$ Hz) ppm.

Elementaranalyse von $\text{C}_{76}\text{H}_{48}\text{BF}_{24}\text{N}_6\text{P}_2\text{Rh}$ gefunden (berechnet): C 54,44 (53,66), H 3,60 (2,89), N 4,98 (5,01).

Synthese des Produkts der oxidativen Addition von Chlorpentafluorbenzol an **2**

0,25 mmol (274 mg) **2** wurden in THF suspendiert. Dazu wurden 0,25 mmol (51 mg, 0,033 ml) Chlorpentafluorbenzol gegeben. Die Mischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Diese Prozedur lieferte das Produkt der oxidativen Addition als gelbes Pulver. Ausbeute: 312 mg, 96%.



Die beiden P,N-Liganden werden in dieser Reaktion chemisch inäquivalent, so dass sich die Anzahl der Signale im Aromatenbereich verdoppelt. Diese Verdoppelung der Signale entspricht einer cis-Addition von Chlorpentafluorbenzol an das Kation von **2**.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta=9,63$ (m, H_1), 9,53 (m, H_1), 8,63 (m, H_1'), 8,31 (m, H_1'), 8,19 (m, H_3), 8,15 (m, H_3), 7,95 (m, H_3'), 7,86 (m, H_3'), 7,71 (m, H_2), 7,69 (m, H_2), 7,43–7,31 (m, H_m , Ph), 7,15–7,13 (m, H_2'), 6,93–6,89 (m, H_o , Ph), 6,54–6,17 (m, H_4'), 6,53–6,49 (m, H_p , Ph), 6,33 (m, H_4), 6,20 (m, H_4), 4,09 (m, $\text{H}_{\text{CH, cod}}$), 2,34 (m, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{endo}}$), 1,58 (m, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{exo}}$) ppm.

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta=161,8$ (m, C_q , koordinierter Ring), 160,6 (m, C_q , koordinierter Ring), 152,0 (m, C_q , nichtkoordinierter Ring), 151,7 (m, C_q , nichtkoordinierter Ring), 150,5 (s, $\text{C}_{1'}$), 149,9 (s, $\text{C}_{1'}$), 149,7 (s, C_1), 148,9 (s, C_1), 148,1 (s, C_3), 147,6 (s, C_3), 147,0 (s, $\text{C}_{3'}$), 146,7 (s, $\text{C}_{3'}$), 142,9 (m, C_p , Ph), 141,7 (s, C_q , Ph), 141,3 (s, C_q , Ph), 140,5 (m, C_p , Ph), 139,5 (m, C_p , Ph), 138,8 (m, C_o , Ph), 135,8 (m, C_p , F), 133,7 (m, C_q , F), 133,2 (m, C_o , m, Ph), 131,8 (m, C_m , Ph), 129,6 (m, C_o , F), 127,3 (m, C_m , F), 126,2 (s, C_2'), 125,4 (s, C_2'), 125,0 (s, C_4'), 124,3 (s, C_4'), 123,6 (s, C_2), 120,6 (s, C_2), 119,3 (s, C_4), 118,8 (s, C_4), 76,8 (d, $\text{C}_{\text{CH, cod}}$), 31,4 (s, $\text{C}_{\text{CH}_2, \text{cod}}$).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta=100,7$ (dd, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})=122,5$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})=17,7$ Hz), 93,6 (dd, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})=122,5$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})=17,7$ Hz) ppm.

Elementaranalyse von $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{Cl}_3\text{F}_5\text{N}_6\text{P}_2\text{Rh}_2$ gefunden (berechnet): C 53,46 (53,66), H 3,98 (3,73), N 6,56 (6,47).

1.3.3 Katalytische Studien zur Direktarylierung

Allgemeine Anmerkungen

Alle Chemikalien und Stammlösungen wurden unter einer Inertgasatmosphäre hergestellt und gehandhabt (MBraun Unilab Handschuhbox, N_2 Atmosphäre, $<0,1$ ppm O_2 , $<0,1$ ppm H_2O).

Lösungsmittel wurden vor der Benutzung über Na/Benzophenon getrocknet und unter Argon abdestilliert.

NMR Spektren wurden auf einem Bruker ARX 250 und einem Varian UNITY INOVA 400 Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm relativ zum Restprotonensignal der deuterierten Lösungsmittel angegeben. Deuterierte Lösungsmittel wurden von Cambridge Isotope Laboratories bezogen und vor der Benutzung entgast und über CaH_2 destilliert.

Elementaranalysen (CHN) wurden unter Benutzung eines Vario EL III Gerätes ausgeführt.

Gaschromatographische Analysen (GC) wurden mit einem Agilent 6890N Gas Chromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID) und einer Agilent 19091J-413 FS Kapillarsäule mit Dodekan als internem Standard durchgeführt.

Katalytische Reaktionen wurden in mit Teflonschraubverschluss versiegelbaren Druckrohren durchgeführt.

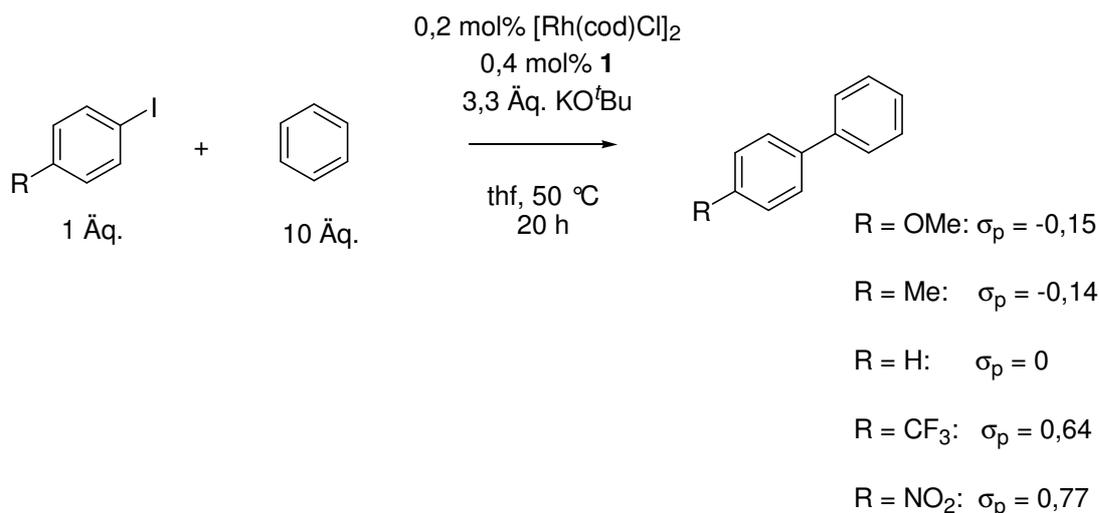
1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

Katalyseprotokoll

Folgende Stammlösungen wurden hergestellt: 0,005 M $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (**SL1a**), 0,05 M $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (**SL1b**), 0,25 M $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (**SL1c**), 0,5 M $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (**SL1d**), 0,005 M $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{B}(\text{Ar}_F)_4]$ (**SL2a**), 0,05 M $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{B}(\text{Ar}_F)_4]$ (**SL2b**), 0,00125 M **4** (**SL3a**), 0,0125 M **4** (**SL3b**) and 0,01 M **1** (**SL4a**), 0,1 M **1** (**SL4b**), 0,5 M **1** (**SL4c**) and 1 M **1** (**SL4d**); von allen Arylhalogeniden wurden 1 M Stammlösungen in THF hergestellt.

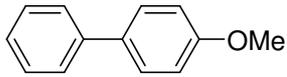
Ein Druckrohr wurde mit 3,3 mmol (339 mg) KO^tBu , 0,2 ml **SL1** or **SL2** und 0,2 ml der zugehörigen **SL4** oder 0,4 ml **SL3**, 1 ml der Arylhalogenidlösung und 10 mmol (0,78 g, 0,89 ml) Benzol befüllt. Die Mischung wurde bei 70 °C für 24 h gerührt. Danach wurden 5 ml Wasser, Dodekan (91 μl , 0,4 mmol) und 6 ml Diethylether zum Ausschütteln zugesetzt. Der Umsatz wurde mittels GC bestimmt.

Hammett-Korrelation

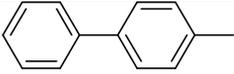
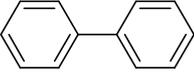
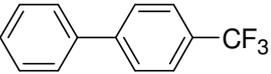
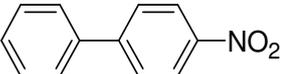


Schema 4. Katalytische Versuche zur Erstellung einer Hammett-Auftragung.

Tabelle 14. Ergebnisse der katalytischen Experimente zur Erstellung einer Hammett-Auftragung.^{98,99}

Produkt	σ_p	GC-Umsatz (%)
	-0,15	29
	-0,14	28

1. Direktarylierung nichtaktivierter Arene

		
	0	35
	0,64	80
	0,77	99

$$\ln\left(\frac{k}{k_H}\right) = \sigma_p \cdot \rho \Rightarrow \rho = 1,33 \pm 0,02$$

2. Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)

2.1 Einleitung

Metallnanopartikel zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Bulkmaterialien oder einzelnen, isolierten Atomen verschiedene Eigenschaften.^{100,101} Die sehr hohe Oberfläche pro Volumeneinheit von Nanopartikeln macht diese zu idealen Kandidaten für die Katalyse.¹⁰² Die palladiumkatalysierte Heck-^{103,104,105} und Suzuki-^{106,107,108} Reaktion (hohle Kobaltnanokugeln können diese Reaktionen ebenso katalysieren¹⁰⁹) zwischen Arylhalogeniden und Alkenen bzw. Boronsäuren sind weit verbreitete Werkzeuge für Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen in der organischen Synthese. Heute können diese Reaktionen durch wieder verwendbare Palladiumnanopartikel in organischen Lösungsmitteln oder in Wasser katalysiert werden.^{110,111,112} Die Handhabung solcher Partikel gestaltet sich immer dann schwierig, wenn kein geeignetes Trägersystem zur Verfügung steht. Ein solches Trägersystem sollte in der Lage sein, die Abtrennung der Partikel aus der Reaktionsmischung z.B. durch Filtration zu ermöglichen. Es sollte ebenso leicht handhabbar und stabil sein und außerdem eine Koagulation der Nanopartikel verhindern. Für eine Wiederverwendung der Katalysatorpartikel müssen diese den katalytisch verwendeten Reaktionsbedingungen gegenüber inert sein. Des Weiteren sollten keine zusätzlichen Stabilisatoren verwendet werden, die die Oberfläche der Partikel blockieren oder verändern könnten. Auch würden die Stabilisatormoleküle höchstwahrscheinlich bei der Aufarbeitung der Katalyseprodukte entfernt werden. Auch sollte das Trägersystem während des Prozesses des Katalysatorrecyclings stabil bleiben. Ein wieder verwendbares Katalysatorsystem, welches auf Nanopartikeln basiert, hat somit wichtige Voraussetzungen, welche der Träger erfüllen muss, um erfolgreich ein Recycling des Katalysators zu ermöglichen. Auf dem Weg zu heterogenen Katalysatorsystemen für verschiedene Anwendungen wurden schon unterschiedlichste Feststoffe als Trägermaterialien verwendet, z.B. Aktivkohle,¹¹³ mesoporöses Silica,¹¹⁴ anorganische Oxide,¹¹⁵ Molekularsiebe,¹¹⁶ Polymere,¹¹⁷ Kapseln¹¹⁸ und basische Metallphosphate (Apatite).¹¹⁹ Im Allgemeinen sind Systeme, die in wässrigen Lösungen und unter milden Bedingungen arbeiten

2. Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)

vorteilhaft, um die negativen Auswirkungen von organischen Lösungsmitteln auf die Umwelt zu minimieren.¹²⁰

2.2 Ergebnisse und Diskussion

Aktuelle Arbeiten haben gezeigt, dass Palladiumnanopartikel exzellente Ausbeuten in einer Reihe von katalytischen Reaktionen liefern können.^{121,122,123,124,125} Ein großes Problem ist hierbei das Auslaugen (Leaching) von Palladium aus den Partikeln während des Katalysezyklus.^{126,127,128} Neuere Arbeiten geben Hinweise, dass Metallionen katalytisch aktive Spezies in der Heck-Reaktion bei erhöhten Temperaturen darstellen (Diskussion in Lit.^{124,126,127,128}). Speziell höhere Temperaturen könnten zu einem teilweisen Auflösen der Nanopartikel führen. Deshalb stellt die Partikelstabilität ein großes Problem für solche Reaktionen dar.¹²⁹ Kürzlich konnte gezeigt werden, dass definierte Gold-, Platin- und Palladiumnanopartikel in sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)¹³⁰ generiert und als Katalysatoren verwendet werden können.^{131,132,133,134,135} Abbildung 31 zeigt die Struktur der sphärischen Elektrolytbürsten (SPB) auf schematische Weise: Lange Polyelektrolytketten mit quartären Ammoniumgruppen sind chemisch auf kolloidale Polymerpartikel mit einem Durchmesser von ca. 100 nm aufgepfropft.

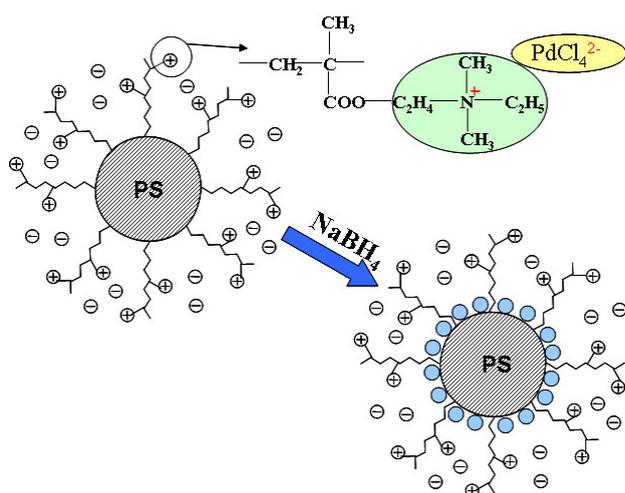


Abbildung 31. Schematische Darstellung der sphärischen Polyelektrolyte, welche als Trägersystem Verwendung finden und der Verbundpartikel Pd@SPB. Lange Ketten von Poly((2-methylpropenyloxyethyl)trimethylammoniumchlorid) sind auf Polystyrolkerne mit ca. 100 nm Durchmesser aufgepfropft. Tetrachloropalladat-Ionen werden als Gegenionen eingeführt und anschließend durch Natriumborhydrid in wässriger Lösung reduziert. Dies führt zu

2. Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)

Palladiumnanopartikeln mit einer Größe von $2,6 \pm 0,5$ nm, welche auf der Oberfläche der Trägerpartikel immobilisiert sind.

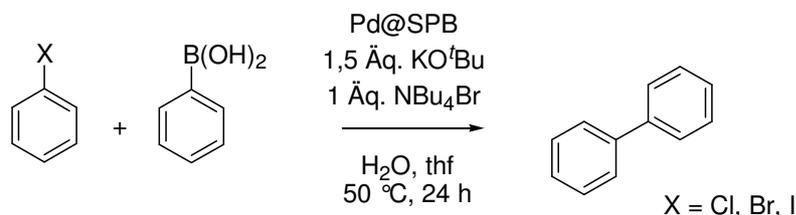
Die aufgepfropfte Schicht von Polyelektrolytketten auf der Polystyroloberfläche ist sehr dicht, d.h. die Konturlänge L_c der Ketten ist viel höher als ihr mittlerer Abstand voneinander auf der Oberfläche der Trägerpartikel. Auf diese Weise entsteht ein System aus stark miteinander in Wechselwirkung tretenden Ketten auf einer gekrümmten Oberfläche.^{130,136} Die Gegenionen, welche die Ladung der Polyelektrolytketten neutralisieren, befinden sich fast alle in der Polyelektrolytschicht.¹³⁰ Metallionen, wie Tetrachloropalladat, können so immobilisiert und zu definierten Nanopartikeln reduziert werden.^{131,132,133,135} Aufnahmen mit cryo-TEM (TEM=transmission electron microscopy) zeigen, dass die Metallpartikel sich nahe der Oberfläche des Polystyrolkerns befinden (Abbildung 31, Lit.^{132,135}). Die Verbundpartikel, welche aus kolloidalem Träger und Metallnanopartikeln bestehen, sind hochstabil und eignen sich für katalytische Anwendungen.¹³³ Es wurde gezeigt, dass Platinnanopartikel immobilisiert auf SPB für die Hydrierung von Butyraldehyd mindestens zehnmal ohne beobachtbaren Verlust der Aktivität wieder verwendet werden können.¹³³ Nanopartikel, die auf diese Weise hergestellt werden, sind nicht durch Oberflächengruppen oder andere Moleküle stabilisiert. Kolloidale Stabilität wird hier nur durch die Trägerpartikel und Wasser vermittelt, so entstehen „nackte“ Palladiumnanopartikel, deren Reaktivität nicht durch chemisch stark gebundene Gruppen an ihrer Oberfläche behindert wird.

In der vorliegenden Untersuchung wird gezeigt, dass Palladiumnanopartikel immobilisiert auf sphärischen Polyelektrolytbürsten (Sphärischen PolyelektrolytBürsten=SPB) ein Verbundsystem darstellen, welches als effizienter Katalysator für die Suzuki- und die Heckreaktion verwendet werden kann. Es wird gezeigt, dass beide Reaktionen unter milden Bedingungen durchgeführt werden können (wässrige Lösung; Suzukireaktion: 50 °C; Heckreaktion: 70 °C). Speziell wurde auch die Wiederverwendbarkeit der Partikel in den genannten Reaktionen untersucht.

2. Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)

2.2.1 Suzuki-Kreuzkupplung mit Pd@SPB als Katalysator

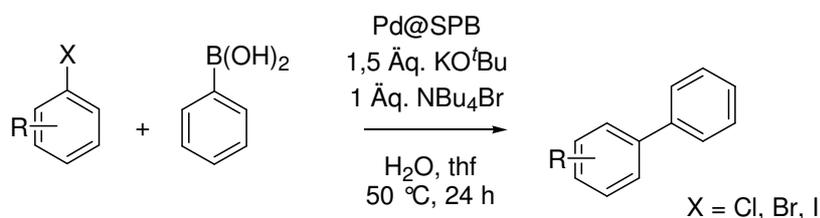
Die Suzukireaktion zwischen Iod-, Brom-, Chlorbenzol und Benzolboronsäure in wässriger Lösung in Gegenwart von Pd@SPB (Schema 5) wurde als Testreaktion verwendet, ob sich der Verbundpartikel für alle drei Halogenide eignet.



Schema 5. Testreaktion für die Suzuki-Kreuzkupplung mit auf SPB stabilisierten Palladiumnanopartikeln.

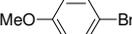
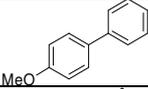
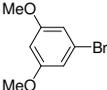
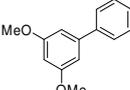
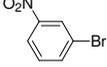
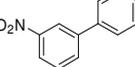
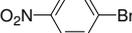
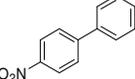
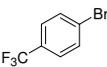
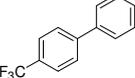
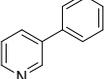
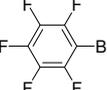
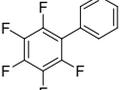
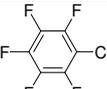
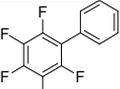
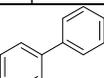
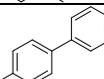
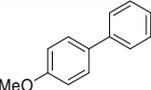
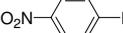
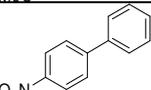
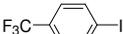
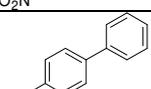
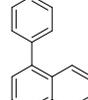
Alle katalytischen Reaktionen wurden in mit Teflonschraubverschluss versiegelbaren Druckrohren an Luft durchgeführt. Dabei wurde eine Palladiumbeladung von 0,09 mol% verwendet. Um das Problem der Homokupplung zu adressieren, wurden Experimente durchgeführt, in welchen entweder nur das Halogenid oder nur die Boronsäure zugegen waren. Es wurde nur im Falle der Boronsäure das Homokupplungsprodukt Biphenyl in 14% Ausbeute gebildet. Alle Halogenide gehen alleine keine Homokupplungsreaktionen ein. Für die Heterokupplung zeigt sich, dass Iodbenzol einen Umsatz von 70% erreicht, Brombenzol 80% und Chlorbenzol jedoch nur 6%. Da die Kupplung mit Chlorbenzol eher unbefriedigend verläuft wurde das Hauptaugenmerk in den weiteren katalytischen Studien auf Iodide und Bromide gelegt (Tabelle 15).

Tabelle 15. Suzuki-Kreuzkupplung mit Pd@SPB als Katalysator.^[a]



Halogenid	Produkt	GC-Umsatz	Homo-Kupplung ^[b]
		83%	4%

2. Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)

		79%	5%
		15%	6%
		22%	1%
		50%	1%
		94%	1%
		89%	1%
		19%	17%
		6%	2%
		1%	1%
		74%	2%
		78%	1%
		69%	2%
		83%	2%
		87%	0%
		80%	0%
		71%	0%

^[a] 0,09 mol% Pd.

^[b] Homokupplungsprodukt: Biphenyl.

Bromide geben hierbei Umsätze zwischen 80–90% und Iodide 70 %. Substituenten in *ortho*- und *meta*-Position führen zu kleineren Umsätzen als *para*-substituierte Analoga (sterische Hinderung am reaktiven Zentrum).

2. Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)

Brombenzol und Benzolboronsäure wurden dazu verwendet, um die Rezyklierbarkeit des Pd@SPB-Verbundsystems zu untersuchen. Dazu wurde ein Kolben mit Pd@SPB, Substraten, PTC (PTC=phase transfer catalyst [Phasentransferkatalysator]: Tetrabutylammoniumbromid; ohne PTC fällt der Umsatz der Reaktion zwischen Iodbenzol und Benzolboronsäure von 70% auf 15%) und Base gefüllt und für 24 h bei 50°C gerührt. Nach der Reaktionszeit wurden die Produkte mit Ether entfernt und neue Edukte und THF zugesetzt. Diese Vorgehensweise wurde dreimal wiederholt, um die Reaktion viermal mit demselben Katalysator durchzuführen. Der Umsatz wurde jedes Mal durch GC mit Dodekan als internem Standard überprüft (Abbildung 32).

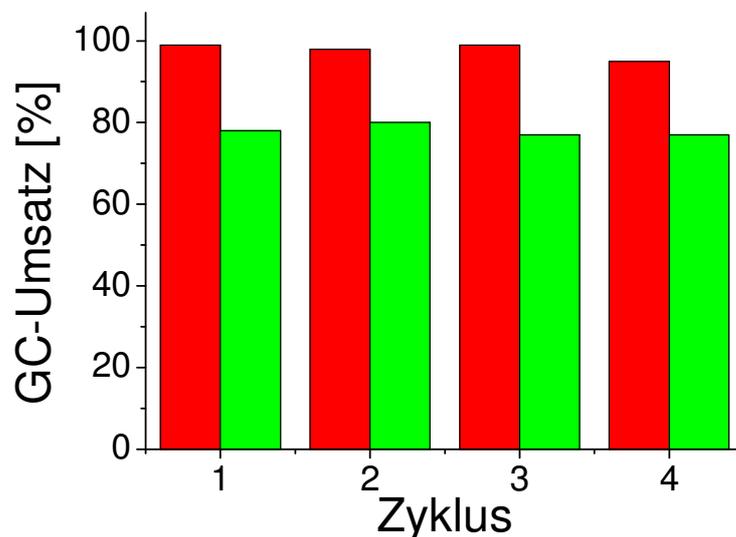


Abbildung 32. Rezyklierbarkeit des Pd@SPB-Verbundsystems in der Suzuki- (grün, links) und Heckreaktion (rot, rechts).

Dabei gibt es keine beobachtbaren Unterschiede im Umsatz, d.h. die katalytische Aktivität des Verbundsystems blieb in den vier durchgeführten Zyklen stabil. Nach dem vierten Zyklus wurden die Verbundpartikel von der Reaktionslösung durch Ultrafiltration mit einer Zellulosemembran abgetrennt (100 nm Porengröße von Schleicher & Schuell; vgl. Größe der Trägerpartikel mit Polymerbürsten: ca. 200 nm). Von diesen abgetrennten Partikeln wurden Cryo-TEM-Bilder angefertigt (Abbildung 33).

2. Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)

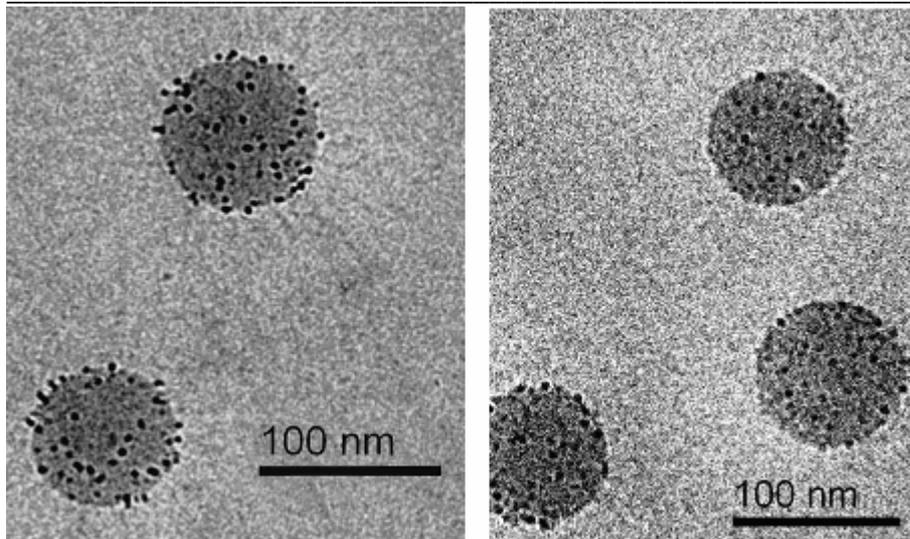


Abbildung 33. Cryo-TEM-Bilder von Pd@SPB-Verbundpartikeln vor (links) und nach (rechts) der Anwendung in der Suzuki-Kreuzkupplung (in der Heckreaktion zeigt sich von den Partikeln das gleiche Bild). Es konnten keine beobachtbaren Veränderungen gefunden werden, die Palladiumpartikel waren immer noch auf den Trägerpartikeln immobilisiert.

Die Palladiumpartikel befanden sich nach der katalytischen Anwendung nach wie vor auf dem Trägersystem (Polystyrolkern). Auch wurde das Filtrat einer frisch hergestellten Pd@SPB-Lösung auf katalytische Aktivität in der Suzuki- (Brombenzol und Benzolboronsäure) und Heck-Kupplung (Iodobenzol und Styrol) getestet, und zeigte in beiden Fällen keinerlei katalytische Aktivität.

Das gezeigte Katalysatorsystem konnte also leicht rezykliert und wieder verwendet werden, ohne in den Fehlergrenzen beobachtbaren Verlust an Aktivität (Abbildung 32). Die gute Rezyklierbarkeit lässt sich mit der Robustheit des Trägersystems während der Katalyse und der Aufarbeitung erklären (Abbildung 33). Es konnte keine Veränderung am gesamten Verbundsystem beobachtet werden. Eine Untersuchung des Palladiumgehaltes des Rohproduktes der Kupplungsreaktion zwischen Brombenzol und Benzolboronsäure lieferte einen Wert von 6 ppm,^{119,137,138} d.h. pro Zyklus gehen etwa 0,6 wt% an Palladiummasse verloren.

Die erhaltenen katalytischen Resultate können mit ähnlichen Literatursystemen verglichen werden. Calò *et al.* untersuchten die Suzuki-Kreuzkupplung von Brombenzol und Benzolboronsäure und fanden hohe Umsätze bei einer Temperatur von 110°C mit 2,5 mol% Palladium.¹²¹ Jedoch bei niedrigeren Temperaturen von 60°C konnten keine Umsätze beobachtet werden. Pd@SPB liefert unter milderer Bedingungen (50°C) 80% Umsatz für dieselbe Reaktion mit nur 0,09 mol%

2. Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)

Palladium. Es ist auch möglich bei hohen Temperaturen aktivierte Arylchloride zu kuppeln mit Palladium geträgert auf Smopex-111,¹³⁸ jedoch werden hier 5 wt% Palladium eingesetzt (d.h. für das verwendete Substrat *para*-Chloracetophenon wurden 7 mol% Palladium verwendet).

2.2.2 Hammett-Analyse der Suzuki-Kreuzkupplung

Eine katalytische Reaktion, die auf verschiedene Substrate ausgedehnt wird, kann als System von Parallelreaktionen betrachtet werden.¹³⁹ Dies führt dazu, dass das Wegscheider-Prinzip anwendbar wird, welches besagt, dass die Verhältnisse zwischen den Geschwindigkeitskonstanten den Verhältnissen zwischen den Ausbeuten der Parallelreaktionen entsprechen.¹³⁹ Aus diesem Grund kann ebenso

die Hammett-Gleichung $\ln\left(\frac{k}{k_H}\right) = \sigma \cdot \rho$ angewandt werden und eine Hammett-

Auftragung zur Visualisierung der verschiedenen Substitutionsmuster angefertigt werden. Um sterische Effekte zu vermeiden ist es am besten die *para*-Substitution zu variieren. Die Hammett-Analyse der *para*-Substitutionseffekte der Suzukireaktion katalysiert durch Pd@SPB wurde auch unter Verwendung von Pd(OAc)₂ als Katalysator untersucht (Abbildung 34).

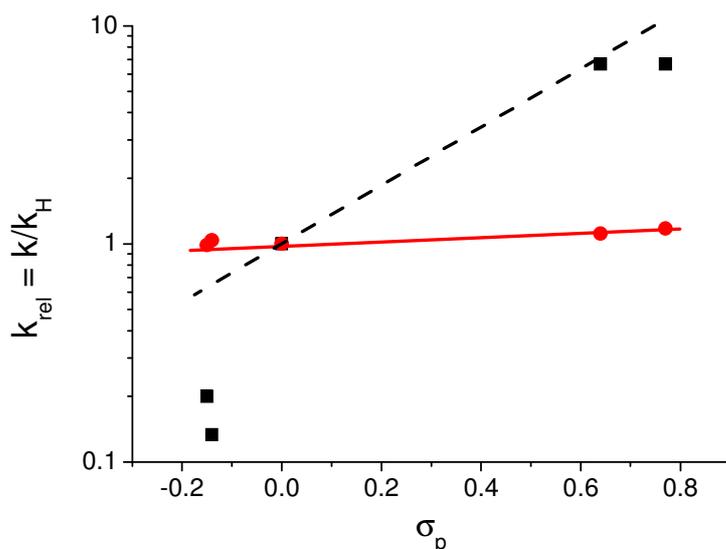


Abbildung 34. Hammett-Plots der Suzuki-Kreuzkupplung durchgeführt unter denselben Bedingungen (1 mmol Arylbromid, 1 mmol Benzolboronsäure, 1,5 mmol KO^tBu, 1 mmol NBu₄Br (PTC), 2 ml H₂O, 2

2. Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)

ml THF, 0,09 mol% Pd) mit zwei verschiedenen Katalysatorsystemen; rote Kreise: Pd@SPB; schwarze Quadrate: Pd(OAc)₂.

Der allgemein akzeptierte Mechanismus der Suzuki- als auch der Heckreaktion verläuft über die oxidative Addition einer Palladiumspezies in die Kohlenstoff-Halogenid-Bindung.¹⁴⁰ Solche oxidative Additionsreaktionen sind immer dann begünstigt, wenn die C-Hal-Bindung (Hal=Halogenid) elektronenarm ist, da in diesem Falle elektronenreiche Palladium(0)spezies besonders gut wechselwirken können. Eine elektronenarme C-Hal-Bindung kann durch Einführung elektronenziehender Gruppen in der *para*-Position des Arylhalogenids erreicht werden. Führt man jedoch eine elektronenschiebende Gruppe ein, erhält man eine elektronenreiche C-Hal-Bindung, die die Insertion einer elektronenreichen Spezies nicht begünstigt. Dies sind die Gründe warum eine veränderte *para*-Substitution einen tief greifenden Effekt auf die Umsätze haben sollte. Große Einflüsse der *para*-Substitution werden in der Heckreaktion bei erhöhten Temperaturen beobachtet, z.B. Klingelhöfer *et al.* (Palladium immobilisiert auf einem Polystyrol-*b*-poly-4-vinylpyridin-Blockcopolymer) zeigen eine Abhängigkeit in der Hammett-Analyse von $\rho=5\pm 1$ ¹¹² und Köhler *et al.* mit Pd(OAc)₂ als Katalysator beobachten eine Abhängigkeit von $\rho=3\pm 1$.¹²⁸ Auch in der Suzukireaktion gibt es diese starke Abhängigkeit vom Substitutionsmuster, Palladium geträgert auf Smopex-111 liefert für die Kupplung von aktiviertem *para*-Bromacetophenon einen Umsatz von 97% mit 2,5 wt% Pd in 2,5 h, jedoch *para*-Methoxybrombenzol (deaktiviert) benötigt für den gleichen Umsatz 5 wt% Palladium und 3 h.¹³⁸ In der vorliegenden Untersuchung wird die starke Abhängigkeit von der *para*-Substitution jedoch nur bei der Verwendung von Pd(OAc)₂ als Katalysator beobachtet ($\rho=3\pm 1$, vgl. Köhler *et al.*¹²⁸), das heterogene System Pd@SPB hingegen liefert fast keine Abhängigkeit mit $\rho=0.18\pm 0.03$, ein solcher Wert liegt weit unter Werten wie sie für ionische Reaktionen in Lösung bekannt sind.^{141,142,143}

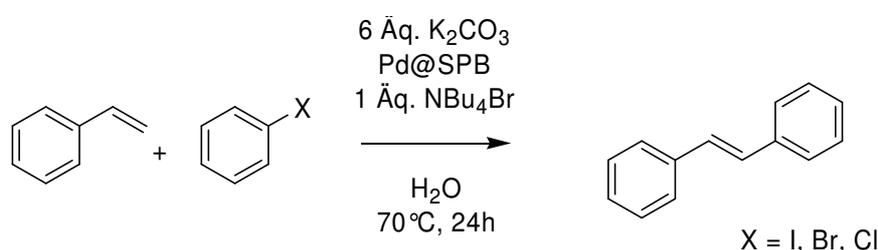
Wie schon beschrieben, zeigt ein Filtrat einer Pd@SPB-enthaltenden Lösung keine katalytische Aktivität in der Hydrierung von Butyraldehyd¹³³ und ebenso keine Aktivität in der Heck- oder Suzuki-Kreuzkupplung. Dies spricht für eine Reaktion, die an der Partikeloberfläche stattfindet und nur minimal von monomeren Spezies in Lösung katalysiert wird.^{124,126,127,128} An dieser Stelle soll nochmals angemerkt werden, dass die katalytische Aktivität von monomeren Spezies in Lösung bei Temperaturen von über 100 °C beobachtet werden, die hier beschriebenen Katalysen

2. Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)

jedoch bei 50°C durchgeführt wurden. Katalysator-Leaching findet statt (ca. 6 ppm im Rohprodukt), wahrscheinlich aufgrund der Tatsache, dass der Phasentransferkatalysator (NBu₄Br) in der Lage ist Palladiumspezies in Lösung zu stabilisieren.¹²⁸

2.2.3 Heck-Kupplung mit Pd@SPB als Katalysator

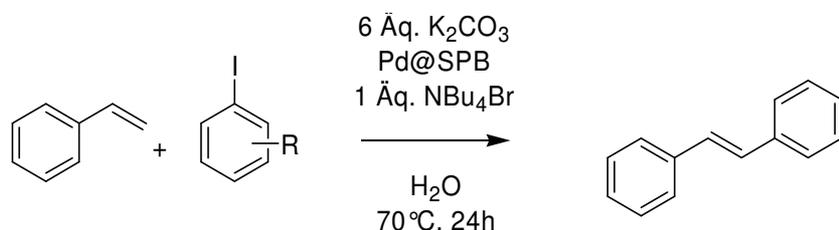
Die Heckreaktion wurde zunächst am Beispiel der Kupplung von Styrol mit Iod-, Brom- und Chlorbenzol getestet (Schema 6).



Schema 6. Testreaktion für die Heck-Kupplung mit auf SPB stabilisierten Palladiumnanopartikeln.

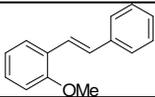
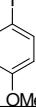
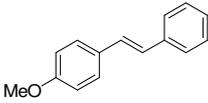
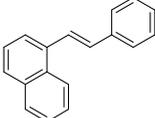
In dieser Testreaktion konnten für Chlor- und Brombenzol keinerlei Umsätze festgestellt werden. Jedoch Iodbenzol führt zu fast vollständigem Umsatz (99%). Unter solch milden Bedingungen ist eine Ausweitung der Substratbreite auf Brom- und Chloraromaten nicht möglich. Die Kupplung dieser Substrate benötigt Temperaturen von 100°C und darüber.^{122,124,125,128} Die Heckreaktion katalysiert durch Pd@SPB wurde für eine Reihe von Iodaromaten untersucht (Tabelle 16).

Tabelle 16. Heck-Kupplung mit Pd@SPB als Katalysator.^[a]



Iodid	Produkt	GC-Umsatz
		97%
		98%

2. Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)

		96%
		98%
		96%

^[a] 0,029 mol% Pd.

Wie auch für die Suzuki-Kreuzkupplung wurde für die Heck-Kupplung eine exzellente Rezyklierbarkeit des Katalysatorsystems gefunden. In vier aufeinander folgenden Versuchen wurden die Produkte mit Ether entfernt und neue Edukte der Wasserphase zugesetzt.¹²² Wieder konnte kein Verlust an katalytischer Aktivität beobachtet werden (Abbildung 32). Nach den vier durchgeführten Zyklen wurden die Nanopartikel von der Reaktionslösung abgetrennt und ihre Morphologie mit cryo-TEM untersucht, auch hier waren die Nanopartikel noch immer immobilisiert auf dem SPB-Träger.

2.3 Experimenteller Teil

2.3.1 Kupplungsreaktionen mit Pd@SPB als Katalysator

Allgemeine Anmerkungen

Gaschromatographische Analysen (GC) wurden mit einem Agilent 6890N Gas Chromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID) und einer Agilent 19091J-413 FS Kapillarsäule mit Dodekan als internem Standard durchgeführt.

Katalytische Reaktionen wurden in mit Teflonschraubverschluss versiegelbaren Druckrohren durchgeführt.

Da Iodide lichtempfindlich sind wurde bei ihrer Verwendung auf Lichtausschluss geachtet.

Suzuki-Kreuzkupplung

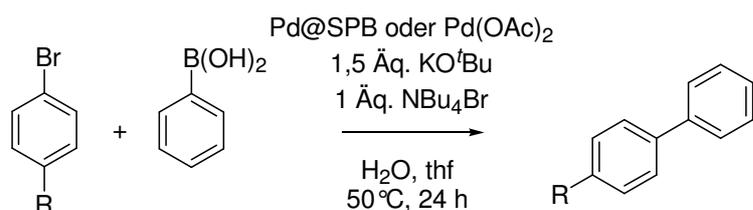
Alle Suzuki-Experimente wurden bei 50°C für 24 h gerührt. Zuerst wurden 2 ml destilliertes Wasser und dann 2 ml THF in die verwendeten Druckrohre gegeben. Zu dieser Lösung wurden die folgenden Chemikalien gegeben: Benzolboronsäure (122

2. Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)

mg, 1 mmol), ein Arylhalogenid, z.B. Brombenzol (157 mg, 105 μ l, 1 mmol) und Kalium-*tert*-butoxid (168 mg, 1,5 mmol). Als drittes wurden Katalysator und Phasentransferreagenz zugegeben: 1 ml Pd@SPB-Lösung in Wasser (Feststoffgehalt: 0,66 wt%, 1,5 wt% Pd@SPB) und NBu₄Br (322 mg). Das Rohr wurde versiegelt und gerührt. Die organischen Produkte wurden mit 6 ml Ether extrahiert. Der Umsatz wurde mittels GC bestimmt, Dodekan (85 mg, 112 μ l, 0,5 mmol) wurden zugesetzt.

Experimente für die Hammett-Auftragung mit Pd(OAc)₂ wurden ebenso durchgeführt, nur das die Pd@SPB-Katalysatorlösung durch Zugabe von 0,1 ml einer 0,9 M Pd(OAc)₂-THF-Lösung ersetzt wurde. Bei Zugabe zur Reaktionslösung bildete sich sofort Palladiumschwarz. Die Ergebnisse sind in (Tabelle 17) zu finden, dabei ist zu bemerken, dass kein Homokupplungsprodukt gebildet wurde.

Tabelle 17. Daten zur Anfertigung der Hammett-Auftragung aus katalytischen Experimenten.



R	σ_p	Pd(OAc) ₂	Pd@SPB
OMe	-0,15	3%	79%
Me	-0,14	2%	83%
H	0	15%	80%
CF ₃	0,64	>99%	89%
NO ₂	0,77	>99%	94%

Die Experimente zur Rezyklierbarkeit wurden in 100 ml Kolben mit Rückflusskühler für 24 h bei 50°C durchgeführt. Zuerst wurden 20 ml destilliertes Wasser und dann 20 ml THF in Kolben gegeben. Zu dieser Lösung wurden die folgenden Chemikalien gegeben: Benzolboronsäure (1220 mg, 10 mmol), Brombenzol (1570 mg, 1050 μ l, 10 mmol) und Kalium-*tert*-butoxid (1680 mg, 15 mmol). Als drittes wurden Katalysator und Phasentransferreagenz zugegeben: 10 ml Pd@SPB-Lösung in Wasser (Feststoffgehalt: 0,66 wt%, 1,5 wt% Pd@SPB) und NBu₄Br (3220 mg). Der Kolben wurde verschlossen und gerührt. Die organischen Produkte wurden mit 60 ml Ether

2. Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)

extrahiert. Der Umsatz wurde mittels GC bestimmt, Dodekan (850 mg, 1120 μ l, 5 mmol) wurden zugesetzt.

Die Analyse des Palladiumgehaltes von Biphenyl aus einer Suzukireaktion mit Pd@SPB wurde mittels ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) auf einem Agilent Technologies HP 7500 (0,1-10 ppm, Fehler: 0,2 ppm) durchgeführt. 1 g Biphenyl wurde erst bei 360 °C in 10 ml Schwefelsäure und dann in 8 ml einer Mischung von 1,41 g/l Salpetersäure, 1,84 g/l Schwefelsäure und 1,67 g/l Perchlorsäure=2:1:1 vol% bei 160 °C aufgeschlossen.

Heck-Reaktion

Alle Heck-Experimente wurden bei 70 °C für 24 h gerührt. Zuerst wurde 2 ml destilliertes Wasser in die verwendeten Druckrohre gegeben. Dazu wurden die folgenden Chemikalien gegeben: Styrol (104 mg, 116 μ l, 1 mmol), ein Aryliodid, z.B. Iodbenzol (204 mg, 111 μ l, 1 mmol) und Kaliumcarbonat (829 mg, 6 mmol). Als drittes wurden Katalysator und Phasentransferreagenz zugegeben: 1 ml Pd@SPB-Lösung in Wasser (Feststoffgehalt: 0,125 wt%, 2,4 wt% Pd@SPB) und NBu₄Br (322 mg). Das Rohr wurde versiegelt und gerührt. Die organischen Produkte wurden mit 6 ml Ether extrahiert. Der Umsatz wurde mittels GC bestimmt, Dodekan (85 mg, 112 μ l, 0,5 mmol) wurden zugesetzt.

Die Experimente zur Rezyklierbarkeit wurden in 200 ml Kolben mit Rückflusskühler für 24 h bei 70 °C durchgeführt. Zuerst wurde 100 ml destilliertes Wasser in den Kolben gegeben. Dazu wurden die folgenden Chemikalien gegeben: Styrol (1040 mg, 1160 μ l, 10 mmol), Iodbenzol (2040 mg, 1110 μ l, 10 mmol) und Kaliumcarbonat (8290 mg, 60 mmol). Als drittes wurden Katalysator und Phasentransferreagenz zugegeben: 10 ml Pd@SPB-Lösung in Wasser (Feststoffgehalt: 0,125 wt%, 2,4 wt% Pd@SPB) und NBu₄Br (3220 mg). Der Kolben wurde verschlossen und gerührt. Die organischen Produkte wurden mit 6 ml Ether extrahiert. Der Umsatz wurde mittels GC bestimmt, Dodekan (850 mg, 1120 μ l, 5 mmol) wurden zugesetzt.

2.3.2 Synthese und Charakterisierung von Pd@SPB-Verbundpartikeln

Die Synthese der Trägerpartikel wurde mittels Photoemulsionspolymerisation¹⁴⁴ wie kürzlich beschrieben durchgeführt.^{132,133} Tabelle 18 fasst die Parameter dieser

2. Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)

Verbundpartikel zusammen und Abbildung 33 zeigt eine Cryo-TEM-Aufnahme solcher Partikel.

Tabelle 18. Charakterisierung der Pd@SPB-Verbundpartikel.

R	L_c	M_w	σ	D	L_c/R	d
[nm]	[nm]	[g/mol]	[nm ⁻²]	[nm]		[nm]
46	182	150800	0,019	8,2	3,96	2,6±0,5

L_c : Konturlänge der aufgepfropften Ketten, bestimmt aus M_w ; σ : Pfropfdichte auf der Oberfläche der Kernpartikel; D: mittlerer Abstand zwischen zwei benachbarten Pfropfpunkten; d: mittlerer Durchmesser der Palladiumnanopartikel.

Die Immobilisierung der Palladiumpartikel wurde ebenso kürzlich beschrieben.^{132,134} Zuerst wurde Natriumtetrachloropalladat zu einer Lösung von SPB gegeben, dabei wurden die Tetrachloropalladationen in der Schicht der Polyelektrolytbürsten immobilisiert und konnten durch Zugabe von Natriumborhydrid reduziert werden. Dabei entstanden fast monodisperse Palladiumnanopartikel und die Lösung färbte sich dunkelgrau. Die SPB-Verbundpartikel wurden nach der Reduktion durch Ultrafiltration gereinigt.

3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

3.1 Einleitung

In den 1980er Jahren machten Haruta *et al.* die Beobachtung, dass Goldkristallite auf α -Fe₂O₃, die durch Kopräzipitation (Mitfällung) und Calcinierung bei 400 °C hergestellt wurden, aktive Katalysatoren in der Oxidation von CO sind.^{145,146,147,148,149} Vor dieser Entdeckung glaubten Wissenschaftler auf der ganzen Welt, dass es sich bei Gold um ein für die Oxidationskatalyse unreaktives Material handle. Gold ist in seiner „Nanoform“ ein hochaktiver Oxidationskatalysator,^{150,151} obwohl es als Bulkmaterial Sauerstoff nicht nennenswert chemisorbieren kann.¹⁵² Die Suche nach hochaktiven Oxidationskatalysatoren ist auch heute noch eine der faszinierendsten Herausforderungen in der modernen Katalysechemie.^{153,154,155,156,157} Die Oxidation von Alkoholen, die zu Aldehyden oder Ketonen führt, kann auf homogenem Wege mit verschiedenen Metallen, wie Kobalt, Kupfer, Palladium, Ruthenium, Wolfram und Gold, durchgeführt werden.^{158,159,160,161,162,163,164,165,166,167,168,169,170,171,172,173} Jedoch spielt für industrielle Anwendungen die heterogene Katalyse eine bedeutendere Rolle.¹⁵⁶ Auch existieren bereits viele Heterogenkatalysatoren basierend auf geträgerten Palladium-, Platin- und Goldspezies.^{174,175,176,177,178,179,180,181,182,183,184} Eine besonders wichtige Aufgabe in der Industrie ist die Herstellung von chloridfreiem Benzaldehyd durch die Oxidation von Benzylalkohol. Bei dieser Reaktion entstehen, wenn sie konventionell durchgeführt wird, viele toxische Abfallprodukte (Oxidation durch chromhaltige Verbindungen).^{185,186} Nanogold, abgeschieden auf Uranoxid, ist in der Lage diese Reaktion bei erhöhten Temperaturen (>100 °C) in organischen Lösungsmitteln zu katalysieren.¹⁸⁷ Es gibt jedoch nur ein System, welches Benzylalkohol bei Raumtemperatur mit nur 1 atm Sauerstoff in Diglyme oxidieren kann. Es basiert auf Goldnanoclustern, die durch Wechselwirkung mit den Phenylgruppen von Polystyrol stabilisiert werden.¹⁸⁸ Mallat *et al.* weisen darauf hin, dass statt der Verwendung von entweder Gold oder Platinmetallen eine Kombination beider eine interessante Alternative darstellt.^{151,156} Forschungen auf diesem Gebiet wurden von Prati *et al.* und von Hutchings *et al.* durchgeführt.^{150,151,152,189,190} Es wurde gezeigt, dass die TOFs (turn over frequencies) in der Oxidation von Alkoholen mit einer Palladium-Gold-Kombination auf Titania im Vergleich zu reinem Gold 25 Mal höher sind.¹⁵¹ Der Einsatz von bimetallischen

3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

Katalysatorsystemen sollte auch auf Polymerträgern möglich sein,^{191,192,193,194,195,196,197,198,199} um eine Oxidation von Alkoholen bei Raumtemperatur mit Luft durchzuführen.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

Kürzlich wurde gezeigt, dass sphärische Polyelektrolytbürsten (SPB) für die Erzeugung und Stabilisierung von metallischen Nanopartikeln verwendet werden können.^{131,132,135} Diese SPB-Partikel bestehen aus einem festen Polystyrolkern, auf welchem lange anionische oder kationische Polyelektrolytketten aufgepfropft sind. Die Struktur solcher Partikel ist in Abbildung 35 schematisch dargestellt.

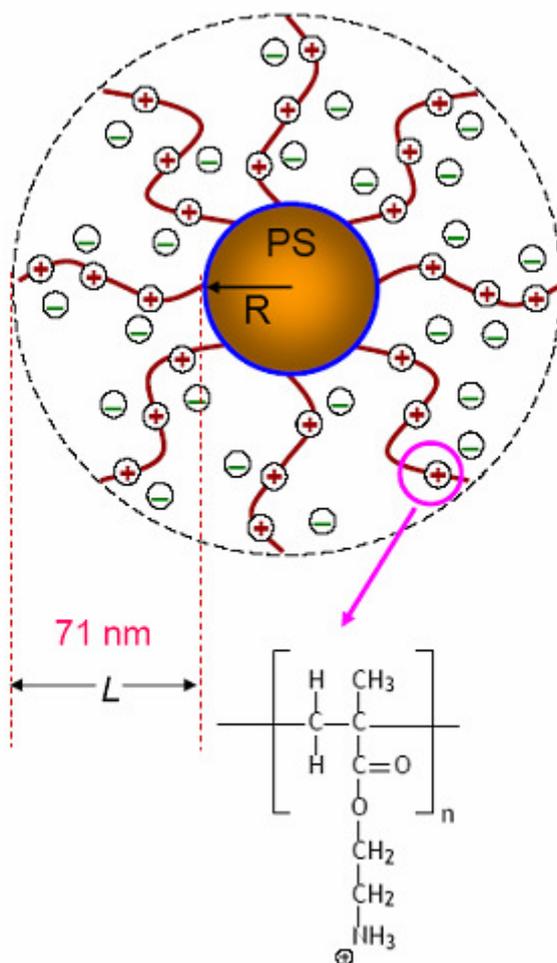


Abbildung 35. Struktur eines sphärischen Polyelektrolytbürstenpartikels, welcher als Trägersystem für bimetallische Gold/Platinanopartikel eingesetzt wird. Auf einem Polystyrolkern ($R=45$ nm) sind lineare kationische Polyelektrolytketten bestehend aus Poly(2-aminoethylmethacrylat) angebracht. Die Schalendicke L der aufgetragenen Polyelektrolytschicht beträgt 71 nm.^{144,200,201,202}

3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

Suspendiert in Wasser quellen die SPBs und bilden eine dichte Schicht von Polyelektrolytketten auf der Oberfläche der Kernpartikel.^{144,200,201,202} Die Gegenionen dieser Polyelektrolytketten sind fast vollständig in dieser Schicht immobilisiert.²⁰³ Es konnte gezeigt werden, dass die Lokalisierung der Gegenionen dazu verwendet werden kann Metallionen zu immobilisieren. Die Reduktion dieser immobilisierten Metallionen mit Natriumborhydrid führt zu Nanopartikeln des entsprechenden Metalls.^{131,132,135}

Arbeiten mit Gold- und Platinnanopartikeln, welche auf diese Weise geträgert sind, zeigten eine unerwartet hohe Kolloidstabilität dieser Verbundsysteme, trotz der Abwesenheit zusätzlicher Stabilisatoren.^{131,132,135} Hier wird nun die Generation von bimetallic Gold/Platinnanopartikeln in kationischen sphärischen Polyelektrolytbürsten (Abbildung 35), eine Untersuchung ihrer Struktur, sowie ihre Anwendung in der Oxidation von sekundären und primären Alkoholen beschrieben.

Die Synthese der bimetallic Nanopartikel erfolgte ähnlich der kürzlich beschriebenen Goldpartikelkompositsysteme¹³⁵ und ist in Abbildung 36 schematisch dargestellt.

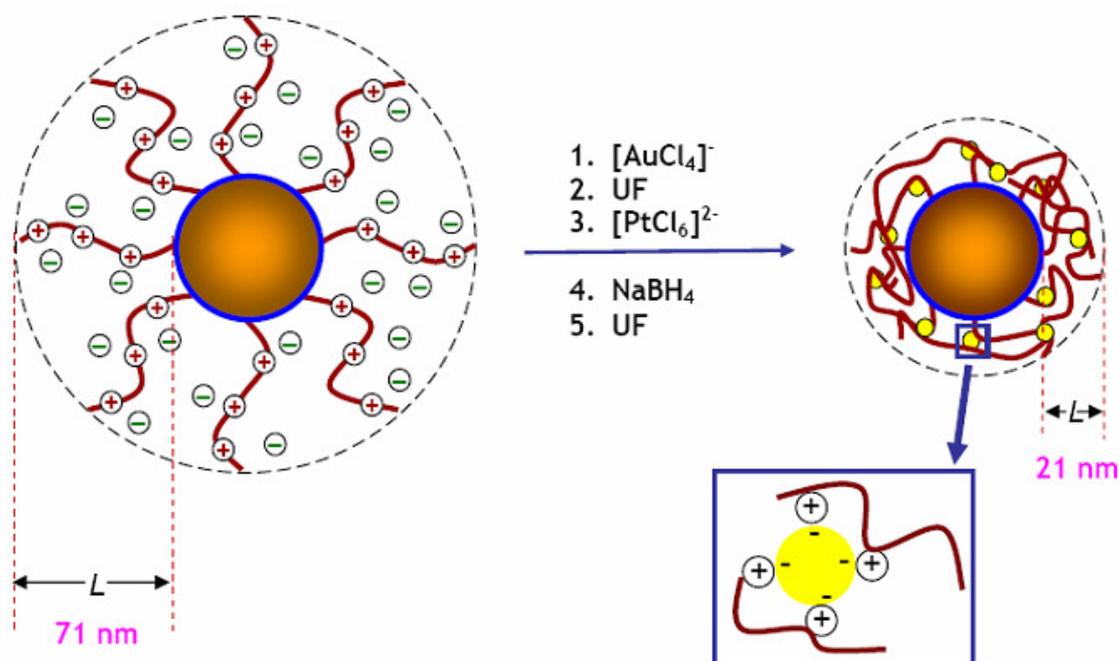


Abbildung 36. Schematische Synthese von bimetallic Gold/Platinnanopartikeln auf sphärischen Polyelektrolytbürstenpartikeln. In einem ersten Schritt wird ein Teil der Chloridanionen gegen

3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

Tetrachloroaurationen ausgetauscht. Danach wird in einem Ultrafiltrationsschritt (UF) nicht komplexiertes Goldsalz entfernt. Im dritten Schritt werden die restlichen Chloridanionen gegen Hexachloroplatinationen ausgetauscht. Anschließend wird mit Natriumborhydrid reduziert und die nicht komplexierten Nanopartikel durch Ultrafiltration entfernt.

Eine Untersuchung der so erzeugten bimetallicen Partikel findet mit Hilfe von Cryo-TEM-Messungen statt (Abbildung 37).

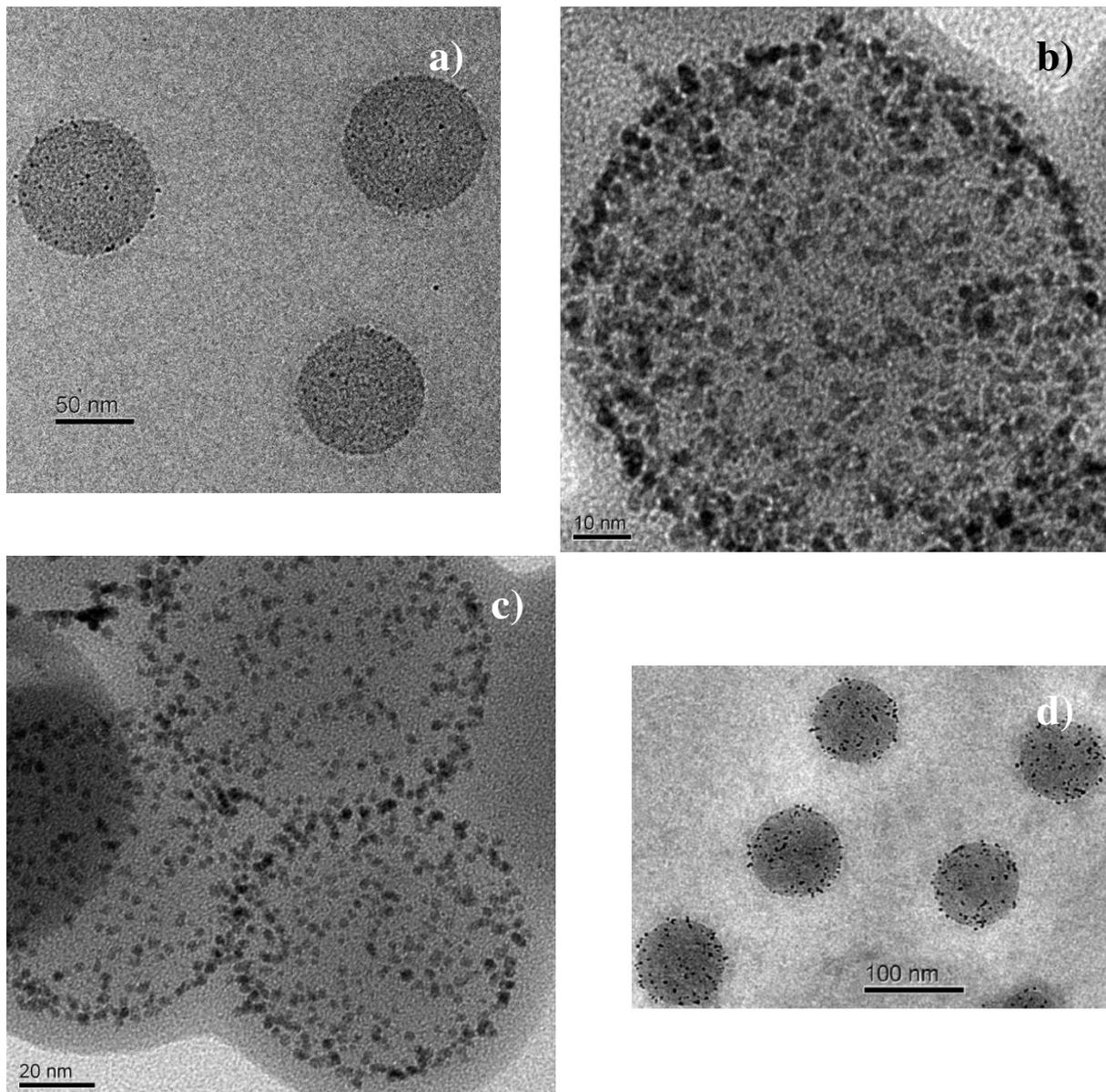


Abbildung 37. Cryo-TEM-Aufnahmen der verwendeten Katalysatorsysteme; a) Au@SPB; b) Au/Pt(60:40); c) Au/Pt(40:60); d) Pt@SPB.

3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

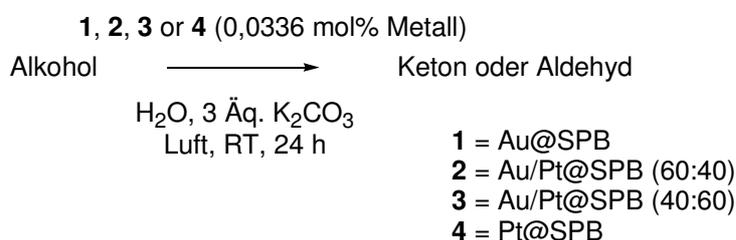
Mittels EDX- und Elementaranalyse lassen sich die Metallgehalte und die Anteile des jeweiligen Metalls auf den Trägern bestimmen. Die nachfolgend verwendeten Katalysatoren befanden sich in einer wässrigen Lösung und wurden auch als solche zugegeben, eine genaue Charakterisierung findet sich in Tabelle 19.

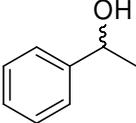
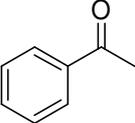
Tabelle 19. Kenndaten der verwendeten Katalysatorlösungen für die Oxidation von primären und sekundären Alkoholen.

Katalysatorlösung	Feststoffgehalt	Metallgehalt im Feststoff	Goldgehalt im Metall	Platingehalt im Metall
Au@SPB	0,342 wt%	6,5 wt%	100 mol%	0 mol%
Au/Pt@SPB(60:40)	0,339 wt%	7,0 wt%	60 mol%	40 mol%
Au/Pt@SPB(40:60)	0,094 wt%	7,0 wt%	60 mol%	40 mol%
Pt@SPB	0,520 wt%	1,1 wt%	0 mol%	100 mol%

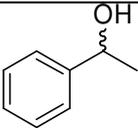
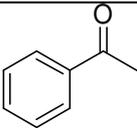
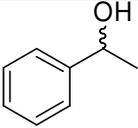
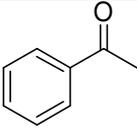
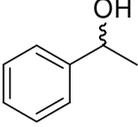
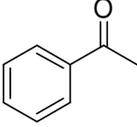
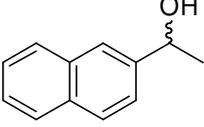
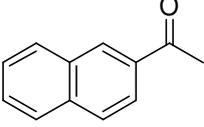
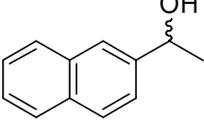
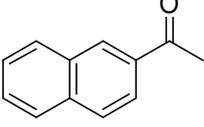
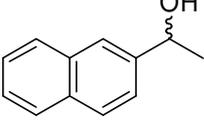
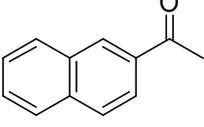
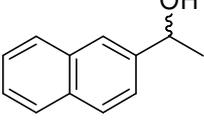
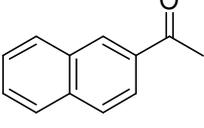
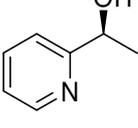
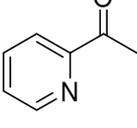
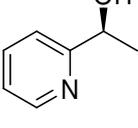
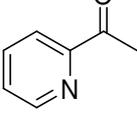
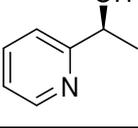
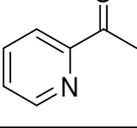
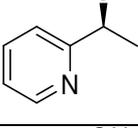
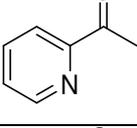
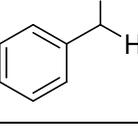
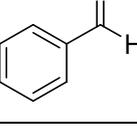
Alle in Tabelle 19 aufgeführten Katalysatorlösungen stellen sehr aktive Katalysatorsysteme für die Oxidation von primären und sekundären Alkoholen mit Luft bei Raumtemperatur dar (Tabelle 20).

Tabelle 20. Ergebnisse der katalytischen Studien mit Au/Pt@SPB an verschiedenen Substraten.

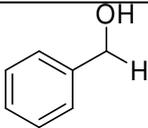
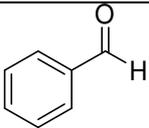
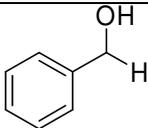
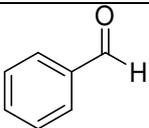
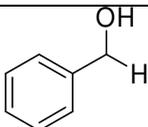
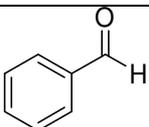
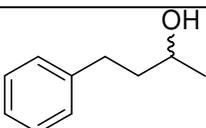
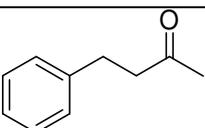
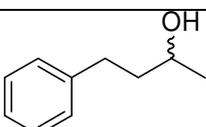
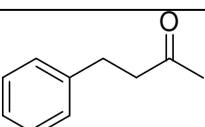
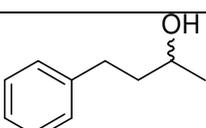
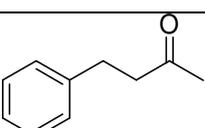
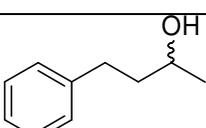
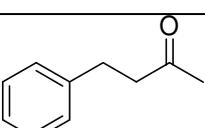
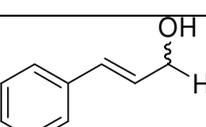
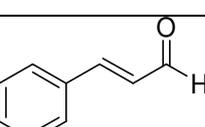
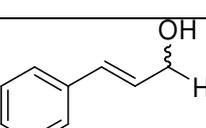
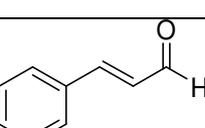
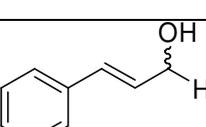
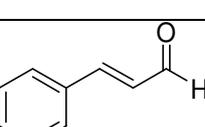
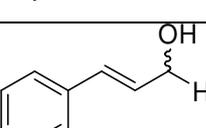
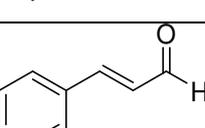
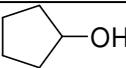
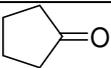
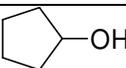
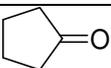


Nummer	Alkohol	Ketone/Aldehyd	Katalysator	GC-Umsatz	TON
1			1 ^[a]	>99% Koagulation	2976

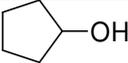
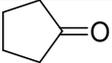
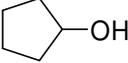
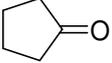
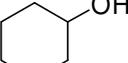
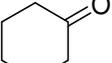
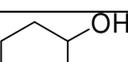
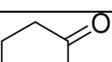
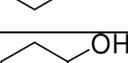
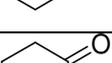
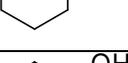
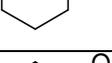
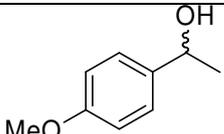
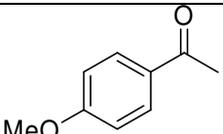
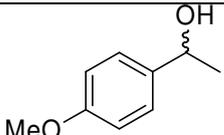
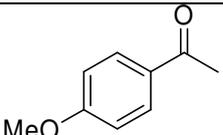
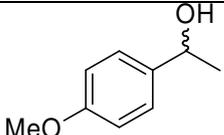
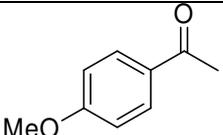
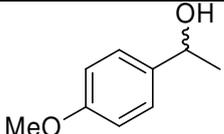
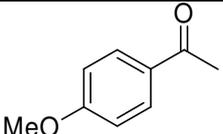
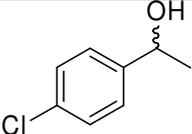
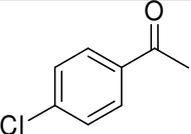
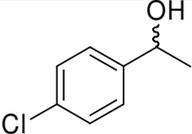
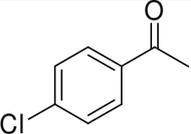
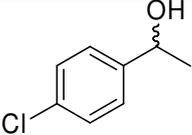
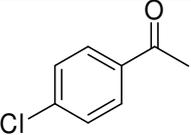
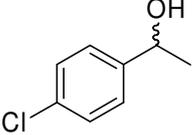
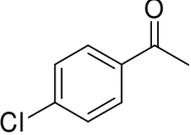
3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

2			2 ^[b]	>99%	2976
3			3 ^[c]	>99%	2976
4			4 ^[d]	80%	2381
5			1 ^[a]	81%	2411
6			2 ^[b]	70 %	2083
7			3 ^[c]	63%	1875
8			4 ^[d]	40%	1190
9			1 ^[a]	>99% Koagulation	2976
10			2 ^[b]	>99%	2976
11			3 ^[c]	>99%	2976
12			4 ^[d]	59%	1756
13			1 ^[a]	>99% Koagulation	2976

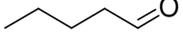
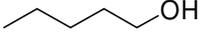
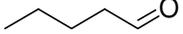
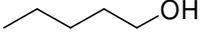
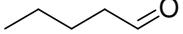
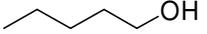
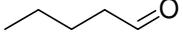
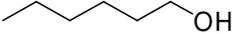
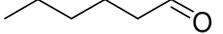
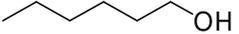
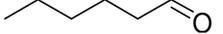
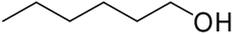
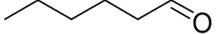
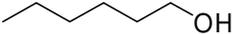
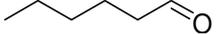
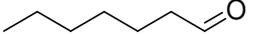
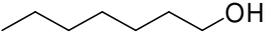
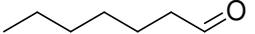
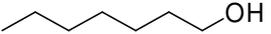
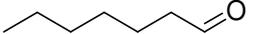
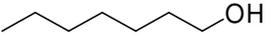
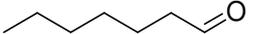
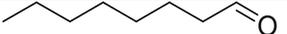
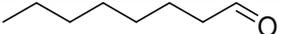
3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

14			2 ^[b]	>99%	2976
15			3 ^[c]	>99%	2976
16			4 ^[d]	>99%	2976
17			1 ^[a]	73%	2173
18			2 ^[b]	73%	2173
19			3 ^[c]	78%	2321
20			4 ^[d]	46%	1369
21			1 ^[a]	60% Koagulation	1786
22			2 ^[b]	68%	2024
23			3 ^[c]	71%	2113
24			4 ^[d]	65%	1935
25			1 ^[a]	>99%	2976
26			2 ^[b]	>99%	2976

3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

27			3 ^[c]	>99%	2976
28			4 ^[d]	45%	1339
29			1 ^[a]	>99%	2976
30			2 ^[b]	>99%	2976
31			3 ^[c]	>99%	2976
32			4 ^[d]	58%	1726
33			1 ^[a]	>99% Koagulation	2976
34			2 ^[b]	>99%	2976
35			3 ^[c]	>99%	2976
36			4 ^[d]	89%	2649
37			1 ^[a]	>99% Koagulation	2976
38			2 ^[b]	>99%	2976
39			3 ^[c]	>99%	2976
40			4 ^[d]	77%	2292

3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

41			1 ^[a]	11%	327
42			2 ^[b]	10%	298
43			3 ^[c]	8%	238
44			4 ^[d]	9%	268
45			1 ^[a]	45%	1339
46			2 ^[b]	40%	1190
47			3 ^[c]	47%	1399
48			4 ^[d]	41%	1220
49			1 ^[a]	44%	1309
50			2 ^[b]	39%	1161
51			3 ^[c]	34%	1012
52			4 ^[d]	30%	893
53			1 ^[a]	33%	982
54			2 ^[b]	26%	774
55			3 ^[c]	19%	565
56			4 ^[d]	21%	625

^[a] 0,31 ml Au@SPB-Lösung in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 0,342 wt% und einem Metallgehalt von ca. 6,5 wt% Au, welche zu einer Katalysatorbeladung von 0,0336 mol% Au führt.

^[b] 0,28 ml Au/Pt@SPB(60:40)-Lösung in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 0,339 wt% und einem Metallgehalt von ca. 7 wt% Au/Pt (60 mol% Au und 40 mol% Pt), welche zu einer Katalysatorbeladung von 0,0136 mol% Pt und 0,020 mol % Au (Gesamt: 0,0336 mol%) führt.

^[c] 1 ml Au/Pt@SPB(40:60)-Lösung in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 0,094 wt% und einem Metallgehalt von ca. 7 wt% Au/Pt (40 mol% Au und 60 mol% Pt), welche zu einer Katalysatorbeladung von 0,020 mol% Pt und 0,0136 mol% Au (Gesamt 0,0336 mol%) führt.

^[d] 1,16 ml Pt@SPB-Lösung in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 0,520 wt% und einem Metallgehalt von ca. 1,1 wt% Pt, welche zu einer Katalysatorbeladung von 0,0336 mol% Pt führt.

Die verwendeten Reaktionsbedingungen sind sehr mild. Die Oxidation verläuft besonders für sekundäre Alkohole als Substrate fast immer vollständig ab und benötigt weder Co-Solvens noch Phasentransferkatalysatoren. Die Reaktivität nimmt mit steigender Länge der Alkylkette ab, z.B. liefert DL-sec-Phenethylalkohol bei Einsatz goldhaltiger Katalysatorlösungen immer vollständigen Umsatz (Nummer: 1-3), geht man jedoch zu 4-Phenyl-3-butanol über sinken die Umsätze auf 70% (Nummer: 17-19) und der Einsatz des primären Zimtalkohols führt zu weiterem Verlust von katalytischer Aktivität und liefert nur noch 60% Umsatz (Nummer: 21-23).

3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

Geht man noch weiter zu aliphatischen Alkoholen wie Pentan-1-ol bis Octan-1-ol so sinkt die Aktivität weiter, jedoch ist festzustellen, dass eine Oxidation dieser Substrate mit Metall@SPB immer noch bei Raumtemperatur in Wasser durchführbar ist (Nummer: 41-56). Aliphatische Substrate wurden für das Katalysatorsystem von Miyamura *et al.* nicht getestet,¹⁸⁸ mit gemischten Gold/Palladiumpartikeln auf Titania von Enache *et al.* ist allerdings eine lösungsmittelfreie Oxidation von Octan-1-ol jedoch erst bei 433 K mit einer TOF (TOF = turn over frequency) von 2000 h⁻¹ möglich.¹⁵¹ Besser jedoch lassen sich primäre Allylalkohole, z.B. Benzylalkohol oxidieren, z.B. erreichen Enache *et al.* eine TOF von 86,500 h⁻¹ bei 433 K. Eine Temperaturerhöhung auf 50 °C beim hier vorgestellten Katalysatorsystem führt zur vollständigen Koagulation und dem Verlust jeder Rezyklierbarkeit. Bei Miyamura *et al.* hingegen muss das Lösungsmittel von Wasser auf Diglyme gewechselt werden und die Umsätze werden geringer. Ein Verlust von Aktivität für Benzylalkohol ist beim hier vorgestellten System nicht zu beobachten. Aktivitätsverluste können durch Leaching-Effekte (Auslaugen des Katalysators) entstehen, falls Substrate mit Phenylgruppen eingesetzt werden.^{156,188} Leaching und Koagulation des Polymerträgers sind auch im hier vorgestellten Beispiel ein Problem, falls reine Goldkatalysatorlösungen mit phenylgruppenhaltigen Substraten eingesetzt werden (Nummern: 1, 9, 13, 21, 33, 37). Hierbei werden wahrscheinlich die Goldpartikel von den Polymerträgern entfernt und präzipitieren in der Lösung (meist Rührfisch nach etwa 16-20 h). Dieses Problem kann jedoch überwunden werden, indem Au/Pt-bimetallische Partikel zur Anwendung kommen, bei allen Experimenten mit Au/Pt@SPB fand keine Präzipitation statt, was die Anwendung solcher Partikel rechtfertigt. Platin alleine zeigt ebenfalls keine Tendenz zur Koagulation/Präzipitation. Wie im Falle von Miyamura *et al.* wird auch hier der stöchiometrische Überschuss einer Base benötigt, um die Reaktion ablaufen zu lassen, wobei die reine Pt@SPB-Lösung nur ein Äquivalent benötigt. Goldhaltige Katalysatoren benötigen ein stark basisches Medium, welches die Abstraktion des Alkoholprotons begünstigt.^{152,156} Lässt man die Base bei der Oxidation von Benzylalkohol gänzlich weg, bekommt man einen Umsatz von nur noch 5% bei ansonsten gleichen Bedingungen (1 Äquivalent: 23%).

Um weiterhin die Vergleichbarkeit mit dem polystyrolstabilisierten System von Miyamura *et al.* zu untersuchen, wurde der Verbrauch an reinem Sauerstoff bis zum Erreichen eines vollständigen Umsatzes bestimmt, dabei ergaben sich 58 mol%. Das

3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

liegt nahe an dem von Miyamura *et al.* bestimmten Wert und legt die Bildung von Wasser als einzigem Nebenprodukt nahe, womit ebenfalls die Nachhaltigkeit solcher Katalysatorsysteme gezeigt wäre.

Ein Blick in Tabelle 20 legt für viele Substrate, z.B. Benzylalkohol, einen Aktivitätsverlust von reinem Gold zu reinem Platin nahe. Um diese Tendenz näher zu untersuchen, wurden weitere Katalysatorlösungen mit verschiedenen Au/Pt-Mischungen synthetisiert und in der Oxidation von Benzylalkohol getestet (Abbildung 38).

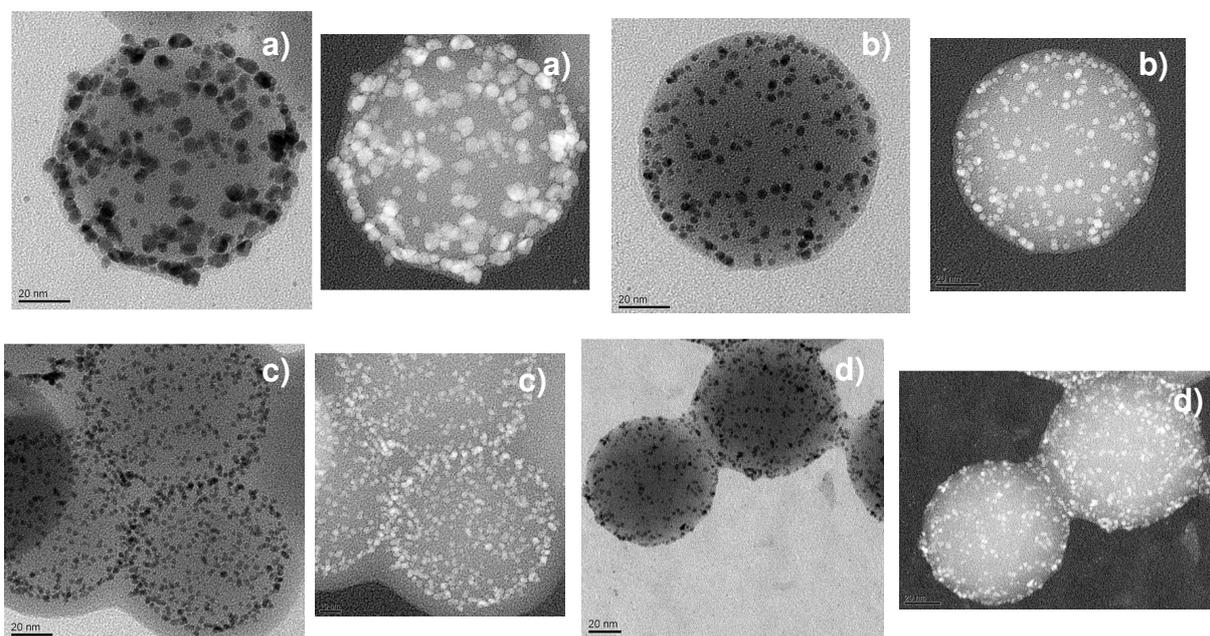


Abbildung 38. Cryo-TEM- und inverse Cryo-TEM-Aufnahmen der neuen Katalysatorlösungen; a) Au/Pt@SPB(73:27); b) Au/Pt@SPB(55:45); c) Au/Pt@SPB(45:55); d) Au/Pt@SPB(25:75).

Auch diese Katalysatorlösungen wurden wieder mit EDX- und Elementaranalyse charakterisiert, die Ergebnisse sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21. Charakterisierung der neuen Au/Pt-Katalysatorlösungen.

Katalysatorlösung	Feststoffgehalt	Metallgehalt im Feststoff	Goldgehalt im Metall	Platingehalt im Metall
Au/Pt@SPB(73:27)	0,682 wt%	8,210 wt%	73 mol%	27 mol%
Au/Pt@SPB(55:45)	0,704 wt%	9,029 wt%	55 mol%	45 mol%

3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

Au/Pt@SPB(45:55)	0,529 wt%	7,935 wt%	45 mol%	55 mol%
Au/Pt@SPB(25:75)	0,511 wt%	6,798 wt%	25 mol%	75 mol%

Alle vier neuen Systeme und Au@SPB als auch Pt@SPB wurden in der Oxidation von Benzylalkohol eingesetzt. Dabei ergab sich ein klarer Trend der Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom Goldgehalt der Partikel (Abbildung 39).

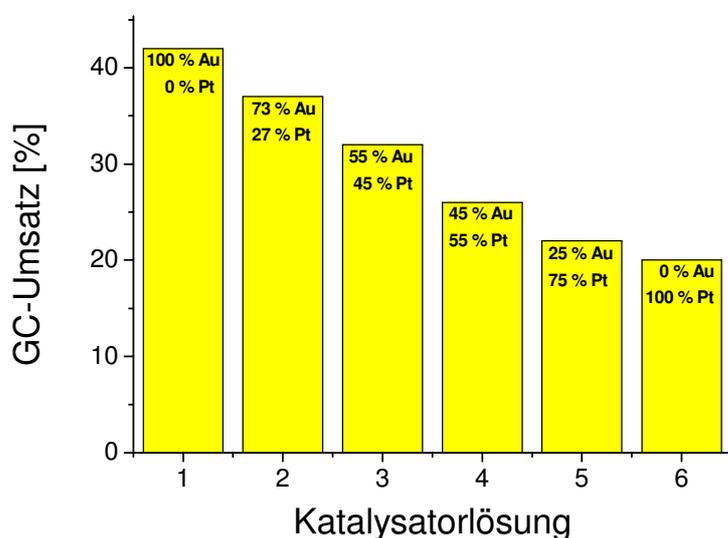


Abbildung 39. Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Partikelzusammensetzung; Oxidation von Benzylalkohol an Luft bei Raumtemperatur mit 0,0336 mol% (Gesamtmetallgehalt) Au/Pt-Katalysatorbeladung für fünf Stunden.

Schließlich wurde noch die Rezyklierbarkeit des vorliegenden Systems getestet (siehe Experimenteller Teil). Hierzu wurde ebenfalls die Oxidation von Benzylalkohol herangezogen und Pt@SPB sowie Au/Pt@SPB(40:60) miteinander verglichen. Pt@SPB weist schon in der Hydrierung von Butyraldehyd eine erhebliche Stabilität und eine exzellente Reproduzierbarkeit auf.¹³³ Nach vier Experimenten ist noch immer ein fast vollständiger Umsatz von Benzylalkohol zu Benzaldehyd zu beobachten (Abbildung 40).

3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

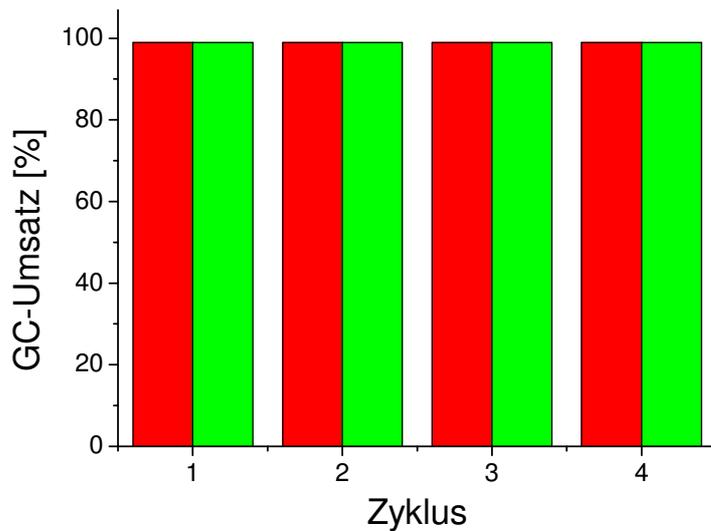


Abbildung 40. Rezyklierbarkeit der Metall@SPB-Katalysatorlösungen; rot, rechts: Pt@SPB; grün, links: Au/Pt@SPB(60:40).

Auch die Trägerpartikel von Au/Pt@SPB(60:40) wurden nach einem Oxidationszyklus durch Ultrafiltration aus der Reaktionslösung abgetrennt und einer Cryo-TEM-Untersuchung unterzogen, dabei zeigte sich keine beobachtbare Veränderung an den bimetallicen Partikeln (Abbildung 41).

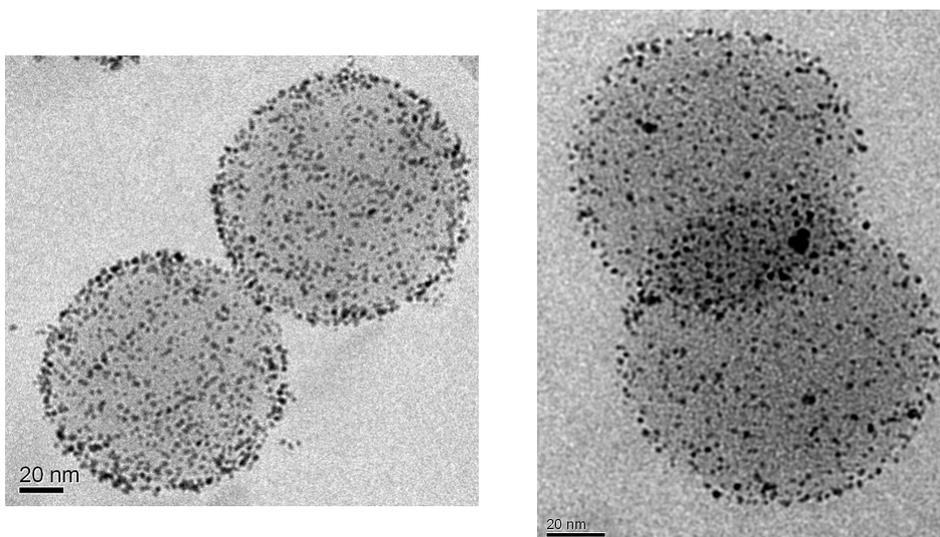


Abbildung 41. Cryo-TEM-Aufnahmen von Au/Pt@SPB(60:40) vor (links) und nach (rechts) einem Katalysezyklus. Es gibt keine beobachtbaren Veränderungen, die Partikel sind nach wie vor auf dem SPB-Träger immobilisiert.

3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

Zusammenfassend ist der Aufbau eines rezyklierbaren Katalyatorsystems für die industriell bedeutende Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden oder Ketonen gelungen, welches im Sinne einer nachhaltigen Chemie wirkt und bei Raumtemperatur mit Luftsauerstoff arbeitet und als Nebenprodukt Wasser produziert. Die Aktivität des beschriebenen Systems lässt sich von Platin aus gesehen durch den Einsatz von bimetallischen Gold/Platinpartikeln steigern, und ebenso die Stabilität, wenn man die Ergebnisse von reinen Goldpartikeln aus betrachtet.

3.3 Experimenteller Teil

Allgemeine Anmerkungen

Gaschromatographische Analysen (GC) wurden mit einem Agilent 6890N Gas Chromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID) und einer Agilent 19091J-413 FS Kapillarsäule mit Dodekan als internem Standard durchgeführt.

Katalytische Reaktionen wurden in Rollrandgläsern mit PE-Verschluss an Luft durchgeführt eine Kanüle sorgte für das Nachströmen von ausreichend Umgebungsluft.

3.3.1 Oxidationsreaktionen mit Metall@SPB als Katalysator

In einem typischen Experiment wurde 1 mmol des Alkohols (z.B. 172 mg α -Methyl-2-naphthalenemethanol) zu einer Mischung aus 8 ml Wasser und 3 mmol (414 mg) K_2CO_3 gegeben. Dazu wurde die Katalysatorlösung gegeben um eine Beladung von 0,0336 mol% an Metall zu erhalten, die Reaktionslösung wurde dann für 24 h an Luft bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 h wurden 0,4 mmol (68 mg, 91 μ l) als interner Standard zugegeben. Die Produkte wurden zwei Mal mit 4 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und der Umsatz mittels GC bestimmt.

3.3.2 Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs der Oxidation von Benzylalkohol

Ein 600 ml Stahlautoklav wurde mit 100 ml Wasser, 37,5 mmol (5,2 g) K_2CO_3 , 12,5 mmol (1,3 ml) Benzylalkohol and 3,9 ml Au@SPB befüllt. Eine Atmosphäre aus

3. Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

reinem Sauerstoff von 1,1 bar (Atmosphärenüberdruck) wurde als Oxidationsmittel verwendet. Das verfügbare Gasvolumen betrug 496 ml, was 42 mmol O₂ zu Beginn der Reaktion bedeutet. Nach komplettem Umsatz sollten noch 35,75 mmol O₂ verbleiben, was eine Druckänderung von 0,3 bar bedeutet (gefunden: 0,35 bar nach 16 h; Umsatz >99 %).

3.3.3 Experimente zur Rezyklierbarkeit

Die Rezyklierbarkeit wurde mit der reinen Platinlösung Pt@SPB und mit Au/Pt@SPB(60:40) überprüft. Dazu wurden Experimente wie oben mit jeweils 1 mmol Benzylalkohol durchgeführt. Nach 24 h Rühren an Luft wurden dann der entstandene Benzaldehyd mit Diethylether entfernt und neuer Benzylalkohol hinzugefügt.

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

4.1 Einleitung

Die Entwicklung und Einführung einer großflächigen Wasserstoffwirtschaft, welche die Verwendung von Wasserstoff als Bordenergiespeicher für Fahrzeuge beinhaltet, setzt eine sichere Möglichkeit voraus ausreichende Mengen an Wasserstoff zu speichern.^{20,21,22,23} Um dieses Ziel zu erreichen existieren heutzutage verschiedene Herangehensweisen. Die konventionelle Speicherung in Drucktanks führt zu einem beträchtlichen Risiko und der kryogene Transport von flüssigem Wasserstoff im Gegenzug bedingt einen ständigen Verlust von H₂ durch Wärmeaustauschprozesse.²⁰ Ein weiterer Weg ist die chemische Veränderung des H₂-Moleküls und die Benutzung von Metallhydriden für die Wasserstoffspeicherung, dabei werden hauptsächlich Aluminium- und Borhydride eingesetzt.^{204,205,206,207,208,209,210,211,212,213,214,215,216,217} Jedoch liegen hier wesentliche Nachteile in der Freisetzung des Wasserstoffs und der Regeneration des Hydrids. Ein dritter Weg basiert auf der Physisorption von Wasserstoff in porösen Feststoffen. Eine Klasse solcher Materialien stellen Kohlenstoffnanoröhren (carbon nano tubes=CNT) dar.^{218,219,220,221,222} Sind diese mit Metallen oder Legierungen dotiert, können beträchtliche Speicherkapazitäten erreicht werden.^{223,224,225,226,227,228,229,230,231,232,233} Eine weitere Klasse bilden Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs), z.B. hat PIM-1 eine Wasserstoffspeicherkapazität von 3,0 wt% H₂ bei 77 K und 15 bar.²³⁴ Und letztendlich wurde mikroporösen metallorganischen Netzwerken (metal organic frameworks=MOFs) und ihren Speicherkapazitäten viel Aufmerksamkeit gewidmet. Während sehr gute Speicherkapazitäten bei 77 K erhalten werden^{235,236,237,238,239,240,241,242,243} sind die Aufnahmekapazitäten bei Raumtemperatur eher ernüchternd.^{244,245,246}

Die Oberflächenplätze in MOFs, die für eine H₂-Adsorption zur Verfügung stehen und der Adsorptions-/Desorptionsprozess selbst sind Gegenstand einer intensiven Forschungsarbeit.^{247,248,249,250,251,252,253,254,255} Es wurde gezeigt, dass bei hohen Wasserstoffbeladungen und niedrigen Temperaturen in MOF-5 (IRMOF-1) dreidimensionale Netzwerke von H₂-Nanoclustern ausgebildet werden. Diese besitzen einen intermolekularen Wasserstoff-Wasserstoff-Abstand von 3,0 Å (zum Vergleich fester Wasserstoff: 3,6 Å).²⁴⁹ D.h. Wasserstoff wird dichter gepackt als im

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

nativen Zustand. Dies ist sehr wichtig, da die DOE-Roadmap (DOE=U.S. Department of Energy) für das Jahr 2015 eine Speicherkapazität von 9 wt% in mikroporösen Feststoffen vorsieht,²³ dies verlangt dichteren Wasserstoff als im nativen flüssigen Zustand.

Kürzlich wurde eine Möglichkeit entwickelt die Wasserstoffspeicherkapazität in metallorganischen Netzwerken (MOF-5 und IRMOF-8) durch chemische Verbrückung mit Platin auf Aktivkohle zu erhöhen.^{24,25,26} Der Effekt, der sich für diesen beträchtlichen Anstieg der Aufnahmefähigkeit (MOF-5 bei 298 K und 100 bar: 0.4 wt% → 3.0 wt%) verantwortlich zeichnet, ist der sog. Wasserstoff-Spillover.^{27,28} Im Allgemeinen bezeichnet Spillover den Transport einer aktivierten Spezies (nicht notwendigerweise Wasserstoff) von einer Oberfläche (Metalloberfläche) zu einer anderen Oberfläche, die diese Spezies nicht unter denselben Bedingungen bildet oder adsorbiert (Akzeptoroberfläche). Dieser Prozess kann sich über mehr als eine Oberfläche fortsetzen, dann wird von primärem, sekundärem, ... Spillover gesprochen.^{24,25,26} Spillovereffekte wurden bereits 1940 bei der Synthese von Ammoniak aus den Elementen beobachtet.^{27,28}

Während die Bildung der aktiven Spezies (im unserem Falle wahrscheinlich die homolytische Dissoziation von Wasserstoff auf der Metalloberfläche) meist sehr schnell verläuft, ist die Diffusion zur Akzeptoroberfläche endotherm und deshalb ein langsamer Prozess (geschwindigkeitsbestimmender Schritt).^{27,28} Wasser und Alkohole sind dafür bekannt, die aktive Spezies im Interphasentransport zur Akzeptoroberfläche zu unterstützen.²⁵⁶

4.2 Ergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Untersuchung wird über die erhöhten Wasserstoffspeicherkapazitäten verschiedener Materialien (Polymere, MOF-5, Silica) nach ihrer Imprägnierung mit Metallnanopartikeln berichtet. Die Wasserstoffadsorption wurde hierbei durch einen mikrogravimetrischen Ansatz mit Hilfe einer Magnetschwebewaage (Rubotherm) bestimmt. Der Aufbau ist dem von Lan et al. ähnlich,²²⁰ nur dass ein Titansenkkörper hinzugefügt wurde, um die Gasdichte ständig messen zu können (siehe Experimenteller Teil). Die Anwendbarkeit eines solchen Vorgehens wurde durch das Reproduzieren der Resultate von Panella *et al.* für MOF-5 bei Raumtemperatur überprüft.²⁴⁵ Dabei

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

wurde fast die gleiche Adsorptionsisotherme bei Raumtemperatur erhalten (Abbildung 42).

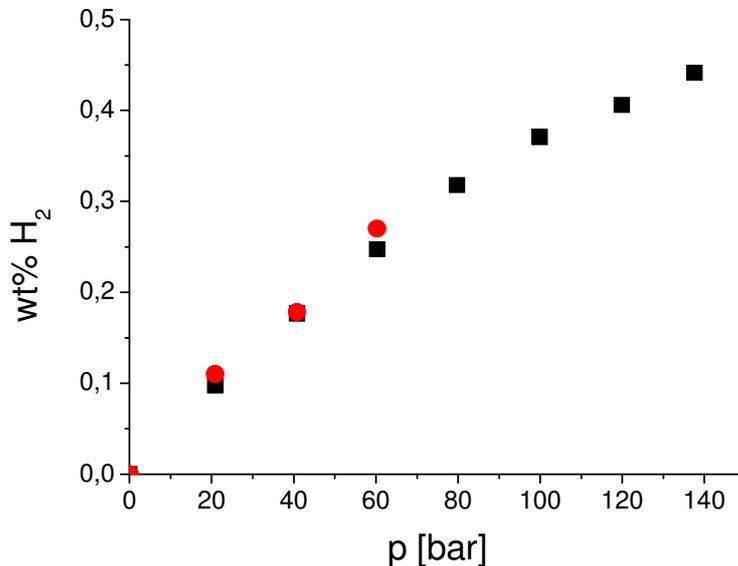


Abbildung 42. Vergleich der volumetrisch bestimmten Isotherme (rote Kreise) für MOF-5 bei Raumtemperatur (Sieverts Apparat)²⁴⁵ mit der gravimetrisch bestimmten Isotherme (schwarze Quadrate) bei Raumtemperatur (Magnetschwebewaage).

Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung kann aus den Isothermen bei 299 K und 260 K (siehe Experimenteller Teil) eine Adsorptionseenthalpie bei Raumtemperatur von $\Delta h_{\text{ads}} = -0,4 \pm 0,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ erhalten werden. Panella *et al.* konnten

eine Adsorptionseenthalpie von $\Delta h_{\text{ads}} = -3,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ aus den Isothermen für 87 K und 77

K berechnen.²⁴⁵ Eine betragsmäßig derart geringe Adsorptionseenthalpie zeigt, dass die Physisorption von Wasserstoff in MOF-5 kein bevorzugter Prozess bei Raumtemperatur ist. Andererseits fanden Li *et al.* einen Wert von $\Delta h_{\text{ads}} = -20 \dots -23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (298 K und 323 K) in durch eine Spilloverquelle modifiziertem MOF-5,²⁵ d.h. dass die Adsorption durch Spillover bei Raumtemperatur gegenüber der Adsorption von molekularem H₂ wesentlich bevorzugt ist.

Die Untersuchung wurde mit der Spilloverquelle von Li *et al.*, einem kommerziell erhältlichen Platinkatalysator immobilisiert auf Aktivkohle (5 wt%, Pt/Ac-1600), begonnen. Die Wasserstoffspeicherkapazität von Pt/Ac-1600 bei Raumtemperatur

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

und 100 bar wurde von Li *et al.* als 1,0 wt% H₂ angegeben.²⁴ Um dieses Ergebnis zu reproduzieren wurde Pt/Ac-1600, ohne vorher jemals mit Helium zu kontaktieren, einer reinen Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt, jedoch konnte bis zu einem Druck von 140 bar keine Wasserstoffadsorption beobachtet werden. Wird aber dieselbe Probe einer Wasserstoff/Helium-Mischung (1:80) ausgesetzt, so kann eine Adsorption schon bei 20 bar beobachtet werden (Abbildung 43).

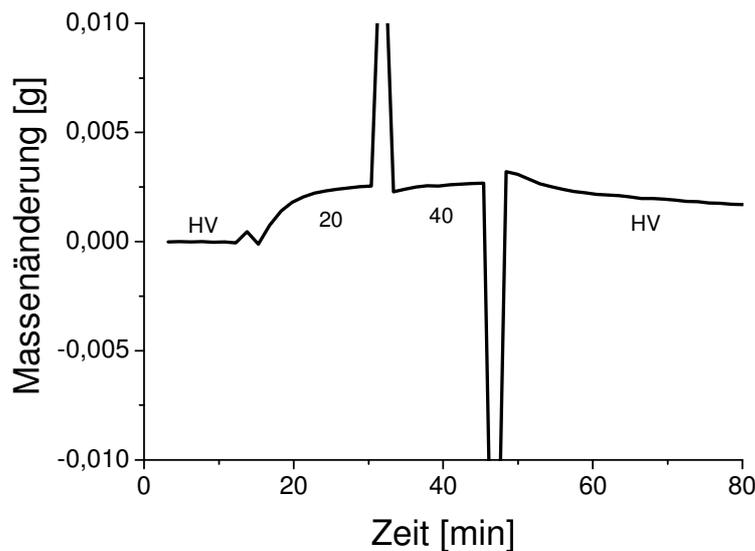


Abbildung 43. 257 mg Pt/Ac-1600 in einer H₂/He-Mischatmosphäre (1:80) bei 298 K; kleine Zahlen geben den ungefähren Druck in bar an; HV=Hochvakuum.

Die Adsorption verläuft hier nicht sofort wie bei reinem MOF-5 in einer Wasserstoffatmosphäre, es dauert etwa 10 min bis das Plateau bei 1,0 wt% (22,7 bar) erreicht ist. Die Aufnahmefähigkeit kann auch nicht durch Anlegen eines höheren Druckes in ähnlichen Größenordnungen gesteigert werden. Die Massenzunahme kann im Hochvakuum wieder rückgängig gemacht werden. Die Desorptionskurve kann mit einer Kinetik erster Ordnung in Wasserstoff beschrieben werden: $-\frac{d[H_2]}{dt} = k[H_2]$. Die Auftragung $\ln \frac{[H_2]_t}{[H_2]_{t=0}}$ gegen die Zeit ergibt eine Gerade mit der Steigung $-k_{\text{des}}$ (Geschwindigkeitskonstante der Desorption). Man erhält eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{des}} = (0,001 \pm 3 \cdot 10^{-6}) \text{ min}^{-1}$ (Abbildung 44).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

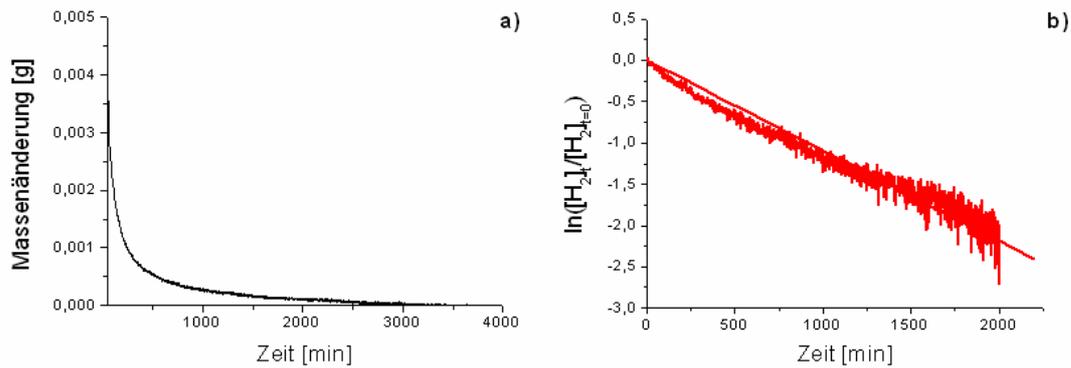


Abbildung 44. a) Desorption von Wasserstoff aus Pt/Ac-1600 (298 K, $3,2 \cdot 10^{-2}$ mbar); b) Auftragung der Kinetik erster Ordnung bei konstantem Desorptionsvakuum.

Aus Abbildung 44 ergeben sich zwei Fragen: **1.** *Ist die spilloverbedingte Adsorption nur in einer gemischten Wasserstoff/Helium-Atmosphäre möglich oder ist eine Voraktivierung mit Helium ausreichend?* **2.** *Ist die Massenänderung nur durch Wasserstoff hervorgerufen worden oder ist auch Helium zu berücksichtigen?*

Zur Beantwortung dieser beiden Fragen wurde Pt/Ac-1600 für 3 h einer 160 bar Heliumatmosphäre, innerhalb der Probenkammer der Magnetschwebewaage, ausgesetzt. Danach wurde das Helium im Hochvakuum entfernt und eine 21,3 bar Wasserstoffatmosphäre angelegt (Abbildung 45).

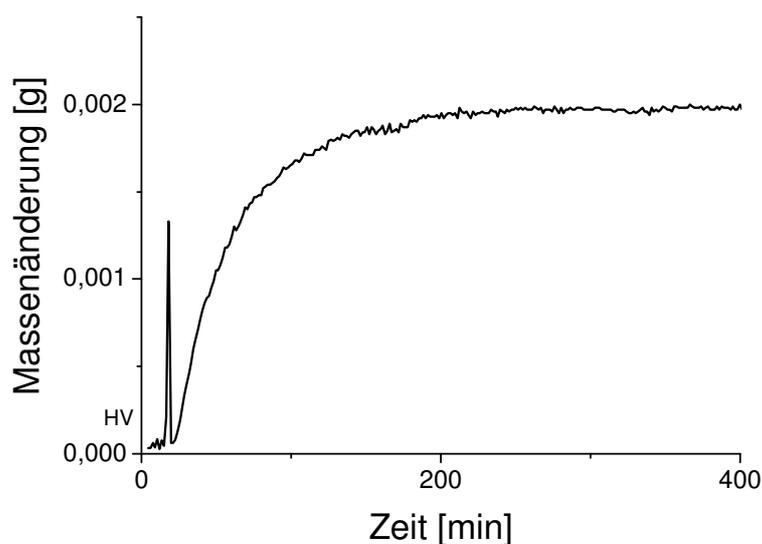


Abbildung 45. 215 mg Pt/Ac-1600 bei 298 K und 21,3 bar in reiner Wasserstoffatmosphäre nach vorheriger Aktivierung mit Helium.

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

In reiner Wasserstoffatmosphäre kann, nach der Voraktivierung mit Helium, eine Wasserstoffaufnahme beobachtet werden. Diese hat in der Sättigung den gleichen Wert wie in Abbildung 43 (1 wt%), d.h. eine Aktivierung mit Helium vor dem Anlegen einer reinen Wasserstoffatmosphäre ist ausreichend, um eine Wasserstoffadsorption zu erhalten. Außerdem wird kein signifikanter Anteil an Helium adsorbiert, da in reiner Wasserstoff- und in Wasserstoff/Helium-Mischatmosphäre die Sättigungswerte fast übereinstimmen. Eine weitere interessante Beobachtung kann beim Betrachten der Einstellzeit des Sättigungswertes gemacht werden. Je mehr Helium in der Mischatmosphäre vorhanden ist, desto schneller verläuft die Adsorption (Spillover) von Wasserstoff (reiner Wasserstoff: 200 min; Wasserstoff/He (1:80): 10 min, d.h. 20 mal schneller). Dies bedeutet Helium fungiert nicht nur als Aktivator sondern auch als Beschleuniger. Helium könnte auch die aktivierten H-Spezies bei der Oberflächendiffusion, dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei Spilloverprozessen, unterstützen, wie es Wasser oder Alkohole in Lösung tun können.²⁵⁶

Eine Untersuchung von Pd/Ac-1890 (5 wt% Pd auf Aktivkohle) liefert ähnliche Resultate (siehe Experimenteller Teil).

Eine WAXS-Untersuchung (wide angle x-ray scattering) der Palladiumpartikel auf CNF (carbon nano fibers, 8 wt%) vor und nach der Aktivierung mit Helium (150 bar, 10 d in einem Stahlautoklaven von Parr Instruments) zeigt nahezu keine Veränderung der Pd-Partikel-Struktur (Abbildung 46), d.h. die Nanopartikel werden in ihrer Morphologie durch die Heliumeinwirkung kaum beeinflusst.

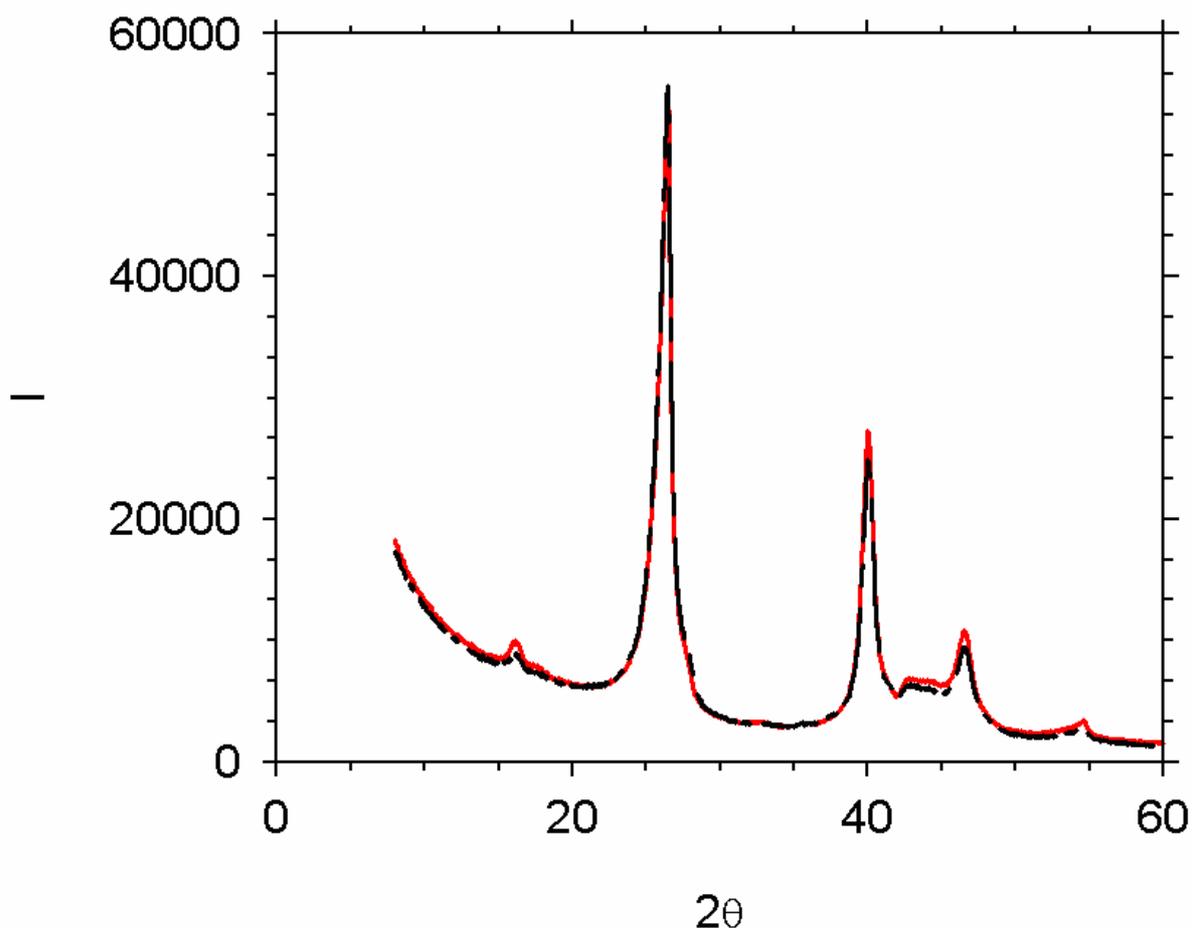


Abbildung 46. WAXS-Messung von Pd@CNF (8 wt%) (mit freundlicher Genehmigung von Future Carbon GmbH) vor (schwarz, unten) und nach (rot, oben) der Aktivierung mit Helium (Pd@SPB (1 wt%) und Pd/Ac-1890 (5 wt%) zeigten zu schwache Signale im Pd-Bereich).

Die für partikulär modifizierte Aktivkohlen gefundenen Speicherkapazitäten sollten noch steigerbar sein, wenn andere Materialien zum Einsatz kommen. Der allgemeine Ansatz der Funktionalisierung verschiedener Materialien mit Wasserstoffspilloverquellen, um ihre Speicherkapazität bei Raumtemperatur zu erhöhen, wurde deshalb an drei weiteren Materialklassen (Polymerträger, MOF-Träger und Silica-Träger) untersucht.

4.2.1 Polymerträger

Kürzlich wurde eine Möglichkeit entwickelt, Nanopartikel verschiedener Metalle in sphärischen Polyelektrolytbürsten zu synthetisieren und zu stabilisieren (Metall@SPB).^{132,133,134} Dabei ist die Synthese von Pd, Pt, Au und Rh-Partikeln möglich (Abbildung 47).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

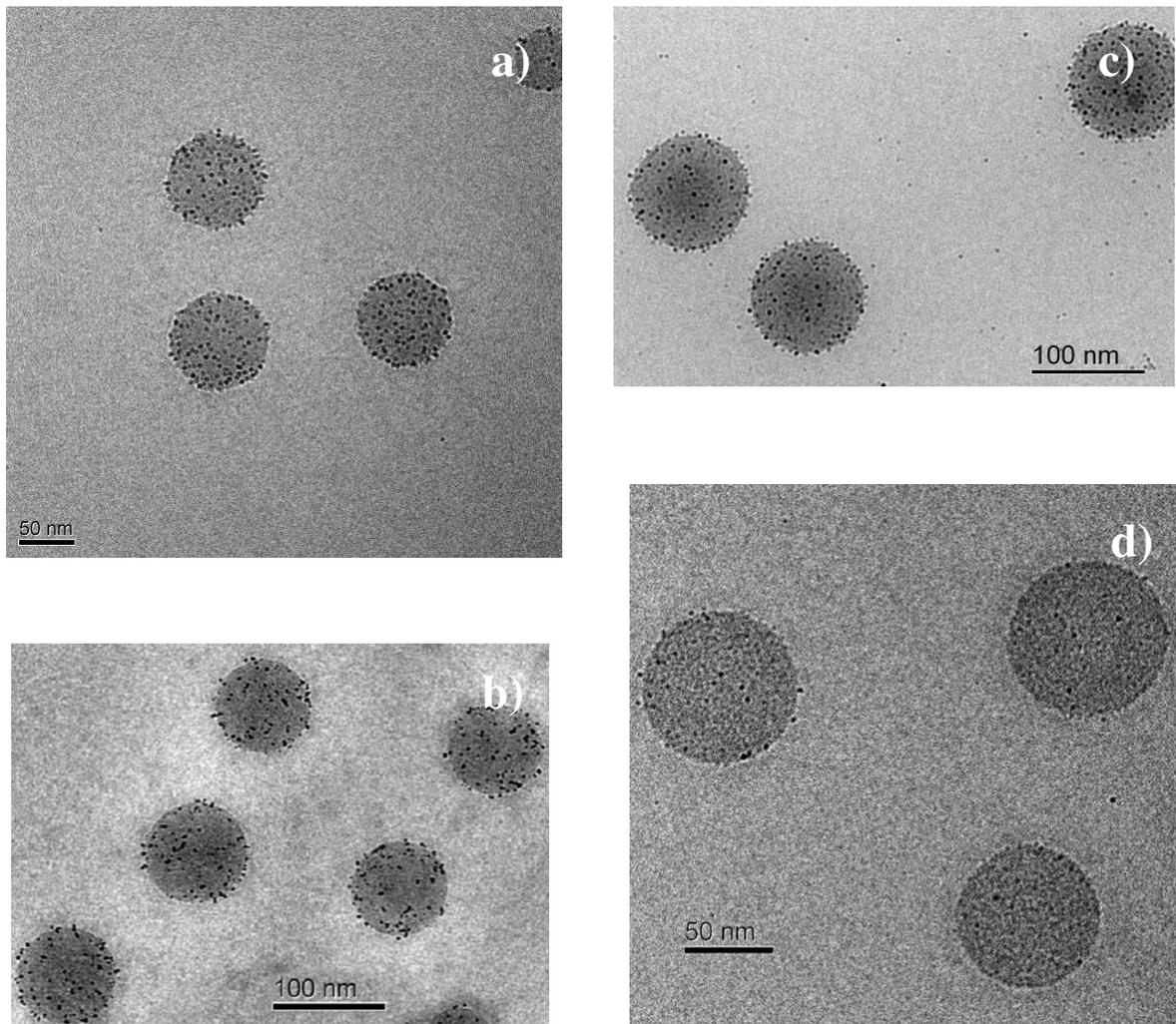


Abbildung 47. Cryo-TEMs von Metallpartikeln@SPB; a) Pd@SPB; b) Pt@SPB; c) Rh@SPB; d) Au@SPB.

Die Synthese wird in Wasser durchgeführt und die Bürsten mit Nanopartikeln werden anschließend gefriergetrocknet, um feste Materialien zu erhalten.

Dabei zeigen die unfunktionalisierten Bürsten keinerlei Adsorption, ebenso sind Rh- und Au@SPB ungeeignete Materialien für die Wasserstoffadsorption. Jedoch Pd@SPB und Pt@SPB (siehe Experimenteller Teil) zeigen ähnliches Verhalten wie Pt/Pd geträgert auf Aktivkohle (Abbildung 48, Abbildung 49).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

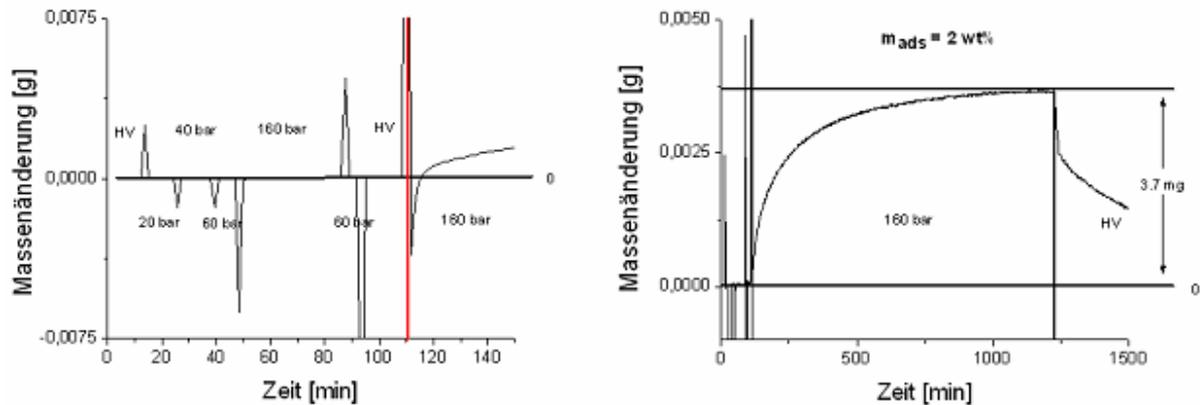


Abbildung 48. 180 mg Pd@SPB (1 wt%) in reiner Wasserstoffatmosphäre (vor roter Linie) und dann in Wasserstoff/Helium-Mischatmosphäre (1:1) bei 298 K.

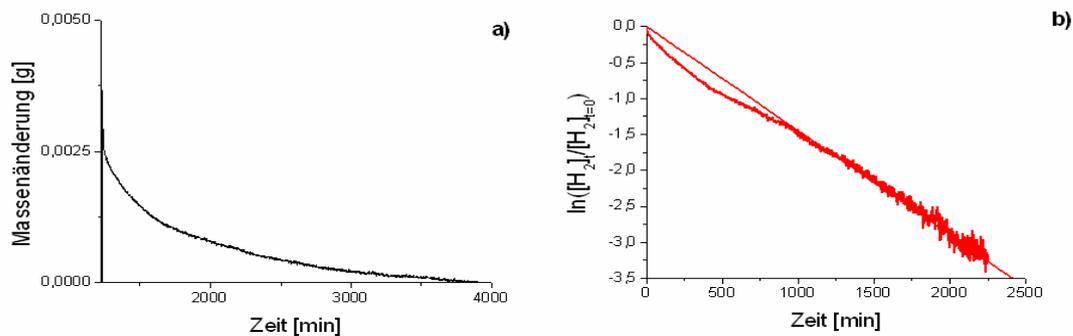


Abbildung 49. a) Desorption von Wasserstoff aus Pd@SPB (298 K, $3,2 \cdot 10^{-2}$ mbar); b) Auftragung der Kinetik erster Ordnung bei konstantem Desorptionsvakuum.

Eine Desorptionsgeschwindigkeitskonstante von $k_{\text{des}} = (0,00145 \pm 2 \cdot 10^{-6}) \text{ min}^{-1}$ konnte aus Abbildung 49 bestimmt werden. Diese liegt in derselben Größenordnung wie die Desorptionskonstante von Pt/Ac-1600.

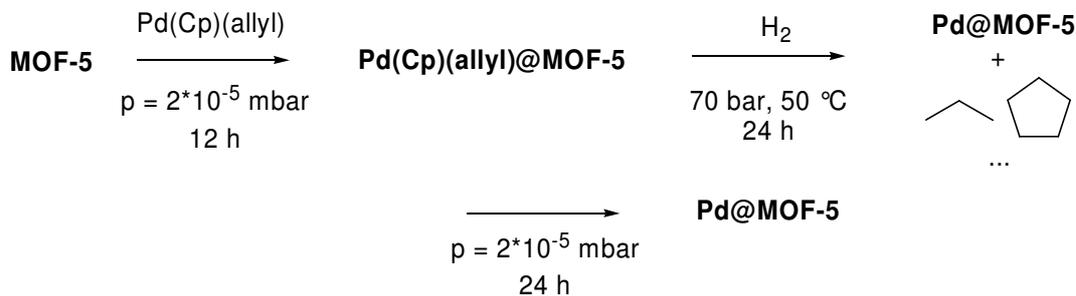
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nur Pt- und Pd-Partikel als Spilloverquellen fungieren. Die gleiche Erhöhung der Speicherkapazität ist mit Rh und Au nicht möglich.

4.2.2 MOF-5-geträgertes Palladium

2005 wurde von Hermes *et al.* eine Methode entwickelt um MOFs mit MOCVD-aktiven Precursoren (MOCVD=metal organic chemical vapor deposition) zu

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

imprägnieren, welche dann durch Reduktion mit Wasserstoff die entsprechenden nullwertigen Metallpartikel im MOF bilden (Schema 7).^{29,30}



Schema 7. Imprägnierung von MOF-5 mit Palladium.

Anders als bei der Methode von Li *et al.*^{24,25,26} agiert MOF-5 bei der MOCVD-Funktionalisierung nicht als sekundärer Spilloverakzeptor sondern als primärer Spilloverakzeptor für den aktivierten (dissoziierten) Wasserstoff (Abbildung 50).

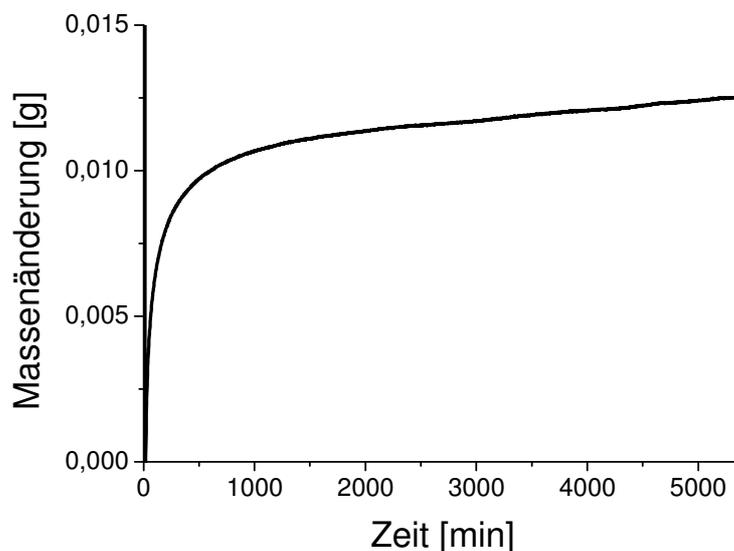


Abbildung 50. 220 mg Pd@MOF-5 in reiner H₂-Atmosphäre bei 298 K und 139,7 bar.

Die Wasserstoffaufnahmekapazität von MOF-5 bei 140 bar ohne Funktionalisierung beträgt 0,45 wt% und bei Pd@MOF-5 5,7 wt%, d.h. die Speicherfähigkeit hat sich durch die Imprägnierung um mehr als eine Größenordnung erhöht. Verglichen mit der Erhöhung auf 3,0 wt% bei Raumtemperatur und 100 bar, falls MOF-5 als sekundärer Spilloverakzeptor fungiert,²⁵ konnte die Speicherkapazität fast verdoppelt werden (MOF-5=primärer Spilloverakzeptor).

4.2.3 SiO₂-geträgertes Palladium

Kürzlich wurde eine Syntheseroute für mikro- bis mesoporöses Silica mit Porengrößen von wenigen nm entwickelt.^{257,258}

Dieses Material wurde auf die gleiche Weise mit Palladium imprägniert wie MOF-5 (siehe Experimenteller Teil, Schema 7,

Abbildung 51).

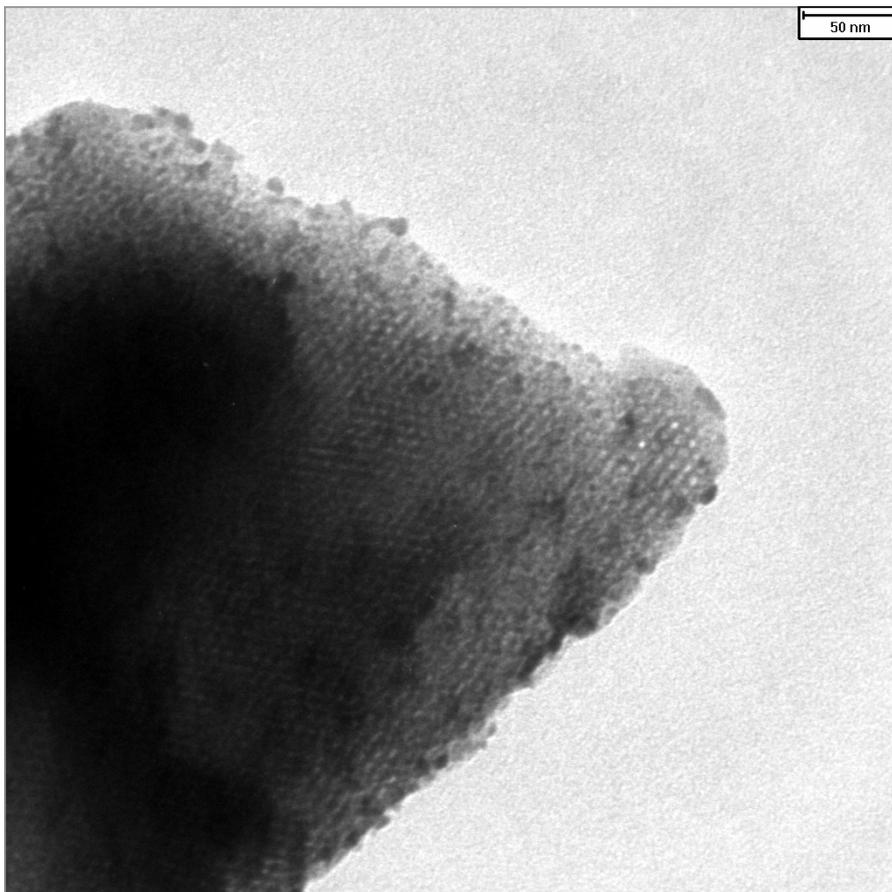


Abbildung 51. TEM-Bild von Pd@SiO₂.

Während das unfunktionalisierte Material keinerlei Wasserstoffadsorption bei Raumtemperatur zeigt, weist das palladiumimprägnierte SiO₂ einen beträchtlichen Spillovereffekt auf, welcher bei Raumtemperatur zu einer Speicherkapazität von 5,9 wt% in reiner Wasserstoffatmosphäre führt (Abbildung 52).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

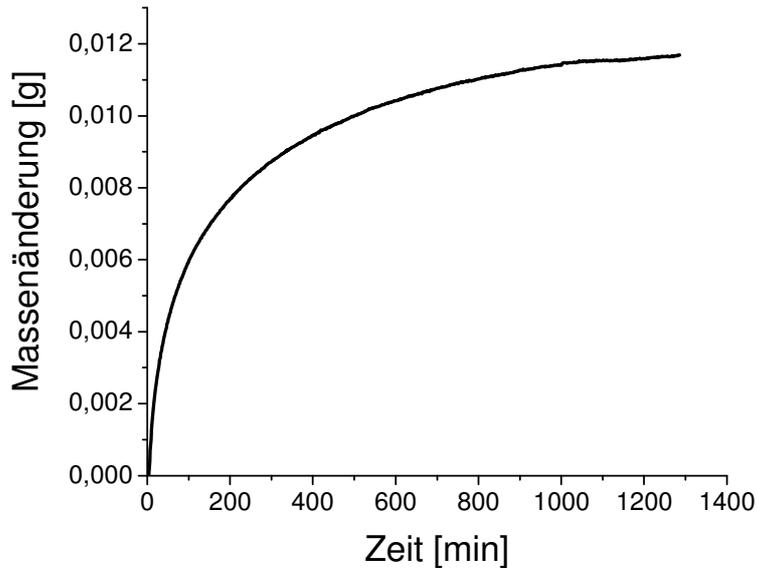


Abbildung 52. 197 mg Pd@SiO₂ in reiner H₂-Atmosphäre bei 298 K und 144,9 bar.

Der Vorteil von palladiumimprägnierten mikroporösen Feststoffen liegt in der wesentlich schnelleren Desorption des Wasserstoffs im Vergleich zu Aktivkohle- und SPB-Trägern (Abbildung 53).

Da die Wasserstoffdesorption aus den mikroporösen Feststoffen MOF-5 und Silica sehr schnell verläuft und die zeitliche Auflösung der verwendeten Magnetschwebewaage nicht hoch genug ist, kann eine verlässliche Angabe der Reaktionsordnung für diese beiden Materialien nicht gemacht werden.

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

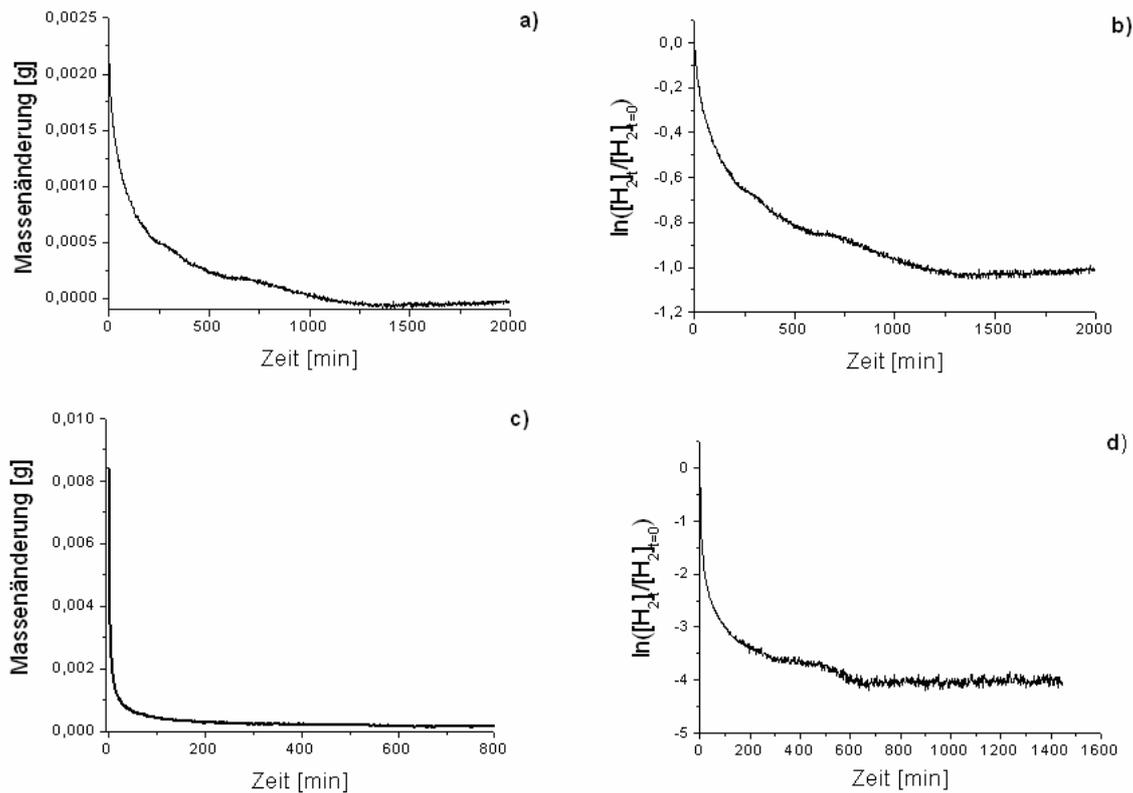


Abbildung 53. Desorption und Auftragung erster Ordnung von Wasserstoff aus Pd@MOF-5 und Pd@SiO₂; a) Desorption aus Pd@MOF-5 im Hochvakuum ($8 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei 298 K; b) Desorptionskinetik (Auftragung erster Ordnung) von Wasserstoff aus Pd@MOF-5 bei 298 K und $8 \cdot 10^{-3}$ mbar; c) Desorption aus Pd@SiO₂ im Hochvakuum ($3,2 \cdot 10^{-2}$ mbar) bei 298 K; d) Desorptionskinetik (Auftragung erster Ordnung) von Wasserstoff aus Pd@SiO₂ bei 298 K und $3,2 \cdot 10^{-2}$ mbar.

4.2.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Geschwindigkeit der Beladung mittels Spillover vom Heliumgehalt der Gasatmosphäre, vom Druck der verwendeten Gasatmosphäre und vom Material abhängig ist. Die Höhe des Sättigungsplateaus jedoch ist nicht vom Druck und der Gasatmosphäre abhängig, sondern nur vom Material. Abbildung 54 zeigt die Sättigungsbeladungen von vier verschiedenen palladiumimpägnierten Materialien.

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

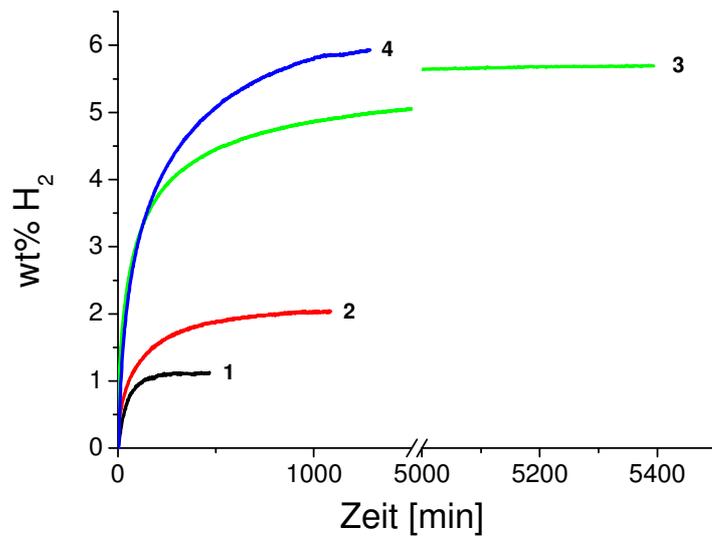


Abbildung 54. Wasserstoffspilloverkurven verschiedener Materialien als Träger für Palladiumnanopartikel; alle Materialien wurden mit Helium voraktiviert; schwarze Linie (1): Pd/Ac-1850 (298 K, 23,0 bar, reiner Wasserstoff); rote Linie (2): Pd@SPB (298 K, 161,9 bar, H₂/He 1:1); grüne Linie (3): Pd@MOF-5 (298 K, 139,7 bar, reiner Wasserstoff); blaue Linie (4): Pd@SiO₂ (298 K, 144,9 bar, reiner Wasserstoff).

Nur Pd@MOF-5 und Pd@SiO₂ kommen mit 5,7 bzw. 5,9 wt% H₂ in etwa an die DOE-Vorgabe von 6 wt% H₂ für das Jahr 2010 heran.²³ Die beiden anderen Materialien bleiben weit dahinter zurück. Das Problem der Speicherung via Spillover sind die langen Adsorptions- und Desorptionszeiten. Die Adsorptionszeiten lassen sich für die gezeigten Materialien noch durch Erhöhung des Heliumanteils in der Gasatmosphäre steigern (vom Übergang reiner Wasserstoff zu Wasserstoff/Helium 1:80 konnte bei Pt/Ac-1600 eine Geschwindigkeitssteigerung um Faktor 20 beobachtet werden). Die Desorptionszeiten der Hauptmenge an Wasserstoff sind in beiden mikroporösen Materialien Pd@MOF-5 und Pd@SiO₂ mit ca. 10 min recht niedrig (Pd@SPB ca. 3000 min).

Die Anwendbarkeit für automobile Zwecke ist also abhängig von der Einstellzeit des Sättigungswertes des Wasserstoffspillovers (Betankungszeit).

Jedoch konnte die allgemeine Anwendbarkeit des Spilloveransatzes gezeigt werden, da selbst Polymere ohne intrinsische Porosität durch Pd/Pt-Nanopartikel zu „hydrogen storage materials“ gemacht werden können.

4.3 Experimenteller Teil

4.3.1 Messmethode

Eine moderne Magnetschwebewaage ist in der Lage, die Gasdichte innerhalb der Probenkammer mit Hilfe eines Senkkörpers (Titanzylinder, Abbildung 55) zu messen.

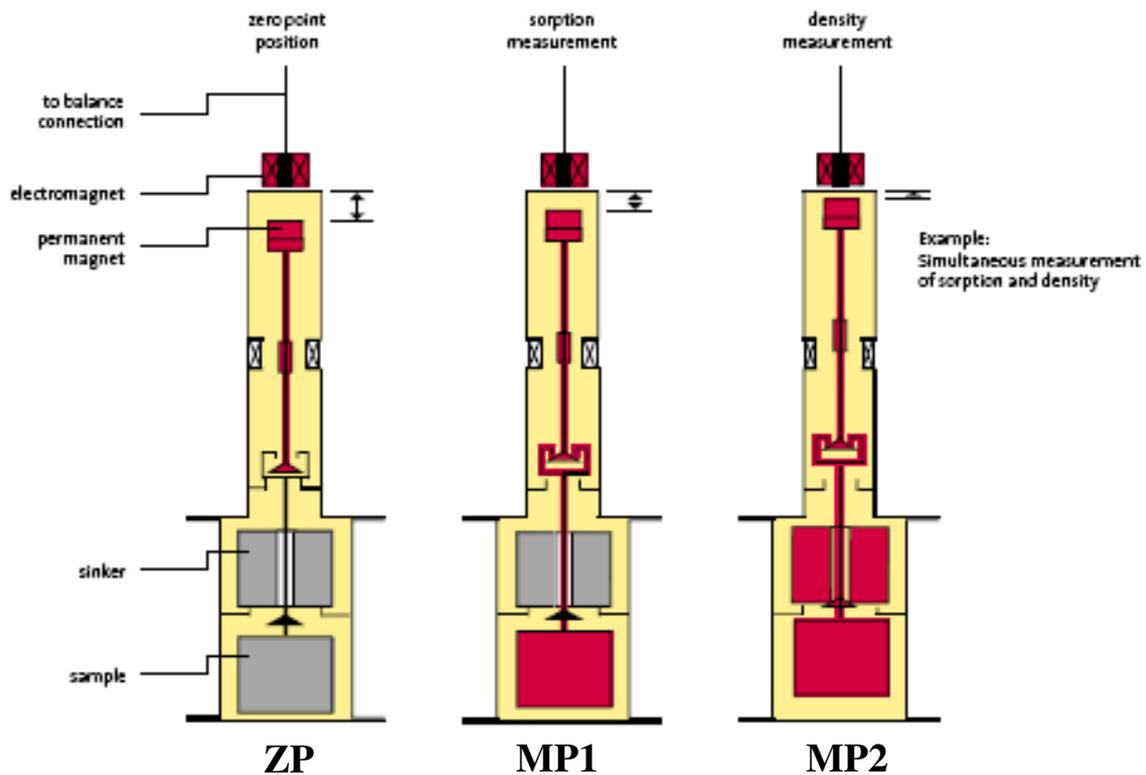


Abbildung 55. Messpunkte für die simultane Bestimmung von Sorption und Gasdichte.²⁵⁹

Durch Kombination der beiden Messpunkte MP1 und MP2 lässt sich die

Massenänderung durch Sorption mittels $\Delta m_{\text{ads}} = \Delta m_{\text{MP1}} - \frac{V_{\text{Probe}}}{V_{\text{TZ}}} \Delta m_{\text{TZ}}$ bestimmen,

d.h. wenn das Volumenverhältnis zwischen Senkkörper (Titanzylinder=TZ) und Probenhalterung mit Probe bekannt ist, kann die Adsorption bestimmt werden. Dieses Volumenverhältnis kann durch Kalibrieren mit einem nichtadsorbierenden Gas wie Helium bestimmt werden. In diesem Falle erhält man:

$\Delta m_{\text{ads}} = 0 : 0 = \Delta m_{\text{MP1}} - \frac{V_{\text{Probe}}}{V_{\text{TZ}}} \Delta m_{\text{TZ}}$ und $\Delta m_{\text{MP1}} = \frac{V_{\text{Probe}}}{V_{\text{TZ}}} \Delta m_{\text{TZ}}$ gilt zu jeder Zeit während

der Messung. Die Steigung einer Auftragung Δm_{MP1} vs. Δm_{TZ} ergibt dann das

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

gesuchte Volumenverhältnis. Um die Gültigkeit dieser Methode zu verifizieren wurde zunächst eine Probe von MOF-5, die nach einer Literaturvorschrift hergestellt wurde, vermessen.²⁴⁵ Dazu wurde zuerst eine Probe von MOF-5 unter Umgebungsbedingungen eingewogen, d.h. 606,6 mg. Diese Menge wurde in die Probenkammer der Magnetschwebewaage gebracht und dort bei 423 K und später bei 473 K zur Massenkonstanz im Hochvakuum ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) ausgeheizt (Abbildung 56).

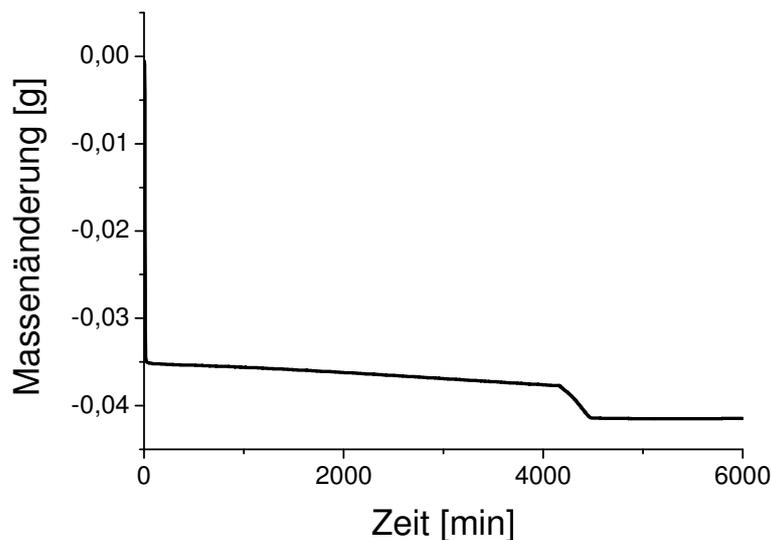


Abbildung 56. Massenverlust von MOF-5 bei 423 K und dann bei 473 K bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar .

Nach 4 Tagen wurde die Masse konstant, dabei trat ein Masseverlust der Probe von 40 mg auf, d.h. es befanden sich noch 566,6 mg MOF-5 im Inneren der Probenkammer. Nach dem Ausheizen der Probe wurde ihr Auftrieb in einer Heliumatmosphäre als nichtadsorbierendes Gas in 20 bar Schritten vermessen, vom Hochvakuum bis 140 bar. Jeder Druckschritt wurde dabei für ca. 10 min gehalten. Die auf diese Weise erhaltenen Daten wurden dann in der oben beschriebenen Weise aufgetragen, um das Volumenverhältnis zwischen Titanzylinder und Probe zu erhalten (Abbildung 57).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

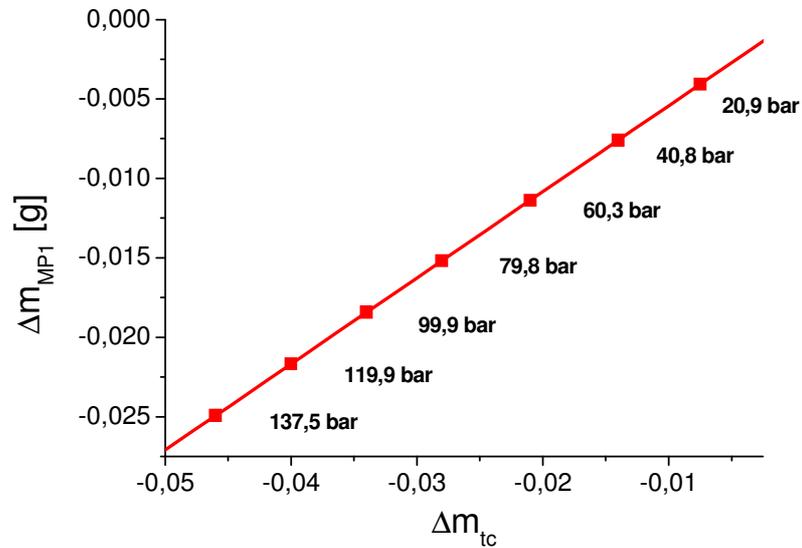


Abbildung 57. Bestimmung des Volumenverhältnisses zwischen Probe und Titanzylinder.

Die Steigung der Geraden liefert ein Verhältnis von $\frac{V_{Probe}}{V_{TZ}} = 0,542 \pm 0,003$, der niedrige Fehler (Fit mit „durch Null“) zeigt, dass keine Adsorption stattgefunden hat, sonst würde die Gerade nicht durch (0,0) verlaufen und einen Achsenabschnitt zeigen. Mit der Kenntnis des Volumenverhältnisses kann nun die Adsorption in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck bestimmt werden (Abbildung 58).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

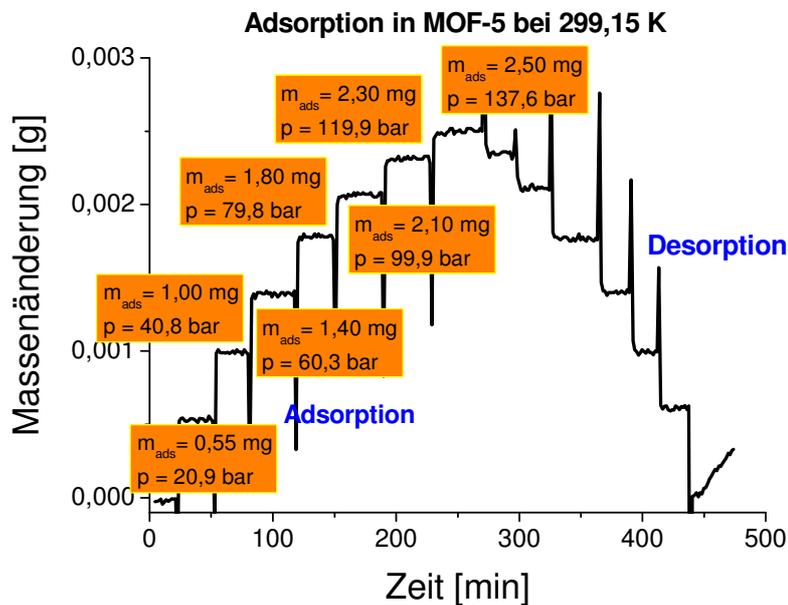


Abbildung 58. Adsorptionsschritte von MOF-5 bei verschiedenen Drücken (298 K).

Da die Masse an MOF-5 in der Probenkammer bekannt ist, lässt sich aus Abbildung 58 die Adsorptionsisotherme bestimmen (Abbildung 59).

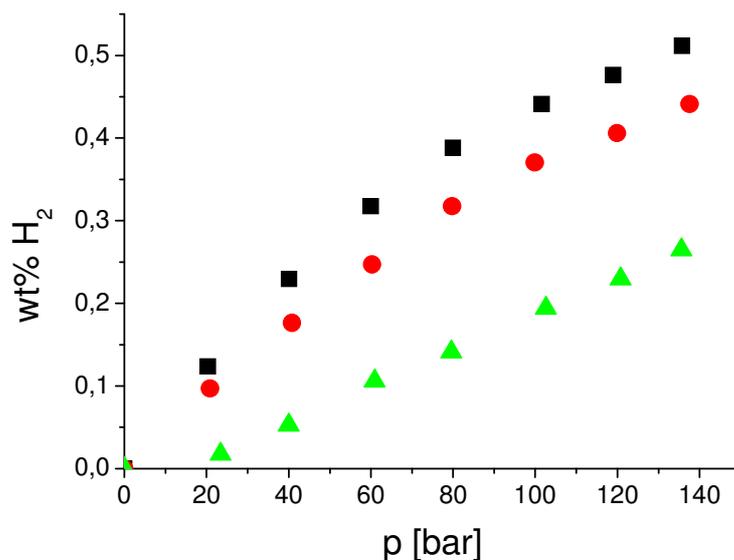


Abbildung 59. Wasserstoffadsorptionsisothermen von MOF-5 (grüne Dreiecke: 317 K; rote Kreise: 299 K; schwarze Quadrate: 260 K).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

Die Isothermen aus Abbildung 59 legen Langmuir'sches Verhalten nahe und können

durch folgende Gleichung $\frac{p}{m_{\text{ads}}} = \frac{1}{m_{\text{max}}} p + \frac{1}{K \cdot m_{\text{max}}}$ linearisiert werden (Abbildung 60).

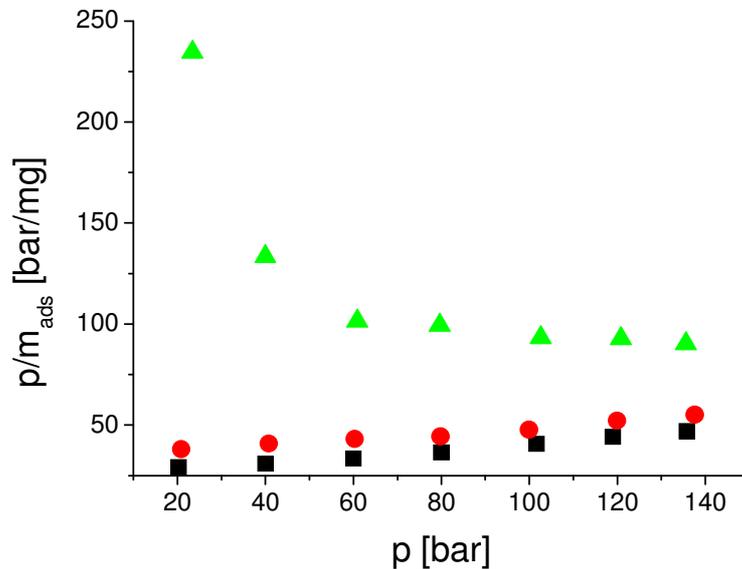


Abbildung 60. Linearisierte Langmuir-Isothermen von MOF-5 (grüne Dreiecke: 317 K; rote Kreise: 299 K; schwarze Quadrate: 260 K).

Während die Isothermen bei 260 K und 299 K durch die Langmuir-Gleichung linearisiert werden können, ist dies bei der Isotherme bei 317 K nicht möglich, d.h. die Magnetschwebewaage kann bei erhöhten Temperaturen nicht korrekt messen, wahrscheinlich bedingt durch Konvektionsströme, die durch die aufgeheizte Probenkammer entstehen.

Die Isotherme bei Raumtemperatur kann mit Literaturisothermen verglichen werden und zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Isotherme von Panella *et al.* (Abbildung 61).²⁴⁵

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

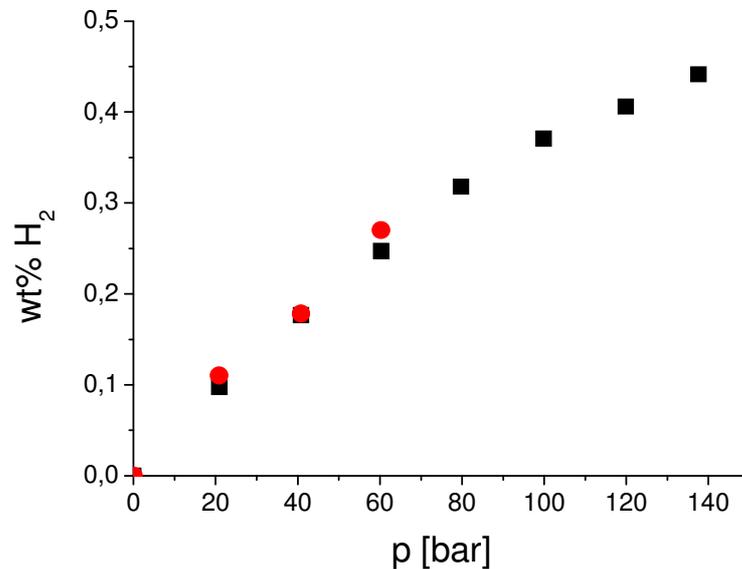


Abbildung 61. Vergleich der volumetrisch bestimmten Isotherme (rote Kreise) für MOF-5 bei Raumtemperatur (Sieverts Apparat)²⁴⁵ mit der gravimetrisch bestimmten Isotherme (schwarze Quadrate) bei Raumtemperatur (Magnetschwebewaage).

Beide Isothermen sind nahezu identisch, d.h. eine Magnetschwebewaage kann Adsorptionsisothermen ebenso gut messen wie ein Sieverts Apparat.

4.3.2 Wasserstoffspillover in Pt/Ac-1600 und Pd/Ac-1890 (Aktivkohleträgerung)

a) Pt/Ac-1600 (5 wt%)

Pt/Ac-1600 und Pd/Ac-1890 sind kommerziell erhältliche Platin/Palladium-Katalysatoren (5 wt%) auf Aktivkohle (Strem). Die Wasserstoffaufnahmekapazität von Pt/Ac-1600 wurde von Li *et al.*²⁴ mit 1 wt% bei Raumtemperatur und 100 bar bestimmt. Ein Probe von 262 mg Pt/Ac-1600 wurde in der Probenkammer der Magnetschwebewaage ausgeheizt bis keine Änderung der Masse mehr auftrat (Abbildung 62).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

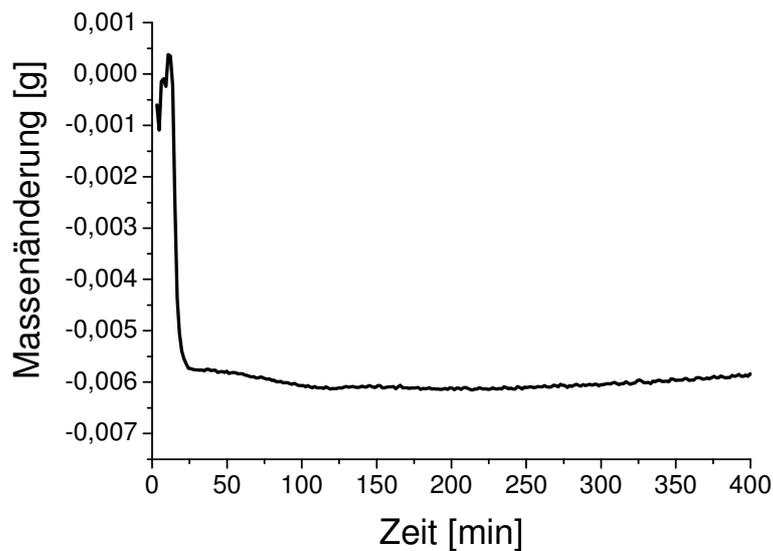


Abbildung 62. Massenverlust von Pt/Ac-1600 (263 mg) bei 498 K ($3,2 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Die Probe verlor etwa 6 mg an Masse, so dass ein Gesamtgewicht von 256 mg nach dem Ausheizen in der Probenkammer verblieb. Diese Probe wurde einer Atmosphäre von reinem Wasserstoff ausgesetzt, ohne vorher mit Helium kalibriert worden zu sein. Die Kalibrierung wurde erst nach dem Anlegen der Wasserstoffatmosphäre durchgeführt (Abbildung 63).

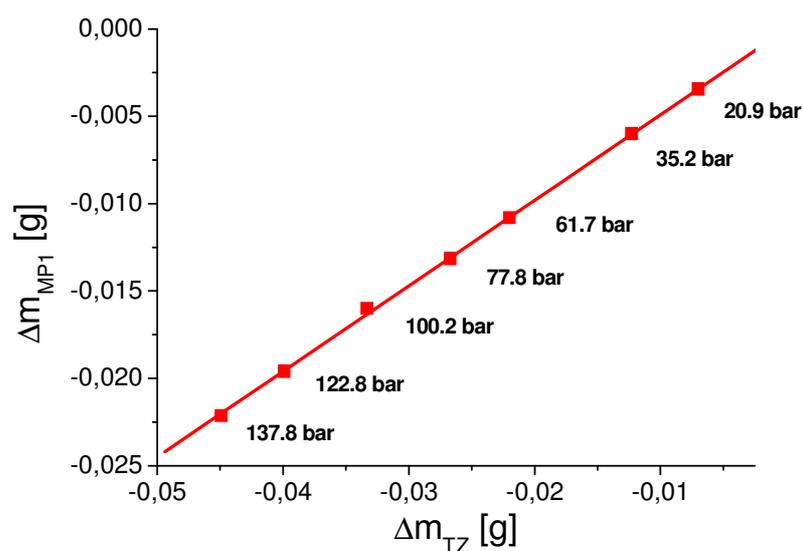


Abbildung 63. Bestimmung des Volumenverhältnisses zwischen Probe aus Pt/Ac-1600 und Titanzylinder.

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

Die Wasserstoffadsorptionskurve korrigiert mit dem Volumenverhältnis

$\frac{V_{\text{Probe}}}{V_{\text{TZ}}} = 0,490 \pm 0,002$ ist in (Abbildung 64) gezeigt.

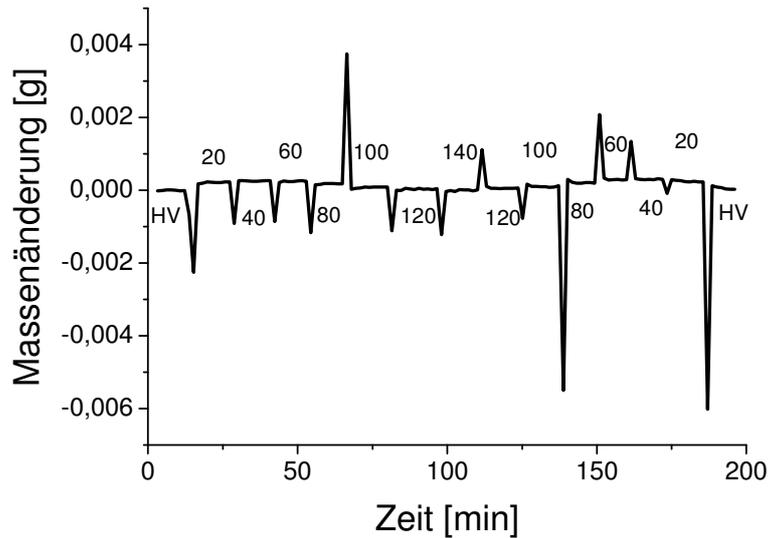


Abbildung 64. Pt/Ac-1600 in reiner Wasserstoffatmosphäre bei 298 K (korrigiert mit dem Volumenverhältnis aus Abbildung 63); kleine Zahle geben den ungefähren Druck in bar an; HV=Hochvakuum.

Es gibt keine Wasserstoffadsorption an der Aktivkohle, wenn das Material einer reinen Wasserstoffatmosphäre, ohne vorherige Aktivierung mit Helium, ausgesetzt wird.

Sobald jedoch Pt/Ac-1600 einer Wasserstoff/Helium-Mischatmosphäre (1:80) ausgesetzt wird tritt eine Adsorption auf (Spillover), dabei wurde der Druck bei 22,7 bar gehalten bis eine Sättigung eintrat. Beim nächsten Druckschritt von 42,5 bar konnte keine Massenzunahme der Probe beobachtet werden, d.h. der Sättigungswert liegt bei ca. 1 wt% bei Raumtemperatur (Abbildung 65). Desorption wird erst im Hochvakuum beobachtet (Abbildung 66).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

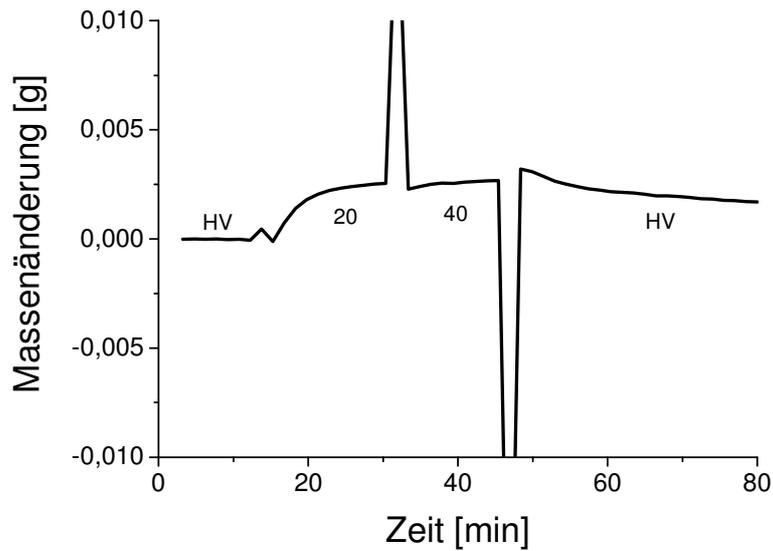


Abbildung 65. 257 mg Pt/Ac-1600 in einer H₂/He-Mischatmosphäre (1:80) bei 298 K; kleine Zahlen geben den ungefähren Druck in bar an; HV=Hochvakuum.

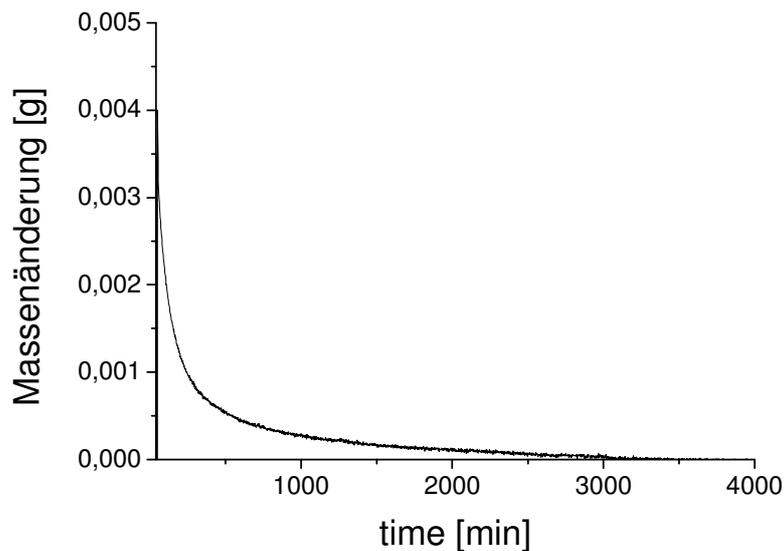


Abbildung 66. Desorption aus Pt/Ac-1600 im Hochvakuum ($3,2 \cdot 10^{-2}$ mbar) bei 298 K.

Die Desorption des Wasserstoffs wurde verfolgt und eine Kinetik erster Ordnung in Wasserstoff wurde beobachtet sobald das Vakuum einen konstanten Wert erreichte (Abbildung 67).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

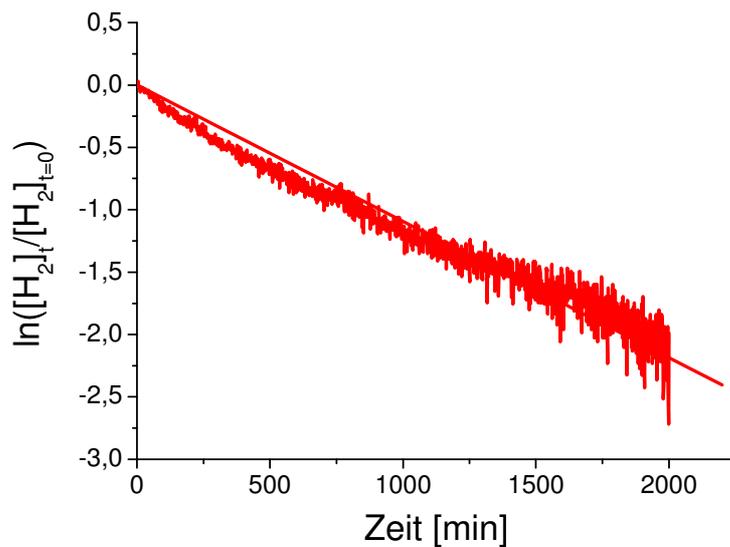


Abbildung 67. Desorptionskinetik von Wasserstoff aus Pt/Ac-1600 bei 298 K und $3,2 \cdot 10^{-2}$ mbar .

Eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{des}} = (0,001 \pm 3 \cdot 10^{-6}) \text{ min}^{-1}$ konnte dem Plot in Abbildung 67 entnommen werden.

Die Frage, die sich aus Abbildung 64 und Abbildung 65 stellt, ist, ob immer eine Wasserstoff/Helium-Mischatmosphäre benötigt wird, um einen Spillover von Wasserstoff auf die Aktivkohle zu erzeugen oder ob eine Voraktivierung mit Helium ausreichend ist. Dafür wurden neue 221 mg Pt/Ac-1600, die weder Wasserstoff noch Helium ausgesetzt waren, im Inneren der Probenkammer ausgeheizt (Abbildung 68).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

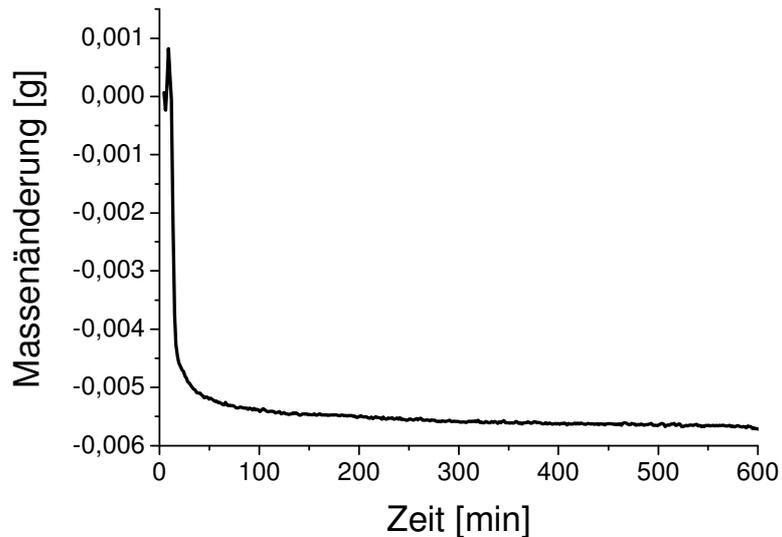


Abbildung 68. Massenverlust von Pt/Ac-1600 (221 mg) bei 498 K ($3,2 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Die Masse verringerte sich um etwa 6 mg, so dass sich 215 mg Pt/Ac-1600 im Inneren der Probenkammer befanden. Dieses Material wurde in einer Heliumatmosphäre kalibriert und ein Volumenverhältnis von $\frac{V_{\text{Probe}}}{V_{\text{TZ}}} = 0,431 \pm 0,002$ wurde gefunden (Abbildung 69).

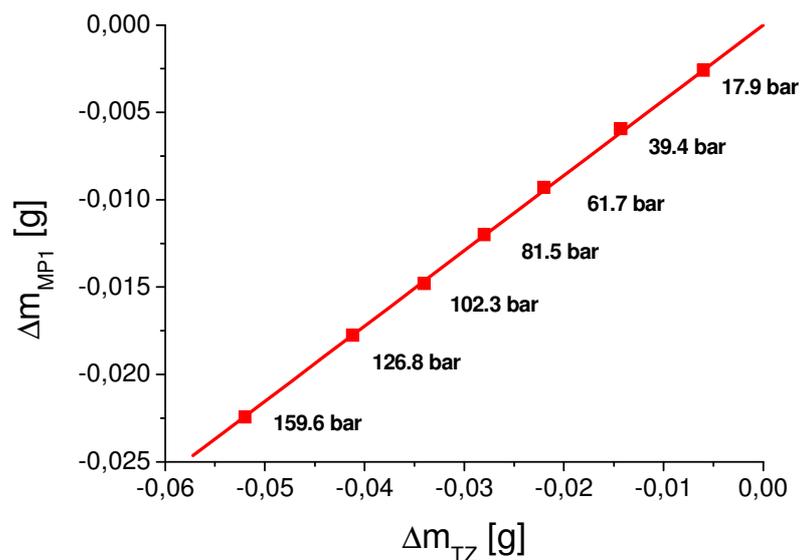


Abbildung 69. Bestimmung des Volumenverhältnisses zwischen Probe aus Pt/Ac-1600 und Titanzylinder.

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

Nach der Bestimmung des Volumenverhältnisses mit Helium (entspricht einer Heliumvoraktivierung) wurde die Probe evakuiert (Entfernung aller Heliumreste) und einer reinen Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt (Abbildung 70).

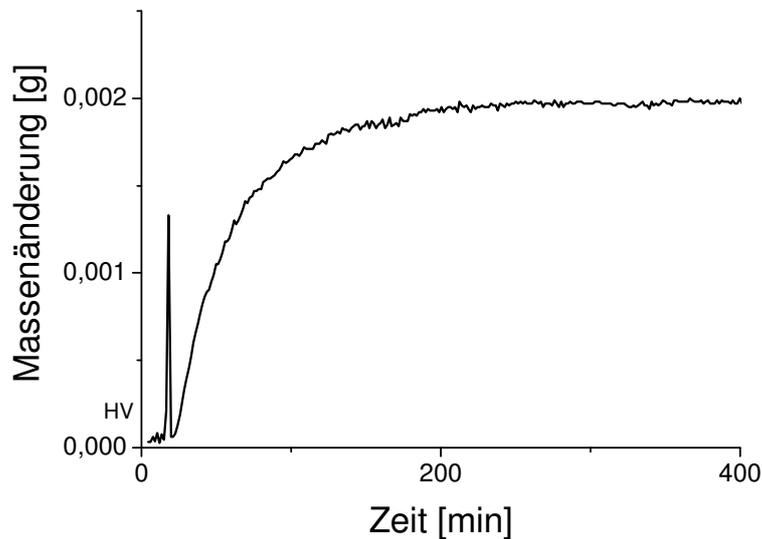


Abbildung 70. Pt/Ac-1600 (215 mg) in reiner Wasserstoffatmosphäre nach Voraktivierung mit Helium (298 K, 21,3 bar).

Nach der Voraktivierung mit Helium zeigt die Probe fast die gleiche relative Adsorption, d.h. Sättigung bei 1 wt% bei Raumtemperatur und 20 bar. Daraus kann man schließen, dass fast kein Helium adsorbiert wurde. Die Zeit zum Erreichen des Plateaus verlängert sich jedoch in reiner Wasserstoffatmosphäre.

b) Pd/Ac-1890 (5 wt%)

Die Pd/Ac-1890-Probe wurde ebenso behandelt wie die Probe aus Pt/Ac-1600 (Abbildung 71, Abbildung 72, Abbildung 73).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

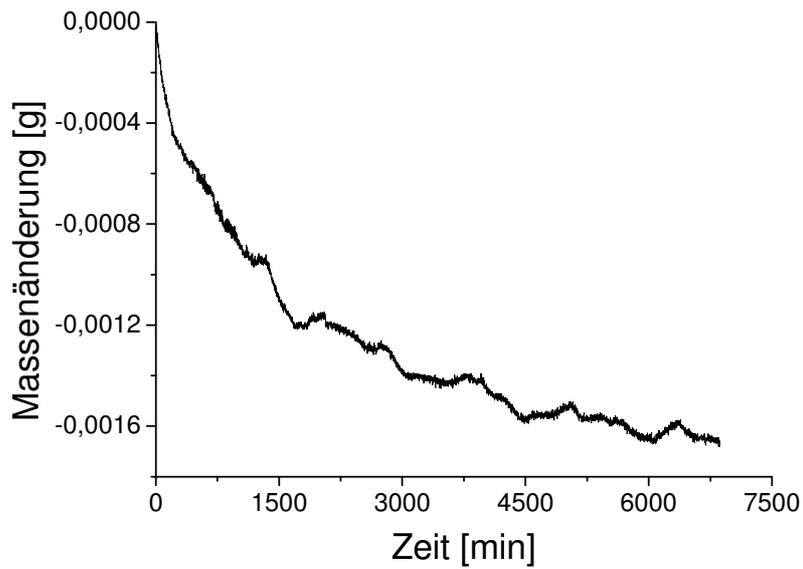


Abbildung 71. Massenverlust von Pd/Ac-1890 (241 mg) at 298 K ($3,2 \cdot 10^{-2}$ mbar).

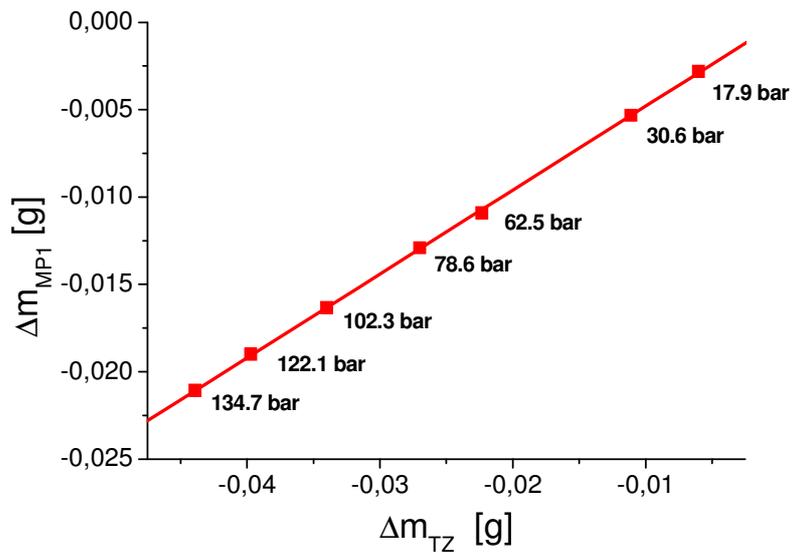


Abbildung 72. Bestimmung des Volumenverhältnisses zwischen Probe aus Pd/Ac-1890 und Titanzylinder ($0,480 \pm 0,001$).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

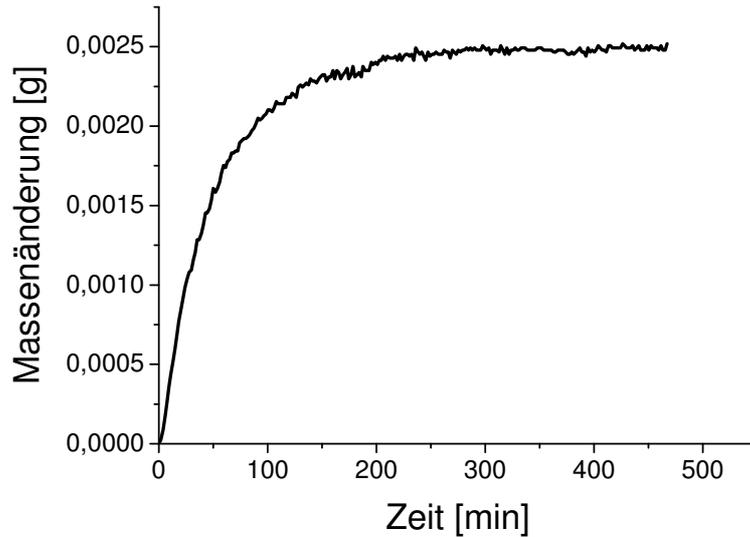


Abbildung 73. Pd/Ac-1890 (224 mg) in reiner Wasserstoffatmosphäre nach Voraktivierung mit Helium (298 K, 23,0 bar).

Die Wasserstoffaufnahmekapazität von Pd/Ac-1890 beträgt 1.1 wt%.

4.3.3 Wasserstoffspillover in M@SPB (Polymerträgerung)^{132,133,134}

Auch Metallnanopartikel geträgert auf Polymeren (hier: Sphärische Polyelektrolytbürsten=SPB) können als Spilloverquellen dienen.

a) Pd@SPB (1 wt%)

Die Pd@SPB-Probe wurde wie Pt/Ac-1600 bzw. Pd/Ac-1890 behandelt (Abbildung 74, Abbildung 75, Abbildung 76, Abbildung 77).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

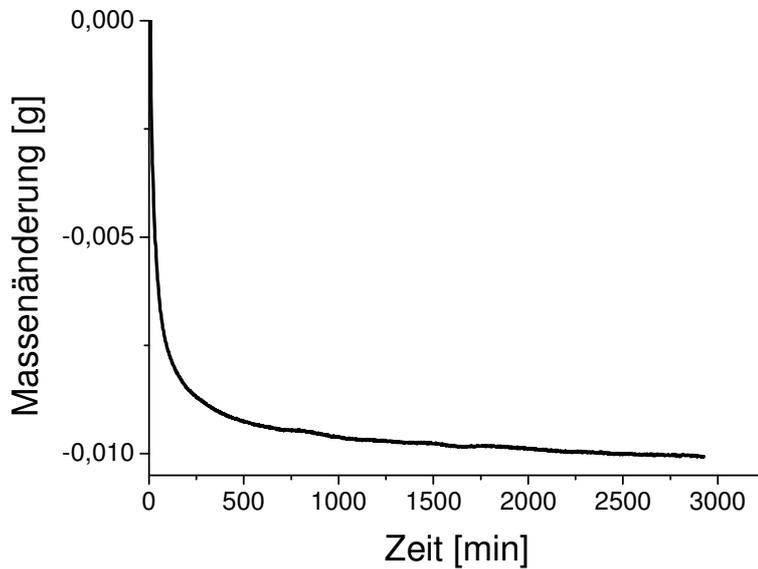


Abbildung 74. Masseverlust von Pd@SBP (190 mg) bei 313 K ($3,2 \cdot 10^{-2}$ mbar).

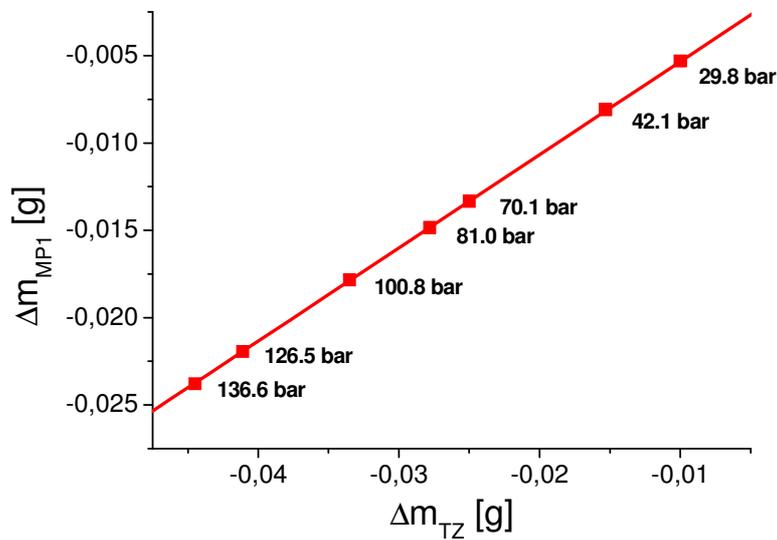


Abbildung 75. Bestimmung des Volumenverhältnisses zwischen Probe aus Pd@SPB und Titanzylinder ($0,5337 \pm 0,0005$).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

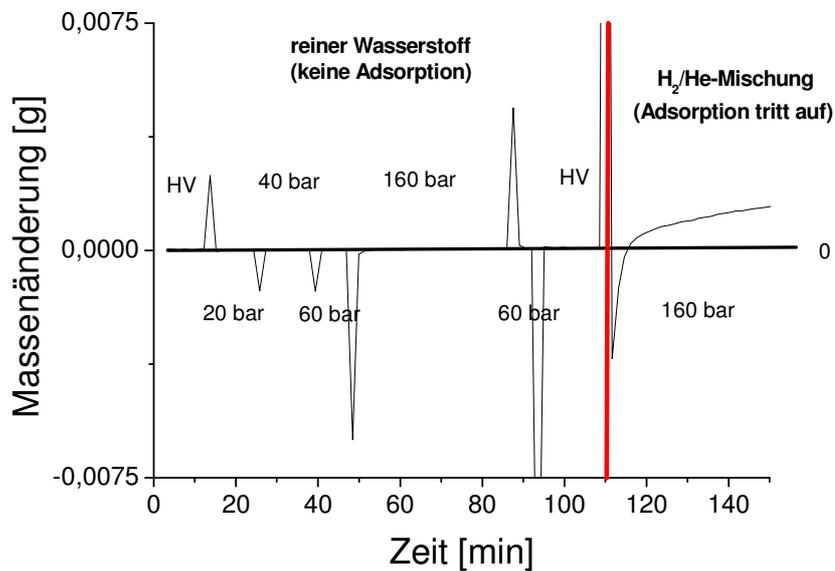


Abbildung 76. Pd@SPB in reiner Wasserstoffatmosphäre bei 298 K (korrigiert mit dem Volumenverhältnis aus der Kalibrierung mit Helium; diese wurde danach durchgeführt; Abbildung 75); kleine Zahlen geben den ungefähren Druck in bar an; HV=Hochvakuum.

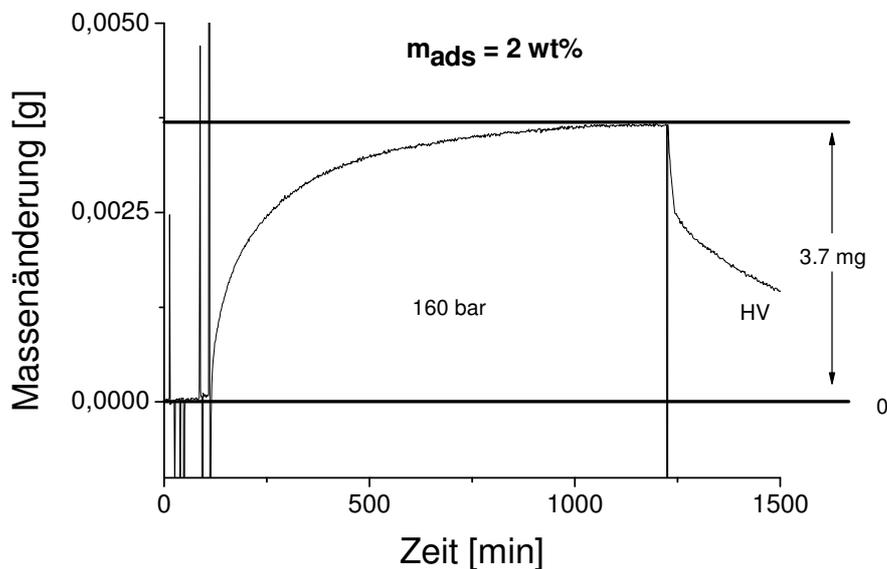


Abbildung 77. 180 mg Pd@SPB in einer Wasserstoff/Helium-Mischatmosphäre (1:1) bei 298 K und 161,9 bar; HV=Hochvakuum.

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

Bei 161,9 bar in der Sättigung ergibt sich eine maximale Wasserstoffaufnahme von 2 wt% bei 298 K (Abbildung 77). Die Desorption des Wasserstoffs wurde ebenfalls verfolgt und scheint erster Ordnung zu sein, sobald das Desorptionsvakuum einen konstanten Wert annimmt ($k_{\text{des}} = (0,00145 \pm 2 \cdot 10^{-6}) \text{ min}^{-1}$; Abbildung 78, Abbildung 79). Diese Geschwindigkeitskonstante der Desorption hat die gleiche Größenordnung wie die Desorptionskonstante von Pt/Ac-1600.

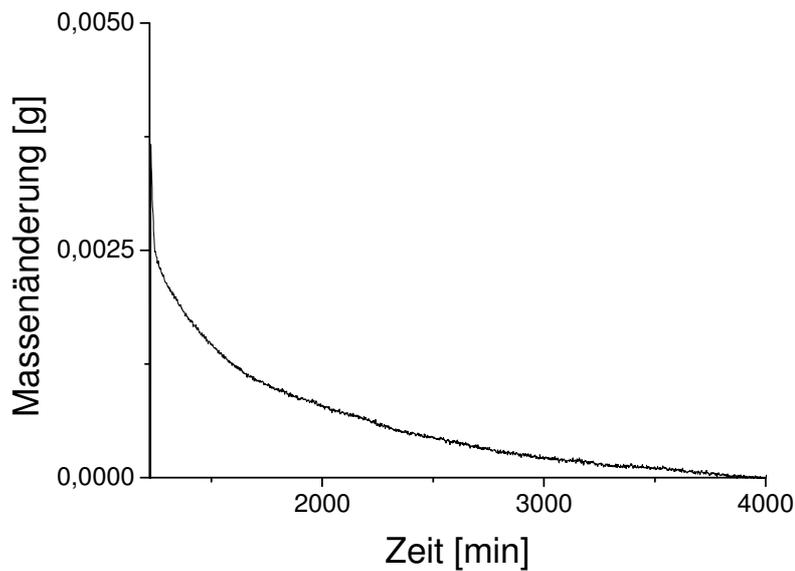
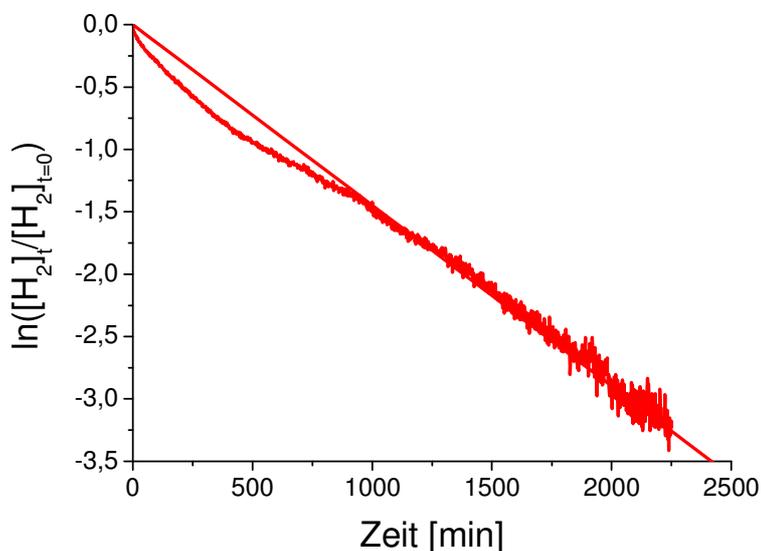


Abbildung 78. Desorption aus Pd@SBP im Hochvakuum ($3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$) bei 298 K.



4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

Abbildung 79. Desorptionskinetik von Wasserstoff aus Pd@SPB bei 298 K und $3,2 \cdot 10^{-2}$ mbar .

b) Pt@SPB (1 wt%)

Die Pd@SPB-Probe wurde wie Pt/Ac-1600 bzw. Pd/Ac-1890 behandelt (Abbildung 80, Abbildung 81, Abbildung 82).

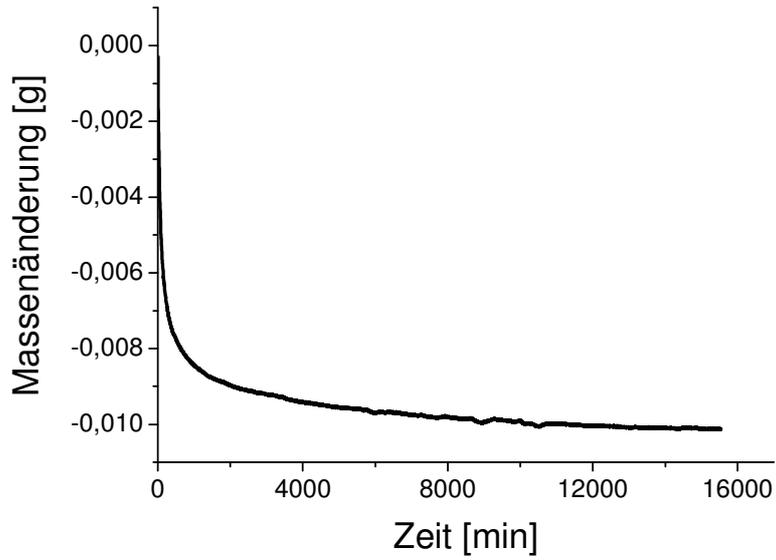


Abbildung 80. Masseverlust von Pt@SBP (253 mg) bei 298 K ($1,6 \cdot 10^{-1}$ mbar).

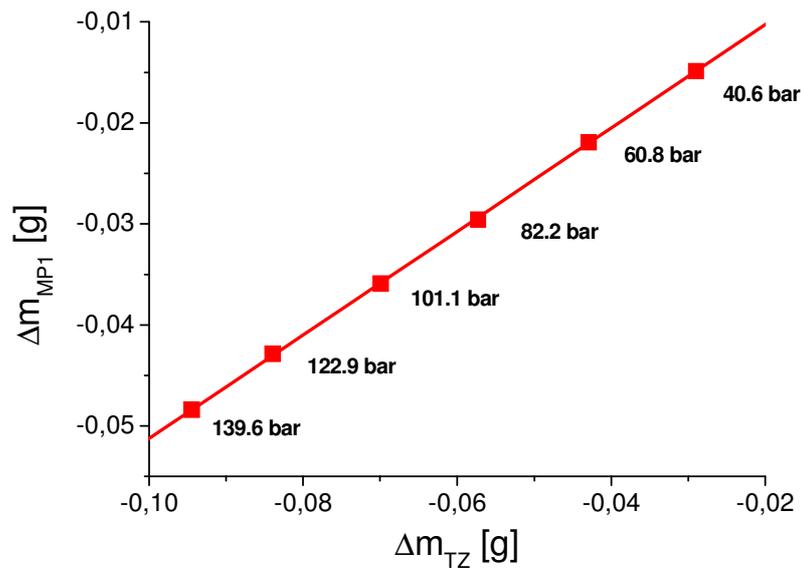


Abbildung 81. Bestimmung des Volumenverhältnisses zwischen Probe aus Pt@SPB und Titanzylinder ($0,5126 \pm 0,0008$).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

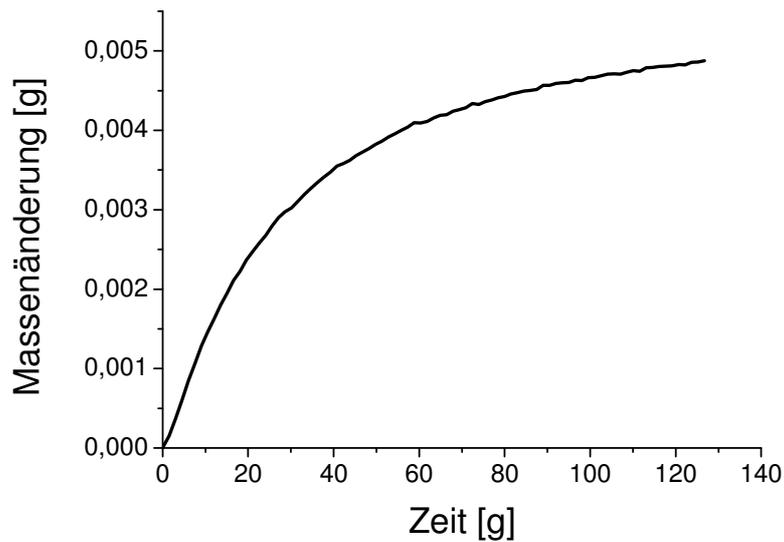


Abbildung 82. 243 mg Pt@SPB in einer Wasserstoff/Helium-Mischatmosphäre (1:40) bei 298 K und 162,3 bar.

Bei 162,3 bar konnte in der Sättigung eine Aufnahmekapazität von 1,97 wt% H₂ für Pt@SPB bestimmt werden (Abbildung 82).

c) Au, Rh@SPB (Au: 7 wt%, Rh: 1.5 wt%); SPB (keine Metallpartikel)

Alle oben genannten Proben zeigen keinerlei Wasserstoffadsorption.

4.3.4 Wasserstoffspillover in Pd@MOF-5^{29,30}

Die Pd@MOF-5-Probe wurde wie Pt/Ac-1600 bzw. Pd/Ac-1890 behandelt (Abbildung 83, Abbildung 84, Abbildung 85).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

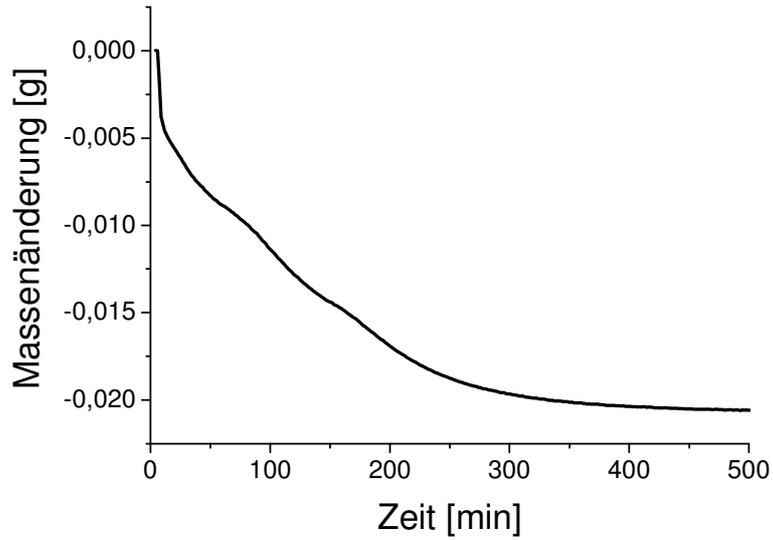


Abbildung 83. Masseverlust von Pd@MOF-5 (241 mg) bei 423 K ($8 \cdot 10^{-3}$ mbar).

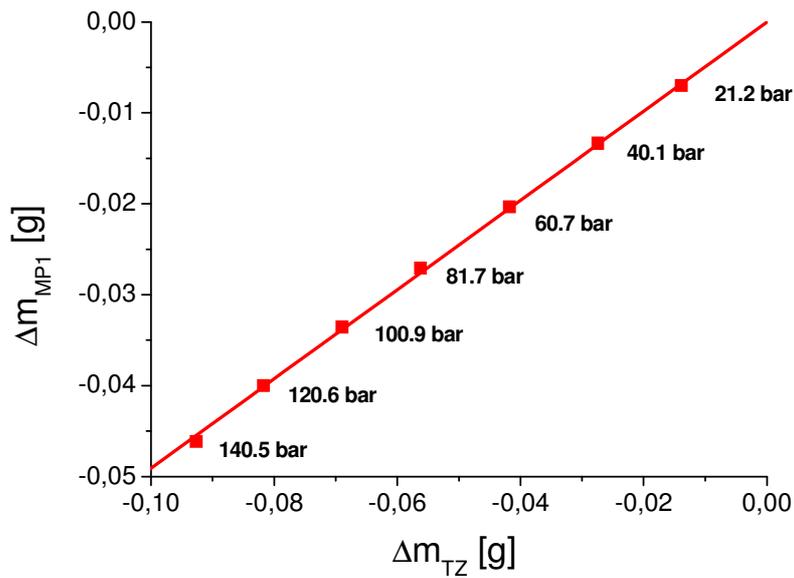


Abbildung 84. Bestimmung des Volumenverhältnisses zwischen Probe aus Pd@MOF-5 und Titanzylinder ($0,491 \pm 0,002$).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

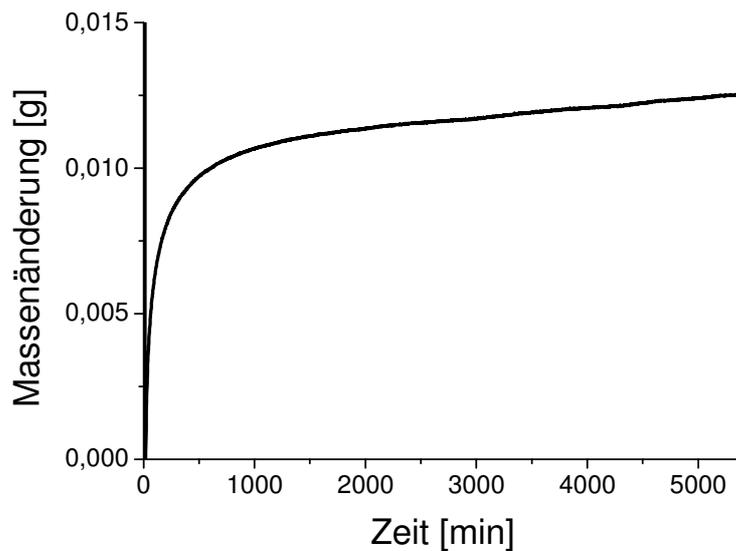


Abbildung 85. 220 mg Pd@MOF-5 in reiner Wasserstoffatmosphäre bei 298 K und 139,7 bar.

Bei 139,7 bar in der Sättigung konnte eine maximale Aufnahmekapazität von 5,7 wt% bei 298 K für Pd@MOF-5 bestimmt werden (Abbildung 85). Die Desorption wurde verfolgt, kann aber nicht als erste Ordnung beschrieben werden (Abbildung 86, Abbildung 87).

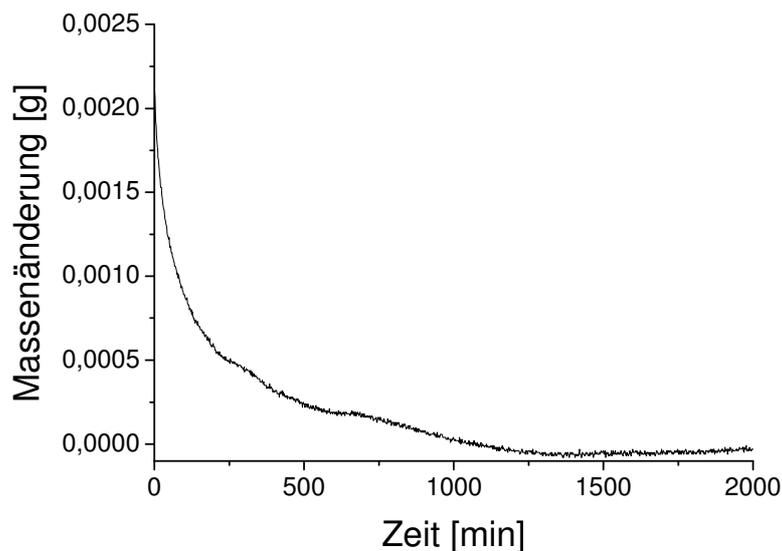


Abbildung 86. Desorption aus Pd@MOF-5 im Hochvakuum ($8 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei 298 K.

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

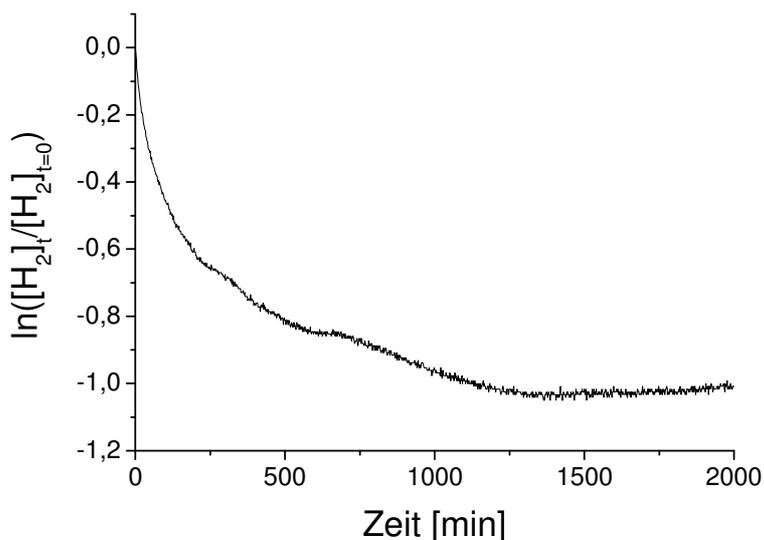


Abbildung 87. Desorptionskinetik (Auftragung erster Ordnung) von Wasserstoff aus Pd@MOF-5 bei 298 K und $8 \cdot 10^{-3}$ mbar .

4.3.5 Wasserstoffspillover in Pd@SiO₂^{257,258}

Unfunktionalisiertes Silica zeigt keinerlei Wasserstoffadsorption.

a) Darstellung von Pd@SiO₂

500 mg SiO₂ wurden unter Schutzatmosphäre in ein Schlenkrohr gefüllt und für eine Woche bei $2,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und 473 K getrocknet. Nach dieser Trocknung wurde es mit 1 g (Allyl)(cyclopentadienyl)palladium(+2) in eine Glasfritte gegeben (SiO₂ oberhalb des Filters, Pd(allyl)(cyclopentadienyl) unterhalb), daran wurde für 12 h ein statisches Vakuum von $2,5 \cdot 10^{-5}$ mbar angelegt (jede Stunde wurde das Vakuum erneuert). Die weißen SiO₂-Partikel wurden nach der Reaktion dunkelrot.

Das rote Silica mit Pd(allyl)(cyclopentadienyl) wurde dann unter einer Schutzgasatmosphäre in einen Stahlautoklaven (Parr Instruments) überführt und für 24 h bei 70 bar und 323 K in einer Wasserstoffatmosphäre reduziert. Danach wurde die Probe für weitere 24 h bei $2,5 \cdot 10^{-5}$ mbar von Hydrierungsprodukten der ehemaligen Liganden befreit. Dabei entstand ein dunkelgrüner Feststoff (595 mg).

b) Wasserstoffspillover in Pd@SiO₂

Die Pd@SiO₂-Probe wurde wie Pt/Ac-1600 bzw. Pd/Ac-1890 behandelt (Abbildung 88, Abbildung 89, Abbildung 90).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

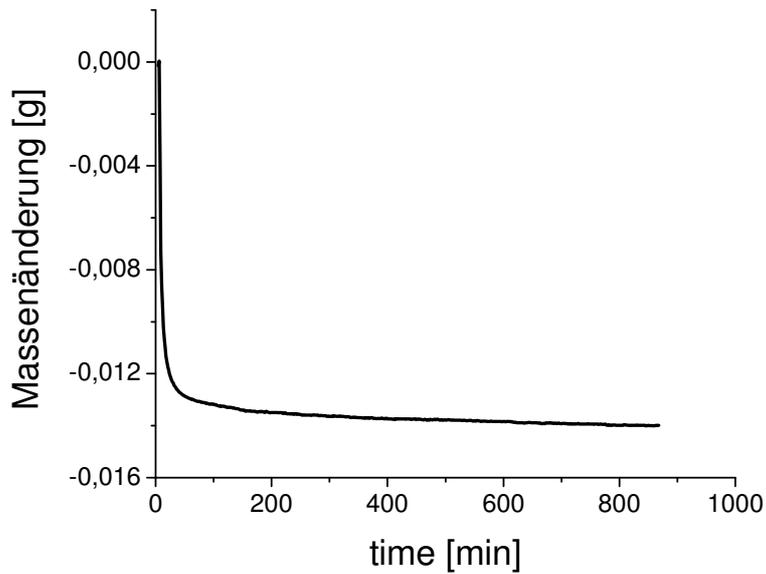


Abbildung 88. Masseverlust von Pd@SiO₂ (211 mg) bei 373 K ($3,2 \cdot 10^{-2}$ mbar).

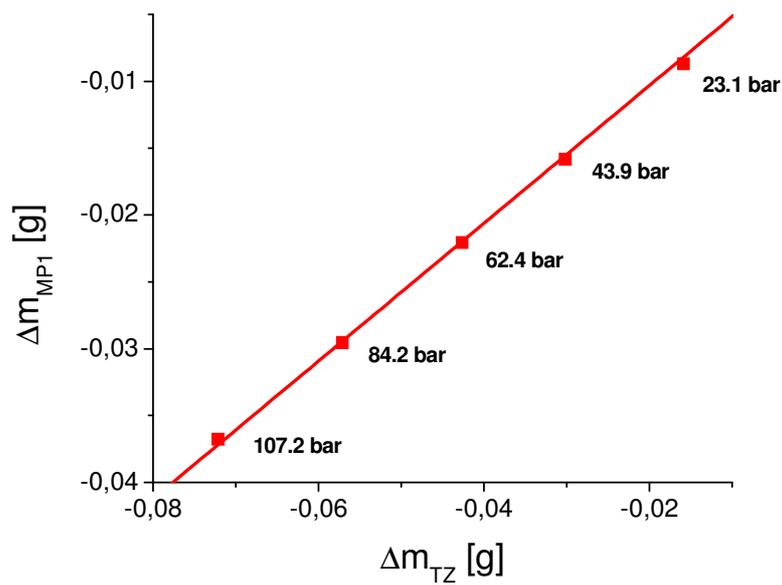


Abbildung 89. Bestimmung des Volumenverhältnisses zwischen Probe aus Pd@SiO₂ und Titanzylinder ($0,515 \pm 0,003$).

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

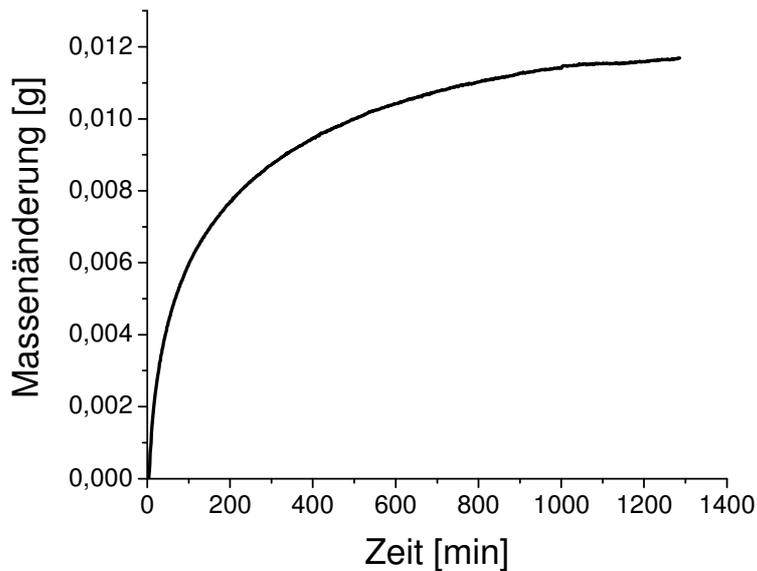


Abbildung 90. 197 mg Pd@SiO₂ in reiner Wasserstoffatmosphäre bei 298 K und 144,9 bar.

Bei 144,9 bar in der Sättigung konnte eine maximale Aufnahmekapazität von 5,9 wt% bei 298 K für Pd@SiO₂ bestimmt werden (Abbildung 90). Die Desorption wurde verfolgt, kann aber nicht als erste Ordnung beschrieben werden (Abbildung 91, Abbildung 92).

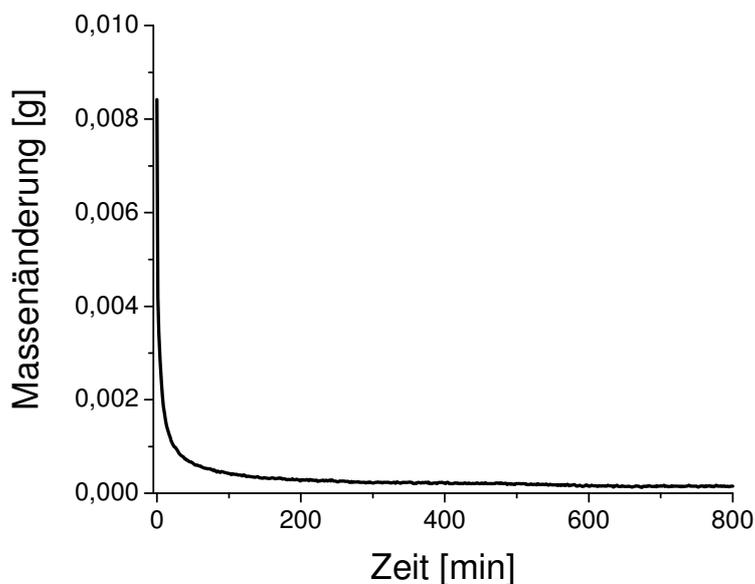


Abbildung 91. Desorption aus Pd@SiO₂ im Hochvakuum ($3,2 \cdot 10^{-2}$ mbar) bei 298 K.

4. Helium getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

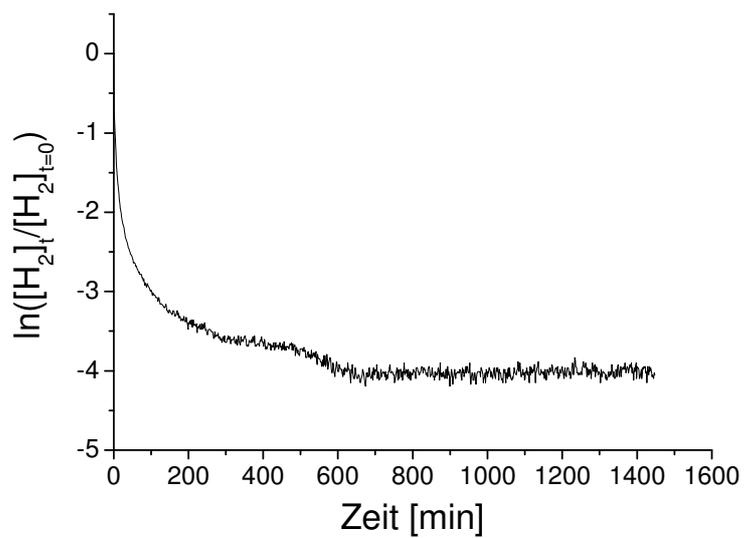
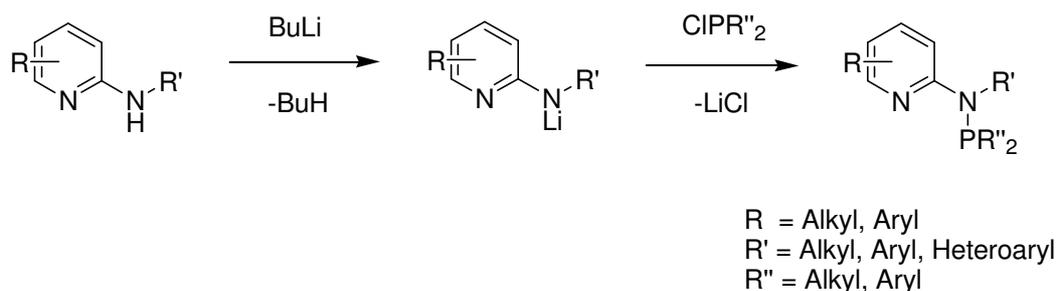


Abbildung 92. Desorptionskinetik (Auftragung erster Ordnung) von Wasserstoff aus Pd@SiO₂ bei 298 K und $3,2 \cdot 10^{-2}$ mbar .

5. Zusammenfassung

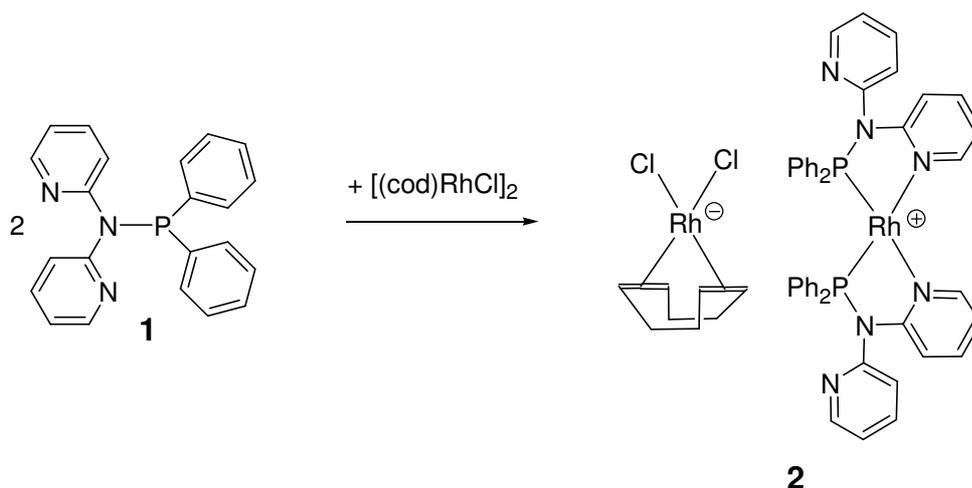
5.1 Direktarylierung nichtaktivierter Arene

Durch Lithiierung von Aminopyridinen oder Dipyridylaminen und nachfolgender Umsetzung mit Monochlorphosphanen (Salzmetathese) entstehen neutrale P,N-Chelatliganden (Schema 8).



Schema 8. Synthese von P,N-Liganden durch Salzmetathese.

Diese P,N-Liganden können z.B. Palladiumvorstufen für die Suzuki-Kreuzkupplung stabilisieren. Die Umsetzung von Bis(2-pyridyl)amin mit Butyllithium und Chlordiphenylphosphan führt zu [Bis(2-pyridyl)amino]diphenylphosphan (**1**). Die weitere Umsetzung von **1** mit einem halben Äquivalent $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod=1,5-Cyclooctadien) führt zu **2** (Schema 9).



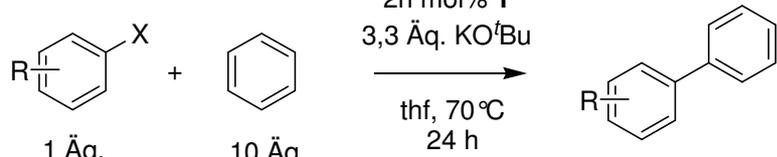
Schema 9. Synthese von **2**. Nach Waschen mit Hexan wurde das Produkt in 98% Ausbeute isoliert.

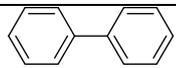
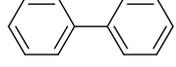
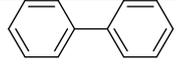
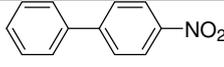
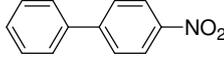
5. Zusammenfassung

Verbindung **2** katalysiert die nichtdirigierte Direktarylierung von Benzol durch Arylhalogenide deutlich effizienter als bisher beschriebene Katalysatoren (Tabelle 22).

Tabelle 22. Nichtdirigierte Direktarylierung von Benzol durch Arylhalogenide.

$n \text{ mol\% } [\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$
 $2n \text{ mol\% } \mathbf{1}$
 $3,3 \text{ \AA}q. \text{ KO}^t\text{Bu}$



X	Produkt	n	GC-Umsatz	TON
I		0,1	78%	780
Br		5	65%	13
Cl		10	46%	5
Br		5	83%	17
Cl		10	70%	7

5.2 Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungsreaktionen an Palladiumnanopartikeln immobilisiert auf Sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPB)

Sphärische Polyelektrolytbürsten bestehen aus einem Polystyrolkern, auf welchem lineare kationische Polyelektrolytketten bestehend aus Poly((2-methylpropenyloxyethyl)trimethylammoniumchlorid) aufgepfropft sind. Tetrachloropalladat-Ionen werden als Gegenionen eingeführt und anschließend durch Natriumborhydrid in wässriger Lösung reduziert. Dies führt zu Palladiumnanopartikeln mit einer Größe von $2,6 \pm 0,5 \text{ nm}$, welche auf der Oberfläche der Trägerpartikel immobilisiert sind (Abbildung 93).

5. Zusammenfassung

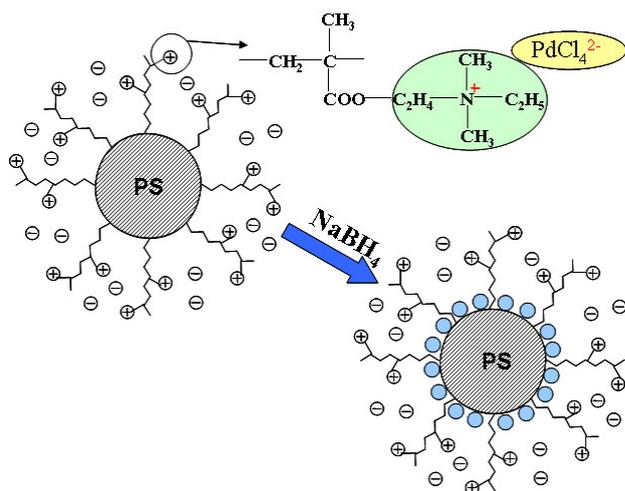
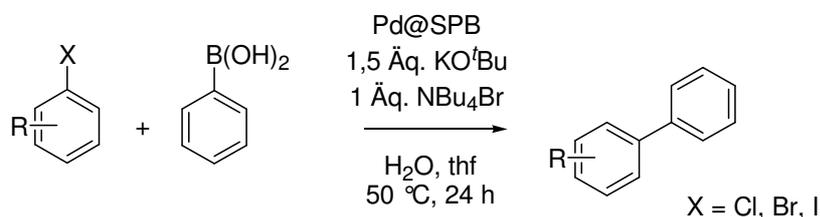


Abbildung 93. Schematische Darstellung der sphärischen Polyelektrolyte, welche als Trägersystem Verwendung finden und der Verbundpartikel Pd@SPB.

Das Verbundsystem Pd@SPB eignet sich als Katalysator für die Suzuki- und Heckreaktion unter milden Bedingungen (Tabelle 23, Tabelle 24).

Tabelle 23. Suzuki-Kreuzkupplung mit Pd@SPB als Katalysator.^[a]



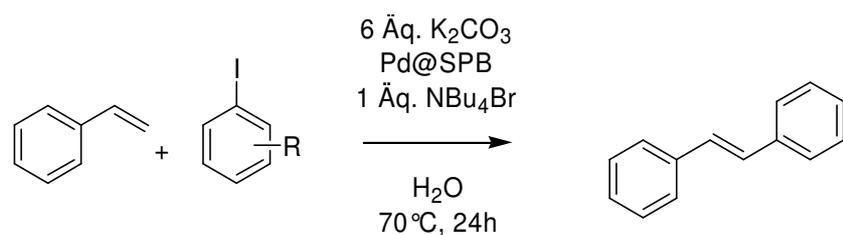
Halogenid	Produkt	GC-Umsatz	Homo-Kupplung ^[b]
		83%	4%
		79%	5%
		74%	2%
		78%	1%
		71%	0%

^[a] 0,09 mol% Pd.

^[b] Homokupplungsprodukt: Biphenyl.

5. Zusammenfassung

Tabelle 24. Heck-Kupplung mit Pd@SPB als Katalysator.^[a]



Iodid	Produkt	GC-Umsatz
		97 %
		98 %
		96 %
		98 %
		96 %

^[a] 0,029 mol% Pd.

Rezyklierungsexperimente zeigen, dass ein Recycling des Katalysators möglich ist und cryo-TEM-Aufnahme belegen, dass die SPB-Verbundsysteme durch ihre Anwendung in der Katalyse nicht verändert werden (Abbildung 94, Abbildung 95).

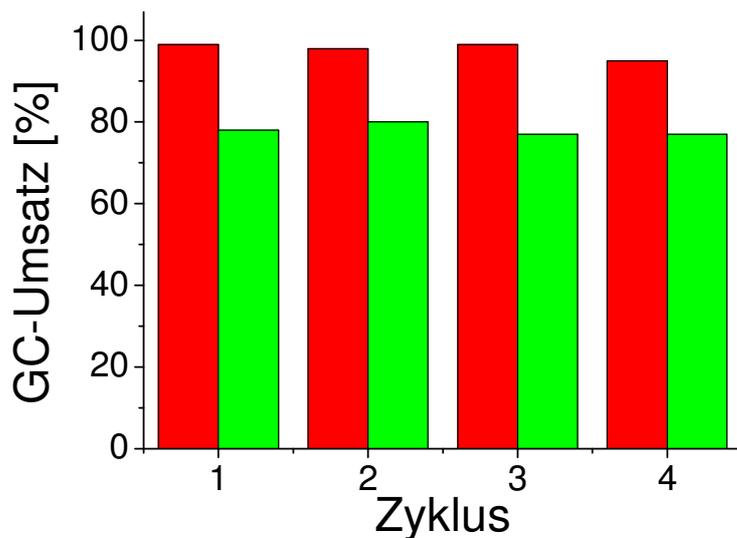


Abbildung 94. Rezyklierbarkeit des Pd@SPB-Verbundsystems in der Suzuki- (grün, rechts) und Heckreaktion (rot, links).

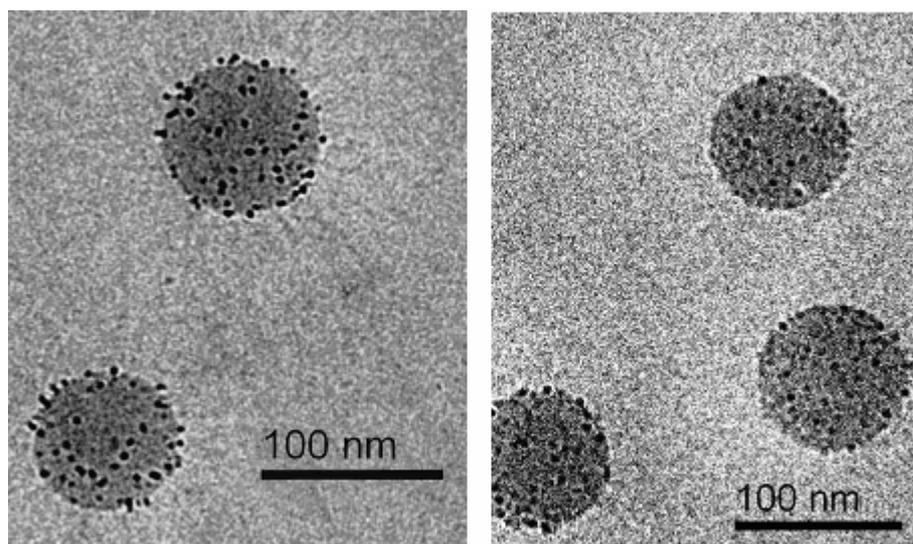


Abbildung 95. Cryo-TEM-Bilder von Pd@SPB-Verbundpartikeln vor (links) und nach (rechts) der Anwendung in der Suzuki-Kreuzkupplung (in der Heckreaktion zeigt sich von den Partikeln das gleiche Bild).

5.3 Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Gold und Platin auf SPB bei Raumtemperatur

Ebenso wie Palladiumpartikel können auch Gold- und Platinpartikel oder gemischte Gold/Platinpartikel auf SPBs immobilisiert werden (Abbildung 96).

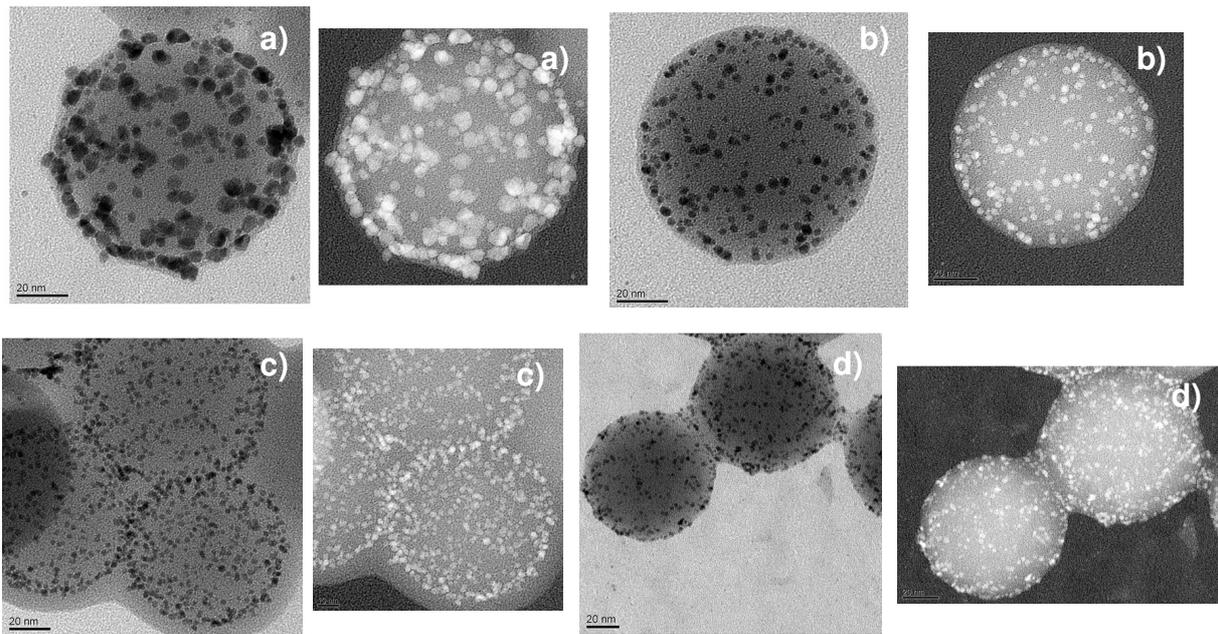


Abbildung 96. Cryo-TEM- und inverse Cryo-TEM-Aufnahmen von gemischten Gold/Platinpartikeln auf SPB; a) Au/Pt@SPB(73:27); b) Au/Pt@SPB(55:45); c) Au/Pt@SPB(45:55); d) Au/Pt@SPB(25:75).

Die Synthese von gemischten Metallpartikeln funktioniert analog der Herstellung monometallischer Partikel. In einem ersten Schritt wird ein Teil der Chloridanionen gegen Tetrachloroaurationen ausgetauscht. Danach wird in einem Ultrafiltrationsschritt (UF) nicht komplexiertes Goldsalz entfernt. Im dritten Schritt werden die restlichen Chloridanionen gegen Hexachloroplatinationen ausgetauscht. Anschließend wird mit Natriumborhydrid reduziert und die nicht komplexierten Nanopartikel durch Ultrafiltration entfernt (Abbildung 97).

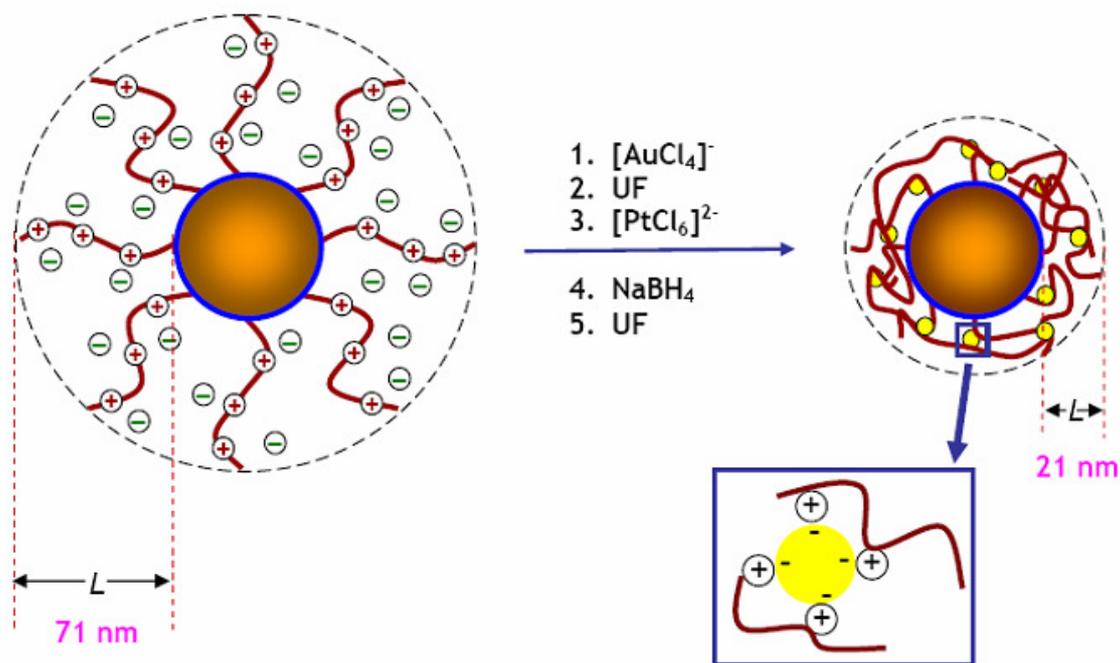


Abbildung 97. Schematische Synthese von bimetallicen Gold/Platinnanopartikeln auf sphärischen Polyelektrolytbürstenpartikeln.

Solche Partikel eignen sich zur Oxidation von primären und sekundären Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen bei Raumtemperatur (Tabelle 25).

Tabelle 25. Ergebnisse der katalytischen Studien mit Au/Pt@SPB an verschiedenen Substraten.

1, 2, 3 or 4 (0,0336 mol% Metall)

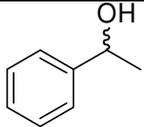
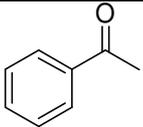
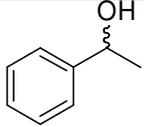
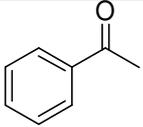
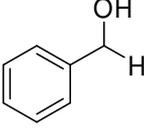
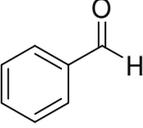
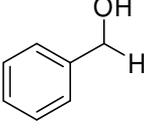
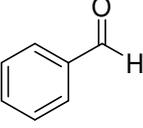
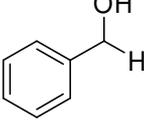
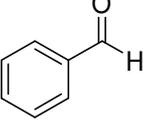
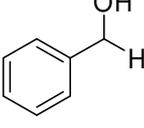
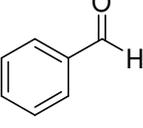
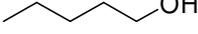
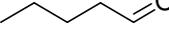
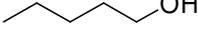
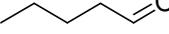
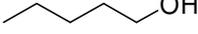
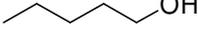
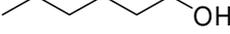
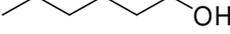
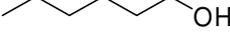
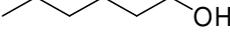
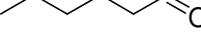
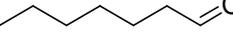
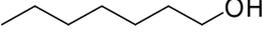
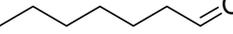
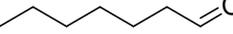
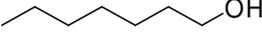
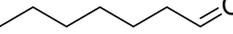
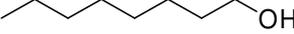
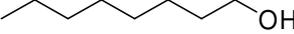
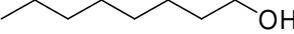
Alkohol \longrightarrow Keton oder Aldehyd

H₂O, 3 Äq. K₂CO₃
Luft, RT, 24 h

1 = Au@SPB
2 = Au/Pt@SPB (60:40)
3 = Au/Pt@SPB (40:60)
4 = Pt@SPB

Alkohol	Ketone/Aldehyd	Katalysator	GC-Umsatz	TON
		1 ^a	>99% Koagulation	2976
		2 ^b	>99%	2976

5. Zusammenfassung

		3 ^c	>99%	2976
		4 ^d	80%	2381
		1 ^a	>99% Koagulation	2976
		2 ^b	>99%	2976
		3 ^c	>99%	2976
		4 ^d	>99%	2976
		1 ^a	11%	327
		2 ^b	10%	298
		3 ^c	8%	238
		4 ^d	9%	268
		1 ^a	45%	1339
		2 ^b	40%	1190
		3 ^c	47%	1399
		4 ^d	41%	1220
		1 ^a	44%	1309
		2 ^b	39%	1161
		3 ^c	34%	1012
		4 ^d	30%	893
		1 ^a	33%	982
		2 ^b	26%	774
		3 ^c	19%	565
		4 ^d	21%	625

^a 0,31 ml Au@SPB-Lösung in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 0,342 wt% und einem Metallgehalt von ca. 6,5 wt% Au, welche zu einer Katalysatorbeladung von 0,0336 mol% Au führt.

5. Zusammenfassung

^b 0,28 ml Au/Pt@SPB(60:40)-Lösung in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 0,339 wt% und einem Metallgehalt von ca. 7 wt% Au/Pt (60 mol% Au und 40 mol% Pt), welche zu einer Katalysatorbeladung von 0,0136 mol% Pt und 0,020 mol% Au (Gesamt: 0,0336 mol%) führt.

^c 1 ml Au/Pt@SPB(40:60)-Lösung in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 0,094 wt% und einem Metallgehalt von ca. 7 wt% Au/Pt (40 mol% Au und 60 mol% Pt), welche zu einer Katalysatorbeladung von 0,020 mol% Pt und 0,0136 mol% Au (Gesamt 0,0336 mol%) führt.

^d 1,16 ml Pt@SPB-Lösung in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 0,520 wt% und einem Metallgehalt von ca. 1,1 wt% Pt, welche zu einer Katalysatorbeladung von 0,0336 mol% Pt führt.

Auch hier kann wieder eine exzellente Rezyklierbarkeit der SPB-Verbundsysteme beobachtet werden (Abbildung 98, Abbildung 99).

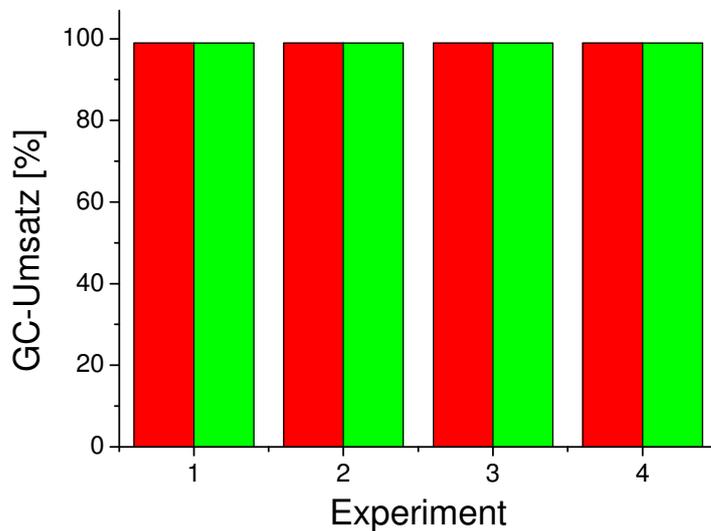


Abbildung 98. Rezyklierbarkeit der Metall@SPB-Katalysatorlösungen; rot, links: Pt@SPB; grün, rechts: Au/Pt@SPB(60:40).

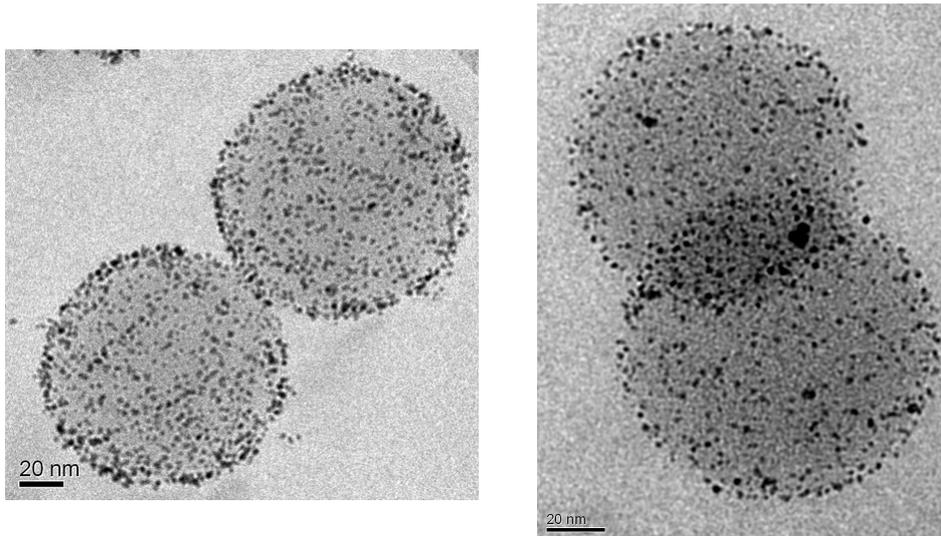


Abbildung 99. Cryo-TEM-Aufnahmen von Au/Pt@SPB(60:40) vor (links) und nach (rechts) einem Katalysezyklus.

5.4 Helium Getriebener Wasserstoff-Spillover bei Raumtemperatur

Metall@SPB und ebenso andere durch Metallnanopartikel funktionalisierte Materialien wie Aktivkohle oder weitere poröse Festkörper (MOF-5, Silica) eignen sich als Wasserstoffspeichermedien bei Raumtemperatur mittels „spillover“ (Abbildung 100).

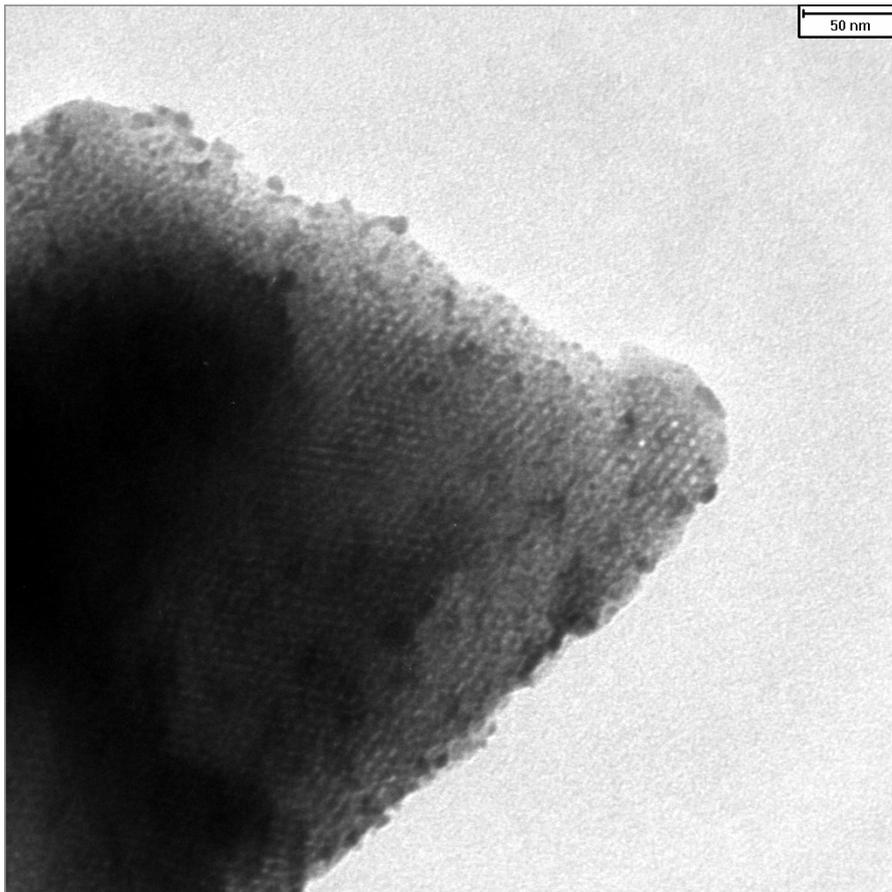


Abbildung 100. TEM-Bild von Pd@SiO₂.

Die Geschwindigkeit der Beladung mittels Spillover ist vom Heliumgehalt der Gasatmosphäre, vom Druck der verwendeten Gasatmosphäre und vom Material abhängig. Die Höhe des sich einstellenden Sättigungsplateaus ist jedoch nicht von Druck und der Gasatmosphäre abhängig, sondern nur vom Material. Abbildung 101 zeigt die Sättigungsbeladungen von vier verschiedenen palladiumimpägnierten Materialien.

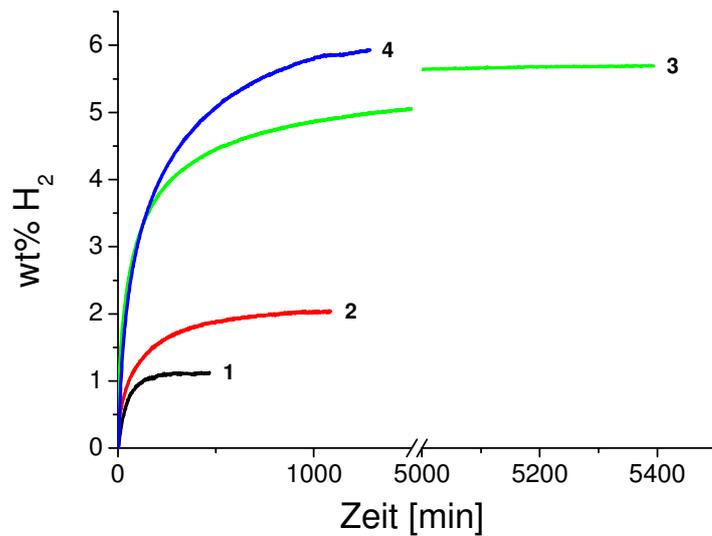


Abbildung 101. Wasserstoffspilloverkurven verschiedener Materialien als Träger für Palladiumnanopartikel; alle Materialien wurden mit Helium voraktiviert; schwarze Linie (1): Pd/Ac-1850 (298 K, 23,0 bar, reiner Wasserstoff); rote Linie (2): Pd@SPB (298 K, 161,9 bar, H₂/He 1:1); grüne Linie (3): Pd@MOF-5 (298 K, 139,7 bar, reiner Wasserstoff); blaue Linie (4): Pd@SiO₂ (298 K, 144,9 bar, reiner Wasserstoff).

Nur Pd@MOF-5 und Pd@SiO₂ kommen mit 5,7 bzw. 5,9 wt% H₂ in etwa an die DOE-Vorgabe von 6 wt% H₂ für das Jahr 2010 heran. Die beiden anderen Materialien bleiben weit dahinter zurück. Das Problem der Speicherung via Spillover sind die langen Adsorptions- und Desorptionszeiten. Die Adsorptionszeiten lassen sich für die gezeigten Materialien noch durch Erhöhung des Heliumanteils in der Gasatmosphäre steigern (vom Übergang reiner Wasserstoff zu Wasserstoff/Helium 1:80 konnte bei Pt/Ac-1600 eine Geschwindigkeitssteigerung um Faktor 20 beobachtet werden). Die Desorptionszeiten der Hauptmenge an Wasserstoff sind in beiden mikroporösen Materialien Pd@MOF-5 und Pd@SiO₂ mit ca. 10 min recht niedrig (Pd@SPB ca. 3000 min).

Die Anwendbarkeit für automobiler Zwecke ist also abhängig von der Einstellzeit des Sättigungswertes des Wasserstoffspillovers (Betankungszeit).

Jedoch konnte die allgemeine Anwendbarkeit des Spilloveransatzes gezeigt werden, da selbst Polymere ohne intrinsische Porosität durch Pd/Pt-Nanopartikel zu „hydrogen storage materials“ gemacht werden können.

Dank

Mein größter Dank gilt meinem verehrten akademischen Lehrer *Prof. Dr. R. Kempe* für die interessanten und vor allem vielfältigen Themen, die fast das gesamte Spektrum der chemischen Katalyse abdeckten. Außerdem bin ich dankbar für die vielen freundlichen und hilfreichen Diskussionen, besonders aber für das Vertrauen in meine eigenverantwortliche und eigenständige Arbeit auf allen dieser Themen.

Besonders danken möchte ich auch *Prof. Dr. M. Ballauff* für die fruchtbaren Kooperationen an der Schnittstelle zwischen physikalischer und anorganischer Chemie.

Ebenfalls möchte ich *Prof. Dr. J. Senker* und seinem Team für die Durchführung vieler Festkörper-NMR-Messungen an metallorganischen Netzwerken danken.

Ferner danken möchte ich *Dr. T. Irrgang* für seine stetigen Hilfestellungen bei Fragen und der Hilfe bei der orthographischen und logischen Korrektur dieser und anderer Arbeiten.

Dr. C. Kern für die Einführung in die Benutzung einer Magnetschwebewaage und für die Freundlichkeit diese für Wasserstoffadsorptionsmessungen verwenden zu dürfen und *Dr. O. Tok* für die Unterstützung bei NMR-Problemen aller Art.

Außerdem möchte ich dem gesamten Team der Anorganischen Chemie II danken für viel Spaß und Hilfe während dieser Arbeit (*Benoît Blank, Anna-Maria Dietel, Christian Döring, Denise Friedrich, Germund Glatz, Sandra Keller, Walter Kremnitz, Katrin Kutlescha, Heidi Maisel, Awal Noor, Sadaf Qayyum, José Maria Rivera Villanueva, Marlies Schilling, Peter Thoma*).

Des Weiteren möchte ich mich beim Team der Physikalischen Chemie I für die gute Zusammenarbeit bedanken, besonders bei *Dr. Mei Yu* und *Dipl.-Chem. Marc Schrunner* für die Herstellung und Charakterisierung der SPB-Verbundsysteme.

Dank

Und ebenso beim Lehrstuhl für Anorganische Chemie I für die mikro- bis mesoporösen Silica- und Titaniaprobe(n) (*Prof. Dr. N. Hüsing* und *Dipl.-Chem. J. Köhler*).

Literaturverzeichnis

- ¹ chimge.unil.ch/De/cin/images/cine65.gif.
- ² B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögel, C.-H. Wong, *Catalysis from A-Z, 2nd edn.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- ³ H. Kuhn, J. Waser, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 495-626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 500-520.
- ⁴ H. Kuhn, J. Waser, *Experientia* **1983**, *39*, 834-841.
- ⁵ P. Atkins, *Physical Chemistry, 6th edn.*, Freeman, New York, **1997**.
- ⁶ A. Szöke, W. G. Scott, J. Hajdu, *FEBS Letters* **2003**, *553*, 18-20.
- ⁷ L. Stryer, *Biochemistry*, W. H. Freeman and Co., New York, **1988**.
- ⁸ A. Nielsen, *Fertilizer Science and Technology Series* **1977**, *2*, 87-121.
- ⁹ R. Krabetz, T. Huberich, *Fertilizer Science and Technology Series* **1977**, *2*, 123-53.
- ¹⁰ J. A. Finneran, O. J. Quartulli, *Fertilizer Science and Technology Series* **1977**, *2*, 155-234.
- ¹¹ L.C. Campeau, K. Fagnou *Chem. Comm.* **2006**, 1253–1264.
- ¹² K. Fujita, M. Nonogawa, R. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2004**, 1926-1927.
- ¹³ M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16496-16497.
- ¹⁴ L. Kotai, B. Kazinczy, A. Keszler, H. Sandor, I. Gacs, K. Banerji, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2001**, *56*, 823-825.
- ¹⁵ A. Corma, V. Lambies, F. V. Melo, J. Palou, *An. Quim. Ser. A* **1980**, *76*, 304.
- ¹⁶ H. Miyamura, R. Matsubara, Y. Miyazaki, S. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4229-4232; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4151-4154.
- ¹⁷ D. I. Enache, J. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Science* **2006**, *311*, 362-365.
- ¹⁸ J. Hansen, M. Sato, P. Kharecha, G. Russel, D. W. Lea, M. Siddall, *Philos. Transact. A, Math., Phys., Eng. Sci.* **2007**, *365*, 1925-1954.
- ¹⁹ P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, W. I. David, *Philos. Transact. A, Math., Phys., Eng. Sci.* **2007**, *365*, 1043-1056.
- ²⁰ L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *414*, 353-358
- ²¹ A. Züttel, *Materials Today* **2003**, *6*, 24-33
- ²² R. Coontz, B. Hanson, *Science* **2004**, *305*, 957

23

http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/hydrogen_posture_plan.pdf.

- ²⁴ Y. Li, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 726-727.
- ²⁵ Y. Li, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8136-8137.
- ²⁶ Y. Li, F. H. Yang, R. T. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3405-3411.
- ²⁷ W. C. Conner, J. L. Falconer, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 759-788
- ²⁸ G. M. Pajonk, *Appl. Catal. A* **2000**, *202*, 157-169.
- ²⁹ S. Hermes, M.-K. Schroeter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6394-6397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237-6241.
- ³⁰ S. Hermes, F. Schroeder, S. Amirjalayer, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2464-2472.
- ³¹ L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- ³² R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239-2314.
- ³³ T. Miyake, T. Asakawa, *Appl. Catal. A* **2005**, *280*, 47-53.
- ³⁴ B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögel, C.-H. Wong, *Catalysis from A to Z*, WileyVCH, Weinheim, **2003**.
- ³⁵ M. Shibasaki, Y. Yamamoto, *Multimetallic Catalysts in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- ³⁶ F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Synthesis* **2004**, *15*, 2419-2440.
- ³⁷ A. Zapf in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Bd. 1, 2. Aufl. (Hrsg. M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 211-229.
- ³⁸ U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 370-378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 366-374.
- ³⁹ N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609-679.
- ⁴⁰ S.-I. Murahashi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 27-33.
- ⁴¹ H. Shinokubo, K. Oshima, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2081-2091.
- ⁴² J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651-2710.
- ⁴³ J.-Y. Lee, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5616-5617.
- ⁴⁴ P. Pierrat, G. Philippe, Y. Fort, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 697-700.
- ⁴⁵ M. L. Clarke, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 303-307.
- ⁴⁶ J.-H. Li, C. L. Deng, W.-J. Liu, Y.-X. Xie, *Synthesis* **2005**, 3039-3044.
- ⁴⁷ T. N. Mitchell in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Bd. 1, 2. Aufl. (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 125-161.

- ⁴⁸ K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4516-4563; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442-4489.
- ⁴⁹ M. Kosugi, *Organomet. News* **2006**, *3*, 75-78.
- ⁵⁰ E. Negishi, Y. Dumond in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Bd. 1, 1. Aufl. (Hrsg.: E. Negishi, A. de Meijere), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 767-789.
- ⁵¹ E. Negishi, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Bd. 1, 1. Aufl. (Hrsg.: E. Negishi, A. de Meijere), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 229-247.
- ⁵² E. Negishi, X. Zeng, Z. Tan, M. Qian, Q. Hu, Z. Huang in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Bd. 1, 2. Aufl. (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 815-889.
- ⁵³ D. Chen, S. Kotti, G. Li, *Chemtracts* **2005**, *18*, 193-199.
- ⁵⁴ M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brian, C. Valente, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4749-4755.
- ⁵⁵ K. Godula, D. Sames, *Science* **2006**, *312*, 67-72.
- ⁵⁶ G. Dyker, *Handbook of C-H Transformations*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- ⁵⁷ F. Kaikuchi, N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1077-1101.
- ⁵⁸ V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1731-1769.
- ⁵⁹ M. Miura, M. Nomura, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 221-237.
- ⁶⁰ M. Miura, T. Satho, *Top. Organomet. Chem.* **2005**, 55-83.
- ⁶¹ T. Satoh, Y. Kametani, Y. Terao, M. Miura, M. Nomura, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5345-5348.
- ⁶² Y. Kametani, T. Satho, M. Miura, M. Nomura, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2655-2658
- ⁶³ T. Okazawa, T. Satho, M. Miura, M. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5286-5287.
- ⁶⁴ Y. Terao, H. Wakui, M. Nomoto, T. Satho, M. Miura, M. Nomura, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5236-5243.
- ⁶⁵ H. Wakui, S. Kawasaki, T. Satho, M. Miura, M. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8658-8659.
- ⁶⁶ R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2002**, 2310-2311.
- ⁶⁷ E. J. Hennessy, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12084-12085.
- ⁶⁸ L.-C. Campeau, M. Parisien, M. Leblanc, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9186-9187.

- ⁶⁹ M. Leblanc, K. Fagnou, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2849-2852.
- ⁷⁰ B. S. Lane, D. Sames, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2897-2900.
- ⁷¹ B. B. Toure, B. S. Lane, S. Benjamin, D. Sames, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1979-1982.
- ⁷² O. Daugulis, V. G. Zaitsev, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4114-4116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4046-4048.
- ⁷³ D. Shabashov, O. Daugulis, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3657-3659.
- ⁷⁴ S. Oi, S. Fukita, N. Hirata, N. Watanuki, S. Miyano, Y. Inoue, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2579-2581.
- ⁷⁵ S. Oi, Y. Ogino, S. Fukita, Y. Inoue, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1783-1785.
- ⁷⁶ S. Oi, S. Watanabe, S. Fakita, Y. Inoue, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8665-8668.
- ⁷⁷ S. Oi, E. O. Y. Aizawa, Y. Inoue, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4113-3119.
- ⁷⁸ F. Kaikuchi, S. Kan, K. Igi, N. Chatani, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1698-1699.
- ⁷⁹ L. Ackermann, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3123-3125.
- ⁸⁰ L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2681-2685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2619-2622.
- ⁸¹ S. Oi, S. Fukita, Y. Inoue, *Chem. Commun.* **1998**, 2439-2440.
- ⁸² R. B. Bedford, M. E. Limmert, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8669-8662.
- ⁸³ S. Yanagisawa, T. Sudo, R. Noyori, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11748-11749.
- ⁸⁴ T. Schareina, R. Kempe, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1591-1594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1512-1523.
- ⁸⁵ R-Werte: $R_1=0.040$, $wR_2=0.074$ ($I>2\sigma(I)$); $R_2 = 0.093$, $wR_2 = 0.085$ (alle Daten).
CCDC-626623 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- ⁸⁶ M. C. Bonnet, I. Tkatchenko, R. Faure, H. Loiseleur, *New J. Chem. (Nouv. J. Chim.)* **1983**, *7*, 601-603.
- ⁸⁷ G. Vasapollo, A. Sacco, C. F. Nobile, M. A. Pellinghelli, M. Lanfranchi, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 249-262.
- ⁸⁸ O. J. Ezomo, D. M. P. Mingos, I. D. Williams, *Chem. Commun.* **1987**, 924-925.
- ⁸⁹ M. A. Esteruelas, L. A. Oro, M. C. Apreda, C. Foces-Foces, F. H. Cano, R. M. Claramunt, C. Lopez, J. Elguero, M. Begtrup, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 93-108.

- ⁹⁰ P. Imhoff, C. J. Elsevier, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C61-C65.
- ⁹¹ E. Anzuela, M. A. Garralda, R. Hernandez, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. A. Monge, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *185*, 211-219.
- ⁹² M. A. Garralda, R. Hernandez, L. Ibarlucea, M. I. Arriortua, M. K. Urriaga, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *232*, 9-17.
- ⁹³ Z. Tang, Y. Nomura, Y. Ishii, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* **1997**, *16*, 151-154.
- ⁹⁴ K. R. Reddy, C.-F. Lin, G.-H. Lee, S.-M. Peng, J.-T. Chen, S.-T. Liu, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **2001**, *48*, 997-1002.
- ⁹⁵ A. P. Martinez, M. P. Garcia, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *347*, 86-98.
- ⁹⁶ M. A. Garcia, M. A. Garalda, L. Ibarlucea, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1067-1070.
- ⁹⁷ P. W. Vickers, J. M. Pearson, T. Ghaffar, H. Adams, A. Haynes, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 1007-1016.
- ⁹⁸ V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3500-3503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3387-3389.
- ⁹⁹ C. Hansch, A. Leo, *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley, New York, **1979**.
- ¹⁰⁰ L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693-2730.
- ¹⁰¹ A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933-937.
- ¹⁰² M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 405-408.
- ¹⁰³ T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.
- ¹⁰⁴ R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- ¹⁰⁵ R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146-151.
- ¹⁰⁶ N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- ¹⁰⁷ A. Suzuki, *In Metal-Catalyzed Cross coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, F. Diederich, P. J. Stang (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim **1998**, 49.
- ¹⁰⁸ I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066.
- ¹⁰⁹ P. Zhou, Y. Li, P. Sun, J. Zhou, J. Bao, *Chem. Commun.* **2007**, 1418-1420.
- ¹¹⁰ M. T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Tetrahedron* **1996**, *37*, 4499-4502.
- ¹¹¹ M. Beller, H. Fischer, K. Kühnlein, C. P. Reisinger, W. A. Hermann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 257-259.
- ¹¹² S. Klingelhofer, W. Heitz, A. Greiner, S. Oestreich, S. Förster, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10116-10120.

- ¹¹³ A. Biffis, M. Zecca, M. Basato, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *173*, 249-274.
- ¹¹⁴ V. Polshettiwar, A. Molnar, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6949-6976.
- ¹¹⁵ S. S. Pröckl, W. Kleist, M. A. Gruber, K. Köhler, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1917-1918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1881-1882.
- ¹¹⁶ C. P. Mehnert, D. W. Weaver, J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12289-12296.
- ¹¹⁷ K. Esumi, R. Isono, T. Yoshimura, *Langmuir* **2004**, *20*, 237-243.
- ¹¹⁸ S. V. Ley, C. Ramarao, R. S. Gordon, A. B. Holmes, A. J. Morrison, I. F. McConvey, I. M. Shirley, S. C. Smith, M. D. Smith, *Chem. Commun.* **2002**, 1134-1135.
- ¹¹⁹ M. Lakshmi Kantam, K. B. Shiva Kumar, P. Srinivas, B. Sreedhar, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1141-1149.
- ¹²⁰ C. J. Li, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3095-3165.
- ¹²¹ V. Calò, A. Nacci, A. Monopoli, F. Montingelli, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6040-6044.
- ¹²² Z. Zhang, Z. Zha, C. Gan, C. Pan, Y. Zhou, Z. Wang, M. Zhou, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4339-4342.
- ¹²³ Z. Zhang, Z. Wang, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7485-7487.
- ¹²⁴ D. Astruc, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1884-1894.
- ¹²⁵ Y. Tsuji, T. Fujihara, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1895-1902.
- ¹²⁶ M. B. Thathagar, J. E. ten Elshof, G. Rothenberg, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2952-2956; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2886-2890.
- ¹²⁷ J. G. de Vries, *Dalton Trans.* **2006**, 421-429.
- ¹²⁸ K. Köhler, W. Kleist, S. S. Pröckl, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1876-1883.
- ¹²⁹ J. Hu, Y. Liu, *Langmuir* **2005**, *21*, 2121-2123.
- ¹³⁰ M. Ballauff, *Progr. Polym. Sci.* in press.
- ¹³¹ G. Sharma, M. Ballauff, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 547-552.
- ¹³² Y. Mei, G. Sharma, Y. Lu, M. Ballauff, M. Drechsler, T. Irrgang, R. Kempe, *Langmuir* **2005**, *21*, 12229-12234.
- ¹³³ G. Sharma, Y. Mei, Y. Lu, M. Ballauff, T. Irrgang, S. Proch, R. Kempe, *J. Catal.* **2007**, *246*, 10-14.
- ¹³⁴ Y. Mei, Y. Lu, F. Polzer, M. Ballauff, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1062-1069.
- ¹³⁵ M. Schrunner, F. Polzer, Y. Mei, Y. Lu, B. Haupt, M. Ballauff, A. Gödel, M. Drechsler, J. Preussner, U. Glatzel, *Macromol. Chem. Phys.* in press.

- ¹³⁶ R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. R  he, Eds., *Polymer Brushes* Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- ¹³⁷ N. Nikbin, M. Ladlow, S. V. Ley, *Organic Process Research & Development* **2007**, *11*, 458-462.
- ¹³⁸ X. Jiang, J. Sclafani, K. Prasad, O. Repic, T. J. Blacklock, *Organic Process Research & Development* **2007**, in press.
- ¹³⁹ K. Kahlert, W. Pritzkow, G. Zimmermann, *J. f. prakt. Chem.* **1976**, *318*, 627-634.
- ¹⁴⁰ A. F. Littke, C. G. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350-4386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176-4211.
- ¹⁴¹ V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstottmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3500-3503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3387-3389.
- ¹⁴² C. Hansch, A. Leo, *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley, New York, **1979**.
- ¹⁴³ P. R. Wells, *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 171-219.
- ¹⁴⁴ X. Guo, A. Weiss, M. Ballauff, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6043-6046.
- ¹⁴⁵ M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301-309.
- ¹⁴⁶ M. Haruta, *Catal. Today.* **1997**, *36*, 153-166.
- ¹⁴⁷ M. Haruta, M. Date, *Appl. Catal., A* **2001**, *222*, 427-437.
- ¹⁴⁸ M. Haruta, *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 75-87.
- ¹⁴⁹ M. Haruta, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 27-36.
- ¹⁵⁰ M. D. Hughes, Y.-J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D. I. Enache, A. F. Carley, G. A. Attard, G. J. Hutchings, F. King, E. H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, *Nature* **2005**, *437*, 1132-1135.
- ¹⁵¹ D. I. Enache, J. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Science* **2006**, *311*, 362-365.
- ¹⁵² J. Edwards, P. Landon, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kieley, G. J. Hutchings, *J. Mater. Res.* **2007**, *22*, 831-837.
- ¹⁵³ C. L. Hill, *Advances in Oxygenated Processes, Vol. 1*, JAI Press, London, **1988**.
- ¹⁵⁴ M. Hundlucky, *Oxidations in Organic Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, **1990**.
- ¹⁵⁵ D. Astruc, F. Lu, R. Aranzaes, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8062-8083; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852-7872.
- ¹⁵⁶ T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3037-3058.

- ¹⁵⁷ R. Anderson K. Griffin, P. Johnson, P. L. Alsters, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 517-523.
- ¹⁵⁸ T. Iwahama, Y. Yoshino, T. Keitoku, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6502-6507.
- ¹⁵⁹ T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6923-6926.
- ¹⁶⁰ I. Marko, P. R. Giles, M. Tsukazaki, I. Chelle-Regnaut, A. Gautier, S. M. Brown, C. J. Urch, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2433-2439.
- ¹⁶¹ B. A. Steinhoff, S. R. Fix, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 766-767.
- ¹⁶² B. A. Steinhoff, S. S. Stahl, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4179-4181.
- ¹⁶³ T. Nishimura, Y. Maeda, N. Kaikiuchi, S. Uemura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 4301-4305.
- ¹⁶⁴ T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6750-6755.
- ¹⁶⁵ G. J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Science* **2000**, *287*, 1636-1639.
- ¹⁶⁶ G. J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 355-369.
- ¹⁶⁷ I. Marko, M. Giles, M. Tsukazaki, I. Chelle-Regnaut, C.J. Urch, S.M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12661-12661.
- ¹⁶⁸ M. Hasan, M. Musawir, P. N. Davey, I. V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *180*, 77-84.
- ¹⁶⁹ K. Sato, M. Aoki, J. Takgi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12386-12387.
- ¹⁷⁰ R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5066-5074.
- ¹⁷¹ C. Venturello, M. Gambaro, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5924-5931.
- ¹⁷² Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3587-3593.
- ¹⁷³ B. Guan, D. Xing, G. Cai, X. Wan, N. Yu, Z. Fang, L. Yang, Z. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18004-18005.
- ¹⁷⁴ A. B. Crozon, M. Besson, P. Gallezot, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 269-273.
- ¹⁷⁵ T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Today* **1994**, *19*, 247-283.
- ¹⁷⁶ P. Vinke, D. deWitt, A. T. J. W. de Goede, H. Van Bekkum, *New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 72, Elsevier, Amsterdam, **1992**, 1.
- ¹⁷⁷ P. Gallezot, *Catal. Today* **1997**, *37*, 405-418.
- ¹⁷⁸ M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today* **2000**, *57*, 127-141.

- ¹⁷⁹ Y. M. A. Yamada, T. Arakawa, H. Hocke, Y. Uozumi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 718-720; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 704-706.
- ¹⁸⁰ A. Abad, C. Amela, A. Corma, H. Garcia, *Chem. Commun.* **2006**, 3178-3180.
- ¹⁸¹ T. Hayashi, T. Inagaki, N. Itayama, H. Baba, *Catal. Today* **2006**, *117*, 210-213.
- ¹⁸² C. H. Christensen, B. Jorgensen, J. Rass-Hansen, K. Egeblad, R. Madsen, S. K. Klitgaard, S. M. Hansen, M. R. Hansen, H. C. Andersen, A. Riisager, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4764-4767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4648-4651.
- ¹⁸³ S. Demirel, P. Kern, M. Lucas, P. Claus, *Catal. Today* **2007**, *122*, 292-300.
- ¹⁸⁴ N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, D. Morgan, A. Carley, L. Prati, G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2007**, *122*, 317-324.
- ¹⁸⁵ L. Kotai, B. Kazinczy, A. Keszler, H. Sandor, I. Gacs, K. Banerji, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2001**, *56*, 823-825.
- ¹⁸⁶ A. Corma, V. Lambies, F. V. Melo, J. Palou, *An. Quim. Ser. A* **1980**, *76*, 304.
- ¹⁸⁷ V. R. Choudhary, R. Jha, P. Jana, *Green Chem.* **2007**, *9*, 267-272.
- ¹⁸⁸ H. Miyamura, R. Matsubara, Y. Miyazaki, S. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4229-4232; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4151-4154.
- ¹⁸⁹ N. Dimitratos, A. Villa, D. Wang, F. Porta, D. Su, L. Prati, *J. Catal.* **2006**, *244*, 113-121.
- ¹⁹⁰ D. I. Enache, D. Barker, J. K. Edwards, S. H. Taylor, D. W. Knight, A. F. Carley, G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2007**, *122*, 407-411.
- ¹⁹¹ R. W. J. Scott, O. M. Wilson, S.-K. Oh, E. A. Kenik, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15583-15591.
- ¹⁹² N. Toshima, *Springer Series in Materials Science* **2004**, *78*, 182-196.
- ¹⁹³ T. Endo, T. Yoshimura, K. Esumi, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *286*, 602-609.
- ¹⁹⁴ W.-X. Tu, H.-F. Liu, *Chinese J. Polymer Sci.* **2005**, *23*, 487-495.
- ¹⁹⁵ S.-H. Choi, S. Lee, S.-J. Kim, S.-H. Sohn, H.-D. Kang, Y.-P. Zhang, K.-P. Lee, J.-H. Chun, *Catalysis Letters* **2005**, *105*, 59-65.
- ¹⁹⁶ B. D. Chandler, J. D. Gilbertson, *Topics in Organometallic Chemistry* **2006**, *20*, 97-120.
- ¹⁹⁷ M. Harada, H. Einaga, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *308*, 568-572.
- ¹⁹⁸ A. Pal, S. Shah, S. Devi, *Colloids and Surfaces A* **2007**, *302*, 51-57.
- ¹⁹⁹ M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 857-862.
- ²⁰⁰ X. Guo, M. Ballauff, *Langmuir* **2000**, *16*, 8719-8726.

- ²⁰¹ X. Guo, M. Ballauff, *Physical Review E* **2001**, *64*, 051406/1-051406/9.
- ²⁰² Y. Mei, A. Wittemann, G. Sharma, M. Ballauff, T. Koch, H. Gliemann, J. Horbach, T. Schimmel, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3452-34565.
- ²⁰³ P. Pincus, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2912-2919.
- ²⁰⁴ E. C. Ashby, P. Kobetz, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1615-1617.
- ²⁰⁵ P. Claudy, B. Bonnetot, J.-P. Bastide, J.-M. Letoffe, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 1499-1504.
- ²⁰⁶ B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.* **1997**, *253-254*, 1-9.
- ²⁰⁷ B. Bogdanovic, R. A. Brand, A. Marjanovic, M. Schwickardi, J. Tolle, *J. Alloys Compd.* **2000**, *302*, 36-58.
- ²⁰⁸ J. Huot, S. Boily, V. Guthier, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **1999**, *283*, 304-306
- ²⁰⁹ R. A. Zidan, S. Takara, A. G. Hee, C. M. Jensen, *J. Alloys Compd.* **1999**, *285*, 119-122.
- ²¹⁰ C. M. Jensen, R. A. Zidan, N. Mariels, A. G. Hee, C. Hagen, *Int. J. Hydrogen Energy* **1999**, *24*, 461-465.
- ²¹¹ B. Bogdanovic, M. Felderhoff, S. Kaskel, A. Pommerin, K. Schlichte, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1012-1015.
- ²¹² D. L. Anton, *J. Alloys Compd.* **2003**, *356-357*, 400-404.
- ²¹³ P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag, A. Kjekshus, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *80*, 2257-2259.
- ²¹⁴ A. Züttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, *J. Alloys Compd.* **2003**, *356-357*, 515-520.
- ²¹⁵ A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, *J. Power Sources* **2003**, *118*, 1-7.
- ²¹⁶ R. Aiello, M. A. Matthews, D. L. Reger, J. E. Collins, *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, *23*, 1103-1108.
- ²¹⁷ A. M. Seayad, D. M. Antonelli, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 765-777.
- ²¹⁸ R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **2002**, *297*, 787-792.
- ²¹⁹ M. Hirscher, M. Becher, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2003**, *3*, 3-17.
- ²²⁰ A. Lan, A. Mukasyan, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16011-16016.
- ²²¹ P. Kowalczyk, R. Holyst, M. Terrones, H. Terrones, *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2007**, *9*, 1786-1792.
- ²²² J. W. Jang, C. E. Lee, C. I. Oh, C. J. Lee, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 074316/1-074316/3.

- ²²³ A. C. Grimsdale, J. Wu, K. Mullen, *Chem. Commun.* **2005**, 17, 2197-2204
- ²²⁴ F. H. Yang, A. J. Lachawiec, R. T. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 6236-6244
- ²²⁵ X. Yao, C. Wu, A. Du, G. Q. Lu, H. Cheng, S. C. Smith, J. Zou, Y. He, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 11697-11703
- ²²⁶ H.-S. Kim, H. Lee, K.-S. Han, J. H. Kim, M.-S. Song, M.-S. Park, J.-Y. Lee, J.-K. Kang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8983-8986
- ²²⁷ R. Zacharia, K. Y. Kim, A. K. M. Fazle Kibria, K. S. Nahm, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 412, 369-375
- ²²⁸ A. J. Lachawiec, G. Qi, R. T. Yang, *Langmuir* **2005**, 21, 11418-11424
- ²²⁹ S.-C. Mu, H.-L. Tang, S.-H. Qian, M. Pan, R.-Z. Yuan, *Carbon* **2006**, 44, 762-767
- ²³⁰ A. Anson, E. Lafuente, E. Urriolabeitia, R. Navarro, A. M. Benito, W. K. Maser, M. T. Martinez, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 6643-6648
- ²³¹ X. Yao, C. Z. Wu, H. Wang, H. M. Cheng, G. Q. Lu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, 6, 494-498
- ²³² J. W. Lee, H. S. Kim, J. Y. Lee, J. K. Kang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 143126/1-143126/3
- ²³³ Y. Chen, P. Wang, C. Liu, H.-M. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 1262-1268.
- ²³⁴ N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Book, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 995-1002.
- ²³⁵ N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, 300, 1127-1129.
- ²³⁶ B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4823-4827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4745-4779.
- ²³⁷ J. L. C. Rowsell, J. Eckert, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14904-14910.
- ²³⁸ J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1304-1315.
- ²³⁹ A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3494-3495.
- ²⁴⁰ G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Chem. Commun.* **2003**, 24, 2976-2977.
- ²⁴¹ Y. Liu, J. F. Eubank, A. J. Cairns, J. Eckert, V. C. Kravtsov, R. Luebke, M. Eddaoudi, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3342-3347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3278-3283.

- ²⁴² H. Park, J. F. Britten, U. Mueller, J. Y. Lee, J. Li, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1302-1308.
- ²⁴³ J. Jia, X. Lin, C. Wilson, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, G. Walker, E. J. Cussen, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2007**, 840-842.
- ²⁴⁴ B. Panella, M. Hirscher, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 538-541.
- ²⁴⁵ B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Mueller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 520-524.
- ²⁴⁶ B. Kesanli, Y. Cui, M. R. Smith, E. W. Bittner, B. C. Brockrath, W. Lin, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 74-77; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 72-75.
- ²⁴⁷ T. Sagara, J. Klassen, E. Ganz, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12543-12547.
- ²⁴⁸ T. Sagara, J. Klassen, J. Ortony, E. Ganz, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 014701/1-014701/4.
- ²⁴⁹ T. Yildirim, M. R. Hartman, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 215504/1-215504/4.
- ²⁵⁰ Q. Yang, C. Zhong, *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 11862-11864.
- ²⁵¹ Q. Yang, C. Zhong, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 655-658.
- ²⁵² Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata, T. C. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 942-945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 920-923.
- ²⁵³ S. Bordiga, J. G. Vitillo, G. Ricchiardi, L. Regli, D. Cocina, A. Zecchina, B. Arstad, M. Bjorgen, J. Hafizovic, K. P. Lillerud, *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 18237-18242.
- ²⁵⁴ A. Samanta, T. Furuta, J. Li, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 084714/1-084714/8.
- ²⁵⁵ L. Zhang, Q. Wang, Y.-C. Liu, *J. Phys. Chem. B Lett.* **2007**, *111*, 4291-4295.
- ²⁵⁶ R. B. Levy, M. Boudart, *J. Catal.* **1974**, *32*, 304-314.
- ²⁵⁷ N. Hüsing, B. Launay, G. Kickelbick, S. Gross, L. Armelao, G. Bottaro, M. Feth, H. Bertagnolli, F. Hofer, G. Kothleither, *Appl. Catal.* **2003**, *254*, 297.
- ²⁵⁸ R. Supplit, N. Hüsing, S. Gross, S. Bernstorff and M. Puchberger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *18*, 2797-2802.
- ²⁵⁹ <http://www.rubotherm.de/PDF/ Rubo Magn. engl.pdf>.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt habe.

Diese Dissertation wurde bisher weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen an einer anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

Bayreuth, den 05. September 2007