

Homogene katalytische Hydrierung mit monodispersen, dendrimerumhüllten Pd- und Pt-Nanopartikeln**

Mingqi Zhao und Richard M. Crooks*

Im folgenden zeigen wir, daß Kompositmaterialien aus Edelmetallnanopartikeln, die im Inneren von Dendrimeren stabilisiert werden, für den Einsatz als homogene Hydrierkatalysatoren geeignet sind. Diese interessanten neuen Materialien werden durch Einbringen von Pd^{II} - oder Pt^{II} -Ionen in Poly(amidoamin)-Dendrimere (PAMAM) mit endständigen Hydroxygruppen hergestellt ($Gn-OH$, wobei Gn für die n -te Generation steht), wo sie durch innere Aminogruppen komplexiert werden. Die nachfolgende chemische Reduktion der Metallionen mit BH_4^- liefert die dendrimerumhüllten Metallnanopartikel mit der gleichen Zahl an Atomen, die ursprünglich in das Dendrimer eingebracht wurden. Die entstehenden Komposite sind wasserlöslich und trocken oder gelöst mehrere Monate stabil. Somit wirkt das Dendrimer sowohl als Templat zur Herstellung monodisperser Nanopartikel als auch als Porenstabilisator. Dendrimerumhüllte Pd-Cluster weisen eine hohe katalytische Aktivität in der Hydrierung von Alkenen in Wasser auf. Wichtig ist, daß man die katalytische Aktivität durch Anpassen der Größe (Generation) des Dendrimers steuern kann; mit anderen Worten, das Dendrimer wirkt als „Nanofilter“ mit einer synthetisch steuerbaren „Siebgröße“ und läßt so nur geometrisch passende Substrate durch.

Stabilisierte Edelmetallnanopartikel werden bereits seit vielen Jahren als Katalysatoren und Photokatalysatoren in Lösung eingesetzt.^[1–5] Die Aktivität dieser Materialien wird durch ihre Größe, ihre Kristallstruktur und die Eigenschaften des Stabilisators bestimmt. Die Synthesewege zu löslichen Metallnanopartikeln verlaufen über die chemische oder elektrochemische Reduktion der Metallsalze in Gegenwart des Stabilisators.^[2, 3, 6] Der Stabilisator soll dabei die Partikelgröße steuern und die Bildung von Agglomeraten verhindern. Eine starke Adsorption des Stabilisators an den aktiven Stellen kann jedoch zum Verlust der katalytischen Aktivität führen. Idealerweise sollte ein Metallpartikelkatalysator von einem Nanofilter oder schwachen Adsorbentien umgeben sein, die das Substrat und das Produkt der katalytischen Reaktion durchlassen, aber die Bildung von Agglomeraten

verhindern. Das Dendrimer übernimmt genau diese Rolle in den hier beschriebenen Experimenten.

Unser Ansatz zur Herstellung von dendrimerumhüllten Pd- und Pt-Metallpartikeln ist ähnlich dem, den wir^[7] und später auch andere^[8] bereits für Cu beschrieben haben. Wie oben angedeutet, ist das Experiment sehr einfach: Zuerst wird eine vorher festgelegte Menge an Metallionen in das Innere eines $Gn-OH$ -Dendrimers gebracht, dann werden die Ionen chemisch mit BH_4^- zu nullwertigen Metallpartikeln reduziert. Abbildung 1 zeigt die Absorptionsspektren von dendrimerumhülltem Pd^{II} und Pt^{II} . So weist eine 2 mM Lösung von $PtCl_4^{2-}$ eine starke Ligand-Metall-Charge-Transfer-Bande bei $\lambda_{max}(\varepsilon) = 214 \text{ nm (8000)}$ auf.^[9] Nach Zugabe von 0.05 mM $G4-OH$ zu dieser Lösung nimmt die Intensität dieser Bande ab und verschiebt sich zu 221 nm, und eine neue Bande bei 249 nm tritt auf.^[10] Diese Veränderungen sind eine Folge der Dendrimerumhüllung der Metallionen. Nach der Reduktion des Kompositos ändert sich das Spektrum drastisch: Es zeigt nun eine viel höhere Absorption bei niedriger Energie, was auf den Zwischenbandenübergang der umhüllten nullwertigen Metallpartikel zurückzuführen ist.^[4, 11] Ähnliche spektroskopische Resultate werden für $G4-OH/Pd^{II}$ -Komposite beobachtet. Die $PdCl_4^{2-}$ -Banden bei 217 und 276 nm verschwinden nach Zugabe von $G4-OH$, und es treten Banden bei 225 und 300 nm auf.^[10] Nach der Reduktion ist hier ebenfalls ein neuer Zwischenbandenübergang festzustellen.^[6]

Durch Mikroskopie läßt sich bestätigen, daß die chemische Reduktion von in $G4-OH$ eingeschlossenem Pt^{II} oder Pd^{II} ($G4-OH(Pt^{II})_n$ bzw. $G4-OH(Pd^{II})_n$) zu Intradendrimer-Metallnanopartikeln führt ($G4-OH(Pt_n)$ bzw. $G4-OH(Pd_n)$).^[12] Hochauflöste Transmissionselektronenmikroskopie(HR-TEM)-Bilder (Abbildung 2) zeigen deutlich, daß die dendrimerumhüllten Partikel annähernd monodispers sind und daß ihre Form annähernd kugelförmig ist. Für $G4-OH(Pt_{40})$, $G4-OH(Pt_{60})$ - und $G4-OH(Pd_{40})$ -Partikel betragen die Metallpartikeldurchmesser 1.4 ± 0.2 , 1.6 ± 0.2 bzw. $1.3 \pm 0.3 \text{ nm}$ und sind somit etwas größer als die theoretischen Werte von 1.1, 1.2 bzw. 1.1, die unter der Annahme berechnet wurden, daß sich die Partikel innerhalb der kleinsten um Pt- und Pd-Kristalle mit kubisch-flächenzentrierter Packung und der entsprechenden Zahl an Atomen beschriebenen Kugel befinden. Wir bestätigten die Elementarzusammensetzung der Nanopartikel durch Energiedispersivspektroskopie (EDS). Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) liefert

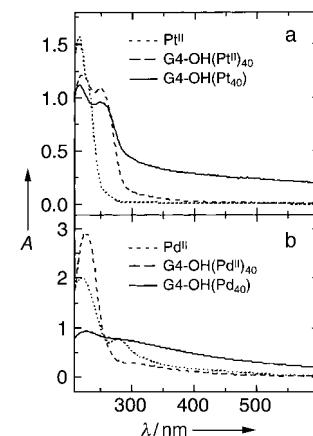


Abbildung 1. a) Absorptionsspektren von Lösungen mit 2.0 mM K_2PtCl_4 und 2.0 mM K_2PtCl_4 + 0.05 mM $G4-OH$ vor und nach der Reduktion mit $NaBH_4$ in fünffach molaren Überschuß. Die Kurven in b) wurden unter den gleichen Bedingungen wie in a) erhalten, nur daß 2.0 mM Na_2PdCl_4 statt K_2PtCl_4 verwendet wurde. Die optische Wegstrecke für alle UV/Vis-Messungen betrug 0.1 cm.

[*] Prof. R. M. Crooks, M. Zhao

Department of Chemistry
P.O. Box 30012, Texas A&M University
College Station, TX 77842–3012 (USA)
Fax: (+1)409-845-1399
E-mail: crooks@tamu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation unterstützt. M.Z. dankt der Electrochemical Society, der Eastman Chemical Company und Phillips Petroleum für Stipendien. Die TEM-Ergebnisse stammen aus Arbeiten am Transmission Electron Microscopy Laboratory im Department of Earth and Planetary Science der University of New Mexico, die von der NSF, der NASA und dem Staat New Mexico unterstützt wird. Wir danken Professor David E. Bergbreiter und seiner Forschungsgruppe für die Hilfe bei den Messungen zur katalytischen Hydrierung.

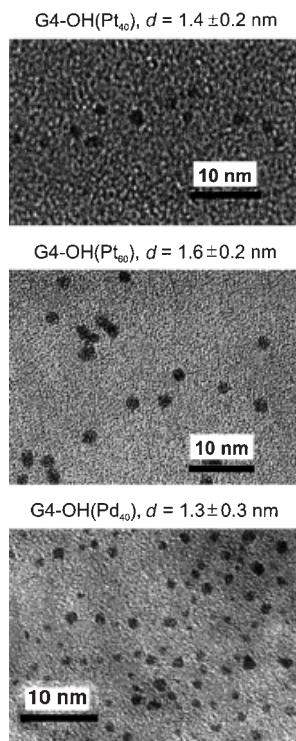


Abbildung 2. Die HR-TEM-Bilder von G4-OH(Pt₄₀), G4-OH(Pt₆₀) und G4-OH(Pd₄₀) zeigen die Größen- und Formverteilung.

keln in Wasser ist für ein einfaches Alken (Allylalkohol) und ein elektronenarmes, verzweigtes Alken (*N*-Isopropylacrylamid) in Tabelle 1 angegeben. Die Identität der Produkte dieser Hydrierungen wurde durch GC und NMR bestätigt.

Tabelle 1. Hydrierungsaktivität von dendrimerumhüllten Pt₄₀- und Pd₄₀-Nanopartikeln in Wasser.^[a]

Katalysator	TOF ^[b]	
	<i>N</i> -Isopropylacrylamid	Allylalkohol
G4-OH(Pd)	372	218
G6-OH(Pd)	42	201
G8-OH(Pd)	17	134
G4-OH(Pt)	57	25
G6-OH(Pt)	30	—

[a] Die Hydrierungen wurden bei 20 ± 2 °C mit 2 × 10⁻⁴ M Pd⁰- oder Pt⁰-Kompositkatalysatoren durchgeführt. Die Umsatzfrequenz (TOF) wurde auf die H₂-Aufnahme bezogen. Die Identität der Hydrierungsprodukte wurde durch GC oder NMR nachgewiesen. [b] Angegeben als die pro Stunde verbrauchte Menge an H₂ [mol] bezogen auf die Menge an Metallatomen [mol].

G4-OH(Pd₄₀) weist eine hohe katalytische Aktivität für die Hydrierung beider Alkene auf, während die Geschwindigkeit diese Reduktion mit G4-OH(Pt₄₀) nur mäßig ist. So waren die Umsatzfrequenzen (turnover frequencies, TOFs, angegeben als die pro Stunde verbrauchte Menge an H₂ [mol] bezogen auf die Menge an Metallatomen [mol]) von G4-OH(Pd₄₀) für die Hydrierung von *N*-Isopropylacrylamid und Allylalkohol besser als die mit wasserlöslichen polymergebundenen Rh^I-Katalysatoren^[15, 16] und ähnelt denen mit Poly(vinylpyri-

din)(PVP)-stabilisierten kolloidalen Pd-Dispersionen in Wasser (Kolloidgröße: 4–60 nm, Reaktionstemperatur: 37 °C).^[17] Das entscheidende Ergebnis ist, daß die dendrimerumhüllten Pt- oder Pd-Partikel für Substrate in Lösung zugänglich sind und recht hohe TOF-Werte bei Hydrierungen liefern.

Wichtig ist, daß die Geschwindigkeit der Hydrierung durch die Verwendung von Dendrimeren unterschiedlicher Generation gesteuert werden kann. Die Dendrimerporösität ist abhängig von der Generation: Materialien höherer Generation sind weniger porös und verwehren deshalb eher Substraten den Zugang zu den Metallnanopartikeln im Innern.^[18] Mit anderen Worten, das Dendrimer wirkt als selektiver nanoskopischer Filter und steuert so die katalytische Aktivität des Komposit (Abbildung 3). So sind die TOF-Werte mit G6-

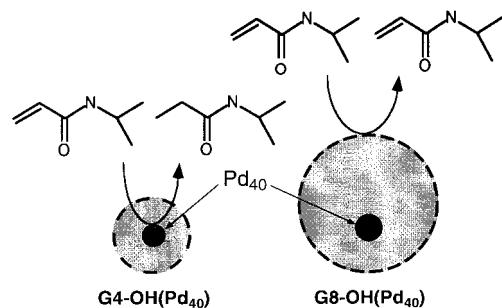


Abbildung 3. Die Hydriergeschwindigkeit kann durch Dendrime unterschiedlicher Generationen gesteuert werden: Pd- oder Pt-Cluster in Dendrimeren niedriger Generation weisen die höchste katalytische Aktivität auf. Die sterisch gehinderten Endgruppen von Dendrimeren höherer Generation verhindern das Eindringen des Substrats. Dieser Effekt ist bei der Umsetzung der verzweigten Alkene maßgeblich.

OH(Pd₄₀) und G8-OH(Pd₄₀) um den Faktor 10 bzw. 20 kleiner als die mit G4-OH(Pd₄₀) und *N*-Isopropylacrylamid als Substrat. Durch Anpassung der „Siebgröße“ des „Dendrimerfilters“ ist es also möglich, Reaktionsgeschwindigkeiten zu kontrollieren und Katalysen selektiv zu gestalten.

Schließlich sind dendrimerumhüllte Metallnanopartikel vor, während und nach der Hydrierung stabil. So bilden sie in Wasser innerhalb von bis zu vier Monaten keine Aggregate. Weiterhin können sie als schwarzes Pulver isoliert und wieder in Wasser zu einer stabilen, dunkelbraunen Lösung aufgelöst werden, die identisch mit der vor der Trocknung ist. Auch nach bis zu dreistündigen Hydrierungen bleiben Lösungen von G4-OH(Pt₄₀) und G4-OH(Pd₄₀) klar, es gibt keine Anzeichen für die Bildung von Agglomeraten, und es wurden keine Veränderungen in den UV/Vis- oder IR-Spektren festgestellt.

Wir haben damit erfolgreich annähernd monodisperse Metallpartikel für katalytische Anwendungen hergestellt, bei denen Dendrime sowohl als Templat als auch als Stabilisator fungieren. Dendrimerumhüllte Pd-Nanopartikel weisen eine hohe katalytische Aktivität bei der Hydrierung von Alkenen in wässriger Lösung auf. Dendrimerumhüllte Pt- oder Pd-Partikel sind recht stabil, und dennoch ist die Oberfläche der Partikel für Substrate in Lösung zugänglich. Wichtig ist, daß die Hydriergeschwindigkeit mit Dendrimeren unterschiedlicher Generation kontrolliert werden kann.

Eingegangen am 7. September 1998 [Z12382]
 International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 364–366

Stichwörter: Cluster · Dendrimere · Homogene Katalyse · Hydrierung · Nanostrukturen

- [1] L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693–2730.
- [2] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709–1727.
- [3] J. S. Bradley in *Clusters and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, S. 459–544.
- [4] D. N. Furlong, A. Launikonis, W. H. F. Sasse, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1984**, *80*, 571–588.
- [5] J. D. Aiken III, Y. Lin, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *114*, 29–51.
- [6] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser in *Active Metals: Preparation, Characterization, Applications* (Hrsg.: A. Fürstner), VCH, Weinheim, **1996**, S. 279–297.
- [7] M. Zhao, L. Sun, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4877–4878.
- [8] L. Balogh, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7355–7356.
- [9] M. Gerloch, E. C. Constable, *Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block Chemistry*, VCH, Weinheim, **1994**, S. 1.
- [10] Die Intensität der Absorptionsbande bei 249 nm ist proportional zur Zahl der Pt^{II}-Ionen im Dendrimer für den Bereich $n=0$ –60. Trägt man die Intensitäten der Absorptionsbanden bei 225 oder 300 nm gegen die Menge an Pd^{II}-Ionen im Dendrimer auf, so ergibt sich aus den Titrationen, daß G4-OH mindestens 40 Pd^{II}-Ionen aufnehmen kann.
- [11] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, **1995**, S. 358.
- [12] Proben für HR-TEM-Untersuchungen wurden durch Auftröpfen einer wäßrigen 0.05 mm G4-OH(Pt_n)- oder G4-OH(Pd_n)-Lösung auf ein kohlenstoffbeschichtetes Gitter hergestellt. Die TEM-Bilder wurden mit einer CCD-Kamera (CCD = charge-coupled-device) digital aufgenommen.
- [13] Die Verschiebung des Pt(4f_{7/2})-Peaks von 72.8 nach 71.3 eV und des Pt(4f_{5/2})-Peaks von 75.7 nach 74.4 eV in den XPS-Spektren deuten auf die Reduktion von Pt^{II} im Innern des Dendrimers hin. Für Dendrimer-Pd-Komposite verschiebt sich der Pd(3d_{5/2})-Peak bei der Reduktion von G4-OH(Pd^{II})₄₀ von 337.6 nach 334.9 eV. Vor der Reduktion wurden allerdings zwei Oxidationsstufen (II und 0) für Pd nachgewiesen; das nullwertige Pd stammt wohlmöglich aus der röntgenstrahlinduzierten Reduktion von Pd^{II}.
- [14] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpainter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588–1608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524–1544.
- [15] D. E. Bergbreiter, Y.-S. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3703–3706.
- [16] F. Joó, L. Somsák, M. T. Beck, *J. Mol. Catal.* **1984**, *24*, 71–75.
- [17] L. Nádasdi, F. Joó, I. Horváth, L. Vígh, *Appl. Catal. A* **1997**, *162*, 57–69.
- [18] M. Wells, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3988–3989.

Effizientes und reversibles redoxgesteuertes „Ein/Ausschalten“ der molekularen Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung von Ruthenium(II)-Komplexen mit großer quadratischer nichtlinearer optischer Aktivität**

Benjamin J. Coe,* Stephan Houbrechts,
 Inge Asselberghs und André Persoons

NLO-Materialien^[1] und molekulare Schalter^[2] stoßen innerhalb des wachsenden Gebietes molekularer Elektronik und Photonik auf besonders großes Interesse. Erstere könnten für die Optoelektronik genutzt werden, letztere der Grundstein für eine Reihe von Geräten molekularer Größe sein. Verbindet man die beiden Arbeitsgebiete, d.h., entwickelt man Materialien mit ein/ausschaltbaren NLO-Eigenschaften, so könnten sich spannende neuartige Anwendungen erschließen. Dies wurde jedoch bisher nur wenige Male und auch nur mit beschränktem Erfolg versucht.^[3–6]

Auf molekularer Ebene werden quadratische NLO-Effekte durch die Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung, β , bestimmt, die makroskopisch beobachtbare Effekte wie das Auftreten einer ersten Oberschwingung (SHG für second harmonic generation) hervorrufen kann. In den letzten Jahren wurde ein lichtinduziertes Ein/Ausschalten des SHG-Effekts in Bacteriorhodopsin-Lösungen^[3] und in *N*-Salicylidien-4-bromanilin-Kristallen^[4] beobachtet. In Untersuchungen, bei denen die Moleküleigenschaften im Mittelpunkt standen, wurde bei einem Bis(thienyl)ethen eine durch Photoisomerisierung ausgelöste Änderung von β beobachtet,^[5] und bei Nitrobenzylpyridinen wurde angenommen, daß β durch eine lichtinduzierte Protonenübertragung verändert werden könnte.^[7]

Eine wichtige Gruppe von NLO-aktiven Substanzen sind Übergangsmetallkomplexe mit organischen Liganden,^[1d, 8] für die immer mehr β -Werte gemessen werden,^[8, 9] vor allem weil hierfür jetzt die vielseitig einsetzbare Hyper-Raleigh-Streuungs(HRS)-Technik zur Verfügung steht.^[10] Redoxaktive Metallatome als Zentralatome ermöglichen eine vielfältige Modulation der NLO-Aktivität, doch wurde dies bisher nur bei der lichtinduzierten Änderung der ersten Oberschwin-

[*] Dr. B. J. Coe

Department of Chemistry, University of Manchester
 Oxford Road, Manchester M13 9PL (Großbritannien)
 Fax: (+44) 161-275-4598
 E-mail: b.coe@man.ac.uk

Dr. S. Houbrechts,^[+] I. Asselberghs, Prof. A. Persoons
 Laboratory of Chemical and Biological Dynamics
 Center for Research on Molecular Electronics and Photonics
 Universität Leuven
 Celestijnenlaan 200D, B-3001 Leuven (Belgien)

[+] Derzeitige Adresse: Nano-Photonics Materials Laboratory, The Institute of Physical And Chemical Research (RIKEN), 2-1 Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-01 (Japan)

[**] Dr. Houbrechts war Forschungsassistent des flandrischen Fonds für wissenschaftliche Forschung. Dieser Arbeit wurde durch die Royal Society, den belgischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung (G.0308.96), die belgische Regierung (IUAP-P4/11) und die Universität Leuven (GOA/1/95) unterstützt. Wir danken Johnson Matthey plc für eine großzügige Spende von Rutheniumtrichlorid.