

Modifikation von Elektroden und SiO₂-Nanopartikeln mit redoxaktiven Übergangsmetallkomplexen

1. Einleitung

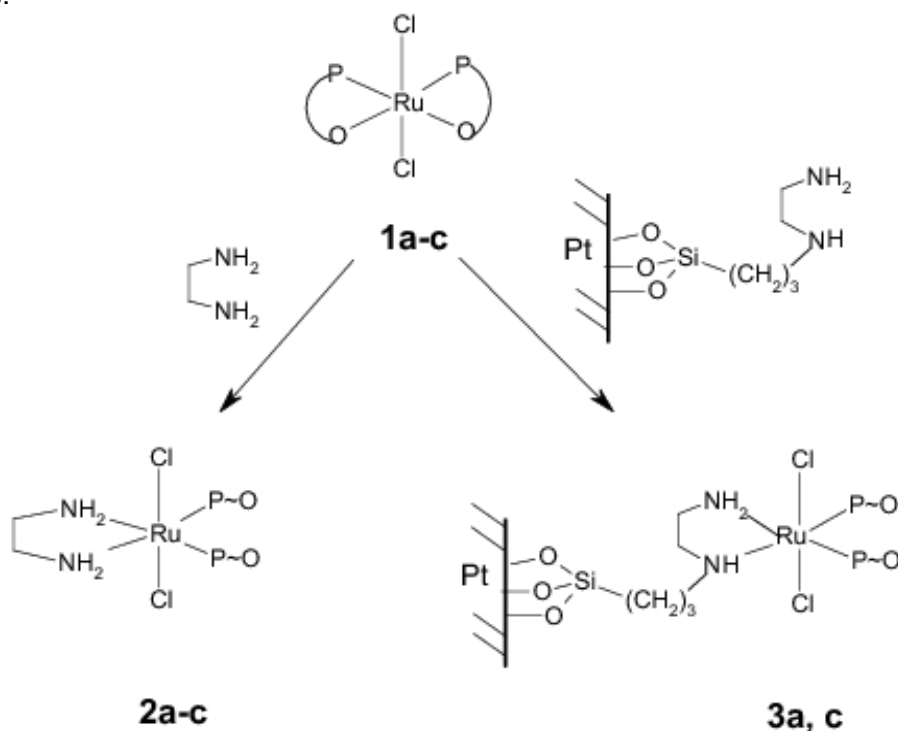
Die Immobilisierung von aktiven Zentren auf Oberflächen oder in einer Matrixphase und die Anwendung der resultierenden Systeme wurde kürzlich als „Chemie in Interphasen“ diskutiert^[1]. Reaktive Substrate können in solche Materialien in einer mobilen Phase gelöst eindringen und dort abreagieren. Nach der Reaktion ist eine problemlose Abtrennung von den Produkten möglich. Im Fall katalytischer Umsetzungen handelt es sich hier um eine Heterogenisierung homogener Katalysatoren ohne wesentlichen Verlust der spezifischen und selektiven Eigenschaften.

Im vorliegenden Projekt wurden zwei Typen von Interphasen realisiert, die sich in der Dimension unterscheiden: eine ebene (2D) modifizierte Elektrode und sphärische (3D) oberflächenmodifizierte Kieselgelpartikel. In beiden Fällen war die Modifikation redoxaktiv und wurde mit elektrochemischen Techniken charakterisiert.

2. Resultate und Diskussion

2.1 Eine Ru-Komplex-modifizierte Pt-Elektrode

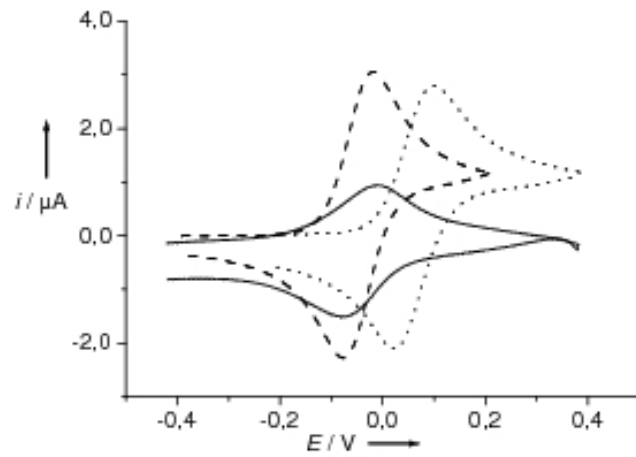
Rutheniumkomplexe **1** mit hemilabilen η^2 -O,P-Ether-phosphanliganden bilden bei Reaktion mit Ethylendiaminen katalytisch aktive Verbindungen **2**, die einen N₂P₂Cl₂-Ligandensatz enthalten (Schema 1).



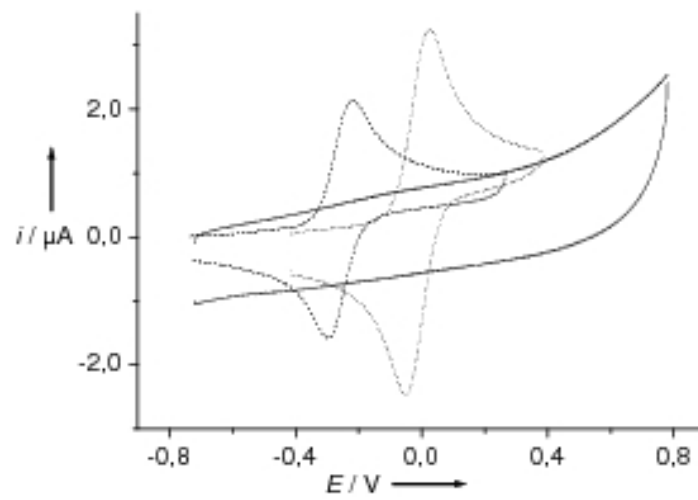
Schema 1: Reaktion von Etherphosphankomplexen des Rutheniums mit gelösten und immobilisierten 1,2-Diaminen; a: R = Ph, b: R = *i*Pr, c: R = Me

Nach Immobilisierung von [3-(2-Aminoethyl)aminopropyl]trimethoxysilan auf einer Pt-Elektrode lässt sich eine analoge Umsetzung an der Metalloberfläche durchführen. Die resultierenden chemisch modifizierten Elektroden **3** weisen bei cyclovoltammetrischer Untersuchung Redoxaktivität auf (Abbildung 1).

(a)



(b)



(c)

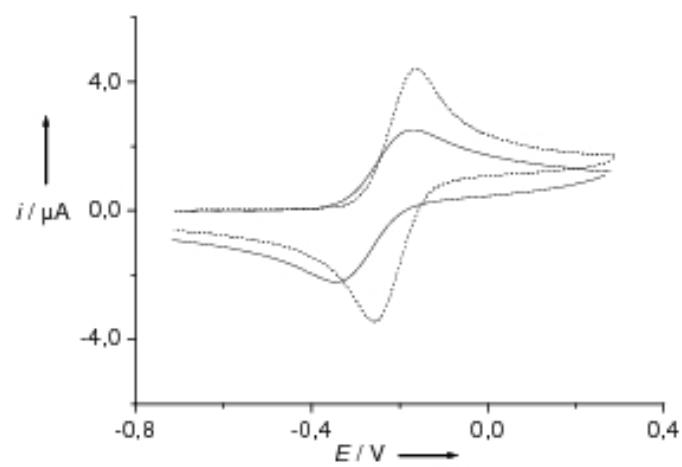


Abbildung 1: Cyclovoltammetrie der modifizierten Elektroden **3** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M NB}_4\text{PF}_6$, $\nu = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ (ausgezogene Kurven; a) $\text{R} = \text{Ph}$, b) $\text{R} = i\text{Pr}$, c) $\text{R} = \text{Me}$), sowie der Etherphosphan- (**1**; gepunktet) und der gelösten Diamin-Komplexe (**2**; gestrichelt).

Die lineare Abhängigkeit des Peakstroms von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit beweist, dass es sich um einen Elektronentransfer oberflächen-gebundener Teilchen handelt. Aus der Potentiallage der Signale lässt sich auf die strukturelle Ähnlichkeit der Redoxzentren in den chemisch modifizierten Elektroden mit denen in den Diamin-Komplexen **2** schließen. Die silan-modifizierte Pt-Elektrode ist damit eine Metalloberfläche, die als zweizähniger Ligand wirken kann.

2.2 Redoxaktiv modifizierte Kieselgel-Partikel

Dreidimensionale nanostrukturierte Architekturen haben besondere Bedeutung erlangt^[2]. Ein besonders hochsymmetrisches Arrangement wird von der Immobilisierung von Molekülen auf einer Kugeloberfläche erwartet. Um möglichst definierte Produkte zu erhalten, in denen alle aktiven Zentren leicht und in gleicher Weise zugänglich sind, soll die Anbindung an sphärische, nicht-poröse und möglichst monodisperse Partikel aus dem inerten Material SiO₂ mit Durchmessern im Nanometerbereich erfolgen. Für diesen Zweck wurden Stöber-Partikel^[3] mit unterschiedlichen Durchmessern (Tabelle 1) hergestellt. Die Variation der Konzentrationen der

Tabelle 1: Stöber-Kieselgelpartikel, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

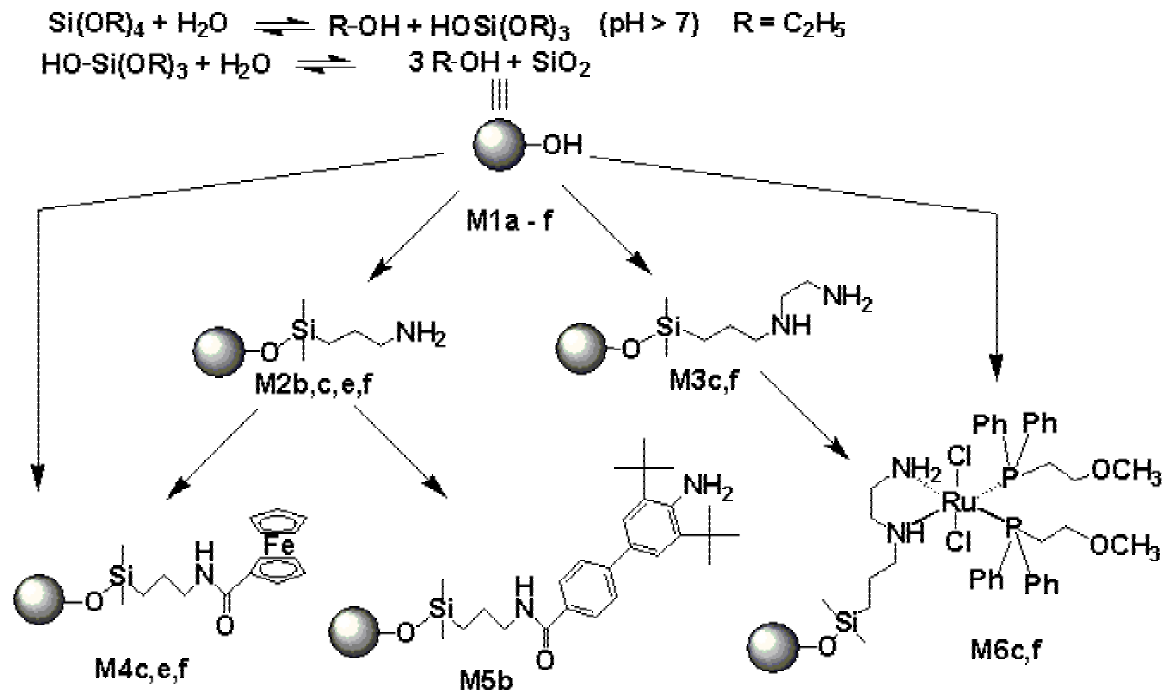
Material	Durchmesser d /nm		spezifische Oberfläche		spezifische Konzentration
	DLS	SEM	BET	$A/m^2 g^{-1}$ berechnet ^{a)}	$\Gamma_{max}/mol g^{-1} \times 10^4$ berechnet ^{b)}
M1a	150	140±18	33.1	19.48	1.74
M1b	187	178±10	24.5	15.32	1.37
M1c	252	252±25	16.0	10.82	0.967
M1d	290	262±19	16.8	10.41	0.930
M1e	639	592±25	6.4	4.61	0.411
M1f	755	735±23	4.2	3.71	0.331

a) aus d (SEM) und der Dichte von SiO₂ ($\rho = 2.2 \times 10^6 g m^{-3}$)^[4] unter der Annahme idealer Kugelgestalt

b) maximal möglicher Wert aus A (berechnet) und der geschätzten Zahl ^[5] von Silanolgruppen pro nm²

Ausgangsverbindungen, der Reaktionstemperatur und der Rührgeschwindigkeit erlauben die Kontrolle der Partikelgröße, die über dynamische Streuprozesse (DLS) und die Auswertung von SEM-Aufnahmen bestimmt wurde. Die geringe Porosität der Partikel wird durch einen Vergleich der BET-Oberflächen (N₂-Adsorption) mit der theoretischen Oberfläche eines ideal kugelförmigen Materials belegt.

Es ist bekannt^[5], dass Stöber-Kieselgel oberflächlich OH-Gruppen trägt (über die in der Literatur angegebene Dichte berechnete Oberflächenkonzentrationen, siehe Tabelle 1), die reaktiv sind. Tatsächlich lassen sie sich mit Aminoalkoxysilanen und schließlich mit redoxaktiven Molekülen modifizieren (Schema 2).



Schema 2: Synthese redoxaktiv modifizierter Stöber-Kieselgel-Nanopartikel.

Alle Produkte zeigen die erwarteten Signale in NMR-Spektren (^{13}C -, ^{31}P -Festkörper-NMR-Spektroskopie).

Unmittelbar nachdem eine Pt-Elektrode einer Suspension der modifizierten Nanopartikel ausgesetzt wurde, ist zunächst kein Redoxsignal zu beobachten (cyclische Voltammetrie). Erst nach mehreren Stunden treten schwache, sich aber mit der Zeit verstärkende Signale auf. Dies deutet auf einen langsamen Adsorptionsprozess der Partikel an der Elektrodenoberfläche hin. Tatsächlich sind geordnet immobilisierte Partikel nachweisbar^[6]. Bei Verwendung von dip-coating-Techniken lassen sich Monoschichten mit weniger Fehlstellen herstellen (Abbildung 2).

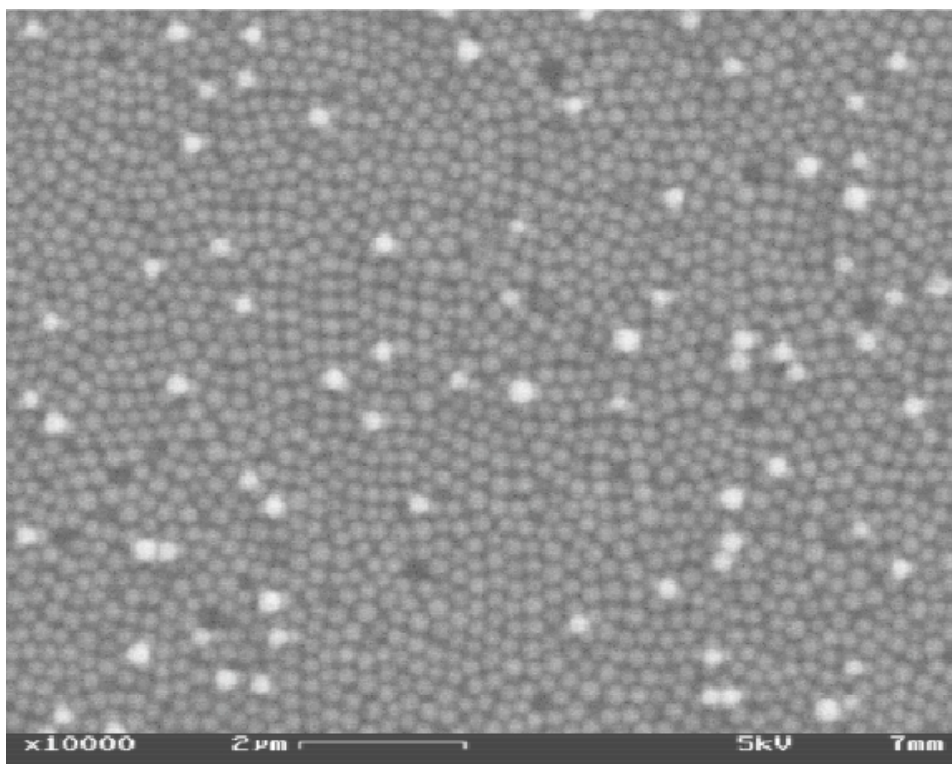


Abbildung 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer SiO_2 -Partikel-modifizierten Elektrode, Partikeldurchmesser 260 nm.

Als Testreaktion für die katalytische Aktivität der Ruthenium-modifizierten Partikel wurde die Transferhydrierung von Acetophenon benutzt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Transferhydrierung von Acetophenon mit Stöber-Kieselgel-Nanopartikeln.

Material	Reaktionsdauer	Turnover / %	TOF ^{a)} / h ⁻¹
M1	20	0	--
M6f	14	100	6.45
Lösung	21	0	--
M6 ^{b)}	91	56	0.62

a) turnover frequency

b) wiedergewonnenes Material

Während das nichtmodifizierte Kieselgel **M1** erwartungsgemäß katalytisch nicht aktiv ist, bewirkt das Ruthenium-modifizierte Material **M6f** eine quantitative Umsetzung des Ketons. Die nach der Reaktion abgetrennte Lösung hat keine katalytischen Eigenschaften, so dass die Hydrierung nicht von abgespaltenen, homogen gelösten Komplexmolekülen ausgelöst worden sein kann. Wiedergewonnene Partikel sind weiterhin – wenn auch mit reduzierter Effizienz – aktiv.

3. Zusammenfassung

Redoxaktive Zentren lassen sich mit Aminosiloxanlinkern auf zwei- und dreidimensionalen Oberflächen immobilisieren und mit elektrochemischen Methoden charakterisieren. Die katalytischen Eigenschaften oberflächengebundener Rutheniumkomplexe bei der Transferhydrierung bleiben dabei erhalten.

4. Experimentelles

Experimentelle Details sind in ^[6,7] angegeben.

5. Literatur

- [1] E. Lindner, T. Schneller, F. Auer und H.A. Mayer, *Angew. Chem.* **111**, 2288-2309 (1999); *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 2154-2174 (1999).
- [2] D.R. Rolison, *Science* **299**, 1698-1701 (2003).
- [3] W. Stöber, A. Fink und E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62-69 (1968).
- [4] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley, New York, 1979; S. 22.
- [5] L.T. Zhuravlev, *Colloids Surf. A* **173**, 1-38 (2000).
- [6] A. Budny, F. Novak, N. Plumeré, B. Schetter, B. Speiser, D. Straub, H.A. Mayer und M. Reginek, *Langmuir*, im Druck.
- [7] F. Novak, B. Speiser, E. Lindner, Z.-L. Liu und H.A. Mayer, *Angew. Chem.* **116**, 2059-2062 (2004); *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2025-2028 (2004).