

# Nanopartikel als regenerierbare Katalysatoren: an der Nahtstelle zwischen homogener und heterogener Katalyse

Didier Astruc,\* Feng Lu und Jaime Ruiz Aranzaes

**Stichwörter:**

C-C-Kupplungen · Gold · Nanopartikel ·  
Palladium · Regenerierbare  
Katalysatoren



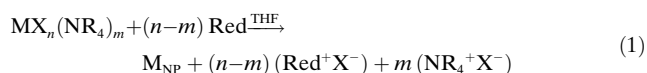
In der jüngsten Vergangenheit ist das Interesse an der Katalyse mit Nanopartikeln (NPs) stark gestiegen, wie zahlreiche Publikationen auf diesem Gebiet aus den letzten fünf Jahren belegen. Dieser Bereich der „semi-heterogenen“ Katalyse bildet die Nahtstelle zwischen homogener und heterogener Katalyse. Aktuelle Fortschritte betreffen die Effizienz und Selektivität der Reaktionen sowie die Rückgewinnung und Regenerierbarkeit des katalytischen Materials. Gewöhnlich werden die NP-Katalysatoren aus einem Metallsalz, einem Reduktionsmittel und einem Stabilisator hergestellt und auf einem Oxid-, Aktivkohle- oder Zeolithträger fixiert. Neben den früher hauptsächlich eingesetzten Polymeren und Oxiden finden inzwischen auch neuartige Stabilisatoren, Medien und Trägermaterialien Anwendung, darunter Dendrimere, spezifische Liganden, ionische Flüssigkeiten, Detergentien, Membranen, Kohlenstoff-Nanoröhren und eine Vielzahl von Oxiden. Auch mit ligandenfreien Verfahren wurden jüngst bemerkenswerte Ergebnisse bei sehr geringer Metallbeladung erreicht. Dieser Aufsatz diskutiert die neueren Entwicklungen und die Anwendung von katalytischen Metallnanopartikeln in der organischen Synthese, z. B. in Hydrierungen und C-C-Kupplungen sowie in der heterogenen Oxidation von CO durch Gold-NPs.

## 1. Einleitung

In einem Focus-Artikel in den *Chemical Communications* fand Somorjai kürzlich zu der Aussage, dass die Katalyse das zentrale Gebiet der Nanowissenschaft und Nanotechnologie sei,<sup>[1a]</sup> und er zog Parallelen zwischen der Enzymkatalyse und der heterogenen Katalyse, obschon diese Vorstellung von der Realität weit entfernt ist. Dabei räumte er ein, dass bei heterogenen Katalysatoren, die auf Top-down-Ansätzen beruhen, die Selektivität noch immer ein Hauptproblem ist, wenngleich es moderne lithographische Techniken gibt, die einen Zugang zu Nanokatalysatoren ermöglichen.<sup>[1]</sup> Am anderen Ende der „Katalysewelt“ erzielen einkernige Übergangsmetallkomplexe einen bemerkenswerten Grad an Selektivität,<sup>[2]</sup> wie sich z. B. an den erstaunlichen Fortschritten bei C-C-Kupplungen<sup>[2a-c]</sup> und Metathese-Reaktionen<sup>[2d]</sup> ablesen lässt. Die Anforderungen an wiederverwendbare Katalysatoren und ihre Bewertungskriterien, auch im Hinblick auf ihren Beitrag zu einer „grünen Chemie“, wurden in aktuellen Arbeiten hervorgehoben.<sup>[3]</sup>

Viele homogene Katalysatoren mit industrieller Bedeutung werden entweder in Zweiphasensystemen eingesetzt oder auf Trägern immobilisiert. An der Schnittstelle dieser beiden Anwendungsformen etablieren sich derzeit die Nanopartikel (NPs; mitunter auch als Riesencluster, Nanocluster oder Kolloide bezeichnet), die dank ihrer großen Oberfläche sehr hohe Aktivitäten unter milden Bedingungen erzielen.<sup>[4-11]</sup> Diesen Grenzbereich bezeichnet man mitunter als „semi-heterogen“. Anders als bei konventionellen heterogenen Katalysatoren<sup>[1]</sup> folgt die Herstellung der Nanopartikel einem Bottom-up-Ansatz ausgehend von molekularen Vorstufen; beteiligt sind typischerweise ein Metallsalz, ein molekularer Stabilisator und ein Reduktionsmittel (siehe z. B.

Gl. (1); M = Metall der Gruppen 8–10, X = Cl oder Br, R = C<sub>4-12</sub>-Alkyl, Red = M'H mit M' = H, Li, LiBEt<sub>3</sub>, NaBEt<sub>3</sub>, KBEt<sub>3</sub>).<sup>[4-7,11]</sup> Darüber hinaus gibt es viele physikalische Methoden,<sup>[6-8,10,11]</sup> etwa das von Reetz<sup>[7]</sup> entwickelte elektrochemische Verfahren.<sup>[4,5,7,11]</sup>



Ein anderes modernes Syntheseverfahren, das 1993 von der Gruppe um Schiffrin eingeführt wurde<sup>[8a,c]</sup> und auf eine 150 Jahre alte Methode Faradays zurückgeht,<sup>[8a,b]</sup> beruht auf der Reduktion einer Metallvorstufe wie HAuCl<sub>4</sub><sup>[8a,c]</sup> oder Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub><sup>[8d]</sup> durch NaBH<sub>4</sub> in einem Zweiphasensystem aus einem organischen Lösungsmittel und Wasser in Gegenwart des Phasentransferreagens [N(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>]Br mit anschließender Zugabe eines Stabilisators, z. B. eines Thiols bei Au-NPs und (4-Dimethylamino)pyridin bei Pd-NPs. Die Nanopartikel können löslich sein und sich deshalb homogen verhalten (lösliche Au-NPs sind seit etwa 2500 Jahren bekannt und wurden für dekorative Zwecke und als Heilmittel genutzt).<sup>[8a]</sup> Zur Stabilisierung der Nanopartikel können elektrostatische, sterische und elektrosterische Faktoren (Abbildung 1) oder aber Liganden genutzt werden.<sup>[4,5,8,11]</sup> Gelegentlich wurden M<sup>0</sup>-Nanopartikel durch Verdampfung des Metalls oder aus M<sup>0</sup>-Komplexen synthetisiert.<sup>[11]</sup> Unter dem Aspekt der Wie-

[\*] Prof. D. Astruc, Dr. F. Lu, Dr. J. R. Aranzas  
Molecular Nanosciences and Catalysis Group, LCOO  
UMR CNRS N°5802, Université Bordeaux I  
33405 Talence Cedex (Frankreich)  
Fax: (+33) 556-84-69-94  
E-mail: d.astruc@lcoo.u-bordeaux1.fr

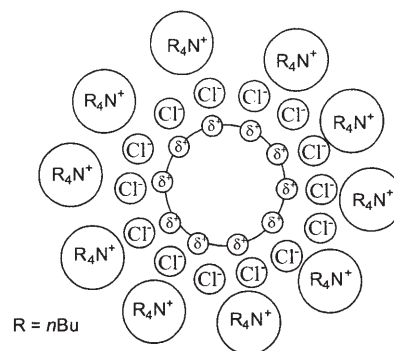
## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8063
2. Grundlegende Arbeiten	8064
3. Stabilisatoren für Nanopartikel	8065
4. Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten	8070
5. Feste Träger für Nanopartikelkatalysatoren	8071
6. Gold-Nanopartikel	8075
7. Zusammenfassung der mechanistischen Informationen	8076
8. Perspektiven für die organische Synthese	8077
9. Schlussfolgerungen	8077

dergewinnung werden Nanopartikelkatalysatoren häufig auf anorganischen oder organischen Polymerträgern immobilisiert.<sup>[4,5,8,11]</sup> Zu den diversen Herstellungsverfahren existieren zahlreiche Übersichtsartikel,<sup>[4–11]</sup> und Ziel dieses Aufsatzes ist es nicht, die Thematik im Detail zu behandeln. Vielmehr werden wir uns, nach einem kurzen Überblick über die Grundlagen, auf wichtige aktuelle Entwicklungen konzentrieren. Hierbei diskutieren wir die Nanopartikelkatalysatoren nach der Art des verwendeten Trägermaterials.

## 2. Grundlegende Arbeiten

Die Katalyse mit Nanopartikeln fand ihren Ausgangspunkt im 19. Jahrhundert mit der Photographie (Ag-NPs) und der Spaltung von Wasserstoffperoxid (Pt-NPs).<sup>[5d]</sup> Klassische katalytische Anwendungen von Nanopartikeln sind die Reduktion von Nitrobenzol (1940, Nord)<sup>[9a]</sup> und der Wasserstoffatomtransfer zwischen Benzol und Cyclohexan sowie der Sauerstoffatomtransfer zwischen CO und CO<sub>2</sub> in Gegenwart von Au-NPs (1970, Parravano).<sup>[9b]</sup> Ein entscheidender



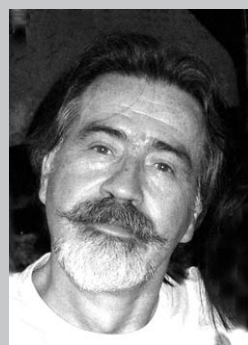
**Abbildung 1.** Elektrosterische Stabilisierung eines Metallnanopartikels, das durch Reduktion eines Metallchlorids in Gegenwart eines Tetra-*N*-alkylammonium-Ions erhalten wurde. Die Halogenid-Ionen wirken elektrostatisch, die Tetrabutylammonium-Ionen sterisch stabilisierend (Bönnemann-Synthese nach Gleichung (1)). Es ist nachgewiesen, dass sich die Chlorid-Ionen (oder andere Anionen) und nicht die Ammonium-Ionen an der Nanopartikeloberfläche aufhalten. Anionen wirken in folgender Reihenfolge stabilisierend auf Ir-NPs: Polyoxometallat > Citrat > Polyacrylat ≈ Chlorid. Somit ist die Stabilisierung der Metallnanopartikel durch Anionen offenbar auch sterisch bedingt.<sup>[25fg]</sup>



Didier Astruc, geboren 1946 in Versailles, promovierte in Rennes bei Prof. R. Dabard (Ferrocen-Käfige) und war anschließend NATO-Postdoc am MIT bei Prof. R. R. Schrock. Er ist Mitglied des Institut Universitaire de France (seit 1995), des CNRS (seit 2000) und Präsident der Fachgruppe Koordinationschemie der französischen chemischen Gesellschaft (seit 2002). Zu seinen zahlreichen Auszeichnungen gehören der Humboldt-Preis (1989) und der Le-Bel-Preis (2000). Seine derzeitigen Forschungsinteressen betreffen vornehmlich Metallodendrimere und Nanopartikel.



Feng Lu promovierte 2002 bei Prof. C. Eischenbroich in Marburg und beschäftigte sich anschließend an der Universität Bordeaux I bei Prof. Didier Astruc mit Nanopartikelkatalysatoren. Als Postdoc bei Prof. Christopher B. Gorman an der North Carolina State University in Raleigh befasste er sich derzeit mit der Erforschung von Metallodendrimern. Seine Forschungsinteressen betreffen außerdem Biokatalysatoren, Biosynthese, Dendrimere, Elektronentransfer, molekulare Elektronik, metallorganische Chemie und Umwandlung von Solarenergie.



Jaime Ruiz Aranzaes erwarb seinen Mastergrad in Chemie an der Catholic University Santiago (Chile) bei Prof. E. Roman, promovierte in Bordeaux bei Prof. Didier Astruc mit einer Arbeit zur Kinetik von Substitutionsreaktionen an 19-Elektronen-Komplexen und habilitierte sich, ebenfalls in Bordeaux, mit Forschungen zu Polyaren-Eisen-Komplexen. Am gleichen Institut leitet er zurzeit eine Forschungsgruppe, die sich mit der Synthese, Elektrochemie und den physikalischen Eigenschaften von redoxaktiven metallorganischen Nanopartikeln befasst.

Durchbruch waren Harutas Arbeiten zur CO-Oxidation durch O<sub>2</sub> mit einem Au-NP-Katalysator auf Oxidträgern bei niedrigen Temperaturen.<sup>[9c–e]</sup> In den 70er Jahren berichteten Bond und Sermon<sup>[9f]</sup> sowie Hirai et al.<sup>[9g]</sup> über die Au-NP-katalysierte Olefinhydrierung. Eine andere sehr bekannte Arbeit stammt aus 1986 von Lewis, der aufzeigte, dass die Katalyse der Olefinhydrosilylierung durch Silane mit metallorganischen Co-, Ni-, Pd- oder Pt-Komplexen einschließlich des Speier-Katalysators (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in Alkohol) auf einem kolloidalen Mechanismus beruht.<sup>[9h]</sup> Bis zu diesem Zeitpunkt war man davon ausgegangen, dass diese Katalysatoren dem klassischen Monometallmechanismus folgen (oxidative Addition der Si-H-Bindung des Silans an das Übergangsmetallzentrum mit anschließender Alkeninsertion und reduktiver Eliminierung). Im gleichen Jahrzehnt begannen umfangreiche katalytische Untersuchungen zu Nanopartikeln, insbesondere auf den Gebieten der Redoxkatalyse, Photokatalyse (photokatalytische Wasserspaltung und Hydrierung von Alkenen, Alkinen und CO<sub>2</sub>),<sup>[10a–g]</sup> Hydrierung ungesättigter Substrate und der Oxidation.<sup>[10h,j]</sup> Reetz berichtete Mitte der 90er Jahre über wegweisende Untersuchungen zu Pd-NP-katalysierten Heck-Kupplungen, z.B. zwischen Butylacrylat und Iodobenzol oder Arylbromiden und Styrol.<sup>[7]</sup>

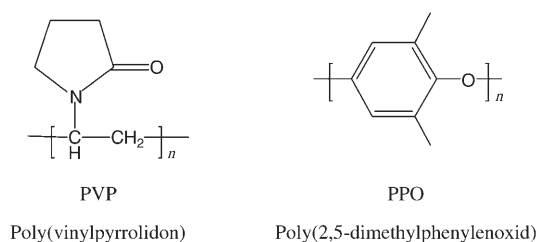
Die Zahl der Veröffentlichungen zum Thema Nanopartikel ist in den letzten fünf Jahren exponentiell gestiegen. Die Hauptforschungsziele sind zum einen die Verbesserung von Aktivität und Selektivität der Katalysatoren und zum anderen die Aufklärung der katalytischen Mechanismen.<sup>[11]</sup> Die Methoden zur Herstellung katalytisch aktiver Nanopartikel sind mittlerweile vielfältig und umfassen Techniken wie Imprägnieren,<sup>[12a]</sup> Copräzipitation,<sup>[12a,b]</sup> Abscheidung/Präzipitation,<sup>[12c]</sup> Sol-Gel-Verfahren,<sup>[12a,d]</sup> metallorganische Abscheidung aus der Gasphase,<sup>[12f]</sup> sonochemische Methoden,<sup>[12g]</sup> Mikroemulsionen,<sup>[12h]</sup> Laserablation,<sup>[12j]</sup> elektrochemische Methoden<sup>[12i]</sup> und Vernetzung.<sup>[12k]</sup>



### 3. Stabilisatoren für Nanopartikel

#### 3.1. Nanopartikel auf Polymerträgern

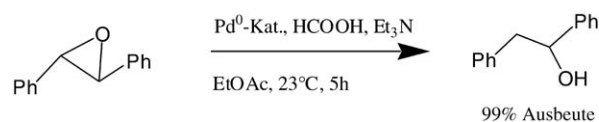
Polymere stabilisieren Metallnanopartikel zum einen durch den bloßen sterischen Anspruch des Polymergerüsts und zum anderen durch Koordination von Heteroatomen in der Polymerstruktur an die Oberfläche des Nanopartikels. Das wegen seiner sterischen und koordinierenden Eigenschaften am häufigsten gebrauchte Polymer ist Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidon) (PVP) (Schema 1).<sup>[5f]</sup> Durch PVP stabilisierte



**Schema 1.** Zwei wichtige Arten von Polymerträgern für Nanopartikelkatalysatoren.

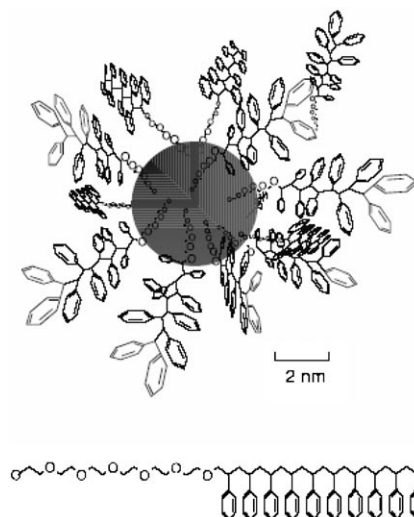
Pt-, Pd- und Rh-NPs, die durch Reduktion des jeweiligen Metallhalogenids in Ethanol unter Rückfluss synthetisiert und in einem ionischen Lösungsmittel, 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat ([BMIM][PF<sub>6</sub>]), immobilisiert werden, sind bei 40 °C sehr wirksame Katalysatoren für die Hydrierung von Olefin und Benzol und können ohne Verlust an Aktivität zurückgewonnen werden.<sup>[12k]</sup>

Die Kenngrößen PVP-stabilsierter Nanopartikelkatalysatoren (z. B. Größe und Stabilität) wurden im Verlauf des katalytischen Prozesses ausführlich untersucht. Zum Beispiel verbessert sich durch Verkleinerung der Pd-NPs auf bis zu 3 nm die katalytische Aktivität bei der Suzuki-Reaktion, was zu dem Schluss führt, dass die niedrig koordinierten Atome an Ecken und Kanten der Partikeloberfläche die katalytisch aktiven Zentren sind.<sup>[13]</sup> In der jüngsten Vergangenheit sind viele andere Polymere als Träger für Nanopartikelkatalysatoren eingesetzt worden: Polyharnstoff (Schema 2),<sup>[14a]</sup> Poly-

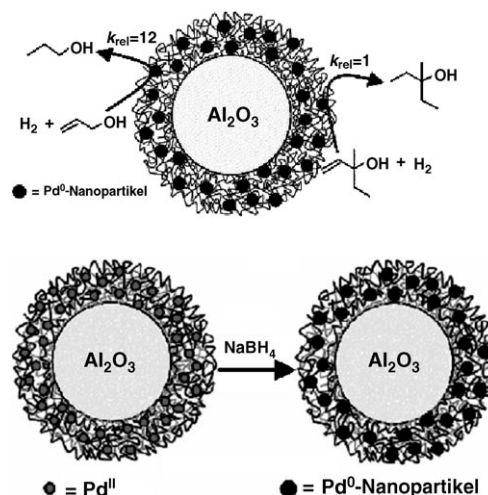


**Schema 2.** Katalytische ringöffnende Hydrierung von Epoxiden durch Pd-NPs, die in Polyharnstoff mikroverkapselt sind (2 nm). Das System kann mindestens zehnmal regeneriert werden und liefert 97–99% Ausbeute.<sup>[14a]</sup>

acrylnitril und Polyacrylsäure (Abbildung 2),<sup>[14b]</sup> mehrlagige Polyelektrolytfilme (Abbildung 3),<sup>[14c]</sup> Polysilan-Micellen mit vernetzter Schale (Schema 3),<sup>[14d]</sup> Polysiloxane (Schema 4),<sup>[14e]</sup> Oligosaccharide,<sup>[14f]</sup> durch wässrige reversible Kettentransferpolymerisation hergestellte Copolymere,<sup>[14g]</sup>  $\pi$ -konjugierte



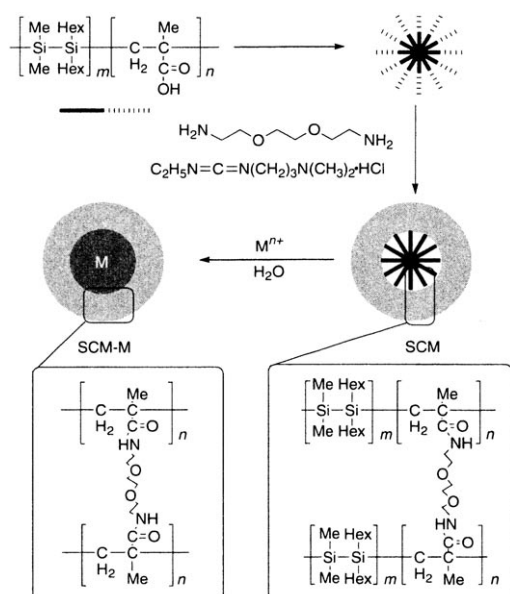
**Abbildung 2.** Stabilisierung eines als Hydrierungskatalysator wirkenden Pd-NP auf Polyacrylsäure durch adsorbiertes Blockcopolymer. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [14c].



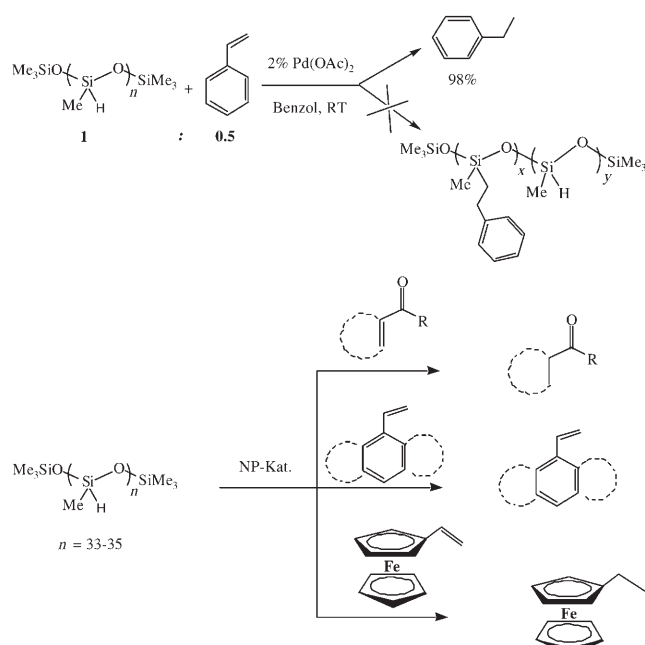
**Abbildung 3.** Prinzip der Bildung von Pd-NPs in mehrlagigen Polyelektrolytfilmen für selektive Hydrierungen. Die schichtweise Abscheidung ist ein einfaches wie auch vielseitiges Verfahren. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [14d].

leitfähige Polypyrrole,<sup>[14h]</sup> Poly(4-vinylpyridin),<sup>[14h]</sup> Poly(*N,N*-dialkylcarbodiimid),<sup>[14i]</sup> Polyethylenglycol,<sup>[14j]</sup> Chitosan<sup>[14k]</sup> und hyperverzweigte aromatische Polyamide (Aramide).<sup>[14l]</sup> Weiterhin werden Detergentien wie Natriumdodecylsulfat (SDS) als NP-Stabilisatoren in der Katalyse verwendet.<sup>[14m]</sup> Wasserlösliche Polymere sind mit Erfolg in der selektiven Hydrierung von cyclischen (gegenüber nichtcyclischen) Olefinen eingesetzt worden.<sup>[5d]</sup>

Ein wichtiges Konzept, dessen Entwurf in die 70er Jahre zurückgeht, beruht auf der Verwendung von Bimetallnanopartikeln, z. B. aus Au und Pd.<sup>[15]</sup> In einer aktuellen Weiterentwicklung dieses Ansatzes verwendeten Toshima und Mitarbeiter PVP zur Stabilisierung von Nanopartikeln mit einem Au-Kern und einer Pd-Schale (Abbildung 4).<sup>[16]</sup> Nach Re-

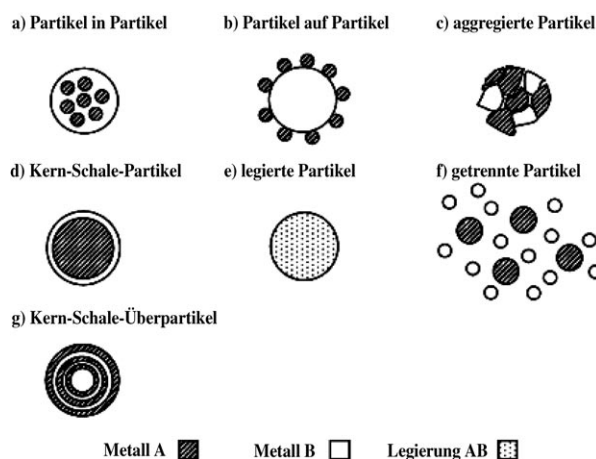


**Scheme 3.** Synthese von Metallnanopartikeln mit schalevernetzten Polysilan-Micellen als Templaten. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [14f].



**Scheme 4.** Chemoselektive Hydrierung durch regenerierbare katalytische Polysiloxan-Pd-NPs, die durch Reduktion von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  mit Polymethylhydrosiloxan hergestellt werden. Oben: selektive Reduktion von Styrol; unten: unterschiedliche Alkenreduktionen.<sup>[14e]</sup>

duktion der Vorstufen wird die Struktur des Kern-Schale-Partikels von der Abfolge der Reduktionspotentiale der beiden Ionen und der Fähigkeit der beiden Atomsorten zur Koordination an PVP gesteuert. Dass Au den Kern und Pd die Schale bildet, wurde durch Untersuchung der erweiterten Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS) bestätigt. Es wurde nachgewiesen, dass solche Pd-NPs mit Au-Kern katalytisch



**Abbildung 4.** Charakteristische Bauarten von Bimetallnanopartikeln. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [16a].

aktiv sind als einfache PVP-stabilisierte Pd-NPs.<sup>[5f,g]</sup> Auch inverse Kern-Schale-Strukturen mit Pd-Kern und Au-Schale wurden entwickelt; sie zeigen spezifische katalytische Eigenschaften bei der Hydrierung von Methylacrylat.<sup>[16]</sup>

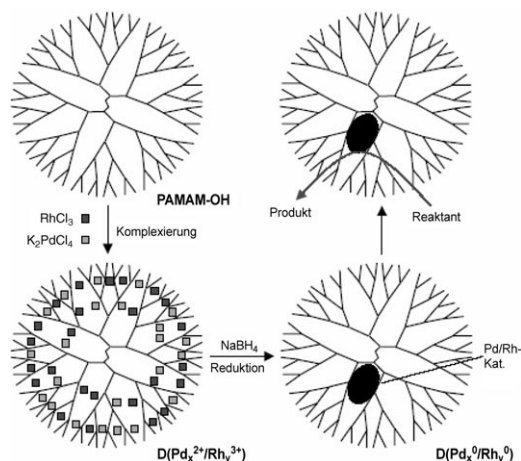
Zur Hydrierung von Cyclohexen wurden katalytische Pd-NPs eingesetzt, die durch hochverzweigtes amphiphiles Polyglycerin stabilisiert waren (zu 75 % mit Palmitoylchlorid verestert).<sup>[16c]</sup> Das System wurde in einem kontinuierlich arbeitenden Membranreaktor eingesetzt, wobei der Pd-NP-Katalysator zurückgewonnen und regeneriert werden konnte.

### 3.2. Dendrimere

Dendrimere sind im Unterschied zu den Polymeren auf molekularer Ebene wohldefiniert und haben demnach eine Polydispersität von 1.0.<sup>[17]</sup> Sie nehmen nach wenigen Generationen eine Kugelgestalt an und verhalten sich dann als Wirtmolekül,<sup>[17c]</sup> das Metallnanopartikel einschließen und stabilisieren kann, insbesondere wenn Heteroatome vorhanden sind.<sup>[17d,18]</sup> Die Äste und endständigen Gruppen des Dendrimers können als Schleusen fungieren, die den Zugang eines kleinen Substrats zu den im Inneren eingeschlossenen Nanopartikeln kontrollieren. Über die Wahl der endständigen Gruppen lässt sich außerdem die gewünschte Löslichkeit in einem organischen, wässrigen oder fluorigen Medium einstellen. Durch Dendrimere stabilisierte Nanopartikel wurden 1998 durch Crooks,<sup>[18]</sup> Tomalia<sup>[19a,b]</sup> und Esumi<sup>[19c-e]</sup> als Katalysatoren vorgeschlagen. Hierzu wurden die Metallnanopartikel entweder in das Innere der Dendrimere eingeführt<sup>[18,19a,b]</sup> oder an der Peripherie des Dendrimers stabilisiert.<sup>[19c-e]</sup> Die erste Strategie hat sich dank des definierten Molekülgerüsts der Dendrimere und ihrer Fähigkeit, als Wirt und generationsabhängiger Filter für Substratmoleküle zu fungieren, als sehr erfolgreich erwiesen.

Crooks und Mitarbeiter komplexierten die internen Stickstoffatome der tertiären Amine von PAMAM-Dendrimern mit Metallionen ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ) und reduzierten mit  $\text{NaBH}_4$  zum Metall, wodurch die Agglomeration der Metallatome zu Nanopartikeln ausgelöst

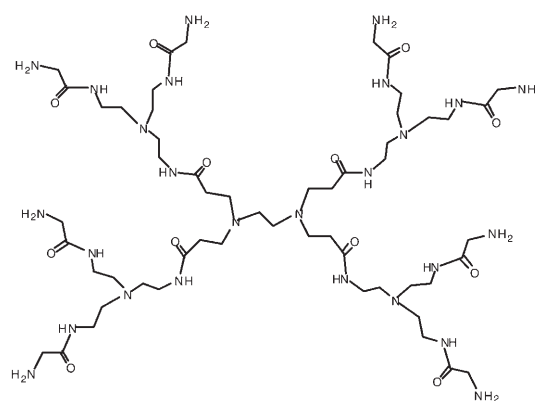
wurde.<sup>[18]</sup> Die endständigen Aminogruppen werden vor der Komplexbildung bei pH 2 protoniert, sodass die Metallionen selektiv an die internen Stickstoffatome wandern. Dadurch wird das Dendrimer wasserlöslich und kann in wässriger Lösung als Katalysator eingesetzt werden. PAMAM-Pd-NPs katalysieren z.B. die selektive Hydrierung von Allylalkohol und *N*-Isopropylacrylamid in Wasser (Abbildung 5 und Schema 5). Die endständigen Aminogruppen können z. B. mit



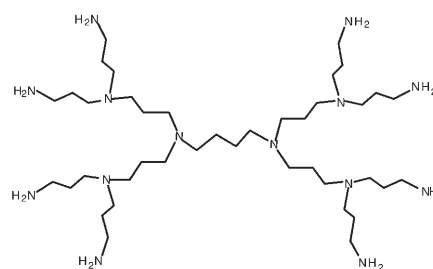
**Abbildung 5.** Strategie zur Erzeugung und Anwendung von katalytischen Nanopartikeln im Innern von PAMAM- oder PPI-Dendrimern nach Crooks: Komplexbildung der internen Stickstoffatome tertiärer Amine durch Metallkationen, anschließend Reduktion durch  $\text{NaBH}_4$  zum Metall und Aggregation zu Nanopartikeln. Bei Verwendung von PPI-Dendrimern muss der pH-Wert vor der Zugabe des Metall-Ions so eingestellt werden, dass nur die endständigen Aminogruppen ( $\text{p}K_s = 9.5$ ) protoniert werden, nicht aber die internen ( $\text{p}K_s = 5.5$ ). In der PAMAM-Reihe werden hingegen hydroxyterminierte Derivate verwendet.<sup>[18f]</sup> Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [23].

Decansäure amidiert werden, sodass der Dendrimer-Nanopartikelkatalysator in Toluol löslich wird. In diesem Solvens laufen Hydrierungen schneller ab als in Wasser. Weiterhin ist es möglich, einen perfluorierten Polyether kovalent an der Dendrimeroberfläche zu befestigen und dadurch den PAMAM-Pd-Nanopartikelkatalysator in überkritischem  $\text{CO}_2$  löslich zu machen. Ein solcher Katalysator katalysiert die klassische Pd-katalysierte Heck-Kupplung zwischen Arylhalogeniden und Methacrylat, wobei vorrangig (97 %) *trans*-Zimtaldehyd entsteht. Ebenfalls berichtet wurde über die Katalyse von Oxidationen<sup>[18]</sup> und Reduktionen<sup>[20]</sup> mit in Dendrimern verkapselten Nanopartikeln.

El Sayed und Mitarbeiter untersuchten den Einfluss der PAMAM-Dendrimergeneration auf die katalytische Aktivität bei der Suzuki-Kupplung zwischen Iodobenzol und Phenylborsäure bei 80 °C.<sup>[21]</sup> Dendrimere dritter und vierter Generation erwiesen sich als gute Stabilisatoren, solche zweiter Generation nicht. Die Dendrimere stabilisieren die Metallnanopartikel, indem sie die Agglomeration verhindern, die Metalloberfläche dabei aber nicht vollständig passivieren. Mit PAMAM ( $1.3 \pm 0.1$  nm) und mit PVP ( $2.1 \pm 0.1$  nm) stabilisierte Pd-NPs wurden auf ihre Katalyseeigenschaften in der Suzuki-Reaktion getestet (in MeCN/H<sub>2</sub>O 3:1 bei 100 °C).



PAMAM-Dendrimer (G1)



PPI-Dendrimer (G1)

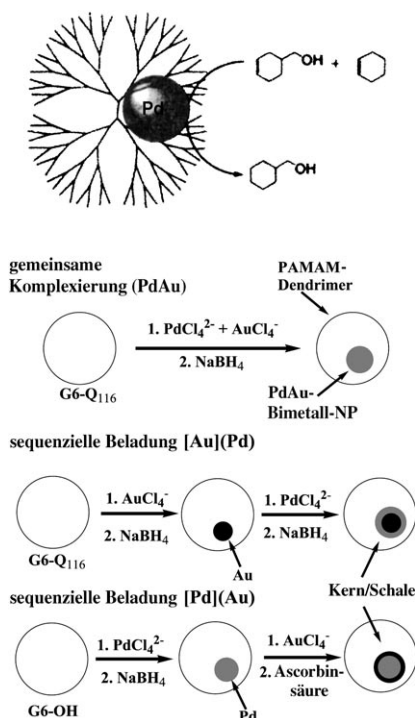
**Schema 5.** Zwei Arten kommerziell erhältlicher Dendrimere, die als Träger für katalytische Metallnanopartikel verwendet werden. Gezeigt ist die jeweils erste Generation von Poly(amidoamin)-Dendrimern (PAMAM) und Poly(propylenimin)-Dendrimern (PPI). PPI-Dendrimere sind kleiner als PAMAM (2.8 nm bzw. 4.5 nm in vierter Generation), aber auch stabiler (470 °C bzw. 100 °C).<sup>[11b]</sup>

Dabei wurde festgestellt, dass die Phenylborsäure zwar jeweils auf die gleiche Weise an die Nanopartikel adsorbiert, das Umsatzverhältnis zwischen zweitem Zyklus und erstem Zyklus beim Dendrimer-Pd-Nanopartikelkatalysator jedoch größer ist.

Eine weitere Methode zur Immobilisierung von Pd-NPs ( $3.2 \pm 1$  nm) im inneren Gerüst von PAMAM-Dendrimern der vierten Generation beschrieben Christensen und Mitarbeiter.<sup>[22a]</sup> Ihr System katalysierte die Suzuki-Kupplung von Iodobenzol in EtOH bei 78 °C, während Brombenzol in DMF eine Temperatur von 153 °C erforderte. Die Katalysatormenge betrug lediglich 0.055 %, was sehr viel weniger ist als bei gewöhnlichen Katalysatoren. Der Durchmesser des G<sub>4</sub>-Dendrimers beträgt nur 4.5 nm, weshalb eine Stabilisierung statt einer Verkapselung der Pd-NPs durch das Dendrimer diskutiert wurde.

Studien mit Poly(propylenimin) (PPIs) dritter bis fünfter Generation, die mit Triethoxybenzoesäurechlorid funktionalisiert waren, ergaben eine Substratspezifität des dendrimerstabilisierten Pd-NP-Katalysators für die Hydrierung polarer Olefine. Die Spezifität beruht auf der starken Wechselwirkung zwischen polaren Substraten und den internen tertiären Aminogruppen.<sup>[22b,c]</sup> Zum Beispiel wird bei der

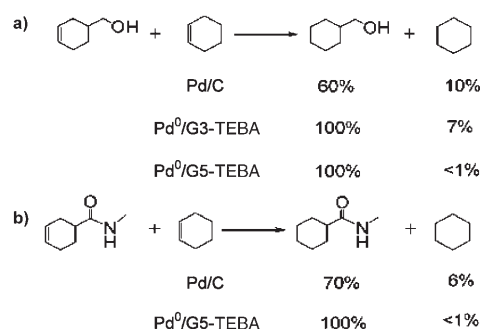
konkurrierenden Hydrierung von 3-Cyclohexenyl-1-methanol und Cyclohexen mit  $G_5$ -Pd-NPs ausschließlich die Hydroxyverbindung reduziert (Abbildung 6), während der kon-



**Abbildung 6.** Unterschiedliche Methoden zur Verkapselung von Bimetall-Pd-Au-NPs in PAMAM-Dendrimern. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [18k].

ventionelle Pd/C-Katalysator unter den gleichen Bedingungen eine unvollständige Hydrierung beider Verbindungen bewirkt. Für Dendrimere der dritten Generation mit Pd-NP-Kern wurde eine katalytische Aktivität bei der Heck-Reaktion von Iodobenzol mit Ethylacrylat in Toluol unter Rückfluss (Ausbeute 75 %) sowie bei Suzuki-Reaktionen von Iod- oder Brombenzol mit  $\text{PhB(OH)}_2$  in Ethanol unter Rückfluss (Ausbeuten 42–47 %) beobachtet. Es wurde jedoch keine Aktivität bei Hydrierungsreaktionen festgestellt.<sup>[22d]</sup>

Die Strategie der Verkapselung wurde auch bei Bimetallnanopartikelkatalysatoren angewendet;<sup>[23]</sup> der Bimetallcharakter der Einzelpartikel wurde durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) nachgewiesen.<sup>[17a,b]</sup> Die  $G_4$ -PAMAM-Pd/M-NPs ( $M = \text{Pt}$  oder  $\text{Au}$ ) katalysierten die Hydrierung von Allylalkohol effizienter als der analoge Pt- oder Pd-Monometallkatalysator oder eine Mischung aus beiden (Schema 6).<sup>[18i,k]</sup> Mit Pd-NP-Katalysatoren, die am dendritischen Kern von  $G_3$ -Dendrimern lokalisiert waren, wurden bei der Heck- und Suzuki-Kupplung in Toluol oder Ethanol unter Rückfluss Ausbeuten von 38 bis 90 % erhalten. Wie die Nanopartikel innerhalb des Dendrimers vorliegen, konnte auch durch Transmissionselektronenmikroskopie nicht geklärt werden. Unklar ist, ob die Nanopartikel tatsächlich vollständig im Dendrimer verkapselt sind, ob der dendritische Kern vom Nanopartikel verkapselt wird oder ob mehrere Nanopartikel in den Hohlräumen des Dendrimers eng be-



**Schema 6.** Konkurrierende Hydrierung von a) 3-Cyclohexenyl-1-methanol und Cyclohexen sowie b) N-Methyl-3-cyclohexenyl-1-carboxamid und Cyclohexen mit unterschiedlichen Pd-Katalysatoren. TEBA = Triethoxybenzamid-terminiertes Poly(propylenimin)-Dendrimer. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [22b].

nachbart oder miteinander verbunden sind. Es sind noch weitere Untersuchungen nötig, um zu einem gründlichen Verständnis der katalytisch aktiven Pd-Spezies zu gelangen.

Eine andere Strategie zur Stabilisierung von Nanopartikeln mithilfe von Dendrimern beruht auf der Koordination der Nanopartikel durch Aminogruppen auf der Oberfläche von PAMAM- und PPI-Dendrimern.<sup>[19c-e]</sup> Solche Katalysatoren wurden für mehrere katalytische Reaktionen verwendet, einschließlich der Reduktion von 4-Nitrophenol. Vorstellbar ist, dass die Pd-NPs durch eine Anzahl von Dendrimern umgeben werden, die die Nanopartikel auch untereinander verbrücken.

In beiden Fällen stabilisieren Dendrimere kleine Nanopartikel durch eine Kombination von koordinativen und sterischen Effekten. Ob diese dendrimerstabilisierten Pd-NPs die aktive Spezies bei der Pd-Katalyse sind oder als Reservoir für viel kleinere, hoch aktive Pd-Fragmente fungieren, ist nicht geklärt.

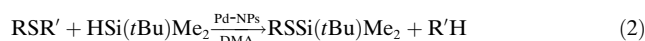
### 3.3. Liganden

Die Verwendung von Liganden als Stabilisatoren für Nanopartikel ist von besonderem Interesse, da sich auf diese Weise präzise definierte katalytische Materialien erhalten lassen. Damit können Parameter optimiert werden, die für die Effizienz katalytischer Reaktionen entscheidend sind.

Gladysz und Mitarbeiter konnten zeigen, dass ein thermomorpher fluorierter Palladacyclus als Pd-NP-Katalysatorvorstufe für die Heck-Reaktion bei 80–140 °C in DMF fungiert und sehr hohe Umsatzzahlen liefert.<sup>[24a]</sup> Mehrere andere molekulare Palladiumkomplexe und Palladiumsalze wurden nach Behandlung mit CO in DMF oder Toluol bei Raumtemperatur ebenfalls als Vorstufen für Pd-NPs verwendet. So hergestellte Pd-NPs katalysierten die nucleophile Substitution, Carbonylierung und Aminierung zur Bildung von Isoindolinonen bei Raumtemperatur.<sup>[24b]</sup> Es wurde gezeigt, dass Pd-NPs mit speziellen Liganden wie Polyoxometallaten<sup>[25]</sup> und Cyclodextrinen<sup>[26]</sup> bei der Hydrierung ungesättigter Substrate und bei Suzuki-, Heck- und Stille-Reaktionen katalytisch aktiv sind. Zum Beispiel katalysieren perthiolierte  $\beta$ -

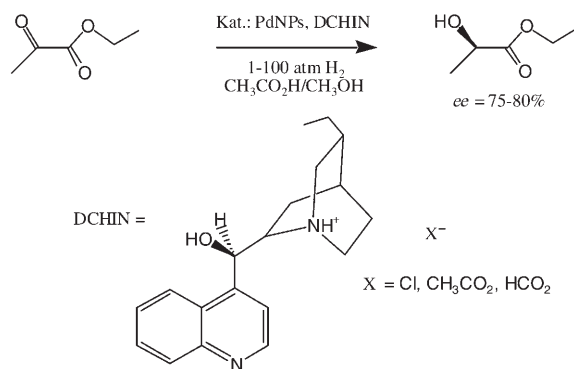


Cyclodextrin-Pd-NPs (1 %) in Gegenwart von  $K_2CO_3$  oder  $Ba(OH)_2$  die Kupplung von Iod- und Bromarenen sowie Iodferrocenen an Phenylborsäure in MeCN/ $H_2O$  1:1 unter Rückfluss.<sup>[26a]</sup> Diese 3 nm großen Pd-NPs sind auch aktiv in der Hydrierung wasserlöslicher Alkene.<sup>[26b,c]</sup> Einfache Dodecathiolat-Pd-NPs katalysierten die Suzuki-Reaktion von Halogenarenen einschließlich Chlorarenen mit Phenylborsäure selbst bei Umgebungstemperatur und konnten dabei mehrmals wiederverwendet werden.<sup>[27]</sup> Eine andere sehr einfache Art von Stabilisierung wird durch Addition von Silanen  $R_3SiH$ , z. B. *tert*-Butyldimethylsilan, an  $PdX_2$  ( $X = Cl^-$ ,  $OAc^-$ ) in *N,N*-Dimethylacetamid erreicht. Die bei dieser Reaktion entstehende schwarze Nanopartikellösung katalysierte die Silan-Alkoholyse von Zuckern<sup>[28a]</sup> und die selektive Kreuzkupplung des Silans mit Phenyl- und Vinylthioethern zu den entsprechenden Thiosilanen und Silthianen [Gl. (2);  $R, R' = \text{Alkyl, Aryl}$ ; DMA = *N,N*-Dimethylacetamid,  $T = 25^\circ C$ ].<sup>[28b]</sup>



Berichtet wurde über die Herstellung von Kern-Schale-NPs aus einem billigen Metallkern, z. B. Ni, und einer Edelmetallschale, z. B. Pd, durch thermische Zersetzung ( $235^\circ C$ ) von Pd- und Ni-Vorstufen ( $[Ni(acac)_2] + [Pd(acac)_2] + \text{Triötylphosphan}$ ). Dabei wird zuerst der Ni-Komplex und dann der Pd-Komplex zersetzt. Bei gleicher Zahl an Pd-Atomen zeigten diese Kern-Schale-NPs bei der Sonogashira-Kupplung von *p*-Bromacetophenon mit Phenylacetylen bei  $80^\circ C$  in Toluol eine viel größere Aktivität als Pd-NPs ohne Ni-Kern. Mit *p*-Chloracetophenon fand jedoch keine Reaktion statt.<sup>[28c]</sup>

Metallnanopartikel wurden auch in enantioselektiven Reaktionen eingesetzt.<sup>[29,30]</sup> Das erste Beispiel einer durch Metallnanopartikel katalysierten asymmetrischen Reaktion beschrieben 1994 Nasar et al. Bei dieser Reaktion handelte es sich um die Rh-NP-katalysierte Hydrierung von 2-Methylanisol-*o*-cresoltrimethylsilylether, die durch das chirale Amin (*R*)-Dioctylcyclohexyl-1-ethylamin als Rh-NP-Ligand induziert wurde.<sup>[29]</sup> Bönemann und Mitarbeiter<sup>[30a]</sup> fanden, dass Pt- und Pd-NPs mit Cinchonidin-Liganden die Hydrierung von Ethylpyruvat wirksam katalysieren (75–80 % *ee*, Schema 7). Dieser Enantiomerenüberschuss konnte später noch übertroffen werden (95–98 %).<sup>[30b–d]</sup> Fujihara und Mit-



**Schema 7.** Enantioselektive Hydrierung von Ethylpyruvat in Gegenwart von katalytischen Cinchonidin-Pt- oder Cinchonidin-Pd-NPs.<sup>[30a]</sup>

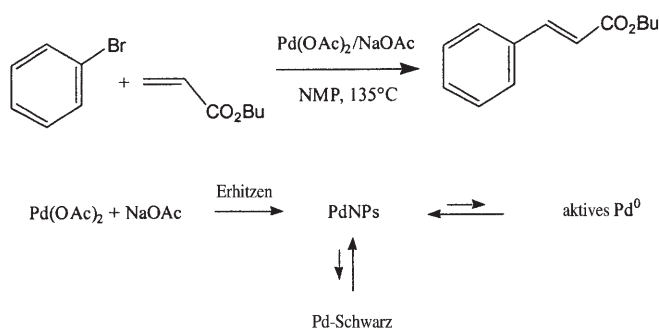
arbeiter berichteten über Binap-stabilisierte Pd-NPs mit einem Durchmesser von  $2.0 \pm 0.5$  nm und enger Größenverteilung (Binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl). Anders als gewöhnliche Binap-Pd-Komplexe katalysieren diese Binap-Pd-NPs die asymmetrische Hydrosilylierung von Styrol unter milden Bedingungen (95 % *ee* bei  $0^\circ C$ ).<sup>[30e]</sup> Kürzlich berichteten die Gruppen um Gomez und Chaudret über eine enantioselektive allylische Alkylierung mit 97 % *ee* in Gegenwart von katalytischen Pd-NPs, die durch ein chirales Xylofuraniddiphosphit stabilisiert waren.<sup>[30f]</sup> In den oben genannten Arbeiten wurde vorgeschlagen, dass die Nanopartikel selbst katalytisch wirken. Allerdings ist die Frage, welches die eigentliche katalytisch aktive Spezies ist, bislang nicht zweifelsfrei geklärt. Infrage kommen auch kleinere Pd-Fragmente, die von den Nanopartikeln abgespalten werden und dabei einen asymmetrischen Liganden beibehalten.

### 3.4. „Ligandenfreie“ Heck-Reaktionen bei geringer Pd-Beladung und mechanistische Schlussfolgerungen

In den ursprünglichen Arbeiten von Mizoroki et al.<sup>[31a]</sup> und den späteren Studien von Heck et al.<sup>[31b]</sup> zur Pd-katalysierten Kupplung von Iodarenen mit Olefinen wurden ein Pd-Salz ( $PdCl_2$  oder  $Pd(OAc)_2$ ), eine Base ( $NaOAc$  oder  $NBu_3$ ) und ein Lösungsmittel (Methanol oder *N*-Methylpyrrolidon) verwendet, jedoch kein Phosphan oder andere Liganden. Beletskaya und Mitarbeiter berichteten ebenfalls über eine ähnliche phosphanfreie Reaktion von Iod- und Bromarenen in Wasser. Bei der Umsetzung von 3-Iodobenzoesäure betrug die Beladung mit Pd dabei lediglich 0.0005 Mol-% (in diesem Zusammenhang wurde der Ausdruck „homöopathische Dosis“ verwendet).<sup>[31c]</sup> Über außerordentlich effiziente Heck-Katalysen mit ähnlich geringer Pd-Beladung (Kupplung von Bromarenen mit Styrol in organischen Lösungsmitteln) berichteten die Gruppen von Reetz<sup>[31d,n]</sup> und de Vries.<sup>[31e,n]</sup> Die Pd-NPs wurden erzeugt, indem man  $PdCl_2$ ,  $Pd(OAc)_2$  oder  $Pd(NO_3)_2$  in Gegenwart eines Tetrabutylammoniumcarboxylats, das als reduzierendes und stabilisierendes Reagens wirkt, in THF erwärmte.<sup>[31f]</sup> Auch Erhitzen von  $Pd(OAc)_2$  in polaren Lösungsmitteln wie Propylencarbonat führte zu Pd-NPs. Aus TEM-Aufnahmen wurde geschlossen, dass die aus  $Pd(OAc)_2$  oder Palladacyclen<sup>[31g–i]</sup> erzeugten Pd-NPs<sup>[31d–f]</sup> die aktiven Katalysatoren der Heck-Reaktion sind.<sup>[31j]</sup>

Interessanterweise „verbesserte“ sich die katalytische Wirkung des Pd-Katalysators bei verringerter Pd-Beladung, sodass ein Gleichgewicht zwischen kleinen (mono- oder dimeren) katalytisch aktiven Pd-Spezies und als Reservoir dienenden Pd-NPs formuliert wurde.<sup>[31d,h,k]</sup> Bei einer zu hohen Konzentration des Katalysators bildet sich inaktives Palladiumschwarz (Schema 8). Dies deutet darauf hin, dass die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion außerordentlich hoch sein muss, da Pd größtenteils in der Form von Pd-NPs vorliegt. Diese Art der Heck-Reaktion scheint für Bromarene charakteristisch zu sein, und DSM skalierte das Verfahren zur Herstellung pharmazeutischer Intermediate im Kilogramm-Maßstab.<sup>[31e]</sup> Mit ebenfalls sehr geringer Pd-Beladung und ohne weitere Liganden wurden durch Umsetzung von





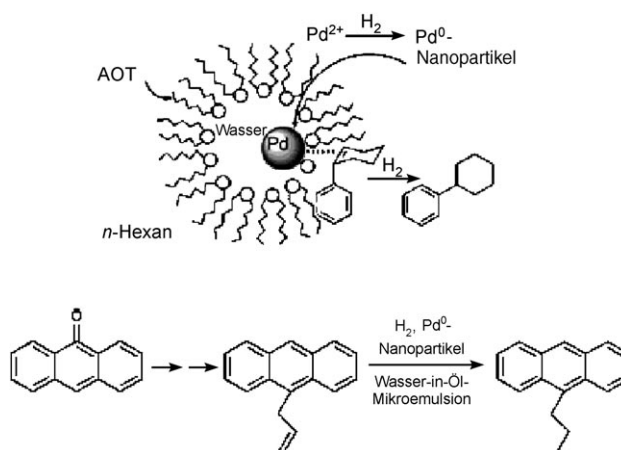
**Schema 8.** Durch Pd-NPs katalysierte Heck-Reaktionen bei extrem geringer Beladung mit Pd-Salz.<sup>[31d,f,j,n]</sup>

Methyl-*N*-acetamidoacrylat mit Bromarenen und nachfolgende Rh-katalysierte Hydrierung enantiomerenreine substituierte *N*-Acetylphenylalanine erhalten.<sup>[31i]</sup> Einen ähnlichen Prozess mit Umsatzfrequenzen (turnover frequencies, TOFs) von bis zu 30000 mol(Produkt) mol(Kat.)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> beschrieb de Vries für die Suzuki-Reaktion von Bromarenen.<sup>[31m]</sup> Es ist nicht geklärt, ob die Pd-NPs die eigentlichen katalytisch aktiven Spezies bei diesen Pd-katalysierten C-C-Kupplungen sind. Infrage kämen auch monomere oder dimere Pd<sup>0</sup>-Spezies, an die der anionische Ligand (Cl<sup>-</sup> oder OAc<sup>-</sup>) gebunden ist.

Dieses Beispiel ist mit Blick auf eine „grüne Chemie“ von Bedeutung, da ohne zusätzliche Liganden gearbeitet wird und durch die geringe Pd-Beladung Abfallstoffe weitgehend vermieden werden.<sup>[31n]</sup> Das Konzept könnte auf andere Katalysereaktionen ausgedehnt werden, und in der Tat sind weitere Beispiele von Nanopartikelkatalysatoren für die Pt-katalysierte Hydrosilylierung<sup>[5c]</sup> und die Ru-katalysierte Hydrierung mit Übergangsmetallkomplexen bekannt.<sup>[31o-q]</sup> Es wurde auch gezeigt, dass Ru-NPs die Heck-Reaktion katalysieren.<sup>[31r]</sup>

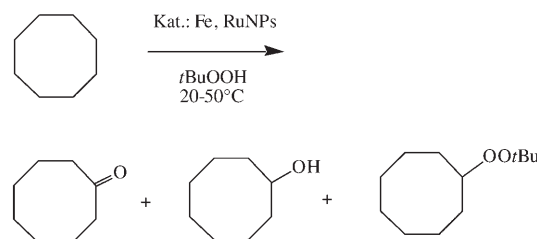
### 3.5. Micellen, Mikroemulsionen und Detergentien

In vielen Fällen wurden „fluorige“ Strategien<sup>[32]</sup> in der Nanopartikelkatalyse angewendet, z.B. durch die Gruppen von Crooks<sup>[17]</sup> und Gladysz.<sup>[3,24a]</sup> Fluordetergentien wurden als micellare Stabilisatoren von Pd-NPs in Mikroemulsionen von Wasser in überkritischem CO<sub>2</sub> eingesetzt. Solche Systeme wurden als Hydrierungskatalysatoren für einfache Olefine<sup>[32b-d]</sup> und Citral<sup>[32e]</sup> genutzt, wobei der Wasserstoff sowohl für die Pd-Salze als auch für das ungesättigte Substrat als Reduktionsmittel wirken kann. Ultrafeine Pd-NPs in inversen Micellen (mit KBH<sub>4</sub> als Reduktans der Pd<sup>II</sup>-Vorstufe) ermöglichten die katalytische Hydrierung von Allylalkohol und Styrol in Isooctan. Die Hydrierungsaktivität wurde allerdings durch das Detergens, Bis(2-Ethylhexyl)sulfosuccinat, gehemmt (Schema 9).<sup>[32f]</sup> Die Oxidation von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenyldiamin durch [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> wurde durch Pd-NPs in einer Mikroemulsion aus Wasser/AOT/*n*-Heptan katalysiert.<sup>[32g]</sup> Funktionalisierte Olefine wie 4-Methoxyzimtsäure wurden in überkritischem CO<sub>2</sub> in einer Mikroemulsion von Wasser in CO<sub>2</sub> unter Verwendung von Pd-NPs selektiv hydriert, ebenso wie Nitrobenzol (zu Anilin).<sup>[32h]</sup> Die



**Schema 9.** Hydrierung von 10-(3-Propenyl)anthracen, katalysiert durch Pd-NPs in Wasser-in-Öl-Mikroemulsion. Die Umsetzung ist erheblich schneller als mit dem Pd/C-Katalysator. AOT = Natrium-1,2-bis-(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethansulfonat. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [32f].

Oxidation von Cyclooctan durch *tert*-Butylhydroperoxid (*t*BHP) wurde durch Fe-NPs in inverser Mikroemulsion oder mit Ru-NPs in einem Zweiphasensystem Wasser/Cyclooctan katalysiert. Der Katalysator konnte ohne Verlust an Aktivität regeneriert werden (Schema 10).



**Schema 10.** Oxidation von Cyclooctan, katalysiert durch Fe-NPs in inversen Mikroemulsionen oder durch Ru-NPs in Zweiphasengemischen Wasser/organisches Medium.<sup>[49]</sup>

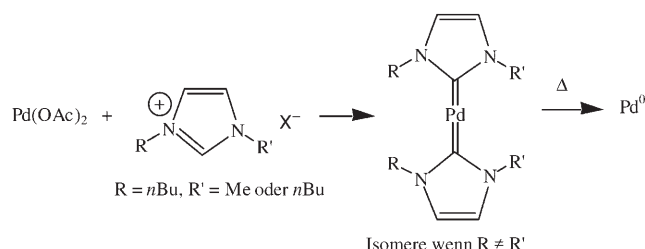
## 4. Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) werden als Medien für katalytische Anwendungen von Pd-NPs genutzt. Die substituierten Imidazolium-Ionen sind hinreichend sperrig und begünstigen damit die elektrosterische Stabilisierung von Nanopartikeln (ähnlich wie die *t*Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ionen in Abbildung 1). Die Größe der Imidazolium-Ionen kann über die *N*-Alkyl-Substituenten eingestellt werden, sodass Stabilisierung, Größe und Löslichkeit der Nanopartikel im Prinzip regulierbar sind. Bei erhöhten Temperaturen können die ILs allerdings selbst reagieren, wobei nach Deprotonierung des Imidazoliumsalzes leicht *N*-heterocyclische Carbenkomplexe (NHC-Komplexe) des Palladiums entstehen. Die Carbenliganden können dann an die Oberfläche des Nanopartikels binden. Außerdem ist es möglich, dass sich einkernige Mono- oder Dicarben-Komplexe von Pd-Atomen bilden, die von der Pd-NP-Oberfläche abgespalten wurden.<sup>[33]</sup>

Ir-NPs in 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat ([BMIM][PF<sub>6</sub>]) wurden mit guten Ergebnissen direkt zur Hydrierung von Olefinen eingesetzt.<sup>[33b]</sup> Durch Phenanthrolin stabilisierte Pd-NPs, die nach der von Schmid und Mitarbeitern<sup>[33c]</sup> beschriebenen Methode in [BMIM][PF<sub>6</sub>] präpariert wurden (Pd(OAc)<sub>2</sub> + Phen-H<sub>2</sub>O + 1 atm H<sub>2</sub> in IL bei Raumtemperatur; jedoch ohne die Verwendung von Essigsäure), katalysierten die Hydrierung von Olefinen und die selektive Hydrierung von Cyclohexadien zu Cyclohexen unter milden Bedingungen (1 atm H<sub>2</sub>, 40°C). Unter diesen Bedingungen kommt es nicht zur Bildung von Pd-Carben-Komplexen aus dem BMIM-Ion, sodass sich die ionische Flüssigkeit auf ihre Funktion als stabilisierendes Lösungsmittel beschränkt. Der Katalysator konnte mehrmals regeneriert werden,<sup>[33d]</sup> und er war bei der Hydrierung von 1-Hexen weit aktiver als Phenanthrolin-geschützte Pd-NPs auf einem TiO<sub>2</sub>-Träger.<sup>[6b]</sup> Es wurde festgestellt, dass Pd-NPs, die durch Reaktion von Pd(OAc)<sub>2</sub> mit in Tetrabutylammoniumbromid gelöstem Tetrabutylammoniumacetat hergestellt wurden, die stereospezifische Reaktion von Zimtsäureestern mit Arylhalogeniden zu β-Aryl-substituierten Zimtsäureestern wirksam katalysieren.

Wie bereits erwähnt, spielen die ionischen Flüssigkeiten eine entscheidende Rolle sowohl für die Bildung der Pd-NPs als auch für die Stereospezifität der C-C-Kupplung, wie sie in vorangegangenen Arbeiten zu Pd-NP-katalysierten Heck-Reaktionen nicht erreicht worden war.<sup>[33e-g]</sup> Salze des *N*-Butyronitrilpyridinium-Ions reagieren mit PdCl<sub>2</sub> zu Dinitrill-Palladium-Komplexen. Diese wandeln sich bei Zugabe von Phenyltributylstannan in Pd-NPs um, die Stille- und Suzuki-Kupplungen katalysieren. Man nimmt an, dass die Nitrilgruppen die Pd-NPs stabilisieren, indem sie an ihre Oberfläche koordinieren.<sup>[33h]</sup>

Pd-NPs wurden aus Palladiumacetat in flüssigen 1,3-Dibutylimidazoliumsalzen erhalten. Es wurde vorgeschlagen, dass aus vorab gebildeten NHC-Pd-Komplexen Pd-NPs entstehen, die Suzuki-Kupplungen katalysieren.<sup>[33i]</sup> Auch in anderen Studien wurde die Bildung solcher Carbenkomplexe und ihre katalytische Aktivität in Heck-Reaktionen nachgewiesen, und es wird stark vermutet, dass die Entstehung von Pd-NPs für die katalytische Wirkung entscheidend ist.<sup>[33e,j]</sup> Tatsächlich führt das Erhitzen von NHC-Pd-Komplexen zur Abspaltung des Liganden und zur Bildung von Pd-NPs (Schema 11). Die Selektivität der Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten ist außerdem löslichkeitsabhängig, und Lös-



**Schema 11.** Bildung von Pd-NHC-Komplexen durch Reaktion von Palladiumacetat und Imidazoliumsalzen. Durch anschließende Dekomplexierung bei hoher Temperatur entstehen Pd-NPs, die in Heck-Reaktionen katalytisch aktiv sind.<sup>[33e,i,j]</sup>

lichkeitsdifferenzen können zur Extraktion von Produkten genutzt werden.<sup>[33k-m]</sup>

Ionische Flüssigkeiten sind bei Raumtemperatur geeignete Medien zur elektrostatischen Stabilisierung von bereits vorliegenden, katalytisch aktiven Nanopartikeln. Bei höheren Temperaturen entstehen durch Deprotonierung des Imidazolium-Ions hingegen Pd-Carbenkomplexe, die sich anschließend in Pd-NP-Katalysatoren umwandeln.

## 5. Feste Träger für Nanopartikelkatalysatoren

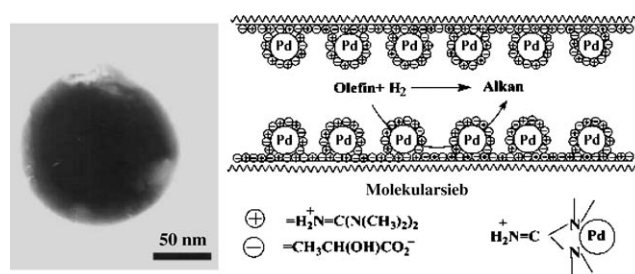
### 5.1. Oxidträger

Eine große Zahl neuerer Studien (ältere Arbeiten finden sich unter Lit. [6] und [11]) beschäftigt sich mit den katalytischen Eigenschaften von Nanopartikeln auf Metalloxid-Trägern, darunter Oxiden von Si,<sup>[34,35]</sup> Al,<sup>[36]</sup> Ti,<sup>[37]</sup> Ca,<sup>[38]</sup> Mg,<sup>[39,43]</sup> Zn<sup>[39g]</sup> und Zr.<sup>[43]</sup> Diese Oxide liegen in unterschiedlichsten Formen vor: als SiO<sub>2</sub>-Aerogele oder Sol-Gele wie Gomasil G-

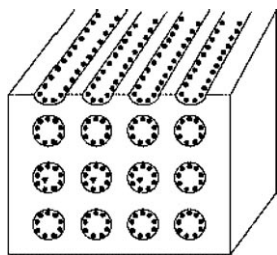


**Schema 12.** Allylische Alkylierung und Pauson-Khand-Reaktionen zur Eintopfsynthese bicyclischer Enone; die beiden Reaktionen werden durch Co-NPs und Pd-NPs auf SiO<sub>2</sub>-Trägern katalysiert.<sup>[35c]</sup>

200, Siliciumdioxide mit großer Oberfläche (siehe z.B. Schema 12), M41S-Silicate und Aluminosilicate, mesoporöse MCM-41-Silicate wie HMS und SBA-15-Silicat, SiO<sub>2</sub>-Kugeln,<sup>[35b]</sup> Mikroemulsionen (SiO<sub>2</sub>), Hydroxyapatit (Ca<sup>2+</sup>),<sup>[38]</sup> Hydrotalcit (Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>),<sup>[39]</sup> Zeolithe (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),<sup>[40]</sup> Molekularsiebe (Abbildung 7)<sup>[41]</sup> und Aluminiumoxidmembranen (Abbildung 8).<sup>[36a]</sup> Unter der Vielzahl an Trägermaterialien basieren die meisten auf einer Form von Siliciumoxid. Zu den katalytischen Reaktionen, bei denen solche Trägermaterialien eingesetzt wurden, zählen Hydrierungen, einschließlich selektiver Reaktionen ungesättigter Substrate, Heck- und andere C-C-Kupplungen sowie Oxidationen von CO und Alkoholen mit molekularem Sauerstoff. Eine Heterogenisierung von polymer- oder dendrimerstabilisierten Nanopar-



**Abbildung 7.** TEM-Aufnahme (links) von Molekularsieben mit trägerfunktionalisierten Pd-NPs (rechts). Der bei der Hydrierung von Olefinen aktive Katalysator enthält 20 Gew.-% einer ionischen Flüssigkeit als Stabilisator mit einer durchschnittlichen Schichtdicke von 0.4 nm.<sup>[41b]</sup>



**Abbildung 8.** Ausschnitt aus einer mit Metallnanopartikeln beladenen Aluminiumoxidmembran, wie sie in der katalytischen Gasphasenhydrierung von 1,3-Butadien (Pd-NPs) und in der CO-Oxidation (Ru-NPs) eingesetzt wird.<sup>[36a]</sup>

tikeln auf einem festen Träger wie Siliciumdioxid bringt die üblichen Vorteile der heterogenen Katalyse mit sich. Hierzu zählen die Stabilität bis in hohe Temperaturbereiche, die leichte Abtrennung vom Reaktionsmedium und die Synthese der Nanopartikel nach dem Bottom-up-Ansatz. Einige herausragende neuere Beispiele werden im Folgenden diskutiert, ansonsten wird auf eine Zusammenfassung NP-katalysierter Reaktionen in Tabelle 1 verwiesen.

Pt-NPs und gemischte dendrimerstabilisierte Pd-Au-NPs wurden auf einem Siliciumdioxidträger mit großer Oberfläche adsorbiert und zur Entfernung der Dendrimere thermisch aktiviert (Abbildung 9). Chandler und Mitarbeiter wiesen nach, dass auf diese Weise Nanopartikel mit Größen unter 3 nm entstehen. Die Katalysatoren waren in der CO-Oxidation nahe Raumtemperatur hoch aktiv und hydrierten effizient Toluol.<sup>[34]</sup> In jüngster Zeit wurden Verfahren zur Herstellung gleichförmiger Hohlkugeln mit Abmessungen im Nano- bis Mikrometerbereich entwickelt, die maßgeschneiderte Eigenschaften aufweisen.<sup>[42]</sup> Monodisperse Pd-Nanokugeln einer Größe von 300 nm katalysierten in Ethanol unter Rückfluss die Suzuki-Kupplung von Iodthiophen mit Phenylborsäure, wobei 3 Mol-% Pd-Katalysator eingesetzt wurden. Unter analogen Bedingungen wurden bei der Kupplung von Brombenzol 15 Mol-% Pd-Katalysator verwendet (Abbildung 9).<sup>[35b]</sup> Hydroxyapatit,  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ , bildet zusammen mit  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  eine monomere  $\text{PdCl}_2$ -Spezies, die auf der Hydroxyapatitoberfläche chemisorbiert ist und in Gegenwart von Alkohol leicht in trägerfixierte Pd-NPs mit enger Größenverteilung umgewandelt wird. Diese katalysieren unter  $\text{O}_2$ -Atmosphärendruck und lösungsmittelfreien Bedingungen die Oxidation von 1-Phenylethanol mit einer sehr hohen Umsatzzahl von bis zu 236 000 und einer bemerkenswerten Umsatzfrequenz von  $9800 \text{ h}^{-1}$ . Das Reaktionsgemisch lässt sich leicht aufarbeiten, und der Katalysator kann ohne Additive für die Kreislaufzuführung regeneriert werden.<sup>[38]</sup>

Anionische Hydrotalcite sind schichtförmig aufgebaute Doppelhydroxide der Summenformel  $\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{x/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  (mit  $\text{A}^{n-} = \text{CO}_3^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{NO}_3^-$ ), deren Anionen leicht austauschbar sind. Sie sind nach Calcinierung bei Temperaturen über 723 K als Träger für Edelmetallkatalysatoren geeignet und wurden z. B. bei C-C-Kupplungen<sup>[39d]</sup> und selektiven Semihydrierungen von Alkinen<sup>[39e]</sup> genutzt. Durch die ionische Flüssigkeit 1,1,3,3-Tetramethylguanidiniumlactat stabilisierte Pd-NP-Katalysatoren wurden auf Festkörper-

oberflächen, z. B. auf Molekularsieben, fixiert und zur lösungsmittelfreien Hydrierung von Alkenen eingesetzt. Bei einem Cyclohexen/Pd-Verhältnis von 12 000 wurde in 10 h bei  $20^\circ\text{C}$  100 % Umsatz mit einer Umsatzfrequenz von  $20 \text{ min}^{-1}$  erzielt.<sup>[41b]</sup> Die Pd-NPs, die ihre ursprüngliche Größe von 1–2 nm während der Katalyse beibehalten, werden durch Guanidinium-Ionen stabilisiert.<sup>[33d]</sup> Gemischte Ag-Pd-NPs wurden durch schrittweisen Ionenaustausch/Reduktion direkt in ultradünnen  $\text{TiO}_2$ -Gelschichten präpariert. Ihre Aktivität in der Hydrierung von Methylacrylat war 267-mal höher als die von kommerziellem Palladiumschwarz und 1,6-mal höher als die von reinen Pd-NPs. Diese außerordentliche Aktivität wurde mit dem hohen Anteil an Pd-Oberflächenatomen erklärt.<sup>[37c]</sup> Polyelektrolytmultischichtfilme dienen als Trägermaterial für Pd-NPs für die selektive katalytische Hydrierung von Allylalkoholen. Bei dieser Methode wird die Isomerisierung unterdrückt. Zur Präparation des Katalysators werden Polyacrylsäure und ein Polyethylenimin-Pd<sup>II</sup>-Komplex abwechselnd auf Aluminiumoxidpartikeln von 150 nm Durchmesser adsorbiert. Die Pd-NPs entstehen durch anschließende Reduktion von Pd<sup>II</sup> mit  $\text{NaBH}_4$ .<sup>[14d]</sup>

Die Katalysemechanismen von Pd-NPs auf Oxidträgern sind bei weitem noch nicht aufgeklärt. Bekannt ist, dass der Oxidträger einen starken Einfluss auf die Aktivität hat, und bei der Heck-Reaktion ergibt sich z. B. die Reihenfolge: C (84 %)  $\approx$  H-Mordenit (83 %)  $>$   $\text{ZrO}_2$  (49 %)  $\approx$   $\text{TiO}_2$  (45 %)  $>$   $\text{MgO}$  (37 %) =  $\text{ZnO}$  (37 %)  $>$   $\text{SiO}_2$  (7 %).

Die hohe Aktivität der Zeolithe in dieser Reaktion ist offenbar auf die sehr wirksame Stabilisierung der aktiven Spezies in den Hohlräumen und die hohe Dispersion der Pd-NPs auf dem Oxidträger zurückzuführen. In zahlreichen Untersuchungen wurde der Einfluss unterschiedlicher Parameter (Lösungsmittel, Katalysator, Base, Temperatur, Regenerierungszyklen, Größe der Nanopartikel) auf heterogene Katalysen untersucht und diskutiert. Hinsichtlich der Selektivität verhalten sich homogene und heterogene Systeme oftmals ähnlich, weshalb Djakovitch und Köhler vorschlugen, dass der „heterogene“ Mechanismus auf ein Auslagern der molekularen Pd-Spezies in die Lösung zurückgeht (ein im untersuchten Lösungsmittel DMF begünstigter Vorgang). Andererseits wurde beobachtet, dass eine Dehalogenierung auf einem heterogenen Träger leichter ablief als bei homogener Katalyse. Daraus wurde wiederum der Schluss gezogen, dass die auf dem Trägermaterial fixierten Pd-NPs die Dehalogenierung bewirken.<sup>[43]</sup>

Die Anwendung der heterogenen Pd-katalysierten Heck-Reaktion wurde auf wichtige  $\alpha$ -arylierte Carbonylderivate ausgedehnt und am Beispiel von Diethylmalonat eingehend untersucht. Der Pd-NP-Katalysator auf NaY wies eine begrenzte Aktivität auf, und die Ausbeuten waren mit denen des homogenen Systems  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2/4\text{PPh}_3]$  vergleichbar. Die Pd-Konzentration betrug jedoch nur 2 %, und der Katalysator konnte leicht regeneriert werden. Weiterhin wurde die Aminierung von Halogenarenen mit Pd-NPs auf  $\text{MgO}$  und Pd-NPs auf  $\text{ZrO}_2$  untersucht. Die besten Resultate ergaben sich mit den amphoteren Trägermaterialien, was darauf hindeutet, dass diese die geschwindigkeitsbestimmende C-N-Kupplung während der reduktiven Eliminierung begünstigen. Mit Zeolithträgern wird bei solchen Aminierungen eine höhere



**Tabelle 1:** Überblick über Metallnanopartikel-katalysierte Reaktionen.

Reaktion	Lit.	Reaktion	Lit.
<b>Hydrierungen</b>			
einfache Olefine und Diene	[2, 6b, 10d–i, 12, 14d,f,j,k,l, 16, 17a,b, 22b–d, 23, 26, 31l,o–q, 32, 33, 35a,i, 36a, 40a, 41, 43d, 44b,h, 46a–d, 58, 61]	Aminierung von Arylhalogeniden und -sulfonaten ( $\text{ArX} + \text{RNHR}' \rightarrow \text{Ar-N(R)R}'$ )	[44k–o, 74b, 77]
Alkine	[14c, 37b, 39, 40b, 62, 63]	Hydrosilylierung	[9h, 48]
$\text{CO}_2$	[10, 82]	Kupplung von Silanen	[28a,b]
aromatische Ringe	[12a, 29, 33k,m, 34, 37b, 65–70]	Hydroxycarbonylierung von Olefinen	[75]
aromatischer Ring von Dibenzo-[18]Krone-6	[64]	[3+2]-Cycloaddition	[55]
Acrolein	[12b, 78]	McMurry-Kupplung	[56, 57]
Methylacrylat	[16]	Oxidationen	
Allylkohole	[14d, 17b]	CO	[8a, 9d,e, 11j, 17, 34, 36a,b,e, 37c,d, 45, 50b, 80]
N-Isopropylacrylamid	[17b]	Diwasserstoff	[46f]
Ethylpyruvat	[30a, 63]	aromatische Amine	[33g, 46g]
Citral	[32c,d,e]	Alkylamine	[9d]
Styrol	[18j]	1-Phenylethanol	[38]
trans-Stilben	[32h,f]	Elektrooxidation von $\text{CH}_3\text{OH}$	[47]
Öffnung von Epoxiden	[14a]	Cyclooctan	[49]
Dehydrolinalol	[14b]	Cyclohexan	[46n]
Citronellal	[59b]	Epoxidierung von Ethen und Propen	[50]
9-Decen-1-ol	[35n]	Glucose	[51, 46m]
funktionalisierte Olefine	[9f,g, 14e, 22b,d, 32h, 33k,m]	Diole, Glycerin, Ethylenglycol	[46c,e, 81]
polare Olefine	[22b]	Oxalat	[46m]
Nitroarene	[9a, 59c, 61]	Aminierungen	[24b, 43j]
Ketone, Benzonitril	[14h, 33l, 35d,i]	Carbonylierungen	
Zimtaldehyd	[47, 59a]	Arylhalogenide	[24b]
asymmetrische Hydrierungen	[29]	Methanol	[52]
<b>Kupplungsreaktionen</b>			
Heck-Kupplung ( $\text{ArX} + \text{Olefin} \rightarrow \text{Arylolefin}$ )	[7, 8b, 14f, 17f, 18i, 22, 24a, 31a–n, 32n, 33e–g,i,j, 35g,n, 40b, 43a–f, 44a–k, 53, 71–73]	sonstige Reaktionen	
Suzuki-Kupplung ( $\text{ArX} + \text{Ar'B(OH)}_2 \rightarrow \text{Ar-Ar'}$ )	[13a,b, 14i, 17i–k, 21–23, 24a, 25–27, 31m,n, 33e,h,i, 34b, 35b,o, 43c, 44c–e,l, 54, 72f, 74a, 76]	allylische Alkylierung	[30f, 31, 35c, 57]
Sonogashira-Kupplung ( $\text{ArX} + \text{Alkin} \rightarrow \text{Arylalkin}$ )	[28c, 43g,h,i]	Mannich-Reaktion	[57]
Stille-Kupplung ( $\text{ArX} + \text{Bu}_3\text{SnR} \rightarrow \text{Ar-R}$ )	[33h]	Pauson-Khand-Reaktion	[11h, 35c]
Negishi-Kupplung ( $\text{ArCl} + \text{RZnX} \rightarrow \text{Ar-R}$ )	[44m]	Hydrokonvertierung von Kohlenwasserstoffen	[40a]
Kumada-Kupplung ( $\text{ArCl} + \text{RMgX} \rightarrow \text{Ar-R}$ )	[44j,k]	Verbrennung: Alkane, Arene, Alkohole	[32e, 35j, 79]
Dehydrohalogenierung von Arylhalogeniden	[44i,n]	Methanolreformierung	[36c, 39g]

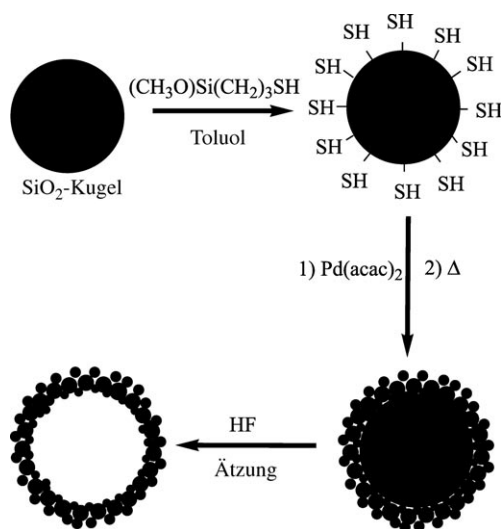
para-Selektivität erreicht, vermutlich wegen der formselektiven Eigenschaften des Materials.<sup>[43]</sup>

Ru-NPs auf Aluminiumoxidträgern wurden ebenfalls als Katalysatoren für Heck- und Suzuki-Reaktionen eingesetzt.<sup>[43c]</sup> Auf Hydroxyapatitträgern fixierte Ru-NPs erwiesen sich als wirksame und regenerierbare Katalysatoren für die cis-Dihydroxylierung und die oxidative Spaltung von Alkenen.<sup>[43d]</sup> Ru-NPs wurden auch durch  $\text{H}_2$ -Reduktion von adsorbiertem  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  in den Poren mesoporöser Al-MCM-41-Materialien immobilisiert. Bei der Untersuchung ihrer Aktivität in der Benzol-Hydrierung zeigte sich eine höhere Wirksamkeit, wenn dem  $\text{H}_2$  330 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  zugesetzt wurde.<sup>[43d]</sup>

Auch bei Nanopartikelsystemen auf Oxidträgern ist sehr wenig über die katalytisch aktiven Spezies bekannt, und es ist durchaus möglich, dass die trägerfixierten Nanopartikel lediglich als Reservoir für kleinere, katalytisch aktive Pd-Fragmente dienen.

## 5.2. Kohlenstoffträger

Aktivkohle ist ein klassisches technisches Trägermaterial für Katalysatoren wie Pd/C, und Metallnanopartikel auf Aktivkohleträgern wurden für eine Vielzahl katalytischer Anwendungen genutzt.<sup>[7, 29a, 35a, 41a,c]</sup> Mit einer allgemeinen



**Abbildung 9.** Prinzip der Bildung von Pd-NP-Hohlkugeln, die für die Katalyse von Suzuki-Reaktionen in Ethanol unter Rückfluss mit  $\text{K}_3\text{PO}_4$  als Base verwendet werden. Mit 2-Iodthiophen und Phenylborsäure (Kat.: 3 % Pd-Kugeln) wurden mindestens sieben Zyklen mit 95–97 % Ausbeute erreicht. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [35b].

Synthesemethode nach Bönemann (Reduktion quartärer Ammoniumsalze in THF durch Metallkationen) wird Aktivkohle einfach durch Rühren in der Nanopartikelsuspension imprägniert. Dieses Verfahren wurde auch durch Reetz et al. bei der elektrochemischen Erzeugung von Metallnanopartikeln, darunter katalytisch aktiven Bimetall-NPs, angewendet.<sup>[8,35a]</sup> Um als Trägermaterial geeignet zu sein, muss aktivierter Kohlenstoff so präpariert und modifiziert werden, dass er eine angemessene Oberfläche, Porosität und Porengröße erhält. Asche, extrahierbares  $\text{sp}^3$ -Material und Verunreinigungen werden durch Säurebehandlung und Elutionsprozesse beseitigt. Eine derartige Konditionierung des Trägermaterials führt zu optimalen Wechselwirkungen zwischen dem Edelmetall und dem Träger während der Imprägnierung und gewährleistet die Dispersibilität in den Reaktionsmedien.

Neuere Untersuchungen mit inelastischer inkohärenter Neutronenstreuung befassten sich insbesondere mit den spezifischen Eigenschaften der atomaren Oberflächenschichten von Kohlenstoffträgern für Pd/C-Katalysatoren. Mit dieser Technik wurde das Verhalten von Aktivkohlematerial und Industrierußen (carbon blacks) in Gegenwart von Wasserstoffadsorbat sowie die Schwingungszustände von Protonen auf der Oberfläche und im Innern der auf dem Kohlenstoffträger fixierten Pd-NPs und Pt-NPs untersucht.<sup>[44a]</sup> Häufige und charakteristische Anwendungen solcher Materialien sind Hydrierungsreaktionen zur Herstellung von Zwischenstufen in der Feinchemikaliensynthese sowie von Vitaminen und Pharmazeutika.<sup>[2,44b]</sup> Es gibt ebenfalls Berichte über Pd/C-Katalysatoren auf Aktivkohle für Suzuki- und andere C-C-Kupplungen.<sup>[44c-e]</sup>

Man konnte nachweisen, dass die Katalyse unter Auflösung und Wiederabscheidung von Palladium vonstatten geht, wobei die Pd-Konzentration in Lösung am Beginn der Reaktion am größten ( $< 1$  ppm) und am Ende am geringsten ist. Der Mechanismus wird als „quasi-homogen“ bezeichnet, und

die in Lösung befindlichen kleinen Pd-Partikel sind die katalytisch aktive Spezies.<sup>[44f,g]</sup> Das Palladium wird ausgelaugt und am Ende der Reaktion wieder abgeschieden, wodurch eine ausgezeichnete Rückgewinnung des Edelmetalls aus dem Reaktionsgemisch gegeben ist.<sup>[44f,g]</sup> Die Abscheidung des Katalysators am Reaktionsende verändert seinen Zustand jedoch deutlich, und seine Aktivität ist dann vermindert, was eine mögliche Wiederverwendung beeinträchtigt.<sup>[44f]</sup>

Köhler et al. haben durch Optimierung (Temperatur, Lösungsmittel, Base und Pd-Beladung) des Pd/C-Katalysators in der Heck-Reaktion von nichtaktiviertem Brombenzol bei  $140^\circ\text{C}$  die höchsten bisher bekannten Umsatzfrequenzen von bis zu  $9000 \text{ mol}(\text{Produkt})/\text{mol}(\text{Kat.})^{-1} \text{ h}^{-1}$  erreicht, wobei die Pd-Konzentration bis auf 0.005 Mol-% abgesenkt wurde. Dieser Katalysator ist weit effizienter als etwa Pd auf mesopörem Siliciumdioxid oder Pd auf Zeolithen, und die TOFs sind höher als die homogener Pd-Katalysatoren. Die Umsatzzahlen (TONs) der besten homogenen Katalysatoren werden jedoch nicht erreicht.<sup>[44f]</sup> Wie oben angedeutet, hängt die Wirksamkeit des Pd/C-Katalysators stark von der Dispersion des Pd, dem Oxidationszustand im frisch bereiteten Katalysator (unter den Bedingungen der Heck-Reaktion führt die In-situ-Reduktion von  $\text{Pd}^{\text{II}}$  zu aktivem  $\text{Pd}^0$  zur besten Dispersion und Aktivität), der Imprägnierungsmethode und der Vorbehandlung ab. Interessanterweise ist ein Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit nicht notwendig. Die Tatsache, dass keine Dehalogenierung von Brombenzol festgestellt wurde, bestätigt das Vorliegen eines homogenen Mechanismus. Dagegen ist unter anderen Bedingungen eine heterogene Oberflächenkatalyse vermutlich für Dehalogenierungsreaktionen zuständig.

Die heterogene Ni/C-Katalyse<sup>[44h-o]</sup> ist hauptsächlich im Zusammenhang mit der Hydrierung ungesättigter Verbindungen bekannt.<sup>[44h]</sup> Jüngste Studien betreffen außerdem die Hydrodehalogenierung von Arylhalogeniden (einschließlich Arylchloriden),<sup>[44i,n]</sup> die Kumada-,<sup>[44j,k]</sup> Suzuki-<sup>[44l]</sup> und Negishi-C-C-Kupplung<sup>[44m]</sup> und die Aminierung von Arenen.<sup>[44k-o]</sup> Während man die heterogene Hydrierung als reine Oberflächenreaktion betrachtet (Chemisorption von Diwasserstoff auf der Metalloberfläche),<sup>[44p]</sup> ist bei den C-C- und C-N-Kupplungen vom Kohlenstoffträger abgelöstes Nickel beteiligt. Das Ablösen des Nickels ist ein einmaliger, ganz zu Anfang der Reaktion stattfindender Vorgang. Die homogenen Ni-Spezies liegen in einem Gleichgewicht innerhalb und außerhalb der Kohlenstoffporen vor, wobei erstere Spezies stark überwiegen. Anders als beim Pd/C sind deshalb lediglich Spuren des Metalls in Lösung nachweisbar. Das Ni wird vollständig auf der Aktivkohle zurückgewonnen, was diesen heterogenen Katalysator für mögliche Anwendungen interessant macht. Die Reaktionen lassen sich offenbar durch eine Kombination von heterogener und homogener Katalyse beschreiben.<sup>[44k,n]</sup>

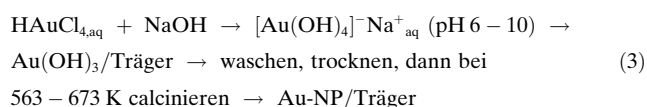
Seit neuestem werden Trägermaterialien wie Kohlenstoff mit großer Oberfläche für gemischte Pt-Ru-NPs eingesetzt, die die Elektrooxidation von Methanol mit einer im Vergleich zu kommerziellen Katalysatoren erhöhten Aktivität katalysieren.<sup>[46i-l]</sup> Pd-, Rh- und Ru-NPs, die durch Reduktion von Metall- $\beta$ -diketonen durch Wasserstoff auf funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren abgeschieden werden, sind effektive

Katalysatoren für die Hydrierung von Olefinen wie *trans*-Stilben in überkritischem CO<sub>2</sub>.<sup>[32g]</sup> Die Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren und Aktivkohle als Trägermaterial wurden in Heck- und Suzuki-Reaktionen, aeroben Alkohol-oxidationen und selektiven Hydrierungen miteinander verglichen.<sup>[44q]</sup>

## 6. Gold-Nanopartikel

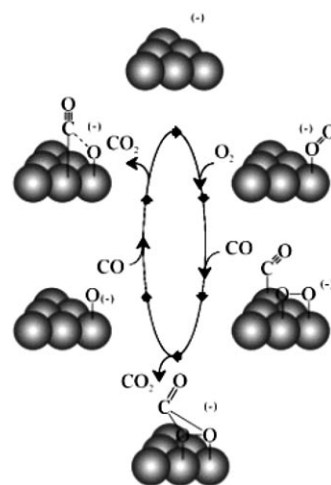
Au-NPs auf Oxidträgern (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> oder Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) katalysieren die CO-Oxidation durch O<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub> bei Temperaturen bis hinab zu 200 K.<sup>[9c,d]</sup> Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch ungeklärt.<sup>[45a]</sup> Auf Harutas grundlegende Arbeiten zur Katalyse mit Au-NPs<sup>[9c,d]</sup> folgte eine intensive Erforschung solcher Spezies.<sup>[9d,e,45]</sup> Die Pt/Pd-Katalysatoren, die in Fahrzeugen zur CO-Oxidation eingesetzt werden, wirken nur bei Temperaturen oberhalb 200 °C weshalb der Hauptanteil des CO-Ausstoßes in den ersten fünf Minuten nach dem Starten des Motors auftritt. Eine Niedertemperaturkatalyse der CO-Oxidation mit trägerfixierten Au-NPs könnte dieses Problem beseitigen.

CO wird auch in Gegenwart von H<sub>2</sub> selektiv durch O<sub>2</sub> oxidiert, sodass Wasserstoff von CO-Resten gereinigt werden kann. Darüber hinaus gibt es viele weitere Aufgaben in der katalytischen Oxidationschemie, die mit Katalysatoren dieses Typus bewältigt werden können. Unter den Verfahren zur Herstellung trägerfixierter Au-NP-Katalysatoren wird Harutas Methode der Abscheidung/Präzipitation als die am besten geeignete angesehen [Gl. (3)].<sup>[9d]</sup>



Die optimale Größe der Au-NPs ist 3 nm, und es entstehen stabile halbkugelförmige Nanopartikel, deren Größe von der Calzinierungstemperatur abhängt (Optimum 570 K). Der beste Träger ist TiO<sub>2</sub>. Um eine hohe Dispersion der Au-NPs zu erzielen, wird während oder nach der Copräzipitation Magnesiumcitrat zugesetzt.

Weiterhin wurde nachgewiesen, dass die CO-Oxidation durch O<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub> durch den Au<sub>6</sub><sup>-</sup>-Cluster in der Gasphase katalysiert werden kann (Abbildung 10),<sup>[45c]</sup> und Rechnungen für Au<sub>10</sub> sagen eine katalytische Wirkung in der CO-Oxidation durch O<sub>2</sub> unterhalb Raumtemperatur voraus.<sup>[45d]</sup> Letztlich gehen zwar nur die Au-NPs als katalytisch wirksame Spezies in das mechanistische Bild ein (Abbildung 10),<sup>[45c,d]</sup> ohne Zweifel ist aber auch eine Aktivierung durch den Oxidträger beteiligt. Es ist wahrscheinlich, dass das Oxid die Polarisierung des adsorbierten CO-Moleküls verstärkt und so den elektrophilen Angriff des vom Au-NP aktivierten O<sub>2</sub> (in der Form von Superoxid oder einer verwandten nucleophilen Sauerstoffspezies) auf das Kohlenstoffatom des CO erleichtert.<sup>[9d,e,45b]</sup> Es wird vermutet, dass CO auf Kanten- und Stufenplätzen der Au-NP-Oberflächen und O<sub>2</sub> auf Oberflächen des Trägers adsorbiert.<sup>[50b]</sup>



**Abbildung 10.** Vorgeschlagener Mechanismus der Au<sub>6</sub><sup>-</sup>-katalysierten Bildung von CO<sub>2</sub> aus CO und O<sub>2</sub> in der Gasphase. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [44c].

Für trägerfixierte Au-NPs lassen sich Anwendungen in der katalytischen Oxidation von CO aus Verbrennungsmotoren bei Umgebungstemperatur und bei der Entfernung von CO-Spuren aus Diwasserstoffströmen für Brennstoffzellen erwarten. In jüngster Zeit wurde vielfach über die Oxidation von CO durch trägerfixierte Au-NPs berichtet, hauptsächlich mit TiO<sub>2</sub> als Trägermaterial.<sup>[45]</sup> Ganz generell bieten sich trägerfixierte Au-NPs zur katalytischen Aktivierung von Diwasserstoff und Disauerstoff an; über folgende Anwendungen wurde berichtet:

- Hydrierungen von 1,4-Butadien zu Butenen,<sup>[46a]</sup> Acrylaldehyd zu Allylalkohol,<sup>[46b]</sup> Citral zu Geraniol und Nerol,<sup>[46c]</sup> Benzalacetone zu Phenyl-3-buten-2-ol.<sup>[46d]</sup>
- Oxidationen (mit O<sub>2</sub> oder Luft) von Alkoholen zu Aldehyden,<sup>[46c]</sup> *o*-Hydroxybenzylalkohol zu Salicylaldehyd,<sup>[46d]</sup> Ethan-1,2-diol zu Glycolat,<sup>[46c]</sup> diversen Diolen zu Hydroxymonocarboxylaten,<sup>[46c]</sup>  $\beta$ -Aminoalkoholen zu  $\beta$ -Aminosäuren,<sup>[46c]</sup> aliphatischen Aldehyden zu Carbonsäuren,<sup>[46c]</sup> D-Glucose zu Gluconsäure<sup>[46e]</sup> oder Oxalat,<sup>[46m]</sup> Diwasserstoff zu Wasserstoffperoxid,<sup>[45f]</sup> aromatischen Aminen (mit CO) zu Carbamat,<sup>[46g]</sup> Propen zu Propenoxid,<sup>[45h]</sup> Cyclohexan zu Cyclohexanol und Cyclohexanon.<sup>[46n-o]</sup> Trägerfixierte Au-NPs wirken außerdem als Elektrokatalysatoren in der elektrochemischen Oxidation von Alkoholen, insbesondere Methanol, und sind hierbei aktiver als einfache Au-NPs.<sup>[47]</sup>

Es gibt zahlreiche weitere Anwendungen von Reaktionen, die durch trägerfixierte Au-NPs katalysiert werden, z. B.:

- Oxidative Zersetzung übelriechender Alkylamine durch Au-NPs auf Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger zur Luftverbesserung.<sup>[9d]</sup>
- Oxidative Zersetzung von Dioxin aus Müllverbrennungsanlagen durch Au-NPs auf La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger in Verbindung mit Pd/SnO<sub>2</sub> und Ir/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>[9d]</sup>
- Direkte Epoxidierung von Propylen zu Propylenoxid durch Au-NPs auf TiO<sub>2</sub>(MCM48)-Träger,<sup>[9d]</sup> Sensoren mit Au-NPs auf Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger, die niedrige Konzentrationen von H<sub>2</sub> und CO simultan detektieren.<sup>[9e]</sup>



- CO-Schutzmasken zur effizienten Filterung von CO aus kontaminierter Umgebungsluft.<sup>[9c,45f]</sup>
- Diverse Synthesen in flüssiger Phase.

## 7. Zusammenfassung der mechanistischen Informationen

Es gibt eine Vielzahl freier oder trägerfixierter Metallnanopartikel mit Größen von 1 bis 5 nm, die Hydrierungen ungesättigter Substrate unter Umgebungsbedingungen katalysieren. In den Fällen, für die mechanistische Informationen vorliegen, verläuft die Katalyse über den klassischen heterogenen Oberflächenmechanismus, der die Chemisorption von Diwasserstoff einschließt. Eine Steigerung der katalytischen Effizienz gelang mit der Entwicklung der Kern-Schale-Nanopartikel. Im Falle löslicher, bei Raumtemperatur aktiver Metallnanopartikel findet die Hydrierung vermutlich an den Kanten der Nanopartikelpolyeder ohne ein Auslaugen statt.

Der Befund, dass während heterogen katalysierter C-C-Kupplungen Dehalogenierungen von Halogenarenen auftreten, wurde durch die Formulierung eines heterogenen Mechanismus berücksichtigt.<sup>[43]</sup> Es wurde vorgeschlagen, dass Defekte auf der Pd-NP-Oberfläche an der Heck-C-C-Kupplung beteiligt sind, was bedeutet, dass die Aktivität mit der Zahl an niedrig koordinierten Oberflächenatomen korrelieren würde.<sup>[83]</sup> Es wurde auch postuliert, dass eine ebene  $\pi$ -Adsorption des aromatischen Ringes des Arylhalogenids über einem „großen“ Pd-NP die C-X-Bindung aktiviert, bevor sich der  $\sigma$ -Aryl-Pd-Komplex an der Pd-NP-Oberfläche bildet.<sup>[84]</sup> Derzeit wird jedoch ein homogener Mechanismus bevorzugt, demzufolge die katalytische Aktivität von Pd-Spezies stammt, die vom heterogenen Katalysator (Pd/C oder Pd/MO<sub>x</sub>) in die Lösung ausgelaugt werden. Dieser Auslaugemechanismus wurde erstmals 1973 von Julia et al. vorgeschlagen<sup>[85]</sup> und hat sich mittlerweile fest etabliert,<sup>[43,85,86]</sup> insbesondere dank vergleichender Studien von Djakovitch und Köhler zur Selektivität bei homogenen und heterogenen Katalysen.<sup>[43c]</sup> Im Hinblick auf Effizienz und Selektivität sind Katalysatoren auf Aktivkohleträgern solchen auf Oxidträgern überlegen. Pd-NPs auf NaY-Zeolithen sind ebenfalls sehr wirksame Katalysatoren. In diesem Fall kann die katalytisch aktive Pd<sup>0</sup>-Spezies entweder in den Zeolithporen gehalten oder durch Auflösung/Readsorption an der Oberfläche adsorbiert werden.<sup>[43e,f]</sup> Einen wichtigen Einfluss auf den Mechanismus hat die thermische Behandlung. Pd<sup>II</sup>-Spezies, die in den Poren des Zeolithen von Sauerstoffatomen umgeben sind, werden ausgelaugt, während eingeschlossene Pd<sup>0</sup>-NPs weiterhin nach einem heterogenen Mechanismus katalysieren könnten.<sup>[87a]</sup> Die Strukturen der hoch aktiven Spezies, die an den homogenen Mechanismen beteiligt sind (Mono- oder Bimetallspezies<sup>[87b]</sup> oder sehr kleine, aus nur wenigen Atomen bestehende Metallcluster), sind derzeit nicht geklärt. Es könnten neutrale Spezies sein oder Komplexe mit anionischen Liganden (Halogeniden, Acetat usw.). Solche anionischen Komplexe könnten die oxidative Addition der Aryl-Halogen-Bindung erleichtern.<sup>[88]</sup>

Die Beobachtung, dass freie Pd-Salze selbst in „homöopathischen“ Konzentrationen und nur in Gegenwart von Halogenid oder Acetat als Ligand aktiv sind, zusammen mit dem Nachweis von Pd-NPs und der Tatsache, dass die Katalyse bei Verdünnung effizienter wird, führte zum Vorschlag eines Gleichgewichtes zwischen Pd-NPs und katalytisch aktiven Pd-Fragmenten.<sup>[31j,n]</sup> Damit besteht (in der Heck-Reaktion) eine Parallele zwischen homogener Katalyse und der Katalyse durch trägerfixierte Pd-NPs. Im homogenen Fall fungieren die Pd-NPs als Reservoir der aktiven Pd-Spezies. Bei der Katalyse mit trägerfixiertem Pd/C bildet hingegen die Aktivkohle oder der Zeolith das Reservoir für die katalytischen Pd-Spezies, die dann gleichfalls in Lösung aktiv sind. Es könnte sein, dass in beiden Fällen, d. h. mit und ohne Träger, sehr ähnliche aktive Spezies beteiligt sind.

Eine solche Kombination aus homogener und heterogener Katalyse wurde auch bei C-C- und C-N-Kupplungen (Kumada-, Suzuki-, Negishi-, Heck-Kupplung, Aminierung von Bromarenen) mit Ni/C gefunden. Auch in diesem Fall wurde ein Auslaugen der Ni-Spezies festgestellt. Allerdings hat die Menge des ausgewaschenen Metalls im Falle von Pd eine größere Bedeutung als beim Ni, da hier die ausgewaschene Menge sehr gering war und im Reaktionsverlauf im Wesentlichen konstant blieb. Neben den trägerfixierten Metallnanopartikelkatalysatoren kennt man auch einige freie, komplexierte Pd-NPs, die als aktive und regenerierbare Katalysatoren für die Suzuki-Kupplung bei Raumtemperatur fungieren.<sup>[27]</sup> Es ist möglich, dass die Pd-NPs unter solchen milden Bedingungen keine Pd-Atome oder Atomcluster in die Lösung abgeben und die Katalyse stattdessen an den Kanten der Pd-NP-Polyeder selbst stattfindet. Ein Nachweis steht allerdings noch aus.

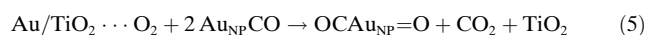
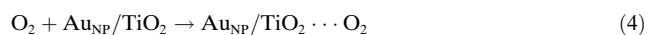
Aus dem Gesagten wird klar, dass man bei der Einteilung NP-katalysierter Reaktionen in „homogen“ und „heterogen“ vorsichtig sein sollte, denn die Grenze zwischen beiden Bereichen ist unscharf.

Für mechanistische Studien werden Methoden benötigt, mit denen das Auslaugen der Metallspezies vom Trägermaterial in die Lösung untersucht werden kann. Hierzu gehören Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) und Röntgenbeugung, wobei die Daten der Proben vor Beginn und nach Abschluss eines katalytischen Umlaufs erfasst und verglichen werden. In einigen Fällen wurden Experimente mit und ohne PPh<sub>3</sub> oder einem polymeren Phosphan verglichen und so auf den Einfluss dieser Liganden auf die Aktivität der ausgewaschenen Metallspezies in Lösung geschlossen. Der Metallgehalt in Lösung kann auch durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) nach Filtration des heißen oder abgekühlten Reaktionsgemischs festgestellt werden. Eine vergleichende Untersuchung der Selektivitäten von homogener und heterogener Katalyse ist ebenfalls sehr gut geeignet, um herauszufinden, ob eine heterogene Katalyse durch eine aktive, ausgelaugte Spezies hervorgerufen wird.<sup>[43e]</sup>

In Untersuchungen zur CO-Oxidation durch O<sub>2</sub> mit Au-NP-Katalysatoren wiesen Haruta und Mitarbeiter nach, dass kleinere Au-NP-Durchmesser zu höheren Umsatzfrequenzen führen. Kinetischen Messungen zufolge hängt die Geschwindigkeit der CO-Oxidation im Bereich niedriger Kon-

zentrationen (bis 0.1 Vol.-%) nicht von der CO-Konzentration und nur geringfügig von der O<sub>2</sub>-Konzentration ab. Dies deutet darauf hin, dass sowohl CO als auch O<sub>2</sub> auf der Katalysatoroberfläche nahe ihres Sättigungswertes adsorbiert werden und dass die Reaktion zwischen den beiden adsorbierten Spezies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Eine weitere Methode zur Untersuchung des Katalysemechanismus sind Isotopenmarkierungsexperimente.

Zwar wurden einige naheliegende Mechanismen für die Au-NP-katalysierte CO-Oxidation diskutiert, der genaue Ablauf ist aber noch ungeklärt. Die Adsorption von CO und O<sub>2</sub> muss an der Peripherie des Nanopartikels, d. h. an Ecken und Kanten stattfinden. Außerdem muss das Au-koordinierte CO nach der Koordination polarisiert werden (C<sup>δ+</sup>-O<sup>δ-</sup>), und auch das Disauerstoffmolekül muss durch die Au-NPs polarisiert oder zu einem Superoxid-Anion reduziert werden. Anschließend könnte ein O<sub>2</sub><sup>-</sup> das positiv polarisierte CO-Kohlenstoffatom angreifen. Das Oxidträgermaterial könnte die Funktion haben, die Polarisierung eines der Moleküle oder beider Moleküle zu erleichtern – dies ist allerdings schwer nachzuprüfen. Der Träger könnte außerdem eine entscheidende Rolle bei der Abtrennung der Superoxid-Spezies oder des negativ polarisierten Sauerstoffatoms des O<sub>2</sub>-Moleküls vor, während oder nach der Bindung von CO spielen.<sup>[45]</sup> Haruta fasste seinen Mechanismusvorschlag folgendermaßen zusammen:<sup>[11j]</sup>



Theoretische Studien, die nicht nur die Au-NPs, sondern alle vier Komponenten der Reaktion einschließlich des TiO<sub>2</sub>-Trägers berücksichtigen, sollten mehr Klarheit schaffen. Interessanterweise berichteten Corma et al., dass Au<sup>3+</sup> auf CeO<sub>2</sub> die Homokupplung von Phenylborsäure katalysiert. Es wurde vorgeschlagen, dass der Mechanismus eine wechselseitige Umwandlung von Au<sup>3+</sup> und Au<sup>+</sup> innerhalb des katalytischen Zyklus einschließt.<sup>[87c]</sup> Spektroskopische Untersuchungen der gleichen Autoren an Au auf einem nanokristallinen CeO<sub>2</sub>-Träger belegten, dass CO an Au<sup>3+</sup>-, Au<sup>+</sup>- und Au<sup>0</sup>-Spezies bindet, während die aktive Form von O<sub>2</sub> als Superoxid η<sup>1</sup>-O<sub>2</sub><sup>-</sup> an CeO<sub>2</sub> koordiniert. Dies bestätigt, dass bei der Bildung von CO<sub>2</sub> ein nucleophiler Angriff des Superoxides auf das positiv polarisierte Kohlenstoffatom des CO stattfindet.<sup>[87d]</sup>

## 8. Perspektiven für die organische Synthese

Der Befund, dass Pd-Katalysatoren die Knüpfung von C-C- und C-N-Bindungen katalysieren, war ein wichtiger Fortschritt für die organische Synthese. Olefine, Alkine und Arene können mit diesem Ansatz leicht funktionalisiert werden. Zunächst ungelöste Probleme betrafen die Rückgewinnung des Katalysators sowie Verunreinigungen durch Phosphan. Für die pharmazeutische Industrie sind diese As-

pekte entscheidend, da ein Eintragen von Metall- oder Phosphanverunreinigungen in Wirkstoffe nicht toleriert werden kann. Weitgehend gelöst wurde das Problem durch Einführung trägerfixierter NPs, die sich durch Filtration einfach aus dem Reaktionsgemisch abtrennen lassen. Die verwendeten Kohlenstoff- oder NaY-Zeolithträger fungieren als Reservoir, in dem die Metallspezies nach der in der Lösung stattfindenden Reaktion verbleibt. Die in der Lösung zurückbleibende Menge an Metall liegt im ppm-Bereich. Darüber hinaus ist diese Art der Katalyse phosphanfrei. Bei DSM wurde die Methode zur Synthese pharmazeutischer Intermediate im kg-Maßstab skaliert, und es ist vor auszusehen, dass dieser Verfahrenstyp in der pharmazeutischen Industrie und in anderen Bereichen weitere Verbreitung finden wird.

Eine Schlüsselreaktion in der Feinchemikaliensynthese, für die ein Einsatz von Nanopartikelkatalysatoren infrage kommt, ist die Heck-Reaktion, die pro Jahr mehrere Tonnen Produkte liefert.<sup>[89]</sup> Beispiele sind das Herbizid Prosulfuron,<sup>[90]</sup> der entzündungshemmende Wirkstoff Naproxen<sup>[91]</sup> und der Asthma-Wirkstoff Singulair.<sup>[92]</sup> Mit Blick auf eine „grüne Chemie“ sind homogene katalytische Verfahren unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten, Micellen und Detergentien interessant.

Die derzeitigen Fortschritte bei Au-NP-katalysierten Reaktionen lassen ebenfalls eine Vielzahl von Anwendungen, vor allem für oxidative organische Synthesen erwarten. Hinzu kommt ein großes Interesse der Materialwissenschaften an einer Verringerung des Schadstoffgehaltes von Verbrennungsabgasen und an der Reinigung von H<sub>2</sub> von CO-Rückständen.

## 9. Schlussfolgerungen

Die Entwicklung und Anwendung von Metallnanopartikeln für die Katalyse ist mittlerweile ein weit fortgeschrittenes Gebiet. Eine Vielzahl von Herstellungsmethoden für Nanopartikel, Trägermaterialien und Hafteinheiten sowie unterschiedlichste Reaktionsmedien stehen zur Verfügung. Durch die mögliche Vergrößerung der verfügbaren Nanopartikeloberfläche sind sehr kleine (1–10 nm) trägerfixierte Metallnanopartikel mit hoher Monodispersität zugänglich, die in vielen wichtigen Reaktionen hoch wirksam sind. Speziell Bi- und Trimetall-NPs zeichnen sich durch überlegene katalytische Eigenschaften aus. Vergleichende Oberflächenuntersuchungen an Pd-Einkristallen und Untersuchungen an Pd-NPs konnten belegen, dass Alkenhydrierungen ausschließlich durch Pd-NPs katalysiert werden.<sup>[32j]</sup> Auch die Selektivität NP-katalysierter Reaktionen wurde wesentlich verbessert, insbesondere bei heterogenen Hydrierungen ungesättigter Substrate. Es wurden hohe Enantioselektivitäten erreicht – wenngleich es keine offenkundigen Belege dafür gibt, dass die asymmetrische Induktion an der Oberfläche des Metallnanopartikels und nicht an reaktiveren Monometallfragmenten stattfindet, die durch Auslaugen freigesetzt werden. Zum Beispiel ist nachgewiesen, dass an Pd/C- und Ni/C-katalysierten C-C- und C-N-Kupplungen ein Auslaugemechanismus mit Regenerierung des Metalls auf dem Träger am Ende der Reaktion beteiligt ist. Weitere mechanistische Stu-

dien sind erforderlich, um die Strukturen der hoch aktiven Metallspezies in Lösung aufzudecken. Eine wichtige Aufgabe in der organischen Synthese ist die Aktivierung von Arylchloriden für C-C-Kupplungen – eine Reaktion, bei der Nanopartikelkatalysatoren die Wirksamkeit metallorganischer Komplexe erst noch erreichen müssen. Ein wesentliches neues Ergebnis ist die Möglichkeit, solche Katalysatoren durch Filtration zu entfernen, die effiziente vielfache Wiederverwendung trägerfixierter Nanopartikelkatalysatoren bleibt aber eine Herausforderung.

Das Gebiet der katalytischen Metallnanopartikel übt eine große Faszination aus, wie die Beispiele der stürmisch erforschten Gold-NPs mit ihren außerordentlichen Perspektiven für die Oxidationschemie sowie der ligandenfreien „homöopathischen“ Pd- und Ni-Katalysatoren belegen. Es ist zu erwarten, dass die großen Herausforderungen auf diesem Gebiet in naher Zukunft bewältigt werden und dass sich viele zukunftsweisende Anwendungen in Labor und Industrie ableiten lassen.

Eingegangen am 1. März 2005,

veränderte Fassung am 14. Juni 2005

Online veröffentlicht am 22. November 2005

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Southampton

- [1] a) J. Grunes, J. Zhu, G. A. Somorjai, *Chem. Commun.* **2003**, 2257 (Focus Article); b) G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, **1994**; J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1997**; A. Eppler, G. Rupprechter, L. Guzzi, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9973; G. A. Somorjai, R. M. Rioux, *Catal. Today* **2005**, *100*, 201; E. J. Puddephat, *Met. Clusters Chem.* **1999**, *22*, 1179; C. R. Henry, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *164*, 252; T. P. St. Clair, D. W. Goodman, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 5; M. Bowker, R. A. Bennet, A. Dickinson, D. James, R. Smith, P. Stone, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *133*, 3; M. Kralik, A. Biffis, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *177*, 113; J. M. Thomas, R. Raja, *Chem. Rev.* **2001**, *1*, 448; C. Mohr, P. Claus, *Sci. Prog.* **2001**, *84*, 311; J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, P. A. Midgley, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 20.
- [2] a) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Bde. 1 und 2* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**; b) W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1048; c) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, Bde. 1 und 2* (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; d) *Handbook of Metathesis, Bde. 1–3* (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [3] J. A. Gladysz, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1319; J. Gladysz, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3215 (Sonderheft über regenerierbare Katalysatoren).
- [4] a) *Nanoparticles* (Hrsg.: G. Schmid), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) R. G. Finke in *Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterization and Applications* (Hrsg.: D. L. Feldheim, C. A. Foss, Jr.), Marcel Dekker, New York, **2002**, Kap. 2, S. 17; c) *Nanoparticles and Nanostructured Films. Preparation, Characterization and Applications* (Hrsg.: J. H. Fendler), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; G. Schmid in *Nanoscale Materials in Chemistry* (Hrsg.: K. J. Klabunde), Wiley-Interscience, New York, **2001**, S. 15.
- [5] Ältere Übersichten zur NP-Katalyse: a) J. B. Michel, J. T. Scharz in *Catalyst Preparation Science, Bd. IV* (Hrsg.: B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, G. Poncelet), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 669; b) G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709; c) L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693; d) J. S. Bradley in *Clusters and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, Kap. 6, S. 459; e) *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal-Cluster Complexes* (Hrsg.: L. N. Lewis, R. D. Adams, F. A. Cotton), Wiley-VCH, New York, **1998**, S. 373; f) N. Toshima in *Fine Particles Sciences and Technology. From Micro- to New Particles* (Hrsg.: E. Pelizzetti), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 371; g) N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1179.
- [6] a) H. Bönemann, W. Brijoux, T. Joußen, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 273; b) H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joußen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1312; H. Bönemann, W. Brijoux in *Active Metals: Preparation, Characterization, Applications* (Hrsg.: A. Fürstner), VCH, Weinheim, **1996**, S. 339.
- [7] a) M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401; b) M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2240; c) M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser in *Active Metals: Preparation, Characterization, Applications* (Hrsg.: A. Fürstner), VCH, Weinheim, **1996**, S. 279; d) M. T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499; e) M. T. Reetz, G. Lohmer, *Chem. Commun.* **1996**, 1921; f) neuere Arbeiten zur Pd-NP-Katalyse finden sich unter Lit. [31d,f,j,n] und [41c].
- [8] a) M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293; b) M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *151*, 183; c) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. J. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801; d) D. I. Gittins, F. Caruso, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3001.
- [9] a) L. D. Rapino, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2745; L. D. Rapino, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3268; K. E. Kavanagh, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 2121; b) D. Y. Cha, G. Parravano, *J. Catal.* **1970**, *18*, 320; G. Parravano, *J. Catal.* **1970**, *18*, 320; c) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 405; M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Lijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301; CO-Oxidation bei 200 K: M. Haruta, S. Tsuboda, T. Kobayashi, H. Kagehama, M. J. Genet, B. Demon, *J. Catal.* **1993**, *144*, 175; d) M. Haruta, CATTECH **2002**, *6*, 102; e) weitere neuere Übersichtsartikel zur Au-NP-katalysierten CO-Oxidation durch O<sub>2</sub> finden sich unter Lit. [11j], [50b] und bei T. V. Choudary, D. W. Goodman, *Top. Catal.* **2002**, *21*, 25; G. Schmid, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3081; siehe auch Lit. [8a]; f) G. C. Bond, P. A. Sermon, *Gold Bull.* **1973**, *6*, 102; g) H. Hirai, Y. Nakao, N. J. Toshima, *Macromol. Sci. Chem. A* **1978**, *12*, 1117; H. Hirai, Y. Nakao, N. J. Toshima, *Macromol. Sci. Chem. A* **1979**, *13*, 727; h) L. N. Lewis, N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228 (siehe Lit. [5c,e] für weiterführende Diskussionen).
- [10] Beispiele: a) A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, H. Kagan, *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 547; b) A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2858; c) A. Henglein, J. Lillie, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1059; d) K. Kurihara, J. H. Fendler, I. J. Ravet, *J. Mol. Catal.* **1986**, *34*, 325; e) M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, *Appl. Catal.* **1986**, *20*, 163; f) Y. Degani, I. J. Willner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 37; g) I. Willner, R. Maidan, D. Mandler, H. Dürr, G. Dörr, K. Zengerle, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6080; h) J. S. Bradley, E. W. Hill, M. E. Leonowitz, H. Witzke, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 59; i) C. Larpent, H. Patin, *J. Mol. Catal.* **1988**, *44*, 191.
- [11] Neuere Übersichtsartikel zur NP-Katalyse: a) M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 257; b) R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181;



- c) „Polymer-Stabilized Metal Nanoparticles: Preparation, Characterization and Applications“: T. Yonezawa, N. Toshima in *Advanced Functional Molecules and Polymers*, Bd. 2 (Hrsg: H. S. Nalwa), Accelerated Development, **2001**, Kap. 3, S. 65; A. B. R. Mayer, *Polym. Adv. Technol.* **2001**, 12, 96; d) H. Bönemann, R. Richards, *Synth. Methods Organomet. Inorg. Chem.* **2002**, 10, 209; e) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 27; f) I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik, *Russ. J. Gen. Chem.* **2002**, 72, 512; g) A. T. Bell, *Science* **2003**, 299, 1688; h) M. Moreno-Manas, R. Pleixats, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 638; i) B. F. G. Johnson, *Top. Catal.* **2003**, 24, 147; j) Au-NP-katalysierte CO-Oxidation: M. Haruta, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2004**, 7, 163.
- [12] a) X.-D. Mu, D. G. Evans, Y. Kou, *Catal. Lett.* **2004**, 97, 151; b) P. Claus, A. Brückner, C. Möhr, H. Hofmeister, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11430; c) A.-I. Kozlov, A. P. Kozlova, K. Asakura, Y. Matsui, T. Kogure, T. Shido, Y. Iwazawa, *J. Catal.* **2000**, 196, 56; d) A. Martino, S. A. Yamanaka, J. S. Kawola, D. A. Ly, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 423; e) T. Li, J. Moon, A. A. Morrone, J. J. Mecholsky, D. R. Talham, J.-H. Adair, *Langmuir* **1999**, 15, 4328; f) U.-A. Paulus, U. Endruschat, G.-J. Feldmeyer, T.-J. Schmidt, H. Bönemann, J.-J. Behm, *J. Catal.* **2000**, 195, 383; g) Y. Mizukoshi, R. Oshima, Y. Mizukoshi, Y. Nagata, *Langmuir* **1999**, 15, 2733; h) S. Papp, I. Dekany, *Colloid Polym. Sci.* **2001**, 279, 449; i) C. B. Hwang, Y.-S. Fu, Y.-L. Lu, S.-W. Jang, P.-T. Chou, C.-R. Wang, S.-J. Yu, *J. Catal.* **2000**, 195, 336; j) K.-T. Wu, Y.-D. Yao, C.-R. C. Wang, P. F. Chen, E.-T. Yeh, *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 5959; k) R. P. Andres, J.-D. Bielefeld, J.-I. Henderson, D.-B. Janes, V.-R. Kolagunta, C.-P. Kubink, W. Mahoney, R.-G. Osifchin, R. Reifenger, *Science* **1996**, 273, 1690.
- [13] a) R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8340; b) Y. Li, E. Boone, M. A. El-Sayed, *Langmuir* **2002**, 18, 4921.
- [14] a) S. V. Ley, C. Mitchell, D. Pears, C. Ramarao, J.-Q. Yu, W.-Z. Zhou, *Org. Lett.* **2003**, 5, 4665; b) M. M. Demir, M. A. Gulgun, Y. Z. Menciloglu, B. Erman, S. S. Abramchuk, E. E. Makhaeva, A. R. Khokhlov, V. G. Matveeva, M. G. Sullman, *Macromolecules* **2004**, 37, 1787; c) L. R. Gröschel, A. Haidar, K.-H. Beyer, R. Reichert, R. Schomäcker, *Catal. Lett.* **2004**, 95, 67; d) S. Kidambi, J.-H. Dai, J. Lin, M. L. Bruening, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2658; e) B. P. S. Chauhan, J. S. Rathore, T. Bando, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8493; f) T. Sanji, Y. Ogawa, Y. Nakatsuka, M. Tanaka, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 980; g) A. B. Lowe, B. S. Sumerlin, M. S. Donovan, C. L. McCormick, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11562; h) A. Drelkiewicz, A. Waksmundzka, W. Makowski, J. W. Sobczak, A. Krol, A. Zieba, *Catal. Lett.* **2004**, 94, 143; i) Y.-B. Liu, C. Khemtong, J. Hu, *Chem. Commun.* **2004**, 398; j) U. R. Pillai, E. Sahle-Demessie, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 222, 153; k) M. Adlim, M. Abu Bakar, K. Y. Liew, J. Ismail, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 212, 141; l) D. Tabuani, O. Monticelli, A. Chincari, C. Bianchini, F. Vizza, S. Moneti, S. Russo, *Macromolecules* **2003**, 36, 4294; m) C. C. Yang, C. C. Wan, Y. Y. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 279, 433.
- [15] J. H. Sinfelt, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 15; J. H. Sinfelt, *Bimetallic Catalyst: Discoveries, Concepts and Applications*, Wiley, New York, **1983**; J. H. Sinfelt, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1988**, 7, 281.
- [16] a) J.-H. He, I. Ichinose, T. Kunitake, A. Nakao, Y. Shiraishi, N. Toshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11034; b) Y. Shiraishi, D. Ikenaga, N. Toshima, *Aust. J. Chem.* **2003**, 56, 1025; c) R. Sablong, U. Schlöterbeck, D. Vogt, S. Mecking, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 333.
- [17] a) *Dendrimers and Nanosciences* (Hrsg.: D. Astruc), Elsevier, Paris, **2003**, 6 (Sonderheft von C. R. Chim., Bde. 8–10); b) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Synthesis, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; c) J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, 266, 1226; d) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138.
- [18] a) M. Zhao, L. Sun, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4877; b) M. Zhao, R. M. Crooks, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 364; c) V. Chechik, M. Zhao, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4910; d) M. Zhao, R. M. Crooks, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 217; e) V. Chechik, M. Zhao, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1243; f) Übersichtsartikel zur Verkapselung von NPs in Dendrimern: Lit. [11b] und [17g]; g) R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 181; h) L. K. Yeung, R. M. Crooks, *Nano Lett.* **2001**, 1, 14; i) L. K. Yeung, C. T. Lee, K. P. Jonston, R. M. Crooks, *Chem. Commun.* **2001**, 2290; j) R. W. Scott, A. F. Datye, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3708; k) Y. Niu, R. M. Crooks in *Dendrimers and Nanosciences* (Hrsg.: D. Astruc), Elsevier, Paris (C. R. Chim. **2003**, 6, 1049); l) R. W. Scott, O. M. Wilson, S.-K. Oh, E. A. Kenik, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15583; m) Y.-G. Kim, S.-K. Ho, R. M. Crooks, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 167; R. W. J. Scott, C. Sivadinarayana, O. M. Wilson, Z. Yan, D. W. Goodman, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1380; J.-H. Liu, A.-Q. Wang, Y.-S. Shi, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 40.
- [19] a) L. Balogh, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7355; b) L. Balogh, D. R. Swanson, D. A. Tomalia, G. L. Hagnauer, A. T. McManus, *Nano Lett.* **2001**, 1, 18; c) K. Esumi, A. Susuki, N. Aihara, K. Usui, K. Torigoe, *Langmuir* **1998**, 14, 3157; d) K. Esumi, K. Satoh, A. Suzuki, K. Torigoe, *Shikizai Kyokaishi* **2000**, 73, 434; e) K. Esumi, R. Isono, T. Yoshimura, *Langmuir* **2004**, 20, 237.
- [20] E. Kunio, M. Keiko, Y. Tomokazu, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 254, 402.
- [21] a) Y. Li, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8938; b) R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8572.
- [22] a) M. Pittelkow, K. Moth-Poulsen, U. Boas, J. B. Christensen, *Langmuir* **2003**, 19, 7682; b) M. Ooe, M. Murata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Nano Lett.* **2002**, 2, 999; c) K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10657; d) K. R. Gopidas, J. K. Whitesell, M.-A. Fox, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1757.
- [23] Y.-M. Chung, H.-K. Rhee, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 206, 291.
- [24] a) C. Rocaboy, J. A. Gladysz, *Org. Lett.* **2002**, 4, 1993; b) R. Grigg, L.-X. Zhang, S. Collard, A. Keep, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 6979.
- [25] Durch Polyoxometallate stabilisierte Metallnanopartikel und ihre katalytische Wirkung: a) J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8803; b) S. Ozkar, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5796; c) A. M. Fargo, J. F. Odzak, F. S. Lai, B. C. Gates, *Nature* **2002**, 415, 623; d) V. Kogan, Z. Aizenshtat, R. Popovitz-Biro, R. Neumann, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3529; e) M. Ohde, H. Yukiohde, C. M. Wai, *Chem. Commun.* **2002**, 2388; f) anionenvermittelte Adsorption des Tetra-*n*-butylammoniumkations auf Oberflächen und Metallnanopartikeln: Z. Deng, D. E. Irish, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11169; S. Özkaz, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5796; g) frühester Bericht über ammoniumstabilisierte Metallnanopartikel: J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7214.
- [26] a) L. Strimbu, J. Liu, A. E. Kaifer, *Langmuir* **2003**, 19, 483; b) J. Alvarez, J. Liu, E. Roman, A. E. Kaifer, *Chem. Commun.* **2000**, 1151; c) J. Liu, J. Alvarez, W. Ong, E. Roman, A. E. Kaifer, *Langmuir* **2001**, 17, 6762.
- [27] F. Lu, J. Ruiz, D. Astruc, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 9443.
- [28] a) M.-K. Chung, G. Orlova, J. D. Goddard, M. Schlaf, R. Harris, T. J. Beveridge, G. White, F. R. Hallett, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10508; b) M.-K. Chung, M. Schlaf, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7386; c) S. U. Son, Y. Jang, J. Park, H. B. Na, H. M. Park,

- H. J. Yun, J. Lee, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5026, zit. Lit.
- [29] K. Nasar, F. Fache, M. Lemaire, M. Draye, J. C. Béziat, M. Besson, P. Galez, *J. Mol. Catal.* **1994**, *87*, 107.
- [30] a) H. Bönemann, G. A. Braun, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1200; b) J. U. Köhler, J. S. Bradley, **1998**, *14*, 2730; c) X. Zuo, H. Liu, D. Guo, X. Yang, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 203; d) M. Studer, H.-U. Blaser, C. Exner, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 45; e) M. Tamura, H. Fujihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15742; f) S. Jansat, M. Gomez, K. Philippot, G. Muller, E. Guiu, C. Claver, S. Castillon, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1592.
- [31] a) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **1971**, *44*, 581; b) R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320; c) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009; d) M. T. Reetz, E. Westermann, R. Lomer, G. Lohmer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8449; e) A. H. M. de Vries, J. M. C. A. Mulders, J. H. M. Mommers, H. J. W. Henderckx, J. G. de Vries, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3285; f) M. T. Reetz, M. Maase, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 773; g) C. Rocaboy, J. A. Gladysz, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 39; h) M. Nowotny, U. Hanefeld, H. van Koningensveld, T. Maschmeyer, *Chem. Commun.* **2000**, 1877; i) I. P. Beletskaya, A. N. Kashin, N. B. Karlstedt, A. V. Mitin, A. V. Chepakov, G. M. Kazankov, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 89; j) M. T. Reetz, E. Westermann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 165 (siehe auch E. Westermann, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1999**); k) T. Rosner, J. Le Bars, A. Pfaltz, D. G. Blackmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1848; l) C. E. Williams, J. M. C. A. Mulders, J. G. de Vries, A. H. M. de Vries, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 494; m) J. G. de Vries, A. H. M. de Vries, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 799; n) Focus-Artikel über ligandenfreie Heck-Reaktionen bei sehr geringer Pd-Beladung: M. T. Reetz, J. G. de Vries, *Chem. Commun.* **2004**, 1559; o) K. Pelzer, O. Vidoni, K. Philippot, B. Chaudret, V. Colliere, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 118; p) P. J. Dyson, D. J. Ellis, G. Laurency, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 211; q) J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *198*, 317; r) Y. Na, S. Park, S. B. Han, H. Han, S. Ko, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 250.
- [32] a) I. T. Horvath, J. Rabai, *Science* **1994**, *266*, 72; I. T. Horvath, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641; L. P. Barthel-Rosa, J. A. Gladysz, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *578*, 190; b) H. Ohde, C. M. Wai, H. Kim, M. Ohde, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4540; c) P. Meric, K. M. K. Yu, S. C. Tsang, *Catal. Lett.* **2004**, *95*, 39; d) P. Meric, K. M. K. Yu, S. C. Tsang, *Langmuir* **2004**, *20*, 8537; e) K. M. K. Yu, C. M. Y. Yeung, D. Thompson, S. C. Tsang, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4515; f) B.-H. Yoon, H. Kim, C. M. Wai, *Chem. Commun.* **2003**, 1040; g) H. Ohde, C. M. Wai, H. Kim, J. Kim, M. Ohde, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4540; h) X. R. Ye, Y.-H. Lin, C. M. Wai, *Chem. Commun.* **2003**, 642; i) A. M. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, S. D. Jackson, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5240.
- [33] a) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667; b) J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228; c) G. Schmid, M. Harms, J. O. Malm, J. O. Bovin, J. van Ruitenbeck, H. W. Zandbergen, W. T. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2047; d) J. Huang, T. Jiang, H. Gao, Y. Chang, G. Zhao, W. Wu, *Chem. Commun.* **2003**, 1654; e) V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, S. Laera, N. Cioffi, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2929; f) V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, A. Detomaso, P. Illiade, *Organometallics* **2003**, *22*, 4193; g) M. Spiro, D. M. De Jesus, *Langmuir* **2000**, *16*, 2664; M. Spiro, D. M. De Jesus, *Langmuir* **2000**, *16*, 4896; G. Battistuzzi, S. Cacchi, G. Fabrizi, *Synlett* **2002**, 439; h) D. Zhao, Z. Fei, T. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15876; i) R. R. Deshmukh, R. Rajagopal, K. V. Srinivasan, *Chem. Commun.* **2001**, 1544; j) L. Xu, W. Chen, J. Xiao, *Organometallics* **2000**, *19*, 1123; k) C. W. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738; l) E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734; m) G. S. Fonseca, J. D. Scholten, J. Dupont, *Synlett* **2004**, 9, 1525.
- [34] a) H.-F. Lang, R. A. May, B. L. Iversen, B. D. Chandler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14832; b) H.-F. Lang, S. Maldonado, K. J. Stevenson, B. D. Chandler, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12949.
- [35] a) J. P. M. Niederer, A. B. J. Arnold, W. F. Hölderich, B. Tesche, M. Reetz, H. Bönemann, *Top. Catal.* **2002**, *18*, 265; b) S.-W. Kim, M. Kim, W. Y. Lee, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7642; c) K. H. Park, S. U. Son, Y. K. Chung, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4361; d) R. Abu-Reziq, D. Avnir, J. Blum, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *187*, 277; e) A. Horvath, A. Beck, Z. Koppány, A. Sarkany, L. Guzzi, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182*, 295; f) A.-M. Huang, Z.-F. Liu, C. Lai, J.-D. Hua, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 989; g) A. Molnar, A. Papp, K. Miklos, P. Forgo, *Chem. Commun.* **2003**, 2626; h) T. Sanji, Y. Ogawa, Y. Nakatsuka, M. Tanaka, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 980; i) O. Dominguez-Quintero, S. Martinez, Y. Henriquez, L. D'Ornelas, H. Krentzien, J. Osuna, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *197*, 185; j) I. Yuranov, P. Moeckli, E. Suvorova, P. Buffat, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *192*, 239; k) B. Corain, P. Guerriero, G. Schiavon, M. Zapparoli, M. Kralik, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *211*, 237; M. Kralik, V. Krtatky, P. Centomo, P. Guerriero, S. Lora, B. Corain, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *195*, 219; l) P. Canton, *Catal. Lett.* **2003**, *88*, 14; m) V. Johaneck, *Surf. Sci.* **2004**, *561*, L218; n) T. G. Galow, U. Dreshler, J. A. Hanson, V. M. Rotello, *Chem. Commun.* **2002**, 1076; o) R. B. Bedford, U. G. Singh, R. I. Walton, R. T. Williams, S. A. Davis, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 701.
- [36] a) H.-P. Kormann, G. Schmid, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1913; b) M. Yashima, L. K. L. Falk, A. E. C. Palmqvist, K. Holmberg, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *268*, 348; c) S. Schaueremann, J. Hoffmann, V. Johaneck, J. Hartmann, J. Libuda, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2532; d) M. Heemeier, A. F. Carlsson, M. Naschitzki, M. Schmal, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4073; e) V. Johaneck, M. Laurin, J. Hoffmann, S. Schaueremann, A. W. Grant, B. Kasemo, J. Libuda, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2004**, *561*, L218.
- [37] a) K. Ebitani, Y. Fujie, K. Kaneda, *Langmuir* **1999**, *15*, 190; b) K.-M. Choi, T. Akita, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 324; c) L. Guzzi, A. Beck, A. Horvath, Zs. Koppány, G. Stefler, K. Frey, I. Sajo, O. Geszti, D. Bazin, J. Lynch, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *204*, 545.
- [38] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10657.
- [39] a) T. Nishimura, N. Kakiuchi, M. Inoue, S. Uemura, *Chem. Commun.* **2000**, 124; b) N. Kakiuchi, Y. Maeda, T. Nishimura, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6220; c) Lit. [36c]; d) Lit. [36d]; e) B. M. Choudary, S. Mahdi, N. S. Chowdari, M. L. Kantam, B. Streedhar, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14127; f) A. Mastalir, Z. Kiraly, *J. Catal.* **2003**, *220*, 372; g) S. Bertarion, D. Scarano, A. Zecchina, V. Johaneck, J. Hoffmann, S. Schaueremann, J. Libuda, G. Rupprechter, H.-J. Freund, *J. Catal.* **2004**, *123*, 64; h) P. Pfeifer, K. Schubert, M. A. Liauw, G. Emig, *Appl. Catal. A* **2004**, *270*, 165.
- [40] G. Riahi, D. Guillemot, M. Polisset-Tfoin, A. A. Khodadadi, J. Fraissard, *Catal. Today* **2002**, *72*, 115; M. Mtelkar, C. V. Rode, R. V. Chaudhari, S. S. Joshi, A. M. Nalawade, *Appl. Catal. A* **2004**, *273*, 11.
- [41] a) N. Toshima, Y. Shiiraishi, T. Teranishi, M. Mitake, T. Tomimaga, H. Watanabe, W. Brijoux, H. Bönemann, G. Schmid, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 178; b) J. Huang, T. Jiang, H.-X. Gao, B.-X. Han, Z.-M. Liu, W.-Z. Wu, Y.-H. Chang, G.-Y. Zhao, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1421; *Angew. Chem. Int. Ed.*

- 2004, 43, 1397; c) M. T. Reetz, H. Schulenburg, M. Lopez, B. Spliethoff, B. Tesche, *Chimia* **2004**, 58, 896.
- [42] F. Caruso, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 11; F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, *Science* **1998**, 282, 1111; Y. Lin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1146.
- [43] a) M. Wagner, K. Köhler, L. Djakovitch, M. Muhler, *Top. Catal.* **1999**, 13, 319; b) K. Köhler, L. Djakovitch, M. Wagner, *Catal. Today* **2001**, 66, 105; c) L. Djakovitch, K. Köhler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5990; d) A. Nejjar, C. Pinel, L. Djakovitch, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 612; e) L. Djakovitch, M. Wagner, C. G. Hartung, M. Beller, K. Köhler, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 219, 121; f) S. Pröckl, W. Kleist, M. A. Gruber, K. Köhler, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1917; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1881; g) L. Djakovitch, P. Rollet, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1782; h) L. Djakovitch, P. Rollet, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1367; i) S. Chouzier, M. Gruber, L. Djakovitch, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 212, 43; j) J. Penzien, C. Haessner, A. Jentys, K. Köhler, T. E. Müller, J. A. Lercher, *J. Catal.* **2004**, 121, 302.
- [44] a) P. W. Albers, J. G. E. Krauter, D. K. Ross, R. G. Heidenreich, K. Köhler, S. F. Parker, *Langmuir* **2004**, 20, 8254; b) P. Rylander, *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, **1979**; c) M. L. Toebes, J. A. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Mol. Catal. A* **2001**, 173, 75; d) C. R. Le Blond, A. T. Andrews, Y. Sun, J. R. Sowa, Jr., *Org. Lett.* **2001**, 3, 1555; e) E. B. Mobufu, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Green Chem.* **2001**, 3, 23; f) R. G. Heidenreich, J. G. E. Krauter, J. Pietsch, K. Köhler, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 182–183, 499; K. Köhler, R. G. Heidenreich, J. G. E. Krauter, J. Pietsch, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 622; g) F. Zhao, K. Kurakami, M. Shirai, M. Arai, *J. Catal.* **2000**, 194, 479; h) siehe z. B.: B. Coq, F. Figueras, P. Geneste, C. Moreau, P. Moreau, M. Warawdekar, *J. Mol. Catal.* **1993**, 78, 211; i) V. A. Yakovlev, V. V. Tersikh, V. I. Simagina, V. A. Likholobov, *J. Mol. Catal. A* **2000**, 153, 231; j) P. Styring, C. Grindon, C. M. Fisher, *Catal. Lett.* **2001**, 77, 219; k) B. H. Lipshutz, S. Tasler, W. Chrisman, B. Spliethoff, B. Tesche, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1177; l) B. H. Lipshutz, J. A. Sclafani, P. A. Blomgren, *Tetrahedron* **2000**, 56, 2139; m) B. H. Lipshutz, P. A. Blomgren, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5819; n) B. H. Lipshutz, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 313; o) B. H. Lipshutz, H. Ueda, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4666; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4492; p) F. Zaera, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 129; K. Anderson, S. C. Fernandez, C. Hardacre, P. C. Marr, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 73; q) A. Corma, H. Garcia, A. Leyva, *J. Mol. Catal. A* **2005**, 230, 97.
- [45] a) Neuere Berichte zur CO-Oxidation durch O<sub>2</sub> mit katalytischen Au-NPs auf Oxidträgern, einschließlich mechanistischer Betrachtungen: Lit. [9e, 11j, 50b] sowie G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, 41, 319; G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bull.* **2000**, 33, 41; b) A. Wolf, F. Schüth, *Appl. Catal. A* **2002**, 226, 1; c) W. T. Wallace, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7499; d) N. Lopez, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11 262; e) S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerk, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, *Catal. Today* **2002**, 72, 63; A. Zwiñnenburg, M. Saleh, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Catal. Today* **2002**, 72, 59; M. Daté, Y. Ichihashi, T. Yamashita, A. Chiorini, F. Boccuzzi, M. Haruta, *Catal. Today* **2002**, 72, 89; T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Haruta, *Surf. Interface Anal.* **2001**, 31, 73; C.-M. Yang, M. Kalwei, F. Schüth, K.-J. Chao, *Appl. Catal. A* **2003**, 254, 289; K. Mallick, M. S. Scurrall, S. Mike, *Appl. Catal. A* **2003**, 253, 527; R. B. Cuenya, S.-H. Baeck, T. F. Jaramillo, E. W. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12928; L. Gucci, A. Beck, A. Horvath, Zs. Koppány, G. Stefler, K. Frey, I. Sajo, O. Geszti, D. Bazin, J. Lynch, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 204, 545; L. Fan, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uemarsu, *Appl. Catal. A* **2003**, 246, 87; T. F. Jaramillo, S.-H. Baeck, B. R. Cuenya, E. W. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7148; H. Araki, A. Fukuoaka, Y. Sakamoto, S. Inagaki, N. Sugimoto, Y. Fukushima, M. Ichikawa, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 199, 95; M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 199, 73; H. Hakkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, U. Landman, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1297; L. Gucci, G. Petoe, A. Beck, K. Frey, O. Geszti, G. Molnar, C. Daroczi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4332; L. Gucci, P. Gabor, A. Beck, K. Frey, O. Geszti, G. Molnar, C. Daroczi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4332; S. Carretin, P. Conception, A. Corma, J. M. Lopez Nieto, V. F. Puentes, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2538; J.-H. Liu, Y.-S. Chi, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, B.-Z. Wan, *Catal. Today* **2004**, 93, 141; S.-H. Wu, X.-C. Zheng, S.-R. Wang, D.-Z. Han, W.-P. Huang, S.-M. Zhang, *Catal. Lett.* **2004**, 97, 17; J. Chou, N. R. Franklin, S.-H. Baeck, T. F. Jaramillo, E. W. McFarland, *Catal. Lett.* **2004**, 95, 107; S. H. Overbury, L. Ortiz-Soto, H. Zhu, B. Lee, M. D. Amiridis, S. Dai, *Catal. Lett.* **2004**, 95, 99; L. Gucci, G. Petoe, A. Beck, Z. Paszti, *Top. Catal.* **2004**, 29, 129; S.-H. Wu, X.-C. Zheng, S.-R. Wang, D.-Z. Han, W.-P. Huang, S.-M. Zhang, *Catal. Lett.* **2004**, 96, 49; L. M. Molina, B. Hammer, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 155424; B. Schumacher, Y. Denkwitz, V. Plzak, M. Kinne, R. J. Behm, *J. Catal.* **2004**, 124, 449; M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 116, 2129; D. A. Bulushev, I. Yuranov, E. I. Suvurova, P. A. Buffat, L. Kiwi-Minsker, *J. Catal.* **2004**, 124, 8; P. Konova, A. Naydenov, Cv. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 213, 235; R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C. R. Henry, C. Louis, *J. Catal.* **2004**, 122, 357; K. Mallick, M. J. Witcomb, M. S. Scurrall, *Appl. Catal. A* **2004**, 259, 163; S. Y. Lai, H. Zhang, C. F. Ng, *Catal. Lett.* **2004**, 92, 107; S. Arrii, F. Morfin, A. Renouprez, J. L. Rousset, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1199; Y. Gong, Z. Hou, H. Xin, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 17796; L. Fu, N. Q. Wu, J. H. Yang, F. Qu, D. L. Johnson, M. C. Kung, H. H. Kung, V. P. Dravid, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 3704; M. Date, M. Haruta, *Shokubai* **2005**, 47, 8; M. Lomello-Tafin, A. A. Chao, F. Morfin, V. Caps, J.-L. Rousset, *Chem. Commun.* **2005**, 388; G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2005**, 100, 55.
- [46] a) M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, *Catal. Lett.* **1998**, 51, 53; M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, *Catal. Today* **2002**, 74, 265; b) C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Catal.* **2003**, 213, 86; c) S. Biella, M. Rossi, *Chem. Commun.* **2003**, 378; S. Biella, G. L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati, M. Rossi, *Catal. Today* **2002**, 72, 43; d) C. Milone, R. Ingoglia, G. Neri, A. Pistone, S. Galvagno, *Appl. Catal. A* **2001**, 211, 251; C. Milone, M. L. Tropeano, G. Gulino, G. Neri, R. Ingoglia, S. Galvano, *Chem. Commun.* **2002**, 868; e) F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Collucia, G. Martra, *Catal. Today* **2000**, 61, 165; f) P. Landon, P. J. Collier, A. J. Papworth, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2002**, 2058; g) F. Shi, Y. Deng, *J. Catal.* **2002**, 211, 548; S.-W. Kim, S. U. Son, S. S. Lee, T. Hyeon, Y. K. Chung, *Chem. Commun.* **2001**, 2212; h) C. W. Corti, R. J. Holliday, D. T. Thompson, *Gold Bull.* **2002**, 35, 11; i) C. Mohr, T. Akita, M. Aruta, *Catal. Today* **2003**, 213, 86; j) S. U. Son, S. I. Lee, Y. K. Chung, S.-W. Kim, T. Hyeon, *Org. Lett.* **2002**, 4, 2973; k) S. U. Son, K. H. Park, Y. K. Chung, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3787; l) S. U. Son, K. H. Park, Y. K. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6838; m) M. Tominaga, T. Shimazoe, N. Toshihiro, M. Nagashima, I. Tanigushi, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 202; n) G. Lue, D. Ji, G. Qian, Y. Qi, X. Wang, J. Suo, *Appl. Catal. A* **2005**, 280, 175; o) K. Zhu, J. Hu, R. Richards, *Catal. Lett.* **2005**, 100, 195; p) G. Lü, D. Ji, G. Qian, Y. Qi, X. Wang, J. Suo, *Appl. Catal. A* **2005**, 280, 175.
- [47] M. M. Maye, J. Luo, Y. Lin, M. H. Engelhard, H. Mark, M. Hepel, C.-J. Zhong, *Langmuir* **2003**, 19, 125, zit. Lit.; C. Roth, I. Hussain, M. Bayati, R. J. Nichols, D. J. Schiffrin, *Chem. Commun.* **2004**, 1532; H. Tang, J. H. Chen, M. Y. Wang, L. H. Nie, Y. F. Kuang, S. Z. Yao, *Appl. Catal. A* **2004**, 275, 43; eine neuere Übersicht findet sich unter Lit. [8a]; Umsetzungen mit



- trägerfixierten Pt-NPs und Pt-Ru-NPs: Z. Liu, X. Y. Ling, X. Su, J. Y. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8234; J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, V. Montiel, A. Aldaz, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 5079; X. Zhang, F. Zhang, K.-Y. Chan, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 5845; Z. He, J. Chen, D. Liu, H. Zhou, Y. Kuang, *Diamond Relat. Mater.* **2004**, *13*, 1764; E. V. Spinace, A. O. Neto, M. Linardi, *J. Power Sources* **2004**, *129*, 121; K. Zhu, J. Hu, R. Richards, *Catal. Lett.* **2005**, *100*, 195; G. M. Veith, A. R. Lupini, S. J. Pennycook, G. W. Ownby, N. J. Dudney, *J. Catal.* **2005**, *231*, 151; S.-H. Baeck, T. F. Jaramillo, A. Kleiman, E. W. McFarland, *Measur. Sci. Technol.* **2005**, *16*, 54; C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G. A. Botton, B. R. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8028.
- [48] a) G. Schmid, H. West, H. Mehles, A. Lehnert, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 891; b) A. M. Caporusso, L. A. Aronica, E. Schiavi, G. Martra, G. Vitulli, P. Salvadori, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1063.
- [49] C. Larpent, F. Brisse-Le Menn, H. Patin, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 361; C. Larpent, F. Brisse-Le Menn, H. Patin, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, L35; C. Larpent, E. Bernard, F. Brisse-Le Menn, H. Patin, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 277; F. Launay, H. Patin, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 247; F. Launay, A. Roucoux, H. Patin, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1353; siehe auch Lit. [10].
- [50] a) Y. Shiraishi, N. Toshima, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *141*, 187; Y. Shiraishi, N. Toshima, *Colloids Surf. A* **2000**, *169*, 59; b) M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, *14*; M. Haruta, *Sci. Technol. Catal.* **2002**, *31*; c) H. Tang, J. H. Chen, M. Y. Wang, L. H. Nie, Y. F. Kuang, S. Z. Yao, *Appl. Catal. A* **2004**, *275*, 43; A. K. Sinha, S. Seelan, M. Okumura, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3956.
- [51] H. Bönemann, W. Brijoux, A. Schulze Tilling, K. Siepen, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 217; H. Bönemann, W. Brijoux, A. Schulze Tilling, T. Shilling, B. Tesche, K. Seevogel, R. Franke, J. Hormes, G. Köhl, J. Pollmann, J. Rothe, W. Vogel, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 95.
- [52] Q. Wang, H. Liu, M. Han, X. Li, D. Jiang, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *118*, 145.
- [53] M. Beller, H. Fischer, K. Köhlein, C.-P. Reisinger, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 257.
- [54] M. T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499.
- [55] M. T. Reetz, R. Breinbauer, P. Wedemann, P. Binger, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1233.
- [56] M. T. Reetz, S. A. Quaiser, C. Merk, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 741.
- [57] K. Manabe, Y. Mori, T. Wakabayashi, S. Nagayama, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7202.
- [58] A. B. R. Mayer, J. E. Mark, R. E. Morris, *Polym. J.* **1997**, *275*, 333; A. Borsla, A. M. Wilhelm, H. Delmas, *Catal. Today* **2001**, *66*, 389.
- [59] a) W. Liu, H. Liu, X. An, X. Ma, Z. Liu, L. Quiang, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *147*, 73, zit. Lit.; b) W. Yu, H. Liu, M. Liu, Z. Liu, *React. Funct. Polym.* **2000**, *44*, 21; c) X. Yang, Z. Deng, H. Liu, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *144*, 123.
- [60] N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, *Langmuir* **2001**, *17*, 1800.
- [61] H. Hirai, N. Yakura, Y. Seta, S. Hodoshima, *React. Funct. Polym.* **1998**, *37*, 121.
- [62] G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann, S. Peschel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 589.
- [63] H. Bönemann, G. A. Braun, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2120; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1992.
- [64] P. Drogna-Landré, M. Lemaire, D. Richard, P. Gallezot, *J. Mol. Catal.* **1993**, *78*, 257; P. Drogna-Landré, D. Richard, M. Draye, P. Gallezot, M. Lemaire, *J. Catal.* **1994**, *147*, 214.
- [65] W. D. Harman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1953.
- [66] Y. Lin, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4891; J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *198*, 317; J. A. Widegren, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1558.
- [67] a) H. Yang, H. Gao, R. Angelici, *Organometallics* **2000**, *19*, 622; b) J.-L. Pellegatta, C. Blancy, V. Collière, R. Choukroun, B. Chaudret, P. Cheng, K. Philippot, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *178*, 55.
- [68] J. Blum, I. Amer, A. Zoran, Y. Sasson, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4139; J. Foise, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *Mater. Res. Bull.* **1985**, *20*, 147.
- [69] „Two-Phase Hydrogenation Method and Colloidal Catalysts for the Preparation of Cyclohexanes from Benzenes“: R. W. Albach, M. Jautelat (A.G. Bayer), Ger. Offen. DE 19807995 A1, **1999**, Deutschland.
- [70] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Commun.* **1999**, 535; J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 618; J. Schulz, S. Levigne, A. Roucoux, H. Patin, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 266; A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 222; V. Mévellec, A. Roucoux, E. Ramirez, K. Philippot, B. Chaudret, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 72.
- [71] T. Jeffery, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113.
- [72] S. Klingelhöfer, W. Heitz, A. Greiner, S. Oestreich, S. Förster, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10116; J. Walter, J. Heiermann, G. Dyker, S. Hara, H. Shioyama, *J. Catal.* **2000**, *189*, 449; F. Zhao, B. M. Bhanage, M. Shirai, M. Arai, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 843; B. M. Choudary, N. S. Chowdari, K. Jyoti, N. S. Kumar, M. L. Kantam, *Chem. Commun.* **2002**, 586; J. Le Bars, U. Sprech, J. S. Bradley, D. G. Blackmond, *Langmuir* **1999**, *15*, 7621; M. Moreno-Manas, R. Pleixats, S. Villaroya, *Organometallics* **2001**, *20*, 4524.
- [73] Übersichten zur Heck-Reaktion: siehe Lit. [31c,n] und a) S. Bräse, A. de Meijere in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 99; b) N. J. Whitcombe, K. K. Hii, S. E. Gibson, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7449; c) B. M. Bhanage, M. Arai, *Catal. Rev.* **2001**, *43*, 315; d) A. F. Little, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176; e) M. Larhed, A. Hallberg in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Bd. 1* (Hrsg.: E.-i. Negishi), Wiley, Hoboken, **2002**, S. 1133; f) W. Hieringer in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Bd. 2*, 2. Aufl. (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 721; g) B. M. Bhanage, S.-i. Fujita, M. Arai, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 211; h) M. Shibasaki, E. M. Vogl, T. Oshima in *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Vol. Suppl. 2004* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Heidelberg, **2004**, S. 73.
- [74] a) Eine neuere Übersicht zur Suzuki-Reaktion: A. Suzuki in *Modern Arene Chemistry* (Hrsg.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 53; b) eine neuere Übersicht zur Aminierung von Arylhalogeniden und Sulfonaten: J. F. Hartwig in *Modern Arene Chemistry* (Hrsg.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 107.
- [75] F. Bertoux, E. Monflier, Y. Castanet, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *143*, 23.
- [76] M. T. Thathagar, J. Beckers, G. Rothenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11858.
- [77] L. Djakovitch, M. Wagner, K. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 225; B. H. Lipshutz, H. Ueda, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4666; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4492.
- [78] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1905; K. Chen, Z. Zhang, Z. Cui, D. Yang, *Gaofenzi Xuebao* **2000**, *180* [*Chem. Abstr.* **2000**, *133*, 159490].
- [79] S. Scire, S. Minico, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, *Appl. Catal. B* **2003**, *40*, 43.
- [80] C. T. Campbell, *Science* **2004**, *306*, 234.
- [81] a) H. Berndt, A. Martin, I. Pitsch, U. Prusse, K.-D. Vorlop, *Catal. Today* **2004**, *91*, 191; S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, G. A. Attard, G. J. Hutchings, *Top. Catal.* **2004**, *27*, 131; b) S. Biella, F. Porta, L. Prati, M. Rossi, *Catal. Lett.* **2003**, *90*, 23.

- [82] A. Venugopal, M. S. Scurrel, *Appl. Catal. A* **2004**, 258, 241.
- [83] a) R. L. Augustine, S. T. O'Leary, *J. Mol. Catal. A* **1995**, 277, 95; b) J. Le Bars, U. Specht, J. S. Bradley, D. G. Blackmond, *Langmuir* **1999**, 15, 7621; c) B. M. Choudary, S. Madhi, N. S. Chowdari, M. L. Kantam, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14127.
- [84] K. Kaneda, M. Higushi, T. Himanaka, *J. Mol. Catal. A* **2001**, 63, L33.
- [85] M. Julia, M. Duteil, C. Grard, E. Kunz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 2791; M. Julia, M. Duteil, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 2791.
- [86] a) F. Zhao, B. M. Bhanage, M. Shirai, M. Arai, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 843; b) F. Zhao, M. Shirai, Y. Ikushima, M. Arai, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 180, 211; c) F. Zhao, M. Arai, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, 81, 281; d) A. Eisenstadt in *Catalysis of Organic Reactions, Bd. 1* (Hrsg.: F. E. Herkes), Marcel Dekker, Basel, **1998**, S. 415.
- [87] a) M. Dams, L. Drijkoningen, B. Pauwels, G. Van Tendeloo, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *J. Catal.* **2002**, 209, 225; b) J. Evans, L. O'Neill, V. L. Kambhampati, G. Rayner, S. Turin, A. Genge, A. J. Dent, T. Neisius, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2207; c) S. Carrettin, J. Guzman, A. Corma, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2242; d) J. Gurman, S. Carretin, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3286.
- [88] Bei der homogenen Pd-Katalyse in Gegenwart anionischer Liganden wurde eine anionische, katalytisch aktive Pd<sup>0</sup>-Spezies als Zwischenstufe vorgeschlagen: C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 314, zit. Lit.
- [89] a) C. E. Tucker, J. G. de Vries, *Top. Catal.* **2002**, 19, 111; b) M. Beller, A. Zapf in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Bd. 1* (Hrsg.: E.-i. Negishi), Wiley, Hoboken, **2002**, S. 1209.
- [90] P. Baumeister, W. Meyer, K. Oertle, G. Seifert, H. Seifert, H. Steiner, *Chimia* **1997**, 51, 144.
- [91] J. McChesney, *Spec. Chem.* **1999**, 6, 98.
- [92] I. Shinkai, A. O. King, R. D. Larsen, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1551.