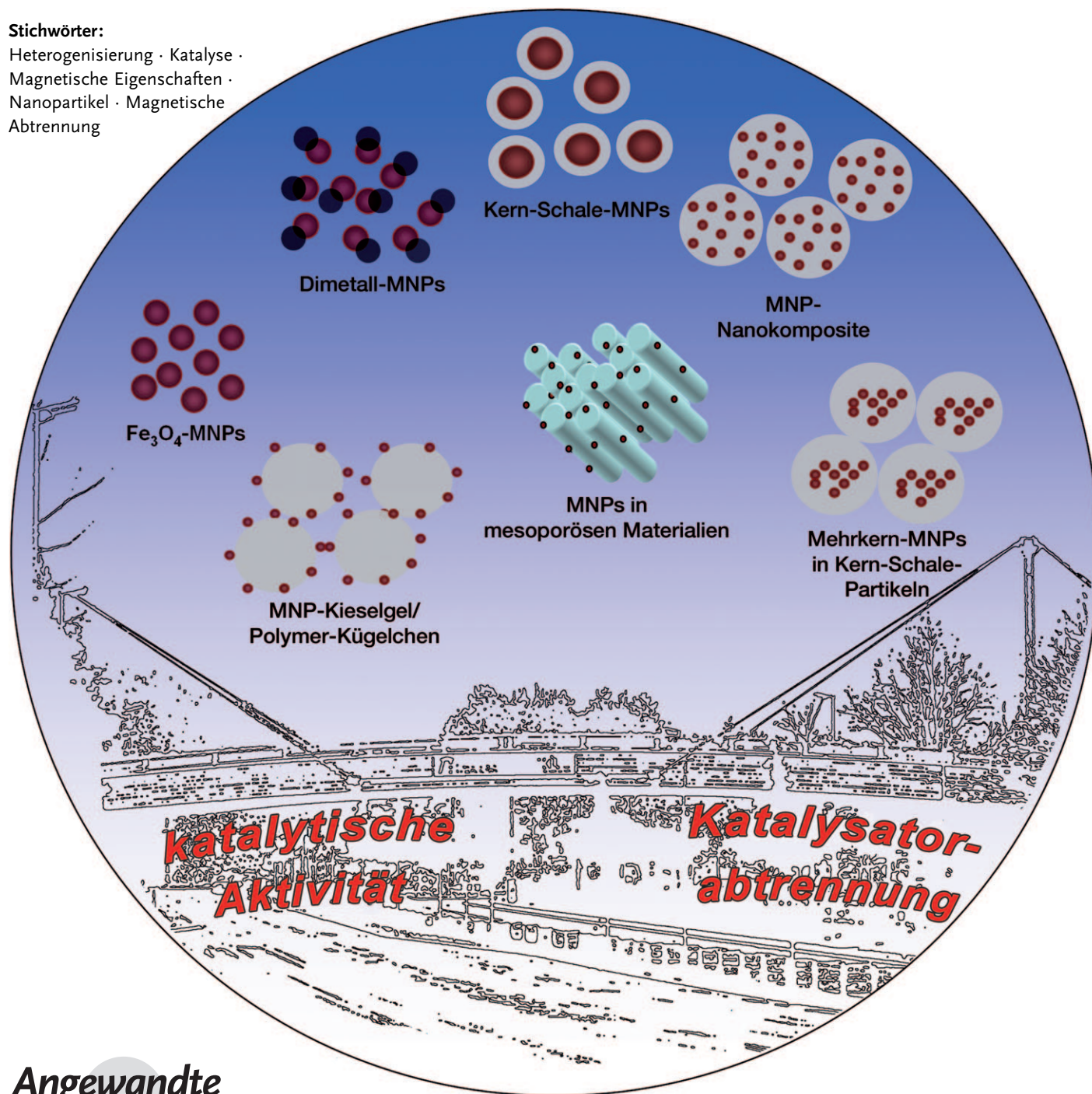


# Magnetisch abtrennbare Nanokatalysatoren: Brücken zwischen homogener und heterogener Katalyse

*Sankaranarayanapillai Shylesh,\* Volker Schünemann und Werner R. Thiel\**

**Stichwörter:**

Heterogenisierung · Katalyse ·  
Magnetische Eigenschaften ·  
Nanopartikel · Magnetische  
Abtrennung



**Abtrennung und Wiederverwertung wertvoller Katalysatoren im Anschluss an eine katalytische Reaktion sind wichtige Faktoren für eine nachhaltige Prozessführung. Ziel dieses Aufsatzes ist es, die Fortschritte bei der Herstellung magnetischer Nanopartikel und Nanokomposite sowie deren Anwendungen in der Katalyse zu beleuchten. Die gezielte Funktionalisierung der Oberfläche nanoskaliger magnetischer Materialien eröffnet eine elegante Möglichkeit, um Brücken zwischen homogener und heterogener Katalyse zu bauen. Durch den Einbau magnetischer Nanopartikel in unterschiedliche feste Matrices können bekannte Routen der Katalysatorheterogenisierung mit Techniken der magnetischen Abtrennung kombiniert werden.**

## 1. Einführung

Die Nanochemie ist ein exponentiell wachsendes Forschungsgebiet, das sich mit der Synthese und Anwendung von Nanopartikeln unterschiedlicher Größe und Form beschäftigt.<sup>[1]</sup> Nanopartikel verhalten sich anders als identische Materialien mit größeren Partikeldurchmessern und zeigen eine Reihe einzigartiger Eigenschaften. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Fluoreszenz verschiedener Halbleiternanokristalle (Quantenpunkte, quantum dots, QDs), die in Abhängigkeit von der Partikelgröße nahezu den gesamten Bereich des sichtbaren Spektrums abdecken kann.<sup>[2]</sup> Verringert man den Partikeldurchmesser kontinuierlich, wird ein immer größerer Anteil der Atome an der Materialoberfläche lokalisiert, was den Einfluss von Oberflächeneffekten auf die Materialeigenschaften deutlich erhöht. So konnte sowohl experimentell als auch theoretisch belegt werden, dass die Elektronenbeweglichkeit in kristallinen Metallpartikeln mit abnehmender Partikelgröße eingeschränkt wird. Gleichzeitig zeigen sich Quanteneffekte in den Bandstrukturen der Kristalle, und die Bandlücke wird größer.<sup>[3]</sup> Wie von El-Sayed beschrieben, lassen sich also neuartige, größenabhängige Eigenschaften erwarten, die weder mit den Eigenschaften des entsprechenden makroskaligen Feststoffs noch mit denen einzelner Atome oder Moleküle, die den Festkörper aufbauen, kongruent sind. Dies macht die Nanochemie zu einem hoch interdisziplinären Gebiet, das von den Materialwissenschaften bis hin zur Biomedizin reicht.<sup>[4]</sup>

Kolloidale metallische Nanopartikel werden häufig bei katalytischen Umsetzungen eingesetzt. Sie markieren die Grenze zwischen homogener und heterogener Katalyse – häufig werden derartige Systeme als „Quasi-Homogen-“ (oder lösliche Heterogen-)Katalysatoren bezeichnet.<sup>[5–11]</sup> In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Verfahren zur Herstellung derartiger Kolloide erarbeitet, die im Wesentlichen auf Reduktionen mit molekularem Wasserstoff,<sup>[12]</sup> Alkoholen<sup>[13]</sup> oder  $\text{NaBH}_4$ <sup>[14]</sup> beruhen. Da Nanopartikel einen hohen Anteil an Oberflächenzentren aufweisen, müssen sie in der Regel stabilisiert werden, wofür man Polymere,<sup>[15]</sup> oberflächenaktive Substanzen,<sup>[16]</sup> Dendrimere,<sup>[17]</sup> ionische Flüssigkeiten<sup>[18]</sup> usw. einsetzt. Anwendungen in der Katalyse liegen auf der Hand, da sich derartige Systeme durch hohe

## Aus dem Inhalt

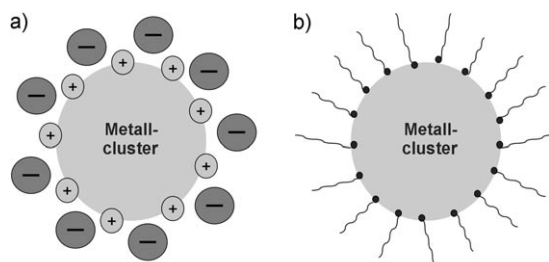
1. Einführung	3505
2. Heterogenisierung von Homogenkatalysatoren: warum mit magnetischen Nanopartikeln?	3506
3. Synthese superparamagnetischer Nanopartikel	3508
4. Stabilisierung und Oberflächenmodifizierung von MNPs	3509
5. Charakterisierung superparamagnetischer Nanopartikel/Nanokomposite	3511
6. Anwendungen in der Katalyse	3514
7. Zusammenfassung und Ausblick	3531

spezifische Oberflächen sowie hohe Konzentrationen niedrig koordinierter Spezies und Oberflächenfehlstellen auszeichnen und daher ideale Voraussetzungen für hohe katalytische Aktivitäten bieten.<sup>[19]</sup> Außer dieser einleuchtenden Beziehung zwischen Partikelgröße und katalytischer Aktivität spielt jedoch auch die Morphologie der Partikel eine Rolle in der Katalyse.<sup>[20]</sup> So ist bekannt, dass die hexagonale Pt(111)-Oberfläche bei Aromatisierungsreaktionen etwa 3–7-mal aktiver ist als die kubische Pt(100)-Oberfläche.<sup>[21]</sup> Die Kontrolle der Partikelmorphologie ermöglicht es somit, die Aktivität und Selektivität eines festen Katalysators zu beeinflussen.<sup>[22]</sup>

Sowohl die Partikelgröße<sup>[23]</sup> als auch der Reifungsprozess<sup>[24]</sup> hängen von der Reaktionszeit, der Temperatur und der Reaktantkonzentration ab. Des Weiteren neigen ungeschützte Nanopartikel bei katalytischen Umsetzungen zur Koagulation.<sup>[25]</sup> Um also stabile Nanopartikel herzustellen und ihre hohe katalytische Aktivität zu bewahren, ist es unumgänglich, das Partikelwachstum an einem bestimmten Punkt zu stoppen und die Oberfläche zu stabilisieren. Hierfür eignet sich der Einsatz oberflächenaktiver Substanzen, aber auch der Einbau der Partikel in andere Feststoffe mit hoher spezifischer Oberfläche.<sup>[23,26,27]</sup> Oberflächenaktive Verbindungen sind häufig Polymere oder langkettige Alkyltenside

[\*] Dr. S. Shylesh, Prof. W. R. Thiel  
 Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern  
 Erwin-Schrödinger-Straße 52, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)  
 Fax: (+49) 631-205-4647  
 E-Mail: thiel@chemie.uni-kl.de  
 Prof. V. Schünemann  
 Fachbereich Physik, Technische Universität Kaiserslautern  
 Erwin-Schrödinger-Straße 56, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)

mit polaren Kopfgruppen, die über kovalente oder elektrostatische Wechselwirkungen an die Oberfläche binden. Die Stabilisierung selbst wird mit elektrostatischen und/oder sterischen Effekten erklärt (Abbildung 1). Über die Anwendung



**Abbildung 1.** Methoden zur Stabilisierung von Nanopartikeln: a) elektrostatische und b) sterische Stabilisierung.

derartiger Nanopartikel in der Katalyse wurde vielfach berichtet, so z. B. für die katalytische Reduktion von Nitrobenzol.<sup>[28]</sup> Au-Nanopartikel katalysieren die Hydrierung von Olefinen und die Oxidation von CO bei niedrigen Temperaturen,<sup>[29]</sup> Pd-Nanopartikel katalysieren C-C-Kupplungen<sup>[30]</sup> und die Hydrosilylierung von Olefinen.<sup>[31]</sup>

Alternativ wurden Nanopartikel auf anorganischen Trägermaterialien immobilisiert, um ihre Stabilität und Rezyklierbarkeit zu verbessern.<sup>[23,32]</sup> Darüber hinaus können mithilfe poröser Materialien das Partikelwachstum über den Porendurchmesser gesteuert sowie die Dispersion und die Konzentration der aktiven Spezies in der Wirtmatrix erhöht werden.<sup>[33]</sup> Über Fortschritte in der Entwicklung neuer Trägermaterialien für die Heterogenisierung von Homogenkatalysatoren wurde mehrfach berichtet.<sup>[34]</sup>

Im Mittelpunkt des vorliegenden Aufsatzes steht die Anwendung magnetischer Nanopartikel (MNPs) als Katalysatoren oder als Katalysatorträgermaterialien. Die Vorteile dieser Systeme gegenüber konventionellen, nichtmagnetischen porösen Feststoffen werden zusammengefasst. Einführend möchten wir jedoch kurz auf Methoden zur Synthese, Stabilisierung und Charakterisierung von MNPs eingehen.

## 2. Heterogenisierung von Homogenkatalysatoren: warum mit magnetischen Nanopartikeln?

In der Vergangenheit lag das Hauptaugenmerk auf dem Gebiet der homogenen Katalyse darin, die Aktivität und Selektivität von Katalysatoren zu verbessern. Die Wiedergewinnung der Katalysatoren wurde dagegen nicht intensiv untersucht. Im Zusammenhang mit Überlegungen zur Nachhaltigkeit katalytischer Reaktionen wird die Abtrennung und Wiederverwertung von Katalysatoren jedoch zu einem wichtigen Faktor.<sup>[35,36]</sup> Homogenkatalysatoren haben den Vorteil, dass sie auf molekularer Ebene definiert und im gegebenen Reaktionsmedium löslich sind. Solche Single-Site-Katalysatoren sind für die Substrate gut zugänglich und zeichnen sich deshalb häufig durch hohe katalytische Aktivität und Selektivität auch unter milden Reaktionsbedingungen aus. Ihre Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch ist allerdings oft nur durch teure und komplizierte Reinigungsschritte möglich.<sup>[36]</sup> Zudem enthalten Homogenkatalysatoren in der Regel teure Edelmetalle und/oder Liganden, sodass trotz der intrinsischen Vorteile der homogenen Katalyse weniger als 20 % der industriell relevanten Verfahren homogen durchgeführt werden.<sup>[37]</sup> Heterogenkatalysatoren wiederum haben häufig mehrere unterschiedliche aktive Zentren, die spektroskopisch nur schwierig differenzierbar sind und darüber hinaus zu einem Verlust an Selektivität führen.<sup>[38]</sup>

Die Wiederverwertung von Homogenkatalysatoren ist deshalb ein wesentliches Ziel für eine nachhaltige Feinchemikalienproduktion. Sie ist besonders wichtig bei enantioselektiven Umsetzungen, bei denen die Kosten der aufwändig synthetisierten Liganden häufig die des eingesetzten Edelmetalls übersteigen.<sup>[39]</sup> Die Wiederverwertung von Katalysatoren kann sowohl unter Flüssig-flüssig- als auch unter Fest-flüssig-Bedingungen realisiert werden. Flüssig-flüssig-Techniken beruhen auf der unterschiedlichen Löslichkeit von Katalysatoren und Produkten in mindestens zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln. Dies ermöglicht die Abtrennung des Katalysators durch einfache Phasentrennung. Allerdings sind derartige Prozesse durch die Löslichkeit der Reaktanten im Katalysatormedium (in der Regel Wasser) und den Massentransfer über die Phasengrenzfläche limitiert. Wegen der hohen Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen Wasser und unpolaren organischen



Sankaranarayananpillai Shylesh wurde 1978 in Kerala (Indien) geboren und begann mit dem Studium der Chemie an der University of Kerala, das er 1998 mit dem BSc-Titel abschloss. Zum Masterstudium in Polymerchemie (MSc: 2000) wechselte er an die University of Calicut (Kerala) und für den MPhil in Chemie an die Cochin University of Science and Technology (CUSAT; Kerala). 2006 promovierte er am National Chemical Laboratory (NCL; Pune, Indien) bei A. P. Singh. Seit 2008 ist er Forschungstipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung in der Gruppe von W. R. Thiel an der TU Kaiserslautern.



Volker Schünemann wurde 1963 in Lübeck geboren. Nach dem Studium der Physik an der Universität Hamburg promovierte er 1993 bei A. X. Trautwein an der Medizinischen Universität zu Lübeck. Nach einem Auslandsaufenthalt an der Northwestern University (Evanston, USA) bei W. M. H. Sachtler kehrte er in die Trautwein-Gruppe zurück. Seit 2004 ist er Professor für Biophysik und Medizinische Physik an der TU Kaiserslautern. Seine Interessen gelten der Rolle von Eisen in der Biologie, in der bioanorganischen Chemie, in Nanopartikeln und in Spinübergangskomplexen. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Mößbauer-Spektroskopie.



Lösungsmitteln ist die spezifische Grenzfläche klein, was die Gesamtaktivität des Systems verringert.<sup>[40]</sup> Fest-flüssig-Techniken beruhen auf der Immobilisierung katalytisch aktiver Metallpartikel oder Verbindungen auf der Oberfläche von Trägermaterialien (in der Regel organische Polymere/Harze oder anorganische Oxide). Bei festen Partikeln, die in einer Flüssigkeit suspendiert vorliegen, ist die Transfargeschwindigkeit der Reaktanten bezogen auf die Masse des Feststoffs umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser. Deshalb erhöhen sich die Aktivität und häufig auch die Selektivität eines suspendierten Katalysators mit abnehmender Partikelgröße.<sup>[41]</sup> An dieser Stelle sollte darauf hingewiesen werden, dass die Dispergierbarkeit üblicher Heterogenkatalysatoren in Flüssigkeiten meist gering ist und eine Dispergierung nur durch intensives Rühren gelingt, was zusätzliche Kosten verursacht.

Eine Möglichkeit zur Vermeidung dieser Nachteile besteht darin, die Partikelgröße so klein wie möglich zu halten.<sup>[23,42]</sup> So wurde in den letzten Jahren eine Reihe von nanoskaligen Trägermaterialien als effiziente Alternativen für die Immobilisierung von Homogenkatalysatoren oder als Katalysatoren selbst beschrieben.<sup>[6,32,43]</sup> Wegen der hohen spezifischen Oberfläche nichtporöser Nanopartikel ist eine hohe Beladung mit katalytisch aktiven Zentren gegeben. Dadurch limitiert die Porendiffusion nicht die Kinetik der Katalyse. So haben z.B. sphärische Nanopartikel mit einem Durchmesser von ca. 10 nm berechnete Oberflächen von  $600 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$ , durchaus vergleichbar mit den Oberflächen vieler poröser Trägermaterialien, die für die Immobilisierung von Homogenkatalysatoren verwendet werden.<sup>[44]</sup> Die Untersuchung derartiger kleiner Partikel kann auch dazu beitragen, die Wechselbeziehungen zwischen homogener und heterogener Katalyse besser zu verstehen und eine Brücke zwischen den beiden traditionell getrennten Disziplinen zu schlagen. Im Unterschied zu konventionellen Partikeln mit Durchmessern im Mikrometerbereich sind Nanopartikel in Flüssigkeiten leicht dispergierbar und bilden stabile Suspensionen. Allerdings ergeben sich bei Partikeln, die kleiner als etwa 100 nm sind, Schwierigkeiten bei der Abtrennung durch Filtration. Diese Systeme können nur noch durch teures Ultrazentrifugieren vom Reaktionsprodukt getrennt werden. Hier eröffnet sich mit MNPs eine neue Chance durch die Anwendung von magnetischen Abtrenntechniken.



Werner R. Thiel wurde 1961 in München geboren, studierte Chemie an der TU München und promovierte dort 1990 bei W. A. Herrmann. Danach ging er als Postdoktorand mit einem Feodor-Lynen-Stipendium zu D. Astruc nach Bordeaux (Frankreich). Zurück in München nahm er nach der Habilitation (1997) im Jahr 2000 einen Ruf an die TU Chemnitz an und erhielt 2004 einen Ruf auf eine C4-Professur für Anorganische Chemie an die TU Kaiserslautern. Er befasst sich mit homogener und heterogener Katalyse, insbesondere mit Struktur-Wirkungs-Beziehungen bei katalytischen Reaktionen und Methoden zur Katalysatorimmobilisierung an anorganischen Trägermaterialien.

Spätestens hier lohnt es sich, näher auf die speziellen magnetischen Eigenschaften sehr kleinskaliger (10–20 nm) ferromagnetischer Materialien einzugehen: Sie sind häufig superparamagnetisch.<sup>[45]</sup> Magnetische Festkörper haben magnetische Domänen mit definierten magnetischen Untergittern, die durch die Domänengrenzen voneinander getrennt sind. Die magnetischen Momente dieser Domänen sind statistisch orientiert, solange der Festkörper nicht durch Anlegen eines externen Magnetfeldes magnetisiert wurde. Unterhalb einer kritischen Partikelgröße haben MNPs nur noch eine einzige magnetische Domäne, und das magnetische Moment entspricht der Summe aller uncompensierten Spins im Nanopartikel. Man nennt solche Partikel auch Eindomänenteilchen (single-domain particles). Durch thermische Anregung kann die Magnetisierung einer einzelnen Domäne zwischen den Achsen der leichtesten Magnetisierbarkeit relaxieren. Dieses Verhalten von Eindomänenpartikeln nennt man Superparamagnetismus. Im einfachsten Fall einer uniaxialen Relaxation, bei dem sich die Magnetisierung um einen Winkel von  $180^\circ$  ändert, ist die Relaxationsgeschwindigkeit  $\nu$  eines Eindomänenteilchens mit dem Volumen  $V$  bei einer Temperatur  $T$  durch die Néel-Gleichung gegeben [Gl. (1)].<sup>[46]</sup>

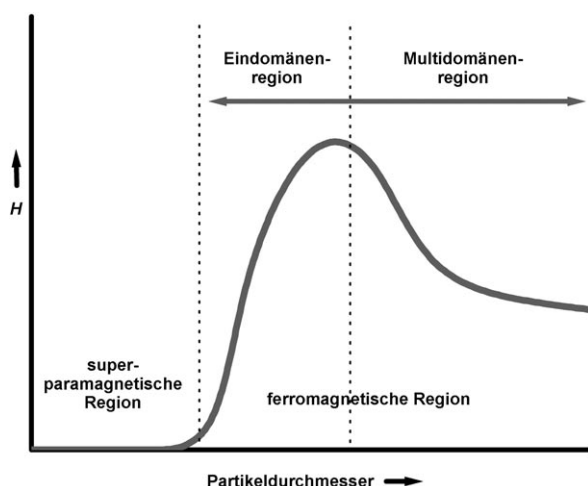
$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{KV}{k_B T}\right) \quad 1$$

Die Energiebarriere  $E = KV$  wird auch als Anisotropieenergie bezeichnet und beschreibt die Stärke des „Pinnings“ der Magnetisierung des Eindomänenteilchens in Richtung der Achse der leichtesten Magnetisierung;  $\nu_0$  ist ein Vorfaktor in der Größenordnung von  $10^9$  bis  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Jedes magnetische Material hat eine typische Anisotropiekonstante  $K$ . Bei Eindomänenteilchen kann  $K$  aufgrund von Oberflächen- und Formanisotropiebeiträgen um etwa eine Größenordnung höher sein als bei demselben makroskaligen Feststoff. Obwohl superparamagnetische Teilchen kein permanentes, sondern ein fluktuierendes magnetisches Moment  $\vec{\mu}$  aufweisen, wechselwirken sie mit einem externen magnetischen Feld  $\vec{B}$ . Es ist jedoch anzumerken, dass die resultierende Kraft  $\vec{F}_m$ , wie für paramagnetische Materialien auch, proportional zum magnetischen Feldgradienten ist, entsprechend der Gleichung (2).<sup>[47]</sup>

$$\vec{F}_m = \vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad 2$$

Steigt die Partikelgröße über einen kritischen Wert, dominiert Multidomänenmagnetismus, bei dem jede magnetische Domäne ihre eigene Ausrichtung aufweist, was zu einer Reduzierung der magnetischen Koerzitivität führt (Abbildung 2).<sup>[48]</sup> Wenn sich z.B. der Durchmesser von Cobalt-nanopartikeln von 4 auf 8 nm erhöht, steigt die magnetische Koerzitivität bei 5 K von 370 auf 1680 Oe. Eine weitere Vergrößerung des Partikeldurchmessers auf 13 nm verringert dagegen die Koerzitivität auf 250 Oe.<sup>[49]</sup> Fassen wir einige der interessanten Eigenschaften superparamagnetischer Teilchen zusammen:

- Superparamagnetische Teilchen wechselwirken über den externen magnetischen Feldgradienten.



**Abbildung 2.** Auftragung der magnetischen Koerzitivität gegen die Partikelgröße.<sup>[45]</sup>

- Das Feld, das man benötigt, um alle Momente der Partikel auszurichten, ist üblicherweise hoch; bei kleinen Feldern wird deshalb keine magnetische Sättigung erreicht.
- Wenn das Feld entfernt wird, ermöglicht die thermische Energie es den Spins, sich wieder statistisch auszurichten; es ist also kein externes Feld nötig, um das System komplett zu entmagnetisieren.<sup>[45]</sup>

Wegen des Interesses an diesen speziellen Eigenschaften wurden verschiedene Methoden erarbeitet, um superparamagnetische Nanopartikel mit definierter Größe und Form zugänglich zu machen. Solche Materialien finden z.B. Anwendung bei der Kontrastverstärkung in der Magnetresonanztomographie (MRI), in Systemen zur gezielten Wirkstoffabgabe, bei Trennverfahren in der Biotechnologie oder in der Katalyse.<sup>[26,50]</sup> Die speziellen Vorteile magnetischer Nanopartikel in der Katalyse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Partikel haben große spezifische Oberflächen.
- Die katalytisch aktiven Zentren können an der Oberfläche der Partikel angebunden werden; damit wird der limitierende Einfluss der Porendiffusion vermieden.
- Die Partikel sind exzellent dispergierbar; damit sind alle aktiven Zentren für die Substrate leicht zugänglich.
- Durch Anlegen eines externen magnetischen Feldes können die Partikel einfach und effizient (typischerweise > 99 %) abgetrennt werden.

Allerdings tendieren MNPs, wie andere Nanopartikel auch, zur Aggregation, wenn sie ohne schützende Agentien hergestellt oder eingesetzt werden. Damit verschlechtern sich ihre größenabhängigen Eigenschaften für die Katalyse.<sup>[51]</sup> Um dies zu vermeiden, wurden Techniken für das Beschichten von MNPs mit oberflächenaktiven Substanzen erarbeitet.<sup>[52]</sup> Alternativ können die Partikel auch mit einer inerten, dichten Schicht aus Kieselgel geschützt werden. Diese Beschichtung hat nicht nur eine deutliche Stabilisierung der MNPs zur Folge, sondern ermöglicht es auch, die Partikeloberfläche auf einfache Weise weiter zu funktionalisieren.

### 3. Synthese superparamagnetischer Nanopartikel

Dank intensiver Untersuchungen zu den Synthesebedingungen für kolloidale Partikel – Vorstufen, Lösungsmittel, oberflächenaktive Substanzen usw. – ist mittlerweile die Herstellung maßgeschneiderter superparamagnetischer Nanopartikel möglich.<sup>[26,53]</sup> Solche magnetischen Kolloide können aus Metallen (Fe, Co, Ni), Legierungen (FePt, FePt<sub>3</sub>), Metalloxiden (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) oder Ferriten (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) bestehen. Eisenchlorid, -acetat, -acetylacetonat und -carbonyl sind bekannte Vorstufen für die Synthese von Eisenoxidnanopartikeln.<sup>[54]</sup> Eisenpentacarbonyl, [Fe(CO)<sub>5</sub>], wird häufig zur Synthese von Eisennanopartikeln eingesetzt,<sup>[55]</sup> wobei anzumerken ist, dass die Synthese reiner metallischer Nanopartikel Schwierigkeiten bereitet, da derartig kleine Metallpartikel rasch oxidiert werden. Dies bedeutet wiederum, dass zumindest die Oberfläche dieser Teilchen mit einer Oxidschicht bedeckt ist. Von den Eisenoxiden werden  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Maghämīt) und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetit) öfter in der Literatur erwähnt als FeO, weil FeO-Nanopartikel ebenfalls schnell mit Luftsauerstoff reagieren.<sup>[56]</sup> In Maghämīt sind die Eisenionen auf oktaedrischen (*O<sub>h</sub>*-) und tetraedrischen (*T<sub>d</sub>*-) Gitterplätzen der Spinellstruktur lokalisiert, wobei nicht alle oktaedrischen Gitterplätze besetzt werden.<sup>[57]</sup>

Ferrite des Spinelltyps mit der allgemeinen Formel MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Mn, Ni) wurden bisher vermutlich am umfangreichsten für die heterogene Katalyse untersucht.<sup>[58]</sup> Die magnetischen Momente von Ferriten sind stark von der Zusammensetzung des Materials abhängig.<sup>[59]</sup> So erhöht sich etwa bei CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> die magnetische Anisotropie gegenüber der reinen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel gleicher Größe, wogegen der Einbau von Mn<sup>2+</sup> (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) zu einer Verringerung führt.<sup>[60]</sup> Entsprechend können auch die magnetischen und chemischen Eigenschaften von nanopartikulären Legierungen gezielt beeinflusst werden.<sup>[61]</sup> Ein besonders erfolgreiches Beispiel für diese Klasse von Verbindungen sind tetragonal-flächenzentrierte (fct-)Legierungen des Typs MPt (M = Fe, Co). In kristalliner Form zeigen sie mit die höchsten magnetischen Anisotropien und sind deutlich weniger anfällig für Oxidation als reines Eisen oder andere platinfreie metallische Nanopartikel. Sun et al. berichteten über die erste Synthese monodisperser Nanopartikel der Legierung FePt durch gleichzeitige Reduktion von Platinacetylacetonat, [Pt(acac)<sub>3</sub>], und thermische Zersetzung von [Fe(CO)<sub>5</sub>] in einer Mischung von Ölsäure und Oleylamin. Die elementare Zusammensetzung dieser Partikel kann einfach durch Variation des Molverhältnisses der beiden Substrate gesteuert werden.<sup>[62]</sup>

Eine breite Palette an Methoden, z.B. Copräzipitation, thermische Zersetzung, Synthese in Mikroemulsionen oder unter Hydrothermalbedingungen sowie Laserpyrolyse, wurde zur Synthese magnetischer Partikel eingesetzt,<sup>[26,63]</sup> wobei die Copräzipitation sicher der einfachste Weg ist. Man verwendet typischerweise wässrige Lösungen, die Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Salze enthalten, zu denen man bei Raumtemperatur Base zusetzt. Dabei bilden sich kristalline Eisenoxidnanopartikel, die in situ mit oberflächenaktiven Verbindungen stabilisiert werden. Die Phasenreinheit sowie Größe und Form der Partikel hängen von den Eisenvorstufen, dem pH-Wert der Lösung, der Reaktionstemperatur, der Reaktionszeit usw. ab.

Die Vorteile der Methode liegen in der einfachen Durchführbarkeit, den billigen, allgemein verfügbaren Vorstufen, dem Einsatz von Wasser als Lösungsmittel und den sehr guten Ausbeuten. Die Kontrolle der Partikelgröße kann jedoch schwierig sein, sodass sich hohe Polydispersitäten ergeben. Man versucht deshalb, z. B. durch Zugabe von Elektrolyten die Kolloide in der Lösung zu stabilisieren. Auf diese Weise erhält man kleinere monodisperse Nanopartikel.<sup>[53,64]</sup>

Sind hohe Stabilität und eine exakte Kontrolle des Partikeldurchmessers erwünscht, werden im Allgemeinen thermische Methoden unter Ausschluss von Wasser verwendet. Es ergeben sich monodisperse MNPs, wenn man metallische (oder metallorganische) Vorstufen – hauptsächlich Metallkupferronkomplexe, Metallacetylacetonate oder Metallcarbonyle) in hoch siedenden Lösungsmitteln einsetzt, die oberflächenstabilisierende Komponenten enthalten.<sup>[65]</sup> Alivisatos et al. entwickelten eine Methode zur Synthese von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch thermische Zersetzung eines Eisenkupferronkomplexes (Kupferron = *N*-Nitrosophenylhydroxylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(NO)O) in Trioctylamin bei 200–300 °C. Uniforme  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanokristalle von 6–7 nm Durchmesser konnten über eine Hot-Injection-Methode bei 300 °C erhalten werden.<sup>[66]</sup> Später entwickelten Hyeon et al. und Sun et al. Verfahren, mit deren Hilfe monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Ölsäure und Oleylamin als Stabilisatoren erhalten wurden.<sup>[67]</sup> Diese Methode ergibt nicht nur hoch kristalline, monodisperse magnetische Partikel, sondern kann auch für die Synthese komplexer heterostrukturierter Nanopartikel eingesetzt werden.<sup>[45,68]</sup>

MNPs wurden unter anderem auch in Mikroemulsionen synthetisiert. Dieser Prozess ist jedoch nur schwer zu kontrollieren und führt zu polydispersen Partikeln;<sup>[69]</sup> darüber hinaus sind die Ausbeuten gering. Erst kürzlich konnte gezeigt werden, dass durch Laserpyrolyse von Carbonylvorstufen effizient gleichförmige Eisennanopartikel mit enger Größenverteilung zugänglich sind, und dies unter Vermeidung von Aggregation.<sup>[70]</sup> So können z. B. passivierte Eisen-nanopartikel durch Laserpyrolyse einer Mischung von Eisenpentacarbonyl und Ethylen mit nachfolgendem kontrolliertem Oxidationsschritt synthetisiert werden. Die so erhaltenen Nanopartikel weisen eine Eisen-Eisenoxid-Kern-Schale-Struktur auf, wobei die Dicke der Schale ausschließlich durch den Oxidationsschritt bestimmt wird.<sup>[71]</sup>

#### 4. Stabilisierung und Oberflächenmodifizierung von MNPs

Wie bereits erwähnt, bildet frisches Eisenoxid rasch größere Aggregate, wodurch die speziellen Eigenschaften, die sich aus den magnetischen Einzeldomänen ergeben, verloren gehen. Um die Aggregation zu vermeiden, müssen die Nanopartikel mit organischen Tensiden bedeckt werden. Aus der Katalyse ist bereits seit längerem bekannt, dass metallische Nanopartikel mit hoher Oberflächenenergie in Abwesenheit stabilisierender Agentien zu größeren Teilchen aggregieren. Dabei gehen aktive Zentren an der Oberfläche verloren, die spezifische Oberfläche wird verringert, und die Katalysatoren werden empfindlicher gegen Desaktivierungsprozesse.<sup>[9,10]</sup>

Da die meisten metallischen MNPs leicht oxidiert werden, wenn sie mit Luft oder reaktiven Sauerstoffspezies in Lösung in Berührung kommen, wurden Kern-Schale-Strukturen genutzt, um die Materialien zu schützen und ihre größenabhängigen Eigenschaften zu bewahren.<sup>[72]</sup> Man spricht in diesem Zusammenhang auch von „Partikel-Engineering“. Derartige Strategien ermöglichen es darüber hinaus, weitere Funktionalitäten in nanopartikuläre Materialien zu integrieren.<sup>[73]</sup>

##### 4.1. Stabilisierung durch organische Verbindungen

Die Bedeckung der Partikeloberfläche mit amphiphilen Komponenten wie langkettigen Fettsäuren, Diolen oder Alkylaminen ist die übliche Vorgehensweise, um die Aggregation von MNPs zu verhindern und zugleich die Partikelgröße und die Größenverteilung zu steuern.<sup>[74]</sup> Die als Stabilisatoren verwendeten Tenside spielen eine wesentliche Rolle bei der Keimbildung und beim Wachstum der sich entwickelnden Nanopartikel in Lösung. Dies bedeutet auch, dass in Abhängigkeit vom Stabilisator nicht nur die Partikelgröße, sondern auch die Form sowie magnetische und chemische Eigenschaften der Nanopartikel variieren. Hierbei spielen dynamische Adsorptions- und Desorptionsprozesse der oberflächenaktiven Verbindungen eine Rolle.<sup>[75]</sup> Diese Austauschprozesse, die auch den Verlauf weiterer Partikelmodifizierungen mitbestimmen, sind abhängig von Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen Stabilisator und Partikeloberfläche. Ölsäure, (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH), die eine Doppelbindung in 9,10-Position enthält, wird häufig für die Passivierung von Eisenoxiden eingesetzt. Es ergeben sich hoch einheitliche, nahezu monodisperse Nanokristalle.<sup>[76]</sup> O'Brien et al. untersuchten die Eigenschaften der Ölsäure in diesem Zusammenhang im Detail und konnten dabei zeigen, dass die Zersetzung der Ölsäure während der thermischen Partikelgenese günstig für die Bildung von monodispersen  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanokristallen ist.<sup>[77]</sup> Die Autoren postulierten, dass die Mischung der verschiedenen organischen Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen entsteht, für die Bildung monodisperser  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanokristalle verantwortlich ist. Verbindungen mit kürzeren Alkylketten können ebenfalls für die Oberflächenmodifizierung verwendet werden, es sind jedoch Alkylketten mit mindestens sechs Kohlenstoffatomen nötig, um eine ausreichende Stabilisierung über repulsive sterische Wechselwirkungen zu erreichen.

Alternativ kann der Schutz der Partikeloberfläche auch mit Polymeren erfolgen.<sup>[78]</sup> Hierfür bieten sich zwei verschiedene Strategien an: die direkte Polymerisation auf der Partikeloberfläche und die Adsorption des Polymers.<sup>[73,79]</sup> Insbesondere durch radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP) lassen sich monodisperse Partikel auf einfache Weise als Kern-Schale-Strukturen stabilisieren.<sup>[80]</sup> Zur Stabilisierung von Eisenoxidanopartikeln wurden darüber hinaus Polypyrrol, Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidon), Polyvinylalkohol, Polyglycerinmonoacrylat sowie Di- und Triblockcopolymere mit Carboxylat-, Phosphat- oder Sulfatgruppen eingesetzt.<sup>[53,79,81]</sup> Da die Polymerschichten jedoch relativ dünn



sind, verhindern sie nicht die Oxidation der hochreaktiven metallischen Nanopartikel. Wenn das Polymer keine funktionellen Gruppen für eine starke Verankerung auf der Oberfläche aufweist, ist die Temperaturbeständigkeit der Polymerschale begrenzt,<sup>[82]</sup> was besonders bei metallischen Nanopartikeln wegen ihrer hohen katalytischen Reaktivität nachteilig ist.

#### 4.2. Stabilisierung durch Beschichtung mit anorganischen Verbindungen

Gegenüber MNPs, die mit organischen Verbindungen stabilisiert oder geschützt sind, bieten anorganische Oxidschichten (z.B. Kieselgel) besondere Vorteile, vor allem in der Biomedizin und der Katalyse. So stören große Mengen von organischen Stabilisatoren auf der Oberfläche der Nanopartikel bei biomedizinischen Anwendungen, und die inhärente Reaktivität nackter Eisenoxidnanopartikel führt zur Zerstörung bioaktiver Verbindungen.<sup>[83]</sup> Dies gilt auch für katalytische Reaktionen, bei denen Eisenoxide selbst als Katalysatoren verwendet werden. Zur Vermeidung ungewollter Wechselwirkungen mit molekularen Katalysatoren, die auf der Partikeloberfläche angebunden sind, ist es also unumgänglich, eine solide Barriere zwischen dem magnetischen Kern und den Katalysatoren auf der Oberfläche aufzubauen. Die Beschichtung von MNPs mit Kieselgel verhindert ungewünschte Kontakte mit dem Kern und die Aggregation der Partikel. Darüber hinaus ermöglichen oberflächenengebundene Silanoleinheiten eine einfache Derivatisierung mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Die entsprechenden Reaktionen sind aus der Siliciumchemie bekannt. Zusätzlich erhöht sich mit einer Kieselgelbeschichtung die Hydrophilie der Partikel im Vergleich zur Beschichtung mit Ölsäure, wodurch sich die Biokompatibilität der MNPs verbessert.

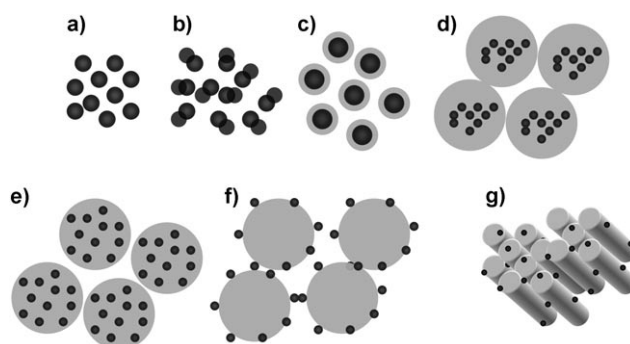
Die Beschichtung von Eisenoxiden mit Kieselgelen unter Bildung von Kern-Schale-Strukturen ist einfach, da die magnetischen Kerne FeOH-Gruppen auf ihrer Oberfläche tragen. Schwieriger ist dagegen die Beschichtung rein metallischer Partikel. Es ist deshalb nötig, die Metalloberfläche vitreophil zu funktionalisieren, bevor die Beschichtung erfolgt.<sup>[84]</sup> Besonders häufig werden hierfür Sol-Gel-Prozesse eingesetzt,<sup>[85,86]</sup> die auf der bekannten Stöber-Methode beruhen. Das Kieselgel bildet sich dabei durch Hydrolyse von Siliciumalkoxiden (z.B. Tetraethylorthosilicat, TEOS) in Alkohol/Wasser-Gemischen in Gegenwart von Basen auf der Partikeloberfläche und wird durch fortschreitende Kondensation stabilisiert. Die Dicke der Kieselgelschicht wird durch die Reaktionsbedingungen bestimmt: Xia et al. konnten zeigen, dass die Dicke der Kieselgelbeschichtung einfach durch Variation der Konzentration von TEOS in einer Mischung kommerzieller Ferrofluide (magnetischer Fluide), Wasser, 2-Propanol und 30-proz. wässrigen Ammoniaks eingestellt werden kann.<sup>[87]</sup> So wurde eine gute Kontrolle der Dicke der Kieselgelschicht (2–100 nm) ohne eine homogene Nukleation des Kieselgels erreicht. Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM)-Aufnahmen der Partikel, die eine gleichmäßige Dicke und Form aufweisen,

belegen die Effizienz dieses Ansatzes und beweisen die kristalline Struktur des Eisenoxidkerns sowie die amorphe Struktur der Kieselgelschale.

Philipse et al. zeigten, dass  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MNPs mit einem mittleren Durchmesser von 60–120 nm über die Stöber-Methode zugänglich sind, wenn nackte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MNPs in wässriger Lösung zunächst mit einer dünnen Kieselgelschicht überzogen werden.<sup>[88]</sup> Ohne diesen primären Beschichtungsprozess ergibt die Beschichtung mit TEOS in Ethanol/Ammoniak eine Einbettung magnetischer Cluster in große Kieselgelaggregate. Die Autoren postulierten, dass die primäre Kieselgelschicht auf der Oberfläche der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MNPs den isoelektrischen Punkt (IEP) des Magnetits herabsetzt und damit dessen Stabilität als Kolloid während des zweiten Beschichtungsprozesses erhöht.

Deng et al. untersuchten im Detail den Einfluss des Alkohols (Methanol, Ethanol, 2-Propanol, *n*-Propanol), des Verhältnisses von Alkohol und Wasser sowie der Menge wässrigen Ammoniaks während der Synthese der Kieselgelbeschichteten MNPs.<sup>[89]</sup> Es zeigte sich, dass ein pH-Wert zwischen 8 und 10 ideal für die Beschichtungsreaktion ist, da bei diesen Bedingungen die Löslichkeit der Kieselgelspezies in der Lösung verringert wird, ohne dass neue Kieselgelkeime entstehen. Zusätzlich sind eine geringe Konzentration der MNPs sowie eine Behandlung der Reaktionsmischung mit Ultraschall günstig, um die einzelnen Magnetpartikel getrennt zu halten und Kern-Schale-Nanostrukturen aufzubauen. Andernfalls werden mehrere Eisenoxidkerne in Kieselgelpartikel eingebettet (Abbildung 3).<sup>[87,90]</sup>

Ein weiterer Ansatz ist die Beschichtung von MNPs mit Edelmetallen wie Gold. Eine Goldschicht ermöglicht z.B. eine nachfolgende Oberflächenfunktionalisierung mit Schwefel-haltigen Liganden.<sup>[91]</sup> Schwierigkeiten bereiten hier die stark unterschiedlichen Eigenschaften von Kern und Schale. Ein beeindruckendes Beispiel für ein solches Verfahren ist die Synthese von Platin-beschichtetem Cobalt durch einfaches Mischen von Cobaltnanopartikeln (ca. 6 nm) und  $[\text{Pt}(\text{hfac})_2]$  (hfac = Hexafluoracetylacetonat) in einer Nonanlösung, die  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NC}$  als Stabilisator enthält. Für die Bildung von Dimetall-Kern-Schale-CoPt-Nanopartikeln wurde eine Redoxtransmetallierung zwischen  $\text{Co}^0$  und  $\text{Pt}^{2+}$



**Abbildung 3.** Unterschiedliche Morphologien von MNPs/Nanokompositen. a) Sphärische MNPs, b) Dimetall-MNPs, c) typische Kern-Schale-MNPs, d) Mehrkern-MNPs in Kern-Schale-Partikeln, e) MNP-Kieselgel-Nanokomposite, f) MNPs an der Oberfläche von Kieselgelkugeln, g) MNPs, eingebettet in mesoporens Materialien.

vorgeschlagen. In der Reaktionslösung wurde  $[\text{Co}(\text{hfac})_2]$  als Nebenprodukt nachgewiesen.<sup>[92]</sup> Derartige Dimetallnanopartikel sind für die Katalyse von besonderem Interesse, da magnetische und katalytisch aktive Komponenten in ein und demselben System integriert sind und teures Edelmetall durch Austausch des Partikelkerns gegen ein preiswertes Metall eingespart werden kann. Vor kurzem wurde ein Weg zu Kohlenstoff-beschichteten MNPs publiziert. Solche MNPs zeichnen sich durch hohe chemische und thermische Stabilität aus.<sup>[93]</sup> Stark et al. berichteten über die Synthese Kohlenstoff-beschichteter magnetischer Nanokügelchen mit einer Beschichtungsgeschwindigkeit von über  $30 \text{ g h}^{-1}$  durch Beimischung von Acetylen in die Flamme (reducing flame synthesis). Diese Kügelchen, die aus einer Kohlenstoffschale und einem Cobaltkern aufgebaut sind, zeigen exzellente magnetische Eigenschaften und hohe Stabilität an Luft (bis zu  $190^\circ\text{C}$ ). Über Diazoniumverbindungen sind daraus  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NH}_2$ -funktionalisierte magnetische Nanokügelchen für Anwendungen in der organischen Synthese zugänglich.<sup>[94]</sup>

An diesem Punkt sollte erwähnt werden, dass die Bildung typischer Kern-Schale-Strukturen im Allgemeinen nur bei kleinen Reaktionsansätzen möglich ist. Die Reproduktion der Synthesen in größerem Maßstab gestaltet sich schwierig – allerdings ist eine ideale Kern-Schale-Architektur für Anwendungen in der Katalyse auch nicht erforderlich. Die Einbettung mehrerer magnetischer Kerne in die Partikel ermöglicht ebenso eine einfache Abtrennung der Partikel (Abbildung 3). Alternativ können magnetische Kolloide in nichtmagnetische Trägermaterialien eingebaut werden, um die magnetischen Eigenschaften zu verbessern.<sup>[95]</sup> Durch den hohen Gehalt superparamagnetischer Partikel wird die einfache und schnelle Abtrennung erleichtert. Solche Komposite können auf zwei Wegen erhalten werden: Die superparamagnetischen Partikel können auf der Oberfläche des vorgefertigten Trägermaterials (z. B. eines Polymers oder Kieselgelkügelchens) angebunden oder in die nichtmagnetische Matrix eingebettet werden (Abbildung 3).

Die Synthese magnetischer poröser strukturierter Materialien ist wegen ihrer geordneten Porenstrukturen besonders interessant. Sie sind als Wirtsubstanzen für bio- oder katalytisch aktive Verbindungen mit einstellbaren Porenradien (2–50 nm) zugänglich. Reaktive Kieselgelzentren ( $\text{Si-OH}$ ) im Poreninneren können über bekannte Verfahren der Kieselgelchemie einfach modifiziert werden. Derartige Materialien werden üblicherweise durch Imprägnierung von porösen Matrices mit MNPs oder durch die Synthese poröser Schichten auf der Oberfläche von MNPs erhalten.<sup>[96–100]</sup> Weisner et al. berichteten über eine Synthese, bei der mithilfe eines Block-Copolymers ein mesoporöses, thermisch stabiles Alumosilicat mit einem hohen Gehalt an superparamagnetischen Nanopartikeln erhalten wurde. Dies geschieht unter Vermeidung von Porenblockaden, was besonders für Anwendungen in der Katalyse wichtig ist.<sup>[97]</sup> Ein Sol aus (3-Glycidoxypentyl)trimethoxysilan und Aluminium-*sec*-butanolat wurde mit einer Lösung des amphiphilen Diblock-Copolymers Poly(isopren-*block*-ethylenoxid) und Eisen(III)-ethanolat zur Reaktion gebracht. Es bildete sich ein Nanokomposit aus Polymer und anorganischer Matrix mit einem Eisengehalt von 25 Mol-%. Mesoporöse Kieselgele, die Di-

metall-PtCo-Nanopartikel enthalten, wurden kürzlich durch eine Templatmethode unter Verwendung einer flüssigkristallinen Phase synthetisiert. Superparamagnetische mesoporöse CoO-MCM-41-Nanokomposite mit unterschiedlichem Cobaltgehalt sind durch eine Synthese zugänglich, bei der in einem Schritt die Cohydrolyse und die Kokondensation anorganischer Vorstufen in einem Wasser/Triethanolamin-haltigen Medium durchgeführt wird.<sup>[98,99]</sup> Ein weiteres Beispiel für eine derartige Strategie (Zhao et al.) umfasst die Synthese von mesoporösen Kieselgelschalen auf magnetischen Kernen durch Sol-Gel-Polymerisation einer Mischung aus TEOS und *n*-Octadecyltrimethoxysilan ( $\text{C}_{18}\text{-TMS}$ ).<sup>[100]</sup>

Zusätzlich zu Kieselgel wurden auch Materialien aus mesoporösem Kohlenstoff oder Kohlenstoffnanoröhren für Anwendungen in der Katalyse mit MNPs ausgestattet.<sup>[93,101–103]</sup> Li et al. berichteten z. B. über die Synthese magnetischer Eisennanopartikel mit einem Durchmesser von ca. 1 nm, die im Hohlraum einwandiger Kohlenstoffnanoröhren (Single Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs) geschützt sind. Die Autoren verwendeten Ferrocen als Eisenquelle. Der Erfolg der Synthese konnte durch TEM-Aufnahmen nachgewiesen werden. Magnetische Messungen zeigten, dass die Partikel aus metallischem Eisen bestehen und superparamagnetisches Verhalten aufweisen.<sup>[102]</sup> Stoffelbach et al. funktionalisierten die Oberfläche von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNT) durch chemische Anbindung von Carbonsäureeinheiten über radikalische Polymerisation mithilfe von Azoverbindungen als Initiatoren.<sup>[103]</sup> Im Anschluss wurden die MWCNTs mit MNPs belegt. Hierfür wurden positiv geladene  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel auf die negativ geladenen MWCNTs aufgebracht.

## 5. Charakterisierung superparamagnetischer Nanopartikel/Nanokomposite

Für die Charakterisierung magnetischer Nanopartikel/Nanokomposite steht eine Reihe physikochemischer Verfahren zur Verfügung, mit denen der kristalline Aufbau, die Phasenreinheit, das magnetische Verhalten, die Morphologie und vieles mehr bestimmt werden können. Zur Bestimmung der Kristallstruktur und der Phasenreinheit werden übliche Methoden wie die Röntgenbeugung (XRD) genutzt.

### 5.1. Röntgenbeugung und Kleinwinkelstreuung

Das Beugungsmuster kann z. B. zur Bestimmung des Anteils an Eisenoxiden in einer Probe herangezogen werden, indem die Intensitäten von Referenzpeaks im Diffraktogramm der Probe mit einem Standard in Relation gesetzt werden. Diese Methode wurde genutzt, um zu beweisen, dass Eisenoxid-Kieselgel-Nanokomposite, die aus Eisen(II)-*tert*-butanolat und TEOS synthetisiert wurden, bei kleinen Kieselgelkonzentrationen (z. B. 30 Mol-%) Maghämikerne enthalten.<sup>[104]</sup> Darüber hinaus kann die Kristallitgröße  $d$  aus der Linienverbreiterung  $\beta$  und dem zugehörigen Bragg-Winkel  $\theta$  über die Scherrer-Gleichung [Gl. (3)] berechnet



werden.<sup>[105,106]</sup>  $K$  ist der Formfaktor, der abhängig von der Teilchenform einen Wert von ca. 0.9 annimmt, und  $\lambda$  ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 3$$

Bei der Bestimmung des mittleren Durchmessers der Magnetitphasen in Fe-Co-Magnetitnanokompositen ergab die Linienbreitenanalyse des (311)-Peaks entsprechend Gleichung (3) mittlere Teilchendurchmesser von 230–270 nm.<sup>[107]</sup> Unterhalb einer Partikelgröße von ca. 3 nm werden andere Beugungstechniken wie die Kleinwinkelröntgenstreuung (small angle X-ray scattering, SAXS) oder Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) eingesetzt, um Aussagen über den mittleren Partikeldurchmesser sowie Größenverteilungen zu erhalten.<sup>[108]</sup> Kleinwinkelstreuung ist Streuung bei kleinen Werten des Streufaktors  $\vec{s}$ , dessen Betrag  $s$  gemäß Gleichung (4) berechenbar ist. Die Streuung an radialsymmetrischen Objekten mit der Elektronendichte  $\rho(r)$  kann als Funktion des Streumassenradius  $R_g$  beschrieben werden, der nach Gleichung (5) definiert ist. Die Streuintensität  $I(s)$  eines Ensembles von verdünnten, d. h. nicht in Kontakt stehenden Objekten  $i$  (z. B. Nanopartikeln) mit homogener Elektronendichte und entsprechenden Streumassenradii  $R_{gi}$  kann gemäß Gleichung (6)<sup>[109]</sup> beschrieben werden, wobei  $I_i(0)$  die Streuintensität in Einfallsrichtung des Röntgenstrahls ist.<sup>[110]</sup> Diese Gleichungen wurden von Guinier unter der Annahme  $sR_g \ll 2$  entwickelt.<sup>[109]</sup> Wenn man darüber hinaus das Vorliegen kugelförmiger Partikel annimmt, so ist ihr Durchmesser  $d$  mit dem Streumassenradius über Gleichung (7) verknüpft.

$$s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad 4$$

$$R_g^2 = \frac{\int r^4 \rho(r) dr}{\int r^2 \rho(r) dr} \quad 5$$

$$I(s) = \sum_i I_i(0) \exp\left(-\frac{R_{gi}^2 s^2}{3}\right) \quad 6$$

$$d = 2\sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad 7$$

Ausgefeiltere Methoden der Datenanalyse ermöglichen sogar die Bestimmung der Partikelform.<sup>[111]</sup> Für Partikel, die kleiner als 2 nm sind und damit eine hohe relative Oberfläche aufweisen, können aus Röntgenabsorptionsmessungen (z. B. EXAFS-Messungen) ebenfalls Informationen über die Teilchengröße abgeleitet werden.<sup>[112]</sup>

## 5.2. Elektronenmikroskopie

TEM-Aufnahmen in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) werden für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung, der Form der Nanopartikel sowie der elementaren Zusammensetzung von Kern-Schale-Strukturen eingesetzt. Alternativ liefern HR-TEM-Aufnah-

men Elektronenbeugungsmuster einzelner Nanopartikel und ermöglichen so die Untersuchung des Kristallgitters mit atomarer Auflösung. Diese Methode wird ebenfalls angewendet, um die Dicke von Kern und Schale zu bestimmen.<sup>[113]</sup> Konventionelle TEM eröffnet die Möglichkeit, die Elektronenbeugung einzelner Partikel zu messen und damit lokal Phasenbestimmungen durchzuführen. Allerdings kann die Probenpräparation für die TEM durch aggregierte Kolloide stark erschwert werden, was Fehler in der Bestimmung der Partikelgröße und der Größenverteilung zur Folge haben kann.

## 5.3. Lichtstreuung

Dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine weitere Methode, die Informationen über die Partikelgröße liefert. Aus der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Nanopartikeln in Lösung können der hydrodynamische Radius einer Kugel und die Polydispersität in der kolloidalen Lösung berechnet werden. Diese Methode ist besonders vorteilhaft, um Aggregationsprozesse zu verfolgen. Sie wurde kürzlich angewendet, um die Langzeitstabilität von Eisenoxidkern-Goldschale-MNPs mit Partikelgrößenverteilungen im Bereich von 10 bis 200 nm zu untersuchen.<sup>[114]</sup> Sie versagt jedoch bei fluoreszierenden Partikeln.

## 5.4. DC- und AC-Suszeptibilität

Die Messung der Magnetisierung kann ebenfalls dazu genutzt werden, um Informationen über Partikelgrößen in einer Probe und Größenverteilungen zu erhalten. Hierfür werden üblicherweise SQUID-Magnetometrie und Vibrating-Sample-Magnetometrie (VSM, auch als Foner-Magnetometrie bezeichnet) eingesetzt. Im Allgemeinen lassen sich durch Auftragung der Magnetisierungskurve (Magnetisierung  $M$  gegen die magnetische Feldstärke  $H$ ) einfach die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$ , die Restmagnetisierung bei  $H=0$  (Remanenz,  $M_r$ ) und die Koerzitivfeldstärke  $H_c$  (also die Stärke des externen Feldes, das benötigt wird, um die Magnetisierung wieder auf null zu setzen) bestimmen.<sup>[115]</sup>

Die Magnetisierung einer Probe nicht wechselwirkender superparamagnetischer Partikel mit magnetischen Momenten  $\mu$  als Funktion der Temperatur  $T$  und des externen Feldes  $B$  ist durch die Langevin-Funktion  $L(x) = \coth(x) - 1/x$  mit  $x = \mu B / k_B T$  beschrieben. Daher gehorcht die Magnetisierung einer Verteilung nicht wechselwirkender Partikel mit magnetischen Momenten  $\mu_i$  und relativen Volumenbeiträgen  $v_i$  der Gleichung (8).<sup>[116]</sup>

$$M(T, B) = M_s \sum_i v_i L\left(\frac{\mu_i B}{k_B T}\right) \quad 8$$

Die Bestimmung der Partikelmomente  $\mu_i$  ist unter der Annahme einer gegebenen Partikelgrößenverteilung  $v_i$  durch Anpassung temperatur- und/oder feldabhängiger DC-Suszeptibilitätsmessungen z. B. aus SQUID-Daten an Gleichung (8) möglich. Wenn die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  und die Partikelphase bekannt sind, ist es so möglich, die Zahl

der Atome innerhalb eines Partikels zu berechnen und unter Annahme einer bestimmten Partikelform ebenso die Partikelgröße. Für sphärische  $\alpha$ -Fe-Partikel (bcc-Struktur) steht z. B. der Partikeldurchmesser  $d$  (in nm) mit der Zahl der Atome  $L$  in einem Partikel über die Gleichung  $d = 0.282 L^{1/3}$  in Beziehung.<sup>[117]</sup>

Die superparamagnetische Blocking-Temperatur ist im Allgemeinen definiert als die Temperatur, bei der die Hälfte der Partikel Relaxationszeiten aufweist, deren Werte größer als das Zeitfenster der spektroskopischen Methode sind, mit der die Partikel untersucht werden. Blocking-Temperaturen innerhalb typischer Zeitfenster im Minutenbereich können durch Vergleich von Suszeptibilitätsmessungen in statischen Magnetfeldern (DC-Suszeptibilität) ermittelt werden, die an im magnetischen Feld (field-cooled) und im Nullfeld gekühlten (zero-field-cooled) Proben durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit, Relaxationsgeschwindigkeiten superparamagnetischer Partikelmomente im Zeitfenster von Sekunden bis Mikrosekunden zu bestimmen, sind Suszeptibilitätsmessungen im magnetischen Wechselfeld.<sup>[118]</sup> Ein kleines magnetisches Wechselfeld  $\hat{H} t$ , das mit der Frequenz  $\omega$  oszilliert, induziert in der Probe eine zeitabhängige Magnetisierung,  $\hat{M} t$ , die in komplexer Schreibweise gemäß Gleichung (9) gegeben ist.

$$\hat{M} t = \chi_{AC} \hat{H} t \quad \text{mit} \quad \chi_{AC} = \chi'(\omega, T) - i \chi''(\omega, T) \quad 9$$

$\chi_{AC}$  wird als Wechselfeld- oder auch AC-Suszeptibilität bezeichnet. Relaxationszeiten können über Cole-Cole-Graphen, die aus frequenzabhängigen AC-Suszeptibilitätsmessungen abgeleitet werden können, bestimmt werden. Eine Alternative ist die Anpassung des Realteils der temperatur- und frequenzabhängigen AC-Suszeptibilität unter Annahme der Gültigkeit des Curie-Gesetzes gemäß Gleichung (10).

$$\chi'(\omega, T) = \frac{1}{T} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad 10$$

Die Anpassung dieser Gleichung an temperaturabhängige AC-Suszeptibilitätsdaten ermöglicht es, Relaxationszeiten  $\tau(T)$  und damit über die Néel-Gleichung die Anisotropieenergie  $KV$  zu bestimmen.<sup>[118]</sup> Eine andere direkte Methode zur Ermittlung von Relaxationsgeschwindigkeiten und superparamagnetischen Blocking-Temperaturen  $T_B(\omega)$  ist die Bestimmung des Maximums von  $\chi''(\omega, T)$ .<sup>[119]</sup> Diese Methode wurde kürzlich auf Nickel/Zink-Ferritnanopartikel angewendet, die über einen inversmicellaren Prozess erhalten wurden.<sup>[120]</sup>

## 5.5. Mößbauer-Spektroskopie

Ein typisches Problem bei der Unterscheidung von Magnetit- und Maghämiteisenoxidnanopartikeln mit Röntgenbeugungstechniken ist, dass beide Systeme eine inverse Spinnellstruktur aufweisen. Die Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Strahlen, besser bekannt als Mößbauer-Spektroskopie, ist zur Bestimmung der Eisen(oxid)phasen eisenhaltiger MNPs

bestens geeignet.<sup>[104, 115a, 120, 121]</sup> Wenn die Relaxation eines superparamagnetischen MNP in einer Zeitspanne erfolgt, die wesentlich kürzer als die Lebensdauer des angeregten Zustandes des  $^{57}\text{Fe}$ -Kerns (ca.  $10^{-7}$  s) ist, „sieht“ der Kern im Zeitmittel kein magnetisches Feld, und man beobachtet nur ein Quadrupoldublett. Dies ist häufig bei der Vermessung kleiner Nanopartikel aus metallischem Eisen oder aus Eisenoxiden bei Raumtemperatur der Fall. Um eindeutig die magnetische Phase dieser Systeme zu identifizieren, sind Messungen bei tiefen Temperaturen nötig. Durch Verringerung der Temperatur verlangsamt sich die Relaxationsgeschwindigkeit superparamagnetischer Partikel, und man beobachtet ein magnetisch aufgespaltenes Signal.<sup>[122]</sup> Dieses Verfahren ermöglicht es, aufgrund der unterschiedlichen Hyperfeinfelder von metallischem Eisen und Eisencarbiden ( $B_{\text{hf}} = 34$  bzw.  $28$  T bei  $T = 4.2$  K) diese Phasen sogar noch bei Partikelsystemen mit Durchmessern um  $1$  nm zu unterscheiden, und ist damit besonders interessant für die Charakterisierung von MNPs, die durch thermische Zersetzung von Eisencarbonylen erhalten wurden. Zur Unterscheidung von Magnetit- und Maghämiteisenoxidnanopartikeln muss man die Mößbauer-spektroskopischen Messungen bei hohen externen Feldern durchführen, da man nur so die entsprechenden magnetischen Untergitter identifizieren kann.

Eine einfache Möglichkeit zur Bestimmung der superparamagnetischen Blocking-Temperatur  $T_B$  der Partikel innerhalb des Zeitfensters der Mößbauer-Spektroskopie ( $10^{-7}$  s) ist durch die Messung der Temperatur gegeben, bei der die Hälfte der spektralen Fläche des Mößbauer-Signals eine magnetische Aufspaltung und die andere Hälfte ein Dublett oder, im Fall von verschwindender Quadrupolaufspaltung, ein Singulett aufweist. Für diese Temperatur wird angenommen, dass  $k_B T_B = KV$  gilt. Durch Übernahme der Anisotropiekonstanten  $K$  aus Literaturdaten kann so das mittlere Partikelvolumen  $V$  abgeschätzt werden.

Eine sehr elegante Methode, das magnetische Moment  $\mu$  superparamagnetischer Partikel zu bestimmen, sind Mößbauer-spektroskopische Messungen bei Temperaturen  $> T_B$  in verschiedenen externen Magnetfeldern.<sup>[123]</sup> In diesem Fall ist die Energie der Partikel im Magnetfeld  $\mu B$  viel größer als die Anisotropieenergie, sodass  $\mu B \gg KV$  gilt. Das beobachtete magnetische Hyperfeinfeld  $B_{\text{obs}}$  kann über Gleichung (11) berechnet werden, wobei  $B_0$  das Sättigungshyperfeinfeld,  $L$  die Langevin-Funktion und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante sind. Wenn  $\mu B/k_B T \gg 1$  gilt, z. B. für Partikel mit Partikelmagnetisierungen im Bereich von  $1000$  bis  $10000 \mu_B$  und externen Feldern  $B$  in der Größenordnung von  $1$  T sowie Temperaturen um  $80$  K, vereinfacht sich Gleichung (11) zu Gleichung (12).

$$B_{\text{obs}} = B_0 L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \approx B \quad 11$$

$$B_{\text{obs}} = B_0 - B_0 \left(1 - \frac{k_B T}{\mu B}\right) \quad 12$$

Diese Methode wurde zuerst angewendet, um die Größe von  $6$  nm großen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln zu bestimmen,<sup>[122]</sup> später zur Vermessung von  $2.5$  nm großen  $\alpha$ -Fe-Partikeln auf Kohlen-

stoff<sup>[124]</sup> sowie von  $\alpha$ -Fe-Partikeln (1–2 nm) im Zeolith NaX<sup>[125]</sup> und kürzlich für 1–2 nm große Fe-Keime in Silberfilmen.<sup>[126]</sup>

### 5.6. Ferromagnetische Resonanz

Ferromagnetische Resonanz (FMR) kann mithilfe eines X-Band-EPR-Spektrometers gemessen werden. Sie wurde z. B. genutzt, um sehr kleine Magnetitpartikelkonzentrationen (ca.  $4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3$ ) in Säugetierblutgefäßen zu bestimmen.<sup>[127]</sup> Sie kann ebenfalls verwendet werden, um über die Zweifachintegration der Messwerte die Magnetisierung superparamagnetischer Partikel zu bestimmen. Da diese Methode keine genauen Daten liefert, kann alternativ die Analyse der FMR-Linienbreite  $\delta H_{\text{pp}}(T)$  herangezogen werden, die mit dem effektiven Anisotropiefeld  $H_{\text{eff}}(T)$  über die Gleichung  $H_{\text{eff}}(T) = \frac{1}{2} \delta H_{\text{pp}}(T)$  verknüpft ist.<sup>[128]</sup> Für den Fall nicht wechselwirkender Partikel berechnet sich das Anisotropiefeld  $H_a$  bei der superparamagnetischen Blocking-Temperatur  $T_B$  innerhalb des FMR-Zeitfensters (ca.  $10^{-10} \text{ s}$ ) nach Gleichung (13).<sup>[129,130]</sup> Hier ist  $K$  die Anisotropiekonstante, wie sie in Gleichung (1) gegeben ist; Gleichung (13) gilt ebenfalls, wenn keine Temperaturabhängigkeit des Anisotropiefeldes  $H_{\text{eff}}$  auftritt.

$$H_{\text{eff}} T_B = H_a \frac{2K}{M_s} \quad 13$$

Für den Fall uniaxial relaxierender Partikel mit dem Volumen  $V$  und dem magnetischen Moment  $\mu$  ist die Temperaturabhängigkeit des effektiven Anisotropiefeldes durch die Langevin-Funktion [siehe Gl. (8)] gegeben [Gl. (14)]. Deshalb können Partikelmomente  $\mu$  bestimmt werden, indem mithilfe von Gleichung (14) eine Kurve an die Temperaturabhängigkeit der FMR-Linienbreite angepasst wird. Im Fall wechselwirkender Partikel muss Gleichung (14) mithilfe eines Mean-Field-Ansatzes modifiziert werden.<sup>[131]</sup>

$$H_{\text{eff}} = \frac{2K}{M_s} L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad 14$$

### 5.7. Weitere Methoden

Eine Reihe weiterer physikochemischer Techniken, wie Kraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM), Thermogravimetrie (TGA), dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Raman-Spektroskopie, FT-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR), Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (time of flight-secondary ion mass spectrometry, TOF-SIMS) und potentiometrische Methoden, wird eingesetzt, um Oberflächeneigenschaften funktionalisierter Eisenoxidnanopartikel zu untersuchen. In den meisten Fällen ist es nötig, mehrere der oben genannten Methoden zu kombinieren, um verlässliche Aussagen über die Nanopartikel treffen zu können. Vor allem für MRI-Verfahren müssen die Eigenschaften der Nanopartikel genau bekannt sein. Man

sollte bei der Vielzahl der Charakterisierungsmethoden für organische Gruppen auf Trägeroberflächen jedoch nicht vergessen, dass man in der Regel nur Aussagen über die Art der funktionellen Gruppen treffen kann. Die meisten Methoden können keine Informationen über die Zugänglichkeit oder die chemische Umgebung organischer Gruppen auf Trägeroberflächen liefern.

Zur quantitativen Charakterisierung oberflächengebundener organischer Spezies auf organisch-anorganischen Hybridmaterialien eignet sich eine Reihe von „nasschemischen“ Methoden (ATR-IR-, UV/Vis- und NMR-Spektroskopie, konduktometrische Titrations usw.). Diese Methoden erlauben häufig auch Aussagen über die Reaktivität der funktionellen Zentren.<sup>[132]</sup> Zum Beispiel verwendeten Moon et al. optische Ellipsometrie und UV/Vis-Spektroskopie, um die relative Dichte von Aminosilanschichten auf der Oberfläche von Kieselgel und Siliciumwafern zu bestimmen.<sup>[132a]</sup> Für quantitative Aussagen wurden die primären Amine auf der Oberfläche mit 4-Nitrobenzaldehyd umgesetzt, die Produkte durch Hydrolyse abgelöst, und der Gehalt an 4-Nitrobenzaldehyd in der Lösung wurde bestimmt. Einen anderen Weg beschritten Polito et al., die hochauflösende (HR-)MAS-NMR-Spektroskopie einsetzten, um komplexe organische Moleküle auf paramagnetischen Eisenoxidnanopartikeln zu analysieren.<sup>[132d]</sup> NMR-spektroskopische Messungen an Liganden, die auf MNPs immobilisiert wurden, sind schwierig, da sowohl die eingeschränkte Ligandmobilität als auch der paramagnetische Träger in der Regel zu deutlichen Linienverbreiterungen führen. Die Autoren zeigten, dass eine Kombination aus HR-MAS-NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-MS eine ausgezeichnete Plattform für eine genaue und detaillierte Charakterisierung organischer Moleküle auf magnetischen Nanomaterialien ist und damit Strukturinformationen zum Verhalten von gebundenen organischen Gruppen in Suspensionen liefert.

Kürzlich konnten Baiker et al. zeigen, dass mithilfe von In-situ-ATR-IR-Spektroskopie (ATR = abgeschwächte Totalreflexion) eine Quantifizierung organischer funktioneller Gruppen auf MNP-Oberflächen möglich ist. Außerdem kann die Umwandlung immobilisierter organischer Gruppen verfolgt werden, was einen direkten Vergleich zwischen homogenen und heterogenen Umsetzungen ermöglicht.<sup>[132e]</sup> Die Bildung neuer Bindungen an den funktionellen Gruppen sowie der Verbrauch von Reaktanten können einfach und zeitgleich verfolgt werden. Diese Beispiele belegen, dass eine Kombination von klassischen Methoden der Festkörperanalytik und von nasschemischer Analytik das Verständnis der Reaktivität und Zugänglichkeit organischer funktioneller Gruppen auf der Oberfläche von Hybridnanomaterialien verbessern kann, speziell für Anwendungen in der Katalyse und der Biomedizin.

## 6. Anwendungen in der Katalyse

In diesem Abschnitt werden wir die Vorteile der Anwendung superparamagnetischer Nanopartikel/Nanokomposite als Katalysatoren und Katalysatorträger vorstellen.



Kolloidale Nanopartikel mit einem Durchmesser  $< 50$  nm erwiesen sich in den letzten Jahren als effiziente Katalysatoren für eine breite Palette industriell relevanter organisch-chemischer Umsetzungen. So wurden insbesondere Palladiumnanopartikel intensiv im Hinblick auf verschiedene Anwendungen in der Katalyse untersucht. Die Hydrierung von Olefinen, C-C-Kupplungen und eine Reihe weiterer Reaktionen wurden bearbeitet. Derartig kleine Nanopartikel lassen sich mit den üblichen Methoden der Katalysatorabtrennung (Filtration, Zentrifugieren) aus dem Reaktionsgemisch nicht vollständig entfernen. In den letzten Jahren erkannte man nun, dass magnetische Nanopartikel oder Nanokomposite ideale Trägermaterialien für die Heterogenisierung von Homogenkatalysatoren sein sollten. Sie ermöglichen eine einfache und effiziente Dispergierung der katalytisch aktiven Zentren im Reaktionsmedium. Darüber hinaus ist die magnetische Abtrennung von Katalysatoren ein nachhaltiges Verfahren, da hierbei die üblichen Nachteile der Filtration (Verlust katalytisch aktiver Spezies, Oxidation empfindlicher Metallkomplexe, Verwendung zusätzlicher Lösungsmittel zum Fällern usw.) vermieden werden. Auf diese Weise lassen sich Abfallmengen und Kosten der Verfahren deutlich reduzieren. Abbildung 4 zeigt ein Beispiel im Labormaßstab, bei dem zur Abtrennung ein einfacher Haftmagnet verwendet wurde. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist im Folgenden die Diskussion nach den Reaktionstypen strukturiert.

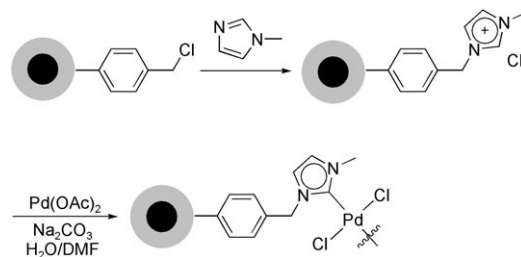


**Abbildung 4.** Magnetische Abtrennung fein verteilter superparamagnetischer katalytisch aktiver Nanopartikel (links: kurz nach dem Anbringen des Magneten; rechts: 2 min später).

### 6.1. C-C-Bindungsbildung

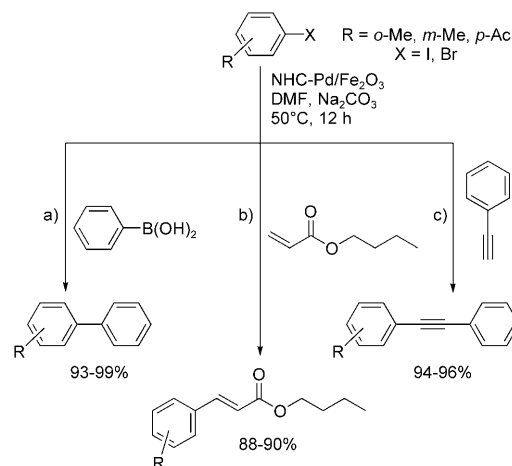
Palladium-katalysierte Heck-, Suzuki- und Sonogashira-Kupplungen sind intensiv für die Bildung von C-C-Bindungen untersucht worden. Die so zugänglichen Verbindungen haben ein breites Anwendungspotenzial als Zwischenstufen zur Synthese von Naturstoffen und biologisch aktiven Verbindungen. Um Schwierigkeiten bei der Abtrennung und Wiederverwertung löslicher Palladiumkatalysatoren zu vermeiden, wurden in der Vergangenheit Methoden zur Heterogenisierung homogen gelöster Palladiumnanopartikel auf unterschiedlichen Trägermaterialien entwickelt.<sup>[133]</sup> Alternativ hierzu immobilisierten Gao et al. Palladiumkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden (NHC-Pd-Komplexe) an der Oberfläche von MNPs, um auf diese Weise eisenoxidfizierte Palladiumkatalysatoren für die oben genannten Reaktionen zu erhalten.<sup>[134]</sup> Dazu wurde zunächst 1-Methylimi-

dazol an die Oberfläche des Eisenoxids angebunden und durch Deprotonierung der Imidazoliumeinheit mit  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  der gewünschte NHC-stabilisierte Palladiumkomplex erhalten (Schema 1).



**Schema 1.** Synthese von NHC-Pd-Komplexen auf Eisenoxidnanopartikeln.<sup>[134]</sup>

Diese Systeme zeigten hohe Umsätze bei den oben erwähnten Kreuzkupplungsreaktionen (Schema 2), auch nach fünfmaliger Wiederverwendung des Katalysators. So wird



**Schema 2.** Katalytische Aktivität von NHC-Pd/Eisenoxid-Katalysatoren bei a) Suzuki-, b) Heck- und c) Sonogashira-Kupplungen.<sup>[134]</sup>

z. B. 4-Iodacetophenon innerhalb von 60 min mit 7.3 Mol-% NHC-Pd/Eisenoxid zu 35 % in das Produkt der Suzuki-Kupplung überführt, während unter identischen Bedingungen mit Pd/PS (PS = Polystyrol) auch nach 180 min kein Umsatz beobachtet wird. Die erhöhte katalytische Aktivität der NHC-Pd/Eisenoxid-Verbindung wird durch die leichte Zugänglichkeit der aktiven Zentren für die Reaktanten erklärt. Dies vermeidet Probleme, wie sie bei konventionellen Heteroträgermaterialien auftreten, bei denen ein Teil der aktiven Zentren schlecht zugänglich im Material eingebaut ist. Diese Katalysatoren können einfach durch Magnetfiltration abgetrennt und wiedergewonnen werden. Dieselben Autoren berichteten außerdem über eine Emulsionspolymerisationsmethode, mit der superparamagnetische Kern-Schale-Nanopartikel aus  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Kernen und Polymerschalen von ca. 2 nm Durchmesser als lösliche Trägermaterialien zur Immobilisierung von NHC-Pd-Katalysatoren für Suzuki-Kupplun-

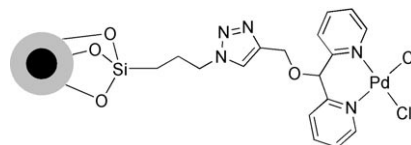
gen zugänglich sind. Diese heterogenisierten Pd-Katalysatoren weisen eine noch bessere Aktivität (> 80 %) bei Suzuki-Kreuzkupplungen von Arylhalogeniden und Arylboronsäuren auf als die oben diskutierten Systeme und waren ohne Verlust an Aktivität fünfmal wiederverwertbar.<sup>[135]</sup>

Gao et al. berichteten darüber hinaus, dass MNPs auch als neuartige Matrices bei organischen Synthesen an festen Trägermaterialien (Polymerharzen) Verwendung finden können.<sup>[136]</sup> Dies ist ein besonders schwieriger Ansatz, da die meisten der Reaktionszentren nicht an der Außenseite der Harzkügelchen liegen, sondern tief im Inneren der Kügelchen verankert sind. Deshalb müssen ein Reagens/Katalysator und sein Träger (orthogonaler Träger) in das in einem organischen Lösungsmittel gequollene Polymerharz eindringen, um reagieren zu können. Die Autoren nutzten denselben NHC-Pd/Eisenoxid-Katalysator für eine Festphasen-Suzuki-Kreuzkupplung. Dank ihrer geringen Größe sind die magnetischen Nanopartikel in der Lage, in die Poren des Harzes einzudringen und damit in ausreichende Nähe zum immobilisierten Substrat im Inneren der Polymerkügelchen zu gelangen. Die Autoren konnten darüber hinaus eine eindeutige Abhängigkeit zwischen der Größe der magnetischen Partikel und der erreichten Ausbeute nachweisen, indem sie Eisenoxidkerne von 4, 12 und 22 nm Durchmesser verwendeten, die mit gleichen molaren Anteilen Palladium funktionalisiert waren. Pd/4-nm-Eisenoxid liefert wie erwartet die höchste Ausbeute (87 %), gefolgt von den 12- und 22-nm-Spezies. Wegen der sehr langsamen Diffusion der Partikel durch die Poren dauerte es allerdings mehr als sechs Tage bis zur vollständigen Umsetzung. Darüber hinaus erwies sich die Abtrennung des festen Katalysators aus dem festen Harz als schwierig: Nur durch mehrfach wiederholte magnetische Abtrennung konnte der Katalysator vollständig entfernt werden.

Die Oberflächenmodifizierung der MNPs mit geeigneten Liganden kann helfen, kolloidale Metallnanopartikel (Pd, Rh, Ru) zu stabilisieren. Wang et al. verwendeten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MNPs, die sie mit (3-Aminopropyl)trimethoxysilan zur Anbindung von  $\text{Pd}^0$ -Nanopartikeln funktionalisierten.<sup>[137]</sup> HR-TEM-Aufnahmen bewiesen, dass das elementare Palladium, das durch Reduktion einer  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Vorstufe entsteht, an die Amino-funktionalisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MNPs bindet und im Verlauf der Reaktion zu größeren Clustern wächst. Die katalytische Aktivität der Pd/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel wurde für die Heck-Kupplung von Acrylsäure mit Iodobenzol untersucht. Die Ausbeute sank von 81 % im ersten auf 53 % im fünften Lauf. Diese Abnahme wurde durch die Aggregation der magnetischen Katalysatorträger erklärt, die eine verkleinerte spezifische Oberfläche zur Folge hat. Außerdem ergaben sich Probleme bei der Redispersierung der agglomerierten MNPs. Damit wird die Bedeutung einer effizienten und stabilen Oberflächenmodifizierung deutlich.

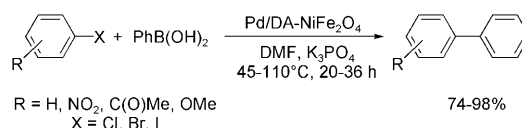
Palladiumnanopartikel von ca. 1 nm Durchmesser, die auf Phosphat-funktionalisierten MNPs abgeschieden wurden, sind stabile, wiederverwertbare und effiziente Katalysatoren für Suzuki- und Heck-Reaktionen.<sup>[138]</sup> Sie sind z. B. aktiv in der Suzuki-Kreuzkupplung von Brombenzol mit Phenylboronsäure in einem Dreiphasensystem und ergeben hier Ausbeuten von 83 %. Ebenso katalysieren sie die Heck-Kupplung von Brombenzol und Styrol (56 %). Die Autoren dieser

Arbeit erwähnten, dass diese auf MNPs fixierten  $\text{Pd}^0$ -Katalysatoren in der Suzuki-Kreuzkupplung aktiver als ein MNP-fixierter NHC-Pd-Komplex sind und ebenfalls höhere Aktivität in der Heck-Reaktion aufweisen als  $\text{Pd}^0$ , das auf verschiedenen anderen Trägern ( $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ ) heterogenisiert wurde. Kürzlich berichteten Lu et al. über die Immobilisierung von Dipyridylpalladiumkomplexen auf MNPs unter Anwendung einer Klick-Reaktion (Schema 3). Dieser Katalysator ergibt für die Suzuki-Kreuzkupplung hohe Umsätze zwischen 82 und 99 % und kann bei Verwendung von DMF als Lösungsmittel und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base leicht wiedergewonnen werden.<sup>[139]</sup>



**Schema 3.** Auf MNPs heterogenisierte Dipyridylpalladiumkomplexe.<sup>[139]</sup>

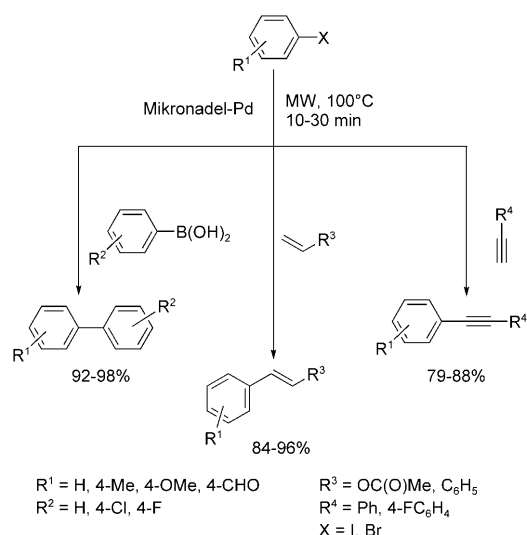
Dopamin (DA) erwies sich als robuster Anker für die Fixierung von Pd-Nanopartikeln an Ferriten ( $\text{Pd}/\text{DA}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). Dieses System kann ebenfalls durch magnetische Abtrennung aus Reaktionsansätzen der Suzuki- und Heck-Kupplung aromatischer Halogenide abgetrennt werden.<sup>[140]</sup> Der heterogenisierte Ligand ist in einem Schritt schnell aus preiswerten Vorstufen aufbaubar, und der davon abgeleitete Katalysator gibt selbst für Arylchloride hohe Ausbeuten. Zusätzlich kann er komplett und ohne Ausbeuteverlust (drei Zyklen) wiedergewonnen werden. Auch in diesem Beispiel wurde DMF als Lösungsmittel und  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (Suzuki-Reaktion) bzw.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Heck-Reaktion) als Base verwendet (Schema 4). Die Autoren postulierten, dass die ausgezeich-



**Schema 4.** Suzuki-Kreuzkupplung mit Palladium auf Nanoferriten.<sup>[140]</sup>

nete Dispersion des Materials in DMF und damit die Gegenwart vieler aktiver Palladiumpartikel auf der Oberfläche des Materials für die hohe Aktivität verantwortlich sind.

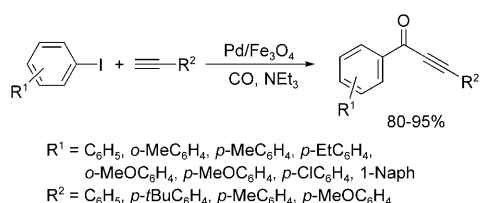
Varma et al. berichteten über die Synthese nanostrukturierter Metalloxide (Fe, Co, Mn, Cr, Mo) unter Mikrowellenbestrahlung in wässriger Lösung ohne Verwendung von Reduktionsmitteln oder oberflächenaktiven Substanzen.<sup>[141]</sup> Verschiedene dreidimensionale Architekturen wie Oktaeder, Kugeln, Stäbe, Nadeln und hexagonale „Schneeflocken“ wurden bei Verwendung der Hexacyanokomplexe als Metallquelle erhalten. Von all diesen Strukturen wurden die nadelförmigen Nanoeisenoxide als neuartige Trägermaterialien für die Katalyse näher untersucht. Der nadelförmige Nanoferritträger wurde mit Dopamin zur Anbindung von Palladium funktionalisiert. Die so erhaltenen Pd-Katalysa-



**Schema 5.** Kupplungsreaktionen mit Mikronadel-Pd-Katalysatoren; MW = Mikrowellen.<sup>[141]</sup>

toren zeigten exzellente Aktivitäten bei Suzuki-, Heck- und Sonogashira-Kupplungen und waren fünfmal ohne Ausbeuteverlust wiederverwertbar (Schema 5).

Kürzlich wurde über einen magnetisch abtrennbaren Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Katalysator berichtet, der durch Imprägnierung erhalten wurde und sehr hohe Aktivitäten bei der carbonylierenden Sonogashira-Kupplung von Aryliodiden und terminalen Alkinen in Abwesenheit von Phosphanen aufweist.<sup>[142]</sup> Ein umfangreiches Katalysator-Screening zeigte, dass Et<sub>3</sub>N als Base, Toluol als Lösungsmittel und ein CO-Druck von 2 MPa bei 130 °C die höchsten Ausbeuten ergeben. Eine Reihe von Aryliodiden und terminalen Alkinen wurde getestet, um die allgemeine Einsetzbarkeit und die Grenzen dieses Katalysators aufzuzeigen. Aryliodide mit elektronenziehenden oder -schiebenden Gruppen in *para*-, *meta*- und *ortho*-Position ergaben die entsprechenden  $\alpha,\beta$ -Alkynylketone in guten Ausbeuten (Schema 6). Allerdings wurde auch

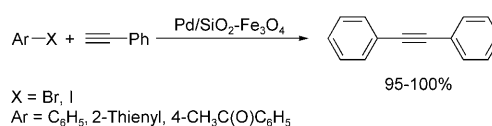


**Schema 6.** Carbonylierende Sonogashira-Kupplung von Aryliodiden und Alkinen in Gegenwart eines magnetischen Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Katalysators; Naph = Naphthyl.<sup>[142]</sup>

gezeigt, dass Palladium während der Reaktion ausblutet und am Ende der Reaktion wieder auf dem Trägermaterial abgeschieden wird. Der Träger dient also nur zur Abtrennung des Palladiums, dies aber höchst effizient: Der Katalysator konnte siebenmal ohne Ausbeuteverlust wiederverwendet werden.

Hyeon et al. veröffentlichten eine Methode zur Aggregation multifunktionaler Nanopartikel auf Kieselgelnano-

kügelchen.<sup>[143]</sup> Einheitliche Kieselgelkugeln (ca. 500 nm), synthetisiert mithilfe der Stöber-Methode, wurden zunächst durch Reaktion mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan mit Aminogruppen funktionalisiert. Um nun die magnetischen Nanopartikel auf den Kieselgelkugeln anzubinden, wurden Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel mit 2-Brom-2-methylpropionsäure zur Reaktion gebracht und mit den kieselgelgebundenen Aminogruppen gekuppelt. Es folgte eine Funktionalisierung der verbliebenen Aminogruppen mit Au, CdSe/ZnS und Pd zu den multifunktionalisierten Kieselgeln. Die Kombination Pd/SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ist hochaktiv bei der Sonogashira-Kupplung von Aryliodiden und -bromiden (Schema 7). Allerdings zeigt dieser Katalysator einen kontinuierlichen Aktivitätseinbruch (Umsatz 98–17 %) im Verlauf von vier aufeinander folgenden Zyklen, da die Pd-Nanopartikel nicht fest genug an die Kieselgelnanokügelchen gebunden sind.

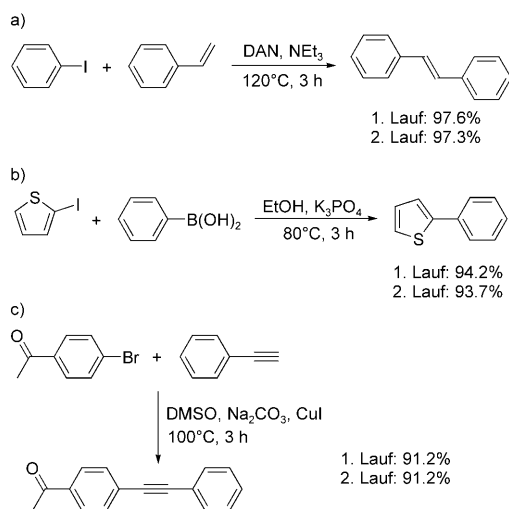


**Schema 7.** Sonogashira-Kupplungen mit magnetischen Pd/SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Katalysatoren.<sup>[143]</sup>

Seit kurzem wächst auch das Interesse an der Verwendung von Kohlenstoffnanoröhren als Katalysatorträgermaterialien. Allerdings beeinträchtigt die Einführung funktioneller Gruppen die mechanischen und elektronischen Eigenschaften dieser Träger, und bestimmte funktionelle Gruppen können unter den Bedingungen katalytischer Reaktionen instabil sein.<sup>[93,144]</sup> Durch Dotierung der Kohlenstoffnanoröhren mit Heteroatomen, besonders mit Stickstoff, kann man eine starke Anbindung des Katalysators auf der Trägeroberfläche gewährleisten, und zwar ohne aufwändige Funktionalisierung. Mithilfe dieses Konzepts konnten Yoon et al. zeigen, dass stickstoffdotierte magnetische Kohlenstoffnanopartikel, die durch Carbonisierung einer eisendotierten Polypyrrolvorstufe bei 800 °C erhalten wurden, gut für die Abscheidung hochstabiler und -disperser Pd-Nanopartikel geeignet sind.<sup>[145]</sup> Diese Materialien zeichnen sich dadurch aus, dass die Pd-Nanopartikel auch bei hoher Beladung (40 %) nicht agglomerieren und dass keine teuren Liganden nötig sind, um die MNPs bei der Synthese zu stabilisieren. Die Palladium-haltigen, Stickstoff-dotierten magnetischen Kohlenstoffnanopartikel (Pd/N-MCNPs) sind hoch aktiv (> 90 %) bei Heck-, Suzuki- und Sonogashira-Kupplungen. Man führt dies auf die gute Dispersion des Palladiums an den Stickstoff-funktionalisierten Oberflächenzentren und auf die Porenstruktur der Kohlenstoffpartikel zurück (Schema 8).

In ähnlicher Weise gelang es Ko et al., Palladiumnanopartikel an magnetischen Polymernanoröhren zu fixieren, die sie durch Gasphasenabscheidungspolymerisation (vapour deposition polymerisation, VDP) erhalten hatten. Diese Materialien sind ebenfalls hoch effiziente Katalysatoren für Kupplungsreaktionen.<sup>[146]</sup> Carboxylierte Pyrrolmonomere wurden durch Eisen(III)-chlorid als Oxidationsmittel chemisch polymerisiert. Magnetische Phasen wurden durch



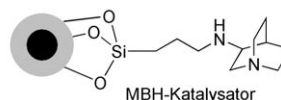
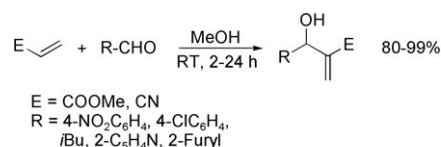


**Schema 8.** Durch Palladium-haltige, Stickstoff-dotierte magnetische Kohlenstoffnanopartikel katalysierte a) Heck-, b) Suzuki- und c) Sonogashira-Kupplung; DAN = Dimethylacrylnitril.<sup>[145]</sup>

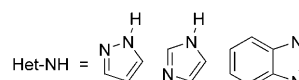
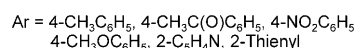
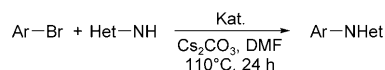
Präzipitation überschüssiger Eisenverbindungen eingeführt. Die magnetischen, Carboxylatgruppen tragenden Polypyrrolnanoröhren stellen stabile Ankergruppen für Metallsalze zur Verfügung und sind deshalb gut für die Generierung von Pd-Nanokatalysatoren geeignet. Die Aktivität der Pd-Katalysatoren wurde mithilfe der Olefinierung von aktivierten/nichtaktivierten Arylhalogeniden mit Butylacrylat überprüft. Die Ausbeuten lagen über 97 %, während ein konventioneller, Kohlenstoff-fixierter Pd-Katalysator deutlich geringere Ausbeuten ergab. Die erstaunlich hohen Ausbeuten wurden auf die hohe spezifische Oberfläche der Palladiumnanopartikel mit ihren zahlreichen Ecken und Kanten zurückgeführt.

Chinuclidin, das an Polyvinylpyrrolidon(PVP)-geschützten MNPs fixiert wurde, ist ein effizienter und wiedergewinnbarer Katalysator für die Morita-Baylis-Hillman(MBH)-Reaktion. Dieses System kann siebenmal ohne Ausbeuteverlust wiederverwendet werden.<sup>[147]</sup> Die MBH-Reaktion verläuft ohne katalytisch aktives Metall, mit hoher Atomökonomie und unter milden Reaktionsbedingungen.<sup>[148]</sup> Das an MNPs fixierte Chinuclidin zeigt vergleichbare Aktivitäten wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), ein klassischer MBH-Katalysator und bessere Aktivität als Chinuclidin, das an Kieselgel fixiert wurde. Auch dies ist ein typisches Beispiel für die Vorteile nanoskaliger Trägermaterialien in der Katalyse. Der Katalysator zeigt hohe Aktivität gegenüber einer breiten Palette von Michael-Donoren und Aldehyden, auch in Abwesenheit von Methanol, und ist damit der bisher beste heterogenisierte MBH-Katalysator (Schema 9).

2007 berichteten Chouhan et al. über die Anbindung von Prolin an MNPs und die Verwendung dieses Materials für die CuI-katalysierte Ullmann-Kupplung von Aryl- oder Heteroaryl bromiden mit Stickstoff-haltigen Heterocyclen zu den entsprechenden *N*-Arylverbindungen.<sup>[149]</sup> Hohe katalytische Aktivitäten wurden besonders für Pyrazol, Indol und Benzimidazol gefunden (Schema 10). Der Katalysator konnte mehrfach durch magnetische Trennung wiedergewonnen werden. Dies führte jedoch zu leicht verringerten Ausbeuten (1. Lauf: 98 %; 4. Lauf: 93 %). Wie Bedford et al. berichteten,



**Schema 9.** Durch MNP-fixiertes Chinuclidin katalysierte Morita-Baylis-Hillman-Reaktion.<sup>[147]</sup>



**Schema 10.** Ullmann-Kupplung mit CuI, koordiniert an Prolin-funktionalisierte MNPs.<sup>[149]</sup>

sind Polyethylenglycol(PEG)-stabilisierte Eisen-MNPs, die man entweder vorab oder in situ herstellt, ausgezeichnete Katalysatoren für die Kreuzkupplung von (Aryl)MgX mit primären und sekundären Alkylhalogeniden, die ein  $\beta$ -Wasserstoffatom enthalten. Diese Eisennanopartikel wurden darüber hinaus erstmals in einer Tandemsequenz aus Ringschluss und Kreuzkupplung eingesetzt.<sup>[150]</sup> Tabelle 1 fasst einige Materialaspekte der MNP-Katalysatoren für C-C-Kupplungen zusammen.

## 6.2. Hydrierung

Die Übergangsmetall-katalysierte Hydrierung von Alkinen und Alkenen sowie die Transferhydrierung von Ketonen sind wegen ihrer vielfältigen Anwendung in der Feinchemikaliensynthese von besonderer Bedeutung. Besonders Edelmetalle katalysieren diese Reaktionen mit hohen Umsatzzahlen (turnover numbers, TON). Um die Edelmetalle zurückzugewinnen und erneut einsetzen zu können, wurden Nanopartikel dieser Metalle an porösen Feststoffen mit hoher spezifischer Oberfläche immobilisiert.<sup>[151]</sup>

Das Beschichten der Oberfläche metallischer Nanopartikel mit einem Edelmetall ist anspruchsvoll. Kürzlich konnte gezeigt werden, dass die Redoxtransmetallierung einen möglichen Zugang zu Dimetall-Kern-Schale-Nanopartikeln eröffnet. Jun et al. erhielten auf diesem Weg Kern-Schale-Co@Pt-Nanopartikel. Sie setzten Cobaltanopartikel mit [Pt-(hfac)<sub>2</sub>] um und untersuchten die katalytische Aktivität der Platinschale bei verschiedenen Hydrierreaktionen.<sup>[92,152]</sup> Dieses Katalysatorsystem ist nicht nur dank seines Cobaltkerns magnetisch abtrennbar, sondern benötigt wegen seiner Kern-Schale-Struktur auch deutlich weniger teures Edelmetall als reine Platinnanopartikel. Die Autoren zeigten, dass

**Tabelle 1:** C-C-Kupplungen, katalysiert durch magnetische Nanoträgermaterialien.

untersuchte Reaktion	Morphologie und Partikelzusammensetzung	magn. Verhalten <sup>[a]</sup>	Wiederverwendung Zyklenzahl	Lit.
Suzuki	NHC-Pd/Polymer, beschichtetes $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Kern-Schale	sp	5	[120]
Heck	Pd/NH <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Kern-Schale	sp	8	[122]
Suzuki, Heck	Pd/DA-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , sphärisch	sp	3	[125]
Suzuki, Heck, Sonogashira	Pd/DA- $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , nadelartig	k. A.	5	[126]
Sonogashira (carbonylierend)	Pd/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , sphärisch	k. A.	7	[127]
Sonogashira	Pd/SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , sphärisch	sp	4	[128]
Suzuki, Heck, Sonogashira	Pd/N-MCNPs, sphärisch	sp	3	[130]
Heck	Pd/Polypyrrole, Nanoröhren	fm	5	[131]
MBH	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sphärisch	k. A.	7	[132]

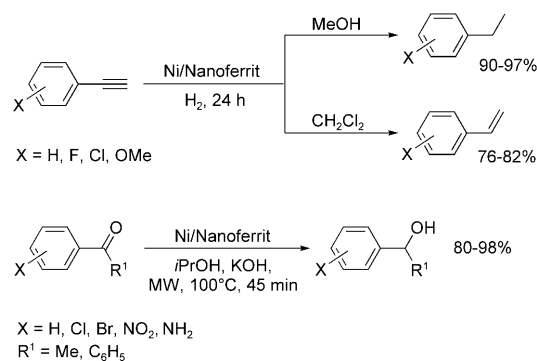
[a] sp = superparamagnetisch, k. A. = keine Angabe, fm = ferromagnetisch.

die Hydrierung von 1-Decen bei Raumtemperatur innerhalb von 4 h abgeschlossen ist und dass der Katalysator bis zu siebenmal ohne jeglichen Aktivitätsverlust wiederverwendbar ist. Im Vergleich dazu zeigte ein klassischer Pt/C-Katalysator bereits nach zwei Zyklen einen Aktivitätsrückgang von 100 auf 76 %. Darüber hinaus ist Co@Pt nur wenig spezifisch in Bezug auf das Substrat: Styrol, Nitrobenzol und Zimtaldehyd wurden jeweils zu 100 % hydriert; die Struktur des Olefins hatte keinen Einfluss auf die Reaktivität. TEM-Aufnahmen belegen, dass die hohe Aktivität und Stabilität der Co@Pt-Katalysatoren auf einem einheitlichen Aufbau ohne Aggregation beruht, was durch Zugabe von Dodecylisocyanid erreicht wird.

Amino- oder Thiol-funktionalisierte MNPs wurden ebenfalls bereits für die Stabilisierung von Pd-, Ru- und Ni-Nanopartikeln verwendet. Ying et al. berichteten über Palladium, das auf magnetischen Kieselgelnanopartikeln abgeschieden wurde, und den Einsatz dieser Katalysatoren bei der Hydrierung von Nitrobenzol.<sup>[153]</sup> Monodisperse, Kieselgelbeschichtete Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel, die aus reversen Wasser-in-Cyclohexan-Mikroemulsionen erhalten wurden, konnten ebenfalls mit Thiolen oder Aminen für die Anbindung von Palladium funktionalisiert werden. TEM-Untersuchungen belegten, dass silylierte Amine wie *N*-(2-Aminoethyl)-3-amino-propyltrimethoxysilan kleinere Pd-Nanocluster ((2.2–1.7 nm) und engere Clustergrößenverteilungen ergeben als Mercaptopropyl-funktionalisierte Proben ((2.9–1.7 nm)). Der Pd/NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator ergab deutlich höhere Umsatzzahlen (0.39  $\mu\text{mol s}^{-1}$ ) bei der Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin als Pd/SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie ein kommerzieller Pd/C-Katalysator (0.12 bzw. 0.08  $\mu\text{mol s}^{-1}$ ). Durch Rezyklisierung über magnetische Abtrennung konnte gezeigt werden, dass Amine deutlich stärkere Liganden für Pd-Nanopartikel sind als Thiole und deshalb zu weniger Agglomeration und Wachstum der Pd-Nanocluster während der Hydrierungen führen.

In ähnlicher Weise wurde über die Immobilisierung von Palladium auf der Dopamin-terminierten Oberfläche von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- und NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikeln berichtet. Diese Systeme wurden zur Hydrierung aromatischer Nitro- und Azidderivate zu den entsprechenden Aminen sowie zur Hydrierung anderer ungesättigter Verbindungen verwendet.<sup>[154]</sup> Die Aktivität dieser Katalysatoren ist in Ethanol höher als in Ethylacetat, was mit einer besseren Dispergierung des Katalysators in Ethanol erklärt wurde. Die Katalysatoren waren vollständig abtrennbar, und ihre Aktivität änderte sich während zehn aufeinander folgenden Zyklen nicht.

Varma et al. verankerten Nickelnanopartikel auf Dopamin-funktionalisierten MNPs und untersuchten die Aktivitäten dieser Katalysatoren bei Hydrierungen.<sup>[155]</sup> Hier wird ebenfalls ein Lösungsmiteleinfluss gefunden: Die Hydrierung von Alkinen zu Alkanen verläuft in Methanol mit mehr als 90 % Ausbeute, während in Dichlormethan die Bildung von Alkenen überwiegt. Die Reduktion von Carbonylverbindungen zu den jeweiligen Alkoholen verläuft mit diesen Systemen ebenfalls rasch (Schema 11). Ketone können innerhalb von 30 min in hohen Ausbeuten und hoch chemose-


**Schema 11.** Hydrierungen und Transferhydrierungen mit Ni/Nanoferrit-Katalysatoren.<sup>[155]</sup>

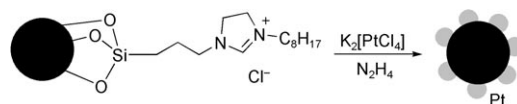
lektiv hydriert werden; die Reduktion von Nitrogruppen zu Aminen überwiegt bei Nitro-funktionalisierten Ketonen.

Ruthenium, das an Dopamin-modifizierte MNPs ( $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{DA-NiFe}_2\text{O}_4$ ) angebunden war, wurde als wiederverwertbarer Katalysator für die Hydrierung von Alkinen unter Mikrowellenbestrahlung eingesetzt (Ausbeute > 95 %).<sup>[156]</sup> Diese Systeme waren darüber hinaus aktiv bei der Transferhydrierung von Carbonylverbindungen. Substrate wie Acetophenon oder Bromacetophenon wurden innerhalb von 30 min mit > 98 % Selektivität in die entsprechenden Alkohole umgewandelt. Die hohen Aktivitäten und Selektivitäten hatten selbst nach fünf Zyklen noch Bestand. Konventionelles Erhitzen der Reaktionsansätze erforderte hingegen längere Reaktionszeiten.

2007 berichteten Rossi et al. über einen magnetisch abtrennbaren Palladiumkatalysator für die Hydrierung von Olefinen unter solvensfreien Reaktionsbedingungen.<sup>[157]</sup> Kieselgel-beschichtete superparamagnetische Eisenoxidnanopartikel wurden dafür zunächst mit Thiolgruppen modifiziert. Durch eine thermische Nachbehandlung wurde eine stabile Vernetzung im Kieselgel bewirkt. Im Anschluss daran wurden Palladiumnanopartikel an den Thiolgruppen verankert. Die Proben zeigten hohe katalytische Aktivitäten bei der Hydrierung von Cyclohexen in Abwesenheit von Lösungsmitteln (Umsatzfrequenz (TOF) = 11 500 h<sup>-1</sup>,  $p(\text{H}_2)$  = 6 bar,  $T$  = 75 °C) und waren damit kommerziell erhältlichen Pd/C-Katalysatoren ebenbürtig. Der Katalysator war bis zu 20-mal ohne Aktivitätsverlust wiederverwendbar. Vor kurzem berichteten dieselben Autoren über die Immobilisierung von Rh- und Ru-Nanopartikeln auf Amino-funktionalisierten, Kieselgel-beschichteten MNPs ( $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ), die sie für Hydrierungen einsetzten.<sup>[158,159]</sup> Die Hydrierung von Cyclohexen unter milden Reaktionsbedingungen mit einem Ru/ $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Katalysator ergab binnen 5 h mehr als 99 % Umsatz für Cyclohexen (TOF = 420 h<sup>-1</sup>). Auf ähnliche Weise heterogenisierte Rh-Systeme wiesen noch etwa 18-mal höhere TOFs auf.

Mehrschichtige Polyelektrolytfilme, die durch die Schicht-für-Schicht-Methode (Layer-by-Layer (LbL)-Methode) aus Polyacrylsäure und einem Polyethylenimin-Pd<sup>II</sup>-Komplex auf  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -MNPs abgeschieden wurden, wurden als Katalysatoren für die Hydrierung Alkohol-funktionalisierter Olefine untersucht.<sup>[160]</sup> Die Hydrierung wird hierbei im Wesentlichen von Palladium(0), das in der äußersten Schicht des Hybridnanokomposits generiert wurde, getragen. Grund hierfür ist die eingeschränkte Diffusion der Alkohole in dem ionisch vernetzten Mehrschichtfilm. Dies demonstriert, dass die Bildung mehrschichtiger Systeme für Anwendungen in der Katalyse nicht unbedingt nötig ist. Olefinische Alkohole mit unterschiedlichen Substituenten am Kohlenstoffatom in  $\alpha$ -Position zur Doppelbindung, z.B. Allylalkohol (TOF = 854 h<sup>-1</sup>), 3-Buten-2-ol (TOF = 328 h<sup>-1</sup>) oder 1-Penten-3-ol (TOF = 126 h<sup>-1</sup>), konnten in Gegenwart dieses Nanokompositkatalysators hydriert werden. Die größenabhängigen Aktivitäten, die man bei diesen Hydrierungen beobachtet hat, sprechen dafür, dass der Polyelektrolytfilm den Zugang sperriger Substrate zu den aktiven Palladiumnanopartikeln behindert. Die Katalysatoren waren durch magnetische Abtrennung ohne Aktivitätsverlust 10-mal wiederverwendbar.

MNPs, die mit einer ionischen Flüssigkeit (ionic liquid, IL) modifiziert und mit Platinanpartikeln funktionalisiert wurden, sind effiziente und wiederverwendbare Katalysatoren für die chemoselektive Hydrierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde und Alkine.<sup>[161]</sup> Die Adsorption der Pt-Nanopartikel an den IL-funktionalisierten MNPs wurde durch Ionenaustausch mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und anschließende Reduktion mit Hydrazin erreicht (Schema 12). Diese Systeme katalysieren die



**Schema 12.** Synthese von Platinanpartikeln an IL-modifizierten MNPs.<sup>[161]</sup>

Hydrierung von Diphenylacetylen, 1-Ethynyl-4-methylbenzol, 3-Phenylprop-2-in-1-ol und Methyl-3-phenylpropiolat in Methanol bei 90 °C und unter 14 bar  $\text{H}_2$ -Druck. Als Reaktionsprodukte werden selektiv *cis*-Alkene erhalten, und bei der Hydrierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde entstehen ausschließlich Allylalkohole. Jüngst berichteten Zhang et al. über ein magnetisches Pt/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanokomposit, das exzellente Aktivität und Selektivität bei der katalytischen Hydrierung von *o*-Chlornitrobenzol aufweist.<sup>[162]</sup> Die bei diesem Substrat üblicherweise auftretende katalytische Dehydrochlorierung wurde selbst bei vollständigem Umsatz nicht beobachtet.

Sulfonierte Triphenylphosphane wurden eingesetzt, um Rhodium an Eisenoxid-MNPs zu binden. Diese Katalysatoren ermöglichen die Hydrierung von Alkenen und die 1,4-Addition von Arylboronsäuren an Dimethylitaconat ( $\text{ItMe}_2$ ). Sie können in Wasser bis zu zehnmal wiederverwendet werden. Die Immobilisierung ist sehr einfach, da keine weitere Modifizierung des MNP-Trägermaterials oder der metallorganischen Rhodiumvorstufe nötig ist.<sup>[163]</sup> Zwei unterschiedliche Methoden wurden für diese Heterogenisierung beschrieben: Zum einen wurde direkt  $[\text{RhCl}(\text{tppts})_3]$  (TPPTS = Tris(triphenylphosphan)-3,3',3''-trisulfonat) eingesetzt. Zum anderen wurde  $[\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2]$  (cod = 1,5-Cyclooctadien) mit Natriumtriphenylphosphan-3-monosulfonat zu  $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{tppms})]$  umgesetzt, das nachfolgend an die magnetischen Nanopartikel angebunden wurde. Die Aktivität der Katalysatoren wurde unter Ein- (1,4-Addition von Boronsäure) und Zweiphasenbedingungen (Hydrierungen) in Wasser mit  $\text{ItMe}_2$  als Substrat untersucht. Der an die Nanopartikel gebundene Katalysator  $[\text{RhCl}(\text{tppts})_3]$  erzielte einen vollständigen Umsatz des Substrats (4 h,  $p(\text{H}_2)$  = 3.5 bar,  $T$  = 50 °C). Er war ebenfalls aktiv bei der Hydrierung von *n*-Hexen und *n*-Dodecen (Umsatz > 99 %), und zwar ohne dass eine C=C-Isomerisierung als Nebenreaktion auftrat.

Magnetische Nanolegierungen, die in quasisphärischen Kohlenstoffschalen eingebettet wurden, konnten in großen Mengen durch eine Kombination aus sequenziellem Sprühen, chemischer Abscheidung und kontrollierter Pyrolyse erhalten werden.<sup>[164]</sup> Graphitschichten sind ideal zur Isolierung von MNPs und verhindern effizient die Aggregation der Partikel. Das dicht gepackte Graphitnetzwerk ist chemisch inert und



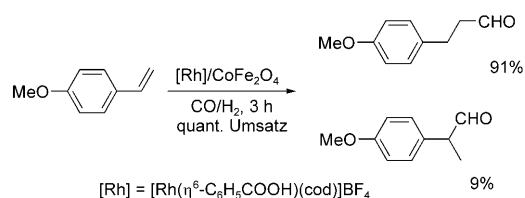
nicht permeabel. Verschiedene kristalline Nanolegierungen, z. B. FeNi, FeCu und FeCo, wurden auf diese Weise synthetisiert und mit einer Schicht aus Graphit geschützt. Aufgrund der Pyrolyse der Eisenvorstufe  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthält die Graphitschicht Stickstoffatome. Damit unterscheidet sie sich von Graphitschichten, die durch traditionelle Kohlenstoffabscheidung erhalten wurden und deshalb ausschließlich aus Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Palladiumnanopartikel wurden auf diesen Schichten durch Imprägnierung mit  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$  (acac = Acetylacetonat) in Aceton erzeugt. Bei der Hydrierung von Nitrobenzol weisen diese Systeme höhere Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten ( $1.529 \mu\text{mol s}^{-1}$ ) als ein kommerziell erhältlicher Pd/C-Katalysator ( $0.835 \mu\text{mol s}^{-1}$ ) auf.

Lu et al. synthetisierten magnetisch abtrennbare mesoporöse Katalysatoren auf Basis Kohlenstoff-beschichteter Cobalt-MNPs.<sup>[165]</sup> Hochgeordnetes mesoporöses SBA-15 wurde mit Furfurylalkohol getränkt, der anschließend polymerisiert wurde und damit die Poren des Kieselgeltemplats blockierte. Danach wurde die äußere Oberfläche des mesoporösen Kieselgel-Polymer-Nanokomposits mit Cobaltanopartikeln belegt, die mit einer dünnen Schicht (ca. 1 nm) aus graphitischem Kohlenstoff bedeckt wurden. Im Anschluss wurden die Polyfurfuralreste im Inneren der Poren in Kohlenstoff umgewandelt und das Kieselgeltemplat mit HF entfernt. Auf diese Weise wurden superparamagnetische Kohlenstoffmaterialien mit einem offenen Porensystem erhalten. Diese mesoporösen Materialien ließen sich zwar nur über eine mehrstufige Synthese erhalten, versprechen jedoch interessante Anwendungen in der Katalyse, da die Cobaltanopartikel die Poren des Materials nicht blockieren. Funktionalisierung der inneren Poren des mesoporösen Kohlenstoffgerüsts ergab einen Katalysator mit hoher Aktivität und Stabilität sowie exzellenter Wiederverwendbarkeit für die Hydrierung von Octen.

### 6.3. Hydroformylierung

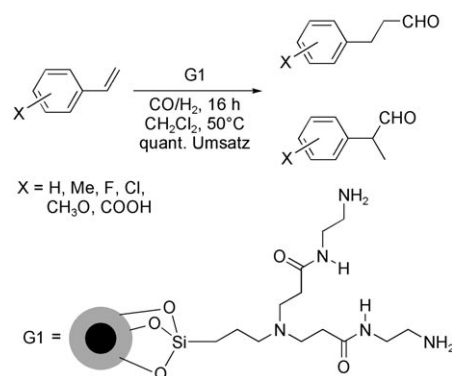
Indem sie die starke Wechselwirkung von Carbonsäuren mit Ferrit-MNPs nutzten, gelang es Yoon et al., das Komplexbildung von  $[\text{Rh}(\eta^6\text{-Benzoessäure})(\text{cod})]\text{BF}_4$  an  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -MNPs zu immobilisieren und dieses System für die Hydroformylierung von Olefinen einzusetzen.<sup>[166]</sup> Die Rhodiumfunktionalisierten  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -MNPs zeigten wie der Homogenkatalysator eine hohe katalytische Aktivität in Kombination mit einer exzellenten Regioselektivität bei der Hydroformylierung von 4-Vinylanisol (Schema 13). Die Autoren erklärten dies mit der „Quasi-Homogenität“ des Materials.

Zur Verbesserung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln können Dendrimere als Trägermaterialien für Nanopartikel verwendet werden.<sup>[167]</sup> Basierend auf diesem Konzept eröffneten Abu-Reziq et al. einen interessanten Zugang zur Heterogenisierung von Rhodiumhomogenkatalysatoren.<sup>[168]</sup> Polyaminoamido(Pamam)-Dendrone bis zur dritten Generation wurden auf Amino-funktionalisierten, Kieselgel-beschichteten MNPs durch Michael-Addition von Methylacrylat erzeugt. Als Endgruppen trugen sie Amino-propionatester, die anschließend mit Ethylendiamin in Ami-



**Schema 13.** Katalytische Hydroformylierung mit an MNPs immobilisiertem Rhodium.<sup>[166]</sup>

noamide verwandelt wurden. Die kovalent an den MNPs angebotenen Dendrone wurden schließlich an den terminalen Aminogruppen durch Diphenylphosphanylmethanol phosphoryliert. Umsetzung mit  $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$  ergab schließlich die katalytisch aktiven dendronischen MNPs. Diese Katalysatoren wurden bei der Hydroformylierung verschiedener Olefine getestet ( $50^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{CO}) = 34.5 \text{ bar}$ ,  $p(\text{H}_2) = 34.5 \text{ bar}$ ). Unpolare Lösungsmittel ergaben dabei höhere Selektivitäten zugunsten der verzweigten Aldehyde. Bei substituierten Styrolen konnte kein wesentlicher elektronischer Einfluss auf die Aktivität festgestellt werden. Von allen untersuchten Katalysatoren zeigte das Material mit den Dendronen der ersten Generation (G1) die besten Aktivitäten (Schema 14). Diese Katalysatoren sind jedoch nicht selektiv bei der Hydroformylierung linearer aliphatischer Olefine: Zum Beispiel entstanden aus 1-Octen die isomeren Aldehyde im Verhältnis 2.2:1 (linear/verzweigt).

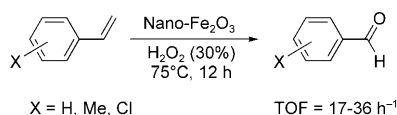


**Schema 14.** Rhodium-katalysierte Hydroformylierung mit dendronischen magnetischen Kieselgelnanopartikeln.<sup>[168]</sup>

### 6.4. Oxidation und Epoxidierung

Oxidationsreaktionen an Alkoholen und Olefinen sind wegen der Bedeutung der Reaktionsprodukte für die chemische Synthese wichtige Grundschnitte in der Feinchemikalienproduktion. Beller et al. demonstrierten das katalytische Potenzial magnetisch abtrennbarer, „unfunktionalisierter“ Nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren bei Oxidationsreaktionen unter milden Bedingungen mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel.<sup>[169]</sup> Die Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd verlief mit ausgezeichneter Aktivität (Umsatz 85 %) und einer Selektivität von 35 % in Gegenwart von Nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln mit 3–5 nm Durchmesser. Vergrößerung der Partikel auf 20–50 nm führte zu einer Verringerung des Umsatzes

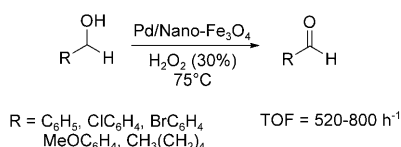
auf 33 % bei einer gleichzeitigen Erhöhung der Selektivität bezüglich Benzaldehyd auf 97 %, während  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel mit einem Durchmesser von über 100 nm nur noch sehr geringe Aktivität aufwiesen. Aromatische Olefine wurden unter identischen Bedingungen ebenfalls zu den entsprechenden Aldehyden oxidiert (Schema 15). Die hohe Aktivität von



**Schema 15.** Nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -katalysierte Oxidation von Olefinen zu Aldehyden.<sup>[169]</sup>

Nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  wurde durch die hohe spezifische Oberfläche der Teilchen, mit koordinativ ungesättigten Eisenzentren und Fehlstellen für die Substrataktivierung, erklärt. Diese Befunde zeigen deutlich, dass durch Verringerung des Durchmessers von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Heterogenkatalysatoren katalytische Aktivitäten erreicht werden können, die denen von  $\text{Fe}^{3+}$ -Homogenkatalysatoren entsprechen.

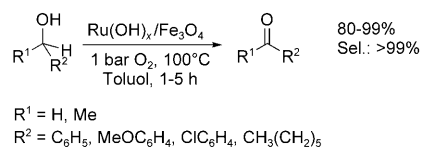
Die Umsatzzahlen von Oxidationen mit den einfachen Nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren sind nicht besonders hoch. Polshettiwar und Varma gelang es, dieses Problem durch Immobilisierung von Palladiumnanopartikeln auf Dopamin-modifizierten Nanoferriten zu lösen.<sup>[170]</sup> Die Oxidation von Benzylalkohol verlief mit TON = 720 und > 99 % Selektivität. Darüber hinaus zeigte dieser Katalysator exzellente Umsatzzahlen für eine Reihe weiterer aromatischer, aliphatischer und heterocyclischer Alkohole und ebenfalls hohe Aktivität bei der Oxidation aromatischer Olefine (TON = 600–680; Schema 16).



**Schema 16.** Pd/Nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -katalysierte Oxidation von Alkoholen.<sup>[170]</sup>

Katalytische Oxidationen mit molekularem Sauerstoff anstelle von (organischen) Peroxiden sind aus ökologischen wie auch ökonomischen Gründen interessant. Mizuno et al. untersuchten die aerobe Oxidation von Alkoholen und Aminen mit Rutheniumhydroxid, das auf Magnetit immobilisiert wurde ( $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).<sup>[171]</sup> Primäre und sekundäre Benzylalkohole wurden mit diesem Katalysator mit hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Aldehyden und Ketonen umgesetzt. Primäre Alkohole reagieren allerdings deutlich schneller, was mit der Bildung von Rutheniumalkoxiden erklärt wurde. Mit diesen Katalysatoren konnten ebenfalls Schwefel-haltige Alkohole und primäre benzyllische, aliphatische und heterocyclische Amine oxidiert werden. Aus den Aminen entstanden die entsprechenden Nitrile in ebenfalls hohen Ausbeuten (Schema 17).

Durch aerobe Oxidation von Cyclohexan erhält man ein Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol (K/A-Öl), das



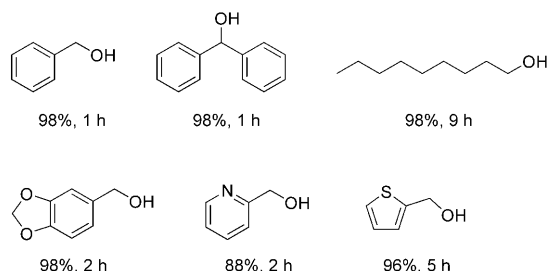
**Schema 17.** Durch  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$  katalysierte aerobe Oxidation von Alkoholen und Aminen.<sup>[171]</sup>

für die Synthese von Adipinsäure und Caprolactam, beides Vorstufen bei der Produktion von Nylon-6- und Nylon-66-Polymeren, benötigt wird.<sup>[172]</sup> Tong et al. verwendeten magnetische  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanokristalle als effiziente und wiederverwendbare Heterogenkatalysatoren für die aerobe Oxidation von Cyclohexan. Diese Reaktion gelang ohne weitere Lösungs- und Reduktionsmittel.<sup>[173]</sup> Durch ein Katalysator-Screening konnten die Autoren zeigen, dass bereits reines  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  in nanokristalliner Form eine ausgezeichnete katalytische Aktivität (Umsatz 16,2 %,  $p(\text{O}_2) = 16 \text{ bar}$ ,  $145^\circ\text{C}$ ) und mehr als 90 % Selektivität in Bezug auf Cyclohexanon und Cyclohexanol aufweist. Diese Resultate sind signifikant besser als diejenigen von homogen gelöstem Cobaltacetat, nanoskaligen Cobalt- und Eisenoxiden oder Gemischen dieser Oxide. Des Weiteren zeigen die  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanokristalle moderate Aktivitäten (Umsatz 3–9 %) bei der Oxidation linearer Olefine.

Rossi et al. berichteten 2009 über magnetisch abtrennbare,  $\text{Ru}^{\text{III}}$ -funktionalisierte  $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Materialien für die Oxidation von Aryl- und Alkylalkoholen bei 3 bar Sauerstoffdruck und einer Reaktionstemperatur von  $100^\circ\text{C}$ .<sup>[159]</sup> Die Oxidation nichtaktivierter Alkohole (z. B. Octanol) sowie die Oxidation von Diolen zu den Diketonen verlaufen glatt sowie mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten; es entstehen keine Carbonsäuren. Kürzlich untersuchten Baiker et al. Goldnanopartikel, die auf superparamagnetischen Eisenoxid-Ceroxid-Nanokompositen ( $\text{Au/CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) immobilisiert wurden, indem  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  auf das vorab gebildete Mischoxid gegeben wurde. Diese Systeme erwiesen sich als aktiv bei der aeroben Oxidation von Aminen.<sup>[174]</sup> Eine Reihe von Aminen, darunter Benzylamin, Dibenzylamin, *N-tert*-Butylbenzylamin und Indolin, konnte mit guten Umsatzzahlen und Selektivitäten (87–100 %) zu den entsprechenden Iminen oxidiert werden. Anders als sonstige immobilisierte Goldkatalysatoren erfährt der  $\text{Au/CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator nur minimale Aktivitätsverluste, auch bei mehrmaliger Wiederverwendung.

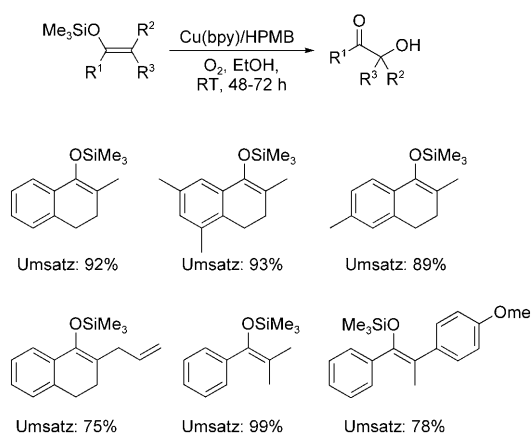
Hydroxylapatit ( $\text{HAP}$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) ist wegen seiner stabilen Struktur, seiner Fähigkeit zum Ionenaustausch und seiner Adsorptionskapazität ein sehr nützliches und häufig verwendetes Trägermaterial in der heterogenen Katalyse.<sup>[175]</sup> Kaneda et al. berichteten über die Synthese von MNPs, die durch simultane Kristallisation von HAP und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  unter basischen Bedingungen in Hydroxylapatit eingeschlossen wurden. Durch Ionenaustausch wurden Calciumionen des

Hydroxylapatits partiell gegen Rutheniumionen ausgetauscht. Der so hergestellte Katalysator Ru/HAP- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist magnetisch abtrennbar und aktiv in der aeroben Oxidation von Alkoholen.<sup>[176]</sup> Mit diesem Katalysator konnten benzyli-sche, allylische, aliphatische und heterocyclische Alkohole bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck oxidiert werden (Schema 18). Er benötigt keine weiteren Additive oder Co-katalysatoren, ist bereits bei milden Reaktionsbedingungen aktiv und setzt auch sperrige Alkohole um. So konnten z. B. 3,5-Dibenzoyloxybenzylalkohol und Cholestanol quantitativ in die entsprechenden Carbonylverbindungen umgesetzt werden.



**Schema 18.** Eine Auswahl an Substraten für die aerobe Alkoholorxidation mit Ru/HAP- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>[176]</sup>

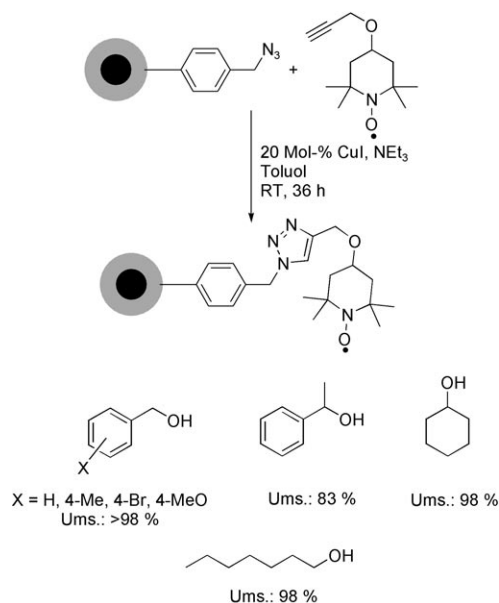
2008 stellten Arai et al. die Synthese eines organisch-anorganischen Hybridpolymers auf der Oberfläche eines Eisenoxidträgers vor, die über einen Selbstorganisationsprozess verläuft.<sup>[177]</sup> Das Hybridpolymer besteht aus [[Cu(bpy)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](bpy)]<sub>n</sub> (bpy = 4,4'-Bipyridin) und bildet sich direkt auf der Oberfläche des Amino-funktionalisierten Trägers aus Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und 4,4'-Bipyridin. Das Material Cu(bpy)/HPMB (HPMB = hybrid polymer encapsulated magnetic beads) wurde für die katalytische Oxidation von Silylenolaten eingesetzt, wobei die entsprechenden  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindungen erhalten wurden. Die Aktivität des Katalysators war hoch – sogar höher als die des analogen Homogensystems [[Cu(bpy)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](bpy)]<sub>n</sub> (Schema 19). Wird ein kommerzielles aminomethyliertes Polystyrol anstelle des Ei-



**Schema 19.** Synthese von  $\alpha$ -Hydroxyketonen mit dem Cu(bpy)/HPMB-Katalysator.<sup>[177]</sup>

senoxids als Trägermaterial verwendet, so ist die Aktivität deutlich geringer.

Graphen-beschichtete Cobaltnanoteilchen, die mit Propargylether-TEMPO (TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl) über eine Kupfer-katalysierte Klick-Reaktion funktionalisiert wurden, können als chemoselektive Katalysatoren für die Oxidation von benzyli-schen und aliphatischen Alkoholen verwendet werden. Die Sauerstoffquelle ist in diesem Fall Hypochlorit (Schema 20). Es findet keine Weiteroxidation zu den entsprechenden Carbonsäuren statt, und die Katalysatoren sind ohne Aktivitätsverlust durch magnetische Abtrennung bis zu sechsmal wiederverwendbar. Wie für Oxidationsreaktionen mit TEMPO üblich, werden sekundäre Alkohole deutlich langsamer als primäre umgesetzt.<sup>[178]</sup>

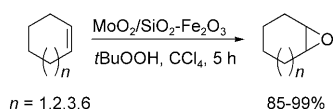


**Schema 20.** Synthese von TEMPO-funktionalisierten MNPs; Substratspektrum der TEMPO-katalysierten Oxidationen.<sup>[178]</sup>

Über einen magnetisch abtrennbaren Katalysator für die Olefinepoxidierung berichteten Hyeon et al.<sup>[179]</sup> Durch Hydrothermalsynthese hergestellte Hämatitpartikel ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit einem Durchmesser von ca. 400 nm wurden zunächst mit einer dichten Kieselgelschicht ( $d$  = 50 nm) geschützt. Darauf wurde eine weitere mesoporöse Kieselgelschicht durch Kondensation von TEOS in Gegenwart von Octadecyltrimethoxysilan (C<sub>18</sub>-TMS) erzeugt. MoO<sub>2</sub>-Nanopartikel wurden durch Imprägnierung mit Ammoniummolybdat und nachfolgende Reduktion mit H<sub>2</sub> in der mesoporösen Kieselgelschicht erzeugt (Katalysator: MoO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Die Aktivität dieses Katalysators ist abhängig vom Lösungs- und Oxidationsmittel (beste Kombination: CCl<sub>4</sub>/tBuOOH). Hohe Epoxidausbeuten (> 80 %) wurden für Substrate wie Cyclododecen, Cyclohepten, Cyclohexen und Inden erhalten (Schema 21). Der Katalysator war ohne wesentlichen Aktivitätsverlust sechsmal wieder einsetzbar (1. Lauf: Umsatz 99 %, 6. Lauf: Umsatz 94 %). Interessanterweise sind unporöse Kieselgel-MNPs, die mit Molybdän-

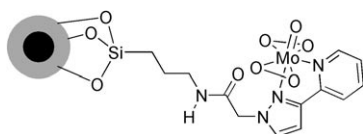




**Schema 21.** Durch  $\text{MoO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  katalysierte Olefinepoxidierung.

dioxidnanopartikeln imprägniert wurden, weniger aktiv (Umsatz 37 %) als MNPs, die zunächst mit einer mesoporösen Schicht aus Kieselgel belegt wurden (Umsatz 99 %). Dies zeigt die Bedeutung hoher spezifischer Oberflächen auf.

Organisch-anorganische Hybridnanokatalysatoren durch kovalente Anbindung von  $[(\text{L-L})\text{MoO}(\text{O}_2)_2]$  ( $\text{L-L} = (3\text{-Triethoxysilylpropyl})[3\text{-(2-pyridyl)-1-pyrazolyl}]$ acetamid) an Kieselgel-MNPs wurden von Thiel et al. als robuste, magnetisch abtrennbare Epoxidierungskatalysatoren beschrieben (Schema 22).<sup>[180]</sup> In diesem Fall ergab die Kombination von



**Schema 22.** Auf Kieselgel-beschichteten MNPs heterogenisierte Molybdänperoxokatalysatoren für die Olefinepoxidierung.<sup>[180]</sup>

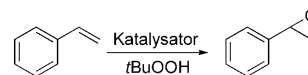
$\text{CHCl}_3$  als Lösungs- und  $t\text{BuOOH}$  als Oxidationsmittel die besten Resultate für eine Reihe von Substraten (z. B. Cycloocten, Cyclohepten, Cyclohexen, Styrol und 1-Octen). Dieser Katalysator zeichnete sich durch eine deutlich bessere katalytische Aktivität und Wiederverwendbarkeit (sechsmal) aus als die analogen Molybdänkatalysatoren, die auf reinem mesoporösem MCM-41 oder Kieselgelnanokügelchen heterogenisiert sind. Die Autoren erklären dies mit der verbesserten Isolierung und der gleichförmigen Dispergierung der katalytisch aktiven Zentren auf der Trägeroberfläche. Die starke Bindung des Chelatliganden an das Molybdän und die kovalente Anbindung des organischen Liganden an das magnetische Kieselgel verhindern das Ausbluten der katalytisch aktiven Zentren.

Kürzlich untersuchten Tang et al. Titan-funktionalisierte  $\text{SiO}_2\text{-FePt}$ -MNPs, die durch einen schichtweisen Aufbau erhalten worden waren, für verschiedene Oxidationsreaktionen.<sup>[181,182]</sup> Unterschiedliche Mengen Tetraäthylorthotitanat (TEOT) wurden für die Reaktion mit Kieselgel-beschichteten FePt-MNPs eingesetzt. Die Autoren postulieren eine Substitution von Si durch Ti, da TEOT in der Lage ist, in die Kieselgelschicht zu diffundieren. Von allen untersuchten Katalysatorsystemen zeigte das Material mit 18,9 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  die besten Werte bei der Epoxidierung von *trans*-Stilben mit  $t\text{BuOOH}$  (Umsatz 15 %, Selektivität > 90 %). Eine Zunahme des Titanoxidgehalts in der äußeren Schale verringerte die katalytische Aktivität, vermutlich wegen der Bildung unreaktiver Ti-O-Ti- anstelle katalytisch aktiver Ti-O-Si-Einheiten.

Als alternativen Zugang zu  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-FePt}$  beschrieben Mori et al. einen zweistufigen Beschichtungsprozess, der einen Ligandaustausch mit (3-Mercaptopropyl)triethoxysilan

und einen Sol-Gel-Prozess mit Tetraäthylorthosilicat und Tetrapropylorthotitanat umfasst. Verschiedene Charakterisierungsmethoden belegten das Auftreten isolierter und tetraedrisch koordinierter Titanspezies in der äußeren Schicht des Nanokomposits. Der Katalysator wurde viermal nacheinander mit gleichbleibender Aktivität ( $\text{TON} = 48$ ) für die Epoxidierung von Cycloocten mit 30-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel eingesetzt.<sup>[183]</sup>

Zhang et al. publizierten ein magnetisch abtrennbares  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanokomposit für die katalytische Epoxidierung von Styrol mit *tert*-Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel.<sup>[184]</sup> Die Synthese verläuft über die Zugabe von  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{FeCl}_3$  zu einer Lösung von Ethylenglycol und Polyvinylpyrrolidin (PVP), wobei eine  $\text{AgCl}$ -Suspension mit adsorbierten  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Kationen entsteht. In der Folge wird  $\text{Ag}^+$  durch Ethylenglycol zu  $\text{Ag}$  reduziert; durch PVP-unterstützte Aggregation kristallisiert  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aus, und es entsteht das  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanokomposit. HR-TEM-Aufnahmen belegen die Coexistenz sowohl von  $\text{Ag}$  als auch von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  im Komposit. Führt man die Reaktion ohne PVP durch, kristallisieren  $\text{Ag}$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  getrennt voneinander. Die katalytischen Eigenschaften dieses Katalysators wurden für die Epoxidierung von Styrol untersucht: Nach 13 h Reaktionszeit wurde Epoxystyrol in 84 % Ausbeute erhalten ( $\text{TOF} = 1473 \text{ h}^{-1}$ ). Die Aktivität des Katalysators blieb in fünf aufeinander folgenden Zyklen nahezu konstant. Die Tatsache, dass die Aktivität deutlich höher als die anderer Systeme war, erklärten die Autoren durch eine Synergie zwischen den  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln und den  $\text{Ag}$ -Nanokristallen (Schema 23). Tabelle 2 fasst einige Materialaspekte der MNP-Katalysatoren für Hydrierungen und Oxidationsreaktionen zusammen.



$\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ :	84%, $\text{TOF} = 1473 \text{ h}^{-1}$
$\text{Ag}$ :	64%, $\text{TOF} = 539 \text{ h}^{-1}$
$\text{Ag} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ :	43%, $\text{TOF} = 761 \text{ h}^{-1}$

**Schema 23.** Durch ein  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanokomposit und weitere Nanokatalysatoren katalysierte Epoxidierung von Styrol.<sup>[184]</sup>

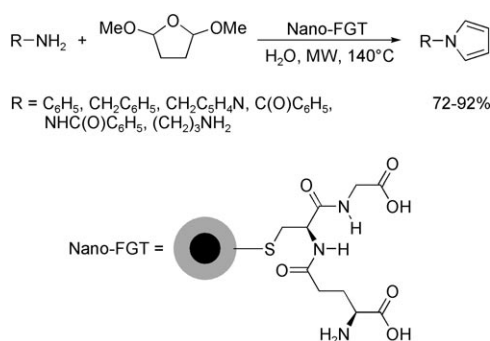
## 6.5. Organokatalyse

Metallfreie Katalysen für die Synthese organischer Verbindungen haben in den letzten Jahren breites Interesse gefunden.<sup>[185]</sup> Polshettiwar et al. berichteten über die Synthese von Glutathion-funktionalisierten MNPs für katalytische Paal-Knorr-Reaktionen.<sup>[186]</sup> Die Glutathion(GT)-Moleküle wurden über ihre Thiolgruppen an magnetisches Nanoferrit gebunden. Der Katalysator (Nano-FGT) zeigte eine hohe Aktivität für eine breite Palette von Alkyl-, Aryl- und heterocyclischen Aminen (Schema 24). Erstaunlicherweise wurden funktionalisierte Amine selektiv und unter Erhaltung ihrer Funktionalitäten (Ester, Ketone, Alkohole, C=C-Bindungen usw.) in die entsprechenden Pyrrole umgesetzt. Chirales (*R*)- $\alpha$ - und (*S*)- $\alpha$ -Methylbenzylamin ergaben das jeweilige Pyrrol ohne Racemisierung. Die Katalysatoren waren

**Tabelle 2:** Hydrierungen und Oxidationsreaktionen, katalysiert durch magnetische Nanoträgermaterialien.

untersuchte Reaktion	Morphologie und Partikelzusammensetzung	magn. Verhalten <sup>[a]</sup>	Wiederverwendung Zykluszahl	Lit.
Hydrierung von 1-Decen	Co@Pt, Kern-Schale	sp	7	[137]
Hydrierung von Nitrobenzol	Pd/SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Pd/NH <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	k. A.	14	[138]
Transferhydrierung von Carbonylverbindungen	Ru(OH) <sub>x</sub> /DA-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , sphärisch	sp	5	[141]
Hydrierung von Cyclohexen	Pd/SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Kern-Schale	sp	20	[142]
Hydrierung von Alkinen/ $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden	Pt/IL-MNP, sphärisch	k. A.	4	[146]
Hydrierung von Nitrobenzol	Pd/Kohlenstoff, eingeschlossene Nanolegierung	k. A.	k. A.	[149]
Hydrierung von Octen	Pd/magnetischer mesoporöser Kohlenstoff	k. A.	2	[150]
Oxidation von Alkoholen und Olefinen	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sphärisch	fm	5	[154]
Oxidation von Aminen	Au/CeO <sub>2</sub> -FeO <sub>x</sub>	sp	2	[159]
Oxidation von Alkoholen	Ru/HAP- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	sp	k. A.	[161]
Epoxidierung von Alkenen	MoO <sub>3</sub> /mesoporös beschichtete MNPs	fm	6	[164]
Oxidation von <i>trans</i> -Stilben	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -FePt	sp	k. A.	[166]

[a] sp = superparamagnetisch, k. A. = keine Angabe, fm = ferromagnetisch.


**Schema 24.** Nano-FGT-katalysierte Paal-Knorr-Reaktionen.<sup>[186]</sup>

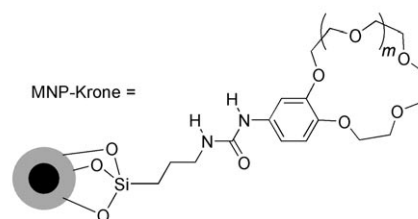
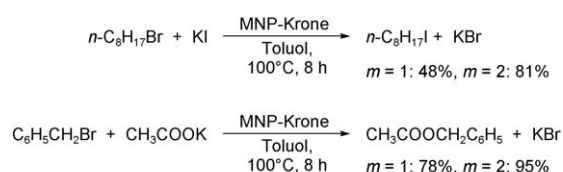
ohne Aktivitätsverlust durch magnetische Abtrennung fünfmal wiederverwendbar.

Die Verwendung von Phasentransferkatalysatoren (PTCs) ist eine nachhaltige Alternative zu homogen geführten Reaktionen,<sup>[187]</sup> allerdings lassen sich PTCs in der Regel nur schwierig von den Produkten abtrennen. Um die Eigenschaften von MNP-gebundenen PTCs im Vergleich zu Systemen mit anderen festen Trägermaterialien (z.B. Polystyrolharzen) zu bestimmen, verankerten Kawamura und Sato eine Reihe quartärer Ammonium- und Phosphoniumsalze auf der Oberfläche von MNPs und untersuchten deren Aktivität bei der O-Alkylierung von PhONa mit *n*BuBr. Die Autoren konnten zeigen, dass die Immobilisierung quartärer Salze an MNPs die Aktivität der PTCs nicht beeinflusst, wogegen Systeme, die an Polystyrolharzen verankert sind, geringere Aktivitäten aufweisen.<sup>[188]</sup> Die MNP-Katalysatoren können einfach aus den Reaktionsansätzen zurückgewonnen werden und zeigen bei viermaliger Verwendung nur einen geringen Reaktivitätsrückgang (1. Lauf: Ausbeute 94%; 4. Lauf: Ausbeute 89%).

Auf identische Weise immobilisierten Kawamura und Sato Kronenether an MNPs und untersuchten deren Aktivität als Katalysatoren bei Flüssig-flüssig-Phasentransferreaktionen.<sup>[189]</sup> Kronenether werden als PTCs bei einer Reihe organischer Transformationen eingesetzt, sind jedoch teuer, hoch giftig und schwer abzutrennen.<sup>[190]</sup> Die katalytische Aktivität der MNP-gebundenen Kronenether (MNP-Krone) wurde unter anderem bei der Halogenaustauschreaktion von 1-Bromooctan mit KI unter Fest-flüssig-PTC-Bedingungen untersucht. MNP-Krone zeigt nahezu die gleiche Aktivität wie die freien Kronenether (Schema 25) und ebenfalls eine starke Abhängigkeit von der Ringgröße. Die Katalysatoren konnten achtmal ohne Aktivitätsverlust wiederverwendet werden.

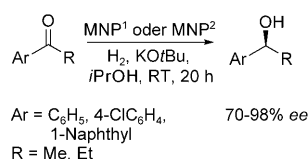
## 6.6. Enantioselektive Katalyse

Die asymmetrische Katalyse ist vermutlich der beste Weg zur Synthese enantiomerenreiner Verbindungen.<sup>[191]</sup> Trotz


**Schema 25.** An MNP immobilisierte Kronenether als Katalysatoren für Halogenaustausch- und Substitutionsreaktionen.<sup>[189]</sup>

intensiver Forschungen auf diesem Gebiet blieb der Beitrag der asymmetrischen Katalyse bei der Produktion chiraler Chemikalien allerdings geringer, als ursprünglich erwartet. Grund hierfür sind die üblichen Probleme der homogenen Katalyse, unter anderem die Rezyklierung der Katalysatoren. Dies ist bei chiralen Katalysatoren von besonderer Bedeutung, da die Kosten für die Synthese der strukturell komplizierten Liganden in vielen Fällen die Kosten für das eingesetzte Edelmetall übersteigen.<sup>[192]</sup> Die Heterogenisierung chiraler Katalysatoren auf anorganischen Trägermaterialien mit hoher spezifischer Oberfläche wurde deshalb bereits früh als Lösungsweg für eine einfache Katalysatorabtrennung erkannt. In vielen Fällen zeigte sich jedoch, dass chirale Katalysatoren, die in hoch porösen Trägermaterialien immobilisiert wurden, deutlich schlechtere Ergebnisse liefern als entsprechende Homogensysteme.<sup>[34b]</sup>

Als Alternative erarbeiteten Lin et al. einen eleganten Weg, um über Phosphatgruppen den chiralen Katalysator [Ru(binap-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>(dpen)] (Binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl, dpen = 1,2-Diphenylethylendiamin) an MNPs zu immobilisieren. Hierfür fanden sie zwei Möglichkeiten: einerseits eine thermische Zersetzung (MNP<sup>1</sup>), andererseits eine Fällungsmethode (MNP<sup>2</sup>).<sup>[44]</sup> Die MNP-verankerten chiralen Katalysatoren wurden für die enantioselektive asymmetrische Hydrierung aromatischer Ketone verwendet und ergaben sowohl hohe Aktivitäten als auch Enantiomerenüberschüsse von > 98 % (Schema 26). So

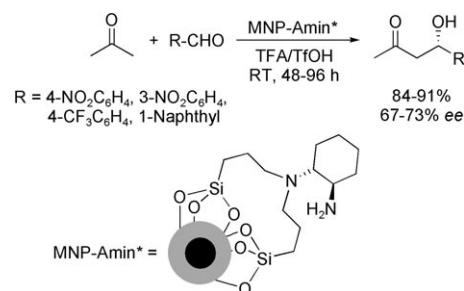


**Schema 26.** Hydrierung aromatischer Ketone mit chiralen, MNP-fixierten Ru-Komplexen.<sup>[44]</sup>

konnte z.B. aus 1-Acetonaphthon mit nur 0.1 Mol-% des chiralen Katalysators, immobilisiert an MNP<sup>1</sup> und MNP<sup>2</sup> in 2-Propanol, bei 100 % Umsatz und 98.0 bzw. 97.6 % ee α-(1-Naphthyl)ethanol erhalten werden. Die immobilisierten Katalysatoren ließen sich nach magnetischer Abtrennung ohne Verschlechterung von Aktivität und Enantioselektivität wiederverwenden (MNP<sup>1</sup>: 5-mal; MNP<sup>2</sup>: 14-mal). Die Heterogenisierung chiraler Katalysatoren an MNPs ist damit eine vielversprechende Alternative zur klassischen homogenen Katalyse.

Durch Funktionalisierung von MNPs mit chiralen primären/tertiären Diaminen (Beladung 0.39 mmol g<sup>-1</sup>) ist ein Katalysator für die Aldolreaktion von Aceton oder Cyclohexanon mit einer Reihe von Aldehyden zugänglich.<sup>[193]</sup> Der Katalysator (MNP-Amin\*) zeigt ähnliche Aktivitäten und Enantioselektivitäten wie das Amin in homogener Phase (Schema 27). Aromatische Aldehyde liefern generell bessere Ergebnisse als aliphatische Aldehyde.

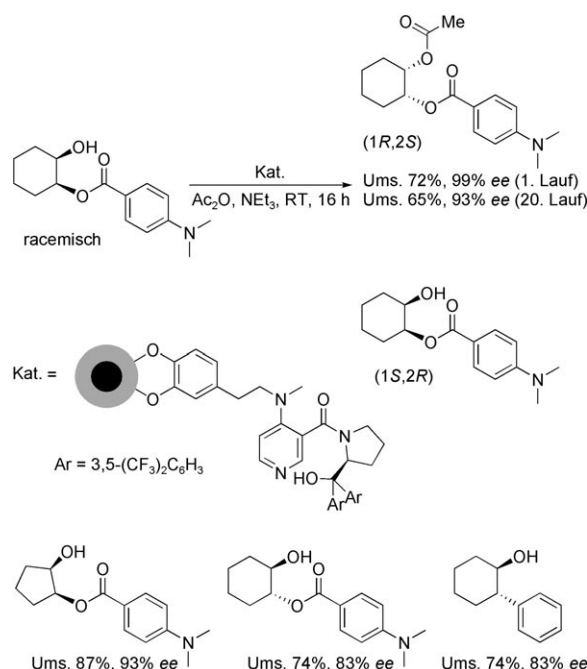
Über die ersten chiralen, MNP-verankerten 4-N,N'-Dimethylaminopyridin(DMAP)-Analoga für enantioselektive Acylierungen berichteten Gleeson et al.<sup>[194]</sup> Die Katalysato-



**Schema 27.** Durch MNP-verankerte Amine katalysierte asymmetrische Aldolreaktion mit Aceton; TFA = Trifluoressigsäure, TfOH = Trifluormethansulfonsäure.<sup>[193]</sup>

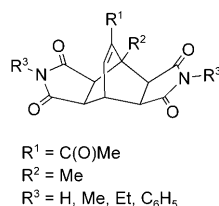
ren wurden durch Verankerung von *N*-Methyldopamin-Hydrochlorid auf MNPs mit anschließender S<sub>N</sub>Ar-Reaktion eines chiralen Chlorpyridins in Toluol hergestellt und wurden dann als Promotoren in der acylierenden kinetischen Racematspaltung von einfach geschützten *cis*-Diolen eingesetzt. Mit 5 Mol-% Katalysator konnten sekundäre Alkohole mit 99 % ee (für den nicht umgesetzten Alkohol) bei 72 % Umsatz gespalten werden. Diese Systeme waren in der Lage, die kinetische Racematspaltung einer Reihe von sekundären Alkoholen mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften mit Essigsäureanhydrid als Acylierungsreagens zu katalysieren. Darüber hinaus konnten sie bis zu 20-mal mit gleich bleibender Aktivität und Enantioselektivität wiederverwendet werden (Schema 28).

Die Modifizierung von Oberflächen mit chiralen Taschen durch Adsorption chiraler Liganden ist ein vielversprechender Ansatz zur Generierung chiraler Heterogenkatalysatoren. Parvalescu et al. berichteten über die Synthese von



**Schema 28.** Synthese chiraler, an MNP immobilisierter DMAP-Derivate und ihre Verwendung als Katalysatoren für die asymmetrische Acylierung.<sup>[194]</sup>

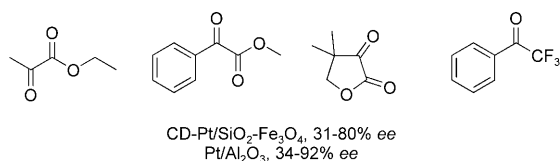
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kolloiden, die mit in Kieselgel eingebettetem Cinchonidin modifiziert wurden.<sup>[195]</sup> Die Autoren verwendeten diese MNPs zur Hydrogenolyse von Bicyclo[2.2.2]oct-7-enen (Schema 29). Der Modifizierungsprozess hatte keinen Ein-



**Schema 29.** Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-Substrate für die asymmetrische Hydrogenolyse.<sup>[195]</sup>

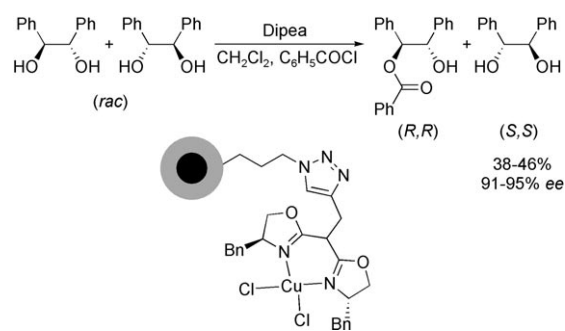
fluss auf die katalytischen Eigenschaften des Materials, jedoch war die Aktivität stark abhängig von den Substituenten am Substrat. Kleine Substituenten wie H ergaben hohe Umsätze (ca. 84 %), während große Substituenten wie Phenylgruppen zu einem drastischen Absinken der Aktivität führten (Umsatz ca. 10 %). Allerdings wurde unabhängig vom Substrat in keinem der untersuchten Fälle ein Chiralitäts-transfer beobachtet. Die direkte Einbettung von Cinchonidin-modifizierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kolloiden in Kieselgel ergab einen Rückgang des Umsatzes auf etwa 40 %. Die Autoren erklärten diesen Effekt mit der gehinderten Diffusion großer Substrate in der festen Matrix sowie mit der Tatsache, dass ein Teil der aktiven Zentren tief in der Kieselgelmatrix nicht für die Substrate erreichbar ist.

In einer ähnlichen Strategie wurde Cinchonidin(CD)-modifiziertes Pt auf Kieselgel-MNPs (CD-Pt/ $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ) immobilisiert und für die enantioselektive Hydrierung aktivierter Ketone eingesetzt.<sup>[196]</sup> Der Cinchonidin-modifizierte Katalysator war besonders bei der enantioselektiven Hydrierung von  $\alpha$ -Ketoestern und  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluoracetophenon aktiv und erreichte Aktivitäten, die denen der besten kommerziellen Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren gleichkamen (Schema 30). Die Katalysatoren waren bis zu achtmal wiederverwendbar und zeigten dabei nur einen kleinen Rückgang der Stereospezifität (1. Lauf: 57 % ee, 8. Lauf: 52 % ee).



**Schema 30.** Substratpalette für die enantioselektive Hydrierung mit einem Cinchonidin-modifizierten CD-Pt/ $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Katalysator.<sup>[196]</sup>

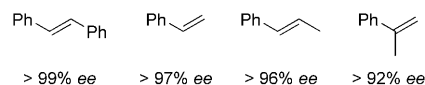
Erst kürzlich berichteten Reiser et al. über zwei Typen von Azid-funktionalisierten magnetischen Kieselgelnanopartikeln, die zur Immobilisierung von Azabis(oxazolin)kupfer(II)-Komplexen eingesetzt wurden (Schema 31).<sup>[197]</sup> Azabis(oxazolin)-Liganden sind von besonderem Interesse für die Heterogenisierung, da sie sehr stark an Metallzentren binden.<sup>[198]</sup> Diese heterogenisierten Katalysatoren ergaben



**Schema 31.** Asymmetrische Benzoylierung mit an MNPs heterogenisierten Azabis(oxazolin)kupfer(II)-Katalysatoren; Bn = Benzyl, Dipea = Diisopropylethylamin.<sup>[197]</sup>

hohe Ausbeuten und Selektivitäten bei der asymmetrischen Benzoylierung von 1,2-Diolen.

Lee et al. entwickelten einen magnetischen, mesozellulären, mesoporens Kieselgelträger mit einer offenen dreidimensionalen Porenstruktur für die filtrationslose Rezyklisierung chiraler Liganden bei der katalytischen asymmetrischen Dihydroxylierung (AD).<sup>[199]</sup> An den inneren Porenwänden des mesozellulären Kieselgels (MCF) wurden MNPs durch thermische Zersetzung von Eisenpropionat verankert. Danach wurde ein Cinchonaalkaloid in den Poren angebunden. Der MCF-Katalysator ergab ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten und Enantioselektivitäten, wie sie von homogen gelösten oder an SBA-15 gebundenen Liganden berichtet wurden (Schema 32). Die hohen Enantiomerenüber-



**Schema 32.** Substrate der asymmetrischen Dihydroxylierung mit Cinchonaalkaloid-modifizierten magnetischen MCF-Katalysatoren.<sup>[199]</sup>

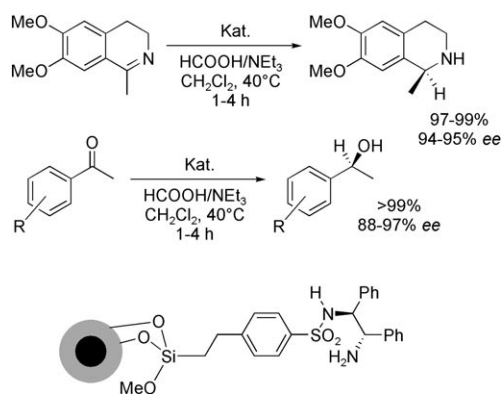
schüsse, die mit dem MCF-Katalysator erhalten wurden, können mit der dreidimensionalen Porenstruktur und den geringen Partikelgrößen erklärt werden. Hierdurch sind die aktiven Zentren homogen verteilt und gut zugänglich. Die Katalysatoren waren achtmal wiederverwendbar, allerdings musste für jeden Ansatz wieder toxisches  $\text{OsO}_4$  zugegeben werden, um akzeptable Umsätze zu gewährleisten. Das Ausbluten von Osmium scheint ein allgemeines Problem bei heterogenen AD-Reaktionen zu sein.<sup>[200]</sup>

2009 immobilisierten Li et al. TsDPEN-Ru (TsDPEN = *N*-(*p*-Toluolsulfonyl)-1,2-diphenylethylendiamin) an einem magnetischen kieselgelbasierten mesozellulären Schaum.<sup>[201]</sup> Die Autoren beobachteten hohe katalytische Aktivitäten, Enantiomerenüberschüsse und eine ausgezeichnete Wiederverwendbarkeit (neunmal) für die asymmetrische Transferhydrierung von Iminen mit  $\text{HCOOH}/\text{Net}_3$  und aromatischen Ketonen mit wässrigem  $\text{HCOONa}$  (Schema 33).

## 6.7. Säure-Base-Reaktionen

Jones et al. berichteten erstmals über die Synthese von sauer und basisch funktionalisierten MNPs, die sie für ver-



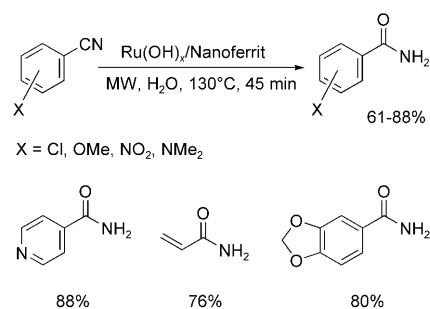


**Schema 33.** Asymmetrische Transferhydrierung von Iminen und Ketonen mit TsDPEN-Ru, immobilisiert auf einem magnetischen mesopulären Schaum.<sup>[201]</sup>

schiedene katalytische Reaktionen einsetzen. Sulfonsäuren mit steigender Acidität (Alkylsulfonsäuren, Benzolsulfonsäure, Perfluoralkylsulfonsäuren, Perfluorarylsulfonsäuren) wurden auf Kieselgel-beschichteten Cobaltferrit-MNPs ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -MNPs) mithilfe entsprechender Thiolvorstufen verankert, was zu magnetisch abtrennbaren Säurekatalysatoren führte.<sup>[202]</sup> Die Autoren wiesen darauf hin, dass die Beschichtung mit Kieselgel notwendig ist, um die unerwünschte Peroxidzerstörung während der Oxidation der Thiole zu den Sulfonsäuren zu vermeiden. Die festen, magnetischen Säurekatalysatoren zeigten bei der Entschützung von Benzaldehyddimethylacetal ähnliche oder sogar höhere Aktivitäten als die entsprechenden Homogensysteme. In der Zwischenzeit konnten die Autoren zeigen, dass der Perfluoralkylsulfonsäure-Katalysator im Verlauf der Reaktion ausblutet und dass die gemessene Aktivität durch Sulfonsäure in Lösung hervorgerufen wird. Darüber hinaus ergab ein Vergleich zwischen MNP- und SBA-15-fixierten Sulfonsäuren, dass mit SBA-15 höhere Aktivitäten erzielt werden. Grund hierfür ist die deutlich höhere spezifische Oberfläche dieses Materials.

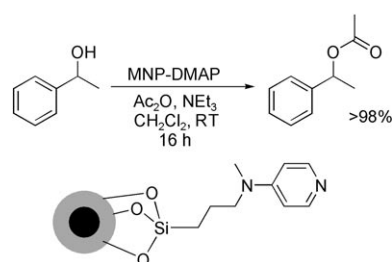
Die Hydrolyse von Nitrilen ist ein effizienter Weg für die Synthese von Amiden und deshalb von besonderer Bedeutung für die Erzeugung verschiedener chemischer und pharmazeutischer Produkte.<sup>[203]</sup> Üblicherweise werden lösliche Säuren oder Basen in stöchiometrischen Mengen bei diesen Reaktionen eingesetzt. Polshettiwar und Varma verwendeten MNP-fixiertes Rutheniumhydroxid,  $\text{Ru}(\text{OH})_x$ , als effizienten, wiedergewinnbaren Katalysator für die Hydrolyse von Nitrilen unter Mikrowellenheizung in wässriger Lösung.<sup>[204]</sup> Die Reaktion verläuft glatt mit aktivierten, nicht aktivierten und heterocyclischen Nitrilen (Schema 34). Die Hydrolysen von 3-/4-Nitrobenzonitril und von 3-/4-Cyanpyridin verlaufen fast gleich schnell, was für einen geringen sterischen Substrateinfluss spricht.

Dálaigh et al. untersuchten die katalytische Aktivität des „hypernucleophilen“ Acylierungskatalysators DMAP, der an MNPs heterogenisiert war, bei verschiedenen Acylierungen bei Raumtemperatur und sehr geringen Katalysatorbeladungen. Diese Systeme wurden bis zu 30-mal ohne wesentlichen Aktivitätsverlust wiederverwendet, ein Rekord für



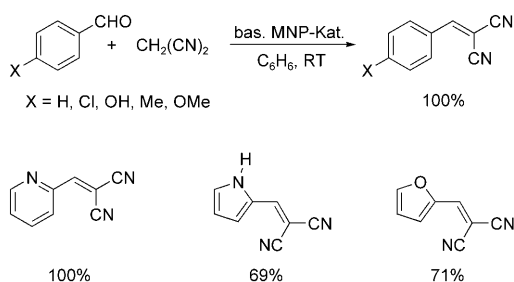
**Schema 34.** Durch  $\text{Ru}(\text{OH})_x$ /Nanoferrit katalysierte Nitrilhydrolyse.<sup>[204]</sup>

MNP-immobilisierte Katalysatoren.<sup>[205]</sup> Die Umsetzung Kieselgel-beschichteter MNPs mit einem Überschuss an Trimethoxysilanderivaten von DMAP ergab eine Beladung mit dem Organokatalysator von  $0.20 \text{ mmol g}^{-1}$ . Die verbleibenden sauren Si-OH-Gruppen an der Trägeroberfläche wurden mit *n*-Propyltrimethoxysilan geschützt. Heterogenisierte DMAP-Katalysatoren können noch eine Reihe weiterer nützlicher Reaktionen katalysieren, die zum Teil mit dem Homogenkatalysator nicht durchführbar sind.<sup>[206]</sup> So zeigt z.B. MNP-fixiertes DMAP hohe Aktivitäten (Umsatz  $> 98\%$ ) bei der Acetylierung von 1-Phenylethanol mit Essigsäureanhydrid (Schema 35), der Peracetylierung von D-Glucose bei Raumtemperatur, der *tert*-Butoxycarbonyl (Boc)-Schützung von Indolen und der Umlagerung eines quartären O-Acylenolats zu einem chiralen Azlacton.



**Schema 35.** Acetylierung von 1-Phenylethanol mit einem MNP-fixierten DMAP-Derivat.<sup>[205]</sup>

Cobaltferritnanopartikel, die über eine Mikroemulsionsmethode zugänglich waren, wurden mit *N*-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethyldiamin funktionalisiert, um basische Zentren auf der Oberfläche der Partikel zu generieren. Diese Systeme katalysieren die Knoevenagel-Kondensation aromatischer und heteroaromatischer Aldehyde mit Malonsäuredinitril.<sup>[207]</sup> In Gegenwart von 2.5 Mol-% Katalysator ist die Umsetzung von Benzaldehyd unter Rückfluss innerhalb von 5 min abgeschlossen. Aromatische Aldehyde mit elektronenziehenden (z.B.  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ) und elektronenschiebenden Gruppen (z.B.  $-\text{OH}$ ,  $-\text{Me}$ ,  $-\text{OMe}$ ) ergaben quantitative Umsetzungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln (z.B. Benzol, THF, Ethylacetat; Schema 36). Ein deutlicher Einbruch der Katalysatoraktivität wurde nach der Methylierung der restlichen Si-OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche festgestellt. Dies deckt sich mit Befunden für hydrophobe,



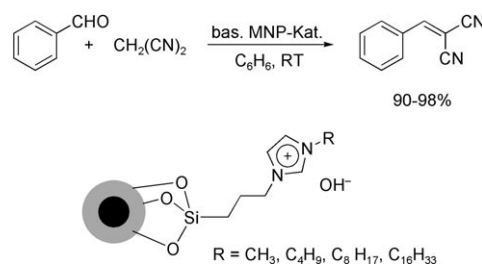
**Schema 36.** Durch Diamino-funktionalisiertes  $\text{SiO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$  katalysierte Knoevenagel-Kondensation.<sup>[207]</sup>

Amino-funktionalisierte Kieselgelkatalysatoren.<sup>[208]</sup> Die Aktivität der an MNPs verankerten basischen Katalysatoren entsprach der von großporigem Amino-funktionalisiertem SBA-15 (Porendurchmesser ca. 101 Å) und war höher als die eines entsprechenden MCM-48-Materials (Porendurchmesser ca. 22 Å), was durch die erschwerte Diffusion bei kleinen Porendurchmessern erklärbar ist.

Ionische Flüssigkeiten haben sich in den letzten Jahren als nützliche Lösungsmittel für die homogene Katalyse erwiesen, können zum Teil aber auch selbst als Katalysatoren eingesetzt werden.<sup>[209]</sup> Von Imidazol abgeleitete ILs mit unterschiedlich langen Alkylketten wurden an MNPs heterogenisiert, die man vorher in HAP eingebettet hatte. Diese Systeme sind effiziente und wiederverwendbare Heterogenkatalysatoren für die Knoevenagel-Kondensation von Aldehyden und Malonsäuredinitril schon bei milden Bedingungen und in wässriger Umgebung.<sup>[210]</sup> Die Gegenwart der 1–3 nm großen  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel in der HAP-Matrix wurde durch XRD, XPS und TEM-Aufnahmen bestätigt. Die erfolgreiche Funktionalisierung des Materials mit ionischen Flüssigkeiten wurde durch die typische Absorption der Imidazoliumgruppen im IR-Spektrum nachgewiesen. Die trägerfixierten, basischen ILs (supported basic ILs, SBILs) zeigten bessere Aktivitäten als das Trägermaterial HAP- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und die homogene basische IL [Bmim]OH (Bmim = 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium). Diesen Befund erklärten die Autoren mit einer kooperativen Aktivierung durch Träger und IL. Darüber hinaus fand man für diese SBILs eine interessante Struktur-Wirkungs-Beziehung: Kurzkettenige Imidazoliumspezies sind aktiver als langkettige ( $\text{CH}_3 > \text{C}_4\text{H}_9 > \text{C}_8\text{H}_{17} > \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ). Vermutlich ist das Imidazoliumkation schlechter zugänglich, während gleichzeitig die Beladung mit basischen Zentren bei langkettiger Substitution geringer ist. Mit diesen SBIL-Katalysatoren können verschiedene aromatische, aliphatische und heteroaromatische Aldehyde mit hohen Ausbeuten umgesetzt werden (Schema 37).

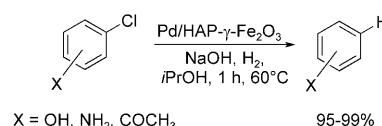
## 6.8. Verschiedene Reaktionen

Zum Schutz der Umwelt wird der vollständige Abbau organischer Halogenverbindungen intensiv untersucht. Konventionelle thermische oder oxidative Prozesse führen häufig nicht zur kompletten Zersetzung, sondern manchmal sogar zum Aufbau von hoch giftigen Komponenten. Ein alternativer Ansatz ist die katalytische Dechlorierung mit molekula-



**Schema 37.** Durch basische, an magnetischen HAP-Trägern immobilisierte ILs katalysierte Knoevenagel-Kondensation.<sup>[210]</sup>

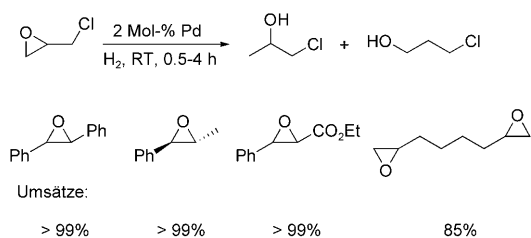
rem Wasserstoff.<sup>[211]</sup> Kaneda et al. berichteten über die katalytische Dechlorierung von Organohalogenverbindungen durch Pd-Nanocluster, die auf einem magnetisch abtrennbaren Hydroxylapatitträger (Pd/HAP- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) immobilisiert waren.<sup>[212]</sup> Eine Reihe von Chlor- und Bromarenen konnte so in Ausbeuten von > 99 % zu den entsprechenden Arenen dehalogeniert werden (Schema 38). Für die Dechlorierung



**Schema 38.** Durch Pd-Nanocluster, immobilisiert auf einem magnetisch abtrennbaren Hydroxylapatitträger, katalysierte Dehalogenierung.<sup>[212]</sup>

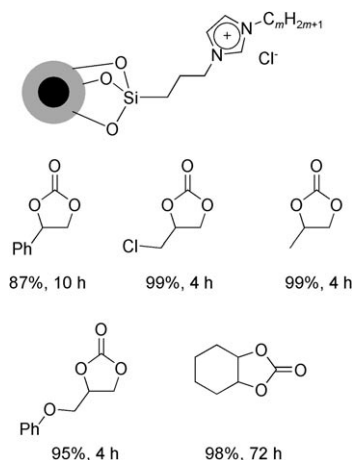
von Chlorbenzenol bei nur 1 bar  $\text{H}_2$  wurde ein TOF-Wert von immerhin  $2500 \text{ h}^{-1}$  gemessen. Aus umfassenden Testreihen ergaben sich die besten Umsätze mit 2-Propanol als Lösungsmittel und NaOH als Base. Die katalytische Aktivität von Pd/HAP- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  war signifikant höher als jene von HAP-Pd und Pd/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , da sich auf der Oberfläche des HAP- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Trägers sehr kleine Pd-Nanocluster befinden.

Kwon et al. synthetisierten über einen Sol-Gel-Prozess einen magnetisch abtrennbaren Palladiumkatalysator. Palladiumnanopartikel und superparamagnetische Eisenoxidnanopartikel wurden in eine Aluminiumoxyhydroxidmatrix eingebaut.<sup>[213]</sup> Der Katalysator zeigte bei der Hydrogenolyse von Epoxiden bei Raumtemperatur und einem  $\text{H}_2$ -Druck von 1 bar eine hohe Aktivität und Regioselektivität und war 25-mal ohne Aktivitätsverlust wieder einsetzbar. So verläuft z. B. die Hydrodechlorierung von Epichlorhydrin mit quantitativem Umsatz und vollständiger Regioselektivität. Damit übertrifft dieser Katalysator alle kommerziellen Systeme wie Pd/C, Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pd/ $\text{CaCO}_3$ , Pd/ $\text{BaCO}_3$  und PdEnCat; darüber hinaus akzeptiert er ein breites Spektrum an Substraten (Schema 39). Er setzt *trans*-Stilbenoxid ausschließlich zu 1,2-Diphenylethanol um, während man unter gleichen Reaktionsbedingungen mit einem kommerziellen Pd/C-Katalysator (5 Mol-%) ein Gemisch aus 1,2-Diphenylethanol und Dibenzyl (85:15) erhält. Darüber hinaus bleibt die Konfiguration bei der hydrogenolytischen Ringöffnung von (*R,R*)-2-Methyl-3-phenyloxiran erhalten, und es entsteht ausschließlich (*R*)-1-Phenyl-2-propanol (99 % ee).



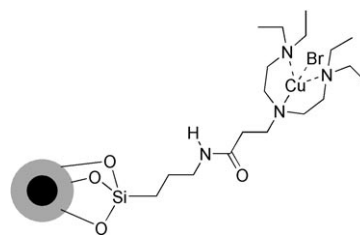
**Schema 39.** Durch Pd-Nanopartikel, immobilisiert in einer superparamagnetischen Eisenoxid/Aluminiumoxyhydroxidmatrix, katalysierte Hydrogenolyse von Epoxiden.<sup>[213]</sup>

2009 wurden an MNPs immobilisierte ionische Flüssigkeiten erstmals als wiederverwendbare (bis zu 11-mal) Katalysatoren für die Cycloaddition von CO<sub>2</sub> an Epoxide zu cyclischen Carbonaten eingesetzt. Die Reaktion läuft bei niedrigem CO<sub>2</sub>-Druck ab (10 bar).<sup>[214]</sup> Die IL-Vorstufen wurden durch Quarternisierung von *N*-Alkylimidazolen mit 3-Chlorpropyltrimethoxysilan synthetisiert und konnten an Kieselgel-beschichteten MNPs mit einer Beladung von 0.60 mmol g<sup>-1</sup> immobilisiert werden. Immobilisierte ionische Flüssigkeiten (MNP-ILs) mit längeren Alkylseitenketten (MNP-2, MNP-3) ergaben schlechtere katalytische Aktivitäten, während die kürzerkettige Variante MNP-1 in etwa so aktiv ist wie das nicht trägerfixierte [Bmim]Br. Verschiedene Substrate wie Styroloxide, Epichlorhydrin, Propylenoxid, Glycidylphenylether oder Cyclohexenoxid wurden bei 140 °C und 10 bar CO<sub>2</sub>-Druck mit 1 Mol-% Katalysator quantitativ in die cyclischen Carbonate umgesetzt (Schema 40).



**Schema 40.** Auf MNPs immobilisierte ILs als Katalysatoren für die Synthese cyclischer Carbonate.<sup>[203]</sup>

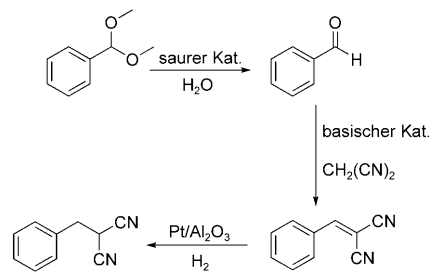
Ding et al. berichteten über MNPs, die mit Katalysatoren für die ATRP von Methylmethacrylat (MMA) funktionalisiert wurden.<sup>[215]</sup> Hierbei wurde an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MNPs 3-Amino-propyltrimethoxysilan angebunden, und im Anschluss wurden die endständigen Amine mit Acryloylchlorid zum Acrylamid umgesetzt. Durch Reaktion mit Tetraethyldiethylentriamin (Tedeta) wurden dreizählige N-Donorliganden zur Komplexbildung von CuBr erhalten (Schema 41). Während Katalysatoren, die auf µm-großen Partikeln hete-



**Schema 41.** Molekülstruktur eines MNP-fixierten Tedeta-Cu-ATRP-Katalysators.<sup>[215]</sup>

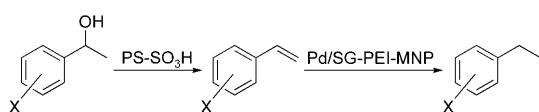
rogenisiert wurden, Polymere mit hoher Polydispersität lieferten, ergab dieses System Polymere ähnlich denen aus einer homogenen Katalyse. Der Katalysator zeigte nach Rezyklierung die gleiche Aktivität wie am Anfang und immer noch eine exzellente Kontrolle der Polymerisation. Dies belegt ein weiteres Mal den Vorteil eines quasi-homogen vorliegenden Partikelsystems.

Die Abtrennung verschiedener Katalysatoren in ihrer ursprünglichen Form im Anschluss an eine Ein-Topf-Mehr-stufen-Reaktion und die Wiederverwendung der einzelnen Katalysatoren in anderen katalytischen Reaktionen ist eine besonders anspruchsvolle Aufgabe. Jones et al. konnten auf elegante Weise zeigen, dass eine Kombination funktionalisierter MNPs mit traditionellen Katalysatoren, die durch gravimetrische Methoden abtrennbar sind, es ermöglicht, Ein-Topf-Mehrstufen-Reaktionen durchzuführen und im Anschluss daran die Katalysatoren einzeln abzutrennen und komplett in Reinform wiederzugewinnen.<sup>[216]</sup> Superparamagnetische Eisenoxid-MNPs, die mit *N*-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin als basische Zentren funktionalisiert wurden, konnten zusammen mit einem Sulfonsäure-funktionalisierten Polymerharz für eine Tandem-Desacetalisierung-Knoevenagel-Reaktion eingesetzt werden. Es wurden TOF-Werte von 3 h<sup>-1</sup> für den polymeren Katalysator und 75 h<sup>-1</sup> für den basischen Katalysator gemessen (Schema 42). Nach dem Ende der Reaktion konnten der basische MNP-Katalysator einfach durch magnetische Trennung und der saure Polymerkatalysator durch Fällung abgetrennt werden. Die Reaktionssequenz wurde durch eine nachfolgende Hydrierung erweitert, indem man den basischen MNP-Katalysator und das Sulfonsäurepolymerharz mit dem in eine Membran eingebetteten Feststoffkatalysator Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kombinierte. Die Reaktion verlief glatt mit einer Ausbeute von 78 %.



**Schema 42.** Durch eine Kombination dreier Katalysatoren katalysierte Reaktionskaskade.<sup>[216]</sup>

Einen sehr ähnlichen Ansatz beschrieben Abu-Reziq et al. Sie katalysierten eine Ein-Topf-Mehrstufen-Reaktion durch einen magnetisch abtrennbaren Feststoff, in dem ein Palladiumkatalysator in einem Kieselgel(SG)-Polyethylenimin(PEI)-Komposit (Pd/SG-PEI-MNP) in Gegenwart von MNP-fixierten ILs eingeschlossen wird.<sup>[217]</sup> Die Autoren setzten diesen Katalysator zusammen mit Polystyrolsulfonsäure für die Ein-Topf-Dehydratisierung/Hydrierung von Benzylalkoholen ein. Der PS-SO<sub>3</sub>H-Katalysator ermöglicht die Dehydratisierung der Benzylalkohole, und das Pd/SG-PEI-MNP-Nanokomposit katalysiert die Hydrierung der so entstandenen Doppelbindungen, was letztlich zu alkylierten Arenen führt (Schema 43). Der Pd-Katalysator war einfach durch magnetische Trennung wiedergewinnbar und danach für andere Palladium-katalysierte Reaktionen (Carbonylierung von Iodarenen, Heck-, Suzuki-Kupplung usw.) einsetzbar.



**Schema 43.** Durch eine Polystyrolsulfonsäure und ein magnetisch abtrennbares Palladiumsystem katalysierte Ein-Topf-Reaktionskaskade.<sup>[217]</sup>

Die photokatalytische Aktivität von nanostrukturiertem TiO<sub>2</sub> ist wohldokumentiert. Die Kombination mit MNPs ermöglicht die einfache Abtrennung der fein verteilten TiO<sub>2</sub>-Partikel.<sup>[218]</sup> Die Immobilisierung von nanostrukturiertem TiO<sub>2</sub> in magnetischen Trägermaterialien (z. B. Magnetit, Ferrite, SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurde kürzlich dazu genutzt, verschiedene photochemische Abbaureaktionen zu katalysieren.<sup>[219]</sup> Wang et al. berichteten über die Synthese von TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wobei die Beschichtung mit Kieselgel als Barriere zwischen dem magnetischen Kern und der Titandioxidhülle fungierte. Die Autoren studierten den Abbau von Methyleneblau durch UV-Bestrahlung in Gegenwart dieses Katalysators.<sup>[220]</sup> Xuan et al. untersuchten kürzlich einen hohlschaligen TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Hybridphotokatalysator, den sie über eine Templatsynthese mit Poly(styrol-acrylsäure) (PSA) erhielten, in der photokatalytischen Zersetzung von Rhodamin B.<sup>[221]</sup>

Am Ende dieses Aufsatzes ist noch zu erwähnen, dass kleine funktionalisierte superparamagnetische Eisenoxidpartikel nur schwach auf magnetische Felder reagieren, was häufig die effiziente Abtrennung unter Anwendung üblicher Magnetfelder erschwert. Die Einbindung einer größeren Zahl von Eisenoxidkernen in eine Trägermatrix kann dieses Problem beheben. Yin et al. gelang dies jedoch auf einem anderen Weg: Sie synthetisierten eine Kompositnanostruktur mit zwei verschiedenen Substrukturen. Dieses Material kombiniert eine hohe spezifische Oberfläche mit effizienter magnetischer Abtrennbarkeit.<sup>[222]</sup> Dazu wurde an Kieselgelpartikel mit einem hohen Gehalt an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MNPs zunächst eine dicke Schicht von Poly(*N*-isopropylacrylamid) gebunden. In der Polymerschicht dieser Kompositpartikel wurden im Anschluss sterisch wohldefinierte kleine Kieselgelteilchen (Satelliten) erzeugt, die eine hohe spezifische Oberfläche für die

Anbindung anderer Nanokatalysatoren liefern. So wurden z. B. die Kieselgelsatelliten mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan funktionalisiert, und mit den Aminogruppen wurde Gold immobilisiert. In Gegenwart dieses Systems kann 4-Nitrophenol mit NaBH<sub>4</sub> reduziert werden. Vollständiger Umsatz wird nach 1 h erreicht, und der Katalysator ist achtmal mit identischer Aktivität wiederverwendbar. Dagegen verlieren Au-Nanopartikel auf Trägern ohne Kieselgelkolloid kontinuierlich an Aktivität.

Dieselben Autoren immobilisierten Gold auf magnetischen Kern-Schale-Kieselgelnanopartikeln für die katalytische Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol mit NaBH<sub>4</sub> als Reduktionsmittel. Die Forscher beobachteten eine Abnahme der katalytischen Aktivität von 14 % nach zweimaliger Verwendung des Katalysators wegen Ablösung und Aggregation der Goldpartikel. Unter Anwendung einer Strategie aus Einbettung und nachträglichem Ätzen konnte ein stabiles Katalysatorsystem erhalten werden. Zunächst wurde hierfür die Oberfläche der Nanopartikel mit einer weiteren Schicht Kieselgel belegt, das anschließend mit NaOH geätzt wurde, wodurch Mesoporen entstanden.<sup>[223]</sup> Auf diese Weise wurden die Nanopartikel isoliert und gleichzeitig in der porösen Kieselgelschicht vor Koagulation geschützt. Die Substratdiffusion ist hier kein limitierender Faktor, weshalb die katalytische Aktivität dieses Materials auch nach sechsfacher Wiederverwendung hoch bleibt.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Während der letzten Jahre wurden zahlreiche MNP-funktionalisierte Katalysatoren beschrieben, die zumindest gleich hohe Aktivitäten wie die entsprechenden Homogenkatalysatoren aufweisen. Durch einfache Modifizierung der MNP-Oberfläche mit organischen Liganden können kolloidale Metallnanopartikel fest angebunden werden, ein Vorteil, der vor allem bei C-C-Kupplungen sowie bei Ru-, Rh- und Pd-katalysierten Hydrierungen deutlich wird. Die sehr feine Dispergierbarkeit der MNPs in unterschiedlichen Lösungsmitteln ist ein weiterer Vorteil dieser Systeme. Dadurch werden die oberflächengebundenen Reaktionszentren für die Substrate optimal zugänglich; so wird die Diffusionslimitierung überwunden, die häufig bei an mikro- oder mesoporösen Trägern fixierten Katalysatoren beobachtet wird. Dank der einzigartigen magnetischen Eigenschaften dieser Systeme können MNP-fixierte Katalysatoren in der Regel mithilfe von Magneten mehrfach und ohne Aktivitätsverlust abgetrennt und anschließend wiederverwendet werden.

Moreno-Mañas und Pleixats wiesen darauf hin, dass die Entwicklung von Verfahren wichtig ist, mit denen die wesentlichen Partikeleigenschaften wie Größe, Dispersion, katalytische Aktivität, Abtrennbarkeit und Wiederverwertbarkeit sicher reproduziert werden können.<sup>[133d]</sup> Insgesamt ist dies in den letzten Jahren gelungen. Zukünftige Forschungsarbeiten sollten sich auf die Verbesserung der Stabilität kolloidaler, MNP-fixierter Metallpartikel konzentrieren. Darüber hinaus ist es wichtig, die mögliche Beteiligung homogener, katalytisch aktiver Metallzentren in allen Fällen kritisch zu evaluieren. Ebenso ist es nötig, die Änderung der



Partikelmorphologien während der katalytischen Umsetzungen zu verfolgen. Da metallische Nanopartikel hoch reaktiv sind und eine hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis sowie hohe Oberflächenenergien aufweisen, ist die Stabilisierung derartiger Materialien von immenser Bedeutung. Untersuchungen in diese Richtung werden auch dazu beitragen, die Mechanismen der Nanokatalyse im Detail zu verstehen und letztlich stabilere Nanopartikel mit gleich bleibend hoher katalytischer Aktivität über eine Vielzahl von Reaktionszyklen zu generieren. Die nachhaltige Synthese (magnetischer) Metallnanopartikel oder -nanokomposite unter Vermeidung giftiger und teurer Vorstufen sowie der Einsatz umweltverträglicher Lösungsmittel und Trägermaterialien werden dazu beitragen, dieses Forschungsgebiet mehr in Richtung der „Grünen Chemie“ zu entwickeln. Es ist leicht vorhersehbar, dass man die bekannten Methoden der Katalysatorheterogenisierung in Zukunft vermehrt auf magnetische Nanopartikel und Nanokomposite übertragen wird, besonders für die einfache Wiedergewinnung wertvoller chiraler Liganden und Edelmetalle.

Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungstipendium für S.S. Unsere Arbeit wird durch den Landesforschungsschwerpunkt „NanoKat“ an der TU Kaiserslautern gefördert.

Eingegangen am 9. Oktober 2009

- [1] a) *Metal Nanoparticles. Synthesis Characterization and Applications* (Hrsg.: D. L. Feldheim, C. A. Fross, Jr.), Marcel Dekker, New York, **2002**; b) J. Grunes, J. Zhu, G. A. Somorjai, *Chem. Commun.* **2003**, 2257–2260; c) S. Reculosa, C. Poncet-Legrend, A. Perro, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, C. Mingo-taud, S. Ravaine, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3338–3344; d) C. J. Murphy, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2173–2176; e) R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4285–4294.
- [2] a) A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 653–664; b) C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715.
- [3] J.-W. Jun, J.-S. Choi, J. Cheon, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3492–3517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3414–3439.
- [4] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 257–264.
- [5] a) *Nanoparticles and Catalysis* (Hrsg.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) H. Bonnemann, W. Brijoux, *Active Metals: Preparation, Characterization, Applications* (Hrsg.: A. Fürstner), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**; c) H. Bonnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, T. Joussen, B. Korall, E. Dinjus, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1344–1346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1312–1314.
- [6] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12663–12676.
- [7] H. Bonnemann, G. Braun, G. B. Brijoux, R. Brinkman, A. S. Tilling, S. K. Schulze, K. Siepen, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 143–162.
- [8] a) S.-W. Kim, S. U. Son, S. S. Lee, T. Hyeon, Y. K. Chung, *Chem. Commun.* **2001**, 2212–2213; b) S. U. Son, S. I. Lee, Y. K. Chung, S.-W. Kim, T. Hyeon, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 277–279.
- [9] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709–1727.
- [10] L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693–2730.
- [11] a) M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346; b) D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8062–8083; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852–7872; c) J. A. Dahl, B. L. S. Maddux, J. E. Hutchinson, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2228–2269; d) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757–3778.
- [12] a) T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science* **1996**, *272*, 1924–1925; b) R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1343–1348; c) R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Langmuir* **2005**, *21*, 2027–2033.
- [13] a) T. Teranishi, M. Miyake, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 594–600; b) Y. Li, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8938–8943.
- [14] a) R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8572–8580; b) T. K. Sau, A. Pal, T. Pal, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9266–9272.
- [15] a) R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8340–8347; b) S. Kidambi, J.-H. Dai, J. Lin, M. L. Bruening, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8493–8500; c) L. R. Gröschel, A. Haidar, K.-H. Beyer, R. Reichert, R. Schomacker, *Catal. Lett.* **2004**, *95*, 67–75.
- [16] a) J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 618–624; b) V. Mévellec, A. Roucoux, E. Ramirez, K. Philippot, B. Chaudert, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 72–76; c) C. C. Yang, C. C. Wan, Y. Y. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *279*, 433–437.
- [17] a) M. Zhao, L. Sun, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4877–4878; b) R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181–190; c) M. Zhao, R. M. Crooks, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 375–377; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 364–366; d) L. Balogh, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7355–7356; e) K. Esumi, A. Suzuki, N. Aihara, K. Usui, K. Torigoe, *Langmuir* **1998**, *14*, 3157–3159; f) K. Esumi, R. Isono, T. Yoshimura, *Langmuir* **2004**, *20*, 237–243; g) L. Wu, B.-L. Li, Y.-Y. Huang, H.-F. Zhou, Y.-M. He, Q.-H. Fan, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3605–3608.
- [18] a) V. Caló, A. Nacci, A. Monopoli, S. Laera, N. Cioffi, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2929–2933; b) R. R. Deshmukh, R. Rajagopal, K. V. Srinivasan, *Chem. Commun.* **2001**, 1544–1545.
- [19] a) G. A. Somorjai, J. Y. Park, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9352–9368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9212–9228; b) J. Park, E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Lee, J. Kim, K. W. Kim, H.-J. Noh, J.-H. Park, C. J. Bae, J.-G. Park, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 429–434.
- [20] a) C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102; b) A. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, S. D. Jackson, H. J. Freund, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5398–5401; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5240–5243; c) L.-S. Li, J. Hu, W. Yang, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 349–351; d) M. Steigerwald, L. E. Brus, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 183–188; e) F. Porta, M. Rossi, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *204*, 553–559; f) A. R. Tao, S. Habas, P. D. Yang, *Small* **2008**, *4*, 310–325.
- [21] S. M. Davis, F. Zaera, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1984**, *85*, 206–223.
- [22] H. Lee, S. E. Habas, S. Kweskin, D. Butcher, G. A. Somorjai, P. Yang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7988–7992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7824–7828.
- [23] a) J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 18–45; b) G. Glaspell, H. M. A. Hassan, A. Elzatahy, V. Abdalsayed, M. S. El-Shall, *Top. Catal.* **2008**, *47*, 22–31; c) P. Claus, A. Bruckner, C. Mohr, H. Hofmeister, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11430–11439; d) A. Martino, S. A. Yamanaka, J. S. Kawola, D. A. Ly, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 423–429; e) X. D. Mu, D. G. Evans, Y. Kou, *Catal. Lett.* **2004**, *97*, 151–154; f) 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, 336–341; g) J. A. Dahl, B. L. S. Maddux, J. E. Hutchinson, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2228–2269.
- [24] a) T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8648–8649; b) F. Kim, J. H. Song, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14316–14317.
- [25] a) C. N. R. Rao, A. Muller, A. K. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis and Applications, Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686–694; c) G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann, S. Peschel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 589–595; d) W. Yan, S. Mahurin, S. Overbury, S. Dai, *Top. Catal.* **2006**, *39*, 199–212; e) R. M. Rioux, H. Song, J. D. Hofelmeyer, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2192–2202; f) G. Budroni, A. Corma, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3406–3409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3328–3331.
- [26] a) A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1242–1266; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222–1244; b) U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 33–60; c) Y. W. Jun, J. W. Seo, J. Cheon, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 179–189.
- [27] a) Y. Borodko, S. E. Habas, M. Koebel, P. Yang, H. Frei, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23052–23059; b) I. Washio, Y. Xiong, Y. Yin, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1745–1749.
- [28] L. D. Rampino, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2745–2749.
- [29] a) G. J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1222–1235; b) G. C. Bond, P. A. Sermon, *Gold Bull.* **1973**, *6*, 102–105; c) H. Hirai, Y. Nakao, N. J. Toshima, *Macromol. Sci. Chem. A* **1978**, *12*, 1117–1119; d) B. F. G. Johnson, *Top. Catal.* **2003**, *24*, 147–159; e) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 405–407; f) M. Haruta, *Chem. Rev.* **2003**, *3*, 75–87.
- [30] a) M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401–7402; b) M. T. Reetz, G. Lohmer, *Chem. Commun.* **1996**, 1921–1922; c) M. T. Reetz, E. Westermann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 170–173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 165–168; d) Y. Li, X. M. Hong, D. M. Collard, M. A. El-Sayed, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2385–2388; e) M. T. Reetz, J. G. deVries, *Chem. Commun.* **2004**, 1559–1563.
- [31] L. N. Lewis, N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228–7231.
- [32] a) M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, *281*, 1647–1650; b) R. J. White, R. Luque, V. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 481–494; c) D. J. Cole-Hamilton, *Science* **2003**, *299*, 1702–1706; d) X. Pan, X. Bao, *Chem. Commun.* **2008**, 6271–6281.
- [33] C. A. Mirkin, *Small* **2005**, *1*, 14–16.
- [34] a) A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 1–45; b) J. A. Melero, R. V. Grieken, G. Morales, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3790–3812; c) D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3615–3640; d) F. Schüth, W. Schmidt, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 629–638; e) A. Corma, H. García, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1391–1412; f) M. Gruttadauria, F. Giacalone, R. Noto, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1666–1688; g) M. Benaglia, A. Puglisi, F. Cozzi, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3401–3430; h) C. E. Song, S. G. Lee, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3495–3524; i) D. E. DeVos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3615–3640; j) S. Fujita, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 891–908; k) A. P. Wight, M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589–3614; l) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 58–82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56–77; m) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290–3328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251; n) S. Shylesh, P. P. Samuel, S. Sisodiyi, A. P. Singh, *Catal. Surv. Asia* **2008**, *12*, 266–282.
- [35] a) J. Gladysz, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3215–3216; b) J. Gladysz, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1319–1324.
- [36] a) J. Grunes, J. Zhu, G. A. Somorjai, *Chem. Commun.* **2003**, 2257–2260; b) A. T. Bell, *Science* **2003**, *299*, 1688–1691; c) R. Schlögl, S. B. Abd Hamid, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1656–1667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1628–1637.
- [37] a) R. A. Sheldon, H. van Bekkum, *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; b) R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2008**, 3352–3365; c) R. A. Sheldon, *J. Environ. Monit.* **2008**, *10*, 406–407.
- [38] a) J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**; b) G. A. Somorjai, R. M. Rioux, *Catal. Today* **2005**, *100*, 201–215.
- [39] a) F. Cozzi, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1367–1390; b) B. M. L. Dooos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1413–1446.
- [40] a) A. Behr, G. Henze, R. Schomacker, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1485–1495; b) D. E. Bergbreiter, S. D. Sung, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1352–1366.
- [41] W. Teunissen, A. A. Bol, J. W. Geus, *Catal. Today* **1999**, *48*, 329–336.
- [42] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12663–12676.
- [43] a) A. C. Templeton, M. J. Hostetler, E. K. Wamoth, S. Chen, C. M. Hartshorn, V. M. Krishnamurthy, M. D. E. Forber, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4845–4849; b) J. Fan, S. Chen, Y. Gao, *Colloids Surf. B* **2003**, *28*, 199–202; c) K. Marubayashi, S. Takizawa, T. Kawakusu, T. Arai, H. Sasai, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4409–4412; d) G. Budroni, A. Corma, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3406–3409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3328–3331.
- [44] A. Hu, G. T. Yee, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12486–12487.
- [45] a) C. M. Sorensen, *Nanomaterials in Chemistry* (Hrsg.: K. J. Klabunde), Wiley, New York, **2001**; b) D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1770–1883; c) D. L. Huber, *Small* **2005**, *1*, 482–501; d) Y.-W. Jun, J. S. Choi, J. Cheon, *Chem. Commun.* **2007**, 1203–1214; e) N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2532–2542.
- [46] L. Neel, *Ann. Geophys. Ser. B* **1949**, *5*, 99–136.
- [47] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D* **2003**, *36*, R167–R181.
- [48] a) G. C. Hadjipanayis, G. A. Prinz, *Science and Technology of Nano-structured Magnetic Materials*, Plenum, New York, **1991**; b) B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Hrsg.: M. Cohen), Addison-Wesley, New York, **1972**.
- [49] J.-I. Park, N.-J. Kang, Y.-W. Jun, S. J. Oh, H.-C. Ri, J. Cheon, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 543–547.
- [50] a) G. M. Whitesides, R. J. Kazlauskas, L. Josephson, *Trends Biotechnol.* **1983**, *1*, 144–148; b) A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* **2005**, *26*, 3995–4021; c) J. Fan, Y. Gao, *J. Exp. Nanosci.* **2006**, *1*, 457; d) N. Zhao, W. Ma, Z. Cui, W. Song, C. Xu, M. Gao, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1775–1780; e) Y. H. Zheng, Y. Cheng, Y. S. Wang, F. Bao, L. H. Zhou, X. F. Wei, Y. Y. Zhang, Q. Zheng, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3093–3097; f) J. Manuel Perez, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 535–536.
- [51] a) L. Shen, P. E. Laibinis, T. A. Hatton, *Langmuir* **1999**, *15*, 447–453; b) X.-C. Shen, X.-Z. Fang, Y.-H. Zhou, H. Liang, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1468–1469.
- [52] a) M.-H. Liao, K.-Y. Wu, D.-H. Chen, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 488–490; b) R. Matsuno, K. Yamamoto, H. Otsuka, A. Takahara, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3–5; c) X. Liu, Y. Guan, Z. Ma, H. Liu, *Langmuir* **2004**, *20*, 10278–10282; d) X. Huang, A. Schmucker, J. Dyke, S. M. Hall, J. Retrum, B. Stein, V. Remmer, D. V. Baxter, B. Dragnea, L. M. Bronstein, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4231–4239; e) J.-Y. Kim, J.-T. Kim, E.-A. Song, Y.-K. Min, H. Hamaguchi, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2886–2889.

- [53] a) R. M. Cornell, U. Schwartmann, *The Iron Oxide: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; b) T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2003**, 927–934.
- [54] a) S. H. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8204–8205; b) X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. D. Li, *Nature* **2005**, *437*, 121–123; c) F. X. Redl, C. T. Black, G. C. Papaefthymiou, R. L. Sandstrom, M. Yin, H. Zeng, C. B. Murray, S. P. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14583–14599.
- [55] a) C. H. Griffiths, M. P. Ohoro, T. W. Smith, *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 7108–7115; b) K. S. Suslick, M. M. Fang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11960–11961.
- [56] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064–2110.
- [57] a) J. R. Jeong, S. J. Lee, J. D. Kim, S.-C. Shin, *Phys. Status Solidi* **2004**, *241*, 1593–1596; b) I. Rabias, M. Fardis, E. Devlin, N. Boukos, D. Tgitrouli, G. Papavassiliou, *ACS Nano* **2008**, *2*, 977–983.
- [58] Z. J. Zhang, Z. L. Wang, B. C. Chakoumakos, J. S. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1800–1804.
- [59] a) T. Mathew, N. R. Shiju, K. Sree Kumar, B. S. Rao, C. S. Gopinath, *J. Catal.* **2002**, *210*, 405–417; b) T. Mathew, S. Shylesh, S. N. Reddy, C. P. Sebastian, S. K. Date, B. S. Rao, S. D. Kul-karni, *Catal. Lett.* **2004**, *93*, 155–163.
- [60] a) C. R. Vestal, Z. J. Zhang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1739–1743; b) G. V. M. Jacintho, A. G. Brolo, P. Corio, P. A. Z. Suarez, J. C. Rubin, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7684–7691.
- [61] a) C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, S. Sun, *Science* **2000**, *290*, 1131–1134; b) S. Sun, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 393–403; c) J. I. Park, M. G. Kim, Y. W. Jun, J. S. Lee, W. R. Lee, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9072–9078; d) H. Zeng, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu, S. Sun, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 187–190; e) X. W. Teng, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14559–14563; f) J. Luo, M. M. Maye, V. Petkov, N. N. Kariuki, L. Wang, P. Njoki, D. Mott, Y. Lin, C.-J. Zhong, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3086–3091; g) M. Chen, J. P. Liu, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8394–8395.
- [62] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989–1992.
- [63] Y. Lee, J. Lee, C. J. Bae, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-H. Park, T. Hyeon, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 503–506.
- [64] J. A. López Pérez, M. A. Lopez Quintela, J. Mira, J. Rivas, S. W. Charles, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8045–8047.
- [65] P. Tartaj, M. P. Morales, S. V. Verdager, T. G. Carreno, C. J. Serna, *Synthesis Properties and Biomedical Application of Magnetic Nanoparticle: Handbook of Magnetic Materials*, Elsevier, Dordrecht, **2006**.
- [66] J. Rockenberger, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11595–11596.
- [67] a) T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12798–12801; b) S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 273–279; c) S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8204–8205.
- [68] a) J. Cheon, N. J. Kang, S.-M. Lee, J.-H. Lee, J. H. Yoon, S. J. Oh, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1950–1951; b) Y. Chu, J. Hu, W. Yang, C. Wang, Z. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3135–3139.
- [69] a) N. Moumen, M. P. Pileni, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1128–1134; b) N. Moumen, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1867–1873; c) C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1141–1145; d) K. Woo, H. J. Lee, J.-P. Ahn, Y. S. Park, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1761–1764.
- [70] a) H. Hofmeister, F. Huisken, B. Kohn, R. Alexandrescu, S. Cojocru, A. Crunteanu, L. Morjan, L. Diamandescu, *Appl. Phys. A* **2001**, *72*, 7–11; b) Y. He, X. Li, M. T. Swihart, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1017–1026.
- [71] O. Bomati Miguel, P. Tartaj, M. P. Morales, P. Bonville, U. G. Schindler, X. Q. Zhao, S. V. Verdager, *Small* **2006**, *2*, 1476–1483.
- [72] a) H. Bonnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matossevitch, N. Waldoefner, N. Palina, H. Modrow, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 617–624; b) J. Nogues, J. Sort, V. Langlas, V. Skumryev, S. Surinach, J. S. Munoz, M. D. Baro, *Phys. Rep.* **2005**, *422*, 65–67.
- [73] R. Davies, G. A. Schurr, P. Meenan, R. D. Nelson, H. E. Bergna, C. A. S. Brevett, R. H. Goldbaum, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1264–1270.
- [74] a) Y. Sahoo, H. Pizen, T. Fried, D. Golodnitsky, L. Burstein, C. N. Sukenik, G. Markovich, *Langmuir* **2001**, *17*, 7907–7911; b) R. Massart, *IEEE Trans. Magn.* **1981**, *17*, 1247; c) M. De Cuyper, M. Joniau, *Langmuir* **1991**, *7*, 647–652.
- [75] P. M. Paulus, H. Bonnemann, A. M. Van der Kraan, F. Luis, J. Sinzig, L. J. De Jongh, *Eur. Phys. J. D* **1999**, *9*, 501–504.
- [76] a) B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893–3946; b) Y. P. H. Sahoo, H. Pizem, T. Fried, D. Golodnitsky, L. Burstein, N. C. Sukenik, G. Markovich, *Langmuir* **2001**, *17*, 7907–7911.
- [77] A. L. Willis, N. J. Turro, S. O'Brien, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5970–5975.
- [78] L. Shen, P. E. Laibinis, T. A. Hatton, *Langmuir* **1999**, *15*, 447–453.
- [79] F. Caruso, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 11–22.
- [80] a) Y. Wang, X. W. Teng, J. S. Wang, H. Yang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 789–793; b) G. F. Li, J. D. Fan, R. Jiang, Y. Gao, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1835–1837; c) C. R. Vestal, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14312–14313.
- [81] a) M. D. Butterworth, S. A. Bell, S. P. Armes, A. W. Simpson, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *183*, 91–94; b) K. A. Harris, J. D. Goff, A. Y. Carmichael, J. S. Riffle, J. J. Harburn, T. G. St. Pierre, M. Saunders, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1367–1377; c) S. R. Wan, Y. Zheng, Y. Q. Liu, H. S. Yan, K. L. Liu, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3424–3430.
- [82] D. Farrell, S. A. Majetich, J. P. Wilcoxon, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11022–11030.
- [83] a) I. J. Bruce, J. Taylor, M. Todd, M. J. Davies, E. Borioni, C. Sangregorio, T. Sen, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *284*, 145–160; b) P. J. Robinson, P. Dunnill, M. D. Lilly, *Biotechnol. Bioeng.* **1973**, *15*, 603–606; c) X. Gao, K. M. K. Yu, K. Tam, S. C. Tsang, *Chem. Commun.* **2003**, 298–299.
- [84] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Chem. Commun.* **1996**, 731–732.
- [85] a) W. Stöber, A. Fink, E. J. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–65; b) Z. Dai, F. Meiser, H. Möhwald, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288*, 298–302.
- [86] a) M. Ohmori, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *160*, 288–291; b) P. Tartaj, C. J. Serna, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15754–15755; c) P. Tartaj, T. G. Carreno, C. J. Serna, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1620–1624; d) P. Tartaj, T. G. Carreno, C. J. Serna, *Langmuir* **2002**, *18*, 4556–4558; e) C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, A. van Blacaderen, *Langmuir* **2003**, *19*, 6693–6700.
- [87] Y. Lu, Y. Yin, B. T. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 183–186.
- [88] A. P. Philipse, M. P. B. van Bruggen, C. Pathmanathan, *Langmuir* **1994**, *10*, 92–99.
- [89] Y.-H. Deng, C.-C. Wang, J.-H. Hu, W.-L. Yang, S.-K. Fu, *Colloids Surf. A* **2005**, *262*, 87–92.
- [90] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, *12*, 4329–4335.
- [91] a) N. L. Rosi, C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1547–1562; b) Z. Ban, Y. A. Barnakov, F. Li, V. O. Golub, C.-J. O'Connor, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4660–4662; c) D. Caruntu, B. L. Cushing, G. Caruntu, C. J. O'Connor, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3398–3402; d) S.-J. Cho, J.-C. Idrobo, J. Olomit, K. Liu, N. D.



- Browning, S. M. Kaulzarich, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3181–3186; e) L. Wang, H.-Y. Park, S. I. Im Lim, M. J. Schadt, D. Mott, J. Luo, X. Wang, C. J. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2629–2635.
- [92] a) J. I. Park, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5743–5746; b) J. I. Park, M. G. Kim, J. W. Jun, J. S. Lee, W. R. Lee, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9072–9078.
- [93] a) H. B. S. Chan, B. L. Ellis, H. L. Sharma, W. Frost, V. Caps, R. A. Shields, S. C. Tsang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 144–149; b) J. Geng, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* **2004**, 2442–2443; c) A. H. Lu, W. Li, E. L. Salabas, B. Spliethoff, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2086–2094; d) A. H. Lu, W. Li, A. Kiefer, W. Schmidt, E. Bill, G. Fink, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8616–8617; e) S. I. Nikitenko, Y. Kolytyn, O. Palchik, I. Felner, X. N. Xu, A. Gedanken, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4579–4581; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4447–4449; f) D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105–1136; g) M. A. Zalich, V. V. Baranauskas, J. S. Riffle, M. Saunders, T. G. St. Pierre, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2648–2655; h) W. S. Seo, J. H. Lee, X. M. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. McConnell, G. G. Nishimura, H. J. Dai, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 971–975.
- [94] a) R. N. Grass, E. K. Athanassiou, W. J. Stark, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4996–4999; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4909–4912; b) R. N. Grass, W. J. Stark, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1825–1830; c) F. M. Koehler, N. A. Luechinger, D. Ziegler, E. K. Athanassiou, R. N. Grass, A. Rossi, C. Hierold, A. Stemmer, W. J. Stark, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 230–233; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 224–227; d) F. M. Koehler, M. Rossier, M. Waelle, E. K. Athanassiou, L. K. Limbach, R. N. Grass, D. Gunther, W. J. Stark, *Chem. Commun.* **2009**, 4862–4864.
- [95] a) S. I. Stoeva, F. Huo, J.-S. Lee, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15362–15363; b) F. Caruso, M. Spasova, A. Susha, M. Giersig, R. A. Caruso, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 109–116; c) M. Giersig, M. Hilgendorff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3571–3583.
- [96] a) M. Fröba, R. Kohn, G. Bouffaud, O. Richard, G. Tendeloo, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2858–2865; b) A. B. Bourlinos, A. Simopoulos, N. Boukos, D. Petridis, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7432–7437; c) J. Lee, S. Jin, Y. Hwang, J.-G. Park, H. M. Park, T. Hyeon, *Carbon* **2005**, *43*, 2536–2539; d) J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2073–2094; e) D. K. Yi, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 614–619; f) C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, A. V. Blaaderen, *Langmuir* **2003**, *19*, 6693–6700; g) S. Huang, P. Yang, Z. Cheng, Y. Fan, D. Kong, J. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7130–7137; h) P. Wu, J. Zhu, Z. Xu, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 345–351; i) T. Sen, A. Sebastianelli, I. J. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7130–7131; j) J. Zhou, W. Wu, D. Caruntu, M. H. Yu, A. Martin, J. F. Chen, C. J. O'Connor, W. L. Zhou, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17473–17477; k) L. Zhang, G. C. Papaefthymiou, J. Y. Ying, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7414–7423; l) Y. Zhu, L. Zhang, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, J. Shi, S. Kaskel, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8623–8628; m) G. Clavel, Y. Guari, J. L. Laronova, C. Guerin, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 275–279; n) J. Ge, Y. Hu, M. Biasini, W. P. Beyermann, Y. Yin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4420–4423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4342–4345; o) A. F. Gross, M. R. Diehl, K. C. Beverly, E. K. Richman, S. H. Tolbert, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5475–5482; p) J. Kim, J. E. Lee, J. Lee, Y. H. Yu, B. C. Kim, K. An, Y. Hwang, C. H. Shin, J. G. Park, J. Kim, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 688–689; q) R. P. Hodgkins, A. Ahniyaz, K. Parekh, L. M. Belova, L. Bergstrom, *Langmuir* **2007**, *23*, 8838–8844.
- [97] C. García, Y. Zhang, F. DiSalvo, V. Weisner, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1564–1568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1526–1530.
- [98] N. C. King, R. A. Blackley, M. L. Wears, D. M. Newman, W. Zhou, D. W. Bruce, *Chem. Commun.* **2006**, 3414–3416.
- [99] J. El Haskouri, S. Cabrera, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán, M. D. Marcos, C. J. Gómez-García, D. Beltrán, P. Amorós, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1799–1803.
- [100] W. Zhao, J. Gu, L. Zhang, H. Chen, J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8916–8917.
- [101] a) J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2073–2094; b) M. A. C. Durate, M. Grzelczak, V. Salguero-Maceira, M. Giersig, L. M. Liz-Marzán, M. Farle, K. Sieradzki, R. Diaz, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19060–19063; c) J. Jang, H. Yoon, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2088–2091; d) A. H. Lu, W.-C. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. Bonnemann, F. Schüth, *Chem. Commun.* **2005**, 98–100.
- [102] Y. Li, T. Kaneko, T. Ogawa, M. Takahashi, R. Hatakeyama, *Chem. Commun.* **2007**, 254–256.
- [103] F. Stoffelbach, A. Aqil, C. Jerome, R. Jerome, C. Detrembleur, *Chem. Commun.* **2005**, 4532–4533.
- [104] S. A. Corr, Y. K. Gun'ko, A. P. Douvalis, M. Venkatesan, R. D. Gunning, P. D. Nellist, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1008–1018.
- [105] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York, **1974**.
- [106] M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M. O. Montero, C. J. Serna, A. Roig, L. Casas, B. Martinez, F. Sadiumenge, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3058–3064.
- [107] Q. Wang, A. Wu, L. Yu, Z. Liu, W. Xu, H. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19875–19882.
- [108] P. Lindner, T. Zemb, *Neutrons, X Ray and Light Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, Elsevier, New York, **2002**.
- [109] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, Wiley, New York, **1955**.
- [110] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London, **1982**.
- [111] E. V. Shtykova, X. Huang, X. Gao, J. C. Dyke, A. L. Schmuicker, B. Dragnea, N. Remmes, D. V. Baxter, B. Stein, P. V. Konarev, D. I. Svergun, L. M. Bronstein, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16809–16817.
- [112] S. Calvin, M. M. Miller, R. Goswami, S.-F. Cheng, S. P. Mulvaney, L. J. Whitman, V. G. Harris, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 778–783.
- [113] a) G. Thomas, A. Hutten, *Nanostruct. Mater.* **1997**, *9*, 271–275; b) S. Calvin, M. M. Miller, R. Goswami, S.-F. Cheng, S. P. Mulvaney, L. J. Whitman, V. G. Harris, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 778–783; c) X.-C. Sun, N. Nava, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 765–769.
- [114] J. K. Lim, S. A. Majetich, R. D. Tilton, *Langmuir* **2009**, *25*, 13384–13393.
- [115] a) T. J. Daou, J. M. Grenèche, G. Pourroy, S. Buathong, A. Derory, C. Ulhaq-Bouillet, B. Donnio, D. Guillon, S. Begin-Colin, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5869–5875; b) Q. Wang, A. Wu, L. Yu, Z. Liu, W. Xu, H. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19875–19882; c) T. J. Daou, G. Pourroy, J. M. Grenèche, A. Bertin, D. Felder-Flesch, S. Begin-Colin, *Dalton Trans.* **2009**, 4442–4449.
- [116] P. W. Selwood, *Chemisorption and Magnetization*, Academic Press, New York, **1975**.
- [117] R. van Hardefeld, F. Hartog, *Surf. Sci.* **1969**, *15*, 189.
- [118] F. J. Lázaro, J. L. García, V. Schünemann, C. Butzlaff, A. Larrea, M. A. Zaluska-Kotur, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 13934–13941.
- [119] D. Fiorani in *The Time Domain in Surface and Structural Dynamics* (Hrsg.: G. J. Long, F. Grandjean), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1988**, S. 391 (*NATO ASI Ser. C, Vol. 228*).
- [120] S. Thakur, S. C. Kalyal, A. Gupta, V. R. Reddy, S. K. Sharma, M. Knobel, M. Singh, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20785–20794.



- [121] O. Ersen, S. Bégin, M. Houllé, J. Amadou, I. Janowska, J.-M. Grenèche, C. Crucifix, C. Pham-Huu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1033–1040.
- [122] V. Schünemann, H. Winkler, C. Butzlaff, A. X. Trautwein, *Hyperfine Interact.* **1994**, *93*, 1427–1432.
- [123] S. Mørup, J.-A. Dumesic, H. Topsøe in *Applications of Mössbauer spectroscopy, Vol. II* (Hrsg.: R. L. Cohen), Academic Press, New York, **1980**, S. 1–53.
- [124] P. H. Christensen, S. Mørup, J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4898–4900.
- [125] „Mössbauer Spectroscopy“: V. Schünemann, H. Paulsen in *Application of Physical Methods to Inorganic and Bioinorganic Chemistry* (Hrsg.: R. A. Scott, C. M. Lukehart), Wiley, Chichester, **2007**.
- [126] J. Balogh, D. Kaptás, I. Vincze, K. Temst, C. Van Haesendonck, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 052408.
- [127] L. M. Lacava, Z. G. M. Lacava, M. F. Da Silva, O. Silva, S. B. Chaves, R. B. Azevedo, F. Pelegrini, C. Gansau, N. Buske, D. Sabolovic, P. C. Morais, *Biophys. J.* **2001**, *80*, 2483–2486.
- [128] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, R. E. Krieger Publishing Company, Huntington, **1980**.
- [129] E. Schloemann, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *6*, 257–266.
- [130] E. Schloemann, J. R. Zeender, *J. App. Phys.* **1958**, *29*, 341–343.
- [131] F. Schmidt, T. Meeder, *Surf. Sci.* **1981**, *106*, 397–402.
- [132] a) J. H. Moon, J. W. Shin, S. Y. Kim, J. W. Park, *Langmuir* **1996**, *12*, 4621–4624; b) M. Rosenholm, M. Linden, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5023–5034; c) S. Čampelj, D. Makovec, M. Drofenik, *J. Magn. Mater.* **2009**, *321*, 1346–1350; d) L. Polito, M. Colombo, D. Monti, S. Melato, E. Caneva, D. Prosperi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12712–12724; e) B. Panella, A. Vargas, D. Ferri, A. Baiker, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4316–4322.
- [133] a) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) H.-U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, M. Studer, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *173*, 3–18; c) V. Polshettiwar, A. Molnar, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6949–6976; d) M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 638–643.
- [134] P. D. Stevens, G. Li, J. Fan, M. Yen, Y. Gao, *Chem. Commun.* **2005**, 4435–4437.
- [135] P. D. Stevens, J. Fan, H. M. R. Gardimalla, M. Yen, Y. Gao, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2085–2088.
- [136] Y. Zheng, P. D. Stevens, Y. Gao, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 537–542.
- [137] Z. Wang, B. Shen, Z. Aihua, N. He, *Chem. Eng. J.* **2005**, *113*, 27–34.
- [138] Z. Yinghuai, S. C. Peng, A. Emi, S. Zhenshun, Monalisa, R. A. Remp, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1917–1922.
- [139] G. Lu, W. Mal, R. Jin, L. Gao, *Synlett* **2008**, 1418–1420.
- [140] B. Baruwati, D. Guin, S. V. Manorama, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5377–5380.
- [141] a) V. Polshettiwar, B. Baruwati, R. S. Varma, *ACS Nano* **2009**, *3*, 728–736; b) V. Polshettiwar, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, *Chem. Commun.* **2008**, 6318–6320.
- [142] J. Liu, X. Peng, W. Sun, Y. Zhao, C. Xia, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3933–3936.
- [143] J. Kim, J. E. Lee, J. Lee, Y. Jang, S.-W. Kim, K. An, J. H. Yu, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4907–4911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4789–4793.
- [144] a) B. Yoon, C. M. Wai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17174–17175; b) G. Korneva, H. Ye, Y. Gogotsi, D. Halverson, G. Friedman, J.-C. Bradley, K. G. Kornev, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 879–884; c) A. H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793–1805; d) F. L. Deepak, N. S. John, A. Govindraj, G. U. Kulkarni, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *411*, 468–473.
- [145] H. Yoon, S. Ko, J. Jang, *Chem. Commun.* **2007**, 1468–1470.
- [146] S. Ko, J. Jang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7726–7729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7564–7567.
- [147] S. Luo, X. Zheng, H. Xu, X. Mi, L. Zhang, J.-P. Cheng, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2431–2434.
- [148] a) D. Basavaiah, P. D. Rao, R. S. Hyma, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 8001–8062; b) D. Basavaiah, A. J. Rao, T. Satyanarayana, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 811–891.
- [149] G. Chouhan, D. Wang, H. Alper, *Chem. Commun.* **2007**, 4809–4811.
- [150] R. B. Bedford, M. Betham, D. W. Bruce, S. A. Davis, R. M. Frost, M. Hird, *Chem. Commun.* **2006**, 1398–1400.
- [151] a) M. Takasaki, Y. Motoyama, K. Higashi, S. H. Yoon, I. Mochida, H. Nagashima, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1601–1604; b) E. Molnár, G. Tasi, Z. Konya, I. Kiricsi, *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 159–167; c) S. Miao, Z. Liu, B. Han, J. Huang, Z. Sun, J. Zhang, T. Jian, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 272–275; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 266–269; d) I. S. Park, M. S. Kwon, K. Y. Kang, J. S. Lee, J. Park, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2039–2047; e) J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, P. A. Midgley, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 20–30.
- [152] C.-H. Jun, Y. J. Park, Y.-R. Yeon, J.-R. Choi, W.-R. Lee, S.-J. Ko, J. Cheon, *Chem. Commun.* **2006**, 1619–1621.
- [153] D. K. Yi, S. S. Lee, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2459–2461.
- [154] D. Guin, B. Baruwati, S. V. Manorama, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1419–1421.
- [155] V. Polshettiwar, B. Baruwati, R. S. Varma, *Green Chem.* **2009**, *11*, 127–131.
- [156] B. Baruwati, V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1215–1218.
- [157] L. M. Rossi, F. P. Silva, I. L. R. Vano, P. K. Kiyohara, E. L. Duarte, R. Itri, R. Landers, G. Machado, *Green Chem.* **2007**, *9*, 379–385.
- [158] M. J. Jacinto, P. K. Kiyohara, S. H. Masunaga, R. F. Jardim, L. M. Rossi, *Appl. Catal. A* **2008**, *338*, 52–57.
- [159] M. J. Jacinto, O. H. C. F. Santos, R. F. Jardim, R. Landers, L. M. Rossi, *Appl. Catal. A* **2009**, *360*, 177–182.
- [160] Y. Wang, J.-K. Lee, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *263*, 163–168.
- [161] R. Abu-Reziq, D. Wang, M. Post, H. Alper, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2145–2150.
- [162] J. Zhang, Y. Wang, H. Ji, Y. Wei, N. Wu, B. Zuo, Q. Wang, *J. Catal.* **2005**, *229*, 114–118.
- [163] U. Laska, C. G. Frost, P. K. Plucinski, G. J. Price, *Catal. Lett.* **2008**, *122*, 68–75.
- [164] S. C. Tsang, V. Caps, I. Paraskevas, D. Chadwick, D. Thompson, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5763–5767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5645–5649.
- [165] A. H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bonnemann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4403–4406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4303–4306.
- [166] T.-J. Yoon, W. Lee, Y.-S. Oh, J.-K. Lee, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 227–229.
- [167] Y. Jiang, Q. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 716–717.
- [168] R. Abu-Reziq, H. Alper, D. Wang, M. L. Post, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5279–5282.
- [169] F. Shi, M. K. Tse, M. M. Pohl, A. Bruckner, S. Zhang, M. Beller, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9022–9024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8866–8868.
- [170] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 37–40.
- [171] M. Kotani, T. Koike, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Green Chem.* **2006**, *8*, 735–741.
- [172] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. da Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinace, E. L. Pires, *Appl. Catal. A* **2001**, *211*, 1–17.
- [173] J. Tong, I. Bo, Z. Li, Z. Lei, C. Xia, *J. Mol. Catal. A* **2009**, *307*, 58–63.

- [174] L. Aschwanden, B. Panella, P. Rossbach, B. Keller, A. Baiker, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 111–115.
- [175] a) K. Kaneda, K. Ebitani, T. Mizugaki, K. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 981; b) K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7144–7145; c) K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10657–10666.
- [176] K. Mori, S. Kanai, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1249–1256.
- [177] T. Arai, T. Sato, H. Kanoh, K. Kaneka, K. Oruma, A. Yanagisawa, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 882–885.
- [178] A. Schätz, R. N. Grass, W. J. Stark, O. Reiser, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8262–8266.
- [179] M. Shokouhimehr, Y. Piao, J. Kim, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7169–7173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7039–7043.
- [180] S. Shylesh, J. Schweitzer, S. Demeshko, V. Schünemann, S. Ernst, W. R. Thiel, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1789–1795.
- [181] H. Tang, C. H. Yu, W. Oduoro, H. He, S. C. Tsang, *Langmuir* **2008**, *24*, 1587–1590.
- [182] A. Corma, H. García, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3837–3892.
- [183] K. Mori, K. Sugihara, Y. Kondo, T. Takeuchi, S. Morimoto, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16478–16483.
- [184] D.-H. Zhang, G.-D. Li, J.-X. Li, J.-S. Chen, *Chem. Commun.* **2008**, 3414–3416.
- [185] a) J. Seayad, B. List, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 719–724; b) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [186] V. Polshettiwar, B. Baruwati, R. S. Varma, *Chem. Commun.* **2009**, 1837–1839.
- [187] B. Lygo, B. I. Andrews, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 518–525.
- [188] M. Kawamura, K. Sato, *Chem. Commun.* **2006**, 4718–4719.
- [189] M. Kawamura, K. Sato, *Chem. Commun.* **2007**, 3404–3405.
- [190] a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495–2496; b) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2529–2586; c) D. Alabene, D. Landini, A. Maia, M. Penso, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *150*, 113–131.
- [191] a) R. Noyori, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 15–32; b) M. Studer, H. U. Blaser, C. Exner, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 45–65; c) H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 103–151.
- [192] D. J. Cole-Hamilton, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1341–1351.
- [193] S. Luo, X. Zheng, J.-P. Cheng, *Chem. Commun.* **2008**, 5719–5721.
- [194] O. Gleeson, R. Tekoriute, Y. K. Gun'ko, S. J. Connon, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5669–5673.
- [195] F. Neațu, A. Kraynov, L. D'Souza, V. I. Parvulescu, K. Kranjc, M. Kocivar, V. Kuneser, R. Richards, *Appl. Catal. A* **2008**, *346*, 28–35.
- [196] B. Panella, A. Vargas, A. Baiker, *J. Catal.* **2009**, *261*, 88–93.
- [197] A. Schätz, M. Hager, O. Reiser, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2109–2115.
- [198] a) J. Lim, S. N. Riduan, S. S. Lee, J. Y. Ying, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1295–1308; b) J. M. Fraile, J. I. García, V. Martínez-Merino, J. A. Mayoral, L. Salvatella, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7616–7625.
- [199] D. Lee, J. Lee, H. Lee, S. Jin, T. Hyeon, B. M. Kim, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 41–46.
- [200] S. Kobayashi, M. Sugiura, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1496–1504.
- [201] J. Lin, Y. Zhang, D. Han, Q. Gao, C. Li, *J. Mol. Catal. A* **2009**, *298*, 31–35.
- [202] C. S. Gill, B. A. Price, C. W. Jones, *J. Catal.* **2007**, *251*, 145–152.
- [203] a) P. K. Mascharak, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 201–214; b) K. L. Breno, M. D. Pluth, D. R. Tyler, *Organometallics* **2003**, *22*, 1203–1211; c) J. H. Kim, J. Britten, J. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3618–3622.
- [204] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1582–1586.
- [205] C. Ó Dálaigh, S. A. Corr, Y. Gun'ko, S. J. Connon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4407–4410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4329–4332.
- [206] Y. Lin, H.-T. Chen, S. Huh, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13305–13311.
- [207] N. T. S. Phan, C. W. Jones, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *253*, 123–131.
- [208] J. D. Bass, S. L. Anderson, A. Katz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5377–5380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5219–5222.
- [209] a) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084; b) V. V. Namboodiri, R. S. Varma, *Chem. Commun.* **2002**, 342–343; c) X. Mu, J. Meng, Z. Li, Y. Kou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9694–9695; d) A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. Van Hal, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 826–830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 815–819.
- [210] Y. Zhang, Y. Zhao, C. Xia, *J. Mol. Catal. A* **2009**, *306*, 107–112.
- [211] a) A. David, M. A. Vannice, *J. Catal.* **2006**, *237*, 349–358; b) A. Perosa, P. Tundo, M. Selva, P. Canton, *Chem. Commun.* **2006**, 4480–4481; c) Y. Zhang, S. Liao, Y. Xu, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4599–4602.
- [212] T. Hara, T. Kaneta, K. Mori, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1246–1251.
- [213] M. S. Kwon, I. S. Park, J. S. Jang, J. S. Lee, J. Park, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3417–3419.
- [214] X. Zheng, S. Luo, I. Zhang, J.-P. Cheng, *Green Chem.* **2009**, *11*, 455–458.
- [215] S. Ding, Y. Xing, M. Radosz, Y. Shen, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6399–6405.
- [216] N. T. S. Phan, C. S. Gill, J. V. Nguyen, Z. J. Zhang, C. W. Jones, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2267–2270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2209–2212.
- [217] R. Abu-Reziq, D. Wang, M. Post, H. Alper, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2544–2550.
- [218] a) L. Zhang, J. C. Yu, *Chem. Commun.* **2003**, 2078–2079; b) H. Luo, C. Wang, Y. Yan, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3841–3846; c) E. Stathatos, P. Lianos, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3338–3341; d) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96; e) S. C. Yang, D. J. Yang, J. Y. Kim, J. M. Hong, H. G. Kim, I. D. Kim, H. J. Lee, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1059–1064.
- [219] a) D. Beydoun, R. Amal, G. K.-C. Low, S. McEvoy, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4387–4396; b) B. P. Zhang, J. L. Zhang, F. Chen, *Res. Chem. Intermed.* **2008**, *34*, 375–379; c) T. A. Gad-Allah, S. Kato, S. Satokawa, T. Kojima, *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 737–743.
- [220] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, L. Kang, X. Wang, R. Gao, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4008–4011.
- [221] S. Xuan, W. Jiang, X. Gong, Y. Hu, Z. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 553–558.
- [222] J. Ge, T. Huynh, Y. Hu, Y. Yin, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 931–934.
- [223] J. Ge, Q. Zhang, T. Zhang, Y. Yin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9056–9060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8924–8928.