

Modifizierte Nanopartikel

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201508933
 Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201508933

Modulare zweizähnige NHC-Thioether-Hybridliganden zur Stabilisierung von Palladium-Nanopartikeln in diversen Lösungsmitteln

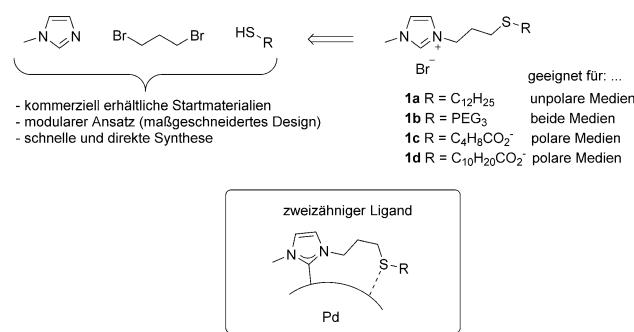
Andreas Rühling[†], Kira Schaepe[†], Lena Rakers, Benjamin Vonhören, Patricia Tegeder,
 Bart Jan Ravoo* und Frank Glorius*

Professor Hans-Joachim Galla gewidmet

Abstract: Die Synthese von vier zweizähnigen NHC-Thioether-Hybridliganden wird vorgestellt. Mit diesen Liganden modifizierte Palladium-Nanopartikel sind, in Abhängigkeit des verwendeten Liganden, in verschiedenen Lösungsmitteln stabil und zeigen eine hohe Chemoselektivität in der Hydrierung von Olefinen. Die Löslichkeit der Nanopartikel konnte je nach pH-Wert des Lösungsmittels mehrfach geschaltet werden. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (die eine feine Verschiebung in der Bindungsenergie zeigt) wurde als praktische Analysemethode zur Bestimmung des Bindungsmodus des NHC-Liganden identifiziert.

Während der letzten Dekade ist die Bedeutung von Nanopartikeln (NPs), insbesondere in den Feldern der metallorganischen Wirkstoffe, Materialien und Katalyse, signifikant gewachsen.^[1] Trotzdem ist die Stabilisierung der NPs eine permanente Herausforderung in diesen Forschungsfeldern, da diese leicht durch Agglomeration inaktiv werden. NPs werden daher in der Regel mit Liganden wie Thiolen, Phosphanen, Aminen und Thioethern stabilisiert.^[2] N-heterocyclische Carbene (NHCs),^[3] sind exzellente Liganden in der Organometallchemie, und sie stellen auch eine zunehmend wichtigere Klasse von Liganden zur Stabilisierung von NPs dar.^[4–6] Basierend auf einigen Berichten über NHC-stabilisierte NPs schien es, dass die Langzeitstabilität solcher Systeme schlechter ist als für Thiolsysteme. 2014 berichteten wir über ein maßgeschneidertes NHC, das Palladium-NPs (PdNPs) für vier Monate stabilisierte, vermutlich über sterische Abstoßung der beiden langen Alkylketten am Rückgrat.^[7] Problematisch bei diesem System war die Anpassung an unterschiedliche Polaritäten (z.B. Polyethylenglykol), was für Löslichkeit und Stabilität in polaren Medien nötig ist.^[8] Konsequenterweise könnte ein breiteres Spektrum an Anwendungen mit einem flexibleren, modularen Design adres-

sieren werden. Wir erwogen die Kombination aus NHC und Thioether zu einem zweizähnigen Hybridliganden, um die Eigenschaften von beiden Ligandenklassen in einer synergistischen Art zu nutzen, zur Verbesserung der NP-Stabilität.^[9] Ein kombinatorischer Ansatz vereinfacht die Synthese des Liganden, und in Kombination mit der großen Vielfalt an Thioether-Motiven kann leicht je nach Bedarf die Polarität, und damit die Löslichkeit, der NPs angepasst werden. In Bezug auf die Stabilität sollten die NHCs als stärker bindende Liganden mittels einer kovalenten Bindung und der Thioether mittels einer schwächeren dativen Wechselwirkung an das NP binden (Schema 1).

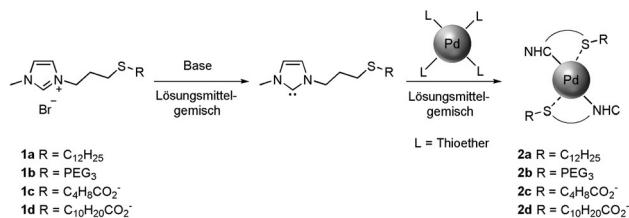


Schema 1. Hybridligand-Konzept: retrosynthetische Schnitte und Elemente des modularen Designs. PEG₃ = Triethylenglykol.

Um unser Konzept zur Stabilisierung von NPs mit einem zweizähnigen NHC-Thioether-Hybridliganden zu überprüfen, synthetisierten wir vier Ligandenvorstufen mit verschiedenen Ketten am Schwefelatom. Da diese Ketten die Löslichkeit der resultierenden NPs stark beeinflussen, beschlossen wir, diese Kette von unpolär (**1a**) zu polar (**1c**) zu variieren. Die PEGyierte Verbindung (**1b**) und die lange Carbonsäure-Kette (**1d**) sollten eine mittlere Polarität aufweisen. Die Verbrückung zwischen dem NHC-Kern und dem Schwefelatom wurde auf eine Propylkette festgelegt. Wie unsere verwandte Arbeit zeigte, erhöhen kleine Substituenten am Stickstoffatom die Stabilität der NPs, weswegen wir eine Methylgruppe für diese Position wählten.^[7] Es sollte erwähnt werden, dass prinzipiell jede andere Gruppe dort platziert werden kann. Alle Liganden konnten in moderaten bis hohen Ausbeuten in einer praktischen zweistufigen Synthese hergestellt werden. Die entsprechenden PdNPs wurden

[*] A. Rühling,^[†] K. Schaepe,^[†] L. Rakers, B. Vonhören, P. Tegeder, Prof. Dr. B. J. Ravoo, Prof. Dr. F. Glorius
 Westfälische Wilhelms-Universität Münster
 Organisch-Chemisches Institut
 Corrensstraße 40, 48419 Münster (Deutschland)
 E-Mail: b.j.ravoo@uni-muenster.de
 glorius@uni-muenster.de

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.
 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508933> zu finden.



per Ligandenaustausch synthetisiert, bei dem eine Lösung von in situ erzeugten freien NHCs und Thioether-stabilisierten PdNPs genutzt wurde (Schema 2). Für **1a** verwendeten wir Tetraethylenglykolthioether stabilisierte PdNP mit einer Größe von $4.5(\pm 0.4)$ nm. Im Fall von **1b–d** nutzten wir einen Didodecylthioether stabilisierten PdNP mit einer Größe von $4.0(\pm 0.5)$ nm. Abhängig von der Polarität der Liganden konnten die PdNPs in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Toluol (**2a**), polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril oder CH_2Cl_2 (**2b**) oder Wasser (**2c** + **d**) gelöst werden. NMR-Spektroskopie der PdNPs belegte einen kompletten Austausch der Liganden auf der NP-Oberfläche und die Stabilisierung der PdNPs durch die zweizähnigen Thioether-NHC-Liganden (siehe die Hintergrundinformationen). Die NMR-Spektren zeigen die erwarteten breiten Signale, die die Koordination der Liganden an die NP-Oberfläche nahe legen.^[10] Einzig die Alkylketten-Protonen, die weiter entfernt von der Metallocerfläche liegen, zeigen stärkere Intensitäten (Abbildung 1A). Das Fehlen von Signalen für die Propyl-Protonen suggeriert einen zweizähnigen Bindungsmodus, da diese infolge der räumlichen Nähe zum NP-Kern ebenfalls von der Signalverbreiterung beeinträchtigt sind. Um zu verstehen, ob die Thioether-Einheit nur schwach an die Oberfläche bindet, was zu einem Gleichgewicht zwischen ein- und zweizähnigem Bindungsmodus führen könnte, maßen wir ^1H -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen. Zwischen -40°C und 80°C konnte keine Veränderung der Spektren beobachtet werden (Abbildung 1B), was auf eine starke zweizähnige Bindung hindeutet. DLS-Studien nach dem Temperatur-NMR-Experiment zeigten keine Veränderung in der Partikelgröße und zusätzlich blieb die katalytische Aktivität in der Hydrierung von Styrol dieselbe.

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) wurde gemessen, um zu verifizieren, dass das NHC in der Tat die koordinierende Spezies ist. Die N(1s)-Signale von **2a–d** zeigen Bindungsenergien von $400.7\text{--}401.2$ eV, was in Übereinstimmung mit Literaturwerten ist.^[4c,6] Verglichen mit den Bindungsenergien der Imidazoliumsalze **1a–d** ($401.6\text{--}401.8$ eV), die als Ligandenvorstufen eingesetzt werden, ist eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien sichtbar; dies schließt die Anwesenheit von Imidazoliumsalzen aus (Abbildung 2A). Um zu bestätigen, dass die beobachtete Veränderung der Bindungsenergie für die Koordination des NHCs an den Nanopartikel zugeschrieben werden kann, wurden drei verschiedene Dicyclohexylimidazol-2-yliden-Spezies (**ICy**) mit XPS analysiert: das Imidazoliumsalz (**ICy**-HCl), das freie Carben (**ICy**) und ein Palladiumkomplex (**ICy**-Pd-Cl; Abbildung 2B). **ICy**-HCl zeigte die größte Bindungsenergie, da die Elektronen eng in dem Kation gebunden

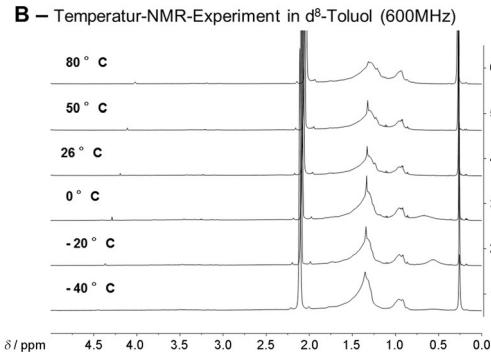
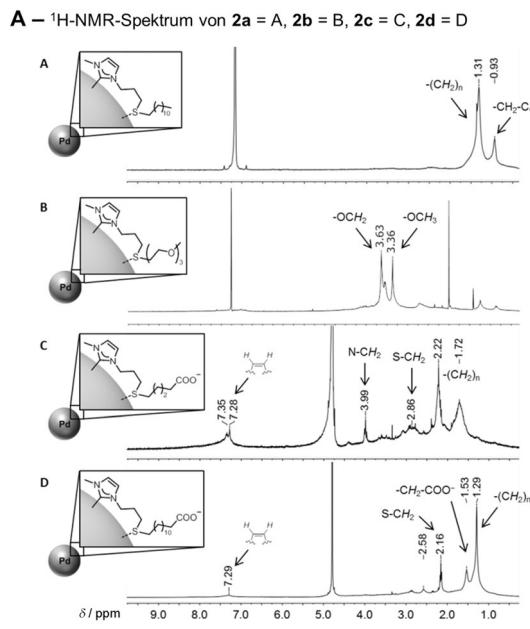


Abbildung 1. A) ^1H -NMR-Spektrum von **2a–d**. **2a** und **2b** wurden in CDCl_3 gemessen, **2c** und **2d** in D_2O . Alle Spektren wurden bei 300 MHz und 300 K gemessen. Da **2c** keine lange Alkylkette hat, liegen alle Protonen nahe der NP-Oberfläche und alle Signale sind durch Verbreiterung beeinträchtigt. Verglichen mit den anderen Spektren ist das Signal/Rausch-Verhältnis sehr niedrig. In der Vergrößerung werden die breiten Resonanzen für die Rückgratprotonen und die $\text{N}-\text{CH}_2$ -Protonen beobachtet, die für **2a,b,d** nicht sichtbar sind. B) Temperatur-Experiment von **2a** in d^8 -Toluol bei 600 MHz. Das Signal bei ca. 2.1 ppm ist Toluol.

sind (401.5 eV). **ICy** weist zwei Signale auf (401.5 und 399.5 eV). Das Signal bei 401.5 eV kann der während der Probenvorbereitung protonierten Spezies zugeordnet werden. Das zweite Signal bei 399.5 eV resultiert von freiem **ICy**. Die Bindungsenergie der Elektronen ist in dieser neutralen Verbindung reduziert. Die Bindung des freien Carbens zum Metall im Komplex **ICy**-Pd-Cl ist einem Verlust an Elektronendichte zuzuschreiben, was zu einer Erhöhung in der Bindungsenergie (400.5 eV) verglichen mit dem freien **ICy** führt. Nichtsdestotrotz ist diese Bindungsenergie immer noch signifikant niedriger als die Bindungsenergie des Imidazoliumsalzes **ICy**-HCl ($\Delta = 1$ eV). Wir führten die gleiche Analyse mit **ICy**-Au¹-Cl und **ICy**-CO₂ auf einem Siliciumwafer durch, um zu überprüfen, ob die Ergebnisse zu unserem Befund passen (siehe die Hintergrundinformationen), was in der Tat mit Bindungsenergien von 400.8 eV und 401.8 eV der

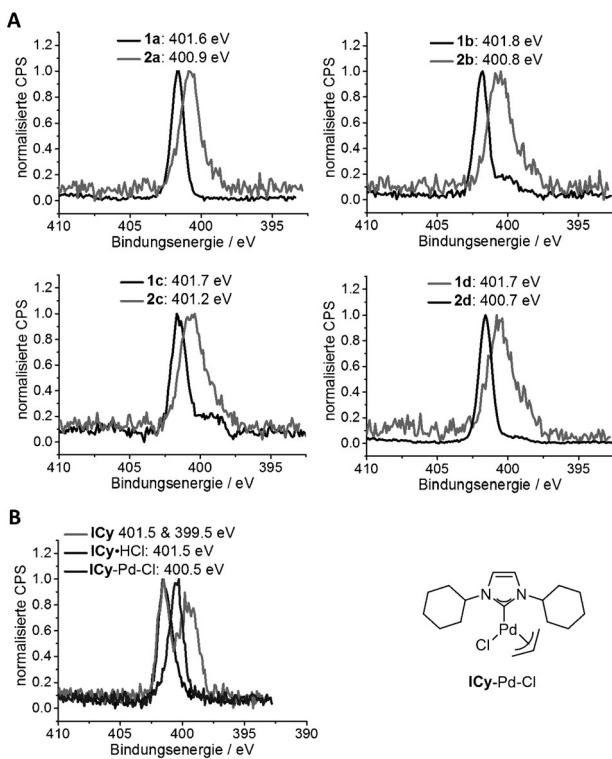


Abbildung 2. A) Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) der N-(1s)-Signale der Imidazoliumsalze (**1a–d**) und **2a–d**. B) Vergleich der Spektren von freiem **ICy**, dessen HCl-Salz und dessen Pd-Allyl-Komplex.

Fall ist, Basierend auf unseren Daten möchten wir nahe legen, dass XPS eine praktische Methode zur Bestimmung des Bindungsmodus von NHCs auf Metalloberflächen ist. Dazu passend ist die Verwendung von nicht-¹³C-markierten NHC-Vorstufen eine erhebliche Vereinfachung zur Analyse von NHCs auf Nanopartikeln oder Oberflächen im Vergleich zu herkömmlichen Methoden (normalerweise Flüssigphasen- und Festkörper-NMR-Spektroskopie).

XPS-Untersuchungen der S(2p)-Orbitale von **2a–d** zeigten keine spezifischen Verschiebungen in der Bindungsenergie verglichen mit den Imidazoliumsalzen. Deshalb konnte der Bindungsmodus der Thioether nicht mittels XPS-Analyse bestimmt werden, was in Übereinstimmung mit der Literatur ist.^[11] Durch Integration der Stickstoff- und Schwefel-Signale wurde das N/S-Verhältnis von **1a–d** (1.4–1.7) und **2a–d** (1.1–0.9) berechnet, das 2.0 sein sollte (siehe die Hintergrundinformationen).

Die PdNPs wurden zudem mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), thermogravimetrischer Analyse (TGA) und Elementaranalyse charakterisiert; dies lieferte eine Durchschnittsgrößenverteilung zwischen 3.6 und 5.1 nm und einen Metallanteil von 64–79%. Die exakten Werte sind in Tabelle 1 angegeben. Basierend auf dem durchschnittlichen Metallanteil konnte das Metall/Ligand-Verhältnis berechnet werden. Da größere NP eine kleinere Zahl an Oberflächenatomen haben, vergrößert sich das Verhältnis mit wachsender Größe der PdNPs. Exemplarische TEM-Bilder einschließlich Größenhistogrammen der PdNPs sind in Abbildung 3 ge-

Tabelle 1: Analytische Daten der NHC-Thioether-funktionalisierten PdNPs.

Probe	Durchschnittsgröße ^[a]	Durchschnittlicher Metallanteil ^[b]	Metall/Ligand-Verhältnis
2a	5.1(± 0.7) nm	79 %	12.0 \pm 2.0:1
2b	4.4(± 0.6) nm	66 %	6.5 \pm 0.7:1
2c	3.6(± 0.5) nm	64 %	5.0 \pm 1.4:1
2d	4.5(± 0.6) nm	64 %	6.5 \pm 2.3:1

[a] TEM-Messung. [b] Basierend auf TGA und Elementaranalyse.

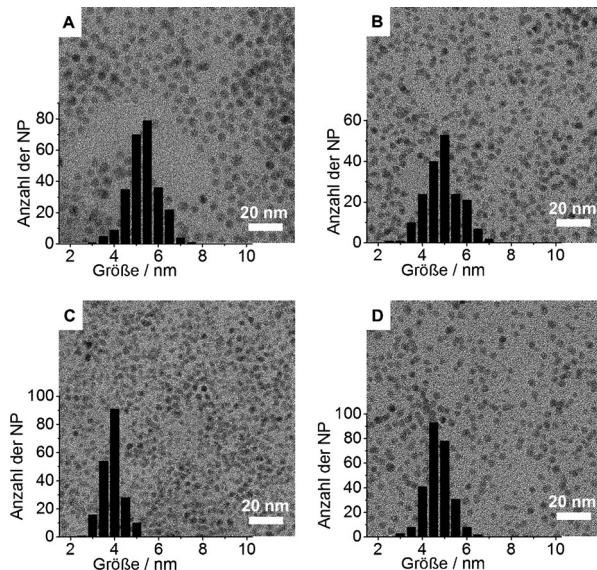


Abbildung 3. TEM-Bilder und Größenhistogramme von NHC-Thioether-funktionalisierten PdNPs. A) **2a**. B) **2b**. C) **2c**. D) **2d**.

zeigt. Zusätzliche Beweise für das zweizähnige Binden von **1a–d** auf den PdNPs wurden in Kontrollexperimenten mit dem Liganden 3-Methyl-1-octadecylimidazoliumbromid (**1e**), ein Strukturanalogen von **1a** ohne Schwefelatom (die Gesamtkohlenstoffkette ist 2 Kohlenstoffatome länger), gefunden. Dazu wurde nach Deprotonierung und Ligandaustausch der stabilisierte PdNP **2e** synthetisiert. Als Erstes bestimmten wir das Pd/NHC-Verhältnis von **1a** und dem Kontrollliganden mittels TGA (siehe die Hintergrundinformationen). Da das Verhältnis für beide PdNPs (Pd/**1a** = 2.78:1 und Pd/**1e** = 2.85:1; für dieses Experiment wurde eine neue PdNP-ChARGE genutzt, was das abweichende Metall/Ligand-Verhältnis erklärt) das gleiche ist, kann man folgern, dass in beiden Fällen die Oberfläche mit NHCs dicht gepackt ist und die Thioether-Einheit nicht das Anbinden von weiteren NHCs auf der Oberfläche verhindert. Als Zweites führten wir ein Konkurrenzexperiment zwischen **2a** und **2e** durch, in dem beide PdNPs mit 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethan-1-thiol (TEG-Thiol) behandelt wurden, um **1a,e** zu verdrängen. Falls die Thioether-Einheit von **1a** in der Tat an die Oberfläche bindet und die Immobilisierung des gebundenen Liganden verstärkt, würde man eine verlangsamte Austauschreaktion im Vergleich zu nichtchelatisierendem **1e** erwarten. Die PdNPs wurden für 5 Minuten in Acetonitril mit

TEG-Thiol behandelt und analog zum Standardligandenaustausch aufgereinigt. Integration und Vergleich der entsprechenden ¹H-NMR-Spektren zeigte, dass in beiden Fällen das NHC partiell ersetzt wurde. Im Fall von **1a** beträgt das Verhältnis von TEG-Thiol zu NHC 2.2:1 und für **1e** 6.1:1 (siehe die Hintergrundinformationen), was eine Anziehung zwischen dem Thioether und der Oberfläche nahe legt; ergo ist ein zweizähniger Bindungsmodus wahrscheinlich. Insgesamt argumentieren wir, dass Temperatur-NMR-Experimente, XPS, TGA und das Konkurrenzexperiment mit dem Thiol für einen zweizähnigen Bindungsmodus sprechen, da geeignete Analysemethoden fehlen, können wir aber einen zweizähnigen Bindungsmodus nicht beweisen.

Mit zwei Liganden, die pH-responsive Carboxylgruppen aufweisen, untersuchten wir, ob die Löslichkeit der NPs durch Änderung des pH-Wertes der Lösung eingestellt werden kann (Abbildung 4). Zwei Proben von **2c** und **2d** in destilliertem Wasser (0.5 mg mL^{-1}) wurden durch Zugabe von wässriger

bustheit unserer Partikel kann daher verglichen werden mit dem Gold-NHC-Nanopartikelsystem von Johnson et al., das bei pH 2 über mehrere Wochen stabil war.^[8] Wir untersuchten daraufhin die katalytische Aktivität der vollständig charakterisierten, ligandmodifizierten PdNPs in diversen Lösungsmitteln, da wir eine Lösungsmittelabhängigkeit aufgrund des Einflusses der Thioether-Einheit vermuteten. Da PdNPs in Hydrierreaktionen hoch aktiv sind, wählten wir eine entsprechende Modellreaktion.

Interessanterweise zeigten unsere PdNPs (**2a-d**) durchweg in allen getesteten Lösungsmitteln eine perfekte Chemoselektivität für endständige Doppelbindungen in Gegenwart von di- und trisubstituierten Doppelbindungen, was für normale Palladium-auf-Kohle-Katalysatoren nicht der Fall war (siehe die Hintergrundinformationen). Die Ergebnisse für die Hydrierung von Styrol und Isophoron sind in Tabelle 2 gezeigt. Die unpolaren PdNP **2a** zeigen einen guten bis ex-

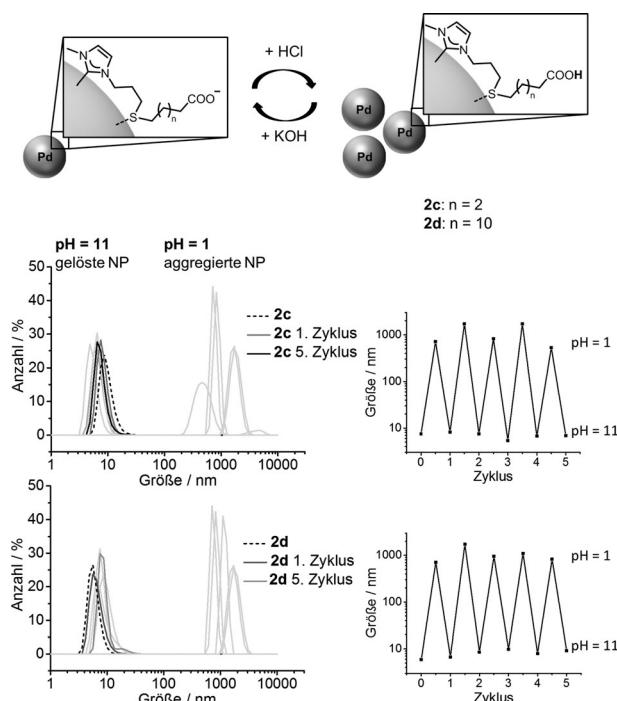
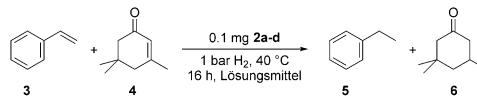


Abbildung 4: Dynamische Lichtstreuung (DLS) der carboxylierten PdNPs **2c** und **2d** bei pH 1 und pH 11 in H_2O als Lösungsmittel.

HCl-Lösung (1M) auf pH 1 angesäuert. Durch Protonierung der Carboxylat-Funktion unter Neutralisierung der Ladung fällten wir die PdNPs innerhalb von 30 Minuten vollständig aus. Die NPs konnten durch Zugabe wässriger KOH-Lösung (1M) unter basischen Bedingungen (pH 11) redispersiert werden. Die gute Stabilisierung bei extremen pH-Werten und die große Zahl an Zyklen unterstreichen die starke Wechselwirkung des Thioether-NHC-Liganden mit der NP-Oberfläche und dadurch den Vorteil des zweizähnigen Bindungsmodus.^[11] Im Vergleich dazu wurde in unserer vorigen Arbeit über geladene NHCs als Liganden für Nanopartikel eine unumkehrbare Aggregation bei pH 1 beobachtet.^[4f] Die Ro-

Tabelle 2: Chemoselektive Hydrierung von terminalen Oleinen in Gegenwart di- und trisubstituierter Olefine.^[a]



Katalysator	Substrat	Toluol	CH_2Cl_2	THF	MeOH	MeCN
2a	3	99	99	98	87	99
	4	0	0	0	0	0
2b	3	99	99	99	99	99
	4	0	0	0	0	0
2c	3	49	43	62	99	99
	4	0	0	0	0	0
2d	3	61	54	45	99	90
	4	0	0	0	0	0
Pd/C	3	99	99	99	99	99
	4	99	99	99	99	99

[a] Alle Reaktionen wurden unter einer Argon-Atmosphäre angesetzt und trockene Lösungsmittel genutzt. Die Ergebnisse zeigen die Umsätze von **3** und **4** in %. Die Umsätze wurden mittels GC-FID mit Mesitylen als internem Standard bestimmt.

zellenten Umsatz für **3** in allen Lösungsmitteln, mit einem leichten Rückgang im Fall von THF. PdNP **2b** demonstriert eine insgesamt exzellente Leistung, wohingegen die polareren **2c-d** einen niedrigeren Umsatz von **3** ergaben, wenn ein unpolares Lösungsmittel genutzt wurde. Polare Lösungsmittel wie Methanol zeigten erneut einen guten bis exzellenten Umsatz. Diese Ergebnisse korrelieren mit der Polarität von **2a-d**. Je größer die Polarität, desto besser die Reaktivität in polaren Medien und umgekehrt (siehe die Hintergrundinformationen). Dies unterstreicht unser Konzept der Feineinstellung der Reaktivität in Bezug auf das gewählte Lösungsmittel. Im Vergleich zu diesen Ergebnissen steht der Umsatz von **4**, der essentiell 0 % für alle getesteten Bedingungen war. Betrachtet man die Ergebnisse von Palladium auf Kohle als Katalysator, wurde ein quantitativer Umsatz für beide Substrate erzielt und keinerlei Chemoselektivität in jeglichem Lösungsmittel beobachtet. Weiterhin testeten wir, ob die PdNPs erneut verwendet werden können, indem wir ein

Mehrzahlzugabeexperiment mit **2a** in Toluol durchführten. Nach 5 aufeinander folgenden Zugaben von 3 konnte keinerlei Rückgang in der Reaktivität beobachtet werden (siehe die Hintergrundinformationen). Diese Ergebnisse unterstreichen das Prinzip der Katalysatorwiederverwendung. Um die heterogene Natur der Reaktion zu testen, führten wir einen Quecksilbertropfen-Test durch. Der Umsatz verblieb bei 40% nach Zuhabe von Quecksilber, wohingegen ohne der Umsatz quantitativ war. Dieses Ergebnis ist ein Indiz für die heterogene Katalyse, aber nicht in sich schlüssig, da Quecksilber auch Nanocluster oder homogene Katalysatoren deaktivieren kann.^[12]

Zusammengefasst haben wir einen zweizähnigen NHC-Thioether-Hybridliganden entwickelt, der PdNPs in verschiedenen Lösungsmitteln stabilisiert. Die PdNPs wurden im Detail charakterisiert, und die kovalente Bindung des NHC an das Metall wurde durch XPS bestätigt; zusätzlich wurde zum ersten Mal ein chelatisierender/zweizähniger Bindungsmodus per Analytik gestützt. Hydrierungsexperimente zeigten eine perfekte Chemoselektivität für endständige Doppelbindungen gegenüber anderen Olefinen. Weiterhin konnte die Löslichkeit durch Änderung des pH-Wertes der Lösung geschaltet werden. Zukünftige Arbeiten werden sich mit Nanopartikeln aus verschiedenen Metallen und dem Einbau von chiralen Motiven in die Hybridliganden befassen.

Danksagung

Wir danken Dr. Martin Peterlechner vom Institut für Materialphysik (WWU) für TEM-Messungen, Olga Fromm und Jessica Hüsker vom MEET (WWU) für TGA-Analyse und Dr. Christian Richter für Diskussionen.

Stichwörter: Hydrierungen · Nanopartikel · N-heterocyclische Carbene · Oberflächenmodifikationen · Zweizähnige Liganden

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5856–5860
Angew. Chem. **2016**, *128*, 5950–5955

- [1] Für ausgewählte Beispiele zur Anwendung von Nanopartikeln, siehe: a) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757; b) C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025; c) D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8062; d) L. D. Pachón, G. Rothenberg, *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 288; e) R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 481; f) R. V. Jagadeesh, A.-E. Sorkus, H. Junge, M.-M. Pohl, J. Radnik, J. Rabéah, H. Huan, V. Schünemann, A. Brückner, M. Beller, *Science* **2013**, *342*, 1073; g) G. Y. Tonga, Y. Jeong, B. Duncan, T. Mizuhara, R. Mout, R. Das, S. T. Kim, Y.-C. Yeh, B. Yan, S. Hou, V. M. Rotello, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 597; h) J. H. Schenkel, A. Samanta, B. J. Ravoo, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1076; i) A. Samanta, B. J. Ravoo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12946; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13160.
- [2] a) L. S. Ott, R. G. Finke, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075; b) B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893.

- [3] Übersichtsartikel zu NHCs: a) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256; b) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485; c) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094; d) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612; e) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166; f) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824; g) A. V. Zhukhovitskiy, M. J. MacLeod, J. A. Johnson, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11503.
- [4] Beispiele für NHCs als Liganden für Nanopartikel ohne Träger: a) P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, R. Poteau, K. Philippot, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12080; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12286; b) E. A. Baquero, S. Tricard, J. C. Flores, E. de Jesús, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13220; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13436; c) J. Vignolle, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* **2009**, 7230; d) E. C. Hurst, K. Wilson, I. J. S. Fairlamb, V. Chechik, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1837; e) D. Gonzalez-Galvez, P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, B. Chaudret, K. Philippot, P. W. N. M. van Leeuwen, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 99; f) A. Ferry, K. Schaepe, P. Tegeder, C. Richter, K. M. Chepiga, B. J. Ravoo, F. Glorius, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5414; g) X. Ling, N. Schaeffer, S. Roland, M.-P. Pileni, *Langmuir* **2013**, *29*, 12647; h) H.-X. Liu, X. He, L. Zhao, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 971; i) M. Rodríguez-Castillo, D. Laurencin, F. Tielen, A. van der Lee, S. Clément, Y. Guari, S. Richeter, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5978; j) S. G. Song, C. Satheeshkumar, J. Park, J. Ahn, T. Premkumar, Y. Lee, C. Song, *Macromolecules* **2014**, *47*, 6566.
- [5] Zu NHCs auf Metallen auf Trägern: a) K. V. S. Ranganath, J. Kloesges, A. H. Schäfer, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7786; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7952; b) K. V. S. Ranganath, A. Schäfer, F. Glorius, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1889; c) D. Yu, M. X. Tan, Y. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 969.
- [6] Zu NHCs auf Metalloberflächen: a) T. Weidner, J. E. Baio, A. Mundstock, C. Große, S. Karthäuser, C. Bruhn, U. Siemeling, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1177; b) A. V. Zhukhovitskiy, M. G. Mavros, T. V. Voorhis, J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7418; c) C. M. Crudden et al., *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 409.
- [7] C. Richter, K. Schaepe, F. Glorius, B. J. Ravoo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3204.
- [8] Während der Erstellung des Manuskriptes wurde eine Arbeit über ein NHC mit einer langen PEG-Kette im Rückgrat zur Stabilisierung von Goldnanopartikeln in Wasser publiziert: M. J. MacLeod, J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7974.
- [9] Mehrzähnige Thiol-Liganden sind bekannte Stabilisatoren für Nanopartikel. Ausgewählte Beispiele: a) R. Ueno, H. Yao, *Colloids Surf. A* **2013**, *426*, 39; b) P. Chinwangso, A. C. Jamison, T. R. Lee, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 511; c) T. Peterle, A. Leifert, J. Timper, A. Sologubenko, U. Simon, M. Mayor, *Chem. Commun.* **2008**, 3438; d) M. Sakamoto, D. Tanaka, T. Teranishi, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 824; e) H. Takeuchi, B. Omogo, C. D. Heyes, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4746.
- [10] a) K. Philippot, B. Chaudret, *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 1019; b) E. Ramírez, L. Eradès, K. Philippot, P. Lecante, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2219; c) C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.-J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584; d) P. Lara, A. Suárez, V. Collière, K. Philippot, B. Chaudret, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 87; e) A. Badia, W. Gao, S. Singh, L. Demers, L. Cuccia, L. Reven, *Langmuir* **1996**, *12*, 1262; f) R. H. Terrill, T. A. Postlethwaite, C. Chen, C.-D. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark, G. Wignall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12537.
- [11] a) T. Weidner, N. Ballav, U. Siemeling, D. Troegel, T. Walter, R. Tacke, D. G. Castner, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19609; b) M. W. J. Beulen, B.-H. Huisman, P. A. van der Heij-

- den, F. C. J. M. van Veggel, M. G. Simons, E. M. E. F. Biemond, P. J. de Lange, D. N. Reinhoudt, *Langmuir* **1996**, *12*, 6170; c) C.-J. Zhong, R. C. Brush, J. Anderegg, M. D. Porter, *Langmuir* **1999**, *15*, 518; d) T. Weidner, M. Zharnikov, J. Hoßbach, D. G. Castner, U. Siemeling, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14975; e) J. L. Trevor, K. R. Lykke, M. J. Pellin, L. Hanley, *Langmuir* **1998**, *14*, 1664.
- [12] a) C. M. Hagen, J. A. Widgreen, P. M. Maitlis, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4423; b) P. J. Dyson, *Dalton Trans.* **2003**, 2964; c) J. F. Sonnenberg, R. H. Morris, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3426; d) E. Bayram, J. C. Linehan, J. L. Fulton, J. A. S. Roberts, N. K. Szymczak, T. D. Smurthwaite, S. Özkar, M. Balasubramanian, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18889.

Eingegangen am 23. September 2015,
veränderte Fassung am 9. Dezember 2015
Online veröffentlicht am 5. April 2016