



# Eleonore-Dießner-Preis 2014

Janine Jeschke

Masterarbeit:

## Metall-Carboxylate: Synthese, Charakterisierung und Anwendung

Betreuung: Prof. Dr. Heinrich Lang und Prof. Dr. Stefan Spange

Im Vordergrund dieser Arbeit stand die Synthese neuer Palladium- und Ruthenium-Carboxylate, welche sich als Precursoren zur Herstellung von Metall-Nanopartikeln eignen. Dabei sollten insbesondere Ethylenglykol-funktionalisierte Carboxylate zum Einsatz kommen, da sich diese für Gold bereits erfolgreich als sogenannte *All-In-One*-Precursoren bei der thermischen Zersetzung zu Nanopartikeln erwiesen haben (Abb. 1).<sup>[1,2]</sup>

*All-In-One* beschreibt dabei die Eigenschaft der Verbindungen bei der Nanopartikelsynthese gleichzeitig als Metallquelle, Reduktions- und Stabilisationsmittel zu dienen. Wesentliche Vorteile dieses Ansatzes zur Nanopartikelsynthese sind die einfache Reproduzierbarkeit, da hierbei nur wenige Reaktionsparameter wie Precursorkonzentration und Reifungszeit kontrolliert werden müssen, sowie die Vermeidung möglicher Kontaminationen der Partikel durch zusätzliche Reduktions- oder Stabilisationsmittel.

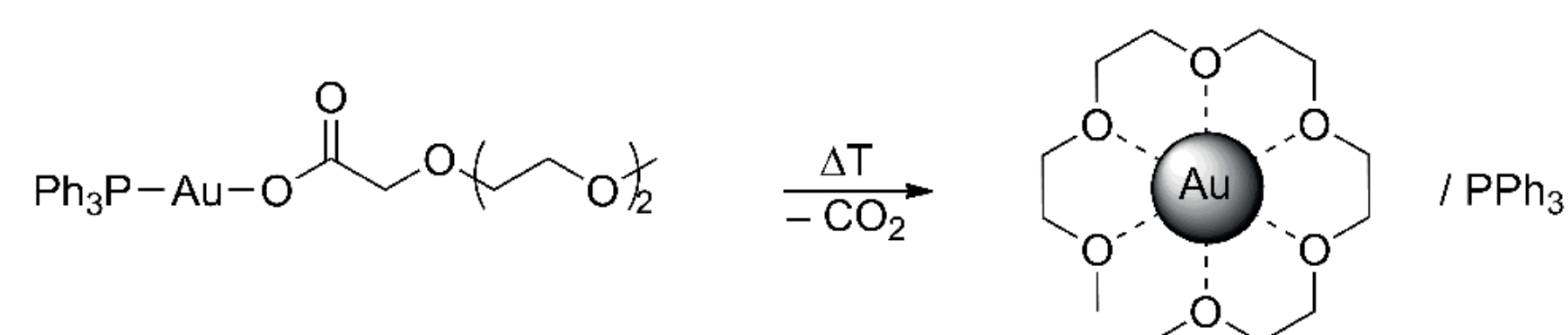


Abb. 1: Schematische Darstellung der thermischen Zersetzung eines Ethylenglykol-funktionalisierten Gold-Carboxylates zu Gold-Nanopartikeln.<sup>[1]</sup>

### Palladium-Carboxylate

#### Synthese

Die Herstellung der Ethylenglykol-funktionalisierten Pd-Carboxylate erfolgte über eine Transmetallierungsreaktion. Dazu wurden Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**1**) und Pd(P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**2**) mit den Ethylenglykol-funktionalisierten Ag-Carboxylaten **3a-c** umgesetzt (Abb. 2).

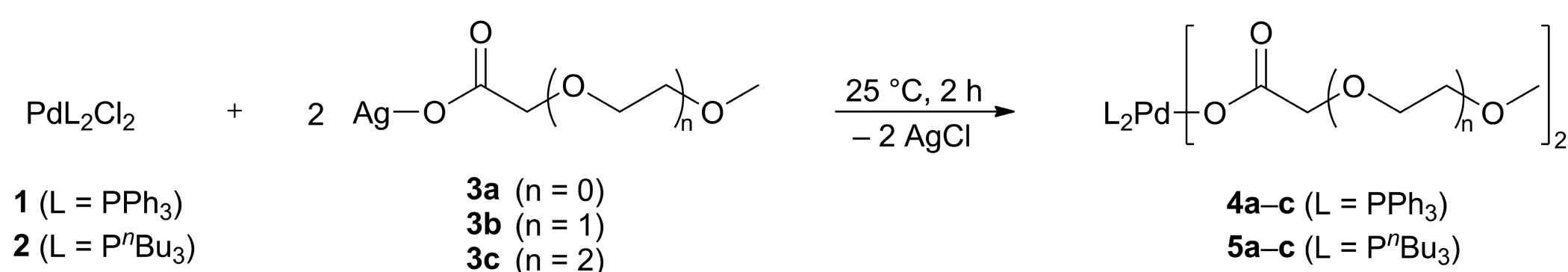


Abb. 2: Synthese der Pd-Carboxylate **4a-c** und **5a-c**.

#### Charakterisierung

Die neuartigen Pd-Carboxylate **4a-c** und **5a-c** zeichnen sich durch eine quadratisch-planare Koordination des Pd-Ions und monodentat gebundene Carboxylat-Liganden aus. Für das Pd-Carboxylat **4c** konnte der molekulare Bau im Festkörper durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abb. 3). Das thermische Zersetzungsverhalten von **4c** und **5c** wurde durch Thermogravimetrische Massenspektrometrie (TG-MS) untersucht. Ausgehend davon konnte ein Mechanismus für die thermisch induzierte Zersetzung des Komplexes **5c** vorgeschlagen werden (Abb. 4). Dieser beginnt mit einer Decarboxylierung. Die während der Decarboxylierung freigesetzten organischen Fragmente können mit dem Pd-Phosphan zu einer Pd-Alkyl-Phosphan-Spezies rekombinieren. In der zweiten Zersetzungsstufe erfolgt die Abspaltung des P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> und die reduktive Eliminierung der Ethylenglykole unter Bildung von Pd(0).

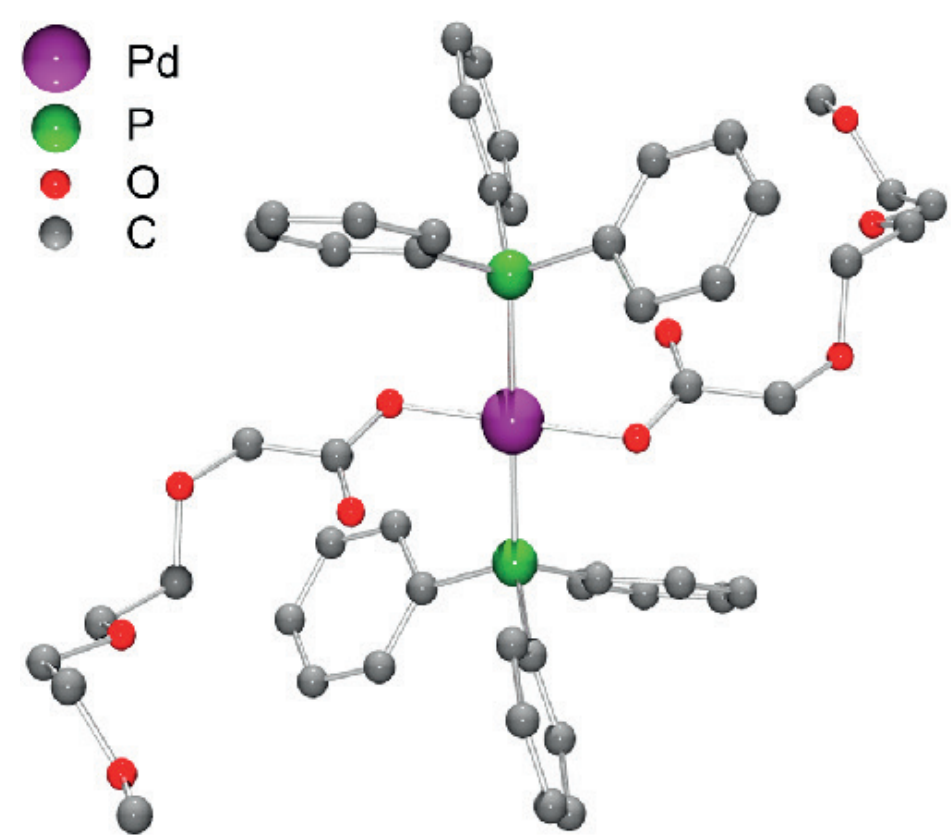


Abb. 3: Ball-and-Stick-Modell der Molekülstruktur von **4c** im Festkörper. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

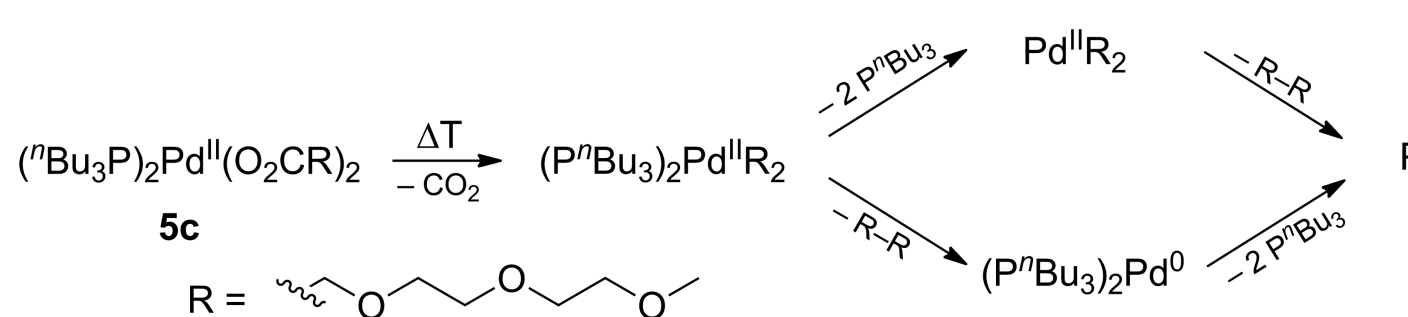


Abb. 4: Vorgeschlagener Mechanismus der thermisch induzierten Zersetzung des Komplexes **5c**.

#### Herstellung von Pd-Nanopartikeln

Das Pd-Carboxylat **5c** wurde erfolgreich als Precursor zur Herstellung von Pd-Nanopartikeln (NP) eingesetzt (Abb. 5). Bei **5c** handelt es sich um einen *All-In-One*-Precursor zur Nanopartikelsynthese, da er neben der Metallquelle bereits Reduktions- und Stabilisierungsmittel enthält. Die während der thermischen Zersetzung in *p*-Xylol freigesetzten Ethylenglykole und Phosphane stabilisieren die gebildeten NP so gut, dass auf die Zugabe weiterer Stabilisatoren verzichtet werden konnte. Durch die geeignete Wahl der Precursor-konzentration und Reifungszeit konnte gezielt Einfluss auf die Größe der Partikel genommen werden. Auf diese Weise konnten Pd-NP mit einer Größe von 4 und 5 nm hergestellt werden (Abb. 6)

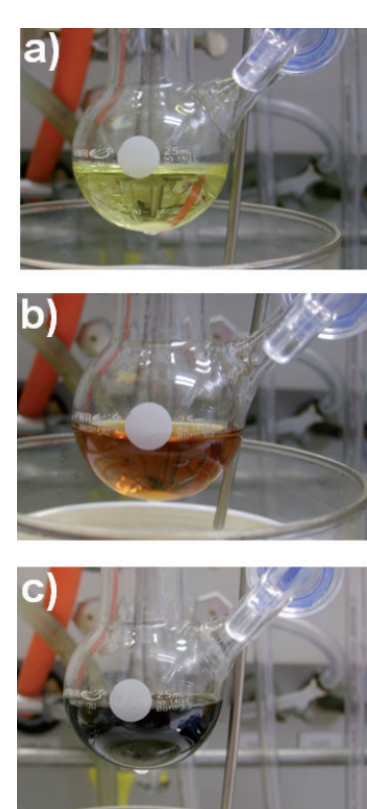
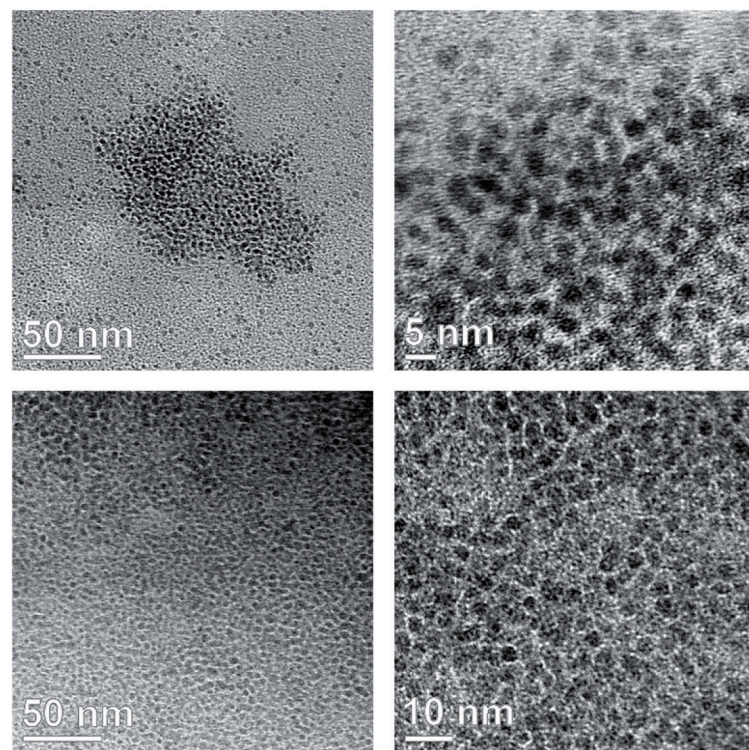
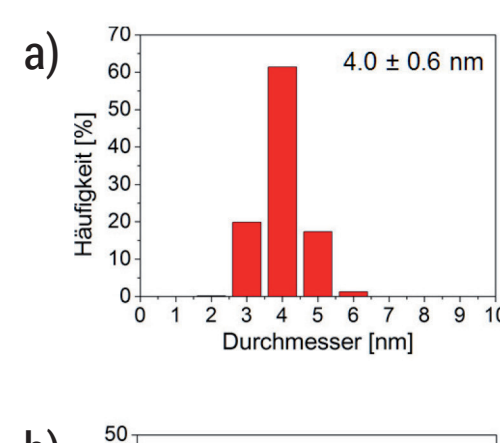


Abb. 5: Farbverlauf bei der Synthese der Pd-NP. a) 25 °C, b) 110 °C und c) nach 30 min bei 140 °C.  
Abb. 6: Partikelgrößenverteilung und TEM-Bilder von Pd-NP erhalten aus der Thermolyse von **5c** in *p*-Xylol bei unterschiedlichen Konzentrationen und Reifungszeiten: a) 0.5 mM, 45 min ( $\bar{D}$  = 4.0 ± 0.6 nm); b) 1.0 mM, 30 min ( $\bar{D}$  = 5.2 ± 0.8 nm).



#### Synthese

Die Synthese der zweikernigen Ru-Carboxylate **7a-c** und **8a-c** erfolgte analog zu einer von Lewis *et al.* gefundenen Synthesestrategie.<sup>[3]</sup> Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (**6**) wurde zunächst mit Carbonsäuren und anschließend mit PPh<sub>3</sub> oder P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> zu den zweikernigen Ru-Carboxylaten **7a-c** und **8a-c** mit Sägebockstruktur umgesetzt (Abb. 7).

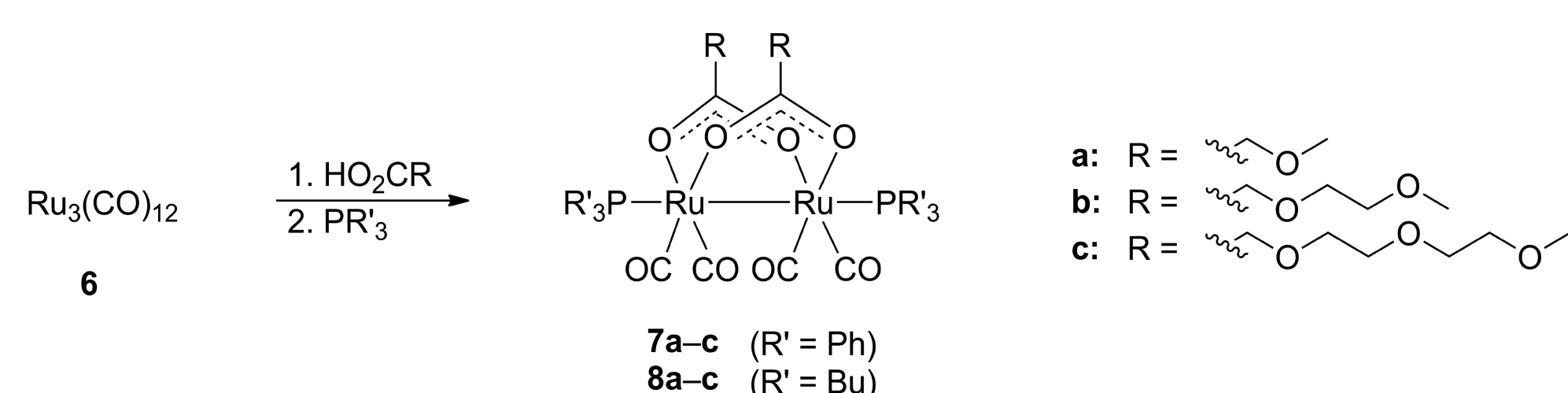


Abb. 7: Reaktionsschema zur Synthese der zweikernigen Ru-Carboxylate **7a-c** und **8a-c**.

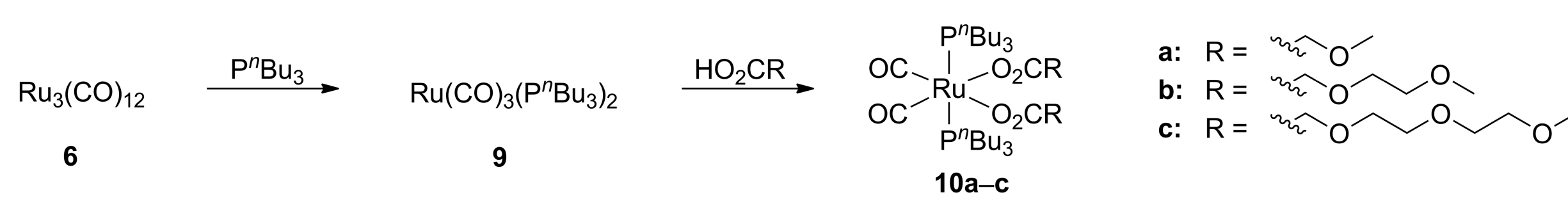


Abb. 8: Reaktionsschema zur Synthese der einkernigen Ru-Carboxylate **10a-c**.

Die Synthese der einkernigen Ru-Carboxylate erfolgte ebenfalls ausgehend von Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (**6**) analog zu einer Vorschrift von Bianchi *et al.*<sup>[4]</sup> Dazu wurde **6** zunächst mit P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> zu Ru(CO)<sub>3</sub>(P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**9**) umgesetzt. Durch anschließende Reaktion mit verschiedenen Carbonsäuren wurden die einkernigen Ru-Carboxylate **10a-c** erhalten (Abb. 8).

#### Charakterisierung

Die IR-Spektren der zweikernigen Ru-Carboxylate **7a-c** und **8a-c** zeichnen sich durch drei intensive Carbonylbanden im Bereich von 1900–2050 cm<sup>-1</sup> und Wellenzahldifferenzen  $\Delta\nu$  zwischen der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppen von ca. 160 cm<sup>-1</sup> aus (Abb. 9, links). Somit kann eine verbrückende Koordination der Carboxylate postuliert werden. Dies wurde für Verbindung **7a** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 10, links). Die einkernigen Ru-Carboxylate **10a-c** weisen im Carbonylbereich des IR-Spektrums nur zwei intensive Banden auf und müssen daher in einer oktaedrischen Koordination des Ru(II)-Ions eine *cis*-Stellung zueinander aufweisen (Abb. 9, rechts). Die deutlich größere Wellenzahldifferenz  $\Delta\nu$  von ca. 350 cm<sup>-1</sup> deutet außerdem auf eine monodentate Koordination der Carboxylate an das Metall-Ion hin, was für Verbindung **10a** anhand ihrer Molekülstruktur belegt wurde (Abb. 10, rechts).

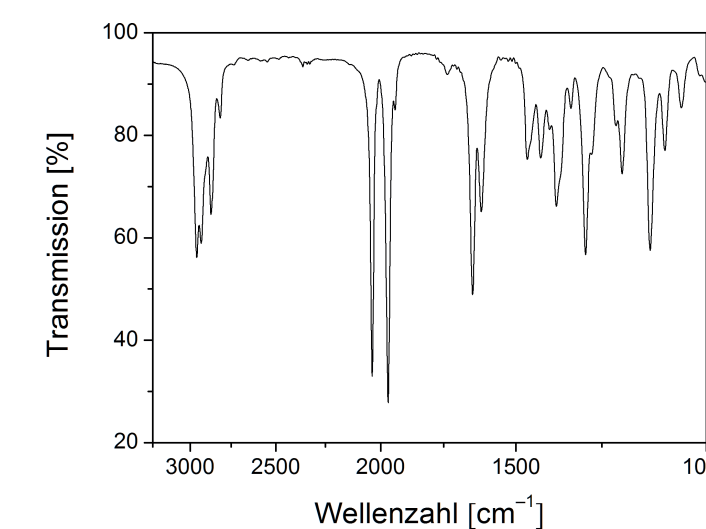
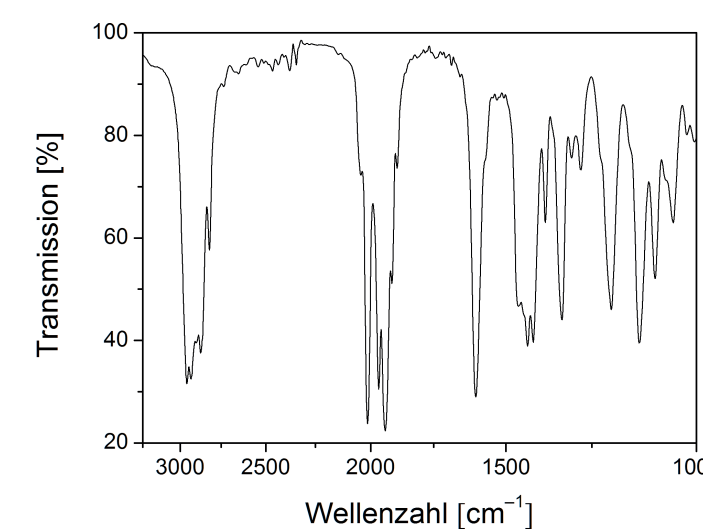


Abb. 9: Vergleich der IR-Spektren von **8a** (links) und **10a** (rechts).

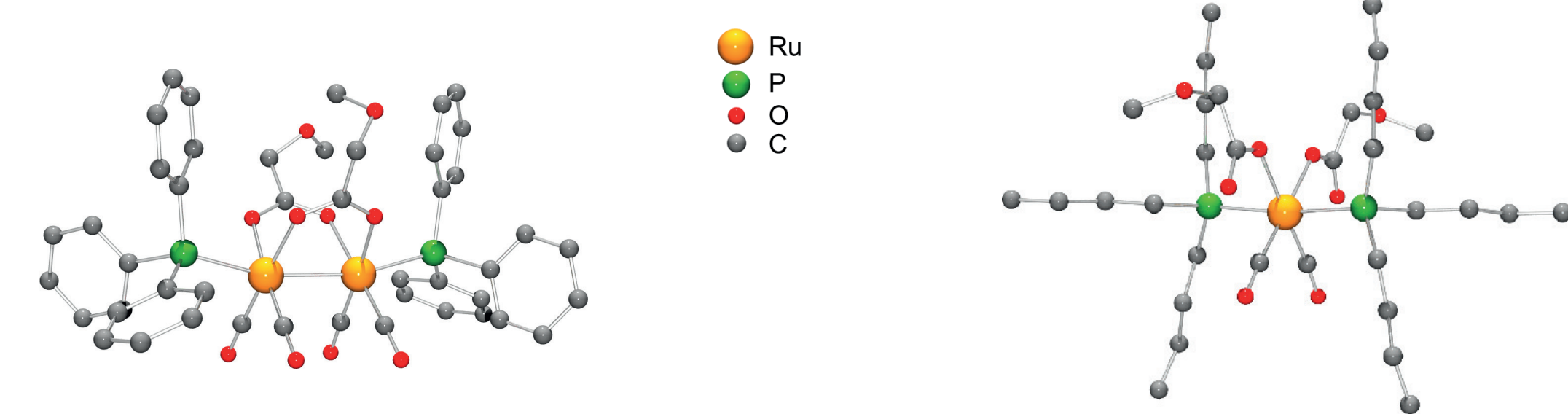


Abb. 10: Ball-and-Stick-Modell der Molekülstrukturen von **7a** (links) und **10a** (rechts) im Festkörper. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.