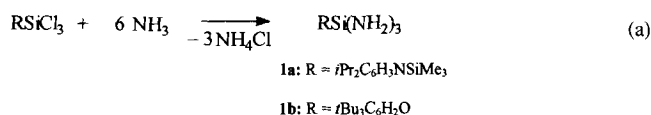


- [1] D. C. Billington, *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford **1991**, S. 413–434.
- [2] B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React.* **1992**, *41*, 135–631.
- [3] Kreuzkupplungen von Alkylzink-Kupferreagentien mit Alkyljodiden, die zu polyfunktionellen Produkten führen: C. E. Tucker, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4781–4782.
- [4] a) K. Tamao, M. Kumada, *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 4 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, New York, **1987**, S. 819–887; b) R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 144; c) E. Negishi, L. F. Valente, M. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3298–3299; d) E. Erdik, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9577–9648.
- [5] a) P. L. Castle, D. A. Widdowson, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6013–6016; b) K. Yuan, W. J. Scott, *ibid.* **1989**, *30*, 4779–4782; c) K. Yuan, W. J. Scott, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6188–6194.
- [6] a) H. Stadtmüller, R. Lentz, C. E. Tucker, T. Stüdemann, W. Dörner, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7027–7028; b) P. Knochel, *Synlett*, **1995**, 393–403.
- [7] a) T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3350–3359; b) R. Sustmann, J. Lau, M. Zipp, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5207–5210; c) R. Sustmann, J. Lau, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2531–2541; d) R. Sustmann, J. Lau, M. Zipp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 356–359; e) R. Sustmann, P. Hopp, P. Holl, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 689–692; f) R. van Asselt, C. J. Elsevier, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 323–334.
- [8] Der nickeltkatalysierte Brom-Zink-Austausch wurde in unseren Laboratorien untersucht: a) A. Vaupel, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8349–8352; b) I. Klement, P. Knochel, K. Chau, G. Cahiez, *ibid.* **1994**, *35*, 1177–1180; c) S. Vettel, V. Vaupel, P. Knochel, *ibid.* **1995**, *36*, 1023–1026.
- [9] M. J. Rozema, S. Achyutha Rao, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1956–1958.
- [10] F. Langer, A. Devasagayaray, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *Synlett* **1994**, 410–412.
- [11] Die oxidative Addition von Nickel- oder Palladium(0)-Komplexen an Alkyljodide verläuft wahrscheinlich über einen Radikal-Mechanismus: a) A. V. Kramer, J. A. Labinger, J. S. Bradley, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7145–7147; b) A. V. Kramer, J. A. Osborn, *ibid.* **1974**, *96*, 7832–7833; c) M. Chanon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1982**, *11*, 197–238.
- [12] E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340–348.

Die zuvor erwähnten Silantriole^[2, 3] zeigen eine interessante Folgechemie. Aus ihnen sind unter anderem lösliche Zeolithvorstufen^[4] und Titan-haltige Heterocubane zugänglich. Wir berichten nun über Synthese und Reaktionen von Verbindungen des Typs $\text{RSi}(\text{NH}_2)_3$.

Die Trichlorsilane RSiCl_3 , $\text{R} = i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3$ oder $\text{R} = t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$, reagieren in flüssigem Ammoniak unter Ammoniumchloridabspaltung zu **1a** bzw. **1b** [Gl. (a)]. Diese Silane sind in den gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Einkristalle der Verbindungen erhält man aus *n*-Hexan.



1a bildet farblose Nadeln, die bei 73 °C schmelzen und unter Inertgas bei Raumtemperatur beständig sind. Die farblosen Kristalle von **1b** schmelzen bei 170 °C. In den ¹H-NMR-Spektren sind die charakteristischen Signale der Aminoprotonen als breite Singulets ($\delta = 0.5$ (**1a**) und $\delta = 1.14$ (**1b**)) zu erkennen. Die IR-Spektren zeigen drei N-H-Banden im Bereich der Valenzschwingungen (3345.4 bis 3472.2 cm^{-1} (**1a**) und 3407.5 bis 3502.6 cm^{-1} (**1b**)). Die Si-N-Bindungslängen (168.7 bis 172.0 pm) von **1a** und **1b** ähneln denen des bekannten Triaminosilans^[11] (Abb. 1 und 2). Die Aminogruppen am Silicium in

Synthese und Strukturen von Tri- und Tetraaminosilanen**

Karsten Wraage, Antje Künzel, Mathias Noltemeyer, Hans-Georg Schmidt und Herbert W. Roesky*

Professor Richard Neidlein zum 65. Geburtstag gewidmet

1993 beschrieben P. P. Power et al. das erste Triaminosilan mit einem über Kohlenstoff gebundenen Organosubstituenten; dieses hatte die Zusammensetzung $\text{RSi}(\text{NH}_2)_3$ ($\text{R} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_2$)^[1]. Folgeaktionen dieser Verbindung wurden bisher nicht mitgeteilt. Aufgrund unserer Erfahrung mit den valenzisoelektronischen Silantriole^[2, 3] waren wir an Tetra- und Triaminosilanen mit über Stickstoff ($\text{R}_2\text{NSi}(\text{NH}_2)_3$ - bzw. Sauerstoff ($\text{ROSi}(\text{NH}_2)_3$) gebundenen Substituenten interessiert. Diese beiden Systeme haben den Vorteil, daß die Reste mit Organosubstituenten nach den Reaktionen an den NH_2 -Gruppen später hydrolytisch abgespalten werden können, während dies unter schonenden Bedingungen für Kohlenstoff-gebundene Triaminosilane nicht möglich ist.

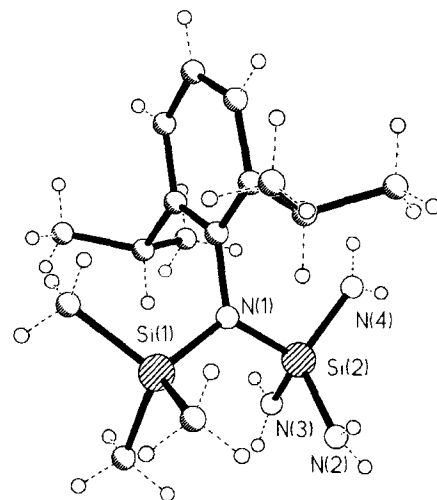


Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si(2)–N(2) 171.4(2), Si(2)–N(3) 172.0(2), Si(2)–N(4) 169.3(2); N(2)–Si(2)–N(3) 101.10(12), N(4)–Si(2)–N(3) 105.80(11), N(4)–Si(2)–N(2) 121.36(12) [7].

1a und **1b** sind verzerrt tetraedrisch mit Bindungswinkeln von 101.10(12) bis 123.3(3)° angeordnet. Im Festkörper zeigen **1a** und **1b** Stickstoff-Wasserstoff-Brückenbindungen (**1a**: 241.4 pm und **1b**: 266.1 pm). Bei **1a** liegt eine Verbrückung über zwei Aminogruppen vor, während **1b** eine N-H-Brückenbindung bildet. Letzteres ist mit dem größeren sterischen Anspruch des Liganden von **1b** zu begründen. In der Elementarzelle von **1b** sind die Moleküle so gegeneinander gedreht, daß der Abstand zwischen ihnen möglichst groß ist. Nur zwei Aminogruppen haben dadurch die Möglichkeit zur Bildung einer Brückenbindung.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, K. Wraage, Dipl.-Chem. A. Künzel, Dr. M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Tammanstraße 4, D-37077 Göttingen
 Telefax: Int. + 551/39 33 73

[**] Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG, der Volkswagen-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

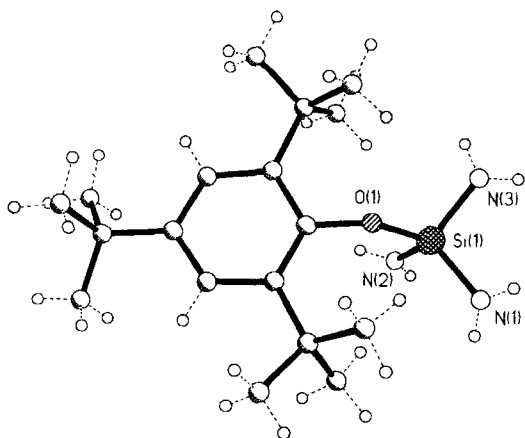
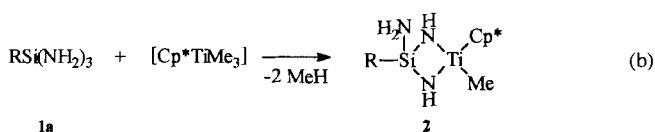


Abb. 2. Struktur von **1b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si(1)–N(1) 168.8(6), Si(1)–N(2) 168.7(5), Si(1)–N(3) 170.3(6); N(2)–Si(1)–N(1) 108.1(3), N(2)–Si(1)–N(3) 123.3(3), N(1)–Si(1)–N(3) 100.9(3) [7].

Verbindung **2** bildet sich bei Zugabe einer Lösung von **1a** bei Raumtemperatur zu $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]^{[5]}$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) in *n*-Hexan [Gl. (b)]. In organischen Lösungsmitteln ist **2** löslich. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett (0.34 ppm), das auf die Pro-



tonen der Aminogruppen hinweist und im Vergleich zu **1a** hochfeldverschoben ist ($\Delta\delta = 0.5$).

Ein Strukturvergleich von **2** mit **1a** ergibt ähnliche Si–N-Bindungslängen (169.8(3) bis 173.9(2) pm) (Abb. 3). Die Ti–N-Abstände betragen 190.6 und 190.0 pm. Der N(1)–Si(2)–N(2)-Bindungswinkel (90.91(11)°) der Titan-gebundenen Aminogruppen

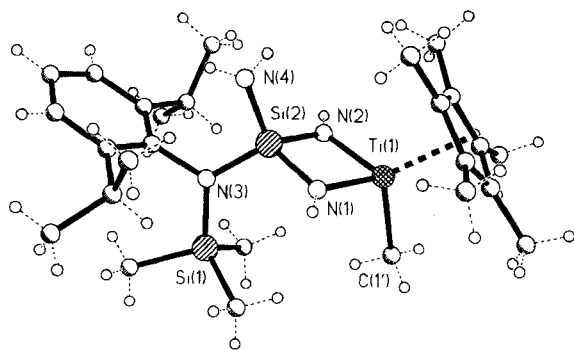
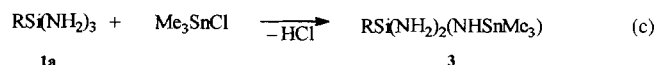


Abb. 3. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si(2)–N(1) 173.3(2), Si(2)–N(2) 173.9(2), Si(2)–N(4) 169.8(3), Ti(1)–N(1) 190.6(2), Ti(1)–N(2) 190.0(2); N(1)–Si(2)–N(2) 90.91(11), N(4)–Si(2)–N(2) 112.54(13), N(4)–Si(2)–N(1) 116.36(13), N(1)–Ti(1)–N(2) 81.10(10), Si(2)–N(1)–Ti(1) 93.91(11), Si(2)–N(2)–Ti(1) 93.89(11) [7].

ist um 20° kleiner im Vergleich zu der ungebundenen Aminogruppe. Verbindung **2** bildet einen verzerrten Silicium-Stickstoff-Titan-Heterocyclus mit teilweise stark unterschiedlichen Bindungswinkeln (N(1)–Ti(1)–N(2) 81.10(10)°, Si(2)–N(1)–Ti(1) 93.91°, Si(2)–N(2)–Ti(1) 93.89°).

Verbindung **3** entsteht bei der Reaktion von **1a** mit Me_3SnCl (im Überschuß) in siedendem *n*-Hexan [Gl. (c)]. **3** ist in organi-



schen Lösungsmitteln löslich und schmilzt bei 62 °C. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett ($\delta = 168.40$) vom Zinnatom der SnMe_3 -Gruppe; im IR-Spektrum ist eine N–H-Bande gelöscht.

Die Beispiele der Verbindungen **2** und **3** zeigen, daß man selektive Substitutionen an den Aminogruppen durchführen kann. Darüber hinaus sind die Verbindungen **1a** und **1b** möglicherweise Ausgangsstoffe für Dendrimere und Keramiken; sie enthalten reaktive Wasserstoffatome, die für diese Synthesen geradezu ideal sind. Der hohe Wasserstoffgehalt begünstigt bei der Synthese der Keramik die Eliminierung der organischen Reste.

Experimentelles

1a: 1.2 g (3.1 mmol) $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3\text{SiCl}_3$ [2] werden in 25 g flüssigem Ammoniak bei –78 °C gelöst. Anschließend wird 4 h lang bei –30 °C am Rückfluß erhitzt und danach das Ammoniak abgedampft. Man nimmt den Rückstand in Diethylether auf und filtriert vom entstandenen Ammoniumchlorid ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein farbloser Feststoff, der aus *n*-Hexan (5 mL) umkristallisiert wird. Ausbeute 0.8 g (79%) **1a**. $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{Si}_2$ ($M = 324.22 \text{ g mol}^{-1}$); Schmp. 73 °C; ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 0.2$ (s, 9H; SiMe_3), 0.5 (s, 6H; $\text{Si}(\text{NH}_2)_3$), 1.22 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 6H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 6H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.65 (sept, 2H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.05 (s, 3H; H_{arom}); ^{29}Si -NMR (49 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 3.6$ (SiMe_3), –41.0 ($\text{Si}(\text{NH}_2)_3$); IR [cm^{-1}]; KBr, Nujol): 3345.4, 3392.4, 3472.2; MS (EI, 70 eV): 324 (M^+ , 12%), 307 ($M^+ - \text{NH}_2$, 100%); korrekte Elementaranalyse [6].

1b: **1b** wird analog **1a** dargestellt. Ausbeute 1.5 g (80%) **1b**. $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{OSi}$ ($M = 337.58 \text{ g mol}^{-1}$); Schmp. 170 °C; ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.14$ (bs, 6H; NH_2), 1.30 (s, 9H; *t*Bu), 1.49 (s, 18H; 2*t*Bu), 7.27 (s, 2H; Aryl); ^{29}Si -NMR (50 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = -50.05$ ($\text{Si}(\text{NH}_2)_3$); IR [cm^{-1}]; KBr, Nujol): 3407.5, 3481.2, 3502.6; MS (EI, 70 eV): 337 (M^+ , 28%), 280 ($M^+ - t\text{Bu}$, 100%); korrekte Elementaranalyse [6].

2: 0.46 g (2.0 mmol) $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]$ [5] werden in 8 mL *n*-Hexan vorgelegt und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 0.65 g (2.0 mmol) **1a** in 5 mL *n*-Hexan versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird 1 h lang gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff läßt sich aus Pentan (8 mL) umkristallisieren. Ausbeute 0.92 g (91%) **2**. $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Ti}$ ($M = 522.30 \text{ g mol}^{-1}$); Zers. bei 148 °C; ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 0.22$ (s, 9H; SiMe_3), 0.34 (s, 4H; $\text{Si}(\text{NH}_2)_2\text{NH}_2$), 1.25 (m, 12H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.76 (m, 15H; Cp^*), 2.08 (s, 3H; Ti–CH₃), 3.72 (sept, 2H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.05 (m, 3H; H_{arom}); ^{29}Si -NMR (50 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 3.22$ (SiMe_3), –38.53 ($\text{Si}(\text{NH}_2)_2\text{NH}_2$); IR [cm^{-1}]; KBr, Nujol): 3366.8, 3404.0, 3494.6; MS (EI, 70 eV): 505 ($M^+ - \text{Me}$, 100%) korrekte Elementaranalyse [6].

3: 2.0 g (6.2 mmol) **1a** werden mit 3.7 g (18.6 mmol) Me_3SnCl als Feststoffe zusammengegeben und anschließend in 30 mL *n*-Hexan am Rückfluß erhitzt. Danach läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff, der aus *n*-Hexan (10 mL) umkristallisiert wird. Ausbeute 2.5 g (83%) **3**. $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Sn}$ ($M = 487.43 \text{ g mol}^{-1}$); Schmp. 62 °C; ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.11$ (s, 9H; SiMe_3), 0.64 (s, 9H; SnMe_3), 0.78 (s, 5H; $\text{Si}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$), 1.17 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 6H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.21 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 6H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.54 (sept, 2H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.04 (t, 3H; H_{arom}); ^{29}Si -NMR (50 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 4.02$ (SiMe_3), –40.29 ($\text{Si}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$); ^{119}Sn -NMR (93 MHz, CDCl_3 , SnMe_4): $\delta = 168.40$ (SnMe_3); IR [cm^{-1}]; KBr, Nujol): 3413.0, 3499.4; MS (EI, 70 eV): 307 ($M^+ - \text{SnMe}_3 - \text{NH}_2$, 100%), 472 ($M^+ - \text{Me}$, 1.4%); korrekte Elementaranalyse [6].

Eingegangen am 13. Juli 1995 [Z 8199]

Stichworte: Siliciumverbindungen · Stickstoffverbindungen · Substitutionen · Titanverbindungen

- [1] K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 459–461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 425.
- [2] N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H. W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1414–1416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1352.

- [3] N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 670–671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 599.
- [4] G. Perego, G. Ballussi, C. Corno, M. Tamarasso, F. Buonomo, A. Esposito in *Studies in Surface Science and Catalysis: New Developments in Zeolite Science and Technology* (Hrsg.: Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Word), Elsevier, Amsterdam, **1986**.
- [5] M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1989**, 8, 476.
- [6] Geringe Abweichungen bei den Elementaranalysen sind auf Bildung von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid zurückzuführen.
- [7] a) Kristalldaten für **1a** bei 153 K: Raumgruppe $P2_1/n$, monoklin, $a = 828.98(10)$, $b = 1448.6(2)$, $c = 1641.5(2)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.822(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1.9480(4)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.107$ Mg m⁻³, $F(000) = 712$, 2242 [$I > 2\sigma(I)$], $R = 0.0371$; b) Kristalldaten für **1b** (153 K): Raumgruppe $Pca2_1$, orthorhombisch, $a = 1177(3)$, $b = 1581.7(5)$, $c = 1084.90(10)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2.020(5)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.110$ Mg m⁻³, $F(000) = 744$, 1702 [$I > 2\sigma(I)$], $R = 0.0511$; c) Kristalldaten für **2** bei 223 K: Raumgruppe $P\bar{1}$, triklin, $a = 854.0(2)$, $b = 1194.2(4)$, $c = 1503.0(5)$ pm, $\alpha = 99.25(3)^\circ$, $\beta = 91.53(3)^\circ$, $\gamma = 90.01(3)^\circ$, $V = 1.5123(8)$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.144$ Mg m⁻³, $F(000) = 564$, 6049 [$I > 2\sigma(I)$], $R = 0.0543$. d) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404 264-266 angefordert werden.

Eine neue Strategie in der heterogenen Katalyse: das Design von Cortex-Katalysatoren

Manfred T. Reetz*, Stefan A. Quaiser, Rolf Breinbauer und Bernd Tesche

Die Mehrzahl der industriellen Stoffumwandlungen beruht auf katalytischen Prozessen, von denen mehr als 75% heterogen durchgeführt werden^[1]. Ein großer Teil der heterogenen Katalysatoren sind Tränkkatalysatoren, die durch Imprägnieren von festen Trägern mit Metallsalzen und anschließende Calcinierung und Reduktion bei hohen Temperaturen hergestellt werden^[1, 2]. Neuerdings wurden auch solvatisierte Metallatome^[3] sowie einige Molekül-Metallkomplexe und -cluster^[4] auf kommerziell erhältlichen Metalloxiden immobilisiert. In einer weiteren, auf der Organometallchemie an Oberflächen beruhenden Strategie können diskrete katalytisch aktive Spezies auf festen Trägern fixiert werden^[5]. Zwar werden viele dieser Katalysatoren durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Röntgenstrahl-Photoelektronenspektroskopie (XPS), EDX-Untersuchungen (EDX = Energy Dispersive X-Ray)^[1–6] und andere analytische Methoden charakterisiert, doch bleibt der genaue Ort der Metallteilchen auf oder in dem Träger meist unklar. In der Regel soll die katalytisch aktive Spezies vorzugsweise auf der äußeren Oberfläche des Trägers fixiert sein, denn so werden mögliche Diffusionsprobleme bei der Katalyse minimiert. Dies ist auch der Grund, warum Schalenkatalysatoren, besonders solche vom Eggshell-Typ, bevorzugt eingesetzt werden. Dabei werden millimetergroße Pellets speziellen Tränkverfahren unterworfen, so daß metallhaltige äußere Schichten von mehreren hundert Mikrometern Dicke entstehen. Es ist anzunehmen, daß in dieser makroskopisch sichtbaren Schicht die Metallteilchen auf mikroskopischer Ebene nicht nur oberflächenfixiert sind, sondern sich auch tief in den Poren des Trägers befinden. Um genau dieses zu verhindern, haben wir nun präformierte und größenselektiv hergestellte Metallcluster auf festen Trägern immobilisiert. Indem

die Größe des Clusters auf die Porengröße des Trägermaterials abgestimmt wird, ist das Design von Katalysatoren möglich, bei denen sich Metallcluster mit einer bestimmten Größe ausschließlich auf der äußeren Trägeroberfläche befinden.

Kürzlich haben wir die elektrochemische Herstellung von Tetraalkylammoniumsalz-stabilisierten Übergangsmetallclustern^[7] (z. B. Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ru) und Dimetallclustern (z. B. Ni/Pd, Fe/Co, Fe/Ni, Pt/Sn) beschrieben^[8, 9]. Dabei läßt sich die Größe der Cluster im Bereich von 1 bis 10 nm durch Variation der Stromdichte beliebig einstellen. Wie wir mit TEM und Rastertunnelmikroskopie (STM) zeigen konnten, sind die sphärischen Cluster von einer monomolekularen Schicht des Ammoniumsalz-Stabilisators umgeben^[10]. Die Löslichkeit der stabilisierten Cluster wird dabei von dem Ammoniumsalz bestimmt: So sind sie mit $(C_{18}H_{37})_4N^+Br^-$ sehr gut löslich in Pentan und mit dem Betain $C_{12}H_{25}(CH_3)_2N^+CH_2CH_2CH_2SO_3^-$ sehr gut wasserlöslich^[8].

Rührt man Lösungen von den so hergestellten Clustern mit festen Trägern wie SiO₂ oder Al₂O₃ in Form von Pulvern oder Pellets, so findet die Immobilisierung ohne unerwünschte Änderung der Clustergröße statt^[8, 11]. Dies bedeutet, daß Metallkristallite mit einer definierten Größe und einer eindeutigen chemischen Zusammensetzung gezielt auf Oberflächen plaziert werden können. Mit Pellets können so Schalenkatalysatoren^[1, 2] leicht fabriziert werden, ohne daß dabei die sonst üblichen Vorsichtsmaßnahmen, wie die Vorbehandlung des Trägermaterials mit speziellen Salzen, die Verwendung von viskosen Lösungsmitteln oder eine aufwendige Trocknung mit speziellen Verfahren, getroffen werden müssen. Behandelt man z. B. Al₂O₃-Pellets (Johnson Matthey 11838) mit einer 0.5M THF-Lösung von 3 nm großen (TEM) $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$ -stabilisierten Pd-Clustern, so tritt die Trägerfixierung rasch ein. In 1 bis 4 s entstehen Schalenkatalysatoren vom Eggshell-Typ, wie Photoaufnahmen von Schnitten der Pellets dokumentieren (Abb. 1 a, b). Das Maß der gleichmäßigen Durchtränkung ist zeitabhängig, wobei die Penetration nach 10 s vollständig ist (Abb. 1 c). Im Unterschied dazu führt die Behandlung der glei-

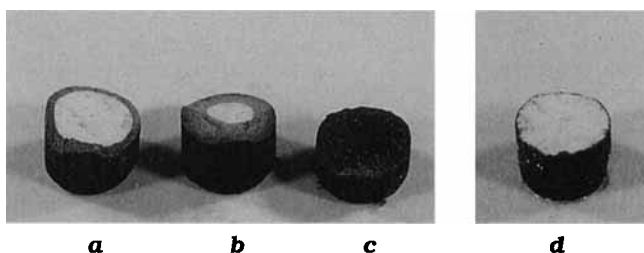


Abb. 1. Schnitte durch Al₂O₃-Pellets (Durchmesser 3.2 mm) nach dem Eintauchen [a) 1, b) 4, c) 10 s] in eine 0.5M THF-Lösung von $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$ -stabilisierten Pd-Clustern; d) nach 5 h Eintauchen in eine wäßrige 0.5M Lösung von betainstabilisierten Pd-Clustern.

chen Pellets mit einer 0.5M wäßrigen Lösung von Betain-stabilisierten Pd-Clustern (3 nm nach TEM) auch nach längeren Einwirkungszeiten ausschließlich zu Eggshell-Katalysatoren (Durchtränkung < 100 µm). Schüttelt man z. B. eine solche schwarze Clusterlösung sanft mit Al₂O₃-Pellets, so ist die Trägerfixierung in 5 h vollständig (Abb. 1 d). Nach dem Abdekantieren ist das Wasser farblos und enthält etwa 70% des Betainstabilisators. Durch Nachwaschen kann der Stabilisator zu > 95% entfernt werden.

Der dramatische Unterschied in der Geschwindigkeit und Tiefe des Durchtränkens beim Übergang von $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$ zu $C_{12}H_{25}(CH_3)_2N^+CH_2CH_2CH_2SO_3^-$ hängt wahrscheinlich

[*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dr. S. A. Quaiser, Dipl.-Ing. R. Breinbauer, Dr. B. Tesche
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-2985