

schiedenen Membranen diffundieren. Nachdem **17** in einem bestimmten zellulären Membrankompartiment S-acyliert worden ist (dies ist für **19** nicht möglich), kann das nun doppelt lipidmodifizierte Peptid nicht mehr zwischen verschiedenen Membranen transferiert werden. Es wird somit in der Membran lokalisiert, in der die S-Acylierung stattfindet, d.h. im Falle des N-Ras-Peptids in der Plasmamembran. Das mikroinjizierte, zweifach modifizierte Konjugat **14** könnte rasch in der Nähe der Injektionsstelle in die Plasmamembran eingelagert werden und würde dann, durch die beiden Lipidgruppen verankert, dort bleiben. Darüber hinaus könnte es unter den Bedingungen des Assays enzymatisch^[16] oder nichtenzymatisch am Schwefel entacyliert und nachfolgend an der Plasmamembran wieder reacyliert werden.

Dieses Modell sollte auch für die co- und posttranskriptionale Modifizierung membrangebundener lipidmodifizierter Proteine durch S-Farnesylierung und S-Palmitoylierung gelten, insbesondere für die Ras-Proteine selbst. Die spezifische Lokalisierung von Lipoproteinen in bestimmten Membranen würde dann nicht nur durch die zuerst eingeführte Lipidgruppe bestimmt, sondern vielmehr durch das Anbringen des zweiten Lipidrestes an der Stelle, an der das Protein verbleiben soll. Diese Vorstellung wird auch dadurch unterstützt, daß kürzlich eine plasmamembrangebundene Protein-S-acyltransferase identifiziert wurde,^[17] die das freie Cystein im C-terminalen Hexadecapeptid von N-Ras und ähnlich positionierte Cysteine im H-Ras-Protein acyliert. Das vorgeschlagene Modell eines kinetisch kontrollierten Addressierens („kinetic targeting“) berücksichtigt nicht, daß auch spezifische Transportproteine an der Lokalisierung von Lipoproteinen in bestimmten Membranen beteiligt sein können. Es erklärt aber, daß sehr kleine Proteinbereiche wie Lck, Fyn, H- und N-Ras, die die S-Acylierungsstellen enthalten, nach Einbringen in chimäre oder mutierte Proteine sowohl notwendig als auch hinreichend für eine Addressierung dieser Proteine an die Plasmamembran sind.^[18] Darüber hinaus wurde kürzlich für das Protein Fyn^[19] und auch für einfache Lipopeptide, die Substrate für die S-Acylierung sind und die Termini von Proteinen wie Fyn und Lck sind,^[16] belegt, daß sie durch Acylierung an der Plasmamembran über einen „kinetic targeting“-Mechanismus dort akkumulieren.

Eingegangen am 14. April 1997 [Z 10283]

Stichwörter: Fluoreszenzspektroskopie · Lipoproteine · Membranen · Ras-Proteine · Signaltransduktion

- [9] Übersichten: a) P. J. Casey, *Science* **1995**, *268*, 221; b) G. Milligan, M. Parenti, A. I. Magee, *TIBS* **1995**, 181.
- [10] L. J. Robinson, T. Michel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 11776.
- [11] a) E. Ponimaskin, M. F. G. Schmidt, *Biochem. Soc. Trans.* **1995**, *23*, 565; b) C. Yang, C. P. Spies, R. W. Compans, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 9871; c) J. Hensel, M. Hintz, M. Kargs, D. Linder, B. Stahl, R. Geyer, *Eur. J. Biochem.* **1995**, *232*, 373.
- [12] Für den G-Protein-gekoppelten β_2 -Adrenozeptor (S. Moffet, B. Mouillac, H. Bonin, M. Bouvier, *EMBO J.* **1993**, *12*, 349) und Rhodopsin (E. R. Weiss, S. Osawa, W. Shi, C. D. Dickerson, *Biochemistry* **1994**, *33*, 7587) wurde gezeigt, daß die S-Palmitoylierung eine zentrale Rolle bei der Regulierung der zugehörigen Effektorsysteme spielt.
- [13] S. Shahinian, J. R. Silvius, *Biochemistry* **1995**, *34*, 3813, zit. Lit.
- [14] H. Schroeder, R. Leventis, S. Shahinian, P. A. Walton, J. R. Silvius, *J. Cell. Biol.* **1996**, *134*, 647.
- [15] Übersicht: R. S. Bhatnagar, J. I. Gordon, *Trends Cell Biol.* **1997**, *14*.
- [16] a) H. Waldmann, E. Nägele, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2259; b) M. Schelhaas, S. Glomsda, M. Hänsler, H.-D. Jakubke, H. Waldmann, *ibid.* **1996**, *108*, 82 bzw. **1996**, *35*, 106; c) P. Stöber, M. Schelhaas, E. Nägele, P. Hagenbuch, J. Rétey, H. Waldmann, *Bioorg. Med. Chem.* **1997**, *5*, 75. Übersichten über die enzymatische Synthese von Lipoglyco-, Phospho- und Nucleopeptiden: M. Schelhaas, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2056; T. Kappes, H. Waldmann, *Liebigs Ann.* **1997**, *803*; K. Hinterding, D. Alonso-Díaz, H. Waldmann, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [17] G. T. Hermanson, *Bioconjugate Techniques*, Academic Press, San Diego, **1996**.
- [18] a) A. I. Magee, *J. Cell. Sci.* **1990**, *97*, 581; b) W. A. Maltese, *FASEB J.* **1990**, *4*, 3319; c) K. A. Cadwallader, H. Paterson, S. G. Macdonald, J. T. Hancock, *Mol. Cell. Biol.* **1994**, *14*, 4722; d) O. G. Kisselev, M. V. Ermolaeva, N. Gaujam, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 21339; e) A. Scheer, P. Gierschik, *Biochemistry* **1995**, *34*, 4952.
- [19] L. Gutierrez, A. I. Magee, *Biochim. Biophys. Acta* **1991**, *1078*, 147.
- [20] a) K. S. Matlin, K. Simons, *Cell* **1983**, *34*, 233; b) J. Saraste, E. Cuismanen, *ibid.* **1984**, *35*, 535; c) M. R. Kaplan, R. D. Simoni, *J. Cell. Biol.* **1985**, *101*, 446; d) R. E. Pagano, O. C. Martin, H. C. Kang, R. P. Haugland, *ibid.* **1991**, *113*, 1267; e) Y.-J. Shiao, J. E. Vance, *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 26085; f) C. N. Connolly, C. E. Futter, A. Gobson, C. R. Hopkins, D. F. Cutler, *J. Cell. Biol.* **1994**, *127*, 641.
- [21] Für die Identifizierung einer Palmitoyl-Esterase, die H-Ras depalmitoyliert, siehe: J.-Y. Lu, S. Hofmann, *J. Biol. Chem.* **1995**, *270*, 7251.
- [22] L. Liu, T. Dudley, M. H. Gelb, *J. Biol. Chem.* **1996**, *271*, 23269.
- [23] a) L. Alland, S. M. Pescos, R. E. Atherton, L. Berthiaume, M. Resh, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 16701; b) L. Berthiaume, M. D. Resh, *ibid.* **1995**, *270*, 22399; c) J. F. Hancock, K. Cadwallader, H. Patterson, C. J. Marshall, *EMBO J.* **1991**, *10*, 4033; d) A. M. Shenoy-Scaria, L. K. Timson Gauen, J. Kwong, A. S. Shaw, D. M. Lublin, *Mol. Cell. Biol.* **1991**, *13*, 6385; e) A. M. Shenoy-Scaria, D. J. Dietzen, J. Kwong, D. C. Link, D. M. Lublin, *J. Cell. Biol.* **1994**, *126*, 353.
- [24] W. van't Hof, M. D. Resh, *J. Cell. Biol.* **1997**, *136*, 1023.
- [25] NIH-3T3-Zellen wurden in Dulbeccos modifiziertem Adlermedium (DMEM) unter Zusatz von 10% fötalem Kälberserum (Gibco) in einer wasserdampfge-sättigten Atmosphäre mit 7.5% CO₂ bei 37 °C kultiviert. Mikroinjektionsexperimente wurden unter Kulturmedium (mit 20 mM Na-HEPES auf pH 7.4 ge-puffert) an einer Zeiss-Mikroinjektionseinheit (AIS) unter Verwendung dünner Borsilikat-Glaskapillaren mit Filament (Hilgenberg) und einem Öffnungs-durchmesser ≤ 0.5 μm durchgeführt. Die Verteilung der Fluorophore wurde 30 min nach Injektion mit einem confocalen Laser-Scanning-Mikroskop (CLSM) auf Basis eines MRC-500-Systems (BioRad) bei einer Anregungswel-länge von 488 nm ermittelt.

MCM-41 mit nanometergroßen AgRu-Partikeln in den Hohlräumen – Herstellung, Charakterisierung und Katalysatoreigenschaften**

Douglas S. Shepard, Thomas Maschmeyer, Brian F. G. Johnson,* John Meurig Thomas,* Gopinathan Sankar, Dogan Ozkaya, Wuzong Zhou, Richard D. Oldroyd und Robert G. Bell

Es besteht ein beträchtliches Interesse, die Bildung und die Strukturen von Dimetallkatalysatorpartikeln zu verstehen und deren Katalysatoreigenschaften in neuen Reaktionen zu nutzen. Dieses Interesse geht auf Arbeiten von Sinfelt et al.^[1] zurück, in denen gezeigt wurde, daß Ru-Cu-, Pt-Ir- und Pt-Re-Verbindungen auf Aluminiumoxidträgern sehr gute Reformier-Katalysatoren sind. Seitdem mesoporöse Feststoffe^[2, 3] mit Poren durch-messern zwischen 25 und 100 Å leicht herstellbar sind und katalytisch aktive „Monometallzentren“ – etwa Ti^{IV}-Ionen, die

[*] Prof. B. F. G. Johnson, Dr. D. S. Shepard, Dr. W. Zhou
The University Chemical Laboratories
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

Prof. Sir J. M. Thomas, Dr. T. Maschmeyer, Dr. G. Sankar, Dr. R. D. Oldroyd, R. G. Bell
Davy-Faraday Research Laboratories
The Royal Institution of Great Britain
21 Albemarle Street, London, W1X 4BS (Großbritannien)

Dr. D. Ozkaya
Department of Materials Science
University of Cambridge

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council sowie durch die Europäische Union (Stipendium für T. M.) unterstützt.

über Si-O-Ti-Bindungen verankert sind – auf strukturell wohldefinierten Positionen in solche Mesoporen eingebracht werden können,^[4–6] ist es verlockend, auch Dimetall-„Nanopartikel“ in den Hohlräumen solcher Phasen zu verankern. Ziel dieser Arbeit war es daher, diskrete, hinsichtlich ihrer atomaren Zusammensetzung einstellbare Dimetallpartikel zu entwerfen, herzustellen und auf definierten Plätzen in einem mesoporösen Träger unterzubringen; die Cluster sollten sich durch Sintern nicht verändern.

Hier berichten wir über: a) die Synthese und Charakterisierung der neuartigen $\text{Ag}_3\text{Ru}_{10}$ -Komplexanions $[\text{Ag}_3\text{Ru}_{10}\text{C}_2(\text{CO})_{28}\text{Cl}]^{2-}$ 2 aus Ag^+ -Ionen und $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$ 1, b) die Adsorption von 2 an den inneren Wänden der mesoporösen Silicaphase MCM-41, die einen Porendurchmesser von ca. 30 Å hat,^[7] sowie über spektroskopische Daten, die belegen, daß 2 nach der Adsorption unverändert ist, c) die thermolytische Umwandlung des gebundenen Komplexanions 2 in diskrete nanometergroße Partikel, die elektronenmikroskopischen sowie EXAFS-Untersuchungen (EXAFS=Extended X-ray Absorption Fine Structure) zufolge fest in den Mesoporen des Trägers gebunden sind, sowie d) die Katalysatoreigenschaften dieser Nanopartikel bei der Hydrierung von 1-Hexen.

Bei der Wahl der als Vorstufe für die trägegebundenen Katalysatorpartikel verwendeten Dimetallcluster müssen einige wichtige Kriterien berücksichtigt werden. Die „Schutzhülle“ des Clusters muß leicht entfernt werden (im Fall von 2 reicht eine milde Thermolyse zur Erzeugung der Dimetallpartikel aus). Ferner muß die Schutzhülle so mit den funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Trägermaterials, dem Solvens und den Gegenionen wechselwirken, daß eine gleichmäßige Verteilung der Clustermoleküle stattfindet. Die Wechselwirkung mit der Oberfläche muß stärker sein als die mit dem Lösungsmittel und mit anderen Clustermolekülen, damit sich diese nicht zu kleinen Kristalliten auf der Oberfläche zusammenlagern, welche beim Entfernen der CO-Schutzhülle sintern könnten. Anionische Carbonylmetallcluster^[8] erfüllen diese Bedingungen, da die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen mit den Protonen der Oberflächen-Si-OH-Gruppen des Trägers wechselwirken^[9] und die intermolekulare Coulomb-Abstoßung der CO-Gruppen ein Zusammenlagern vor der Thermolyse verhindert. Es wurde sowohl für die mikroskopischen als auch für die Katalyseuntersuchungen eine Beladung von 0.2, bezogen auf das innere Volumen des Trägers (auf 427 mg MCM-41 kamen 127 mg $(\text{PPN})_2\text{-2}$), verwendet $[\text{PPN}=\text{N}(\text{PPh}_3)_2]$.

Der anionische Dimetallcluster 2 wurde vor dem Einbringen als PPN-Salz in MCM-41 vollständig charakterisiert. Nach einer Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{As}]_2\text{-2}$ (Abb. 1) besteht das Dianion 2 aus zwei $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$ -Einheiten, die über drei in Form eines Dreiecks angeordneten Silberzentren miteinander verbunden sind. Zwei der Silberzentren werden von einem Chlorzentrum verbrückt. Die Ru-Ru-Abstände liegen im ungewöhnlich breiten Bereich zwischen 2.7633(10) und 3.1078(10) Å (siehe $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]^{10-}$), wobei die beiden größten Abstände zwischen zwei basalen Rutheniumzentren auftreten, die von Silberzentren verbrückt sind (Ru0-Ru4 3.1078(10) Å, Ru5-Ru9 3.0756(10) Å). Dementsprechend haben die beiden Ru_5 -Einheiten des Anions eine verzerrt quadratisch-pyramidal Struktur. Die Silberzentren weisen zwei unterschiedliche Umgebungen auf (siehe Abb. 1) und bilden ein gleichschenkliges Dreieck mit zwei kurzen und einer langen Seite, die durch das Chloratom verbrückt ist [Ag1-Ag2 2.8199(11), Ag2-Ag3 2.7949(10), Ag1-Ag3 3.3498(10) Å].

IR- und EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen zufolge war das Clusteranion 2 nach dem Einbringen in MCM-41 intakt und unverändert (siehe Tabelle 1). Die intensitätsstärksten IR-

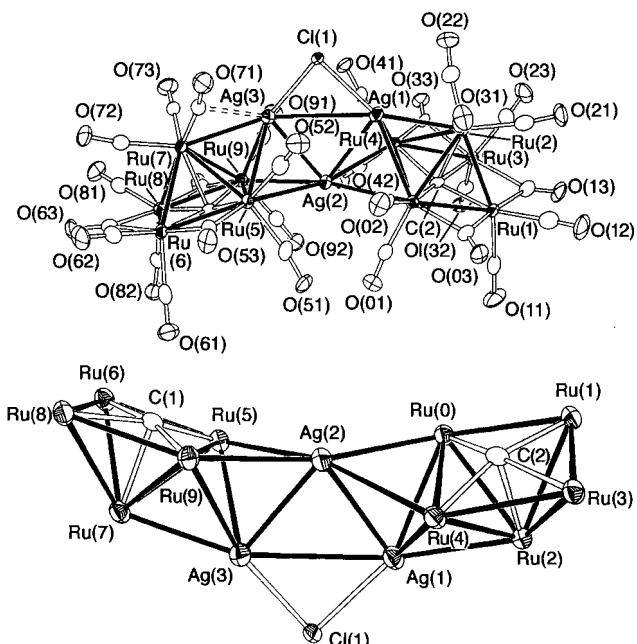


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Oben: Gesamtansicht des Dianions, unten: $\text{Ag}_3\text{Ru}_{10}\text{C}_2\text{Cl}$ -Gerüst. Ausgewählte Bindungslängen [Å] mit Standardabweichungen: $\text{Ru}(0)\text{-Ru}(1)$ 2.7753(10), $\text{Ru}(0)\text{-Ru}(2)$ 2.8580(10), $\text{Ru}(0)\text{-Ag}(2)$ 2.8587(10), $\text{Ru}(0)\text{-Ag}(1)$ 2.9645(10), $\text{Ru}(0)\text{-Ru}(4)$ 3.1078(10), $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(3)$ 2.7877(11), $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2)$ 2.8296(10), $\text{Ru}(2)\text{-Ru}(3)$ 2.8173(11), $\text{Ru}(2)\text{-Ag}(1)$ 2.8411(10), $\text{Ru}(2)\text{-Ru}(4)$ 2.8922(11), $\text{Ru}(3)\text{-Ru}(4)$ 2.7708(10), $\text{Ru}(4)\text{-Ag}(1)$ 2.8366(10), $\text{Ru}(4)\text{-Ag}(2)$ 3.0507(10), $\text{Ru}(5)\text{-Ru}(6)$ 2.7795(11), $\text{Ru}(5)\text{-Ru}(7)$ 2.8669(10), $\text{Ru}(5)\text{-Ag}(3)$ 2.9646(10), $\text{Ru}(5)\text{-Ag}(2)$ 3.0613(10), $\text{Ru}(5)\text{-Ru}(9)$ 3.0756(11), $\text{Ru}(6)\text{-Ru}(8)$ 2.7633(11), $\text{Ru}(6)\text{-Ru}(7)$ 2.8534(10), $\text{Ru}(7)\text{-Ru}(8)$ 2.8173(12), $\text{Ru}(7)\text{-Ag}(3)$ 2.8419(10), $\text{Ru}(7)\text{-Ru}(9)$ 2.8852(10), $\text{Ru}(8)\text{-Ru}(9)$ 2.8061(10), $\text{Ru}(9)\text{-Ag}(3)$ 2.8279(11), $\text{Ru}(9)\text{-Ag}(2)$ 2.9181(10), $\text{Ag}(1)\text{-Cl}(1)$ 2.501(2), $\text{Ag}(1)\text{-Ag}(2)$ 2.8199(11), $\text{Ag}(1)\text{-Ag}(3)$ 3.3498(10), $\text{Ag}(2)\text{-Ag}(3)$ 2.7949(10), $\text{Ag}(3)\text{-Cl}(1)$ 2.486(2).

Tabelle 1. Ag- und Ru-K-Kante-EXAFS-Messungen entnommene Strukturparameter von in MCM-41 befindlichem 2.

Absorber	Streuer	<i>N</i>	<i>r</i> [Å]	σ^2 [Å ²]
<i>vor der Thermolyse</i>				
Ag	Cl	0.66	2.43	0.002
	Ag	1.33	2.69	0.004
	Ru	2.87	2.83	0.004
	Ag	0.66	3.36	0.010
Ru	C	2.4	1.91	0.002
	C	1.3	1.89	0.002
	C	1.0	2.06	0.002
	Ru	3.2	2.81	0.004
	Ag	1.0	2.89	0.002
<i>nach der Thermolyse</i>	O	3.6	3.07	0.003
	Ru	2.0	2.81	0.006
	Ag	2.2	2.92	0.010
	O	1.0	2.29	0.003
	Ru*	5.2	2.65	0.007
<i>Zwei-Kanten-Verfeinerung</i>	O	2.0	2.48	0.002
	Ru	1.8	2.53	0.002
	Ru	4.6	2.66	0.002
	Ag	1.0	2.80	0.002
	Ag	1.1	2.30	0.002
Ag	Ru	1.0	2.80	0.002
	Ag	1.5	2.93	0.002

* Gemittelte Umgebung; die Ru-Ag-Schale ist wegen dominanter Ru-Ru-Umgebungen statistisch nicht signifikant.

Absorptionen waren beim trägergebundenen Cluster etwas breiter und um ca. 3 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschoben, was an den Wechselwirkungen mit den Porenwänden liegen könnte. Die aus den EXAFS-Untersuchungen erhaltenen Strukturparameter (Ru- und Ag-K-Kanten) stimmen gut mit den röntgenographisch bestimmten überein.

Aktiviert und fest verankert wurde absorbiertes 2 in MCM-41 durch einstündiges Erhitzen der Proben unter dynamischem Vakuum (10^{-4} Torr) auf 473 K. Dabei verfärbten sich die Proben von violett zu grau. Während der Thermolyse wurden die CO-Streckschwingungen im IR-Spektrum konturlos, und in einer speziell angefertigten Meßzelle^[11] *in situ* durchgeführten EXAFS-Untersuchungen zufolge veränderten sich die interatomaren Abstände und die Koordinationszahlen drastisch. In Abbildung 2 sind die entsprechenden Fourier-transformierten EXAFS-Daten (K-Kante) zusammen mit den berechneten Kurven für Ruthenium und Silber gezeigt. Die Modellierung der Daten fand unter Berücksichtigung der Neigung des Dimetallclusters statt, sich zusammenzuziehen und sich bei der Abgabe der CO-Schutzhülle umzuordnen. Die Strukturparameter, die den EXAFS-Spektren entnommen werden konnten, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Den EXAFS-Messungen an der Ag-K-Kante zufolge weist die Spezies Dimetallcharakter auf, da neben Ag-Ag-Wechselwirkungen mit Abständen von 2.92 \AA ein Metall-Metall-Abstand von 2.81 \AA nachgewiesen werden konnte, der zwischen den Abständen liegt, die die beiden Metalle in Elementform einnehmen (Ru-Ru 2.65 \AA , Ag-Ag 2.92 \AA). Dies ist in Einklang mit einer Ag-Ru-Wechselwirkung. Im Rutheniumspektrum (Ru-K-Kante) dominiert die Ru-Ru-Streuung, und beim Hinzunehmen einer Ag-Ru-Wechselwirkung erhält man keine statistisch bedeutsame Verbesserung. Wir konnten allerdings ein kombiniertes Modell für Ru- und Ag-K-Kanten-Daten gleichzeitig mit dem XFIT-Programmpaket (für Windows95)^[12] verfeinern, was das Vorliegen von Ag-Ru-Wechselwirkungen bestätigte. Damit ist der Dimetallcharakter der

Partikel zweifelsfrei. Diese Ergebnisse machen die Bedeutung und Notwendigkeit von EXAFS-Messungen beider Metallsorten in Dimetallsystemen deutlich, denn beim ausschließlichen Untersuchen der Rutheniumspektren hätte der Dimetallcharakter der Partikel nicht nachgewiesen werden können. Weiterhin ist die simultane Verfeinerung der Daten zweier Elemente ein bedeutender Schritt für die Strukturaufklärung derartiger Partikel, bei denen ein Streuzentrum dominiert.

Außer den Metall-Metall-Wechselwirkungen konnten auch schwächer streuende Sauerstoffzentren nachgewiesen werden, wovon eines zu einem Silberzentrum einen Abstand von 2.30 \AA (dieser Wert ähnelt der Länge kovalenter Ag-O-Bindungen) und eines zu einem Rutheniumzentrum einen Abstand von 2.53 \AA aufweist (dieses ist wahrscheinlich ein Sauerstoffzentrum der Oberfläche des Trägers, da derartige Sauerstoff-Metall-Abstände bei anderen trägergebundenen Katalysatoren und zeolithischen Materialien nachgewiesen wurden^[12]). Diese Strukturmerkmale sind mit dem in Abbildung 3 gezeigten Modell des

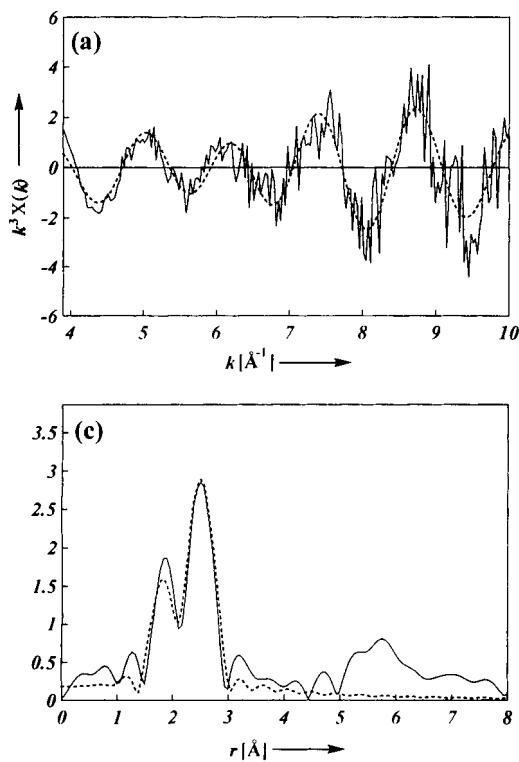


Abb. 2. a) EXAFS-Daten von 2 nach der Thermolyse (Ag-K-Kante), b) Ru-K-Kante. c) und d) Fourier-Transformierte von a) bzw. b). Die gezeigten Anpassungen wurden durch simultanes Verfeinern beider Kanten erhalten.

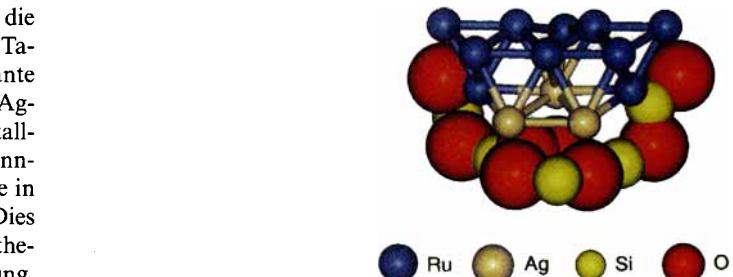
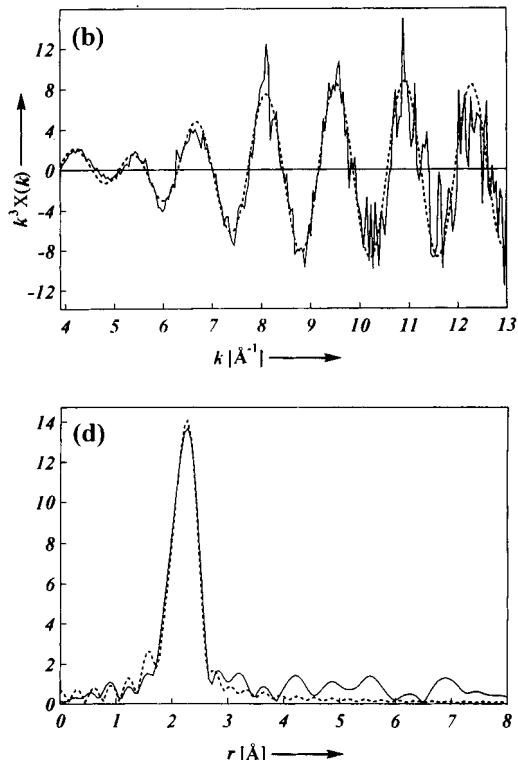


Abb. 3. Denkbare Struktur der aus 2 durch Thermolyse erzeugten Dimetallpartikel in MCM-41 (siehe Text).

trägergebundenen Dimetallclusters in Einklang, der einen Durchmesser von ca. 12 \AA aufweist. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die interatomaren Abstände der Metallzentren



größer sind als für kleine Metallpartikel erwartet wird und denen der reinen Metalle ähneln. Dies könnte an der Wechselwirkung der Trägeroberfläche mit den Partikeln und ihrem Dimetallcharakter liegen. Unterschiedliche Vorläufermoleküle können Kontraktionen bedingen,^[13] die unterschiedliche Partikelformen zur Folge haben (z. B. kugelförmig versus flach, was Kontraktionen und Ausdehnungen bedingt).

Konventionelle, hochauflösende Elektronenmikroskopie (JEOL-200CX-TEM-Mikroskop) des thermolysierten Materials lieferte das senkrecht zur Porenachse aufgenommene Hellfeldbild, das in Abbildung 4 gezeigt ist. Die gleichmäßige Verteilung der Dimetallpartikel, die entlang der Kanäle angeordnet sind, ist deutlich erkennbar.^[14] Mit einem Rastertransmissions-elektronenmikroskop (Vacuum-Generators-HB501-STEM, ausgestattet mit einer Feldemissionskathode) konnten das in Abbildung 5 oben links hochauflöste Dunkelfeldbild (mit so genanntem Z-Kontrast) sowie das Hellfeldbild (Abb. 5 oben rechts) erhalten werden. Elektroneninduzierte Röntgenemissionskarten (Abb. 5 untere Bildreihe) bestätigen die räumlich gleichförmige Verteilung der Partikel.^[15]

Die Katalysatoreigenschaften der aktivierten trägergebundenen Dimetallpartikel wurden anhand der Hydrierung von 1-Hexen untersucht. Die ersten Experimente zeigten eine hohe Selektivität (>99 %) und eine Wechselfrequenz (Turnover-Frequenz, TOF) von mindestens 6300 mol Hexan pro mol $\text{Ag}_3\text{Ru}_{10}$ und Stunde.^[16]

Experimentelles

(PPN)₂-2: $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ [18] wurde mit AgBF_4 (3 Äquiv.) und $(\text{PPh}_3)_2\text{NCl}$ (PPN-Cl, 1 Äquiv.) oder Tetraphenylarsoniumchlorid (TPA-Cl) in Dichlormethan umgesetzt, wobei in 10 min eine rubinrote Lösung entstand. Die Reaktion wurde IR-spektroskopisch anhand der $\nu(\text{CO})$ -Banden verfolgt, wobei eine neue Gruppe von Absorptions bei 2053(s), 2024(vs), 2001(vs) und 1830 cm^{-1} (s, br.) auftrat. Das Zugeben einer kleinen Menge eines Hexan/Ether-Gemischs führte zu einem tiefroten Feststoff, der dieselben $\nu(\text{CO})$ -Banden wie die Lösung aufwies. Bei einer ähnlichen Synthese ohne Zusatz von Cl^- -Ionen wurde ebenfalls eine ähnlich rote Lösung erhalten, allerdings war es schwierig, diese Verbindung zu isolieren und zu charakterisieren. Positiv-Ionen-FAB-Massenspektren enthielten Signale, die nur PPN⁺ oder TPA⁺-Ionen zugeordnet werden konnten, während Negativ-Ionen-FAB-Massenspektren des roten PPN-Salzes breite Signale bei $m/z=2718, 2550, 2178$ und 2011 atomaren Masseneinheiten aufwiesen. Das stärkste Signal wurde versuchsweise dem $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{14}]_2\text{Ag}_3\text{Cl}\cdot\text{PPN}^-$ -Ion (ber. 2717) zugeordnet, während das Signal bei 2178 vom $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{14}]_2\text{Ag}_3\text{Cl}^-$ -Ion stammt (ber. 2178). Die Elementaranalyse lieferte 31.18 % C, 1.20 % H, 0.00 % N (ber. für $\text{C}_{78}\text{H}_{40}\text{Ag}_3\text{As}_2\text{Cl}_{28}\text{Ru}_{10}$: 31.81 % C, 1.37 % H).

Kristalle des TPA-Salzes von 2 wurden aus einer Dichlormethan/Ethylacetat-Lösung erhalten, die man bei ca. 253 K Pentan diffundieren ließ. Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ph}_3\text{As}]_2[\text{Ag}_3\text{Ru}_{10}\text{C}_2(\text{CO})_{28}\text{Cl}]$: $\text{C}_{79}\text{H}_{42}\text{Ag}_3\text{As}_2\text{Cl}_3\text{O}_{28}\text{Ru}_{10}$, $M_r = 3039.63$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 14.6991(5)$, $b = 26.1473(8)$, $c = 12.7729(4)$ Å, $\alpha = 102.146(2)$, $\beta = 112.439(3)$, $\gamma = 82.522(2)$ °, $V = 4429.1(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.272\text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 3.206\text{ mm}^{-1}$, $T = 153(2)$ K. Die Daten wurden auf einem Rigaku-AFC7-Image-Plate-Diffraktometer unter Verwendung eines mit RS-3000 beschichteten, schnell gekühlten Kristalls der Abmessungen $0.40 \times 0.30 \times 0.10$ mm³ aufgenommen, der direkt aus der Lösung montiert wurde (T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615). θ/ω -Methode ($3^\circ < 2\theta < 50^\circ$). Von 23085 gemessenen Reflexen waren 13750 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.642$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS, SHLEXL-93) gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methoden gegen F^2 verfeinert. $R_1(F > 4\sigma(F)) = 0.0603$, wR_2 (alle Daten) = 0.1724. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingeführt und nach dem riding-Modell verfeinert. Max./min. – Restelektronendichte in der letzten Differenzfourierkarte: 3.677/–2.085 e Å³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-100617“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; Email: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

Adsorption von PPN-2 in MCM-41: PPN-2 wurde mit MCM-41 (3:10 m/m) 48 h in Ether aufgeschämmmt, wobei das farblose mesoporöse Silicat violett wurde. Der Ether wurde durch Filtern entfernt und der Feststoff im Hochvakuum (0.01 mmHg) bei Raumtemperatur getrocknet.

HRTEM von aktiviertem 2 · MCM-41: Das Produkt wurde an der Luft gemahlen. Das trockene Pulver wurde dann auf ein Kupfernetz mit Kohlenstofffilm aufgebracht, in ein JEOL-TEM-200-CX-Elektronenmikroskop (Beschleunigungsspannung 200 kV) überführt und ca. 15 h unter dem Vakuum des Mikroskops aufbewahrt. Die Bilder wurden bei 49000facher Vergrößerung aufgenommen.

Die EXAFS-Daten wurden mit dem XFIT- (für Windows95 [17]) und dem EXCURVE-Progammepaket analysiert. Die gleichzeitige Verfeinerung von zwei Kanten wurde mit XFIT durchgeführt. Die S^2 -Parameter wurden den Verfeinerungen einer Kante entnommen und konstant gehalten. Die σ^2 -Parameter wurden so eingeschränkt, daß sie für Silber- und Rutheniumzentren gleich waren. Zwei E_0 -Parameter wurden in das Modell aufgenommen, einer für Silber, einer für Ruthenium. Alle Parameter (z. B. Koordinationszahlen, Abstände, E_0 - und σ^2 -Werte) wurden gleichzeitig verfeinert. Der genaue Gang der Verfeinerung sowie die theoretischen Grundlagen werden woanders veröffentlicht.

Hydrierungen von 1-Hexen: Ein mit Teflon ausgekleideter Autoklav (200 mL) mit Magnetrührkern wurde mit 20 mg Katalysator und 3.0 mL 1-Hexen beladen und dann ein H_2 -Druck von 65 atm aufgepreßt. Der Autoklav wurde 4 h auf 393 K erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und der Inhalt ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert, wobei festgestellt wurde, daß der Umsatz zu *n*-Hexan 99 % betrug.

Ein eingegangen am 12. März 1997 [Z 10233]

Stichwörter: Cluster · Elektronenmikroskopie · EXAFS · Heterogene Katalyse · Mesoporosität

[1] J. H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts*, Wiley, New York, 1983, zit. Lit.; J. H. Sinfelt, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1988**, *7*, 281.

[2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 76.

[3] D. A. Antonelli, J. Y. Ying, *Curr. Opin. Colloid Sci.* **1996**, *1*, 523.

[4] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature*, **1995**, *378*, 159.

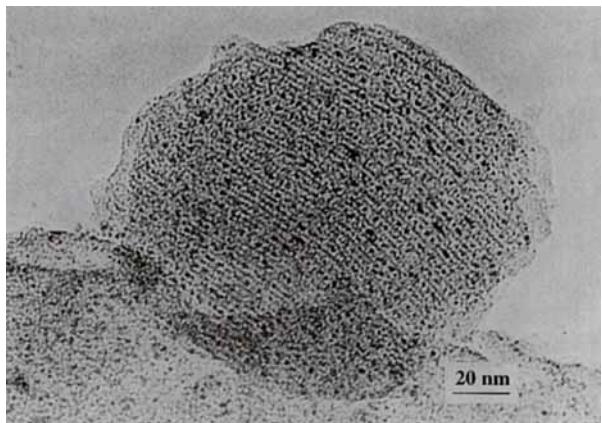


Abb. 4. HRTEM-Hellfeld-Aufnahme von 2 im MCM 41 nach der Thermolyse. Zu sehen sind die in den Kanälen angeordneten Partikel (ca. 15 Å Durchmesser).

lung der Dimetallpartikel, die entlang der Kanäle angeordnet sind, ist deutlich erkennbar.^[14] Mit einem Rastertransmissions-elektronenmikroskop (Vacuum-Generators-HB501-STEM, ausgestattet mit einer Feldemissionskathode) konnten das in Abbildung 5 oben links hochauflöste Dunkelfeldbild (mit so genanntem Z-Kontrast) sowie das Hellfeldbild (Abb. 5 oben rechts) erhalten werden. Elektroneninduzierte Röntgenemissionskarten (Abb. 5 untere Bildreihe) bestätigen die räumlich gleichförmige Verteilung der Partikel.^[15]

Die Katalysatoreigenschaften der aktivierten trägergebundenen Dimetallpartikel wurden anhand der Hydrierung von 1-Hexen untersucht. Die ersten Experimente zeigten eine hohe Selektivität (>99 %) und eine Wechselfrequenz (Turnover-Frequenz, TOF) von mindestens 6300 mol Hexan pro mol $\text{Ag}_3\text{Ru}_{10}$ und Stunde.^[16]

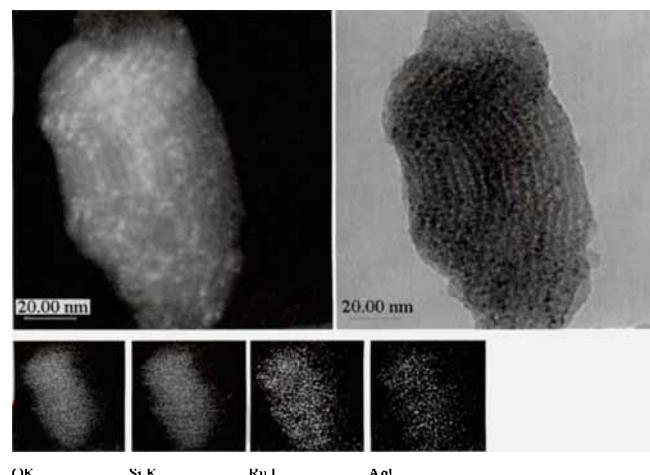


Abb. 5. Hochauflöste Dunkel- und Hellfeld-TEM-Aufnahmen (oben links bzw. rechts) von PPN-2 in MCM-41 nach Erwärmung auf 150 °C für 1 h. Unten: Elektroneninduzierte Röntgenemissionskarten der gleichen Probe.

- [5] R. D. Oldroyd, J. M. Thomas, T. Maschmeyer, P. A. MacFaul, D. W. Snelgrove, K. U. Ingold, D. D. M. Wagner, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2966; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2787.
- [6] J. M. Thomas, *Faraday Discuss.* **1996**, *105*, 1.
- [7] D. Ozkaya, J. M. Thomas, W. Zhou, unveröffentlicht.
- [8] M. A. Beswick, Dissertation, University of Cambridge. **1992**, zit. Lit; M. A. Beswick, J. Lewis, P. R. Raithby, M. C. Ramirez de Arellano, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 291.
- [9] S. J. Taverner, J. H. Clark, G. W. Gray, P. A. Heath, D. J. Macquarrie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1073.
- [10] C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *57*, C82.
- [11] P. A. Barrett, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8977.
- [12] M. Vaarkamp, J. T. Miller, F. S. Modea, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **1996**, *163*, 294; M. Vaarkamp, B. L. Mojet, M. J. Kappers, J. T. Miller, D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16067.
- [13] Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] Die Probe war im Elektronenstrahl nicht stabil, so daß die Bilder bei kleinen Vergrößerungen aufgenommen wurden. In diesem Fall konnte nicht festgestellt werden, wo sich die Ränder der Partikel befanden, so daß die Größe der schwarzen Punkte (15 Å) nicht unbedingt der realen Größe der Partikel entspricht.
- [15] Das Z-Kontrastbild wird von Elektronen gebildet, die einen großen Streuwinkel haben (50 bis 250 mrad). Derartige Aufnahmen werden von Elektronenstrahlen gebildet, die Rutherford-Streuung eingegangen sind, wobei die Intensität des Signals proportional zu Z^2 ist (Z ist die Ordnungszahl des streuenden Atoms: A. V. Crewe, J. Wall, *J. Mol. Biol.* **1970**, *48*, 375).
- [16] Dies ist gut mit einer TOF von 250 h^{-1} in Einklang, die von E. Lindner et al. für homogen-katalysierte Hydrierungen mit Rutheniumkatalysatoren unter ähnlichen Bedingungen gefunden wurde: E. Linder, M. Haustein, R. Fawzi, M. Steinmann, P. Wegner, *1994*, *13*, 5021.
- [17] XFIT (für Windows95), P. J. Ellis, H. C. Freeman, *J. Synchrotron Radiation* **1995**, *2*, 190.
- [18] B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, J. N. Nicholls, J. Puca, P. R. Raithby, M. J. Rosales, M. Schröder, M. D. Vargas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2447.