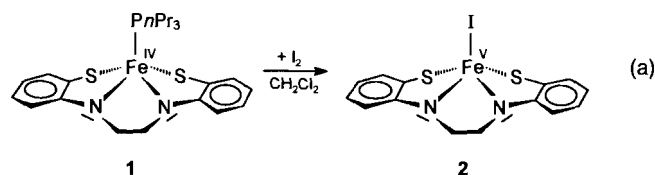


# Stabilisierung von Eisen in hoher Oxidationsstufe: der einkernige Komplex $[\text{Fe}^{\text{V}}(\text{I})(\text{N}_2\text{S}_2)]^{**}$

Dieter Sellmann,\* Susanne Emig und Frank W. Heinemann

Komplexe mit Eisen-Zentren in Oxidationsstufen höher als III sind Intermediate in zahlreichen biologischen Oxidationsprozessen<sup>[1]</sup> und als potentielle Katalysatoren für homogene Oxidationen von Interesse. Diskrete molekulare Komplexe mit  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  sind jedoch selten,<sup>[2]</sup> und Eisen-Zentren in noch höheren Oxidationsstufen,  $\text{Fe}^{\text{V}}$  und  $\text{Fe}^{\text{VI}}$ , wurden bislang nur in den Festkörperstrukturen vielkerniger Tetraoxoferrate wie  $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}_4]$  bzw.  $\text{K}_2[\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4]$  nachgewiesen.<sup>[3]</sup> Wir haben jetzt gefunden, daß sich  $\text{Fe}^{\text{V}}$  mit dem tetraanionischen Thiolat-Amid-Liganden  $\text{N}_2\text{S}_2^{4-}$  (= 1,2-Ethandiamid-*N,N'*-bis(2-benzolthiolat)(4-)) stabilisieren läßt.

Die Oxidation des leicht zugänglichen  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{PnPr}_3)(\text{N}_2\text{S}_2)]$  **1**<sup>[2a]</sup> mit elementarem Iod gemäß Gleichung (a) lieferte  $[\text{Fe}^{\text{V}}(\text{I})(\text{N}_2\text{S}_2)]$  **2**, den unseres Wissens ersten isolierbaren, molekularen  $\text{Fe}^{\text{V}}$ -Komplex. **2** wurde in Form braunschwarzer,



metallisch glänzender Kristalle erhalten und ließ sich umfassend charakterisieren.

Abbildung 1 zeigt die kristallographisch ermittelte Molekülstruktur von **2**.<sup>[4]</sup> Die Kristallstruktur von **2** wird aus diskreten Molekülen aufgebaut. Wie der  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Vorläufer-Komplex **1** hat auch **2** eine verzerrt tetragonal-pyramidale Struktur. Die S- und

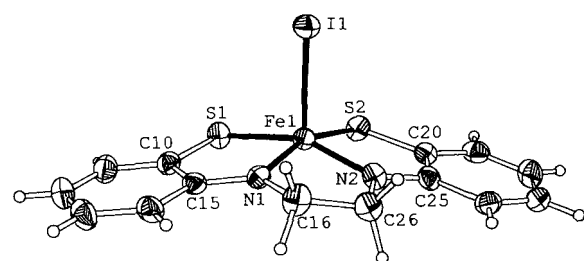
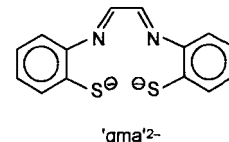


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm]: Fe1-I1 255.52(9), Fe1-N1 184.2(4), Fe1-N2 185.1(5), Fe1-S1 218.1(2), Fe1-S2 218.8(2), N1-C16 146.0(6), N2-C26 145.6(6), C16-C26 150.6(8), N1-C15 133.4(7), N2-C25 134.7(7), S1-C10 171.5(5), S2-C20 172.1(6).

[\*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. S. Emig, Dr. F. W. Heinemann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen  
Telefax: Int. +91 31/85-73 67  
E-mail: sellmann@anorganik.chemie.uni-erlangen.de

[\*\*] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 126. Mitteilung. Wir danken den Herren Dr. F. Tuzcek, Dipl.-Chem. N. Lehnert und Dipl.-Chem. A. Elvers für die Aufnahme der Mößbauer- und ESR-Spektren und den Herren Prof. H. Kisch und Prof. U. Zenneck für anregende Diskussionen. – 125. Mitteilung: D. Sellmann, G. H. Rackelmann, F. W. Heinemann, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.  $\text{N}_2\text{S}_2^{4-}$  = 1,2-Ethandiamid-*N,N'*-bis(2-benzolthiolat)(4-).

N-Atome bilden die Basis, das Iod-Atom befindet sich in apicaler Position. Alle H-Atome, einschließlich der vier H-Atome der C16–C26-Brücke, konnten lokalisiert werden. Dies, die Abstände C16–N1 und C26–N2, die C–N-Einfachbindungen entsprechen, sowie die Winkelsummen um die N-Atome (N1: 360°, N2: 360.1°) belegen, daß der  $\text{N}_2\text{S}_2^{4-}$ -Ligand bei der Reaktion nach Gleichung (a) intakt geblieben ist und nicht durch (oxidative) Dehydrierung in die entsprechende Schiff-Base  $\text{gma}^{2-}$  (= Glyoxalbis(2-mercaptoanil)(2-)), umgewandelt wurde.<sup>[5]</sup>



Die Fe–S- und Fe–N-Abstände in **2** sind sehr kurz und weisen auf S(Thiolat)- und N(Amid)-Fe- $\pi$ -Donorbindungen hin. Tabelle 1 zeigt, daß die Oxidation **1**  $\rightarrow$  **2** zu keiner Änderung der  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{S}_2)]$ -Gerüstabstände führt und **1** und **2** innerhalb des 3 $\sigma$ -Kriteriums identische Abstände aufweisen. Der Fe–I-Abstand in **2** (255.52(9) pm) ist im Vergleich zu Fe–I-Abständen in bekannten  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Komplexen, z. B. in  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{I})(\text{L}^{3-})]$  (259.3(2) pm,  $\text{L}^{3-}$  = Pentan-2,4-dion-bis(S-alkylisothiosemicarbazonat)(3-)),<sup>[2g]</sup> etwas kürzer.

Tabelle 1.  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{S}_2)]$ -Gerüstabstände in  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{PnPr}_3)(\text{N}_2\text{S}_2)]$  **1** und  $[\text{Fe}^{\text{V}}(\text{I})(\text{N}_2\text{S}_2)]$  **2** [pm].

	<b>2</b>	<b>1</b> [a]
Fe–N	184.7(5) [b]	184.0(6)
Fe–S	218.5(2) [b]	218.5(2)
N–C <sub>aliphatisch</sub>	145.8(6) [b]	147.2(7)
N–C <sub>aromatisch</sub>	134.1(7) [b]	134.8(8)
C–C <sub>aliphatisch</sub>	150.6(8)	154.3(13)
S–C	171.8(6) [b]	171.1(7)

[a] **1** hat kristallographisch bedingte  $C_s$ -Symmetrie. [b] Gemittelte Abstände.

Komplex **2** ist paramagnetisch. Sein  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von 2.19  $\mu_{\text{B}}$  (296 K) läßt sich mit einem ungepaarten Elektron und einem Spinzustand von  $S = 1/2$  vereinbaren und unterscheidet **2** deutlich von dem Vorläufer-Komplex **1** ( $\mu_{\text{eff}} = 2.76 \mu_{\text{B}}$ ,  $S = 1$ , 295 K). Im Gegensatz zu **1** liefert **2** ein isotropes Signal im ESR-Spektrum ( $g = 2.134$ , THF, 295 K; Abb. 2a), das bei 150 K anisotrop aufspaltet ( $g_1 = 2.206$ ,  $g_2 = 2.125$ ,  $g_3 = 2.063$ ; Abb. 2b)). Der  $g$ -Wert von **2** unterscheidet sich deutlich von

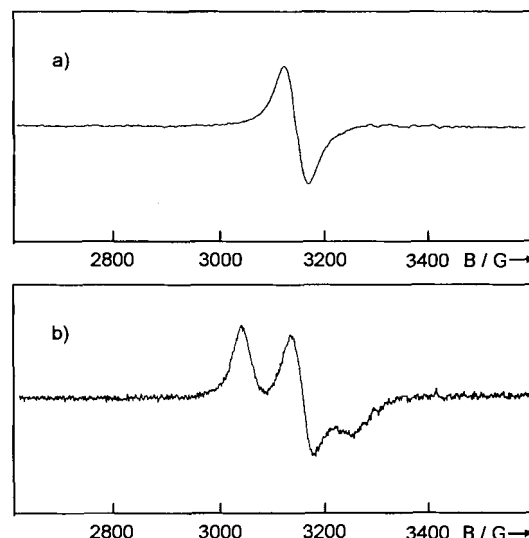


Abb. 2. ESR-Spektren von **2** in THF bei a) 295 K ( $g = 2.134$ ) und b) 150 K ( $g_1 = 2.206$ ,  $g_2 = 2.125$ ,  $g_3 = 2.063$ ).

denen organischer Radikale und ist mit einem Fe-zentrierten ungepaarten Elektron vereinbar.

Die intensive violette Farbe der Lösungen von **2** rührt von einer starken Absorption bei 550 nm ( $\epsilon = 33\,000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) im UV/vis-Spektrum (Abb. 3) her. Diese Bande ist etwas intensiver als die entsprechende Bande von **1**, aber deutlich kürzerwellig verschoben (Abb. 3).

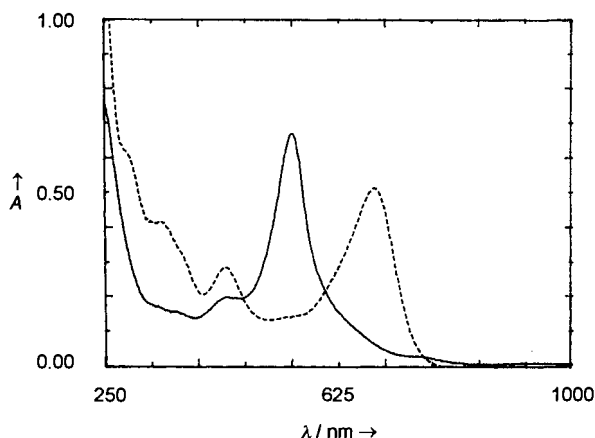


Abb. 3. UV/vis-Spektren von **2** (—) und **1** (---) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $0.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , 295 K).  $A$  = Absorption (willkürliche Einheiten).

Das Mößbauer-Spektrum von **2** zeigt ein symmetrisches Dublett (Abb. 4). Die Isomerieverschiebung von **2** ( $\delta = 0.111(2) \text{ mm s}^{-1}$ , 4.2 K) ist niedrig, aber unerwarteterweise etwas größer als die von **1** ( $\delta = 0.0396(2) \text{ mm s}^{-1}$ , 4.2 K). Sie

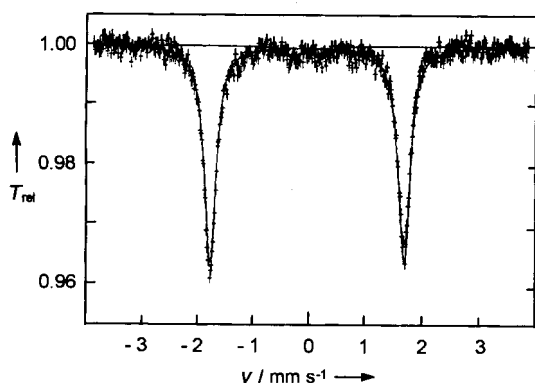


Abb. 4. Mößbauer-Spektrum von polykristallinem **2** bei 4.2 K (Isomerieverschiebung  $\delta = 0.111(2)$  [rel. zu  $\alpha\text{-Fe}$ , 295 K], Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q = 3.41(5)$ , Linienbreite  $\Gamma = 0.125(3)$  in  $\text{mm s}^{-1}$ ).

liegt jedoch außerhalb des  $\delta$ -Bereichs für quadratisch-pyramidale  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $S = 1/2$ )-Komplexe ( $\delta = 0.16\text{--}0.38 \text{ mm s}^{-1}$ ).<sup>[6]</sup> Die Quadrupolaufspaltungen von **2** ( $\Delta E_Q = 3.41(5) \text{ mm s}^{-1}$ ) und **1** ( $\Delta E_Q = 3.1596(3) \text{ mm s}^{-1}$ ) liegen etwa im gleichen Bereich. Die Mößbauer-Daten lassen daher keine eindeutige Unterscheidung der Oxidationsstufen des Vorläufer-Komplexes **1** und des Oxidationsproduktes **2** zu. Dies wird jedoch durch die Cyclovoltammogramme möglich. Während **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nur zwei Redoxwellen zeigt (+0.04, -0.86 V vs. Normalwasserstoffelektrode (NHE), 295 K), weist Komplex **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  drei kathodische Redoxwellen und zusätzlich eine anodische Oxidationswelle auf (+1.01, -0.22, -0.48, -0.77 V vs. NHE,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 295 K,  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , Abb. 5). Die kathodischen Wellen lassen sich versuchsweise den Redoxpaaren  $\text{Fe}^{\text{V}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$  (-0.22 V),  $\text{Fe}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{III}}$

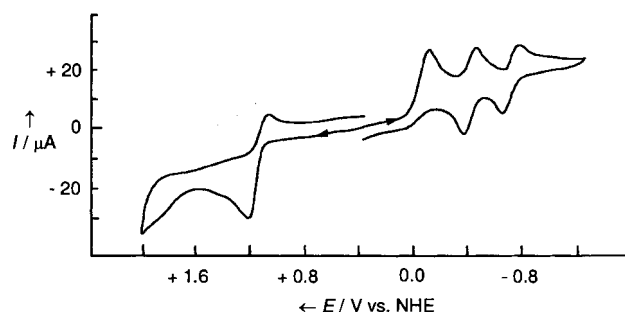


Abb. 5. Cyclovoltammogramm von **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $0.1 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{PF}_6$ , 295 K,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ).

(-0.48 V) und  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  (-0.77 V) zuordnen. Die Reduktion  $\text{Fe}^{\text{V}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{IV}}$  ist irreversibel, weil dabei vermutlich der Iodo-Ligand abgespalten wird. In der Tat lagert das  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{N}_2\text{S}_2)]$ -Fragment  $\text{PR}_3$ -,  $\text{P(OR)}_3$ - und  $\text{CN}^-$ -Liganden, jedoch kein Iodid an.<sup>[2a, 7]</sup> Die irreversible anodische Oxidationswelle von **2** deutet darauf hin, daß sogar  $\text{Fe}^{\text{VI}}$ -Komplexe mit  $[\text{Fe}^{\text{VI}}(\text{N}_2\text{S}_2)]$ -Gerüsten zugänglich sein könnten.

Die Ergebnisse zeigen, daß sich Thiolat- und Amid-Donoren gut für die Stabilisierung hoher Fe-Oxidationsstufen eignen. Die Fe-Oxidationsstufe v in **2** folgt aus den Ladungen des tetraanionischen  $\text{N}_2\text{S}_2^{4-}$ - und des monoanionischen  $\text{I}^-$ -Liganden. Die Oxidationsstufe v wird ferner durch den Syntheseweg, die Molekülstruktur, den Magnetismus, die ESR-Spektren, das UV/vis-Spektrum (im Vergleich zu dem von **1**) und die elektrochemischen Eigenschaften von **2** gestützt.

Gerade Iodid als Liganden in einem  $\text{Fe}^{\text{V}}$ -Komplex zu finden, mag überraschend erscheinen, da bereits  $\text{FeI}_3$  instabil ist und sich spontan in  $\text{FeI}_2$  und  $\text{I}_2$  zersetzt.<sup>[8]</sup>  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Komplexe mit Iodo-Liganden sind jedoch bekannt,<sup>[2g, h]</sup> und außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Zuordnung von Oxidationsstufen strenggenommen rein ionische Verbindungen erfordert. Die hier beschriebenen Komplexe sind jedoch kovalente Moleküle, in denen der Abzug von Elektronendichte am Fe-Zentrum durch verstärkte Eisen-Ligand-Wechselwirkungen kompensiert werden kann. In dieser Hinsicht sind Thiolat- und Amid-Donoren mit ihren freien Elektronenpaaren perfekt geeignet, um elektronenarme Metallzentren durch die Bildung von  $\pi$ -Donor-Bindungen zu stabilisieren.

Zu beantworten bleibt die Frage, warum die Mößbauer-Isomerieverschiebung  $\delta$  bei der Oxidation von  $(\text{Fe}^{\text{IV}})\textbf{1} \rightarrow (\text{Fe}^{\text{V}})\textbf{2}$  nicht abnimmt, sondern etwas zunimmt. Die Isomerieverschiebung wird bei Komplexen mit  $\pi$ -Liganden erheblich weniger stark von einem Wechsel der Oxidationsstufe beeinflusst als bei Komplexen mit eher ionischem Aufbau.  $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  und  $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  weisen z. B. sehr ähnliche  $\delta$ -Werte auf.<sup>[9]</sup> Fernerhin können auch  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe Isomerieverschiebungen haben, die sonst nur bei  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Komplexen beobachtet werden (z. B.  $[\text{AsPh}_4][\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{L}^-)]$ :  $\delta = 0.08 \text{ mm s}^{-1}$ , 4.2 K;  $\text{L}^- = \text{Pentan-2,4-dion-bis}(S\text{-alkylisothiosemicarbazonat})(1-)$ ).<sup>[2g]</sup> Die  $\delta$ -Werte von **2** und **1** lassen sich daher qualitativ dadurch erklären, daß  $\delta$  hauptsächlich von der Abschirmung der Fe-s-Elektronen abhängt. Die Substitution des Phosphan-Liganden in **1** durch den Iodo-Liganden in **2** entspricht aber der Substitution eines  $\pi$ -Acceptor- durch einen  $\pi$ -Donorliganden. Die Entfernung eines d-Elektrons in **1** könnte daher durch Bildung einer  $(\text{I} \rightarrow \text{Fe})\text{-}\pi$ -Donorbindung in **2** überkompensiert werden.

#### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden bei Raumtemperatur unter  $\text{N}_2$  mit wasserfreien,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. **1** wurde nach Literaturangaben dargestellt [2a] **2**: Eine grüne Lösung von **1** (510 mg, 1.04 mmol) in 20 mL

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde mit  $\text{I}_2$  (265 mg, 1.04 mmol) versetzt. Die aus dem rotviolettten Reaktionsgemisch ausfallenden braunschwarzen Mikrokristalle wurden nach 24 h abgetrennt, mit 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 30 mL Diethylether gewaschen und 1 d im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 320 mg (67%). Elementaranalyse ( $\text{C}_{14}\text{FeH}_{12}\text{IN}_2\text{S}_2$ ): Ber. C 36.95, H 2.66, N 6.15, S 14.09; gef. C 36.68, H 2.53, N 6.01, S 14.16. MS (FD,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  455  $[\text{I}]^+$ . UV/vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 447$  (9800), 550 (33 000). IR (KBr,  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 1570 (w), 1521 (m), 1427 (m), 1312 (w), 1158 (m), 1147 (m), 1074 (m), 1055 (m), 749 (s), 717 (s), 635 (m).

Eingegangen am 3. März 1997 [Z 10187]

**Stichworte:** Eisen • Magnetische Eigenschaften • Mößbauer-Spektroskopie • N-Liganden • S-Liganden

- [1] Z. B. a) P. R. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, Plenum, New York, **1986**, S. 217–271; b) A. L. Feig, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 759–805; c) B. Meunier, *ibid.* **1992**, *92*, 1411–1456; d) H. K. Baek, H. E. Van Wart, J. A. McMurphy, M. Renner, A. L. Balch, J. R. Groves, J. H. Dawson, K. O. Hodgson, *ibid.* **1986**, *108*, 7819–7825; f) B. G. Fox, J. G. Borneman, L. P. Wackett, J. D. Lipscomb, *Biochemistry* **1990**, *29*, 6419–6427; g) C. E. Cooper, J. C. Salerno, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 280–285; h) B. G. Fox, W. A. Froland, J. E. Dege, J. D. Lipscomb, *ibid.* **1989**, *264*, 10023–10033.
- [2] Z. B. a) D. Sellmann, S. Emig, F. W. Heinemann, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1250–1252; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1997**, *36*, 1203–1205; b) E. Van Caemelbecke, S. Will, M. Autret, V. A. Adamian, J. Lex, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, E. Vogel, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 184–192; c) T. Jüstel, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, E. Bill, M. Lengen, A. X. Trautwein, P. Hildebrandt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 744–747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 669–672; d) C. C. Cummins, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 395–396; e) E. Vogel, S. Will, A. Schulze Tilling, L. Neumann, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 771–775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 731–735; f) K. L. Kostka, B. G. Fox, M. P. Hendrich, T. J. Collins, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6746–6757; g) U. Knof, T. Weyhermüller, T. Wolter, K. Wieghardt, E. Bill, C. Butzlaff, A. W. Trautwein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1701–1704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1635–1638; h) N. V. Gerbeleu, Y. A. Simonov, V. B. Arion, V. M. Leovac, K. I. Turtla, K. M. Indrichan, D. I. Gradinaru, V. E. Zavadnik, T. I. Malinovsky, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3264–3268; i) D. Sellmann, M. Geck, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3819–3828.
- [3] a) R. J. Audette, J. W. Quail, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1904–1908; b) R. Scholder, H. von Bunsen, F. Kindervater, W. Zeiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *282*, 268–279; c) W. Klemm, R. Scholder, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 461–474; d) F. M. Nelson in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. G. Guilford, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 217–271.
- [4] Röntgenkristallstrukturanalyse von **2**: Einkristalle von **2** wurden durch langsame Diffusion einer verdünnten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Iod-Lösung in eine verdünnte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von **1** bei 295 K erhalten.  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FeIN}_2\text{S}_2$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a = 1506.0$  (3),  $b = 1279.2$  (2),  $c = 1529.3$  (3) pm,  $V = 2.9462$  (9) nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.052$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.39$  mm<sup>-1</sup>, automatisches Vierkreisdiffraktometer Siemens P4, Graphitmonochromator,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm),  $T = 200$  K,  $\omega$ -Scans mit variabler Geschwindigkeit (3.0–30.0° min<sup>-1</sup>); 5621 gemessene Reflexe ( $4.0^\circ \leq 2\theta \leq 54.0^\circ$ ), 3203 unabhängige Reflexe, 2312 beobachtete Reflexe [ $F_o > 4.0 \sigma(F_o)$ ], Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL 5.03), Verfeinerung an  $F^2$  (SHELXTL 5.03), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, alle Wasserstoffatome konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden und wurden isotrop verfeinert; 230 Parameter,  $wR_2 = 0.1231$ ,  $R_1 = 0.0433$  für [ $F_o > 4.0 \sigma(F_o)$ ]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als 'supplementary publication no. CCDC-100299' 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; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [5] a) D. Sellmann, M. Hannakam, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch. B.* **1992**, *47*, 1545–1549; b) D. Sellmann, R. Ruf, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **1994**, *34*, 4745–4755.
- [6] P. Güttlich, *Mössbauer Spectroscopy in Topics in Applied Physics*, Vol. 5 (Hrsg.: U. Gonser), Springer, Berlin, **1975**.
- [7] D. Sellmann, S. Emig, F. Knoch, F. W. Heinemann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] D. Nicholls in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: J. C. Bailar, H. J. Emeléus, S. R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, **1973**, S. 1038.
- [9] J. Danon in *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy* (Hrsg.: V. I. Goldanskii, R. H. Herber), Academic Press, **1968**, S. 166.

## Lösungsmittel-angebundene Supported-Liquid-Phase-Katalyse: Polyoxometallat-katalysierte Oxidationen\*\*

Ronny Neumann\* und Michal Cohen

Ein Ziel bei der Weiterentwicklung von homogenkatalytischen Prozessen mit Übergangsmetallen ist die Heterogenisierung des Katalysators. Damit soll dessen leichte Rückgewinnung und Recyclisierung erreicht werden. Zwei Strategien wurden dazu entwickelt, die Immobilisierung und die Zweiphasenkatalyse. Bei der Immobilisierung werden die Katalysatoren über kovalente Bindungen oder durch Adsorption auf Trägermaterialien verankert.<sup>[1]</sup> Damit wird jedoch in der Regel die Aktivität und die Selektivität der Katalysatoren herabgesetzt. Bei katalytischen Oxidationen können die polaren Produkte und Oxidationsmittel an den Bindungsstellen angreifen, was zum Verlust der Metallbeladung führt. Kürzlich wurden verbesserte Trägerkatalysatoren beschrieben,<sup>[2]</sup> und der Verlust an katalytisch aktiven Spezies in Oxidationen konnte durch Anbindung an Zeolithen<sup>[3]</sup> oder Lösen in unflüchtigen Siloxanen verhindert werden.<sup>[4]</sup> Der zweite Ansatz besteht darin, die Reaktion in einem Zweiphasensystem durchzuführen, wobei der Katalysator in einer Phase gelöst wird (Wasser<sup>[5]</sup> oder Fluorkohlenwasserstoffe<sup>[6]</sup>) und das Produkt in der anderen Phase vorliegt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind bei solchen Reaktionen oft durch den langsamen Massentransfer limitiert.

Die Supported-Phase (SLP)- oder Supported-Aqueous-Phase (SAP)-Katalyse<sup>[7]</sup> kombiniert die Zweiphasenkatalyse mit dem Einsatz eines festen Trägers. Diese Hybridtechnik verlangt das Lösen eines Katalysators in einer hydrophilen Phase (Wasser, Ethylenglycol oder Polyethylenglycol), die dann auf den Träger adsorbiert wird. Wenn auch der Katalysator auf einer festen Oberfläche immobilisiert ist, verläuft die Reaktion an der Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigphasen. Beschrieben wurden Beispiele für die Hydroformylierung,<sup>[8]</sup> Wacker-artige Oxidationen<sup>[9]</sup> und enantioselektive Hydrierungen.<sup>[10]</sup>

Wir berichten nun über eine neue Immobilisierungstechnik für Homogenkatalysatoren, die Lösungsmittel-angebundene SLP-Katalyse. Bei der hier diskutierten Anwendung sind Polyether kovalent an Silicatoberflächen gebunden. Die gebundenen Polyether agieren als Lösungsmittel und/oder Ligand für die Oxidationskatalysatoren, in diesem Fall Polyoxometallate (POM). Zwei unterschiedliche Verfahrensweisen werden beschrieben (Abb. 1). Im ersten Fall steht die gebundene Polyether (Polyethylenoxid (PEO))-Katalysatorphase in Kontakt mit einer einzelnen substrathaltigen Flüssigphase. Im Gegensatz zur SLP- und SAP-Katalyse ist hier diese Flüssigphase mit dem gebundenen Polyether mischbar, und die Reaktion verläuft in der Polyetherphase, was die durch langsame Diffusion hervorgerufenen Einschränkungen minimiert. Das Gemisch erscheint während des Rührens homogen, trennt sich aber beim Stehenlassen. Im zweiten Fall steht die gebundene Polyether-Katalysatorphase in Kontakt mit zwei unmischbaren flüssigen Phasen; eine enthält das Oxidationsmittel, die andere das organische Substrat. Die Katalysator-Trägerphase befindet sich an

\* Prof. Dr. R. Neumann, M. Cohen  
Casali Institute of Applied Chemistry  
Graduate School of Applied Science  
The Hebrew University of Jerusalem  
IL-Jerusalem 91904 (Israel)  
Telefax: Int. +2/6528250  
E-Mail: ronny@vms.huji.ac.il

\*\* Diese Arbeit wurde unterstützt durch ein Stipendium (Nr. 95–00076) der United States-Israel Binational Science Foundation (BSF), Jerusalem, Israel.