

CH_2Cl_2 wurde mit I_2 (265 mg, 1.04 mmol) versetzt. Die aus dem rotvioletten Reaktionsgemisch ausfallenden braunschwarzen Mikrokristalle wurden nach 24 h abgetrennt, mit 20 mL CH_2Cl_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, CH_2Cl_2): m/z 455 [2]⁺. UV/vis (CH_2Cl_2 , 295 K): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 447 (9800), 550 (33000). IR (KBr, 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. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 718–725; e) J. E. Penner-Hahn, K. Smith Eble, T. J. McMurry, 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 Tillung, 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. Knoferl, T. Weyhermüller, T. Wolter, K. Wieghardt, E. Bill, C. Butzlaß, 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. Turta, K. M. Indrichan, D. I. Gradinaru, V. E. Zavodnik, T. I. Malinovskii, *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. Guillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, S. 217–271.
- [4] Röntgenkristallstrukturanalyse von 2: Einkristalle von 2 wurden durch langsame Diffusion einer verdünnten CH_2Cl_2 -Iod-Lösung in eine verdünnte CH_2Cl_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, $V = 2.9462(9)$ nm³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 2.052$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.39$ mm⁻¹, automatisches Vierkreisdiffraktometer Siemens P4, Graphitmonochromator, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ pm), $T = 200$ K, ω -Scans mit variabler Geschwindigkeit (3.0–30.0° min⁻¹); 5621 gemessene Reflexe (4.0° $\leq \theta \leq 54.0^\circ$), 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 Struktur faktoren) 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@chemcrys.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. Gütlich, *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.^[1] 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,^[2] und der Verlust an katalytisch aktiven Spezies in Oxidationen konnte durch Anbindung an Zeolithen^[3] oder Lösen in unflüchtigen Siloxanen verhindert werden.^[4] Der zweite Ansatz besteht darin, die Reaktion in einem Zweiphasensystem durchzuführen, wobei der Katalysator in einer Phase gelöst wird (Wasser^[5] oder Fluorkohlenwasserstoffe^[6]) 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^[7] 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,^[8] Wacker-artige Oxidationen^[9] und enantioselektive Hydrierungen.^[10]

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 Rührrens 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. + 972/6528250
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.

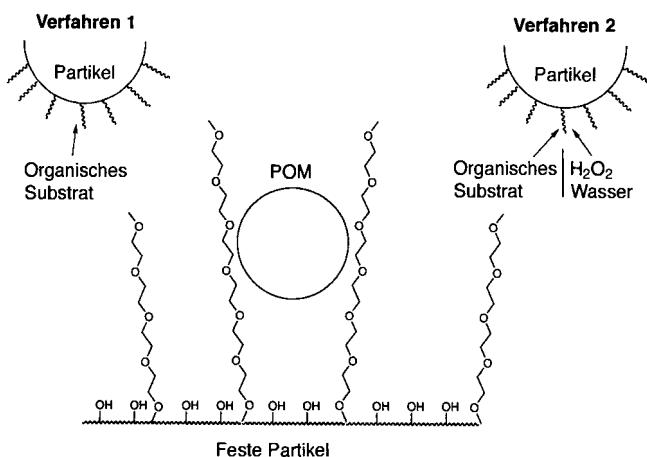


Abb. 1. Schematische Darstellung des Lösungsmittel-angebundenen SLP-Katalyse-Systems. POM = Polyoxometallat.

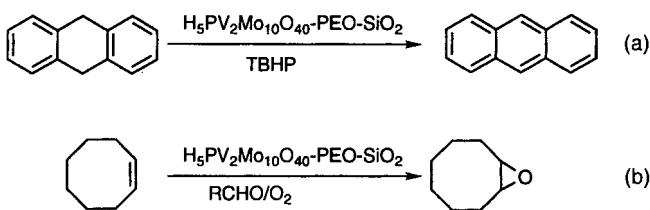
der Grenzfläche, in der beide Reaktanten löslich sind und miteinander reagieren können.

Die Katalysatorpartikel wurden in drei Stufen hergestellt. Zuerst wurde $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiPhCH}_2\text{Cl}$ mit Polyethylen glycolmonomethyl ether (PEGME, MG = 350) oder Polypropylene glycolmonomethyl ether (PPGME, MG = 200) umgesetzt, um **1a** bzw. **1b** zu bilden. Dann wurden das Monomer **1** und $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiPhCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CHRO})_n\text{CH}_3$ **1a** ($\text{R} = \text{H}$); **1b** ($\text{R} = \text{Me}$)

nach der Sol-Gel-Methode mit Dibutylzinnndilaureat als Katalysator copolymerisiert. Zuletzt wurde das erhaltene Xerogel mit dem Polyoxometallat-Katalysator imprägniert, um den gewünschten Katalysatorverbund zu bilden.

Beispiele für die erste Verfahrensweise waren die Dehydrogenierung von 9,10-Dihydroanthracen unter Verwendung von $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ als Katalysator^[11] und 70proz. *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) als Oxidationsmittel^[12] [Gl. (a)] und die Epoxidierung von Cycloocten mit dem gleichen Katalysator und Aldehyd/ O_2 als Oxidationsmittel^[13] [Gl. (b)].



Die Dehydrogenierung von Dihydroanthracen wurde durchgeführt, indem 0.2 mmol Dihydroanthracen in 0.1 mL Toluol mit 0.4 mmol 70proz. TBHP und 15 mg Katalysator, der 0.002 mmol $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ enthielt, 24 h gerührt wurden. Als Silicat wurde 20% PEO-SiO₂ eingesetzt. Die Analyse des Reaktionsgemisches zeigte, daß die Reaktion quantitativ verlief, mit einer Ausbeute von 96% Anthracen und 4% Anthrachinon. Der Katalysator wurde ohne Aktivitätsverlust und ohne Auslaugen oder Zersetzung recycelt, wie UV-Vis-spektroskopisch bzw. mit Atomabsorptionsspektroskopie gezeigt wurde. Dies überrascht vielleicht nicht, da solche sauren Keggin-Verbindungen stark von Diethylether komplexiert werden.^[14] Deshalb ist das Polyoxometallat $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ eher komplexiert als einfach in der PEO-Phase gelöst. Nicht-geträgertes $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ war weniger effektiv, 87% Umsatz, und weni-

ger selektiv, nur 77% Selektivität gegenüber Anthracen. Wurde nicht-geträgertes oder nicht-gebundenes $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ -Tetraglyme eingesetzt, so ergab sich kein wirklich heterogenes System, sondern vielmehr ein in der organischen Phase gelöster Katalysator.

Der $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ -PEO-SiO₂-Katalysatorverbund wurde weiterhin in der in Gleichung (b) zusammengefaßten Reaktion getestet. Üblicherweise wurden 5 mmol Cycloocten mit 10 mmol Isobutyraldehyd (IBA) in 4 mL 1,2-Dichlorethan umgesetzt, katalysiert durch 150 mg $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{20}\text{O}_{40}$ (0.0075 mmol)-25% PEO-SiO₂ bei 23 °C und 1 atm O_2 . In Abbildung 2 ist das Reaktionsprofil für den geträgerten und den

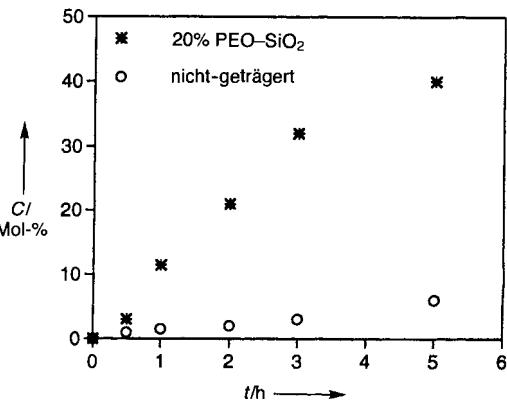
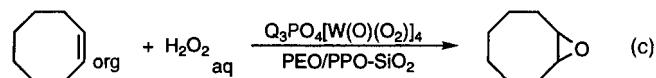


Abb. 2. Oxidation von Cycloocten mit Isobutyraldehyd (IBA)/ O_2 mit geträgertem $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$. Reaktionsbedingungen: 5 mmol Cycloocten, 10 mmol IBA, 0,0075 mmol $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ (150 mg $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ -20% PEO-SiO₂) in 4 mL 1,2-Dichlorethan bei 23 °C und 1 atm O_2 . Cyclooctenoxid war das einzige Produkt. C = Umsatz.

nichtgeträgerten Katalysator aufgetragen. Der Vorteil aus der Verwendung des geträgerten Katalysators ist offensichtlich. Zudem hat die Beladung von $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ auf die Katalysatorpartikel (konstantes Gewicht) nur einen geringen Effekt auf das Reaktionsprofil. Der Einsatz anderer Aldehyde zeigte folgende auf IBA normierte Reaktivität: $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ (2.2) > $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ (1) > $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ (0.2) ~ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ (0.015) > $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (~0). Wie im vorhergehenden Fall konnte der Katalysator ohne Aktivitätsverlust recycelt werden; es wurde kein Auslaugen oder Zersetzung des Katalysators festgestellt.

Die Nützlichkeit der Lösungsmittel-angebundenen SLP-Katalyse bei der zweiten Verfahrensweise wird bei der Epoxidierung von Cycloocten mit wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung unter Verwendung von $\text{Q}_3\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)]_4$ (Q = Tetrahexylammonium) als Katalysator^[15] deutlich [Gl. (c)].



In einer typischen Reaktion wurden 1 mmol Cycloocten und 2 mmol 30proz. H_2O_2 -Lösung mit 100 mg des Katalysators bei Raumtemperatur gemischt. Letzterer bestand aus 0.005 mmol $\text{Q}_3\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)]_4$ auf 20% PEO/PPO-SiO₂. Diese Reaktion wurde ohne organisches Lösungsmittel durchgeführt, was ökologisch vorteilhaft ist. In diesem Fall war die Funktionalisierung des Silicats mit Polyethern kritisch (Abb. 3). Die Verwendung von hydrophilem PEO ergab lediglich geringe Reaktionsgeschwindigkeiten und Umsätze. Ebenso war nicht-geträgertes, z. B. festes $\text{Q}_3\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)]_4$, das mäßig löslich in Cycloocten ist, inaktiv. Ein Gemisch aus 10% PEO und 10% PPO-SiO₂

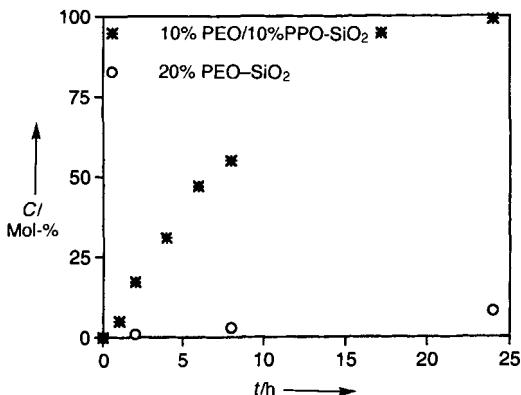


Abb. 3. Oxidation von Cycloocten mit 30proz. H₂O₂, katalysiert durch geträgertes Q₃PO₄[W(O)(O₂)₄]. Reaktionsbedingungen: 1 mmol Cycloocten, 2 mmol 30proz. H₂O₂, 0,005 mmol Q₃PO₄[W(O)(O₂)₄] (100 mg Q₃PO₄[W(O)(O₂)₄]-20% PEO/PPO-SiO₂) bei 23°C. Cyclooctenoxid war das einzige Produkt C = Umsatz.

ergab die dagegen optimale Katalysatorspezies. Das Gleichgewicht zwischen Hydrophilie und Hydrophobie der Katalysatorspezies muß also so eingestellt werden, daß sowohl die Löslichkeit von Cycloocten als auch von Wasserstoffperoxid in der Phase mit gebundenem Polyether optimal ist. Der Katalysator und 20% PPO-SiO₂ waren nahezu gleich effektiv, aber eine weitere Erhöhung des Anteils an PPO reduzierte die Aktivität. Die Katalysatorpartikel wurden fünfmal ohne Verlust der katalytischen Aktivität recycelt. Im Filtrat des Reaktionsgemisches wurden keine katalytisch aktiven Spezies nachgewiesen; es war katalytisch nicht aktiv.

Wir haben das Konzept der Lösungsmittel-angebundenen SLP-Katalyse entwickelt und anhand von Polyoxometallat-katalysierten Oxidationen vorgestellt. Diese neuen Katalysatorsysteme sind aktiver und selektiver als analoge nicht-geträgerte Systeme. Nach dem Recycling bleibt die katalytische Aktivität erhalten. Die Lösungsmittel-angebundene SLP-Katalyse wird auch in weiteren Reaktionen und mit anderen Katalysatoren Anwendung finden.

Experimentelles

Die Monomere 1 wurden durch Reaktion von 25 mmol (CH₃O)₃SiPhCH₂Cl mit 25 mmol CH₃(OCH₂CH₂)OH (MG = 350) oder CH₃(OCH(CH₃)CH₂)OH (MG = 200) in 100 mL Aceton in Gegenwart von 125 mmol festem K₂CO₃ unter Rückfluß über 18 h hergestellt. Die festen Salze wurden durch Zentrifugieren abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. An dieser Stelle wurde nicht weiter gereinigt. Die funktionalisierten Xerogele wurden durch Lösen der entsprechenden Menge von 1 und Si(OEt)₄ (ingesamt 5 mmol) in 20 mL Aceton dargestellt. Zehn Äquivalente Wasser und 0,01 Äquivalente Dibutylzindilaureat wurden zugegeben, um die Polymerisation zu initiieren. Das Reaktionsgemisch wurde drei Stunden bei 60°C gehalten und zum langsamen Verdampfen des Lösungsmittels zwei Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Die funktionalisierten Silicatpartikel wurden zweimal mit Wasser und Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Katalysatoren wurden durch Impregnieren der Silicate mit Polyoxometallaten wie folgt erhalten: Für die Reaktion in Gleichung (a) wurden 400 mg H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ · xH₂O (0,2 mmol) in 10 mL Aceton gelöst und zu 1,5 g 20% PEO-SiO₂ zugegeben, und das Lösungsmittel wurde entfernt. Das Silicat wurde dann ca. 12 h bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Für die Reaktion in Gleichung (b) war die Vorgehensweise dieselbe mit der Ausnahme, daß 164 mg H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ · xH₂O (0,075 mmol) eingesetzt wurden. Für die Reaktion in Gleichung (c) wurden 1,04 g (0,5 mmol) [(C₆H₁₃)₄N]₃PO₄[W(O)(O₂)₄] in 20 mL CHCl₃ gelöst und zu 20% PEO/PPO-SiO₂ zugegeben. Das Gemisch wurde dann wie zuvor behandelt.

Typische Oxidationen wurden in magnetisch gerührten 5 mL-Probengläschchen durchgeführt. Die Materialmengen und Reaktionsbedingungen werden im Text angegeben. Die Reaktionsgemische wurden mit GLC (HP 5890) analysiert unter Verwendung einer 30 m, 0,32 mm ID, 0,25 µm Methylsilicon-beschichteten (RTX-1) Säule. Katalysatorrecycling durch Filtration des Katalysators, gefolgt von Waschen, um Reaktionsrückstände zu entfernen, und Trocknen.

Eingegangen am 16. Dezember 1996,
veränderte Fassung am 12. März 1997 [Z 9892]

Stichworte: Heterogene Katalyse · Homogene Katalyse · Oxidation · Polyoxometallate

- [1] F. R. Hartley, *Supported Metal Complexes*, Reidel, Dordrecht, 1985; R. A. Sheldon, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 101–106.
- [2] A. Corma, A. Feurte, M. Iglesias, F. Sanchez, *J. Mol. Catal.* **1996**, *107*, 225–234; F. Minutolo, D. Oini, P. Salvadori, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3375–3378; A. J. Butterworth, J. A. Clark, P. H. Walton, S. J. Barlow, *Chem. Commun.* **1996**, 1859–1860; P. Battioni, E. Cardin, M. Louloudi, B. Schöllhorn, G. A. Spyroulias, D. Mansuy, T. G. Traylor, *ibid.* **1996**, 2037–2038; R. Neumann, H. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2277–2278.
- [3] P. P. Knops-Gerrits, D. E. Vos, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, *Nature* **1994**, *369*, 543–546; R. F. Parton, I. F. J. Vankelecom, M. J. A. Casselman, C. P. Bezoukhanova, J. B. Uytterhoeven, P. A. Jacobs, *Nature* **1994**, *370*, 541–544.
- [4] I. F. J. Vankelecom, D. Tas, R. F. Parton, V. Van de Vyver, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1445–1447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1346–1348.
- [5] E. Wiebus, B. Cornils, *Chem. Ing. Technol.* **1994**, *66*, 916–923; B. Cornils, E. Wiebus, *Chemtech* **1995**, 33–38; R. V. Chaudhari, B. M. Bhanage, R. M. Deshpande, H. Delmas, *Nature* **1995**, *373*, 501–503; R. V. Chaudhari, A. Bhattacharya, B. M. Bhanage, *Catal. Today* **1995**, *24*, 123–133.
- [6] I. T. Horvath, J. Rabai, *Science* **1994**, *266*, 72–75.
- [7] P. E. Rony, *J. Mol. Catal.* **1975**, *1*, 13–25; M. E. Davis, *Chemtech* **1992**, 498–502.
- [8] J. P. Arhancet, M. E. Davis, B. E. Hanson, *J. Catal.* **1990**, *121*, 327–339; J. P. Arhancet, M. E. Davis, B. E. Hanson, *ibid.* **1990**, *129*, 94–9–9 und 100–105; M. J. Naughton, R. S. Drago, *ibid.* **1995**, *155*, 383–389.
- [9] J. P. Arhancet, M. E. Davis, B. E. Hanson, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 129–136.
- [10] K. T. Wan, M. E. Davis, *Nature* **1994**, *370*, 449–450.
- [11] R. Neumann, M. Lissel, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4607–4610.
- [12] R. D. Gall, M. Faraj, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5448–5455.
- [13] M. Hamamoto, K. Nakayama, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6421–6425.
- [14] G. A. Tsigdinos, C. J. Hallada, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 437–441.
- [15] C. Venturello, R. D'Aloisio, J. C. J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal.* **1985**, *32*, 107–110.

NADH-induzierte Einflüsse auf die Koordination des Nickels im aktiven Zentrum der löslichen Hydrogenase aus *Alcaligenes eutrophus*: XAFS-Untersuchungen an drei ESR-spektroskopisch unterscheidbaren Zuständen**

Arnd Müller, Andreas Erkens, Klaus Schneider, Achim Müller, Hans-Friedrich Nolting, Vicente Armando Solé und Gerald Henkel*

Professor Günter Schmid zum 60. Geburtstag gewidmet

Hydrogenasen sind Enzyme, die in vielen aeroben und anaeroben Mikroorganismen die reversible Aktivierung von molekularem Wasserstoff katalysieren.^[1] Diese Fähigkeit macht sie zu interessanten Untersuchungsobjekten, insbesondere wegen möglicher Anwendungen des zugrundeliegenden katalytischen Prinzips in industriellen Prozessen oder als Quelle für „biologischen Wasserstoff“.^[2]

[*] Prof. Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. A. Müller
Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg
Telefax: Int. + 203/3792110
E-mail: biohenkel@uni-duisburg.de

Dr. A. Erkens, Dr. K. Schneider, Prof. Dr. A. Müller
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

Dr. H.-F. Nolting, Dr. V. A. Solé
European Molecular Biology Laboratory, Outstation Hamburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.