

Was läßt sich für die Entwicklung und Synthese neuer Katalysatoren aus allen diesen Befunden ableiten? Es fällt schwer, sich eine Verbindung wie den FeMo-Cofaktor als Katalysator für eine zum Haber-Bosch-Prozeß wettbewerbsfähige Ammoniak-Synthese vorzustellen. Dieser Cofaktor braucht eine Vielzahl von Hilfsmitteln – Proteinumhüllungen, spezifische Reduktionsproteine, MgATP etc. –, um seine Wirksamkeit zu entfalten. Fazit wäre, daß die Natur auch hier Lehrmeisterin sein könnte, aber nicht in dem Sinne, daß ihre Bauvorschriften sklavisch zu befolgen wären, sondern ihre Prinzipien. Eines dieser Prinzipien scheint zu sein, für schwierigste Reaktionen unter mildesten Bedingungen Katalysatoren zu benutzen, die aus Übergangsmetallen und Schwefeliganden bestehen. Und dies ist, um mit Fontane zu sprechen, ein weites Feld^[11].

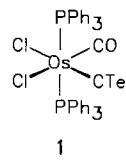
- [1] a) *Iron-Sulfur Proteins* (Hrsg.: G. Spiro), Wiley, New York, 1982; b) *Molybdenum Enzymes* (Hrsg.: G. Spiro), Wiley, New York, 1985.
- [2] a) M. M. Georgiadis, H. Komiya, P. Chakrabarti, D. Woo, J. J. Kornuc, D. C. Rees, *Science* **1992**, 257, 1653; b) Jongsun Kim, D. C. Rees, *ibid.* **1992**, 257, 1677.

- [3] a) P. E. Bishop, D. M. L. Jarlenski, D. R. Hetherington, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1980**, 77, 7342; b) P. E. Bishop, *Trends Biol. Sci.* **1986**, 11, 225; c) J. R. Chisnell, R. Premakumar, P. E. Bishop, *J. Bacteriol.* **1988**, 170, 27.
- [4] *Nitrogen Fixation: Achievements and Objectives. Proc. 8th Int. Congr. Nitrogen Fixation* (Hrsg.: P. M. Grashoff, L. E. Roth, G. Stacey, W. E. Newton), Chapman and Hall, New York, 1990.
- [5] V. K. Shah, W. J. Brill, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, 74, 3249.
- [6] a) T. R. Hoover, J. Imperial, P. W. Ludden, V. K. Shah, *J. Bacteriol.* **1988**, 170, 1978; b) eine exzellente Zusammenfassung der FeMoco-Forschung: B. K. Burgess, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1377.
- [7] A. Müller, K. Knüttel, E. Krickemayer, A. Hildebrand, M. Böge, K. Schneider, A. Armatage, *Naturwissenschaften* **1991**, 78, 460, zit. Lit.
- [8] J. T. Bolin, A. E. Ronco, L. E. Mortenson, T. V. Morgan, M. Williamson, N.-H. Xuong in [4], S. 117–124.
- [9] a) B. A. Averill, *Struct. Bond. (Berlin)* **1983**, 53, 59; b) D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 1; c) S. Ciurli, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1685.
- [10] a) W. H. Orme-Johnson, *Science* **1992**, 257, 1639; b) F. Bottomley in *A Treatise on Dinitrogen Fixation* (Hrsg.: R. W. F. Hardy, F. Bottomley, R. C. Burns), Wiley, New York, 1979, S. 109–169; c) D. Sellmann, W. Soglowek, F. Knoch, M. Moll, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1271; d) R. W. F. Hardy in [10b], S. 515; e) D. Sellmann, F. Grasser, F. Knoch, M. Moll, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1311.
- [11] Ergänzung bei der Korrektur (16. Dezember 1992): Soeben ist eine Beschreibung der röntgenstrukturanalytisch ermittelten (2.7 Å Auflösung) Tertiär- und Quartärstrukturen des MoFe-Proteins von *A. vinelandii* erschienen: J. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, 360, 553.

Tellur – ein interessanter Bindungspartner für Übergangsmetalle: Neues aus der Molekülchemie

Von Ulrich Siemeling*

In der Übergangsmetallkomplexchemie sind sauerstoff- und schwefelhaltige Liganden außerordentlich wichtig; die reichhaltige Komplexchemie von Oxo-, Sulfido-, Alkoxido- und Thiolatliganden, um nur die einfachsten zu nennen, ist dementsprechend gut untersucht. Wesentlich weniger weiß man über die Komplexchemie der schwereren Elemente der Gruppe 16, Selen und Tellur^[11]. Gerade die Molekülchemie von Übergangsmetall-Tellur-Verbindungen ist für viele ein Randgebiet der Anorganischen und Metallorganischen Chemie, das höchstens einmal durch einen chemischen Paradiesvogel, wie beispielsweise den von Roper et al. synthetisierten Tellurocarbonylkomplex **1**^[2], von sich reden macht.



Dies ändert sich jedoch seit kurzem. Der Übergangsmetall-Tellur-Chemie hat vor allem das große Interesse an II/VI-Halbleitern auf die Sprünge geholfen: Definierte Vorläuferverbindungen für diese Materialien^[3] ermöglichen prinzipiell eine ganze Reihe unterschiedlicher Präparationen, darunter auch die besonders interessanten High-tech-Varianten – Nanocluster^[4] und dünne Schichten^[5].

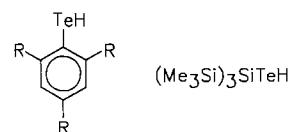
[*] Dr. U. Siemeling
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Steigerwald et al. konnten 1987 zeigen, daß Phenyltellurolate von Cadmium und Quecksilber beim Erhitzen auf typischerweise 120–200 °C die entsprechenden halbleitenden Metalltelluride in polykristalliner Form ergeben^[6]. Diese für Übergangsmetallchalcogenate im Grunde bereits länger bekannte^[7] Thermolysereaktion läuft nach Schema 1 ab.



Schema 1. M = Cd, Hg; R = Ph.

Seitdem ist ein wachsendes Interesse an der Tellurolatchemie zu beobachten. Bochmann et al.^[8] und Arnold et al.^[9] beschrieben zeitgleich und unabhängig voneinander die Tellurolyse als präparativen „Königsweg“ zur Synthese von Übergangsmetalltelluroaten. Die Ausgangsverbindungen dieser Methode, die Tellurole R'TeH **2**, sind im allgemeinen photo- und vor allem thermolabil (Schema 2). Bei geeigneter Wahl des Restes R' können diese Verbindungen jedoch in Substanz isoliert werden. Während sich die von Bochmann et al. beschriebenen kristallinen Tellurophenole **2a–c** oberhalb von ca. –30 °C zersetzen, übersteht das von Arnold

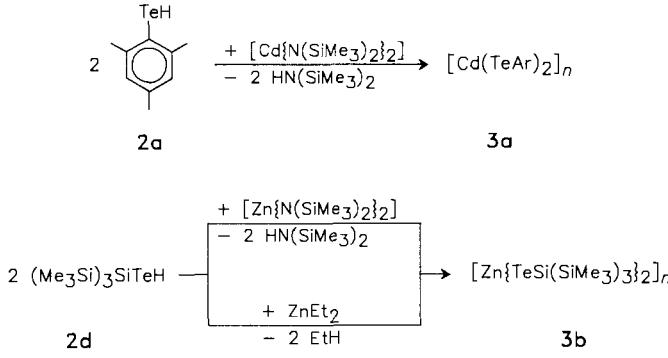


2a – c 2d

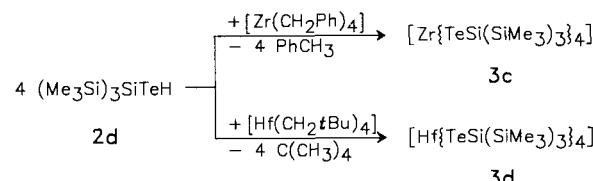
Schema 2. a: R = Me, b: R = iPr, c: R = tBu.

et al. hergestellte Tellurol **2d** bei Lichtausschluß selbst viel höhere Temperaturen unbeschadet: Es schmilzt unzersetzt bei 130 °C!

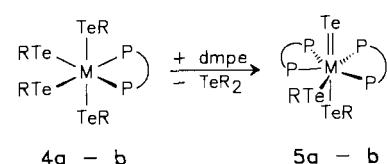
Ausgehend von **2a** (ArTeH) wurde das Cadmiumtellurolat **3a** hergestellt, das beim Erhitzen in Mesitylen erwartungsgemäß Cadmiumtellurid ergibt; analog entsteht durch Tellurolyse von Diethylzink oder Bis(trimethylsilyl)amidzink mit **2d** das entsprechende homoleptische Zinktellurolat **3b**.



Auch die zuvor allgemein außerordentlich seltenen Tellurolate der frühen Übergangsmetalle, beispielsweise **3c**, **d**, sind ausgehend von **2d** leicht zugänglich^[10]. Die homoleptischen Tellurolate **3c** und **3d** liegen im Gegensatz zu **3a** und **3b** nach röntgenstrukturanalytischen Befunden jeweils monomer vor und sind daher deutlich Lewis-acid. Die Umsetzung von **3c**, **d** mit dem chelatisierenden Phosphan 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) führt zu den oktaedrisch koordinierten Addukten **4a** bzw. **4b**, die mit einem weiteren Äquivalent dmpe unter Abspaltung von $\text{Te}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ zu den hochinteressanten Verbindungen **5a** bzw. **5b** reagieren (Schema 3).



thylphosphino)ethan (dmpe) führt zu den oktaedrisch koordinierten Addukten **4a** bzw. **4b**, die mit einem weiteren Äquivalent dmpe unter Abspaltung von $\text{Te}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ zu den hochinteressanten Verbindungen **5a** bzw. **5b** reagieren (Schema 3).

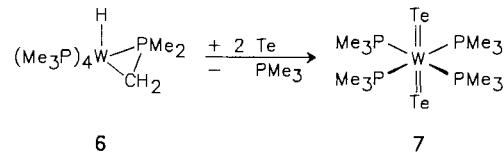


Schema 3. R = Si(SiMe₃)₃; a: M = Zr; b: M = Hf.

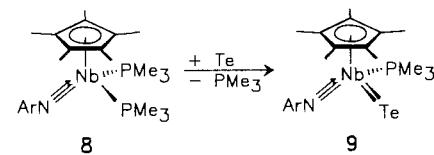
Diese Komplexe sind stabilisierte (und damit isolierbare) Zwischenstufen der Zersetzung von Metalltelluroaten zu den entsprechenden Metalltelluriden (vgl. Schema 1). Zugleich gehören sie zu einer Verbindungsklasse, für die noch vor einem Jahr in der Übergangsmetallchemie kein einziges

Beispiel existierte, nämlich zu den terminalen Telluridokomplexen.

Der erste Komplex dieser Art, **7**, wurde von Rabinovich und Parkin durch Umsetzung dcr ihrerseits bereits sehr bemerkenswerten Wolframverbindung **6** mit elementarem Tellur synthetisiert^[11]. Auch aus dem Arbeitskreis Gibson wird



die Herstellung eines terminalen Telluridokomplexes **9** vermeldet, der auf ähnliche Weise aus **8** synthetisiert wurde^[12]. Daß die Synthese terminaler Telluridokomplexe in den letzten Monaten quasi in der Luft lag, kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß die Verbindungen **5a**, **b** und **9** absolut gleichzeitig, nämlich auf der diesjährigen Gordon-Research-Konferenz über Organometalchemie, vorgestellt wurden.



In einer Zeit, in der intensiv Übergangsmetallverbindungen erforscht werden, die mehrfach gebundene Hauptgruppenelemente oder -komplexfragmente enthalten^[13], sind diese hier präsentierten Verbindungen zweifellos höchst attraktiv, und man darf gespannt sein, wie sich die Übergangsmetall-Tellur-Chemie in Zukunft noch mausert.

- [1] a) F. Berry in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, S. 661–674; b) M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 223–266; c) N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 91–182.
- [2] G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1206–1207.
- [3] P. O'Brian, *Chemtronics* **1991**, *5*, 61–70.
- [4] M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 183–188.
- [5] K. Ploog, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 611–639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 593–621.
- [6] M. L. Steigerwald, C. R. Sprinkle, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7200–7201.
- [7] Vgl. z.B. die bereits 1957 beschriebene thermische Zersetzung von Di(1-phenylethylselenolato)quecksilber zu Quecksilberselenid (D. S. Margolis, R. W. Pittman, *J. Chem. Soc.* **1957**, 799–805); zur thermolytischen Bildung von ZnS und CdS aus den homoleptischen Thiolatokomplexen des Typs $[\text{M}(\text{SMc}_2)_2]$ (M = Zn, Cd) siehe: K. Osakada, T. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1117–1118.
- [8] M. Bochmann, A. P. Coleman, K. J. Webb, M. B. Hursthouse, M. Mazid, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 975–976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 973–974.
- [9] B. O. Dabbousi, P. J. Bonasia, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3186–3188.
- [10] V. Christou, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6240–6242.
- [11] D. Rabinovich, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9421–9422.
- [12] U. Siemeling, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1670–1671.
- [13] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 57–77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *26*, 56–76; b) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, 1988.