

I. EINLEITUNG

Homoleptische Moleküle, d.h. Moleküle, deren Zentralatom nur von einer Ligandenart umgeben ist, eignen sich besonders gut, um an ihnen Strukturuntersuchungen vorzunehmen, da die Geometrie und die Eigenschaften der Moleküle nicht durch Ligandenunterschiede beeinflusst werden. Ebenfalls von großem Interesse ist der Vergleich der experimentell gewonnenen Daten mit den geläufigen Bindungstheorien und neusten theoretischen Berechnungen, um die Strukturen von bisher in Substanz unbekanntem Molekülen besser voraussagen zu können.

Obwohl mit Hilfe der VSEPR-Theorie die Strukturen kovalenter Verbindungen der Hauptgruppenelemente richtig vorausgesagt werden können, wurde in den letzten Jahren durch quantenmechanische Berechnungen^[1,2,3,4,5,6] und experimentelle Ergebnisse^[7,8,9,10] bewiesen, daß unter bestimmten Bedingungen Komplexe hochvalenter Übergangsmetalle diesem Strukturprinzip nicht immer gehorchen. So treten ungewöhnliche Strukturen meist dann auf, wenn die an das Zentralmetall gebundenen Liganden reine σ -Donoren mit möglichst geringer Elektronegativität sind und keine oder nur geringe π -Donoreigenschaften haben. Das Metall sollte dabei nicht zu elektropositiv sein und die Metall-Ligand-Bindung hohen kovalenten Charakter besitzen.

Einen solchen reinen σ -Donorliganden stellt die Methylgruppe dar. Aufgrund ihrer geringen Elektronegativität begünstigt sie die Bildung einer Kohlenstoff-Metall-Bindung mit hohem kovalenten Anteil. Durch ihr geringes Volumen können sterische Effekte, die zur Veränderung der Molekülstruktur führen würden, nahezu ausgeschlossen werden. Des Weiteren ist es von Vorteil, daß die Methylgruppe keine β -Eliminierungsreaktion eingehen kann und somit eine gewisse Stabilität der Metallkomplexe gewährleistet ist.^[11]

Die ersten zwei neutralen Methylverbindungen $W(CH_3)_6$ und $Re(CH_3)_6$ wurden 1973 bzw. 1976 von *Wilkinson* synthetisiert.^[12,13] Das Interesse an diesen Verbindungen wuchs, da erste Rechnungen das Auftreten von ungewöhnlichen Strukturen, die nicht die VSEPR-Regeln befolgen, vorhersagten.^[1,2] So wurde für d^0 -Komplexe keine oktaedrische Anordnung der Liganden um das Zentralmetall vermutet. Diese Annahme wurde durch die Entdeckung der trigonal-prismatisch gebauten Verbindung $[Zr(CH_3)_6]^{2-}$ bestätigt, und regte somit zu neuen theoretischen und experimentellen Untersuchungen an.^[10] Zweifellos waren die Röntgenstrukturanalysen der homoleptischen Methylverbindungen $W(CH_3)_6$, verzerrt trigonal-prismatisch, und $Re(CH_3)_6$, regulär trigonal-prismatisch, ein Höhepunkt dieser Forschungen und der absolute Beweis für die Existenz ungewöhnlicher Strukturen für d^0 - und d^1 -Komplexe mit ausschließlich σ -bindenden Liganden.^[14,7]

Dennoch befolgen die meisten hexakoordinierten Komplexe die Regeln der VSEPR-Theorie und bilden ein Oktaeder. Der Unterschied liegt in der Natur der Liganden begründet, die wie

z.B. die Halogenide und Alkoxide, π -Donoreigenschaften und eine hohe Elektronegativität besitzen und somit das oktaedrische Bauprinzip favorisieren. So haben die Verbindungen MX_6 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Halogenid}, \text{OR}, \text{NR}_2, \text{CO}$) alle oktaedrische Koordinationsgeometrie.^[15,16,17,18,19]

Nun sollte es möglich sein, zwischen beiden Strukturen einen Übergang zu finden, d.h. ausgehend von einer homoleptischen Methylverbindung $\text{M}(\text{CH}_3)_6$, Methylgruppe für Methylgruppe durch einen π -Donorliganden zu ersetzen, $\text{M}(\text{CH}_3)_n\text{X}_{6-n}$ ($n = 1-5$). Interessant wäre zu beobachten, wann sich das trigonale Prisma zu verzerren beginnt und letztlich das Oktaeder strukturbestimmend wird.

Diese Doktorarbeit berichtet über Strukturuntersuchungen an erstmals in Substanz hergestellten homoleptischen Methylverbindungen des Molybdäns und einigen teilmethylierten Derivaten. So werden die Synthesen und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen der neutralen, hexakoordinierten d^0 -Molekülverbindungen $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$, $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$ und $\text{Mo}(\text{CH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$ vorgestellt und diskutiert. Des weiteren wird über die Darstellung und die Kristallstruktur des heptakoordinierten komplexen Anions $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]^-$ berichtet. Mit der Koordinationszahl fünf wird $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ als neutrale homoleptische Methylverbindung mit d^1 -Elektronenkonfiguration hergestellt und röntgenkristallographisch charakterisiert. Alle synthetisierten Verbindungen werden bezüglich ihres geometrischen Aufbaus in Zusammenhang mit den gängigen Bindungstheorien und neusten quantenmechanischen Berechnungen diskutiert.