

Homoleptische Methylverbindungen von Elementen
der 4. und 5. Nebengruppe

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereiches Chemie

der

Freien Universität Berlin

von

Dipl. Chem. Sven Kleinhenz

aus Berlin

Erster Gutachter: Prof. Dr. K. Seppelt

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. E. Hahn (Universität Münster)

Tag der Disputation: 23. November 1998

Die vorliegende Arbeit wurde von Dezember 1995 bis November 1998 im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Konrad Seppelt angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. K. Seppelt für die Themenstellung, die Anleitung und die gute Zusammenarbeit, nicht zuletzt aber für die Messung der Kristallstrukturen.

Den Mitarbeitern der Serviceabteilungen und Werkstätten des Fachbereichs danke ich für ihre Unterstützung.

Mein Dank gilt ebenso allen Mitgliedern des Arbeitskreises für das freundschaftliche Arbeitsklima.

„Man muß
immer wieder das
Unmögliche erstreben,
um das Mögliche
zu erreichen“
HERMANN HESSE

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Allgemeiner Teil	6
2.1	Einführung	6
2.1.1	Synthese von Übergangsmetall-Methylverbindungen	6
2.1.2	Strukturen von 5-fach koordinierten Übergangsmetall-Methylverbindungen	7
2.1.3	Strukturen von 6-fach koordinierten Übergangsmetall-Methylverbindungen	7
2.2	Darstellung und Eigenschaften von Pentamethyltantal	9
2.2.1	Kristallstruktur von $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$	10
2.3	Darstellung und Eigenschaften von Lithiumhexamethyltantalat und -niobat	14
2.3.1	Kristallstruktur von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]$ und $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]$	15
2.4	Darstellung und Eigenschaften von Hexaphenyl- und Hexatoloyltantalat	20
2.4.1	Kristallstruktur von $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]$ und $[\text{Li}_4\text{Br}_3(\text{Et}_2\text{O})_7][\text{Ta}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_6]$	20
2.5	Darstellung und Eigenschaften von Titanmethylverbindungen	25
2.5.1	Trichlormethyltitan	25
2.5.1.1	Kristallstruktur von $\text{TiCl}_3\text{CH}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	26
2.5.2	Dichlordimethyltitan	28
2.5.2.1	Kristallstruktur von $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2$	29
2.5.3	Chlortrimethyltitan	30
2.5.3.1	Kristallstruktur von $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$	30
2.5.4	Tetramethyltitan	31
2.5.4.1	Kristallstruktur von $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	33
2.5.4.2	Kristallstruktur von $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	34
2.5.5	Bis(diethylether)lithium Pentamethyltitanat(IV)	39
2.5.5.1	Kristallstruktur von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]$	40
2.5.6	Synthese und Eigenschaften von Tris(diethylether)lithium Nonamethyldititanat(IV)	41
2.5.6.1	Kristallstruktur von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]$	42
2.5.7	Zusammenfassung der Ergebnisse der Titanverbindungen	47
3	Praktischer Teil	50
3.1	Verwendete Geräte - Allgemeine Einführung	50
3.1.1	Kristallstrukturanalysen	51
3.2	Vorhandene Substanzen	52
3.3	Synthesen	52
3.3.1	Dimethylzink	52
3.3.2	Methylithium	53
3.3.3	Phenyllithium	53
3.3.4	p-Toluoyllithium	53
3.3.5	Pentamethyltantal	54
3.3.5.1	Kristallstrukturanalyse	54

3.3.6	Tris(diethylether)lithium Hex7amethylniobat(V)	56
3.3.6.1	Kristallstrukturanalyse	57
3.3.7	Tris(diethylether)lithium Hexamethyltantalat(V)	60
3.3.7.1	Kristallstrukturanalyse	61
3.3.8	Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium Hexaphenyltantalat(V)-4 Benzol	64
3.3.8.1	Kristallstrukturanalyse	64
3.3.9	Heptakis(diethylether)tetralithium-tribromid Hexa-p-toloyltantalat(V)	70
3.3.9.1	Kristallstrukturanalyse	70
3.3.10	Trichlormethyltitan	77
3.3.10.1	Kristallstrukturanalyse	77
3.3.11	Dichlordimethyltitan	81
3.3.11.1	Kristallstrukturanalyse	81
3.3.12	Chlortrimethyltitan	83
3.3.12.1	Kristallstrukturanalyse	83
3.3.13	Chlortrimethyltitan-Diethylether (1:1)	85
3.3.13.1	Kristallstrukturanalyse	86
3.3.14	Tetramethyltitan-Diethylether (1:1)	88
3.3.14.1	Kristallstrukturanalyse	89
3.3.15	Bis(diethylether)lithium Pentamethyltitanat(IV)	93
3.3.15.1	Kristallstrukturanalyse	94
3.3.16	Tris(diethylether)lithium Nonamethyltitanat(IV)	98
3.3.16.1	Kristallstrukturanalyse	99
4	Zusammenfassung - Summary	105
5	Anhang	107
5.1	Abkürzungen	107
5.2	Aus dieser Arbeit bereits erfolgte Publikationen	107
6	Literatur	108

LEBENS LAUF

- Name:* Sven Kleinhenz
- Geburtsdatum / -ort:* 19. Juni 1967 in Berlin
- Familienstand:* verheiratet, zwei Kinder
- Schulbildung:*
1973 – 1979 Zeppelin-Grundschule in Berlin
1979 - 1983 Wolfgang-Borchert-Oberschule in Berlin
- Ausbildung:*
1983 - 1986 Lette-Verein Berlin
Ausbildung zum technischen Assistenten für
Chemische und Biologische Laboratorien
- Fachhochschulstudium:*
1986 - 1990 Technische Fachhochschule Berlin
Abschluß: Diplom Ingenieur Fachrichtung
technische Chemie
Titel der Diplomarbeit: Bestimmung von Aluminiumkontaminationen aus Filtermaterialien in Seruminfusionslösungen
- Universitätsstudium*
1990 - 1995 Freie Universität Berlin
Abschluß: Diplom Chemiker
Titel der Diplomarbeit: Darstellung und Strukturauklärung von Tantal- und Niobmethylverbindungen
ab Dezember 1995 Promotionsarbeit an der Freien Universität Berlin im
Arbeitskreis Prof. K. Seppelt
Thema der Dissertation: Homoleptisch Methylverbindungen von Elementen der 4. Und 5. Nebengruppe
- Tätigkeiten:*
1986 - 1993 Diverse Beschäftigungen bei der Siemens AG von
6 Wochen bis zu 2 Jahren (Isolierstoffentwicklung,
Mikromechanik, Kraftwerksleittechnik)
ab März 1996 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische
und Analytische Chemie der FU Berlin
Lehrtätigkeit als Assistent im Anorganisch Chemischen
Fortgeschrittenenpraktikum

1.1 Publikationen

Aus dieser Arbeit sind bereits folgende Publikationen erschienen bzw. eingereicht:

Kleinhenz, S.; Schubert, M.; Seppelt, K.
Preparation and Structures of Hexaphenyl- and Hexatolyltantalates(V)
Chemische Berichte/Recueil 130 (1997) 903-906

Keinhenz, S.; Pfennig, V.; Seppelt, K.
Preparation and Structures of $[W(CH_3)_6]$, $[Re(CH_3)_6]$, $[Nb(CH_3)_6]^-$, $[Ta(CH_3)_6]^-$
Chemistry 4 (1998) 1687-1691