

## 1 Einleitung

Homoleptische Moleküle, also solche, die nur eine Art von Liganden um ein Zentralatom angeordnet haben, eignen sich besonders gut für Vergleiche von Bindungstheorien mit experimentellen Daten. Methylgruppen als Liganden sind wegen des hohen kovalenten Bindungsanteils der Kohlenstoff-Metall-Bindung und der daraus resultierenden schwachen Elektronegativität für Strukturuntersuchungen besonders interessant. Durch ihr geringes Volumen und der damit einhergehenden geringen sterischen Effekte - die Größe der Methylgruppe ist vergleichbar mit Fluor - kann man diesen reinen  $\sigma$ -Donorliganden gut mit entsprechenden stark polaren Halogenverbindungen vergleichen. Ein weiterer Vorteil dieses einfachsten organischen Liganden ist die fehlende Möglichkeit der  $\beta$ -Eliminierung, einer bei Metall-Alkylverbindungen sehr häufig beobachteten Zerfallsreaktion.<sup>i</sup>

Erste Synthesen homoleptischer Übergangsmetallverbindungen wurden bereits im Jahre 1973 von Wilkinson et al. publiziert<sup>ii</sup> In den darauffolgenden zehn Jahren wurden insbesondere in den Arbeitsgruppen von Girolami, Seppelt und Wilkinson weitere Verbindungen dieses Typs synthetisiert und charakterisiert. Aufgrund der großen Instabilität sind bisher nur wenige Strukturen bestimmt worden. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 1 die Nebengruppen des Periodensystems der Elemente wiedergegeben. Erstbeschreibung und der Zeitpunkt der Strukturaufklärung für die bis jetzt bekannten Übergangsmetallmethylverbindungen sind darin den Elementen zugeordnet.

Die Elemente Titan, Niob und Tantal scheinen für diese Untersuchungen besonders interessant; denn obwohl die Darstellung ihrer neutralen Methylverbindungen seit langem bekannt ist, ist deren Molekülstruktur bisher noch nicht anhand von Kristallstrukturen bewiesen worden. Nur vom Pentamethyltantal gibt es eine Elektronenbeugungsuntersuchung.<sup>iii</sup> Die Permethylverbindungen waren aber schon mehrfach Objekt theoretischer Berechnungen.<sup>iv</sup>

Im Jahre 1975 veröffentlichte Wilkinson<sup>v</sup> unter dem Titel „Permethyls of Tantalum, Tungsten and Rhenium: A warning“ folgende Hinweise zum Umgang mit diesen Verbindungen : *„We now advise that pentamethyltantalum and hexamethylrhenium should be handled with extreme caution even in absence of air.*

*Dangerous explosions have occurred when frozen samples have been warmed up after measurements and when the pure material was being transferred.*“

Dies ist wahrscheinlich mit ein Grund, warum die Strukturaufklärung dieser Verbindungsklasse so lange auf sich warten ließ.

Zur Strukturvoraussage wird in der Regel die VSEPR-Theorie<sup>vi</sup> herangezogen, die bei einer 6-fach Koordination eine  $O_h$ -Geometrie voraussagt. Durch hohen Elektronenmangel an den Zentralatomen kann diese Regel aber, wie die Beispiele  $[ZrMe_6]^{1-}$  und  $WMe_6$  zeigen, durchbrochen werden. Ab initio Rechnungen<sup>vii,viii</sup> und die von Landis<sup>ix</sup> aufgestellte VALBOND-Theorie und -Berechnungsmethode unterstützen diese experimentellen Befunde.

Bei der 5-fach Koordination sagt das VSEPR-Modell eine quadratisch pyramidale Anordnung für die Elektronenkonfiguration  $d^1$  und  $d^2$  voraus. Bei  $d^0$  Konfiguration dagegen sollte sich eine trigonale Bipyramide ausbilden.

In dieser Arbeit wird versucht, permethylierte Verbindungen der Elemente Titan, Niob und Tantal zu synthetisieren und röntgenkristallographisch zu charakterisieren. Bei den Versuchen zur Synthese von Tetramethyltitan konnten auch die teilmethylierten Zwischenstufen  $TiCl_{4-x}(CH_3)_x$  mit  $x = 1, 2, \text{ und } 3$  isoliert und charakterisiert werden.

Abb 1 Periodensystem der homoleptischen Übergangsmetallmethylverbindungen

Ladung		0	-1	-2	0	-1	-2	0	0	-3	-1	-2	-2	-2	0	-2	-2	-3	-3	-2	-2	-1	-1	-2
Anzahl Methylgr.		4	5	6	5	6	4	5	6	6	7	8	4	5	6	6	8	6	6	4	6	2 / 4	3	4
	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>			<b>V</b>		<b>Cr (II)</b>			<b>Cr(III)</b>			<b>Mn(II)</b>	<b>Mn(III)</b>		<b>Mn(IV)</b>		<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>		<b>Cu(II)</b>	<b>Zn</b>	
Synthese		Berthold 1963 *	Thiele 1967 ***				Shoukang 1992			Kurras 1965			Girolami 1988	Girolami 1988		Girolami 1988				Taube 1975		Gilman 1952		Weiss 1968
Kristallstruktur		Kleinhenz Diss. 1998 **	Kleinhenz Diss. 1998				Shoukang 1992			Krausse 1974			Girolami 1988	Girolami 1991		Girolami 1988						Hope 1985		Weiss 1968
	<b>Y</b>	<b>Zr</b>			<b>Nb</b>		<b>Mo</b>						<b>Tc</b>					<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>		<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	
Synthese				Berthold 1970	Schrock 1974	Kleinhenz Diss. 1998		Seppelt 1998 ****										Wilkinson 1990	Wilkinson 1989					Tang 1996
Kristallstruktur				Girolami 1989		Kleinhenz Diss. 1998		Seppelt 1998 ****											Wilkinson 1989					Tang 1996
Rechnung						Kaupp 1998																		
	<b>La</b>	<b>Hf</b>			<b>Ta</b>		<b>W</b>						<b>Re</b>					<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt (II)</b>	<b>Pt(IV)</b>	<b>Au(III)</b>	<b>Hg</b>	
Synthese					Schrock 1974	Kleinhenz Diss. 1998			Wilkinson 1973		Seppelt 1997	Wilkinson 1976			Wilkinson 1975	Wilkinson 1980		Wilkinson 1989	Rice 1977	Rice 1975	Rice 1976			
Kristallstruktur					Kleinhenz Diss. 1998	Kleinhenz Diss. 1998			Seppelt 1996		Seppelt 1997				Seppelt 1996	Seppelt 1997		Wilkinson 1989						
Elektronenbeugung					Haaland 1992				Haaland 1990															
Rechnung					Albright 1992	Kaupp 1998			Albright 1993/Kaupp 1996															

\* = etherische Lösung \*\* = als Etheraddukt \*\*\* = als Dioxanaddukt \*\*\*\* = unveröffentlicht

Unter Kristallstruktur sind nur Verbindungen enthalten, die keine koordinierten Lösungsmittel o.ä. am Zentralatom haben.

Die Informationen über publizierte Kristallstrukturen beruhen auf den in der Cambridge Structural Database (CSD) gespeicherten Daten.

Die als erste Synthese aufgeführte Publikation enthält eine Charakterisierung der Verbindung, oftmals aber nur in Lösung.