

## 4 Zusammenfassung – Summary

Durch Umsetzung der Übergangsmetallhalogenide von Ti, Nb und Ta mit Dimethylzink und Methyllithium konnten folgende Verbindungen synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert werden:

$\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Li}[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]$ ,  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Li}[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5\cdot\text{Ti}(\text{CH}_3)_4]$ ,  $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$ ,  $\text{Li}[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]$ ,  $\text{Li}[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]$

Tetramethyltitan konnte nicht ohne koordinierenden Diethylether erhalten werden, was für die starke Lewisäureneigenschaft der stark elektronendefizitären Verbindung spricht. Im Kristall liegt das Tetramethyltitan-Diethyletherat als trigonale Bipyramide vor mit dem Etherliganden in axialer Anordnung. Eine aus Tetramethyltitan und Pentamethyltitanat bestehende ‚Mischverbindung‘,  $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_4\text{-Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}$ , bei der die beiden Titanatome durch agostische Wechselwirkung der Protonen einer Methylgruppe des  $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}$  linear verbunden sind, konnte ebenfalls isoliert und charakterisiert werden. Eigene ab initio Rechnungen zeigen, dass die Stabilisierung durch die Koordination eines fünften Liganden bis zu  $58 \text{ kJ mol}^{-1}$  im  $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_4\text{-Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}$  gegenüber dem freien  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  betragen kann. Im  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  beträgt der ‚Energiegewinn‘ nur  $11,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

In kristalliner Form vorliegendes Pentamethyltitanat(IV) ist als eine stark verzerrte quadratische Pyramide beschreibbar. Ab initio Rechnungen ergaben, dass eine quadratische Pyramide um  $10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  energieärmer sein sollte als eine trigonale Bipyramide.

Die Strukturen der teilmethylierten Titanverbindungen weisen im Kristall eine Sechsfachkoordination auf, die durch verbrückende Chloratome herrührt. Dadurch werden Dimere (Trichlormethyltitan), Tetramere (Chlortrimethyltitan) oder Bandstrukturen (Dichlordimethyltitan) aus gebildet. Eine Ausnahme bildet das Chlortrimethyltitan-Diethyletherat, das wie das Tetramethyltitanetherat 5-fach koordiniert ist, wobei Chlor und Ether je eine axiale Position einer trigonalen Bipyramide besetzen.

Pentamethyltantal weist im Kristall die durch Berechnungen vorhergesagte quadratisch pyramidale Struktur auf. Die Anionen der Hexamethylate des Niobs und Tantals weisen eine leicht verzerrte trigonal prismatische Geometrie auf, die Verzerrung ist im Vergleich zum bereits bekannten Wolframhexamethyl aber gering.

## Summary

By reacting the transition metals Ti, Nb and Ta with dimethylzinc and methyllithium it was possible to synthesise and structurally characterise the following substances:  $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Li}[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5$ ,  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ],  $\text{Li}[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5\cdot\text{Ti}(\text{CH}_3)_4]$ ,  $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$ ,  $\text{Li}[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]$ ,  $\text{Li}[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]$

Because tetramethyltitanium is an electronless strong lewisacid, it was not possible to obtain it without diethylether coordination. The crystal structure of tetramethyltitanium-diethylether is a trigonal pyramide, with ether in the axial position.

In a ‚mixed‘ compound from tetramethyltitanium and pentamethyltitanate,  $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_4\text{-Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}$ , the two molecules are bonded over a ‚agostic‘ interaction of a methylgroup. Results of ab initio calculations show that this molecule would be  $58 \text{ kJ mol}^{-1}$  more stable than the free tetramethyltitanium and pentamethyltitanat. The ether complex of  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  would be  $11,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  more stable than the free tetramethyltitanium.

The pentamethyltitanate´s crystal structure is a strong distorted tetragonal pyramid. An ab initio calculation showed that the tetragonal pyramidal geometry has a lower energy,  $10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , than the trigonal pyramidal.

The structures of partly methylated titaniumcompounds have all a distorted octahedral coordination. In the crystal the molecules are associated via chlorine bridges (trichlormethyltitanium, chlortrimethyltitanium and dichlordimethyltitanium). Also a solvent molecule can be bonded to the titanium to get a sixfolded coordination. In the fifthfold coordinated compounds,  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  the most electronegative ligands occupy the apical positions. Pentamethyltantalum has a tetragonal pyramidal geometry, just like the ab initio calculations predicted it.

The hexamethylates from tantalum and niobium have a trigonal prismatic structure, they are only very light distorted compared with Hexamethyltungsten.