

6. Zusammenfassung

DFT-Rechnungen von MoF_6 und WF_6 zeigen, dass die Strukturumwandlung Oktaeder-Trigonales Prisma-Oktaeder (O_h - D_{3h} - O_h) eine niedrige Energiebarriere aufweist (6–10 kcal mol⁻¹). Experimentelle Untersuchungen mit Hilfe der dynamischen ¹⁹F-NMR-Spektroskopie an Komplexen des Typs $\text{F}_5\text{M-OR}$ mit $\text{M} = \text{Mo}$ oder W und $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CF}_3$, $-\text{C}_6\text{F}_5$, und $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ bestätigen diese Vorhersagen. Diese Komplexe zeigen unterhalb Raumtemperatur ¹⁹F-NMR-Spektren von AB_4 -Typ, die typisch für oktaedrische Geometrie sind. Oberhalb Raumtemperatur tauschen die an das Metall gebundenen nicht äquivalenten Fluoratome aus. Experimentelle Hinweise unterstützen einen intramolekularen Austausch in diesen Molekülen. Die ¹⁹F-NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen wurden mit dem gNMR-Programm simuliert. Zwei intramolekulare Austauschmechanismen, ein 3:3-Prozeß (Bailar Twist) und ein 2:4-Prozeß, wurden der Simulation zugrunde gelegt. Beide Mechanismen sind experimentell nicht unterscheidbar, seitens der theoretischen Berechnungen ist der Bailar Twist-Prozeß der bevorzugte Mechanismus.

DFT-Rechnungen der Moleküle des Typs $\text{F}_5\text{M-C}_6\text{X}_5$ ($\text{M} = \text{Mo}$ oder W , $\text{X} = \text{H}$ oder F) sagen für die meisten Komplexe als Grundzustand eine trigonal-prismatische Struktur voraus. Es wurden Versuche unternommen, solche Komplexe und Verbindungen des Typs $\text{F}_5\text{M-SCF}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}$ oder W) zu synthetisieren. Die Berechnungen der $\text{F}_5\text{M-SCF}_3$ -Komplexe ergibt eine niedrigere Energiebarriere für die O_h - D_{3h} - O_h -Umwandlung als für die entsprechenden Alkoxo- und Phenoxokomplexe. Leider gelang es nicht, diese Verbindungen darzustellen.