

II. THEORETISCHER TEIL

1. ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNGEN DER KOORDINATIONZAHL 6

Komplexe mit sechszähligen Zentralmetall sind hauptsächlich oktaedrisch, können aber auch trigonal-prismatisch koordiniert sein, d.h. sie besitzen im Idealfall O_h -Symmetrie bzw. D_{3h} -Symmetrie (**Abb. 1**). Werden die Dreiecksflächen, die beim Blick entlang einer dreizähligen Achse im Oktaeder und entlang der dreizähligen Achse im trigonalen Prisma sichtbar sind, auf die Papierebene projiziert, liegen die Eckpunkte des Oktaeders auf Lücke, im trigonalen Prisma stehen sie auf Deckung. Ein Maß, um eine Struktur einem der beiden Bauprinzipien zuordnen zu können, ist der Torsionswinkel Φ . Der Torsionswinkel Φ beträgt im Oktaeder 60° und im trigonalen Prisma 0° .^[20,21]

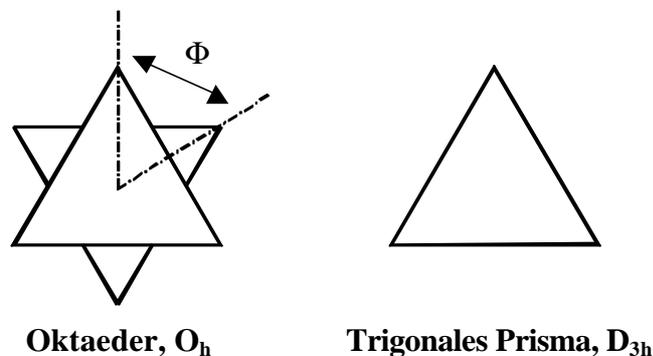


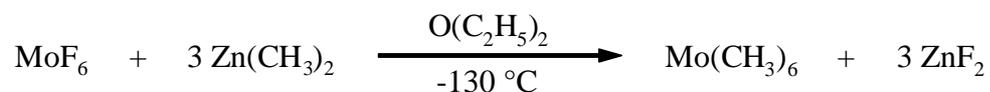
Abb. 1: Sicht entlang der dreizähligen Molekülachse von Oktaeder und trigonalem Prisma, Visualisierung des Torsionswinkels Φ .

Sollte der Winkel einer experimentell bestimmten oder errechneten Struktur einen Wert zwischen $0^\circ < \Phi < 60^\circ$ annehmen, kann anhand seines Betrages bestimmt werden, welcher Geometrieklasse diese Struktur am ehesten zuzuordnen ist.

1.1. HEXAMETHYLMOLYBDÄN

1.1.1. Synthese und Eigenschaften von Hexamethylmolybdän

In Anlehnung an die Darstellungsmethode von $W(CH_3)_6$ läßt sich $Mo(CH_3)_6$ durch die Umsetzung von MoF_6 mit $Zn(CH_3)_2$ bei tiefen Temperaturen in guten Ausbeuten erhalten.^[22]



Im Gegensatz zur Darstellung von $W(CH_3)_6$, muß die Reaktion jedoch in dem stärker koordinierenden Lösungsmittel Diethylether durchgeführt werden, da die Umsetzung in *n*-Pentan nicht zum gewünschten Produkt führt. Möglicherweise liegt der Grund dafür in dem größeren ionischen Charakter der Wolframverbindungen.

Versuche, $Mo(CH_3)_6$ aus oxidischen oder nicht sechswertigen Molybdänverbindungen, wie $MoOCl_4$ und $MoCl_5$, zu erhalten, schlugen fehl. Auch der Einsatz anderer gängiger Methylierungsreagenzien führte nicht zum Erfolg. So wirkt Methyllithium reduzierend auf MoF_6 und $MoCl_5$. Als Resultat dieser Umsetzungen konnten rote Kristalle des Salzes $[Li(O\{C_2H_5\}_2)]_4[Mo_2(CH_3)_8]$ isoliert und röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Die Struktur der Verbindung als THF-Addukt, in der das Molybdän formal in der Oxidationsstufe +II vorliegt, wurde bereits 1974 von *Cotton* publiziert.^[23] Er erhielt die Substanz aus der Reaktion von Molybdän(II)acetat $[Mo_2(O_2CCH_3)_4]$ mit $LiCH_3$ in einer Diethylether/THF Lösung. Aus der Reaktion von MoF_6 mit $Sn(CH_3)_4$ konnte kein Produkt abgefangen werden, da es nach anfänglich einsetzender Reaktion, auch bei -78 °C unter Ockerfärbung zur Zersetzung der Reaktionslösung kam. Mit $MoOCl_4$ reagierte Tetramethylzinn überhaupt nicht.

$Mo(CH_3)_6$ ist ein orangebrauner Feststoff, der im Hochvakuum flüchtig ist. Die Löslichkeit in Alkanen, Ethern und Aceton ist sehr gut, in $CF_3CH_2CF_3$ mittelmäßig. $Mo(CH_3)_6$ -Lösungen werden durch Wasser oder Methanol nicht zersetzt. Bei langsamer kontinuierlicher Erwärmung von -78 °C ist pulverförmiges $Mo(CH_3)_6$ unter Schutzgas bzw. im Vakuum bis etwa 10 °C stabil, und beginnt sich dann grünlich zu färben. Nach kurzer Verweilzeit bei Raumtemperatur erfolgt schlagartige Verpuffung unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung. Kommt pulverförmiges oder kristallines $Mo(CH_3)_6$ mit Sauerstoff in Kontakt, zersetzt es sich etwas zeitverzögert explosionsartig unter Flammenerscheinung und Rußentwicklung.

1.1.2. Struktur des Hexamethylmolybdäns

1.1.2.1. Kristallstrukturanalyse

Die Struktur von Hexamethylmolybdän wurde durch Röntgenbeugung an Einkristallen bei -135 °C ermittelt (**Abb. 2**). Gut streuende Einkristalle können beim Abkühlen von -55 °C bis -80 °C , in Form orangebrauner Nadeln, in Aceton gezüchtet werden.

Hexamethylmolybdän kristallisiert in der azentrischen, monoklinen Raumgruppe C_c . Das Volumen der Elementarzelle beträgt $2.5563(1)\text{ nm}^3$ und sie enthält 12 Moleküle. Die Gitterkonstanten haben die Werte: $a = 3123.67(8)\text{ pm}$, $b = 628.75(1)\text{ pm}$, $c = 1302.97(3)\text{ pm}$ und der monokline Winkel beträgt $\beta = 92.623(2)^\circ$.

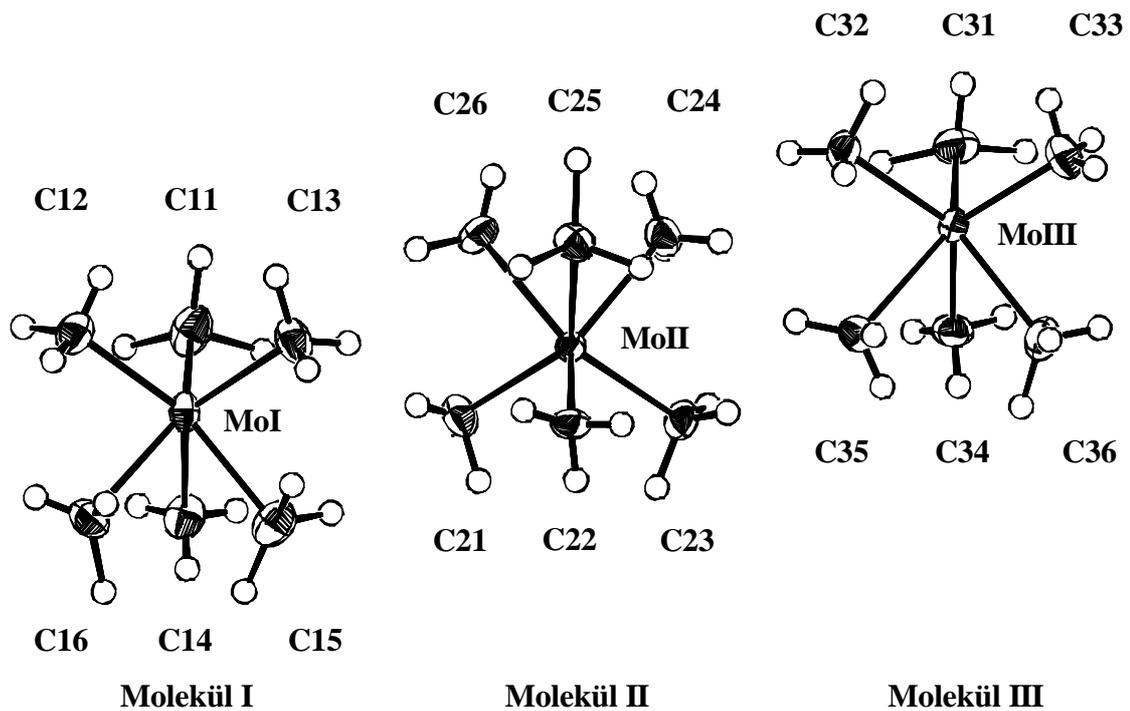


Abb. 2: ORTEP-Darstellung von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Sicht senkrecht zur dreizähligen Molekülachse.

Die Elementarzelle enthält drei kristallographisch verschiedene, aber sonst sehr ähnliche $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ -Moleküle (**Tab. 1**). Die einzelnen Moleküle I, II und III sind innerhalb der Packung in Schichten angeordnet, wobei jede Schicht nur aus einer Molekülsorte besteht (**Abb. 3**).

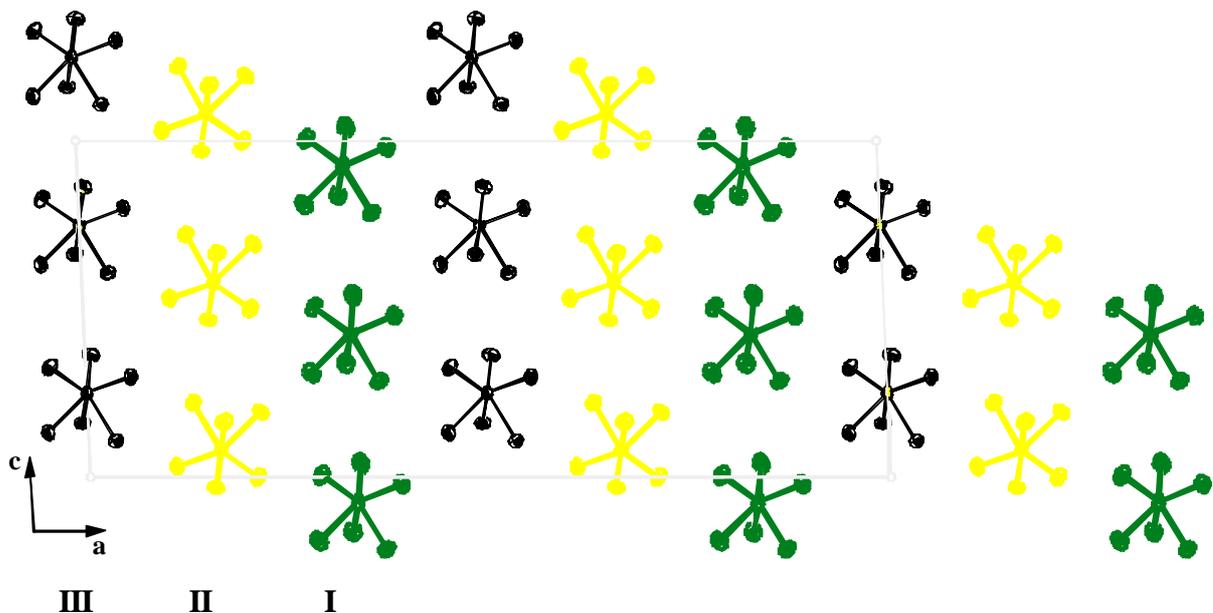


Abb. 3: ORTEP-Darstellung, Projektion der Kristallstruktur von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ auf die ac -Ebene.

Wie auch bei $W(CH_3)_6$ und $Re(CH_3)_6$ können die intermolekularen Wechselwirkungen als schwach eingestuft werden. So beträgt der kürzeste Mo-Mo-Abstand zwischen den Schichten, d.h. zwischen MoI und MoII 580.79 pm und innerhalb jeder Schicht, zwischen gleichen Molybdänatomen, 628.75 pm. Die Molekülgestalt wird also nicht durch Packungseffekte beeinflusst und das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse gibt die tatsächliche Gestalt von $Mo(CH_3)_6$ wieder. Zur Wahl einer azentrischen Raumgruppe kommt es, da die Moleküle I und III durch ein Pseudosymmetriezentrum, das in Molekül II liegt, ineinander überführt werden können, nicht aber Molekül II in sich selber.

Die Wasserstoffatome konnten bis auf eines durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und verfeinert werden. Keine dieser Wasserstoffpositionen gibt einen Hinweis auf agostische Wechselwirkungen.^[24,25,26,27]

In **Abb. 4** ist die C_{3v} -Verzerrung der näherungsweise trigonal-prismatischen Moleküle, der Torsionswinkel Φ beträgt 0° , gut zu erkennen.

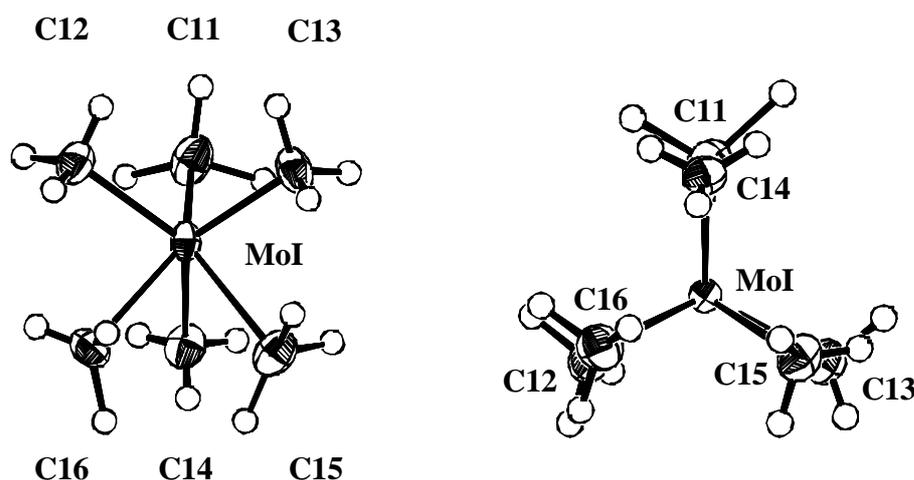


Abb. 4: ORTEP-Darstellung von $Mo(CH_3)_6$, Molekül I, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Sicht senkrecht zur und entlang der dreizähligen Molekülachse.

In allen drei Molekülen existieren jeweils drei Methylgruppen mit kürzeren Mo-C-Bindungsabständen und größeren C-Mo-C-Winkeln zueinander, und drei Methylgruppen mit längeren Mo-C-Abständen und kleineren C-Mo-C-Winkeln zueinander (**Tab. 1**). Wegen des kleineren Winkels zur Molekülachse der länger gebundenen Methylgruppen erscheinen diese in der rechten Projektion näher am Molybdänatom.

	Molekül I	Molekül II	Molekül III
Mo – Cn1 [pm]	212.4(8)	208.8(6)	213.8(8)

Mo – Cn2 [pm]	210.7(7)	209.7(7)	211.3(5)
Mo – Cn3 [pm]	209.0(6)	211.4(6)	209.5(5)
Mo – Cn4 [pm]	219.9(7)	220.4(6)	217.0(8)
Mo – Cn5 [pm]	217.9(9)	219.1(6)	220.8(5)
Mo – Cn6 [pm]	219.2(6)	220.1(7)	219.8(6)
Cn1 – Mo – Cn2 [°]	93.6(3)	96.9(3)	96.2(3)
Cn1 – Mo – Cn3 [°]	94.0(3)	98.7(3)	96.6(3)
Cn2 – Mo – Cn3 [°]	97.6(3)	95.9(3)	98.2(2)
Cn4 – Mo – Cn5 [°]	75.3(3)	75.8(2)	75.6(2)
Cn4 – Mo – Cn6 [°]	77.1(3)	74.6(3)	74.7(3)
Cn5 – Mo – Cn6 [°]	75.2(3)	75.6(3)	74.2(2)

Tab. 1: Bindungsabstände und Bindungswinkel (nur zwischen den C_{3v} -symmetriegleichen Bindungen) in der Kristallstruktur von $Mo(CH_3)_6$, $n = 1, 2, 3$.

1.1.2.2. Spektroskopische Charakterisierung

Zur Struktursicherung von $Mo(CH_3)_6$ wurden neben der Röntgenstrukturanalyse Raman Untersuchungen und 1H -NMR- sowie ^{13}C -NMR-Messungen durchgeführt.

Für die NMR-Messungen wurde eine Probe in $[D_6]$ -Aceton angefertigt und bei -40 °C vermessen. Im 1H -NMR-Spektrum ist bei 1.99 ppm ein scharfes Singulett für die Protonen der Methylgruppen zu sehen. Dagegen wird im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 68.1 ppm ein breites Singulett, das den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen zu zuordnen ist, beobachtet. Die $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstante, ermittelt aus NOE-Experimenten, beträgt 126.9 Hz und liegt damit im, für C-H-Kopplungskonstanten, üblichen Bereich für sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome.^[28] Da in beiden Spektren jeweils nur eine Linie zu sehen ist, kann daraus geschlossen werden, daß es sich um ein fluktuierendes Molekül handelt. Die Umwandlung der C_{3v} -symmetrischen Struktur über die regulär trigonal-prismatische D_{3h} -Geometrie, in eine wiederum verzerrt trigonal-prismatische Struktur, $C_{3v} \leftrightarrow D_{3h} \leftrightarrow C_{3v}$, erfolgt demnach so schnell, daß die einzelnen Strukturen nicht mit Hilfe des NMR-Experimentes, innerhalb der NMR-Zeitskala, erfaßt werden können. Dem entsprechen quantenmechanischen Berechnungen, die eine nur bei 39.3 kJ mol^{-1} liegende Aktivierungsenergie für die Überwindung der Inversionsbarriere $C_{3v} \leftrightarrow D_{3h} \leftrightarrow C_{3v}$ fanden.^[6] Die schnelle Umwandlung der Grenzstrukturen ineinander, führt letztlich zur Äquilibration der Methylgruppen.

Im Raman Spektrum von pulverförmigem $Mo(CH_3)_6$ sind im C-H-Valenzschwingungsbereich vier weit voneinander entfernte Banden zu finden (**Abb. 5**).

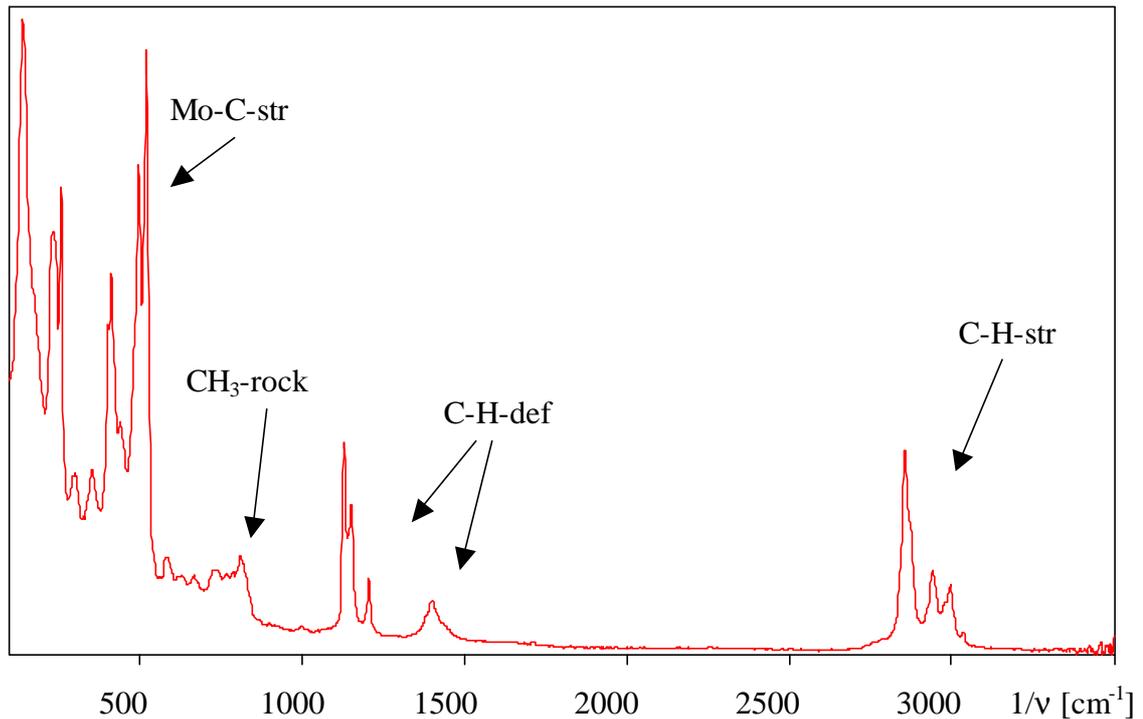


Abb. 5: Raman-Spektrum von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$, Meßtemperatur -70 °C .

Die Mo-C-Valenzschwingungsbande ist in zwei Peaks aufgespalten, wie auch die anderen Banden im MoC_6 -Gerüstschwingungsbereich. Die Aufspaltungen können als Indiz für die Existenz zweier Arten von Methylgruppen bzw. für das Auftreten von drei kristallographisch verschiedenen Molekülen in der Elementarzelle, entsprechend dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse, gewertet werden.

1.1.3. Theoretische Betrachtungen

Die experimentellen Ergebnisse zeigen deutlich, daß das VSEPR-Prinzip, das für diese Verbindung eine oktaedrische Struktur voraussagt, nicht auf die Verbindung $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ angewendet werden kann.

Eine bessere Voraussage der Struktur kann bei Anwendung der erweiterten VSEPR-Theorie getroffen werden.^[29,30] Sie sieht die Rumpfelektronenverteilung nicht als kugelförmig an, sondern geht von einer inhomogenen Verteilung dieser um das Zentralatom, induziert durch die kovalent gebundenen Methylgruppen, aus. So werden die Rumpfelektronenpaardomänen in kovalent gebundenen $d^0\text{-ML}_6$ -Übergangsmetallkomplexen auf die Spitzen einer trigonalen Bipyramide gestellt. Die bindenden Elektronenpaare der Metall-Ligand-Bindung ordnen sich dann mit möglichst großer Entfernung zu den Rumpfelektronenpaardomänen an, und bilden, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis, ein trigonales Prisma.

Eine weitere Möglichkeit zur Vorhersage der ungewöhnlichen Struktur von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ bieten Molekülorbital-Berechnungen. Mit Hilfe des in **Abb. 6** gezeigten qualitativen MO-Schemas für ML_6 -Komplexe, wobei L einem σ -Donorliganden entspricht, der kovalent an M gebunden ist, können alle experimentell ermittelten Befunde gut veranschaulicht werden.^[2,4] Da im Oktaeder die t_{1u} - und t_{2g} -Orbitale sehr dicht beieinander liegen, gewinnen d^0 - ML_6 -Komplexe durch Symmetrierniedrigung Energie. Je nach Ligandeneinflüssen und elektronischer Besetzung der Orbitale wird dann die D_{3h} - oder C_{3v} -Symmetrie bevorzugt. So besitzen die Anionen $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$ und $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^-$ ^[9] und die Verbindung mit zusätzlich besetztem a_{1g} -Orbital, $\text{Re}(\text{CH}_3)_6$ D_{3h} -Symmetrie.

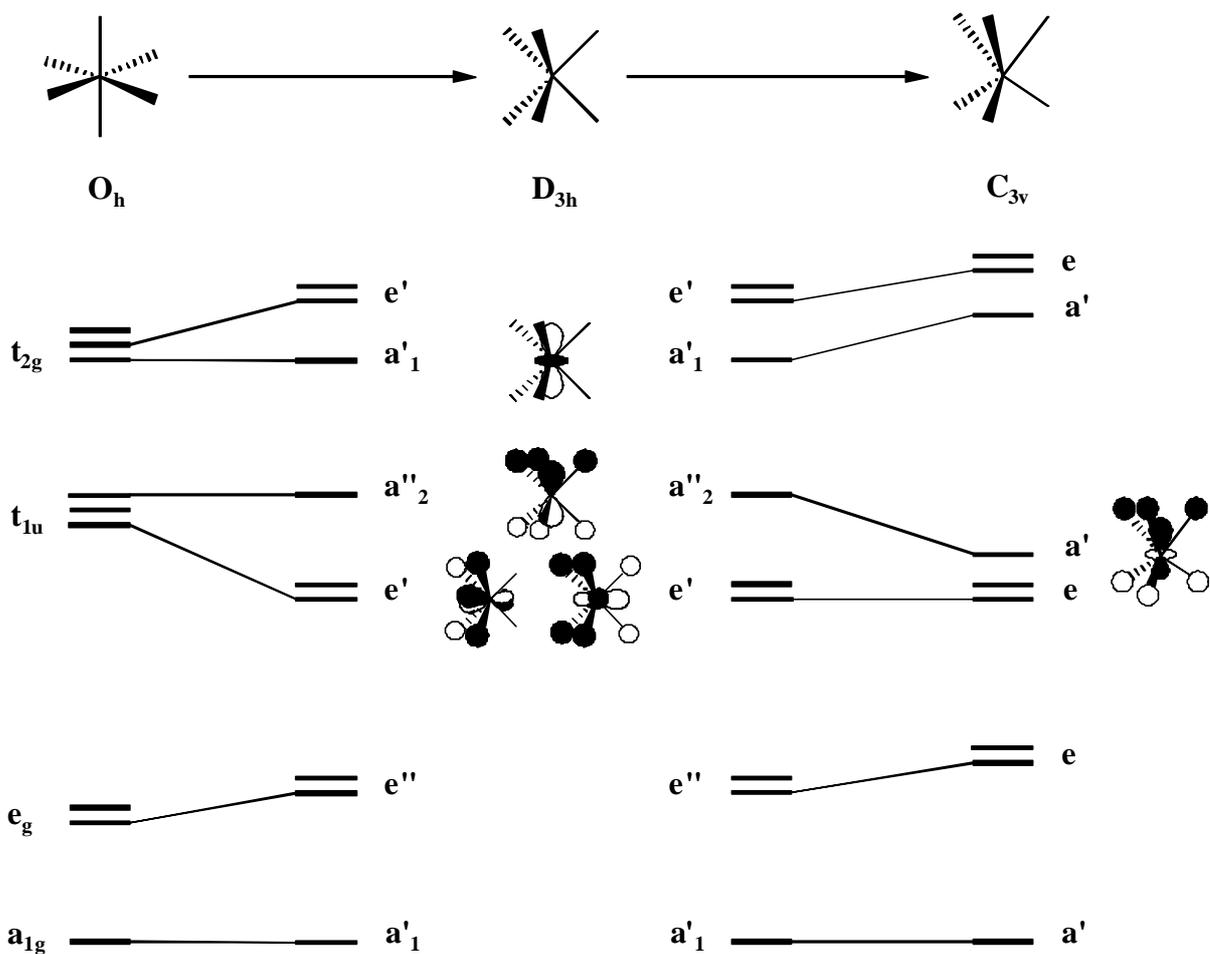


Abb. 6: Qualitatives MO-Energieniveaudiagramm für ML_6 -Übergangsmetallkomplexe, worin die Liganden nur σ -Donorfunktionen bekleiden.^[aus 4]

Nach Dichtefunktional-Berechnungen für $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ hat die regulär trigonal-prismatische Struktur eine um 39.3 kJ mol^{-1} und die nach C_{3v} verzerrte oktaedrische Struktur eine um $110.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ höhere Energie als die verzerrt trigonal-prismatische Anordnung.^[6] Experimentell konnte auch die Annahme bestätigt werden, daß die Struktur von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ stärker verzerrt ist als die von $\text{W}(\text{CH}_3)_6$. Dieses Phänomen beruht auf relativistischen Effekten,

d.h. die relativistische Expansion der 5d-Orbitale bewirkt eine Erhöhung der ionischen Bindungsanteile und damit eine größere Ligand-Ligand-Abstoßung.^[6,31,32] Aus Berechnungen zu Orbitalenergien nach der Störungstheorie zweiter Ordnung unter Berücksichtigung der relativistischen Effekte folgt, daß die Triebkraft zur Symmetrierniedrigung umgekehrt proportional zur Energielücke zwischen HOMO und LUMO ist. So werden die Differenzen der Orbitalenergien von HOMO (a_{-2}) und LUMO (a_{-1}) für $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ mit 0.047 au und für $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ mit 0.052 au angegeben.^[6] D.h. $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ zeigt größeres Bestreben sich nach C_{3v} zu verzerren, um zu einem Energieminimum zu gelangen.

Die gemittelten Abstände und Winkel für $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ stimmen mit der theoretischen Vorhersage gut überein (**Tab. 2**).

	Molekül I	Molekül II	Molekül III	Rechnung ^[6]
Mo – C [pm]	210.7(7)	210.0(6)	211.5(6)	213.6
	219.0(7)	219.9(6)	219.2(6)	220.6
C – Mo – C [°]	95.1(3)	97.2(3)	97.0(3)	97.3
	75.9(3)	75.3(3)	74.8(2)	74.7

Tab. 2: Gemittelte Abstände und Winkel (nur zwischen C_{3v} -symmetriegleichen Bindungen) im $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ -Kristall und berechnete Werte.

Eine weitere Betrachtungsmöglichkeit liefert die VALBOND-Theorie, die auf die Valence-Bond-Methode von *Pauling* zurückgreift.^[3] Nach ihr werden Hybridorbitale nur aus s- und d-Orbitalen gebildet, die nie im Winkel von 180° zueinander angeordnet sein sollten. Im Fall von sd^5 -Hybridisierung können daraus zwei Strukturen mit C_{3v} - und zwei Strukturen mit C_{5v} -Symmetrie konstruiert werden. Eine der beiden C_{3v} -symmetrischen Strukturen kommt der experimentell ermittelten von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ sehr nahe. Sie hat Energieminima bei Winkeln zwischen den Hybridorbitalen von 63° und 117° . In $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ ist der 63° Winkel, aufgrund der größeren sterischen Ansprüche der Methylgruppen im Gegensatz zu Wasserstoff-Liganden, auf ca. 75.3° aufgeweitet. Nach den Regeln der Ligandenabstoßung verjüngt sich dadurch der 117° Winkel auf ca. 96.4° . So ist auch nach dieser Theorie, das von der VSEPR-Methode vorgeschlagene Oktaeder, nicht das favorisierte Bauprinzip.

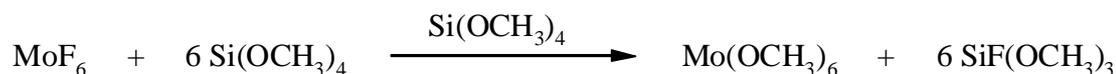
1.2. HEXAMETHOXYMOLYBDÄN UND HEXAMETHOXYWOLFRAM

Da das MoO_6 -Gerüst in $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$ nach allen theoretischen Vorhersagen eine oktaedrische Struktur besitzen sollte, wurde die Verbindung als Referenzsystem zum trigonal-prismatischen $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ ausgewählt, um später sukzessive die Methoxygruppen gegen Methylgruppen auszutauschen und festzustellen, wann sich das Oktaeder zu verzerren beginnt.

1.2.1. Hexamethoxymolybdän

Bei der Suche nach Strukturdaten von $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$, ermittelt aus Röntgenbeugungsexperimenten, mußte festgestellt werden, daß bislang keine solchen Ergebnisse vorliegen. Auch die bisher veröffentlichten spektroskopischen Daten sind oft unvollständig.^[33,34] Hingegen ist die Synthese der Methoxyverbindung aus Molybdänhexafluorid und Tetramethoxysilan reproduzierbar und liefert gute Ausbeuten.^[33]

Zur Darstellung von $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$ werden MoF_6 und ein Überschuß an $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ bei -196 °C zusammenkondensiert und unter Rühren langsam bis auf Raumtemperatur erwärmt.



Da der letzte Austauschschritt reversibel ist, muß das bei der Reaktion gebildete flüchtige $\text{SiF}(\text{OCH}_3)_3$ abgepumpt und frisches $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ zukondensiert werden, um das Gleichgewicht auf die Seite des Produktes zu verschieben. Durch Sublimation des Rohproduktes im Hochvakuum wird in quantitativer Ausbeute reines $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$ erhalten.

Hexamethoxymolybdän ist ein gelber Feststoff, der nur wenig flüchtig ist und sich langsam unter Lichteinwirkung zersetzt. Die Verbindung ist extrem feuchtigkeitsempfindlich und zerfällt auch bei längerer Lagerung unter Schutzgas. Deshalb ist es empfehlenswert, $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$ immer frisch herzustellen. $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$ ist in halogenhaltigen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und CHCl_3 sehr gut und in *n*-Pentan etwas schlechter löslich. In Aceton zersetzt sich die Substanz langsam.

Beim Abkühlen einer konzentrierten *n*-Pentan Lösung von -30 °C auf -80 °C , kristallisiert $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$ hervorragend, in Form von gelben hexagonalen Plättchen, aus. In **Abb. 7** ist die Struktur von $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$, erhalten aus Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen bei -100 °C , abgebildet.

Hexamethoxymolybdän kristallisiert in der zentrosymmetrischen, orthorhombischen Raumgruppe Pcmn . Die Gitterkonstanten der Elementarzelle haben die Werte $a = 697.4(3)\text{ pm}$, $b = 1214.3(1)\text{ pm}$ und $c = 1294.8(2)\text{ pm}$. Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle und ihr Volumen beträgt $1.0965(5)\text{ nm}^3$. Alle Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden, wobei die Schwingungsellipsoide der Kohlenstoffatome sehr unsymmetrisch sind. Diese Verformung der Ellipsoide wird durch die fehlgeordneten Bereiche der Struktur verursacht. Sie ist dafür verantwortlich, daß die Lokalisierung der Positionen der Wasserstoffatome nicht gelang.

Das Molybdänatom ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben, wobei diese zweifach fehlgeordnet sind. Jedes Sauerstoffatom ist an ein Kohlenstoffatom gebunden, die ihrerseits

aber keine Fehlordnung aufweisen. Insgesamt besitzt die Struktur D_3 -Symmetrie, da die Kohlenstoffatome die Ecken eines trigonalen Prismas besetzen. Aus dem Mo-O-Gerüst können zwei nahezu perfekte Oktaeder konstruiert werden. Sie sind in **Abb. 7** durch die verschiedenen Linienstärken der Schwingungsellipsoide visualisiert.

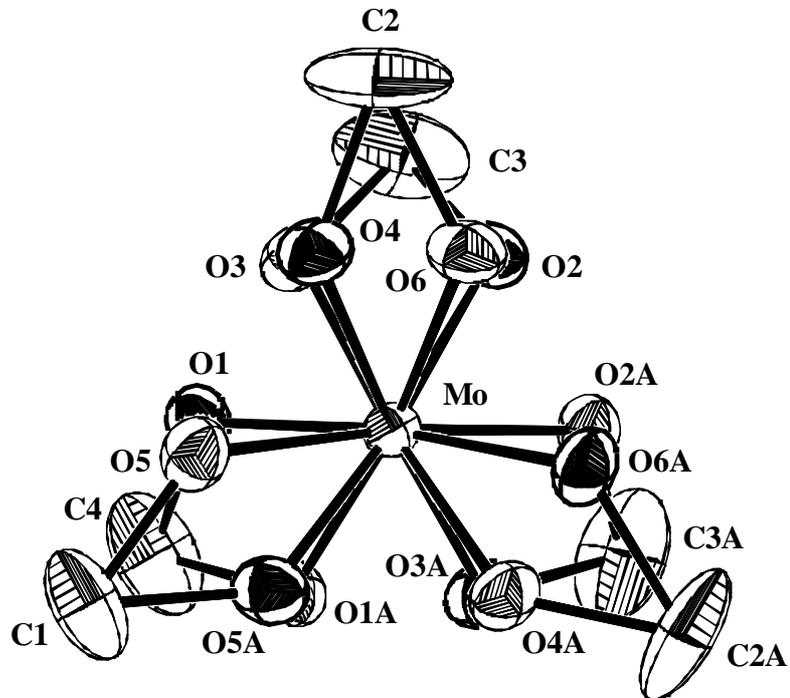


Abb. 7: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$, die fehlgeordneten Positionen der Sauerstoffatome sind abgebildet, Sicht entlang der dreizähligen Molekülachse, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die gemittelten Mo-O- und O-C-Abstände sind mit 188.6(4) pm bzw. 148.9(5) pm in beiden konstruierten Oktaedern gleich. Das gleiche trifft für die Mo-O-C-Bindungswinkel zu, sie betragen in beiden Fällen $126.3(3)^\circ$.

Verwirrung stiftete allerdings zunächst die Strukturverfeinerung nach Zwillingsmodellen, die für die Struktur von $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$ eine trigonal-prismatische Geometrie vorschlug. Auch bei dieser Lösung lagen die Sauerstoffatome zweifach fehlgeordnet vor, nur daß sich in diesem Fall zwei gleichwertige trigonale Prismen konstruieren ließen. Da dies allen theoretischen Aussagen, daß elektronegative π -Donorliganden oktaedrische Anordnungen um ein Zentralatom bevorzugen, widersprach, und vor allen Dingen der Fehler der Struktur mit $R1 = 4.74\%$ um 1.3 % größer ist, wurde dieser Lösungsvorschlag verworfen.

Zur zusätzlichen Überprüfung der Struktur von $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$ wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen, das sich von dem der trigonal-prismatischen Verbindung $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ unter-

scheiden sollte, wenn es sich bei $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$ um einen Oktaeder handelt. Das Spektrum wurde zum besseren Vergleich auch bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ von einer pulverförmigen Probe aufgenommen, wobei es sich aber gegenüber dem bei Raumtemperatur vermessenen Spektrum nur unwesentlich verändert (**Abb. 8**). Tatsächlich spiegelt es eine oktaedrische Anordnung der Sauerstoffatome der Methoxyliganden um das Molybdänatom wieder. Das Raman-Spektrum ist symmetrischer als das $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ Raman-Spektrum, die Linien des Mo-O-Gerüstschwingungsbereiches sind scharf und nicht aufgespalten. Sichtbar sind die drei für einen Oktaeder erwarteten MoO_6 -Gerütschwingungsbanden, die A_{1g} (Mo-O-str, tp), die dicht dabei liegende E_g Bande (Mo-O-str, dp) und die F_{2g} Bande (Mo-O-def, dp). Für zusätzliche Linien im Spektrum sorgen die O-C-Schwingungen. Der Valenzschwingungsbereich der CH_3 -Gruppen ist nicht mehr in vier weit voneinander entfernte Banden aufgespalten, sondern entspricht äquivalenten Methylgruppen im Molekül.

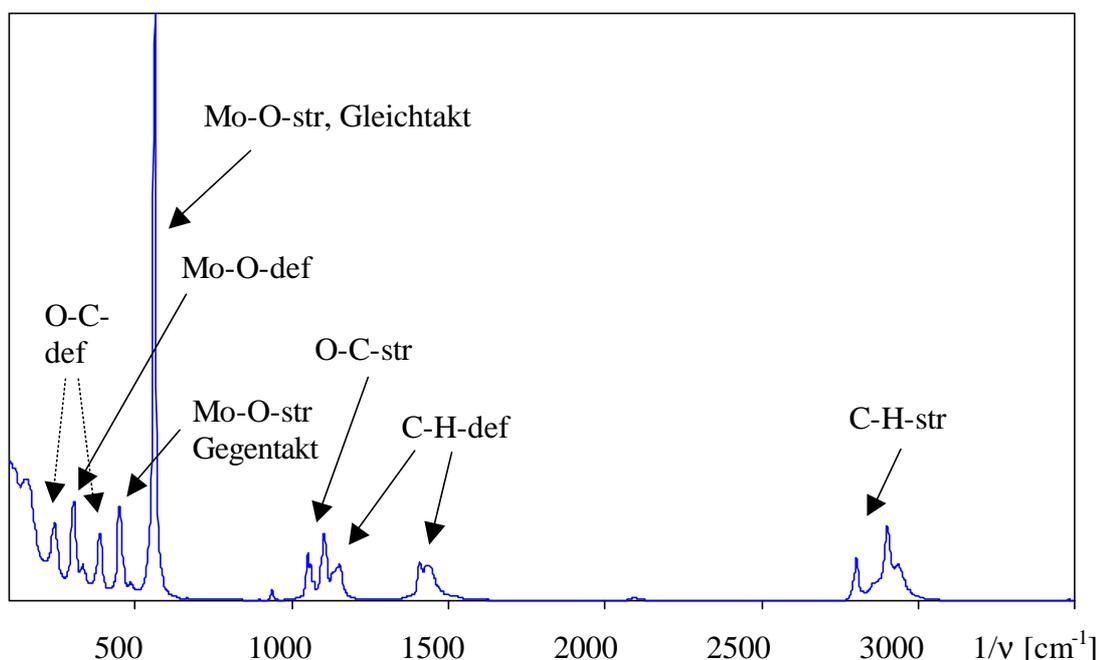
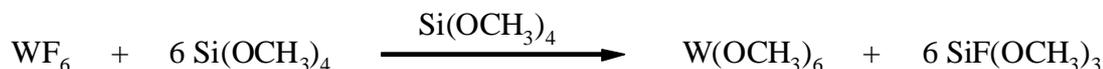


Abb. 8: Raman-Spektrum von $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$, Meßtemperatur $-70\text{ }^\circ\text{C}$.

Die aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren geben keine Hinweise auf die Geometrie. Im ^1H -NMR ist bei 4.47 ppm und im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 64.6 ppm ein scharfes Singulett zu sehen. Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{C,H}}$, im gekoppelt gemessenen Spektrum, beträgt 143.2 Hz . Sie ist gegenüber Methan (125.0 Hz) erhöht, da es sich bei dem Sauerstoffatom um einen elektronegativeren Substituenten handelt und somit induktive Effekte eine große Rolle spielen.^[28] Aus den scharfen Signalen kann geschlossen werden, daß die Methylgruppen in gleicher Weise an die Sauerstoffatome gebunden und somit alle äquivalent sind.

1.2.2. Hexamethoxywolfram

Da bei der Molekülverbindung $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$ das kristallographische Problem der Fehlordnung auftritt, wurde die homologe Verbindung des Wolframs synthetisiert und charakterisiert. Die Darstellung kann auf dem selben Weg, wie beim $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$, erfolgen.^[33]



So wird Wolframhexafluorid mit einem Überschuß an Tetramethoxysilan versetzt und, da der letzte Austauschschritt ebenfalls reversibel verläuft, wird nach Abpumpen des flüchtigen Reaktionsproduktes $\text{SiF}(\text{OCH}_3)_3$ noch einmal mit frischem $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ versetzt. Bei Raumtemperatur wird bis zur Vervollständigung der Reaktion gerührt. Nach Sublimation im Hochvakuum kann reines $\text{W}(\text{OCH}_3)_6$ erhalten werden.

$\text{W}(\text{OCH}_3)_6$ ist ein farbloser Feststoff, der wesentlich stabiler ist als die entsprechende Molybdänverbindung. Sie läßt sich ohne Probleme über lange Zeit unter Schutzgas lagern und muß nicht immer frisch hergestellt werden. Die Löslichkeit in halogenierten Lösungsmitteln und *n*-Pentan ist sehr gut.

Die Züchtung von Einkristallen kann beim Abkühlen einer Lösung in *n*-Pentan von 5 °C bis -28 °C erfolgen. Es bilden sich farblose hexagonale Plättchen aus. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse führt zu dem selben Ergebnis wie beim $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$. $\text{W}(\text{OCH}_3)_6$ kristallisiert ebenfalls in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P_{6h} . Entsprechend der Stellung des Wolframs im Periodensystem, sind die Zelldimensionen etwas größer: $a = 700.18(8)$ pm, $b = 1221.2(1)$ pm und $c = 1301.7(1)$ pm. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $1.1131(2)$ nm³, in ihr sind 4 Moleküle enthalten. $\text{W}(\text{OCH}_3)_6$ ist isostrukturell mit $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$ (**Abb. 7**). Es liegt ebenfalls eine Fehlordnung der Sauerstoffatome vor und es lassen sich zwei gleichwertige Oktaeder konstruieren. Die Bindungslängen sind mit durchschnittlich W-O 189.62(8) pm, O-C 151.8(1) pm in beiden Oktaedern etwas länger als in $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$. Der Bindungswinkel W-O-C ist mit durchschnittlich 126.5(6)° nur wenig größer als der in der Molybdänverbindung.

Bei der Wolframverbindung ist es möglich, die Strukturdaten mit Ergebnissen einer Gasphasenstrukturanalyse zu vergleichen.^[16] Aus der Gasphasenstrukturanalyse, wie aus der Röntgenstrukturanalyse, resultiert eine D_3 -Symmetrie für $\text{W}(\text{OCH}_3)_6$. In der Gasphasenstruktur ist eindeutig die oktaedrische Anordnung der Sauerstoffatome um das Wolframatom zu erkennen. Die durchschnittlichen W-O- und O-C-Abstände, sowie die gemittelten W-O-C-Bindungswinkel sind in **Tab. 3** aufgelistet.

	Gasphase ^[16]	Einkristall
W-O [pm]	190.2	189.6
O-C [pm]	140.1	151.8
W-O-C [°]	132.4	126.5

Tab. 3: Gemittelte Bindungslängen und -winkel in $W(OCH_3)_6$ aus der Gasphasenstrukturanalyse und der Röntgenbeugung an Einkristallen.

Die erheblichen Diskrepanzen bei den O-C-Abständen und den W-O-C-Winkeln, sind auf die Ungenauigkeiten der Einkristallstrukturanalyse zurückzuführen, verursacht durch die Fehlordnung der Sauerstoffatome und den unsymmetrischen Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome.

Des weiteren wird über eine oktaedrische $W(OCH_3)_6$ Struktur aus einem Pulveraufnahmeverfahren berichtet.^[35] So soll $W(OCH_3)_6$ in einer hexagonalen Zelle mit $a = 712$ pm und $c = 664$ pm kristallisieren. In der Elementarzelle befindet sich ein Molekül und die experimentell bestimmte Dichte beträgt $\rho = 2.14$ g/cm³. Die Achse des Oktaeders fällt nicht mit der C_6 -Achse der hexagonalen Zelle zusammen. Es werden keine weiteren Parameter bekannt gegeben, um ein Vergleich durchzuführen. Ebenfalls ist es fraglich, ob hier wirklich die richtige Zelle bestimmt wurde, da sich eine Indizierung von schiefwinkligen Systemen oft schwierig gestaltet. Es ist auch nicht klar, ob tatsächlich genug Einzelreflexe zur Strukturlösung gesammelt wurden. Es sind nur 21 aufgelistet. Angaben zur Raumgruppe wurden ebenfalls nicht gemacht. Wahrscheinlich kam es zu Überlagerungen, so daß die Lauegruppe nicht eindeutig zugeordnet werden konnte.

Das Raman-Spektrum von pulverförmigen $W(OCH_3)_6$ (**Abb. 9**) unterscheidet sich nur wenig von dem Raman-Spektrum der Molybdänverbindung.

Die Signale der O-C-Valenzschwingungen sind nicht so stark ausgeprägt. Ansonsten liegen nur geringfügige Verschiebungen der einzelnen Peaks gegenüber dem $Mo(OCH_3)_6$ -Spektrum vor. In den ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren sind auch bei $W(OCH_3)_6$ nur scharfe Singulets zu beobachten. Das ¹H-NMR-Signal erscheint bei 4.60 ppm. ¹³C-Satelliten sind mit einer Kopplungskonstante von 143.1 Hz sichtbar. Das ¹³C-Signal erscheint bei 61.6 ppm mit der entsprechenden ¹J_{C,H} Kopplungskonstanten von 143.2 Hz, im gekoppelt gemessenen Spektrum.

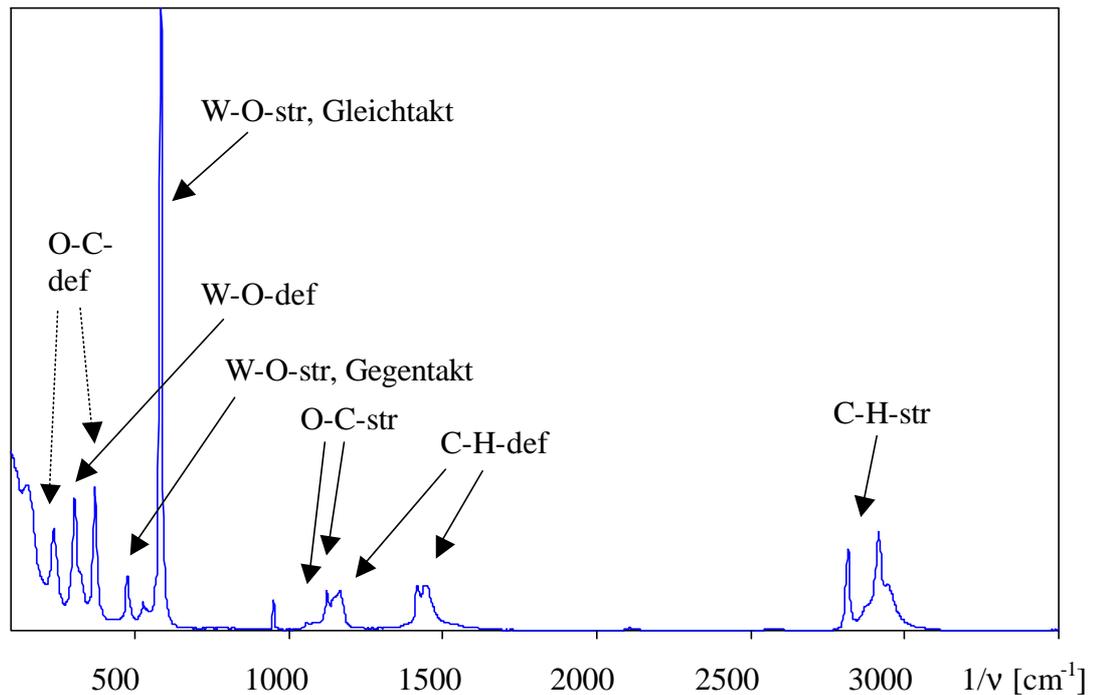


Abb. 9: Raman-Spektrum von $W(OCH_3)_6$, Meßtemperatur $-70\text{ }^\circ\text{C}$

1.2.3. Theoretische Betrachtungen

Die experimentellen Ergebnisse in ihrer Gesamtheit zeigen, daß es sich bei den Methoxykomplexen, aufgrund der hohen Elektronegativität der Sauerstoffatome und deren Wirken als π -Donoren, um oktaedrisch gebaute Moleküle handelt. Dies steht in vollem Einklang mit MO-theoretischen Betrachtungen. In **Abb. 10** ist ein vollständiges Orbitalschema für oktaedrische ML_6 -Komplexe abgebildet, wobei die Liganden jeweils eine σ - und zwei π -Funktionen bekleiden.^[36] Für d^0 ML_6 -Komplexe, wie $M(OCH_3)_6$ [$M = Mo, W$], sind die MO-Orbitale bis zum t_{1g} -Orbital gefüllt. Die t_{2u} - und t_{1g} -Orbitale sind nichtbindend, da auf der Seite des Metalls keine symmetrieäquivalenten Orbitale vorliegen, und somit keine effektive Überlappung und damit Wechselwirkung stattfinden kann. Die π -Donorfunktionen liegen energetisch unterhalb der Metall- t_{2g} -Orbitale, woraus eine Destabilisierung der eher am Metall lokalisierten Molekülorbitale folgt. Im Unterschied zu dem in **Abb. 6** gezeigtem MO-Schema für reine σ -Donorkomplexe besitzt das t_{1u} -Orbital geringere Energie als das e_g -Orbital, so daß in σ -Donorkomplexen das t_{1u} -Orbital die Rolle des HOMO's spielt. T_{1u} - und t_{2g} -Orbitale kommen sich dabei so nahe, daß durch Erniedrigung der Symmetrie bis nach C_{3v} ein Energieminimum erreicht werden kann.

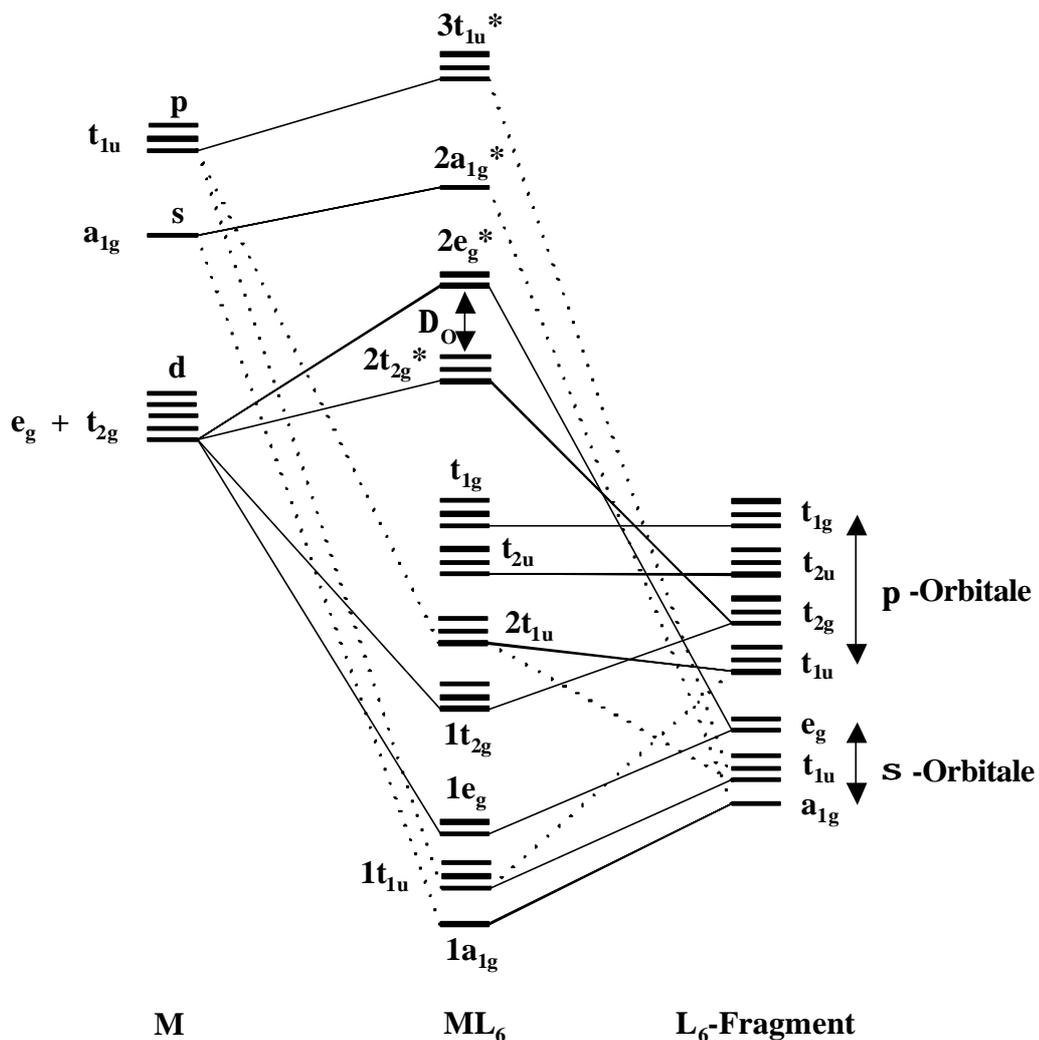


Abb. 10: Qualitatives MO-Energieniveaudiagramm für ML_6 -Übergangsmetallkomplexe mit π -Donorliganden, den Liganden werden je eine σ - und zwei π -Funktionen zugeschrieben.^[36]

Molekülverbindungen, die dem $Mo(OCH_3)_6$ ähneln, sind in der Literatur sehr selten zu finden. So weist zum Beispiel der Glykolatkomplex $Mo(OCH_2CH_2O)_3$ eine verzerrt oktaedrische Struktur auf, die nicht fehlgeordnet ist.^[37] Die Verzerrung wird durch die unterschiedlich großen Intra- und Interchelatewinkel der Glykolatliganden bedingt. Die Mo-O-Bindungslängen mit 190.3 pm und O-C-Abstände mit 141.8 pm entsprechen in etwa den in $Mo(OCH_3)_6$ (188.57 pm bzw. 148.90 pm) gefundenen. Die Abweichungen, vor allen Dingen bei den O-C-Abständen, sind in erster Linie auf die Fehlordnung in $Mo(OCH_3)_6$ zurückzuführen.

In Analogie zur Molybdänverbindung wird ebenfalls über den Glykolatkomplex $W(OCH_2CH_2O)_3$ berichtet.^[38] In dieser Verbindung liegt ein mittlerer Torsionswinkel von 36.9° vor, der für eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie der Chelatringe um das Wolframatom spricht. Die durchschnittliche W-O-Bindungslänge beträgt in diesem Komplex 191 pm und die O-C-Abstände betragen im Mittel 142 pm [in $W(OCH_3)_6$ 189.62 pm bzw. 151.78 pm im Kristall und 140.1 pm in der Gasphase].

Dem $W(OCH_3)_6$ ähnliche Moleküle, die röntgenkristallographisch untersucht wurden, können die Verbindungen $W(OC_6H_5)_6$ ^[39,40] und $W(OC_6H_4-4-CH_3)_6$ ^[41] genannt werden.

Das Hexaphenoxylwolfram weist die gleiche Fehlordnung auf wie die Methoxyverbindung. Im Gegensatz zu $W(OCH_3)_6$ und auch $Mo(OCH_3)_6$, lassen sich aus dem fehlgeordneten WO_6 -Gerüst sowohl zwei Oktaeder, als auch zwei trigonale Prismen konstruieren. Wahrscheinlich liegt die Ursache dafür in der möglichen Delokalisierung der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome über die Benzolringe, so daß in den Sauerstoffatomen anteilig sp^2 -Charakter induziert wird. Der größere sp^2 -Anteil spiegelt sich in den C-O-Bindungslängen wieder, die im Mittel 136.1 pm betragen. Allgemein als Standardwert für die C-O-Einfachbindung gilt eine Länge von 143 pm. Der zunehmende sp^2 -Charakter am Sauerstoffatom ermöglicht eine bessere Wechselwirkung mit den Orbitalen des Metalls, wodurch eine Verzerrung des Oktaeders zum trigonalen Prisma hervorgerufen werden kann (siehe weiter unten). Die Tendenz spiegelt sich in der zusätzlichen Möglichkeit der Konstruktion zweier trigonaler Prismen wieder. Die durchschnittliche W-O-Bindungslänge entspricht mit 189.3 pm der in $W(OCH_3)_6$ ermittelten.

Bei $W(OC_6H_4-4-CH_3)_6$ wird über keine Fehlordnung der Sauerstoffatome berichtet. Die aus der Messung resultierende Struktur des WO_6 -Grundkörpers ist ein Oktaeder. Die W-O-Bindungslängen betragen im Mittel 189.5 pm, die O-C-Abstände 136.5 pm. Diese Bindungslänge entspricht der in der Phenoxyverbindung und besitzt daher auch anteilig sp^2 -Charakter.

Die W-O-C-Winkel variieren in der Phenoxyverbindung sehr stark von 101.2° bis 149.8° , so daß kein gemittelter Wert angegeben werden kann. In der Tolyilverbindung beträgt der mittlere W-O-C-Bindungswinkel 142° . Die sterisch sehr anspruchsvollen Phenylringe tragen hier zur Winkelaufweitung gegenüber den Methoxyverbindungen bei.

Beide Aryloxyverbindungen sollten oktaedrische Koordinationsgeometrie besitzen, wie für den Tolylkomplex gefunden, auch wenn die O-C-Bindungen Doppelbindungscharakter tragen und die Sauerstoffatome bereits anteilig sp^2 hybridisiert sind. Daß bei der Phenoxyverbindung auch die Möglichkeit zur Konstruktion zweier trigonaler Prismen besteht, könnte durch den schlechten Datensatz und die Fehlordnung hervorgerufen worden sein.

Bei der homologen Uranverbindung $U(OCH_3)_6$ handelt es sich wahrscheinlich auch um eine fehlgeordnete Struktur.^[42,43] Die Verbindung kristallisiert in Form von dunkelroten hexagonalen Plättchen in *n*-Pentan aus. Die Koordinationsgeometrie um das Uran wird als oktaedrisch beschrieben. Für weitere Details wurde auf eine kommende Veröffentlichung verwiesen.^[43]

Homologe Schwefelverbindungen von Molybdän und Wolfram, zum besseren Vergleich mit den Methoxy- und Aryloxyverbindung, sind leider bisher nicht bekannt. So sollten die Moleküle $M(SCH_3)_6$ [$M = Mo, W$] nach MO-Betrachtungen eher ein O_h -symmetrisches MS_6 -Skelett besitzen. Leider konnten diese Verbindungen, oder andere neutrale Hexathiolatkomplexe, in Substanz bisher noch nicht synthetisiert werden. Hingegen gibt es einige anionische

Hexathiolatkomplexe die je nach Ligand, Ladung und Kation die oktaedrische oder trigonal-prismatische Geometrie bevorzugen.

Das Phänomen der Fehlordnung ist auch in diesen Verbindungen bekannt. In dem Anion von $[(\text{THF})\text{Li}]_2[\text{Zr}\{\text{SC}(\text{CH}_3)_3\}_6]$ sind die Schwefelatome zweifach fehlgeordnet.^[44] Es können hier zwei gleichwertige trigonale Prismen konstruiert werden, bei denen die C_2 -Achse der trigonalen Prismen, mit der kristallographischen C_2 -Achse zusammen fällt. Bei dieser Struktur können aber auch zwei gleichwertige Oktaeder konstruiert werden, in denen die C_2 -Achse nicht mit der kristallographischen zusammen fällt. Aufgrund der Fehlordnung der Schwefelatome kann nicht gesagt werden, welche die richtige Beschreibung der Koordinationsgeometrie ist. Nur durch Vergleiche mit $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$ ^[10] und mit anderen Thiolatkomplexen, wie $\text{Ti}_3(\text{SCH}_3)_{12}$ ^[45] und $[\text{Zr}_2(\text{SC}_6\text{H}_5)_7(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]^-$ ^[46], wo Teile der Struktur trigonal-prismatisch angeordnet sind, kommen die Autoren zu dem Schluß, daß es sich wohl doch um ein trigonales Prisma handelt.

Vergleicht man diese Verbindung jedoch mit den Komplexen $[\text{Na}(\text{THF})_2[\text{U}(\text{SR})_6]$ ^[47], $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$ und $[\text{Li}(\text{tmeda})_3[\text{Ln}\{\text{SC}(\text{CH}_3)_3\}_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}$,^[48] würde eine oktaedrische Anordnung der Schwefelatome um das Metall naheliegen, da all diese Komplexe verzerrt oktaedrische Symmetrie aufweisen. Der Torsionswinkel Φ ist für die Urankomplexe nicht angegeben, für die beiden Lanthanoidkomplexe liegt er bei 36.5° .

Weitere Beispiele für Verbindungen mit Oktaedersymmetrie sind $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Nb}(\text{SC}_6\text{H}_5)_6]$,^[49] $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})][\text{Ta}(\text{SC}_6\text{H}_5)_6]$ ^[49] und $[\text{Li}(\text{tmeda})_2[\text{Zr}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-OCH}_3)_6]$ ^[50] ($\Phi = 30.38^\circ$). Hingegen besitzen die Verbindungen $[\text{Li}(\text{tmeda})_2[\text{Zr}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3)_6]$ ^[50] ($\Phi = 9.18^\circ$) und $[\text{Na}(\text{THF})_3][\text{Nb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3)_6]$ ^[49] nahezu trigonal-prismatische Koordinationsgeometrie. Durch Resonanzeffekte im Liganden von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2[\text{Zr}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-OCH}_3)_6]$ wird die Elektronendichte am Schwefel erhöht und die π -Donoreigenschaften der Thiolatliganden verstärkt. Dieser Komplex kann mit dem Orbitalschema in **Abb. 10** und das MS_6 -Gerüst, im Gegensatz zu $[\text{Li}(\text{tmeda})_2[\text{Zr}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3)_6]$, als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Ein weiterer Grund für das Anstreben eines trigonalen Prismas wird auf die *Lewis*-Acidität der Alkalimetallionen zurückgeführt, die die π -Donorfähigkeiten der Arylthiolatliganden verringern können.^[50] In den trigonal-prismatischen Komplexen sind die Dreiecksflächen der Schwefelatome von den Alkalimetallionen überkappt. Sie nehmen Elektronendichte der Schwefelatome auf und orientieren die sp^3 -Orbitale, die mit den einsamen Elektronenpaaren besetzt sind, so um, daß sie nicht mehr mit den Metallorbitalen effektiv überlappen können. Diese Theorie unterstützt die oktaedrische Anordnung des TaS_6 -Rumpfes in $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})][\text{Ta}(\text{SC}_6\text{H}_5)_6]$, wo im Kristall das Anion vom Kation separiert ist und so nicht beeinflusst werden kann.

Vergleichsweise anders verhält es sich allerdings mit den 1,2-Dithiolen-Komplexen. Hier liegt eine Delokalisierung des π -Elektronensystems der Liganden vor, die zu einer Stabilisierung des trigonalen Prismas führt. So besitzt das $\text{Mo}(\text{S}_2)_3$ -Gerüst in den neutralen Verbindungen

$\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_3^{[51]}$ und $\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3^{[52]}$ D_{3h} -Symmetrie, der Torsionswinkel beträgt 0° . Erst im Dianion $\text{Mo}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]_3^{2- [53]}$ verzerrt sich die Struktur des Gerüsts in Richtung O_h -Symmetrie, mit einem Torsionswinkel von 27° . Möglicherweise wird aufgrund der rigiden Natur der Chelatliganden keine perfekte oktaedrische Anordnung erreicht. Leider existieren die gesättigten Pendants zu den Molybdänverbindungen nicht, so daß ein unmittelbarer Vergleich nicht stattfinden kann.

Eine gute Möglichkeit zum Vergleich bieten aber das gesättigte und ungesättigte Niobanion $\text{Nb}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_3^{- [54]}$ und $\text{Nb}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3^{- [52]}$. So liegt in dem gesättigten Anion ein Torsionswinkel von 33.3° vor, was einer deutlichen Abweichung von der trigonal-prismatischen Struktur entspricht, und in dem ungesättigten Niobkomplex ein Torsionswinkel von nur 0.7° .

Als Beispiel für einen dianionischen Komplex soll die entsprechende Zirkoniumverbindung $\text{Zr}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3^{2- [52]}$ angeführt werden. Der Torsionswinkel beträgt 37° , wodurch die Struktur als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden kann.

In **Tab. 4** sind ausgewählte Strukturdaten der genannten Verbindungen zum Vergleich abgebildet.

	M-S	S-S (intra)	S-S (inter)	S-C	C-C	F	Ref.
$\text{Mo}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]_3^{2-}$	237.4	311.3	318.3	174.0	130.0	27	[53]
$\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_3$	233	310	311	170	134	0	[51]
$\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3$	236.7	311.0	309.1	172.7	139.3	0	[52]
$\text{Nb}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3^-$	244.1	315.0	323.0	174.5	139.5	0.7	[52]
$\text{Nb}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_3^-$	243.1	316.8	332.0	181.0	150.3	33.3	[54]
$\text{Zr}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3^{2-}$	254.3	326.5	358.0	176.5	138.9	37	[52]

Tab. 4: Ausgewählte Strukturdaten von Tris(1,2-dithiolen)-Komplexen, Bindungsabstände in [pm] und Torsionswinkel Φ in $[\circ]$.

Daraus ist ersichtlich, daß Komplexe mit einem Torsionswinkel von ungefähr 0° Schwefel-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände besitzen, die Doppelbindungscharakter tragen. So beträgt die durchschnittliche C-C-Bindungslänge im Benzol 139.7 pm und die C-S-Thiophen Bindung 172 pm. Das bedeutet, daß die Liganden eher Dithioketon-charakter tragen und sowohl der Kohlenstoff als auch der Schwefel annähernd sp^2 hybridisiert sind.

Im Gegensatz dazu besitzt der Schwefel in den Verbindungen mit großen Torsionswinkeln eher sp^3 -Charakter, und die Doppelbindungen sind auf den Kohlenstoffring lokalisiert. Die C-S-Bindungslängen entsprechen darin einer Einfachbindung, für S-C 181 pm.

Nur in der gesättigten Nb-Verbindung sind sowohl der Schwefel als auch der Kohlenstoff sp^3 hybridisiert, und die dazugehörigen Bindungslängen entsprechen Einfachbindungslängen, für C-C in Alkanen 153.4 pm.

Für 1,2-Dithiolenkomplexe stellte *Gray* ein qualitatives MO-Schema auf, um die Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen zu klären (**Abb. 11**).^[55] So wird die Stabilität des trigonalen Prismas bei dieser Verbindungsklasse auf zwei Gründe zurückgeführt: Die erste Wechselwirkung findet zwischen den Schwefel π_h -Orbitalen und den Metall $d(a_1)$ -Orbitalen statt. Die π_h -Orbitale entsprechen den sp^2 -Hybridorbitalen des Schwefels, die zu den M-S- und S-C- σ -Orbitalen einen 120° Winkel aufspannen. Das a_1 -Orbital des Metalls überlappt in effektiver Weise mit den symmetri gleichen a_1 -Orbitalen aus dem π_h -Set und bildet das hauptsächlich am π_h -Ligandenorbital lokalisierte $2a_1$ -Molekülorbital (nicht abgebildet) und das antibindende, hauptsächlich am $a_1(d_z^2)$ lokalisierte, $3a_1$ -Molekülorbital (**Abb. 11**).

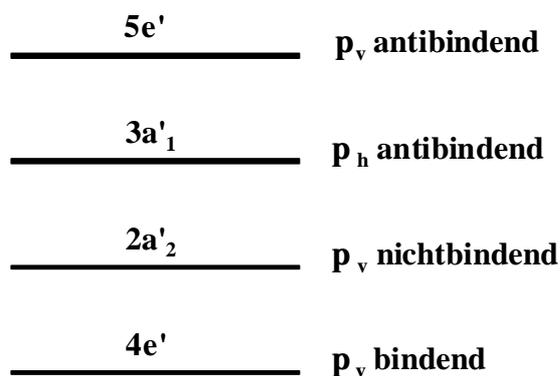


Abb. 11: Schematische Darstellung der Frontmolekülorbitale für trigonal-prismatische Tris(1,2-dithiolen)-Komplexe.

Die zweite Wechselwirkung findet zwischen den Liganden π -Orbitalen, die sich senkrecht zur Ligandenebene befinden und über die S-C-C-S-Ligandengruppe delokalisiert sind, mit den Metall d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen statt (**Abb. 12**).^[54] Die dem Butadien ähnlichen π -Orbitale sind nach steigender Energie, $1\pi_v$, $2\pi_v$, $3\pi_v$ und $4\pi_v$, geordnet, wobei das $3\pi_v$ -Orbital die passende Energie besitzt, um mit den d-Orbitalen des Metalls in Wechselwirkung zu treten.^[56] Bei der neutralen Form des Liganden S=C-C=S, ist das $1\pi_v$ - und $2\pi_v$ -Orbital mit je zwei Elektronen besetzt. In der dianionischen Form $^-S-C=C-S^-$ bildet das $3\pi_v$ -Orbital das HOMO und ist mit zwei Elektronen besetzt.^[54] Aus der Wechselwirkung der $3\pi_v$ -Orbitale mit den e⁻-Orbitalen des Metalls, resultieren die Molekülorbitale $4e'$, $2a_2$ und $5e'$ (**Abb. 11**). Das $2a_2$ ist ein nichtbindendes Orbital, da es am Metall keine symmetrieäquivalenten Orbitale findet mit denen es kombiniert werden kann. Die Orbitale $4e'$ und $5e'$ besitzen sowohl Metall d-Charakter, als auch $3\pi_v$ -Charakter.

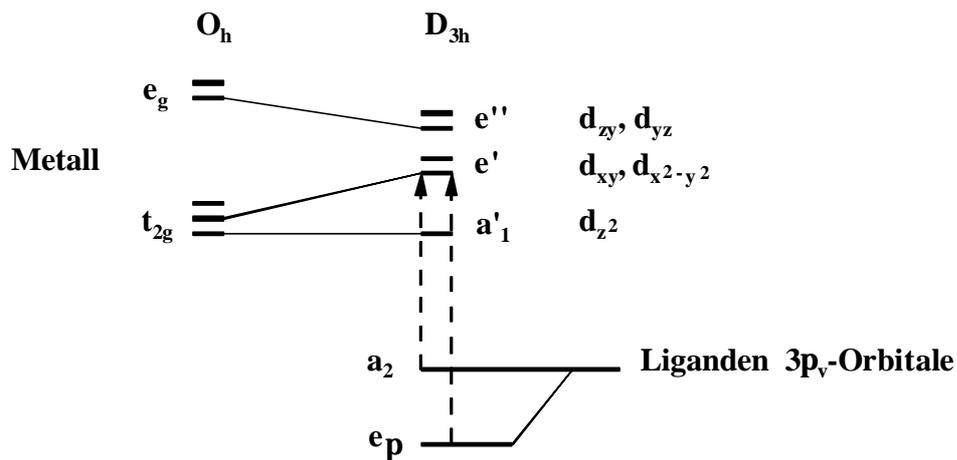


Abb. 12: Qualitatives MO-Schema für trigonal-prismatische ML_6 -Komplexe, die Wechselwirkung zwischen den Liganden- und Metallorbitalen ist dargestellt. ^[aus 57]

Aus **Abb. 13** ist ersichtlich, daß die π -Überlappungen in einem trigonalen Prisma maximal sind, und jede Abweichung von dieser Symmetrie, d.h. mit Vergrößerung des Torsionswinkels Φ , der Überlappungsgrad sich reduziert, und somit die D_{3h} -Struktur destabilisiert würde.

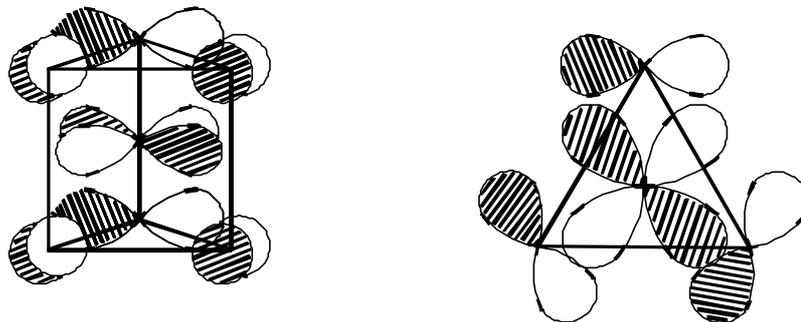


Abb. 13: Darstellung der π -Wechselwirkung im trigonalen Prisma mit D_{3h} -Symmetrie, es sind nur die senkrecht zur Ligandenebene stehenden Orbitale des Schwefels und die dazu passenden Metall-d-Orbitale abgebildet, Sicht senkrecht zur und entlang der dreizähligen Achse. ^[aus 57]

Die Schwefel-Schwefel-Bindungen werden trotz ihrer Kürze (van der Waals-Kontakte 370 pm) nicht als signifikanter Faktor beurteilt, da die Kraft zwischen den Schwefelatomen eher als repulsiv eingeschätzt wird. ^[52,55,58]

Bei vielen Tris(1,2-dithiolen)-Komplexen spielen Packungseffekte im Kristall eine wenn auch untergeordnete Rolle, da, wie zum Beispiel im $Mo(S_2C_6H_4)_3$, die einzelnen Moleküle wie Zahnräder ineinander greifen. ^[52]

Dennoch gibt es auch Moleküle mit ungesättigten Liganden, die zu den Metallorbitalen symmetrische freie π -Akzeptor-Orbitale besitzen und auf diese Weise die trigonal-prismatische

Geometrie stabilisieren.^[54] Beispiele dafür sind Tris(buta-1,3-dien)molybdän^[59,60] und Tris(*ortho*-xylyl)wolfram.^[61] Die nur Kohlenstoffe enthaltenden Liganden ohne freies Elektronenpaar am terminalen Kohlenstoffatom, sind die am höchsten oxidierten aller ungesättigten Liganden. Sie können daher den größten Betrag an Rückbindung vom Metall aufnehmen und dadurch das trigonale Prisma stabilisieren. Die Mo-C-Bindungslängen in Tris(buta-1,3-dien)molybdän sind mit 229 pm nur wenig länger als in Mo(CH₃)₆.

Einen anderen Verbindungstyp stellen die Acetylid-Komplexe M(C≡CR)₆ [M = Ta, Zr, Hf; R = SiC(CH₃)₃] dar.^[62] Den Acetylidliganden werden, im Gegensatz zu den oben genannten Komplexen, keine wesentlichen π-Donor- und π-Akzeptoreigenschaften zugeschrieben, so daß ihre Bindungsverhältnisse nach dem MO-Modell in **Abb. 6** erklärt werden können. Im Gegensatz zum komplexen Anion Zr(CH₃)₆²⁻, besitzt der ZrC₆-Rumpf in Zr[C≡CSiC(CH₃)₃]₆²⁻ O_h-Geometrie, wie auch der entsprechenden Hafniumverbindung. Das TaC₆-Skelett in der Tantal-Acetylidverbindung ist wie, Ta(CH₃)₆⁻, trigonal-prismatisch angeordnet. Die Autoren begründen die O_h-Symmetrie mit der Delokalisierung der zweifach negativen Ladung über die Liganden, wodurch eine größere abstoßende Wechselwirkung zwischen den sterisch sehr anspruchsvollen Liganden induziert wird, und so das Oktaeder, entsprechend der VSEPR-Theorie, Oberhand gewinnt. Die eine negative Ladung des Ta[C≡CSiC(CH₃)₃]₆⁻ erzeugt hingegen nicht die nötigen repulsiven Kräfte, um die nach der VSEPR-Methode vorgeschlagene O_h-Symmetrie in TaC₆ zu erzeugen.^[62]

Insgesamt betrachtet, spielen sehr feine Nuancen der elektronischen und sterischen Beschaffenheit der Liganden, der Kationen und des Metalls eine entscheidende Rolle, um über die Geometrie in den Komplexverbindungen zu bestimmen.

Die meisten ML₆-Komplexe bevorzugen aber dennoch die von der VSEPR-Theorie vorgeschlagene Struktur, das Oktaeder. So auch die in dieser Arbeit synthetisierten und röntgenkristallographisch analysierten Verbindungen Mo(OCH₃)₆ und W(OCH₃)₆.

1.3. PENTAMETHYLMETHOXYMOLYBDÄN

Nach den Synthesevorschriften für Metallhexamethoxide von *Jacob*, soll bei der Reaktion von Metallhexafluoriden mit Tetramethoxysilan der Austausch der Fluoroliganden gegen die Methoxyliganden stufenweise vollzogen werden.^[33] Aufgrund der besonderen Stabilität der Fluoropentamethoxyverbindungen wird der letzte Austauschschritt als reversibel beschrieben. Dieser stufenweise Austausch sollte zur Synthese von heteroleptischen Molybdänkomplexen genutzt werden. So sollte es möglich sein, die Fluoropentamethoxyverbindung zu isolieren, um diese dann mit Dimethylzink als Methylierungsreagenz umzusetzen. Dabei sollte das letzte Fluoratom gegen eine Methylgruppe ausgetauscht werden und das entsprechende Metallfluorid ausfallen.

Leider stellte sich die Reaktionsführung als sehr schwierig dar. Es kann: 1.) nicht mit absoluter Sicherheit das Fluoropentamethoxymolybdän isoliert werden und 2.) ist es nicht absolut gewiß, daß tatsächlich nur der Fluor- gegen den Methyliganden getauscht wird, und nicht auch der Methoxyligand gegen eine Methylgruppe.

Nach den durchgeführten Experimenten ist es sicher, daß bei nur kurzzeitiger Reaktion von MoF_6 mit $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ein öliges Produktgemisch entsteht, das Spuren an $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$ enthält. Dieses Produktgemisch kann bei Raumtemperatur in Diethylether gelöst werden. Die gelbe Lösung wird auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit Dimethylzink versetzt. Nach erfolgter Reaktion färbt sich die Lösung orange und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Der Diethylether wird im Vakuum entfernt und nach Aufnehmen des Rückstandes in *n*-Pentan, sublimiert, beim schnellen Auftauen der Lösung, mit dem *n*-Pentan eine orangefarbene Substanz mit. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte diese Substanz als Pentamethylmethoxymolybdän identifiziert werden.

1.3.1. Kristallstruktur und Eigenschaften von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$

Beim Abkühlen einer Probe $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$ von $-60\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-80\text{ }^\circ\text{C}$, und nach einer Woche bis $-90\text{ }^\circ\text{C}$, kristallisieren orangefarbene, plättchenförmige Kristalle aus *n*-Pentan aus. Die Struktur von Pentamethylmethoxymolybdän wurde durch Röntgenbeugung an Einkristallen bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt (Abb. 14).

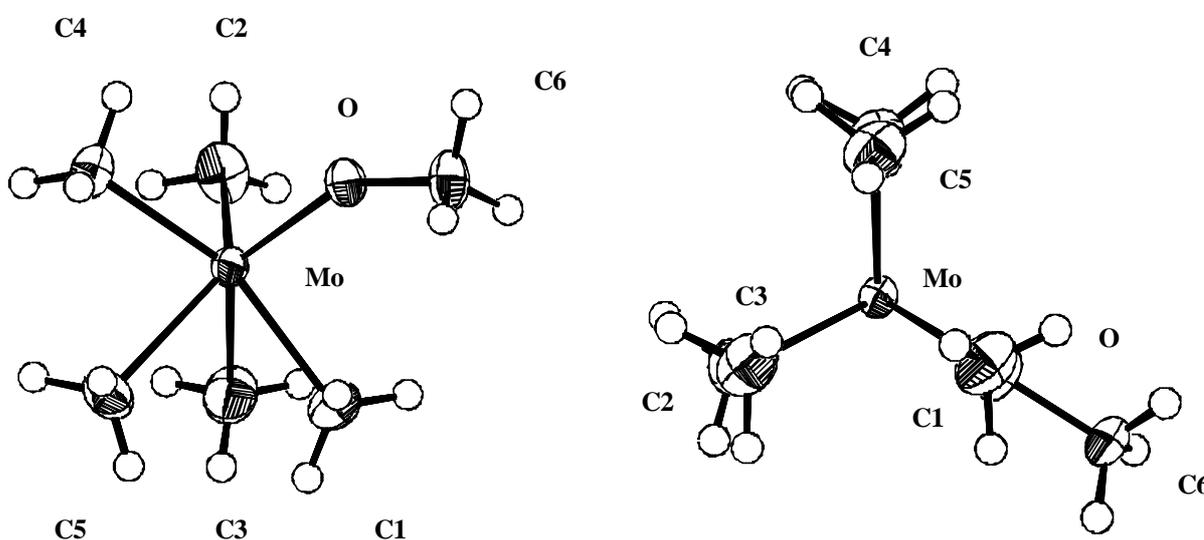


Abb. 14: ORTEP-Darstellung von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$, Sicht senkrecht zur und entlang der dreizähligen Molekülachse, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Pentamethylmethoxymolybdän kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $0.8946(1)\text{ nm}^3$ und sie enthält 4 Moleküle. Die Gitterkonstanten haben die Werte: $a = 667.74(4)\text{ pm}$, $b = 1817.1(1)\text{ pm}$, $c = 773.77(5)\text{ pm}$ und der monokline Winkel beträgt $\beta = 107.64(1)^\circ$.

Der Datensatz der Messung ist ausgesprochen gut. So besitzt die Messung einen Fehler von nur $R1 = 1.83\%$. Alle Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden und die Lokalisierung aller Wasserstoffe gelang durch Differenz-Fourier-Synthese.

Bindungslängen in [pm]		Bindungswinkel in [°]	
Mo-O	184.6(1)	O-Mo-C2	96.50(7)
Mo-C2	212.8(2)	O-Mo-C4	97.13(7)
Mo-C4	212.7(2)	C2-Mo-C4	91.59(9)
Mo-C1	217.3(2)	C1-Mo-C3	74.88(9)
Mo-C3	219.5(2)	C1-Mo-C5	75.09(8)
Mo-C5	219.7(2)	C3-Mo-C5	77.7(1)
O-C6	141.4(2)	Mo-O-C6	148.7(1)

Tab. 5: Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in der Kristallstruktur von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$.

In **Abb. 14** ist die C_{3v} -Verzerrung des näherungsweise trigonal-prismatischen Moleküls gut zu erkennen. Es existieren zwei Mo-C- und eine Mo-O-Bindung mit kürzeren Abständen zum Molybdän die größere Bindungswinkeln zueinander besitzen und drei Mo-C-Bindungen mit längeren Abständen zum Molybdän aber dafür kleineren Bindungswinkeln zueinander. Die genauen Zahlenwerte der Bindungslängen zum Molybdän und die Bindungswinkel zwischen den C_{3v} -symmetriegleichen Bindungen sind in **Tab. 5** aufgelistet.

Die Winkel innerhalb der Methylgruppen weichen nur wenig vom optimalen Tetraederwinkel ab. So beträgt der größte Winkel $114(2)^\circ$ und der kleinste gemessene $107.0(2)^\circ$. Es sind keine Anzeichen für agostische Wechselwirkungen mit dem Metallzentrum zu finden. Die Molybdän-Kohlenstoff-Bindungen sind nahezu identisch mit denen in $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$. Die Bindungslängen zwischen Mo-C2 und Mo-C4 sind, verglichen mit den kurzen Bindungen im Hexamethylmolybdän, um ca. 2 pm verlängert, was auf die kurze Bindung zwischen dem Molybdänatom und dem Sauerstoffatom, und der damit einhergehenden Ligandenabstoßung, zurückzuführen ist. Die längeren Bindungen entsprechen genau denen im $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$. Der Abstand zwischen Mo und C1 ist aufgrund des Sauerstoffeinflusses etwa um 2 pm verkürzt. Die mittleren Bindungswinkel in den C_{3v} -symmetriegleichen Gruppen weichen in beiden Verbindungen unwesentlich voneinander ab. Die Mo-O-Bindungslänge ist mit 184.6(1) pm nur wenig kürzer als in der Hexamethoxyverbindung des Molybdäns (188.57 pm). Der O-C-Abstand ist mit 141.4 pm kürzer (148.9 pm), entspricht aber dem Standardwert für kovalente O-C-Bindungen von 143 pm wesentlich besser.

$\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$ ist ein orangefarbener Feststoff, der im Hochvakuum flüchtig ist. Die Löslichkeit in Alkanen und Diethylether ist sehr gut, in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ mittelmäßig. Die Substanz darf in Lösung nicht über -40°C erwärmt werden. Sie ist feuchtigkeits- und luftempfindlich.

1.3.2. $[\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_4]_2$ und $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})]_2$

Wie berichtet, entsteht bei der Umsetzung von MoF_6 mit $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ und anschließender Methylierung mit $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ein Produktgemisch. Zunächst kann durch Sublimation das Pentamethylmethoxymolybdän isoliert werden. Der größte Teil der bei dieser Reaktion entstehenden Produkte sind aber keine flüchtigen Verbindungen. Sie sind mit Hilfe eines Teflonschlauches in Ampullen zu überführen und können dort zur Kristallisation gebracht werden. Leider sind die Reaktionen bisher nicht steuerbar, so daß es „Zufall“ ist, welche Substanz aus der Reaktionslösung auskristallisiert. Daß das Konzept der stufenweisen Methoxylierung des MoF_6 , mit anschließender Methylierung, grundsätzlich funktionieren kann, zeigen die Ergebnisse der beiden folgenden Kristallstrukturen.

1.3.2.1. Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_4]_2$

Beim Abkühlen einer *n*-Pentan-Lösung der oben beschriebenen orangefarbenen Reaktionslösung von 0 °C auf -28 °C, kristallisieren schwarze nadelförmige Kristalle aus.

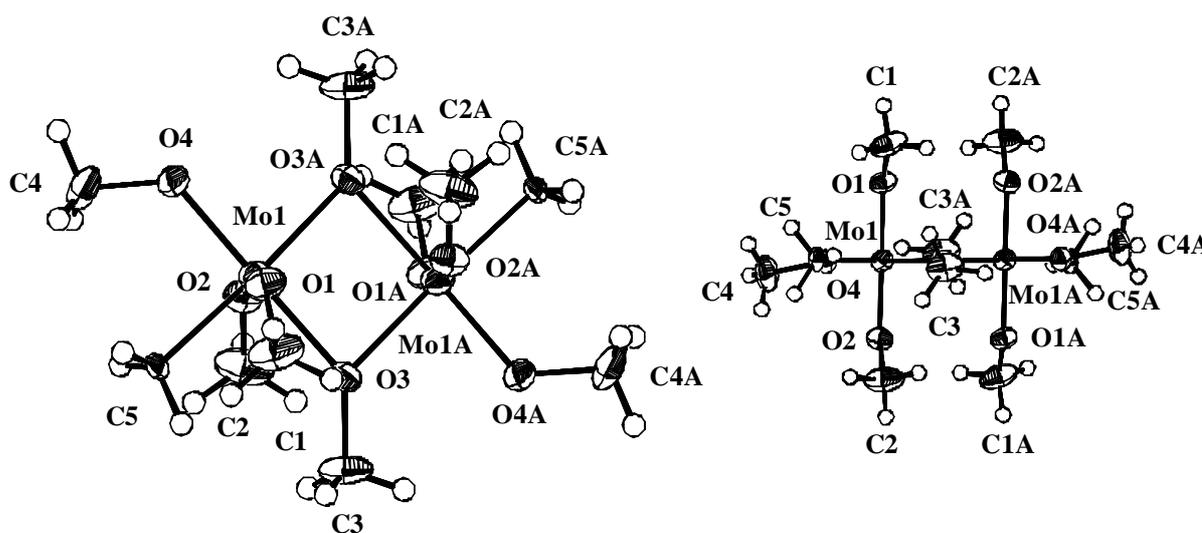


Abb. 15: ORTEP-Darstellung von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_4]_2$, Sicht entlang und senkrecht zur zweizähligen Drehspiegelachse, in der rechten Abbildung sind die Bezeichnungen O3 und O3A übersichtshalber weggelassen, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. In **Abb. 15** ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bei -100 °C abgebildet. Es handelt sich um die dimere Verbindung $[\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_4]_2$ mit Molybdän in der formalen Oxidationsstufe +V. Die Verbindung wurde vermutlich aufgrund der hohen Temperatur reduziert, so daß letztlich Temperaturen über -60 °C vermieden werden müssen.

Die Verbindung kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $0.8492(2) \text{ nm}^3$ und sie enthält 4 Moleküle. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle haben die Werte $a = 724.26(8) \text{ pm}$, $b = 1645.6(2) \text{ pm}$,

$c = 753.93(9)$ pm und der monokline Winkel beträgt $\beta = 109.084(6)^\circ$. Alle Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden nach einem Modell unter Annahme einer lokalen C_{3v} -Symmetrie berechnet.

Die äquivalenten Atome, in **Abb. 15** mit A gekennzeichnet, können durch eine zweizählige Drehspiegelachse ineinander überführt werden. Das Inversionszentrum der Verbindung liegt im Mittelpunkt der Fläche, die durch die Atome Mo1-O3A-Mo1A-O3 aufgespannt wird. Jedes Molybdänatom ist nahezu perfekt oktaedrisch von sechs Liganden umgeben, wobei zwei Methoxygruppen, aufgrund der Donoreigenschaften der Sauerstoffatome, jeweils beiden Oktaedern angehören. Die Oktaeder sind durch diese beiden Methoxygruppen über eine gemeinsame Kante verknüpft. Die Sauerstoffatome der beiden verbrückenden Methoxygruppen, das Sauerstoffatom O4 und die Methylgruppe sind die äquatorialen Liganden und liegen in einer Ebene. Mit $281.5(1)$ pm sind die Molybdänatome weiter voneinander entfernt als der Standardwert für eine Mo-Mo-Einfachbindung in Molybdänclustern mit 270 pm. Dennoch ist dieser Abstand recht kurz und es ist nicht auszuschließen, daß zwischen den Molybdänatomen Wechselwirkungen stattfinden. Die Mo-C-Bindung ist mit $206.5(7)$ pm, im Vergleich zum kleinsten Mo-C-Abstand in $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ mit $210.0(6)$ pm, sehr kurz. Die Molybdän-Sauerstoff-Bindungen der verbrückenden Methoxygruppen sind jeweils auf $206.1(5)$ pm aufgeweitet. Die Fläche, die die Atome Mo1-O3A-Mo1A-O3 aufspannen, bildet daher fast ein Quadrat mit den entsprechenden Winkeln von $\text{O3A-Mo1-O3} = 94^\circ$ und $\text{Mo1-O3-Mo1A} = 86^\circ$. Die anderen Mo-O-Abstände liegen mit durchschnittlich 187.9 pm im üblichen Bereich, in $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$ im Mittel 188.57 pm, in $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$ $184.6(1)$ pm.

1.3.2.2. Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})]_2$

Aus der oben beschriebenen orangenen Reaktionslösung konnte ebenfalls die Verbindung $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})]_2$ isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse bei -100°C charakterisiert werden (**Abb. 16**). Beim Abkühlen einer *n*-Pentan/Diethylether Lösung von -45°C auf -80°C wachsen gut vermeßbare orangefarbene Einkristalle. Das Auftreten der verbrückenden Sauerstoffatome signalisiert, daß während der Reaktion nicht absolut unter Ausschluß von Sauerstoff oder Feuchtigkeit gearbeitet wurde.

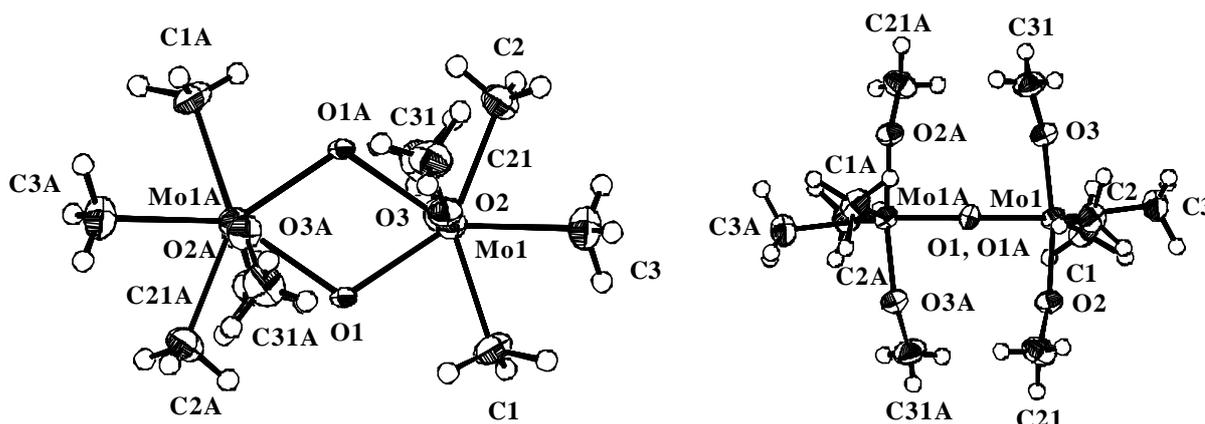


Abb. 16: ORTEP-Darstellung von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})]_2$, Sicht entlang und senkrecht zur zweizähligen Drehspiegelachse, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Verbindung kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle haben die Werte $a = 782.22(3)$ pm, $b = 989.21(4)$ pm, $c = 1116.03(4)$ pm und der monokline Winkel beträgt $\beta = 96.953(2)^\circ$. In der Elementarzelle sind 4 Moleküle enthalten, ihr Volumen beträgt $0.85721(6)$ nm³. Alle Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden nach einem Modell unter Annahme einer lokalen C_{3v} -Symmetrie berechnet.

Die äquivalenten Atome, in **Abb. 16** mit A gekennzeichnet, können über eine zweizählige Drehspiegelachse ineinander überführt werden. Das Inversionszentrum befindet sich im Mittelpunkt der rhombischen Fläche. In dieser Verbindung trägt das Molybdän die formale Oxidationsstufe +VI. Das Molekül liegt als Dimer vor, in dem jedes Molybdänatom von sieben Liganden umgeben ist, die die Ecken einer fast regulären pentagonalen Bipyramide besetzen. Die zwei pentagonalen Bipyramiden eines Dimers haben eine gemeinsame Kante, gebildet durch zwei Sauerstoffatome, die zugleich mit beiden Molybdänatomen verbunden sind. Die Mo-O-Brückenabstände sind mit 215.6(2) pm und 221.5(2) pm nicht ungewöhnlich (z.B. in MoO₃ von 167.1 pm bis 233.2 pm). Die Winkel, die die rhombische Fläche aufspannen, betragen $\text{Mo1-O1-Mo1A} = 111.93(7)^\circ$ und $\text{O1-Mo-O1A} = 68.07(7)^\circ$. Der daraus folgende Abstand zwischen den Molybdänatomen ist mit 359 pm so groß, daß nicht mehr von einer Bindung zwischen ihnen gesprochen werden kann. Dieser Mo-Mo-Abstand ist um 25 pm kürzer als im Kristall von $[\text{MoCl}_5]_2$ mit 384 pm.^[63] Die mittlere Mo-C-Bindungslänge ist mit 220 pm, dem mittleren Abstand der längeren Bindungen von 219.4 pm in $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ entsprechend. Mit 181.7 pm sind die beiden Mo-O-Bindungen der Methoxygruppen recht kurz. Die O-C-Abstände, 141.3 pm, liegen im typischen Bereich für O-C-Einfachbindungen.

1.3.3. Betrachtungen zu Struktur und Synthese

Die Struktur von Pentamethylmethoxymolybdän ist trotz des Austausches einer Methylgruppe gegen eine Methoxygruppe fast regulär trigonal-prismatisch. Es liegt eine Verzerrung der Koordinationsgeometrie nach C_{3v} vor und die Struktur kann bindungstheoretisch in das Molekülorbitalschema von **Abb. 6** eingeordnet werden. Die π -Donoreigenschaften der einen Methoxygruppe reichen demnach noch nicht aus, um Oktaeder-Symmetrie zu erzielen.

In der Verbindung $[\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_4]_2$ ist das Oktaeder das vorherrschende Bauprinzip, was in eingeschränktem Maße auch als Indiz für die oktaedrische Struktur in $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$ gewertet werden kann. Hier muß natürlich beachtet werden, daß sich die Bindungssituation in den Dimeren anders gestaltet als in monomeren Molekülen, zumal in dieser Verbindung das Molybdän nur fünfwertig ist. Aber es ist nur eine Methylgruppe an das Molybdänatom gebunden.

In $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})]_2$ liegt ein Dimer kantenverknüpfter pentagonaler Bipyramiden vor, in der drei Methylgruppen in der äquatorialen Ebene an das Molybdän gebunden sind. Auch in dieser Verbindung werden 180° Winkel angestrebt, wobei in dieser Struktur die verbrückenden Sauerstofffunktionen einen großen Einfluß auf die Geometrie ausüben.

Mit der Vorstellung der oben genannten Moleküle soll die prinzipielle Möglichkeit aufgezeigt werden, heteroleptische Molybdänverbindungen mit unterschiedlichem Methylierungsgrad herzustellen. Als großes Problem stellt sich die Isolierung der verschiedenen Produkte der Reaktion von MoF_6 mit $\text{Si}(\text{OCH}_3)_6$ dar. Erst nach gelungener Isolierung kann abschließend beurteilt werden, ob die Folgereaktion, die Methylierung mit Dimethylzink, selektiv verläuft oder ebenfalls Produktgemische produziert. Sichergestellt ist bisher nur die Isolierung von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$, da diese Substanz als einzige im Hochvakuum leicht flüchtig ist. Möglicherweise stellt auch der Reaktionsweg, in Analogie zur Darstellung von $\text{MoF}_5\text{OCH}_2\text{CF}_3$, über MoF_6 und dem entsprechenden Alkohol eine Alternative dar, um die Fluoralkoxyverbindungen in reiner Form zu isolieren, und das Produkt mit Methylierungsreagenzien umzusetzen.^[64]

Die Beherrschbarkeit der Reaktionen und damit die gezielte Synthese und auch die Trennung der einzelnen Substanzen, stellt sich für die Zukunft als anspruchsvolle Herausforderung dar.

1.4. TETRAMETHYLDIMETHOXYMOLYBDÄN

1.4.1. Synthese und Eigenschaften von Tetramethyldimethoxymolybdän

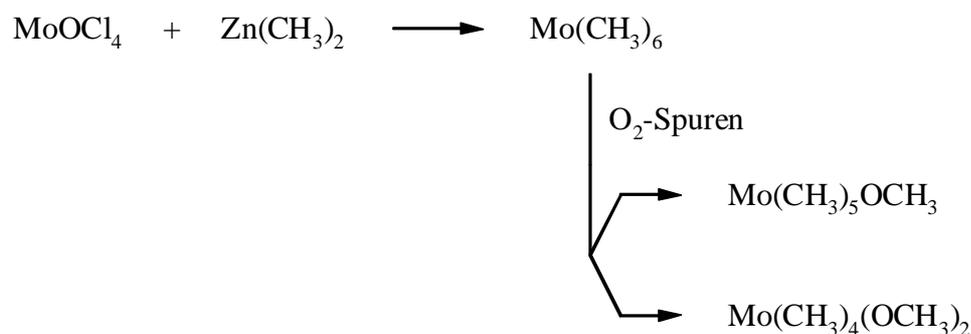
Bei den Versuchen aus der sechswertigen, sauerstoffhaltigen Verbindung MoOCl_4 durch Umsetzung mit Dimethylzink, $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ zu synthetisieren, konnte je nach Verlauf der Reaktion entweder eine blaue Substanz oder die Entstehung einer gelben oder auch beider beobachtet werden. Später konnte die blaue Verbindung als $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ mittels Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden. Sowohl $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ als auch die gelbe Verbindung sind im Hochvakuum

flüchtig und können durch Sublimation voneinander getrennt werden, da $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ viel leichter flüchtig ist als die gelbe Verbindung.

Da MoOCl_4 eine stark hygroskopische Substanz ist, die meist mit Zerfallsprodukten oder mit MoCl_5 aus der Darstellung verunreinigt ist, muß sie vor der Umsetzung frisch sublimiert werden. Wird frisch sublimiertes MoOCl_4 mit $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ in Diethylether bei tiefen Temperaturen umgesetzt und nicht wesentlich über $-60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, entsteht fast ausschließlich $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$, das aufgrund der unterschiedlichen Sublimationspunkte von Spuren der gelben Verbindung getrennt werden kann. Wird hingegen unsublimiertes MoOCl_4 eingesetzt und die Reaktionslösung bis $-10\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut, kann ab $-30\text{ }^\circ\text{C}$ eine Gasentwicklung beobachtet werden, in deren Folge nur die gelbe Substanz entsteht. Da $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ sich bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt, und bei dieser Reaktion für längere Zeit gerührt wird, beginnt wahrscheinlich der Zerfall von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ unter Gasentwicklung. Nach beendeter Reaktion wird der Diethylether im Hochvakuum bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgezogen und der Rückstand mit *n*-Pentan aufgenommen. Mit *n*-Pentan kann die gelbe Substanz in ein U-Rohr sublimiert und nach Entfernen des *n*-Pentans im Vakuum, in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ aufgenommen werden. Die Lösung wird anschließend in diesem U-Rohr beim Abkühlen von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-72\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Aus der Lösung kristallisieren fast ausschließlich federartige, orangefarbene Kristalle, die durch Einkristallstrukturanalyse als $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$ (**Abb. 14**) charakterisiert werden konnten. Der Datensatz dieser Messungen ist allerdings immer sehr viel schlechter, aufgrund der schlechten Qualität der Einkristalle ($R1 = 9.05\%$).

Ein einziges Mal konnte ein würfelförmiger, sonnengelber Einkristall isoliert, röntgenkristallographisch untersucht und als $\text{Mo}(\text{CH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$ identifiziert werden.

Möglicherweise handelt es sich bei dieser gelben Substanz um $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$. Da sie nur in sehr geringer Ausbeute entsteht, mag dies der Grund für die gelbe Farbe sein, denn in dicken Schichten und konzentrierten Lösungen erscheint $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ als tief orange-braun oder sogar rot-braun. Wahrscheinlich treten bei der Kristallisation in den U-Rohren nachträglich Spuren von Sauerstoff durch die Teflonhähne, so daß sich die Methoxyverbindungen bilden können, aber noch nicht zerstört werden.



Sehr stabil sind die Lösung und die gewachsenen Kristalle auch bei tiefen Temperaturen nicht. Die Lösung entfärbt sich nach einigen Tagen und schwarzes Pulver fällt aus.

1.4.2. Kristallstruktur von Tetramethyldimethoxymolybdän

Die Kristallstrukturanalyse an einem würfelförmigen, gelben Einkristall von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$ wurde bei $-156\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Das Resultat der Messung ist in **Abb. 17** dargestellt.

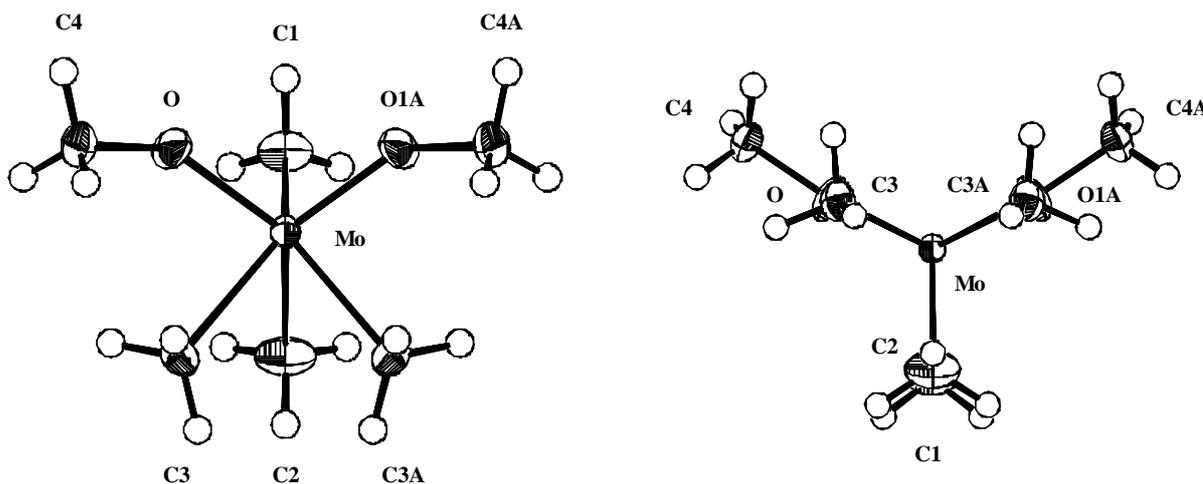


Abb. 17: ORTEP-Darstellung von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$, Sicht senkrecht zur und entlang der dreizähligen Molekülachse, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Substanz kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$. Die Gitterkonstanten haben die Werte $a = 626.6(1)\text{ pm}$, $b = 1214.3(1)\text{ pm}$, $c = 638.8(1)\text{ pm}$ und der monokline Winkel hat den Wert $\beta = 108.95(1)^\circ$. Das Volumen der nur zwei Moleküle enthaltenden Elementarzelle beträgt $0.4597(1)\text{ nm}^3$. Die Struktur ist mit einem R1-Wert von 1.71 % nur mit einem minimalen Fehler behaftet. Alle Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome konnten alle durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und unabhängig voneinander verfeinert werden. Die Winkel innerhalb der Methylgruppen weichen nur wenig vom optimalen Tetraederwinkel ab. So wurde der kleinste Winkel mit 106° und der größte mit 112° gemessen. Es gibt auch in dieser Struktur keine Hinweise auf agostische Wechselwirkungen der Wasserstoffatome mit Molybdän. Durch das Molekül läuft eine Spiegelebene, durch die die äquivalenten Atome ineinander überführt werden können (in **Abb. 17** durch A gekennzeichnet). In **Abb. 17** ist die C_{3v} -Verzerrung des nahezu trigonal-prismatischen Moleküls gut zu erkennen. So existieren auch in diesem Molekül zwischen C_{3v} -symmetriegleichen Atomen kürzere Bindungen mit größeren Winkeln zueinander und drei längere Mo-C-Abstände mit kleineren Winkeln zueinander (**Tab. 6**).

Bindungsabstände in [pm]	Bindungswinkel in [°]
--------------------------	-----------------------

Mo-O	185.9(2)	O-Mo-O1A	99.6(1)
Mo-O1A	185.9(2)	O-Mo-C1	91.83(8)
Mo-C1	213.4(4)	O1A-Mo-C1	91.83(9)
Mo-C2	219.9(4)	C2-Mo-C3	75.9(1)
Mo-C3	217.7(2)	C2-Mo-C3A	75.9(1)
Mo-C3A	217.7(2)	C3-Mo-C3A	74.8(1)
O-C4	140.5(3)	Mo-O-C4	146.7(1)

Tab. 6: Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in der Kristallstruktur von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$.

Die Bindungslängen von Mo-C2, Mo-C3/C3A sind im Mittel mit 218.4 pm um 1 pm kürzer als die symmetrieäquivalenten Mo-C-Bindungen in $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$. Die Mo-C1-Bindung ist gegenüber den kurzen Mo-C-Abständen in $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ um 2.7 pm verlängert, aber ähnlich den Werten in $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$ mit durchschnittlich 212.8 pm. Die Bindungswinkel innerhalb der C_{3v} -symmetriegleichen Bindungen entsprechen denen in $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$, mit 75.3° und 96.4° . Diese Beobachtungen sind auf die Einflüsse der Sauerstoffatome zurückzuführen. Die Abstände und Winkel innerhalb der Methoxygruppen und die Mo-O-Abstände entsprechen in etwa denen in $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$ und $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$, im Mittel ± 1 pm bzw. $\pm 1^\circ$.

1.4.3. Theoretische Betrachtungen

$\text{Mo}(\text{CH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$ besitzt eindeutig eine trigonal-prismatische Koordinationsgeometrie um das Molybdänatom mit C_{3v} -Verzerrung. Damit kann es mit dem MO-Energieniveaudiagramm in **Abb. 6** beschrieben werden, obwohl dort die π -Donoreinflüsse der Sauerstoffatome nicht berücksichtigt sind. Die reguläre Struktur dieser Verbindung läßt vermuten, daß die Verbindung mit je drei σ -Donor- und drei π -Donorliganden ebenfalls noch keine Verzerrung in Richtung O_h -Symmetrie aufweist. Wahrscheinlich werden die trigonal-prismatischen Plätze der C_{3v} -symmetrieäquivalenten Seiten des Moleküls nur mit Methoxygruppen und die anderen nur mit Methylgruppen besetzt, so daß es erst bei einer hypothetischen Verbindung $\text{Mo}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_4$ zur Verzerrung der trigonal-prismatischen Struktur in Richtung O_h -Symmetrie kommt.

Eine wichtige Aufgabe für die Zukunft besteht, neben der Synthese der noch fehlenden heteroleptischen Verbindungen, in der Entwicklung einer reproduzierbaren Synthese für $\text{Mo}(\text{CH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$. Anhaltspunkt dafür kann sicher die Darstellung über die Fluoralkoxyverbindungen sein.^[65,66,67,68,69] So ist es möglich $\text{WF}_4(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$ in genügend großer Menge herzustellen, was eventuell auch auf das Molybdän übertragbar ist.^[64] Diese Verbindung könnte anschließend mit entsprechenden Methylierungsreagenzien umgesetzt werden, und zur gewünschten Substanz führen.

1.5. TRICHLORTRIMETHYLWOLFRAM

1.5.1. Synthese von Trichlortrimethylwolfram

Neben den Experimenten mit Molybdän als Zentralatom wurden auch einige wenige Versuche zu methylierten Wolframverbindungen durchgeführt. Da $W(CH_3)_6$ eine verzerrt trigonal-prismatische Struktur und WCl_6 ^[70] eine regulär oktaedrische Struktur besitzt, sollte es auch hier möglich sein, sukzessive die π -Donor-Chlorliganden gegen σ -Donor-Methylgruppen auszutauschen. Den Anhaltspunkt hierfür lieferte die bereits 1971 von *Thiele* veröffentlichte Versuchsvorschrift zur Synthese von WCl_5CH_3 .^[71,72,73,74] Diese ist im vollen Umfang reproduzierbar und liefert gute Ausbeuten.^[72] Die grüne Substanz kristallisiert in mikrokristalliner Form. Die Kristalle sind viel zu klein, um röntgenkristallographisch untersucht werden zu können. Die Züchtung von geeigneten Einkristallen gelang bisher noch nicht. Einen weiteren Anhaltspunkt und Stimulierung für die Arbeit bildeten die jüngsten *ab initio* Rechnungen zu diesem Thema, auf die später noch eingegangen wird.^[75]

Für die Synthese der einfach methylierten Spezies wird WCl_6 und $Zn(CH_3)_2$ im Verhältnis 2 : 1 in Diethylether umgesetzt. Durch eine „Unachtsamkeit“ wurde versehentlich ein Stoffmengenverhältnis von 2 : 3 in Diethylether zur Reaktion gebracht. Nach zweistündigem Rühren bei -35 °C gab es einen Farbumschlag von grün nach rot-braun. Der Diethylether wurde anschließend im Hochvakuum abgepumpt und der Rückstand mit *n*-Pentan aufgenommen. Die *n*-Pentanlösung wurde mit Hilfe eines Teflonschlauches in eine Ampulle überführt und nach Einengen der Lösung, die Substanz zur Kristallisation gebracht.

Bei Stoffmengenverhältnissen von 1 : 3 konnte nach zweitägigem Rühren in *n*-Pentan die Verbindung $W(CH_3)_6$ isoliert werden.^[22]

Aufgrund dieser Resultate sollte es eventuell möglich sein, bei genauer Einhaltung der Stoffmengenverhältnisse, bestimmter Temperaturführung und verschiedenen Reaktionsdauern, die gesamte Reihe der heteroleptischen Wolframverbindungen $[WCl_{6-n}(CH_3)_n, n = 1-5]$ zu synthetisieren. Eine weitere Möglichkeit verschiedenartige Substituenten einzuführen, besteht in der Umsetzung von WCl_6 mit Alkoxiden oder Silylethern. Die dabei entstehenden Produkte könnten dann in einem weiteren Reaktionsschritt methyliert werden.

Insgesamt betrachtet, sind die Wolframverbindungen wesentlich stabiler als die Molybdänverbindungen. So sollte es vielleicht einfacher sein, die verschieden methylierten Spezies vom Wolfram darzustellen und zu untersuchen.

1.5.2. Kristallstruktur von Trichlortrimethylwolfram

Nachdem die *n*-Pentanlösung des 2 : 3 Ansatzes von -55 °C auf -80 °C und später bis -90 °C abgekühlt wurde, kristallisieren aus der rot-braunen Lösung rote, plättchenförmige Kristalle, die sich beim Kontakt mit Sauerstoff unter Flammerscheinung und Rußbildung explosionsartig

zersetzen. Die Struktur von $\text{WCl}_3(\text{CH}_3)_3$ wurde durch Röntgenbeugung an Einkristallen bei -100°C ermittelt (**Abb. 18**).

$\text{WCl}_3(\text{CH}_3)_3$ kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle haben die Werte $a = 636.4(1)$ pm, $b = 1056.8(2)$ pm, $c = 670.7(1)$ pm. Der monokline Winkel beträgt $\beta = 113.8(9)^\circ$. Die Elementarzelle enthält 2 Moleküle und ihr Volumen beträgt $0.4214(1)$ nm³. Alle Atome konnten anisotrop verfeinert werden, wobei die Schwingungsellipsoide der Chloratome Cl2 und Cl2A sehr unsymmetrisch sind. Aufgrund des schlechten Datensatzes konnten keine Wasserstoffatome lokalisiert werden. Durch das Molekül verläuft eine Spiegelebene, durch die die mit A gekennzeichneten Liganden in **Abb. 18** in die anderen überführt werden können. In **Abb. 18** ist die C_{3v} -Verzerrung der näherungsweise trigonal-prismatischen Struktur zu erkennen. Die Plätze der C_{3v} -symmetrischen Hälften des Moleküls sind jeweils nur mit einer Atomsorte besetzt.

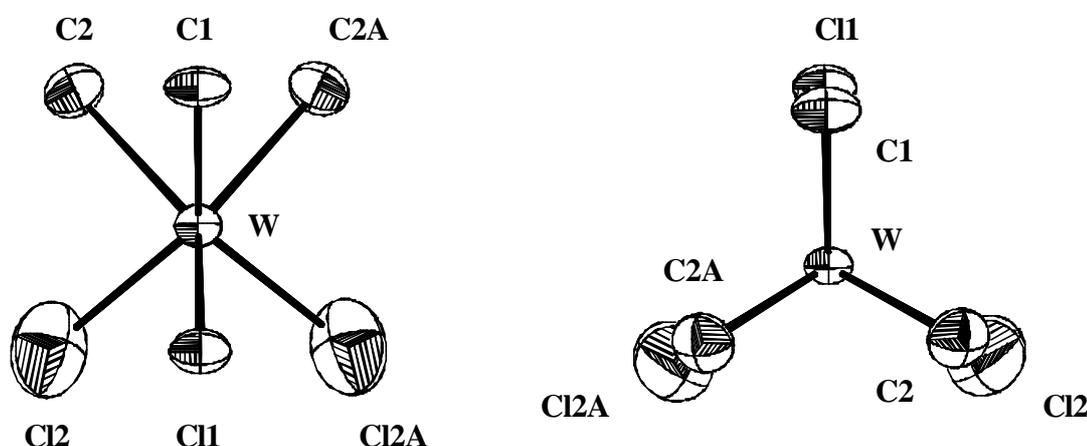


Abb. 18: ORTEP-Darstellung von $\text{WCl}_3(\text{CH}_3)_3$, Sicht senkrecht zur und entlang der dreizähligen Achse, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Längen der W-Cl-Bindungen betragen im Mittel 230.4 pm und spannen einen Winkel von durchschnittlich 89.8° auf. Mit 229.8 pm liegen die W-Cl-Abstände im gewöhnlichen Bereich für W-Cl-Bindungen. Die Abstände der W-C-Bindungen entsprechen mit 214.8 pm denen in $\text{W}(\text{CH}_3)_6$. Gleiches trifft für die Winkel zwischen ihnen zu, die im Mittel 78.1° und in $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ zwischen den C_{3v} -äquivalenten längeren Bindungen 77.2° betragen. Die genauen Werte sind in **Tab. 7** aufgelistet.

Bindungslängen in [pm]		Bindungswinkel in [°]	
W-C1	215.7(1)	C1-W-C2	78.8(4)
W-C2	214.3(1)	C1-W-C2A	78.8(4)
W-C2A	214.3(1)	C2-W-C2A	76.8(7)
W-Cl1	232.1(3)	Cl1-W-Cl2	89.3(2)
W-Cl2	228.7(6)	Cl1-W-Cl2A	89.3(2)

W-Cl2A	228.7(6)	Cl2-W-Cl2A	90.8(3)
--------	----------	------------	---------

Tab. 7: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in der Kristallstruktur von $\text{WCl}_3(\text{CH}_3)_3$.

1.5.3. Theoretische Betrachtungen

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse zeigt deutlich, daß die Liganden das Wolframatom in Form eines nach C_{3v} -verzerrten trigonalen Prismas umgeben. Die trigonalen Flächen werden jeweils nur durch Methylgruppen oder Chloroliganden gebildet. Als verzerrtes trigonales Prisma kann die Struktur mit dem in **Abb. 6** gezeigten MO-Schema erklärt werden, obwohl dort die π -Donor-Eigenschaften der Chloratome keine Berücksichtigung finden. Die freien Elektronenpaare des Chlors tragen in diesem Molekül nicht zu den bindenden Molekülorbitalen bei und es werden nur zusätzliche nichtbindende Molekülorbitale gebildet. Die resultierende Struktur für $\text{WCl}_3(\text{CH}_3)_3$ ist gleichzeitig die Bestätigung der Vermutung, daß in den Verbindungen des Typs $\text{MD}_3(\text{CH}_3)_3$ [M = Mo, W; D = π -Donor, wie OCH_3 und Cl, F] die trigonalen Flächen nur aus einer Ligandensorte aufgespannt werden, und die Struktur noch keinen Oktaedercharakter trägt. Dies wird auch durch neueste theoretische Berechnungen bestätigt.^[75] Nach diesen Rechnungen spielen für $\text{WCl}_3(\text{CH}_3)_3$ nur noch trigonal-prismatische Anordnungen der Liganden um das Wolfram eine Rolle. So werden zwei energetische Minima gefunden. Das Molekül mit allen Chlorliganden in derselben Dreiecksfläche liegt mit $+2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ geringfügig über der Variante mit einer Methylgruppe und zwei Chloratomen auf der einen und einem Chloratom und zwei Methylgruppen auf der anderen Seite. Daß diese beiden Varianten tatsächlich fast den gleichen Energiegehalt haben, zeigt die Verbindung $\text{W}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}(\text{OCH}_3)_2$.^[22] Sie besitzt die vorhergesagte C_1 -Symmetrie, wobei ein Dreieck durch zwei Methylliganden und eine Methoxygruppe aufgespannt und das gegenüberliegende Dreieck aus einer Methylgruppe, einem Chloratom und einer Methoxygruppe gebildet wird. Die für $\text{WCl}_3(\text{CH}_3)_3$ vorhergesagten Bindungsparameter stimmen bis auf wenige [pm] bzw. [°] mit den experimentell bestimmten überein (**Tab. 8**). Für den exakten Vergleich ist es allerdings unbedingt notwendig, bessere Kristalle zu züchten, um einen Datensatz mit geringerem Fehler als $R1 = 5.28 \%$ zu erhalten.

	Kristallstruktur	Rechnung ^[75]
W-C [pm]	214.8(1)	219.2
W-Cl [pm]	229.8(5)	233.7
C-W-C [°]	78.1(5)	76.5
Cl-W-Cl [°]	89.8(1)	92.1

Tab. 8: Gemittelte Abstände und Winkel (nur zwischen C_{3v} -symmetriegleichen Bindungen) im $\text{WCl}_3(\text{CH}_3)_3$ -Kristall und berechnete Werte.

Für die Verbindung WCl_5CH_3 wird bereits ein verzerrt-oktaedrisches, C_s -symmetrisches Minimum als stabilste Struktur vorausgesagt. Eine *trans*-oktaedrische, C_{2v} -symmetrische Struktur wird für das Molekül $\text{WCl}_4(\text{CH}_3)_2$ vermutet, dessen Minimum aber nur wenige kJ mol^{-1} unterhalb trigonal-prismatischer Minima zu finden ist. Der Autor schließt bereits an dieser Stelle darauf, daß die Energiedifferenzen zwischen oktaedrischen und prismatischen Koordinationsgeometrien so gering sind, daß es sich um ein stark fluktuierendes Molekül handeln sollte.^[75]

Einen abschließenden Überblick über die in dieser Arbeit synthetisierten und röntgenkristallographisch charakterisierten Verbindungen mit der Koordinationszahl 6 bietet **Tab. 9**.

	Verbindung	Symmetrie des MoL_6 -Rumpfes
$\text{M}(\text{CH}_3)_6$	$\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$	C_{3v}
$\text{M}(\text{CH}_3)_5\text{D}$	$\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$	C_{3v}
$\text{M}(\text{CH}_3)_4\text{D}_2$	$\text{Mo}(\text{CH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$	C_{3v}
$\text{M}(\text{CH}_3)_3\text{D}_3$	$\text{W}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3$	C_{3v}
$\text{M}(\text{CH}_3)_2\text{D}_4$?	?
$\text{M}(\text{CH}_3)\text{D}_5$?	?
MD_6	$\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$	O_h

Tab. 9: Wichtige Verbindungen mit der Koordinationszahl 6, die in dieser Arbeit synthetisiert und röntgenkristallographisch charakterisiert wurden, D = π -Donorligand, M = Cr, Mo, W.

Die nächste Aufgabe wird es an dieser Stelle sein, die beiden noch fehlenden Zeilen auszufüllen, um letzten Endes zu wissen, wann sich das trigonale Prisma tatsächlich zu verzerren beginnt und das Oktaeder strukturbestimmend wird.

2. ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNGEN DER KOORDINATIONSZAHL 7

Für die Koordinationszahl 7 stellen die in **Abb. 19** gezeigten Polyeder die energiegünstigsten Anordnungsmöglichkeiten der Liganden um das Zentralatom dar.

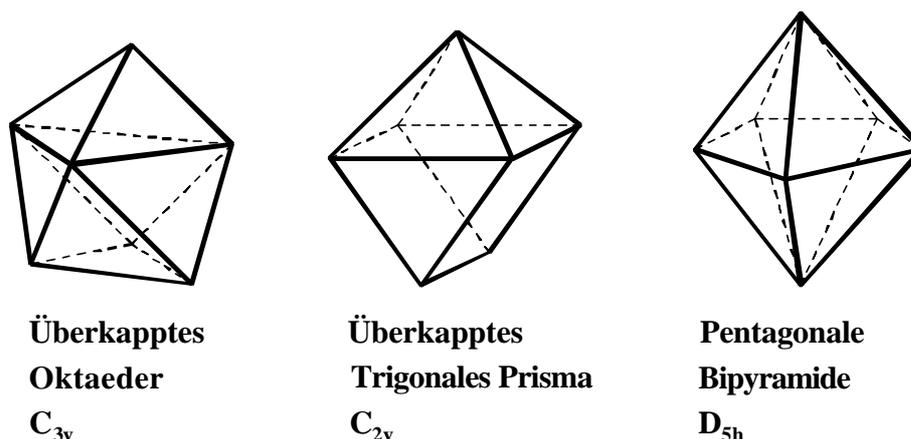


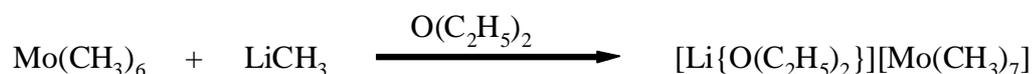
Abb. 19: Darstellungen der energiegunstigsten Polyeder bei der Koordinationszahl 7.

Die Energieunterschiede zwischen den drei Strukturen sind minimal, wobei nach VSEPR-Rechnungen das überkappte Oktaeder geringfügig stabiler ist als das überkappte trigonale Prisma, und das wiederum stabiler als die pentagonale Bipyramide. Komplexe mit sieben einzähnigen Liganden treten relativ selten auf und sind oft auf Fluorkomplexe beschränkt. Sie stellen fluktuierende Strukturen dar, in denen im zeitlichen Mittel alle Liganden gleichartig an das Zentralatom gebunden sind. Die Umwandlung der ungefähr energiegleichen Strukturen ineinander erfolgt auf dem Weg $C_{3v} \leftrightarrow C_{2v} \leftrightarrow D_{5h} \leftrightarrow C_{3v}$.^[20] Aus diesem Grund kommen den meisten Strukturen keine idealen Geometrien zu, sondern die Strukturen liegen oft ein wenig verzerrt vor. Die pentagonal-bipyramidale Anordnung der Liganden um das Zentralatom wird häufig bei den Hauptgruppenverbindungen (IF_7 ^[76], $[TeF_7]^-$ ^[77]) oder auch bei sehr hoch geladenen Anionen der Nebengruppenelemente ($[ReF_7]^-$ ^[78], $[Mo(CN)_7]^{5-}$ ^[79]) angetroffen. Überkappt-oktaedrische und überkappt-trigonal-prismatische Strukturen werden vorzugsweise von Nebengruppenmetallkomplexen gebildet ($[MoF_7]^-$ ^[80], $[WF_7]^-$ ^[80] bzw. $[NbF_7]^{2-}$ ^[81]). Es gilt nun zu klären, wo das Anion des Lithiumsalzes der homoleptischen Methylverbindung $[Li\{O(C_2H_5)_2\}][Mo(CH_3)_7]$ einzuordnen ist.

2.1. LITHIUM-HEPTAMETHYLMOLYBDAT(VI)

2.1.1. Synthese und Eigenschaften

Lithium-heptamethylmolybdat(VI) kann problemlos aus Hexamethylmolybdän, durch Umsetzung mit einem Überschuß an Methylithium, hergestellt werden.



Dazu muß zunächst $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ frisch synthetisiert und die orangefarbene, etherische $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ -Lösung vom ZnF_2 -Niederschlag abfiltriert werden. Anschließend wird ein Überschuß an LiCH_3 langsam zur Lösung getropft, wobei sie sich schon nach wenigen Tropfen hellrot färbt. Nach Abpumpen des Diethylethers im Hochvakuum und Aufnehmen des Rückstandes mit *n*-Pentan kann die Lösung mit Hilfe eines Teflonschlauches in eine Ampulle überführt werden, wo auch die Kristallisation stattfindet.

$[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}][\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]$ ist ein rubinroter Feststoff, der in Ethern und Alkanen gut löslich ist. Bei langsamer kontinuierlicher Erwärmung ist pulverförmiges $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}][\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]$ unter Schutzgas bzw. im Vakuum bis etwa 18 °C stabil, und beginnt sich dann unter Gasentwicklung zu zersetzen. Bei 25 °C liegen nur noch braune Zerfallsprodukte vor. Die Verbindung ist hydrolyse- und luftempfindlich.

Zur Struktursicherung von $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}][\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]$ wurden neben der Röntgenstrukturanalyse ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Messungen durchgeführt. Es wurde hierfür eine Probe in *n*-Pentan angefertigt, äußerer Standard $[\text{D}_6]$ -Aceton, und bei -20 °C vermessen. Im ^1H -NMR-Spektrum ist bei 1.91 ppm ein etwas verbreitertes Singulett für die Protonen der Methylgruppen zu sehen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird bei 60.2 ppm ebenfalls ein breites Singulett beobachtet, das den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen zuzuordnen ist. Die $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstante, ermittelt aus NOE-Experimenten, beträgt 123.4 Hz. Da in beiden Spektren jeweils nur eine Linie zu sehen ist, kann darauf geschlossen werden, daß es sich um ein fluktuierendes Molekül handelt, was zur Äquilibrierung der Methylgruppen führt.

2.1.2. Kristallstrukturanalyse

Die Struktur von $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}][\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]$ wurde durch Röntgenbeugung an Einkristallen bei -100 °C ermittelt (**Abb. 20**). Vermeßbare Einkristalle können beim Abkühlen von -20 °C bis -35 °C, in Form rubinroter Plättchen in *n*-Pentan gezüchtet werden.

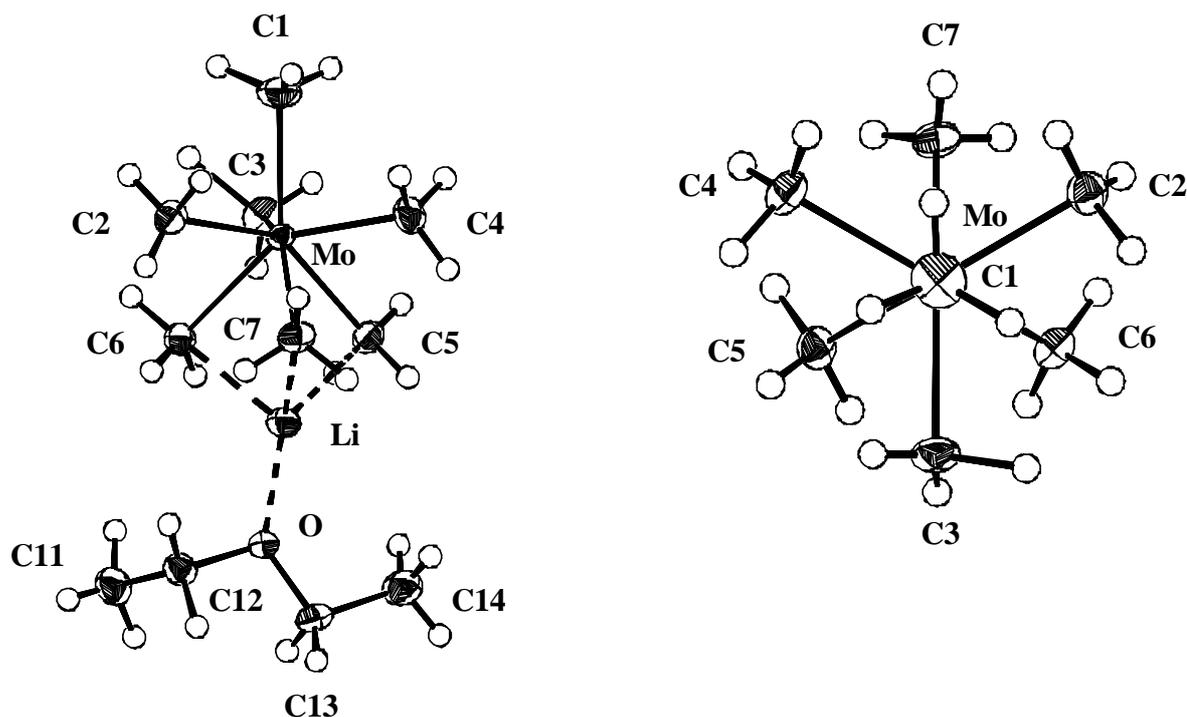


Abb. 20: ORTEP-Darstellung von $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}][\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]$, rechte Darstellung: Sicht entlang der dreizähligen Achse (es ist nur das Anion abgebildet), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

$[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}][\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]$ kristallisiert in der azentrischen, orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pbc}2_1$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $1.5395(7) \text{ nm}^3$ und sie enthält 4 Moleküle. Die Gitterkonstanten haben die Werte: $a = 694.6(3) \text{ pm}$, $b = 1278.5(1) \text{ pm}$ und $c = 1733.6(4) \text{ pm}$. Die Positionen der Wasserstoffatome konnten durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden, geben aber keinen Hinweis auf agostische Wechselwirkungen zum Molybdän. Im rechten Teil von **Abb. 20** ist die C_{3v} -Symmetrie des Anions gut zu erkennen. Das Anion der Verbindung hat eine überkappte oktaedrische Koordinationsgeometrie, die durch die Kontakte von C5, C6 und C7 zum Lithiumion beeinflusst ist. So sind die basalen Mo-C5/6/7-Bindungen ca. 10 pm länger als die apicale Mo-C1-Bindung und in etwa 13 pm länger als die äquatorialen Abstände Mo-C2/3/4 (**Tab. 10**). Durch die Verlängerung der basalen Mo-C-Bindungsabstände wird die Ligandenabstoßung zwischen den einzelnen Methylgruppen zusätzlich vermindert, so daß das Heptamethylmolybdat-Anion mit dem überkappten Oktaeder die energiegunstigste Struktur annimmt. Die Verbindung ist isostrukturell mit $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}][\text{W}(\text{CH}_3)_7]$.^[82]

Bindungsabstände in [pm]		Bindungswinkel in [°]			
Mo-C1	220.8(3)	Mo-Li	285.0(4)	C1-Mo-C2	81.5(1)
Mo-C2	216.9(3)	C5-Li	213.5(5)	C1-Mo-C3	81.7(1)
Mo-C3	216.8(2)	C6-Li	215.9(5)	C1-Mo-C4	81.7(1)
Mo-C4	217.1(3)	C7-Li	213.7(5)	C1-Mo-C5	132.7(1)

Mo-C5	229.9(3)	Li-O	191.4(5)	C1-Mo-C6	132.3(1)
Mo-C6	230.1(3)			C1-Mo-C7	131.8(1)
Mo-C7	229.9(2)				

Tab. 10: Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in der Kristallstruktur von $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}][\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]$.

2.1.3. Theoretische Betrachtungen

Das Heptamethylmolybdat-Anion nimmt eine der von der VSEPR-Theorie vorgeschlagenen Geometrie, nämlich die des überkappten Oktaeders ein. Aber auch nach dem erweiterten VSEPR-Modell und der *Pauling*'schen Bindungstheorie würde das überkappte Oktaeder der pentagonalen Bipyramide vorgezogen werden.^[29,30,3] So wird nach dem erstgenannten Modell die Elektronenhülle des Molybdäns durch den Einfluß der Methylgruppen so polarisiert, daß auf der Seite gegenüber der C1-Funktion die Elektronendichte erhöht wird, die die Anordnung eines Liganden an dieser Stelle verhindert. Eine C-Mo-C 180° Ligandenstellung kann nicht eingenommen werden. Selbiges sagt die Theorie nach *Pauling* voraus. So werden bei den Nebengruppenmetallkomplexen, Strukturen in denen 180° Winkel auftreten können, wie die pentagonale Bipyramide, vermieden. Demnach sind sd^n -Hybridorbitale zur Bildung von 180° Winkeln nicht geeignet, um 180° Stellungen zweier Liganden zu erzeugen. Erst bei erhöhtem p-Anteil in den Hybridorbitalen, wie bei den Hauptgruppenverbindungen, werden Anordnungen der Liganden mit 180° Winkeln bevorzugt. So wird im überkappten Oktaeder hauptsächlich die spd^5 -, im trigonalen Prisma die sp^2d^4 - und in der pentagonalen Bipyramide die sp^3d^3 -Hybridisierung vorgefunden.^[83]

Auch wenn das überdachte Oktaeder die Struktur mit der geringsten gegenseitigen Abstoßung der Methylgruppen in $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]^-$ ist, scheint die VSEPR-Theorie bei diesem Verbindungstyp nicht das für die Struktur ausschlaggebende Modell zu sein.

3. ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNGEN DER KOORDINATIONSZAHL 5

Die trigonale Bipyramide und die quadratische Pyramide sind in Komplexen mit fünfzähligem Zentralmetall die vorherrschenden Strukturprinzipien, wobei die trigonale Bipyramide D_{3h} - und die quadratische Pyramide C_{4v} -Symmetrie besitzen (**Abb. 21**).^[20,84] Nach VSEPR-Modellrechnungen ist die trigonal-bipyramidale Anordnung geringfügig stabiler als die quadratisch-pyramidale. Beide Strukturen können durch *Berry*-Pseudo-Rotation oder *Turnstile* Rotation ineinander umgewandelt werden.^[85,86] ML_5 -Komplexe stellen stark fluktuierende Moleküle dar, so daß durch den schnellen Platzwechsel alle Liganden im zeitlichen Mittel gleich an das Zentralatom gebunden sind.



Trigonale Bipyramide, D_{3h}

Quadratische Pyramide, C_{4v}

Abb. 21: Darstellung der möglichen Anordnungen von fünf Liganden um das Zentralatom.

Das Auftreten von fünfach koordinierten Komplexen ist viel seltener als die sechsfach und vierfach Koordination um das Zentralmetall. So schließen sich Komplexe mit der Summenformel ML_5 oft zu Dimeren zusammen $[MoCl_5]^{[63]}$ bzw. umgehen die Koordinationszahl 5 durch Dissoziation $[(NH_4)_2ZnCl_4 + NH_4Cl]$ oder Assoziation $[PCl_4^+PCl_6^-]$.^[87]

Im folgenden wird die Synthese und Struktur von $Mo(CH_3)_5$ beschrieben und untersucht, welchem Bauprinzip diese Verbindung folgt.

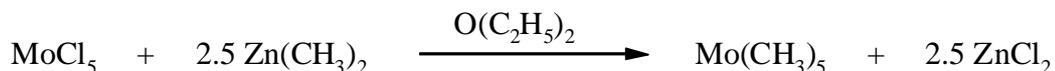
3.1. PENTAMETHYLMOLYBDÄN(V)

3.1.1. Synthese und Eigenschaften von Pentamethylmolybdän(V)

Pentamethylmolybdän kann zunächst durch die Umsetzung von Molybdänoxotetrachlorid mit Trimethylaluminium oder Dimethylzink dargestellt werden. Die Reaktion mit $Al(CH_3)_3$ führt in fast quantitativer Ausbeute zum reinen $Mo(CH_3)_5$. Leider läßt sich aber der gewünschte Molybdänkomplex nicht von den ebenso flüchtigen Aluminiumverbindungen $Al(CH_3)_3$ und $Al(CH_3)_2Cl$ durch fraktionierte Kondensation trennen. Sowohl der Trennungsversuch durch Aufkondensieren eines *n*-Pentan/Wasser-Gemisches, zur Bildung von Aluminiumhydroxid, als auch die Adduktbildung mit der *Lewis*-Base Trimethylamin führen zur Zersetzung des hellblauen $Mo(CH_3)_5$ zu einer gelben, sublimierbaren Verbindung, die sich schnell in einen schwarzen Niederschlag verwandelt. Durch Ausfrieren können die beiden Verbindungen ebenfalls nicht vollständig entfernt werden. Nach ca. 12 Stunden tritt selbst bei -80 °C die oben beschriebene Zersetzung ein. Da aufgrund dieser Aufarbeitungsschwierigkeiten alle Kristallisationsversuche fehlschlagen, wurde die Synthese des Pentamethylmolybdäns mit Trimethylaluminium nicht weiter verfolgt und zu Dimethylzink als Methylierungsreagenz übergegangen.

Bei Versuchen, aus $MoOCl_4$ und $Zn(CH_3)_2$ Hexamethylmolybdän herzustellen, wurde neben einer gelben Verbindung die Synthese einer hellblauen Substanz beobachtet. Aufgrund ihrer großen Flüchtigkeit konnte sie von der gelben Substanz getrennt und mittels Röntgenstrukturanalyse als $Mo(CH_3)_5$ identifiziert werden.

Eine bessere Synthesemöglichkeit bietet aber die Umsetzung von MoCl_5 mit Dimethylzink. Sie liefert das reine Pentamethylmolybdän mit der größten Ausbeute.



Auch diese Reaktion muß, wie die Darstellung von Hexamethylmolybdän, in Diethylether erfolgen, da es sonst nicht zur gewünschten Reaktion kommt.

$\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ ist ein instabiler, türkisfarbener Feststoff, der sehr leicht flüchtig ist. Er zersetzt sich auch bei tieferen Temperaturen relativ schnell und ist gegenüber Luft und Wasser sehr empfindlich. Beim kontinuierlichen Erwärmen der reinen, pulverförmigen Substanz im Vakuum, beginnt sie sich bei -12 °C zu einem schwarzen Pulver zu zersetzen. $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ ist thermisch weniger stabil als $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$. Pentamethylmolybdän ist sehr gut in Alkanen und Diethylether, dagegen nur mittelmäßig in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ löslich.

Pentamethylmolybdän(V) ist eine paramagnetische Verbindung.

3.1.2. Struktur des Pentamethylmolybdäns

3.1.2.1. Kristallstrukturanalyse

Die Struktur von Pentamethylmolybdän(V) wurde durch Röntgenbeugung an Einkristallen bei -153 °C ermittelt (**Abb. 22**). Geeignete Einkristalle konnten beim Abkühlen einer $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ -Lösung von -40 °C auf -60 °C , in Form von türkisfarbenen Nadeln, erhalten werden. Bei geringsten Spuren von Sauerstoff, überziehen sich die Kristalle jedoch mit einem schwarzen Film.

$\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ kristallisiert in der azentrischen, tetragonalen Raumgruppe I_4 . Das Volumen der Elementarzelle beträgt $0.3828(2)\text{ nm}^3$ und sie enthält 2 Moleküle. Die Gitterkonstanten haben die Werte von $a = 768.0(2)\text{ pm}$, $b = 768.0(2)\text{ pm}$ und $c = 649.0(2)\text{ pm}$.

Alle Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffpositionen wurden unter Annahme einer lokalen C_{3v} -Symmetrie nach einem Modell berechnet. Durch die C_{4v} -Symmetrie der gesamten Struktur wird eine vierfache Fehlordnung der apicalen Wasserstoffatome induziert, die in **Abb. 22** aber nicht abgebildet ist. Da die Wasserstoffatome nicht durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden konnten, kann keine Aussage zu agostischen Wechselwirkungen getroffen werden.

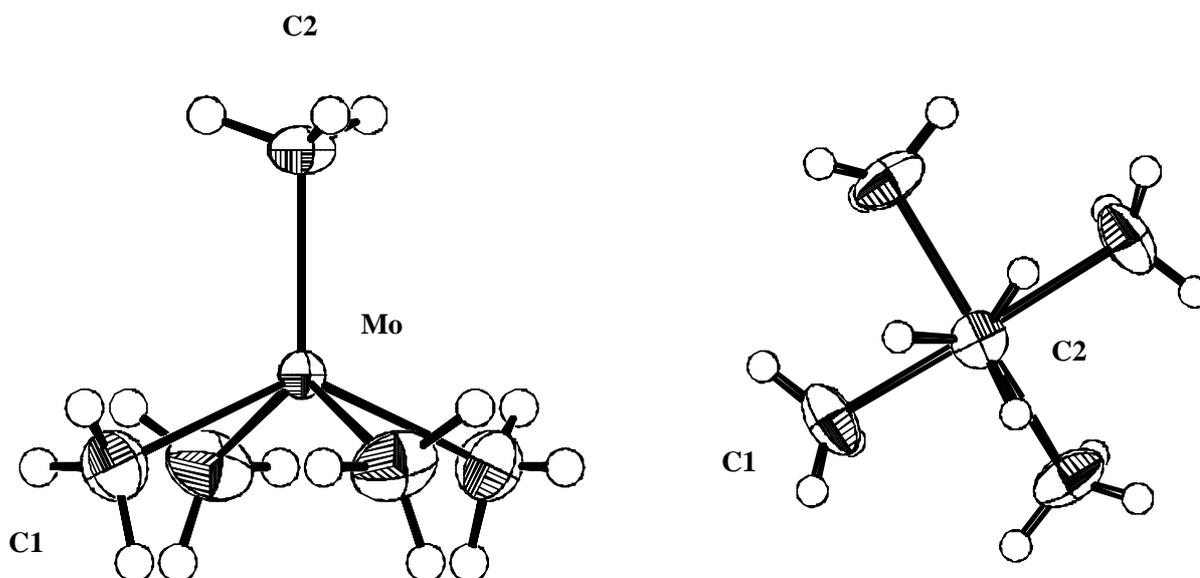


Abb. 22: ORTEP-Darstellung von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$, Sicht senkrecht zur und entlang der vierzähligen Molekülachse, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Einen Überblick über die Bindungsabstände und Winkel in der Kristallstruktur von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ gibt **Tab. 11**.

Bindungslänge in [pm]		Bindungswinkel in [°]	
Mo-C1	211.6(5)	$\text{C}_{\text{apical}}\text{-Mo-C}_{\text{basal}}$	113.5(2)
Mo-C2	206.4(9)	$\text{C}_{\text{basal}}\text{-Mo-C}_{\text{basal}}$	80.8(1)
		$\text{C}_{\text{basal}}\text{-Mo-C}_{\text{basal}}$, gegenüberliegend	133.0(2)

Tab. 11: Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in der Kristallstruktur von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$.

Mit 206.4 pm ist in der Mo-C2-Bindung eine der kürzesten, bekannten Mo-C-Abstände überhaupt zu finden. Der Kovalenzradius für Einfachbindungen nach *Pauling* beträgt für Molybdän 130 pm und für Kohlenstoff 77 pm.^[88] Die Summe beider würde ein Bindungsabstand von 207 pm ergeben. Da die Bindung, aufgrund von Elektronegativitätsunterschieden (Mo 1.3, C 2.5; nach *Allred/Rochow*), geringfügig kürzer ausfallen kann, wäre eine noch etwas, aber nicht wesentlich, kürzere Bindungslänge möglich. In der Verbindung $[\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_4]_2$ tritt mit 206.5 pm ein ähnlich kurzer Mo-C-Abstand auf. Die Bindung Mo-C1 (211.6 pm) ist mit den kürzeren Bindungen in $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$ mit durchschnittlich 210.7 pm vergleichbar. Der Winkel $\text{C}_{\text{apical}}\text{-Mo-C}_{\text{basal}}$ beträgt 113.5° und zwischen den basalen Kohlenstoffatomen hat der Winkel einen Wert von 80.8° . Der Winkel zwischen sich gegenüberliegenden basalen Kohlenstoffatomen beläuft sich auf 133.0° . Daraus resultiert für das Molybdän eine Lage bei 28.78 % der Pyramidenhöhe. Die Höhe der gesamten Pyramide beträgt 290.7 pm. $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ ist isostrukturell mit $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$.^[89,90]

3.1.2.2. Spektroskopische Charakterisierung

Zur Struktursicherung von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ wurden neben der Röntgenstrukturanalyse Raman Untersuchungen und, aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$, ESR-Messungen durchgeführt.^[91]

In **Abb. 23** ist das Raman-Spektrum von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ zu sehen.

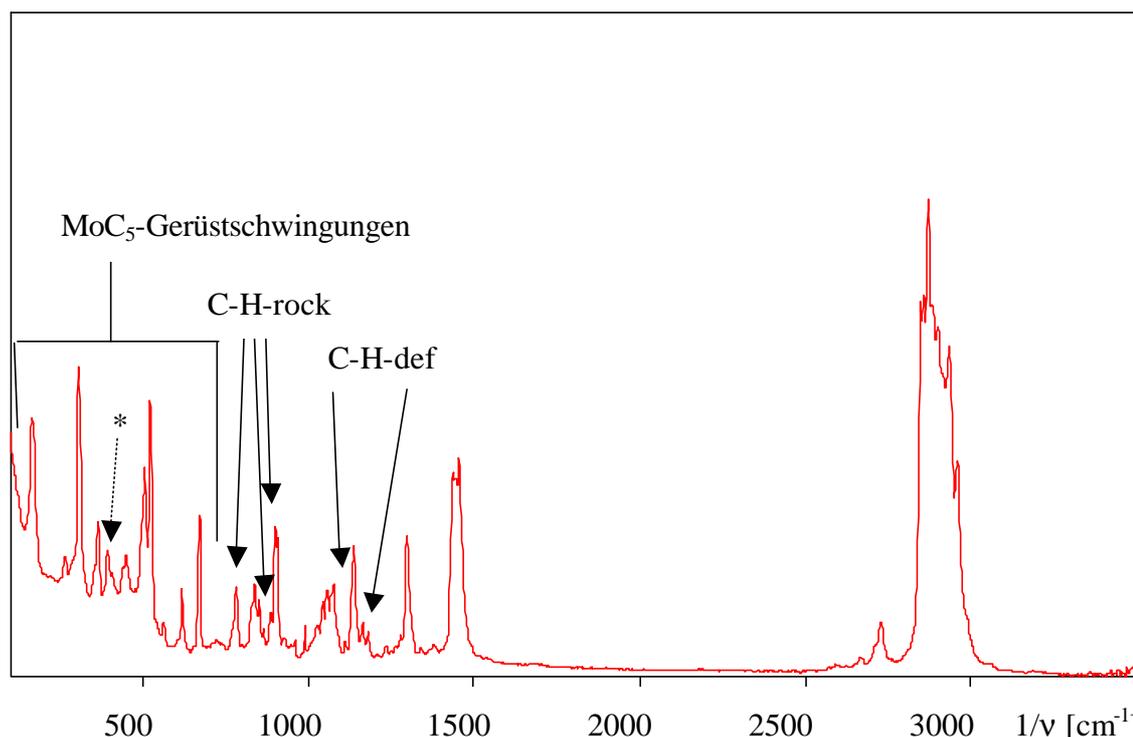


Abb. 23: Raman-Spektrum von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$, Meßtemperatur -70 °C , der Peak mit * und alle Peaks ohne Beschriftung sind Signale von *n*-Pentan.

Da die Probe noch Spuren von *n*-Pentan enthielt, wurde das Raman-Spektrum einer *n*-Pentan-Probe ebenfalls bei -70 °C vermessen und von dem $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ -Spektrum abgezogen. Dies gelang jedoch nicht vollständig, so daß im Spektrum der C-H-Valenzschwingungs-, Deformations- und Wiegeschwingungsbereich von den Peaks des *n*-Pentans überlagert wird. Im MoC_5 -Gerüstschwingungsbereich sind zehn Peaks zu sehen. Für ein XY_5 -Molekül werden jedoch nur neun Schwingungen erwartet. So sind die A₁(3 Schwingungen), B₁(2 Schwingungen), B₂(1 Schwingung) und E(3 Schwingungen) Banden Raman aktiv. Möglicherweise handelt es sich bei dem Signal bei 167 cm^{-1} bereits um eine Gitterschwingung.

Da das Pentamethylmolybdän(V) eine paramagnetische Verbindung mit einem ungepaarten Elektron ist, kann sie ESR-spektroskopisch untersucht werden. Dazu wird eine $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ -

Probe in *n*-Pentan aufgenommen und bei $-143\text{ }^{\circ}\text{C}$, unter Einstrahlung einer Mikrowellenfrequenz von 9.44 GHz , vermessen (**Abb. 24**).^[92]

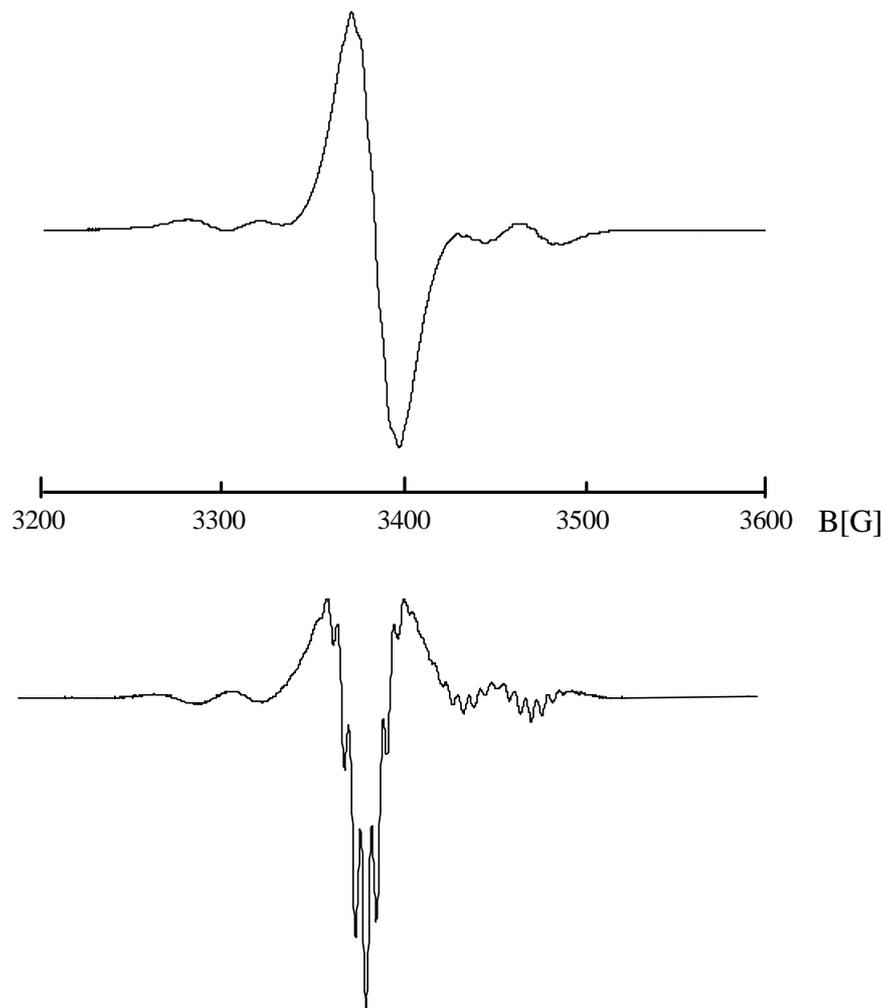


Abb. 24: ESR-Spektrum von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ in *n*-Pentan, oben: erste Ableitung, unten: zweite Ableitung.

Es handelt sich um ein völlig isotropes Spektrum mit dem Zentrum bei $g=1.993$ und einer Hyperfeinaufspaltung, beruhend auf den beiden Isotopen des Molybdäns ^{95}Mo und ^{97}Mo (natürliche Häufigkeit 15.92% bzw. 9.55%) jeweils mit Kernspin $I=5/2$. Es kommt, wie erwartet, zu sechs Linien, wobei die zwei mittleren durch das isotrope Signal der Molybdänisotope mit Kernspin $I=0$ überlagert werden. Die Hyperfeinkopplungskonstante beträgt $a=4.8(1)\text{ mT}$. Des Weiteren wird eine Wechselwirkung des Elektrons mit den zwölf Protonen mit Kernspin $I=1/2$ der basalen Methylgruppen beobachtet. Der Hyperfeinstruktur des Molybdäns wird dadurch eine weitere Hyperfeinstruktur überlagert, so daß die Signale in weitere Linien aufspalten. Die Hyperfeinkopplungskonstante beträgt hier $a' = 0.54(1)\text{ mT}$. Die Hyperfeinstruktur der drei Protonen der apicalen Methylgruppe ist nicht aufgelöst. Die Hyperfeinstruktur der zwölf Protonen ist in der zweiten Ableitung, im unteren Teil von **Abb. 24**,

besser zu erkennen: Die zwölf Protonen erzeugen dreizehn Linien, deren Intensitäten nach dem *Pascalschen* Dreieck bestimmt sind. Aufgrund der wenig unterschiedlichen gyromagnetischen Momente (^{95}Mo : $g_n = -0.3656$; ^{97}Mo : $g_n = -0.3734$) überlagern sich die Signale, so daß es zu einer Auslöschung der Hyperfeinstruktur der Protonen bei kleinerem magnetischen Feld kommt. In Übereinstimmung mit dem Spektrum führen Rechnungen zu dem Ergebnis, daß das ungepaarte Elektron zu $2/3 \text{ Mo}(4d_z^2)$ und zu $1/3 \text{ Mo}(4d_{x^2-y^2})$ Charakter trägt.

3.1.3. Theoretische Betrachtungen

$\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ nimmt die von der VSEPR-Theorie vorgeschlagene Struktur einer quadratischen Pyramide ein, d.h. das freie Elektron wird als sechster Ligand betrachtet, wobei $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{E}$ ein Oktaeder bildet. Ungewöhnlich erscheint nur der große Winkel $\text{C}_{\text{apical}}\text{-Mo-C}_{\text{basal}}$ mit $113.5(2)^\circ$. Nach den Regeln der Ligandenabstoßung sollte das ungepaarte Elektron einen größeren Platzbedarf haben, als die ihm gegenüberliegende Einfachbindung. Danach sollte ein Winkel von 90° oder noch kleiner erwartet werden, wie es zum Beispiel bei BrF_5 der Fall ist.^[29] Vermutlich spielen in diesem Zusammenhang auch die erweiterte VSEPR-Theorie, die eine Polarisation der Rumpfelektronen annimmt, und der hohe s- und d-Anteil in den Hybrid-orbitalen eine größere Rolle.^[29,3] So wurde von *Landis*, nach der *Pauling*'schen Theorie für NbH_5 eine quadratische Pyramide mit sd^4 -Hybridisierung vorausgesagt, in der keine 180° Ligandenstellungen eingenommen werden. Die Winkel sollen in dieser Verbindung $120^\circ \text{ C}_{\text{apical}}\text{-Nb-C}_{\text{basal}}$ und $75^\circ \text{ C}_{\text{basal}}\text{-Nb-C}_{\text{basal}}$ betragen. Ähnliche Winkel werden in $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ gefunden (**Tab. 11**). Die Abweichungen, von den in NbH_5 berechneten Werten, kommen durch die sterisch anspruchsvolleren Methylgruppen und das zusätzliche Elektron zustande.

Rossi und *Hoffman* berechneten in Abhängigkeit des $\text{C}_{\text{basal}}\text{-Mo-C}_{\text{basal}}$ (gegenüberliegend) Winkels θ die Lage der Energieniveaus in ML_5 -Komplexen mit C_{4v} -Symmetrie (**Abb. 25**).^[93] Die Lage der Energieniveaus bei $\theta = 180^\circ$ entspricht der Lage in einem Oktaeder, abzüglich eines Liganden. Das t_{2g} -Set ist nicht in σ -Bindungen involviert. Das x^2-y^2 -Orbital ist $\text{M-L}_{\text{basal}}$ antibindend, während das z^2 -Orbital $\text{M-L}_{\text{apical}}$ antibindenden Charakter trägt. Aus **Abb. 25** ist ersichtlich, daß das bei einem d^6 -System der Fall ist und daraus eine quadratische Pyramide mit einem θ -Winkel von 180° resultiert.

Verringert sich nun der Winkel θ , trägt das xy -Orbital reinen Metall-d-Charakter und die Orbitale xz , yz mischen sich antibindend mit den Orbitalen der basalen Liganden. Die Energie des z^2 -Orbitals verringert sich, da der antibindende Charakter, aufgrund der stärkeren Neigung der basalen Liganden zum z^2 -Orbital-Lappen, abnimmt und sich dadurch der antibindende Charakter zwischen den basalen und apicalen Liganden reduziert.

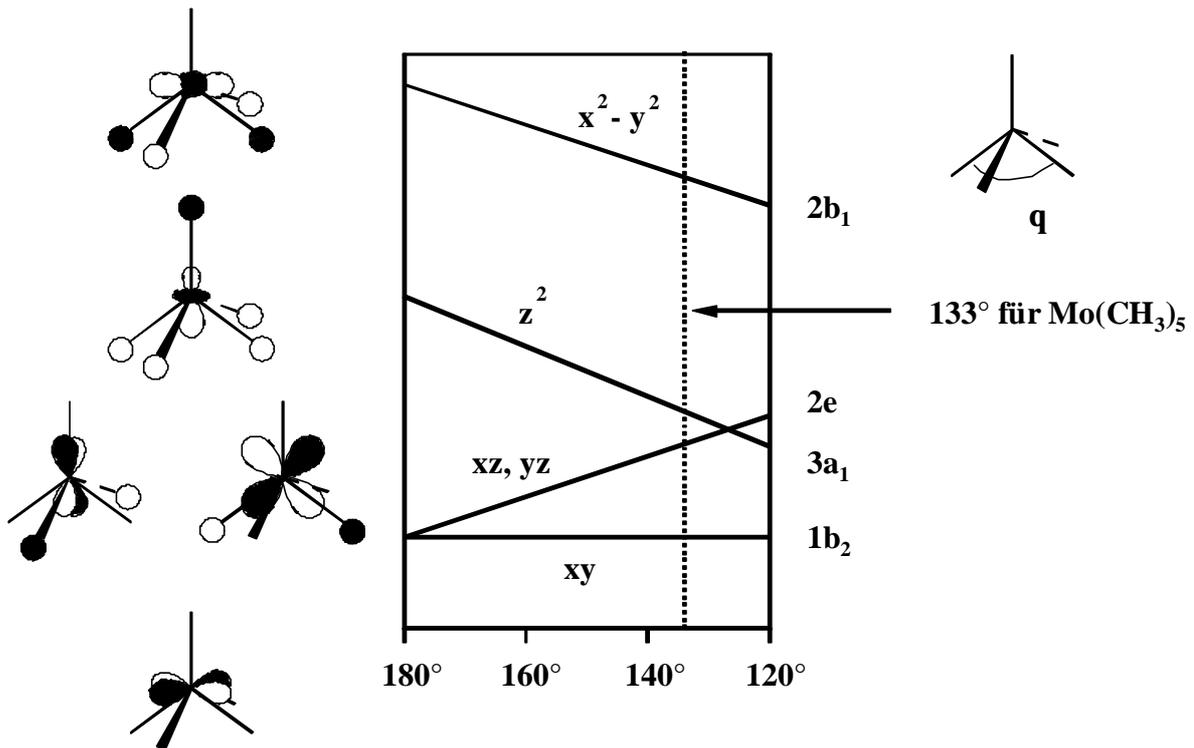


Abb. 25: Schematische Darstellung der errechneten Energieniveaus für ML_5 -Komplexe in Abhängigkeit des Winkels θ .^[aus 93]

Weiterhin wird für ein d^1 - ML_5 System eine stärkere $M-L_{\text{apical}}$ -Bindung vorausgesagt und für die $M-L_{\text{basal}}$ eine schwächere. Dies trifft tatsächlich auch für $Mo(CH_3)_5$ zu und kommt in dem um 5.2 pm kürzeren apicalen Mo-C-Abstand zum Ausdruck.

Anhand dieser Rechnungen konstruierten die Autoren ein Korrelationsdiagramm für die *Berry*-Pseudo-Rotation, ausgehend von der trigonal-bipyramidalen D_{3h} -Symmetrie über C_{2v} zur quadratischen Pyramide mit C_{4v} -Symmetrie.^[93,94] *Albrights* Molekülorbital-Rechnungen für die d^0 -Verbindungen TaH_5 und $Ta(CH_3)_5$ führen zu dem qualitativ gleichwertigen Korrelationsdiagramm (**Abb. 26**).^[95] Demnach wird die quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie der trigonal-bipyramidalen dann vorgezogen, wenn durch die geringe Elektronegativität der Liganden und starken σ -Donoreigenschaften dieser, die Energielücke zwischen dem bindenden $1a''_2$ -Orbital (z-Charakter) und dem antibindenden $1e''$ -Niveau so klein wird, daß sich die z-Komponente mit der yz-Komponente des $1e''$ -Niveaus vermischt. Dadurch kann das $1a''_2$ -Orbital erheblich stabilisiert und zu einer Komponente des $1e$ -Satzes der quadratischen Pyramide werden. Beim $Mo(CH_3)_5$ existiert nun ein zusätzliches Elektron, das das $1b_2$ -Orbital besetzt, aber keinen Einfluß auf die Struktur der quadratischen Pyramide hat. Eine Verzerrung würde erst bei d^3 - und d^4 -Systemen eintreten. Für d^5 - und d^6 -Systeme wird eine quadratische Pyramide erwartet, in der ein θ -Winkel von 180° auftritt.

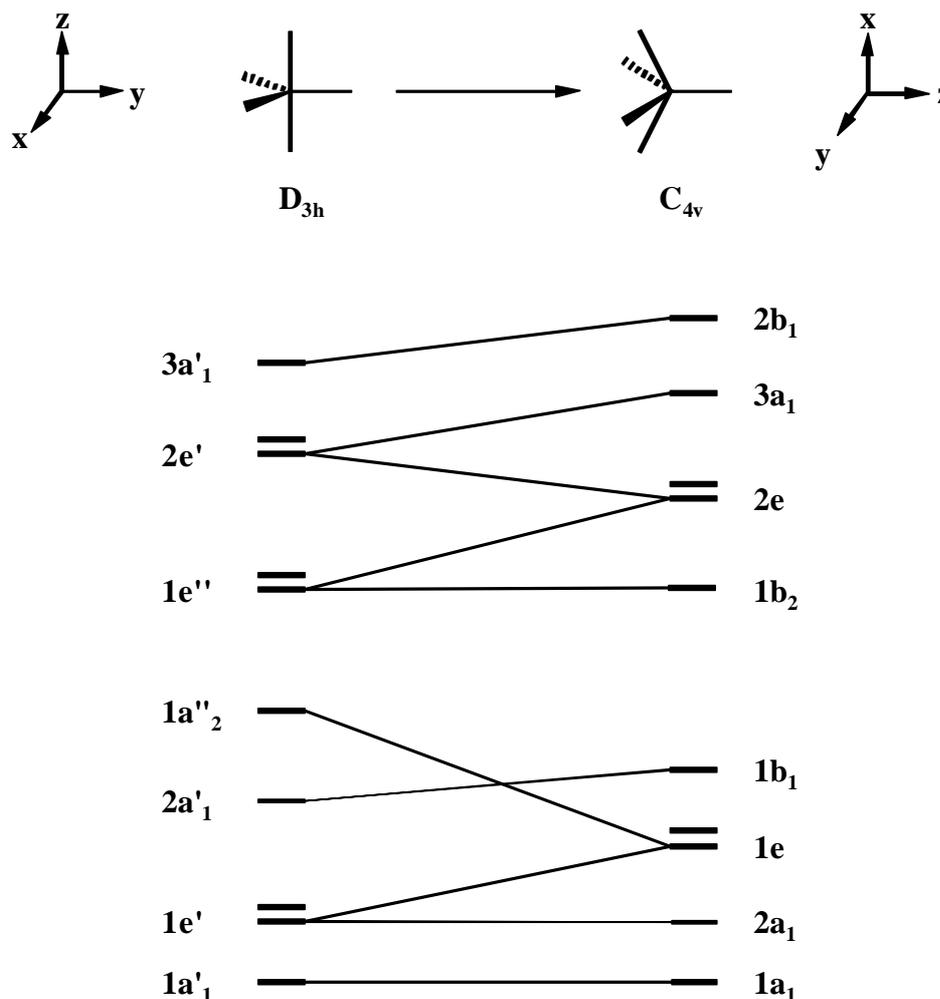


Abb. 26: Orbital-Korrelationsdiagramm der D_{3h} -trigonal-bipyramidal und C_{4v} -quadratisch-pyramidal symmetrischen Struktur von ML_5 -Komplexen, Weg entlang der *Berry*-Pseudo-Rotations Koordinate.^[aus 95]

Ab initio Rechnungen ergaben für $Mo(CH_3)_5$ eine um 97.5 kJ mol^{-1} höhere Energie in der trigonal-bipyramidalen Anordnung der Liganden um das Molybdän, so daß in diesem Fall die quadratische Pyramide gegenüber der trigonalen Bipyramide stark favorisiert ist.^[96] Möglicherweise ist für diesen großen Energieunterschied eine nicht hinreichend gute Rechnung verantwortlich, oder aber die sterische Aktivität des d^1 -Elektrons ist ungewöhnlich groß. Die errechneten Bindungslängen und -winkel stimmen jedoch mit den experimentell ermittelten gut überein (**Tab. 12**).

	Kristall	Rechnung ^[96]
Mo-C _{apical} [pm]	206.4(9)	209.9
Mo-C _{basal} [pm]	211.6(5)	215.2
C _{apical} -Mo-C _{basal} [°]	113.5(2)	114.5
C _{basal} -Mo-C _{basal} [°]	80.8(1)	80.0

Tab. 12: Gemittelte Abstände und Winkel im $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ -Kristall und berechnete Werte.

Für die Tantalverbindung $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$ wird zu Gunsten der quadratischen Pyramide eine Energiedifferenz von 53.4 kJ mol^{-1} bzw. 32.2 kJ mol^{-1} (unterschiedliche Rechnungen) gefunden. Im Gegensatz zu den Verbindungen $d^0\text{-W}(\text{CH}_3)_6$ und $d^1\text{-Re}(\text{CH}_3)_6$, bei denen sich die Symmetrie von C_{3v} nach D_{3h} erhöht, ist bei dem Paar $d^0\text{-Ta}(\text{CH}_3)_5$ und $d^1\text{-Mo}(\text{CH}_3)_5$ keine Veränderung der Koordinationsgeometrie zu beobachten.