

IV. ZUSAMMENFASSUNG

Obwohl mit Hilfe der VSEPR-Theorie die meisten Strukturen von kovalenten Hauptgruppenverbindungen sowie von Übergangsmetallkomplexen $ML_n^{x\pm}$ ($L = \pi$ -Donor, π -Akzeptor) richtig vorausgesagt werden können, wurden in den letzten Jahren Beispiele von frühen Übergangsmetallverbindungen bekannt, die diesem Strukturprinzip nicht gehorchen. Dieses Phänomen wurde durch quantenmechanische Berechnungen bestätigt und auf noch unentdeckte Verbindungen angewandt. Oft werden solche ungewöhnlichen Strukturen durch den Einfluß von σ -Donor-Liganden hervorgerufen, die mit dem Zentralmetall, das nicht zu elektropositiv sein darf, vorwiegend kovalente Bindungen bilden. Einen solchen Liganden stellt die Methylgruppe dar.

Es handelt sich hierbei um elektronenarme Komplexe, in denen nicht mehr als dreizehn Elektronen an der Komplexbildung beteiligt sind. Steigt die Elektronenzahl, wird wieder die von der VSEPR-Theorie vorgeschlagene Struktur eingenommen.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden erstmals die hexakoordinierten, neutralen Molybdänverbindungen $Mo(CH_3)_6$, $Mo(CH_3)_5OCH_3$, $Mo(CH_3)_4(OCH_3)_2$ und die Wolframverbindung $W(CH_3)_3Cl_3$ in Substanz dargestellt und charakterisiert. Alle Verbindungen sind C_{3v} -symmetrisch und besitzen verzerrt trigonal-prismatische Koordinationsgeometrien. Grundgedanke bei der Synthese dieser Verbindungen war, eine Strukturpräferenz zwischen trigonalem Prisma und Oktaeder zu schaffen. So wurde ausgehend von der trigonal-prismatischen Verbindung $Mo(CH_3)_6$, Methylgruppe für Methylgruppe sukzessive gegen π -Donorliganden ausgetauscht und dabei beobachtet, wann sich das trigonale Prisma zu verzerren beginnt, und das Oktaeder strukturbestimmend wird. Als oktaedrisches Referenzsystem wurde $Mo(OCH_3)_6$ ausgewählt, nach Literaturvorschriften synthetisiert und strukturell untersucht. Da es sich bei $Mo(OCH_3)_6$ um eine fehlgeordnete Struktur handelt, wurde die Kristallstrukturanalyse durch Raman spektroskopische Untersuchungen ergänzt, die eindeutig auf eine O_h -Symmetrie des MoO_6 -Gerüsts schließen lassen. Letztlich führte der Vergleich mit der homologen Wolframverbindung $W(OCH_3)_6$ zum selben Ergebnis.

Leider gelang es bisher nicht die beiden, für die Verzerrung zum Oktaeder entscheidenden Verbindungen $M(CH_3)(\pi-L)_5$ und $M(CH_3)_2(\pi-L)_4$ [$M = Mo, W$], röntgenkristallographisch zu untersuchen. Die Synthese der Substanz $W(CH_3)Cl_5$ hingegen ist bereits möglich. Die Darstellung der zweifach methylierten Spezies und die Kristallstrukturuntersuchungen beider Verbindungen, kann als anspruchsvolle Herausforderung für die weitere Arbeit auf diesem Gebiet betrachtet werden.

Außerdem konnte die Verbindung $[Li\{O(C_2H_5)_2\}][Mo(CH_3)_7]$, in der das Anion eine überkappt-oktaedrische Koordinationsgeometrie einnimmt, erstmals synthetisiert und

röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Das Anion besitzt C_{3v} -Symmetrie und nimmt die von der VSEPR- und Ligandenabstoßungs-Theorie vorgeschlagene Struktur ein.

Ebenso besitzt die neutrale, pentakoordinierte d^1 - $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ -Verbindung die erwartete Struktur: Sie ist C_{4v} -quadratisch-pyramidal gebaut. Da es sich um eine paramagnetische Verbindung handelt, konnte $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ ESR-spektroskopisch untersucht werden. Das Spektrum steht in vollem Einklang mit der gefundenen Struktur.

Die überdacht oktaedrische Struktur von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]^-$ und die quadratische Pyramide von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$, wie auch die Strukturen der trigonal-prismatischen, hexakoordinierten Verbindungen, gehen aus Molekülorbital-Rechnungen ebenfalls als favorisierte Strukturen hervor. Zum selben Schluß kommt man unter Berücksichtigung der Rumpfelektronen. Sie sind durch die kovalenten $\text{M}-\text{CH}_3$ Bindungen stark polarisiert, so daß es für die Liganden nicht möglich ist, 180° Ligandenstellungen einzunehmen. Entsprechendes schlägt auch die Theorie nach *Pauling* vor, die besagt, daß sd^n -Hybridorbitale nicht für die Bildung von 180° Winkeln geeignet sind. Erst bei erhöhtem p-Orbital-Anteil in den Hybridorbitalen werden diese bevorzugt gebildet. Auch wenn das überdachte Oktaeder von $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]^-$ und die quadratische Pyramide in d^1 - $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ die Strukturen mit der geringsten gegenseitigen Ligandenabstoßung sind, scheint die VSEPR-Theorie bei den homoleptischen Methylverbindungen nicht das für die Geometrie ausschlaggebende Modell zu sein.