

Die Struktur von Pentamethyltantal**

Von Thomas A. Albright* und Huang Tang

In einem d^0 - oder d^{10} -Übergangsmetallkomplex ML_5 hat das Übergangsmetallatom einen kugelsymmetrischen Wirkungsbereich; die VSEPR-Theorie (VSEPR = Valence Shell Electron Pair Repulsion)^[1] sagt für diesen Fall voraus, daß eine trigonal-bipyramidal (TBP) Koordinationsgeometrie gegenüber anderen, auch der quadratisch-pyramidalen (SP), bevorzugt wird. Auch aufgrund der Ergebnisse von Kraftfeldrechnungen^[2] ist die TBP-Struktur gegenüber der SP-Struktur favorisiert, und zwar aus rein sterischen Gründen. Eine ganze Reihe theoretischer Arbeiten befaßte sich mit möglichen Strukturen bei d-Elektronenzahlen zwischen null und zehn^[3]. Wir haben nun die zwei d^0 -Komplexe $[\text{TaH}_5]$ und $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ theoretisch untersucht, bei denen weder starke π -Donoren noch der sterische Anspruch der Liganden die Struktur der Verbindungen beeinflussen. Wir behaupten, daß es einen intrinsischen elektronischen Faktor gibt, der die SP-Struktur begünstigt, was im Gegensatz zur VSEPR-Theorie steht.

Ein idealisiertes Orbital-Korrelationsdiagramm für die TBP- und SP-Strukturen zeigt Abbildung 1. Die Elektronenbilanz entspricht der eines d^0 -Komplexes, aus Gründen der Einfachheit wurden Hydridoliganden angenommen. Die Konstruktion dieser Valenzorbitale ist recht einfach und wurde für die Struktur mit D_{3h} -Symmetrie bereits durchge-

führt^[3f]. Das energetisch niedrigste Orbital, $1a'_1$, ändert seine Gestalt oder Energie beim Übergang von der TBP- zur SP-Geometrie kaum. Unter Zugrundelegung des Koordinatenystems in Abbildung 1, oben links, wird die xy -Komponente^[4] des e' -Satzes destabilisiert; die Überlappung zwischen d-Orbitalen des Metalls und s-Orbitalen der Wasserstoffatome wird schwächer, wenn der Winkel $H_{eq}\text{-M-H}_{eq}$ größer wird. Die Energie der $x^2 - y^2$ -Komponente des e' -Satzes bleibt im wesentlichen unverändert. Es kommt in gewissem Umfang zu einer Mischung mit dem $2a'_1$ -Orbital, so daß es zu einem y^2 -Orbital am Metall wird. Ebenso wird aus dem $2a'_1$ ein $x^2 - z^2$ -Orbital am Metall. Die relative Energie von $2a'_1$ bei SP-Geometrie hängt kritisch von den Winkeln $H_{ap}\text{-M-H}_{ba}$ ^[4] ab. Bei typischen Winkeln von ca. 115° (siehe unten) resultiert im Ergebnis eine geringfügig schwächere Überlappung zwischen d-Orbitalen des Metallatoms und passenden Orbitalsätzen des Liganden, so daß es für dieses Molekül orbital einen geringen Energieanstieg bei Übergang von der TBP- zur SP-Geometrie gibt. Die a''_2 - und e'' -Niveaus sind bei dieser Analyse von überragender Bedeutung. Bei TBP-Geometrie hat das a''_2 -Orbital ausschließlich Metall-z-Charakter und überlappt mit den s-Atomorbitalen des Wasserstoffs, während der e'' -Satz strikt Metall-xz- und -yz-Charakter ohne Beiträge vom Wasserstoff hat. Bei Verzerrung vermischen sich das a''_2 -Niveau und die yz -Komponente des e'' -Niveaus stark, so daß ersteres beträchtlich stabilisiert und zu einer Komponente des $1e$ -Satzes bei SP-Geometrie wird; der Metall- yz -Anteil wird dementsprechend destabilisiert. Jetzt ist a''_2 besetzt, während der e'' -Satz leer ist; folglich hat die Gesamtstabilisierung von a''_2 großen Einfluß darauf, welche Geometrie stabiler ist. Ohne starke π -Donorgruppen am Liganden bestimmt in erster Linie der Energieunterschied $e'' - a''_2$ das Ausmaß dieser Störung zweiter Ordnung^[4]. Wenn die Elektronegativität der Liganden abnimmt (und die σ -Donorstärke der Liganden wächst), wird dieser Unterschied geringer, und a''_2 wird weiter stabilisiert. Somit kann eine SP-Struktur für einen d^0 -Komplex durchaus möglich sein. Dieses Argument stützt sich lediglich auf einen Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung; ein kleiner Energieunterschied impliziert eine Verzerrung des Potentials mit der Symmetrie $e'' \times a''_2 = e'$, was eine trigonale Bipyramide in eine quadratische Pyramide übergehen läßt. Eine verwandte Betrachtungsweise bezieht sich auf die Tatsache, daß p-Valenz-AOs des Metallatoms bei viel höherer Energie als d-Orbitale liegen. Im lokalisierten Bild haben die Hybridorbitale am Metall bei SP-Geometrie größeren d- und geringeren p-Charakter. Dies führt zu einer stärkeren Stabilisierung, wenn die Bindung M-L hinreichend kovalent ist.

Zur Prüfung dieser Vorstellungen haben wir ab-initio-Rechnungen für $[\text{TaH}_5]$ und $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ durchgeführt^[5]. $[\text{TaH}_5]$ ist unbekannt, man kennt jedoch die d^8 -Komplexe $[\text{CoH}_5]^{4-}$ und $[\text{IrD}_5]^{4-}$ in $\text{Mg}_2[\text{CoH}_5]$ bzw. $\text{Sr}_2[\text{IrD}_5]$ ^[8]. Auf Hartree-Fock(HF)-Niveau wurden für die optimierte D_{3h} (TBP)-Struktur Bindungslängen $\text{Ta}-\text{H}_{ax}$ und $\text{Ta}-\text{H}_{eq}$ von 186 bzw. 174 pm berechnet. Berücksichtigt man die Elektronenkorrelation auf MP2-Niveau, so ergeben sich Abstände $\text{Ta}-\text{H}_{ax}$ und $\text{Ta}-\text{H}_{eq}$ von 188 bzw. 176 pm. Ebenso finden wir nur geringe Unterschiede zwischen den HF- und MP2-optimierten Strukturen für das C_{4v} -Isomer (SP). Die Bindungslängen $\text{Ta}-\text{H}_{ap}$, $\text{Ta}-\text{H}_{ba}$ und die Bindungswinkel $H_{ap}\text{-Ta-H}_{ba}$ betrugen 180 (182), 175 (177) pm bzw. 117.2 (117.6)° (die Werte in Klammern sind MP2-optimiert). Der wichtigste Befund ist, daß auf HF-Niveau die C_{4v} -Struktur 16.3 kcal mol⁻¹ stabiler als die D_{3h} -Struktur ist. Dieser Wert steigt auf MP2-Niveau auf 19.9 kcal mol⁻¹! Die Schwingungsfrequenzen (MP2) für das C_{4v} -Isomer waren sämtlich reell und wiesen so diese Struktur als ein Minimum auf der Potentialhyperfläche aus. Die D_{3h} -Struktur aber hat imagi-

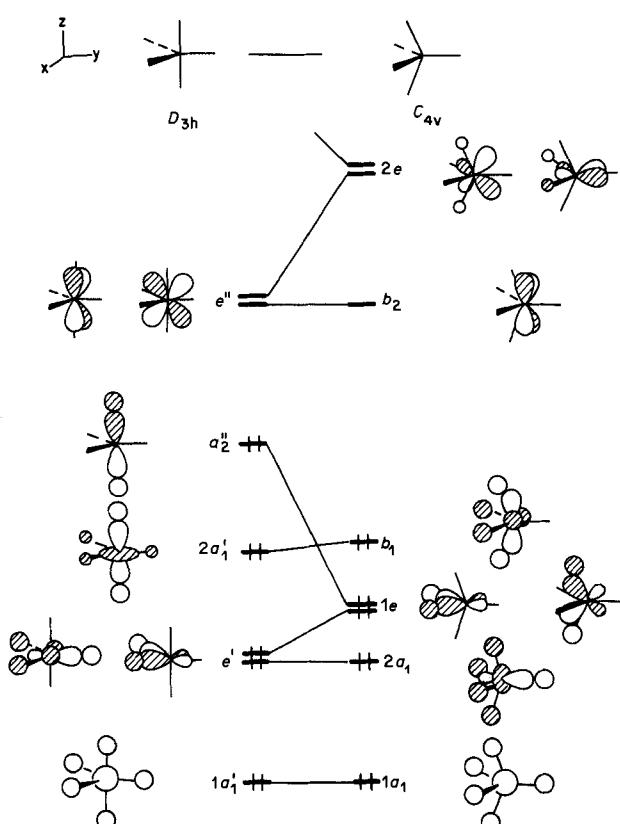


Abb. 1. Orbital-Korrelationsdiagramm der D_{3h} (TBP)- und C_{4v} (SP)-symmetrischen Strukturen von $[\text{TaH}_5]$.

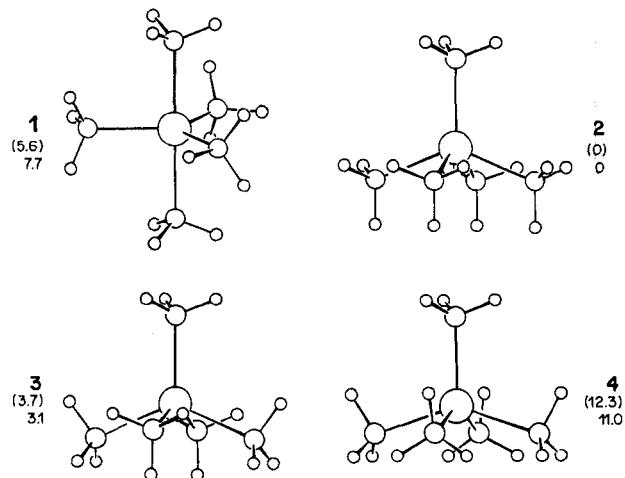
[*] Prof. T. A. Albright, H. Tang

Department of Chemistry, University of Houston
Houston, TX 77204-5641 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation und dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society gefördert. Der National Science Foundation danken wir für Rechenzeit am Supercomputer im Pittsburgh Supercomputing Center, Prof. Haaland (Oslo) für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse (siehe auch nachfolgende Zuschrift).

näre Frequenzen der Symmetrien e' und a''_2 ; sie entspricht daher einem Sattelpunkt höherer Ordnung. Offensichtlich sind d-Orbitalbeiträge zu den Bindungen Ta-H in diesem Fall sehr stark. Eine interessante Folgerung aus dieser Hypothese ist, daß die Bindungen Ta-H_{ba} kürzer als die Ta-H_{ap} sind. Rossi und Hoffmann^[3a] haben darauf hingewiesen, daß die basalen Bindungen M-L für eine d⁰-Elektronenkonfiguration des Metalls nur dann kürzer sein sollten als die apicalen, wenn der Winkel L_{ap}-M-L_{ba} kleiner als etwa 98° ist. Wenn jedoch der Beitrag des Metalls zum Orbital b_1 (Abb. 1) sehr groß ist, sollte diese Abfolge auch für größere Winkel bestehen bleiben. Daß in der D_{3h}-Struktur die Abstände Ta-H_{ax} größer sind als die Abstände Ta-H_{eq}, steht mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Rossi und Hoffmann in Einklang^[3a].

Die Orientierung der Methylgruppen kompliziert die Lage im Fall von [Ta(CH₃)₅]. Für das trigonal-bipyramidal Isomer wäre aus sterischen Gründen sicherlich die in Schema 1 als **1** bezeichnete C_{3h}-Struktur bevorzugt. Eine orientierende



Schema 1.

HF-Rechnung an der Struktur, bei der die axialen Methylgruppen um 60° um die Bindung Ta-C gedreht wurden, ergab eine um 2.0 kcal mol⁻¹ höhere Energie. Die Geometrieeoptimierung von **1** (unter Beibehaltung der C_{3h}-Symmetrie) auf HF-Niveau führte auf Abstände Ta-C_{ax} und Ta-C_{eq} von 224 bzw. 216 pm. Die Abstände C-H und die Winkel Ta-C-H weisen keine Besonderheiten auf, die Mittelwerte sind 110 pm bzw. 111.2°. Drei Rotamere, die Strukturen **2–4** in Schema 1, wurden bei den Rechnungen zum quadratisch-pyramidalen Isomer berücksichtigt. In jedem Fall wurde nur unter C_s-Symmetrie optimiert (HF-Niveau). Für jeden so ermittelten stationären Punkt wurden dann MP2-Rechnungen durchgeführt. Die relativen Energien sind neben den Strukturbildern in Schema 1 angegeben (in Klammern die Werte aus den HF-Rechnungen). Die quadratisch-pyramidalen Struktur **2** erwies sich als die stabilste. Auf MP2-Niveau liegt die trigonal-bipyramidalen Struktur **1** um 7.7 kcal mol⁻¹ energetisch höher. Dieses Ergebnis deckt sich mit der von Haaland et al.^[19] durch Elektronenbeugung ermittelten Struktur. Die Strukturdetails von geometrieeoptimiertem **2** wurden in Tabelle 1 mit den experimentellen Daten^[19] verglichen. Theorie und Experiment stimmen ausgezeichnet überein! Die theoretischen Werte in Tabelle 1 sind aus den bei vollständiger Optimierung unter C_s-Symmetrie erhaltenen gemittelt. Die einzelnen Bindungslängen streuen jedoch nicht mehr als 0.5 pm und die Bindungswinkel nicht mehr als 0.8° (0.1° für die Winkel C-Ta-C) um die angegebenen Werte.

Tabelle 1. Abstände [pm] zwischen den Atomen und Bindungswinkel [°] für [Ta(CH₃)₅] in der HF-optimierten Struktur **2** und die entsprechenden experimentellen Werte [9].

| Parameter | Theorie [a] | Experiment [b] |
|-------------------------------------|-------------|----------------|
| Ta-C _{ap} | 215.4 | 211(2) |
| Ta-C _{ba} | 218.7 | 218.0(5) |
| C-H | 109.9 | 110.6(6) |
| Ta-C-H | 111.2 | 110.3(16) |
| C _{ap} -Ta-C _{ba} | 111.6 | 111.7(13) |
| C _{ba} -Ta-C _{ap} | 82.2 | 82.2(9) |

[a] Die theoretischen Werte sind Mittelwerte aus den durch Optimierung unter C_s-Symmetrie erhaltenen. [b] In Klammern: geschätzte Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

Man beachte, daß Struktur **4** eine sehr hohe relative Energie hat (Schema 1). Wir meinen, dies hat in erster Linie sterische Gründe. In **4** tragen vier auf ekliptischen Anordnungen H-C-Ta-C basierende Wechselwirkungen mehr als in **2** zur potentiellen Energie bei. Die geringsten nichtbindenden H···H-Abstände zwischen benachbarten basalen Methylgruppen sind in **2** 240 pm lang, während sie in **4** auf 217 pm verkürzt sind. Der letzte Wert liegt eindeutig im Rahmen des Erwartungswerts für van-der-Waals-Kontakte, wenn man für Wasserstoff einen van-der-Waals-Radius von ca. 130 pm ansetzt. Im SP-Rotamer **3** tragen zwei auf ekliptischen Anordnungen H-C-Ta-C basierende Wechselwirkungen mehr als in **1** zur potentiellen Energie bei; die Methylgruppen stehen jedoch so, daß die nichtbindenden H···H-Kontakte weit größer als van-der-Waals-Abstände sind. Die Energie von **3** liegt daher nur 3.1 kcal mol⁻¹ über der von **2**. Sowohl ab-initio- als auch Extended-Hückel-Wellenfunktionen sprechen für Hyperkonjugation zwischen besetzten Orbitalen der Methylgruppen und den unbesetzten d-Orbitalen des Metalls. Es wurden jedoch keine zwingenden Hinweise gefunden, daß die räumliche Ausrichtung der Methylgruppen von der Größe dieser hyperkonjugativen Wechselwirkungen abhängt. Es gibt nach den Ergebnissen unserer Optimierungen auch keine strukturellen Anzeichen, daß die Hyperkonjugation stark genug ist, die Methylgruppen in Richtung einer agostischen Bindung zu verzerren, wie sie in anderen Übergangsmetallkomplexen mit Elektronenmangel auftritt^[10].

Wir können nicht dafür garantieren, daß **2** dem globalen Minimum entspricht. Es kann ein oder mehrere andere Rotamere geben, deren Energie nahe an der von **2** liegt. Aufgrund beschränkter Ressourcen haben wir auch nicht die Schwingungsfrequenzen von **1–4** berechnet. Das Photoelektronenspektrum von [Ta(CH₃)₅] wurde auf Grundlage der TBP-Struktur zugeordnet^[11]. Wir zögern etwas, nach unseren Molekülorbital-Rechnungen Zuordnungen zu treffen, weil die Eigenwerte im Valenzbereich um das Metall sehr empfindlich von der Orientierung der Methylgruppen abhängen. Der Befund, daß [TaH₅] und [Ta(CH₃)₅] eher SP- als TBP-Strukturen einnehmen, unterstreicht sehr schön die Gültigkeit des zuvor diskutierten Modells auf der Grundlage eines Jahn-Teller-Effekts 2. Ordnung. Die 3d-Orbitale von Vanadium sind stärker kontrahiert^[12] und überlappen demzufolge weniger mit den Orbitalen der Ligand- σ -Donorfunktionen als die 4d-Orbitale von Niob oder die 5d-Orbitale von Tantal. Wir erwarten daher, daß die Struktur des unbekannten [Nb(CH₃)₅] der von [Ta(CH₃)₅] sehr ähnlich ist; der Energieunterschied TBP-SP sollte aber für das hypothetische [V(CH₃)₅] deutlich kleiner sein als der hier für [Ta(CH₃)₅] gefundene. Unser Modell paßt auch gut zum übergeordneten Thema von Vorzugsstrukturen für andere d⁰-ML_n-Komplexe^[13]. Wir haben bislang bewußt nicht untersucht, welche Auswirkungen starke π -Donorfunktionen an den Liganden haben. Die Bevorzugung einer bestimmten

Geometrie (TBP oder SP) hängt in hohem Maße ab von der Zahl der π -Donorfunktionen und auch davon, ob diese nach ein oder zwei Seiten wirken.

Eingegangen am 15. Mai 1992 [Z 5350]

- [1] a) R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339; R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van-Nostrand-Reinhold, London, 1972; b) R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyan and Bacon, Boston, 1991.
- [2] H. K. McDowell, H.-L. Chiu, J. F. Gledard, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1674.
- [3] a) A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 365; b) M. Elian, R. Hoffmann, *ibid.* **1975**, *14*, 1058; c) J. K. Burdett, *ibid.* **1975**, *14*, 375; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 1599; d) P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2411; e) Y. Jean, O. Eisenstein, *Polyhedron* **1988**, *7*, 405; E.-I. I. Rachidi, O. Eisenstein, Y. Jean, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 671; J.-F. Riehl, Y. Jean, O. Eisenstein, M. Pelissier, *Organometallics* **1992**, *11*, 729; f) T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985.
- [4] Die Bezeichnungen xy , $x^2 - y^2$, z etc. stehen für die d_{xy} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, p_z -Orbitale etc., die Indizes ax , eq , ap und ba jeweils für axiale, äquatoriale, apicale bzw. basale Positionen.
- [5] Die Rechnungen wurden mit GAUSSIAN 82 [6] durchgeführt. Der Basisatz für Ta enthielt ein relativistisches effektives Rumpfpotential für die 1s- bis 4d-Elektronen und eine Doppel- ζ -Basis für die 5s-, 5p-, 5d-, 6s- und 6p-Elektronen [7 a]. Für $[\text{TaH}_3]$ wurde ein 3-21G-Basisatz für H [7 b], für $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ ein 3-21G-Basisatz für C [7 b] und ein STO-3G-Basisatz für H [7 c] verwendet.
- [6] J. S. Binkley, M. Frisch, K. Raghavachari, E. Fluder, R. Seeger, J. A. Pople, *Gaussian 82*, Carnegie-Mellon Publishing Unit, Pittsburgh, 1982.
- [7] a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299; b) J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939; c) W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657.
- [8] a) P. Zollinger, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4177; b) J. Zhuang, J. M. Hastings, L. M. Corliss, R. Bau, C.-Y. Wei, R. O. Moyer, *J. Solid State Chem.* **1981**, *40*, 352.
- [9] A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. P. Verne, H. V. Volden, C. Pulham, J. Brunvoll, J. Weidlein, M. Greune, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, Nr. 11 (nachstehende Zuschrift).
- [10] Bedeutende theoretische Arbeiten zu diesem Problem: R. Goddard, R. Hoffmann, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7667; A. Demolliens, Y. Jean, O. Eisenstein, *Organometallics* **1986**, *5*, 1457, zit. Lit.
- [11] a) J. C. Green, D. R. Lloyd, L. Galer, K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1403; b) L. Galer, G. Wilkinson, D. R. Lloyd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 497.
- [12] Siehe beispielsweise G. Ohanessian, W. A. Goddard III, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 386.
- [13] Vorabmitteilung zum $d^0\text{-ML}_6$ -Problem: S. K. Kang, T. A. Albright, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1611. Experimentelle Bestätigung für $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$: A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4547.

Die Strukturen von Pentamethyltantal und Pentamethylantimon: eine quadratische Pyramide bzw. eine trigonale Bipyramide**

Von Colin Pulham, Arne Haaland*, Andreas Hammel, Kristin Rypdal, Hans Peter Verne und Hans Vidar Volden

Die Synthese von Pentamethylantimon $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_5]$ wurde 1953 von Wittig und Torsell beschrieben^[1]. Infrarot- und Raman-Spektren der reinen Flüssigkeit ergaben deutliche Hinweise auf ein SbC_5 -Grundgerüst mit D_{3h} -Symmetrie^[2].

[*] Prof. A. Haaland, Dr. A. Hammel, Dr. K. Rypdal, H. P. Verne, Ing. H. V. Volden
Department of Chemistry, University of Oslo
Box 1033 Blindern, N-0315 Oslo (Norwegen)

Dr. C. Pulham
Inorganic Chemistry Laboratory
South Parks Road, GB-Oxford OX1 3QR (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Norwegian Research Council for Science and the Humanities, dem VISTA-Programm von STATOIL sowie der Norwegian Academy of Science and Letters gefördert.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CS_2 besteht bis hinunter zu einer Temperatur von -100°C aus nur einer scharfen Linie, was zeigt, daß die äquatorialen und axialen Methylgruppen auf der NMR-Zeitskala rasch austauschen^[3], vermutlich über eine Berry-Pseudorotation^[4]. Die Darstellung von Pentamethyltantal $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ wurde 1974 von Schrock und Meakin beschrieben^[5]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ zeigt, daß bei -10°C alle Protonen magnetisch äquivalent sind^[5]. Die Photoelektronenspektren sind in Einklang mit einem D_{3h} -symmetrischen Molekül^[6].

Wir berichten hier über die durch Elektronenbeugung in der Gasphase (GED) ermittelten Molekülstrukturen von $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ und $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_5]$. Hierbei handelt es sich nicht nur um die erste Untersuchung dieser Moleküle mit Beugungsmethoden, sondern um die ersten Strukturbestimmungen von Pentaalkyl-Komplexen überhaupt.

$[\text{Sb}(\text{CH}_3)_5]$ wurde aus $[(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2]$ und LiCH_3 in Diethylether^[1, 7] und $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ aus $[(\text{CH}_3)_3\text{TaCl}_2]$ und LiCH_3 im gleichen Lösungsmittel^[5] dargestellt. Beide Verbindungen wurden durch Vakuumdestillation gereinigt.

Die GED-Daten wurden mit einem Balzers Eldigraph KDG-2 mit einem Vollglas-Einlaßsystem bei Raumtemperatur erhalten^[8]. Da $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ bei Raumtemperatur spontan detonieren kann, wurde die Verbindung nach dem gleichen Verfahren gehandhabt, wie wir es bei der Untersuchung von Hexamethylwolfram beschrieben haben^[9]. Die Datenverarbeitung erfolgte nach Standardverfahren^[10]. Die atomaren Streufaktoren wurden Lit.^[11] entnommen. Weitere Informationen bezüglich der Datenintensitäten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Molekülstrukturen wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate über die modifizierten Intensitätskurven mit diagonalen Wichtungsmatrizen verfeinert^[10].

Molekülmodelle von $[\text{M}(\text{CH}_3)_5]$ mit trigonal-bipyramidaler und quadratisch-pyramidal Koordination der Zentralatome sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Ein Modell mit

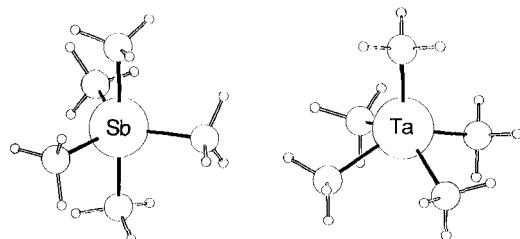


Abb. 1. Molekülmodelle (PLUTON-91 [12]) für $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_5]$ mit trigonal-bipyramidaler Koordination, Molekülsymmetrie (unter Vernachlässigung der äquatorialen H-Atome) D_{3h} , sowie für $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ mit quadratisch-pyramidaler Koordination, Molekülsymmetrie (ohne apicale H-Atome) C_{4v} .

trigonal-bipyramidaler Koordination, also einem D_{3h} -symmetrischen MC_5 -Gerüst, kann mit vier unabhängigen Strukturparametern beschrieben werden: den axialen und äquatorialen Bindungslängen M-C_{ax} bzw. M-C_{eq} , einem mittleren C-H-Abstand und einem mittleren Valenzwinkel M-C-H. Die Kleinsten-Fehlerquadrate-Verfeinerungen eines D_{3h} -symmetrischen Modells verliefen für $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_5]$ völlig problemlos. Zusätzlich zu den vier Strukturparametern konnten zehn Schwingungsamplituden verfeinert werden^[13]. Der R -Faktor des abschließenden Verfeinerungscyclus betrug 0.057. Die besten Schätzungen für die wichtigsten Parameter sind in Tabelle 2 aufgeführt^[14]; die berechneten und experimentellen radialen Verteilungskurven sind einander in Abbildung 2 gegenübergestellt.

Ein Molekülmodell für $[\text{M}(\text{CH}_3)_5]$ mit quadratisch-pyramidaler Koordination, in dem das MC_5 -Gerüst C_{4v} -Symme-