

- [18] A. F. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
  - [19] A. J. Arduengo III, H. V. Rasika, D. A. Dixon, R. C. Harlow, W. J. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812–6822.
  - [20] Der Singulett-Triplett-Energieabstand wurde nach CCSD(t)-6-311+G<sup>\*\*</sup>/B3LYP/6-31+G\*, die Triplettzustände entsprechend auf dem UB3LYP-Niveau bestimmt. Die Werte wurden um die Nullpunktsschwingung korrigiert ((U)B3LYP/6-31+G\*).
  - [21] K. K. Ikura, W. A. Goddard III, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 48–51.
  - [22] W. W. Schoeller, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
  - [23] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180–4182.
  - [24] Die weiteren Wiberg-Bindungsindices für Y betragen: P-C(Al): 1.33, 1.14; P-C(Si): 1.07, 0.99; C-Si: 0.90; P-C(H<sub>3</sub>): 0.86, 0.89; Al-C(H<sub>3</sub>): 0.56.

# Im Niemandsland der Sechsfach-Koordination bei d<sup>0</sup>-Übergangsmetallkomplexen: Strukturvorhersagen für $[\text{WCl}_5\text{CH}_3]$ , $[\text{WCl}_4(\text{CH}_3)_2]$ und $[\text{WCl}_3(\text{CH}_3)_3]$ \*\*

Martin Kaupp\*

Unter der wachsenden Zahl von Komplexen früher, hochvalenter Übergangsmetalle, welche die traditionellen Strukturregeln verletzen, nimmt die theoretisch vorhergesagte<sup>[1-3]</sup> und experimentell bestätigte<sup>[4]</sup> verzerrt trigonal-prismatische Struktur von Hexamethylwolfram  $[W(CH_3)_6]$  eine zentrale Rolle ein. Verwandte, stärker ionische  $d^0$ -Komplexe wie  $[Zr(CH_3)_6]^{2-}$  oder  $[Ta(CH_3)_6]^-$  haben reguläre trigonal-prismatische Strukturen.<sup>[2c, 4b, 5]</sup> Im Unterschied zu diesen faszinierenden Verbindungen ist die Mehrheit der hexakoordinierten  $d^0$ -Komplexe oktaedrisch, wie z. B. die Hexahalogenide der Gruppe 6.<sup>[3, 6]</sup> Ein Hauptunterschied<sup>[1, 3, 7]</sup> zwischen diesen beiden Klassen von Komplexen besteht darin, daß zylindrische  $\pi$ -Donoren, wie Halogenide oder verwandte Liganden, das Oktaeder begünstigen, während reine  $\sigma$ -Donor-Liganden nichtoktaedrische Anordnungen bevorzugen. Letzteres kann im Rahmen relativ einfacher Valenzstruktur-<sup>[2a, 8]</sup> oder Molekülorbital-Modelle<sup>[1, 2b,c, 3, 7, 9]</sup> hinreichend erklärt werden. Man sieht also scheinbar sehr verschiedene Strukturparadigmen innerhalb eng verwandter Reihen von Verbindungen. Sollte man dann nicht auch Komplexe mit Strukturpräferenzen zwischen Oktaeder und verzerrtem oder regulärem trigonalem Prisma finden können? Es existieren verschiedene Wege in dieses „Niemanden-

[\*] Priv.-Doz. Dr. M. Kaupp  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart  
Fax: (+49) 711-689-1702  
E-mail: kaupp@vsibm1.mpi-stuttgart.mpg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) durch ein Heisenberg-Stipendium sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Ich danke Prof. Dr. A. Haaland (Oslo) für anregende Diskussionen sowie Dr. M. Bühl (Zürich) für hilfreiche Kommentare zum Manuskript.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (eine Abbildung mit berechneten IR-Spektren für  $[\text{WCl}_5\text{CH}_3]$ ) sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

land“. Ein Weg besteht darin, zylindrische  $\pi$ -Donor-Liganden wie Halogenide durch effektive einseitige  $\pi$ -Donoren zu ersetzen, wie z.B. in Thiolatkomplexen. Dies führt in das große und interessante Gebiet der Dithiolen-, Dithiolat- und verwandter Komplexe, deren trigonale Verdrillungswinkel tatsächlich einen großen Bereich zwischen Oktaeder und trigonalem Prisma abdecken,<sup>[10]</sup> abhängig von der jeweiligen Bindungspolarität und der  $\pi$ -Donor-Fähigkeit der Liganden. Hier berichten wir über erste quantenchemische Rechnungen entlang eines alternativen Weges in diesen Zwischenbereich, über den nahezu nichts bekannt ist. Ausgehend von oktaedrischen  $\text{WCl}_6$ -Komplexen ersetzen wir sukzessive die  $\pi$ -Donor-Chloridliganden durch  $\sigma$ -Donor-Methylliganden. Es werden Strukturvorhersagen für die ersten drei Glieder dieser  $[\text{WCl}_{6-n}(\text{CH}_3)_n]$ -Serie ( $n=1-3$ ) sowie für den Fluorid-Komplex  $[\text{WF}_5\text{CH}_3]$  gemacht.

Abbildung 1 zeigt die wichtigsten, auf gradientenkorrigiertem Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Niveau berechneten,[11] stationären Punkte für  $[\text{WCl}_5\text{CH}_3]$  **1**. Es sei angemerkt, daß

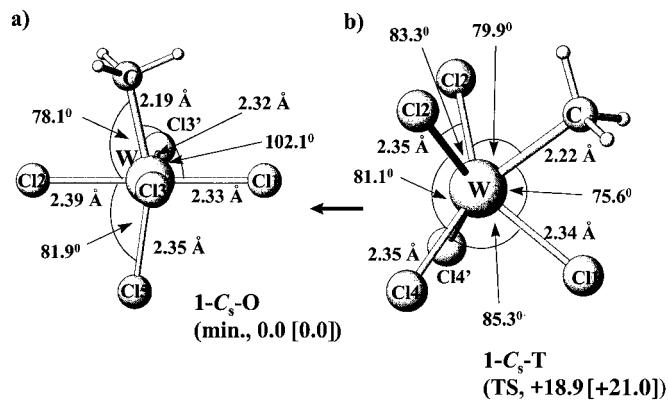


Abbildung 1. DFT-optimierte stationäre Punkte für  $[\text{WCl}_5\text{CH}_3]$  1; relative Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$  (Werte in eckigen Klammern beinhalten Korrekturen für Nullpunktschwingungen). a) Verzerrt-okaedrisches Minimum (**1-C<sub>5</sub>-O**), weitere Winkel [ $^\circ$ ]: Cl1-W-Cl5 97.9, Cl1-W-Cl2 179.8, Cl3-W-Cl'3 166.3, Cl1-W-Cl3 87.0; b) trigonal-prismatischer Übergangszustand (**1-C<sub>3</sub>-T**).

dieser Komplex bereits hergestellt und IR- sowie  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde,<sup>[12]</sup> über seine Struktur aber nichts bekannt war. Die Rechnungen ergeben ein verzerrt-oktaedrisches,  $C_s$ -symmetrisches Minimum als stabilste Struktur (**1-C<sub>s</sub>-O**, Abbildung 1a). Die Methylgruppe und der hierzu *trans*-ständige Chloridligand sind charakteristisch in Richtung eines der *cis*-Liganden geneigt. Dies führt zu einer leichten Stabilisierung relativ zu einem  $C_{4v}$ -Schweratomskelett (um ca. 7 kJ mol<sup>-1</sup>), und Populationsanalysen deuten dies als Folge einer leicht verbesserten W-C-Bindung.<sup>[13]</sup> Eine Konfiguration, in der die Methylgruppe zwischen beide *cis*-Liganden weist, ist energetisch fast ununterscheidbar, hat aber auf diesem theoretischen Niveau eine kleine imaginäre Schwingungsfrequenz von ca.  $i17\text{ cm}^{-1}$ . Wir schließen daraus, daß die Methylgruppe und der *trans*-Ligand nahezu ohne Barriere über der Ebene der *cis*-Liganden rotieren können. Eine trigonal-prismatische Struktur, ebenfalls mit  $C_s$ -Symmetrie (**1-C<sub>s</sub>-T**, Abbildung 1b), ist ein tiefliegender Übergangszustand (transition state, TS), nur ca. 20 kJ mol<sup>-1</sup> über dem Oktaeder-Minimum. Dies ist bemer-

kenwert, wenn man bedenkt, daß auf demselben theoretischen Niveau ein  $D_{3h}$ -TS für  $\text{WCl}_6$  immerhin ca. 80  $\text{kJ mol}^{-1}$  über dem Oktaeder-Minimum liegt. Die Einführung einer einzigen Methylgruppe führt also bereits zu drastischen Veränderungen im strukturellen Verhalten und zu einer Verbindung, die bei Raumtemperatur als fluktuierend betrachtet werden kann. Populationsanalysen ergaben, daß dieses Verhalten auf ein delikates Gleichgewicht zwischen der Maximierung der W-C- $\sigma$ -Bindung (diese ist in **1-C<sub>s</sub>-T** am stärksten kovalent) und der Maximierung der W-Cl- $\pi$ -Bindung sowie der Minimierung der Ligandenabstoßung (beides ist am günstigsten bei einer oktaedrischen Struktur) zurückzuführen ist. Unsere berechneten IR-Spektren für **1-C<sub>s</sub>-O** und **1-C<sub>s</sub>-T** (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) stimmen gut mit den experimentellen Daten überein, geben aber keinerlei Hinweise auf die Struktur. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen sind in diesem Zusammenhang ebenfalls nicht hilfreich.

Das Einführen der zweiten Methylgruppe,  $[\text{WCl}_4(\text{CH}_3)_2]$  **2**, ermöglicht verschiedene isomere Strukturen; Abbildung 2 zeigt nur die wichtigsten stationären Punkte, die auf der

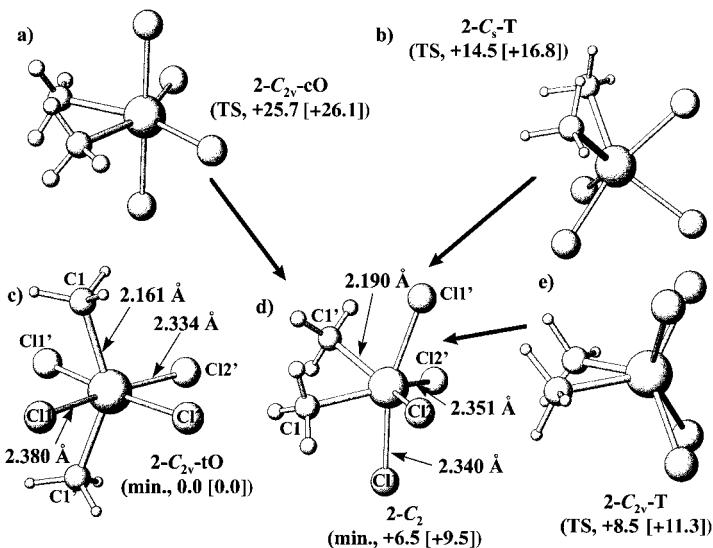


Abbildung 2. DFT-optimierte stationäre Punkte für  $[\text{WCl}_3(\text{CH}_3)_2]$  **2**; relative Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$  (Werte in eckigen Klammern beinhalten Korrekturen für Nullpunktsschwingungen). a)  $2\text{-C}_{2v}\text{-cO}$ ; b)  $2\text{-C}_s\text{-T}$ ; c)  $2\text{-C}_{2v}\text{-tO}$ , Winkel [ $^\circ$ ]: C1-W-Cl1' 144.0, Cl1-W-Cl1 78.9, Cl1-W-Cl2 103.2, Cl1-W-Cl1' 102.8, Cl2-W-Cl2' 84.6, Cl1-W-Cl2 86.3; d)  $2\text{-C}_2$ , Winkel [ $^\circ$ ]: C1-W-Cl1' 73.4, C1-W-Cl1 82.0, C1-W-Cl1' 113.4, Cl1-W-Cl1' 161.5, Cl2-W-Cl2' 130.9, Cl1-W-Cl2 88.9, Cl1-W-Cl2' 83.4; e)  $2\text{-C}_{2v}\text{-T}$ .

Energiehyperfläche des Systems lokalisiert wurden. Die Beziehungen zwischen den stationären Punkten können grob durch Rotationen gegenüberliegender Dreiecksflächen von trigonal antiprismatischen (oktaedrischen) bis zu trigonal-prismatischen Anordnungen beschrieben werden (dicke Pfeile in Abbildung 2; Details dieser Transformationen werden derzeit untersucht). Es wurden zwei Minima gefunden. Eines ist eine *trans*-oktaedrische  $C_{2v}$ -symmetrische Struktur (**2-C<sub>2v</sub>-tO**), das andere hat  $C_2$ -Symmetrie (**2-C<sub>2</sub>**) und liegt energetisch ca. 10  $\text{kJ mol}^{-1}$  höher (inklusive Nullpunktsschwingungen). Letzteres Minimum ist besonders interessant, da seine Koordinationsumgebung nicht eindeutig als oktaedrisch oder

trigonal-prismatisch charakterisiert werden kann. Die Struktur liegt etwas näher bei **2-C<sub>2v</sub>-T**, einem trigonal-prismatischen TS mit den Methylgruppen in gegenüberliegenden Dreiecksflächen, als bei dem *cis*-oktaedrischen TS **2-C<sub>2v</sub>-cO**, der bereits ca. 26  $\text{kJ mol}^{-1}$  weniger stabil ist. Das Minimum **2-C<sub>2v</sub>-tO** ist, wie das Minimum **1-C<sub>s</sub>-O** für  $[\text{WCl}_5\text{CH}_3]$  (siehe Abbildung 1), ebenfalls charakteristisch und aus ähnlichen Gründen verzerrt. Ein weiterer trigonal-prismatischer TS, **2-C<sub>s</sub>-T**, steht zu **2-C<sub>2</sub>** über die Rotation einer  $\text{W}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ -Fläche in Beziehung. Der TS, der **2-C<sub>2v</sub>-tO** mit **2-C<sub>2</sub>** verbindet, wurde noch nicht lokalisiert, sollte aber ebenfalls bei niedriger Energie liegen. Wir folgern, daß die Energiedifferenzen zwischen oktaedrischen und prismatischen Strukturen an diesem Punkt bereits weitgehend verschwunden sind, und erwarten ein stark fluktuierendes System.

Die Einführung der dritten Methylgruppe,  $[\text{WCl}_3(\text{CH}_3)_3]$  **3**, verändert die Lage weiter deutlich (Abbildung 3). Nun werden als einzige Minima die trigonal-prismatischen Iso-

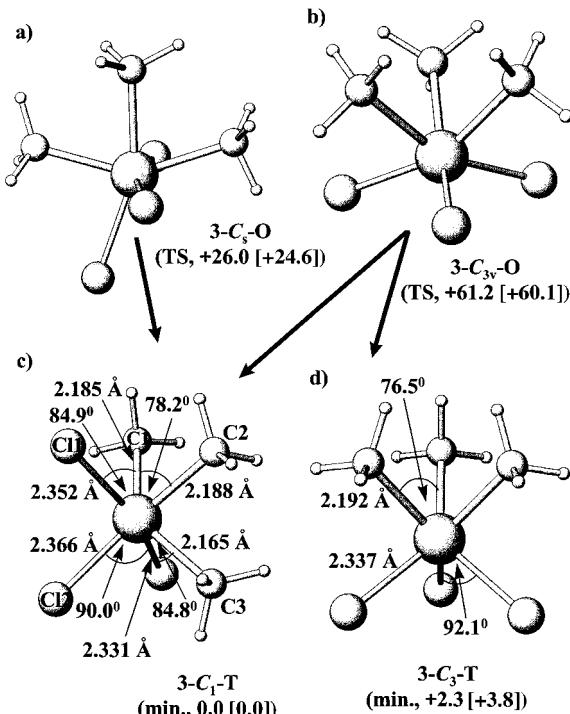


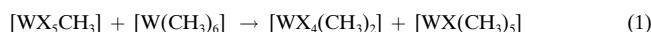
Abbildung 3. DFT-optimierte stationäre Punkte für  $[\text{WCl}_3(\text{CH}_3)_3]$  **3**; relative Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$  (Werte in eckigen Klammern beinhalten Korrekturen für Nullpunktsschwingungen). a)  $3\text{-C}_s\text{-O}$ ; b)  $3\text{-C}_{3v}\text{-O}$ ; c)  $3\text{-C}_1\text{-T}$ , weitere Winkel [ $^\circ$ ]: Cl1-W-C2 80.2, Cl2-W-C2 87.7; d)  $3\text{-C}_3\text{-T}$ .

mere **3-C<sub>1</sub>-T** und **3-C<sub>3</sub>-T** gefunden, wobei letzteres alle drei Methylgruppen in derselben Dreiecksfläche aufweist und energetisch marginal höher zu liegen scheint. Die von meridionalen und faciellen Oktaedern abgeleiteten Strukturen **3-C<sub>s</sub>-O** bzw. **3-C<sub>3v</sub>-O** sind lediglich Übergangszustände. Während der erstere noch bei moderater Energie liegt, ist letzterer nicht konkurrenzfähig. Das trigonale Prisma ist also für  $[\text{WCl}_3(\text{CH}_3)_3]$  bereits gegenüber der oktaedrischen Koordination bevorzugt. Zum Vergleich sei angemerkt, daß auf demselben theoretischen Niveau eine zu **3-C<sub>3v</sub>-O** analoge, verzerrt-*oktaedrische* Struktur für  $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$  bereits ca.

132 kJ mol<sup>-1</sup> oberhalb der zu **3-C<sub>s</sub>-T** analogen, verzerrt trigonal-prismatischen *C<sub>3</sub>*-symmetrischen Gleichgewichtsstruktur liegt.<sup>[1b,c]</sup> Oktaedrische Anordnungen verlieren also bei Substitution der verbleibenden drei Chlorid-Liganden weiter an Konkurrenzfähigkeit, wie aufgrund des Wechselspiels zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donor-Liganden zu erwarten.

Auf dem hier verwendeten theoretischen Niveau liegt das trigonale Prisma für WF<sub>6</sub> nur um ca. 43 kJ mol<sup>-1</sup> über dem Oktaeder, verglichen mit ca. 80 kJ mol<sup>-1</sup> für WCl<sub>6</sub>. Wie unsere Bindungsanalysen bestätigen, ist dies auf den schwächeren  $\pi$ -Donor-Charakter des Fluorid-Liganden zurückzuführen (es kann nicht an der Ligandenabstoßung liegen, denn diese würde das Oktaeder für WF<sub>6</sub> stärker begünstigen). Entlang unseres Substitutionspfades sollte also das trigonale Prisma in der [WF<sub>6-n</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]-Serie noch früher konkurrenzfähig werden. Tatsächlich bestätigen unsere ersten Rechnungen, daß die trigonal-prismatische Struktur für [WF<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>] (vgl. **1-C<sub>s</sub>-T** in Abbildung 1) ein Minimum und energetisch bereits 2 kJ mol<sup>-1</sup> günstiger als die beste verzerrt-oktaedrische Struktur ist. Kleinhenz et al.<sup>[4b]</sup> ordneten zwei Peaks des <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums einer Lösung von [W(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] in WF<sub>6</sub> der Spezies [WF<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>] zu. Aus dem Dublett- und dem Quintett-Charakter der Peaks bei hoher bzw. niedriger Frequenz schlossen sie auf eine oktaedrische Struktur. Offensichtlich sind unsere Rechnungen nicht mit einer starren oktaedrischen Struktur des freien Komplexes vereinbar.<sup>[14]</sup> Allerdings können wir mit Blick auf die kleinen Energiedifferenzen die Stabilisierung einer oktaedrischen Struktur in der WF<sub>6</sub>-Matrix nicht ausschließen. Auch für [WF<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [WF<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] finden wir ähnliches Strukturverhalten wie für die entsprechenden Chlоро-Komplexe, mit einer etwas größeren Präferenz für Strukturen, die vom trigonalen Prisma abgeleitet sind.<sup>[15]</sup>

Während es experimentelle Belege für die Existenz der monosubstituierten Komplexe [WX<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>] (X = F, Cl) gibt,<sup>[4b, 12]</sup> wurden bislang keine Hinweise auf mehrfach methylsubstituierte Komplexe erhalten. Unsere vorläufigen Berechnungen isodesmischer Reaktionsenergien deuten darauf hin, daß die gemischten Verbindungen thermodynamisch stabiler sind als die Summe der homoleptischen Komplexe. Außerdem werden Reaktionen wie die in Gleichung (1) als



exotherm berechnet, um  $-31$  sowie  $-44$  kJ mol<sup>-1</sup> für X = Cl bzw. F (inklusive Korrekturen für Nullpunktsschwingungen), und sollten auch entropisch begünstigt sein. Anscheinend sind es eher kinetische als thermodynamische Faktoren, die den Zugang zu diesen Komplexen begrenzen. Selbstverständlich sind auch reduktive Eliminierungen zu berücksichtigen. Wir untersuchen derzeit systematisch die gesamte Reihe der heteroleptischen Komplexe [WX<sub>6-n</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>] ( $n = 1-5$ ; X = F, Cl) mit Hilfe quantenchemischer Methoden.<sup>[15]</sup> Dies beinhaltet auch Vorhersagen spektroskopischer Parameter, welche die Charakterisierung dieser Spezies bei erfolgreicher Herstellung erleichtern sollen.

Eingegangen am 29. März,

veränderte Fassung am 14. Juni 1999 [Z13220]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3034–3037

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen • Übergangsmetalle • Wolfram

- [1] Für die ersten Vorhersagen trigonal-prismatischer d<sup>0</sup>-MH<sub>6</sub>-Systeme siehe: S. K. Kang, T. A. Albright, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1611.
- [2] a) C. R. Landis, T. Cleveland, T. K. Firman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1859; b) M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3018; c) M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1678.
- [3] S. K. Kang, H. Tang, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1971.
- [4] a) V. Pfennig, K. Seppelt, *Science* **1996**, *271*, 626; b) S. Kleinhenz, V. Pfennig, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1687. Siehe auch: c) A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4547.
- [5] P. M. Morse, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4114; S. Kleinhenz, M. Schubert, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 903.
- [6] Siehe z. B.: F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**.
- [7] a) A. Demoliens, Y. Jean, O. Eisenstein, *Organometallics* **1986**, *5*, 1457. Siehe auch: b) C. A. Jolly, D. S. Marynick, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2893; c) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 491.
- [8] Siehe auch: C. R. Landis, T. K. Firman, D. M. Root, T. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1842; R. B. King, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3057.
- [9] Siehe auch: C. A. Bayse, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1348.
- [10] Neueste Übersichten: a) J. L. Martin, J. Takats, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1914; b) T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 182, zit. Lit.
- [11] a) Alle Rechnungen wurden mit dem BP86-Funktional<sup>[11b]</sup> und den Gaussian-Programmpaketen<sup>[11c]</sup> durchgeführt. Wir verwenden ein quasirelativistisches effektives Rumpfpotential (ECP) mit einer 6s5p3d-Basis für Wolfram,<sup>[11d]</sup> ECPs und DZP-Basisätze für C, Cl und F<sup>[11e]</sup> sowie eine DZ-Basis für Wasserstoff.<sup>[11f]</sup> Es wurde bereits früher für eng verwandte Verbindungen gezeigt, daß dieses theoretische Niveau Strukturen und relative Energien in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Ergebnissen aufwendiger Methoden liefert (z. B. CCSD(T); vgl. Lit. [2b]). Als weitere Bestätigung haben wir CCSD(T)-Rechnungen zur Energiedifferenz zwischen **1-C<sub>s</sub>-O** und **1-C<sub>s</sub>-T** durchgeführt. Wir erhalten 15.7 kJ mol<sup>-1</sup> zugunsten von **1-C<sub>s</sub>-O** in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem DFT-Ergebnis von 18.9 kJ mol<sup>-1</sup> (Abbildung 1). b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; c) Gaussian 94, Revisions B2, G.2: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1995**; d) A. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123; e) A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431; f) T. H. Dunning, H. Hay in *Methods of Electronic Structure Theory; Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1977**.
- [12] C. Santini-Scampucci, J. G. Riess, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 195. Siehe auch: W. Grahlert, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *383*, 144.
- [13] Verwandte Verzerrungen wurden z. B. für Komplexe wie [TiCl<sub>3</sub>RL<sub>2</sub>] ( $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ; L<sub>2</sub> = Bisphosphan-Ligand)<sup>[7a]</sup> oder [MCl(OAr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>L] ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) (J. R. Clark, A. L. Pulvirenti, P. E. Fanwick, M. Sigalas, O. Eisenstein, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3623) gefunden. Für verwandte Verzerrungen in heteroleptischen pentakoordinierten Komplexen siehe: T. R. Ward, H.-B. Bürgi, F. Gillardoni, J. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11974; M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2059.
- [14] Vorläufige DFT-Berechnungen von <sup>19</sup>F-Verschiebungen sind in erstaunlich schlechter Übereinstimmung mit dem Experiment und lassen uns das Vorliegen erheblicher intermolekularer Wechselwirkungen in den WF<sub>6</sub>-Lösungen vermuten.
- [15] M. Kaupp, unveröffentlichte Ergebnisse.