

Theoretische Chemie

Agostische Wechselwirkungen in d^0 -Alkylmetallkomplexen

Wolfgang Scherer* und G. Sean McGrady*

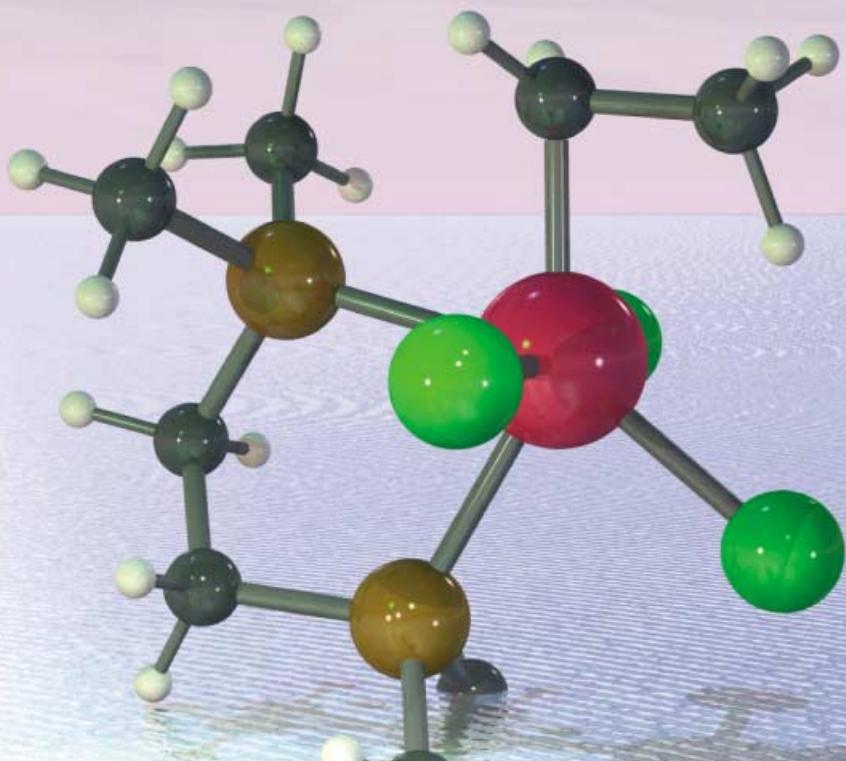
Stichwörter:

Agostische Wechselwirkungen ·

Alkylmetallkomplexe ·

Elektronische Struktur ·

Ladungsdichte · Theoretische Chemie



Angewandte
Chemie

Das Phänomen und die Ursachen der agostischen Wechselwirkung werden hier vorgestellt und neu beschrieben. An einen historischen Rückblick schließt sich eine Übersicht der experimentellen Methoden an, die zur Untersuchung von agostischem Verhalten genutzt werden. Anhand einer Reihe einfacher Alkylmetallkomplexe wird ein neues Modell für die agostische Wechselwirkung in d^0 -Systemen vorgestellt. Dabei wird sich eine klare Abgrenzung dieser Systeme von agostischen Komplexen später Übergangsmetalle ergeben. Entgegen den bisherigen Annahmen zeigt sich, dass Faktoren wie die Zahl der Valenzelektronen und die Koordinationszahlen nicht notwendigerweise eine wesentliche Rolle bei der Ausbildung einer agostischen Wechselwirkung in d^0 -Systemen spielen. Mit der „Atoms in Molecules“-Theorie wird die Ladungsdichteverteilung in mehreren Alkylübergangsmetallkomplexen sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht. Demnach ist die lokale Ladungskonzentration eine entscheidende Größe bei agostischen Wechselwirkungen. Schließlich werden wir erstmals eine Möglichkeit aufzeigen, wie die Größe und die Verteilung von Ladungskonzentrationen gezielt manipuliert und somit die Stärke der agostischen Wechselwirkung in d^0 -Alkylmetallkomplexen verändert werden kann.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	1817
2. Charakterisierung agostischer Wechselwirkungen	1819
3. Die agostische Bindung als schwache Ligandwechselwirkung	1823
4. Theoretische Behandlung der agostischen Wechselwirkung	1824
5. Belege für das revidierte Bindungsmodell	1826
6. Manipulation von agostischen Wechselwirkungen: Metallpolarisation und Ausmaß der Delokalisation	1835
7. Elektronenreiche agostische Komplexe: eine Randnotiz	1836
8. Zusammenfassung und Ausblick	1836

1. Einleitung

Wegen ihrer Stärke, der unpolaren Natur und ihrer geringen Polarisierbarkeit wird die C-H-Bindung häufig als chemisch inert angesehen. Trotzdem wurde schon vor über einem halben Jahrhundert entdeckt, dass Metalle des s- und p-Blocks in Alkylmetallkomplexen deutliche Wechselwirkungen mit den C-H-Bindungen σ -gebundener Alkylgruppen eingehen können. So führten Burawoy (1945) sowie Pitzer und Gutowsky (1946) die dimere Struktur von Me_3Al (**1**) auf eine $\text{Al}\cdots\text{HC}$ -Brücke zurück,^[1] und Craubner schlug 1965 vor, dass hexameres $n\text{BuLi}$ (**2**) durch $\text{Li}\cdots\text{HC}$ -Wechselwirkungen gebildet wird (Abbildung 1).^[2] Dieser außergewöhnliche Vorschlag wurde durch die signifikante Abschirmung des α -H-Kerns im ^1H -NMR-Spektrum und eine deutliche Verschiebung der zugehörigen $\text{C}_\alpha\text{-H}$ -Streckschwingung zu niedrigeren Frequenzen im IR-Spektrum gestützt.^[3] Die ersten strukturellen Beweise für die Existenz von $\text{Li}\cdots\text{HC}$ -Brücken lieferten in den siebziger Jahren Stucky et al., die die Struktur des hexameren $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{Li}$ (**3**) durch Einkristall-Röntgendiffraktion aufklären konnten. Sie fanden ebenfalls deutlich niedrigere Frequenzen für die $\text{C}_\alpha\text{-H}$ -Schwingungsmoden.^[4] In einer darauf folgenden kombinierten Röntgen- und Neutronenbeugungsstudie mit LiBMe_4 (**4**) wurden doppelt und dreifach verbrückte $\text{Li}-\text{CH}_3\text{-B}$ -Einheiten identifiziert.^[5] Ironischerweise wurde kürzlich gezeigt, dass in Al_2Me_6 (**1**) keine $\text{Al}\cdots\text{HC}$ -Anteile in der Brückenbindung vorliegen.^[6] Trotzdem hat die Veröffentlichung von Pitzer und Gutowsky dazu geführt, dass sich die Idee dieser Wechselwirkungen in den Köpfen der Chemiker festgesetzt hat.

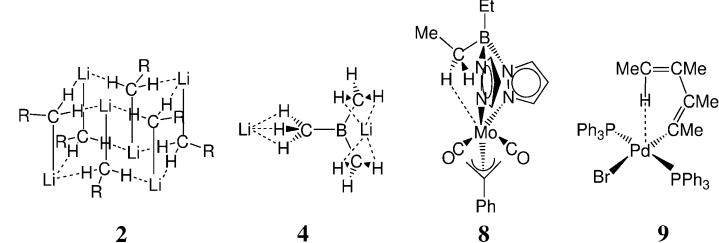


Abbildung 1. Strukturmodelle von $[(n\text{BuLi})_6]$ (**2**), LiBMe_4 (**4**), $[\text{Mo}\{\text{Et}_2\text{B}(\text{pz})_2\}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Ph})(\text{CO})_2]$ (**8**) und *trans*- $[\text{Pd}(\text{CMeCMeCMeH})\text{Br}(\text{PPh}_3)_2]$ (**9**), die eine $\text{M}\cdots\text{H}\cdots\text{C}$ -Wechselwirkung zeigen. Für **4** ist nur ein Teil des gesamten Strukturmodells dargestellt.

[*] Prof. Dr. W. Scherer
Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften
Institut für Physik, Universität Augsburg
Universitätsstraße 1, 86159 Augsburg (Deutschland)
Fax: (+49) 821-598-3227
E-mail: wolfgang.scherer@physik.uni-augsburg.de

Prof. Dr. G. S. McGrady
Department of Chemistry
University of New Brunswick
Fredericton NB E3B 6E2 (Kanada)
Fax: (+1) 506-453-4981
E-mail: smcgrady@unb.ca

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (topologische Analysen und Details zu den Berechnungen der Verbindungen **11**, **18'**, **50** und **51**) sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Während der 60er und 70er Jahre wurde eine stetig wachsende Zahl an kristallographischen und spektroskopischen Beweisen zusammengetragen, die deutlich machten, dass auch Übergangsmetalle signifikante Wechselwirkungen mit den C-H-Bindungen ihrer Liganden eingehen können. Der erste Bericht dazu erschien 1965 von La Placa und Ibers, die im $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (5) eine deutliche Annäherung einer *ortho*-C-H-Bindung eines Triphenylphosphanliganden an das Ru^{II}-Zentrum feststellten.^[7] Trotzdem folgerten die Autoren, dass Dichlorotris(triphenylphosphan)ruthenium(II) ein rein fünffach koordinierter d⁶-Komplex sei und dass der berechnete Ru-H-Abstand im Rahmen dessen liegt, was aufgrund der Van-der-Waals-Radien zu erwarten ist. Unmittelbar nach dieser Studie beobachteten Shaw et al. einen kleinen M···H-Abstand in *trans*-[PdI₂(PMe₂Ph)₂] (6).^[8] In diesem Fall wurde die Metallkoordination als verzerrt-octaedrisch mit einem Wasserstoffatom an der sechsten Koordinationsstelle beschrieben. Die Bedeutung dieser neu entdeckten Wechselwirkung für die Übergangsmetallchemie wurde schließlich Ende der 60er Jahre von Trofimenco aufgezeigt. Er berichtete über den „hydridischen“ Charakter, den er anhand der NMR-Signale der Methylen-Gruppen in einer Serie von Pyrazolylboratübergangsmetallkomplexen identifiziert hatte.^[9] Er folgerte, dass Wasserstoffatome mit leeren Metallorbitalen wechselwirken – ein Konzept, das später von Brookhart und Green aufgegriffen und weiterentwickelt wurde.^[15]

Während der gesamten frühen 70er Jahre spielte Trofimenco bei der Untersuchung jener neuartigen Wechselwirkung eine zentrale Rolle. Er synthetisierte Proben von $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ (7, pz = Pyrazolyl) und $[\text{Mo}(\text{Et}_2\text{B}(\text{pz})_2)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Ph})(\text{CO})_2]$ (8, Abbildung 1) und stellte diese Cotton und Echols für Röntgendiffraktions- und NMR-Experimente zur Verfügung. Es ergab sich ein „positiv agostischer Befund“ für 8 und ein „negativer“ für 7.^[10,11]

In Analogie zu den Bindungskonzepten in der Boranchemie klassifizierte Cotton die Wechselwirkung in 8 als Zweielektronen-Dreizentren-Bindung, die die Gruppe C···H···Mo einschließt,^[10a] und zog Vergleiche mit den Konzepten der Dreizentrenbindung der Form C···H···Li^[4] aus der Organolithiumchemie. Ungefähr zur selben Zeit entdeckten Maitlis et al. eine Wechselwirkung zwischen dem Pd-Zentrum und der δ-C-H-Bindung in *trans*-[Pd(CMeCMeCMeH)-Br(PPh₃)₂] (9, Abbildung 1) und folgerten, dass dieser Typ von Wechselwirkung bis dahin noch nie beobachtet worden war, wenngleich Trofimenco von einer Tieffeldverschiebung

der Methylen-Wasserstoffatome der Ethylgruppe im $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ berichtet hatte.^[12] Es wurde also schon 1972 eine Unterscheidung zwischen agostischen Wechselwirkungen und Vierelektronen-Dreizentren(4e3c)-M···HX-Bindungen getroffen.^[13]

Bis zu Beginn der 80er Jahre war schließlich eine unübersehbare Menge an Beweisen dafür gesammelt worden, dass Alkylliganden η^2 -artig an ein Übergangsmetallzentrum binden können. Dabei wird die primär ausgebildete M-C-Bindung durch eine zweite, sekundäre Wechselwirkung verstärkt, sodass ein außergewöhnlich kleiner M···HC-Abstand resultiert. Green et al. veröffentlichten 1982 die heutigen Lehrbuchbeispiele für M···HC- α - und M···HC- β -agostische Wechselwirkungen in den Alkylübergangsmetallkomplexen $[\text{RTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (dmpe = Me₂PCH₂CH₂PM₂; R = Me (10) oder Et (11)).^[14] Brookhart und Green erkannten die grundlegende Bedeutung einer solchen Wechselwirkung für fundamentale Reaktionen in der Organometallchemie, z. B. für die C-H-Aktivierung oder die α - und β -Hydrid-Eliminierung. Sie prägten den Begriff „agostisch“ und führten einen Halbpfieil zur Kennzeichnung einer solchen Wechselwirkung ein.^[15]

Nach der ursprünglichen Definition wird der Ausdruck „agostisch“ benutzt, um die vielfältigen Erscheinungsformen von kovalenten Wechselwirkungen zwischen C-H-Gruppen und Übergangsmetallzentren in metallorganischen Verbindungen zu beschreiben, bei denen ein Wasserstoffatom gleichzeitig kovalent an ein Kohlenstoff- und ein Übergangsmetallatom gebunden ist.^[15] Heute ist diese ehemals präzise Definition wesentlich weiter gefasst, um auch nichtkovalente Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen wie Li mit polaren H-X-Bindungen (X = Si, Ge, ...) zu beschreiben. Damit ging allerdings das eigentliche Konzept einer bis dahin seltenen Wechselwirkung einer chemisch inerten C-H-Bindung mit einem Übergangsmetallatom größtenteils verloren.

Wir schlagen daher eine allgemeine und phänomenologische Definition vor: *Agostische Wechselwirkungen bewirken strukturelle Verzerrungen metallorganischer Einheiten. Dadurch bedingt können sich C-H-Bindungen des jeweiligen metallorganischen Fragments an das Metallzentrum annähern.* Eine solche Definition umfasst den Großteil der in der Literatur bekannten Beispiele und separiert die Natur und die Triebkraft dieser Wechselwirkung von den beobachtbaren chemischen und strukturellen Konsequenzen.

Die steigende Akzeptanz des bis dahin unbekannten neuen Bindungstyps führte zu einer Neubewertung der



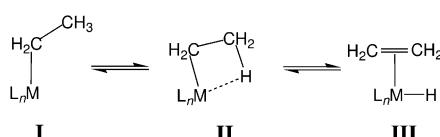
Wolfgang Scherer, geboren 1964 in Zweibrücken, promovierte 1994 in Anorganischer Chemie bei Wolfgang A. Herrmann an der Technischen Universität München. Es folgten mehrere Postdoc-Aufenthalte bei Arne Haaland (Oslo), Odd Gropen (Tromsø) und Jean Rouxel (Nantes). Nach seiner Habilitation (2001) war er Gastprofessor in Heidelberg, seit Anfang 2002 ist er Professor für Chemische Physik und Materialwissenschaften an der Universität Augsburg. Seine Forschungsinteressen umfassen Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen bei modernen Werkstoffen und Katalysatoren.



Sean McGrady, geboren 1964 in London, promovierte bei Tony Downs an der Universität Oxford. Nach Postdoc-Aufenthalten bei Helge Willner (Hannover) und bei Oxford Lasers Ltd. kehrte er 1993 als Junior Research Fellow nach Oxford zurück, wurde 1998 Lecturer am King's College in London und 2003 Associate Professor an der Universität New Brunswick, Kanada. Seine Forschungsschwerpunkte liegen auf dem Gebiet der Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen kleiner anorganischer Moleküle.

chemischen Eigenschaften gesättigter organischer Liganden. Dies hatte weitreichende Auswirkungen auf viele wirtschaftlich bedeutende Prozesse wie die Hydroformylierung, die Ziegler-Natta-Polymerisation^[16,17] oder die C-H-Aktivierung.^[18] Außerdem konnten Parallelen zu Prozessen wie der Hydrosilylierung und der Diwasserstoffaktivierung aufgezeigt werden, bei denen eine Si-H- oder H-H-Bindung intermolekular η^2 -artig an ein Metallzentrum koordiniert.^[19,20]

Eine weitere grundlegende Reaktion von Alkylübergangsmetallkomplexen ist die Cyclometallierung, eine reversible Reaktion, bei der der Alkylkomplex in den entsprechenden Alken- oder Alkyldien-Hydrid-Komplex überführt wird.^[21] Der Ablauf dieser Reaktion ist in Schema 1 anhand



Schema 1. β -Hydrid-Eliminierung in Alkylübergangsmetallkomplexen.

der β -H-Eliminierung und ihrer Umkehrreaktion, der Alken-Insertion in eine M-H-Bindung, gezeigt. Der Zusammenhang zwischen diesen Reaktionsmechanismen und agostischem Verhalten wurde erstmals am Beispiel von $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**11**) untersucht. Green et al. kamen dabei zu dem Schluss, dass in **11** die Ethylgruppe einem Übergangszustand entlang der Reaktionskoordinate einer β -H-Eliminierung entspricht. Das Eliminierungsprodukt sei schließlich instabil, da ein d^0 -Titanzentrum formal keine Elektronen für eine Rückbindung zum Ethylenliganden zur Verfügung habe, was konsistent mit der Tatsache ist, dass normalerweise keine β -H-Eliminierungen in der Chemie der d^0 -Alkylübergangsmetallkomplexe zu beobachten sind.^[14b]

Die Beobachtung, dass ein Intermediat vom Typ **II** (Schema 1) tatsächlich unter bestimmten Umständen den Grundzustand darstellen kann, hat zu einem Umdenken in der metallorganischen Chemie und der Katalysechemie geführt.^[14,15] Darüber hinaus wurde schon zu diesem frühen Zeitpunkt deutlich, dass zwischen agostischen d^0 -Komplexen und agostischen Komplexen später Übergangsmetalle mit d^n ($n \geq 2$) zu unterscheiden ist, da letztere eine Rückbindung zum Liganden aufbauen und so z.B. einen Olefinliganden stabilisieren können. Aus eben diesem Grund gibt es bei Metallen der Gruppen 9 und 10 wesentlich mehr Beispiele für Olefin-Hydrid-Komplexe als für einfache Alkylkomplexe. Zudem sind dynamische Gleichgewichte zwischen einem agostischen Zustand (**II**) und einer Olefin-Hydrid-Spezies (**III**; Schema 1) ausschließlich bei Alkylkomplexen der späten Übergangsmetalle beobachtet worden.^[39] Es besteht also nicht nur die Notwendigkeit, die Natur, Ursachen und Auswirkungen agostischer Bindungen besser zu verstehen, gleichzeitig muss zwischen den unterschiedlichen Arten der agostischen Wechselwirkung, wie sie bei Lewis-aciden d^0 -Übergangsmetallen und den elektronenreichereren späten Übergangsmetallen vorkommen, unterschieden werden.

Zwei umfassende Übersichtsartikel zu diesem Thema sind in den Jahren 1983 und 1988 erschienen. Darin wird die

Entdeckung und die Interpretation von agostischem Verhalten ausführlich geschildert.^[15] Brookhart und Green schlugen ursprünglich vor, die agostische Bindung als eine kovalente Zweielektronen-Dreizentren($2e3c$)-Bindung zu beschreiben, bei der Elektronen der C-H-Bindung in ein leerer Orbital am Übergangsmetallatom doniert werden. Dieses Konzept wurde später von Kaufmann et al. auf Nichtübergangsmetalle erweitert, sodass die σ_{CH} -Li-Wechselwirkung die Organolithium-Form der agostischen Wechselwirkung wäre.^[22] Wie Abbildung 2 zeigt, ist das Interesse am Phänomen der agostischen Wechselwirkung seit den achtziger Jahren drastisch gestiegen.

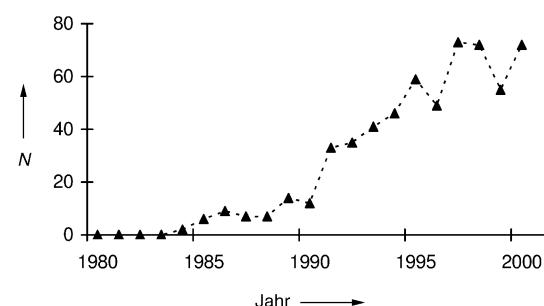


Abbildung 2. Zahl der Publikationen N in der chemischen Literatur zwischen 1980 und 2000, die das Stichwort „agostisch“ enthalten.

In diesem Aufsatz werden die experimentellen Techniken, die zur Charakterisierung agostischer Bindungen angewendet werden, kritisch hinterfragt und die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet, seit dem Erscheinen des letzten Übersichtsartikels, zusammengefasst. Zudem wird der heutige Wissensstand zur Natur der agostischen Bindung in d^0 -Übergangsmetallkomplexen mit Alkylliganden, Si-substituierten Alkyl-liganden und Alkylgruppen enthaltenden Donorliganden dargestellt. Es wird diskutiert, inwieweit diese Komplexe Ähnlichkeiten mit solchen Systemen zeigen, die Metalle außerhalb des d-Blocks enthalten. Schließlich wird ein Weg aufgezeigt, wie durch ein tieferes Verständnis der Natur und des Ursprungs agostischer Bindungen die Möglichkeit entsteht, agostische Wechselwirkungen zu steuern und zu manipulieren.

2. Charakterisierung agostischer Wechselwirkungen

Ungeachtet ihrer besonderen Bedeutung in der metallorganischen Chemie und Katalyse ist das Auffinden und die Charakterisierung agostischer Wechselwirkungen in vielen Alkylsystemen ausgesprochen problematisch. Denn obwohl die Präsenz eines Wasserstoffatoms in direkter Umgebung des Metallzentrums und die damit verbundene Reorganisierung der Elektronendichte zu signifikant veränderten spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften der $\text{M}\cdots\text{HC}$ -Teilstruktur führen sollte, gelingt oft kein eindeutiger Nachweis einer agostischen Wechselwirkung. Im Folgenden werden die wichtigsten zur Charakterisierung agostischer Systeme eingesetzten Techniken kritisch diskutiert.^[23]

2.1. Diffraktionstechniken

2.1.1. Röntgen- und Neutronenbeugung

Die Einkristall-Röntgendiffraktion ist die zum Auffinden agostischer Wechselwirkungen mit Abstand am häufigsten eingesetzte Methode. Trotzdem hat diese Technik entscheidende Nachteile, die hauptsächlich in den kleineren Streufaktoren der Wasserstoffatome und der prinzipiellen Schwierigkeit, Wasserstoffatome in direkter Nachbarschaft zu Metallatomen zu lokalisieren, begründet liegen. Gerade in diesem Fall ist das Verhältnis der relativen Röntgenstreufaktoren $Z_M/1$ (Z_M = Ordnungszahl des Metallatoms) besonders ungünstig, da (bei $\sin\theta/\lambda = 0$) der Streufaktor proportional zur Gesamtelektronendichte und damit proportional zur Ordnungszahl Z ist. Es ist daher bemerkenswert, dass sich Berichte in der Literatur finden, wonach Wasserstoffatompositionen in direkter Metallatommachbarschaft präzise bestimmt werden konnten. Dabei kommen neueste experimentelle Techniken zum Einsatz, z.B. Flächenzähler, Tief-temperatur-Probenumgebungen und kurzwellige Röntgenstrahlung in Kombination mit kleinen Kristallen hoher Qualität.^[24] Zudem bieten Experimente bei unterschiedlichen Wellenlängen oder die Verwendung von γ -Strahlungsquellen^[25a] die Möglichkeit, durch Extrapolation auf die Wellenlänge von 0 Å Absorptionseffekte zu minimieren und extinktionsfreie Daten zu erhalten.^[25b] Trotz all dieser Ansätze sind Abweichungen von mehr als 0.1 Å zwischen den so erhaltenen M···H-Bindungslängen und den bei Neutronenbeugungsstudien erhaltenen Werten immer noch üblich. Daraus ist ersichtlich, dass selbst mit den modernsten Röntgenbeugungsmethoden die Bestimmung von C-H- und M-H-Bindungslängen nur näherungsweise möglich ist. Hier könnte die Modifikation des sphärischen Streufaktors des Wasserstoffatoms durch Verwendung von radialen Skalierungsparametern eine weitere Verbesserung ergeben.^[26] In der Praxis zeigen sich jedoch erhebliche Korrelationen zwischen diesen κ -Parametern und den üblicherweise sehr großen thermischen Auslenkungsparametern der Wasserstoffatome, sodass selbst sehr flexible Multipol-Verfeinerungen keine präzisen Wasserstoffatompositionen auf der Basis von Röntgenbeugungsstudien alleine liefern können.^[27] Somit ist zwar der Rückschluss auf β - und γ -agostische Wechselwirkungen aufgrund der Geometrie und der Verzerrung des Kohlenstoffgerüsts eines Alkyliganden möglich, das Auffinden α -agostischer Bindungen hingegen bleibt, auf der Basis von Röntgenbeugungsdaten allein, nahezu unmöglich.

Für eine präzisere Lokalisierung von Wasserstoffatomen verbleibt die Neutronenbeugung aus mehreren Gründen als die Methode der Wahl: 1) Der Wasserstoffkern ist nahezu ein Punktstreuzentrum für Neutronen mit Wellenlängen von $\lambda \approx 1$ Å. 2) Die Streulänge von Neutronen ist, anders als die Streufaktoren für Röntgenstrahlung, unabhängig vom Beugungswinkel θ . 3) Die Streulänge ist eine Eigenschaft des Kerns und unterscheidet sich bei den unterschiedlichen Isotopen eines Elements. 4) Für die meisten Elemente ist die Streulänge wellenlängenunabhängig.^[28a] Als Konsequenz daraus ist das Verhältnis der Neutronenstreulängen M zu H typischerweise wesentlich günstiger als im Falle der Röntgenstrahlung. Dass trotzdem nur wenige agostische Alkylsysteme

bisher auf diese Weise untersucht wurden, liegt hauptsächlich an den langen Messzeiten und der für solche Messungen nötigen Kristallgröße, wenngleich modernste Methoden^[29] Messungen bei Kristallvolumina $< 1 \text{ mm}^3$ ermöglichen. Diese Situation ist auch deshalb besonders unbefriedigend, weil auf Neutronenbeugungsexperimente bei der Lokalisierung von Wasserstoffatomen nicht verzichtet werden kann, zumal mehrere Studien gezeigt haben, dass viele ursprünglich für agostisch gehaltene Modellsysteme in Wahrheit keine signifikante C-H-Aktivierung zeigen, obwohl das Alkyl-Kohlenstoffgerüst entsprechende Verzerrungen aufweist. So ergab eine Untersuchung von $[\text{CD}_3\text{TiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**10**), dass zwar die Methylgruppe bezogen auf die M-C-Bindung mit einem Ti-C-H-Winkel von $93.5(2)^\circ$ verkippt ist, darüber hinaus aber die Geometrie der CD_3 -Gruppe mehr oder weniger unauffällig ist.^[14b] Untersuchungen am Dimer von $[\text{MeTiCl}_3]$ (**12**), $[[\text{CD}_3\text{TiCl}_2(\mu^2\text{-Cl})]_2]$, anhand von Neutronenpulverdaten ergaben keine Hinweise auf eine ungewöhnliche Ti- CD_3 -Geometrie,^[30] wie dies in früheren Veröffentlichungen auf der Basis von Röntgenbeugungsmessungen behauptet wurde.^[31] Eine aktuelle Studie des Komplexes $[(\text{CD}_3)_2\text{Mo}(2,6-i\text{Pr}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{N})_2]$ (**13**) von Gibson et al. zeigte, dass beide Methyliganden jeweils durch eine doppelte agostische Wechselwirkung mit dem Mo-Zentrum verkippt sind. Wiederum ergab sich aber eine völlig normale Geometrie innerhalb der CD_3 -Gruppen.^[32]

2.1.2. Gasphasen-Elektronenbeugung

Die Gasphase bietet als einziges Medium die Möglichkeit, Strukturstudien durchzuführen, bei denen das zu untersuchende Molekül nahezu frei von intermolekularen Wechselwirkungen ist, die die Gleichgewichtsstruktur stören können. Allerdings werden Studien in der Gasphase häufig durch Probleme wie geringe thermische Stabilität, geringe Flüchtigkeit oder zu große Komplexität des Zielmoleküls gestört. Die wichtigste Methode für solche Untersuchungen ist die Gasphasen-Elektronenbeugung (GED, „gas electron diffraction“). Allerdings ergeben sich bei diesen Messungen durch das komplexe Beugungsbild erhebliche Einschränkungen: Es lässt sich nur schwer zwischen Atom-Atom-Abständen ähnlicher Größe unterscheiden, und die relativ schwache Streuung an Wasserstoffatomen verringert deutlich die Präzision bei der Bestimmung der Wasserstoffatompositionen.

Bis heute gibt es kein Beispiel, in dem eine agostische Bindung eindeutig allein durch GED nachgewiesen werden konnte. So wurde bei $[\text{MeTiCl}_3]$ (**12**) zunächst von einer erheblichen Verzerrung der Methylgruppe berichtet, die durch eine dreifache α -agostische Wechselwirkung hervorgerufen werden sollte.^[33] Eine erneute Untersuchung ergab dagegen keine ungewöhnliche Ti- CH_3 -Geometrie.^[34] In einer darauf folgenden Untersuchung von $[\text{EtTiCl}_3]$ (**14**) wurde ein Ti-C-C-Winkel von 116° und eine Ti···H $_\beta$ -Bindungslänge von 3.24–3.97 Å erhalten.^[35] In $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]$ (**15**; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) liegen einer Studie zufolge abgeflachte Methylgruppen mit einem Ti-C-H-Winkel von $103.8(1.2)^\circ$ vor, wobei die Ti···H-Bindungslänge mit 2.60 Å nicht ungewöhnlich ist.^[36] Demgegenüber verhält sich das unsubstituierte $[\text{CpTiMe}_3]$ (**16**;

$Cp = \eta^5-C_5H_5$) in dieser Hinsicht völlig unauffällig ($\delta(Ti-C-H) = 107(3)^\circ$, $Ti\cdots H$ 2.61 Å).^[37]

2.2. Spektroskopische Techniken

2.2.1. Lösungs-NMR-Spektroskopie

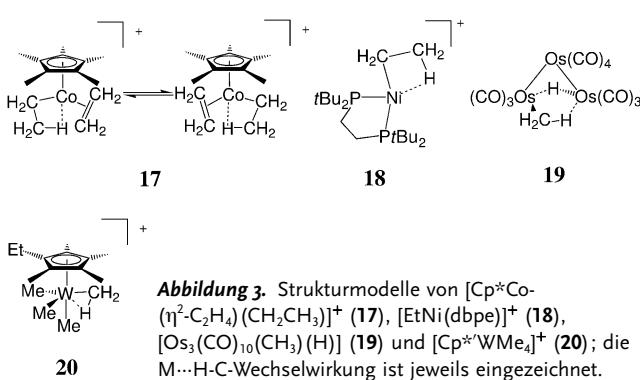
Grundsätzlich sollte die Existenz einer $M\cdots HC$ -Wechselwirkung aufgrund der Reorganisation der Bindungselektronen eindeutig durch NMR-Spektroskopie anhand veränderter chemischer Verschiebungen und veränderter Kopplungskonstanten der 1H -, ^{13}C - und möglicherweise der Metallkerne nachweisbar sein. Diese auf den ersten Blick vielversprechende Methode wird allerdings durch zwei Probleme eingeschränkt: zum einen durch die relativ lange Zeitskala eines NMR-Experiments und zum anderen durch die schwache Natur der Wechselwirkung, wodurch nahezu alle agostischen Bindungen auf der NMR-Zeitskala fluktuieren. Nur in wenigen agostischen Alkylkomplexen ist die agostische Bindung hinreichend stark, um dies zu verhindern. Durch die Fluktuationen wird über zwei oder mehr C-H-Bindungen gemittelt, sodass sich der gesuchte Effekt abschwächen kann. Dies zeigt sich daran, dass nur wenige starke agostische Bindungen eine Rotationsbarriere über 10 kcal mol⁻¹ aufweisen, was dazu führt, dass statische NMR-Spektren nur bei tiefen Temperaturen (d.h. -80 bis $-100^\circ C$) zu beobachten sind.^[15] Diese Problematik wurde in einer eleganten Studie von Green et al. herausgearbeitet, in der das Protonierungsprodukt von $[Cp^*Co(\eta^2-C_2H_4)]$, **17**, untersucht wurde (Abbildung 3).^[38] Dieses Produkt war ursprünglich als Alken-Hydrid-Komplex, $[Cp^*Co(\eta^2-C_2H_4)_2(H)]^+$, angesehen worden. Eine nähere Untersuchung der Kopplungskonstanten zeigte hingegen, dass **17** als β -agostisches Kation $[Cp^*Co(\eta^2-C_2H_4)(CH_2CH_3)]^+$ zu beschreiben ist und der schnelle Protonenaustausch zwischen dem Ethyl- und dem Ethenliganden zu einer gemittelten Kopplungskonstanten von $J_{Cp-H} = 33.5$ Hz führt.

Es finden sich in der Literatur nur wenige Beispiele von agostischen Alkylkomplexen, von denen statische NMR-Spektren aufgenommen werden konnten. Eine herausragende Ausnahme ist der von Spencer et al. untersuchte β -agostische Komplex $[EtNi(dbpe)]^+$ (**18**; dbpe = $tBu_2PCH_2CH_2PtBu_2$). Dieser Komplex zeigt eine einzelne Resonanz mit einer 1H -Verschiebung von $\delta = -1.24$ ppm für die β -Methylgruppe bei Raumtemperatur. Bei $-100^\circ C$ spalt-

tet dieses Signal in zwei Signale auf, eines für eine „normale“ Methylresonanz ($\delta = +1.1$ ppm) und eines für die agostische Resonanz ($\delta = -5.8$ ppm).^[39]

1978 publizierten Calvert und Shapley das NMR-Spektrum von $[Os_3(CO)_{10}(CH_3)(H)]$ (**19**) und dessen CH_2D - und CHD_2 -Isotopologen.^[40] Die NMR-Eigenschaften des 1H -Kerns der Methylgruppe zeigen eine starke Abhängigkeit vom jeweils vorliegenden Isotopologen. Dabei nimmt sowohl die chemische Verschiebung als auch die Kopplungskonstante J_{C-H} in der Reihe $CH_3 > CH_2D > CHD_2$ ab. Darüber hinaus zeigen die Kopplungskonstanten des CH_2D - und des CHD_2 -Isotopologen eine starke Temperaturabhängigkeit, wohingegen J_{C-H} des CH_3 -Isotopologen invariant ist. Die Autoren schrieben dieses Verhalten den verbrückenden Eigenschaften der Methylgruppe und der sich daraus ergebenden chemischen Umgebung zu. Sie argumentierten, dass die verbrückenden $M\cdots HC$ - und $M\cdots DC$ -Bindungen länger und schwächer sind als die entsprechenden terminalen C-H- und C-D-Bindungen und damit auch ein flacheres Potentialprofil aufweisen. Daraus ergibt sich im Falle der verbrückenden C-H- und C-D-Gruppen eine kleinere Nullpunktsenergiedifferenz als bei den terminalen Bindungen. Daher sind die C-D-Bindungen in den terminalen Positionen thermodynamisch begünstigt, und die C-H-Bindungen besetzen vorzugsweise die verbrückenden Positionen. Daraus resultiert der so genannte „isotopic perturbation of resonance (IPR)“-Effekt in den 1H -NMR-Spektren. Seit dem Auftreten von agostischen Wechselwirkungen als weit verbreitetes Phänomen in der metallorganischen Chemie^[15] wurde die IPR-Technik bei einer großen Zahl von Systemen angewendet, bei denen agostisches Verhalten vermutet oder bereits mit anderen Methoden festgestellt wurde.^[41-43] Insgesamt sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen als „nicht schlüssig“ zu interpretieren, zumal viele Systeme nur einen kleinen oder überhaupt keinen IPR-Effekt zeigen und andere, bei denen schon unzweifelhaft agostisches Verhalten gefunden wurde, sogar einen inversen IPR-Effekt aufweisen.^[42] Die Rückschläge des IPR-Konzepts und seine Einschränkungen sind in der Literatur ausführlich beschrieben.^[15] Der bedeutsamste Erfolg der IPR-Technik wurde beim kationischen Wolframkomplex $[Cp^*WMe_4]^+$ (**20**; $Cp^* = \eta^5-C_5Me_4Et$) erzielt.^[41] Der gefundene IPR-Wert, der in der gleichen Größenordnung wie der von **19** liegt,^[40] wurde als Beweis einer α -agostischen Wechselwirkung zwischen einer der drei äquatorial orientierten Methylgruppen und dem trigonal-bipyramidal koordinierten Metallzentrum angesehen (siehe dazu aber Abschnitt 2.2.2).

Eine bei dieser Methode implizit gemachte Annahme ist, dass der Wasserstoffkern in der agostischen Position einen gewissen hydridischen Charakter hat oder dass er einen Abschirmeffekt von der relativ nahen Elektronendichte des Metallzentrums erfährt. Es ist offensichtlich, dass direkte $M\cdots H$ -Bindungen – zumindest in den Systemen mit frühen Übergangsmetallen – im besten Fall einen geringen Beitrag zur agostischen Wechselwirkung liefern. Der Hauptanteil der Wechselwirkung ergibt sich aus der Umverteilung der Elektronendichte der $M\cdots C$ -Bindung.^[35, 42, 55b] Darüber hinaus ergaben Rechnungen für d^0 -Komplexe, die formal keine nicht-bindende Elektronendichte am Metallzentrum aufweisen,



eine positive Nettoladung sowohl für das Metall- als auch für das agostische Wasserstoffatom.^[42] Während außer der atomaren Ladung natürlich auch andere Faktoren einen Einfluss auf die chemische Verschiebung haben, führt die sich aus unserer Argumentation ergebende Abstoßung zwischen M und H zu einer Entschirmung des H-Kerns und konsequenterweise zur Beobachtung eines inversen IPR-Effekts. Eine solche Situation wurde z. B. bei $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**11**), dem Prototyp β -agostischer Komplexe, gefunden.^[42]

2.2.2. Festkörper-NMR-Spektroskopie

Beim kationischen Wolframkomplex **20** wurde anhand eines IPR-Effekts eine α -agostische Wechselwirkung vorhergesagt.^[41] In einer daraufhin von Schrock et al. durchgeführten Einkristall-Röntgenstudie von $[\text{Cp}^*\text{WMe}_4]\text{[PF}_6]$ konnten keine Wasserstoffatompositionen verfeinert und keine agostischen Verzerrungen aufgrund der vorgefundenen Gerüstgeometrie nachgewiesen werden. Zudem zeigten Festkörper-NMR-Studien mit ^2H -Linienformanalyse und T_1 -Messungen, dass die Rotation der axialen Methylgruppe sogar *langsamer* ist als die der äquatorialen Gruppen.^[44] Die Autoren schlugen darauf hin vor, dass der beobachtete IPR-Effekt durch den sterischen Anspruch der Liganden hervorgerufen wird.

2.2.3. EPR-Spektroskopie

Die EPR-Spektroskopie hat ebenfalls begrenzte Anwendung bei der Untersuchung agostischer Wechselwirkungen gefunden. Eine elegante Studie von Anderson et al. zu den β -agostischen d^1 -Systemen $[\text{Cp}_2^*\text{TiEt}]$ (**21**) und $[\text{Cp}_2^*\text{TiN}(\text{Me})\text{Ph}]$ (**22**) ergab bei temperaturabhängigen EPR-Messungen^[45] einen Wert von $\Delta H^\circ \approx -2 \text{ kcal mol}^{-1}$ für eine β -agostische Wechselwirkung. Dieses Ergebnis ist mit den bei β -agostischen Systemen durch NMR-Studien gefundenen Werten vergleichbar.

2.2.4. Schwingungsspektroskopie

Schon in den 30er Jahren erkannte Badger, dass ein Zusammenhang zwischen der Streckschwingungsfrequenz und der Stärke einer C-H-Bindung existiert.^[46] Die Koordination einer C-H-Bindung an ein Metallzentrum sollte gravierende Veränderungen im Schwingungsspektrum eines solchen Systems ergeben. So sollte die C-H-Streckschwingungsmodus $\nu(\text{CH})$ der agostischen C-H-Bindung zu niedrigeren Frequenzen verschoben sein. Ebenso sollten die niedrigerenergetischeren Schwingungen wie die C-H-Deformations- und C-H-Rocking-Moden deutliche Veränderungen zeigen. Im Falle einer starken Wechselwirkung sollte man Banden der Streck- und Deformationsschwingung der M-H-C-Einheit im Spektrum finden. Die kurze Zeitskala der Schwingungsübergänge ermöglicht darüber hinaus die Beobachtung unterschiedlicher Konformere einer einzelnen Alkylgruppe, wobei die Probleme der zeitlichen Mittelung, wie sie bei der NMR-Spektroskopie auftreten, erst bei sehr niedrigen Rotationsbarrieren unterhalb von ca. 1 kcal mol^{-1} auftreten.

Die Abnahme der $\nu(\text{CH})$ -Frequenz ist die am einfachsten zu beobachtende Änderung, und so wurden Banden zwischen

2800 und 2000 cm^{-1} häufig als Hinweis auf eine M···HC-Wechselwirkung interpretiert. Während für α -agostische Systeme rein schwingungsspektroskopische Beweise nur spärlich existieren, was möglicherweise auf zu schwache Verzerrungen α -agostischer C-H-Einheiten zurückzuführen ist, wurden mehrere β -agostische Alkylkomplexe IR-spektroskopisch charakterisiert. So wurden Banden im IR-Spektrum von $[\text{Cp}_2^*\text{ScEt}]$ (**23**) bei 2593 , 2503 und 2440 cm^{-1} ^[47] und von $[\text{Cp}_2^*\text{ZrEt}(\text{PMe}_3)]^+$ (**24**; $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$) bei 2395 und 2312 cm^{-1} ^[48] der $\nu(\text{CH})$ -Mode einer M···HC₀-Einheit zugeordnet.

Die einfache Ableitung eines agostischen Grundzustandes aus der Lage der $\nu(\text{CH})$ -Moden ist aus verschiedenen Gründen problematisch. Erstens können die individuellen C-H-Oszillationen zu symmetrischen und antisymmetrischen Kombinationen koppeln. Zweitens liegen Oberschwingungen von Deformationsschwingungen in der Gegend von 1400 cm^{-1} relativ nahe an dem zu untersuchenden Bereich. Solche Oberschwingungen können eine $\nu(\text{CH})$ -Bande überdecken, oder, was noch weitaus problematischer ist, sie können infolge einer Fermi-Resonanz mit den $\nu(\text{CH})$ -Grundschwingungen koppeln, was zu Hybrid-Moden im Spektrum führt, die wiederum nur schwer zu entfalten sind.

Angesichts dieser Nachteile entwickelte McKean die Methode der partiellen Deuterierung, wobei alle Alkylgruppen – außer einer C-H-Bindung – deuteriert werden.^[49] Die $\nu(\text{CH})$ -Grundschwingungen werden dabei von allen anderen Schwingungen der Alkylgruppe des Liganden entkoppelt, und die so isolierten Moden $\nu^{\text{is}}(\text{CH})$ sind ein verlässliches und empfindliches Maß für die Stärke der C-H-Bindung. Die erhaltenen Befunde stimmen sowohl mit den spektroskopisch bestimmten Bindungslängen $r_0(\text{CH})$ als auch mit den experimentell bestimmten Dissoziationsenthalpien $D_0(\text{CH})$ gut überein. Die partielle Deuterierung hat sich als besonders effektive Methode bei der Untersuchung sterischer und elektronischer Effekte sowie der Identifizierung und Stabilitätsuntersuchung von Konformeren in der Organischen Chemie etabliert. In neueren Studien wurde die Methode zur Untersuchung von Bindungen in einer Reihe von Alkyltitankomplexen erweitert. So konnte gezeigt werden, dass $[\text{MeTiCl}_3]$ (**12**) und $[\text{Me}_2\text{TiCl}_2]$ (**25**) normale, unverzerrte Ti-CH₃-Einheiten aufweisen,^[50,51] wohingegen in $[\text{CpTiMe}_3]$ (**16**) eine α -agostische Wechselwirkung pro Methylgruppe durch jeweils eine einzelne C-H-Bindung innerhalb der CH₃-Gruppen gebildet wird.^[52] Bei $[\text{CpTiMeCl}_2]$ (**26**) und seinem Ethylhomologen wurde ebenso eine α -agostische Wechselwirkung gefunden,^[53] wie auch im Kation des Metallocen-Modellkatalysators $[\text{Cp}_2\text{TiMe}]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**28**).^[54] Dagegen zeigt der Prototyp der β -agostischen Komplexe, $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**11**), eine signifikant verzerrte β -C-H-agostische Bindung mit $\tilde{\nu}^{\text{is}}(\text{CH}) = 2585 \text{ cm}^{-1}$, einem Wert, der um 8 % unter allen anderen bisher veröffentlichten $\nu^{\text{is}}(\text{CH})$ -Frequenzen liegt.^[55]

2.3. Topologische Analyse der Ladungsdichte

Die immer weitere Verbreitung von quantenchemischen Methoden als wichtige Instrumente in der Chemie ist eines

der herausragenden Merkmale des vergangenen Jahrzehnts. Gleichzeitig nahm auch die Bedeutung von Baders Theorie der „Atome in Molekülen“ (AIM) zur Untersuchung chemischer Bindungen stetig zu.^[56] Mit der Kombination beider Methoden steht nun ein sehr mächtiges Werkzeug zur Untersuchung agostischer Wechselwirkungen zur Verfügung. Popelier und Logothetis verbanden beide Techniken in einer theoretischen Studie der $[\text{RTiCl}_2]^+$ -Modellsysteme **29–31** ($\text{R} = \text{Me, Et und } n\text{Pr}$).^[57] Sie fanden, dass eine agostische Wechselwirkung durch einen bindungskritischen Punkt (BCP; bond critical point) charakterisiert werden kann, dessen Werte für die Elektronendichte und für die davon abgeleitete Laplace-Funktion für ionische Closed-Shell-Wechselwirkungen typisch sind. In einer kombinierten experimentellen und theoretischen Ladungsdichtestudie von **11** fanden wir ähnliche topologische Werte zur Charakterisierung der Wechselwirkung, allerdings ohne einen signifikant ausgebildeten BCP für die $\text{Ti}\cdots\text{H}_\beta$ -Einheit (siehe Abschnitt 5.2.2).^[58] Die Existenz eines BCP für die $\text{M}\cdots\text{H}$ -Bindung ist also kein verlässliches Indiz für eine agostische Wechselwirkung. Eigenschaften, die in beiden Studien gefunden wurden, sind die charakteristische Krümmung des Ti-C-Bindungspfades, der in **11** relativ zum Ti-C-C-H-Ring nach außen verschoben ist, und die Verzerrung der agostischen C-H-Bindung weg vom Metallzentrum, wobei die agostischen $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-H}$ -Winkel größer als 113° sind und eine endocyclische Krümmung des $\text{C}_\beta\text{-H}$ -Bindungspfades vorliegt.

3. Die agostische Bindung als schwache Ligandwechselwirkung

Mit einer Bindungsstärke in der Größenordnung von $1\text{--}10 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[15] fällt die agostische Bindung in den Bereich der schwachen Wechselwirkungen (Beispiele sind Wasserstoffbrücken und intermolekulare Solvatationseffekte).^[59] Diese Eigenschaft wurde besonders elegant von Kubas et al. in einer Studie an den Prototypen für Diwasserstoff-Komplexe, $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-H}_2)]$ ($\text{R} = i\text{Pr}$ (**32**), Cy (**33**)), aufgezeigt (Abbildung 4). Es konnte nachgewiesen werden, dass

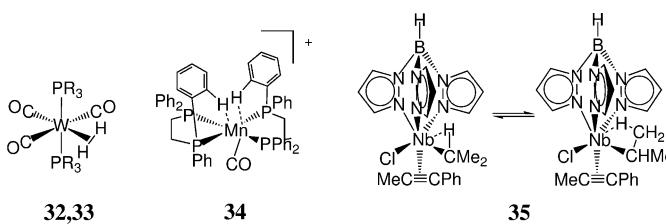


Abbildung 4. Strukturmodelle der Komplexe $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-H}_2)]$ ($\text{R} = i\text{Pr}$ (**32**), Cy (**33**)), $[(\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2)\text{Mn}(\text{CO})]^+$ (**34**) und $[\text{Tp}^*\text{Nb}(\text{Cl})(\text{CHMe}_2)(\text{PhCCMe})]$ (**35**); die $\text{M}\cdots\text{H}\cdots\text{C}$ -Wechselwirkung ist jeweils eingezeichnet.

diese Komplexe in Lösung sehr leicht unter Wasserstoffabspaltung in $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{W}(\text{CO})_3]$ übergehen, welches eine agostische Wechselwirkung über eine C-H-Einheit aus einem der Phosphoranliganden aufweist.^[60] In der Folge wurde gezeigt,

dass ein reversibles Koordinationsgleichgewicht zwischen der $\eta^2\text{-H}_2$ - und der $\eta^2\text{-CH}$ -Einheit am Metallzentrum eine generelle Eigenschaft der Komplexe $[(\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2)\text{Mn}(\text{CO})]^+$ (**34**) ist und dass der $\eta^2\text{-CH}$ -Ligand auch durch andere schwache Liganden wie N_2 , C_2H_4 und SO_2 reversibel verdrängt wird.^[61] Dass $\eta^2\text{-CH}$ in diesen System überhaupt als Ligand fungieren kann, ist bemerkenswert. So kann in solchen Komplexen der späten Übergangsmetalle eine Rückdonation vom elektronenreichen Metallzentrum in das $\sigma^*(\text{C}\cdots\text{H})$ -Orbital stattfinden, wodurch die agostische Wechselwirkung relativ zu vergleichbaren d^0 -Systemen signifikant verstärkt und eine Konkurrenz mit konventionellen Liganden ermöglicht wird.

Ein ebenfalls bemerkenswertes Phänomen ist das Auftreten eines Gleichgewichts zwischen α - und β -agostischen Liganden. Etienne et al. berichteten über ein solches Verhalten im Komplex $[\text{Tp}^*\text{Nb}(\text{Cl})(\text{CHMe}_2)(\text{PhCCMe})]$ (**35**; $\text{Tp}^* = \text{Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat}$) (Abbildung 4).^[62] Im Kristall zeigt dieser Komplex eine β -agostische Wechselwirkung zwischen dem Nb-Zentrum und dem Isopropylidene-Substituenten. In Lösung stellt sich hingegen ein Gleichgewicht zwischen den α - und β -agostischen Rotameren ein. Im Unterschied dazu zeigen *n*-Alkyl-Komplexe wie $[\text{Tp}^*\text{Nb}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{R})(\text{PhCCMe})]$ (**36**) ausschließlich α -agostisches Verhalten.^[63] Die Existenz zweier energetisch dicht beieinander liegender Rotamere des Isopropyl-Komplexes **35** wurde der gehinderten Rotation durch den sterisch anspruchsvollen Tp^* -Liganden zugeschrieben.

Eine solche Situation ist besonders für die Ziegler-Natta-Alkenpolymerisation von Bedeutung. Die beiden zurzeit favorisierten Mechanismen dieser Reaktion – Cossee-Arlman (CA)^[64] und Modified Green-Rooney (MGR)^[15,65] – unterscheiden sich in der Existenz einer α -agostischen Wechselwirkung, die die Olefininsertion unterstützt. Mit dem Aufkommen der homogenen Metallocen-Katalysatoren für die Alkenpolymerisation^[17] steht nun eine Möglichkeit zur Verfügung, den Mechanismus dieser Reaktion systematisch und reproduzierbar zu untersuchen. In einem elegant konzipierten Experiment untersuchten Krauledat und Brintzinger sowie Piers und Bercaw unabhängig voneinander durch stereochemische Isotopenmarkierungstechniken den Übergangszustand der Alkeninsertion an einem $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$ -Zentrum.^[66,67] So fanden beide einen mit der Insertion eines α -Alkens in die Zr-CHD-R-Einheit verknüpften kinetischen Isotopeneffekt ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.3$), der als Hinweis auf das Auftreten einer α -agostischen Wechselwirkung im Übergangszustand dieser Reaktion gesehen wurde. Damit könnte die α -agostische Wechselwirkung eine entscheidende Rolle bei der Beeinflussung der Taktizität der wachsenden Polymerkette spielen. Eine Vielzahl an theoretischen Studien ist durchgeführt worden, um den Insertionsschritt der Alkenpolymerisation zu untersuchen.^[68–71] Über die hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse (Stabilisierung des Übergangszustandes der C-C-Kupplung durch eine α -agostische Bindung) herrscht weitgehend Einigkeit. Die beschriebenen Studien haben außerdem gezeigt, dass auch β - und, in geringerem Maße, relativ ungewöhnliche γ -agostische Wechselwirkungen die wachsende Alkylkette in den Phasen zwischen den Wachstumsschritten stabilisieren.

4. Theoretische Behandlung der agostischen Wechselwirkung

4.1. Bisherige Ansätze

4.1.1. Das ursprüngliche Konzept

Eine der ersten systematischen theoretischen Studien zu den Eigenschaften der agostischen Bindung wurde von Hoffmann et al. an dem hypothetischen Modell $[\text{MeTaH}_4]^{n-}$ (37; $n=2$ oder 4) unter Verwendung der Extended-Hückel(EHMO)-Methode ausgeführt.^[72] Daraus ergab sich, dass Methylgruppen grundsätzlich wie eine Carben-Gruppe in den klassischen Alkylidantalkomplexen verzerrt sein können. In beiden Fällen wurde die Deformation einer intramolekularen elektrophilen Wechselwirkung eines Acceptororbitals des Metallatoms mit dem freien carbenartigen Elektronenpaar des Alkylidens oder dem π_{CH_3} -Orbital des Alkylliganden zugeschrieben. Entsprechend dieser Studie sollte eine sekundäre Wechselwirkung die C-H α -Bindung schwächen und das α -Wasserstoffatom zum Metallatom hin anziehen. Nach der Entdeckung des Lehrbuchbeispiels für α -agostische Komplexe, $[\text{MeTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (10),^[14b] führten Eisenstein et al.^[77c] eine EHMO-Analyse des Anions $[\text{MeTiH}_5]^{2-}$ (38) durch. Die daraus erhaltenen Ergebnisse ließen den Schluss zu, dass eine Mehrfachbindung zwischen dem d 0 -Übergangsmetallzentrum und der α -Methylgruppe vorliegt, die sich wegen ihrer besetzten C-H-Orbitale mit π -Symmetrie wie ein schwacher π -Donor verhalten sollte. Gleichzeitig wurde aber deutlich, dass ein Großteil der Stabilisierung durch eine Reorganisation der M-C-Bindungselektronen erreicht wird. Eine direkte Donation von C-H-Bindungselektronen zum Metallatom spielt nach dieser Studie nur eine untergeordnete Rolle, ganz im Gegensatz zu den Ergebnissen ähnlicher EHMO-Studien an dem entsprechenden β -agostischen Modellsystem $[\text{EtTiH}_5]^{2-}$ (39).^[78] Hier wurde eine erhebliche M \cdots H-C-Wechselwirkung gefunden, wie sie schon durch Brookhart und Green als kovalente 2e3c-M \cdots HC-Bindung beschrieben worden war.

4.1.2. Modellabhängigkeiten

Nach diesen richtungsweisenden EHMO-Rechnungen wurden agostische Systeme oft als „eingefrorene Übergangszustände“ von α - und β -Eliminierungsreaktionen interpretiert. Sie lösten viele weitere Studien zur Untersuchung von Parametern aus, die die Stärke einer solchen agostischen Wechselwirkung steuern könnten. Heutzutage werden zu diesem Zweck fortschrittlichere Methoden eingesetzt, z. B. die vollständige Geometrieeoptimierung mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT-Methoden) oder Ab-initio-Rechnungen. Dabei wurde in zwei wichtigen Arbeiten von Morokuma et al.^[73, 90c] und Ahlrichs et al.^[82] die Modellabhängigkeit untersucht. Es ergibt sich, dass die Hartree-Fock(HF)-Näherung die Ergebnisse aus MP2-Rechnungen und dem Experiment zwar tendenziell richtig wiedergibt, aber keine quantitativen Daten über das Ausmaß der strukturellen Verzerrung durch die agostische Wechselwirkung liefern kann. Daraus schlossen die Autoren, dass die Elektronenkorrelation eine wesentliche Rolle bei der Beschreibung agostischer Wechsel-

wirkungen spielt.^[82] Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Ziegler et al.^[70a,b] in ihrer bahnbrechenden Arbeit über das Kettenwachstum und die Abbruchreaktionen bei der Alkenpolymerisation. Durch DFT-Rechnungen konnte in kationischen Metallocen-Modellkomplexen wie $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$ (40) eine agostische Geometrie nachgewiesen werden, wohingegen mit HF-SCF-Methoden (SCF = self-consistent field) bei ähnlichen Modellsystemen keine agostische Wechselwirkung gefunden werden konnte.^[68a,b]

Vor kurzem wurden erfolgreich Hybridmethoden aus Quantenmechanik und Molekülmechanik (QM/MM) eingesetzt, um sterische Einflüsse auf sehr schwache agostische Wechselwirkungen in den d 6 -Komplexen $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PR}_2\text{Ph})_3]^+$ (41; R = *t*Bu, *i*Pr, Cy) zu untersuchen. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die agostische C-H-Bindung durch die MM-Methoden beschreibbar ist und somit die C-H-Bindungen in direkter Nachbarschaft zum Metallatom keine Elektronendichte tragen.^[74] Damit lassen sich die Bindungsbildungseffekte klar von sterischen Effekten unterscheiden, wenn agostische C-H-Gruppen im Wechsel mit QM- und mit MM-Methoden beschrieben werden. Als „Nebenprodukt“ bei diesen Studien fand man, dass die B3LYP-DFT-Methode die schwache agostische Bindung im Vergleich zum Experiment und Rechnungen auf MP2-Niveau unterschätzt, so wie dies auch schon für andere schwache Bindungseffekte gefunden worden war.^[75]

4.2. Warum ist eine Revision des Modells der agostischen Bindung nötig?

Ein Valence-Bond-Ansatz zur Beschreibung der agostischen Wechselwirkung als eine M \leftarrow HC-Donation von Elektronendichte setzt voraus, dass die Wechselwirkung hauptsächlich von folgenden Faktoren abhängt: 1) Zahl der Valenzelektronen (VE) (≤ 16 VE) des Übergangsmetalls M; 2) Lewis-Acidität und Ladung von M; 3) Grad der sterischen Abschirmung von M, wobei als Maß dafür die Koordinationszahl (KZ) gelten kann; 4) Vorhandensein eines Acceptororbitals geeigneter Symmetrie am Atom M.^[15] Während ein solcher Ansatz die agostische Bindung zwanglos in die Reihe anderer Bindungskonzepte der Organometallchemie einfügen kann, ist seine Vorhersagekraft vergleichsweise gering. So sind die Anforderungen (1)–(4) bestenfalls wünschenswerte Voraussetzungen, aber keinesfalls hinreichend, um auf ihrer Grundlage alleine eine Vorhersage über das Phänomen der agostischen Wechselwirkung treffen zu können. Tatsächlich zeigt die Mehrzahl von metallorganischen Komplexen, die die Voraussetzungen (1)–(4) formal erfüllen, nur ein schwach ausgeprägtes oder sogar überhaupt kein agostisches Verhalten.

Darüber hinaus haben die allgemein bekannten experimentellen Schwierigkeiten bei der präzisen Lokalisierung von Wasserstoffatomen durch Röntgendiffraktion und GED (siehe Abschnitt 2.1) zu vielen falschen Schlussfolgerungen geführt. Ein klassischer Fall ist $[\text{MeTiCl}_3]$ (12), eines der einfachsten Beispiele für einen Alkylübergangsmetallkomplex (Abbildung 5). Wegen seiner VE-Zahl von nur 8 und seiner niedrigen KZ von 4 wurde diese Verbindung lange Zeit

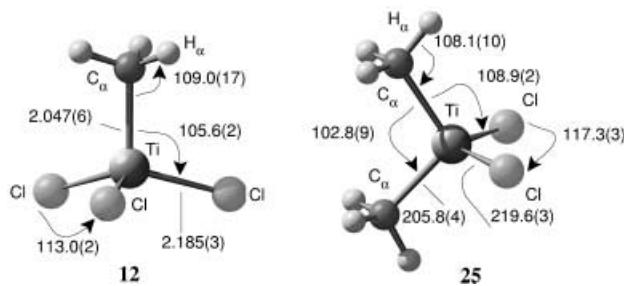


Abbildung 5. Molekülstrukturen von $[\text{MeTiCl}_3]$ (12) und $[\text{Me}_2\text{TiCl}_2]$ (25), wie sie mit Gasphasen-Elektronenbeugung bestimmt wurden. Es liegt eine C_{3v} - bzw. C_{2v} -Symmetrie vor. Bindungslängen sind in Å angegeben, Valenzwinkel in Grad.

als der Prototyp einer α -agostischen Verbindung angesehen.^[76] Trotz einer Vielzahl von Hinweisen, die sich auf unterschiedlichste experimentelle und theoretische Befunde^[34,41,50,51b,77a-h] stützen, konnte gezeigt werden, dass in 12 keine agostische Wechselwirkung vorliegt. Daraufhin gab es viele Erklärungsversuche, warum der Komplex $[\text{MeTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (10) agostisch ist, während das basenfreie 12 kein solches Verhalten zeigt.^[77c,78]

Ein Grund dafür könnte sein, dass die agostische Wechselwirkung in 12 schlicht zu schwach ist. Eine andere Argumentation weist darauf hin, dass die Chlorliganden als starke π -Donoren wirken können und so formal die VE-Zahl in 12 von 8 auf 18 erhöhen. Diese Sichtweise wird aber durch den verwandten Komplex $[\text{Me}_2\text{TiCl}_2]$ (25) widerlegt, der in der Gasphase ebenfalls unverzerrte Methylgruppen aufweist, obwohl die formale VE-Zahl ≤ 16 ist (Abbildung 5).^[51,77b,79] Die Situation im Festkörper ist dagegen komplexer: 12 bildet im Kristall ein Dimer, $[\{[\text{MeTiCl}_2(\mu^2\text{-Cl})]\}_2]$,^[31] das formal eine KZ von 6 aufweist. Auf der Basis einer Einkristall-Röntgenbeugungsstudie schlossen Antipin et al.^[31] aus dem vorgefundenen kleinen Ti-C-H-Winkel von 66° auf eine starke agostische Wechselwirkung. Dieser Wert konnte allerdings durch eine Pulver-Neutronenbeugungsuntersuchung nicht bestätigt werden. Hier fand man eine völlig normale Methylgruppengeometrie mit $\measuredangle(\text{Ti-C-H}) = 108.3^\circ$.^[30] Höher alkylierte Spezies $[\text{Me}_n\text{TiCl}_{4-n}]$ waren ebenfalls Gegenstand von Strukturstudien. Hierbei wurde für $[\text{Me}_3\text{TiCl}]$ (42) von Seppelt et al. eine tetramere Struktur gefunden, wiederum ohne signifikant verzerrte Methylgeometrie (Abbildung 6).^[80] Die Addukte $[\text{MeTiCl}_3]\cdot\text{OEt}_2$ (43),^[80] $[\text{Me}_3\text{TiCl}]\cdot\text{OEt}_2$ (44),^[80] $[\text{Me}_4\text{Ti}]\cdot\text{OEt}_2$ (45)^[80] und $[\text{MeTiCl}_3]\cdot\text{THF}$ (46)^[81] weisen in dieser Hinsicht ebenfalls keine Besonderheiten auf.

Ein völlig anderes Bild ergibt sich bei Addukten des Chelatliganden dmpe.^[14] Im Komplex $[\text{MeTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (10), der gegenüber 12 eine höhere VE-Zahl (12 gegenüber 8) und eine höhere KZ (6 gegenüber 4) aufweist, wurde durch Einkristall-Neutronenbeugungsstudien eine agostische Methylgruppe bestätigt (Abbildung 6).^[14] Es ergeben sich aber andererseits weder aus den strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften^[14b] noch aus quantenmechanischen Rechnungen^[77c,82] Hinweise auf eine verlängerte C-H-Bindung; ihre Länge wurde aus den Neutronendaten zu 1.095(3) Å bestimmt. Lediglich der Ti-C-H-Winkel von

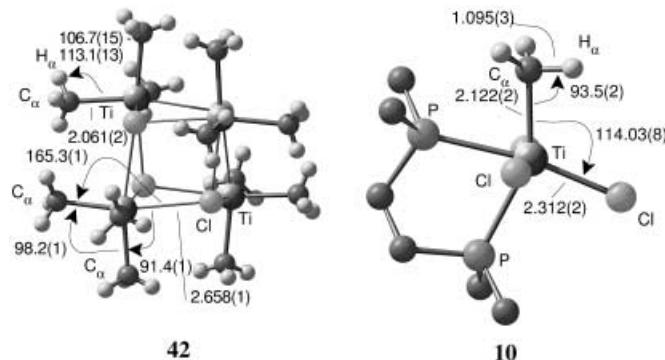


Abbildung 6. Links: tetramere Struktur von $[\text{Me}_3\text{TiCl}_4]$ (42) im Festkörper. Der Methyl- und der Chlorligand vermeiden die gegenüberliegende Anordnung $\measuredangle(\text{Me-Ti-Cl}) = 165.3(1)^\circ$. Rechts: Molekülstruktur (Neutronenbeugung) von $[\text{MeTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (10). Ausgewählte Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in Grad.

93.5(2)° weist auf das Vorliegen einer agostischen Wechselwirkung hin.

Trotz der Aufbietung modernster experimenteller und theoretischer Techniken ist die Vorhersage und die eindeutige Charakterisierung von agostischen Wechselwirkungen selbst in den einfachsten Fällen kaum möglich. Ebenso ist die grundlegende Natur der agostischen Bindung weitgehend unverstanden. Wir haben uns daher entschlossen, das Phänomen der agostischen Wechselwirkung von Grund auf und ohne Zugrundelegen irgendwelcher Annahmen zu untersuchen und uns dabei auf einfache Modellsysteme zu beschränken, die eine eindeutige Charakterisierung einer agostischen Bindung ermöglichen. Das Paradebeispiel $[\text{MeTiCl}_3]$ (12) zeigt deutlich, dass selbst bei solch einfachen Systemen große Vorsicht bei der Interpretation der Ergebnisse geboten ist. Besonders α -agostische Wechselwirkungen sind im Experiment äußerst schwer nachzuweisen, da die zu erwartenden Verzerrungen der Methylgruppe sehr klein sind und die sich ergebende C-H-Elongation selbst in den Fällen starker Wechselwirkungen typischerweise kleiner ist als 0.02 Å. Um solchen experimentellen Fallstricken aus dem Weg zu gehen, haben wir unsere Studie weitgehend auf β -agostische Systeme beschränkt, da diese deutliche Vorteile aufweisen: 1) Ihre agostische Wechselwirkung ist meist stärker ausgeprägt als bei α - oder γ -Systemen und 2) die Ausbildung einer β -agostischen Bindung ist deutlich und hinreichend durch einen verkleinerten M-C-C-Winkel nachzuweisen, sodass man nicht auf die genaue Lokalisierung von Wasserstoffatomen angewiesen ist.

β -agostisches Verhalten wurde erstmals im Komplex $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (11) gefunden,^[14] der nach wie vor das Lehrbuchbeispiel für dieses Phänomen ist (Abbildung 7). Wegen der in struktureller und spektroskopischer Hinsicht relativen Einfachheit dieses Komplexes und der basenfreien Ausgangsverbindung $[\text{EtTiCl}_3]$ (14) bietet sich dieses System als Modellsystem an, um die Eigenschaften der agostischen Wechselwirkung mit einer Vielzahl von experimentellen und theoretischen Methoden zu untersuchen.^[35,42,55,58,118] Um das scheinbare Paradoxon aufzulösen, warum 14 mit 8 VE und KZ=4 eindeutig nichtagostisch vorliegt, wohingegen der

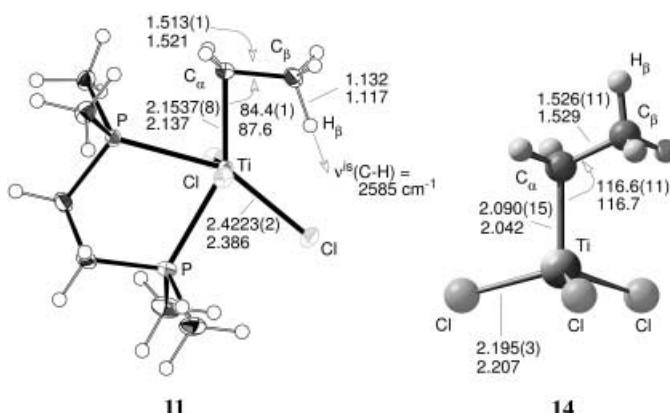


Abbildung 7. Molekülstruktur von $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**11**), basierend auf einer hochauflösenden Ladungsdichtestudie ($\sin\theta/\lambda = 1.097 \text{ \AA}^{-1}$, $T = 105 \text{ K}$),^[118] und dem Ausgangssystem $[\text{EtTiCl}_3]$ (**14**), bestimmt durch Gasphasen-Elektronenbeugung bei 293 K .^[35] Bindungslängen in \AA , Bindungswinkel in Grad. Die auf B3LYP/AE-TZ-Niveau (AE-TZ: All-Elektronen-Basisatz mit Triple- ζ -Qualität, wie in Lit. [118] spezifiziert) berechneten Werte sind unter den experimentellen Werten angegeben. Experimentelle Details zur Bestimmung der „isolierten“ agostischen C-H-Streckschwingungsmodus, $v^{\text{is}}(\text{CH})$, sind Lit. [55b] zu entnehmen.

Komplex **11** mit 12 VE und $\text{KZ} = 6$ eindeutig agostische Wechselwirkungen aufweist (Abbildung 7), haben wir ein revidiertes Bindungskonzept zum Verständnis agostischer Wechselwirkungen erarbeitet.

4.3. Ein neues Bindungsmodell für die agostische Wechselwirkungen in d^0 -Alkylkomplexen

Die deutlichen Unzulänglichkeiten bisheriger Konzepte bei der Vorhersage und Erklärung der agostischen Bindung haben uns dazu veranlasst, ein verändertes Bindungsmodell für frühe Übergangsmetallsysteme vorzuschlagen. Die grundlegenden Konzepte dieses Modells werden im Folgenden für die einfachsten Fälle, d.h. agostische d^0 -Alkylkomplexe, zusammengefasst. Wir haben diese Konzepte erfolgreich auf das Verhalten von Komplexen elektropositiver Metalle außerhalb des d-Blocks ausgeweitet. Unterstützende Beispiele für den Erfolg unseres veränderten Bindungskonzepts sind in Abschnitt 5 aufgeführt.

4.3.1. Das Modell

Die agostische Wechselwirkung ist ein Phänomen, dessen treibende Kraft die Elektronendelokalisation ist. Diese ergibt sich primär aus einer *negativen hyperkonjugativen Delokalisation* der C-H-Bindungselektronen entlang des Alkylgerüsts. Die so verursachte globale Umverteilung der Bindungen innerhalb des Metall-Alkyl-Fragments wird durch eine geometrische Verzerrung und signifikant veränderte Kraftkonstanten signalisiert.

Die Ausbildung einer agostischen Wechselwirkung wird durch folgende Faktoren unterstützt:

- durch eine Schwächung des $\text{M-C}_\alpha\text{-X}$ -Biegepotentials ($\text{X} = \text{C}$ oder H) und eine flexible ML_n -Koordinationsgeometrie;

beide Faktoren erleichtern die Verkipfung der Alkylgruppe (siehe Abschnitt 5);

- durch die Präsenz von Stellen lokal erhöhter Lewis-Acidität in der Valenzelektronendichtevertteilung des agostischen Metallatoms, die so orientiert sind, dass sie sich gegenüber der agostischen C-H-Bindung befinden (siehe Abschnitt 6).

Gegenüber bisherigen Modellen machen wir folgende Vorschläge:

- Agostische Wechselwirkungen in d^0 -Übergangsmetallkomplexen hängen *nicht* von der Existenz einer $2e3c$ -Wechselwirkung zwischen dem Metallatom und der C-H-Bindung ab. Sie sind daher klar von σ -Komplexen der elektronenreichen späten Übergangsmetalle, wie sie als Intermediate in vielen metallorganischen Reaktionen oder in Form von $\text{M}\cdots\text{HSi}$ - und $\text{M}\cdots\text{HB}$ -Komplexen gefunden wurden, zu unterscheiden. Daraus folgt, dass oft keine signifikante C-H-Aktivierung in agostischen d^0 -Systemen zu beobachten ist. Die agostische Wechselwirkung wird primär von einer Delokalisation der M-C-Bindung über die Metall-Alkyl-Einheit verursacht.
- Die Bindung zwischen dem Metall und der agostischen Alkylgruppe wird hauptsächlich durch *ein* bindendes Orbital und das damit assoziierte Elektronenpaar gebildet. Eine VE-Zahl größer als 16 steht somit einer agostischen Wechselwirkung nicht entgegen. Eine VE-Zahl von 18 verhindert jedoch typischerweise die Ausbildung von Orten deutlich erhöhter Lewis-Acidität am Metallzentrum und damit die Ausbildung agostischer Wechselwirkungen, auch wenn bei einzelnen elektronenreichen Komplexen wie $[\text{Me}_3\text{ReO}_2]$ (**47**) über verzerrte Methylgruppen berichtet wird.^[83]
- Dementsprechend ist es nicht die *totale*, sondern die *lokale* Lewis-Acidität des Metalls, die die Ausbildung einer agostischen Wechselwirkung steuert. In Ausnahmefällen hat sich sogar gezeigt, dass eine positive Ladung am Metall eine agostische Wechselwirkung *verhindert*. So sagen beispielsweise quantenchemische Rechnungen für das kationische $[\text{EtVCl}_3]^+$ (**48**) eine nichtagostische Struktur mit $\chi(\text{V-C-C}) = 117.4^\circ$, für die Neutralverbindung $[\text{EtVCl}_3]$ (**49**) dagegen einen β -agostischen Grundzustand voraus.^[42, 84]

5. Belege für das revidierte Bindungsmodell

5.1. Strukturelle, spektroskopische und theoretische Belege

In diesem Abschnitt werden Hinweise und Belege aus strukturellen und spektroskopischen Studien sowie aus quantenchemischen Rechnungen auf B3LYP/AE-TZ-Niveau^[118] für das Modellsystem $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**11**) vorgestellt, die unsere Annahme stützen, dass der Beitrag einer direkten $\text{M}\cdots\text{HC}$ -Wechselwirkung zur agostischen Wechselwirkung eher gering ist.

5.1.1. DFT-Rechnungen und Grenzorbitalbetrachtungen

Wir haben die Bindungssituation des Modellsystems $[\text{EtTiCl}_3]$ (**14**) in drei getrennten Schritten analysiert. Abbildung 8 zeigt das HOMO des C_2H_5^- -Ions und das LUMO des

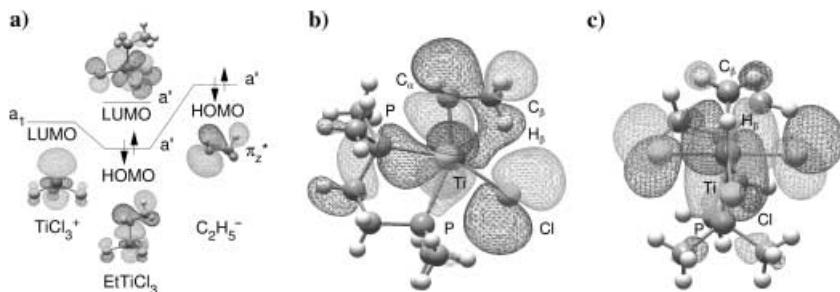


Abbildung 8. a) Grenzorbital-Wechselwirkungsdiagramm und Gestalt des HOMO und LUMO für $[\text{EtTiCl}_3]$ (**14**), b, c) HOMO und LUMO von $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**11**); (Kohn-Sham-Orbitale, basierend auf B3LYP/AE-TZ-Rechnungen).^[42,118]

TiCl_3^+ -Ions. Das LUMO von TiCl_3^+ (links) weist einen nahezu reinen d_{z^2} -Metallatomorbitalcharakter auf, wohingegen das HOMO von C_2H_5^- (rechts) eher einem – wenn auch erheblich delokalisierten – sp^3 -Orbital eines freien Elektronenpaares am C_α -Atom ähnlich ist. Dieses Orbital hat insgesamt C-C-antibindenden, aber C-H-bindenden Charakter. Demzufolge wird es in der Abbildung 8 als π_z^* -Orbital des Ethylliganden bezeichnet. Bildet man nun aus den Grenzorbitalen des Metall- und Alkylfragments die Verbindung **14**, so bleibt die oben beschriebene Charakteristik der Orbitale erhalten. Das HOMO und das LUMO von **14** sind in der Mitte von Abbildung 8a gezeigt. So entspricht also das HOMO einem durch Kombination des $\text{Ti}-d_{z^2}$ -Orbitals mit dem π_z^* -Orbital der Ethylluppe gebildeten $\text{Ti}-\text{C}-\sigma$ -Bindungssoral. Der Hauptteil der bindenden Wechselwirkung besteht zwischen Ti und C_α mit einem geringen *antibindenden* Anteil zwischen dem Metallatom und der $\text{C}_\beta-\text{H}_\beta$ -Einheit. Der ungewöhnlich weite M-C-C-Winkel von 116° deutet auf einen erheblichen carbanionischen Charakter des α -C-Atoms in **14** hin.^[85,86]

Ein Vergleich des nichtagostischen Moleküls **14** mit dem agostischen dmpe-Komplex **11** (Abbildung 8b) verdeutlicht nun klar die Natur dieser Wechselwirkung. In beiden Fällen ist das HOMO, wie oben beschrieben, das $\text{Ti}-\text{C}_\alpha-\sigma$ -bindende Orbital. Aufgrund der erhöhten Koordinationszahl im Addukt **11** führt der sowohl zum C_α -Atom der Ethylluppe als auch zum äquatorialen Cl-Liganden *trans*-ständige dmpe-Ligand im Vergleich mit **14** zu einer Verlängerung der $\text{Ti}-\text{C}_\alpha$ - und der $\text{Ti}-\text{Cl}$ -Bindung (um etwa 0.06 bzw. 0.2 Å, siehe Abbildung 7). Als Folge daraus entsteht eine flexiblere Koordinationssphäre um das Ti -Atom, und der Ethylligand kann verzerrt. Die Triebkraft dieser Verzerrung ist die Delokalisation der $\text{Ti}-\text{C}_\alpha$ -Bindungselektronendichte, die eine bindende Überlappung zwischen dem Torus des $\text{Ti}-d_{z^2}$ -Orbitals und dem C_β -Atom bewirkt.

Die Geometrie der Metall-Ethyl-Gruppe ermöglicht nun, dass sowohl die Bindung zum C_α - als auch die zum C_β -Atom durch *ein einziges* Orbital an M bestimmt wird. Dass die

beiden gegenüberliegenden Orbitallappen eines d-Orbitals dazu geeignet sind, eine C_2 -Einheit eines koordinierten Liganden zu binden, ist allgemein anerkannt, wobei ein klassisches Beispiel die π -Rückdonation in der Dewar-Chatt-Duncanson-Beschreibung der Metall-Alken-Bindung ist.^[87,88]

Die agostische Wechselwirkung stabilisiert gleichzeitig auch tiefer liegende MOs, der größte Einfluss zeigt sich jedoch im bindenden M-C-Orbital.^[42] So fungiert also eine β -agostische Alkylgruppe als ein *Zweielektronen-Ligand*, und die gesamte Metall-Alkyl-Bindung wird durch *ein einziges Metallorbital* realisiert.^[89]

Zusammenfassend folgt, dass die β -agostische Wechselwirkung eine kovalente Wechselwirkung ist, die alleine durch eine Delokalisierung eines bindenden $\text{Ti}-\text{C}_\alpha$ -Orbitals über die gesamte Alkylgruppe verstanden werden kann.

Im folgenden Abschnitt wird erläutert, dass der effektive Beitrag des agostischen β -H-Atoms (Abbildung 8b) zur bindenden Überlappung zwischen dem Metall- und dem β -C-Atom nicht signifikant ist. Die Stärke der agostischen Wechselwirkung kann anhand von Rechnungen bestimmt werden, wobei man die Gesamtenergie der agostischen Gleichgewichtsstruktur von der Gesamtenergie eines optimierten Modells mit einer gestaffelten Konformation der Ethylluppe und einem auf 112° fixierten $\text{Ti}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -Winkel (einem für nichtagostische M-C-C-Gruppen typischen Wert) subtrahiert.^[42] Dies ergibt für **11** eine infolge der Verkipfung der Alkylgruppe auftretende agostische Stabilisierungsenergie (D_{112}) von $4.4 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[90]

Weiterer Beleg für das hier vorgestellte Modell ergibt sich aus Rechnungen von **11**, die zeigen, dass die Rotation der β -Methylgruppe um ca. 60° um die $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -Bindungssachse zu einem zweiten agostischen Konformer auf der Energiehyperfläche (EHF) mit einem $\text{Ti}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -Winkel von 101.3° und einer gestaffelten Konformation der Ethylluppe bezüglich der $\text{Ti}-\text{C}$ -Bindung führt. Die Gesamtenergie dieses Konformers liegt lediglich $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ über der Gleichgewichtsstruktur und $0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ unter der optimierten Struktur des nichtagostischen Modells, in dem der $\text{Ti}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -Winkel bei 112° festgehalten wird.^[90] Dies bedeutet, dass für die Ausbildung einer β -agostischen Wechselwirkung nicht zwingend das Vorhandensein einer Ethylluppe mit einer in Richtung des Metallatoms zeigenden $\text{C}_\beta-\text{H}$ -Bindung nötig ist.^[42] Diese Schlussfolgerung steht in klarem Widerspruch zum Valence-Bond-Modell einer $2e3c$ -M-HC-Bindung. Die Ergebnisse werden zudem von weiteren Hinweisen aus Theorie und Experiment gestützt.^[91] Im ekliptischen Konformer ist die $\text{C}_\beta-\text{H}_\beta$ -Bindung gegenüber einer gewöhnlichen aliphatischen Bindung von etwa 1.10 \AA lediglich um 0.03 \AA elongiert,^[49,92,93] was eine signifikante Bindungswechselwirkung zwischen der C-H-Einheit und dem Metallatom ausschließt.

Die hier zusammengefassten DFT-Rechnungen verdeutlichen wichtige Eigenschaften der β -agostischen Wechselwirkung in frühen Übergangsmetallkomplexen, die bisher nicht anerkannt waren. So ist nicht die $\text{M} \leftarrow \text{HC}$ -Donation, sondern

vielmehr eine Elektronendelokalisation die treibende Kraft hinter der Ausbildung β -agostischer Wechselwirkungen in d^0 -Komplexen der frühen Übergangsmetalle, und die VE-Zahl ist kein entscheidender Faktor. Auch wenn natürlich genügend Raum am Metallatom für eine solche Wechselwirkung benötigt wird, kann dies nicht anhand der KZ am Metall beurteilt werden. Vielmehr sind die Art und die Flexibilität der Koordinationssphäre entscheidend.

5.1.2. Spektroskopische Studien

Wir haben detaillierte Studien der Schwingungseigenschaften von $[\text{EtTiCl}_3]$ (**14**) und seinem dmpe-Addukt **11** durchgeführt. Diese umfassten auch Studien an einer Reihe von Isotopologen, in denen H an strategisch wichtigen Stellen im Ethylliganden durch D ersetzt war. Eine Normalkoordinatenanalyse von **11** zeigt, dass die Mode, die die $\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Streckschwingung charakterisiert, einer geradlinigen Bewegung nahezu senkrecht zur $\text{Ti}\cdots\text{H}_\beta$ -Verbindungsachse entspricht (siehe Abbildung 7) und keine signifikante Kopplung mit der In-Plane-C-H-Biegeschwingung $\delta'_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ existiert.^[55] Die Schwingungseigenschaften der $\text{Ti}\cdots\text{H}\text{-C}$ -Einheit sind damit zu einer Beschreibung durch ein verbrückendes Metallhydrid inkompatibel. Eine Analyse der Kraftkonstanten der internen Schwingungsmoden des Ethylliganden in **11** und dem basenfreien Molekül **14** zeigt deutlich, dass die agostische Deformation der Ethylgruppe mit *einer globalen Umverteilung der Bindungen entlang der gesamten $\text{Ti}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ -Einheit einhergeht*.^[55] Wir haben zudem eine Reihe von NMR-Experimenten mit **11** und **14** durchgeführt, um die Veränderungen der Eigenschaften beim Übergang von nicht-agostischem zu agostischem Verhalten zu untersuchen. Dabei wurden beim Vergleich von **11** und **14** weder bei den δ_{H} -Verschiebungen noch bei den $^1\text{J}_{\text{C}-\text{H}}$ -Kopplungskonstanten der β -Methylgruppe signifikante Veränderungen beobachtet (man beachte allerdings die Hinweise in Abschnitt 2.2.1). Wir haben uns auch der von Shapley entwickelten IPR-Methode^[40,41,94,95] zur Untersuchung des ^1H -Spektrums von $[(\text{CH}_2\text{DCH}_2)\text{TiCl}_3(\text{dmpe})]$ ($[\text{D}_1]\text{-11}$) bedient. Dabei ergab sich eine geringe *negative* Isotopenverschiebung für **11**,^[42] was wiederum belegt, dass keine signifikante $\text{M}\cdots\text{H}$ -Bindung an der agostischen Wechselwirkung beteiligt ist.^[96]

Auf der Basis aller bisher gesammelten experimentellen und theoretischen Belege stellen wir fest, dass die $\text{Ti}\cdots\text{H}_\beta$ -Wechselwirkung in **11** bei der Ausbildung der agostischen Bindung nur eine untergeordnete Rolle spielt und die deutliche Deformation der Alkylgruppe hauptsächlich durch eine cyclische Elektronendelokalisation der M-C-Bindungselektronen hervorgerufen wird. Wir haben dieses Phänomen durch eine Analyse der Topologie der Ladungsdichte der agostischen $\text{Ti}-\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Teilstruktur eingehender untersucht.

5.2. Direkte Analyse der elektronischen Struktur der β -agostischen Bindung

Trotz der Tatsache, dass die Wellenfunktion aus quantenchemischen Rechnungen prinzipiell alle verfügbaren Infor-

mationen über die elektronische Struktur eines Moleküls enthält, hat sich die MO-Analyse bisher als unzureichendes Instrument bei der Vorhersage agostischer Wechselwirkungen erwiesen. Daher war es unser Ziel, die Natur der agostischen Bindung auf der Basis direkt beobachtbarer Größen zu untersuchen. Die Ladungsdichtevertteilung $\rho(\mathbf{r})$ bietet sich dabei als eine sehr direkte und zudem experimentell zugängliche Observable an, mit der die elektronische Struktur der von uns betrachteten Systeme visualisiert werden kann. In Abschnitt 6 werden wir ein Konzept vorstellen, durch das basierend auf der Interpretation der Ladungsdichte eine Manipulation der Stärke der agostischen Wechselwirkung in d^0 -Alkylübergangsmetallkomplexen möglich wird. Wir werden zunächst die Badersche AIM-Theorie^[56] dazu nutzen, die komplexe Bindungssituation in agostischen d^0 -Komplexen mithilfe theoretischer und experimenteller Daten aufzuklären.

5.2.1. Analyse der Gesamtladungsdichte

Abbildung 9a zeigt eine Reliefdarstellung der experimentellen Gesamtladungsdichte in der $\text{Ti}-\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Ebene von $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**11**).^[118] Die deutliche Trennung der Konturlinien bei 0.13 und $0.18\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ zeigt an, dass keine signifikante Ladungsanhäufung in der Region zwischen dem agostischen H_β -Atom und Ti vorliegt. b) Entsprechende Darstellung des Laplace-Feldes, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, in der gleichen Ebene. Es zeigen sich zwei Ladungskonzentrationen, CC1 und CC2,^[98] in der Valenzschale des C_α -Atoms. Die Konturlinien liegen bei -0.001 , $\pm 2.0 \times 10^{-5}$, $\pm 4.0 \times 10^{-5}$, $\pm 8.0 \times 10^{-5}\text{ e}\text{\AA}^{-5}$, mit $n=0, \pm 3, \pm 2, \pm 1$; negative und positive Werte von $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ sind durch durchgezogene bzw. gestrichelte Linien gekennzeichnet.^[118] Zusätzlich sind Linien bei $-15, -25, -84, -105, -240, -280, -350\text{ e}\text{\AA}^{-5}$ eingezeichnet, während die Konturlinien bei $-80, -200$ und -400 weggelassen wurden, um die relative Position der CCs am Metallatom verdeutlichen zu können. Die relative Position der bindenden CC (BCC, bonded charge concentration) und der durch den Alkyliganden induzierten *trans*-ständigen Ladungskonzentration (*trans*-LICC, *trans*-ligand induced charge concentration) am Metallatom sind durch Pfeile gekennzeichnet (siehe Abschnitt 6 für eine Diskussion der Polarisation des Metallatoms).^[99,118]

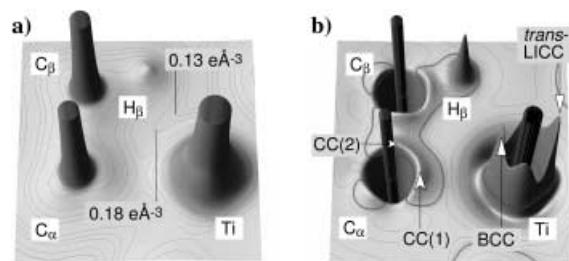


Abbildung 9. a) Reliefdarstellung der Gesamtelektronendichte, $\rho(\mathbf{r})$, in der $\text{Ti}-\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Ebene von $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**11**).^[118] Die deutliche Trennung der Konturlinien bei 0.13 und $0.18\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ zeigt an, dass keine signifikante Ladungsanhäufung in der Region zwischen dem agostischen H_β -Atom und Ti vorliegt. b) Entsprechende Darstellung des Laplace-Feldes, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, in der gleichen Ebene. Es zeigen sich zwei Ladungskonzentrationen, CC1 und CC2,^[98] in der Valenzschale des C_α -Atoms. Die Konturlinien liegen bei -0.001 , $\pm 2.0 \times 10^{-5}$, $\pm 4.0 \times 10^{-5}$, $\pm 8.0 \times 10^{-5}\text{ e}\text{\AA}^{-5}$, mit $n=0, \pm 3, \pm 2, \pm 1$; negative und positive Werte von $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ sind durch durchgezogene bzw. gestrichelte Linien gekennzeichnet.^[118] Zusätzlich sind Linien bei $-15, -25, -84, -105, -240, -280, -350\text{ e}\text{\AA}^{-5}$ eingezeichnet, während die Konturlinien bei $-80, -200$ und -400 weggelassen wurden, um die relative Position der CCs am Metallatom verdeutlichen zu können. Die relative Position der bindenden CC (BCC, bonded charge concentration) und der durch den Alkyliganden induzierten *trans*-ständigen Ladungskonzentration (*trans*-LICC, *trans*-ligand induced charge concentration) am Metallatom sind durch Pfeile gekennzeichnet (siehe Abschnitt 6 für eine Diskussion der Polarisation des Metallatoms).^[99,118]

und $0.18\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ zu erkennen ist, gibt es keine signifikante Ladungskonzentration in der Region zwischen dem Titanatom und der $\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Einheit, die folglich ein eher flaches Profil der Ladungsverteilung aufweist. Es tritt auch kein Sattelpunkt in der Region einer $\text{Ti}\cdots\text{H}$ -Bindung auf, der als direkter Hinweis auf das Vorhandensein einer bindenden $\text{Ti}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkung zu interpretieren wäre.^[97]

5.2.2. Analyse der Bindungspfade

Abbildung 10 zeigt eine Konturlinienkarte des Laplace-Feldes der Ladungsdichte, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, in der $\text{Ti}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{H}_\beta$ -Ebene von **11**. Zusätzlich wurden die Bindungspfade, die dem Grat

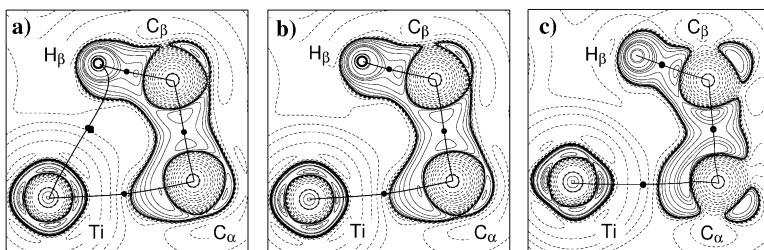


Abbildung 10. a) Theoretische Bindungspfade und Konturdarstellung von $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ in der $\text{Ti}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{H}_\beta$ -Ebene von $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**11**); ●: bindungskritische Punkte, ■: ringkritische Punkte (B3LYP/AE-TZ//BPW91/AE-TZ-Niveau).^[58] b) Theoretische Bindungspfade und Konturdarstellung von $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ für **11** (B3LYP/AE-TZ-Niveau);^[118] wie in (c) ist die atomare Wechselwirkungslinie („atomic interaction line“) zwischen den $\text{Ti}\cdots\text{H}_\beta$ -Atomen durch das Zusammenfallen des ringkritischen und des bindungskritischen Punktes der $\text{Ti}\cdots\text{H}_\beta$ -Bindung verschwunden. **11** ist somit ein System auf der Schwelle zur Bindungskatastrophe („bond catastrophe“).^[58, 102, 118] c) Experimentelle Bindungspfade und Konturdarstellung von $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ für **11**.^[97, 118] Die dargestellten Konturwerte entsprechen denen in Abbildung 9b.

maximaler Ladungsdichte zwischen den gebundenen Atomen der $\text{Ti}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{H}_\beta$ -Teilstruktur folgen, in die Karte hineinprojiziert. Entlang der Bindungspfade sind zudem die bindungskritischen Punkte, per Definition die Sattelpunkte in $\rho(\mathbf{r})$, als gefüllte Kreise dargestellt. Zunächst fällt die gute Übereinstimmung zwischen Theorie (Abbildung 10a, b)^[100] und Experiment (Abbildung 10c) auf. Der deutlichste Unterschied ist das Vorhandensein bzw. das Nichtvorhandensein eines $\text{Ti}\cdots\text{H}$ -Bindungspfades, der eine direkte Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung anzeigt. Wir werden in der folgenden Diskussion zeigen, dass der $\text{Ti}\cdots\text{H}$ -Bindungspfad in β -agostischen d^0 -Alkylkomplexen typischerweise nur sehr schwach ausgeprägt ist. Dabei hängt seine Existenz bzw. Nichtexistenz stark vom Theorie-Niveau der Rechnungen und bei experimentellen Studien von der Flexibilität des Multipolmodells ab.

Diese Modellabhängigkeit des agostischen $\text{M}\cdots\text{H}$ -Bindungspfades wird besonders beim Vergleich von Abbildung 10b (volle Geometrieeoptimierung von **11** auf B3LYP/AE-TZ-Niveau)^[100a, 118] und Abbildung 10a (Einzelpunktrechnung auf dem gleichen Niveau wie oben, allerdings für eine mit BPW91/AE-TZ optimierte Geometrie) deutlich.^[58, 100a] Eine nähere Untersuchung des Gradientenvektorfeldes von **11** (Abbildung 10a) zeigt, dass der bindungskritische Punkt der $\text{Ti}\cdots\text{H}_\beta$ -Bindung und der ringkritische Punkt, der einem Minimum von $\rho(\mathbf{r})$ innerhalb des $\text{Ti}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{H}_\beta$ -Ringes entspricht, sehr dicht beieinander liegen und nur schwach ausgeprägt sind. Die Elektronendichte am Ort des bindungs- und ringkritischen Punktes unterscheiden sich nur geringfügig ($\Delta\rho(\mathbf{r}) < 0.001 \text{ e Å}^{-3}$).^[58, 100a] Gleichzeitig ist am bindungskritischen Punkt die negative Krümmung (λ_2) der Elektronendichte entlang einer auf den ringkritischen Punkt hinzeigenden Achse, der Hauptkrümmungsachse („major axis of curvature“),^[101] sehr gering. Dies zeigt, dass der bindungs- und der ringkritische Punkt nahezu eine Singulari-

tät in $\rho(\mathbf{r})$ bilden, ein Phänomen, wie es für einen Bindungsbruch typisch ist.^[102] Daraus folgt, dass der Bindungspfad^[100b] zwischen Ti und H nahezu nicht existent ist, denn unter solchen Umständen können kleinste Änderungen am verwendeten theoretischen Modell eine Bindungskatastrophe verursachen, so wie dies in Abbildung 10a, b gezeigt ist.

Da nach der AIM-Theorie das Vorhandensein eines Bindungspfades eine notwendige und auch hinreichende Bedingung für eine bindende Wechselwirkung ist, liegt der Schluss nahe, die Existenz eines $\text{M}\cdots\text{H}$ -Bindungspfades als ein eben solches hinreichendes Kriterium für eine bindende Wechselwirkung über das H -Atom anzusehen.^[57] Unser Modellsystem **11** zeigt jedoch deutlich, wie unzulässig der bindungskritische Punkt einer $\text{M}\cdots\text{H}$ -Bindung bei der Vorhersage einer agostischen Wechselwirkung tatsächlich ist.

Bei der weiteren Analyse des $\text{Ti}\cdots\text{H}$ -Bindungspfades fällt das Vorliegen einer ungewöhnlichen Krümmung auf (siehe Abbildung 10a). Zwischen dem Metallatom und dem bindungskritischen Punkt ist die Krümmung exocyclisch, was eine gewisse Ringspannung innerhalb des $\text{Ti}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{H}_\beta$ -Heterocyclus vermuten lässt.^[103] Dagegen findet man zwischen dem bindungskritischen Punkt und dem agostischen H -Atom der $\text{Ti}\cdots\text{H}_\beta$ -Wechselwirkung eine endocyclische Krümmung, wie sie eher bei Elektronenmangelssystemen wie 2e3c-B-H-B-Bindungen bei den Boranen beobachtet wird.^[104] Eine ähnliche Krümmung des Bindungspfades wurde von Popelier und Logothetis in einer theoretischen Studie des Modellsystems $[\text{EtTiCl}_2]^+$ (**30**) gefunden, sodass ein solcher Bindungspfadverlauf als typisch für β -agostische Alkylkomplexe der frühen Übergangsmetalle angesehen werden kann.^[57] In dieser Hinsicht kann – wenn ein $\text{M}\cdots\text{H}$ -Bindungspfad vorliegt – die agostische $\text{Ti}\cdots\text{H}_\beta$ -Wechselwirkung klar von einer klassischen Wasserstoffbrücke, die Gegenstand zahlreicher theoretischer und experimenteller Untersuchungen ist,^[105, 106] unterschieden werden, da hier stets nahezu lineare Bindungspfade vorliegen.

Darüber hinaus lässt sich feststellen, dass die agostische $\text{C}_\beta\cdots\text{H}_\beta$ -Bindung in **11** eher vom Metallatom weggebogen als dorthin gerichtet zu sein scheint. Dies hat zur Folge, dass der bindungskritische Punkt der $\text{C}_\beta\cdots\text{H}_\beta$ -Bindung ins Innere des formal vorliegenden $\text{Ti}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{H}_\beta$ -Rings verschoben ist. Dieses Ergebnis ist mit dem berechneten $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{H}_\beta$ -Winkel von 113.8° ,^[118] der gegenüber dem Tetraederwinkel um einige Grad aufgeweitet ist, konsistent und deckt sich darüber hinaus mit den strukturellen und spektroskopischen Ergebnissen aus Abschnitt 5.1, die zeigen, dass die $\text{M}\cdots\text{H}$ -C-Komponente nur eine untergeordnete Rolle für die gesamte Wechselwirkung spielt.^[107]

Rechnungen an α -agostischen Modellsystemen, z. B. an $[\text{MeTiCl}_2]^+$ (**29**), weisen zudem überhaupt keine bindungskritischen Punkte der $\text{M}\cdots\text{H}$ -Bindung auf.^[57] Sogar in $[\text{EtTiCl}_2]^+$ (**30**) und $[\text{EtNi}(\text{dhpe})]^+$ (**18'**, dhpe = $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$)^[108a] – Modellsysteme für agostische Alkyle der frühen bzw. späten ersten Übergangsmetallreihe – ist der topologische Unterschied zwischen dem ring- und

dem bindungskritischen Punkt der $M\cdots H$ -Bindung nur schwach ausgeprägt.^[108b] In **18'** ist allerdings der Wert der Ladungsdichte am bindungskritischen Punkt der $Ni\cdots H$ -Bindung signifikant größer als in Systemen der frühen Übergangsmetalle, z. B. in **11** und **30**. Er liegt nahe an den Werten für $\rho(\mathbf{r})$, wie sie an bindungskritischen Punkten der $Mn\cdots H$ -Bindung in den klassischen und nichtklassischen hydridischen $Mn\cdots H$ -Bindungen der Komplexe $[HMn(PMe_3)_2(NO)_2]$ (**50**)^[109] und $[Cp'Mn(CO)_2(\eta^2-HSiFPh_2)]$ (**51**)^[110] gefunden werden (Abbildung 11).

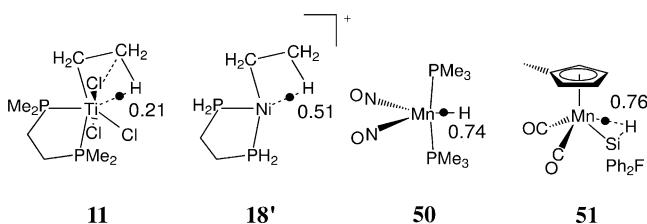


Abbildung 11. Modellsysteme $[EtTiCl_3(dmpe)]$ (**11**) (siehe Abbildung 10a), $[EtNi(dhpe)]^+$ (**18'**), $[HMn(PMe_3)_2(NO)_2]$ (**50**) und $[Cp'Mn(CO)_2(\eta^2-HSiFPh_2)]$ (**51**); ●: ungefähre Positionen der berechneten bindungskritischen Punkte der $M\cdots H$ -Bindung, entsprechende topologische Werte von $\rho(\mathbf{r})$ für **18'**, **50** und **51** sind auf BPW91/AE-TZ-Theorieniveau in $e\text{\AA}^{-3}$ angegeben.

Abbildung 11 zeigt einen deutlichen Trend: Bei dem agostischen Alkylkomplex eines frühen Übergangsmetalls (**11**) ist die $M\cdots H$ -Wechselwirkung schwächer ausgeprägt als bei den elektronenreichen agostischen Komplexen später Übergangsmetalle, d. h. **18'**, dem Hydrid **50** und dem σ -Komplex **51**. In **18'** existiert ein deutlicher $M\cdots H$ -Anteil der Wechselwirkung, wohingegen in **11**, unserem Modellsystem für agostische Alkylkomplexe früher Übergangsmetalle, sekundäre Closed-Shell- $M\cdots H$ -Wechselwirkungen die eigentliche agostische Wechselwirkung bestenfalls unterstützen (siehe Abschnitt 5.2.3 und 5.3).^[118]

5.2.3. Analyse des Laplace-Felds der Ladungsdichte

$M\cdots H$ -Bindungsregion: Abbildung 9b und Abbildung 10 zeigen Relief- und Konturdarstellungen des theoretischen und experimentellen Laplace-Felds der Ladungsdichte in **11**. Es zeigt sich, dass das Laplace-Feld, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, in der $Ti\cdots H$ -Bindungsregion relativ flach und positiv ist.^[98] Dies ist insofern bemerkenswert, als das Laplace-Feld normalerweise auch kleinste Veränderungen der Ladungsdichte anzeigt, z. B. die Schalenstruktur der Atome oder sogar lokale Konzentrationen der Ladungsdichte innerhalb der Valenzschalen von Atomen.^[99]

Eine ähnliche Topologie innerhalb der $Ti\cdots H$ -Bindungsregion wurde für das agostische Modellsystem $[EtTiCl_2]^+$ (**30**) von Popelier et al. gefunden^[57] und als Beweis für eine ionische Closed-Shell- $Ti\cdots H_f$ -Wechselwirkung interpretiert. Sogar bei Komplexen der späten Übergangsmetalle wie **18'**, die eine deutliche β -agostische Wechselwirkung zeigen, bleibt das Laplace-Feld, trotz einer signifikanten Ladungsdichteansammlung am bindungskritischen Punkt der $Ni\cdots H$ -Bindung

($\rho(\mathbf{r})=0.51 e\text{\AA}^{-3}$), positiv ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})=5.97 e\text{\AA}^{-5}$).^[108] Cremer und Kraka haben allerdings gezeigt, dass die Analyse des Laplace-Felds zwar ein empfindlicheres Maß für Ladungsdichtekonzentrationen ist als die Deformationsdichte $\Delta\rho(\mathbf{r})$, aber in keiner Weise ein hinreichendes Kriterium für die Unterscheidung zwischen einer kovalenten und einer Closed-Shell-Wechselwirkung.^[111] Nach Ansicht der Autoren können chemische Bindungen nur dann vollständig beschrieben werden, wenn sowohl elektrostatische als auch energetische Aspekte berücksichtigt werden. Cremer und Kraka schlugen daher eine Analyse der elektronischen kinetischen Energiedichte, $G(\mathbf{r})$, und der elektronischen potentiellen Energiedichte, $V(\mathbf{r})$, an den bindungskritischen Punkten vor. Beide Größen sind durch die von Bader abgeleitete Formel $2G(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})=\frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ mit dem Laplace-Feld verknüpft.^[56,112]

Es konnte gezeigt werden, dass die lokale Energiedichte, $H(\mathbf{r})=G(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})$, für kovalente Bindungen negativ ist^[111] und zusätzlich der Quotient $G(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$ kleiner als eins sein sollte.^[113] Im Unterschied dazu ist der Quotient $G(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$ für Closed-Shell-Wechselwirkungen (ionische Bindungen, Wasserstoffbrücken oder Van-der-Waals-Bindungen) größer als eins. In der Tat ist die lokale Energiedichte $H(\mathbf{r})$ am bindungskritischen Punkt der $M\cdots H$ -Bindung in **18'** negativ (-0.14 Hartree \AA^{-3}), in **11** hingegen positiv ($+0.02$ Hartree \AA^{-3}), was auf einen stärker kovalenten Charakter der $Ni\cdots H$ - als der $Ti\cdots H$ -Bindung hindeutet (Abbildungen 10a, 11).^[108,114,115,118]

M-C-Bindung: Die für die $Ti\text{-}C_\alpha$ -Bindung in **11** berechnete lokale Energiedichte ist deutlich negativ ($H(\mathbf{r})=-0.217$ Hartree \AA^{-3}), gegenüber $[EtTiCl_3]$ (**14**) ($H(\mathbf{r})=-0.355$ Hartree \AA^{-3}) tritt jedoch ein reduzierter kovalenter Charakter deutlich zutage. Die $Ti\text{-}C_\alpha$ -Bindung in **14** zeigt zudem einen deutlich ausgeprägten bindungskritischen Punkt ($\rho(\mathbf{r})=0.84 e\text{\AA}^{-3}$), während die Koordination des dmpe-Liganden zu einer signifikant reduzierten Bindungsordnung führt ($\rho(\mathbf{r})_{calcd}=0.66 e\text{\AA}^{-3}$ und $\rho(\mathbf{r})_{exp}=0.50(1) e\text{\AA}^{-3}$) und sich zudem in einer (experimentell bestimmten) verlängerten $Ti\text{-}C_\alpha$ -Bindung in Komplex **11** ($2.1537(8)$ \AA gegenüber $2.090(15)$ \AA in **14**) bemerkbar macht.^[118]

C-C-Bindung: Der bindungskritische Punkt der C-C-Bindung in **11** hat eine geringfügig höhere Elektronendichte ($\rho(\mathbf{r})_{calcd}=1.607 e\text{\AA}^{-3}$) als in **14** ($1.576 e\text{\AA}^{-3}$), ist aber deutlich niedriger als in Ethen ($2.326 e\text{\AA}^{-3}$).^[118] Daraus folgt, dass die Bindungsordnung der C-C-Bindung in **11** nur geringfügig höher ist als in **14**, was sich mit dem experimentellen Befund einer kürzeren C-C-Bindung in **11** gegenüber **14** deckt (siehe Abbildung 7). Im nächsten Abschnitt werden wir jedoch zeigen, dass der Elliptizitätsparameter ε der C-C-Bindung^[101] deutlich besser geeignet ist, den Mehrfachbindungscharakter in **11** zu beschreiben (siehe Abbildung 12).^[116]

5.3. Die Triebkraft agostischer Wechselwirkungen in d^0 -Alkylmetallkomplexen: hyperkonjugative Delokalisation der M-C-Bindungselektronen

In diesem Abschnitt werden wir ein neues, ladungsdichtebasiertes Konzept einführen, das uns ein empfindliches Kriterium an die Hand gibt, um die Elektronendelokalisation

und die damit verbundene globale Reorganisation der bindenden Ladungsdichte in der Metall-Alkyl-Teilstruktur als treibende Kraft hinter agostischen Wechselwirkungen in Alkylmetallkomplexen identifizieren und quantifizieren zu können.^[55b, 86, 127] Wir demonstrieren, dass diese Umverteilung der Ladungsdichte ein natürliches Phänomen bei der Delokalisation der M-C-Bindungselektronen ist und sich durch eine Analyse der Bindungselliptizität entlang des C_α-C_β-Bindungspfades nachweisen lässt.

Entsprechend ihrer mathematischen Definition (Abbildung 12)^[101] signalisieren Bindungselliptizitätswerte ε größer

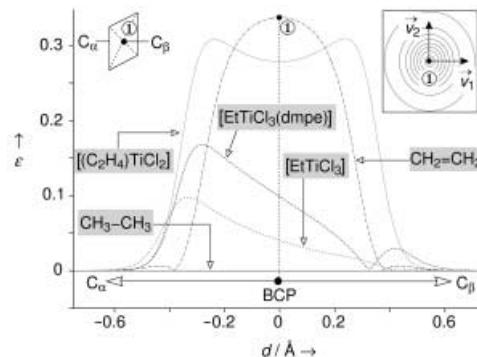


Abbildung 12. Berechnetes Bindungselliptizitätsprofil entlang des C_α-C_β-Bindungspfades in [EtTiCl₃] (**14**) und in [EtTiCl₃(dmpe)] (**11**) im Vergleich zu C₂H₆, C₂H₄ und [C₂H₄TiCl₂] (**52**) (B3LYP/AE-TZ Niveau). Die Definition der Bindungselliptizität ε wird durch die $\rho(r)$ -Konturkarte in der oberen rechten Ecke illustriert. Sie zeigt die Ladungsdichte in einer Ebene senkrecht zum Bindungspfad am bindungskritischen Punkt der C-C-Bindung in C₂H₄. ε ist also ein Maß für die nichtspäherische Ladungsdichteverteilung von $\rho(r)$: $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$;^[101] d = Abstand vom BCP.

als null einen partiellen π -Bindungscharakter und weisen generell auf eine nicht σ -symmetrische Verzerrung der Elektronendichte entlang des Bindungspfades hin. In der Tat zeigt eine Berechnung des Bindungselliptizitätsprofils entlang der C_α-C_β-Bindung in **11** einen signifikanten π -Bindungscharakter an. Das erhaltene Profil ist, auf dem gleichen theoretischen Niveau betrachtet, deutlich komplexer als das einer gewöhnlichen Einfach- oder Doppelbindung in C₂H₆ bzw. C₂H₄ oder in der Metallacyclopropan-Spezies [(C₂H₄)TiCl₂] (**52**) (Abbildung 12).^[117] Während ε über die gesamte Bindungslänge von C₂H₆ den Wert null aufweist, liegt in C₂H₄ und **52** jeweils eine deutliche Bindungselliptizität vor. Für C₂H₄ findet man einen maximalen Betrag ε_{\max} von 0.34 am bindungskritischen Punkt. Demgegenüber zeigt **52** ein breiteres Elliptizitätsprofil mit einem ausgeprägten Doppelmaximum ($\varepsilon_{\max} = 0.31$), was sich mit der veränderten π -Bindungssituation in Ethen und **52** erklären lässt.^[117]

Im Falle von **11** ist das π -System dem Elliptizitätsprofil nach zu urteilen noch stärker verzerrt.^[118] Hier ergibt sich $\varepsilon_{\max} = 0.17$, ein Maximum also, das in Richtung des α -Kohlenstoffatoms lokalisiert ist. Auf den ersten Blick scheint folglich der C_α-C_β- π -Bindungscharakter in **11** in der Nähe des C_α-Atoms deutlich stärker ausgeprägt zu sein. Am bindungskritischen Punkt findet man einen wesentlich niedrigeren

Wert von $\varepsilon = 0.10$. Ein zweites Maximum mit $\varepsilon_{\max} = 0.03$ liegt nahe bei C_β. Dieses kleinere, zweite Maximum könnte von einer elektronischen Verzerrung des ehemals sp³-hybridisierten β -Kohlenstoffatoms herrühren, die durch den hypervalenten Charakter von C_β durch die zusätzliche Ti \cdots C_β-Wechselwirkung verursacht wird.^[118] Belege hierfür finden sich auch in der $\nabla^2\rho(r)$ -Konturkarte von **11** (Abbildung 10), die am agostischen C_β-Atom eine Region lokaler Ladungskonzentration ausweist ($\nabla^2\rho(r) < 0$), die zum Metallzentrum hin gerichtet ist. Im Falle des nichtagostischen C_β-Atoms in **14** findet sich dagegen in Richtung des Metallatoms eine Region lokaler Ladungsverarmung.^[118]

Das erste Maximum im Elliptizitätsprofil von **11** lässt sich dagegen eindeutig auf eine signifikante elektronische Verzerrung am α -Kohlenstoffatom zurückführen, die wiederum von einem beinahe Zusammenfallen zweier lokaler Ladungsdichtekonzentrationen (CCs, „charge concentrations“) in der Ti-C_α-C_β-Ebene innerhalb der Valenzschale von C_α hervorgerufen wird: die carbanionische Ladungskonzentration CC(1) und die entlang der C_α-C_β-Bindung gerichtete CC(2) (Abbildung 9b). Der Winkel, den diese beiden CCs und das α -Kohlenstoffatom einschließen, beträgt nach Rechnungen auf B3LYP/AE-TZ-Niveau lediglich 97.0°.^[119] Es ist ebenfalls ersichtlich, dass CC(1) mit einem niedrigen Wert von $-\nabla^2\rho(r) = 15.6 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$ im Unterschied zu CC(2) mit 17.7 e \AA^{-5} und den beiden CCs entlang der C_α-H-Bindung (25.5 und 25.8 e \AA^{-5}) eine signifikante Ladungsverarmung aufweist.^[118] Im Unterschied zu **11** zeigt sich in unserem Modellsystem für ein echtes carbanionisches Metallalkyl, EtLi (**53**), eine deutlich carbanionische CC ($-\nabla^2\rho(r)_{\text{calcd}} = 18.9 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$) in der Valenzschale des zum Lithiumatom zeigenden C_α.^[86, 127] Die entsprechende CC(2) entlang der C_α-C_β-Bindung zeigt mit $-\nabla^2\rho(r)_{\text{calcd}} = 16.3 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$ einen Wert ähnlich dem in **11**. Diese Beobachtung wird als ein durch hyperkonjugative Delokalisation reduzierter carbanionischer Charakter von **11** gegenüber **53** interpretiert (siehe Abschnitt 5.4).^[86, 118, 127] Aus dem Elliptizitätsprofil von **11** wird aber deutlich, dass ε_{\max} nahe bei C_α liegt, was auf einen immer noch teilweise vorhandenen carbanionischen Charakter hindeutet.

Wir schließen, dass sich Elliptizitätsprofile der C_α-C_β-Bindung allgemein zum Aufspüren elektronischer Verzerrungen am C_α- und C_β-Atom eignen, die durch Delokalisation der M-C-Bindungselektronendichte in die C_α-C_β-Bindung verursacht werden.^[120, 127] Unser neues Modell für die agostische Bindung in Alkylkomplexen der frühen Übergangsmetalle wird somit durch die Analyse der Ladungsdichteverteilung in **11** gestützt. Es ergibt sich im Vergleich zu **14** eine durch hyperkonjugative Elektronendelokalisation hervorgerufene sehr schwache Closed-Shell-Ti \cdots H_β-Wechselwirkung, ein Anstieg der C_α-C_β-Bindungsordnung sowie eine Schwächung der M-C_α- und der C_β-H_β-Bindung.

Im folgenden Abschnitt werden wir zeigen, dass sich unser neues Konzept zur Beschreibung agostischer Wechselwirkungen bei d⁰-Alkylübergangsmetallkomplexen auf Systeme der Hauptgruppenmetalle ausweiten lässt. Wir werden uns auf zwei Fallstudien konzentrieren: 1) Li-agostische Wechselwirkungen, einen eher außergewöhnlichen Typ der agostischen Wechselwirkung mit nur schwach ausgeprägter C-H-Aktivierung.

rung, und 2) polyagostische bimetallische Systeme, in denen ein Haupt- und ein Nebengruppenmetall durch eine agostische Alkylgruppe verbunden sind.

5.4. Ausweitung des neuen Bindungsmodells auf Nichtübergangsmetallsysteme

5.4.1. Agostische Lithiumalkyle

Wir wenden uns nun dem weitreichenden und bedeutenden Feld der agostischen Lithiumalkyle zu, das von Braga et al. vor kurzem in einem Übersichtsartikel behandelt wurde.^[121] Organolithiumkomplexe^[122,123] sind eine der ersten Verbindungsklassen, bei denen kurze inter- und intramolekulare $M\cdots H$ -Kontakte beobachtet wurden, die heute in der Literatur allgemein als agostische Wechselwirkungen bezeichnet werden.^[22,121,124] Die Bedeutung solcher $Li\cdots HC$ -Wechselwirkungen wurde schon früh durch Rechnungen am trimeren Lithiumamidkomplex $[Li\{\mu-N(CH_2Ph)_2\}_3]$ (**56**) deutlich.^[125] Diese zeigten, dass bis zu 40% der Valenzelektronendichte des Lithiums für die Ausbildung solcher Wechselwirkungen beansprucht wird. Kaufmann et al.^[22] nannten die $\sigma_{CH}\cdots Li$ -Wechselwirkung (in oligomerem MeLi) die „Organolithium-Form der agostischen Wechselwirkung“.

Auf der Basis statistischer Untersuchungen von Organolithiumkomplexen mit kleinen $Li\cdots HC$ -Abständen folgerten Braga et al.,^[121] dass die Stärkung der agostischen $Li\cdots H$ -Bindung systematisch mit einer Schwächung der zugehörigen C-H-Bindung einhergeht. Leider beruht diese Studie primär auf Daten aus Röntgenbeugungsexperimenten, die lediglich eine unpräzise Lokalisation der Wasserstoffatome ermöglichen. Daher entschlossen wir uns, als ein typisches Li -agostisches Modellsystem den Komplex $[(2-(Me_3Si)_2CLiC_5H_4N)_2]$ (**57**)^[126] zu untersuchen, der deutliche, durch kombinierte Röntgen- und Neutronenbeugungsstudien verifizierte inter- und intramolekulare $Li\cdots H$ -Wechselwirkungen aufweist.^[86,127] Abbildung 13 zeigt, dass in **57** (mit einer formalen Koordinationszahl 2 für Lithium) sekundäre Wechselwirkungen, d.h. kleine $Li\cdots Li$ ^[128] und $Li\cdots HC$ -Abstände, den Elektronenmangel am Metallatom kompensieren. Diese Wechselwirkungen sind nicht nur für das Verständnis der Struktur dieses Komplexes wichtig, sondern auch entscheidend für die Reaktivität dieser Spezies. Abbildung 13 zeigt die relevante agostische Teilstruktur von **57** (schattierter Bereich) basierend auf präzisen, bei 20 K erhaltenen Neutronenbeugungsdaten.^[86,127] Man erkennt einen bemerkenswert kleinen $Li\cdots C1\cdots Si2$ -Winkel von $88.8(2)^\circ$, der zu kleinen $Li\cdots Si2$, $Li\cdots C7$ - und $Li\cdots H7c$ -Abständen führt. Zusätzlich ergeben sich zwei kurze $Li\cdots H$ -Kontakte ($Li\cdots H3b$ und $Li\cdots H3c$) sowie ein kleiner $Li\cdots C3$ -Abstand. Dabei sind alle $Li\cdots H$ -Abstände mit ca. 2.3 Å erstaunlich ähnlich und zudem etwa 0.7 Å kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien (man vergleiche auch die $Li\cdots H$ -Abstände von 2.043(1) Å in kristallinem Lithiumhydrid),^[129] was zu einer Interpretation als eine agostische $Li\cdots H$ -Bindung verleiten könnte. Allerdings sind alle C-H-Bindungslängen mehr oder weniger unauffällig. Tatsächlich ergeben DFT-Rechnungen

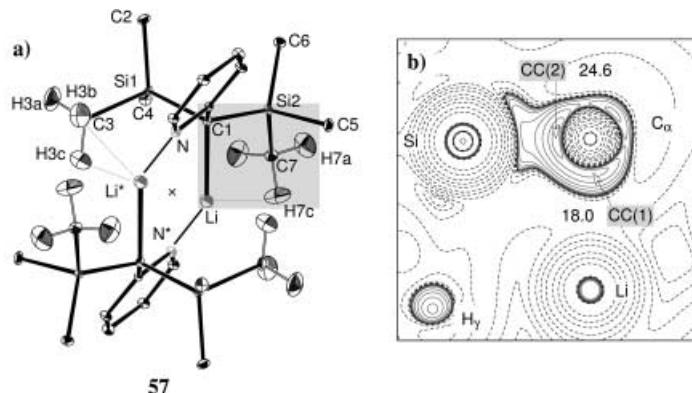


Abbildung 13. a) Molekülstruktur von $[(2-(Me_3Si)_2CLiC_5H_4N)_2]$ (**57**), basierend auf einer Einkristall-Neutronenbeugungsstudie bei 20 K. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, nur relevante H-Atome sind eingezeichnet. Mit/ohne Stern gekennzeichnete Atome sind durch ein im Mittelpunkt des $Li\cdots Li^*$ -Vektors liegendes kristallographisches Inversionszentrum miteinander verknüpft. Die agostische Alkylgruppe ist grau hinterlegt. Ausgewählte Abstände in Å und Winkel in Grad: $Li\cdots C1$ 2.200(5), $C1\cdots Si2$ 1.859(2), $Si2\cdots C7$ 1.898(2), $Li\cdots Si2$ 2.850(5), $Li\cdots C7$ 2.658(5), $Li\cdots H7c$ 2.320(6), $Li^*\cdots H3b$ 2.329(5), $Li^*\cdots H3c$ 2.245(5), $Li^*\cdots C3$ 2.496(4); $Li\cdots C1\cdots Si2$ 88.8(2). b) Konturdarstellung der experimentellen $\nabla^2\rho(r)$ -Funktion in der $Li\cdots C1\cdots Si2$ -Ebene von **57**. Die Konturlinien entsprechen denen in Abbildung 9b. Die Ladungskonzentrationen $CC(1)$ und $CC(2)$ in der Valenzschale verschmelzen nahezu miteinander.

(B3LYP/AE-TZ)^[127] von mehreren monomeren Modellsystemen, darunter dem basenfreien $LiCMe_2SiMe_3$ (**58**), eine ähnliche Alkyl-Koordination wie im agostischen Alkylgerüst $Li\cdots C1\cdots Si2\cdots C7\cdots H7c$ ($Li\cdots C_\alpha\cdots Si_\beta\cdots C_\gamma\cdots H_\gamma$) in **57**. Dieses System erscheint daher als ideales Modellsystem, um die Eigenschaften der $Li\cdots HC$ -Bindung in der $Li\cdots C_\alpha\cdots Si_\beta\cdots C_\gamma\cdots H_\gamma$ -Teilstruktur zu untersuchen (Abbildung 13).

Die Topologie der Elektronendichte innerhalb dieser Gruppe verdeutlicht die ungewöhnliche elektronische Struktur des Alkylgerüsts. Es kann kein bindungskritischer Punkt der $Li\cdots H_\gamma$ -Bindung identifiziert werden, was darauf schließen lässt, dass keine signifikante agostische Wechselwirkung vorliegt. Dies zeigt sich auch in den völlig normalen $C_\gamma\cdots H_\gamma$ -Bindungslängen von 1.086(4)–1.089(4) Å, wie sie in der Tieftemperatur-Neutronenbeugungsstudie von **57** ermittelt werden.^[86,127] An dieser Stelle bleibt der Grund für die Verzerrung der $Li\cdots C_\alpha\cdots Si_\beta\cdots C_\gamma\cdots H_\gamma$ -Teilstruktur zunächst unklar. Allerdings konnte in einer kombinierten Röntgen- und Neutronenbeugungsstudie gezeigt werden, dass das $Li\cdots C_\alpha\cdots Si_\beta\cdots C_\gamma\cdots H_\gamma$ -Gerüst in **57** über zwei signifikant unterschiedliche C-Si-Bindungen mit einer $C_\alpha\cdots Si_\beta$ -Bindungslänge von 1.859(2) Å und einer $C_\gamma\cdots Si_\beta$ -Bindungslänge von 1.898(2) Å verfügt. Die $C_\alpha\cdots Si_\beta$ -Bindung ist kürzer als eine Standard-C-Si-Bindung, die $C_\gamma\cdots Si_\beta$ -Bindung dagegen geringfügig länger. Gemäß einer kombinierten Ladungsdichtestudie unterscheiden sich diese Bindungen außer in ihren Bindungslängen auch in ihrer Bindungsordnung: Der Betrag von $\rho(\mathbf{r})$ am bindungskritischen Punkt der $C_\alpha\cdots Si_\beta$ -Bindung in **57** ist mit 0.86(2) e Å⁻³ deutlich größer als der entsprechende Wert der $C_\gamma\cdots Si_\beta$ -Bindung von 0.72(2) e Å⁻³, was bedeutet, dass die $C_\alpha\cdots Si_\beta$ -Bindung eine höhere Bindungsordnung hat. Eine ausgeprägte Bindungselliptizität am bindungskritischen Punkt der $C_\alpha\cdots Si_\beta$ -

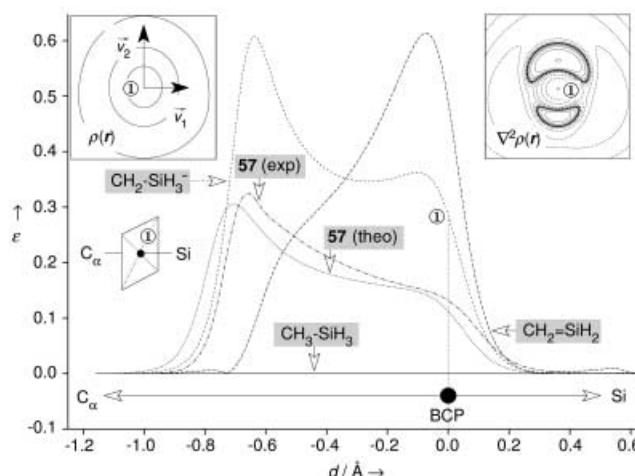


Abbildung 14. Experimentelles und berechnetes Bindungselliptizitätsprofil (ε) entlang des C_α - Si_β -Bindungspfades von **57** (C_α und Si_β entsprechen C1 und Si2) im Vergleich mit $CH_2-SiH_3^-$, CH_2-SiH_2 und CH_3-SiH_3 (B3LYP/AE-TZ-Niveau). In der rechten oberen Ecke ist die entsprechende $\nabla^2\rho(r)$ -Funktion am bindungskritischen Punkt von CH_2-SiH_2 gezeigt. Sie macht deutlich, dass lokale Ladungskonzentrationen ober- und unterhalb der CH_2-SiH_2 -Molekülebene aus der vorhandenen π -Elektronendichte resultieren. d = Abstand vom BCP.

Bindung bestätigt diese Aussage (Abbildung 14). Der Verlauf der Elliptizität entlang des Bindungspfads verdeutlicht die ungewöhnliche Natur dieser Bindung gegenüber anderen C-Si-Einfachbindungen (wie in CH_3SiH_3) und C-Si-Doppelbindungen (wie in CH_2SiH_2). Die $Li-C_\alpha$ -Bindung in **57** ist darüber hinaus mit $2.200(5)$ Å^[86] deutlich länger als die entsprechende Bindung in monomerem $LiMe$ (**59**) mit 1.959 Å^[130]. Die topologischen Werte von $\rho(r)$ zeigen dabei eine schwächere, deutlich stärker elliptische $Li-C$ -Bindung in **57** an. Dies deutet darauf hin, dass der Doppelbindungscharakter der C_α - Si_β -Bindung ebenfalls mit einer Delokalisierung der $Li-C_\alpha$ -Bindungselektronen in die C_α - Si_β -Bindungsregion erklärt werden kann, was sich auch deutlich in den Kontruriagrammen von $\nabla^2\rho(r)$ in der $Li-C_\alpha$ - Si_β -Ebene abzeichnet (Abbildung 13b).

Es folgt somit, dass eine agostische $Li\cdots H$ -Wechselwirkung nicht zwangsläufig eine deutliche C-H-Elongation mit sich bringt, was in klarem Widerspruch zur aktuellen Literatur steht,^[121] die aber größtenteils auf ungenauen Röntgenstrukturdaten beruht. Demzufolge sprechen wir von nun an von einem Closed-Shell- $M\cdots HC$ -Kontakt und nicht von einer 2e3c- $M\cdots HC$ -Wechselwirkung,^[131] wenn keine deutliche C-H-Elongation auftritt und die $M\cdots H$ -Wechselwirkung hauptsächlich elektrostatischer Natur ist. Insofern ist die Li -agostische Wechselwirkung der ideale Testfall für die Untersuchung der grundlegenden Natur agostischer Wechselwirkungen, da in diesen Systemen die treibende Kraft der strukturellen und elektronischen Deformation (d.h. die negative Hyperkonjugation) nahezu vollständig von sekundären $M\cdots HC$ -Wechselwirkungen entkoppelt ist.^[132]

Zusammenfassend zeigen unsere Ergebnisse, dass die $Li\cdots H$ -Wechselwirkung in **57** nicht die ungewöhnliche Deformation des Alkylliganden verursacht. Vielmehr scheint die Verzerrung von der Delokalisation der bindenden $Li-C_\alpha$ -

Elektronen über den gesamten Alkylliganden herzurühren, was zu einem verkleinerten $Li-C_\alpha$ - Si_β -Winkel, deutlichem C_α - Si_β -Doppelbindungscharakter und kurzen $Li\cdots Si_\beta^-$, $Li\cdots C_\gamma^-$ und $Li\cdots H_\gamma$ -Bindungen führt. Gleichzeitig findet ein Ladungstransfer zwischen dem elektronenarmen Metallzentrum und der agostischen C_α - Si_β - C_γ - H_γ -Teilstruktur statt.

5.4.2. Lanthanoidalaluminate

Polyagostische Wechselwirkungen: In den Abschnitten 5.3 und 5.4.1 haben wir erläutert, dass die $M\cdots HC$ -Wechselwirkung eher die Konsequenz als die Ursache agostischer Deformationen der Alkylliganden in d^0 -Übergangsmetall- und Lithiumkomplexen ist. In beiden Fällen sind die C-H-Bindungen, wenn überhaupt, nur geringfügig elongiert. Eine ähnliche Situation scheint bei agostischen Komplexen der Lanthanoide vorzuliegen, denn Neutronendiffraktionsstudien von $[Cp^*Y(OC_6H_3tBu_2)CH(SiMe_3)_2]$ (**60**) und $[Cp^*La\{CH(SiMe_3)_2\}_2]$ (**61**) ergaben völlig normale C-H-Bindungslängen,^[133a] und in beiden Fällen wurde vorgeschlagen, dass die $Ln\cdots SiMe$ -Wechselwirkungen bei der Stabilisierung des Lanthanoid-Zentrums deutlich gegenüber der α -CH \cdots Ln- und γ -CH \cdots Ln-Wechselwirkung dominieren. Wie schon für Lithiumalkyle in Abschnitt 5.4.1 gezeigt wurde, scheint aber wiederum die negative Hyperkonjugation die wahre treibende Kraft hinter diesen Deformationen zu sein,^[133b] was sich möglicherweise auch auf bimetallische, polyagostische Lanthanoid-Aluminatkomplexe wie $[Ln(AIR_4)_n]$ ($Ln = Sc, Sm, Nd$ für $n = 3$ und $Ln = Yb$ für $n = 2$; $R = Me, Et, iBu$) ausweiten lässt. Polyagostische Wechselwirkungen wurden zuerst für die homoleptische Spezies $[Nd(AlMe_4)_3]$ (**62**) auf der Basis einer Neutronenbeugungsstudie vorgeschlagen, bei der reduzierte $Nd\cdots C_\alpha$ -H $_\alpha$ -Winkel von $80.3(4)^\circ$ im Fall verbrückender H-Atome ermittelt wurden.^[134] Es konnte allerdings keine signifikante Aktivierung der jeweiligen C-H-Bindungen beobachtet werden, auch wenn die Alkylliganden des Systems deutlich verzerrt sind. Wir weisen darauf hin, dass einige polyagostische Systeme der $[Ln(AIR_4)_n]$ -Reihe, z.B. $[Yb(AlEt_4)_2]$ (**63**), im Grenzbereich zwischen monomeren und polymeren Verbindungen liegen und daher möglicherweise im Festkörper nicht mehr korrekt mit molekularen Strukturen beschreibbar sind.^[136] In **63** liegt beispielsweise eine Vielzahl von inter- und intramolekularen Koordinationen vor, einschließlich sekundärer $Ln\cdots HC$ -Wechselwirkungen,^[135] die in Analogie zu klassischen Alkyl-lithiumkomplexen zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes führen.^[136]

Analyse polyagostischer Bindungen: Die enorme strukturelle Vielfalt von Lanthanoid-Aluminatkomplexen ist detailliert beschrieben worden,^[136] sodass wir uns auf die Triebkraft der polyagostischen Bindung konzentrieren wollen. Mit dem Ziel, die elektronische Struktur der $\mu\cdots\eta^2$ -gebundenen Aluminatliganden besser zu verstehen, haben wir die Topologie der Elektronendichte von Modellsystemen mit DFT-Rechnungen (BPW91/AE-DZ) analysiert. Auf diese Weise wurde die theoretische Ladungsdichte der monomeren trivalenten Modellsysteme $[Y(AlMe_4)_3]$ (**64**) und $[Y(AlEt_4)_3]$ (**65**) untersucht (Abbildung 15a).^[136] Diese Systeme wurden gewählt, da sie neutral und hoch symmetrisch sind (C_3), eine

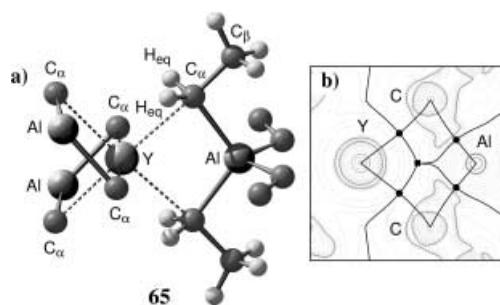


Abbildung 15. a) Koordination von $[Y(AlEt_4)_3]$ (65), berechnet auf BPW91/AE-DZ-Niveau, C_3 -Symmetrie vorgegeben. Ausgewählte Abstände in Å und Winkel in Grad (Mittelwerte): $Y-C_\alpha$ 2.570, $C_\alpha-Al$ 2.137, $C_\alpha-H_{eq}$ 1.116; $Y-C_\alpha-H_{eq}$ 73.3, $Y-C_\alpha-C_\beta$ 175.4, $Al-C_\alpha-H_{eq}$ 119.1, $Al-C_\alpha-C_\beta$ 101.4, $Y-C_\alpha-Al$ 83.0, $H_{eq}-C_\alpha-H_{eq}$ 106.5, $H_{eq}-C_\alpha-C_\beta$ 104.3, $Y\cdots Al-C_\alpha-C_\beta$ 178.5. 65 ist isostrukturrell mit dem experimentellen Modell $[Yb(AlEt_4)_3]^-$ (63).^[136] b) Konturdarstellung von $-\nabla^2\rho(r)$ für 65, projiziert auf die $Y-C-Al$ -Ebene. Neben den Bindungspfaden und der Elektronendichte sind die atomaren Bassins, wie sie sich aus der Null-Fluss-Oberflächenbedingung („zero-flux surface condition“)^[56] ergeben, dargestellt. ●: Bindungskritische Punkte, ■: ringkritische Punkte. Die Höhenlinien entsprechen der Definition in Abbildung 9b.

stabile $\mu\text{-}\eta^2$ -Koordination der Aluminatliganden zeigen und darüber hinaus α - und β -C-H-Bindungen enthalten, die bei der Ausbildung von $Ln\cdots HC$ -Wechselwirkungen konkurrieren können (Abbildung 15).

Abbildung 15b zeigt eine in die $Y-C_\alpha-Al$ -Ebene projizierte Konturkarte von $-\nabla^2\rho(r)$ für die Elektronendichte von $[Y(\mu\text{-}\eta^2\text{-}AlEt_4)_3]$ (65). Die Bindungspfade, die die beiden verbrückenden Kohlenstoffatome, C_b , mit den Y- und Al-Metallzentren verbinden, verdeutlichen den hypervalenten Charakter des fünffach koordinierten C-Atoms. Darüber hinaus sind alle Bindungspfade nach innen gekrümmt, was den elektronenarmen Charakter der $Y-C_\alpha-Al$ -Teilstruktur bestätigt.^[56] Überraschenderweise ist die Ladungsdichte am bindungskritischen Punkt der $Y\cdots C_b$ -Bindung relativ hoch ($\rho(r)=0.24\text{ e}\text{\AA}^{-3}$) und auch nur geringfügig niedriger als am bindungskritischen Punkt der $Al-C_b$ -Bindung ($\rho(r)=0.38\text{ e}\text{\AA}^{-3}$).^[136] Damit wäre eine einfache Beschreibung dieser Lanthanoidalaluminate als Kontaktionenpaare aus Y^{3+} und AlR_4^- nicht mit der Topologie der Ladungsdichte vereinbar.

Gegenüber den terminalen $Al-C$ -Bindungen sind die verbrückenden $Al-C$ -Bindungen in 65 infolge der simultanen $Y\cdots C$ -Wechselwirkung geschwächt. Dies zeigt sich am reduzierten Wert für $\rho(r)$ von $0.38\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ am bindungskritischen Punkt der $Al-C_b$ -Bindung und durch eine Verlängerung der verbrückenden $Al-C$ -Bindung relativ zu den terminalen Bindungen von 0.13 \AA .^[136] Der niedrige Wert von $\rho(r)$, der große $Al-C_b$ -Abstand von 2.14 \AA und ein positiver Wert für $-\nabla^2\rho(r)$ von $3.8\text{ e}\text{\AA}^{-5}$ könnten als Hinweise auf eine rein bindende Closed-Shell- $Al\cdots C_b$ -Wechselwirkung interpretiert werden. Allerdings sprechen sowohl die kinetische Energiedichte, $G(r)$, als auch die potentielle Energiedichte, $V(r)$, am bindungskritischen Punkt für einen gewissen kovalenten Charakter der $Al-C_b$ -Bindung.^[136] Analog findet man auch für die $Y\cdots C_b$ -Bindung kovalente Bindungsanteile. Die in Abbildung 15b gezeigte Konturkarte von $-\nabla^2\rho(r)$ zeigt signi-

fikante Polarisationen der Valenzelektronendichte des Y-Atoms, was ebenfalls für einen kovalenten Anteil der $Y\cdots C_b$ -Bindung spricht. Die Koordination des Aluminatliganden ist somit stark genug, um die Valenzschale des Y-Metallzentrums zu polarisieren.

Polyagostische $Ln\cdots HC$ -Bindung oder Elektronendelokalisation: Wie in Abbildung 15 und Abbildung 16 dargestellt ist, haben die $Y\cdots CH_2R-Al$ -Teilstrukturen ($R=H, Me$) in 64

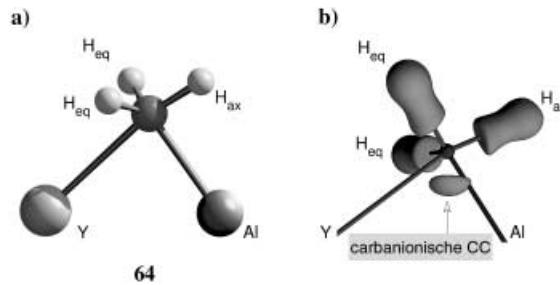


Abbildung 16. a) $\mu\text{-}\eta^2$ -verbrückende Methylgruppen in $[Y(AlMe_4)_3]$ (64) (BPW91/AE-DZ-Niveau). Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in Grad (Mittelwerte): $Y-C$ 2.550, $C-Al$ 2.126, $C-H_{eq}$ 1.110, $C-H_{ax}$ 1.106; $Y-C-H_{eq}$ 84.0, $Y-C-H_{ax}$ 168.8, $Al-C-H_{eq}$ 124.1, $Al-C-H_{ax}$ 86.9, $Y-Al$ 82.4, $H_{eq}-C-H_{eq}$ 107.9, $H_{eq}-C-H_{ax}$ 102.2, $Y\cdots Al-C-H_{ax}$ 176.6. b) Isokonturdarstellung ($-\nabla^2\rho(r)=10\text{ e}\text{\AA}^{-5}$) der $\mu\text{-}\eta^2$ -verbrückenden Methylgruppe in 64.

und 65 nahezu C_s -Symmetrie auf. Die Geometrie des verbrückenden Kohlenstoffatoms wird dabei am besten als eine verzerrt-trigonale Bipyramide beschrieben, wobei zwei Wasserstoffatome (H_{eq}) und das Aluminiumatom die äquatorialen Liganden bilden. Beide äquatorialen H-Atome in 64 und 65 zeigen bemerkenswert kleine $Y\cdots H(av)$ -Abstände von 2.672 bzw. 2.495 Å. Wie aber anhand einer Neutronenbeugungsstudie von $[Nd(AlMe_4)_3]$ (62) gezeigt werden konnte, besteht auch hier keine nennenswerte C-H-Elongation. Trotz der kleinen $Y-C-H_{eq}$ -Winkel in 64 (84.0°) und 65 (73.3°) kann kein bindungskritischer Punkt der $Y\cdots H$ -Bindung gefunden werden. Die signifikant unterschiedlichen $Y-C-H_{eq}$ -Winkel scheinen folglich durch die unterschiedlichen sterischen Ansprüche der Alkylgruppen (Me oder Et) verursacht zu werden. Weiterhin weist der nahezu unveränderte $H_{eq}-C-R$ -Winkel darauf hin, dass die verbrückenden CH_2R -Gruppen am ehesten als Carbanionen zu beschreiben sind, bei denen die Ladungsdichte des freien Elektronenpaares zu gleichen Teilen zwischen den elektropositiven Aluminium- und Yttrium-Metallatomen aufgeteilt wird (Abbildung 16b), wie es auch bei der Brückenbindung in Al_2Me_6 (1) der Fall ist.^[6] Daher scheint dieses Elektronenpaar beiden Lewis-aciden Zentren (Y und Al) gleichermaßen zur Verfügung zu stehen und deren Elektronendefizit zu kompensieren, was erneut die partielle Delokalisation des Carbanions verdeutlicht.

Für die hier diskutierte Klasse der polyagostischen bimetallischen Komplexe scheint die geringe C-H-Elongation eher eine Konsequenz der Koordinationssituation der Alkylgruppe zu sein als der primäre Grund für den hypervalenten Bindungsmodus der verbrückenden Kohlenstoffatome. Wie bei den agostischen Lithiumkomplexen werden diese polyagostischen Wechselwirkungen besser als Closed-Shell-

M \cdots HC-Wechselwirkungen als durch kovalente 2e3c-Bindungen interpretiert. Und auch hier ist die Delokalisation des freien Elektronenpaares des Carbanions am verbrückenden (hypervalenten) Kohlenstoffatom die Triebkraft dieser ungewöhnlichen $\mu\text{-}\eta^2$ -Koordinationsgeometrie der Aluminatliganden.

6. Manipulation von agostischen Wechselwirkungen: Metallpolarisation und Ausmaß der Delokalisation

Am Modellsystem $[\text{EtCa}]^+$ (66), dem einfachsten Beispiel für einen β -agostischen d^0 -Alkylkomplex, haben wir die Eigenschaften der M-C-Bindung durch Rechnungen auf B3LYP/AE-TZ-Niveau untersucht. Diese Studie hat detailliert gezeigt, wie die Bildung der M-C-Bindung zu einer Polarisation des Metalls durch den Alkyliganden und damit zum Aufbau von bindenden Ladungskonzentrationen (BCCs) und ligandeninduzierten Ladungskonzentrationen (LICCs) *cis* und *trans* zur M-C-Bindung führt.^[118] In diesem Abschnitt werden wir erläutern, wie der Grad der Elektronendelokalisation in d^0 -Metallalkylen durch die Polarisation des Metallzentrums beeinflusst wird. Darüber hinaus werden wir eine Systematik für die Einführung und die Manipulation von Stellen lokal erhöhter Lewis-Acidität am Metallzentrum vorstellen.

Wir beginnen mit der Analyse der elektronischen Struktur einer Serie von Komplexen $[\text{EtTiCl}_2(\text{L})]^+$; L ist entweder ein starker π -Acceptor- (CO oder PF_3), ein schwacher π -Acceptor- (PMe_3), ein σ -Donor- (H^- , CH_3^- , NMe_3) oder ein π -Donorligand (Cl^- , F^- , OMe_2). Abbildung 17 zeigt die Hauptunterschiede in den Koordinationsweisen der unterschiedlichen Liganden. Alle π -Acceptorliganden führen zu spitzen $\text{C}_\alpha\text{-Ti-L}$ - und BCC-Ti-*cis*-LICC(2)-Winkeln. Folglich sind die π -Acceptorliganden direkt auf die *cis*-LICC(2)-Positionen, d.h. Plätze mit lokal verminderter Lewis-Acidität, gerichtet. Die σ - und π -Donorliganden hingegen meiden diese Koordinationsstelle und koordinieren zwischen den mit *cis*-LICC(2) und *trans*-LICC markierten Stellen, d.h. an Stellen mit lokal erhöhter Lewis-Acidität am Titanatom. Diese unterschiedlichen Koordinationsweisen sind im Einklang mit allgemeinen chemischen Modellen wie dem HSAB-Prinzip.^[137]

Die Koordination eines π -Acceptorliganden am Ti verursacht eine Vergrößerung des Cl-Ti-Cl-Winkels relativ zu $[\text{EtTiCl}_2]^+$ (30) ($\angle(\text{Cl}-\text{Ti}-\text{Cl}) = 118.4^\circ$) (Abbildung 17).^[138] Zusätzlich wird die Ladungskonzentration LICC(1) – auf der zur Koordinationsstelle von L abgewandten Seite – mit steigendem π -Acceptorcharakter von L reduziert, was wiederum die Ausbildung einer β -agostischen Wechselwirkung unterstützt: Für $[\text{EtTiCl}_2(\text{L})]^+$ hat *cis*-LICC(1) Werte von 309 (L = PMe_3 ; 67), 282 (L = PF_3 ; 68) und 299 e \AA^{-5} (L = CO; 69), wobei die entsprechenden Ti- $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Winkel auf 85.5, 82.8 bzw. 82.9° verkleinert sind.^[139] Im Unterschied dazu induzieren σ - und π -Donorliganden eine axiale Polarisation des Metallatoms, wobei das Donorelektronenpaar zu einer Ladungsverarmung auf der Seite des Liganden und einer vergrößerten CC mit gleichzeitiger Verschiebung von LICC(1) in Richtung der BCC auf der zur Ti-L-Bindung abgewandten Seite des Ti-

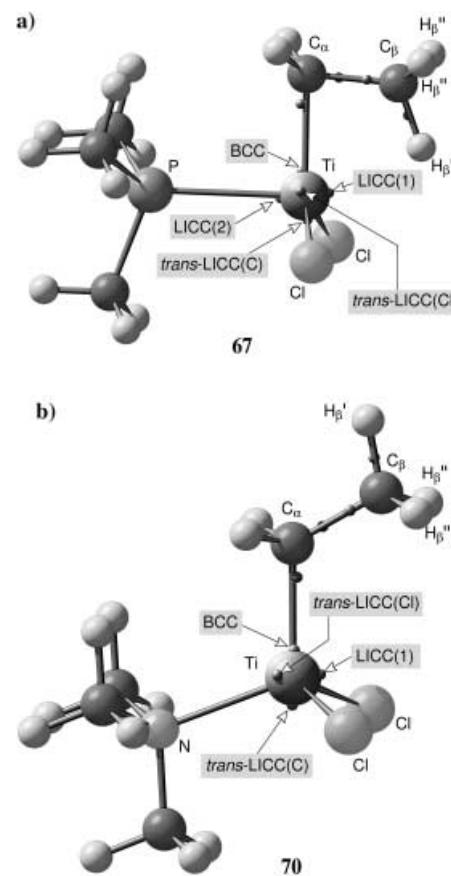


Abbildung 17. DFT-Modelle für a) $[\text{EtTiCl}_2(\text{PMe}_3)]^+$ (67) und b) $[\text{EtTiCl}_2(\text{NMe}_3)]^+$ (70) auf B3LYP/AE-TZ-Niveau. Die Lage ausgewählter CPs in $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ist durch Pfeile und kleine Kugeln markiert. Ausgewählte Abstände in \AA und Winkel in Grad für 67 und 70: Ti- C_α 2.031 (2.013), $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ 1.526 (1.528), $\text{C}_\beta\text{-H}'_\beta$ 1.130 (1.095), Ti- H'_β 2.092 (Ti- H''_β 3.307); Ti- $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ 85.5 (119.9), $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-H}'$ 114.7 (109.8), $\text{C}_\alpha\text{-Ti-P(N)}$ 89.1 (110.9), Cl-Ti-Cl 127.1 (115.6), LICC(2)-Ti-BCC 88.0, LICC(1)-Ti-BCC = 90.9 (79.6). Atome innerhalb und außerhalb der Symmetrieebene sind mit ' bzw. " gekennzeichnet.

Atoms führt. Dabei nimmt der Winkel am Metallatom zwischen der BCC und *cis*-LICC(1) auf Werte deutlich unter 90° ab (82.0° für L = NMe_3 (70) und 80.1° für L = OMe_2 (71)). Parallel dazu sinkt die lokale Lewis-Acidität des Titanatoms an der dem C_β -Atom des Alkyliganden gegenüberliegenden Stelle (CD in Abbildung 18) in der Reihe 30, 70, 71 mit $-\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 117, 185, 183 \text{ e\AA}^{-5}$.^[140] Als Konsequenz daraus ist in keinem dieser Komplexe eine agostische Wechselwirkung energetisch begünstigt, was sich in normalen Ti- $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Winkeln von 119.9 und 117.6° in 70 und 71 äußert (siehe Abbildung 17).

Dies bedeutet, dass in unserem Modellsystem $[\text{EtTiCl}_2]^+$ (30) π -Acceptorliganden *trans* zum β -agostischen CH-Fragment die agostische Bindung stärken, wohingegen σ - und π -Donoren an der gleichen Stelle eine agostische Bindung schwächen. Im Unterschied zum Vorschlag von Brookhart und Green ist es demzufolge nicht die *globale* Lewis-Acidität, sondern es sind die *lokal induzierten Orte* erhöhter Lewis-Acidität am Metallzentrum und die Flexibilität der M-C α -C β -Einheit, die die Bildung einer agostischen Bindung unter-

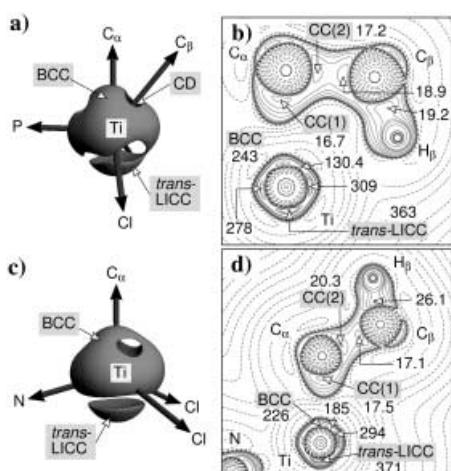


Abbildung 18. a, c) Isokonturdarstellungen von $-\nabla^2\rho(r) = 160 \text{ e Å}^{-5}$ für das Ti-Zentrum in $[\text{EtTiCl}_2(\text{PMe}_3)]^+$ (6) und $[\text{EtTiCl}_2(\text{NMe}_3)]^+$ (70), jeweils auf B3LYP/AE-TZ-Niveau. Die Ladungsverarmung (CD, charge depletion) an C_β in 67 ist in 70 durch die Präsenz des σ -Donorliganden deutlich reduziert. b, d) Konturdarstellungen von $\nabla^2\rho(r)$ in der Ti-C_α-C_β-H_β-Ebene für 67 und 70. Die Konturlinien entsprechen der Definition in Abbildung 9b, mit einer zusätzlichen Konturlinie bei -200 e Å^{-5} .

stützen oder behindern. Am besten illustriert dies unser Modellsystem $[\text{EtTiCl}_2(\text{OMe}_2)]^+$ (71'), bei dem der C_α -Ti-O-Winkel auf 180° fixiert ist. Hier trifft der O-Donorligand auf die *trans*-LICC des Ethylliganden. Diese Konfiguration bewirkt eine Schwächung der Ti-C_α-Bindung relativ zu 71 (Ti-C_α 2.079 gegenüber 2.016 Å) und darüber hinaus eine lokal erhöhte Lewis-Acidität an der dem β -CH-Fragment gegenüberliegenden Stelle am Metallatom (CD: $-\nabla^2\rho(r) = 130$ (71') und 183 e Å^{-5} (71)).^[141] Daraus ergibt sich in 71' trotz der Anwesenheit eines σ -Donorliganden eine ausgeprägte agostische Konformation ($\angle(\text{Ti}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta) = 82.9^\circ$; $\text{Ti}\cdots\text{H}_\beta$ 1.977 Å).^[142] Dies zeigt erneut, dass die agostische Wechselwirkung in d^0 -Alkylübergangsmetallkomplexen durch lokale Ligandeneffekte gesteuert wird, die die Polarisation des Metallzentrums bestimmen. Eine detaillierte Studie zur Natur der individuellen Metall-Ligand-Wechselwirkungen und deren Zusammenspiel hat zu einem besseren Verständnis der Faktoren geführt, die die β -agostische Bindung beeinflussen, sodass wir letztlich zu einem Modell gelangen konnten, das die Vorhersage agostischer Wechselwirkungen ermöglicht.

7. Elektronenreiche agostische Komplexe: eine Randnotiz

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass Elliptizitätsprofile von β -agostischen Ethylkomplexen der späten Übergangsmetalle denen von Alkenkomplexen ähneln und damit einen stärkeren M-C-Delokalisationsgrad aufweisen als die entsprechenden d^0 -Komplexe der frühen Übergangsmetalle. Die Profile decken sich mit dem klassischen Bild, wonach diese Systeme einer β -Hydrid-Eliminierung nahekommen und somit einen stärkeren C=C- und M-H-Bindungscharakter aufweisen (siehe Schema 1, Struktur III). Im

Unterschied zu d^0 -Alkylübergangsmetallkomplexen werden solche Komplexe besser als σ -Komplexe eines Übergangsmetallzentrums und einer side-on koordinierenden C-H-Gruppe beschrieben.^[18] Wie bei den Diwasserstoffkomplexen – dem Prototyp der σ -Komplexe – wirkt das besetzte C-H-Bindungssoralital als Donor und das leere $\sigma^*(\text{CH})$ -Orbital als Acceptor. Die Möglichkeit einer signifikanten Rückbindung im Falle elektronenreicher Übergangsmetallzentren führt zu einer C-H-Bindungsaktivierung, die typischerweise stärker ausgeprägt ist (C-H-Elongationen $> 0.1 \text{ Å}$) als in d^0 -Alkylübergangsmetallkomplexen. Trotzdem ist die Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und der σ -koordinierenden C-H-Gruppe schwächer als die entsprechende Wechselwirkung in η^2 -SiH-koordinierten Silanen.^[143] Daher konnte bisher noch kein stabiler Alkankomplex vom σ -Typ isoliert werden – trotz der sehr ähnlichen elektronischen Strukturen der η^2 -(HH)-, η^2 -(SiH)- und η^2 -(CH)-Komplexe von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (54).^[144]

Darüber hinaus haben aktuelle Studien an nichtklassischen η^2 -(SiH)-Komplexen, z.B. den Dihydrosilylderivaten von Metallocenen der 5. Gruppe, zur Verfeinerung von Bindungskonzepten ähnlich denen für agostische Alkylkomplexe geführt. Nach Nikonorov et al. wird die Bindung in η^2 -(SiH)-Komplexen der frühen Übergangsmetalle, z.B. in $[\text{Cp}_2\text{NbH}(\eta^2\text{-HSiMe}_2\text{Cl})]$ (55), besser als 4e3c-IHI-Wechselwirkung (IHI = interligand hypervalent interaction) beschrieben^[145] als durch einen σ -Komplex oder eine M \cdots HSi-agostische Wechselwirkung.^[146] Ähnlich gingen auch Brammer et al. vor, die vorschlugen, zwischen einer agostischen 2e3c-M \cdots HC-Wechselwirkung und einer 4e3c-M \cdots HX-Wasserstoffbrücke, in der das Übergangsmetallatom als ein Acceptor (X = C, N, O, S) fungiert, zu unterscheiden.^[13a] Der letztgenannte Bindungstyp kann in elektronisch gesättigten Metallkomplexen mit aufgefüllten d-Orbitalen auftreten. Doch obwohl die 4e3c-Wasserstoffbrücke für d⁸-M \cdots HX-Systeme (X = N, O, S) allgemein akzeptiert ist, bleibt die Bindungssituation im klassischen Beispiel des quadratisch-planaren d⁸-Komplexes *trans*-[Pd(CMeCMeCMeH)Br(PPh₃)₂] (9; Abbildung 1) Gegenstand anhaltender Diskussionen.^[13b]

8. Zusammenfassung und Ausblick

Bisher wurde angenommen, dass die agostische Wechselwirkung auf einer Donation von Ladungsdichte (formal) vom Alkylsubstituenten in ein leeres Orbital eines elektronenarmen Metallatoms beruht und die Bildung einer 2e3c-M \cdots HC-Einheit bewirkt. Wir haben dieses Konzept an d^0 -Alkylkomplexen der frühen Übergangsmetalle mit einer Vielzahl experimenteller und theoretischer Methoden untersucht und überprüft. Dabei ergab sich ein deutlich anderes Bild.

Nach unserem neuen Modell hängt die agostische Stabilisierung in d^0 -Alkylkomplexen der frühen Übergangsmetalle nicht oder nur wenig von einer M \leftarrow HC-Donation ab. Die Wechselwirkung entsteht vielmehr durch negative hyperkonjugative Delokalisierung der M-C-Bindungselektronen. Demzufolge wird die Bindung zwischen dem Metallatom und der

Ethylgruppe effektiv nur von *einem* Elektronenpaar/Orbital des Metallatoms aufgebaut. Diese Situation ist in Abbildung 8 dargestellt. Dort ist gezeigt, wie das bindende $M\text{-}C_\alpha$ -Molekülorbital (das HOMO in **11**) über die gesamte Ethylgruppe delokalisiert wird. Das Abknicken der Ethylgruppe führt zu einer zusätzlichen bindenden Wechselwirkung zwischen dem C_β -Atom und dem Zentralatom M und schließlich zur Bildung der agostischen Struktur. Nur im Falle später Übergangsmetallkomplexe spielt die $M\leftarrow\text{HC}$ -Donation eine wesentliche Rolle. Dies äußert sich dann in charakteristischen Effekten, z. B. signifikant verlängerten C-H-Bindungen und einer verstärkten Instabilität der Komplexe gegen β -Eliminierung. In diesen Fällen kann die $M\cdots\text{HC}$ -Wechselwirkung als Spezialfall eines σ -Komplexes zwischen einem Übergangsmetallatom und einer side-on koordinierenden CH-Gruppe angesehen werden.

Wir haben dieses Modell erfolgreich auf Systeme außerhalb des d-Blocks erweitert, sodass auch agostische Alkylkomplexe des Lithiums und der bimetallischen Lanthanoide erfasst werden. Diese Systeme unterscheiden sich von den Übergangsmetallkomplexen deutlich in den chemischen und elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums. Trotzdem sind einige Eigenschaften allen drei Klassen von Komplexen gemein:

1. Das Metall ist elektropositiv, mit einer deutlich polaren $M^{\delta+}\text{-}C^{\delta-}$ -Bindung. Daher ist das Potential für eine Deformation des $M\text{-C-X}$ -Winkels relativ flach.^[42] Dieses Potential beschreibt die Koordinate für die Ausbildung einer agostischen Wechselwirkung. Die Verzerrung der Metall-Alkyl-Einheit wird durch negative Hyperkonjugation erleichtert.
2. Jedes der drei betrachteten Systeme ist formal elektronenarm und daher für elektronische Umlagerungen prädestiniert. Die Elektronendichte der C-H-Bindung ist an einer Umlagerung nur am Rande beteiligt. Vielmehr ergibt sich die Wechselwirkung primär, um eine Delokalisation der M-C-Bindungselektronen (inter- oder intramolekular) zu ermöglichen. Die dabei auftretende schwache $M\cdots\text{HC}$ -Wechselwirkung ist somit eher eine Konsequenz der agostischen Verzerrung als deren primäre Ursache.
3. Damit lässt sich zwischen den agostischen Wechselwirkungen in d^0 -Komplexen der frühen Übergangsmetalle wie $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**11**) und elektronenreichen Komplexen der späten Übergangsmetalle wie $[\text{EtNi}(\text{dhpe})]^+$ **18'** unterscheiden.^[147] Bei den elektronenreichen Komplexen ist die β -Hydrid-Eliminierung entlang des Reaktionspfades weiter fortgeschritten, und eine Betrachtung als Alken-Hydrid-Komplex erscheint angemessener. β -Agostische Wechselwirkungen in Komplexen wie **11** haben eher Gemeinsamkeit mit Alkalimetall- und Lanthanoidsystemen als mit Komplexen der späten Übergangsmetalle wie **18'**.

Wir haben die experimentelle Ladungsdichteverteilung in $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**11**) und die berechnete Ladungsdichte von $[\text{EtTiCl}_2]^+$ (**30**) untersucht. Es wurden Bindungselliptizitätsprofile der $C_\alpha\text{-}C_\beta$ -Bindungen in diesen Systemen berechnet und mit denen verwandter Komplexe verglichen. Wir haben

gesehen, dass diese Profile ein empfindliches und verlässliches Maß für die agostische Elektronendelokalisation sind. Wir konnten ferner Ladungskonzentrationen (CCs) an den Kohlenstoffatomen der Alkylliganden und auch ligandeninduzierte Ladungskonzentrationen (LICCs) an den Übergangsmetallzentren nachweisen.^[118] Beide Arten von CCs sind deutlich im Laplace-Feld der experimentellen Ladungsdichte von $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**11**) sichtbar, ebenso wie die zugehörigen Orte lokaler Ladungsverarmung und lokal erhöhte Lewis-Acidität am Metallzentrum. Die Größe der CCs am α - und β -Kohlenstoffatom des Ethylliganden kann dazu genutzt werden, das Ausmaß der Elektronendelokalisation der M-C-Bindungselektronen zu bestimmen.^[118] Die *cis*-ständigen LICCs und die Ladungsverarmungen der zur β -Methylgruppe gerichteten Region am Metallatom spielen in d^0 -Metallalkylkomplexen eine zentrale Rolle bei der Bildung oder Verhinderung einer β -agostischen Wechselwirkung.

Die Analyse der CCs und Bindungselliptizitätsprofile ergibt eine neue und allgemeine Methode zur Quantifizierung der Elektronendelokalisation. Diese Kriterien profitieren davon, dass sie aus der Ladungsdichtevertteilung eines molekularen Systems bestimmt werden können und somit als physikalische Observablen durch Experiment und Theorie zugänglich sind. Damit steht ein direktes Maß für die Elektronendelokalisation zur Verfügung, woraus sich interessante Möglichkeiten zur Untersuchung dieses Phänomens ergeben. Da wir nun wissen, auf welche Weise Hilfsliganden die Polarisation eines Metallatoms induzieren und wie diese Effekte und die Metall-Alkyl-Bindungssituation zusammenspielen, bietet sich die Möglichkeit, agostische Wechselwirkungen eines Alkylliganden vorherzusagen – und somit auch zu steuern. Eine solche Vorhersagekraft war bis dato in diesem Bereich beispiellos. Die detaillierte Analyse der molekularen Ladungsdichtevertteilung bietet so die Möglichkeit für Fortschritte im Design und in der chemischen Steuerung von Komplexen mit fundamentaler und anwendungsbezogener Bedeutung.

Wir danken Prof. Tony Downs (Oxford) und Prof. Arne Haaland (Oslo), die an einem Großteil der hier vorgestellten Arbeiten mit beteiligt waren und uns seit Beginn unserer akademischen Laufbahnen unterstützt haben. Wir möchten uns ebenso für die Unterstützung und Anregungen während unserer Postdoc-Aufenthalte bei Prof. Malcolm Green (Oxford) und Prof. Wolfgang Herrmann (München) bedanken. Weiterhin danken wir unseren Doktoranden und Postdocs Emanuel Gullo und Nicholas Chatterton (London), Peter Sirsch und Georg Eickerling, Dr. Maxim Tafipolsky und Dr. Dmitry Shorokov (Augsburg), die uns bei der Vorbereitung des Materials und durch hier zitierte, bisher unpublizierte Ergebnisse unterstützt haben. Für die stets anregenden Diskussionen und erfolgreichen Zusammenarbeiten danken wir schließlich Prof. Donald McKean (Edinburgh), Prof. Odile Eisenstein (Montpellier), Dr. Reiner Anwander (München) und Dr. Michael Gardiner (Hobart).

Eingegangen am 26. Juli 2002,
veränderte Fassung am 19. August 2003 [A548]
Übersetzt von Georg Eickerling, Augsburg

- [1] a) A. Burawoy, *Nature* **1945**, *155*, 269; b) K. S. Pitzer, H. S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2204–2209.
- [2] a) I. Craubner, Dissertation, Technische Universität München, **1965**; b) I. Craubner, *Z. Phys. Chem.* **1966**, *51*, 225–233.
- [3] Craubners Vorschlag verbrückender Li···HC-Gruppen in 2 wurde 1993 von Kottke und Stalke in Studien am Festkörper bestätigt: T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580–582.
- [4] R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6048–6055.
- [5] W. E. Rhine, G. Stucky, G. S. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6401–6406.
- [6] G. S. McGrady, J. F. C. Turner, R. M. Ibberson, M. Prager, *Organometallics* **2000**, *19*, 4398–4401.
- [7] S. J. La Placa, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778–783.
- [8] N. A. Bailey, J. M. Jenkins, R. Mason, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 237–238.
- [9] a) S. Trofimenco, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4754–4755; b) S. Trofimenco, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2493–2499.
- [10] a) F. A. Cotton, T. LaCour, A. G. Stanislawski, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 754–760; b) F. A. Cotton, V. W. Day, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 415–416; c) F. A. Cotton, A. G. Stanislawski, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5074–5082.
- [11] a) H. M. Echols, D. Dennis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2173–2176; b) H. M. Echols, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1627–1630.
- [12] D. M. Roe, P. M. Bailey, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1273–1274.
- [13] a) L. Brammer, D. Zhao, F. T. Lapido, J. Braddock-Wilking, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1995**, *51*, 632–640; b) W. Yao, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *254*, 105–111.
- [14] a) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1410–1411; b) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, A. J. Schultz, J. M. Williams, T. F. Koetzle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1629–1637.
- [15] a) M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395–408; b) M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1–124. Der Begriff „agostic“ wurde von Green eingeführt und leitet sich vom griechischen αγοστός ab, das als „einhaken“, „umfassen“, „hingezogen werden“ übersetzt werden kann; siehe auch Lit. [15b], S. 3.
- [16] T. Ziegler, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 743–761.
- [17] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170.
- [18] a) R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 299–338; b) R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789–805; c) J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1132–1139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1068–1075; d) C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3125–3146; e) R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2437–2450; f) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507–514.
- [19] a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245–269; b) R. G. Bergman, *Science* **1984**, *223*, 902–908; c) W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91–100.
- [20] D. M. Heinekey, W. J. Oldham, Jr., *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913–926.
- [21] a) J. Dehand, M. Pfeiffer, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 327–352; b) M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 75–89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 73–86; c) I. Omae, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 287–321; d) G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, G. Kiefer, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 451–489.
- [22] E. Kaufmann, K. Raghavachari, A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1988**, *7*, 1597–1607.
- [23] In den letzten Jahren wurden mehrere Techniken entwickelt, die das Potenzial haben, zu Standardmethoden für die Charakterisierung agostischer Wechselwirkungen in Clusterionen in der Gasphase zu werden (z.B. die Kinetik-Methode in der Massenspektrometrie: F. Wang, S. Ma, P. Wong, R. G. Cooks, F. C. Gozzo, M. N. Eberlin, *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, *179*–180, 195–205) oder in auf Metalloberflächen adsorbierten Kohlenwasserstoffen (z.B. die Analyse der M*-Resonanzen in Röntgenabsorptionsspektren: C. Wöll, K. Weiss, P. S. Bagus, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *332*, 553–561). Solche Methoden sollen allerdings hier nicht ausführlicher diskutiert werden.
- [24] Siehe z.B.: M. Müller, V. C. Williams, L. H. Doerr, M. A. Leech, S. A. Mason, M. L. H. Green, K. Prout, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1315–1323.
- [25] a) W. Jauch, M. Reehuis, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 125111-1–125111-8; b) H. Graafsma, M. Souhassou, A. Puig-Molina, S. Harkema, Å. Kvick, C. Lecompte, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1998**, *54*, 193–195.
- [26] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175–3187.
- [27] Dies ist ein prinzipielles Problem, das durch die Abwesenheit von inneren Elektronenschalen bedingt ist. Näheres dazu ist z.B. in Lit. [28b] erläutert.
- [28] Siehe z.B.: a) P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, International Union of Crystallography, Oxford University Press, New York, **1997**, S. 19; b) S. 56–57.
- [29] Siehe z.B.: a) N. Niimura, Y. Minezaki, T. Nonaka, J. C. Castagna, F. Cipriani, P. Hoghoj, M. S. Lehmann, C. Wilkinson, *Nat. Struct. Biol.* **1997**, *4*, 909–914; b) D. A. A. Myles, C. Bon, P. Langan, F. Cipriani, J. C. Castagna, M. N. Lehmann, C. Wilkinson, *Physica B + C* **1998**, *241*–243, 1122–1130.
- [30] R. M. Ibberson, W. Scherer, G. S. McGrady, A. J. Downs, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [31] M. Y. Antipin, S. I. Troyanov, Y. T. Struchkov, L. S. Bresler, *Organomet. Chem. USSR* **1988**, *1*, 60–61.
- [32] J. M. Cole, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, G. J. McIntyre, G. L. P. Walker, *Chem. Commun.* **1998**, 1829–1830.
- [33] A. Berry, Z. Dawoodi, A. E. Derome, J. M. Dickinson, A. J. Downs, J. C. Green, M. L. H. Green, P. M. Hare, M. P. Payne, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 520–521.
- [34] P. Briant, J. Green, A. Haaland, H. Møllendal, K. Rypdal, J. Tremmel, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3434–3437.
- [35] W. Scherer, T. Priermeier, A. Haaland, H. V. Volden, G. S. McGrady, A. J. Downs, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4406–4412.
- [36] R. Blom, K. Rypdal, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 47–51.
- [37] G. S. McGrady, A. J. Downs, A. Haaland, H. V. Volden, H. P. Verne, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [38] M. Brookhart, M. L. H. Green, R. B. A. Pardy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 691–693.
- [39] a) F. M. Conroy-Lewis, L. Mole, A. D. Redhouse, S. A. Litster, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1601–1603; b) L. Mole, J. L. Spencer, N. Carr, A. G. Orpen, *Organometallics* **1991**, *10*, 49–52.
- [40] R. B. Calvert, J. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7726–7727.
- [41] M. L. H. Green, A. K. Hughes, N. A. Popham, A. H. H. Stephens, L.-L. Wong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3077–3082.
- [42] A. Haaland, W. Scherer, K. Ruud, G. S. McGrady, A. J. Downs, O. Swang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3762–3772.
- [43] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1602–1612.

- [44] D. C. Maus, V. Copié, B. Sun, J. M. Griffiths, R. G. Griffin, S. Luo, R. R. Schrock, A. H. Liu, S. W. Seidel, W. M. Davis, A. Grohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5665–5671.
- [45] W. W. Lukens, M. R. Smith, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1719–1728.
- [46] a) R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 128–131; b) R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 710–714.
- [47] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203–219.
- [48] R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. C. Baenziger, R. E. LaPointe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1289–1291.
- [49] a) D. C. McKean, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, *7*, 399–422; b) D. C. McKean, *Croat. Chem. Acta* **1988**, *61*, 447–461; c) D. C. McKean, *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, *21*, 445–464.
- [50] D. C. McKean, G. P. McQuillan, I. Torto, N. C. Bednall, A. J. Downs, J. M. Dickinson, *J. Mol. Struct.* **1991**, *247*, 73–87.
- [51] a) G. S. McGrady, A. J. Downs, D. C. McKean, A. Haaland, W. Scherer, H. P. Verne, H. V. Volden, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4713–4718; b) G. S. McGrady, A. J. Downs, N. C. Bednall, D. C. McKean, W. Thiel, V. Jonas, G. Frenking, W. Scherer, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1951–1968.
- [52] G. S. McGrady, A. J. Downs, J. M. Hamblin, D. C. McKean, *Organometallics* **1995**, *14*, 3783–3790.
- [53] A. H. J. Robertson, G. P. McQuillan, D. C. McKean, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3941–3953.
- [54] G. S. McGrady, A. J. Downs, T. Cooke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [55] a) G. S. McGrady, A. J. Downs, A. Haaland, W. Scherer, D. C. McKean, *Chem. Commun.* **1997**, 1547–1548; b) D. C. McKean, G. S. McGrady, A. J. Downs, W. Scherer, A. Haaland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2781–2794.
- [56] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1990**.
- [57] P. L. A. Popelier, G. Logothetis, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 101–111.
- [58] a) W. Scherer, W. Hieringer, M. Spiegler, P. Sirsch, G. S. McGrady, A. J. Downs, A. Haaland, B. Pedersen, *Chem. Commun.* **1998**, 2471–2472; b) T. Koritsanszky, S. Howard, P. R. Mallinson, Z. Su, T. Richter, N. K. Hansen, *XD-Ein Programmepaket für Multipolverfeinerungen und Analysen von Elektronendichten aus Diffraktionsdaten*, Freie Universität Berlin, **1997**.
- [59] Siehe z.B.: G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [60] a) M. D. Butts, J. C. Bryan, X.-L. Luo, G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3341–3353; b) K. Zhang, A. A. Gonzales, S. L. Mukerjee, S.-J. Chou, C. D. Hoff, K. A. Kubat-Martin, D. Barnhart, G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9170–9176.
- [61] a) W. A. King, X.-L. Luo, B. L. Scott, G. J. Kubas, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6782–6783; b) A. Toupadakis, G. J. Kubas, W. A. King, B. L. Scott, J. Huhmann-Vincent, *Organometallics* **1998**, *17*, 5315–5323; c) W. A. King, B. L. Scott, J. Eckert, G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1069–1084.
- [62] a) J. Jaffart, R. Mathieu, M. Etienne, J. E. McGrady, O. Eisenstein, F. Maseras, *Chem. Commun.* **1998**, 2011–2012; b) J. Jaffart, M. Etienne, F. Maseras, J. E. McGrady, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6000–6013; Näheres zur Konkurrenz zwischen α - und β -agostischen Wechselwirkungen: c) J.-C. Hierso, M. Etienne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 839–842.
- [63] a) M. Etienne, R. Mathieu, B. Donnadieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3218–3228; b) M. Etienne, *Organometallics* **1994**, *13*, 410–412.
- [64] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99–104.
- [65] D. T. Laverty, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1983**, *79*, 869–878.
- [66] H. Krauledat, H. H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1459–1460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1412–1413.
- [67] W. E. Piers, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9406–9407.
- [68] a) H. Kawamura-Kurabayashi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8687–8694; b) H. Kawamura-Kurabayashi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2359–2366; c) N. Koga, K. Morokuma, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 823–842; d) T. Yoshida, N. Koga, K. Morokuma, *Organometallics* **1995**, *14*, 746–758.
- [69] a) L. A. Castonguay, A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5832–5842; b) J. R. Hart, A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6159–6154.
- [70] a) T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *Organometallics* **1994**, *13*, 432–433; b) T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *Organometallics* **1994**, *13*, 2252–2261; c) L. Fan, D. Harrison, T. K. Woo, T. Ziegler, *Organometallics* **1995**, *14*, 2018–2026; d) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 154–162; e) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5517–5525; f) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics* **1998**, *17*, 933–946.
- [71] a) H. Weiss, M. Ehrig, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4919–4928; b) R. J. Meier, G. H. J. van Doremaele, S. Iarlori, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7274–7281.
- [72] R. J. Goddard, R. Hoffmann, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7667–7676.
- [73] S. Obara, N. Koga, K. Morokuma, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, C33–C36.
- [74] a) A. C. Cooper, E. Clot, J. C. Huffmann, W. E. Streib, F. Maseras, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 97–106; thematisch verwandte Studien: b) G. Ujaque, A. C. Cooper, F. Maseras, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 361–365; c) D. Huang, W. E. Streib, J. C. Bollinger, K. G. Caulton, R. F. Winter, T. Scheiring, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8087–8097; d) M. Etienne, C. Carfagna, P. Lorente, R. Mathieu, D. de Montauzon, *Organometallics* **1999**, *18*, 3075–3086; e) R. Cini, A. Cavaglioli, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3751–3754.
- [75] E. Ruiz, D. R. Salahub, A. Vela, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12265–12276.
- [76] Der ursprüngliche Befund einer agostischen Wechselwirkung in $[\text{MeTiCl}_3]$ basierte auf einer GED-Studie, in der eine offensichtlich abgeflachte Methylgruppe gefunden wurde ($\chi(\text{Ti-C-H}) = 101.0(22)$). Dies wurde durch EHMO-Rechnungen und eine $^2J_{\text{H-D}}$ -Kopplungskonstante von +11.3 Hz für $[\text{CH}_2\text{DTiCl}_3]$ untermauert.^[33] Weitere Hinweise auf eine verzerrte Methylgeometrie stammten aus einem Gasphasen-IR-Spektrum von $[\text{MeTiCl}_3]$: D. C. McKean, G. P. McQuillan, I. Torto, A. R. Morrison, *J. Mol. Struct.* **1986**, *141*, 457–464.
- [77] a) M. L. H. Green, A. K. Hughes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1231–1232; b) S. Berger, W. Bock, G. Frenking, V. Jonas, F. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3820–3829; c) O. Eisenstein, Y. Jean, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1177–1186; d) R. L. Williamson, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4428–4429; e) P. Knappe, N. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, C5–C8; f) R. Krömer, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *189*, 105–111; g) V. Jonas, C. Böhme, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2097–2099; h) C. F. Field, J. C. Green, N. Kaltsoyannis, G. S. McGrady, A. N. Moody, M. Siggle, M. de Simone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 213–219.
- [78] A. Demolliens, Y. Jean, O. Eisenstein, *Organometallics* **1986**, *5*, 1457–1464.
- [79] V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 919–934.
- [80] S. Kleinhenz, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3573–3580.
- [81] H. Windisch, K.-H. Thiele, G. Kociok-Koehn, H. Schumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 861–864.

- [82] H. Weiss, F. Haase, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *194*, 492–496.
- [83] a) A. Haaland, W. Scherer, H. V. Volden, H. P. Verne, O. Gropen, G. S. McGrady, A. J. Downs, G. Dierker, W. A. Herrmann, P. W. Roesky, M. R. Geisberger, *Organometallics* **2000**, *19*, 22–29; b) A. J. Downs, G. Dierker, J. C. Green, T. M. Greene, G. S. McGrady, L. J. Morris, W. Scherer, P. Sirsch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3349–3360.
- [84] Die Situation wird sogar noch komplexer, wenn man zu Open-Shell-Systemen übergeht. Hier kann die Spinmultiplizität die Stärke einer agostischen Wechselwirkung beeinflussen: A. Fiedler, D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 227–235. Gemäß dieser Studie entspricht die nichtagostische Konformation von EtFe^+ (Quintett-Zustand, $^5\text{A}'$) einem globalen Minimum der Potentialhyperfläche (PHF) von $[\text{Fe}, \text{C}_2, \text{H}_5]^+$, wohingegen die β -agostische Konformation um ca. 28 kcal mol⁻¹ instabiler ist und einem Übergangszustand für den β -Transfer auf der Triplet-PHF entspricht, der schließlich zum $[\text{HFe}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ (Quintett-Zustand, $^5\text{A}'$) führt. Die Autoren schlossen daraus, dass die Umwandlungsreaktion durch Spin-Bahn-Kopplung kontrolliert wird und dass agostische Wechselwirkungen charakteristisch für Low-Spin-Komplexe sind.
- [85] R. Boese, D. Bläser, N. Niederprüm, M. Nüss, W. A. Brett, P. von R. Schleyer, M. Bühl, N. J. R. von Eikema Hommes, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 356–358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 314–316.
- [86] W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, G. S. McGrady, S. A. Mason, M. Gardiner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2324–2334.
- [87] a) J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947; c) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**, S. 259.
- [88] Abgesehen vom der gleichzeitigen Teilnahme beider Orbitallappen eines Metall-d-Orbitals an der Bindung eines C_2 -Liganden sind die Gemeinsamkeiten zwischen der β -agostischen Bindung und dem DCD-Modell eher gering. Wie durch präzise Ladungsdichtestudien an $[\text{Ni}(1,5\text{-cod})_2]$ (cod = Cyclooctadien) gezeigt werden konnte, weist dieser typische π -Komplex in Einklang mit dem DCD-Modell eine Ringstruktur mit konkaven Bindungspfaden auf: σ -Donation und π -Rückdonation konnten so im Bindungspfad der M-C-Bindung identifiziert werden, wobei diese eine nach innen gerichtete Krümmung aufweisen (σ -Donation), aber deutlich separiert sind (π -Rückdonation).^[113] In Abschnitt 5.2.2 zeigen wir, dass agostische Bindungen tatsächlich wegen der unterschiedlichen Bindungsarten (negative hyperkonjugative Delokalisation der M-C-Bindungselektronen gegenüber 4e3c- σ -Donor- π -Acceptor-Bindung) durch einen exocyclisch gekrümmten Bindungspfad gekennzeichnet sind.
- [89] Eisenstein et al. haben ebenfalls eine Zweielektronen-Beschreibung der β -agostischen Wechselwirkung auf der Basis von EHMO-Rechnungen der Spezies $[\text{EtTiH}_5]^{2-}$ vorgeschlagen.^[78]
- [90] Geringfügig höhere Stabilisierungsenergien wurden für die Modellsysteme $[\text{EtTiCl}_2\text{H}(\text{PH}_3)_2]$ und $[\text{EtTiCl}_3(\text{PH}_3)_2]$ auf der Basis von HF-SCF- und LDF-DFT-Rechnungen gefunden: a) J. Endo, N. Koga, K. Morokuma, *Organometallics* **1993**, *12*, 2777–2787; b) H. Munakata, Y. Ebisawa, Y. Takashima, M. C. Wrinn, A. C. Scheiner, J. M. Newsam, *Catal. Today* **1995**, *23*, 402–408; c) N. Koga, S. Obara, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4625–4626. Wir weisen darauf hin, dass in Lit. [42] bei Rechnungen auf dem geringfügig anderen DFT-Niveau BP86/AE-TZ sogar ein noch kleinerer Wert für D_{112} von 1.84 kcal mol⁻¹ bei **11** gefunden wurde.
- [91] Ujaque et al. stellten fest, dass in Übereinstimmung mit den theoretischen Studien zu $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ eine Rotation der Methylgruppe in $[\text{Mo}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{CNH}_2)(\text{CO})(\text{PH}_3)_2]$ auftritt, bei der sich der Mo-C-C-Winkel nur wenig ändert. Frühe EHMO-Rechnungen am agostischen Komplex $[\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{Et})(\text{PMe}_2\text{Ph})]^+$ legten noch einen anderen Mechanismus für die Methylrotation nahe, bei dem die Rotation um die $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung erst nach dem Aufbrechen der agostischen Bindung möglich war: a) G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledos, L. Contreras, A. Pizzano, D. Rodewald, L. Sanchez, E. Carmona, A. Monge, C. Ruiz, *Organometallics* **1999**, *18*, 3294–3305; b) R. B. Cracknell, A. G. Orpen, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1005–1006. Es existieren aber auch experimentelle Beweise für die Existenz eines β -agostischen gestaffelten Konformers, z. B. bei dem kationischen Zirconocenkomplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{thf})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+$, der einen verkleinerten Zr-C-C-Winkel und eine zum Metallatom *trans*-ständige SiMe_3 -Gruppe aufweist: Y. W. Alelyunas, N. C. Baenziger, P. K. Bradley, R. F. Jordan, *Organometallics* **1994**, *13*, 148–156.
- [92] Der Wert von $\bar{r}^{\text{is}}(\text{CH}) = 2585 \text{ cm}^{-1}$ ergibt einen Wert für $r_0(\text{C-H})$ von 1.131 Å, in guter Übereinstimmung mit den aus DFT-Rechnungen erhaltenen optimierten Werten für r_e von 1.11–1.13 Å.^[55, 118]
- [93] A. H. J. Robertson, G. P. McQuillan, D. C. McKean, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3963–3974.
- [94] M. Saunders, L. Telkowski, M. R. Kates, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8070–8071.
- [95] a) P. E. Hansen, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1983**, *15*, 105–234; b) R. K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Longman, London, **1986**, S. 194.
- [96] Betrag und Temperaturabhängigkeit der IPR sind zwar beide klein, allerdings ist diese Beobachtung unseres Wissens das erste Beispiel für ein Molekül mit negativem IPR. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass das agostische H-Atom der $\beta\text{-CH}_3$ -Gruppe nicht stärker abgeschirmt, sondern vielmehr *entschirmt* wird. Dieser Vorschlag steht im Widerspruch zu der ursprünglichen Annahme, dass agostische Wasserstoffatome generell eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen erfahren: J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *High Resolution NMR Spectroscopy*, Vol. 2, Pergamon, Oxford, **1966**, S. 825. Eine alternative Erklärung der beobachteten IPR-Werte wird in Lit. [40] gegeben.
- [97] Ein Softwarefehler in XD-14^[58b] führt zu falschen ζ -Werten für Übergangsmetallatome im XDPROP-Modul. Als Konsequenz daraus wurde in einer früheren Ladungsdichtestudie von **11** ein schwach ausgebildeter Sattelpunkt in der $\text{Ti}\cdots\text{H}$ -Bindungsregion gefunden.^[58a] Dieser Sattelpunkt – oder bindungskritische Punkt (BCP) – kann bei Verwendung der korrigierten XDPROP-Version (P. Macchi, M. Tafipolsky, W. Scherer, Modifikationen des XD-Codes, unveröffentlicht) nicht mehr gefunden werden.^[118] In jedem Falle stimmen diese Ergebnisse mit unserem früheren Modell überein, das ein ungewöhnlich flaches Gradientenfeldprofil zwischen dem Ring und der $\text{Ti}\cdots\text{H}$ -Bindung zeigt, wobei die ring- und bindungskritischen Punkte fast zu einer Singularität in $\rho(\mathbf{r})$ verschmelzen. Dies wurde als typisches Merkmal eines Bindungsbruchs interpretiert.^[58a]
- [98] Bader et al. haben gezeigt, dass CCs in der Valenzschale eines Atoms als Maxima ((3,–3)-CPs) in $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ sichtbar werden. Außerdem weisen Werte von $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ auf eine lokale Ladungskonzentration am Ort \mathbf{r} hin, während positive Werte für $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ charakteristisch für eine lokale Ladungsverarmung sind: a) R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7329–7336; b) R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1594–1605.
- [99] In einer richtungsweisenden Arbeit über Nicht-VSEPR-Komplexe haben Gillespie et al. die topologische Ladungsdichteanalyse als eine nichtempirische Methode vorgeschlagen, um

- die ligandeninduzierte Polarisation von Metallatomen zu berücksichtigen. Sie führten auch den Nachweis für die Induktion von Ladungskonzentrationen an der der Koordinationsstelle eines Liganden abgewandten Seite des Metallatoms (LOCCs; ligand-opposed charge concentrations, von uns generell als LICCs bezeichnet). Siehe Lit. [118] und I. Bytheway, R. J. Gillespie, T.-H. Tang, R. F. W. Bader, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2407–2414.
- [100] a) W. Hieringer, Dissertation, Technische Universität München, **2000**; b) entsprechend der Definition des Bindungspfads, die die Analyse des Gradientenvektorfeldes der Ladungsdichte einer vollständig geometrieoptimierten Struktur verlangt, sollte der Ti···H-Gradientenpfad in Abbildung 10a genauer als „atomare Wechselwirkungslinie“ bezeichnet werden.^[56]
- [101] Die Elliptizität ε ist ein Maß für die nichtsphärische Ladungsverteilung von $\rho(\mathbf{r})$: $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$ (mit $\lambda_1 < \lambda_2 < 0$). λ_i sind die Eigenwerte der dazugehörigen Eigenvektoren \mathbf{v}_1 und \mathbf{v}_2 der Hesse-Matrix von $\rho(\mathbf{r})$. \mathbf{v}_2 ist die Hauptkrümmungsachse. Siehe: a) R. F. W. Bader, T. S. Slee, D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5061–5068; b) M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865–5880.
- [102] a) R. F. W. Bader, Y. Tal, S. G. Anderson, T. T. Nguyen-Dang, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 8–29; b) Y. Tal, R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, M. Ojha, S. G. Anderson, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5162–5167.
- [103] D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3800–3810.
- [104] R. F. W. Bader, T. Nguyen-Dang, Y. Tal, *Rep. Prog. Phys.* **1981**, *44*, 893–948.
- [105] a) U. Koch, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747–9754; b) E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 170–173; c) E. Espinosa, C. Lecomte, E. Molins, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 745–748; d) M. A. Spackman, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *301*, 425–429; e) P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1873–1878.
- [106] O. Galvez, P. C. Gomez, L. F. Pachos, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *337*, 263–268.
- [107] Sogar für das γ -agostische Modellsystem $[\text{PrTiCl}_2]^+$, das formal einen $\text{Ti}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma-\text{H}_\gamma$ -Fünfring aufweist, wird ein aufgeweiteter $\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma-\text{H}_\gamma$ -Winkel von ca. 125° vorhergesagt.^[57]
- [108] a) **18'** ist ein Modellsystem für einen der charakteristischsten β -agostischen Alkylkomplexe später Übergangsmetalle, $[\text{Ni}(\text{tBu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PtBu}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{BF}_4]^{[39]}$; b) N. P. Chatterton, G. S. McGrady, W. Scherer, P. Sirsch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [109] a) W. Scherer, H. Berke, T. F. Koetzle, P. Sirsch, unveröffentlichte Ergebnisse; b) P. Sirsch, Diplomarbeit, Technische Universität München, **1999**.
- [110] a) U. Schubert, K. Ackermann, B. Wörle, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7378–7380; b) N. P. Chatterton, G. S. McGrady, W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [111] a) D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 612–614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 627–628; b) D. Cremer, E. Kraka, *Croat. Chem. Acta* **1984**, *57*, 1259–1281.
- [112] R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2871–2883.
- [113] P. Macchi, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1447–1455.
- [114] In unseren Studien haben wir den von Abramov entwickelten Ansatz verwendet, um $G(\mathbf{r})$ aus der totalen Ladungsdichte abzuleiten: Y. A. Abramov, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1997**, *53*, 264–272.
- [115] Es sei angemerkt, dass in jedem Fall $G(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$ -Werte größer eins gefunden wurden, was einen signifikant kovalenten Charakter für beide $\text{M} \cdots \text{H}$ -Wechselwirkungen ausschließt.
- [116] Auf den ungewöhnlichen Charakter der $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -Bindung in $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ hatten bereits Green et al. hingewiesen. Die ursprüngliche Röntgenstrukturanalyse ergab eine C-C-Bindungslänge von $1.467(15)$ Å, was auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hinweist und zum Vorschlag eines eingefrorenen Übergangszustandes einer β -Eliminierung führte.^[14] Eine erneute Untersuchung bei tieferen Temperaturen ergab jedoch einen Wert von $1.513(1)$ Å, ohne Anzeichen einer signifikanten Bindungsverkürzung.^[118]
- [117] Das $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{TiCl}_2]$ -Doppelmaximum kann mit der Anwesenheit von vier CCs an jedem der olefinischen Kohlenstoffatome erklärt werden. An ideal sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen (z.B. in C_2H_4) können dagegen nur drei CCs beobachtet werden. Die zusätzliche, vierte CC in $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{TiCl}_2]$ ist zwar relativ schwach ausgeprägt, kann aber dennoch gut aufgelöst werden und zeigt in Richtung des Metallatoms. Dies resultiert in einem Doppelmaximum im Bindungselliptizitätsprofil. Ein ähnliches Profil wurde in einer experimentellen Studie von $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{dbpe})]$ (dbpe = $\text{tBu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$) beobachtet (W. Scherer, P. Sirsch, E. Gullo, G. S. McGrady, unveröffentlichte Ergebnisse). Die Größe der dem Metall zugewandten CC am olefinischen C-Atom kann damit als Maß für den Grad der sp^3 -Hybridisierung verwendet werden.
- [118] W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, E. Gullo, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6057–6070.
- [119] Die CCs in der Valenzschale eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms sind normalerweise deutlich separiert und zeigen den normalen tetraedrischen Valenzwinkel.
- [120] Wie in Abbildung 10 gezeigt, ist der Bindungspfad der $\text{Ti}-\text{C}_\alpha$ -Bindung in der Gradientenkarte durch eine deutlich exocyclische Krümmung gekennzeichnet. Dadurch liegt der bindungskritische Punkt der $\text{Ti}-\text{C}$ -Bindung etwa 0.06 Å außerhalb des $\text{Ti}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{H}_\beta$ -Rings. Ein solches Verhalten impliziert wiederum die Delokalisierung der bindenden $\text{M}-\text{C}_\alpha$ -Elektronen in $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ über die gesamte Ethylgruppe sowie die Verkleinerung des $\text{Ti}-\text{C}-\text{C}$ -Valenzwinkels, wodurch das Ti -Atom eine deutlich kovalente Wechselwirkung mit C_β und in geringerem Maße auch mit H_β eingehen kann.
- [121] D. Braga, F. Grepioni, K. Biradha, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3925–3930.
- [122] Siehe z.B.: a) *Advances in Carbanion Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: V. Snieckus), JAI, London, **1992**; b) *Lithium Chemistry* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**.
- [123] R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 339–346.
- [124] J. J. Novoa, M.-H. Whangbo, G. D. Stucky, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3181–3183.
- [125] D. R. Armstrong, R. E. Mulvey, G. T. Walker, D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, D. Reed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 617–628.
- [126] R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1419–1420.
- [127] W. Scherer, P. Sirsch, M. Grosche, M. Spiegler, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Commun.* **2001**, 2072–2073.
- [128] D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 367–369.
- [129] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1935**, *28*, 478–480.
- [130] D. B. Grotjahn, T. C. Pesch, J. Xin, L. M. Ziurys, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12368–12369.
- [131] Nur in CD_2Li_2 , mit einem deutlich negativ polarisierten α -Kohlenstoffatom, wird eine signifikante $2\text{e}3\text{c-Li} \cdots \text{HC}$ -Bindung beobachtet.^[124]
- [132] Obwohl nur schwach ausgeprägt, hat die C-H-Aktivierung in der Organolithiumchemie eine Bedeutung für die charakteristische Reaktivität von Lithium in Reaktionen wie der β -Hydrid-Eliminierung oder in Metallierungen.
- [133] a) W. T. Klooster, L. Brammer, C. J. Schaverien, P. M. Buddehaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1381–1382; b) L. Perrin, L.

- Maron, O. Eisenstein, M. F. Lappert, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 121–127.
- [134] W. T. Klooster, R. S. Lu, R. Anwander, W. J. Evans, T. F. Koetzle, T. Bau, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1326–1329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1268–1270.
- [135] Wenn keine ausgeprägte C-H-Aktivierung vorliegt und die M···H-Wechselwirkung hauptsächlich elektrostatischer Natur ist, werden wir nun von *sekundären* M···H-Wechselwirkungen und nicht von *agostischen* M···HC-Wechselwirkungen sprechen.
- [136] M. G. Klimpel, R. Anwander, M. Tafipolsky, W. Scherer, *Organometallics* **2001**, *20*, 3983–3992.
- [137] Siehe z.B.: R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 403–425.
- [138] Bei Vorliegen eines π -Acceptorliganden (**67–69**) geht *cis*-LICC(2) in eine bindende Ladungskonzentration über, die in **30** noch nichtbindend war. Für die σ - und π -Donorliganden in den Komplexen **70** und **71** entspricht die *cis*-LICC(2) einem kritischen Punkt (3,–1). Darüber hinaus entwickelt sich *cis*-LICC(1) von einem kritischen Punkt (3,–1) in **30** zu einem kritischen Punkt (3,–3) sowohl für σ - und π -Donorliganden (in **70** und **71**) als auch für π -Acceptorliganden (in **67–69**).
- [139] Dies deckt sich mit der theoretischen Beschreibung des kinetischen *trans*-Effekts, wonach die σ -Donor- und π -Acceptor-eigenschaften der Liganden die Stabilität des Übergangszustandes bestimmen. Die π -Effekte sind in den Lewis-aciden Modellkomplexen **67–69** nur schwach, aber durchaus erkennbar ausgeprägt: a) F. Basolo, R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley, New York, **1968**; b) C. H. Langford, H. B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, Benjamin, New York, **1965**; c) Z. Lin, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 646–651.
- [140] a) Diese Schlussfolgerungen sind in Einklang mit der theoretischen Behandlung des statischen *trans*-Effekts oder *trans*-Einflusses. Demnach wird die Stabilität des Grundzustandes hauptsächlich durch die σ -Donor- und in geringerem Maße durch die π -Acceptor-eigenschaften der Liganden bestimmt: T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335–422; als ein „Nebenprodukt“ dieser Studie können sowohl der *trans*-Effekt als auch der *trans*-Einfluss auf der Basis von Ladungsdichtheiteigenschaften erklärt werden. b) Im entsprechenden Grundsystem, $[\text{EtTiCl}_2]^+$ (**30**), scheinen die dazugehörigen CD-Werte unabhängig vom $\text{Ti-C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Winkel und der Konformation der Ethylgruppe zu sein: $-\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 117 \text{ e} \text{\AA}^{-5}$ für $\hat{\chi}(\text{Ti-C}_\alpha\text{-C}_\beta) = 85.0^\circ$ (ekliptische Ethyl-Konformation) und $118 \text{ e} \text{\AA}^{-5}$ für $\hat{\chi}(\text{Ti-C}_\alpha\text{-C}_\beta) = 112.0^\circ$ (gestaffelte Ethyl-Konformation). So scheinen die agostischen $\text{Ti}\cdots\text{C}_\beta$ - und $\text{Ti}\cdots\text{H}_\beta$ -Wechselwirkungen keine signifikante Kompen-sation der Ladungsverarmung am Metallzentrum zu bewirken, wie dies für eine schwache Wechselwirkung zu erwarten wäre. Dies könnte eine generelle und charakteristische Eigen-schaft der agostischen Wechselwirkung in Alkylkomplexen früher Übergangsmetalle sein.
- [141] Darüber hinaus sind die BCCs in **71** und **71'** deutlich verschieden ($-\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 234$ gegenüber $291 \text{ e} \text{\AA}^{-5}$, zum C_α -Atom gerichtet). Die Koordination eines σ -Donors in *trans*-Position zum Alkyliganden führt somit zu einer Vergrößerung der BCC.
- [142] Die agostische Struktur von $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**11**) könnte ähnliche Ursachen haben. Bedingt durch den festen Bisswinkel des dmpe-Liganden koordinieren die beiden Phosphoratome in *trans*-Stellung zu den Cl^- - und C_α -Atomen, was zu einer Verlängerung der Ti-C - und Ti-Cl -Bindungen führt. Dies wiederum macht die Koordinationsgeometrie insgesamt flexibler und ermöglicht die Abwinkelung der Ethylgruppe und damit die Ausbildung der agostischen Wechselwirkung.^[42]
- [143] a) U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151–187; b) U. Schubert, J. Müller, H. G. Alt, *Organometallics* **1987**, *6*, 469–472.
- [144] X.-L. Luo, G. J. Kubas, J. C. Bryan, C. J. Burns, C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10312–10313.
- [145] Siehe z.B.: a) G. I. Nikonorov, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 24–36; b) G. I. Nikonorov, P. Mountford, S. K. Ignatov, J. C. Green, M. A. Leech, L. G. Kuzmina, A. G. Razuvayev, N. H. Rees, A. J. Blake, J. A. K. Howard, D. A. Lemenovskii, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2903–2915; c) S. B. Duckett, L. G. Kuzmina, G. I. Nikonorov, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 126–128; d) V. I. Bakhmutov, J. A. K. Howard, D. A. Keen, L. G. Kuzmina, M. A. Leech, G. I. Nikonorov, E. V. Vorontsov, C. C. Wilson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1631–1635.
- [146] Siehe z.B.: a) W. A. Herrmann, N. W. Huber, J. Behm, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1405–1407; b) U. Schubert, M. Schwarz, F. Möller, *Organometallics* **1994**, *13*, 1554–1555; c) I. Nagel, W. Scherer, M. Tafipolsky, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1405–1407; d) J. Eppinger, M. Spiegler, W. Hieringer, W. A. Herrmann, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3080–3096; e) M. Schwarz, G. Kickelbick, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1811–1817; f) M. G. Klimpel, H. W. Görlicher, M. Tafipolsky, M. Spiegler, W. Scherer, R. Anwander, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 236–244.
- [147] P. Sirsch, W. Scherer, E. Gullo, G. S. McGrady, unveröffentlichte Ergebnisse.