

Der σ -CAM-Mechanismus: σ -Komplexe als Schlüssel der σ -Bindungsmetathese bei späten Übergangsmetallen**

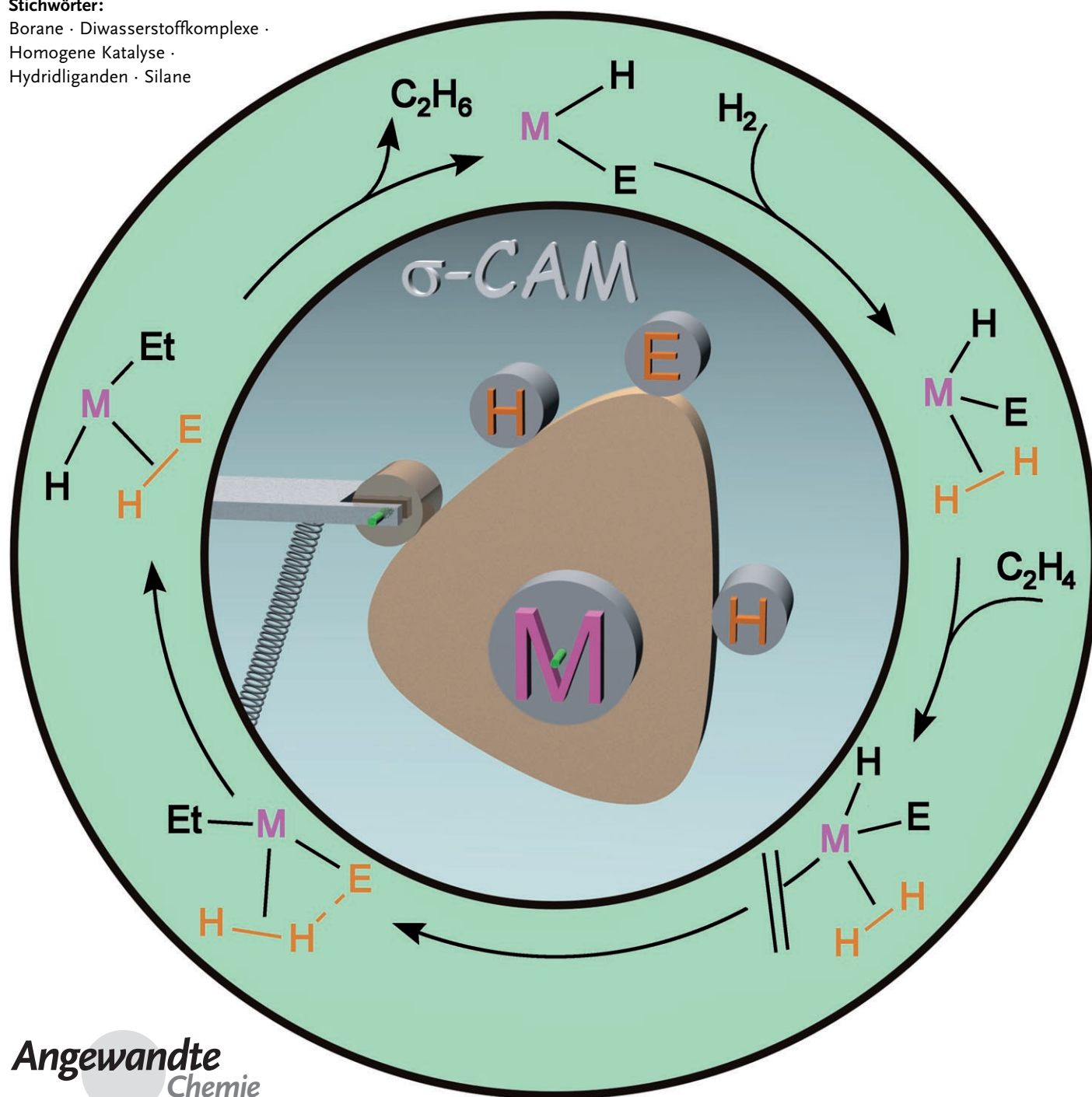
Robin N. Perutz* und Sylviane Sabo-Etienne*

Stichwörter:

Borane · Diwasserstoffkomplexe ·

Homogene Katalyse ·

Hydridliganden · Silane



Komplexe, in denen eine σ-H-E-Bindung ($E = H, B, Si, C$) als ein Zweielektronendonator zum Metall agiert, werden als σ-Komplexe bezeichnet. Hinweise darauf, dass σ-Liganden ohne Wechsel der Oxidationsstufe ineinander umgewandelt werden können, finden sich bei C-H-Aktivierungsreaktionen mit Isotopenaustausch und in dynamischen Umlagerungen von σ-Komplexen (siehe Vortitel). Über diese beiden Reaktionswege können Metathesen von M-E-Bindungen an späten Übergangsmetallen ablaufen, und wir nennen diesen Prozess σ-Komplex-vermittelte Metathese oder σ-CAM. Die Reaktion unterscheidet sich mechanistisch von den bekannten σ-Bindungsmetathesen (die typisch für d^0 -Metalle sind und ohne Intermediat ablaufen) und von den oxidativen Additionen/reduktiven Eliminierungen (bei denen Intermediate mit wechselnden Oxidationsstufen auftreten und die manchmal unter Beteiligung von σ-Komplexen ablaufen). Es gibt Beispiele für σ-CAM-Mechanismen in der Katalyse, insbesondere in der Alkanborylierung und beim Isotopenaustausch von Alkanen. σ-CAM-Mechanismen können außerdem auch bei Silylierungen und der Alkenhydrierung auftreten.

1. Einleitung

Die oxidative Addition von H_2 an ein Übergangsmetallzentrum unter Bildung von $M(H)_2$ ist eine der fundamentalsten Reaktionen in der Chemie. Allerdings gibt es noch eine andere Möglichkeit für die Bindung von H_2 an Metallzentren, bei der die H-H-Bindung erhalten bleibt, und die zu Diwasserstoffkomplexen $M(\eta^2-H-H)$ führt. Die Bezeichnung σ-Komplexe wird für Metallkomplexe verwendet, die einen Liganden enthalten, der durch eine als Zweielektronendonator agierende σ-Bindung, gewöhnlich eine H-E-Bindung ($E = \text{Nichtmetall}$), mit dem Metallzentrum wechselwirkt, sodass eine Dreizentrenbindung resultiert (Abbildung 1).^[1–3]

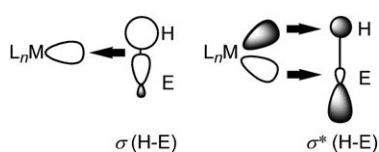
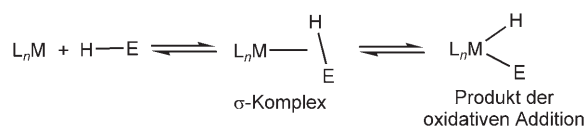


Abbildung 1. Allgemeines Bindungsschema für σ-Komplexe.

Die am besten bekannten σ-Komplexe sind Diwasserstoffkomplexe ($E = H$), in denen H_2 seitlich (η^2) an das Metallzentrum bindet. Man kennt auch kristallographisch charakterisierte Beispiele mit $E = Si$ und B , die als η^2 -Silan- und η^2 -Borankomplexe bezeichnet werden. Zudem gibt es Fortschritte beim Nachweis von Alkanliganden, die durch η^2 -C-H-Bindungen an das Metallzentrum koordinieren.^[4,5] In zwei Arbeiten werden Ergebnisse kristallographischer Studien vorgelegt, die auf die Koordination eines Alkans an ein Metallzentrum deuten. Im einen Fall handelt es sich um ein Heptan-Eisen-Addukt in einem Double-A-Frame-Porphyrin,^[6] im anderen Fall liegt ein elektronenreiches Uran(III)-

Zentrum vor, an das verschiedene Alkane koordinieren.^[7] Analoge intramolekulare Varianten mit einer anhängenden Alkylgruppe sind die hinlänglich bekannten agostischen Komplexe, die aber nicht Gegenstand dieses Aufsatzes sind. Wenn ein Komplexfragment wie $\{W(CO)_3(\text{Phosphan})_2\}$ einen Liganden unter Bildung eines σ-Komplexes bindet, gibt es keinen Wechsel der Oxidationsstufe. Es gibt viele Belege dafür, dass σ-Komplexe als Intermediate bei oxidativen Additionen von H-E ($E = H, C, B, Si$) sowie den entsprechenden reduktiven Eliminierungen auftreten, besonders bei d^8 - d^6 - d^8 - oder d^6 - d^8 - d^6 -Sequenzen (Schema 1).^[1,2,4,8–14]

Eine Sequenz solcher Reaktionen führt zum Ligandenaustausch am Metallzentrum und zur Entstehung neuer E-H-Bindungen. Schema 2a zeigt die Umwandlung einer M-E- in eine M-E'-Bindung durch oxidative Addition von H-E' und



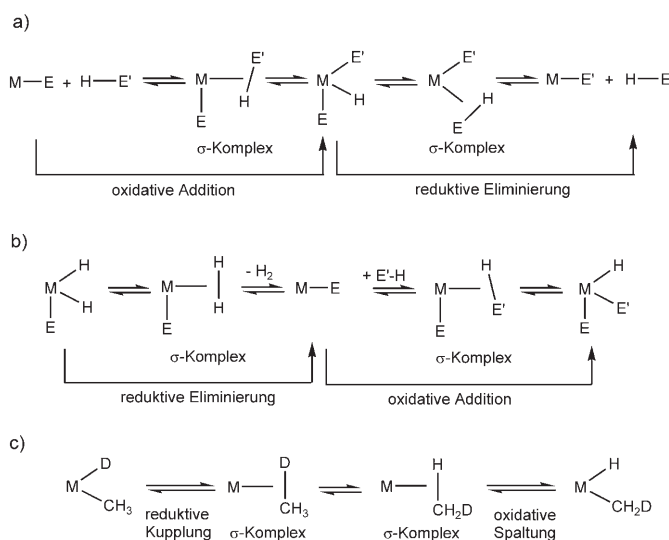
Schema 1. Oxidative Addition mit intermediär auftretendem σ-Komplex.

[*] Prof. R. N. Perutz
Department of Chemistry, University of York
York, YO105DD (Großbritannien)
Fax: (+44) 1904-432516
E-Mail: rnp1@york.ac.uk
Dr. S. Sabo-Etienne
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 04 (Frankreich)
E-Mail: sabo@lcc-toulouse.fr

[**] σ-CAM: durch σ-Komplexe vermittelte Metathese (σ-Complex Assisted Metathesis).

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2631
2. σ-Bindungsmetathese an d^0 -Zentren	2633
3. Strukturen von σ-Komplexen	2634
4. Dynamik von σ-Komplexen	2636
5. Dynamik von Hydridkomplexen: intermediäre Bildung von σ-Komplexen	2638
6. σ-CAM-Mechanismen	2639
7. Durch σ-Komplexe vermittelte Katalysen	2641
8. Schlussfolgerungen und Ausblick	2642



Schema 2. a) Metathesereaktion bestehend aus oxidativer Addition mit anschließender reduktiver Eliminierung. b) Metathesereaktion bestehend aus reduktiver Eliminierung mit anschließender oxidativer Addition. In beiden Fällen entstehen intermediäre σ -Komplexe. c) Isotopenaustausch in einem Methyl-Hydrid-Komplex durch reduktive Kupplung zu einem intermediären σ -CH₃-Komplex mit anschließender oxidativer Spaltung.

reduktive Eliminierung von H-E. Schema 2b zeigt eine umgekehrte Sequenz, die mit einer $M(H)_2E$ -Einheit beginnt und aus einer reduktiven Eliminierung von Diwasserstoff mit nachfolgender oxidativer Addition von H-E' besteht, sodass eine $M(E)(E')H$ -Einheit resultiert. Sind E und E' Isotope desselben Elements oder ersetzt man H durch D, so führen solche Sequenzen zum Isotopenaustausch. Schema 2c zeigt einen Isotopenaustausch bei einem Methyl-Hydrid-Komplex, bei dem intermediär ein σ -Komplex entsteht. Der erste Schritt bei der Bildung des σ -Komplexes wird gewöhnlich als reduktive Kupplung bezeichnet, den umgekehrten Vorgang nennt man oxidative Spaltung.

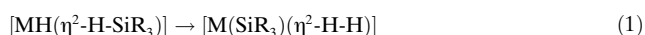
Solche Reaktionen spielen eine große Rolle bei stöchiometrischen und katalytischen Funktionalisierungen vielfältiger Substrate, wie das Beispiel der von Bergman und Mitarbeitern untersuchten C-H-Bindungsaktivierung von Alkanen verdeutlicht.^[8–10,14] Auch wird der entscheidende Beweis für das Vorliegen von σ -Komplexen häufig durch Isotopenaus-

tauschexperimente erbracht. Für Rhodiumkomplexe wurden solche Reaktionen durch Jones und Mitarbeiter und für Platinkomplexe durch Lersch und Tilset eingehend studiert.^[11–13] σ -Bindungsmetathesen wurden häufig als alternative Mechanismen zu Sequenzen aus oxidativen Additionen und reduktiven Eliminierung vorgeschlagen;^[8] solche Reaktionspfade lassen einen Ligand- oder Isotopenaustausch bei gleichbleibender Oxidationsstufe zu. Das Konzept der σ -Bindungsmetathese unter Beteiligung von Vierzentrenübergangszuständen hat seinen Ursprung in der Chemie der d⁰-Metalle, bei denen eine oxidative Addition nicht möglich ist (Schema 3).^[8,15,16]



Schema 3. σ -Bindungsmetathese.

In diesem Aufsatz erläutern wir, wie Ergebnisse aus Untersuchungen von isolierbaren σ -Komplexen, insbesondere solchen mit Silan- und Boranliganden, genutzt werden können, um das Konzept der σ -Bindungsmetathese auf die späten Übergangsmetalle zu übertragen. Nach einem Überblick über die Strukturmerkmale von σ -Komplexen, speziell solchen mit zwei σ -Liganden, zeigen wir, dass die Fähigkeit von σ -Komplexen, dynamische Umlagerungen einzugehen, die Grundlage für die beobachteten Wasserstoffaustauschreaktionen ist. Enthält ein Komplex einen Hydrid- und einen oder zwei σ -gebundene Liganden (kurz: σ -Liganden), so kann im NMR-Spektrum meist ein dynamischer Austausch zwischen allen Wasserstoffatomen der Hydrid- und σ -Liganden beobachtet werden. Diese dynamischen Prozesse ermöglichen die gegenseitige Umwandlung von σ -Liganden, ohne dass sich die Oxidationsstufe des Komplexes ändert. Gleichung (1) zeigt als Beispiel die Umwandlung eines Hydrido- (σ -Silan)-Komplexes in einen Silyl-Diwasserstoff-Komplex.



Dieser Schritt kann mit der vorausgehenden Koordination des Silans und der Abspaltung von H₂ gekoppelt werden,

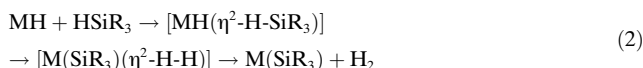


Robin Perutz promovierte 1974 bei J. J. Turner in Cambridge und Newcastle über die Strukturen von Metallcarbonylen, wobei ihm der Nachweis eines der ersten Alkan- σ -Komplexe gelang. Nach Forschungsaufenthalten in Mülheim, Edinburgh und Oxford wechselte er 1983 an die Universität York, wo er seit 1991 eine Chemieprofessur innehat. Seine Forschungen betreffen die Reaktionsmechanismen, Photochemie, Spektroskopie und Synthese von Übergangsmetallkomplexen und Metall-Hydrid-Komplexen sowie C-F-Aktivierungen, und seit kurzem auch supramolekulare Photochemie und ultraschnelle IR-Spektroskopie.



Sylviane Sabo-Etienne, geboren 1956 in Frankreich, promovierte 1984 an der Universität Paul Sabatier in Toulouse bei Professor Danièle Gervais mit einer Arbeit über Heterodimetallkomplexe. Nach Forschungsaufenthalten in Brest (bei Prof. Hervé des Abayes; Eisencarbonylierung), Chapel Hill (Prof. Maurice Brookhart; Rh-katalysierte Acrylatdimerisierung) und erneut Toulouse (Dr. Bruno Chaudret; Polyhydride) wurde sie 1997 zur Forschungsdirektorin am dortigen CNRS ernannt. Ihre Forschungen gelten der metallorganischen Chemie und Katalyse mit Schwerpunkt auf σ -Komplexen, Wasserstofftransfers und C-H-Aktivierungen.

sodass sich eine vollständige Metathesequenz ergibt [Gl. (2)]. Wir nennen diesen Prozess σ-Komplex-vermittelte Metathese oder σ-CAM.



Die Umlagerungen von Paaren σ-gebundener Liganden können zu einer Ligandenmetathese führen, deren Mechanismus sich von der klassischen σ-Bindungsmetathese unterscheidet, und den wir als σ-CAM-Mechanismus bezeichnen.^[4] Schließlich zeigen wir, dass Katalysezyklen über eine Sequenz derartige Umlagerungen ablaufen können, wodurch Funktionalisierungen bei gleichbleibender Oxidationsstufe ermöglicht werden. Dabei tritt intermediär eine Serie von diskreten σ-Komplexen auf.

2. σ-Bindungsmetathese an d⁰-Zentren

Das Konzept der σ-Bindungsmetathese wurde für Komplexe mit d⁰-Konfiguration entwickelt, speziell für solche des Typs [Cp₂MR] (Cp = η⁵-C₅H₅; M = Sc, Ln) und [Cp₂MR₂] (M = Ti, Zr, Hf). Die Metallzentren befinden sich in ihren höchstmöglichen Oxidationsstufen und sind nicht in der Lage, in niedrigere Stufen überzugehen, sodass weder reduktive Eliminierungen noch oxidative Additionen möglich sind. Ausführliche experimentelle und theoretische Untersuchungen haben zum Konzept des Vierzentrenübergangszustands geführt (Schema 3).^[8–10,15–17] Als Reaktionsprototyp dient ein spezielles Beispiel, das experimentell^[18] und theoretisch^[19] untersucht wurde: die Reaktion von D₂ mit [Cp₂*ScH] (Cp* = η⁵-C₅Me₅), die zu [Cp₂*ScD] führt. Eine theoretische Studie der Reaktion von H₂ mit dem vereinfachten C₃H₅-Derivat ergibt ein intermediäres, schwach gebundenes Diwasserstoffaddukt und einen drachenförmigen Übergangszustand (Abbildung 2).

Zwei neuere Beispiele verdeutlichen die Leistungsfähigkeit dieser Reaktionen. Wu und Jordan setzten Phenylsilan mit stabilisierten [Cp₂Zr(Alkyl)]-Kationen um und fanden, dass je nach Orientierung des Phenylsilans im Übergangszustand zwei Reaktionswege möglich sind (Schema 4).^[20] Der eine Weg führt zu [Cp₂ZrH]⁺ und SiRPhH₂, der andere zu [Cp₂ZrSiPhH₂]⁺ und RH. σ-Bindungsmetathesen von d⁰-Komplexen können zu produktiven Katalysen führen; ein Beispiel ist die Kupplung von Alkenen an substituierte Pyridine in Gegenwart von [Cp₂ZrMe]⁺ als Katalysator.^[21]

Sadow und Tilley setzten [Cp₂*ScMe] mit Mesitylsilan um und erhielten [Cp₂*Sc{Si(Mes)H₂}] und Methan. In einem ähnlichen Prozess reagiert [Cp₂*ScD] mit Ph₂SiH₂, wobei [Cp₂*ScH] und Ph₂SiHD entstehen (Schema 5).^[15] DFT-Rechnungen zu diesen Reaktionen bestätigen die Entstehung

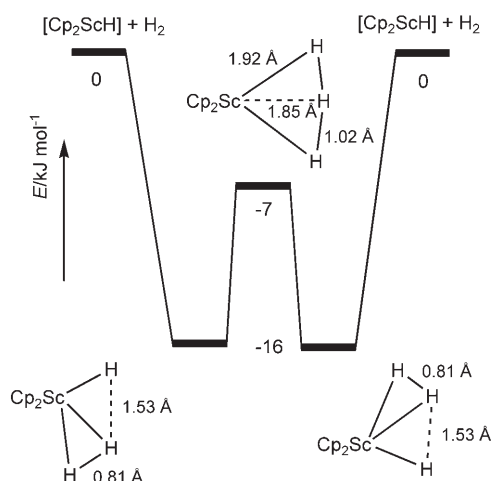
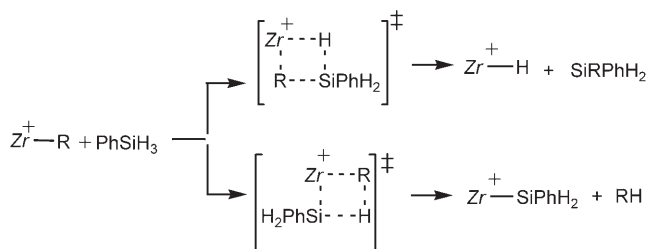
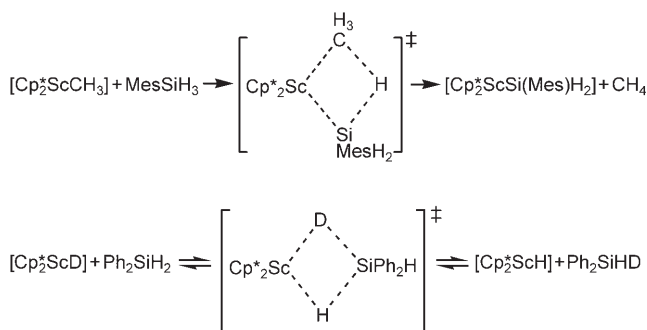


Abbildung 2. Berechnetes Energieprofil für die σ-Bindungsmetathese von H₂ mit [Cp₂ScH] nach Lit. [19].



Schema 4. σ-Bindungsmetathese von Phenylsilan an einem Zirkonocenkomplex. Zr = {Cp₂Zr}.



Schema 5. σ-Bindungsmetathese von Silanen an Scandocenkomplexen.

der Vierzentrenübergangszustände. Interessanterweise deuten die Rechnungen auf eine zusätzliche α-agostische Wechselwirkung einer C-H-Bindung hin, die experimentellen Isotopeneffekte lassen jedoch keinen Schluss darüber zu, ob diese signifikant ist oder nicht. In einer dritten Variante reagiert [Cp₂*Sc{Si(Mes)H₂}] mit Methan zu [Cp₂*ScMe] und [Cp₂*ScH] sowie den entsprechenden Silanen. Allgemein lässt sich erkennen, dass in Übergangszuständen von Sc-Komplexen fast jede Kombination und Orientierung der H-, Si- und C-Liganden möglich ist – z.B. Sc,H,Si,Si oder Sc,H,H,C etc. Ausgeschlossen ist nur, dass der C-Ligand die Mittelposition einnimmt.

[*] Ein „cam“ – zu Deutsch: Nocken – wird im *Shorter Oxford Dictionary* folgendermaßen beschrieben: „a projecting part of a wheel, etc. in machinery used to impart reciprocal or variable motion to another part with which it makes sliding contact as it rotates.“ Im σ-CAM-Mechanismus ist das Metallzentrum der „Nocken“, auf dem sich die Liganden bewegen.

Sadow und Tilley nutzten die Aktivität der $[\text{Cp}^*_2\text{Sc}]$ -Komplexe, um die Reaktion von Methan und Diphenylsilan unter Bildung von Ph_2MeSiH zu katalysieren (Methandehydrosilylierung). In einer Lösung von $[\text{Cp}^*_2\text{ScMe}]$ und Ph_2SiH_2 entstanden bei einem Methandruck von 150 atm bei 80 °C binnen einer Woche 5 Äquivalente Ph_2MeSiH (bezogen auf den Katalysator).^[22] Auch die Dehydrokupplung von Silanen unter Bildung von Polysilanen verläuft an d^0 -Metallkomplexen über eine σ -Bindungsmetathese.^[23]

3. Strukturen von σ -Komplexen

3.1. Komplexe mit einem σ -Liganden

Komplexe mit einem einzigen σ -Liganden sind besonders mit d^6 -Metallzentren häufig, gewöhnlich in Form von $[\text{ML}_5]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) oder $[\text{CpML}_2]$ ($M = \text{Mn}, \text{Re}, \text{Fe}^+, \text{Ru}^+$). Beide Einheiten, ML_5 und $[\text{CpML}_2]$, sind mit BH_3 isolobal und haben ein sehr niedriges LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Ihre Strukturen sind relativ unkompliziert und lassen einfache Vergleiche zwischen den unterschiedlichen Klassen von σ -Liganden zu.

Diwasserstoffkomplexe vielzähliger Metalle in unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen wurden kristallographisch untersucht.^[1,24] Die mit Neutronenbeugung bestimmten H-H-Abstände variieren über einen sehr großen Bereich zwischen 0.8 und 1.25 Å. Es gibt eine fast kontinuierliche Serie von Komplexen, beginnend bei H-H-Abständen fast wie in ungebundenem H_2 , über „gedehnte“ Diwasserstoffkomplexe bis hin zu oxidativ addierten Komplexen mit $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abständen über 1.8 Å.^[25,26] Im Polyhydridkation $[\text{OsH}_5(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$ wurde ein $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstand mit 1.49(4) Å gemessen (Neutronenbeugung), der beträchtlich kleiner ist als die anderen $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstände. Eine sorgfältige Analyse dieser Struktur deutet eher auf das Vorliegen eines Pentahydrids anstatt eines Diwasserstoffkomplexes hin, sodass dieser Abstand als der kürzeste $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstand in einem Polyhydrid gelten kann.^[27] Ohne Zweifel liegt dieser Komplex jedoch an der Grenze zwischen Diwasserstoff- und Polyhydridkomplexen.

Komplexe mit η^2 -Si-H-Bindungen wurden in Übersichtsartikeln von Corey und Braddock-Wilking,^[28] Lin^[29] und Nikonov beschrieben,^[30] eine neuere Übersicht von Lachaize und Sabo-Etienne ist speziell den Ruthenium-Silan-Komplexen gewidmet.^[31] Silankomplexe waren die ersten σ -Komplexe, die entdeckt wurden; Hoyano, Elder und Graham berichteten 1969 über die Struktur von $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu-\eta^2, \eta^2-\text{H}_2\text{-SiPh}_2)]$,^[32] und sie beschrieben die Bindungsverhältnisse auf eine Weise, wie sie auch heute noch Gültigkeit besitzt: „Jede Silicium-Wasserstoff-Bindung fungiert als Zweielektronendonator für Rhenium und tritt so gewissermaßen an die Stelle einer Carbonylgruppe; die Wechselwirkung könnte als Dreizentren-Zweielektronen-Bindung beschrieben werden, wobei die beiden Elektronen von der ursprünglichen Si-H-Bindung stammen“. ^[32] Viele röntgenographisch untersuchte Strukturen von Silankomplexen sind bekannt. Die durch Neutronenbeugung erhaltene Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\eta^2\text{-HSiFPh}_2)(\text{CO})_2]$ weist eine Si-H-Bindung von 1.802(5) Å

auf.^[33] Si-H-Bindungen im Bereich 1.7 bis 1.9 Å werden gewöhnlich einer σ -Koordination des Silans zugeordnet, während höhere Werte bis 2.4 Å auf sekundäre Wechselwirkungen zwischen einem Siliciumatom und einem benachbarten Hydrid hinweisen (siehe Abschnitt 3.2).^[31] Die $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{Diphosphan})_2]$ -Komplexe von H_2 und SiHR_3 lassen einen guten Vergleich zwischen $M(\eta^2\text{-Si-H})$ - und $M(\eta^2\text{-H-H})$ -Bindungen zu. Die mit Neutronenbeugung bestimmte Struktur von $[\text{Mo}(\text{CO})\{(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{D}_5)_2\}_2(\eta^2\text{-H-H})]$ weist einen H-H-Abstand von 0.736(10) Å auf, wobei der Diwasserstoffligand *trans* zum CO-Liganden angeordnet ist.^[34] Diese Struktur kann mit der röntgenographisch bestimmten Struktur von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)_2(\eta^2\text{-H-SiPhH}_2)]$ verglichen werden, die einen Si-H-Liganden mit einem Si-H-Abstand von 1.77(6) Å enthält; der σ -Ligand steht hier jedoch *cis* zum CO-Liganden.^[35]

Wenn wir über Metall-Boran-Komplexe sprechen, so meinen wir σ -Borankomplexe mit neutralen H-BR_2 - oder HB(OR)_2 -Liganden, die als Zweielektronendonoren fungieren. Derivate mit anionischen H_2BR_2^- , BH_4^- oder ähnlichen Liganden, die als Ein- oder Dreielektronendonoren wirken können, sowie Addukte mit BH_3 bilden eine eigene Thematik und sollen nicht Gegenstand dieses Aufsatzes sein. Zwei neuere Strukturen aus der recht kleinen Gruppe von H-BR_2 -Komplexen, die $M(\eta^2\text{-B-H})$ -Bindungen enthalten, sind in Abbildung 3 gezeigt. Schlecht und Hartwig haben eine Reihe von (σ -Boran)-Mangan-Komplexen der allgemeinen Formel $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-H-BR}_2)]$ beschrieben, die alle eine laterale Konfiguration in einer Klavierstuhlgeometrie aufweisen.^[36] Die σ -Boranliganden sind durch B-H-Abstände zwischen 1.24(2) und 1.31(2) Å und eine Kopplungskonstante von $^1J_{\text{B,H}} = 95$ Hz charakterisiert. Eine neuere Struktur enthält eine η^2 -HB Et_2 -Gruppe, die an ein $\{\text{Ni}(\text{dcpe})\}$ -Fragment ($\text{dcpe} = \text{Bis}(\text{dicyclohexylphosphanyl})\text{ethan}$) koordiniert; der B-H-Abstand beträgt 1.23(5) Å.^[37] Der von Sabo-Etienne et al. beschriebene Komplex $[\text{RuH}(\mu\text{-H}_2\text{Bpin})(\eta^2\text{-HBpin})(\text{PCy}_3)_2]$ lässt einen direkten Vergleich zwischen einer Dihydroborat- und einer σ -Boran-Koordination zu (Abbildung 3).^[38] Die σ -B-H-Bindung (1.35(3) Å) ist kürzer als die beiden B-H-Bindungen des Dihydroboratliganden (1.58(3) und 1.47(3) Å). Das überzeugendste Kriterium für das Vorliegen einer σ -Koordination ist auch hier die Orientierung der BR_2 -Gruppe, ähnlich wie es schon Hartwig beschrieben hatte.

Die Chemie der Alkankomplexe wurde von Hall und Perutz 1996 in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.^[4] Bis heute sind viele überzeugende experimentelle und theoretische Belege für die Existenz solcher Komplexe hinzugekommen.^[11–13,39,40] Lersch und Tilset gaben 2005 eine aktuelle und kritische Übersicht über die Rolle von Alkankomplexen in der Platinchemie.^[13] Darin findet sich folgende Aussage: „Paradoxe Weise sind die Alkan-C-H- σ -Komplexe des Platins, die sich so fest in unseren mechanistischen Vorstellungen verankert haben, nie direkt nachgewiesen worden ...“. Direkte Hinweise aus NMR-Studien auf Strukturen von Alkan- σ -Komplexen fehlten lange Zeit. Einen wesentlichen Fortschritt erbrachten Studien von Ball und Mitarbeitern, die Tieftemperatur-NMR-Spektren von markierten Pentankomplexen von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{iPr})\text{Re}(\text{CO})_2\}$ erhielten und eine bevorzugte Koordination der Methylenheiten beobachteten

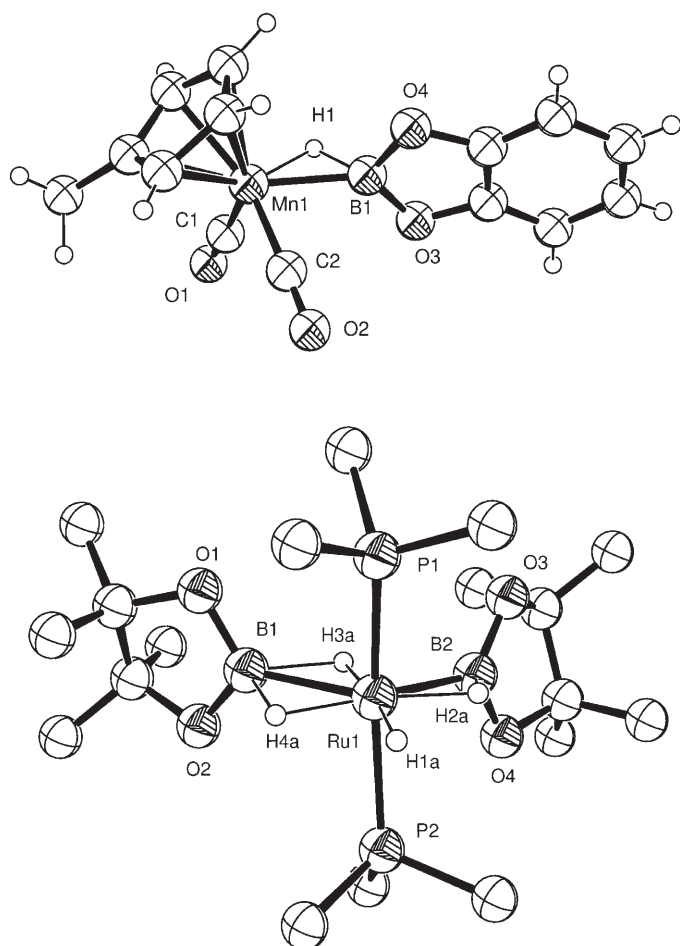
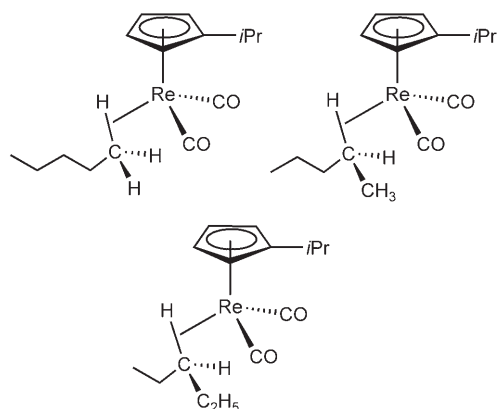


Abbildung 3. Molekülstrukturen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-H-BO}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ (oben)^[36] und $[\text{RuH}(\mu\text{-H}_2\text{Bpin})(\eta^2\text{-HBpin})(\text{PCy}_3)_2]$ (unten; HBpin = Pinakolboran; an C gebundene H-Atome sind weggelassen, und nur die C $_{\alpha}$ -Atome des Phosphans sind gezeigt).^[38]

(Schema 6).^[5] Die Struktur scheint den entsprechenden Mn($\eta^2\text{-Si-H}$)- und Mn($\eta^2\text{-B-H}$)-Komplexen sehr ähnlich zu sein, die beide NMR-spektroskopisch und kristallstrukturanalytisch charakterisiert wurden. In einer neusten Arbeit berichteten Ball und Mitarbeiter über NMR-spektroskopische Untersuchungen an $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-Cyclohexan})]$, die eine be-



Schema 6. σ -Alkankomplexe von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{iPr})\text{Re}(\text{CO})_2\}$.

vorzuzugte Koordination einer axialen C-H-Bindung ergaben.^[41] Einige Komplexe mit Metall-(σ -Alkan)-Bindungen wurden kristallographisch charakterisiert, die Metallzentren sind aber sehr untypisch. Im Komplex $[\text{Fe}(\text{Double-A-Frame-Porphyrin})(\sigma\text{-Heptan})]$ verhindern Fehlordinungen eine eindeutige Bestimmung der Struktur.^[6] Dagegen kennt man eine Reihe von Urankomplexen des Typs $[\text{U}^{\text{III}}(\text{OAr})_3(\text{Triazacyclononan})(\sigma\text{-Alkan})]$ (Alkan = Methylcyclohexan, Methylcyclopentan oder 2,2,-Dimethylbutan), bei denen die $\eta^2\text{-C-H}$ -Koordination zweifelsfrei nachgewiesen wurde; die U-C- und U-H-Abstände in diesen Komplexen betragen ca. 3.8 bzw. 3.2 Å.^[7]

In Komplexen des Typs $[\text{M}(\eta^2\text{-E-H})\text{H}_n]$ mit σ -Liganden und zusätzlichen Hydridliganden sind sekundäre E \cdots H-Wechselwirkungen möglich, die sich in E \cdots H-Abständen äußern, die beträchtlich geringer als die Summe der Van-der-Waals-Radien sind. Eine derartige sekundäre Wechselwirkung wurde erstmals herangezogen, um die überraschende Orientierung von Diwasserstoff in $[\text{FeH}_2(\text{H}_2)(\text{PEtPh}_2)_3]$ zu erklären, und wurde als „cis-Wechselwirkung“ bezeichnet.^[42,128] Die Wechselwirkung wurde beschrieben als eine naszierende Bindung zwischen einem Hydrid und dem nächstliegenden Wasserstoffzentrum des koordinierten H₂-Liganden. Ähnliche Wechselwirkungen spielen eine wichtige Rolle bei der Silanaktivierung durch Rutheniumkomplexe.^[31] Auf diesen Punkt werden wir im nächsten Abschnitt im Zusammenhang mit den Bis(silan)-Komplexen näher eingehen. In der Monosilanchemie dient der Chlorsilankomplex $[\text{RuH}(\eta^2\text{-HSiMe}_2\text{Cl})\{(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_8)\text{PCy}_2\}(\text{PCy}_3)]$ als repräsentatives Beispiel.^[43] Ein 1D-HMQC-²⁹Si-¹H^[31]P-Experiment ergab zwei Dubletts in der Hochfeldregion mit $J_{\text{Si-H}}$ -Kopplungen von 37.3 und 24.1 Hz, die der $\sigma\text{-H-Si}$ -Einheit bzw. dem Hydrid zugeordnet wurden. Die $\sigma\text{-H-Si}$ -Bindungslänge beträgt röntgenographischen Ergebnissen zufolge 1.91(2) Å (rechnerisch wurden 1.891 Å mit DFT/B3LYP erhalten), wogegen die sekundäre Wechselwirkung zwischen dem Hydrid und dem Silicium durch Abstände von 1.99(2) Å (kristallographisch) und 2.076 Å (DFT/B3LYP) charakterisiert ist.^[31] Diese Abstände liegen an der Grenze zwischen primären und sekundären Si-H-Wechselwirkungen.

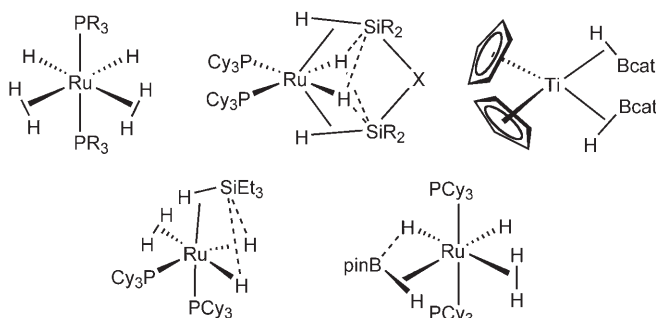
Hartwig und Mitarbeiter isolierten kürzlich die Halbsandwichkomplexe $[\text{Cp}^*\text{RhH}_2(\text{Bpin})_2]$ und $[\text{Cp}^*\text{RhH}_2(\text{Bpin})(\text{SiR}_3)]$, die zunächst Rh^V-Zentren zu enthalten scheinen. Ausführliche experimentelle (Röntgenkristallographie) und theoretische Studien (DFT) ergaben, dass in beiden Komplexen ein $\eta^2\text{-H-Bpin}$ -Ligand mit zusätzlichen H \cdots B-Wechselwirkungen vorliegt, sodass die Oxidationsstufe am besten mit +3 angegeben wird.^[44] Dagegen weist $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})_2(\text{SiMe}_3)_2]$ ein echtes Rh^V-Zentrum in einer Struktur mit transoiden Hydridliganden auf. Diese sind symmetrisch verteilt, sodass identische Si \cdots H-Abstände von 2.27(6) Å resultieren.^[45] Der verwandte Komplex $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})(\text{Bpin})_3]$ hat eine ähnliche Struktur, mit dem Unterschied, dass sich das Hydrid näher an dem einen der beiden benachbarten Boratome befindet als am anderen.

Der Tp-Ruthenium-Komplex $[\text{TpRuH}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]$ katalysiert den H/D-Austausch zwischen CH₄ und deuterierten Solventien. Die Reaktion verläuft vermutlich über sukzessiv auftretende $\sigma\text{-C-H}$ -Komplexe. Die entsprechenden

Diwasserstoff- und Silankomplexe $[\text{TpRuH}(\eta^2\text{-E-H})(\text{PPh}_3)]$ konnten isoliert werden und zeigen schnellen Austausch zwischen dem Hydrid und dem σ -Liganden.^[46,47]

3.2. Strukturen mit zwei σ -Liganden

Fünf Strukturtypen mit zwei σ -Liganden sind bekannt: $\text{M}(\eta^2\text{-H-H})_2$, $\text{M}(\eta^2\text{-Si-H})_2$, $\text{M}(\eta^2\text{-B-H})_2$, $\text{M}(\eta^2\text{-Si-H})(\eta^2\text{-H-H})$ und $\text{M}(\eta^2\text{-B-H})(\eta^2\text{-H-H})$. Wir konzentrieren unsere Diskussion auf Komplexe, deren Strukturen röntgenographisch oder durch Neutronenbeugung bestimmt werden konnten. Die meisten dieser Komplexe enthalten das Metallkomplexfragment $\{\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PR}_3)_2\}$ (Schema 7), mit der Folge, dass sekundäre E...H-Wechselwirkungen unter Beteiligung der Hydridliganden vorliegen können.



Schema 7. Komplexe mit zwei σ -Liganden. H_2cat = Catechol.

Die durch Neutronenbeugung bestimmte Molekülstruktur von $[\text{Ru}(\text{H})_2(\eta^2\text{-H-H})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (Cyp = Cyclopentyl) lässt zwei bindende H-H-Wechselwirkungen mit Abständen von 0.825(8) und 0.835(8) Å erkennen, während die Abstände nichtgebundener H-Zentren bei 2.1 Å liegen, was auf das Fehlen sekundärer H...H-Wechselwirkungen hinweist.^[48] Dagegen findet man in der röntgenographisch bestimmten Struktur von $[\text{Ru}(\text{H})_2\{(\eta^2\text{-H-SiMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2(\eta^2\text{-H-SiMe}_2)\}(\text{PCy}_3)_2]$ zwei $\eta^2\text{-Si-H}$ -Bindungen von je 1.75 Å und vier sekundäre H...Si-Wechselwirkungen von je 2.2 Å Abstand (man vergleiche mit der Summe der Van-der-Waals-Radien von 3.4 Å).^[49] Das Vorliegen von sekundären Wechselwirkungen wurde in DFT-Rechnungen bestätigt. Ganz ähnliche Bindungsverhältnisse wurden bei mehreren verwandten Phosphan- und Silankomplexen gefunden. Die sekundären Wechselwirkungen sind maximiert, wenn die Phosphanliganden *cis* zueinander stehen, was für solche sterisch anspruchsvollen Liganden eine ungewöhnliche Anordnung ist.^[31]

Die Kombination eines Diwasserstoffliganden und eines $\eta^2\text{-Si-H}$ -Liganden findet sich im Komplex $[\text{Ru}(\text{H})_2(\eta^2\text{-H-SiPh}_3)(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PCy}_3)_2]$. Auch hier nehmen die Phosphane eine *cis*-Anordnung ein, und es treten sekundäre Wechselwirkungen auf, wie sich an den Si...H-Abständen von etwa 2.1 Å zeigt.^[50]

Im analogen Komplex $[\text{Ru}(\text{H})_2(\eta^2\text{-H-H})(\eta^2\text{-H-Bpin})(\text{PCy}_3)_2]$ ist der $\eta^2\text{-Si-H}$ -Ligand durch einen $\eta^2\text{-B-H}$ -Liganden ersetzt, seine Struktur ist aber deutlich anders.^[51] Die Phos-

phanliganden nehmen eine *trans*-Anordnung ein, und der Diwasserstoffligand liegt parallel zur P-Ru-P-Achse, um Wechselwirkungen mit dem σ -Boranliganden zu vermeiden. Die Koordinationsweise des Borans ist eindeutig vom σ -Boran-Typ, wie die B-H-Bindungslänge von 1.30(2) Å belegt (1.362 Å nach DFT/B3LYP), wogegen die Wechselwirkung zwischen dem anderen Hydrid und dem Borzentrum deutlich schwächer ist (Abstand 1.89(2) Å; 2.003 Å nach DFT/B3LYP).^[51]

Das einzige Beispiel für einen Komplex mit zwei ($\eta^2\text{-B-H}$)-Liganden war zugleich auch der erste σ -Borankomplex überhaupt, der charakterisiert wurde. Die σ -Boran-Koordination in $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{II}}(\text{HBcat})_2]$ wurde durch Hartwig, Eisenstein et al. im Jahr 1996 anhand von NMR- und Röntgenstrukturstudien sowie MP2-Rechnungen nachgewiesen.^[52,53]

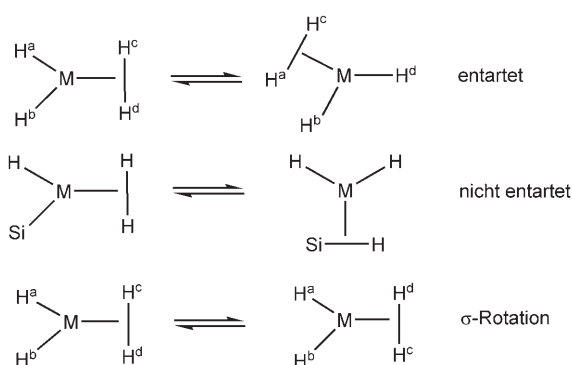
Man kennt bislang keine Strukturen mit einem $\{\text{M}(\eta^2\text{-C-H})_2\}$ -Fragment, aber es können einige verwandte Strukturen mit agostischen Wechselwirkungen erwähnt werden. Der kationische Iridiumkomplex $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PtBu}_2\text{Ph})_2]^+$ wurde nach röntgenographischer Strukturbestimmung (die Hydridzentren und die agostisch wechselwirkenden C-H-Einheiten wurden nicht lokalisiert) sowie anhand von IR- und NMR-spektroskopischen und rechnerischen Untersuchungen als Komplex mit zwei agostischen Wechselwirkungen formuliert.^[54] Weitere Strukturen mit zwei agostischen Wechselwirkungen, aber ohne Hydridliganden sind: $[\text{RuCl}_2[\text{PPh}_2(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2]$,^[55] $[\text{Mn}(\text{CO})(\text{dppe})_2]^+$ (dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{-CH}_2\text{PPh}_2$)^[56] und $[\text{RuPh}(\text{CO})(\text{PtBu}_2\text{Me})_2]^+$.^[57] Der Rutheniumkomplex $[\text{RuH}(\text{H}_2)(2\text{-PhC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{P}i\text{Pr}_2)_2]^+$ enthält einen Diwasserstoffliganden, ein Hydridzentrum und agostisch wechselwirkende Liganden.^[58]

4. Dynamik von σ -Komplexen

Bei den meisten Komplexen mit Hydrid- und $\sigma\text{-E-H}$ -Liganden treten dynamische Austauschphänomene auf, die zu einem Austausch der verschiedenen Arten von Wasserstoffatomen führen. Diese Prozesse können entartet sein, oder sie können Spezies mit neuen $\sigma\text{-E-H}$ -Bindungen ergeben, die als Intermediate fungieren. Sogar in Komplexen, die keine $\sigma\text{-E-H}$ -Bindungen im Grundzustand aufweisen, kann ein dynamischer Austausch in $\sigma\text{-E-H}$ -Intermediate oder Übergangszuständen auftreten. Wo auch immer ein $\sigma\text{-E-H}$ -Ligand vorliegt, gibt es die Möglichkeit der σ -Rotation, d. h. der Rotation um die Metall-EH-Achse (Schema 8).^[1] Im folgenden Abschnitt werden wir zeigen, dass das dynamische Verhalten wichtige Auswirkungen auf die Reaktivität hat.

4.1. $[\text{MH}_x(\eta^2\text{-H-H})_y]$ ($x, y \neq 0$)

Dynamische Austauschphänomene an Komplexen $[\text{MH}_x(\eta^2\text{-H-H})_y]$ sind gewöhnlich so schnell, dass im ^1H -NMR-Spektrum bei experimentell zugänglichen Temperaturen nur ein einzelnes Signal beobachtet wird. Daher ist es oft sehr schwierig, das Vorliegen einer Metall-Diwasserstoff-Bindung zu beweisen. Eine frühe Ausnahme war der kationische Komplex $[\text{ReH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$, in dem der H_2 -



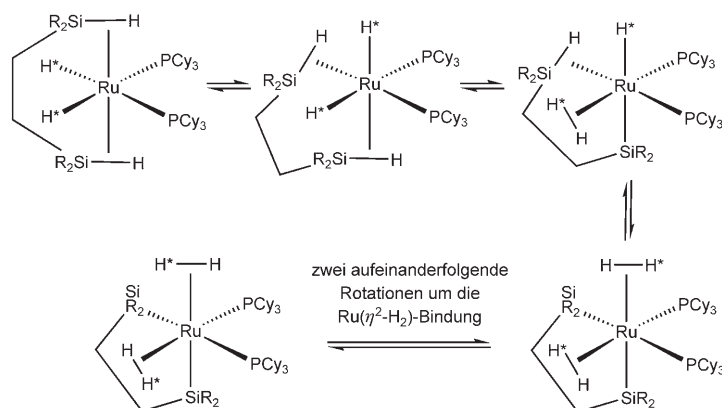
Schema 8. Dynamische Umlagerungen von Hydrid-Diwasserstoff-Komplexen.

Ligand und die beiden Hydridliganden durch Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren unterschieden werden konnten.^[59] Zudem wurde festgestellt, dass im Gleichgewicht das Tetrahydridisomer auftritt. Beim Erwärmen tauschen die Diwasserstoffliganden und die Hydridliganden von $[\text{ReH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$ deutlich unterhalb derjenigen Temperatur aus, bei der die Austauschprozesse mit den Tetrahydridisomeren einsetzen. Aufgrund dieser Beobachtung postulierten Luo und Crabtree, dass der Austausch zwischen Diwasserstoff- und Hydridliganden über ein Triwasserstoffintermediat oder einen Triwasserstoffübergangszustand und nicht über den Tetrahydridkomplex verläuft. Zur etwa gleichen Zeit schlugen Eisenstein, Caulton et al. vor, dass die elektronisch anziehenden sekundären Wechselwirkungen (*cis*-Wechselwirkungen) zwischen den Hydrid- und Diwasserstoffliganden in $[\text{Fe}(\text{H})_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PEtPh}_2)_3]$ einen Wasserstoffaustausch vermitteln könnten, ohne dass die Reaktion über ein klassisches Tetrahydridintermediat verlaufen müsste.^[128] Die Komplexe $[\text{Ru}(\text{H})_2(\eta^2\text{-H-H})_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Cy}, \text{Cyp}$) zeigen im NMR-Spektrum keine Dekoaleszenz bis hinab zu 173 K.^[48,60] Ungewöhnlicherweise wird Dekoaleszenz bei Komplexen $[\text{Ru}(\text{H})_2(\eta^2\text{-H-H})(\text{L})(\text{L}')_2]$ nachgewiesen, wenn L von L' sehr verschieden ist ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{L}' = \text{P}i\text{Pr}_3$,^[61] $\text{L} = 2\text{-Phenyl-3,4-dimethylphosphaferrrocen}$, $\text{L}' = \text{PCy}_3$,^[62] $\text{LL}'_2 = \text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{PCy}_2)_2$).^[63] Das kationische Metallocen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{CMe}_2]\text{Mo}(\text{H})(\eta^2\text{-H}_2)^+$ wurde umfassend charakterisiert, und partiell deuterierte Isotopologe zeigen deutliche Dekoaleszenz.^[64] Der *ortho*-metallierte Phenylpyridin-Komplex $[\text{RuH}(\eta^2\text{-H-H})(\text{ph-py})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{ph-py} = 2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) ist einer der seltenen Komplexe, bei denen der Quantenaustausch zwischen einem Hydrid- und einem σ-Diwasserstoffliganden NMR-spektroskopisch zweifelsfrei nachgewiesen wurde (siehe Abschnitt 5.1).^[65]

4.2. $[\text{MH}_x(\eta^2\text{-H-Si})_y]$ und $[\text{MH}_x(\eta^2\text{-H}_2)(\eta^2\text{-H-Si})]$ ($x, y \neq 0$)

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{H})_2\{(\eta^2\text{-H-SiMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2(\eta^2\text{-H-SiMe}_2)\}(\text{PCy}_3)_2]$ zeigt bei Raumtemperatur insgesamt zwei Signale für die beiden $(\eta^2\text{-H-Si})$ -Einheiten und die beiden „klassischen“ Hydridzentren. Die Koaleszenztemperatur beträgt 376 K, und die Aktivierungsparameter sind $\Delta H^\ddagger = (77 \pm 11) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = (14 \pm$

34) $\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. DFT-Rechnungen ergaben, dass am Austauschmechanismus drei Isomere beteiligt sind.^[66] Der erste Schritt ist die Isomerisierung zu einer Spezies mit *cis*-ständigen $\eta^2\text{-H-SiMe}_2$ -Gruppen. Im zweiten Schritt bildet sich ein Isomer mit einem Diwasserstoff-, einem $\eta^2\text{-H-SiMe}_2$ - und einem klassisch gebundenen Silylliganden; diesem Isomer folgt ein drittes mit zwei Diwasserstoffliganden und zwei klassisch gebundenen Silylliganden. Die Umkehrung dieser Sequenz ermöglicht den vollständigen Austausch der Wasserstoffzentren (Schema 9). Der Übergangszustand des ersten Schritts weist die höchste Aktivierungsbarriere des Austauschprozesses auf und ist durch den Bruch der sekundären $\text{Si}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen gekennzeichnet.^[66] Mit einer



Schema 9. Mechanismus für den Wasserstoffaustausch am Komplex $[\text{Ru}(\text{H})_2\{(\eta^2\text{-H-SiMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2(\eta^2\text{-H-SiMe}_2)\}(\text{PCy}_3)_2]$.

C_6H_4 -Brücke zwischen den Silylgruppen findet ein ähnlicher Mechanismus statt, allerdings sind die geometrischen Bedingungen anders, wenn eine kurze Brücke vorliegt. Bei den Komplexen $[\text{Ru}(\text{H})_2\{(\eta^2\text{-H-SiMe}_2)\text{X}(\eta^2\text{-H-SiMe}_2)\}(\text{PCy}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{O}, \text{NH}$) sind die Barrieren viel niedriger, sodass erst bei viel tieferen Temperaturen zwei Koaleszenzstufen auftreten.^[66,67] Der Reaktionsmechanismus bleibt im Prinzip aber der gleiche.

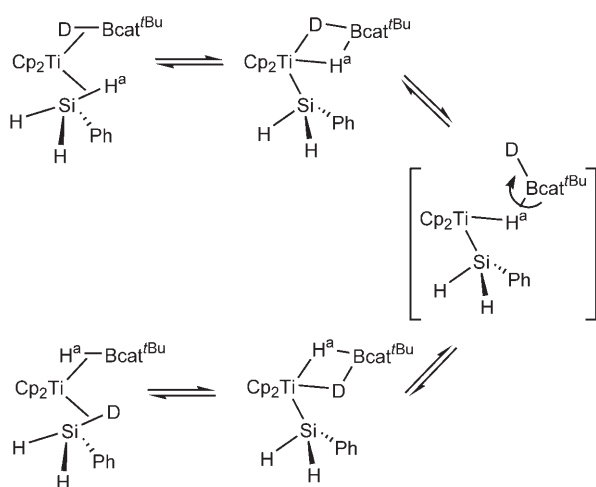
Bei der Serie von Tp-Monosilan-Komplexen $[\text{TpRuH}(\eta^2\text{-H-SiR}_3)(\text{PPh}_3)]$ bleiben die Hydridzentren bis hinab zu 173 K äquivalent.^[47] Im $\text{Cp}^*\text{-Rh}$ -Monosilan-Komplex $[\text{Cp}^*\text{RhH}(\eta^2\text{-H-SiPh}_3)(\text{PMe}_3)]^+$ lässt sich bei Raumtemperatur nur eine Hydridresonanz nachweisen.^[68] Im Monosilan-Diwasserstoff-Komplex $[\text{Ru}(\text{H})_2(\eta^2\text{-H}_2)(\eta^2\text{-H-SiPh}_3)(\text{PR}_3)_2]$ tritt sogar bei sehr tiefer Temperatur keine Dekoaleszenz ein.^[50] Dagegen sind die beiden Hydridzentren in $[\text{Ru}(\text{H})(\text{H-SiMe}_2\text{Cl})[\text{P}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)\text{Cy}_2](\text{PCy}_3)]$ aufgrund der Gegenwart zweier unterschiedlicher Phosphanliganden nicht äquivalent, sodass man demzufolge zwei $J_{\text{Si,H}}$ -Kopplungskonstanten (37 und 24 Hz) beobachtet.^[43]

4.3. $[\text{MH}_x(\eta^2\text{-H-B})_y]$, ($x = 0, y = 2; x = 1, y = 1$), $[\text{MH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\eta^2\text{-H-B})]$ und $[\text{M}(\eta^2\text{-H-B})(\eta^2\text{-H-Si})]$

Ähnlich wie der entsprechende Monosilan-Diwasserstoff-Komplex geht auch der Boran-Diwasserstoff-Komplex

$[\text{Ru}(\text{H})_2(\eta^2\text{-H}_2)(\eta^2\text{-H-Bpin})(\text{PCy}_3)_2]$ auf der NMR-Zeitskala bis hinunter zu 183 K einen schnellen Wasserstoffaustausch ein. Für den Borankomplex $[\text{RuH}(\mu\text{-H}_2\text{Bpin})(\eta^2\text{-H-Bpin})(\text{PCy}_3)_2]$ werden drei Hydridsignale unterhalb von 253 K nachgewiesen, wogegen bei Raumtemperatur fast überhaupt kein Signal detektiert wird. Vermutlich tauschen alle Hydridzentren oberhalb Raumtemperatur aus, aber es ließ sich kein Koaleszenzsignal nachweisen.^[38,51]

Der erste σ -Borankomplex wurde 1996 in Form eines Titanocenkomplexes mit zwei σ -Catecholboranliganden synthetisiert.^[52] Seine Reaktion mit H_3SiPh führt zur Bildung des (σ -Boran)-(σ -Silan)-Komplexes $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-H-Bcat})(\eta^2\text{-H-SiH}_2\text{Ph})]$, der im NMR-Spektrum zwei Hydridresonanzen zeigt. Dass die beiden Hydridzentren austauschen (bei 243 K), wurde durch Deuterierungsexperimente nachgewiesen.^[53] Der postulierte Mechanismus (Schema 10) schließt die intermediäre Bildung eines Dihydroborats ein.



Schema 10. Mechanismus für den Wasserstoffaustausch am Komplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-H-Bcat})(\eta^2\text{-H-SiH}_2\text{Ph})]$.

$[\text{Cp}^*\text{RhH}_2(\text{Bpin})(\text{SiEt}_3)]$ zeigt im NMR-Spektrum eine einzelne Hydridresonanz, obwohl Strukturstudien darauf hinweisen, dass der $\text{H}\cdots\text{B}$ -Abstand kleiner ist als der $\text{H}\cdots\text{Si}$ -Abstand.^[44]

5. Dynamik von Hydridkomplexen: intermediäre Bildung von σ -Komplexen

Hydridkomplexe, die entweder einen weiteren Hydridliganden oder eine Silyl- oder Alkylgruppe enthalten, können über intermediär gebildete σ -Komplexe umlagern. Hierbei handelt es sich um echte Intermediate, nicht etwa um Übergangszustände. Die Prinzipien dieses Reaktionstyps werden im folgenden Abschnitt erläutert.

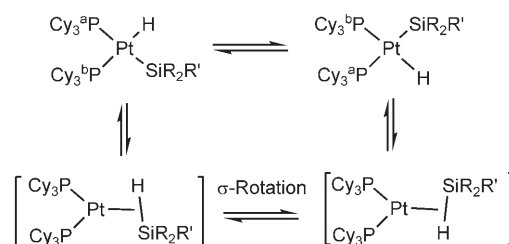
5.1. Umlagerung von $M(\text{H})_x$ durch Quantentunneln von $M(\text{H})_{x-2}(\eta^2\text{-H-H})$

Das Phänomen des Quantentunnelns ist für Trihydridkomplexe mehrfach belegt worden. Limbach und Mitarbeiter

postulierten mehrere Mechanismen, von denen einer ein vorgelagertes Gleichgewicht mit einem Hydrid-Diwasserstoff-Komplex vorsieht, wobei der Quantenaustausch zwischen den beiden Kernen des Diwasserstoffliganden stattfindet.^[42,69,70] Starke Belege, die diese Theorie stützen, stammen aus Untersuchungen an einer Serie von $[\text{Cp}_2\text{TaH}_2\text{L}]^+$ -Komplexen, die je nach Ligand L als Dihydrid- oder als Diwasserstoffkomplexe isoliert werden können. Der Komplex mit $\text{L} = \text{CO}$ wurde nach kristallographischen und NMR-spektroskopischen Studien als Diwasserstoffkomplex formuliert, während der Phosphitkomplex als Dihydrid vorliegt. Die Austauschkopplungen variierten zwischen 76 Hz und 12 Hz für $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$, wogegen für $\text{L} = \text{CO}$ ein Wert von über 3200 Hz abgeschätzt wurde.^[71]

5.2. $M\text{H}(\text{SiR}_3)$ über $M(\eta^2\text{-H-SiR}_3)$

Monohydrid-Silyl-Komplexe gehen Austauschprozesse ein, die anhand der Kopplungen mit anderen Kernen aufgedeckt wurden. Ein frühes Beispiel^[72] war *cis*- $[\text{PtH}(\text{SiPh}_3)(\text{PCy}_3)_2]$, das kürzlich, zusammen mit einer ganzen Serie von Silankomplexen, erneut untersucht wurde.^[73] Ein intramolekularer Austausch führt zu einer gemittelten Umgebung der Phosphorzentren, ohne dass das *trans*-Isomer gebildet wird. Es wurde postuliert, dass der Austausch über ein $[\text{Pt}(\eta^2\text{-H-SiR}_3)]$ -Intermediat verläuft (Schema 11).



Schema 11. Mechanismus für den Phosphoraustausch am Komplex *cis*- $[\text{PtH}(\text{SiR}_2\text{R}')(\text{PCy}_3)_2]$ über intermediäre σ -Silankomplexe.

Komplexe des Typs $[\text{CpRhH}(\text{SiR}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ weisen ein Chiralitätszentrum am Rhodium auf, Austauschprozesse zwischen den Enantiomeren lassen sich NMR-spektroskopisch allerdings nicht nachweisen. Ein Austausch wird jedoch sichtbar, wenn Ethylen durch $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2t\text{Bu}$ ersetzt wird. Die NMR-Spektren von $[\text{CpRhH}(\text{SiR}_3)(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2t\text{Bu})]$ lassen das Vorliegen zweier Isomere erkennen, die durch zwei Hydridresonanzen charakterisiert sind und wechselseitig austauschen. Beim Triethylsilankomplex ($\text{R} = \text{Ethyl}$) verbreitern sich die Hydridresonanzen bei Temperaturerhöhung mit derselben Geschwindigkeit, wogegen die Signalverbreiterungen beim Trimethoxysilankomplex ($\text{R} = \text{OMe}$) verschieden schnell sind. Der erste Befund (für $\text{R} = \text{Et}$) ist im Einklang mit der Bildung einer $[\text{Rh}(\eta^2\text{-H-SiR}_3)]$ -Spezies entweder als Intermediat oder als Übergangszustand. Der zweite Befund (für $\text{R} = \text{OMe}$) verlangt ein $[\text{Rh}(\eta^2\text{-H-SiR}_3)]$ -Intermediat; ein Übergangszustand ohne Intermediat reicht nicht aus.^[74]

In $[\text{CpRhH}(\text{SiMe}_3)_3]$ mit Klavierstuhlstruktur sind laut NMR-Untersuchungen alle Silylliganden bis 197 K äquivalent, was auf den Austausch der SiMe_3 -Liganden hinweist. Der $J_{\text{Si,H}}$ -Wert von 13.5 Hz ist mit dem Vorliegen eines Rhodium(V)-Zentrums in Einklang. Bei nichtäquivalenten Silylgruppen – wie in $[\text{CpRhH}(\text{SiEt}_3)(\text{SiMe}_3)_2]$ – werden bei Raumtemperatur zwei $J_{\text{Si,H}}$ -Kopplungen erhalten (24 und 6 Hz), was in Einklang mit einer intermediär auftretenden $[\text{Rh}(\eta^2\text{-H-SiR}_3)]$ -Struktur ist.^[75]

5.3. $\text{MH}(\text{CH}_2\text{R})$ über $\text{M}(\eta^2\text{-H-CH}_2\text{R})$

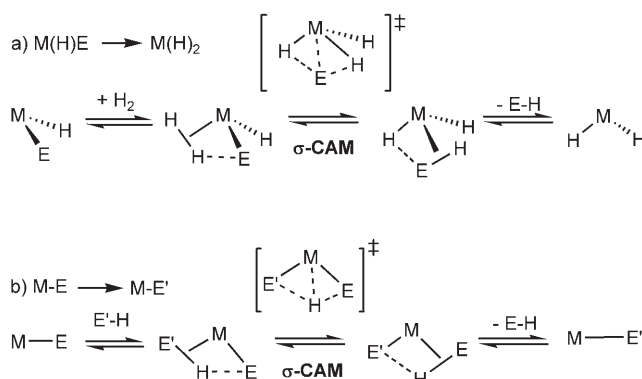
Bei Alkyl-Hydrid-Komplexen findet häufig entarteter Austausch zwischen dem Hydridzentrum und dem α -Wasserstoffatom der Alkylgruppe statt, wie selektive Deuterierungen, Linienverbreiterungen, kinetische Isotopeneffekte und Gleichgewichts isotopeneffekte anzeigen.^[11] Der allgemein akzeptierte Mechanismus, der durch theoretische Studien gestützt wird, schließt ein $\text{M}(\eta^2\text{-H-C})$ -Intermediat ein. Frühe Beispiele für diese Komplexe wurden von Crabtree, Hall und Perutz sowie von Shilov und Shul'pin diskutiert.^[3,4,14] Der Austausch der Methyl- und Hydridprotonen in $[\text{Cp}^*\text{OsH}(\text{Me})(\text{dmpm})]^+$ (dmpm = Bis(dimethylphosphanyl)methan) äußert sich in Linienverbreiterungen und Spinsättigungseffekten. Ein $\text{Os}(\eta^2\text{-CH}_4)$ -Intermediat mit den Aktivierungsparametern $\Delta H^\ddagger = (30 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = (-27 \pm 21) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ wurde nachgewiesen.^[76] Ein Beispiel für die sehr ausführlichen Untersuchungen an Platin-komplexen ist die Reaktion von $[\text{Pt}(\text{Diimin})(\text{CH}_3)_2]$ (Diimin = $\text{ArN}=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{NAr}$, $\text{Ar} = 3,5(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) mit DOTf (Tf = Trifluormethansulfonyl), die zu einer Mischung von CH_3D und CH_4 führt. Intermediär auftretende σ -Methan Komplexe sorgen für die Äquilibration zwischen den $[\text{Pt}(\text{D})(\text{CH}_3)_2]^+$ - und den $[\text{Pt}(\text{H})(\text{CH}_2\text{D})(\text{CH}_3)]^+$ -Derivaten.^[77] Ähnliche Alkanintermediate wurden für die Bildung und Austauschreaktionen etlicher Alkyl-Hydrid-Komplexe wie $[\text{RhH}(\text{CH}_2\text{R})(\text{tacn})\text{L}]^+$ (tacn = Triazocyclononan),^[78] $[\text{Tp}^*\text{RhH}(\text{CH}_2\text{R})\text{L}]$ (Tp^* = Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat),^[12,79] $[\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_4)_2]\text{WH}(\text{Me})$,^[80] $[\text{Tp}^*\text{PtH}(\text{Me})_2]$ ^[81] und damit verwandter Platinkomplexe postuliert.^[13,40]

Zwei Arten platinkatalysierter Alkanaktivierungen haben besonderes Interesse hervorgerufen: Zum einen das Shilov-System, das Pt^{II} -Salze in wässrigem saurem Medium als Katalysatoren und Pt^{IV} -Salze als Oxidantien nutzt,^[14,82] zum anderen das Catalytica-System mit $[\text{Pt}(\text{Bipyrimidin})\text{Cl}_2]$ als Katalysator in rauchender Schwefelsäure mit Schwefeltrioxid als Oxidans.^[83,84] Beide Systeme ergeben mehrfache H/D-Austauschreaktionen von Methan und anderen einfachen Alkanen, und man kann daraus schließen, dass ein dynamischer Austausch mit gebundenem Methan stattfindet. Tatsächlich lagen bereits 1968 Belege vor, dass der Austausch über Pt-gebundene Alkane verläuft.^[85] In theoretischen Studien sollte geklärt werden, ob die Reaktionen über oxidative Additionen verlaufen oder ob Platin(II)-alkyle bei gleichbleibender Oxidationsstufe gebildet werden. Letztere Reaktion wird häufig als elektrophile Substitution am Alkan beschrieben, kann aber auch als σ -Bindungsmetathese unter Abgabe von H^+ betrachtet werden. Die Behandlung des

sauren Reaktionsmediums stellt besondere Anforderungen an die Theorie. Bezüglich dieser Thematik verweisen wir auf den Übersichtsartikel von Lersch und Tilset.^[13]

6. σ -CAM-Mechanismen

Metathesemechanismen werden typischerweise durch einen einzelnen Vierzentrenübergangszustand ohne weitere Intermediate dargestellt (siehe Schema 3). Bereits 1990 fanden jedoch Luo und Crabtree Hinweise, dass der Austausch zwischen Diwasserstoff- und Hydridliganden in einem $\{\text{Re}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{H})_2\}$ -Komplex über einen Triwasserstoffübergangszustand oder ein Triwasserstoffintermediat verläuft und nicht über eine oxidative Addition, die zu einem Tetrahydridintermediat geführt hätte.^[59] Unter Verweis auf die dynamischen Prozesse in Diwasserstoffkomplexen wurde dargestellt, dass σ -Komplexe ganz generell als Vorstufen von Vierzentrenübergangszuständen bei σ -Bindungsmetathesen fungieren könnten.^[3] Auf der Grundlage mehrerer Befunde zu Diwasserstoff- und Silan-Ruthenium-Komplexen postulierten wir einen allgemeinen Mechanismus von σ -Bindungsmetathesen beginnend mit einem konventionellen $\text{d}^6\text{-MH(E)}$ -Komplex, der H_2 unter Bildung eines Diwasserstoffkomplexes addiert. Die $\sigma\text{-H-H}$ -Spezies wird anschließend in die $\sigma\text{-E-H}$ -Spezies umgewandelt, und unter Abspaltung von EH bildet sich dann der $\text{d}^6\text{-M(H)}_2$ -Komplex (Schema 12 a).^[66]



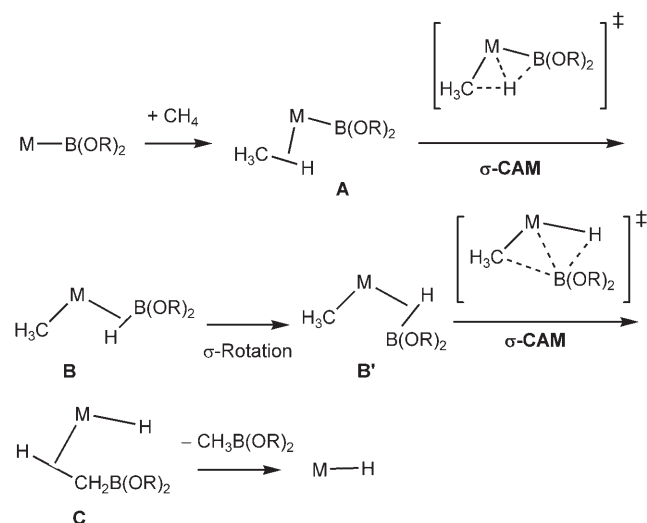
Schema 12. σ -Komplex-vermittelte Metathese.

Ein analoger Mechanismus kann auch beginnend mit M-E formuliert werden (Schema 12 b). Seit seiner erstmaligen Beschreibung 2002 haben wir diesen Mechanismus einer σ -Komplex-vermittelten Metathese ($\sigma\text{-CAM}$) für mehrere weitere Reaktionen postuliert.

Beide $\sigma\text{-CAM}$ -Mechanismen umfassen diskrete σ -Komplexe als Intermediate und beruhen auf deren Fähigkeit, dynamische Umlagerungen einzugehen, wie sie in den Abschnitten 4 und 5 beschrieben wurden. Diese beiden Merkmale machen den Unterschied zu den klassischen σ -Bindungsmetathesen aus. Bei beiden $\sigma\text{-CAM}$ -Mechanismen wie auch beim klassischen Prozess der oxidativen Addition und reduktiven Eliminierung (Schema 2) sind σ -Komplexe beteiligt, bei letzterem tritt aber ein Wechsel der Oxidationsstufen auf (um zwei Einheiten), bei ersterem nicht. $\sigma\text{-CAM-Me-}$

chanismen könnten an mehreren katalytischen Reaktionen beteiligt sein, insbesondere an Diwasserstoff-, Silan-, Boran- und Alkanaktivierungen. In Schema 12 sind die Mehrzentrenübergangszustände des σ -CAM-Schritts gezeigt; Rechnungen weisen auf einen weiteren möglichen Übergangszustand hin, bei dem die Bindungen zwischen den Nichtmetallatomen gebrochen werden.^[46] Dieser Typ von Übergangszustand entspricht demjenigen der oxidativen Addition; wir vermeiden diese Beschreibung aber, um Verwechslungen zu vermeiden.

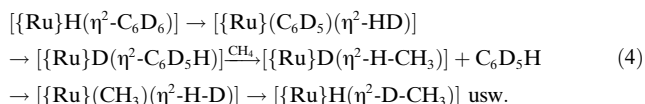
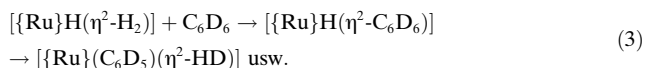
Im Jahr 2003 beschrieb Hartwig auf der Grundlage von DFT-Rechnungen einen Reaktionsweg für die Alkanborylierung an $[\text{CpM}(\text{CO})_n(\text{Boryl})]$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Fe}, \text{W}$) (Schema 13).^[86] Beteiligt ist ein σ -CAM-Schritt, der, ähnlich wie in Schema 12, ein σ -Alkan **A** in ein σ -Boran **B** umwan-



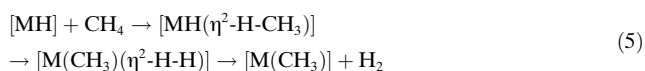
Schema 13. Mechanismus der Methanborylierung mit σ -CAM-Schritten.

delt. An eine Rotation der $\text{H}-\text{B}(\text{OR})_2$ - σ -Bindung schließt sich ein zweiter σ -CAM-Schritt an, der das σ -Boran **B'** unter B-C-Kupplung in ein σ -Alkylboran **C** überführt. Die Rechnungen legen eine direkte Umwandlung von **B'** zu **C** über einen Mehrzentrenübergangszustand nahe, ohne die intermediäre Bildung eines σ -B-C-Komplexes. In einer neueren Studie beschrieben Hartwig et al. den gleichen Mechanismus mit $[\text{CpRhH}\{\text{B}(\text{OR})_2\}]$ und $[\text{CpRh}\{\text{B}(\text{OR})_2\}_2]$ als Ausgangsverbindungen.^[87]

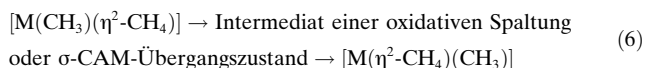
Ungefähr zeitgleich mit Hartwigs Veröffentlichung berichteten Ng et al., dass der dynamische Austausch von Wasserstoff in den Komplexen $[\text{TpRu}(\text{H})(\eta^2\text{-E-H})(\text{PPh}_3)]$ ($\text{E} = \text{H}, \text{SiR}_3$) dazu dienen könnte, σ -Komplexe ohne den Schritt der oxidativen Addition ineinander umzuwandeln.^[46] Es wurde nachgewiesen, dass $[\text{TpRu}(\text{H})(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)]$ den H/D-Austausch zwischen Methan und C_6D_6 bei 100°C katalysiert. Ähnliche katalytische Austauschreaktionen wurden nachgewiesen, wenn H_2 anstelle von CH_4 verwendet wurde. Auf der Basis von DFT-Rechnungen wurden die in den Gleichungen (3) und (4) gezeigten Austauschmechanismen postuliert (in vereinfachter Form).



Diese Mechanismen umfassen σ -CAM-Schritte und σ -Bindungsrotationen unter Beteiligung von Diwasserstoff- und Methanliganden sowie von η^2 -Benzolkomplexen. Die Rechnungen beweisen, dass die Übergangszustände des σ -CAM-Schritts so aufgebaut sind, dass die Bindungen zwischen den an das Metallzentrum gebundenen Nichtmetallatomen gebrochen werden können. In einer nachfolgenden Arbeit verwendeten Lam et al. ebenfalls DFT-Rechnungen, um das Verhalten von Fe, Ru und Os in den in Gleichung (5) gezeigten Metatheseprozessen zu beschreiben ($\text{M} = \text{Fe}(\text{Tp})(\text{PH}_3)$, $\text{Ru}(\text{Tp})(\text{PH}_3)$, $\text{Os}(\text{Tp})(\text{PH}_3)$).^[88]



Es wurde nachgewiesen, dass im Fall von Fe der Mechanismus exakt dem σ -CAM-Reaktionsweg in Schema 12b entspricht und dass im Fall von Ru der Mechanismus zumindest sehr ähnlich ist. Der Os-Komplex geht dagegen eine oxidative Spaltung ein (siehe Schema 2c). Der entartete Austausch im entsprechenden Methyl- $(\eta^2\text{-Methan})$ -Komplex verläuft nach einem ähnlichen Muster [Gl. (6); $\text{M} = \text{Fe}(\text{Tp})(\text{PH}_3)$, $\text{Ru}(\text{Tp})(\text{PH}_3)$, $\text{Os}(\text{Tp})(\text{PH}_3)$, $\text{Pt}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{NF}_2\text{H})^+$].



Auch hier gibt es hinsichtlich der Übergangszustände im σ -CAM-Schritt beträchtliche Unterschiede zwischen den Metallen: Beim Eisen tritt ein Mehrzentrenübergangszustand auf, während beim Ruthenium die C-H- und H-H-Bindungen vollständig gebrochen werden. Diese Studie kann man den aus theoretischen Arbeiten erhaltenen Modellen des Methanaustauschs für die Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{L})(\text{CH}_3)]^+$ ($\text{L} = \text{Pentafluorpyridin}$) mit $^{13}\text{CH}_4$ gegenüberstellen.^[89] Die entartete Austauschreaktion des $[\text{Pt}(\text{CH}_3)(\eta^2\text{-CH}_4)]^+$ -Ions hat demnach eine viel geringere Barriere für eine oxidative Spaltung als für eine σ -Bindungsmetathese, sodass der σ -CAM-Mechanismus ausgeschlossen ist.^[90]

Es ist bemerkenswert, dass trotz der Unterschiede zwischen H, Si, B und C ähnliche σ -Komplexe und ein ähnliches dynamisches Verhalten auftreten, zumal die Koordination des Diwasserstoffliganden viel einfacher zu beschreiben ist als die komplexeren Bindungsweisen der anderen σ -Liganden. Die Hypervalenzeigenschaften von Si (niedrig liegendes σ^* -Orbital) ermöglichen sekundäre Wechselwirkungen des koordinierten Silanliganden, und über die Substituenten am Silicium können die Energieniveaus abgestimmt werden. Borane können wegen des freien p-Orbitals am Bor als Lewis-saure Liganden fungieren. Sauerstoffs substituenten am Borzentrum

schwächen diese Eigenschaft ab (O-B- p_{π} - p_{π} -Bindungen). Tatsächlich spielen in der Chemie der σ -Borane die Pinakol- und Catecholborane eine große Rolle. Alkane wiederum gehen weder Hypervalenz ein, noch verfügen sie über ein freies p -Orbital, und das σ^* -Orbital liegt energetisch relativ hoch.

Hydrogenolysen sind eine besondere Gruppe stöchiometrischer Reaktionen, die über σ -CAM-Mechanismen verlaufen können. Beispielsweise kann durch Reaktion eines Metallalkyls mit Wasserstoff ein Metallhydrid und ein Alkan gebildet werden. Umsetzungen von Eisenborylen, die mit H_2 unter Bildung von Hydriden und Boranen reagieren, können auf ähnliche Weise ablaufen.^[91,92] Eine ähnliche Reaktion von $[CpFe(BPh_2)(CO)_2]$ mit HBcat führt unter Borylaustausch zu $[CpFe(Bcat)(CO)_2]$.^[91] Ein Beispiel für die Silylierung eines Hydrids, die über einen σ -Silankomplex verläuft, ist die Reaktion von $[RuD(Cl)(\eta^2-D_2)(PCy_3)_2]$ mit $HSiMe_2Cl$ zu $[Ru(SiMe_2Cl)(Cl)(\eta^2-HD)(PCy_3)_2]$.^[43] Solche Schritte ähneln Reaktionen von d^0 -Zentren, z. B. solchen, die zu Polysilanen führen.^[23]

Die Beweise für das Auftreten eines σ -CAM-Mechanismus bei C-H-Aktivierungen an späten Übergangsmetallen liegen weniger klar auf der Hand als bei den Wasserstoff-, Silan- und Boranaktivierungen. Wie oben erwähnt wurde, fehlt der σ -C-H-Koordination die Unterstützung durch niedrig liegende Orbitale. Bei der Suche nach σ -CAM-Mechanismen sollten vornehmlich Reaktionen betrachtet werden (einschließlich Isotopenaustauschprozessen), bei denen das Produkt und die Ausgangsverbindung in derselben Oxidationsstufe vorliegen. Gegenwärtig kennt man einige Beispiele, bei denen eine σ -Bindungsmetathese aufgrund rechnerischer Befunde ausgeschlossen wurde, z. B. die C-H-Aktivierung an Ir^{III} -Komplexen nach Bergman.^[93–95] Es gibt andere, mechanistisch ungeklärte Systeme, bei denen plausibel angenommen werden kann, dass eine C-H-Aktivierung über einen σ -CAM-Mechanismus verläuft.^[96,97]

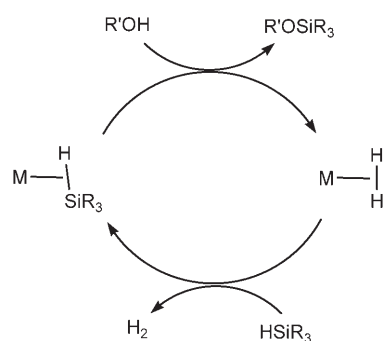
7. Durch σ -Komplexe vermittelte Katalysen

7.1. Intermediär auftretende Diwasserstoff- und Silankomplexe

Die Rolle von Diwasserstoffkomplexen als homogene Reduktionskatalysatoren wurde 1998 in einer Übersicht von Esteruelas und Oro dargestellt.^[98] 2005 folgte eine Übersicht von Kubas über katalytische Prozesse unter Beteiligung von σ -Komplexen,^[99] in der Belege für deren Auftreten als Vorstufen und Intermediate in Katalysezyklen zusammengestellt wurden. Wir greifen einige für diesen Aufsatz wichtige Beispiele heraus. Poliakov et al. fanden eindeutige experimentelle Beweise (durch zeitaufgelöste IR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie in flüssigem Xenon) für die Beteiligung von Diwasserstoffkomplexen an der photokatalytischen Hydrierung von Dienen.^[100,101] Speziell wurde der Komplex $[Cr(CO)_4(\eta^4-Dien)(\eta^2-H_2)]$ nachgewiesen, und es wurde festgestellt, dass die Position des Diwasserstoffliganden relativ zum Dien darüber entscheidet, ob das Norbornen- oder das Nortricyclenprodukt aus Norbornadien entsteht. Die Hydrierung läuft ohne oxidative Addition ab, und das

Chromzentrum bleibt in der Oxidationsstufe 0. Nachfolgende NMR-Untersuchungen von mit Parawasserstoff angereicherten Proben stützen diesen Mechanismus.^[102] IR-Untersuchungen der photokatalytischen Hydrierung von Dimethylfumarat durch $[Fe(CO)_4(\eta^2-Dimethylfumarat)]$ in Polyethylenmatrix ergaben, dass dort der gleiche Mechanismus vorliegt.^[103] Im Unterschied dazu geht man davon aus, dass photokatalytische Hydrosilylierungen von Dienen durch $[Cr(CO)_6]$ unter Bildung von σ -Silankomplexen und nachfolgender oxidativer Addition ablaufen, wobei das Produkt der 1,4-Hydrosilylierung über eine $[Cr(CO)_3(\eta^3-Dienyl)(Silyl)]$ -Spezies gebildet wird.^[104]

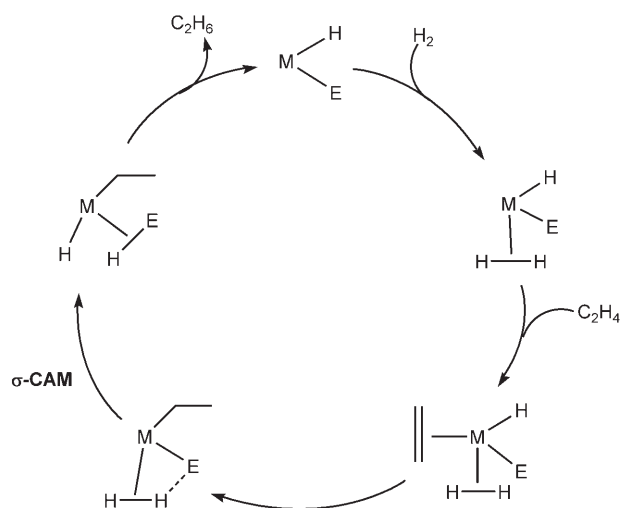
Katalytische Silanalkoholysen überführen Silane R_3SiH durch Reaktion mit Alkoholen $R'OH$ in Silylether R_3SiOR' . Diwasserstoff- und η^2 -Silankomplexe (einschließlich Bis(η^2 -silan)-Komplexe) wurden als Intermediate bei kationischen Iridium-, Eisen- und Mangan-Katalysesystemen nachgewiesen (Schema 14). Die Reaktionen können bei gleichbleibender Oxidationsstufe ablaufen, wenn der Alkohol das koordinierte Silan nucleophil angreift.^[105–107]



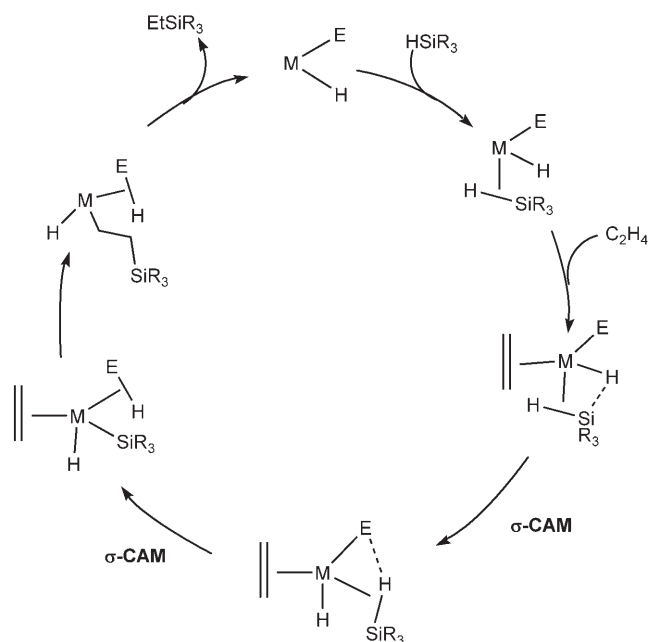
Schema 14. Mechanismus der katalytischen Silanalkoholyse mit $[M(\eta^2-HSiR_3)]$ - und $[M(\eta^2-H_2)]$ -Intermediaten.

7.2. Katalysen mit Beteiligung von σ -CAM-Mechanismen

Mehrere Standardkatalysereaktionen in der metallorganischen Chemie können auf der Grundlage von σ -CAM-Sequenzen formuliert werden. Bereits erwähnt haben wir die durch Ng et al. untersuchten H/D-Austauschreaktionen, bei denen eine Sequenz aus σ -CAM-Schritten σ -H-H-, σ -H-CH₃- und η^2 -Benzol-Komplexe ineinander überführt.^[46] Diese Studie belegte, dass Alkan- und Wasserstoffaktivierungen an katalytischen Übergangsmetallen der ersten und zweiten Reihe über einen σ -CAM-Mechanismus verlaufen können. Ng et al. verweisen auf mehrere andere literaturbekannte Austauschreaktionen, die über einen ähnlichen Mechanismus verlaufen könnten. Schema 15 zeigt den allgemeinen Katalysezyklus einer Alkenhydrierung, die mit einem $M(E)H$ -Fragment beginnt und unter Bildung von intermediär auftretenden σ -Diwasserstoffkomplexen verläuft. Ein analoger Zyklus für Hydrosilylierungen mit intermediär auftretenden σ -Silan- und σ -Diwasserstoffkomplexen ist in Schema 16 gezeigt. In letzterem Fall treten zwei aufeinanderfolgende σ -CAM-Schritte auf. Ähnliche Katalysezyklen werden vermutet, wenn $[Ru(H)_2(\eta^2-H-H)_2(PCy_3)_2]$ als Katalysatorvorstufe für Hydrierungen und Hydrosilylierungen eingesetzt wird.



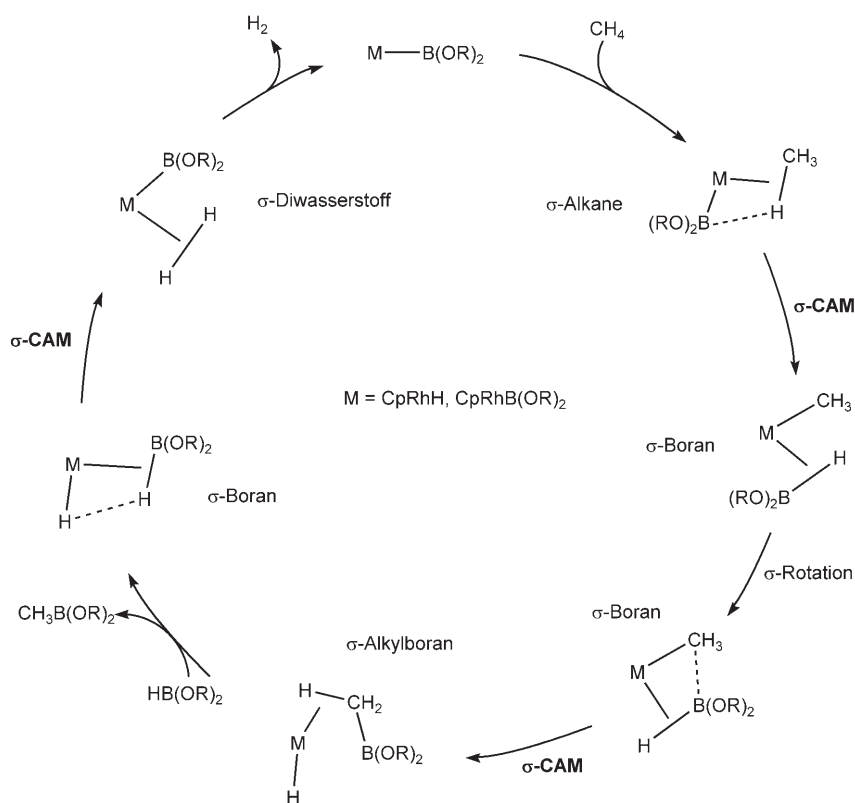
Schema 15. Mechanismus der katalytischen Hydrierung bei gleichbleibender Oxidationsstufe und mit σ -CAM-Schritt.



Schema 16. Mechanismus der katalytischen Hydrosilylierung bei gleichbleibender Oxidationsstufe und mit σ -CAM-Schritten.

Es wird allgemein angenommen, dass Alkankomplexe als Intermediate bei C-H-Aktivierungen auftreten, wenngleich sich an die Bildung eines Alkankomplexes typischerweise eine oxidative Spaltung anschließt. Im Prinzip könnte der Hydrierungszyklus als mikroskopische Umkehrung der Alkandehydrierung aufgefasst werden. Allerdings betreffen die bislang untersuchten Beispiele meist Komplexe der dritten Übergangsmetallreihe, und man versteht die Befunde so, dass Sequenzen aus oxidativer Eliminierung und reduktiver Eliminierung auftreten.^[108–110]

Schema 17 zeigt einen vollständigen Katalysezyklus für die Alkanborylierung, basierend auf DFT-Rechnungen von Hall und Hartwig. An diesem Zyklus sind σ -Diwasserstoff-, σ -Alkan- und σ -Boran-Intermediate beteiligt, und die Oxidationsstufe des Rh^{III} -Zentrums ändert sich nicht. Allerdings ermöglichen die Befunde bislang keine klare Entscheidung darüber, ob das Rhodiumzentrum in $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})_2\{\text{B}(\text{OR})_2\}_2]$ als Rh^{III} oder Rh^{V} zu formulieren ist.^[87] Der Katalysezyklus umfasst die gleichen Schritte, wie sie in Schema 13 für die B-C-Bindungsbildung gezeigt wurden. Er kann mit einem der 16-Elektron-Komplexe $[\text{CpRh}\{\text{B}(\text{OR})_2\}]$ oder $[\text{CpRh}\{\text{B}(\text{OR})_2\}_2]$ beginnen. (Es ist zu beachten, dass das experimentelle System Cp^* -Liganden enthält, wogegen die theoretischen Ergebnisse mit Cp -Liganden erhalten wurden; außerdem wurden die Pinakolat-substituenten am Bor durch $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ersetzt.)

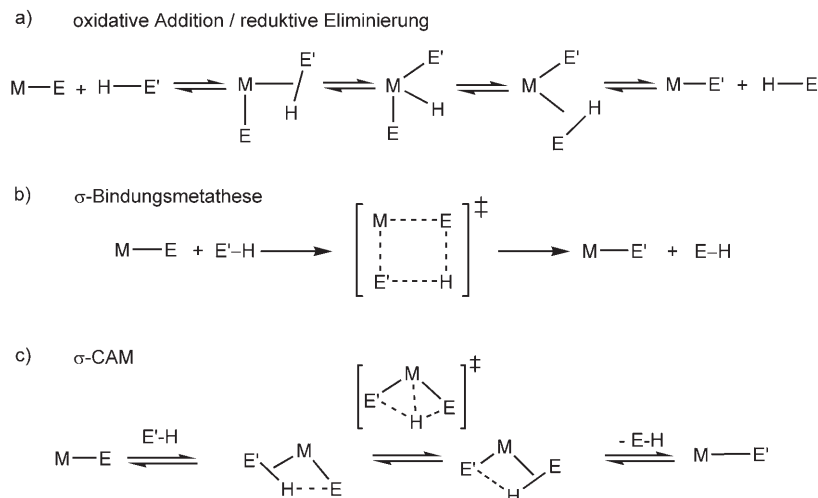


Schema 17. Mechanismus der katalytischen Borylierungen von Alkanen an $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}$ -Spezies unter Beteiligung von σ -CAM-Schritten.

8. Schlussfolgerungen und Ausblick

Wir haben drei Mechanismen für die Umwandlung von M-E in M-E' betrachtet: oxidative Addition/reduktive Eliminierung, σ -Bindungsmetathese und σ -CAM-Mechanismus

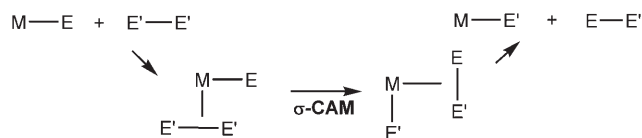
(Schema 18). Der wichtige Unterschied zwischen der klassischen σ-Bindungsmetathese und dem σ-CAM-Mechanismus liegt im intermediären Auftreten nachweisbarer σ-Komplexe, die tatsächlich auch als Ausgangsverbindungen der Reaktion



Schema 18. Drei grundlegende Mechanismen für die Metathese von M-E: a) oxidative Addition/reduktive Eliminierung, b) σ-Bindungsmetathese, c) σ-CAM-Mechanismus.

fungieren können. Die σ-Komplexe gehen dynamische Umlagerungen ein, die über eine Sequenz aus σ-CAM-Schritten verlaufen. Die Hinweise für die Existenz von σ-CAM-Mechanismen sind für E = H, Si und B zwingend, und auch für den Fall E = C gibt es immer mehr Belege, besonders bei Metallen der ersten und zweiten Übergangsmetallreihe. Man kann erwarten, dass die Faktoren, die die Bildung von σ-Komplexen begünstigen, in gleicher Weise auch das Auftreten von σ-CAM-Mechanismen befördern. Zu diesen Faktoren gehören Metallzentren, Elektronenkonfigurationen und Substituenten, die moderate Elektronenrückbindungen eingehen oder zu einem Ungleichgewicht von Hin- und Rückbindung führen.^[1]

Es scheint naheliegend, das σ-CAM-Prinzip auf die Umwandlung koordinierter E-H-Bindungen in E-E'-Bindungen zu übertragen (Schema 19), jedoch mangelt es an stichhaltigen Beweisen für die Existenz von σ-E-E'-Komplexen (E, E' = B, Si, C). 1997 postulierten Marder und Mitarbeiter einen klassischen σ-Bindungsmetathesemechanismus (wie in Schema 3) für den Austausch von Borylliganden bei der Umsetzung von $[RhCl(Bcat)_2(PPh_3)_2]$ mit $B_2(OR)_4$.^[111] An dieser Reaktion könnte ein intermediärer σ-B-B-Komplex beteiligt sein, allerdings gibt es keine experimentellen oder theoretischen Belege dafür. Ähnliche Mechanismen könnten auch bei den durch späte Übergangsmetalle vermittelten



Schema 19. σ-CAM-Sequenz für die Umsetzung von E-E-Bindungen (E ≠ H).

Bildungen von Si-Si-Bindungen ablaufen, aber auch hier fehlen überzeugende Ergebnisse.^[112–114] Bereits 1992 postulierten Tilley et al., dass „Komplexe mit koordinierten Si-H-, H-H- oder Si-Si-σ-Bindungen als Intermediate auftreten könnten, die sich vor der Bildung eines Vierzentrenübergangszustands bilden.“^[115] Es gibt einige wenige Beispiele von agostischen C-C-Komplexen,^[65,116–120] aber intermolekulare σ-C-C-Komplexe sind unseres Wissens nicht bekannt. Beweisen für die Existenz von σ-E-E'-Komplexen sehen wir mit Neugier entgegen.

Die Rolle von σ-CAM-Mechanismen in der Katalyse wurde durch DFT-Untersuchungen von Borylierungen untersucht. Ähnliche Schritte wie dort treten auch bei Hydrierungen und Hydrosilylierungen von σ-Komplexen wie $[Ru(H)_2(H_2)_2(PR_3)_2]$ auf. Insgesamt kann man eine Parallele ziehen zur Neuformulierung von Polyhydridkomplexen als σ-Komplexe. Es ist sicher lohnend, einige stöchiometrische Reaktionen und Katalysezyklen mit Blick auf den σ-CAM-Mechanismus neu zu untersuchen.

Das Konzept des σ-CAM-Mechanismus führt unmittelbar zu der Frage, ob auch π-CAM-Mechanismen existieren. Tatsächlich kennt man diese seit vielen Jahren schon; der Chauvin-Mechanismus für die Alkenmetathese ist ein Beispiel.^[121–123] Etwas allgemeiner formuliert folgen [2+2]-Cycloadditionen an einem Metallzentrum dem π-CAM-Prinzip. Zum Schluss sollte erwähnt werden, dass organische Moleküle an einem Metallzentrum umgesetzt werden können, ohne direkt an das Metall zu koordinieren. Solche in der äußeren Koordinationssphäre eines Komplexes ablaufende Mechanismen werden derzeit für Transferhydrierungen diskutiert.^[124–127]

Diese Arbeit wurde vom britischen EPSRC (Großbritannien) und vom französischen CNRS unterstützt. Wir danken Prof. L. Rosenberg, Prof. O. Eisenstein und Prof. H. Kisch für hilfreiche Diskussionen sowie Dr A. Whitwood für Hilfe mit der Vortitelgraphik.

Eingegangen am 8. August 2006

Übersetzt von Dr. Markus Hölscher, Aachen

- [1] G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and σ-Bond Complexes*, Kluwer/Plenum, New York, **2001**.
- [2] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 3. Aufl., Wiley, New York, **2001**.
- [3] R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 789.
- [4] C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3125.
- [5] D. J. Lawes, S. Geftakis, G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4134.
- [6] D. R. Evans, T. Drovetskaya, R. Bau, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3633.
- [7] I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, P. Gantzel, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15734.

- [8] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 154.
- [9] W. D. Jones, *Science* **2000**, 287, 1942.
- [10] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, 417, 507.
- [11] W. D. Jones, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 140.
- [12] W. D. Jones, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4475.
- [13] M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2471.
- [14] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2879.
- [15] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 643.
- [16] P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 51.
- [17] N. Barros, O. Eisenstein, L. Maron, *Dalton Trans.* **2006**, 3052.
- [18] 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.
- [19] T. Ziegler, E. Folga, A. Berces, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 636.
- [20] F. Wu, R. F. Jordan, *Organometallics* **2005**, 24, 2688.
- [21] R. F. Jordan, D. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 778.
- [22] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 803.
- [23] T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 22.
- [24] T. F. Koetzle, A. J. Schultz, *Top. Catal.* **2005**, 32, 251.
- [25] S. Grundemann, H. H. Limbach, G. Buntkowsky, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 4752.
- [26] D. M. Heinekey, A. Lledos, J. M. Lluch, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 175.
- [27] T. J. Johnson, A. Albinati, T. F. Koetzle, J. Ricci, O. Eisenstein, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4966.
- [28] J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 175.
- [29] Z. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 239.
- [30] G. I. Nikonov, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, 53, 217.
- [31] S. Lachaize, S. Sabo-Etienne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2115.
- [32] J. K. Hoyano, M. Elder, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4568.
- [33] U. Schubert, G. Scholz, J. Müller, K. Ackermann, B. Wörle, R. F. D. Stansfield, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, 303.
- [34] G. J. Kubas, C. J. Burns, J. Eckert, S. W. Johnson, A. C. Larson, P. J. Vergamini, C. J. Unkefer, G. R. K. Khalsa, S. A. Jackson, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 569.
- [35] X. L. Luo, G. J. Kubas, J. C. Bryan, C. J. Burns, C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10312.
- [36] S. Schlecht, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9435.
- [37] M. G. Crestani, M. Muñoz-Hernández, A. Arévalo, A. Acosta-Ramírez, J. J. García, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 18066.
- [38] V. Montiel-Palma, M. Lumbierres, B. Donnadieu, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5624.
- [39] R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2437.
- [40] J. S. Owen, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2005.
- [41] D. J. Lawes, T. A. Darwish, T. Clark, J. B. Harper, G. E. Ball, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4598; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4486.
- [42] F. Maseras, A. Lledos, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 601.
- [43] S. Lachaize, S. Sabo-Etienne, B. Donnadieu, B. Chaudret, *Chem. Commun.* **2003**, 214.
- [44] K. S. Cook, C. D. Incavito, C. E. Webster, Y. Fan, M. B. Hall, J. E. Hartwig, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5474.
- [45] M. J. Fernandez, P. M. Bailey, P. O. Bentz, J. S. Ricci, T. F. Koetzle, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5458.
- [46] S. M. Ng, W. H. Lam, C. C. Mak, C. W. Tsang, G. Jia, Z. Lin, C. P. Lau, *Organometallics* **2003**, 22, 641.
- [47] S. M. Ng, C. P. Lau, M.-F. Fan, Z. Lin, *Organometallics* **1999**, 18, 2484.
- [48] M. Grellier, L. Vendier, B. Chaudret, A. Albinati, S. Rizzato, S. A. Mason, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17592.
- [49] F. Delpech, S. Sabo-Etienne, J. C. Daran, B. Chaudret, K. Hussein, C. J. Marsden, J. C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6668.
- [50] K. Hussein, C. J. Marsden, J. C. Barthelat, V. Rodriguez, S. Conejero, S. Sabo-Etienne, B. Donnadieu, B. Chaudret, *Chem. Commun.* **1999**, 1315.
- [51] S. Lachaize, K. Essalah, V. Montiel-Palma, L. Vendier, B. Chaudret, J.-C. Barthelat, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2005**, 24, 2935.
- [52] J. F. Hartwig, C. N. Muhoro, X. He, O. Eisenstein, R. Bosque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10936.
- [53] C. N. Muhoro, X. He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5033.
- [54] A. C. Cooper, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9069.
- [55] W. Baratta, E. Herdtweck, P. Rigo, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1629.
- [56] W. A. King, X. L. Luo, B. L. Scott, G. J. Kubas, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6782.
- [57] D. Huang, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2096; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2004.
- [58] A. J. Toner, S. Grundemann, E. Clot, H.-H. Limbach, B. Donnadieu, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6777.
- [59] X.-L. Luo, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6912.
- [60] S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, 381.
- [61] D. G. Gusev, A. B. Vymenits, V. I. Bakhmutov, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1.
- [62] A. J. Toner, B. Donnadieu, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, X. Sava, F. Mathey, P. Le Floch, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3034.
- [63] G. Jia, D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 757.
- [64] V. Pons, S. L. J. Conway, M. L. H. Green, J. C. Green, B. J. Herbert, D. M. Heinekey, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3475.
- [65] J. Matthes, S. Grundemann, A. Toner, Y. Guari, B. Donnadieu, J. Spandl, S. Sabo-Etienne, E. Clot, H.-H. Limbach, B. Chaudret, *Organometallics* **2004**, 23, 1424.
- [66] I. Atheaux, F. Delpech, B. Donnadieu, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, K. Hussein, J. C. Barthelat, T. Braun, S. B. Duckett, R. N. Perutz, *Organometallics* **2002**, 21, 5347.
- [67] T. Ayed, J.-C. Barthelat, B. Tangour, C. Pradere, B. Donnadieu, M. Grellier, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2005**, 24, 3824.
- [68] F. L. Taw, R. G. Bergman, M. Brookhart, *Organometallics* **2004**, 23, 886.
- [69] S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2077.
- [70] H.-H. Limbach, S. Ulrich, S. Gründemann, G. Buntkowsky, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, G. J. Kubas, J. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7929.
- [71] S. Sabo-Etienne, V. Rodriguez, B. Donnadieu, B. Chaudret, H. Abou el Makarim, J.-C. Barthelat, S. Ulrich, H.-H. Limbach, C. Moise, *New J. Chem.* **2001**, 25, 55.
- [72] H. C. Clark, M. J. Hampden-Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 79, 229.
- [73] D. Chan, S. B. Duckett, S. L. Heath, I. G. Khazal, R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, P. L. Timmins, *Organometallics* **2004**, 23, 5744.
- [74] K. A. M. Ampt, S. B. Duckett, R. N. Perutz, *Dalton Trans.* **2004**, 3331.
- [75] S. B. Duckett, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 28.
- [76] C. L. Gross, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6605.
- [77] L. Johansson, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 739.
- [78] T. C. Flood, K. E. Janak, M. Iimura, H. Zhen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6783.

- [79] T. O. Northcutt, D. D. Wick, A. J. Vetter, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7257.
- [80] K. E. Janak, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6891.
- [81] M. P. Jensen, D. D. Wick, S. Reinartz, P. S. White, J. L. Templeton, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8614.
- [82] A. E. Shilov, *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Dordrecht, **1984**.
- [83] R. A. Periana, D. L. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560.
- [84] X. Xu, J. Kua, R. A. Periana, W. A. Goddard III, *Organometallics* **2003**, *22*, 2057.
- [85] R. J. Hodges, J. L. Garnett, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1673.
- [86] C. E. Webster, Y. Fan, M. B. Hall, D. Kunz, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 858.
- [87] J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. Fan, C. E. Webster, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2538.
- [88] W. H. Lam, G. Jia, Z. Lin, C. P. Lau, O. Eisenstein, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2775.
- [89] M. W. Holtkamp, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 848.
- [90] H. Heiberg, O. Swang, O. B. Ryan, O. Gropen, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10004.
- [91] J. F. Hartwig, S. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4908.
- [92] K. M. Waltz, X. He, C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11357.
- [93] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, *Science* **1995**, *270*, 1970.
- [94] D. S. Strout, S. Zarić, S. Niu, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6068.
- [95] S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353.
- [96] A. G. Wong-Foy, R. Bhalla, X. Yang Liu, R. A. Periana, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14292.
- [97] G. Bhalla, R. A. Periana, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1540.
- [98] M. A. Esteruelas, L. Oro, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 577.
- [99] G. J. Kubas, *Catal. Lett.* **2005**, *104*, 79.
- [100] S. A. Jackson, P. M. Hodges, M. Poliakoff, J. J. Turner, F.-W. Grevels, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1221.
- [101] P. M. Hodges, S. A. Jackson, J. Jacke, M. Poliakoff, J. J. Turner, F.-W. Grevels, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1234.
- [102] A. Thomas, M. Haake, F.-W. Grevels, J. Bargon, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 755.
- [103] G. I. Childs, A. I. Cooper, T. F. Nolan, M. J. Carrott, M. W. George, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6857.
- [104] W. Abdelqader, D. Chmielewski, F.-W. Grevels, S. Ozkar, N. B. Peynircioglu, *Organometallics* **1996**, *15*, 604.
- [105] X. L. Luo, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2527.
- [106] S. Chang, E. Scharrer, M. Brookhart, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *130*, 107.
- [107] X. Fang, J. Huhmann-Vincent, B. L. Scott, G. J. Kubas, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 95.
- [108] A. S. Goldman, K. I. Goldberg, *ACS Symposium Series 885, Activation and Functionalization of C-H Bonds*, **2004**, 1.
- [109] K. Krogh-Jespersen, M. Czerw, N. Summa, K. B. Renkema, P. D. Achord, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11404.
- [110] C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1999**, 2443.
- [111] T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, *Chem. Commun.* **1997**, 53.
- [112] M. Martín, E. Sola, O. Torres, P. Plou, L. A. Oro, *Organometallics* **2003**, *22*, 5406.
- [113] L. Rosenberg, C. W. Davis, J. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5120.
- [114] L. Rosenberg, M. D. Fryzuk, S. J. Rettig, *Organometallics* **1999**, *18*, 958.
- [115] H. Woo, J. F. G. Walzer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047.
- [116] J. Jaffart, M. L. Cole, M. Etienne, M. Reinhold, J. E. McGrady, F. Maseras, *Dalton Trans.* **2003**, 4057.
- [117] S. K. Brayshaw, J. C. Green, G. Kociok-Köhn, E. L. Scaats, A. S. Weller, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 452.
- [118] C. H. Suresh, M.-H. Baik, *Dalton Trans.* **2005**, 2982.
- [119] B. G. Harvey, C. L. Mayne, A. M. Arif, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16426.
- [120] E. Clot, O. Eisenstein, *Struct. Bonding (Berlin)* **2004**, *113*, 1.
- [121] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740.
- [122] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748.
- [123] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760.
- [124] R. Noyori, M. Yamakaw, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931.
- [125] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201.
- [126] C. P. Casey, J. B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1883.
- [127] J. S. M. Samec, J. E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237.
- [128] L. S. van der Sluys, J. Eckert, O. Eisenstein, J. H. Hall, J. C. Huffman, S. A. Jackson, T. F. Koetzle, G. J. Kubas, P. J. Vergamini, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4831.