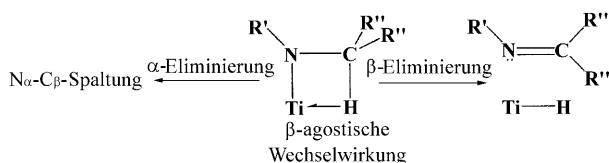


# Über die Natur agostischer Wechselwirkungen in Übergangsmetall-Amido-Komplexen\*\*

Wolfgang Scherer,\* David J. Wolstenholme, Verena Herz, Georg Eickerling,\* Andreas Brück, Paul Benndorf und Peter W. Roesky\*

Professor Herbert W. Roesky zum 75. Geburtstag gewidmet

Die  $\beta$ -H-Eliminierung ist ein selten beschriebener Prozess bei Übergangsmetall(ÜM)-Amido-Komplexen (Schema 1).<sup>[1]</sup> Das erste direkt beobachtete Beispiel für eine  $\beta$ -H-Eliminierung

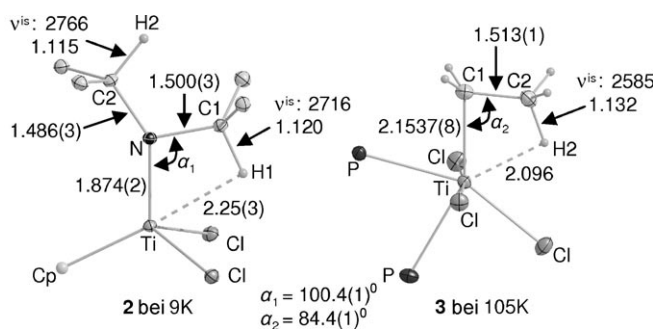


**Schema 1.** Zwei mögliche Zersetzungswege für ÜM-Amido-Komplexe mit  $\beta$ -agostischer Wechselwirkung.

nierung in einem monomeren Amido-Komplex eines späten Übergangsmetalls – in  $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Ph}\}]$  (**1**) – wurde 1996 von Hartwig beschrieben.<sup>[1a]</sup> Erstaunlicherweise vollzieht sich die  $\beta$ -H-Eliminierung in **1** eher langsam (abhängig von der zugegebenen Phosphan-Menge), und es bedarf relativ hoher Temperaturen (110°C in Toluol) zur Bildung der stabilen und isolierbaren Produkte – *N*-Phenyltolylimin und Hydrid-Komplex  $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}]$  (**1a**).

Hartwig folgerte daraus, dass die  $\beta$ -H-Eliminierung in Amido-Komplexen später Übergangsmetalle viel langsamer ablaufen kann als in den entsprechenden Alkyl-Komplexen.<sup>[1a]</sup> Im Allgemeinen wird angenommen, dass in  $\beta$ -H-Eli-

minierungsprozessen von ÜM-Alkyl-Komplexen Zwischenstufen auf der Potentialhyperfläche (potential energy surface, PES) durchlaufen werden, in denen  $\beta$ -agostische Wechselwirkungen auftreten.<sup>[2]</sup> Daher könnte die geringere Neigung zur  $\beta$ -H-Eliminierung von Amido-Komplexen gegenüber der von Alkyl-Komplexen auf die stärker ausgeprägte Bereitschaft der Alkyl-Varianten zurückzuführen zu sein, schon im Grundzustand eine  $\beta$ -agostische Wechselwirkung zu bilden. Dies würde das unterschiedliche mechanistische Verhalten von Amido-, Alkoxo- und Alkyl-Komplexen erklären, das einen direkten Vergleich ihrer Neigung zur  $\beta$ -H-Eliminierung – selbst bei eng verwandten Verbindungen – erschwert.<sup>[1k]</sup> Aus diesem Grund haben wir die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Alkyl- und Amido-Referenzkomplexen mit  $d^0$ -Übergangsmetallzentren verglichen, bei denen bereits im Grundzustand eine Deformation durch das Vorhandensein einer  $\beta$ -H-agostischen Wechselwirkung auftritt (Abbildung 1). Diese Untersuchungen sollen zu einem tieferen Verständnis der Kontrollparameter elementarer  $\beta$ -H-Eliminierungsprozesse beitragen.



**Abbildung 1.** ORTEP-Darstellung (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Strukturfragmente von **2** bei 9 K und von **3** bei 105 K. Angegeben sind ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] zusammen mit den experimentell ermittelten Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ]. Die C-H-Abstände wurden nicht verfeinert, da diese aus den isolierten C-H-Streckfrequenzen  $\nu^{\text{H}}$  berechnet wurden.

Abbildung 1 hebt die wichtigsten Strukturmerkmale der  $d^0$ -Amidotitan- und  $d^0$ -Alkyltitan-Referenzsysteme  $[\text{CpTi}(\text{iPr}_2\text{N})\text{Cl}_2]$  (**2**;  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5^-$ )<sup>[3a]</sup> bei 9 K<sup>[3b]</sup> und  $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$  (**3**;  $\text{dmpe} = (\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ )<sup>[3c]</sup> bei 105 K hervor. Alkyl-Komplexe mit  $\beta$ -agostischer Wechselwirkung zeichnen sich typischerweise durch spitze  $\angle \text{MC}_\alpha\text{C}_\beta$ -Winkel<sup>[2c]</sup> aus, während  $\angle \text{MN}_\alpha\text{C}_\beta$ -Winkel unterhalb der erwarteten 120° in

[\*] Prof. Dr. W. Scherer, Dr. D. J. Wolstenholme, Dipl.-Phys. V. Herz, Dr. G. Eickerling, Dr. A. Brück  
Institut für Physik  
Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften  
Universität Augsburg, 86135 Augsburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 821-598-3227

E-Mail: wolfgang.scherer@physik.uni-augsburg.de  
georg.eickerling@physik.uni-augsburg.de

Dipl.-Chem. P. Benndorf, Prof. Dr. P. W. Roesky  
Institut für Anorganische Chemie  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-Mail: roesky@kit.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP1178) und NanoCat (ein internationales Doktorandenkolleg des Elitenetzwerks Bayern) gefördert. D.J.W. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Humboldt-Forschungsstipendium für Postdoktoranden. Dank gilt ferner Prof. Jun Okuda für die Bereitstellung unveröffentlichter NMR-Spektroskopiedaten von **4**.

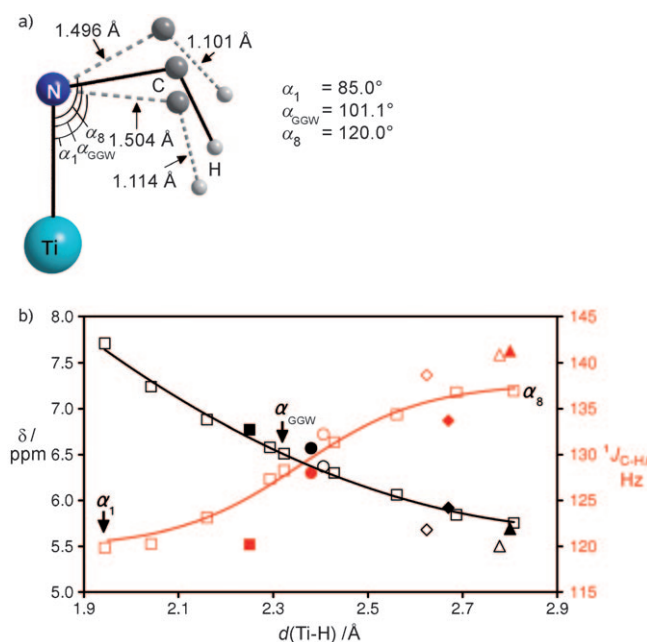
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905463> zu finden.

Kombination mit kleinen  $M\cdots H_{\beta}$ -Abständen als Indikatoren  $\beta$ -agostisch wechselwirkender Amido-Gruppen angesehen werden.<sup>[3a,4]</sup> Auf Basis dieser Strukturkriterien zählt der von Pupi et al.<sup>[3a]</sup> beschriebene Komplex **2** unter den Amido-Spezies mit  $\beta$ -agostischer Wechselwirkung zu den Systemen mit den bislang kleinsten  $\angle MN_{\alpha}C_{\beta}$ -Winkeln und  $M\cdots H$ -Abständen (siehe Hintergrundinformationen). Die gerade erwähnte geometrische Definition einer agostischen Wechselwirkung umfasst die meisten beschriebenen entsprechenden Alkyl- und Amido-Komplexe, trennt jedoch die Natur des Phänomens und dessen Triebkraft von den beobachtbaren chemischen Konsequenzen.<sup>[2c]</sup> In der Tat lässt ein genauerer Blick auf **2** erkennen, dass eine konzertierte  $\beta$ -H-Eliminierung – in deren Verlauf aktivierte  $\beta$ -C-H-Bindungen und agostische  $M\cdots H$ -C-Wechselwirkungen auftreten – in  $d^0$ -ÜM-Amido-Komplexen im Vergleich zum entsprechenden Prozess in verwandten Alkyl-Verbindungen gehemmt zu sein scheint (Abbildung 1). Offensichtlich verhindert der ausgeprägte  $\pi$ -Bindungscharakter des koordinierenden N-Atoms jegliche hyperkonjugative Delokalisierung der M-N-Bindungselektronen, was ein entscheidender Faktor für die Bildung starker  $\beta$ -agostischer Wechselwirkungen ist.<sup>[2c,3c]</sup> Unsere Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse bei 9 K und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen zeigen übereinstimmend, dass die agostische  $iPrN$ -Einheit im Vergleich zur nicht agostisch interagierenden (mit  $N-C2 = 1.486(3)/[1.478 \text{ \AA}]$ ) eher eine aktivierte  $N-C1$ -Bindung ( $N-C1 = 1.500(3)/[1.497 \text{ \AA}]$ ) als einen Imin-Charakter aufweist;<sup>[5]</sup> in eckigen Klammern sind die DFT-Werte (BP86/TZ2P-Niveau), unter Berücksichtigung relativistischer Effekte mithilfe der ZORA-Methode,<sup>[6]</sup> gegeben. Referenzkomplex **3** hat hingegen eine  $C_{\alpha}-C_{\beta}$ -Bindungslänge von  $1.513(1) \text{ \AA}$ , die also kleiner ist als eine übliche C-C-Einfachbindung in Systemen ohne agostische Wechselwirkungen (z.B.  $1.526(11) \text{ \AA}$  in  $[EtTiCl_3]$ ).<sup>[7]</sup> Diese Befunde sind in Einklang mit dem partiell olefinischen Charakter einer agostischen Ethyl-Gruppe (Abbildung 1). Eine Literaturrecherche (siehe Hintergrundinformationen) ergab, dass die Verlängerung der  $N_{\alpha}-C_{\beta}$ -Bindung in der Tat als ein charakteristisches Merkmal agostischer Amido-Einheiten auftritt. Diese verhindert die Ausprägung eines Imin-Charakters in der Amido-Gruppe und wirkt somit der  $\beta$ -H-Eliminierung entgegen (Schema 1).

Der geringe Grad der  $\beta$ -H-Aktivierung liefert ein weiteres Argument für die Hemmung der  $\beta$ -H-Eliminierung in **2**. In der Tat sagen unsere DFT-Rechnungen nur eine sehr geringe Verlängerung der an der agostischen Wechselwirkung beteiligten  $C1-H1$ -Bindung gegenüber der Standard- $C2-H2$ -Bindung in **2** ( $\Delta r(C-H) = 0.004 \text{ \AA}$ ) voraus. Dieses Resultat wird durch experimentelle IR-Daten für **2** gestützt, die zwei isolierte Streckfrequenzen<sup>[8]</sup> für  $C1-H1$  ( $\tilde{\nu}(\nu^{is}) = 2716 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $C2-H2$  ( $2766 \text{ cm}^{-1}$ ) aufweisen. Aus McKean's empirischer Korrelation<sup>[8]</sup> zwischen den  $r_0(C-H)$ -Bindungslängen und den  $\nu^{is}(C-H)$ -Werten lässt sich somit eine marginale Bindungslängendifferenz von  $0.005 \text{ \AA}$  zwischen  $C1-H1$  und  $C2-H2$  ( $1.120$  bzw.  $1.115 \text{ \AA}$ ) ableiten, die in hervorragender Übereinstimmung mit den DFT-Werten ( $1.106$  bzw.  $1.102 \text{ \AA}$ ) steht. Ein direkter Vergleich zwischen dem  $\nu^{is}(C_{\beta}-H)$ -Wert von **2** und dem entsprechenden Wert von  $[CHD_2CD_2TiCl_3(dmpe)]$ , einem Isotopolog von **3**, ( $\tilde{\nu}(\nu^{is}) = 2585 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[8d]</sup> stützt unsere

Hypothese, dass die  $\beta$ -H-Aktivierung in agostische Wechselwirkungen enthaltenden  $d^0$ -Amido-Komplexen generell deutlich schwächer ausgeprägt ist als in den entsprechenden Alkyl-Komplexen (Abbildung 1).

Grundsätzlich ist die Bildung einer  $M\cdots H-C_{\beta}$ -Wechselwirkung im Zuge einer  $\beta$ -H-Aktivierung mit einer signifikanten Umverteilung der Bindungselektronendichte verbunden.<sup>[2c,3c]</sup> Diese Umverteilung sollte sich auch in verringerten  $^1J_{C-H}$ -Kopplungskonstanten sowie in einer Hochfeldverschiebung des agostischen Protons auf der  $^1H$ -NMR-Spektroskopieskala widerspiegeln.<sup>[2]</sup> Eine spektroskopische Untersuchung von **2** mithilfe temperaturabhängiger (variable temperature, VT)  $^1H$ -NMR-Spektroskopie in  $[D_8]$ Toluol liefert bei Raumtemperatur ein breites Singulett für beide Methinprotonen ( $\delta = 4.72 \text{ ppm}$ ). Nach Abkühlung der Probe auf  $178 \text{ K}$  verbreitert sich das Methinsignal zunächst, um sich schließlich in zwei Signale bei  $2.33$  (nicht agostisches Proton) und  $6.77 \text{ ppm}$  (agostisches Proton) aufzuspalten. Demnach signalisiert die Aufspaltung des Methin-Singuletts die Gegenwart einer statischen  $\beta$ -agostischen Wechselwirkung, hervorgerufen durch die eingefrorene Rotation des  $iPr_2N$ -Fragments um die  $Ti-N$ - und  $N-C_{\beta}$ -Bindungen bei tiefen Temperaturen. Die Aktivierungsparameter für den Gesamtprozess wurden aus den VT-NMR-spektroskopischen Messungen bestimmt ( $\Delta H^{\ddagger} = (37.4 \pm 1.0) \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^{\ddagger} = (-20 \pm 193) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$ ,  $E_A = (39.3 \pm 1.0) \text{ kJ mol}^{-1}$ ), die in qualitativer Übereinstimmung mit unseren DFT-Rechnungen stehen (siehe Hintergrundinformationen). Die beiden Methinruppen können auch anhand des Gated- $^{13}C$ -NMR-Spektrums bei  $178 \text{ K}$  unterschieden werden, in dem diese als zwei Dubletts bei  $50.0$  ( $^1J_{CH} = 120.2 \text{ Hz}$ ) und  $59.1 \text{ ppm}$  ( $^1J_{CH} = 134.7 \text{ Hz}$ ) auftreten. Der Vergleich mit anderen experimentellen  $^1H$ -Verschiebungen von agostischen Methinprotonen in den verwandten Amido-Komplexen **4–6**<sup>[9]</sup> lässt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem  $Ti\cdots H$ -Abstand und der chemischen Verschiebung erkennen (Abbildung 2 und Tabelle 1). Dementsprechend weist ein Scan der relaxierten PES (Abbildung 2 und Tabelle 1) von **2** eine Korrelation zwischen der Verringerung des  $Ti\cdots H_{\beta}$ -Abstands und einer Tieffeldverschiebung des agostischen Protons auf, trotz des formal erhöhten Hydridcharakters. Dies ist auch in Einklang mit der bereits beschriebenen Tieffeldverschiebung in **3**<sup>[12]</sup> und dem Verhalten anderer klassischer  $d^0$ -Hydrido-Komplexe.<sup>[9c,d]</sup> Eine Analyse der individuellen diamagnetischen ( $\sigma^d$ ) und paramagnetischen Anteile ( $\sigma^p$ ) der isotropen Abschirmung  $\sigma = \sigma^d + \sigma^p$  zeigt, dass die überraschend stark ausgeprägte  $^1H$ -NMR-Tieffeldverschiebung der agostischen Protonen auf dem dominanten Beitrag der paramagnetischen Entschirmung  $\sigma^p$  beruht (Tabelle 1). Die diamagnetische Abschirmung  $\sigma^d$  zeigt zwar die erwartete Zunahme bei Verringerung des  $Ti\cdots H_{\beta}$ -Abstands, ändert sich dabei aber nur geringfügig. Des Weiteren ist zu bemerken, dass diese kleine Hochfeldverschiebung auch nicht von einer merklichen Zunahme der negativen Atomladung<sup>[10]</sup> des agostisch wechselwirkenden Protons begleitet ist, weshalb klassische Argumente zur Erklärung dieser Verschiebung fehlschlagen (siehe Hintergrundinformationen). Die schwache Zunahme von  $\sigma^d$  wird zudem durch die entgegengesetzt wirkende paramagnetische Entschirmung bei weitem überkompensiert.<sup>[11]</sup> Demzufolge



**Abbildung 2.** a) Überlagerung der  $\{\text{TiNC}_\beta\text{H}_\beta\}$ -Fragmente aus dem Scan der relaxierten PES ( $\alpha_{1,\text{Start}} = 85^\circ$  und  $\alpha_{8,\text{Ende}} = 120^\circ$ ;  $\Delta = 5^\circ$ ) und der Gleichgewichtsstruktur ( $\alpha_{\text{GGW}} = 101.1^\circ$ ) von **2**; b) Korrelation der chemischen Verschiebung  $\delta$  [ppm] des agostischen Protons (schwarze Quadrate) und der  $J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten [Hz] (rote Quadrate) mit dem Ti...H-Abstand [Å], resultierend aus dem Scan der relaxierten PES von **2**; Werte von **4**, **5** und **6** sind durch Dreiecke, Rauten bzw. Kreise gekennzeichnet. Ausgefüllte Symbole repräsentieren die entsprechenden experimentellen Werte. Die Linien sind den berechneten Werten ( $\delta$ -Werte: schwarz,  $J_{\text{CH}}$ -Werte: rot) von **2** angepasst.

liefert die theoretische Analyse des NMR-Abschirmungstensors einen Ansatzpunkt für eine Erklärung der ungewöhnlichen Tieffeldverschiebung der Protonen in agostischen  $d^0$ -Systemen.<sup>[12,9c,d]</sup>

Zusammenfassend zeichnen sich die agostischen Protonen sowohl in **2** als auch in **3** durch eine Tieffeldverschiebung aus, die mit dem M...H-Abstand korreliert. Dagegen weisen

die berechneten  $J_{\text{CH}}$ -Werte eine wesentlich komplexere Abhängigkeit vom M...H-Abstand auf; sie bieten lediglich ein verlässliches Maß für den Grad der C-H-Aktivierung.<sup>[2f,13]</sup> Daher schlagen wir vor, die Korrelation zwischen M...H-Abstand und  $^1\text{H}$ -chemischer Verschiebung als experimentelle Methode zu nutzen, alternativ zur direkten Bestimmung der M-H-Bindungslänge durch die NMR-spektroskopische Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  in Lösung oder mithilfe der Neutronenbeugung an Festkörpern.<sup>[14]</sup>

Die bereits diskutierte Umverteilung der Bindungselektronendichte lässt sich noch genauer mithilfe einer topologischen Analyse der Ladungsdichteverteilung  $\rho(\mathbf{r})$  untersuchen. Diese offenbart die Entstehung einer „atomaren Interaktionslinie“ (atomic interaction line) zwischen Ti und  $\text{H}_\beta$  für  $\angle\text{TiNC}_\beta$ -Winkel  $< 90^\circ$ , als Zeichen einer verstärkten Ti-H-Bindung (Abbildung 3). Die Zunahme der bindenden Ti-H-Wechselwirkung spiegelt sich des Weiteren in der veränderten Feinstruktur des negativen Laplace-Felds  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  in der Valenzschalenladungskonzentration (valence shell of charge concentration, VSCC)<sup>[15]</sup> des Ti-Atoms wider. Hier ist die Zone lokaler Ladungsverarmung (charge depletion, CD), die sich gegenüber dem agostischen H-Atom befindet, ein Maß für die lokale Lewis-Acidität des Ti-Atoms und begünstigt die schwach ausgeprägte Aktivierung der C-H $_\beta$ -Bindung.<sup>[2c,3c]</sup> Die Feinstruktur von  $L(\mathbf{r})$  ähnelt sehr stark der Elektronenlokalisierungsfunktion-Isoniveauflächen-Darstellung nach Becke und Edgecombe (abgekürzt als ELF),<sup>[16]</sup> die man bei einem Wert von 0.84 erhält (Abbildung 3). Dies bekräftigt die Nützlichkeit von  $L(\mathbf{r})$  als alternative Elektronenlokalisierungsfunktion und als Hilfsmittel zur Detektion lokal erhöhter Lewis-Acidität an Metallzentren.<sup>[17]</sup> Der PES-Scan zeigt ein Verschwinden der CD-Zone mit abnehmendem Ti...H-Abstand, in Übereinstimmung mit einer Stärkung der Ti...H $_\beta$ -C-Wechselwirkung. Zudem ist festzustellen, dass die Ladungskonzentration (charge concentration, CC) am H-Atom eine Polarisation in Richtung des Lewis-aciden Metallatoms für  $\angle\text{TiNC}_\beta < 85^\circ$  aufweist. Das Ausmaß des lokalen Lewis-aciden Charakters am Metallatom scheint ein bedeutender Kontrollparameter für die  $\beta$ -H-Aktivierung<sup>[2c]</sup> in

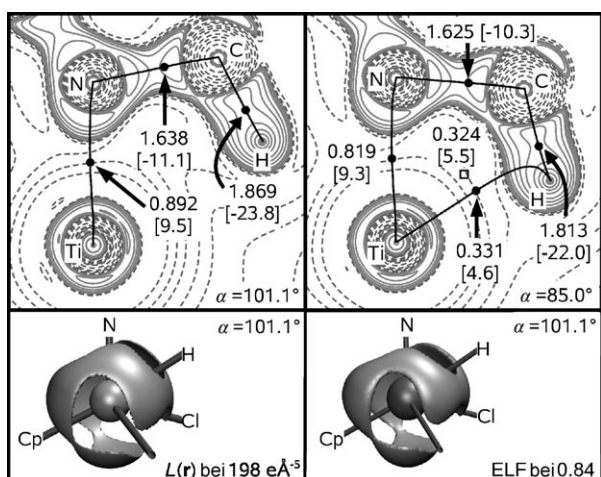
agostischen Amido- und Alkyl-Komplexen zu sein (falls sterische Überfrachtung die Bildung einer agostischen Wechselwirkung nicht verhindert); allerdings ist die Ti...H $_\beta$ -Wechselwirkung in den  $d^0$ -Komplexen **2** und **3** sehr schwach; sie sollte daher eher als sekundäre Wechselwirkung aufgefasst werden<sup>[2c]</sup> und ist nicht die ausschlaggebende Triebkraft des agostischen Phänomens. Die kurzen M...H $_\beta$ C $_\beta$ -Kontakte in **2** werden vor allem auch durch den sterischen Anspruch des  $i\text{Pr}_2\text{N}$ - und des Cp-Liganden begünstigt. Folgerichtig weisen die energieminierten DFT-Strukturen von  $[\text{CpTi}(\text{Me}_2\text{N})\text{Cl}_2]$  (**2a**) und  $[\text{Ti}(\text{Me}_2\text{N})\text{Cl}_3]$  (**2b**) signifikant größere  $\angle\text{TiNC}_\beta$ -

**Tabelle 1:** Chemische Verschiebung ( $\delta = \sigma(\text{TMS}) - \sigma$ ; mit  $\sigma^{\text{ber}}(\text{TMS}) = 31.34$  ppm; TMS = Tetramethylsilan) diamagnetischer ( $\sigma^d$ ) und paramagnetischer Beitrag ( $\sigma^p$ ) zur Abschirmung sowie die Kopplungskonstante  $J_{\text{CH}}$ , ermittelt aus dem PES-Scan des Ti-N-C-Winkels in **2**, sowie die entsprechenden Werte der Referenzsysteme.<sup>[a]</sup>

	$\angle\text{TiNC}_\beta$ [°]	$d(\text{Ti-H})$ [Å]	$\delta$ [ppm]	$\sigma^d$ [ppm]	$\sigma^p$ [ppm]	$J_{\text{CH}}$ [Hz]
<b>2</b> <sup>exp.</sup>	100.4(1)	2.25(3)	6.77 <sup>[b]</sup>	–	–	120.2 <sup>[b]</sup>
<b>2</b> <sup>ber.</sup>	85.0	1.944	7.71	30.11	–6.48	119.8
	101.1	2.323	6.51	29.25	–4.43	128.3
	115.0	2.687	5.84	29.04	–3.55	136.8
<b>4</b> <sup>exp.</sup>	117.4(2)	2.80(2)	5.69	–	–	141.3 <sup>[c]</sup>
<b>4</b> <sup>ber.</sup>	118.1	2.778	5.50	28.55	–2.72	140.9
<b>5</b> <sup>exp.</sup>	114.2(2)	2.67(3)	5.92	–	–	133.7
<b>5</b> <sup>ber.</sup>	113.3	2.624	5.68	28.98	–3.32	138.8
<b>6</b> <sup>exp.</sup>	104.5(1)	2.38(2)	6.57	–	–	128
<b>6</b> <sup>ber.</sup>	104.5	2.406	6.37	28.93	–3.96	132.2

[a] Referenzsysteme:  $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{N}(i\text{Pr})\}\text{TiCl}_2]$  (**4**; Lit. [9a]),  $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{N}(i\text{Pr})\}\text{TiCl}_2]$  (**5**; Lit. [9b]),  $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{N}(i\text{Pr})\}\text{TiCl}_2]$  (**6**; Lit. [9b]). Weitere Informationen siehe Abbildung S12 in den Hintergrundinformationen. [b] Bei 178 K in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ . [c] Persönliche Korrespondenz mit J. Okuda.





**Abbildung 3.** Oben: Konturliniendarstellung von  $L(r) = -\nabla^2\rho(r)$  mit Bindungspfad (schwarze, durchgezogene Linie) in der Ti-N-C-Ebene basierend auf der energieminierten DFT-Struktur von **2** mit dem  $\angle\text{TiNC}_\beta$ -Winkel  $\alpha = 101.1^\circ$  (links) und mit fixiertem  $\alpha$ -Winkel bei  $85^\circ$  (rechts).  $\rho(r)$ - und  $\nabla^2\rho(r)$ -Werte (letzte in Klammern) an den kritischen Punkten sind in  $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$  bzw.  $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-5}$  angegeben;  $\bullet$ : bindungskritische Punkte,  $\square$ : ringkritischer Punkt. Positive (durchgezogene) und negative (gestrichelte) Konturlinien wurden bei  $0, \pm 2.0 \times 10^{-3}, \pm 4.0 \times 10^{-3}, \pm 8.0 \times 10^{-3} \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$  mit  $n = \pm 3, \pm 2, \pm 1$  eingezeichnet; zusätzliche Linien bei  $191 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-5}$ . Unten: Isoniveauflächen-Darstellung von  $L(r)$  (links) und ELF (rechts) im Valenzbereich des Ti-Atoms basierend auf der energieminierten Struktur von **2**.

Winkel und  $\text{Ti}\cdots\text{H}_\beta$ -Abstände (**2a**:  $2.596 \text{ \AA}$ ; **2b**:  $2.739 \text{ \AA}$ ) auf als **2**.

Abschließend soll darauf hingewiesen werden, dass auf Basis unserer phänomenologischen Definition der  $\beta$ -agostischen Wechselwirkung sowohl der  $d^0$ -Amido-Komplex **2** als auch das Alkyl-System **3** als agostisch zu klassifizieren sind. Die tatsächliche Triebkraft dieses Phänomens ist jedoch in beiden Fällen deutlich verschieden, und deshalb ist eine getrennte Betrachtung von entsprechenden  $d^0$ -Amido- und  $d^0$ -Alkyl-Komplexen sinnvoll. Demnach wird die agostische Wechselwirkung in  $d^0$ -Alkyl-Komplexen durch die negative hyperkonjugative Delokalisierung des M-C-Bindungselektronenpaares über die Alkyl-Gruppe kontrolliert.<sup>[2c,f,3c,12,18]</sup> Die eher schwache sekundäre  $\text{M}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkung ist hierbei nur eine Folge der agostischen Verzerrung und nicht deren primäre Ursache.<sup>[2c]</sup> Dieser Zusammenhang spiegelt sich deutlich im verstärkten Olefincharakter der  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung wider. Im Unterschied hierzu verhindert der  $\pi$ -Charakter der M-N-Bindung in entsprechenden  $d^0$ -Amido-Komplexen eine hyperkonjugative Delokalisierung der M-N-Bindungselektronen. Systeme dieser Art verfügen allerdings über aktivierte  $\text{N}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindungen und repräsentieren demnach Modellssysteme für die katalytische Spaltung der  $\text{N}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung. Dieser Vorgang könnte durch die Bildung eines Imido-Komplexes mit starker  $\text{M}=\text{N}$ -Bindung begünstigt sein, z.B. bei der katalytischen Carboaminierung von Alkinen durch Imine.<sup>[19]</sup> Dementsprechend zeigen auch unsere Rechnungen (Abbildung 2a), dass die  $\text{N}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindungslänge in **2** mit kleiner werdendem  $\angle\text{TiNC}_\beta$ -Winkel und  $\text{M}\cdots\text{H}$ -Abstand zunimmt und stärker aktiviert wird. Dieser Umstand könnte

auch erklären, warum  $\beta$ -H-Eliminierungsprozesse in Amido-Komplexen später Übergangsmetalle gehemmt scheinen und für  $d^0$ -Amido-Komplexe nicht einmal bekannt sind.

Eingegangen am 29. September 2009

Online veröffentlicht am 24. Februar 2010

**Stichwörter:** Agostische Wechselwirkungen · Koordinationschemie · N-Liganden · NMR-Spektroskopie · Übergangsmetalle

- [1] a) J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7010–7011; b) Y.-C. Tsai, M. J. A. Johnson, D. J. Mindiola, C. C. Cummins, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10426–10427; c) H. Cai, T. Chen, X. Wang, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, Z. Xue, *Chem. Commun.* **2002**, 230–231; d) A. Dimitrov, S. Seidel, K. Seppelt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 95–99; e) P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1995**, *14*, 2159–2161; f) L. Scoles, K. B. Rupp, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2529–2530; g) I. De Castro, M. V. Galakhov, M. Gomez, P. Gomez-Sal, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 1362–1368; h) K. Most, N. C. Mösch-Zanetti, D. Vidović, J. Magull, *Organometallics* **2003**, *22*, 5485–5490; i) K. W. Chiu, R. A. Jones, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2088–2097; j) H. E. Bryndza, W. C. Fultz, W. Tam, *Organometallics* **1985**, *4*, 939–940; k) I. Matas, J. Cámpora, P. Palma, E. Álvarez, *Organometallics* **2009**, *28*, 6515–6523.
- [2] 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; neuere Übersichtsartikel: c) W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1816–1842; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782–1806; d) E. Clot, O. Eisenstein, *Struct. Bonding (Berlin)* **2004**, *113*, 1–36; e) M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 6908–6914; f) M. Etienne, J. E. McGrady, F. Maseras, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 635–646.
- [3] a) R. M. Pupi, J. N. Coalter, J. L. Petersen, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 17–25. b) **2** wurde nach einer leicht modifizierten Literaturmethode synthetisiert (Lit. [3a] und Hintergrundinformationen); Strukturdaten für **2** ( $M_r = 284.07$ ) bei 9(2) K mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $0.71073 \text{ \AA}$ ): triklin  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 7.9517(4)$ ,  $b = 9.2536(5)$ ,  $c = 9.4349(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 106.381(4)$ ,  $\beta = 99.880(5)$ ,  $\gamma = 91.053(4)^\circ$ ,  $V = 654.54(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\theta = 3.35\text{--}25.0^\circ$ , 5558 Bragg-Reflexe aufgenommen, davon 1816 unabhängige [ $R_{\text{int}} = 0.021$ ],  $\mu = 1.031 \text{ mm}^{-1}$ , 212 Parameter,  $\text{Goof} = 1.163$ ,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0274$ ,  $wR2(\text{Gesamt}) = 0.0631$ , maximale/minimale Restelektrodichte:  $0.29$  bzw.  $-0.21 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ; weitere Details in den Hintergrundinformationen. CCDC 749125 (bei 100 und 9 K) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. c) W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, E. Gullo, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6057–6070.
- [4] Siehe z.B.: a) E. W. Jandciu, J. Kuzelka, P. Legzdins, S. J. Rettig, K. M. Smith, *Organometallics* **1999**, *18*, 1994–2004; b) J. M. Tanski, G. Parkin, *Organometallics* **2002**, *21*, 587–589.
- [5] Die Differenz in den N-C1- und N-C2-Bindungslängen ist auch bei 100 K ( $1.497(5)$  bzw.  $1.481(5) \text{ \AA}$ , Lit. [3b]) sowie bei Raumtemperatur ( $1.499(4)$  bzw.  $1.480(4) \text{ \AA}$ , Lit. [3a]) zu beobachten.
- [6] a) ADF2008.01e, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit Amsterdam (Niederlande), <http://www.scm.com>; b) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967, zit. Lit.

- [7] W. Scherer, T. Priermeier, A. Haaland, H. V. Volden, G. S. McGrady, A. J. Downs, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4406–4412.
- [8] Eine Berechnung der Frequenzen bestätigt, dass die  $\nu(\text{C-H})$ -Streckfrequenzen beider Methingruppen in **2** – wegen des großen Massenunterschieds zwischen den  $\text{CH}_3$ -Gruppen und den Methin-Wasserstoffatomen – praktisch vollständig entkoppelt sind und demnach im Weiteren als isolierte Referenzstreckfrequenzen behandelt werden können; 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, *J. Mol. Struct.* **1984**, *113*, 251–266; d) D. C. McKean, G. S. McGrady, A. J. Downs, W. Scherer, A. Haaland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2781–2794.
- [9] a) J. Okuda, T. Eberle, T. P. Spaniol, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 209–215; b) P.-J. Sinnema, L. van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 4245–4247; c) H. Nöth, M. Schmidt, *Organometallics* **1995**, *14*, 4601–4610; d) K. Ma, W. E. Piers, Y. Gao, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5668–5669.
- [10] R. W. F. Bader, P. M. Beddall, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3320–3329.
- [11] So zeigt unsere Analyse, dass die Hochfeldverschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein charakteristisches Merkmal von  $\text{ÜM}$ -Komplexen in niedriger Oxidationsstufe zu sein scheint, wenn ein positiver paramagnetischer Beitrag zur Abschirmung vorliegt, der die diamagnetische Abschirmung komplementiert. Siehe hierzu: a) Y. Ruiz-Morales, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Organometallics* **1996**, *15*, 3920–3923; b) A. D. Buckingham, P. J. Stephens, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2747–4583.
- [12] A. Haaland, W. Scherer, K. Ruud, G. S. McGrady, A. J. Downs, O. Swang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3762–3772.
- [13] Siehe z.B.: X. Solans-Monfort, O. Eisenstein, *Polyhedron* **2006**, *25*, 339–348.
- [14] Siehe z.B.: a) W. Scherer, G. Eicklerling, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, P. Sirsch, N. P. Chatterton, *Chem. Commun.* **2006**, 2986–2988; b) G. S. McGrady, P. Sirsch, N. P. Chatterton, A. Ostermann, C. Gatti, S. Altmannshofer, V. Herz, G. Eicklerling, W. Scherer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1588–1598.
- [15] Nach Bader et al. bestimmt  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ , wo Ladungsdichte in der Valenzladungskonzentration lokal konzentriert ( $L(\mathbf{r}) > 0$ ) und wo sie lokal verarmt ( $L(\mathbf{r}) < 0$ ) auftritt: a) R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1594–1605; b) R. F. W. Bader, H. Essén, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1943–1960.
- [16] a) A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403; b) M. Kohout, A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 875–882.
- [17] a) G. S. McGrady, A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, A. J. Downs, D. Shorokhov, G. Eicklerling, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4921–4934; b) R. W. F. Bader, S. Johnson, T. H. Tang, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15398–15415; c) F. R. Wagner, M. Kohout, Y. Grin, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9814–9828.
- [18] a) W. Scherer, P. Sirsch, M. Grosche, M. Spiegler, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Commun.* **2001**, 2072–2073; b) W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, G. S. McGrady, S. A. Mason, M. Gardiner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2324–2334; c) L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, M. F. Lappert, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 121–127; d) D. A. Pantazis, J. E. McGrady, M. Besora, F. Maseras, M. Etienne, *Organometallics* **2008**, *27*, 1128–1134; e) M. P. Mitoraj, A. Michelak, T. Ziegler, *Organometallics* **2009**, *28*, 3727–3733.
- [19] a) F. Basuli, H. Aneetha, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17992–17993; b) H. Aneetha, F. Basuli, J. Bollinger, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Organometallics* **2006**, *25*, 2402–2404. Direkte Spaltung von (den stärker polaren) Si-N-Bindungen – entsprechend eines  $\alpha$ -Eliminierungsprozesses – wurde in Silylamido-Verbindungen beobachtet: c) W. A. Herrmann, W. Baratta, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 357–361.