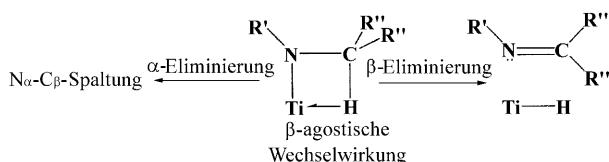


Über die Natur agostischer Wechselwirkungen in Übergangsmetall-Amido-Komplexen**

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 β -H-Eliminierung ist ein selten beschriebener Prozess bei Übergangsmetall(ÜM)-Amido-Komplexen (Schema 1).^[1] Das erste direkt beobachtete Beispiel für eine β -H-Elimi-



Schema 1. Zwei mögliche Zersetzungswäge für ÜM-Amido-Komplexe mit β -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.^[1a] Erstaunlicherweise vollzieht sich die β -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 β -H-Eliminierung in Amido-Komplexen später Übergangsmetalle viel langsamer ablaufen kann als in den entsprechenden Alkyl-Komplexen.^[1a] Im Allgemeinen wird angenommen, dass in β -H-Eli-

minierungsprozessen von ÜM-Alkyl-Komplexen Zwischenstufen auf der Potentialhyperfläche (potential energy surface, PES) durchlaufen werden, in denen β -agostische Wechselwirkungen auftreten.^[2] Daher könnte die geringere Neigung zur β -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 β -agostische Wechselwirkung zu bilden. Dies würde das unterschiedliche mechanistische Verhalten von Amido-, Alkoxo- und Alkyl-Komplexen erklären, das einen direkten Vergleich ihrer Neigung zur β -H-Eliminierung – selbst bei eng verwandten Verbindungen – erschwert.^[1k] 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 β -H-agostischen Wechselwirkung auftritt (Abbildung 1). Diese Untersuchungen sollen zu einem tieferen Verständnis der Kontrollparameter elementarer β -H-Eliminierungsprozesse beitragen.

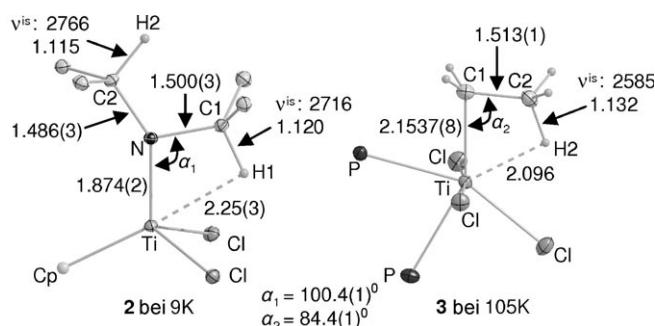


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Strukturfragmente von **2** bei 9 K und von **3** bei 105 K. Angegeben sind ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] zusammen mit den experimentell ermittelten Wellenzahlen [cm⁻¹]. Die C-H-Abstände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

[*] 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.

Angew. Chem. 2018, 122, 2291–2295

© 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

WILEY
InterScience®
DISCOVER SOMETHING GREAT

Kombination mit kleinen $M \cdots H_\beta$ -Abständen als Indikatoren β -agostisch wechselwirkender Amido-Gruppen angesehen werden.^[3a,4] Auf Basis dieser Strukturkriterien zählt der von Pupi et al.^[3a] beschriebene Komplex **2** unter den Amido-Spezies mit β -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.^[2c] In der Tat lässt ein genauerer Blick auf **2** erkennen, dass eine konzertierte β -H-Eliminierung – in deren Verlauf aktivierte β -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 π -Bindungscharakter des koordinierenden N-Atoms jegliche hyperkonjugative Delokalisierung der M-N-Bindungselektronen, was ein entscheidender Faktor für die Bildung starker β -agostischer Wechselwirkungen ist.^[2c,3c] Unsere Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse bei 9 K und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen zeigen übereinstimmend, dass die agostische *iPrN*-Einheit im Vergleich zur nicht agostisch interagierenden (mit $N\text{-C}2 = 1.486(3)/[1.478 \text{ \AA}]$) eher eine aktivierte $N\text{-C}1$ -Bindung ($N\text{-C}1 = 1.500(3)/[1.497 \text{ \AA}]$) als einen Imin-Charakter aufweist.^[5] In eckigen Klammern sind die DFT-Werte (BP86/TZ2P-Niveau), unter Berücksichtigung relativistischer Effekte mithilfe der ZORA-Methode,^[6] gegeben. Referenzkomplex **3** hat hingegen eine $C_\alpha\text{-}C_\beta$ -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 $[\text{EtTiCl}_3]$).^[7] 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 $N_\alpha\text{-}C_\beta$ -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 β -H-Eliminierung entgegen (Schema 1).

Der geringe Grad der β -H-Aktivierung liefert ein weiteres Argument für die Hemmung der β -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** ($\Delta r(\text{C-H}) = 0.004 \text{ \AA}$) voraus. Dieses Resultat wird durch experimentelle IR-Daten für **2** gestützt, die zwei isolierte Streckfrequenzen^[8] für C1-H1 ($\tilde{\nu}(\text{v}^{\text{is}}) = 2716 \text{ cm}^{-1}$) und C2-H2 (2766 cm^{-1}) aufweisen. Aus McKleans empirischer Korrelation^[8] zwischen den $r_0(\text{C-H})$ -Bindungslängen und den $\text{v}^{\text{is}}(\text{C-H})$ -Werten lässt sich somit eine marginale Bindungslängendifferenz von 0.005 \AA zwischen C1-H1 und C2-H2 (1.120 bzw. 1.115 \AA) ableiten, die in hervorragender Übereinstimmung mit den DFT-Werten (1.106 bzw. 1.102 \AA) steht. Ein direkter Vergleich zwischen dem $\text{v}^{\text{is}}(\text{C}_\beta\text{-H})$ -Wert von **2** und dem entsprechenden Wert von $[\text{CHD}_2\text{CD}_2\text{TiCl}_3(\text{dmpe})]$, einem Isotopolog von **3**, ($\tilde{\nu}(\text{v}^{\text{is}}) = 2585 \text{ cm}^{-1}$)^[8d] stützt unsere

Hypothese, dass die β -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 $M \cdots H$ -Wechselwirkung im Zuge einer β -H-Aktivierung mit einer signifikanten Umverteilung der Bindungselektronendichte verbunden.^[2c,3c] Diese Umverteilung sollte sich auch in verringerten $^1J_{\text{C-H}}$ -Kopplungskonstanten sowie in einer Hochfeldverschiebung des agostischen Protons auf der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopieskala widerspiegeln.^[2] Eine spektroskopische Untersuchung von **2** mithilfe temperaturabhängiger (variable temperature, VT) $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ liefert bei Raumtemperatur ein breites Singulett für beide Methinprotonen ($\delta = 4.72 \text{ ppm}$). Nach Abkühlung der Probe auf 178 K verbreitert sich das Methinsignal zunächst, um sich schließlich in zwei Signale bei 2.33 (nicht agostisches Proton) und 6.77 ppm (agostisches Proton) aufzuspalten. Demnach signalisiert die Aufspaltung des Methin-Singulets die Gelegenheit einer statischen β -agostischen Wechselwirkung, hervorgerufen durch die eingefrorene Rotation des $i\text{Pr}_2\text{N}$ -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 Methingruppen können auch anhand des Gated- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums bei 178 K unterschieden werden, in dem diese als zwei Doublets bei 50.0 ($^1J_{\text{CH}} = 120.2 \text{ Hz}$) und 59.1 ppm ($^1J_{\text{CH}} = 134.7 \text{ Hz}$) auftreten. Der Vergleich mit anderen experimentellen ^1H -Verschiebungen von agostischen Methinprotonen in den verwandten Amido-Komplexen **4–6**^[9] lässt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem $\text{Ti} \cdots \text{H}$ -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 $\text{Ti} \cdots \text{H}_\beta$ -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**^[12] und dem Verhalten anderer klassischer d^0 -Hydrido-Komplexe.^[9c,d] Eine Analyse der individuellen diamagnetischen (σ^d) und paramagnetischen Anteile (σ^p) der isotropen Abschirmung $\sigma = \sigma^d + \sigma^p$ zeigt, dass die überraschend stark ausgeprägte $^1\text{H-NMR}$ -Tieffeldverschiebung der agostischen Protonen auf dem dominanten Beitrag der paramagnetischen Entschirmung σ^p beruht (Tabelle 1). Die diamagnetische Abschirmung σ^d zeigt zwar die erwartete Zunahme bei Verringerung des $\text{Ti} \cdots \text{H}_\beta$ -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^[10] des agostisch wechselwirkenden Protons begleitet ist, weshalb klassische Argumente zur Erklärung dieser Verschiebung fehlschlagen (siehe Hintergrundinformationen). Die schwache Zunahme von σ^d wird zudem durch die entgegengesetzt wirkende paramagnetische Entschirmung bei weitem überkompensiert.^[11] Demzufolge

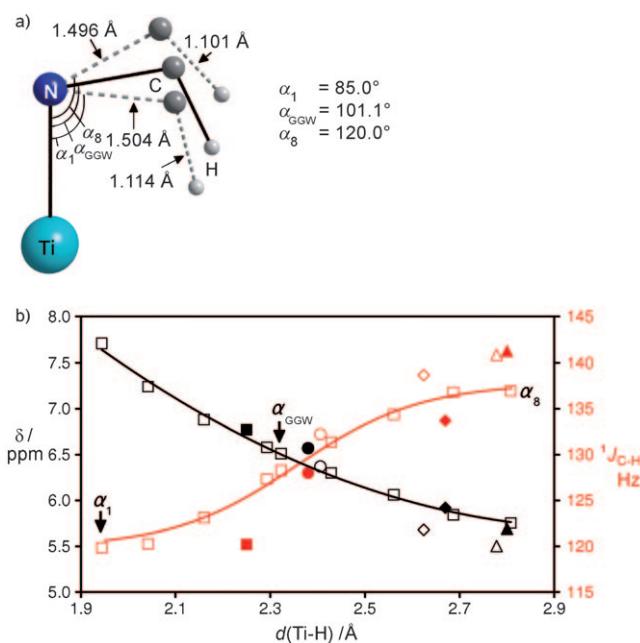


Abbildung 2. a) Überlagerung der $\text{TiNC}_\beta\text{H}_\beta$ -Fragmente aus dem Scan der relaxierten PES ($\alpha_{1,\text{Start}} = 85^\circ$ und $\alpha_{8,\text{Ende}} = 120^\circ$; $\Delta = 5^\circ$) und der Gleichgewichtsstruktur ($\alpha_{\text{GGW}} = 101.1^\circ$) von **2**; b) Korrelation der chemischen Verschiebung δ [ppm] des agostischen Protons (schwarze Quadrate) und der $^1J_{\text{C-H}}$ -Kopplungskonstanten [Hz] (rote Quadrate) mit dem Ti-H-Abstand [\AA], 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 (δ -Werte: schwarz, $^1J_{\text{C-H}}$ -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.^[12, 9c,d]

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

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

	TiNC_β [$^\circ$]	$d(\text{Ti-H})$ [\AA]	δ [ppm]	σ^d [ppm]	σ^p [ppm]	$^1J_{\text{C-H}}$ [Hz]
2^{exp.}	100.4(1)	2.25(3)	6.77 ^[b]	–	–	120.2 ^[b]
2^{ber.}	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
4^{exp.}	117.4(2)	2.80(2)	5.69	–	–	141.3 ^[c]
4^{ber.}	118.1	2.778	5.50	28.55	-2.72	140.9
5^{exp.}	114.2(2)	2.67(3)	5.92	–	–	133.7
5^{ber.}	113.3	2.624	5.68	28.98	-3.32	138.8
6^{exp.}	104.5(1)	2.38(2)	6.57	–	–	128
6^{ber.}	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.

die berechneten $^1J_{\text{C-H}}$ -Werte eine wesentlich komplexere Abhängigkeit vom M-H-Abstand auf; sie bieten lediglich ein verlässliches Maß für den Grad der C-H-Aktivierung.^[2f, 13] Daher schlagen wir vor, die Korrelation zwischen M-H-Abstand und ^1H -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 mit Hilfe der Neutronenbeugung an Festkörpern.^[14]

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 H_β für TiNC_β -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, VS_{CC})^[15] 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.^[2c, 3c] Die Feinstruktur von $L(\mathbf{r})$ ähnelt sehr stark der Elektronenlokalisierungsfunktion-Isoniveaflächen-Darstellung nach Becke und Edgecombe (abgekürzt als ELF),^[16] 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.^[17] Der PES-Scan zeigt ein Verschwinden der CD-Zone mit abnehmendem Ti-H-Abstand, in Übereinstimmung mit einer Stärkung der Ti-H-C-Wechselwirkung. Zudem ist festzustellen, dass die Ladungskonzentration (charge concentration, CC) am H-Atom eine Polarisierung in Richtung des Lewis-aciden Metallatoms für $\text{TiNC}_\beta < 85^\circ$ aufweist. Das Ausmaß des lokalen Lewis-aciden Charakters am Metallatom scheint ein bedeutender Kontrollparameter für die β -H-Aktivierung^[2c] 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^[2c] und ist nicht die ausschlaggebende Triebkraft des agostischen Phänomens. Die kurzen M-H-Wechselwirkungen 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 TiNC_β -

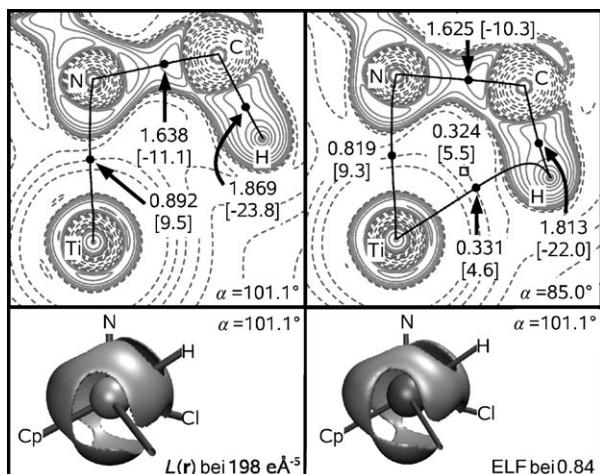


Abbildung 3. Oben: Konturliniendarstellung von $L(r) = -\nabla^2\rho(r)$ mit Bindungspfad (schwarze, durchgezogene Linie) in der Ti-N-C-Ebene basierend auf der energieminierten DFT-Struktur von **2** mit dem ΔTiNC_β -Winkel $\alpha = 101.1^\circ$ (links) und mit fixiertem α -Winkel bei 85° (rechts). $\rho(r)$ - und $\nabla^2\rho(r)$ -Werte (letztere in Klammern) an den kritischen Punkten sind in $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ bzw. $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ angegeben; ●: bindungskritische Punkte, □: ringkritischer Punkt. Positive (durchgezogene) und negative (gestrichelte) Konturlinien wurden bei $0, \pm 2.0 \times 10^{-9}, \pm 4.0 \times 10^{-9}, \pm 8.0 \times 10^{-9} \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ mit $n = \pm 3, \pm 2, \pm 1$ eingezeichnet; zusätzliche Linien bei $191 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. 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 \AA ; **2b**: 2.739 \AA) auf als **2**.

Abschließend soll darauf hingewiesen werden, dass auf Basis unserer phänomenologischen Definition der β -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.^[2c,f,3c,12,18] Die eher schwache sekundäre M···H-C-Wechselwirkung ist hierbei nur eine Folge der agostischen Verzerrung und nicht deren primäre Ursache.^[2c] Dieser Zusammenhang spiegelt sich deutlich im verstärkten Olefincharakter der $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung wider. Im Unterschied hierzu verhindert der π -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 Modellsysteme für die katalytische Spaltung der $\text{N}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung. Dieser Vorgang könnte durch die Bildung eines Imido-Komplexes mit starker M=N-Bindung begünstigt sein, z.B. bei der katalytischen Carboaminierung von Alkinen durch Imine.^[19] Dementsprechend zeigen auch unsere Rechnungen (Abbildung 2a), dass die $\text{N}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindungslänge in **2** mit kleiner werdendem ΔTiNC_β -Winkel und M···H-Abstand zunimmt und stärker aktiviert wird. Dieser Umstand könnte

auch erklären, warum β -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. Ruppa, 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. Alvarez, *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 MoK_α -Strahlung (0.71073 Å): triklin $\bar{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 7.9517(4)$, $b = 9.2536(5)$, $c = 9.4349(5)$ Å, $\alpha = 106.381(4)$, $\beta = 99.880(5)$, $\gamma = 91.053(4)^\circ$, $V = 654.54(6)$ Å³, $Z = 2$, $\theta = 3.35\text{--}25.0^\circ$, 5558 Bragg-Reflexe aufgenommen, davon 1816 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.021$], $\mu = 1.031 \text{ mm}^{-1}$, 212 Parameter, $\text{GooF} = 1.163$, $R(1>2\sigma) = 0.0274$, $wR2$ (Gesamtdaten) = 0.0631, maximale/minimale Restelektronendichte: 0.29 bzw. $-0.21 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; 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 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) Å, Lit. [3b]) sowie bei Raumtemperatur (1.499(4) bzw. 1.480(4) Å, 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 v(C-H)-Streckfrequenzen beider Methingruppen in **2** – wegen des großen Massenunterschieds zwischen den 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 ^1H -NMR-Spektrum nur ein charakteristisches Merkmal von 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. Eickerling, 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. Eickerling, 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. Eickerling, 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 α -Eliminierungsprozesses – wurde in Silylamido-Verbindungen beobachtet: c) W. A. Herrmann, W. Baratta, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 357–361.