

## Agostische Alkylkomplexe

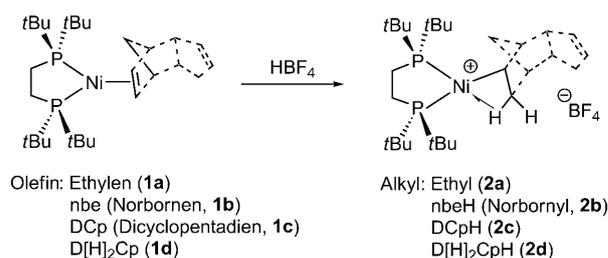
Über die Natur der  $\beta$ -agostischen Bindung in späten Übergangsmetall-Alkyl-Komplexen\*\*

Wolfgang Scherer,\* Verena Herz, Andreas Brück, Christoph Hauf, Florian Reiner, Sandra Altmannshofer, Dirk Leusser und Dietmar Stalke

Normalerweise können C-H-Bindungen aufgrund ihrer Stärke, geringen Polarität und schlechten Polarisierbarkeit als nahezu chemisch inert betrachtet werden. Seit den Arbeiten von La Placa und Ibers, die bereits 1965 über die Koordination einer C-H-Bindung an ein Übergangsmetallzentrum berichteten, gab es eine Vielzahl von Versuchen, allgemein gültige mikroskopische Kontrollparameter für derartige C-H-Aktivierungsprozesse an Metallatomen zu finden.<sup>[1]</sup> Besonders intensiv wurden dabei jene Komplexe erforscht, bei denen eine ( $\eta^2$ -CH)-Gruppe seitlich an ein Übergangsmetallatom koordiniert ist, da diese Struktureinheit eine systematische Untersuchung des Phänomens der C-H-Aktivierung in Molekülen oder Festkörpern in deren elektronischem Grundzustand ermöglichen. Die M...H-C-Wechselwirkung (M = Übergangsmetall) nimmt darüber hinaus auch eine Schlüsselrolle in diversen industrierelevanten katalytischen Prozessen ein, z. B. in der Olefin-Polymerisation.<sup>[2]</sup>

Im Verlauf systematischer Studien solcher M...H-C Wechselwirkungen prägten Brookhart und Green den Begriff „agostische Wechselwirkung“, um „die vielfältigen Erscheinungsformen kovalenter Wechselwirkungen zwischen C-H-Gruppen und Übergangsmetallzentren metallorganischer Verbindungen zu diskutieren“.<sup>[3a,b]</sup> Im Fall früher ( $d^0$ -)Übergangsmetall-Alkyl- oder -Amidokomplexe wird die Stärke der agostischen Wechselwirkung hauptsächlich durch 1) die lokale Lewis-Azidität des Metallzentrums, 2) das Ausmaß negativer hyperkonjugativer Delokalisierung der M-C-/M-N-Bindungselektronen und 3) in geringerem Ausmaß auch durch die  $\sigma$ (M←H-C)-Donation kontrolliert.<sup>[3c,4]</sup> Im Fall von agostischen Komplexen später Übergangsmetalle liegen die Kontrollparameter jedoch noch im Unklaren. Aus diesem Grund wurde, den Arbeiten von Spencer<sup>[5]</sup> folgend, eine Auswahl von Nickel-Alkyl-Kationen (**2b-d**) durch Protonie-

rung der entsprechenden Olefinkomplexe (**1b-d**) synthetisiert, um die Natur ihrer ausgeprägten agostischen Wechselwirkung mithilfe kombinierter experimenteller und theoretischer Ladungsdichtestudien zu untersuchen (Schema 1).



**Schema 1.** Synthese der agostischen Alkyl-Kationen **2a-d** durch Protonierung der entsprechenden Olefinkomplexe **1a-d**. D[H]<sub>2</sub>Cp = Dihydrodicyclopentadienyl.

Eine erneute Untersuchung des „klassischen“ Spencer-Komplexes [EtNi(d'bpe)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (d'bpe = *t*Bu<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PtBu<sub>2</sub>) (**2a**) zeigte, dass hier in Lösung eine schnelle Rotation der  $\beta$ -agostischen Methylgruppe erfolgt ( $\Delta H^\ddagger = (35.1 \pm 1.0) \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = (-16 \pm 193) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $E_A = (37.0 \pm 1.0) \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[6]</sup> Im Festkörper hingegen liegt eine systematische kristallographische Fehlordnung vor, die eine detaillierte Studie der Bindungsverhältnisse in diesem agostischen Literaturbeispiel durch experimentelle Ladungsdichtestudien verhindert. Dies veranlasste uns, die Ethylengruppe in **1a** gegen sperrigere Norbornyl (nbe) - und Dicyclopentadienyl (DCp)-Liganden auszutauschen. Die Protonierung von **1b-d** lieferte die agostischen Komplexe **2b-d**, die alle durch eine signifikant verringerte Moleküldynamik in Lösung charakterisiert sind. Auch konnten Einkristalle exzellenter Qualität von **2b-d** erhalten werden, die im Fall von **2c** sogar die Durchführung einer experimentellen Ladungsdichteanalyse ermöglichten.<sup>[7a-e]</sup>

Im Unterschied zu **2a** verschiebt sich das <sup>1</sup>H-NMR-Signal des agostischen Wasserstoffatoms für **2b-d** nur insignifikant (Tabelle 1).<sup>[6]</sup> Demnach scheinen moleküldynamische Prozesse, die 1) eine Rotation der  $\beta$ -agostischen Alkyl-Einheit und/oder 2) eine kombinierte  $\beta$ -Eliminierung/Alken-Rotation beinhalten, nur eine untergeordnete Rolle in unseren Referenzsystemen **2b-d** (Schema 2) zu spielen, sofern sie überhaupt auftreten. Letztgenannter Prozess scheint jedoch bei agostischen Platin-Alkyl-Komplexen wie [(nbeH)Pt(d'bpe)]<sup>+</sup>[BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (**4b**) und, bereits in geringerem Ausmaß, für dessen Palladium-Analogon (**3b**) von Bedeutung zu sein.<sup>[5a]</sup> Im Fall der agostischen Ethylkationen [EtM(d'bpe)]<sup>+</sup> (M = Ni

[\*] Prof. Dr. W. Scherer, V. Herz, Dr. A. Brück, C. Hauf, F. Reiner, Dr. S. Altmannshofer

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

Dr. S. Altmannshofer, Dr. D. Leusser, Prof. Dr. D. Stalke

Institut für Anorganische Chemie

Georg-August-Universität Göttingen

Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die DFG (SPP1178) und NanoCat (ein internationales Graduiertenprogramm im Rahmen des Elitenetzwerks Bayern) unterstützt.

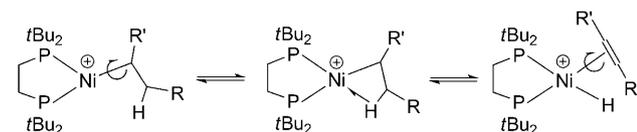
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201006065> zu finden.

**Tabelle 1:** Experimentelle und berechnete  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen  $\delta$  [ppm] ( $\delta = \sigma(\text{TMS}) - \sigma$ ; mit  $\sigma^{\text{calc}}(\text{TMS}) = 31.59$  ppm), diamagnetische ( $\sigma^{\text{d}}$ ) und paramagnetische ( $\sigma^{\text{p}}$ ) Abschirmungsbeiträge sowie Atomladungen  $Q_{\text{AIM}}^{\text{H}}$  des agostischen Protons (siehe auch die Hintergrundinformationen).

	$\chi_{\text{MCC}\beta}$ [°]	$d(\text{M-H})$ [Å]	$\delta$ [ppm]	$\sigma^{\text{d}}$ [ppm]	$\sigma^{\text{p}}$ [ppm]	$Q_{\text{AIM}}^{\text{H}}$ [e]
<b>2a</b> <sup>[a]</sup>	74.5(3)	1.64(2)	-5.75 <sup>[b]</sup>	–	–	–
DFT <sup>[c]</sup>	76.2	1.682	-3.78	28.16	7.21	-0.05
DFT <sup>[d]</sup>	75.0	1.634	-6.06	28.21	9.44	-0.05
DFT <sup>[e]</sup>	73.9	1.589	-9.59	28.02	13.17	-0.05
<b>2b</b>	74.2(1)	1.64(4)	-5.05	–	–	–
DFT	74.96	1.653	-5.62	28.43	8.78	-0.04
<b>2c</b>	74.92(3)	1.671(9)	-5.37 <sup>[f]</sup>	–	–	-0.01
DFT	74.96	1.653	-5.62	28.43	8.78	-0.04
<b>2d</b>	74.6(1)	1.72(3)	-5.38	–	–	–
<b>7</b> <sub>DFT</sub>	84.4	2.029	-1.30	29.25	3.64	-0.10
<b>5</b>	84.4(1) <sup>[g]</sup>	2.10 <sup>[g]</sup>	2.7 <sup>[h,i]</sup>	–	–	0.13
DFT <sup>[j]</sup>	87.2	2.200	4.77	27.47	-0.65	-0.02
DFT <sup>[k]</sup>	85.1	2.110	5.10	27.64	-1.16	-0.03
DFT <sup>[l]</sup>	82.5	2.000	5.48	28.00	-1.90	-0.04

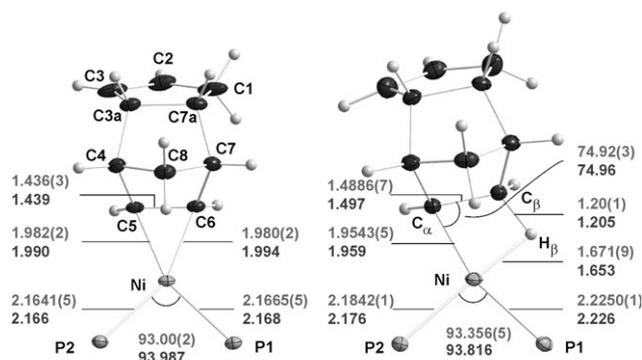
[a] Lit. [5c]. [b] Bei 183 K. [c–e] Relaxierter PES-Scan mit variablem Ni- $P_{\text{trans}}$ -Abstand von 2.0, bzw. 2.156 (Gleichgewichtsgeometrie) und 2.4 Å. [f] Mittelwert für zwei Diastereomere in Lösung; individuelle Werte: -5.27/-5.46 ppm. [g] Lit. [4c], [8a]. [h] Aufgrund von Methylgruppen-Rotation gemitteltes Signal. [i] Lit. [8b,c]. [j–l] Relaxierter PES-Scan mit variablem Ti-H-Abstand von 2.2, 2.11 (Gleichgewichtsgeometrie) bzw. 2.0 Å.

(**2a**), M = Pd (**3a**), M = Pt (**4a**)) bestätigen DFT-Rechnungen Spencers Resultate,<sup>[5b,c]</sup> dass das *cis*-Ethen-Hydrid-Konformer nur im Platin-Komplex **4a** gegenüber der agostischen Struktur energetisch stabilisiert ist (um 0.2 kcal mol<sup>-1</sup>). Dagegen ist die letztere Form um 5.2 kcal mol<sup>-1</sup> gegenüber dem entsprechenden  $\beta$ -H-Eliminierungsprodukt im Palladium-Komplex **3a** begünstigt. Im Fall von **2a** stellt die *cis*-Ethen-Hydrid-Struktur kein Minimum auf der Potentialfläche (potential energy surface, PES) sondern lediglich einen Übergangszustand dar (der um 14.8 kcal mol<sup>-1</sup> ungünstiger ist als die agostische Gleichgewichtsstruktur), mit dem weiteren Unterschied, dass die Olefin-Einheit hier senkrecht zur NiP<sub>2</sub>H-Ebene steht. Die eingeschränkte Moleküldynamik der Nickelkomplexe **2b–d** gegenüber den Norbornyl-Palladium- und -Platin-Komplexen ermöglichte schließlich die Bestimmung der geminalen Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{HH}}$  (16.2–17.4 Hz) und der – unerwartet großen – Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{HP}}$  (30.0–31.1 Hz) zwischen dem agostischen Proton und dem Phosphorkern in *trans*-Position. Letzteres Resultat hebt die Bedeutung des elektronischen Einflusses des Liganden in *trans*-Position zum agostischen Wasserstoffatom als potenzieller Kontrollparameter für die Stärke der metallvermittelten C-H-Aktivierung hervor.<sup>[4c]</sup>



**Schema 2.** Potenzielle dynamische Prozesse von **2a–d** in Lösung.

Abbildung 1 illustriert die entscheidenden Strukturmerkmale des d<sup>10</sup>-Nickel-Olefin-Komplexes **1c** im Vergleich



**Abbildung 1.** ORTEP-Darstellung des d<sup>10</sup>-Nickel-Olefin-Komplexes **1c** und des protonierten agostischen d<sup>8</sup>-Kations **2c** bei 100 K (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°] sind angegeben (oben: experimentelle Werte; unten: theoretische Werte).

mit dessen protonierter Form – dem agostischen d<sup>8</sup>-Nickel-Alkyl-Kation **2c**.<sup>[7a–e]</sup> Zu bemerken ist, dass die Protonierung nur eine geringfügige Verlängerung der olefinischen C-C-Doppelbindung um 0.053 [0.058] Å bewirkt. (Theoretische Werte aus DFT-Rechnungen unter Verwendung des skalarrelativistischen ZORA-Hamilton-Operators auf BP86/TZ2P-Niveau<sup>[7f,g]</sup> sind hier und im Folgenden in eckigen Klammern angegeben.) Auch die kurze Ni-H $\beta$ -Bindung mit einer Länge von nur 1.671(9) [1.653] Å klassifiziert **2c** als agostisches Referenzsystem, das sich bereits stark an die *cis*-Ethen-Hydrid-Spezies angenähert hat, welche den Endpunkt des  $\beta$ -H-Eliminierungsprozesses darstellt. In der Tat erreichen die experimentell bestimmten, sowie die berechneten Ni-H $\beta$ -Bindungslängen in **2c** nahezu die für kovalente Nickel(II)-Hydride charakteristischen Werte; so ist z.B. Ni-H = 1.46(3) Å in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\text{PEt}_3)\text{H}]$ .<sup>[9]</sup> Des Weiteren spiegelt sich die Stärke der Ni-H-Bindung in einer deutlichen Erhöhung der Elektronendichte am Ni-H $\beta$ -bindungskritischen Punkt (BCP) auf 0.553(4) [0.569] e Å<sup>-3</sup> wider, der sich damit dem Wert des Ni-C $\alpha$ -BCP (0.680(9) [0.735] e Å<sup>-3</sup>) annähert – letzterer kann als interner Standard für eine kovalente Nickel-Ligand-Bindung verwendet werden. Nichtsdestotrotz zeigen sowohl 1) die hohe Bindungselliptizität  $\epsilon$  als auch 2) der geringe negative Wert der Gesamtenergiedichte  $H(\mathbf{r})$  und 3) die ebenfalls hohe Dichteakkumulation am ringkritischen Punkt (RCP) innerhalb des  $\{\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta\}$ -Fragments, dass der bemerkenswert kovalente Charakter der Ni-H $\beta$ -Bindung noch nicht vollständig ausgebildet ist (Tabelle 2).

Infolgedessen ergeben experimentelle und theoretische Ladungsdichtestudien ein übereinstimmendes Bild eines stabilen C $\beta$ -H $\beta$ -Bindungspfad, der jedoch im Vergleich zu den schwach aktivierten C-H-Bindungen unserer agostischen Vergleichssysteme früher Übergangsmetall-Alkyle (z.B.  $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$  (**5**; dmpe = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>);  $\rho(\mathbf{r})_{\text{C-H}} = 1.54(5)$  [1.685] e Å<sup>-3</sup>)<sup>[4c]</sup> eine deutlich verringerte Ladungsdichte am BCP aufweist ( $\rho(\mathbf{r})_{\text{C-H}} = 1.33(3)$  [1.387] e Å<sup>-3</sup>; siehe Tabelle 2).

Dieselbe Schlussfolgerung gilt auch für die so genannten Lithium-agostischen Systeme (z.B.  $\rho(\mathbf{r})_{\text{C-H}} = 1.71(6)$  [1.770] e Å<sup>-3</sup> in  $[\{2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiC}_5\text{H}_4\text{N}\}_2]$  (**6**)),<sup>[4a,b]</sup> in denen die

**Tabelle 2:** Ausgewählte topologische Parameter –  $\rho(\mathbf{r})$  [ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ],  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  [ $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ ],  $\varepsilon$ ,  $H(\mathbf{r})$  [ $\text{hartree}\text{\AA}^{-3}$ ] und  $G(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$  [ $\text{hartree}\text{e}^{-1}$ ] – der bindungs- und ringkritischen Punkte im agostischen  $\{\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta\}$ -Fragment von **2c**.

		$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$\varepsilon$	$H(r_c)$	$G(r_c)/\rho(r_c)$
Ni-C $_\alpha$	Exp.	0.680(9)	7.5(1)	0.78	–0.247	1.137
	DFT	0.735	4.0	0.21	–0.286	0.769
C $_\alpha$ -C $_\beta$	Exp.	1.77(2)	–12.6(1)	0.11	–2.384	0.847
	DFT	1.700	–12.7	0.12	–1.417	0.309
C $_\beta$ -H $_\beta$	Exp.	1.33(3)	–5.1(1)	0.15	–1.407	0.789
	DFT	1.387	–11.6	0.07	–1.157	0.251
H $_\beta$ -Ni	Exp.	0.553(4)	6.2(1)	1.58	–0.154	1.069
	DFT	0.569	6.3	0.96	–0.180	1.089
RCP	Exp.	0.533	6.3	–	–0.134	1.080
	DTF	0.507	6.5	–	–0.105	1.098

M $\cdots$ H-C-Bindung im Grunde als sekundäre, schwache elektrostatische Wechselwirkung betrachtet werden kann. Ein überraschendes Resultat der drastisch reduzierten Dichteakkumulation in der C $_\beta$ -H $_\beta$ -Bindungsregion von **2c** ist, dass der betroffene C $_\beta$ -H $_\beta$ -Abstand von 1.20(1) Å einfach durch Berücksichtigung der dipolaren Polarisierung von  $\rho(\mathbf{r})$  des agostischen Wasserstoffatoms durch seine Bindungspartner (Ni und C $_\beta$ ) im Multipolmodell frei verfeinert werden konnte, in guter Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen [1.205 Å].

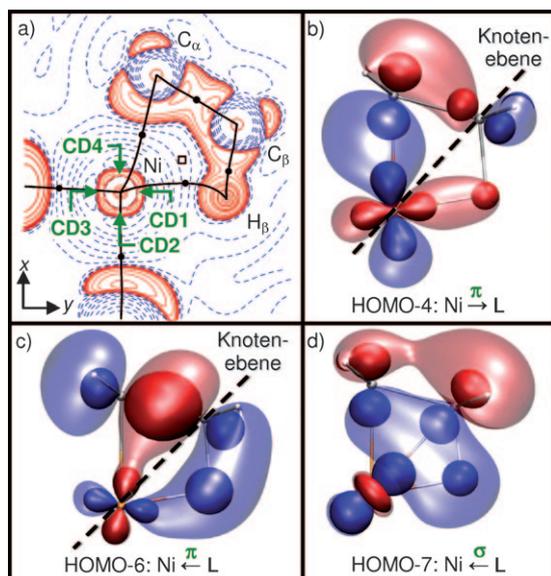
Entsprechend ergänzt **2c** die noch recht kleine Reihe der C-H-agostischen Referenzsysteme, die bereits durch experimentelle Ladungsdichtestudien charakterisiert werden konnten (**5** und **6**), und kann zur Validierung zahlreicher theoretischer Studien auf diesem Gebiet herangezogen werden. In dieser Hinsicht repräsentieren **5** und **2c** charakteristische Referenzsysteme agostischer Verbindungen, die entweder stark (späte Übergangsmetall-Alkyle) oder moderat (frühe Übergangsmetall-Alkyle) aktivierte C-H-Bindungen aufweisen, wohingegen das Hauptgruppen-Alkyl **6** die charakteristischen Merkmale von Systemen aufzeigt, bei denen bestenfalls elektrostatische M $\cdots$ H-C-Kontakte auftreten.

Die Notwendigkeit einer Klassifizierung agostischer Wechselwirkungen wird auch durch unsere experimentellen und theoretischen NMR-Untersuchungen unterstrichen (Tabelle 1). Zur Berechnung der chemischen Verschiebung und deren Abschirmbeiträgen mit ADF-NMR-Routinen wurde der – nun auch Spin-Bahn-Anteile beinhaltende – ZORA-Hamilton-Operator in Kombination mit dem PBE0-Hybridfunktional und dem TZ2P-Basissatz verwendet.<sup>[7h]</sup> Demnach bestehen die berechneten Beträge für die isotrope Abschirmung aus drei Anteilen: einem diamagnetischen ( $\sigma^d$ ), einem paramagnetischen ( $\sigma^p$ ) und einem Spin-Bahn-Beitrag ( $\sigma^{so}$ ). Da  $\sigma^{so}$  gewöhnlich recht klein ist, wird hier nur die Summe  $\sigma^p = \sigma^p + \sigma^{so}$  angegeben. (Individuelle Werte sind in den Hintergrundinformationen enthalten.) Wie bereits zuvor von uns gezeigt, werden agostische d<sup>0</sup>-Übergangsmetall-Alkyle, z. B. **5**, oder auch Amidokomplexe nicht zwangsläufig durch eine Hochfeldverschiebung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals des agostischen Protons charakterisiert.<sup>[4g]</sup> Dies stimmt nicht mit der weit verbreiteten, auch in der Literatur zu findenden Annahme überein, dass agostische Protonen aufgrund ihrer Nähe zum Metallzentrum und ihres teils hydridischen Cha-

rakters stark abgeschirmt wären. Demzufolge sollte der scheinbare Gewinn an Elektronendichte durch die agostische Wechselwirkung zu einem Anstieg von  $\sigma^d$  führen, ersichtlich durch eine Hochfeldverschiebung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals. Diese als allgemeingültig akzeptierte Annahme kann jedoch nicht durch unsere detaillierten experimentellen und theoretischen Ladungsdichteanalysen und NMR-Untersuchungen bestätigt werden. Tatsächlich variieren die Atomladungen ( $Q_{\text{AIM}}$ ) all unserer Modellsysteme in Tabelle 1 nur leicht, ungefähr zwischen  $-0.1 < Q_{\text{AIM}}^{\text{H}} < 0.1\text{e}$ , in Übereinstimmung mit einer entsprechend geringen Änderung der berechneten  $\sigma^d$ -Werte in **2a–7**. Demnach scheint der Ausdruck „hydridische Verschiebung“, der oft in der Literatur verwendet wird, um die chemische Verschiebung mit einer Ladungsdichteanhäufung am metallgebundenen Wasserstoffatom zu korrelieren, im Fall von agostischen Wasserstoffatomen eher irreführend zu sein. Die Analyse der einzelnen Beiträge der isotropen Abschirmung  $\sigma = \sigma^d + \sigma^p$  zeigt, dass die <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebung agostischer Protonen hauptsächlich von Vorzeichen und Betrag von  $\sigma^p$  abhängig ist.

Interessanterweise zeigen Größe und Vorzeichen von  $\sigma^p$  keine Abhängigkeit von der Gegenwart oder dem Fehlen freier d-Elektronen, wie durch die großen  $\sigma^p$ -Werte unseres kationischen d<sup>0</sup>-Modellsystems  $[\text{EtTiCl}_2]^+$  (**7**) ( $\sigma_{\text{calc}}^p = +3.64$  ppm) und des entsprechenden d<sup>8</sup>-Systems  $[\text{EtNi}(\text{d}^8\text{bpe})]^+$  ( $\sigma_{\text{calc}}^p = +9.44$  ppm) beispielhaft gezeigt wird. Das neutrale d<sup>0</sup>-Referenzsystem **5** weist hingegen einen negativen  $\sigma_{\text{calc}}^p$ -Wert (–1.16 ppm) und eine entsprechende Hochfeldverschiebung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals auf. Experimentelle NMR-Studien offenbaren in diesem Fall auch eine negative Isotopenverschiebung der Resonanz (isotopic perturbation of resonance, IPR).<sup>[8a]</sup> Detaillierte Folgestudien zur berechneten chemischen Verschiebung des agostischen Protons in **2a** zeigen einen bemerkenswerten *trans*-Einfluss: kleine, schrittweise Schwächungen der Ni-P-Bindung in *trans*-Position zum agostischen Proton führen zu geringen, jedoch merklichen Verkürzungen des M-H-Abstands, begleitet von einer starken Hochfeldverschiebung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals des agostischen Protons (Tabelle 1). Beachtenswert ist, dass die Ladung des agostischen Wasserstoffatoms aufgrund dieser geometrischen Änderung eher unverändert bleibt; dasselbe gilt folgerichtig für den diamagnetischen Abschirmungsbeitrag. In der Tat zeigen unsere Studien, dass die Hochfeldverschiebung in **2a** im Grunde auf dem deutlichen Anstieg von  $\sigma^p$  beruht (Tabelle 1). Man könnte nun annehmen, dass der Metall-Wasserstoff-Abstand Stärke und Betrag von  $\sigma^p$  bestimmt. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse widersprechen jedoch dieser einfachen Annahme eindeutig. Tatsächlich ist im frühen d<sup>0</sup>-Übergangsmetallkomplex **5** genau der umgekehrte Trend ersichtlich, hier ist eine Tiefeldverschiebung die Folge der Verringerung des Ti $\cdots$ H-Abstands. Genau dieses Verhalten wurde bereits in einer früheren Studie agostischer d<sup>0</sup>-Übergangsmetallamidokomplexe beobachtet.<sup>[4g]</sup> In der Molekülorbital(MO)-Darstellung beruht die paramagnetische Abschirmung auf einer Mischung von Grundzustand und angeregten Zuständen in Gegenwart eines externen Magnetfelds. Daher ist es nicht überraschend, dass die Vorhersage von Vorzeichen und Betrag von  $\sigma^p$  für gewöhnlich eine detaillierte MO-Analyse erfordert.<sup>[10]</sup>

Im Fall agostischer  $d^0$ -Komplexe konnte bereits festgestellt werden, dass die lokale Lewis-Azidität des zentralen Metallatoms eine ausschlaggebende Rolle im Prozess der C-H-Aktivierung spielt und auch die  $^1\text{H-NMR}$ -Charakteristika des agostischen Protons beeinflusst.<sup>[4g]</sup> Als Folge der kovalenten Ni- $C_\alpha$ - und Ni- $H_\beta$ -Wechselwirkungen in den agostischen  $d^8$ -Nickel-Systemen **2a–d** erfährt das Ni( $d_{x^2-y^2}$ )-Orbital (das an beiden Wechselwirkungen beteiligt ist) eine deutliche Depopulation gegenüber anderen d-Orbitalen (siehe Abbildung 2a zur Definition des Koordinatensystems). Dies ist



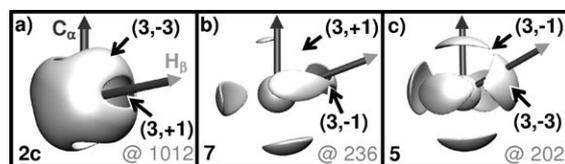
**Abbildung 2.** a) Auf experimentellen Daten beruhende Konturkarte von  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  mit Bindungspfaden (schwarze durchgezogene Linien) im agostischen  $\{\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta\}$ -Fragment von **2c**. Positive (durchgezogene) und negative (gestrichelte) 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  $n = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$  eingezeichnet; auf die Linie bei  $800 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  wurde verzichtet, dafür wurden zusätzliche Linien bei  $30$  und  $1100 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  eingefügt. b–d) Mehrzentren-Molekülorbitale im  $[\text{EtNi}]^+$ -Kation (Isodichtedarstellung bei  $0.05 \text{ a.u.}$ ), welche die  $\text{Ni} \rightarrow \text{L}$ - $\pi$ -Rückdonation, die  $\text{Ni} \leftarrow \text{L}$ - $\pi$ -Donation bzw. die  $\text{Ni} \leftarrow \text{L}$ - $\sigma$ -Donation repräsentieren ( $\text{L} = \text{Alkyleinheit}$ ). Die inneren, rein schematischen Orbitalflächen dienen der einfacheren Identifizierung der wichtigsten Atomorbital-Beiträge.

anhand der relativ geringen Besetzung  $P(d_{x^2-y^2})$  von nur  $1.62(2) e$  ersichtlich, die sich aus unserem experimentellen Multipolmodell ergibt (siehe die Hintergrundinformationen).

Bei Betrachtung der Feinstruktur des negativen Laplace-Felds der experimentellen Ladungsdichte,  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ , von **2c** sind vier ausgeprägte Ladungsverarmungszonen (charge depletion, CD) in der Valenzschalenladungskonzentration (valence shell charge concentration, VSCC) des Nickelatoms zu erkennen, die entlang der lokalen  $x, y$ -Koordinatenachsen ausgerichtet sind. Da das Auftreten von vier CD-Zonen (CD1–4 in Abbildung 2a) in der Ladungsdichte in direktem Zusammenhang mit der Verarmung des  $d_{x^2-y^2}$ -Metallorbitals in der MO-Betrachtung steht, ist der Winkel zwischen den CD-Zonen fest vorgegeben und bestimmt die Position aller Ligandenatome nach einem Schlüssel-Schloss-Prinzip. In der Tat sind die zum Metall ausgerichteten VSCCs

jedes Ligandenatoms einer der vier CD-Zonen (als lokale Lewis-azide Zentren) am Metallatom gegenübergestellt (Abbildung 2a). Die Molekülorbitalanalyse des  $[\text{EtNi}]^+$ -Kations zeigt, dass die Verarmung des  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals eine Folge der Nickel  $\rightarrow$  Ligand(L)- $\pi$ -Rückbindung ist (HOMO–4 in Abbildung 2b). Aufgrund der Symmetrierestriktionen, die sich aus der Knotenebene (die senkrecht zur Molekülebene und parallel zum  $\text{Ni} \cdots \text{C}_\beta$ -Vektor orientiert ist) ergeben, trägt HOMO–4 simultan zur kovalenten Ni- $C_\alpha$ -,  $C_\alpha$ - $C_\beta$ - und Ni- $H_\beta$ -Bindung bei. Die agostische Wechselwirkung ist darüber hinaus durch zusätzliche  $\text{Ni} \leftarrow \text{L}$ - $\pi$ - (HOMO–6) und  $\sigma$ -Donation (HOMO–7) stabilisiert. Demzufolge kann die Bindung in  $\beta$ -agostischen späten Übergangsmetallkomplexen mit einem erweiterten Dewar-Chartt-Duncanson(DCD)-Modell beschrieben werden. Die zusätzliche  $\text{Ni} \leftarrow \text{L}$ - $\pi$ -Donation (welche die  $\sigma$ -Donations- und  $\pi$ -Rückbindungskomponente im klassischen DCD-Modell für Olefinkomplexe ergänzt) spiegelt die erhöhte Funktionalität des  $\beta$ -agostischen Alkyl-liganden wider, die durch Einbindung des  $\beta$ -H-Atoms in die Ligand-Metall-Bindung erlangt wurde.

Im nächsten Schritt unserer Analyse soll gezeigt werden, dass sich der Unterschied in den Bindungsszenarien, der sich für Komplexe früher und später Übergangsmetalle aus der MO-Darstellung ergibt, auch in einer unterschiedlichen VSCC-Strukturierung am Metallatom äußert. Darüber hinaus lässt sich demonstrieren, dass diese experimentell zugänglichen Unterschiede in der VSCC-Topologie mit Größe und Vorzeichen des  $\sigma^p$ -Beitrags am agostischen Proton korrelieren. So zeigt eine genauere Untersuchung der VSCC-Strukturierung unserer Modellsysteme **2c**, **5** und **7** einen deutlichen topologischen Trend (Abbildung 3a–c): Starke



**Abbildung 3.**  $L(\mathbf{r})$ -Isokonturdarstellungen für **2c** (a), **7** (b) und **5** (c) an den jeweiligen Metallzentren. Die Abstandsvektoren, die in Richtung der  $C_\alpha$ - und  $H_\beta$ -Atome zeigen, sind durch Pfeile symbolisiert; Werte sind in  $\text{e}\text{\AA}^{-5}$  angegeben.

Hochfeldverschiebungen des agostischen Protons können nur in einem topologischen Szenario beobachtet werden, bei dem sich ein  $\text{M} \cdots \text{H}$  Bindungspfad einer lokalen Ladungsverarmungszone, einem  $(3, +1)$ -kritischen Punkt (CP), am Metallzentrum annähert (**2a–d**; Abbildung 3a). Genau das umgekehrte Szenario tritt bei unserem  $d^0$ -Referenzsystem **5** auf, bei dem sich die berechnete  $\text{Ti} \cdots \text{H}_\beta$ -Verbindungsline in der Nähe einer lokalen Ladungskonzentration, eines  $(3, -3)$ -CP, befindet (Abbildung 3c). In Übereinstimmung mit unserer Hypothese wird hier eine Tieffeldverschiebung des agostischen Protons sowohl experimentell beobachtet als auch von DFT-Rechnungen vorhergesagt.<sup>[8a]</sup>

Auch das theoretische Modellsystem **7** folgt diesem Trend und stellt ein Übergangsglied zwischen starker (**2a–d**) und schwacher agostischer Wechselwirkung dar (**5**). In **7** befindet

sich der Ti...H-Bindungspfad nämlich nahe an einem Sattelpunkt – einem (3, –1)-kritischen Punkt in  $L(\mathbf{r})$  – wohingegen das  $C_{\beta}$ - $H_{\beta}$ -Fragment noch einer Ladungsverarmungszone gegenübersteht. Entsprechend sagen hier die DFT-Rechnungen sowohl eine Hochfeldverschiebung für das agostische Proton (–1.3 ppm) als auch eine  $C_{\beta}$ - $H_{\beta}$ -Bindungsaktivierung (ca. 0.06 Å) voraus, die beide ihrem Wert nach zwischen **5** (ca. +5.1 ppm bzw. 0.03 Å) und **2a–d** (ca. –5.5 ppm bzw. 0.1 Å) liegen.<sup>[11]</sup>

Zusammenfassend haben unsere experimentellen Ladungsdichtestudien deutliche Unterschiede in der Natur  $\beta$ -agostischer Bindungen bei Komplexen früher und später Übergangsmetalle aufgedeckt. Deutlich wird dies vor allem durch MO-Analysen, die zeigen, dass das  $\beta$ -agostische Phänomen in  $d^0$ -Komplexen bereits durch ein Molekülorbital ausreichend beschrieben wird, das zugleich die hyperkonjugative Delokalisierung des  $M-C_{\alpha}$ -Bindungselektronenpaars über das  $\beta$ -agostische Alkylgerüst und die Bildung einer sekundären  $M\cdots H$ -Wechselwirkung beinhaltet.<sup>[4c,8a]</sup> Im Fall von späten Übergangsmetallkomplexen mit  $d^n$ -Konfiguration kann die  $\beta$ -agostische Wechselwirkung jedoch mit einem modifizierten Dewar-Chatt-Duncanson-Modell beschrieben werden. Dieses Modell schlägt im Fall unseres  $d^8$ -Nickel-Alkyl-Referenzsystems drei Bindungskomponenten vor: 1)  $Ni \rightarrow L-\pi$ -Rückbindung, 2)  $Ni \leftarrow L-\pi$ -Donation und 3)  $Ni \leftarrow L-\sigma$ -Donation. Entsprechend unterscheiden sich auch die  $^1H$ -NMR-Eigenschaften des agostischen Protons in den  $d^0$ - und  $d^n$ -Systemen deutlich und konnten mit der lokalen Topologie der Valenzschalenladungskonzentration des betreffenden Übergangsmetallzentrums in Verbindung gebracht werden. Gezeigt wurde, dass nur in Fällen, in denen das agostische Wasserstoffatom einem lokalen Lewis-aziden Zentrum (Ladungsverarmungszone) seitens des Metallatoms gegenübersteht, eine starke Hochfeldverschiebung und deutlich aktivierte  $C_{\beta}$ - $H_{\beta}$ -Bindungen beobachtet werden können. Außerdem wurde darauf hingewiesen, dass der gemeinhin gebräuchliche Begriff „hydridische Verschiebung“, mit dem die Hochfeldverschiebung agostischer Protonen erklärt werden soll, irreführend ist und nicht unbedingt mit der Ladung des agostischen Wasserstoffatoms korreliert.

Eingegangen am 28. September 2010

Online veröffentlicht am 18. Februar 2011

**Stichwörter:** Agostische Wechselwirkungen · Alkylkomplexe · Elektronendichte · NMR-Spektroskopie · Topologie

[1] S. J. La Placa, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778–783.

[2] Siehe zum Beispiel: M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *Organometallics* **2009**, *28*, 3727–3733, zit. Lit.

[3] 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 Übersichten: 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.

- [4] 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) W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, E. Gullo, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6057–6070; d) L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, M. F. Lappert, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 121–127; e) D. A. Pantazis, J. E. McGrady, M. Besora, F. Maseras, M. Etienne, *Organometallics* **2008**, *27*, 1128–1134; f) S. Scheins, M. Messerschmidt, M. Gembicky, M. Pitak, A. Volkov, P. Coppens, B. G. Harvey, G. C. Turpin, A. M. Arif, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6154–6160; g) W. Scherer, D. J. Wolstenholme, V. Herz, G. Eickerling, A. Brück, P. Benndorf, P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2291–2295; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2242–2246.
- [5] a) N. Carr, B. J. Dunne, L. Mole, A. Guy Orpen, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 863–871; b) L. Mole, J. L. Spencer, N. Carr, A. G. Orpen, *Organometallics* **1991**, *10*, 49–52; c) F. M. Conroy-Lewis, L. Mole, A. D. Redhouse, S. A. Litster, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1601–1603.
- [6] Die Aktivierungsparameter für die interne Methylgruppenrotation in **2a** wurden aus VT-NMR-Experimenten bestimmt und sind in qualitativer Übereinstimmung mit unseren DFT-Rechnungen. Demnach kann bei 293 K ein mittleres Signal von  $\delta = -1.24$  ppm [ $CD_2Cl_2$ ] der agostischen Methylgruppe zugeordnet werden; Messungen bei 183 K hingegen ergeben ein Signal bei  $\delta = -5.75$  ppm für das agostische Proton, in guter Übereinstimmung mit berechneten  $^1H$ -NMR-Verschiebungen ( $\delta = -6.06, 1.11$  und  $1.10$  ppm) für jeweils das agostische und die nichtagostischen Protonen (siehe die Hintergrundinformationen).
- [7] a) **1a–d** und **2a–d** wurden entsprechend einer abgeänderten Literaturmethode synthetisiert (siehe Lit. [5] und die Hintergrundinformationen). Strukturdaten für **2c**:  $M_r = 597.14$ , bei 100(2) K (Lit. [7b]) mit  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å): gelber Quader, orthorhombisch, Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $a = 19.106(3)$  Å,  $b = 16.648(2)$  Å,  $c = 9.385(1)$  Å,  $V = 2985.2(7)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ,  $F(000) = 1280$ ,  $D_{ber.} = 1.329$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.80$  mm<sup>-1</sup>. Der Datensatz enthielt insgesamt 282 120 Reflexe und 37 567 unabhängige Reflexe mit  $R_{int}(F) = 0.0346$ . Für diesen Datensatz ergab sich eine Vollständigkeit von 94.6% für  $3^\circ < 2\theta < 112^\circ$  ( $\sin\theta_{max}/\lambda = 1.167$  Å<sup>-1</sup>). Die Deformationsdichte wurde durch ein Multipolmodell (Lit. [7d]) in Form von Produkten aus dichtenormierten Kugelflächenfunktionen und radialen Slater-Wellenfunktionen mit optimierten Exponenten beschrieben, wobei das XD-Programm verwendet wurde (Lit. [7e]). Die Verfeinerung von 705 Parametern gegen 30581 beobachtete Reflexe [ $F_o > 3\sigma(F)$ ,  $\sin\theta_{max}/\lambda = 1.11$  Å<sup>-1</sup>] konvergierte mit  $R_1 = 0.027$ ,  $wR_2 = 0.039$  und einer flachen und strukturlosen Restelektronendichte-Karte mit minimalen und maximalen Werten von  $0.32/-0.23$  e Å<sup>-3</sup> (siehe die Hintergrundinformationen). CCDC-794360 (**1c**) und -793746 (**2c**) enthalten 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; b) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171–232; c) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619; d) N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 909–921; e) A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. R. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanzsky, XD2006; f) ADF2009.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, Holland, <http://www.scm.com>; g) 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.; h) M. Krykunov, T. Ziegler, E. van Lenthe, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11495–11500, zit. Lit.

- [8] a) A. Haaland, W. Scherer, K. Ruud, G. S. McGrady, A. J. Downs, O. Swang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3762–3772; b) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1410–1411; c) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, A. J. Schultz, J. M. Williams, T. F. Koetzle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1629–1637.
- [9] P. L. Holland, M. E. Smith, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12815–12823.
- 
- [10] a) Y. Ruiz-Morales, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Organometallics* **1996**, *15*, 3920–3923; b) A. D. Buckingham, P. J. Stephens, *J. Chem. Soc.* **1994**, 2747–2759.
- [11] Das agostische Proton in  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CHMeCH}_2\text{CHMe}_2)]^+$  weist ein  $^1\text{H}$ -NMR-Signal bei  $\delta = -3.43$  ppm auf. F. Sauriol, J. F. Sonnenberg, S. J. Chadder, A. F. Dunlop-Briere, M. C. Baird, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13357–13370.