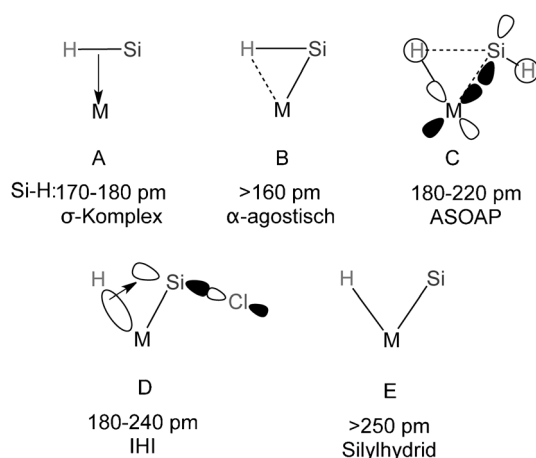


# Ein vereinheitlichendes Bindungskonzept für Metall-Hydrosilan-komplexe\*\*

Wolfgang Scherer,\* Petra Meixner, José Enrique Barquera-Lozada, Christoph Hauf, Andreas Obenhuber, Andreas Brück, David J. Wolstenholme, Klaus Ruhland, Dirk Leusser und Dietmar Stalke

Professor Wolfgang A. Herrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Koordination einer Si-H-Einheit an ein Übergangsmetallatom (M) stellt wahrscheinlich das größte Spektrum an Bindungstypen dar, die von dreigliedrigen molekularen Einheiten gebildet werden (Schema 1).<sup>[1]</sup> Übergangsmetall-



**Schema 1.** Klassische und nichtklassische Bindungsszenarien der dreigliedrigen (M,Si,H)-Einheiten (übernommen aus Lit. [1]).

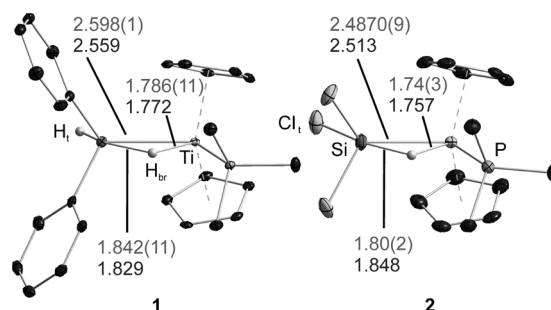
Hydrosilankomplexe als Vertreter der einzelnen Bindungsszenarien (A–E) konnten isoliert und als Zwischenprodukte einer Vielzahl metallkatalysierter Si-H-Bindungsaktivierungsprozesse wie der Hydrosilylierung, dehydrierender Silankupplung oder verwandter, durch Metalle vermittelter Umwandlungen charakterisiert werden.<sup>[1]</sup> Ein besseres Ver-

ständnis des Ursprungs und der Natur der verschiedenen Bindungsszenarien, die von diesen Komplexen aufgezeigt werden, kann bei der Auswahl geeigneter Metallfragmente und Substrate für katalytische Prozesse hilfreich sein. Zusätzlich zu klassischen Silylhydrid-Übergangsmetallkomplexen wurde im letzten Jahrzehnt eine Vielzahl nichtklassischer Wechselwirkungen vorhergesagt. Diese schließen  $\alpha$ -agostische Silylkomplexe (B),<sup>[2]</sup> Silankomplexe, die als Produkte einer asymmetrischen oxidativen Addition (asymmetric oxidative addition products, ASOAP; C)<sup>[3a,b]</sup> definiert wurden, sowie Spezies, die hypervalente Wechselwirkungen zwischen den Liganden („interligand hypervalent interactions“, IHI; D),<sup>[4,11]</sup> und sekundäre Wechselwirkungen zwischen einem Silicium- und einem Wasserstoffatom (SISHA)<sup>[5]</sup> zeigen, ein.

Die geometrische Ähnlichkeit der Systeme A–E kann als ein Kontinuum elektronischer Strukturen entlang einer einzelnen Reaktionskoordinate angesehen werden, was im Gegenzug die Frage rechtfertigt: Ist es möglich, ein gemeinsames Bindungskonzept für die verschiedenen Szenarien A–E und die entscheidenden Kontrollparameter für eine selektive Aktivierung der individuellen M-Si- und Si-H-Bindungen zu identifizieren, das ein rationales Design und eine chemische Kontrolle der Katalysatoren in den Si-H-Aktivierungsprozessen ermöglicht?

Bei dem Versuch, sich mit dieser fundamentalen Frage zu beschäftigen, analysierten wir zuerst die elektronische Struktur von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2\text{SiH}_2\text{Ph}_2]$  (**1**)<sup>[6]</sup> und  $[\text{Cp}_2\text{Ti}-$

Zwei verschiedene Arten von Metal-Silan-Wechselwirkungen?



**Abbildung 1.** ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Strukturen von **1** bei 9 K und **2** bei 100 K.<sup>[7]</sup> Ausgewählte experimentelle Bindungslängen [Å] aus der Multipolverfeinerung von **1** und IAM-Verfeinerung von **2** werden zusammen mit den theoretischen Werten (unterhalb der experimentellen Werte) angegeben.

[\*] Prof. Dr. W. Scherer, M. Sc. P. Meixner, Dr. J. E. Barquera-Lozada, Dipl.-Phys. C. Hauf, Dr. A. Obenhuber, Dr. A. Brück, Dr. D. J. Wolstenholme, Prof. Dr. K. Ruhland  
Institut für Physik, Universität Augsburg  
86135 Augsburg (Deutschland)  
E-Mail: wolfgang.scherer@physik.uni-augsburg.de  
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.

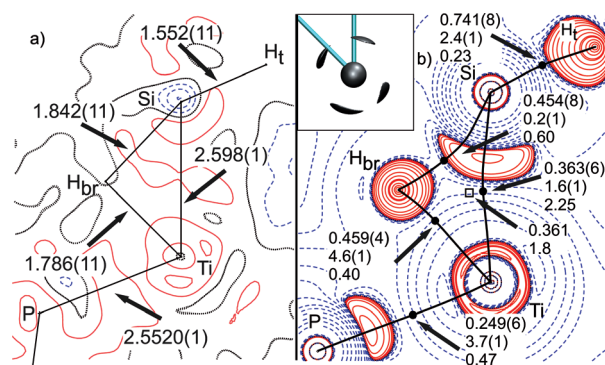
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201210224> zu finden.

( $\text{PMe}_3\text{SiHCl}_3$ ) (**2**)<sup>[4b]</sup> (Abbildung 1), die generell als typische Vertreter eines  $\sigma$ -Komplexes (Struktur A) beziehungsweise eines nichtklassischen Silankomplexes, der den IHI-Effekt aufweist (Struktur D in Schema 1),<sup>[4b]</sup> angesehen werden. Beide Verbindungen wurden von Nikonov et al. untersucht, um die elektronischen und strukturellen Konsequenzen des IHI-Effekts aufzuzeigen.<sup>[4b]</sup> Dieser Effekt wird hinsichtlich der hyperkonjugativen Elektronendonon von einem  $\sigma(\text{M-H})$ -Orbital in ein antibindendes  $\sigma^*(\text{Si-X})$ -Orbital eines Silanliganden, der an das Metallzentrum koordiniert ist, definiert (Schema 1D).<sup>[4b]</sup> Entsprechend dieses Konzeptes sollte die Elektronendonon bevorzugt sein, wenn X einen elektronen negativen Substituenten am Siliciumatom in *trans*-Position zur M-H-Bindung darstellt. Daher sollte der  $\sigma(\text{Ti-H}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-X})$ -Ladungsübertrag (Schema 1D) im Fall von **2** ( $\text{HSiCl}_3$ -Einheit) groß sein, während er im Fall des Buchwald-Komplexes **1** ( $\text{H}_2\text{SiPh}_2$ -Einheit) gering sein soll. Folglich wäre das Auftreten des IHI-Effekts in **2** durch eine längere (deutlicher aktivierte) Ti-H-Bindung als in **1** belegt. Jedoch verhinderten die ursprünglichen Strukturdaten eine schlüssige Klassifizierung von **1** und **2**, da alle ausgewählten Bindungslängen im Rahmen ihrer großen Standardabweichungen ähnlich waren (Si-H: 1.69(5) und 1.75(3) Å und Ti-H: 1.81(5) und 1.72(2) Å für **1** bzw. **2**).<sup>[6,4b]</sup> Dies erforderte die erneute Untersuchung beider Modellsysteme.

Die Synthesen von **1** und **2** wurden analog zum Vorgehen der Originalliteratur durchgeführt.<sup>[6,4b]</sup> Zu unserer Verwunderung ergab die Analyse der Röntgenbeugungsdaten verschiedener Kristallansätze von **1** ein weites Spektrum an Si-H-Bindungslängen (1.37–1.77 Å), die um den Originalwert von 1.69(5) Å, der von Buchwald et al.<sup>[6]</sup> publiziert wurde, zentriert sind. Eine genaue Untersuchung der Differenz-Fourier-Karten zeigt einen Zusammenhang zwischen der verfeinerten Si-H-Bindungslänge und der Existenz eines Restelextronendichtemaximums ( $0.38\text{--}0.53\text{ e Å}^{-3}$ ) in der Nähe zum Mittelpunkt der Si-H-Bindung: je größer der Restelextronendichtepeak, desto kürzer die Si-H-Bindung. Wenn wir das Auftreten einer Bindungslängen isomerie<sup>[8a]</sup> („bond-stretch isomerism“) ausschließen, deutet diese Beobachtung entweder auf eine falsche Identität des verbrückenden Wasserstoffatoms hin<sup>[8b]</sup> oder auf die Existenz einer bisher noch nicht identifizierten Verunreinigung. Während Elementaranalyse und detaillierte  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen die Existenz einer Verunreinigung nicht stützten, machten magnetische Messungen das Auftreten einer paramagnetischen Spezies deutlich, was sich in einem magnetischen Curie-Verhalten in einkristallinem **1** bemerkbar macht; so ergab sich, dass auch frisch synthetisierte Proben von **1** einen Anteil von bis zu 4 % einer paramagnetischen  $\text{Ti}^{\text{III}}$ -Verunreinigung aufweisen können (siehe die Hintergrundinformationen). Der Anteil dieser Verunreinigung erhöht sich deutlich, wenn Proben von **1** unter Schutzgas in Toluol-Hexan-Lösung bei Raumtemperatur gelagert werden. Dieser Zersetzungsprozess wird von einem Farbwechsel der Proben von orange nach violett begleitet. Nach 6–8 Wochen ist dieser Zersetzungsprozess nahezu abgeschlossen, und violette Kristalle der bekannten Silylspezies  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{SiHPh}_2]$  (**3**)<sup>[9]</sup> konnten isoliert und als einzige paramagnetische Verunreinigung von **1** identifiziert werden.

Die Bildung von **3** konnte direkt mithilfe von IR-Spektroskopie durch die stufenweise Zunahme der sehr intensiven  $\nu(\text{Si-H})$ -Bande von **3** bei  $1996\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, welche leicht von den entsprechenden  $\nu(\text{Si-H}/\text{D})$ -Moden von **1** bei  $1922/1396\text{ cm}^{-1}$  oder den  $\nu(\text{Ti-H}_{\text{br}}/\text{D}_{\text{br}})$ -Frequenzen von **1** bei  $1483/1170\text{ cm}^{-1}$  unterschieden werden kann (*t* = terminal, *br* = verbrückend; Abbildung 1). Die Bildungsgeschwindigkeit der Silylspezies kann durch die Vergrößerung der sterischen Befrachtung von **1** drastisch erhöht werden. Folglich setzt sich  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{SiH}_2\text{Ph}_2]$  (**1a**;  $\text{Cp}^{\text{Me}} = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ) in Hexanlösung bei Raumtemperatur in etwa 30 Minuten zur entsprechenden paramagnetischen Silylspezies  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{SiHPh}_2]$  (**3a**) um, welche durch Röntgenbeugung charakterisiert wurde. Diese neue und ungewöhnliche Reaktivität der Buchwald-Komplexe erfordert weitere Untersuchungen (siehe auch die Hintergrundinformationen).

Berücksichtigt man diese geringe  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{SiHPh}_2]$ -Verunreinigung (3.5 % aus der Verfeinerung der Röntgenbeugungsdaten) in unserer Ladungsdichtestudie von **1**, erhält man eine strukturelle Restelextronendichtekarte und erkennt die überraschend große Si-H-Bindungsaktivierung in dem Buchwald-Komplex von 1.842(11) [1.829] Å (Abbildung 1 und Abbildung 2). Theoretische Werte aus Dichte-



**Abbildung 2.** a) Restelextronendichtekarte in der (Ti, Si, H<sub>br</sub>)-Ebene von **1** und ausgewählte Bindungslängen [Å] nach Multipolverfeinerung und Berücksichtigung des Vorliegens der  $\text{Ti}^{3+}$ -Verunreinigung **3** (positive (rot) und negative (blau) Konturwerte in  $\pm 0.05\text{ e Å}^{-3}$ -Einheiten). b) Experimentelle  $L(r) = -\nabla^2\rho(r)$ -Karte; positive (rot, durchgezogen) und negative (blau, gestrichelt) Konturlinien wurden bei  $0, \pm 2.0 \times 10^4, \pm 4.0 \times 10^4, \pm 8.0 \times 10^4\text{ e Å}^{-5}$  mit  $n = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$  und eine zusätzliche Linie bei  $100\text{ e Å}^{-5}$  gezeichnet. Bindungspfade werden als durchgezogene schwarze Linien gezeichnet, bindungs- (BCPs) und ringkritische Punkte (RCPs) als schwarze Punkte bzw. als Rechtecke;  $\rho(r_c)$  [e Å<sup>-3</sup>],  $\nabla^2\rho(r_c)$  [e Å<sup>-5</sup>] und  $\varepsilon$ -Werte an den BCPs in der hier definierten Reihenfolge angegeben.

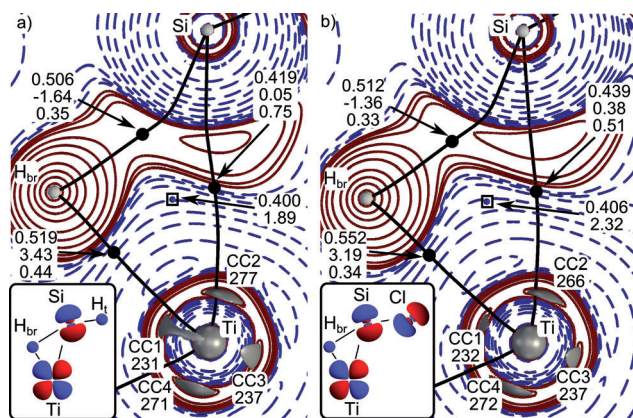
funktionalrechnungen (DFT) mit Verwendung des skalar-relativistischen ZORA-Hamilton-Operators auf PBE0/TZ2P-Näherung<sup>[10]</sup> sind in eckigen Klammern angegeben. Der direkte Vergleich der erneut untersuchten Strukturdaten des Modellsystems **2** (Si-H: 1.80(2) [1.848] Å) in Abbildung 1 zeigt, dass beide Komplexe nahezu das gleiche Maß an Si-H-Bindungsaktivierung aufweisen. Noch erstaunlicher ist das klare Fehlen einer Ti-H-Bindungsaufweitung in **2** (Ti-H: 1.74(3) [1.757] Å) im Vergleich zu **1** (Ti-H: 1.786(11)

[1.772] Å) als direkter Indikator für eine IHI-artige  $\sigma(\text{M-H}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-X})$ -Donation. Basierend auf diesen fundamentalen Beobachtungen, kann das Vorhandensein eines signifikanten IHI-Effekts in **2** nicht bestätigt werden. Wir merken an dieser Stelle an, dass das Prinzip der  $\sigma(\text{M-H}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-X})$ -Donation von Crabtree und Hamilton<sup>[12]</sup> eingeführt wurde, um das Ausmaß der Si-H-Bindungsaktivierung in Schubert-Silankomplexen wie  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-XSiHPh}_2)]$  ( $\text{X} = \text{H}$  (**4**) und  $\text{X} = \text{F}$  (**5**))<sup>[3c-e]</sup> vorherzusagen. Die Autoren legen – in Analogie zu dem IHI Konzept – nahe, dass je elektronegativer der Substituent am Si, desto größer der Si-Beitrag zu dem entsprechenden  $\sigma^*(\text{Si-X})$ -Orbital und desto größer der Grad an  $\sigma(\text{Mn-H}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-X})$ -Ladungstransfer. Jedoch belegen kürzlich durchgeführte Neutronenbeugungsexperimente in Verbindung mit Röntgenladungsdichteanalysen und DFT-Studien auch im Fall der  $d^6$ -Mn-Schubert-Komplexe das Fehlen einer signifikanten  $\sigma(\text{M-H}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-X})$ -Donation – unabhängig vom Fehlen oder Vorhandensein eines elektronenziehenden Substituenten am Silicium. Folglich wird die Mn-H-Bindungsaktivierung in Schubert-Komplexen<sup>[3a,b]</sup> nicht durch die Art der Substituenten am Silicium kontrolliert – im Einklang mit unseren Ergebnissen für **1** und **2**. Dies legt nahe, dass die für Schubert-Komplexe<sup>[3a,b]</sup> entwickelte Bindungsbeschreibung als vereinheitlichendes Konzept übernommen werden kann, um auch die Bindungsszenarien, welche die Silankomplexe **1** und **2** eines frühen Übergangsmetalls zeigen, beschreiben zu können.

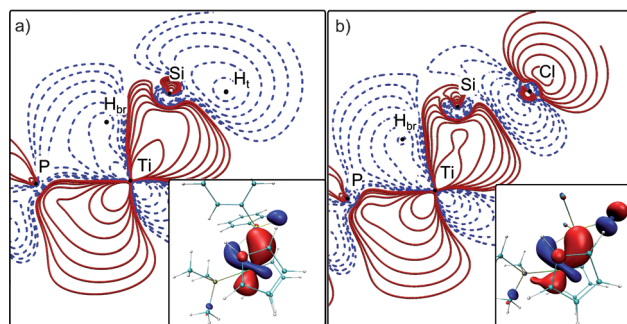
Abbildung 2b und 3a zeigen die experimentellen beziehungsweise theoretischen negativen Laplace-Operator-Konturkarten,  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ , in der Molekülebene von **1**. Der (Ti,Si,H<sub>br</sub>)-Dreiring wird durch die Anwesenheit der Ti-H-, Si-H- und Ti-Si-Bindungspfade charakterisiert. Als erstes erkennt man die relative Nähe der ring- und Si-Ti-bindungskritischen Punkte (BCP), was eine topologisch instabile Si-Ti-Bindung andeutet. Tatsächlich sind die Ladungsdichtewerte an den jeweiligen kritischen Punkten (BCP = 0.363(6)

[0.419] e Å<sup>-3</sup>; RCP 0.361 [0.400] e Å<sup>-3</sup>) nahezu identisch, was ein Bindungsszenario charakteristisch für einen bevorstehenden Bindungsbruch anzeigt. Die verarmte Dichte an dem Si-H<sub>br</sub>-BCP 0.454(8) [0.506] e Å<sup>-3</sup> deutet in diesem Fall ebenso auf eine signifikant geschwächte Bindung im Vergleich mit der terminalen Si-H<sub>t</sub>-Bindung mit  $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.741(8)$  [0.780] e Å<sup>-3</sup> hin. Dies ist in Einklang mit dem Elektronenmangelcharakter dieser Bindung, was mit dem endocyclisch gekrümmten Bindungspfad in Verbindung mit einer ungewöhnlich großen Bindungselliptizität von 0.60 [0.35] übereinstimmt. Ähnliche charakteristische topologische Merkmale wurden auch für  $\beta$ -agostische Übergangsmetallkomplexe gefunden.<sup>[13a-e]</sup> Die Analyse der Feinstruktur des Laplace-Operators in der Valenzschale des Titanatoms (Abbildung 2b und Abbildung 3a) weist die  $\text{Ti}(d_{x^2-y^2}) \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-H})$ - $\pi$ -Rückbindung als vorherrschende Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und dem Silanliganden aus. Zur Zuweisung des  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalcharakters wurde ein lokales Koordinatensystem verwendet, in dem die Ti,Si,H-Einheit in der x,y-Ebene liegt und die x-Achse entlang des Ti-Si-Vektors zeigt. So zeichnen die vier lokalen  $L(\mathbf{r})$ -Maxima in der dritten Schale des Metalls die Knotenstruktur des  $\text{Ti}(d_{x^2-y^2})$ -Orbitals nach, das an der  $\text{Ti}(d_{x^2-y^2}) \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-H})$ -Ladungsdonation beteiligt ist (Abbildung 3a). Folglich reflektiert das Ladungsdichtebild die  $\pi$ -Rückbindungskomponente des Dewar-Chatt-Duncanson(DCD)-Molekülorbitalmodells.<sup>[14]</sup> Auch die  $\sigma$ -Bindungskomponente ist anhand der großen Ladungsdichteanammlung am ringkritischen Punkt erkennbar und ist somit für das oben genannte Bindungskatastrophenszenario verantwortlich (Abbildung 3a). Basierend auf diesen Beobachtungen können wir dem Titanatom im Buchwald-Komplex unter der Annahme, dass die oxidative Addition der Si-H-Bindung an das Metallzentrum noch nicht vollständig abgeschlossen ist, formal eine  $d^2$ -Konfiguration zuweisen.

Diese Annahme wird durch die Analyse der Atomladungen im Rahmen der Quantentheorie der Atome in Molekülen gestützt, welche zeigt, dass das Titanatom eine eher niedrige positive Ladung trägt. Der direkte Vergleich der Ladungen der Komplexe **1** und **2** in den theoretischen Gasphasenmodellen zeigt keine signifikanten Unterschiede ( $Q(\text{Ti}) = [+1.49 \text{ e}/+1.54 \text{ e}]$ ;  $Q(\text{Si}) = [+2.08 \text{ e}/+1.96 \text{ e}]$ ;  $Q(\text{H}_{\text{br}}) = [-0.50 \text{ e}/-0.45 \text{ e}]$ ). Daher erwarten wir ähnliche elektronische Strukturen für **1** und **2**. Tatsächlich sind die Dichtekonturen der HOMOs in **1** und **2** (Abbildung 4) in der



**Abbildung 3.** Theoretische  $L(\mathbf{r})$ -Konturkarten der Komplexe **1** (a) und **2** (b) und Bindungspfade in der (Ti,Si,H<sub>br</sub>)-Ebene. Die  $\rho(\mathbf{r}_c)$ - [e Å<sup>-3</sup>],  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ - [e Å<sup>-5</sup>] und  $\epsilon$ -Werte an den BCPs sind in der oben definierten Reihenfolge angegeben; die Ladungskonzentrationen CC1–CC4 sind in e Å<sup>-5</sup> angegeben. Positive (durchgezogen) und negative (gestrichelt) Konturlinien von  $L(\mathbf{r})$  sind in Abbildung 2 angegeben. Die Einschübe verdeutlichen die relative Orientierung des HOMO von **1** und **2** in der Zeichenebene.



**Abbildung 4.** (Iso)Konturkarten des HOMO von a) **1** und b) **2** in der (Ti,Si,H<sub>br</sub>)-Ebene.



Ti-Si-H<sub>bc</sub>-Bindungsregion nahezu identisch, und die gleiche Schlussfolgerung gilt auch für die topologische Analyse der Ladungsdichte (Abbildung 2 und 3). Folglich belegen auch diese kleinen Unterschiede zwischen **1** und **2** in den jeweiligen HOMOs und den Ladungsdichtekarten nicht das Vorliegen eines signifikanten IHI-Effekts in **2**.

Weiterhin merken wir an, dass die Elektronendichte am Ti-H-BCP in dem Modellsystem **2** [ $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.552 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ] sogar höher ist als der in **1** mit  $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.459(4) [0.519] \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Dieses Ergebnis steht wiederum in klarem Konflikt mit dem IHI-Konzept, welches ein größeres Ausmaß des  $\sigma(\text{Ti-H}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-X})$ -Ladungsübertrags im Fall von **2** (X = Cl) verglichen mit **1** (X = H) annimmt und somit eine stärkere Ladungsverarmung an dem entsprechenden BCP in **2** gegenüber **1** verlangt. Diese topologische Beobachtung ist in Einklang mit der kürzeren Ti-H-Bindung in **2** relativ zu **1**. Auch die Analyse der theoretischen Gesamtenergiedichte  $H(\mathbf{r}_c)$  an dem Ti-H-BCP ist konsistent mit dem stärker kovalenten Charakter der Ti-H-Bindung in **2** ( $H(\mathbf{r}_c) = -0.178 [\text{hartree } \text{\AA}^{-3}]$ ) gegenüber **1** ( $H(\mathbf{r}_c) = -0.155 [\text{hartree } \text{\AA}^{-3}]$ ).<sup>[15–17]</sup> Offensichtlich kann kein nachweisbarer IHI-Effekt für **2** beobachtet werden, und als eine Folge dessen ist auch das Maß an Ti-H-Bindungsaktivierung für beide Verbindungen im Rahmen der experimentellen Fehler und der Grenzen der angewendeten theoretischen Modelle gleich. So zeigt sich der einzige Unterschied zwischen **1** und **2** in den unterschiedlichen Ti-Si-Bindungslängen. Diese sind jedoch wie im Fall der Schubert-Silankomplexe hauptsächlich durch den elektronegativen Charakter der Substituenten am koordinierten Siliciumatom kontrolliert.<sup>[3b]</sup>

Dies wird deutlich bei der Betrachtung der Grenzorbitale von **1** und **2** welche zeigen, dass das LUMO der Silaneinheit in beiden Fällen einen schwachen antibindenden Si-H- (**1**) beziehungsweise Si-Cl-Charakter (**2**) zeigt (siehe die Hintergrundinformationen). Das Zusammenspiel dieser Grenzorbitale der Liganden mit dem HOMO des  $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{II}}(\text{PMe}_3)]$ -Metallfragments zeigt sich in der Natur des charakteristischen bindenden  $\text{Ti}(\text{d}_{x^2-y^2}) \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X})$ -MOs (HOMO) für **1** und **2** (Abbildung 4; X = H, Cl). Folglich wird die Ti-Si-Bindungslänge durch den elektronischen Einfluss des *trans*-orientierten Liganden kontrolliert: je elektronegativer X, desto größer der Koeffizient des  $\text{sp}^x$ -hybridisierten Siliciumatoms im LUMO des freien Silanliganden, das  $\sigma^*(\text{H-Si-X})$ -Charakter aufweist.<sup>[3b,12]</sup> Dies ermöglicht es dem hyperkoordinierten Siliciumatom, sich in **2** stärker dem Lewis-sauren Metallatom anzunähern (Ti-Si: 2.4870(9) [2.513] Å) als in **1** (Ti-Si: 2.598(1) [2.559] Å). Der stärker kovalente Ti-Si-Bindungscharakter in **2** gegenüber **1** kann auch in der größeren Ladungsansammlung am BCP von  $[0.439 \text{ e } \text{\AA}^{-3}]$  in **2** gegenüber  $(0.363(6) [0.419] \text{ e } \text{\AA}^{-3})$  in **1** beobachtet werden. Als eine Folge der  $\text{Ti}(\text{d}_{x^2-y^2}) \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X})$ - $\pi$ -Rückbindung wird eine gleichzeitige Aktivierung sowohl der  $\eta^2$ -koordinierten Si-H-Bindung als auch der Si-X-Bindung in *trans*-Position erreicht. Diese Erklärung wird durch experimentellen Befunde unterstützt und muss nicht auf einen hypervalenten Charakter des Siliciumatoms im Sinne von Paulings  $\text{dsp}^3$ -Hybridisierungsmodell zurückgreifen.<sup>[3d,18]</sup>

Zusammenfassend lässt unsere kombinierte experimentelle und theoretische Ladungsdichtestudie in Verbindung mit

unserer Analyse der Molekülorbitale den Schluss zu, dass **1** und **2** nahezu die gleiche elektronische Struktur aufweisen. Daher kann die Existenz eines signifikanten IHI-Effekts in **2** ausgeschlossen werden. Stattdessen können beide Arten von Verbindungen mit dem gleichen Bindungskonzept beschrieben werden, welches früher zur Beschreibung der Metall-Silan-Bindung in Schubert-Komplexen wie **4** und **5** entwickelt wurde.<sup>[3]</sup> Folglich ist die Ti-Si-H-Bindung in beiden Komplexen „auf natürliche Weise von der Reaktionskoordinate einer asymmetrischen oxidativen Addition beschrieben“. <sup>[3a]</sup> Dieses Bindungsszenario wird durch die Tatsache unterstützt, dass eine starke, kovalente Ti-H-Bindung in **1** [Ti-H: 1.77 Å] und **2** [Ti-H: 1.76 Å] nahezu vollständig gebildet ist, während die individuelle Stärke der Ti-Si-Bindungen in **1** und **2** vom Ausmaß der  $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{X-Si-H})$ - $\pi$ -Rückbindung abhängt, „welches mit steigendem elektronegativen Charakter des X-Substituenten in *trans*-Position zur metallkoordinierten Si-H-Bindung ansteigt“. <sup>[3b]</sup> Folglich ist die M-Si-Bindung in **2** [2.51 Å] etwas verkürzt gegenüber **1** [2.56 Å]. Der Si-H-Bindungsaktivierungsprozess ist hauptsächlich – wie auch im Fall der durch Metalle vermittelten C-H-Bindungsaktivierung<sup>[13a,c-e]</sup> – durch die Existenz und das Ausmaß einer lokalen Lewis-sauren Stelle am Metallzentrum kontrolliert, in Analogie zu einem leeren d-Orbital im MO-Modell.<sup>[13f]</sup> Die räumliche Ausdehnung dieses lokalen Lewis-sauren Zentrums ist grundlegend verknüpft mit der Größe der d-Orbitale, die an der  $\text{M} \rightarrow \sigma^*(\text{X-Si-H})$ - $\pi$ -Rückbindung beteiligt sind. Dies legt nahe, dass die Si-H-Bindungsaufweitung in 4d-Metall-Silankomplexen größer sein sollte als in deren analogen 3d-Komplexen. Tatsächlich zeigt  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2\text{SiH}_2\text{Ph}_2]$ <sup>[19]</sup> (**6**, Abbildung S15 in den Hintergrundinformationen) einen Si-H-Abstand von 2.066 Å und somit die erwartete zusätzliche Bindungsaufweitung von etwa 0.24 Å im Vergleich zu **1** (theoretische Gasphasenmodelle). Folglich ist auch diese Beobachtung konform mit dem von uns vorgeschlagenen vereinheitlichenden Bindungskonzept für Übergangsmetallsilankomplexe.

Eingegangen am 21. Dezember 2012,  
veränderte Fassung am 15. Februar 2013  
Online veröffentlicht am 25. April 2013

**Stichwörter:** Bindungsaktivierung · Homogene Katalyse · Ladungsdichte · Silankomplexe · Übergangsmetallverbindungen

- [1] J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863–1071.
- [2] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9462–9475.
- [3] 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; c) U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151–187; d) U. Schubert, K. Ackermann, B. Wörle, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7378–7380; e) U. Schubert, G. Scholz, J. Müller, K. Ackermann, B. Wörle, R. F. D. Stansfield, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 303–326.
- [4] a) V. I. Bakhmutov, J. A. K. Howard, D. A. Keen, L. G. Kuzmina, M. A. Leech, G. I. Nikonov, E. V. Vorontsov, C. C. Wilson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1631–1635; b) S. K. Ignatov,

- N. H. Rees, B. R. Tyrrell, S. R. Dubberley, A. G. Razuvaev, P. Mountford, G. I. Nikonov, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4991–4999; c) G. I. Nikonov, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 217–309.
- [5] S. Lachaize, S. Sabo-Etienne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2115–2127.
- [6] E. Spaltenstein, P. Palma, K. A. Kreutzer, C. A. Willoughby, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10308–10309.
- [7] a) Die Komplexe **1** und **2** wurden nach angepassten Literaturvorschriften hergestellt (siehe Lit. [4b,6] und die Hintergrundinformationen). Kristalldaten für **1**:  $M_r = 438.04$ , 100(2) K [9(2)] K mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ): orangefarbener Kristall, plättchenförmig, orthorhombische Raumgruppe  $\text{Pca}2_1$ ,  $a = 18.4962(7)$ ,  $b = 8.6720(3)$ ,  $c = 13.9781(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 2242.07 \text{ \AA}^3$ ; [ $a = 18.456(1)$ ,  $b = 8.6268(6)$ ,  $c = 13.918(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 2216.0(3) \text{ \AA}^3$ ];  $Z = 4$ ,  $F(000) = 928$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.299 [1.317] \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.52 [0.52] \text{ mm}^{-1}$  insgesamt 138654 [33434] Reflexe lieferten 26453 [4397] unabhängige Reflexe. Der hochauflösende Datensatz der 100-K-Messung besaß 98,9% Vollständigkeit für  $1.1^\circ < 2\theta < 106.22^\circ$  ( $\sin\theta_{\text{max}}/\lambda = 1.125 \text{ \AA}^{-1}$ ). Die Deformationsdichte wurde durch ein Multipolmodell (Lit. [7b]) mit Produkten aus dichtenormierten Kugelflächenfunktionen und radialer Slater-Wellenfunktionen mit energieoptimierten Exponenten (Lit. [7c,d]) im Programm XD (Lit. [7e]) beschrieben. Die topologische Analyse der experimentellen Dichte wurde im Rahmen der Quantentheorie von Atomen in Molekülen (QTAIM; Lit. [7f]) durchgeführt. Die Verfeinerung von 445 Parametern gegen 22719 Reflexe ( $F_o > 3\sigma(F_o)$ ,  $\sin\theta_{\text{max}}/\lambda = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ ) konvergierte mit  $R_1 = 0.0171$ ,  $wR_2 = 0.0387$  und einer strukturlosen Restelektrendichtekarte mit minimalen und maximalen Werten von  $-0.134/0.183 \text{ e \AA}^{-3}$  ( $\sin\theta/\lambda \leq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ ). Kristalldaten für **2**:  $M_r = 389.600$ , 100(2) K mit  $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$ ): farbloser Kristall, plättchenförmig, triklin, Raumgruppe  $\text{P-1}$ ,  $a = 8.2447(3)$ ,  $b = 8.7553(3)$ ,  $c = 12.8679 (4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 83.648(1)$ ,  $\beta = 88.421(1)$ ,  $\gamma = 64.642(1)^\circ$ ,  $V = 834.0(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 400$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.551 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.59 \text{ mm}^{-1}$  insgesamt 20740 Reflexe lieferten 3406 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0412$ , 99,9% Vollständigkeit für  $1.2^\circ < 2\theta < 41.0^\circ$ ). CCDC-911584 (**1**) und -911583 (**2**) enthalten zusätzliche Daten zu dieser Veröffentlichung. Diese 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) N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 909–921; c) Z. Su, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1998**, *54*, 646–652; d) E. Clementi, D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2686–2689; e) A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, XD2006 (version 5.42) – a Computer Program for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental or Theoretical Structure Factors, **2006**; f) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1994**.
- [8] a) Y. Jean, A. Lledos, J. K. Burdett, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4506–4516; b) A. Haaland, K. Rypdal, H. P. Verne, W. Scherer, W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2515–2517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2443–2445.
- [9] E. Samuel, Y. Mu, J. F. Hamod, Y. Dromzee, Y. Jeannins, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3435–3439.
- [10] a) E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610; b) ADF2010.02, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>; c) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- [11] a) G. I. Nikonov, L. G. Kuzmina, S. F. Vyboishchikov, D. A. Lemenovskii, J. A. K. Howard, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2947–2964; b) G. I. Nikonov, P. Mountford, S. K. Ignatov, J. C. Green, M. A. Leech, L. G. Kuzmina, A. G. Razuvaev, N. H. Rees, A. J. Blake, J. A. K. Howard, D. A. Lemenovskii, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2903–2915.
- [12] R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 299–338.
- [13] a) W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1816–1842; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782–1806; b) D. A. Pantazis, J. E. McGrady, M. Besora, F. Maseras, M. Etienne, *Organometallics* **2008**, *27*, 1128–1134; c) W. Scherer, V. Herz, A. Brück, C. Hauf, F. Reiner, S. Altmannshofer, D. Leusser, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2897–2902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2845–2849; d) W. Scherer, V. Herz, C. Hauf, *Struct. Bonding* **2012**, *146*, 159–207; e) 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; f) R. F. W. Bader, C. F. Matta, F. Cortés-Guzmán, *Organometallics* **2004**, *23*, 6253–6263.
- [14] a) W. Scherer, G. Eickerling, D. Shorokhov, E. Gullo, G. S. McGrady, P. Sirsch, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 309–312. b) Die Autoren danken einem der Gutachter für den Hinweis, dass die Existenz einer dominierenden  $\pi$ -Rückbindungskomponente auch mit der großen Elliptizität der Si-H<sub>br</sub>-Bindung, deren Hauptkrümmungsachse in der Si-H<sub>br</sub>-Ti-Ebene lokalisiert ist, in Einklang ist.
- [15] Y. A. Abramov, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1997**, *53*, 264–272.
- [16] P. Macchi, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13429–13435.
- [17] D. Cremer, E. Kraka, *Croat. Chem. Acta* **1984**, *57*, 1259–1281.
- [18] J. K. Burdett, *Chemical Bonds: A Dialog*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [19] K. A. Kreutzer, R. A. Fisher, W. M. Davis, E. Spaltenstein, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1991**, *10*, 4031–4035.