

J(Si,H)-Kopplungskonstanten in nicht-klassischen Übergangsmetall-silankomplexen

Wolfgang Scherer,* Petra Meixner, Kilian Batke, José E. Barquera-Lozada, Klaus Ruhland, Andreas Fischer, Georg Eickerling und Klaus Eichele

Abstract: Wir werden herausarbeiten, dass das Vorzeichen und der Betrag der $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstante hochsensitive Kriterien zur Bestimmung des Fortschritts der Si-H-Bindungsaktivierung in nicht-klassischen Silankomplexen darstellen. Bisher war die Analyse dieser wichtigen Struktur/Eigenschafts-Beziehung durch fehlerhafte $J(\text{Si},\text{H})$ -Vorzeichen in der Literatur erschwert. Die hier vorgestellten neuen Erkenntnisse helfen dabei, ausgewählte Kontrollparameter der Si-H-Bindungsaktivierung auch in nicht-klassischen Silankomplexen zu identifizieren.

Nicht-klassische Silankomplexe können als eingefrorene Zwischenstufen der oxidativen Addition der Si-H-Bindung an ein Übergangsmetallzentrum M angesehen werden.^[1] Während des frühen Stadiums des oxidativen Additionsprozesses werden σ -Silankomplexe gebildet, die durch verlängerte und somit aktivierte Si-H-Bindungen charakterisiert sind, so z.B. in $\text{Cr}(\text{CO})_5(\eta^2\text{-H}_2\text{SiPh}_2)$ ^[2] (A in Abbildung 1). Das Ende dieser Reaktionskoordinate ist mit der Bildung des klassi-

schen Silyl-Hydrid-Komplexes (z.B. $\text{Fe}(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{CO})_3(\text{H})\text{-}(\text{SiPh}_3)$)^[3] erreicht, welcher 2z2e- M -Si- und 2z2e- M -H-Bindungen aufweist (D in Abbildung 1). Zwischenstufen dieses Prozesses können als asymmetrische und symmetrische oxidative Additionsprodukte (ASOAP bzw. SOAP) beschrieben werden, die beide remanente Si-H-Wechselwirkungen und 2z2e- M -H-Bindungen aufweisen (Abbildung 1).^[4,5] Die ASOAP- und SOAP-Komplexe unterscheiden sich untereinander im Ausmaß der Bildung der kovalenten M -Si-Bindung, welche im ersten Fall nur schwach ausgeprägt (z.B. $\text{Cp}^\# \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$)^[6,7] (B) mit $\text{Cp}^\# = \text{MeCp}$) bzw. im letzteren Fall nahezu vollständig ausgebildet ist (z.B. $\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2\text{-}(\text{HSiMePh}_2)$)^[5,8] (C) mit $\text{iPr}_2\text{Im} = 1,3\text{-Diisopropylimidazol-2-yliden}$). In der Literatur wurde eine Vielzahl an Verbindungen mit verwandten nicht-klassischen Wechselwirkungen beschrieben, die α -agostische Silylkomplexe,^[9] Systeme mit sekundären Wechselwirkungen zwischen Silicium- und Wasserstoffatomen (SISHA)^[10] oder Komplexe mit hypervalenter Interligandwechselwirkungen (interligand hypervalent interactions, IHI) umfassen. Auch Hauptgruppenkomplexe, die Si-H \cdots B-^[11b] und Si-H \cdots Si-Wechselwirkungen^[11c] zeigen, wurden in der Zwischenzeit isoliert. Die genauere Betrachtung dieser Wechselwirkungen geht jedoch über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus. Wir haben kürzlich auf der Basis von experimentellen und theoretischen Ladungsdich- teststudien gezeigt, dass sich die elektronischen Strukturen unterschiedlicher nicht-klassischer Übergangsmetall-silankomplexe systematisch entlang der Reaktionskoordinate einer oxidativen Addition ordnen lassen und sie deshalb mit einem einheitlichen Bindungskonzept beschrieben werden können.^[4,7,12] Hier werden wir zeigen, dass das Vorzeichen und der Betrag der $J(\text{Si},\text{H})$ -Spin-Spin-Kopplungskonstante sowie charakteristische Eigenschaften der Elektronendich- teverteilungen dazu verwendet werden können, den Fortschritt der Addition der Si-H-Bindungen an das Metallatom aufzuklären.

Bereits im Jahr 1982^[13] identifizierten Corriou und Mitarbeiter in wegweisenden NMR-Studien den Betrag der $J(\text{Si},\text{H})$ -Spin-Spin-Kopplungskonstante als ein nützliches Werkzeug, um die Si-H-Bindungsaktivierung in Übergangsmetall-silankomplexen zu analysieren. Dies ist z.B. in Abbildung 1 durch die berechneten $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungen der Modellsysteme **A**–**D** verdeutlicht, die einen weiten Bereich von -109 Hz (**A**) bis $+16 \text{ Hz}$ (**D**) abdecken und deren Betrag systematisch mit dem steigenden Grad der Si-H-Bindungsaktivierung von **A** nach **D** abnimmt. In diesem Stadium der Analyse fokussieren wir uns auf die Werte aus DFT-Rechnungen,^[14] da diese ungestört von Lösungsmittel- und Kristallpackungseffekten sind und einen direkten Vergleich aus-

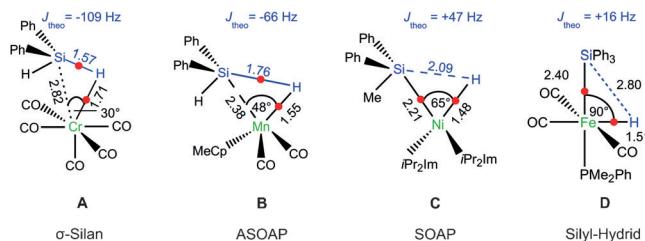


Abbildung 1. Ausgewählte theoretische Strukturparameter (Abstände in Å) und $J(\text{Si},\text{H})$ -Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Modellsystemen für σ -Silankomplexe (**A**), asymmetrische und symmetrische oxidative Additionsprodukte (ASOAP (**B**) bzw. SOAP (**C**)) und klassische Silyl-Hydrid-Komplexe (**D**). Die roten Punkte markieren die Positionen bindungskritischer Punkte (BCPs).

[*] Prof. Dr. W. Scherer, M. Sc. P. Meixner, Dipl.-Phys. K. Batke, Prof. Dr. K. Ruhland, M. Sc. A. Fischer, Dr. G. Eickerling
Institut für Physik, Universität Augsburg
Universitätsstraße 1, 86135 Augsburg (Deutschland)
E-Mail: wolfgang.scherer@physik.uni-augsburg.de

Dr. K. Eichele
Institut für Anorg. Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)

Dr. J. E. Barquera-Lozada
Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México
Ciudad Universitaria, 04510 (Mexiko)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201604001> zu finden.

gewählter Modellsysteme auch dann erlauben, wenn eine zeitaufwändige experimentelle Bestimmung von NMR-Eigenschaften (d.h. das Vorzeichen der $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplung) durch die chemische Instabilität der entsprechenden Verbindungen nicht möglich war.^[15] Die theoretischen Ergebnisse ergeben hierbei z.B., dass sich die große Si-H-Bindungslänge in dem Silyl-Hydrid-Komplex **D** ($> 2.5 \text{ \AA}$) in einem kleinen Betrag der entsprechenden $|J(\text{Si},\text{H})|$ -Kopplungskonstante ($< 20 \text{ Hz}$; Abbildung 1) widerspiegelt. Im Gegensatz dazu bilden nicht-klassische Silankomplexe (z.B. **A–C** in Abbildung 1) Drei- oder Mehrzentrenbindungen aus, in welchen der verbrückende Hydridligand gleichzeitig mit dem Metall- und dem Siliciumatom wechselwirkt. Als Konsequenz aus diesen remanenten Si-H-Wechselwirkungen werden in den DFT-Rechnungen größere $|J(\text{Si},\text{H})|$ -Kopplungen als bei **D** vorhergesagt. Seit den ersten systematischen Studien von Schubert im Jahr 1990 wurde vorgeschlagen, dass die verbrückende $[\text{M},\text{H},\text{Si}]$ -Einheit in nicht-klassischen Silankomplexen durch kurze Si-H-Bindungslängen ($< 2.2 \text{ \AA}$) und $|J(\text{Si},\text{H})|$ -Kopplungskonstanten deutlich größer als 20 Hz identifiziert werden kann. Allerdings ist der Übergang zwischen klassischen und nicht-klassischen Silankomplexen eher fließend und wird hauptsächlich durch den elektronischen Einfluss der Substituenten am Siliciumatom und der lokalen elektronischen Situation am Übergangsmetall beeinflusst.^[4] Folglich bleibt das von Schubert^[16] vorgeschlagene charakteristische Intervall der $|J(\text{Si},\text{H})|$ -Kopplungskonstanten (20–70 Hz) zur Identifizierung nicht-klassischer Silankomplexe mit remanenten kovalenten Si-H-Bindungen immer noch Gegenstand intensiver Diskussionen.^[10]

Wie Corriou und Mitarbeiter herausstellten,^[13] wird die Situation darüber hinaus durch die Tatsache verkompliziert, dass die beobachtete gesamte Kopplungskonstante $J(\text{Si},\text{H}) = {}^1J(\text{Si},\text{H}) + {}^2J(\text{Si},\text{M},\text{H})$ das Resultat zweier konkurrierender Mechanismen ist, die Kopplungsbeiträge zu $J(\text{Si},\text{H})$ mit unterschiedlichen Vorzeichen liefern. In der Tat werden wegen des negativen gyromagnetischen Verhältnisses des ^{29}Si -Kerns ($\gamma = -53.2 \times 10^6 \text{ rads}^{-1} \text{ T}^{-1}$) die entsprechenden Vorzeichen von ${}^1J(\text{Si},\text{H})$ / ${}^2J(\text{Si},\text{M},\text{H})$ im einfachen Dirac-Vektormodell als negativ bzw. positiv angenommen.^[17] Folglich kann der Betrag der beobachteten $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstante sogar annähernd verschwinden, wenn sich die beiden Kopplungskomponenten durch ähnlich große Beträge gegenseitig kompensieren. Somit kann der Betrag der $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplung allein nicht als Maß für die Stärke der $\sigma(\text{Si},\text{H})$ -Wechselwirkung^[18a] dienen, sondern es muss vielmehr explizit das Vorzeichen der $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstante bestimmt werden.

Der Argumentation von Ignatov et al. zur Folge soll nur ein negatives Vorzeichen von $J(\text{Si},\text{H})$ einen „schlüssigen Beweis für das Vorhandensein einer direkten Si-H-Bindung“^[18a] liefern und die Dominanz des ${}^1J(\text{Si},\text{H})$ -Beitrags belegen. Auf der Basis dieses einfachen Kriteriums können z.B. die asymmetrischen und symmetrischen oxidativen Additionsprodukte **B** und **C** klar voneinander unterschieden werden, da nur **B** durch eine negative $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstante (-66 Hz) charakterisiert wird, was auf einen vorherrschenden ${}^1J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungscharakter und somit auf das Vorhandensein einer stark aktivierten, aber immer noch kovalenten Si-H-Bindung hindeutet. Im Gegensatz dazu zeigt **C**

einen positiven Wert für $J(\text{Si},\text{H})$ von $+47 \text{ Hz}$ und kann somit als symmetrisches oxidatives Additionsprodukt klassifiziert werden, da der Prozess der Ni-Si- und Ni-H-Bindungsbildung nahezu abgeschlossen ist, was einen dominierenden ${}^2J(\text{Si},\text{M},\text{H})$ -Kopplungsmechanismus impliziert. Als Folge dessen steht die Si-H-Bindung in **C** kurz vor dem Bindungsbruch, was durch eine große Si-H-Bindungslänge von 2.09 \AA und durch das Fehlen eines Si-H-bindungskritischen Punktes (BCP) signalisiert wird.^[5] Allein der spitze $(\text{Si},\text{Ni},\text{H})$ -Valenzwinkel von 65° deutet auf eine geringe remanente Si-H-Bindungswechselwirkung in **C** hin. Im Fall von **B** existiert zwar ein Si-H-BCP, aber die Elektronendichteakkumulation am BCP ist gering ($\rho(\mathbf{r}) = 0.56 \text{ e \AA}^{-3}$) im Vergleich mit der durch eine kovalente Si-H-Bindung ($d(\text{Si},\text{H}) = 1.57 \text{ \AA}$) charakterisierten σ -Silanspezies **A** ($\rho(\mathbf{r}) = 0.66 \text{ e \AA}^{-3}$). Letztere ist im Vergleich mit der ungestörten, kovalenten Si-H-Bindung in unkoordiniertem SiH_4 ($1.4798(4) \text{ \AA}$)^[19] signifikant aktiviert. Folglich repräsentieren nur **A** und **D** eindeutige Modellsysteme, in welchen wegen des Vorhandenseins bzw. des Fehlens einer kovalenten Si-H-Bindung entweder das ${}^1J(\text{Si},\text{H})$ - (**A**) oder das ${}^2J(\text{Si},\text{M},\text{H})$ -Kopplungszenario (**D**) die $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplung dominiert. Die nicht-klassischen Silane **B** und **C** repräsentieren indes intermediäre Fälle.

Da alle Modellsysteme **A–D** sowohl anhand der Topologie der Elektronendichte als auch ihrer $J(\text{Si},\text{H})$ -Werte klassifiziert werden können, haben wir untersucht, inwieweit nicht-klassische Silane mit elektronegativen Chlorsubstituenten in gleicher Weise klassifiziert werden können. Wir haben schon in früheren Studien herausgearbeitet, dass elektronegative Substituenten X an den Siliciumatomen in *trans*-Stellung zur verbrückenden $\eta(\text{Si},\text{H})$ -Einheit die $M \rightarrow \sigma^*(\text{H}-\text{Si}-X) \cdot \pi$ -Rückbindung verstärken, was wiederum zu einem Anstieg der M -Si-Bindungsstärke in frühen Übergangsmetallsilankomplexen wie $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)$ ($n = 0–3$) **1a–1d** und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiHPhCl})$ ^[15a] **1b'** (Abbildungen 2–4) führt.^[4] Im Ladungsdichtebild führt eine mit steigender Anzahl an Chlorsubstituenten zunehmende M -Si-Bindungsstärke in **1a–1d** zu einer entsprechenden Zunahme der Elektronendichte am Si-M-BCP. Die gleiche Situation ergibt sich auch für die Mangankomplexe (Schubert-Typ). Im Modellsystem (**B**) (Abbildung 1) fehlt der Si-M-BCP, der aber im Komplex $(\text{Cp}^*)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiFPh}_2)$ (**B'**) mit einem Fluorsubstituenten in *trans*-Position zur $\eta^2(\text{Si},\text{H})$ -Einheit gefunden wird.^[7, 12] Diese Beobachtung steht in Einklang mit einer verglichen mit **B** ausgeprägteren $M \rightarrow \sigma^*(\text{H}-\text{Si}-X) \cdot \pi$ -Rückbindung in **B'**. Das gleichzeitige Auftreten von M -Si-, Si-H- und M -H-BCPs in den Modellsystemen **1a–1d** kann daher einen Hinweis auf eine elektronische Übergangssituation zwischen den in **B** und **C** gefundenen Szenarien liefern.

In der Tat ändern die berechneten $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstanten von **1a–1d** mit steigender Anzahl von Chlorsubstituenten ihr Vorzeichen von negativ (**1a**) nach positiv (**1d**), wobei gleichzeitig die Ti-Si-Bindungslänge verkürzt und der Prozess der oxidativen Addition (Abbildung 2) vorangetrieben wird. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Ti-H-Bindungslänge in den Komplexen **1a–1d** nahezu konstant ist, da in diesen asymmetrischen oxidativen Additionsprodukten die Ausbildung der Ti-H-Bindung nahezu abgeschlossen ist. Auch die Si-H-Bindungslänge und der $(\text{Si},\text{Ti},\text{H})$ -Valenzwinkel

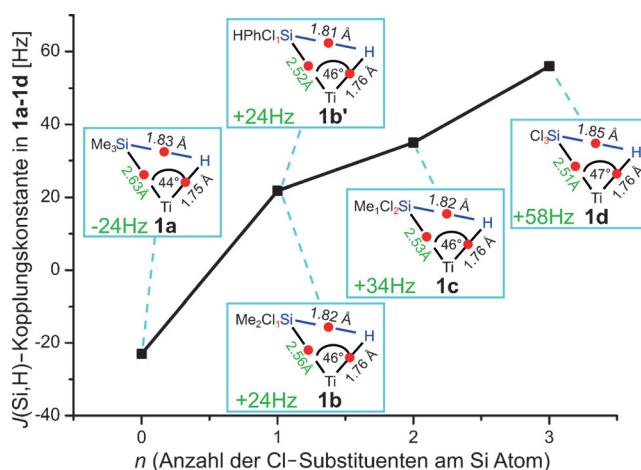


Abbildung 2. Einfluss der zunehmenden Anzahl elektronegativer Chlor-Substituenten auf die berechneten $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungen und Ti-Si-Bindungslängen in den Metallkomplexen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)$ **1a–1d** und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiHPhCl})$ **1b'**. Rote Punkte markieren die Positionen bindungskritischer Punkte (BCPs). Weitere detaillierte Informationen befinden sich in S4 der Hintergrundinformationen. Nur Kopplungsbeiträge des Fermi-Kontakt(FC)-Spin-Spin-Kopplungsmechanismus wurden berücksichtigt. Die Ergebnisse ändern sich nur unwesentlich ($< \pm 2$ Hz) wenn auch die Spin-Dipol-Terme, die paramagnetischen und die diamagnetischen Orbitalterme einbezogen werden.

kel liefern kein verlässliches Maß, um den Fortschritt des oxidativen Additionsprozesses in **1a–1d** zu untersuchen. Metallkatalysierte Si-H- und C-H-Bindungsaktivierungsprozesse werden im Wesentlichen vielmehr – in Analogie zu einem unbesetzten d-Orbital im MO-Bild – durch das Auftreten und die Ausprägung lokaler Lewis-azider Zentren am Metallatom^[20a–d] bestimmt.^[20e] In einer früheren Studie zeigten wir: „Die räumliche Ausdehnung dieses lokalen Lewis-sauren Zentrums ist grundlegend verknüpft mit der Größe der d-Orbitale, die an der $M \rightarrow \sigma^*(X\text{-Si-H})\text{-}\pi$ -Rückbindung beteiligt sind“. Sie ist daher in **1a–1d** nahezu konstant.^[4]

Diesen deutlichen Trends in den berechneten $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungen von **1a–1d** stehen die anhand von Spin-Tickling-Experimenten bestimmten Ergebnisse von Ignatov et al. gegenüber.^[18a] Im Zuge der experimentellen Studie dieser Autoren wurden negative $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstanten von -22 Hz und -34 Hz für die nicht-klassischen Titansilan-Komplexe **1c** bzw. **1d** gefunden, was in klarem Widerspruch zu unseren theoretischen Vorhersagen ($+34$ Hz (**1c**), $+58$ Hz (**1d**); Abbildung 2 und Lit. [5]) steht. Die damaligen Ergebnisse ließen Ignatov et al. darauf schließen, dass **1c** und **1d** durch kovalente Si-H-Bindungen charakterisiert sind, und die Autoren prägten daraufhin den Ausdruck „interligand hypervalent interaction“ (IHI)^[18b] zur Beschreibung des Bindungsszenarios in **1b–1d**. Uns erscheinen **1c** und **1d** allerdings als eher unpassende Modellsysteme für eine eindeutige Vorzeichenbestimmung von $J(\text{Si},\text{H})$ (weitere Details befinden sich in den Hintergrundinformationen). Wir haben daher die Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_b\text{SiH}_2\text{PhCl})$ (**1b'**) synthetisiert, welche elektronisch nahe mit den Modellsystemen **1b–1d** verwandt ist. **1b'** enthält aber eine nicht-koordinierende Si-H_t-Einheit, welche als intramolekulare Referenz für eine

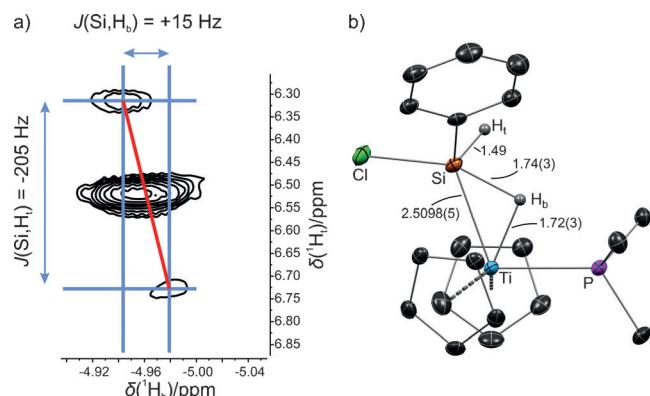


Abbildung 3. a) Ausschnitt des 500 MHz ^1H - ^1H -COSY-Spektrums von **1b'** (Lit. [15a]). Die rote durchgezogene Linie verbindet die Zentren der beiden ^{29}Si -Satelliten des ^1H -Signals der verbrückenden $\text{Ti-H}_b\text{-Si}$ -Einheit. Aus der negativen Steigung kann darauf geschlossen werden, dass die individuellen Kopplungskonstanten $J(\text{Si-H}_t)$ und $J(\text{Si-H}_b)$ ein unterschiedliches Vorzeichen aufweisen (Lit. [15c]). Da $J(\text{Si-H}_t) < 0$ (Lit. [17]) ist, muss das Vorzeichen von $J(\text{Si-H}_b)$ positiv (+ 15 Hz) sein, was die Ergebnisse der DFT (+ 24 Hz) bestätigt. b) ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit) von **1b'** bei 100(2) K (Lit. [15d]). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben; nur die an das Siliciumatom gebundenen Wasserstoffatome wurden eingezeichnet.

eindeutige Vorzeichenbestimmung von $J(\text{Si},\text{H}_b)$ der verbrückenden Si-H_b-Gruppe verwendet werden kann, und durch eine negative $^1J(\text{Si},\text{H}_b)$ -Kopplungskonstante charakterisiert ist. In der Tat erlaubte uns die Analyse der einzelnen Kreuzpeakmultipletts des Dreispinsystems ($^1\text{H}_t$, $^1\text{H}_b$, ^{29}Si) (Abbildung 3) im Fall von **1b'** letztendlich die Vorzeichenbestimmung von $J(\text{Si},\text{H}_b)_{\text{exp}}$ (+ 15 Hz) in Übereinstimmung mit den DFT-Vorhersagen (+ 24 Hz; Abbildung 2).

Um zu klären, welche elektronischen Kontrollparameter das Vorzeichen von $J(\text{Si},\text{H})$ in nicht-klassischen Silankomplexen bestimmen, haben wir die Molekülorbital(MO)-Beiträge zu den durch Fermi-Kontakt-Mechanismen verursachten isotropen Kopplungen untersucht. Hierfür kam die von Ziegler und Autschbach^[21] für die analytische Berechnung von nuklearen Spin-Spin-Kopplungskonstanten entwickelte und auf ZORA (zeroth-order regular approximation) aufbauende DFT-Methode^[14, 22] zum Einsatz. Mit diesem Ansatz ist es außerdem auch möglich, die $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungen unserer Modellsysteme in individuelle Beiträge von Paaren besetzter und virtueller MOs zu zerlegen. Dies ist schematisch in Abbildung 4 für den Fall des Titankomplexes **1d** gezeigt.

Es sei angemerkt, dass das HOMO in Abbildung 4 eine $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})\text{-}\pi$ -Rückbindung und das HOMO-33 das $\sigma(\text{Si-H})$ -bindende Orbital in **1d** repräsentiert. Die entsprechenden Kopplungsbeiträge, die aus der Überlappung von HOMO und HOMO-33 mit dem unbesetzten $\sigma^*(\text{Si-H})$ -Orbital (LUMO+4) entstehen, wurden als $J_{\pi}(\text{Si},\text{H})$ bzw. $J_{\sigma}(\text{Si},\text{H})$ bezeichnet. Im Folgenden wird die Relation (1)^[23] verwendet, um die Vorzeichen der $J_{\pi}(\text{Si},\text{H})$ -und $J_{\sigma}(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungsbeiträge zu bestimmen.

$$J_{\sigma/\pi}(\text{Si},\text{H}) \sim (-1) \times \text{const} \times [c_o(\text{Si})c_v(\text{Si}) \times c_o(\text{H})c_v(\text{H})] / (\varepsilon_o - \varepsilon_v) \quad (1)$$

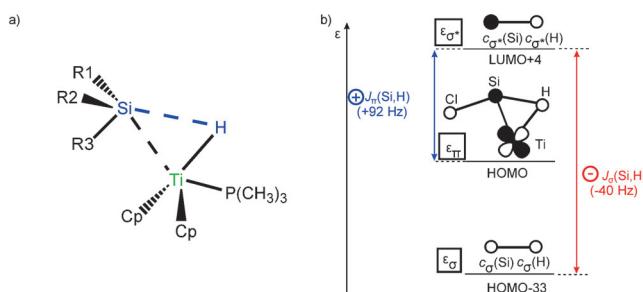


Abbildung 4. a) Nicht-klassische Silankomplexe **1a–1d**. **1a**: R₁ = R₂ = R₃ = Me; **1b**: R₁ = R₂ = Me, R₃ = Cl; **1c**: R₁ = Me, R₂ = R₃ = Cl; **1d**: R₁ = R₂ = R₃ = Cl; **1b'**: R₁ = H, R₂ = Ph, R₃ = Cl. b) Schematische Aufspaltung der $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstante von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$ (**1d**) in die individuellen $J_{\pi}(\text{Si},\text{H})$ - und $J_{\sigma}(\text{Si},\text{H})$ -Beiträge von wechselwirkenden Paaren besetzter und virtueller MOs. Nur die bedeutendsten Wechselwirkungen, die zu den Fermi-Kontakt-Termen beitragen, wurden berücksichtigt. Weitere Details befinden sich in Tabelle 1 und den Hintergrundinformationen.

In Beziehung (1) sind $c_{\sigma}(X)$ und $c_{\nu}(X)$ ($X = \text{Si}$ oder H) die LCAO-Koeffizienten der Atomorbitale des Silicium- und Wasserstoffatoms in den besetzten bzw. virtuellen MOs. Der negative Vorfaktor (-1) in Beziehung (1) berücksichtigt das negative gyromagnetische Verhältnis des Siliciumatoms. Im Fall der Überlappung von HOMO-33 und LUMO+4 sind sowohl der Orbitalüberlappungsterm $[c_{\sigma}(\text{Si})c_{\nu}(\text{Si}) \times c_{\sigma}(\text{H})c_{\nu}(\text{H})]$ sowie der Energiedifferenzterm ($\epsilon_{\sigma} - \epsilon_{\nu}$) jeweils negativ. Die daraus resultierende Kopplungskonstante (in Abbildung 4 als $J_{\sigma}(\text{Si},\text{H})$ bezeichnet) ist negativ – immer vorausgesetzt, dass der Fermi-Kontakt-Mechanismus die dominierenden Beiträge liefert.

Dies ist für alle in dieser Studie berücksichtigten Modellsysteme (**1a–1d**, **1b'**, Tabelle 1) der Fall. In der gleichen Weise resultiert die Überlappung von HOMO und LUMO+4 in einem positiven Kopplungsbeitrag (als $J_{\pi}(\text{Si},\text{H})$ in Abbildung 4 bezeichnet). Das positive Vorzeichen von $J_{\pi}(\text{Si},\text{H})$ ist eine direkte Folge des Vorhandenseins einer Knotenfläche im $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ -bindenden Orbital (HOMO), das ein positives Vorzeichen des Zählers in Beziehung (1) bewirkt. Detaillierte DFT-Rechnungen zeigen, dass schon die Summe der Komponenten $J_{\pi}(\text{Si},\text{H})$ (+92 Hz) und $J_{\sigma}(\text{Si},\text{H})$ (-40 Hz) einen Wert von +52 Hz liefert und somit nahe bei der gesamten $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstante von +58 Hz in **1d** liegt (eine detaillierte Analyse befindet sich in Tabelle 1). Folglich spielt das Zusammenspiel der $J_{\pi}(\text{Si},\text{H})$ - und $J_{\sigma}(\text{Si},\text{H})$ -Komponenten im MO-Modell der Übergangsmetallsilankomplexe

Tabelle 1: Beiträge zum Fermi-Kontakt-Term $J(\text{Si},\text{H})$ aus der Überlappung besetzter und virtueller Orbitale in **1a–1d** und **1b'**.

$J(\text{Si},\text{H})$ [Hz]	1a	1b	1b'	1c	1d
$J_{\sigma,\text{total}}(\text{Si},\text{H})$	-67	-58	-50	-64	-65 ^[a]
$J_{\pi,\text{total}}(\text{Si},\text{H})$	+51	+71	+72	+99	+144 ^[a]
Verbleibende	-8	+11	+2	-1	-21
Orbitalwechselwirkungen	-24	+24	+24	+34	+58
alle FC-Terme					

[a] Es sei angemerkt, dass in Abbildung 4 nur die MO-Wechselwirkungen mit einem einzigen virtuellen MO (LUMO+4) betrachtet werden.

eine ähnliche Rolle wie die $^1J(\text{Si},\text{H})$ - und $^2J(\text{Si},\text{M},\text{H})$ -Komponenten im klassischen Bild (siehe weiter oben). Wir möchten an dieser Stelle betonen, dass die Terme $^1J(\text{Si},\text{H})$ und $^2J(\text{Si},\text{M},\text{H})$ im Fall der in den $[\text{Si},\text{M},\text{H}]$ -Einheiten von Übergangsmetallsilankomplexen auftretenden delokalisierten elektronischen Strukturen nur schlecht definiert sind. Wir wollen daher im Folgenden das anspruchsvollere MO-Modell anwenden und klären, ob es eine direkte Verbindung zwischen den $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstanten und dem Fortschritt der oxidativen Addition von Si-H-Bindungen an Metallatome liefert.

Im nächsten Schritt haben wir daher analysiert, ob die $J_{\pi}(\text{Si},\text{H})$ - und $J_{\sigma}(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungsbeiträge das Vorzeichen und den Betrag der $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplung auch in den verbleibenden Mitgliedern der Reihe **1a–1d** bestimmen. Zu diesem Zweck wurden alle Kopplungsbeiträge berücksichtigt, die aus den Wechselwirkungen zwischen den besetzten $\sigma(\text{Si-H})$ - und $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ -Orbitalen mit dem vollständigen Satz an virtuellen Orbitalen entstehen. Diese Wechselwirkungen werden im Folgenden mit $J_{\pi,\text{total}}(\text{Si},\text{H})$ und $J_{\sigma,\text{total}}(\text{Si},\text{H})$ bezeichnet. Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, sind die $J_{\sigma,\text{total}}(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungsbeiträge nahezu konstant und ändern sich somit nicht signifikant, wenn die Anzahl der Chlorsubstituenten reduziert wird (-65 Hz (**1d**, $n=3$); -64 Hz (**1c**, $n=2$); -58 Hz (**1b**, $n=1$); -67 Hz (**1a**, $n=0$)). Diese nahezu konstanten Kopplungsbeiträge aus den MO-Wechselwirkungen können direkt mit der Struktur der Komplexe bzw. topologischen Parametern der entsprechenden Elektronendichte-Verteilungen verglichen werden. Wie oben bereits erwähnt sind die Si-H-Bindungslängen in **1a–1d** weitestgehend unabhängig vom Substitutionsgrad n (1.848 Å in **1d**, ($n=3$); 1.822 Å in **1c**, ($n=2$); 1.822/1.808 Å in **1b/1b'**, ($n=1$) und 1.826 Å in **1a**, ($n=0$)) und der Wert der Elektronendichte am Si-H-bindungskritischen Punkt nahezu konstant ($0.51 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ in **1d**, ($n=3$); $0.52 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ in **1c**, ($n=2$); $0.50/0.52 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ in **1b/1b'** ($n=1$) und $0.50 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ in **1a** ($n=0$)). Folglich spiegeln sich die nur geringen Änderungen in der Ausprägung bzw. dem Ausmaß der Aktivierung der Si-H-Bindung innerhalb der Serie **1a–1d** anhand nahezu konstanter $J_{\sigma,\text{total}}(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungsparameter wider.

Ein vollkommen anderer Trend wird dagegen aus Tabelle 1 für die $J_{\pi,\text{total}}(\text{Si},\text{H})$ -Wechselwirkungen deutlich. Dies manifestiert sich vor allem in mit wachsendem Substitutionsgrad n stark ansteigenden Beiträgen von $J_{\pi,\text{total}}(\text{Si},\text{H})$ zur $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplung (+51 Hz (**1a**, $n=0$); +71 Hz in **1b** ($n=1$); +99 Hz in **1c**, ($n=2$); +144 Hz in **1d**, ($n=3$)). Der mit zunehmender $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ - π -Rückbindung gleichzeitig zunehmende Grad der oxidativen Addition scheint durch die wachsenden $J_{\pi,\text{total}}(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungsbeiträge widergespiegelt zu werden. Folglich kann, wie in Abbildung 2 gezeigt, der Verlauf der Kopplungskonstante für **1a–1d** alleine durch die Betrachtung der individuellen (negativen) Beiträge $J_{\sigma,\text{total}}(\text{Si},\text{H})$ bzw. der (positiven) Beiträge $J_{\pi,\text{total}}(\text{Si},\text{H})$ zu $J(\text{Si},\text{H})$ erklärt werden.

Zusammenfassend lässt sich somit eine einfache Struktur/Eigenschafts-Beziehung erkennen: Das positive Vorzeichen der $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstanten in der Serie $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)$ (mit $n=1-3$) **1b–1d** ist Folge eines Anstiegs von $J_{\pi}(\text{Si},\text{H})$. Dieser erklärt sich anhand der mit

steigender Anzahl an elektronegativen Liganden am Siliciumatom zunehmenden Bedeutung der $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ - π -Rückbindung zwischen Metallatom und dem Silanliganden.^[4,7,12] Der beobachtete Trend beruht dabei nicht auf dem Vorhandensein einer zusätzlichen IHI-Wechselwirkung, welche durch einen ausgeprägten $\sigma(\text{Ti-H})/\sigma^*(\text{Si-Cl})$ -Orbitalwechselwirkungsmechanismus charakterisiert wäre. Laut unserer DFT-Studien liefert letztere Wechselwirkung (wenn überhaupt) nur einen kleinen Beitrag (< 3 Hz) zur gesamten $J(\text{Si,H})$ -Kopplungskonstante, welcher im Gegensatz zu früheren Darstellungen in der Literatur^[18b] daher problemlos ignoriert werden kann.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die DFG (SPP1178) Projektnummer SCHE478/9-3 unterstützt. J.E.B.-L. dankt DGSCA, UNAM, für die Rechenzeit am Supercomputer über das Projekt SC15-1-IR-66.

Stichwörter: Kopplungskonstanten · Ladungsdichte · MO-Analyse · Nicht-klassische Silankomplexe · NMR-Spektroskopie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11673–11677
Angew. Chem. **2016**, *128*, 11846–11850

- [1] J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863–1071.
- [2] S. L. Matthews, V. Pons, D. M. Heinekey, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6453–6459.
- [3] H. Li, L. C. Misal Castro, J. Zheng, T. Roinel, V. Dorcet, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8045–8049; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8203–8207.
- [4] W. Scherer, P. Meixner, J. E. Barquera-Lozada, C. Hauf, A. Obenhuber, A. Brück, D. J. Wolstenholme, K. Ruhland, D. Leusser, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6092–6096; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6208–6212.
- [5] C. Hauf, J. E. Barquera-Lozada, P. Meixner, G. Eickerling, S. Altmannshofer, D. Stalke, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, W. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1996–2004.
- [6] U. Schubert, K. Ackermann, B. Wörle, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7378–7380.
- [7] W. Scherer, G. Eickerling, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, P. Sirsch, N. P. Chatterton, *Chem. Commun.* **2006**, 2986–2988.
- [8] T. Zell, T. Schaub, K. Radacki, U. Radius, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1852–1854.
- [9] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9462–9475.
- [10] a) S. Lachaize, S. Sabo-Etienne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2115–2127; b) K. A. Smart, M. Grellier, Y. Coppel, L. Vendier, S. A. Mason, S. C. Capelli, A. Albinati, V. Montiel-Palma, M. A. Muñoz-Hernández, S. Sabo-Etienne, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1156–1165.
- [11] a) G. I. Nikonov, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 217–309; b) A. Y. Houghton, J. Hurmalainen, A. Mansikkamäki, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 983–988; c) S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767–769.
- [12] 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.
- [13] E. Colomer, R. J. P. Corriu, C. Marzin, A. Vioux, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 368–373.
- [14] Alle DFT-Rechnungen wurden mit ADF durchgeführt. Dabei wurden das PBE0-Funktional und die ZORA-Methode zur Beschreibung der skalaren relativistischen Effekte und die in ADF implementierten TZ2P- bzw. JCPL-Basisätze verwendet. Weitere Details befinden sich in den Hintergrundinformationen.
- [15] a) Die Verbindungen **1b**, **1c** und **1d** wurden nach geringfügig veränderten Literaturangaben synthetisiert (Lit. [18a]). Die entsprechenden Hydrosilane wurden zu dem Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ in einer Mischung aus Toluol/Hexan (1:3 für **1b** und 3:2 für **1d**) gegeben. b) Die 2D-NMR-Messungen wurden an einem Bruker Avance II + 500 an der Universität Tübingen durchgeführt. c) J. Keeler in *Understanding NMR Spectroscopy*, Wiley, New York, **2010**, S. 334. d) Kristallographische Daten für **1b**: $M_r = 396.81$, 100(2) K mit $\text{Ag}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$): monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$, $a = 8.5194(5)$, $b = 15.4060(8)$, $c = 15.2989(8) \text{ \AA}$, $\beta = 98.187(2)^\circ$, $V = 1987.5(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{ber.}} = 1.326 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.36 \text{ mm}^{-1}$ bei insgesamt 28081 Reflexen; 4495 symmetrieeinabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0494$, 98.6% Vollständigkeit der Daten bei $1.488 < \theta < 21.373^\circ$). Die Verfeinerung der 219 Parameter konvergierte mit $R1 = 0.0355$ und $wR2 = 0.0825$. CCDC 1476700 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.
- [16] U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151–187.
- [17] J. Schraml, J. M. Bellama in *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Bd. 6 (Hrsg.: F. C. Nachod, J. J. Zuckerman, E. W. Randall), Academic Press, New York, **1976**, S. 203–269.
- [18] a) 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. b) Das IHI-Bindungsszenario ist durch eine hyperkonjugative Elektronendonation aus einem $\sigma(M\text{-H})$ -Orbital in ein antibindendes $\sigma^*(\text{Si-X})$ -Orbital eines am Metall koordinierten Silanliganden, wie in Lit. [18a] detailliert beschrieben, definiert.
- [19] D. R. J. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 922–926.
- [20] a) W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782–1806; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1816–1842; b) W. Scherer, V. Herz, A. Brück, C. Hauf, F. Reiner, S. Altmannshofer, D. Leusser, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2845–2849; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2897–2902; c) W. Scherer, V. Herz, C. Hauf, *Struct. Bonding* **2012**, *146*, 159–207; d) W. Scherer, D. J. Wolstenholme, V. Herz, G. Eickerling, A. Brück, P. Benndorf, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2242–2246; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2291–2295; e) R. F. W. Bader, C. F. Matta, F. Cortés-Guzmán, *Organometallics* **2004**, *23*, 6253–6263.
- [21] a) J. Autschbach, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 936–947; b) J. Autschbach, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9410–9418.
- [22] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [23] a) J. A. Pople, A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1339–1349; b) J. Autschbach, B. le Guennic, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 156–171.

Eingegangen am 25. April 2016,
veränderte Fassung am 31. Mai 2016
Online veröffentlicht am 9. August 2016