

## Si-H-Bindungsaktivierung

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201604001  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201604001 **$J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstanten in nicht-klassischen Übergangsmetall-silankomplexen**

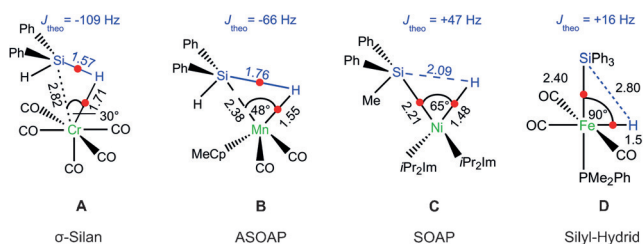
Wolfgang Scherer,\* Petra Meixner, Kilian Batke, José E. Barquera-Lozada, Klaus Ruhland, Andreas Fischer, Georg Eickerling und Klaus Eichele

**Abstract:** Wir werden herausarbeiten, dass das Vorzeichen und der Betrag der  $J(\text{Si},\text{H})$ -Kopplungskonstante hochsensible 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.<sup>[1]</sup> Während des frühen Stadiums des oxidativen Additionsprozesses werden  $\sigma$ -Silankomplexe gebildet, die durch verlängerte und somit aktivierte Si-H-Bindungen charakterisiert sind, so z. B. in  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\eta^2\text{-H}_2\text{SiPh}_2)$ <sup>[2]</sup> (**A** in Abbildung 1). Das Ende dieser Reaktionskoordinate ist mit der Bildung des klassi-

schen Silyl-Hydrid-Komplexes (z. B.  $\text{Fe}(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{CO})_5(\text{H})(\text{SiPh}_3)$ )<sup>[3]</sup> 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).<sup>[4,5]</sup> 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.  $\text{Cp}^\# \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{SiPh}_2)$ <sup>[6,7]</sup> (**B**) mit  $\text{Cp}^\# = \text{MeCp}$ ) bzw. im letzteren Fall nahezu vollständig ausgebildet ist (z. B.  $\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{Im})_2(\text{HSiMePh}_2)$ <sup>[5,8]</sup> (**C**) mit  $\text{iPr}_2\text{Im} = 1,3$ -Diisopropylimidazol-2-yliden). In der Literatur wurde eine Vielzahl an Verbindungen mit verwandten nicht-klassischen Wechselwirkungen beschrieben, die  $\alpha$ -agostische Silylkomplexe,<sup>[9]</sup> Systeme mit sekundären Wechselwirkungen zwischen Silicium- und Wasserstoffatomen (SISHA)<sup>[10]</sup> oder Komplexe mit hypervalenter Interligandwechselwirkungen (interligand hypervalent interactions, IHI) umfassen. Auch Hauptgruppenkomplexe, die  $\text{Si-H}\cdots\text{B}$ <sup>[11b]</sup> und  $\text{Si-H}\cdots\text{Si}$ -Wechselwirkungen<sup>[11c]</sup> 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 Ladungsdichtestudien gezeigt, dass sich die elektronischen Strukturen unterschiedlicher nicht-klassischer Übergangsmetallsilankomplexe systematisch entlang der Reaktionskoordinate einer oxidativen Addition ordnen lassen und sie deshalb mit einem einheitlichen Bindungskonzept beschrieben werden können.<sup>[4,7,12]</sup> Hier werden wir zeigen, dass das Vorzeichen und der Betrag der  $J(\text{Si},\text{H})$ -Spin-Spin-Kopplungskonstante sowie charakteristische Eigenschaften der Elektronendichteverteilungen dazu verwendet werden können, den Fortschritt der Addition der Si-H-Bindungen an das Metallatom aufzuklären.

Bereits im Jahr 1982<sup>[13]</sup> 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 Übergangsmetallsilankomplexen 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  $+16$  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,<sup>[14]</sup> 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  $\sigma$ -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 (México)

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  $J(\text{Si,H})$ -Kopplung) durch die chemische Instabilität der entsprechenden Verbindungen nicht möglich war.<sup>[15]</sup> 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  $|J(\text{Si,H})|$ -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  $|J(\text{Si,H})|$ -Kopplungen als bei **D** vorhergesagt. Seit den ersten systematischen Studien von Schubert im Jahr 1990 wurde vorgeschlagen, dass die verbrückende  $[M, H, Si]$ -Einheit in nicht-klassischen Silankomplexen durch kurze Si-H-Bindungslängen ( $< 2.2 \text{ \AA}$ ) und  $|J(\text{Si,H})|$ -Kopplungskonstanten deutlich größer als  $20 \text{ Hz}$  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.<sup>[4]</sup> Folglich bleibt das von Schubert<sup>[16]</sup> vorgeschlagene charakteristische Intervall der  $|J(\text{Si,H})|$ -Kopplungskonstanten ( $20\text{--}70 \text{ Hz}$ ) zur Identifizierung nicht-klassischer Silankomplexe mit remanenten kovalenten Si-H-Bindungen immer noch Gegenstand intensiver Diskussionen.<sup>[10]</sup>

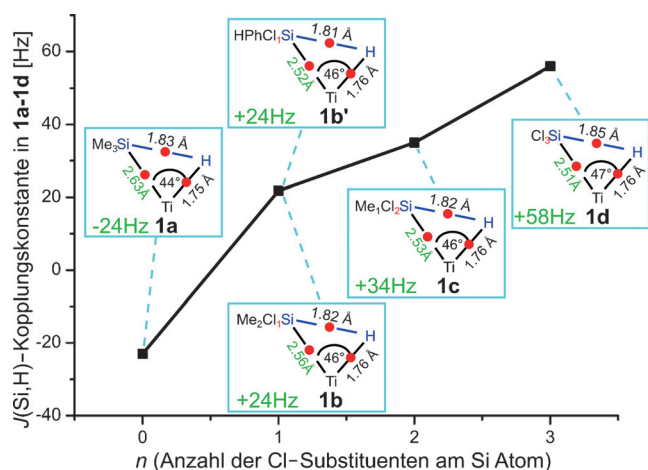
Wie Corriou und Mitarbeiter herausstellten,<sup>[13]</sup> wird die Situation darüber hinaus durch die Tatsache verkompliziert, dass die beobachtete gesamte Kopplungskonstante  $J(\text{Si,H}) = {}^1J(\text{Si,H}) + {}^2J(\text{Si,M,H})$  das Resultat zweier konkurrierender Mechanismen ist, die Kopplungsbeiträge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

Der Argumentation von Ignatov et al. zur Folge soll nur ein negatives Vorzeichen von  $J(\text{Si,H})$  einen „schlüssigen Beweis für das Vorhandensein einer direkten Si-H-Bindung“<sup>[18a]</sup> liefern und die Dominanz des  ${}^1J(\text{Si,H})$ -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  $J(\text{Si,H})$ -Kopplungskonstante ( $-66 \text{ Hz}$ ) charakterisiert wird, was auf einen vorherrschenden  ${}^1J(\text{Si,H})$ -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  $J(\text{Si,H})$  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  ${}^2J(\text{Si,M,H})$ -Kopplungsmechanismus impliziert. Als Folge dessen steht die Si-H-Bindung in **C** kurz vor dem Bindungsbruch, was durch eine große Si-H-Bindungslänge von  $2.09 \text{ \AA}$  und durch das Fehlen eines Si-H-Bindungskritischen Punktes (BCP) signalisiert wird.<sup>[5]</sup> Allein der spitze ( $\text{Si,Ni,H}$ )-Valenzwinkel von  $65^\circ$  deutet auf eine geringe remanente  $\text{Si}\cdots\text{H}$ -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 ( $d(\text{Si-H}) = 1.57 \text{ \AA}$ ) charakterisierten  $\sigma$ -Silanspezies **A** ( $\rho(\mathbf{r}) = 0.66 \text{ e \AA}^{-3}$ ). Letztere ist im Vergleich mit der ungestörten, kovalenten Si-H-Bindung in unkoordiniertem  $\text{SiH}_4$  ( $1.4798(4) \text{ \AA}$ )<sup>[19]</sup> 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  ${}^1J(\text{Si,H})$ - (**A**) oder das  ${}^2J(\text{Si,M,H})$ -Kopplungsszenario (**D**) die  $J(\text{Si,H})$ -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  $J(\text{Si,H})$ -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  $\eta(\text{Si-H})$ -Einheit die  $M \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X})$ - $\pi$ -Rückbindung verstärken, was wiederum zu einem Anstieg der *M*-Si-Bindungsstärke in frühen Übergangsmetallsilankomplexen wie  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)$  ( $n = 0\text{--}3$ ) **1a–1d** und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiHPhCl})$ <sup>[15a]</sup> **1b'** (Abbildungen 2–4) führt.<sup>[4]</sup> 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  $\eta^2(\text{Si-H})$ -Einheit gefunden wird.<sup>[7,12]</sup> Diese Beobachtung steht in Einklang mit einer verglichen mit **B** ausgeprägteren  $M \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X})$ - $\pi$ -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.

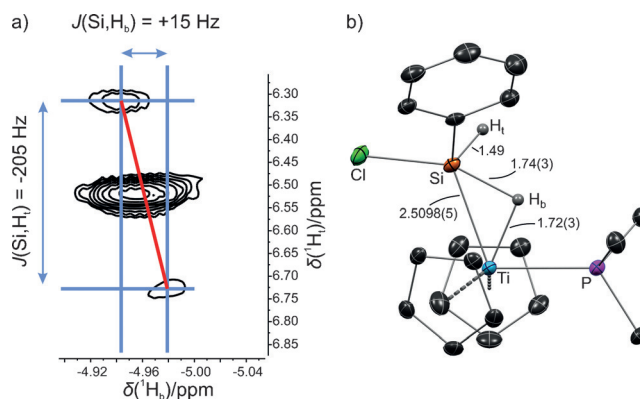
In der Tat ändern die berechneten  $J(\text{Si,H})$ -Kopplungskonstanten von **1a–1d** mit steigender Anzahl von Chlorsubstituenten ihr Vorzeichen von negativ (**1a**) nach positiv (**1d**), wobei gleichzeitig die Ti-Si-Bindungslänge verkürzt und der Prozess der oxidativen Addition (Abbildung 2) vorangetrieben 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 ( $\text{Si,Ti,H}$ )-Valenzwin-



**Abbildung 2.** Einfluss der zunehmenden Anzahl elektronegativer Chlorsubstituenten auf die berechneten  $J(\text{Si,H})$ -Kopplungen und Ti-Si-Bindungslängen in den Metallkomplexen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiMe}_3)_n\text{Cl}_{3-n}$  **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 <sup>[20a–d]</sup> bestimmt. <sup>[20e]</sup> 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  $M \rightarrow \sigma^*(X\text{-Si-H})$ - $\pi$ -Rückbindung beteiligt sind“. Sie ist daher in **1a–1d** nahezu konstant. <sup>[4]</sup>

Diesen deutlichen Trends in den berechneten  $J(\text{Si,H})$ -Kopplungen von **1a–1d** stehen die anhand von Spin-Tickling-Experimenten bestimmten Ergebnisse von Ignatov et al. gegenüber. <sup>[18a]</sup> Im Zuge der experimentellen Studie dieser Autoren wurden negative  $J(\text{Si,H})$ -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) <sup>[18b]</sup> zur Beschreibung des Bindungsszenarios in **1b–1d**. Uns erscheinen **1c** und **1d** allerdings als eher unpassende Modellsysteme für eine eindeutige Vorzeichenbestimmung von  $J(\text{Si,H})$  (weitere Details befinden sich in den Hintergrundinformationen). Wir haben daher die Verbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{H}_5\text{SiH}_4\text{PhCl})$  (**1b'**) synthetisiert, welche elektronisch nahe mit den Modellsystemen **1b–1d** verwandt ist. **1b'** enthält aber eine nicht-koordinierende Si-H<sub>5</sub>-Einheit, welche als intramolekulare Referenz für eine



**Abbildung 3.** a) Ausschnitt des 500 MHz  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektrums von **1b'** (Lit. [15a]). Die rote durchgezogene Linie verbindet die Zentren der beiden  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten des  $^1\text{H}$ -Signals der verbrückenden Ti-H<sub>b</sub>-Si-Einheit. Aus der negativen Steigung kann darauf geschlossen werden, dass die individuellen Kopplungskonstanten  $^1J(\text{Si,H}_i)$  und  $^2J(\text{Si,H}_b)$  ein unterschiedliches Vorzeichen aufweisen (Lit. [15c]). Da  $^1J(\text{Si,H}_i) < 0$  (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.

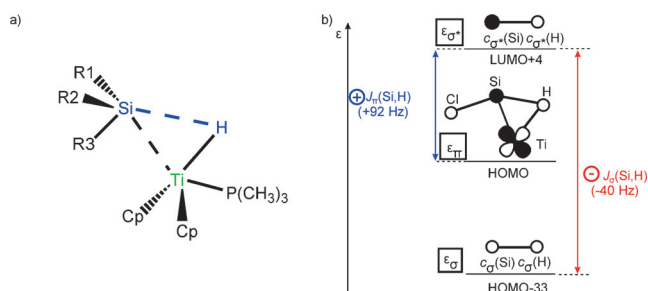
eindeutige Vorzeichenbestimmung von  $J(\text{Si,H}_b)$  der verbrückenden Si-H<sub>b</sub>-Gruppe verwendet werden kann, und durch eine negative  $^1J(\text{Si,H}_i)$ -Kopplungskonstante charakterisiert ist. In der Tat erlaubte uns die Analyse der einzelnen Kreuzpeakmultipletts des Dreispinsystems (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

Um zu klären, welche elektronischen Kontrollparameter das Vorzeichen von  $J(\text{Si,H})$  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 <sup>[21]</sup> für die analytische Berechnung von nuklearen Spin-Spin-Kopplungskonstanten entwickelte und auf ZORA (zeroth-order regular approximation) aufbauende DFT-Methode <sup>[14,22]</sup> zum Einsatz. Mit diesem Ansatz ist es außerdem auch möglich, die  $J(\text{Si,H})$ -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  $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})$ - $\pi$ -Rückbindung und das HOMO–33 das  $\sigma$ -(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  $J_\pi(\text{Si,H})$  bzw.  $J_o(\text{Si,H})$  bezeichnet. Im Folgenden wird die Relation (1) <sup>[23]</sup> verwendet, um die Vorzeichen der  $J_\pi(\text{Si,H})$ - und  $J_o(\text{Si,H})$ -Kopplungsbeiträge zu bestimmen.

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





**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  $J(\text{Si,H})$ -Kopplungskonstante von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HSiCl}_3)$  (**1d**) in die individuellen  $J_\sigma(\text{Si,H})$ - und  $J_\pi(\text{Si,H})$ -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  $c_o(X)$  und  $c_v(X)$  ( $X = \text{Si}$  oder  $\text{H}$ ) 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  $[c_o(\text{Si})c_v(\text{Si}) \times c_o(\text{H})c_v(\text{H})]$  sowie der Energiedifferenzterm  $(\epsilon_o - \epsilon_v)$  jeweils negativ. Die daraus resultierende Kopplungskonstante (in Abbildung 4 als  $J_\sigma(\text{Si,H})$  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  $J_\pi(\text{Si,H})$  in Abbildung 4 bezeichnet). Das positive Vorzeichen von  $J_\pi(\text{Si,H})$  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  $J_\pi(\text{Si,H})$  (+92 Hz) und  $J_\sigma(\text{Si,H})$  (–40 Hz) einen Wert von +52 Hz liefert und somit nahe bei der gesamten  $J(\text{Si,H})$ -Kopplungskonstante von +58 Hz in **1d** liegt (eine detaillierte Analyse befindet sich in Tabelle 1). Folglich spielt das Zusammenspiel der  $J_\pi(\text{Si,H})$ - und  $J_\sigma(\text{Si,H})$ -Komponenten im MO-Modell der Übergangsmetallsilankomplexe

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

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

[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  $^1J(\text{Si,H})$ - und  $^2J(\text{Si,M,H})$ -Komponenten im klassischen Bild (siehe weiter oben). Wir möchten an dieser Stelle betonen, dass die Terme  $^1J(\text{Si,H})$  und  $^2J(\text{Si,M,H})$  im Fall der in den  $[\text{Si,M,H}]$ -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  $J(\text{Si,H})$ -Kopplungskonstanten und dem Fortschritt der oxidativen Addition von Si-H-Bindungen an Metallatome liefert.

Im nächsten Schritt haben wir daher analysiert, ob die  $J_\pi(\text{Si,H})$ - und  $J_\sigma(\text{Si,H})$ -Kopplungsbeiträge das Vorzeichen und den Betrag der  $J(\text{Si,H})$ -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  $J_{\pi,\text{total}}(\text{Si,H})$  und  $J_{\sigma,\text{total}}(\text{Si,H})$  bezeichnet. Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, sind die  $J_{\sigma,\text{total}}(\text{Si,H})$ -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 Elektronendichteverteilungen 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 ( $0.51 \text{ e Å}^{-3}$  in **1d**, ( $n = 3$ );  $0.52 \text{ e Å}^{-3}$  in **1c**, ( $n = 2$ );  $0.50/0.52 \text{ e Å}^{-3}$  in **1b/1b'** ( $n = 1$ ) und  $0.50 \text{ e Å}^{-3}$  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  $J_{\sigma,\text{total}}(\text{Si,H})$ -Kopplungsparameter wider.

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

Zusammenfassend lässt sich somit eine einfache Struktur/Eigenschafts-Beziehung erkennen: Das positive Vorzeichen der  $J(\text{Si,H})$ -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  $J_\pi(\text{Si,H})$ . Dieser erklärt sich anhand der mit

steigender Anzahl an elektronegativen Liganden am Siliciumatom zunehmenden Bedeutung der  $\text{Ti} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-Cl})-\pi$ -Rückbindung zwischen Metallatom und dem Silanliganden.<sup>[4,7,12]</sup> 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<sup>[18b]</sup> 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 Silan Komplexe · 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  $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.56087$  Å): monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 8.5194(5)$ ,  $b = 15.4060(8)$ ,  $c = 15.2989(8)$  Å,  $\beta = 98.187(2)^\circ$ ,  $V = 1987.5(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.326$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.36$  mm<sup>-1</sup> bei insgesamt 28081 Reflexen; 4495 symmetrieunabhängige 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](http://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  $\sigma(\text{M-H})$ -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