

Agostische Wechselwirkungen

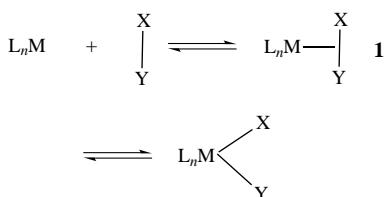
Komplexierung von Si-Si- σ -Bindungen an Metallzentren**

Georgii I. Nikonor*

Stichwörter:

Agostische Wechselwirkungen · Bindungstheorie · Dichtefunktionalrechnungen · Elektronenstrukturen · Si-Liganden

Übergangsmetallvermitteltes Lösen und Bilden von X-Y- σ -Bindungen (X und Y sind Elemente der Gruppen 3–6, Schema 1) gehört gegenwärtig zu den am häufigsten behandelten Themen der



Schema 1. Reversibles Verhalten von X-Y- σ -Komplexen mit Übergangsmetallen.

Organometallchemie.^[1] Allgemein wird angenommen, dass solche Reaktionen unter intermediärer Bildung der X-Y- σ -Komplexe **1** verlaufen, sodass Untersuchungen dieser Spezies Einblicke in die Prozesse der Bindungsbildung und -lösung in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetallzentrums liefern könnten.^[2] Angesichts der großen Zahl solcher Komplexe mit mindestens einem Wasserstoffatom (X = H) wurde die Frage nach der möglichen Isolierung von „Wasserstoff-freien“ X-Y- σ -Komplexen aufgeworfen.^[2b] Die einzigartigen Komplexbildungseigenschaften von

Wasserstoff- σ -Bindungen werden der Kugelsymmetrie des 1s-Orbitals zugeschrieben. Komplexbildungen mit anderen Element- σ -Bindungen würden wegen der Beteiligung der stark gerichteten sp²-hybridisierten Orbitale von Nichtwasserstoffelementen eine beträchtliche Reorganisierungsenergie erfordern.^[1b] Diesem einfachen Argument zufolge sollten σ -Bindungen unter Beteiligung schwerer Metalle der Gruppen 3–6 wegen ihrer diffusen Eigenschaften und einfachen Zugänglichkeit noch am besten zur Komplexbildung geeignet sein.

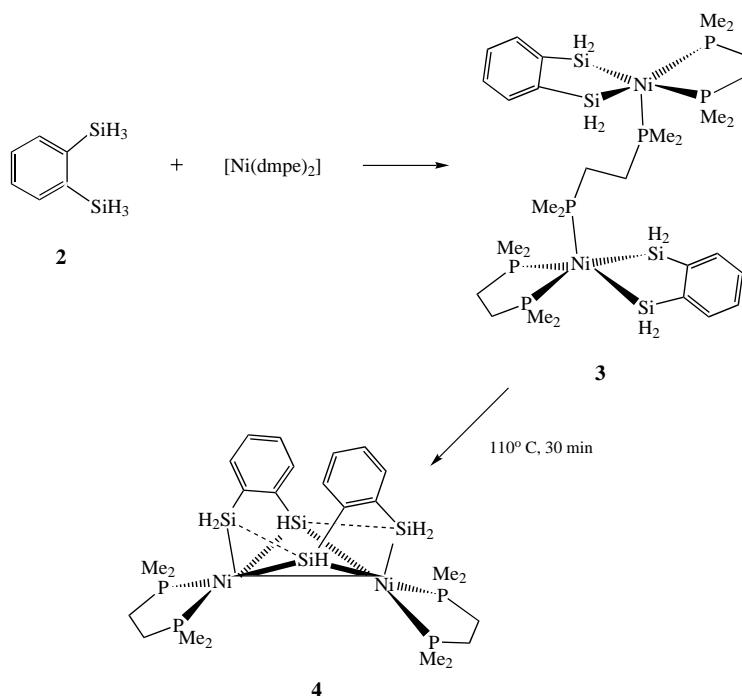
Erste Hinweise auf das Vorliegen einer „Wasserstoff-freien“ σ -Komplexbildung ergaben sich aus Studien mit C-haltigen Liganden – eine Überraschung in Anbetracht der kleinen und starren Elektronenhülle des Kohlenstoffs! Jüngsten Ergebnissen zufolge beruht die seit langem bekannte β -agostische C-H-Bindung nicht auf C-H-M-Rückbindung, sondern auf M···C_β-Wechselwirkungen,^[3] und es wurde eine schwache Komplexbildung einer C-C-Bindung in einem Titankomplex vorgeschlagen.^[4] Des Weiteren wurden agostische C-C-Wechselwirkungen, die durch sterische Spannungen verstärkt werden, in einem Rhodiumkomplex nachgewiesen;^[5] auch das Auftreten von agostischen C-Si-Bindungen konnte erst kürzlich belegt werden.^[6] Diese Untersuchungen ließen allerdings die Frage nach der möglichen Existenz von Wasserstoff-freien σ -Komplexen unbeantwortet. Da die Si-Si-Bindung weit aus schwächer und besser zugänglich ist als die C-C-Bindung, war es nicht überraschend, dass der Durchbruch schließlich vom Gebiet der Übergangsmetall-Silicium-Chemie ausging.

2001 berichteten Tanaka und Mitarbeiter, dass 1,2-Disilylbenzol (**2**) mit [Ni(dmpe)₂] (dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphanyl)ethan) zum dimeren Bis(silyl)nickel(II)-Komplex **3** reagierte, der sich beim Erhitzen auf 110°C zum Bis(silylen)-verbrückten Ni^{III}-Dimer **4** umlagert (Schema 2).^[7] Ein ähnlicher Komplex, in dem der dmpe- durch den depe-Liganden (depe = 1,2-Bis(diethylphosphanyl)ethan) ersetzt wurde, ließ sich ebenfalls herstellen.^[7] Ungewöhnlich an der Molekülstruktur von **4** sind die kleinen Abstände von 2.693(2) und 2.685(1) Å zwischen den Silyl- und den Silylenliganden, die recht gut mit den Werten der längsten Si-Si-Einfachbindungen übereinstimmen und auf die Möglichkeit einer Si-Si-Wechselwirkung hinweisen.^[7] Die Struktur kann entweder als gestreckter Si-Si- σ -Komplex eines formal einwertigen Nickelzentrums oder alternativ als Nickel(III)-Zentrum mit einer einsetzenden Si-Si-Bindung aufgefasst werden. Diese Formulierung wird dadurch gestützt, dass die sehr ähnliche Reaktion von 1-(Dimethylsilyl)-2-silylbenzol **5** mit [Ni(dmpe)₂] das gekoppelte Produkt **6** mit Si-Si-Bindung ergibt (Schema 3).^[7]

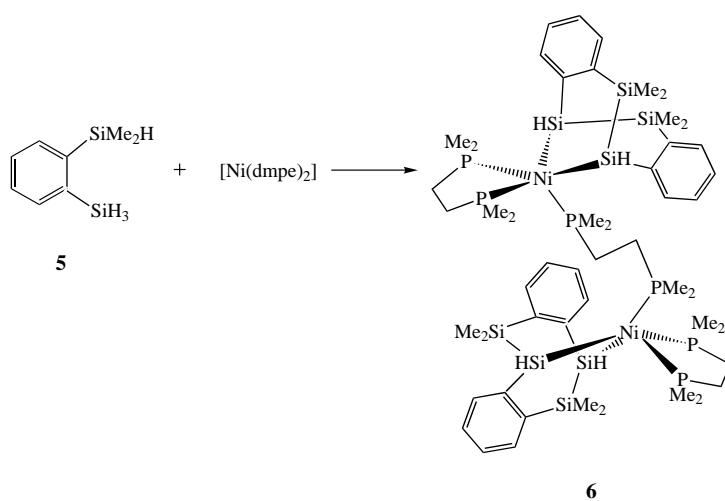
Diesen wichtigen Ergebnissen folgte kürzlich die Synthese des ersten „echten“ Si-Si- σ -Komplexes. Ebenfalls Tanaka und Mitarbeiter erhielten durch Erhitzen des einkernigen Bis(silyl)palladium-Komplexes **7** auf 80°C den Tri-palladiumkomplex **8** mit einem Kern aus sechs Siliciumatomen in der Koordinationssphäre des zentralen Palladiumions (Schema 4).^[8] Anhand dieser ungewöhnlichen Koordinationssphäre wurde das Vorliegen eines formalen Pd^{VI}-Komplexes postuliert. Ein solcher

[*] Dr. G. I. Nikonor
Department of Chemistry
Moscow State University
Vorob'evy Gory, 119899
Moskwa (Russland)
Fax: (+7) 094-932-88-46
E-mail: nikonov@org.chem.msu.su

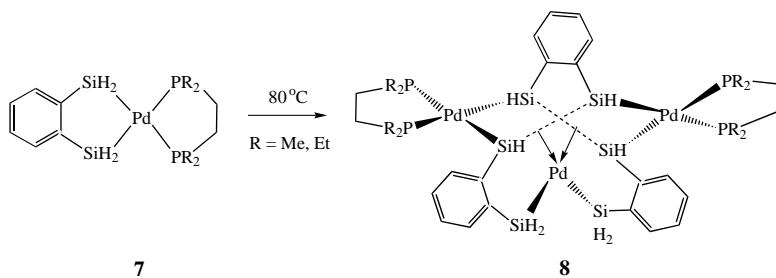
[**] Diese Arbeit wurde vom Russian Fund for Basic Research unterstützt.



Schema 2. Reaktion von 1,2-Disilylbenzol mit $[\text{Ni}(\text{dmpe})_2]$ mit anschließender Bildung des verbrückten Ni-Dimers **4**.



Schema 3. Reaktion von 1-(Dimethylsilyl)-2-silylbenzol mit $[\text{Ni}(\text{dmpe})_2]$.



Schema 4. Bildung des ersten zweifelsfrei identifizierten Si-Si- σ -Komplexes.

Oxidationszustand ist für Palladiumverbindungen ungewöhnlich,^[9] zumal das Metallzentrum von elektronenschiebenden Silylliganden umgeben ist, und nicht von elektronenziehenden Liganden wie Fluoriden oder Oxiden, die höhere Oxidationszustände besser stabilisieren. Die peripheren Bis(silyl)-Einheiten von **8** enthalten Pd^{II} -Ionen. Anhand mehrerer Strukturmerkmale wurde als eine alternative Beschreibung der Bindungsverhältnisse die Komplexierung zweier Si-Si- σ -Bindungen an das zentrale Palladiumzentrum von **8** vorgeschlagen,^[8] wonach die für Palladium übliche Oxidationsstufe + 2 vorliegt: 1) Zunächst ist die Umgebung des zentralen Palladiumions stark verzerrt und kann demzufolge als quadratisch-planar mit den beiden Zentren der Si-Si-Kontakte auf den Ligandenpositionen aufgefasst werden. 2) Die Abstände zu den Si-Si-Bindungen sind sehr klein ($2.539(4)$ Å); kleiner als die entsprechenden Abstände im Nickelkomplex **3**, was auf bindende Wechselwirkungen schließen lässt. 3) Die Silylenliganden bilden „normale“ Pd-Si-Bindungen (durchschnittlich $2.388(3)$ Å) zu den peripheren Metallionen, aber verlängerte Bindungen ($2.483(3)$ Å) zum zentralen Palladiumion. Diese Strukturmerkmale sind in Einklang mit einer Beschreibung von **8** als Bis- σ -Komplex.

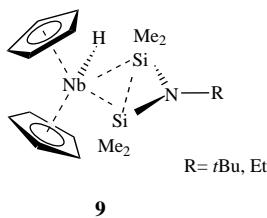
Beide infrage kommenden Formulierungen der Bindungssituation in **8** (Pd^{VI} - oder Pd^{II} -Si-Si- σ -Komplex) waren präzedenzlos.^[9] Die Unsicherheit hinsichtlich der Zuordnung einer formalen Oxidationsstufe und der Bindungsverhältnisse wurde nun durch zwei unabhängig vorgelegte DFT-Studien von Alvarez et al.^[10] und Cramer et al.^[11] beseitigt. Die auf kontinuierlichen Symmetriemaßen (denen zufolge eher eine quadratisch-planare als eine oktaedrische Koordination vorliegt), Betrachtungen der möglichen Spinzustände (diamagnetisches Pd^{II} oder paramagnetisches Pd^{VI}), berechneten Bindungsordnungen (hohe Werte für Si-Si-Bindungen) und Orbitalstrukturbetrachtungen beruhenden Ergebnisse stützen den anhand der Strukturdaten formulierten Vorschlag, dass es sich bei **8** um einen Bis-Si-Si- σ -Komplex handelt. Die Resultate bestätigen darüber hinaus die analoge Formulierung der Bindungssituation im Nickelkomplex **4** und unter-

mauern somit die enge Verknüpfung zwischen Si-Si- σ -Bindungskomplexbildung (statische Form) und Si-Si- σ -Bindungsbildung (dynamische Form).

Sowohl bei **4** als auch bei **8** muss davon ausgegangen werden, dass die Komplexierung der Si-Si- σ -Bindung durch das Metall zu einem gewissen Grad durch den Chelateffekt unterstützt wird, da zweifellos zusätzliche Bindungsbeiträge vom Liganden zum Metallzentrum vorliegen. Im Niobocen **9**, das ebenfalls einige ungewöhnliche Strukturmerkmale aufweist, die auf einen Si-Si- σ -Komplex hindeuten, tritt eine solche zusätzliche Bindung dage-

den Siliciumzentren wurden kürzere Nb-Si-Bindungen erwartet. 4) Das ^1H -NMR-Signal des Hydridligand ist stark hochfeldverschoben ($\delta = -7.79$ ppm) und liegt weit außerhalb des Bereichs „normaler“, dreifach substituierter d^0 -Niobocene ($\delta = -2$ bis -5 ppm), ist aber typisch für d^2 -Nb^{III}-Hydride und weist somit auf einen ausgeprägten d^n -Charakter ($0 < n < 2$) hin. 5) Schließlich folgt das Vorliegen einer direkten Si-Si-Wechselwirkung in **9** aus dem Wi berg-Bindungsindex (0.21) und der NBO-Bindungsordnung (0.33), die beide sehr groß sind. Diese Werte ähneln den entsprechenden Parametern der Nb-H-Bindung und sind nur halb so groß wie die von Nb-Si-Bindungen. Diese ungewöhnlichen Eigenschaften von **9** werden offenbar durch die Gegenwart der Stickstoffbrücke zwischen den beiden Silylgruppen bedingt, die die Si-Si-Bindung verzerrt und eine effiziente Rückdonierung vom Metall in das antibindende (Si-Si)*-Orbital verhindert, sodass ein gewisser Si-Si-Bindungsanteil verbleibt.^[12]

Den hier vorgestellten Ergebnissen zufolge sollte die Komplexierung von anderen „Wasserstoff-freien“ X-Y- σ -Bindungen durch Metalle leicht möglich sein. Die Erforschung solcher Komplexe ist letztlich nicht nur aus rein bindungstheoretischer Sicht von Bedeutung, sondern könnte darüber hinaus für übergangsvermittelte Umwandlungen organischer Verbindungen interessant sein.



gen nicht auf.^[12] Diese Aussage wird durch folgende Hinweise untermauert: 1) Der formal trisubstituierte Metallocenkomplex enthält keine zentralen und lateralen Silylgruppen, vielmehr ist die $\{(SiMe_2)_2NtBu\}$ -Teilstruktur als Ganzes in eine zentrale Position verschoben. 2) Der Si-Si-Abstand in **9** ist mit 2.654(2) Å kürzer als der in **4**. 3) Die Nb-Si-Bindungen in **9** sind ähnlich wie die Pd-Si-Bindungen in **8** unerwarteterweise länger (2.680(2) und 2.685(1) Å) als typische Nb-Si-Bindungen in Trialkylsilylderivaten (Durchschnitt 2.65 Å); wegen der Stickstoffsubstituenten an

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1994**, *33*, 419; c) H. K. Sharma, K. H. Pannell, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1351.

- [2] a) G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes*, Kluwer Academic/Plenum, New York, **2001**; b) R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789; c) U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151; d) J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175; e) G. I. Nikonov, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 24; f) G. I. Nikonov, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3457; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3353; g) Z. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 239.
- [3] A. Haaland, W. Scherer, K. Ruud, G. S. McGrady, A. J. Downs, O. Swang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3762.
- [4] R. Tomaszewski, I. Hyla-Krypsin, C. L. Mayne, A. M. Arif, R. Gleiter, R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2959.
- [5] B. Rybtchinski, S. Oevers, M. Montag, A. Vigalok, H. Rozenberg, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9064, zit. Lit.
- [6] a) W. T. Klooster, L. Brammer, C. J. Scharveren, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1381; b) C. Qian, W. Nie, Y. Chen, J. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 82.
- [7] S. Shimada, M. L. N. Rao, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 213.
- [8] W. Chen, S. Shimada, M. Tanaka, *Science* **2002**, *295*, 308.
- [9] R. H. Crabtree, *Science* **2002**, *295*, 288.
- [10] G. Aullon, A. Lledos, S. Alvarez, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1956.
- [11] E. C. Scherer, C. R. Kinsinger, B. L. Kormos, J. D. Thompson, C. J. Cramer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2033; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1953.
- [12] G. I. Nikonov, S. F. Vyboishchikov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, *Chem. Commun.* **2002**, 568.