

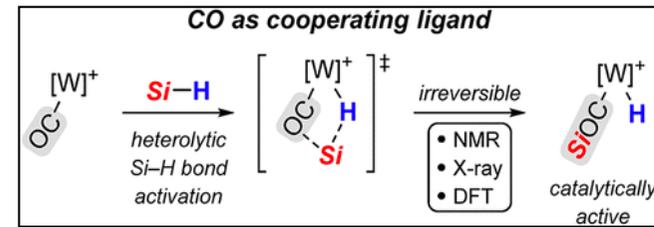
有機金属化学：最新論文からのトピックス③ 2019年度

有機金属化学第14回

Si-H Bond Activation with Bullock's Cationic Tungsten(II) Catalyst: CO as Cooperating Ligand

J. Fuchs, E. Irran, P. Hrobárik, H. F. T. Klare,* M. Oestreich*
J. Am. Chem. Soc. **2019**, *141*, 18845.

ABSTRACT: An in-depth investigation of the reaction of tertiary hydrosilanes with $[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{IMes})]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ reveals a fundamentally new Si-H bond activation mode. Unlike the originally proposed oxidative addition of the Si-H bond to the tungsten(II) center, there is strong experimental and NMR spectroscopic evidence for the involvement of one of the CO ligands of the cationic complex in the Si-H bond breaking event. The Si-H bond is heterolytically cleaved to form a tungsten(II) hydride and a silylium ion, which is stabilized by one of the CO ligands. This reactive hydrosilane adduct was eventually isolated and characterized by X-ray diffraction analysis. Quantum-chemical calculations support a cooperative mechanism, but a stepwise process consisting of oxidative addition and subsequent tungsten-to-oxygen silyl migration in the tungsten(IV) silyl hydride is also energetically feasible. However, our combined spectroscopic and computational analysis favors the cooperative pathway. The newly identified hydrosilane adduct is the key intermediate of Bullock's ionic carbonyl hydrosilylation.



Prof. Martin Oestreich (@Silicon_Martin)
@Technische Universität Berlin(2011-)
@U Münster (2006-2011)
habilitation w. R. Brückner@U Freiburg
postdoc w. L. E. Overman@UC Irvine
Ph.D. w. D. Hoppe@U Münster
Diploma w. P. Knochel@U Marburg



Dr. Hendrik F. T. Klare (senior scientist)
@Technische Universität Berlin(2013-)
postdoc w. B. M. Stoltz@Caltech
short stay w. G. Erker@U Münster
Ph.D. w. M. Oestreich@U Münster
visiting student w. K. Tatsumi@Nagoya U
Diploma w. P. Knochel@U Münster



Dr. Peter Hrobárik (Research Group Leader)
@Comenius U (Slovakia) (2017-)
@Technische Universität Berlin(2011-2017)
postdoc w. Martin Kaupp@U Würzburg
Ph.D. w. Martin Kaupp??@Slovak Academy of Sciences
B.Sc.,M.Sc. w. P. Zahradníka@Comenius U

タイトルとTOCグラフィックから読み取れること

- ・ Bullockのカチオン性タングステン(II)錯体触媒による不可逆Si-H結合切断
- ・ COが協働的配位子として働いている
- ・ 得られたヒドリド錯体は触媒活性あり

Abstractから追加で読み取れること

- ・ $[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{IMes})]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ と3級ヒドロシランの反応で新しいSi-H結合切断の形式を発見
- ・ 当初はW(II)へのSi-Hの酸化的付加が起こると考えられていたが、各種実験とNMRでCO配位子がSi-H切断に関わることを示した
- ・ ヒドリドはWと結合、Si+はCOで安定化されている状態を単離してX線結晶解析を行った
- ・ 量子化学計算は協働的反応機構を支持するが、W(silyl)(hydride)もエネルギー的には可能だった

Introduction: カチオン性錯体を用いる触媒的ヒドロシリル化

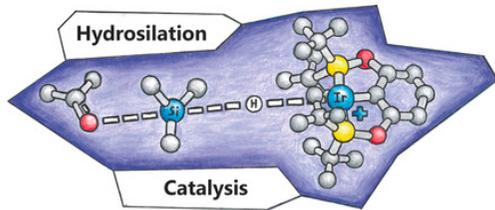
Ref 1a,b: ヒドロシランと金属錯体の反応の総説

Ref 2a,b: ヒドロシリル化に関する総説本

Ref 3a: 非古典的な反応機構で進行する金属触媒を用いたヒドロシリル化の総説



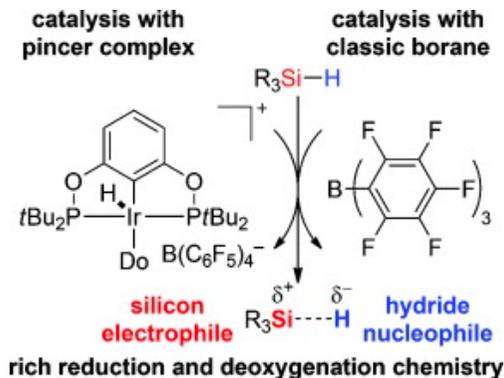
Ref 3b: 求電子的なSi-H結合切断の総説



Ref 3c: 外圏機構で進行するイオン性ヒドロシリル化のハイライト

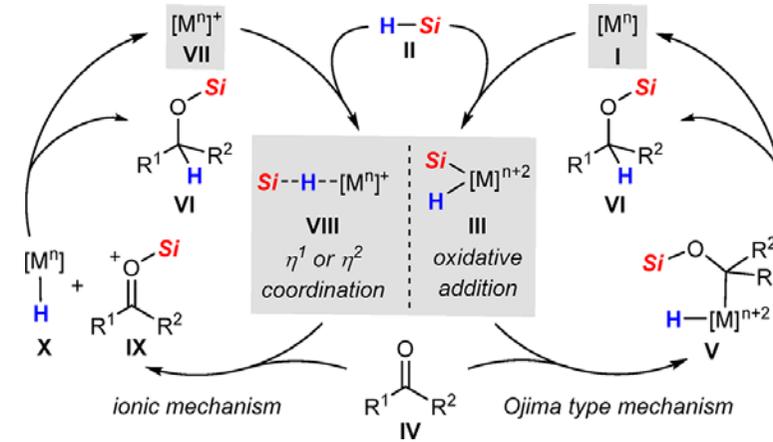


Ref 3d: ピンサー-Ir錯体触媒とホウ素ルイス酸のヒドロシリル化における類似性のハイライト



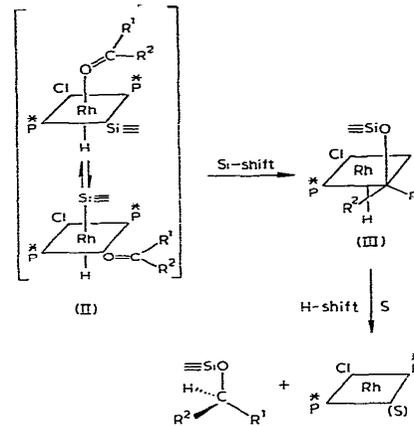
本論文の前提知識：遷移金属錯体によるヒドロシリル化機構 (講義で行ったmodified Chalk-Harrod機構よりはマイナー)

Scheme 1. Transition-Metal-Catalyzed Carbonyl Hydrosilylation: Ojima-Type (Right) and Ionic Outer-Sphere Mechanism (Left)^a

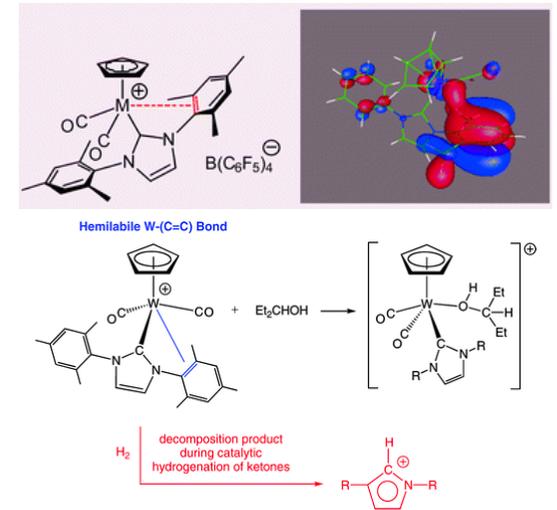


^aSi = triorganosilyl (R₃Si).

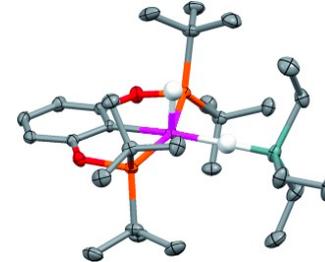
Ref 4a,b: ヒドロシリル化の反応機構：Si-H酸化的付加の後にカルボニルがM-Si結合へ挿入するという提唱(尾島機構)



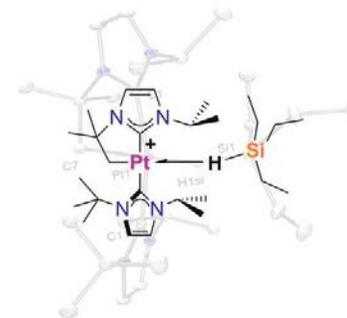
Ref 6a,b: NHC配位カチオン性W錯体の合成と単離



Ref 5a: 上記イオン機構のη¹配位型Ir錯体の単離

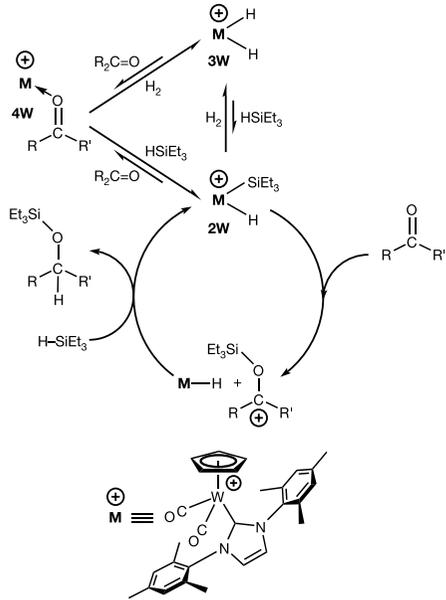


Ref 5b: 上記イオン機構のη¹配位型Pt錯体の単離



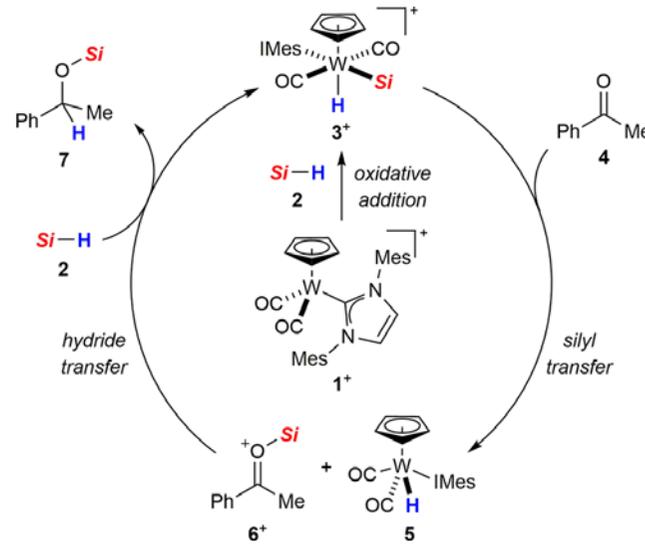
Introduction: ヒドロシリル化の反応機構続き

Ref 7: 前頁のカチオン性W錯体による
カルボニルの触媒的ヒドロシリル化



ref 7の機構のまとめ
鍵中間体は4価の(silyl)(hydrido)W錯体(2W = 3+)

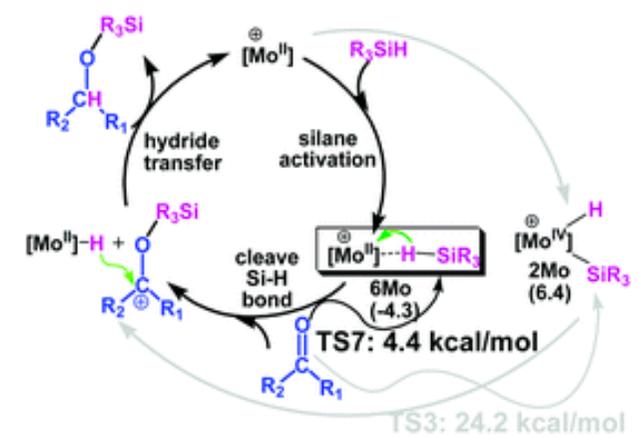
Scheme 2. Proposed Catalytic Cycle for the Carbonyl
Hydrosilylation with Bullock's Complex^a



^aThe $[B(C_6F_5)_4]^-$ counteranion is omitted for clarity. IMes = 1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene, Mes = 2,4,6-trimethylphenyl.

ref 7の言うとおりならば、Scheme 1のIIIからIXへ行くことに
=これはちょっと合わないのではないかな？

Ref 8: DFT計算を用いてref 7の反応機構を否定
Scheme 1のVIIIからIXへの反応の方が障壁が低い



This Work: カチオン性W錯体とヒドロシランの反応

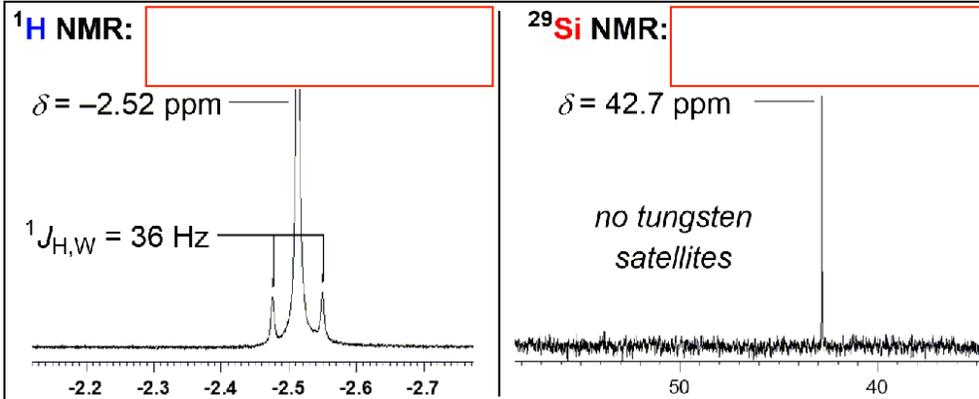
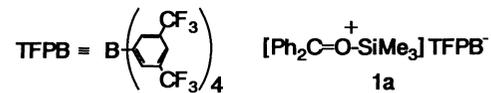
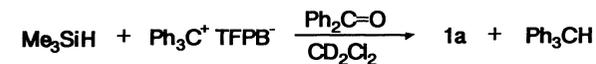
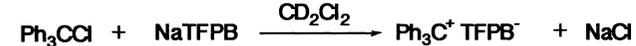


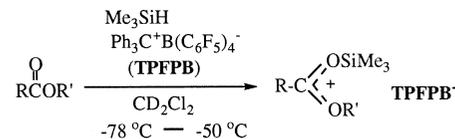
Figure 1. Selected segments of the ^1H NMR spectrum (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 300 K) (left) and ^{29}Si NMR spectrum (99 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 300 K) (right) of hydrosilane adduct $8\text{a}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.

さらに ^{13}C NMRでのCO配位子シグナルは
1+: δ 247.1, 246.2 ppm (ほぼ同じ)
8+: δ 216.6, 240.6 ppm (大きく異なる)
Note 9: 1+は溶けないのでTHF- d_8 で測定

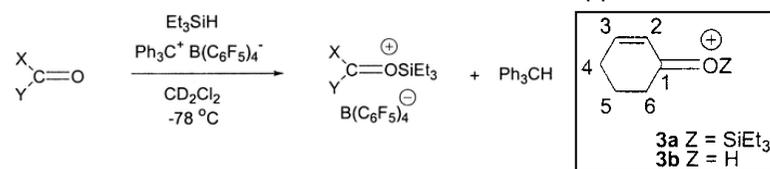
Ref 11a: カルボニルが配位した R_3Si^+ の ^{29}Si NMR: δ 52.3 ppm



Ref 11b: エステルが配位した R_3Si^+ の ^{29}Si NMR: δ 50.6 ppm



Ref 11c: **3a**が配位した R_3Si^+ の ^{29}Si NMR: δ 50.5 ppm



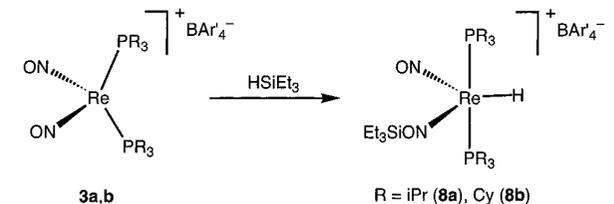
Ref 12a-c: 金属・配位子協働作用に関する総説

Ref 13a-c: 協働作用によるSi-H結合切断の総説

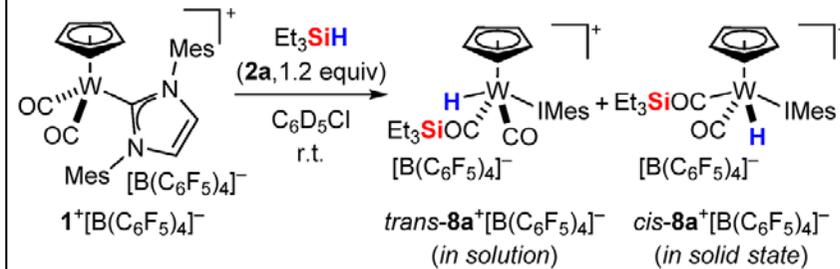
Ref 14: 金属ニトロシル錯体によるSi-H切断でNO配位子が協働的に働いた例(右図)

Ref 15: 三重結合半径に関する論文

Ref 16: ベンズアルデヒドの Pr_3Si^+ 付加体の構造



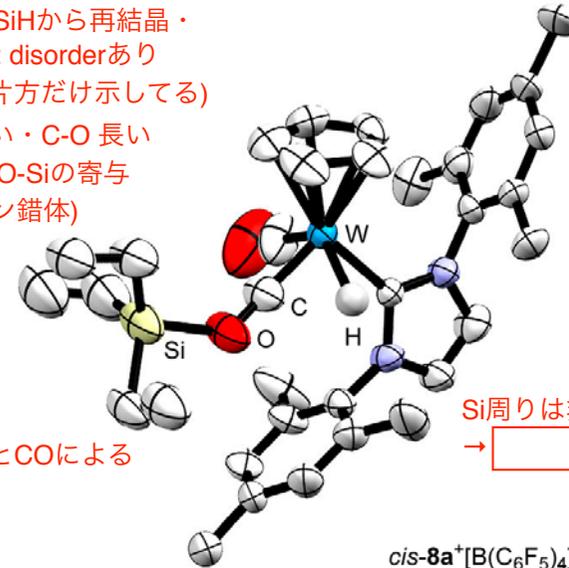
Scheme 3. Synthesis and Molecular Structure of Hydrosilane Adduct $8\text{a}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$



neat Et_3SiH から再結晶・

Note 10: disorderあり
(構造は片方だけ示してる)

W-C 短い・C-O 長い
→ W=C-O-Siの寄与
(カルビン錯体)



カチオン性金属錯体とCOによる
Si-H切断の最初の例

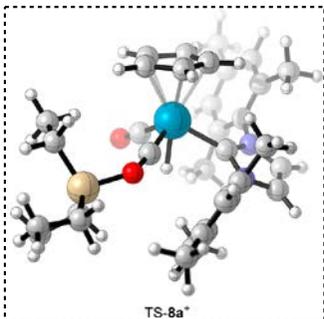
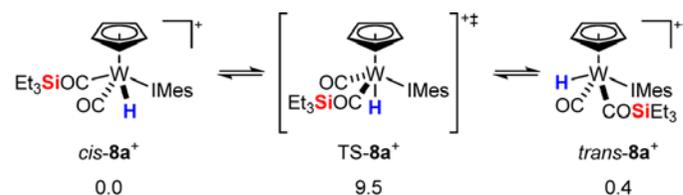
Si周りは非平面($\Sigma \angle \text{CSiC} = 345.8^\circ$)

cis-8a $^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

^aThermal ellipsoids are shown at the 50% probability level counteranion and hydrogen atoms except for W-H are omitted for clarity. Selected interatomic distances (Å) and angles (deg): W-H 1.73; W-C_{CO}, 1.98; O-C_{CO}, 1.16; W-C_{CO-Si}, 1.79; O-C_{CO-Si}, 1.25; O-Si, 1.80; Si-O-C_{CO}, 124.2°; $\text{av}(\text{O-Si-C})$, 103.7°; $\Sigma(\text{C-Si-C})$ 345.8°. ¹⁰

This Work: DFT計算で求めたヒドロシランの反応機構

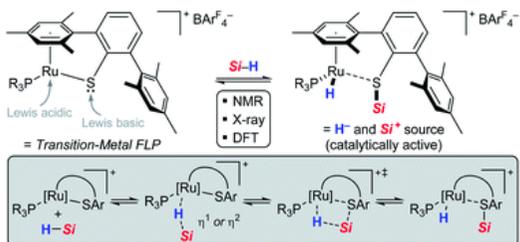
Scheme 4. Calculated Relative Free Energies (ΔG_r^0 , in kcal mol⁻¹) for the Cis-Trans Isomerization of Hydrosilane Adduct **8a⁺**



結晶の **cis-8a⁺** を溶かすと **trans** に
(¹³C NMRがDFT計算と一致)

DFTでは **trans-8a⁺** の方が不安定だが
溶媒効果で簡単に逆転するはず
DFTによると平衡は早い= TS低い

Ref 17: カチオン性Ruチオラト錯体による
Si-H切断は**8a⁺_TS-A**の半分の障壁



※**3a⁺**と**8a⁺_TS-B**を経由する反応も
エネルギー的には可能??
→**1a⁺**とSiHを混ぜても
8a⁺以外は観測されない

Ref 18a-e: 金属カルボニル錯体から
シロキシカルビン錯体が生成するという論文

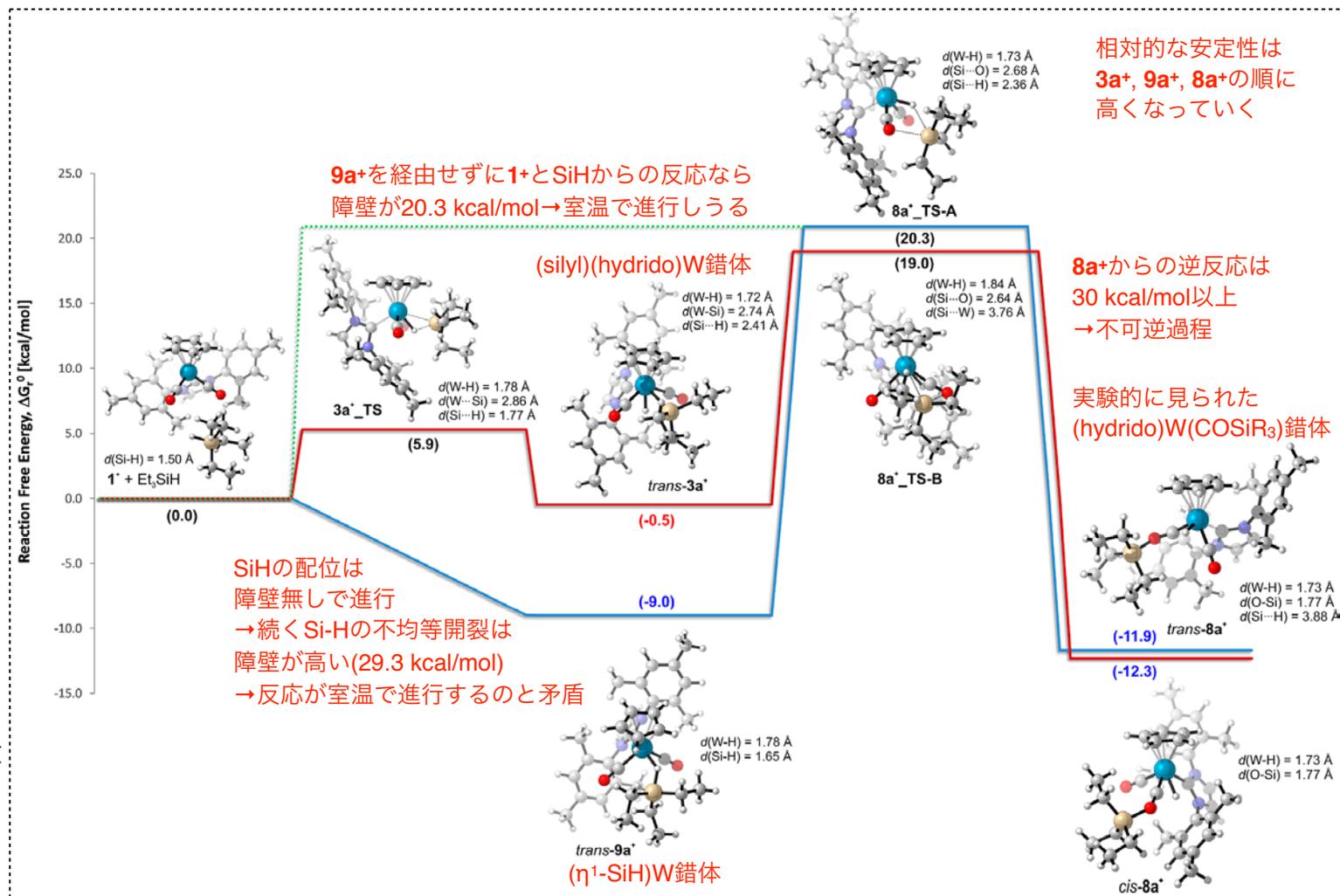
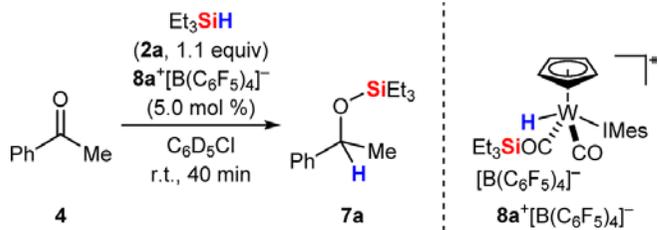


Figure 2. Calculated reaction free energies (ΔG^0 , in kcal mol⁻¹) for three different pathways of Si-H bond activation of Et₃SiH (**2a**) by cationic complex **1⁺**. Results obtained at the B3LYP-D3(BJ)/ECP/6-31+G** level of theory using an SMD solvation model.

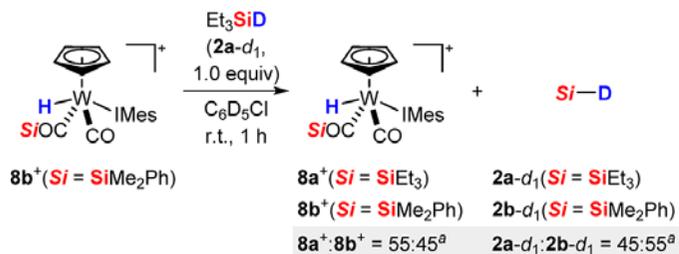
This Work: 反応機構解析のための対照実験

Scheme 5. Catalytic Activity of Hydrosilane Adduct $8a^+$



$8a^+$ を触媒として用いても反応は進行→ $8a^+$ は触媒活性種

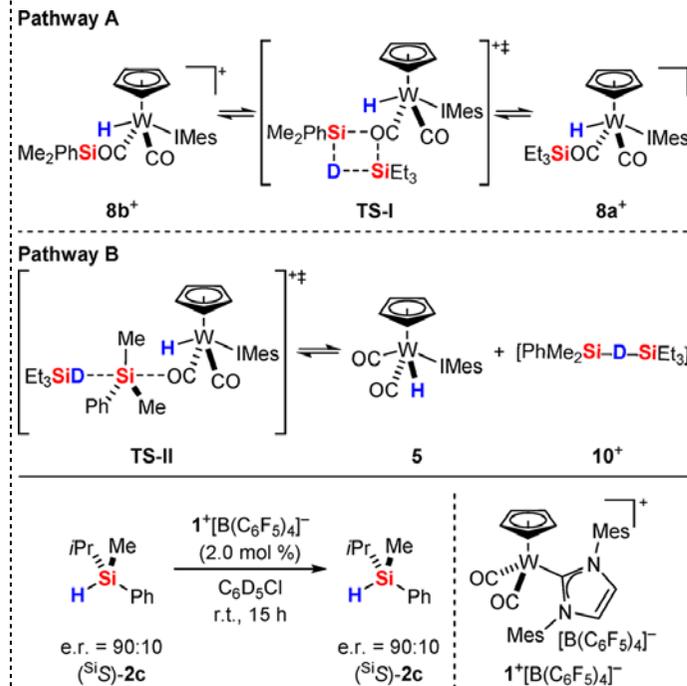
Scheme 6. Probing the Reversibility of the Hydrosilane Activation by a Stoichiometric Crossover Experiment^a



^aRatios determined by NMR spectroscopic analysis.

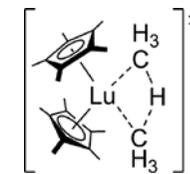
- シリル基の異なる $8b^+$ と Et_3SiD を混合するとW上のシリル基の交換・ Me_2PhSiD の生成、を観測
- ただしW上のヒドリドは交換しない
- シリル基の交換はW中心で起こっているわけではない
- Scheme 7の経路A,Bが想定される

Scheme 7. Probing Mechanistic Pathways for the Silyl Group Exchange

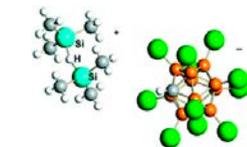


- 経路A: CO配位子上で σ -bond metathesis (path A)
- 経路B: Si原子上での S_N2 反応 (path B)
- 区別するためにSi上にキラリティー導入(下段)
- ケイ素上の立体は反応後も変わらず
- TS-Iを経由するpath Aであると推定

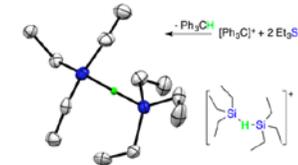
Ref 19: σ -bond metathesisの総説



Ref 20a: Si^+ へのSi-Hの配位

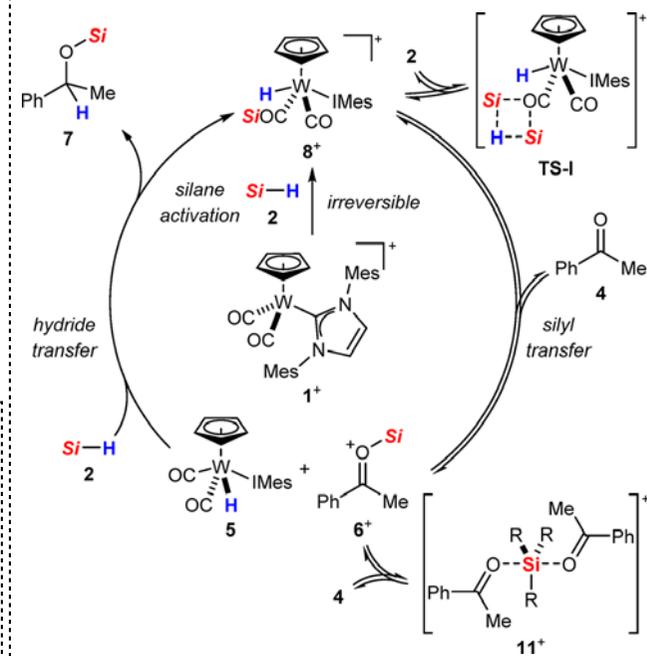


Ref 20b: Si^+ へのSi-Hの配位

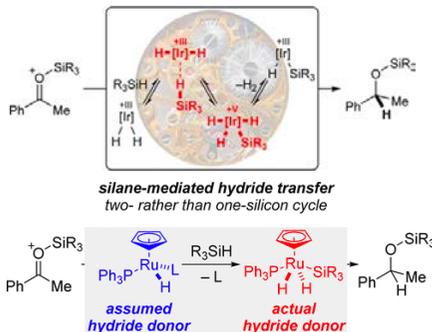


まとめ

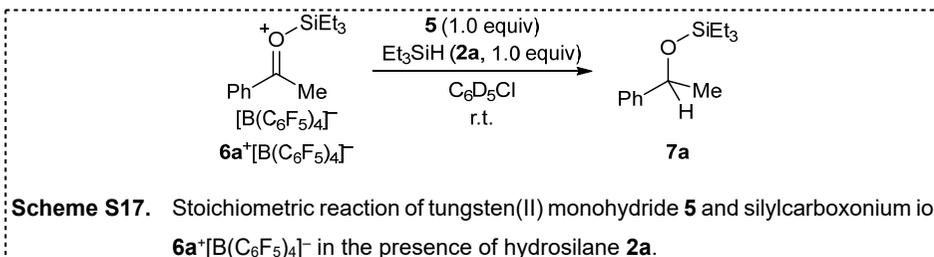
Scheme 8. Revised Catalytic Cycle for the Ionic Outer-Sphere Hydrosilylation with Bullock's Complex



Ref 23a,b: カチオン性Siが結合したカルボニルへのヒドリド移動



Scheme 8の5と6+と共に2が共存している時のみヒドロシリル化生成物ができることを別途確認



Other Experiments and Next Approach

他の実験により何がわかるか？

次のアプローチはどうすべきか？→そのために何を調べてみる？

最後に：レポート課題について

有機金属化学に関する2019年以降の論文を読み、

(論文は金属原子が直接反応や物性に関わるところを観測しているものを選んでください)

例：有機金属錯体の合成・構造・物性・反応・触媒反応への応用、など)

以下の点に関して講義資料と同様、A4用紙数枚程度にWORDファイルでまとめてPDFとし、

WORDおよびPDFの両方を2020/2/11(火)までに山下へメールで提出

アドレス：makoto@oec.chembio.nagoya-u.ac.jp

以下の各項目は後ろに行けば行くほど重要です

- ・論文の背景においてどのような研究がなされてきたか？(イントロ参考文献の大半はまとめよう)
TOCの絵の貼り付け+論文内容の一言説明の形でまとめよ。総説等は図不要。入手不可な文献は省略可。
- ・この論文において得られた結果は何か？論文に出てくる結果を全て示せ。
直訳ではなく講義プリントのように図を最大限活用して簡潔に説明せよ。長い文章は不要。
- ・得られた結果を説明するための他の実験を提案し、
それで何がわかるかを理由と共に説明せよ。参考文献があると尚良い。
- ・自分ならこの論文をどう改良してさらに次のアプローチを考えるか？
その目的およびそれが可能な根拠を明確に示して説明せよ。
またそのアプローチに対して必要な他の事実を他の論文やSciFinderから探して実現可能性に関して論ぜよ。
4年生に「次はこの実験やってみよう」と指示できるくらい具体的に。

ただし他の人と論文が重なってはダメですし、上記テーマに沿わない場合もダメです。

読むべき論文を決定した時点で山下へメールして重複の有無・論文の妥当性を確認すること。

メール本文に論文タイトルを書き、該当PDFを添付してメールを送って下さい。

山下のOKが出てからレポート作成を開始してください。

早く確認すればするほど論文を読む時間は増えるし、重複の可能性も少ない。

ラボの同級生・先輩・後輩・教員とのディスカッションを推奨しますが

最終的に自分の力で書ききることが最も自分の身になります。

成績評価はレポート内容の論理性・妥当性を絶対評価でつけます(=全員Aも全員Eもありうる)

採点済の過去レポートを山下研ウェブサイト「書類」リンクから見ることができます(パスワードは3335)