

Selektive Alkylierungen

Neuer Hydrosilylierungsmechanismus –
neue präparative Möglichkeiten

Henri Brunner*

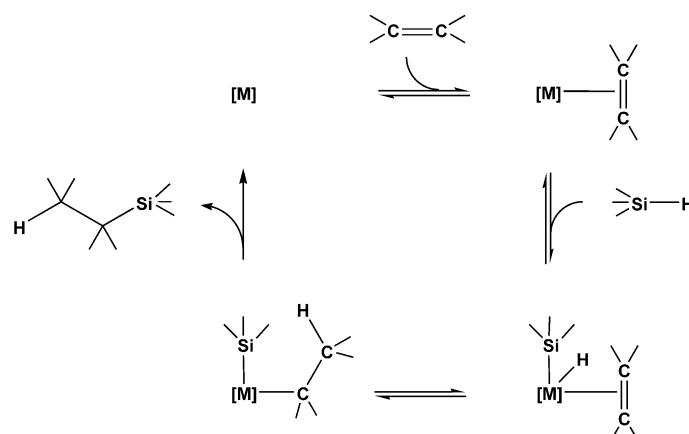
Stichwörter:

Homogene Katalyse · Hydrosilylierungen · Reaktionsmechanismen · Silylenkomplexe

Die Si-H-Bindung ist polar, lang und schwach und deshalb sehr reaktiv. Ihre Addition an eine Doppelbindung (Hydrosilylierung) ist eine wichtige Reaktion, nicht nur in der Organosiliciumchemie, sondern auch in der organischen Synthese, der Dendrimer- und der Polymerchemie. Es handelt sich um eine katalytische Reaktion, für die eine große Vielfalt von Katalysatoren zur Verfügung steht. Sie kontrollieren die Regio- und Stereoselektivität einschließlich der Enantioselektivität. Die meisten Katalysen folgen dem etablierten Chalk-Harrod-Mechanismus^[1] oder einer seiner Varianten,^[2] die zu einer *cis*-Addition der Si-H-Bindung an das Alken führen.

Im klassischen Chalk-Harrod-Mechanismus der Olefinhydrosilylierung addiert sich eine Si-H-Bindung oxidativ an das Metallatom eines Olefinkomplexes (Schema 1). Verschiebung des Hydridliganden zum koordinierten Olefin ergibt das Silyl-Alkyl-Intermediat, das in einer reduktiven Eliminierung die Si-C-Bindung des Produkts bildet. Normalerweise sind Katalysen nach Chalk-Harrod-Mechanismen von einer Isomerisierung und Umverteilung von Deutierummarkierungen begleitet.

Übergangsmetallsilylen-Komplexe, die Analoga der Carbenkomplexe, sind seit langer Zeit bekannt,^[3,4] und doch enthält kein akzeptierter Hydrosilylierungsmechanismus ein Silyleninterme-



Schema 1. Klassischer Chalk-Harrod-Mechanismus der Hydrosilylierung von Olefinen.

diat – wenngleich solche Vorschläge gelegentlich gemacht wurden.^[5–7] In einer neuen Publikation präsentieren Tilley und Glaser einen katalytisch aktiven Silylenkomplex, dessen Si-H-Bindung an Olefine addiert.^[8] Diese Katalyse ermöglicht eine neue selektive Reaktion, die Monoalkylierung monosubstituierter Silane RSiH_3 . Kürzlich wurde über einen Vergleich von Silylenkomplexen $[(\text{P}-\text{P})\text{Pt}-\text{SiHR}_2]$ und den isomeren Hydridosilylen-Komplexen $[(\text{P}-\text{P})\text{Hpt}=\text{SiR}_2]$ auf der Basis von DFT-Rechnungen berichtet.^[10]

Der Katalysator für diesen speziellen Typ Hydrosilylierung ist der basenstabilisierte Silylenkomplex $[\text{Cp}^*(\text{PiPr}_3)(\text{H})_2\text{Ru}=\text{Si}(\text{H})\text{Ph}-\text{Et}_2\text{O}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5$), in dem der Ether nur locker gebunden ist. Er wird aus dem 16-Elektronen-Komplex $[\text{Cp}^*(\text{PiPr}_3)\text{RuCl}]$ präpariert, der bereitwillig PhSiH_3 unter Bildung von $[\text{Cp}^*(\text{PiPr}_3)\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})-\text{SiH}_2\text{Ph}]$ addiert.^[9] In dieser oxidativen Addition wird das erste Wasserstoffatom des Silans PhSiH_3 vom Siliciumatom abgespalten und auf das Metallatom übertragen. Behandlung mit $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ abstrahiert das Halogen und in einer α -Eliminierung in Bezug auf den Silylsubstituenten SiH_2Ph entsteht der eigentliche Kataly-

sator $[\text{Cp}^*(\text{PiPr}_3)(\text{H})_2\text{Ru}=\text{Si}(\text{H})\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. In dieser α -Eliminierung wird das zweite Wasserstoffatom von Si zu Ru verschoben, sodass nur ein einziges Wasserstoffatom am Siliciumatom verbleibt – eine wichtige Voraussetzung für die Selektivität der katalytischen Monoalkylierung von Silanen RSiH_3 . Kürzlich wurde über einen Vergleich von Silylenkomplexen $[(\text{P}-\text{P})\text{Pt}-\text{SiHR}_2]$ und den isomeren Hydridosilylen-Komplexen $[(\text{P}-\text{P})\text{Hpt}=\text{SiR}_2]$ auf der Basis von DFT-Rechnungen berichtet.^[10]

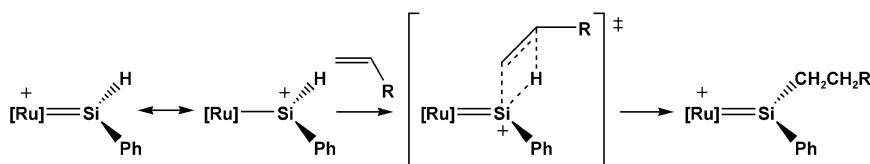
Für die Katalyse wird eine Lösung des Katalysators in Dichlormethan mit einem 50fachen Überschuss von 1-Hepten und PhSiH_3 umgesetzt. In einer sauberen Reaktion bildet sich das Silan $\text{Ph}(\text{Hex})\text{SiH}_2$ (Hex = *n*-Hepten) als einziges Silicium-haltiges Produkt. Zu einer „Überreaktion“ zu $\text{Ph}(\text{Hex})_2\text{SiH}$ und $\text{Ph}(\text{Hex})_3\text{Si}$ kommt es nicht. Auch die Olefine Ethen, Cyclohexen, Styrol und 1-Methylcyclohexen wurden mit PhSiH_3 getestet. Das letztgenannte Substrat, ein trisubstituiertes Olefin, führte zum Produkt $(\pm)-trans-1-$

[*] Prof. Dr. H. Brunner

Institut für Anorganische Chemie
Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4439
E-mail: henri.brunner@chemie.uni-regensburg.de

$\text{Ph}_2\text{HSi}-2\text{-Methylcyclohexen}$, was belegt, dass Si-H *cis* an das Olefin addiert. Die Kombination von HexSiH_3 mit 1-Hexen ergab Hex_2SiH_2 . Bemerkenswert ist, dass alle Reaktionen auf der Stufe der Monoalkylierung stehen bleiben. Die mit substituierten Olefinen erhaltenen Produkte beweisen, dass die Addition ausschließlich im Sinne einer Anti-Markownikow-Addition erfolgt. Dies ist für Hydrosilylierungsreaktionen ungewöhnlich.

Schema 2 zeigt den Katalysezyklus für den neuen Reaktionstyp. Der erste Schritt ist die oxidative Addition von PhSiH_3 an das ungesättigte Fragment $[\text{Ru}] (= [\text{Cp}^*(\text{PiPr}_3)\text{Ru}]^+)$. Dann erzeugt eine α -Eliminierung das Silylenintermediat. Der nächste Schritt ist die Olefininsertion in die Si-H-Bindung des Silylenliganden. In dieser irreversiblen Reaktion wird der neue Alkylsubstituent gebildet. Die Irreversibilität der Olefininsertion in die Si-H-Bindung des Silylenintermediats folgt aus der Beobachtung, dass die Reaktion von PhSiH_3 mit $[\text{D}_4]\text{Ethen}$ im Überschuss zu $\text{PhH}_2\text{SiCD}_2\text{CD}_2\text{H}$ als einzigm Isotopomer führt. Reversibilität dieses Inversionsschritts – normal für Chalk-Harrod-Hydrosilylierungen – würde zu einer Umverteilung der Deuteriummarkierung führen. Dies wird nicht beob-



Schema 3. Übergangszustand bei der Hydrosilylierung von Olefinen ($[\text{Ru}] = [\text{Cp}^*(\text{PiPr}_3)\text{Ru}]^+$).

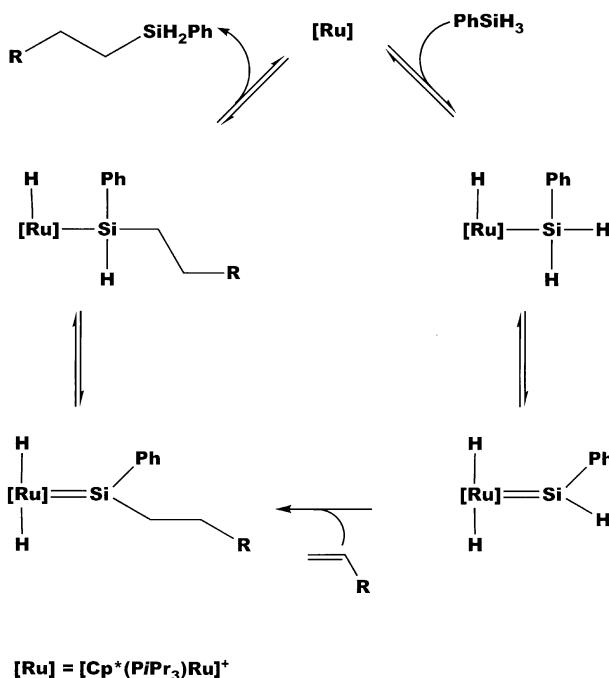
achtet. In den abschließenden Schritten regeneriert die Umkehrung der α -Eliminierung den Silylsubstituenten $\text{SiH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})\text{Ph}$, und eine reduktive Eliminierung entfernt das monoalkylierte Silan $\text{SiH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})\text{Ph}$ aus dem Komplex.

Die selektive Monoalkylierung und die Anti-Markownikow-Regiochemie sind Konsequenzen des Reaktionsmechanismus, der einen viergliedrigen Übergangszustand aus der Si-H-Bindung der $\text{Ru}=\text{Si}(\text{H})\text{Ph}$ -Gruppe und dem olefinischen Substrat durchläuft (Schema 3). Ein solcher Übergangszustand entspricht dem der Bildung der B-C-Bindung in der Hydroborierung von Alkenen.^[11,12] Im Unterschied zum vierfach koordinierten Siliciumatom in einem Silylkomplex ähnelt das dreifach koordinierte kationische Siliciumzentrum in einem Silylenkomplex ja auch einem monomeren Boran. Anti-Markownikow-Regiochemie ergibt sich,

weil das Olefin seine großen Substituenten vom Metallfragment abwendet (Schema 3).

Die Selektivität der Monoalkylierung beruht darauf, dass im Silylenkatalysator nur noch eine Si-H-Bindung übrig ist, denn zwei der Wasserstoffatome des Reaktanten PhSiH_3 „parken“ am Metallzentrum und binden erst nach der Olefininsertion wieder an das Siliciumatom. Dabei wird mit 1-Hexen als Substrat das Produkt $\text{Ph}(\text{Hex})\text{SiH}_2$, oder aber allgemein $\text{R}(\text{R}')\text{SiH}_2$ eliminiert. Verbindungen des Typs $\text{R}(\text{R}')\text{SiH}_2$ sind keine Substrate für eine Alkylierung, da beide Wasserstoffatome in der oxidativen Addition und der α -Eliminierung, den einleitenden Schritten des Katalysezyklus, verlorengehen und somit keine Si-H-Bindung im Silylenintermediat für die Olefininsertion mehr vorhanden ist – der Schlüssel für die Selektivität dieser Monoalkylierung.

Die Monosubstitution von trifunktionellen Molekülen wie RSiH_3 ist im Allgemeinen problematisch. Bis zu einem gewissen Grad kann die Bildung von Nebenprodukten durch Di- und Trisubstitution durch die Stöchiometrie und durch Substituenteneffekte unterdrückt werden. In der hier beschriebenen Monoalkylierung von monosubstituierten Silanen wird dieses Ziel elegant über den Mechanismus erreicht, wenn gleich das neue Katalysesystem noch nicht perfekt ist. Die Vorschriften arbeiten mit niedrigen Substrat-Katalysator-Verhältnissen, und die Ausbeuten sind nicht quantitativ. Dies ist wahrscheinlich der Bildung von Silylsparten zuzuschreiben, die keine Si-H-Bindungen enthalten und damit die Konzentration des eigentlichen Katalysators vermindern.



Schema 2. Katalysezyklus der Hydrosilylierung von Olefinen nach Tilley und Glaser.^[8]

[1] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16.

[2] S. B. Duckett, R. H. Perutz, *Organometallics* **1992**, 11, 90.

- [3] M. Okazaki, H. Tobita, H. Ogino, *Dalton Trans.* **2003**, 493.
- [4] H. Ogino, *Chem. Rec.* **2002**, 2, 291.
- [5] L. S. Chang, J. Y. Corey, *Organometallics* **1989**, 8, 1885.
- [6] M. D. Curtis, P. S. Epstein, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, 19, 213.
- [7] H. K. Sharma, K. H. Pannell, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1351.
- [8] P. B. Glaser, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13640.
- [9] B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 278.
- [10] M. Besora, F. Maseras, A. Lledós, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 7105.
- [11] H. C. Brown, *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1972**.
- [12] N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4074.

The advertisement features a large grayscale background image of a bridge at night with lights reflecting on water. Overlaid on the top right is the logo 'Jahre der chemie 2003' with small thumbnail images of people and laboratory equipment.

Erlebnis Wissenschaft

- spannend wie Krimis
- bildend wie Lehrbücher
- faszinierend wie Romane

Manfred Reitz
Auf der Fährte der Zeit
Mit naturwissenschaftlichen Methoden vergangene Rätsel entschlüsseln
Mai 2003, 329 S. mit 58 Abb. Geb.
€ 24,90/SFr 38,- ISBN 3-527-30711-7

Oliver Morsch
Licht und Materie
Eine physikalische Beziehungsgeschichte
Mai 2003, 280 S. mit 57 Abb. Geb.
€ 24,90/SFr 38,- ISBN 3-527-30627-7

Wer hätte gedacht, dass Licht nicht nur wärmen, sondern auch kühlen kann? Oder dass man mit gebündeltem Licht nicht nur Löcher ins Papier brennen, sondern auch ganz winzig kleine, einzelne Atome festhalten kann?

Oliver Morsch, Physiker und Wissenschaftsjournalist, zeigt Ihnen in diesem kurzweiligen und sehr verständlich geschriebenen Buch, dass viele heutige Errungenschaften und zukünftige Technologien auf den Erkenntnissen der Atomphysik beruhen. Viel Spaß beim Lesen!

Der Euro-Preis gilt nur in Deutschland

www.wiley-vch.de
WILEY-VCH · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim
Fax: +49 (0) 6201-60 61 84 · service@wiley-vch.de

WILEY-VCH

5943062_ahn

