茂基铱络合物中 Ir-H 键解离能的理论预测及其形变-结合能分析

何旭东^①, 蒋原野^①, 于海珠^{②*}, 傅尧^{①*}

① 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026

② 安徽大学化学化工学院, 合肥 230601

*通讯作者, E-mail: yuhaizhu@ahu.edu.cn; fuyao@ustc.edu.cn

收稿日期: 2015-10-13; 接受日期: 2015-10-30; 网络版发表日期: 2016-03-07

国家自然科学基金(编号: 21325208, 21361140372, 21572212)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2012CB215306)、中央高校教师科研基金(编号: WK2060190025, WK2060190040)、中国科学院自然科学基金(编号: KJCX2-EW-J02)资助项目

摘要 铱氢络合物是诸多铱催化反应中的催化剂和关键中间体, Ir-H 键的断裂与生成在这些反应中往往起到至关重要的作用. 本文利用密度泛函方法(DFT)对多种茂基配位的铱氢络合物的铱氢键均裂能和异裂能(负氢解离)进行了系统研究. 计算发现, 铱中心贫电子有利于 Ir-H 键的均裂, 而吸电子基团以及强 π 电子受体有利于减弱 Ir 中心电子密度. 刚性螯环以及大位阻取代基可以通过释放空间位阻进一步减小其键能. 而如 2-苯基吡啶、联吡啶配体等配位的铱氢化合物, 由于 Ir 中心 d 轨道可以与这些配体的芳香体系形成大 π 键, 因此降低了这些物种的 H⁻解离焓. 烯烃配体有利于均裂过程, 却不利于异裂的 H⁻解离. 膦配体对均裂过程影响不大, 但是可以大大减小 H⁻解离焓. 贫电子的 B 原子, 有利于均裂, 因会形成 Ir-H-B 的氢桥键, 不利于解离 H⁻. Si 原子相对富电子, 对这两个过程均不利.

关键词 键解离焓, 铱氢键, 密度泛函方法, 键能

1 引言

铱氢络合物作为催化剂或中间体广泛存在于铱催化的多种反应中^[1-7]. 氢化反应是上述反应中的一种常见类型, 它们一般经历不饱和化合物对铱氢络合物的迁移插入过程实现还原. 例如, Zhou 等^[8-10]报道了 Ir 络合物催化 β -烷基- β -酮酯、2-吡啶-环亚胺的不对称氢化和 α -甲氧基肉桂酸的不对称氢化; Ding

等^[11]报道了 α -烷叉-羰基化合物的不对称氢化; Zhang 等^[12]报道了外式环状 α,β -不饱和烯酮化合物的氢化. 铱氢络合物还可以参与催化脱氢, 如 Xiao 等^[13]报道了氮杂环化合物脱氢, Yamaguchi 等^[14]报道了醇的脱氢. 利用铱催化脱氢反应还可以避免直接使用氢气作还原剂而实现转移氢化反应. Huang 等^[15]报道了用叔丁基乙烯作氢受体的烷烃和环烷烃催化脱氢; Fukuzumi 等^[16]报道了叔丁醇作氢源铱催化 β -烟酰胺

引用格式: 何旭东, 蒋原野, 于海珠, 傅尧. 茂基铱络合物中 Ir-H 键解离能的理论预测及其形变-结合能分析. 中国科学: 化学, 2016, 46: 599-607
He XD, Jiang YY, Yu HZ, Fu Y. Prediction of Ir-H bond cleavage energies of cyclopentadienyl iridium complexes by DFT methods and their distortion-interaction analyses. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 599-607, doi: 10.1360/N032015-00207

腺嘌呤二核苷酸的氢化反应. 此外, 通过铱催化脱氢原位形成的不饱和化合物还可以进一步构建新化学键, 如 Krische 等^[17]近期报道的醇和乙烯基环氧化合物的 C-C 键偶联. 另外, 铱氢络合物还可以在碳氢键的硅化反应^[18,19]和硼化反应^[20,21]以及碳氧键断裂反应中^[22,23]发挥催化作用.

上述反应均经历铱氢键的形成或断裂, 该过程甚至是出现在反应的决速步中进而影响整个反应的效率. 例如, Zhao 等^[24]发现, 半三明治铱络合物催化的二氧化碳氢化反应决速步是氢气裂解形成铱氢键; Goldman 等^[25]发现, 在烯烃氢化反应中, 还原消除断裂铱氢键是反应的决速步; Hartwig^[26]和 Himo 等^[27]分别发现 Ar-H 键和 C(sp³)-H 键在铱络合物上的氧化加成是对应碳氢键硼化反应的决速步. 因此, 掌握铱氢键强弱的影响因素对于设计更高效的催化反应具有指导意义. 键解离焓(bond dissociation enthalpy, BDE)是一种衡量化学键强弱的重要物理有机化学参数. 然而已有的铱氢键 BDE 实验测量值少, 所涉及的铱氢络合物范围窄^[28], 难以提供系统全面的认识. 利用实验手段测量铱氢键 BDE 成本高昂, 并且有些不稳定化合物难以获得而不易测量. 作为替代, 密度泛函理论(DFT)计算方法成为了一种行之有效的方法而被用于预测 BDE^[29-32]. 例如, Zheng 等^[33]报道了 C-I 键的 DFT 计算; 史良伟研究组与其合作者^[34]利用理论方法研究了丁羟黏合剂化学键解离过程. 本研究组^[35]此前利用铱氢键 BDE 实验测量值对多种计算方法进行筛选, 发现 TPSS 是一种可准确预测铱氢键键能的密度泛函方法, 标准差和均方根偏差可达到 1.2 kcal/mol.

为了能更深入地掌握影响铱氢键键能的因素及其作用规律, 本文采用 TPSS 方法计算了不同类型茂基铱络合物的 Ir-H 键 BDE 值, 并参考 Houk 研究组等^[36-38]发展的形变-结合能分析方法对其进行分析研究. 我们发现, 弱供电子σ配体如烯烃和硼酸、具有芳环结构的π配体如吡啶和联苯、带靠近铱中心的大位阻配体和刚性螯环配体都有利于铱氢键均裂. 在此基础上我们进一步比较了铱氢键均裂(图 1, 用以计算 BDE^{calc}和 BDE^{homo})和异裂(产生氢负离子, 图 2, 用以计算 BDE^{het})两种过程的差异, 发现二者受配体的影响规律并不完全一致. 膦配体对均裂过程影响不大, 但是对异裂有明显促进作用. 硼负离子配体有利于铱氢键均裂, 但不利于铱氢键异裂. 相对富电子

图 1 Ir-H 键均裂过程

图 2 Ir-H 键异裂过程

的 Si 负离子配体则对这两个过程均不利.

2 计算方法

计算使用 Gaussian 09 软件包^[39]. 参考本研究组之前的 Benchmark 结果^[35], 计算使用 TPSS 泛函方法在气相中进行结构优化^[40]. Ir 和 I 原子使用 lanl2dz 赝势和对应的价层基组^[41,42], 其他原子使用 6-31G(d)基组进行计算, 并计算了 Ir 中心原子的自然键轨道(NBO)电荷^[43]. 键能根据图 1 中的反应式和式(1)得到气相 Ir-H 键的 BDE^{calc} (kcal/mol):

$$\text{BDE}^{\text{calc}} = H^{\circ}(\text{Ir}, \text{gas}) + H^{\circ}(\text{H}, \text{gas}) - H^{\circ}(\text{Ir-H}, \text{gas}) \quad (1)$$

在气相优化结构的基础上, 用 CPCM 溶剂化模型^[44,45]在相同方法和基组水平上考察各物种在环己烷、氯仿、四氢呋喃、二甲基亚砜、水中的溶剂化能, 得到各物种的液相焓值, 并进一步根据图 1 和 2 中的反应式以及式(2)和(3)得到相应的溶液相中的 BDE 数值 BDE^{homo}和 BDE^{het}:

$$\text{BDE}^{\text{homo}} = H^{\circ}(\text{Ir}, \text{sol}) + H^{\circ}(\text{H}, \text{sol}) - H^{\circ}(\text{Ir-H}, \text{sol}) \quad (2)$$

$$\text{BDE}^{\text{het}} = H^{\circ}(\text{Ir}^{+}, \text{sol}) + H^{\circ}(\text{H}^{-}, \text{sol}) - H^{\circ}(\text{Ir-H}, \text{sol}) \quad (3)$$

参考 Houk 研究组发展的形变-结合能分析方法^[36-38], 将 BDE^{calc} 拆分为 [Ir•] 的形变能 ΔE_{dist} (底物解离一个氢原子后, 未形变的构象和优化后构象的能量差)和 [Ir•] 与 [H•] 结合能 ΔE_{int} (底物解离为 1 个氢原子和未形变构象后的能量变化), 即:

$$\text{BDE}^{\text{calc}} = \Delta E_{\text{dist}} + \Delta E_{\text{int}} \quad (4)$$

3 结果与讨论

3.1 溶剂对 BDE 的影响

我们发现所考察的 Ir-H 键的 BDE^{homo} 随溶剂极性增大(环己烷、氯仿、四氢呋喃、二甲基亚砜、水)仅略微增大(表 S1, 补充材料), 各种溶剂中 BDE^{homo} 和 BDE^{calc} 偏差的均方根均小于 1 kcal/mol, 其中差异最大的是水相中, 化合物 N12 水相 BDE^{homo} 大于其气相 BDE^{calc} 2.9 kcal/mol, Si6 小于其气相数值 2.2 kcal/mol, 故后面我们只用 BDE^{calc} 对键均裂能进行讨论. 相比之下, Ir-H 键异裂能 BDE^{het} 随着溶剂极性增大而明显减小, 其中水相的 BDE^{het} 数值最小. 下文采用水相的 BDE^{het} 对 Ir-H 键异裂生成负氢离子过程的能量变化进行讨论.

3.2 膦配体配位的铱氢络合物

以五价铱氢络合物 H1 为基准, 我们发现三甲基膦替代 H1 原有的负氢配体而保持铱形式化合价不变时, BDE^{calc} 仅略减小 0.9 kcal/mol. 相比之下, 异裂过程的能量 BDE^{het} 变化更加明显, 增大了 13.3 kcal/mol (图 3). BDE^{het} 的增大可以理解为 H2 为阳离子物种, 相比中性的 H1, 即使在高极性的水中也更不易于解离出负氢. 由 H2 去掉 1 个氢离子得到三价铱络合物 H3-H, 两者的 BDE^{calc} 同样很接近. 同时, 铱中心的形式价态由 +5 变到 +3, 伴随着 BDE^{het} 开始减小. 铱中心的 NBO 电荷也由 -0.894 变为 -0.774 (表 1), 说明铱中心电子密度下降, 对电子束缚能力更弱, 更易于解离产生阴离子. 当 H3-H 中的一个负氢配体被替代为卤素离子(F⁻、Cl⁻、Br⁻和 I⁻)时, BDE^{calc} 有明显下降. 其中 F⁻ 离子取代时(H3-F) BDE^{calc} 相对下降最多, 其 BDE^{calc} 达到 68.6 kcal/mol (表 1). 在 H3-F、H3-Cl、H3-Br 和 H3-I 中, 结合能 ΔE_{int} 基本不变, 而形变能 ΔE_{dist} 数值随着电负性变大而升高. 这说明卤素离子带来位阻影响相比电子效应对该位环境下的 Ir-H 键能影响更大. 另一方面, 卤素负离子替代负氢配体过程中 BDE^{het} 的变化更加明显, 即随着 F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻ 的电负性下降, 铱中心负电荷也随之下降, 使 BDE^{het} 明显升高.

接着我们考察了在不同茂基配体和膦配体对 Ir-H 键均裂能和异裂能的影响. 对比 P1、P2, 相对富电子的茂基配体会使铱中心富电子, 从而使 BDE^{calc} 和 BDE^{het} 升高. P3 说明铱中心电子密度降低可以降

图 3 膦配体配位络合物的 BDE^{calc} (kcal/mol)

表 1 膦配体配位络合物的 BDE^{calc} 、 ΔE_{int} 、 ΔE_{dist} 、铱中心 NBO 电荷、 BDE^{het} (kcal/mol)

编号	BDE^{calc}	ΔE_{int}	ΔE_{dist}	Ir 中心电荷	BDE^{het}
H1	79.6	81.1	-1.5	-0.810	103.4
H2	78.7	79.7	-1.0	-0.894	116.7
H3-H	78.3	81.3	-3.0	-0.774	85.3
H3-F	68.6	76.8	-8.2	-0.261	71.2
H3-Cl	70.6	77.2	-6.6	-0.512	79.5
H3-Br	70.8	77.2	-6.4	-0.587	79.5
H3-I	71.7	77.0	-5.3	-0.675	82.0
P1	74.7	77.1	-2.3	-0.655	108.6
P2	76.2	78.8	-2.6	-0.789	108.9
P3	73.3	79.6	-6.3	-0.311	67.7
P4	81.1	82.4	-1.3	-0.807	89.0
P5	78.7	80.9	-2.2	-0.685	87.6
P6	69.3	75.6	-6.3	-0.625	75.5
P7	74.8	77.7	-2.9	-0.656	95.7
P8	75.0	78.9	-3.9	-0.510	78.5
P9	69.7	75.8	-6.1	-0.494	81.3
P10	72.2	76.9	-4.7	-0.495	81.0

低 BDE^{calc} 和 BDE^{het} . 若茂基上有取代基再与铱络合, 那么形成的螯环会破坏两种取代基的络合, 使其无法达到最佳配位角度, 如 P4 和 C13, 会使 BDE^{calc} 变大. P5 和 H3-H 类似, 氢的电负性较低, 铱中心较为富电子, 所以 Ir-H 键较强. 刚性螯环上的大位阻取代基可以通过释放位阻来降低体系 BDE^{calc} , 如 P6 (图 4) 螯环上的大取代基可以通过释放空间位阻来减小 BDE^{calc} . P7 体系带有 1 个正电荷, 导致其 BDE^{calc} 较 BDE^{het} 高约 20 kcal/mol. 远端取代基对 BDE^{calc} 的影响不甚清楚, 但对 BDE^{het} 的影响相对较弱.

3.3 碳负离子或烯烃配位的铱氢络合物

C1~C9 的 BDE^{calc} 数值范围在 73.7~77.1 kcal/mol 之间(图 5), 而其 ΔE_{int} 和 ΔE_{dist} 差异均不大(表 2). 这些结果表明, 在该配位环境中无论是一级烷基、二级烷基、芳基、烯基或羰基等烃类取代基都不会对这种茂环三价铱络合物的铱氢键键能产生明显改变. 与 H1、H2 的差别类似, 尽管 C10、C11、C13 是阳离子而 C1~C9 是中性分子, 它们的 BDE^{calc} 接近. 这一结果暗示, 将负氢配体替换为中性配体时不会明显改变剩余 Ir-H 键的键能. 而 C12 由于 1,5-环辛二烯有两个 π 键与铱中心配位, 导致其 BDE^{calc} 下降较多.

相比之下, 它们的 BDE^{het} 差异则明显得多. C1~C7 的 BDE^{het} 大致随着碳负配体的吸电子能力增加, 而 C8、C9 由于羰基上的 π 键与铱中心有一定程度的络合(图 6), 导致其在解离 1 个 H 后, 体系变得相对稳定, 所以其 BDE^{het} 相对较小. C10 是阳离子, 所以其 BDE^{het} 大大升高. 虽然 C11~C13 都是有烯烃配位的阳离子物种, 但是 C12 的 BDE^{het} 极高. 对比 C11 均裂和异裂后的结构(图 7)发现, 双键位置发生了旋转, 说明铱中心由 d^2sp^3 杂化转化为 dsp^3 杂化, 而 C12 由于 1,5-环辛二烯有较强的刚性, 无法旋转至合适位

图 4 P6 解离 H 原子前后对比(隐藏了所有 C 原子上的 H 原子)(网络版彩图)

图 5 碳负离子或烯烃配位的络合物的 BDE^{calc} (kcal/mol)

表 2 碳负离子配位的络合物的 BDE^{calc} 、 ΔE_{int} 、 ΔE_{dist} 、铱中心 NBO 电荷、 BDE^{het} (kcal/mol)

编号	BDE^{calc}	ΔE_{int}	ΔE_{dist}	Ir 中心电荷	BDE^{het}
C1	75.3	79.4	-4.2	-0.498	75.7
C2	75.6	79.4	-3.8	-0.524	78.6
C3	73.7	78.4	-4.7	-0.514	74.2
C4	74.6	79.3	-4.7	-0.532	79.3
C5	75.9	79.6	-3.6	-0.517	81.4
C6	75.9	79.8	-3.9	-0.517	83.9
C7	75.2	78.4	-3.1	-0.570	87.4
C8	76.8	81.7	-4.9	-0.566	74.4
C9	75.7	80.8	-5.1	-0.555	75.1
C10	73.8	76.4	-2.6	-0.510	97.6
C11	75.2	77.0	-1.8	-0.482	105.7
C12	70.7	72.3	-1.6	-0.174	120.2
C13	77.1	79.0	-1.9	-0.492	108.9

置与铱中心形成良好的配位, 所以其 BDE^{het} 极高. 类似地, C13 由于双键与茂基配体连接, 带有一定的刚性, 所以其 BDE^{het} 较 C11 高.

图 6 C8 和 C9 解离 1 个 H⁺ 的结构(隐藏了所有 C 原子上的 H 原子)(网络版彩图)

图 7 C11 均裂和异裂后的结构对比(隐藏了所有 C 原子上的 H 原子)(网络版彩图)

3.4 氮杂环以及氮原子配位的络合物

N1~N3 为氮杂卡宾环配位的三价铱氢络合物, 其 BDE^{calc} 分布在 70~76 kcal/mol (图 8). 其中 N2 具有最低的 BDE^{calc} 和最大的 BDE^{het} , 此结果与 C12 类似, 其原因也类似, 即由于螯环的刚性, 使双键无法旋转至合适的位置与铱中心配位, 导致 BDE^{het} 大大升高; 同时这也是因为其为阳离子物种. 此处, BDE^{calc} 的减小再次说明烯烃配位比负氢配位更能降低 Ir-H 键均裂能 BDE^{calc} . N3、N4 两物种的 BDE^{calc} 和 BDE^{het} 都没有明显变化, 说明胺类配位和氮杂卡宾配位对键能影响作用相当. 对比 N4、N5、N6 发现, 配体吸电子, 能降低体系的 BDE^{calc} , 而 BDE^{het} 受体系整体的电荷影响非常大. 对比 N7、N8, 远端的氰基和甲氧基对体系的 BDE^{calc} 影响不大, 而由于氰基相对甲氧基吸电子, 所以 N7 的 BDE^{het} 要大于 N8. N9、N10 两者的两种 BDE 数值接近, 但是由于 N10 为阴离子物种, 所以其 BDE^{calc} 和 BDE^{het} 均略小. N11~N15 这 5 个络合物的 BDE^{calc} 均小于 70 kcal/mol, 且其 NBO 电荷均略大于零(表 3). 由于 N11 是阳离子, 其 BDE^{het} 最大, 为 88.3 kcal/mol, 而阴离子 N13 则有着最低的 BDE^{calc} 和 BDE^{het} . N7~N15 均有超过 -6 kcal/mol 的形变能 ΔE_{dist} , 说明刚性的平面螯环能有效通过释放位阻来降低体系的 BDE^{calc} .

图 8 氮杂环以及氮原子配位的络合物的 BDE^{calc} (kcal/mol)

表 3 氮杂环以及氮原子配位的络合物的 BDE^{calc} 、 ΔE_{int} 、 ΔE_{dist} 、铱中心 NBO 电荷、 BDE^{het} (kcal/mol)

编号	BDE^{calc}	ΔE_{int}	ΔE_{dist}	Ir 中心电荷	BDE^{het}
N1	76.4	80.1	-3.8	-0.551	77.5
N2	70.8	75.2	-4.3	-0.204	96.1
N3	73.8	77.9	-4.1	-0.198	85.5
N4	73.7	78.3	-4.7	-0.020	84.1
N5	70.3	76.4	-6.1	0.087	68.0
N6	71.7	78.4	-6.7	-0.026	65.7
N7	69.3	75.4	-6.1	-0.075	82.9
N8	70.6	76.6	-6.0	-0.081	78.3
N9	69.4	75.7	-6.3	-0.085	77.4
N10	68.1	76.1	-8.0	-0.103	71.1
N11	65.4	73.4	-8.0	0.021	88.3
N12	62.8	72.5	-9.7	0.019	71.5
N13	62.3	72.1	-9.8	0.023	57.6
N14	64.9	74.2	-9.3	0.019	72.0
N15	64.7	74.9	-10.2	0.029	62.5

3.5 硼、硫和硅原子配位络合物的 BDE^{calc}

虽然 B1~B3 (图 9) 的铱中心相对 H2、H3-H 电子密度较低, 但它们的 ΔE_{int} 接近 (表 4). B 原子是一种相当缺电子的配体, 存在的氢桥键使得整个配体有较强的刚性. 当解离 1 个 H 后, 体系更加缺电子, B 和 Ir 之间也会形成氢桥键, 如图 10 所示. B4 上的 Ir 的电子相对更为分散, 所以其 BDE 较小, 但是解离 1 个 H 后, 也会有新的氢桥键连接 Ir 和 B, 又由于相对于 B1~B3, 其没有太好的给电子基团与 B 相连, B 原子上电子云密度减小, 使体系变得不稳定, 所以 H 解

图 9 硼、硫和硅原子配位的络合物的 BDE^{calc} (kcal/mol)

表 4 硼、硫和硅原子配位的络合物的 BDE^{calc}、 ΔE_{int} 、 ΔE_{dist} 、铱中心 NBO 电荷、BDE^{het} (kcal/mol)

编号	BDE ^{calc}	ΔE_{int}	ΔE_{dist}	Ir 中心电荷	BDE ^{het}
B1	77.3	80.2	-2.9	-0.594	78.8
B2	77.2	79.6	-2.4	-0.583	80.6
B3	77.4	79.8	-2.3	-0.574	81.7
B4	72.0	75.9	-4.0	-0.517	101.3
B5	80.8	82.0	-1.1	-0.787	102.6
B6	68.3	70.8	-2.5	-0.167	106.5
B7	69.2	71.4	-2.3	-0.164	102.1
S1	75.6	80.1	-4.5	-0.649	71.9
S2	75.3	80.2	-4.9	-0.712	89.0
S3	75.1	77.8	-2.8	-0.636	97.5
Si1	83.3	83.8	-0.4	-1.068	102.6
Si2	81.5	82.5	-1.1	-1.107	98.2
Si3-F	66.8	83.0	-16.2	-0.605	93.5
Si3-Cl	66.0	82.3	-16.4	-0.865	97.5
Si3-Br	65.5	81.5	-15.9	-0.933	97.4
Si3-I	63.9	80.6	-16.6	-1.001	97.2
Si3-CN	70.4	80.2	-9.8	-0.934	102.1
Si4	72.5	83.0	-10.5	-0.412	108.0
Si5	76.0	80.8	-4.8	-0.750	108.6
Si6	72.1	77.8	-5.7	-0.939	105.0
Si7	79.3	81.2	-1.9	-0.921	79.8

图 10 B1~B5 异裂解离 1 个 H 后的结构 (隐藏了所有 C 原子上的 H 原子) (网络版彩图)

离焓 BDE^{het} 较大. B5 上 B 不那么缺电子, 但是在解离 1 个 H^- 后, 仍然形成了新的氢桥键连接 Ir 和 B. B6、B7 的茂基配体贫电子, 所以其更能接受 Ir 上 d 电子的反馈 π 键, 所以 BDE^{calc} 较小. 但是如 2.3 节所述, 1,5-环辛二烯上的两个双键由于环的刚性, 双键无法旋转到合适的位置, 导致其异裂解离 H^- 的焓值 BDE^{het} 较高.

Si1~Si3 的 BDE^{calc} 在 75~76 kcal/mol 之间(图 9), 且 BDE^{calc} 受硫中心配体的取代基性质影响很小但 BDE^{het} 受此影响较为明显.

Si1 和 Si2 的 BDE^{calc} 均超过 80 kcal/mol, 而其铱中心上的电荷数值均小于 -1. Si3-X (X=F、Cl、Br、I、CN) 虽然随着电负性减小而 ΔE_{int} 略有减小, 但是数值上仍然超过了 80 kcal/mol. 相比 Si2, Si3-X 的 ΔE_{dist} 负很多, 所以导致 Si3-X 的 BDE^{calc} 只有 63.9~70.4 kcal/mol. Si4 上的苯环导致其有较负的 ΔE_{dist} , Si5 有较高的 BDE^{het} . Si6 不稳定, 在室温放置 24 h 会转变为 Si7, 所以 Si7 的 Ir-H 键 BDE^{calc} 较 Si6 高很多. 在解离 1 个 H^- 后, Ir 对 Si 的反馈 π 键大大减弱, 所以 Si 原子上的基团给电子能力越强, 其异裂焓 BDE^{het} 越小, 如 Si7 等. 类似地, Si 原子上的基团给电子能力越强, Ir 对 Si 的反馈 π 键越弱, ΔE_{int} 越大. Si1~Si6 都有很高的 BDE^{het} , 可能是因为 Si 原子相对较软, 更能给出电子, 使得 Ir 中心比较富电子, Ir-H 键变强. Si7 中, Si 上的电子离域到整个六元环上, 从而降低了其对 Ir 中心的给电子作用, 使得 Ir-H 键变弱.

3.6 各种配体对键断裂能影响的对比

虽然 Ir 中心上电荷与 ΔE_{int} 线性相关性不强, 但是 Ir 越富电子, ΔE_{int} 越大(图 S1, 补充材料); 类似地, Ir-H 键上 H 的电荷越正, 其 BDE^{het} 越高(图 S2). 以 H1 为基准, 对比各种配体对 ΔE_{int} 和 ΔE_{dist} 的影响. 整体而言, 铱中心电子密度越低, 其 Ir-H 键的 BDE^{calc}

和 BDE^{het} 越小. 配体可以通过吸电子效应或者接受铱中心反馈的 d 电子来减小铱中心的电子密度. 膦配体对体系的 ΔE_{int} 和 BDE^{calc} 影响不大, 但是会大大降低其 BDE^{het} . 对烯烃配体而言, 一个独立双键大概可以降低 5 kcal/mol 的 ΔE_{int} , 但是烯烃配体对解离 H^- 过程是不利的, 尤其是双键被刚性环所束缚的时候, 因为解离 1 个 H^- 后, 铱中心的杂化轨道发生改变, 刚性环所束缚的双键无法旋转到合适的位置配位. 一个咪唑用 C-2 与铱配位时, 大约可以降低 1 kcal/mol 的 ΔE_{int} , 氨基配体可以降低 1~2 kcal/mol, 而 O 原子配位可以降低大约 3 kcal/mol, 而如 N9 一类的 2-苯基吡啶配体, 可以使 ΔE_{int} 降低 5~6 kcal/mol, 联吡啶则可以降低 6~7 kcal/mol. 一个 B 原子配体大约能降低 1 kcal/mol 的 ΔE_{int} , 但是具体数值和 B 上所连基团有关; 而且当解离 1 个 H^- 后, 由于缺电子, 会形成 Ir-H-B 的氢桥键. 富电子的 Si 配体, 则会升高 ΔE_{int} . 同样地, 茂基配体缺电子时, 也会降低 BDE^{calc} 数值. 当配体与铱中心形成大的螯环配体时, 可以通过释放空间位阻来补偿 BDE^{calc} , 而配位原子上连有大位阻基团时亦然. 当铱氢络合物为阴离子时, 其 BDE^{het} 较小, 阳离子则反之.

4 结论

本文通过 DFT 方法考察了多种茂基配位的铱氢络合物的 Ir-H 键均裂解离能以及 Ir-H 键异裂产生负氢的异裂能, 利用形变-结合能分析方法对键均裂能的影响机制进行了分析, 揭示了硼、碳、氮、氧、硫、卤素等元素为中心的多种配体, 铱络合物带电情况和铱中心形式化合价这些因素对上述铱氢键均裂能和异裂能的影响规律. 我们希望本文的研究结果可以为掌握铱氢键解离规律提供深入的理论依据, 为发展更高效的铱催化反应提供启示.

补充材料

本文的补充材料见网络版 chem.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Xie JH, Zhu SF, Zhou QL. *Chem Rev*, 2011, 111: 1713–1760
- 2 Choi J, MacArthur AHR, Brookhart M, Goldman AS. *Chem Rev*, 2011, 111: 1761–1779
- 3 Suzuki T. *Chem Rev*, 2011, 111: 1825–1845

- 4 Wang DS, Chen QA, Lu SM, Zhou YG. *Chem Rev*, 2012, 112: 2557–2590
- 5 Verendel JJ, Pàmies O, Diéguez M, Andersson PG. *Chem Rev*, 2014, 114: 2130–2169
- 6 Hartwig JF. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 1992–2002
- 7 Ros A, Fernández R, Lassaletta JM. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 3229–3243
- 8 Bao DH, Wu HL, Liu CL, Xie JH, Zhou QL. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 8791–8794
- 9 Guo C, Sun DW, Yang S, Mao SJ, Xu XH, Zhu SF, Zhou QL. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 90–93
- 10 Li ZY, Song S, Zhu SF, Guo N, Wang LX, Zhou QL. *Chin J Chem*, 2014, 32: 783–787
- 11 Liu X, Han Z, Wang Z, Ding K. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 1978–1982
- 12 Liu Y, Gridnev ID, Zhang W. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 1901–1905
- 13 Wu J, Talwar D, Johnston S, Yan M, Xiao J. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 6983–6987
- 14 Kawahara R, Fujita KI, Yamaguchi R. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 3643–3646
- 15 Yao W, Zhang Y, Jia X, Huang Z. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 1390–1394
- 16 Maenaka Y, Suenobu T, Fukuzumi S. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9417–9427
- 17 Feng J, Garza VJ, Krische MJ. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8911–8914
- 18 Cheng C, Hartwig JF. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 592–595
- 19 Li Q, Driess M, Hartwig JF. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 8471–8474
- 20 Saito Y, Segawa Y, Itami K. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 5193–5198
- 21 Crawford KM, Ramseyer TR, Daley CJA, Clark TB. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7589–7593
- 22 Haibach MC, Lease N, Goldman AS. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 10160–10163
- 23 Kusumoto S, Nozaki K. *Nature Commun*, 2015, 6: 6296
- 24 Hou C, Jiang J, Zhang S, Wang G, Zhang Z, Ke Z, Zhao C. *ACS Catal*, 2014, 4: 2990–2997
- 25 Cheng C, Kim BG, Guironnet D, Brookhart M, Guan C, Wang DY, Krogh-Jespersen K, Goldman AS. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6672–6683
- 26 Larsen MA, Hartwig JF. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 4287–4299
- 27 Huang G, Kalek M, Liao RZ, Himo F. *Chem Sci*, 2015, 6: 1735–1746
- 28 Luo YR. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007
- 29 Feng Y, Liu L, Wang JT, Huang H, Guo QX. *J Chem Inf Comput Sci*, 2003, 43: 2005–2013
- 30 Fu Y, Liu L, Wang YM, Li JN, Yu TQ, Guo QX. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 5874–5886
- 31 Wang B, Fu Y, Yu HZ, Shi J. *Chin J Chem Phys*, 2014, 27: 640–646
- 32 蒋原野, 于海珠, 傅尧. 化学学报, 2013, 71: 1611–1619
- 33 Zheng WR, Chen ZC, Xu WX. *Chin J Chem Phys*, 2013, 26: 541–548
- 34 武文明, 张伟, 陈敏伯, 强洪夫, 史良伟. 化学学报, 2012, 70: 1145–1152
- 35 Zhou Y, Liu D, Fu Y, Yu H, Shi J. *Chin J Chem*, 2014, 32: 269–275
- 36 Ess DH, Houk KN. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10646–10647
- 37 Jin R, Liu S, Lan Y. *RSC Adv*, 2015, 5: 61426–61435
- 38 Liu S, Lei Y, Qi X, Lan Y. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 2638–2645
- 39 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ. *Gaussian 09. Revision B.01*. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2009
- 40 Tao JM, Perdew JP, Staroverov VN, Scuseria GE. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 146401–146404
- 41 Krishnan R, Binkley JS, Seeger R. *J Chem Phys*, 1980, 72: 650–654
- 42 Hay PJ, Wadt WR. *J Chem Phys*, 1985, 82: 299–310
- 43 Reed AE, Weinstock RB, Weinhold F. *J Chem Phys*, 1985, 83: 735–746
- 44 Barone V, Cossi M. *J Phys Chem A*, 1998, 102: 1995–2001
- 45 Cossi M, Rega N, Scalmani G, Barone V. *J Comput Chem*, 2003, 24: 669–681

Prediction of Ir–H bond cleavage energies of cyclopentadienyl iridium complexes by DFT methods and their distortion-interaction analyses

Xudong He¹, Yuanye Jiang¹, Haizhu Yu^{2*}, Yao Fu^{1*}

¹ Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

² Department of Chemistry, Anhui University, Hefei 230601, China

*Corresponding authors (email: yuhaizhu@ahu.edu.cn; fuyao@ustc.edu.cn)

Abstract: Iridium hydride complexes are ubiquitous in Ir-catalyzed reactions as catalysts or critical intermediates and the cleavage or formation of Ir–H bonds are usually involved in these transformations. In this work the bond dissociation enthalpies and the hydride-generating heterolytic dissociation enthalpies of the Ir–H bonds in various cyclopentadienyl iridium complexes were studied with the aid of density functional theory (DFT). Computational results show that the deficient-electron iridium center benefits homolytic cleavage of Ir–H bonds while electron withdrawing groups as well as strong π electron acceptors result in weakened electron density of central iridium. Rigid chelate rings and large steric substituents could reduce bond energies by releasing steric hindrance. Such as 2-phenylpyridine bipyridyl coordinated iridium hydride compounds could use d orbitals to form delocalization π bonds with the aromatic system of the ligands thereby decreases the hydride-generating heterogeneous cleavage enthalpies of these species. Olefin ligands promoted homolysis reactions and restrained heterolysis reactions. Phosphine ligands have little influence on homolysis while significantly reduce the hydride ion cleavage enthalpies. Deficient-electron boron atoms favor the homolysis and disfavor the heterolysis because the later reaction would form Ir–H–B bridge bonds. Silicon atoms are relatively electron-rich which result in higher enthalpies of both processes.

Keywords: bond dissociation enthalpy, iridium hydride bond, density function theory, bond energy

doi: 10.1360/N032015-00207