

五羰基乙酰基锰的深度氢硅烷化

王 颖^{1,2} 薛 冰¹ 李艺林¹ 李司楠¹ 徐崇福^{*,1,2}

(¹ 常州大学石油化工学院, 常州 213164)

(² 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 常州 213164)

摘要: 采用两步法合成 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ (**1**), 然后对 **1** 与 Me_2PhSiH 的深度氢硅烷化反应做 9 h 的 ^1H NMR 连续监控, 通过将反应物和衍生物的特征峰与内标物 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5$ 的特征峰对照直接积分定量, 得到适时含量(mmol)随反应时间改变(h)的变化规律。期间共得到了 9 种中间体或最终产物, 通过核磁波谱对比, 确定了这些化合物的分子结构。除了对其中 6 种化合物的特征峰积分直接定量外, 对另外 3 个化合物采用化学计量结合特征峰积分间接定量, 并对其反应机理做出了合理的解释。最后提出了深度氢硅烷化的多步反应与双通道机理, 并且对反应原料 **1** 和 Me_2PhSiH 中 Mn 和 Si 进行了全程跟踪, 结果发现, 在 9 h 时, Mn 总含量高达 90.7%, 而 Si 总含量高达 91.4%。

关键词: 氢硅烷化; 积分定量; 多步反应; 双通道机理

中图分类号: O643.32 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)07-1393-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.194

Extensive Hydrosilation of Acetyl Manganese Pentacarbonyl

WANG Ying^{1,2} XUE Bing¹ LI Yi-Lin¹ LI Si-Nan¹ XU Chong-Fu^{*,1,2}

(¹ College of Petrochemical Engineering of Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, China)

(² Jiangsu Province Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technologies Changzhou, Jiangsu 213164, China)

Abstract: $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ (**1**) was synthesized in two steps. A solution **1** with Me_2PhSiH in C_6D_6 was continuously monitored by ^1H NMR spectroscopy for 9 h and reaction profile was established using timely contents (mmol) obtained by directly integrating chemical labels of the reactants and derivatives against that of the internal standard $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5$. 9 intermediates and final products emerged in the extensive hydrosilation were prepared and the molecular structures of the derivations generated in the reaction process were positively confirmed by comparison of their NMR spectra with that of real substances. All besides the 6 species that were quantified by direct integration of their chemical labels the other 3 were indirectly quantified by combination of chemical stoichiometry and integration of their chemical labels. Attempt was made to make plausible explanations for the origins of these species. Finally, a mechanism with multiple step reactions process and double pathways was proposed. More than 90.7% of the total manganese source was accounted for at 9 h and meanwhile that of more than 91.4% of the total silicon source was accounted for.

Key words: hydrosilation; integrating chemical labels; multiple step process; double pathways mechanism

收稿日期: 2015-03-23。收修改稿日期: 2015-05-22。

国家自然科学基金(No.21376032)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xu_chf@163.com, Tel: 13961224298

0 引言

早期研究发现^[1-2], 氢硅烷与具备动力学活性的乙酰基钴及其锰化合物 $L(\text{CO})_5\text{CoCOR}$ ($L=\text{CO}, \text{PPh}_3$)、 $(\text{CO})_5\text{MnCOR}$ ^[3-4] 反应具有活性。Wegman^[5-6] 等报道: 在过量氢硅烷和一氧化碳存在下, 乙酰基化合物与三乙基硅烷在温和条件下发生分子裂解, 生成醛类 RCHO 和相应的金属硅烷基化合物 $(\text{CO})_5\text{MnSiEt}_3$ 。反应产物可分别通过 GC 分析和 IR 光谱检测出。

Gladysz 等报道^[7-9]: $(\text{CO})_5\text{MnSiMe}_3$ 经苯甲醛或乙醛处理后, 分离出几种不稳定的 α -硅氧烷基化合物。 α -三甲基硅氧烷基苄基五羰基锰 $(\text{CO})_5\text{MnCH}(\text{OSiMe}_3)\text{Ph}$ 发生 Mn-C 键均裂分解, 生成 α -三甲基硅氧烷基联苄和十羰基二锰; 而 α -三甲基硅氧烷基乙基五羰基锰 $(\text{CO})_5\text{MnCH}(\text{OSiMe}_3)\text{CH}_3$ 快速发生 β -消除, 生成五羰基氢化锰 $(\text{CO})_5\text{MnH}$ 和三甲基硅氧烷基乙烯 $\text{CH}_2=\text{CHOSiMe}_3$ 。Cutler 等研究工作表明^[10]: 多种氢硅烷均可引发 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ (**1**) 的氢硅烷化反应, 外源催化剂的存在仅影响反应诱导期, 并不会改变反应的进程。他们还发现 **1** 与等物质量的氢硅烷反应定量生成可分离的主产物 α -硅氧烷基乙基五羰基锰 $(\text{CO})_5\text{MnCH}(\text{OSiR}_3)\text{CH}_3$ 和副产物 α -硅氧烷基乙烯基五羰基锰 $(\text{CO})_5\text{MnC}(\text{OSiR}_3)=\text{CH}_2$, 加入三乙基氢硅烷 Et_3SiH 后, 副产物 α -硅氧烷基乙烯基五羰基锰 $(\text{CO})_5\text{MnC}(\text{OSiR}_3)=\text{CH}_2$ 成为主产物。另外, 在温和条件下, $(\text{CO})_5\text{MnCH}(\text{OSiR}_3)\text{CH}_3$ 与一氧化碳反应, 羰基嵌入到 Mn-C 键之间, 生成更加稳定的 β -硅氧烷基丙酰基五羰基锰 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}(\text{OSiR}_3)\text{CH}_3$ 。在过量氢硅烷存在下, $(\text{CO})_5\text{MnCH}(\text{OSiR}_3)\text{CH}_3$ 不稳定, 会持续降解。在后续反应中, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 和 $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{O}$ 均已得到确认, 而作者先前曾预测的几种产物如 $(\text{CO})_5\text{MnC}_2\text{H}_5$ 、 $(\text{CO})_5\text{MnSiR}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSiR}_3$ 、 $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OSiR}_3)]_2$, 却并没有观察到。

Cutler 团队对 0.100 mmol **1** 与 0.250 mmol 氢硅烷反应得到的产物进行了分离与结构的确认, 这对于探讨反应的机理起到关键作用。但其对初始产物 $(\text{CO})_5\text{MnCH}(\text{OSiPhMe}_2)\text{CH}_3$ (**2**) 在充足氢硅烷存在下持续降解的探讨, 以及一些不明产物确证方面存在一些问题。在本论文后续研究中发现: 先前在考察 **1** 与 Me_2PhSiH 的 ^1H NMR 监控实验中没有确认的 δ : 0.55(d), 是在过量 Me_2PhSiH 存在下, 由活性催化剂 $(\text{Me}_2\text{PhSi})\text{Mn}(\text{CO})_4$ 转化成的静置态 $(\text{Me}_2\text{PhSi-H})(\text{Me}_2\text{PhSi})\text{Mn}(\text{CO})_4$ (**4**); 而没有确认的 δ 3.87(m)、 δ 3.52

(m)、 δ 3.40(m) 和 δ 1.08(d) 处信号则对应于 1,2-双(二硅氧烷基)丙烷 $(\text{Me}_2\text{PhSiO})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OSiPhMe}_2)\text{CH}_3$ (**3**), 则是深度硅烷化主要有机硅产物。通过提供过量的氢硅烷反应物, 推动 **1** 的深度氢硅烷化。

本文研究了 0.100 mmol **1** 与 0.350 mmol Me_2PhSiH 深度硅烷化反应。合成了反应进程中出现的重要化合物, 通过比对核磁共振光谱加以确证, 并提出了合理的反应机理。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

本实验合成操作均使用标准史兰克线, 采用仪器包括 Perkin-Elmer 1600 红外光谱仪, Varian Unity 500 核磁共振波谱仪, Hanovia 光催化仪, Mbraun Unilab 惰性气体手套箱、Buchi 真空旋转蒸发仪。以 C_6D_6 为溶剂, 按化学位移相对于全氘代苯中残余 C_6H_6 ^1H δ : 7.15; ^{13}C δ : 128.00 计算。当 ^1H NMR 用于定量测定时, 为了消除 ^1H 核在不同化学环境下因弛豫时间不同可能引起的积分差异, 将脉冲激发信号延时设定为 $d_1=30$ s)。在获取 ^{29}Si 核磁光谱时, 在 C_6D_6 浓溶液中添加 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (0.5mol%), 使用反向阀去耦合技术, 即 90° 脉冲和 1 s 延时。

苯、四氢呋喃、乙醚、己烷等有机溶剂在氩气保护下, 从金属钠和二苯甲酮形成的游离基 $\text{R}_2\text{CO}^-\text{Na}^+$ 蓝色溶液中蒸出。氘代溶剂用 4A 分子筛干燥并且在氩气下储存。液态试剂通过冻结-真空抽吸-融化, 循环去除空气并且在氩气下储存, 其它固体试剂购回不作处理, 直接使用。十羰基二锰 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 购自美国 Strem Chemicals 公司, 三-仲丁基硼氢化钾 $[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{BHK}$ ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ THF 溶液) 购自美国 Acros 公司, 4-甲氧基氯化苄 $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ 、碘甲烷 CH_3I 、氘代苯 C_6D_6 、氘代三氯甲烷 CCl_3D 、二甲基苯基氢硅烷 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiH}$ 、二甲基苯基氯硅烷 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}$ 、二甲基苯基硅醇 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiOH}$ 、无水乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、1,2-丙二醇 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、无水磷酸 H_3PO_4 和闪级硅胶 (32~57 μm) 购自美国 Aldrich 公司。

所有实验过程和波谱数据在 supporting information 中列出。

1.2 合成

1.2.1 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ (**1**) 的合成

$(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ (**1**) 经两步法合成。按文献^[11]的方法, 首先以四氢呋喃为溶剂, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 与 $[\text{CH}(\text{CH}_3)$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{BHK}$ 在低温($-78\text{ }^\circ\text{C}$, 自然回升至室温)下反应, 得到化合物 $\text{K}^+[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, 然后以无水乙醚为溶剂, $\text{K}^+[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 与碘甲烷反应得到甲基五羰基锰 $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$, 升华提纯得到米色晶体, 产率为 80.9%。最后, 在一氧化碳加压条件下, 甲基分子内迁徙到邻近羰基上, 转化得到浅白色产物 **1**, 分离提纯, 产率为 94.5%。

1.2.2 $(\text{CO})_5\text{MnCH}(\text{OSiPhMe}_2)\text{CH}_3$ (**2**)的合成

以 C_6D_6 为溶剂, **1** 和等物质量 Me_2PhSiH 发生自催化氢硅烷反应, 氢硅烷与羰基发生加成反应, 产物经分离纯化后得到黄色油状物 **2**, 产率为 61.0%。

1.2.3 $(\text{Me}_2\text{PhSiO})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OSiPhMe}_2)\text{CH}_3$ (**3**)的合成

与文献^[12]中制备 $\text{Me}_2\text{PhSiOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OSiPhMe}_2$ 的步骤类似, 以 C_6D_6 为溶剂, $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ 为催化剂, 1.00 mmol 1,2-丙二醇和 2.00 mmol Me_2PhSiH 进行脱氢硅烷化反应, 产物经分离纯化后得到无色油状物 **3**, 产率为 85.0%。

1.2.4 $(\text{Me}_2\text{PhSi-H})(\text{SiPhMe}_2)\text{Mn}(\text{CO})_4$ (**4**)的原位合成及其含量测定

以 C_6D_6 为溶剂, 0.100 mmol $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ 和 0.300 mmol Me_2PhSiH , 在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 3 h, 通过主产物与 0.100 mmol 内标物质 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ 的特征峰比对计算主产物 **4** 的产率, 最高积分产率可达 75.0%。此外, 还检测到 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSiPhMe}_2$ (**10**) (特征峰 δ : 3.57(q, $J=7.0\text{ Hz}$, 2H, OCH_2CH_3), 1.11(t, $J=7.0\text{ Hz}$, 3H, CH_2CH_3), 0.33(s, 6H, SiCH_3)), 积分产率为 82.0%, 其它副产物 $(\text{CO})_5\text{MnSiPhMe}_2$ (**9**) (特征峰 δ : 0.68(s, 6H, CH_3)), 积分产率为 7.0%; $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{O}$ (**7**) (特征峰 δ : 0.31(s, 12H, SiCH_3)), 积分产率为 9.0%。

配位不饱和的活性催化剂 $(\text{Me}_2\text{PhSi})\text{Mn}(\text{CO})_4$ 不稳定, 无法观察到。但当有过量氢硅烷存在时, 通过 Si-H 与 Mn 上的配位空缺以抓氢键形成亚稳态的 $(\text{Me}_2\text{PhSi-H})(\text{SiPhMe}_2)\text{Mn}(\text{CO})_4$ (**4**)、过量的氢硅烷以及少量其它副产物的混合物, (特征峰 δ : 0.55(s, 12H, SiCH_3), -11.45(s, 1H, $\text{Mn}(\text{Si})\text{H-Si}$))。分离纯化时, 脱离过量氢硅烷后导致 **4** 迅速分解。**4** 的 C_6D_6 溶液在室温下也会缓慢热分解, 同时析出红色三聚体 $[(\text{CO})_4\text{MnH}]_3$ 。

1.2.5 $(\text{CO})_5\text{MnSiPhMe}_2$ (**9**)的光化学合成

使用文献报道的光化学合成法^[13]。首先, $4\text{-ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 与 $\text{K}^+[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 在乙醚悬浮液中低温 ($0\text{ }^\circ\text{C}$) 反应, 合成 $(\text{CO})_5\text{Mn-p-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ 黄色晶体,

产率为 92.0%; 然后与 Me_2PhSiH 反应, 光化学合成目标产物 $(\text{CO})_5\text{MnSiPhMe}_2$, 分离纯化得到浅黄色油状物 131 mg, 产率为 79.0%。

1.2.6 $(\text{CO})_5\text{MnH}$ 与 Me_2PhSiH 的反应

首先, $\text{K}^+[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 与溶解在 C_6D_6 悬浮液中的无水磷酸反应, 原位生成 $(\text{CO})_5\text{MnH}$ 氘代苯溶液, 过滤后用 $^1\text{H NMR}$ 化学积分比对内标物质 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 标定含量为 0.042 mmol/600 mg; 然后与 Me_2PhSiH 反应, 观察到有 $(\text{CO})_5\text{MnSiPhMe}_2$ (**9**) 生成。

1.2.7 $(\text{CO})_5\text{COCH}_3$ 与 Me_2PhSiH 反应的 $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6)连续观测以及后续处理

将 0.100 mmol **1** 与 0.350 mmol Me_2PhSiH 和 0.100 mmol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (该化合物作为内标物的 C_6D_6 的溶液置于核磁共振仪。 $^1\text{H NMR}$ 每隔 0.5 h 记录一次, 连续观察 9 h。相对于内标 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5$ 特征峰 δ : 2.73(s, 4H, PhCH_2) 积分。如下信号被用来建立起物料平衡: 过量起始原料 Me_2PhSiH 有两处特征峰 δ : 4.61(s, $J=3.7\text{ Hz}$, 1H, SiH) 和 0.22(d, $J=3.7\text{ Hz}$, 6H, SiCH_3)。后者信号强度高, 谱线简单敏锐, 积分效果较好。控制性起始原料 **1** 中的 δ : 2.23(s, 3H, MnCOCH_3); 将首个氢硅烷化产物 $(\text{CO})_5\text{MnCH}(\text{OSiPhMe}_2)\text{CH}_3$ (**2**) 中的 δ : 1.74(d, 3H, MnCHCH_3), 多次硅烷化产物 1,2-二硅氧烷基丙烷 $(\text{Me}_2\text{PhSiO})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OSiPhMe}_2)\text{CH}_3$ (**3**) 中的 δ : 1.09(d, 3H, CHCH_3), 活性催化剂静置态 $(\text{Me}_2\text{PhSi-H})(\text{Me}_2\text{PhSi})\text{Mn}(\text{CO})_4$ (**4**) 中的 δ : 0.55(s, 12H, SiCH_3), 以及 $(\text{CO})_5\text{MnSiPhMe}_2$ (**9**) 中的 δ : 0.68(s, 6H, SiCH_3) 用作特征峰, 共对 6 个化合物在反应过程中的适时含量 (mmol) 对反应时间 (h) 作图, 得到反应进程。

当将视窗扩展至高场区时, 还观测到三处吸收: $^1\text{H NMR}$ δ : -7.92(s)、-11.45(s) 和 -23.18(s)。全部观察结束后, 除去溶剂。将红色固体用己烷洗涤后烘干, 在史克兰真空线 ($1.32 \times 10^{-2}\text{ Pa}$) 抽吸 10 min。用 3 mL CH_2Cl_2 溶解, 对红色溶液做红外测试。IR: ν_{CO} (CH_2Cl_2) 2 015.2、2 012.2、1 995.8 cm^{-1} 。再次除去溶剂, 真空干燥后得到砖红色固体 8 mg。用 0.6 mL CDCl_3 溶解, 核磁测试结果: $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : -23.27(s, 1H, MnH)。

2 结果与讨论

2.1 甲基五羰基锰羰基化合成乙酰基五羰基锰

早期文献中, 在低温下通过 $\text{K}^+[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 与乙酰氯的乙酰基化来制备初始产物 **1**^[14]。优点是一步

即可得到目标产物,缺点是当通过硅胶色谱柱纯化产物时,常伴随部分乙酰基脱去桥羰基,发生自发均裂副反应,得到的最终产物掺杂有 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$ 和 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 。由于 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$ 和 **1** 与氢硅烷的反应通道和产物不同^[15],如果起始原料混杂有 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$,影响最终反应。 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 作为副产物,在后期处理中难以去除。采用两步法合成,首先将 $\text{K}^+[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 甲基化制得 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$,经升华纯化后在 CO 高压作用下,使 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$ 羰基化。 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$ 升华性强,利用其特性与容易造成污染的副产物 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 分离。 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$ 的羰基化是一个干净的“原子经济型”反应,没有副产物生成。

在烷基五羰基锰化合物中羰基的解离或缔合是常态^[16]。 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$ 在高压 CO 存在下定量转化为 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ 。乙酰基上的羰基来自 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$ 配位基团内的邻近羰基。观察到的立体化学表明甲基首先与金属锰脱离,迁移到邻位 C=O 基团上转化为乙酰基,由此产生的配位空缺随后被外源配体 C=O 占据^[17]。同位素标记研究也证明了这一机理^[18]。

2.2 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ 与 Me_2PhSiH 的深度氢硅烷化进程

将由 ^1H NMR 积分法直测的 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ (**1**)、 Me_2PhSiH 、 $(\text{CO})_5\text{MnCH}(\text{OSiR}_3)\text{CH}_3$ (**2**)、 $\text{Me}_2\text{PhSiOCH}_2\text{CH}(\text{OSiPhMe}_2)\text{CH}_3$ (**3**)、 $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{HMn}(\text{CO})_4$ (**4**)和 $(\text{CO})_5\text{MnSiPhMe}_2$ (**9**) 6 个化合物氢原子核特征峰对照内标 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5$ 中 4 个亚甲基氢原子核积分所获得的适时含量(mmol)为纵坐标,以反应时间(h)为横坐标作图, $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ 与 Me_2PhSiH 的深度氢硅烷化反应进程如图 1 所示。

由图 1 可知,作为控制性反应物,**1** 的起始量为 0.100 mmol,在 1 h 内耗尽。与此同时,**2** 的含量达到最大值,为 0.088 7 mmol。相比之下, Me_2PhSiH 是过量反应物,起始量为 0.350 mmol,在反应过程中不断消耗。它既是构成 **2** 的前体,又促进 **2** 降解,并形成其它化合物。在 9 h 时,**2** 仍有 0.011 6 mmol 的剩余。说明 **1** 的深度硅烷化是在有充足 Me_2PhSiH 参与下进行的。发生在金属酰基上的反应是自催化过程,诱导期很短。在过量 Me_2PhSiH 存在下 **2** 的降解反应一直在进行。活性催化剂静置态 $(\text{Me}_2\text{PhSi})\text{Mn}(\text{CO})_4$ (**4**)是在 **1** 深度硅烷化过程中产生的一种重要的亚稳态中间体,其含量在 5 h 时达到最大值 0.032 3 mmol,随后缓慢而持续地减少,并伴随着三聚体 $[(\text{CO})_4\text{MnH}]_3$ (**6**)晶体沉淀的生成。另外,

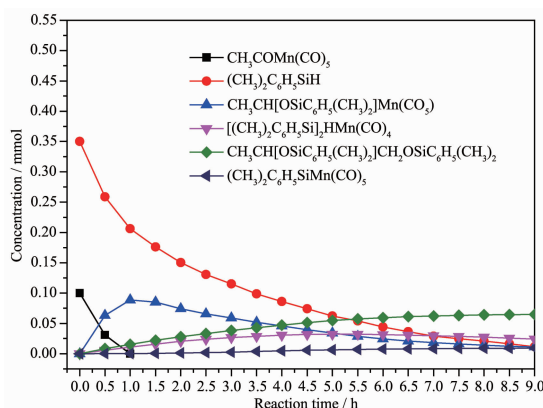


图 1 乙酰基五羰基锰与二甲苯基硅烷的深度氢硅烷化进程

Fig.1 Profile of extensive hydrosilylation of acetylmanganesepentacarbonyl with dimethylphenylsilane

化合物 $(\text{Me}_2\text{PhSiO})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OSiPhMe}_2)\text{CH}_3$ (**3**)和 $(\text{CO})_5\text{MnSiPhMe}_2$ (**9**)的含量在整个反应进程中持续增加,是 **1** 深度氢硅烷化的终极产物,同时 **3** 和 **9** 的不断生成建立在消耗 **2** 以及过量反应物 Me_2PhSiH 的基础上的。

2.3 反应过程中间物或最终产物的合成及其波谱确定

Cutler 等发现^[10],在氢硅烷存在下 **2** 会持续降解,使用 1~2 mmol 的氢硅烷,**2** 尚在降解中,氢硅烷已耗尽,反应的后续发展过程终止。本研究试图解决如下几个问题:(1) 确定在足量的 Me_2PhSiH 存在下 **1** 深度硅烷化反应结果。(2) 对前人曾观察到,但尚未得到确证的 ^1H NMR 信号所代表的化合物进行表征,追踪起始反应物中硅元素和锰元素的归宿,理清反应链中各化合物的相互关系。(3) 探讨 **1** 与 Me_2PhSiH 深度氢硅烷化反应的反应机理。为了提高光谱数据的可靠性,合成了在 **1** 与 Me_2PhSiH 反应过程中 ^1H NMR 所观察到的分子结构相同的化合物。选择适当的特征峰直接定量,或在定性后,再对比机理分析和化学计量进行量化处理,使结论从质到量都尽可能贴近实际情况。

2 按照文献方法合成^[19],**1** 与等物质质量的 Me_2PhSiH 反应生成主产物 **2**,重复了 Cutler 小组的研究结果,但 $(\text{CO})_5\text{MnC}(\text{OSiMe}_2\text{Ph})=\text{CH}_2$ 浓度极低,可以忽略不计。这与只选用 Et_3SiH 时才会得到较高含量 α -硅氧烷基乙烯基五羰基锰的结论一致^[20]。与 Et_3SiH 相比, Me_2PhSiH 本就不利于 α -硅氧烷基乙烯基化合物的形成,而过量的 Me_2PhSiH 存在下,进一

步抑制 α -硅氧烷基乙烯基化合物产生^[21]。另外,在过量 Me_2PhSiH (0.350 mmol) 的体系中,反应链进一步延长, **2** 仅仅是一个过渡化合物,在反应初期大量形成,达到峰值后逐渐降解,转化成多个衍生物。选择 δ : 1.74(d, 3H, MnCHCH_3) 作为 **2** 的特征峰,是基于附近没有别的吸收,谱线相对简单,且积分强度适中。**3** 是在过量 Me_2PhSiH 存在下,由 **2** 降解所形成的最主要有机硅产物。Cutler 等没有验证该化合物 ^1H NMR 谱图,认为其是 2,3-双二甲基苯基硅氧基丁烷 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OSiPhMe}_2)\text{CH}(\text{OSiPhMe}_2)\text{CH}_3$,直到合成了该化合物,比对核磁波谱后发现与先前实验中出现的谱图不吻合后排除^[22]。合成并确证了 **3** 的结构,解决了 **1** 与 Me_2PhSiH 深度硅烷化中的一个主要难题。作为外消旋和非对映体混合物,在分子 **3** 的 ^1H NMR 波谱中, C1 和 C2 上的氢原子展现出独特的模式 δ : 3.56~3.53, 3.42~3.38 (m, 2H, CH_2), 3.89~3.88(m, 1H, CH)。而 C3 上的氢原子则展现普通的模式 δ : 1.09(d, J =6.1 Hz, 3H, CHCH_3)。此处信号简洁,强度适中,附近没有别的干扰,因此,以此作为特征峰计算 **3** 的含量。活性催化剂 $\text{R}_3\text{SiMn}(\text{CO})_4$ 的观念早就被提出^[23],然而这个配位不饱和化合物因其高度动力学活性而难以捕捉。它的光谱特征尚未得到确认。在过量氢硅烷存在下, Si-H 键的 σ 电子云填补 Mn 原子空缺配位点,形成 σ 配位键(抓氢键),使处于静置态的活性配合物在一定程度上得以稳定。在本实验中通过热化学反应原位合成,并表征了这个亚稳态化合物 **4**, ^1H NMR 积分产率最高达 75.0%。在特征峰 ^1H NMR δ : 0.55(s, 12H, SiCH_3) 附近没有其它信号重叠,可用于准确量化分析。在高场呈现的化学位移 ^1H NMR (C_6D_6) δ : -11.45(s, 1H, MnHSi_2) 是 **4** 存在的另一个特征数据,电负性小于氢原子的 Mn 原子和 Si 原子束缚电子云的能力均较弱,无论是 Mn-H 键还是 Si-H 键,电子云都偏向氢原子,因此,该化合物中与金属锰链接的 H 核被高度屏蔽,其化学位移处于高场为负值。 $\text{Me}_2\text{PhSiSiPhMe}_2$ (**5**) 的合成是普通的伍兹偶合,由于它的特征峰 ^1H NMR (C_6D_6) δ : 0.29(s, 12H, SiCH_3) 与 $\text{Me}_2\text{PhSiO-SiPhMe}_2$ (**7**) 的特征峰 ^1H NMR (C_6D_6) δ : 0.31(s, 12H, SiCH_3) 极其靠近,部分重叠,在积分时难以正确把握拐点。因此,确定 **5** 的含量须从在 δ : 0.29~0.44 区间总积分中扣除 **2**、**3**、**7** 相关积分值间接获得。三聚体 **6** 的合成过程包括在氢硅烷诱导下,锰配位圈中甲基向邻近羰基上的迁徙、乙酰基上的氢硅烷加成、

氢化裂解、寡聚 4 个步骤。另外 **6** 的 IR 波谱呈现 4 个吸收峰,与 C_{2v} 点群, $2\text{A}_1+\text{B}_1+\text{B}_2$ 红外活性吸收模式相吻合。特征 ^1H NMR 高场吸收 δ : -23.27(s, 3H, Mn-H-Mn) 是处于 2 个 Mn 原子之间的桥基氢原子核被高度屏蔽的证据。

$(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{O}$ (**7**) 是 Me_2PhSiH 热化学过程中经常出现的附带产物^[24]。按照文献中有关醇的脱氢硅烷化反应条件,在 $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ 催化下,使用 Me_2PhSiOH 和 Me_2PhSiH 便捷合成该化合物。 $(\text{CO})_5\text{MnH}$ (**8**) 的合成具有挑战性。因 $\text{K}^+[(\text{CO})_5\text{Mn}]^-$ 对水分子高度敏感,使用固体无水磷酸作为氢源。另外,化合物 **8** 挥发性极强,无法从乙醚等低沸点溶剂中直接分离。在 C_6D_6 中原位合成这个化合物,不经分离直接使用。**8** 的 IR 波谱出现 3 个吸收峰,与该化合物属于 C_{4v} 点群,具有 $2\text{A}_1+\text{E}$ 红外活性模式相吻合。 ^1H NMR (C_6D_6) δ : -7.92(s, 1H, MnH), 是该化合物的另一化学特征峰,表明氢原子核被高度屏蔽。 $(\text{CO})_5\text{MnSiPhMe}_2$ (**9**) 是 Me_2PhSiH 与 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ 深度氢硅烷化中出现的的关键化合物之一。同使用卤代烷 RX 与 $\text{K}^+[(\text{CO})_5\text{Mn}]^-$ 的金属烷基化制备 $(\text{CO})_5\text{MnR}$ 情况不同,卤代硅烷与五羰基锰钾盐的反应不稳定,成功率较低^[25]。本文采用光化学合成方法便捷高效地得到了 **9** 的高纯样品^[26]。

2.4 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ 与 Me_2PhSiH 的深度氢硅烷化反应机理

由 ^1H NMR 直接测定了 6 个重要化合物含量随时间的变化规律,得到相关反应通道的重要信息。完整的反应线路图不仅包括“显性”化合物,还包括“隐性”化合物^[27],即在 ^1H NMR 谱图中没有出现特征峰,或因特征峰附近存在信号重叠,分辨不好而没能准确检测出的潜在化合物。一些存在时间过短的中间过渡态未达到能够检测出的浓度,但却是构成数据链的关键环节,也必须考虑在内,用符号 **T** 标示。根据对整个反应进程中的数据分析,推断反应机理如图 2 所示。

首先, Me_2PhSiH 与控制性反应物 **1** 上的羰基发生加成反应,转化为 **2**; α -硅氧烷基乙基迁移至 Mn 配位圈中邻近的羰基上,产生 β -硅氧烷基丙酰基瞬时中间体 **T**₁, 分子内迁移产生的配位空缺立即被游离态 Me_2PhSiH 分子的 Si-H 键 σ 电子云填补,形成抓氢键配合物,起到稳定作用。**T**₁ 与 Me_2PhSiH 再次发生加成反应,转化为 α,β -双硅氧烷基丙基瞬时中间体 **T**₂。然后与 Me_2PhSiH 反应,导致 Mn-C 键和 Si-

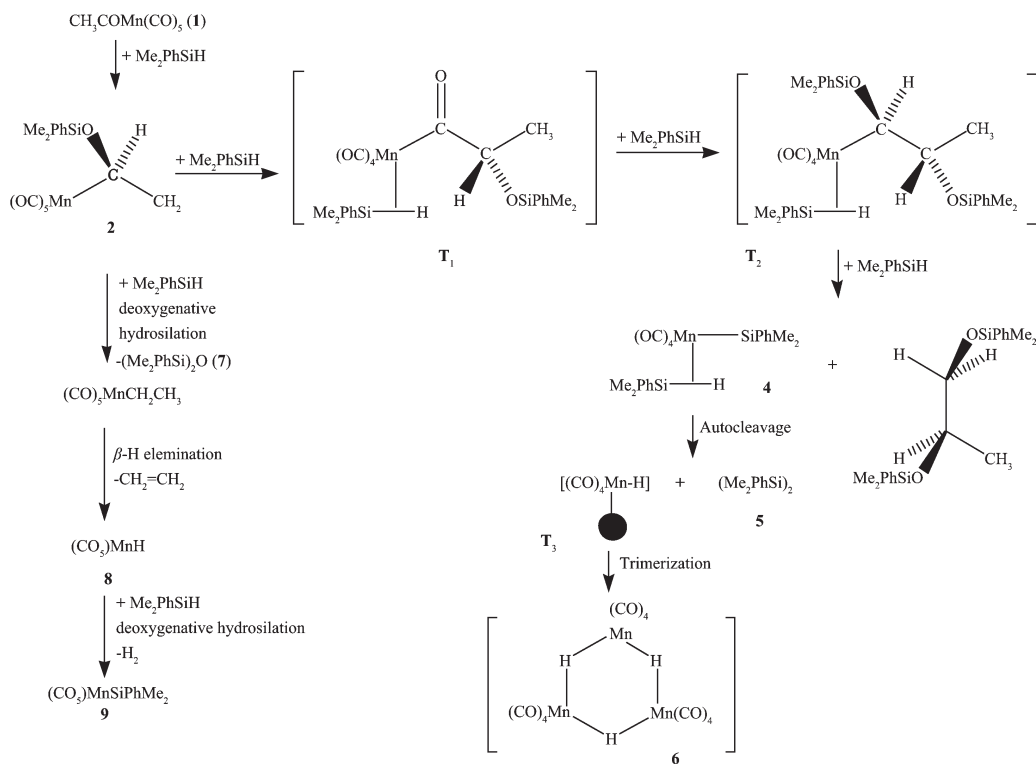


图 2 乙酰基五羰基锰与二甲基苯基硅烷的深度氢硅烷化机理

Fig.2 Proposed mechanism for the extensive hydrosilylation of acetylmanganesepentacarbonyl with dimethylphenylsilane

H 键的同步断裂,并交叉偶合产生 **3** 和 **4**。理论上,在 **4** 中 2 个硅烷基与金属锰原子之间的成键模式不同,1 个是普通 Mn-Si 的 σ 键,而另 1 个是 Si-H σ -电子云与 Mn 之间的抓氢键。而事实是在 **4** 分子内 $\text{Me}_2\text{PhSi-H}$, Me_2PhSi 以及与游离态的 Me_2PhSiH 处于不断的交换之中。观察到的 $^1\text{H NMR}$ δ :0.55(s, 12H, MnSiCH_3) 只有 1 种吸收,并没有分裂成二重峰,说明 2 个硅烷基在 $^1\text{H NMR}$ 时间框架中并没有区别。发生在 **4** 与氢硅烷之间的交换应该是快速且可逆的,且只有过量氢硅烷存在才能维持 **4** 稳定。悬蒸除去溶剂,制备无溶剂的 **4** 时,低沸点的 Me_2PhSiH 随溶剂蒸出。一旦脱离过量 Me_2PhSiH , **4** 立即分解。**4** 与游离氢硅烷保持着极不稳定的动态平衡状态。但是,如果从 **4** 中解离出来的不是 Me_2PhSiH 而是 $\text{Me}_2\text{PhSi-SiPhMe}_2$ (**5**),情况就大不相同。**4** 能够在过量 Me_2PhSiH 中较长时间稳定存在,说明解离出 **5** 要比解离出 Me_2PhSiH 困难得多。然而,实际情况是 **4** 的确缓慢而又持久地降解,说明解离出 **5** 的过程虽不迅速却一直进行,一旦 **4** 中的 2 个硅烷基之间发生分子内偶合,形成硅烷二聚体 $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2$ (**5**),反应就不可逆转。当 **5** 从 **4** 中解离

后,留下配位不饱和瞬时中间体 T_3 。体系中存在的过量氢硅烷虽有可能通过抓氢键填补 T_3 的空位,生成类似活性中间体静置态 $(\text{Me}_2\text{PhSi-H})\text{HMn}(\text{CO})_4$,但该化合物远不及 **4** 稳定。最终通过寡聚化,形成配位饱和,难溶三聚体 **6**,从溶液中析出。化学惰性的 **5** 和 **3** 以及低溶解度的 **6** 作为终极产物群驱使 **2** 和 **4** 的降解化学平衡不可逆转地向右移动,也是其不能够长期保持稳定的原因。

反应过程中还检测到 $\text{Me}_2\text{PhSiMn}(\text{CO})_5$ (**9**),含量不高,最多时仅有 9.2%。在追踪其生成机理时存在迷失环节。鉴于该化合物中的存在 5 个端羰基,只能由处在反应链上游的 **1** 或 **2** 反应生成。在这个无外源 C=O 补充的体系中,一旦发生了烷基的分子内迁移活动,将 1 个端羰基转换成了酰基就不可能得到五羰基产物了。**9** 不可能直接来自 **1**,如果是 **1** 与 Me_2PhSiH 反应导致了 Mn-C 键断裂,其产物除了 **9** 之外,还应当有伴生产物乙醛。但实验中并没有检测到乙醛。另外,乙醛与 Me_2PhSiH 发生了羰基上的加成反应,必然转化为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSiPhMe}_2$ (**10**),但实验中也并没有检测到这个化合物。况且 **1** 在反应不到 1 h 即消耗殆尽,而 **9** 则是自始至终一直增加。因

此,可以完全排除 **9** 来自 **1** 的可能性。**2** 成为它唯一的来源。如果 **2** 与 Me_2PhSiH 直接反应导致 Mn-C 键断裂,除了生成 **9** 之外,另 1 个伴生产物依然是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSiPhMe}_2$,这也与事实不符。因此,**9** 来自 **1** 或 **2** 与 Me_2PhSiH 直接裂解氢硅烷化可以完全排除。对 **9** 的来源可做如下推理:**2** 在氢硅烷诱导下的降解反应除了按 1 个主要通道进行,产生化合物 **3**、**4**、**5**、**6** 外,还按另 1 个次要通道进行,产生化合物 **7**、**8**、**9**。即 **2** 与 Me_2PhSiH 进行脱氧氢硅烷化反应,产生 $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{O}$ (**7**) 和 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_2\text{CH}_3$,**7** 确实被检测到,而 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_2\text{CH}_3$ ^1H NMR δ : 1.28(t, $J=7.1$ Hz, 3H, CH_3), 1.13(q, $J=7.1$ Hz, 2H, CH_2) 并没有检测到。考虑到过渡金属乙基化合物极具动力学活性。 β -碳上的氢原子会自发脱离配体迁徙到金属中心,形成氢化物,如果发生这种情况,配位乙基因失去 1 个 β -氢原子,会以乙烯气体分子形式消去。因此在这个有大量活性催化化合物存在的体系中, $(\text{CO})_5\text{MnCH}_2\text{CH}_3$ 的性质很不稳定,因此没有被 ^1H NMR 检测出。普通 NMR 试管橡皮塞无法阻止气体逸出,即使产生少量乙烯伴生产物,也会立即脱离液相,因此没有在液相中形成足够分量被观察到。反应过程中在高场观测到的 ^1H NMR δ -7.92 微弱信号,可以作为 $(\text{CO})_5\text{MnH}$ (**8**) 存在的证据。实验证实: $(\text{CO})_5\text{MnH}$ 与 Me_2PhSiH 反应产物为 $(\text{CO})_5\text{MnSiPhMe}_2$ (**9**)。从 ^1H NMR 确实观察到化合物 **9**, 而它潜在的伴生产物 H_2 气体,从溶液中逃逸,并没能被观测到。因此,**2** 发生脱氧硅烷化产生 **7** 和 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_2\text{CH}_3$, 而 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_2\text{CH}_3$ 的 β -氢消除产生 $(\text{CO})_5\text{MnH}$ (**8**), 接下来 **8** 与体系中过量 Me_2PhSiH 脱氢硅烷化产生 **9**。在 **2** 通过次要通道降解的反应中,伴随着气体放出,促使反应平衡不可逆地进行。

2.5 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ 与 Me_2PhSiH 的深度氢硅烷化中的物料平衡

通过 ^1H NMR 中特征峰对比可计算 6 个化合物的适时含量,从而得到含量随时间的变化曲线图,结合理论推测可知,间接量化另外 3 个化合物做补充,提出了反应机理。上述结论的合理性还需要通过物料衡算加以验证。**5** 的特征峰 δ : 0.29(s, 12H, SiCH_3) 与其它几个含有硅甲基的化合物在这个吸收区间靠的太近,谱线部分重叠。如 **2** δ : 0.33(s, 6H, SiCH_3); **3** δ : 0.44, 0.35(s, 12H, SiCH_3); **7** δ : 0.31(s, 12H, SiCH_3)。然而 **2** 的含量可从 δ : 1.74(d, 3H, MnCHCH_3) 处, **3** 的含量可从 δ : 1.09(d, 3H, CHCH_3) 精

准测定。和 **5** 的情况类似,**7** 的含量也无法通过 ^1H NMR 积分准确测定,从机理分析得知,**7** 是促使 **9** 生成的伴生化合物,并且化学性质稳定。动力学活性的化合物 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_2\text{CH}_3$ 因极易发生 β -消除而无法稳定存在体系中,但它的衍生化合物 **8** 在过量 Me_2PhSiH 存在下会定量转化为 **9**。因此,在中间物无显著积累情况下,可以认为 **7** 和 **9** 的含量基本相同,该化合物含量有限,在反应结束时才达到最大值 0.092 mmol,数值误差对于建立反应进程的影响不大,由于 **9** 可以不受干扰地从 δ : 0.68(s, 6H, CH_3) 准确测定。因此,在 **2**、**3** 和 **7** 都能准确测定的情况下,从 δ : 0.29~0.44 的积分总量中,扣除在此区间内几个已知化合物积分之和,剩余部分就是 **5** 的积分。在三聚物 **6** 的 ^1H NMR(C_6D_6)跟踪中,虽可以从 -23.27(s) 处的微量吸收对它定性,但因大部分 **6** 以晶体析出脱离液相而无法定量。按照反应机理和化学计量推测,**6** 的含量应当是它的前驱体,即瞬时过渡态 T_3 含量的三分之一,而 T_3 作为 **5** 的伴生化合物,应当与 **5** 取相同值,所以 **6** 含量应当是 **5** 含量的三分之一。经过 9 h,在反应检测结束时,**5** 的含量为 0.046 0 mmol,按照机理推测,**6** 的含量就应当是 0.153 mmol。在处理用于研究反应进程试样沉淀物时,曾分离出 8 mg 红色固体,经 IR 表征与 **6** 的物化特征吻合。分离含量经换算相当于 0.015 9 mmol,实测结果与推测分析基本一致。

在追踪反应体系中 Si 源及 Mn 源归宿时发现:如果只将直接观测到的有机锰化合物中锰含量数值进行求和,即 $\sum n_{(\text{Mn})} = n_{1(\text{Mn})} + n_{2(\text{Mn})} + n_{4(\text{Mn})} + n_{9(\text{Mn})}$, 直接测量 Mn 总量随着反应进程直线下降,到 9 h 时仅为 0.044 7 mmol,即只能指认 44.7% Mn 源的下落;而如果连同推测的“隐性”Mn 源包括在内,即 $\sum n_{(\text{Mn})} = n_{1(\text{Mn})} + n_{2(\text{Mn})} + n_{4(\text{Mn})} + n_{9(\text{Mn})} + 3n_{6(\text{Mn})}$, Mn 总量随时间变化不大,即使在 9 h 时,仍能指认 90.7% 以上 Mn 源的下落。与 Mn 源的情况类似,如果只将直接测量的有机硅化合物相加,即 $\sum n_{(\text{Si})} = n_{\text{Me}_2\text{PhSiH}(\text{Si})} + n_{2(\text{Si})} + 2n_{3(\text{Si})} + 2n_{4(\text{Si})} + 2n_{5(\text{Si})} + n_{9(\text{Si})}$, 直接测量 Si 总量也随时间有较大下降,在 9 h 时,也仅能指认 59.9% Si 源的下落;如果将根据机理推测和化学计量法综合定量的 **7** 也包括在内,即 $\sum n_{(\text{Si})} = n_{\text{Me}_2\text{PhSiH}(\text{Si})} + n_{2(\text{Si})} + 2n_{3(\text{Si})} + 2n_{4(\text{Si})} + 2n_{5(\text{Si})} + n_{9(\text{Si})} + n_{7(\text{Si})}$, Si 总量保持相对平稳,在 9 h 时仍能指认 91.4% 以上的 Si 源。反应过程中的物料衡算在表 1 中列出。

表 1 (CO)₅MnCOCH₃ 与 Me₃PhSiH 的深度氢硅烷化反应进程物料平衡

Table 1 Material balance for the extensive hydrosilation process of acetyl manganese pentacarbonyl with dimethylphenylsilane

Reaction time / h	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
$n_{\text{Me}_2\text{PhSiH(Si)}} / \text{mmol}$	0.35	0.258 9	0.206 2	0.176 0	0.150 2	0.115 0	0.086 2	0.062 2	0.044 1	0.028 8	0.020 7	0.011 6
n_1 / mmol	0.10	0.030 8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n_2 / mmol	0	0.063 2	0.088 7	0.085 0	0.074 2	0.058 8	0.045 7	0.034	0.024 5	0.018 2	0.014	0.011 3
n_3 / mmol	0	0.008 1	0.015 5	0.015 8	0.028	0.038 2	0.047	0.054 6	0.059 4	0.062 2	0.064	0.064 6
n_4 / mmol	0	0.005 6	0.010 7	0.015 5	0.020 4	0.026 5	0.030 4	0.032 3	0.031 4	0.029 5	0.027 2	0.024 2
n_5^a / mmol	0	0	0.000 7	0.003 5	0.004 8	0.011 7	0.019	0.027 2	0.036 2	0.042 5	0.045	0.046
n_6^c / mmol	0	0	0.000 2	0.000 9	0.001 6	0.003 9	0.006 3	0.009 1	0.012 1	0.014 2	0.015 0	0.015 3
n_7^b / mmol	0	0.000 1	0.000 3	0.000 7	0.001	0.002 5	0.004 6	0.006 4	0.007 5	0.008 2	0.008 8	0.009 2
n_8 / mmol	0	0	0	0	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace
n_9 / mmol	0	0.000 1	0.000 3	0.000 7	0.001	0.002 5	0.004 6	0.006 4	0.007 5	0.008 2	0.008 8	0.009 2
Total Mn / mmol	0.1	0.099 7	0.099 7	0.097 5	0.095 6	0.087 8	0.080 7	0.072 7	0.063 4	0.055 9	0.05	0.044 7
(directly measured only $\sum n_{\text{(Mn)}}=n_{1(\text{Mn})}+n_{2(\text{Mn})}+n_{4(\text{Mn})}+n_{9(\text{Mn})}$)												
Directly measured Mn accounted for total manganese source / %	100	99.70	99.70	97.5	95.60	87.80	80.70	72.70	63.40	55.90	50.00	44.70
Total Mn / mmol	0.1	0.099 7	0.100 3	0.099 2	0.100 4	0.099 5	0.099 7	0.099 9	0.099 6	0.098 4	0.095	0.090 7
(overall quantified $\sum n_{\text{(Mn)}}=n_{1(\text{Mn})}+n_{2(\text{Mn})}+n_{4(\text{Mn})}+n_{9(\text{Mn})}+3n_{6(\text{Mn})}$)												
Overall quantified Mn accounted for total manganese source / %	100	99.70	100.3	100.6	100.4	99.50	99.70	99.90	99.60	98.40	95.00	90.70
Total Si / mmol (directly measured only $\sum n_{\text{(Si)}}=n_{\text{Me}_2\text{PhSiH(Si)}}+n_{2(\text{Si})}+2n_{4(\text{Si})}+2n_{8(\text{Si})}+2n_{9(\text{Si})}$)	0.35	0.349 6	0.347 3	0.332 7	0.322 6	0.305 7	0.291 3	0.276 2	0.257 7	0.238 6	0.229 5	0.209 5
Directly measured Si accounted for total silicon source / %	100	99.89	99.23	95.06	92.17	87.34	83.23	78.91	73.63	68.17	65.57	59.86
Total Si / mmol (overall quantified $\sum n_{\text{(Si)}}=n_{\text{Me}_2\text{PhSiH(Si)}}+n_{2(\text{Si})}+2n_{4(\text{Si})}+2n_{8(\text{Si})}+2n_{9(\text{Si})}+n_{9(\text{Si})}$)	0.5	0.349 8	0.349 6	0.340 4	0.334 2	0.334 1	0.338 5	0.343 4	0.345 1	0.340 0	0.333 5	0.319 9
Overall quantified Si accounted for total silicon source / %	100	99.89	99.31	97.26	95.49	95.46	96.71	98.11	98.60	97.14	95.29	91.40

^a Compound **5** was quantified by deducting related integrations of compounds **2**, **3**, and **7** from the region of chemical shift: 0.29~0.44; ^b Compounds **7** and **9** were adopted the same molar value; ^c Amount of compound **6** should be one third of that of compound **5**.

3 结 论

本文采用两步法合成 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ 。首先,通过 CH_3I 与 $\text{K}^+[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 的甲基化反应制取 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$,升华纯化去除 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 等杂质后,在高压 CO 气氛中羰基化得到目标产物 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ 。

对 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ 与 Me_2PhSiH 的 C_6D_6 反应液做了 9 h ^1H NMR 连续监控,将反应原料 $\text{Me}_2\text{PhSiH}_2$ 、 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ 以及反应中间体,衍生物 $(\text{CO})_5\text{MnCH}(\text{OSiPhMe}_2)\text{CH}_3$ 、 $\text{Me}_2\text{PhSiOCH}_2\text{CH}(\text{OSiPhMe}_2)\text{CH}_3$ 、 $(\text{Me}_2\text{PhSi-H})(\text{Me}_2\text{PhSi})\text{Mn}(\text{CO})_4$ 、 $(\text{CO})_5\text{MnSiPhMe}_2$ 的特征峰对照内标物 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5$ 的特征峰直接积分得到的适时含量(mmol)为纵坐标,反应时间(h)为横坐标作图,获得 9 h 反应进程。

制备了 9 个在 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ 与 Me_2PhSiH 深度硅烷化中出现的中间体或最终衍生产物,通过真实样品谱图与反应进程谱图比对,对反应过程中化合物加以确认或排除。

提出了 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ 与 Me_2PhSiH 深度硅烷化进程中多步反应机理和双通道机理。

对 2 种起始反应原料 $(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3$ 和 Me_2PhSiH 中 Mn 源和 Si 源进行全程跟踪。9 h 时, Mn 总含量仍然高于 90.7%, Si 总含量高达 91.4%。

参考文献:

- [1] Gregg B T, Hanna P K, Crawford E J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**,**113**(47):384-385
- [2] Hanna P K, Gregg B T, Cutler A R. *Organometallics*, **1991**,**10**(1):31-33
- [3] Ziegler T, Verslius L, Tschinke V J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**,**108**(21):612-614
- [4] Axe F U, Marynick D S. *Organometallics*, **1987**,**6**(17):572-575
- [5] Wegman R W. *Organometallics*, **1986**,**5**(3):707-710
- [6] Kovacs I, Sisak A, Ungvary F, et al. *Organometallics*, **1988**,**7**(10):1025-1029
- [7] Glaysz J A. *Acc. Chem. Res.*, **1984**,**17**(57):326-330
- [8] Selover J C, Vaughn G D, Strouse C E, et al. *J. Am. Chem.*

Soc., **1986**,**108**(11):1455-1457

- [9] Vaughn G D, Glaysz J A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**,**108**(35):1473-1475
- [10] Gregg B T, Cutler A R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,**118**,42(19):10069-10084
- [11] Krein K A, Gladysz J A. *Organometallics*, **1986**,**5**(15):936-940
- [12] Mars M, Brinkman K C, Lisensky C A, et al. *J. Org. Chem.*, **1985**,**50**(24):3396-3398
- [13] XU Chong-Fu(徐崇福), FANG Jun-Zhuo(房俊卓), CHEN Miao(陈苗), et al. *Acta Chim. Sin.*(化学学报), **2008**,**66**(10):1239-1244
- [14] Gregg B T, Cutler A R. *Organometallics*, **1994**,**13**(9):1039-1043
- [15] XU Chong-Fu(徐崇福), FANG Jun-Zhuo(房俊卓), XUE Bing(薛冰), et al. *Acta Chim. Sin.*(化学学报), **2011**,**69**(8):999-1006
- [16] Gladysz J A, Williams G M, Tam W, et al. *Inorg. Chem.*, **1979**,**18**(3):553-558
- [17] Warner K E, Norton J R. *Organometallics*, **1985**,**4**(16):2150-2154
- [18] Tan K Y D, Teng G F, Fan W Y. *Organometallics*, **2011**,**30**(15):4136-4143
- [19] Anderson G K. *Acc. Chem. Res.*, **1984**,**17**(21):67-74
- [20] Gregg B T, Cutler A R. *Organometallics*, **1998**,**17**(32):4169-4175
- [21] Gray L M, Donald A T. *Inorganic Chemistry*. New Jersey: Prentice Hall, **1999**:297
- [22] Gregg B T, Cutler A R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**,**117**(10):10139-10140
- [23] Mao Z, Gregg B T, Cutler A R. *Organometallics*, **1998**,**17**(10):1993-2002
- [24] Green M L H, Nagy P L I. *J. Organomet. Chem.*, **1963**,**1**(27):58-60
- [25] Xu C F, Anderson G K A. *Organometallics*, **1996**,**15**(7):1760-1764
- [26] XU Chong-Fu(徐崇福), FANG Jun-Zhuo(房俊卓), XUE Bing(薛冰), et al. *Acta Chim. Sin.*(化学学报), **2009**,**67**(20):2355-2362
- [27] LI Rong(厉荣), CHEN Peng-Gang(陈鹏刚). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**,**24**(20):657-660