三甲基膦支持的硒配位钴氢配合物的合成和性质

栾化鑫 孙宏建 薛本静 李晓燕*

(山东大学化学与化工学院 教育部特种功能聚集体材料重点实验室 济南 250199)

摘要 通过 4-甲氧基苯硒酚和 2-甲基苯硒酚分别与 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ 反应生成了单核 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物 $[\text{Co}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Se})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**1**) 和双核 $\text{Co}(\text{I})$ 配合物 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{-2-Me})_2]$ (**2**)。配合物 **2** 与 CO 作用形成了配合物 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{-2-Me})]$ (**3**)。而苯硒酚与 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ 反应制备了硒配位的钴氢配合物 $[\text{mer-Co}(\text{H})(\text{SePh})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**4**) 和双核 $\text{Co}(\text{I})$ 配合物 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{SePh})_2]$ (**5**)。初步研究表明 **4** 对于醛和酮的硅氢化反应有一定的催化效果。配合物 **1**, **3** 和 **4** 的分子结构通过 X 射线衍射进行了证实。

关键词 钴氢配合物; 硒酚; 硒配位; 硅氢化反应; 羰基钴配合物

Synthesis and Properties of a Se-Coordinated Hydrido Cobalt(III) Complex Supported by Trimethylphosphine

Luan, Huaxin Sun, Hongjian Xue, Benjing Li, Xiaoyan*

(Key Laboratory of Special Functional Aggregated Materials, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250199)

Abstract A mononuclear cobalt(II) complex $[\text{Co}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Se})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**1**) and a dinuclear cobalt diphenylselenolato complex $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{-2-Me})_2]$ (**2**) were obtained from the reaction of 4-methoxyselenophenol and 2-methylselenophenol with $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$, respectively. The dicarbonyl cobalt(I) complex $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{-2-Me})]$ (**3**) was formed through the reaction of complex **2** with carbon monoxide. A novel selenophenolato hydridocobalt(III) complex $[\text{mer-Co}(\text{H})(\text{SePh})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**4**) and a dinuclear cobalt diphenylselenolato complex $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{SePh})_2]$ (**5**) were synthesized by the reaction of selenophenol with $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$. It was found that complex **4** could catalyze the hydrosilylation of aldehydes and ketones. The molecular structures of **1**, **3** and **4** were determined by X-ray diffraction.

Keywords hydrido cobalt complex; selenophenol; Se-coordinated; hydrosilylation; carbonyl cobalt complex

过渡金属氢化物是一类重要的金属有机化合物, 被广泛应用于催化化学、合成化学和化学工业过程各个领域。人们已经制备了一系列的过渡金属(尤其是贵金属)的氢化物, 并且研究了这些金属氢化物的催化作用^[1~31]。富电性金属铱的氢化物可以催化烯烃的加氢反应^[8]。傅尧等^[9]在 2015 年利用 Casey 的铁氢催化剂实现了乙酰丙酸乙酯的转移氢化反应, 并最终得到 γ -戊内酯。刘湘和李和兴等利用 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 聚甲基氢硅氧烷(PMHS)为氢源, 在手性膦配体(*R*)-BINAP 存在下实现了芳香酮的不对称硅氢化反应^[10]。Milstein 等^[13]前不久报道了钌的[PNN]钳式氢化物可以有效地催化碱性水溶液中甲醇制氢的转化, 作为副产物的 CO_2 可

以利用碱液来吸收。Haenel, Kaska 和 Hall 等^[23]披露了铱的[PCP]钳式氢化物在均相催化条件下可以催化烷烃的脱氢反应。铱的氢化物在水溶液中既能与 CO 发生插入反应, 也能与醛和烯烃进行加成反应^[30]。相比较而言, 关于钴的金属氢化物的报道则比较少见^[32~41]。Linehan 等^[37]在 2014 年发现了 $\text{Co}(\text{dmpe})_2\text{H}$ 配合物在十分温和的条件下(101 kPa, 21 °C)可以实现 CO_2 的氢化, 产物为甲酸。Chirik 等^[38]发现钳式配体[CNC]的钴氢配合物可以催化烯烃的加氢反应。我们^[39]曾经以硫代水杨醛为预配体合成了 $\text{Co}(\text{III})$ 的氢化物, 首次研究了该配合物对于醛和酮中羰基的硅氢化反应的催化作用。我们还利用双 C—H 键的活化合成了[CNC]钳式 $\text{Co}(\text{III})$ 氢配合物, 该

* Corresponding author. E-mail: xli63@sdu.edu.cn

Received February 28, 2017; revised April 14, 2017; published online May 10, 2017.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21372143).

国家自然科学基金(No. 21372143)资助项目。

配合物可以催化羰基化合物还原为醇的反应, 氢源为 $(\text{EtO})_3\text{SiH}^{[40]}$. 另外, 我们^[41]通过 Si—H 键的活化合成了 [PSiP] 钳式 Co(III) 的氢化物, 实验证明该氢化物可以在较温和条件下有效地催化 Kumada 偶联反应.

在早期的工作中, 我们^[42]利用苯硫酚与 $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ 或者与 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ 的反应制得了硫原子配位的钴氢配合物, 并且研究了钴氢配合物的化学性质. 硒和硫作为同一主族的元素, 尽管化学性质上具有一定的相似性, 作为不同周期的化学元素, 化学性质的差异性还是很明显的. 为了拓展和积累我们在金属钴氢配合物领域里的研究工作, 本工作我们以苯硫酚为原料替代苯硫酚制备了新型钴氢配合物, 并且研究了相应氢化物的化学反应性质.

1 结果与讨论

1.1 Co(II)配合物 $[\text{Co}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Se})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (1) 的制备

将 4-甲氧基苯硒酚在 -78°C 的正戊烷溶液中与 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$ 反应, 溶液的颜色立即由黄色转化为红棕色, 同时析出大量红棕色粉末. 用乙醚萃取红棕色粉末, 过滤后在 -20°C 下由乙醚溶液中析出暗红色晶体, 为 Co(II) 配合物 **1** (Eq. 1), 产率为 51%.

配合物 **1** 的分子结构由单晶 X 射线衍射分析所证实 (图 1). 钴原子处于一个变形的四方锥 ($\tau=0.08$) 的四方面中心, P(2) 原子则占据该四方锥的顶点位置. 由于键角 P(1)—Co(1)—P(3) [$167.10(9)^\circ$] 和 Se(1)—Co(1)—Se(2) [$162.14(6)^\circ$] 偏离了理想值 (180°), 因此, 键角 P(2)—Co(1)—P(3) [$96.65(9)^\circ$], P(2)—Co(1)—P(1) [$95.85(9)^\circ$], P(2)—Co(1)—Se(1) [$98.12(7)^\circ$] 和 P(2)—Co(1)—Se(2) [$99.68(7)^\circ$] 也偏离了理想值 (90°). 四方面上四个配位键角 (P(1)—Co(1)—Se(1) [$88.63(7)^\circ$], P(1)—Co(1)—Se(2) [$88.17(7)^\circ$], P(3)—Co(1)—Se(1) [$86.49(7)^\circ$] 和 P(3)—Co(1)—Se(2) [$92.83(7)^\circ$] 之和为 356.12° . 这说明五个原子 [Co(1)P(1)P(3)Se(1)Se(2)] 的共平面性不好. 两个 $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ 基团是向顶点配位键 Co(1)—P(2) 的反方向伸展的, 显然, 这样可以使基团之间的排斥力最小, 能量最低.

图 1 配合物 **1** 的分子结构

Figure 1 Molecular structure of complex **1**

Selected bond lengths ($\text{\AA}$) and bond angles ($^\circ$): Co(1)—Se(1) 2.3907(14), Co(1)—Se(2) 2.3745(14), Co(1)—P(1) 2.224(2), Co(1)—P(2) 2.252(2), Co(1)—P(3) 2.233(2); P(1)—Co(1)—P(3) $167.11(7)^\circ$, Se(1)—Co(1)—Se(2) $162.15(6)^\circ$, P(2)—Co(1)—Se(1) $98.13(7)^\circ$, P(2)—Co(1)—Se(2) $99.67(7)^\circ$.

我们推测配合物 **1** 的可能生成机理如 Scheme 1 所示. 在解离一分子三甲基膦配体的前提下, 4-甲氧基苯硒酚在钴中心发生氧化加成反应生成 Co(II) 氢化物中间体 **1A**. **1A** 不稳定, 通过单分子还原消除转化为中间体 **1B**, 同时释放出氢气. Co(I) 配合物 **1B** 与第二个分子的 4-甲氧基苯硒酚发生氧化加成反应生成不稳定的 Co(III) 氢化物中间体 **1C**. **1C** 通过释放氢气的单分子还原消除转化为最终产物 **1**. 配合物 **1** 具有成单电子是顺磁性的. 但是实验中没有分离到中间体 **1A**~**1C**.

图式 1 配合物 **1** 形成的可能机理

Scheme 1 Proposed mechanism of formation of complex **1**

1.2 双核钴配合物 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{-2-Me})_2]$ (2) 的制备

相同反应条件下, 当选择 2-甲基苯硒酚与 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$ 反应时, 既没有得到钴氢配合物, 也没有得到配合物 **1** 的类似物, 而是得到了双核 Co(I) 配合物 **2** (Eq. 2), 产率为 46%. 当我们重新回顾我们早期的工作, 以硫酚为原料与 $[\text{CoMe}(\text{PMe}_3)_4]$ 反应时分离得到的产物之一就是这类双核 Co(I) 配合物^[42]. Co(I) 配合物 **2** 是顺磁性物质, 其组成经过元素分析证实, 配合物 **2** 的结构应该与其硫配位的类似物相似^[42].

为了进一步证实配合物 **2** 的结构, 我们设计了配合物 **2** 和 CO 的反应. 在 0.1 MPa 的 CO 气压下, 配合物 **2** 在正戊烷的溶液中逐渐转化为双羰基配合物 **3** (Eq. 3). 这一结果与我们早期的工作完全一致^[42]. 配合物 **3** 为黄色晶体, 在空气中十分稳定.

在配合物 **3** 的红外光谱中, 两个端羰基强的红外吸收谱带分别处于 1968 和 1893 cm^{-1} , 该数值与其硫配位的类似物十分相近^[42]. 单晶 X 射线衍射分析证实配合物 **3** 具有以钴为中心的三角双锥结构(图 2). 两个三甲基磷配体处于轴向的位置. 键角 $\text{P}(1)\text{—Co}(1)\text{—P}(2)$ 为 $175.31(2)^\circ$, 稍微偏离理想值 180° . 在赤道平面上, 由于苯环向 $\text{C}(1)\text{—O}(1)$ 键的方向伸展 [$\text{Co}(1)\text{—Se}(1)\text{—C}(3) = 113.09(5)^\circ$], 使得键角 $\text{Se}(1)\text{—Co}(1)\text{—C}(1)$ [$129.94(6)^\circ$] 显著地大于键角 $\text{Se}(1)\text{—Co}(1)\text{—C}(2)$ [$104.77(6)^\circ$]. 因此,

图 2 配合物 **3** 的分子结构

Figure 2 Molecular structure of complex **3**

Selected bond lengths ($\text{\AA}$) and bond angles ($^\circ$): $\text{Co—Se}(1)$ 2.4384(3), $\text{Co}(1)\text{—P}(1)$ 2.1909(5), $\text{Co}(1)\text{—P}(2)$ 2.1933(5), $\text{Co}(1)\text{—C}(1)$ 1.7417(17), $\text{Co}(1)\text{—C}(2)$ 1.7603(17); $\text{P}(1)\text{—Co}(1)\text{—P}(2)$ $175.312(18)$, $\text{C}(1)\text{—Co}(1)\text{—Se}(1)$ $129.94(6)$, $\text{C}(1)\text{—Co}(1)\text{—C}(2)$ $125.28(8)$, $\text{C}(2)\text{—Co}(1)\text{—Se}(1)$ $104.77(6)$

分子也失去了轴对称性. 配合物 **3** 只有一个处于赤道平面的对称面. 该反应也说明, 我们对于反应 Eq. 2 的推测是合理的.

1.3 钴氢配合物 $[\text{mer-Co}(\text{H})(\text{SePh})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**4**) 和双核钴配合物 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{PhSe})_2]$ (**5**) 的制备

将 2 mol 的苯硒酚与 1 mol $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$ 配合物在 -78°C 的乙醚溶液中混合(Eq. 4), 温度逐渐升至室温, 并继续反应 3 h, 得到棕黄色悬浊液, 过滤后在 -20°C 下由乙醚溶液中析出棕黄色晶体, 为 $\text{Co}(\text{III})$ 的氢化物 **4**, 产率为 18%. 母液抽干后继续用正戊烷萃取, 由滤液中析出配合物 **5**, 产率 40%.

在配合物 **4** 的红外光谱中, 化学键(Co—H)的伸缩振动出现在 1955 cm^{-1} 处. 与同系列的硫配位的钴氢配合物 [$\nu(\text{Co—H}) = 1977 \text{ cm}^{-1}$] 相比, 这种红移是由于硒取代配位所造成的^[42]. 在配合物 **4** 的核磁共振氢谱中, 氢配体的质子共振信号以 dt 峰的形式出现在 $\delta -9.90$, 相应的耦合常数分别为 $^2J_{\text{PH}} = 103$ 和 71 Hz. 在配合物 **4** 的核磁共振磷谱中, 两组不同的共振磷信号以 2 : 1 的积分比例分别出现在 $\delta -1.20$ 和 -7.55 . 这说明三个配位的 PMe_3 配体具有两种不同的化学环境, 符合子午线排列(meridional)方式.

单晶的 X 射线衍射分析进一步证实配合物 **4** 的结构. 配合物 **4** 具有六配位的变形八面体结构(图 3). 三个配位的三甲基磷配体属于典型的子午线式排列. 如果我们指认 $\text{Se}(2)\text{—Co}(1)\text{—Se}(1)$ [$176.73(4)^\circ$] 为轴向方向, 则中心钴原子则处于 $[\text{HP}(1)\text{P}(2)\text{P}(3)]$ 四原子所确定的赤道平面中. 键角 $\text{Co}(1)\text{—Se}(1)\text{—C}(1)$ 和 $\text{Co}(1)\text{—Se}(1)\text{—C}(7)$ 分别为 $114.6(2)^\circ$ 和 $113.3(2)^\circ$. 由于氢配体的小体积使得两个苯环的伸展方向均为 Co—H 键的方向, 这样会使配合物 **4** 的结构最稳定, 能量最低. 与键长 $\text{Co}(1)\text{—P}(1)$ [$2.221(2) \text{ \AA}$] 和 $\text{Co}(1)\text{—P}(3)$ [$2.245(2) \text{ \AA}$] 相比, 键长 $\text{Co}(1)\text{—P}(2)$ ($2.270(2) \text{ \AA}$) 更长一点, 这可归因于负氢配体强的反位影响所带来的结果. 我们早期的研究也证实了这个结论^[42]. $\text{Co}(\text{III})$ 的氢化物 **4** 固体状态下在空气中相对稳定, 可以稳定存在大约 2 h, 但在溶液中非常不稳定, 遇到空气立即分解. 而且其溶液在室温下即使是氮气保护下也会逐渐分解, 这或许是其产率较低的原

因. 配合物 **5** 的组成经过元素分析表征初步证实, **5** 应该具有与 **2** 类似的结构.

图3 配合物 **4** 的分子结构

Figure 3 Molecular structure of complex **4**

Selected bond lengths (Å) and bond angles (°): Co(1)—H(1) 1.31(4), Co(1)—Se(1) 2.4015(8), Co(1)—Se(2) 2.4036(8), Co(1)—P(1) 2.2210(15), Co(1)—P(2) 2.2695(17), Co(1)—P(3) 2.2453(15); Se(1)—Co(1)—Se(2) 176.73(4), P(1)—Co(1)—Se(1) 95.80(4), P(1)—Co(1)—Se(2) 86.36(4), P(1)—Co(1)—P(2) 97.13(6), P(1)—Co(1)—P(3) 158.18(7), P(2)—Co(1)—Se(1) 88.15(5), P(2)—Co(1)—Se(2) 89.14(5), P(3)—Co(1)—Se(1) 85.00(4), P(3)—Co(1)—Se(2) 93.91(4), P(3)—Co(1)—P(2) 104.70(6)

1.4 钴氢配合物 **4** 的催化性能探索

为了加深对钴氢配合物性质的认识, 我们初步探索了钴氢配合物 **4** 在醛和酮硅氢化反应中的催化性能. 在 5 mol% **4** 存在下, 以三乙氧基硅烷为氢源, 苯甲醛在 50 °C 下反应 4 h, 即可通过薄层色谱(TLC)检测到硅醚产物的存在. 遗憾的是, 即使继续反应 24 h 仍未能转化完全. 升高温度到 60 °C 继续反应 12 h 仍没有明显变化. 我们对底物进行了拓展, 结果见表 1. 实验结果表明, 以 5 mol% **4** 作为催化剂, 三乙氧基硅烷作为氢源, 在 50 °C 的条件下, 钴氢配合物对醛的硅氢化反应有一定的催化效果, 但与我们之前报道的钴氢化合物的催化效果相比^[39,40]转化率较低, 而对酮的催化效果更差. 我们推测催化效果不理想的原因是由钴氢配合物 **4** 的不稳定性造成的.

推测配合物 **4** 催化醛酮硅氢化反应的可能机理如 Scheme 2 所示. 首先, 一分子羰基化合物取代一分子三甲基膦配体生成 $\pi(\text{C}=\text{O})$ 配位的中间体 **a**. 然后, 氢配体亲核进攻羰基上的碳原子生成中间体 **b**, 同时产生一个配位空缺. 三乙氧基硅烷占据中间体 **b** 上的配位空穴形成中间体 **c**. 最后, 在三甲基膦存在下通过硅氢键活化消除一分子硅醚, 同时使催化剂 **4** 再生.

2 结论

利用苯硒酚和 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$ 的反应制得了 Co(III) 氢配合物 $[\text{mer-Co}(\text{H})(\text{SePh})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**4**). 4-甲氧基苯硒酚与 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$ 反应则生成了 Co(II) 配合物 $[\text{Co}(\text{4-MeO-C}_6\text{H}_4\text{Se})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**1**). 而 2-甲基苯硒酚与 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$ 反应生成了双核钴配合物 $[\text{Co}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{-2-Me})(\text{PMe}_3)_2]_2$ (**2**).

表1 配合物 **4** 对醛酮硅氢化反应的催化性质研究^a

Table 1 Catalytic property of complex **4** in hydrosilylation of aldehydes and ketones

Entry	Substrate	Product	Conv. ^b /%	Yield ^c /%
1			51	34
2			41	37
3			47	40
4			54	39
5			39	32
6			35	28
7			11	8

^a Reaction conditions: RCHO or acetophenone (1.0 mmol), $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ (1.2 mmol), and **4** (0.05 mmol) in 3 mL of THF; 50 °C, 24 h. ^b Determined by GC with *n*-dodecane as an internal standard. ^c The isolated yield is the average of the four parallel experiments.

图式2 配合物 **4** 催化硅氢化反应的可能机理

Scheme 2 Proposed mechanism of hydrosilylation catalyzed by complex **4**

初步探索了钴氢配合物 **4** 在醛和酮硅氢化反应中的催化性能. 结果表明, 以 5 mol% 的 **4** 作为催化剂, 三乙氧基硅烷为氢源, 在 50 °C 的条件下, 钴氢配合物对醛的硅氢化反应有一定的催化效果, 而对酮的催化效果较差. 这或许是由钴氢配合物 **4** 的不稳定性造成的. 双核钴配合物 **2** 和 CO 进一步反应, 生成双羰基钴配合物 $[\text{Co}(\text{Se-}$

$\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Me})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (**3**). 上述实验结果说明, 各种苯硒酚的衍生物与 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$ 反应的产物是各具特色的. 之所以会产生这种结果, 我们推测取代基在此起了很重要的作用. 4-甲氧基苯硒酚由于含有强给电子取代基致使钴氢中间体非常不稳定, 会迅速生成溶解度更差的配合物 **1**. 2-甲基苯硒酚由于邻位含有给电子取代基致使空间位阻变大, 一方面阻碍了进一步结合邻甲基苯硒酚产生钴氢配合物, 再加上给电子基导致钴氢配合物稳定性变差, 从而使配合物 **2** 成为主要产物. 到目前为止, 由于我们选择的苯硒酚种类有限, 还没有找到该反应的规律性. 在该研究领域, 还有许多研究工作需要进一步地探索.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振谱 ^1H NMR, ^{31}P NMR 和 ^{13}C NMR 在 Bruker AV 300 (300 MHz)核磁共振仪上测定; 元素分析则使用了 Elementer Vario ELIII 进行测量; 化合物的熔点用上海申光 WRS-1C 型熔点仪测定, 温度未经校正; 质谱则是在 Agilent Technologies 6510 QTOF LC/MS 型质谱仪中测出; 红外图谱用 Bruker ALPHA FI-IR 型测试仪器测定.

所有溶剂均为分析纯级. 乙醚、正戊烷、四氢呋喃使用前均在氮气氛围中经钠-二苯甲酮回流处理. 试剂邻溴甲苯、对溴苯甲醚从潍坊鸣冉化工有限公司购买, 溴苯购自国药集团化学试剂有限公司, 醛酮底物从上海海曲化工有限公司购买, 正十二烷购自天津科密欧化学试剂有限公司, 乙醚、四氢呋喃从天津富宇精细化工有限公司购买, 正戊烷购自天津市大茂化学试剂厂; PhSeH , $o\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SeH}$, $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{SeH}$ 和 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$ 根据文献[43, 44]方法合成.

除非特别说明, 所有试验均采用 Schlenck 实验技术, 在氮气保护的无水无氧条件下进行. 实验中涉及到的 CO 为高纯气体.

3.2 实验方法

3.2.1 $[\text{Co}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Se})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**1**)的合成

将 $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{SeH}$ (0.57 g, 3.0 mmol)溶于 30 mL 正戊烷溶液中, 在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 将其加入到 30 mL $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ (0.55 g, 1.5 mmol)的正戊烷溶液中. 反应迅速产生大量红棕色沉淀, 恢复室温后, 继续反应 3 h. 溶液经过滤后得到红棕色固体. 将红棕色固体在乙醚溶液中于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 重结晶. 配合物 **1** 以红棕色晶体的形式在乙醚溶液中析出, 产量 0.51 g (51%). m.p. $>200\text{ }^\circ\text{C}$ (dec.); IR (Nujol) ν : 1586 (C=C), 944 (PMe_3) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{CoO}_2\text{P}_3\text{Se}_2$: C 41.90, H 6.27; found C

41.52, H 6.09.

3.2.2 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{-2-Me})_2]$ (**2**)的合成

将 $o\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SeH}$ (0.55 g, 3.2 mmol)溶于 30 mL 正戊烷溶液中, 在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 将其加入到 30 mL $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ (1.16 g, 3.2 mmol)的正戊烷溶液中. 室温下搅拌反应 3 h, 得到红棕色悬浊液. 溶液经过滤后置于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 配合物 **2** 以深红色晶体的形式在正戊烷溶液中析出, 产量 0.56 g (46%). m.p. $>74\text{ }^\circ\text{C}$ (dec.); IR (Nujol) ν : 1584 (C=C), 944 (PMe_3) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{Co}_2\text{P}_4\text{Se}_2$: C 40.96, H 6.61; found C 41.29, H 6.50.

3.2.3 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{-2-Me})]$ (**3**)的合成

室温下, 将配合物 **2** (0.77 g, 1.00 mmol)溶于 60 mL 正戊烷中, 充入一个大气压的 CO 气体, 溶液颜色由红棕色变成黄色. 继续搅拌反应 36 h, 溶液经过滤后置于 $4\text{ }^\circ\text{C}$. 配合物 **3** 以黄色晶体的形式从正戊烷溶液中析出, 产量为 0.59 g (67%). m.p. $>125\text{ }^\circ\text{C}$ (dec.); ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ : 1.32 (s, 18H, PMe_3), 2.94 (s, 3H, CH₃), 7.13 (d, $J=6.9\text{ Hz}$, 3H, CH), 7.87 (d, $J=7.2\text{ Hz}$, 1H, CH); ^{31}P NMR (121.5 MHz, C_6D_6) δ : 35.32; ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ : 18.71 (t, $J=17.7\text{ Hz}$, PMe_3), 24.42 (s, Me), 122.63, 125.57, 128.94, 132.28, 138.63, 140.76, 202.03 (s, CO); IR (Nujol) ν : 1968, 1893 (CO), 1580 (C=C), 938 (PMe_3) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{CoO}_2\text{P}_2\text{Se}$: C 41.21, H 6.22; found C 41.47, H 5.89.

3.2.4 $[\text{mer-Co}(\text{H})(\text{SePh})_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**4**) 和 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{-(PhSe)}_2]$ (**5**)的合成

将 PhSeH (0.60 g, 3.8 mmol)溶于 30 mL 乙醚溶液中, 在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 将其加入到 30 mL $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ (0.69 g, 1.9 mmol)的乙醚溶液中. 室温下搅拌反应 3 h, 得到棕黄色悬浊液. 溶液经过滤后置于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$. 配合物 **4** 以棕黄色晶体的形式在乙醚溶液中析出, 产量为 0.21 g (18%). 母液在真空下转干溶剂后继续用 30 mL 正戊烷萃取, 过滤后置于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$. 配合物 **5** 以深红色晶体的形式在正戊烷溶液中析出, 产量为 0.28 g (40%).

4: m.p. $81\sim 83\text{ }^\circ\text{C}$ (dec.); ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ : -9.90 (dt, $^2J_{\text{PtransH}}=103\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PcisH}}=71\text{ Hz}$, 1H, Co-H), 1.22 (d, $^2J_{\text{PH}}=6.9\text{ Hz}$, 9H, PMe_3), 1.48 (t, $|^2J_{\text{PH}}+^4J_{\text{PH}}|=3.6\text{ Hz}$, 18H, PMe_3), 7.11 (t, $^3J=7.2\text{ Hz}$, 2H, CH), 7.20 (t, $^3J=7.8\text{ Hz}$, 4H, CH), 8.44 (d, $^3J=7.5\text{ Hz}$, 4H, CH); ^{31}P NMR (121.5 MHz, C_6D_6) δ : -7.55 (s, 1P, PMe_3), -1.20 (s, 2P, PMe_3); ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6) δ : 17.39 (d, $^2J_{\text{(PH)}}=21.8\text{ Hz}$, PMe_3), 20.93 (t, $|^2J_{\text{(PH)}}+^4J_{\text{(PH)}}|=15.0\text{ Hz}$, PMe_3), 123.07, 127.93, 132.99, 137.24, 137.42; IR (Nujol) ν : 1955 (Co-H), 1571 (C=C), 938 (PMe_3) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{CoP}_3\text{Se}_2$: C 42.01, H 6.38;

found C 41.67, H 6.63.

5: m.p. > 71 °C (dec.); IR (Nujol) ν : 1572 (C=C), 934 (PMe₃) cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₄H₄₆Co₂P₄Se₂: C 39.26, H 6.31; found C 38.86, H 6.11.

3.2.7 催化醛酮硅氢化反应步骤

向含有 3 mL THF 的 Schlenk 管中依次加入 1 mmol 的醛或酮底物, 1.2 mmol 的三乙氧基硅烷以及 0.05 mmol 的钴氢配合物 **4**, 随后将上述体系置于 50 °C 下加热搅拌, 并利用 TLC 进行检测. 反应 24 h 后, 向反应体系中加入 1 mL 的 MeOH 以及 5 mL 的 10% 的 NaOH 水溶液. 随后在 60 °C 下, 将体系加热搅拌 24 h 进行水解. 反应混合物用乙醚萃取后, 用无水 Na₂SO₄ 干燥有机相, 利用气相色谱(GC)检测转化率, 并通过柱层析分离提纯催化产物.

3.3 配合物晶体结构测定

单晶的 X 射线衍射实验是在 STOE STADIVARI Cu 或者 Stoe IPDS2 衍射仪上进行的. 晶体结构和分子结构是利用 Olex2^[45]和 ShelXS^[46]程序包采用直接方法确定的. 利用最小二乘法在 ShelXL^[47]程序包中进行了数据精修. CCDC-1518969 (**1**), 1511561 (**3**)和 1511997 (**4**)的晶体学数据, 可以从下列地址中免费获取: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: (+44)1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

辅助材料(Supporting Information) 配合物的核磁共振氢谱、碳谱、磷谱以及红外谱图, 醇类产物的核磁共振氢谱、碳谱、质谱, 晶体结构的 cif 文件等. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Bauer, I.; Knölker, H. J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170.
- [2] Wang, W. H.; Himeda, Y.; Muckerman, J. T.; Manbeck, G. F.; Fujita, E. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12936.
- [3] Eberhardt, N. A.; Guan, H. R. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8373.
- [4] Guo, N.; Zhu, S. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 1383 (in Chinese). (郭娜, 朱守非, 有机化学, **2015**, *35*, 1383.)
- [5] Yuan, Q. J.; Zhang, W. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *36*, 274 (in Chinese). (袁乾家, 张万斌, 有机化学, **2015**, *36*, 274.)
- [6] Zhang, H.; Sun, H. J.; Li, X. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 2843 (in Chinese). (仇花, 孙宏建, 李晓燕, 有机化学, **2016**, *36*, 2843.)
- [7] Gunanathan, C.; Hölscher, M.; Pan, F.; Leitner, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14349.
- [8] Jiang, Y.; Huang, W.; Schmalke, H. W.; Blacque, O.; Fox, T.; Berke, H. *Organometallics* **2013**, *32*, 7043.
- [9] Dai, N.; Shang, R.; Fu, M. C.; Fu, Y. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 405.
- [10] Liang, M. T.; Xia, X. F.; Liu, X.; Li, H. X. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 578.
- [11] Yang, X. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 964.
- [12] Huff, C. A.; Sanford, M. S. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2412.
- [13] Hu, P.; Diskin-Posner, Y.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2649.
- [14] Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G. *Science* **1995**, *270*, 1970.
- [15] Li, C.; Widjaja, E.; Garland, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 4131.
- [16] Filonenko, G. A.; Hensen, E. J.; Pidko, E. A. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3474.
- [17] McGrady, G. S.; Guilera, G. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 383.
- [18] Conifer, C.; Gunanathan, C.; Rinesch, T.; Hölscher, M.; Leitner, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 333.
- [19] Chen, H.; Schlecht, S.; Semple, T. C.; Hartwig, J. F. *Science* **2000**, *287*, 1995.
- [20] Hauwert, P.; Boerleider, R.; Warsink, S.; Weigand, J. J.; Elsevier, C. *J. J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16900.
- [21] Fan, L.; Parkin, S.; Ozerov, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16772.
- [22] Lersch, M.; Tilset, M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471.
- [23] Haenel, M. W.; Oevers, S.; Angermund, K.; Kaska, W. C.; Fan, H. J.; Hall, M. B. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3708.
- [24] Nielsen, M.; Alberico, E.; Baumann, W.; Drexler, H. J.; Junge, H.; Gladiali, S.; Beller, M. *Nature* **2013**, *495*, 85.
- [25] Clarke, Z. E.; Maragh, P. T.; Dasgupta, T. P.; Gusev, D. G.; Lough, A. J.; Abdur-Rashid, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 4113.
- [26] Jiang, Y.; Blacque, O.; Fox, T.; Frech, C. M.; Berke, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 5493.
- [27] Guo, R.; Lough, A. J.; Morris, R. H.; Song, D. *Organometallics* **2004**, *23*, 5524.
- [28] Burling, S.; Kociok-Köhn, G.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. *Organometallics* **2005**, *24*, 5868.
- [29] Jones, W. D. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4475.
- [30] Fu, X.; Wayland, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16460.
- [31] Li, X.; Chianese, A. R.; Vogel, T.; Crabtree, R. H. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5437.
- [32] Ding, K.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10804.
- [33] Du, J. Z.; Wang, L. B.; Xie, M. H.; Deng, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 12640.
- [34] Sun, J.; Luo, L.; Luo, Y.; Deng, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 2720.
- [35] Scheuermann, M. L.; Semproni, S. P.; Pappas, I.; Chirik, P. J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9463.
- [36] Tokmic, K.; Markus, C. R.; Zhu, L.; Fout, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11907.
- [37] Jeletic, M. S.; Helm, M. L.; Hulley, E. B.; Mock, M. T.; Appel, A. M.; Linehan, J. C. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3755.
- [38] Yu, R. P.; Darmon, J. M.; Milsman, C.; Margulieux, G. W.; Stieber, S. C. E.; DeBeer, S.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13168.
- [39] Niu, Q.; Sun, H.; Li, X.; Klein, H.-F.; Flörke, U. *Organometallics* **2013**, *32*, 5235.
- [40] Zhou, H.; Sun, H.; Zhang, S.; Li, X. *Organometallics* **2015**, *34*, 1479.
- [41] Xiong, Z.; Li, X.; Zhang, S.; Shi, Y.; Sun, H. *Organometallics* **2016**, *35*, 357.
- [42] Jiao, G.; Li, X.; Sun, H.; Xu, X. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4251.
- [43] Foster, D. G. *Org. Synth.* **1944**, *24*, 89.
- [44] Klein, H.-F.; Karsch, H. H. *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 944.
- [45] Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- [46] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
- [47] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3.

(Zhao, C.)