

中文摘要

本论文采用甲基环戊二烯配体,合成了三个二茂基稀土胺化物和三个阴离子型二茂基稀土胺化物。在此基础上,进一步研究了茂基稀土胺化物催化脘与胺的反应、碳化二亚胺与胺的反应、甲基丙烯酸甲酯的聚合反应、丙交酯的聚合反应和己内酯的聚合反应的活性,并比较了它与桥联脘基稀土胺化物在催化上述反应时的催化活性。此外,我们还比较了阴离子型茂基稀土胺化物和中性茂基稀土胺化物的催化活性。

1. 二(甲基环戊二烯基)稀土氯化物分别与等摩尔量的 2,6-二甲基苯胺钠和 2,6-二异丙基苯胺钠在四氢呋喃溶剂中反应,合成了下列三个二(甲基环戊二烯基)稀土胺化物: $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{LnNHAr}(\text{THF})$ {Ar = 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, Ln = Yb (1), Y (3); Ar = 2,6- $\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, Ln = Yb (2)}。这些化合物都进行了元素分析和红外光谱的表征,并且都测定了它们的晶体结构。X-ray 单晶衍射分析表明,配合物 1, 2, 3 是同构的,在它们的分子结构中都含有一个四氢呋喃溶剂分子。每一个配合物中的中心金属与两个甲基环戊二烯基、一个四氢呋喃的氧原子、一个胺基的氮原子配位,形成了配位数为 8 的稳定结构。两个甲基环戊二烯中心与氧原子和氮原子作为顶点在金属离子周围形成了一个扭曲的四面体几何构型。

2. 二(甲基环戊二烯基)稀土氯化物与两倍摩尔量的 2,6-二甲基苯胺钠反应,合成了三个阴离子型茂基稀土胺化物 $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ln}(\text{NH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3))_2][\text{Na}(\text{DME})_3]$ {Ln = Pr (4), Yb (5), Y (6)}。晶体结构分析表明,配合物以阴阳离子对的形式存在,阴离子部分由中心稀土金属与两个甲基环戊二烯基、两个胺基的氮原子配位形成一个扭曲的四面体,阳离子部分由一个钠原子与三个 DME 溶剂分子组成。

3. 配合物 1, 2 和 3 能够有效地催化脘与胺反应生成单取代脘,反应具有较好的底物适应能力。芳脘,除了邻甲氧基苯脘和吡啶脘以外都能与芳胺反应顺利进行。电荷效应和空间效应对反应有一定的影响。比较了它与桥联脘基稀土胺化物和 Yb $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 在催化脘与胺反应时的活性和选择性。研究表明,辅助配体对胺化物的催化活性和选择性有明显的影响。桥联脘基稀土胺化物和茂基稀土胺化物催化脘与胺加成反应的选择性优于 Yb $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$,桥联脘基稀土胺化物的催化活性高于茂基稀土胺化物的催化活性,茂基稀土胺化

物的催化活性高于 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 的催化活性。

4. 茂基稀土胺化物能催化碳化二亚胺与胺反应生成脒，但是催化活性比桥联脒基稀土胺化物的差。

5. 茂基稀土胺化物对甲基丙烯酸甲酯的聚合显示了很高的催化活性，并且聚合反应可以在 $-45\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 较宽的温度范围内进行， $0\text{ }^\circ\text{C}$ 是最佳的反应温度。催化活性随着稀土离子半径的增加而减小，同时，催化活性随着胺基体积的增大而减小。 ^1H NMR 谱分析表明合成的 PMMA 主要以间同立构为主。桥联脒基稀土胺化物催化甲基丙烯酸甲酯的聚合活性很差。

6. 研究了茂基稀土胺化物催化丙交酯和己内酯的开环聚合反应，发现催化活性不是很理想。在催化己内酯和丙交酯聚合时，桥联脒基稀土胺化物的催化活性远高于茂基稀土胺化物的催化活性。

7. 阴离子型茂基稀土胺化物对甲基丙烯酸甲酯的聚合显示极高的催化活性，聚合反应可在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行，我们考察了聚合时间、聚合温度、溶剂的用量和催化剂用量对聚合反应的影响规律。研究表明，阴离子型茂基稀土胺化物催化甲基丙烯酸甲酯的聚合具有活性聚合的特征。 ^1H NMR 谱分析表明合成的 PMMA 主要以间同立构为主。阴离子型茂基稀土胺化物的催化活性比中性茂基稀土胺化物的高。

8. 阴离子型茂基稀土胺化物催化醛与胺反应的活性与中性茂基稀土胺化物催化醛与胺反应的活性差不多，但是它们的催化活性都不是很理想。

关键词：茂基稀土胺化物、合成、晶体结构、催化、聚合

作 者：蔡涛

指导教师：沈琪 教授

Synthesis and Characterization of Lanthanocene Amide Complexes and their Catalytic Behavior

Abstract

Three neutral lanthanocene amides and three anionic lanthanocene amides supported by two methylcyclopentadienyl groups were synthesized. The catalytic activity of these complexes for addition of amines to nitriles, guanylation of amines with carbodiimides, amidation of aldehydes with amines, polymerization of methyl methacrylate and polymerization of ϵ -caprolactone and lactide were tested. The catalytic activity of neutral lanthanocene amides was compared with that of the ytterbium amide complex supported by a bridged bis(amidinate) ligand. Moreover, The catalytic activity of anionic lanthanocene amides for the above mentioned reactions was examined to compare with those of the corresponding neutral lanthanocene amides.

1. Reactions of $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{LnCl}$ with $\text{NaNH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ or $\text{NaNH}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ in 1 : 1 molar ratio in THF respectively afforded the amide complexes $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{LnNHAr}(\text{THF})$ [$\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Ln} = \text{Yb}$ (1), Y (3); $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Ln} = \text{Yb}$ (2)]. These complexes were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction. X-ray crystal structure determination revealed that complexes 1-3 are isostructural. The central metal in each complex coordinated to two methylcyclopentadienyl groups, one amide group and one oxygen atom from THF to form a distorted tetrahedron. The coordination number of central metal for each complex is eight.

2. Reaction of $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{LnCl}$ with $\text{NaNH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ in 1 : 2 molar ratio in THF afforded the anionic amide complexes $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ln}(\text{NH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3))_2][\text{Na}(\text{DME})_3]$ $\{\text{Ln} = \text{Pr}$ (4), Yb (5), Y (6) $\}$. X-ray crystal structure determination revealed that these compounds were made up of cationic portion and anionic portion. The central metal in each complex coordinated to two methylcyclopentadienyl groups and two amide groups to form a distorted tetrahedron in

anionic portion. The Na atom coordinated to three DME solvent molecule in cationic portion.

3. Complexes 1-3 were found to be efficient catalysts for addition of amines to nitriles to give the monosubstituted *N*-arylamidines, the systems have the advantage of tolerance to various substrates. Reactions of aromatic nitriles, except *o*-methoxybenzonitrile and 4-cyanopyridine, with primary aromatic amines proceed smoothly. The catalytic activity of complex 2 was compared with those of $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ and ytterbium amide supported by a bridged bis(amidinate) ligand. The influence of central metals and amide groups on the activity of amide complexes was observed. In view of the selectivity, the lanthanocene amide and ytterbium amide supported by a bridged bis(amidinate) ligand are better than $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$. In view of the activity, the active order is complex with a bridged bis(amidinate) ligand > complex 2 > $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$.

4. The lanthanocene amides could catalyze the guanylation of amines with carbodiimides. However, their activity is lower than that of amide complex with a bridged bis(amidinate) ligand.

5. The lanthanocene amides exhibit highly catalytic activity in the polymerization of methyl methacrylate. The reactions can be carried out over a quite broad range of polymerization temperatures from -45 °C to 60 °C. The catalytic activity of these complexes decreases with an increase of ionic radii of the metal elements. The complex with less amide group exhibits higher activity. ^1H NMR spectra of PMMA revealed that tacticity of PMMA is mainly syndiotactic. The lanthanocene amides show much higher activity than the amide complex with a bridged bis(amidinate) ligand.

6. The lanthanocene amides could catalyze the polymerization of ϵ -caprolactone or lactide, but their catalytic activity is low. The amide complex with a bridged bis(amidinate) ligand shows much higher activity than the lanthanocene amides in the polymerization of ϵ -caprolactone or lactide, respectively.

7. The anionic lanthanocene amides exhibit extremely high catalytic activity in the polymerization of methyl methacrylate. The reaction can be carried out in a wide range of polymerization temperatures from 0 °C to 40 °C. Effects of polymerization time,

polymerization temperature, solvent on the polymerization were examined. It was found that the polymerizations initiated by the anionic lanthanocene amide proceeded in a living fashion. ^1H NMR spectra of PMMA revealed that the resulting PMMA is syndiotactic rich polymer. The anionic lanthanocene amides show higher activity than the neutral lanthanocene amides.

8. The anionic lanthanocene amides exhibit almost the same activity as the neutral lanthanocene amides in amidation of aldehydes with amines.

Keywords: Lanthanocene amides; Synthesis; Crystal structure; Catalysis; Polymerization

Written by Tao Cai

Supervised by Qi Shen

苏州大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不含为获得苏州大学或其它教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

研究生签名： 蔡涛 日 期： 09.5.4

学位论文使用授权声明

苏州大学、中国科学技术信息研究所、国家图书馆、清华大学论文合作部、中国社科院文献信息情报中心有权保留本人所送交学位论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内容。论文的公布（包括刊登）授权苏州大学学位办办理。

研究生签名： 蔡涛 日 期： 09.5.4
导师签名： 江洪 日 期： _____

前 言

近年来,随着现代实验和分析技术的提高,稀土金属有机化学得到了飞速的发展,主要研究的重点已经转移到了稀土有机配合物在有机反应和高分子合成领域中的应用。稀土有机胺化物具有独特而丰富的化学性质且具有很大的应用潜力。它不仅是很好的反应前体,利用它可以合成稀土有机衍生物,它是一种有效的催化剂,它不仅可以活化 CS_2 、 N_2 等小分子,还可以催化不对称 Aldol 反应, D-A 反应, 氢胺化环化反应, 末端炔烃与腈的加成反应, 醛与胺的反应及烯烃聚合和环酯的开环聚合等等。

稀土金属有机化合物的催化性能不仅依赖于中心金属而且还明显有赖于中心金属周围的配位环境。辅助配体的电子效应和空间效应对稀土金属有机化合物的催化性能有着明显的影响。结合我们课题组王俊峰博士的工作,我们考察了茂基配体和桥联脒基配体对稀土胺化物催化性能的影响。此外,侯召民等人发现阴离子型化合物比中性化合物在一些反应中具有更好的催化活性,我们研究了阴离子茂基稀土胺化物和中性茂基胺化物的催化活性的差异。通过这些研究结果将为我们设计、合成高效、高选择性的稀土金属催化剂提供有益的信息。

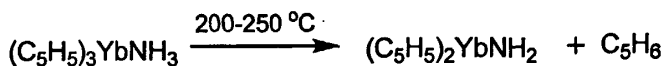
第一章 文献综述

第一节 二茂基稀土胺化物的合成、结构

二茂基稀土胺化物的合成已有较多的文献报道, 归纳起来, 主要有以下几种:

1. 络合氨分子的三茂基稀土配合物高温分解; 2. 茂基稀土氯化物与碱金属胺化物的复分解反应; 3. 二茂基稀土氢化物或烷基化合物与各种胺的交换反应; 4. 二价稀土配合物还原各种含氮有机分子; 5. 三茂基稀土配合物与各种胺发生交换反应。到目前为止, 利用这些方法, 人们已合成许多含不同胺基配体和茂基配体的茂基稀土胺化物。

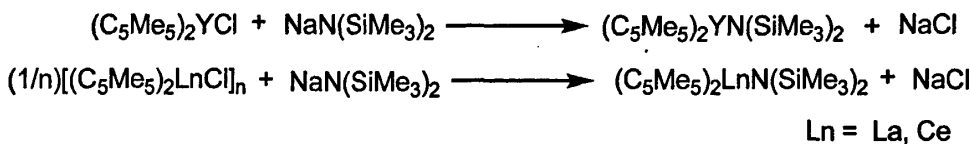
早在 1963 年, Maginn^[1]就报道了第一个二茂基稀土胺化物 $(C_5H_5)_2ErNH_2$ 合成, 它通过二(环戊二烯基)氯化铈同胺基钠在四氢呋喃溶液中进行复分解反应中制得。三年后, Fischer^[2]等用三(环戊二烯基)Yb 的胺化物 $(C_5H_5)_3Yb \cdot NH_3$ 在 200 以上加热分解同样获得了二茂基稀土胺化物 $(C_5H_5)_2YbNH_2$, 质谱分析该胺化物以二聚体存在。其反应式如下:

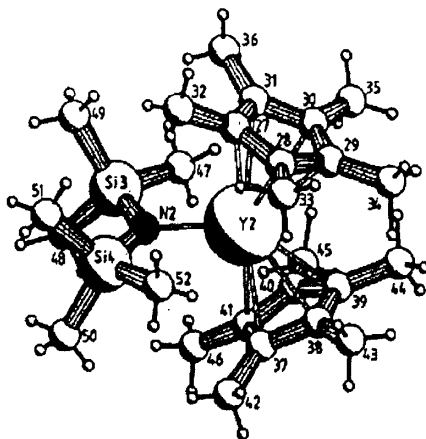


类似的含氨基配体的稀土有机胺化物也可以通过相应的茂基稀土氢化物或烷基化合物与氨交换反应制得。如 $(C_5Me_5)_2ScNH_2$ ^[3]的合成:

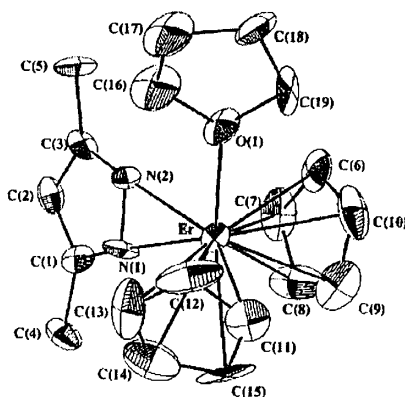
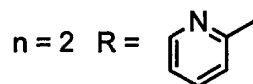
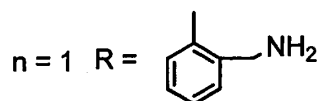


1981 年, 人们用轻稀土金属氯化物与二(三甲基硅)胺基钠反应首次合成了中性茂基稀土胺化物 $(C_5Me_5)_2LnN(SiMe_3)_2$ ($Ln = Nd, Yb$ ^[4])。用同样的方法合成了一系列的含二(三甲基硅)胺基的茂基稀土胺化物 $(C_5Me_5)_2LnN(SiMe_3)_2$ ($Ln = Y$ ^[5], La ^[6], Ce ^[7]) (Fig.1)。反应式为:

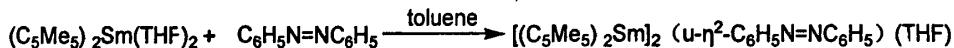


Fig.1 Structure of $(C_5Me_5)_2YN(SiMe_3)_2$

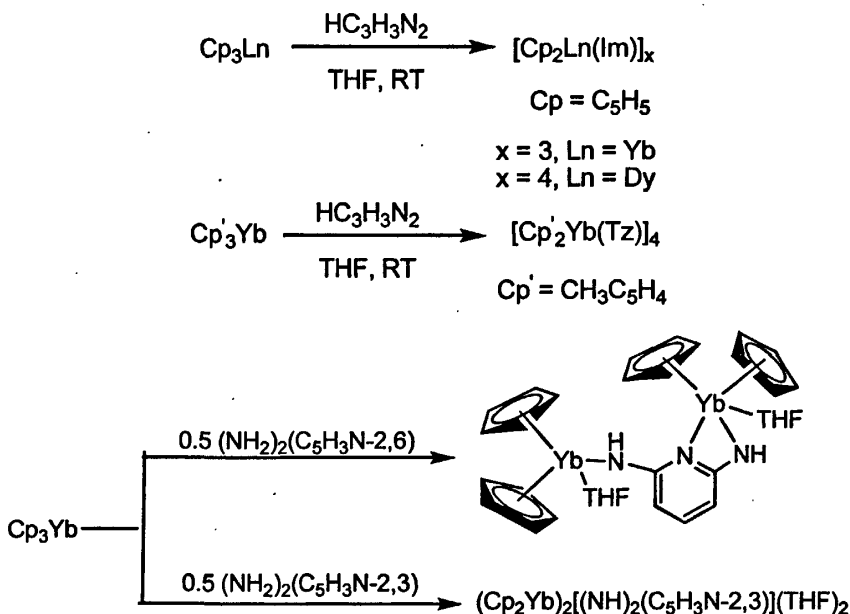
周锡庚课题组利用上述方法合成了一系列的茂基稀土胺化物，如：
 $(C_5H_5)_2Er(PzMe_2)(THF)^{[8]}$ (Fig.2), $(C_5H_5)_2Yb(PzMe_2)(HpzMe_2)^{[8]}$, $[(C_5H_5)_2Ln(u-\eta^1: \eta^2-N=C(NMe_2)_2)]_2$ {Ln = Gd (1), Er (2)}^[9], $[(C_5H_5)_2YbNHR]_n^{[10]}$, $Cp^*_2SmPzMe_2^{[11]}$, $(C_5H_5)_2ErPtz(THF)^{[12]}$ 。合成 $[(C_5H_5)_2YbNHR]_n$ 反应方程式如下：

Fig.2 Structure of $Cp_2Er(PzMe_2)(THF)$

此外,二价 Sm 配合物 $(C_5Me_5)_2Sm(THF)_2$ 在甲苯溶剂中还原偶氮苯形成一个二聚体配合物 $[(C_5Me_5)_2Sm]_2(u-\eta^2-C_6H_5N-NC_6H_5)^{[13]}$ 。反应式如下:



周锡庚课题组还用三茂基稀土化合物与胺反应制得二茂基稀土胺化物 $[(C_5H_5)_2Er(u-Im)_3]^{[14]}$, $[(C_5H_5)_2Dy(u-Im)_4](THF)_3 \cdot 2THF^{[14]}$, $[(C_5H_5)_2Yb(THF)]_2(u-\eta^1-\eta^2-(NH)_2(C_5H_3N-2,6))^{[15]}$ 。反应式如下:



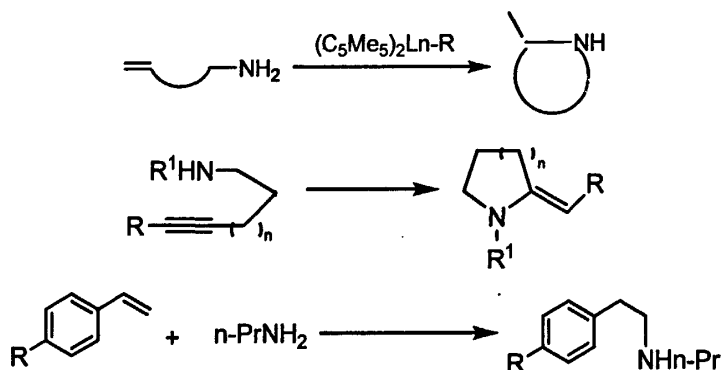
第二节 稀土有机胺化物的催化性能

近年来, 稀土有机胺化物受到人们的普遍关注, 稀土有机胺化物展示了很好的反应活性。稀土有机胺化物除了与含活泼氢的有机物进行反应外, 它们的反应性能还表现在以下几个方面:

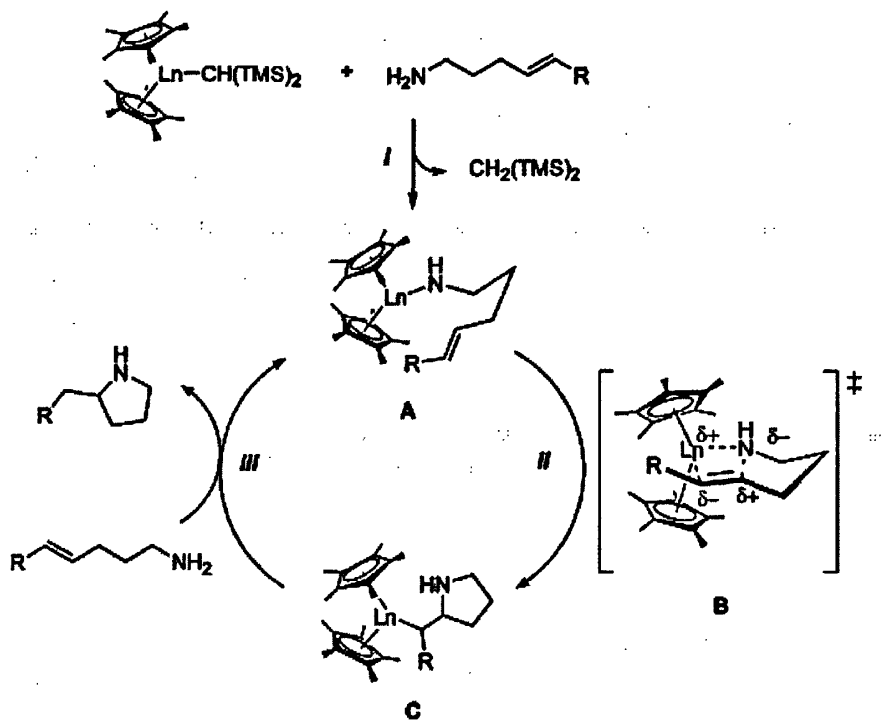
1. 氢胺化/环化反应

Marks 等详细地研究了稀土有机胺化物催化烯烃的氢胺化/环化反应^[16]。所用的催化剂主要是二(五甲基环戊二烯基)稀土氢化物、烷基化合物、二(三甲基硅基)胺基化合物和手性稀土胺化物。通过分子内和分子间的氢胺化/环化反应可以合成

各种含氮杂环的有机分子，反应式如下：



在 Scheme 1 中列出了二(五甲基环戊二烯基)烷基化合物催化胺基烯炔氢胺化/环化的机理，从中可以看出真正的催化活性种是稀土有机胺化物。在其它底物的氢胺化/环化中，真正的催化活性种仍然是稀土有机胺化物。

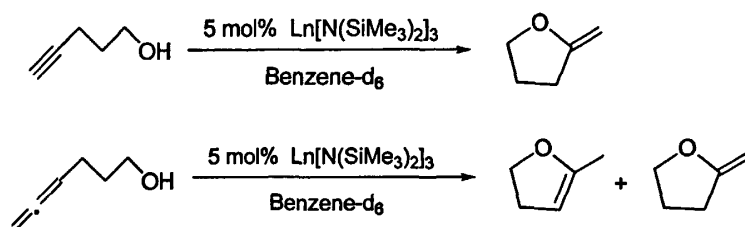


Scheme 1

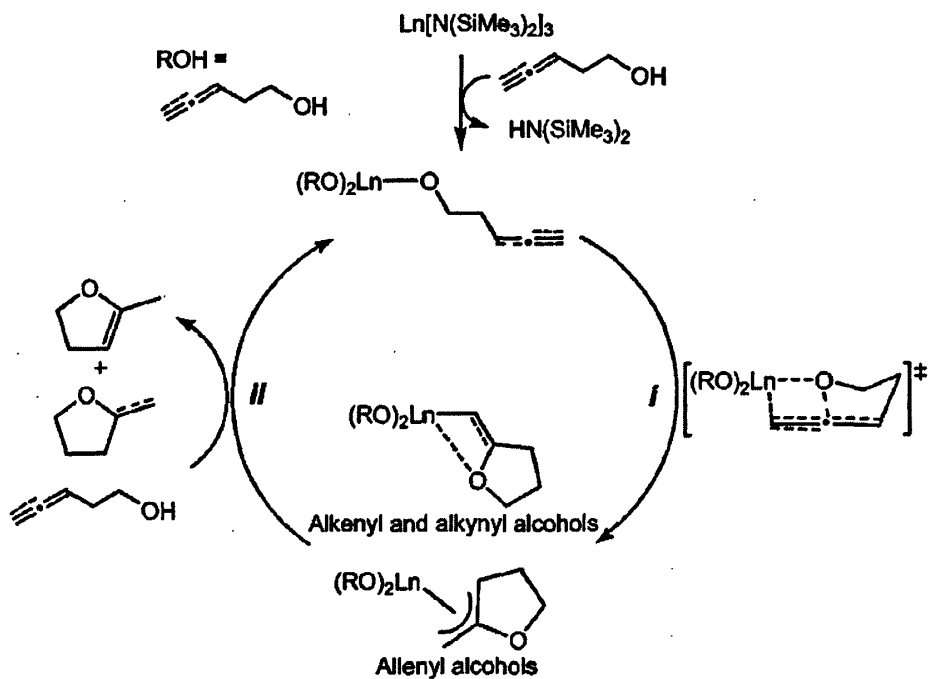
Broene^[17]等报道了二亚甲基双茚基稀土胺化物也能高产率地催化氢胺化/环化反应。

2. 环氧化反应

Marks 报道了用二(三甲基硅基)胺基化合物有效地催化不饱和醇的环氧化反应^[18]。反应式如下:



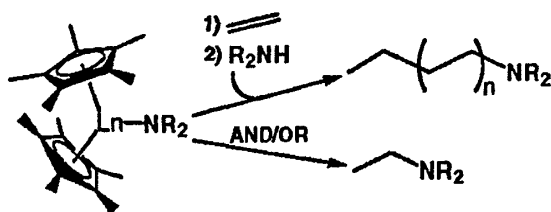
在 Scheme 2 中列出了催化的可能机理, 与传统的过渡金属催化剂^[19]具有不同的反应路径。



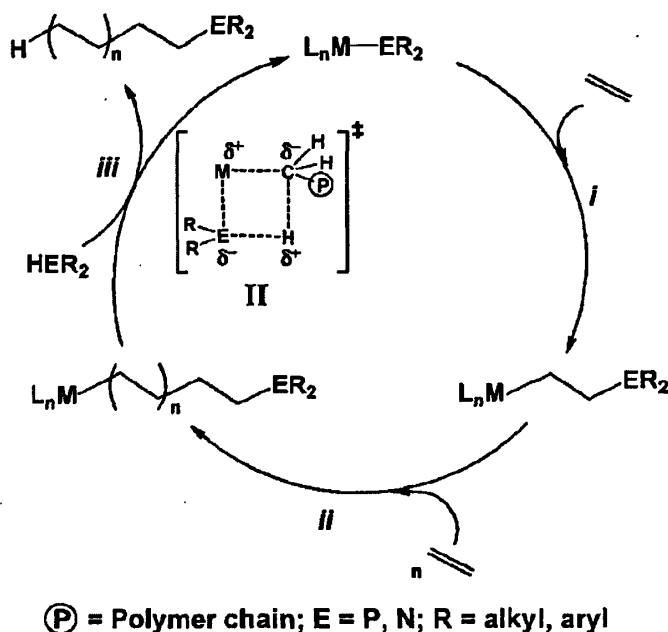
Scheme 2

3. 烯烃聚合

Marks 报道了用二(五甲基环戊二烯基)稀土胺化物去催化烯烃的聚合^[20]。反应式如下:



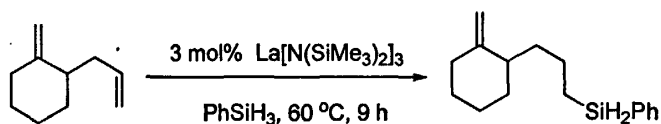
研究了不同的胺作为链转移试剂同二(五甲基环戊二烯基)稀土胺化物去催化烯烃的聚合。在 Scheme 3 中列出了催化的可能机理，烯烃插入 Ln-N 键中进行循环反应。



Scheme 3

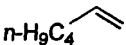
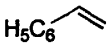
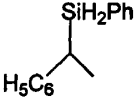
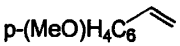
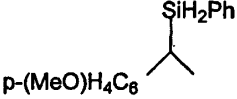
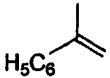
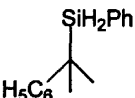
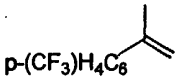
4. 氢化硅烷化反应

Livinghouse 报道了用三(硅胺)稀土胺化物有效地催化不饱和烃与苯硅烷的氢化硅烷化反应^[21]。反应式如下：



在 Table 1 中列出了三(硅胺)镧催化烯烃与苯硅烷的反应，产率都在 98% 以上，对映体比例在 96% 以上(除了带有强吸电子基的烯烃外)，催化效果非常好。

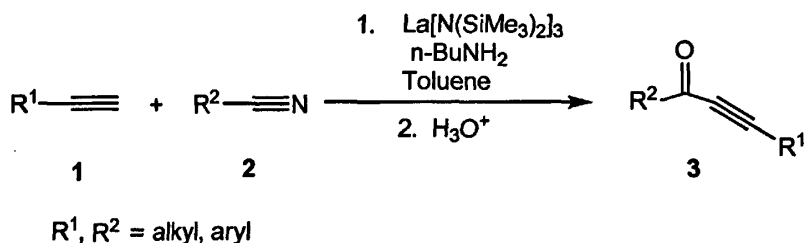
Table 1. Catalyzed Hydrosilylations of Alkenes

entry	Alkene	Reaction Conditions	Product	Isolated Yield (%)
1		25 °C, 40 h		98%(96:4) ^a
2		25 °C, 5 h		99%(>99:1) ^a
3		25 °C, 12 h		99%(>99:1) ^a
4		60 °C, 11 h		99%(>99:1) ^a
5		25 °C, 24 h		<5%

^a Regioisomeric ratio

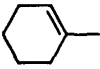
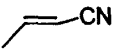
5. 催化末端炔与腈的加成反应

周锡庚报道了用胺作添加剂, 三(硅胺)稀土胺化物催化催化末端炔与腈的加成反应^[22]。反应式如下:



该反应新颖、条件温和, 符合原子经济型原则, 用 2.5 mol% 的催化剂, 产率在 50% 以上(Table 2)。苯环上带有强吸电子基的炔与腈反应的效果比苯环上带有供电子基的炔与腈反应的效果好。比如, 对氟苯乙炔与苯腈反应 8 小时后的收率为 70% (entry 3), 而对甲基苯乙炔与苯腈反应 24 小时后的收率为 51% (entry 2)。苯环上带有吸电子基的腈与炔反应比苯环上带有供电子基的腈与炔反应的收率高 (entries 8, 11)。

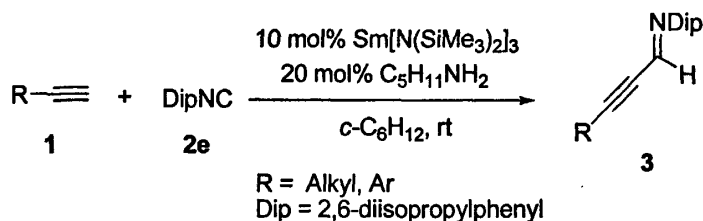
Table 2. Addition of Various Terminal Alkynes with Nitriles^a

entry	R ¹	R ²	t/h	Yield (%) ^b
1	C ₆ H ₅ 1a	C ₆ H ₅ 2a	24	68
2	p-CH ₃ C ₆ H ₄ 1b	C ₆ H ₅ 2a	24	51
3	p-FC ₆ H ₄ 1c	C ₆ H ₅ 2a	8	70
4	 1d	C ₆ H ₅ 2a	24	55
5	n-C ₄ H ₉ 1e	C ₆ H ₅ 2a	24	57
6	n-C ₆ H ₁₃ 1f	C ₆ H ₅ 2a	24	54
7	(CH ₃) ₃ Si 1g	C ₆ H ₅ 2a	24	55
8	C ₆ H ₅ 1a	p-NO ₂ C ₆ H ₄ 2b	12	71
9	C ₆ H ₅ 1a	p-ClC ₆ H ₄ 2c	20	51
10	C ₆ H ₅ 1a	p-BrC ₆ H ₄ 2d	20	54
11	C ₆ H ₅ 1a	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ 2e	24	45
12	C ₆ H ₅ 1a	C ₃ H ₇ 2f	24	56
13 ^c	C ₆ H ₅ 1a	 2g	36	57

^a Reaction conditions: **1a** (1.1 mmol), **2a** (1 mmol), catalyst (0.025mmol, 2.5 mol %), solvent (5 mL), n-BuNH₂ (10 mol %). ^b Isolated yield. ^c 5 mol % of catalyst.

6. 催化异腈与末端炔的插入反应

Takaki 课题组报道了用胺作添加剂, 三(硅胺)钐催化异腈与末端炔的插入反应^[23]。反应式如下:



在 Table 3 中三(硅胺)钐催化末端炔与 DipNC 的偶合反应。从 Table 3 中我们可以看出体积大的异腈反应好, 反应条件温和。该反应对不同的末端炔(带醚基、缩醛和胺基官能团的末端炔)具有很好的适应能力。炔丙基位置上的碳原子(不管是

伯碳、仲碳、叔碳原子)对反应影响不明显(entries 1-4)。芳香炔比脂肪炔反应的更好,带供电子基的炔比带吸电子基的炔的效果好(entries 14-15 vs 17-18)。一般情况下,缩醛形式的甲酸基由于它的强酸性会破坏稀土金属催化剂,但这个反应中它能很好的参与反应并且产率在 83% (entry 19)。添加剂胺在反应中起着很重要的作用,它可以阻止异腈的聚合。

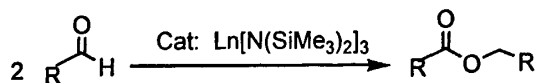
Table 3. Coupling of Various Terminal Alkynes **1** with DipNC

entry	R	Time (h)	Product	Yield (%) ^a
1	 (1a)	9	3ae	88
2	 (1b)	9	3be	94
3	 (1c)	9	3ce	99
4	^t Bu(1d)	9	3de	86
5	TMS(1e)	9	3ee	87
6	MeOCH ₂ CH ₃ (1f)	24	3fe	12
7	TMSOCH ₂ CH ₃ (1g)	24	No reaction	
8	TBDMSOCH ₂ CH ₃ (1h)	24	3he	88
9	Et ₂ NCH ₂ CH ₃ (1i)	6	3ie	97
10	Bn ₂ NCH ₂ CH ₃ (1j)	6	3je	94
11	H ₂ NCH ₂ CH ₃ (1k)	14	No reaction	
12	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (1l)	9	3le	83
13	Ph(1m)	6	3me	95
14	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ (1n)	6	3ne	95
15	p-CH ₃ C ₆ H ₄ (1o)	6	3oe	92
16	2-CH ₃ C ₆ H ₄ (1p)	6	3pe	93
17	p-BrC ₆ H ₄ (1q)	9	3qe	85
18	p-FC ₆ H ₄ (1r)	24	3re	79
19	p-(CH ₂ O) ₂ CHC ₆ H ₄ (1s)	8	3se	83

^a Determined by GC.

7. 催化 Tishchenko 反应

Roesky 报道了用三(硅胶)稀土胺化物催化 Tishchenko 反应^[24]。反应式如下:



在 Table 4 中列出了三(硅胺)镧催化芳香醛发生 Tishchenko 反应, 发现带有吸电子基的芳香醛反应速度要快(除了对氟苯甲醛和对氯苯甲醛外)。带有供电子基芳香醛发生 Tishchenko 反应的 TOF 值偏低, 由于这些原子与催化剂形成的路易斯酸/碱的加成物阻碍了 Tishchenko 反应的进行, 如 4-(二甲氨基)苯甲醛反应的产率只有 35% (entry 8)。分子间的 Tishchenko 反应进行的速度快, 而且产率达到 90% (TOF > 1500 h⁻¹) (entry 9)。

Table 4. Catalytic Tishchenko reaction^a

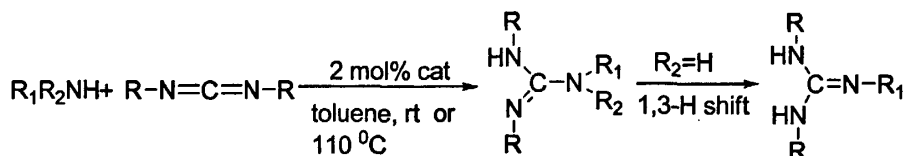
entry	Substrate	Product	N _t [h ⁻¹]	Yield, NMR-scal e ^[b,c] [%]	Isolated Yield ^[b,d] [%]
1	R=	F	44	87	66
2		Cl	38	98	47
3		Br	106	quant	71
4		CN	94	quant	80
5		CH ₃	11	quant	78
6		SCH ₃	2	97	84
7		OCH ₃	2.1	quant	86
8		N(CH ₃) ₂	---	26	35
9			>1500	90 ^e	85 ^[e,f]

^[a] Reaction temperature: 21 °C. ^[b] 5 mol% catalyst. ^[c] Solvent C₆D₆. ^[d] No solvent, 5 g reactant. ^[e] 1 mol% catalyst. ^[f] 50 mL pentane/hexane.

同时, Roesky 还用三(硅胺)镧催化脂肪醛和杂环醛的 Tishchenko 反应, 发现催化效果没有芳香醛的效果好。

8. 催化碳化二亚胺与胺的胍基化反应

王绍武报道了用稀土有机胺化物催化碳化二亚胺与胺的胍基化反应^[25]。反应式如下:

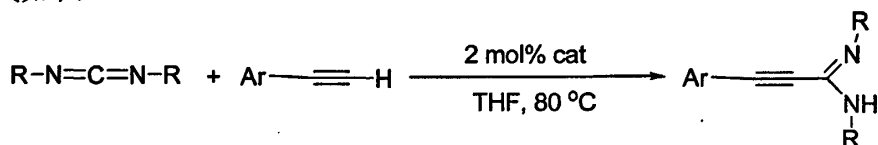


Cat: (EBI)LnN(TMS)₂ [Ln=Y (1), Sm(2)]

这是一种简单、高效的原子经济型反应。反应条件温和, 反应催化剂用量低, 转化率高, 对溶剂(甲苯、乙醚、己烷和二氯甲烷)和(带有吸电子基还是带有供电子基的)底物有很好的适应能力。电荷效应和空间效应对反应影响很小, 异丙基碳二亚胺和环己基碳二亚胺反应的都很好, 反应的产率都在90%以上, 只有邻位和对位带有强吸电子基的胺与碳化二亚胺反应的效果很不好(如对硝基苯胺和邻硝基苯胺)。

9. 催化碳化二亚胺与炔烃的加成反应

王绍武也报道了用稀土有机胺化物催化碳化二亚胺与炔烃的加成反应^[25]。反应式如下:



Cat: (EBI)LnN(TMS)₂ [Ln = Y (1), Sm (2), Yb (3)]

在 Table 5 中列出了二(三甲基硅基)胺基化合物催化碳化二亚胺与炔烃的加成反应。由于环己基碳二亚胺的空间位阻大, 所以反应速度比异丙基碳二亚胺的反应速度要慢, 产率稍低一点。苯环上带有供电子基的炔和带有吸电子基的炔反应过程都很平稳, 但由于前者的酸性比后者弱, 所以反应速度要慢, 比如, 对甲氧基苯乙炔与异丙基碳二亚胺反应收率为 85% (entry 7), 而对氯苯乙炔和异丙基碳二亚胺反应收率为 94% (entry 11)。

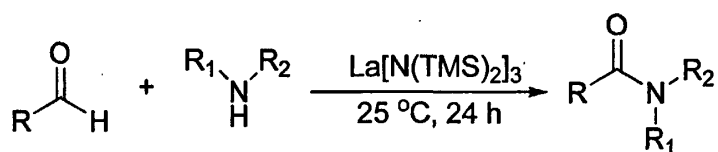
Table 5. Catalytic Addition of Alkynes to Carbodiimides

entry	Cat	R	Ar	T (°C)/ t (h)	Product	Yield ^a
1	1	ⁱ Pr	Ph	80/3	35	92
2	2	ⁱ Pr	Ph	80/3	35	90
3	3	ⁱ Pr	Ph	80/3	35	90
4	1	Cy	Ph	80/3	36	89
5	2	Cy	Ph	80/3	36	85
6	3	Cy	Ph	80/3	36	86
7	1	ⁱ Pr	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	80/3	37	85
8	1	Cy	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	80/3	38	83
9	3	Cy	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	80/3	38	81
10	1	ⁱ Pr	4-FC ₆ H ₄	80/3	39	95
11	1	ⁱ Pr	4-ClC ₆ H ₄	80/3	40	94
12	1	Cy	4-ClC ₆ H ₄	80/3	41	93

^a Isolated yield. Catalyst: 2 mol %.

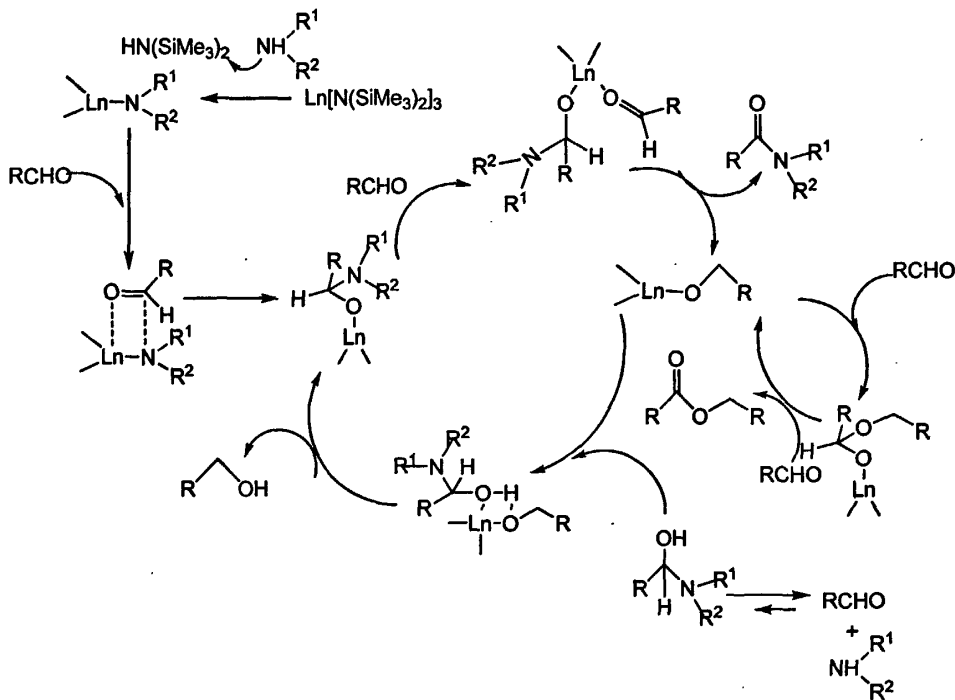
10. 催化醛与胺的反应

Marks 报道了用三硅胺稀土胺化物催化醛与胺的酰胺化反应^[26]。反应式如下：



三硅胺稀土胺化物催化醛与胺的酰胺化反应时带有吸电子基的醛反应效果好，比如，对硝基苯甲醛与 N-甲基苄胺反应的收率为 92%，而苯甲醛与 N-甲基苄胺反应的收率为 78%，带有供电子基的醛反应的效果差点(如对甲基苯甲醛与 N-甲基苄胺反应的产率为 76%)，电荷效应对反应的影响很明显。此外，仲胺比伯胺的反应效果好(苯甲醛与 N-甲基苄胺反应的收率为 78%，苯甲醛与苄胺反应的收率为 23%)，参加反应的杂环胺(如苯甲醛与吡咯烷反应的产率为 38%)和脂肪胺(如苯甲醛与二乙胺反应的产率为 27%)比芳香胺(如苯甲醛与苯胺反应的产率为 80%)的产率低。此反应优点在于：在室温条件下、温和、产率高达 98%。

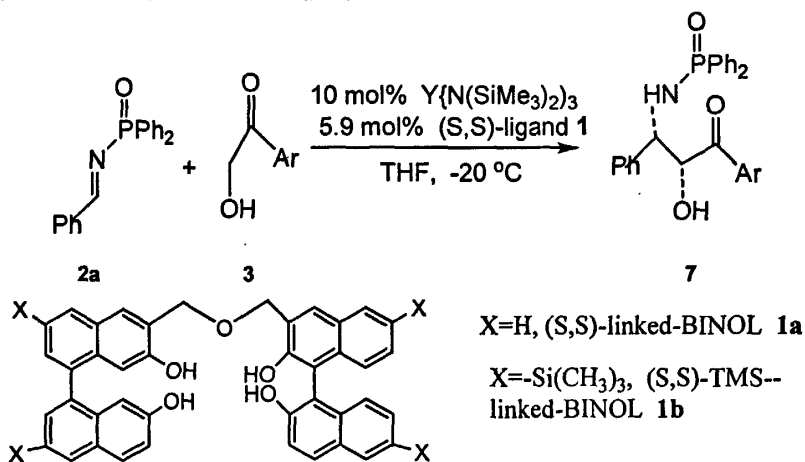
在 Scheme 4 中推测了反应可能的机理。首先是催化剂与胺进行质子交换形成新的胺化物，然后这个新的胺化物再跟醛反应，不断地循环反应，在反应中有副产物酯和醇生成。



Scheme 4

11. 催化羟基酮的 Mannich 反应

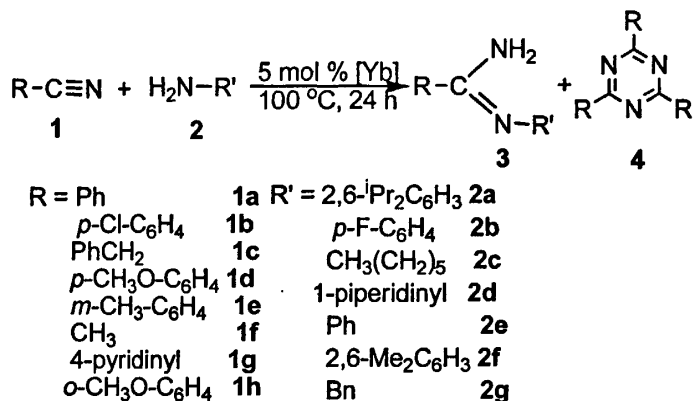
Shibasaki 发现了用三(硅胶)钪化合物与桥联的 BINOL 配体共同催化羟基酮的不对称 Mannich 反应^[27]。反应式如下：



三(硅胶)钪化合物与桥联的 BINOL 配体共同高效地催化羟基酮的不对称 Mannich 反应。该反应选择性好 *dr* 值可以达到 96/4, *ee* 值高达 98%, 产率很高有的达到 98%。BINOL 配体 **1a** 和 **1b** 都能很好参与反应, 但是 BINOL 配体 **1b** 的效果更理想, 比如 BINOL 配体 **1a** 催化 2-呋喃羟基酮与 **2a** 反应的产率为 74%, BINOL 配体 **1b** 催化 2-呋喃羟基酮与 **2a** 反应的产率为 93%。羟基酮的 Ar 基团带有供电子基反应不是理想, 当 Ar 基团为 4-甲氧基苯胺时反应的产率为 43%。羟基酮的 Ar 基团带有吸电子基反应很理想, 当 Ar 基团为 4-氯苯胺时反应的产率为 91%。羟基酮的 Ar 基团为杂环时反应的产率比 Ar 基团为芳香环反应的产率低, 当羟基酮的 Ar 基团为噻吩环时产率只有 65%。

12. 催化脘与胺的反应

沈琪课题组发现桥联脘基稀土胺化物很高效地催化脘与胺的反应^[28]。在 Table 6 中列出了桥联脘基稀土胺化物催化脘与胺的反应的数据。从 Table 6 中可以看出所有测试的芳脘, 除了 4-吡啶脘外, 不论苯环上是吸电子基, 还是供电子基与伯胺反应时都能得到相应的单取代芳脘, 收率在 91-98% 之间 (Table 6 entries 2-3, 5-6, 10-11)。4-吡啶脘的反应只得到了 95% 的三嗪产物, 没有分离到脘 (Table 6 entry 8)。当在邻位有取代基时芳脘活性明显降低, 例如邻甲氧基苯脘几乎是不反应的 (Table 6 entry 13)。脂肪脘, 例如苯乙脘和乙脘它们的活性也很差, 当它们和对氟苯胺反应时得到的相应脘的收率分别只有 55% 和 45% (Table 6 entry 7), 和 2,6-二异丙基苯胺反应也是一样需要延长时间和增加催化剂用量才能有较高的收率 (Table 6 entries 4, 7)。很明显与芳香脘相比, 脂肪脘的脘基的低活性降低了整个反应的速度。芳香脘与脂肪胺的反应也是很慢的只有痕量的目标产物 (Table 6 entries 9, 12)。这可能是在催化循环中, 脱质子这一步反应脂肪胺不如芳香胺容易。

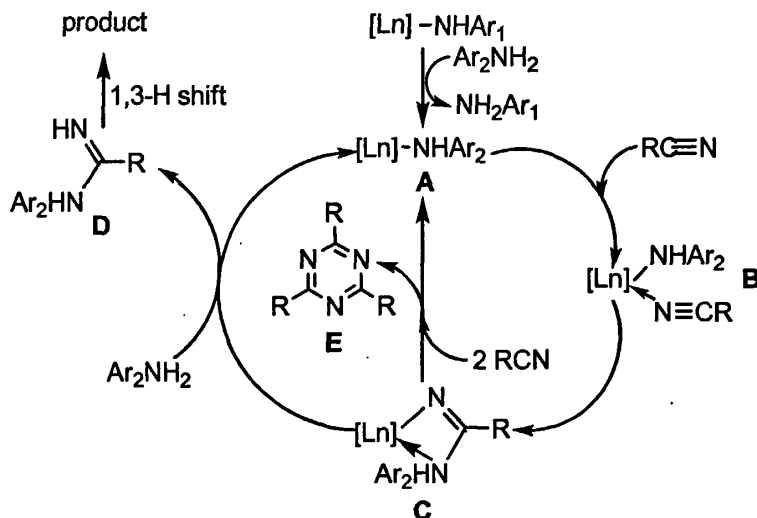

 Table 6. Addition of Amines to Nitriles Catalyzed by Ytterbium Amides^a

entry	1	2	product	yield (%) ^b
1	1c	2a	3ca	30 (75 ^d)
2	1d	2a	3da	92
3	1a	2b	3ab ^c	97
4	1c	2b	3cb	87 ^d
5	1d	2b	3db ^c	98
6	1e	2b	3eb ^c	95
7	1f	2b	3fb	45 (75 ^d)
8	1g	2b	4g	95
9	1a	2c	—	trace
10	1a	2e	3ae	94
11	1a	2f	3af	91
12	1a	2g	—	trace
13	1h	2b	—	trace

^a The reaction was performed by treating 1 equiv. of nitrile with 2 equiv of amine under the given conditions. ^b Isolated yields. ^c 12 h. ^d Catalyst loading 10 mol %, 48 h.

这一脎化的机理如 Scheme 5 所示。稀土胺化物和胺通过酸-碱反应形成中间体 A。脎与 A 配位形成配合物 B。胺再亲核加成到被活化了的碳氮三键形成以前报道过的中间体 C。中间体 C 经胺质解释放出产物并且再生稀土胺化物 A 构成催化循

环。如果中间体 C 与过量的腈反应比与胺反应更容易, 则会生成三嗪。



Scheme 5 腈和胺反应可能的机理

13. 催化甲基丙烯酸甲酯的聚合

Marks 等报道了手性有机稀土胺化物可以立构控制甲基丙烯酸甲酯的聚合^[29], 采用(R)-(neomenthyl)LaN(TMS)₂ 催化剂可以立构控制甲基丙烯酸甲酯的聚合, 得到全同的 PMMA, 而且温度降低全同含量增加。相比之下, 含薄荷基的手性催化剂产生间同聚合物。

沈琪课题组发现用 [(MeC₅H₄)₂LnN(i-Pr)₂(THF), (MeC₅H₄)₂LnNC₅H₁₀(HN C₅H₁₀)]及(C₉H₇)₂LnN(i-Pr)₂ 对甲基丙烯酸甲酯聚合显示较高的催化活性^[30], 并且聚合反应可以在较宽的温度下进行, 不同配合物的催化活性随稀土离子半径增加而增加, 所获得聚合物以间同立构为主。

14. 催化己内酯的聚合

王邵武报道了用三(硅胶)稀土有机胺化物催化己内酯的聚合^[25]。当单体与催化剂比例为 500: 1, 甲苯作溶剂时转化率能达到 99%, 但分子量分布较宽。

沈琪课题组发现用二(甲基环戊二烯)稀土胺化物和桥联脲基稀土胺化物催化己内酯开环聚合^[31], 考察了催化活性和中心离子半径大小的关系, 桥联脲基稀土胺化物对己内酯实行可控聚合, 得到分子量高、分子量分布窄的聚合物。

15. 催化丙交酯的聚合

沈琪课题组报道了用桥联脒基稀土胺化物催化丙交酯的聚合^[32]。桥联脒基稀土胺化物都可以在甲苯中以较高的活性催化 L-丙交酯的开环聚合, 得到分子量高、分子量分布窄的聚合物。但溶剂对聚合影响很大, 在 THF 聚合反应进行的很慢, 相同条件下, 几乎得不到聚合物, 这可能是因为存在单体和 THF 与中心金属的竞争配位所致。所得聚合物的数均分子量(M_n)随着转化率的增加成比例增加, 而分子量分布(M_w/M_n)保持在一个很窄的范围内($M_w/M_n \leq 1.35$)。结果都表明了这个催化体系具有活性聚合特征。

16. 催化异氰酸苯酯的聚合

沈琪课题组发现了用二(甲基环戊二烯)稀土胺化物可以催化异氰酸苯酯的聚合^[33]。催化反应的第一步是异氰酸苯酯插入到催化剂的 Ln-N 键中, 形成聚合反应的活性中间体, 在随后的增长步骤中, 另一分子异氰酸苯酯插入到活性中间体 Ln-N 键中形成新的插入产物, 不断重复上面的过程就形成了异氰酸苯酯的聚合物。

第三节 阴离子型稀土化合物与中性稀土化合物催化性能的比较

阴离子型稀土化合物在催化某些化学反应时的活性比中性稀土化合物催化活性高。近年来, 阴离子型稀土化合物的催化性能引起人们的广泛关注, 它们的反应性能表现在以下几个方面:

1. 催化乙烯和苯乙烯的聚合

候召民报道了阴离子稀土化合物能催化苯乙烯和乙烯的聚合^[34], 研究发现阴离子型稀土化合物的催化活性比中性稀土化合物的活性高很多。例如: 中性化合物 $(C_5Me_5)_2Sm(THF)_2$ 催化苯乙烯聚合 24 小时转化率是零, 阴离子型稀土胺化物 $[(C_5Me_5)Sm(THF)_m(NHC_6H_2^tBu_3-2,4,6)(u-C_5Me_5)K(THF)_n]_{\infty}$ 在相同条件下 20 分钟转化率达到 100%。0.083 mmol $(C_5Me_5)_2Sm(THF)_2$ 催化乙烯聚合 1 小时后的收率是 0.42 克, 0.05 mmol $[(C_5Me_5)Sm(THF)_m(NHC_6H_2^tBu_3-2,4,6)(u-C_5Me_5)K(THF)_n]_{\infty}$ 催化乙烯聚合 10 分钟的收率是 0.48 克, 从中发现阴离子型配合物的活性比中性配合物的活性好。

2. 催化己内酯的聚合

沈琪课题组发现阴离子型芳氧化合物 $[\text{Ln}(\text{OAr})_4][\text{Na}(\text{DME})_3]$ DME ($\text{Ln}=\text{Nd}$ **1**, **Sm** **2**, or **Gd** **3**)催化己内酯的活性比中性化合物 $\text{Ln}(\text{OAr})_3$ 催化己内酯的活性高^[35]。在Table 7中列出了催化己内酯的聚合数据, 我们发现 $\text{Sm}(\text{OAr})_3(\text{THF})_2$ 在单体与催化剂的摩尔比为1500:1时20分钟不聚, 而 $[\text{Sm}(\text{OAr})_4][\text{Na}(\text{DME})_3]$ DME在单体与催化剂的摩尔比为1500:1时20分钟后聚合物得率是96.7%。从表中明显可以看出阴离子型配合物的活性比中性配合物的好。

Bochmann发现在己内酯的开环聚合中阴离子型烯丙基稀土化合物的催化活性比中性烯丙基化合物的好^[36]。

Table 7. Polymerization of ϵ -Caprolactone Catalyzed by $\text{Ln}(\text{OAr})_3$ and $[\text{Ln}(\text{OAr})_4][\text{Na}(\text{DME})_3]$ DME^a

Entry	Cat	[M]/[Cat]	Temp (°C)	time (min)	Conv ^b (%)	M_n ($\times 10^4$)	M_w/M_n ^c
1	3	1500	20	3	10.4	—	—
2	3	2000	20	3	0	—	—
3	2	1500	20	3	96.7	23.3	1.53
4	2	2000	20	3	17.6	7.54	1.52
5	$\text{Sm}(\text{OAr})_3(\text{THF})_2$	1500	20	3	trace	—	—
6	1	1500	20	3	100	9.64	1.50
7	1	2000	20	3	100	20.9	1.81
8	$\text{Nd}(\text{OAr})_3(\text{THF})_2$	1500	20	3	54.1	13.0	1.80
9	NaOAr	1500	20	3	0	—	—

^a Conditions: $[\text{cat}] = 0.01$ mol/L, toluene, $V_{\text{sol.}}/V_{\text{mon.}} = 5:1$.

^b Conv: weight of polymer obtained/weight of monomer used.

3. 催化 TMC 的聚合

沈琪课题组同时还发现阴离子型芳氧化合物 $[\text{Ln}(\text{OAr})_4][\text{Na}(\text{DME})_3]$ DME ($\text{Ln}=\text{Nd}$ **1**, **Sm** **2**, or **Gd** **3**)催化TMC的活性比中性化合物 $\text{Ln}(\text{OAr})_3$ 的高^[35]。在Table 8中列出了催化TMC的聚合数据, 从表中可以看出 $[\text{Sm}(\text{OAr})_4][\text{Na}(\text{DME})_3]$ DME在单体与催化剂的摩尔比为1500:1时, 30分钟转化率达到100%, 而 $\text{Sm}(\text{OAr})_3(\text{THF})_2$ 在单体与催化剂的摩尔比为1500:1时, 30分钟的转化率为64.3%。不难看出阴离子型

配合物的活性比中性配合物的好。

Table 8. Polymerization of TMC Catalyzed by $\text{Ln}(\text{OAr})_3$ and $[\text{Ln}(\text{OAr})_4][\text{Na}(\text{DME})_3]\text{DME}^{\text{a}}$

Entry	Cat	[M]/[Cat]	Temp (°C)	Time (min)	Conv ^b (%)	M_n ($\times 10^4$)	M_w/M_n^c
1	3	1500	55	30	100	4.23	1.75
2	3	2000	55	30	28.2	2.42	1.99
3	2	1500	55	30	100	4.57	2.23
4	2	2000	55	30	67.6	3.09	2.05
5	$\text{Sm}(\text{OAr})_3(\text{THF})_2$	1500	55	30	64.3	3.97	2.34
6	1	1500	55	30	100	3.55	1.79
7	1	2000	55	30	99.3	6.71	1.80
8	1	2500	55	30	75.6	3.44	1.75
9	$\text{Nd}(\text{OAr})_3(\text{THF})_2$	2000	55	30	72.5	1.11	1.78
10	$\text{Nd}(\text{OAr})_3(\text{THF})_2$	2500	55	30	12.7	0.99	1.83
11	NaOAr	1500	55	30	0	—	—

^a Conditions: [cat] = 0.01 mol/L, [TMC] = 1mol/L, toluene.

^b Conv: weight of polymer obtained/weight of monomer used.

4. 催化甲基丙烯酸甲酯聚合活性的比较

John发现阴离子型烯丙基稀土化合物催化甲基丙烯酸甲酯聚合活性比中性烯丙基稀土化合物的活性好^[37]。0.15 mmol当量 $\text{CeA}^1_3(\text{thf})$ ($\text{A}^1 = [1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3]$)催化甲基丙烯酸甲酯聚合30分钟收率为0.51克,而0.02 mmol当量阴离子型烯丙基稀土化合物 $[\text{K}(\text{thf})_4][\text{CeA}^1_3]$ 催化甲基丙烯酸甲酯聚合30分钟收率为2.4克,表明阴离子型配合物的活性比中性配合物的好。

5. 催化交叉偶联反应性能的比较

Balakrishna报道了阴离子型化合物 $\{[(-\text{OC}_{10}\text{H}_6-(u\text{-S})\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O})\text{-P}(\text{O})\text{-}k\text{P}_{,k}\text{S})\text{PdCl}_2](\text{Et}_3\text{NH})(1)$ 催化对甲氧基溴苯与苯硼酸的交叉偶联反应活性比中性化合物 $[\text{PhN}(\text{P}(-\text{OC}_{10}\text{H}_6(u\text{-S})\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O})\text{-}k\text{P})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2\{\text{P}(-\text{OC}_{10}\text{H}_6(u\text{-S})\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O})\text{(O)-}k\text{P}_{,k}\text{S}\}_2](2)$ 催化对甲氧基溴苯与苯硼酸的交叉偶联反应活性好的多^[38]。0.05 mol当量的催化剂

1催化对甲氧基溴苯与苯硼酸反应5小时转化率为96%，而0.05 mol当量的催化剂2催化对甲氧基溴苯与苯硼酸反应5小时转化率为77%，TON值也比前者低。表明阴离子型配合物具有更高的催化活性。

第四节 立题思想

从上述综述可知，稀土有机胺化物是一种很有应用前景的化合物，它可以作为催化剂广泛应用于催化有机反应和高分子反应。众所周知，稀土金属有机化合物的催化性能不仅依赖于中心金属而且还明显有赖于中心金属周围的配位环境。我们课题组王俊峰博士曾发现桥联脲基稀土胺化物可以高活性催化腈与胺反应选择性地得到单取代芳基脲，为了考察辅助配体对稀土胺化物反应性能的影响，我们选用了稀土金属有机化合物中最为广泛应用的茂基配体。了解茂基和非茂基稳定的稀土有机胺化物在催化C-N键形成反应及极性单体聚合反应中的催化行为应该是有意义的。于是我们计划合成以茂基稳定的稀土有机胺化物并研究它们在催化腈与胺加成反应的催化活性及选择性，研究它们在催化 ϵ -己内酯、丙交酯及甲基丙烯酸甲酯聚合反应中的催化行为，并比较研究桥联脲基稀土胺化物和茂基稀土胺化物在上述反应中的行为。这些研究结果将为我们设计、合成高效、高选择性的稀土金属催化剂提供有益信息。此外，从文献及我们课题组工作的结果表明，阴离子型稀土化合物在一些催化反应中显示比中性稀土化合物更高的催化活性，因此，我们也计划合成阴离子型茂基稀土胺化物并比较它们与中性茂基稀土胺化物在上述反应中的催化性能。通过研究这些配合物的反应性能将能更好地了解稀土有机胺化物的结构与性能的关系，进一步拓宽稀土金属有机胺化物在催化反应中的应用范围。

参考文献

- [1] Maginn, R. E.; Manastyrskyj, S.; Dubeck, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 762.
- [2] Fisher, E. O.; Fisher, H. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 141.
- [3] Bercaw, J. E.; Davies, D. L.; Wolczanski, P. T. *Organometallics* **1986**, *5*, 443.
- [4] Tilley, T. D.; Andersen, R. A. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3267.
- [5] Hann, K. H.; Boer, J. L.; Teuben, J. H.; Huis, R.; Hay, G. R. *Organometallics* **1986**, *5*, 1726.
- [6] Booij, M.; Kiers, N. H.; Teuben, J. H.; Heeres, H. J. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 79.
- [7] Booij, M.; Teuben, J. H.; Heeres, H. J. *Organometallics* **1988**, *7*, 2495.
- [8] Zhou, X. G.; Cai, R. F.; Huang, Z. E.; Zhang, L. B.; Zhang, L. X. *Organometallics* **1999**, *18*, 4128.
- [9] Zhang, J.; Zhou, X. G.; Cai, R. F.; Weng, L. H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 716.
- [10] Pi, C. F.; Zhang, Z. X.; Pang, Z.; Zhang, J.; Zhou, X. G. *Organometallics* **2007**, *26*, 1934.
- [11] Zhang, B. L.; Zhou, X. G.; Cai, R. F.; Weng, L. H. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *612*, 176.
- [12] Ma, L. P.; Zhang, J.; Zhou, X. G.; Cai, R. F.; Weng, L. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4926.
- [13] Evan, W. J.; Drummond, D. K.; Chamberlain, L. R.; Doedens, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4983.
- [14] Zhang, J.; Zhou, X. G.; Cai, R. F.; Chen, Z. X. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 321.
- [15] Pi, C. F.; Liu, R. T.; Zhou, X. G.; Chen, Z. X. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5252.
- [16] (a) Hong, S.; Marks, T. J. *ACC. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673. (b) Tian, S.; Arredondo, V. M.; Stern, L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 2568. (c) Hong, S.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7886. (d) McDonald, F. E.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4871. (e) McDonald, F. E.; Marks, T. J. *Org. Lett.* **2001**, *20*, 3091. (f) Stubbert, B. D.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 4836.
- [17] Gilbert, A. T.; Davis, B. L.; Broene, R. D. *Organometallics* **1999**, *18*, 2125.
- [18] Yu, X. H.; Marks, T. J.; Seo, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7244.

- [19] (a) Yang, C. G.; He, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6966. (b) Reddy, K. S.; McDonald, F. E.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4149. (c) Zhang, Z. R.; Widehoefer, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 283.
- [20] (a) Amin, S. B.; Seo, S. Y.; Marks, T. J. *Organometallics* **2008**, *27*, 2411. (b) Amin, S. B.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10102.
- [21] Horino, Y.; Livinghouse, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 12.
- [22] Wang, J. L.; Zhou, X. G.; Huang, W.; Shen, Q. S. *Organometallics* **2008**, *27*, 301.
- [23] Komeyama, K.; Sasayama, D.; Kawabata, T.; Takehira, K.; Takaki, K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10679.
- [24] (a) Berberich, H.; Roesky, P. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1569. (b) Buergestein, M. R.; Berberich, M.; Roesky, P. W. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3078.
- [25] (a) Zhou, S.; Wang, S.; Yang, G.; Li, Q.; Zhang, L.; Yao, Z.; Zhou, Z. *Organometallics* **2007**, *26*, 3755. (b) Li, Q. H.; Wang, S. W.; Zhou, S. L.; Yang, G. S. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6763.
- [26] Seo, S. Y.; Marks, T. J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 317.
- [27] Sugita, M.; Yamaguchi, A.; Yamagiwa, N.; Handa, S.; Matsunaga, S.; Shibazaki, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5339.
- [28] Wang, J. F.; Xu, F.; Cai, T.; Shen, Q. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 445.
- [29] Marks, T. J.; Brard, L.; Giardello, M. A.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3276.
- [30] (a) Mao, L. S.; Shen, Q. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1593. (b) Shen, Q.; Wang, Y. R.; Zhang, K.; Yao, Y. M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 612.
- [31] 毛礼胜, 博士学位论文, 浙江大学, 1997. 王俊峰, 博士学位论文, 苏州大学, 2008.
- [32] Wang, J.; Cai, T.; Shen, Q. *Dalton Trans.* **2007**, 5275.
- [33] Mao, L. S.; Shen, Q.; Xue, M. Q.; Sun, J. *Organometallics* **1997**, *16*, 3711.
- [34] Hou, Z. M.; Zhang, Y. G.; Tezuka, H.; Xie, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10533.
- [35] Sheng, H. T.; Shen, Q. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1210.

- [36] Woodman, T. J.; Schormann, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 2972.
- [37] Scott, B. L.; Young, V. G.; Sattelberger, A. P.; John, K. D. *Organometallics* **2005**, *24*, 3685.
- [38] Punji, B.; Mague, J. T.; Balakrishna, M. S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11316.

第二章 实验部分

第一节 原料及试剂的纯化

2.1.1 原料

原料名称	纯度	生产厂家
Yb_2O_3	99.95%	上海跃龙化工厂
Pr_6O_{11}	99.95%	上海跃龙化工厂
Y_2O_3	99.95%	上海跃龙化工厂
金属钠	化学纯	上海化学试剂采购站
甲基环戊二烯	化学纯	Aldrich Chemical Company
四氢呋喃	分析纯	上海化学试剂一厂
甲苯	分析纯	上海化学试剂一厂
乙二醇二甲醚	分析纯	上海化学试剂一厂
正己烷	分析纯	上海化学试剂一厂
氯化钙	化学纯	北京丰特斯材料有限公司
己内酯	99.9%	北京丰特斯材料有限公司
L-丙交酯	99%	北京丰特斯材料有限公司
甲基丙烯酸甲酯	98.0%	中国医药集团
盐酸	优级纯	上海振亚化工二厂
硝酸	分析纯	昆山金城试剂有限公司
2,6-二甲基苯胺	分析纯	中国医药集团
2,6-二异丙基苯胺	分析纯	中国医药集团
氯化铵	分析纯	无锡明丰试剂厂
无水氯化钙	分析纯	宜兴第二化学试剂厂
EDTA	分析纯	北京化工厂
AgNO_3	分析纯	北京化工厂
NH_4SCN	分析纯	北京化工厂

二苯甲酮	化学纯	上海化学试剂一厂
无水硫酸钠	分析纯	无锡化学试剂采购站
溴化钾	分析纯	上海星火化工厂
正丁基锂	分析纯	百灵威进口
六甲基二硅氨烷	分析纯	武进南江化工厂
二异丙基碳化二亚胺	分析纯	中国医药集团
苯腈	分析纯	中国医药集团
苊腈	分析纯	中国医药集团
邻甲氧基苯腈	分析纯	中国医药集团
对甲氧基苯腈	分析纯	中国医药集团
乙腈	分析纯	中国医药集团
4-吡啶腈	分析纯	中国医药集团
3-甲基苯腈	分析纯	中国医药集团
对氯苯腈	分析纯	中国医药集团
苯甲醛	分析纯	中国医药集团
对氯苯甲醛	分析纯	中国医药集团
苯胺	分析纯	中国医药集团
对氟苯胺	分析纯	中国医药集团
对甲基苯胺	分析纯	中国医药集团
苊胺	分析纯	中国医药集团
吡咯烷	分析纯	中国医药集团
正丁胺	分析纯	中国医药集团
正己胺	分析纯	中国医药集团

2.1.2 溶剂和试剂的处理

所有操作均在氩气保护下进行。

(1) 四氢呋喃，甲苯，乙二醇二甲醚，正己烷：经无水氯化钙干燥一周后，加钠回流至加入二苯甲酮后呈蓝紫色，蒸出备用。

(2) 六甲基二硅氨烷：用氢化钙干燥4天左右，蒸出后备用。

(3) 己内酯：用氢化钙干燥4天左右，减压蒸出后用分子筛干燥备用。

(4) 丙交酯：甲苯重结晶后在经脱水脱氧处理过的单口瓶中用泵抽 24 h。

(5) 甲基环戊二烯：在经脱水脱氧处理过的两口瓶中，高温裂解二聚甲基环戊二烯，蒸出即用。

(6) 甲基丙烯酸甲酯：用氢化钙干燥 4 天左右，减压蒸出后用分子筛干燥备用。

(7) 2,6-二异丙基苯胺，2,6-二甲基苯胺，苯胺，对氟苯胺，对甲基苯胺，苄胺，吡咯烷，正丁胺，正己胺：用氢化钙干燥 2 天左右，减压蒸出后用分子筛干燥备用。

(8) 苯腈，苄腈，邻甲基苯腈，乙腈，3-甲基苯腈：用氢化钙干燥 2 天左右，减压蒸出后用分子筛干燥备用。

(9) 对氯苯腈，对甲氧基苯腈，4-吡啶腈：在经脱水脱氧处理过的单口瓶中用泵抽 24 h。

(10) 液体醛：用氢化钙干燥 2 天左右，减压蒸出后备用。固体醛：重结晶后在经脱水脱氧处理过的单口瓶中用泵抽 24 h。

第二节 分析与测试

2.2.1 化合物的元素分析

(1) 稀土金属含量分析

称取一定量的样品，用去离子水及数滴 6 mol/L 的 HNO_3 配成 25 mL 溶液，用移液管取 2 mL 于锥形瓶中，加入 1-2 滴二甲酚橙作指示剂，再加六次甲基四胺缓冲剂至溶液呈紫红色，然后采用 EDTA 直接络合滴定法分析稀土金属含量，滴定至溶液颜色正好由紫红色变为亮黄色为终点，稀土金属含量按下式计算：

$$\text{Ln}\% = \frac{N_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Ln}}}{1000 \times W \times 2/25}$$

式中： V_{EDTA} ：滴定时消耗 EDTA 的体积(mL)

N_{EDTA} ：EDTA 溶液的浓度(mol/L)

M_{Ln} ：稀土金属元素的摩尔质量(g/mol)

W：所称样品的质量(g)

(2) 胺基钠、胺基锂溶液及甲基环戊二烯基钠溶液的浓度标定

用注射器准确量取一定量的配体溶液，加水分解，用酚酞作指示剂，标准盐

酸滴定至溶液由红色变成无色即为终点, 溶液浓度按下式计算:

$$N_L = \frac{V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}}{V_L}$$

式中: N_{HCl} : 标准盐酸的摩尔浓度(mol/L); V_{HCl} : 滴定时消耗标准盐酸的体积(mL); V_L : 量取的配体溶液的体积(mL)

(3) Na, Li 含量的分析

称取一定量的样品水解配成一定浓度的水溶液, 用日本岛津 Shimadzu 646 型原子吸收分光光度计火焰原子法测定溶液中 Na, Li 含量。

(4) 碳, 氢, 氮含量的分析

用直接燃烧法在 Carlo Erba 1110 型元素分析仪上测定。

2.2.2 样品的表征

(1) 红外光谱分析

稀土金属化合物的红外光谱采用 KBr 压片方法测定。将预先经过研磨和脱水脱氧处理的 KBr 与待测样品混合, 充分搅拌, 然后迅速压片, 立即在 Magna-500 红外光谱仪上测定, 扫描范围 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 。

(2) ^1H NMR 谱分析

在氩气保护下, 将样品溶于处理过的 C_6D_6 中(约 0.5 mL), 封管, 室温下于 Unity Inova-400 型 NMR 仪上测定。

(3) 熔点测定

将样品装入经脱水脱氧处理过的毛细管中, 封管, 在 Electrothermal Engineering Limited 8100 系列数字熔点仪上测定。

(4) 晶体结构测定

采用毛细管封管法, 经脱水脱氧处理后, 挑选适当的晶体装入毛细管中, 封管, Rigaku Merruy CCD 上直接收集数据。实验条件: 石墨单色器, MoK α 射线, ω —2 θ 自动变速扫描方式收集衍射数据, 采用傅立叶技术, 重原子法解析晶体结构。

(5) 聚合物的数均分子量及分子量分布的测定

称取 10 mg 聚合物, 用四氢呋喃配成 10 mL 溶液。数均分子量及分子量分布在 PL-GPC50 凝胶渗透色谱仪上测定, 温度 40 °C, 四氢呋喃作淋洗剂, 淋洗液流速 1 mL/min, 采用聚苯乙烯标样对分子量进行校正。

第三节 原料的制备

2.3.1 无水三氯化稀土金属的制备

根据文献^[1],称取一定量的稀土金属氧化物,用 1:1 的优级纯盐酸/水加热溶解,按比例加入氯化铵,趁热用 G-3 砂心漏斗过滤,将滤液加热蒸发至干,得固体颗粒,装入升华管,抽真空并逐渐加热,在 100 °C 左右抽 4 小时,除去固体中的剩余的水分。然后逐步升温,固体氯化铵逐渐升华至横管中,8 小时左右,温度逐渐升到 430 °C,使氯化铵全部升华出来,得到无水稀土金属氯化物,分析稀土金属及氯含量,纯度 > 98%。

2.3.2 六甲基二硅酸钠, 2,6-二甲基苯胺基钠和 2,6-二异丙基苯胺基钠的制备

在经过脱水脱氧处理过的两口瓶中,氩气保护下加入氢化钠和适量的四氢呋喃,搅拌下滴入 2,6-二异丙基苯胺或 2,6-二甲基苯胺或六甲基二硅胺的四氢呋喃溶液,反应迅速进行,当没有明显气泡产生后,回流 24 小时,离心转移上层清液,标定浓度后封管备用。

2.3.3 甲基环戊二烯钠的制备

在经过脱水脱氧处理过的两口瓶中,氩气保护下加入适量的四氢呋喃和金属钠(过量)。用注射器滴加一定量新裂解的甲基环戊二烯,反应迅速进行。当没有明显气泡产生后,在室温下反应 72 小时。离心转移上层清液,得到浅红色甲基环戊二烯基钠/四氢呋喃溶液,标定浓度后封管备用。

2.3.4 二甲基环戊二烯基稀土氯化物的制备

称取一定量的无水 LnCl_3 于脱水脱氧充氩处理过的反应瓶中,加入 20 mL THF,在搅拌下按 1:2 的比例加入甲基环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液,让其在室温下反应 24 小时后,离心弃去沉淀。把清液抽干,加入一定量的甲苯进行萃取,分析稀土离子浓度后封管备用。

第四节 茂基稀土胺化物的合成

下列配合物对空气和水气非常敏感,所有操作均采用 Schlenk 技术,在严格无水无氧氩气保护条件下进行。

2.4.1 中性茂基稀土胺化物的合成^[2]

1. $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{YbNH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (THF) (1)的合成

在 $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{YbCl}(\text{THF})$ (1.39 g, 3.20 mmol) 的甲苯溶液中,加入 $\text{NaNH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (0.46 g, 3.20 mmol) 的四氢呋喃溶液 5 mL, 让其在室温下反应 12 小时, 完全除去甲苯和四氢呋喃溶剂后, 剩余物用乙醚萃取, 萃取液浓缩至 10 mL, 放入冰箱中(0 °C)冷冻, 析出绿色晶体, 产率: 0.98 g (59%)。再用乙醚和四氢呋喃重结晶后, 选用合适的晶体用于晶体结构测定。

2. $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{YbNH}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (THF) (2)的合成

在 $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{YbCl}(\text{THF})$ (1.96 g, 4.51 mmol) 的甲苯溶液中, 加入 $\text{NaNH}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (0.90 g, 4.51 mmol) 的四氢呋喃溶液 10 mL, 让其在室温下反应 12 小时, 完全除去甲苯和四氢呋喃溶剂后, 剩余物用乙醚萃取, 萃取液浓缩至 10 mL, 放入冰箱中(0 °C)冷冻, 析出绿色晶体, 产率: 1.21 g (46%)。再用乙醚和四氢呋喃重结晶后, 选用合适的晶体用于晶体结构测定。

3. $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{YNH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (THF) (3)的合成

在 $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{YCl}(\text{THF})$ (1.47 g, 4.20 mmol) 的甲苯溶液中, 加入 $\text{NaNH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (0.60 g, 4.20 mmol) 的四氢呋喃溶液 8 mL, 让其在室温下反应 12 小时, 完全除去甲苯和四氢呋喃溶剂后, 剩余物用乙醚萃取, 萃取液浓缩至 8 mL, 放入冰箱中(0 °C)冷冻, 析出无色晶体, 产率: 0.77 g (42%)。再用乙醚和四氢呋喃重结晶后, 选用合适的晶体用于晶体结构测定。

2.4.2 阴离子型茂基稀土胺化物的合成

1. $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Pr}(\text{NH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3))_2][\text{Na}(\text{DME})_3]$ (4)的合成

在 $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{PrCl}(\text{THF})$ (1.37 g, 3.40 mmol) 的甲苯溶液中, 加入 $\text{NaNH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (0.98 g, 6.80 mmol) 的四氢呋喃溶液 15 mL, 让其在室温下反应 12 小时, 完全除去甲苯和四氢呋喃溶剂后, 剩余物用乙二醇二甲醚萃取, 萃取液

浓缩至 12 mL, 放入冰箱中(-5 °C)冷冻, 析出草绿色晶体, 产率: 1.12 g (38%)。

2. [(MeC₅H₄)₂Yb(NH(2,6-Me₂C₆H₃))₂][Na(DME)₃] (5)的合成

在(CH₃C₅H₄)₂YbCl(THF) (1.21 g, 2.80 mmol) 的甲苯溶液中, 加入 NaNH(2,6-Me₂C₆H₃) (0.81 g, 5.60 mmol)的四氢呋喃溶液 12 mL, 让其在室温下反应 12 小时, 完全除去甲苯和四氢呋喃溶剂后, 剩余物用乙二醇二甲醚萃取, 萃取液浓缩至 10 mL, 放入冰箱中(0 °C)冷冻, 析出红褐色晶体, 产率: 1.13 g (45%)。

3. [(MeC₅H₄)₂Y(NH(2,6-Me₂C₆H₃))₂][Na(DME)₃] (6)的合成

在(CH₃C₅H₄)₂YCl(THF) (1.26 g, 3.60 mmol) 的甲苯溶液中, 加入 NaNH(2,6-Me₂C₆H₃) (1.03 g, 7.20 mmol)的四氢呋喃溶液 13 mL, 让其在室温下反应 12 小时, 完全除去甲苯和四氢呋喃溶剂后, 剩余物用乙二醇二甲醚萃取, 萃取液浓缩至 10 mL, 放入冰箱中(0 °C)冷冻, 析出无色晶体, 产率: 1.17 g (40%)。

第五节 茂基稀土胺化物的催化性能

2.5.1 茂基稀土胺化物催化腈和胺反应

1. 催化苯腈与对氟苯胺生成脒的反应^[3]

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 1(0.048 g, 0.1 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.21 mL, 2.0 mmol), 再用注射器加入对氟苯胺(0.38 mL, 4.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.39 g, 产率: 91%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 2(0.019 g, 0.034 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.07 mL, 0.69 mmol)再用注射器加入对氟苯胺(0.14 mL, 1.38 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.14 g, 产率: 96%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 3(0.043 g, 0.1 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.21 mL, 2.0 mmol), 再用注射器加入对氟苯胺(0.38 mL, 4.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.28 g, 产率: 65%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 Yb[N(SiMe₃)₂]₃(μ-Cl)Li(THF)₃(0.034 g, 0.05 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.1

mL, 1.0 mmol), 再用注射器加入对氟苯胺(0.2 mL, 2.1 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.20 g, 产率: 95%。

2. 催化苯腈与 2,6-二异丙基苯胺生成脒的反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 1(0.048 g, 0.1 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.21 mL, 2.0 mmol), 再用注射器加入 2,6-二异丙基苯胺(0.75 mL, 4.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.35 g, 产率: 62%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 2(0.018 g, 0.033 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.07 mL, 0.67 mmol), 再用注射器加入 2,6-二异丙基苯胺(0.26 mL, 1.38 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.14 g, 产率: 74%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 3(0.043 g, 0.1 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.21 mL, 2.0 mmol), 再用注射器加入 2,6-二异丙基苯胺(0.75 mL, 4.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.19 g, 产率: 35%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.034 g, 0.05 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.1 mL, 1.0 mmol), 再用注射器加入 2,6-二异丙基苯胺(0.38 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.13 g, 产率: 46%。

3. 催化苯腈与苯胺生成脒的反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 2(0.028 g, 0.05 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.1 mL, 1.0 mmol), 再用注射器加入苯胺(0.19 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.18 g, 产率: 90%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.034 g, 0.05 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.1 mL, 1.0 mmol), 再用注射器加入苯胺(0.19 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.17 g,

产率: 87%。

4. 催化苯腈与 2,6-二甲基苯胺生成脒的反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 2(0.034 g, 0.06 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.12 mL, 1.2 mmol), 再用注射器加入 2,6-二甲基苯胺(0.30 mL, 2.4 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.20 g, 产率: 76%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.034 g, 0.05 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.1 mL, 1.0 mmol), 再用注射器加入 2,6-二甲基苯胺(0.25 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.13 g, 产率: 58%。

5. 催化苯腈与对甲基苯胺生成脒的反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 2(0.019 g, 0.035 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.07 mL, 0.7 mmol), 再加入对甲基苯胺(0.15 g, 1.41 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.13 g, 产率: 86%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.034 g, 0.05 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.1 mL, 1.0 mmol), 再加入对甲基苯胺(0.21 g, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.15 g, 产率: 72%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 $\text{LYbNH}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{DME})$ ($\text{L}=[\text{Me}_3\text{SiNC(Ph)N(CH}_2)_3\text{NC(Ph)NSiMe}_3]$)(0.036 g, 0.045 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.09 mL, 0.90 mmol), 再加入对甲基苯胺(0.19 g, 1.82 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.17 g, 产率: 91%。

6. 催化苯腈与正己胺反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 2(0.029 g, 0.05 mmol), 然后用注射器加入苯腈(0.1 mL, 1.0 mmol), 再用注射器加入正己胺(0.27 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余

物用己烷/甲苯重结晶没有分离到产物。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.034 g, 0.05 mmol)，然后用注射器加入苯腈 (0.1 mL, 1.0 mmol)，再用注射器加入正己胺 (0.27 mL, 2.0 mmol)，在 100 °C 反应 24 小时后，减压除去没有反应的原料，然后剩余物用甲苯重结晶分离到产物为均三嗪 0.03 g，产率：30%。

7. 催化苯腈与苄胺反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下加入催化剂 2 (0.029 g, 0.05 mmol)，然后用注射器加入苯腈 (0.1 mL, 1.0 mmol)，再用注射器加入苄胺 (0.22 mL, 2.0 mmol)，在 100 °C 反应 24 小时后，减压除去没有反应的原料，然后剩余物用己烷/甲苯重结晶没有分离到产物。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.034 g, 0.05 mmol)，然后用注射器加入苯腈 (0.1 mL, 1.0 mmol)，再用注射器加入苄胺 (0.22 mL, 2.0 mmol)，在 100 °C 反应 24 小时后，减压除去没有反应的原料，然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.036 g，产率：17%。

8. 催化苯腈与正丁胺反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下加入催化剂 2 (0.029 g, 0.05 mmol)，然后用注射器加入苯腈 (0.1 mL, 1.0 mmol)，再用注射器加入正丁胺 (0.2 mL, 2.0 mmol)，在 100 °C 反应 24 小时后，减压除去没有反应的原料，然后剩余物用甲苯重结晶分离到少量的产物。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.034 g, 0.05 mmol)，然后用注射器加入苯腈 (0.1 mL, 1.0 mmol)，再用注射器加入正丁胺 (0.2 mL, 2.0 mmol)，在 100 °C 反应 24 小时后，减压除去没有反应的原料，然后剩余物用甲苯重结晶分离到产物为均三嗪 0.043 g，产率：40%。

9. 催化对甲氧基苯腈与对氟苯胺生成脒的反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中，在氩气保护下加入催化剂 2 (0.014 g, 0.025 mmol)，然后加入对甲氧基苯腈 (0.068 g, 0.5 mmol)，再用注射器加入对氟苯胺 (0.1 mL, 1.0 mmol)，在 100 °C 反应 24 小时后，减压除去没有反应的原料，然后剩余

物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.11 g, 产率: 92%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.034 g, 0.05 mmol), 然后加入对甲氧基苯腈 (0.133 g, 1.0 mmol), 再用注射器加入对氟苯胺 (0.2 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.18 g, 产率: 75%。

10. 催化对甲氧基苯腈与 2,6-二异丙基苯胺生成脒的反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 **2** (0.029 g, 0.05 mmol), 然后加入对甲氧基苯腈 (0.133 g, 1.0 mmol), 再用注射器加入 2,6-二异丙基苯胺 (0.38 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.23 g, 产率: 75%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.034 g, 0.05 mmol), 然后加入对甲氧基苯腈 (0.133 g, 1.0 mmol), 再用注射器加入 2,6-二异丙基苯胺 (0.38 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.20 g, 产率: 66%。

11. 催化邻甲氧基苯腈与对氟苯胺生成脒的反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 **2** (0.029 g, 0.05 mmol), 然后用注射器加入邻甲氧基苯腈 (0.12 mL, 1.0 mmol), 再用注射器加入对氟苯胺 (0.2 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶没有分离得到产物。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.034 g, 0.05 mmol), 然后用注射器加入邻甲氧基苯腈 (0.12 mL, 1.0 mmol), 再用注射器加入对氟苯胺 (0.2 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶没有分离得到产物。

12. 催化对氯苯腈与 2,6-二异丙基苯胺生成脒的反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 **2** (0.029 g, 0.05 mmol), 然后加入对氯苯腈 (0.13 g, 1.0 mmol), 再用注射器加入 2,6-二异丙基苯胺 (0.38 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后

剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.18 g, 产率: 58%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.034 g, 0.05 mmol), 然后加入对氯苯腈 (0.137 g, 1.0 mmol), 再用注射器加入 2,6-二异丙基苯胺 (0.38 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用甲苯重结晶得到脞和均三嗪的混合物 0.11 g, 产率分别为: 20%和 35%。

13. 催化间甲基苯腈与对氟苯胺生成脞的反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 **2** (0.029 g, 0.05 mmol), 然后用注射器加入间甲基苯腈 (0.18 mL, 1.0 mmol), 再用注射器加入对氟苯胺 (0.2 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.18 g, 产率: 81%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.034 g, 0.05 mmol), 然后用注射器加入间甲基苯腈 (0.18 mL, 1.0 mmol), 再用注射器加入对氟苯胺 (0.2 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.16 g, 产率: 69%。

14. 催化苻腈与对氟苯胺生成脞的反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 **2** (0.029 g, 0.05 mmol), 然后用注射器加入苻腈 (0.12 mL, 1.0 mmol), 再用注射器加入对氟苯胺 (0.2 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.13 g, 产率: 55%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.034 g, 0.05 mmol), 然后用注射器加入苻腈 (0.12 mL, 1.0 mmol), 再用注射器加入对氟苯胺 (0.2 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.10 g, 产率: 45%。

15. 催化苻腈与 2,6-二异丙基苯胺生成脞的反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 **2** (0.029 g, 0.05 mmol), 然后用注射器加入苻腈 (0.12 mL, 1.0 mmol), 再用注射器加入 2,6-二异丙基苯胺 (0.38 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料,

然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.08 g, 产率: 26%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.034 g, 0.05 mmol), 然后用注射器加入苕腈 (0.12 mL, 1.0 mmol), 再用注射器加入 2,6-二异丙基苯胺 (0.38 mL, 2.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.03 g, 产率: 10%。

16. 催化乙腈与对氟苯胺生成脒的反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 2 (0.058 g, 0.10 mmol), 然后用注射器加入乙腈 (0.10 mL, 2.0 mmol), 再用注射器加入对氟苯胺 (0.41 mL, 4.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.08 g, 产率: 25%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.069 g, 0.10 mmol), 然后用注射器加入乙腈 (0.10 mL, 2.0 mmol), 再用注射器加入对氟苯胺 (0.41 mL, 4.0 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶没有分离得到产物。

17. 催化 4-吡啶腈与对氟苯胺生成脒的反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 2 (0.029 g, 0.05 mmol), 然后加入 4-吡啶腈 (0.104 g, 1.0 mmol), 再用注射器加入对氟苯胺 (0.21 mL, 2.1 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.04 g, 产率: 20%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (0.034 g, 0.05 mmol), 然后加入 4-吡啶腈 (0.104 g, 1.0 mmol), 再用注射器加入对氟苯胺 (0.21 mL, 2.1 mmol), 在 100 °C 反应 24 小时后, 减压除去没有反应的原料, 然后剩余物用己烷/甲苯重结晶得到产物 0.06 g, 产率: 30%。

2.5.2 茂基稀土胺化物催化碳化二亚胺和胺反应

1. 催化异丙基二亚胺与对氟苯胺反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 1 (0.0033 g, 0.0073 mmol), 然后用注射器加入异丙基二亚胺 (1.08 mL, 7.3 mmol), 然后再用注

射器加入对氟苯胺(0.7 mL, 7.3 mmol), 在 60 °C 反应 24 小时后, 加入几滴去离子水终止反应, 然后用二氯甲烷溶解, 倒入分液漏斗, 加点水振荡, 取下层清液至锥形瓶中, 加 Na₂SO₄ 干燥至澄清, 旋干液体得到产物 0.35 g, 产率: 20%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 2(0.0021 g, 0.0036 mmol), 然后用注射器加入异丙基二亚胺(0.53 mL, 3.6 mmol), 然后再用注射器加入对氟苯胺(0.36 mL, 3.6 mmol), 在 60 °C 反应 24 小时后, 加入几滴去离子水终止反应, 然后用二氯甲烷溶解, 倒入分液漏斗, 加点水振荡, 取下层清液至锥形瓶中, 加 Na₂SO₄ 干燥至澄清, 旋干液体得到产物 0.22 g, 产率: 25%。

2. 催化异丙基二亚胺与苯胺反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 1(0.0076 g, 0.0168 mmol), 然后用注射器加入异丙基二亚胺(0.5 mL, 3.37 mmol), 然后再用注射器加入苯胺(0.31 mL, 3.37 mmol), 在 60 °C 反应 0.5 小时后, 加入几滴去离子水终止反应, 然后用二氯甲烷溶解, 倒入分液漏斗, 加点水振荡, 取下层清液至锥形瓶中, 加 Na₂SO₄ 干燥至澄清, 旋干液体得到产物 0.67 g, 产率: 90%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂 2(0.0103 g, 0.0185 mmol), 然后用注射器加入异丙基二亚胺(0.55 mL, 3.69 mmol), 然后再用注射器加入苯胺(0.33 mL, 3.69 mmol), 在 60 °C 反应 0.5 小时后, 加入几滴去离子水终止反应, 然后用二氯甲烷溶解, 倒入分液漏斗, 加点水振荡, 取下层清液至锥形瓶中, 加 Na₂SO₄ 干燥至澄清, 旋干液体得到产物 0.80 g, 产率: 99%。

2.5.3 茂基稀土胺化物催化醛和胺反应

1. 催化苯甲醛与苯胺反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂3(0.0201 g, 0.0458 mmol), 然后用注射器加入苯胺(0.21 mL, 2.29 mmol), 反应半小时后再用注射器加入苯甲醛(0.70 mL, 6.88 mmol), 在25 °C反应3小时后, 减压除去没有反应的底物, 用砂心漏斗滤去催化剂, 柱层析(EtOAc/石油醚=1/7)得到产物约0.1276 g, 产率: 28%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂6(0.0236 g, 0.0408 mmol), 然后用注射器加入苯胺(0.18 mL, 2.04 mmol), 反应半小时后再用注射器加入苯甲醛(0.62 mL, 6.12 mmol), 在25 °C反应3小时后, 减压除去没有反应的底物, 用砂心漏斗滤去催化剂, 柱层析(EtOAc/石油醚=1/7)得到产物约0.1406

g, 产率: 35%。

2. 催化苯甲醛与吡咯烷反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂3(0.0202 g, 0.0459 mmol), 然后用注射器加入吡咯烷(0.19 mL, 2.32 mmol), 反应半小时后再用注射器加入苯甲醛(0.71 mL, 6.96 mmol), 在25 °C反应3小时后, 减压除去没有反应的底物, 用砂心漏斗滤去催化剂, 柱层析(EtOAc/石油醚=1/3)得到产物约0.0610 g, 产率: 15%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂6(0.0237 g, 0.0408 mmol), 然后用注射器加入吡咯烷(0.17 mL, 2.05 mmol), 反应半小时后再用注射器加入苯甲醛(0.63 mL, 6.15 mmol), 在25 °C反应3小时后, 减压除去没有反应的底物, 用砂心漏斗滤去催化剂, 柱层析(EtOAc/石油醚=1/3)得到产物约0.0718 g, 产率: 20%。

3. 催化对氯苯甲醛与吡咯烷反应

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂3(0.0176 g, 0.0406 mmol), 然后用注射器加入吡咯烷(0.17 mL, 2.03 mmol), 反应半小时后再加入对氯苯甲醛(0.8556 g, 6.09 mmol), 在25 °C反应3小时后, 减压除去没有反应的底物, 用砂心漏斗滤去催化剂, 柱层析(EtOAc/石油醚=1/3)得到产物约0.1227 g, 产率: 30%。

在经过脱水脱氧处理过的反应瓶中, 在氩气保护下加入催化剂6(0.0234 g, 0.0405 mmol), 然后用注射器加入吡咯烷(0.17 mL, 2.03 mmol), 反应半小时后再加入对氯苯甲醛(0.8558 g, 6.10 mmol), 在25 °C反应3小时后, 减压除去没有反应的底物, 用砂心漏斗滤去催化剂, 柱层析(EtOAc/石油醚=1/3)得到产物约0.1432 g, 产率: 35%。

2.5.4 茂基稀土胺化物催化甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合

将催化剂配成一定浓度的溶液, 在经严格脱水脱氧充氩气的聚合瓶中, 先加入计量的单体和溶剂。置于指定温度下搅拌。用注射器加入所需要催化剂的溶液, 反应预设时间。聚合结束后用5%盐酸/工业酒精终止。最后用大量工业酒精沉淀出聚合物, 聚合物在真空下干燥, 称重, 计算转化率。

2.5.5 茂基稀土胺化物催化己内酯开环聚合

将催化剂配成一定浓度的甲苯溶液，在经严格脱水脱氧充氩气的聚合瓶中，依次加入计量的催化剂溶液和甲苯。置于指定温度的油浴中（或置于室温）搅拌。用注射器加入所需要的己内酯，反应预设时间。聚合结束后用 5% 盐酸/工业酒精终止。最后用大量工业酒精沉淀出聚合物，聚合物在真空下干燥，称重，计算转化率。

2.5.6 茂基稀土胺化物催化丙交酯开环聚合

将催化剂配成一定浓度的溶液，在经严格脱水脱氧充氩气的聚合瓶中，先加入计量的单体和溶剂。置于指定温度的油浴中搅拌。用注射器加入所需要催化剂的溶液，反应预设时间。聚合结束后用 5% 盐酸/工业酒精终止。最后用大量工业酒精沉淀出聚合物，聚合物在真空下干燥，称重，计算转化率。

参考文献

- [1] Taylor, M. D.; Carter, C. P.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1962, 24, 387.
- [2] 毛礼胜, 博士学位论文, 浙江大学, 1997.
- [3] Wang, J. F.; Xu, F.; Cai, T.; Shen, Q. *Org. Lett.* 2008, 10, 445.

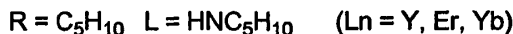
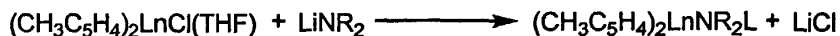
第三章 茂基稀土胺化物的合成及其催化性能

稀土金属有机胺化物的合成及其应用越来越引起人们广泛的关注, 稀土金属有机胺化物可以催化醛与胺的反应^[1]、碳化二亚胺与胺的加成反应^[2]、不饱和化合物的环氧化^[3]、氢胺化/环化反应^[4]、甲基丙烯酸甲酯的聚合^[5]、己内酯的开环聚合^[6]等等。此外, 辅助配体对配合物的催化活性及选择性有明显的影响, 为了系统地研究这类配合物的结构和催化性能的关系以及辅助配体对配合物催化活性的影响, 我们设计合成了一系列稀土有机胺化物并且对它们进行了全面表征。在此基础上, 我们又研究了它们催化有机反应和高分子反应的性能。

第一节 中性茂基稀土胺化物的合成和表征

3.1.1 二茂基稀土胺化物的合成及表征

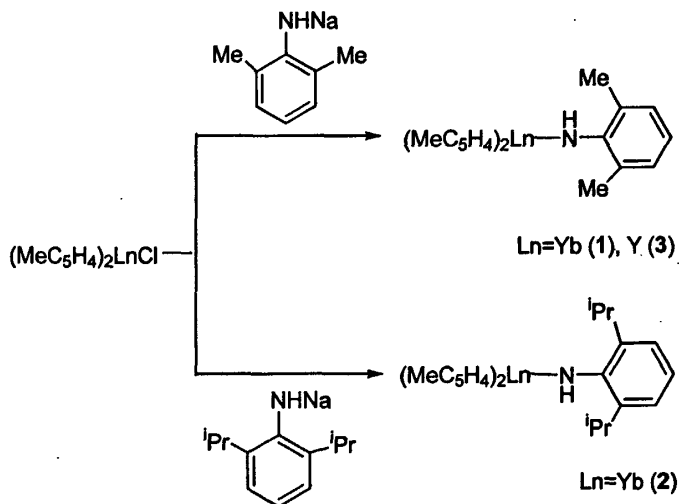
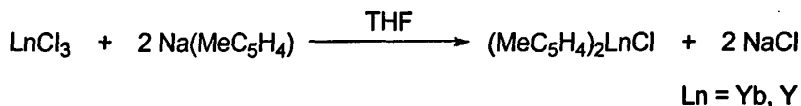
茂基稀土氯化物与碱金属胺化物进行复分解反应是合成茂基稀土胺化物较为普遍的一种方法。许多茂基稀土胺化物如 $(C_5Me_5)_2LnN(SiMe_3)_2$ ($Ln = Nd, Yb$)^[7]等就是通过该方法合成的。虽然我们小组曾通过二茂基稀土氯化物与胺基锂反应, 获得了含小体积胺基的茂基稀土胺化物, 反应式如下:



但是, 当茂基稀土氯化物与二苯胺基锂反应时, 仅获得了离子型化合物 $[Li(DME)_3][(MeC_5H_4)_2Ln(NPh_2)_3]$ ^[8]。王俊峰博士的工作表明不含碱金属的桥联脒基稀土胺化物在催化反应中显示良好的活性, 为了研究茂基配体和这类桥联脒基配体对胺化物催化性能的影响, 我们必须设法合成不含碱金属的茂基稀土胺化物。文献报道了不同胺基钠盐与稀土氯化物反应可以得到不含碱金属的茂基稀土胺化物。因此, 我们尝试用胺基钠盐作为反应原料合成了茂基稀土胺化物。

正如我们预料的那样, 在室温条件下, 当茂基稀土氯化物与胺基钠反应后,

经后处理，成功地获得了希望的茂基稀土胺化物(Scheme 1)，反应方程式如下：



Scheme 1

合成的三个化合物中，不管是 2,6-二甲基苯胺基配体还是 2,6-二异丙基苯胺基配体，所有产物均不含有钠盐。配合物 1, 2, 3 的元素分析和一些物理性质列与 Table 3-1-1 中。它们均对空气和水气十分敏感，配合物 1, 2, 3 易溶于 THF 和 DME，中等程度地溶解于甲苯和乙醚中，不溶于己烷。

Table 3-1-1. Melting points and elemental analysis of 1, 2 and 3

Complex	Colour	Ln (%)	C (%)	H (%)	N (%)	Mp (°C)
1	green	31.86	54.74	6.87	2.82	123–125
		(32.14)*	(55.01)*	(7.12)*	(2.67)*	
2	green	29.40	57.49	7.12	2.30	160–163
		(29.96)*	(57.96)*	(6.90)*	(2.42)*	
3	colorless	19.83	64.94	7.01	3.05	164–167
		(20.25)*	(65.60)*	(7.28)*	(3.18)*	

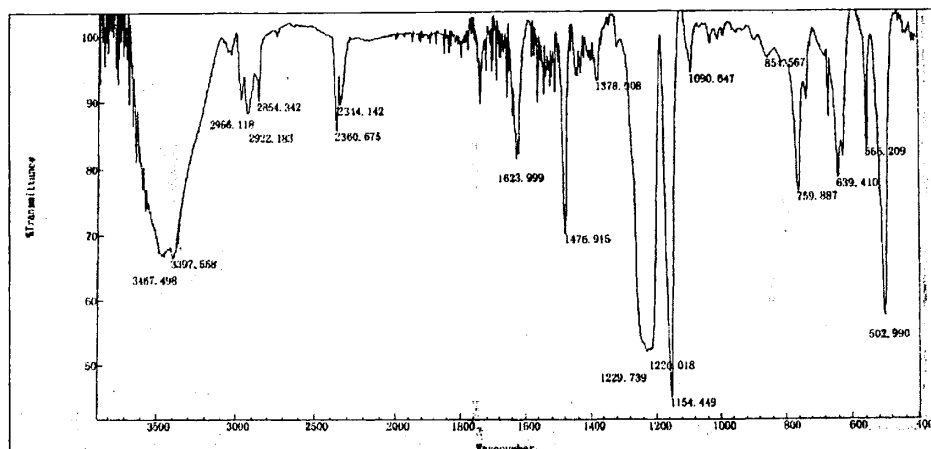
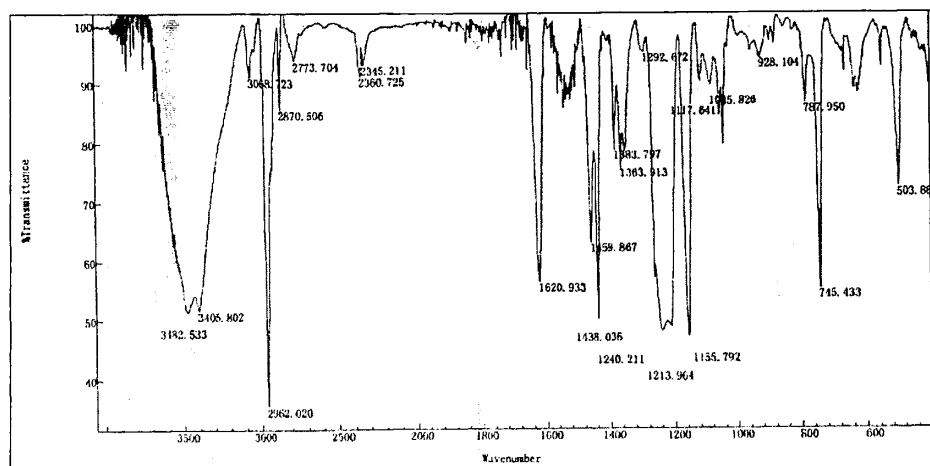
*Anal. Calc

配合物 1, 2, 3 的主要红外吸收峰数据列于 Table 3-1-2 中，红外光谱图见 Fig.3-1-1, Fig.3-1-2 和 Fig.3-1-3。从表中可以看出这三个配合物的红外光谱非常相似。其中，N-H 键的伸缩振动峰出现在 3450 cm^{-1} 附近，甲基环戊二烯的特征红

外峰出现在 $2966, 2920, 1450\text{ cm}^{-1}$ 附近, 苯环的伸缩振动峰出现在 1600 cm^{-1} 附近, 配合物 **1**, **2**, **3** 在 1154 cm^{-1} 附近有 THF 的特征峰。

Table 3-1-2. IR spectra of **1**, **2** and **3** (KBr, cm^{-1})

Complex	IR (KBr, cm^{-1})
1	3467 (s), 2966 (w), 2922 (w), 2854 (w), 1623 (m), 1476 (s), 1378 (w), 1229 (vs), 1154 (vs), 1090 (w), 759 (m), 639 (m), 555 (m), 502 (s).
2	3482 (s), 3068 (w), 2962 (vs), 2870 (w), 2773 (w), 1620 (s), 1438 (s), 1383 (m), 1213 (s), 1155 (vs), 1085 (w), 745 (s).
3	3467 (s), 2966 (w), 2922 (w), 2854 (w), 1623 (m), 1476 (s), 1378 (w), 1229 (vs), 1154 (vs), 1090 (w), 759 (m), 639 (m), 555 (m), 502 (s).

Fig.3-1-1. The IR spectrum of $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{YbNH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})$ (**1**)Fig.3-1-2. The IR spectrum of $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{YbNH}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})$ (**2**)

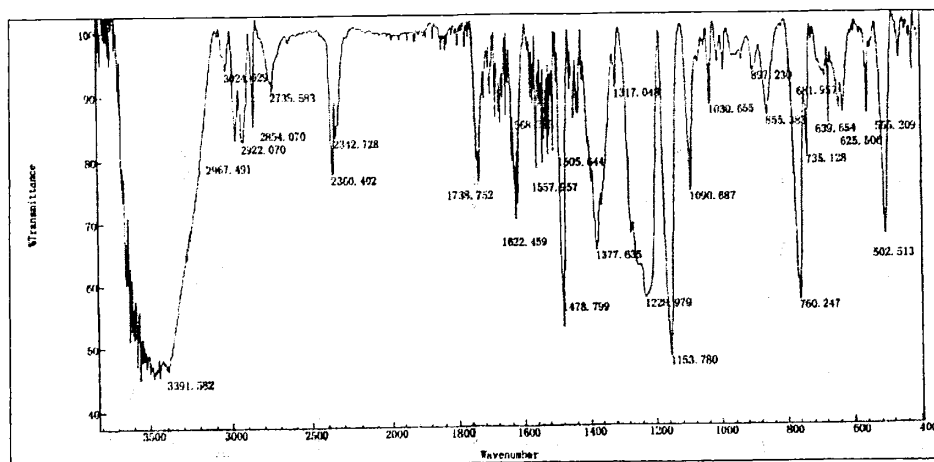


Fig.3-1-3. The IR spectrum of $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{YNH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})$ (**3**)

由于三价稀土金属铈的强顺磁性，所以无法得到配合物 **1**、**2** 有意义的核磁谱图。配合物 **3** 的氢谱显示了甲基环戊二烯的化学位移 δ 在 5.97-6.20 ppm，胺基的化学位移 δ 在 4.46 ppm，配合物 **3** 的氢谱数据见 Table 3-1-3。

Table 3-1-3. $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta)$ spectrum of **3**

Complex	$^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta)$
3	6.82-7.12 (m, 3H, Ph), 5.97-6.20 (m, 8H, MeC_5H_4), 4.46 (s, 1H, NH), 3.34 (s, 4H, THF), 2.24 (s, 6H, MeC_5H_4), 2.04 (s, 3H, CH_3), 1.84 (s, 3H, CH_3), 1.11 (s, 4H, THF).

3.1.2 二茂基稀土胺化物的晶体结构

据我们了解，到目前为止，配合物 **1**、**2**、**3** 的合成还未见文献报道。为进一步了解配合物 **1**、**2**、**3** 的分子结构特点，我们用 X-ray 四圆衍射仪测定了它们的晶体结构。

配合物 **1**、**2**、**3** 在乙醚/THF 中冻结结晶，可以得到适合晶体结构测定的单晶。在氩气保护下，选择合适的单晶封于毛细管中，在 Rigaku Mercury 四圆衍射仪上分别测定了配合物 **1**、**2**、**3** 的晶体结构。配合物的晶体结构图分别见 Fig.3-1-4 至 Fig.3-1-6。从 Fig.3-1-4 至 Fig.3-1-6 中可以看出，配合物 **1**、**2**、**3** 是同构的，在它们的分子结构中都含有一个四氢呋喃溶剂分子。每一个配合物中的中心稀土金属与两个甲基环戊二烯基、一个四氢呋喃的氧原子、一个胺基的氮原子配位，形成了配位数为 8 的稳定结构。两个甲基环戊二烯中心与氧原子和氮原子作为顶点在

金属离子周围形成了一个扭曲的四面体几何构型，它们的主要的键长和键角列于 Table 3-1-4，详细的晶体学参数见 Table 3-1-5.

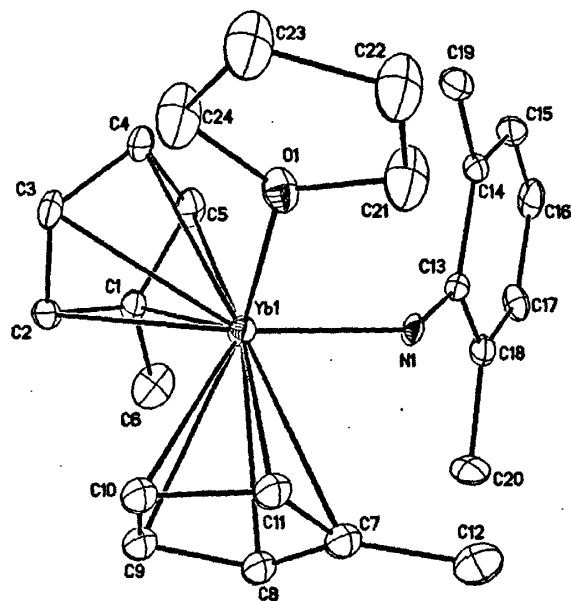


Fig.3-1-4. Molecular structure of 1

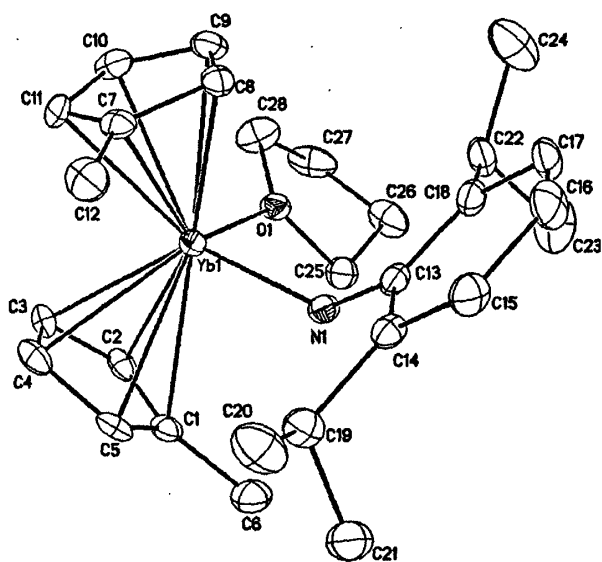


Fig.3-1-5. Molecular structure of 2

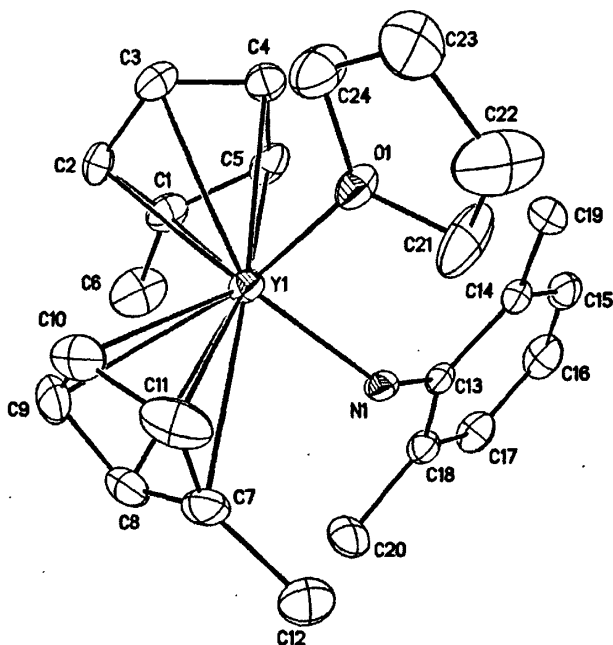


Fig.3-1-6. Molecular structure of 3

从Table 3-1-4.中可以看出, 配合物1中Yb-Cent(环戊二烯环的中心)的平均键长为2.336 Å, 配合物2中Yb-Cent的平均键长为2.327 Å, 配合物3中Y-Cent的平均键长为2.378 Å, 在扣除八配位三价Yb与Y的离子半径差别后, 它们之间的键长是相近的。配合物1, 2中Cent(1)-Yb-Cent(2)的键角分别为 $130.252(27)^\circ$ 和 $129.019(12)^\circ$, 比以前报道的配合物 $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{YbNPh}_2(\text{THF})^{[9]}$ 的Cent(1)-Yb-Cent(2)键角要略大一点, 可能是由于配合物1, 2胺基配体体积略小的原因。配合物3中Cent(1)-Y-Cent(2)的键角 $129.770(17)^\circ$ 与配合物 $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YN}(\text{SiMe}_3)_2^{[10]}$ 中的Cent(1)-Y-Cent(2)的键角 132.2° 差不多, 是正常的。

配合物1, 2中Yb-O(THF)的键长分别为2.295(5) Å和2.299(3) Å, 与文献报道的值相近, 它们分别是 $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{YbNPh}_2(\text{THF})^{[9]}$ 中的2.329(6) Å, $(\text{t-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{YbCl}(\text{THF})^{[11]}$ 中的2.333(6) Å和 $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YbCl}(\text{THF})^{[12]}$ 中的2.362 Å。配合物3中Y-O(THF)的键长为2.335(2) Å与文献报道的相一致。

配合物1, 2中Yb-N键分别为2.206(9) Å和2.188(3) Å, 与文献报道稀土胺化物的Yb-N键长相一致, 这些稀土胺化物是: $(\text{EBI})\text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2^{[13]}$ 2.160(5) Å, $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{YbNH}_2]_2^{[14]}$ 2.31 Å, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}[\text{NHC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{[15]}$ 2.220(5) Å和

rac-[o(CH₂CH₂C₉H₆)₂]YbN(SiMe₃)₂^[16] 2.199(4) Å。配合物 3 中 Y-N 键长为 2.241(4) Å，也与文献报道的稀土胺化物的 Y-N 键长相一致，这些稀土胺化物是：(R)-Me₂SiC₅Me₄[(-)-menthylCp]YN(SiMe₃)₂^[17] 2.281(8) Å，[Cp₂Y(N=CH^tBu)]₂^[18] 2.314(9) Å，Cp*₂YN(SiMe₃)₂^[10] 2.253(5) Å 和[Y{N(SiMe₃)₂}₃(NCPh)₂]^[19] 2.248(4) Å。

Table 3-1-4. Selective Bond Distances (Å) and Angles (°) for 1, 2 and 3

	1	2	3
Ln-Cent(1)	2.322	2.346	2.366
Ln-Cent(2)	2.349	2.307	2.390
Ln-N(1)	2.206(9)	2.188(3)	2.241(4)
Ln-O(1)	2.295(5)	2.299(3)	2.335(2)
Ln-C(1)	2.613(9)	2.675(4)	2.653(4)
Ln-C(2)	2.620(10)	2.635(4)	2.653(5)
Ln-C(3)	2.613(8)	2.603(5)	2.639(4)
Ln-C(4)	2.607(9)	2.607(6)	2.650(4)
Ln-C(5)	2.607(8)	2.634(5)	2.650(4)
Ln-C(7)	2.698(11)	2.595(5)	2.737(5)
Ln-C(8)	2.641(8)	2.599(5)	2.665(5)
Ln-C(9)	2.612(10)	2.610(5)	2.620(6)
Ln-C(10)	2.598(11)	2.599(5)	2.617(6)
Ln-C(11)	2.657(9)	2.583(6)	2.682(5)
Cent(1)-Ln-N(1)	108.900(241)	105.605(105)	108.482(84)
Cent(2)-Ln-N(1)	104.314(271)	110.242(102)	104.129(101)
N(1)-Ln-O(1)	100.0(3)	97.10(11)	101.58(13)
Cent(1)-Ln-Cent(2)	130.252(27)	129.019(12)	129.770(17)

Cent(1) is the centroid of the C(1)-C(5) ring and Cent(2) is the centroid of the C(7)-C(11) ring.

Table 3-1-5. Crystallographic Data for 1, 2 and 3

	1	2	3
Empirical formula	C ₂₄ H ₃₂ NOYb	C ₂₈ H ₄₀ NOYb	C ₂₄ H ₃₂ NOY
Formula weight	523.55	579.65	439.42
Temperature (K)	223(2)	223(2)	293(2)
Wavelength (Å)	0.71075	0.71075	0.71070
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> (Å)	8.272(6)	20.652(3)	8.321(3)
<i>b</i> (Å)	14.583(9)	12.177(2)	14.686(4)
<i>c</i> (Å)	9.196(6)	10.4921(18)	9.308(3)
α (deg)	90.00	90.00	90.00
β (deg)	97.645(15)	90.00	98.262(6)
γ (deg)	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	1099.3(13)	2638.5(8)	1125.6(6)
<i>Z</i>	2	4	2
<i>D</i> _{calc} (g/cm ⁻³)	1.582	1.459	1.296
μ (mm ⁻¹)	4.266	3.562	2.603
<i>F</i> (000)	522	1172	460
Crystal size (mm)	0.22 × 0.16 × 0.08	0.70 × 0.30 × 0.25	0.80 × 0.52 × 0.50
θ Range	3.11-25.50	3.23-27.48	3.07-25.35
Reflections collections	5394	9909	11003
Independent reflections	3462	5853	4077
Parameters refined	211	292	253
GOF	0.973	0.980	0.933
<i>R</i>	0.0331	0.0323	0.0337
w <i>R</i>	0.0605	0.0504	0.0571

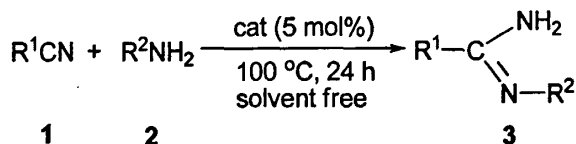
第二节 茂基稀土胺化物催化 C-N 键形成反应

C-N 键的形成是有机合成化学中的一个重要组成部分,是合成很多具有重要生理活性和光、电功能的含氮化合物的基本反应。因此,研究在金属促进下的 C-N 键的形成是金属有机化学、有机合成化学中的重要研究内容。近年来,已经发现稀土有机胺化物是一类高效催化剂催化 C-N 键形成。为了进一步拓展它们在这类反应中的应用,我们研究了所合成的茂基稀土胺化物在催化腈与胺的脒化反应及碳化二亚胺与胺的胍化反应中的催化行为。

3.2.1 茂基稀土胺化物催化腈与胺合成单取代脒的反应

脒作为一种具有特殊骨架单元已被广泛运用在药物设计和合成杂环化合物中。已经有许多方法报道了脒的合成^[20],但其中通过胺对腈的亲核加成是最方便和最具原子经济性的方法。早在 1987 年, Fersberg 就报道三氟甲磺酸稀土配合物可催化腈与伯胺或二胺反应分别形成双取代脒和环脒,而腈与仲胺反应只能得到均三嗪产物^[21]。我们课题组曾报道 SmI_2 也可以作为预催化剂催化这一反应,得到双取代脒和环脒^[22],可以看到用这些体系都不能合成单取代脒。文献报道在 CuCl 存在下,可以实现腈和胺选择性的合成单取代芳脒^[23],但是需要 1.2 当量的 CuCl (以胺计)。到 2008 为止,还没有催化剂能有效地催化腈和胺反应合成单取代脒。最近,我们课题组合成了桥联脒基铈的胺化物并且发现这种胺化物能有效地催化腈和胺反应合成单取代脒^[24]。因此,我们试图研究茂基稀土胺化物催化腈和胺反应,此外,我们还将考察中心金属和胺基配体对催化性能的影响。同时,我们也希望比较含茂基配体和非茂配体的胺化物对这个反应的催化活性,以了解辅助配体对催化剂催化性能的影响。

于是我们首先尝试了合成的茂基稀土胺化物 $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{LnNHAr}(\text{THF})$ [(Ar = 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, Ln = Yb (1), Y (3); Ar = 2,6- $\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, Ln = Yb (2))催化腈和胺反应的活性,结果列于 Table 3-2-1。

Table 3-2-1. Addition of Amines to Nitriles Catalyzed by 1, 2 and 3^a

entry	cat	nitrile		amine		product	yield (%) ^b
		R ¹	R ²				
1	complex 1	C ₆ H ₅	1a	4-FC ₆ H ₄	2a	3aa	91%
2	complex 1	C ₆ H ₅	1a	2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃	2b	3ab	62%
3	complex 2	C ₆ H ₅	1a	4-FC ₆ H ₄	2a	3aa	96%
4	complex 2	C ₆ H ₅	1a	2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃	2b	3ab	74%
5	complex 3	C ₆ H ₅	1a	4-FC ₆ H ₄	2a	3aa	65%
6	complex 3	C ₆ H ₅	1a	2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃	2b	3ab	35%

^a Reaction run using 1 equiv of nitrile and 2 equiv of amine.^b Isolated yields.

从 Table 3-2-1 可以看出, 在无溶剂, 100°C, 反应 24 小时条件下, 配合物 1, 2 和 3 都能有效地催化腈和胺反应生成单取代的脒。中心金属和胺基配体对催化活性都有明显的影响。从 Table 3-2-1 可以看出, 对于中心稀土而言, Y 的活性小于 Yb 的活性, 对于胺基而言, 2,6-二甲基苯胺基活性小于 2,6-二异丙基苯胺基活性, 位阻大的胺基对反应有利。配合物 2 的活性在三者之中最高。

由于配合物 2 活性最高, 因此我们以 2 为催化剂进一步拓展了反应底物, 结果列于 Table 3-2-2。从 Table 3-2-2 中可以看出, 对于芳香族的腈, 除了邻甲氧基苯腈(entry 9)、4-吡啶腈(entry 15)以外都能与芳香族的胺反应都能很好的生成单取代脒(entries 1, 2, 3, 7, 8, 11)。对于脂肪族的腈和脂肪族的胺反应进行的很慢(entries 4, 5, 6, 12, 13, 14)。底物的电子效应对反应有影响, 苯环上带有供电子基的腈的反应的效果更好, 对于苯环上带有吸电子基的腈反应相对要差点(entries 8, 10)。不论苯环上带有吸电子基, 还是供电子基的胺反应效果都很好, 但是苯环上带有吸电子基的胺的反应效果更好(Table 3-2-1 entry 3) (Table 3-2-2 entry 3)。底物的空间效应对反应也有很大的影响, 对于体积位阻大的 2,6-二异丙基苯胺反应就要慢点, 体

积位阻大的胺对反应不利(Table 3-2-1 entry 4) (Table 3-2-2 entry 1)。总而言之, 茂基稀土胺化物还是能很好地催化腈与胺生成单取代脒。

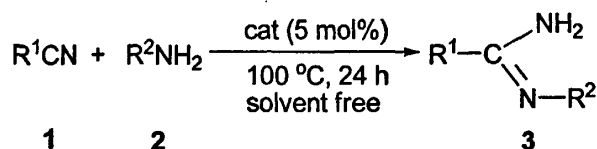


Table 3-2-2. Addition of Amines to Nitriles Catalyzed by 2: substrate scope^a

entry	nitrile		amine		product	yield (%) ^b
	R ¹		R ²			
1	C ₆ H ₅	1a	C ₆ H ₅	2c	3ac	90%
2	C ₆ H ₅	1a	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	2d	3ad	76%
3	C ₆ H ₅	1a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	2e	3ae	86%
4	C ₆ H ₅	1a	CH ₃ (CH ₂) ₅	2f	—	trace
5	C ₆ H ₅	1a	PhCH ₂	2g	—	trace
6	C ₆ H ₅	1a	CH ₃ (CH ₂) ₃	2h	—	trace
7	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	1b	4-FC ₆ H ₄	2a	3ba	92%
8	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	1b	2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃	2b	3bb	75%
9	2-CH ₃ OC ₆ H ₄	1c	4-FC ₆ H ₄	2a	—	trace
10	4-ClC ₆ H ₄	1d	2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃	2b	3db	58%
11	3-CH ₃ C ₆ H ₄	1e	4-FC ₆ H ₄	2a	3ea	81%
12	PhCH ₂	1f	4-FC ₆ H ₄	2a	3fa	55%
13	PhCH ₂	1f	2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃	2b	3fb	26%
14	CH ₃	1g	4-FC ₆ H ₄	2a	3ga	25%
15	4-pyridinyl	1h	4-FC ₆ H ₄	2a	3ha	20%

^a Reaction run using 1 equiv of nitrile and 2 equiv of amine.

^b Isolated yields.

为了考察辅助配体对催化剂的催化活性的影响, 我们比较了茂基稀土胺化物、桥联脒基稀土胺化物、Yb[N(SiMe₃)₂]₃(μ-Cl)Li(THF)₃ 催化腈与胺的反应。以 Yb[N(SiMe₃)₂]₃(μ-Cl)Li(THF)₃ 为催化剂催化腈与胺的反应的结果见 Table 3-2-3。

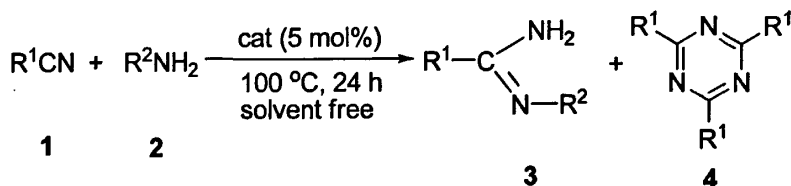


Table 3-2-3. Addition of Amines to Nitriles Catalyzed by
 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3^{\text{a}}$

entry	nitrile		amine		product	yield (%) ^b	yield (%) ^c
	R ¹		R ²				
1	C ₆ H ₅	1a	4-FC ₆ H ₄	2a	3aa	95%	97%
2	C ₆ H ₅	1a	2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃	2b	3ab	46%	90%
3	C ₆ H ₅	1a	C ₆ H ₅	2c	3ac	87%	94%
4	C ₆ H ₅	1a	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	2d	3ad	58%	91%
5	C ₆ H ₅	1a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	2e	3ae	72%	91%
6	C ₆ H ₅	1a	CH ₃ (CH ₂) ₅	2f	4a	30%	trace
7	C ₆ H ₅	1a	PhCH ₂	2g	3ag	17%	trace
8	C ₆ H ₅	1a	CH ₃ (CH ₂) ₃	2h	4a	40%	trace
9	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	1b	4-FC ₆ H ₄	2a	3ba	75%	98%
10	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	1b	2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃	2b	3bb	66%	92%
11	2-CH ₃ OC ₆ H ₄	1c	4-FC ₆ H ₄	2a	---	trace	trace
12	4-ClC ₆ H ₄	1d	2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃	2b	3db(4d)	20%(35%)	84%
13	3-CH ₃ C ₆ H ₄	1e	4-FC ₆ H ₄	2a	3ea	69%	95%
14	PhCH ₂	1f	4-FC ₆ H ₄	2a	3fa	45%	62%
15	PhCH ₂	1f	2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃	2b	3fb	10%	30%
16	CH ₃	1g	4-FC ₆ H ₄	2a	---	trace	45%
17	4-pyridinyl	1h	4-FC ₆ H ₄	2a	3ha	30%	95%(4h)

^a Reaction run using 1 equiv of nitrile and 2 equiv of amine.

^b Isolated yields.

^c Reference^[24]

从 Table 3-2-2 和 Table 3-2-3 中可以看出, 桥联脒基稀土胺化物、茂基稀土胺化物和 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 能很好地催化脒与胺反应。芳香族的脒, 除了邻甲氧基苯脒(Table 3-2-2 entry 9) (Table 3-2-3 entry 11)和吡啶脒(Table 3-2-2 entry 15) (Table 3-2-3 entry 17)以外, 与芳香族的胺反应进行的很快。脂肪族的胺和脂肪族的脒反应进行的相对较慢(Table 3-2-2 entries 4, 5, 6, 12, 13, 14) (Table 3-2-3 entries 14, 15, 16)。空间位阻大的底物(如 2,6-二异丙基苯胺)反应效果要差点(Table 3-2-3 entries 2, 4)。苯环上带有吸电子基的胺(如对氟苯胺)反应进行很好(Table 3-2-1 entry 3) (Table 3-2-3 entry 1)。

从 Table 3-2-2 和 Table 3-2-3 中也可以看出, 桥联脒基稀土胺化物催化脒与胺加成反应的活性优于茂基稀土胺化物催化脒与胺加成反应的活性, 茂基稀土胺化物催化脒与胺加成反应的活性优于 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 催化脒与胺加成反应的活性。比如, 桥联脒基稀土胺化物催化 4-甲氧基苯脒与 2,6-二异丙基苯胺反应得到单取代脒的产率为 92%, $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 催化 4-甲氧基苯脒与 2,6-二异丙基苯胺反应得到单取代脒的产率为 66% (Table 3-2-3 entry 10), 茂基稀土胺化物催化 4-甲氧基苯脒与 2,6-二异丙基苯胺反应得到单取代脒的产率为 75% (Table 3-2-2 entry 8)。

从 Table 3-2-2 和 Table 3-2-3 中还可以看出, 桥联脒基稀土胺化物和茂基稀土胺化物催化脒与胺加成反应的选择性优于 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 催化脒与胺加成反应的选择性。例如, 桥联脒基稀土胺化物和茂基稀土胺化物催化对氯苯脒与 2,6-二异丙基苯胺只得到单取代脒, 而 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 催化对氯苯脒与 2,6-二异丙基苯胺得到的是脒和均三嗪的混合物(Table 3-2-2 entry 10) (Table 3-2-3 entry 12)。

从上述描述中我们可以看出, 辅助配体对胺化物的催化活性和选择性有明显的影响, 这一研究结果将为我们设计、合成高效、高选择性的稀土金属催化剂提供有益信息。因此, 研究辅助配体的结构与性能的关系是有意义的。

3.2.2 茂基稀土胺化物催化碳化二亚胺与胺的反应

胍是一类具有重要生理活性的化合物。近年来也作为辅助配体广泛用于金属配合物的合成。已报道三硅胶基稀土配合物是催化胺和碳化二亚胺生成胍的高活性催化剂^[25], 进一步研究辅助配体对胺化物活性的影响是有意义的。因此我们又考察了所合成的胺化物催化胺和碳化二亚胺反应的活性。

我们考察了用配合物 **1** 和 **2** 催化异丙基二亚胺与胺的反应, 实验结果见 Table 3-2-4。

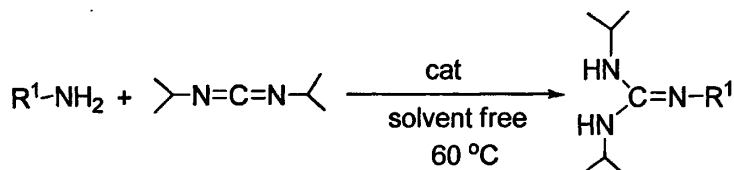


Table 3-2-4. Addition of Amines to Carbodiimides Catalyzed by **1** and **2**^a

entry	cat	cat (mol %)	R ¹	time (h)	Yield (%) ^b
1	1	0.1%	4-FC ₆ H ₄	10	trace
2	2	0.1%	4-FC ₆ H ₄	10	trace
3 ^c	ytterbium complex	0.1%	4-FC ₆ H ₄	10	28
4	1	0.1%	4-FC ₆ H ₄	24	20
5	2	0.1%	4-FC ₆ H ₄	24	25
6	1	0.5%	C ₆ H ₅	0.5	90
7	2	0.5%	C ₆ H ₅	0.5	99

^a 1 mmol amine, 1 mmol *N,N'*-diisopropylcarbodiimide.

^b Isolated yields.

^c Cat: LYbNH(2,6-*i*-Pr₂C₆H₃){L=[Me₃SiNC(Ph)N(CH₂)₃NC(Ph)NSiMe₃]}

从 Table 3-2-4 中我们可以看出, 茂基稀土胺化物能够有效地催化胺与碳化二亚胺反应生成脒, 例如: 在配合物 **1** 和 **2** 用量为 0.5 mol%, 60 °C, 无溶剂条件下催化苯胺与异丙基二亚胺反应 0.5 小时后生成脒的产率分别为 90% 和 99% (entries 5, 6)。胺基配体对胺化物的催化活性有明显的影响。延长反应时间产率有所提高 (entries 4, 5)。由于王俊峰博士研究的桥联脘基稀土胺化物催化胺与碳化二亚胺反应的活性要比茂基稀土胺化物催化胺与碳化二亚胺反应的活性要好 (entries 1, 3), 胺与碳化二亚胺反应和脘与胺反应的行为类似, 所以我们没有拓展反应底物。

第三节 茂基稀土胺化物催化极性单体的聚合

3.3.1 茂基稀土胺化物催化甲基丙烯酸甲酯的聚合

聚甲基丙烯酸甲酯是一种非常有用的高分子材料。长期以来，甲基丙烯酸甲酯的聚合反应以及聚合物的结构与性能，一直是人们研究的重要课题。自由基聚合和阴离子聚合是制备 PMMA 的两种主要方法，自由基聚合大都是无规聚合，阴离子聚合在一定条件下可以得到高立构规整的 PMMA。

1995 年，Marks 等报道了手性有机稀土胺化物可以立构控制甲基丙烯酸甲酯的聚合^[26]，当采用 $[Me_2SiCp^*(R^*Cp)]LnN(TMS)_2$ ($R^* = (+)$ -neomenthyl; $Ln = La, Lu$) 催化剂可以立构控制甲基丙烯酸甲酯的聚合。我们课题组^[27]发现稀土有机胺化物 $(MeC_5H_4)_2LnN(i-Pr)_2(THF)$, $(MeC_5H_4)_2LnNC_5H_{10}(HNC_5H_{10})$, $(MeC_5H_4)_2LnNPh_2$ 对 MMA 聚合显示出很高的催化活性。然而，由于副反应的存在，聚合活性随温度升高而下降，为了进一步了解茂基稀土胺化物中茂基和胺基的结构对催化活性的影响，我们利用所合成的配合物尝试其对 MMA 聚合的催化活性。研究发现，含小体积位阻的胺基配合物的催化活性要大于含大体积的胺基配合物的催化活性，稀土离子半径较小的配合物的活性较高。

我们尝试用配合物 1, 2, 3 在 0 ℃下，催化 MMA 聚合，聚合结果见 Table 3-3-1 和 Table 3-3-2。

Table 3-3-1. Polymerization of MMA Catalyzed by 2

entry	[MMA]/[2]	t (min)	V _{sol} :V _{monomer}	T (℃)	M _n (×10 ⁴) ^a	PDI	Yield (%) ^b
1	300:1	30	2:1	0	8.04	1.76	100
2	300:1	30	2:1	25	7.19	2.50	100
3	500:1	30	2:1	0	40.6	2.01	100
4 ^c	500:1	30	2:1	0	5.71	1.63	100
5	800:1	30	2:1	0	51.8	2.00	99
6	1000:1	30	2:1	0	57.8	1.68	98
7	1500:1	300	2:1	0	6.72	2.34	14.2

^a Measured by GPC calibrated with standard polystyrene samples.

^b Yield:weight of polymer obtained/weight of monomer used.

^c Appending NaNH(2,6-Pr₂C₆H₃)

Table 3-3-2. Polymerization of MMA Catalyzed by 1

entry	[MMA]/[1]	t (min)	$V_{sol}:V_{monomer}$	T (°C)	M_n ($\times 10^4$) ^a	PDI	Yield (%) ^b
1	300:1	120	2:1	0	6.1	2.11	100
2	500:1	120	2:1	0	12.4	1.79	100
3	1000:1	120	2:1	0	36.6	1.64	100
4	1500:1	120	2:1	0	39.8	2.25	99
5	2000:1	120	2:1	0	57.5	1.59	98
6	2000:1	30	2:1	0	62.2	1.78	98
7	2500:1	120	2:1	0	8.5	2.32	4.3

^a Measured by GPC calibrated with standard polystyrene samples.^b Yield: weight of polymer obtained/weight of monomer used.

催化剂的结构对 MMA 聚合的影响

实验中我们发现配合物 3 在 0 °C, 2h, 单体与催化剂的摩尔比为 500:1 时, 聚合反应不能进行。而配合物 2 在 0 °C, 单体与催化剂的摩尔比为 1000:1 时, 反应 30 分钟后聚合物得率可达到 98% (Table 3-3-1 entry 6), 配合物 1 为催化剂在 0 °C, 单体与催化剂的摩尔比为 2000:1, 反应 30 分钟后聚合物得率可达到 98% (Table 3-3-2 entry 6)。我们可以看出, 稀土胺化物的催化活性随着稀土离子半径的减小而增大; 同时, 稀土胺化物的催化活性随着胺基体积的减小而增大, 这可能是由于体积位阻较小的胺基有利于 MMA 插入到 Ln-N σ 键中。

催化剂用量对 MMA 聚合的影响

从 Table 3-3-1 和 Table 3-3-2 可以看出, 以配合物 2 作催化剂, 甲苯作溶剂, [MMA]/[2]为 1000:1, 温度为 0 °C, 反应 30 分钟后聚合物得率可达到 98% (Table 3-3-1 entry 6), 相同条件下, [MMA]/[2]提高到 1500:1 时, 发现聚合物得率明显降低 (Table 3-3-1 entry 7)。同时发现, 添加了胺基钠后, PMMA 的数均分子量变小 (Table 3-3-1 entry 4)。以配合物 1 作催化剂, 甲苯作溶剂, [MMA]/[1]为 2000:1, 温度为 0 °C, 反应 30 分钟后聚合物得率可达到 98% (Table 3-3-2 entry 6)。相同条件下, 将[MMA]/[1]提高到 2500:1 时, 发现聚合物得率明显降低 (Table 3-3-2 entry 7)。

温度对 MMA 聚合的影响

由于配合物 1 对 MMA 聚合活性更好, 所以我们以配合物 1 为催化剂在不同条件下对 MMA 进行聚合。我们首先研究了温度对 MMA 聚合反应的影响。实验结果见 Table 3-3-3。

Table 3-3-3. The Effect of Temperature for Polymerization of MMA Catalyzed by 1^a

entry	T (°C)	M _n (×10 ⁴) ^b	PDI	Yield (%) ^c	Tacticity (%)		
					mm	mr	rr
1	60	18.6	2.00	26.8	25	28	47
2	40	18.1	2.35	91	19	23	58
3	25	11.6	2.09	94	12	23	65
4	0	62.2	1.78	98	8	22	70
5	-45	36.1	1.93	100	9	17	74
6	-78	0	0	0	--	--	--

^a Condition: [MMA]/[1] = 2000:1; t = 30min; V_{sol}:V_{monomer} = 2:1

^b Measured by GPC calibrated with standard polystyrene samples.

^c Yield:weight of polymer obtained/weight of monomer used.

从 Table 3-3-3 可以看出, 0 °C 是最佳的反应温度, 在 0 °C 时聚合物得率较高, 分子量分布最窄, 分子量最高。在 -78 °C 时聚合反应不能进行, 可能是由于温度太低, 催化剂引发 MMA 反应太慢和活性很低造成的。温度到 60 °C 时, 温度较高容易发生胺化物与 MMA 的酯基进行亲核取代反应造成聚合转化率下降。从 60 °C 至 -45 °C 随着温度的降低, 聚合转化率逐渐升高, 聚合物分子量分布有变窄的趋势。在 -45 °C 时聚合物的分子量分布比在 0 °C 时聚合物的分子量分布宽, 而且聚合物的分子量小, 可能是因为在 -45 °C MMA 聚合时有的分子链引发快, 有的分子链引发慢, 这样反应不同步导致聚合物分子量分布变宽, 聚合物的分子量变小。另外, 温度对聚合物的微观结构有着明显的影响, 在 -45 °C 时, 间同含量占 74%, 而在 60 °C 时, 间同含量为 47%。

溶剂的用量对 MMA 聚合的影响

同时, 我们还研究了溶剂的用量对配合物 1 催化 MMA 聚合的影响。实验结果见 Table 3-3-4。

Table 3-3-4. The Effect of Solvent for Polymerization of MMA Catalyzed by 1

entry	[MMA]/[1]	t (min)	V _{sol} :V _{monomer}	T (°C)	M _n (×10 ⁴) ^a	PDI	Yield (%) ^b
1	1000:1	180	10:1	0	0	0	0
2	500:1	180	10:1	0	19.7	1.62	85.6
3	200:1	180	10:1	0	12.5	1.28	91
4	200:1	180	8:1	0	9.9	1.54	96
5	200:1	180	5:1	0	9.1	1.82	98
6	200:1	180	2:1	0	5.5	2.29	100

^a Measured by GPC calibrated with standard polystyrene samples.

^b Yield:weight of polymer obtained/weight of monomer used.

从 Table 3-3-4 可以看出, 随着溶剂用量的增加, 聚合反应速率有下降的趋势, 但是所得聚合物的数均分子量有明显的增加, 分子量分布变窄。例如: 当[MMA]/[1] 为 200 时, 反应 180 分钟后聚合物得率为 100%, PDI 为 2.29 (entry 6)。随着溶剂用量的增加, 当[MMA]/[1]为 1000 时, 反应 180 分钟后聚合物得率为 91%, PDI 为 1.28 (entry 3)。主要是由于加大溶剂的用量, 单体浓度降低所致, 另外, 甲苯溶剂用量增加而带来的极微量杂质也可能会带来不利的影响。此外, 溶剂用量的增加, 单体在溶剂中分散程度好, 聚合均匀使得分子量分布会变窄, 聚合物的分子量增大, 还可能是由于在较稀的反应体系中链转移等副反应减少所致。溶剂的用量对聚合物的微观结构没有明显的影响。

茂基与桥联胺基稳定的稀土胺化物催化 MMA 聚合活性的比较

为了考察辅助配体对胺化物聚合 MMA 活性的影响, 我们尝试以桥联胺基稀土胺化物为催化剂催化 MMA 的聚合。在 0 °C, [MMA]/[Cat]为 500:1, 溶剂与单体的体积比为 2:1 的反应条件下, 反应 180 分钟后聚合反应没有进行。实验结果表明, 对 MMA 的聚合反应来说, 茂基稀土胺化物的催化活性远大于桥联胺基稀土胺化物的催化活性。辅助配体对稀土胺化物聚合 MMA 的活性有明显的影响, 这一研究结果将为我们设计、合成高效、高选择性的稀土金属催化剂提供有益信息。

3.3.2 茂基稀土胺化物催化丙交酯和己内酯的聚合

脂肪族聚酯是一类可生物降解的高分子材料, 它在生理条件下即可以降解,

而且降解产物无毒。因此，它作为生物组织的相容材料，已经在临床上得到了应用^[28]。聚己内酯具有高溶解性，低熔点，而且可与多种聚合物相容，可以作为聚合物的增塑剂等^[29]。聚乳酸也因其特性而被广泛应用于药物控制释放体系^[30]、骨科固定^[31]、以及组织工程支架材料^[32]等方面。因此脂肪族聚酯的有效合成一直是人们关注的课题。

开环聚合是合成脂肪族聚酯的一种方便的方法，所以开发新的有效的催化体系用于内酯的开环聚合一直是金属有机化学中研究的热点之一。我们也尝试了用茂基稀土胺化物催化己内酯和丙交酯的开环聚合。

3.3.2.1 茂基稀土胺化物催化 L-丙交酯的聚合

王俊峰博士研究的桥联脒基稀土胺化物对 L-丙交酯的开环聚合有很好的活性，并且具有活性聚合的特点^[6]。是否茂基稀土胺化物对 L-丙交酯开环聚合也有很好的活性？带着疑问，我们尝试了茂基稀土胺化物催化 L-丙交酯的开环聚合，以配合物 2 和 3 为催化剂对 L-丙交酯进行开环聚合，实验结果见 Table 3-3-5。

Table 3-3-5. Polymerization of L-lactide Catalyzed by 2 and 3

entry	[LLA]/[Cat]	t (min)	Cat	T (°C)	M _n (×10 ⁴) ^a	PDI	Yield (%) ^b
1	300:1	1	2	60	----	----	0
2	300:1	30	2	60	7.63	1.28	79.1
3	500:1	240	2	60	----	----	0
4	100:1	10	3	60	3.93	1.34	63.3
5	100:1	10	3	rt	----	----	0
6	200:1	300	3	60	----	----	0

^a Measured by GPC calibrated with standard polystyrene samples.

^b Yield:weight of polymer obtained/weight of monomer used.

从 Table 3-3-5 中我们可以看出，以配合物 2 为催化剂，在[LLA]/[Cat]为 300:1，60 °C 的条件下反应 30 分钟后聚合物得率为 79% (entry 2)。以配合物 3 为催化剂，在[LLA]/[Cat]为 100:1，60 °C 的条件下反应 10 分钟后聚合物得率为 63% (entry 4)。虽然随着聚合温度的升高，聚合转化率有所提高(entries 4, 5)，但是，以茂基稀土胺化物为催化剂对 L-丙交酯开环聚合不是很理想，它们的催化活性均低于桥联脒基稀土胺化物的催化活性。

3.3.2.2 茂基稀土胺化物催化 ϵ -己内酯的开环聚合

由于桥联脒基稀土胺化物对 ϵ -己内酯的开环聚合也有很好的活性，并且也具有活性聚合的特点^[6]。因此，我们也分别以配合物 1, 2 和 3 为催化剂研究了催化 ϵ -己内酯的开环聚合。实验结果分别见 Table 3-3-6, Table 3-3-7 和 Table 3-3-8。

Table 3-3-6. Polymerization of ϵ -Caprolactone Catalyzed by 1

entry	[CL]/[Cat]	t (min)	V _{sol} :V _{monomer}	T (°C)	M _n ($\times 10^4$) ^a	PDI	Yield (%) ^b
1	100:1	240	10:1	rt	4.69	1.45	75
2	200:1	5	10:1	rt	0	0	0
3	200:1	240	10:1	rt	2.96	1.41	65

^a Measured by GPC calibrated with standard polystyrene samples.

^b Yield:weight of polymer obtained/weight of monomer used.

Table 3-3-7. Polymerization of ϵ -Caprolactone Catalyzed by 2

entry	[CL]/[Cat]	t (min)	V _{sol} :V _{monomer}	T (°C)	M _n ($\times 10^4$) ^a	PDI	Yield (%) ^b
1	100:1	240	10:1	rt	3.82	1.28	88.6
2	100:1	30	10:1	60	2.96	1.41	100
3	200:1	5	10:1	rt	0	0	0
4	200:1	70	5:1	rt	3.17	1.26	82.8
5	200:1	240	10:1	rt	3.76	1.23	80.1
6	200:1	30	10:1	60	2.85	1.40	87.9
7	300:1	240	10:1	rt	2.85	1.41	68.2
8	300:1	30	10:1	60	3.37	1.55	80.9
9	500:1	240	10:1	rt	2.47	1.35	8.5

^a Measured by GPC calibrated with standard polystyrene samples.

^b Yield:weight of polymer obtained/weight of monomer used.

Table 3-3-8. Polymerization of ϵ -Caprolactone Catalyzed by 3

entry	[CL]/[Cat]	t (min)	$V_{\text{sol}}:V_{\text{monomer}}$	T (°C)	M_n ($\times 10^4$) ^a	PDI	Yield (%) ^b
1	100:1	240	10:1	rt	2.03	1.48	87.37
2	100:1	30	10:1	60	1.65	1.51	97.08
3	200:1	240	5:1	rt	0.82	2.20	82.52
4	200:1	240	10:1	rt	2.47	1.32	72.81
5	200:1	30	10:1	60	1.68	1.53	87.37
6	300:1	240	10:1	rt	2.33	1.41	65.35
7	300:1	30	10:1	60	1.92	1.39	80.10
8	500:1	240	10:1	rt	----	----	0
9	500:1	180	10:1	60	----	----	0

^a Measured by GPC calibrated with standard polystyrene samples.^b Yield: weight of polymer obtained/weight of monomer used.

从 Table 3-3-6, Table 3-3-7 和 Table 3-3-8 中可以看出, 配合物 1 的催化活性最差, 配合物 2 和配合物 3 的催化活性比较接近, 均高于配合物 1。例如: 配合物 1 为催化剂, 在 [CL]/[Cat] 为 100:1, 室温, 溶剂与单体体积比为 10:1 条件下反应 240 分钟后聚合物得率为 75% (Table 3-3-6 entry 1)。配合物 2 和配合物 3 为催化剂, 在 [CL]/[Cat] 为 100:1, 室温, 溶剂与单体体积比为 10:1 条件下反应 240 分钟后聚合物得率分别为 88.6% 和 87.3% (Table 3-3-7 entry 1) (Table 3-3-8 entry 1)。

在 [CL]/[Cat] 为 100:1, 溶剂与单体体积比为 10:1, 聚合温度升为 60 °C 的条件下, 聚合物得率达到 100% (Table 3-3-7 entry 2)。随着聚合温度升高, 聚合转化率也增加。但是分子量分布变宽, 数均分子量变小, 可能是聚合反应的链转移不同步所致。

在 [CL]/[Cat] 为 200:1, 室温, 溶剂与单体体积比分别为 5:1 和 10:1 条件下反应 240 分钟后聚合物得率分别为 82.5% 和 72.8% (Table 3-3-8 entries 3, 4)。增加溶剂的量时聚合物得率会下降。分子量分布变窄, 数均分子量变大, 可能是在较稀的反应体系链转移等副反应减少所致。虽然提高聚合温度和减少溶剂的用量能使聚合物得率升高, 但是以茂基稀土胺化物为催化剂的 ϵ -己内酯开环聚合也不是很理想, 它们的催化活性均低于桥联胺基稀土胺化物的催化活性。

从上述研究结果表明, 对于内酯开环聚合(如丙交酯和己内酯的开环聚合)来说, 茂基稀土胺化物的催化活性远小于桥联脒基稀土胺化物的催化活性。这一研究结果为我们设计、合成高效的稀土金属催化剂提供了一些有益的信息, 例如: 非茂基配体可能更适合用于内酯开环聚合催化剂的设计。

参考文献

- [1] Seo, S. Y.; Marks, T. J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 317.
- [2] (a) Zhou, S.; Wang, S.; Yang, G.; Li, Q.; Zhang, L.; Yao, Z.; Zhou, Z. *Organometallics* **2007**, *26*, 3755. (b) Li, Q. H.; Wang, S. W.; Zhou, S. L.; Yang, G. S. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6763.
- [3] Yu, X. H.; Marks, T. J.; Seo, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7244.
- [4] (a) Hong, S.; Marks, T. J. *ACC. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673. (b) Tian, S.; Arredondo, V. M.; Stern, L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 2568. (c) Hong, S.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7886. (d) McDonald, F. E.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4871. (e) McDonald, F. E.; Marks, T. J. *Org. Lett.* **2001**, *20*, 3091. (f) Stubbert, B. D.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 4836.
- [5] (a) Marks, T. J.; Brard, L.; Giardello, M. A.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3276. (b) Mao, L. S.; Shen, Q. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1593. (c) Shen, Q.; Wang, Y. R.; Zhang, K.; Yao, Y. M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 612.
- [6] 毛礼胜, 博士学位论文, 浙江大学, 1997. 王俊峰, 博士学位论文, 苏州大学, 2008.
- [7] Tilley, T. D.; Andersen, R. A. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3267.
- [8] Guan, J.; Jin, S.; Lin, Y.; Shen, Q. *Organometallics* **1992**, *11*, 2483.
- [9] 王耀荣, 博士学位论文, 浙江大学, 1999.
- [10] Hann, K. H.; Boer, J. L.; Teuben, J. H.; Huis, R.; Hay, G. R. *Organometallics* **1986**, *5*, 1726.
- [11] Guan, J.; Qi, M.; Lin, Y.; Shen, Q. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 353.
- [12] Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yokota, K.; Nakamura, A. *Chem. Lett.* **1989**, 1309.
- [13] Sheng, E. H.; Wang, S. W.; Yang, G. S.; Zhou, S. L. *Organometallics* **2003**, *22*, 684.
- [14] Hammel, A.; Weidlein, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 75.
- [15] Pi, C. F.; Zhou, X. G.; Chen, Z. X.; Zhang, J.; Luo, J. *Organometallics* **2007**, *26*, 1934.
- [16] Qian, C. T.; Zou, G.; Chen, Y. F.; Sun, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 3106.

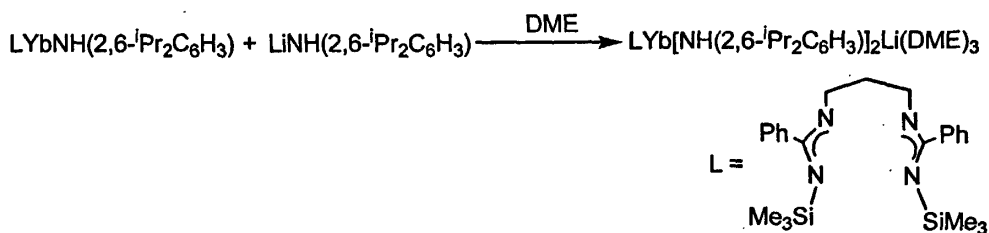
- [17] Giardello, M. A.; Conticello, V. P.; Brard, L.; Stem, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10212.
- [18] Evans, W. J.; Meadows, J. H.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1291.
- [19] Hartmann, M.; Pfitzner, A.; Schwarz, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837.
- [20] (a) Katritzky, A. R.; Rogovoy, B. V. *Arkivoc* **2005**, *4*, 49. (b) Li, J.; Zhang, Z.; Fan, E. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1267. (c) Convers, E.; Tye, H.; Whittaker, M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3401.
- [21] Fersberg, J. H.; Spaziano, V. T.; Balasubramanian, T. M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1017.
- [22] Xu, F.; Sun, J.; Shen, Q. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1867.
- [23] Rousselet, G.; Capdevielle, P.; Maumy, M. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6395.
- [24] Wang, J. F.; Xu, F.; Cai, T.; Shen, Q. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 445.
- [25] Li, Q. H.; Wang, S. W.; Zhou, S. L.; Yang, G. S.; Zhu, X. C.; Liu, Y. Y. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6763.
- [26] Marks, T. J.; Brard, L.; Giardello, M. A.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3276.
- [27] (a) Mao, L. S.; Shen, Q. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1593. (b) Shen, Q.; Wang, Y. R.; Zhang, K.; Yao, Y. M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 612.
- [28] Hayashi, T. *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 663.
- [29] Deanin, R. D.; Zhang, Z. B. *J. Vinyl Technol.* **1984**, *6*, 18.
- [30] Zhang, X. C.; McAuley, K. B.; Gossen, M. F. *J. Control. Release* **1995**, *34*, 175.
- [31] Bergsm, J. E.; RoZem, F. R.; Bos, R. M. et al *J. Oral. Maxillofac. Surg.* **1993**, *51*, 666.
- [32] (a) Beumer, G. J. et al *J. Biomed. Mater. Res.* **1994**, *28*, 545. (b) Mooney, D. J.; Park, S.; Kaufman, P. M. et al *J. Biomed. Mater. Res.* **1995**, *29*, 959.

第四章 阴离子型茂基稀土胺化物的合成及其催化性能

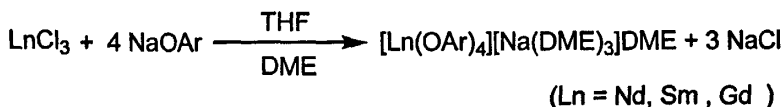
从文献中我们知道, 阴离子型稀土化合物在催化某些化学反应时的催化活性比中性稀土化合物的催化活性要好。在前面工作的基础上, 为了比较阴离子型茂基稀土胺化物和中性茂基稀土胺化物的催化性能, 因此, 我们设计合成了阴离子型茂基稀土胺化物并研究了其催化性能。

第一节 阴离子型茂基稀土胺化物的合成

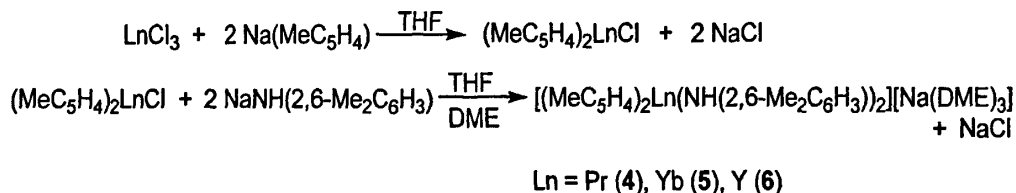
中性稀土胺化物与碱金属胺化物以 1:1 摩尔比反应通常是合成阴离子型稀土胺化物的一种方法。王俊峰博士研究的阴离子型的桥联脒基稀土胺化物就是通过这种方法合成的^[1], 反应方程式如下:



另外, 三氯化稀土和过量的芳氧钠反应是合成阴离子型稀土芳氧化合物的一种方法。例如: 盛鸿婷博士研究的阴离子型芳氧化合物 $[\text{Ln}(\text{OAr})_4][\text{Na}(\text{DME})_3] \cdot \text{DME}$ 就是通过这种方法合成的^[2], 反应方程式如下:



我们尝试用茂基稀土氯化物与两倍摩尔量的碱金属胺化物进行复分解反应合成阴离子型茂基稀土胺化物。正如我们期望的那样, 在室温条件下, 当茂基稀土氯化物与两当量的胺基钠反应后, 经后处理, 成功地获得了希望的阴离子型茂基稀土胺化物, 反应方程式如下:



配合物 4、5 和 6 均对空气和水气十分敏感，易溶于 THF 和 DME，中等程度地溶于甲苯和乙醚中，不溶于己烷。我们培养了配合物 4、5 和 6 的单晶，但由于阴离子型茂基稀土胺化物在 X-ray 四圆衍射仪中的衍射比较弱，导致晶体数据不好，所以我们只得到了它们的晶体结构图，而没有得到主要的键长和键角数据。配合物 4 晶体结构图见 Fig 4-1-1。

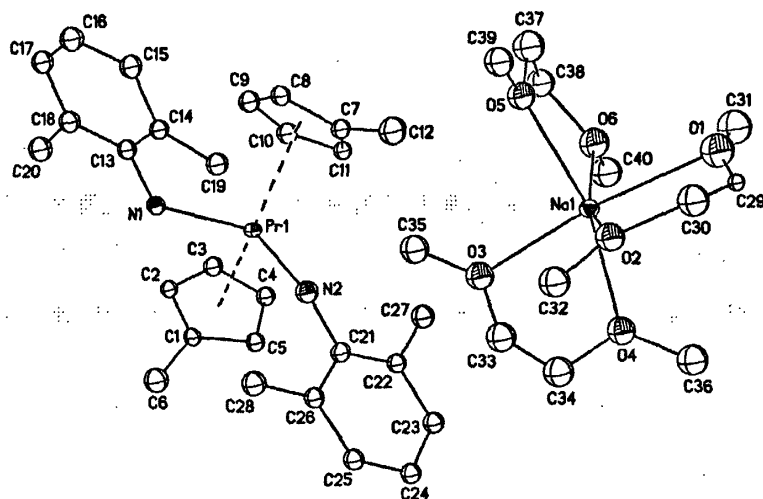


Fig 4-1-1. Molecular structure of 4

从 Fig 4-1-1 中我们可以看到配合物 4 是以阴阳离子对的形式存在的，阴离子部分由中心稀土金属、两个甲基环戊二烯基和两个胺基组成，其中，中心稀土金属分别和两个甲基环戊二烯基和两个胺基的氮原子配位。阳离子部分由一个钠原子与三个 DME 溶剂分子组成。配合物 5 和 6 的晶体结构与配合物 4 的大致相同，故我们没有在此列出。

第二节 阴离子型茂基稀土胺化物的催化性能

4.2.1 阴离子型茂基稀土胺化物催化甲基丙烯酸甲酯的聚合

2005 年, John 报道了阴离子型烯丙基稀土化合物可催化甲基丙烯酸甲酯聚合, 其活性比中性烯丙基稀土化合物的好^[3]。

为了比较阴离子型茂基稀土胺化物和中性茂基稀土胺化物的催化活性, 我们以配合物 **5** 为催化剂研究了 MMA 的聚合反应, 分别从催化剂用量、反应时间、温度和溶剂的用量这几个方面考察了聚合反应的特征, 并与中性茂基稀土胺化物的催化性能作了比较。

Table 4-2-1. Polymerization of MMA Catalyzed by **5**

entry	[MMA]/[5]	t (min)	V _{sol} :V _{monomer}	T (°C)	M _n (×10 ⁴) ^a	PDI	Yield (%) ^b
1	2000:1	1	2:1	0	2.4	1.98	22
2	2000:1	3	2:1	0	2.5	2.14	38
3	2000:1	4	2:1	0	3.4	2.32	44
4	2000:1	5	2:1	0	3.6	2.35	52
5	2000:1	30	2:1	0	5.2	2.51	99
6	2500:1	30	2:1	0	3.4	1.41	29
7	2500:1	120	2:1	0	3.8	1.52	55
8	2500:1	240	2:1	0	3.9	1.68	69.9
9	2500:1	480	2:1	0	4.7	1.64	83.8
10	2500:1	720	2:1	0	5.6	2.43	94.6
11 ^c	2500:1	120	2:1	0	8.5	2.32	4.3
12 ^d	2000:1	30	2:1	0	8.3	1.92	23.3

^a Measured by GPC calibrated with standard polystyrene samples.

^b Yield: weight of polymer obtained/weight of monomer used.

^c Cat: complex **1**

^d Cat: complex **1** + NaNH(2,6-Me₂C₆H₃)

催化剂用量对 MMA 聚合反应的影响

从 Table 4-2-1 中我们可以看出, 在 $[MMA]/[5]$ 为 2000:1, 0 °C, 当反应 30 分钟后的聚合物得率高达 99% (entry 5)。在 $[MMA]/[5]$ 为 2500:1, 0 °C, 反应 30 分钟后的聚合转化率为 29% (entry 6)。随着 $[MMA]/[5]$ 的增加, 聚合物数均分子量和分子量分布都有减小的趋势。

反应时间对 MMA 聚合反应的影响

从 Fig.4-2-1 中我们可以看出, 在 0 °C, $[MMA]/[5]$ 为 2500:1 时, 聚合物得率随聚合反应时间的延长呈增加的趋势; 同时, 所得聚合物的数均分子量随聚合物得率增加而增大, 分子量分布略有上升。

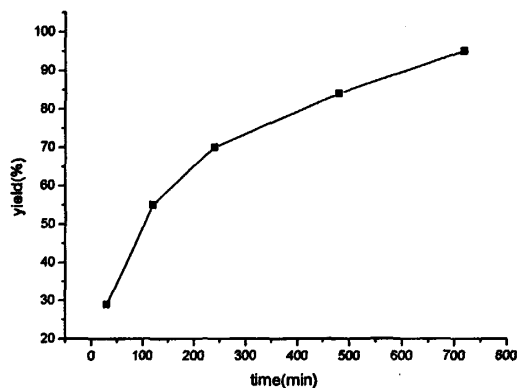


Fig.4-2-1 Plot of reaction time versus yield. ($[MMA]/[5]$ 为2500:1)

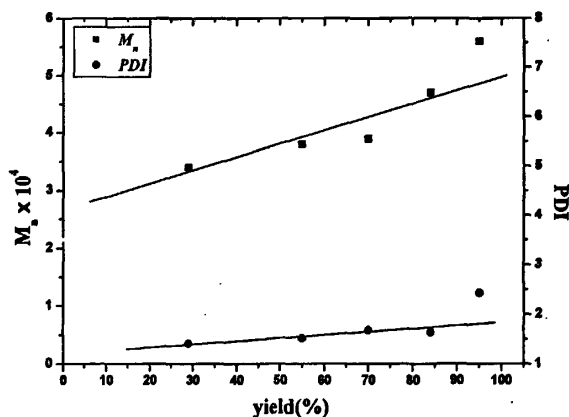


Fig.4-2-2 Plot of polymer yield versus M_n and PDI.

从Fig.4-2-2我们可以看出, 在0 °C, [MMA]/[5]为2500:1时, 聚合物得率与聚合物数均分子量和分子量分布呈线性关系, 这些结果表明了催化体系具有可控聚合的特征。

温度对 MMA 聚合的影响

我们研究了不同温度条件下配合物 5 的催化性能。实验结果见 Table 4-2-2。

Table 4-2-2. The Effect of Temperature for Polymerization of MMA Catalyzed by 5^a

entry	T (°C)	M _n (×10 ⁴) ^b	PDI	Yield (%) ^c	Tacticity (%)		
					mm	mr	rr
1	60	--	--	0	---	---	---
2	40	15.4	2.16	21	22	19	59
3	25	24.6	2.05	42	11	24	65
4	0	49.1	1.83	99	8	21	71
5	-45	--	--	trace	---	---	---
6	-78	--	--	0	--	--	--

^a Condition: [MMA]/[5] = 2000:1; t = 30min; V_{sol}:V_{monomer} = 2:1.

^b Measured by GPC calibrated with standard polystyrene samples.

^c Yield:weight of polymer obtained/weight of monomer used.

从 Table 4-2-2 中我们可以看出, 当反应温度由 0 °C 经 25 °C 提高到 40 °C 时, 聚合物得率分别从 99% 经 42% 降至 21%, 聚合物的数均分子量从 49×10⁴ 经 24×10⁴ 降至 15×10⁴, 分子量分布从 1.28 经 2.05 增至 2.16 (entries 2, 3, 4), 因此, 我们认为 0 °C 是一个最佳的反应温度。在 -45 °C 甚至更低的温度 -78 °C 的条件下, 聚合反应几乎没有进行, 我们推测可能是温度太低时, 催化剂引发 MMA 的反应太慢, 催化剂的活性太低。在 60 °C 时没有发生聚合反应, 我们推测是在较高温度条件下阴离子型茂基稀土胺化物与 MMA 的酯基较多地进行亲核取代反应造成的。我们发现温度对聚合物的微观结构有微弱的影响, 当温度降低时全同含量降低, 间同含量升高。

溶剂的用量对 MMA 聚合的影响

同时, 我们还研究了溶剂的用量对配合物 5 催化 MMA 聚合的影响。实验结果见 Table 4-2-3。

Table 4-2-3. The Effect of Solvent for Polymerization of MMA Catalyzed by 5^a

entry	[MMA]/[5]	V _{sol} :V _{monomer}	M _n ($\times 10^4$) ^b	PDI	Yield (%) ^c	Tacticity (%)		
						mm	mr	rr
1	300:1	10:1	20.6	2.28	98.4	---	---	---
2	500:1	2:1	30.7	2.04	100	8	27	65
3	500:1	5:1	46.1	1.61	100	8	17	75
4	500:1	8:1	30.2	2.35	99	7	17	76
5	500:1	10:1	27.7	2.50	94	4	18	78
6	1000:1	2:1	5.7	2.63	100	---	---	---
7	1000:1	5:1	2.9	2.37	87	---	---	---
8	1000:1	8:1	2.7	1.84	65	---	---	---
9	1000:1	10:1	2.3	1.78	45	---	---	---

^a Condition: t = 30min; 0 °C.^b Measured by GPC calibrated with standard polystyrene samples.^c Yield: weight of polymer obtained/weight of monomer used.

从 Table 4-2-3 中我们可以看出, 在 0 °C, 30 分钟, [MMA]/[5] 为 1000:1, 溶剂与单体体积比为 2:1 时, 聚合物得率为 100%, 当溶剂与单体体积比为 10:1 时, 聚合物得率为 45% (entries 6, 9)。加大溶剂的用量, 单体浓度降低导致聚合速率会降低, 聚合物得率也就下降。另外, 聚合体系中使用的甲苯溶剂的量增大, 溶剂中的极微量杂质也会致使部分催化剂失活。随着溶剂用量的增加, 所得聚合物的数均分子量有下降的趋势, 分子量分布变窄, 这可能是在较稀的反应体系链转移等副反应减少所致。例如: 溶剂与单体体积比为 2:1 增至 10:1 时, 聚合物的数均分子量由 5.7×10^4 降至 2.3×10^4 , 分子量分布由 2.63 降至 1.78 (entries 6-9)。

此外, 中性茂基稀土胺化物在 0 °C, 180 分钟, [MMA]/[1] 为 1000:1, 溶剂与单体体积比为 10:1 时, 聚合反应不能进行, 也表明了阴离子型茂基稀土胺化物催化 MMA 的聚合活性比中性茂基稀土胺化物的好。

溶剂的量对聚合物的微观结构影响不明显。溶剂的量增加, 间同含量略微提高。

阴离子型茂基稀土胺化物和中性茂基稀土胺化物对 MMA 聚合活性的比较

从 Table 4-2-1 和 Table 4-2-3 中我们可以看出, 在 MMA 聚合的反应中, 阴离子型茂基稀土胺化物的催化活性高于中性茂基稀土胺化物的催化活性。比如: 在 [MMA]/[5] 为 2500:1, 0 °C, 反应 120 分钟后配合物 5 催化 MMA 聚合物得率为 55%,

PDI 为 2.16 (entry 7), 配合物 **1** 催化 MMA 聚合物得率为 4.3%, PDI 为 2.32 (entry 11)。为什么阴离子型茂基稀土胺化物的催化活性比中性茂基稀土胺化物的催化活性高? 是不是由于阴离子型茂基稀土胺化物的催化活性是中性茂基稀土胺化物和胺基钠催化活性的叠加? 于是, 我们以中性茂基稀土胺化物 **1** 添加等当量的胺基钠做催化剂催化 MMA 的聚合, 发现催化效果比阴离子型的茂基稀土胺化物催化效果差。例如: 在 [MMA]/[**1**] 为 2000:1, 0 °C, 甲苯与单体的体积比为 2:1, 添加胺基钠的条件下, 反应 30 分钟后的聚合物得率为 23.3% (entry 12)。

4.2.2 阴离子型茂基稀土胺化物催化醛与胺的反应

酰胺键的形成反应是有机合成化学中最重要的反应之一。这是因为芳香和脂肪酰胺是一类具有重要应用价值的功能基团, 它广泛存在于聚合物、天然产物及药物中。

因此发展有效的合成方法合成酰胺化合物一直是引人注意的课题, 已经报道了多种方法可用于酰胺的合成。他们是胺与活化的羧酸衍生物在氧化剂存在下的反应^[4]; 在后过渡金属催化剂催化的烯, 炔及卤代烃在胺存在下的羰基化反应^[5]; 酮肟在 HgCl₂ 催化下的重排反应^[6]; 醛在碘和 H₂O₂ 作用下的氧化胺化^[7]; 后过渡金属催化的芳醛与仲胺反应等^[8]; 值得一提的是双氮杂环卡宾钌配合物可作为单组份催化剂直接催化醇与胺的酰胺化反应^[9]。

但是, 关于用稀土化合物催化醛和胺的酰胺化反应的报道还很少。最近, 王邵武以三氯化稀土为催化剂通过 Cannizzaro 反应实现了酰胺化反应, 但这一反应需要计量的氨基锂^[10]。2008 年, Marks 报道了以 Ln[N(SiMe₃)₂]₃ 为催化剂可以在温和条件下催化醛和胺的酰胺化反应^[11]。这些结果展示了稀土化合物在有机合成中的潜在应用价值。我们课题组王俊峰博士研究的阴离子型桥联胺基配合物不但可以催化脂肪胺, 芳香胺与芳醛的酰胺化反应, 也可以催化环状脂肪胺和芳醛的酰胺化反应^[12]。为了进一步比较中性茂基稀土胺化物和阴离子型茂基稀土胺化物的催化活性, 我们以配合物 **3** 和 **6** 为催化剂催化醛与胺的反应。实验结果见 Table 4-2-4。

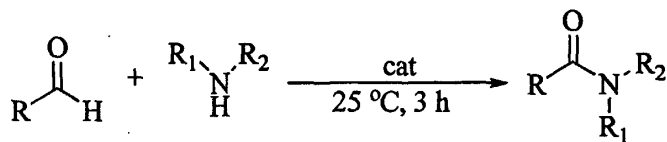


Table 4-2-4. Amidation of Aldehydes with Amines Catalyzed by **3** and **6**

entry	Cat	Cat (mol%)	Aldehyde	Amine	Yield (%) ^a
1	3	2	PhCHO	PhNH ₂	28
2	6	2	PhCHO	PhNH ₂	35
3	3	5	PhCHO	PhNH ₂	52
4	3	2	PhCHO		15
5	6	2	PhCHO		20
6	3	2	P-ClPhCHO		30
7	6	2	P-ClPhCHO		35

^a Isolated yield.

从 Table 4-2-4 可以看出, 在催化剂用量为 2 mol% 时, 以配合物 **3** 和 **6** 为催化剂催化苯甲醛与苯胺的反应时的产率分别为 28% 和 35% (entries 1, 2)。当底物为苯甲醛和吡咯烷时的反应产率分别为 15% 和 20% (entries 4, 5)。当底物为对氯苯甲醛和吡咯烷时的反应产率分别为 30% 和 35% (entries 6, 7)。虽然阴离子型茂基稀土胺化物催化醛与胺的活性比中性茂基稀土胺化物的活性好, 但是, 它们对醛与胺的反应的催化效果不是很理想, 比王俊峰博士的阴离子型桥联脒基稀土配合物的催化活性要差很多, 所以我们就没对底物进行拓展。

参考文献

- [1] 王俊峰, 博士学位论文, 苏州大学, 2008.
- [2] Sheng, H. T.; Shen, Q. *Journal of Polymer Science: Part A: Polym. Chem.* 2007, 45, 1210.
- [3] Scott, B. L.; Young, V. G.; Sattelberger, A. P.; John, K. D. *Organometallics* 2005, 24, 3685.
- [4] (a) Humphrey, J. M.; Chanberlin, A. R. *Chem. Rev.* 1997, 97, 2243. (b) Bodanszky, M. *Peptide Chemistry: A Practical Textbook*; Springer-Verlag: New York, 1993. (c) Larock, R. C. *Comprehensive Organic Transformation*; VCH: New York, 1999.
- [5] (a) Beller, M.; Cornils, B.; Frohning, C. D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1995, 104, 17. (b) Ali, B. E.; Tijani, J. *Appl. Organomet. Chem.* 2003, 17, 921. (c) Knapton, D. J.; Meyer, T. Y. *Org. Lett.* 2004, 6, 687. (d) Uenoyama, Y.; Fukuyama, T.; Nobuta, O.; Matsubara, H.; Ryu, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 1075. (e) Lin, Y. S.; Alper, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2001, 40, 779. (f) Uozumi, Y.; Arii, T.; Watanabe, T. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 5272. (g) Nanayakkara, P.; Alper, H. *Chem. Commun.* 2003, 2384.
- [6] Chennan, R.; Yong, P. *J. Org. Chem.* 2007, 72, 4536.
- [7] Jie, J.; Fang, J. M. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 1158.
- [8] (a) Noata, T.; Murahashi, S. I. *Synlett.* 1991, 693. (b) Tillack, A.; Rudloff, I.; Beller, M. *Eur. J. Org. Chem.* 2001, 523. (c) Nakagawa, K.; Onoue, H.; Minami, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1966, 17. (d) Tamaru, Y.; Yamada, Y.; Yoshida, Z. *Synthesis.* 1983, 474. (e) Yoo, W. J.; Li, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 13065.
- [9] Gunanathan, C.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Science* 2007, 790.
- [10] Zhang, L. J.; Wang, S. W.; Zhou, S. L.; Yang, G. S. *J. Org. Chem.* 2006, 71, 3149.
- [11] Seo, S. Y.; Marks, T. J. *Org. Lett.* 2008, 10, 317.
- [12] Wang, J. F.; Li, J. M.; Xu, F.; Shen, Q. *Adv. Synth. Catal.* revised

全文总结

本论文采用甲基环戊二烯配体,合成了三个二茂基稀土胺化物和三个阴离子型二茂基稀土胺化物。在此基础上,进一步研究了茂基稀土胺化物催化脎与胺的反应、碳化二亚胺与胺的反应、甲基丙烯酸甲酯的聚合反应、丙交酯的聚合反应和己内酯的聚合反应的活性,并比较了它与桥联脬基稀土胺化物在催化上述反应时的催化活性。此外,我们还比较了阴离子型茂基稀土胺化物和中性茂基稀土胺化物的催化活性。

1. 二(甲基环戊二烯基)稀土氯化物分别与等摩尔量的 2,6-二甲基苯胺钠和 2,6-二异丙基苯胺钠在四氢呋喃溶剂中反应,合成了下列三个二(甲基环戊二烯基)稀土胺化物: $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{LnNHAr}(\text{THF})$ {Ar = 2,6-Me₂C₆H₃, Ln = Yb (1), Y (3); Ar = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃, Ln = Yb (2)}。这些化合物都进行了元素分析和红外光谱的表征,并且都测定了它们的晶体结构。

2. 二(甲基环戊二烯基)稀土氯化物与两倍摩尔量的 2,6-二甲基苯胺钠反应,合成了三个阴离子型茂基稀土胺化物 $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ln}(\text{NH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3))_2][\text{Na}(\text{DME})_3]$ {Ln = Pr (4), Yb (5), Y (6)}。

3. 配合物 1, 2 和 3 能够有效地催化脎与胺反应生成单取代脬,反应具有较好的底物适应能力。芳脎,除了邻甲氧基苯脎和吡啶脎以外都能与芳胺反应顺利进行。电荷效应和空间效应对反应有一定的影响。比较了它与桥联脬基稀土胺化物和 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 在催化脎与胺反应时的活性和选择性。研究表明,辅助配体对胺化物的催化活性和选择性有明显的影响。桥联脬基稀土胺化物和茂基稀土胺化物催化脎与胺加成反应的选择性优于 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$, 桥联脬基稀土胺化物的催化活性高于茂基稀土胺化物的催化活性,茂基稀土胺化物的催化活性高于 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 的催化活性。

4. 茂基稀土胺化物能催化碳化二亚胺与胺反应生成脬,但是催化活性比桥联脬基稀土胺化物的差。

5. 茂基稀土胺化物对甲基丙烯酸甲酯的聚合显示了很高的催化活性,并且聚合反应可以在 -45 °C 到 60 °C 较宽的温度范围内进行,0 °C 是最佳的反应温度。催化活性随着稀土离子半径的增加而减小,同时,催化活性随着胺基体积的增大而

减小。 ^1H NMR 谱分析表明合成的 PMMA 主要以间同立构为主。桥联脒基稀土胺化物催化甲基丙烯酸甲酯的聚合活性很差。

6. 研究了茂基稀土胺化物催化丙交酯和己内酯的开环聚合反应，发现催化活性不是很理想。在催化己内酯和丙交酯聚合时，桥联脒基稀土胺化物的催化活性远高于茂基稀土胺化物的催化活性。

7. 阴离子型茂基稀土胺化物对甲基丙烯酸甲酯的聚合显示极高的催化活性，聚合反应可在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行，研究表明，阴离子型茂基稀土胺化物催化甲基丙烯酸甲酯的聚合具有活性聚合的特征。 ^1H NMR 谱分析表明合成的 PMMA 主要以间同立构为主。阴离子型茂基稀土胺化物的催化活性比中性茂基稀土胺化物的高。

8. 阴离子型茂基稀土胺化物催化醛与胺反应的活性与中性茂基稀土胺化物催化醛与胺反应的活性差不多，但是它们的催化活性都不是很理想。

攻读硕士学位期间撰写的学术论文

1 Tao Cai, Xiaoni Chen, Fan Xu, Yong Zhang, Yingming Yao, Qi Shen*, Synthesis and Molecular Structures of Lanthanocene Amide Complexes and their Catalytic Activity for Addition of Amines to Nitriles, *J. Organomet. Chem.* 2009, accepted.

2 Junfeng Wang, Fan Xu, Tao Cai, Qi Shen*, Addition of Amines to Nitriles Catalyzed by Ytterbium Amides: An Efficient One-step Synthesis of Monosubstituted Amidines, *Org. Lett.* 2008, 10, 445.

3 Junfeng Wang, Tao Cai, Yingming Yao, Yong Zhang, Qi Shen*, Ytterbium Amides of Linked Bis(amidinate): Synthesis, Molecular Structures, and Reactivity for the Polymerization of L-lactide, *Dalton Trans.* 2007, 5275.

4 蔡涛, 姚英明, 张勇, 沈琪*, 茂基稀土胺化物的合成、结构和反应性能, 第十五届全国金属有机化学学术讨论会论文集, 2008.

5 蔡涛, 徐凡, 姚英明, 沈琪*, 茂基稀土胺化物催化腈与胺反应的研究, 第十五届全国金属有机化学学术讨论会论文集, 2008.

致 谢

春华秋实，寒暑三易，不经意间，我的读硕生涯就要结束了。回顾这一程求学路，记忆里满是老师的悉心指导和同学的快乐相伴，在此我要向他们表达最诚挚的感谢。

饮其流时思其源，成吾学时念吾师，在此论文完成之际，谨向我尊敬的导师沈琪教授致以诚挚的谢意和崇高的敬意。沈老师渊博的专业知识、务实忘我的工作作风、宽以待人的处事态度使我受益匪浅，临别之际，真诚地祝福沈老师身体健康，全家幸福。

在论文进行期间，苏州大学材化部和苏州大学分析测试中心的朱一伟、陆新华、张勇、吴冰、王璐等老师给论文工作提供了大量帮助。尤其是张勇老师在晶体结构的测定和解析方面也提供了很大帮助。特向他们的辛勤劳动表示由衷的谢意。

研究生期间朝夕相处的同学也是宝贵的财富，感谢朱雪华、焦锐、钱存卫、姚海生、李俊梅、陈晓妞、张兴敏、姚炼滨、李文博、蔡成仪、刘海东、陈洪霞、庄锦勇、余莎莎及我的同室好友杜柱、秦笃伟、万大维等同学在实验过程中都给予了许多帮助，在此向他们表示诚挚的谢意和美好的祝愿。感谢姚英明、孙宏枚、徐凡、赵蓓、王耀荣等老师在实验上所给予的指导和帮助。

衷心感谢答辩委员会的各位老师和专家们对我的论文提出的宝贵建议，为我今后的学习和研究开拓了思路。

最后，感谢我的家人和汪平平三年来在物质上和精神上支持我，在背后默默地关心我，无怨无悔地鼓励我，使我得以以后顾之忧地完成学业，你们永远健康快乐是我最大的心愿。

蔡 涛

2009年5月于苏州独墅湖畔