

分类号：O62

单位代码：10363

密 级：不保密

学 号：2210610128

题 目 新型含 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-吲哚基双  
核稀土金属烷基配合物的合成、表征及性能研究

TITLE Synthesis, Characterization and Catalytic Activities of  
Bimetallic Rare-Earth Metal Alkyl Complexes Containing  
1-(2-Pyridyl)-3-(2-Benzothiazolyl)Indol-2-yl Ligand

学生姓名： 赵志伟

指导教师： 王绍武 教授

专 业： 化学

研究方向： 金属有机配合物及绿色有机合成

论文答辩日期： 2024 年 5 月 29 日

## 安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：赵志伟

日期：2024年6月1日

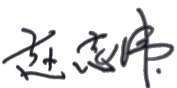
### 安徽工程大学学位论文版权使用授权书

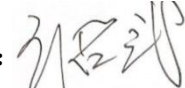
学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 2 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：

指导教师签名：

日期： 2024 年 6 月 1 日

日期： 2024 年 6 月 1 日

# 新型含 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-吲哚基双核稀土金属烷基配合物的合成、表征及性能研究

## 摘 要

本文设计合成了 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吲哚配体前体[1-(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)-3-(2-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS)C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N]，并将该配体与稀土烷基化合物 RE(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (RE = Y, Er, Yb, Lu)进行反应,能够以很高的产率合成一系列新型 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-吲哚基双核稀土金属烷基配合物 { $[\mu-\eta^1:(\mu-\eta^1:\eta^1):\eta^1-1-(2-C_5H_4N)-3-(2-C_7H_4NS)C_8H_4N]RE(CH_2SiMe_3)_2\}_2$  (RE = Y(**1**), Er(**2**), Yb(**3**), Lu(**4**)), 其中配合物 **1**, **4** 经过了 <sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR 的表征分析,所有的稀土金属烷基配合物都通过元素分析和红外光谱分析进行了表征,并利用 X-射线单晶衍射技术确定其晶体构型。由配合物的单晶结构可以看出,吲哚基配体中 2-位 C-H 键均被活化,其中稀土金属的配位模式为六配位,两个吲哚基均以 $\mu-\eta^1:(\mu-\eta^1:\eta^1):\eta^1$ 的方式桥联两个稀土金属,形成双金属中心的结构。

本文还探索了稀土金属烷基配合物的反应性,有趣的是,配合物 **3** 可以在甲苯溶液中通过连续转化(烷基的 1,1 迁移插入, Yb-C<sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub></sub> 均裂, Yb-C<sub>Indol-2-yl</sub> 异裂)得到二价镱配合物 ( $\eta^4:\sigma:\kappa^1-L$ )<sub>2</sub>Yb<sup>II</sup>[L=1-(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)-3-(2-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS)C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N(CHSiMe<sub>3</sub>)](**5**), 并

通过  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR、元素分析和红外光谱对其进行表征，进一步利用 X-射线单晶衍射确定其构型。

最后研究了合成的系列双核稀土金属烷基配合物作为催化剂催化 2-乙烯基吡啶聚合的反应。考察了不同的催化条件，包括催化剂种类、溶剂种类、溶剂用量、反应温度对聚合反应的影响，进而深度探究其催化性能。实验研究发现配合物 **1, 2, 4** 是促进 2-乙烯基吡啶聚合的高效引发剂，并且可以催化得到等规（为主或者其他表达）的聚合产物，数均分子量最大能够达到  $34.1 \times 10^4 \text{ g/mol}$ ，其中配合物 **1** 可以在 95 min 催化 4000 当量的单体聚合。

**关键词：**稀土金属，双核金属配合物，合成，2-乙烯基吡啶，催化聚合

# Synthesis, Characterization and Catalytic Activities of Bimetallic Rare-Earth Metal Complexes Containing 1-(2-Pyridyl)-3-(Benzothiazolyl)Indol-2-yl Ligand

## ABSTRACT

In this thesis, the indolyl-based ligand precursor 1-(2-pyridyl)-3-(2-benzothiazolyl)indole[(1-(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)-3-(2-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS)C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N)] was designed and synthesized, and reacted with the trialkyl rare-earth metal compounds RE(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (RE = Y, Er, Yb, Lu) to synthesize a series of novel 1-(2-pyridinyl)-3-(2-benzothiazole)indol-2-yl dinuclear rare-earth metal alkyl complexes  $\{[\mu-\eta^1:(\mu-\eta^1:\eta^1):\eta^1-1-(2-C_5H_4N)-3-(2-C_7H_4NS)C_8H_4N]RE(CH_2SiMe_3)_2\}_2$  (RE = Y(**1**), Er(**2**), Yb(**3**), Lu(**4**)) in high yields. The complexes **1** and **4** were characterized by <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR, while all the rare-earth metal alkyl complexes were characterized by elemental analysis and infrared spectroscopy, and their crystal structures were determined by X-ray single-crystal diffraction. The structures of the complexes revealed that C-H bonds of indol-2-yl were activated, and the RE-C<sub>sp2</sub> bonds were successfully constructed to form six-coordinated dinuclear rare-earth metals complexes bearing the indolyl units bridged two rare-earth metal alkyl units in  $\mu-\eta^1:(\mu-\eta^1:\eta^1):\eta^1$  bonding modes.

Furthermore, the reactivity of dinuclear rare-earth metal alkyl complexes was also investigated. Interestingly, the complex **3** can be transformed to the divalent rare-earth metal alkyl complexes  $(\eta^4:\sigma:\kappa^1\text{-L})_2\text{Yb}^{\text{II}}[\text{L}=1\text{-}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{-}3\text{-}(2\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_4\text{N}(\text{CHSiMe}_3)](\mathbf{5})$  in toluene solution through a consecutive transformations (1,1-alkyl migratory insertion, Yb-C<sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub></sub> bond homolytic and heterolysis of Yb-C<sub>Indol-2-yl</sub>). The complex **5** was characterized by <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR as well as by characterization of the elemental analyses, infrared spectra and X-ray single-crystal diffraction.

Subsequently, the activity of this series of rare-earth metal alkyl complexes for the polymerization of 2-vinylpyridine was investigated. Different catalytic conditions including the type of catalyst, solvents, the amount of solvent, and the reaction temperature were investigated to search their effects on the polymerization. It was found that complexes **1**, **2** and **4** are efficient initiators for the polymerization of 2-vinylpyridine affording perfect isotactic polymers, and the number-average molecular weights could reach to  $34.1 \times 10^4$  g/mol, complex **1** could catalyze the polymerization of 4000 equivalents of monomer in 95 min.

Zhao Zhiwei (Chemistry)

Supervised by Wang Shaowu

**KEY WORDS:** rare-earth metals, dinuclear complexes, synthesis and characterization, 2-vinyl pyridine, catalytic polymerization

## 目录

|                                                                                                                                                        |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 摘 要 .....                                                                                                                                              | IV   |
| ABSTRACT .....                                                                                                                                         | VI   |
| 目 录 .....                                                                                                                                              | VIII |
| 第 1 章 绪论 .....                                                                                                                                         | 1    |
| 1.1 稀土金属有机化合物简介 .....                                                                                                                                  | 2    |
| 1.2 含吡啶基稀土金属有机配合物的研究进展 .....                                                                                                                           | 3    |
| 1.2.1 吡啶及其衍生物的性质 .....                                                                                                                                 | 3    |
| 1.2.2 含吡啶基稀土金属有机配合物的研究进展 .....                                                                                                                         | 3    |
| 1.2.3 稀土金属配合物中 $sp^2$ 碳负离子向亲电型卡宾转化研究进展 .....                                                                                                           | 12   |
| 1.3 双核稀土金属配合物的研究进展 .....                                                                                                                               | 15   |
| 1.4 稀土金属有机配合物在催化领域的应用 .....                                                                                                                            | 22   |
| 1.4.1 催化氢胺化反应 .....                                                                                                                                    | 22   |
| 1.4.2 催化膦氢化反应 .....                                                                                                                                    | 23   |
| 1.4.3 催化硅氢化反应 .....                                                                                                                                    | 23   |
| 1.4.4 催化 $\epsilon$ -己内酯开环聚合反应 .....                                                                                                                   | 23   |
| 1.4.5 催化异戊二烯聚合反应 .....                                                                                                                                 | 24   |
| 1.4.6 催化 2-乙烯基吡啶聚合反应 .....                                                                                                                             | 24   |
| 1.5 课题设计思路 .....                                                                                                                                       | 29   |
| 第 2 章 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-吡啶基双核稀土金属烷基配合物的合成及反应性研究 .....                                                                                            | 31   |
| 2.1 引言 .....                                                                                                                                           | 31   |
| 2.2 实验部分 .....                                                                                                                                         | 31   |
| 2.2.1 主要药品 .....                                                                                                                                       | 31   |
| 2.2.2 实验仪器 .....                                                                                                                                       | 32   |
| 2.2.3 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吡啶配体 1-(2-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)-3-(2-C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NS) C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N 的合成 ..... | 32   |

|                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2.4 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-咪唑基稀土金属烷基配合物的合成                                                                                                                                                                                             |    |
| 2.2.5 双核稀土金属烷基配合物的反应性研究 .....                                                                                                                                                                                                             | 34 |
| 2.3 结果与讨论 .....                                                                                                                                                                                                                           | 35 |
| 2.3.1 配体 1-(2-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)-3-(2-C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NS)C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N 的合成与表征 .....                                                                                                         | 35 |
| 2.3.2 配合物 {[1-(2-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)-3-(2-C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NS)C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N]RE(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> (RE = Y, Er, Yb, Lu)的表征 .....                  | 36 |
| 2.3.3 二价稀土烷基配合物( $\eta^4$ : $\sigma$ : $\kappa^1$ -L) <sub>2</sub> Yb <sup>II</sup> [L = 1-(2-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)-3-(2-C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NS)C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N(CHSiMe <sub>3</sub> )](5)的表征 .....   | 38 |
| 2.3.4 {[1-(2-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)-3-(2-C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NS)C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N]RE(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> [RE = Y(1), Er(2), Yb(3), Lu(4)]的结构表征 .....        | 38 |
| 2.3.5 二价稀土烷基配合物( $\eta^4$ : $\sigma$ : $\kappa^1$ -L) <sub>2</sub> Yb <sup>II</sup> [L = 1-(2-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)-3-(2-C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NS)C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N(CHSiMe <sub>3</sub> )](5)的结构表征 ..... | 42 |
| 2.3.6 稀土金属配合物转化反应的可能机理推测 .....                                                                                                                                                                                                            | 44 |
| 2.4 本章小结 .....                                                                                                                                                                                                                            | 46 |
| 第 3 章 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-咪唑基双核稀土金属烷基配合物催化 2-乙烯基吡啶聚合反应性能与机理研究 .....                                                                                                                                                                   | 48 |
| 3.1 引言 .....                                                                                                                                                                                                                              | 48 |
| 3.2 实验部分 .....                                                                                                                                                                                                                            | 48 |
| 3.2.1 单体的提纯 .....                                                                                                                                                                                                                         | 48 |
| 3.2.2 实验仪器 .....                                                                                                                                                                                                                          | 48 |
| 3.2.3 实验方法 .....                                                                                                                                                                                                                          | 49 |
| 3.2.4 聚合产物的分析检测 .....                                                                                                                                                                                                                     | 49 |
| 3.3 结果与讨论 .....                                                                                                                                                                                                                           | 50 |
| 3.3.1 催化 2-乙烯基吡啶聚合条件优化 .....                                                                                                                                                                                                              | 50 |
| 3.3.2 不同稀土金属中心催化 2-乙烯基吡啶聚合活性对比 .....                                                                                                                                                                                                      | 52 |
| 3.3.3 催化 2-乙烯基吡啶和戊内酯共聚尝试 .....                                                                                                                                                                                                            | 55 |
| 3.4 本章小结 .....                                                                                                                                                                                                                            | 57 |
| 第 4 章 总结与展望 .....                                                                                                                                                                                                                         | 59 |

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 参考文献.....                       | 62 |
| 附 录.....                        | 75 |
| 附录 1 配合物 <b>1-5</b> 的晶体学参数..... | 75 |
| 附录 2 相关化合物的核磁谱图.....            | 77 |
| 攻读学位期间发表的论文情况.....              | 96 |

## 第1章 绪论

金属有机化学交跨于无机化学和有机化学之间，与能源材料、环境和生命科学密切相关<sup>[1-2]</sup>。其中稀土金属有机化学在金属有机化学中占据着举足轻重的地位。

稀土元素，包括了17种元素，如钪、钇以及镧到镥的一系列金属，钪和钇由于其与镧系元素相似的电子排布使它们拥有了与镧系金属相似的性质。这些元素在元素周期表中位于第三副族，通常表现为+3价的氧化态，少数几种也可形成+4价，所有稀土元素的+2价的配合物均被合成。镧系金属的性质还会随着元素半径的变化呈现出周期性变化，可以细分为轻稀土(La-Pm)、中稀土(Sm-Dy)和重稀土(Ho-Lu)。表1-1列出了稀土金属三价阳离子半径<sup>[3]</sup>，从表1-1可以看出，稀土金属阳离子的半径由Sc, Y, La的顺序增大，按镧系收缩(Lanthanoid contraction)的规律由La, Ce, ..., Yb, Lu的顺序减小。此外，由于稀土元素的4f轨道受到较强的屏蔽效应，因此其轨道效应对稀土金属配合物的性质影响较小，这与过渡金属的情况有明显区别。稀土金属与d区过渡金属相比，不仅不服从18电子规则，还具有离子半径大和配位数高的特性。

表1-1 稀土金属三价阳离子半径(配位数为6)( $10^{-3}$  nm)

Table 1-1 Rare-earth metal trivalent cation radii (CN = 6) ( $10^{-3}$  nm)

| 元素          | Sc  | Y   | La  | Ce  | Pr  | Nd  | Pm  | Sm  | Eu  |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $r(M^{3+})$ | 88  | 104 | 117 | 115 | 113 | 112 | 111 | 110 | 109 |
| 元素          | Gd  | Tb  | Dy  | Ho  | Er  | Tm  | Yb  | Lu  |     |
| $r(M^{3+})$ | 108 | 106 | 105 | 104 | 103 | 102 | 101 | 100 |     |

然而，作为强Lewis酸的稀土金属离子具有强烈的亲氧性，导致了稀土金属配合物对空气和湿气极度敏感，这给合成、提纯和表征带来了许多挑战<sup>[4]</sup>。在二十一世纪七十年代以前，因为当时的技术限制，相关研究十分困难。但是随着科学进步并伴随着Schlenk技术以及手套箱等实验设施的应用，稀土金属有机化学终于迎来了新时代。接下来，我们将深入探讨稀土金属有机配合物的发展、在催化领域的应用以及吡啶基金属有机配合物的合成和结构。

## 1.1 稀土金属有机化合物简介

金属有机化合物的起源最早可追溯到1760年，L. -C. Cadet合成了一种含 $\text{Me}_2\text{AsAsMe}_2$ 的发烟液体<sup>[5]</sup>。之后1827年丹麦化学家Zeise制得第一个过渡金属有机化合物 $\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ <sup>[6-7]</sup>，自此金属有机化合物化学进入蓬勃的发展期。然而从十九世纪一直到二十世纪中叶，稀土金属有机化学都被掩盖在过渡金属有机化学的繁荣之下，稀土金属配合物无论在结构的预测还是设计上都比过渡金属配合物更加困难，一直到二十世纪五十年代，建立稳定的RE-C键的尝试都还不成功<sup>[8]</sup>。在无数科研工作者的努力下，于1954年，Wilkinson和Birmingham两位学者率先发表了一篇关于“tricyclopentadienyl rare-earth metal complexes”的文章<sup>[9]</sup>。这一突破<sup>[10-15]</sup>标志着科学家们开始拉近稀土金属化学与过渡金属化学之间的百年历史差距，稀土金属有机化学逐渐发展成一个新兴的研究领域，并开始在金属有机化学领域中占据独特的研究地位。至今，稀土金属有机化学已发展成为与d区过渡金属相生相成，不可分割的金属有机化学的重要组成部分<sup>[16-20]</sup>。通过对配体的设计和转化可以对配合物的反应性和催化能力进行调控，而且由于稀土金属配合物对空气和湿气极度敏感，所以稀土金属有机化学的发展某种程度上来说也是配体的发展和无水无氧操作技术的发展共同促进的，这开拓出了出人意料的研究途径<sup>[21]</sup>。近年以来，稀土金属配合物在发光材料、储氢材料、磁性材料、催化等领域的应用越来越广泛。

稀土金属有机配合物可以分为茂稀土金属配合物和非茂稀土金属配合物两大类<sup>[22]</sup>。含茂基配体的金属有机化合物在长达半个世纪的时间里一直是金属有机化学的研究热点<sup>[23]</sup>，其中环戊二烯基及其衍生物配体是茂基稀土金属有机配合物中最早被研究和开发的一种（图1-1）。

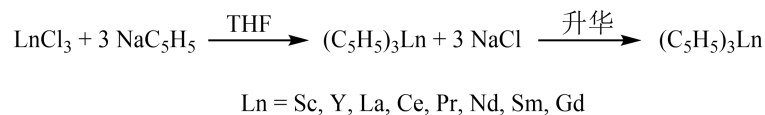


图 1-1 茂基镧系配合物的合成和纯化

Figure 1-1 Synthesis and purification of lanthanide complexes

随着稀土金属有机化学领域的快速发展，科学家开始寻求更方便得到的新颖配体来满足需求。他们利用对支链和取代基的精心设计创造出了各种不同类型的新型非茂配体，并将其应用于合成多种多样结构独特的稀土金属有机配合物材料

上。现在已经有许多种类的非茂体系的配体如：胺基<sup>[24]</sup>、亚胺<sup>[25]</sup>、胍基<sup>[26]</sup>、脒基<sup>[27]</sup>、烷氧基<sup>[28]</sup>、噁唑<sup>[29]</sup>、噻唑<sup>[30]</sup>以及碳硼烷<sup>[31]</sup>等，由于氮原子上取代基易修饰，因而以含氮配体的研究居多<sup>[32]</sup>。非茂配体作为环戊二烯基配体的替代者，在金属有机化学领域中崭露头角。本论文合成了一种以吲哚基作为配体骨架的稀土金属有机配合物，展示了其在该领域的潜力。

## 1.2 含吲哚基稀土金属有机配合物的研究进展

### 1.2.1 吲哚及其衍生物的性质

吲哚是一种重要的有机化合物，其历史可以追溯至19世纪。最早合成吲哚的是德国化学家Adolf von Baeyer，在1866年。他是通过将吲哚赖氨酸加热，使其脱羧并脱水，从而得到吲哚的晶体。吲哚及其衍生物是自然界中广泛存在的芳香杂环化合物，具有独特的生物活性，例如吲哚乙酸，它们在植物体内发挥着促进生长的作用，它是一种植物生长激素，此外， $\beta$ -吲哚基丙氨酸也是人体必需的氨基酸，除了以上应用，吲哚及其衍生物还被广泛用于药物合成<sup>[33]</sup>。

因为吲哚杂环具有较高的电子云密度，因此易于对其进行修饰并添加各类功能化基团，这会对其空间位阻和电子特性产生影响。同时，吲哚可以多种配位模式与金属元素结合，使得近年来吲哚基配体在稀土配位化学中逐渐吸引了越来越多的关注，也为稀土配合物研究提供了新的视角。

### 1.2.2 含吲哚基稀土金属有机配合物的研究进展

1990年，Deacon, G. B.课题组首次报道<sup>[34]</sup>合成了一种取代吲哚基配体（2-苯基吲哚），并成功地用该配体与氢化钾在四氢呋喃溶液中合成了钾盐，其钾盐再与稀土金属碘化物合成得到了稀土金属配合物。该配合物中，金属中心配位有四个四氢呋喃，形成了六配位的八面体稳定构型，如图1-2所示。

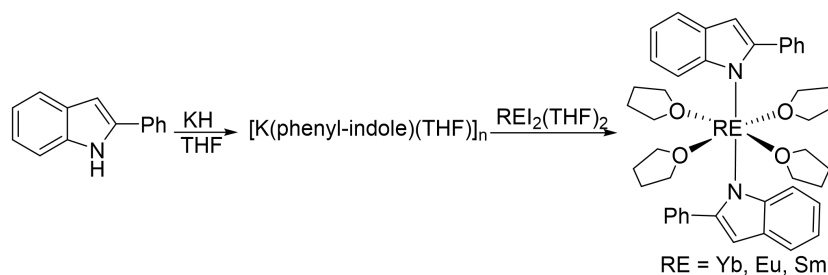


图1-2 2-苯基吲哚配体稀土金属配合物的合成

Figure 1-2 Synthesis of rare-earth metal complexes with 2-phenylindole ligands

2002 年, Evans 等人报道<sup>[35]</sup>了两种金属中心分别为  $\text{Sm}^{2+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  的稀土金属配合物, 以 2,3-二甲基吲哚配体为原料在四氢呋喃溶液中和 KH 反应得到配体的钾盐  $[\text{K}(2,3\text{-Dimethylindolyl})(\text{THF})]_n$ , 再以四氢呋喃为溶剂用配体钾盐与  $\text{SmI}_2(\text{THF})_2$  反应, 成功合成得到了稀土配合物  $(2,3\text{-di-methylindolyl})_2\text{Sm}(\text{THF})_4$ , 其以  $\eta^1$  的模式与金属中心配位, 形成了八面体稳定构型。当使用该钾盐与稀土烷基化合物反应时, 也得到了一种吲哚配体以  $\eta^1$  模式与金属配位的稀土配合物, 如图 1-3 所示。

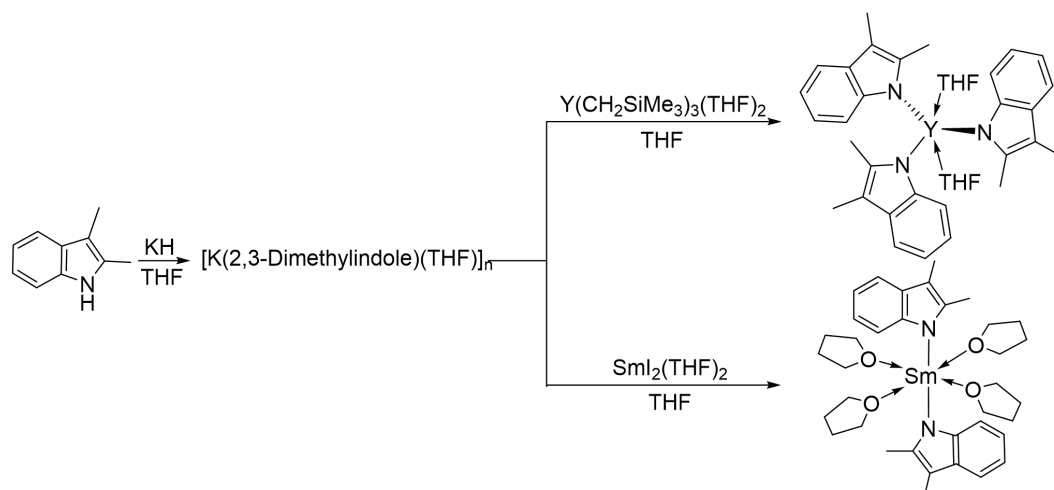


图1-3 2,3-二甲基吲哚基稀土金属配合物的合成

Figure 1-3 Synthesis of 2,3-dimethylindolyl rare-earth metal complexes

2012 年, 王绍武教授课题组报道了<sup>[36]</sup>在吲哚骨架的 3-位引入 *N*-环己基胺基亚甲基, 成功合成了 3-[(*N*-环己基胺基)亚甲基]吲哚配体, 在 80 °C 下, 用该配体与稀土三胺基配合物在甲苯中反应, 得到 Li 桥联的双核双配体稀土双胺基配合物。如果使用 THF 作为溶剂, 则 Li 会与一分子 THF 配位, 从而从吲哚环上解离, 得到一个 Li 桥连的双核异金属稀土金属配合物。两种不同的稀土金属双胺基配合物仅仅通过改变溶剂就可以很容易地相互转换, 如图 1-4 所示。此外, 研究发现, 这些新的镧系金属配合物对醛类和醛亚胺的氢膦化具有良好的催化活性。这些催化剂具有制备简单、产率高、与多种底物和溶剂相容性好以及在无害环境条件下进行的优点, 首次以高催化活性和低催化剂负载量(1 mol%)在该领域报道。

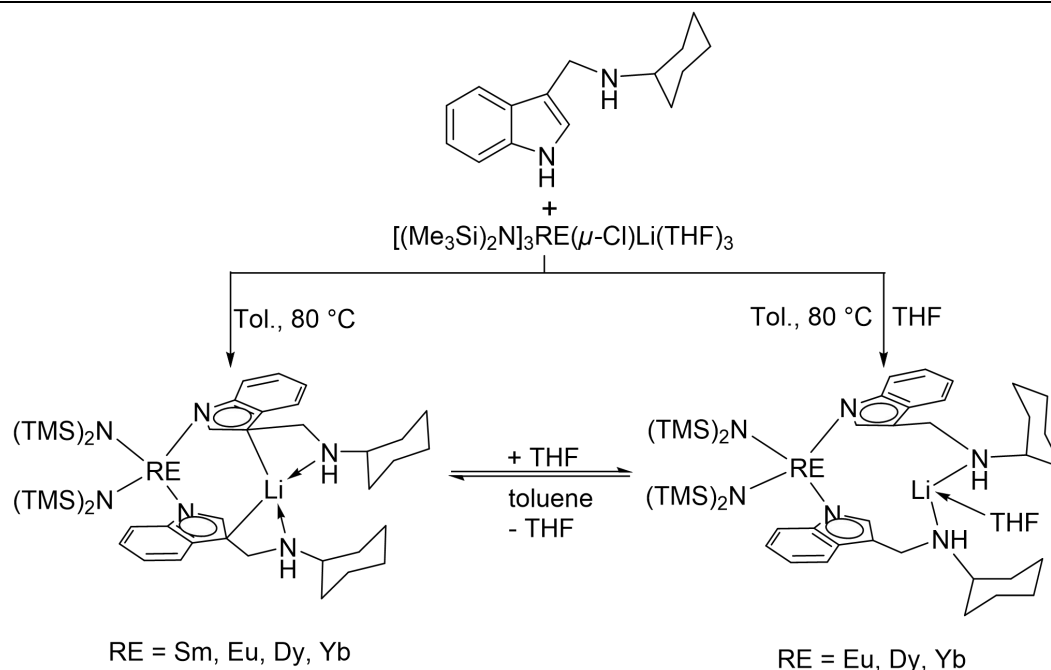


图1-4 3-[(N-环己基胺基)亚甲基]吲哚基稀土金属配合物的合成

Figure 1-4 Synthesis of 3-[(N-cyclohexylamine) methylene] indolyl based rare-earth metal complexes

2013 年, 王绍武教授课题组<sup>[37]</sup>在吲哚的 2-位引入(2,6-二异丙基苯胺)亚甲基, 合成了 2-[(2,6-二异丙基苯胺)亚甲基]吲哚配体, 并用此配体与  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{RE}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$  ( $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Yb}$ ) 反应, 成功合成出两种稀土胺基配合物(图 1-5)。其中 Yb 元素的稀土金属配合物的吲哚环与金属 Yb 以  $\eta^1$  方式成键, 是一个单核单配体稀土金属胺基配合物; 而 Eu 元素的稀土金属胺基配合物中  $\text{Eu}^{3+}$  被还原  $\text{Eu}^{2+}$ , 仲胺被氧化为亚胺, 其中两个吲哚以  $(\mu\text{-}\eta^6:\eta^1:\eta^1)$  形式桥联两个金属  $\text{Eu}^{2+}$ , 其为双核四配体二价铕稀土金属配合物, 说明中心金属的氧化还原电势( $\text{RE}^{3+}/\text{RE}^{2+}$ , RE 为 Yb, 或者 Eu)对反应有重要影响。二价铕的配合物还可以与各种取代基不同的甲脒发生转化反应, 当二价铕配合物在甲苯或四氢呋喃中与  $N,N$ -二[(2,6-二甲基)苯基]脒反应, 会发生配体交换反应, 生成一种新的双核铕的配合物, 其中吲哚环以  $\mu\text{-}\eta^3:\eta^1:\eta^1$  方式与  $\text{Eu}^{2+}$  成键; 当二价铕配合物在甲苯或四氢呋喃中与  $N,N'$ -二[(2,6-二异丙基)苯基]脒反应时, 得到另一种新的双核铕的配合物, 其中吲哚环以  $\mu\text{-}\eta^2:\eta^1:\eta^1$  与  $\text{Eu}^{2+}$  成键, 这些结果说明配体的位阻对配体与金属的成键有重要影响。

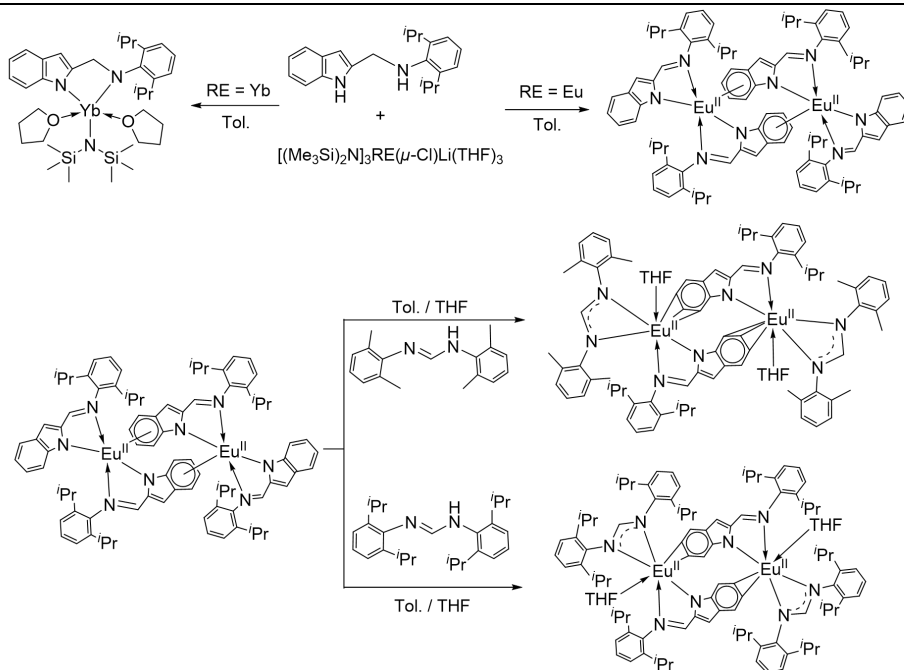


图1-5 2-[(2,6-二异丙基苯胺基)亚甲基]吲哚基稀土金属配合物的合成

Figure 1-5 Synthesis of 2-[(2,6-diisopropylaniline) methylene] indolyl rare-earth metal complexes

2014 年, 王绍武教授课题组<sup>[38]</sup>用色胺与吡咯基-2-甲醛在乙醇做溶剂条件下以 88% 的产率合成得到(3-(2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>NHCH=NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NH)配体。并用此配体在 80 °C 下与稀土胺基化合物进行反应, 得到一种结构新颖的三核稀土配合物, 其中配合物中心有一个氧原子存在(由四氢呋喃裂解产生), 其桥连了三个稀土金属中心。两个吲哚配体以 $\mu-\eta^1:(\eta^5:\eta^1)$ 模式与金属中心配位 (图 1-6)。

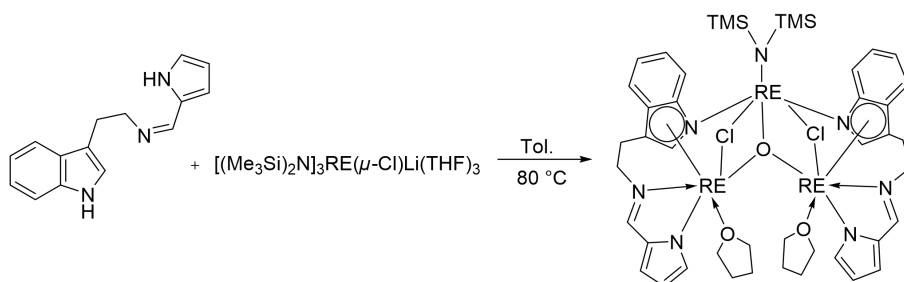


图1-6 吡咯基亚胺官能化吲哚配体与稀土胺基化合物的反应

Figure 1-6 Reaction of pyrrolylimine-functionalized indole ligands with rare-earth amine complexes

与此同时, 用色胺与 *N*-甲基吡咯基-2-甲醛合成得到配体吡咯环上的 N 原子上引入甲基保护的配体<sup>[39]</sup>, 并利用该配体和稀土胺基配合物可以成功地生成两类不同的镧系金属配合物, 如图 1-7 所示。

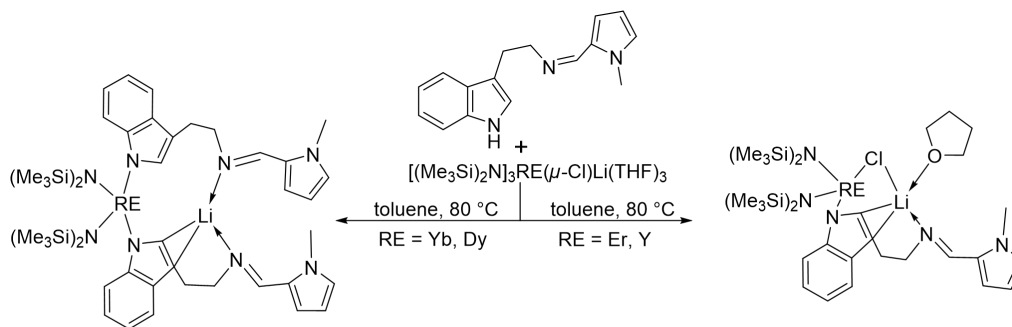


图1-7 3-[(N-甲基吡咯基亚胺基)乙基]吲哚基稀土金属配合物的合成

Figure 1-7 Synthesis of 3-[(N-methylpyrrolimidyl) ethyl] indolyl based rare-earth metal complexes

基于先前的研究成果,王绍武教授课题组<sup>[40]</sup>又尝试了将胺基取代基引入到吲哚 2-位,再用其和稀土金属胺基化合物 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Eu}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 反应,成功合成得到单核稀土双胺基配合物,并发现配合物中胺基脱氢被氧化为亚胺(图 1-8),稀土金属分别与吲哚 1-位氮原子和亚胺氮原子配位,吲哚基以 $\eta^1$ 的配位方式与稀土金属配位。

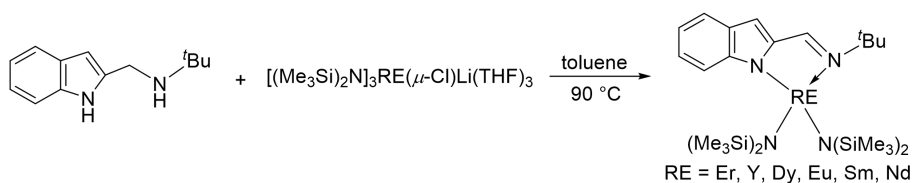


图1-8 叔丁基胺基吲哚配体与稀土胺基化合物的反应

Figure 1-8 Reaction of 2-tert-butylaminoindole with rare-earth amino complexes

2015 年,王绍武教授课题组<sup>[41]</sup>在吲哚的 3-位引入 2,6-二异丙基苯基亚氨基,为了让配合物吲哚 1-位氮不参与配位,我们在吲哚 1-位引入了烷基(Me, Bn)将其保护,并将该配体引入了镧系化学中,成功得到了一系列稀土金属单烃基配合物(图 1-9)。之后又对该配合物的反应性进行了深度的探索,发现其对异戊二烯的聚合反应具有较高活性。

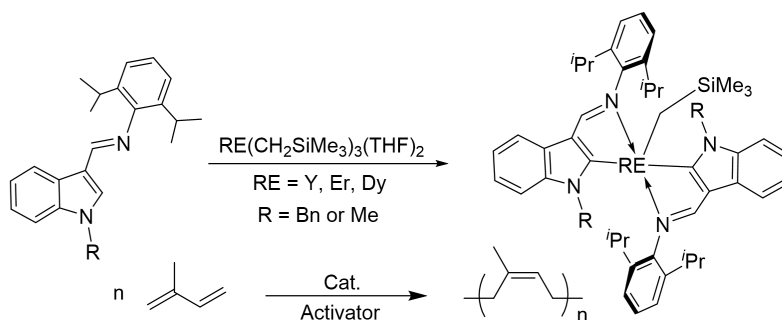


图1-9 3-(2,6-二异丙基苯基)亚胺基吲哚配合物的合成及催化聚合

Figure 1-9 Synthesis and catalytic polymerization of 3-(2,6-diisopropylphenyl)iminoindolyl complexes

2021 年, 郭立平课题组<sup>[42]</sup>在吲哚的 3-位引入 2,6-二异丙基苯基亚氨基, 吲哚 1-位引入了苄基这一大位阻的取代基, 合成了一种新型 1-(苄基亚甲基)-2-[(2,6-二异丙基苯胺)亚甲基]吲哚配体, 并用此配体与稀土三烷基化合物反应成功得到了一类单核单配体的稀土金属配合物 (图 1-10)。再对该配合物的后续研究中, 我们对配合物的活性进行了探索, 发现该配合物的催化体系是异戊二烯聚合的优良催化剂。

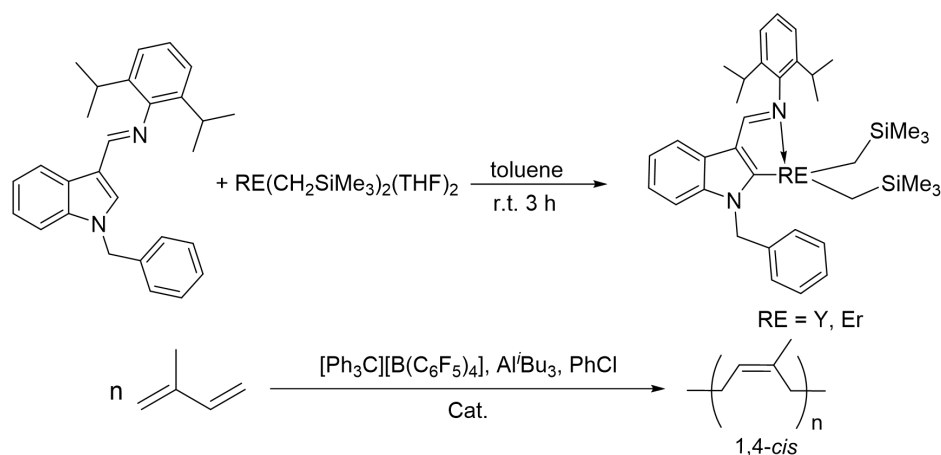


图1-10 1-(苄基)-2-[(2,6-二异丙基苯胺)亚甲基]吲哚基稀土金属配合物的合成

Figure 1-10 Synthesis of rare-earth metal complexes of 1-(benzyl)-2-[(2,6-diisopropylanilino)methylene]indolyl group

2021 年, 王绍武教授课题组<sup>[43]</sup>在室温下用色胺和对(*N, N'*-二甲胺基)苯甲醛在乙醇中反应, 得到一种新型吲哚基配体, 并用该配体在 80 °C 下与稀土三胺基化合物反应, 得到了三种结构完全不同的稀土胺基配合物, 其中当稀土胺基化合物与配体在 80 °C 下甲苯溶液中反应 24 h, 会得到金属 Li 上配位有四氢呋喃; 氯原子桥联的异核双金属单配体稀土胺基配合物, 吲哚配体会以  $\eta^1$  的配位方式与稀土金属配位; 当将反应时间延长至 72 h, 则得到了双核配合物, 其中两个吲哚配体分别以  $\eta^1$  和  $\eta^5$  的配位方式与稀土金属配位, 并且当使用稀土金属中心为 Sm 的稀土胺基化合物与配体反应时, 则在 48 h 得到了异核双金属稀土胺基配合物, 吲哚配体以  $\eta^1$  的模式与稀土金属配位(图 1-11)。在对该配合物进行反应性研究探索时, 发现了其对碳二亚胺具有反应性, 后面对该配合物作为催化剂催化碳二亚胺的胍基化反应进行了探索, 其表现出极好的活性。

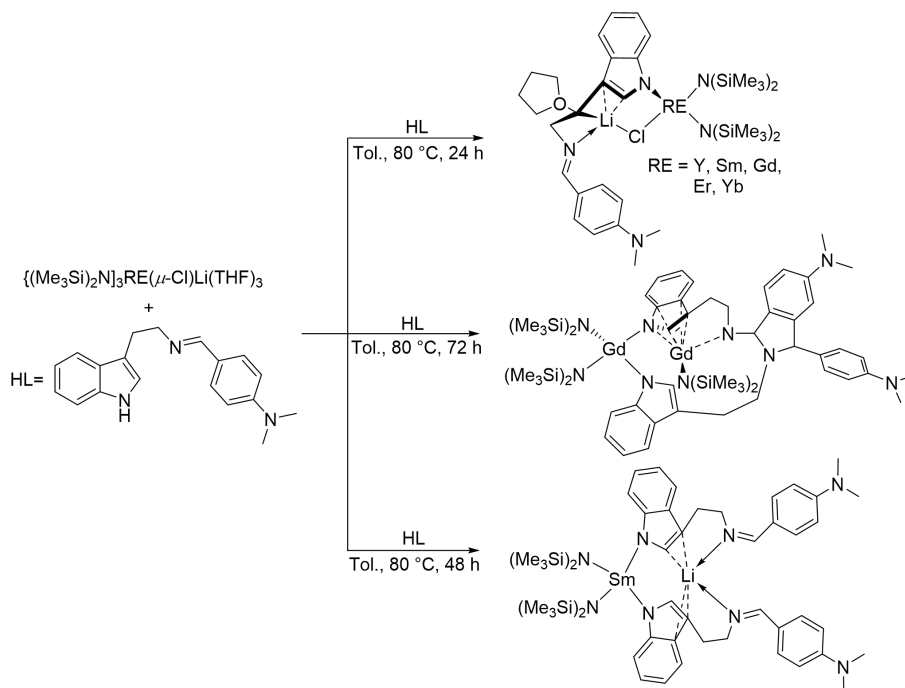


图1-11 吲哚基稀土金属胺基配合物的合成

Figure 1-11 Synthesis of indolyl-based rare-earth metal amino complexes

2022 年, 王绍武教授课题组<sup>[44]</sup>通过在吲哚 2-位引入酰胺取代基, 合成了一种新型吲哚 2-取代的酰胺官能化配体, 并运用该配体在 80 °C 下与稀土三胺基化合物反应, 得到一种三金属中心的稀土配合物, 该配合物中心具有一个氯原子与三个金属中心桥连, 三个配体中酰胺的氧原子也分别桥连两个稀土金属中心, 形成一个独特的三核三配体结构稀土胺基配合物 (图 1-12)。并且经过一系列实验研究发现, 该系列配合物具有很高的活性, 可以被应用为硼氢化反应的催化剂, 在无溶剂和室温条件下显示出很高的活性。

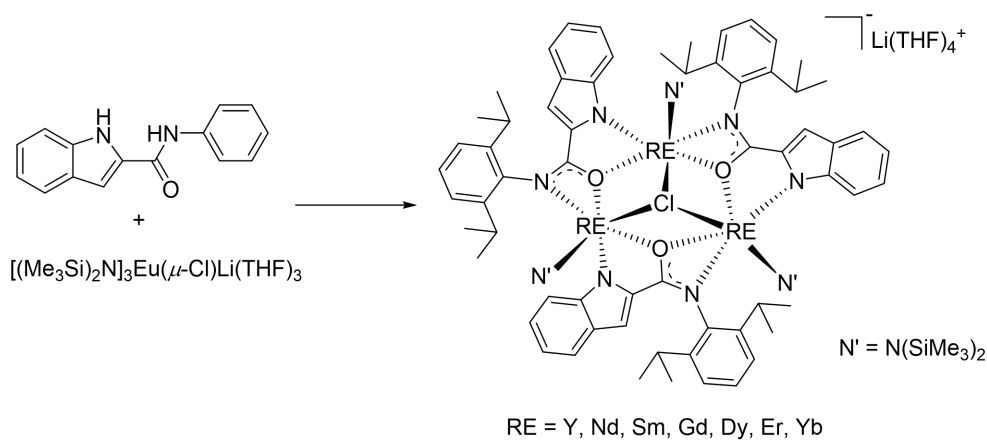


图 1-12 吲哚基三核稀土金属胺基配合物的合成

Figure 1-12 Synthesis of indolyl trinuclear rare-earth metal amino complexes

2022 年, 王绍武教授课题组报道了<sup>[45]</sup>以 3-氰基吲哚为原料, 在氢氧化钾存在下, 与 4-(2-氯乙基)吗啉盐酸盐反应得到配体前体, 然后再与 2-氨基-2-甲基-1-丙醇反应, 得到 1-(*N*-吗啉乙基)-3-(噁唑啉)吲哚配体。并将此配体成功应用到镧系化学中, 得到一系列稀土金属双烷基化合物 (图 1-13)。此外, 该系列催化剂在催化各种苯乙烯衍生物的分子间膦氢化过程中表现出较高的催化活性及独特的区域选择性。

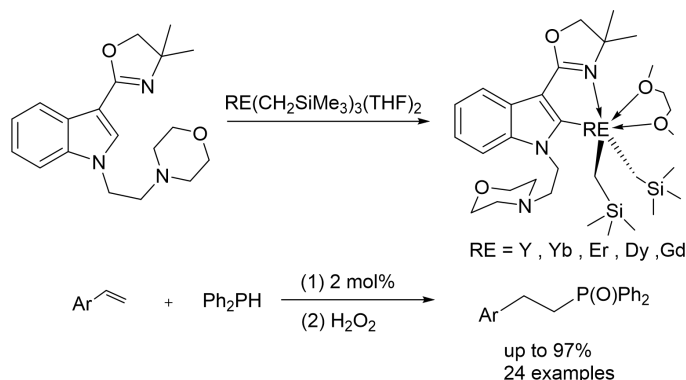


图1-13 1-(*N*-吗啉乙基)-3-(噁唑啉基)吲哚稀土金属配合物的合成及催化应用

Figure 1-13 Synthesis and catalytic applications of 1-(*N*-morpholinylethyl)-3-(oxazoliny)indolyl rare-earth metal complexes

2023 年, 王绍武教授课题组<sup>[46]</sup>在吲哚 1-位引入四氢呋喃亚甲基, 3-位引入 2-叔丁基苯基亚胺基, 合成出一种吲哚 1, 3 取代的新型配体, 用此配体与稀土烷基化合物  $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  反应, 成功得到了两种结构不同的稀土金属配合物 (图 1-14)。当稀土金属为离子半径较小的 Lu 和 Yb 元素时, 会得到一种单核配合物, 吲哚配体以  $\kappa^3$  的模式和金属配位。当稀土金属离子半径较大时, 两个吲哚基配体则是以  $\eta^1:(\mu-\eta^2:\eta^1):\eta^1$  模式与稀土金属配位, 得到一类双核稀土金属烷基配合物, 配合物中与金属中心相连的烷基 1,1 迁移插入到了配体亚胺上。

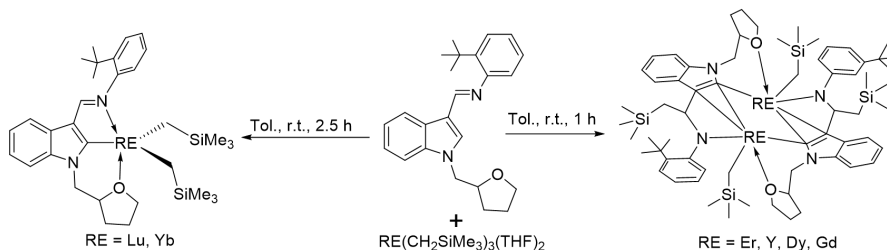


图1-14 1-(四氢呋喃基亚甲基)-3-(2-叔丁基苯基)亚胺基吲哚与稀土烷基化合物的反应

Figure 1-14 Reactions of 1-(tetrahydrofuran-2-ylmethyl)-3-(2-tert-butylphenyl)iminoindole with rare-earth alkyl compounds

基于以上研究的基础, 他们改变了吲哚 1-位上的取代基, 在吲哚 1-位引入二甲胺基乙基, 随后将该配体引入了镧系化学中, 得到了一系列单核稀土金属配

合物,其配位模式与本工作中前一个单核配合物一致,实验人员改变了该配体的稀土金属中心,但是其结构均为发生变化,均为单核配合物,这与本工作中前一个配体(吡啶 1-位引入四氢呋喃亚甲基,3-位引入 2-叔丁基苯基亚胺基)有所区别,我们分析其可能是由配体的空间位阻影响导致。该系列配合物的反应活性和与稀土金属的成键方式与之前课题组研究的配合物均不相同。

经过实验研究得出,该类配合物对硅氢化反应具有优良的催化活性。并且该催化剂具有很多优势(图 1-15),如催化条件温和、催化剂负载量低和底物普适性高等。同时比较了双核和单核催化剂的催化活性,经过实验发现,双核配合物拥有更好的催化效果。

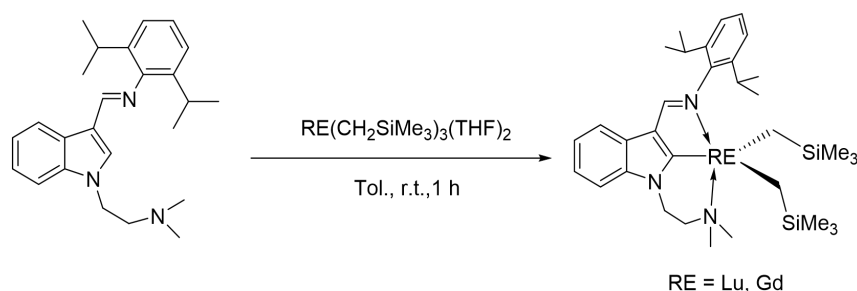


图1-15 1-(*N,N*-二甲胺基)乙基-3-(2,6-二异丙基苯基)亚胺基吡啶与稀土烷基化合物的反应

Figure 1-15 Reactions of 1-(*N,N*-dimethylamino)ethyl-3-(2,6-diisopropylphenyl)iminoindole with rare-earth alkyl compounds

2023 年,王绍武教授课题组<sup>[47]</sup>通过芳基氨基烯酮与 1-取代色胺反应,制备出了一种新型四齿吡啶配体,并用该配体与稀土烷基化合物反应得到一系列稀土金属单烷基配合物(图 1-16)。该配合物形成了前所未有的 $\beta$ -酮二亚胺二元离子,以 N, N, C, O 四齿螯合方式与稀土金属离子结合。进一步的研究表明,这一系列稀土金属络合物可以将仲醇高产率地氧化成相应的酮。在伯醇的情况下,意外地发生了氧化和醛缩合反应。只需控制醇与酮的摩尔比,就能在温和的条件下获得各种 $\alpha$ -单取代苯亚甲基丙酮、 $\alpha,\alpha'$ -双取代苯亚甲基丙酮和环酮,并且所有这些烯酮都呈现出独有的 *E* 型构型。

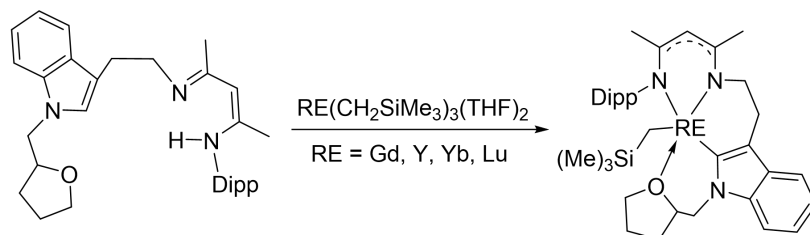


图1-16 新型 $\beta$ -酮二亚胺基吡啶配体稀土金属配合物的合成

Figure 1-16 Synthesis of novel  $\beta$ -diacetylindolyl ligand rare-earth metal complexes

2023 年, 王绍武教授课题组<sup>[48]</sup>通过吲哚 1,3-位连有两个柔性链的配体前体与稀土烷基化合物反应, 成功合成了一系列 NCN-钳型稀土金属配合物 ( $k^3\text{-L}$ )RE(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 通过实验研究发现, 该系列配合物和硼试剂、铝试剂 AlR<sub>3</sub> 组成的三元催化体系对异戊二烯具有高效的催化聚合性能。该系列配合物, 在被烷基铝和硼酸盐活化后, 可以引发高转化率和高立体选择性的异戊二烯聚合反应 (2000 当量异戊二烯的转化率为 98%, 其中 1,4-顺式聚合物的转化率可达 91.5%)。

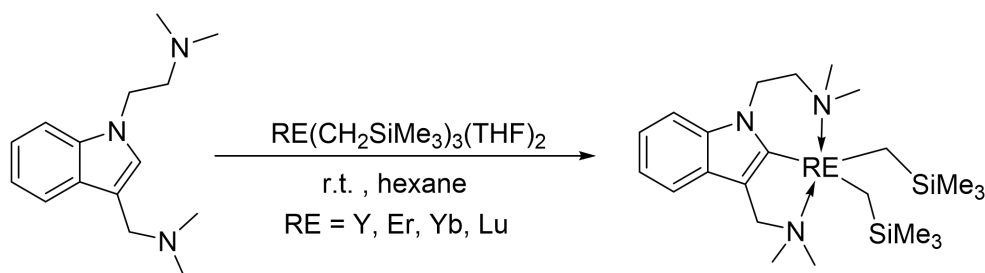


图1-17 NCN-钳型配合物的合成

Figure 1-17 Synthesis of NCN-pincer complexes

之后又用该系列配合物与碳硼烷在甲苯中反应<sup>[49]</sup>, 得到了一系列含有碳硼烷 C-H 键活化的 NCN-钳型稀土金属配合物, 如图 1-18 所示。该配合物十分难溶, 尽管加入四氢呋喃进行溶解, 也仅是微溶, 所以该配合物的应用还有待研究。

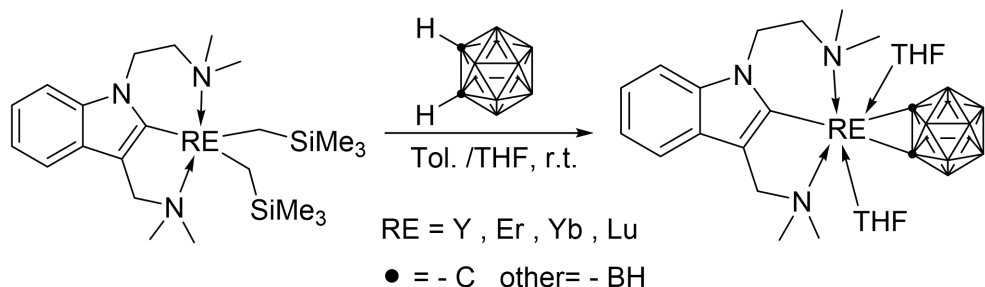
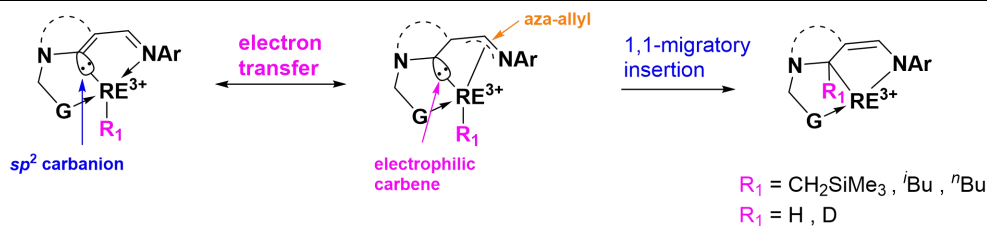


图1-18 NCN-钳型配合物的合成

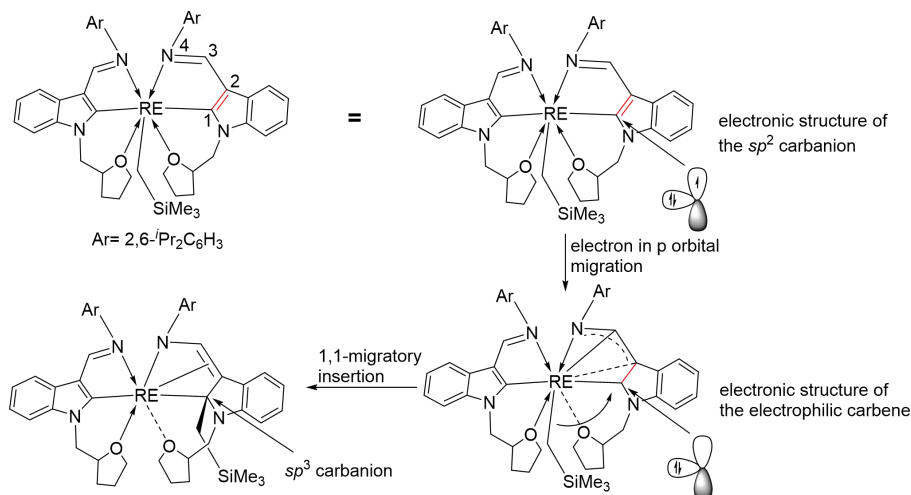
Figure 1-18 Synthesis of NCN-pincer complexes

### 1.2.3 稀土金属配合物中 $sp^2$ 碳负离子向亲电型卡宾转化研究进展

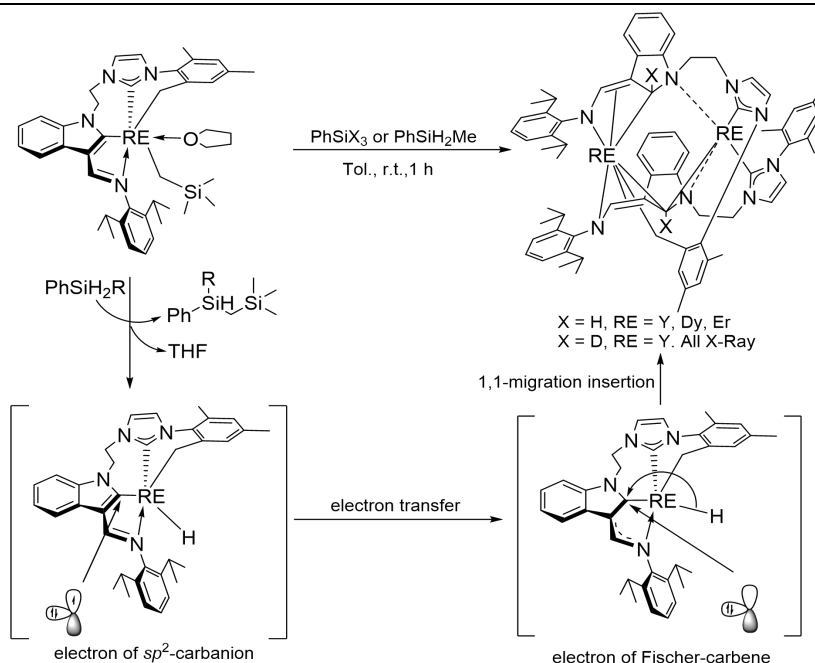
文献已报道的稀土金属卡宾配合物均表现出 Schrock 型亲核卡宾的性质。王绍武课题组首次利用前过渡金属高氧化态的稀土金属实现了 Fischer 型亲电卡宾化学研究 (图 1-19)。

图1-19  $sp^2$ 碳负离子向Fischer型亲电卡宾的转化Figure 1-19 Conversion of  $sp^2$  carbanion to Fischer-type electrophilic carbons

2021 年, 王绍武教授课题组<sup>[50]</sup>以吡啶为骨架, 通过在吡啶 1-位引入 2-四氢呋喃基, 3-位引入 2,6-二异丙基苯基, 合成了一种 1,3-官能化的吡啶配体, 并将其成功应用于稀土金属化学, 得到一系列单核双配体稀土单烷基配合物。并且配合物结构中稀土金属中心相连的烷基会发生 1,1-迁移反应, 插入到吡啶配体的 2-位, 如图 1-20 所示。

图1-20  $sp^2$ 碳负离子向亲电卡宾转化及1,1-烷基迁移插入Figure 1-20 Conversion of the  $sp^2$  carbanion to electrophilic carbene and 1,1-alkyl migration insertion

2022 年, 王绍武教授课题组<sup>[51]</sup>设计了一种新型配体, 在吡啶 1-位引入咪唑基, 3-位引入 2,6-二异丙基苯基亚胺基, 并成功将其应用于稀土金属化学, 得到了一系列六配位的稀土金属烷基配合物。实现了 1,1-氢(或氘)迁移插入的第一个例子。在研究该配合物与不同的苯基硅烷( $\text{PhSiH}_3$ 、 $\text{PhSiH}_2\text{Me}$ 、 $\text{PhSiD}_3$ )进行反应, 发现氢(或氘)只选择性地迁移到 2-吡啶碳上, 而没有在氮杂卡宾或者亚胺  $\text{C}=\text{N}$  双键发生迁移插入, 生成了前所未有的 1,1-氢迁移插入的新型双核稀土金属配合物, 如图 1-21 所示。

图1-21  $sp^2$ 碳负离子向亲电卡宾转化及1,1-氢迁移插入Figure 1-21 Conversion of  $sp^2$  carbanion to electrophilic carbene and of 1,1-H(D) migration insertion

经过上述关于吡啶类配合物的探讨,我们发现吡啶是一个具有高电子密度含氮杂环芳香化合物。通过对其多个位置进行修饰(如 1-位, 2-位, 3-位, 7-位等等),并且在吡啶环上引入不同类型的官能团作为取代基,这样可以有效地调整配体中的电子特性及空间位阻,进而生成新型且多样性的稀土金属配合物。下面展示的是目前已知的吡啶与稀土金属结合的方式<sup>[52]</sup> (图 1-22)。

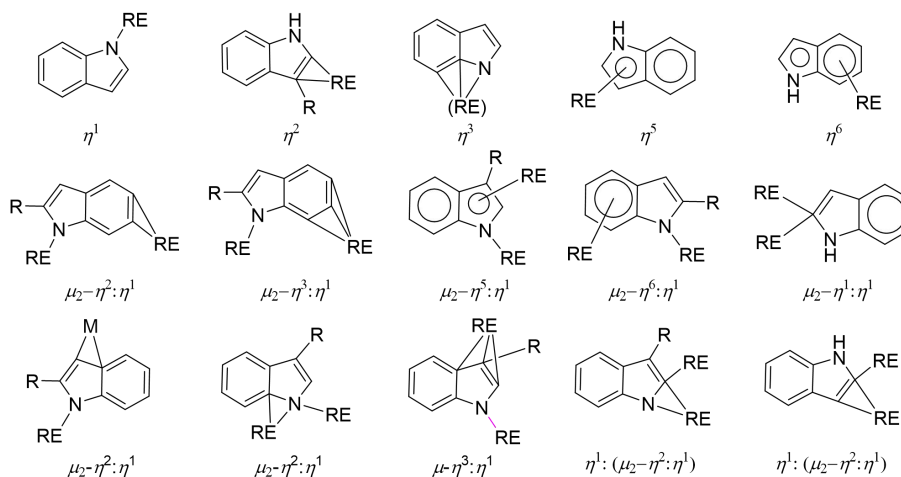


图 1-22 现已报道的吡啶配体与稀土金属的配位模式

Figure 1-22 The reported coordination patterns of indolyl ligands with rare-earth metals

### 1.3 双核稀土金属配合物的研究进展

双金属配合物有望通过促进邻近官能团或相邻活性金属中心之间的协同效应，提供独特的催化性能，从而在化学界受到越来越多的关注。

1995 年，Abrahams, C. T.和 Deacon, G. B.报道了 $^{[53]}\text{Yb}(\text{L})_2(\text{THF})_4$  ( $\text{L} = \text{phenyl-indole}$ )配合物通过配体交换反应，形成了 N 原子桥联的双核四配体稀土金属配合物 (图 1-23)。该双核配合物中两个吲哚配体 1-位分别桥连了两个金属中心，四个原子形成一个平行四边形结构，该配合物有着很高的应用价值，并且该项工作作为未来双核配合物的合成提供了重要参考。

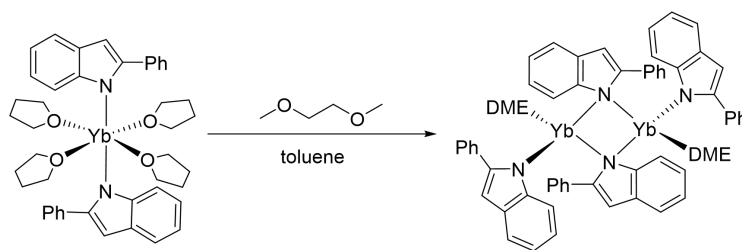


图 1-23 2-苯基吲哚配体稀土金属配合物的转化

Figure 1-23 Conversion of rare-earth metal complexes with 2-phenylindole ligands

2010 年，崔冬梅课题组 $^{[55]}$ 用吡咯基-2-甲醛与 2-甲氧基苯胺在乙醇做溶剂条件下合成得到了一种 2-甲氧基苯基亚胺官能化的吡咯基配体，并用此配体在甲苯溶液中与  $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  ( $\text{RE} = \text{Y, Lu}$ ) 进行反应，成功得到一种具有中心对称结构的双核双配体稀土单烷基配合物，通过晶体解构解析发现，配体中的  $\text{C}=\text{N}$  基团迁移插入到了  $\text{RE}-\text{C}$  键中，使得亚胺被还原成胺基，得到了配体骨架以  $\eta^5/\eta^1:k^1$  配位模式与两个稀土金属中心桥连的结构。经过实验人员研究发现，该配合物还可以与二苯甲酮进行转化反应生成一种新的配合物，配合物中与稀土金属相连的烃基对二苯甲酮上的  $\text{C}=\text{O}$  进行了迁移插入 (图 1-24)。

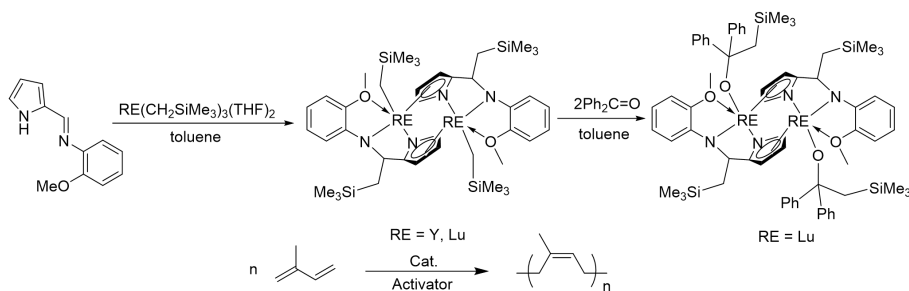


图1-24 一种吡咯基配体稀土金属配合物的合成

Figure 1-24 Synthesis of a pyrrole-based ligand rare-earth metal complex

2013 年, 崔冬梅教授领导的研究团队<sup>[56]</sup>合成了一种新型间苯基桥接双( $\beta$ -酮二亚胺)配体, 并用此配体与  $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}$ ) 反应, 得到了一系列稀土烷基配合物, 均为双核单配体四烷基结构 (图 1-25)。该双核配合物表现出十分高的化学活性, 是异戊二烯聚合的有效引发剂, 在不加入铝试剂的情况下, 依然能够促使异戊二烯聚合, 这在先前报道中十分少见, 证明了双金属催化剂卓越的催化性能, 这也体现了双金属协同效应的优越性。

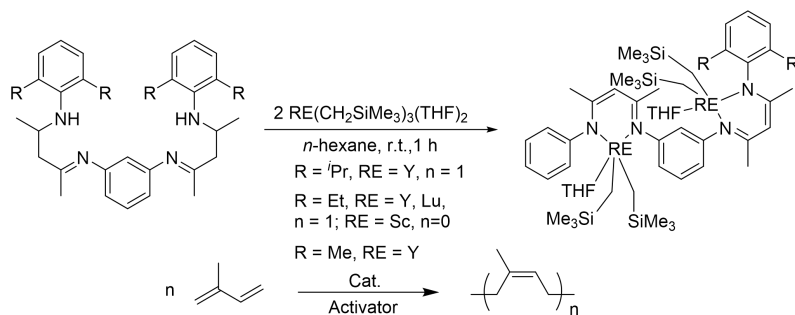


图1-25 间苯基桥接双( $\beta$ -二酮酸酯)配体稀土金属配合物的合成

Figure 1-25 Synthesis of rare-earth metal complexes with *m*-phenylene-bridged bis( $\beta$ -diketiminato) ligands

2013 年, 李晓芳课题组<sup>[57]</sup>报道合成了一种新型胺基桥连的(*S,S*)-双(噁唑啉苯基)配体, 随后将该配体引入了稀土化学中, 当使用较小离子半径的  $\text{Sc}, \text{Lu}$  稀土烷基化合物与配体反应时, 生成了一种单核稀土金属配合物, 而使用较大离子半径的  $\text{Y}, \text{Tm}$  稀土烷基化合物与配体反应时, 会发生烷基的迁移插入使得噁唑啉环被开环, 得到了氧桥连的双核双配体结构的稀土金属配合物 (图 1-26)。在后续的探索反应中, 发现合成的配合物可以高效引发异戊二烯聚合, 并且合成的双核配合物催化活性远远高于单核配合物

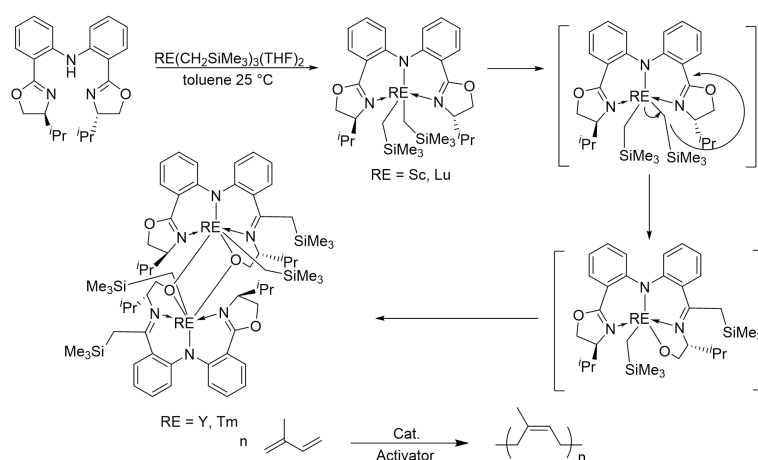


图1-26 胺基桥连的(*S,S*)-双(噁唑啉苯基)配体稀土金属配合物的合成

Figure 1-26 Synthesis of amine-bridged (*S,S*)-bis(oxazolinophenyl) rare-earth metal complexes

2017 年, 李小芳课题组<sup>[58]</sup>根据文献<sup>[59]</sup>将 1,2-二氰萘、2-氨基吡啶和氯化钙在 1-丁醇中回流, 成功合成了 1,3-双(2-吡啶亚氨基)-异吲哚配体, 并用此配体和稀土金属三烷基化合物  $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  ( $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Lu}$ ) 进行反应, 稀土金属离子半径的大小不同, 生成的稀土配合物的结构也不同 (图 1-27)。当配体与  $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  反应时, 生成了一种 NNN 钳型单核单配体结构的稀土双烃基化合物; 但是当配体与  $\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  反应时, 则生成了一种对称双核双配体结构的稀土四烃基稀土金属配合物。有趣的是, 在后续实验中发现, 该配合物会在有无溶剂的不同条件下进行在单核和双核结构之间相互转换。

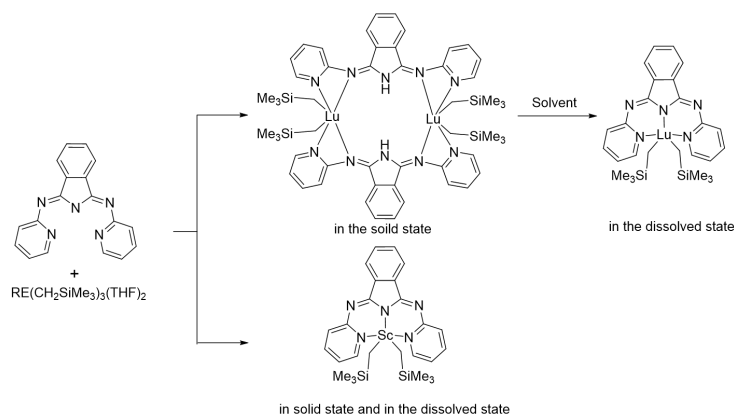


图1-27 1,3-双(2-吡啶亚胺基)异吲哚配体稀土金属配合物的合成

Figure 1-27 Synthesis of rare-earth metal complexes with 1,3-bis(2-pyridylimino)-isoindolyl ligands

2018 年, 崔冬梅课题组报道<sup>[60]</sup>合成了一种含 N, O 的配体:  $N,N'-(\text{CH}_2\text{Ph})_2-N,N'-[\text{CH}_2(2-\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_2-3,5-\text{Me}_2)]_2$ , 并用之与茂基稀土化合物  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}(\text{THF})$  反应, 合成了一类单核的芳基二酚氧稀土金属茂基化合物, 其可以在  $50^\circ\text{C}$  下于四氢呋喃中与对甲基苯酚发生转化反应, 得到一系列双核稀土烷氧基化合物, 其中, 每个金属都以一个轻微扭曲的变形八面体结构与周围原子配位 (图 1-28)。经过后续研究发现, 该稀土配合物还具有对丙交酯和己内酯开环聚合的催化性能, 并且能够很好的促进二者共聚。

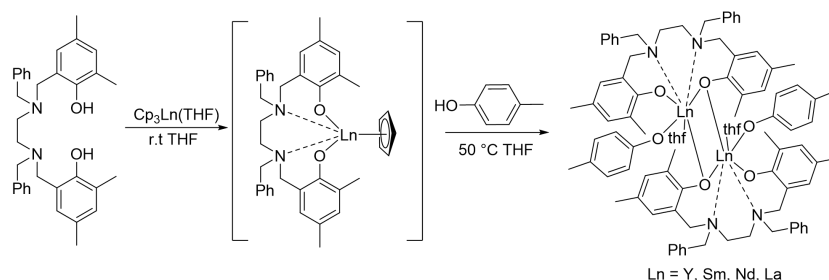


图1-28  $N,N'-(\text{CH}_2\text{Ph})_2-N,N'-[\text{CH}_2(2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2-3,5-\text{Me}_2)]_2$  稀土金属配合物的合成

Figure 1-28 Synthesis of  $N,N'-(\text{CH}_2\text{Ph})_2-N,N'-[\text{CH}_2(2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2-3,5-\text{Me}_2)]_2$  rare-earth metal complexes

2019 年, 王绍武教授课题组<sup>[61]</sup>设计合成了一类在吲哚 2-位引入酰胺基的新型配体, 并在甲苯中与稀土烷基化合物反应得到一系列的稀土金属烷基配合物(图 1-29), 其中, 温度不同, 生成的配合物结构也有一定的差异, 当控制温度从 0 °C 缓慢升温至室温时, 配体酰胺上的氮原子未与稀土中心进行配位, 这时配体以  $\eta^1:(\mu^2-\eta^1:\eta^1)$  的方式与稀土金属配位。而当直接室温反应时, 酰胺上的氮原子也参与了配位, 此时配体则以  $\eta^1:(\mu^2-\eta^1:\eta^1):\eta^1$  的方式与稀土金属配位。由此看见温度对配位反应具有很大影响。经过研究发现, 在共催化剂(硼试剂、铝试剂  $\text{AlR}_3$ ) 的共同作用下, 该系列配合物均能够高活性的引发异戊二烯进行聚合, 得到高选择性的聚异戊二烯, 其中 1,4-聚合物占比高达 96.1%。

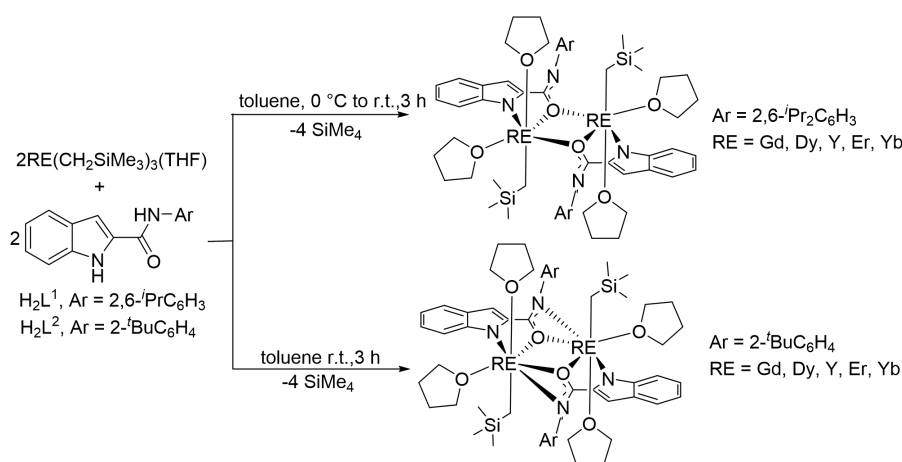


图1-29 酰胺功能化吲哚配体稀土金属配合物的合成

Figure 1-29 Synthesis of rare-earth metal complexes with amide-functionalized indolyl ligands

2020 年王绍武教授课题组通过对吲哚配体 3-位引入不同的亚胺基或胺来调控配体的位阻, 合成了<sup>[62]</sup>一系列吲哚骨架连有不同取代基的亚胺和胺基吲哚配体。当采用吲哚 3-取代的苯基亚胺基配体在甲苯中与  $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  反应时, 烷基将会经历迁移插入过程, 并插入至亚胺基的  $\text{C}=\text{N}$  键, 从而使得吲哚配体能够与稀土金属中心建立起  $\eta^2:\eta^1$  的配位模式, 最终生成一种双核的结构。有趣的是, 当稀土中心为半径较大的  $\text{Gd}^{3+}$  时, 吲哚配体参与配位方式则变为了  $\eta^5:\eta^1:\eta^1$  (图 1-30)。

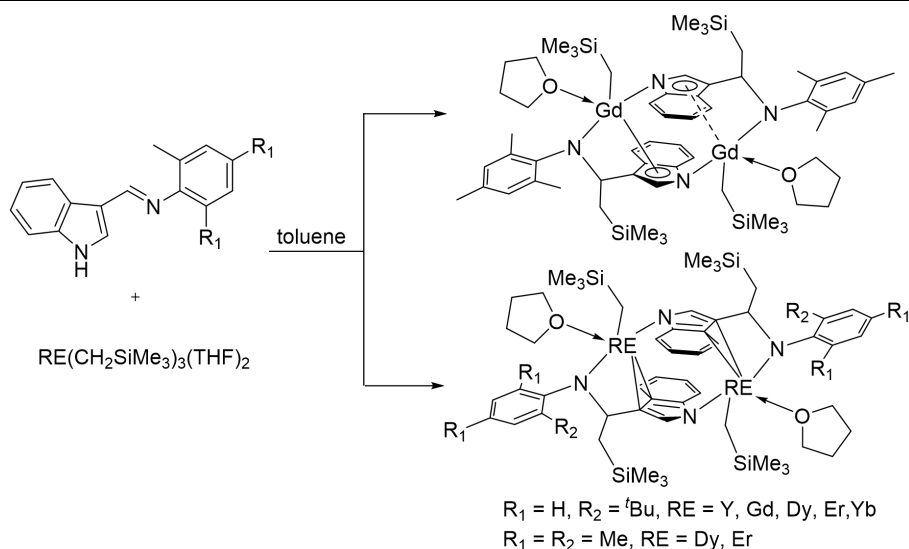


图1-30 不同取代的2,6-二异丙基苯基亚胺基吲哚配体与稀土烷基化合物的反应

Figure 1-30 Reaction of differently substituted 2,6-diisopropylphenyl imino indolyl ligands with rare-earth alkyl complexes

然而当使用吲哚 3-取代的苯胺基配体与三烷基稀土金属化合物反应时,吲哚配体与稀土金属中心的配位模式并没有随着稀土金属离子半径的改变而发生变化 (图 1-31), 其可能是由于配体的空间位阻的影响。再对配合物的反应性进行探索时, 发现其具有很高的活性, 能够高效引发异戊二烯的聚合反应。

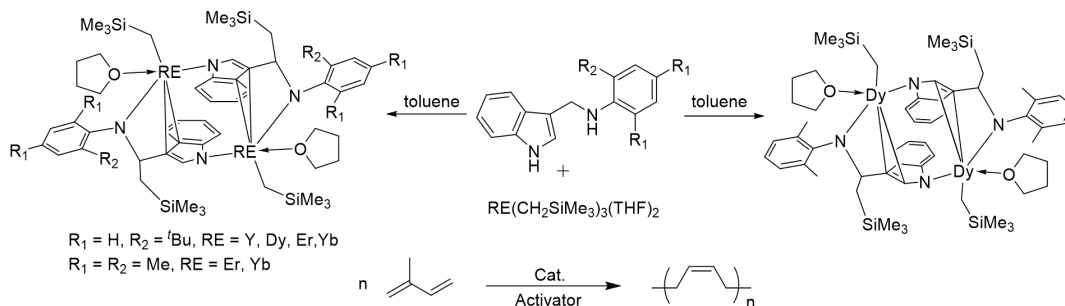
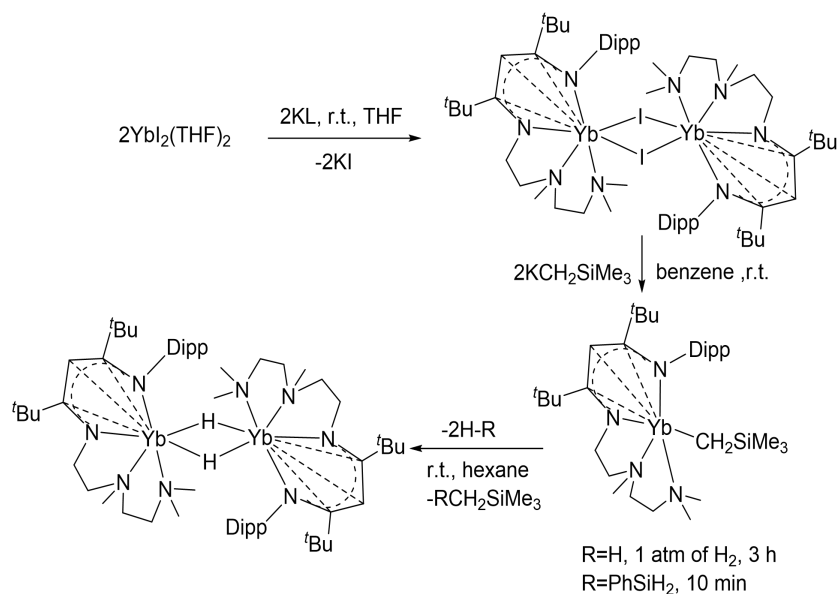


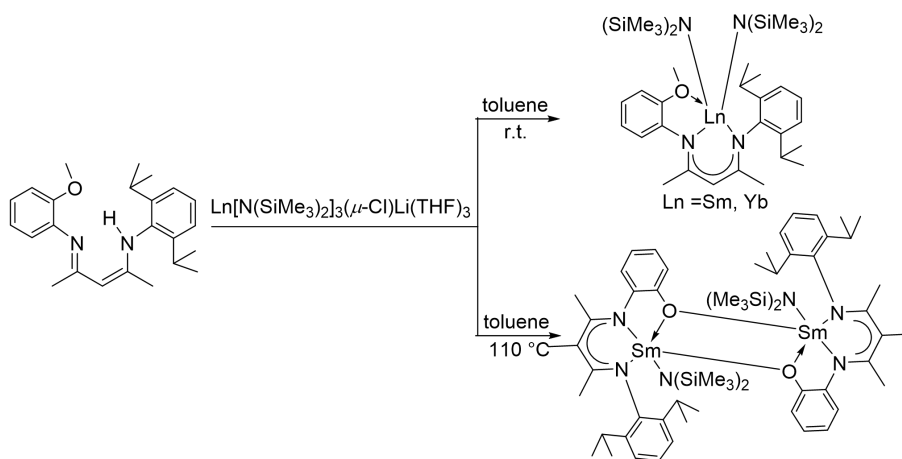
图1-31 不同取代的2,6-二异丙基苯基胺基吲哚配体与稀土烷基化合物的反应

Figure 1-31 Reaction of differently substituted 2,6-diisopropylphenylamino indolyl ligands with rare-earth alkyl complexes

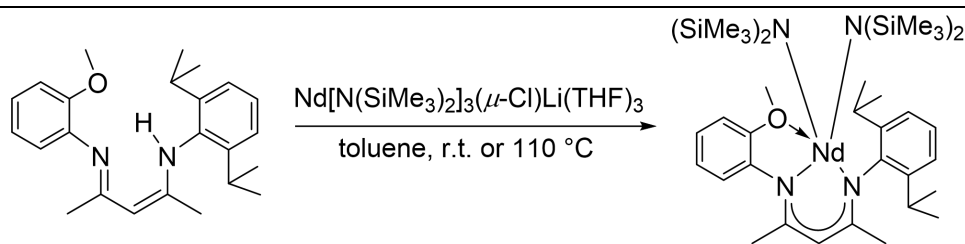
2021 年, 陈耀峰课题组<sup>[63]</sup>合成了一种新型 $\beta$ -酮二亚胺基四齿含氮配体, 并以此为基础合成了一种二价镱氢化物 (图 1-32)。该氢化物是一种通过氢原子桥联的双核双配体结构的新型配合物。该配合物还可以进行了一系列的小分子转化反应, 发现了其对一系列反应(吡啶的加成、向辅助配体的转移以及金属中心诱导的与联吡啶的氧化还原反应等)具有多样的反应性。

图1-32  $\beta$ -酮二亚胺基钳型稀土金属配合物的合成Figure 1-32 Synthesis of  $\beta$ -ketodiimide-based clamp rare-earth metal complexes

2021年,姚英明课题组根据文献方法<sup>[64]</sup>合成了一种 $\beta$ -酮二亚胺基配体,并在甲苯中与稀土三胺基配合物反应,成功得到了两种不同结构的稀土金属配合物<sup>[65]</sup>,其中在室温下反应得到了一种单核稀土胺基配合物,而在110℃下反应则得到了一种氧桥连的双核双配体的稀土胺基配合物(图1-33)。

图1-33 一种 $\beta$ -酮二亚胺基配体稀土金属配合物的合成Figure 1-33 Synthesis of a rare-earth metal complex with a  $\beta$ -ketodiimide-based ligand

然而,当用该配体与金属中心为Nd的稀土三胺基化合物反应时,则无论是在110℃还是在室温下,都只得到了单核的稀土胺基配合物(图1-34)。

图1-34 一种 $\beta$ -酮二亚胺基配体稀土金属配合物的合成Figure 1-34 Synthesis of a rare-earth metal complex with a  $\beta$ -ketodiimide-based ligand

2022 年, 陆承荣课题组根据先前的工作<sup>[66]</sup>研究制备了一种钳型配体:((*S,S*)-2,6-双[2-(羟基二苯基甲基)-吡咯烷-1-亚甲基]-4-甲基苯酚), 并用之与稀土三胺基化合物成功合成了一系列氧桥连的双核双配体的稀土金属配合物<sup>[67]</sup>, 并且该系列配合物还具有手性 (图 1-35)。根据这一特性, 研究了其在 $\alpha,\beta$ -不饱和酮的不对称氢磷酸化反应中的催化反应性。发现该配合物和手性添加剂(*1S,2S*)-1,2-环己二胺的结合物具有良好的催化活性和高的对映选择性。

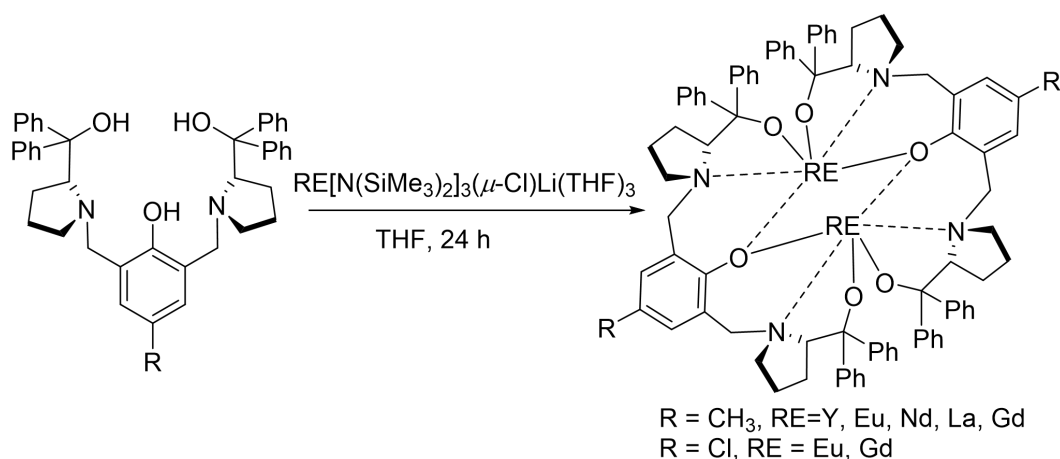


图1-35 一种手性稀土金属配合物的合成

Figure 1-35 Synthesis of a chiral rare-earth metal complex

2022 年, 王绍武教授课题组<sup>[68]</sup>合成了一种吡啶 2-位取代的 *N,N,N*-三齿吡啶基配体, 并将该配体和稀土三胺基化合物反应, 根据稀土金属中心的不同, 得到了两种结构的稀土金属配合物, 其中单核配合物中配体以 $\kappa^3$ 的形式与稀土中心配位, 而当稀土金属中心为 Eu 时, 则以二聚体形式产生了双核铕(II)胺基配合物, 其中每个配体均分别以 $\eta^5-\mu-\eta^1:\eta^1:\eta^1$ 的形式与金属中心配位 (图 1-36)。

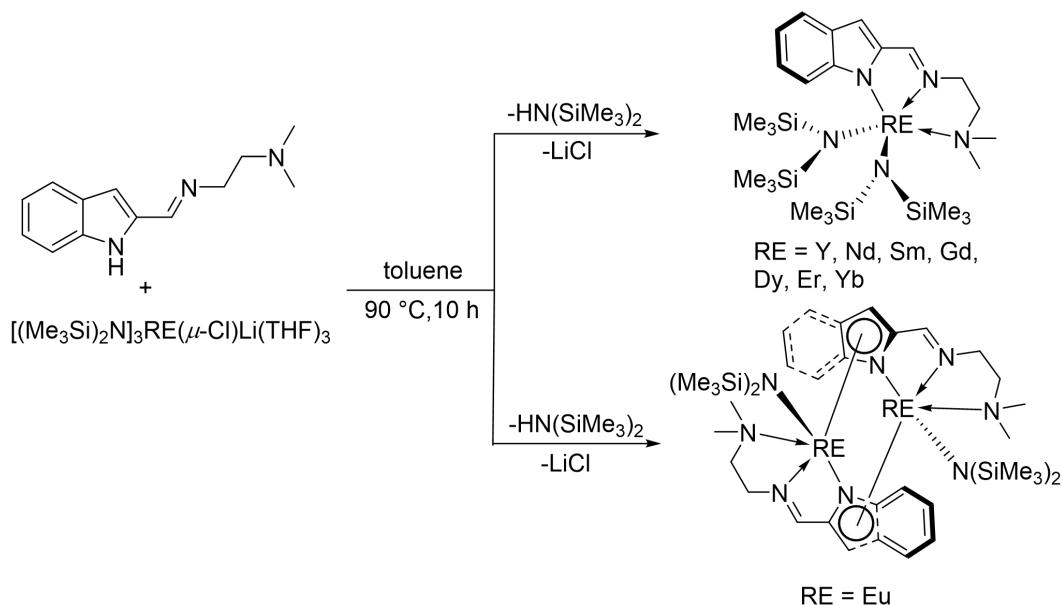


图1-36 一种吲哚2-位取代的吲哚配体稀土金属配合物的合成

Figure 1-36 Synthesis of a rare-earth metal complex with indole ligand substituted at the 2-position of indole

## 1.4 稀土金属有机配合物在催化领域的应用

### 1.4.1 催化氢胺化反应

2021 年, Laurent Maron 和刘波等<sup>[68]</sup>合成了一种新型茚基配体, 其茚基配体骨架结构中含有一个 2-吡啶基, 随后将该配体引入了镧系化学中, 得到了一系列稀土金属配合物 (图 1-37)。并将该系列配合物作为催化剂成功应用到催化氢胺化反应中。实验结果表明该配合物作为催化剂对分子内和分子间氢胺化均具有良好的催化活性。

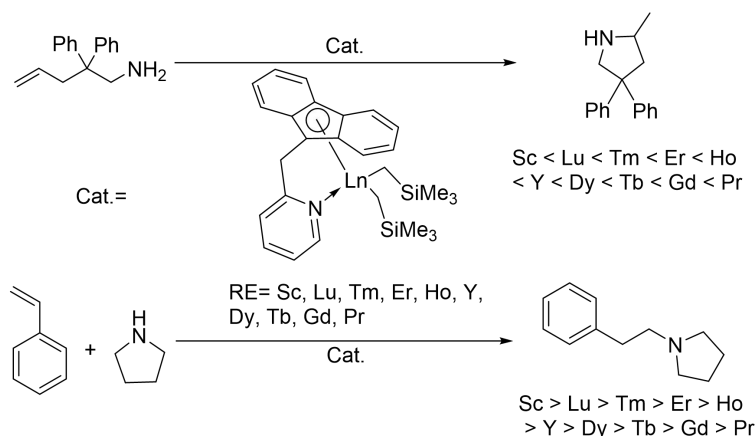


图1-37 茚基稀土金属配合物催化氢胺化反应

Figure 1-37 Catalytic hydroamination by fluorene-based rare-earth metal complexes

### 1.4.2 催化膦氢化反应

2019 年, Schmidt 教授研究小组<sup>[69]</sup>在之前报道的金属化二甲基苄胺钨化合物  $[\text{La}-(\text{Dmba})_3]$  的基础上, 在温和条件下研究了对未活化腈的双氢化膦化催化反应, 随后利用该化合物来催化炔烃的膦氢化, 所用炔烃的性质决定了该催化反应的化学选择性, 且该催化剂对炔烃的氢化膦酸化也表现出高度的化学选择性和区域选择性。在炔和末端炔烃膦氢化的催化反应中, 催化剂以 5 mol% 的负载量在室温下反应 12-48 小时, 均得到以 *E* 构型为主的膦氢化产物 (图 1-38)。

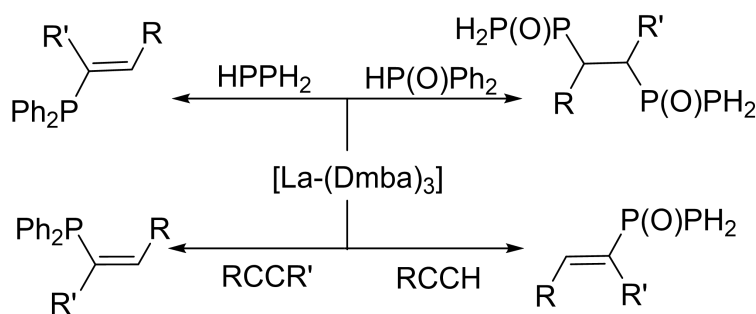


图1-38  $[\text{La}-(\text{Dmba})_3]$  催化膦氢化反应

Figure 1-38  $[\text{La}-(\text{Dmba})_3]$  catalyzed hydrophosphination

### 1.4.3 催化硅氢化反应

2023 年, 崔春明教授研究团队<sup>[70]</sup>利用烯-二胺基稀土络合物作为催化剂, 成功通过催化实现了将芳基和硅烷取代的内炔与氢化硅烷反应合成高选择性的  $\alpha$ -顺式氢化硅烷化合物。该催化反应能够选择性地生成三取代的硅烷烯烃。在研究报告中, 通过多种不同芳基和硅基取代的内炔进行硅氢化反应, 生成的  $\alpha$ -顺式氢化硅基化合物产物均达到 99:1 的高选择性, 展现出卓越的底物适应性和立体选择性 (图 1-39)。

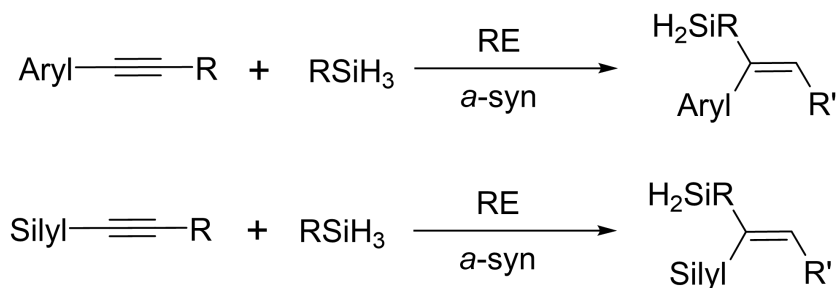


图1-39 烯-二胺基稀土络合物催化硅氢化反应

Figure 1-39 Hydrosilylation catalyzed by alkene-diamino rare-earth complexes

### 1.4.4 催化 $\epsilon$ -己内酯开环聚合反应

聚己内酯(PCL)最早是由 Carruthers 课题组通过化学合成得到<sup>[71]</sup>, 具有可生物降解的特性, 而且它还拥有良好的生物相容性和机械性能, 这让它在药物医学领域备受关注<sup>[72-74]</sup>。

2008 年, 崔冬梅教授课题组<sup>[75]</sup>报道了一种稀土烷基配合物, 经过研究发现, 该配合物对己内酯开环聚合具有优异的催化性能, 是对己内酯开环聚合的有效引发剂 (图 1-40)。

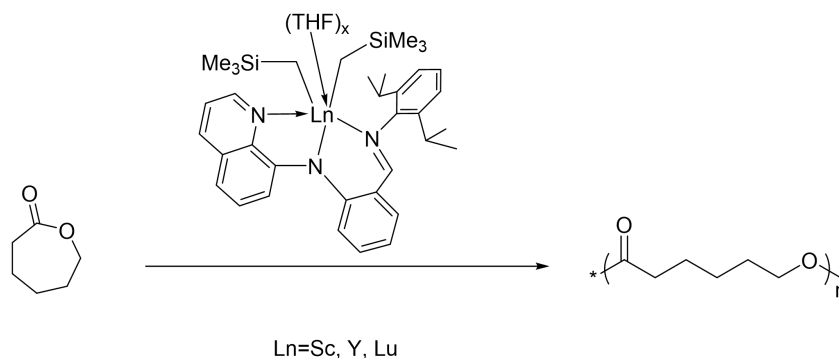


图 1-40 催化己内酯开环聚合反应

Figure 1-40 Catalytic ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone

#### 1.4.5 催化异戊二烯聚合反应

2022 年, 毛国梁课题组根据文献方法合成了一种中性钳型配体 [*o*-Ph<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-NH](PNP 配体), 并根据文献用此配体和苕基稀土化合物反应, 得到了一种 PNP 配位的: [(Ph<sub>2</sub>P-*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>N]RE[(CH<sub>2</sub>-*o*-Me<sub>2</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))<sub>2</sub>] (RE = Y, Nd, Gd) 稀土金属配合物。该系列催化剂对异戊二烯具有优异的催化活性和选择性, 能够得到超高分子量( $M_n > 130 \times 10^4$  g/mol)的聚异戊二烯橡胶(PIP), 其中 1,4-顺式聚合产物的转化率高达 98%<sup>[76]</sup> (图 1-41)。

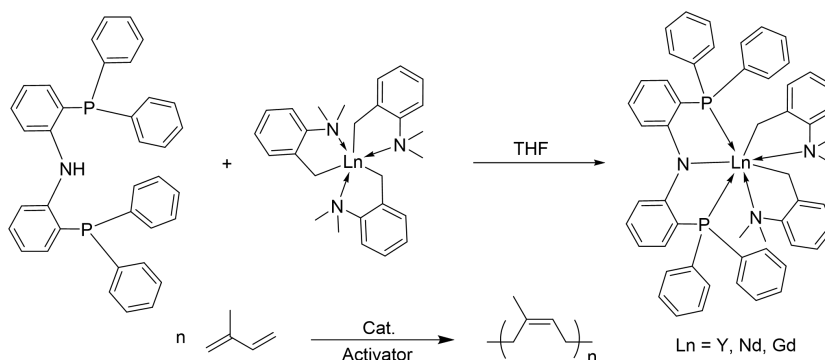


图1-41 2-二苯基膦基二苯胺稀土金属配合物催化异戊二烯聚合

Figure 1-41 Isoprene polymerization catalyzed by 2-diphenylphosphino diphenylanilido rare-earth metal complexes

#### 1.4.6 催化 2-乙烯基吡啶聚合反应

2-乙烯基吡啶是一种透明无色的液体，挥发性很强，具有刺激性气味，密度接近于水，可以与乙醇、二氯甲烷等有机溶剂互溶。其分子结构类似苯乙烯，在光照和热力作用下容易发生聚合反应，因此在储存过程中需添加适量的对苯二酚作为聚合抑制剂，或者在低温避光条件下存放。

2-乙烯基吡啶可以和多种金属离子进行配位形成配合物，进而可以用于合成高分子聚合物材料，而且聚 2-乙烯基吡啶链上还含有具有反应活性的吡啶基，可以进一步通过化学方法对聚合物进行改性。这些特性吸引了许多学者，使得多功能的聚合 2-乙烯基吡啶成为新型高分子材料的研究热点<sup>[77-78]</sup>。

2-乙烯基吡啶聚合物在各个领域有着广泛的应用前景。2-乙烯基吡啶聚合物可广泛用于制备锂碘电池、纳米复合材料、离子交换膜、抗菌材料以及药物载体等多种高端产品，涵盖了清洁能源、电子、化学、医疗等多个领域<sup>[79-85]</sup>。此外，由于其独特的结构，聚 2-乙烯基吡啶在复杂聚合物中展现出显著的性能和作用。已发表的研究表明，聚 2-乙烯基吡啶在嵌段共聚物中扮演着重要的角色。

#### 1.4.6.1 阴离子法、自由基法聚合 2-乙烯基吡啶

20 世纪 60 年代之前，有关 2-乙烯基吡啶聚合的报道主要是自由基聚合。还有一些关于 2-乙烯基吡啶与其他单体共聚的报道，但所得到的聚合物常常产率低且呈无规结构<sup>[86]</sup>，因此早期方法未能有效控制 2-乙烯基吡啶的聚合过程。

Natta 等在上世纪 60 年代初期首次采用阴离子聚合法成功合成了结晶型 P(2-VP)<sup>[87-88]</sup>。1961 年，G. Natta 等<sup>[88]</sup>以有机镁化合物为催化剂，在非极性溶剂中聚合，得到了 2-乙烯基吡啶的等规聚合物。1966 年，G. Geuskens 等<sup>[89]</sup>测量了 2-乙烯基吡啶聚合物的核磁共振谱，但没有给出详细的分析。1967 年，Matsuzaki 等<sup>[90]</sup>测定了等规和无规 2-乙烯基吡啶聚合物的核磁共振谱，并分析了光谱。为了便于分析，合成了氘化单体和聚合物。1975 年，Matsuzaki 等人首次通过核磁共振手段对 P(2-VP)的立体化学进行了表征<sup>[91]</sup>。20 世纪 80 年代，化学家 Alain Soum 等人以 G. Natta 等研究人员的研究成果为基础，首次利用  $MgR_2$  作为催化剂在非极性溶剂中合成了高度规整的 P(2-VP)聚合物，并深入研究该聚合反应的反应机理<sup>[92-94]</sup>。实验表明，想要得到高度等规的聚合物，必须避免在聚合反应中采用极性溶剂或极性较高的助催化剂（图 1-42）。

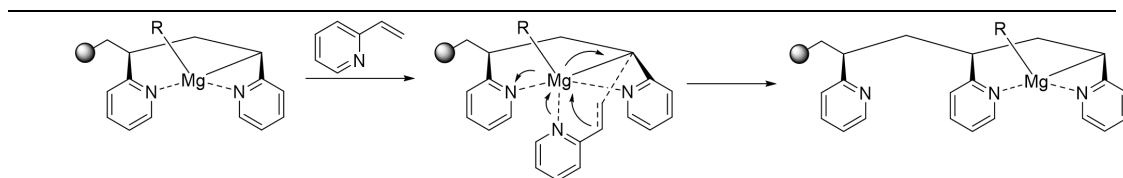


图 1-42 金属阳离子与氮原子的分子内络合

Figure 1-42 Intramolecular complexation of metal cations with nitrogen atoms

以上是 2-乙烯基吡啶在阴离子法、自由基法聚合的研究进展。在这之后也有一些聚合 2-乙烯基吡啶采用这两类方法的报道,但绝大多数是为了得到功能化无规 2-乙烯基吡啶聚合物。最近几年里,人们开始把注意力转向了利用镧系金属有机配合物作为催化剂来引发 2-乙烯基吡啶聚合反应。

#### 1.4.6.2 稀土金属配位法聚合 2-乙烯基吡啶

2011 年, Mashima 等研究人员首次利用非茂稀土钇配合物作为催化剂实现了 2-乙烯基吡啶的聚合<sup>[95]</sup> (图 1-43)。该工作通过对稀土烷基化合物进行一系列转化,得到 4 种不同催化剂,想要使生成的聚合物带有不同的端基,拓展其应用领域。最终证明的确能够达成聚 2-乙烯基吡啶的端基修饰。合成得到的聚 2-乙烯基吡啶有着十分高的等规度( $mmmm > 95\%$ ),其 $D$ 也被控制在 1.2 左右,聚合引发效率高达 100%。

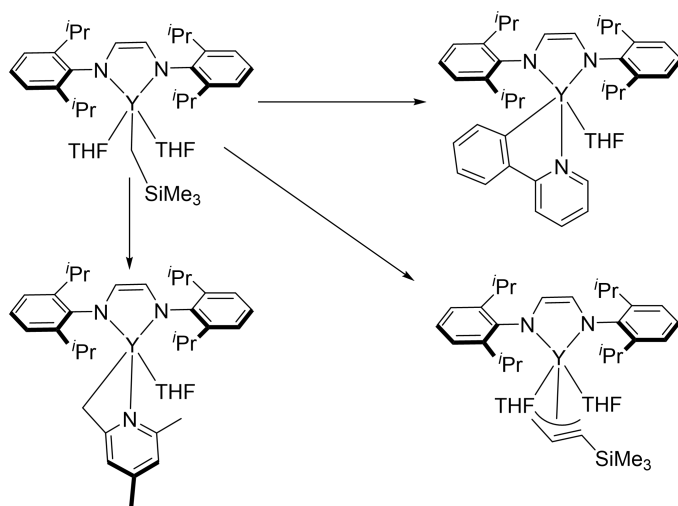


图 1-43 稀土金属钇烷基配合物

Figure 1-43 Rare-earth metal yttrium alkyl complexes

2015 年, P. T. Altenbuchner 等<sup>[96]</sup>采用 2-甲氧基乙基氨基双(酚类)钇配合物对 2-乙烯基吡啶(2-VP)进行催化聚合。C<sub>1</sub>-对称催化剂体系能够特异性聚合具有中等到高活性的前手性 2-乙烯基吡啶。可以达到从无规到等规的规整度 ( $P_m =$

0.54-0.74)。通过  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR 微观结构分析表明, 所观察到的催化剂体系的等选择性来源于对映体位点控制机制 (图 1-44)。

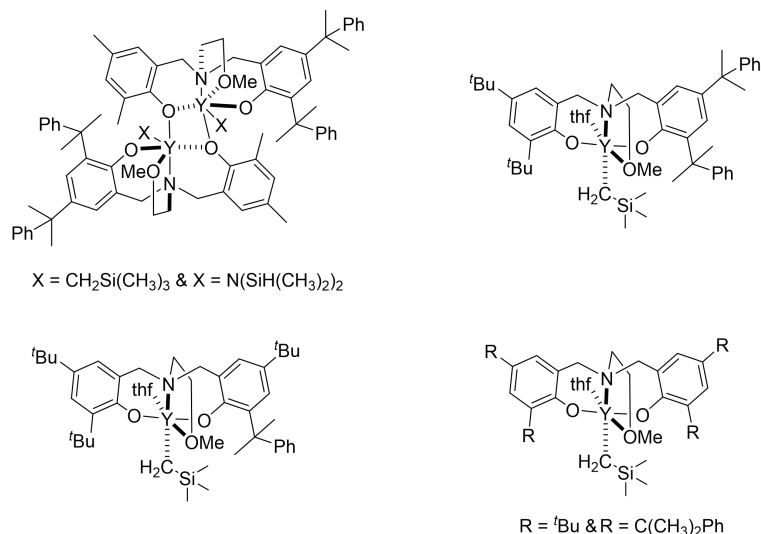


图1.44 2-甲氧基乙基氨基双(酚基)钇配合物

Figure 1-44 2-Methoxyethylamino bis(phenol)yttrium complexes

2016 年, Alexander Kronast<sup>[97]</sup>等用稀土金属钇配合物催化前手性 2-乙烯基吡啶(2-VP)进行基团转移聚合, 合成了高等规性聚 2-乙烯基吡啶。通过对可变的酚酸盐配体结构的空修饰, 获得了  $P_m$  高达 0.92 的聚 2-乙烯基吡啶, 并具有狭窄的分子量分布和高分子量 (图 1-45)。

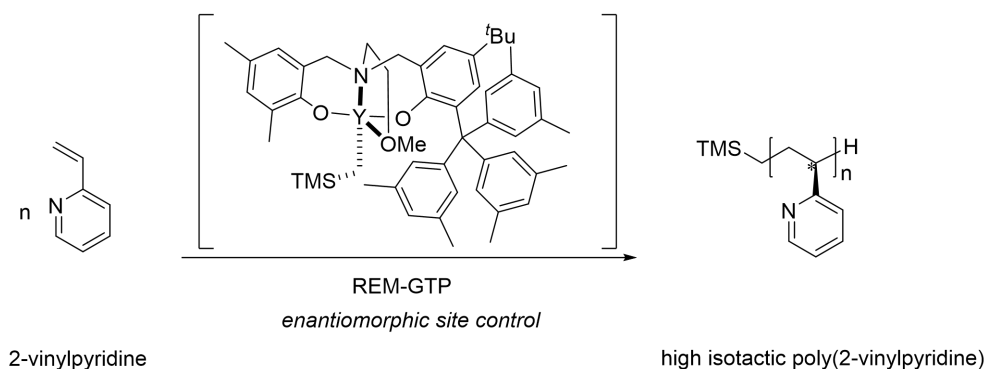


图 1.45 稀土金属钇配合物催化 2-乙烯基吡啶聚合

Figure 1-45 Catalytic polymerization of 2-vinylpyridine by rare-earth metal yttrium complex

2018 年, 崔冬梅课题组<sup>[98]</sup>合成了一系列由不同取代基的 $\beta$ -酮二亚胺框架支撑的对称和不对称的稀土金属二烷基配合物, 这些配合物都可以作为单组分催化剂引发 2-VP 的聚合, 但只能产生分子量分布宽的 P2-VP( $mm$ :40%)。但在聚合前在催化剂中加入硼酸盐 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 进行转化, 原位生成的阳离子物种则显示出不同的结果, 聚合产生了等规的 P2-VP,  $mm$  值高达 99%。

这些结果表明，辅助配体在阳离子催化剂体系中对 2-VP 的立体定向聚合中起着至关重要的作用，并可能为实现 2-VP 的等选择性聚合开辟了途径 (图 1-46)。

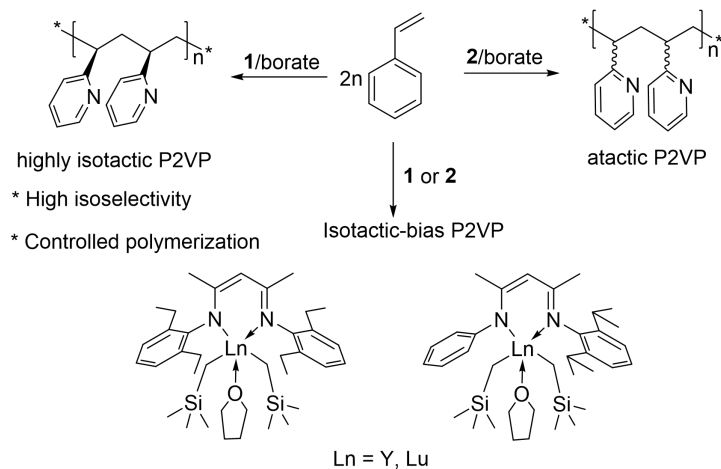


图1-46 稀土金属二烷基配合物促进2-乙烯基吡啶的完美等规聚合

Figure 1-46 Perfect isoconformational polymerization of 2-vinylpyridine promoted by rare-earth metal dialkyl complexes

2020 年，罗云杰等人报道了<sup>[99]</sup>一系列双核稀土金属的金属有机配合物，并将其作为催化剂，该系列催化剂能够高效引发 2-乙烯基吡啶的聚合，而且在用等量的 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 或 $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 活化后，与中性配合物相比，这些复合物对 2-VP 聚合表现出更好的选择性(*mm* 高达 96%)。与该系列单核配合物相比，双核催化剂表现出更高效的催化活性。初步结果表明，双金属稀土金属配合物的聚合活性较高，主要是由于双金属之间的协同效应造成的 (图 1-47)。

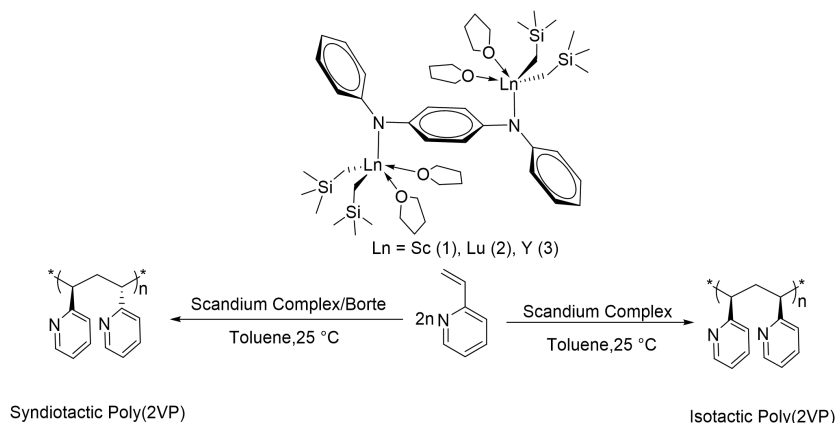


图 1-47 双核镧系金属配合物的协同效应

Figure 1-47 Cooperative effects of dinuclear lanthanide metal complexes

2021 年，王绍武教授课题组报道<sup>[100]</sup>合成了一种 $\alpha$ -亚胺吡啶基配体，并与稀土金属三烷基化合物反应成功得到了一系列结构不同的稀土金属烷基配合物 (图 1-48)。并将其作为催化剂应用到对 2-乙烯基吡啶的聚合中，经过实验研究发

现, 该配合物是促进 2-乙烯基吡啶聚合的高效引发剂, 并且可以得到较高的选择性的聚合产物。

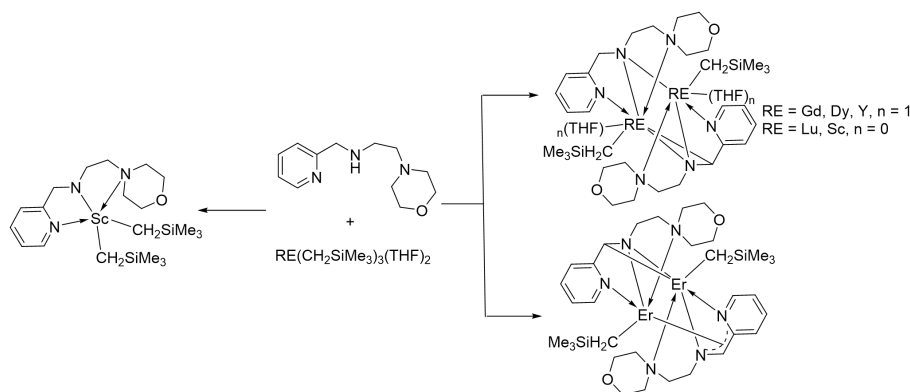


图 1-48 阴离子 $\alpha$ -亚胺吡啶基稀土金属配合物催化 2-乙烯基吡啶聚合

Figure 1-48 Catalytic polymerization of 2-vinylpyridine by anionic  $\alpha$ -imino pyridyl-based rare-earth metal complexes

## 1.5 课题设计思路

吡啶杂环具有较高的电子云密度, 因此易于对其进行修饰并添加各类功能化基团, 便于优化配体。同时, 吡啶能以多种配位模式与金属元素结合, 这会对其空间位阻和电子特性产生影响。吡啶基稀土金属配合物种类多样, 拥有独特的催化活性。

基于以上优点, 本课题拟合成新型结构的吡啶基配体: 在吡啶的1-位引入吡啶基, 在3-位引入2-苯并噻唑基, 使用Schlenk技术, 在纯净氩气保护下, 合成相应的配合物, 并对反应条件进行一系列优化, 得到高效合成配体的方法, 之后对目标产物进行分离提纯, 确定其结构(图1-49)。在高纯氮气保护下的手套箱中, 以1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吡啶配体前体与 $RE(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ 的配位反应得到一系列吡啶基稀土金属烷基配合物, 尝试其合成条件, 分离提纯配合物并对其进行表征, 并摸索合适的晶体生长条件, 得到单晶以确定其晶体结构, 考察该类型配体与配合物的成键模式。除此之外, 本课题拟以2-乙烯基吡啶作为聚合单体, 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-吡啶基稀土金属烷基配合物为催化剂, 在温和条件下通过配位聚合的方式合成聚2-乙烯基吡啶, 通过该实验来测试1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-吡啶基稀土金属烷基配合物作为催化剂催化2-乙烯

基吡啶聚合的催化性能。并探索聚合反应的催化条件(如催化剂类型、溶剂种类和溶剂与单体的比例等因素)对其聚合效率产生的影响。

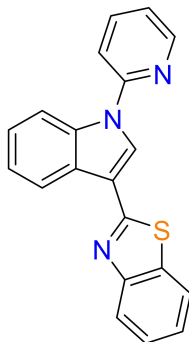


图 1-49 目标配体

Figure 1-49 Target ligand

## 第 2 章 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-吡啶基双核稀土金属烷基配合物的合成及反应性研究

### 2.1 引言

- 基于此前的研究报道,双金属配合物有望通过促进邻近官能团或相邻活性金属中心之间的协同效应<sup>[101]</sup>,提供独特的催化性能,从而在化学界受到越来越多的关注<sup>[102-104]</sup>。近年来,对双核催化剂的研究十分火热,Tobin Marks 教授的研究团队<sup>[105]</sup>在双核催化剂的研发和合成机制上取得了创新性的成就,早在 2006 年,该团队就对双核催化剂在乙烯聚合中的聚合机理和协同作用进行了系统的研究。2020 年,罗云杰等人<sup>[99]</sup>报道了由两当量的 *N,N*-二苯基-1,4-苯二胺和一当量的稀土烷基化合物合成了一种双核稀土金属配合物,对于催化 2-乙烯基吡啶聚合具有优异的催化活性和良好的可控性。本章利用吡啶作为骨架,合成位阻较大的 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吡啶配体,并将该配体成功应用到稀土金属化学,得到了一系列双核配合物。

### 2.2 实验部分

#### 2.2.1 主要药品

实验使用的溶剂(正己烷,甲苯和四氢呋喃)在使用前需要加入钠丝在氩气保护下加热回流,用二苯甲酮为显色剂加热回流到特定颜色(呈现紫色或绿色),氯苯在使用前需加入CaH<sub>2</sub>回流,用前需经蒸馏处理。氘代试剂CDCl<sub>3</sub>使用前先用4A分子筛浸泡干燥除水;C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>先用钾钠合金干燥 24 h,再蒸馏除水后带入手套箱中存放。DMF使用前需加入CaH<sub>2</sub>干燥浸泡数天。所有对氧气和水气敏感的材料合成操作都是在纯氩气下进行的,使用标准的Schlenk技术,严格排除空气和水分,或在充满纯氩的手套箱中进行。LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub><sup>[106]</sup>、RECl<sub>3</sub><sup>[107]</sup>、RE(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub><sup>[108]</sup>(其中RE = Y, Er, Yb等)等,均根据文献方法制备。除特别注明外,制备前配体时所用药品如吡啶-3-甲醛、双(2-氨基苯基)二硫、2-氟吡啶、无水硫酸钠、氯甲基三甲基硅烷、浓盐酸、金属锂均为分析纯,可直接使用。

### 2.2.2 实验仪器

化合物的  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR 表征数据通过德国布鲁克公司生产的 Bruker AV-500 型 NMR 谱仪测定, 晶体结构参数由德国布鲁克公司的 Bruker SMART CCD X-射线单晶衍射仪测定。熔点数据由上海仪电物理光学仪器有限公司生产的 WRS-3 熔点仪上测得。元素分析数据由 Elemental 公司的 Vario EL III 全自动元素分析仪测定。红外光谱数据由日本岛津公司生产的 Shimadzu FTIR-8400s 型光谱仪测定。质谱数据由 Agilent 6220-TOF 质谱仪测定。

### 2.2.3 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吡啶配体 1-(2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ )-3-(2- $\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$ 的合成

#### (1) 3-(2-苯并噻唑基)吡啶化合物的合成

通过吡啶-3-甲醛与双(2-氨基苯基)二硫的固态熔融法反应生成3-(2-苯并噻唑基)吡啶。

称取吡啶-3-甲醛(50 mmol, 7.3 g)、双(2-氨基苯基)二硫(25 mmol, 6.2 g)加入到 250 mL 的圆底烧瓶中, 加热至 180  $^\circ\text{C}$  融化在圆底烧瓶中, 在无溶剂和无催化剂条件下反应 1 h。冷却后, 用乙酸乙酯和正己烷混合物洗涤, 溶剂在真空下减压除去。3-(2-苯并噻唑基)吡啶为无色固体, 产率为 90%, 如图 2-1 所示。

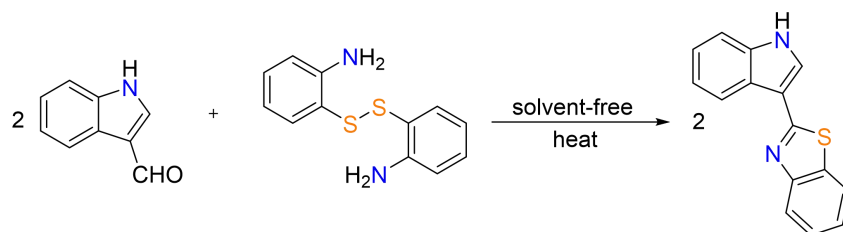


图2-1 3-(1-苯并噻唑基)吡啶的合成路线

Figure 2-1 Synthesis of the 3-(2-benzothiazolyl)pyridine

#### (2) 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吡啶配体前体的合成

通过3-(2-苯并噻唑基)吡啶与2-氟吡啶亲核取代得到1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吡啶配体。

将3-(2-苯并噻唑基)吡啶(30 mmol, 7.5 g)加入呈有 50 mL DMF 的二颈烧瓶中。在氩气气氛中, 加入 NaH(40 mmol, 2 g), 搅拌混合物 4 h 后, 加入 2-氟吡啶(50 mmol, 4.8 g), 在 110  $^\circ\text{C}$  下加热回流反应 24 h。采用薄层色谱法测定反应是否完成。待反应结束后, 当反应结束后, 慢慢加水淬灭反应, 用乙酸乙酯萃取产物, 然后用饱

和氯化钠溶液洗涤三次，洗去无机物，然后用无水硫酸钠干燥，过滤，溶剂在真空下蒸发，粗产物用石油醚:乙酸乙酯（3:1）作为洗脱剂进行柱层析纯化，得到1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吲哚(9.3 g)为白色固体，收率为95%，如图2-2所示。

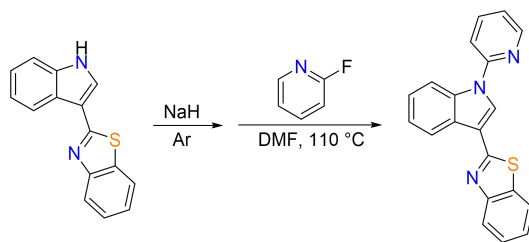


图2-2 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吲哚配体的合成路线

Figure 2-2 Synthesis of the 1-(2-pyridinyl)-3-(2-benzothiazolyl)indole

#### 2.2.4 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-吲哚基稀土金属烷基配合物的合成

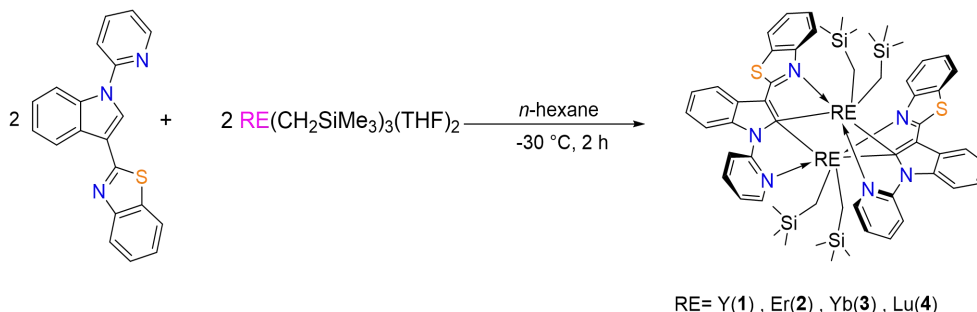


图2-3 配合物  $\{[1-(2-C_5H_4N)-3-(2-C_7H_4NS)C_8H_4N]RE(CH_2SiMe_3)_2\}_2$  的合成路线

Figure 2-3 Synthesis of the complex  $\{[1-(2-C_5H_4N)-3-(2-C_7H_4NS)C_8H_4N]RE(CH_2SiMe_3)_2\}_2$

如图2-3所示，在手套箱中，将 $RE(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$  ( $RE = Y, Er, Yb, Lu$ )与1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吲哚配体 $1-(2-C_5H_4N)-3-(2-C_7H_4NS)C_8H_5N$ 以1: 1的摩尔比例混合后加入到正己烷中，在-30 °C反应1小时后，真空抽滤去除溶剂，使用氯苯和正己烷进行提取，然后将粗品直接-20 °C冷冻保存数日，得到一系列相关配合物的晶体。X-射线单晶衍射分析表明，1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吲哚配体与稀土金属离子配位生成双核四烷基稀土金属配合物。

##### 2.2.4.1 $\{[1-(2-C_5H_4N)-3-(2-C_7H_4NS)C_8H_4N]Y(CH_2SiMe_3)_2\}_2$ (1)的合成

在无水无氧的手套箱中，将 $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$  (1.5 mmol, 0.74 g)和 $1-(2-C_5H_4N)-3-(2-C_7H_4NS)C_8H_5N$  (1.5 mmol, 0.49 g)加入到10 mL的正己烷中，在-30 °C下搅拌反应1 h，反应结束后真空抽干溶剂，粗产物用8 mL氯苯和16 mL正己烷提取。提取液迅速放入冰箱冷冻层，-20 °C冷冻数天，以45%的产率得到黄色晶体。

##### 2.2.4.2 $\{[1-(2-C_5H_4N)-3-(2-C_7H_4NS)C_8H_4N]Er(CH_2SiMe_3)_2\}_2$ (2)的合成

在无水无氧的手套箱中，将  $\text{Er}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  (1.5 mmol, 0.86 g) 和  $1-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-3-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$  (1.5 mmol, 0.49 g) 加入到 10 mL 的正己烷中，在  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌反应 1 h，反应结束后真空抽干溶剂，粗产物用 8 mL 氯苯和 16 mL 正己烷提取。提取液迅速放入冰箱冷冻层， $-20\text{ }^\circ\text{C}$  冷冻数天，以 62% 的产率得到橙黄色晶体。

#### 2.2.4.3 $\{[1-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-3-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_4\text{N}]\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (3) 的合成

在无水无氧的手套箱中，将  $\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  (1.5 mmol, 0.87 g) 和  $1-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-3-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$  (1.5 mmol, 0.49 g) 加入到 10 mL 的正己烷中，在  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌反应 1 h，反应结束后真空抽干溶剂，粗产物用 8 mL 氯苯和 16 mL 正己烷提取。提取液迅速放入冰箱冷冻层， $-20\text{ }^\circ\text{C}$  冷冻数天，以 52% 的产率得到暗红色晶体。

#### 2.2.4.4 $\{[1-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-3-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_4\text{N}]\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (4) 的合成

在无水无氧的手套箱中，将  $\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  (1.5 mmol, 0.87 g) 和  $1-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-3-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$  (1.5 mmol, 0.49 g) 加入到 10 mL 的正己烷中，在  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌反应 1 h，反应结束后真空抽干溶剂，粗产物用 8 mL 氯苯和 16 mL 正己烷提取。提取液迅速放入冰箱冷冻层， $-20\text{ }^\circ\text{C}$  冷冻数天，以 64% 的产率得到黄色晶体。

### 2.2.5 双核稀土金属烷基配合物的反应性研究

我们研究了稀土金属烷基配合物的反应性，有趣的是，其中 Yb 元素配合物(3) 可以在甲苯溶液中通过一系列转化(烷基的 1,1 迁移插入， $\text{Yb}-\text{C}_{\text{CH}_2\text{SiMe}_3}$  均裂， $\text{Yb}-\text{C}_{\text{Indol-2-yl}}$  异裂)得到二价稀土烷基配合物( $\eta^4:\sigma:\kappa^1\text{-L}$ ) $_2\text{Yb}^{\text{II}}$ [ $\text{L} = 1-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-3-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_4\text{N}(\text{CHSiMe}_3)$ ](5)，如图 2-4 所示。通过  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR 以及元素分析和红外光谱的表征分析，并利用 X-射线单晶衍射确定其晶体构型。

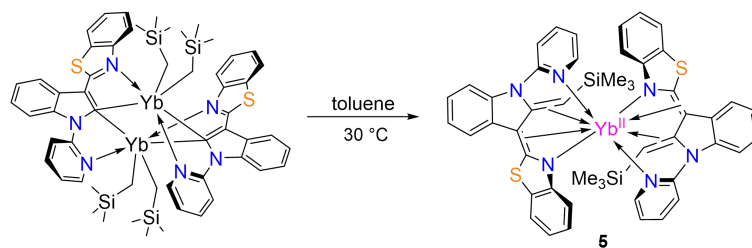


图 2-4 配合物  $(\eta^4:\sigma:\kappa^1\text{-L})_2\text{Yb}^{\text{II}}$ [ $\text{L} = 1-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-3-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_4\text{N}(\text{CHSiMe}_3)$ ](5) 的合成路线

Figure 2-4 Synthesis of the complex  $(\eta^4:\sigma:\kappa^1\text{-L})_2\text{Yb}^{\text{II}}$ [ $\text{L} = 1-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-3-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_4\text{N}(\text{CHSiMe}_3)$ ](5)

### 2.2.5.1 二价稀土烷基配合物( $\eta^4:\sigma:\kappa^1\text{-L}$ )<sub>2</sub>Yb<sup>II</sup>[L = 1-(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)-3-(2-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS)C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N(CHSiMe<sub>3</sub>)](5)的合成

在无水无氧的手套箱中,将(3)(2 mmol, 1.99 g)加入到 10 mL 甲苯中,在 50 °C 下搅拌反应 2 h。真空蒸发溶剂,用 8 mL 甲苯和 2 mL 正己烷萃取粗产物。在 20 °C 下以 40%的收率获得墨绿色晶体。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 配体 1-(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)-3-(2-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS)C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N的合成与表征

#### (1) 3-(2-苯并噻唑基)吡啶化合物的合成与表征

对反应得到的3-(2-苯并噻唑基)吡啶配体3-(2-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS)C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NH固体进一步进行重结晶纯化、干燥处理,最后以90%的产率得到3-(2-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS)C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NH,其为无色晶体。并对其进行了核磁氢谱、碳谱表征、红外光谱和高分辨质谱分析的表征。

Colourless crystals, m. p. (sealed): 159-161 °C. IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  3219, 3119, 3055, 2917, 2863, 1593, 1552, 1479, 1441, 1348, 1310, 1272, 1244, 1147, 1127, 1098, 1011, 920, 835, 750, 724, 706. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  11.98 (s, 1H, NH), 8.43-8.42 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, 2-C<sub>indole</sub>-H), 8.29 (s, 1H, Ar-H), 8.05-7.98 (m, 2H, Ar-H), 7.56 (m, 1H, Ar-H), 7.50-7.47 (m, 1H, Ar-H), 7.37-7.34 (m, 1H, Ar-H), 7.28 (m, 2H, Ar-H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  163.37, 154.22, 137.29, 133.52, 129.38, 126.60, 125.05, 124.68, 123.24, 122.20, 122.06, 121.64, 121.20, 112.85, 110.93. HRMS (ESI) *m/z* Calcd. for C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>S (M+H<sup>+</sup>): 251.0637, Found: 251.0631.

#### (2) 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吡啶配体的合成与表征

对经过柱层析纯化得到的1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吡啶配体1-(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)-3-(2-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS)C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N固体进一步进行重结晶纯化、干燥处理,最后以90%的产率得到1-(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)-3-(2-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS)C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N,其为白色晶体。并对其进行了核磁氢谱、核磁碳谱、红外光谱、高分辨质谱分析以及X-射线单晶衍射的表征。如图2-5所示。

Clear crystals, m. p. (sealed): 119-121 °C. IR (KBr pellets, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  3144, 3051, 1589, 1570, 1545, 1498, 1481, 1469, 1454, 1432, 1375, 1352, 1325, 1311, 1274, 1244, 1227, 1180, 1162, 1130, 1101, 1026, 993, 967, 927, 777, 754, 735, 724, 691. <sup>1</sup>H NMR

(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.59 (m, 2H, Ar-*H*), 8.42 (s, 1H, 2- $\text{C}_{\text{indole-H}}$ ), 8.19-8.18 (m, 1H, Ar-*H*), 8.07 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, Ar-*H*), 7.87 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, Ar-*H*), 7.84-7.81 (m, 1H, Ar-*H*), 7.57-7.55 (m, 1H, Ar-*H*), 7.48-7.45 (m, 1H, Ar-*H*), 7.40-7.39 (m, 2H, Ar-*H*), 7.35-7.32 (m, 1H, Ar-*H*), 7.22-7.21 (m, 1H, Ar-*H*).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  162.10, 154.04, 151.59, 149.23, 138.73, 135.87, 134.01, 127.74, 127.22, 126.11, 124.54, 124.46, 123.00, 122.55, 121.80, 121.37, 121.23, 115.29, 114.51, 113.21. HRMS (ESI)  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{S}(\text{M}+\text{H}^+)$ : 328.0903, Found: 328.0906.

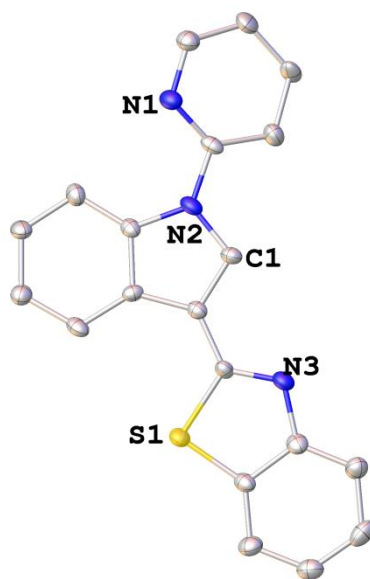


图 2-5 配体的晶体结构图

Figure 2-5 OLEX diagram of ligand

### 2.3.2 配合物 $\{[1-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-3-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_4\text{N}]\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (RE = Y, Er, Yb, Lu) 的表征

#### (1) $\{[1-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-3-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_4\text{N}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (1) 的表征

Yellow crystals, m. p. (sealed): 173-176 °C. IR (KBr pellets,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3142, 3051, 3013, 2952, 2889, 2809, 1592, 1546, 1495, 1467, 1452, 1436, 1393, 1365, 1323, 1311, 1275, 1244, 1227, 1176, 1160, 1142, 1116, 1098, 1068, 1050, 1015, 993, 967, 948, 926, 905, 857, 774, 754, 735, 723, 690, 591.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  8.27-8.25 (m, 1H), 8.22-8.21 (m, 1H), 8.13 (m, 1H), 7.99-7.98 (m, 1H), 7.90-7.88 (m, 1H), 7.75-7.70 (m, 2H), 7.64-7.62 (m, 1H), 7.40-7.37 (m, 2H), 7.33-7.27 (m, 3H), 7.20-7.18 (m, 2H), 6.99-6.96 (m, 1H), 6.84-6.81 (m, 1H), 6.76-6.73 (m, 2H), 6.63-6.60 (m, 1H), 6.56-6.53 (m, 1H), 6.10-6.08 (m, 1H), 5.81-5.78 (m, 1H), -0.15 (s, 9H), -0.16 (s, 9H), -0.22 (s, 9H), -0.24 (s, 9H), -0.26 (dd,  $J_{\text{Y-H}} = 3.3$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 10.5$ ,

1H), -0.49 (dd,  $J_{Y-H} = 3.3$  Hz,  $J_{H-H} = 10.5$ , 1H), -0.60 (dd,  $J_{Y-H} = 3.0$  Hz,  $J_{H-H} = 10.5$ , 1H), -0.65 (dd,  $J_{Y-H} = 3.0$  Hz,  $J_{H-H} = 10.5$ , 1H), -0.74 (dd,  $J_{Y-H} = 3.0$  Hz,  $J_{H-H} = 10.5$ , 1H), -0.87 (dd,  $J_{Y-H} = 3.0$  Hz,  $J_{H-H} = 10.5$ , 1H), -0.96 (dd,  $J_{Y-H} = 2.9$  Hz,  $J_{H-H} = 10.5$ , 1H), -1.04 (dd,  $J_{Y-H} = 2.9$  Hz,  $J_{H-H} = 10.5$ , 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  194.33, 194.23, 194.21, 194.11, 194.01, 193.91, 193.79, 193.74, 172.98, 172.03, 155.76, 155.06, 149.31, 148.99, 148.89, 148.46, 140.62, 139.96, 139.82, 139.61, 132.55, 132.21, 129.25, 129.06, 127.91, 126.59, 124.65, 124.59, 124.51, 124.35, 123.42, 115.96, 115.83, 112.02, 111.84, 37.24, 36.99, 36.95, 36.84, 36.69, 36.54, 35.81, 35.51, 3.92, 3.87, 3.73, 3.66. Anal. Calc. for  $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{S}_2\text{Si}_4\text{Y}_2$ : C, 57.03; H, 5.81; N, 7.13; S, 5.44; Found: C, 57.13; H, 5.89; N, 7.08; S, 5.68.

(2)  $\{[1-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-3-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_4\text{N}]\text{Er}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}_2$  (2) 的表征

Yellow crystals, m. p. (sealed): 149-152 °C. IR (KBr pellets,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3144, 3152, 3011, 2954, 2892, 1589, 1542, 1497, 1481, 1469, 1454, 1434, 1369, 1351, 1323, 1311, 1273, 1244, 1226, 1178, 1162, 1143, 1129, 1101, 1066, 1025, 1016, 992, 966, 927, 903, 861, 816, 776, 753, 735, 724, 690, 644, 596. Anal. Calc. for  $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{S}_2\text{Si}_4\text{Er}_2$ : C, 50.34; H, 5.13; N, 6.29; S, 4.80; Found: C, 50.38; H, 5.14; N, 6.32; S, 4.78.

(3)  $\{[1-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-3-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_4\text{N}]\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}_2$  (3) 的表征

Dark red crystal, m. p. (sealed): 151-154 °C. IR (KBr pellets,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3143, 3052, 3013, 2943, 2887, 2807, 1596, 1546, 1496, 1470, 1456, 1439, 1396, 1362, 1313, 1278, 1245, 1230, 1216, 1159, 1143, 1116, 1096, 1068, 1053, 1015, 994, 976, 948, 927, 902, 856, 815, 786, 774, 755, 741, 691, 665, 643, 625, 592. Anal. Calc. for  $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{S}_2\text{Si}_4\text{Yb}_2$ : C, 49.91; H, 5.09; N, 6.24; S, 4.76; Found: C, 50.02; H, 4.97; N, 6.39; S, 5.16.

(4)  $\{[1-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-3-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_4\text{N}]\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}_2$  (4) 的表征

Yellow crystals, m. p. (sealed): 160-163 °C. IR (KBr pellets,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3142, 3053, 3014, 2944, 2851, 2807, 1594, 1545, 1495, 1470, 1455, 1438, 1397, 1364, 1312, 1277, 1245, 1227, 1158, 1143, 1114, 1096, 1068, 1049, 1014, 994, 976, 947, 926, 903, 856, 817, 774, 754, 740, 690, 666, 645, 624, 591.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  8.24-8.21 (m, 2H), 8.11 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H), 7.97-7.92 (m, 2H), 7.80 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 7.74 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.65 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 7.38 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H),

7.31-7.24 (m, 3H), 7.18 (s, 1H), 7.12 (s, 1H), 6.93 (t,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 6.81 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 6.78-6.74 (m, 3H), 6.60 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 6.50 (t,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 6.05-6.02 (m, 1H), 5.76-5.73 (m, 1H), -0.16 (s, 9H), -0.19 (s, 9H), -0.22 (s, 9H), -0.26 (s, 9H), -0.57 (d,  $J = 10.3$  Hz, 1H), -0.67 (d,  $J = 10.6$  Hz, 1H), -0.86 (d,  $J = 10.5$  Hz, 1H), -0.89 (d,  $J = 10.6$  Hz, 1H), -1.04 (d,  $J = 10.3$  Hz, 1H), -1.22 (d,  $J = 10.6$  Hz, 1H), -1.26 (d,  $J = 10.6$  Hz, 1H), -1.30 (d,  $J = 10.5$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  203.78, 172.87, 172.23, 155.47, 154.94, 149.37, 149.04, 148.81, 148.10, 140.38, 140.22, 139.92, 133.20, 132.27, 129.20, 126.55, 126.45, 124.58, 124.50, 124.36, 124.22, 123.36, 121.36, 121.27, 121.14, 120.61, 120.18, 120.11, 119.93, 119.83, 115.77, 112.01, 111.91, 41.14, 41.08, 40.61, 39.83, 4.16, 4.03, 3.97, 3.87. Anal. Calc. for  $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{S}_2\text{Si}_4\text{Lu}_2$ : C, 49.76; H, 5.07; N, 6.22; S, 4.74; Found: C, 49.62; H, 5.08; N, 6.33; S, 4.91.

### 2.3.3 二价稀土烃基配合物( $\eta^4$ : $\sigma$ : $\kappa^1$ -L) $_2\text{Yb}^{\text{II}}$ [L = 1-(2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ )-3-(2- $\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}$ ) $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}(\text{CHSiMe}_3)$ ](5)的表征

Green crystals, m. p. (sealed): 170-173 °C. IR (KBr pellets,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3054, 3020, 2950, 2925, 2892, 2870, 2853, 1928, 1587, 1565, 1523, 1435, 1364, 1310, 1281, 1244, 1181, 1151, 1111, 1018, 994, 951, 928, 904, 840, 746, 689, 623, 592, 501.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  8.34-8.33 (m, 2H), 7.84-7.83 (m, 2H), 7.42-7.41 (m, 2H), 7.27-7.22 (m, 4H), 6.96-6.93 (m, 2H), 6.91-6.88 (m, 2H), 6.85-6.83 (m, 2H), 6.80-6.78 (m, 4H), 6.62-6.58 (m, 2H), 5.99-5.97 (m, 1H), 5.92 (s, 2H), -0.56 (s, 18H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  163.71, 161.40, 160.32, 152.96, 149.35, 142.51, 139.40, 137.98, 133.03, 132.38, 129.74, 125.70, 123.90, 122.18, 121.44, 119.97, 119.40, 114.58, 110.94, 93.00, 74.47, 0.60. Anal. Calc. for  $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{S}_2\text{Si}_2\text{Yb}^{\text{II}}$ : C, 57.75; H, 4.44; N, 8.42; S, 6.42; Found: C, 57.50; H, 4.71; N, 8.05; S, 6.18.

### 2.3.4 $\{[1-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-3-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_4\text{N}]\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}_2$ [RE = Y (1), Er (2), Yb(3), Lu(4)]的结构表征

通过重结晶培养得到一系列配合物晶体, 并将配合物晶体用 X-射线单晶衍射确定其结构, 研究 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吡啶配体与稀土金属的成键方式。

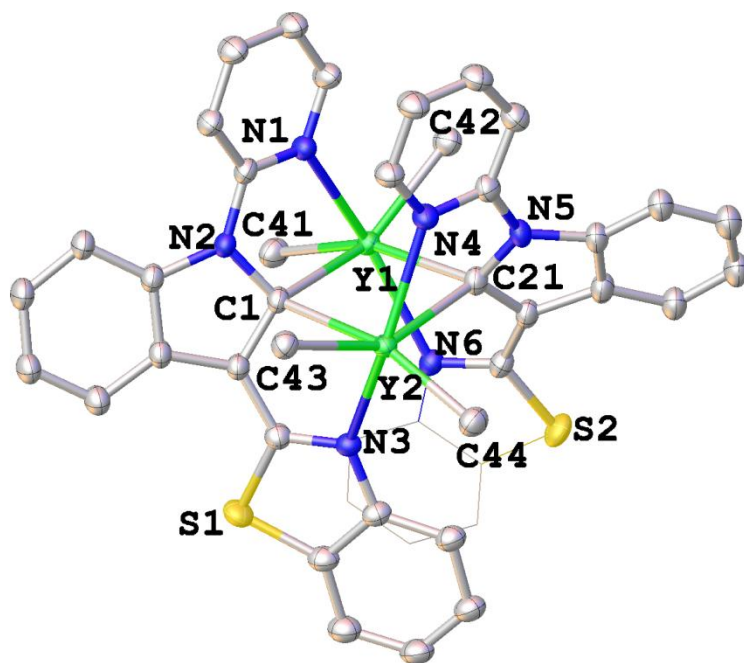


图 2-6 配合物 **1** 的晶体结构图 (结构中 H 原子和 C41, C42, C43, C44 上连接的 SiMe<sub>3</sub> 省略)

Figure 2-6 Olex diagram of **1** (H atoms and the SiMe<sub>3</sub> group on C41, C42, C43, C44 are omitted for clarity)

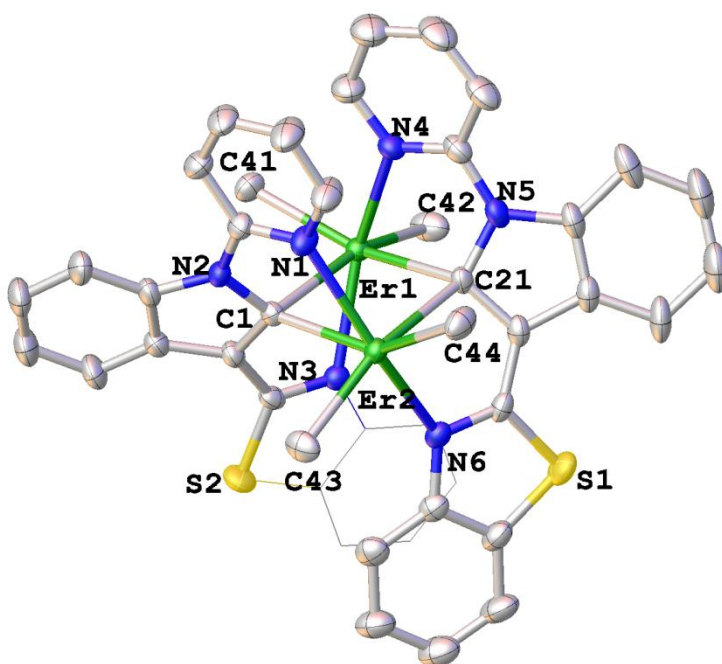


图 2-7 配合物 **2** 的晶体结构图 (结构中 H 原子和 C41, C42, C43, C44 上连接的 SiMe<sub>3</sub> 省略)

Figure 2-7 Olex diagram of **2** (H atoms and the SiMe<sub>3</sub> group on C41, C42, C43, C44 are omitted for clarity)

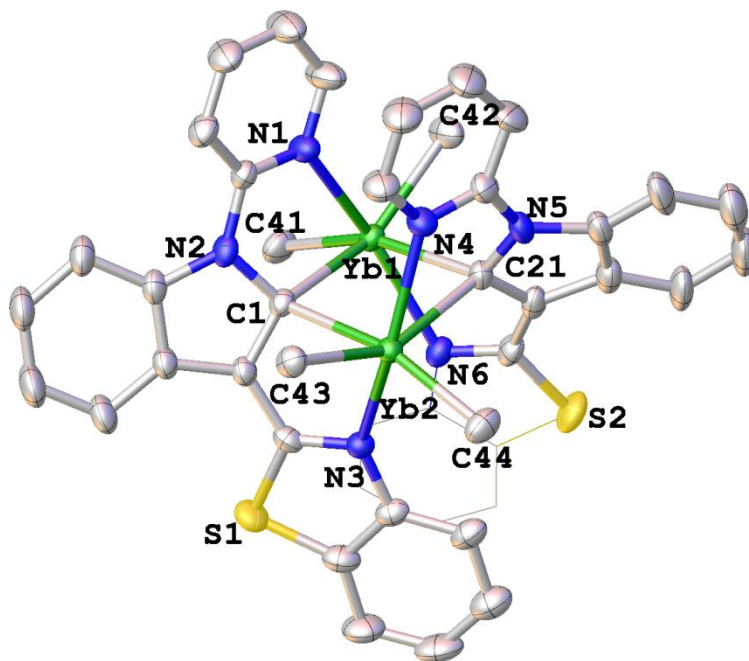


图 2-8 配合物 **3** 的晶体结构图(结构中 H 原子和 C41, C42, C43, C44 上连接的 SiMe<sub>3</sub> 省略)

Figure 2-8 Olex diagram of **3** (H atoms and the SiMe<sub>3</sub> group on C41, C42, C43, C44 are omitted for clarity)

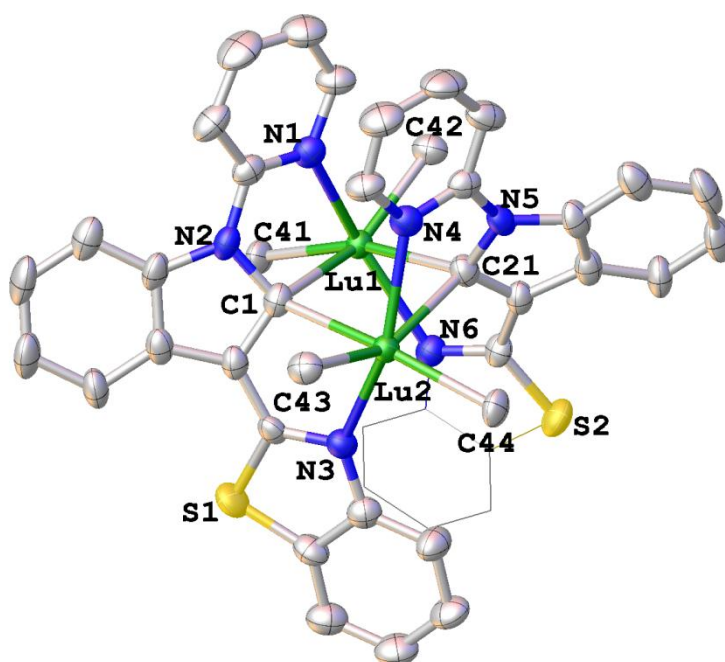


图 2-9 配合物 **4** 的晶体结构图(结构中 H 原子和 C41, C42, C43, C44 上连接的 SiMe<sub>3</sub> 省略)

Figure 2-9 Olex diagram of **4** (H atoms and the SiMe<sub>3</sub> group on C41, C42, C43, C44 are omitted for clarity)

如图 2-6、2-7、2-8、2-9 所示，从 X-射线单晶衍射解析可以得出，配合物的空间群均为  $P1$ ，属三斜晶系，均为双核稀土金属配合物。配合物 **1-4** 配体中吡啶基骨架 2-位 C-H 键均被活化，成功构建了 RE-C 键，2-吡啶碳与金属以桥式  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$  与两个金属成键，两个吡啶配体骨架均以  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1)\text{:}\eta^1$  的方式桥联两个稀土金属，形成双金属中心的结构，两个配体前体的吡啶 2-位碳原子和两个稀土金属原子构成了一个平面四边形，并与两个吡啶骨架所在的平面互相垂直。吡啶 1-位的吡啶基和 3-位的苯并噻唑基上 N 原子分别与两个金属中心形成配位键。稀土金属中心各连接有两个烷基( $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ )，形成一个双核双配体的四烷基稀土配合物。每个金属中心形成六配位的变形八面体构型，稀土金属配合物 **1-4** 的主要键长键角如表 2-1 所示。

表 2-1 配合物 **1-4** 的主要键长键角比较Table 2-1 The selected bond length (Å) and bond angle (°) of complexes **1, 2, 3, 4**

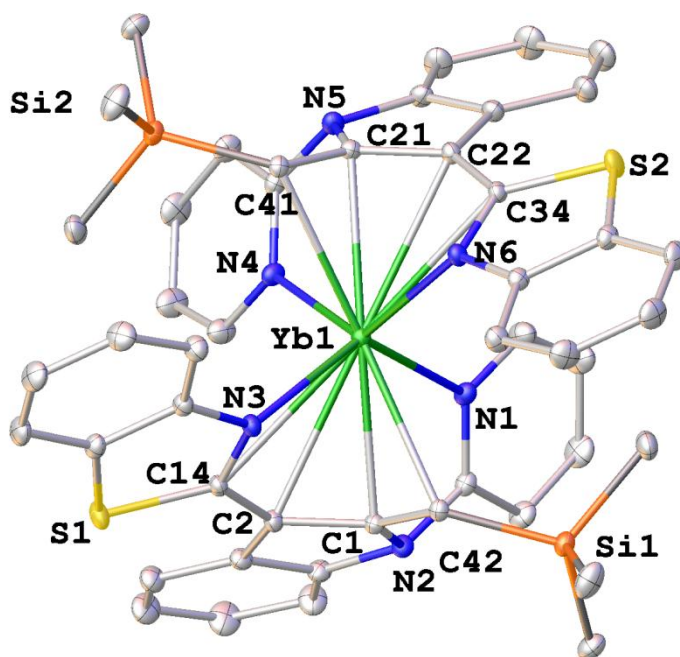
|            | <b>1-Y</b> | <b>2-Er</b> | <b>3-Yb</b> | <b>4-Lu</b> |
|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| RE-N3      | 2.476(6)   | 2.470(5)    | 2.458(4)    | 2.431(8)    |
| RE-N4      | 2.553(6)   | 2.536(5)    | 2.513(5)    | 2.485(9)    |
| RE-C21     | 2.605(9)   | 2.593(6)    | 2.581(5)    | 2.580(10)   |
| RE-C1      | 2.653(8)   | 2.644(5)    | 2.615(6)    | 2.532(11)   |
| RE-C44     | 2.416(9)   | 2.386(7)    | 2.364(7)    | 2.362(10)   |
| RE-C43     | 2.423(9)   | 2.404(7)    | 2.365(6)    | 2.361(9)    |
| N3-RE-C21  | 96.3(3)    | 95.06(17)   | 96.08(18)   | 101.4(3)    |
| N3-RE-C1   | 79.94(16)  | 66.27(19)   | 65.97(16)   | 66.4(3)     |
| N4-RE-N3   | 157.8(2)   | 155.15(17)  | 159.15(17)  | 156.5(3)    |
| N4-RE-C21  | 67.8(2)    | 68.28(17)   | 69.02(17)   | 69.5(3)     |
| N4-RE-C1   | 97.1(2)    | 93.13(17)   | 97.77(16)   | 97.3(3)     |
| C1-RE-C21  | 86.0(3)    | 85.06(17)   | 87.01(17)   | 84.1(4)     |
| C44-RE-N3  | 92.9(3)    | 90.4(2)     | 87.21(19)   | 87.9(3)     |
| C44-RE-N4  | 107.9(3)   | 105.4(2)    | 106.11(19)  | 100.5(3)    |
| C43-RE-C21 | 87.8(3)    | 84.1(2)     | 88.1(2)     | 88.7(4)     |
| C43-RE-C1  | 149.7(3)   | 153.2(2)    | 152.0(2)    | 153.8(4)    |

|            |          |          |          |          |
|------------|----------|----------|----------|----------|
| C43-RE-N3  | 100.5(3) | 102.3(2) | 99.9(2)  | 102.2(4) |
| C43-RE-N4  | 92.9(3)  | 94.1(2)  | 92.7(2)  | 88.7(3)  |
| C44-RE-C21 | 159.9(3) | 162.3(2) | 160.9(2) | 163.3(3) |
| C44-RE-C1  | 90.9(3)  | 98.4(3)  | 90.0(2)  | 90.4(4)  |
| C43-RE-C44 | 104.3(3) | 99.4(3)  | 103.1(3) | 102.5(4) |

从表中的键长键角数据中可以看出, **1** 配合物的 RE-C<sub>sp2</sub> 中 Y-C(1)的键长为 2.653(8) Å, **2** 配合物的 RE-C<sub>sp2</sub> 中 Er-C(1)的键长为 2.644(5) Å, **3** 配合物的 RE-C<sub>sp2</sub> 中 Yb-C(1)的键长为 2.615(6) Å, **4** 配合物的 RE-C<sub>sp2</sub> 中 Lu-C(1)的键长为 2.532(11) Å, 键长由 Y, Er, Yb, Lu 的顺序呈现逐渐减小的趋势, 同样的是, **1** 配合物的 RE-C<sub>sp2</sub> 中 Y-C(21)的键长为 2.605(9) Å, **2** 配合物的 RE-C<sub>sp2</sub> 中 Er-C(21)的键长 2.593(6) Å, **3** 配合物的 RE-C<sub>sp2</sub> 中 Yb-C(21)的键长为 2.581(5) Å, **4** 配合物的 RE-C<sub>sp2</sub> 中 Lu-C(21)的键长为 2.580(10) Å, 键长也是由 Y, Er, Yb, Lu 的顺序呈现逐渐减小的趋势。稀土金属(Y, Er, Yb, Lu)与烷基上亚甲基 C 原子间的金属碳键(RE-C41)的键长分别为 2.423(9) Å、2.404(7) Å、2.365(6) Å、2.361(9) Å, 其键长也逐渐减小; 稀土金属(Y, Er, Yb, Lu)与烷基上亚甲基 C 原子间的金属碳键(RE-C41)的键长分别 2.416(9) Å、2.386(7) Å、2.364(7) Å、2.362(10) Å, 其键长也逐渐减小。由此可以看出, 一系列稀土配合物随着稀土金属中心的离子半径减小(Y<sup>3+</sup> Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>), RE-C<sub>sp2</sub> 键长也表现出减小的趋势, 这一现象符合前言中所介绍镧系收缩规则。其中本文 Y-C(1), Er-C(1), Yb-C(1)和 Lu-C(1)的键长 2.653(8) Å、2.644(5) Å、2.615(6) Å、2.532(11) Å比王绍武教授课题组之前报道的配合物<sup>[109]</sup>中的 Y-C(1),Er-C(1),Yb-C(1)和 Lu-C(1)的键长 2.702(13) Å、2.708(6) Å、2.728(6) Å、2.742(5) Å较短, 这个结果表明吡啶 3-位取代基的位阻会对键长有所影响; 在之前课题组所报道的<sup>[110]</sup>另一类 NCN-钳型配合物中, Yb(1)-C(1)键长为 2.327(4) Å, 比本文中的 Yb(1)-C(1)键长 2.615(6) Å中短也是由于配体的空间位阻不同所导致的。

### 2.3.5 二价稀土烷基配合物( $\eta^4:\sigma:\kappa^1$ -L)<sub>2</sub>Yb<sup>II</sup>[L = 1-(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)-3-(2-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS)C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N(CHSiMe<sub>3</sub>)](**5**)的结构表征

通过重结晶培养得到二价镱稀土配合物晶体, 并通过 X-射线单晶衍射确定其结构, 研究 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吡啶配体与稀土金属的成键模式。

图 2-10 配合物 **5** 的晶体结构图 (为了便于观察, 结构中 H 原子省略)Figure 2-10 Olex diagram of **5** (H atoms are omitted for clarity)

结构研究表明, 三价配合物 **3** 中的一个烃基  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  迁移到 2-吡啶碳上,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  中  $\text{CH}_2$  脱去了一个质子成为  $\text{CHSiMe}_3$  与 2-吡啶碳形成  $\text{C}=\text{C}$  双键 ( $\text{C1}-\text{C42}$  键长  $1.372(4) \text{ \AA}$ ), 从而使吡啶及苯并噻唑同时去芳构化, 形成配体与金属中心以  $\eta^4:\sigma:\kappa^1$  的形式成键。如图 2-10 所示, 从晶体结构和 X-射线单晶衍射解析可以得出, 二价 Yb 稀土配合物配合物其空间群为  $C2/c$ , 属单斜晶系, 为单核双配体稀土金属配合物。配体均以  $\eta^4:\sigma:\kappa^1$  的配位模式与稀土金属配位。稀土金属配合物 **5** 的主要键长键角如表 2-2 所示。

表 2-2 配合物 **5** 的主要键长键角Table 2-2 The selected bond length ( $\text{\AA}$ ) and bond angle ( $^\circ$ ) of complexes **5**

| <b>5-Yb<sup>II</sup></b> |          |
|--------------------------|----------|
| Yb-N3                    | 2.634(3) |
| Yb-N1                    | 2.524(3) |
| Yb-C21                   | 2.749(3) |
| Yb-C1                    | 2.688(3) |
| Yb-C14                   | 2.990(3) |
| Yb-C2                    | 2.919(3) |

|            |           |
|------------|-----------|
| N1-Yb-N3   | 131.74(9) |
| N3-Yb-C21  | 70.08(9)  |
| N3-Yb-C1   | 62.40(9)  |
| N3-Yb-C14  | 109.27(9) |
| N3-Yb-C2   | 81.65(9)  |
| N1-Yb-C21  | 71.36(9)  |
| N1-Yb-C1   | 69.74(9)  |
| N1-Yb-C1   | 26.32(9)  |
| N1-Yb-C1   | 52.05(9)  |
| C21-Yb-C14 | 66.62(9)  |
| C21-Yb-C2  | 53.66(10) |
| C1-Yb-C21  | 29.18(10) |
| C1-Yb-C14  | 52.37(9)  |
| C1-Yb-C2   | 29.33(10) |
| C1-Yb-C14  | 27.63(9)  |

### 2.3.6 稀土金属配合物转化反应的可能机理推测

Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>基团从稀土金属中心C(sp<sup>2</sup>)碳离子的1,1-迁移和分子内氧化还原反应是罕见的，基于本课题组工作<sup>[50-51]</sup>和相关的文献调研<sup>[111-112]</sup>以及上述晶体结构结果分析，我们对二价稀土烷基配合物( $\eta^4:\sigma:\kappa^1$ -L)<sub>2</sub>Yb<sup>II</sup>[L = 1-(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)-3-(2-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS)C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N(CHSiMe<sub>3</sub>)](**5**)形成的机理进行了推测，如图所示，其过程可能是通过卡宾中间体进行：吲哚2-*sp*<sup>2</sup>碳负离子*p*轨道具有一个电子(图2-10-A)，通过共轭结构该电子能够转移(图2-10)至相连的C3，C4和N片段形成氮杂烯丙基基团，相应的*sp*<sup>2</sup>碳负离子转化为Fischer型亲电卡宾，随后，烷基迁移至所产生的亲电卡宾生成C，随后发生了Yb-C<sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub></sub>均裂，Yb-C<sub>Indol-2-yl</sub>异裂，Yb<sup>3+</sup>被还原为Yb<sup>2+</sup>转化为配合物**5**。

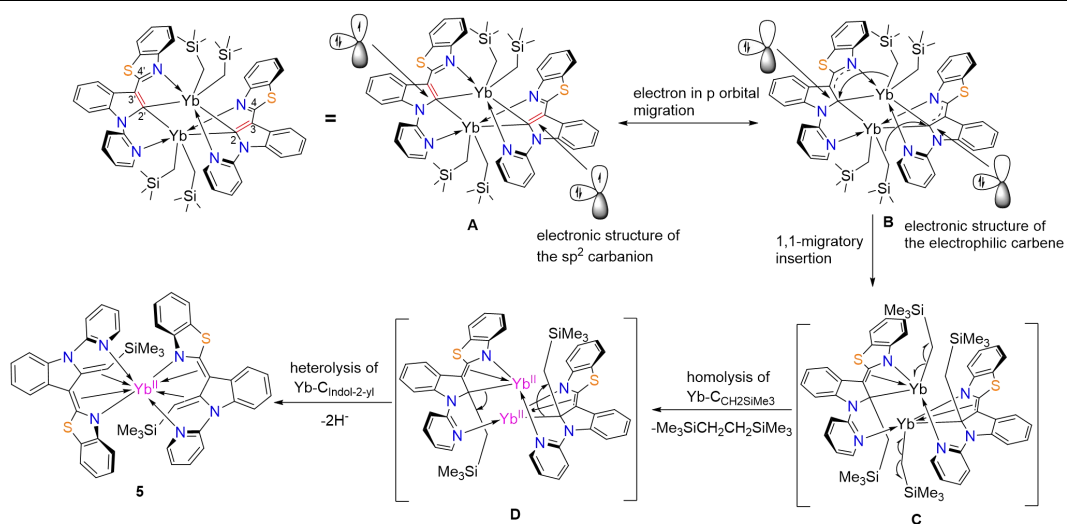


图 2-10  $sp^2$  碳负离子向亲电卡宾转化及 1,1-烷基迁移插入及连续转化

Figure 2-10 1,1-alkyl migratory insertion and consecutive transformations

我们对 **C-4** 过程中产生的偶联产物( $Me_3SiCH_2CH_2SiMe_3$ )进行了捕捉，并通过  $^1H$  NMR(图 2-11)和质谱(图 2-12)的手段对其进行了表征。

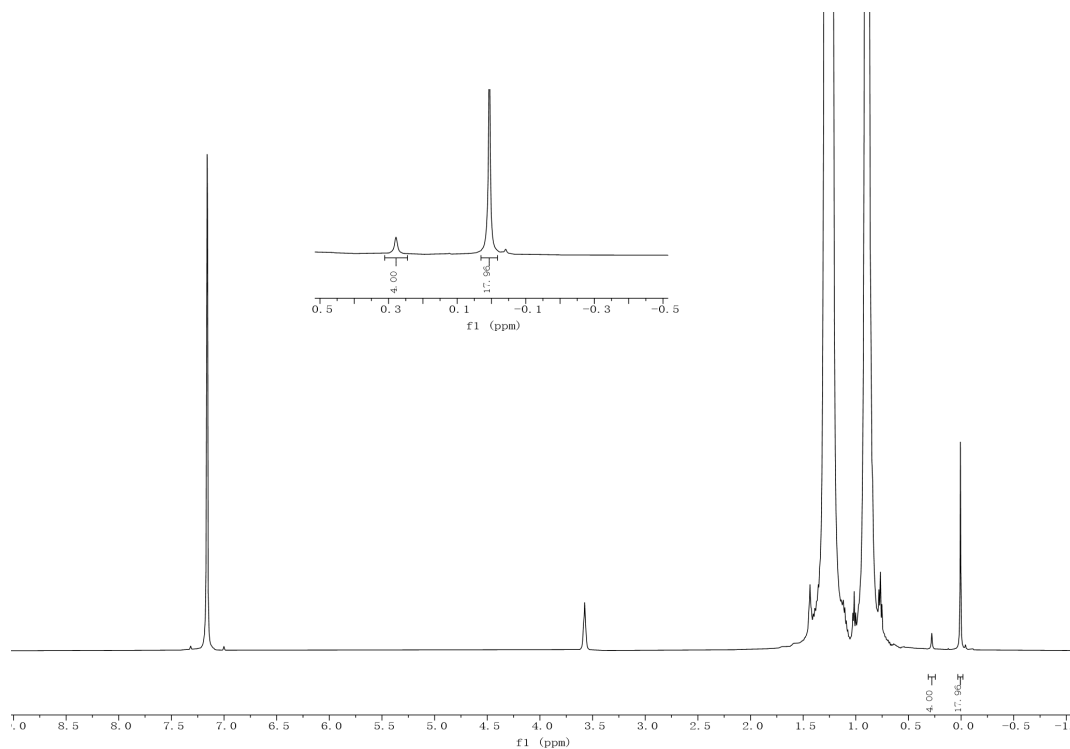


图 2-11 偶联产物的  $^1H$  NMR 谱图

Figure 2-11  $^1H$  NMR spectrum of the coupling products

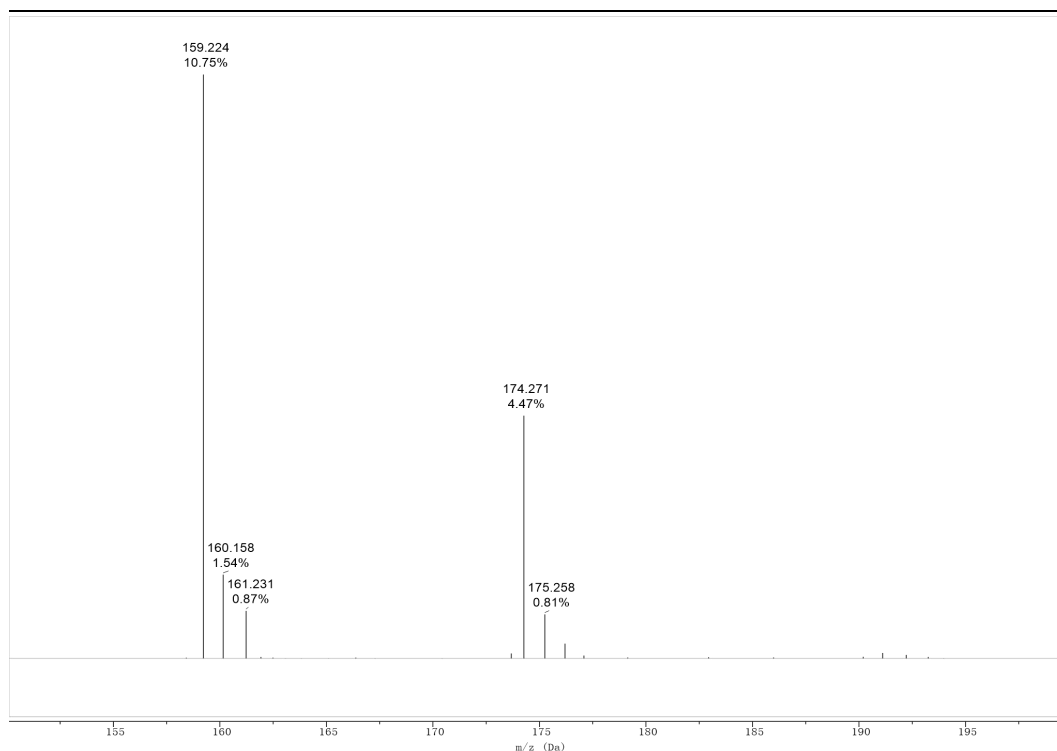


图 2-12 偶联产物的质谱图

Figure 2-12 GC-MS of the coupling products

## 2.4 本章小结

本章我们以吡啶-3-甲醛与双(2-氨基苯基)二硫为原料，通过固态熔融法，以 90% 的产率得到 3-(2-苯并噻唑基)吡啶，在 DMF 中，用 3-(2-苯并噻唑基)吡啶经 NaH 去氢后和 2-氟吡啶反应，反应以 95% 的产率合成了 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吡啶配体前体。产物已通过  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR 和晶体结构的表征分析。将此配体与等当量稀土金属烷基化合物  $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) 在正己烷中反应，合成了一系列新型 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-吡啶基稀土烷基配合物  $\{[1-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-3-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS})\text{C}_8\text{H}_4\text{N}]\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}_2$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ )，通过配合物的单晶结构分析可以看出，吡啶基配体前体中 2-位 C-H 键均被活化，成功构建了  $\text{RE}-\text{C}_{\text{sp}^2}$  键，2-吡啶碳以桥式与两个金属中心成键。每个稀土金属中心为六配位，两个配体均以  $\mu-\eta^1:(\mu-\eta^1:\eta^1):\eta^1$  的方式与两个稀土金属成键，形成双金属中心的结构。

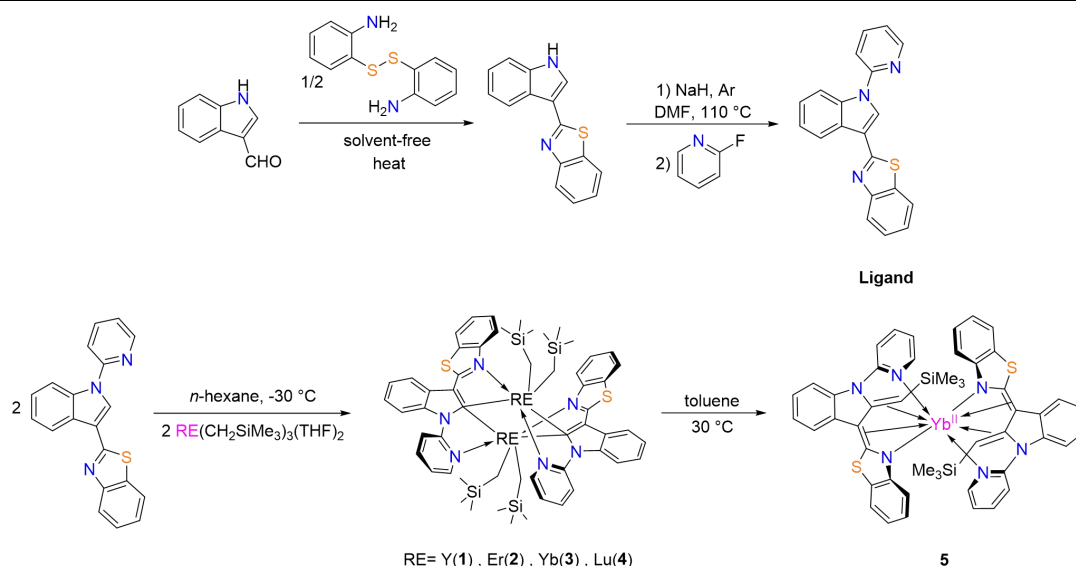


图 2-13 配体以及配合物的合成

Figure 2-13 Synthesis of the ligand and complexes

并且研究了配合物的反应性，其中配合物(3)可以在甲苯溶液中通过连续转化(烃基的 1,1-迁移插入、 $\text{Yb}-\text{C}_{\text{CH}_2\text{SiMe}_3}$  均裂， $\text{Yb}-\text{C}_{\text{Indol-2-yl}}$  异裂)得到二价稀土烷基配)得到二价稀土烷基配合物( $\eta^4:\sigma:\kappa^1\text{-L}$ ) $_2\text{Yb}^{\text{II}}$ [ $\text{L} = 1\text{-(2-}\text{C}_5\text{H}_4\text{N)-3-(2-}\text{C}_7\text{H}_4\text{NS)}\text{C}_8\text{H}_4\text{N(CHSiMe}_3\text{)}$ ](5)，通过其单晶结构分析可以看出，该配合物为单核双配体的二价稀土金属配合物，其中两个配体均以 $\eta^4:\sigma:\kappa^1$ 的方式与镱成键，配合物中吡咯 2-位的 C(1)与 C(2)、C(14)和 N(3)形成氮杂烯丙基负离子与金属  $\text{Yb}^{\text{II}}$ 以 $\eta^4$ 模式配位，苯并噻唑上的 N(3)与金属  $\text{Yb}^{\text{II}}$ 形成了 $\sigma$ 键。

## 第 3 章 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-吡啶基双核稀土金属烷基配合物催化 2-乙烯基吡啶聚合反应性能与机理研究

### 3.1 引言

2-乙烯基吡啶聚合物在各个领域有着广泛的应用前景。2-乙烯基吡啶聚合物可广泛用于制备锂电池、纳米复合材料、离子交换膜、抗菌材料以及药物载体等多种高端产品，涵盖了清洁能源、电子、化学、医疗等多个领域。与丙烯酸酯类和乙烯基磷酸酯类单体相比，研究关于 2-乙烯基吡啶聚合物的文献报告相对较少。此外，由于其独特的结构，聚 2-乙烯基吡啶在复杂聚合物中展现出显著的性能和作用。

聚戊内酯具有良好的生物相容性，生物降解性，在生物医学和组织工程领域有广泛的应用前景。但是由于聚戊内酯的热稳定性、机械强度、透气性以及抗溶剂等方面比较此前的其他脂肪族聚合物性能都要差，这也极大程度上影响了其在上文介绍的行业内的广泛应用。

本章中，我们采用上文合成的双核配合物作为催化剂，对催化条件进行筛选后，在最优的催化条件下对 2-乙烯基吡啶(2-VP)单体进行催化聚合，并结合聚 2-乙烯基吡啶与聚戊内酯的特点，对二者进行共聚和，尝试通过共聚合构建出一种高度柔性的、易加工的生物可降解材料，具有现实的应用研究价值。

### 3.2 实验部分

#### 3.2.1 单体的提纯

2-VP 单体使用前需先用  $\text{CaH}_2$  搅拌干燥（干燥时注意避光避热）60 h，低温脱气后在干燥纯净的氩气保护下减压蒸馏，蒸馏完成后放入手套箱冰箱低温保存。

$\delta$ -戊内酯需先用  $\text{CaH}_2$  搅拌干燥 60 h，在干燥纯净的氩气保护下减压蒸馏，带入手套箱中置于冰箱内存放。

#### 3.2.2 实验仪器

$^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR 表征使用德国布鲁克公司的 Bruker-AV 500 核磁共振波谱仪进行测定。聚合物的分子量以及分子量分布由 Agilent PL-GPC220 在 40 °C

下，以聚苯乙烯为标样测定。

### 3.2.3 实验方法

将合成的1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-咪唑基稀土金属烷基配合物**1-5**作为催化剂，研究其催化2-乙烯基吡啶聚合的催化性能。手套箱中，向反应瓶中依次加入催化剂(5  $\mu\text{mol}$ )和一定量经过处理并重新蒸馏后的溶剂，再将经过重蒸处理后的2-乙烯基吡啶加入反应瓶中，室温条件下聚合一定的时间后，带出手套箱加入甲醇淬灭反应，用少量二氯甲烷溶解后，加入大量正己烷中搅拌，使聚合物完全析出，聚合产物用正己烷洗涤多次，之后在55  $^{\circ}\text{C}$ 减压干燥24 h。

2-乙烯基吡啶与戊内酯共聚反应加料在高纯氩气保护下的手套箱中进行，手套箱中，向反应瓶中依次加入催化剂(5  $\mu\text{mol}$ )和一定量经过处理并重新蒸馏后的溶剂，再将经过重蒸处理后的2-乙烯基吡啶和 $\delta$ -戊内酯依次加入反应瓶中（待2-乙烯基吡啶单体聚合完在加入 $\delta$ -戊内酯），持续搅拌至反应液完全变粘稠状，在反应液中加入正己烷终止聚合，有白色聚合产物析出，使用四氢呋喃溶解后，再加入20 mL正己烷重新沉淀，过滤后真空抽干至恒重。称重，计算转化率。

### 3.2.4 聚合产物的分析检测

#### 3.2.4.1 聚合物分子量与分子量分布的检测

聚合物的分子量 $M_n$ 和分子量分布系数 $D$ 通过凝胶渗透色谱仪Agilent PL-GPC220型凝胶渗透色谱仪测定分子量及分子量分布，以聚苯乙烯为标样，以DMF为流动相，流速为1.0 mL/min，测试温度为40  $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 3.2.4.2 聚2-乙烯基吡啶规整度的检测

聚2-乙烯基吡啶的立体构型是根据相关文献<sup>[91]</sup>，通过聚2-乙烯基吡啶的核磁共振谱测得，其中根据核磁共振谱在165.0-164.2 ppm处的积分面积可以判断出聚2-乙烯基吡啶的规整度，其中在核磁共振谱165.0-165.5 ppm对应等规结构峰(*mm*)；164.5-165.0 ppm归为无规结构峰(*mr*)；164.5-164.2 ppm(*rr*)为间规结构峰，由各段峰的积分面积的比例能够计算出聚2-乙烯基吡啶的立体规整度 $P_m$ 。

### 3.3 结果与讨论

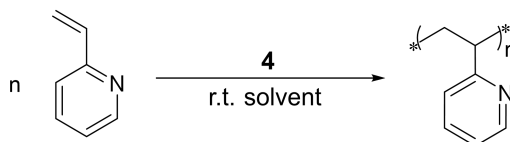
#### 3.3.1 催化 2-乙烯基吡啶聚合条件优化

通过将合成的 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-吡啶基稀土金属烷基配合物 **4** 作为催化剂，系统的考察了配合物催化 2-乙烯基吡啶的聚合反应。考察不同条件对 2-乙烯基吡啶聚合反应的影响。

从表 3-1 可以看出，溶剂的种类对 2-乙烯基吡啶聚合活性的影响较大。通过控制变量法，我们只改变催化聚合时溶剂的种类，在室温条件下，当使用 THF 作为反应溶剂，反应 50 min，反应转化率较低，仅能达到 59%，并且其聚合产物规整度十分差，如图 3-1 所示。当使用甲苯作为溶剂时，转化率明显升高，转化率达到 90%，但是其分子量分布过大，通过实验现象分析，可能是由于聚合产物在甲苯中溶解度较小，致使聚合物析出不利于后续聚合。之后选择 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl 作为反应溶剂时，配合物 **4** 表现出良好的催化活性，单体的转化率达到 99%，而且其聚合产物表现为等规(图 3-1)，于是尝试使用 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl 作为反应溶剂催化 2-乙烯基吡啶聚合。

表 3-1 溶剂种类对反应的影响<sup>a</sup>

Table 3-1 Effect of solvent on the reaction<sup>a</sup>



| Entry | Sol.                             | Time(min) | Conv.(%) | $M_n \times 10^{-4}$ | Act. <sup>c</sup> | $\bar{D}^b$ | $P_m^d$ |
|-------|----------------------------------|-----------|----------|----------------------|-------------------|-------------|---------|
| 1     | THF                              | 50        | 59       | -                    | 0.6               | -           | 0.35    |
| 2     | Tol.                             | 25        | 90       | 12.4                 | 1.9               | 3.23        | -       |
| 3     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl | 20        | 99       | 13.4                 | 2.6               | 2.15        | 0.87    |

<sup>a</sup>Conditions: n(Cat.) = 5  $\mu$ mol, Cat. = **4**-Lu, [RE]<sub>0</sub>: [2-VP]<sub>0</sub> = 1:500, temperature = 20 °C,

<sup>b</sup>Determined by means of GPC against polystyrene standards in DMF at 40 °C. <sup>c</sup>Activity: 10<sup>3</sup> g·mol<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>. <sup>d</sup>Determined with the integral of aromatic quaternary carbon <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopy.

从表 3-2 的数据中，可以看出溶剂与单体的比率也对催化聚合转化率有所影响。在保证其他反应条件相同的情况下，选择 V<sub>[2-VP]</sub>:V<sub>[Sol.]</sub> = 1:3 时，催化活性很

高,但是由于聚合物成团,导致单体残余,致使反应不完全,转化率仅能达到 90%,当升高溶剂单体比,选择  $V_{[2-VP]}:V_{[Sol.]} = 1:7$  时,反应活性有所降低,聚合时间需延长至 30 min,再提高溶剂单体比达到  $V_{[2-VP]}:V_{[Sol.]} = 1:10$  时,在延长反应时间至 60 min 后,产率也仅达到 98%,因此我们在后续聚合反应中,使用  $C_6H_5Cl$  作为反应溶剂,选择溶剂单体比为  $V_{[2-VP]}:V_{[Sol.]} = 1:5$  进行反应。

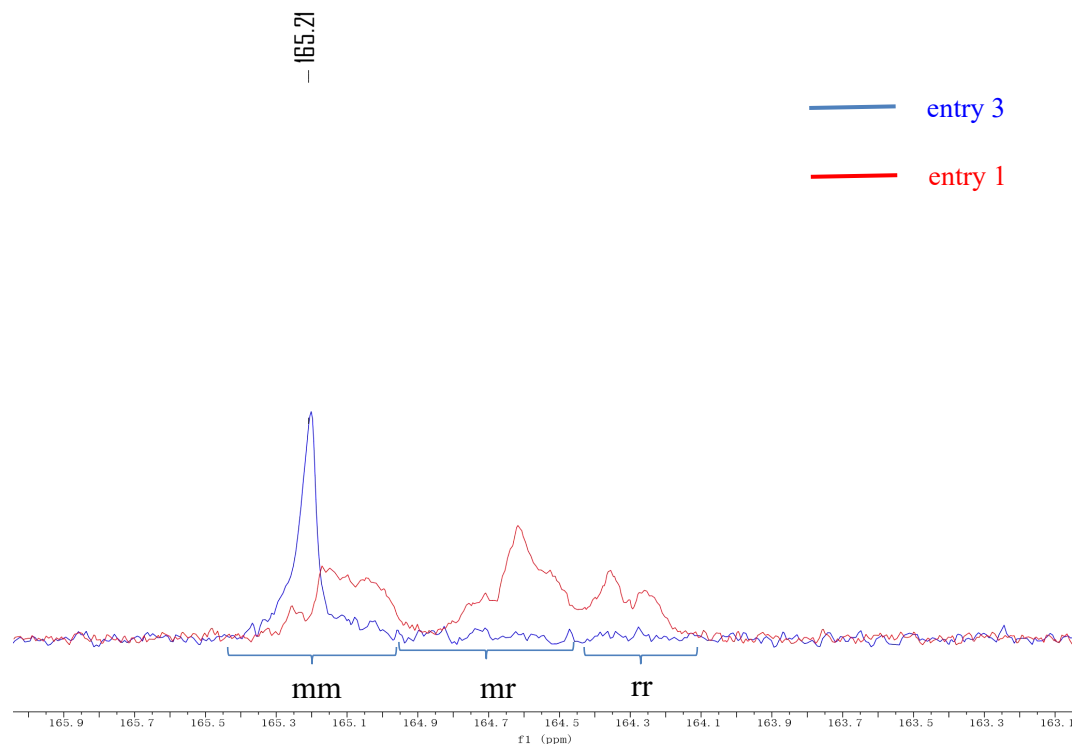


图 3-1 聚 2-乙烯基吡啶芳环区域  $^{13}C\{^1H\}$  NMR 谱图 (表 3-1, 实验 1 和 3)

Figure 3-1 Aromatic quaternary  $^{13}C\{^1H\}$  NMR resonances of P2-VP (Table 3-1, entry 1 and 3)

表 3-2 溶剂的量对反应的影响<sup>a</sup>

Table 3-2 Effect of the solvent ratio on the polymerization reaction<sup>a</sup>

| Entry | $V_{2-VP}:V_{Sol.}$ | Time(min) | Conv.(%) | $M_n \times 10^{-4}$ | Act. <sup>c</sup> | $\bar{D}^b$ | $P_m^d$ |
|-------|---------------------|-----------|----------|----------------------|-------------------|-------------|---------|
| 4     | 1:3                 | 20        | 90       | 16.7                 | 2.3               | 3.19        | -       |
| 5     | 1:7                 | 30        | 99       | 13.8                 | 1.7               | 2.22        | -       |
| 6     | 1:10                | 60        | 98       | 14.1                 | 0.8               | 2.36        | -       |

<sup>a</sup>Conditions:  $n(Cat.) = 5 \mu mol$ ,  $Cat. = 4-Lu$ ,  $[RE]_0:[2-VP]_0 = 1:500$ , temperature = 20 °C,  $C_6H_5Cl$  as solvent, <sup>b</sup>Determined by means of GPC against polystyrene standards in DMF at 40 °C. <sup>c</sup>Activity:  $10^3 g \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ . <sup>d</sup>Determined with the integral of aromatic quaternary carbon  $^{13}C\{^1H\}$  NMR spectroscopy.

## 3.3.2 不同稀土金属中心催化 2-乙烯基吡啶聚合活性对比

表 3-3 配合物 **1** 催化 2-乙烯基吡啶的聚合 <sup>a</sup>Table 3-3 Polymerization of 2-vinylpyridine catalyzed by complexes **1**<sup>a</sup>

| Entry | Cat.                    | [2-VP]:[RE] | Time(min) | Conv. (%) | $M_n \times 10^{-4}$ | Act. <sup>c</sup> | $\bar{D}^b$ | $P_m^d$ |
|-------|-------------------------|-------------|-----------|-----------|----------------------|-------------------|-------------|---------|
| 7     | None                    | 500:1       | 720       | -         | -                    | -                 | -           | -       |
| 8     | <b>1</b> -Y             | 500:1       | 5         | 99        | 17.8                 | 10.4              | 2.98        | 0.80    |
| 9     | <b>1</b> -Y             | 1000:1      | 15        | 99        | 20.9                 | 6.9               | 3.30        | 0.55    |
| 10    | <b>1</b> -Y             | 2000:1      | 35        | 97        | 22.3                 | 5.8               | 2.87        | 0.51    |
| 11    | <b>1</b> -Y             | 3000:1      | 60        | 96        | 29.1                 | 5.0               | 2.94        | 0.50    |
| 12    | <b>1</b> -Y             | 4000:1      | 360       | 85        | 34.1                 | 1.7               | 3.66        | -       |
| 13    | <b>YC</b> <sub>3</sub>  | 500:1       | 60        | 65        | 2.5                  | 0.5               | 2.10        | 0.35    |
| 14    | <b>LYC</b> <sub>2</sub> | 500:1       | 30        | 80        | 3.6                  | -                 | 1.82        | -       |

<sup>a</sup>Conditions: n(Cat.) = 5  $\mu$ mol, temperature = 20 °C,  $V_{[2-VP]}:V_{[Sol.]} = 1:5$ , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl as solvent, **YC**<sub>3</sub> = Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>(10  $\mu$ mol), **LYC**<sub>2</sub> = {( $\kappa^3$ -L)Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [L = 1-(2-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>OCH<sub>2</sub>)-3-(N,N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> NCH<sub>2</sub>)C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N]} (10  $\mu$ mol), <sup>b</sup>Determined by means of GPC against polystyrene standards in DMF at 40 °C. <sup>c</sup>Activity: 10<sup>3</sup> g·mol<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>. <sup>d</sup>Determined with the integral of aromatic quaternary carbon <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopy.

表 3-4 配合物 **2** 催化 2-乙烯基吡啶的聚合 <sup>a</sup>Table 3-4 Polymerization of 2-vinylpyridine catalyzed by complexes **2**<sup>a</sup>

| Entry | Cat.         | [2-VP]:[RE] | Time(min) | Conv. (%) | $M_n \times 10^{-4}$ | Act. <sup>c</sup> | $\bar{D}^b$ | $P_m^d$ |
|-------|--------------|-------------|-----------|-----------|----------------------|-------------------|-------------|---------|
| 15    | <b>2</b> -Er | 500:1       | 15        | 99        | 14.1                 | 3.4               | 2.4         | 0.81    |
| 16    | <b>2</b> -Er | 1000:1      | 30        | 99        | 18.6                 | 3.0               | 2.59        | 0.63    |
| 17    | <b>2</b> -Er | 2000:1      | 60        | 91        | 22.3                 | 2.5               | 2.87        | 0.58    |
| 18    | <b>2</b> -Er | 3000:1      | 105       | 82        | 29.9                 | 0.7               | 2.69        | -       |

<sup>a</sup>Conditions: n(Cat.) = 5  $\mu$ mol, temperature = 20 °C,  $V_{[2-VP]}:V_{[Sol.]} = 1:5$ , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl as solvent, <sup>b</sup>Determined by means of GPC against polystyrene standards in DMF at 40 °C. <sup>c</sup>Activity: 10<sup>3</sup>

$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . <sup>d</sup>Determined with the integral of aromatic quaternary carbon  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy.

表 3-5 配合物 **3** 催化 2-乙烯基吡啶的聚合 <sup>a</sup>Table 3-5 Polymerization of 2-vinylpyridine catalyzed by complexes **3**<sup>a</sup>

| Entry | Cat.                     | [2-VP]:[RE] | Time(min) | Conv. (%) | $M_n \times 10^{-4}$ | Act. <sup>c</sup> | $\bar{D}^b$ | $P_m^d$ |
|-------|--------------------------|-------------|-----------|-----------|----------------------|-------------------|-------------|---------|
| 19    | <b>3-Yb</b>              | 500:1       | 55        | 49        | -                    | -                 | -           | -       |
| 20    | <b>3-Yb</b>              | 1000:1      | 120       | 43        | -                    | -                 | -           | -       |
| 21    | <b>5-Yb<sup>II</sup></b> | 500:1       | 360       | trace     | -                    | -                 | -           | -       |

<sup>a</sup>Conditions:  $n(\text{Cat.}) = 5 \mu\text{mol}$ , temperature = 20 °C,  $V_{[2\text{-VP}]}:V_{[\text{Sol.}]} = 1:5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  as solvent, **Yb<sup>II</sup>** =  $(\eta^4:\sigma:\kappa^1\text{-L})_2\text{Yb}^{\text{II}}[\text{L} = 1\text{-(2-C}_3\text{H}_4\text{N)-3-(2-C}_7\text{H}_4\text{NS)C}_8\text{H}_4\text{N(CHSiMe}_3\text{)}](\textbf{5})(10 \mu\text{mol})$ ,

<sup>b</sup>Determined by means of GPC against polystyrene standards in DMF at 40 °C. <sup>c</sup>Activity:  $10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . <sup>d</sup>Determined with the integral of aromatic quaternary carbon  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy.

表 3-6 配合物 **4** 催化 2-乙烯基吡啶的聚合 <sup>a</sup>Table 3-6 Polymerization of 2-vinylpyridine catalyzed by complexes **4**<sup>a</sup>

| Entry | Cat.        | [2-VP]:[RE] | Time(min) | Conv.<br>(%) | $M_n \times 10^{-4}$ | Act. <sup>c</sup> | $\bar{D}^b$ | $P_m^d$ |
|-------|-------------|-------------|-----------|--------------|----------------------|-------------------|-------------|---------|
| 22    | <b>4-Lu</b> | 500:1       | 20        | 99           | 13.4                 | 2.6               | 2.15        | 0.87    |
| 23    | <b>4-Lu</b> | 1000:1      | 40        | 95           | 18.6                 | 2.3               | 2.59        | 0.70    |
| 24    | <b>4-Lu</b> | 1500:1      | 60        | 80           | 21.1                 | 2.4               | 2.73        | 0.62    |
| 25    | <b>4-Lu</b> | 2000:1      | 360       | 75           | 21.5                 | 0.4               | 2.88        | -       |

<sup>a</sup>Conditions:  $n(\text{Cat.}) = 5 \mu\text{mol}$ , temperature = 20 °C,  $V_{[2\text{-VP}]}:V_{[\text{Sol.}]} = 1:5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  as solvent,

<sup>b</sup>Determined by means of GPC against polystyrene standards in DMF at 40 °C. <sup>c</sup>Activity:  $10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . <sup>d</sup>Determined with the integral of aromatic quaternary carbon  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy.

从表 3-3, 3-4, 3-5, 3-6 中, 可以看出, 在不使用任何催化剂的情况下, 即便将聚合反应时间延长到 12 h, 2-乙烯基吡啶单体仍不聚合。而加入 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-咪唑基稀土金属烷基配合物作为催化剂则可以引发 2-乙烯基吡啶迅速聚合。相同反应条件下, 配合物 **1** 作为催化剂时, 聚合活性最高; 但是其分子量分布却偏大, 可能是由于催化活性过高, 聚合过快导致, 配合物 **2**

用作催化剂时，催化活性次之，分子量分布也随之降低，但还是比较大，当配合物 **3** 作为催化剂时反应转化率陡然降低，最高仅能达到 49%，我们分析其可能是由于催化聚合时放热导致催化剂转化为配合物 **5**，我们在使用配合物 **5** 作为催化剂时，即中心金属为二价镱时，未得到聚合产物，这也解释了上述配合物 **3** 转化率较低的问题，配合物 **4** 作为催化剂时，催化活性较低，最多只能聚合到单体比为 1:2000，但是其分子量分布也相对较低。并且我们对一系列聚合产物进行了核磁碳谱的表征，发现它们的核磁碳谱信号峰在 165.0-165.5 ppm 化学位移处为一单峰，其对应为等规结构峰(*mm*)，说明聚合物具有等规构型(图 3-2)。

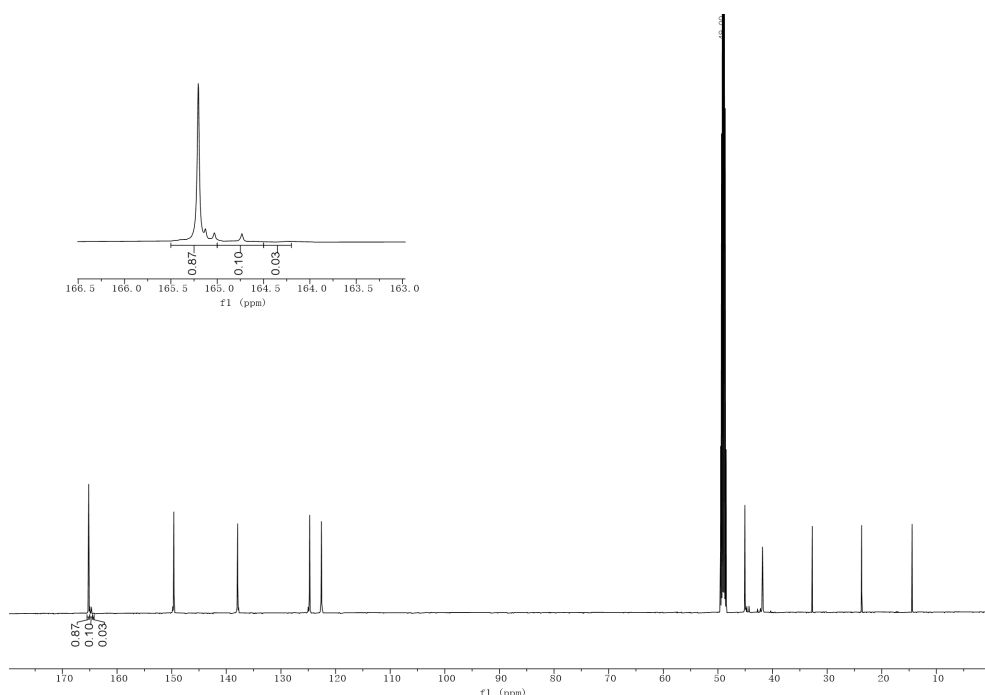


图 3-2 聚 2-VP 的  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR 谱图 (表 3-1, 实验 3)

Figure 3-2  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of poly(2-VP) (Table 3-1, entry 3)

当用原料  $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  作为催化剂时，其催化活性最低，聚合时间延长至 60 min 也仅有 65% 的转化率，分子量仅达到  $2.5 \times 10^4$ ，比配合物的聚合分子量低很多，这可以体现出配体效应，1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吡啶配体在配合物中发挥了重要作用，这一实验再次证明 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-吡啶基稀土金属烷基配合物具有高催化活性。

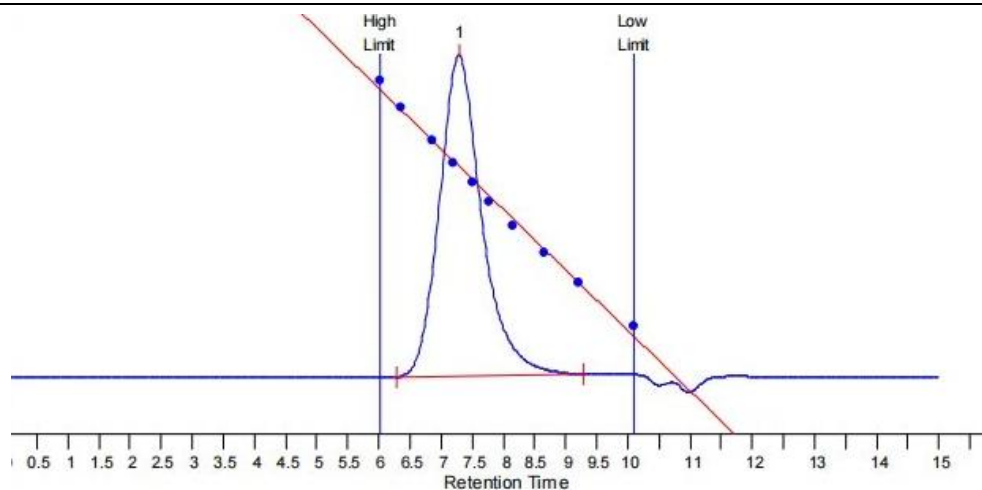


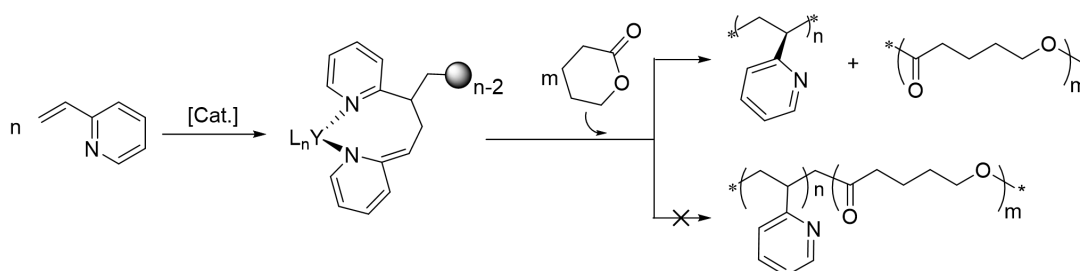
图 3-3 聚 2-乙基吡啶 GPC 曲线（表 3-1，实验 3）

Figure 3-3 The GPC trace of P2-VP (Table 3-1, entry 3)

除此之外，我们还与单金属配合物  $\{(\kappa^3\text{-L})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2 [\text{L} = 1\text{-(2-C}_4\text{H}_7\text{OCH}_2)\text{-3-(N,N-(CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{N)]}\}$  的催化活性进行了对比，该单核稀土金属配合物作为催化剂催化 2-乙基吡啶反应时，同等条件下，催化剂用量为  $10\ \mu\text{mol}$  时，即便我们将反应时间延长到 30 min，聚合转化率也只有 80%，聚合分子量也只达到  $3.6 \times 10^4$ ，这进一步体现了双金属效应。虽然是双核金属配合物，具有两个金属中心，两个活性位点，但其 (GPC) 曲线都是单峰，如图 3-3 所示，这表明了双金属协同效应。

### 3.3.3 催化 2-乙基吡啶和戊内酯共聚的尝试

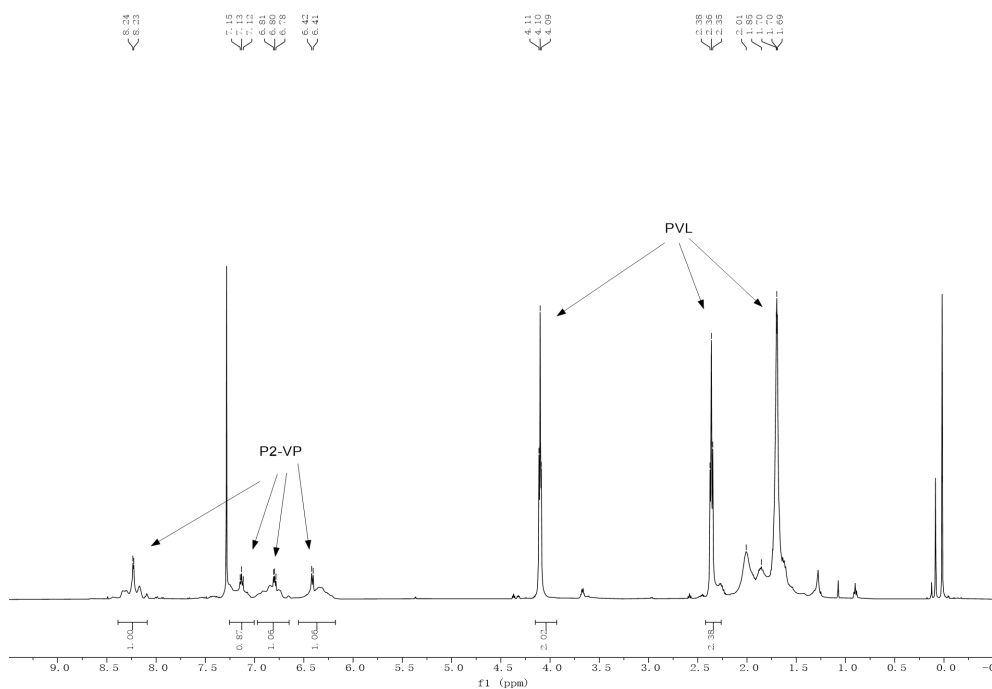
我们选择了配合物 **1** 对 2-乙基吡啶与  $\delta$ -戊内酯共聚聚合的催化活性研究，结果如表 (Table 3-13) 所示。当 2-乙基吡啶与戊内酯的单体比例控制在 1:1 时，催化剂 **1** 保持很好的活性，即使在单体比例提升到 500:500:1，在  $20\ ^\circ\text{C}$  的情况下，70 min 也能达到良好的转化率。我们对其聚合产物进行了  $^1\text{H NMR}$  的表征，发现聚 2-乙基吡啶和聚戊内酯的质子信号峰均存在 (图 3-4)。

表 3-13 2-乙基吡啶与  $\delta$ -戊内酯的共聚合尝试<sup>a</sup>Table 3-13 Copolymerization of 2-vinylpyridine and  $\delta$ -valerolactone<sup>a</sup>

| Entry | Cat. | [2-VP]:<br>[VL]:[RE] | Sol.                             | Time(min) | Conv.(%) | $M_n \times 10^{-4}$ | Act. <sup>c</sup> | $\bar{D}^b$ |
|-------|------|----------------------|----------------------------------|-----------|----------|----------------------|-------------------|-------------|
| 1     | 1-Y  | 100:100:1            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl | 20+10     | 80       | -                    | -                 | -           |
| 2     | 1-Y  | 100:100:1            | Tol                              | 20+10     | 70       | -                    | -                 | -           |
| 3     | 1-Y  | 100:100:1            | THF                              | 20+10     | 63       | -                    | -                 | -           |
| 4     | 1-Y  | 200:200:1            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl | 20+10     | 76       | -                    | -                 | -           |
| 5     | 1-Y  | 500:500:1            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl | 40+10     | 78       | -                    | -                 | -           |
| 6     | 1-Y  | 500:500:1            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl | 60+10     | 95       | 14.2                 | 2.7               | 3.44        |

<sup>a</sup>Conditions:  $n(\text{Cat.}) = 5 \mu\text{mol}$ ,  $V_{[2\text{-VP}]}:V_{[\text{VL}]}:V_{[\text{Sol.}]} = 1:1:10$ , temperature = 20 °C, The addition sequence: Cat., then 2-VP, last VL. <sup>b</sup>Determined by means of GPC against polystyrene standards in DMF at 40 °C. <sup>c</sup>Activity:  $10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

在我们的研究中，我们试图利用P2-VP与金属中心的低配位强度，通过顺序加成来获得嵌段共聚物结构，而P2-VP链端需要有足够的亲核性来开环配位内酯。我们选择 2-VP 作为单体来得到P2-VP，并将连有待处理聚合物链的钪催化剂作为大引发剂用于随后VL的聚合。催化剂 **1** 极高的引发剂效率应能抑制均聚物PVL的形成，并促进随后嵌段共聚物的分离。为使P2-VP在聚合过程中不会析出，选用溶解性较好的氯苯作为溶剂，为确保 2-VP 完全转化，延长反应时间至 60 min，然后加入 $\delta$ -戊内酯并搅拌 10 min。产物用正己烷沉淀和四氢呋喃洗涤分离，但只分离出均聚物（我们在对其聚合产物进行了分子量和分子量分布的测试时，发现其GPC测试结果有两个峰）(Table 3-13)。无法产生嵌段共聚物的原因可能是由于大引发剂在催化剂上的亲核性不足或P2-VP-PVL的链断裂<sup>[119]</sup>。

图 3-4 聚合产物的  $^1\text{H}$  NMR谱图Figure 3-4  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the polymerization products

### 3.4本章小结

我们系统研究了合成得到的配合物作为催化剂催化 2-乙烯基吡啶聚合反应的性能，从溶剂的种类，溶剂的量，以及单体的比例，聚合时间，温度和稀土金属配合物的种类进行了实验研究。

实验结果表明，配合物 **1**, **2**, **4** 均能够很好的催化 2-乙烯基吡啶聚合。双核稀土金属配合物表现出比单核稀土金属配合物更好的催化性能，并且催化剂的催化活性随着金属中心离子半径的增大而增大，随着金属中心周围的空间位阻的增大而减小，并发现分子量与单体的投料呈正比关系。其中配合物 **1** 催化活性最高，**4** 合成所得聚 2-乙烯基吡啶的等规度最好。配合物 **1** 在单体催化剂投料比达到 4000:1 时，仍能达到 85% 的转化率。

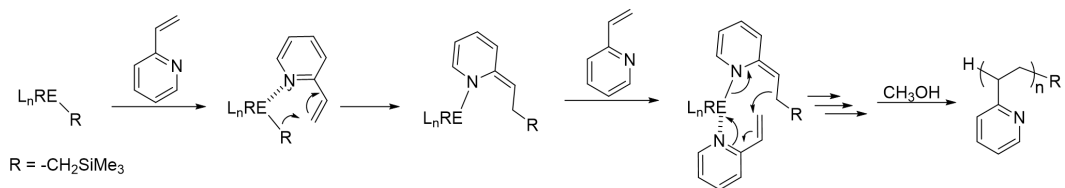


图 3-5 2-乙烯基吡啶可能的聚合机理

Figure 3-5 A proposed mechanism for 2-VP polymerization

之后我们选择了配合物 **1** 对 2-乙烯基吡啶与 $\delta$ -戊内酯共聚合的催化活性研究。结果发现催化剂 **1** 具有的很好的活性，即使在单体比例提升到 500:500:1，在 20 °C 的情况下，70 min 也能达到良好的转化率。然而我们之后在对其聚合产物进行了分子量和分子量分布的测试时，发现其GPC测试结果有两个峰，我们推测其无法产生嵌段共聚物的原因可能是由于大引发剂作为催化剂的亲核性不足或P2-VP-PVL的链断裂。

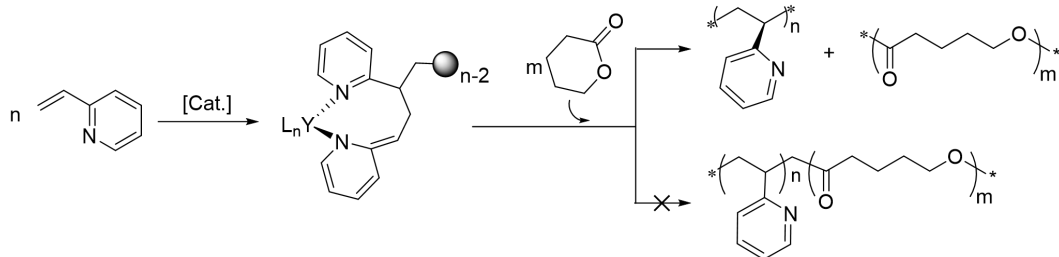


图3-6 2-乙烯基吡啶与 $\delta$ -戊内酯的共聚合尝试

Figure 3-6 Attempted copolymerization of 2-vinylpyridine with  $\delta$ -valerolactone

## 第4章 总结与展望

我们合成了 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吡啶配体前体 1-(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)-3-(2-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS)C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N, 将此配体前体与稀土金属烷基化合物 RE(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (RE = Y, Er, Yb, Lu) 反应, 合成了一系列新型 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-吡啶基稀土烷基配合物 {[1-(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)-3-(2-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS)C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N]RE(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (**Y(1)**, **Er(2)**, **Yb(3)**, **Lu(4)**), 其中配体以及逆磁性配合物 **1**, **4** 经过了 <sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR 的表征分析, 同时所有的稀土金属烷基配合物都通过了元素分析、红外光谱分析和 X-射线单晶衍射技术的表征。通过配合物的单晶结构可以看出, 吡啶基配体中 2-位 C-H 键均被活化, 成功构建了 RE-C<sub>sp2</sub> 键, 且 2-吡啶碳以桥式与稀土金属成键, 稀土金属的配位数为六配位, 两个吡啶配体均以  $\mu-\eta^1:(\mu-\eta^1:\eta^1):\eta^1$  的方式桥联两个稀土金属, 金属中心各连接有两个烷基(-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 形成双金属中心的结构。

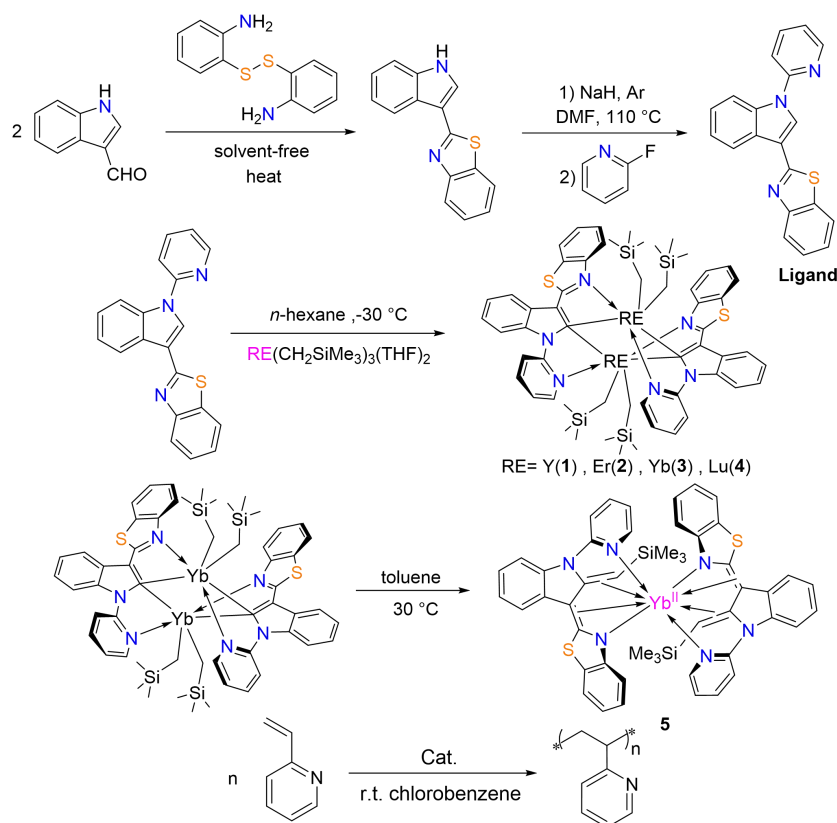


图 4-1 稀土金属配合物的合成及催化应用

Figure 4-1 Synthesis and catalytic applications of rare-earth metal complexes

配合物 **3** 可以在甲苯溶液中通过一系列转化(烃基的 1,1 迁移插入、C-H 活化和分子内 Yb-C 键均裂还原)得到二价稀土烃基配合( $\eta^4:\sigma:\kappa^1\text{-L}$ )<sub>2</sub>Yb<sup>II</sup>[L = 1-(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)-3-(2-C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS)C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N(CHSiMe<sub>3</sub>)](**5**), 我们推测其转化过程可能是通过卡宾中间体进行, 如图 4-2 所示。

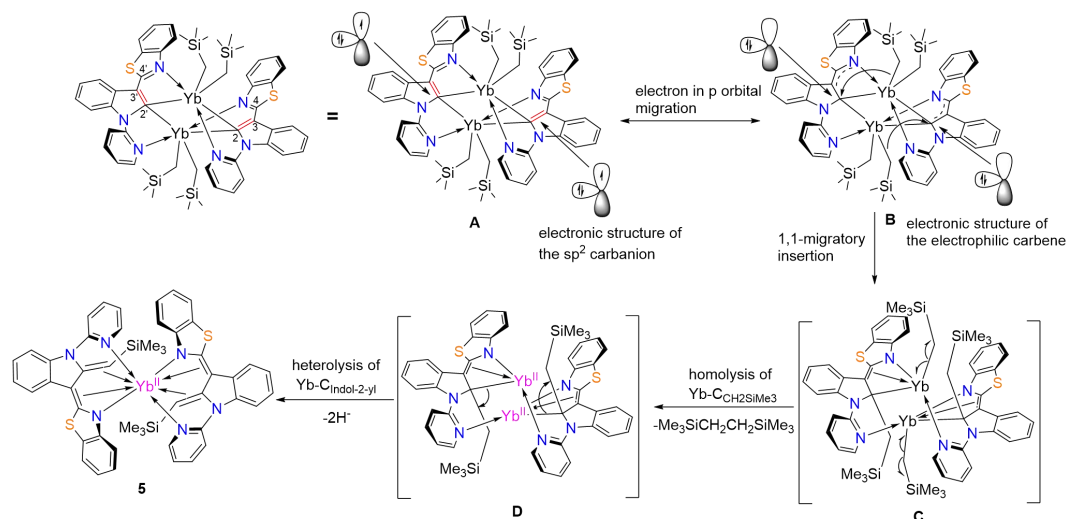


图 4-2  $sp^2$  碳负离子向亲电卡宾转化及 1,1-烷基迁移插入及连续转化

Figure 4-2 1,1-alkyl migratory insertion and consecutive transformations

经过实验研究表明, 稀土金属配合物**1**, **2**, **4**对2-乙烯基吡啶的聚合都具有高活性, 能以较低催化剂用量( $5\ \mu\text{mol}$ )催化聚合发生, 其中催化剂**1**可以在95 min催化4000当量的单体聚合, 聚合物的分子量最大能够达到 $M_n = 34.1 \times 10^4\ \text{g/mol}$ , 并且一系列催化剂均可以得到等规的聚合物。研究发现1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)吡啶配体前体对金属中心具有很好的调控作用, 其得到的双金属中心配合物对2-乙烯基吡啶的聚合活性远远高于单核配合物。

最后我们在用配合物**1**研究对2-乙烯基吡啶与 $\delta$ -戊内酯共聚合的催化活性时发现催化剂**1**具有的很好的活性, 即使在单体比例提升到500:500:1, 在20 °C的情况下, 50 min也能达到良好的转化率。但在对聚合产物进行了GPC测试时, 其结果有两个峰, 我们推测其无法产生嵌段共聚物的原因可能是由于大引发剂作为催化剂的亲核性不足或P2-VP-PVL的链断裂。

随着新型功能材料行业和各种高科技行业的快速崛起, 2-乙烯基吡啶聚合这一课题显示出了良好的研究和应用前景。本研究对2-乙烯基吡啶聚合及其与戊内酯共聚等一系列工作进行了探讨, 为该聚合物的研究和共聚以及反应提供了重要的借鉴。其中配体和催化剂的设计思路, 聚合反应的方法, 都具有一定的参考价

值。此外,本研究还存在一些尚未解决的难题,例如除配合物 **3** 成功得到了转化产物配合物 **5** 外,其他配合物的转化均未得到明确结构的配合物,以及 2-乙烯基吡啶与戊内酯未能形成嵌段共聚物等。

## 参考文献

- [1] Wilkinson, G. Stone, F. G. A. Abel E W. Comprehensive Organometallic Chemistry[M]. Oxford: Pergaman Press, **1982**, Vol. 1-9.
- [2] 宋礼成, 王佰全. 金属有机化学原理及应用[M]. **2010**, 北京, 高等教育出版社.
- [3] Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides[J]. *Acta. Crystal.*, **1976**, *A32*, 751-767.
- [4] Schaverien, C. J. Organometallic Chemistry of the Lanthanides[J]. *Adv. Organomet. Chem.*, **1994**, *36*, 283-362.
- [5] Seyferth, D. Cadet's Fuming Arsenical Liquid and the Cacodyl Compounds of Bunsen[J]. *Organometallics*, **2001**, *20*, 1488-1498.
- [6] Curt, W. Zeise, Liebig, Jensen, Hückel, Dewar, and the Olefin  $\pi$ -Complex Bonds[J]. *Angew Chem. Int. Ed.*, **2019**, *59*, 8332-8342.
- [7] Seyferth, D.  $[(C_2H_4)PtCl_3]^-$ , The Anion of Zeise's Salt,  $K[(C_2H_4)PtCl_3] \cdot H_2O$  [J]. *Organometallics*, **2001**, *20*, 2-6.
- [8] Fischer, E. O. On the Way to Carbene and Carbyne Complexes[J]. *Adv. Organomet. Chem.*, **1976**, *14*, 1-32.
- [9] Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. Cyclopentadienyl Compounds of Sc, Y, La, Ce and Some Lanthanide Elements[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 6210-6210.
- [10] Cotton, F. A. Alkyls and Aryls of Transition Metals[J]. *Chem. Rev.*, **1955**, *55*, 551-594.
- [11] Cotton, S. A. Aspects of the Lanthanide-Carbon  $\sigma$ -Bond[J]. *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, *160*, 93-127.
- [12] Edelmann, F. T. Scandium, Yttrium, and the Lanthanide and Actinide Elements, Excluding Their Zero Oxidation State Complexes[J]. *Compr. Organomet. Chem.*, **1995**, *4*, 11-212.

- [13] Ortu, F.; Mills, D. P. Low Coordinate Rare-Earth and Actinide Complexes[J]. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths.*, **2019**, 55, 1-87.
- [14] Anwender, R.; Dow-Dy, E. C.; Gröger, H.; *et al.* Principles in Organolanthanide Chemistry[J]. *Springer Berlin Heidelberg.*, **1999**, 9, 1-61.
- [15] Edelmann, F. T. Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry: Lanthanides and Actinides[J]. *Thieme: Stuttgart.*, **1997**, 109, 23.
- [16] (a) Schaverien, C. J. Organometallic Chemistry of the Lanthanides[J]. *Adv Organomet Chem.*, **1994**, 36, 283-362. (b) Schumann, H.; Meese-Marktscheffel, J. A.; Esser, L. Synthesis, Structure, and Reactivity of Organometallic  $\pi$ -Complexes of the Rare-Earths in the Oxidation State  $\text{Ln}^{3+}$  with Aromatic Ligands[J]. *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 865-986.
- [17] Edelmann, F. T. Freckmann, D. M. M. Schumann H. Synthesis and Structural Chemistry of Non-Cyclopentadienyl Organolanthanide Complexes[J]. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1851-1896.
- [18] Piers, W. E.; Emslie, D. J. H. Non-cyclopentadienyl Ancillaries in Organogroup 3 Metal Chemistry: A Fine Balance in Ligand Design[J]. *Coord Chem. Rev.*, **2002**, 233-234, 131-155.
- [19] Zeimentz, P. M.; Arndt, S.; Elvidge, B. R.; *et al.* Cationic Organometallic Complexes of Scandium, Yttrium, and the Lanthanoids[J]. *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 2404-2433.
- [20] (a) Cotton, S. A. *Annu Rep Prog Chem Sect A*, **2010**, 106, 286-294. (b) Cotton S A. *Annu Rep Prog Chem Sect A*, **2011**, 107, 264-273.
- [21] Mills, D. P.; Liddle, S. T. Ligand Design in Modern Lanthanide Chemistry: Reactivity and Catalysis[J]. *John Wiley & Sons, Ltd.*, **2016**.
- [22] 钱长涛, 王春红, 陈耀峰. 稀土金属有机配合物化学60年[J]. 化学学报, **2014**, 8, 883-905.
- [23] (a) Kagan, H. B. Introduction: Frontiers in Lanthanide Chemistry[J]. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1805-1806. (b) Yasuda, H. Organo-Rare-Earth-Metal Initiated Living Polymerizations of Polar and Nonpolar Monomers[J]. *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 647, 128-138. (c) Hong, S.; Marks, T. J.

- Organolanthanide-Catalyzed Hydroamination[J]. *Acc. Chem. Res.*, **2004**, 37, 673-686. (d) Evans, W. J. The Importance of Questioning Scientific Assumptions: Some Lessons from f Element Chemistry[J]. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 3435-3449. (e) Konkol, M.; Okuda, J. Non-Metallocene Hydride Complexes of the Rare-Earth Metals[J]. *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1577-1591. (f) Nishiura, M.; Hou, Z. M. Novel Polymerization Catalysts and Hydride Clusters from Rare-Earth Metal Dialkyls[J]. *Nature. Chem.*, **2010**, 2, 257-268.
- [24] Frank, T.; Dominique, M. M. *et al.* Synthesis and Structural Chemistry of Non-Cyclopentadienyl Organolanthanide Complexes[J]. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1851-1896.
- [25] Köhler, J. U.; Lewis, J.; Raithby, P. R. *et al.* Synthesis of a Triosmium Carbonyl Cluster Complex with a Side-on-Coordinated Imine Ligand[J]. *Organometallics*, **1997**, 16, 3851-3854.
- [26] Takeda, T.; Terada, M. Development of a Chiral Bis(guanidino) Iminophosphorane as an Uncharged Organosuperbase for the Enantioselective Amination of Ketones[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 15306-15309.
- [27] Sergio, B.; Auke, M.; Bart, H. *et al.* Yttrium Alkyl Complex with a Linked Bis(amidinate) Ancillary Ligand[J]. *Organometallics*, **2001**, 20, 782-785.
- [28] Zheng, P.; Hong, J.; Zhou, X. *et al.* Synthesis and Reactivities of Guanidinate Dianion Complexes of Heterobimetallic Lanthanide-Lithium  $\text{Cp}_2\text{Ln}[(\text{CyN})_2\text{CNPh}]\text{Li}(\text{THF})_3$ [J]. *Organometallics*, **2010**, 29, 1284-1289.
- [29] You, Y.; Seo, J.; Kim, S. H. *et al.* Highly Phosphorescent Iridium Complexes with Chromophoric 2-(2-Hydroxyphenyl) Oxazole-Based Ancillary Ligands: Interligand Energy-Harvesting Phosphorescence[J]. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 1476-1487.
- [30] Tatyana, V. B.; Anatoly P. P.; Roman V. R. *et al.* Heteroleptic 3-(2-Benzothiazol-2-yl)-2-Naphtholates of Rare-Earth Metals: Features of Synthesis and Structure[J]. *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 777, 42-49.

- [31] Chui, K.; Yang, Q.; C. W. Mak, T.; *et al.* Synthesis, Structure, and Bonding of  $d^0/f^n$  Metallacarboranes Incorporating the  $\eta^7$ -Carboranyl Ligand[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 5758-5764.
- [32] Nishiura, M.; Mashiko, T.; Hou, Z. M. Synthesis and Styrene Polymerisation Catalysis of  $\eta^5$ - and  $\eta^1$ -Pyrrolyl-Ligated Cationic Rare-Earth Metal Aminobenzyl Complexes[J]. *Chem. Commun.*, **2008**, *17*, 2019-2021.
- [33] Sakai, R.; Higa, T.; Jefford, C. W. *et al.* Manzamine A, A Novel Antitumor Alkaloid from a Sponge[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 6404-6405.
- [34] Deacon, G.; Forsyth, C.; Gatehouse, B. Organoamido- and Aryloxo-Lanthanoids. I. The Preparation and Characterization of Some Lanthanoid(II) Organoamides, and the X-Ray Crystal Structure of *cis*-Bis(Carbazol-9-yl)Tetrakis(tetrahydrofuran)Europium(II)[J]. *Aust. J. Chem.*, **1990**, *43*, 795-806.
- [35] Evans, W. J.; Brady, J. C.; Ziller, J. W. Flexibility in the Coordination Chemistry of the 2,3-Dimethylindolide Ligand with Potassium, Yttrium, and Samarium[J]. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 3340-3346.
- [36] Zhu, X.; Wang, S.; Zhou, S.; *et al.* Lanthanide Amido Complexes Incorporating Amino-Coordinate-Lithium Bridged Bis(indolyl) Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalysis for Hydrophosphonylation of Aldehydes and Aldimines[J]. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 7134-7143.
- [37] Feng, Z.; Zhu, X.; Wang, S.; *et al.* Synthesis, Structure, and Reactivity of Lanthanide Complexes Incorporating Indolyl Ligands in Novel Hapticities[J]. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 9549-9556.
- [38] Yang, S.; Zhu, X.; Zhou, S.; *et al.* Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Novel Trinuclear Rare-Earth Metal Amido Complexes Incorporating  $\mu$ - $\eta^5$ : $\eta^1$  Bonding Indolyl and  $\mu^3$ -oxo Groups[J]. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 2521-2533.
- [39] Yang, S.; Zhu, X.; Zhou, S.; *et al.* Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Rare-Earth Metal Amides with a Neutral Pyrrolyl-Functionalized Indolyl Ligand.[J] *Sci. China Chem.*, **2014**, *57*, 1090-1097.
- [40] Feng, Z.; Huang, Z.; Wang, S.; *et al.* Synthesis and Characterization of 2-t-Butylimino-Functionalized Indolyl Rare-Earth Metal Amido Complexes for

- the Catalytic Addition of Terminal Alkynes to Carbodiimides: The Dimeric Complexes with the Alkynide Species in the  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$  Bonding Modes[J]. *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 11094-11102.
- [41] Guo, L.; Zhu, X.; Zhang, G.; *et al.* Synthesis and Characterization of Organo-Rare-Earth Metal Monoalkyl Complexes Supported by Carbon  $\sigma$ -Bonded Indolyl Ligands: High Specific Isoprene 1,4-*cis* Polymerization Catalysts[J]. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 5725-573.
- [42] Guo, L.; Song, R.; *et al.* Rare-Earth Metal Dialkyl Complexes Supported by 1,3-Disubstituted Indolyl Ligand: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity for Isoprene Polymerization[J]. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2021**, 40, 1055-1060.
- [43] Yu, L.; Wang, F. H.; Wang, S. Y.; Gu, X. X.; *et al.* Synthesis, Structure and Catalytic Activity of Rare-Earth Metal Amino Complexes Incorporating Imino-functionalized Indolyl Ligand[J]. *J. Organomet. Chem.*, **2021**, 934, 121661.
- [44] Wei, Y.; Bao, Q.; Hong, D. J.; *et al.* Synthesis and Characterization of Rare-Earth Metallate Amido Complexes Bearing the 2-Amidate-Functionalized Indolyl Ligand and their Application in the Hydroboration of Esters with Pinacolborane[J]. *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 2953-2961.
- [45] Wang, X.; Ji, X.; *et al.* Synthesis of Rare-Earth Metal Bisalkyl Complexes Supported by [1-(2-*N*-Morpholinoethylene)-3-(4,4-Dimethyl-2-Oxazoliny)] Indolyl Ligand and their Application in the Intermolecular Hydrophosphination of Aryl Alkenes[J]. *Inorg. Chim. Acta.*, **2022**, 542, 121096.
- [46] Zhu, S.; Xu, W.; Hong, D.; *et al.* Rare-Earth Metal Complexes Supported by 1,3-Functionalized Indolyl-Based Ligands for Efficient Hydrosilylation of Alkenes[J]. *Inorg. Chem.*, **2022**, 62, 381-391.
- [47] Zou, H.; Wang, Z.; Guo, D.; Wang, S.; *et al.* Synthesis and Catalytic Activity of Tetradentate  $\beta$ -Diketiminato Rare-Earth Metal Monoalkyl Complexes in Tandem Oppenauer Oxidation and Cross-aldol Condensation[J]. *Dalton Trans.*, **2024**, 53, 267-275.

- [48] Chu, C.; Wang, X.; Wang, F.; *et al.* Rare-Earth Metal Complexes Supported by Indolyl-Based NCN-Pincer Ligand and their Efficient Catalysis for Isoprene Polymerization[J]. *J. Mol. Struct.*, **2023**, 5, 135498.
- [49] 王祥瑞. 含1-(*N,N*-二甲氨基)乙基-3-(*N,N*-二甲氨基)亚甲基吡啶基稀土金属配合物的合成、反应及催化性能研究[D]. 安徽工程大学, **2022**.
- [50] Huang, Z.; Wang, R.; Sheng, T.; *et al.* Transformation of the  $sp^2$  Carbanion to Carbene with Subsequent 1,1-Migratory Insertion and Nucleophilic Substitution in Rare-Earth Metal Chemistry[J]. *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 18843-18853.
- [51] Hong, D.; Rajeshkumar, T.; Zhu, S.; *et al.* Unusual Selective Reactivity of the Rare-Earth Metal Complexes Bearing a Ligand with Multiple Functionalities[J]. *Sci. China Chem.*, **2023**, 66, 117-126.
- [52] 洪东京. 含 2-酰胺基取代吡啶配体稀土金属烷基配合物的合成, 表征及其催化性能研究[D]. 安徽师范大学, **2017**.
- [53] Abrahams, C.; Deacon, G.; Forsyth, C. *et al.* Organoamido- and Aryloxo-Lanthanoids. XII. The Coordination Chemistry of Bis(2-Phenylindol-1-yl)Ytterbium(II), and the X-Ray Crystal Structures of  $\text{Yb}(\text{pin})_2(\text{diglyme})(\text{thf})$  and  $[\text{Yb}(\text{pin})_2(\text{dme})]_2$  (pin = 2-Phenylindole-1-yl, diglyme = Bis(2-methoxyethyl) Ether, thf Equals Tetrahydrofuran, dme = 1,2-Dimethoxyethane)[J]. *Aust. J. Chem.*, **1995**, 48, 1933-1947.
- [54] Yang, Y.; Cui, D.; Chen, X., The Behavior of Pyrrolyl Ligands Within the Rare-Earth Metal Alkyl Complexes. Insertion of C=N and C=O Double Bonds Into Ln-sigma-C Bonds[J]. *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 3959-67.
- [55] Li, L.; Wu, C.; Liu, D.; *et al.* Binuclear Rare-Earth-Metal Alkyl Complexes Ligated by Phenylene-Bridged  $\beta$ -Diketiminato Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalysis toward Isoprene Polymerization[J]. *Organometallics*, **2013**, 32, 3203-3209.
- [56] Liu, H.; He, J.; Liu, Z.; *et al.* Quasi-Living trans-1,4-Polymerization of Isoprene by Cationic Rare-Earth Metal Alkyl Species Bearing a Chiral (*S,S*)-Bis(Oxazolinyphenyl)Amido Ligand[J]. *Macromolecules*, **2013**, 46, 3257-3265.

- 
- [57] Zhang, P.; Liao, H.; Wang, H., *et al.* Cis-1,4-Polymerization of Isoprene Catalyzed by 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindoline-Ligated Rare-Earth-Metal Dialkyl Complexes[J]. *Organometallics*, **2017**, 36, 2446-2451.
- [58] Hanson, K.; Roskop, L.; Djurovich, P. I.; Zahariev, F.; Gordon, M. S.; Thompson, M. E. A Paradigm for Blue- or Red-Shifted Absorption of Small Molecules Depending on the Site of  $\pi$ -Extension[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 16247-16255.
- [59] Yuan, D.; Cui, D.; *et al.* Synthesis and Characterization of Dinuclear Salan Rare-Earth Metal Complexes and Their Application in the Homo- and Copolymerization of Cyclic Esters[J]. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 9028-9038.
- [60] Hong, D.; Zhu, X.; Wang, S.; Wei, Y.; *et al.* Synthesis, Characterization and Reactivity of Dinuclear Organorare-earth Metal Alkyl Complexes Supported By 2-amidate Functionalized Indolyl Ligands: Substituent Effects on Coordination and Reactivity[J]. *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 5230-5242.
- [61] Zhu, X. C.; Jiang, Y. Z.; Chen, J.; *et al.* Rare-Earth Metal Alkyl Complexes with 3-Arylamido-Functionalized Indolyl Ligands: Synthesis, Characterization and Reactivity[J]. *Chin. J. Chem.*, **2020**, 38, 478-488.
- [62] Wen, Q. Feng, B. Xiang, L. *et al.* Divalent Ytterbium Hydrido Complex Supported by a  $\beta$ -Diketiminato-Based Tetradentate Ligand: Synthesis, Structure, and Reactivity[J]. *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 13913-13919.
- [63] Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Magnesium and Zinc Complexes of a Potentially Tridentate  $\beta$ -Diketiminato Ligand[J]. *Dalton Trans.*, **2004**, 570-578.
- [64] Zhang, Y.; Qiu, W.; Yao, Y. M.; *et al.* Synthesis and Characterization of  $\beta$ -diketiminato Lanthanide Amide Complexes and their Catalytic Activity Toward L-lactide Polymerization[J]. *J. Organomet. Chem.*, **2021**, 937, 121728.
- [65] Trost, B. M.; Hung, C. I. J.; Mata, G. Dinuclear Metal-prophenol Catalysts: Development and Synthetic Applications[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 4240-4261.

- [66] Song, H.; Sun, Y.; Lu, C.; *et al.* Asymmetric Hydrophosphonylation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones Catalyzed by Rare-Earth Metal Complexes Bearing Trost Ligands[J]. *J. Org. Chem.*, **2022**, *87*, 7747-7762.
- [67] Wei, Y.; Gao, J.; Wang, S.; *et al.* Synthesis and Characterization of Rare-Earth Metal Complexes Bearing a 2-*N,N'*-Dimethylamino-Ethylene-Imino-Functionalized Indolyl Ligand and Their Catalytic Activities toward Hydrosilylation of Imines[J]. *Organometallics*, **2022**, *41*, 2985-2996.
- [68] Dong, S.; Chen, J.; Qiao, K.; Liu, B.; Insights into Rare-Earth Metal Complex-Mediated Hydroamination[J]. *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 3790-3800.
- [69] Basiouny, M. M. I.; Dollard, D. A.; Schmidt, J. A. R. Regioselective Single and Double Hydrophosphination and Hydrophosphinylation of Unactivated Alkynes[J]. *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 7143-7153.
- [70] Xu, X.; Gao, A.; Chen, W.; Xu, X.; Li, J.; Cui, C. Lanthanum Ate Amide-Catalyzed Regio- and Stereoselective Hydrosilylation of Internal Alkynes[J]. *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 3743-3748.
- [71] Van, N. F.; Hill, J.; Carruthers, W. Studies of Polymerization and Ring Formation. XXIII.1  $\epsilon$ -Caprolactone and its Polymers[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, *56*, 455-457.
- [72] Maria, A. W.; Dietmar, W. H. The Return of a Forgotten Polymer—Polycaprolactone in the 21st Century[J]. *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, *35*, 1217-1256.
- [73] Dash, T. K.; Konkimalla, V. B. Poly- $\epsilon$ -Caprolactone Based Formulations for Drug Delivery and Tissue Engineering[J]. *A Review. J. Control. Release*, **2012**, *158*, 15-33.
- [74] Wei, X.; Gong, C.; Fu, S.; *et al.* Biodegradable Poly(Epsilon-Caprolactone)-Poly(Ethylene Glycol) Copolymers as Drug Delivery System[J]. *Int. J. Pharm.*, **2009**, *381*, 1-18.
- [75] Li, M.; Yao, Y. M.; Luo, Y. J.; *et al.* Synthesis and Characterization of Amino Phenolate-ligated Rare-Earth Metal Amide Complexes and their Catalytic Activity for Lactides Polymerization[J]. *J. Rare Earths*, **2020**, *38*, 921-926.

- 
- [76] Ma, R.; Hu, H.; Xin, S.; *et al.* PNP-Ligated Rare-Earth Metal Catalysts for Efficient Polymerization of Isoprene[J]. *Catalysts*, **2022**, *12*, 1131.
- [77] Salamone, J. C. Ellis, E. J. Wilson, C. R, *et al.* Polymerization of Vinyl Pyridinium Salts.VI. Spontaneous Polymerization by Concentrated Sulfuric Acid[J]. *Macromolecules*, **1973**, *6*, 475-476.
- [78] Bessbousse, H. Rhlalou, T. Verchere, J. F. *et al.* Novel Metal-Complexing Membrane Containing Poly (4-vinylpyridine) for Removal of Hg(II) from Aqueous Solution[J]. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 8588-8598.
- [79] 王莹, 李亚鹏, 李宏途, 等. 聚乙烯基吡啶复合膜的合成及表面性质[J]. 吉林大学学报(理学版), **2009**, *47*, 130-136.
- [80] 李玉玮, 王静媛, 栗宜明, 等. 聚2-乙烯基吡啶-聚苯乙烯互穿聚合物网络双电荷膜的合成[J]. 吉林大学自然科学学报, **1991**, *3*, 77-80.
- [81] 王崇鲁. 聚2-乙烯基吡啶的研制[J]. 化学试剂, **1980**, *3*, 007.
- [82] 张志杰, 龚江, 谭海英. PS-*b*-P(2-VP)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米复合材料的制备与表征[J]. 高等学校化学学报, **2014**, *35*, 1080-1085.
- [83] 孙晓毅, 周永丰, 颜德岳. 双亲水性超支化接枝共聚物的pH响应性药物释放[J]. 中国科学:B辑, **2009**, *10*, 1237-1245.
- [84] Kulkarni S, Schilli C, Grin B, *et al.* Controlling the Aggregation of Conjugates of Streptavidin Withsmart Block Copolymers Prepared via the RAFT Copolymerization Technique[J]. *Biomacromolecules*, **2006**, *7*, 2736-2741.
- [85] 王蕊欣. 硅胶接枝聚4-乙烯基吡啶季铵盐水不溶抗菌材料的制备及其抗菌特性研究[D]. 中北大学, **2006**.
- [86] Aggarwal, S. L. Long, F. A. Copolymers of 2-vinylpyridine, Methyl Acrylate, and Dichlorostyrene Polymerization and Properties in Solution[J]. *J. Polym. Sci.*, **1953**, *11*, 127-138.
- [87] Natta, G. Mazzanti, G. Dall'asta, G. *et al.* Crystalline 2-vinyl- pyridine polymers. Crystalline 2-vinyl-pyridine polymers[J]. *Macromol.*, **1960**, *37*, 160-162.
- [88] Natta, G. Mazzanti, G. Longi, P. *et al.* Stereospecific Polymerization of 2-Vinylpyridine[J]. *J. Polym. Sci.*, **1961**, *51*, 487-504.

- 
- [89] Geuskens, G. Lubikulu, J. C. Proton Resonance Spectra and Tacticity of Poly-2-vinylpyridine[J]. *Polymer*, **1966**, 7, 63-65.
- [90] Matsuzaki, *et al.* NMR Spectra of Poly-2-vinylpyridine[J]. *J. Polym. Sci.*, **1967**, 5, Part A-2.
- [91] Matsuzaki, K. Kanai, T. Matsubara, T. *et al.* Stereoregularity of Poly (2-vinylpyridine) Determined by  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy[J]. *J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed.*, **1976**, 14, 1475-1484.
- [92] Soum, A. Fontanille, M. Living Anionic Stereospecific Polymerization of 2-Vinylpyridine, Initiation of Polymerization and Stereoregularity of Polymers[J]. *Macromolecules*, **1980**, 181, 799-808.
- [93] Soum, A. Fontanille, M. Living Anionic Stereospecific Polymerization of 2-Vinylpyridine, 2.Kinetics of Polymerization and Nature of Active Centres[J]. *Macromolecules*, **1981**, 182, 1743-1750.
- [94] Soum, A. Fontanille, M. Living Anionic Stereospecific Polymerization of 2-Vinylpyridine, 3.Structure of Models of Active Centres and Mechanism of Polymerization[J]. *Macromolecules*, **1982**, 183, 1145-1159.
- [95] Kaneko, H., Nagae, H., Tsurugi, H., *et al.* End-functionalized Polymerization of 2-vinylpyridine through Initial C-H Bond Activation of N-heteroaromatics and Internal Alkynes by Yttrium Ene-diamido Complexes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 19626-19629.
- [96] Altenbuchner, P. T., Adams, F., Kronast, A., *et al.* Stereospecific Catalytic Precision Polymerization of 2-vinylpyridine Via Rare-Earth Metal-mediated Group Transfer Polymerization with 2-methoxyethylamino-bis(phenolate)-yttrium Complexes[J]. *Polym. Chem.*, **2015**, 6, 6796-6801.
- [97] Alexander, K.; Dominik, R.; Peter, T.; *et al.* 2-Methoxyethylamino-bis(phenolate)yttrium Catalysts for the Synthesis of Highly Isotactic Poly(2-vinylpyridine) by Rare-Earth Metal-Mediated Group Transfer Polymerization[J]. *Macromolecules*, **2016**, 49, 6260-6267.

- 
- [98] Mou, Z.; Zhuang, Q.; Xie, H.; Luo, Y.; Cui, D. Perfectly Isoselective Polymerization of 2-Vinylpyridine Promoted by Beta-Diketiminato Rare-Earth Metal Cationic Complexes[J]. *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 14985-14991.
- [99] Wang, C.; Chen, J.; Luo, Y.; *et al.* Bimetallic Arylamide-Ligated Rare-Earth Metal Complexes: Synthesis, Characterization, and Stereo-Selectively Switchable Property in 2-Vinylpyridine Polymerization[J]. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 3132-3141.
- [100] Zhang, X.; Zhou, S.; Wang, S.; *et al.* Syntheses of Rare-Earth Metal Alkyl Complexes Bearing a Dianionic  $\alpha$ -Iminopyridyl Ligand and Their Catalytic Activities toward Polymerization of 2-Vinylpyridine[J]. *Organometallics*, **2021**, 40, 3462-3471.
- [101] Zhu, X.; Xie, Z.; Wang, S.; *et al.* Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Dinuclear Rare-Earth Metal Alkyl Complexes Bearing 2,6-Diisopropylphenylamidomethyl Functionalized Pyrrolyl Ligand[J]. *Organometallics*, **2021**, 40, 1633-1641.
- [102] Yu, X.; Li, M.; Zhang, L.; *et al.* Living 3,4-(Co)Polymerization of Isoprene/Myrcene and One-Pot Synthesis of a Polyisoprene Blend Catalyzed by Binuclear Rare-Earth Metal Amidinate Complexes[J]. *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 2569-2576.
- [103] Wang, Y.; Zhou, C.; Cheng, J. Binuclear Scandium Initiators for the Syndiospecific Triblock Copolymerization of Styrene with  $\delta$ -Caprolactone[J]. *Macromolecules*, **2020**, 53, 3332-3338.
- [104] Desurmont, G.; Kanehisa, N.; Kai, Y.; *et al.* Reaction Pathway for the Formation of Binuclear Samarocene Hydride from Monomeric Alkyl Samarocene Derivative and the Effective Catalysis of Samarocene Hydride for the Block Copolymerization of Ethylene with Polar Monomers[J]. *Organometallics*, **2000**, 19, 1811-1813.
- [105] Li, H. Marks, T. J. Nuclearity and Cooperativity Effects in Binuclear Catalysts and Cocatalysts for Olefin Polymerization[J]. *PNAS*, **2006**, 103, 15295-15302.

- [106] (a) Connolly, J. W.; Urry, G. Crystalline Lithiomethyl Trimethyl Silane and Some of its Properties[J]. *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 645-646. (b) Tessier-Youngs, C.; Beachley, O. T.; Oliver, J. P.; *et al.* [(Trimethylsilyl)methyl] Lithium[J]. *Inorg. Synth.*, **1986**, 24, 95-97. (c) Vaughn, G. D.; Krein, K. A.; Gladysz, J. A. Synthesis and Reactivity of Metallacyclic Manganese. Alpha.-(Silyloxy)Alkyl Complexes [Cyclic]  $(\text{CO})_4\text{MnC(R)}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . A New Thermodynamic Driving Force for Carbonyl Insertion[J]. *Organometallics*, **1986**, 5, 936-942.
- [107] (a) Meyer, G.; Garcia, E.; Corbett, J. D. Anhydrous Rare-Earth Chlorides[J]. *Inorg. Synth.*, **1939**, 1, 28-33. (b) Taylor, M. D.; Carter, C. P. Preparation of Anhydrous Lanthanide Halides, Especially Iodides[J]. *J. Inorg. Nuc. Chem.*, **1962**, 24, 387-391. (c) Edleman, N. L.; Kawaoka, A. M.; Marks, T. J.; *et al.* Synthesis and Characterization of Volatile, Fluorine-Free  $\beta$ -Ketoiminate Lanthanide MOCVD Precursors and Their Implementation in Low-Temperature Growth of Epitaxial  $\text{CeO}_2$  Buffer Layers for Superconducting Electronics[J]. *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 5005-5023.
- [108] (a) Lappert, M.; Pearce, R. Stable Silylmethyl and Neopentyl Complexes of Scandium(III) and Yttrium(III)[J]. *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 4, 126-126. (b) Estler, F.; Herdtweck, E.; Anwender, R.; *et al.* Organo-Rare-Earth Complexes Supported by Chelating Diamide Ligands[J]. *Organometallics*, **2003**, 22, 1212-1222. (c) Hultsch, K. C.; Beckerle, K.; Okuda, J.; *et al.* Single-Component Polymerization Catalysts for Ethylene and Styrene: Synthesis, Characterization, and Reactivity of Alkyl and Hydrido Yttrium Complexes Containing a Linked Amido-Cyclopentadienyl Ligand[J]. *Organometallics*, **2000**, 19, 228-243. (d) Chen, S. M.; Wang, B. W.; Gao, S.; *et al.* Adducts of Tris(alkyl) Holmium(III) Showing Magnetic Relaxation[J]. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 5835-5844.
- [109] 王维刚. 新型含1-(2-吡啶基)-3-(1-甲基苯并咪唑基)-2-咪唑基双核稀土金属羟基配合物的合成、表征及性能研究[D]. 安徽师范大学, **2017**.

- 
- [110] Huang, Z.; Wang, S.; Zhu, X.; *et al.* Synthesis, Characterization of Rare-Earth Metal Chlorides Bearing Indolyl-Based NCN Pincer Ligand and Their Catalytic Activity toward 1, 4-cis Polymerization of Isoprene[D]. *Chin. J. Chem.*, **2021**, 39, 3360-3368.
- [111] Li, Q.; Wang, F.; Wei, Y.; *et al.* Redox Chemistry Between Europium(III) Amide and Pyrrolyl Functionalized Secondary Amines. Synthesis and Structural Characterization of Lithium and Novel Lanthanide Complexes Incorporating Functionalized Pyrrolyl Ligands[J]. *Organometallics*, **2011**, 30, 992-1001.
- [112] Zhang, G.; Wang, S.; Zhu, X.; Huang, Z.; *et al.* Synthesis and Characterization of Rare-Earth Metal Complexes Supported by 2-Imino or Amino Appended Indolyl Ligands with Diverse Hapticities: Tunable Selective Catalysis for Isoprene Polymerization[J]. *Organometallics*, **2017**, 36, 3812-3822.
- [113] Peter, T.; Altenbuchner, B.; Soller, S.; *et al.* Versatile 2-Methoxyethylaminobis (Phenolate)Yttrium Catalysts Catalytic Precision Polymerization of Polar Monomers via Rare-Earth Metal-Mediated Group Transfer Polymerization[J]. *Macromolecules*, **2014**, 47, 7742-7749.

## 附 录

## 附录1 配合物1-5的晶体学参数

表 1 配合物 1-3 的晶体数据与精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement of the complexes 1-3

| Crystal data                                                                         | 1                                                                                            | 2                                                                                             | 3                                                                                             |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Empirical formula                                                                    | C <sub>56</sub> H <sub>68</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> Y <sub>2</sub> | C <sub>56</sub> H <sub>68</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> Er <sub>2</sub> | C <sub>56</sub> H <sub>68</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> Yb <sub>2</sub> |
| Formula weight                                                                       | 1178.97                                                                                      | 1336.16                                                                                       | 1347.72                                                                                       |
| Temperature/K                                                                        | 293.15                                                                                       | 293.15                                                                                        | 293.15                                                                                        |
| Crystal system                                                                       | triclinic                                                                                    | triclinic                                                                                     | triclinic                                                                                     |
| Space group                                                                          | <i>P</i> $\bar{1}$                                                                           | <i>P</i> $\bar{1}$                                                                            | <i>P</i> $\bar{1}$                                                                            |
| a (Å)                                                                                | 12.4962(8)                                                                                   | 12.4793(12)                                                                                   | 12.4889(5)                                                                                    |
| b (Å)                                                                                | 15.7975(10)                                                                                  | 15.7685(15)                                                                                   | 15.7434(7)                                                                                    |
| c (Å)                                                                                | 17.7535(10)                                                                                  | 17.7413(17)                                                                                   | 17.6727(6)                                                                                    |
| $\alpha$ (°)                                                                         | 88.662(2)                                                                                    | 88.6100(10)                                                                                   | 88.403(2)                                                                                     |
| $\beta$ (°)                                                                          | 84.845(2)                                                                                    | 84.5990(10)                                                                                   | 84.3420(10)                                                                                   |
| $\gamma$ (°)                                                                         | 69.388(2)                                                                                    | 69.5030(10)                                                                                   | 69.7400(10)                                                                                   |
| V (Å <sup>3</sup> )                                                                  | 3266.9(3)                                                                                    | 3255.4(5)                                                                                     | 3243.8(2)                                                                                     |
| Z                                                                                    | 2                                                                                            | 2                                                                                             | 2                                                                                             |
| $\rho_{\text{calc}}$ (gcm <sup>3</sup> )                                             | 1.199                                                                                        | 1.363                                                                                         | 1.380                                                                                         |
| $\mu$ /mm <sup>-1</sup>                                                              | 1.941                                                                                        | 2.734                                                                                         | 3.040                                                                                         |
| <i>F</i> (000)                                                                       | 1224.0                                                                                       | 1340.0                                                                                        | 1348.0                                                                                        |
| $\lambda$ (Mo <i>K<math>\alpha</math></i> radiation)                                 | 0.71073                                                                                      | 0.71073                                                                                       | 0.71073                                                                                       |
| 2 $\theta$ range (°)                                                                 | 4.432-48.814                                                                                 | 2.306-54.95                                                                                   | 5.144-55.108                                                                                  |
| Reflections collected                                                                | 114916                                                                                       | 27935                                                                                         | 84224                                                                                         |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                                                              | 0.1716                                                                                       | 0.0292                                                                                        | 0.0491                                                                                        |
| GOF                                                                                  | 1.013                                                                                        | 1.053                                                                                         | 1.018                                                                                         |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] | 0.0685, 0.1596                                                                               | 0.0439, 0.0972                                                                                | 0.0369, 0.0793                                                                                |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)                            | 0.1479, 0.1961                                                                               | 0.0662, 0.1086                                                                                | 0.0606, 0.0913                                                                                |
| Largest diff. peak/hole / eÅ <sup>-3</sup>                                           | 0.63/-0.50                                                                                   | 2.90/-1.34                                                                                    | 3.04/-0.84                                                                                    |

表 2 配合物 **4-5** 的晶体数据与精修参数Table 2 Crystal data and structure refinement of the complexes **4-5**

| Crystal data                                                                 | <b>4</b> ·(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl) <sub>2</sub>                                                                                      | <b>5</b>                                                                         |
|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Empirical formula                                                            | C <sub>56</sub> H <sub>68</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> Lu <sub>2</sub> ·(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl) <sub>2</sub> | C <sub>48</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Yb |
| Formula weight                                                               | 1576.68                                                                                                                                        | 997.72                                                                           |
| Temperature/K                                                                | 293.15                                                                                                                                         | 293.15                                                                           |
| Crystal system                                                               | monoclinic                                                                                                                                     | monoclinic                                                                       |
| Space group                                                                  | <i>C2/c</i>                                                                                                                                    | <i>C2/c</i>                                                                      |
| a (Å)                                                                        | 14.6276(18)                                                                                                                                    | 15.0398(11)                                                                      |
| b (Å)                                                                        | 19.470(2)                                                                                                                                      | 17.4864(11)                                                                      |
| c (Å)                                                                        | 25.369(2)                                                                                                                                      | 20.0662(13)                                                                      |
| $\alpha$ (°)                                                                 | 90                                                                                                                                             | 90                                                                               |
| $\beta$ (°)                                                                  | 100.885(4)                                                                                                                                     | 101.427(3)                                                                       |
| $\gamma$ (°)                                                                 | 90                                                                                                                                             | 90                                                                               |
| V (Å <sup>3</sup> )                                                          | 7095.3(14)                                                                                                                                     | 5172.6(6)                                                                        |
| Z                                                                            | 4                                                                                                                                              | 4                                                                                |
| $\rho_{\text{calc}}$ (gcm <sup>3</sup> )                                     | 1.476                                                                                                                                          | 1.282                                                                            |
| $\mu/\text{mm}^{-1}$                                                         | 3.011                                                                                                                                          | 1.970                                                                            |
| <i>F</i> (000)                                                               | 3168.0                                                                                                                                         | 2016.0                                                                           |
| $\lambda$ (Mo <i>K</i> <sub><math>\alpha</math></sub> radiation)             | 0.71073                                                                                                                                        | 0.71073                                                                          |
| $2\theta$ range (°)                                                          | 5.31-54.956                                                                                                                                    | 4.142-55.08                                                                      |
| Reflections collected                                                        | 24879                                                                                                                                          | 48405                                                                            |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                                                      | 0.0855                                                                                                                                         | 0.0747                                                                           |
| GOF                                                                          | 1.034                                                                                                                                          | 1.053                                                                            |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )] | 0.0593, 0.1369                                                                                                                                 | 0.0273, 0.0693                                                                   |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)                    | 0.1102, 0.1580                                                                                                                                 | 0.0335, 0.0711                                                                   |
| Largest diff. peak/hole / eÅ <sup>-3</sup>                                   | 1.41/-0.83                                                                                                                                     | 0.60/-0.83                                                                       |

n/a: Not applicable. **4**·(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl)<sub>2</sub>: **4** was co-crystallized with 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl solvent.

## 附录2 相关化合物的核磁谱图

### Copies of $^1\text{H}$ NMR, $^{13}\text{C}$ NMR spectra of ligand

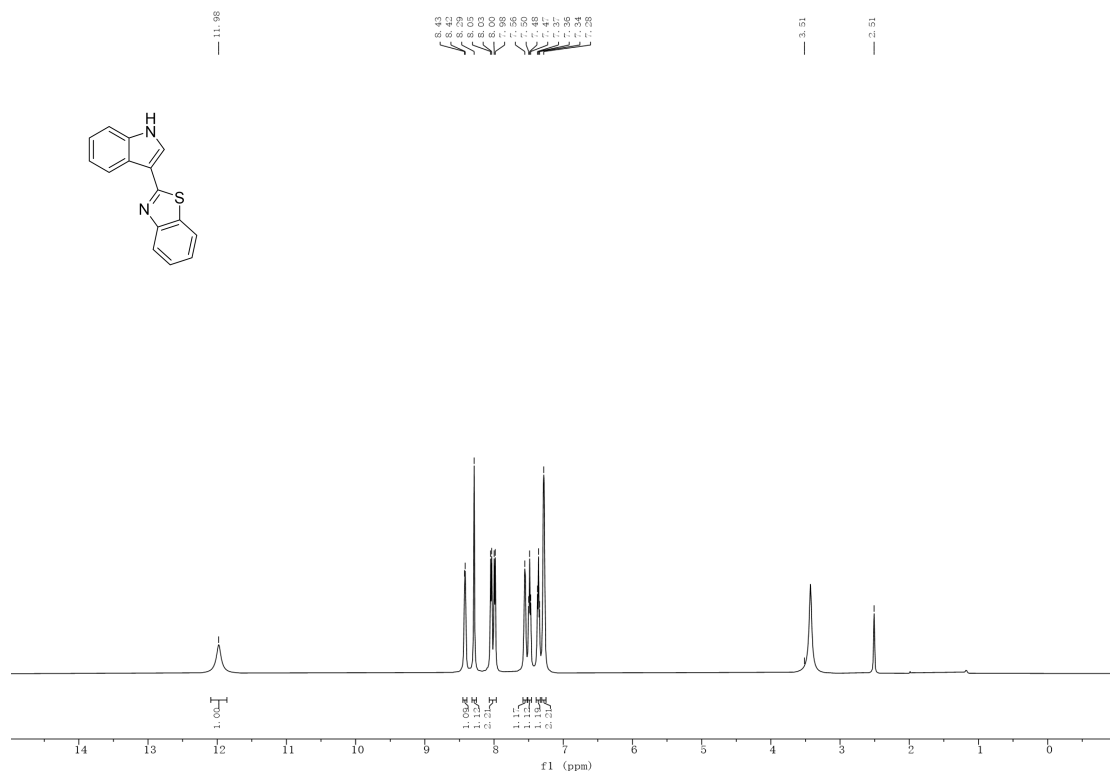


Figure 1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the 3-(2-benzothiazolyl)indole (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )

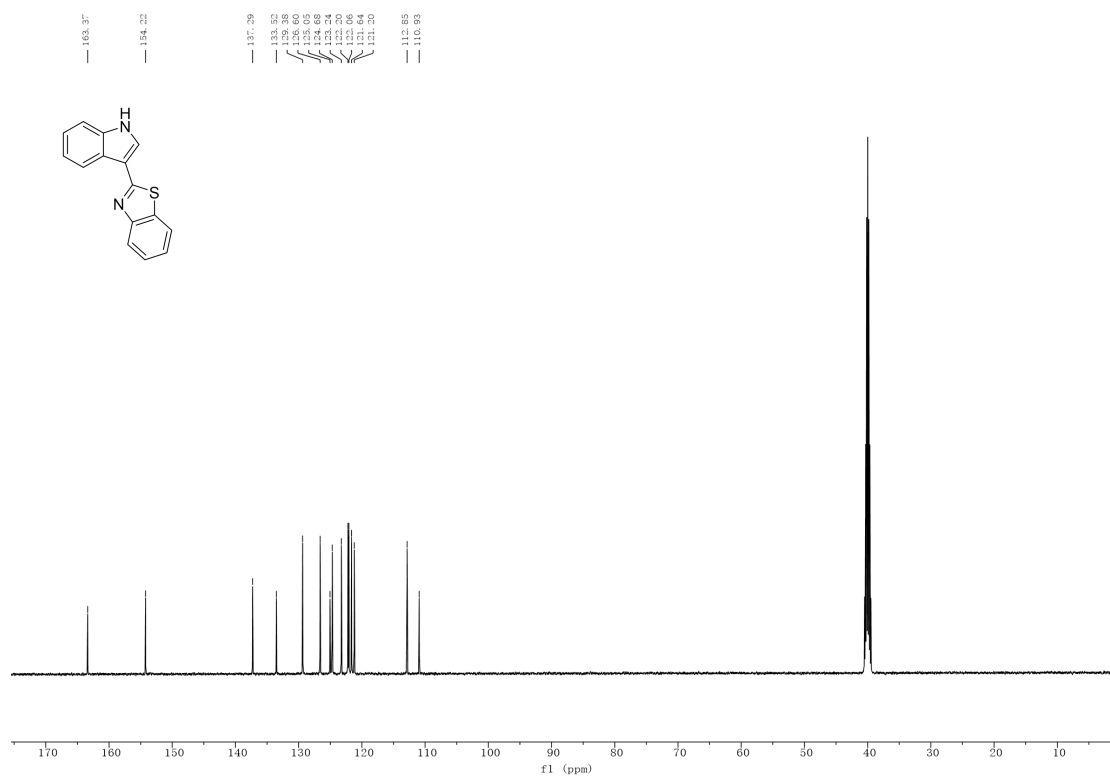


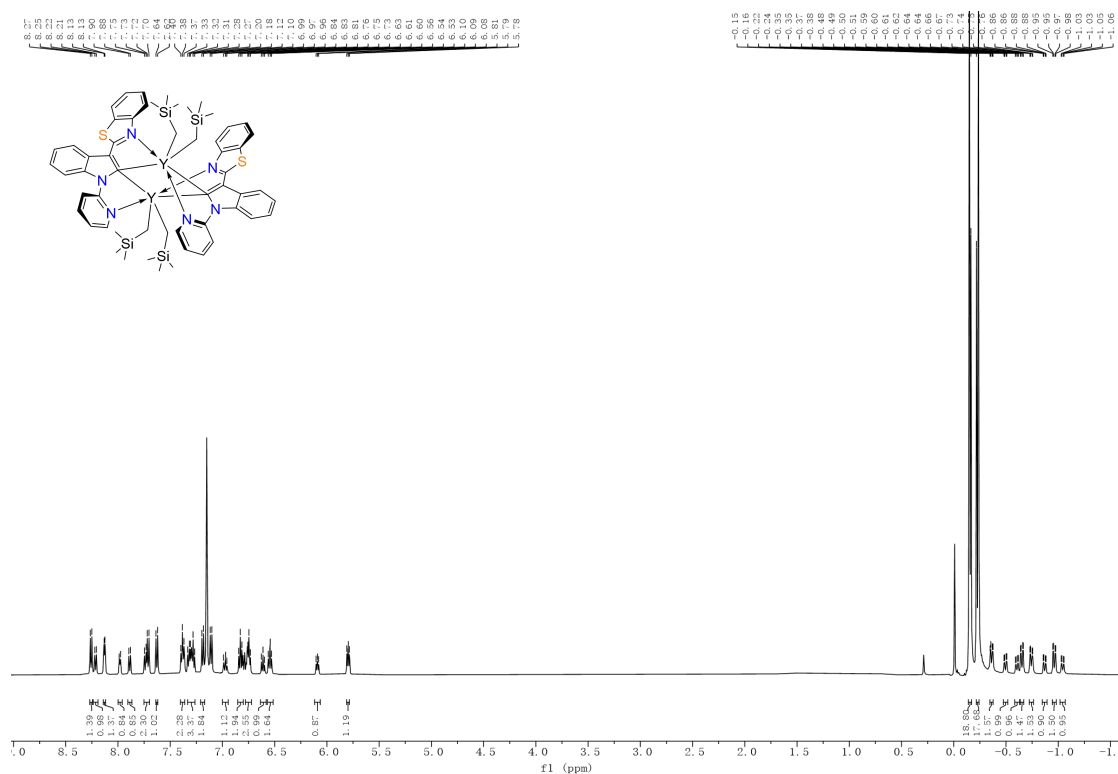
Figure 2.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the 3-(2-benzothiazolyl)indole (125 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )

Chemical structure of the compound is shown above the spectrum. The spectrum displays peaks corresponding to the chemical structure, with the following chemical shifts (ppm) labeled above the peaks:

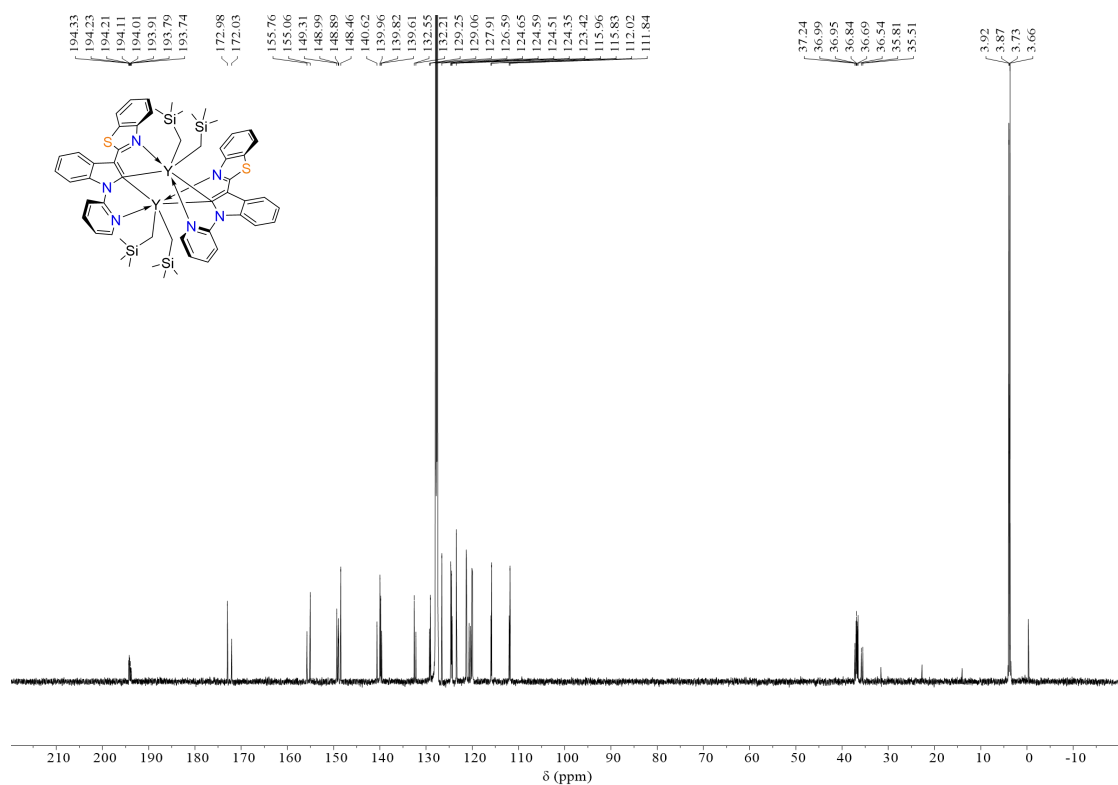
162.10, 154.04, 151.59, 146.23, 138.73, 138.67, 138.61, 137.74, 137.72, 137.71, 137.70, 137.69, 137.68, 137.67, 137.66, 137.65, 137.64, 137.63, 137.62, 137.61, 137.60, 137.59, 137.58, 137.57, 137.56, 137.55, 137.54, 137.53, 137.52, 137.51, 137.50, 137.49, 137.48, 137.47, 137.46, 137.45, 137.44, 137.43, 137.42, 137.41, 137.40, 137.39, 137.38, 137.37, 137.36, 137.35, 137.34, 137.33, 137.32, 137.31, 137.30, 137.29, 137.28, 137.27, 137.26, 137.25, 137.24, 137.23, 137.22, 137.21, 137.20, 137.19, 137.18, 137.17, 137.16, 137.15, 137.14, 137.13, 137.12, 137.11, 137.10, 137.09, 137.08, 137.07, 137.06, 137.05, 137.04, 137.03, 137.02, 137.01, 137.00, 136.99, 136.98, 136.97, 136.96, 136.95, 136.94, 136.93, 136.92, 136.91, 136.90, 136.89, 136.88, 136.87, 136.86, 136.85, 136.84, 136.83, 136.82, 136.81, 136.80, 136.79, 136.78, 136.77, 136.76, 136.75, 136.74, 136.73, 136.72, 136.71, 136.70, 136.69, 136.68, 136.67, 136.66, 136.65, 136.64, 136.63, 136.62, 136.61, 136.60, 136.59, 136.58, 136.57, 136.56, 136.55, 136.54, 136.53, 136.52, 136.51, 136.50, 136.49, 136.48, 136.47, 136.46, 136.45, 136.44, 136.43, 136.42, 136.41, 136.40, 136.39, 136.38, 136.37, 136.36, 136.35, 136.34, 136.33, 136.32, 136.31, 136.30, 136.29, 136.28, 136.27, 136.26, 136.25, 136.24, 136.23, 136.22, 136.21, 136.20, 136.19, 136.18, 136.17, 136.16, 136.15, 136.14, 136.13, 136.12, 136.11, 136.10, 136.09, 136.08, 136.07, 136.06, 136.05, 136.04, 136.03, 136.02, 136.01, 136.00, 135.99, 135.98, 135.97, 135.96, 135.95, 135.94, 135.93, 135.92, 135.91, 135.90, 135.89, 135.88, 135.87, 135.86, 135.85, 135.84, 135.83, 135.82, 135.81, 135.80, 135.79, 135.78, 135.77, 135.76, 135.75, 135.74, 135.73, 135.72, 135.71, 135.70, 135.69, 135.68, 135.67, 135.66, 135.65, 135.64, 135.63, 135.62, 135.61, 135.60, 135.59, 135.58, 135.57, 135.56, 135.55, 135.54, 135.53, 135.52, 135.51, 135.50, 135.49, 135.48, 135.47, 135.46, 135.45, 135.44, 135.43, 135.42, 135.41, 135.40, 135.39, 135.38, 135.37, 135.36, 135.35, 135.34, 135.33, 135.32, 135.31, 135.30, 135.29, 135.28, 135.27, 135.26, 135.25, 135.24, 135.23, 135.22, 135.21, 135.20, 135.19, 135.18, 135.17, 135.16, 135.15, 135.14, 135.13, 135.12, 135.11, 135.10, 135.09, 135.08, 135.07, 135.06, 135.05, 135.04, 135.03, 135.02, 135.01, 135.00, 134.99, 134.98, 134.97, 134.96, 134.95, 134.94, 134.93, 134.92, 134.91, 134.90, 134.89, 134.88, 134.87, 134.86, 134.85, 134.84, 134.83, 134.82, 134.81, 134.80, 134.79, 134.78, 134.77, 134.76, 134.75, 134.74, 134.73, 134.72, 134.71, 134.70, 134.69, 134.68, 134.67, 134.66, 134.65, 134.64, 134.63, 134.62, 134.61, 134.60, 134.59, 134.58, 134.57, 134.56, 134.55, 134.54, 134.53, 134.52, 134.51, 134.50, 134.49, 134.48, 134.47, 134.46, 134.45, 134.44, 134.43, 134.42, 134.41, 134.40, 134.39, 134.38, 134.37, 134.36, 134.35, 134.34, 134.33, 134.32, 134.31, 134.30, 134.29, 134.28, 134.27, 134.26, 134.25, 134.24, 134.23, 134.22, 134.21, 134.20, 134.19, 134.18, 134.17, 134.16, 134.15, 134.14, 134.13, 134.12, 134.11, 134.10, 134.09, 134.08, 134.07, 134.06, 134.05, 134.04, 134.03, 134.02, 134.01, 134.00, 133.99, 133.98, 133.97, 133.96, 133.95, 133.94, 133.93, 133.92, 133.91, 133.90, 133.89, 133.88, 133.87, 133.86, 133.85, 133.84, 133.83, 133.82, 133.81, 133.80, 133.79, 133.78, 133.77, 133.76, 133.75, 133.74, 133.73, 133.72, 133.71, 133.70, 133.69, 133.68, 133.67, 133.66, 133.65, 133.64, 133.63, 133.62, 133.61, 133.60, 133.59, 133.58, 133.57, 133.56, 133.55, 133.54, 133.53, 133.52, 133.51, 133.50, 133.49, 133.48, 133.47, 133.46, 133.45, 133.44, 133.43, 133.42, 133.41, 133.40, 133.39, 133.38, 133.37, 133.36, 133.35, 133.34, 133.33, 133.32, 133.31, 133.30, 133.29, 133.28, 133.27, 133.26, 133.25, 133.24, 133.23, 133.22, 133.21, 133.20, 133.19, 133.18, 133.17, 133.16, 133.15, 133.14, 133.13, 133.12, 133.11, 133.10, 133.09, 133.08, 133.07, 133.06, 133.05, 133.04, 133.03, 133.02, 133.01, 133.00, 132.99, 132.98, 132.97, 132.96, 132.95, 132.94, 132.93, 132.92, 132.91, 132.90, 132.89, 132.88, 132.87, 132.86, 132.85, 132.84, 132.83, 132.82, 132.81, 132.80, 132.79, 132.78, 132.77, 132.76, 132.75, 132.74

78

# Copies of $^1\text{H}$ NMR, $^{13}\text{C}$ NMR spectra of complexes



**Figure 5.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the complex 1 (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )



**Figure 6.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the complex 1 (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

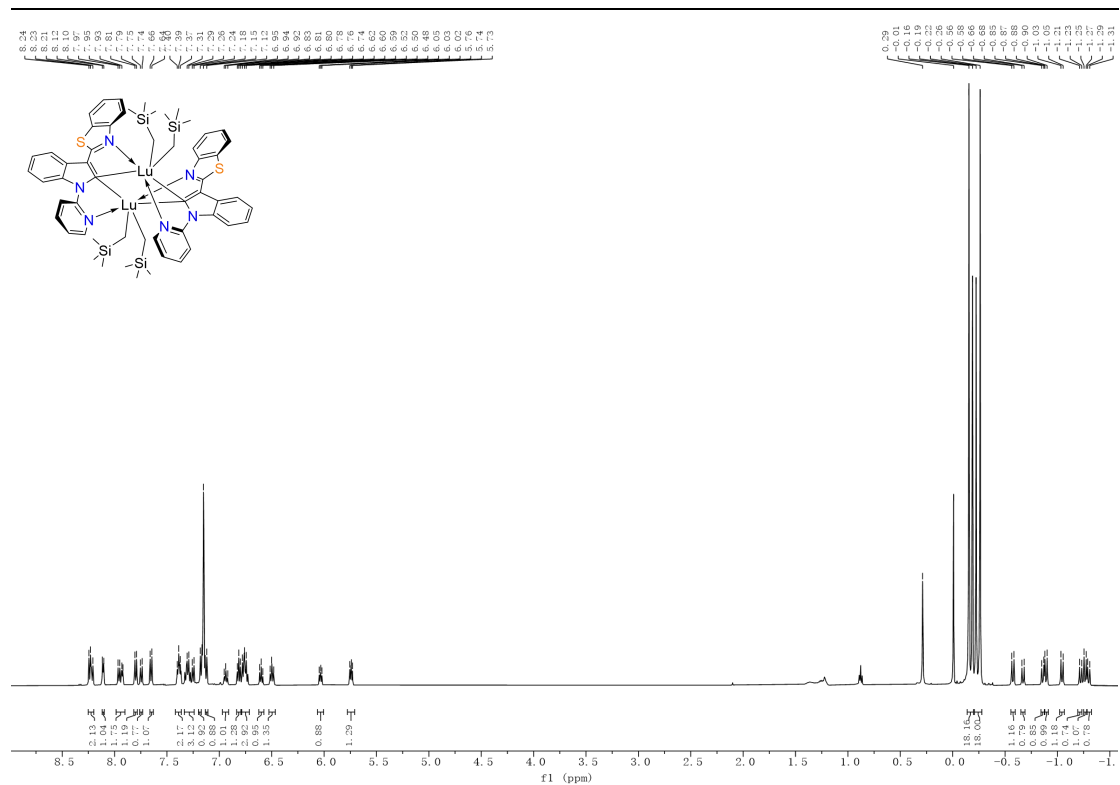


Figure 7. <sup>1</sup>H NMR spectrum of the complex 4 (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

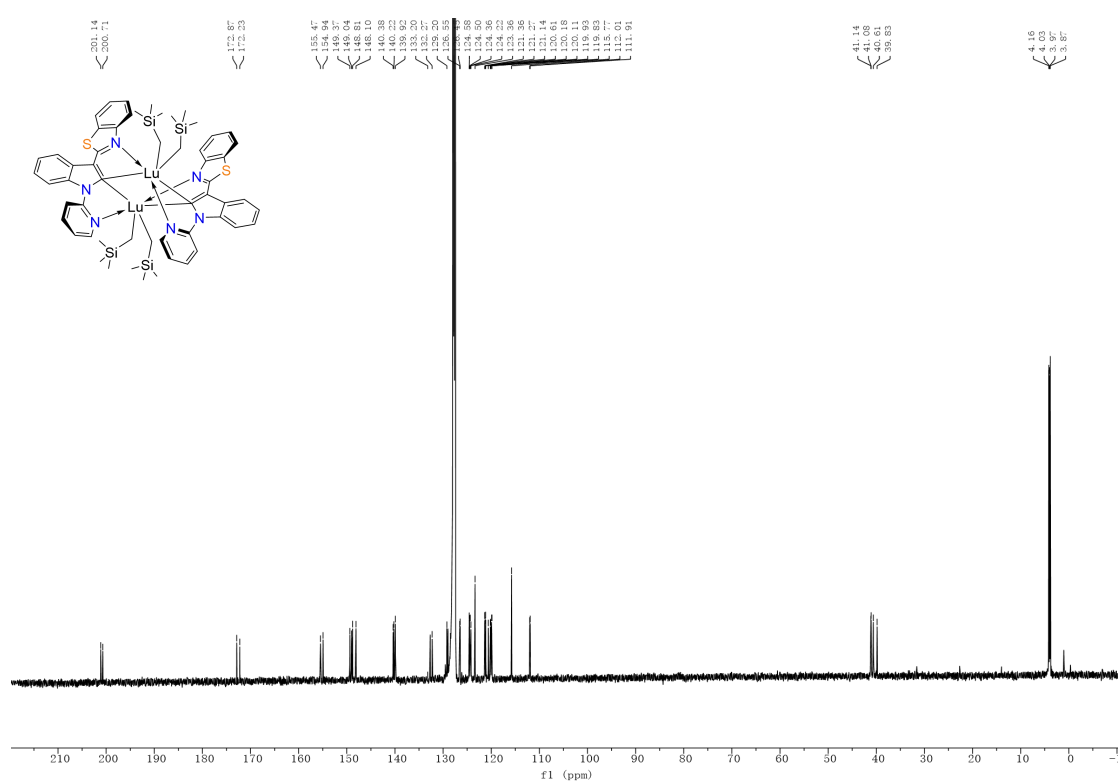
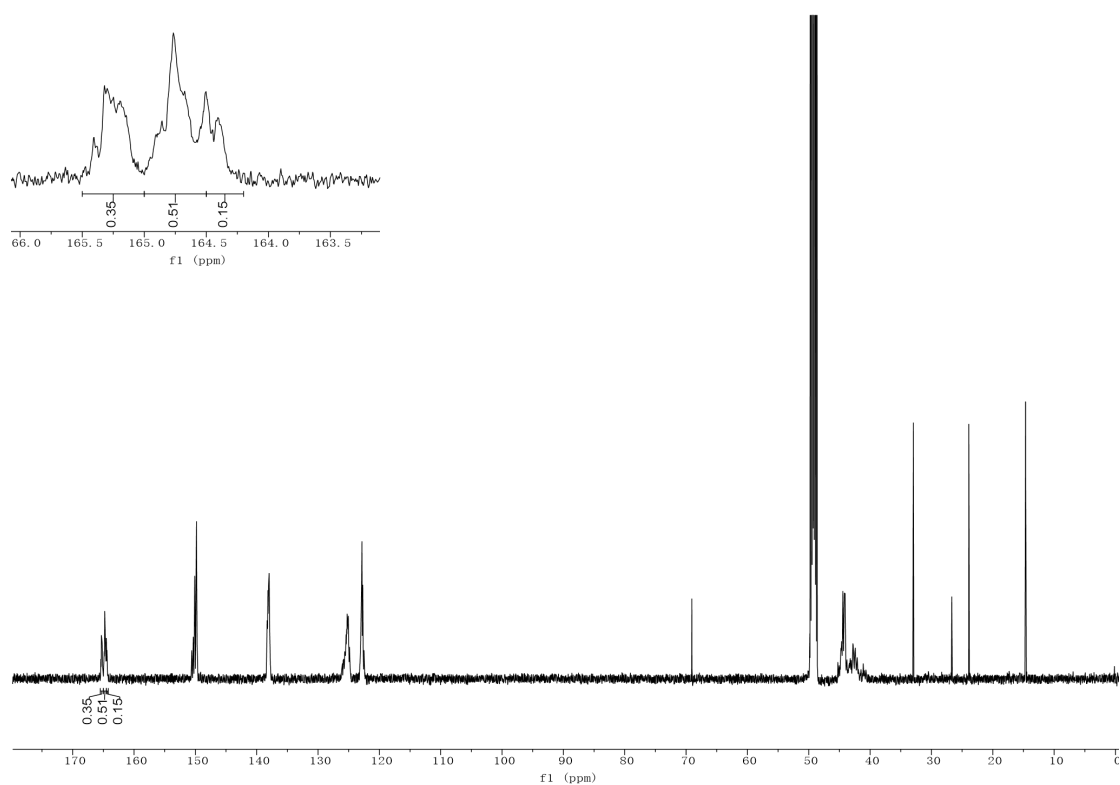


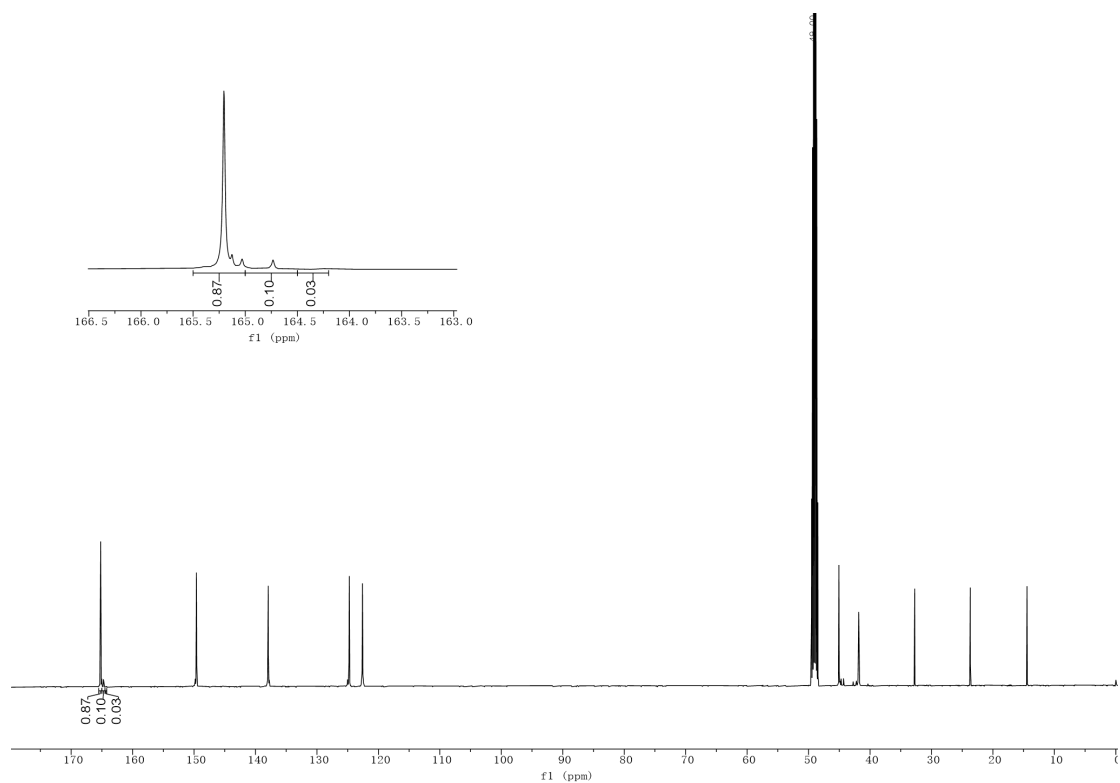
Figure 8. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum of the complex 4 (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

81

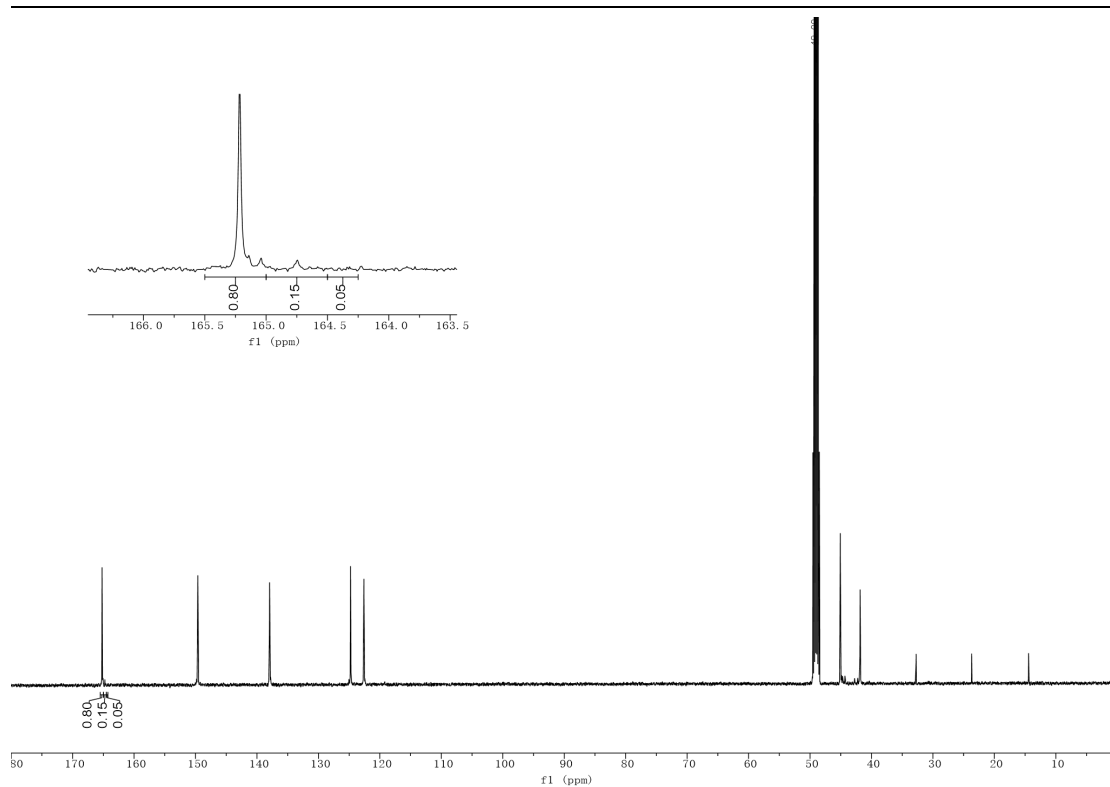
## Copies of $^{13}\text{C}$ NMR Spectra of P2-VP



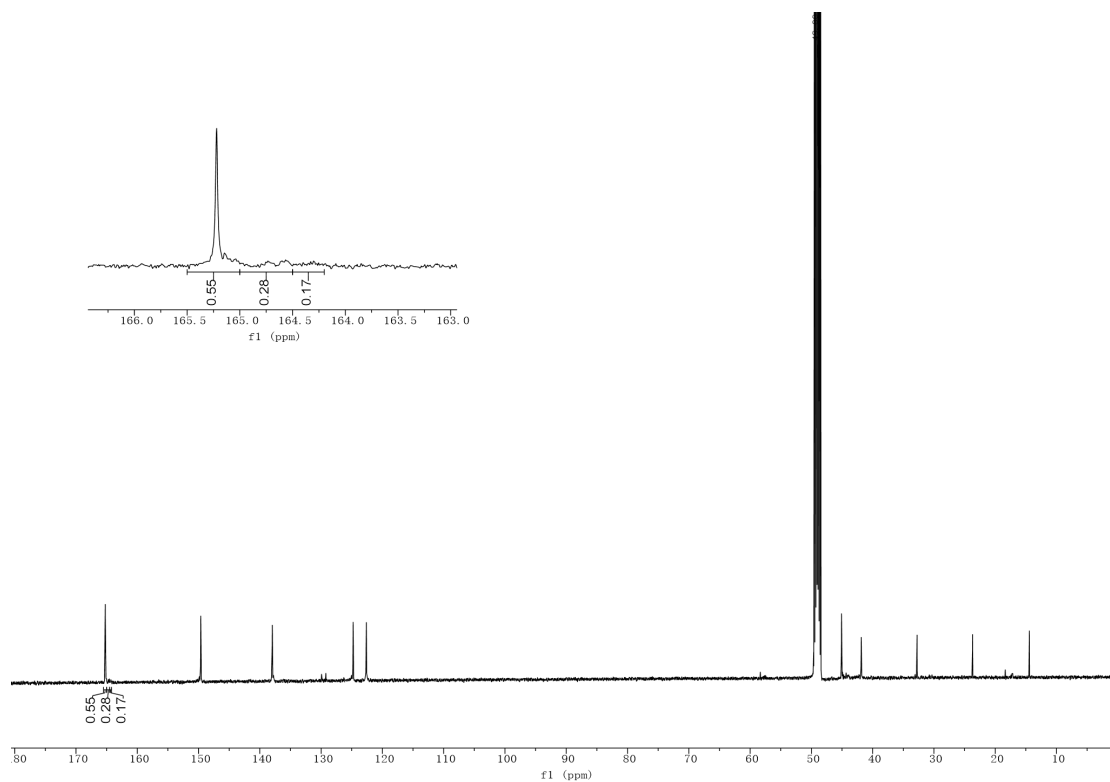
**Figure 11.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the P2-VP (Table 3-1, entry 1) (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )



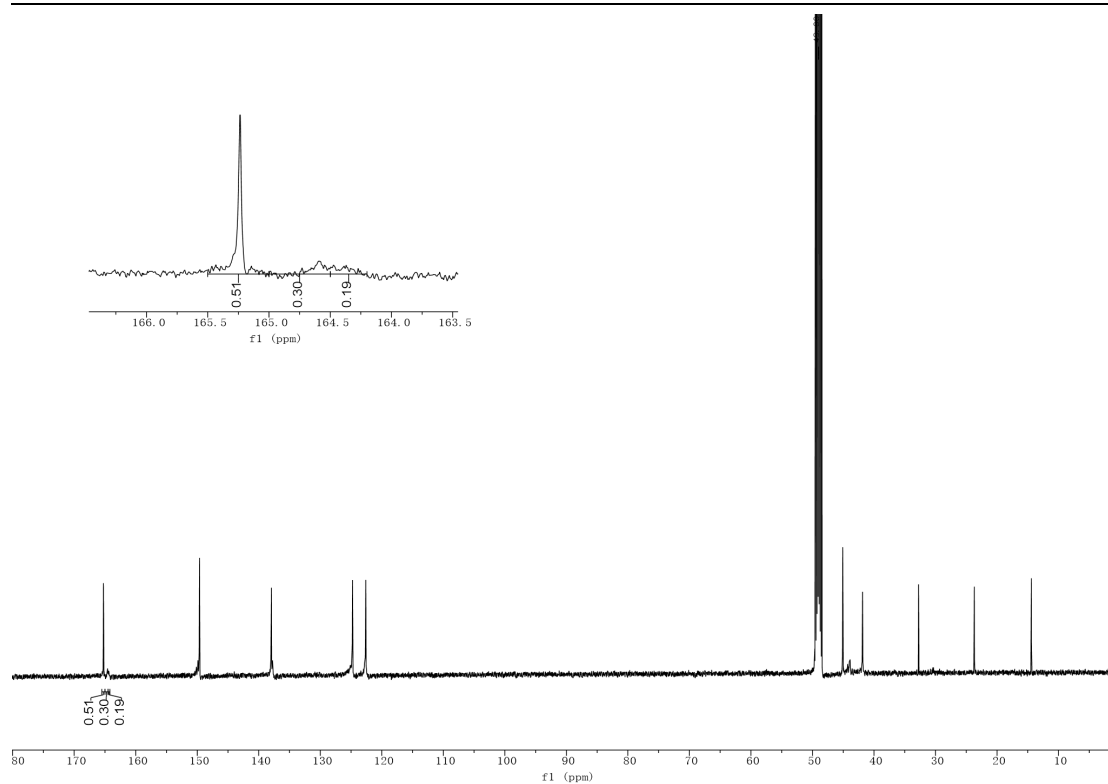
**Figure 12.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the P2-VP (Table 3-1, entry 3) (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )



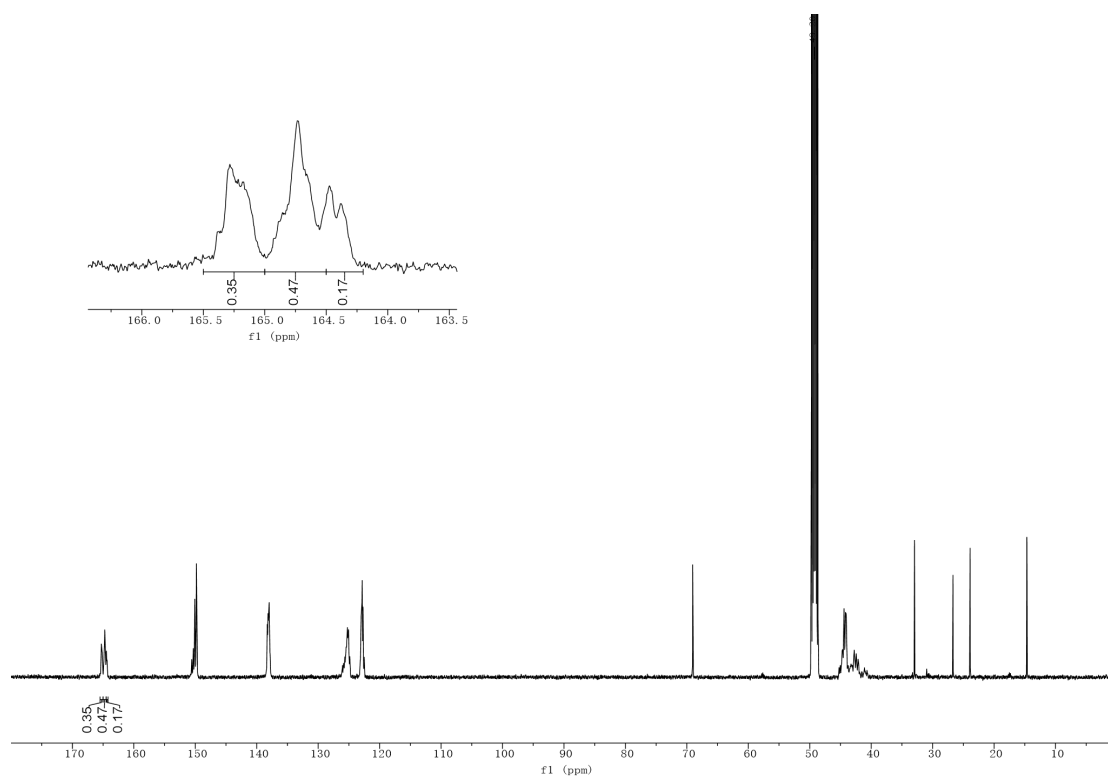
**Figure 13.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the P2-VP (Table 3-3, entry 8) (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )



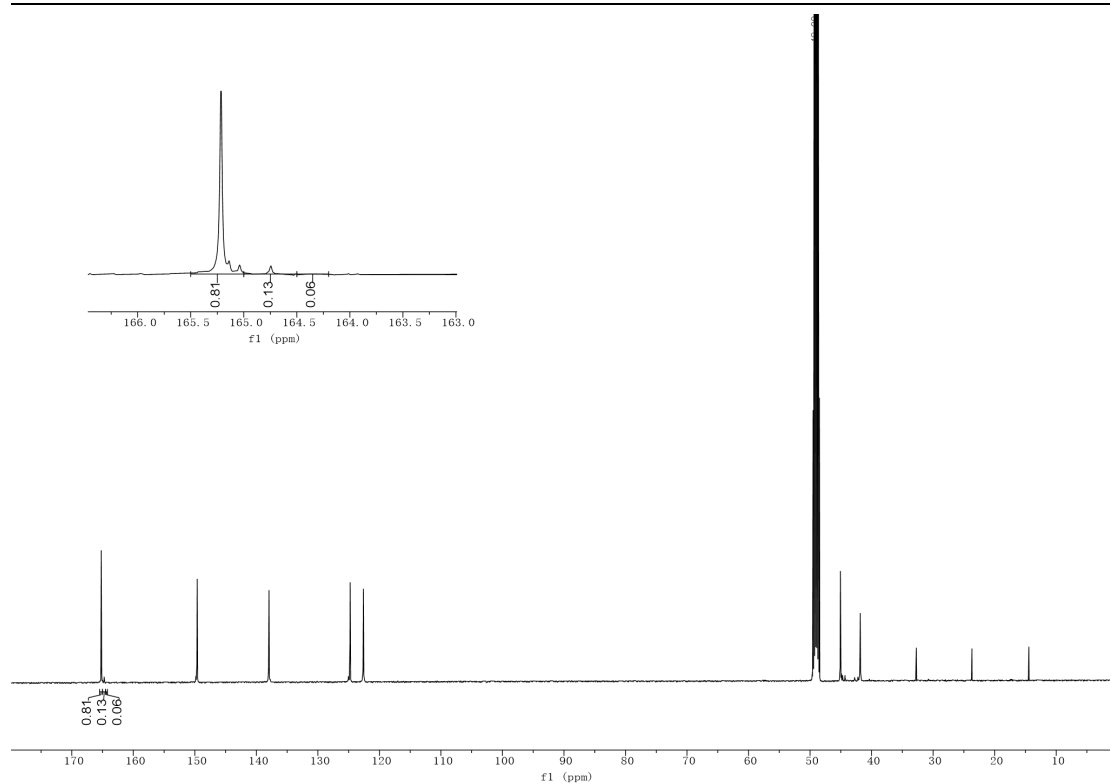
**Figure 14.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the P2-VP (Table 3-3, entry 9) (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )



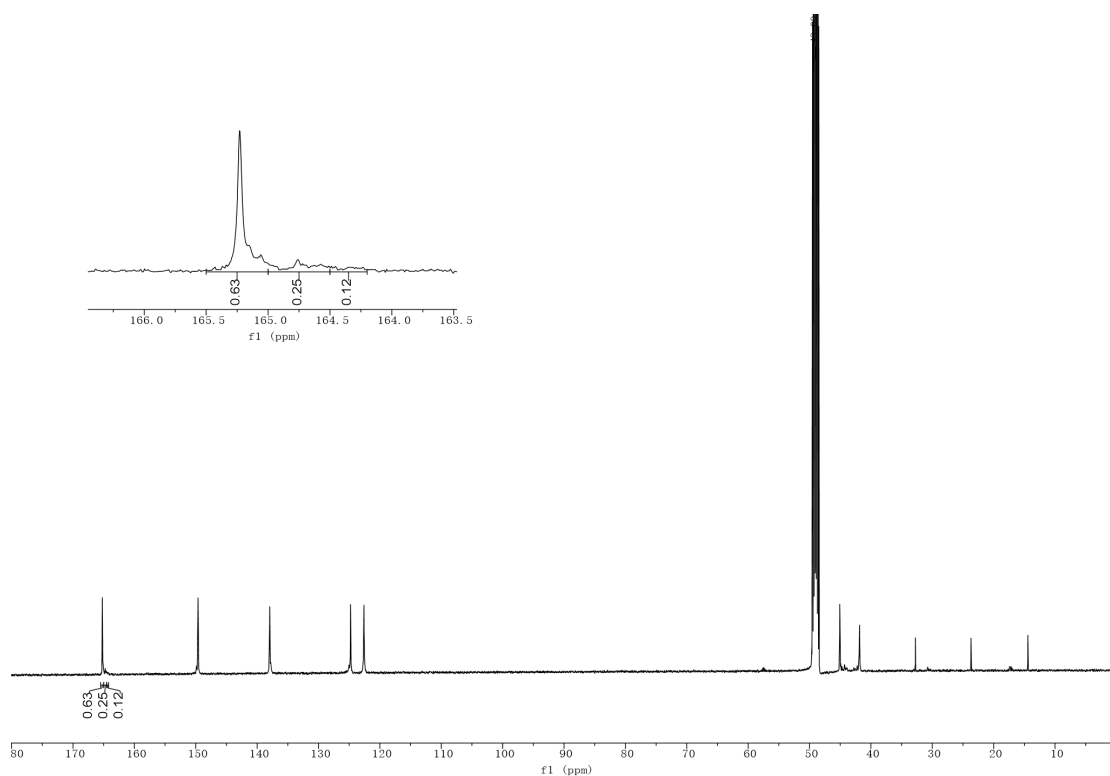
**Figure 15.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the P2-VP (Table 3-3, entry 10) (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )



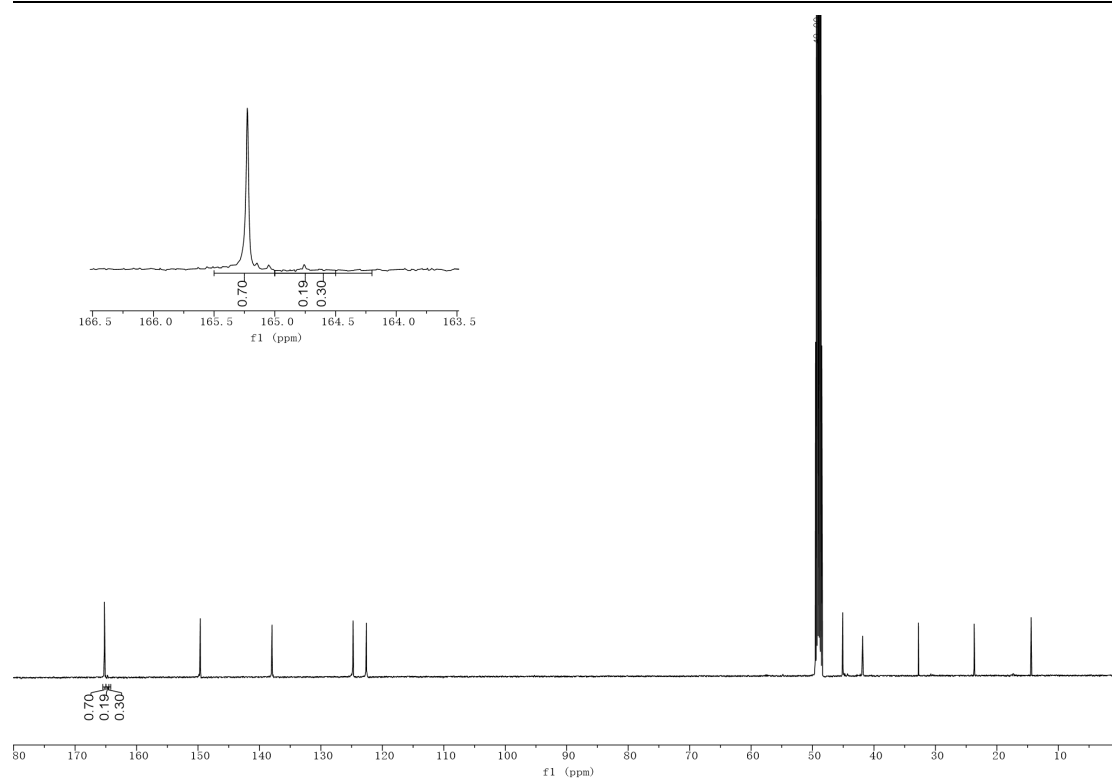
**Figure 16.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the P2-VP (Table 3-3, entry 13) (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )



**Figure 17.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the P2-VP (Table 3-4, entry 15) (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )



**Figure 18.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the P2-VP (Table 3-4, entry 16) (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )



**Figure 19.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the P2-VP (Table 3-6, entry 23) (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )

### 附录3 聚2-乙烯基吡啶的GPC图

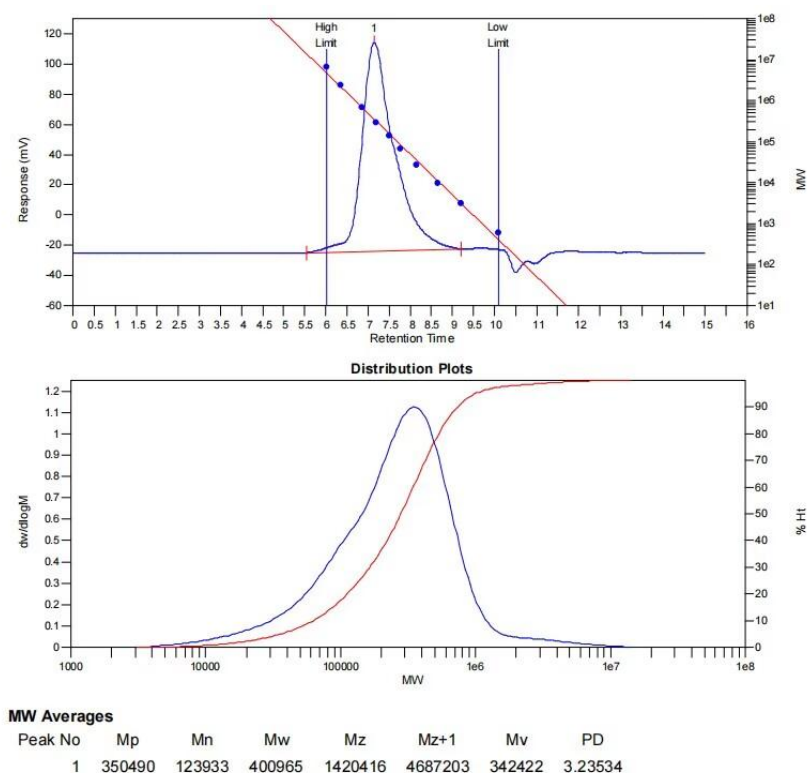


Figure 20. GPC data of P2-VP (Table 3-1, entry 2).

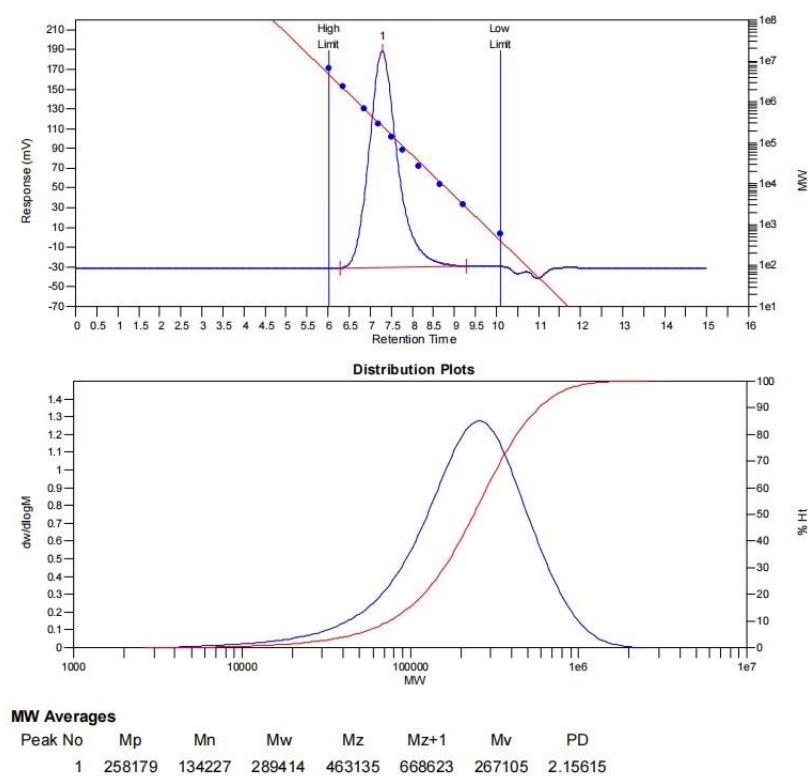


Figure 21. GPC data of P2-VP (Table 3-1, entry 3).

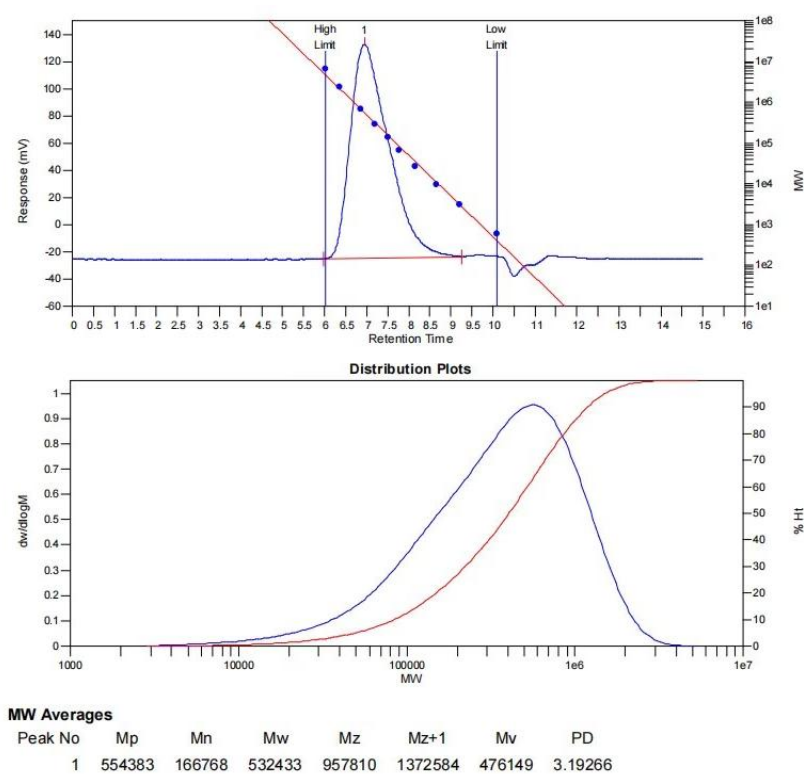


Figure 22. GPC data of P2-VP (Table 3-2, entry 4).

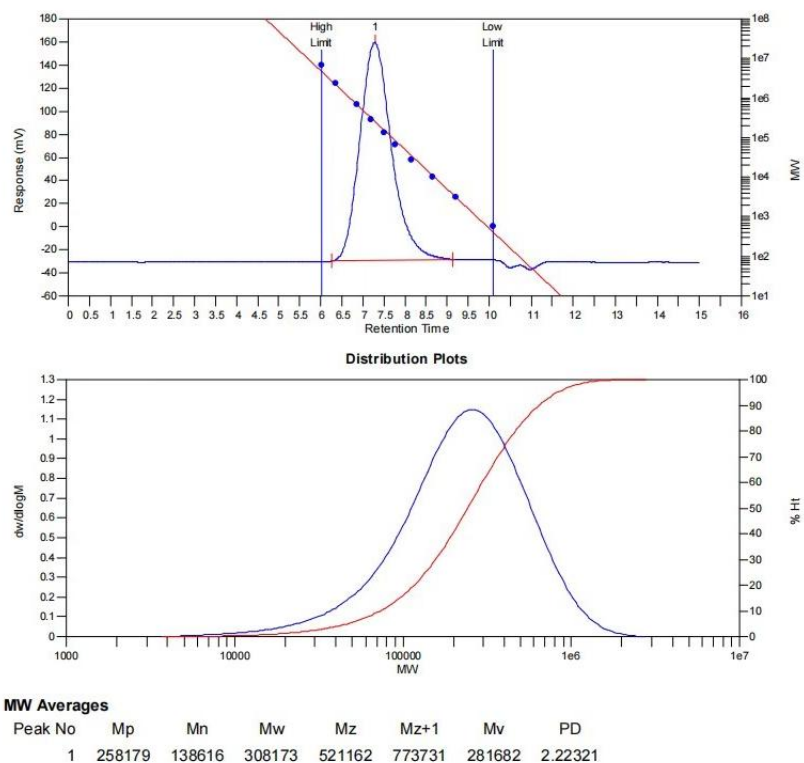


Figure 23. GPC data of P2-VP (Table 3-2, entry 5).

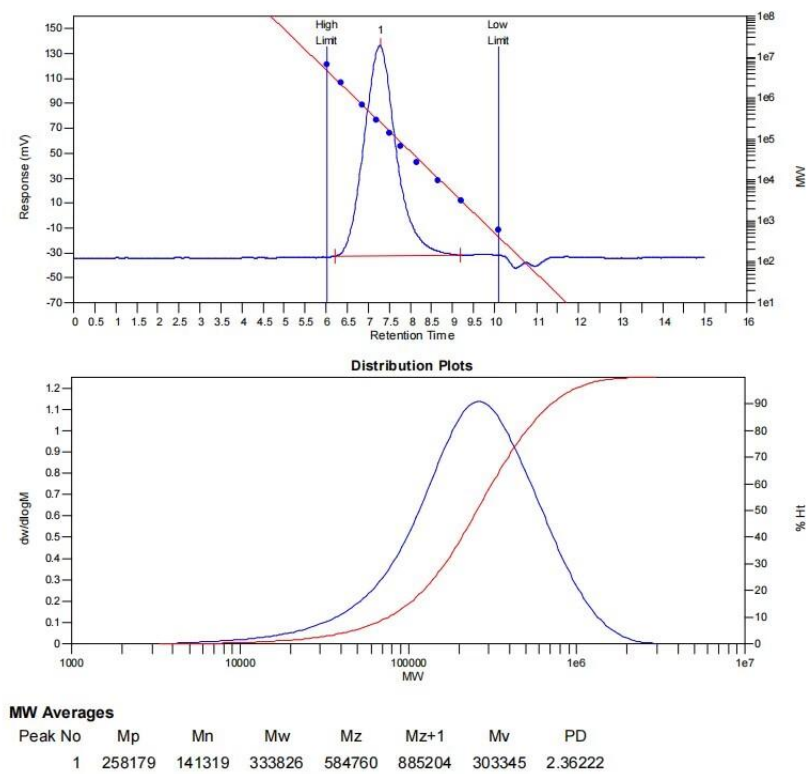


Figure 24. GPC data of P2-VP (Table 3-2, entry 6).

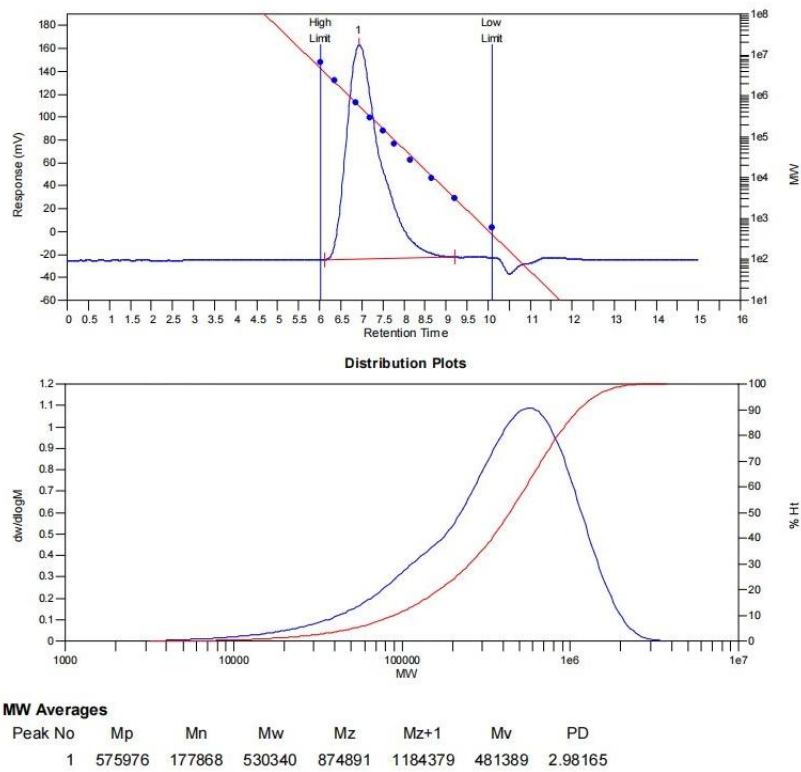


Figure 25. GPC data of P2-VP (Table 3-3, entry 8).

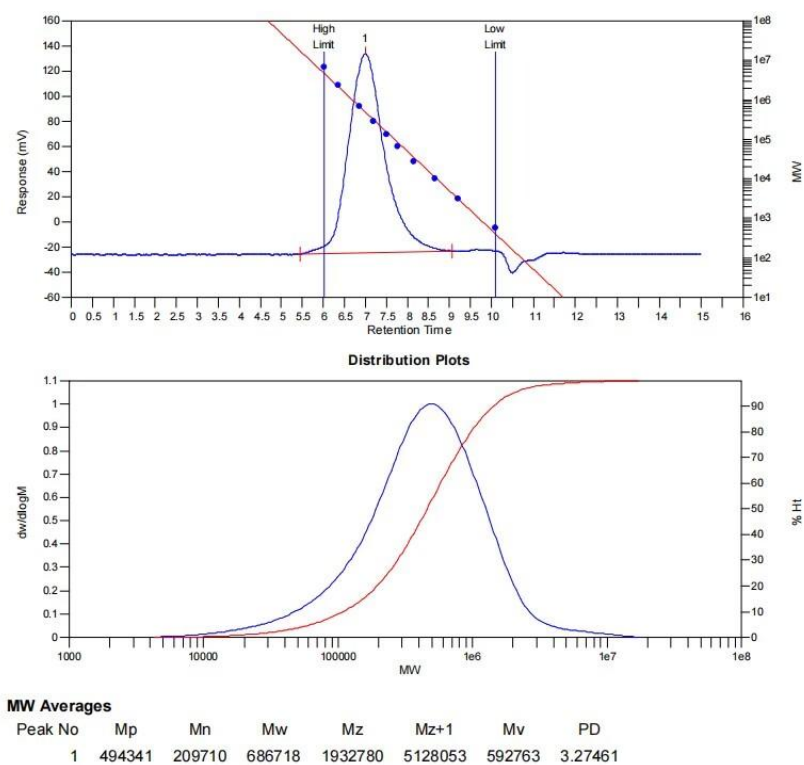


Figure 26. GPC data of P2-VP (Table 3-3, entry 9).

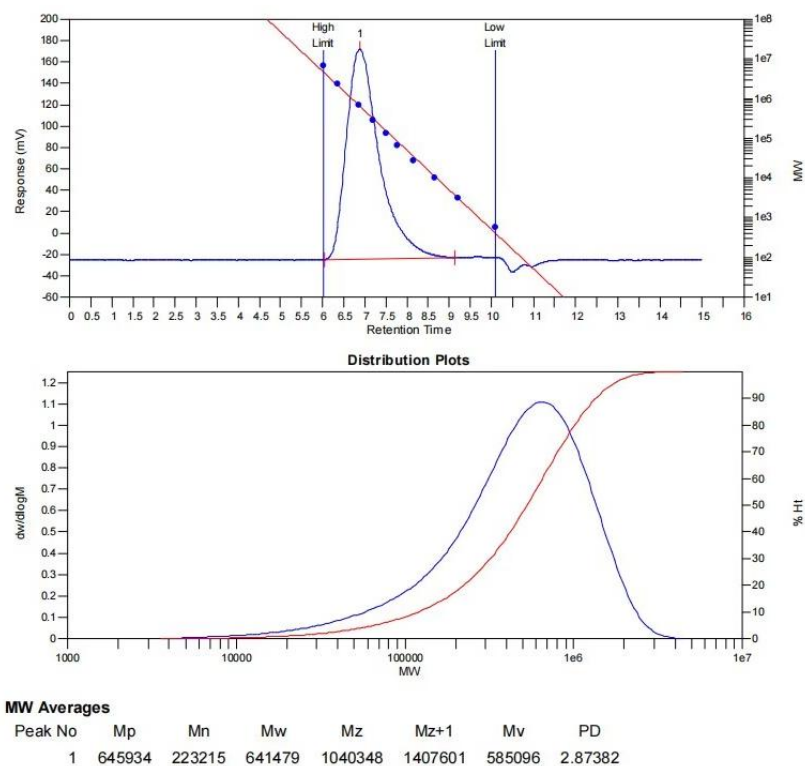


Figure 27. GPC data of P2-VP (Table 3-3, entry 10).

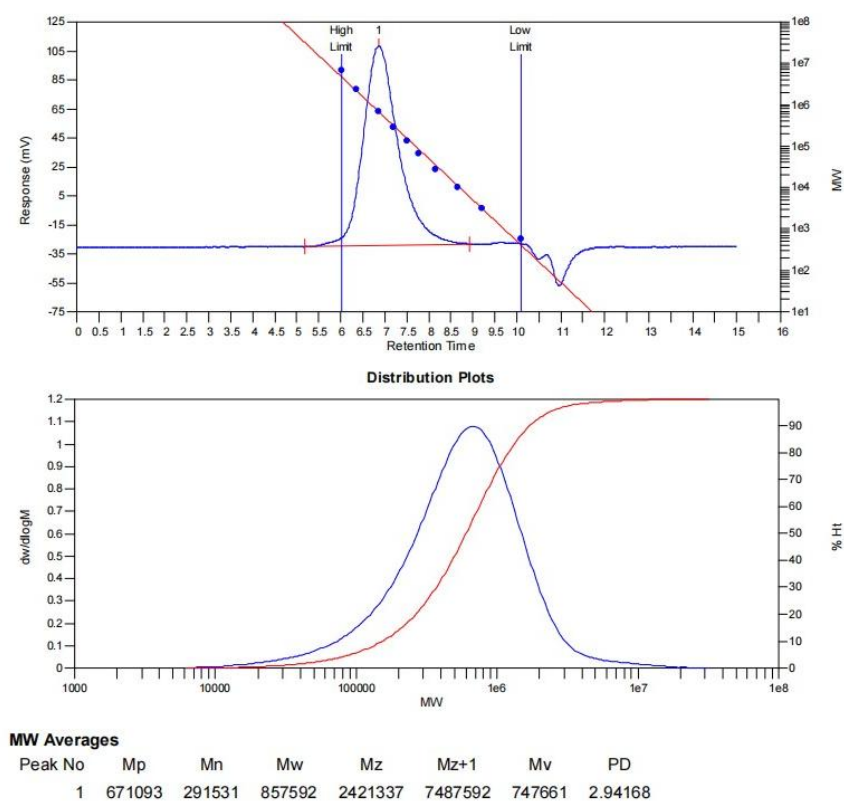


Figure 28. GPC data of P2-VP (Table 3-3, entry 11).

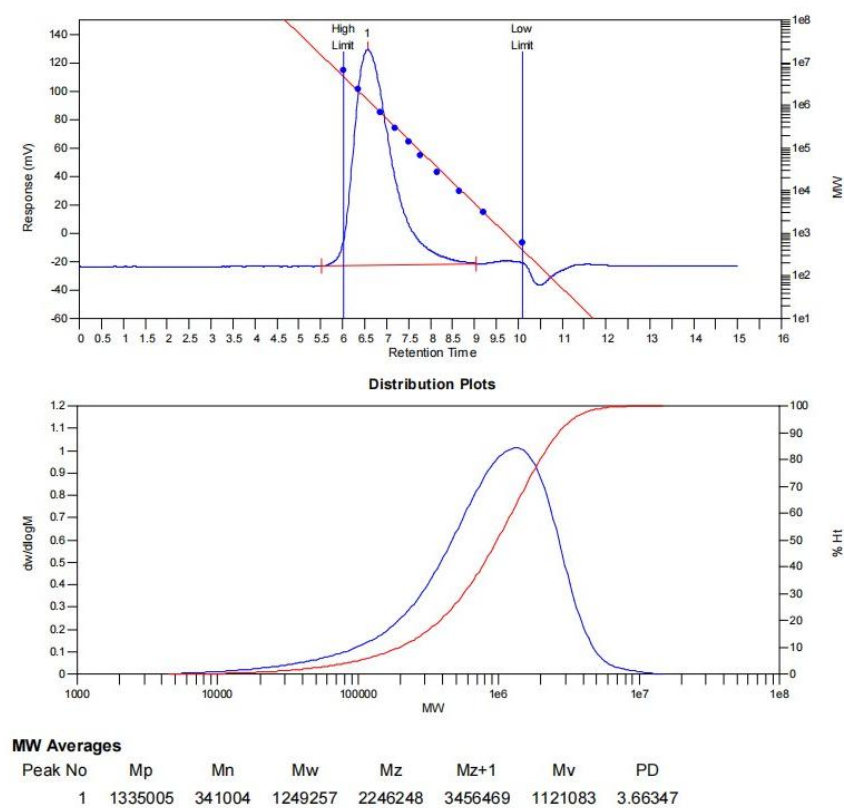


Figure 29. GPC data of P2-VP (Table 3-3, entry 12).

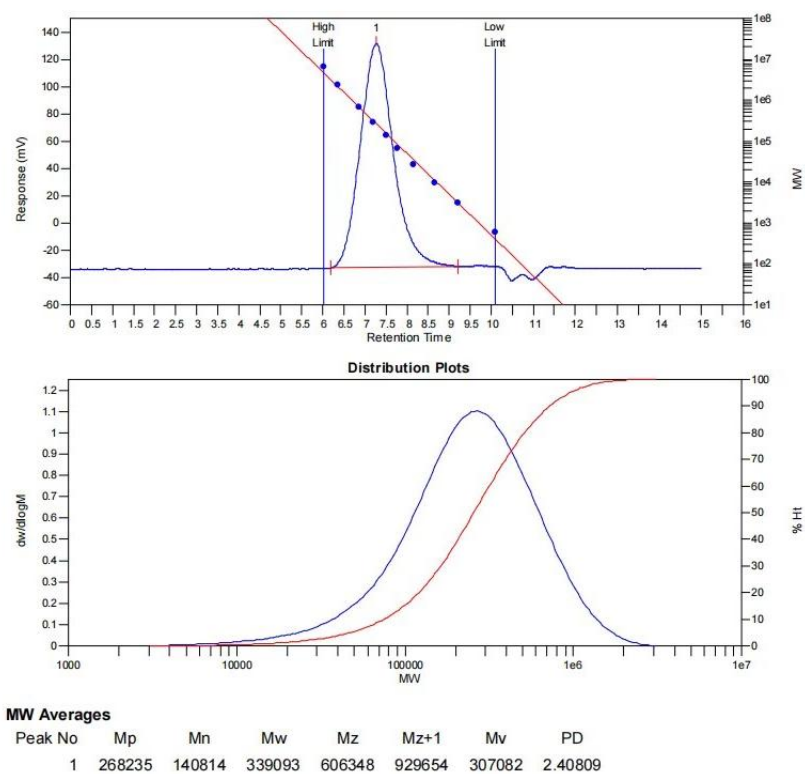


Figure 30. GPC data of P2-VP (Table 3-4, entry 15).

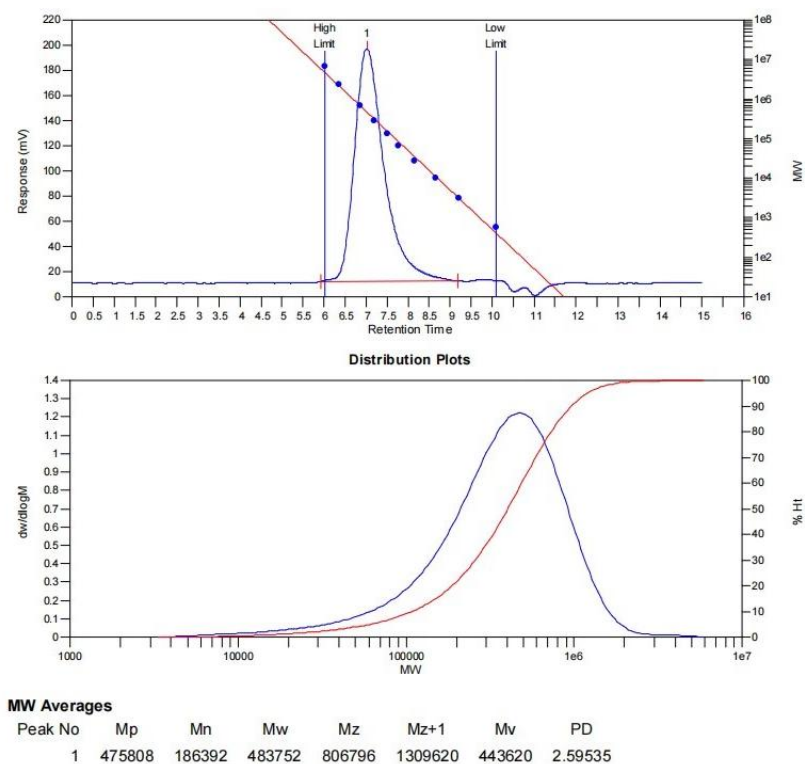


Figure 31. GPC data of P2-VP (Table 3-4, entry 16).

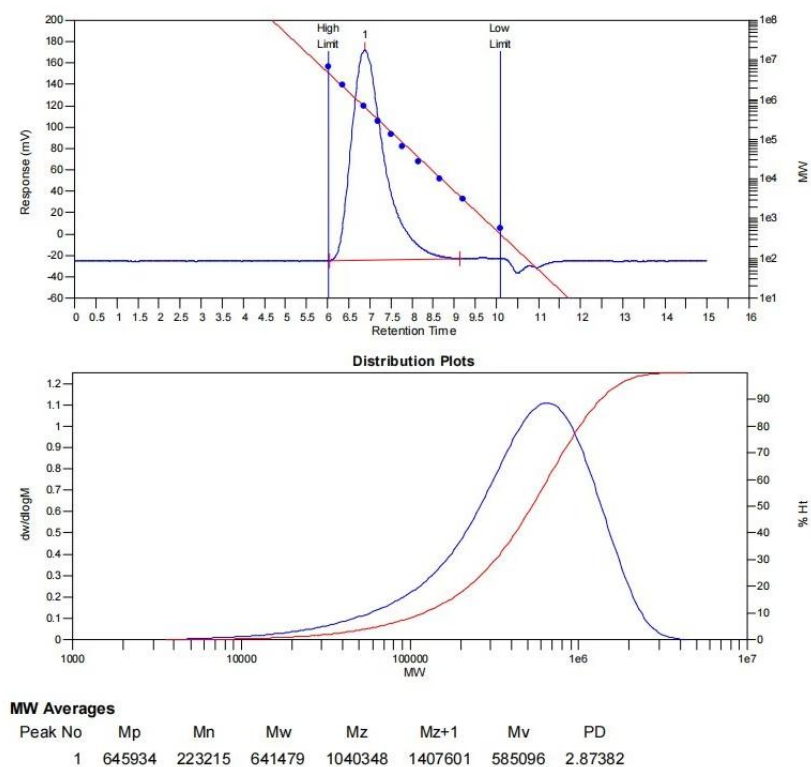


Figure 32. GPC data of P2-VP (Table 3-4, entry 17).

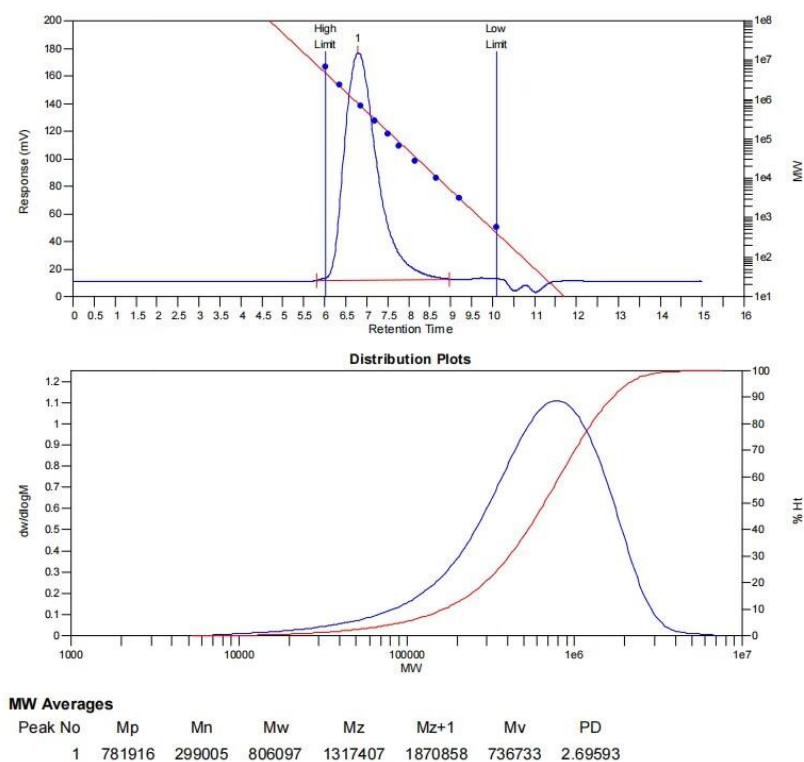
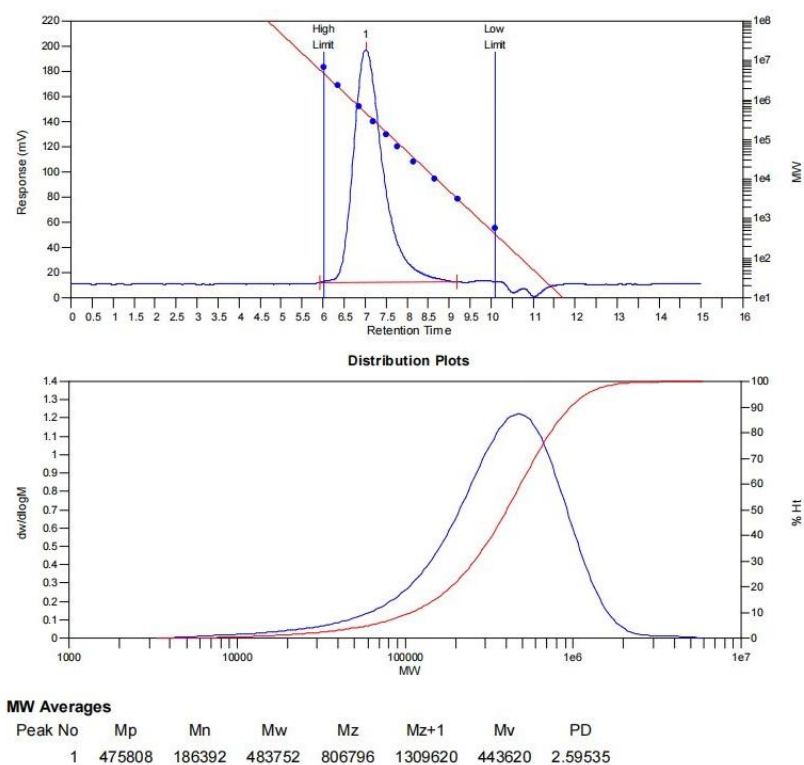
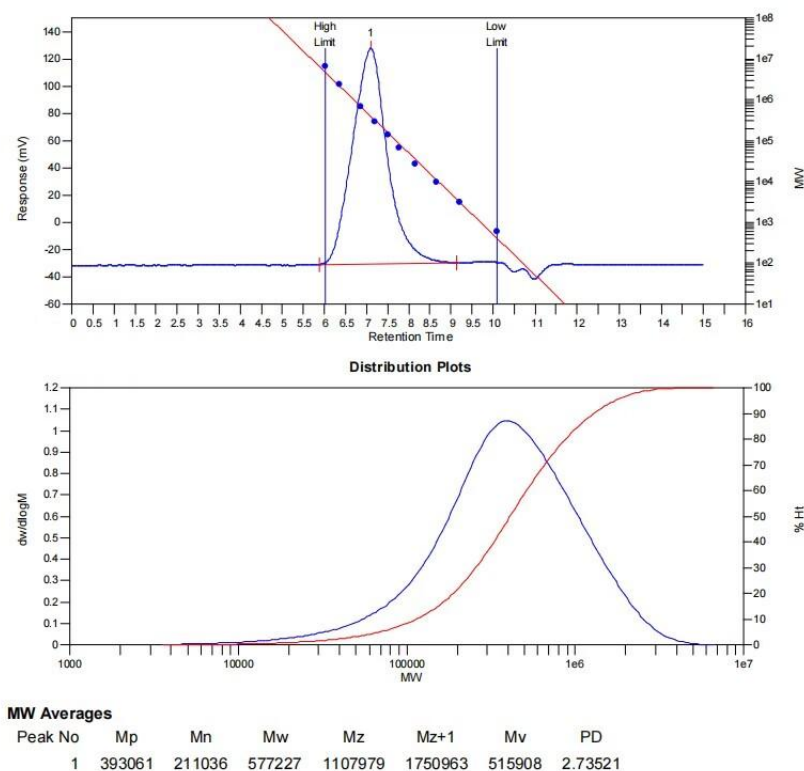


Figure 33. GPC data of P2-VP (Table 3-4, entry 18).



**Figure 34.** GPC data of P2-VP (Table 3-6, entry 23).



**Figure 35.** GPC data of P2-VP (Table 3-6, entry 24).

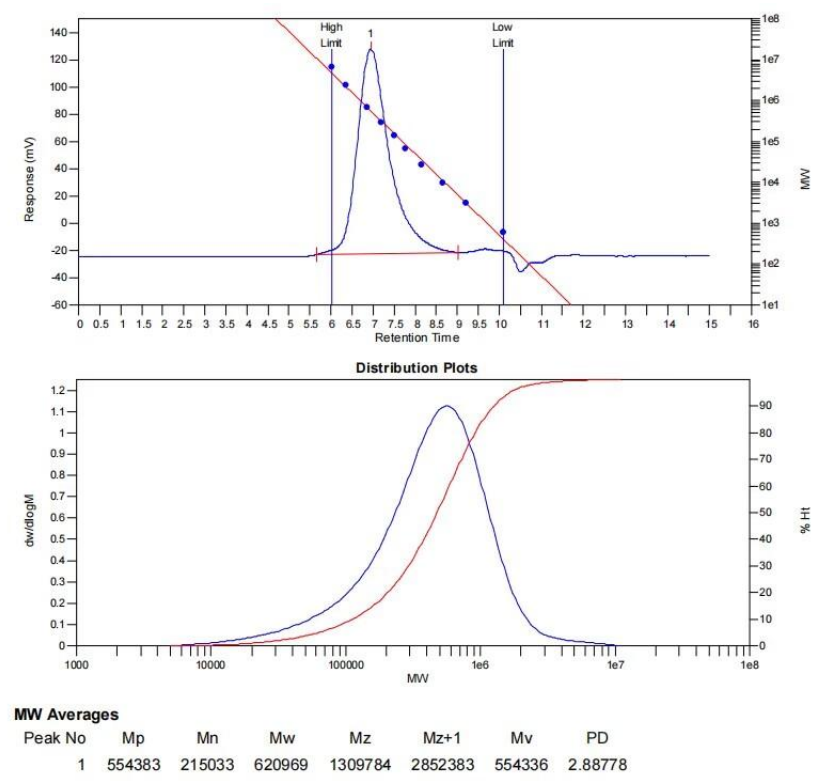


Figure 36. GPC data of P2-VP (Table 3-6, entry 25).

## 攻读学位期间发表的论文情况

- [1] Zhao, Z. W.; Tong, Y.; Liu, C. C.; Huang, Z. M.; Wang, F. H.; Wang, S. W. Bimetallic difunctionalized indolyl-ligated rare-earth metal complexes: synthesis, characterization and high activity towards polymerization of 2-vinylpyridine. New. J. Chem. (In Submitted)
- [2] 赵志伟, 颜伯翰, 黄泽明\*, 王绍武\*. 新型含 1,3-二取代吡啶基新型 NCN-钳型稀土金属双烃基配合物的合成及其催化亚胺硅氢化反应研究[C]. 第二十一届金属有机化学学术讨论会.

## 致谢

流年似水，时光荏苒。在此处落笔之时，也标志着我的研究生生涯行至终点。尽管对离别充满无尽的不舍，但我仍需向学校、导师及同窗道别，与那些求知的时光挥手作别。站在顶峰回顾过去的路程，我的思维和知识储备都取得了显著提升。因此，我要感激所有在我人生旅途中给予支持的人们，正是因为有了你们，我的研究生涯变得更具色彩。

桃李不言，下自成蹊。感谢尊敬的王绍武老师，您的严格教学方式对我产生了深远的影响，使我在三年研究生生涯里取得了显著成长。同样感谢王芬华老师、黄泽明老师在研究工作和日常学习生活上的鞭策和悉心指导，他们在我各个方面给予了激励并提供了无微不至的支持。回顾这三年来所经历的学习历程，无论是知识传递或职业发展方向或是生活中的小事情，我都非常珍视你们的理解、宽容和大爱！每次小组会议中的每一句话语都充满了你们付出的努力！

山水一程，三生有幸。感谢李庆海老师在 DSC 测试中给予的帮助，感谢凡士柱老师、王茹茹师姐、郭殿军师兄、闫雪芹师姐、王维刚师兄在 NMR 测试方面提供的帮助，感谢韦芸老师在元素分析测试和高分辨质谱方面给予的帮助，感谢韦芸老师、朱姗师姐在 GPC 测试方面给予的支持，感谢吴伟康师兄在红外分析测试方面的大力帮忙，感谢洪东京师兄在晶体结构解析方面的支持，感谢柴福祥师兄在 X-射线单晶衍射测试方面给予的热情帮助！感谢余舒勤师姐、陶洋师兄、王祥瑞师兄、储成豪师兄、颜伯翰师兄、纪娴师姐实验操作上的指导；感谢刘欢欢，易鑫磊，朱洁，杨锐，宋磊同学的交流和互助，感谢童尧师弟，刘晨程师妹，黄华师弟的帮助和合作。没有你们的支持和帮助，我的研究工作也不可能顺利完成，在此表示真挚的感谢。

焉得援草，言树之背。最后要感谢我的父母，感谢你们一路以来默默的陪伴。

一程山水一年华，愿此去经年，一生磊落，一生纯善。

赵志伟

2024 年 4 月 3 日