

分类号: O614.33

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210610110

题 目: 新型含 1-(N,N-二甲氨基)乙基-3-[N-(N',N'-二甲氨基乙基)-N-甲基氨基亚甲基]-2-吡啶基稀土金属配合物的合成与表征、反应性及催化性能研究

TITLE: Synthesis, Characterization, Reactivity and Catalytic Performance of Novel 1-(N,N-Dimethylaminoethyl)-3-[N-(N',N'-Dimethylaminoethyl)-N-Methylaminomethylene]-Indol-2-yl Rare-Earth Metal Complexes

学生姓名: 易鑫磊

指导教师: 王绍武 教授

专 业: 化学

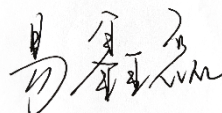
研究方向: 金属有机配合物及绿色有机合成

论文答辩日期: 2024 年 05 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：



日期：2024 年 05 月 29 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

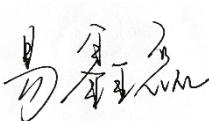
学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

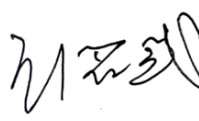
本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：



指导教师签名：



日期：2024 年 05 月 29 日

日期：2024 年 05 月 29 日

新型含 1-(*N,N*-二甲氨基)乙基-3-[*N*-(*N',N'*-二甲氨基乙基)-*N*-甲基胺基亚甲基]-2-吡啶基稀土金属配合物的合成与表征、反应性及催化性能研究

摘要

本文以吡啶、氯乙基二甲胺盐酸盐, *N,N,N'*-三甲基乙二胺和甲醛水溶液等为反应原料, 通过亲核取代及曼尼希反应合成配体前体 1-(*N,N*-二甲氨基)乙基-3-[*N*-(*N',N'*-二甲氨基乙基)-*N*-甲基胺基亚甲基]-吡啶(HL, $L = 1-[(CH_3)_2NCH_2CH_2]-3-[(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)CH_2]-C_5H_4N$)。在无水无氧氩气氛的手套箱中, 配体前体 HL 与稀土金属三烷基化合物 $RE(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ 以 1:1 的当量比投料反应, 合成并分离了一系列新型 CNN-钳型稀土金属双烷基配合物($\kappa^3_{CNN}-L$) $RE(CH_2SiMe_3)_2$ ($RE = Dy(2a), Y(2b), Er(2c), Yb(2d), Lu(2e)$)。该系列稀土金属烷基配合物经过红外、元素分析以及 X-射线单晶衍射确定了其结构, 抗磁性配合物 **2b** 和 **2e** 并经过核磁共振谱进行了表征。随后研究了稀土金属双烷基配合物与邻碳硼烷(*o*- $C_2B_{10}H_{12}$)的反应性, 将稀土金属双烷基配合物与邻碳硼烷按等当量比反应分离得到一系列四齿 2-吡啶基碳硼炔配合物($\kappa^4_{NCNN}-L$) $RE(\kappa^2_{CC}-C_2B_{10}H_{10})(THF)$ ($RE = Dy(3a), Y(3b), Er(3c), Yb(3d), Lu(3e)$)。配合物 **3** 的结构表明, 吡啶基配体与金属中心的螯合方式与配合物 **2** 有所区别, 在配合物 **3** 中配体以 κ^4_{NCNN} 形式与中心金属配位, 而配合物 **2** 中以 κ^2_{CNN} 形式与中心金属配位。

随后将两类稀土金属配合物应用于催化 *rac*-丙交酯与 δ -戊内酯

的开环聚合。在常温条件下，配合物 **2** 和 **3** 都可以高效催化 *rac*-丙交酯或 δ -戊内酯的开环聚合，得到高分子量、低分子量分布的聚合物。稀土金属双烷基配合物 **2** 在常温下可以催化 *rac*-丙交酯与 δ -戊内酯嵌段共聚，研究结果表明配合物优先催化 δ -戊内酯聚合，再催化 *rac*-丙交酯聚合形成嵌段共聚物。

关键词：吡啶基配体，稀土金属配合物，*rac*-丙交酯聚合， δ -戊内酯聚合，嵌段共聚

Synthesis, Characterization, Reactivity and Catalytic Performance of Novel 1-(*N,N*-Dimethylaminoethyl)-3-[*N*- (*N',N'*-Dimethylaminoethyl)-*N*-Methylaminomethylene]-Indol- 2-yl Rare-Earth Metal Complexes

ABSTRACT

In this study, the proligand 1-(*N,N*-dimethylaminoethyl)-3-((*N*-(*N',N'*-dimethylaminoethyl)-*N*-methylaminomethylene)indole (**HL**, **L** = 1-[(CH₃)₂NCH₂CH₂]-3-[(CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)CH₂]-C₈H₄N) was designed and synthesized through nucleophilic substitution and mannich reaction using indole, dimethylaminoethyl chloride hydrochloride, *N,N,N'*-trimethylethylenediamine, and formaldehyde aqueous solution. Under anhydrous and argon atmosphere of glove box or with Schlenk technique, a series of novel CNN pincer-type rare-earth metal dialkyl complexes ($\kappa^3_{\text{CNN-L}}$)RE(CH₂SiMe₃)₂ (RE = Dy(**2a**), Y(**2b**), Er(**2c**), Yb(**2d**), Lu(**2e**)) were synthesised and isolated by alkyl elimination reaction of the proligand with 1 equivalent of rare-earth metal trialkyl complexes. The structures of these rare-earth metal alkyl complexes were confirmed by using IR, EA,

SC-XRD. The diamagnetic complexes **2b** and **2e** were further characterized by NMR. Subsequently, we investigated the reactivity of the rare-earth metal dialkyl complexes with *ortho*-carborane (*o*-C₂B₁₀H₁₂). A series of tetradentate indol-2-yl rare-earth metal carboranyl complexes ($\kappa^4_{\text{NCNN-L}}$)RE($\kappa^2_{\text{CC-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}}$)(THF) (RE = Dy(**3a**), Y(**3b**), Er(**3c**), Yb(**3d**), Lu(**3e**)) were synthesised and characterized by reaction the dialkyl complexes with 1 equivalent of *ortho*-carborane. The crystal structure analyses of the complexes **3** revealed that the indolyl-ligand bonds with the central metals in κ^4_{NCNN} mode in complexes **3** which is different to that of κ^3_{CNN} found in complexes **2**.

We subsequently investigated the catalytic activity of two types of rare-earth metal complexes for the ring-opening polymerization of *rac*-lactide or δ -valylactone. At room temperature, these complexes efficiently catalyze the ring-opening polymerization of *rac*-lactide or δ -valylactone, producing poly(lacides) and the polyvalylactones with high molecular weight with low molecular weight distribution. The rare-earth metal dialkyl complexes **2** have been demonstrated to effectively catalyze the block copolymerization of δ -valylactone with *rac*-lactide at room temperature. The research results indicated that the block copolymers can be obtained by polymerization of δ -valerolactone at first, and subsequently polymerization of *rac*-lactide in the presense of complexes as single component catalysts.

KEY WORDS: indolyl ligand, rare-earth metal complexes, polymerization of *rac*-lactide, polymerization of δ -valylactone, block copolymerization

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 前言.....	1
1.1 稀土金属及稀土金属有机配合物的发展.....	1
1.1.1 稀土金属.....	1
1.1.2 稀土金属配合物的研究进展.....	1
1.2 吡啶及含吡啶基稀土金属有机配合物的研究进展.....	24
1.2.1 吡啶及其衍生物.....	24
1.2.2 含吡啶基稀土金属有机配合物的研究进展.....	25
1.3 碳硼烷及含碳硼烷金属配合物的研究进展.....	33
1.3.1 碳硼烷.....	33
1.3.2 含邻碳硼烷金属有机配合物的研究进展.....	33
1.4 可再生高分子材料与金属催化内酯 ROP 的研究进展.....	37
1.4.1 非稀土金属催化内酯开环聚合.....	38
1.4.2 稀土金属催化内酯开环聚合.....	40
1.5 课题设计思路.....	49
第 2 章 1-(<i>N,N</i> -二甲氨基)乙基-3-[<i>N</i> -(<i>N',N'</i> -二甲氨基乙基)- <i>N</i> -甲基胺基亚甲基]-2-吡啶基稀土金属配合物的合成及与邻碳硼烷反应性研究.....	50
2.1 引言.....	50
2.2 实验仪器.....	50
2.3 实验药品.....	51
2.4 1-(<i>N,N</i> -二甲氨基)乙基-3-[<i>N</i> -(<i>N',N'</i> -二甲氨基乙基)- <i>N</i> -甲基胺基亚甲基]-2-吡啶基稀土金属配合物的合成与表征.....	51
2.4.1 1-(CH ₂ CH ₂ NMe ₂)-C ₈ H ₆ N 的合成与表征.....	51
2.4.2 1-(CH ₂ CH ₂ NMe ₂)-3-[CH ₂ N(Me)CH ₂ CH ₂ NMe ₂]-C ₈ H ₅ N 的合成与表征.....	52
2.4.3 稀土金属烷基配合物($\kappa^3_{\text{CNN-L}}$)RE(CH ₂ SiMe ₃) ₂ 的合成.....	53
2.4.4 ($\kappa^3_{\text{CNN-L}}$)Dy(CH ₂ SiMe ₃) ₂ (THF)的合成与表征.....	53
2.4.5 ($\kappa^3_{\text{CNN-L}}$)Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂ (THF)的合成与表征.....	53
2.4.6 ($\kappa^3_{\text{CNN-L}}$)Er(CH ₂ SiMe ₃) ₂ (THF)的合成与表征.....	54
2.4.7 ($\kappa^3_{\text{CNN-L}}$)Yb(CH ₂ SiMe ₃) ₂ (THF)的合成与表征.....	54
2.4.8 ($\kappa^3_{\text{CNN-L}}$)LuCH ₂ SiMe ₃) ₂ (THF)的合成与表征.....	55
2.5 稀土双烷基配合物与邻碳硼烷反应性研究.....	55
2.5.1 ($\kappa^4_{\text{NCNN-L}}$)Dy($\kappa^2_{\text{CC-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}}$)(THF)的合成与表征.....	56
2.5.2 ($\kappa^4_{\text{NCNN-L}}$)Y($\kappa^2_{\text{CC-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}}$)(THF)的合成与表征.....	56

2.5.3 ($\kappa^4_{\text{NCNN-L}}$)Er($\kappa^2_{\text{CC-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}}$)(THF)的合成与表征	56
2.5.4 ($\kappa^4_{\text{NCNN-L}}$)Yb($\kappa^2_{\text{CC-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}}$)(THF)的合成与表征	57
2.5.5 ($\kappa^4_{\text{NCNN-L}}$)Lu($\kappa^2_{\text{CC-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}}$)(THF)的合成与表征	57
2.6 结果与讨论	57
2.7 本章小结	64
第 3 章 新型含 1-(<i>N,N</i> -二甲氨基)乙基-3-[<i>N</i> -(<i>N',N'</i> -二甲氨基乙基)- <i>N</i> -甲基胺基亚甲基]-2-吡啶基稀土金属配合物催化内酯开环聚合及共聚研究	65
3.1 引言	65
3.2 实验部分	66
3.2.1 稀土金属双烷基配合物催化 <i>rac</i> -丙交酯开环聚合	66
3.2.2 稀土金属碳硼炔配合物催化 <i>rac</i> -丙交酯开环聚合	68
3.2.3 稀土金属双烷基配合物催化 δ -戊内酯开环聚合	70
3.2.4 稀土金属碳硼炔配合物催化 δ -戊内酯开环聚合	73
3.2.5 稀土金属钪双烷基配合物催化 δ -戊内酯与 <i>rac</i> -丙交酯共聚	75
3.3 机理推测	82
3.3.1 均聚机理推测	82
3.3.2 嵌段共聚机理推测	82
3.4 本章小结	83
第 4 章 总结与展望	84
参考文献	86
附 录	100
硕士期间发表论文情况	112
致 谢	113

第 1 章 前言

1.1 稀土金属及稀土金属有机配合物的发展

1.1.1 稀土金属

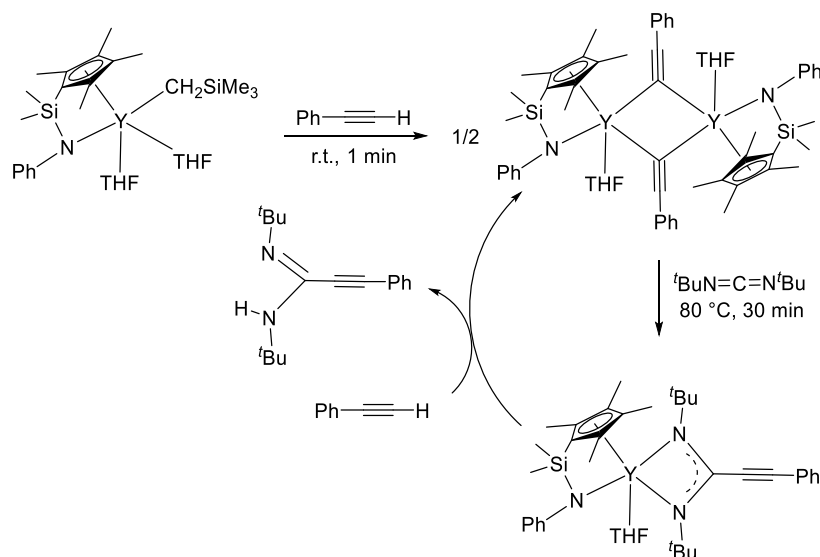
稀土金属 (rare-earth metal) 位于周期表第 IIIB 族, 它包括钪, 钇以及 15 种镧系金属 (lanthanide) 在内的 17 种元素。稀土金属离子半径大、配位数高。稀土金属离子的 4f 轨道处于价电子轨道的内层, 屏蔽作用较大, 直接导致与配体电子轨道之间的相互作用比较弱, 成键能力也较弱。另外, 稀土金属配合物不遵循过渡金属化学中的 18 电子规则, 由于缺乏可变的氧化态, 至今未发现过渡金属有机配合物中常见的氧化加成和还原消除反应。

稀土元素储量丰富, 即使是在稀土中储量最低的铈元素也比金等其他贵金属的储量高^[1]。我国是稀土资源大国, 储量位居世界第一。目前, 稀土金属被广泛的应用于高新技术产业更是作为国家的战略储备资源, 对我国有着极其重要的意义。

1.1.2 稀土金属配合物的研究进展

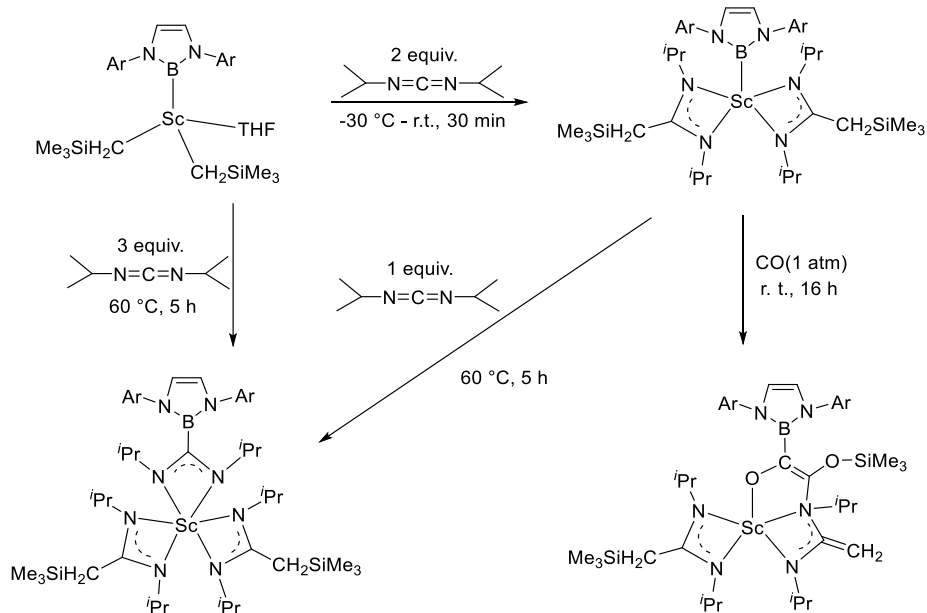
根据软硬酸碱理论, 稀土金属离子的离子性强, 属于硬的 Lewis 酸, 所以容易与含 N、O 原子等硬 Lewis 碱配体配位, 表现出比较强的亲氧性。Wilkinson 于 1954 年首次报道三茂基稀土金属有机配合物(Cp_3RE)^[2], 实现了稀土金属有机配合物从无到有。由于稀土金属有机化合物对水和空气极为敏感, 导致了稀土有机化学开始了近三十年的缓慢发展。八十年代, 随着现代合成技术的发展——Schlenk 技术^[3]的建立、手套箱的应用^[4]和检测技术的发展, 大大推动了稀土金属有机化学的进步。稀土金属离子的配位场稳定化能小, 离子半径大, 因此在稀土离子配位数可以为 3-12 变化。稀土金属有机化学的快速发展, 一定程度上取决于大量配体的开发, 例如茂基^[5]、茛基^[6]、芴基^[7]、吡咯基^[8]、咪唑基^[9]、吡啶基^[10]、喹啉基^[11]、吲哚基^[12]、异吲哚^[13]、恶唑啉基^[14]、亚胺基^[15]、 β -二亚胺基^[16]、芳氧基^[17]、胍基^[18]、脒基^[19]、酰胺基^[20]、亚膦酰胺基^[21]、吗啉基^[22]、胺基^[23]、吡啶基^[24]、氮杂环卡宾配体^[25]。这些不同类型配体的开发极大地丰富了稀土金属有机配合物的种类。

2005 年侯召民教授课题组^[26]报道了含有二甲基硅基桥连胺基茂基配体的半夹心钇配合物可以催化末端炔烃对碳化二亚胺的加成反应。通过中间体的分离，确定了催化反应的机理（Scheme 1-1）。



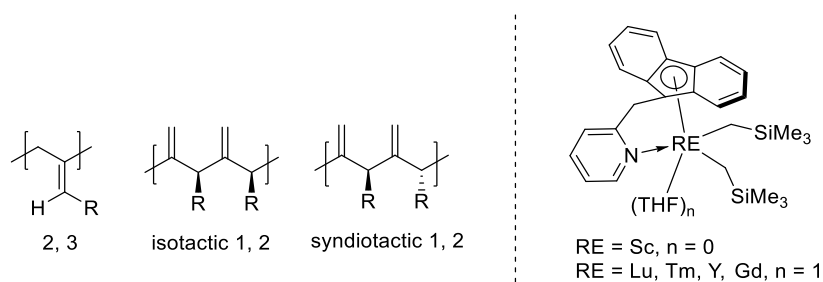
图例 1-1 二甲基硅基桥连胺基茂基钇配合物催化末端炔烃对碳化二亚胺的加成反应
Scheme 1-1 Dimethylsilyl bridges cyclopentadienyl and amino yttrium complex catalyzes addition reaction by terminal alkynes adding to carbodiimide

2011 年侯召民教授课题组^[27]首次报道了通过硼基锂盐与双烷基钪的四苯基硼酸盐反应得到硼基钪双烷基配合物。反应性研究表明，碳化二亚胺和一氧化碳可以插入 Sc-B 键中，生成新的含硼钪配合物（Scheme 1-2）。

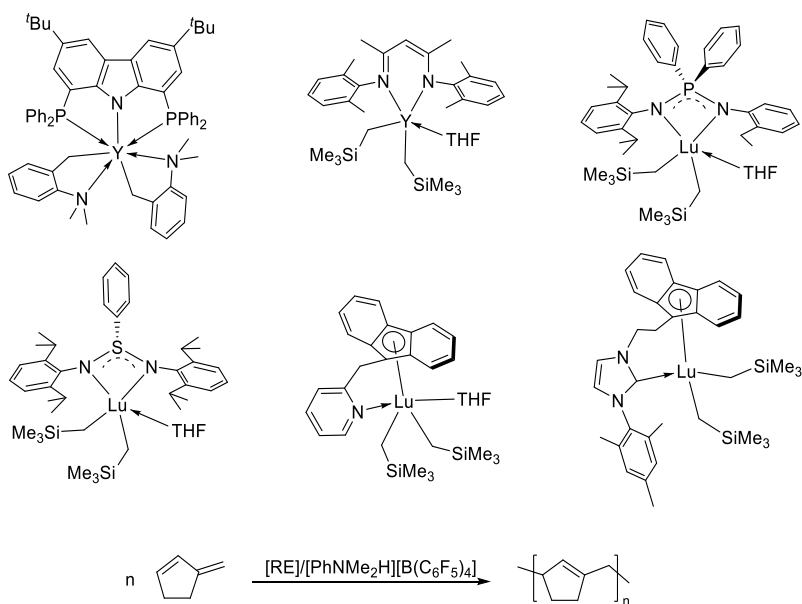


图例 1-2 碳化二亚胺和一氧化碳对 Sc-B 键的插入
Scheme 1-2 Carbodiimide and carbon monoxide insert to Sc-B bonds

2017 年崔冬梅教授课题组^[28]报道了一系列含吡啶官能化的茚基稀土金属双烷基配合物，这些配合物与 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 Al^iBu_3 组成的三元催化体系，在温和条件下可以催化联烯衍生物的聚合。稀土金属双烷基配合物对苯丙烯(PA)聚合表现出显著的 2,3 选择性(>99.9%)，而离子半径最小的金属钪双烷基配合物则表现出中等的 2,3 选择性，催化剂活性随金属中心离子半径的增大而增大。另外，金属钪双烷基配合物还实现了极性或非极性联烯衍生物、对甲基苯基丙二烯、对氟苯基联烯和对甲氧基苯基联烯的 2,3 选择性聚合 (Scheme 1-3)。



图例 1-3 茚基稀土金属双烷基配合物与有机硼试剂和三异丁基铝催化联烯聚合
Scheme 1-3 Fluorenyl rare-earth metal dialkyl complexes with the borate and triisobutyl aluminum catalyze polymerization of ethylene

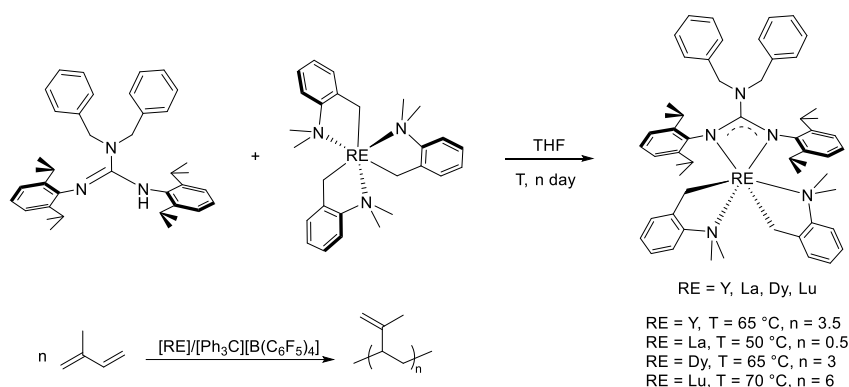


图例 1-4 稀土金属配合物与有机硼试剂催化 3-甲基环戊二烯的聚合
Scheme 1-4 Rare-earth metal complexes with borate catalyze polymerization of 3-methylcyclopentadiene

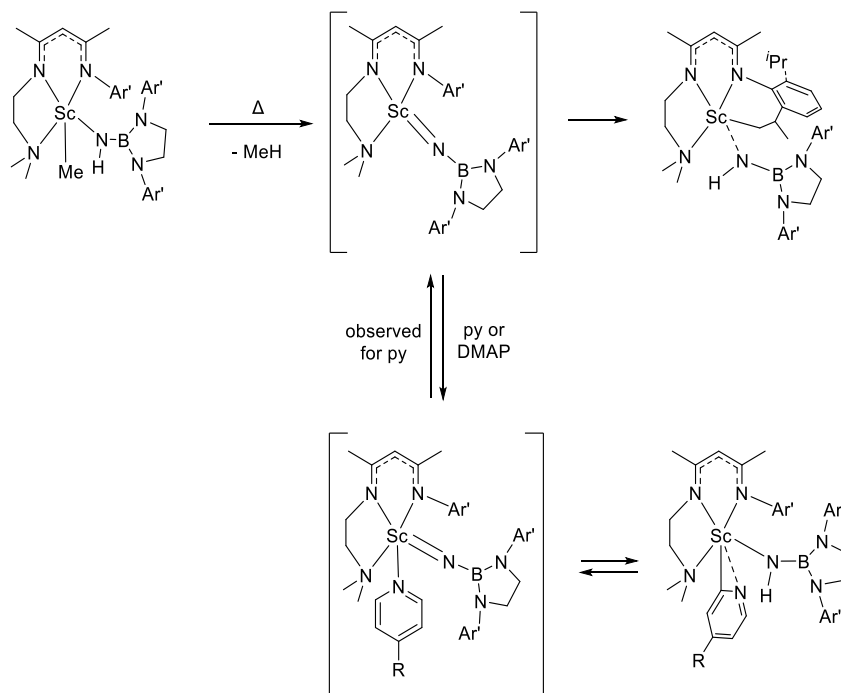
2017 年崔冬梅教授课题组^[29]首次报道了 3-甲基环戊烯的配位聚合反应。所制备的稀土金属配合物与 $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 组成的二元催化体系可以催化 3-

亚甲基环戊烯的聚合，获得的聚合物分子量高，其中 NPN-和 NSN-三齿非茂基钨催化剂体系在室温下的甲苯溶液(3.2 g/100 mL)中具有极高的活性，最高可达 11520 kg/(mol_{Lu}·h)。所得聚合物具有高的 1,4-区域选择性(>99%)，分子量较高 (1-20×10⁴ g/mol)，分子量分布较窄 ($D = 1.45-1.79$) (Scheme 1-4)。

2017 年周锡庚教授课题组^[30]报道了一系列新型胍基稀土双烷基配合物。这些配合物与有机硼试剂（如[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]）组成的二元催化体系，对异戊二烯的聚合表现出优异的催化活性和显著的 3,4-区域选择性，分子量达 17.9 g/mol，分子量分布低至 1.03 (Scheme 1-5)。



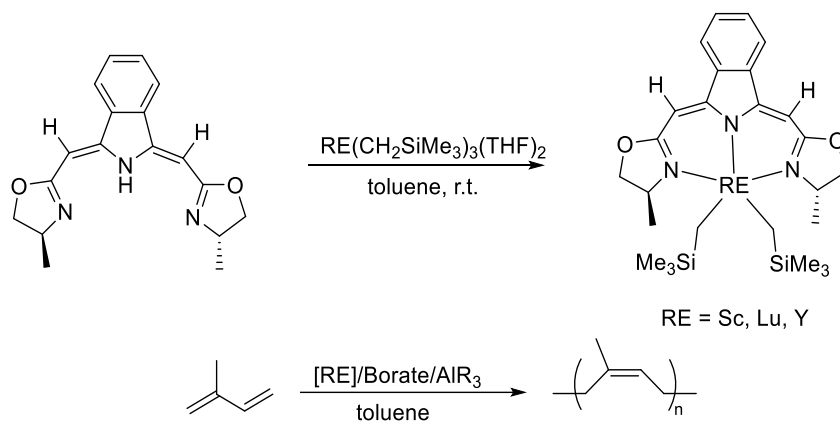
图例 1-5 稀土金属烷基配合物与有机硼试剂催化异戊二烯的 3,4-聚合
Scheme 1-5 Rare-earth metal alkyl complexes with borate catalyze 3,4-polymerization of isoprene



图例 1-6 钪氮宾配合物诱导 sp³ 或 sp² C-H 键活化
Scheme 1-6 Scandium azabine complex induces activation of sp³ or sp² C-H bond

2017 年 Philip Mountford 教授等人^[31]报道了瞬态钪氮宾配合物。在加热条件下, 钪的硼胺基配合物经过 α -H 消除释放甲烷并生成瞬态金属钪氮宾配合物, 随后一个异丙基 sp^3 C-H 键发生了活化, 形成环金属化配合物。在吡啶或 DMAP 存在下, 瞬态钪氮宾配合物发生吡啶或 DMAP 的 sp^2 C-H 键活化。通过反应动力学及同位素标记研究表明, 这些反应的速率决定步骤都是初始 α -H 消除释放甲烷并生成瞬态金属钪氮宾配合物 (Scheme 1-6)。

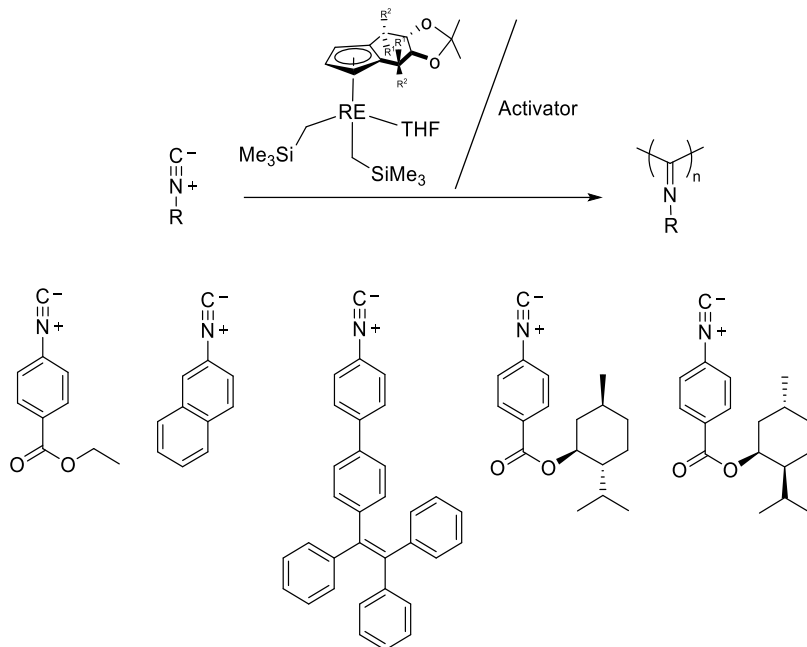
2017 年李晓芳教授课题组^[32]报道了一系列手性噁唑啉官能化的异吲哚啉稀土金属双烷基配合物。在甲苯溶剂中, 这些配合物与有机硼试剂和烷基铝试剂组成的三元催化体系, 可以高活性催化异戊二烯聚合, 1,4-顺式选择性高达 97%, 分子量可达 71×10^4 g/mol, 分子量分布 ($D = 2.0-4.5$)。另外, 相比用 (S,S)-双(噁唑啉苯基)胺基稀土金属双烷基配合物得到的 1,4-反式聚异戊二烯和 1,3-双(2-吡啶基)异吲哚啉稀土金属双烷基配合物得到的 1,4-顺式聚异戊二烯, 表明主体骨架取代基对钳型稀土金属双烷基配合物在异戊二烯聚合中的立体选择性影响非常大, 具有刚性骨架和大体积取代基不利于异戊二烯的 1,4 顺式聚合 (Scheme 1-7)。



图例 1-7 手性噁唑啉官能化异吲哚啉稀土金属配合物催化异戊二烯 1,4-顺式聚合
Scheme 1-7 Chiral oxazolinolone functionalized isoindolyl rare-earth metal complexes with the borate and trialkyl aluminum catalyze 1,4-*cis* polymerization of isoprene

2018 年李晓芳教授课题组^[33]报道了阳离子型半夹心稀土金属烷基配合物在温和条件下, 能催化含有苯甲酸乙酯基、萘基、四苯基乙烯基或苯甲酸酯基等极性基团的官能化芳基异腈单体进行均聚, 得到具有不同结构和性能的高分子量官能化聚异腈。探究了不同的取代基、不同的金属中心、不同的活化剂、不

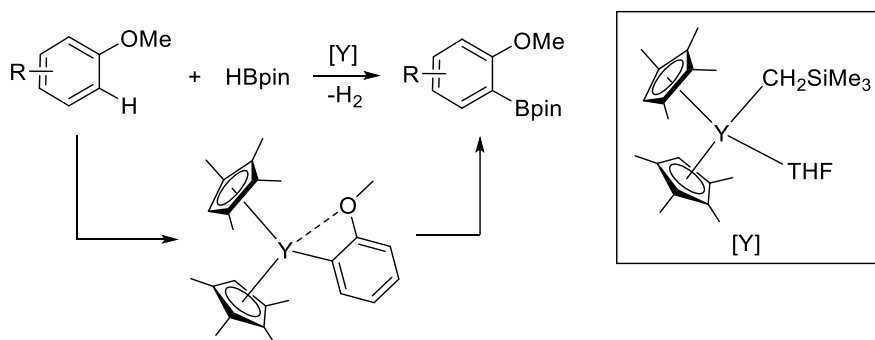
同的溶剂、不同的配合物的摩尔比、不同时间以及不同聚合温度对这些配合物催化芳基异腈聚合的结果影响。最优条件下，聚合活性达到 $1.2 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (Scheme 1-8)。



图例 1-8 阳离子半夹心型稀土金属配合物催化异腈聚合

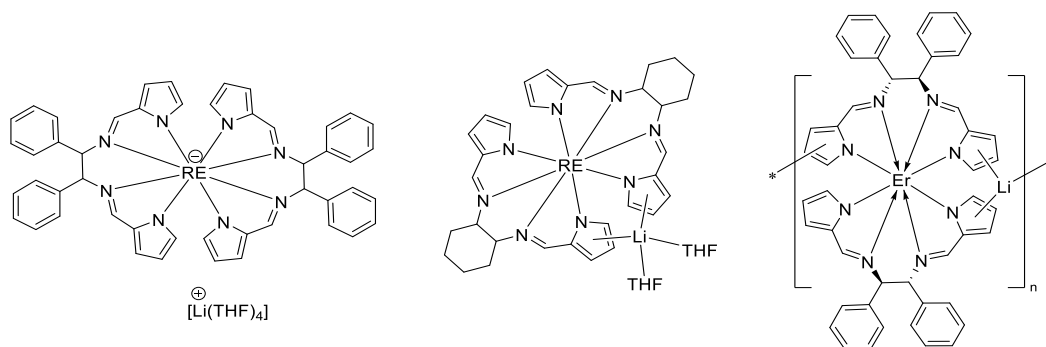
Scheme 1-8 Cationic half-sandwich type rare-earth metal complexes catalyze polymerization of isocyanide

2018 年侯召民教授课题组^[34]报道利用茂基钪烷基配合物，催化多种芳醚的邻位 C-H 硼化反应。该催化反应具有底物范围广、官能团耐受性强以及不需要 H_2 受体等特点。这一转化的关键归因于稀土金属离子具有足够的亲氧性，以及茂基配体为稀土金属中心提供了合适的配体环境，可以有效抑制可能的失活反应，促进芳香醚邻位 C-H 键活化了的硼化。这为硼化芳香醚衍生物的合成提供了一条新的直接途径 (Scheme 1-9)。

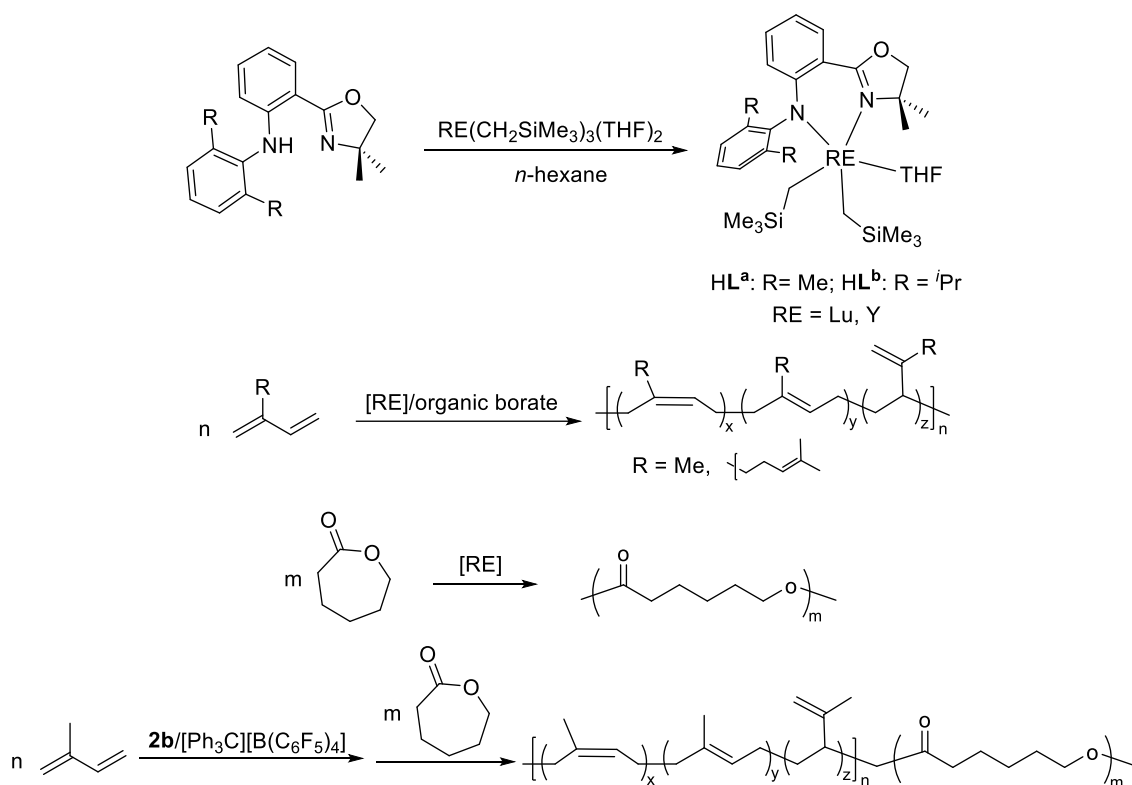


图例 1-9 环戊二烯基钪配合物催化芳醚的邻位硼化

Scheme 1-9 Cyclopentadienyl yttrium complex catalyzes ortho-borylation of aryl ethers



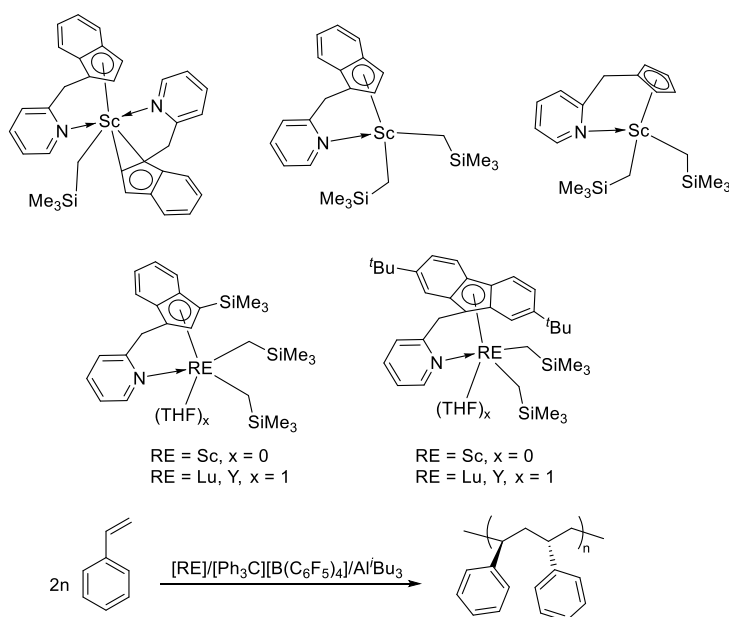
Scheme 1-10 Rare-earth metal complexes supported by 1,2-diimino ligand



Scheme 1-11 synthesis of chiral oxazolinoline functionalized anilino rare-earth metal complexes and they catalyze polymerization of 1,3-diene and caprolactone and yttrium complex with the borate catalyzes block copolymerization of isoprene and caprolactone

2018 年贺高红教授课题组^[36]通过恶唑啉官能化的苯胺配体前体与稀土金属三烷基化合物反应得到稀土金属双烷基配合物。这些配合物与有机硼试剂组成的二元催化体系，均可以催化 1,3-二烯（异戊二烯、月桂烯）的聚合。其中，钪配合物对异戊二烯聚合表现出更高的活性和 1,4-顺式选择性，这表明中心金属对催化结果的影响，另外，有机硼试剂对催化活性和选择性均有影响。此外，这些配合物可以高活性催化己内酯开环聚合，与有机硼试剂组成的二元体系可以实现异戊二烯和己内酯的嵌段聚合（Scheme 1-11）。

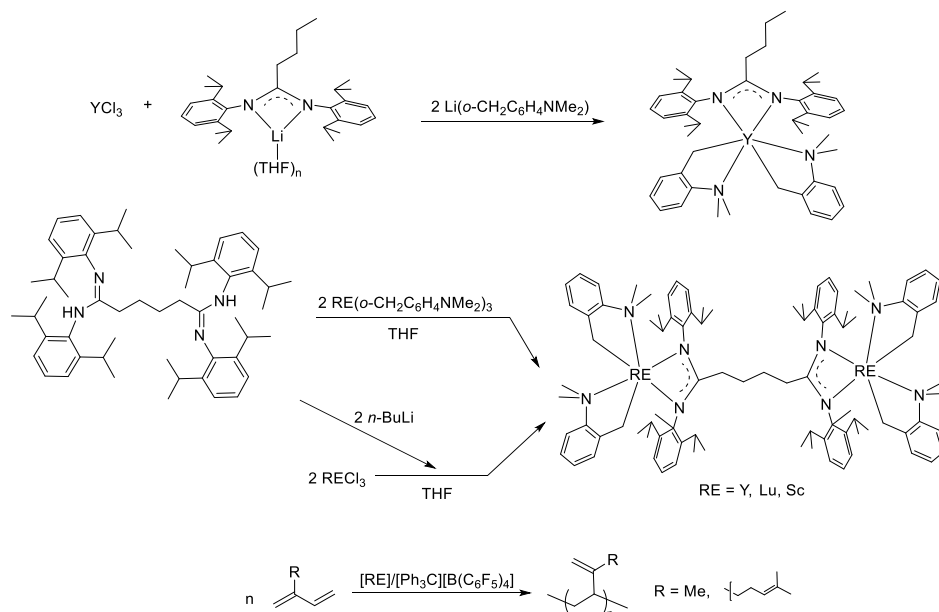
2019 年崔冬梅教授课题组^[37]报道了一系列含有吡啶官能化的茂基、茛基和芴基稀土金属双烷基配合物。这些配合物与 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 Al^iBu_3 组成的三元催化体系，对苯乙烯的聚合表现出不同的性能。含茂基或取代茛基的稀土金属双烷基配合物，其催化性能很低，而叔丁基取代吡啶基亚甲基芴基稀土金属配合物表现出高活性和高规整度（ $\text{rrrr}>99\%$ ），聚苯乙烯分子量高达 54.1×10^4 g/mol，分子分布相对较窄（ $\text{Đ} = 1.28\text{-}2.49$ ）（Scheme 1-12）。



图例 1-12 茂基、茛基、芴基稀土金属配合物、硼试剂与三异丁基铝催化苯乙烯聚合

Scheme 1-13 Cyclopentadienyl, indenyl, fluorenyl rare-earth metal complexes with the borate and triisobutylaluminum catalyze polymerization of styrene

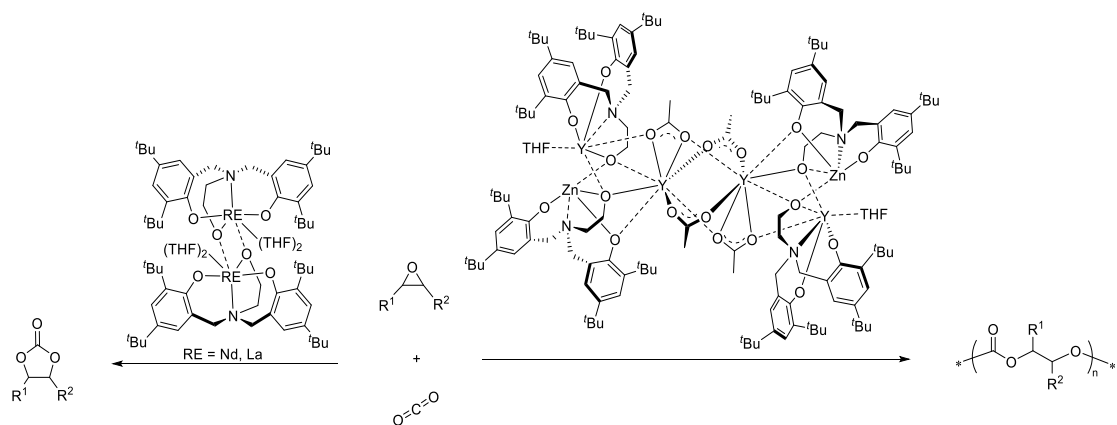
2019 年周锡庚教授课题组^[38]报道了单核脒基钪烷基配合物和双脒基双核稀土金属烷基配合物。这些配合物与 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 组成的二元催化体系，可以活性催化 1,3-二烯（异戊二烯、月桂烯）3,4 聚合。-20~80 °C 时，双核钪配合物能有很高的催化活性且聚合物分子量分布窄（ $\text{Đ} = 1.06\text{-}1.20$ ）（Scheme 1-13）。



图例 1-13 脒基稀土金属配合物催化月桂烯 3,4-聚合

Scheme 1-13 Amidino rare-earth metal complexes with the borate catalyze 3,4-polymerization of myrcene

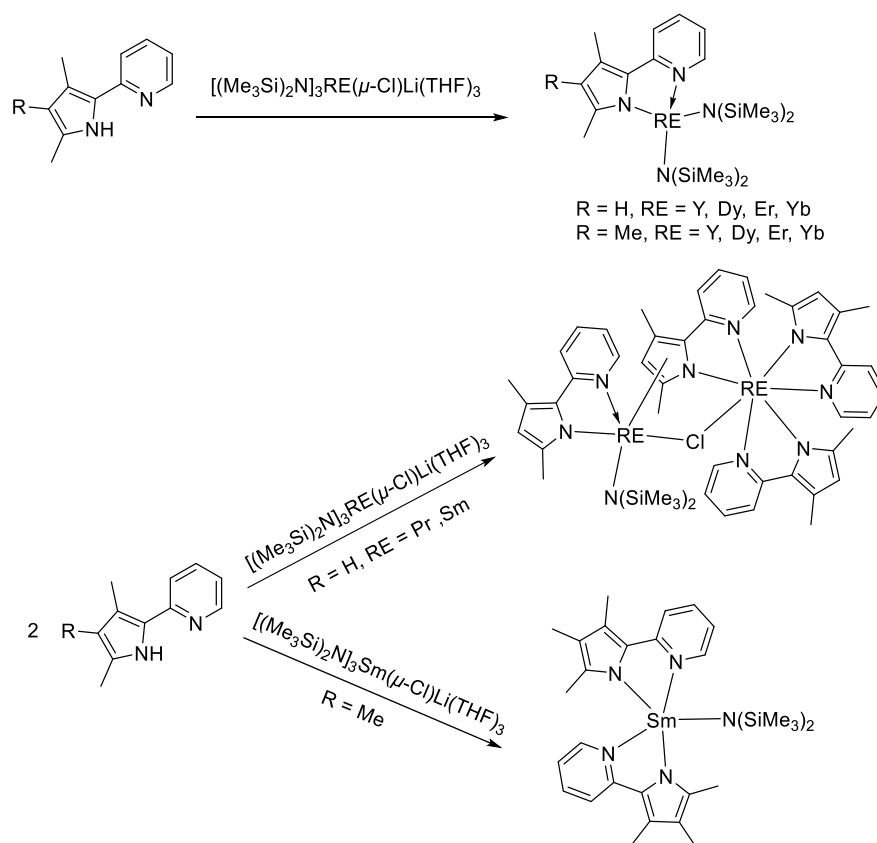
2019 年姚英明教授课题组^[39]报道了一类芳氧基和烷氧基官能化脒配体稀土金属配合物和乙酰基配体桥连的稀土金属异核配合物。异核 RE-Zn 配合物被证明可以催化于环氧丙烷和 CO₂ 的共聚，生成了乙酰基端链的聚碳酸酯。同核配合物在催化各种单取代环氧丙烷和 CO₂ (1 bar) 的环加成反应中表现出良好的活性，生成碳酸酯的收率为 65-96%。对于位阻二取代环氧丙烷，在 CO₂ (10 bar) 的存在下，产率达到 60-91% (Scheme 1-14)。



图例 1-14 单核稀土金属配合物催化环氧丙烷与二氧化碳环加成和异核钇配合物催化环氧丙烷与二氧化碳共聚

Scheme 1-14 Monometallic rare-earth metal complexes catalyze the cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide, exometals yttrium catalyze copolymerization of carbon dioxide with propylene oxide

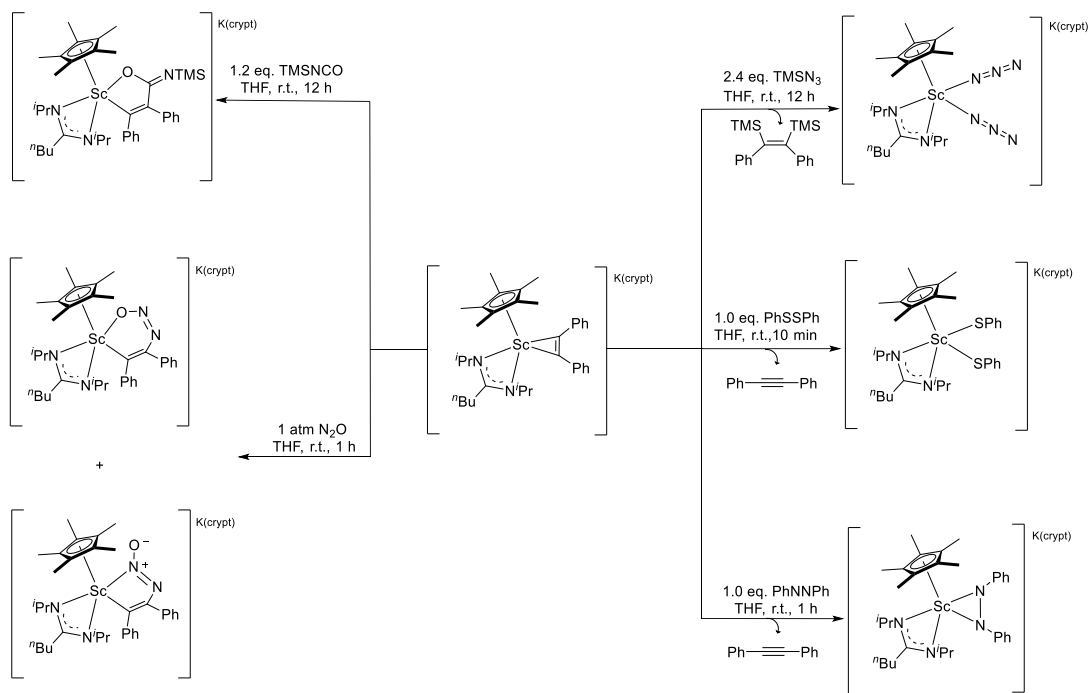
2019 年周双六教授课题组^[40]报道了一系列吡啶官能化的吡咯基稀土金属配合物。X-射线单晶衍射研究表明，稀土金属的离子半径和配体的细微不同对配合物的结构和成键方式有很大的影响。在温和且无溶剂条件下，4 配位的稀土二胺基配合物对 1,2-环氧环己烷与胺的氢胺化反应具有较高的催化活性，生成了多种 β -胺基醇（Scheme 1-15）。



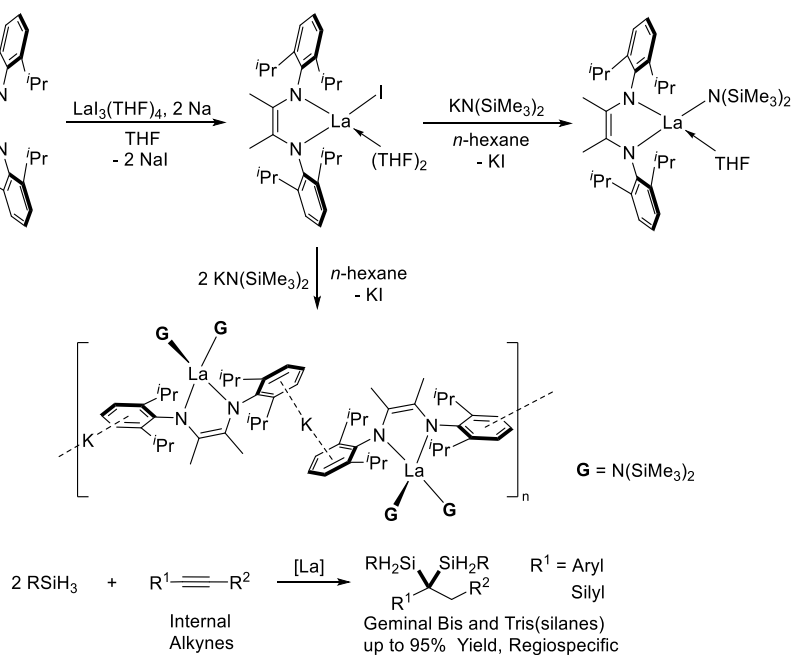
图例 1-15 不同配位方式的吡啶官能化的吡咯基稀土金属胺基配合物

Scheme 1-15 Pyridyl functionalized pyrrolyl rare-earth metal amino complexes with different coordination modes

2019 年席振峰教授课题组^[41]报道了三种金属杂环丙烯，首次明确定义了稀土金属杂环丙烯配合物。通过结构表征和 DFT 计算表明了一个离域三中心双电子（2c-2e）芳香体系。用苯乙炔或 $TMSN_3$ 处理环丙烯配合物后，分别得到双苯乙炔或双叠氮化物的钪配合物。用 $TMSNCO$ 或 N_2O 处理环丙烯配合物后， $C=O$ 键或 N_2O 插入到钪杂环丙烯的 $Sc-C$ 键中会得到五元或六元的钪杂环。此外，环丙烯还可以作为 $PhSSPh$ 和 $PhNNPh$ 的双电子还原剂。这些结果表明，具有强亲核性的烯基二负离子和高度应变的三元环，导致其对不饱和小分子具有多样化和独特的反应性（Scheme 1-16）。



图例 1-16 钪杂环丙烯配合物与不饱和小分子的反应
Scheme 1-16 Reaction of scandium-lacyclopropenes with unsaturated molecule

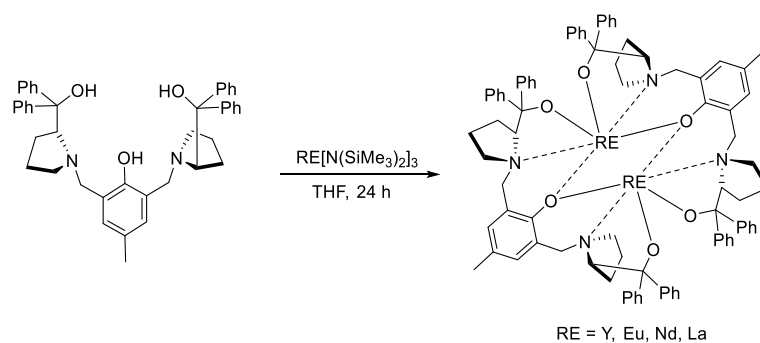


图例 1-17 胺基镧配合物催化内炔硅氢化
Scheme 1-17 Lanthanum amino complexes catalyze dihydrosilylation of internal alkynes

2020 年崔春明教授课题组^[42]报道了 1,2-二亚胺基稀土胺基配合物催化芳基或硅基取代的内炔的硅氢化反应，分别以高产率生成双硅烷和三硅烷。同系列的烷基钪和钪二胺基配合物和钪二胺基配合物表现出较差的活性和选择性，表

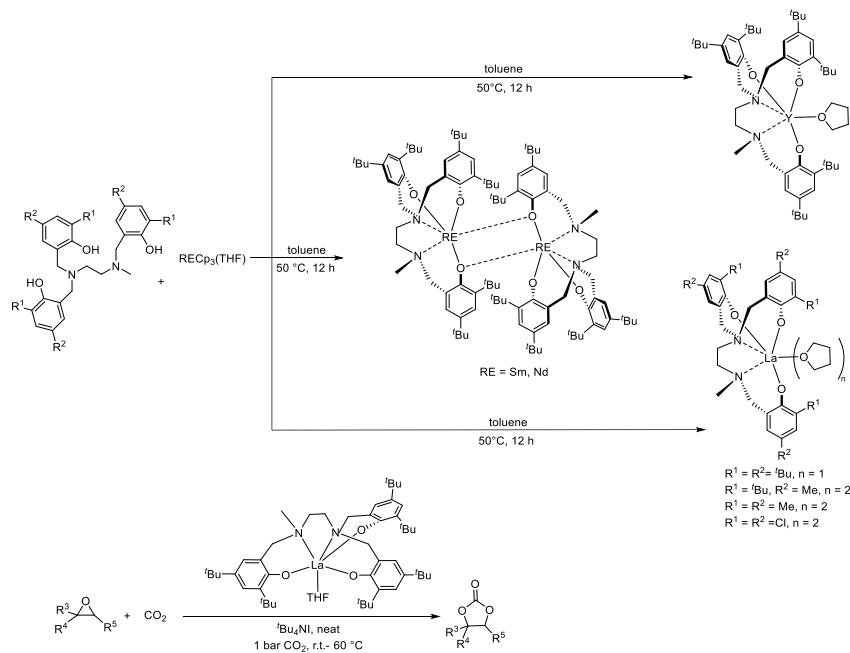
明不同金属中心离子半径对反应的影响。与中性胺基配合物相比，阴离子配体具有更极化的 La-N 键，有利于与氢硅烷通过 σ 键复分解生成活性稀土氢化物中间体。此外，镧较大离子半径可以为空间要求高的三取代烯烃的配位提供更多的开放空间（Scheme 1-17）。

2020 年赵蓓教授课题组^[43]报道了双吡咯烷官能化的芳氧基稀土金属配合物。镧的配合物可以催化 HBpin 对催化取代酮的对映选择性硼氢化反应进行了研究，制备了收率高、*ee* 值高的仲醇（Scheme 1-18）。



图例 1-18 稀土金属配合物催化苯乙酮的对映选择性硼氢化

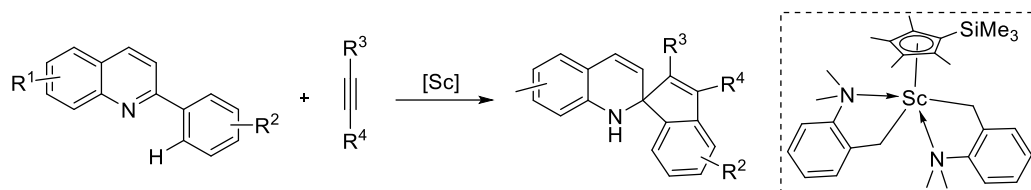
Scheme 1-18 Enantioselective hydroboration of acetophenone catalyzed by rare-earth metal complexes



图例 1-19 稀土金属配合物催化二氧化碳对环氧丙烷环加成

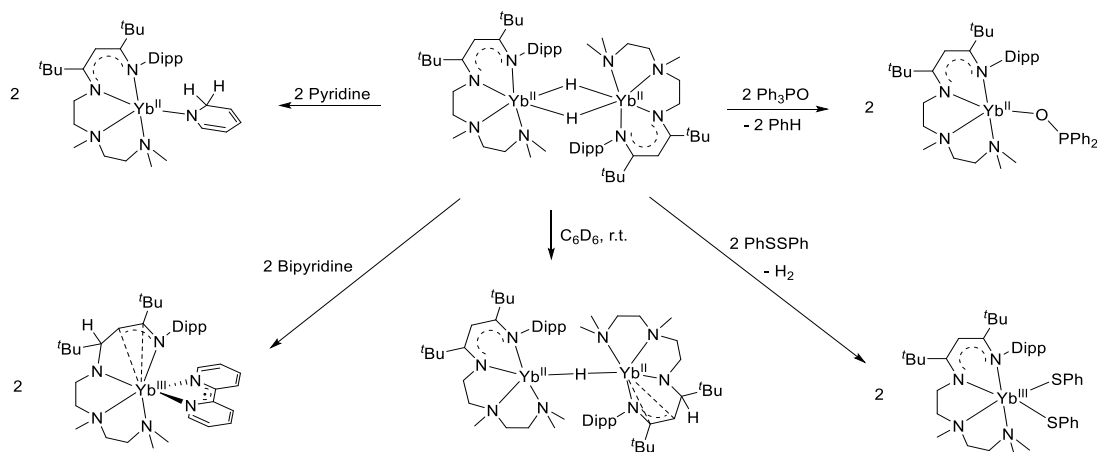
Scheme 1-19 Rare-earth metal complexes catalyze the cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide

2021 年侯召民教授课题组^[45]报道了钪催化的喹啉与炔的不对称脱芳螺环反应，为的喹啉和各种炔烃中合成含有无保护 N-H 基团的季碳立体中心的螺-二氢喹啉衍生物提供了一种高效和选择性的途径，具有产率高，对映选择性高，100% 原子利用率和广泛的底物范围。实验研究和理论泛函计算表明，该反应首先通过烷基钪对喹啉底物上的 2-芳基 sp^2 C-H 键活化，随后 $C\equiv C$ 插入到 Sc-C_{Ar} 键中，随后产生的烯基钪在喹啉部分的 C=N 键发生 1,2 加成脱芳化。这项工作为喹啉的脱芳化开辟了一条新的途径，高效和选择性地构建螺环分子（Scheme 1-20）。



图例 1-20 半夹心钪配合物催化 2-芳基喹啉与炔烃的对映选择性去螺环化

Scheme 1-20 Enantioselective spiro-annulation of 2-arylquinolines with alkynes catalyzed by Half-sandwich scandium complex



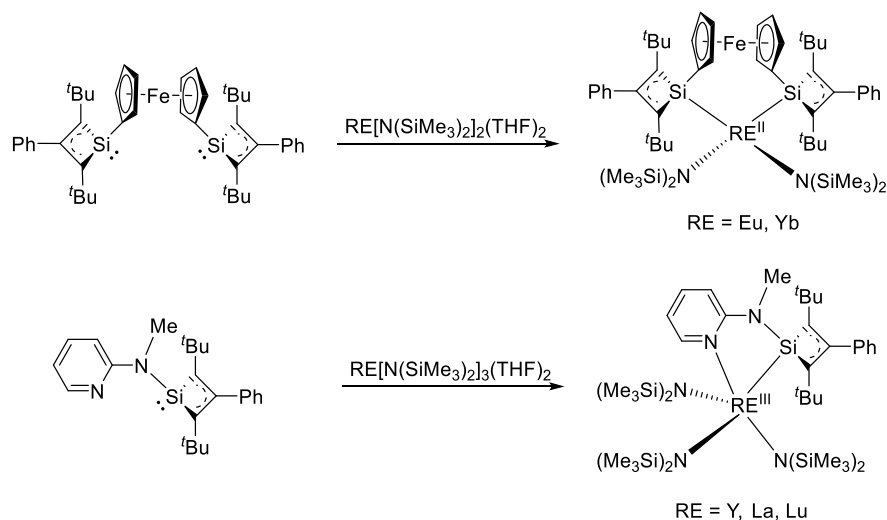
图例 1-21 β -二亚胺基二价铈氢配合物的反应性

Scheme 1-21 Reactivity of β -diketiminato-base divalent ytterbium hydrido complex

2021 年陈耀峰教授课题组^[46]报道了含有两个桥连氢配体四齿 β -二亚胺配体二价铈氢配合物。该配合物易发生氢配体移位反应，形成新的仅含有一个桥连氢配体的二价氢化物配合物。该配合物也可以与吡啶和联吡啶发生反应，表现出多种反应活性（ Yb^{II} -H 键加成到吡啶上，氢负离子向吡啶 C=N 键迁移，以及 Yb^{II} 诱导联吡啶的单电子氧化还原反应）。该氢化物配合物与 $Ph_3P=O$ 反应，导致 $Ph_3P=O$ 的 P-C_{Ph} 键裂解和 C_6H_6 的消除；另一方面，与 $PhSSPh$ 的反应是基于氢配体偶联的氧化还原反应。该氢化物配合物与 1 和 2 当量的 $PhSSPh$ 的反应清楚

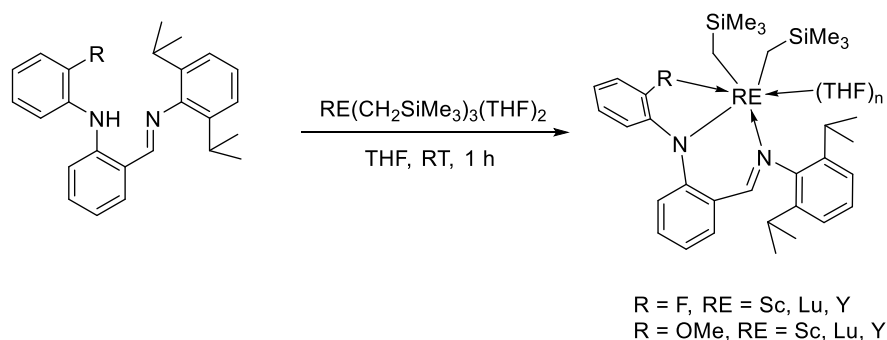
地表明，以氢配体偶联为基础的氧化还原反应优先于以镱(II)为基础的氧化还原反应 (Scheme 1-21)。

2021 年 Peter W. Roesky 教授等人^[47]报道了一系列二茂铁桥连双硅宾配体和甲基胺桥连吡啶基单硅宾配体负载的二价和三价稀土金属胺基配合物。单硅宾配体与稀土金属三胺基化合物则得到三价化合物，而双硅宾配体与稀土金属二胺基化合物得到了二价稀土配合物。在之前的研究中观察到还原诱导的双硅宾配体的 Si(II)-N 键裂解，而这些配合物的热稳定性与之前报道的双硅宾配合物有所区别 (Scheme 1-22)。



图例 1-22 双硅宾二价配合物和单硅宾三价配合物的合成

Scheme 1-22 Synthesis of bis(silylene) bivalent complexes and mono(silylene) trivalent complexes



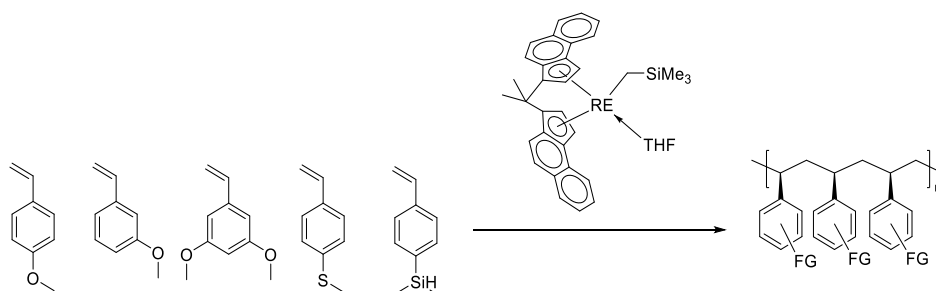
图例 1-23 亚胺官能化的苯胺基稀土金属配合物的合成

Scheme 1-23 Synthesis of imino functionalized aniline rare-earth metal complexes

2021 年崔冬梅教授课题组^[48]报道一系列亚胺官能化的苯胺基稀土金属配合物，与 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和烷基铝组成的三元催化体系，可以催化异戊二烯聚合。

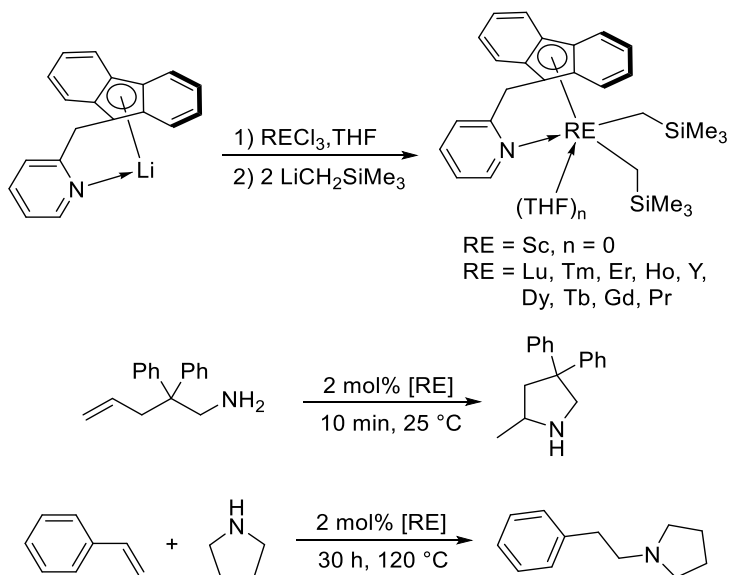
不同金属中心的选择和配体侧臂上引入具有不同位阻的配位基团是调节聚异戊二烯立体选择性的关键。优化后，聚异戊二烯的立体选择性成功地从 1,4-顺式选择性(84%)转变为 1,4-反式选择性(93%) (Scheme 1-23)。

2021 年同年崔冬梅教授课题组^[49]又报道了一种桥连双(苯并茚基)稀土金属配合物，这些配合物可以单组份高活性催化的非遮蔽极性苯乙烯聚合，具有完美的等规选择性(>99%)。所得的极性等规聚苯乙烯可以定量地转化为高熔点的羟基或甲基磺酰基聚苯乙烯。此外，对甲氧基苯乙烯和间甲氧基苯乙烯与苯乙烯的共聚反应分别得到梯度共聚物和无规共聚物。改变不同投料占比可以获得不同组分的共聚物 (Scheme 1-24)。



图例 1-24 桥连双苯并茚基稀土金属配合物催化极性苯乙烯聚合

Scheme 1-24 Bridging bisbenzoinkyl rare earth metal complexes catalyze polymerization of polar styrene

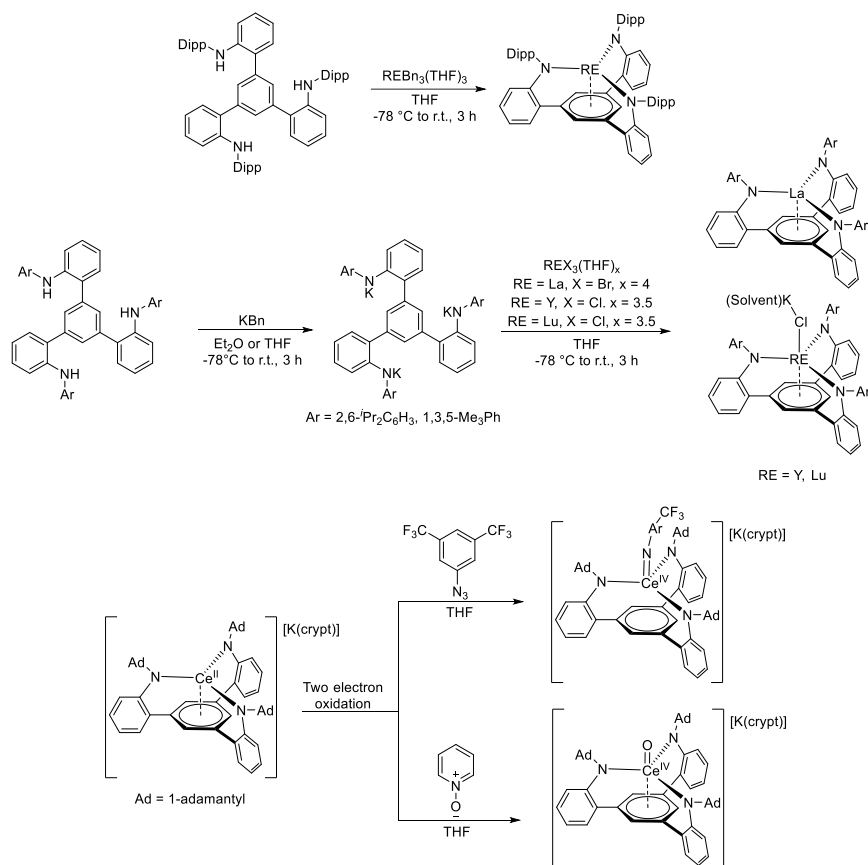


图例 1-25 茚基稀土金属配合物的合成及催化分子内氢胺化和分子间氢胺化

Scheme 1-25 Synthesis of fluorenyl rare-earth metal complexes, they catalyze IEHA and IAHA

2021 年崔冬梅教授课题组^[50]继续报道了用吡啶官能化的茚基稀土金属双烷基配合物，分别催化 1-氨基-2,2-二苯基-4-戊烯的分子内氢胺化和苯乙烯与吡咯

烷的分子间氢胺化。DFT 计算表明, 无论分子内或分子间的氢胺化反应, 主要的机理是逐步的 σ 键插入, 包括 C=C 键插入到 RE-N 键和 RE-C 键的质子分解。质子分解反应的能垒高于插入反应的能垒, 表明前者应是限制转化率的反应步骤。额外的胺分子有利质子分解步骤。因此, 胺与插入产物的配位是控制氢胺化反应的关键因素之一 (Scheme 1-25)。

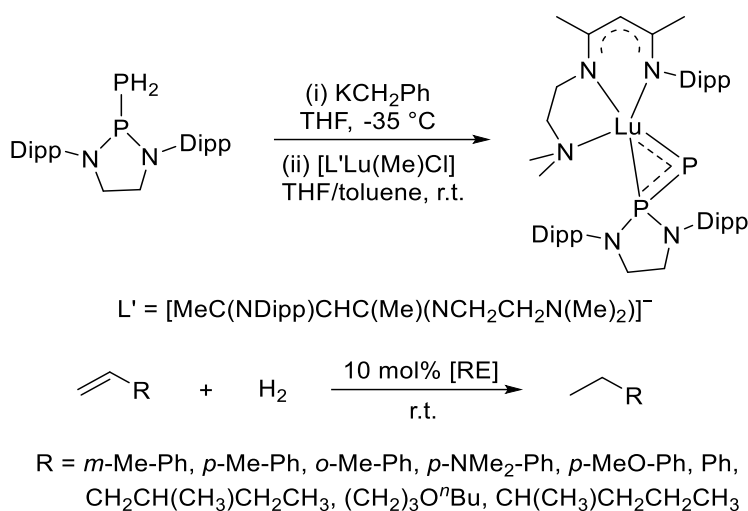


图例 1-26 三脚架型三芳胺基稀土金属配合物的合成及二价铈到四价铈的单金属中心双电子氧化

Scheme 1-26 Synthesis of tripodal tris(amido) rare-earth metal complexes and two-electron oxidations at a single center of cerium(II) to cerium(IV)

2021 年黄闻亮教授课题组^[51]报道了一种以芳烃桥连的三芳胺配体应用于稀土金属化学。采用复分解或烷基消除反应以中等收率制备了新型三脚架型稀土金属配合物。对于复分解反应, 金属三溴化物产生中性的金属三胺配合物, 而金属三氯化物则形成氯桥连的异金属配合物。稀土金属配合物在固体状态下表现为平面三角形构型, 而不是像稀土金属三胺基配合物通常观察到的三角双锥构型。此外, 三脚架型配体的芳烃与稀土金属离子存在不可忽略的相互作用。密度泛函理论计算得到了配体与稀土金属离子之间的键合相互作用。稀土金属

配合物的 LUMO 主要是芳烃的反键轨道，金属基轨道占少数，而镧配合物的 HOMO-15 和 HOMO-16 表明芳烃是三价镧离子的 π 给体。2023 年黄闻亮教授课题组^[52]报道了二价铈配合物与吡啶-N-氧化物或 3,5-双（三氟甲基）苯基叠氮反应得到四价铈酰配合物或四价铈金属氮宾，实现了在单个稀土金属中心的双电子氧化（Scheme 1-26）。

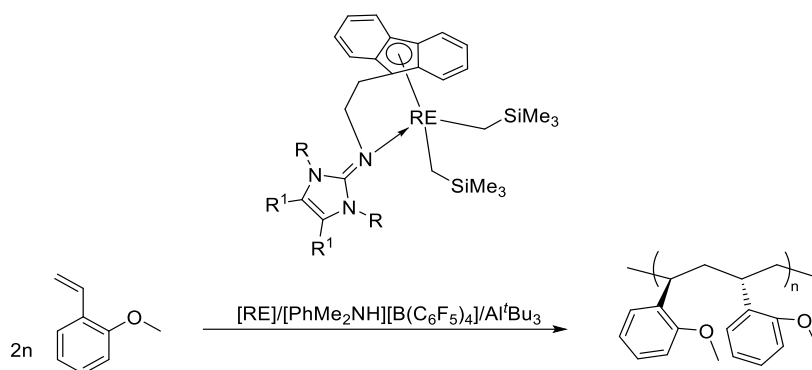


图例 1-27 膦-膦酰镧配合物催化末端烯烃氢化

Scheme 1-27 Hydrogenation of terminal olefins by catalyzing for lutetium phosphino-phosphinidene complex

2021 年陈耀峰教授课题组^[53]^[53]报道了一种具有 Lu=P 键的三齿 β -二亚胺基镧配合物，膦-膦配体与镧离子呈 η^2 型配位，且 Lu-P $_{\alpha}$ 键的键长很短（2.608(1) Å）。随后的研究表明，配合物可以在温和条件下催化末端烯烃的氢化。联合实验和 DFT 研究表明，氢化反应以 1,2-加成/消除机制进行，而不是传统的 σ -键复分解机制（Scheme 1-27）。

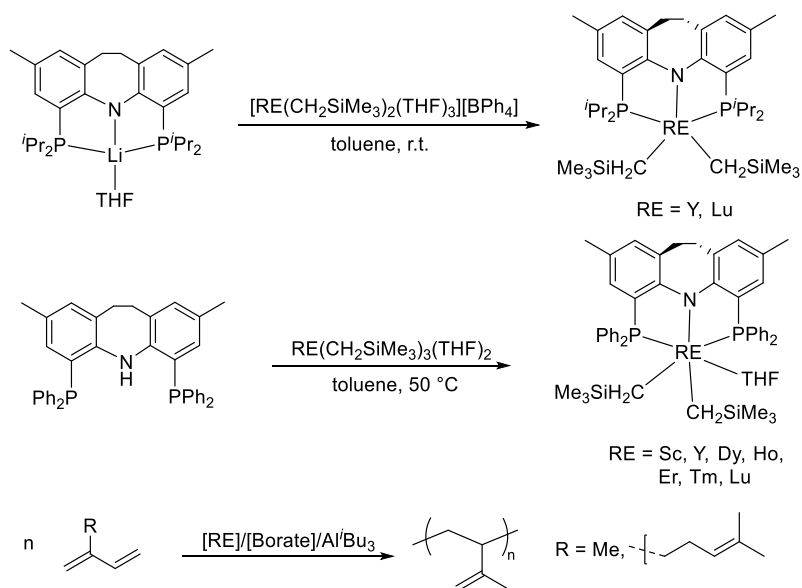
2021 年石晓超教授课题组^[54]合成了带有新型 2-亚胺基咪唑官能化苄基稀土金属配合物。通过苄基环和侧臂氮的 η^5/κ^1 配位模式导致配合物的刚性和手性。此外，2-亚胺咪唑基团具有特殊的给电子性质。所有稀土金属配合物与有机硼酸盐和 AlⁱBu₃ 组成的三元催化体系，可以催化邻甲氧基苯乙烯的聚合，获得高分子量和间同立构度大于 99% 的聚合物。而 [Sc]/[Ph₃C]/[B(C₆F₅)₄]/AlⁱBu₃ 对苯乙烯和间/对甲氧基苯乙烯的共聚表现出惰性，表明聚合过程中存在显著的极性基团活化作用。另外，这些 2-亚胺基咪唑官能化的苄基稀土金属催化剂也可以实现 2-乙烯基吡啶的聚合（Scheme 1-28）。



图例 1-28 2-亚胺咪唑官能化的茱基稀土金属配合物与 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}^i\text{Bu}_3$ 组成的三元催化剂可以催化邻甲氧基苯乙烯聚合

Scheme 1-28 2-imino-imidazoline functionalized fluorenyl rare-earth metal complexes with the borate and triisobutylaluminum catalyze polymerization of *ortho*-methoxystyrene

2022 年石晓超教授课题组^[55]合成了一系列钳型双膦官能化的二氢吡啶基稀土金属配合物。苯基取代基的稀土金属配合物，与有机硼试剂和 Al^iBu_3 组成的三元催化体系，对异戊二烯和月桂烯的聚合表现出非常高的 3,4-选择性(高达 95%)，其中，钇配合物能够以高活性催化异戊二烯的聚合。(Scheme 1-29)

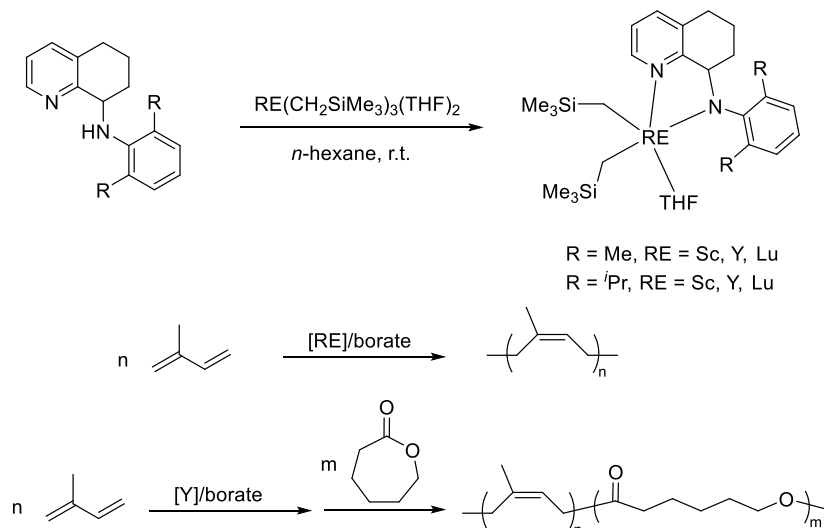


图例 1-29 双膦官能化的二氢吡啶基稀土金属配合物的合成及其与硼试剂和三异丁基铝催化 1,3-二烯的 3,4-聚合

Scheme 1-29 Synthesis of diphosphine functionalized dihydroacridine rare-earth metal complexes, and they with the borate and triisobutylaluminum catalyze 3,4-polymerization of 1,3-dienes

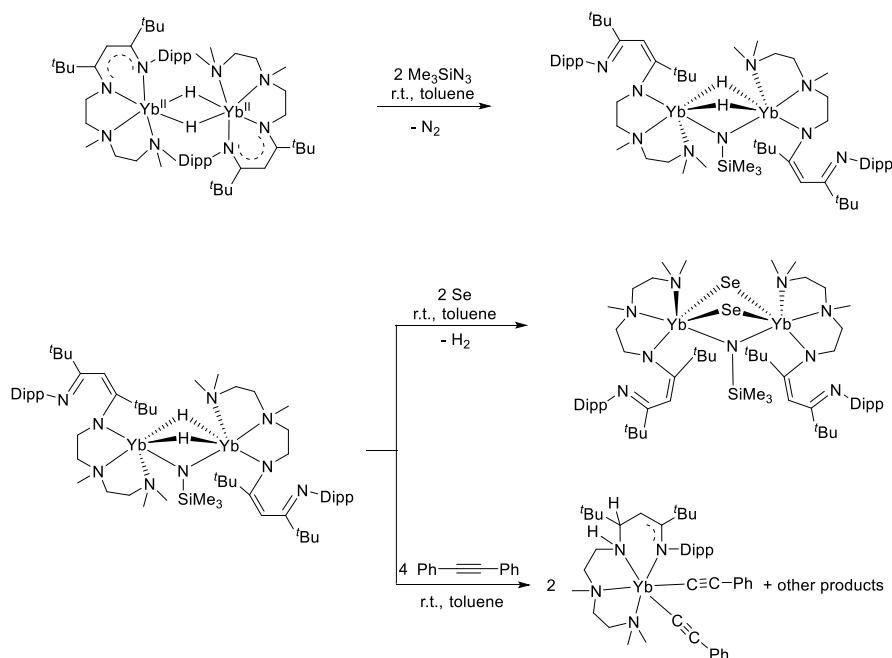
2021 年石晓超教授课题组^[56]继续报道一系列苯胺官能化的四氢喹啉基稀土金属双烷基配合物。这些配合物与有机硼试剂组成的二元催化体系，可以以中等活性催化异戊二烯聚合，获得的聚异戊二烯主要为 1,4-聚合产物，分子量较

高，与吡啶-甲胺基稀土配合物催化获得 3,4 聚合产物形成鲜明对比。在铈和镧催化体系中加入 AlMe_3 可显著提高其催化活性和 1,4 选择性，而加入 AlEt_3 和 Al^iBu_3 只对活性有促进作用。2,6-二异丙基取代的铈配合物与 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 组成的二元催化体系可以实现催化异戊二烯与己内酯的嵌段共聚 (Scheme 1-30)。



图例 1-30 胺基官能化的四氢喹啉基稀土金属配合物的合成，及其与硼试剂催化异戊二烯的 1,4-聚合

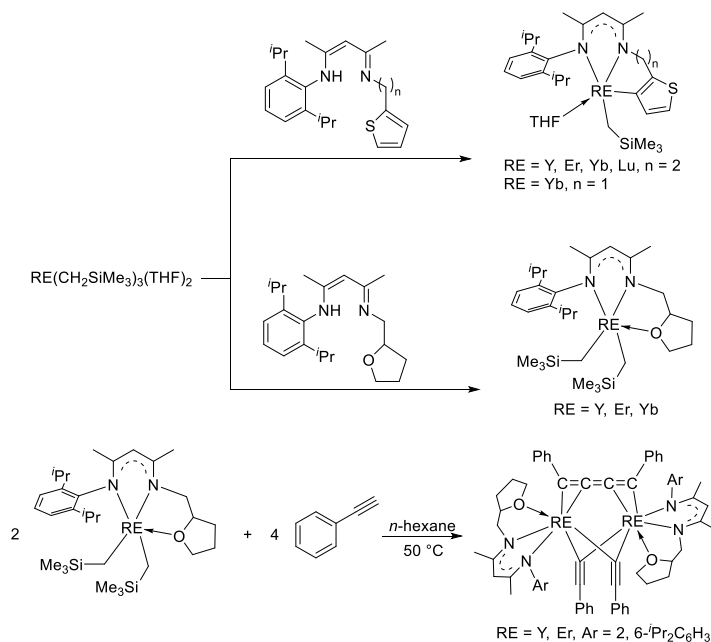
Scheme 1-30 synthesis of amido functionalized trihydroquinoline ligated rare-earth metal complexes, and they with a borate catalyze 1,4-polymerization of isoprene



图例 1-31 二价稀土金属氢化物与叠氮化合物的氧化还原反应，以及产物与小分子的反应性
Scheme 1-31 Redox reaction of divalent rare-earth metal hydrido complex with azido compound and reactivity of product with small molecular

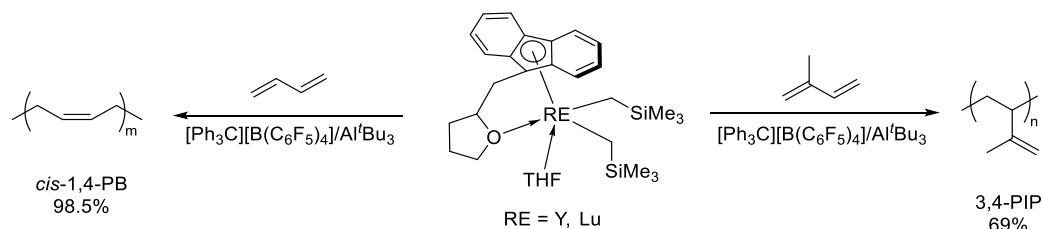
2022 年陈耀峰教授课题组^[57]报道了含有两个氢配体桥连和一个氮宾桥连的稀土金属配合物。该配合物是由二价稀土金属氢化物与叠氮化合物反应合成的，这个反应是叠氮化合物的氧化加成，每个镱中心都有一个电子转移，表明了双金属 Yb^{II} 中心的协同作用，这也表明基于 Yb^{II} 氧化还原反应可以先于氢配体偶联的氧化还原反应。另外，该配合物可以与硒进行基于氢配体偶联的氧化还原反应，也可以与苯乙炔进行加成反应和 σ 键复分解反应 (Scheme 1-31)。

2022 年朱先翠教授课题组^[58]报道了配体前体与稀土金属三烷基化合物通过烷基消除直接反应得到的三类含有噻吩或四氢呋喃杂环基团官能化的 β -二亚胺基稀土金属烷基配合物。在此过程中噻吩官能化的配体前体发生了邻位 C-H 键活化，得到了 NNC-三齿稀土金属单烷基配合物。而，在相同条件下，四氢呋喃官能化的配体前体反应得到 NNO-三齿稀土金属双烷基配合物。其中，单烷基配合物对各种醛类的歧化缩合反应具有较高的效率，在温和的条件下可以获得多种羧酸酯，产率较高。双烷基配合物可催化末端炔烃的头对头二聚，生成具有优异的区域选择性和立体选择性（高达 100% 的 *Z* 选择性）的共轭 1,4-二取代炔。另外，通过双烷基配合物与苯乙炔反应，分离出了一种稀有稀土金属配合物，结构表明其含有两个桥接炔基和一个 *Z*-丁三烯基二负离子片段，这是炔二聚化过程中产生 *Z* 构型炔的原因 (Scheme 1-32)。



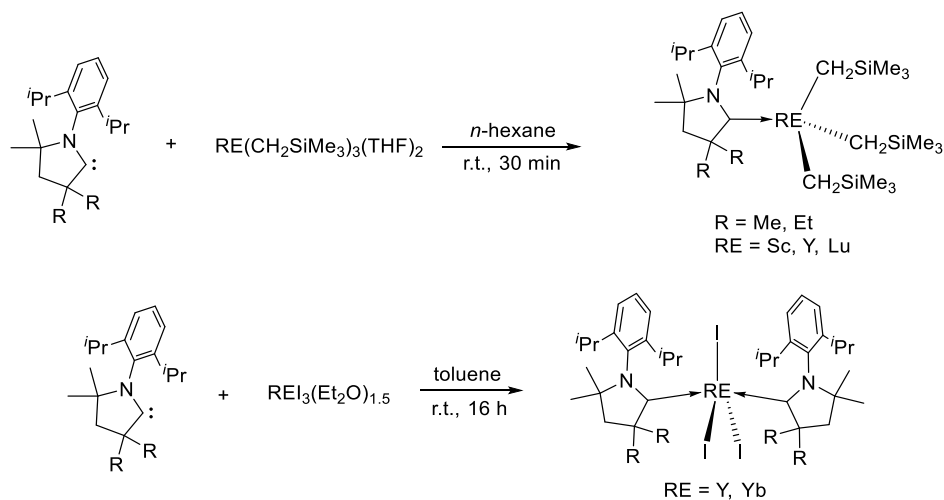
图例 1-32 β -二亚胺稀土金属配合物的合成及催化末端炔烃的头对头二聚反应
Scheme 1-32 Synthesis of β -diketiminato rare-earth metal complexes, and head-to-head dimerization reaction of them with terminal alkynes

2022 年崔冬梅教授课题组^[59]报道了一系列四氢呋喃官能化茚基稀土金属配合物。该配体通过茚基环和侧臂五元非平面四氢呋喃环的氧原子以 η^5/κ^1 模式与键合，导致了配合物的不对称。配合物与有机硼试剂与烷基铝试剂组成的三元催化体系，对丁二烯的 1,4-顺式聚合表现出较高的聚合活性与区域选择性（98.5%）。核磁跟踪实验证明，高 1,4-顺式区域选择性的原因是金属中心配位的 THF 和侧臂 THF 均会断开配位，使得金属中心配位层更加开放，有利于丁二烯与金属中心的顺式- η^4 配位。同时，相应的催化体系催化异戊二烯聚合得到了的聚异戊二烯 3,4 区域选择性达 69.0%，这是由于链传递速度慢，有利于动力学稳定的反 π -烯丙基通过 σ -烷基中间体异构成热力学稳定的顺 π -烯丙基（Scheme 1-33）。



图例 1-33 四氢呋喃基亚甲基茚基稀土金属配合物催化丁二烯的 1,4 聚合和异戊二烯的 3,4-聚合

Scheme 1-33 1,4-polymerization of butadiene and 3,4-polymerization of isoprene by catalyzed of fluorenyl-methylene-tetrahydrofuran rare-earth metal complexes with borates and triisobutyl aluminum



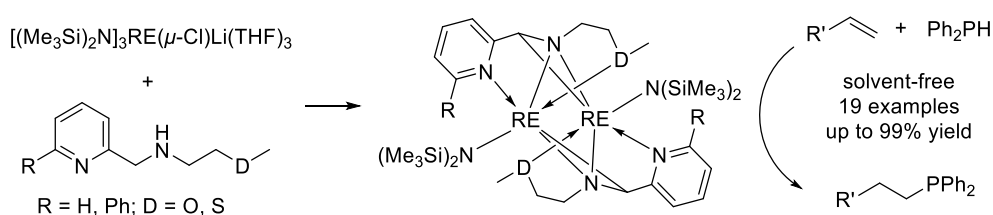
图例 1-34 氮杂环卡宾稀土金属配合物的合成

Scheme 1-34 synthesis of cyclic (alkyl)(amino)carbene rare-earth metal complexes

2022 年黄闻亮教授课题组^[60]报道了氮杂环卡宾配位的三价稀土金属三烷基配合物和三碘配合物。前者金属含一个氮杂环卡宾配体，呈扭曲的四面体构型。

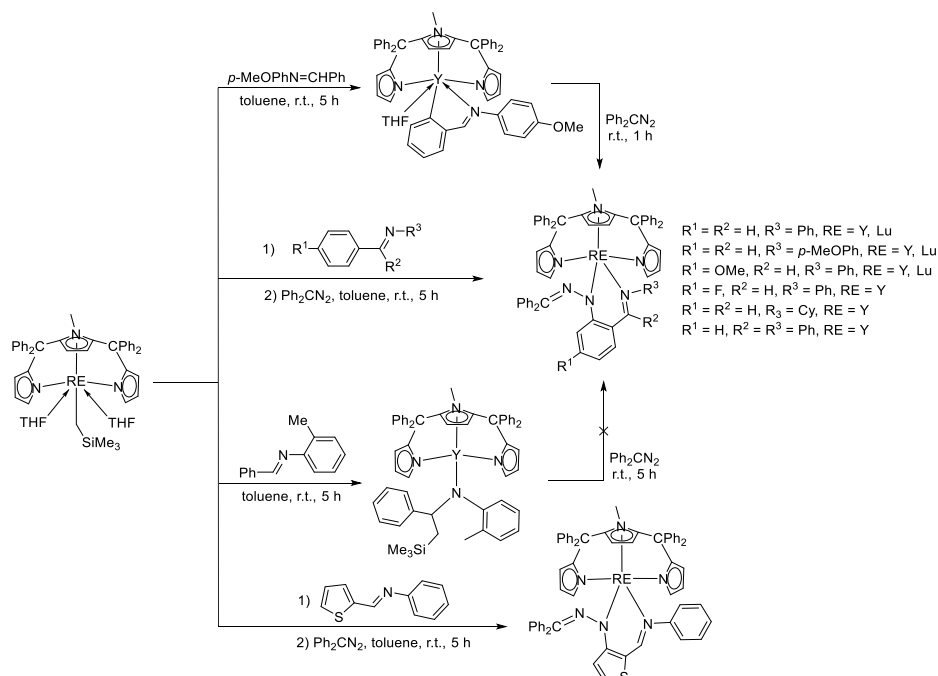
后者含有两个氮杂环卡宾配体，结构表现为一个扭曲的三角双锥构型，这也是第一个证明结构的含卡宾配体的稀土金属三卤化物配合物（Scheme 1-34）。

2022 年周双六教授课题组^[61]报道了一系列醚/硫醚和吡啶双官能化的胺基稀土金属配合物。与吗啉基和吡啶双官能化的稀土金属配合物类似，带有氧或弱配位硫原子的导向基也能使配体前体与 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{RE}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 反应发生双去质子化，其结合模式为 $\mu\text{-}\eta^2:\sigma^1:\kappa^1$ 。醚配位的稀土金属配合物可以催化末端烯烃与二苯基磷的磷氢化反应，具有较高的区域选择性、较低的催化剂负载和良好的官能团耐受性等优点（Scheme 1-35）。



图例 1-35 醚/硫醚和吡啶双官能化胺基稀土金属配合物的合成及其催化末端烯烃的磷氢化反应

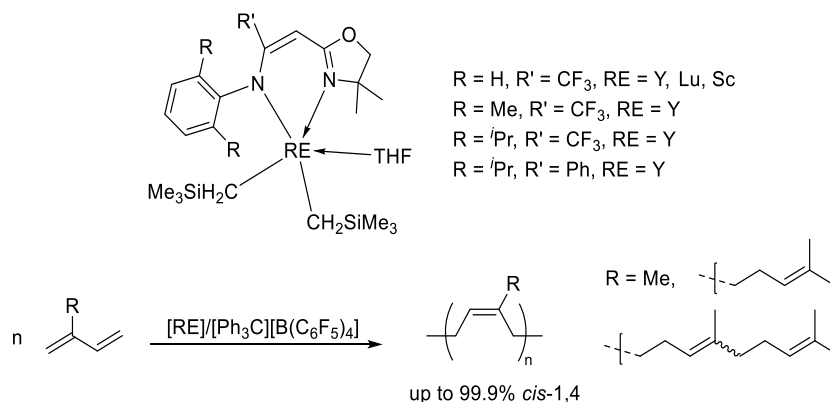
Scheme 1-35 Synthesis of ether/thioether and Pyridyl bifunctionalized amino rare-earth metal complexes and their catalytic hydrophosphination of terminal alkenes



图例 1-36 三吡咯基稀土金属配合物与不同取代的亚胺和二苯基重氮甲烷的反应性
Scheme 1-36 Reactivity of tripyrrole rare-earth metal complexes with various substituted imines and diphenyldiazomethane

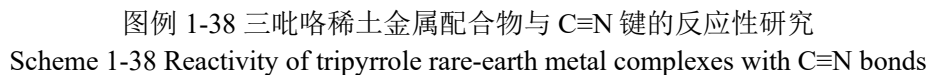
2023 年王绍武教授课题组^[62]报道了三吡咯基稀土金属单烷基配合物先后与亚胺和二苯基重氮甲烷反应,得到了胂配合物。随后进一步探究胂配合物的形成过程,该反应是通过 $C_{Ar}-H$ 键活化和 $RE-C_{Ar}$ σ 键与二苯基重氮甲烷的相互作用发生的。该反应模式适用于亚胺 $C=N$ 键 C_{Ar} 和 N_{Ar} 上均有供电子基团和吸电子基团的醛亚胺,以及杂环官能化的亚胺,而 N_{Ar} 端邻甲基取代的亚胺则表现出不同的反应活性,由于取代基对配位的影响而产生插入产物。此外,该反应也适用于由二苯酮衍生的大位阻酮亚胺 (Scheme 1-36)。

2023 年石晓超教授课题组^[63]报道了一系列恶唑啉官能化的烯胺基稀土金属配合物,并且对极性三氟甲基具有良好的耐受性。所有这些配合物与有机硼试剂组成的二元催化体系,尤其是苯基没有取代的钪配合物,对 1,3-二烯(异戊二烯、月桂烯和法尼烯)的活性聚合表现出很高的催化活性,聚异戊二烯、聚月桂烯和聚法尼烯的 1,4-顺式区域选择性分别为 99.6%、99.6%和 99.9%。另外,配体中极性三氟甲基的存在对稀土金属配合物的催化结果产生了积极的影响 (Scheme 1-37)。



图例 1-37 恶唑啉官能化的烯胺基稀土金属配合物催化 1,3-二烯的 3,4-聚合
Scheme 1-37 1,4- *cis*-polymerization of 1,3-dienes catalyzed by oxazoline functionalized enamino rare-earth metal complexes

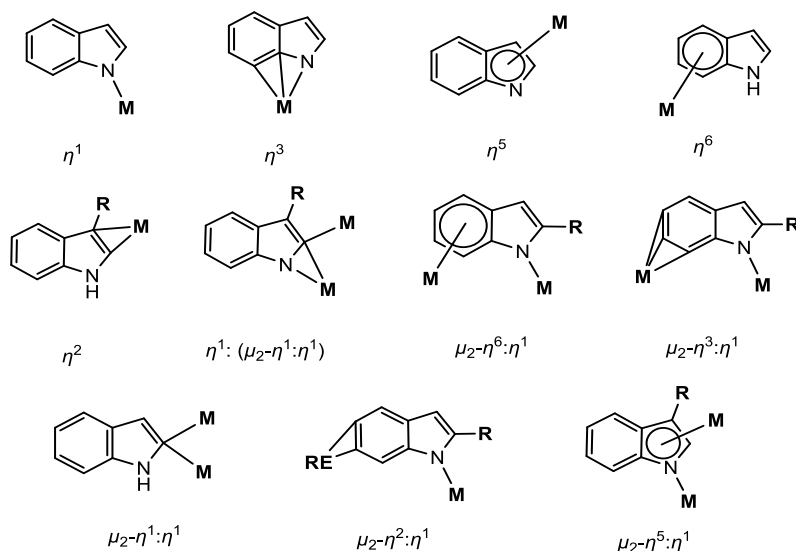
2024 年王绍武教授课题组^[64]报道了三吡咯基配体稀土金属单烷基配合物与各种脒和异脒的反应性研究,分离出具有不同官能团的多种稀土金属配合物。通过单烷基配合物与不含 $\alpha-H$ 的芳基脒反应,得到了一系列对称和不对称的三取代 β -二亚胺稀土金属配合物,这些配合物根据苯环上取代基的性质分别进行 1,3-H 或 1,3- CH_2Me_3 的迁移。在反应中加入带有酸性 $\alpha-H$ 的苯基脒等,得到含有亚胺基的钪配合物。当使用邻苯二脒时,该反应将导致分子内环化生成异吡



1.2.1 吡啶及其衍生物

𨁎𨁎（苯并吡咯）是一种富电子的芳香性稠环化合物。𨁎𨁎及其衍生物是重要的一类结构，广泛存在于具有生物活性的天然产物中^[65-68]。𨁎𨁎及其衍生物具有多个可修饰位点易于官能化，在有机合成与医药领域中易引入活性基团实现不同目标分子的合成，是重要的化工医药中间体^[69-71]。在金属有机化学中

易引入不同的导向基团与金属配位伴随不同的位点的 C-H 和 N-H 活化, 实现以多种不同的模式与金属成键^[72-75]。在最近的研究中^[76-87], 吲哚基衍生物作为配体被应用于稀土金属有机化学, 得到了一些结构新颖的吲哚基稀土金属配合物, 并且表现出一些独特的反应性和催化性能 (Scheme 1-39)。

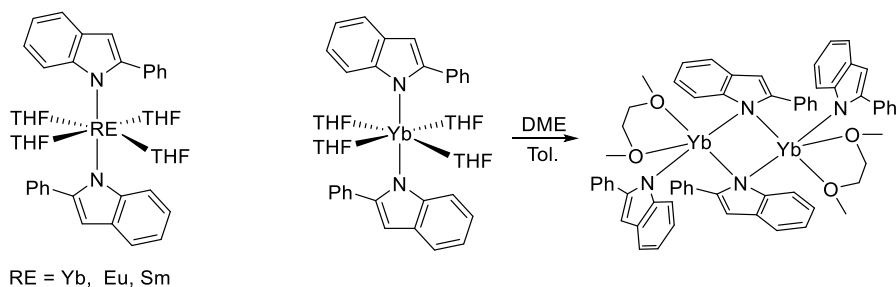


图例 1-39 吲哚与金属不同的成键模式

Scheme 1-39 Different bonding pattern of indole with metal

1.2.2 含吲哚基稀土金属有机配合物的研究进展

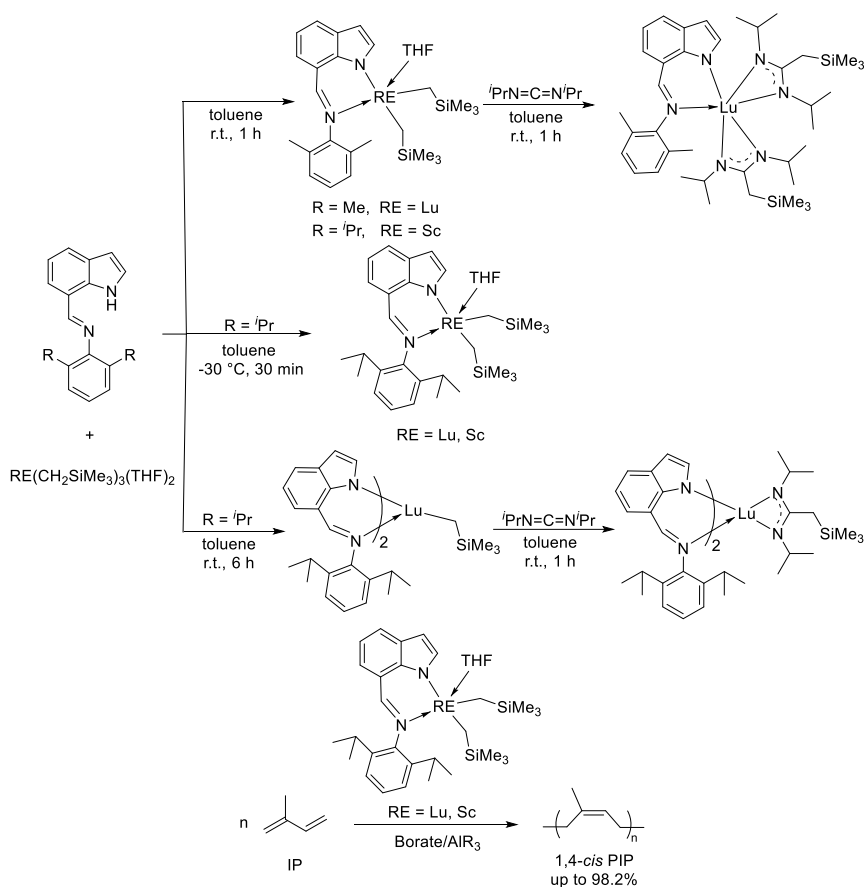
1990 年, Deacon 教授等人^[76]利用 2-苯基吲哚通过配体的交换制得了一系列双吲哚基稀土(II)的配合物, 随后 1995 年 Deacon 教授等人^[77]又报道了双吲哚基稀土(II)的配合物可以与乙二醇二甲醚(DME)在甲苯中反应发生配位溶剂交换, DME 取代原来的四氢呋喃, 并且形成了一个二聚体, 其中两个 2-苯基吲哚基配体的 N 原子桥连两个金属中心, 其配位模式为 $\mu^2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$, 另外两个吲哚配体均以 N 原子以 η^1 方式与稀土金属中心键合。每个金属中心配位数位 5, 周围排列可以描述为扭曲的三角双锥构型 (Scheme 1-40)。



图例 1-40 两种不同配位模式的吲哚基稀土金属配合物

Scheme 1-40 Two indolyl rare-earth metal complexes with different coordination modes

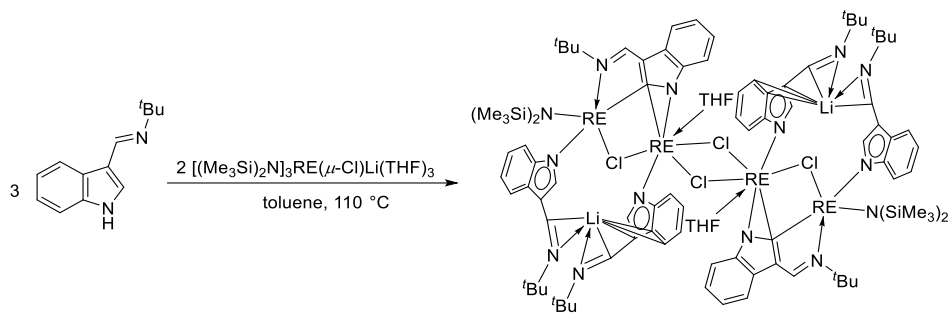
2008 年, 崔冬梅教授课题组^[78]报道了双齿 7-亚胺官能化吲哚基稀土金属烷基配合物, 其中吲哚的 N 原子以 η^1 的配位模式与金属中心成键。该系列配合物可以与二异丙基碳化二亚胺反应, C=N 键插入 RE-C 键中, 得到稀土金属脒基配合物。另外, 异丙基取代的双烷基配合物与有机硼试剂和烷基铝试剂构成的三元催化体系, 可以催化异戊二烯的聚合, 室温下, 1,4-顺式选择性可达 87.9%, 随着温度降低, 1,4-顺式选择性逐渐增大; -60 °C 时, 1,4-顺式选择性可以达到 98.2%。而单烷基镧配合物在助催化剂的作用下对异戊二烯聚合表现出惰性 (Scheme 1-41)。



图例 1-41 亚胺基吲哚稀土金属配合物的合成, 反应性和催化性能

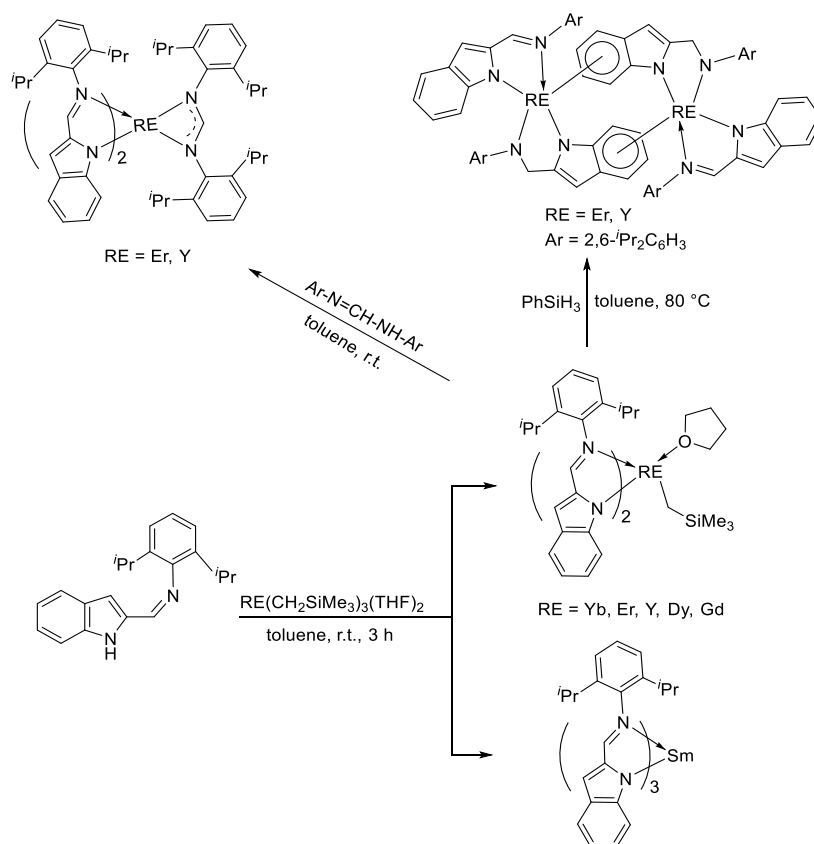
Scheme 1-41 Synthesis, reactivity and catalytic of imino indolyl rare-earth metal complexes

2012 年王绍武教授课题组^[79]报道了在 110 °C 下甲苯溶剂中, 3-叔丁基亚胺官能化的吲哚配体前体与 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{RE}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 反应, 得到中心对称的六配体稀土金属配合物, 其中两个吲哚的 2-位发生 sp^2 C-H 键活化, 1-位和 2-位形成的二负离子以 $\eta^1:(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1)$ 的方式桥连两个稀土金属中心。另外四个吲哚基配体的 N 原子以 η^1 的方式与金属中心成键, 而吲哚环与 3-亚胺基则以 $\eta^3:\eta^2$ 和 η^2 的模式与 Li^+ 配位 (Scheme 1-42)。



图例 1-42 3-亚胺基吲哚稀土金属-锂配合物的合成

Scheme 1-42 Synthesis of 3-imino indolyl rare-earth metal-lithium complexes



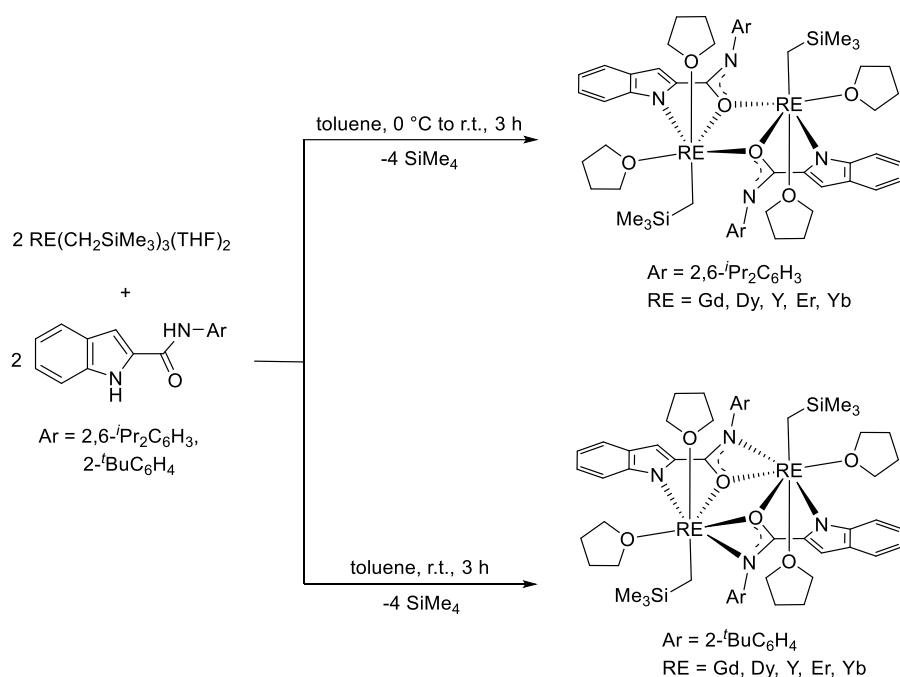
图例 1-43 2-亚胺基吲哚稀土金属配合物的合成

Scheme 1-43 Synthesis of 2-imino indolyl rare-earth metal complexes

2015 年, 王绍武教授课题组^[80]报道了一系列 2-亚胺基官能化的吲哚基稀土金属烷基配合物和三配体稀土金属钐配合物。这些配合物中吲哚 N 原子均以 η^1 的方式与稀土金属中心成键, 稀土金属单烷基配合物在与脒反应时, 得到双配体稀土金属脒基配合物, 且无四氢呋喃配位。单烷基配合物与苯硅烷反应可以得到四配体双核稀土金属配合物, 其中两个吲哚基配体的亚胺被还原成胺, 以 $\mu-\eta^6:\eta^1:\eta^1$ 的配位模式桥连两个金属中心; 而另外两个亚胺基吲哚配体以 $\eta^1:\eta^1$ 的

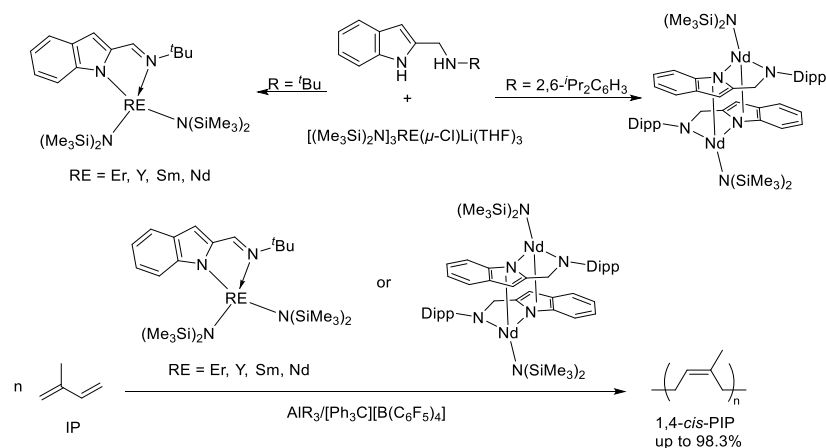
方式与金属中心成键。稀土金属单烷基配合物与 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 和 Al^iBu_3 组成的三元催化体系，可以高活性、高区域选择性催化异戊二烯的聚合，1,4-顺式选择性可以高达 99%，分子量分布较窄 ($\bar{D} = 1.34$)。实验结果还表明金属中心离子的半径越大催化聚合活性越好 (Scheme 1-43)。

2019 年王绍武教授课题组^[81]报道了两种具有不同配位模式的 2-酰胺基官能化吲哚基稀土金属烷基配合物。这些配合物可以与 N,N' -二异丙基碳化二亚胺、苯基异氰酸酯、 N -甲基烯丙胺、苯乙炔、吡啶、 N -苯基咪唑或 4-二甲氨基吡啶等有机小分子反应。这些稀土金属双烷基配合物与 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 Al^iBu_3 组成的三元催化体系，可以高活性地催化异戊二烯聚合，生成 1,4 选择性高达 96.1% 的聚合物 (Scheme 1-44)。



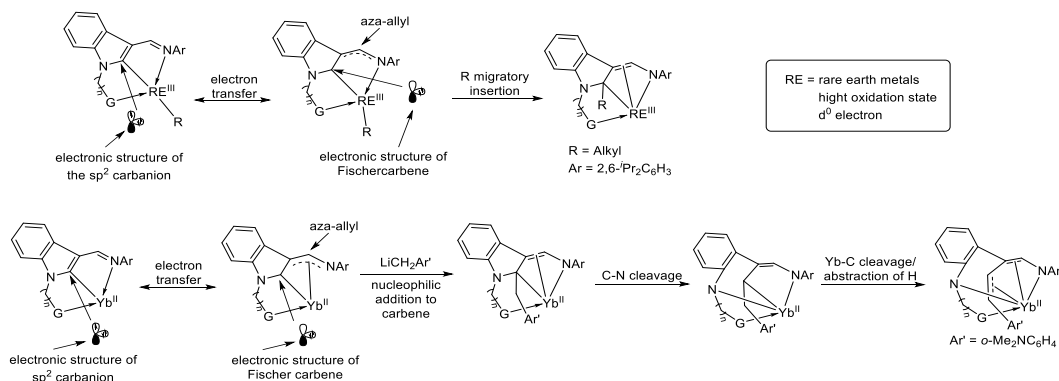
图例 1-44 2-酰胺基吲哚稀土金属配合物的合成
Scheme 1-44 synthesis of 2-amido indolyl rare-earth metal complexes

2020 年王绍武教授课题组^[82]报道了 2-胺基官能化的吲哚配体前体与 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{RE}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 反应得到一种胺基钪配合物和另一类亚胺基稀土金属配合物。在前者中，吲哚配体分别以 η^5 和 η^1 的模式与两个金属中心键合。而在后者中配体胺基被氧化成了亚胺。这些配合物与有机硼试剂和烷基铝试剂组成的三元催化体系可以催化异戊二烯的聚合。不同溶剂、铝试剂、金属中心的配合物对异戊二烯聚合表现出不同的催化活性和 1,4-顺式选择性(可达 98.3%) (Scheme 1-45)。



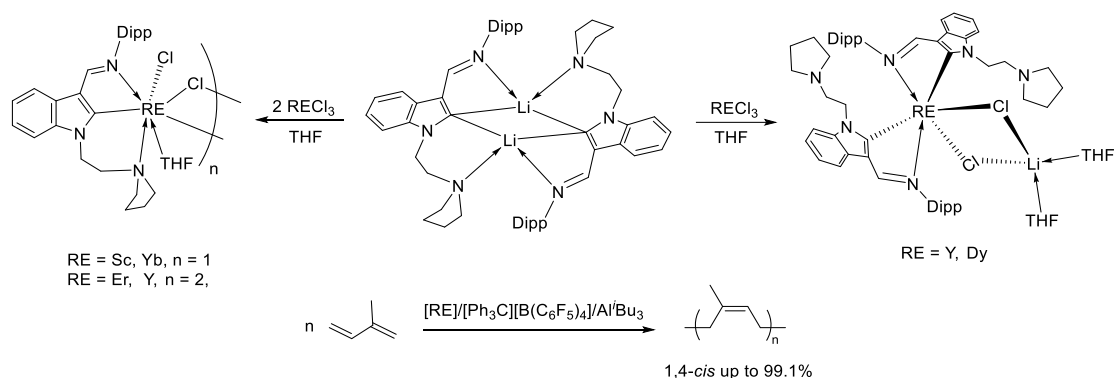
图例 1-45 吲哚基稀土金属胺基配合物催化异戊二烯 1,4-顺式聚合
Scheme 1-45 1,4-*cis*-polymerization of isoprene catalyzed by indolyl rare-earth metal amino complexes

2021 年王绍武教授课题组^[83]报道了具有特殊共轭结构的 ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$) 的配体前体与稀土金属三烷基化合物反应得到了烷基向 C_2 -indolyl 迁移的产物。反应过程中, 独特的配体结构使 sp^2 碳负离子的 p 轨道电子转移到邻近的共轭体系, sp^2 卡宾碳与具有 d^0 电子的高氧化态金属中心连接, 首次实现具有前过渡金属中心(稀土金属)的 Fischer 型亲电卡宾化学。稀土金属卡宾具有典型的 Fischer 型亲电卡宾反应活性, 继而可发生 1,1-烷基迁移插入。此外, 含 β -H 基团的锂试剂可用于复分解方法, 也可以实现 1,1-烷基迁移插。另外, 侧臂供体原子与金属中心的配位在促进 sp^2 碳负离子向亲电卡宾的转化并在随后的 1,1-烷基迁移中发挥作用。这项工作揭示了一种新型的由氮原子和共轭结构组成的亲电型金属卡宾, 为具有 d^0 电子的高氧化态的前过渡金属的亲电型金属卡宾化学的发展打开了大门 (Scheme 1-46)。

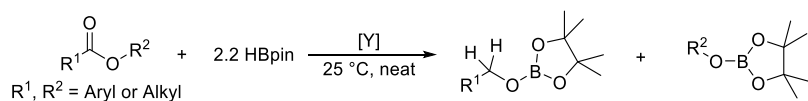
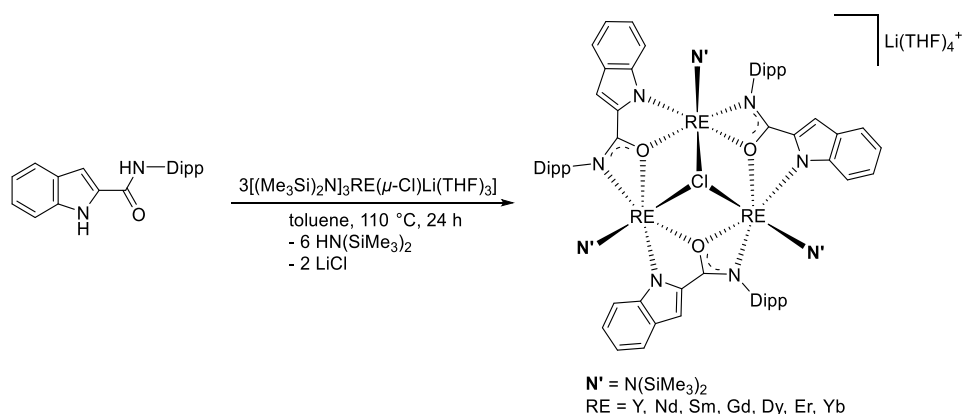


图例 1-46 sp^2 碳负离子向亲电卡宾转化随后烷基 1,1-迁移插入
Scheme 1-46 Transformation of the sp^2 carbanion to carbene with subsequent 1,1-migratory insertion of alkyl

2021 年王绍武教授课题组^[84]继续报道了 1,3-官能化的吲哚配体前体经烷基锂试剂锂化后与三氯稀土通过复分解反应得到的一系列稀土金属氯化物。用较小离子半径的 Sc^{3+} 、 Yb^{3+} 合成了稀土金属氯化物，用较大的离子半径的 Er^{3+} 、 Y^{3+} 合成了相应的氯桥连配合物二聚体。通过控制反应物的摩尔比，可以分离出双配体铈和镝配合物，使其具有 κ^2 -配位模式。这些结果表明，通过控制反应物的投料摩尔反应比，可以控制侧臂供体与金属中心配位与否，这可以用于控制金属中心的配位环境，从而调节催化活性和选择性。结构数据表明，与 κ^2 配位模式相比，其键距反映了钳型键合使金属与碳原子和氮原子之间的键合更强。这些配合物与有机硼试剂和烷基铝组成的三元催化体系，对催化异戊二烯的聚合表现出高活性和高 1,4-顺式选择性（Scheme 1-47）。



图例 1-47 钳型吲哚基稀土金属氯化物与硼试剂和三异丁基铝催化异戊二烯的 1,4-顺式聚合
Scheme 1-47 1,4-polymerization of isoprene by catalyzed of pincer type indolyl rare-earth metal chloride with borate and triisobutyl aluminum

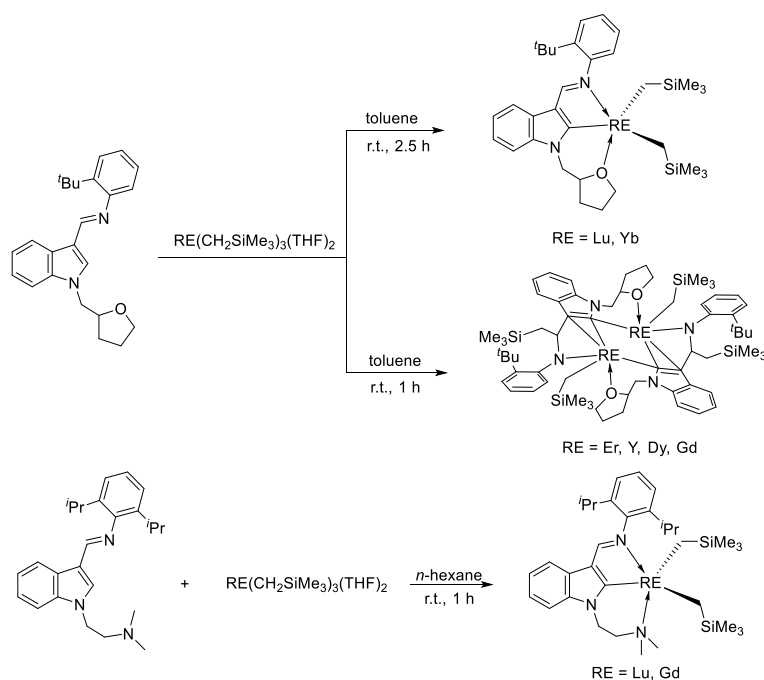


图例 1-48 2-酰胺基吲哚稀土金属胺基配合物催化酯的硼氢化反应

Scheme 1-48 2-amido indolyl rare-earth metal complexes catalyze borohydride reaction of ester

2022 年王绍武教授课题组^[85]报道了通过 2-酰胺基官能化吲哚配体前体与 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{RE}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 的一步反应, 合成的一系列新型的三配体三核稀土金属酰胺基配合物, 该配合物含有 2-胺基官能化吲哚基配体负载阴离子 $[\{\eta^1:(\mu^2-\eta^1:\eta^1):\eta^1\text{-LREN}(\text{SiMe}_3)_2\}_3(\mu_3\text{-Cl})]$ 和的阳离子 $\text{Li}(\text{THF})_4^+$ 。这些新型三核酰胺基稀土金属胺基配合物可以高效催化 HBpin 对酯类的硼氢化反应, 在室温且无溶剂条件下, 对各种官能团, 甚至是 NH_2 和 NH 基团具有耐受性, 对 $\text{C}=\text{C}$ 键和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键具有良好的选择性 (Scheme 1-48)。

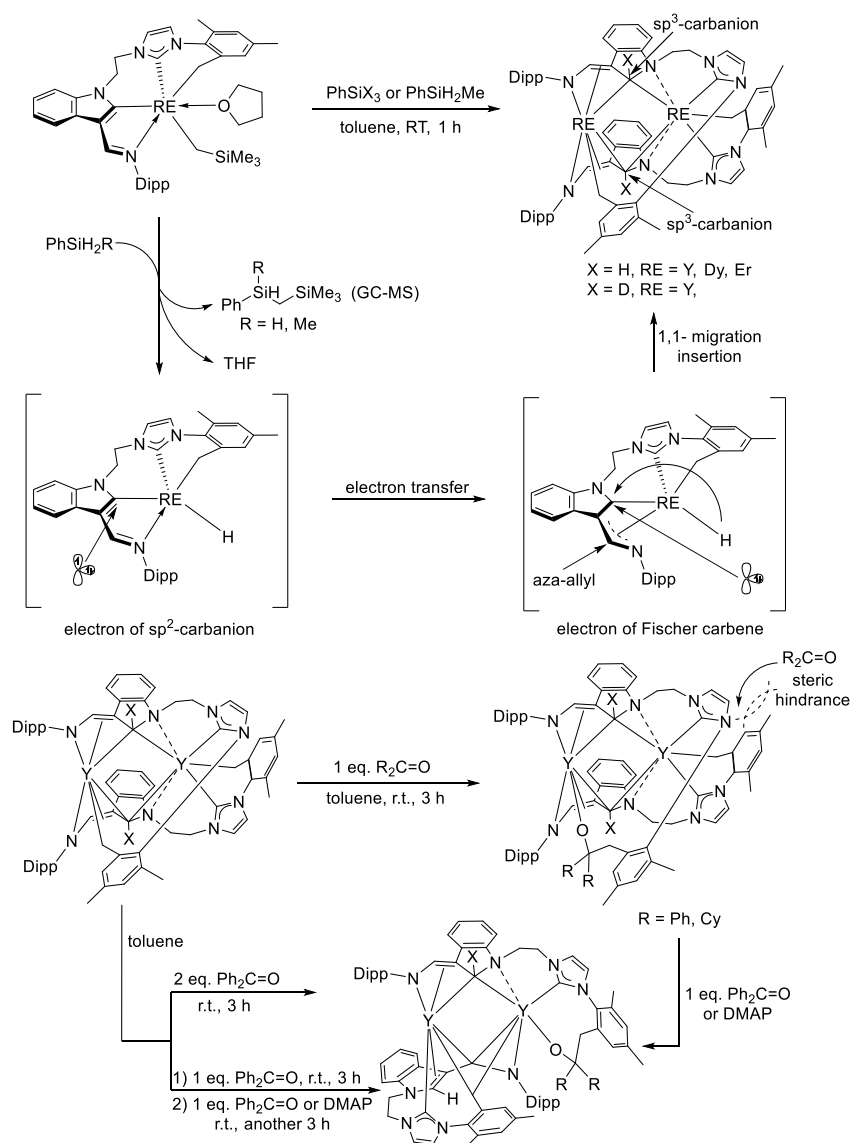
2023 年王绍武教授课题组^[86]发展了两类 1,3-不对称官能化吲哚基配体前体与稀土金属三烷基化合物反应, 得到了一系列钳型单核稀土金属双烷基和双核稀土金属烷基配合物。反应过程中, 不同配体前体均可以活化吲哚 2 位 C-H 键, 在叔丁基苯基亚胺配体中, 较大离子半径的金属中心形成双核稀土金属配合物, 与金属相连的烷基迁移到了亚胺碳上, 表现出不同的配位模式。在温和条件下, 这些配合物催化末端烯烃的硅氢化反应表现出很好的催化活性, 通过脂肪烯烃的硅氢化反应制备了反马式加成产物, 在无助催化剂的情况下, 马式加成产物可以与芳香烯烃进行高选择性分离。另外, 与合成的单核配合物和已有的催化剂相比, 双核稀土烷基配合物具有反应条件温和、催化活性高、反应时间短、催化剂负载少、底物适用性广等优点, 体现了双金属协同效应 (Scheme 1-49)。



图例 1-49 1-亚胺基-3-胺基吲哚稀土金属烷基配合物的合成

Scheme 1-49 Synthesis of 1-imino-3-amino indolyl rare-earth alkyl complexes

2023 年王绍武教授课题组^[87]报道了具有亚胺、吡啶、氮杂卡宾多重官能团的稀土金属双烷基化合物。用硅烷 (PhSiH_3 或 PhSiH_2Me 或 PhSiD_3) 处理这些配合物选择性地发生了 1,1-氢 (或氘) 迁移插入吡啶 2-位 RE-C 键中, 生成新的不对称双核稀土金属配合物。迁移产物与 $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ 反应, 过程中一个与金属相连的亚甲基 RE-C 键选择性地插入 C=O 双键, 再与另一个 $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ (或 DMAP) 反应, 得到新型 $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-}$ 双阴离子 3-亚胺基吡啶基双核稀土金属配合物。后者是通过不寻常的分子内氧化还原反应形成的 (通过电子从吡啶环的 2-位碳负离子迁移到亚基), 导致吡啶环的重新芳构化 (Scheme 1-50)。



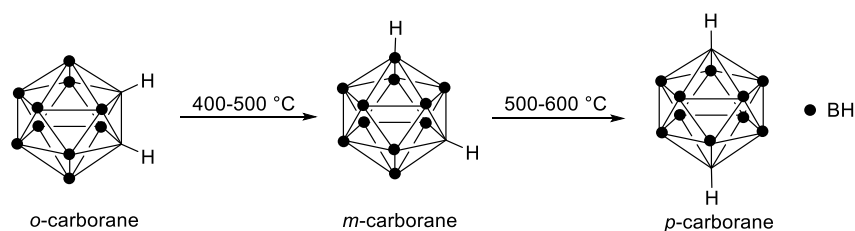
图例 1-50 吡啶基稀土金属配合物的 1,1-氢迁移插入及分子内氧化还原反应

Scheme 1-50 1,1-migratory insertion of hydride and intramolecular redox reaction from indolyl rare-earth metal complexes

1.3 碳硼烷及含碳硼烷金属配合物的研究进展

1.3.1 碳硼烷

碳硼烷即二碳代-闭式-十二硼烷 ($C_2B_{10}H_{12}$), 是由两个碳原子取代闭式十二硼烷上的两个硼原子位点构成的十二顶点二十面体化合物, 具有几何对称性以及高热稳定性。碳硼烷存在对碳硼烷 (*p*-carborane), 间碳硼烷 (*m*-carborane) 和邻碳硼烷 (*o*-carborane) 三种异构体。其中, 邻碳硼烷的两个碳原子位于相邻位点, 有一个特殊的 C-C 键。在不同温度条件下, 三种异构体之间可以相互转换^[88] (Scheme 1-51)。



图例 1-51 碳硼烷的三种构型的转换

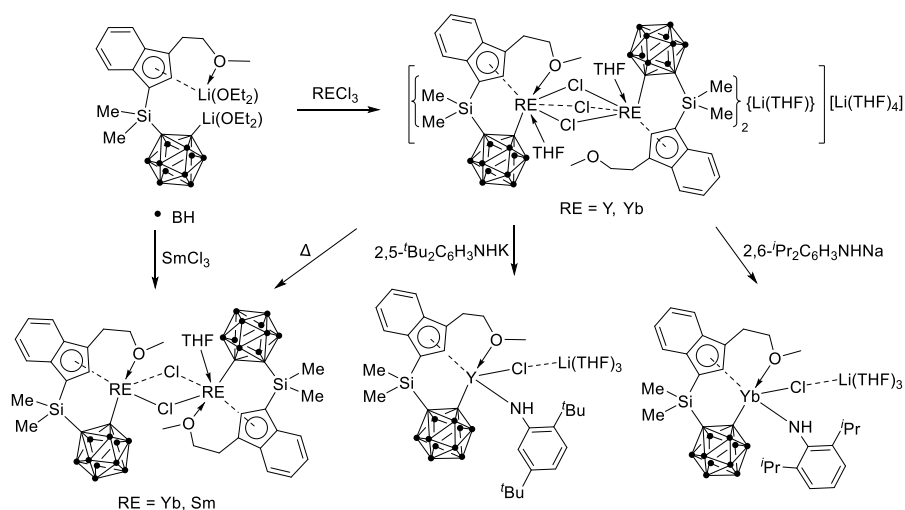
Scheme 1-51 Three configurations of carborane and interconversion conditions

1.3.2 含邻碳硼烷金属有机配合物的研究进展

近年来谢作伟教授课题组发展了碳硼烷化学, 在选择性 B-H 键活化、官能化, 过渡金属碳硼烷化学以及稀土金属碳硼烷化学方向做了大量有意义的工作。碳硼烷可以被视作一类无机 π 配体, 具有独特的缺电子性, 二十面体结构空间位阻大, 导致碳硼烷与金属中心之间键合模式更加复杂。M-C 键的构建和转化一直是金属有机化学的核心, 而绝大部分的研究报道都是基于传统的四价碳的 M-C 键, 基于非传统的 M-C_{cage} 键研究却不多。研究表明, 在过渡金属碳硼烷基的配合物中的 M-C_{cage} 键对亲电试剂呈惰性, 与传统的 M-C 键有着明显的不同^[89]。

2004 年谢作伟教授课题组^[90]报道了醚基和碳硼烷基官能化的茚双锂盐与三氯稀土通过复分解反应, 得到的配体负载的三氯原子桥连的稀土金属-锂配合物, 其中两个配体分别以 $\kappa^1:\eta^5:\sigma^1$ 和 $\kappa^1:\eta^5$ 方式与中心金属键合。另外, 研究了其与 2,5-二叔丁基苯基胺基钾和 2,6-二异丙基苯胺钠的反应性, 两者通过复分解反应得到了结构相似的氯原子桥连异核单配体芳胺基配合物。另外铈配合物还可以通过加热得到双配体双核二氯原子桥连的稀土金属配合物, 这里两个配体均以

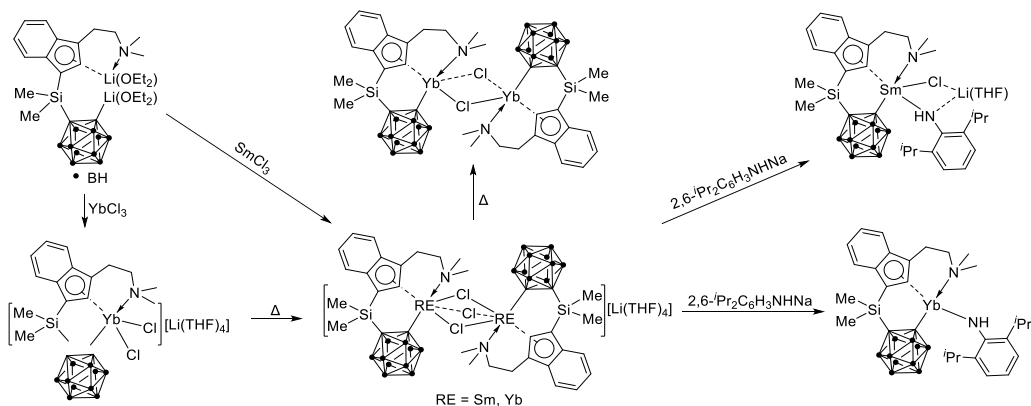
$\kappa^1:\eta^5:\sigma^1$ 的方式与金属键合，而相同结构的钐配合物则可以由配体双锂盐与三氯化钐直接反应得到（Scheme 1-52）。



图例 1-52 醚基和碳硼烷基官能化的茚稀土金属氯化物的合成

Scheme 1-52 Synthesis of ether and carboranyl functionalized indenyl rare-earth metal chlorides

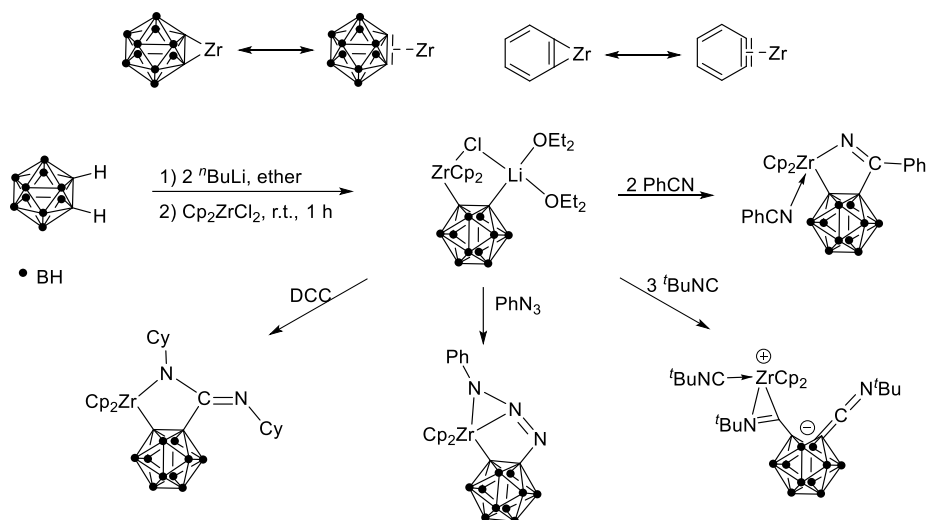
2004 年谢作伟教授课题组^[91]又发展了一种二甲胺基和碳硼烷官能化的茚双锂盐，与三氯稀土通过复分解反应得到一些结构不同的稀土金属氯化物，当稀土金属为镱时，温度对反应结果有很大的影响。当稀土金属为钐时，只能得到双配体三氯原子桥连的稀土金属配合物，其中两个配体均以 $\kappa^1:\eta^5:\sigma^1$ 的方式与金属中心键合。另外研究了它们与 2,6-二异丙基苯胺钠的反应性，不同金属分别得到了单配体氯原子和氮原子桥连的锂-钐配合物和单配体单核钐芳胺基配合物。这与之前报道的相同金属的双官能化的茚基配合物的结构有所区别，揭示了侧臂供体基团对结构的影响（Scheme 1-53）。



图例 1-53 胺基和碳硼烷基官能化的茚稀土金属氯化物的合成

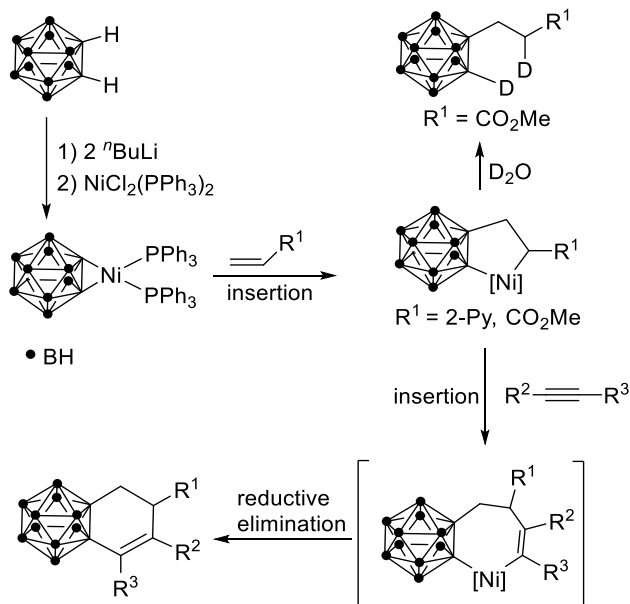
Scheme 1-53 Synthesis and reactivity of amino and carboranyl functionalized indenyl rare-earth metal chlorides

2005 年谢作伟教授课题组^[92]报道了一种新的锆-碳硼烷配合物，并首次研究了它的反应模式。结果清楚地表明，锆-碳硼烷配合物和锆-苯炔配合物在与极性不饱和有机分子的反应中具有非常相似的反应性，这些不饱和分子可以通过它们的孤对电子与 Zr 中心配位继而插入到 Zr-C 键中。另一方面，由于碳硼烷笼的尺寸非常大，锆-碳硼烷配合物和锆-苯炔配合物对炔烃和烯烃表现出非常不同的性质（Scheme 1-54）。



图例 1-54 碳硼烷基锆配合物的合成与反应性

Scheme 1-54 Synthesis and reactivity of carboranyl zirconium complexes



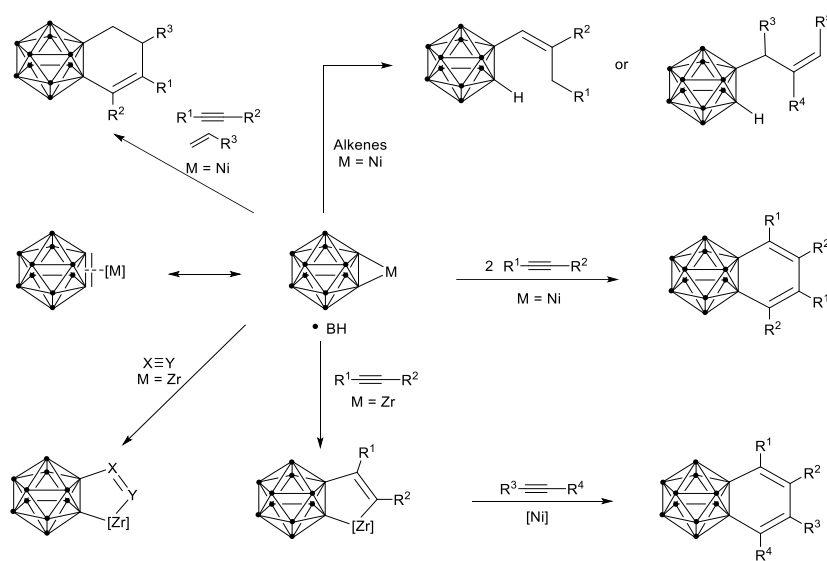
图例 1-55 镍诱导的末端炔烃与内炔对碳硼烷的环加成

Scheme 1-55 Nickel induced cycloaddition of teloalkyne and endoalkyne to carborane

2008 年谢作伟教授课题组^[93]报道了通过镍介导的碳硼烷与炔烃和炔的三组

分环化反应。通过丁基锂活化的得到的邻碳硼烷双锂盐，与二（三苯基膦）氯化镍经过复分解反应得镍杂三元环配合物先后与烯烃和炔烃反应，通过插入反应扩环，最后还原消除得到三组分环化产物。这项作为合成传统方法无法制备的二氢苯并碳硼烷衍生物提供了一条直接途径（Scheme 1-55）。

2010 年谢作伟教授课题组^[94]报道了类似于金属苯炔配合物的金属碳硼炔配合物，这一结构通过 X-射线衍射被证明，理论计算研究表明，金属原子与碳硼炔单元之间的相互作用最好描述为 $M-C_{\sigma}$ 键和 $M-C_{\pi}$ 键的共振杂化。由于金属杂环丙烷的三元环结构具有很强的环应变力，促进了 $M-C_{cage}$ 键与亲电试剂的反应。镍碳硼炔配合物可以与端烯和内炔发生的[2+2+2]环加成反应或者与两分子相同内炔之间[2+2+2]环加成，实现二氢苯并碳硼烷和苯并碳硼烷衍生物的高效合成。锆碳硼炔配合物可以与内炔生成锆杂环戊烯衍生物，也是各种转化非常重要的中间体，随后通过镍介导与不同的内炔继续扩环可以得到四个不同取代基苯并碳硼烷衍生物。该项工作为常规途径无法合成的取代苯并碳硼烷衍生物的合成提供了一条直接高效的途径（Scheme 1-56）。

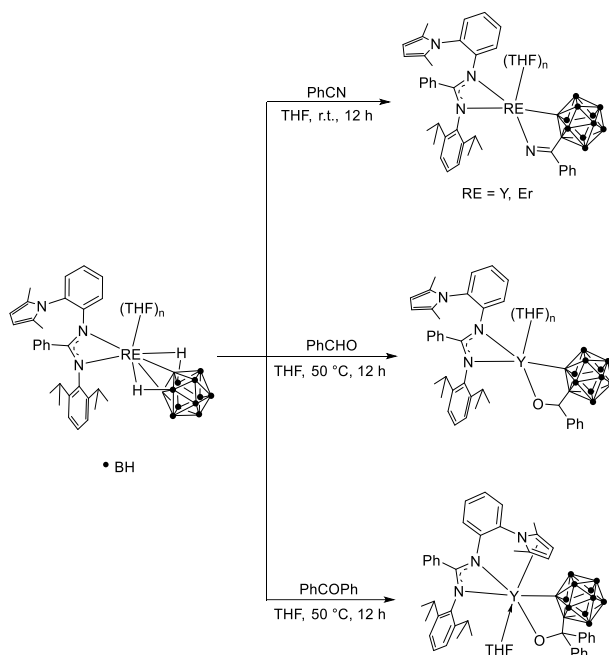


图例 1-56 镍和锆诱导的不饱和键对碳硼烷的环加成

Scheme 1-56 Nickel and zirconium induced cycloaddition of unsaturated bonds to carborane

2023 年王绍武教授课题组^[95]首次报道了脒基稀土金属双烷基配合物与邻碳硼烷等当量反应或以邻碳硼烷双锂盐与稀土氯化物等当量复分解反应得到稀土金属碳硼炔配合物。X-射线衍射表明，稀土金属和的碳硼烷上两个 C 原子之间形成一个独特的稀土金属杂三元环。它们与许多不饱和有机化合物如醛、酮、

腈、碳化二亚胺、异氰酸酯和硫异氰酸酯进行扩环反应，得到稀土金属杂五元环，其中三元环的应变力起重要作用（Scheme 1-57）。



图例 1-57 脒基稀土金属碳硼烷配合物与不饱和小分子的反应性

Scheme 1-57 Reactivity of amidino rare-earth metal carboranyl complexes with unsaturated small molecules

1.4 可再生高分子材料与金属催化内酯 ROP 的研究进展

近几十年来，传统的石油衍生聚合物，如聚烯烃类，其不可降解性导致环境造成严重问题，引起人们对可生物降解高分子材料的高度关注。脂肪族聚酯是最常见的可降解高分子材料之一，具有良好的生物可降解性、生物相容性、渗透性，降解产物易代谢、无毒害，原料可再回收等优点，被称为“生物塑料”，被广泛应用于食品包装，临床医学，生物医药等领域^[96]。常见的脂肪族聚酯有聚乳酸、聚戊内酯、聚己内酯以及它们的共聚物等。它们的主链由大量酯键连接的脂肪族单元构成，可以在特定的条件下在自然界中水解或者被生物酶解^[97]。

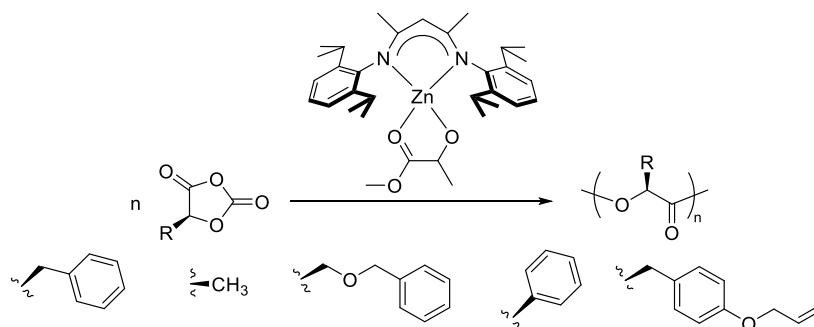
其中聚乳酸被认为是最有前途的高分子材料之一，主要原因在于其良好的热塑性、高刚度、可生物降解性、生物相容性、原料来源广泛，可以从天然植物淀粉和多糖发酵得到，相对成本较低。但是由于它们的高玻璃化转变温度、高结晶度、高弹性模量和高脆性等^[98]，使得其不适合大量的临床应用，阻碍了其与传统石油基聚合物材料的竞争。这种不适应性通常可以通过与玻璃化转变温度较低、高度柔性的聚合物（如聚戊内酯），共混或共聚来克服。而这两种脂

肪族聚酯之间缺乏相互作用，混溶性差，一般采用共聚调节特性。另外，丙交酯与戊内酯的共聚物比单一聚合物有着更快的降解速率^[99]。

1.4.1 非稀土金属催化内酯开环聚合

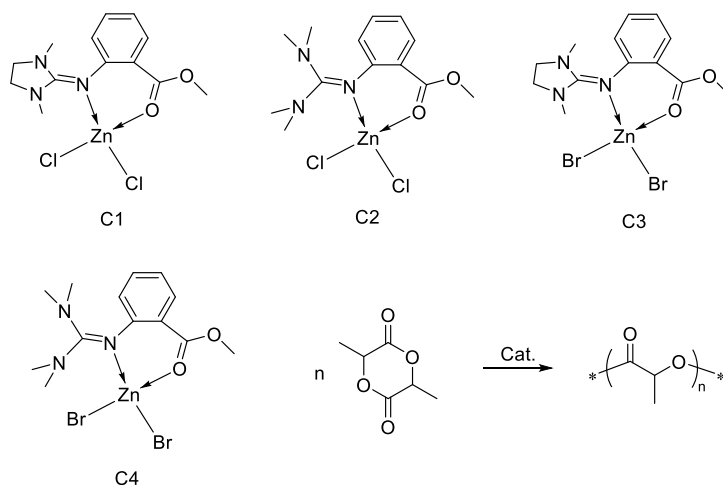
金属催化内酯开环聚合（Ring Opening Polymerization）被认为是得到分子量控制好、分子量分布窄的聚酯最有效的方法之一。各种金属基配合物，如碱金属^[100]、碱土金属^[101]、铝^[102]、钛^[103]、锆^[104]、铁^[105]、镍^[106]和其他金属配合物^[107]，已被广泛用作引发剂。

2016年程建军教授课题组^[108]报道了一种高活性的锌配合物，可以催化各种邻位羧基酐单体，发生开环聚合或者同源共聚，具有可控的分子量，窄的分子量分布，保留立体规则性且不发生酯交换。这些配合物可以实现丙交酯和各种邻位羧基酐的一锅嵌段共聚，且无需考虑单体添加顺序（Scheme 1-58）。



图例 1-58 锌配合物催化邻位羧基酐开环聚合

Scheme 1-58 Zinc complexes catalyze the ring-opening polymerization of ortho-carboxylic anhydride

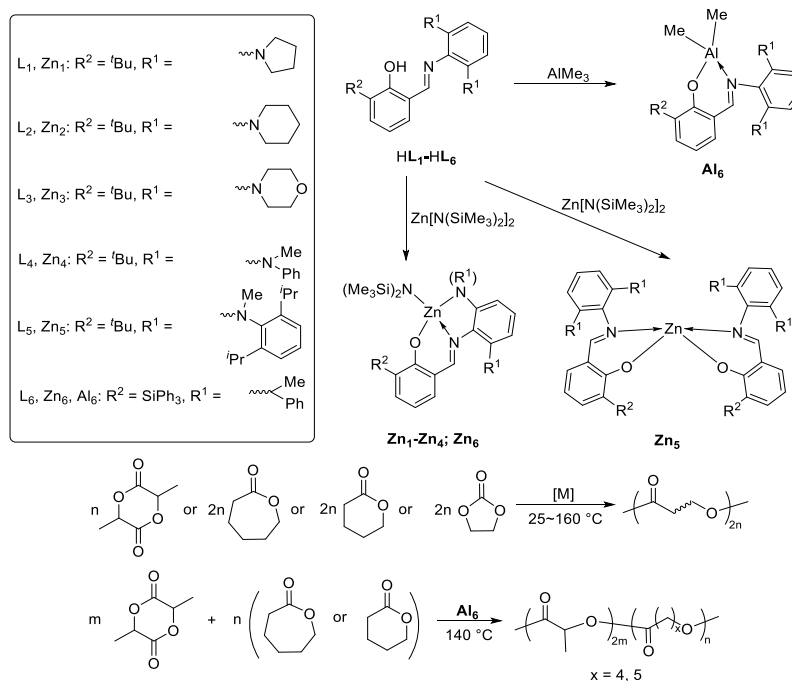


图例 1-59 2-亚胺官能化的苯甲酸甲酯负载的锌卤化物催化外消旋丙交酯开环聚合

Scheme 1-59 Zinc halide chelated by 2-imino functionalized methyl benzoate catalyze the ring-opening polymerization of *rac*-lactide

2017年 Herres-Pawlis 教授等人^[109]报道地含氧原子官能化的胍基锌配合物，这些配合物结构稳定且且不惧空气，在工业 *rac*-丙交酯的熔融聚合中具有很高的活性，获得的聚丙交酯具有良好的分子量和狭窄地分子量分布。对其在 150 °C 下无溶剂开环聚合反应中的催化活性进行了研究，所有配合物均表现出较高的活性。活性最高的配合物（**C1**）在反应 90 min 后得到聚丙交酯，转化率为 52%， $M_n = 69100$ g/mol， $D = 1.4$ （Scheme 1-59）。

2019年王福周教授课题组^[110]报道了一系列吡啶基亚胺官能化的芳氧基锌和铝配合物，这些配合物在 *rac*-丙交酯、 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯和碳酸三亚甲基酯的开环聚合中表现催化活性。在 *rac*-丙交酯的开环聚合过程中，3-位苯基取代的锌络合物 **Zn6** 表现出良好的立体化学控制，获得具有窄分子重量分布的异规的聚丙交酯，25 °C 下，Pr = 0.90，低温-30 °C 下，Pr = 0.94。铝配合物 **Al6** 不仅可以催化上述内酯的均聚反应，亦可在高温 140 °C 下，催化 *rac*-丙交酯与 ϵ -己内酯/ δ -戊内酯的共聚（Scheme 1-60）。

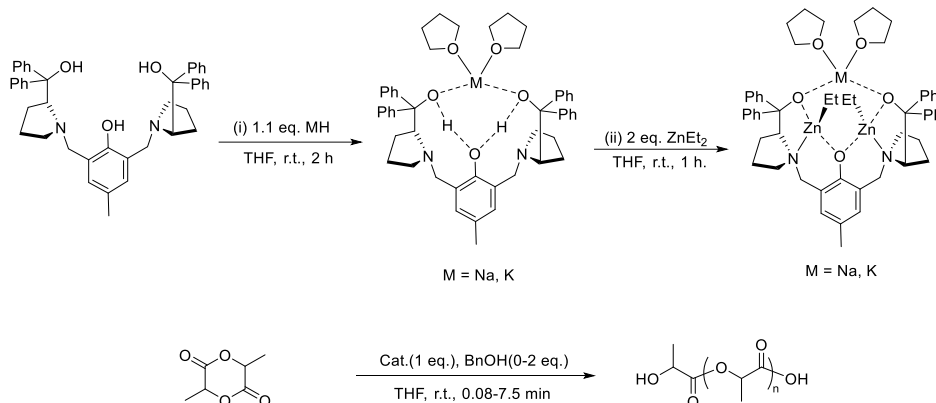


图例 1-60 吡啶基亚胺芳氧基锌和铝配合物的合成

Scheme 1-60 Synthesis of pyridinyl-imino aryloxo zinc and aluminum complexes

2020年 Jennifer A. Garden 教授等人^[111]报道双吡咯烷官能化的芳氧基杂三金属 Na/Zn₂ 和 K/Zn₂ 配合物，这些配合物在内酯开环聚合中结合了同金属类似物的杰出活性(Na/K)和良好的控制(Zn₂)。K/Zn₂ 类似物是报道的 *rac*-丙交酯聚合最

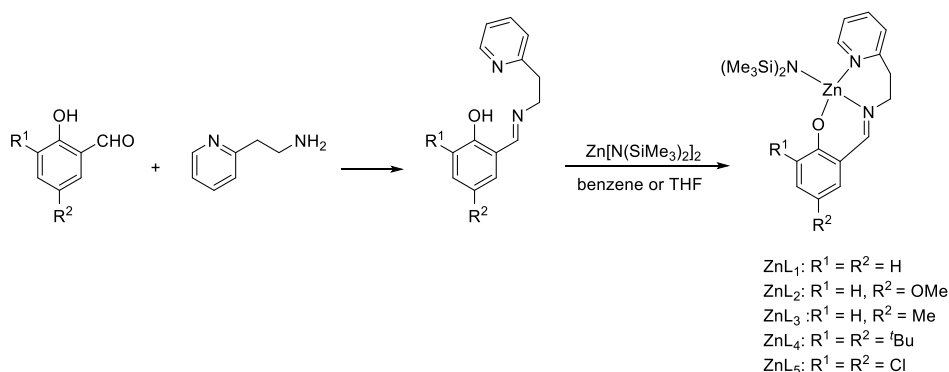
活跃的异金属催化剂，活性比 Na/Zn₂ 配合物快 5 倍。这些催化剂在 ϵ -己内酯和 δ -戊内酯开环聚合中也表现出优异的性能（Scheme 1-61）。



图例 1-61 异金属催化外消旋丙交酯开环聚合

Scheme 1-61 Heterometal-catalyzed *rac*-lactide ring-opening polymerization

2023 年 Mina Mazzeo 教授等人报道了^[112]一系列由吡啶基亚胺官能化的芳氧基锌胺基配合物。在 2-丙醇存在下，所有锌配合物均能高效、可控地促进 *rac*-丙交酯、 ϵ -己内酯和十五内酯的开环共聚。给电子基对聚合活性有显著促进，而大位阻基对聚合活性有所抑制（Scheme 1-62）。



图例 1-62 亚胺基芳氧基锌胺基配合物合成

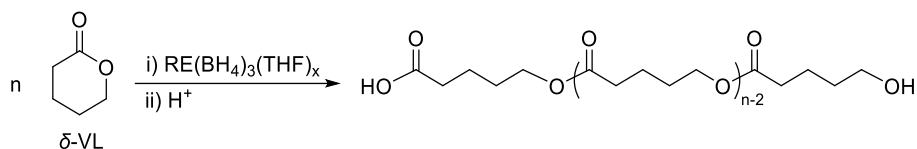
Scheme 1-62 Synthesis of pyridinyl-imino aryloxo zinc amino complexes

1.4.2 稀土金属催化内酯开环聚合

稀土金属在催化内酯开环聚合方面也有着很好的活性以及产物具有良好的立体规整度，这主要得益于稀土金属离子半径大、独特的电子排布和容易通过配体调控金属周围空间及电子等优点。

2009 年 Yuushou Nakayama 教授等人^[113]报道的一系列稀土金属三硼烷配合物，被证明是 δ -VL 和外消旋丙交酯开环聚合的活性催化剂。对 δ -VL 和外消旋丙交酯的催化活性均随离子半径增大而增大。因此，这些没有辅助配体的稀土

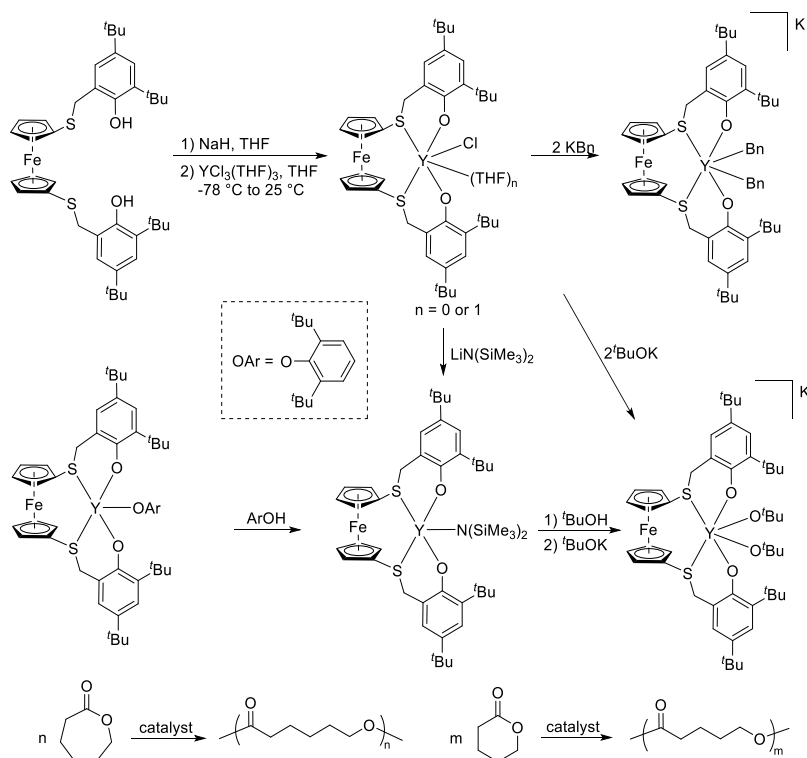
金属三硼烷配合物的催化活性被证明高度取决于金属中心的种类。所得聚合物的分子量随转化率的增加呈线性增加，分子量分布保持相对较窄 ($D = 1.2-1.4$) (Scheme 1-63)。



图例 1-62 稀土金属三硼烷配合物催化 δ -戊内酯开环聚合

Scheme 1-63 Tetrahydroborate rare-earth metal complexes catalyze ring-opening polymerization of δ -valerolactone

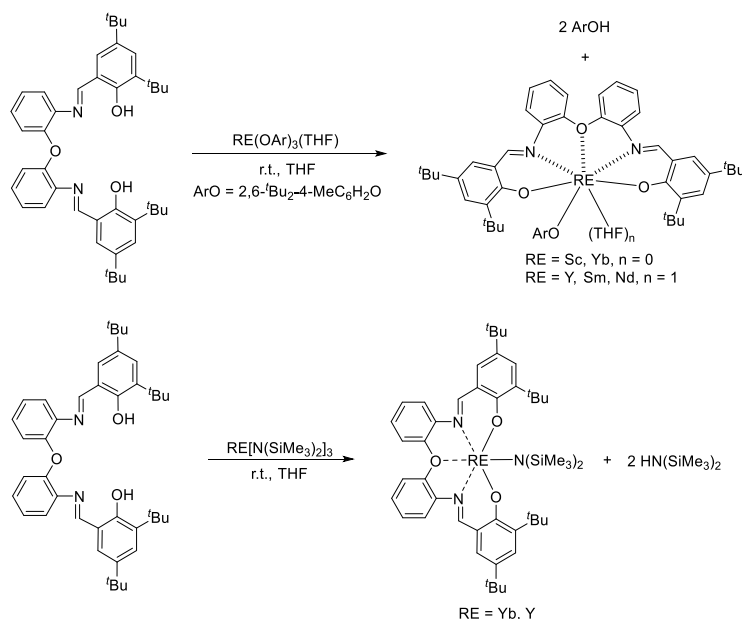
2015 年 Paula L. Diaconescu 教授等^[14]报道了二茂铁硫醚桥连的双酚配体前体，并应用于稀土金属有机化学，得到一系列配体负载的钇的氯化物、芳基氧配合物、胺基配合物、烷氧基配合物和烷基配合物。烷氧基配合物和烷基配合物只能以离子对的形式分离得到，而其他则可以得到配合物的形式得到。这些钇配合物被证明可以活性催化环酯的开环聚合，其中芳氧基钇配合物对 ϵ -己内酯和 δ -戊内酯开环聚合具有高活性 (Scheme 1-64)。



图例 1-64 二茂铁硫醚桥连双芳氧基钇烷氧化合物、芳氧化合物的合成及催化 ϵ -己内酯和 δ -戊内酯的开环聚合

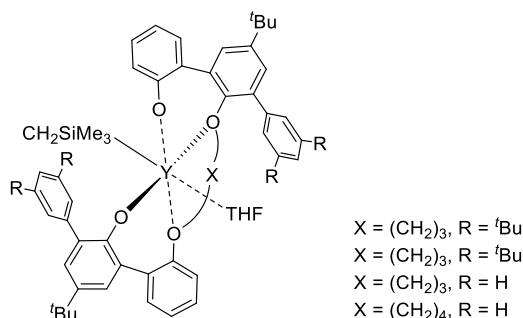
Scheme 1-64 Synthesis of ferrocene with thioether-functionalized-alkoxido yttrium alkoxido and aryloxido and they catalyze ring-opening polymerization of δ -valerolactone and ϵ -caprolactone

2015 年姚英明教授课题组^[115]报道了一系列新型五齿 **salen** 配体稀土金属芳氧基配合物和胺基配合物，其中六配位稀土金属配合物中心原子周围的配位构型可以用扭曲的三棱柱构型来描述。铈、钆、钕芳氧基配合物含有一份子 THF 溶剂配位稳定，每个中心原子都是七配位的，形成一个扭曲的单帽三棱柱构型。催化性能研究表明，这些配合物均能有效地引发 *rac*-LA 的开环聚合，生成具有较高异规度的聚乳酸。以铈芳氧基配合物作引发剂，在 0 °C 时，可以获得高度异规的聚乳酸 ($Pr > 0.93$)。实验中观察到催化活性随离子半径增大而增大，而立体选择性顺序相反 (Scheme 1-65)。



图例 1-65 五齿希夫碱配体负载的稀土金属胺基配合物的合成

Scheme 1-65 Synthesis of pentadentate schiff base chelating rare-earth metal amino complexes



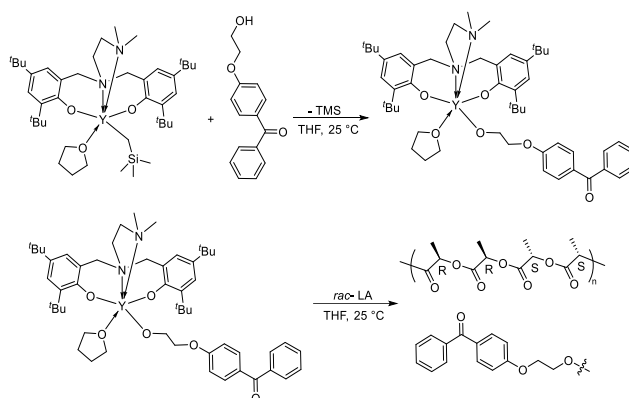
图例 1-66 不同取代的双（双芳氧基）钇配合物的结构

Scheme 1-66 The structure of yttrium bis(phenolate) ether complexes with different substituent

2016 年徐铁齐教授课题组^[116]报道了一系列新型的烷基桥连四芳氧基钇烷基

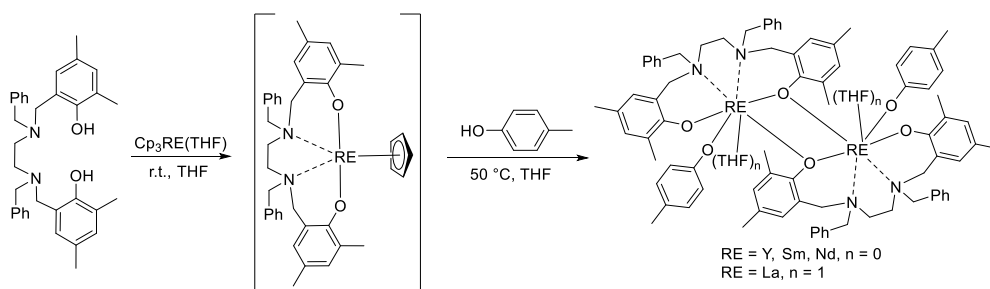
配合物，这些配合物是外消旋丙交酯开环聚合的高活性催化剂，获得的聚丙交酯具有优异等规度。在室温条件下催化 TOF 可达 2280 h^{-1} ，等规度达 0.84；在 -15°C 条件下，TOF 降至 120 h^{-1} 而等规度可以提高至 0.90 (Scheme 1-66)。

2017 年崔冬梅教授课题组^[117]报道了胺基官能化的胺桥连双芳氧基钪配合物先于过量羟基官能化紫外线吸收剂反应，转化得到了一种新的、高效的、稀土金属烷氧基配合物，并将其应用于催化合成具有紫外吸收功能的聚丙交酯。该途径直接产生了清洁紫外线功能化的聚丙交酯，具有实用意义 (Scheme 1-67)。



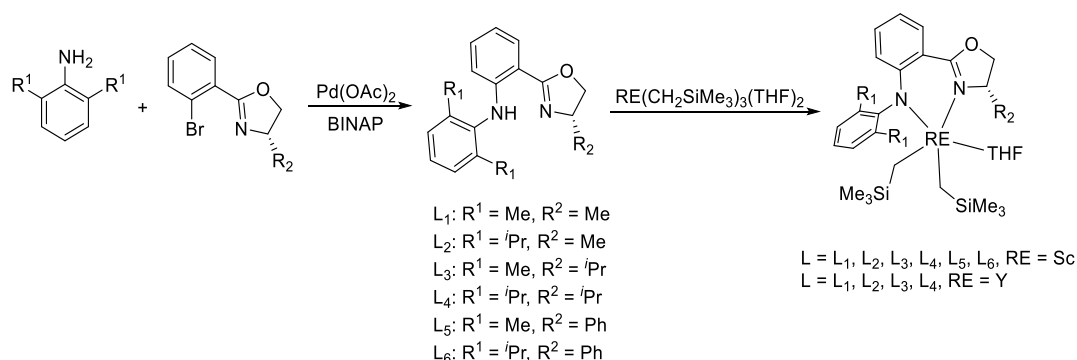
图例 1-67 胺基官能化的双芳氧基钪配合物的合成及催化外消旋丙交酯开环聚合
Scheme 1-67 Synthesis of amino functionalized bis(aryloxo) yttrium complex and they catalyze polymerization of *rac*-lactide

2018 年崔冬梅教授课题组^[118]报道了双配体双核 Salan 稀土金属芳氧基配合物，它们都是丙交酯与 ϵ -己内酯的均聚的有效催化剂，同时，也能够有效催化 ϵ -CL 和 *L*-LA 无规共聚，稀土金属的离子半径对其催化性能有重要影响。通过调节单体投料比，镧配合物可以催化共聚获得不同组成的 *L*-LA 和 ϵ -CL 的无规共聚物。热分析表明，共聚物的组成决定共聚物的热性质。酯交换反应在该体系中单体随机分布和链微观结构的形成中起着至关重要的作用。这是 *L*-LA 和 ϵ -CL 一锅无规共聚反应中少见的定义明确的稀土金属配合物之一 (Scheme 1-68)。



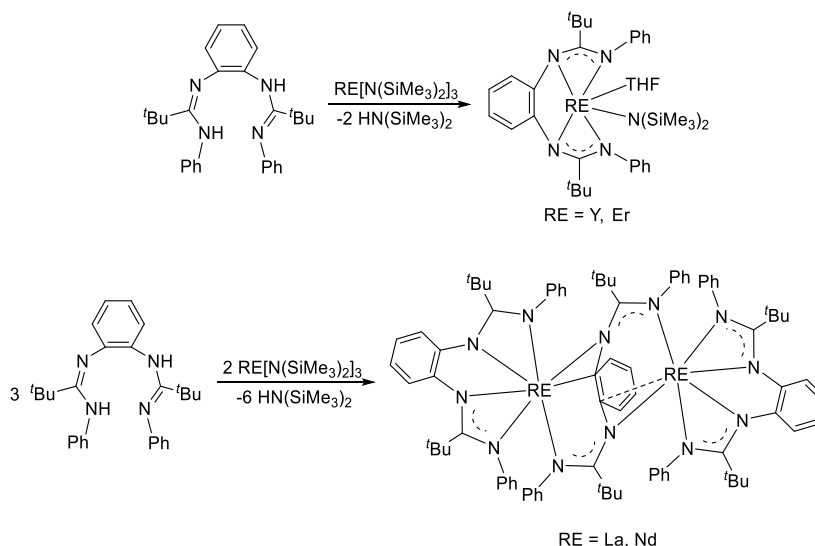
图例 1-68 四齿 Salan 型稀土金属芳氧基配合物的合成
Scheme 1-68 Synthesis of tetradentate salan type rare-earth metal aryloxo complexes

2019年潘煜教授课题组^[119]报道了手性恶唑啉官能化的二苯胺基稀土金属双烷基配合物，中心金属配位数为5，周围排列表现扭曲的三角双锥体构型。它们对催化外消旋丙交酯开环聚合表现出很高的活性，钪配合物对 *rac*-LA 的开环聚合具有异选择性。室温条件下，在 THF 溶剂中，TOF 高达 720 h^{-1} ， $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下，在甲苯溶剂中，TOF 高达 2910 h^{-1} 。钇配合物在 THF 溶剂中，表现出较高的活性和异选择性，TOF 可达 1176 h^{-1} 。与苯胺部分邻位取代相比，恶唑啉部分大位阻的手性取代物对异选择性的控制更为有效（Scheme 1-69）。



图例 1-69 手性恶唑啉官能化的二苯胺基钪和钇配合物的合成

Scheme 1-69 Synthesis of chiral oxazoline functionalized diarylamido scandium and yttrium complexes



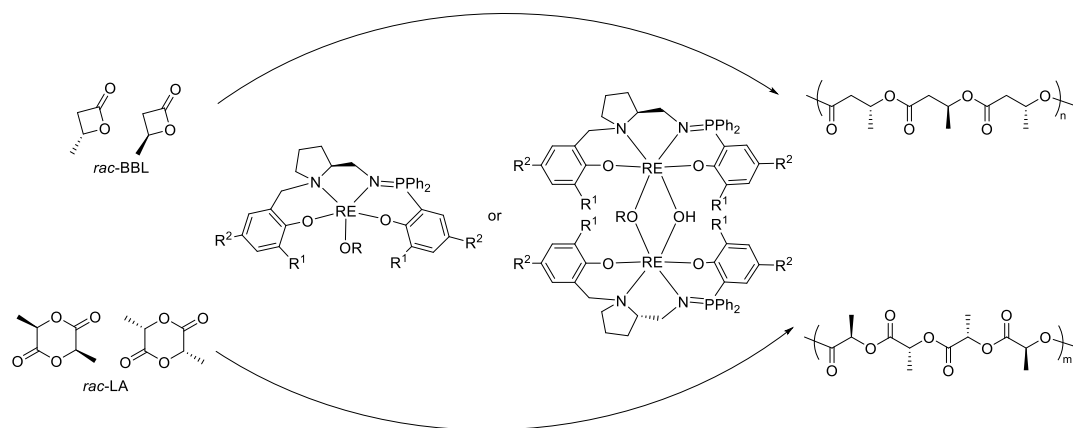
图例 1-70 双脒基稀土金属配合物的合成

Scheme 1-70 Synthesis of bis(amidinate) rare-earth metal complexes

2019年王绍武教授课题组^[120]报道了两类双脒基稀土金属配合物，离子半径较大的稀土金属倾向于与双脒基配体形成双核配合物，而离子半径较小的稀土

金属，倾向于与刚性配体以经典的 κ^4 模式成键形成单核胺基配合物。这些配合物对 ϵ -CL 和 *L*-LA 的开环聚合具有良好的催化活性。单核配合物表现出比双核配合物更高的活性，这归因于活性的胺基 $N(\text{SiMe}_3)_2$ 的存在以及金属周围更开放的配位空间利于单体配位及插入 (Scheme 1-70)。

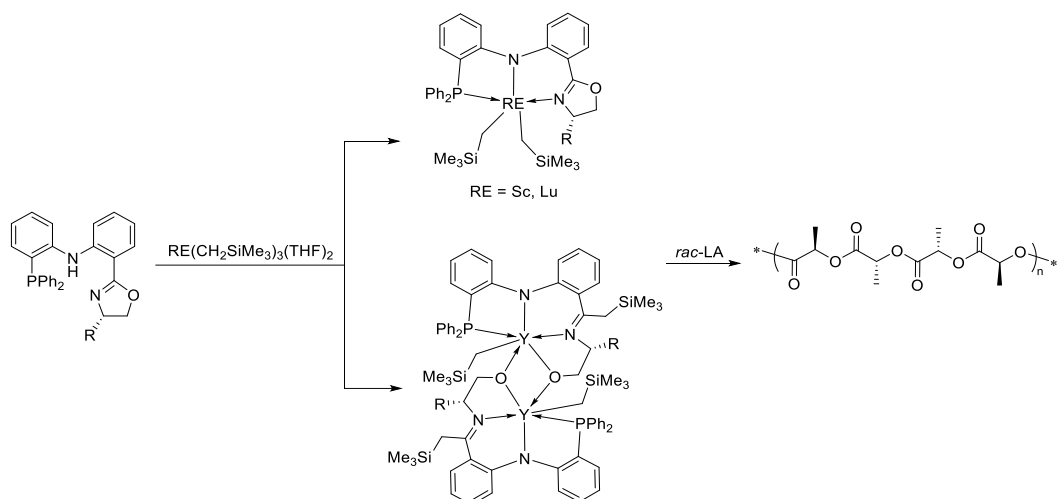
2021 年石晓超教授课题组^[121]报道了一系列膦酰亚胺官能团替代原亚胺官能团的类 salalen 型稀土金属烷氧基配合物，包括单核配合物和一个含烷氧基和一个羟基桥连的双核配合物。这些配合物均能高活性催化外消旋丙交酯的异选择开环聚合，异规度大于 0.77，获得可控分子量分布的聚丙交酯。另外，铈和镧配合物也能有效地催化外消旋 β -丁内酯的开环聚合，异规度高达 0.73，而它们的 salalen 型类似配合物则表现为惰性，体现了膦酰亚胺部分的特殊作用 (Scheme 1-71)。



图例 1-71 两种 phosphasalalen 稀土金属配合物催化外消旋 β -丁内酯与外消旋丙交酯的开环聚合

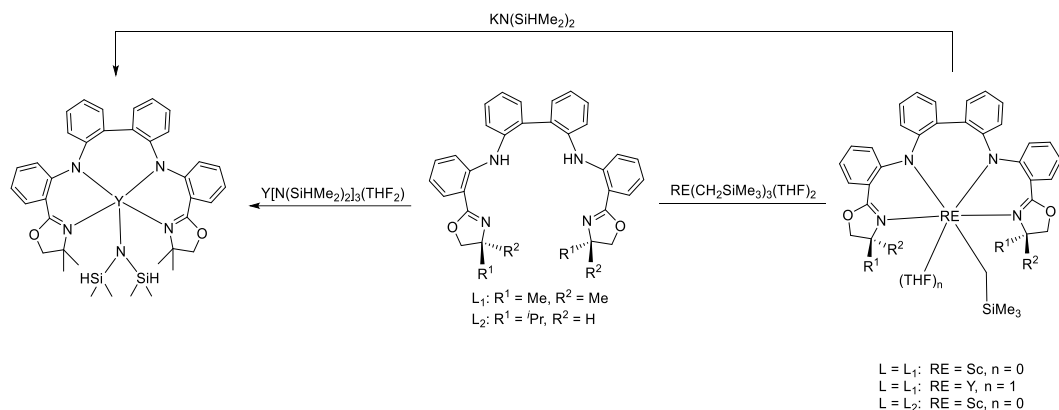
Scheme 1-71 Two types of phosphasalalen rare-earth-metal alkoxo complexes catalyze ring-opening polymerization of *rac*- β -butyrolactone and *rac*-lactide

2022 年石晓超教授课题组^[122]又报道了一系列钳型手性恶唑啉和膦官能化的二苯胺基稀土金属烷基配合物。单核的铈、镧双烷基配合物金属中心五配位，呈扭曲的三角双锥构型。而铈配合物中烷基发生迁移，恶唑啉 C-O 键插入到 RE-C 键中，形成了烷氧基桥连的双配体双核铈双烷基配合物。这些配合物对外消旋丙交酯的开环聚合均表现出较高的催化活性和高异选择性 ($\text{Pr} > 0.78$)。铈配合物比铈和镧配合物表现出更高的催化活性和异选择性，这里体现了双金属催化的协同效应。另外实验表明，手性取代基对催化体系的活性和异选择性的影响很小 (Scheme 1-72)。



图例 1-72 不对称二苯胺基稀土金属配合物催化外消旋丙交酯开环聚合
Scheme 1-72 Synthesis of unsymmetrical diarylamido rare-earth metal complexes and they catalyze ring-opening polymerization of *rac*-lactide

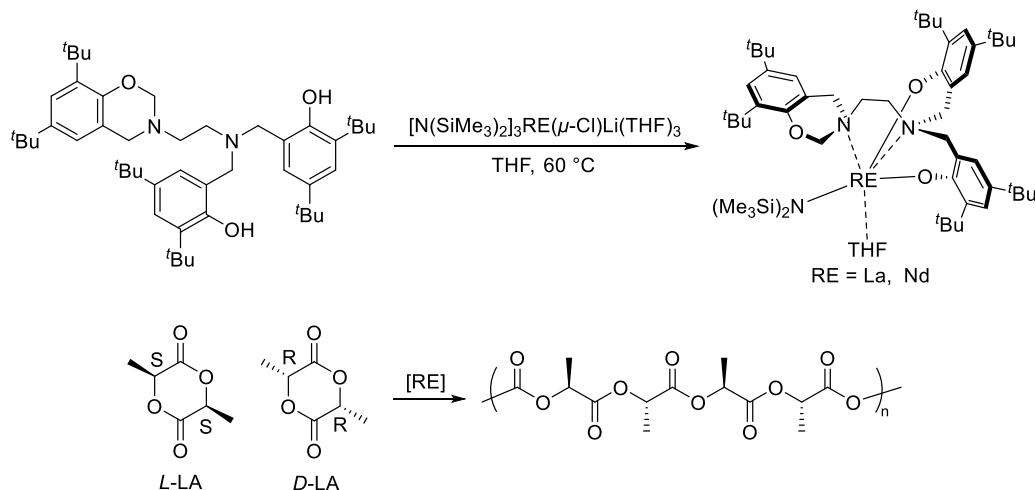
2022 年潘煜教授课题组^[123]报道了单核四齿双（恶唑啉-苯胺基）稀土金属配合物。这项工作很好地证明了双（恶唑啉-苯胺基）配体有较强的刚性和灵活的配位能力以及对稀土金属的单核限制能力。这些配合物对 *rac*-LA 的开环聚合具有较高的催化活性，TOF 高达 3204 h^{-1} 。所得到的聚丙交酯的异规度达 0.71（Scheme 1-73）。



图例 1-73 双胺基恶唑啉稀土金属烷基配合物和钪胺基配合物的合成
Scheme 1-73 Synthesis of bis(amino-oxazoline) rare-earth metal alkyl complexes and yttrium amino complex

2022 年姚英明教授课题组^[124]报道了一系列苯并恶嗪官能化的胺桥连双芳氧基稀土金属胺基配合物，研究发现配体取代基和中心离子半径对配合物的结构有显著影响。在室温条件下，镧和钕的胺基配合物，在 THF 溶剂中，对催化外消旋丙交酯开环聚合表现出较高的活性和异选择性，得到的聚丙交酯异规度达

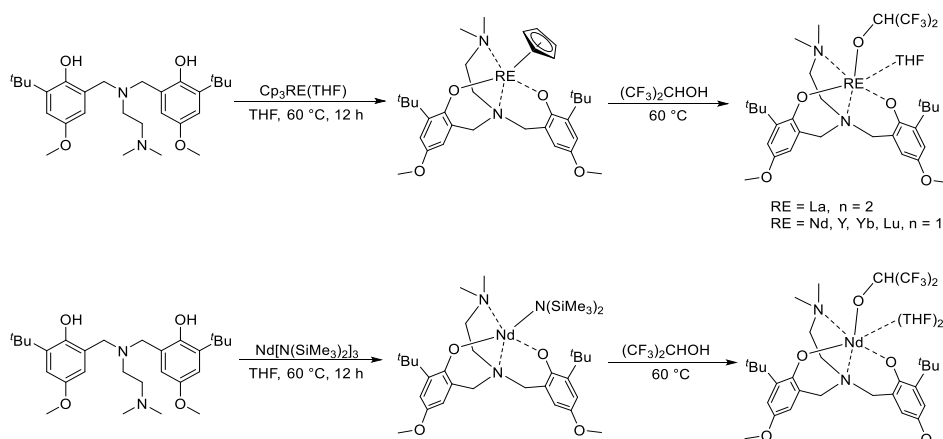
0.93, 这可以归因于由配体中苯并恶嗪部分导致的金属中心周围的大空间位阻。这些结果表明苯并恶嗪官能化胺的桥连双酚配体在合成高立体选择性的外消旋丙交酯聚合的金属催化剂方面具有很大的潜力 (Scheme 1-74)。



图例 1-74 苯并恶嗪官能化的胺桥连双酚基稀土金属胺基配合物的合成及催化外消旋丙交酯开环聚合

Scheme 1-74 Synthesis of benzoxazine functionalized amino-bridged bis(phenolato) rare-earth metal complexes, and they catalyze ring-opening polymerization of *rac*-lactide

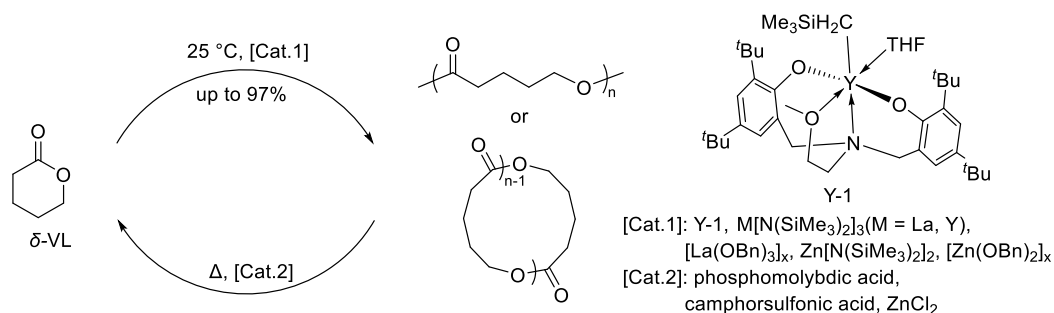
2023 年姚英明教授课题组^[125]发展了一系列二甲胺基官能化的胺桥连双酚基稀土金属烷氧配合物, 这些配合物对三亚甲基碳酸酯和 *L*-LA 的开环聚合表现出良好的催化活性, 稀土金属的离子半径对聚合有较大的影响。相同结构的胺基配合物核烷氧基配合物的催化聚合结果存在明显不同, 表明了活性基团对催化性能的影响 (Scheme 1-75)。



图例 1-75 胺基官能化的胺桥连双酚基稀土金属烷氧配合物的合成

Scheme 1-75 Synthesis of amino-bridged amino-functionalized bis(phenolato) rare-earth metal alkoxo complexes

2023 年徐铁齐教授课题组^[126]报道了醚基官能化的胺桥连双芳氧基钪烷基配合物在室温下催化 δ -VL 的开环聚合。在甲苯溶剂中，数秒内单体转化率可达到 82%。利用基质辅助激光解吸/电离飞行时间质谱对所得聚戊内酯进行了分析，结果表明，得到了无链端的环状聚戊内酯和链端为 -OH 和 -H 的线性聚戊内酯的混合物。另外筛选了 $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ 、 $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ 和 $La[N(SiMe_3)_2]_3$ ，但前两者仍然产生混合线性和环状聚合物。最后，当使用 $La[N(SiMe_3)_2]_3$ 时，主要形成了环状聚戊内酯，外加极少量端链为 MeO-和 H-的线性聚戊内酯。将溶剂从甲苯改为四氢呋喃不影响生成聚戊内酯的选择性。在不使用醇引发剂的情况下，我们已经在过去证明了胺基催化剂的催化内酯开环聚合是通过分子内的反向环化产生环状聚酯，其中包括增长链端 RE-O 对位于起始链端的酰胺羰基的亲核进攻。另外通过向 δ -戊内酯聚合体系中加入 *L*-丙交酯，合成了无规共聚物 $(PVL)_{0.2}\text{-co-}(PLLA)_{0.8}$ ($M_n = 74.3 \text{ kg/mol}$, $D = 1.71$)，该共聚物于聚戊内酯表现出增强的 T_m (Scheme 1-76)。



图例 1-76 醚官能化双芳氧基钪配合物催化 δ -戊内酯的开环聚合

Scheme 1-76 Ether functionalized bis(aryloxo) yttrium complex catalyze ring-opening polymerization of δ -valerolactone

1.5 课题设计思路

综上所述,通过合理设计吡啶基配体,在一定程度上我们可以预测结构,得到配体与稀土金属有不同的成键方式,当然也会出现一些意料之外的结构以及特异的成键方式,这些新颖的含吡啶骨架的稀土金属配合物具有独特的催化活性。我们课题组通过对吡啶的不同位点进行修饰,并对取代吡啶基配体及其稀土金属配合物进行了深入的研究,例如在吡啶 1-位, 2-位, 3-位引入不同位阻的亚胺基、胺基、酰胺、醚基、脂肪杂环、以及芳香杂环等^[79-87]。通过对这些官能化吡啶配体前体与稀土金属胺基化合物或稀土金属烷基化合物的反应性研究,获得了不同类型的稀土金属配合物,深入研究了含有吡啶基配体的稀土金属烷基配合物或稀土金属胺基配合物与小分子的反应性能、催化性能,取得了一定的结果。胺基是硬的 Lewis 碱,很容易与离子性强的稀土金属离子配位。在之前的研究表明,刚性的多齿氮配体具有较强配位能力以及单核束缚能力,可以通过多齿氮配位来调节金属中心的电子云密度及其周围的空间位阻,获得较好的催化选择性,单核四齿双(恶唑啉-苯胺基)稀土金属配合物被证明高活性催化能够催化外消旋丙交酯开环聚合,得到的聚合物异规度高达 0.71^[123],但是高活性的戊内酯聚合催化剂很少。另外丙交酯与戊内酯的共聚物相对于均聚物有更快的降解速率以及更好的机械性能^[99],但稀土金属催化 δ -戊内酯与丙交酯共聚的报道只有一例^[126],另外戊内酯与丙交酯嵌段共聚的催化机理未见报道。因此我们设计合成 $(\kappa^4_{\text{NCNN}}\text{-L})\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{L} = 1\text{-}[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2]\text{-3-}[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]\text{-C}_8\text{H}_4\text{N}$)催化剂来解决以上问题。

第 2 章 1-(*N,N*-二甲氨基)乙基-3-[*N*-(*N',N'*-二甲氨基乙基)-*N*-甲基氨基亚甲基]-2-吡啶基稀土金属配合物的合成及与邻碳硼烷反应性研究

2.1 引言

通过前文的介绍，吡啶是一类富电子的杂环骨架，环上多位点易于修饰，易获得官能化的衍生物作为配体前体，可以引入不同的侧臂基团来调节金属周围空间位阻与电子云密度可以获得更好的活性与选择性。

我们前期报道了一系列吡啶基钪型稀土金属配合物，这些配合物带有 1,3-官能化的吡啶基配体^[12,22,83-87,130-131]，其中 NCN-钪型吡啶基稀土金属氯化物与烷基铝和硼试剂构成的三元催化体系可以高效催化异戊二烯聚合，得到的聚合物具有分子量高、1,4-顺式选择性好的特点^[84]，另外发现钪型含 2-吡啶基稀土金属烷基配合物可以高效催化末端烯烃的硅氢化反应^[86]等。

本课题基于此设计以吡啶为配体骨架，对其 1-位和 3-位进行修饰，得到新型 1,3-官能化的多齿吡啶配体前体，其与稀土三烷基化合物反应合成一系列多齿吡啶基稀土金属烷基配合物。我们尝试将得到的吡啶基稀土金属烷基配合物与邻碳硼烷进行反应性研究，构筑一系列结构新颖、具有潜在应用价值的新型吡啶基稀土金属碳硼烷配合物，并研究其催化性能。

2.2 实验仪器

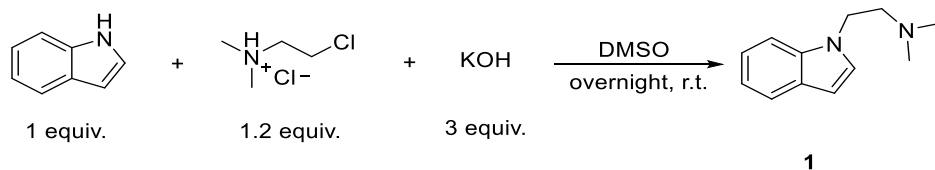
¹H NMR 和 ¹³C{¹H} NMR 表征使用德国布鲁克公司的 Bruker-AV 500 核磁共振仪测定。晶体结构数据由美国布鲁克公司生产的 SMART APEX CCD X-射线单晶衍射仪测定。元素分析测定由 Elementa 公司的 Perkin-Elmer 2400 全自动元素分析仪，使用 JY/T017-1996 方法通则标准测定。配合物的红外光谱由 Model FTIR-8400s 红外光谱仪测定完成。聚合物的分子量及分子量分布为 40 °C 下以聚苯乙烯为标样，四氢呋喃为流动相在 Agilent PL-GPC220 仪器测定。熔点由上海仪电物理光学仪器有限公司生产的 WRS-3 熔点仪检测。高分辨质谱的测定由 Agilent 6220-TOF 质谱仪测定完成。

2.3 实验药品

本文中所有的涉及到稀土金属参与的反应均采用 Schlenk 技术在无氧无水、干燥纯净的高纯氩气双排管体系中，或在高纯氩气氛围下的手套箱中进行。反应中所涉及到的溶剂均已全部处理后使用。其中正己烷、四氢呋喃、甲苯使用前均加入钠丝浸泡，而后加入二苯甲酮作为显色指示剂，在氩气保护下加热回流，甲苯、四氢呋喃在氩气保护下回流至紫红色，正己烷回流至绿色，氯苯使用前加入氢化钙浸泡，后在氩气保护下加入加热回流 24 小时。氕代试剂 CDCl_3 使用前先用 4Å 分子筛浸泡以除去水分； C_6D_6 以及 $\text{THF-}d_8$ 用钾钠合金浸泡干燥除水后减压蒸馏存放于手套箱中备用。 δ -戊内酯从探索平台购买，使用前用氢化钙干燥，再减压蒸馏后使用。*rac*-丙交酯从探索平台购买，使用前用干燥甲苯重结晶。邻碳硼烷在氩气保护下用干燥甲苯重结晶。除去除特别注明外，其他试剂如吡啶、氯乙基二甲胺盐酸盐、甲醛水溶液、*N,N,N'*-三甲基乙二胺、乙酸、氢氧化钾、二甲亚砜等均为分析纯，购买后可以直接使用。无水三氯稀土以及稀土金属烷基化合物，均按照文献方法制备^[127]。

2.4 1-(*N,N*-二甲胺基)乙基-3-[*N*-(*N',N'*-二甲胺基乙基)-*N*-甲基胺基亚甲基]-2-吡啶基稀土金属配合物的合成与表征

2.4.1 1-($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$)- $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}$ 的合成与表征



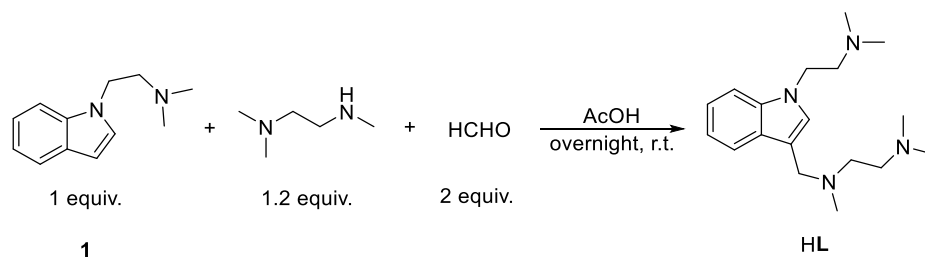
图例 2-1 1-(*N,N*-二甲胺基)乙基吡啶的合成
Scheme 2-1 Synthesis of 1-($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$)- $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}$

取 5.85 g (50 mmol) 的吡啶溶于 80 mL 的 DMSO 中，向其中加入 8.4 g (150 mmol) 的 KOH，室温下搅拌 0.5 h 后，在冰水浴下将 8.64 g (60 mmol) 的氯乙基二甲胺盐酸盐少量多次加入，待全部加完后恢复室温搅拌过夜。TLC 点板跟踪反应，待反应结束后，反应液用 500 mL 冰水淬灭，有机相用乙酸乙酯萃取，无水硫酸钠干燥后浓缩，粗产品经柱层析分离纯化得到化合物 **1** (8.65 g,

产率 92%)。

Yellow oil. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3055, 2951, 2791, 2366, 1616, 1456, 1369, 1335, 1246, 1157, 1040, 937, 852, 739. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): δ 7.67 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ind-*H*), 7.39(d, $J = 8.3$ Hz, 1H, Ind-*H*), 7.27-7.24 (m, 1H, Ind-*H*), 7.17 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H, Ind-*H*), 7.16-7.13 (m, 1H, Ind-*H*), 6.54(d, $J = 3.2$ Hz, 1H, Ind-*H*), 4.26 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, CH_2CH_2 -Ind), 2.73 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, CH_2NMe_2), 2.28 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): δ 135.9, 128.6, 128.0, 121.5, 121.4, 119.3, 109.2, 101.3, 59.0, 45.8, 44.7. HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_2(\text{M}+\text{H}^+)$: 189.1386. Found: 189.1384.

2.4.2 1-($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$)-3-[$\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$]- $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$ 的合成与表征



图例 2-2 1-(N,N -二甲氨基)乙基-3-[N -(N',N' -二甲氨基乙基)- N -甲基胺基亚甲基]吲哚的合成
Scheme 2-2 Synthesis of 1-($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$)-3-[$\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$]- $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$

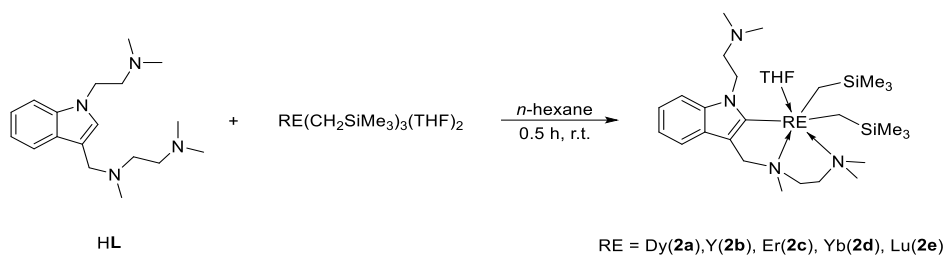
在冰水浴下, 取 4.90 g (48 mmol) 的 N,N,N' -三甲基乙二胺溶于 25 mL 乙酸, 随后向其中加入 8.00 g (80 mmol) 的甲醛水溶液 (30%), 待恢复室温并搅拌 10 min, 加入 7.52 g (40 mmol) 的化合物 **1**, 搅拌过夜。TLC 点板跟踪反应, 待反应结束后, 在冰水浴下, 用 500 mL 的 1.0 M 的 NaOH 溶液缓慢淬灭, 有机相用乙酸乙酯萃取, 无水硫酸钠干燥后浓缩, 经柱层析分离纯化得到配体前体 **HL** (11.23 g, 产率 93%)。

Yellow oil. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3070, 2949, 2789, 2363, 1632, 1452, 1402, 1364, 1153, 1028, 743. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm): δ 7.69 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, Ind-*H*), 7.32 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, Ind-*H*), 7.22-7.18 (m, 1H, Ind-*H*), 7.12-7.09 (m, 1H, Ind-*H*), 7.08 (s, 1H, Ind-*H*), 4.19 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, 1- $\text{N}_{\text{Ind}}\text{-CH}_2\text{CH}_2$), 3.71 (s, 2H, 3- $\text{C}_{\text{Ind}}\text{-CH}_2\text{N}$), 2.68 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, 1- $\text{N}_{\text{Ind}}\text{-CH}_2\text{CH}_2$), 2.55-2.52 (m, 2H, 3- $\text{C}_{\text{Ind}}\text{-CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.47-2.45 (m, 2H, 3- $\text{C}_{\text{Ind}}\text{-CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.29 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.26

(s, 3H, 3-C_{Ind}-CH₂NCH₃), 2.21 (s, 6H, MeNCH₂CH₂N(CH₃)₂). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 136.2, 128.6, 127.5, 121.4, 119.6, 119.0, 111.8, 109.1, 59.0, 57.7, 54.8, 53.1, 45.9, 45.8, 44.6, 42.6. HRMS (ESI) *m/z* calcd for C₁₉H₃₀N₄(M+H⁺): 303.2543. Found: 303.2547.

2.4.3 稀土金属烷基配合物(κ^3 _{CNN}-L)RE(CH₂SiMe₃)₂的合成

在正己烷溶剂中, 1,3 双官能化吡啶配体前体 HL 可以与稀土金属三烷基化合物等当量反应, 直接通过烷基消除得到一系列 CNN 钳型 2-吡啶基稀土金属双烷基配合物 (Scheme 2-3)。



图例 2-3 稀土金属烷基配合物的合成

Scheme 2-3 Synthesis of the rare-earth metal alkyl complexes

2.4.4 (κ^3 _{CNN}-L)Dy(CH₂SiMe₃)₂(THF)的合成与表征

手套箱中称取 0.302 g (1.0 mmol) 的 HL 和 0.568 g (1.0 mmol) 的 Dy(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ 加入反应瓶中, 加入 5 mL 正己烷作溶剂, 室温反应, 0.5 h 后, 真空除去溶剂, 固体粉末用 THF/*n*-hexene 重结晶, -30 °C 下静置过夜, 可得黄色晶体 **2a** (0.58 g, 产率 82%)。

Yellow crystals. M. P.: 99-103 °C. IR (KBr pellets, cm⁻¹): ν 3063, 2951, 2789, 1651, 1541, 1466, 1364, 1269, 1163, 1040, 843, 812, 739. Anal. Calcd. For C₃₀H₅₈N₄OSi₂Dy: C, 50.79; H, 8.24; N, 7.90. Found: C, 50.84; H, 7.87; N, 7.55.

2.4.5 (κ^3 _{CNN}-L)Y(CH₂SiMe₃)₂(THF)的合成与表征

手套箱中称取 0.302 g (1.0 mmol) 的 HL 和 0.495 g (1.0 mmol) 的 Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ 加入反应瓶中, 加入 5 mL 正己烷作溶剂, 室温反应 0.5 h 后, 真空除去溶剂, 固体粉末用 THF/*n*-hexene 重结晶, -30 °C 下静置过夜, 可得无色晶体 **2b** (0.57 g, 产率 89%)。

Colorless crystals. M. P.: 107-110 °C. IR (KBr pellets, cm⁻¹): ν 3053, 2942, 2787,

1651, 1558, 1456, 1369, 1265, 1182, 1030, 843, 804, 745. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ 7.57 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H, Ind-*H*), 7.38-7.25 (m, 3H, Ind-*H*), 4.17 (s, 2H, 3- $\text{C}_{\text{Ind}}\text{-CH}_2\text{N}$), 3.73-3.63 (m, 2H, 1- $\text{N}_{\text{Ind}}\text{-CH}_2\text{CH}_2$), 3.60 (m, 4H, THF), 3.37 (br, 1H, $\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$), 2.68-2.53 (m, 2H, 1- $\text{N}_{\text{Ind}}\text{-CH}_2\text{CH}_2$), 2.40 (br, 1H, $\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$), 2.33 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.23 (s, 3H, 3- $\text{C}_{\text{Ind}}\text{-CH}_2\text{NCH}_3$), 2.14 (s, 6H, $\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.71-1.46 (m, 2H, $\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$), 0.32 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.55 (d, $J_{\text{YH}} = 57.5$ Hz, 2H, CH_2SiMe_3), -1.00 (d, $J_{\text{YH}} = 65.6$ Hz, 2H, CH_2SiMe_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ 186.2 (d, $J_{\text{YC}} = 41.4$ Hz), 140.0, 128.9, 121.5, 119.7, 118.3, 117.0, 109.2, 68.7, 61.1, 59.1, 58.4, 56.0, 46.9, 46.2, 45.4, 44.8, 34.0, 32.9, 25.6, 5.2. Anal. Calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{OSi}_2\text{Y}$: C, 56.53; H, 9.07; N, 8.93. Found: C, 56.66; H, 9.19; N, 8.81.

2.4.6 ($\kappa^3_{\text{CNN}}\text{-L}$)Er(CH_2SiMe_3)₂(THF)的合成与表征

手套箱中称取 0.302 g (1.0 mmol) 的化合物 HL 和 0.573 g (1.0 mmol) 的 $\text{Er}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ 加入反应瓶中, 加入 5 mL 正己烷作溶剂, 室温反应, 0.5 h 后, 真空除去溶剂, 固体粉末用 THF/*n*-hexene 重结晶, -30 °C 下静置过夜, 可得粉色晶体 **2c** (0.61 g, 产率 85%)。

Pink crystals. M. P.: 110-113 °C. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3065, 2955, 2791, 1649, 1541, 1461, 1364, 1269, 1157, 1034, 839, 808, 745. Anal. Calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{OSi}_2\text{Er}$: C, 50.45; H, 8.19; N, 7.84. Found: C, 50.17; H, 8.347; N, 7.574.

2.4.7 ($\kappa^3_{\text{CNN}}\text{-L}$)Yb(CH_2SiMe_3)₂(THF)的合成与表征

手套箱中称取 0.302 g (1.0 mmol) 的化合物 HL 和 0.579 g (1.0 mmol) 的 $\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ 加入反应瓶中, 加入 5 mL 正己烷作溶剂, 室温反应, 0.5 h 后, 真空除去溶剂, 固体粉末用 THF/*n*-hexene 重结晶, -30 °C 下静置过夜, 可得红色晶体 **2d** (0.57 g, 产率 79%)。

Red crystals. M. P.: 109-112 °C. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3057, 2949, 2785, 1649, 1543, 1456, 1356, 1271, 1167, 945, 847, 806, 745. Anal. Calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{OSi}_2\text{Yb}$: C, 50.04; H, 8.12; N, 7.78. Found: C, 50.17; H, 8.02; N, 7.70.

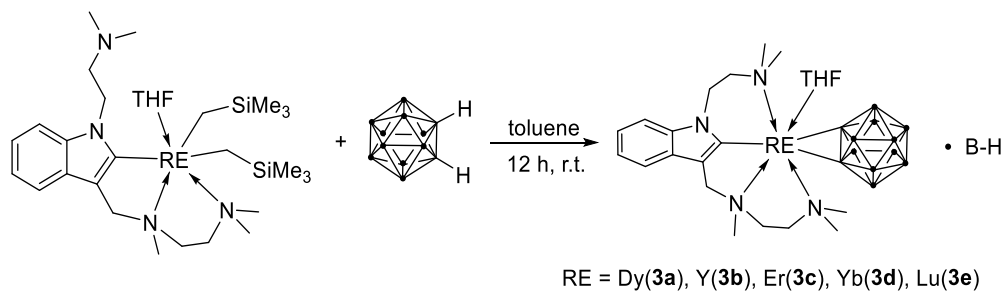
2.4.8 (κ^3 CNN-**L**)Lu(CH₂SiMe₃)₂(THF)的合成与表征

手套箱中称取 0.302 g (1.0 mmol) 的化合物 **HL** 和 0.581 g (1.0 mmol) 的 Lu(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ 加入反应瓶中, 加入 5 mL 正己烷作溶剂, 室温反应, 0.5 h 后, 真空除去溶剂, 固体粉末用 THF/*n*-hexene 重结晶, -30 °C 下静置过夜, 可得无色晶体 **2e** (0.56 g, 产率 77%)。

Colorless crystals. M. P.: 109-112 °C. IR (KBr pellets, cm⁻¹): ν 3057, 2953, 2787, 1645, 1543, 1458, 1350, 1267, 1170, 1034, 943, 843, 808, 744. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ 7.58-7.57 (m, 1H, Ind-*H*), 7.42-7.40 (m, 1H, Ind-*H*), 7.31-7.29 (m, 2H, Ind-*H*), 4.42-4.36 (m, 2H, 1-N_{Ind}-CH₂CH₂), 3.69 (s, 2H, 3-C_{Ind}-CH₂N), 3.60-3.58 (m, 4H, THF), 3.05-3.04 (m, 1H, MeNCH₂CH₂NMe₂), 2.72-2.64 (m, 1H, 1-N_{Ind}-CH₂CH₂), 2.57-2.49 (m, 1H, MeNCH₂CH₂NMe₂), 2.37-2.34 (m, 1H, 1-N_{Ind}-CH₂CH₂), 2.30 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.17 (s, 3H, 3-C_{Ind}-CH₂NCH₃), 2.01 (s, 6H, MeNCH₂CH₂N(CH₃)₂), 1.65-1.62 (m, 1H, MeNCH₂CH₂NMe₂), 1.44 (d, J = 13.4 Hz, 1H, MeNCH₂CH₂NMe₂), 1.30-1.27 (m, 4H, THF), 0.37 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.32 (s, 9H, Si(CH₃)₃), -0.56--0.67 (m, 2H, CH₂SiMe₃), -0.90--0.95 (m, 2H, CH₂SiMe₃). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ 199.1, 139.8, 129.0, 121.5, 119.8, 118.1, 116.9, 109.6, 70.0, 60.2, 60.1, 58.3, 55.3, 47.6, 46.8, 46.4, 45.9, 42.0, 40.7, 25.4, 5.3, 5.1. Anal. Calcd. for C₃₀H₅₈N₄OSi₂Lu: C, 49.91; H, 8.10; N, 7.76. Found: C, 49.80; H, 7.876; N, 7.689.

2.5 稀土双烷基配合物与邻碳硼烷反应性研究

在甲苯溶剂中, NCN-钳型 2-吡啶基稀土金属双烷基配合物可以与邻碳硼烷 (*o*-C₂B₁₀H₁₂) 等当量反应, 得到一系列 NNCN 四齿 2-吡啶基稀土金属碳硼炔配合物 (Scheme 2-4)。



图例 2-4 稀土金属烷基配合物与邻碳硼烷的反应

Scheme 2-4 Reactions of *o*-carborane with rare-earth metal alkyl complexes

2.5.1 ($\kappa^4_{\text{NCNN-L}}$)Dy($\kappa^2_{\text{CC-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}}$)(THF)的合成与表征

手套箱中称取 0.355 g (0.5 mmol) 的配合物 **2a** 和 0.072 g (0.5 mmol) 的 *o*-C₂B₁₀H₁₂ 加入反应瓶中, 加入 5 mL 的甲苯作溶剂, 搅拌 5 h 后, 真空除去溶剂, 用 toluene/THF 重结晶, 可得黄色晶体 **3a** (0.30 g, 产率 88%)。

Yellow crystals. M. P.: 126-129 °C. IR (KBr pellets, cm⁻¹): ν 3057, 2953, 2787, 1649, 1545, 1642, 1350, 1267, 1163, 1034, 945, 847, 808, 745. Anal. Calcd. for C₂₄H₄₆B₁₀N₄ODy: C, 42.56; H, 6.85; N, 8.27. Found: C, 42.33; H, 6.49; N, 7.93.

2.5.2 ($\kappa^4_{\text{NCNN-L}}$)Y($\kappa^2_{\text{CC-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}}$)(THF)的合成与表征

手套箱中称取 0.318 g (0.5 mmol) 的配合物 **2b** 和 0.072 g (0.5 mmol) 的 *o*-C₂B₁₀H₁₂ 加入反应瓶中, 加入 5 mL 的甲苯溶剂, 搅拌 5 h 后, 真空除去溶剂, 用 toluene/THF 重结晶, 可得黄色晶体 **3b** (0.27 g, 产率 90%)。

Yellow crystals. M. P.: 135-138 °C. IR (KBr pellets, cm⁻¹): ν 3059, 2955, 2795, 2590, 1647, 1462, 1354, 1269, 1157, 1034, 735. ¹H NMR (500 MHz, THF-*d*₈, 298 K, ppm): δ 7.18-7.12 (m, 2H, Ind-*H*), 6.88-6.85 (m, 1H, Ind-*H*), 6.81-6.78 (m, 1H, Ind-*H*), 4.37 (br, 2H, 3-C_{Ind}-CH₂N), 4.12-1.81 (m, 2H, 1-N_{Ind}-CH₂CH₂), 3.58 (m, THF), 3.10 (br, 1H, MeNCH₂CH₂NMe₂), 2.85 (m, 1H, 1-N_{Ind}-CH₂CH₂), 2.80 (m, 1H, MeNCH₂CH₂NMe₂), 2.74 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.62-2.60 (m, 1H, 1-N_{Ind}-CH₂CH₂), 2.48 (s, 9H, 3-N_{Ind}-CH₂NCH₃, MeNCH₂CH₂N(CH₃)₂), 2.41-2.34 (m, 2H, MeNCH₂CH₂NMe₂), 1.73 (m, THF). ¹¹B {¹H} NMR (160 MHz, THF-*d*₈, 298 K, ppm): δ -1.00 (4B), -7.39 (4B), -11.5 (2B). Anal. Calcd. for C₂₄H₄₆B₁₀N₄OY: C, 47.75; H, 7.68; N, 9.28. Found: C, 47.62; H, 7.29; N, 9.02.

2.5.3 ($\kappa^4_{\text{NCNN-L}}$)Er($\kappa^2_{\text{CC-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}}$)(THF)的合成与表征

手套箱中称取 0.357 g (0.5 mmol) 的配合物 **2c** 和 0.072 g (0.5 mmol) 的 *o*-C₂B₁₀H₁₂ 加入反应瓶中, 加入 5 mL 的甲苯作溶剂, 搅拌 10 h 后, 真空除去溶剂, 用 toluene/THF 重结晶, 可得粉色晶体 **3c** (0.28 g, 产率 82%)。

Pink crystals. M. P.: 123-128 °C. IR (KBr pellets, cm⁻¹): ν 3059, 2955, 2795, 2588, 1649, 1543, 1463, 1350, 1269, 1155, 1032, 935, 737. Anal. Calcd. for C₂₄H₄₆B₁₀N₄OEr: C, 42.27; H, 6.80; N, 8.22. Found: C, 42.21; H, 6.44; N, 7.86.

2.5.4 ($\kappa^4_{\text{NCNN-L}}$)Yb($\kappa^2_{\text{CC-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}}$)(THF)的合成与表征

手套箱中称取 0.360 g (0.5 mmol) 的配合物 **2d** 和 0.072 g (0.5 mmol) 的 $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 加入反应瓶中, 加入 5 mL 的甲苯作溶剂, 搅拌 12 h 后, 真空除去溶剂, 用 toluene/*n*-hexane 重结晶, 可得橙色晶体 **3d** (0.26 g, 产率 76%)。

Orange crystals. M. P.: 113-117 °C. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3061, 2955, 2797, 2590, 1651, 1541, 1465, 1360, 1267, 1148, 1032, 935, 735. Anal. Calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{B}_{10}\text{N}_4\text{OYb}$: C, 41.91; H, 6.74; N, 8.15. Found: C, 41.84; H, 6.50. N, 7.76.

2.5.5 ($\kappa^4_{\text{NCNN-L}}$)Lu($\kappa^2_{\text{CC-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}}$)(THF)的合成与表征

手套箱中称取 0.361 g (0.5 mmol) 的配合物 **2e** 和 0.072 g (0.5 mmol) 的 *o*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 加入反应瓶中, 加入 5 mL 的甲苯作溶剂, 搅拌 12 h 后, 真空除去溶剂, 用 toluene/*n*-hexane 重结晶, 可得无色晶体 **3e** (0.26 g, 产率 75%)。

Colorless crystals. M. P.: 111-115 °C. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3063, 2955, 2793, 2588, 1651, 1547, 1458, 1354, 1267, 1161, 1030, 939, 737. ^1H NMR (500 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K, ppm): δ 7.18-7.12 (m, 2H, Ind-*H*), 6.92-6.89 (m, 1H, Ind-*H*), 6.83-6.80 (m, 1H, Ind-*H*), 4.37-4.22 (m, 2H, 3- $\text{C}_{\text{Ind-CH}_2\text{N}}$), 4.19-3.93 (m, 2H, 1- $\text{N}_{\text{Ind-CH}_2\text{CH}_2}$), 3.58 (m, THF), 3.09-3.04 (m, 1H, $\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$), 2.96-2.92 (m, 1H, 1- $\text{N}_{\text{Ind-CH}_2\text{CH}_2}$), 2.86-2.83 (m, 1H, $\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$), 2.74 (s, 6H, 1- $\text{N}_{\text{Ind-CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2}$), 2.70-2.68 (m, 1H, 1- $\text{N}_{\text{Ind-CH}_2\text{CH}_2}$), 2.62-2.48 (m, 2H, $\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$), 2.48 (s, 9H, 3- $\text{C}_{\text{Ind-CH}_2\text{NCH}_3}$, $\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.73 (m, THF). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K, ppm): δ -1.08 (4B), -7.26 (4B), -11.8 (2B). Anal. Calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{B}_{10}\text{N}_4\text{OLu}$: C, 41.79; H, 6.72; N, 8.12. Found: C, 41.51; H, 6.34; N, 7.86.

2.6 结果与讨论

稀土金属配合物 **2a-2e** 的结构经元素分析、红外光谱表征, 抗磁性配合物 **2b**、**2e** 通过了核磁共振波谱的表征。核磁共振氢谱中配体前体的 $\text{C}_{2\text{-Ind}}$ 上的质子信号峰 ($\delta = 7.08$ ppm) 消失, 表明在反应过程中发生了 sp^2 C-H 键活化, 与稀土金属中心键合。核磁共振碳谱中观察到吡啶基配体的 $\text{C}_{2\text{-Ind}}$ 信号峰化学位移 ($\delta = 186.2$ ppm (**2b**), 199.0 ppm (**2e**)) 远小于我们课题组之前报道的^[83-84,86-87], 可能是由于二甲胺基和二甲胺基乙基胺基的位阻小于 2,6-二异丙基苯基亚胺基、2-

叔丁基苯基亚胺基、氮杂卡宾、四氢呋喃和四氢吡咯。稀土金属双烷基配合物 **2a-2e** 还经 X-射线单晶衍射确定结构，晶体均属于三斜晶系，空间群为 $P\bar{1}$ 。从结构中可以看出，有两个烷基（ $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ）与金属中心成键，2-咪唑基配体以 κ^3_{CNN} 的配位模式与金属中心键合，2-咪唑基配体的 1-位上二甲胺基取代基的 N 原子没有与中心金属配位，另外有一分子的四氢呋喃与金属中心配位，2-咪唑基配体 3-位上的取代基中的两个 N 原子与中心金属配位，形成了一个六配位的稀土金属双烷基配合物，金属中心呈扭曲的八面体构型。配合物 **2a-2e** 对空气和水都特别敏感，微溶于正己烷，易溶于苯，甲苯，氯苯和四氢呋喃等有机溶剂。稀土金属双烷基配合物的晶体结构图见 Figure 2-1 至 Figure 2-5。

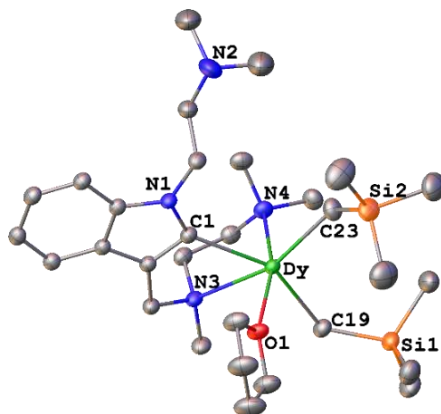


图 2-1 配合物 **2a** 的分子结构（以 30%的椭球率显示），为了便于观察省略了氢原子
Figure 2-1 Molecular structure of complex **2a** (thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level). Hydrogen atoms were omitted for clarity

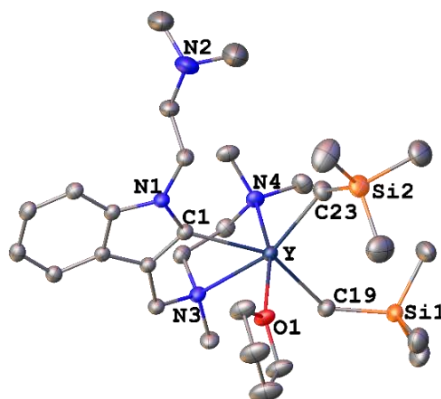


图 2-2 配合物 **2b** 的分子结构（以 30%的椭球率显示）为了便于观察省略了氢原子
Figure 2-2 Molecular structure of complex **2b** (thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level). Hydrogen atoms were omitted for clarity

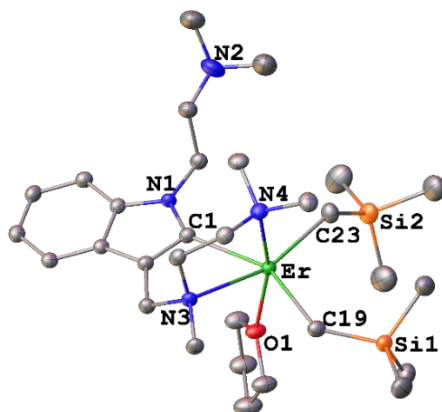


图 2-3 配合物 **2c** 的分子结构（以 30%的椭球率显示）为了便于观察省略了氢原子
Figure 2-3 Molecular structure of complex **2c** (thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level). Hydrogen atoms were omitted for clarity

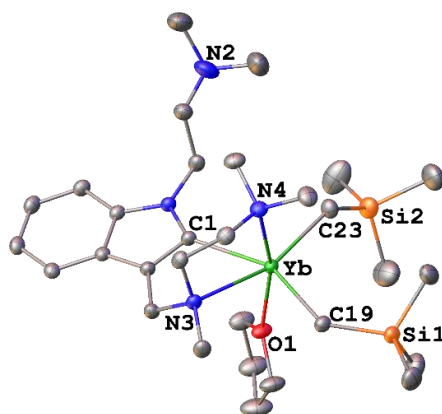


图 2-4 配合物 **2d** 的分子结构（以 30%的椭球率显示）为了便于观察省略了氢原子
Figure 2-4 Molecular structure of complex **2d** (thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level). Hydrogen atoms were omitted for clarity

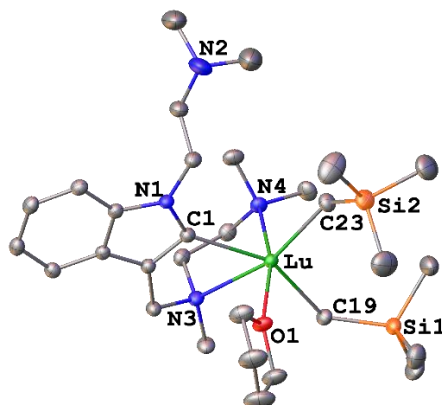


图 2-5 配合物 **2e** 的分子结构（以 30%的椭球率显示）为了便于观察省略了氢原子
Figure 2-5 Molecular structure of complex **2e** (thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level). Hydrogen atoms were omitted for clarity

表 2-1 配合物 **2a-2e** 中的部分键长[Å]和键角[°]。Table 2-1 Partial Bond Lengths [Å] and Bond Angles [°] in Complexes **2a-2e**.

	2a (Dy)	2b (Y)	2c (Er)	2d (Yb)	2e (Lu)
RE-C(1)	2.519(5)	2.517(4)	2.498(7)	2.466(2)	2.464(4)
RE-C(19)	2.482(6)	2.483(4)	2.467(7)	2.441(2)	2.435(4)
RE-C(23)	2.410(7)	2.401(4)	2.376(9)	2.364(3)	2.355(4)
RE-N(3)	2.675(4)	2.660(3)	2.657(6)	2.6265(19)	2.624(3)
RE-N(4)	2.545(4)	2.531(3)	2.503(6)	2.503(2)	2.477(3)
RE-O(1)	2.373(4)	2.350(3)	2.342(5)	2.3318(17)	2.308(3)
C(1)-RE-C(19)	150.2(2)	150.65(14)	150.9(3)	151.61(9)	151.51(14)
C(1)-RE-C(23)	103.2(2)	102.94(15)	103.3(3)	102.71(10)	103.05(15)
C(1)-RE-N(3)	67.42(16)	67.65(11)	67.75(19)	68.43(7)	68.21(11)
C(1)-RE-N(4)	89.92(17)	90.18(11)	90.2(2)	90.41(7)	90.29(12)
C(1)-RE-O(1)	82.26(16)	82.44(11)	82.3(2)	82.35(7)	82.47(11)
C(19)-RE-C(23)	106.6(2)	106.39(16)	105.9(3)	105.65(11)	105.41(16)
C(19)-RE-N(3)	84.57(18)	84.72(12)	84.7(2)	84.77(8)	84.85(12)
C(19)-RE-N(4)	90.23(19)	90.18(13)	89.9(2)	90.16(9)	90.24(13)
C(19)-RE-O(1)	88.54(18)	88.82(12)	89.3(2)	89.22(8)	89.33(12)
C(23)-RE-N(3)	159.6(2)	159.84(14)	160.5(3)	160.98(10)	161.35(15)
C(23)-RE-N(4)	91.6(2)	91.39(14)	91.5(3)	91.49(10)	91.64(14)
C(23)-RE-O(1)	106.1(2)	105.27(15)	105.1(3)	104.69(10)	104.07(15)
N(3)-RE-N(4)	70.97(15)	71.43(10)	71.8(2)	72.31(7)	72.47(11)
N(3)-RE-O(1)	90.83(16)	91.46(11)	91.2(2)	91.08(7)	91.38(11)
N(4)-RE-O(1)	161.78(17)	162.89(11)	163.0(2)	163.36(8)	163.81(12)

从 Table 2-1 可见，配合物 **2a-2e** 中 RE-C(1)的键长分别为 2.519(5)Å, 2.517(4)Å, 2.498(7)Å, 2.466(2)Å, 2.464(4)Å; RE-C(19)的键长分别为 2.482(6)Å, 2.483(4)Å, 2.467(7)Å, 2.441(2)Å, 2.435(4)Å; RE-C(23)的键长分别为 2.410(7)Å, 2.401(4)Å, 2.376(9)Å, 2.364(3)Å, 2.355(4)Å, 可见稀土金属双烷基配合物中随着稀土中心金属离子的离子半径减小 ($\text{Dy}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{Yb}^{3+} > \text{Lu}^{3+}$), RE-C 键长逐渐减小, 该变化符合镧系收缩规律^[128]。与之前的报道^[130]相比, κ^3_{CNN} 配位模式的 2-吡啶基稀土金属双烷基配合物的 RE-C_{2-Ind} 键长要明显长于 κ^3_{NCN} 配位模式 2-吡啶基双烷基配合物中的 RE-C 键长, 归因于前者 C_{2-Ind} 与两个配位基团处于两

个平面上，而后者两个配位基团处于 C_{2-Ind} 两侧几乎共平面，后者相较前者对金属中心有更强的束缚能力，使得 C_{2-Ind} 与金属中心更近，另外前者配位数为 6，后者配位数为 5，更高的配位数使得电子云的重叠较强，键之间更加紧密，从而使得键长变长。

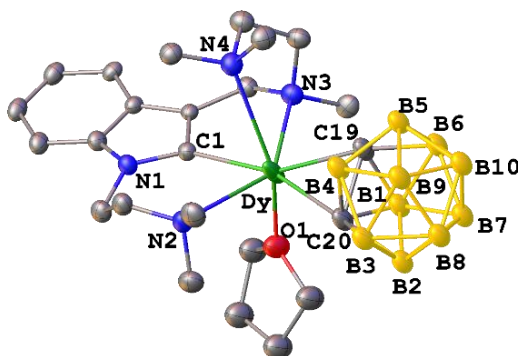


图 2-6 配合物 **3a** 的分子结构（以 30%的椭球率显示）为了便于观察省略了氢原子。

Figure 2-6 Molecular structure of complex **3a** (thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level). Hydrogen atoms were omitted for clarity.

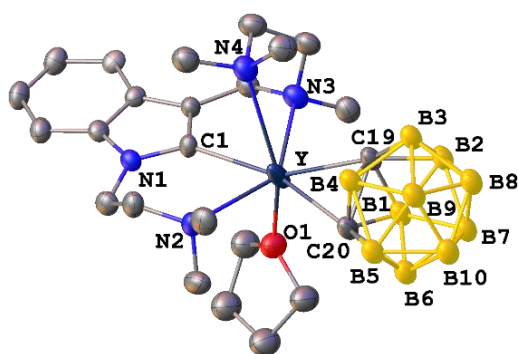


图 2-7 配合物 **3b** 的分子结构（以 30%的椭球率显示）为了便于观察省略了氢原子。

Figure 2-7 Molecular structure of complex **3b** (thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level). Hydrogen atoms were omitted for clarity.

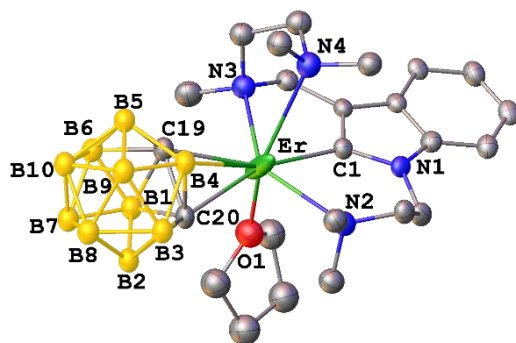


图 2-8 配合物 **3c** 的分子结构（以 30%的椭球率显示）为了便于观察省略了氢原子。

Figure 2-8 Molecular structure of complex **3c** (thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level). Hydrogen atoms were omitted for clarity.

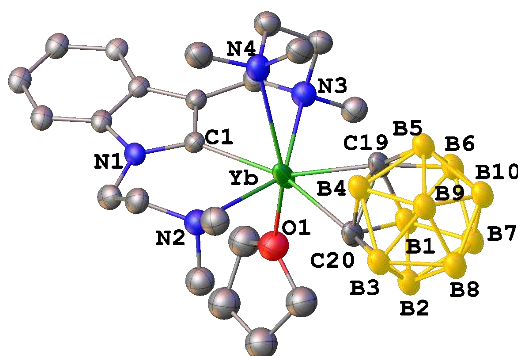


图 2-9 配合物 **3d** 的分子结构（以 30% 的椭球率显示）为了便于观察省略了氢原子。
Figure 2-9 Molecular structure of complex **3d** (thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level). Hydrogen atoms were omitted for clarity.

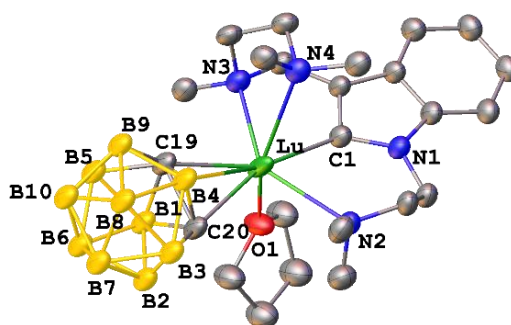


图 2-10 配合物 **3e** 的分子结构（以 30% 的椭球率显示）为了便于观察省略了氢原子。
Figure 2-10 Molecular structure of complex **3e** (thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level). Hydrogen atoms were omitted for clarity.

稀土金属配合物 **3a-3e** 的结构经元素分析、红外光谱表征，抗磁性配合物 **3b**、**3e** 通过了核磁共振波谱表征。稀土金属碳硼炔配合物 **3a-3e** 经 X-射线单晶衍射确定结构，表明其均属于正交晶系，空间群为 $Pnma$ 。从晶体结构可以看出，碳硼炔与金属中心成键形成了稀土金属杂三元环，这与谢作伟教授等报道的后过渡金属碳硼炔配合物与^[92-94]类似，与我们课题组之前报道的稀土金属碳硼炔配合物^[95]一致，这里碳硼炔与稀土金属中心的成键同样可以描述为 $M-C\sigma$ 和 $M-C\pi$ 键的共振杂化。值得注意的是，配合物 **2a-2e** 中 1-位取代基中未参与配位的二甲胺基中的氮原子在 **3a-3e** 中与金属中心配位。碳硼炔配合物中 2-咪唑基配体键合模式与双烷基配合物中 κ^3_{CNN} 模式有所区别，表现为 κ^4_{NCNN} -配位模式与金属中心键合。另外有一分子的四氢呋喃与金属中心配位，形成了一个七配位的稀土金属碳硼炔配合物，金属中心周围呈扭曲的单帽八面体构型。配合物 **3a-3e** 对空气和水敏感，不溶于正己烷，微溶于苯、甲苯、氯苯，易溶于四氢呋喃等有机溶剂。稀土金属碳硼炔配合物的晶体结构图见 Figure 2-6 至 Figure 2-10。

表 2-2 配合物 **3a-3e** 中的部分键长[Å]和键角[°]。Table 2-2 Partial Bond Lengths [Å] and Bond Angles [°] in Complexes **3a-3e**.

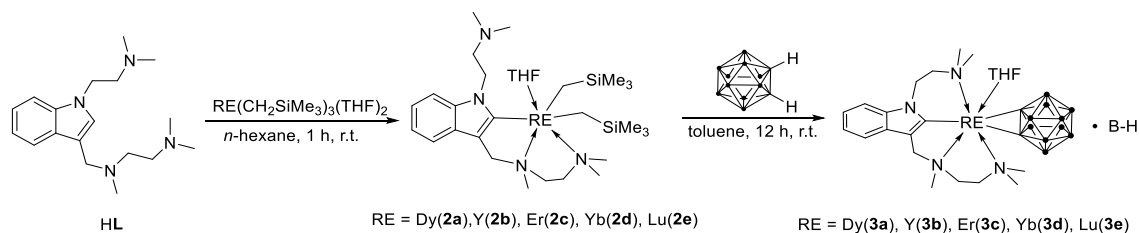
	3a (Dy)	3b (Y)	3c (Er)	3d (Yb)	3e (Lu)
RE-C(1)	2.389(11)	2.414(10)	2.383(16)	2.350(12)	2.345(12)
RE-C(19)	2.487(12)	2.480(9)	2.462(17)	2.449(13)	2.450(13)
RE-C(20)	2.489(11)	2.491(10)	2.487(15)	2.434(12)	2.444(13)
RE-N(2)	2.836(17)	2.831(12)	2.785(17)	2.822(16)	2.822(16)
RE-N(3)	2.387(14)	2.393(11)	2.379(16)	2.368(14)	2.356(14)
RE-N(4)	2.878(17)	2.934(13)	2.929(18)	2.879(17)	2.923(17)
RE-O(1)	2.184(15)	2.127(11)	2.138(16)	2.172(15)	2.094(14)
C(1)-RE-C(19)	156.0(5)	153.3(4)	155.8(6)	154.6(5)	157.5(4)
C(1)-RE-C(20)	161.0(4)	160.0(4)	161.5(6)	159.3(5)	160.6(4)
C(1)-RE-N(2)	74.2(4)	73.1(4)	75.8(8)	73.5(4)	76.8(3)
C(1)-RE-N(3)	71.4(4)	71.8(4)	71.5(6)	73.0(4)	72.0(4)
C(1)-RE-N(4)	74.0(5)	71.7(3)	75.0(10)	72.6(5)	78.0(3)
C(1)-RE-O(1)	82.8(5)	86.1(4)	83.1(11)	85.0(6)	80.3(4)
C(19)-RE-C(20)	40.5(5)	41.0(3)	41.4(6)	41.4(4)	41.6(5)
C(19)-RE-N(2)	116.3(5)	115.3(4)	126.4(5)	114.8(5)	123.6(5)
C(19)-RE-N(3)	90.1(5)	90.3(3)	84.4(5)	89.3(4)	85.4(5)
C(19)-RE-N(4)	85.1(6)	83.6(4)	95.7(5)	84.1(5)	93.9(5)
C(19)-RE-O(1)	116.7(7)	117.9(5)	103.1(6)	117.3(7)	105.6(6)
C(19)-C(20)-RE	69.7(5)	69.9(4)	68.6(7)	69.8(6)	69.4(5)
C(20)-RE-N(2)	88.1(6)	87.1(4)	91.9(5)	86.5(6)	87.9(4)
C(20)-RE-N(3)	127.6(5)	128.1(4)	124.0(5)	127.7(5)	126.4(4)
C(20)-RE-N(4)	111.8(7)	110.7(6)	118.3(5)	111.5(7)	112.5(3)
C(20)-RE-O(1)	91.2(8)	90.9(6)	83.7(6)	90.5(8)	89.0(4)
C(20)-C(19)-RE	69.8(5)	69.2(4)	70.1(7)	68.9(5)	69.0(5)
N(2)-RE-N(3)	140.9(4)	141.1(3)	142.5(5)	141.6(4)	142.1(4)
N(2)-RE-N(4)	84.8(4)	84.7(3)	85.1(4)	84.7(4)	83.6(4)
N(2)-RE-O(1)	92.0(6)	90.8(5)	92.8(6)	92.0(6)	93.4(7)
N(3)-RE-N(4)	68.3(4)	68.8(3)	69.3(5)	67.8(4)	69.3(5)
N(3)-RE-O(1)	101.6(6)	102.9(4)	100.8(6)	103.2(6)	101.9(6)
N(4)-RE-O(1)	156.6(5)	157.7(3)	157.9(5)	157.4(5)	158.1(5)

由 Table 2-2 可知, 配合物 **2a-2e** 中 RE-C 键的键长随金属中心离子半径减小而减小, 符合镧系收缩^[128]。配合物 **3a-3e** 中双烷基配合物中配体为 κ^3_{CNN} 模式与

金属键合，而碳硼烷配合物中则为 κ^4_{NCNN} 模式。这归因于稀土金属杂三元环有着相较于 **2a-2e** 中两个烷基之间更小的键角使得金属周围有更大的空间，更有利于 $\text{N}_{1\text{-Ind}}$ 上的二甲氨基与金属配位；另外，邻碳硼烷基团具有独特的缺电子特性，使得金属中心周围有更低的电子云密度更易与给电子原子键合。而相同金属中心的配合物 **3a-3e** 中 RE-C(1) 键的键长要比配合物 **2a-2e** 中的短，归因于 κ^4_{NCNN} 模式相较 κ^3_{CNN} 模式对金属中心的束缚能力更强。而与我们课题组之前的工作^[95]相比，配合物 **3b(Y)** 的 Y-C_{cage} 键长比其长，这归因于前者金属中心配位数为 7，后者为 6，七配位配合物中电子云的重叠较强，键之间更加紧密，从而使得键长变长。上述综合表明立体效应与电子效应影响了配体与中心金属之间的键合。

2.7 本章小结

我们以吡啶和氯乙基二甲胺盐酸盐为原料，在二甲亚砆中反应以高产率的产率合成了 1-(*N,N*-二甲氨基)乙基吡啶；用 1-(*N,N*-二甲氨基)乙基吡啶与 *N,N,N'*-三甲基乙二胺和甲醛在乙酸催化条件下，以高产率合成出 1-(*N,N*-二甲氨基)乙基-3-(*N,N'*-二甲氨基乙基)-*N*-甲基氨基)亚甲基吡啶配体前体 **HL** ($\text{L} = 1-[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2]-3-[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]-\text{C}_8\text{H}_4\text{N}$)。产物经核磁共振氢谱，碳谱表征。配体前体 **HL** 与等当量的稀土烷基化合物在正己烷中反应，合成并分离出一系列 CNN 钳型 2-吡啶基稀土金属双烷基配合物 ($\kappa^3_{\text{CNN}}\text{-L}$) $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{RE} = \text{Dy}(\mathbf{2a})$, $\text{Y}(\mathbf{2b})$, $\text{Er}(\mathbf{2c})$, $\text{Yb}(\mathbf{2d})$, $\text{Lu}(\mathbf{2e})$)。并且研究了该系列双烷基配合物与邻碳硼烷(*o*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$)的反应性，将稀土双烷基配合物与邻碳硼烷等当量反应分离得到一系列 NCNN-四齿 2-吡啶基稀土金属碳硼烷配合物 ($\kappa^4_{\text{NCNN}}\text{-L}$) $\text{RE}(\kappa^2_{\text{CC}}\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})\cdot(\text{THF})$ ($\text{RE} = \text{Dy}(\mathbf{3a})$, $\text{Y}(\mathbf{3b})$, $\text{Er}(\mathbf{3c})$, $\text{Yb}(\mathbf{3d})$, $\text{Lu}(\mathbf{3e})$)。这些配合物均通过了红外、元素分析、以及单晶 X-射线衍射等表征确定其结构。其中抗磁性配合物 **2b**、**3b** 和 **2e**、**3e** 通过了核磁共振波谱表征。



图例 2-5 两种吡啶基稀土金属配合物的合成步骤

Scheme 2-5 Synthetic steps of two types of indolyl rare-earth metal complexes

第3章 新型含 1-(*N,N*-二甲氨基)乙基-3-[*N*-(*N',N'*-二甲氨基乙基)-*N*-甲基胺基亚甲基]-2-吡啶基稀土金属配合物催化内酯开环聚合及共聚研究

3.1 引言

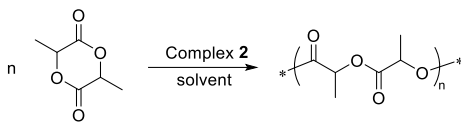
第一章我们提到了金属催化时内酯开环聚合是获得脂肪族聚酯最有效的方法之一，而稀土金属配合物催化内酯特别是戊内酯开环的研究较其他族金属^[100-112]相对较少。我们课题组之前的工作主要将 1,3-不对称双官能化的吡啶基稀土金属配合物应用于异戊二烯的聚合^[84]与不饱和分子的氢元素化反应^[86]。此外，稀土金属催化丙交酯与戊内酯共聚的报道也仅有一例^[126]。

我们课题组前期的研究^[95]中，稀土金属碳硼炔配合物由于稀土金属杂三元环结构具有极大的环张力，导致其 $\text{RE-C}_{\text{cage}}$ 具有不同的反应活性，将稀土金属碳硼炔配合物应用于内酯的开环聚合的研究还没有文献报道。

我们将合成的两类钳型稀土金属配合物作为催化剂，分别研究了两类配合物对 *rac*-丙交酯和 δ -戊内酯的开环聚合或共聚反应性能。

3.2 实验部分

3.2.1 稀土金属双烷基配合物催化 *rac*-丙交酯开环聚合

表 3-1 配合物 **2a-2e** 催化 *rac*-丙交酯的聚合Table 3-1 Polymerization of *rac*-LA catalyzed by complexes **2a-2e**^a.

Entry	Cat.	[<i>rac</i> -LA] ₀ /[Cat.] ₀	Solvent	Time (min)	Conv. ^b (%)	<i>M</i> _n ^c (Measure) × 10 ⁻⁴	<i>M</i> _n ^d (calc.) × 10 ⁻⁴	<i>Đ</i> ^c
1	2b (Y)	200:1	Tol	1	98	1.7	2.8	1.65
2	2b (Y)	200:1	THF	10	95	4.3	2.7	1.67
3	2b (Y)	200:1	PhCl	1	99	5.6	2.8	1.33
4	2b (Y)	400:1	PhCl	2	99	11.6	5.6	1.33
5	2b (Y)	600:1	PhCl	3	99	20.9	8.6	1.37
6	2b (Y)	800:1	PhCl	4	99	12.9	11.4	1.36
7	2b (Y)	1000:1	PhCl	5	99	25.1	14.3	1.37
8	2b (Y)	2000:1	PhCl	10	99	35.0	28.6	1.45
9	2b (Y)	3000:1	PhCl	15	99	43.9	42.8	1.53
10	2b (Y)	4000:1	PhCl	20	94	42.1	54.2	1.57
11 ^e	2b (Y)	4000:1	PhCl	30	81	26.1	46.7	1.60
12	2a (Dy)	1000:1	PhCl	5	98	12.0	14.3	1.38
13	2a (Dy)	2000:1	PhCl	10	98	21.3	28.2	1.53
14	2a (Dy)	3000:1	PhCl	15	95	15.7	42.3	1.56
15	2c (Er)	1000:1	PhCl	5	99	11.2	14.3	1.37
16	2c (Er)	2000:1	PhCl	10	98	22.3	28.2	1.51
17	2c (Er)	3000:1	PhCl	15	91	15.1	42.3	1.58
18	2d (Yb)	1000:1	PhCl	5	99	12.3	14.4	1.52
19	2d (Yb)	2000:1	PhCl	10	98	13.2	28.2	1.61
20	2d (Yb)	3000:1	PhCl	15	94	25.1	42.3	1.84
21	2e (Lu)	1000:1	PhCl	5	98	10.4	14.3	1.37
22	2e (Lu)	2000:1	PhCl	10	97	15.4	28.2	1.50
23	2e (Lu)	3000:1	PhCl	15	88	13.7	42.3	1.56

^aPolymerization conditions: All reactions were carried out at room temperature (25 °C) in Ar atmosphere. [Cat.]₀ = 10 μmol, c₀[*rac*-LA] = 1 M; ^bConversion was determined from the ¹H NMR spectra (CDCl₃) of crude polymers by integrating the methine resonance (*rac*-LA, δ 4.93-5.00 ppm; PLAs, δ 5.09-5.27 ppm). ^cMeasured by GPC calibrated with standard polystyrene samples. ^d*M*_n(cal.) = [*rac*-LA]₀/[Cat.]₀ × 144.13 × Conv. (%). ^ec₀[*rac*-LA] = 0.5 M.

以表 3-1, entry 1 为例, 在手套箱中称取 10 μmol(6.4 mg)的稀土金属双烷基配合物 **2b** 置于 25 mL 聚合反应瓶中, 量取 2 mL 甲苯加入其中, 后加入 2000 μmol(0.288 g)的丙交酯单体, 反应在 25 °C 进行 1 分钟, 稀释反应, 取样核磁, 核磁转化率 98% (以氘代氯仿为溶剂, 其中化学位移为 4.93-5.00 ppm 为丙交酯单体次甲基 C-H 信号峰, 5.09-5.27 ppm 为聚丙交酯次甲基 C-H 信号峰, 以两处信号峰积分面积计算单体转化率, 谱图见附录), 加入 15 mL 甲醇 (含 H₂O) 终止反应, 将得到的白色聚合物用 THF/MeOH 重结晶, 真空干燥箱中干燥至恒重,

得到产物 0.28 g。通过 GPC 分析聚合物的分子量 $M_n = 1.7 \times 10^4$ g/mol, $D = 1.65$ 。

以配合物 **2b** 为催化剂催化 *rac*-丙交酯开环聚合, 控制其他条件相同 (Table 3-1, entries 1-3), 在甲苯溶剂中 1 分钟内能获得 98% 的转化率, 在四氢呋喃溶剂中 10 分钟只能达到 95% 的转化率, 而在氯苯溶剂中 1 分钟内可获得 99% 的转化率, 并且有更高的分子量 $M_n = 5.6 \times 10^4$ g/mol, 以及更低的分子量分布 $D = 1.33$ 。四氢呋喃与其他两种溶剂的反应速率差异, 可能归因于四氢呋喃易于催化剂中稀土金属中心配位, 减少金属周围的可配位空间, 而抑制单体的配位及插入^[129], 这种差异在放大单体投料比之后更加明显。以 **2b** 为催化剂, 以氯苯为溶剂, 控制其他条件相同, 随着单体与催化剂投料比的增加, 转化率逐渐有所下降, 分子量与分子量分布整体呈增大趋势 (Table 3-1, entries 3-9)。单体催化剂投料比为 3000:1 时, 获得最高分子量的聚丙交酯 $M_n = 43.9 \times 10^4$ g/mol, 分子量分布 $D = 1.53$ (Table 3-1, entry 9)。继续扩大单体与催化剂投料比至 4000:1 时, 转化率有略微下降, 且分子量下降 (Table 3-1, entry 10)。实验中观察到聚合体系粘稠, 抑制反应的进行以及分子量的增长, 遂扩大溶剂量, 然而转化率与分子量都有大幅的下降 (Table 3-1, entry 11)。之前报道的稀土催化外消旋丙交酯开环聚合, 当投料比为 1050:1 时, 单体需要 30 分钟转化完全, 且获得的聚合物 $M_n = 14.98 \times 10^4$ g/mol, $D = 1.48$ ^[122]; 而当投料比为 1000:1 时, **2b** 催化外消旋丙交酯开环聚合, 可以在 5 分钟转化完全, 具有更高的活性, 得到的聚合物具有更高分子量, 以及更窄的分子量分布 ($M_n = 25.1 \times 10^4$ g/mol, $D = 1.37$) (Table 3-1, entry 7)。以 **2** 为催化剂的探究基础继续研究了相同结构不同金属中心的催化剂对催化 *rac*-丙交酯开环聚合结果的影响 (Table 3-1, entries 12-23)。**2a** 在氯苯溶剂中, 在单体与催化剂投料比为 2000:1 时, 10 分钟以 98% 的转化率, 可以获得最高分子量的聚丙交酯, $M_n = 21.3 \times 10^4$ g/mol, 分子量分布 $D = 1.53$ 。**2c** 在氯苯溶剂中, 在单体与催化剂投料比为 2000:1 时, 10 分钟以 98% 的转化率, 可以获得最高分子量的聚丙交酯, $M_n = 22.3 \times 10^4$ g/mol, 分子量分布 $D = 1.51$ 。**2d** 在氯苯溶剂中, 在单体与催化剂投料比为 3000:1 时, 15 分钟以 94% 的转化率, 可以获得最高分子量的聚丙交酯, $M_n = 25.1 \times 10^4$ g/mol, 分子量分布 $D = 1.84$ 。**2e** 在氯苯溶剂中, 在单体与催化剂投料比为 2000:1 时, 10 分钟以 97% 的转化率, 可以获得最高分子量的聚丙交酯, $M_n = 15.4 \times 10^4$ g/mol, 分子量分布

$D = 1.50$ 。

我们通过研究证明 2-吡啶基稀土金属双烷基配合物可以用于催化 *rac*-丙交酯的开环聚合，获得的聚丙交酯具有较高的分子量和较窄的分子量分布，不同金属中心对催化聚合的活性不同，得到的结果也有所区别，研究结果表明钪催化得到的聚合物分子量远远高于其他镧系金属催化剂所得。与报道的恶唑啉和膦双官能化的二苯胺稀土金属配合物相比，本工作中 2-吡啶基稀土金属配合物催化外消旋丙交酯开环聚合具有更高的活性，得到的聚丙交酯具有更高的分子量以及更窄的分子量分布^[122]。

3.2.2 稀土金属碳硼炔配合物催化 *rac*-丙交酯开环聚合

表 3-2 配合物 **3a-3e** 催化 *rac*-丙交酯的聚合

Table 3-2 Polymerization of *rac*-LA catalyzed by complexes **3a-3e**^a.



Entry	Cat.	[<i>rac</i> -LA] ₀ /[Cat.] ₀	Solvent	Time (min)	Conv. ^b (%)	M_n^c (Measure) ×10 ⁻⁴	M_n^d (calc.) ×10 ⁻⁴	$\bar{D}^c$
1	3b (Y)	200:1	Tol.	15	99	6.6	2.9	1.34
2	3b (Y)	200:1	THF	45	95	3.0	2.7	1.37
3	3b (Y)	200:1	PhCl	8	99	5.6	2.9	1.29
4	3b (Y)	400:1	PhCl	15	98	8.2	5.6	1.30
5	3b (Y)	600:1	PhCl	18	98	8.4	8.5	1.34
6	3b (Y)	800:1	PhCl	20	98	9.6	11.3	1.34
7	3b (Y)	1000:1	PhCl	22	98	10.6	14.1	1.35
8	3b (Y)	2000:1	PhCl	32	97	24.7	27.9	1.43
9	3b (Y)	3000:1	PhCl	45	95	24.1	41.0	1.57
10	3a (Dy)	1000:1	PhCl	25	98	14.1	14.1	1.47
11	3a (Dy)	2000:1	PhCl	34	95	17.0	27.4	1.59
12	3a (Dy)	3000:1	PhCl	42	90	17.2	38.9	1.55
13	3c (Er)	1000:1	PhCl	20	99	12.0	14.3	1.38
14	3c (Er)	2000:1	PhCl	24	98	10.6	28.2	1.49
15	3c (Er)	3000:1	PhCl	33	98	14.9	42.3	1.52
16	3d (Yb)	1000:1	PhCl	30	98	9.9	14.1	1.61
17	3d (Yb)	2000:1	PhCl	45	97	11.4	27.9	1.46
18	3d (Yb)	3000:1	PhCl	70	81	17.5	35.0	1.55
19	3e (Lu)	1000:1	PhCl	14	99	11.0	14.3	1.48
20	3e (Lu)	2000:1	PhCl	16	99	17.9	28.5	1.56
21	3e (Lu)	3000:1	PhCl	80	50	10.5	21.6	1.66

^aPolymerization conditions: All reactions were carried out at room temperature (25 °C) in Ar atmosphere. [Cat.]₀ = 10 μmol, c₀[*rac*-LA] = 1 M; ^bConversion was determined from the ¹H NMR spectra (CDCl₃) of crude polymers by integrating the methine resonance (*rac*-LA, δ 4.93-5.00 ppm; PLAs, δ 5.09-5.27 ppm). ^cMeasured by GPC calibrated with standard polystyrene samples. ^d $M_{n(\text{calc.})} = [\textit{rac}\text{-LA}]_0 / [\text{Cat.}]_0 \times 144.13 \times \text{Conv.} (\%)$.

以 Table 3-2, entry 1 为例，在手套箱中称取 10 μmol (6.1 mg) 的稀土金属双烷

基配合物 **3b** 置于 25 mL 聚合反应瓶中，量取 2 mL 甲苯加入其中，后加入 2000 μmol (0.288 g) 的丙交酯单体，反应在 25 $^{\circ}\text{C}$ 进行 1 分钟，稀释反应，取样核磁，核磁转化率 99%（以氘代氯仿为溶剂，其中化学位移为 4.93-5.00 ppm 为丙交酯单体次甲基 C-H 信号峰，5.09-5.27 ppm 为聚丙交酯次甲基 C-H 信号峰，以两处信号峰积分面积计算单体转化率，谱图见附录），加入 15 mL 甲醇（含 H_2O ）终止反应，将得到的白色聚合物用 THF/MeOH 重结晶，真空干燥箱中干燥至恒重，得到产物 0.28 g。通过 GPC 分析聚合物的分子量 $M_n = 6.6 \times 10^4 \text{ g/mol}$ ， $D = 1.34$ 。

以配合物 **3b** 为催化剂催化 *rac*-丙交酯开环聚合，控制其他条件相同（Table 3-2, entries 1-3），在甲苯溶剂中 15 分钟内能获得 99% 的转化率，在四氢呋喃溶剂中 45 分钟只能达到 95% 的转化率，而在氯苯溶剂中 8 分钟内可获得 99% 的转化率，并且有相对高的分子量 $M_n = 5.6 \times 10^4 \text{ g/mol}$ ，以及更低的分子量分布 $D = 1.29$ 。四氢呋喃与其他两种溶剂的反应速率差异及原因同 **2b** 催化相同。以 **2b** 为催化剂，以氯苯为溶剂，控制其他条件相同，随着单体与催化剂投料比的增加，转化率逐渐有所下降，分子量与分子量分布整体呈增大趋势（Table 3-2, entries 3-8）。单体催化剂投料比为 2000:1 时，获得最高分子量的聚丙交酯 $M_n = 24.7 \times 10^4 \text{ g/mol}$ ，分子量分布 $D = 1.43$ （Table 3-2, entry 8）。继续扩大单体与催化剂投料比至 3000:1 时，转化率有所下降，且分子量下降（Table 3-2, entry 9）。以 **3** 为催化剂的探究基础继续研究了相同结构不同金属中心的催化剂对催化 *rac*-丙交酯开环聚合结果的影响（Table 3-2, entries 10-21）。**3a** 在氯苯溶剂中，在单体与催化剂投料比为 2000:1 时，34 分钟以 95% 的转化率，可以获得最高分子量的聚丙交酯， $M_n = 17.0 \times 10^4 \text{ g/mol}$ ，分子量分布 $D = 1.59$ 。**3c** 在氯苯溶剂中，在单体与催化剂投料比为 3000:1 时，38 分钟以 98% 的转化率，可以获得最高分子量的聚丙交酯， $M_n = 14.9 \times 10^4 \text{ g/mol}$ ，分子量分布 $D = 1.52$ 。**3d** 在氯苯溶剂中，在单体与催化剂投料比为 3000:1 时，70 分钟以 81% 的转化率，可以获得最高分子量的聚丙交酯， $M_n = 17.5 \times 10^4 \text{ g/mol}$ ，分子量分布 $D = 1.55$ 。**3e** 在氯苯溶剂中，在单体与催化剂投料比为 2000:1 时，16 分钟以 96% 的转化率，可以获得最高分子量的聚丙交酯， $M_n = 17.9 \times 10^4 \text{ g/mol}$ ，分子量分布 $D = 1.56$ 。

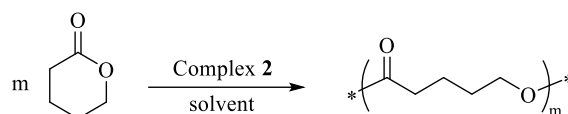
以上结果证明 2-吡啶基稀土金属碳硼炔配合物同样可以用于催化 *rac*-丙交酯的开环聚合，获得的聚丙交酯具有较高的分子量和较窄的分子量分布，不同

金属中心对催化聚合的活性也不同，得到的结果也有所区别，整体同样表现为钪催化得到的聚合物分子量略高于镧系催化所得。与双烷基配合物 **2** 相比，配合物 **3** 的催化活性低，所得的聚合物分子量也低得多。可能是金属碳硼烷尽管其三元环的结构，但是由于碳硼烷的缺电子特征导致 RE-C_{cage} 键的亲核能力比 RE-CH₂SiMe₃ 的亲核能力，同时配合物 **3** 是 7 配位，金属中心位阻比配合物 **2** 的大，也不利于内酯与 RE-C_{cage} 键作用。

3.2.3 稀土金属双烷基配合物催化 δ -戊内酯开环聚合

表 3-3 配合物 **2a-2e** 催化 δ -戊内酯的聚合

Table 3-3 Polymerization of δ -VL catalyzed by complexes **2a-2e**^a.



Entry	Cat.	$[\delta\text{-VL}]_0 / [\text{Cat.}]_0$	Solvent	Time (min)	Conv. ^b (%)	M_n^c (Measure) $\times 10^{-4}$	M_n^d (calc.) $\times 10^{-4}$	$\bar{D}^c$
1	2b (Y)	100:1	Tol	1	96	1.3	1.0	1.49
2	2b (Y)	100:1	THF	1	92	1.2	0.9	1.48
3	2b (Y)	100:1	PhCl	1	95	1.4	1.0	1.50
4	2b (Y)	500:1	Tol	1	96	5.2	4.8	1.46
5	2b (Y)	1000:1	Tol	1	95	5.7	9.5	1.55
6	2b (Y)	1500:1	Tol	2	94	8.8	14.1	1.58
7	2b (Y)	2000:1	Tol	3	95	13.6	19.0	1.57
8	2b (Y)	3000:1	Tol	6	94	13.2	28.2	1.58
9 ^e	2b (Y)	3000:1	Tol	10	93	16.0	27.9	1.60
10 ^e	2b (Y)	4000:1	Tol	20	70	12.7	28.0	1.40
11	2a (Dy)	1000:1	Tol	1	96	10.6	9.6	1.48
12	2a (Dy)	2000:1	Tol	3	95	13.3	14.3	1.53
13 ^e	2a (Dy)	3000:1	Tol	10	95	17.8	28.5	1.54
14	2c (Er)	1000:1	Tol	1	96	14.5	9.6	1.55
15	2c (Er)	2000:1	Tol	3	94	11.7	18.8	1.55
16 ^e	2c (Er)	3000:1	Tol	10	91	15.5	27.3	1.54
17	2d (Yb)	1000:1	Tol	1	96	8.2	9.6	1.46
18	2d (Yb)	2000:1	Tol	3	95	13.7	19.0	1.57
19 ^e	2d (Yb)	3000:1	Tol	10	94	15.1	28.2	1.61
20	2e (Lu)	1000:1	Tol	1	96	15.3	9.6	1.54
21	2e (Lu)	2000:1	Tol	3	96	13.8	19.2	1.52
22 ^e	2e (Lu)	3000:1	Tol	10	88	18.5	26.4	1.57

^aPolymerization conditions: All reactions were carried out at room temperature (25 °C) in Ar atmosphere. $[\text{Cat.}]_0 = 10 \mu\text{mol}$, $V_{[\text{Solvent}]} : V_{[\delta\text{-VL}]} = 5 : 1$; ^bConversion was determined from the ¹H NMR spectra (CDCl₃) of crude polymers by integrating the methine resonance (δ -VL, δ 4.35-4.40 ppm; PVLs, δ 4.06-4.20 ppm). ^cMeasured by GPC calibrated with standard polystyrene samples.

^d $M_n(\text{calc.}) = [\delta\text{-VL}]_0 / [\text{Cat.}]_0 \times 100 \times \text{Conv.}(\%)$. ^e $V_{[\text{Solvent}]} : V_{[\delta\text{-VL}]} = 10 : 1$.

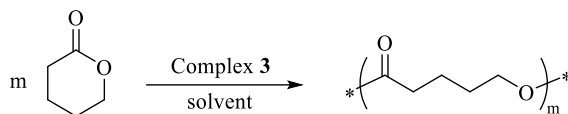
以 Table3-3, entry 1 为例，在手套箱中称取 10 μmol (6.4 mg)的稀土双烷基配合物 **2b** 置于 25 mL 聚合反应瓶中，量取 0.453 mL 甲苯加入其中，后加入 1000

μmol (0.100 g)的 δ -戊内酯单体, 反应在 25 °C 进行 1 分钟, 稀释反应, 取样核磁, 核磁转化率 96% (以氘代氯仿为溶剂, 其中化学位移为 4.35-4.40 ppm 为 δ -戊内酯单体与氧原子相连的亚甲基 C-H 信号峰, 4.06-4.20 ppm 为聚戊内酯与氧原子相连的亚甲基 C-H 信号峰, 以两处信号峰积分面积来计算单体转化率, 谱图见附录), 加入 10 mL 甲醇 (含 H_2O) 终止反应, 将得到的白色聚合物用 THF/MeOH 重结晶后剪成碎屑, 置于真空干燥箱中干燥至恒重, 得到产物 0.09 g。通过 GPC 分析聚合物的分子量 $M_n = 1.3 \times 10^4 \text{ g/mol}$, $D = 1.49$ 。

以配合物 **2b** 为催化剂催化 δ -戊内酯开环聚合, 控制其他条件相同 (Table 3-3, entries 1-3), 在甲苯溶剂中 1 分钟内可获得 96% 的转化率, 相对较高的分子量 $M_n = 1.3 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 以及相对较低的分子量分布 $D = 1.49$, 在四氢呋喃溶剂中 1 分钟只能达到 92% 的转化率, 而在氯苯溶剂中, 1 分钟内虽然可获得更高的分子量 $M_n = 1.4 \times 10^4 \text{ g/mol}$, 但是转化率稍低, 分子量分布稍高。四氢呋喃与其他两种溶剂的反应速率差异也在扩大单体与催化剂投料比后尤为显著, 原因同 **2b** 催化 *rac*-丙交酯的开环聚合。以 **2b** 为催化剂, 以甲苯为溶剂, 控制其他条件相同, 随着单体与催化剂投料比的增加, 转化率逐渐有所下降, 分子量与分子量分布整体呈增大趋势 (Table 3-3, entry 1, entries 4-8)。单体催化剂投料比为 3000:1 时, 转化率与分子量小幅下降 (Table 3-3, entry 8)。实验中观察到聚合体系粘稠, 抑制反应的进行以及分子量的增长, 遂扩大溶剂量, 得到了良性的结果, 获得了最高分子量 $M_n = 16.0 \times 10^4 \text{ g/mol}$, 分子量分布 $D = 1.60$ (Table 3-3, entry 9)。继续以扩大的溶剂量扩大单体与催化剂投料比, 结果转化率与分子量都有大幅下降 (Table 3-3, entry 9)。以 **2** 为催化剂的探究基础继续研究了相同结构不同金属中心的催化剂对催化 δ -戊内酯开环聚合结果的影响 (Table 3-3, entries 11-22)。**2a** 在甲苯溶剂中, 在扩大溶剂量, 单体与催化剂投料比为 3000:1 时, 10 分钟以 95% 的转化率, 可以获得最高分子量的聚戊内酯, $M_n = 17.8 \times 10^4 \text{ g/mol}$, 分子量分布 $D = 1.54$ 。**2c** 在甲苯溶剂中, 在扩大溶剂量, 单体与催化剂投料比为 3000:1 时, 10 分钟以 91% 的转化率, 可以获得最高分子量的聚戊内酯, $M_n = 15.5 \times 10^4 \text{ g/mol}$, 分子量分布 $D = 1.54$ 。**2d** 在甲苯溶剂中, 在扩大溶剂量, 单体与催化剂投料比为 3000:1 时, 10 分钟以 94% 的转化率, 可以获得最高分子量的聚戊内酯, $M_n = 15.1 \times 10^4 \text{ g/mol}$, 分子量分布 $D = 1.61$ 。**2e** 在甲

苯溶剂中，在扩大溶剂量，单体与催化剂投料比为 3000:1 时，10 分钟以 88% 的转化率，可以获得最高分子量的聚戊内酯， $M_n = 18.5 \times 10^4$ g/mol，分子量分布 $D = 1.57$ 。

以上结果证明 2-吡啶基稀土金属双烷基配合物同样可以用于催化 δ -戊内酯的开环聚合，获得的聚戊内酯具有较高的分子量和较窄的分子量分布，不同金属中心对催化聚合的活性不同，得到的结果也有所区别，整体与催化 *rac*-丙交酯不同，表现为钪催化得到的聚合物分子量略低于其他镧系金属催化剂所得。之前的研究报道，热塑性塑料的机械性能随着聚合物分子量的增加而趋于最优值，特别是柔韧性和延展性以及抗拉极限强度，与报道的醚基官能化的胺桥连的双芳氧基钪单烷基配合物催化得到的聚戊内酯 ($M_n = 10.0 \times 10^4$ g/mol, $D = 1.02$) 相比，本工作中的 2-吡啶基钪双烷基配合物催化 δ -戊内酯聚合得到聚戊内酯能达到更高分子量 ($M_n = 28.2 \times 10^4$ g/mol)，但分子量分布较前者较宽 ($D = 1.58$)，这归因于本工作中催化剂与文献报道的催化剂配位环境不同^[126]。

3.2.4 稀土金属碳硼炔配合物催化 δ -戊内酯开环聚合表 3-4 配合物 **3a-3e** 催化 δ -戊内酯的聚合Table 3-4 Polymerization of δ -VL catalyzed by complexes **3a-3e**^a.

Entry	Cat.	$[\delta\text{-VL}]_0$ /[Cat.] ₀	Solvent	Time (min)	Conv. ^b (%)	M_n^c (Measure) $\times 10^{-4}$	M_n^d (calc.) $\times 10^{-4}$	$\bar{D}^c$
1	3b (Y)	100:1	Tol	1	97	1.4	1.0	1.50
2	3b (Y)	100:1	THF	1	78	1.0	0.8	1.64
3	3b (Y)	100:1	PhCl	1	95	1.2	1.0	1.48
4	3b (Y)	500:1	Tol	1	96	3.0	4.8	1.53
5	3b (Y)	1000:1	Tol	5	95	4.6	9.5	1.54
6	3b (Y)	1500:1	Tol	10	94	6.3	14.1	1.50
7	3b (Y)	2000:1	Tol	20	93	6.2	18.6	1.54
8	3a (Dy)	1000:1	Tol	5	93	17.2	9.3	1.55
9	3a (Dy)	1500:1	Tol	10	67	14.9	10.1	1.52
10	3a (Dy)	2000:1	Tol	20	trace			
11	3c (Er)	1000:1	Tol	5	96	10.0	9.6	1.31
12	3c (Er)	1500:1	Tol	10	96	17.9	14.4	1.56
13	3c (Er)	2000:1	Tol	20	96	17.5	9.6	1.55
14	3d (Yb)	1000:1	Tol	5	97	8.5	9.7	1.34
15	3d (Yb)	1500:1	Tol	10	92	13.2	13.8	1.48
16	3d (Yb)	2000:1	Tol	20	67	14.0	13.4	1.54
17	3e (Lu)	1000:1	Tol	5	96	10.9	9.6	1.35
18	3e (Lu)	1500:1	Tol	10	96	17.6	14.4	1.58
19	3e (Lu)	2000:1	Tol	20	96	13.5	19.2	1.58

^aPolymerization conditions: All reactions were carried out at room temperature (25 °C) in Ar atmosphere. [Cat.]₀ = 10 μ mol, V_[Solvent] : V_[δ -VL] = 5 : 1; ^bConversion was determined from the ¹H NMR spectra (CDCl₃) of crude polymers by integrating the methine resonance (δ -VL, δ 4.35-4.40 ppm; PVLs, δ 4.06-4.20 ppm). ^cMeasured by GPC calibrated with standard polystyrene samples.

^d $M_n(\text{calc.}) = [\delta\text{-VL}]_0 / [\text{Cat.}]_0 \times 100 \times \text{Conv.}(\%)$.

以 Table 3-4, entry 1 为例, 在手套箱中称取 10 μ mol(6.1 mg)的稀土碳硼炔配合物 **3b** 置于 25 mL 聚合反应瓶中, 量取 0.453 mL 甲苯加入其中, 后加入 1000 μ mol(0.100 g)的 δ -戊内酯单体, 反应在 25 °C 进行 1 分钟, 稀释反应, 取样核磁, 核磁转化率 97% (以氘代氯仿为溶剂, 其中化学位移为 4.35-4.40 ppm 为 δ -戊内酯单体与氧原子相连的亚甲基 C-H 信号峰, 4.06-4.20 ppm 为聚戊内酯与氧原子相连的亚甲基 C-H 信号峰, 以两处信号峰积分面积来计算单体转化率, 谱图见附录), 加入 10 mL 甲醇 (含 H₂O) 终止反应, 将得到的白色聚合物用 THF/MeOH 重结晶后剪成碎屑, 置于真空干燥箱中干燥至恒重, 得到产物 0.09 g。通过 GPC 分析聚合物的分子量 $M_n = 1.4 \times 10^4$ g/mol, $\bar{D} = 1.50$ 。

以配合物 **3b** 为催化剂催化 δ -戊内酯开环聚合, 控制其他条件相同 (Table 3-4, entries 1-3), 在甲苯溶剂中 1 分钟内可获得 97%的转化率, 更高的分子量 M_n

$= 1.4 \times 10^4$ g/mol 以及相对较低的分子量分布 $D = 1.50$ ，在四氢呋喃溶剂中 1 分钟仅能达到 78% 的转化率，而在氯苯溶剂中，无论是单体转化率、分子量还是分子量分布都稍逊于在甲苯溶剂中。四氢呋喃与其他两种溶剂的反应速率差异在低单体与催化剂投料比时已经表现显著，原因同 **2b** 催化 *rac*-丙交酯的开环聚合。以 **3b** 为催化剂，以甲苯为溶剂，控制其他条件相同，随着单体与催化剂投料比的增加，转化率逐渐有所下降，分子量与分子量分布整体呈增大趋势 (Table 3-4, entry 1, entries 4-6)。单体催化剂投料比为 1500:1 时，获得了最高分子量 $M_n = 6.3 \times 10^4$ g/mol，分子量分布 $D = 1.50$ (Table 3-4, entry 6)。继续扩大单体与催化剂投料比至 2000:1 时，结果转化率与分子量都开始小幅下降 (Table 3-4, entry 7)。以 **3** 为催化剂的探究基础继续研究了相同结构不同金属中心的催化剂对催化 δ -戊内酯开环聚合结果的影响 (Table 3-4, entries 8-16)。**3a** 在甲苯溶剂中，在单体与催化剂投料比为 1000:1 时，5 分钟以 93% 的转化率，可以获得最高分子量的聚戊内酯， $M_n = 17.2 \times 10^4$ g/mol，分子量分布 $D = 1.55$ ，继续扩大则开始大幅下降，在单体与催化剂投料比为 2000:1 时难以引发。**2c** 在甲苯溶剂中，在单体与催化剂投料比为 1500:1 时，10 分钟以 96% 的转化率，可以获得最高分子量的聚戊内酯， $M_n = 15.5 \times 10^4$ g/mol，分子量分布 $D = 1.54$ 。**2d** 在甲苯溶剂中，在单体与催化剂投料比为 2000:1 时，20 分钟以 67% 的转化率，可以获得最高分子量的聚戊内酯， $M_n = 14.0 \times 10^4$ g/mol，分子量分布 $D = 1.54$ 。**2e** 在甲苯溶剂中，在单体与催化剂投料比为 1500:1 时，10 分钟以 96% 的转化率，可以获得最高分子量的聚戊内酯， $M_n = 17.6 \times 10^4$ g/mol，分子量分布 $D = 1.58$ 。

2-吡啶基稀土金属碳硼烷配合物同样被证明可以用于催化 δ -戊内酯的开环聚合，获得的聚戊内酯具有较高的分子量和较窄的分子量分布，不同金属中心对催化聚合的活性也不同，得到的结果也有所区别，整体同样与催化丙交酯相反，表现为钪催化得到的聚合物分子量远远低于镧系催化所得。

对比 **2a-2e** 与 **3a-3e** 两类配合物对催化两种内酯开环聚合，与双烃基配合物 **2** 相比，配合物 **3** 的催化活性低，所得的聚合物分子量也低得多。可能是金属碳硼烷尽管其三元环的结构，但是由于碳硼烷的缺电子特征导致 RE-C_{cage} 键的亲核能力比 RE-CH₂SiMe₃ 的亲核能力，同时配合物 **3** 是 7 配位，金属中心位阻比配合物 **2** 的大，也不利于内酯与 RE-C_{cage} 键作用。

3.2.5 稀土金属钇双烷基配合物催化 δ -戊内酯与 *rac*-丙交酯共聚

之前的研究^[98]报道了对于共聚合存在一锅法以及先后投料的不同投料顺序，我们首先探究了不同的单体投料顺序对实验结果的影响。结果如下（Figure 3-1 至 Figure 3-3）。

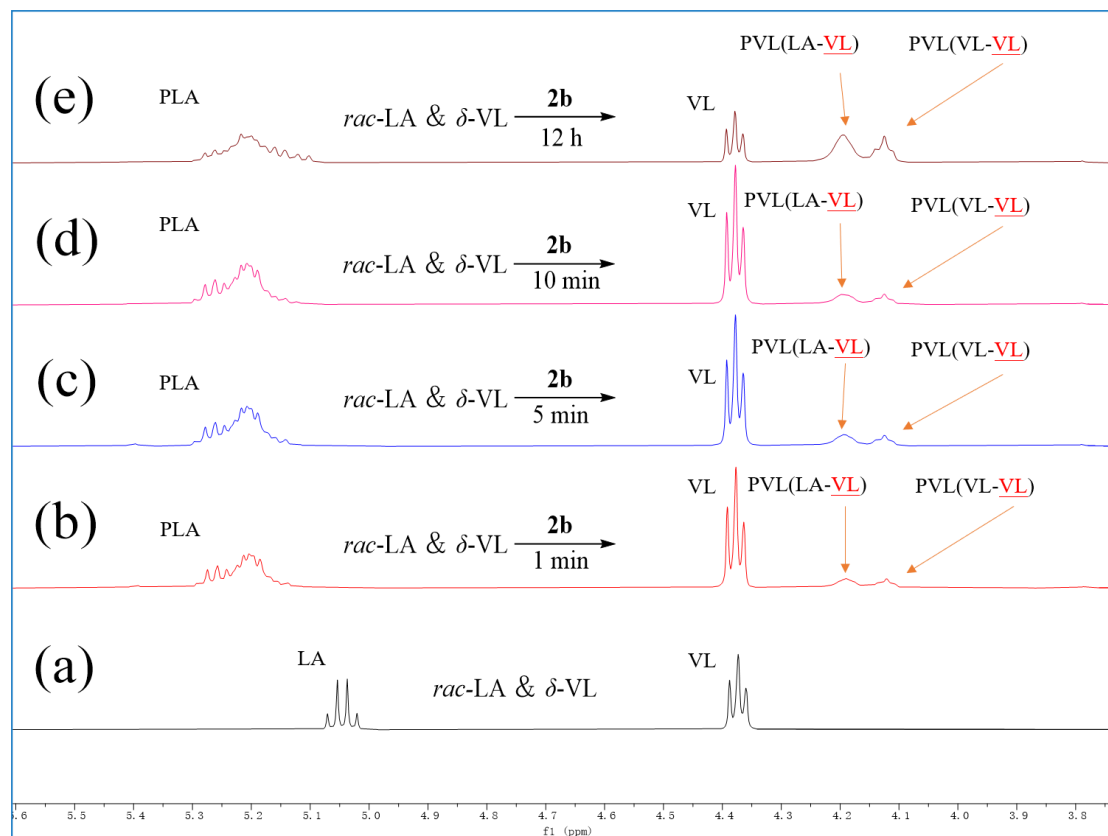


图 3-1 **2b** 催化混合单体聚合

Figure 3-1 **2b** catalyzes copolymerization of mixed monomers

首先我们将两种单体按摩尔比 1:1 混合，加入溶剂，此时两种单体均未开环（Figure 3-1 (a)）。随后加入稀土金属双烷基配合物 **2b** 作为催化剂，可以发现 1 分钟内 *rac*-丙交酯单体会迅速转化完全，而 δ -戊内酯单体转换较少（Figure 3-1 (b)）。 δ -戊内酯单体转换速率相对十分缓慢，1 至 10 分钟内 δ -戊内酯单体转换速率几乎没有变化（Figure 3-1 (b)-(d)）。另外可以发现一开始与共聚戊内酯序列就与均聚戊内酯序列相当，这里可以推测配合物对丙交酯引发先于戊内酯，但混合体系导致链传播到戊内酯单体的概率增大，故共聚物共聚序列相对较多。反应至 12 小时 δ -戊内酯仅有一半左右的转化率，这初步表明先聚合 *rac*-丙交酯再催化 δ -戊内酯聚合表现出很低的活性。另外观察到共聚序列的比例随均聚序

列一起增长，表明该体系催化共聚存在通过酯交换反应将戊内酯片段随机插入到均聚丙交酯序列中^[118]（Figure 3-1 (b)-(e)）。

随后我们先投入于催化剂 100 当量的 *rac*-丙交酯单体后加入溶剂，再加入稀土金属双烷基配合物 **2b** 作为催化剂，可以发现 *rac*-丙交酯单体在 1 分钟内全部转化完成（Figure 3-2 (a)），后向体系中按单体摩尔比 1:1 加入 δ -戊内酯单体，发现 δ -戊内酯单体转换速率十分缓慢，短时间内生成的共聚的戊内酯序列相比均聚的戊内酯序列较少，这里归因于初始单一的组分首先获得纯聚丙交酯大分子活性物种，引发后加入的 δ -戊内酯得到嵌段共聚物，而嵌段共聚物的共聚序列是相对少的（Figure 3-2 (b)-(d)）。在 12 h 也仅有不足一半的转化率，这也再次印证先聚合 *rac*-丙交酯再催化 δ -戊内酯聚合表现出很低的活性。随着嵌段共聚的进行，共聚戊内酯序列占比理应降低，反观实验结果并非如此，这也再次证明长时间的反应促使了酯交换反应，将戊内酯片段插入至已生成的均聚丙交酯序列中^[118]（Figure 3-2 (e)）。

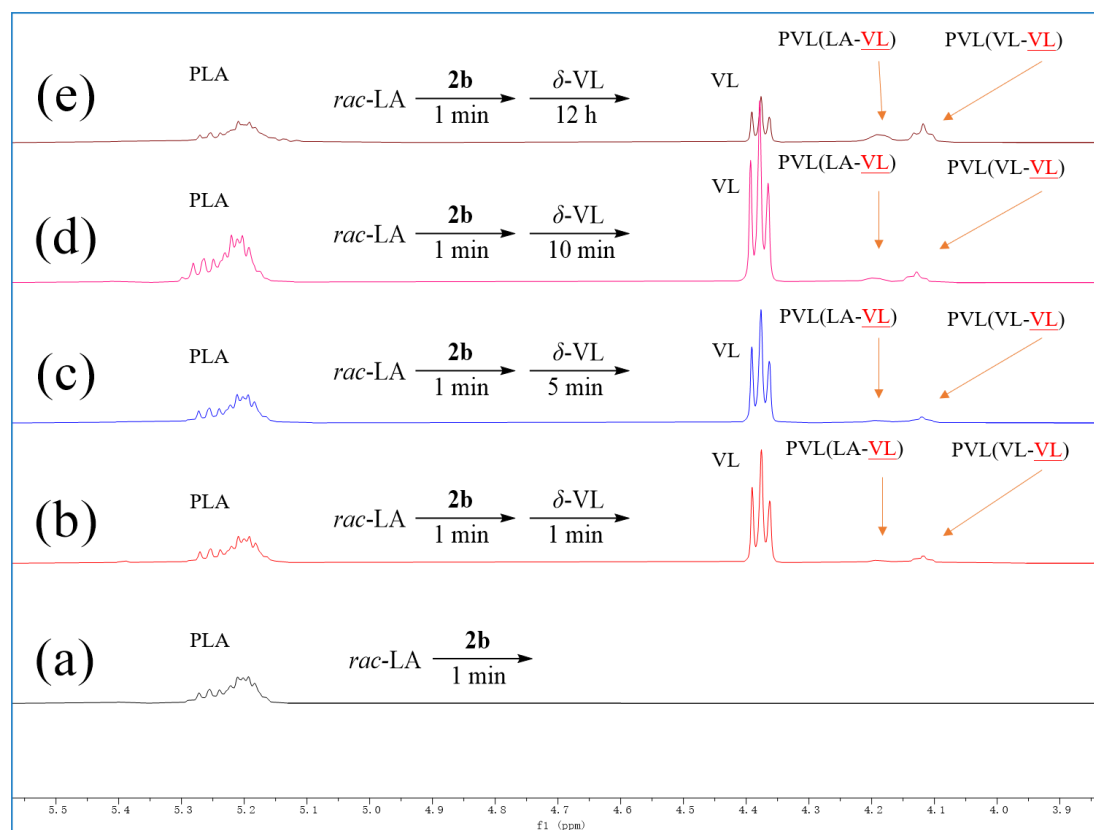


图 3-2 **2b** 先催化 *rac*-丙交酯聚合后后催化 δ -戊内酯共聚

Figure 3-2 **2b** firstly catalyzes the polymerization of *rac*-lactide, and subsequently catalyzes the copolymerization of δ -valerolactone

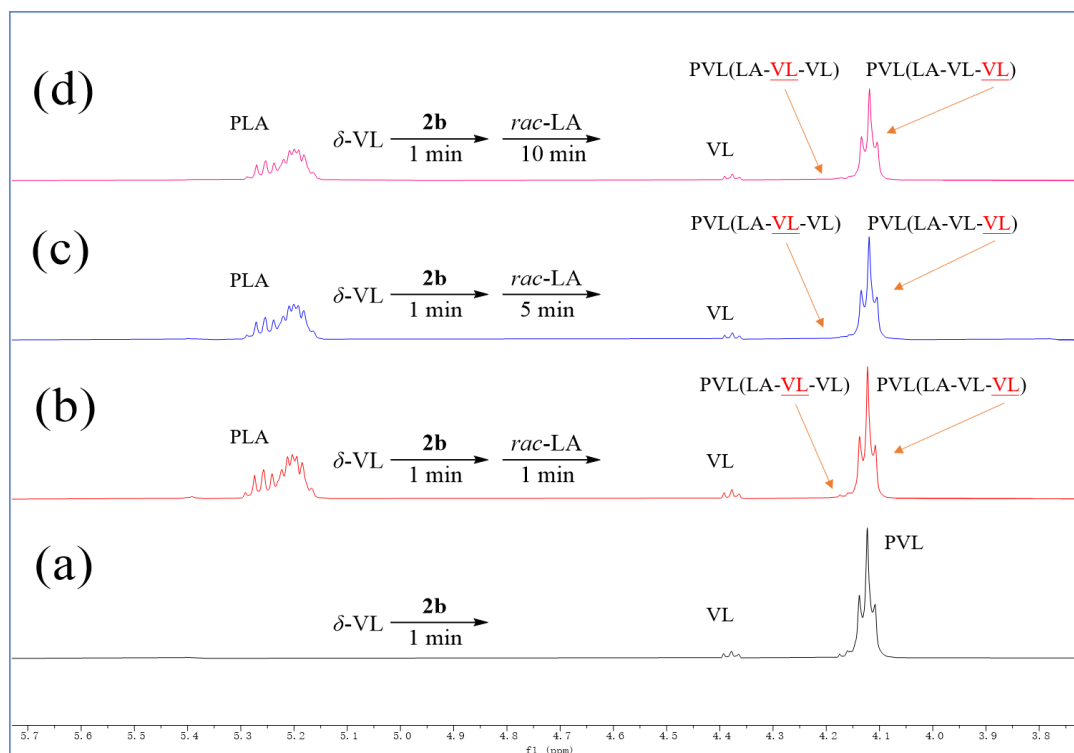
图 3-3 **2b** 先催化 δ -戊内酯聚合后催化 *rac*-丙交酯共聚

Figure 3-3 **2b** firstly catalyzes polymerization of δ -valerolactone, and subsequently catalyzes copolymerization of *rac*-lactide

最后我们先投入于催化剂 100 当量的 δ -戊内酯单体后加入溶剂，再加入稀土金属双烷基配合物 **2b** 作为催化剂，可以发现 δ -戊内酯单体在 1 分钟内基本完全转化（Figure 3-3 (a)），后向体系中按单体摩尔比 1:1 加入 *rac*-丙交酯单体，发现 *rac*-丙交酯单体在 1 分钟也能迅速转化完成，且共聚戊内酯序列相对于与均聚戊内酯序列极少，这符合嵌段共聚物的特点，这也表明先聚合 δ -戊内酯再催化 *rac*-丙交酯聚合表现出很高的活性（Figure 3-3 (b)）。由于活性高，短时间内几乎不受到酯交换反应的影响（Figure 3-3 (b)-(d)），以该方法可以获得完美的嵌段共聚酯（Figure 3-3）。

综上所述，无论是混合单体聚合或是先聚合 *rac*-丙交酯再加入 δ -戊内酯，稀土金属双烷基配合物首先催化丙交酯开环聚合产生稀土金属烷氧基中间体对后续 δ -戊内酯的开环聚合表现出很低的活性；反之，先聚合 δ -戊内酯产生的稀土金属烷氧基中间体对后加入的 *rac*-丙交酯开环聚合反应依然有很高的活性。

随后我们通过低聚物（ $[\delta\text{-VL}]_0:[\text{rac-LA}]_0:[\text{Cat.}]_0 = 10:10:1$ ）的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱（MALDI-TOF mass spectrometry）测试来证明该顺序投料下得到的聚合物是共聚而不是简单的物理混合。质谱中主要信号峰为聚合物

以所示截取部分为例，可以观察到质荷比为 561.335, 661.383, 761.433, 861.489, 961.541, 1061.593, 1161.639, 1261.700 均可以对应为以 K^+ 为离子源, -OH/-H 为端基的戊内酯与丙交酯的共聚物。质荷比可以表示为 $m/z = 38.9637(K^+) + 18.0156(-OH/-H) + 100.0524n + 72.0211m$, m/z 为 561.335, 661.383, 761.433, 861.489, 961.541, 1061.593, 1161.639, 1261.700 均可以 $m = 7$, n 依次为 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 计算得到，可以表现出丙交酯单元聚合度相同，依次相差一个戊内酯单元的一系列嵌段共聚物物种的分布情况（但不局限于此），这种等差分布与均聚物的情况类似^[122]（Figure 3-4）。

图 3-4 截选自 **2b** 所制备的共聚物的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (在 25 °C 下, 甲苯溶剂中, $[\delta\text{-VL}]_0:[rac\text{-LA}]_0:[\text{Cat.}]_0 = 10:10:1$)

以所示截取部分为例，可以观察到质荷比为 545.314, 617.329, 689.348, 761.433, 833.448, 905.467, 977.471, 1049.496, 均可以对应为以 K^+ 为离子源, -OH/-H 为端基的戊内酯与丙交酯的共聚物。质荷比可以表示为 $m/z = 38.9637(K^+) + 18.0156(-OH/-H) + 100.0524n + 72.0211m$, m/z 为 545.314, 617.329, 689.348, 761.433, 833.448, 905.467, 977.471, 1049.496, 均可以 $n = 2$, m 依次为 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 计算得到, 可以表现为戊内酯单元聚合度相同, 依次相差

+ 18.0156(-OH/-H) + 100.0524n + 72.0211m, m/z 为 545.314, 617.329, 689.348, 761.433, 833.448, 905.467, 977.471, 1049.496, 分别可以以 $m = 5, n = 3$; $m = 8, n = 1$; $m = 4, n = 4$; $m = 7, n = 2$; $m = 3, n = 5$; $m = 6, n = 3$; $m = 9, n = 1$ 计算得到, 可以表现为戊内酯单元和丙交酯单元聚合度均不相同的一系列嵌段共聚物物种分布情况, 这种无规分布与均聚物的分布有所区别, 归因于两种单体的相对分子量不同, 导致了不同组合的嵌段共聚物物种有着多样的质荷比, 相互交错分布^[122] (Figure 3-6)。

随后我们以先催化剂, 后加入 δ -戊内酯再加入 rac -丙交酯的投料顺序对稀土金属双烷基配合物 **2b** 催化两种单体共聚进行了一系列的探究 (Table 3-5)。

表 3-5 配合物 **2b** 催化 δ -戊内酯于 rac -丙交酯的共聚

Table 3-5 Copolymerization of δ -VL and rac -LA catalyzed by complexes **2b**^a.

Entry	[δ -VL] ₀ : [rac -LA] ₀ : [Cat.] ₀	Solvent	Time (min)	Conv. ^b (%)		M_n^c (Measure) $\times 10^{-4}$	M_n^d (calc.) $\times 10^{-4}$	$\bar{D}^c$
				δ -VL	rac -LA			
1 ^e	100:100:1	Tol.	1	96	99	1.6	2.4	1.57
2 ^e	100:100:1	PhCl	1	95	99	1.2	2.4	1.69
3	100:100:1	Tol.	1	96	99	2.3	2.4	1.47
4	250:250:1	Tol.	3	94	99	6.4	3.6	1.32
5	500:500:1	Tol.	6	94	99	12.5	7.2	1.41
6	1000:1000:1	Tol.	40	94	71	13.4	10.3	1.60
7	500:0:1	Tol.	1	96	—	4.7	4.8	1.47
8	400:100:1	Tol.	1	96	99	5.3	5.2	1.42
9	300:200:1	Tol.	2	95	99	6.2	5.6	1.40
4	250:250:1	Tol.	3	95	99	6.4	5.9	1.32
10	200:300:1	Tol.	5	93	99	7.1	6.1	1.39
11	100:400:1	Tol.	6	93	99	8.3	6.4	1.46
12	0:500:1	Tol.	2	—	99	8.3	7.1	1.42

^aPolymerization conditions: All reactions were carried out at room temperature (25 °C) in Ar atmosphere. [Cat.]₀ = 10 μ mol, V_[Solvent]: V_{0[δ -VL+ rac -LA]} = 10: 1; ^bConversion was determined from the ¹H NMR spectra (CDCl₃) of crude polymers by integrating the methine resonance (rac -LA, δ 4.93-5.00ppm; PLAs, δ 5.09-5.27 ppm; δ -VL, δ 4.35-4.40 ppm; PVLs, δ 4.06-4.20 ppm). ^cMeasured by GPC calibrated with standard polystyrene samples. ^d $M_n(\text{cal.}) = [\delta\text{-VL}]_0/[\text{Cat.}]_0 \times 100 \times \text{Conv.}(\%) + [rac\text{-LA}]_0/[\text{Cat.}]_0 \times 144.13 \times \text{Conv.}(\%)$. ^eV_{0[Solvent]}: V_[δ -VL+ rac -LA] = 5: 1.

以 Table 3-5, entry 1 为例, 在手套箱中称取 10 μ mol(6.4 mg)的稀土金属双烷基配合物 **2b** 置于 25 mL 聚合反应瓶中, 量取 0.906 mL 甲苯加入其中, 后加入 1000 μ mol(0.100 g)的 δ -戊内酯单体, 反应在 25 °C 进行 1 分钟, 再加入 1000 μ mol(0.144 g)的 rac -丙交酯单体, 继续在 25 °C 反应 1 分钟后, 稀释反应, 取样核磁, δ -戊内酯核磁转化率 96% (以氘代氯仿为溶剂, 其中化学位移为 4.35-

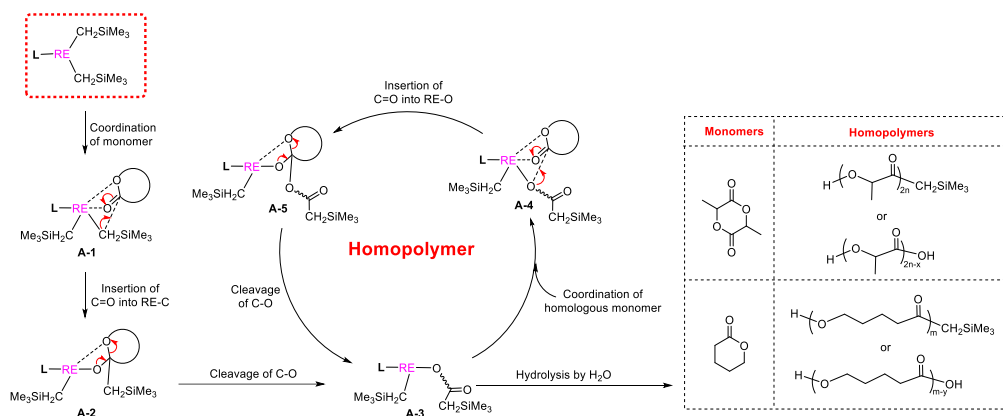
4.40 ppm 为 δ -戊内酯单体与氧原子相连的亚甲基 C-H 信号峰, 4.06-4.20 ppm 为聚戊内酯与氧原子相连的亚甲基 C-H 信号峰, 以两处信号峰积分面积来计算单体转化率), *rac*-丙交酯核磁转化率 99% (以氘代氯仿为溶剂, 其中化学位移为 4.93-5.00 ppm 为丙交酯单体次甲基 C-H 信号峰, 5.09-5.27 ppm 为聚丙交酯次甲基 C-H 信号峰, 以两处信号峰积分面积计算单体转化率), 加入 10 mL 己烷 (含 H₂O) 终止反应, 将得到的白色聚合物 THF/*n*-hexane 重结晶后剪成碎屑, 置于真空干燥箱中干燥至恒重, 得到产物 0.23 g。通过 GPC 分析聚合物的分子量 $M_n = 1.6 \times 10^4$ g/mol, $D = 1.57$ 。

以配合物 **2b** 为催化剂催化 δ -戊内酯与 *rac*-丙交酯开环聚合, 控制其他条件相同, 一分钟内, 在甲苯溶剂中和氯苯溶剂中, *rac*-丙交酯单体转化率均达到 99%, 而在甲苯溶剂中 δ -戊内酯有更高的转化率, 可以获得分子量更高, 分子量分布更窄的嵌段共聚物 (Table 3-5, entries 1-2)。鉴于之前的工作中, 四氢呋喃溶剂对 **2b** 催化两种单体的开环聚合都表现出抑制反应活性, 故不探究。在实验中观察到, 在单体与催化剂投料比为 100:100:1 时, 聚合体系就已经十分粘稠, 遂扩大溶剂量, 得到良性结果, 相同时间内, 获得的共聚物分子量增大, 分子量分布降低, 而且实验中发现扩大的溶剂量对反应活性的有显著促进 (Table 3-5, entry 3), 在扩大单体催化剂投料比后体现尤为明显。以 **2b** 为催化剂, 以甲苯为溶剂, 控制其他条件相同, 随着单体与催化剂投料比的增加, 转化率逐渐有所下降, 分子量逐渐增大。其中单体与催化剂投料比为 1000:1000:1 时, *rac*-丙交酯单体转化率下降显著, 获得最高分子量的嵌段共聚物 $M_n = 13.4 \times 10^4$ g/mol, $D = 1.60$ (Table 3-5, entries 3-6)。探究了单体与催化剂投料比为 500:1 时, 不同投料占比的单体对催化聚合结果的影响 (Table 3-5, entry 4, entries 7-12)。发现在催化共聚实验中, 随着 *rac*-丙交酯投料占比的提高, δ -戊内酯单体转化率逐渐降低, 而 *rac*-丙交酯单体转化完毕所需的时间逐渐增加, 得到的嵌段共聚物分子量也逐渐增加 (Table 3-5, entry 4, entries 8-11), 在单体投料占比为 1:1 时, 得到的嵌段共聚物具有最低的分子量分布 (Table 3-5, entry 4)。

综上所述, 稀土金属双烷基配合物 **2b** 能够在温和条件下高活性地催化 δ -戊内酯和 *rac*-丙交酯的嵌段共聚, 获得的聚合物高分子量较高, 分子量分布较窄。

3.3 机理推测

3.3.1 均聚机理推测

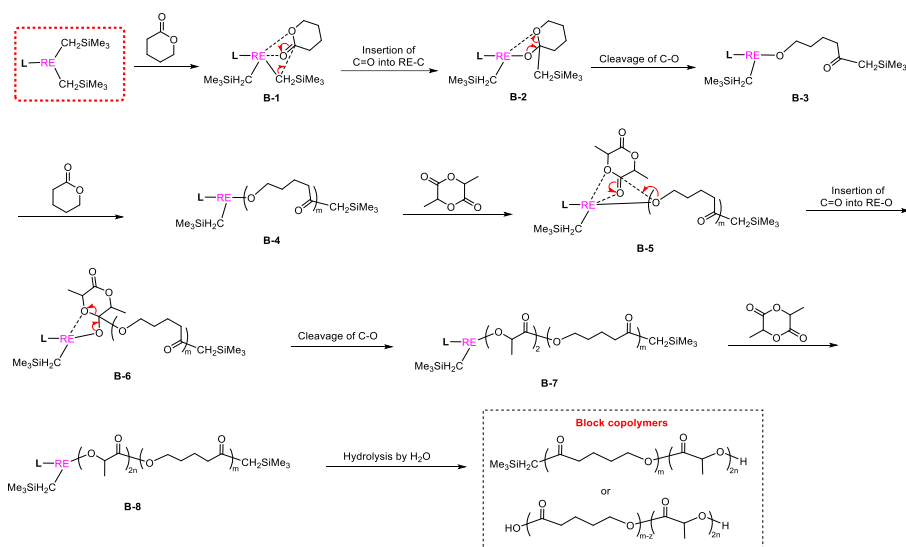


图例 3-1 均聚机理推测

Scheme 3-1 Proposed homopolymerization mechanism

内酯的均聚是由 *rac*-丙交酯单体或 δ -戊内酯单体与双烷基配合物金属中心配位生成中间体 **A-1**，随后 C=O 键插入到 RE-C 键生成中间体 **A-2**，再经过酰氧键的裂解生成末端为酮的烷氧基配合物中间体 **A-3**。同源单体与该中间体金属中心配位生成中间体 **A-4**，随后 C=O 键插入到 RE-O 键生成中间体 **A-5**，伴随酰氧键的裂解后生成烷氧基配合物中间体 **A-3**，然后 RE-O 接着连续进攻同源单体开环，以此循环实现均聚链增长。当同源单体转化完毕，通过水解终止反应，得到 *rac*-丙交酯或 δ -戊内酯的均聚物。

3.3.2 嵌段共聚机理推测



图例 3-2 嵌段共聚机理推测

Scheme 3-2 Proposed block copolymerization mechanism

嵌段共聚先聚合 δ -戊内酯，后聚合 *rac*-丙交酯。首先 δ -戊内酯与双烷基配合物金属中心配位生成中间体 **B-1**，随后 C=O 键插入到 RE-C 键生成中间体 **B-2**，再经过酰氧键的裂解生成末端为酮的烷氧基配合物中间体 **B-3**。然后 RE-O 连续进攻 δ -戊内酯开环得到均聚大分子中间体 **B-4**，当 δ -戊内酯转化完毕，*rac*-丙交酯与大分子中间体金属中心配位生成中间体 **B-5**，随后 C=O 键插入到 RE-O 键生成中间体 **B-6**，伴随酰氧键的裂解后生成烷氧基配合物中间体 **B-7**，然后 RE-O 连续进攻 *rac*-丙交酯开环得到共聚大分子中间体 **B-8**。当 *rac*-丙交酯单体转化完毕，通过水解终止反应，得到戊内酯-丙交酯嵌段共聚物。

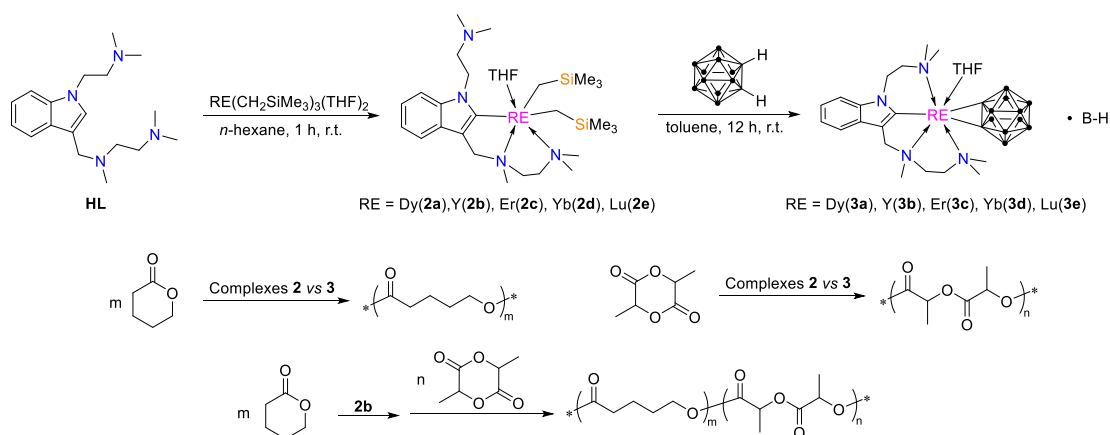
3.4 本章小结

我们研究了不同溶剂，以及不同催化剂浓度、单体对催化剂投料比，和不同金属中心条件下，两类配合物 2-吡啶基稀土金属配合物对 *rac*-丙交酯与 δ -戊内酯的开环聚合催化性能。实验结果表明，两类 2-吡啶基稀土金属配合物均是催化 *rac*-丙交酯和 δ -戊内酯开环聚合的高活性催化剂。两类配合物在催化 *rac*-丙交酯开环聚合时，整体上都表现出钪催化得到聚丙交酯分子量要高于镧系其他金属催化所得，而在催化 δ -戊内酯开环聚合时不同，整体上都表现出钪催化得到聚戊内酯分子量要低于镧系其他金属催化所得。另外，无论是在催化 *rac*-丙交酯还是催化 δ -戊内酯开环聚合反应中，稀土金属双烷基配合物都表现出比稀土金属碳硼烷配合物高的催化活性，这可以归因于前者有金属中心周围有更多的可配位空间，利于单体的配位及插入，同时碳硼烷配合物由于碳硼烷的缺电子特征，其 RE-C_{cage} 的亲核能力也比 RE-CH₂SiMe₃ 的亲核能力弱。。

在此基础上，我们对 2-吡啶基稀土金属钪双烷基配合物催化 *rac*-丙交酯与 δ -戊内酯的共聚进行了深入研究，实验结果表明，在室温条件下，该配合物对两种单体的无规共聚活性较低，但是其以先催化 δ -戊内酯后加入 *rac*-丙交酯的顺序可以高活性催化两者嵌段共聚，而先聚合丙交酯再聚合戊内酯的共聚活性很低。共聚物随单体与催化剂摩尔投料比增大而增大，也随 *rac*-丙交酯单体投料占比增大而略微增大，当两种单体摩尔投料占比为 1:1 时有最低的分子量分布。相较非稀土金属催化 δ -戊内酯和 *rac*-丙交酯共聚的报道，钪双烷基配合物有着温和的反应条件要求和更高的催化活性^[110]。

第 4 章 总结与展望

本文以吲哚，二甲胺基氯乙烷盐酸盐为原料设计合成路线成功合成了 1-(*N,N*-二甲胺基)乙基-3-(*N*-(*N',N'*-二甲胺基乙基)-*N*-甲基胺基)亚甲基吲哚配体前体 **HL** (**L** = 1-((CH₃)₂NCH₂CH₂)-3-((CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)CH₂)-C₈H₄N)。配体前体 **HL** 与稀土三烷基化合物 RE(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ 在正己烷中等当量反应，通过烷基消除，合成并分离了一系列钳型 2-吲哚基稀土金属双烷基配合物($\kappa^3_{\text{CNN-L}}$)RE(CH₂SiMe₃)₂ (RE = Dy(**2a**), Y(**2b**), Er(**2c**), Yb(**2d**), Lu(**2e**)), 并通过元素分析、红外光谱以及 X-射线单晶衍射等表征证明了其结构，其中抗磁性配合物 **2b** 与 **2e** 并通过了核磁共振氢谱、碳谱表征。随后研究了 2-吲哚基稀土金属双烷基配合物与邻碳硼烷(*o*-C₂B₁₀H₁₂)的反应性，将稀土双烷基配合物与邻碳硼烷等当量反应分离得到了一系列四齿 2-吲哚基稀土金属碳硼炔配合物($\kappa^4_{\text{NCNN-L}}$)RE($\kappa^2_{\text{CC-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}}$)(THF) (RE = Dy(**3a**), Y(**3b**), Er(**3c**), Yb(**3d**), Lu(**3e**)), 并通过元素分析、红外光谱以及 X-射线单晶衍射等表征证明了其结构，其中抗磁性产物 **3b** 与 **3e** 通过了核磁共振波谱表征。随后，将这些稀土金属配合物应用于 *rac*-丙交酯和 δ -戊内酯的开环聚合以及两种单体的嵌段共聚，在温和条件下，均表现出了优异的催化活性。



图例 4-1 吲哚基稀土金属烷基配合物的合成，与邻碳硼烷的反应性，催化 *rac*-丙交酯和 δ -戊内酯的聚合及共聚

Scheme 4-1 Synthesis of indolyl rare-earth metal alkyl complexes, reaction with *o*-carboranes and catalyze ring-opening polymerization and copolymerization of *rac*-lactide and δ -valerolactone

本项工作丰富了 1,3-官能化的吲哚基稀土金属配合物的种类，对其反应性

探究也取得一些良好的结果；同时，也发展了 1,3 官能化的吡啶基稀土金属配合物在催化 *rac*-丙交酯和 δ -戊内酯开环聚合方面的应用，改善了传统途径中活性低，反应条件苛刻，得到的聚合物的分子量小等缺点；另外，也提供了一种高效的，获得高分子量的，较窄分子量分布的 *rac*-丙交酯和 δ -戊内酯嵌段共聚物的新途径，以制备具有更加优异性能高分子材料。然而由于时间等原因，尚有不足之处，未能完善，例如聚合物的性能测试，还有待于完整和发展。

参考文献

- [1] Wedepohl, K. The Composition of The Continental Crust[J]. *Geochim Cosmochem. Ac.*, **1995**, 59(7): 1217-1232.
- [2] Birmingham, J.; Wilkinson, G. Cyclopentadienyl Compounds of Sc, Y, La, Ce and some Lanthanide Elements[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76(23): 6210.
- [3] Tidwell, T. Wilhelm Schlenk: The Man Behind the Flask[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40(2): 331-337.
- [4] Cadwallader, L.; Pawelko, R.; *et al.* A Case History in Glovebox Glove Selection[J]. *J. Chem. Health Saf.*, **2016**, 23(3): 10-11.
- [5] Wang, Y.; Rosal, I.; *et al.* Scandium and Lanthanum Hydride Complexes Stabilized by Super-Bulky Penta-arylcyclopentadienyl Ligands[J]. *Chem. Commun.*, **2021**, 57(63): 7766-7769.
- [6] Hu, X.; Shi, X.; *et al.* Half-Sandwich Rare-Earth Metal Complexes Bearing 4,5,6,7-Tetrahydroindol-5-yl Ligands for Highly Syndiospecific (Co)Polymerization of Styrene[J]. *Inorg. Chem. Commun.*, **2023**, 153: 110784.
- [7] Xu, S.; Shi, X.; *et al.* Cationic Half-Sandwich Tetrahydrofluorenyl Rare-Earth Metal Complexes as Stable Single-Site Catalysts for (Co)Polymerization of Styrene and Butadiene[J]. *Inorg. Chem.*, **2023**, 62(12): 4980-4989.
- [8] Zhu, X.; Wang, S.; *et al.* Dehydrogenative Coupling of Terminal Alkynes with O/N-Based Monohydrosilanes Catalyzed by Rare-Earth Metal Complexes[J]. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59(19): 14152-14161.
- [9] Fayoumi, A.; Lyubo, D.; *et al.* Sc and Y Heteroalkyl Complexes with a NC_{sp3}N Pincer-Type Diphenylmethanido Ligand: Synthesis, Structure, and Reactivity[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, (2020)34: 3259-3267.
- [10] Zhang X.; Wang, S.; *et al.* Syntheses of Dianionic α -Iminopyridine Rare-Earth Metal Complexes and Their Catalytic Activities toward Dehydrogenative Coupling of Amines with Hydrosilanes[J]. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59(14): 9683-9692.

- [11] Lou, S.; Hou, Z.; *et al.* Regiodivergent C-H Alkylation of Quinolines with Alkenes by Half-Sandwich Rare-Earth Catalysts[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*(42): 18128-18137.
- [12] 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*(8): 1055-1060.
- [13] Zhang, P.; Li X.; *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*(13): 2446-2451.
- [14] Pan, Y.; He, G.; *et al.* Anilido-Oxazoline-Ligated Rare-Earth Metal Complexes: Synthesis, Characterization and Highly *cis*-1,4-Selective Polymerization of Isoprene[J]. *Dalton Trans.*, **2019**, *48*(11): 3583-3592.
- [15] Wei, Yun.; 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*(21): 2985-2996.
- [16] Klementyeva, S.; Sukhikh, T.; *et al.* Low-Coordinate Mixed Ligand NacNac Complexes of Rare Earth Metals[J]. *Molecules*, **2023**, *28*(4): 1994.
- [17] Shephard, A.; Ali, S.; *et al.* Carbon Bridged Biphenolate Ligands in Rare Earth Chemistry[J]. *New J. Chem.*, **2022**, *46*(41): 19612-19628.
- [18] Kong, F.; Zhou, X.; *et al.* Synthesis, Structure and Reactivity of Guanidinate Rare Earth Metal Bis(*o*-aminobenzyl) Complexes[J]. *RSC Adv.*, **2017**, *7*(47): 29752-29761.
- [19] Skvortsov, G.; Shavyrin, A.; *et al.* Rare-Earth Amido and Borohydrido Complexes Supported by Tetradentate Amidinate Ligands: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Polymerization of Cyclic Esters[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, *2019*(47): 5008-5017.
- [20] Huang, Z.; Wang, S.; *et al.* Well-Defined Amidate-Functionalized N-Heterocyclic Carbene-Supported Rare-Earth Metal Complexes as Catalysts

- for Efficient Hydroboration of Unactivated Imines and Nitriles[J]. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57(24): 15069-15078.
- [21] Wen, Q.; Bin Feng; Chen, Y.; *et al.* Rare-Earth Metal Phosphinidene Complexes: A Trip from Bridging One to Terminal One[J]. *Acc. Chem. Res.*, **2023**, 56(23): 3343-3357.
- [22] Wang, X.; Wang, S.; *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.
- [23] Zhang, X.; Wang, S.; *et al.* Syntheses of Rare-Earth Metal Alkyl Complexes Bearing a Dianionic α -Iminopyridyl Ligand and Their Catalytic Activities toward Polymerization of 2-Vinylpyridine[J]. *Organometallics*, **2021**, 40(20): 3462-3471.
- [24] Guo, H.; Cui, P.; *et al.* Tripodal Tris(Siloxide) Ligand Supported Trivalent Rare-Earth Metal Complexes and Redox Reactivity[J]. *Dalton Trans.*, **2023**, 52(43): 15672-15676.
- [25] Zhang, J.; Zhang, M.; *et al.* Synthesis and Characterization of Heterobimetallic Organo Rare Earth Complexes Bearing Aryloxide-N-heterocyclic Carbene Ligands[J]. *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 843(0): 1-6.
- [26] Zhang, W.; Hou, Z.; *et al.* Catalytic Addition of Terminal Alkynes to Carbodiimides by Half-Sandwich Rare Earth Metal Complexes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(48): 16788-16789.
- [27] Li, S.; Hou, Z.; Rare Earth Metal Boryl Complexes: Synthesis, Structure, and Insertion of a Carbodiimide and Carbon Monoxide[J]. *Angew. Chem.* **2011**, 123(28): 6484-6487.
- [28] Lin, F.; Cui, D.; *et al.* Highly 2,3-Selective Polymerization of Phenylallene and Its Derivatives with Rare-Earth Metal Catalysts: From Amorphous to Crystalline Products[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(46): 14653-14657.
- [29] Liu, B.; Cui, D.; *et al.* Coordination Polymerization of Renewable 3-

- Methylenecyclopentene with Rare-Earth-Metal Precursors[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(16): 4560-4564.
- [30] Kong, F.; Zhou, X.; *et al.* Synthesis, Structure and Reactivity of Guanidinate Rare Earth Metal Bis(*o*-aminobenzyl) Complexes[J]. *RSC Adv.*, **2017**, 7(47): 29752-29761.
- [31] Clough B.; Mountford, P.; *et al.* New Scandium Borylimido Chemistry: Synthesis, Bonding, and Reactivity[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(32): 11165-11183.
- [32] Yu, C.; Li, X.; *et al.* *Cis*-1,4-Polymerization of Isoprene by 1,3-Bis(Oxazolinymethylidene)isoindoline-Ligated Rare-Earth Metal Dialkyl Complexes[J]. *Polymers*, **2017**, 9(10): 531.
- [33] Yan, X; Li, X.; *et al.* Cationic Half-Sandwich Rare-Earth Metal Alkyl Species Catalyzed Polymerization and Copolymerization of Aryl Isocyanides Possessing Polar, Bulky, or Chiral Substituents[J]. *Polym. Chem.* **2018**, 9(8): 984-993.
- [34] Xue, C.; Hou, Z.; *et al.* Ortho-Selective C-H Borylation of Aromatic Ethers with Pinacolborane by Organo Rare-Earth Catalysts[J]. *ACS Catal.*, **2018**, 8(6): 5017-5022.
- [35] Wang, W.; Wang, S.; *et al.* Syntheses, Structures, and Catalytic Activities of the Anionic Heterobimetallic Rare-Earth Metal Complexes Supported by Pyrrolyl-Substituted 1,2-Diimino Ligands[J]. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57(16): 10390-10400.
- [36] Li, W.; He, G.; *et al.* Lutetium and Yttrium Complexes Supported by An Anilido-Oxazoline Ligand for Polymerization of 1,3-Conjugated Dienes and ϵ -Caprolactone[J]. *New J. Chem.*, **2020**, 44(1): 121-128.
- [37] Zhang, Z.; Cui, D.; *et al.* Substituent Effects of Pyridyl-methylene Cyclopentadienyl Rare-Earth Metal Complexes on Styrene Polymerization[J]. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2019**, 37(6): 570-577.
- [38] Yu, X.; Zhou, X.; *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(10): 2569-2576.
- [39] Hua, L.; Yao Y.; *et al.* Synthesis of Homo-and Heteronuclear Rare-Earth Metal

- Complexes Stabilized by Ethanolamine-Bridged Bis(phenolato) Ligands and Their Application in Catalyzing Reactions of CO₂ and Epoxides[J]. *Inorg. Chem.*, **2019**, 58(13): 8775-8786.
- [40] Du, J.; Wang, S.; *et al.* Syntheses, Structures and Catalytic Activities of Low-Coordinated Rare-Earth Metal Complexes Containing 2,2'-Pyridylpyrrolides[J]. *Appl. Organomet. Chem.*, **2020**, 34(1): e5275.
- [41] Lv, Z.; Xi, Z.; *et al.* Well-Defined Scandacycloprenes: Synthesis, Structure, and Reactivity[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(51): 20547-20555.
- [42] Chen, W.; Cui, C.; *et al.* Catalytic Selective Dihydrosilylation of Internal Alkynes Enabled by Rare-Earth Ate Complex[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(6): 2365-2369.
- [43] Sun, Y.; Xue, M.; *et al.* Enantioselective Hydroboration of Ketones Catalyzed by Rare-Earth Metal Complexes Containing Trost Ligands[J]. *J. Org. Chem.*, **2020**, 85(16): 10504-10513.
- [44] Xin, X.; Yao, Y.; *et al.* Conversion of CO₂ into Cyclic Carbonates under Ambient Conditions Catalyzed by Rare-Earth Metal Complexes Bearing Poly(phenolato) Ligand[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, 8(35): 13185-13194.
- [45] Lou, S.; Hou, Z.; *et al.* Modular Access to Spiro-dihydroquinolines via Scandium-Catalyzed Dearomative Annulation of Quinolines with Alkynes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(48): 20462-20471.
- [46] Wen, Q.; Chen, Y.; *et al.* Divalent Ytterbium Hydrido Complex Supported by a β -Diketiminato-Based Tetradentate Ligand: Synthesis, Structure, and Reactivity[J]. *Inorg. Chem.*, **2021**, 60(18): 13913-13919.
- [47] Sun, X.; Roesky, P. *et al.* Thermally Stable Rare-Earth Metal Complexes Supported by Chelating Silylene Ligands[J]. *Organometallics*, **2021**, 40(13): 2100-2107.
- [48] Wu, Y.; Cui, D.; *et al.* Side-Arm Assisted Anilido-Imine Based Rare-Earth Metal Complexes for Isoprene Stereoselective Polymerization[J]. *Molecules*, **2021**, 26(14): 4154.

- [49] Jiang, Y.; Cui, D.; *et al.* Isospecific (Co)polymerization of Unmasked Polar Styrenes by Neutral Rare-Earth Metal Catalysts[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(9): e202112966.
- [50] Dong, S.; Liu, B.; *et al.* Insights into Rare-Earth Metal Complex-Mediated Hydroamination[J]. *ACS Catal.*, **2021**, *11*(7): 3790-3800.
- [51] Xin, T.; Huang, W.; *et al.* Rare Earth Metal Complexes Supported by a Tripodal Tris(amido) Ligand System Featuring an Arene Anchor[J]. *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*(20): 15321-15329.
- [52] Wang, Y.; Huang, W.; *et al.* Two-Electron Oxidations at a Single Cerium Center[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*(41): 22466-22474.
- [53] Feng, B.; Chen, Y.; *et al.* Hydrogenation of Alkenes Catalyzed by Rare-Earth Metal Phosphinophosphenidene Complexes: 1,2-Addition/Elimination Versus σ -Bond Metathesis Mechanism[J]. *CCS Chem.*, **2022**, *4*(10): 3309-3318.
- [54] Xu, S.; Shi, X.; *et al.* Imidazoline-2-imine Functionalized Fluorenyl Rare-Earth Metal Complexes: Synthesis and Their Application in the Polymerization of ortho-Methoxystyrene[J]. *Organometallics*, **2021**, *40*(19): 3323-3330.
- [55] Zhai, J.; Shi, X.; *et al.* Rare-Earth-Metal Complexes Bearing an Iminodibenzyl-PNP Pincer Ligand: Synthesis and Reactivity toward 3,4-Selective Polymerization of 1,3-Dienes[J]. *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*(3): 1287-1296.
- [56] Huo, Y.; Shi, Xiaochao.; *et al.* Amido-Trihydroquinoline Ligated Rare-Earth Metal Complexes for Polymerization of Isoprene[J]. *New J. Chem.*, **2022**, *46*(17): 8277-8283.
- [57] Wen, Q.; Chen, Y.; *et al.* Synthesis, Characterization, and Reactivity of a Hydrido- and Imido-Bridged Dinuclear Ytterbium(III) Complex[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(25): e202200540.
- [58] Zhu, X.; Wang, S.; *et al.* Synthesis and Characterization of N,N,C and N,N,O Tridentate β -Diketiminato Rare-Earth Metal Alkyl Complexes and Their Catalytic Performances on the Dimerization of Aldehydes or Terminal Alkynes[J]. *Organometallics*, **2022**, *41*(9): 1087-1098.

- [59] Han, Y.; Cui, D.; *et al.* Rare-Earth Metal Bis(alkyl) Complexes Bearing the FluCH₂-THF Ligand: Synthesis, Structures, and Catalysis toward Polymerizations of Conjugated Dienes[J]. *Organometallics*, **2022**, 41(11): 1412-1418.
- [60] Xiao, Y.; Huang, W.; *et al.* Trivalent Rare-Earth Metal Cyclic (Alkyl)(Amino) Carbene Complexes[J]. *Dalton Trans.*, **2022**, 51(41): 15873-15882.
- [61] Yan, J.; Wang, S.; *et al.* Ether/Thioether-Functionalized Dianionic α -Iminopyridine Rare-Earth Metal Amido Complexes and Their Catalytic Activity toward Hydrophosphination of Alkenes[J]. *Organometallics*, **2023**, 42(1): 81-90.
- [62] Guo, D.; Wang, S.; *et al.* Aryl C-H Bond Functionalization with Diphenyldiazomethane Induced by Rare-Earth Metal Alkyl Complexes[J]. *Dalton Trans.*, **2023**, 52(32): 11315-11324.
- [63] Shi, W.; Shi, X.; *et al.* Living cis-1,4-Selective Polymerization of 1,3-Dienes by Enamino-Oxazolinato Rare-Earth Metal Complexes[J]. *Organometallics*, **2023**, 42(22): 3249-3257.
- [64] Guo, D.; Wang, S.; *et al.* Reactivity of Rare Earth Metal Alkyl Complexes with Nitriles or Isonitrile: Versatile Ways toward Multiply Functionalized β -Diketiminato, (Iso)indolyl, and Imidazolyl Chelating Rare Earth Metal Complexes[J]. *Inorg. Chem.*, **2024**, 63(21): 9539-9551.
- [65] Han, Y.; Huang, L.; *et al.* The Importance of Indole and Azaindole Scaffold in The Development of Antitumor Agents[J]. *Eur. J. Pharm. Sci.*, **2020**, 203: 112506.
- [66] Gribble, G. Indole Ring Synthesis: From Natural Products to Drug Discovery[J]. *Curr. Org. Synth.*, **2018**, 15(2): 152-153.
- [67] Zeng, L.; Cui, S.; *et al.* Indole-N-Carboxylic Acids and Indole-N-Carboxamides in Organic Synthesis[J]. *Chem. Asian. J.*, **2020**, 15(7): 973-985.
- [68] Norwood, V.; Huigens, R. Harnessing the Chemistry of the Indole Heterocycle to Drive Discoveries in Biology and Medicine[J]. *ChemBioChem*, **2019**, 20(18): 2273-2297.

- [69] Kumar, I.; Sharma, U.; *et al.* Recent Advances in the Regioselective Synthesis of Indoles via C-H Activation/Functionalization[J]. *Synthesis*, **2018**, 50(14): 2655-2677.
- [70] Al Awadh A. Biomedical applications of selective metal complexes of indole, benzimidazole, benzothiazole and benzoxazole: A review (From 2015 to 2022)[J]. *Saudi Pharm. J.*, **2023**: 101698.
- [71] Ma, J; Dong, Z.; *et al.* Recent Advances in Indole Synthesis and the Related Alkylation[J]. *Asian J. Org. Chem.*, **2023**, 12(6): e202300092.
- [72] Kazemi, Z.; Micale, N.; *et al.* Indole-Containing Metal Complexes and Their Medicinal Applications[J]. *Molecules*, **2024**, 29(2): 484.
- [73] Lo, P.; Chen, C.; *et al.* Synthesis, Characterization, and Catalytic Application of Palladium Complexes Containing Indolyl-NNN-Type Ligands[J]. *Molecules*, **2021**, 26(15): 4426.
- [74] Soldevila-Barreda, J.; Barry, N.; *et al.* Synthesis, Characterisation and In Vitro Anticancer Activity of Catalytically Active Indole-Based Half-Sandwich Complexes[J]. *Molecules*, **2020**, 25(19): 4540.
- [75] Li, J.; Sun, W.; *et al.* Synthesis and Characterization of 2-Imino-Indole Nickel Complexes and Their Ethylene Oligomerization Study[J]. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6(11): 1372-1374.
- [76] Deacon, G.; Forsyth, C.; *et al.* 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(5): 795-806.
- [77] Abrahams, C.; Deacon, G.; *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 Yb(pin)₂(diglyme)(thf) and [Yb(pin)₂(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(12):

- 1933-1947.
- [78] Yang, Y.; Cui, Dongmei.; *et al.* Isoprene Polymerization with Indolide-Imine Supported Rare-Earth Metal Alkyl and Amidinate Complexes[J]. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2008**, *46*(15): 5251-5262.
- [79] Zhu, X.; Wang, S.; *et al.* Rare-earth metal Complexes Having An Unusual Indolyl-1,2-Dianion Through C-H Activation with A Novel $\eta^1:(\mu_2-\eta^1:\eta^1)$ Bonding with Metals[J]. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*(98): 12020-12022.
- [80] Zhang, G.; Wang, S.; *et al.* Synthesis and Reactivity of Rare-Earth-Metal Monoalkyl Complexes Supported by Bidentate Indolyl Ligands and Their High Performance in Isoprene 1,4-*cis* Polymerization[J]. *Organometallics*, **2015**, *34*(17): 4251-4261.
- [81] Hong, D.; Wang, S.; *et al.* Synthesis, Characterization, and Reactivity of Dinuclear Organo-Rare-Earth-Metal Alkyl Complexes Supported by 2-Amidate-Functionalized indolyl Ligands: Substituent Effects on Coordination and Reactivity[J]. *Dalton Trans.*, **2019**, *48*(16): 5230-5242.
- [82] Feng, Z.; Wang, S.; *et al.* *cis*-1,4-Polymerization of Isoprene Catalyzed by Rare-Earth Metal Amido Complexes Supported by 2-*t*-Butylimino- or 2-Amino-Functionalized Indolyl Ligand[J]. *Inorg. Chem. Commun.*, **2020**, *121*(0): 108195.
- [83] Huang, Z.; Wang, S.; *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*(24): 18843-18853.
- [84] Huang, Z.; Wang, S.; *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[J]. *Chin. J. Chem.*, **2021**, *39*(12): 3360-3368.
- [85] Wei Y.; Wang, S.; *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*(7): 2953-2961.

- [86] Zhu, S.; Wang, S.; *et al.* Rare-Earth Metal Complexes Supported by 1,3-Functionalized Indolyl-Based Ligands for Efficient Hydrosilylation of Alkenes[J]. *Inorg. Chem.*, **2023**, 62(1): 381-391.
- [87] Hong, D.; Wang, S.; *et al.* Unusual Selective Reactivity of The Rare-Earth Metal Complexes Bearing a Ligand with Multiple Functionalities[J]. *Sci. China Chem.*, **2023**, 66(1): 117-126.
- [88] 陆居有, 杜咏梅, 等. 碳硼烷衍生物的合成研究进展[J]. *合成化学*, **2015**, 23(09): 883-892.
- [89] AWilsily, A; Fu, G; *et al.* New Directing Groups for Metal-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond-Forming Processes: Stereoconvergent Alkyl-Alkyl Suzuki Cross-Couplings of Unactivated Electrophiles[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(13): 5794-5797.
- [90] Wang, S; Xie, Z.; *et al.* Sidearm Effects. Synthesis, Structural Characterization, and Reactivity of Rare Earth Complexes Incorporating a Linked Carboranyl-Indenyl Ligand with a Tethered Oxygen Atom[J]. *Organometallics*, **2004**, 23(10): 2469-2478.
- [91] Wang, S.; Xie, Z.; *et al.* Sidearm Effects. Synthesis, Structural Characterization, and Reactivity of Lanthanides Incorporating a Linked Carboranyl-Indenyl Ligand with a Tethered Amine Group[J]. *Organometallics*, **2004**, 23(16): 3780-3787.
- [92] Deng, L.; Xie, Z.; *et al.* Synthesis, Structure, and Reactivity of a Zirconocene-Carboryne Precursor[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(40): 13774-13775.
- [93] Qiu, Z.; Xie, Z.; *et al.* Nickel-Mediated Three-Component Cycloaddition Reaction of Carboryne, Alkenes, and Alkynes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(6): 2084-2085.
- [94] Qiu, Z.; Xie, Z.; *et al.* Transition Metal-Carboryne Complexes: Synthesis, Bonding, and Reactivity[J]. *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44(4): 299-309.
- [95] Guo, L; Wang, S.; Xie, Z. Synthesis, Structure, and Reactivity of Rare-Earth Metal Carboryne Complexes[J]. *Organometallics*, **2023**, 42(7): 581-587.

- [96] Zhang, Q.; Zhang, L.; *et al.* Bio-based Polyesters: Recent Progress and Future Prospects[J]. *Prog. Polym. Sci.*, **2021**, *120*: 101430.
- [97] Qi, X.; Wang, X.; *et al.* New Advances in The Biodegradation of Poly(lactic) acid[J]. *Int. Biodeter. Biodegr.*, **2017**, *117*: 215-223.
- [98] 季晨霖, 介素云, 等. 苯并噁唑脲/MTBD 催化 L-丙交酯和 δ -戊内酯开环共聚合[J]. *高分子学报*, **2022**, *53(05)*: 488-496.
- [99] Lu X.; Cai W.; *et al.* Shape-Memory Behaviors of Biodegradable Boly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) Copolymers[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, *108(2)*: 1109-1115.
- [100] Cui, Y.; Wu, J.; *et al.* Mononuclear Salen-Sodium Ion Pairs as Catalysts for Iseoselective Polymerization of *rac*-Lactide[J]. *Inorg. Chem.*, **2019**, *58(1)*: 218-227.
- [101] Chen R; Ma, H. Magnesium Complexes Supported by 6,6'-Dimethylbiphenyl-Bridged Salen Ligands: Synthesis, Characterization and Catalysis for *rac*-Lactide Polymerization[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2023**, *26(14)*: e202200775.
- [102] Gaston A.; Navickaite, G.; *et al.* Electron Rich Salen-AlCl Catalysts as Efficient Initiators for The Ring-Opening Polymerisation of *rac*-lactide[J]. *Eur. Polym. J.*, **2019**, *119*: 507-513.
- [103] Duan, R.; Chen, X.; *et al.* Ring-Opening Polymerization of Lactide Catalyzed by Bimetallic Salen-Type Titanium Complexes[J]. *Chin. J. Chem.*, **2017**, *35(5)*: 640-644.
- [104] Mandal, M.; Chakraborty, D.; *et al.* Zr(IV) Complexes Containing Salan-Type Ligands: Synthesis, Structural Characterization and Role as Catalysts Towards The Polymerization of 3-Caprolactone, *rac*-lactide, ethylene, homopolymerization and copolymerization of epoxides with CO₂[J]. *RSC Adv.*, **2015**, *5(36)*: 28536-28553.
- [105] Liang, Yuan; Chen, X.; *et al.* Salen-iron Complexes: Synthesis, Characterization and Their Reactivity with Lactide[J]. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2018**, *36(2)*: 185-189.
- [106] Xiao, G.; Bao, F.; *et al.* Bulk Ring-Opening Polymerization (ROP) of L-lactide

- Catalyzed by Ni(II) and Ni(II)-Sm(III) Complexes Based on A Salen-Type Schiff-Base Ligand[J]. *Polym. Chem.*, **2011**, 2(3): 659-664.
- [107] Jung, H.; Mehrkhodavandi, P.; *et al.* Indium-Catalyzed Block Copolymerization of Lactide and Methyl Methacrylate by Sequential Addition[J]. *ACS Catal.*, **2020**, 10(11): 6488-6496.
- [108] Wang, R.; Tong, R.; *et al.* Controlled Ring-Opening Polymerization of O-Carboxyanhydrides Using a b-Diiminate Zinc Catalyst[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(42): 13010-13014
- [109] Schäfer, P.; Herres-Pawlis, S.; *et al.* Fast and Robust: Novel Highly Active N,O Zinc Guanidine Catalysts For Fhe Ring-Ppening Polymerisation of Lactide[J]. *ChemSusChem*, **2017**, 10(18): 3547-3556.
- [110] Li, M.; Wang, F.; *et al.* Phenoxyimine Ligands Bearing Nitrogen-Containing Second Coordination Spheres for Zinc Catalyzed Stereoselective Ring-Opening Polymerization of *rac*-Lactide[J]. *Organometallics*, **2019**, 38(2): 461-468.
- [111] Gruszkafhf, W.; Garden, J.; *et al.* Combining Alkali Metals and Zinc to Harness Heterometallic Cooperativity in Cyclic Ester Ring-Opening Polymerization[J]. *Chem. Sci.*, **2020**, 11(43): 11785-11790.
- [112] Santulli, F.; Mazzeo, M.; *et al.* Simple and Efficient Zinc Catalysts for Synthesis and Chemical Degradation of Polyesters[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(43): 15699-15709.
- [113] Nakayama, Y.; Shiono, T.; *et al.* Ring-Opening Polymerization of Six-Membered Cyclic Esters Catalyzed by Tetrahydroborate Complexes of Rare Earth Metals[J]. *Polymer*, **2009**, 50(20): 4788-4793.
- [114] Wang, X.; Diaconescu, P.; *et al.* Highly Active Yttrium Catalysts for the Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone and δ -Valerolactone[J]. *Organometallics*, **2015**, 34(19): 4700-4706.
- [115] Cui, Y.; Yao, Y.; *et al.* Synthesis and Characterization of Rare-Earth Metal Complexes Supported by A New Pentadentate Schiff Base and Their Application in Heteroselective Polymerization of *rac*-lactide[J]. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**,

- 5(6): 3302-3312.
- [116] Xu, T.; Lu, X.; *et al.* Highly Robust Yttrium Bis(phenolate) Ether Catalysts for Excellent Isolelective Ring-Opening Polymerization of Racemic Lactide[J]. *Macromolecules*, **2017**, 50(2): 515-522.
- [117] Zhao, W.; Cui, D.; *et al.* Synthesis of Ultraviolet Absorption Polylactide via Immortal Polymerization of *rac*-Lactide Initiated by a Salan-yttrium Catalyst[J]. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2018**, 36(2): 202-206.
- [118] Ouyang, H.; 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(15): 9028-9038.
- [119] Pan, Y.; He, G.; *et al.* Highly Active Rare-Earth Metal Catalysts for Heteroselective Ring-Opening Polymerization of *Racemic* Lactide[J]. *Dalton Trans.*, **2019**, 48(25): 9079-9088.
- [120] Wang, F.; Wang, S.; *et al.* Rare-earth Complexes Supported by An Ansa-Bis(amidinate) Ligand with A Rigid *o*-Phenylene Linker: Synthesis, Structure, and Catalytic Cctivity for Polymerization of Cyclic Esters[J]. *Dalton Trans.*, **2019**, 48(32): 12193-12198.
- [121] Liu, Hui; Shi, X. Phosphasalalen Rare-Earth Complexes for the Polymerization of *rac*-Lactide and *rac*- β -Butyrolactone[J]. *Inorg. Chem.*, **2021**, 60(2): 705-717.
- [122] Liu, H.; Shi, X.; *et al.* Rare-Earth Metal Complexes Bearing Unsymmetrical Diarylamido Ligands for Ring-Opening Polymerization of *rac*-Lactide[J]. *Organometallics*, **2022**, 41(23): 3645-3653.
- [123] Pan, Y.; So, Y.; *et al.* Flexible Coordination of the Bis(amino-oxazoline) Ligand in Rare-Earth Metal Complexes: Synthesis, Structure, and Their Reactivity and Polymerization Performance[J]. *Inorg. Chem.*, **2022**, 61(47): 18828-18841.
- [124] Feng, C.; Yao, Y.; *et al.* Synthesis of Benzoxazine Functionalized Amine-Bridged Bis(phenolato) Rare Earth Complexes and Their Application in Ring-Opening Polymerization of *rac*-Lactide[J]. *Chin. J. Chem.*, **2022**, 40(21): 2516-2524.
- [125] Hu, G.; Yao, Y.; *et al.* Synthesis of Amine-Bridged Bis(Phenolate) Rare-Earth

- Metal Alkoxides and Their Catalytic Performance for The Polymerization of Trimethylene Carbonate and *L*-lactide[J]. *J. Organomet. Chem.*, **2024**, 1003: 122941.
- [126] Li, X.; Xu, T.; *et al.* Dual Recycling of Depolymerization Catalyst and Biodegradable Polyester that Markedly Outperforms Polyolefins[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(26): e202303791.
- [127] Estler, F.; Eickerling, G.; *et al.* Organo-Rare-Earth Complexes Supported by Chelating Diamide Ligands[J]. *Organometallics*, **2003**, 22(6): 1212-1222.
- [128] Bart, S. What is the “Lanthanide Contraction”[J]. *Inorg. Chem.*, **2023**, 62(9): 3713-3714.
- [129] Udomsasporn, K.; Phomphrai, K.; *et al.* Comparative Bindings of Lactones, Lactide, and Cyclic Carbonates: Experimental Insights into The Coordination Step of Polymerization[J]. *Dalton Trans.*, **2020**, 49(41): 14378-14382.
- [130] 颜伯翰, 陶洋, 等. 1,3-双取代吡啶基稀土金属配合物的合成及催化异戊二烯聚合研究[J]. *高分子通报*, **2023**, 36(12): 1669-1678.
- [131] Zou, H.; Wang, S.; *et al.* Synthesis and Catalytic Activity of Tetradentate β -Diketiminato Rare-Earth Metal Monoalkyl Complexes in Tandem Oppenauer Oxidation and Cross-Aldol Condensation[J]. *Dalton Trans.*, **2024**, 53(1): 267-275.

附录

1. 配体及相应配合物的 NMR 谱图

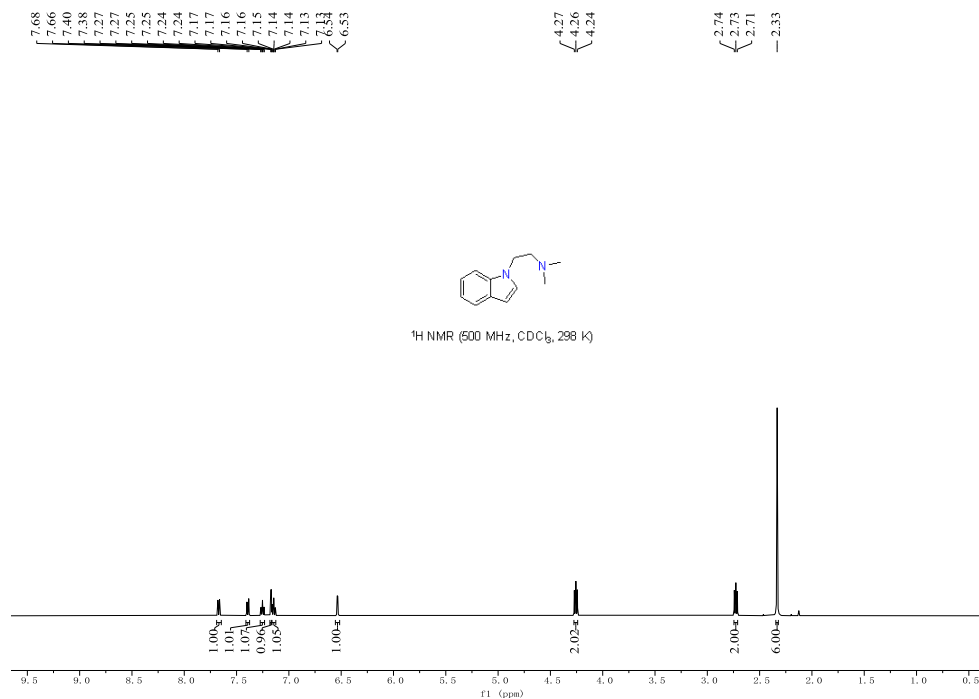


Figure S1 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) spectrum of Compound **1**.

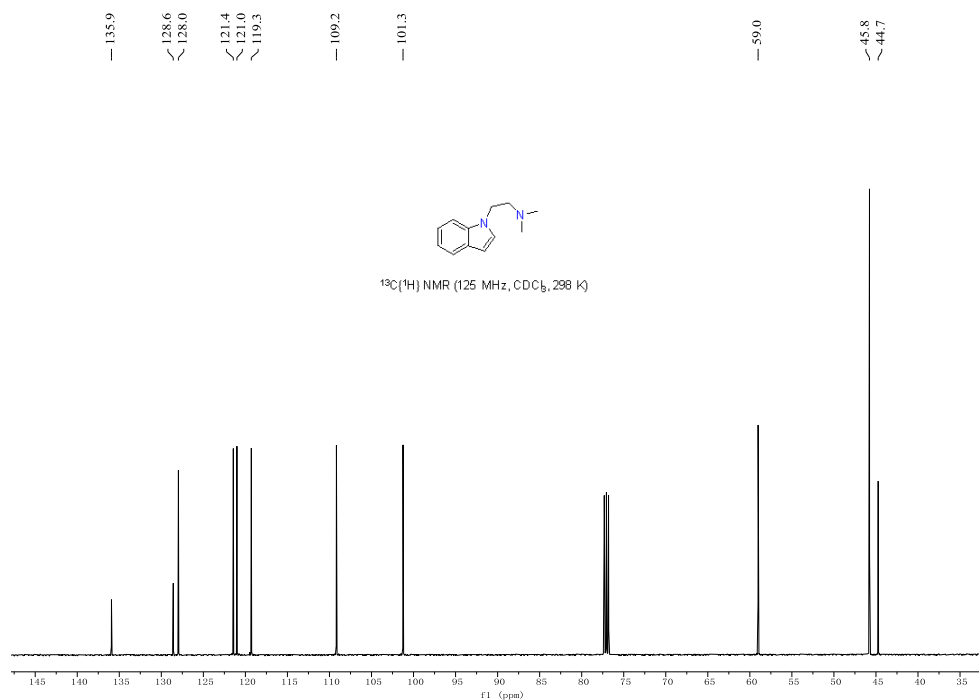


Figure S2 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) spectrum of Compound **1**.

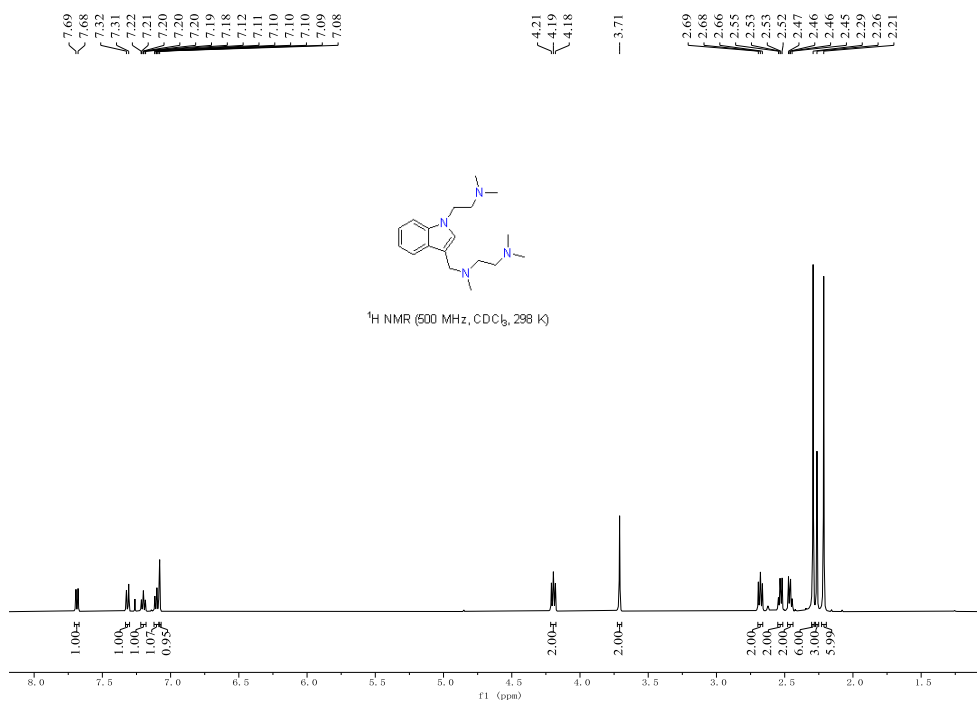


Figure S3 ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K) spectrum of HL.

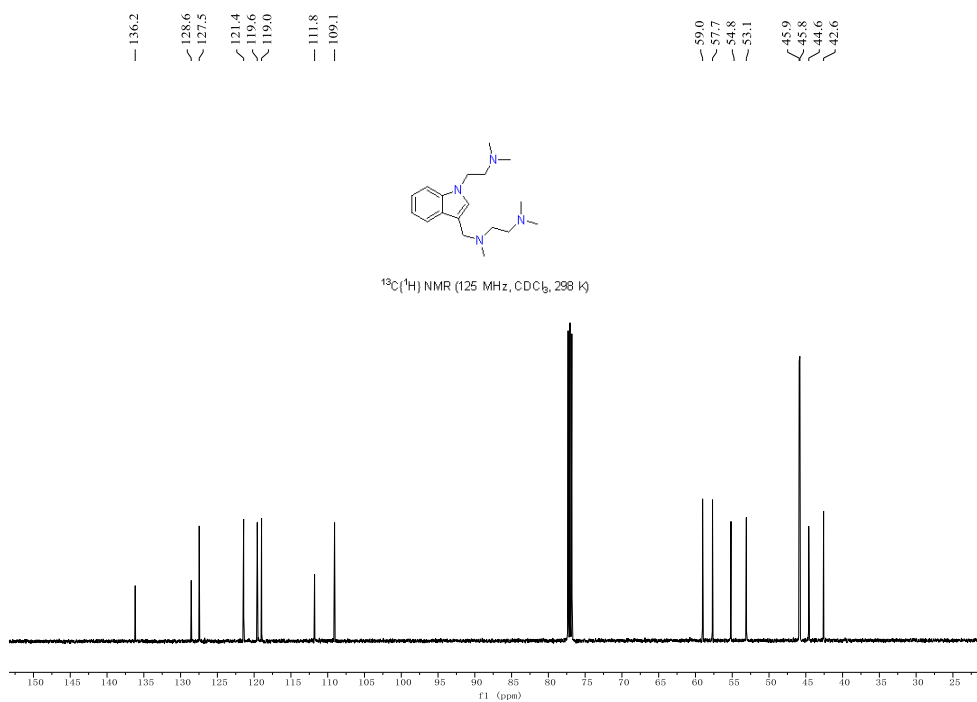


Figure S4 ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K) spectrum of HL.

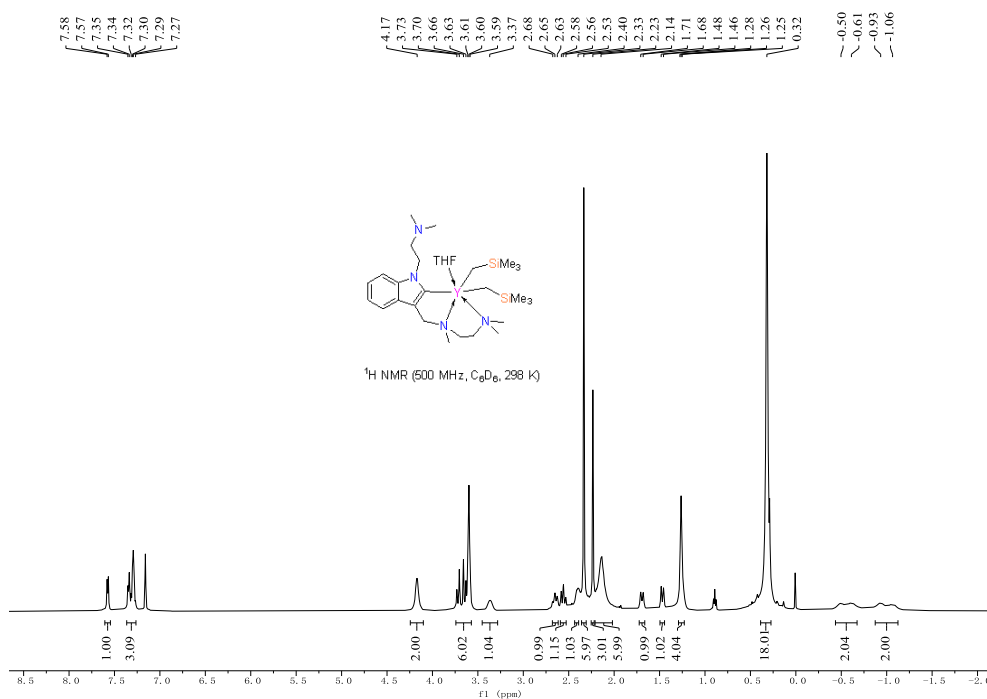


Figure S5 ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K) of spectrum Complex **2b**.

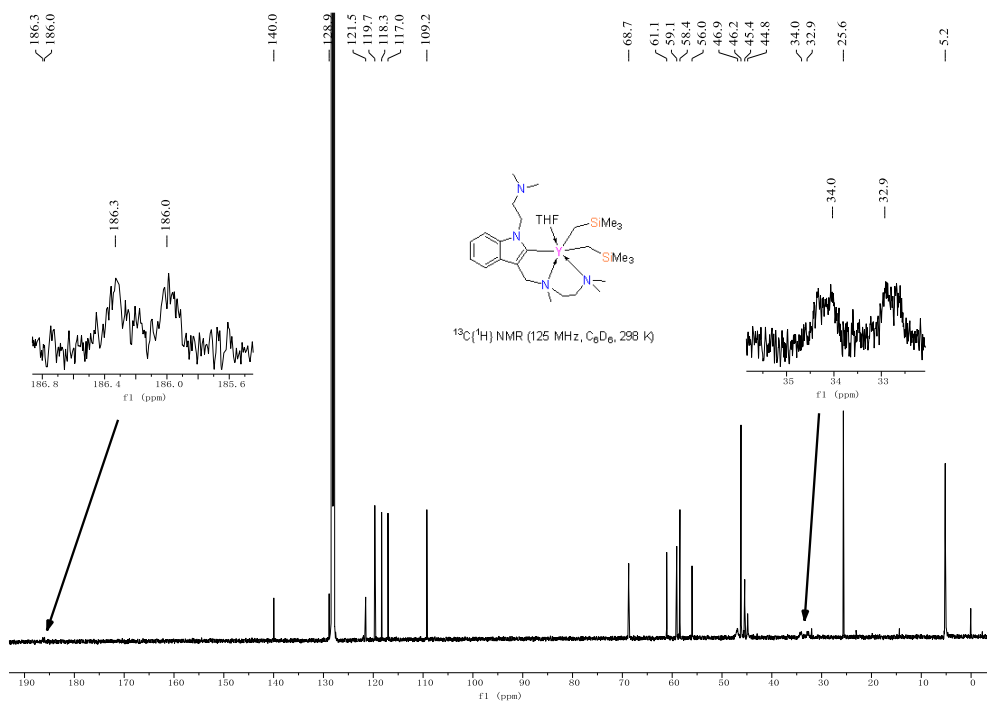


Figure S6 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298 K) spectrum of Complex **2b**.

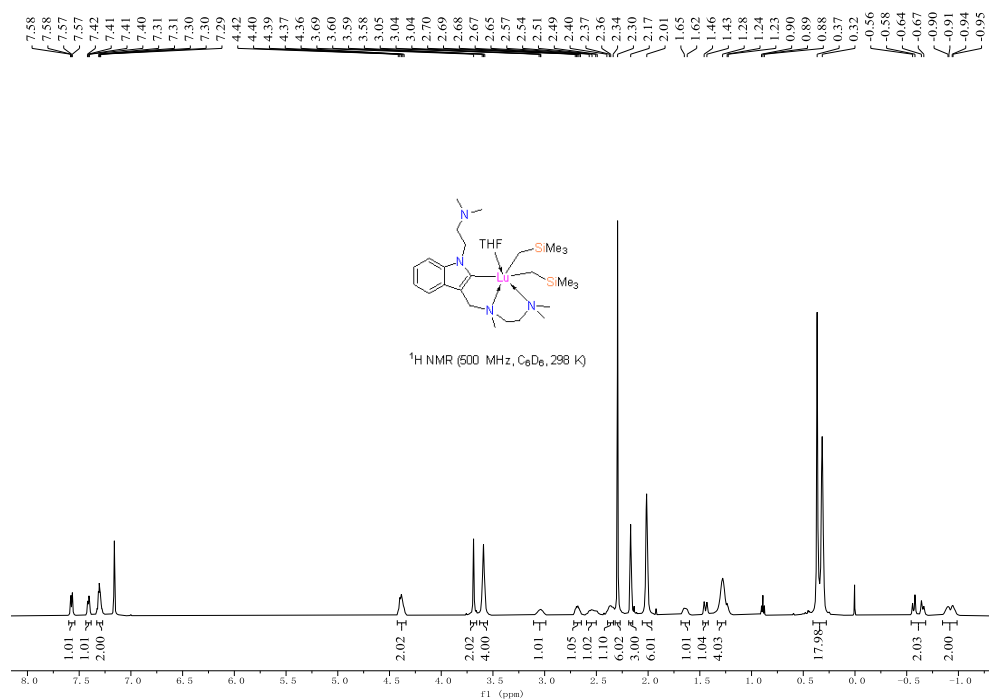


Figure S7 ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K) spectrum of Complex **2e**.

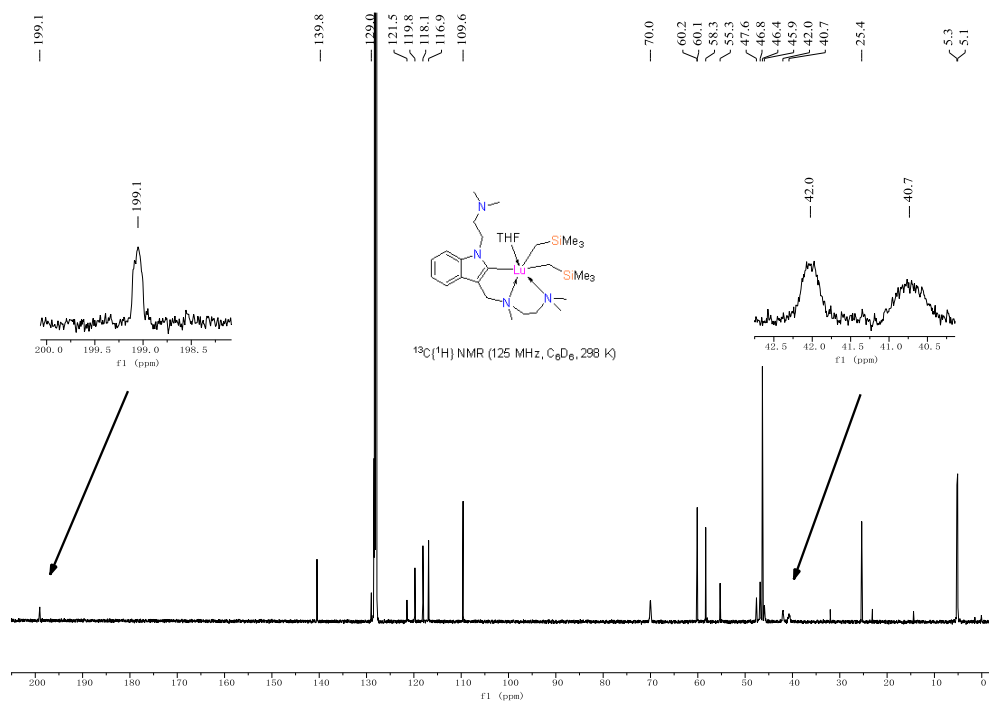


Figure S8 ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, C₆D₆, 298 K) spectrum of Complex **2b**.

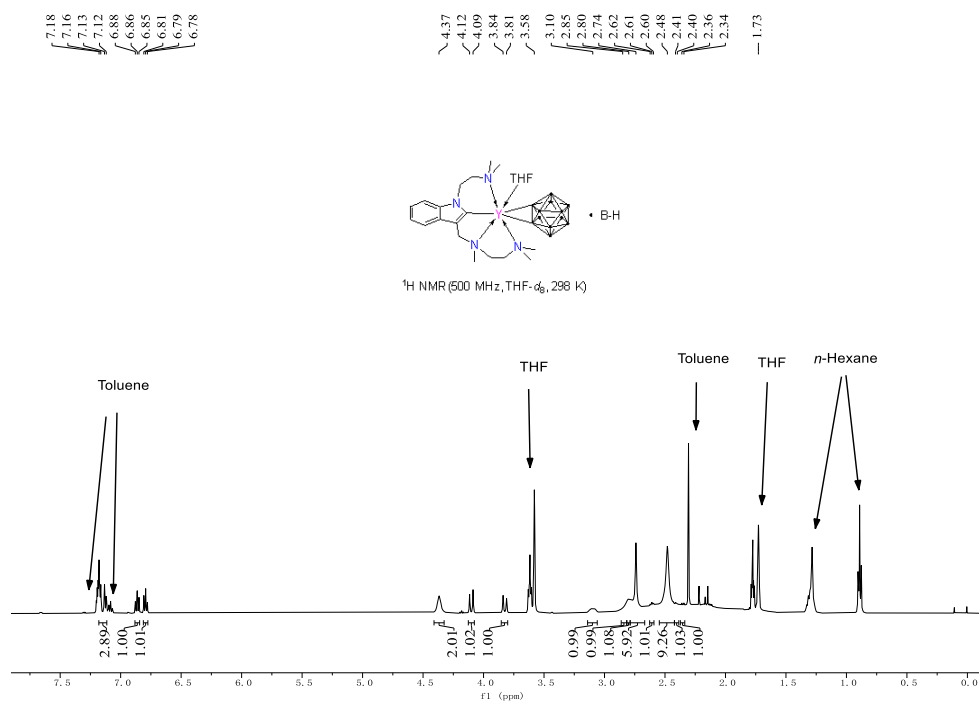


Figure S9 ^1H NMR (500 MHz, THF- d_8 , 298 K) spectrum of Complex **3b**.

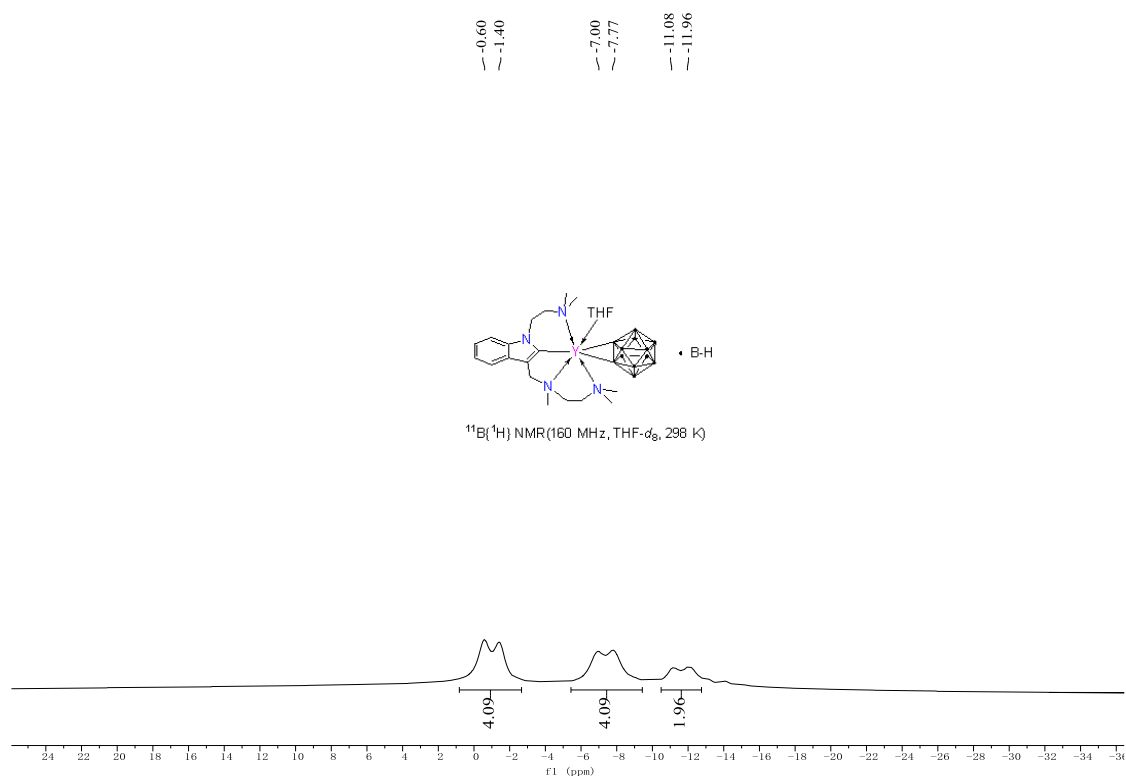


Figure S10 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, THF- d_8 , 298 K) spectrum of Complex **3b**.

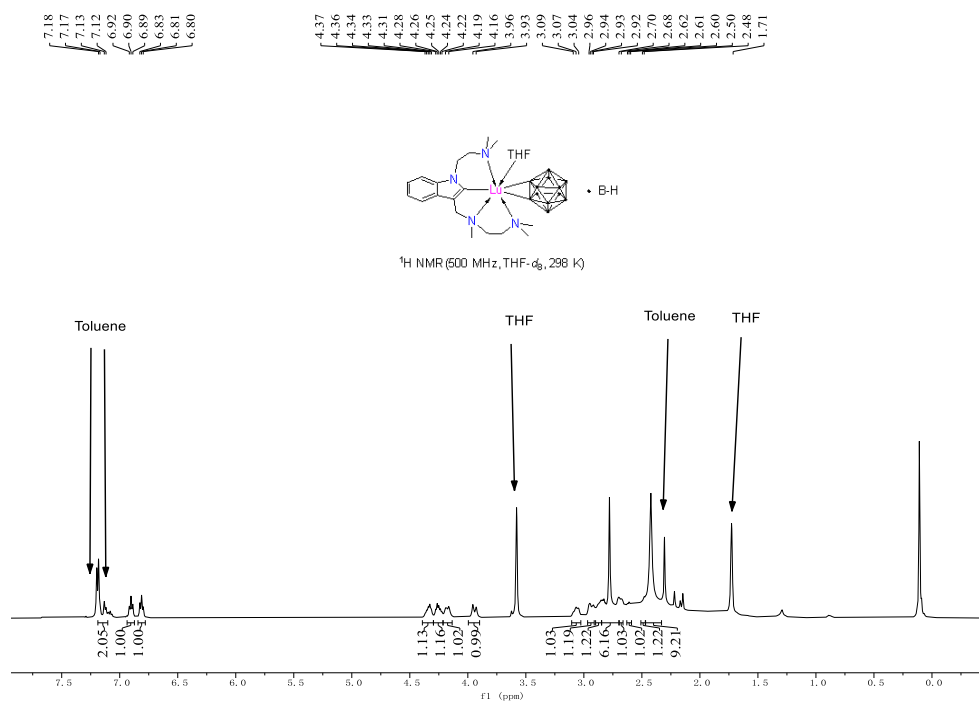


Figure S11 ¹H NMR (500 MHz, THF-*d*₈, 298 K) spectrum of Complex 3e.

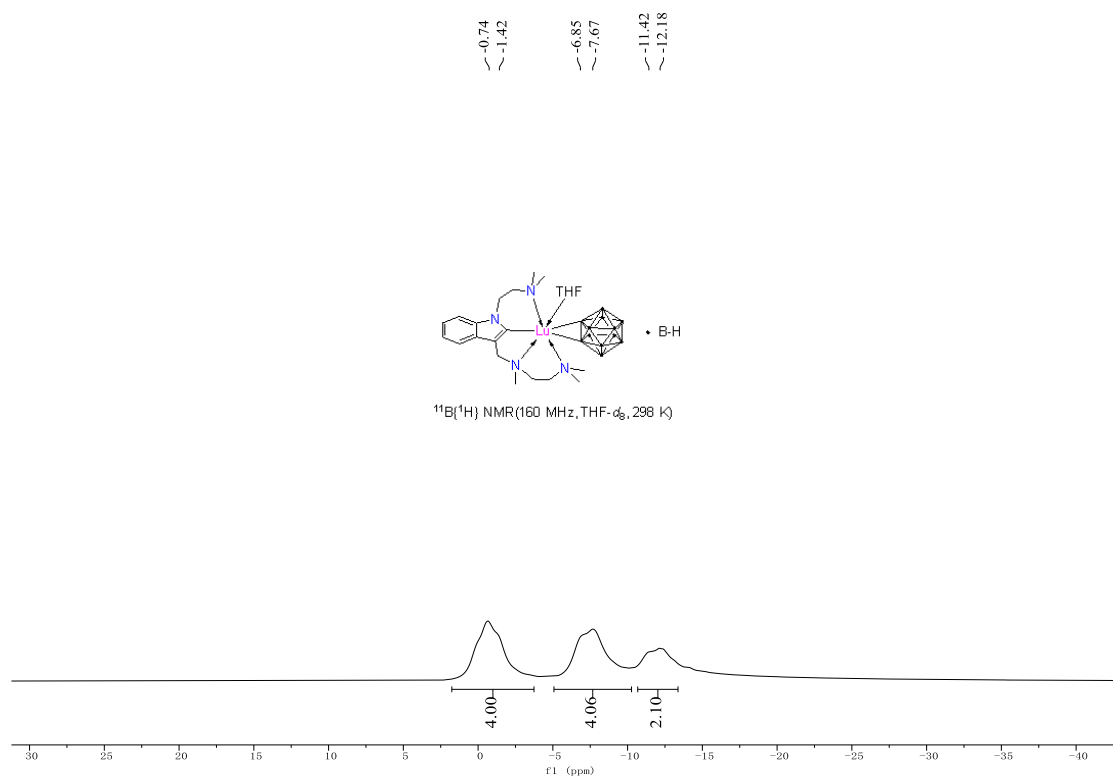


Figure S12 ¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, THF-*d*₈, 298 K) spectrum of Complex 3e.

2. 配合物晶体结构数据

Crystal data	2a	2b
Empirical formula	C ₃₀ H ₅₉ DyN ₄ OSi ₂	C ₃₀ H ₅₉ N ₄ OSi ₂ Y
Formula weight	710.49	636.9
Temperature/K	298.15	298.15
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	10.9353(7)	10.9337(3)
<i>b</i> /Å	12.8290(8)	12.8057(5)
<i>c</i> /Å	14.6085(11)	14.5859(6)
α /°	92.672(3)	92.758(2)
β /°	111.785(2)	111.6680(10)
γ /°	95.539(2)	95.4420(10)
Volume/Å ³	1886.6(2)	1881.72(12)
Z	2	2
ρ_{calc} /cm ³	1.251	1.124
μ /mm ⁻¹	2.069	1.638
<i>F</i> (000)	738	684
Crystal size/mm ³	0.2 × 0.19 × 0.15	0.2 × 0.19 × 0.15
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/°	4.198 to 55.154	4.038 to 55
Reflections collected	61148	72979
<i>R</i> (int)	0.1225	0.1549
Independent reflections	8682	8634
Data/restraints /parameters	8682/504/354	8634/546/354
Goodness-of -fit on <i>F</i> ²	1.049	1.004
Final R indexes [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0461, <i>wR</i> ₂ = 0.1117	<i>R</i> ₁ = 0.0535, <i>wR</i> ₂ = 0.1242
Final R indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0689, <i>wR</i> ₂ = 0.1246	<i>R</i> ₁ = 0.1042, <i>wR</i> ₂ = 0.1503
Largest diff. peak /hole/e Å ⁻³	1.03/-1.13	0.43/-0.48

Crystal data	2c	2d	2e
Empirical formula	C ₃₀ H ₅₉ N ₄ OSi ₂ Er	C ₃₀ H ₅₉ N ₄ OSi ₂ Yb	C ₃₀ H ₅₉ N ₄ OSi ₂ Lu
Formula weight	715.25	721.03	722.96
Temperature/K	298.15	298.15	298.15
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	10.9104(15)	10.9002(6)	10.8837(4)
<i>b</i> /Å	12.7977(18)	12.7515(7)	12.7417(5)
<i>c</i> /Å	14.5426(19)	14.5661(7)	14.5081(5)
α /°	92.761(4)	92.614(2)	92.6180(10)
β /°	111.614(4)	111.713(2)	111.6390(10)
γ /°	95.340(4)	95.265(2)	95.2260(10)
Volume/Å ³	1872.1(4)	1866.08(17)	1855.53(12)
<i>Z</i>	2	2	2
ρ_{calc} /cm ³	1.269	1.283	1.294
μ /mm ⁻¹	2.33	2.595	2.75
<i>F</i> (000)	742	746	748
Crystal size/mm ³	0.2 × 0.19 × 0.15	0.2 × 0.19 × 0.15	0.2 × 0.19 × 0.15
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/°	4.602 to 55.078	4.05 to 55.016	4.05 to 55.054
Reflections collected	83582	49432	63221
Independent reflections	8593	8463	8501
<i>R</i> (int)	0.1309	0.0461	0.0808
Data/restraints /parameters	8593/498/354	8463/516/370	8501/516/354
Goodness -of-fit on <i>F</i> ²	1.054	1.06	1.038
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0546, <i>wR</i> ₂ = 0.1295	<i>R</i> ₁ = 0.0226, <i>wR</i> ₂ = 0.0563	<i>R</i> ₁ = 0.0322, <i>wR</i> ₂ = 0.0749
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0795, <i>wR</i> ₂ = 0.1468	<i>R</i> ₁ = 0.0246, <i>wR</i> ₂ = 0.0570	<i>R</i> ₁ = 0.0409, <i>wR</i> ₂ = 0.0806
Largest diff. peak /hole/e Å ⁻³	0.93/-1.56	0.56/-0.89	1.06/-1.15

Crystal data	3a	3b
Empirical formula	C ₂₄ H ₄₇ B ₁₀ N ₄ ODy	C ₂₄ H ₄₇ B ₁₀ N ₄ OY
Formula weight	678.25	696.8
Temperature/K	298.15	298.15
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic
Space group	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> /Å	19.6498(6)	19.6514(6)
<i>b</i> /Å	12.8554(6)	12.8415(5)
<i>c</i> /Å	14.7742(6)	14.7802(5)
α /°	90	90
β /°	90	90
γ /°	90	90
Volume/Å ³	3732.1(3)	3729.8(2)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.207	1.241
μ/mm^{-1}	2.024	1.594
<i>F</i> (000)	1372	1464
Crystal size/mm ³	0.18 × 0.15 × 0.13	0.15 × 0.13 × 0.12
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/°	4.2 to 55.13	4.202 to 55.114
Reflections collected	152089	83681
Independent reflections	4488	4489
<i>R</i> (int)	0.1796	0.1305
Data/restraints /parameters	4488/1137/351	4489/1268/403
Goodness-of -fit on <i>F</i> ²	1.123	1.125
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0972, <i>wR</i> ₂ = 0.2031	<i>R</i> ₁ = 0.1221, <i>wR</i> ₂ = 0.2695
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.1315, <i>wR</i> ₂ = 0.2211	<i>R</i> ₁ = 0.1673, <i>wR</i> ₂ = 0.2945
Largest diff. peak /hole/e Å ⁻³	0.76/-1.40	0.58/-0.71

Crystal data	3c	3d	3e
Empirical formula	C ₂₄ H ₄₇ B ₁₀ N ₄ OEr	C ₂₄ H ₄₇ B ₁₀ N ₄ OYb	C ₂₄ H ₄₇ B ₁₀ LuN ₄ O
Formula weight	681.00	688.79	690.72
Temperature/K	298.15	298.15	298.15
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
Space group	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> /Å	19.465(10)	19.6191(10)	19.576(2)
<i>b</i> /Å	12.598(5)	12.8389(7)	12.8163(15)
<i>c</i> /Å	14.675(5)	14.7285(8)	14.6969(16)
α /°	90	90	90
β /°	90	90	90
γ /°	90	90	90
Volume/Å ³	3599(3)	3709.9(3)	3687.4(7)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.257	1.233	1.244
μ/mm^{-1}	2.354	2.543	2.699
<i>F</i> (000)	1372	1388	1392
Crystal size/mm ³	0.15 × 0.13 × 0.12	0.15 × 0.13 × 0.12	0.15 × 0.13 × 0.12
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection/°	4.186 to 49.998	4.694 to 55.162	4.702 to 54.916
Reflections collected	110442	168290	24164
Independent reflections	3326	4423	4189
<i>R</i> (int)	0.1735	0.1606	0.1329
Data/restraints /parameters	3326/1328/351	4423/670/351	4189/1137/342
Goodness-of -fit on <i>F</i> ²	1.231	1.123	1.058
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.1207, <i>wR</i> ₂ = 0.2392	<i>R</i> ₁ = 0.1030, <i>wR</i> ₂ = 0.2139	<i>R</i> ₁ = 0.0844, <i>wR</i> ₂ = 0.1758
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.1264, <i>wR</i> ₂ = 0.2426	<i>R</i> ₁ = 0.1318, <i>wR</i> ₂ = 0.2314	<i>R</i> ₁ = 0.1523, <i>wR</i> ₂ = 0.2150
Largest diff. peak /hole/e Å ⁻³	1.00/-1.76	0.91/-2.04	0.85/-1.98

3. *rac*-丙交酯单体转化率计算（以 table 3-1 entry 3 为例）

以氘代氯仿为溶剂，其中化学位移为 4.93-5.00 ppm 为 *rac*-丙交酯单体次甲基 C-H 信号峰，5.09-5.27 ppm 为聚丙交酯次甲基 C-H 信号峰，聚丙交酯信号峰积分面积为 98.62，*rac*-丙交酯单体信号峰积分面积为 1.38，则

$$\text{Conv. (\%)} = \frac{99.25}{99.25 + 0.75} \approx 99\%$$

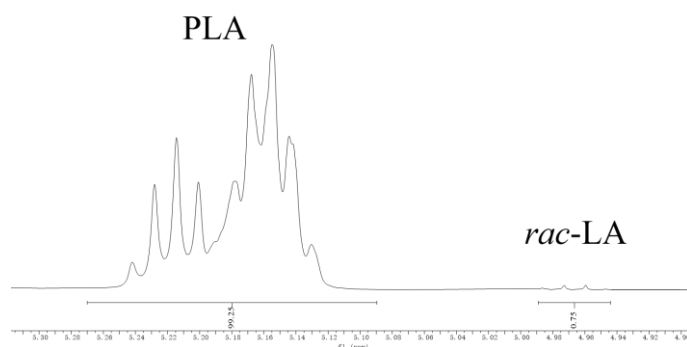


Figure S13 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) of the solution at 1 minute (Table 3-3 entry 1)

4. δ -戊内酯单体转化率计算（以 table 3-3 entry 1 为例）

以氘代氯仿为溶剂，其中化学位移为 4.35-4.40 ppm 为 δ -戊内酯单体与氧原子相连的亚甲基 C-H 信号峰，4.06-4.20 ppm 为聚戊内酯与氧原子相连的亚甲基 C-H 信号峰，聚戊内酯信号峰积分面积为 98.62， δ -戊内酯单体信号峰积分面积为 1.38，则

$$\text{Conv. (\%)} = \frac{95.70}{95.70 + 4.30} \approx 96\%$$

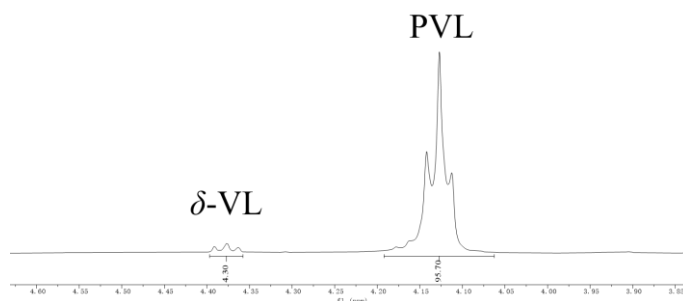


Figure S14 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) of the solution of at 1 minute (Table 3-3 entry 1)

4. 聚合物 GPC 测试（以 Table 3-1 entry 3 为例）

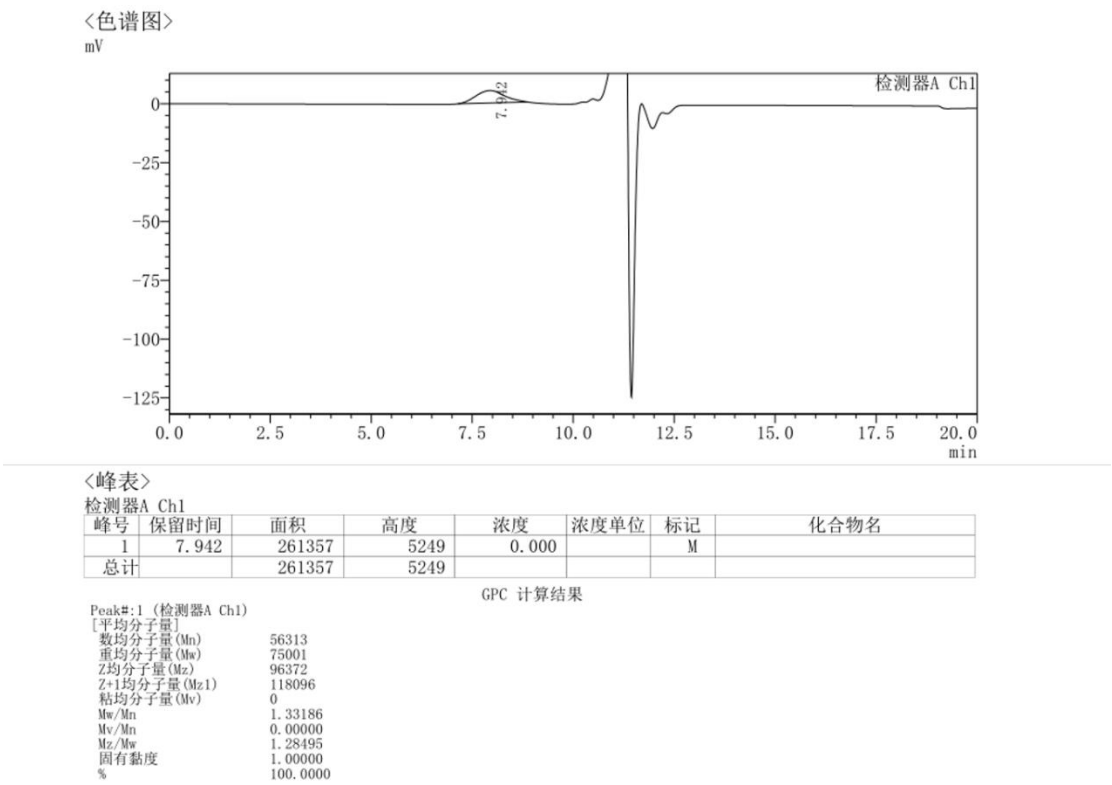


Figure S15 The report of GPC experiment(Table 3-1 entry 3)

硕士期间发表论文情况

- (1) Xinlei Yi,[†] Xian Ji,[†] Zeming Huang,^{*} Fenhua Wang, Pinhua Li and Shaowu Wang. Synthesis, Characterization of Indol-2-yl-Based NCO Pincer Rare-Earth Metal Alkyl Complexes and Their Catalytic Activity towards Hydroboration of Imines. *Journal of Organometallic Chemistry* **2024**. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2024.123215.
- (2) 易鑫磊, 纪娴, 黄泽明, 王绍武. NCN-钳型稀土金属 Alkylidene 型卡宾配合物的合成及其与 C-N 不饱和化合物的反应性研究[C], 中国化学会, 安徽工程大学, 中国化学会第二十一届全国金属有机化学学术会议会议论文集, 2022.
- (3) 易鑫磊, 黄泽明, 王绍武. 新型钳型吡啶基稀土金属配合物的合成及催化内酯开环聚合性能研究[C]. 中国化学会, 安徽师范大学, 中国化学会第十八届全国有机合成化学学术研讨会会议论文集, 2024.

致 谢

至此，我的硕士生涯即将画上句号，三年的时光既漫长又短暂，有耕耘也有收获。有幸求学于恩师门下，提升了能力的同时也丰富了阅历，使我面对未来的人生不再感到迷茫。

首先，特别感谢恩师王绍武教授！在我三年研究生阶段，王教授在科研中，不以吾之愚钝，对我悉心指导，解答困惑，循循善诱，指引方向，生活中也是关爱有加，呵护备至。王教授对工作的认真负责，对治学的严谨细致以及对科研的热情求真，无时无刻不影响着我教育着我，使我终生受益。在此，谨向王老师表达我最崇高的敬意和真挚的感谢！

同时，也非常感谢王芬华教授，将我带入课题组大家庭中。三年的学习中，王教授给予我许多的指导，让我收获了很多，生活上也对我十分体贴关照。同时也非常感谢黄泽明老师，亦师亦兄，给予我细致入微的指导与帮助，更教会了我许多技能，使我得到了提升。这里再次感谢两位老师的指导与帮助！

另外，也非常感谢化环学院各位老师的授课之恩；也感谢李品华老师、李庆海老师、杨培俊老师以及安徽师范大学韦芸老师、袁青兵老师给予的宝贵建议。感谢王茹茹老师、凡士柱老师、任海波老师予以的测试帮助；感谢课题组洪东京师兄在晶体结构解析方面给予的技术帮助；感谢朱姗师姐、郭殿军师兄、岳文润师兄、闫雪芹师姐、柴福祥师兄、王维刚师兄、杨锐同学、宋磊同学在测试方面予以的帮助；感谢吴伟康师兄、陶洋师兄、王祥瑞师兄、颜伯翰师兄和纪娴师姐予以的经验帮助；感谢实验室赵志伟、刘欢欢两位同学三年的陪伴、交流与互帮互助；感谢实验室的童尧师弟、黄华师弟、刘晨程师妹、潘睿师弟、陈理师妹、李天豪师弟的陪伴与帮助；感谢室友丁振、王其来、吴问睿的相互帮助。

感谢我的父亲易万军先生、母亲段爱平女士的教诲与支持，感谢我的爱人汤秦女士的信任与陪伴。

感谢国家自然科学基金资助。