

分类号: O62

单位代码: 10363

密 级: 不保密

学 号: 2220620113

题 目: 新型含富电子吲哚骨架 PCN 钳型稀土金属配合物
的合成、表征及其催化异戊二烯聚合的研究

**TITLE: Synthesis and characterization of novel PCN pincer rare-earth metal
complexes containing electron-rich indolyl skeletons and catalytic study on
isoprene polymerization**

学生姓名: 童 尧

指导教师: 王芬华 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: 2025 年 5 月 10 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：童亮

日期：2025年5月10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：2025 年 5 月 10 日

日期：2025 年 5 月 10 日

新型含富电子吡啶骨架 PCN 钳型稀土金属配合物的合成、表征及其催化异戊二烯聚合的研究

摘 要

稀土金属配合物由于具有独特的结构和特殊的活性,有关稀土金属配合物的合成,成键形式以及反应性能研究已成为当前的研究热点。本文设计并合成了一系列新型含二苯基膦基取代富电子吡啶配体的 PCN 钳型稀土金属氯化物,并探究其催化异戊二烯聚合的活性。

以 3-(二甲氨基)亚甲基吡啶、二苯基膦及 1-(2-氯乙基)吡咯烷盐酸盐为原料合成了新型含膦基及胺基取代富电子吡啶配体[1-(2-*N*-C₄H₈N)CH₂CH₂-3-(Ph₂P)CH₂C₈H₅N](HL)。在-20 °C 的低温条件下,该配体通过与正丁基锂溶液发生锂化反应,制备出配体的锂盐 **L₂-Li₂**。随后,1 当量的配体锂盐与 1.1 当量的三氯稀土发生复分解反应,得到一系列 PCN 钳型稀土金属氯化物 ($\kappa^2_{\text{PC}}\text{-L}$)($\kappa^3_{\text{PCN}}\text{-L}$)RE($\mu\text{-Cl}$)₂Li(THF), RE = Y(**1**), Er(**2**), Gd(**3**), Lu(**4**), Yb(**5**))。采用红外光谱、元素分析、核磁共振波谱和单晶 X-射线衍射技术表征了配合物的结构及组成。结果表明:稀土金属中心(RE³⁺)通过两个氯离子桥连锂离子(Li⁺)形成了异核双金属结构,由于吡咯烷基团的空间位阻效应使两个配体分别以 κ^3_{PCN} 和 κ^2_{PC} 模式与金属中心键合,导致稀土金属中心形成七配位变形八面体构型。

以上述稀土金属氯化物作为催化剂,有机铝试剂与硼试剂为助催化剂,探究其催化异戊二烯聚合的性能。研究结果显示,该催化体系

在异戊二烯聚合反应有较高的催化活性以及立体选择性。最佳催化条件为：催化剂 **3**、 Al^tBu_3 、 $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 、溶剂选择氯苯，溶剂与异戊二烯的体积比为 5:1，配合物与硼试剂、铝试剂的摩尔比为 1:1:5。最优条件下可以高效催化异戊二烯聚合，得到的聚合物顺式-1,4-选择性为 99.1%，数均分子量达到 $60.7 \times 10^4 \text{ g/mol}$ ，分子量分布 $D = 1.62$ 。实验结果表明：随着稀土金属离子半径增大，转化率和选择性均呈现上升趋势。

关键词：非对称，单膦基侧臂，PCN 钳型，稀土金属氯化物，异戊二烯聚合

Synthesis and characterization of novel PCN pincer rare-earth metal complexes containing electron-rich indolyl skeletons and catalytic study on isoprene polymerization

ABSTRACT

Rare-earth metal complexes have garnered substantial research interest owing to their distinctive structures and remarkable reactivity. Investigations on the synthesis, bonding characteristics, and reactivity of rare earth metal complexes have emerged as a prominent research focus in contemporary chemistry. In this thesis, a new class of PCN pincer rare-earth metal chlorides containing diphenylphosphino-substituted electron-rich indolyl ligands were designed and synthesized. Their catalytic activity on isoprene polymerization was investigated.

A novel diphenylphosphino and amino group substituted electron-rich indolyl ligand [1-(2-*N*-C₄H₈N)CH₂CH₂-3-(Ph₂P)CH₂C₈H₅N] (HL) was synthesized from the raw materials of 3-(dimethylamino)methylidene indole, diphenylphosphine, and 1-(2-chloroethyl)pyrrolidine hydrochloride. The lithium salt was prepared as a dimer by lithiation reaction of the ligand and *n*-butyllithium solution at a low temperature of -20 °C. Subsequently, a series of PCN rare-earth metal chlorides ($\kappa^2_{\text{PCN-L}}$)($\kappa^3_{\text{PCN-L}}$)RE(μ -Cl)₂Li(THF), [RE = Y(**1**), Er(**2**), Gd(**3**), Lu(**4**), Yb(**5**)] were obtained using the 1 eq. lithium salt with 1.1 eq. of rare-earth

trichloride through metathesis reaction in a glove box. Infrared spectroscopy, elemental analysis, nuclear magnetic resonance spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction were used to characterize the structure and composition of the complexes. It was found the rare-earth metal center (RE^{3+}) and the lithium-ion (Li^+) formed a heteronuclear bimetallic structure via chlorine bridging, the pyrrolidinium moiety bonded in κ^3_{PCN} and κ^2_{PC} modes, respectively, which may be attributed to the steric hindrance caused by the bulky pyrrolidinyll ring. As a result, the rare-earth metal center was seven coordination with a distorted decahedral configuration.

The above rare-earth metal chlorides were employed as catalysts, while organoaluminum and boron reagents served as co-catalysts. Their combined performance on isoprene polymerization was investigated. The results showed that the catalyst system has high catalytic activity as well as stereoselectivity in isoprene polymerization reactions. The optimal catalytic conditions were as follows: complex **3** were used as catalyst, while Al^iBu_3 and $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ served as co-catalyst, Chlorobenzene was chosen as solvent with volume ratio of solvent to isoprene of 5:1. The molar ratio of complex to boron reagents and aluminum reagent was 1:1:5. Under the optimal conditions, the isoprene polymerization proceeded efficiently, yielding the polymers with 1,4-*cis*-selectivity of 99.1%, a number average molecular weight of 60.7×10^4

g/mol and the molecular weight distribution of $\bar{D} = 1.62$. Notably, the conversion rate and selectivity showed an upward trend with the increase of the radius of the rare-earth metal ions.

Keywords: Nonsymmetrical, monophosphino side arm, PCN pincer, earth-metal chlorides, polymerization of isoprene

目录

摘 要.....	5
ABSTRACT.....	7
目录.....	10
第一章 绪论.....	12
1.1 钳型金属配合物.....	12
1.2 含磷基的钳型金属配合物.....	20
1.2.1 含磷基对称的钳型金属配合物.....	20
1.2.2 含磷基非对称的钳型金属配合物.....	24
1.3 以吡啶为骨架的金属配合物.....	29
1.3.1 含吡啶配体的金属配合物.....	29
1.3.2 含官能化吡啶配体的金属配合物.....	29
1.4 稀土金属有机配合物在催化领域的应用.....	34
1.4.1 催化氢胺化反应.....	34
1.4.2 催化磷氢化反应.....	35
1.4.3 催化硼氢化反应.....	37
1.4.4 催化烯烃聚合反应.....	37
1.5 课题设计思路.....	42
第二章 新型含 1-(2-吡咯烷基)乙基-3-(二苯基磷基)亚甲基吡啶基稀土金属氯化物的合成.....	44
2.1 引言.....	44
2.2 实验部分.....	45
2.2.1 实验通则.....	45
2.2.2 实验仪器.....	45
2.2.3 3-(二苯基磷基)亚甲基吡啶的合成.....	46
2.2.4 1-(2-吡咯烷基)乙基-3-(二苯基磷基)亚甲基吡啶(HL)的合成.....	46

2.2.5 配体锂盐二聚体 L₂-Li₂ 的合成	47
2.2.6 稀土金属氯化物的合成	47
2.3 结果与讨论	49
2.3.1 配体前体 1-(2-吡咯烷基)乙基-3-(二苯基膦基)亚甲基吡啶的结构表征	49
2.3.2 配体锂盐二聚体 L₂-Li₂ 的结构表征	52
2.3.3 (κ^2_{PC-L})(κ^3_{PCN-L})RE($\mu-Cl$) ₂ Li(THF) [RE = Y(1), Er(2), Gd(3), Lu(4), Yb(5)] 的结构表征	55
2.4 本章小结	62
第三章 稀土金属氯化物催化异戊二烯聚合的性能研究.....	63
3.1 引言	63
3.2 实验部分	64
3.2.1 主要实验药品	64
3.2.2 主要实验仪器	64
3.2.3 具体实验方法	64
3.3 实验结果	64
3.4 本章小结	74
第四章 总结与展望.....	75
参考文献.....	77
附录.....	86
附录 1 L₂-Li₂ 及配合物 1-5 的晶体学数据.....	86
附录 2 相关化合物的核磁谱图	90
附录 3 聚异戊二烯的 ¹ H NMR, ¹³ C NMR	96
附录 4 聚异戊二烯的 DSC 图	119
附录 5 部分聚异戊二烯的 GPC 图	131
攻读学位期间发表的论文情况.....	133
致谢.....	134

第一章 绪论

金属有机化学作为交叉学科领域,是基于有机化合物的合成、结构、反应、性能及应用的一门学科,并在能源催化、功能材料及生物医学等领域也有着较为优异的应用^[1]。在此基础上,稀土金属有机化学在金属有机化学中占据着举足轻重的地位^[2]。

稀土元素是包含钪(Sc)、钇(Y)及镧系(La-Lu)共 17 种金属元素的统称。这类元素最显著的化学特性是通常呈现稳定的+3 氧化态,其中铈(Ce)、镨(Pr)、铽(Tb)可形成+4 价态化合物,之后在对这类稀土元素的探究与发展过程中,除钷(Pm)不存在+2 价态特征外,其余元素均可呈现+2 价态。根据镧系收缩效应导致的离子半径递减规律(从 La³⁺的 1.06Å 到 Lu³⁺的 0.85Å),稀土元素被划分为三个亚类:轻稀土(La-Eu, 半径 1.06-0.95Å)、中稀土(Gd-Dy, 0.94-0.91Å)以及重稀土(Ho-Lu/Y/Sc, 0.90-0.85Å)。这种系统性半径缩减现象源于 4f 电子层的逐渐填充,使得原子核对最外层电子的束缚力持续增强^[4]。

基于软硬酸碱理论(HSAB),稀土阳离子作为硬的路易斯酸,通常易与硬的路易斯碱(如氧、氮等)进行配位,而难与软的路易斯碱(如硫、磷等)配位,并且有着高配位数(8-12)及配位不饱和特性,形成的配合物通常表现为离子型的配位模式^[5]。接下来,我们将深入探讨稀土金属有机配合物的发展、含吡啶基稀土金属配合物的合成和结构,以及在催化方面的应用。

1.1 钳型金属配合物

开发新的催化配体以实现高效、高选择性的有机催化反应,一直是现代合成化学领域化学家的兴趣所在,因此,各种配体应运而生,其中一些已成功应用于学术和工业领域^[6]。钳型配体是一种特殊的三齿配体,可以通过精确调控配位模式,构筑所需的配体,且配体与中心金属之间的结合力强,使配合物具有良好的热稳定性^[7]。所以,钳型配体具有很高的催化价值^[8-10]。

目前,钳型配体骨架主要是噁唑基^[11]、 β -二亚胺基^[12]、苯基^[13]、咪唑基^[14]、吡啶基^[15]、咪唑基^[16]、二苯胺基^[17]以及碳或杂原子桥接的二芳基^[18, 19]等。由这些配体所合成的钳型稀土金属配合物在活化 H₂、CO 等小分子、催化不饱和有机

化合物的转化及共轭二烯的区域选择性和立体选择性聚合等方面具有优异的性能^[6, 20, 21]。

2008年,崔冬梅教授课题组^[22]设计合成了以苯基为骨架的二亚胺NCN钳型配体,配体锂化后通过与三氯稀土在四氢呋喃溶剂中反应,合成了一系列NCN钳型稀土金属氯化物。通过结构分析可知,这些配合物均表现为七配位模式。后探究此类稀土金属配合物催化异戊二烯聚合的性能,与铝、硼试剂组成的三组分催化体系在催化异戊二烯聚合中表现较为优异,所得到的聚合物分子量分布窄、数均分子量大,且顺式-1,4-聚异戊二烯的选择性达到98%(图1-1)。

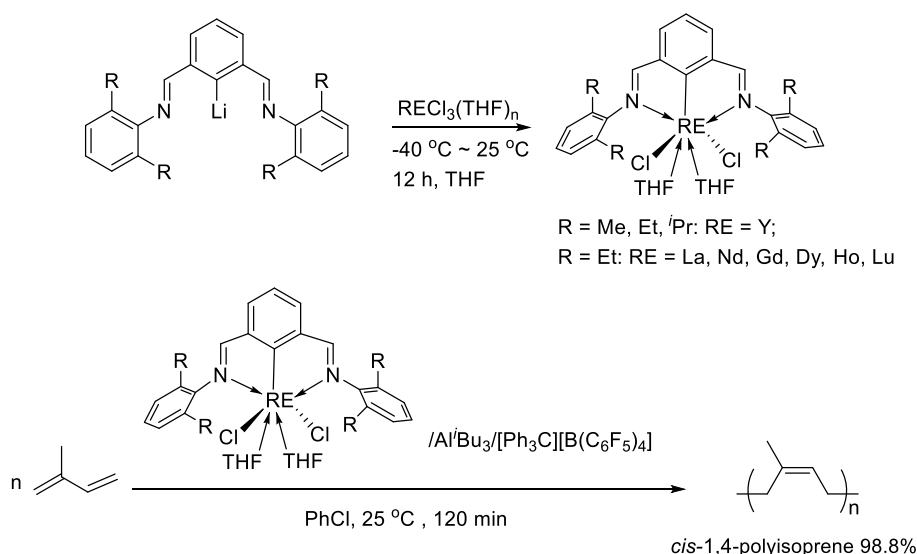


图1-1 以芳基二亚胺配体为骨架的稀土金属配合物的合成以及催化性能

Fig. 1-1 Synthesis and catalytic properties of rare-earth complexed based on aryl diimino ligands

2009年,沈琪教授课题组^[23]合成了氮杂卡宾桥连官能化苯酚的OCO钳型配体,与稀土金属胺基锂化物反应,得到对应的稀土金属配合物。研究发现,该钳型配体在不同的条件下展现出不同的配位特性:当使用配位型溶剂DME时,稀土金属离子与两个三齿配体配位,形成离散的离子对结构,得到的是阴离子型OCO钳型稀土配合物;而当采用THF与Tol作为混合溶剂时,稀土金属离子与锂离子通过一个配体的两个芳基进行桥连,形成异核双金属稀土金属配合物(图1-2)。

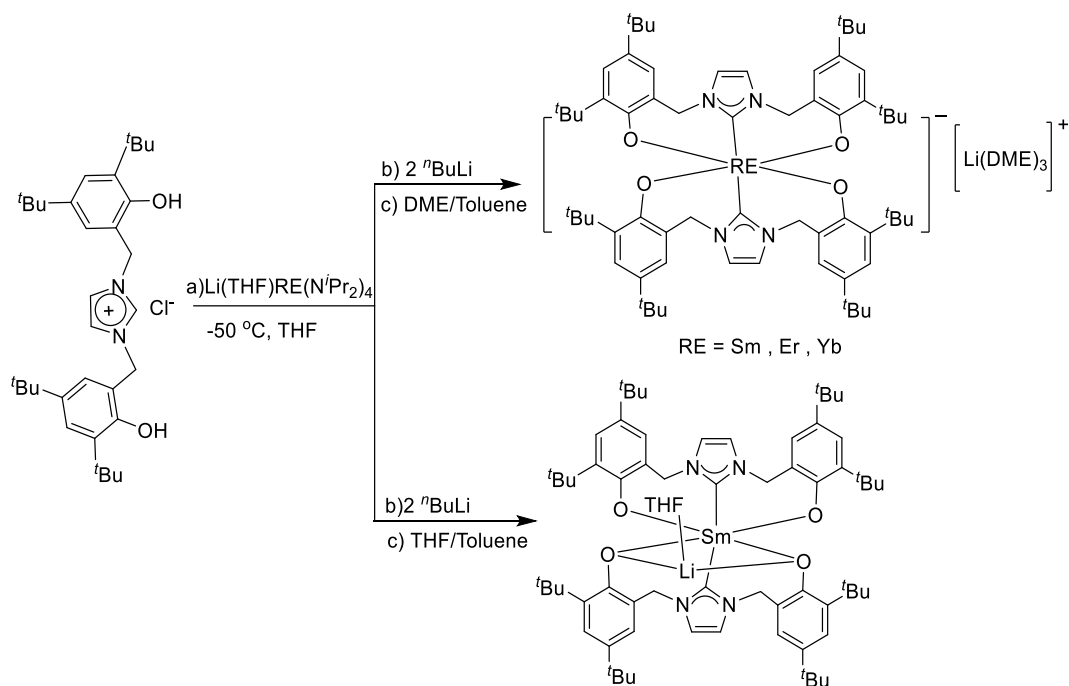


图1-2 OCO钳型稀土金属配合物的合成

Fig. 1-2 Synthesis of OCO pincer rare-earth metal complexes

2012年,崔冬梅教授课题组^[24]设计并成功合成了两例 NNN 三齿配体,即以吡咯环为骨架,侧臂基团分别为四氢吡咯基和哌啶基,并进一步探究了该配体与稀土金属三烷基化物反应生成的配合物的结构特点:当配体侧臂为四氢吡咯基或哌啶基时,中心金属为离子半径较小的 Sc^{3+} , 配合物均无 THF 配位。而当配体侧臂为四氢吡咯基,中心金属为离子半径较大的 Y^{3+} 和 Lu^{3+} 时,配合物有一分子 THF 与之配位(图 1-3)。

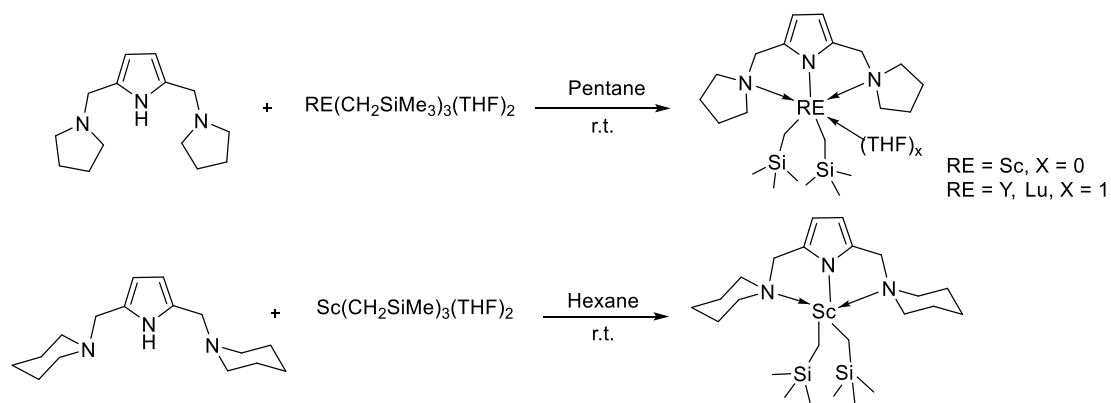


图1-3 以吡咯基配体为骨架的NNN钳型稀土金属配合物的合成

Fig. 1-3 Synthesis of NNN pincer rare-earth metal complexes with pyrrolyl-based ligand

2013 年, 崔冬梅教授课题组^[25]合成了一系列对称的含有膦酰亚胺基配体的 NNN 钳型稀土金属配合物(图 1-4)。研究发现, 该类配合物在硼、铝试剂的协同作用下, 对异戊二烯的聚合反应展现出较高的催化性能, 其反式-1,4-聚异戊二烯选择性最高可达 97%。

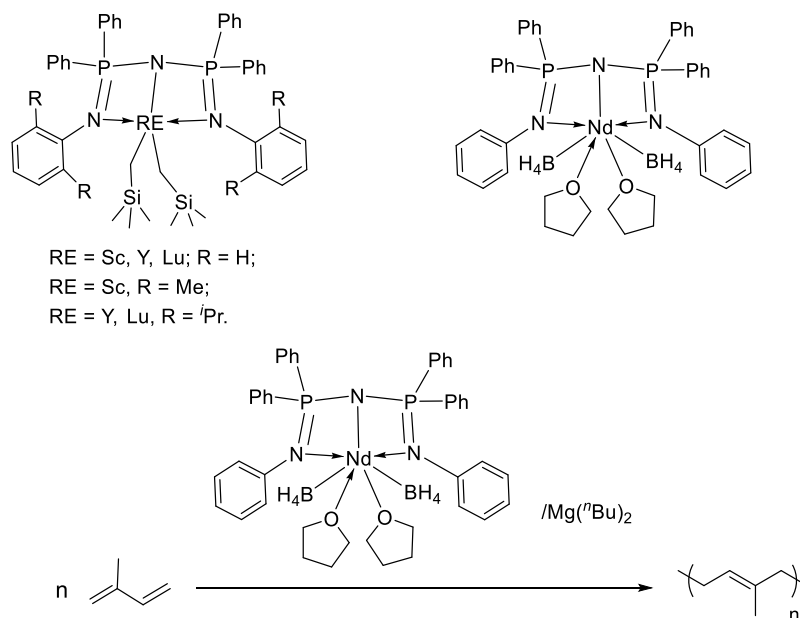


图1-4 含有膦酰亚胺基配体的稀土金属配合物催化异戊二烯聚合

Fig. 1-4 Isoprene polymerization by rare-earth metal complexes bearing amidophosphinimide ligands

2013 年, 吕小兵教授课题组^[26]设计合成了一系列由双噁唑啉基苯基为骨架的 NCN 钳型配体, 该类配体锂化后与三氯稀土(RE = Sc, Y, Dy, Tm, Ho, Lu)通过复分解反应得到一系列七配位的稀土金属二氯化物, 当稀土金属中心离子半径为更大的 La³⁺时, 则生成含三配体的镧配合物(图 1-5)。研究人员以该配合物为催化剂, 在硼试剂和铝试剂的助催化下探究了对异戊二烯聚合的催化性能, 结果表明, 配合物在助催化剂的共同作用下, 可以表现出高聚合活性与选择性。

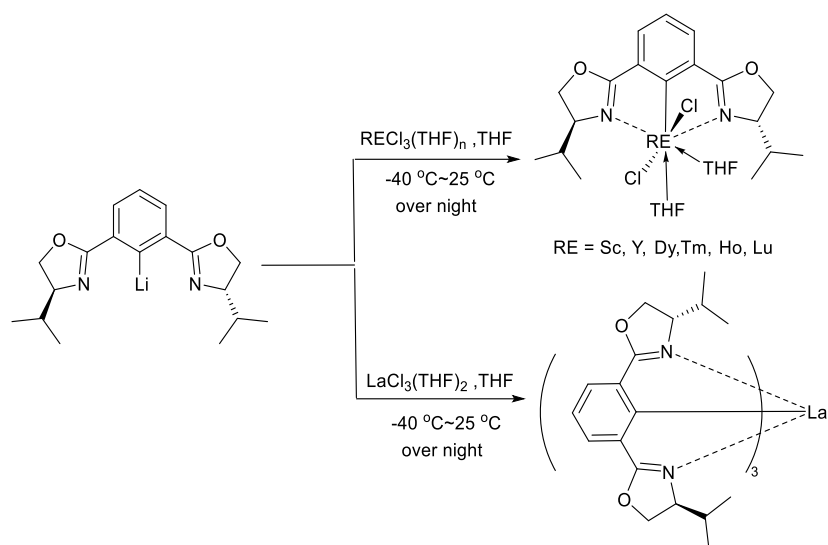


图1-5 双噁唑啉基苯基钳型稀土金属配合物的合成

Fig. 1-5 Synthesis of bis(oxazolonyl)phenyl-ligated pincer rare-earth metal complexes

2015年, 王绍武教授课题组^[27]设计并合成了二苯胺桥联的双(氮杂卡宾)的CNC钳型配体, 通过一锅法反应或分步法反应, 合成了一系列稀土金属胺基配合物。该类配合物为五配位扭曲的三角双锥构型, 稀土金属中心离子通过胺基氮和两个卡宾碳原子与配体配位(图1-6)。后续进一步探究了此类配合物的催化性能, 此类配合物可高效的催化异(硫)氰酸酯的膦氢化反应。

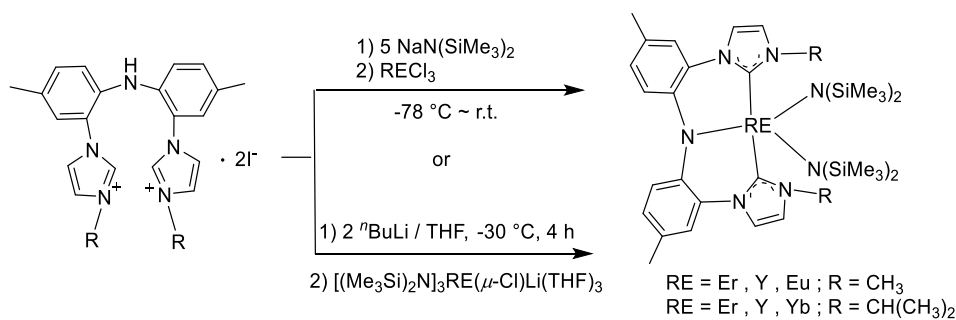


图1-6 二苯胺桥联的双(N-杂环卡宾)的CNC钳型稀土金属配合物的合成

Fig. 1-6 Synthesis of diphenylamino-bridged bis(N-heterocyclic carbene) CNC pincer rare-earth metal complexes

2016年, 陈耀峰教授课题组^[28]合成了钪末端氮杂卡宾配合物, 并系统研究了其与苯基硅烷的反应机理。实验发现, Sc=N双键与 Si-H键之间可发生可逆的协同加成/消除过程(图1-7)。且在反应过程中存在快速的σ键交换现象, 意味着 Sc-H键与 Si-H键之间发生了键的断裂和重新形成, 表明稀土中心与配体间的电子调控特性与反应的可逆性。进一步催化性能研究表明, 其在温和条件下即可催化亚胺的硅氢化反应, 并且在此类催化反应中表现出高选择性和较快的反应速

率。

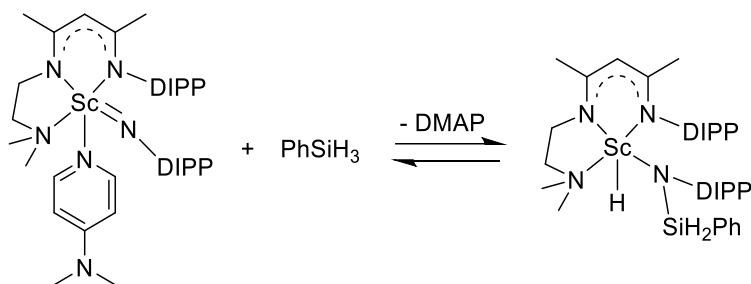


图1-7 钪末端氮杂卡宾配合物的转化

Fig. 1-7 The conversion of the scandium terminal imido complex

2017年,王绍武教授课题组^[29]设计合成了吡啶基功能化的 β -酮亚胺 NNO 钳型配体,并与不同金属的胺基化物发生反应,生成双胺基稀土金属配合物(图 1-8)。通过结构分析可知,该配合物的中心金属为五配位,配合物中吡啶基、 β -烯酮亚胺基上的 N 原子, O 原子分别参与配位。

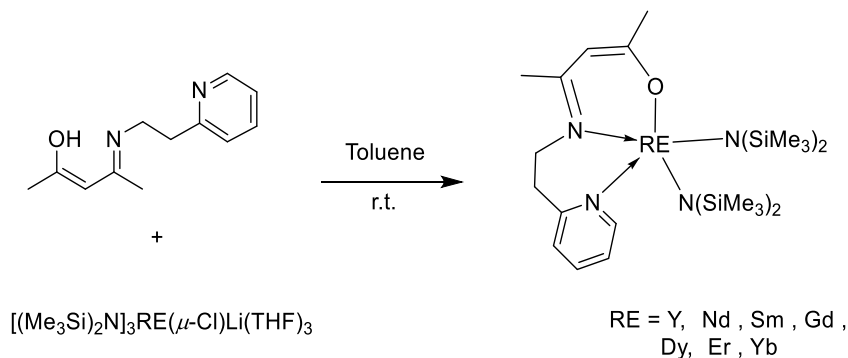


图1-8 吡啶基功能化的 β -酮亚胺NNO钳型稀土金属配合物的合成

Fig. 1-8 Synthesis of rare earth metal bisamido complexes incorporating the pyridyl-functionalized

β -ketoiminato NNO tridentate ligand

2017年,李晓芳教授课题^[30]成功设计合成了一种以 1,3-双(噁唑啉亚甲基)异吲哚啉配体为骨架的新型配体,通过与不同稀土金属三烷基化物反应,合成出一系列稀土金属双烃基配合物(图 1-9)。该系列配合物在硼、铝试剂的协同作用下,对异戊二烯聚合表现出优异的催化活性,可得到较大的数均分子量、分子量分布较窄的顺式-1,4-聚异戊二烯。

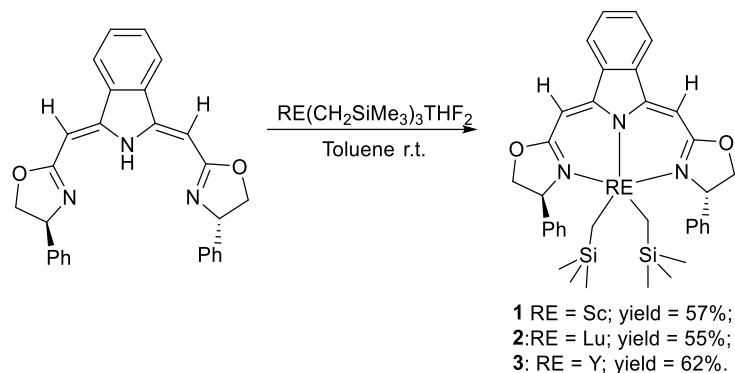


图1-9 1,3-双(噁唑啉亚甲基)异吲哚啉NNN钳型稀土金属配合物的合成

Fig. 1-9 Synthesis of 1,3-bis(oxazolinymethylidene)isoindoline NNN pincer rare-earth metal complexes

2021 年, Canac 课题组^[31]设计合成了一种 CCC 膦正离子的钳型配体的钪(II)配合物(图 1-10)。研究表明, 配合物的膦正离子官能化的卡宾配体比传统 NHC-配体具有更强的电子供体能力, 在配体与金属中心配位后, 这种特性能够增强金属中心的亲电性, 从而影响了配合物的反应性。并且, 此类配合物具有较强的结构稳定性。

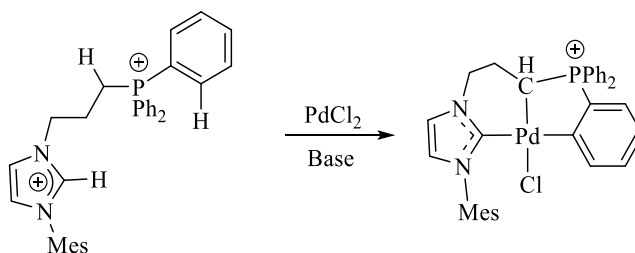
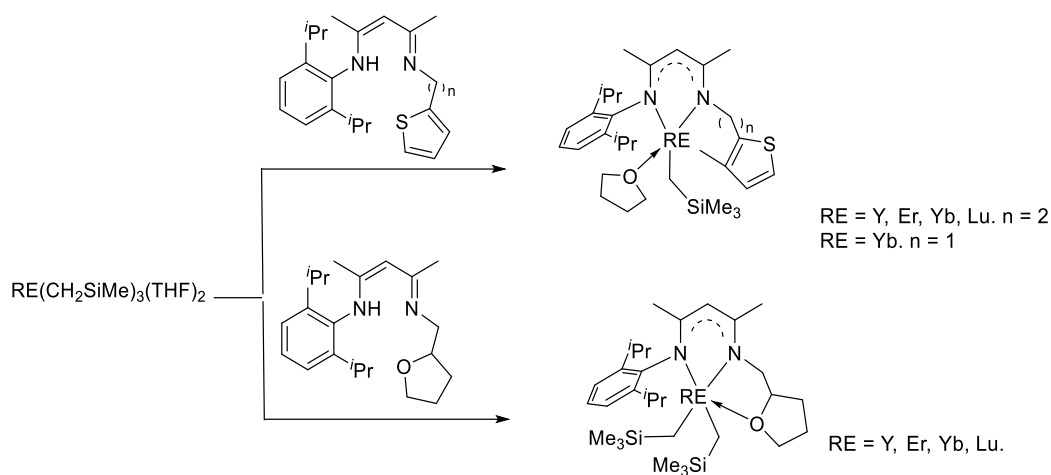


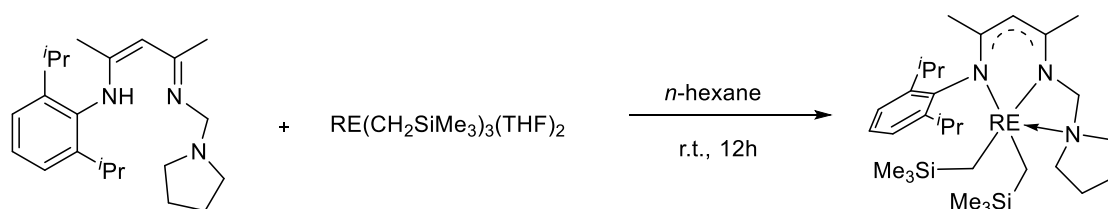
图1-10 含膦正离子CCC钳型配体的钪(II)配合物的合成

Fig. 1-10 Synthesis of palladium(II) complexes containing phosphine-based positive CCC pincer ligands

2022 年, 朱先翠、王绍武教授课题组^[32]通过烷基消除的方法, 设计合成了 NNC 与 NNO 两种三齿 β -二酮亚胺基稀土金属烷基配合物。通过晶体结构分析, 表明该系列配合物呈现五配位的扭曲四方锥几何构型, 其键长和键角的变化揭示了配体中 β -二酮亚胺电子离域特性(图 1-11)。并探究了催化碳酸酯和噁唑烷酮的合成性能。实验结果表明, 该系列配合物仅需极低的催化剂用量即可实现高产率的碳酸酯合成, 具有高效催化性能。

图1-11 两种不同侧臂的 β -二酮亚胺基稀土金属配合物的合成Fig. 1-11 Synthesis of two β -diketiminato based rare-earth metal complexes with different side arms

同年，朱先翠、王绍武教授课题组^[33]基于之前的研究，设计并合成了一种 NNN 三齿 β -二酮亚胺基稀土金属二烷基配合物(RE = Y, Gd, Yb, Lu)，通过晶体结构分析可知，该配合物为五配位的扭曲四方锥几何结构，并且通过键长和键角的变化反映了 β -二酮亚胺基的电子离域特性(图 1-12)。并探究了催化碳酸酯和噁唑烷酮的合成性能。实验结果表明，该系列配合物仅需极低的催化剂用量即可实现高产率的碳酸酯合成，具有高效催化性能。

图1-12 β -二酮亚胺基稀土金属配合物的合成Fig. 1-12 Synthesis of β -diketiminato based rare-earth metal complexes

2024 年，罗云杰教授课题组^[34]设计并合成了一系列以官能化脒基为骨架的稀土金属配合物，并且研究了配位基团和中心金属对异戊二烯聚合活性及选择性的影响。实验结果表明，双烷基、双苄基和双氨基配合物在硼铝试剂的共同作用下，均展现出高效的异戊二烯聚合催化性能。但不同配位基团的催化活性存在差异： $\text{NH}(\text{SiMe}_2)_2 > \text{CH}_2\text{SiMe}_3 > \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ -*o*。此外，离子半径较大的中心金属(La^{3+} ，和 Y^{3+})更多的生成反式-1,4-聚异戊二烯，而离子半径较小的中心金属(Sc^{3+} 和 Lu^{3+})则生成更多的顺式-1,4-聚异戊二烯，这之前报道的结果存在显著差异。

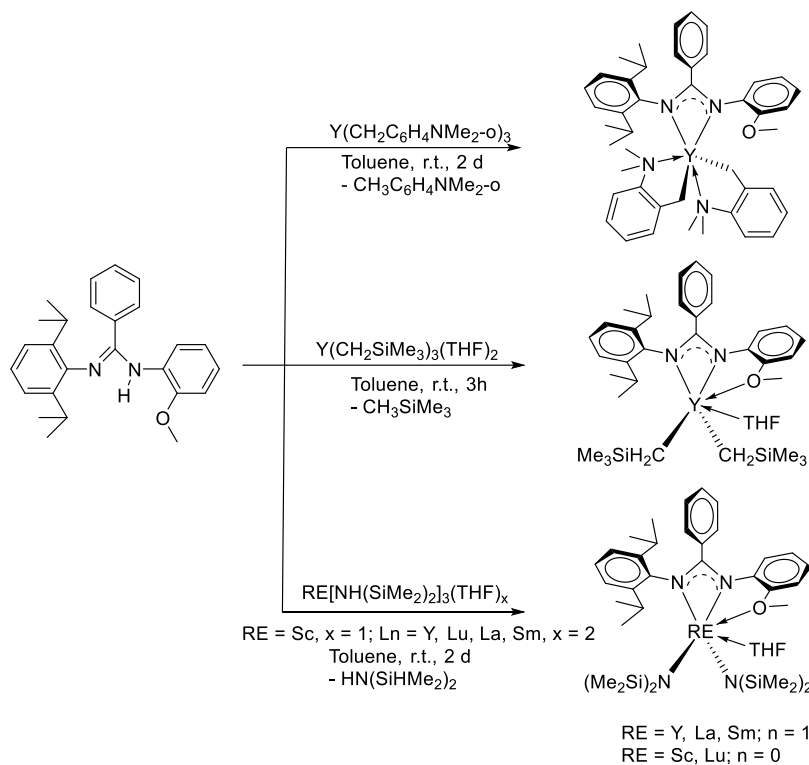


图1-13 以三齿脒基配体为骨架的三种稀土金属配合物

Fig. 1-13 Three rare-earth metal complexes with a tridentate amidinate ligand as backbone

1.2 含磷基的钨型金属配合物

1.2.1 含磷基对称的钨型金属配合物

2014年, Ozerov 课题组^[35]成功合成了一系列基于不同钨型配体(PCP 和 PNP)的钨配合物, 研究了它们在催化末端炔烃二聚反应中的性能(图 1-14)。通过系统的实验研究, 深入探讨了这些催化剂在炔烃二聚反应中的活性、选择性和热稳定性的作用。结果表明, 这类钨配合物在末端炔烃的二聚反应中, 主要生成 *E*-和 *gem*-烯炔, 但对 *Z*-烯炔的选择性较低。这一研究为炔烃二聚反应的催化提供了新的理论和实验依据。

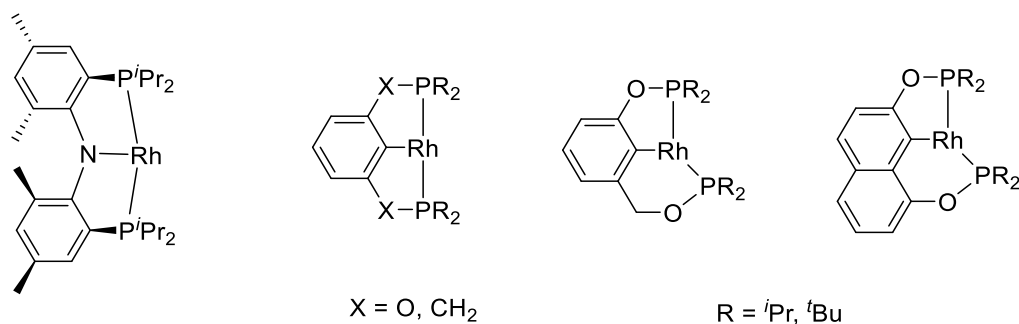
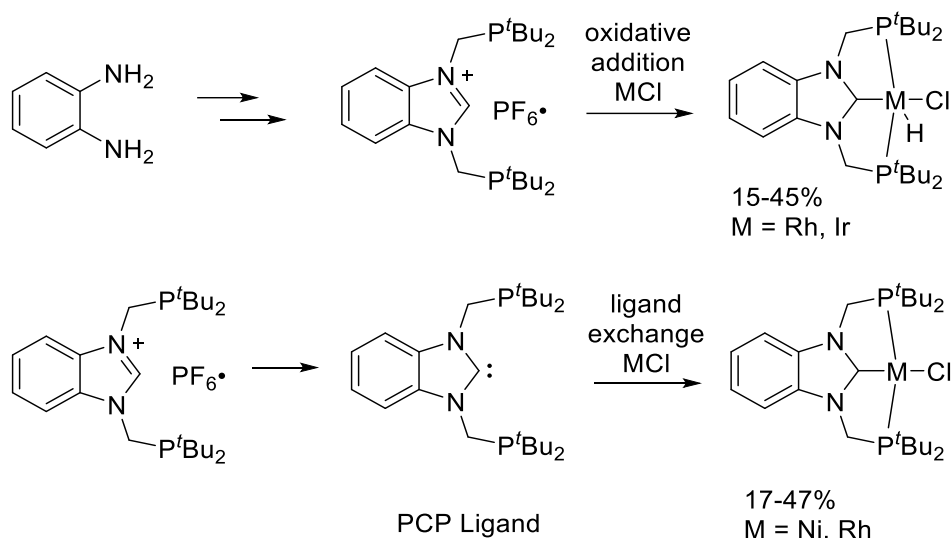


图 1-14 含不同膦基侧臂的钳型配体的铑配合物

Fig. 1-14 Rhodium complexes with pincer ligands containing different phosphino groups

2017 年, Nishibayashi 课题组^[36]设计合成了以 *N*-杂环卡宾为骨架的含膦基 PCP 钳型配体, 并合成了对应的镍、铑和铱过渡金属的配合物(图 1-15)。研究人员通过系统的实验探究, 发现这些配合物在氮气还原反应中表现出较高的催化活性, 催化效率显著高于其他 PNP 型钳型配体的配合物。

图 1-15 *N*-杂环卡宾基钳型金属配合物的合成Fig. 1-15 Synthesis of *N*-heterocyclic carbene-based pincer metal complexes

2018 年, 崔冬梅教授课题组^[37]结合之前 NNN 钳型配体的工作, 进一步探索了含有膦酰亚胺基配体的铑-铝异核双金属烷基配合物的合成及其结构特征。研究人员通过铑的双烷基配合物与铝烷基化合物进行反应, 成功制备了两例铑-铝异核双金属配合物。实验结果表明, 配合物的配位模式随烷基铝的用量不同而呈现出多样化的结构特征。使用 3 当量铝试剂时, 配合物呈现六配位模式; 而烷基铝用量为 2 当量时, 得到七配位模式的配合物(图 1-16)。

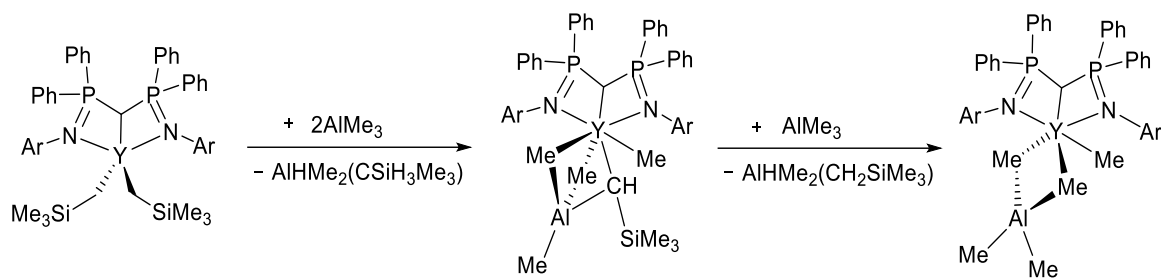


图 1-16 钇-铝异核双金属配合物的合成以及与甲基铝的转化

Fig. 1-16 Synthesis of yttrium-aluminum heteronuclear bimetallic complexes and their transformation with methylaluminum

2021 年, 石晓超教授课题组^[38]合成了一类基于四氢吡啶刚性骨架的 PNP 钳型配体, 并用一锅法与分步法两种方式, 构筑了一类含 PNP 钳型稀土金属配合物。此类配合物在硼试剂共同作用下, 能够高效催化异戊二烯的聚合反应(图 1-17)。值得注意的是, 这些配合物还可以通过调整单体的投料比, 实现丁二烯和异戊二烯共聚。

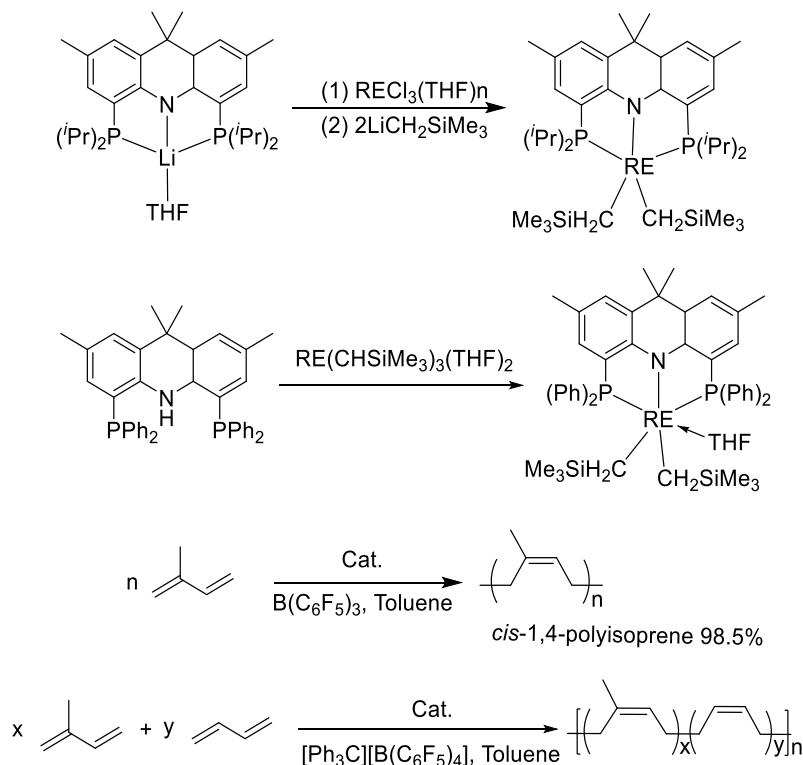


图1-17 基于四氢吡啶刚性骨架的PNP钳型稀土金属配合物的合成以及催化异戊二烯聚合

Fig. 1-17 Synthesis of PNP pincer rare-earth metal complexes bearing tetrahydroacridinyl backbone and catalytic isoprene polymerization

2021 年, Goldman 课题组^[39]开发了一种以苯基为骨架的 PCP 钳型配体的铈

研究发现中心金属离子半径较大的配合物(如 Y^{3+} 和 Tm^{3+})表现出较高的催化活性和选择性, 而中心金属离子半径较小的配合物(如 Sc^{3+} 和 Lu^{3+})则催化活性较低。

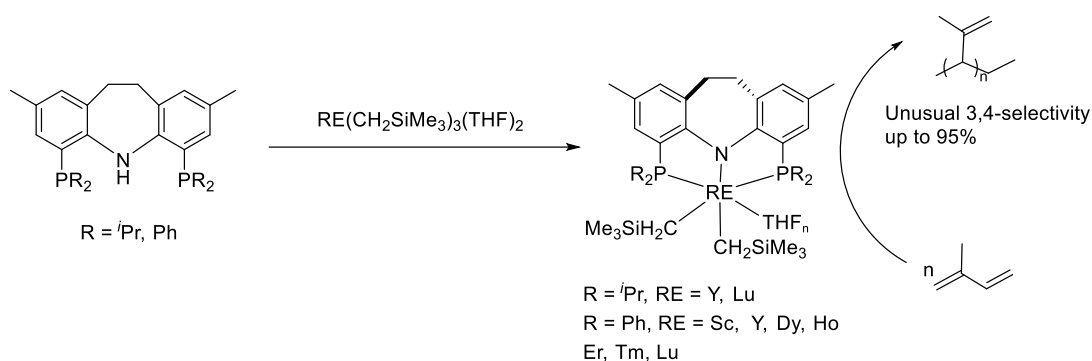
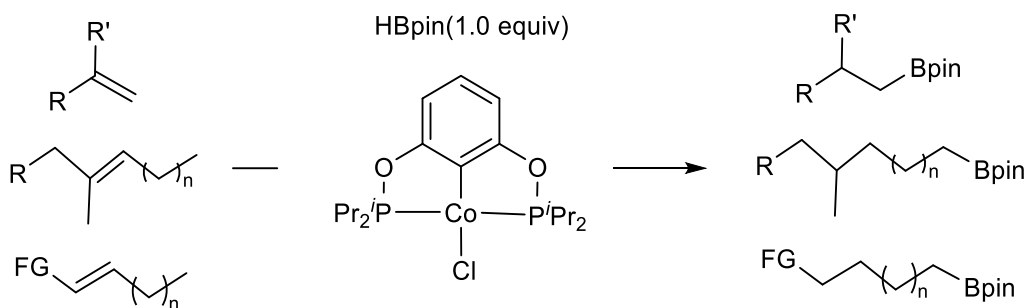


图1-20 苯并氮杂环庚烷为骨架的稀土金属配合物的合成与催化异戊二烯聚合的性能研究

Fig. 1-20 Synthesis and catalytic properties of rare-earth metal complexes with benzazepane

backbone for isoprene polymerization

2023 年, 黄正课题组^[42]设计合成了一类以苯基为骨架的 PCP 新型钴(II)配合物。其中($iPrPCP$)CoCl 展现出了卓越的热稳定性和催化活性, 在末端烯烃和内部烯烃的氢硼化反应中, 即使在极低的催化剂负载量下, 也能实现高效的转化, 并展现出线性选择性和广泛的底物适用性(图 1-21)。



FG = Ph, ester, amide

图1-21 PCP钳型配体的钴(II)配合物催化硼氢化反应

Fig. 1-21 Hydroboration catalyzed by cobalt(II) complexes of PCP pincer ligands

1.2.2 含磷基非对称的钳型金属配合物

2017 年, Milstein 教授课题组^[43]设计并合成了具有非对称性的 PNP 钳型铁金属配合物, 研究了其在催化腈类化合物选择性加氢生成二级亚胺方面的性能(图 1-22)。实验结果表明, 该配合物在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 30 bar H_2 的条件下, 苯甲腈的转化率可达 98%, 且具有优异的选择性, 几乎无副产物产生, 成功实现了苯甲腈等

目标产物的高度转化。此外，底物普适性实验显示，对于含有给电子基团和吸电子基团的腈类化合物，转化率较高，但吸电子基团需要更高的催化剂用量。同时，脂肪族腈类化合物的反应速度较慢，需要增加催化剂用量以提高转化率。

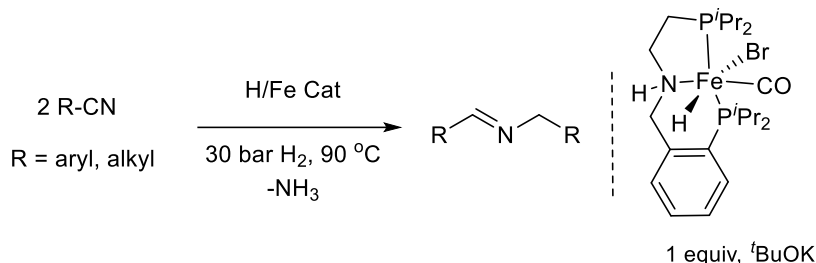


图1-22 非对称型的PNP钳型铁金属配合物合成与催化性能研究

Fig. 1-22 Synthesis and catalytic properties of nonsymmetric PNP-pincer iron metal complexes

2020 年，徐信教授课题组^[44]设计并合成了一系列以 β -二亚胺基为骨架的 PNN 三齿配体，将这些配体与稀土金属三烷基化物反应，合成了相应的稀土金属配合物，再将配合物与芳基酚反应，生成分子内受阻路易斯酸碱对(FLP)硼盐。此类稀土金属配合物对甲基丙烯酸甲酯的聚合反应具有一定的催化作用，并且与稀土金属双烃基配合物的催化活性相比，该配合物能够显著提高催化聚合甲基丙烯酸甲酯的产率和选择性，从而得到规整的聚甲基丙烯酸甲酯(图 1-23)。

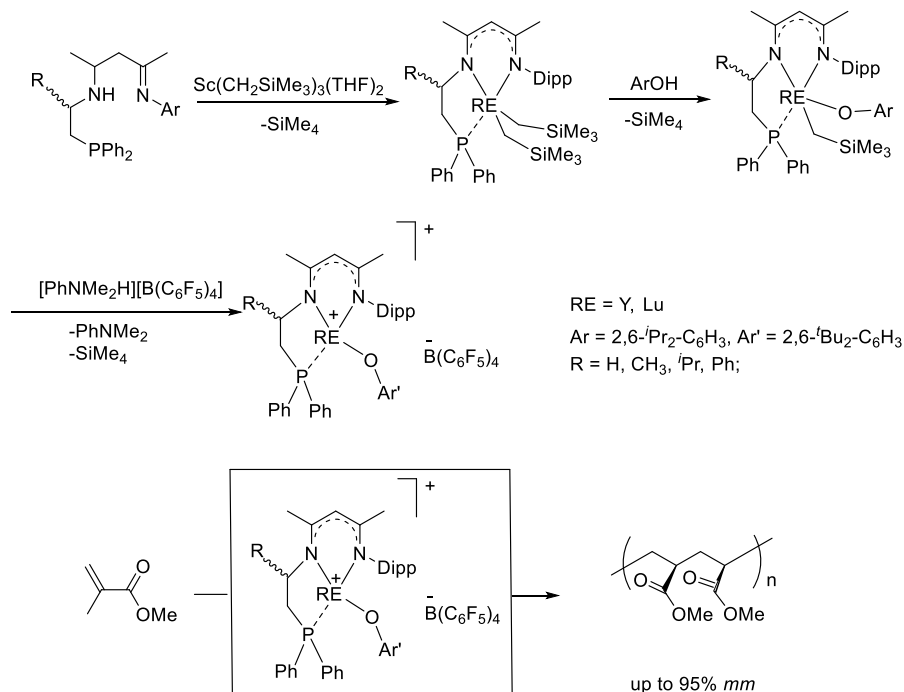


图1-23 β -二亚胺基稀土金属配合物的合成与催化甲基丙烯酸甲酯聚合

Fig. 1-23 Synthesis and catalytic polymerization of methyl methacrylate with β -diimido-based rare-earth metal complexes

2021 年, Kirchner 课题组^[45]设计并合成了系列含膦基的 PCN 非对称苯基-吡啶基钳型镍配合物, 并深入研究了其结构特征以及在多种化学反应中的应用。实验结果表明, 这些配合物在与 NaBH_4 、 EtMgBr 和 NOBF_4 等不同试剂的反应中, 分别生成了硼氢化物、乙基和亚硝基配合物(图 1-24)。此外, 这些配合物在空气中表现出良好的稳定性, 并在反应时展现出显著的活性差异。

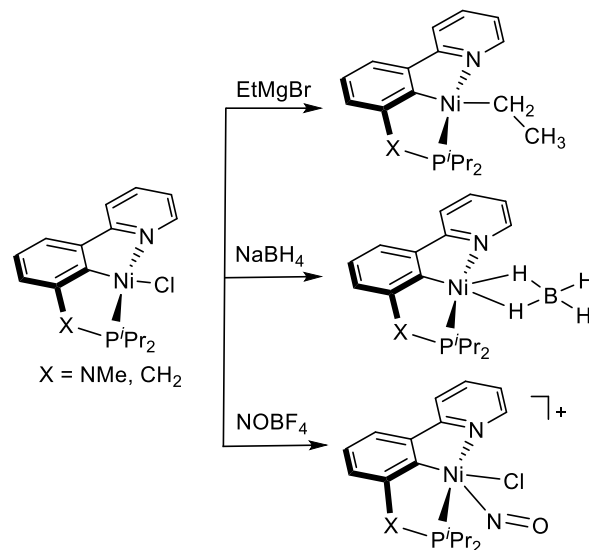


图1-24 PCN非对称苯基-吡啶基镍钳型配合物的合成与转化

Fig. 1-24 Synthesis and transformation of PCN nonsymmetric phenyl-pyridyl-nickel pincer complexes

2022 年, 石晓超教授课题组^[46]合成了一系列非对称 PNN 二芳胺基配体, 并与稀土金属三烷基化物反应生成两种不同结构的稀土金属配合物。研究发现, 当中心金属为钪(Sc^{3+})和镧(Lu^{3+})时, 配合物为五配位单核双烃基结构, 而当中心金属为钇(Y^{3+})时, 配合物为氧桥连的双核双配体结构。值得注意的是, 这些稀土金属配合物在 *rac*-丙交酯的开环聚合中均表现出较优异的催化活性, 可以生成高分子量和高规整度的聚丙交酯(图 1-25)。

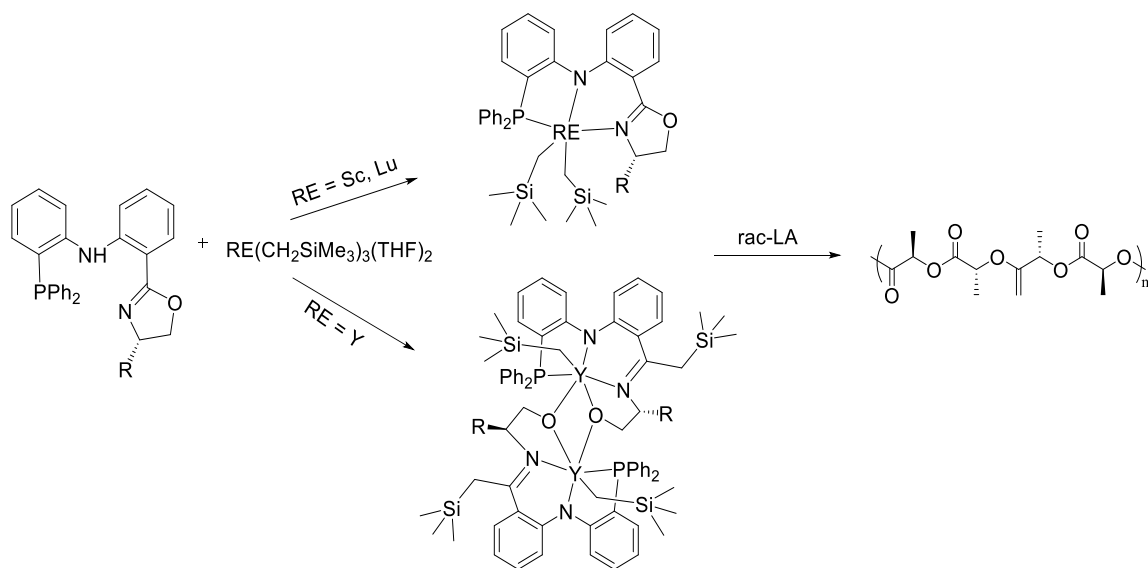


图1-25 非对称二芳胺基配体的稀土金属配合物的合成

Fig. 1-25 Synthesis of rare-earth metal complexes bearing unsymmetrical diarylamido ligands

2022 年, 黄正教授课题组^[47]设计并合成了一系列 PCP 钳型铱配合物, 并探究其在烷烃脱氢反应中的催化性能。通过引入含有 O 和 S 的侧臂, 成功制备了多种膦基取代基配体, 与 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 反应后, 形成了五配位结构的铱配合物(图 1-26)。进一步研究发现, N 连接臂的较小立体效应和强 π -供电子能力显著增强了铱中心的电子密度, 从而优化了烷烃脱氢反应的催化性能, 这充分说明不同侧臂对烷烃脱氢反应的催化活性具有显著影响。实验结果还表明含膦丙基异丙基取代基的配合物在该反应中展现出极高的催化活性。

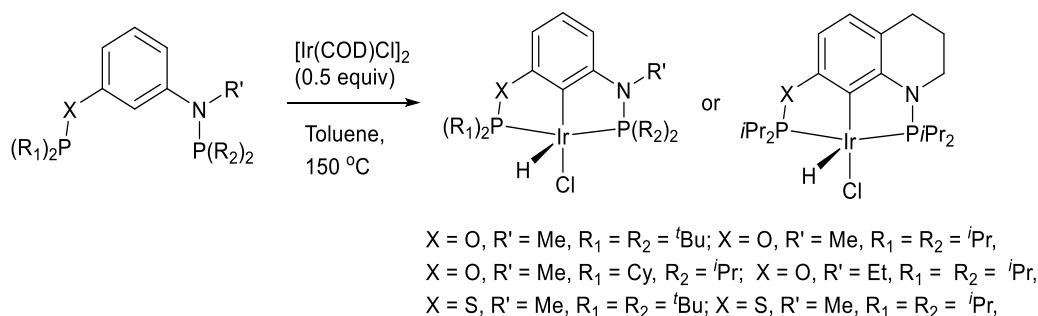


图1-26 PCP钳型铱配合物的合成以及不同侧臂对配合物的影响

Fig. 1-26 Synthesis of PCP pincer iridium complexes and the effect of different side arms on the complexes

2023 年, 石晓超教授课题组^[48]合成了一系列以脒基为骨架的稀土金属配合物, 并研究了其催化聚合性能。通过结构分析可知, 该配合物呈现六配位结构, 膦原子未与中心金属配位(图 1-27)。在催化异戊二烯聚合反应中, 该配合物表现出优异的催化活性和较高的 3,4-选择性 (>89%)。

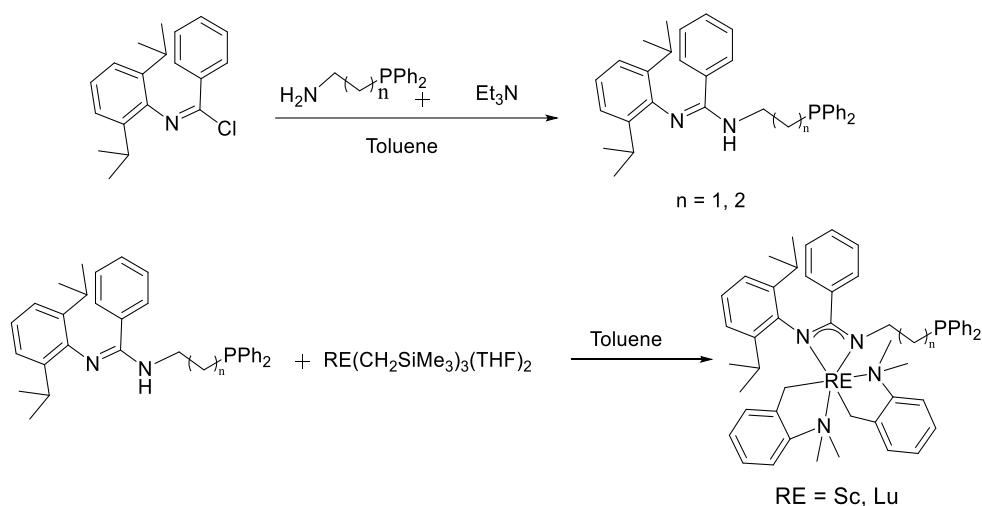


图1-27 以脒基为骨架的稀土金属配合物的合成

Fig. 1-27 Synthesis of rare-earth metal complexes supported by amidino backbone

2024 年, 陈耀峰教授课题组^[49]基于之前的课题研究, 设计并合成了一系列单核稀土金属硫代磷酰基亚甲基配合物, 并探究了其催化性能(图 1-28)。首先, 研究人员合成了以 NNN 三齿配体为骨架的稀土金属配合物, 然后通过复分解反应成功得到了稀土金属硫代磷酰基烷基配合物。结构分析表明, 在配合物呈现五配位结构, 形成扭曲的三角双锥几何构型, RE-C 键长随稀土金属半径增加而增大。这些配合物在与苯甲腈和叔丁基异氰等底物的反应中表现出高效的催化活性和选择性。

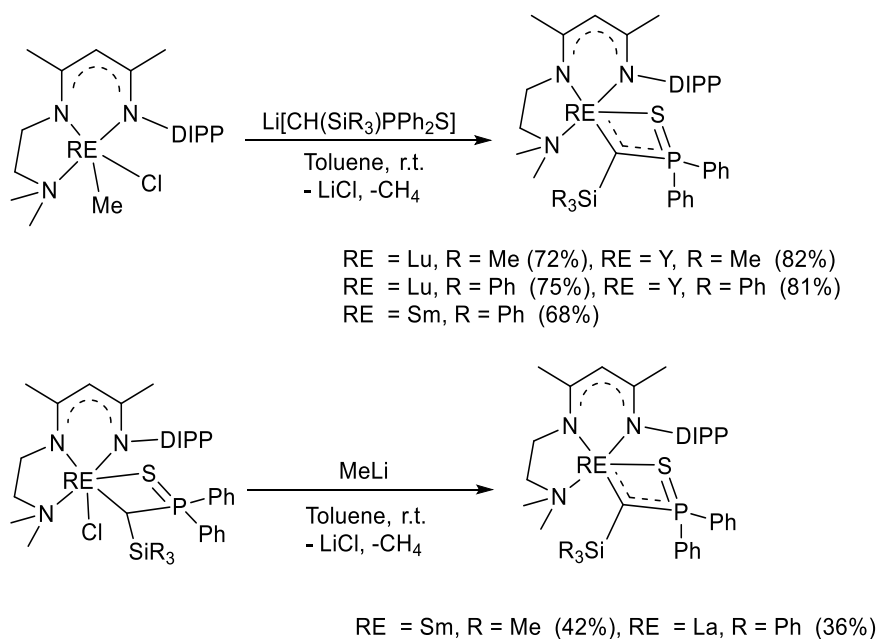


图1-28 单核稀土金属硫代磷酰基亚甲基配合物的合成

Fig. 1-28 Synthesis of monomeric rare-earth thiophosphinoalkylidene complexes

1.3 以吲哚为骨架的金属配合物

吲哚是一种重要的有机化合物，最早可追溯至19世纪，德国化学家Adolf von Baeyer分离得到了吲哚的晶体。吲哚及其衍生物在自然界中广泛存在，具有独特的生物活性，对植物的生长具有促进作用，也是人体必需的 β -吲哚基丙胺酸的组成部分，并且其衍生物还被广泛用于药物合成^[50, 51]。

吲哚是富电子结构，易被修饰，从而容易改变其空间位阻和电子效应，因此吲哚与金属有多种配位模式，使得近年来吲哚基配体在稀土配位化学中逐渐吸引了越来越多的关注^[52, 53]。

1.3.1 含吲哚配体的金属配合物

1995 年，Deacon 课题组^[54]成功合成了 2-苯基吲哚基稀土金属配合物 $\text{Yb}(\text{pin})_2(\text{THF})_4$ (pin 为 2-苯基吲哚基)，该配合物与 DME 在 100 °C 的甲苯溶液中反应，制备得到了双金属中心四配体的配合物，通过 $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ 桥联方式连接(图 1-29)。

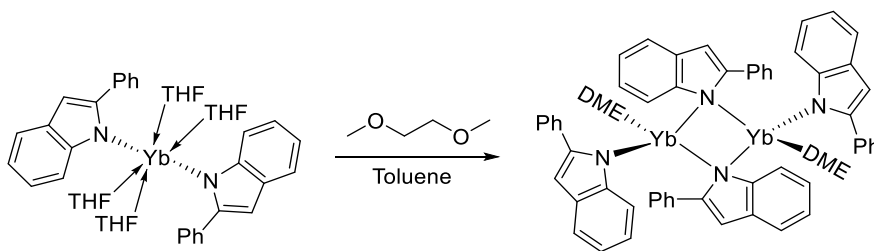


图1-29 以苯基吲哚基为骨架的稀土金属配合物的合成与转化

Fig. 1-29 Synthesis and transformation of rare-earth metal complexes with phenylindole

1.3.2 含官能化吲哚配体的金属配合物

2008 年，崔冬梅教授课题组^[55]设计并合成了一系列 7-位被苯胺亚胺基取代的吲哚配体，以甲苯为溶剂，与稀土金属三烷基化物反应，通过改变实验温度和取代基的种类，合成了多种不同结构的稀土金属配合物。当取代基为异丙基时，在常温下反应 6 h，得到单核双配体稀土金属配合物；在 -30 °C 下反应时，得到的是单核单配体稀土金属配合物，并且有一分子四氢呋喃配位；而当苯基上的取代基为甲基时，生成单核单配体稀土金属配合物(图 1-30)。随后，合成的两种稀土金属配合物分别与 $\text{PrN}=\text{C}=\text{NPr}$ 在室温下反应，通过对配合物分析结构可知，二者均发生烃基的迁移插入，并生成相对应的稀土金属脘基配合物。

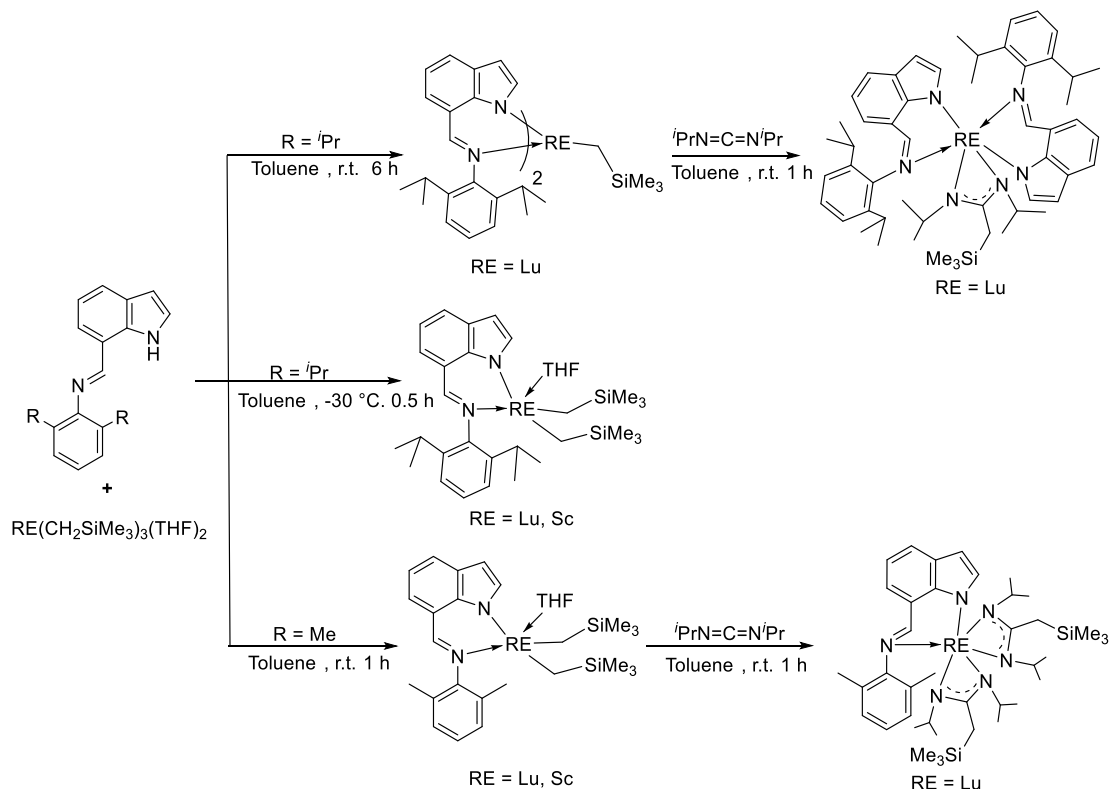


图 1-30 吲哚内酰胺为骨架的的稀土金属配合物的合成与转化

Fig. 1-30 Synthesis and transformation of rare-earth metal complexes bearing indolide Imine ligands

2012 年, 王绍武教授课题组^[56]设计并合成了一系列稀土金属胺基配合物, 此类配合物以吲哚为骨架, 在 3-位引入 *N*-环己基胺基亚甲基, 进而形成稀土金属胺基化物。通过对结构分析可知, 所生成的配合物 1-位与中心稀土金属离子配位, 3-位 *N*-环己基胺基亚甲基上的 N 与锂离子配位, 形成异核双金属配合物。当改变反应溶剂时, 可合成两种不同结构的稀土金属胺基化物。仅使用甲苯作为溶剂时, 得到的胺基化物呈现单核结构, 其有两个 $N(\text{SiMe}_3)_2$ 基团与中心金属配位, 形成扭曲的四面体几何结构; 使用甲苯和四氢呋喃为溶剂, 得到的胺基化物为锂离子与一分子的 THF 配位, 导致分子对称性发生变化。并且这两种配合物在溶剂中可以相互转化(图 1-31)。随后又探究此类配合物在醛和亚胺的羟基磷化反应的催化活性。结果表明, 这些配合物对芳香醛和脂肪醛均具有较高的催化效果, 底物适用范围广, 在较低的催化剂用量下也能获得高产率的产物。

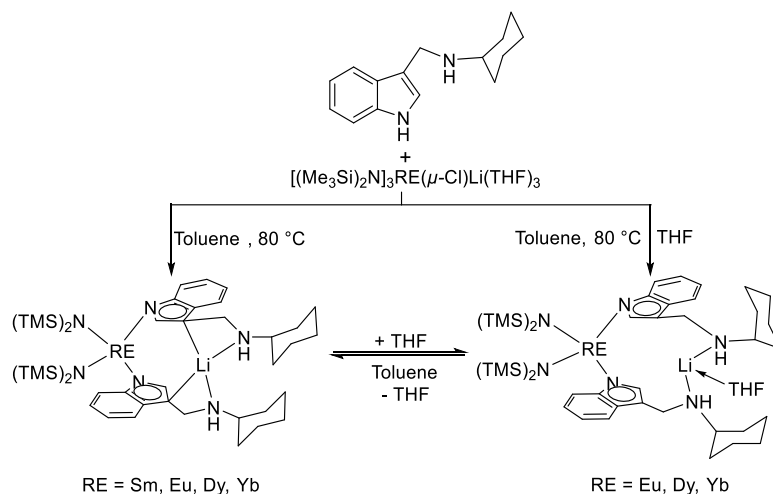


图1-31 稀土金属胺基配合物的合成以及转化

Fig. 1-31 Synthesis and transformation of rare-earth metal amido complexes

2014 年, 王绍武教授课题组^[57]基于之前的研究, 设计并合成了一类在 3-位引入含中性吡咯基的功能化吲哚配体, 这些配体与稀土金属胺基化物反应, 生成一系列稀土金属胺基配合物, 进一步研究了这些配合物在催化末端炔烃与芳香腈加成反应中的反应活性(图 1-32)。通过对配合物结构的分析可知, 未被甲基保护的吡咯基配体反应生成的是双配体三核配合物, 而被 *N*-甲基化的吡咯基配体反应生成的是双配体异核双金属配合物。随后探究其在醛和酮的羟基腈化反应中的催化性能, 结果表明, 此类配合物表现出高催化活性和多底物兼容性, 可以适用于芳香醛、脂肪醛和未活化的酮等底物, 并且在无溶剂条件下反应产率最高。

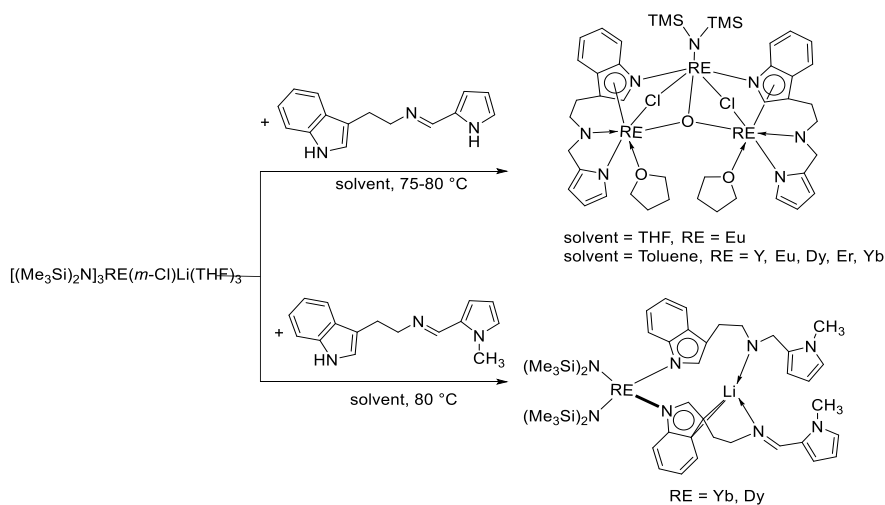


图 1-32 含中性吡咯基的吲哚配体合成一系列稀土金属胺基化物

Fig.1-32 Synthesis of a series of rare-earth metal amino compounds from indolyl ligands containing neutral pyrrolyl groups

2015 年, 王绍武教授课题组^[11]基于之前的研究, 设计并合成了一系列以吲哚为骨架, 通过缩合反应, 使吲哚-3-甲醛与相应的胺反应, 合成了三种 N 保护的 3-亚胺功能化的吲哚配体, 并与稀土金属三烷基化物反应, 生成一系列稀土金属单烷基配合物。结构分析表明, 得到的配合物均为五配位扭曲的三角双锥几何结构。当 R 为苄基, R' 为 2,6-二异丙基时, 与 $\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ 反应生成了 Yb 的双烷基配合物, 而当为 R 为苄基, R' 为叔丁基时则生成了三配体的稀土金属配合物(图 1-33)。随后探究此类稀土金属配合物在聚异戊二烯中的反应活性。在硼、铝试剂的共同作用下, 可以生成具有高区域选择性和立体选择性的顺式-1,4-聚异戊二烯。

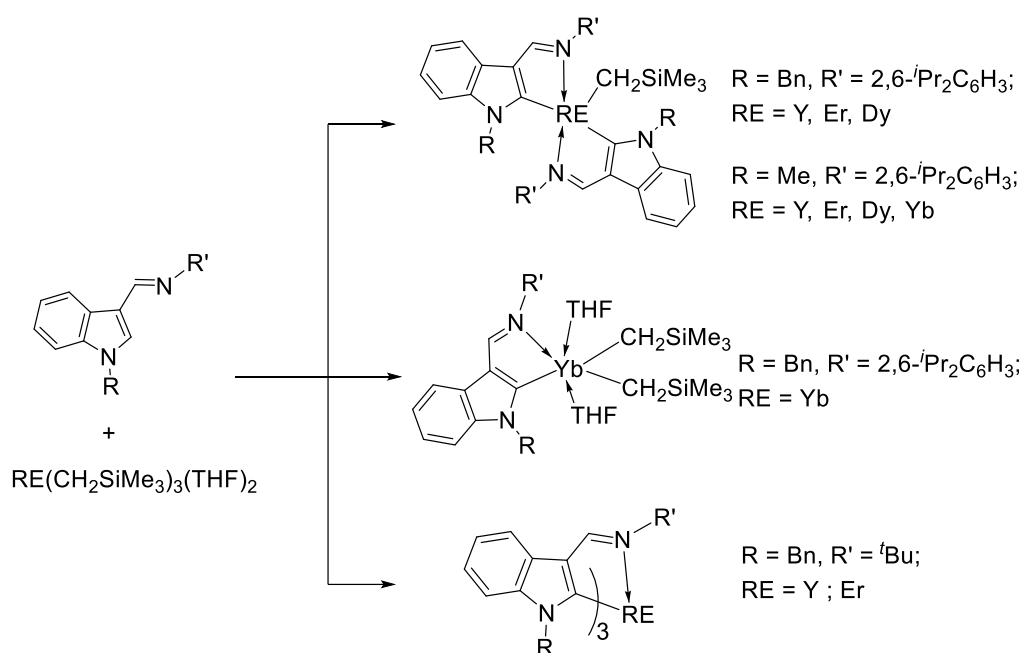


图1-33 以吲哚为骨架1-, 3-位不同取代基的稀土金属配合物的合成

Fig. 1-33 Synthesis of rare-earth metal complexes with different groups at 1- and 3-positions of the indolyl backbone

2023 年, 王绍武教授课题组^[16]基于之前的研究, 在 1-位引入电子供体 N 或 O 原子, 在 3-位引入一个大位阻基团, 成功合成两类 1, 3-双功能化的吲哚基配体, 并分别与稀土金属三烷基化物反应, 制备出单核和双核两类稀土金属烷基配合物, 后用该系列配合物催化烯烃的硅氢化反应, 探寻其催化性能。实验表明, 这些配合物在烯烃硅氢化反应中, 表现出优异的催化活性和选择性, 尤其是双核 Gd 的配合物具有反应时间短、催化剂用量低和底物适用性广等优点(图 1-34)。

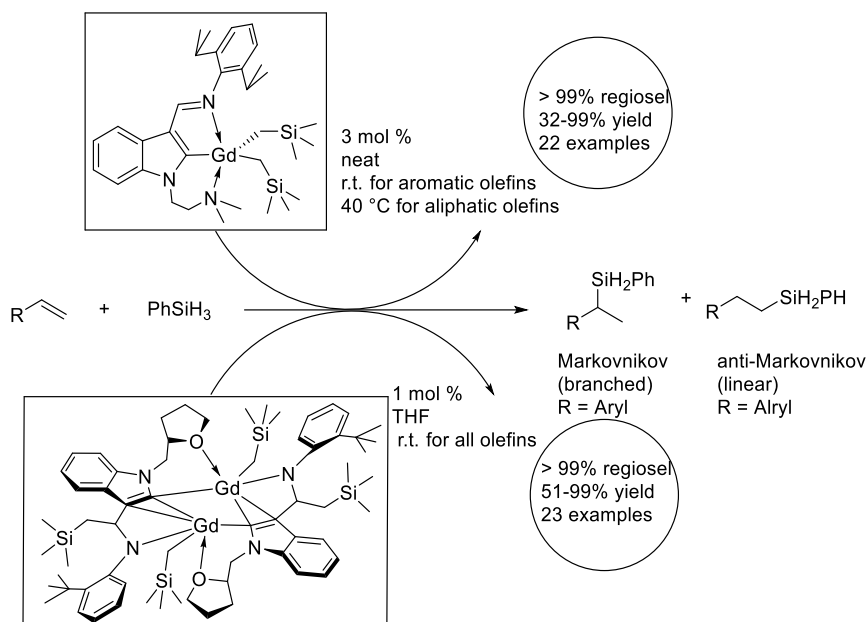
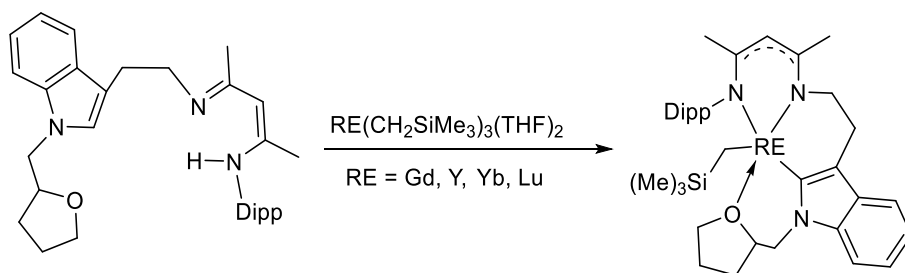


图 1-34 单核和双核两类稀土金属配合物的硅氢化反应

Fig. 1-34 Hydrosilylation of two classes of mono- and dinuclear rare-earth metal complexes

2023 年, 王绍武教授课题组^[58]通过芳基胺基烯酮与 1-取代色胺反应, 合成了一种新型的 β -二乙酰亚胺基吡啶配体, 并用该配体与稀土烷基化合物反应得到一系列非对称四齿 β -二酮稀土金属单烷基配合物。在此过程中, 以 N, N, C, O 四齿螯合方式与稀土金属离子结合(图 1-35)。进一步的研究表明, 此类四齿稀土金属配合物可以将仲醇高产率地氧化成相应的酮。

图1-35 新型含 β -二酮亚胺基吡啶配体稀土金属配合物的合成Fig. 1-35 Synthesis of novel β -diketiminato ligand rare-earth metal complexes

2024 年, 王绍武教授课题组^[59]基于之前的研究, 以吡啶为骨架, 在 1-位引入 2-甲氧基乙基, 在 3-位引入 *N,N*-二甲胺基亚甲基, 合成了非对称的 NCO 钳型配体, 并形成了相应的稀土金属配合物($\text{RE} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$)。当配体与稀土金属三烷基化物的投料比为 1:1 时, 得到的是配体以 $\kappa^3\text{NCO}$ 模式配位的稀土金属双烷基配合物, 而当投料比为 2:1 时, 得到的是其中一个配体以 $\kappa^3\text{NCO}$ 模式配位,

另一个配体以 κ^2_{NC} 模式配位的单核单烃基双配体稀土金属配合物。随后用此类配合物催化亚胺的氢硼化反应(图 1-36)。在室温、无溶剂的条件下,可以实现亚胺的高效硼氢化。其中使用单烃基配合物时,6 h 即可实现 99%的产物转化率。此外,这些催化剂对不同取代基的亚胺均表现出良好的活性,但对于具有较大位阻的亚胺,活性则相对较低。

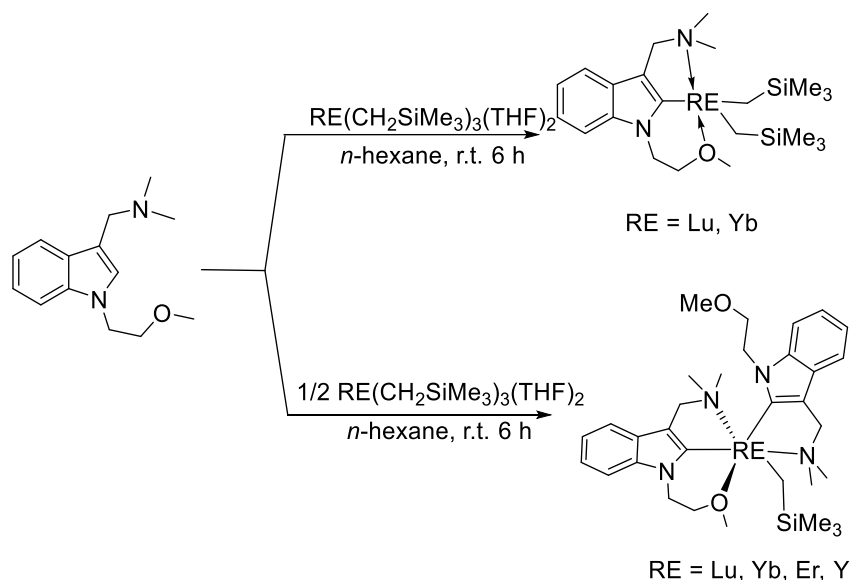


图1-36 非对称的NCO钳型稀土金属配合物

Fig. 1-36 Nonsymmetric NCO pincer rare-earth metal complexes

1.4 稀土金属有机配合物在催化领域的应用

1.4.1 催化氢胺化反应

2021 年,刘波教授课题组^[60]设计并合成了一类以吡啶甲基苄为配体骨架的稀土金属双烃基配合物,并表现出良好的稳定性。随后系统研究了这些配合物在分子内氢胺化(IAHA)和苯乙烯与吡咯啉分子间氢胺化(IEHA)反应中的催化性能(图 1-37)。实验结果表明,IAHA 反应速率的决定步骤涉及金属-氮键插入,与随后质子解离过程,而 IEHA 反应速率则主要受金属-碳键质子解离影响。通过理论计算进一步揭示了催化反应机理,随着金属离子半径的增大,质子解离的活化能增加,反而限制了反应速率,这种相互竞争的效应决定了其催化活性。

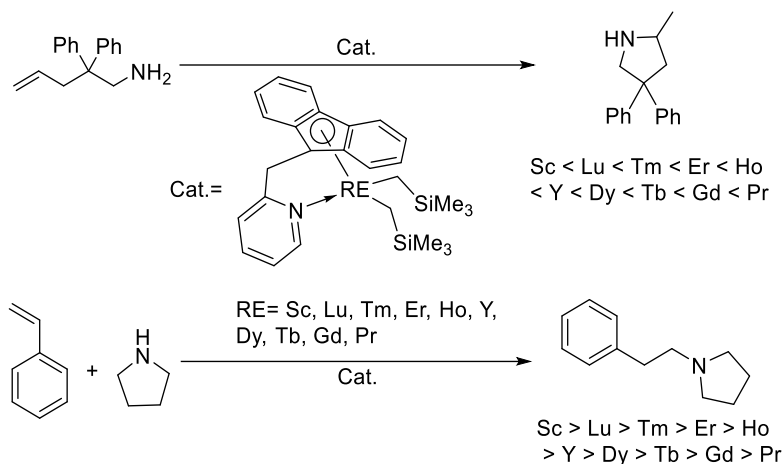


图1-37 茚基稀土金属配合物催化氢胺化反应

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

1.4.2 催化磷氢化反应

2018年, Lapshin教授课题组^[61]设计了以吡啶为骨架, 在2, 6-位分别引入胺基, 脒基的新型刚性配体, 该配体与 $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ 进行反应, 合成了五配位的二价镱配合物。用该稀土金属配合物作为催化剂, 催化苯乙烯、对取代苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和2,3-二甲基丁二烯等烯烃的磷氢化反应, 表现出较高的催化活性, 并具有较高的区域选择性和选择性, 得到反马氏加成产物(图1-38)。

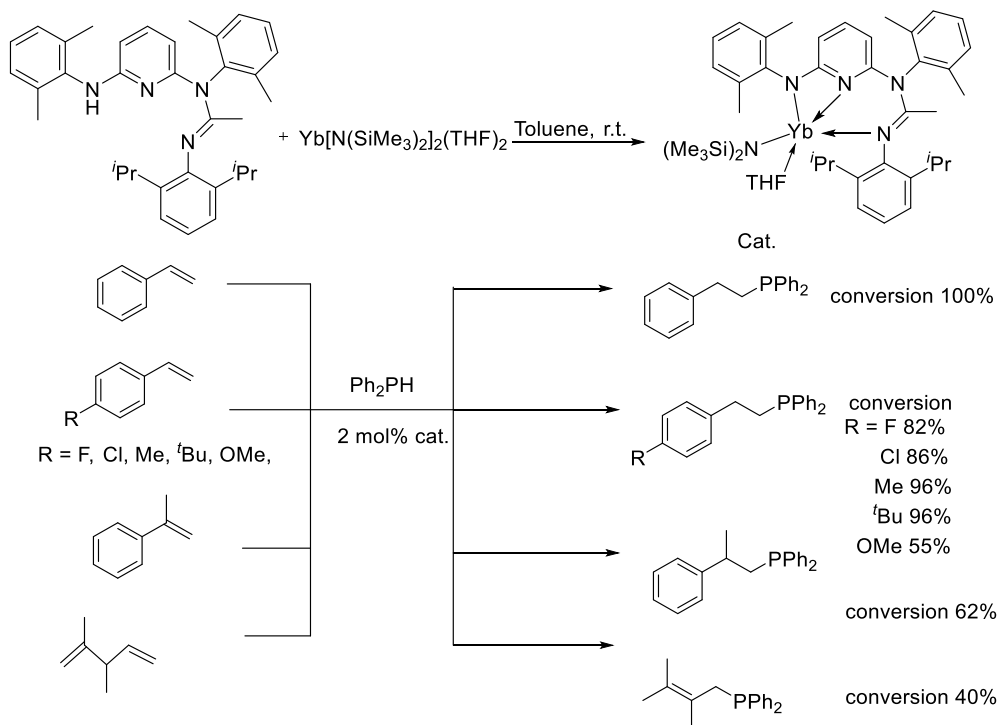


图1-38 NNN钳型稀土金属配合物催化磷氢化反应

Fig. 1-38 Phosphine hydrogenation catalyzed by NNN pincer rare-earth metal complexes

2019 年, Schmidt 教授^[62]在之前报道的金属化二甲基苄胺钪化合物[La-(Dmba)₃]₃的基础上,在温和条件下研究了对未活化炔烃的区域选择性单氢磷酸化、双氢磷酸化和膦氢甲基化的催化反应,不同炔烃的性质决定了该催化反应的化学选择性,且该催化剂对炔烃的膦氢化也表现出高度的化学选择性和区域选择性。在炔烃和末端炔烃膦氢化的催化反应中,催化剂以 5 mol% 的负载量在室温下反应 12-48 h,均得到以 *E* 构型为主的膦氢化产物(图 1-39)。

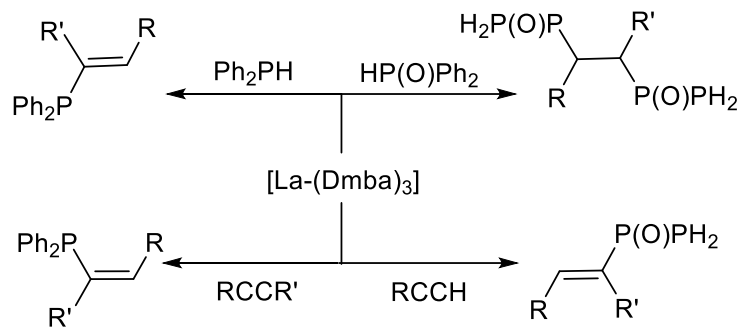


图1-39 [La-(Dmba)₃]催化膦氢化反应

Fig. 1-39 [La-(Dmba)₃] catalyzed hydrophosphination

2022 年,王绍武教授课题^[63]设计并合成了在吲哚的 1-位引入 *N*-吗啉乙基,3-位引入噁唑啉的钳型配体前体,并与稀土金属三烷基化合物反应,合成出一系列稀土金属双烃基化合物。随后探究此类催化剂催化苯乙烯及其衍生物的分子间膦氢化的活性,发现该系列催化剂在催化过程中表现出较高的催化活性及较高的区域选择性(图 1-40)。

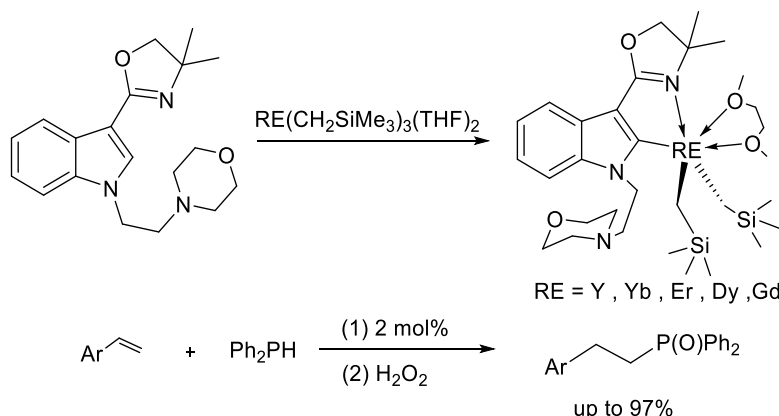


图1-40 1-(*N*-吗啉乙基)-3-(噁唑啉基)吲哚稀土金属配合物的合成及催化应用

Fig. 1-40 Synthesis and catalytic applications of 1-(*N*-morpholinylethyl)-3-(oxazolynyl)indolyl

rare-earth metal complexes

1.4.3 催化硼氢化反应

2020 年, 薛明强教授课题组^[64]以 Trost 配体合成了一系列双核稀土金属配合物。将该配体与稀土金属胺基化物 $\text{RE}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Nd}, \text{La}$) 反应, 合成了一类新型的手性双核稀土金属配合物。随后用此类配合物探究硼氢化反应, 分析得出以 La^{3+} 为中心金属的配合物表现出优异的催化活性和对映选择性, 能够高效地将多种甲基酮转化为相应的手性二级醇, 产率高且对映体过量(ee 值)高达 99%(图 1-41)。

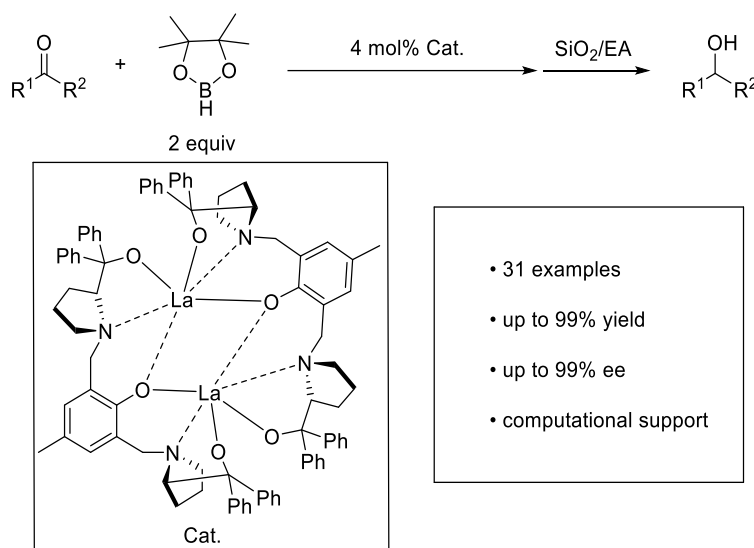


图1-41 含Trost配体的双核稀土金属配合物的硼氢化反应

Fig. 1-41 Borohydration of binuclear rare-earth metal complexes containing Trost ligands

1.4.4 催化烯烃聚合反应

2021 年, 我们课题组^[65]直接以吡咯为原料, 合成了一系列含吡咯配体的双核稀土胺基配合物, 该配合物为中心对称的双核结构。并探究了催化异戊二烯的性能(图 1-42)。该催化剂在硼、铝试剂的共同作用下, 可高效地催化异戊二烯聚合, 并具有较高的转化率与选择性。

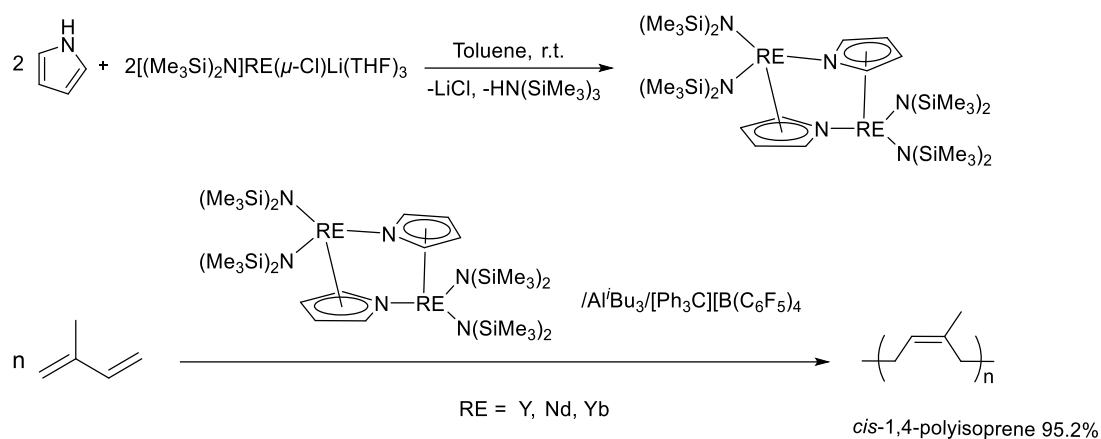


图1-42 吡咯基稀土胺基配合物催化异戊二烯聚合

Fig. 1-42 Isoprene polymerization catalyzed by pyrrolyl-based rare-earth metal complexes

2021 年,王绍武教授课题组^[66]设计并合成了一种新型的吡啶基 NCN 钳型配体,在正己烷中,用 $n\text{BuLi}$ 对配体前体进行锂化,随后在 THF 中与三氯稀土反应,分别得到了稀土金属的二氯化物、稀土金属二氯化物的二聚体,以及氯桥连的异核双金属配合物(图 1-43)。随后探究其催化异戊二烯性能,在硼、铝试剂的共同作用下,能够高效催化异戊二烯的聚合,并得到高区域和立体选择性的聚合物,顺式-1,4-聚异戊二烯高达 99.6%,数均分子量为 $8.76 \times 10^5 \text{g/mol}$ 。

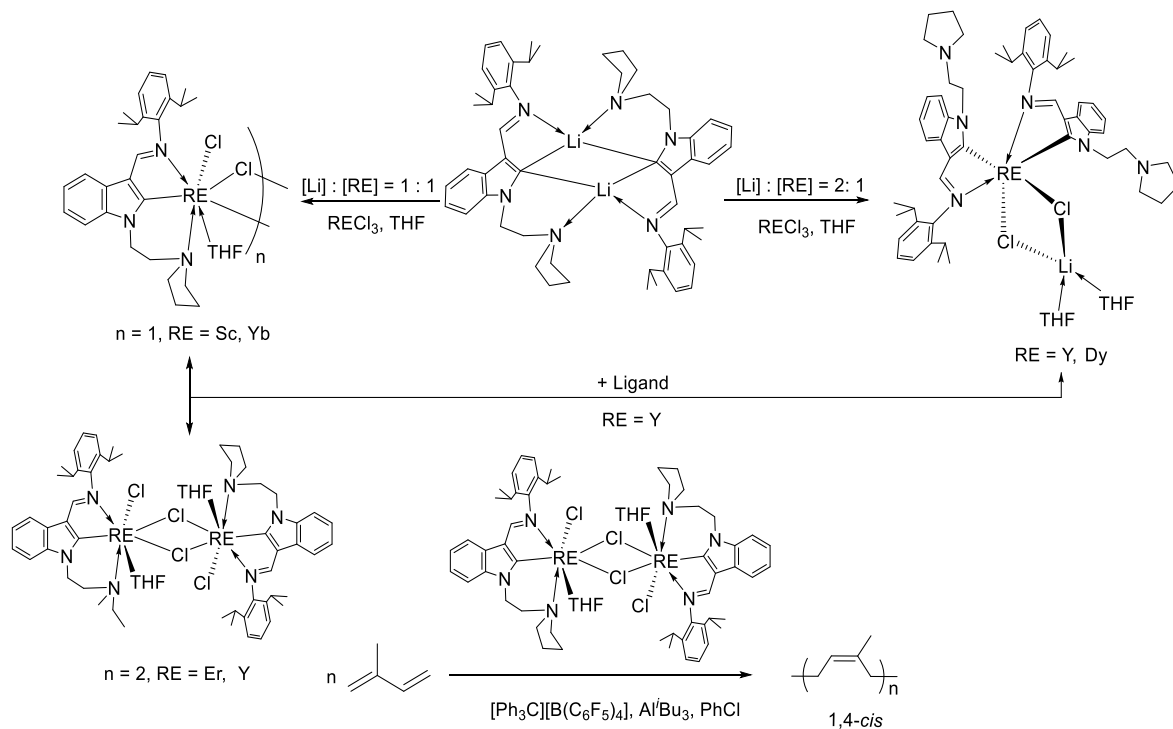


图1-43 NCN钳型稀土金属配合物催化异戊二烯聚合反应

Fig. 1-43 Isoprene polymerization catalyzed by NCN pincer rare-earth metal complexes

2022 年, 石晓超教授课题组^[67]以二苯胺基为骨架, 设计并合成了一类含非对称 PNN 配体的双烷基稀土金属配合物, 并研究了其在催化异戊二烯和丁二烯聚合中的活性(图 1-44)。配合物与硼试剂组成双组分催化体系, 能够高效催化异戊二烯和丁二烯的共聚, 得到 99.5%的顺式-1,4-聚异戊二烯和 100 %的反式-1,4-聚丁二烯。通过调整单体投料比, 可以制备具有精确控制的双嵌段和多嵌段共聚物。

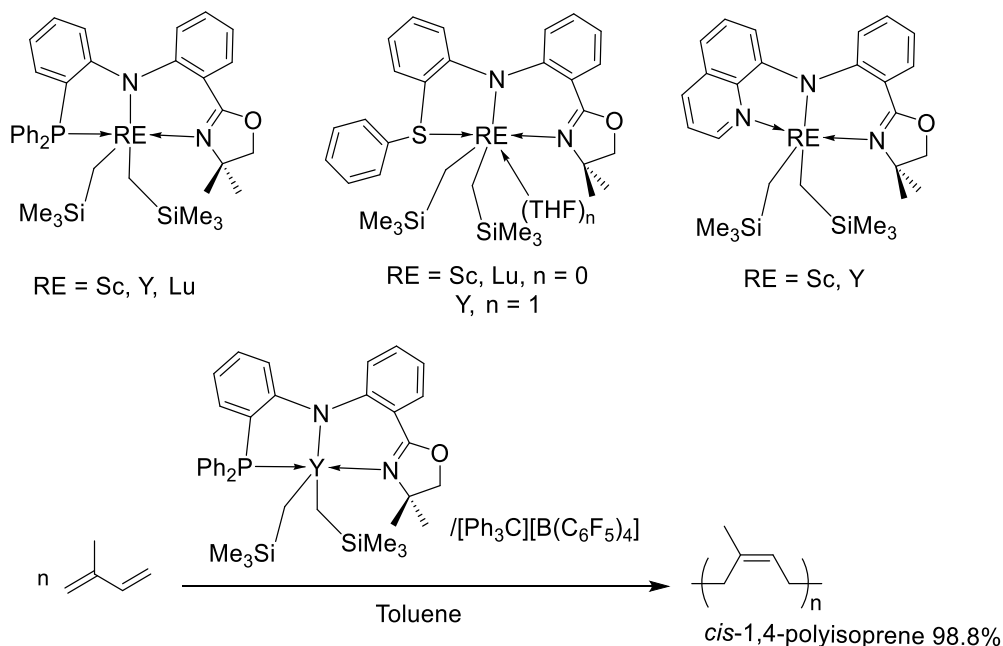


图1-44 NNP钳型稀土金属配合物的合成与催化烯烃聚合

Fig. 1-44 Synthesis and catalytic olefin polymerization of NNP pincer rare-earth metal complexes

2023 年, 石晓超教授课题组^[68]设计并合成了一类新型的以四氢芴基为骨架的稀土金属双烷基配合物(RE = Sc, Y, Lu), 通过对配合物结构的分析可知, 四氢芴基配体以 η^5 模式与中心金属离子配位。后研究了这些配合物在催化苯乙烯聚合中的性能, 结果表明, 在与硼试剂的共同作用下, 钪配合物表现出优异的催化活性, 生成的聚合物具有较大的数均分子量和较窄的分子量分布。此外, 此类配合物还实现了丁二烯与苯乙烯的共聚, 成功合成了具有规整结构的聚苯乙烯嵌段和聚丁二烯嵌段的嵌段共聚物(图 1-45)。

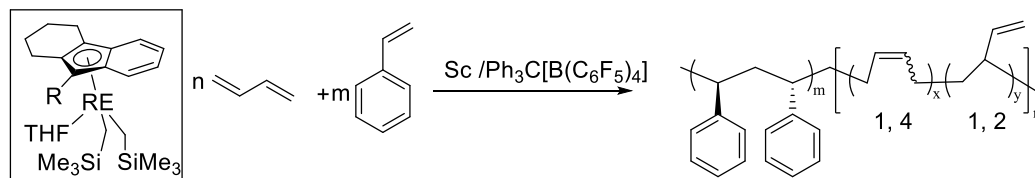


图1-45 以四氢芴基为骨架的稀土金属双烷基配合物催化烯烃聚合

Fig. 1-45 Olefin polymerization catalyzed by tetrahydrofluorenyl rare-earth metal dialkyl complexes

2023 年, Fieser Megan 教授课题组^[69]使用稀土金属三烷基化物, 探究了使用 1 当量或 2 当量的 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 共同催化异戊二烯聚合的性能, 并在反应体系中加入不同中性供电子配体(如三苯基膦、吡啶等)。实验结果表明, 使用 2 当量的 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 时, 聚合反应的活性较高, 但分子量分布较宽, 而当添加中性供体配体三苯基膦(PPh_3)后, 分子量分布显著变窄, 并且保持了较高的催化活性(图 1-46)。这表明三苯基膦(PPh_3)的添加在催化异戊二烯聚合中可以降低聚合物的分子量分布, 通过具体分析, 大概归结为以下几种原因: 1. 能够通过其孤对电子与稀土金属中心相互作用, 调节金属中心的电子密度, 增强金属中心的路易斯酸性; 2. 苯基具有较大的空间位阻, 可以围绕金属中心形成保护层, 减少反应物或溶剂分子对金属中心的直接接触, 从而降低催化剂的失活风险; 3. 可以促进配体的动态交换, 使催化剂在反应过程中保持较高的活性和稳定性, 从而保证有较高的聚合活性的作用。

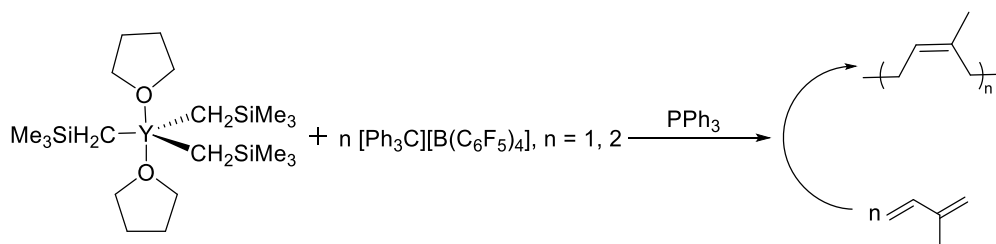


图1-46 稀土金属烷基化物催化异戊二烯聚合

Fig. 1-46 Isoprene polymerization catalyzed by rare-earth metal alkyl complexes

2023 年, 石晓超教授课题组^[70]通过核亲加成反应成功合成了一系列噁唑啉配体, 随后通过烷基消除反应, 合成此类稀土金属配合物。研究发现稀土金属中心采用五配位的配位方式, 形成扭曲的三角双锥构型(图 1-47)。这些配合物展现出优异的催化性能, 能够高效引发 1,3-二烯(包括异戊二烯、 β -月桂烯和 β -金合欢烯)的聚合反应实现高顺式-1,4-加成聚合。实验数据表明, 所获聚合物的顺式选择性达到 99.6%, 且具有高度规则的链状结构和窄分子量分布。值得注意的是,

配体中的三氟甲基 ($-\text{CF}_3$) 基团对催化性能的提升起到了显著作用, 这表明通过合理设计配体的电子和空间环境, 可以有效调控稀土金属配合物的催化性能。

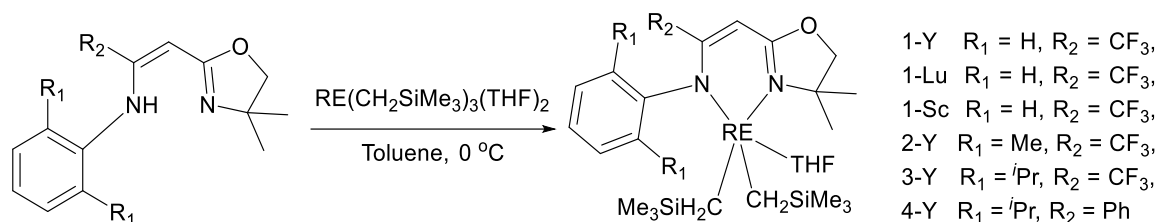


图1-47 以噁唑啉为配体骨架的稀土金属配合物催化烯烃聚合

Fig. 1-47 Olefin polymerization catalyzed by oxazoline rare-earth metal complexes with oxazoline as the ligand framework

2024 年, 石晓超教授课题组^[71]设计并合成了一系列基于二(噁唑啉)基的稀土金属二烷基配合物, 并研究了这些配合物在异戊二烯和邻甲氧基苯乙烯聚合中的催化性能。通过改变噁唑啉上的基团, 合成了具有五配位和六配位的两种不同配位数的配合物, 这与基团的空间位阻有关(图 1-48)。进一步的研究表明, 在硼、铝试剂的共同作用下, 这些配合物对异戊二烯的聚合表现出高催化活性, 生成的聚合物具有较高的顺式-1,4-选择性和数均分子量。此外, 此类配合物还能够引发邻甲氧基苯乙烯的聚合, 生成的聚合物呈现无规结构。

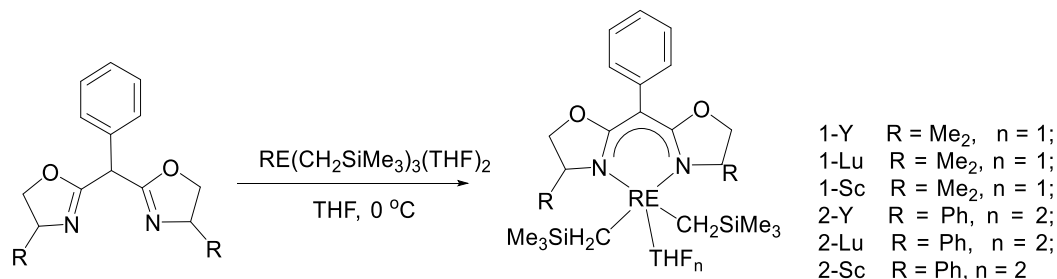


图1-48 二(噁唑啉)基稀土金属二烷基配合物催化烯烃聚合

Fig. 1-48 Catalytic olefin polymerization by bis(oxazoline) rare-earth metal dialkyl complexes

2024 年, 石晓超教授课题组^[72]设计并合成了一种含苯基桥连的双核稀土金属配合物。通过对该配合物结构的分析可知, 两个烯胺氧唑啉-金属单元相对于桥联芳基平面呈反式构型(图 1-49)。进一步研究了该配合物在催化异戊二烯聚合中的性能, 在与硼试剂的共同作用下, 双核钪配合物展现出最佳的催化性能, 生成的聚合物具有较高的顺式-1,4-选择性、较高的数均分子量和较窄的分子量分布,

并且催化效率显著优于单核类似物。此外,该催化体系在高温条件下仍能保持优异的催化活性。

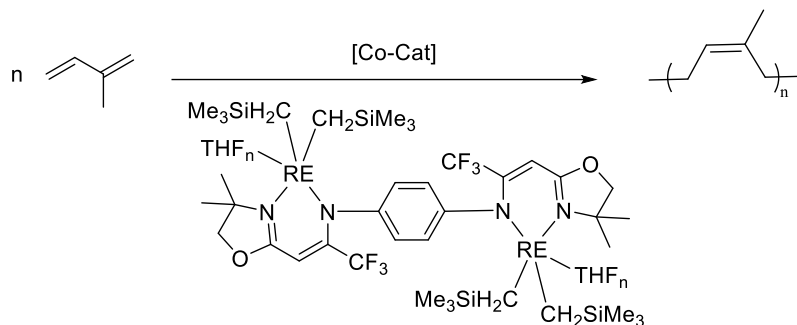


图1-49 苯基桥连的双核稀土金属配合物催化异戊二烯聚合

Fig. 1-49 Isoprene polymerization catalyzed by phenyl-bridged dinuclear rare-earth metal complexes

2024 年,李晓芳教授课题组^[73]合成了一系列 PNP 钳型稀土金属配合物,并探究了该系列配合物在极性和非极性二烯烃选择性聚合。利用该配合物与硼、铝试剂组成三元催化体系,成功催化了多种二烯烃的高顺式聚合,生成高数均分子量、低分子量分布的聚合物,并实现了多种二烯烃的共聚,形成嵌段或随机序列的共聚物。实验结果表明,极性二烯烃的聚合活性较高,可能与其电子效应有关(图 1-50)。

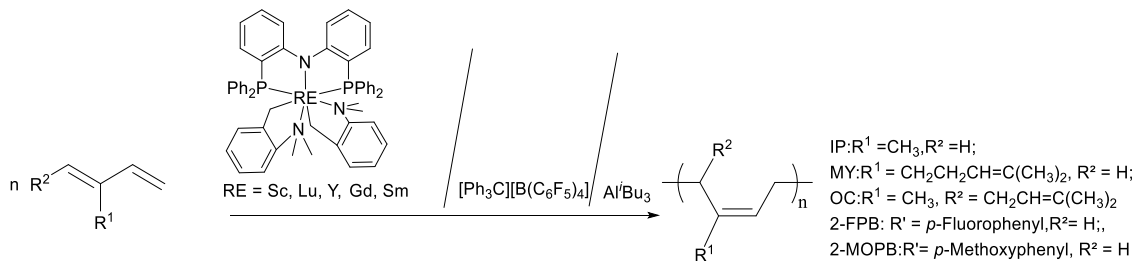


图1-50 PNP钳型稀土金属配合物催化异戊二烯聚合

Fig. 1-50 Isoprene polymerization catalyzed by PNP pincer rare-earth metal complexes

1.5 课题设计思路

吡啶作为一类具有富电子特性的芳香杂环体系,其刚性的共轭平面结构及可修饰性位点为定向引入取代基提供了明显的设计优势,有助于实现配体的精准合成与调控,并且与金属有着多种灵活性的配位,其多种成键能力可协同调节金属中心的电子密度分布以及空间位阻效应(图 1-51)^[74]。

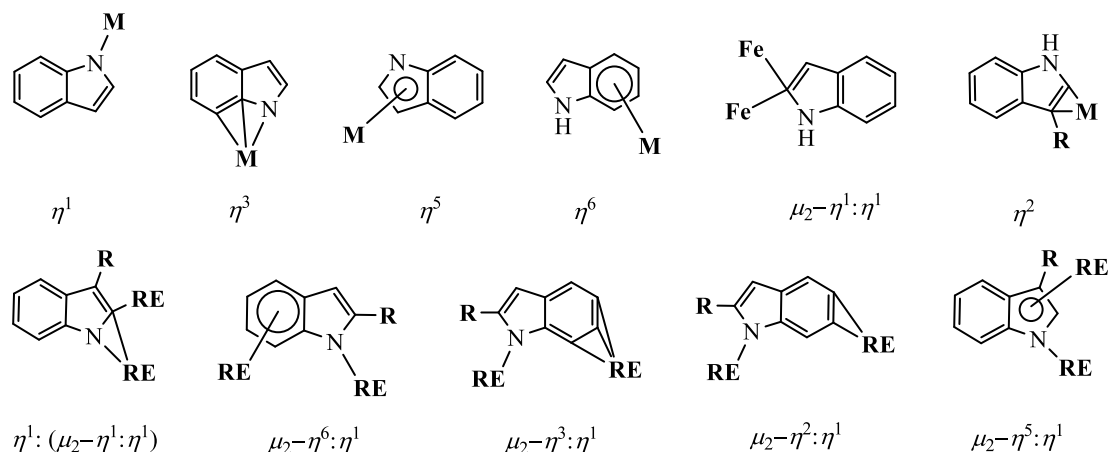


图 1-51 吲哚的不同配位模式

Fig.1-51 Different coordination modes of indoles

基于稀土金属阳离子固有的强路易斯酸性特征, 针对当前稀土配位化学研究多集中于硬路易斯碱(如N、O供体)构建的钳型配合物(如烷基、酰胺及烷氧基衍生物)^[75, 76]。而利用软碱作为给电子体的配体却并不是很常见。因此我们结合吲哚易于修饰的特点, 在吲哚的1-位引入硬的路易斯碱, 而在3-位引入含磷基的侧臂, 构建一种非对称的钳型配体, 并探究其结构和与稀土金属配合物的成键模式。

基于以上调查研究, 本课题拟合成一种非对称的含磷基侧臂的吲哚配体: 在吲哚的1-位引入四氢吡咯基, 在3-位引入二苯基膦基, 利用Schlenk双排管技术, 合成目标配体, 并在手套箱内合成一系列稀土金属配合物。探究反应条件, 摸索合适的晶体生长条件, 考察成键形式, 并且探究合成的配合物的催化活性。以聚异戊二烯为目标聚合反应, 探索不同的催化条件(包括催化剂种类, 溶剂, 溶剂单体比等), 研究其对聚合转化率的影响。进而深入探究不同的成键模式、立体效应, 金属中心效应对催化活性的影响及其规律。

第二章 新型含 1-(2-吡咯烷基)乙基-3-(二苯基膦基)亚甲基吡啶基稀土金属氯化物的合成

2.1 引言

依据 HSAB 理论, 稀土金属阳离子作为典型的路易斯硬酸, 与含有 N 或 O 给电子基团的配体所形成的金属有机配合物因其独特的结构与性能, 已受到了广泛关注, 并取得了丰硕的研究成果^[75]。然而, 以软碱作为给电子体(如 P/S)的金属有机配合物体系仍缺乏探索与发展。通过文献调查研究, 我们总结了两类含膦基的钳型配体(图 2-1 与图 2-3)^[14, 26, 38, 44, 67, 77, 78]。因此, 本研究创新性的以吡啶为骨架, 设计并合成了 PCN 钳型配体, 通过构建硬/软配位基协同作用的非对称侧臂, 系统研究此类稀土金属配合物的合成以及表征(图 2-3 所示)。

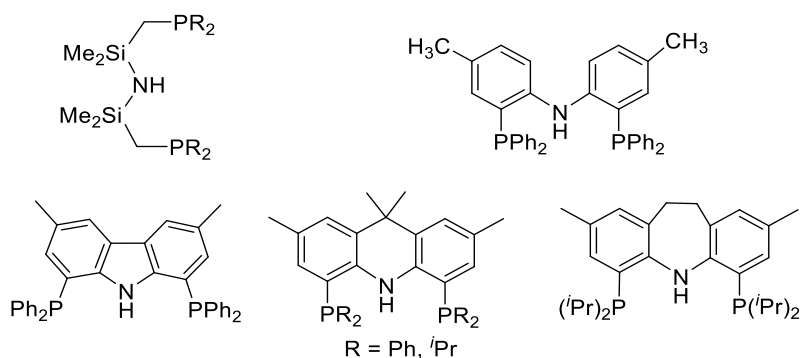


图 2-1 对称的含膦基的钳型配体

Fig. 2-1 Symmetrical pincer ligands containing phosphino groups

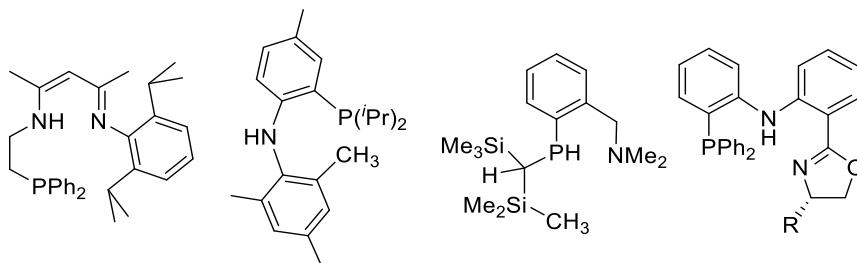


图 2-2 非对称的含膦基的钳型配体

Fig. 2-2 Nonsymmetric Phosphino containing Pincer Ligands

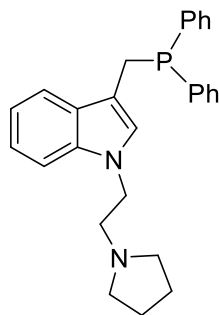


图 2-3 设计合成的 PCN 钳型配体

Fig. 2-3 Designed and synthesized PCN pincer ligands

2.2 实验部分

2.2.1 实验通则

整个实验过程均在隔绝了水与氧存在的环境里开展。所用的溶剂(THF、Tol、Hex)均经过钠丝浸泡脱水处理,随后以二苯甲酮显色、用钠丝在氩气保护下回流至溶液呈现紫色(THF)、紫色(Tol)和绿色(Hex);氯苯通过 CaH_2 预处理后经减压蒸馏纯化;氘苯(C_6D_6)经钠丝干燥后减压蒸馏,储存于手套箱备用。稀土氯化物(RECl_3 , $\text{RE} = \text{Y, Yb, Er, Lu, Gd}$)均按照文献方法制备^[79-81]。其他试剂(如 2-氯乙基吡咯烷盐酸盐、二苯基膦、氢化钠和正丁基锂)均为商品化试剂,直接应用于实验。

2.2.2 实验仪器

^1H NMR、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 和 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 采用 Bruker-AV 500 核磁共振谱仪测定。晶体结构测试,由 SMART APEX CCD 单晶 X-射线衍射仪测定。使用 SMART CCD 衍射仪收集数据,采用 Mo- $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$),在 Bruker SMART CCD 衍射仪上进行衍射,使用 φ 及 ω 扫描技术,使用 SADABS 程序进行经验吸收校正,所有结构通过直接方法求解,经过多轮傅里叶变换后得到全部非氢原子坐标参数,通过使用 SHELXTL 程序和 OLEX2 程序对 F^2 进行全矩阵最小二乘法计算,理论加氢法获得所有氢原子坐标,对所有非氢原子进行各向异性精修,经全矩阵最小二乘法修正各向异性温度因子^[82, 83]。元素分析测定由是 Vario EL III 型全自动元素分析仪测定。配合物的红外光谱由 Model FTIR-8400s 红外光谱仪测定完成。

2.2.3 3-(二苯基膦基)亚甲基吲哚的合成

如图 2-4 所示, 参考文献的方法^[84], 将芦竹碱(50 mmol, 8.7 g)加入到 100 mL 反应瓶中。随后在手套箱中加入二苯基膦(50 mmol, 9.3 g), 反应混合物在 150 °C 下加热反应 16 h。待反应完成后, 得到无色粘稠状液体, 在氩气氛围的手套箱中使用甲苯、己烷混合溶剂重结晶, 得到无色块状晶体, 即为 3-(二苯基膦基)亚甲基吲哚, 产率为 90%。

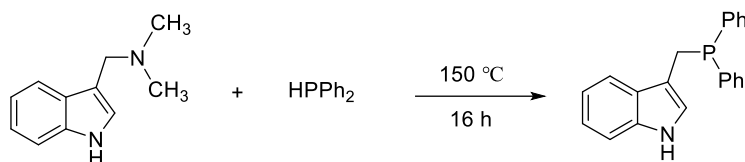


图2-4 3-[(C₆H₅)₂PCH₂]C₈H₅NH的合成

Fig. 2-4 Synthesis of the 3-[(C₆H₅)₂PCH₂]C₈H₅NH

2.2.4 1-(2-吡咯烷基)乙基-3-(二苯基膦基)亚甲基吲哚(HL)的合成

参考文献的方法^[85,86], 在氩气保护下, 向250 mL的二颈烧瓶中依次加入2-氯乙基吡咯烷盐酸盐(52 mmol, 8.8 g), 50 mL干燥的四氢呋喃, 冰水条件下缓慢加入氢化钠(55 mmol, 2.2 g), 反应过程中加会有大量的气体产生, 逐步升温至室温, 反应2 h后, 向该溶液中加入现制备的3-(二苯基膦基)亚甲基吲哚钠盐, 其过程为: 3-(二苯基膦基)亚甲基吲哚(50 mmol, 15.8 g), 并加入50 mL除水的四氢呋喃溶液, 搅拌下加入氢化钠(55 mmol, 2.2 g)。待两者混合均匀后撤去冰水浴并加热回流, 继续反应24 h。在真空条件下移除四氢呋喃, 得到黄色油状粘稠液体。随后用20 mL × 3 甲苯对反应的混合物进行萃取, 后真空条件下移除甲苯, 并且加入大量的不良性溶剂后静置半小时, 再放入-20 °C的低温条件下静置一夜。最后移走上层清液, 抽干固体剩余物, 即为1-(2-吡咯烷基)乙基-3-(二苯基膦基)亚甲基吲哚。带入手套箱后称重, 得到16.6 g 的白色固体, 产率为80%, 如图2-5所示。

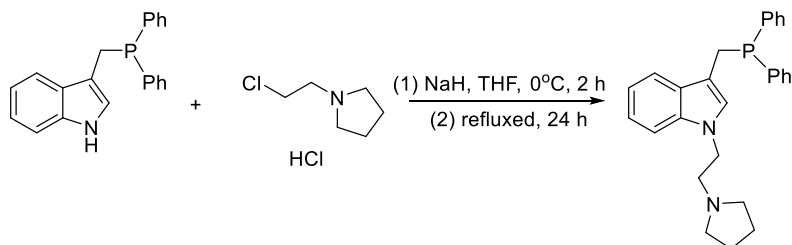
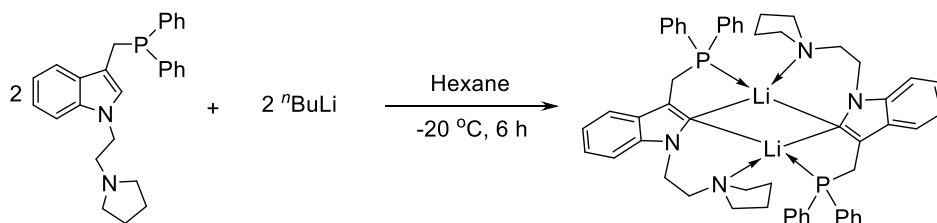


图2-5 1-(2-*N*-C₄H₈N)CH₂CH₂-3-(Ph₂P)CH₂C₈H₅N的合成

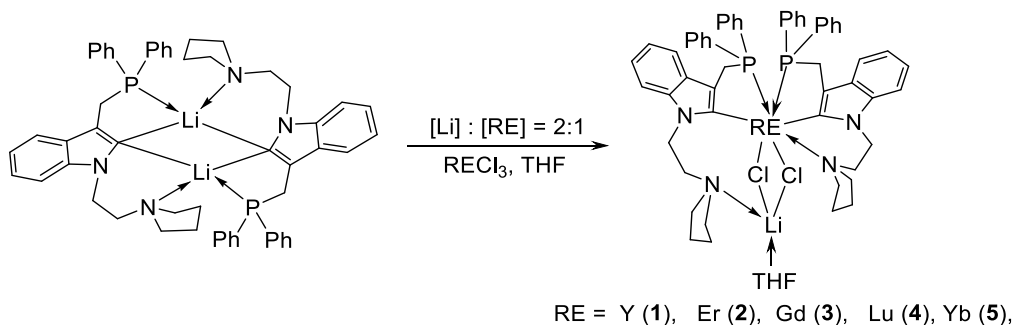
Fig. 2-5 Synthesis of the 1-(2-*N*-C₄H₈N)CH₂CH₂-3-(Ph₂P)CH₂C₈H₅N

2.2.5 配体锂盐二聚体 L_2-Li_2 的合成

将一个250 mL干燥的二颈烧瓶带入手套箱中，依次加入上一步反应得到的配体(HL, 40 mmol, 16.5 g)，正己烷40 mL，待溶液搅拌均匀后，将混合溶液冷却至-20 °C，并缓慢加入浓度为1.6 M的正丁基锂的己烷溶液(40 mmol, 25 mL)。伴随着正丁基锂的不断加入，溶液逐渐从无色变为黄色再变为橙色，白色配体会跟随反应的进行逐渐消失，变为大量黄色粉末析出。反应6 h后，停止搅拌，随后静置一夜，使得沉淀与溶液分离。随后用导管移除溶液，再用蒸馏过的正己烷洗涤固体产物粉末三次，得到无色的产物后，抽干溶剂，迅速带入手套箱，称重，得到固体粉末15.5 g，产率为90%。通过核磁与单晶结构的表征可知，产物为配体锂盐的二聚体 L_2-Li_2 。采用冷却结晶的方法得到了锂盐的无色块状单晶。如图2-6所示。

图2-6 L_2-Li_2 的合成Fig. 2-6 Synthesis of the L_2-Li_2

2.2.6 稀土金属氯化物的合成

图 2-7 $(\kappa^2_{PC-L})(\kappa^3_{PCN-L})(RE(\mu-Cl)_2LiTHF)$ 的合成Fig. 2-7 Synthesis of the complexes $(\kappa^2_{PC-L})(\kappa^3_{PCN-L})RE(\mu-Cl)_2LiTHF$

如图 2-7 所示，在手套箱中，将 $RECl_3$ (RE = Y, Er, Gd, Yb, Lu) 与 L_2-Li_2 以 1.1: 1 的投料比加入到四氢呋喃中，常温反应 2 h 后，真空抽干溶剂，粗产物用甲苯和四氢呋喃提取，提取后直接放置在冷冻层冰箱中数日，得到一系列元素的

晶体。X-射线单晶衍射分析表明, 1-(2-吡咯烷基)乙基-3-(二苯基膦基)亚甲基吡啶配体锂盐与稀土金属离子配位生成 PCN 钳型稀土金属氯化物。

2.2.6.1 ($\kappa^2_{\text{PC-L}}$)($\kappa^3_{\text{PCN-L}}$)Y($\mu\text{-Cl}$)₂LiTHF (1)的合成

手套箱内, 洁净干燥的 30 mL 反应瓶中依次加入 YCl₃(1.1 mmol, 0.20 g), 10 mL 四氢呋喃, 搅拌 10 min 后, 再加入配体锂盐(2.0 mmol, 0.84 g)。随着反应的进行, 配体锂盐的二聚体展现出良好的溶解性, 并且此时溶液呈现棕褐色, 随后逐渐转变为红棕色澄清溶液。反应 2 h 后, 减压除去四氢呋喃, 反应物在反应瓶内被抽成泡沫状。随后向反应瓶中先加入 10 mL 甲苯与 2 mL 四氢呋喃, 将此混合溶剂导液提取并且放入低温下冷藏结晶后, 得到无色透明的块状晶体(0.6 g, 产率 50%)。

2.2.6.2 ($\kappa^2_{\text{PC-L}}$)($\kappa^3_{\text{PCN-L}}$)Er($\mu\text{-Cl}$)₂LiTHF (2)的合成

手套箱内, 洁净干燥的 30 mL 反应瓶中加入 ErCl₃(1.1 mmol, 0.27 g), 10 mL 四氢呋喃, 搅拌 10 min 后, 再加入配体锂盐(1.0 mmol, 0.84 g)。随着反应的进行, 配体锂盐的二聚体展现出良好的溶解性, 并且此时溶液呈现棕褐色, 随后逐渐转变为橙黄色澄清溶液。反应 2 h 后, 减压除去四氢呋喃, 反应物在反应瓶内被抽成泡沫状。随后向反应瓶中先加入 10 mL 甲苯与 2 mL 四氢呋喃, 将此混合溶剂导液提取并且放入低温下冷藏结晶后, 得到粉色透明的块状晶体(0.7 g, 产率 60%)。

2.2.6.3 ($\kappa^2_{\text{PC-L}}$)($\kappa^3_{\text{PCN-L}}$)Gd($\mu\text{-Cl}$)₂LiTHF (3)的合成

手套箱内, 洁净干燥的 30 mL 反应瓶中加入 GdCl₃(1.1 mmol, 0.28 g), 10 mL 四氢呋喃, 搅拌 10 min 后, 再加入的配体锂盐(1.0 mmol, 0.84 g)置。随着反应的进行, 配体锂盐的二聚体展现出良好的溶解性, 并且此时溶液呈现棕褐色, 随后逐渐转变为红色澄清溶液。反应 2 h 后, 减压除去四氢呋喃, 反应物在反应瓶内被抽成泡沫状。随后向反应瓶中先加入 10 mL 甲苯与 2 mL 蒸馏过的四氢呋喃, 将此混合溶剂导液提取并且放入低温下冷藏结晶后, 得到荧光绿色透明的块状晶体(0.7 g, 产率 60%)。

2.2.6.4 ($\kappa^2_{\text{PC-L}}$)($\kappa^3_{\text{PCN-L}}$)Lu($\mu\text{-Cl}$)₂LiTHF (4)的合成

手套箱内, 洁净干燥的 30 mL 反应瓶中加入 LuCl₃(1.1 mmol, 0.28 g), 10 mL 四氢呋喃, 搅拌 10 min 后, 再加入配体锂盐(1.0 mmol, 0.84 g)。随着反应的进行,

配体锂盐的二聚体展现出良好的溶解性，并且此时溶液呈现棕褐色，随后逐渐转变为红棕色澄清溶液。反应 2 h 后，减压除去四氢呋喃，反应物在反应瓶内被抽成泡沫状。随后向反应瓶中先加入 10 mL 甲苯与 2 mL 四氢呋喃，将此混合溶剂导液提取并且放入低温下冷藏结晶后，得到无色透明的块状晶体(0.6 g, 产率 50%)。

2.2.6.5 (κ^2_{PC-L})(κ^3_{PCN-L})Yb($\mu-Cl$)₂LiTHF (5)的合成

手套箱内，洁净干燥的 30 mL 反应瓶中加入 YbCl₃(1.1 mmol, 0.28 g)，10 mL 四氢呋喃，搅拌 10 min 后，再加入配体锂盐(1.0 mmol, 0.84 g)。随着反应的进行，配体锂盐的二聚体展现出良好的溶解性，并且此时溶液呈现棕褐色，随后逐渐转变为红棕色澄清溶液。反应 2 h 后，减压除去四氢呋喃，反应物在反应瓶内被抽成泡沫状。随后向反应瓶中先加入 10 mL 甲苯与 2 mL 四氢呋喃，将此混合溶剂导液提取并且放入低温下冷藏结晶后，得到红色透明的块状晶体 (0.7 g, 产率 60%)。

2.3 结果与讨论

2.3.1 配体前体 1-(2-吡咯烷基)乙基-3-(二苯基膦基)亚甲基吡啶的结构表征

在核磁共振氢谱中，化学位移为 1.46-1.49 ppm 处观察到一个多重峰，积分面积为 4，归属为吡啶 1-位吡咯烷基上的亚甲基的质子；化学位移为 2.15 ppm 处观察到一个三重峰，积分面积为 4，归属为吡啶 1-位吡咯烷基上的亚甲基的质子；化学位移为 2.40 ppm 处观察到一个三重峰，积分面积为 2，归属为吡啶 1-位 2-吡咯烷基乙基上的乙基的质子；化学位移为 3.54 ppm 观察到一个单峰，积分面积为 2，归属为吡啶 3-位亚甲基上的质子；化学位移为 3.65 ppm 处观察到一个三重峰，积分面积为 2，归属为吡啶 1-位 2-吡咯烷基乙基上的乙基的质子；化学位移为 6.72-7.77 ppm 处积分面积为 16，归属为吡啶和苯基上的质子，这与我们课题组之前所报道的 1-(2-吡咯烷基)乙基-3-(2,6-二异丙基苯基)亚胺基吡啶的核磁共振氢谱相似，均是在吡啶 1-位引入(2-吡咯烷基)乙基^[66]。在核磁共振碳谱中，配体前体 ¹³C NMR 谱图中 2-位吡啶 C 的特征峰 140.1 ppm，这与文献报道的 2-位吡啶 C 的特征峰基本相符^[87]，55.7 与 45.4 ppm 为在吡啶 1-位 2-吡咯烷基乙基上的乙基 C 的信号峰，54.1 ppm 为吡啶 1-位吡咯烷基上的亚甲基的 C 信号峰, 25.4 与

23.7 ppm 为吡咯烷上 C 的信号峰。核磁共振磷谱中, -17.1 ppm 处观察到一个单峰, 归属为配体前体中二苯基磷中磷原子信号峰。

HL: M.p.(sealed): 70-75 °C. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): 7.76 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, Ar- H), 7.49-7.46 (m, 4H, Ar- H), 7.27-7.18 (m, 3H, Ar- H), 7.07-7.03 (m, 6H, Ar- H), 6.72 (s, 1H, 2- $\text{C}_{\text{indolyl}}\text{-H}$), 3.65 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 3.54 (s, 2H, PCH_2), 2.40 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, $\alpha\text{-NCH}_2\text{CH}_2$), 2.15 (t, $J = 5.5$ Hz, 4H, NCH_2CH_2), 1.49-1.46 (m, 4H, $\beta\text{-NCH}_2\text{CH}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6 , ppm): δ 140.1 (d, $J = 16.2$ Hz, 2- $\text{C}_{\text{indolyl}}$), 136.6, 133.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 18.3$ Hz, P- C_{Ar}), 128.4 128.3, 128.3, 126.5 (d, $J = 10.0$ Hz), 121.7, 119.8, 119.1, 110.2 (d, $J = 10.0$ Hz), 109.4, 55.7, 54.1, 45.4, 25.4 (d, $J = 15.0$ Hz, CH_2P), 23.7. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, C_6D_6 , ppm): δ -17.1 (s). IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3055, 2971, 2927, 2781, 2370, 2353, 1631, 1468, 1437, 1331, 1137, 743, 964, 498.

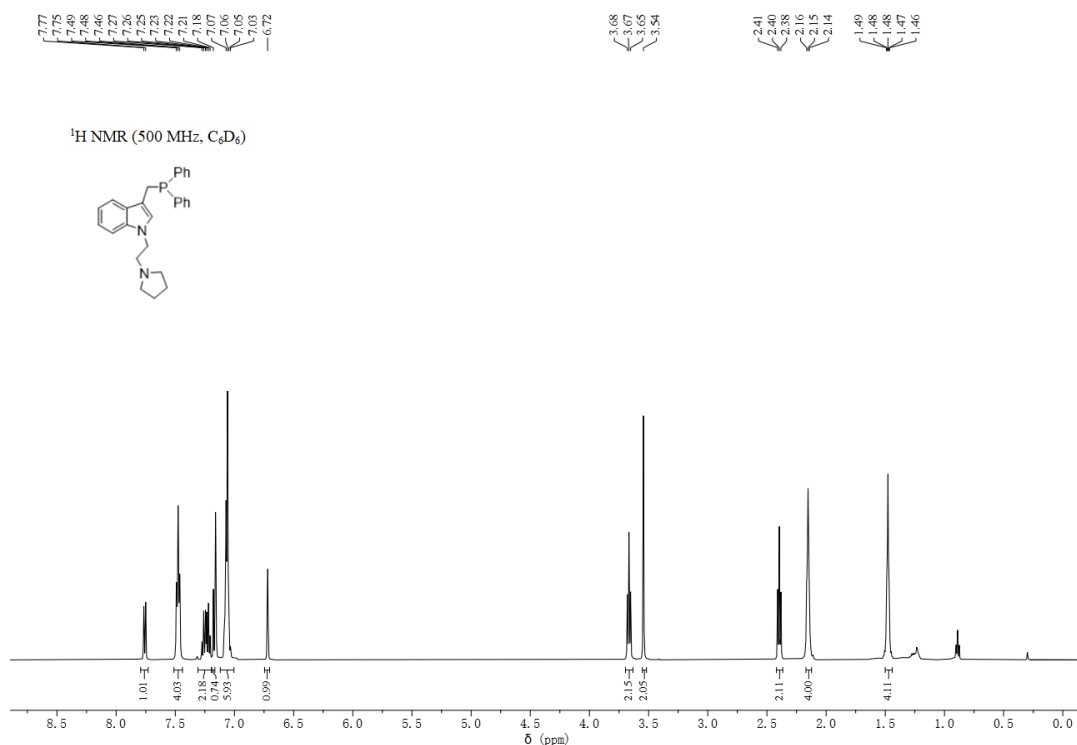


图 2-8 HL 的核磁共振氢谱

Fig. 2-8 ^1H NMR spectrum of ligand HL

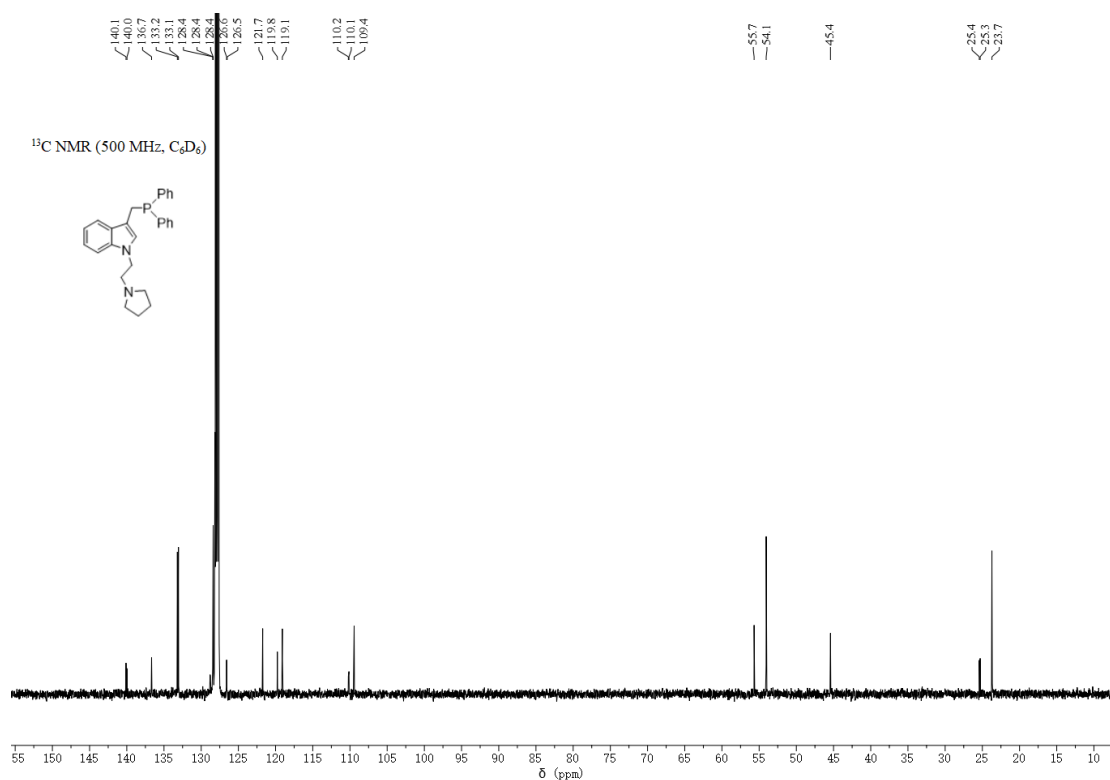


图 2-9 HL 的核磁共振碳谱

Fig. 2-9 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of ligand HL

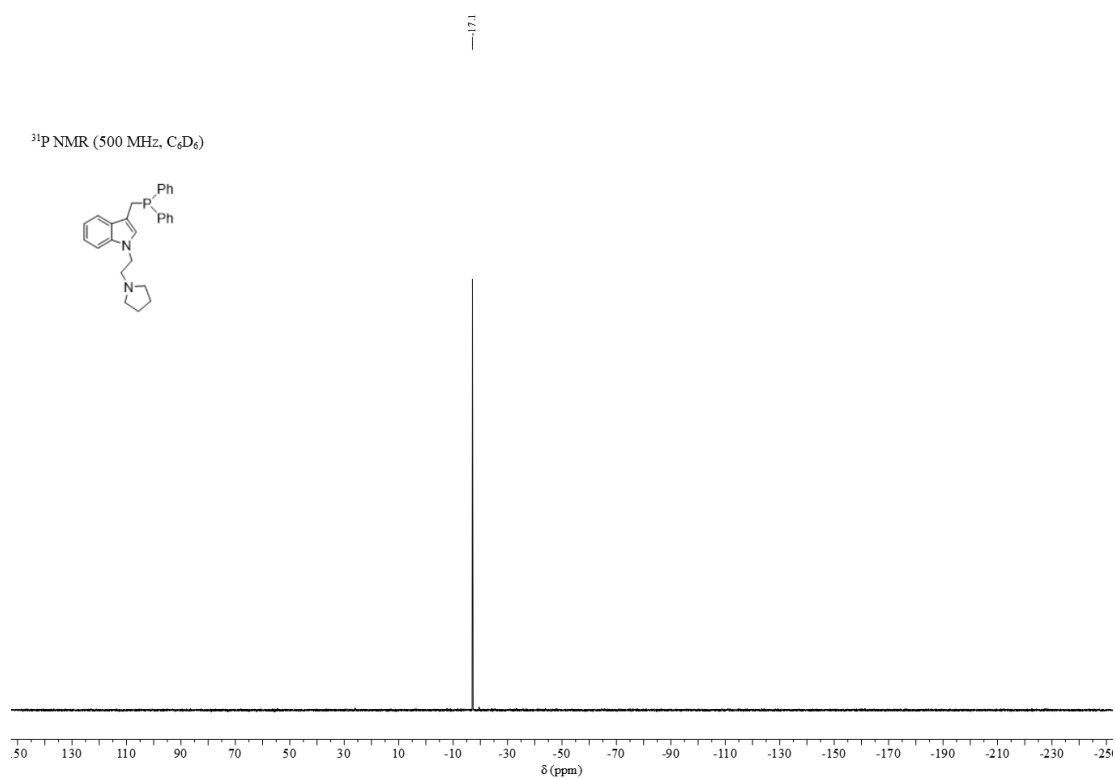


图 2-10 HL 的核磁共振磷谱

Fig. 2-10 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of ligand HL

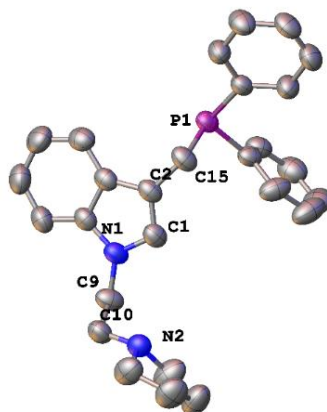


图2-11 配体HL的晶体结构图(结构中H原子省略)

Fig. 2-11 Crystal structure of the ligand HL (H atoms omitted from the structure)

2.3.2 配体锂盐二聚体 L_2-Li_2 的结构表征

对 L_2-Li_2 核磁共振氢谱进行分析，化学位移为 2.57 和 3.52 ppm 处观察到两个单峰，积分面积共为 4，归属为与吲哚 3-位相连的两个亚甲基的 4 个质子；化学位移为 0.83-1.70、2.17 和 2.98 ppm 处，积分面积共为 16，归属为吲哚 1-位吡咯烷基上的亚甲基的质子；化学位移为 3.14、3.89、4.09 和 4.36 ppm 处，积分面积共为 8，归属为吲哚 1-位 2-吡咯烷基乙基上的乙基的质子；化学位移为 6.70-7.93 ppm 积分面积为 28 个质子，归属为吲哚和苯基上的 28 个质子，与我们前期报道的 $[1-CH_3OCH_2CH_2-3-(Ph_2PCH_2)C_8H_4N]_2Li_2$ 核磁氢谱相似^[88]。并且在核磁共振碳谱中， L_2-Li_2 的 ^{13}C NMR 谱图中吲哚 2-C 的特征峰为 181.8 ppm，这与文献报道的吲哚 2-C 的特征峰 183.4 ppm 基本相符^[88]。在核磁共振磷谱中，-9.1 ppm 处观察到一个四重峰，为配体锂盐二聚体中二苯基膦上 P 原子的信号峰。

L_2-Li_2 : M.p.(sealed): 175-178 °C. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3068, 2989, 2794, 2340, 1675, 1475, 1437, 1358, 1140, 1023, 736, 649, 610. 1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , ppm): δ 7.92-7.22 (m, 12, Ar-H), 6.97-6.91 (m, 10H, Ar-H), 6.76-6.98 (m, 6H, Ar-H), 4.36 (dd, J = 14.8, 4.2 Hz, 2H), 4.09 (m, 2H), 3.89 (dd, J = 15.5, 9.4 Hz, 2H), 3.52 (s, 2H), 3.14 (dd, J = 15.4, 5.1 Hz, 2H), 2.98 (d, J = 11.9 Hz, 2H), 2.57 (s, 2H), 2.17 (dd, J = 12.6, 4.1 Hz, 2H), 1.61 (m, 4H), 1.38-1.22 (m, 4H), 0.90-0.83 (m, 4H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6 , ppm) δ 181.8 (br, 2-C_{indolyl}), 141.2, 140.5, 136.9, 134.7 (d, J = 20.1 Hz), 132.9, (d, J = 18.4 Hz), 131.4 (d, J = 7.2 Hz), 130.6 (d, J = 11.1 Hz), 125.0

(d, $J = 12.2$ Hz), 118.2, 117.5, 116.6, 108.0, 60.1, 56.6, 54.9, 47.8, 28.6. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, C_6D_6 , ppm) δ -9.1 (q, $J = 39.3$ Hz).

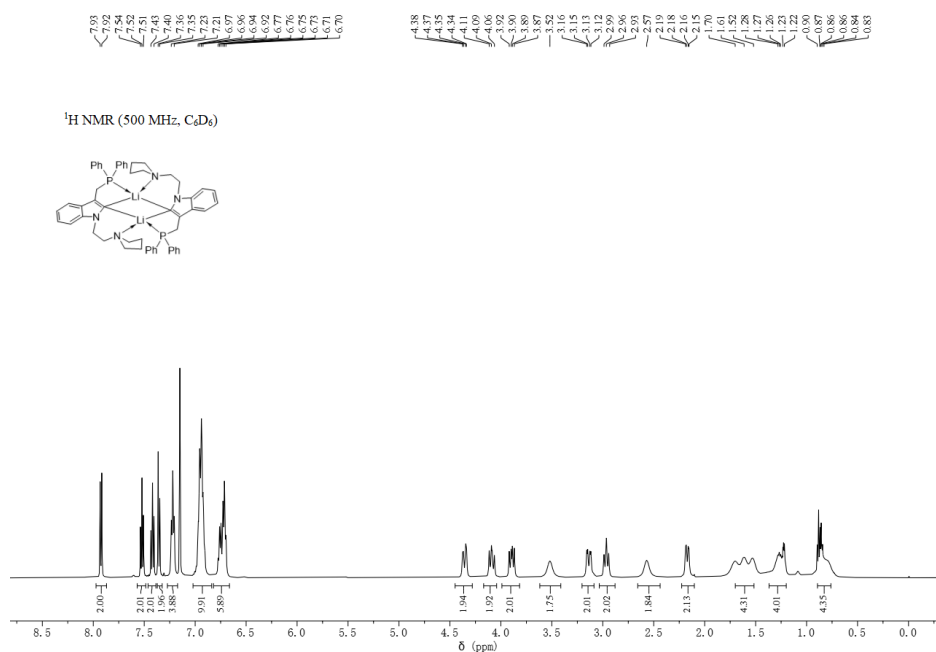


图 2-12 $\text{L}_2\text{-Li}_2$ 的核磁共振氢谱

Fig. 2-12 ^1H NMR spectrum of $\text{L}_2\text{-Li}_2$

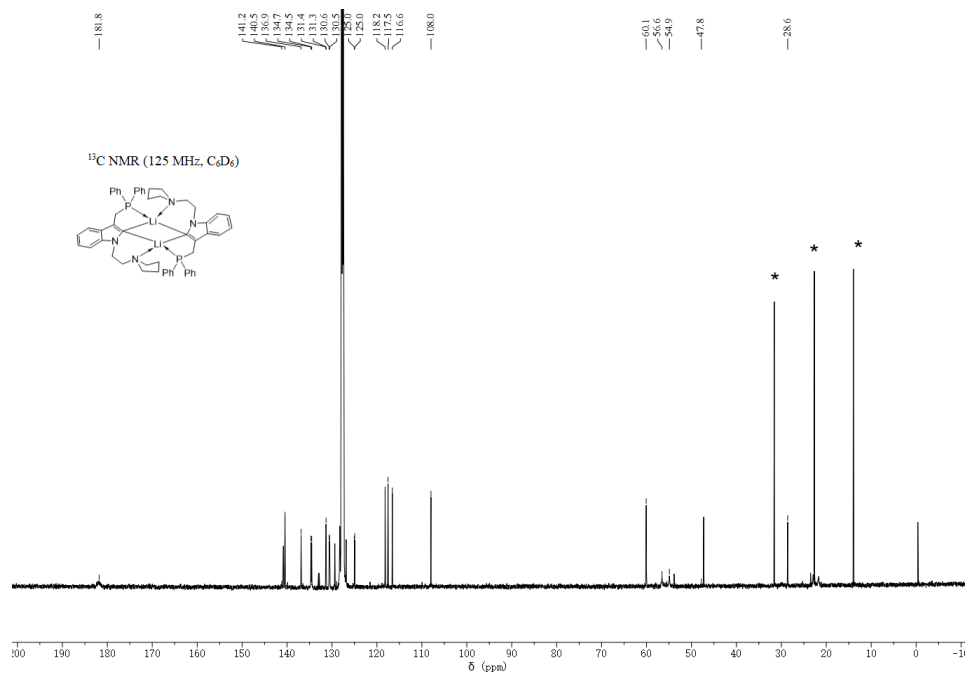
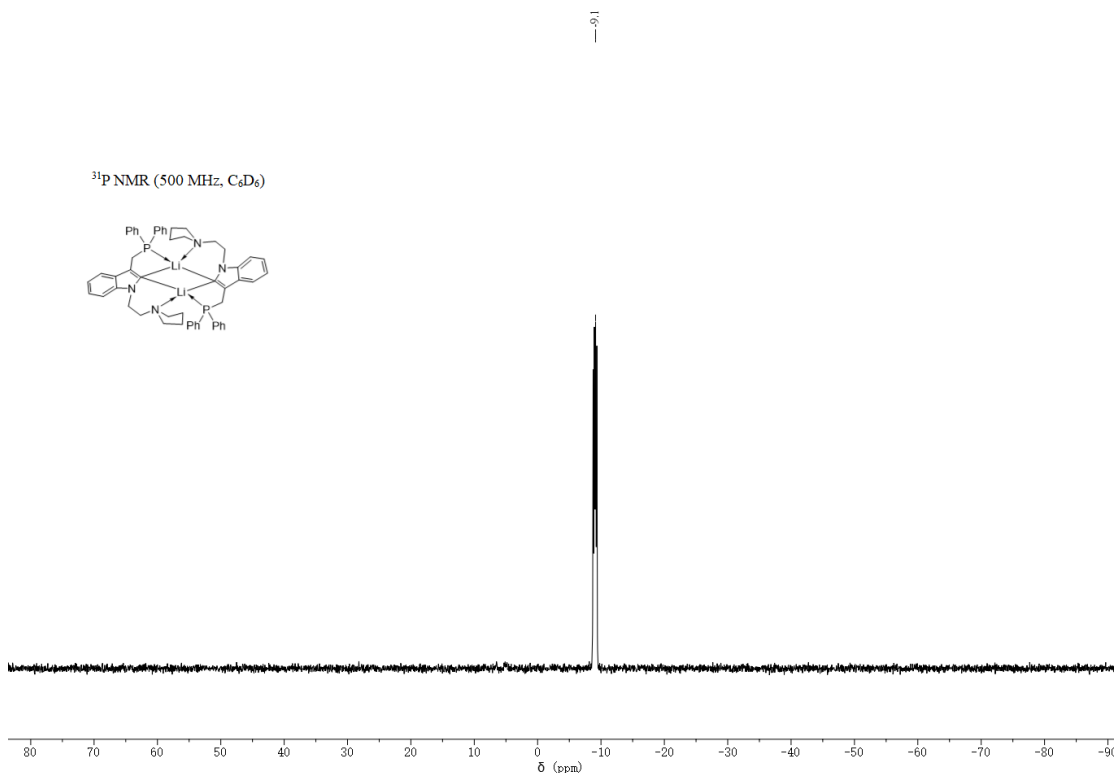
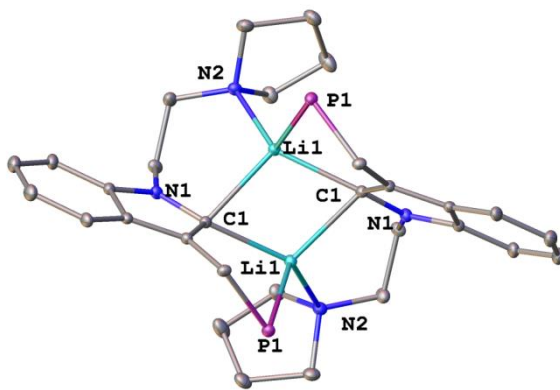


图 2-13 $\text{L}_2\text{-Li}_2$ 的核磁共振碳谱

Fig. 2-13 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of $\text{L}_2\text{-Li}_2$

图 2-14 L_2-Li_2 的核磁共振磷谱Fig. 2-14 $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectrum of L_2-Li_2 图 2-15 L_2-Li_2 的晶体结构图(结构中 H 原子和与二苯基膦基相连的苯环省略)Fig. 2-15 Crystal structure of L_2-Li_2 (All hydrogen atoms and the benzene ring attached to the diphenylphosphino group are omitted)

配体锂盐的二聚体 L_2-Li_2 经过 X-射线单晶衍射确定结构(图 2-15)。属于单斜晶系，空间群为 $P2_1/n$ 。由晶体结构看出，该配体 2-位 C 和二苯基膦的 P 原子均以 κ^1 的配位模式与金属 Li 配位，吡咯烷基的 N 原子同样以 μ^1 的模式配位与另外一个金属 Li 配位，并且吡唑 2-C 原子以 μ^2 的配位模式桥联两个金属中心 Li^+

离子，并且 C(1)-Li(1)和 C(1)-Li(1)'的键长分别为 2.258(9) Å 和 2.165(9)Å，该结构与我们课题组前期报道的[1-CH₃OCH₂CH₂-3-(Ph₂PCH₂)C₈H₄N]₂Li₂ 结构类似，均形成锂盐二聚体，该 C(1)-Li(1)和 C(1)-Li(1)'的键长分别 2.246(7) Å 和 2.166(7) Å，这两种锂盐的键长近乎相等^[88]。

2.3.3 (κ^2_{PC-L}) (κ^3_{PCN-L})RE(μ -Cl)₂Li(THF) [RE = Y(**1**), Er(**2**), Gd(**3**), Lu(**4**), Yb(**5**)]的结构表征

对配合物 **1** 的核磁数据进行分析，在核磁共振氢谱中，化学位移为 1.05 ppm 观察到一个宽峰，积分面积为 4，归属为四氢吡咯的质子；化学位移为 1.39-1.34 ppm 处观察到一个多重峰，积分面积为 12，归属为四氢吡咯和四氢呋喃的质子；化学位移为 2.60-2.62 ppm 处观察到一个多重峰，积分面积为 10，归属为吡啶 1-位 2-吡咯烷基乙基的乙基和四氢吡咯上质子；化学位移为 3.49 ppm 处观察到一个单峰，积分面积为 4，归属为四氢呋喃的质子；化学位移为 3.75 和 3.83 ppm 处，积分面积共为 4，归属为吡啶 3-位亚甲基质子；化学位移为 4.09 ppm 处观察到一个宽峰，积分面积为 2，归属为吡啶 1-位 2-吡咯烷基乙基的乙基质子；化学位移为 8.01-6.63 ppm 积分面积为 28，归属为吡啶和苯基上的 28 个质子，这与我们课题组之前报道的含有吗啉基团的 β -二酮亚胺配体合成的稀土金属配合物结构大致相似，均为氯桥连的异核稀土金属氯化物^[91]。在核磁共振碳谱中，配合物 **1** 的吡啶 2-C 的特征峰为 187.4 ppm，这与文献报道的吡啶 2-C 的特征峰相似，为 188.0 ppm^[88]。然而实验中观察到的信号表现为宽峰，非文献中所报道的双峰，可能是因为配位原子对电子分布的影响导致^[66]。在核磁共振磷谱中，-7.1 ppm 处观察到一个单峰，为配合物 **1** 中二苯基膦基的 P 原子的信号峰，与我们课题组之前报道的由 1-(MeO)CH₂CH₂-3-(Ph₂PCH₂)C₈H₄N 制备的中心金属为 Y³⁺的稀土金属氯化物的核磁共振磷谱相比，磷原子的信号峰出现在-6.5 ppm 处，同样表现为一个单峰，这种信号峰的化学位移差异(从-6.5 ppm 到-7.1 ppm)可能与不同的配体有关^[88]。

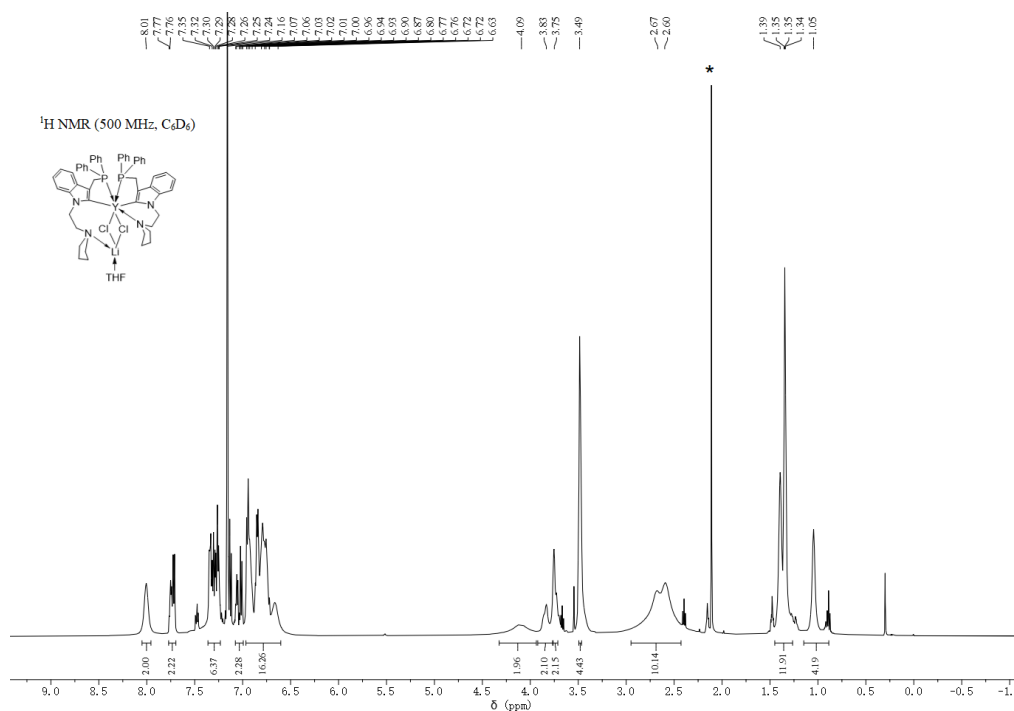


图 2-16 配合物 1 的核磁共振氢谱

Fig.2-16 ^1H NMR spectrum of the complex 1

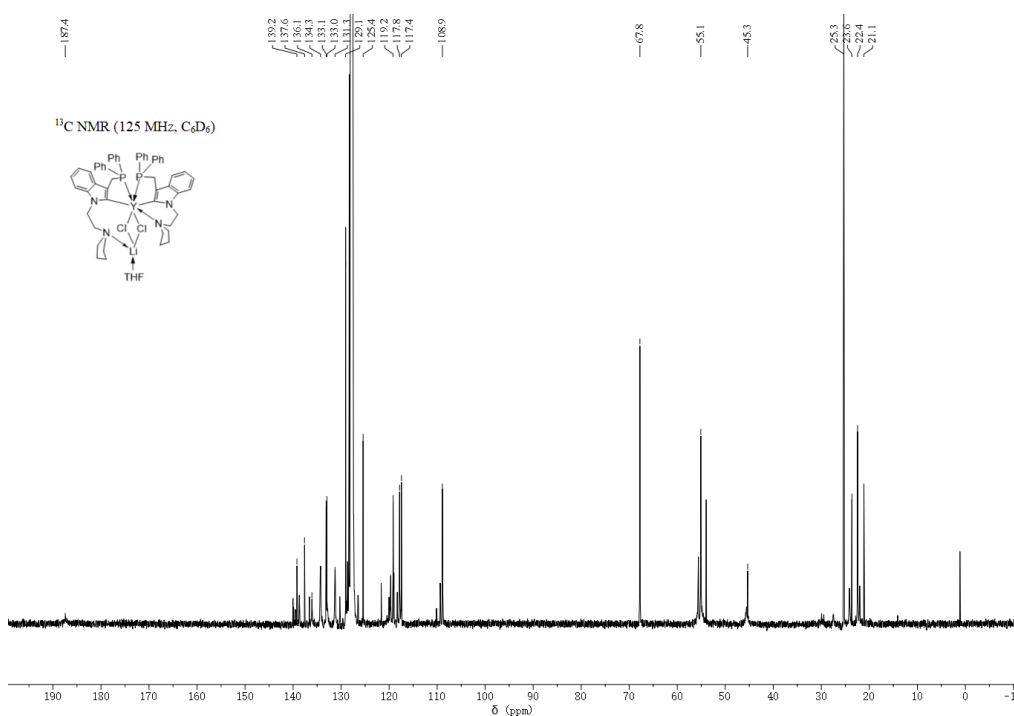


图 2-17 配合物 1 的核磁共振碳谱

Fig. 2-17 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the complex 1

对配合物 4 的核磁数据分析，在核磁共振氢谱中，化学位移为 1.39-1.31 多重峰，积分面积为 16，归属为四氢吡咯与四氢呋喃上的质子；化学位移为 2.75

ppm 观察到一个宽峰, 积分面积为 6, 归属为吡啶 1-位 2-吡咯烷基中的乙基和吡咯烷上的质子; 化学位移为 3.55 ppm 观察到一个三重峰, 积分面积为 6, 归属为吡啶 1-位 2-吡咯烷基中的乙基和四氢呋喃的质子, 化学位移为 3.70 ppm 处观察到一个宽峰, 积分面积为 4, 归属为吡啶 3-位相连的亚甲基的质子; 化学位移为 3.94 ppm 处观察到一个宽峰, 积分面积为 4, 归属为吡啶 1-位 2-吡咯烷基中的乙基的质子; 化学位移为 7.76-6.78 ppm 积分面积为 28, 归属为吡啶和苯基上的 28 个质子; 在核磁共振碳谱中, 配合物 **4** 的吡啶 2-C 的特征峰为 195.3 ppm, 这与我们课题组之前报道的吡啶 2-C 的特征峰基本相符, 为 195.3 ppm^[88]。在核磁共振磷谱中, -5.9 ppm 处观察到一个单峰, 为配合物 **4** 中二苯基膦基的 P 原子的信号峰, 与我们课题组之前报道的由 1-(MeOCH₂CH₂)-3-(Ph₂PCH₂)C₈H₄N) 制备的中心金属为 Lu³⁺ 的稀土金属氯化物的核磁共振磷谱相比, 磷原子的信号峰出现在 -6.6 ppm 处, 同样表现为一个单峰, 磷原子的化学位移差异可能是由于配体结构差异和配位数的影响^[88]。

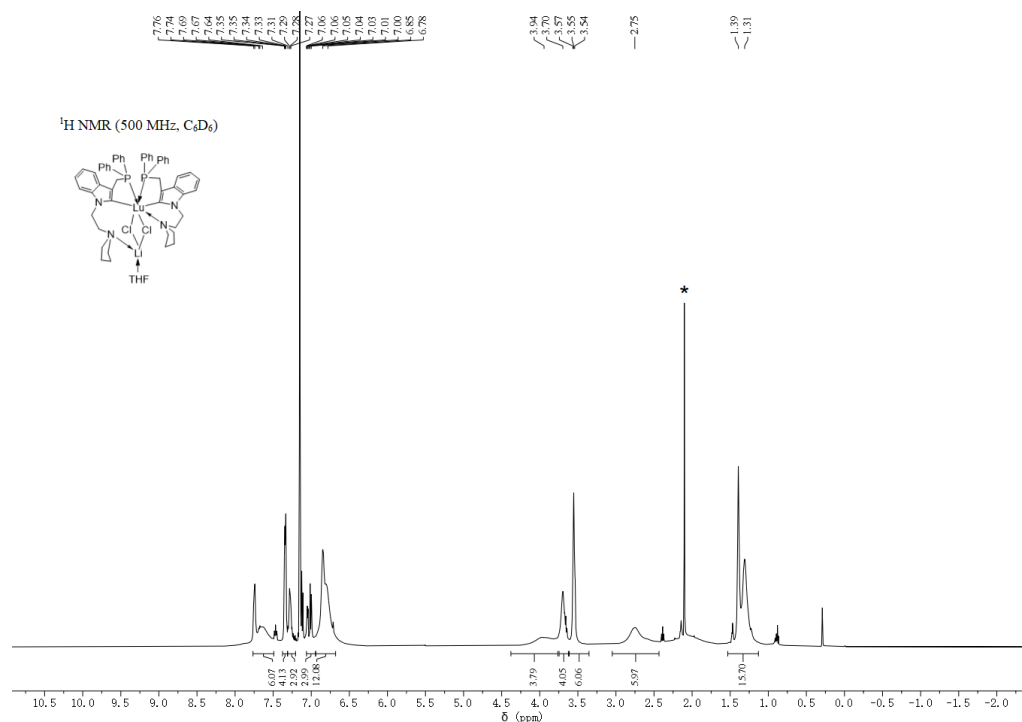
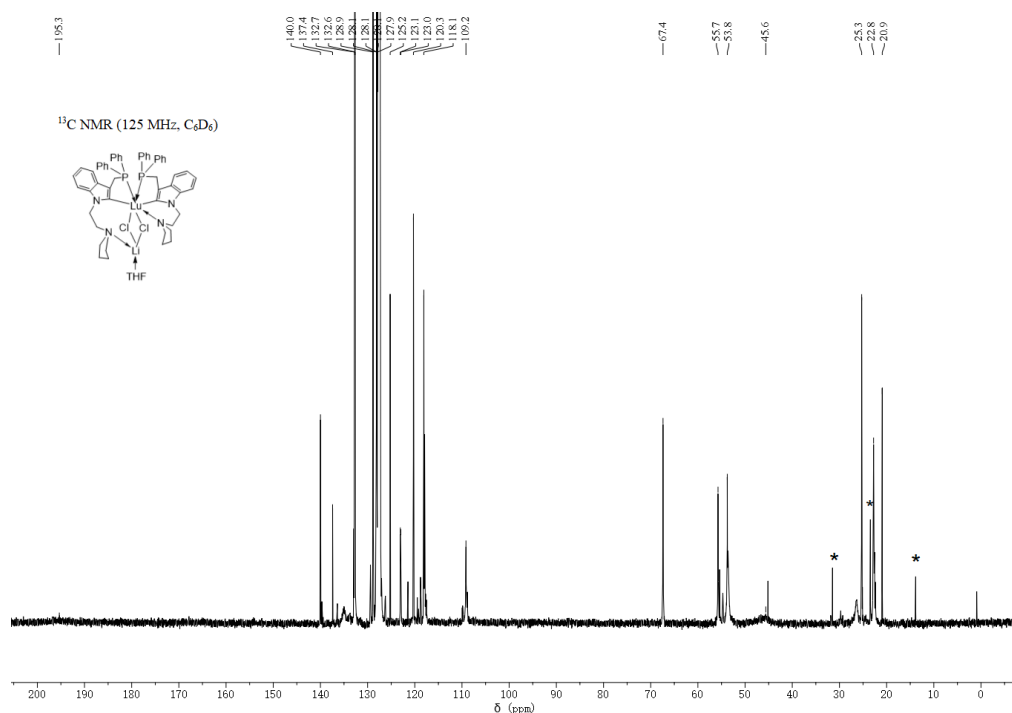


图 2-18 配合物 **4** 的核磁共振氢谱

Fig. 2-18 ¹H NMR spectrum of the complex **4**

图 2-19 配合物 **4** 的核磁共振碳谱Fig. 2-19 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the complex **4**

$(\kappa^2_{\text{PC}}\text{-L})(\kappa^3_{\text{PCN}}\text{-L})\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{LiTHF}$ (**1**) M.p.(sealed): 140-145 °C. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , ppm): 8.01 (br, 2H, Ar-*H*), 7.77-7.76 (m, 2H, Ar-*H*), 7.35-7.24 (m, 6H, Ar-*H*), 7.07-7.00 (m, 2H, Ar-*H*), 6.96-6.73 (m, 16H, Ar-*H*), 4.09 (br, 2H, NCH_2), 3.83 (br, 2H, PCH_2), 3.75 (br, 2H, PCH_2), 3.49 (s, 4H, α -THF), 2.62-2.60 (m, 10H, NCH_2), 1.39-1.33 (m, 12H, CH_2 , β -THF), 1.05 (s, 4H, CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6 , ppm): δ 187.4 (br, 2- $\text{C}_{\text{indolyl}}$), 139.2, 137.6, 136.1, 134.3, 131.1(d, $J = 18.4$ Hz), 131.3, 129.1, 125.4, 119.2, 128.5, 117.8, 108.9, 67.8 (α -THF), 55.1, 45.3, 25.3 (β -THF), 23.6, 22.4, 21.1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, C_6D_6 , ppm): δ -7.05(s). IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3095, 2962, 2794, 2384, 2340, 1627, 1466, 1437, 1360, 1190, 1021, 743, 690, 507. Anal. Calcd. for $\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{LiN}_4\text{OP}_2\text{Y}$: C, 66.64; H, 6.67; N, 4.97; Found: C, 66.24; H, 6.58; N, 4.58.

$(\kappa^2_{\text{PC}}\text{-L})(\kappa^3_{\text{PCN}}\text{-L})\text{Er}(\mu\text{-Cl})_2\text{LiTHF}$ (**2**) M.p.(sealed): 160-163 °C. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3090, 2989, 2878, 2794, 2366, 2231, 1631, 1470, 1433, 1361, 1133, 1018, 734, 692, 505. Anal. Calcd. for $\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{ErLiN}_4\text{OP}_2$: C, 61.92; H, 6.05; N, 4.73. Found: C, 61.62; H, 6.31; N, 4.56.

$(\kappa^2_{\text{PC}}\text{-L})(\kappa^3_{\text{PCN}}\text{-L})\text{Gd}(\mu\text{-Cl})_2\text{LiTHF}$ (**3**) M.p.(sealed): 165-168 °C. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3059, 2971, 2803, 2366, 1631, 1594, 1475, 1431, 1356, 1195, 1093, 1025, 741, 696, 505. Anal. Calcd. for $\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{LiN}_4\text{OP}_2\text{Gd}$: C, 62.60; H, 6.17; N, 4.74. Found: C, 62.32; H, 6.54; N, 4.67.

$(\kappa^2_{\text{PC}}\text{-L})(\kappa^3_{\text{PCN}}\text{-L})\text{Lu}(\mu\text{-Cl})_2\text{LiTHF}$ (**4**) M.p.(sealed): 150-153 °C. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , ppm): 7.76-7.64 (m, 6H, Ar-*H*), 7.35-7.33 (m, 4H, Ar-*H*), 7.29-7.27 (m, 3H, Ar-*H*), 7.06-7.00 (m, 3H, Ar-*H*), 6.85-6.78 (m, 12H, Ar-*H*), 3.94 (br, 4H, NCH_2), 3.70 (br, 4H, PCH_2), 3.55 (t, $J = 6.0$ Hz, 6H, NCH_2 , THF), 2.75 (br, 6H, NCH_2), 1.39-1.31 (m, 16H, CH_2 , THF). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6 , ppm): δ 195.3 (br, 2- $\text{C}_{\text{indolyl}}$), 140.0, 137.4, 132.7 (d, $J = 12.6$ Hz), 128.9, 128.1 (d, $J = 3.5$ Hz), 127.9, 125.2, 123.1 (d, $J = 12.3$ Hz), 120.3, 118.1, 109.2, 67.4 (α -THF), 55.7, 53.8, 45.6, 25.3 (β -THF), 22.8 (br), 20.9. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, C_6D_6 , ppm): δ -6.92(s). IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3059, 2971, 2790, 2375, 2331, 1629, 1600, 1517, 1473, 1098, 745, 699. Anal. Calcd. for $\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{LiLuN}_4\text{OP}_2$: C, 61.52; H, 6.01; N, 4.70. Found: C, 61.37; H, 6.41; N, 4.53.

$(\kappa^2_{\text{PC}}\text{-L})(\kappa^3_{\text{PCN}}\text{-L})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{LiTHF}$ (**5**) M.p.(sealed): 170-175 °C. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3050, 2975, 2803, 2388, 2340, 1805, 1633, 1477, 1439, 1365, 1188, 1091, 741, 505. Anal. Calcd. for $\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{LiN}_4\text{OP}_2\text{Yb}$: C, 61.62; H, 6.02; N, 4.71. Found: C, 61.71; H, 6.40; N, 4.67.

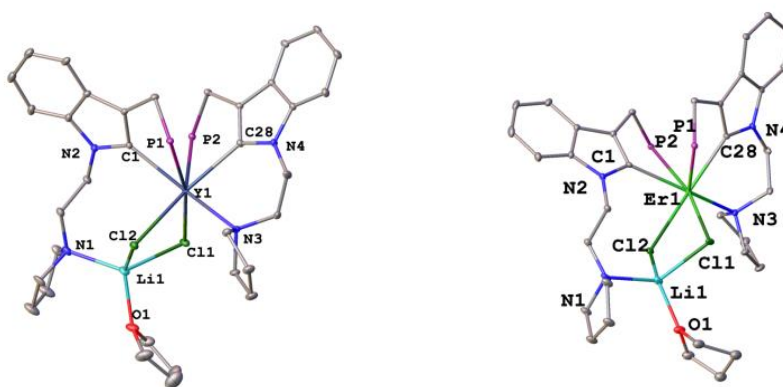


图 2-20 配合物 **1**(左)和 **2**(右)的晶体结构图(结构中 H 原子和与二苯基膦基相连的苯环省略)

Fig. 2-20 Crystal structures of complexes **1** (left) and **2** (right) (All hydrogen atoms and the benzene ring attached to the diphenylphosphino group are omitted)

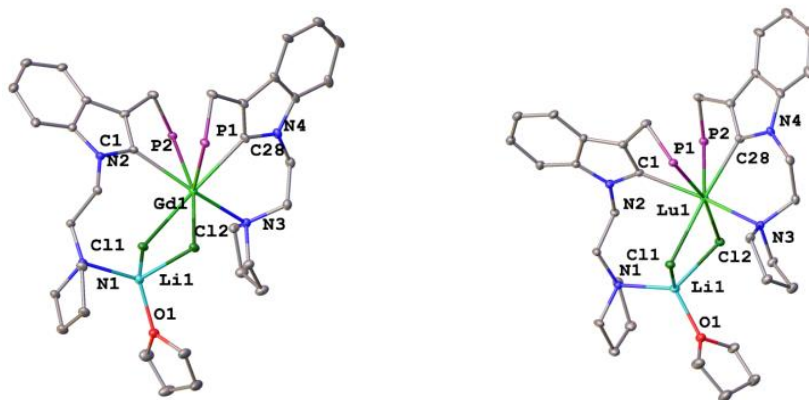


图 2-21 配合物 **3**(左)和 **4**(右)的晶体结构图(结构中 H 原子和与二苯基膦基相连的苯环省略)

Fig. 2-21 Crystal structures of complexes **3** (left) and **4** (right) (All hydrogen atoms and the benzene ring attached to the diphenylphosphino group are omitted)

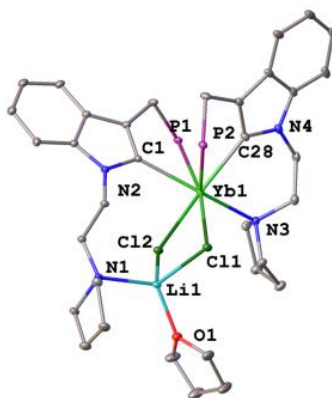


图 2-22 配合物 **5** 的晶体结构图(结构中 H 原子和与二苯基膦基相连的苯环省略)

Fig. 2-22 Crystal structures of complexes **5** (All hydrogen atoms and the benzene ring attached to the diphenylphosphino group are omitted)

通过配合物 **1-5** 的晶体结构分析可知，不同的中心金属得到均是由两个配体构成的异核双金属稀土金属氯化物，其结构特征表现为通过氯离子桥连了 RE^{3+} 和 Li^+ ，形成了独特的双金属中心结构，一个配体以 $\kappa^3\text{PCN}$ 的形式和 RE^{3+} 螯合，另一个配体以 $\kappa^2\text{PC}$ 的形式和 RE^{3+} 螯合，稀土金属离子配位数均为七，该结构与 Teuben 教授课题组所报道的双苯甲脒基钪化合物结构相类似，两个苯甲脒基配体通过氮原子上的孤对电子与钪中心形成 σ -配位，得到了氯离子桥连的异核双金属稀土金属氯化物，并且 Li^+ 上有两个四氢呋喃分子配位^[89]。稀土金属氯化物 **1-5** 的部分键长、键角见表 2-1。

表 2-1 稀土金属氯化物 **1-5** 的主要键长(Å)及键角(°)Table 2-1 The main bond lengths (Å) and angles (°) of rare-earth metal chlorides **1-5**

	Y (1)	Er (2)	Gd (3)	Lu (4)	Yb (5)
RE-P1	3.1742(12)	3.1580(13)	3.1660(15)	3.1029(19)	3.1022(12)
RE-P2	3.0668(12)	3.0504(13)	3.0357(14)	3.0097(18)	3.0250(12)
RE-C1	2.450(4)	2.427(5)	2.465(6)	2.405(6)	2.398(4)
RE-C28	2.449(4)	2.425(5)	2.497(6)	2.399(6)	2.403(5)
RE-Cl1	2.7433(13)	2.7301(13)	2.7729(15)	2.6408(18)	2.6515(12)
RE-Cl2	2.6579(12)	2.6352(13)	2.7266(14)	2.6909(17)	2.6949(12)
RE-N3	2.606(4)	2.594(4)	2.593(5)	2.527(6)	2.529(4)
C11-RE-P1	86.04(5)	76.34(4)	78.07(4)	86.51(3)	86.60(4)
C11-RE-P2	140.70(6)	167.10(4)	138.56(4)	138.47(4)	141.62(5)
P1-RE-P2	111.17(6)	111.64(3)	110.58(3)	112.39(4)	112.25(3)
C1-RE-C28	100.17(14)	99.7(2)	110.57(10)	99.7(2)	100.64(16)
C1-RE-P1	73.45(17)	73.86(11)	70.19(12)	69.95(10)	73.87(14)
C1-RE-P2	64.11(16)	64.09(10)	64.49(12)	64.07(10)	63.93(13)
Cl2-RE-Cl1	80.83(5)	81.14(4)	80.72(4)	80.32(4)	80.26(4)

通过对晶体结构的键长、键角数据分析可知：RE-Cl(av.)的平均键长为 2.7006(4) Å (**1**)，2.6260(13) Å (**2**)，2.7501(15) Å (**3**)，2.6658(18) Å (**4**)，2.6732(12) Å (**5**)；RE-P(av.)的平均键长为 3.1205(12) Å (**1**)，3.1042(13) Å (**2**)，3.1008(19) Å (**3**)，3.0563(15) Å (**4**)，3.6360(12) Å (**5**)，通过上述键长我们可以发现，配合物 **3** 的平均键长最长，配合物 **4** 的平均键长最短，与文献中 PNP 配体的稀土烷基配合物中 P(1)-Y(1)键长 3.1770(9) Å，P(2)-Y(1)键长 3.116(1) Å 以及 β -二亚胺稀土金属配合物中 Y(1)-P(1)键长 3.065(12) Å 结论相符^[44, 66, 90]；并且与我们课题组之前

所报道的 PCO 钳型稀土金属氯化物的键长相比,也是大致相等 3.1140(18)Å(1), 3.1385(14)Å(2), 3.1356(14)Å(3), 3.129(2)Å(4), 3.1369(13)Å(5)^[84]; RE-N(3)的键长为 2.606(4)Å(1), 2.594(4)Å(2), 2.593(5)Å(3), 2.527(6)Å(4), 2.529(4)Å(5); RE-C(av.)的平均键长为 2.527(4)Å(1), 2.426(5)Å(2), 2.481(6)Å(3), 2.402(6)Å(4), 2.400(5)Å(5), 与我们课题组之前报道的 PCO 钳型稀土金属氯化物相比 Yb(1)-C(1)键长 2.466(7), Er(1)-C(1)键长 2.492(8), Y(1)-C(1)键长 2.503(1), Lu(1)-C(1)键长 2.456(11), Gd(1)-C(1)键长 2.548(7)大致相同,说明可能有相同的成键机理与性质^[66, 84]。通过对键角进行分析可知, C11-RE-P1, C11-RE-P2, C1-RE-P1, P1-RE-P2, C1-RE-P2, C12-RE-C11 这几种键角变化幅度均不是很明显,表明夹角相对稳定,不为中心金属的改变而有较大的变化。但相比较来说, C1-RE-C28 变化较为明显,可能是与不同中心金属离子半径大小有关。

2.4 本章小结

以 3-(二甲氨基)亚甲基吡啶、二苯基膦及 1-(2-氯乙基)吡咯烷盐酸盐为原料,合成了新型含富电子吡啶骨架 PCN 钳型配体前体[1-(2-*N*-C₄H₈N)CH₂CH₂-3-(Ph₂P)CH₂-C₈H₅N](HL)。随后在低温条件下,与过量的正丁基锂在正己烷溶液中,对 2-位吡啶的碳氢键活化,成功制备出配体锂盐的二聚体 **L₂-Li₂**。再使用 2 当量配体锂盐的二聚体与 1 当量的三氯稀土反应,经过后处理,得到一系列含 1,3-二取代吡啶基 PCN 钳型稀土金属氯化物(κ^2_{PC-L}) (κ^3_{PCN-L})RE(μ -Cl)₂Li(THF), [RE = Y(1), Er(2), Gd(3), Lu(4), Yb(5)]。采用红外光谱、元素分析、核磁共振波谱和单晶 X-射线衍射技术表征了配合物的结构及组成:稀土金属中心(RE³⁺)与锂离子(Li⁺)通过氯桥连形成了异核双金属结构,稀土金属中心为七配位变形八面体构型,其中吡咯烷基团的空间位阻效应使得两个配体分别以 κ^3_{PCN} 和 κ^2_{PC} 模式键合。

通过分析配合物的键长键角数据,发现 RE-Cl、RE-P、RE-N、RE-C 等的键长参数均呈现规律性递减趋势这符合镧系收缩规律,即随着稀土元素原子序数的增加,离子半径逐渐减小,从而导致配位键的键长也相应减小,键能相应增大,进而使配位键的稳定性增强。这些现象充分印证了镧系收缩效应对配位键性质的影响,同时也表明镧系收缩可能进一步影响配合物的空间位阻和反应性。

第三章 稀土金属氯化物催化异戊二烯聚合的性能研究

3.1 引言

天然橡胶作为一种重要的自然资源,在我们的日常生活和工业生产中扮演着不可或缺的角色。然而,天然橡胶的生产主要集中在热带地区,全球约 85%的天然橡胶产自泰国、印尼、马来西亚和西非等地,这种区域限制使得天然橡胶的供应面临着诸多不稳定因素^[92]。许多国家和企业开始积极寻找天然橡胶的替代品,而合成橡胶作为一种主要由石油化工产品制成的替代材料,已经在汽车工业、日用品制造等领域得到了广泛应用^[93,94]。因此,合成顺式-1,4-聚异戊二烯因其化学成分和立体结构与天然橡胶相似,近几十年来备受关注,并得到了极大的改善^[95-97]。聚异戊二烯是一种合成橡胶,主要由异戊二烯单体聚合而成,它与天然橡胶在结构和性能上非常相似,具有良好的弹性、抗撕裂性和耐老化性^[98]。聚异戊二烯有多种异构体,其中顺式-1,4-聚异戊二烯(异戊橡胶)是应用最广泛的类型,这种橡胶主要用于制造轮胎、胶管、胶鞋等工业制品,此外,聚异戊二烯还用于生产医用胶塞、海绵、体育用品等^[99]。聚异戊二烯的性能可通过调整聚合条件和添加改性剂来优化,以满足不同应用需求^[100]。目前,已有大量报道称均相金属催化体系可促进异戊二烯的顺式-1,4-聚合,其中以稀土金属为中心的体系已被证明是催化异戊二烯顺式-1,4-聚合的最有效催化剂^[101, 102]。

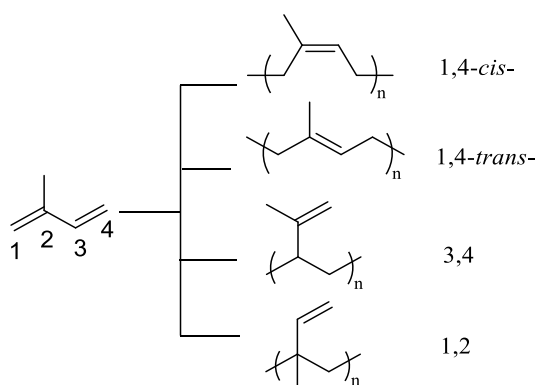


图3-1异戊二烯的四种聚合方式

Fig 3-1 Four types of polymerization of isoprene

3.2 实验部分

3.2.1 主要实验药品

异戊二烯在探索平台上购买，在使用前用经 CaH_2 干燥 3 天后，减压蒸馏，带入手套箱备用。所用的铝试剂： AlMe_3 , AlEt_3 和 Al^iBu_3 ；硼试剂： $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ，均为市售产品，购买后可以直接使用。

3.2.2 主要实验仪器

聚异戊二烯的数均分子量及分子量分布由 Agilent PL-GPC220 测得。其玻璃化转变温度是通过差示扫描量热仪 DSC-25 测得。聚合物的核磁共振波谱表征由德国布鲁克公司的 Bruker-AV 500 核磁波谱仪测定。

3.2.3 具体实验方法

所有异戊二烯聚合反应操作均在高纯氩气氛围的手套箱中进行。称取稀土金属氯化物($10\ \mu\text{mol}$)加入装有搅拌磁子的 15 mL 反应瓶中，加入 2.5 mL 干燥氯苯，搅拌均匀，随后加入硼试剂($10\ \mu\text{mol}$)继续搅拌 5 min，再加入 1 mol/L 的有机铝试剂($50\ \mu\text{mol}$, 0.05 mL)，充分搅拌均匀后，加入异戊二烯单体(0.34 g, 5 mmol)，室温下反应。在一定时间后向体系中加入 10 mL 无水甲醇以淬灭反应，此时观察到有大量的白色絮状物沉淀析出，即为聚合物。将所得产物经过滤分离，真空加热干燥至恒重，准确称量并计算单体的转化率。为进一步纯化聚合物样品，采用干燥的四氢呋喃将产物完全溶解，随后加入过量甲醇再次沉淀，经过滤收集后再次置于真空加热干燥至恒重。纯化后的聚合物样品分别溶解于氘代氯仿和四氢呋喃，分别用于核磁共振波谱测试与 GPC 表征。

3.3 实验结果

利用合成的新型稀土金属配合物 **1** 作为催化剂前体，对催化异戊二烯聚合的反应条件进行了详细的探究和考察。通过设计实验方案，探究多种关键因素对聚合反应的影响。具体实验操作方法以及实验结果列表如下：

如表 3-1 所示。当使用稀土配合物与有机硼试剂或稀土配合物与有机铝试剂的二元催化体系时，均未观察到有效聚合物。这一现象表明，仅通过此类稀土金

属氯化物，与硼试剂或者铝试剂组成的二元催化体系无法实现异戊二烯聚合，通过相关文献的查阅，尝试使用三元催化体系^[66, 84]。

表 3-1 双组分体系催化异戊二烯的聚合数据^a

Table 3-1 Data on the polymerization of isoprene catalyzed by a two-component system^a

Entry	Cat.	AlR ₃	Borate ^b	Time (h)	Conv. (%)
1	1	-	A	24	-
2	1	-	B	24	-
3	1	-	C	24	-
4	1	AlMe ₃	-	24	-
5	1	AlEt ₃	-	24	-
6	1	Al ⁱ Bu ₃	-	24	-

^aC₆H₅Cl as solvent, Cat. = 10 μmol, [Cat.]:[IP] = 1:500, Vol(Sol)/Vol(IP) = 5. Temperature = 20 °C, [Cat.]:[AlR₃]:[IP] = 1:5:500. [Cat.]:[Borate]:[IP] = 1:1:500. ^bA = [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄], B = [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], C = B(C₆F₅)₃.

之后尝试构筑三组分催化体系，并成功实现了对异戊二烯的高效聚合。首先，探究硼铝试剂加料顺序的影响：先加入稀土金属氯化物，然后加入溶剂搅拌至溶解后，加入铝试剂，随后再加入硼试剂，最后加入异戊二烯单体(Table 3-2, entries 1-9)。从实验数据中可以得出，当使用的硼试剂为[PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄]时，铝试剂为 AlMe₃ 时，没有催化活性。而铝试剂使用 AlEt₃ 时，催化效果较优异，聚合物的数均分子量为 15.7×10⁴ g/mol，分子量分布 $\bar{D}$ = 2.07，聚合物的 1,4-选择性 98.3%，但是反应时间较长(24 h)；而铝试剂为 AlⁱBu₃ 时，24 h 转化率只能达到 60 %。从 entries 4-6 看出，当使用的硼试剂的为[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]时，只有 AlⁱBu₃ 才能反应，而其他两种铝试剂均不反应，并且聚合反应在 12 h 方能反应完全，得到的聚合物数均分子量为 14.1×10⁴ g/mol，分子量分布 $\bar{D}$ = 2.46，聚合物的 1,4-选择性 98.1%。当使用的硼试剂为 B(C₆F₅)₃ 时，而铝试剂选择了 AlⁱBu₃ 才能表现出催化活性，但 24 h 转化率只达到 64%，其数均分子量也只有 10.4×10⁴ g/mol，分子量分布 $\bar{D}$ = 2.34，聚合物 1,4-选择性 98.4%。

表 3-2 不同的助催化剂与加料顺序对异戊二烯聚合的影响^aTable 3-2 Effect of different co-catalysts and feeding sequence on isoprene polymerization^a

Entry	AlR ₃	Borate	Time (h)	Conv. (%)	$M_n^b \times 10^4$	$\bar{D}^b$	1,4 ^c (%)	3,4 ^c (%)	T_g^e (°C)
1	AlMe ₃	A	24	trace	-	-	-	-	-
2	AlEt ₃	A	24	100	15.7	2.07	98.3	1.7	-66.07
3	Al ⁱ Bu ₃	A	24	60	7.7	2.41	98.5	1.5	-65.78
4	AlMe ₃	B	24	-	-	-	-	-	-
5	AlEt ₃	B	24	trace	-	-	-	-	-
6	Al ⁱ Bu ₃	B	12	100	14.1	2.46	98.1	1.9	-65.50
7	AlMe ₃	C	24	-	-	-	-	-	-
8	AlEt ₃	C	24	trace	-	-	-	-	-
9	Al ⁱ Bu ₃	C	24	64	10.4	2.34	98.4	1.6	-64.79

^aGeneral condition: Cat. = 10 μ mol, Cat. = **1**, [Cat.]:[Borate]:[AlR₃]:[IP] = 1:1:5:500, Vol(Sol)/Vol(IP) = 5, A = [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄], B = [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], C = B(C₆F₅)₃, Temperature = 20 °C. Addition sequence: Cat., then AlR₃, last Borate. ^bDetermined by means of GPC against polystyrene standards in THF at 40 °C. ^cDetermined by ¹H NMR. ^dDetermined by ¹³C-int NMR. ^eMeasured by DSC.

随后探究顺序为：先加入稀土金属氯化物，然后加入溶剂后搅拌至溶解后并加入铝试剂，随后再加入硼试剂，最后加入异戊二烯单体(Table 3-3, entries 1-9)。从实验数据中可以得出，当使用的硼试剂为[PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄]时，三种铝试剂均可以使催化体系表现出较优异的催化活性，其中铝试剂使用时 AlⁱBu₃ 的催化效果最佳，在 8 h 内即可反应完全，并且聚合物数均分子量为 18.5×10⁴ g/mol，分子量分布 $\bar{D}$ = 1.85，聚合物顺式-1,4-选择性 99.2%，并且无反式产物。从 entries 4-6 分析可知，当使用的硼试剂为[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]时，铝试剂选用 AlMe₃ 时，催化体系无活性。而当铝试剂选用 AlEt₃ 时，展现出良好的催化活性，可在 12 h 内反应完全，数均分子量为 14.1×10⁴ g/mol，分子量分布 $\bar{D}$ = 2.31，聚合物顺式-1,4-选择性 98.2%。当铝试剂选用 AlⁱBu₃ 时也有催化效果，只不过反应时间较长(15 h)才能反应完全。从 entries 7-9 分析可知，当使用的硼试剂为 B(C₆F₅)₄ 时，铝试

剂使用 AlEt_3 效果较佳, 但反应时间较长(20 h)才能反应完全, 但数均分子量较大 $27.2 \times 10^4 \text{ g/mol}$, 分子量分布 $\bar{D} = 2.03$, 聚合物顺式-1,4-选择性 98.3%。

通过对上述实验结果的总结可知, 在三组分催化体系中, 硼铝试剂的种类和加料顺序当为: 先加稀土金属氯化物, 然后依次加入 $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, Al^iBu_3 , 最后加入异戊二烯单体时, 催化效果最佳, 得到较高的反应转化率, 较大的数均分子量与较窄的分子量分布。先加入硼试剂的效果较好的原因可能是通过与稀土金属中心的配位作用, 进一步调节金属中心的电子环境, 使其更有利于后续铝试剂的烷基化反应。可能有助于形成更稳定且活性更高的催化活性中心, 从而提高聚合反应的整体效率。

表 3-3 不同的助催化剂与加料顺序对异戊二烯聚合的影响^a

Table 3-3 Effect of different co-catalysts and feeding sequence on isoprene polymerization^a

Entry	AlR_3	Borate	Time (h)	Conv (%)	M_n^b $\times 10^4$	$\bar{D}^b$	1,4 ^c (%)		3,4 ^c (%)	T_g^e (°C)
							1,4- <i>cis</i> ^d	1,4- <i>trans</i> ^d		
1	AlMe_3	A	12	100	18.7	2.36	98.1	1.2	0.7	-64.16
2	AlEt_3	A	12	100	9.6	2.17		98.8	1.2	-66.54
3	Al^iBu_3	A	8	100	18.5	1.85	99.2	0	0.8	-65.61
4	AlMe_3	B	24	trace	-	-	-	-	-	-
5	AlEt_3	B	12	100	14.1	2.13		98.2	1.8	-65.91
6	Al^iBu_3	B	15	100	24.7	2.56		98.1	1.9	-65.99
7	AlMe_3	C	24	60	13.4	1.71		98.7	1.3	-65.82
8	AlEt_3	C	10	100	27.2	2.03		98.3	1.7	-65.94
9	Al^iBu_3	C	12	trace	-	-	-	-	-	-

^aGeneral condition: Cat. = 10 μmol , Cat. = **1**, [Cat.]:[Borate]:[AlR_3]:[IP] = 1:1:5:500, Vol(Sol)/Vol(IP) = 5, A = $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, B = $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, C = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Temperature = 20 °C. Addition sequence: Cat., then Borate, last AlR_3 . ^bDetermined by means of GPC against polystyrene standards in THF at 40 °C.

^cDetermined by ^1H NMR. ^dDetermined by ^{13}C -int NMR. ^eMeasured by DSC.

接着筛选不同的溶剂对催化异戊二烯聚合的影响, 如表 3-4 所示。当反应的溶剂换成蒸馏处理过的四氢呋喃、甲苯、正己烷时, 催化效果均比较差。原因可

能是,当溶剂为四氢呋喃和甲苯时,四氢呋喃与稀土金属阳离子配位较强,降低单体接入的活性位点;甲苯与金属阳离子形成 π 配位,阻碍 η^1 - σ -烯丙基中间体向反式- η^3 - π -烯丙基中间体的转换^[103, 104]。当使用正己烷时,稀土金属氯化物在正己烷中溶解度较差;而氯苯作为催化聚合的溶剂时,由于氯原子可以与稀土阳离子形成弱的配位,并且位阻较小,所以氯苯是所筛选溶剂的最优溶剂^[11, 105]。

表 3-4 不同溶剂对催化异戊二烯聚合的影响^aTable 3-4 Effect of different solvents on catalytic isoprene polymerization^a

Entry	Solvent	Time (h)	Conv. (%)	M_n^b $\times 10^4$	D^b	1,4 ^c (%)		3,4 ^c (%)	T_g^e (°C)
						1,4- <i>cis</i> ^d	1,4- <i>trans</i> ^d		
1	PhCl	8	100	18.5	1.85	99.2	0	0.8	-65.61
2	Tol	24	trace	-	-	-	-	-	-
3	THF	24	trace	-	-	-	-	-	-
4	Hex	24	-	-	-	-	-	-	-

^a Cat. = 10 μ mol, Cat. = **1**, [Cat.]:[Borate]:[AlR₃]:[IP] = 1:1:5:500, Vol(Sol)/Vol(IP) = 5, Borate = [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄], AlR₃ = Al^{*i*}Bu₃. Addition sequence: Cat., then Borate, last AlR₃. ^bDetermined by means of GPC against polystyrene standards in THF at 40 °C. ^cDetermined by ¹H NMR. ^dDetermined by ¹³C-int NMR. ^eMeasured by DSC.

随后筛选了不同的催化反应温度对聚合的影响 (表 3-5, entries 1-3)。随着反应温度的升高,催化反应速率明显加快,反应转化率相应提高,聚合物数均分子量增大,但分子量分布变宽,并且配合物 **1** 的选择性在不同温度下基本无太大变化。具体而言,当反应温度为 40 °C 时,聚合反应在 7 小时内即可完全转化。此时,聚合物的数均分子量 M_n 达到 25.1×10^4 g/mol,但分子量分布 D 相对较宽,为 3.15。相比之下,当反应温度降低至 0 °C 时,即使反应时间延长至 24 小时,转化率也仅为 50%。此时,聚合物的数均分子量 M_n 为 10.5×10^4 g/mol,分子量分布 D 较窄,为 1.50。表明在低温条件下,催化体系催化活性较低。

表 3-5 不同温度的对催化异戊二烯聚合的影响^aTable 3-5 Effect of different temperatures on catalytic isoprene polymerization^a

Entry	Temp. (°C)	Time (h)	Conv. (%)	M_n^b $\times 10^4$	D^b	1,4 ^c (%)		3,4 ^c (%)	T_g^e (°C)
						1,4- <i>cis</i> ^d	1,4- <i>trans</i> ^d		
1	0	24	50	10.5	1.50	98.6		1.4	-64.25

续表 3-5

Entry	Temp. (°C)	Time (h)	Conv. (%)	M_n^b $\times 10^4$	$\bar{D}^b$	1,4 ^c (%)		3,4 ^c (%)	T_g^e (°C)
						1,4- <i>cis</i> ^d	1,4- <i>trans</i> ^d		
2	20	8	100	18.5	1.83	99.2	0	0.8	-65.61
3	40	7	100	25.1	3.15	98.5		1.5	-65.57

^aGeneral condition: in C₆H₅Cl, Cat. = 10 μmol, Cat. = **1**, [Cat.]:[Borate]:[AlR₃]:[IP] = 1:1:5:500, Vol(Sol)/Vol(IP) = 5, Borate = [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄], AlR₃ = AlⁱBu₃. Addition sequence: Cat., then Borate, last AlR₃.

^bDetermined by means of GPC against polystyrene standards in THF at 40 °C. ^cDetermined by ¹H NMR. ^dDetermined by ¹³C-int NMR. ^eMeasured by DSC.

之后又尝试了不同的铝试剂用量对稀土金属配合物催化异戊二烯聚合作用。(表 3-6, entries 1-5)。通过对实验数据的分析,随着铝试剂与催化剂摩尔比的升高,反应时间显著缩短,聚合物的数均分子量 M_n 和分子量分布 $\bar{D}$ 均呈现上升趋势,且基本遵循线性规律。当铝试剂与催化剂的摩尔比小于 5 时,反应时间为 8h 均反应不完全,说明随着铝试剂与催化剂的比值减小,对于催化异戊二烯的聚合效果是逐渐降低的。相反,而当铝试剂与催化剂摩尔比大于或等于 5 时,在较短的时间内聚合反应能够完全进行的。但相比较 1,4-选择性和分子量分布方面,当铝试剂与催化剂比值等于 5 时,此时催化效果最佳,得到的聚合物 1,4-选择性最高为 99.2%,分子量分布最窄为 1.85。

表 3-6 不同铝试剂用量对催化异戊二烯聚合的影响^aTable 3-6 Effect of different amounts of aluminum reagents on catalytic isoprene polymerizations^a

Entry	[Al]/[RE]	Time (h)	Conv. (%)	M_n^b $\times 10^4$	$\bar{D}^b$	1,4 ^c (%)		3,4 ^c (%)	T_g^e (°C)
						1,4- <i>cis</i> ^d	1,4- <i>trans</i> ^d		
1	7	6	100	22.2	2.20	98.3		1.7	-65.14
2	6	7	100	19.4	2.38	98.7		1.3	-65.24
3	5	8	100	18.5	1.85	99.2	0	0.8	-65.61
4	4	8	66	14.3	1.64	98.8		1.2	-65.06
5	3	8	50	11.7	2.48	98.2		1.8	-65.63

^aGeneral condition: in C₆H₅Cl, Cat. = 10 μmol, Cat. = **1**, [Cat.]:[Borate]:[IP] = 1:1:500, Vol(Sol)/Vol(IP) = 5, Borate = [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄], AlR₃ = AlⁱBu₃. Addition sequence: Cat., then Borate, last AlR₃.

^bDetermined by means of GPC against polystyrene standards in THF at 40 °C. ^cDetermined by ¹H NMR.

^dDetermined by ¹³C-int NMR. ^eMeasured by DSC.

紧接着,进一步考察了溶剂比 Vol(Sol)/Vol(IP)对稀土金属氯化物催化异戊二烯聚合的影响(表 3-7, entries 1-5)。发现当溶剂比大于 5 时,虽然催化体系催化活性下降,但可以延长其反应时间,均可以使得异戊二烯的转化率达到 100%(entries 1-3),在此条件下,聚合物的数均分子量 M_n 和分子量分布 D 是随着溶剂比的增加逐渐增大的。然而,当随着 Vol(Sol)/Vol(IP)小于 5 时,当反应变得粘稠且不放热之后,淬灭反应,但是聚合物的转化率却只能达到 55%左右,可能是因为溶剂较少,浓度过大导致其搅拌不充分,反应无法完全进行(entries 4, 5)。因此,当溶剂比为 5 时,更有助于聚合物完全转化。

表 3-7 不同溶剂比例对催化异戊二烯聚合的影响^aTable 3-7 Effect of different solvent ratios on catalytic isoprene polymerization^a

Entry	Vol(Sol)/ Vol(IP)	Time (h)	Conv. (%)	M_n^b $\times 10^4$	D^b	1,4 ^c (%)		3,4 ^c (%)	T_g^e (°C)
						1,4- <i>cis</i> ^d	1,4- <i>trans</i> ^d		
1	7	12	100	25.7	2.26	98.0		2.0	-65.07
2	6	11	100	22.2	2.19	98.5		1.5	-65.36
3	5	8	100	18.5	1.85	99.2	0	0.8	-65.61
4	4	8	60	13.2	1.45	98.3		1.7	-64.93
5	3	8	55	12.2	1.95	98.5		1.5	-63.27

^aGeneral condition: in C_6H_5Cl , Cat. = 10 μmol , Cat. = **1**. [Cat.]:[Borate]:[AlR₃]:[IP] = 1:1:5:500, Borate= [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄], AlR₃ = AlⁱBu₃. Temperature = 20 °C. Addition sequence: Cat., then Borate, last AlR₃. ^bDetermined by means of GPC against polystyrene standards in THF at 40 °C.

^cDetermined by ¹H NMR. ^dDetermined by ¹³C-int NMR. ^eMeasured by DSC.

随后在催化反应条件不变的情况,考察不同的金属中心受助催化剂的影响规律(表 3-8, entries 1-10)。当选用配合物 **2** 时,首先以 AlMe₃ 为铝试剂,发现使用 [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄]时催化效果更高,反应时间相对较短,而且聚合物的 1,4-选择性也相对较高。随后以 [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄] 固定的硼试剂,改变铝试剂的种类,发现使用时 AlⁱBu₃ 时催化效果更为优异。在上述实验的基础上,选用配合物 **3** 为催化剂,采用相同的研究方法改变进行实验。结果表明,在硼试剂选择 [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄], 铝试剂选择 AlⁱBu₃ 时催化效果最为理想。这与之前摸索出来的最优条件是相符合的,表明实验条件具有普适性。

表 3-8 不同的硼铝试剂对不同中心金属的影响^aTable 3-8 Effect of different boron and aluminum reagents on different central metals^a

Entry	Cat.	AlR ₃	Borate	Time (h)	Conv. (%)	$M_n^b \times 10^4$	$\bar{D}^b$	1,4 ^c (%)	3,4 ^c (%)	$T(^{\circ}\text{C})^d$
1	2	AlMe ₃	A	4	100	10.2	2.80	93.9	6.1	-65.40
2	2	AlMe ₃	B	4	40	9.83	3.80	97.2	2.8	-65.59
3	2	AlMe ₃	C	4	100	12.0	3.64	97.6	2.4	-65.77
4	2	AlEt ₃	C	4	100	15.3	3.02	92.7	7.3	-65.91
5	2	Al ⁱ Bu ₃	C	4	100	19.1	2.26	99.5	0.5	-65.75
6	3	AlMe ₃	A	1.5	100	11.9	2.94	97.4	2.6	-67.82
7	3	AlMe ₃	B	1	100	15.0	2.68	98.7	1.3	-65.50
8	3	AlMe ₃	C	0.9	100	17.2	3.79	97.2	2.8	-64.93
9	3	AlEt ₃	C	0.7	100	27.6	2.48	96.8	3.2	-65.79
10	3	Al ⁱ Bu ₃	C	0.3	100	36.7	1.59	99.1	0.9	-65.52

^aGeneral condition: in C₆H₅Cl, Cat. = 10 μmol, [Cat.]:[Borate]:[AlR₃]:[IP] = 1:1:5:500, Vol(Sol)/Vol(IP) = 5, A = [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄], B = [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], C = B(C₆F₅)₃. Temperature = 20 °C. Addition sequence: Cat., then Borate, last AlR₃. ^bDetermined by means of GPC against polystyrene standards in THF at 40 °C. ^cDetermined by ¹H NMR. ^dMeasured by DSC.

之后又筛选了不同的中心金属配合物对催化聚合的影响(表 3-9, entries 1-6)。当催化剂为配体锂盐的二聚体时, 聚合反应不发生。当选用配合物 **4** 时活性较低, 几乎不发生反应, 可能是因为 Lu³⁺的离子半径较小, 不利于反应的进行。当选用配合物 **5** 时, 该聚合反应不发生, 这可能是由于稀土金属离子 Yb(III)/Yb(II) 发生氧化还原反应所致的, 该情况和文献报道的是一致的^[66]; 当选用配合物 **2** 时, 经过 3.5 h 反应单体转化率达到 100%, 顺式-1,4-选择性达到 99.0%。相比之下, 当选用配合物 **1** 时, 可实现单体完全转化, 并展现出优异的立体选择性(顺式-1,4-选择性占比为 99.2%)。通过定量 ¹³C NMR 测试分析, 证实产物中无 1,4-反式结构生成, 且聚合物的数均分子量 M_n 为 18.5×10^4 g/mol, 分子量分布 $\bar{D} = 1.85$ 。但是相比之下, 配合物 **3** 表现出更为优异的动力学特性, 仅需 0.3 h 即可实现单体完全转化, 并且顺式-1,4-选择性高达 99.1%, 并且聚合数均分子量为 36.7×10^4

g/mol, 分子量分布 $\bar{D} = 1.59$ 。其优异的催化聚合反应性可能是源于 Gd^{3+} 较大的离子半径(107.8 pm), 通过增大配位空间来优化单体插入与链增长过程。综上所述, 催化剂 **3** 在催化效率、分子量分布和立体异构方面均展现出明显优势, 为制备高规整度的聚异戊二烯提供理想选择。

表 3-9 不同中心金属的稀土金属氯化物对催化异戊二烯聚合的影响^a

Table 3-9 Influence of rare-earth metal chlorides with different central metals on catalytic isoprene polymerization

Entry	Cat.	Time (h)	Conv. (%)	M_n^b $\times 10^4$	$\bar{D}^b$	1,4 ^c (%)		3,4 ^c (%)	T_g^e (°C)
						1,4- <i>cis</i> ^d	1,4- <i>trans</i> ^d		
1	1	8	100	18.5	1.85	99.2	0	0.8	-65.61
2	2	4	100	19.1	2.26	99.0	0.5	0.5	-65.75
3	3	0.3	100	36.7	1.59	99.1	0	0.9	-65.52
4	4	24	trace	-	-	-	-	-	-
5	5	24	0	-	-	-	-	-	-
6	L2-Li2	24	0	-	-	-	-	-	-

^aGeneral condition: Cat. = 10 μmol , [Cat.]:[Borate]:[AlR₃]:[IP] = 1:1:5:500, Vol(Sol)/Vol(IP) = 5, Borate = [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄], AlR₃ = Al^{*i*}Bu₃. Temperature = 20 °C. Addition sequence: Cat., then Borate, last AlR₃. ^bDetermined by means of GPC against polystyrene standards in THF at 40 °C. ^cDetermined by ¹H NMR. ^dDetermined by ¹³C-int NMR. ^eMeasured by DSC.

最后筛选了不同的单体比例对配合物催化聚合的影响(表 3-10, entries 1-8)。通过数据可以发现, 随着单体/催化剂比例的上升, 聚合物的数均分子量规律是呈现先减后增的规律, 但其 1,4-区域选择性基本不变, 表现出良好的稳定性。当配合物选择 **1** 时, 随着单体/催化剂比例增加到 1500, 催化活性降低, 24 h 转化率只有 80%; 当比例增加到 2000 时, 单体转化率几乎为 0, 完全失活。相比之下, 当配合物选择 **3** 时, 即使在单体/催化剂比例为 2000 的条件下, 仍可在 1 h 内实现异戊二烯的完全转化, 并且聚合物具有较窄的分子量分布和较高的数均分子量, 对其核磁氢谱进行分析可知, 4.70 与 4.78 ppm 处为 3, 4-聚合物氢的信号峰, 积分面积为 0.91; 5.13 ppm 为 1, 4-聚合物氢的信号峰, 积分面积为 100, 通过计算得出其 1, 4-聚合物的产率为 99.1%。但是当单体/催化剂比例增加到 3000

时, 此时催化活性开始下降, 2 h 时只有 90%的转化率。但此结果要优于我们课题组之前报道的 1-(*N,N*-二甲胺基)乙基-3-(*N,N*-二甲胺基)亚甲基吡啶基稀土烷基配合物催化异戊二烯聚合的性能, 其最高可以使单体/催化剂比为 2000 的异戊二烯完全转化, 并且顺式-1,4-选择性最高只能达到 91.5%^[106]。此外, 通过对比分析, 配合物 **1** 的催化活性要比催化剂 **3** 的催化活性低, 同时配合物的分子量分布与数均分子量也明显优于催化剂 **1**, 可能与 Gd³⁺离子半径较大(107.8 pm)有关, 有利于单体配位插入, 这之前本课题组报道的实验结果相同, 以 Gd³⁺为中心金属的配合物同样表现出最高活性, 可以在 60 min 内使单体/催化剂比为 3000 的异戊二烯转化 90%, 得到 99.0%的顺式-1,4-聚合物^[88]。

表 3-10 不同单体比例对稀土金属氯化物催化异戊二烯聚合的影响^a

Table 3-10 Effect of different monomer ratios on isoprene polymerization catalyzed by rare-earth metal chlorides^a

Entry	Cat.	[RE]/ [IP]	Time (h)	Conv (%)	M_n^b $\times 10^4$	$\bar{D}^b$	1,4 ^c (%)		3,4 ^c (%)	T_g^e (°C)
							1,4- <i>cis</i> ^d	1,4- <i>trans</i> ^d		
1	1	1:500	8	100	18.5	1.85	99.2	0	0.8	-65.61
2	1	1:1000	12	100	38.7	1.81	99.1	0	0.9	-65.57
3	1	1:1500	24	80	54.6	1.88	99.1		0.9	-65.70
4	1	1:2000	24	trace	-	-	-		-	-
5	3	1:500	0.3	100	36.7	1.59	99.1	0	0.9	-65.52
6	3	1:1000	0.7	100	44.9	1.61	99.0		1.0	-65.57
7	3	1:2000	1	100	60.7	1.62	99.1	0	0.9	-65.73
8	3	1:3000	2	90	47.2	1.65	98.7	0	1.3	-66.00

^aGeneral condition: in C₆H₅Cl, Cat. = 10 μmol, [Cat.]:[Borate]:[AlR₃] = 1:1:5, Vol(Sol)/Vol(IP) = 5, Borate = [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄], AlR₃ = Al^{*i*}Bu₃, Temperature = 20 °C. The addition sequence: Cat., then Borate, last AlR₃.

^bDetermined by means of GPC against polystyrene standards in THF at 40 °C. ^cDetermined by ¹H NMR.

^dDetermined by ¹³C-int NMR. ^eMeasured by DSC.

3.4 本章小结

本章系统筛选并优化了异戊二烯聚合反应的条件，通过条件的探索，建立了高效的催化反应体系。在条件优化过程中，筛选了硼、铝试剂种类、加料顺序、溶剂种类与用量、铝试剂用量、反应温度以及中心金属离子等因素对催化聚合的影响。通过核磁共振波谱(NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)和差示扫描量热法(DSC)等分析手段系统表征了聚合产物的结构特征与热性能。

实验数据表明，配合物 **3** 展现出最优的催化性能：在温和反应条件(20°C, 1 h)下，可高效催化 1: 2000 当量异戊二烯单体实现完全转化，合成具有高度规整结构的顺式-1,4-聚异戊二烯(*cis*-1,4 选择性达 99.1%)。并且该聚合物表现出较大的数均分子量，达到 60.7×10^4 g/mol，同时分子量分布较窄 $D=1.62$ ，均显著优于先前文献报道的同类型催化体系。特别值得关注的是，该催化体系在保持高活性的同时实现了对聚合物立构规整性的精准控制，为高性能合成橡胶的制备提供了新的技术方案。

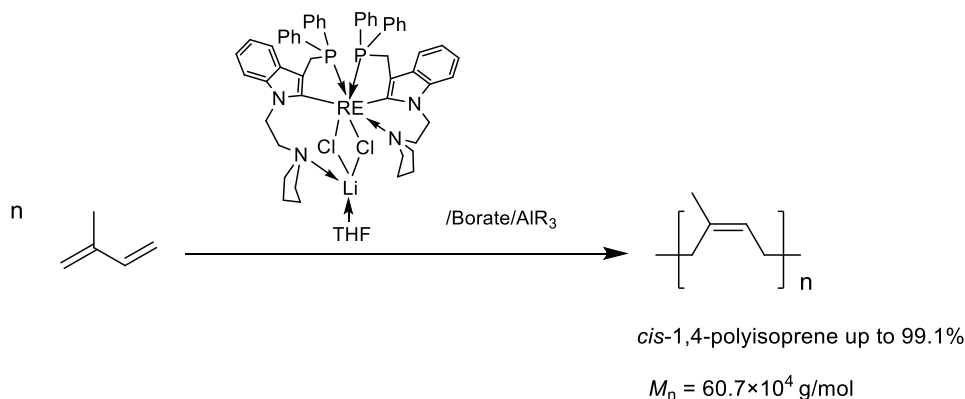


图 3-2 异戊二烯聚合

Fig. 3-2 Isoprene Polymerization

第四章 总结与展望

本文以 3-(二甲氨基)亚甲基吡咯、二苯基膦及 1-(2-氯乙基)吡咯烷盐酸盐为原料，合成了新型含富电子吡咯骨架 PCN 钳型配体前体[1-(2-N-C₄H₈N)CH₂CH₂-3-(Ph₂P)CH₂-C₈H₅N](HL)。随后在低温条件下，该配体前体与过量的正丁基锂反应，得到配体锂盐 **L2-Li2**，吡咯的 2-位发生碳氢键活化。再使用三氯稀土与两当量的配体锂盐反应，经过分离提纯，得到一系列含 1,3-二取代吡咯基 PCN 型钳型稀土金属氯化物 **1-5** (κ^2_{PC-L}) (κ^3_{PCN-L})RE(μ -Cl)₂Li(THF), [RE = Y(**1**), Er(**2**), Gd(**3**), Lu(**4**), Yb(**5**)]. 对配合物 **1-5** 均进行了 X-射线单晶衍射，确定了其结构，稀土金属中心(RE³⁺)与 Li⁺通过氯桥连形成了异核双金属结构；中心金属配位数均为 7，其中两个配体分别以 κ^3_{PCN} 和 κ^2_{PC} 模式键合，这种非对称配位模式可能是源于吡咯烷基团的较大的空间位阻效应。如图 4-1 所示。

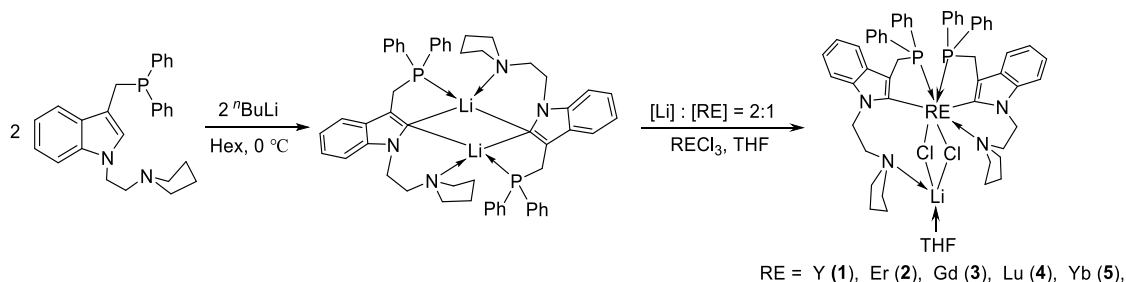


图 4-1 PCN 稀土金属配合物的合成

Fig. 4-1 Synthesis of PCN rare-earth metal complexes

之后探究了该稀土金属配合物催化异戊二烯聚合的性能。实验结果表明，不同的实验条件对该催化反应有着显著的影响。通过对实验数据分析，催化反应的最优条件为：*N,N*-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐及三异丁基铝作助催化剂，**3** 作为催化剂，加料顺序选择为先加入配合物，再加入溶剂搅拌至完全溶解，后加入硼试剂一段时间，再加入铝试剂搅拌一段时间，最后加入异戊二烯单体。溶剂选择为氯苯，配合物用量与铝试剂用量比为 1:5，溶剂与异戊二烯的体积比为 1:5，最优条件下可以高效催化异戊二烯聚合，1 h 内可使催化剂与单体比为 1:2000 的异戊二烯转化完全转化。此时，得到的聚合物顺式-1,4-选择性为 99.1%，并且数均分子量达到 60.7×10^4 g/mol，窄分子量分布($D = 1.62$)，如图 4-2 所示。

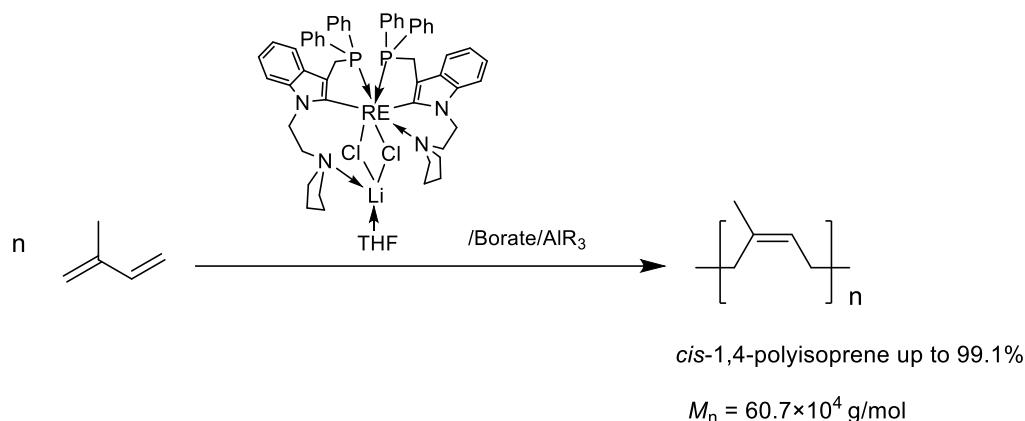


图 4-2 稀土金属配合物三组分催化体系催化异戊二烯聚合

Fig. 4-2 Isoprene polymerization catalyzed by a three-component catalytic system with rare-earth metal complexes

稀土金属氯化物凭借其独特的电子构型和配位特性，在催化烯烃聚合反应中展现出卓越的催化效能与高度的选择性，为合成高性能聚合物材料开辟了崭新路径。随着科研技术的不断进步，其在聚合反应中的活性与选择性有望进一步提升，通过精准调控聚合物的分子量、分子量分布及立构规整性，满足航空航天、电子信息等高端领域对特种聚合物的严苛需求。此外，稀土金属氯化物的转化研究亦备受关注，其与小分子的配位转化可构筑新型稀土金属配合物，在催化、材料及能源等多个学科交叉领域的前沿探索，将有力推动相关产业的绿色、高效发展，具有极为广阔的应用前景与研究价值。

参考文献

- [1] Schädle, D. and Anwender, R. Rare-Earth Metal and Actinide Organoimide Chemistry[J]. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48: 5752-5805.
- [2] Seyferth, D. Comprehensive Organometallic Chemistry[J]. *Organometallics*, **1984**, 3: 1135-1135.
- [3] Craig, P.J. Book Review: Comprehensive Organometallic Chemistry II[J]. *Appl. Organomet. Chem.*, **1996**, 10: 467-467.
- [4] Sidey, V. On the Effective Ionic Radii for Ammonium[J]. *Acta Cryst. B*, **2016**, 72: 626-633.
- [5] Edelmann, F.T. Lanthanides and Actinides: Annual Survey of Their Organometallic Chemistry Covering the Year 2017[J]. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 370: 129-223.
- [6] Peris, E. and Crabtree, R.H. Key Factors in Pincer Ligand Design[J]. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47: 1959-1968.
- [7] Albrecht, M. and van Koten, G. Platinum Group Organometallics based on “Pincer” Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40: 3750-3781.
- [8] van Koten, G. Tuning the Reactivity of Metals Held in a Rigid Ligand Environment[J]. **1989**, 61: 1681-1694.
- [9] van der Boom, M.E. and Milstein, D. Cyclometalated Phosphine-Based Pincer Complexes: Mechanistic Insight in Catalysis, Coordination, and Bond Activation[J]. *Chem. Rev.*, **2003**, 103: 1759-1792.
- [10] Kuriyama, S.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; et al. Direct Transformation of Molecular Dinitrogen into Ammonia Catalyzed by Cobalt Dinitrogen Complexes bearing Anionic PNP Pincer Ligands[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55: 14291-14295.
- [11] Guo, L.; Zhu, X.; Zhang, G.; et al. Synthesis and Characterization of Organo-Rare-Earth Metal Monoalkyl Complexes Supported by Carbon σ -Bonded indolyl Ligands: High Specific Isoprene 1,4-*Cis* Polymerization catalysts[J]. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54: 5725-5731.
- [12] Zhang, J.; Hao, Z.; Gao, W.; et al. Y, Lu, and Gd Complexes of NCO/NCS Pincer Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalysis in the *Cis*-1,4-Selective Polymerization of Isoprene[J]. *Chem. Asian J.*, **2013**, 8: 2079-2087.
- [13] Wang, Y.; Qian, L.; Huang, Z.; et al. NCP-Type Pincer Iridium Complexes Catalyzed Transfer-Dehydrogenation of Alkanes and Heterocycles†[J]. *Chin. J. Chem.*, **2020**, 38: 837-841.
- [14] Wang, L.; Cui, D.; Hou, Z.; et al. Highly *Cis*-1,4-selective Living Polymerization of 1,3-Conjugated Dienes and Copolymerization with ϵ -Caprolactone by Bis(phosphino)carbazolid Rare-Earth-Metal Complexes[J]. *Organometallics*, **2011**, 30: 760-767.

- [15] Zimmermann, M.; Törnroos, K. W.; Waymouth, R. M.; et al. Structure–Reactivity Relationships of Amido-Pyridine-supported Rare-Earth-Metal Alkyl Complexes[J]. *Organometallics*, **2008**, 27: 4310-4317.
- [16] Zhu, S.; Xu, W.; Hong, D.; et al. Rare-Earth Metal Complexes Supported by 1,3-Functionalized Indolyl-Based Ligands for Efficient Hydrosilylation of Alkenes[J]. *Inorg. Chem.*, **2022**, 62: 381-391.
- [17] Gu, X.; Zhu, X.; Wei, Y.; et al. CNC-Pincer Rare-Earth Metal Amido Complexes with a Diarylamido Linked Biscarbene Ligand: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity[J]. *Organometallics*, **2014**, 33: 2372-2379.
- [18] Kitamoto, Y.; Oda, K.; Kita, H.; et al. Synthesis of Azadioxo-Planar Triphenylboranes Bridged by Aryl and Alkylimino Groups and Their Photophysical Properties[J]. *J. Org. Chem.*, **2023**, 88: 5852-5860.
- [19] Mudge, M.; Patel, A. R.; Bingül, M.; et al. An Aryl-Bridged Dixanthene Scaffold for Building Multinucleating Ligands and Supramolecular Assemblies: Syntheses and Structures[J]. *Tetrahedron*, **2017**, 73: 6401-6409.
- [20] Liu, H.; He, J.; Liu, Z.; et al. Quasi-Living *trans*-1,4-Polymerization of Isoprene by Cationic Rare Earth Metal Alkyl Species Bearing a Chiral (S,S)-Bis(oxazolinyphenyl)amido Ligand[J]. *Macromolecules*, **2013**, 46: 3257-3265.
- [21] Kleinhans, G.; Karhu, A. J.; Boddaert, H.; et al. LNL-Carbazole Pincer Ligand: more than the Sum of Its Parts[J]. *Chem. Rev.*, **2023**, 123: 8781-8858.
- [22] Gao, W. and Cui, D. Highly *Cis*-1,4 Selective Polymerization of Dienes with Homogeneous Ziegler–Natta Catalysts based on NCN-Pincer Rare Earth Metal Dichloride Precursors[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130: 4984-4991.
- [23] Yao, H.; Zhang, Y.; Sun, H.; et al. Anionic lanthanide Complexes bearing a Bis(phenoxy)-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligand: Syntheses and Molecular structures[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2009: 1920-1925.
- [24] Wang, L.; Liu, D. and Cui, D. NNN-Tridentate Pyrrolyl Rare-Earth Metal Complexes: Structure and Catalysis on Specific Selective Living Polymerization of Isoprene[J]. *Organometallics*, **2012**, 31: 6014-6021.
- [25] Rong, W.; Liu, D.; Zuo, H.; et al. Rare-Earth-Metal Complexes Bearing Phosphazene Ancillary Ligands: Structures and Catalysis Toward Highly *trans*-1,4-Selective (Co)Polymerizations of Conjugated dienes[J]. *Organometallics*, **2013**, 32: 1166-1175.

- [26] Pan, Y.; Xu, T.; Yang, G.-W.; et al. Bis(oxazolinyl)phenyl-ligated Rare-Earth-Metal Complexes: Highly Regioselective Catalysts for *cis*-1,4-Polymerization of Isoprene[J]. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52: 2802-2808.
- [27] Gu, X.; Zhang, L.; Zhu, X.; et al. Synthesis of Bis(NHC)-Based CNC-Pincer Rare-Earth-Metal Amido Complexes and Their Application for the Hydrophosphination of Heterocumulenes[J]. *Organometallics*, **2015**, 34: 4553-4559.
- [28] Mao, W.; Xiang, L. and Chen, Y. Rare-Earth Metal Complexes of β -Diketiminato Ligands Bearing Pendant Nitrogen or Oxygen Donors[J]. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 346: 77-90.
- [29] Gu, X.; Wang, S.; Wei, Y.; et al. Rare Earth Metal Bisamido Complexes with an NNO Tridentate Ligand and Catalytic Activity for the Selective Polymerization of Isoprene[J]. *New J. Chem.*, **2017**, 41: 7723-7728.
- [30] Zhang, P.; Liao, H.; Wang, H.; et al. *Cis*-1,4-Polymerization of Isoprene Catalyzed by 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindoline-Ligated Rare-Earth-Metal Dialkyl Complexes[J]. *Organometallics*, **2017**, 36: 2446-2451.
- [31] Taakili, R.; Barthes, C.; Lepetit, C.; et al. Direct Access to Palladium(II) Complexes Based on Anionic C,C,C-Phosphonium Ylide Core Pincer Ligand[J]. *Inorg. Chem.*, **2021**, 60: 12116-12128.
- [32] Zhu, X.; Wang, Z.; Zha, L.; 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: 1087-1098.
- [33] Zhu, X.; Qi, Y.; Yang, Y.; et al. Rare-Earth-Metal-Complex-Catalyzed Hydroalkoxylation and Tandem Hydroalkoxylation/Cyclohydroamination of Isocyanates: Synthesis of Carbamates and Oxazolidinones[J]. *Inorg. Chem.*, **2022**, 61: 3202-3211.
- [34] Tang, Y.; Chen, H.; Chen, Y.; et al. Rare-Earth Metal Complexes Supported by A Tridentate Amidinate Ligand: Synthesis, Characterization, and Catalytic Comparison in Isoprene Polymerization[J]. *Inorg. Chem.*, **2024**, 63: 7848-7857.
- [35] Pell, C.J. and Ozerov, O.V. A Series of Pincer-Ligated Rhodium Complexes as Catalysts for the Dimerization of Terminal Alkynes[J]. *ACS Catal.*, **2014**, 4: 3470-3480.
- [36] Nishibayashi, Y.; Matoba, K.; Eizawa, A.; et al. Practical Synthesis of a PCP-Type Pincer Ligand and Its Metal Complexes-[J]. *Synthesis*, **2017**, 50: 1015-1019.
- [37] Rong, W.; Wang, M.; Li, S.; et al. Insights into the Formation Process of Yttrium–Aluminum Bimetallic Alkyl Complexes Supported by a Bulky Phosphazene Ligand[J]. *Organometallics*, **2018**, 37: 971-978.

- [38] Ren, W.; Liu, H.; You, F.; et al. Unsymmetrical Diarylamido-based Rare-Earth Alkyl Complexes: Their Synthesis and Catalytic Performance in Isoprene polymerization[J]. *Dalton Trans.*, **2021**, 50: 1334-1343.
- [39] Shada, A.D.R.; Miller, A.J.M.; Emge, T.J.; et al. Catalytic Dehydrogenation of Alkanes by PCP-Pincer Iridium Complexes Using Proton and Electron Acceptors[J]. *ACS Catal.*, **2021**, 11: 3009-3016.
- [40] Ma, R.; Hu, H.; Li, X.; et al. PNP-Ligated Rare-Earth Metal Catalysts for Efficient Polymerization of Isoprene[J]. *Catalysts*, **2022**, 12: 1131.
- [41] Zhai, J.; You, F.; Xu, S.; 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: 1287-1296.
- [42] Liu, J.; Du, J.; Yu, F.; et al. Thermally Robust and Highly Active PCP Cobalt(II) Catalyst for Linear-Selective Hydroboration of Terminal and Internal Olefins[J]. *ACS Catal.*, **2023**, 13: 7995-8003.
- [43] Chakraborty, S. and Milstein, D. Selective Hydrogenation of Nitriles to Secondary Imines Catalyzed by an Iron Pincer Complex[J]. *ACS Catal.*, **2017**, 7: 3968-3972.
- [44] Zhou, Y.; Jiang, S. and Xu, X. Isospecific Polymerization of Methyl Methacrylate by Intramolecular Rare-Earth Metal Based Lewis Pairs[J]. *Chin. J. Chem.*, **2021**, 39: 149-156.
- [45] Himmelbauer, D.; Schratzberger, H.; Käfer, M.G.; et al. Nonsymmetrical Benzene-Pyridine-Based Nickel Pincer Complexes Featuring Borohydride, Formate, Ethyl, and Nitrosyl Ligands[J]. *Organometallics*, **2021**, 40: 3331-3340.
- [46] Liu, H.; You, F.; Hu, X.; et al. Rare-Earth Metal Complexes Bearing Unsymmetrical Diarylamido Ligands for Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide[J]. *Organometallics*, **2022**, 41: 3645-3653.
- [47] Wang, Y.; Huang, Z.; Liu, G.; et al. A New Paradigm in Pincer Iridium Chemistry: PCN Complexes for (De)Hydrogenation Catalysis and Beyond[J]. *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55: 2148-2161.
- [48] You, F.; Wang, J.; Liu, H.; et al. Phosphine-Functionalized Amidinate Ligated Rare-Earth Metal Complexes for Highly 3,4-Selective Living Polymerization of 1,3-Conjugated Dienes[J]. *Dalton Trans.*, **2023**, 52: 10760-10768.
- [49] Wang, C.; Mao, W.; Xiang, L.; et al. Monomeric Rare-Earth Metal Silyl-Thiophosphinoyl-Alkylidene Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity[J]. *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24: 13903-13917.

- [50] Sun, P.; Huang, Y.; Yang, X.; et al. The Role of Indole Derivative in the Growth of Plants: A Review[J]. *Front. Plant Sci.*, **2023**, *13*: 1120613.
- [51] Chauhan, M.; Saxena, A. and Saha, B. An Insight in Anti-malarial Potential of Indole Scaffold: A review[J]. *Eur. J. Med. Chem.*, **2021**, *218*: 113400.
- [52] Feng, Z.; Zhu, X.; Wang, S.; et al. Synthesis, Structure, and Reactivity of Lanthanide Complexes Incorporating Indolyl Ligands in Novel Hapticities[J]. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*: 9549-9556.
- [53] Bhattacharjee, P. and Bora, U. Organocatalytic Dimensions to the C–H functionalization of the Carbocyclic Core in Indoles: a Review Update[J]. *Org. Chem. Front.*, **2021**, *8*: 2343-2365.
- [54] Deacon, G.B.; Forsyth, C.M.; Gatehouse, B.M.; 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*: 795-806.
- [55] Yang, Y.; Wang, Q. and Cui, D. Isoprene Polymerization with Indolide-Imine Supported Rare-Earth Metal Alkyl and Amidinate Complexes[J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2008**, *46*: 5251-5262.
- [56] Zhu, X.; Wang, S.; Zhou, S.; et al. Lanthanide Amido Complexes Incorporating Amino-Coordinate-Lithium Bridged Bis(indolyl) Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalysis for Hydrophosphonylation of Aldehydes and Aldimines[J]. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*: 7134-7143.
- [57] Yang, S.; Zhu, X.; Zhou, S.; et al. Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Novel Trinuclear Rare-Earth Metal Amido Complexes Incorporating $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1$ Bonding Indolyl and $\mu^3\text{-oxo}$ Groups[J]. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*: 2521-2533.
- [58] Zou, H.; Wang, Z.; Guo, D.; 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*: 267-275.
- [59] Yi, X.; Ji, X.; Huang, Z.; et al. Synthesis, Characterization of Indol-2-yl-based NCO Pincer Rare-Earth Metal Alkyl Complexes and Their Catalytic Activity Towards Hydroboration of Imines[J]. *J. Organomet. Chem.*, **2024**, *1015*: 28.
- [60] Dong, S.; Chen, J.; Qiao, K.; et al. Insights into Rare-Earth Metal Complex-Mediated Hydroamination[J]. *ACS Catal.*, **2021**, *11*: 3790-3800.
- [61] Lapshin, I.V.; Yurova, O.S.; Basalov, I.V.; et al. Amido Ca and Yb(II) Complexes Coordinated by Amidine-Amidopyridinate Ligands for Catalytic Intermolecular Olefin Hydrophosphination[J]. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*: 2942-2952.

- [62] Basiouny, M.M.I.; Dollard, D.A. and Schmidt, J.A.R. Regioselective Single and Double Hydrophosphination and Hydrophosphinylation of Unactivated Alkynes[J]. *ACS Catal.*, **2019**, 9: 7143-7153.
- [63] Wang, X.; Ji, X.; Zhao, X.; et al. Synthesis of Rare-Earth Metal Bisalkyl Complexes Supported by [1-(2-*N*-morpholinoethylene)-3-(4,4-dimethyl-2-oxazoliny)] Indolyl Ligand and Their Application in the Intermolecular Hydrophosphination of Aryl Alkenes[J]. *Inorg. Chim. Acta*, **2022**, 542: 121096.
- [64] Sun, Y.; Lu, C.; Zhao, B.; et al. Enantioselective Hydroboration of Ketones Catalyzed by Rare-Earth Metal Complexes Containing Trost Ligands[J]. *J. Org. Chem.*, **2020**, 85: 10504-10513.
- [65] Wang, F.H.; She, S.Q.; Tao, Y.; et al. Syntheses and Structures of Bimetallic Rare-Earth Complexes Supported by Pyrrolyl Ligands and Their High Performance in Isoprene Polymerization[J]. *J. Mol. Struct.*, **2022**, 1248: 131475.
- [66] Huang, Z.; Wang, S.; Zhu, X.; et al. Synthesis, Characterization of Rare-Earth Metal Chlorides Bearing Indolyl-Based NCN Pincer Ligand and Their Catalytic Activity toward 1,4-*cis* Polymerization of Isoprene[J]. *Chin. J. Chem.*, **2021**, 39: 3360-3368.
- [67] You, F.; Zhai, J.; So, Y.M.; et al. Rigid Acridane-Based Pincer Supported Rare-Earth Complexes for *cis*-1,4-Polymerization of 1,3-Conjugated Dienes[J]. *Inorg. Chem.*, **2021**, 60: 1797-1805.
- [68] Xu, S.; Huo, Y.; Hu, 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: 4980-4989.
- [69] Kosloski-Oh, S.C.; Knight, K.D. and Fieser, M.E. Enhanced Control of Isoprene Polymerization with Trialkyl Rare Earth Metal Complexes through Neutral Donor Support[J]. *Inorg. Chem.*, **2023**, 63: 9464-9477.
- [70] Shi, W.; Yan, X.; Wang, X.; et al. Living *cis*-1,4-Selective Polymerization of 1,3-Dienes by Enamino-Oxazolate Rare-Earth Metal Complexes[J]. *Organometallics*, **2023**, 42: 3249-3257.
- [71] You, S.; Shi, W.; Ouyang, R.; et al. Synthesis of Bis(oxazoline)-based Rare-Earth Metal Complexes and Their Catalytic Performance in the Polymerization of Isoprene and Polar ortho-Methoxystyrene[J]. *Dalton Trans.*, **2024**, 53: 10563-10570.
- [72] Yan, X.; Chen, W.; Xie, W.; et al. Binuclear Enamino-Oxazolate Rare-Earth Metal Complexes: Synthesis and Their Catalytic Performance in Isoprene Polymerization[J]. *Inorg. Chem.*, **2024**, 63: 13358-13366.
- [73] Pei, J.; Fu, Z. and Li, X. High *cis*-1,4-selectivity and Activity Coordination (co) Polymerization of (polar) Dienes by PNP-ligated Rare-Earth Metal Bis (aminobenzyl) Complexes[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, **2024**, 2713: 012048.

- [74] Zhang, G.; Wang, S.; Zhu, X.; et al. Synthesis and Characterization of Rare-Earth Metal Complexes Supported by 2-Imino or Amino Appended Indolyl Ligands with Diverse Hapticities: Tunable Selective Catalysis for Isoprene Polymerization[J]. *Organometallics*, **2017**, 36: 3812-3822.
- [75] Leveson-Gower, R.B.; Webb, P.B.; Cordes, D.B.; et al. Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Iridium Pincer Complexes Containing NH Linkers[J]. *Organometallics*, **2017**, 37: 30-39.
- [76] Kumar, A.; Bhatti, T.M. and Goldman, A.S. Dehydrogenation of Alkanes and Aliphatic Groups by Pincer-Ligated Metal Complexes[J]. *Chem. Rev.*, **2017**, 117: 12357-12384.
- [77] Nakajima, Y. and Hou, Z. Rare-Earth-Metal/Platinum Heterobinuclear Complexes Containing Reactive Ln-alkyl groups (Ln = Y, Lu): Synthesis, Structural Characterization, and Reactivity[J]. *Organometallics*, **2009**, 28: 6861-6870.
- [78] Yao, T.; Xu, P. and Xu, X. Scandium Complexes Containing β -Diketiminato Ligands with Pendant Phosphanyl Groups: Competition between Sc/ γ -C [4 + 2] Cycloaddition and Sc/P Frustrated Lewis Pair Reactions[J]. *Dalton Trans.*, **2019**, 48: 7743-7754.
- [79] Meyer, G. and Ax, P. An Analysis of the Ammonium Chloride Route to Anhydrous Rare-Earth Metal Chlorides[J]. *Mater. Res. Bull.*, **1982**, 17: 1447-1455.
- [80] Taylor, M.D. and Carter, C.P. Preparation of Anhydrous Lanthanide Halides, especially Iodides[J]. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1962**, 24: 387-391.
- [81] Edleman, N.L.; Wang, A.; Belot, J.A.; et al. Synthesis and Characterization of Volatile, Fluorine-Free β -Ketoiminate Lanthanide MOCVD Precursors and Their Implementation in Low-Temperature Growth of Epitaxial CeO₂ Buffer Layers for Superconducting Electronics[J]. *Inorg. Chem.*, **2002**, 41: 5005-5023.
- [82] Parkin, S.; Moezzi, B. and Hope, H. XABS₂: An Empirical Absorption Correction Program[J]. *J. Appl. Crystallogr.*, **1995**, 28: 53-56.
- [83] Bourhis, L.J.; Dolomanov, O.V.; Gildea, R.J.; et al. The Anatomy of a Comprehensive Constrained, Restrained Refinement Program for the Modern Computing Environment - Olex2 Dissected[J]. *Acta Crystallographica Section A*, **2015**, 71: 59-75.
- [84] 储成豪. 新型含吡啶骨架 PCO 钳型稀土金属配合物的合成、表征及其催化聚合性能研究[D]. 安徽工程大学, 2023.
- [85] Sheng, E.; Wang, S.; Yang, G.; et al. A New Heteroatom Coordination Promoted Homolysis of the Yb–N Bond. Synthesis and Structural Characterization of a New Class of Ytterbium(II) and Ytterbium(III) Complexes with Amido and Indenyl Ligands and Catalytic Activities of Ytterbium(II) Complexes[J]. *Organometallics*, **2003**, 22: 684-692.

- [86] Wang, S.; Tang, X.; Vega, A.; et al. Coordination and Reactivity Diversity of N-Piperidineethyl-Functionalized Indenyl Ligands: Synthesis, Structure, Theoretical Calculation, and Catalytic Activity of Organolanthanide Complexes with the Ligands[J]. *Organometallics*, **2007**, 26: 1512-1522.
- [87] Hong, D.; Rajeshkumar, T.; Zhu, S.; et al. Unusual Selective Reactivity of the Rare-Earth Metal Complexes Bearing a Ligand with Multiple Functionalities[J]. *Science China Chemistry*, **2022**, 66: 117-126.
- [88] Guo, L.; Wang, S.; Wei, Y.; et al. Reactivity of 1,3-Disubstituted Indoles with Lithium Compounds: Substituents and Solvents Effects on Coordination and Reactivity of Resulting 1,3-Disubstituted-2-Indolyl Lithium Complexes[J]. *Inorg. Chem.*, **2017**, 56: 6197-6207.
- [89] Duchateau, R.; van Wee, C.T.; Meetsma, A.; et al. Ancillary Ligand Effects in Organoyttrium Chemistry: Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Bis(benzamidinato)yttrium Compounds[J]. *Organometallics*, **1996**, 15: 2279-2290.
- [90] Shen, L.; Zhai, J.; Huo, Y.; et al. Bis(phosphinophenyl)amido-Ligated Binuclear Rare-Earth Metal Complexes for Highly *cis*-1,4-Selective Polymerization of 1,3-Conjugated Dienes[J]. *Macromol. Rapid Commun.*, **2024**, 45: 2400486.
- [91] Zhu, X.; He, J.; Yang, Y.; et al. Synthesis of Rare-Earth Metal Complexes with a Morpholine-Functionalized β -Diketiminato Ligand and their Catalytic activities towards C–O and C–N Bond Formation[J]. *Dalton Trans.*, **2022**, 51: 13227-13235.
- [92] Yong, J.; Lu, G.; An, Y.; et al. Characterization of *cis*-Polyisoprene Produced in Periploca Sepium, a Novel Promising Alternative Source of Natural Rubber[J]. *Communications Biology*, **2025**, 8: 372.
- [93] Shi, C.; Quinn, E.C.; Diment, W.T.; et al. Recyclable and (Bio)degradable Polyesters in a Circular Plastics Economy[J]. *Chem. Rev.*, **2024**, 124: 4393-4478.
- [94] Srivastva, N.; Singh, A.; Bhardwaj, Y.; et al. Biotechnological Potential for Degradation of Isoprene: A Review[J]. *Crit. Rev. Biotechnol.*, **2017**, 38: 587-599.
- [95] Huang, J.; Liu, Z.; Cui, D.; et al. Precisely Controlled Polymerization of Styrene and Conjugated Dienes by Group 3 Single-Site Catalysts[J]. *ChemCatChem*, **2018**, 10: 42-61.
- [96] Nishiura, M. and Hou, Z. Novel Polymerization Catalysts and Hydride Clusters from Rare-Earth Metal Dialkyls[J]. *Nat. Chem.*, **2010**, 2: 257-268.
- [97] Trifonov, A.A. and Lyubov, D.M. A Quarter-Century Long Story of Bis(alkyl) Rare-Earth (III) Complexes[J]. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 340: 10-61.
- [98] Tang, M. Zhang, R. Li, S. et al. Towards a Supertough Thermoplastic Polyisoprene Elastomer Based on a Biomimic Strategy[J]. *Angew Chemint Edit.*, **2018**, 57: 15836-15840.

- [99] Hou, J.-Y.; Guo, F.; Hu, Q.; et al. Neodymium-Catalyzed Polymerization of C5 Fraction: Efficient Synthesis of 1,3-Pentadiene-Isoprene Copolymer Rubbers[J]. *Chin. J. Polym. Sci.*, **2019**, *37*: 674-680.
- [100] Liu, Y. and Bandini, M. Nickel Catalyzed Functionalization of Allenes[J]. *Chin. J. Chem.*, **2019**, *37*: 431-441.
- [101] Kang, H.; Kang, M.Y. and Han, K.-H. Identification of Natural Rubber and Characterization of Rubber Biosynthetic Activity in Fig. Tree1[J]. *Plant Physiol.*, **2000**, *123*: 1133-1142.
- [102] Ricci, G.; Pampaloni, G.; Sommazzi, A.; et al. Dienes Polymerization: Where We Are and What Lies Ahead[J]. *Macromolecules*, **2021**, *54*: 5879-5914.
- [103] Li, X.; Nishiura, M.; Hu, L.; et al. Alternating and Random Copolymerization of Isoprene and Ethylene Catalyzed by Cationic Half-Sandwich Scandium Alkyls[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*: 13870-13882.
- [104] Arduengo, A.J., III; Tamm, M.; McLain, S.J.; et al. Carbene-Lanthanide Complexes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*: 7927-7928.
- [105] Zhang, G.; Wang, S.; Zhou, 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*: 4251-4261.
- [106] Chu, C.H.; Wang, X.R.; Huang, J.S.; et al. Rare-Earth Metal Complexes supported by Indolyl-Based NCN-Pincer Ligand and their efficient catalysis for Isoprene polymerization[J]. *J. Mol. Struct.*, **2023**, *1285*: 135498.

附录

附录 1 **L₂-Li₂** 及配合物 **1-5** 的晶体学数据

表 1 **L₂-Li₂** 的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data for **L₂-Li₂**

Crystal data	L₂-Li₂
Chemical formula	C ₅₆ H ₆₄ Li ₂ N ₄ P ₂
Formula weight	836.43
Temperature/K	299.0
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2/n
<i>a</i> (Å)	14.492(2)
<i>b</i> (Å)	12.2579(18)
<i>c</i> (Å)	15.668(2)
α (deg)	90
β (deg)	109.830(4)
γ (deg)	90
Volume (Å ³)	2618.3(7)
<i>Z</i>	52
Density (calculated) (mg/m ³)	0.990
μ (mm ⁻¹)	0.116
<i>F</i> (000)	776.0
θ range (deg)	4.322 - 48.81
Reflections collected	90597
Independent reflections	4315
<i>R</i> _(int)	0.1771
Data/restraints/parameters	4315/0/280
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.063
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0906, 0.2593
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.1288, 0.3156
Largest diff. peak and hole (e. Å ⁻³)	0.53 and -0.27

表 2 配合物 **1-2** 的晶体参数
Table 2 Crystal parameters of complexes **1-2**

Crystal data	1	2
Chemical formula	C ₅₈ H ₆₂ Cl ₂ LiN ₄ OP ₂ Y	C ₅₈ H ₆₂ Cl ₂ LiN ₄ OP ₂ Er
Formula weight	1060.10	1138.23
Temperature/K	273.15	298.0
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	Pna2 ₁	Pna2 ₁
a (Å)	14.2893(5)	14.2724(14)
b (Å)	20.6460(7)	20.5940(18)
c (Å)	22.6435(8)	22.626(2)
α (deg)	90	90
β (deg)	95.5520(10)	95.594(3)
γ (deg)	90	90
Volume (Å ³)	6648.9(4)	6618.7(11)
Z	1	4
Density (calculated) (mg/m ³)	0.996	1.370
μ (mm ⁻¹)	1.038	1.523
F(000)	1960.0	2796.0
θ range (deg)	3.79 - 48.812	4.122 - 55.352
Reflections collected	189237	131837
Independent reflections	10939	15266
R _(int)	0.2494	0.1778
Data/restraints/parameters	10939/0/622	15266/475/862
Goodness-of-fit on F^2	1.026	1.049
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0591, 0.1805	0.0521, 0.1083
R_1, wR_2 (all data)	0.0808, 0.1941	0.0971, 0.1323

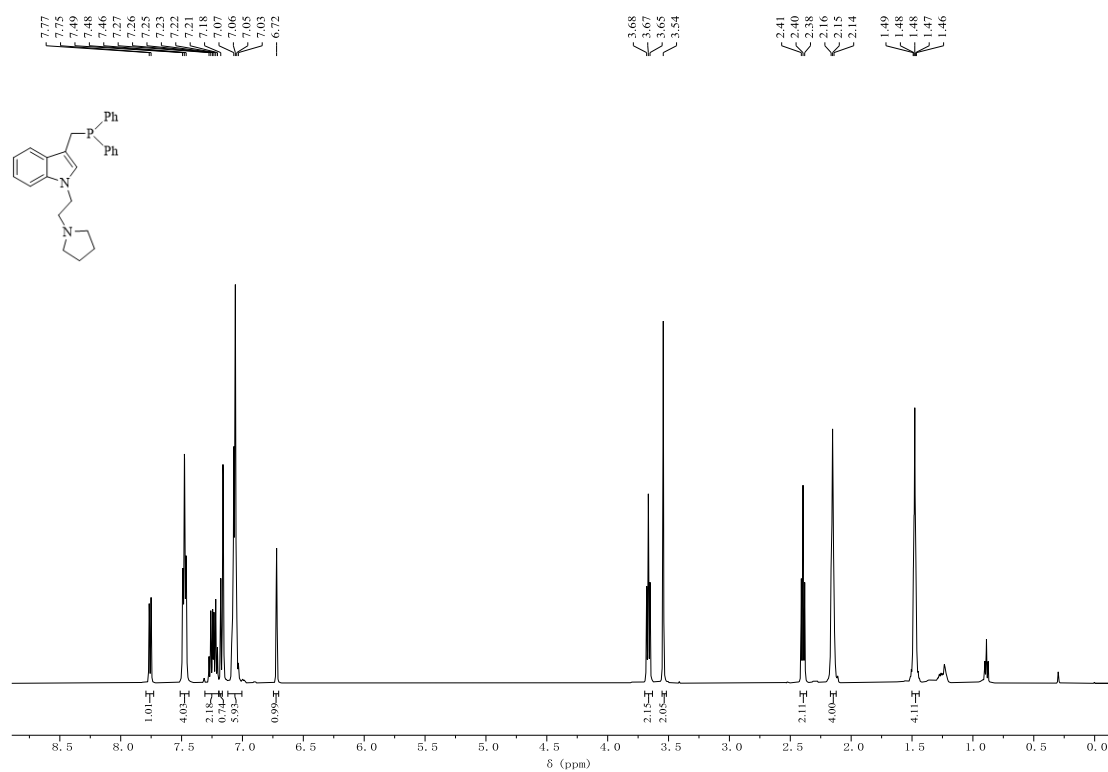
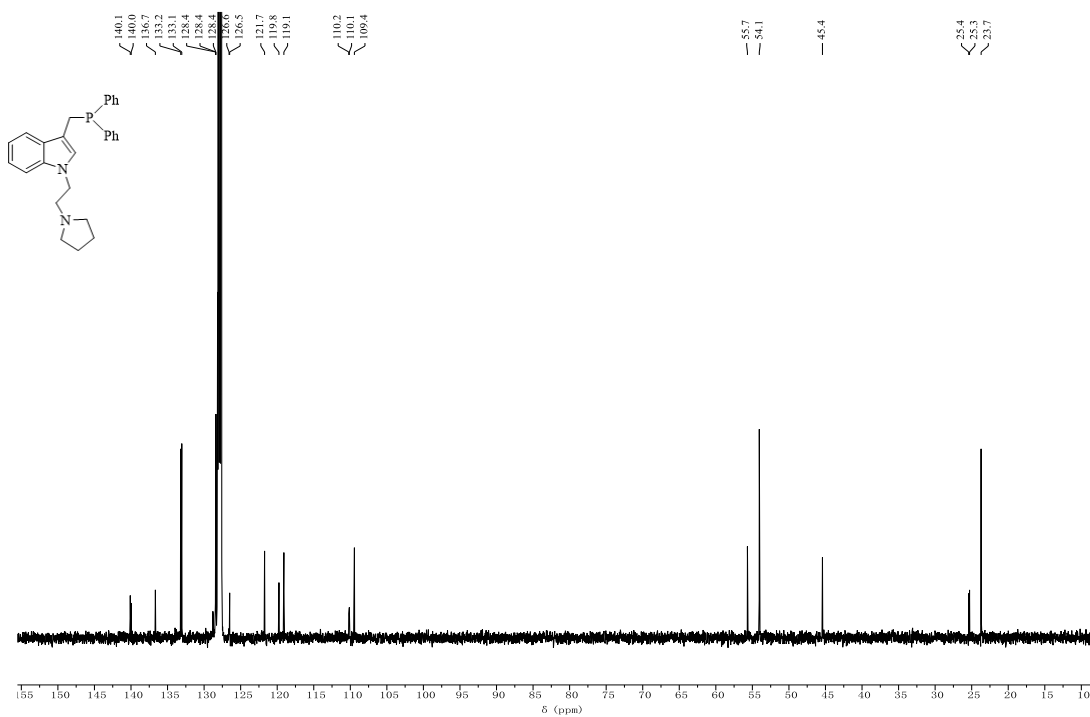
表 3 配合物 **3-4** 的晶体参数
Table 3 Crystal parameters of complexes **3-4**

Crystal data	3	4
Chemical formula	C ₅₈ H ₆₂ Cl ₂ LiN ₄ OP ₂ Gd	C ₅₈ H ₆₂ Cl ₂ LiN ₄ OP ₂ Lu
Formula weight	1128.27	1146.06
Temperature/K	302.0	298.0
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
a (Å)	13.3652(7)	13.2455(13)
b (Å)	13.8577(7)	13.8898(14)
c (Å)	19.9151(10)	19.8949(19)
α (deg)	83.615(2)	83.397(3)
β (deg)	80.030(2)	80.728(3)
γ (deg)	62.697(2)	62.367(3)
Volume (Å ³)	3225.9(3)	3197.0(6)
Z	21	1
Density (calculated) (mg/m ³)	1.097	0.595
μ (mm ⁻¹)	1.194	0.857
F(000)	1030.0	584.0
θ range (deg)	3.784 - 55.126	3.828 - 50.054
Reflections collected	101800	29488
Independent reflections	14794	11033
R _(int)	0.1381	0.0795
Data/restraints/parameters	14794/0/623	11033/0/592
Goodness-of-fit on F^2	1.000	0.985
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0664, 0.1988	0.0535, 0.1373
R_1, wR_2 (all data)	0.0882, 0.2164	0.0834, 0.1527

表 4 5 的晶体参数
Table 4 Crystal parameters of complexes 5

Crystal data	5
Chemical formula	C ₅₈ H ₆₂ Cl ₂ LiN ₄ OP ₂ Yb
Formula weight	1138.07
Temperature/K	273.15
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
a (Å)	13.3195(9)
b (Å)	13.8142(10)
c (Å)	19.6760(12)
α (deg)	83.107(2)
β (deg)	80.139(2)
γ (deg)	62.810(2)
Volume (Å ³)	3169.1(4)
Z	20
Density (calculated) (mg/m ³)	1.134
μ (mm ⁻¹)	1.644
F(000)	1043.0
θ range (deg)	3.812 - 55.052
Reflections collected	134540
Independent reflections	14542
R _(int)	0.0931
Data/restraints/parameters	14542/0/622
Goodness-of-fit on F^2	1.019
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0468, 0.1289
R_1, wR_2 (all data)	0.0634, 0.1460

附录 2 相关化合物的核磁谱图

HL, L₂-Li₂ 配合物 1, 4 的 ¹H NMR, ¹³C{¹H} NMR, ³¹P{¹H} NMRFig. 1 ¹H NMR spectrum of the HL (C₆D₆, 500 MHz, 298K).Fig. 2 ¹³C{¹H} NMR spectrum of the HL (C₆D₆, 125 MHz, 298K).

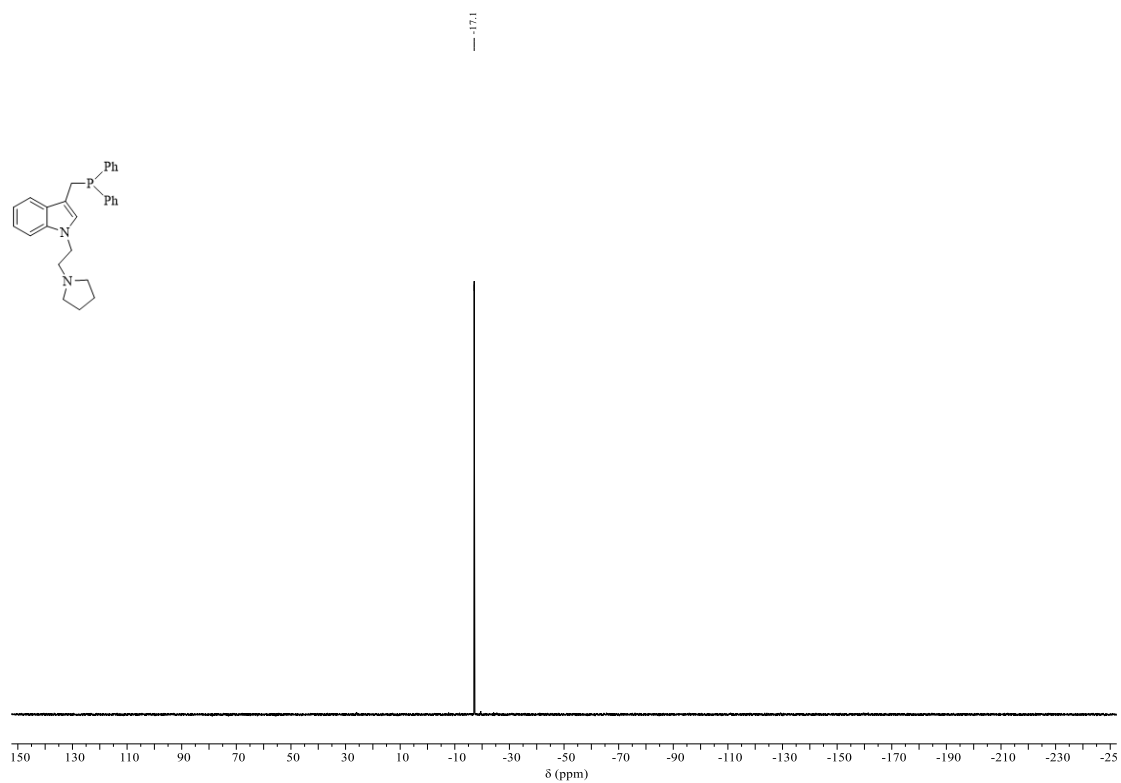


Fig. 3 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the HL (C_6D_6 , 202 MHz, 298K).

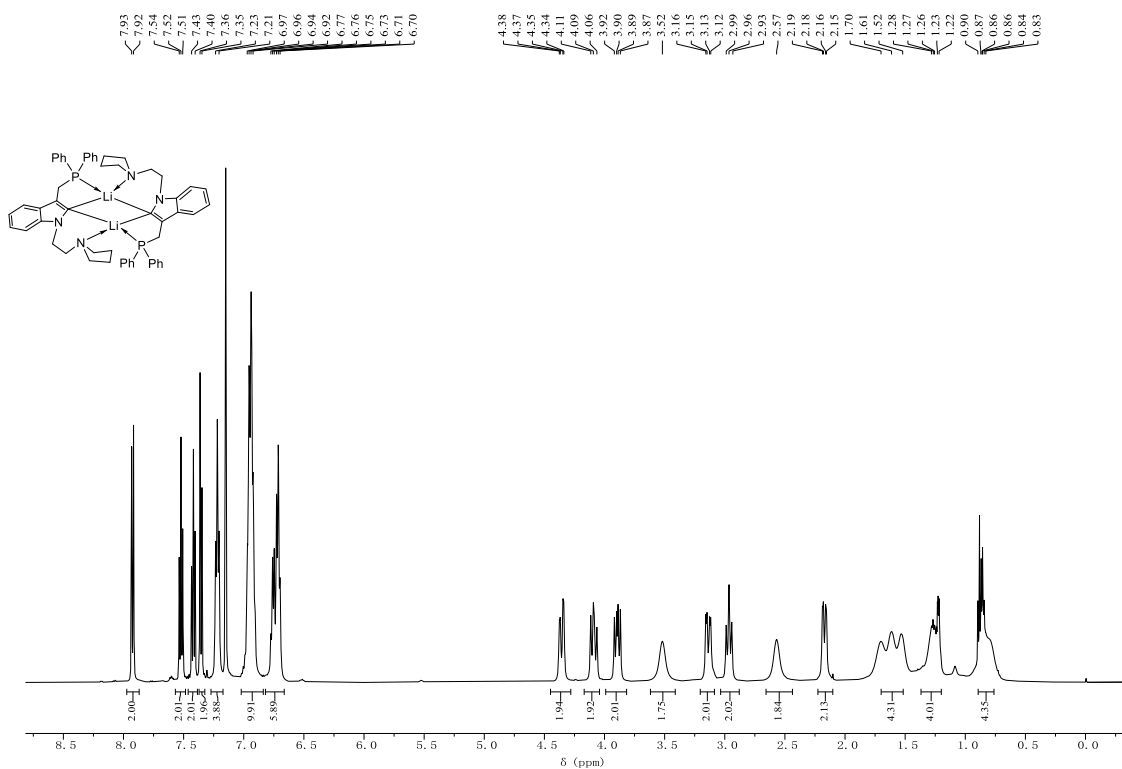


Fig. 4 ^1H NMR spectrum of the $\text{L}_2\text{-Li}_2$ (C_6D_6 , 500 MHz, 298K).

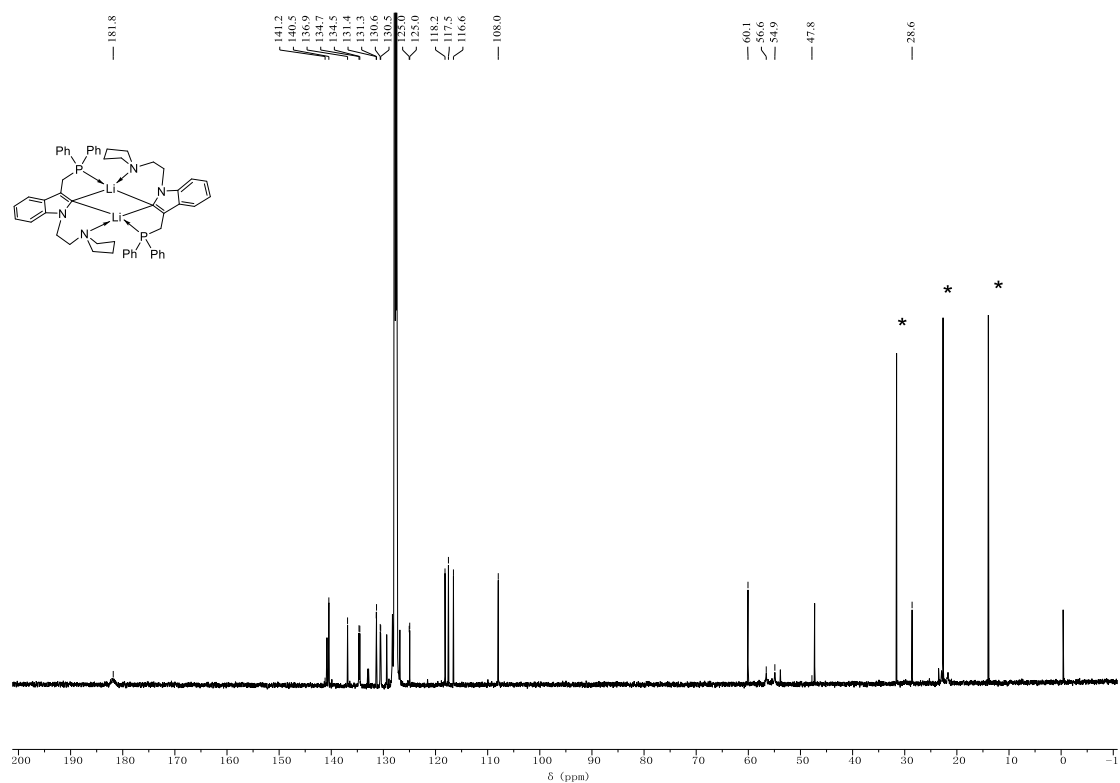


Fig. 5 $^{13}C\{^1H\}$ NMR spectrum of the L_2-Li_2 (C_6D_6 , 125 MHz, 298K, * represents Hex).

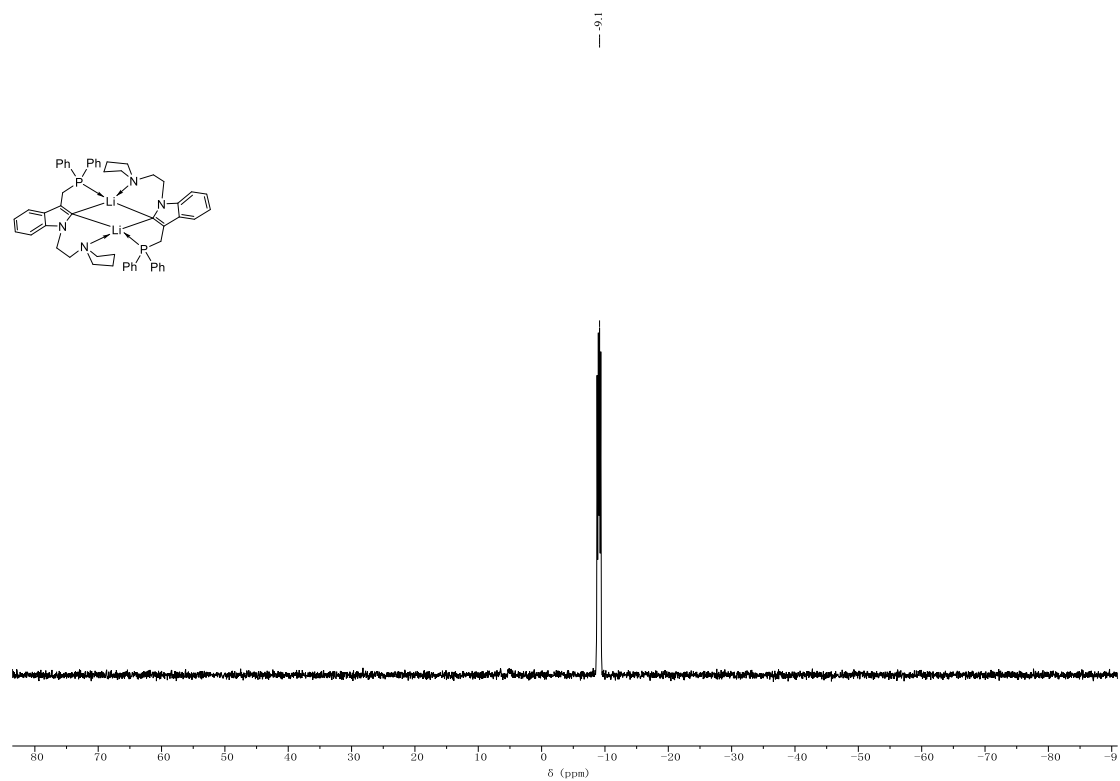


Fig. 6 $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectrum of the L_2-Li_2 (C_6D_6 , 202 MHz, 298K).

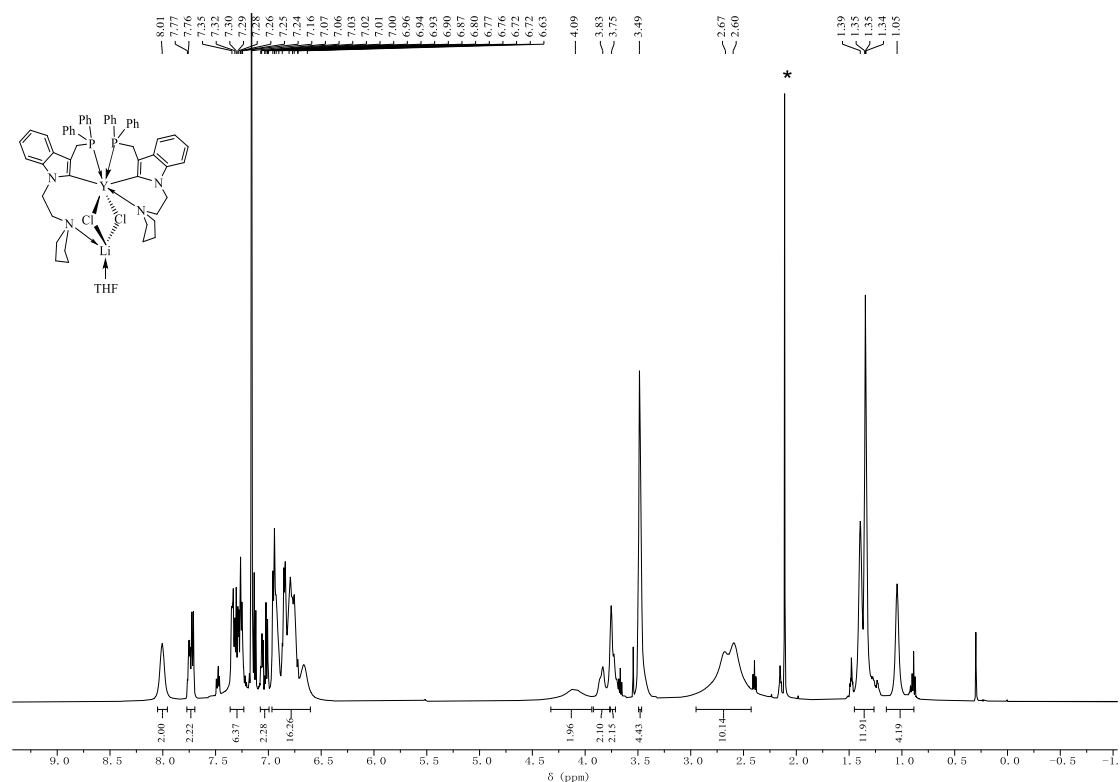


Fig. 7 ^1H NMR spectrum of the complex 1 (C_6D_6 , 500 MHz, 298K, * represents Tol).

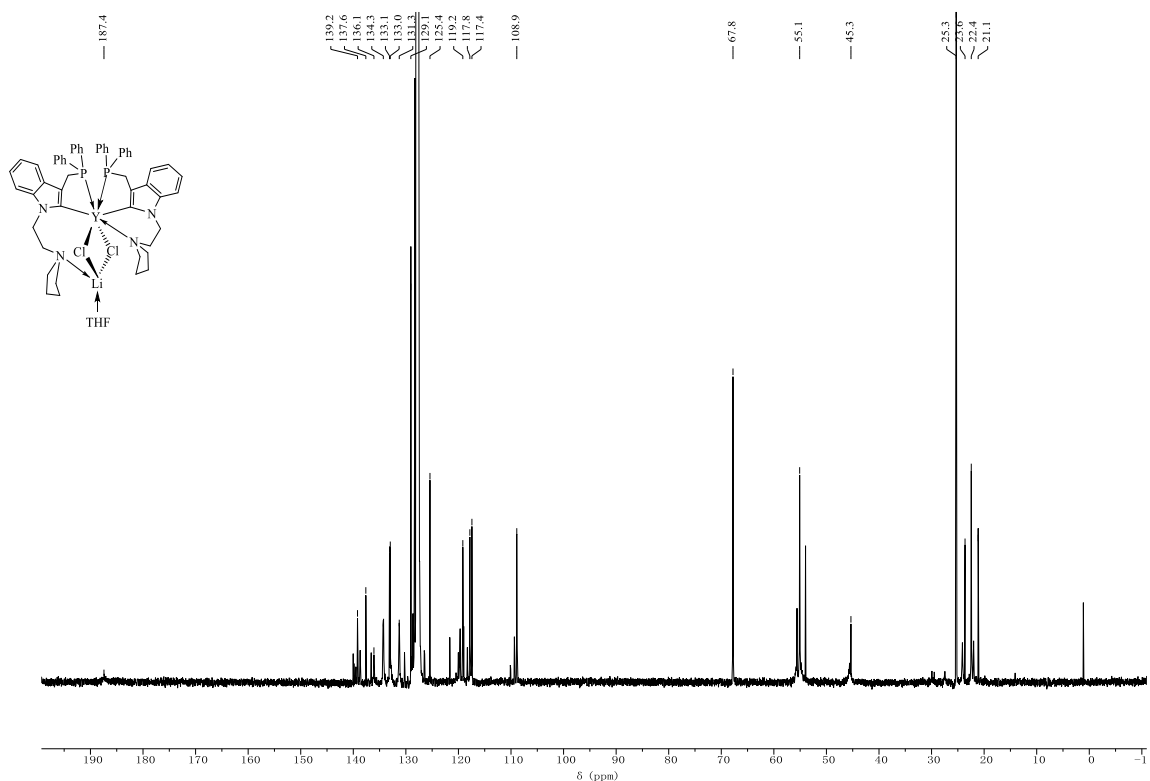


Fig. 8 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the complex 1 (C_6D_6 , 125 MHz, 298K).

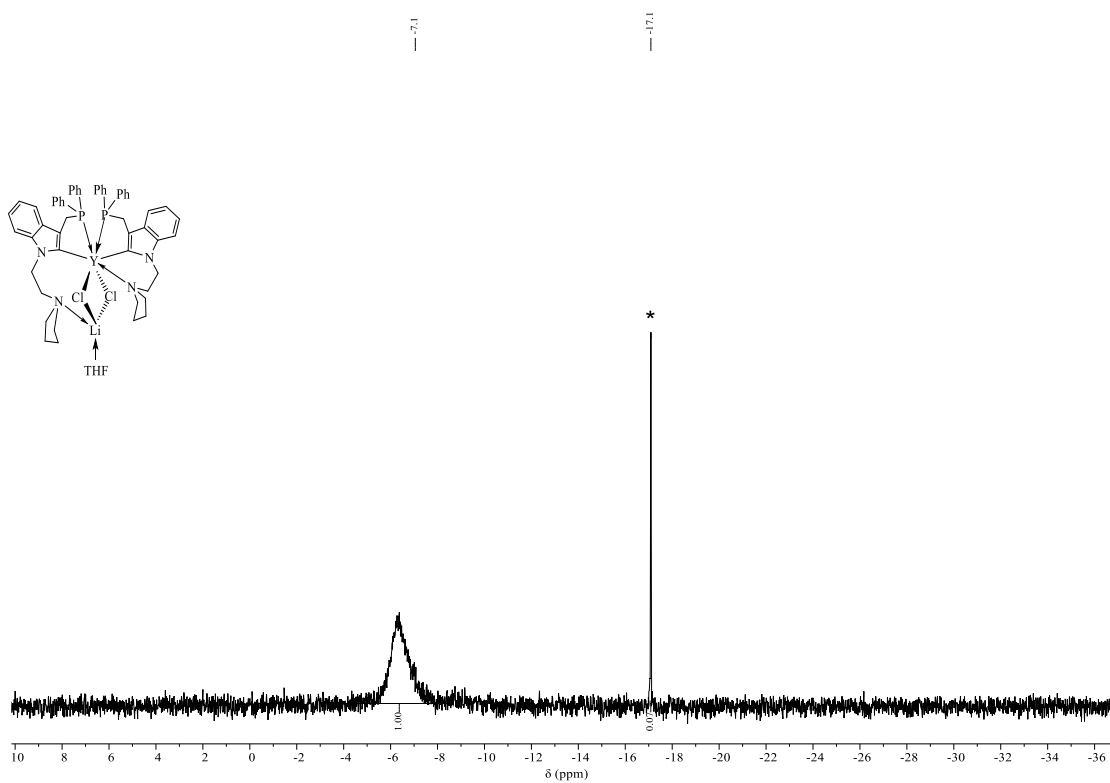


Fig. 9 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the complex **1** (C_6D_6 , 202 MHz, 298K, * represents HL).

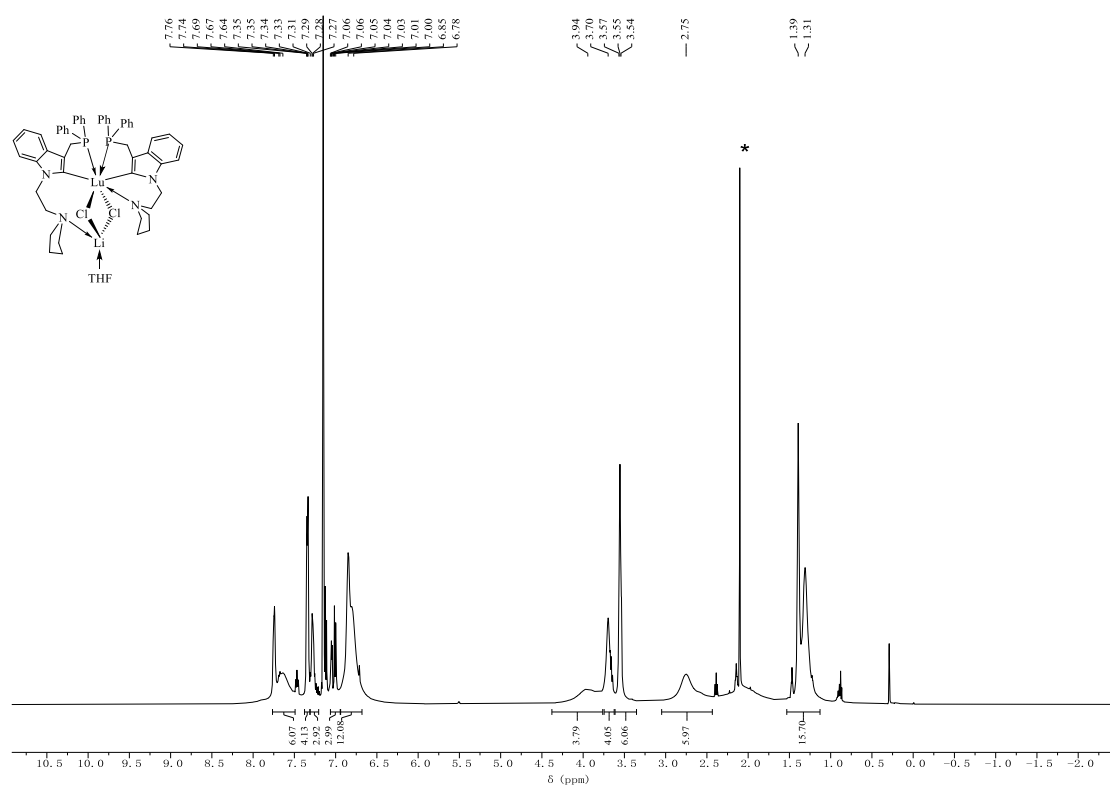


Fig. 10 ^1H NMR spectrum of the complex **4** (C_6D_6 , 500 MHz, 298K, * represents Tol).

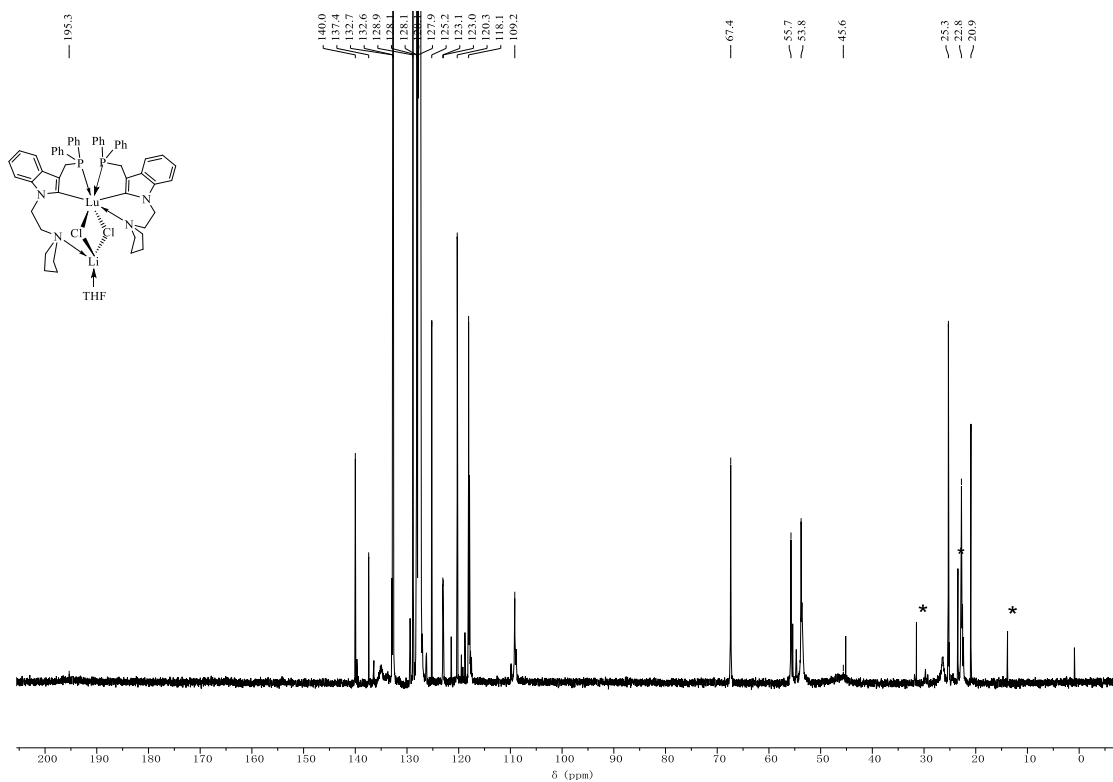


Fig. 11 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the complex **4** (Scan 15000 times, C_6D_6 , 125 MHz, 298K, * represents Hex).

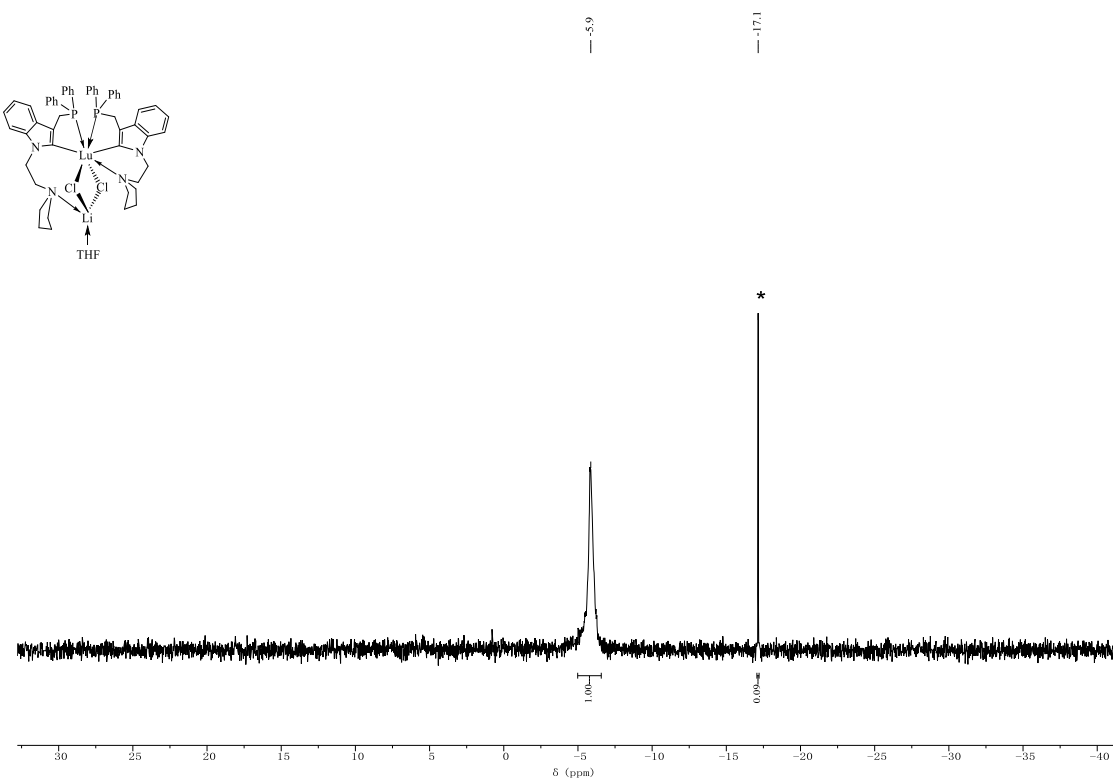


Fig. 12 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the complex **4** (C_6D_6 , 202 MHz, 298K, * represents HL).

附录 3 聚异戊二烯的 ^1H NMR, ^{13}C NMR(所使用的氘代试剂均为氘氯)

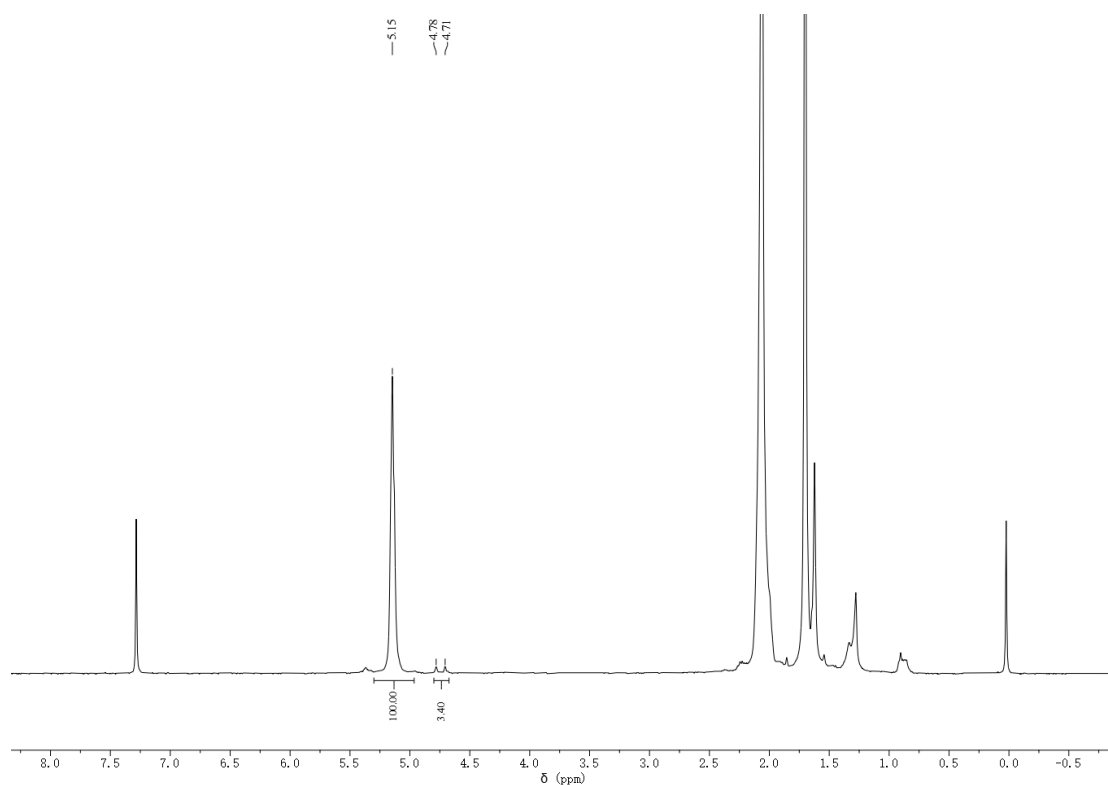


Fig. 13 ^1H NMR of polyisoprene (Table 3-2, Entry 2).

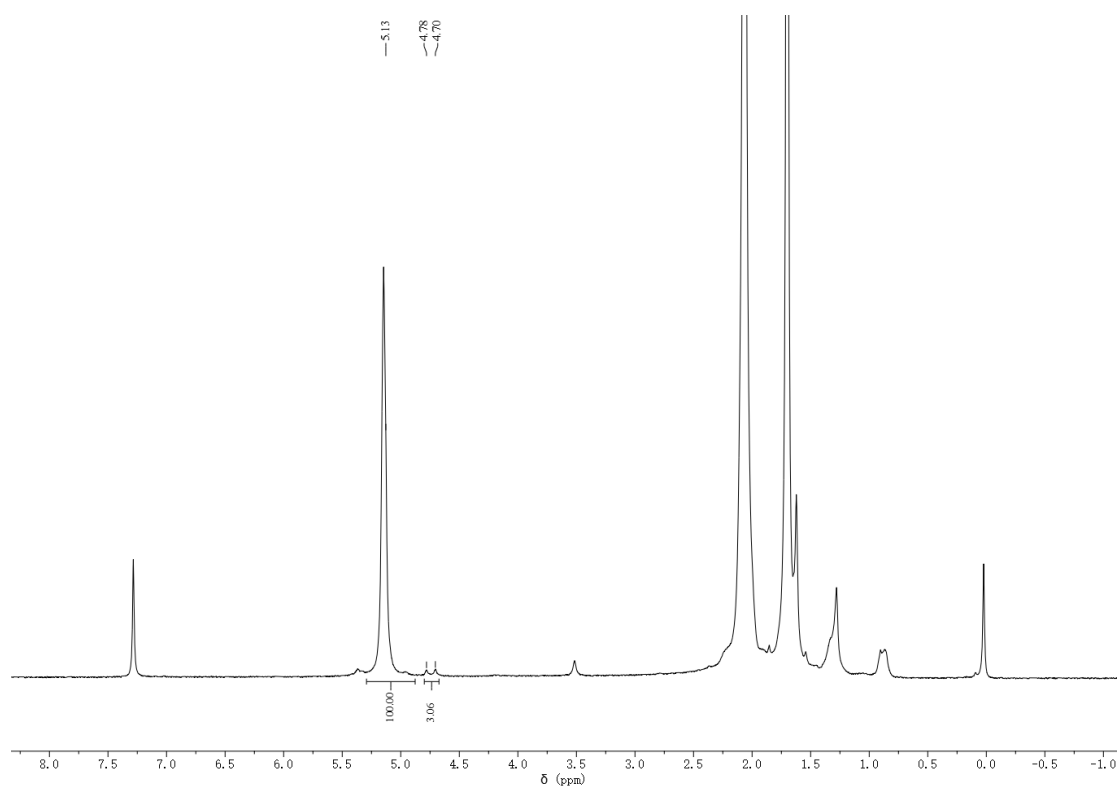


Fig. 14 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-2, Entry 3).

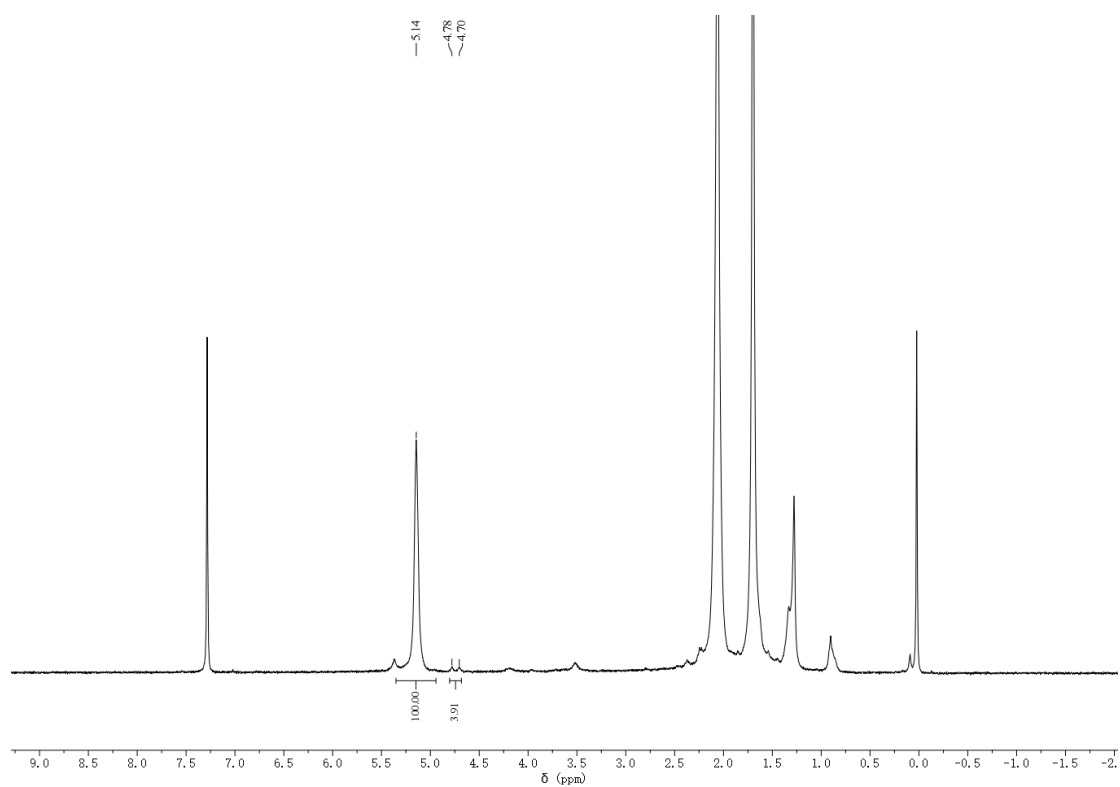


Fig. 15 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-2, Entry 6).

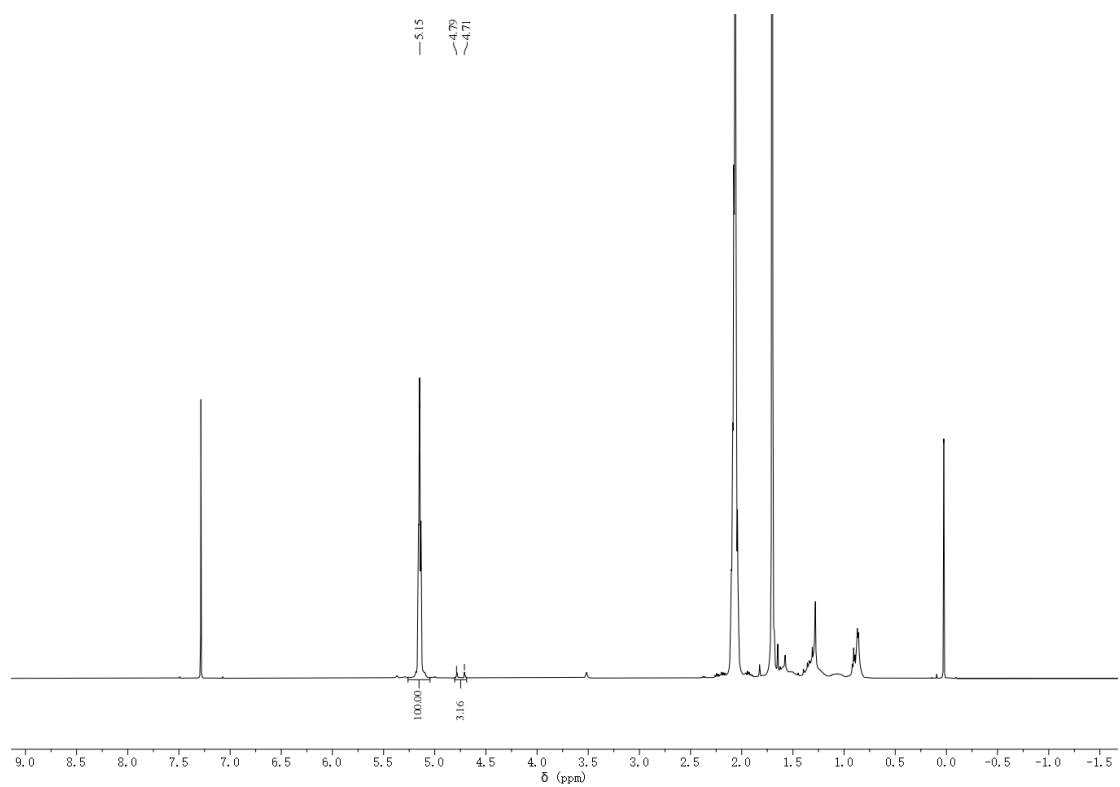


Fig. 16 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-2, Entry 9).

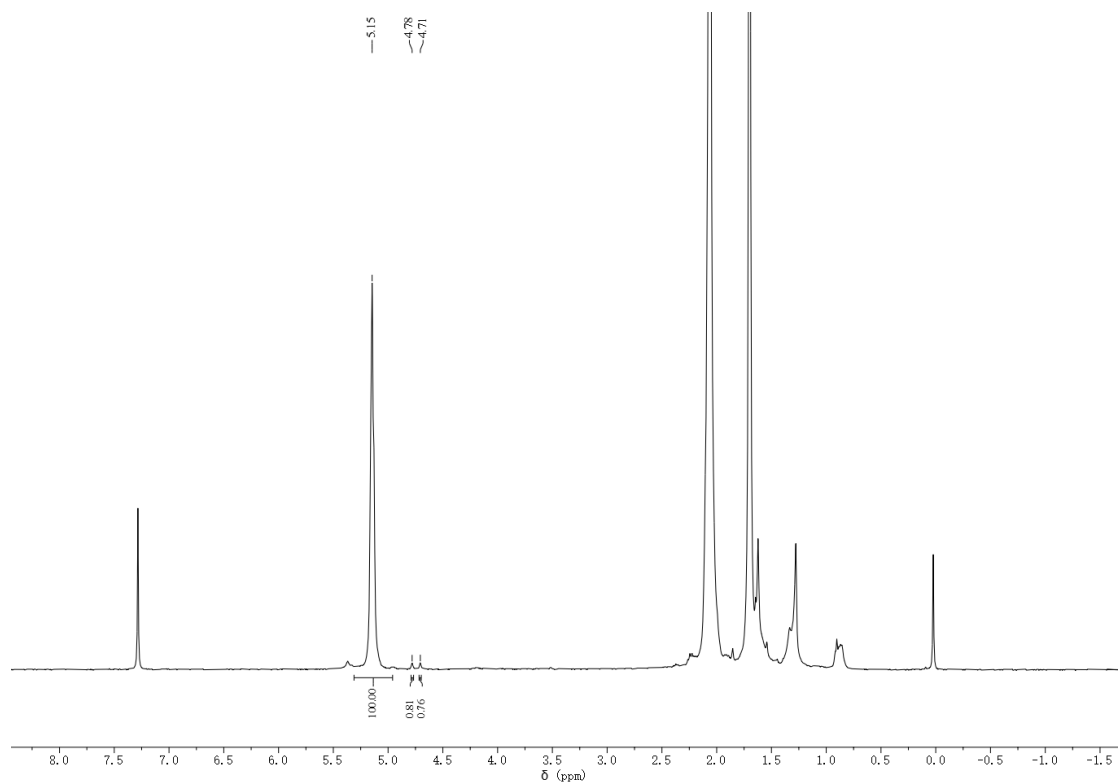


Fig. 17 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-3, Entry 1).

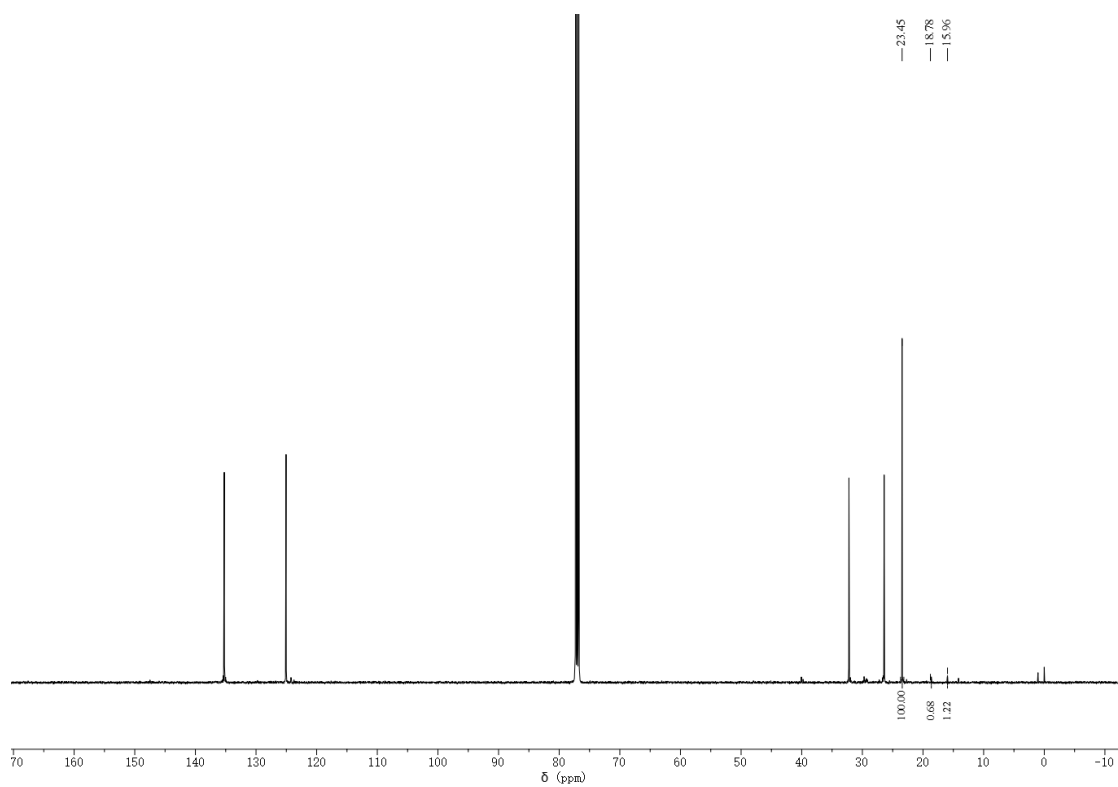


Fig. 18 ^{13}C -int NMR of the polyisoprene (Table 3-3, Entry 1, Scan 9980 times).

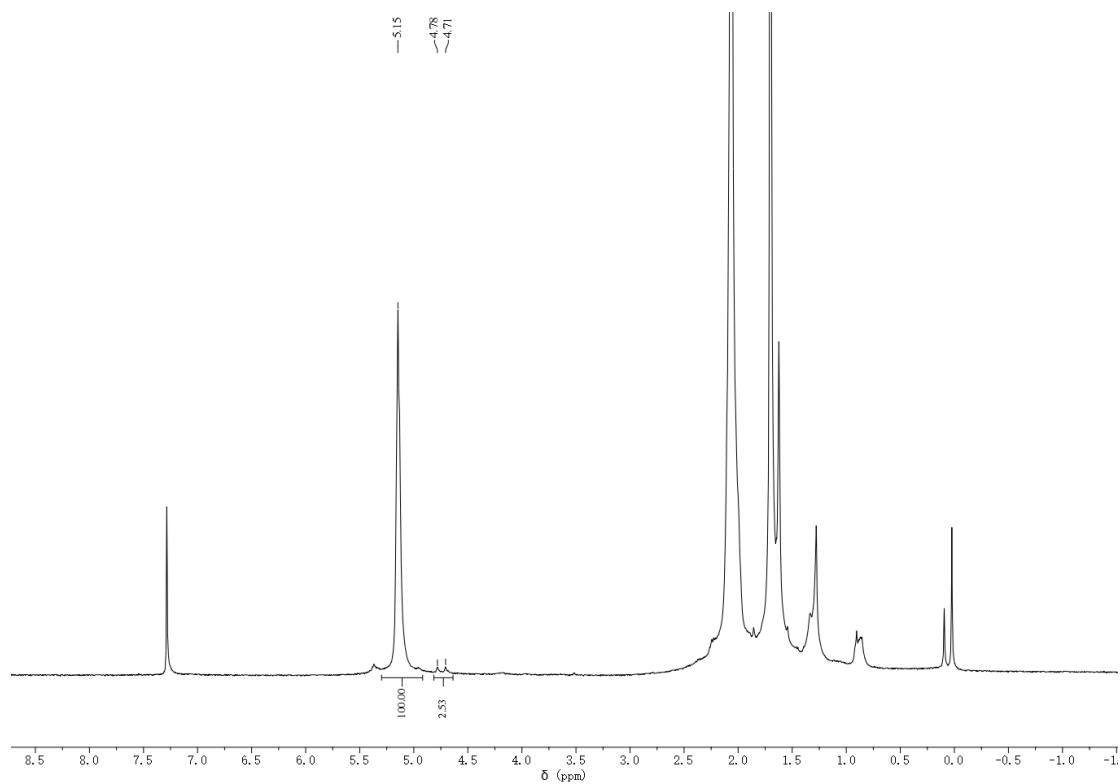


Fig. 19 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-3, Entry 2).

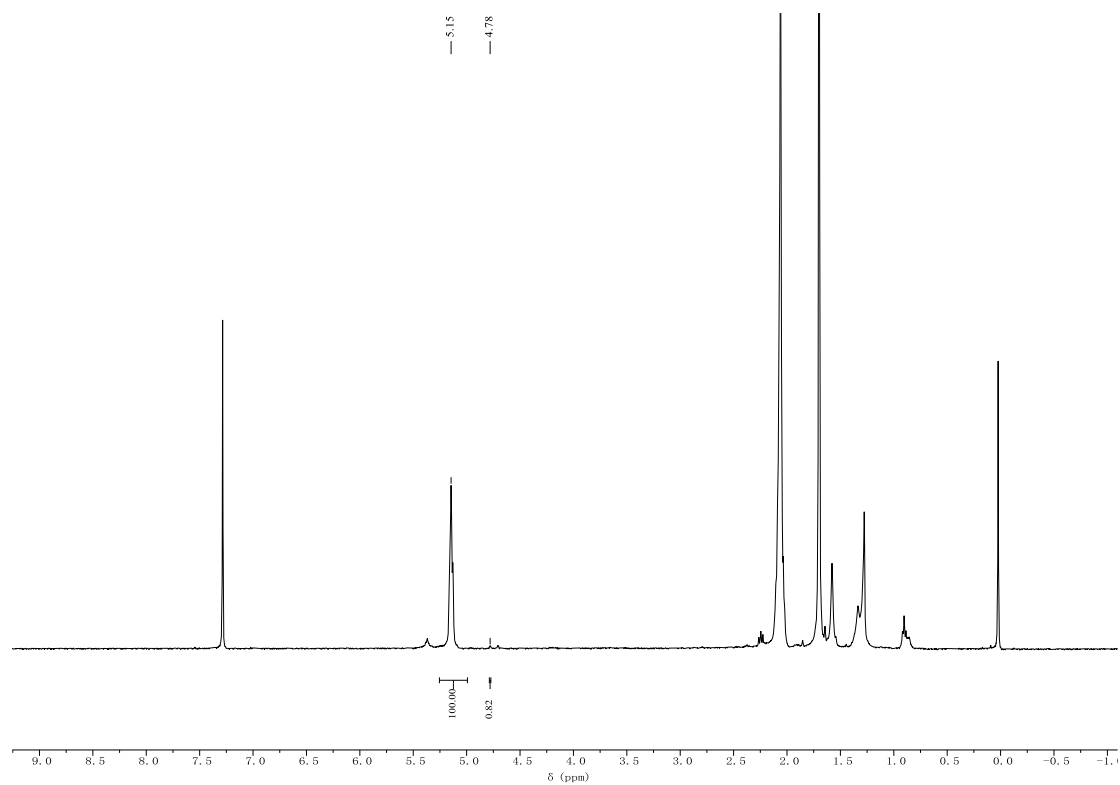


Fig. 20 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-3, Entry 3).

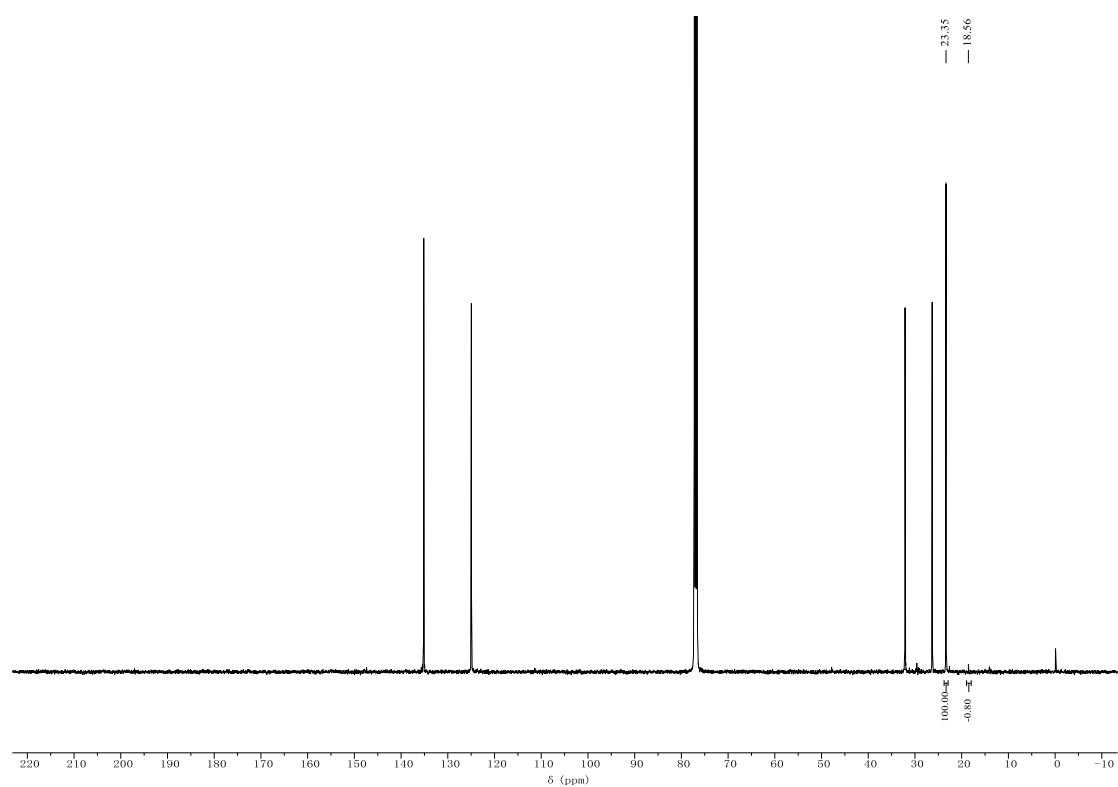


Fig. 21 ^{13}C -int NMR of the polyisoprene (Table 3-3, Entry 3, Scans 8870 times).

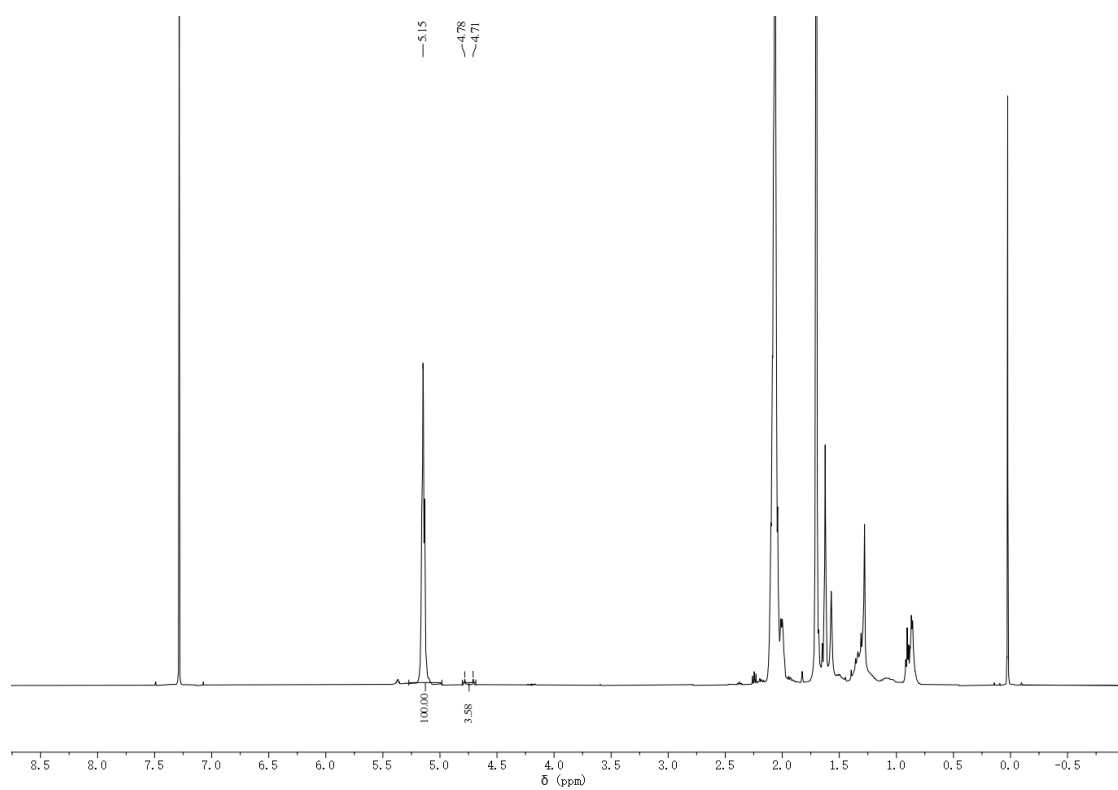


Fig. 22 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-3, Entry 4).

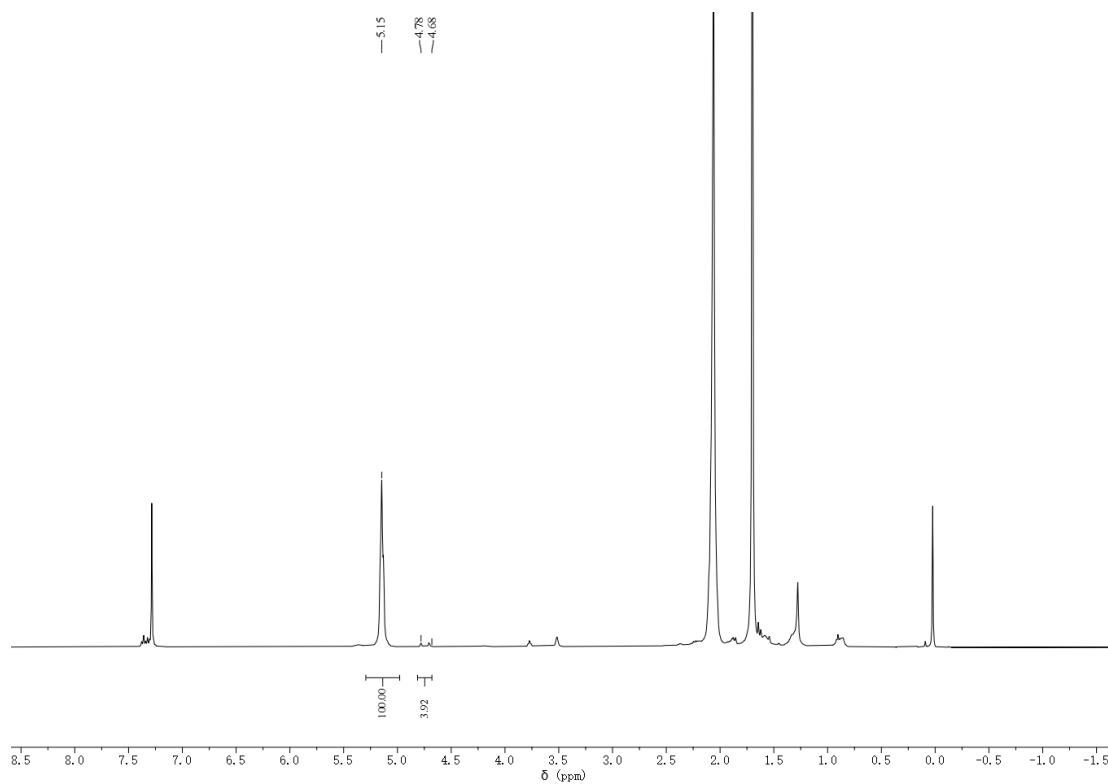


Fig. 23 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-3, Entry 6).

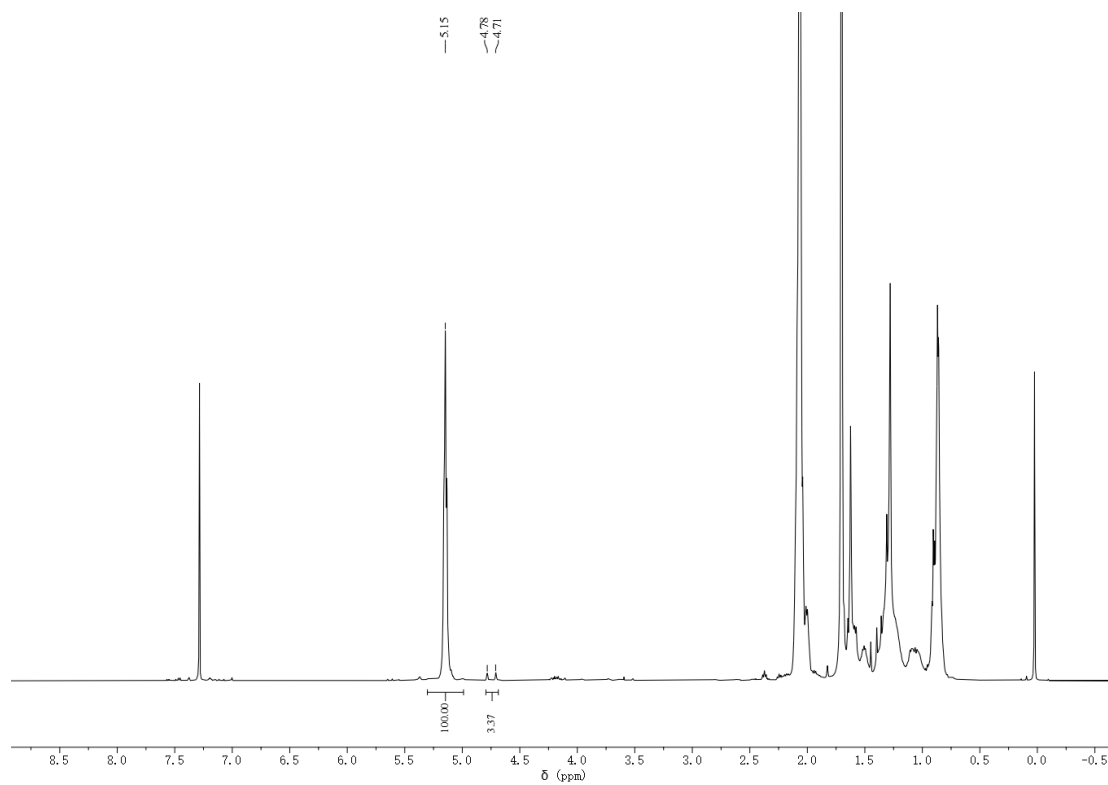


Fig. 24 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-3, Entry 7).

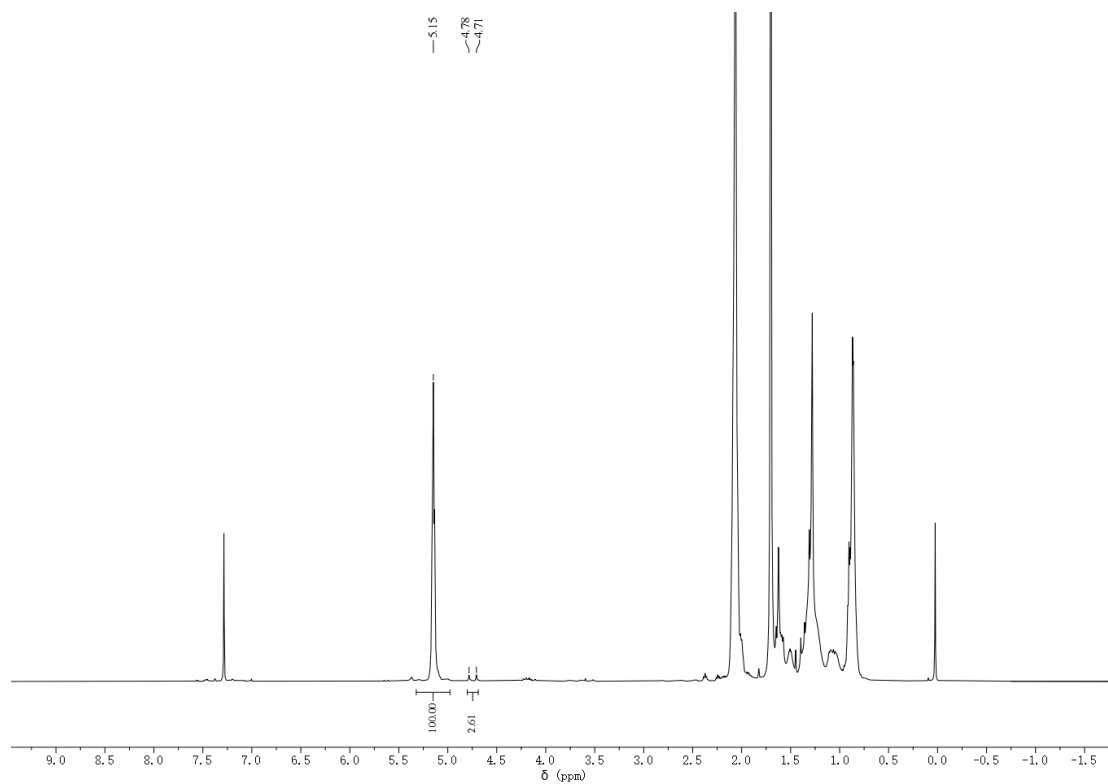


Fig. 25 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-3, Entry 8).

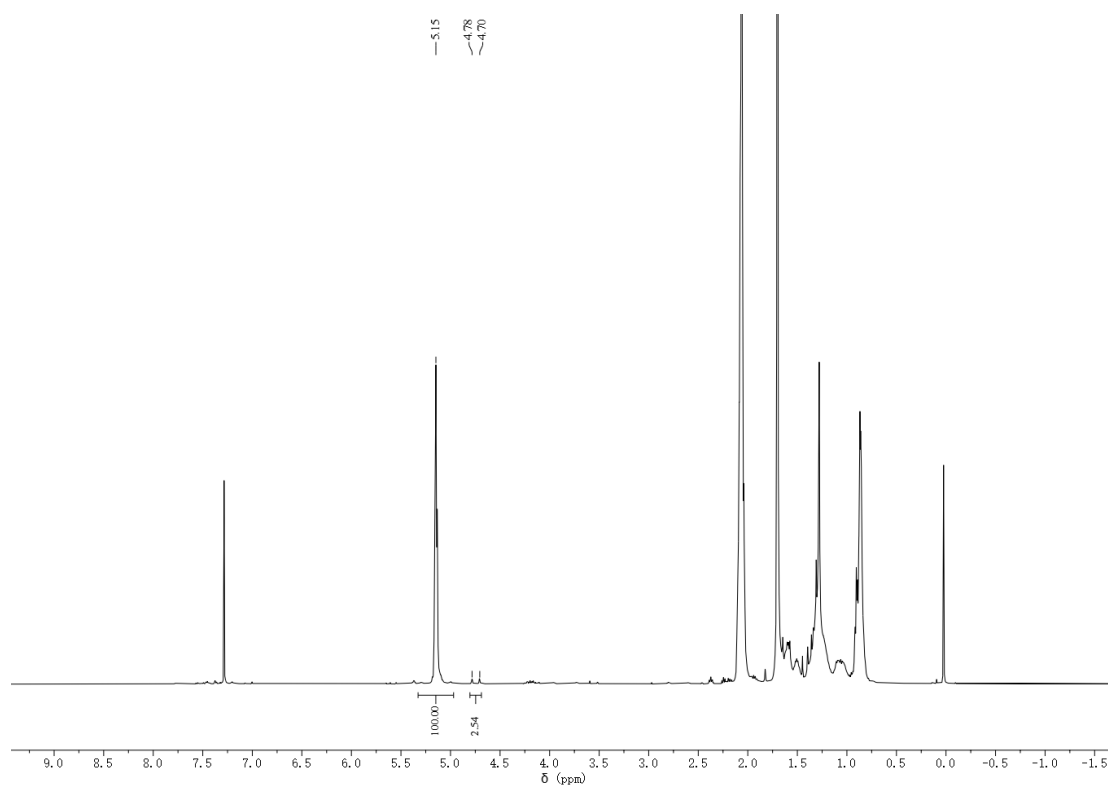


Fig. 26 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-5, Entry 1).

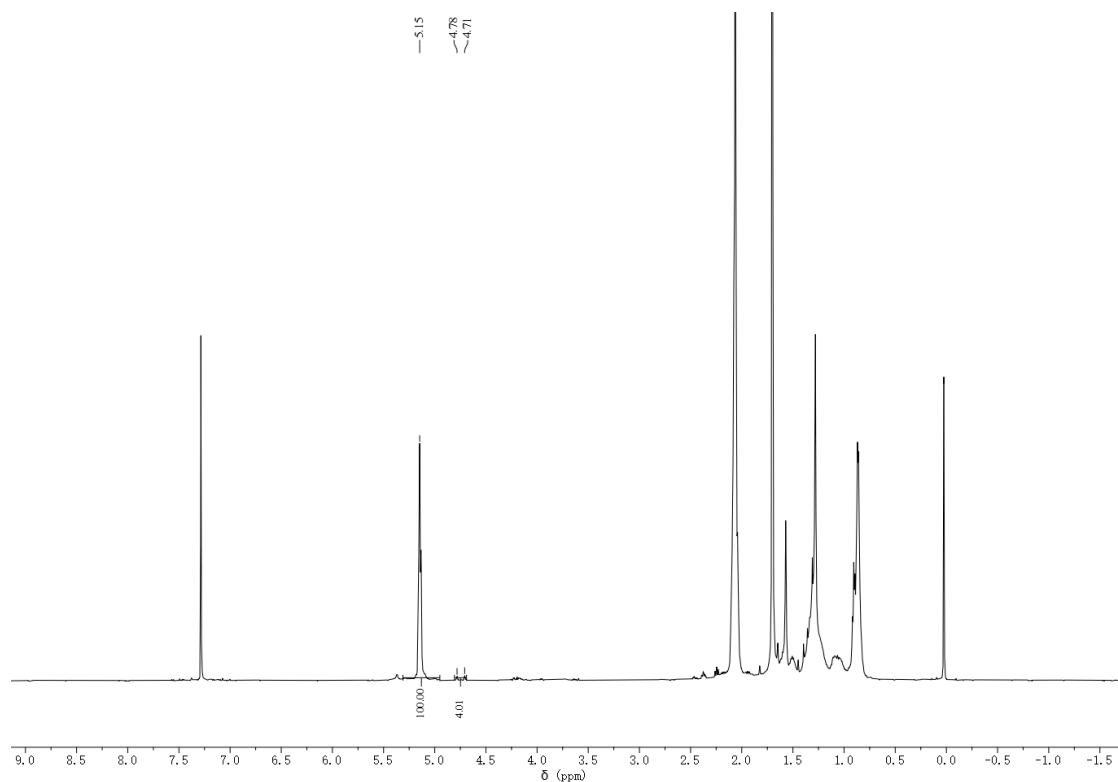


Fig. 27 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-5, Entry 3).

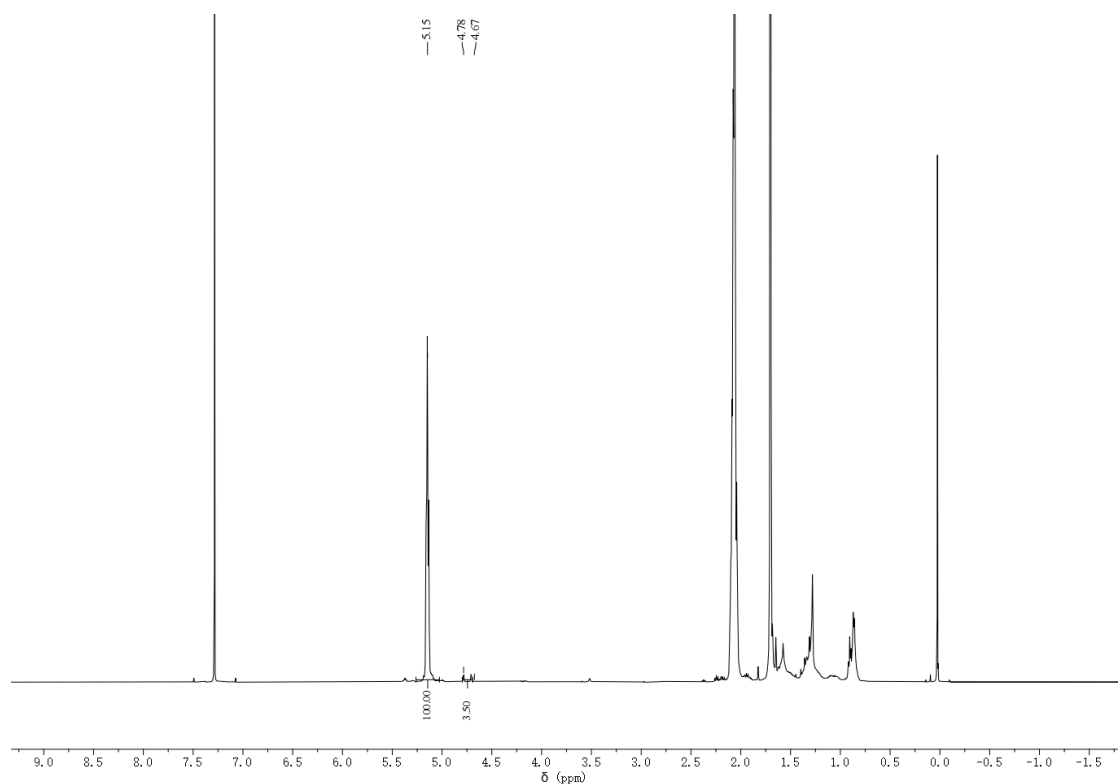


Fig. 28 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-6, Entry 1).

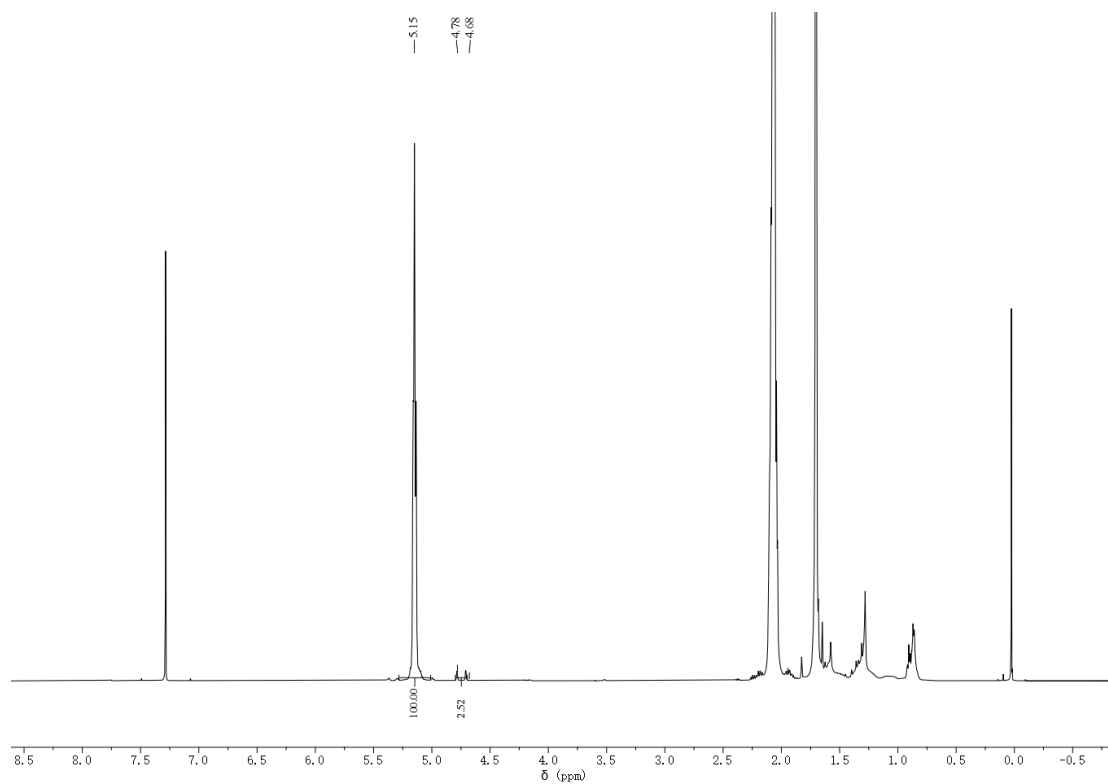


Fig. 29 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-6, Entry 2).

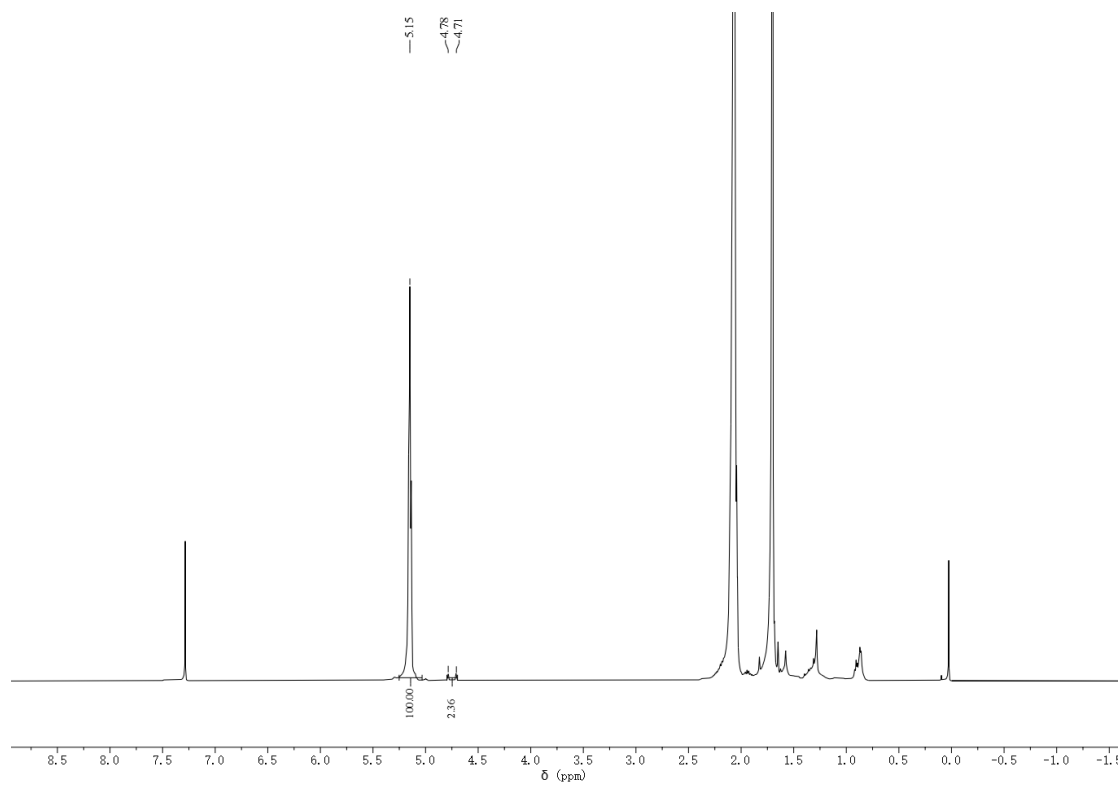


Fig. 30 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-6, Entry 3).

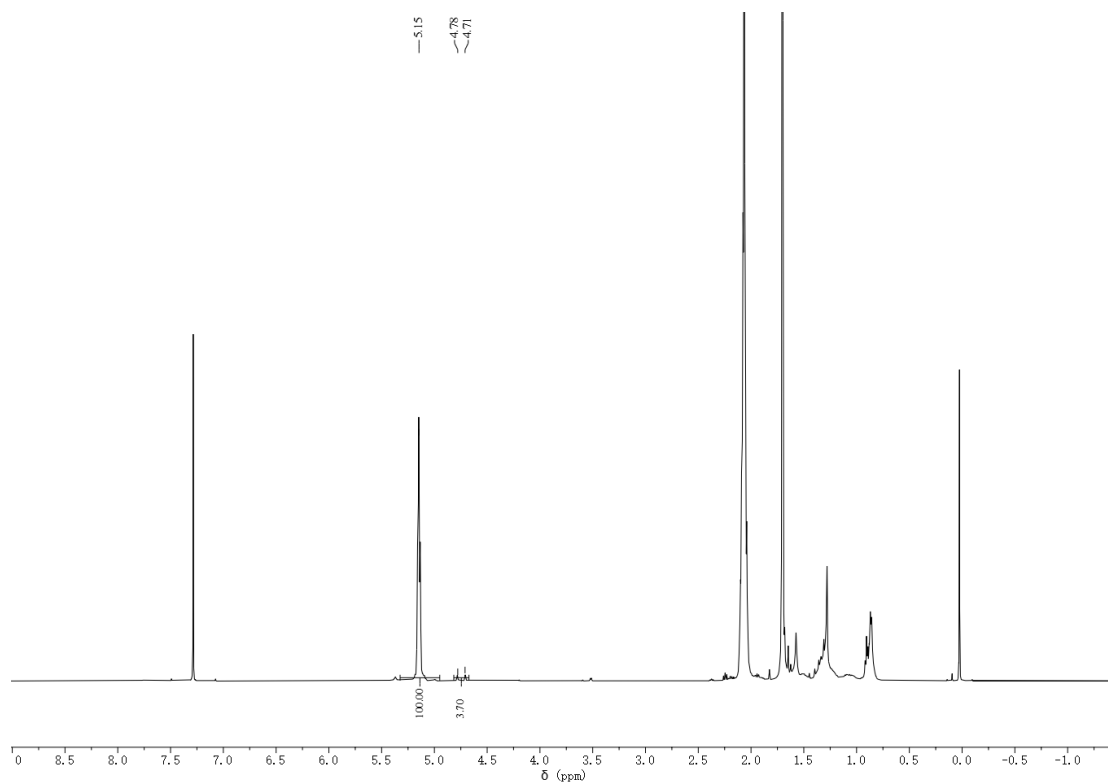


Fig. 31 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-6, Entry 5).

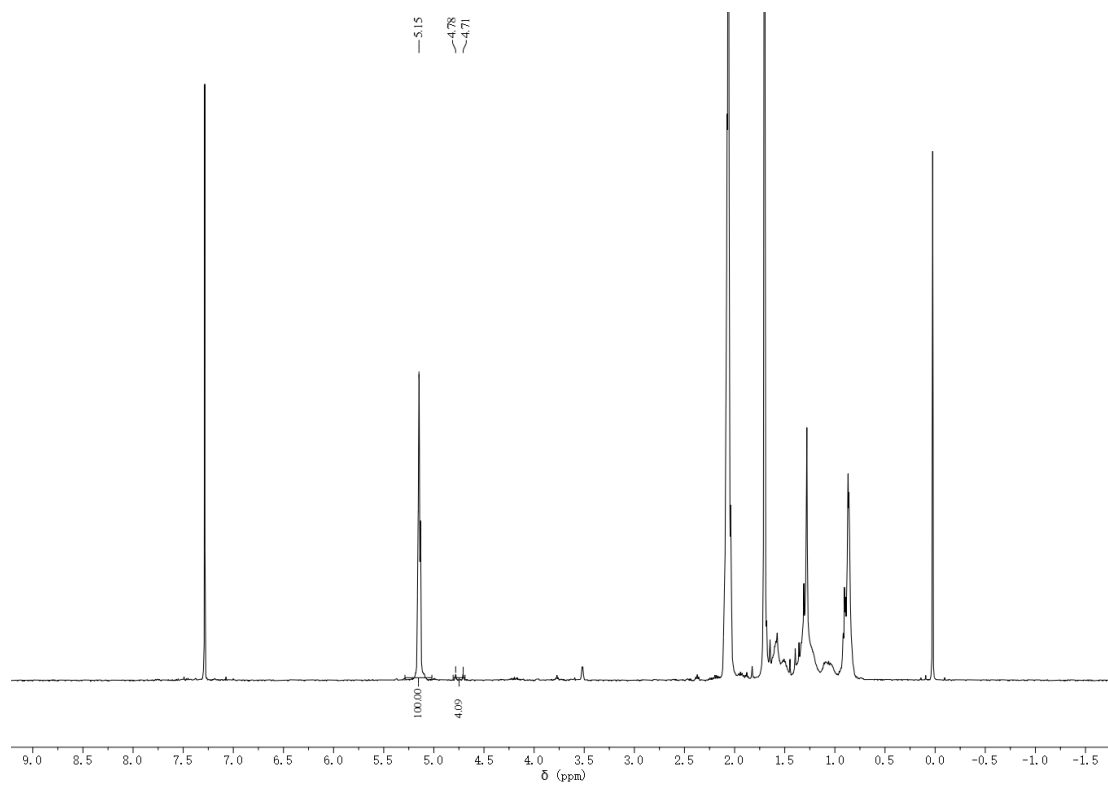


Fig. 32 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-7, Entry 1).

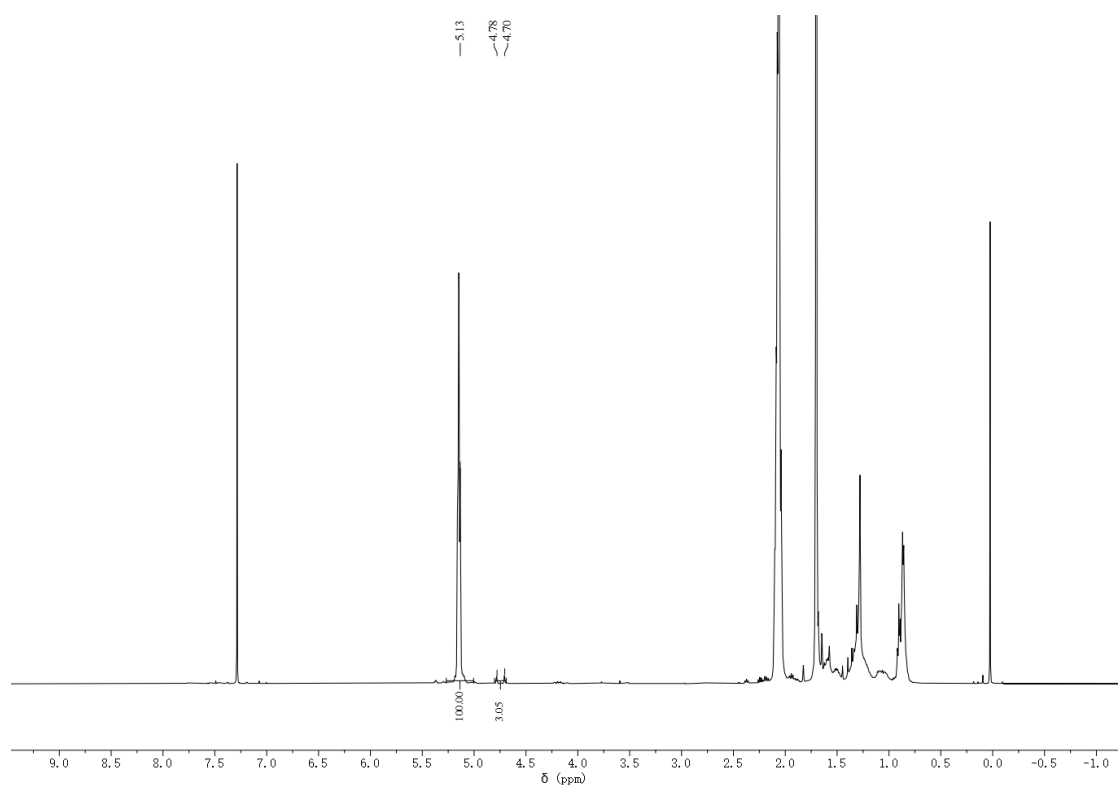


Fig. 33 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-7, Entry 2).

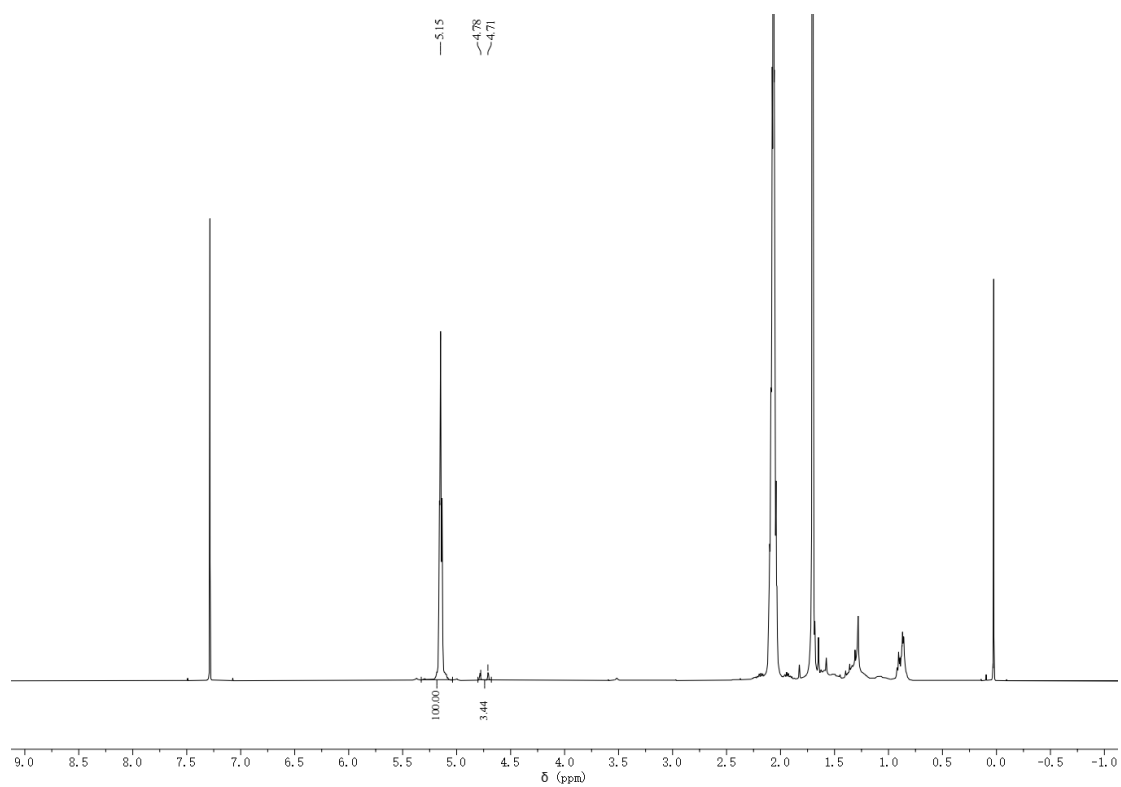


Fig. 34 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-7, Entry 4).

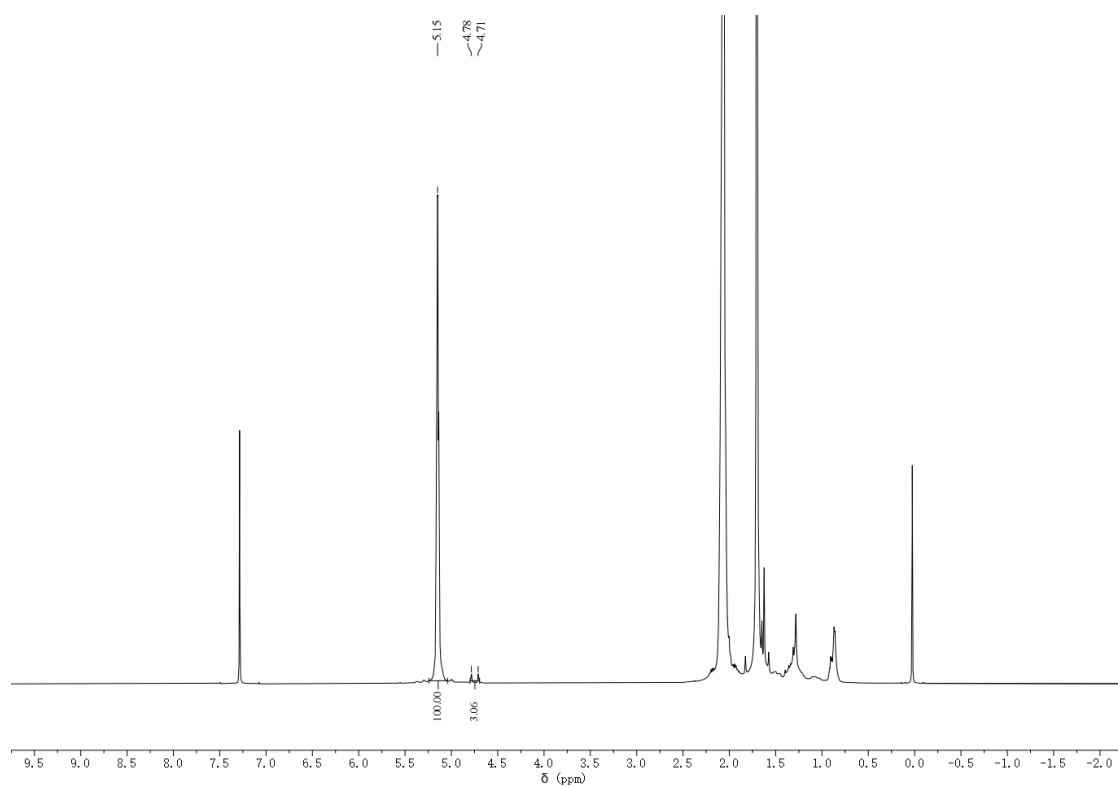


Fig. 35 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-7, Entry 5).

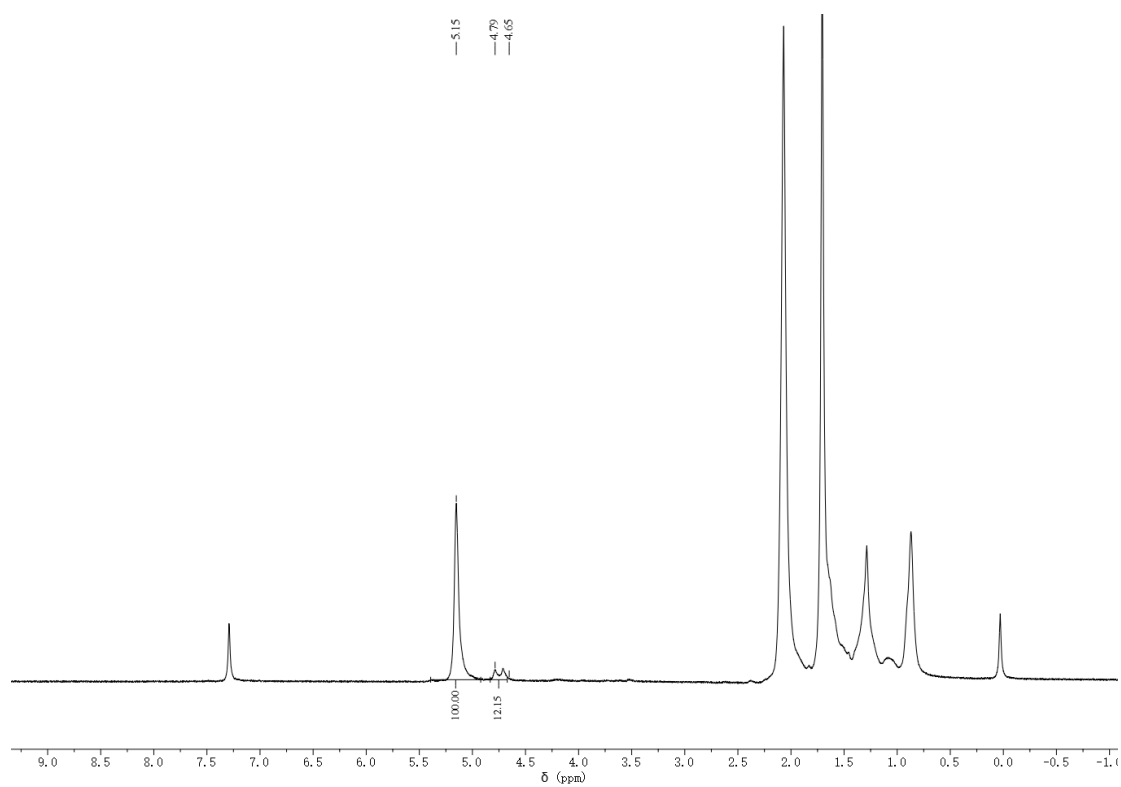


Fig. 36 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-8, Entry 1).

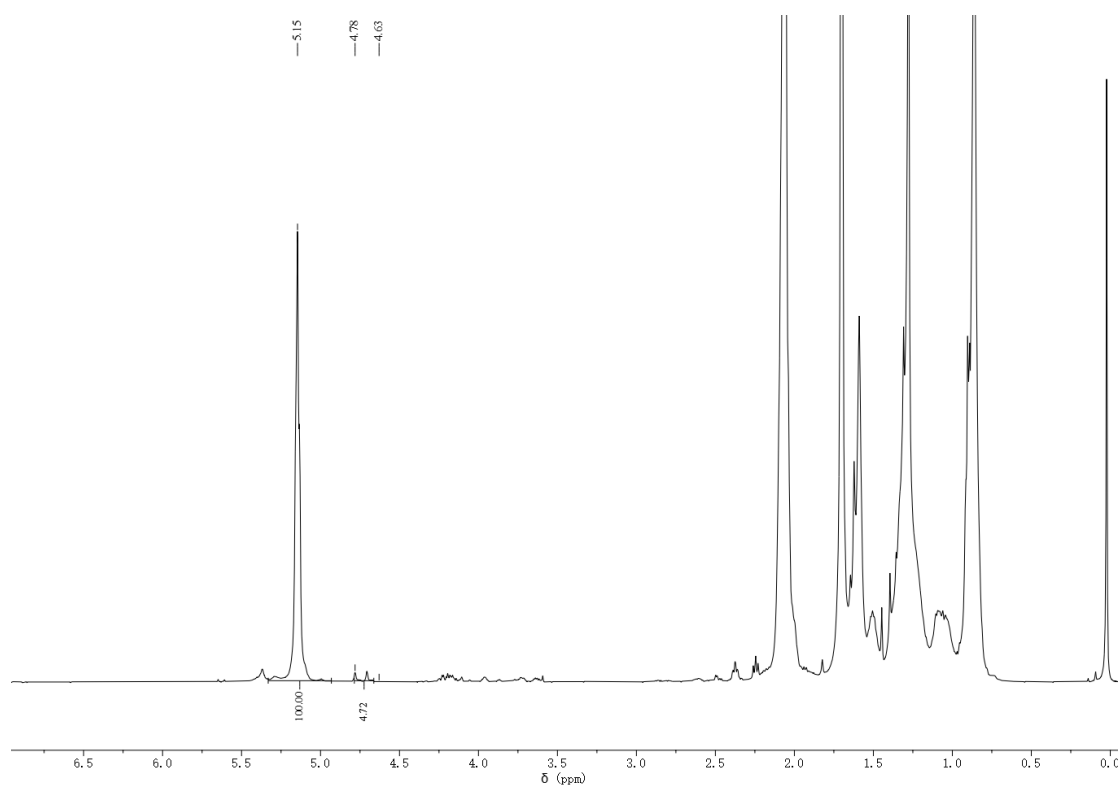


Fig. 37 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-8, Entry 2).

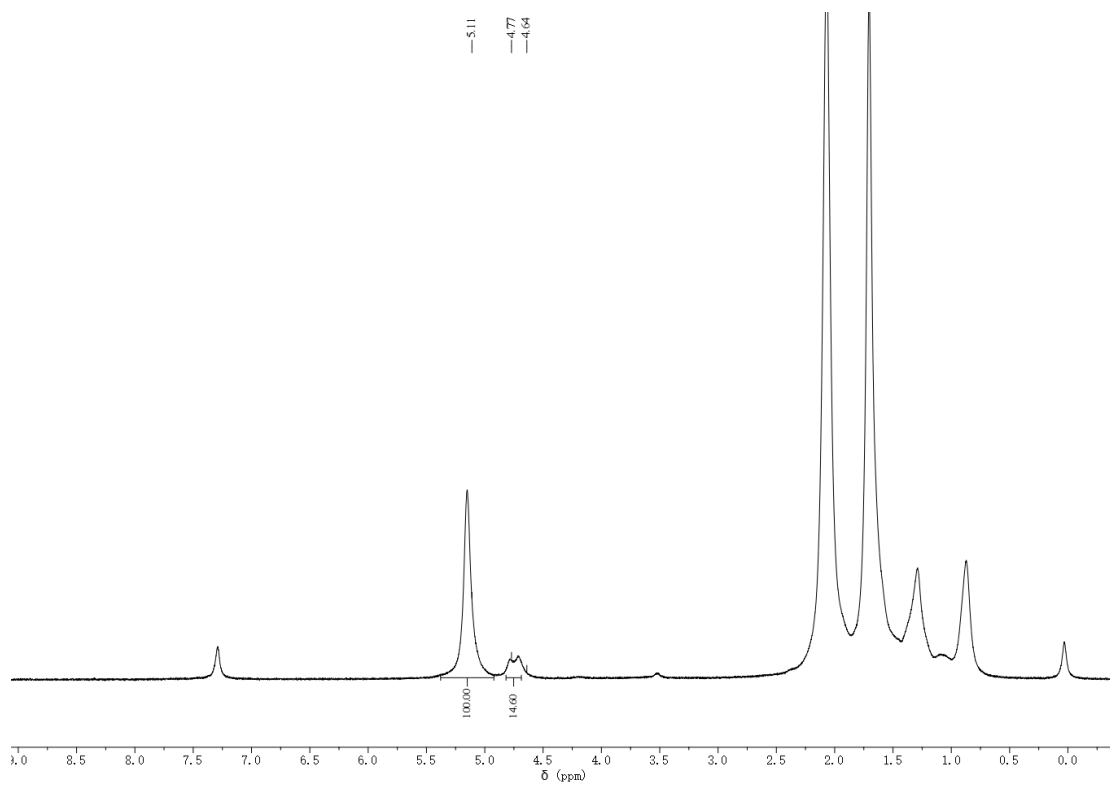


Fig. 38 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-8, Entry 3).

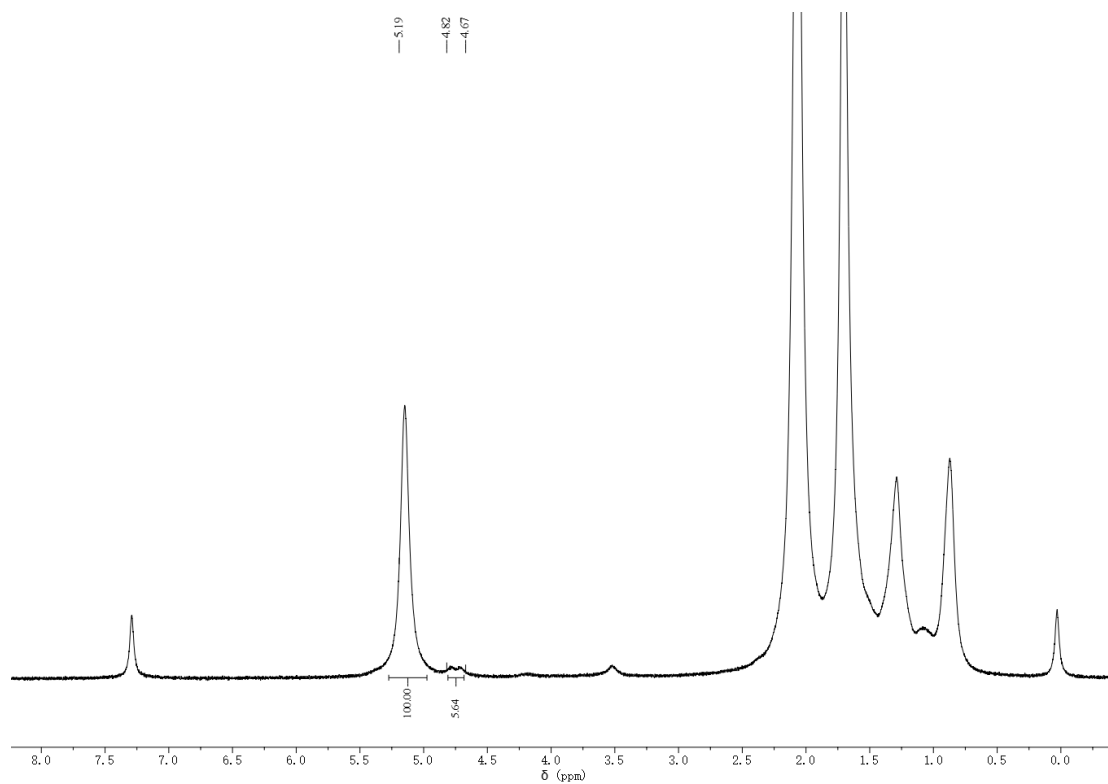


Fig. 39 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-8, Entry 4).

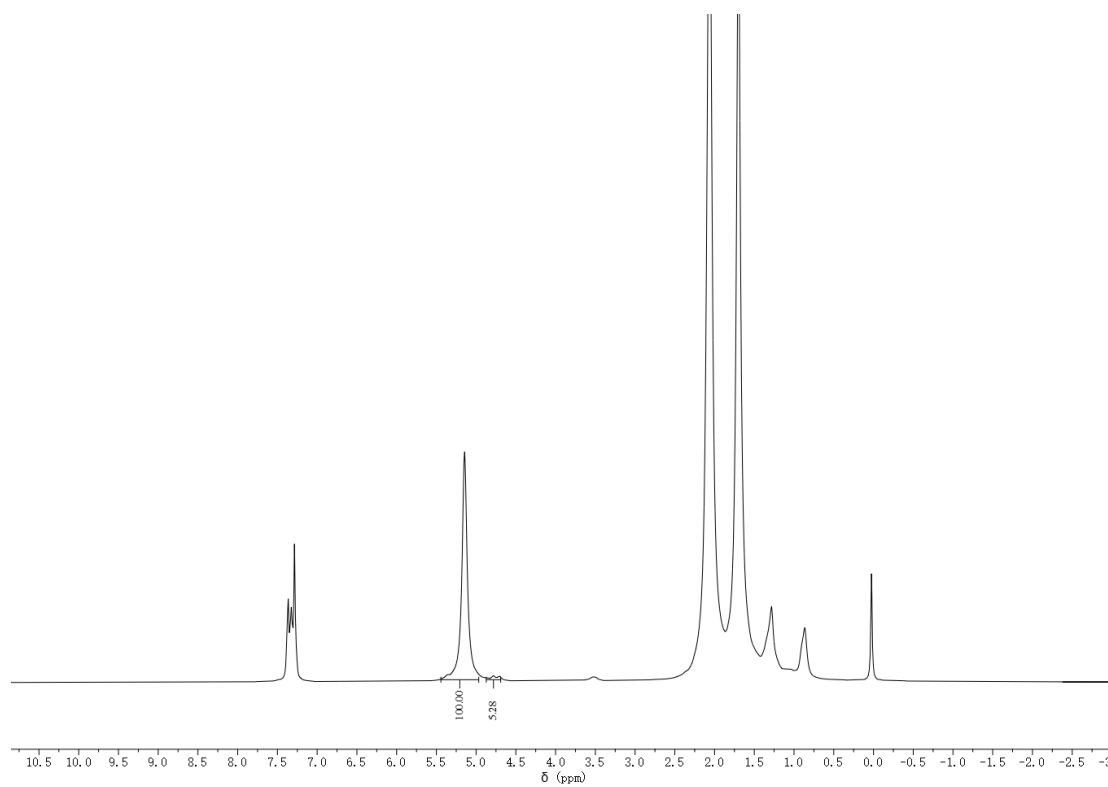


Fig. 40 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-8, Entry 6).

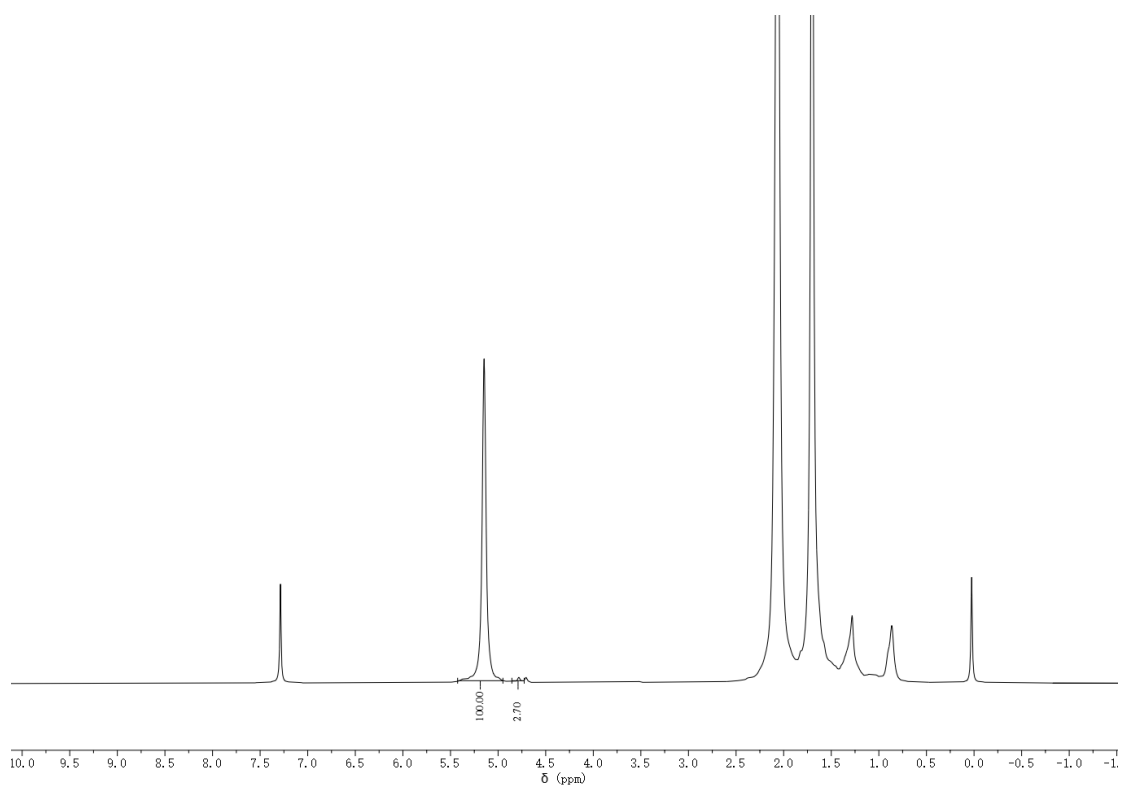


Fig. 41 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-8, Entry 7).

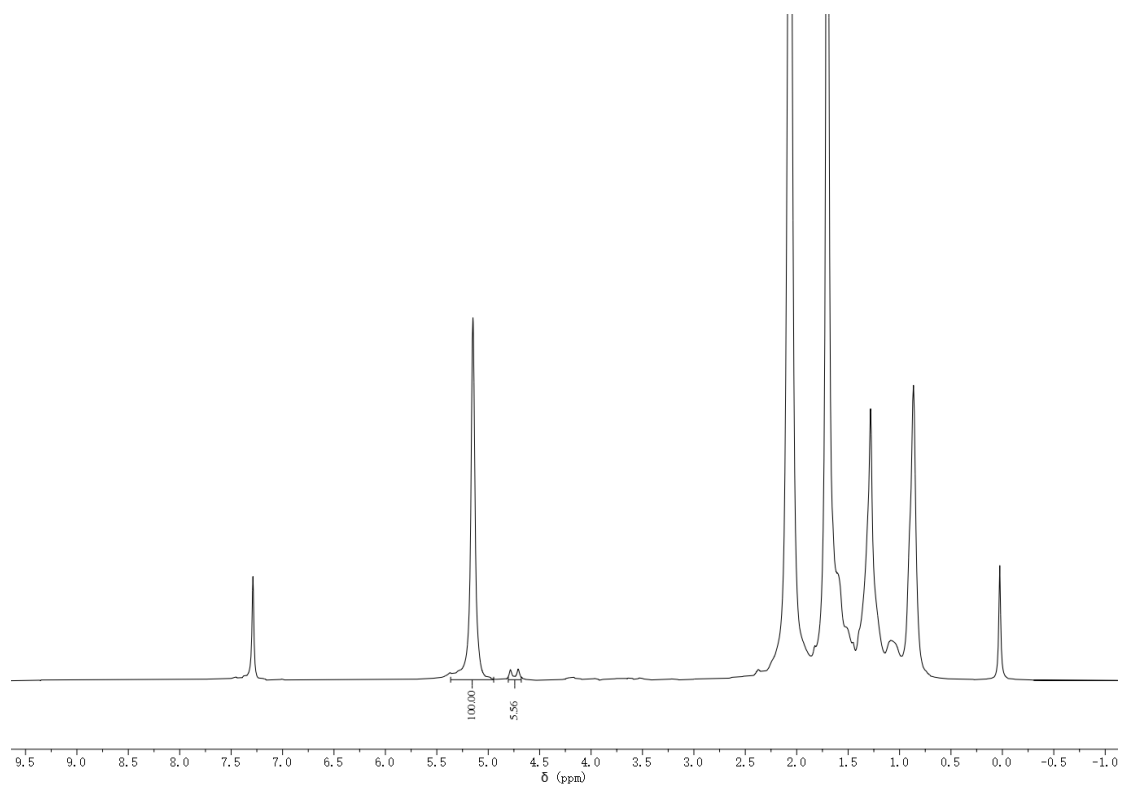


Fig. 42 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-8, Entry 8).

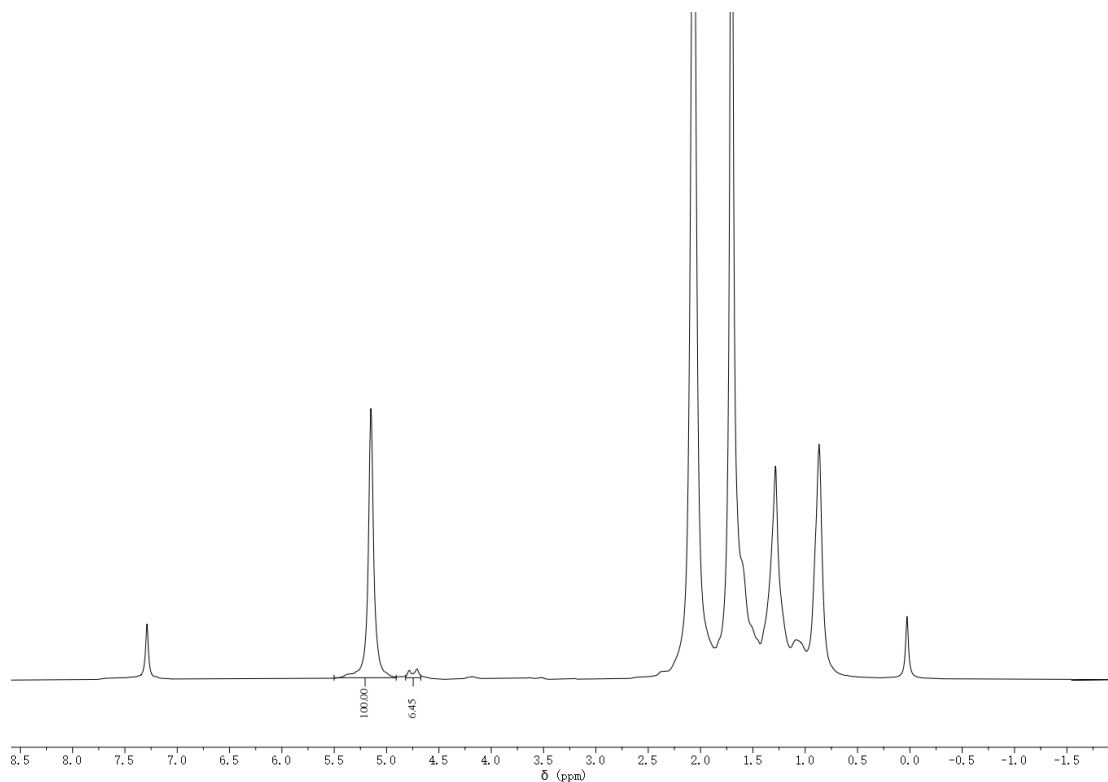


Fig. 43 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-8, Entry 9).

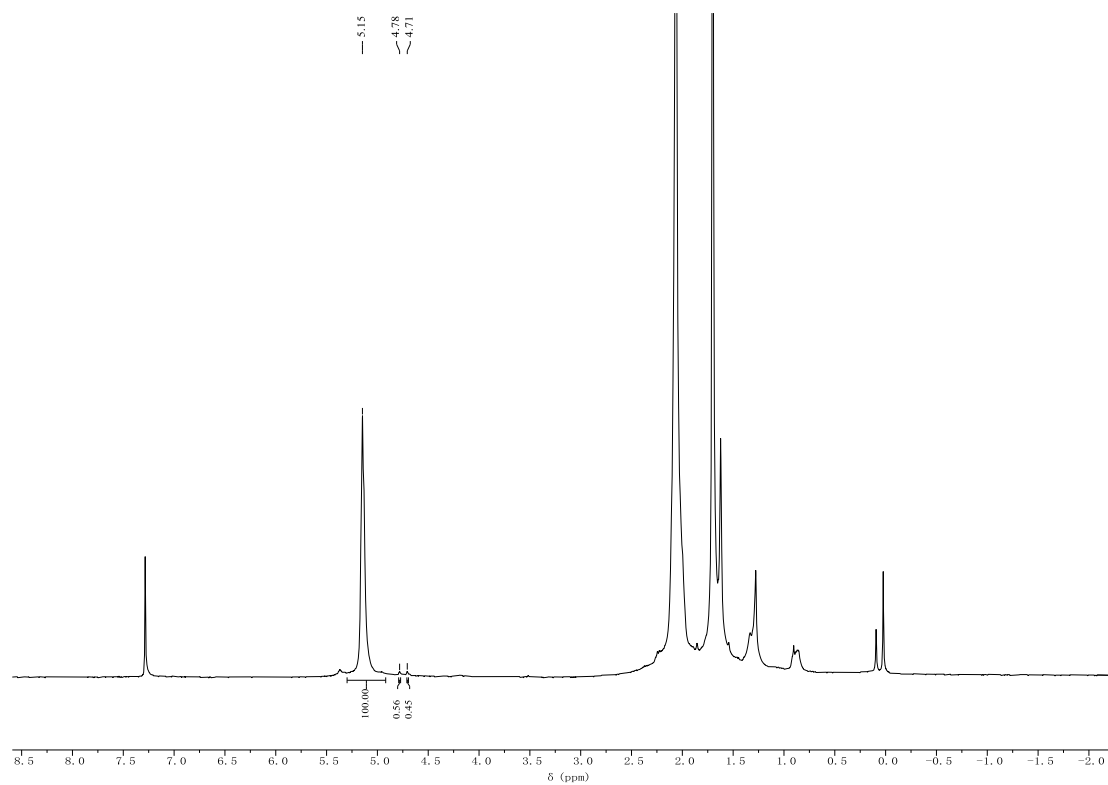


Fig. 44 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-9, Entry 2).

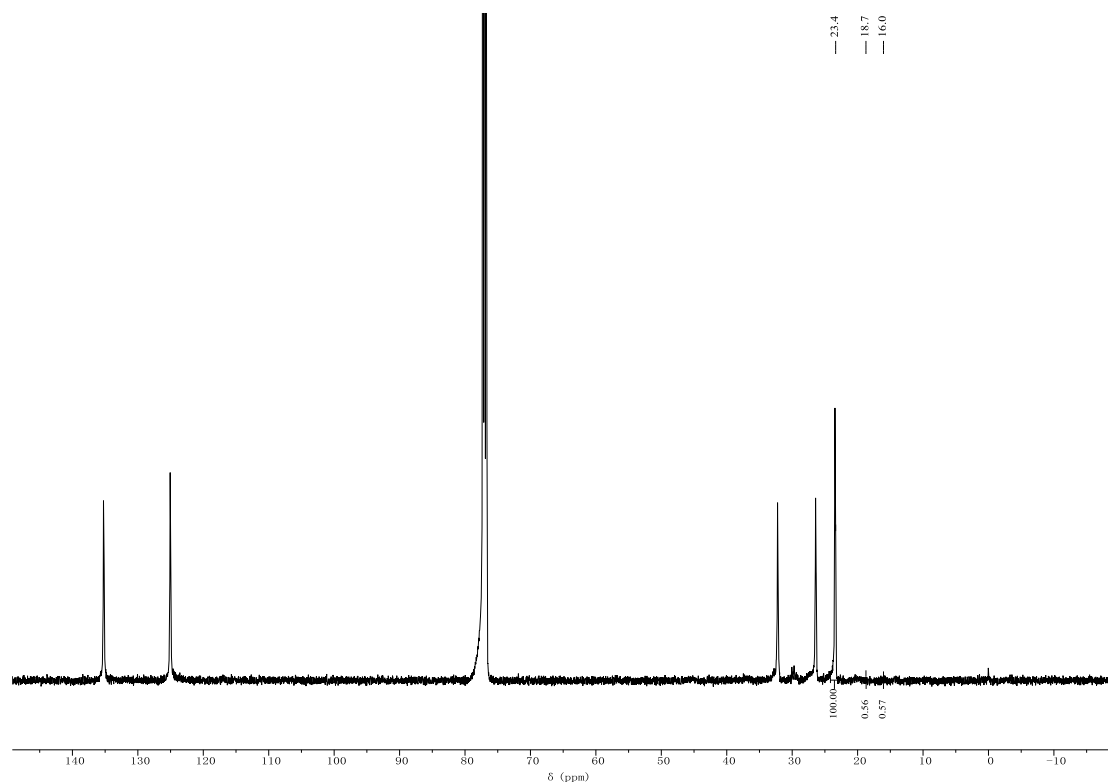


Fig. 45 ^{13}C NMR of the polyisoprene (Table 3-9, Entry 2, Scan 7521 times).

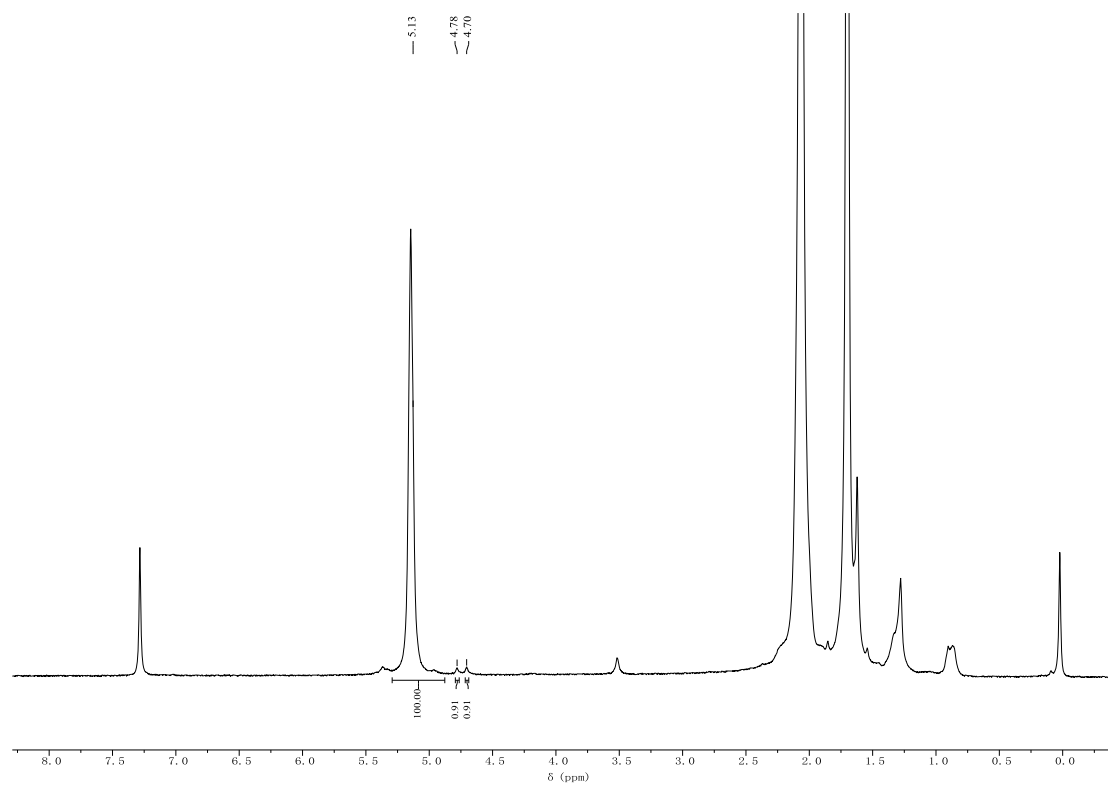


Fig. 46 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-9, Entry 3).

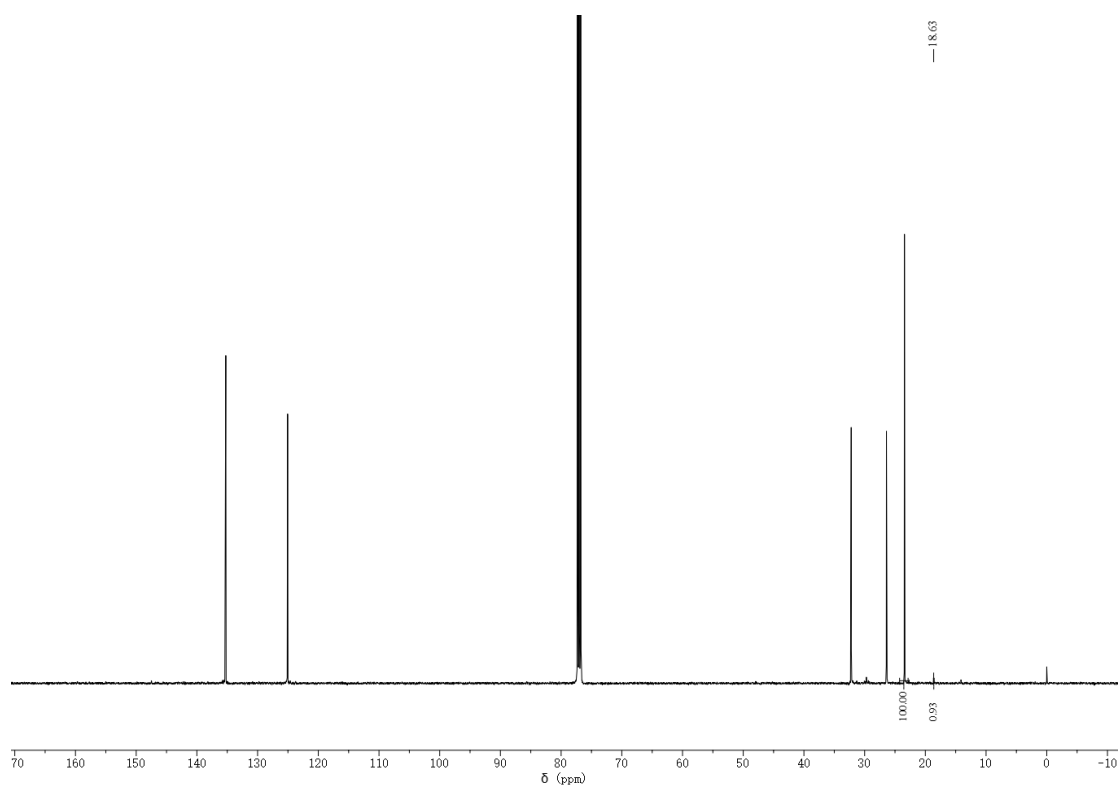


Fig. 47 ^{13}C NMR of the polyisoprene (Table 3-9, Entry 3, Scan 10240 times).

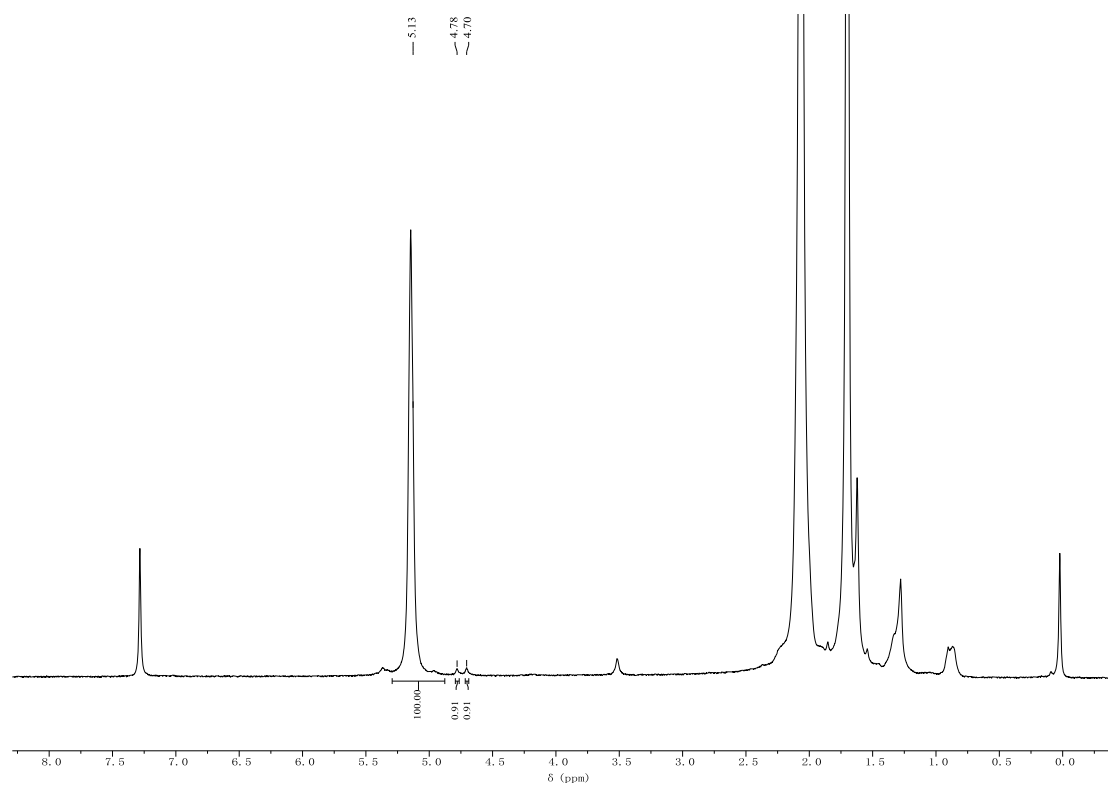


Fig. 48 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-10, Entry 2).

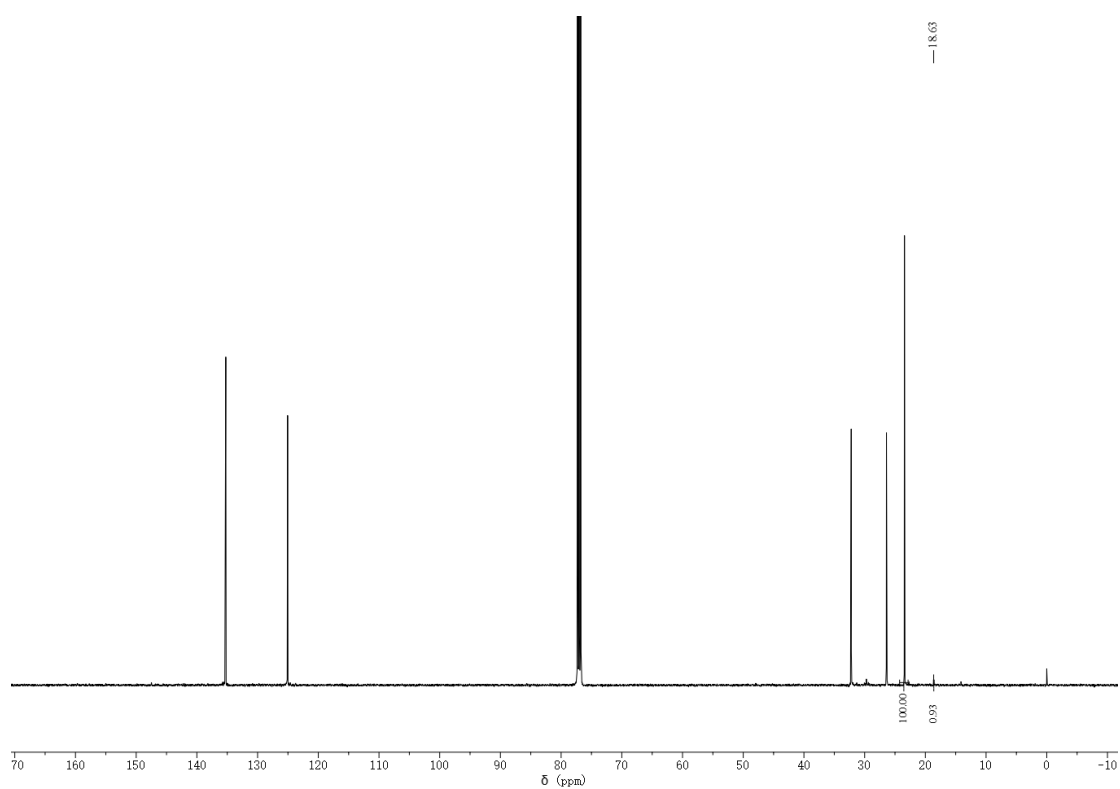


Fig. 49 ^{13}C -int NMR of the polyisoprene (Table 3-10, Entry 2, Scan 7521 times).

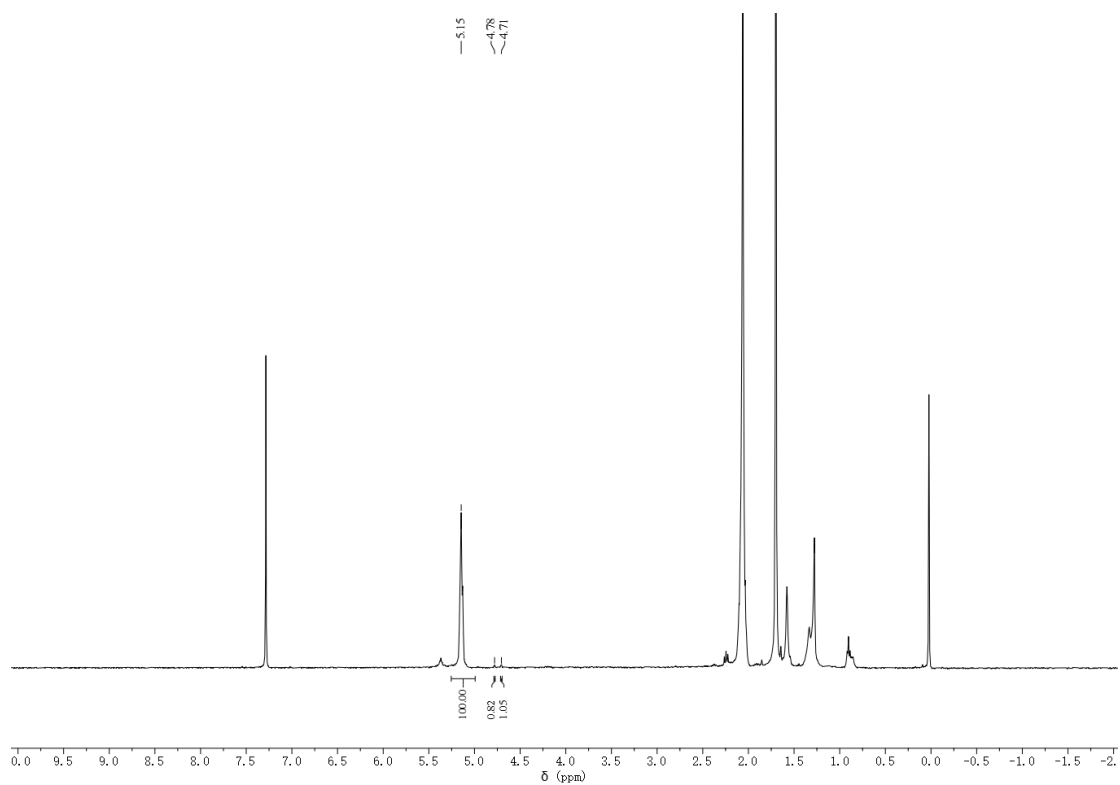


Fig. 50 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-10, Entry 3).

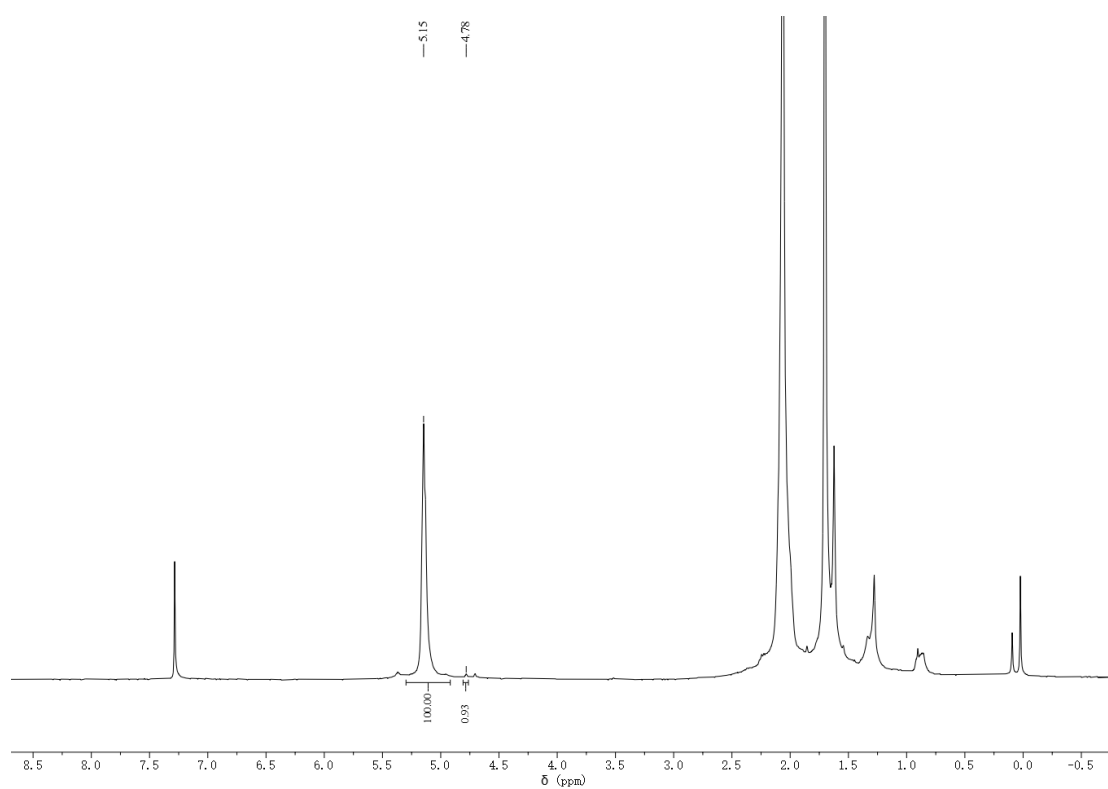


Fig. 51 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-10, Entry 5).

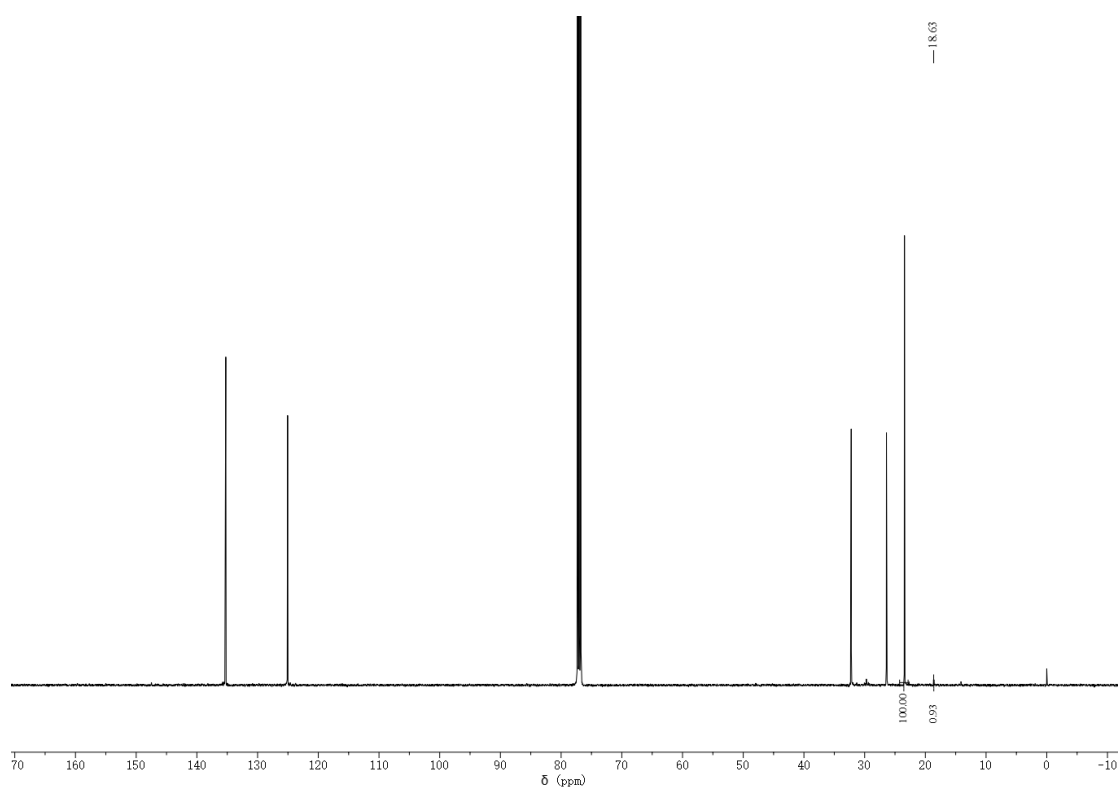


Fig. 52 ^{13}C -int NMR of the polyisoprene (Table 3-10, Entry 5, Scan 10240 times).

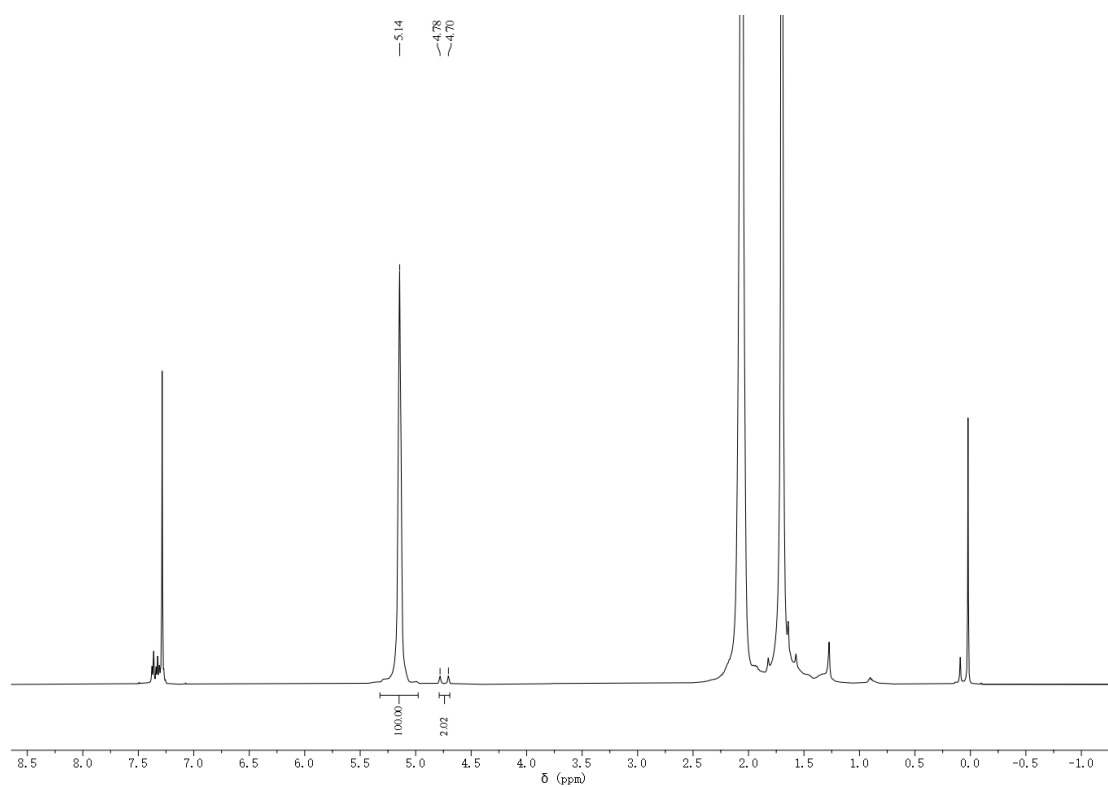


Fig. 53 ¹H NMR of the polyisoprene (Table 3-10, Entry 6).

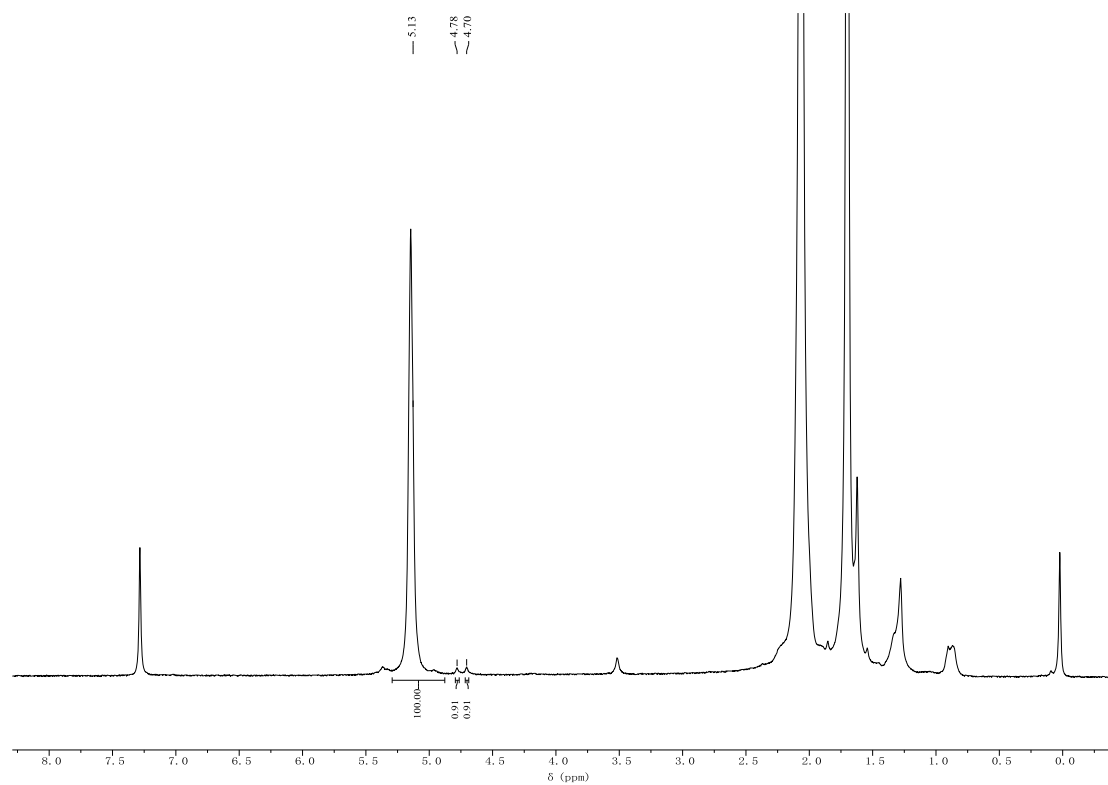


Fig. 54 ¹H NMR of the polyisoprene (Table 3-10, Entry 7).

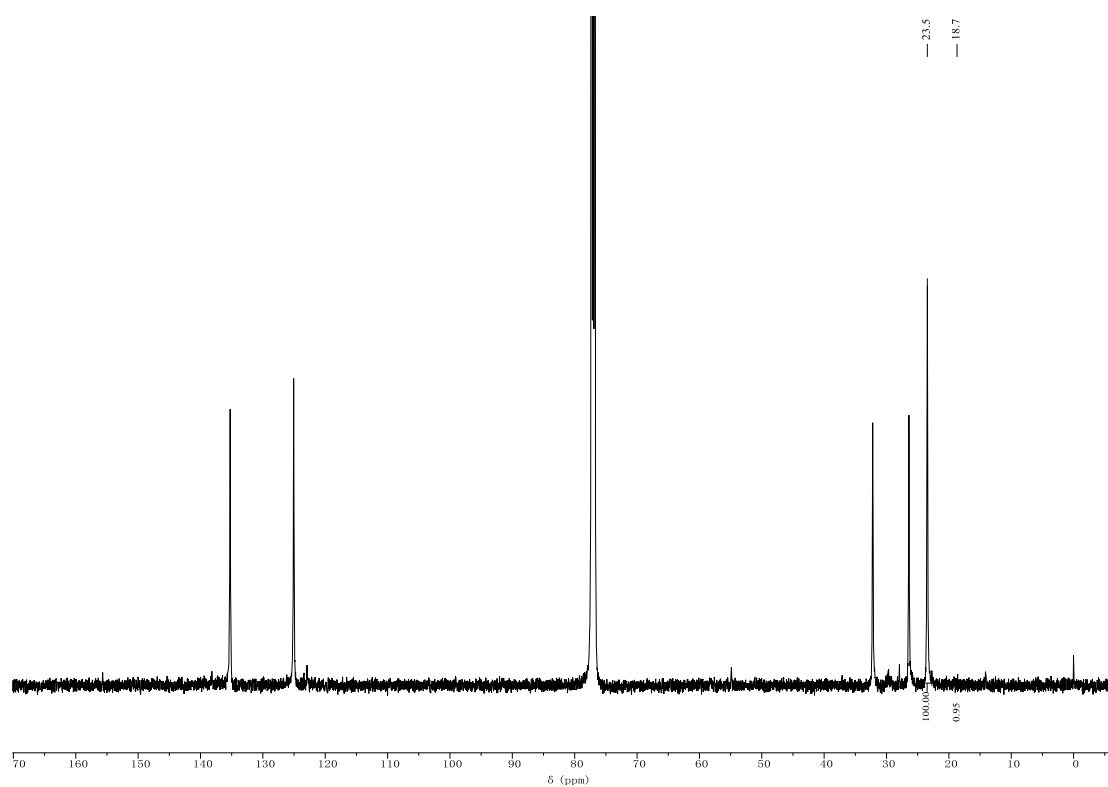


Fig. 55 ^{13}C -int NMR of the polyisoprene (Table 3-10, Entry 7, Scan 8523 times).

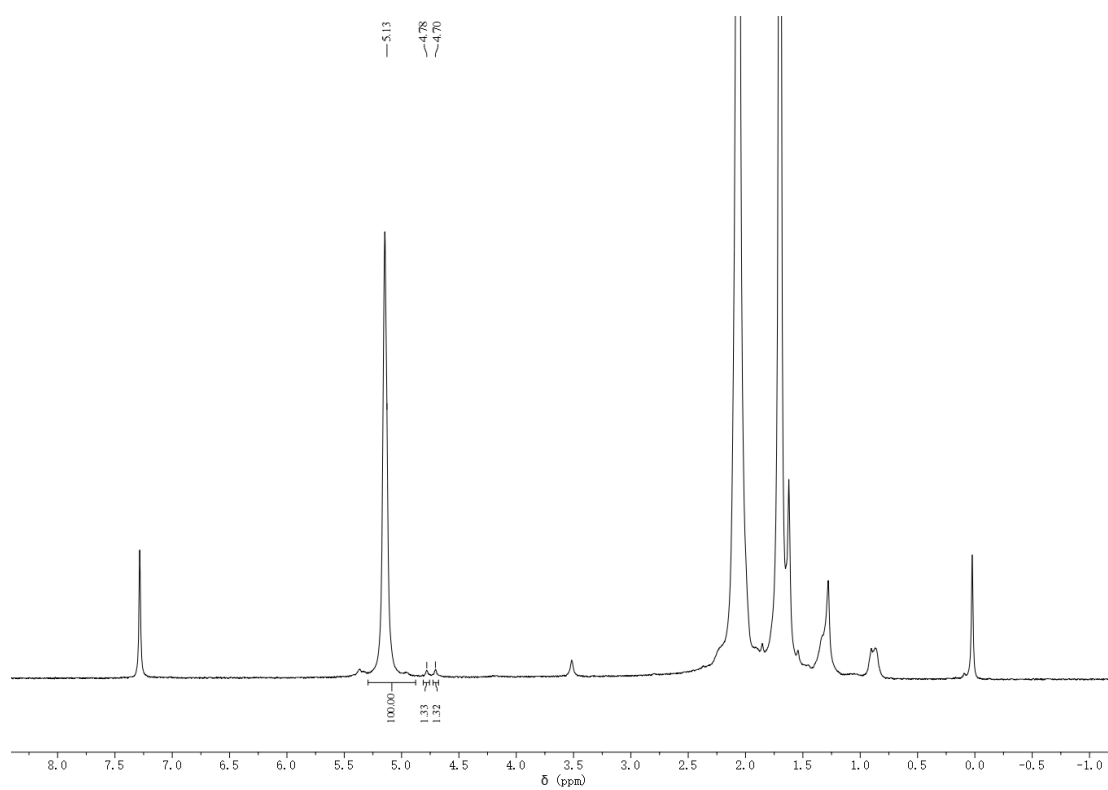


Fig. 56 ^1H NMR of the polyisoprene (Table 3-10, Entry 8).

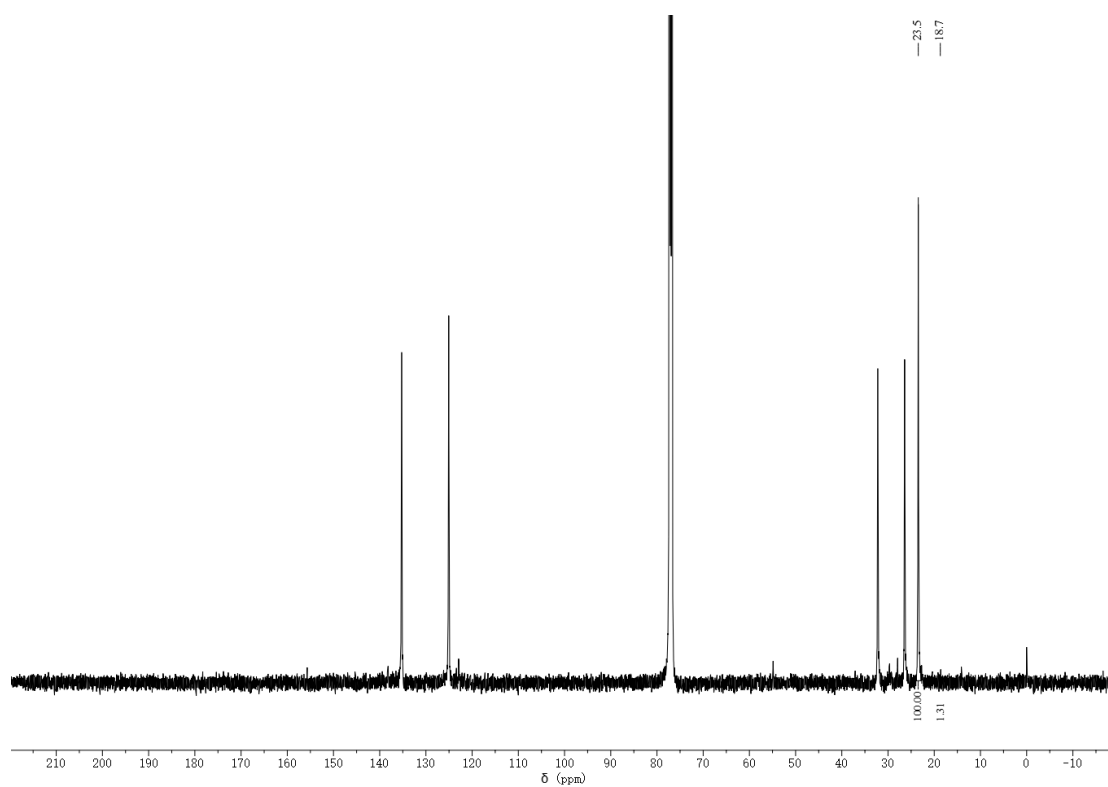


Fig. 57 ^{13}C -int NMR of the polyisoprene (Table 3-10, Entry 8, Scan 8000 times).

附录 4 聚异戊二烯的 DSC 图

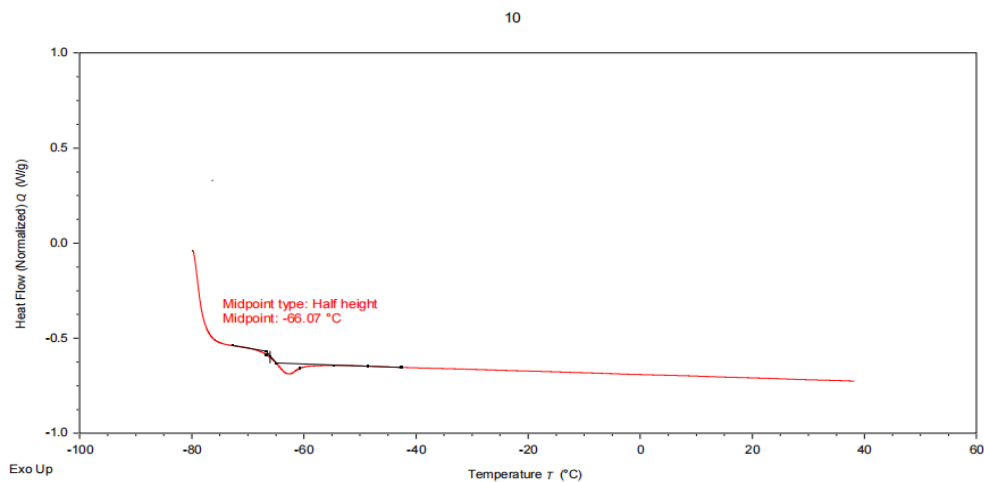


Fig. 58 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-2, Entry 2)

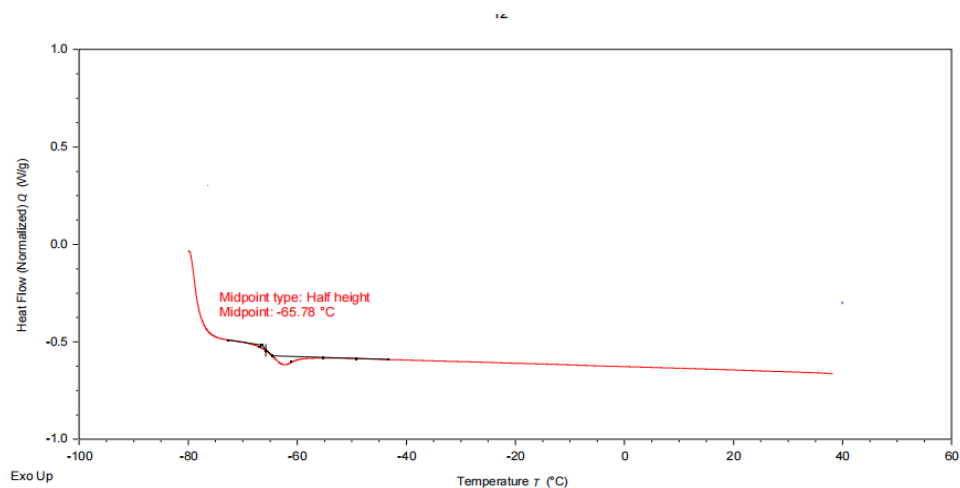


Fig. 59 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-2, Entry 3)

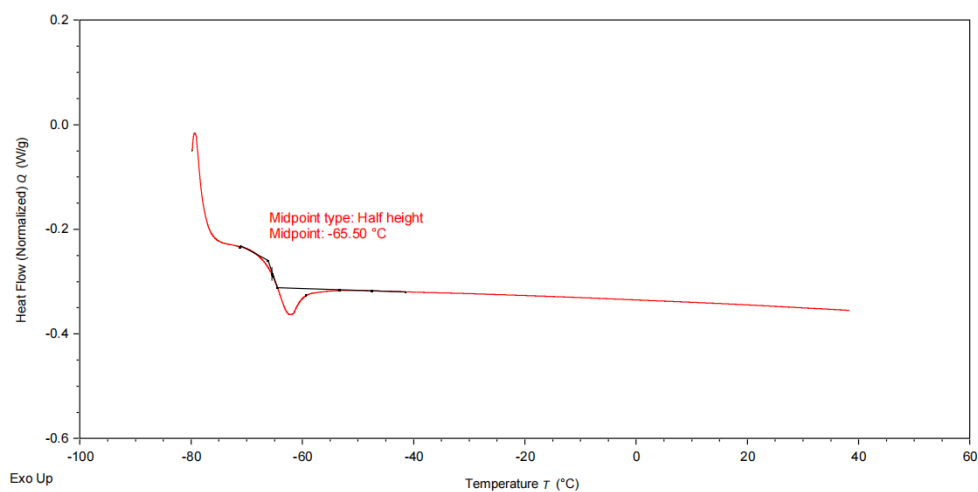


Fig. 60 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-2, Entry 6)

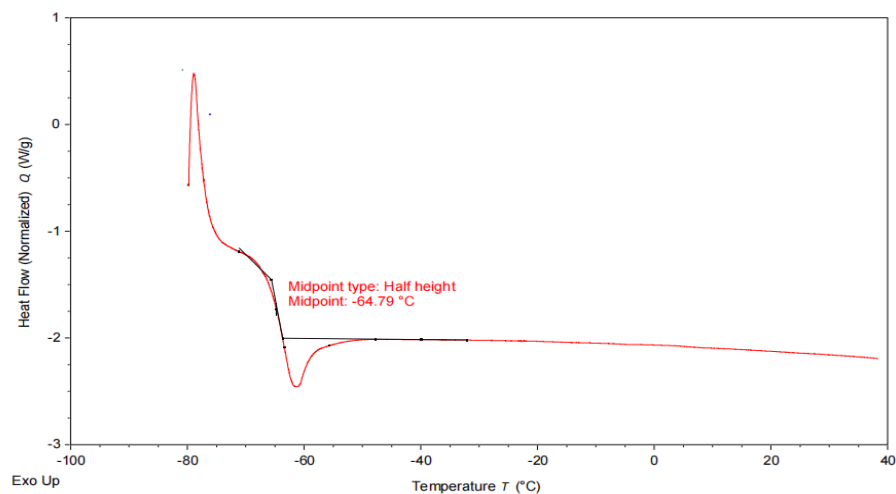


Fig. 61 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-2, Entry 9)

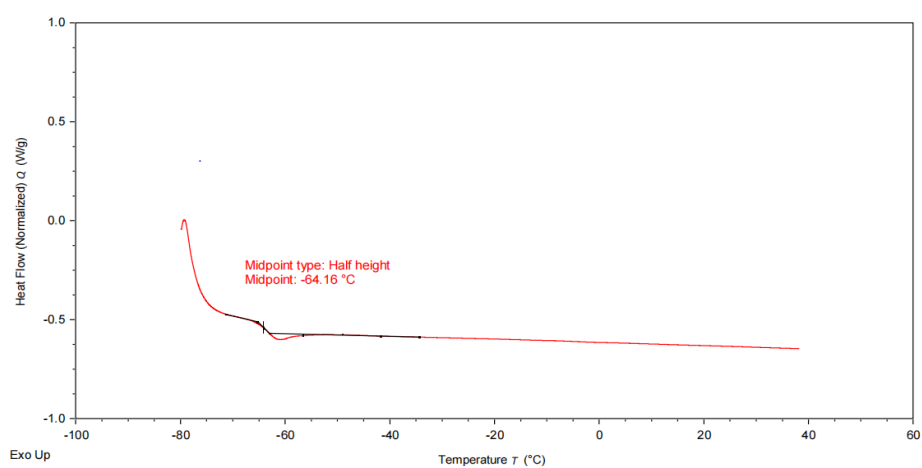


Fig. 62 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-3, Entry 1)

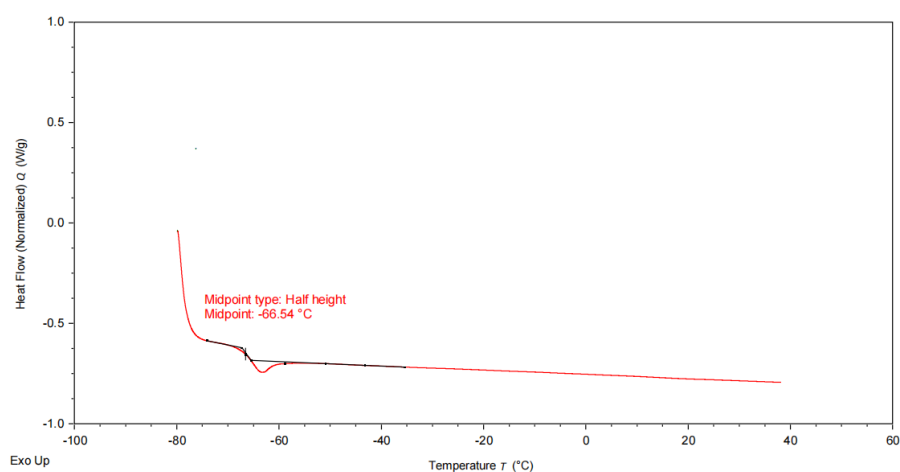


Fig. 63 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-3, Entry 2)

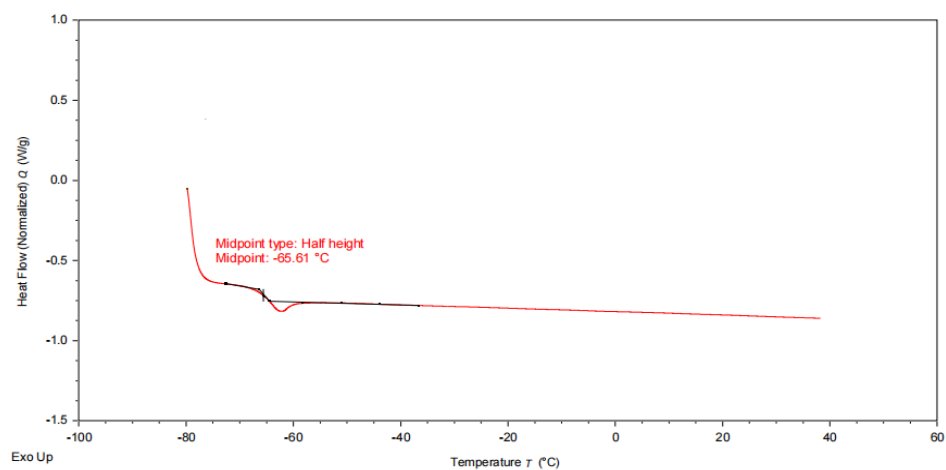


Fig. 64 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-3, Entry 3)

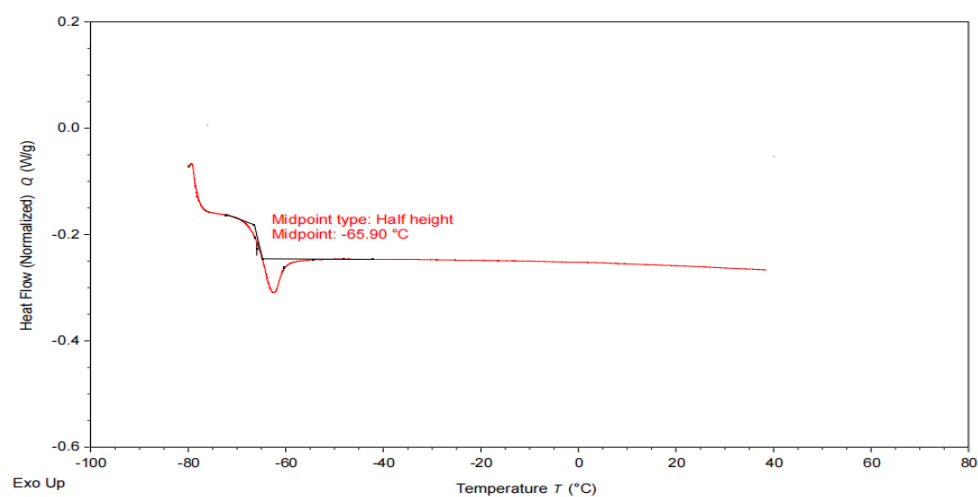


Fig. 65 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-3, Entry 5)

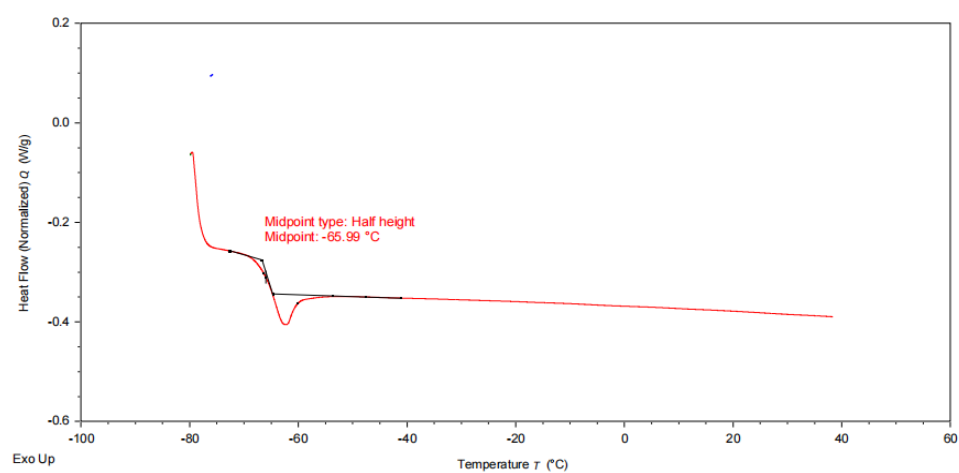


Fig. 66 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-3, Entry 6)

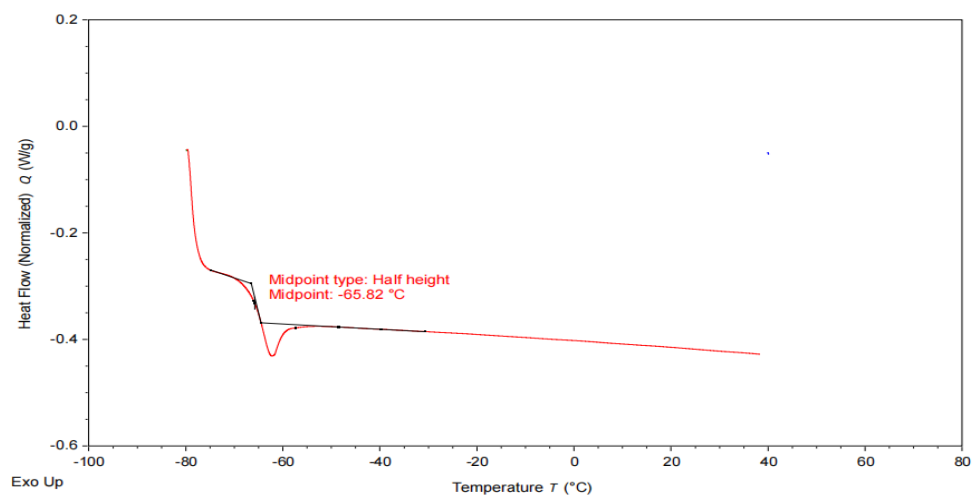


Fig. 67 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-3, Entry 7)

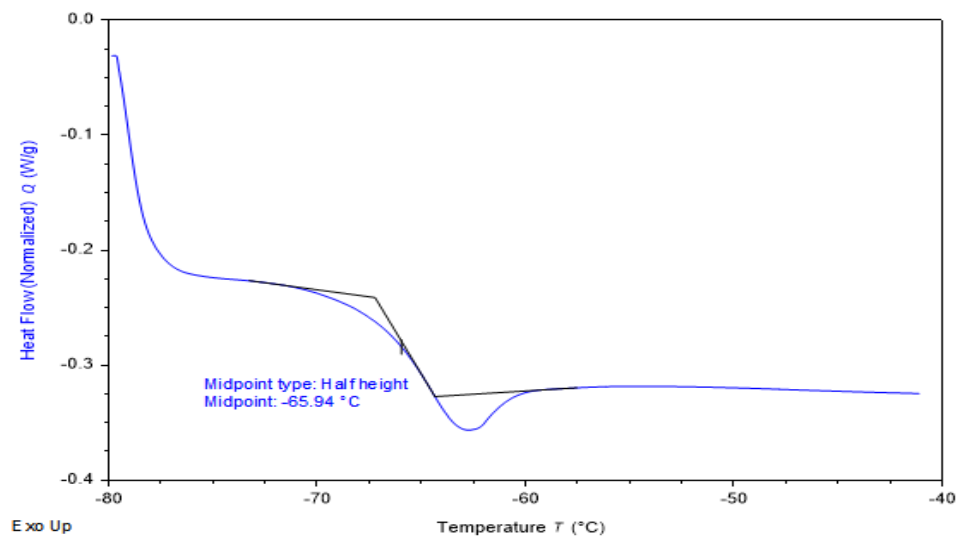


Fig. 68 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-3, Entry 8)

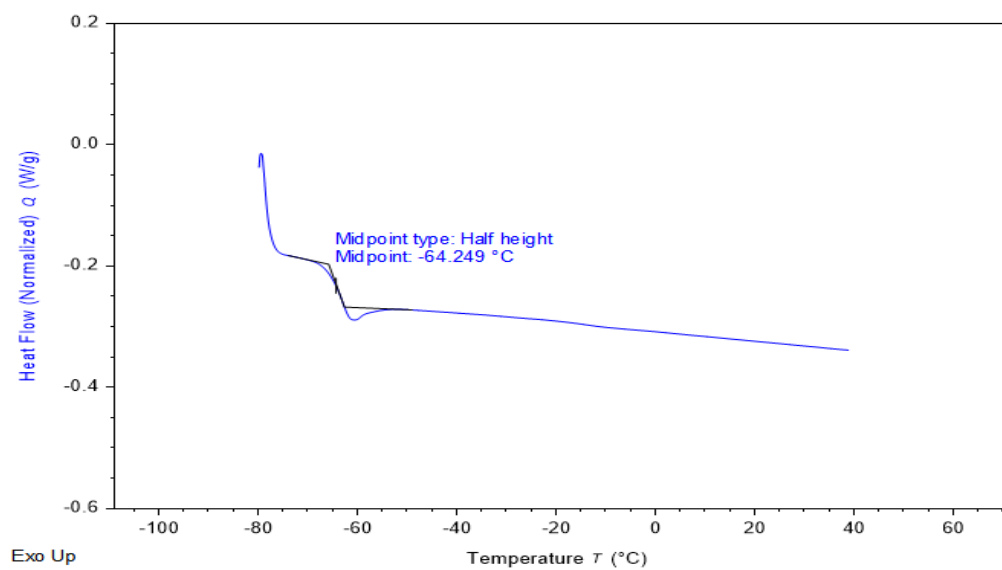


Fig. 69 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-5, Entry 1)

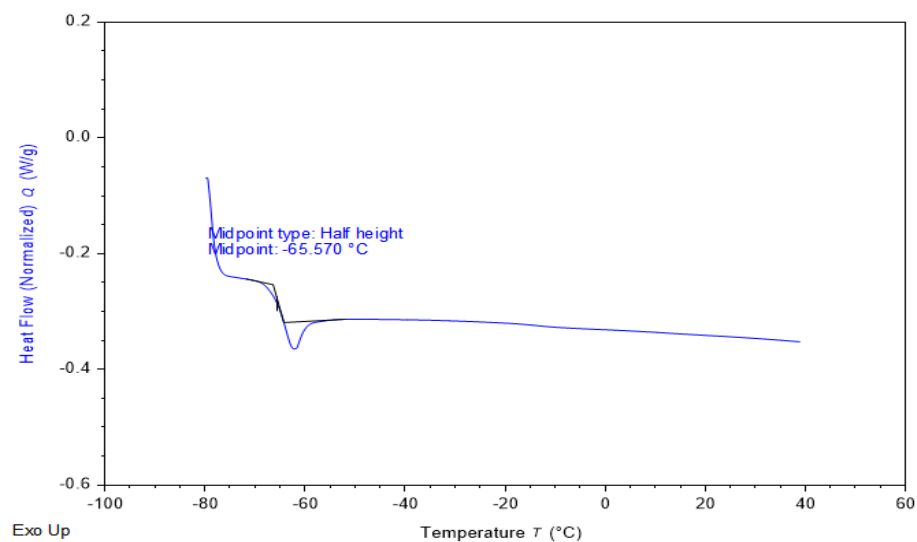


Fig. 70 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-5, Entry 3)

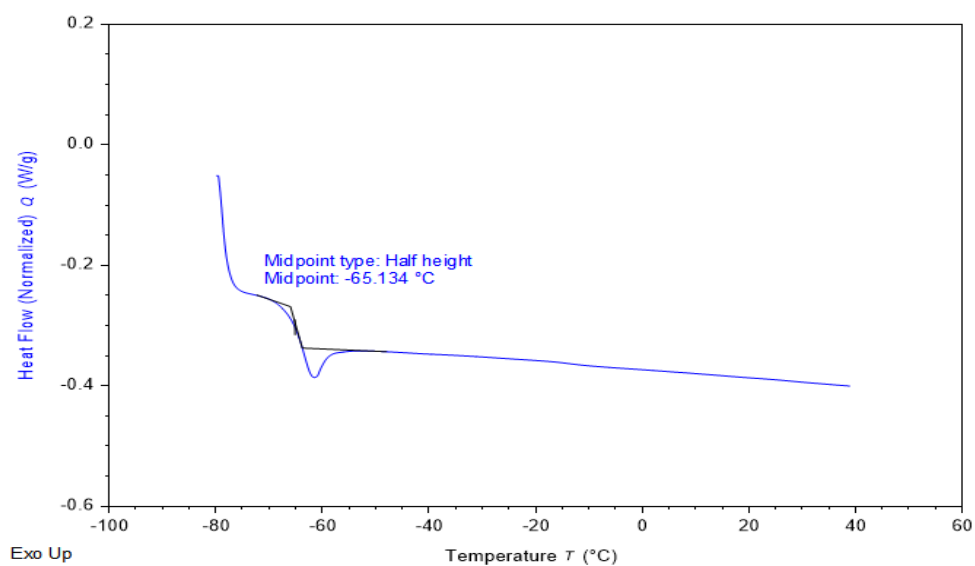


Fig. 71 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-6, Entry 1)

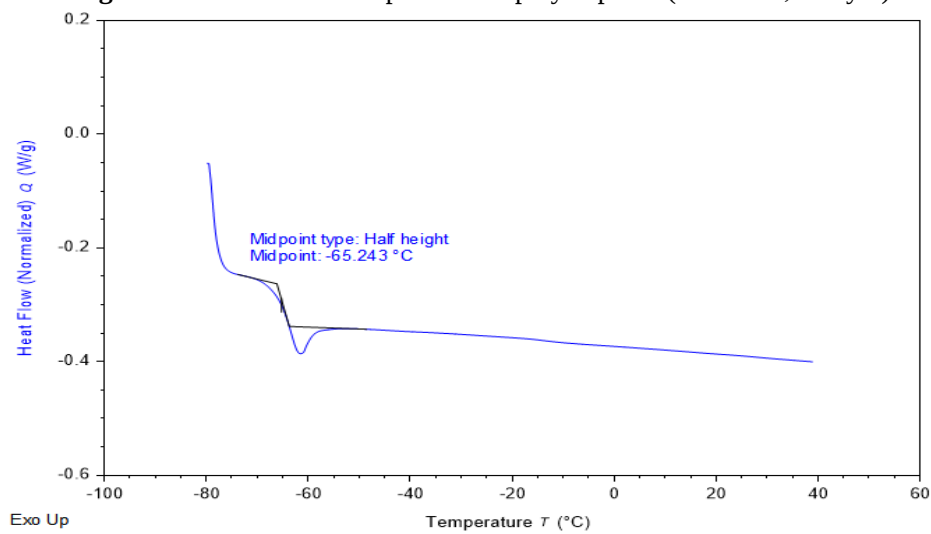


Fig. 72 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-6, Entry 2)

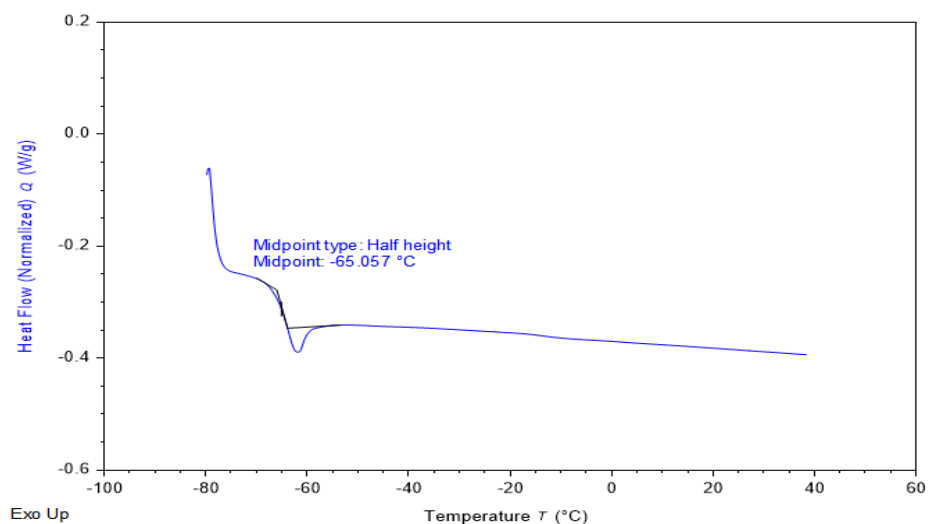


Fig. 73 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-6, Entry 4)

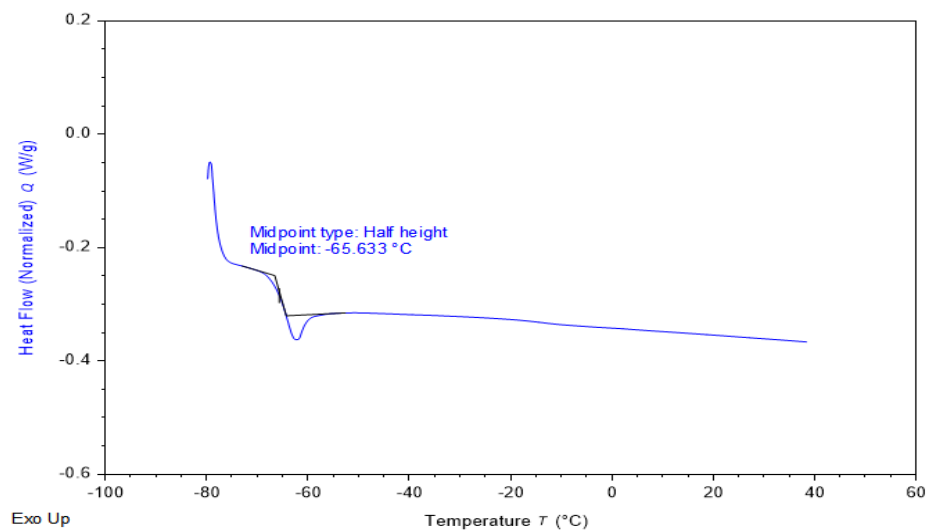


Fig. 74 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-6, Entry 5)

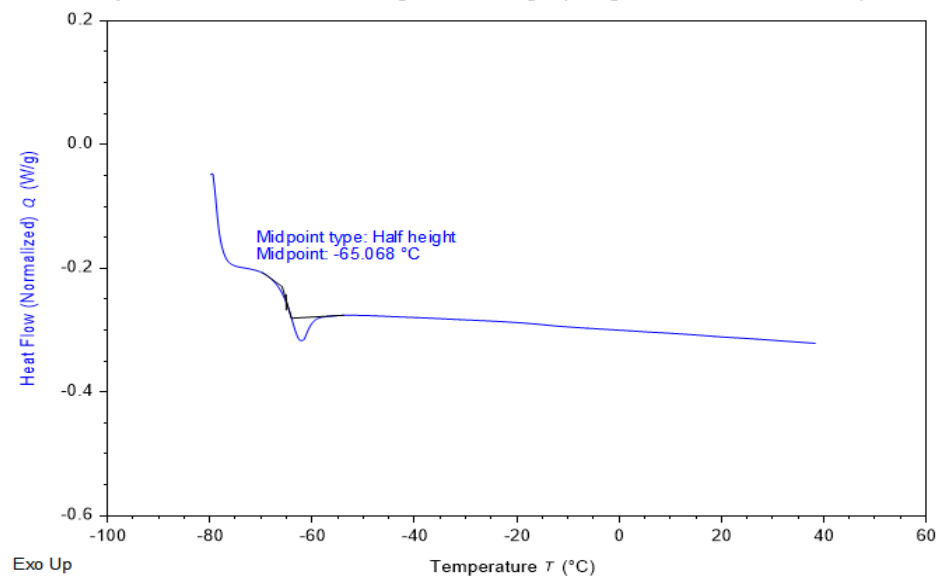


Fig. 75 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-7, Entry 1)

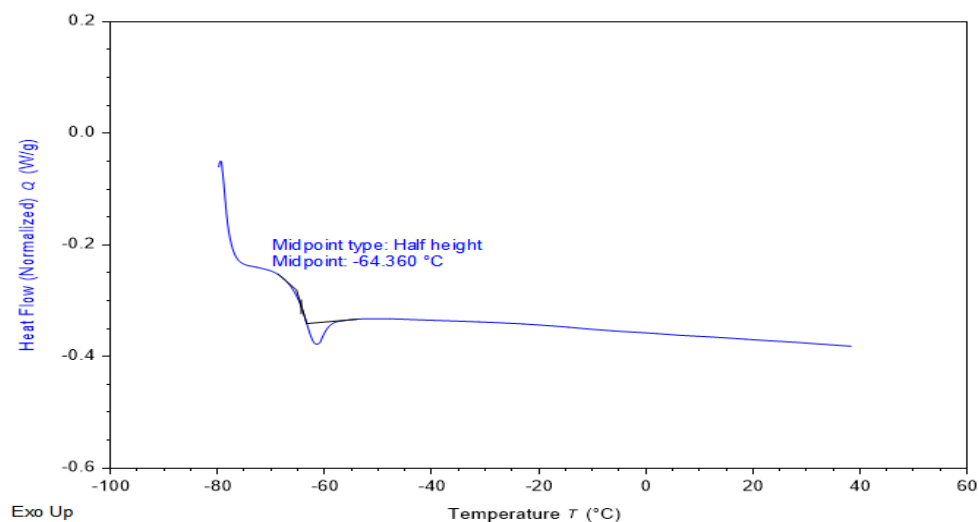


Fig. 76 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-7, Entry 2)

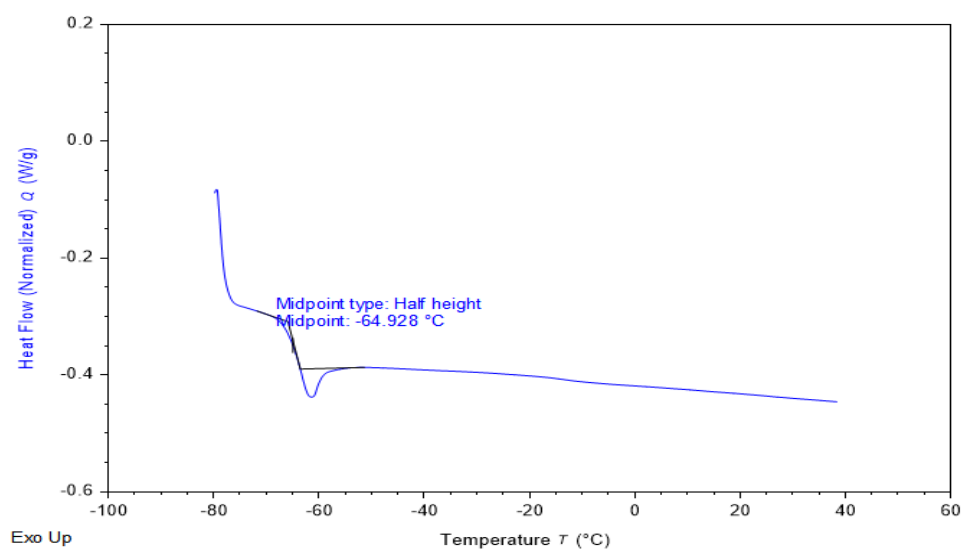


Fig. 77 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-7, Entry 4)

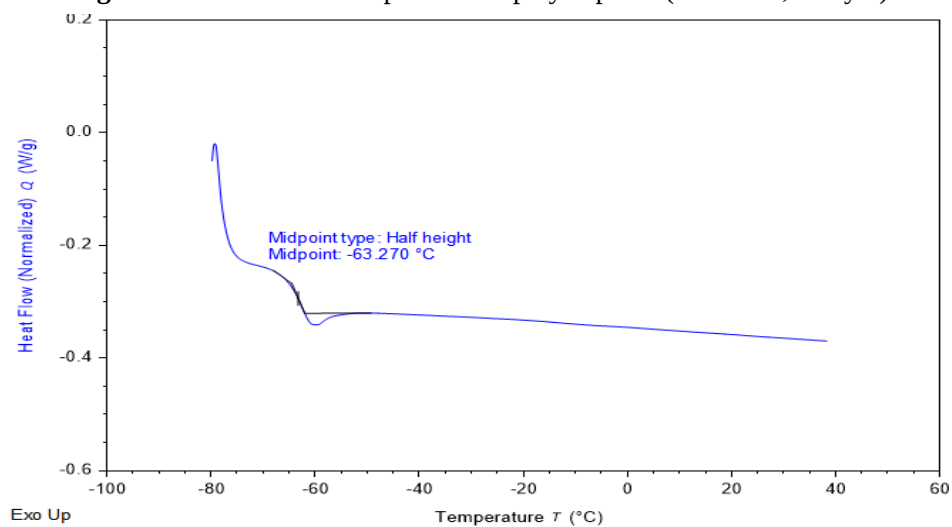


Fig.78 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-7, Entry 5)

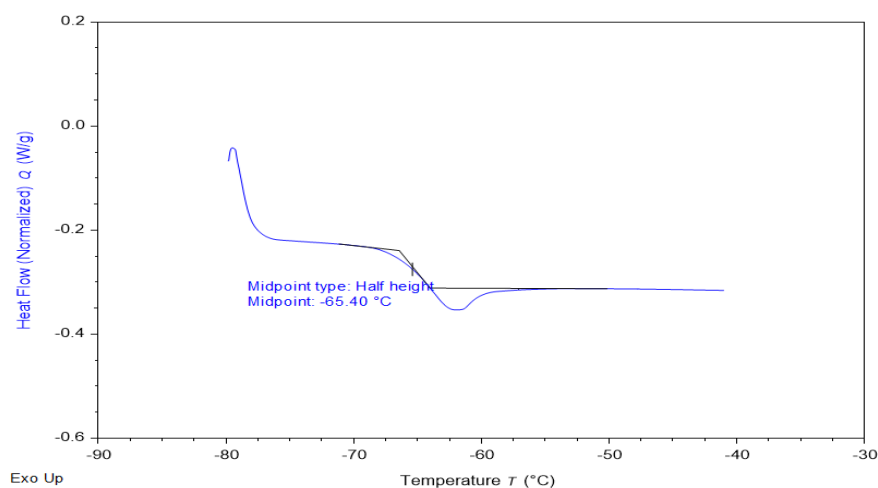


Fig. 79 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-8, Entry 1)

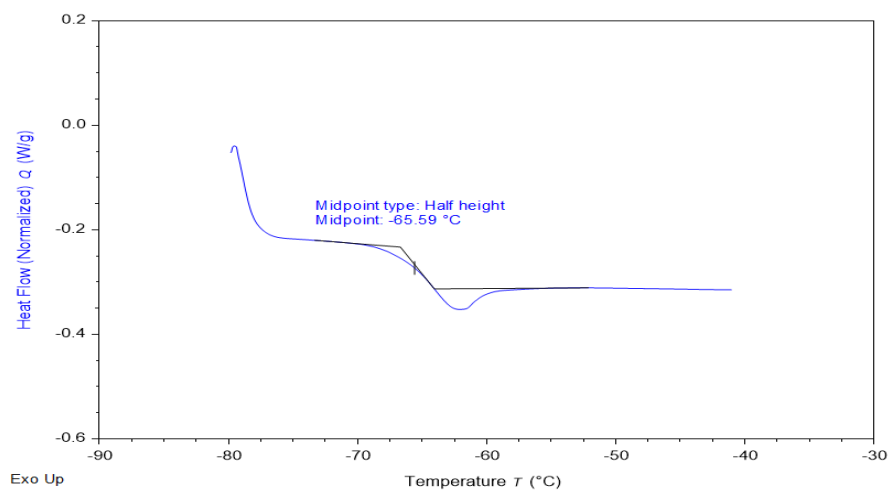


Fig. 80 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-8, Entry 2)

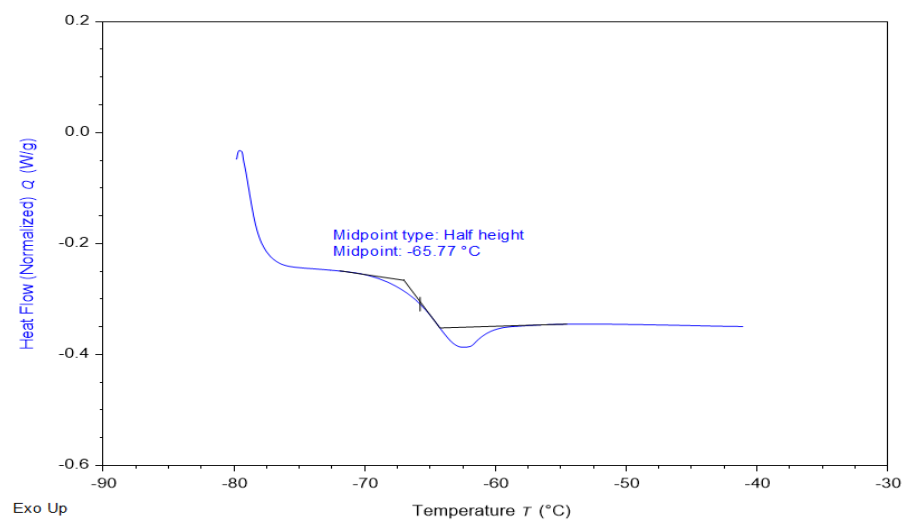


Fig. 81 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-8, Entry 3)

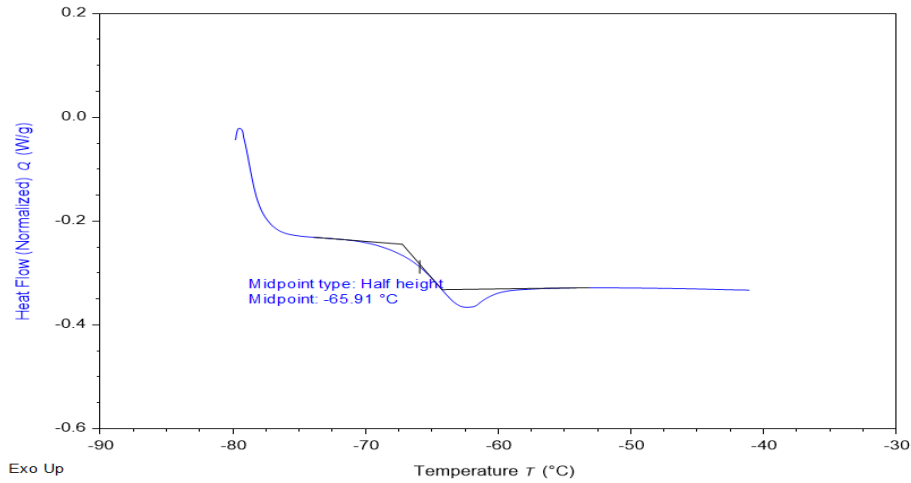


Fig. 82 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-8, Entry 4)

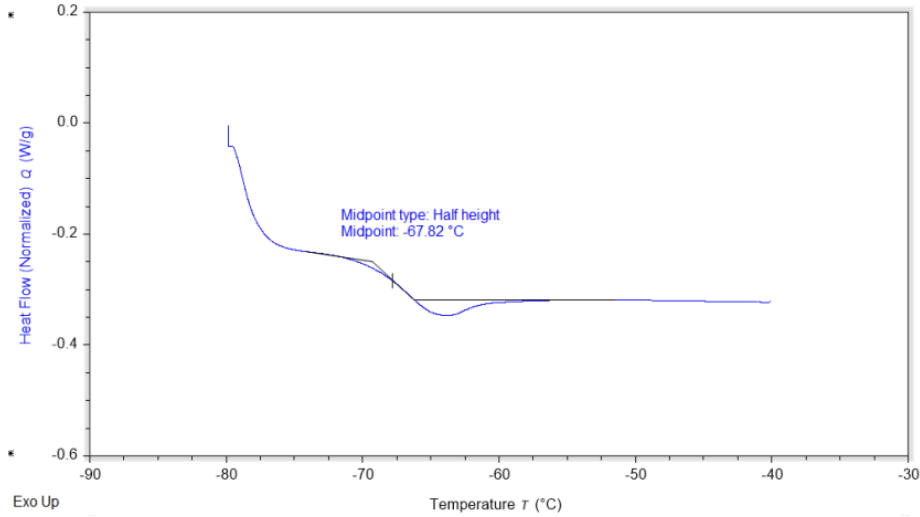


Fig. 83 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-8, Entry 5)

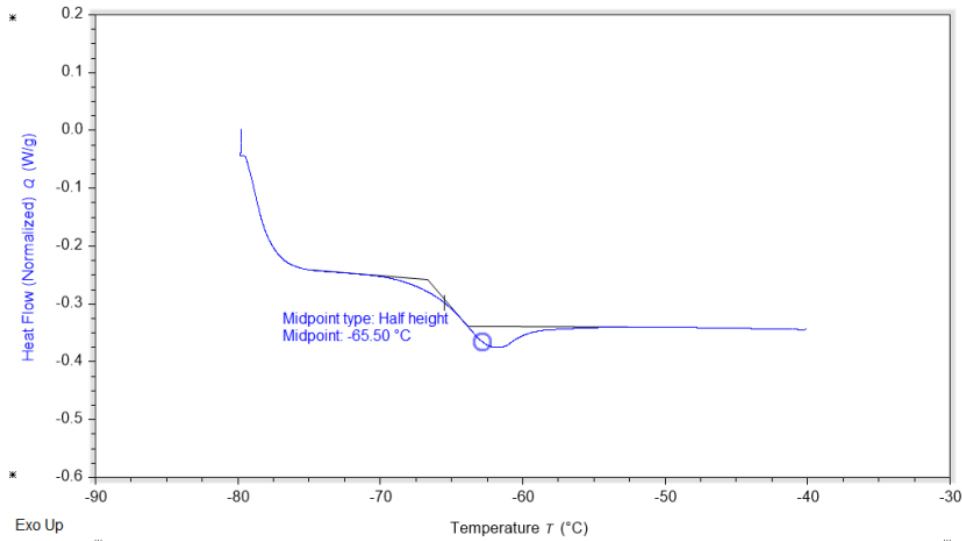


Fig. 84 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-8, Entry 7)

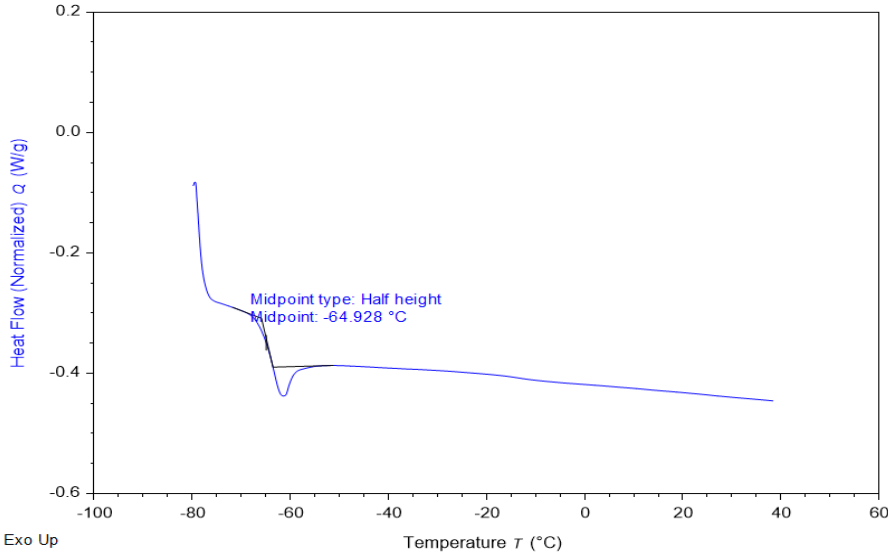


Fig. 85 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-8, Entry 8)

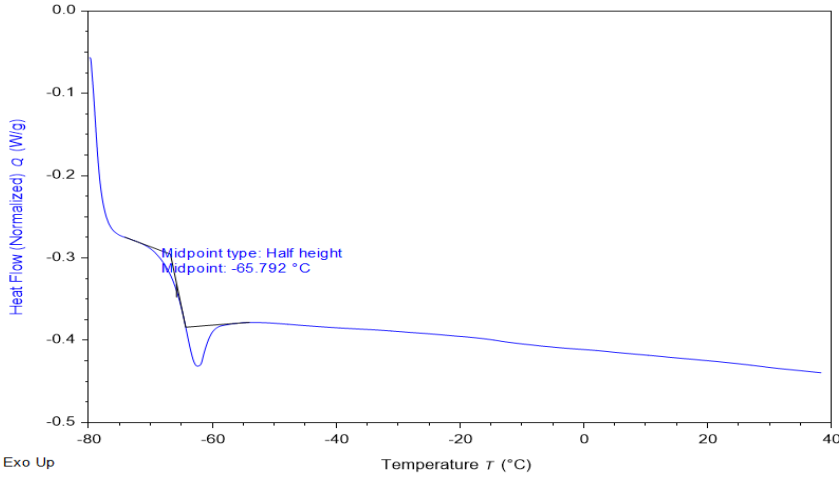


Fig. 86 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-8, Entry 9)

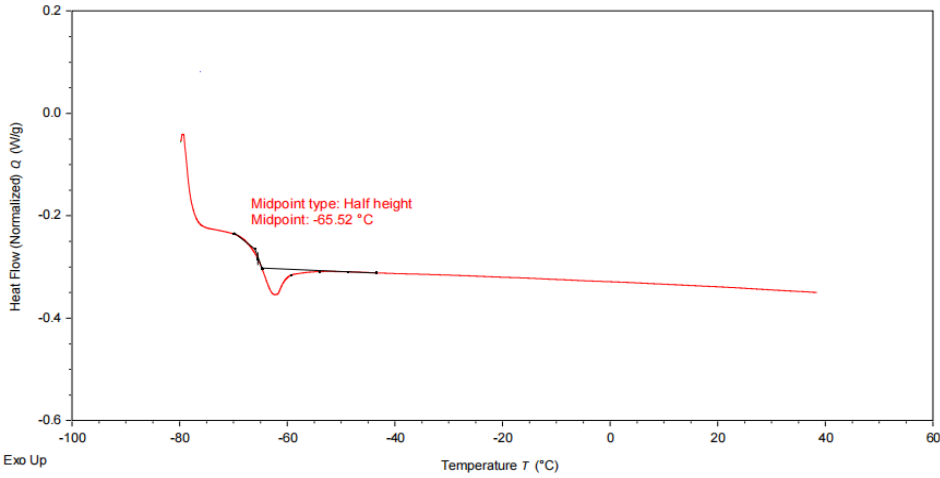


Fig. 87 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-9, Entry 3)

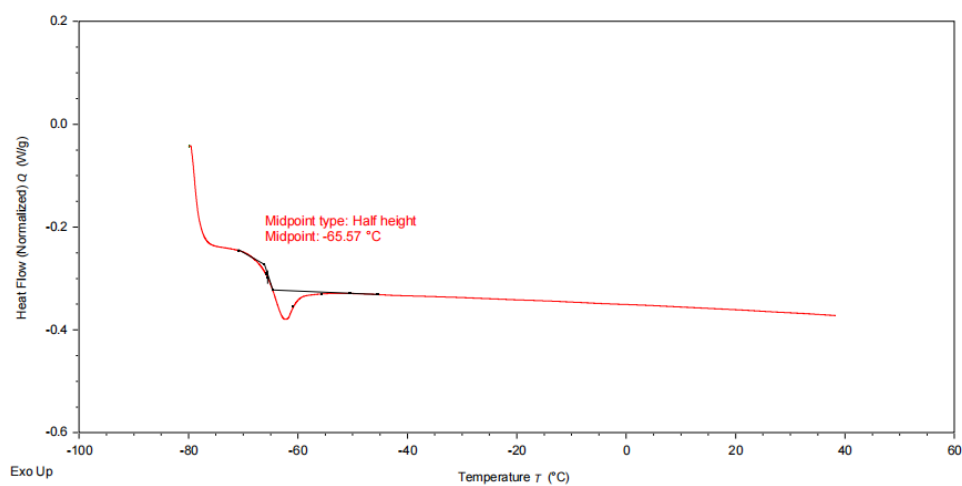


Fig. 88 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-10, Entry 2)

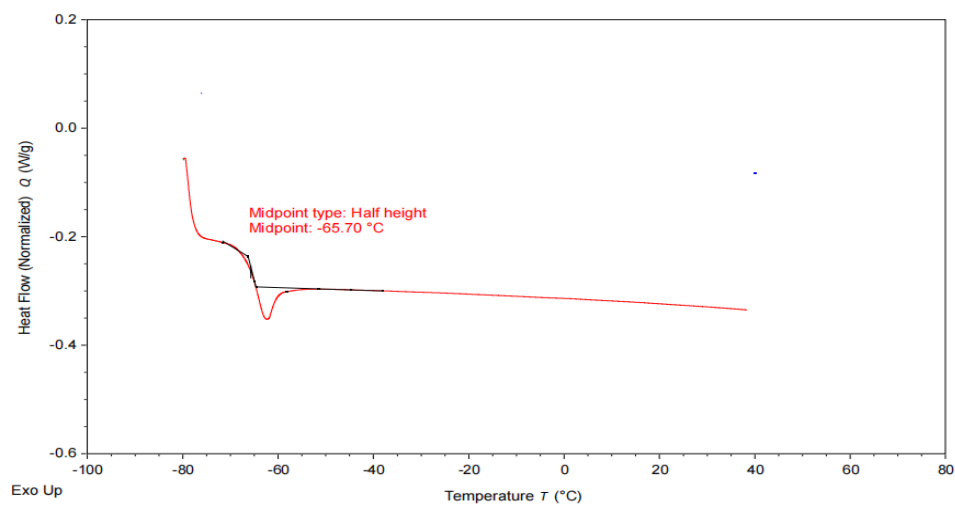


Fig. 89 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-10, Entry 3)

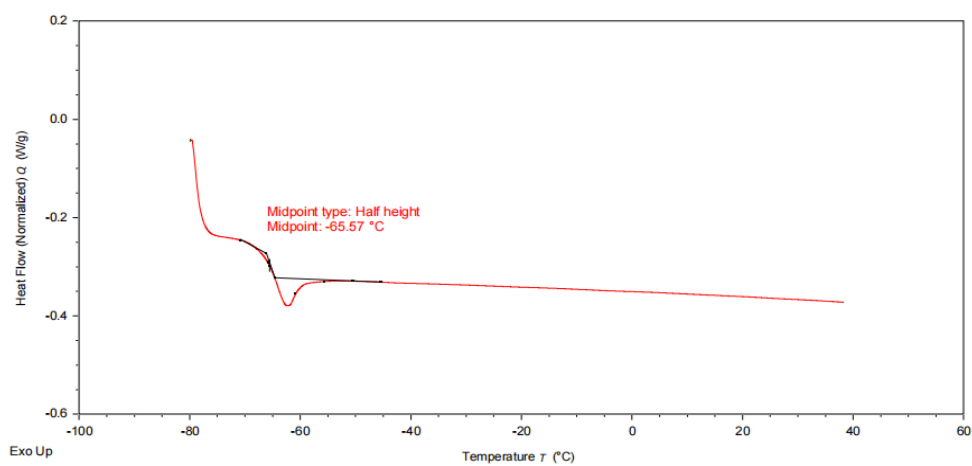


Fig. 90 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-10, Entry 6)

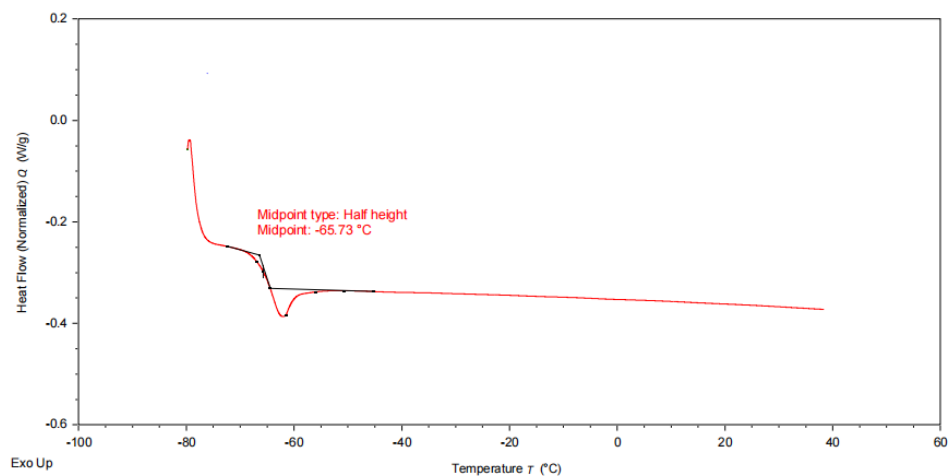


Fig. 91 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-10, Entry 7)

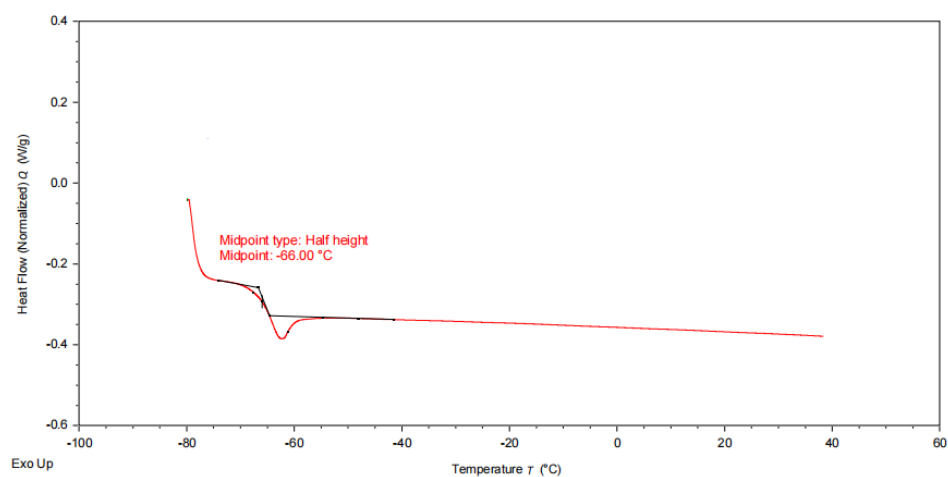


Fig. 92 Glass transition temperature of polyisoprene (Table 3-10, Entry 8)

附录 5 部分聚异戊二烯的 GPC 图

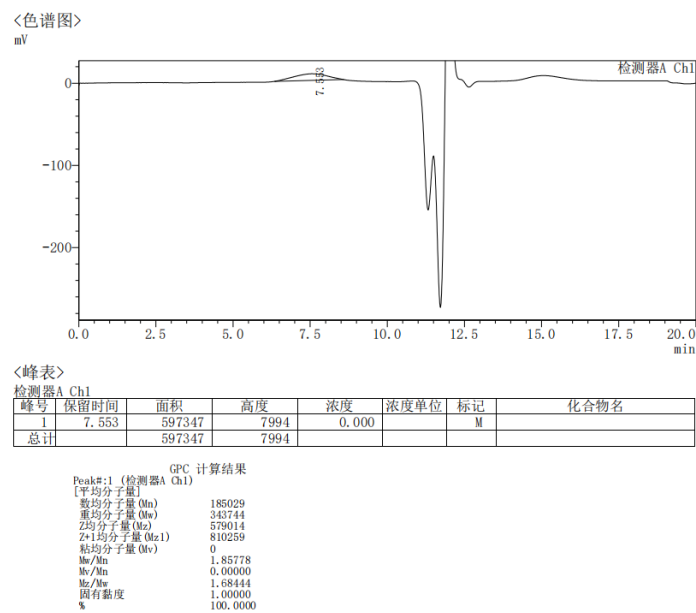


Fig. 93 GPC plot of polyisoprene (Table 3-10, Entry 1).

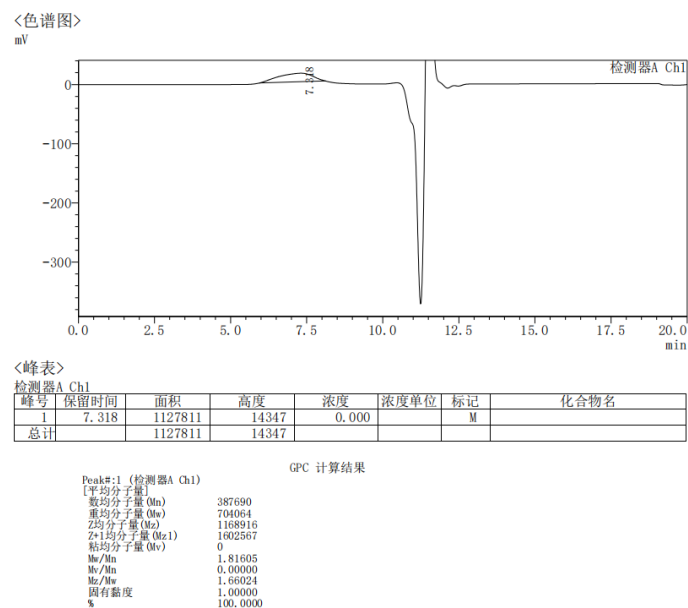


Fig. 94 GPC plot of polyisoprene (Table 3-10, Entry 2).

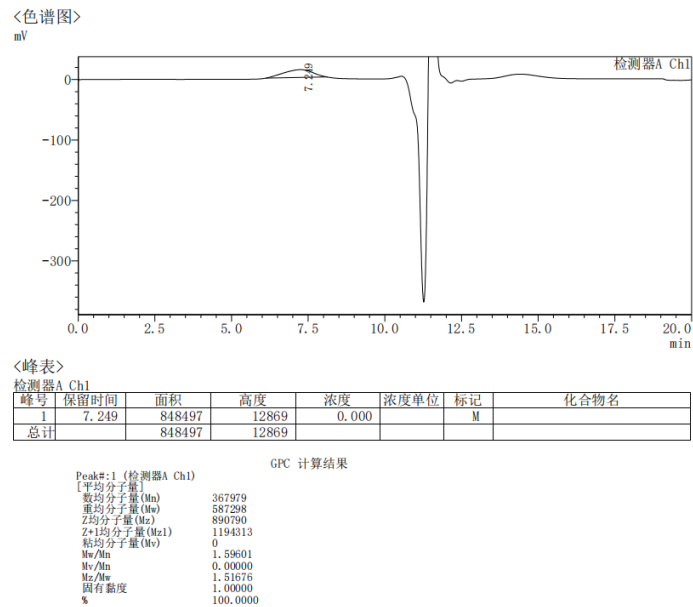


Fig. 95 GPC plot of polyisoprene(Table 3-10, Entry 5).

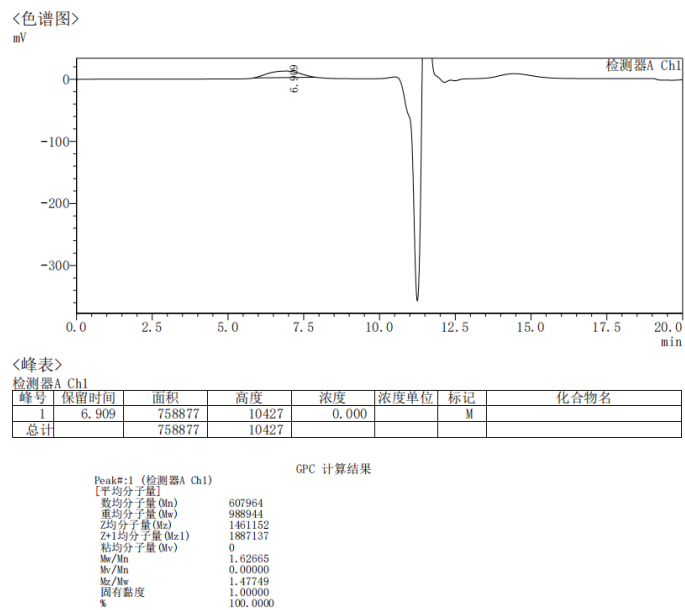


Fig. 96 GPC plot of polyisoprene(Table 3-10, Entry 7).

攻读学位期间发表的论文情况

[1] **YaoTong**, Chenghao Chu, Tianhao Li, Zeming Huang, Jiangsheng Huang*, Fenhua Wang*. Synthesis of pincer rare-earth metal chlorides bearing indol-2-yl motifs with nonsymmetrical hard and soft appendant side arms and their catalytic applications[J]. *Journal of Molecular Structure*. **2025**, 1339: 142404.

致谢

晃晃三载鸠江岁月，恍若白驹过隙。在论文交稿之际，谨向我的导师王芬华教授致以最诚挚的感谢！承蒙恩师悉心指导，从选题论证到实验设计，从数据推敲到论文撰写，王老师始终以春风化雨般的耐心给予专业指导，更以“授人以渔”的育人智慧培养我独立思辨与自主攻关的科研能力。感谢黄泽明老师，凡士柱老师，王茹茹老师，吴伟康师兄，郭殿军师兄，闫雪芹师姐在 NMR 预约、测试、分析中给予的扶持，因为你们在核磁上的支持，极大地促进我实验的进展；感谢黄泽明老师教会我使用单晶衍射仪，感谢洪东京师兄在结构测试和解单晶所给予的专业指导；感谢朱珊师姐和王维纲师兄在 GPC 预约、测试、分析、讨论的帮衬。

感谢王绍武老师对我实验中遇到的难题给与的解决意见，这让我少走很多弯路，感谢李品华老师、杨培俊老师、韦芸老师，李庆海老师等在有机合成实验过程中提供的建议帮助，使我受益良多；感谢实验操作上颜伯翰师兄，纪娴师姐，储成豪师兄，刘欢欢师兄，赵志伟师兄，易鑫磊师兄，朱洁师兄的指导和帮助，师兄师姐们的教导深入浅出，我在他们身上学到了很多，感谢黄华，刘晨程，李天豪师弟，潘睿师弟，陈理师妹，江啸宇师弟，韩梦梦师妹，钱天龙师弟，我们之间的思维碰撞，给与了我很多科研上的灵感；感谢我的室友，廖盛龙，曹富怀，黄华的鼓励和帮助，因为你们，我这三年的生活多姿多彩。感谢篮球和科研道路上的好友，王杰师兄，宋玉全，吴祥，杨华师弟，我不会忘记我们在篮球场上的青春岁月。感谢张销，桂世龙，魏心尧，郭泽龙，沈宏年，张晨，吴迎钦，刘晔，嵇一然，储明辰，你们总是如夏夜清风，抚慰我心。

梦虽遥，追则能达，愿虽艰，持则可圆。相信未来各位所念皆所得，也祝各位明天快乐。

感谢安徽工程大学化学与环境工程学院的领导和老师提供的帮助！

感谢国家自然科学基金基金的资助！

感谢我的家人和女友对我的理解、支持和鼓励！

童光

2025 年 5 月 10 日