

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 5/00

C07F 7/02 C07C 13/605

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00125203.8

[43] 公开日 2001 年 3 月 7 日

[11] 公开号 CN 1286256A

[22] 申请日 2000.9.15 [21] 申请号 00125203.8

[71] 申请人 中国科学院上海有机化学研究所

地址 200032 上海市枫林路 354 号

[72] 发明人 钱长涛 聂万丽

[74] 专利代理机构 上海华东专利事务所

代理人 邬震中 李昌群

权利要求书 4 页 说明书 24 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 一种二烃基亚甲基桥联茈基环戊二烯基
稀土配合物、合成方法及用途

[57] 摘要

本发明涉及一种具有如下分子式的二烃基亚甲基桥联茈基环戊二烯基稀土配合物、合成方法及催化剂的用途： $\{ [X^1]_2 R^7 (C_5 R^1 R^2 R^3 R^4) (C_{10} H_6 R^5 R^7) \} MX^2 (L)_n \}_m$ ，其中 R^1 、 R^3 或 $R^4 = H$ 或 CH_3 ， $R^2 = H$ 或 C_{1-4} 的烷基， R^5 或 $R^6 = H$ 、 C_{1-4} 的烷基或 $Si(CH_3)_3$ ， $R^7 = Si$ 、 C 、 Ge 或 Sn ， $X^1 = C_{1-4}$ 的烷基或苯基， $X^2 = Cl$ 、 BH_4 、 H 、 C_{1-4} 的烷基、 $N[(CH_3)_3 Si]_2$ 、 $CH[(CH_3)_3 Si]_2$ 、 $CH_2[(CH_3)_3 Si]$ 或四氢呋喃 (THF)， $M =$ 镧系元素、钇或铈， $L = (CH_3)_3 Si$ 、 $Li(THF)_4$ 、 $[Y-冠醚]$ 或 $[Y-冠醚] - 2, 4$ - 环氧六环， $n = 1$ 或 0 ， $m = 1$ 或 2 ，当 $m = 2$ 时， $n = 0$ ， $Y =$ 一价金属，冠醚 = 18 - 冠醚 - 6 或 15 - 冠醚 - 5。

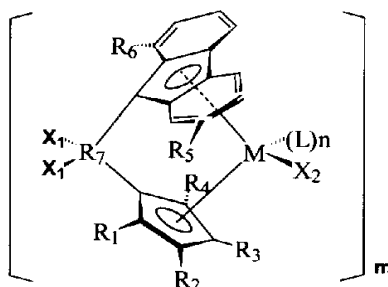
ISSN 1008-4274



权利要求书

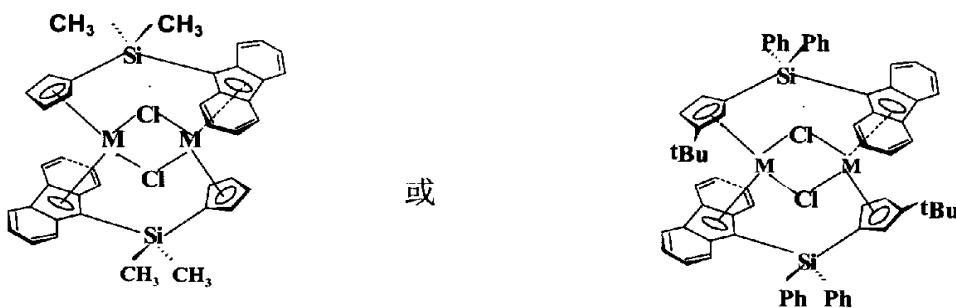
1. 一种具有如下分子式的二烃基亚甲基桥联茱萸基环戊二烯基稀土配合物： $\{[(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^7)]MX^2(L)_n\}_m$ ，其中 R^1 、 R^3 或 $R^4=H$ 或 CH_3 ， $R^2=H$ ， R^5 或 $R^6=H$ 、 C_{1-4} 的烷基或 $Si(CH_3)_3$ ， $R^7=Si$ 、 C 、 Ge 或 Sn ， $X^1=C_{1-4}$ 的烷基或苯基， $X^2=Cl$ 、 BH_4 、 H 、 C_{1-4} 的烷基、 $N[(CH_3)_3Si]_2$ 、 $CH[(CH_3)_3Si]_2$ 、 $CH_2[(CH_3)_3Si]$ 或 THF ， $M=$ 镧系元素、钇或铈， $L=(CH_3)_3Si$ 、 $Li(THF)_4$ 、 $[Y-冠醚]$ 或 $[Y-冠醚]-2,4$ 环氧六环， $n=1$ 或 0 ， $m=1$ 或 2 ，当 $m=2$ 时， $n=0$ ， $Y=$ 一价金属，冠醚=18-冠醚-6 或 15-冠醚-5， $THF=$ 四氢呋喃。

2. 一种如权利要求 1 所述的二烃基亚甲基桥联茱萸基环戊二烯基稀土配合物，其特征是具有如下结构式：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 X^1 、 X^2 、 L 、 n 和 m 如权利要求 1 所述。

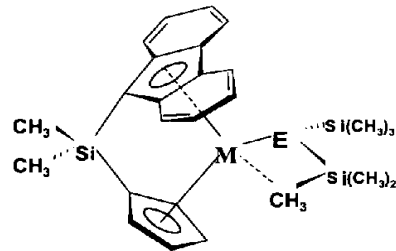
3. 一种具有如权利要求 1 所述的二烃基亚甲基桥联茱萸基环戊二烯基稀土配合物，其特征是具有如下结构式：





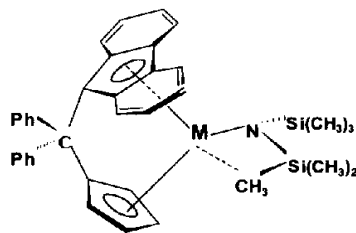
其中 M 如权利要求 1 所述, Ph=苯基, t-Bu=叔丁基。

4. 一种具有如权利要求 1 所述的二烃基亚甲基桥联茱萸基环戊二烯基稀土配合物, 其特征是具有如下结构式:



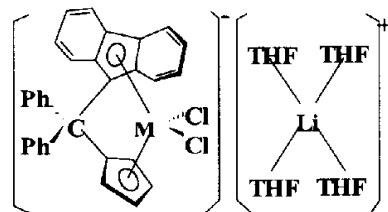
其中 M 如权利要求 1 所述, E=CH 或 N。

5. 一种具有如权利要求 1 所述的二烃基亚甲基桥联茱萸基环戊二烯基稀土配合物, 其特征是具有如下结构式:



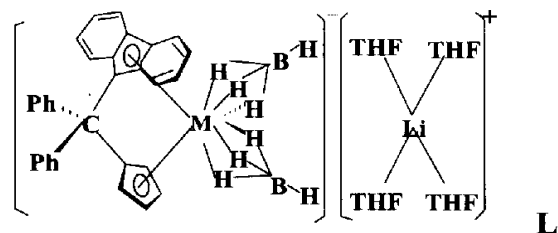
其中 Ph 二苯基, M 如权利要求 1 所述。

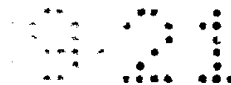
6. 一种具有如权利要求 1 所述的二烃基亚甲基桥联茱萸基环戊二烯基稀土配合物, 其特征是具有如下结构式:



其中 M 和 THF 如权利要求 1 所述。

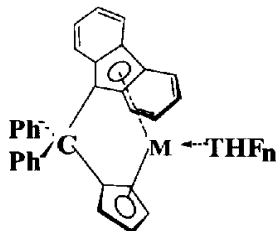
7. 一种具有如权利要求 1 所述的二烃基亚甲基桥联茱萸基环戊二烯基稀土配合物, 其特征是具有如下结构式:





基中 M 和 L 如权利要求 1 所述。

8. 一种具有如权利要求 1 所述的二烃基亚甲基桥联茈基环戊二烯基稀土配合物，其特征是具有如下结构式：



其中 M 和 N 如权利要求 1 所述。

9. 一种具有如权利要求 1 所述的二烃基亚甲基桥联茈基环戊二烯基稀土配合物的合成方法，其特征是具有如下方法合成：

(1) 分子式为 $(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)Y_2$ 的一价金属盐与等摩尔的 MCl_3 或 $M(BH_4)_3(THF)_3$ 在四氢呋喃溶剂中和 $-78^\circ C$ 至室温下反应 1-50h，生成 $\{(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)[MCl]\}_n$ 、 $(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)M(\mu_2-Cl)_2Li(THF)_4$ 或 $(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)M(BH_4)_2Li(THF)_4$ ；

(2) 分子式为 $(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)Y_2$ 、 $M(BH_4)_3(THF)_3$ 和 18-冠醚-6 或 15-冠醚-5 的摩尔比为 1:1:1-100 时，在有机溶剂和 $-78^\circ C$ 至室温下反应 1-5h 生成 $[Y(18\text{-冠醚-6 或 } 15\text{-冠醚-5})]\{(X^1)_2R^7(C_5R^1R^2R^3R^4)M(C_{13}H_6R^5R^6)M(BH_4)_2\}$ ；

(3) 分子式为 $(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)Y_2$ 、 $M(BH_4)_3(THF)_3$ 、18-冠醚-6 或 15-冠醚-5 和 2,4-二氧六环的摩尔比为 1:1:1-100:1:100 时，在有机溶剂和 $-78^\circ C$ 至室温下反应 1-5h 生成 $[Y(18\text{-冠醚-6 或 } 15\text{-冠醚-5})]\{(X^1)_2R^7(C_5R^1R^2R^3R^4)M(C_{13}H_6R^5R^6)M(BH_4)_2\}_2[C_4H_8O_2]$ ；

(4) 分子式为 $(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)Y_2$ 与等摩尔的二碘化钐或镱在 $-78^\circ C$ 至室温下反应 10-50h，生成 $(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)-Sm$ 或 $Yb(THF)_m$ ；

(5) 分子式为 $(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)Y_2$ 在有机溶剂中 MCl_3 与等摩尔的 $YCH(TMS)_2$ 或 $YN(TMS)_2$ ，在 $-78^\circ C$ 至 $60^\circ C$ 反应 10-80h，生成 $[(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)]MCH(TMS)_2$ 或 $[(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)]MN(TMS)_2$ ；

(6) 将 $(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)M(\mu_2-Cl)_2Y(THF)_4$ 与摩尔的 $YN(TMS)_2$ 在有机溶剂中和 $-78^\circ C$ 至室温下反应 20-50h，生成



$[(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)]NM(TMS)_2$ 。

10. 一种具有如权利要求 8 所述的二烃基亚甲基桥联苧基环戊二稀基烯土配合物的合成方法，其特征是采用溶剂重结晶方法获得单晶。

11. 一种具有如权利要求 1 所述的二烃基亚甲基桥联苧基环戊二稀基烯土配合物的用途，其特征是用于聚合反应的催化剂。



说明书

一种二羟基亚甲基桥联苧基环戊二烯基稀土配合物、合成方法及用途

本发明涉及一种稀土有机化学，具体地说是一种苯基亚甲基桥联苧基环戊二烯基稀土配合物、合成方法及作为聚合反应的催化剂的用途。

金属有机化学与催化是当代化学的前沿领域之一，稀土元素的金属有机化学受到了特别的注意。镧系元素包括原子序数 57 至 71 的十五元素，铈和钇按其性质与镧系元素相近，并在自然界与其共生，这 17 个元素统称为稀土元素。由于稀土金属的 4f 轨道与正常价电子轨道 6s、6p 和 5d 相比，处于内层，受到的屏蔽作用大，和配体轨道相互作用较弱，成键能力相对较低，因此稀土金属有机化学的发展曾经一度滞缓。随着现代实验技术和分析手段不断的发展，稀土有机化合物才能按照常规的反应进行合成鉴定。70 年代后期，对稀土有机化合物的研究得到了迅速的展开，首先是发现了几类典型的具有稀土元素系列特征价态 Ln^{3+} 的稀土化合物，紧接着扩展到具有 Ln^0 , Ln^{2+} , Ln^{4+} 氧化态的稀土元素。这些有机金属化合物被作为典型试剂而用于有机合成，或是被用作高活性的催化剂。使稀土金属有机化学显示出潜在的应用前景。

稀土有机化合物在均相催化 C-H、C-C、C-X 键的形成上发挥着重要的作用。目前，大部分关于稀土有机化合物的工作都是由环戊二烯基或其类似物稳定的，其中烷基化合物或氢化物在作为催化剂或化学计量反应试剂方面都表现出较高的活性。一般连接环戊二烯基配体或改变其上的取代基，都可显著提高它的催化活性。对于金属配合物，配位环境对其反应活性都很重要，尤其对稀土金属配合物，由于 4f 价轨道受到内层轨道的较大的屏蔽作用，使得它与配体成键时，静电因素和立体因素往往比轨道间的相互作用更为重要，因此配位环境对其反应性起着决定性的作用。它所形成的配合物性质与 d 区配合物性质有着较大的差别，因此稀土金属配合物有它自己独特的结构和反应活性。由于 4f 轨道扩张有限，使它在稀土配合物中所起的作用不如过渡金属中 d 轨道的作用大，因此，配体的影响变得更加重要。要想更充分地发挥稀土反应化学，就必须有效地调节金属周围配体的配位环境。

对目前为止，环戊二烯基配体一直在稀土金属有机化学中占有重要地位。环戊二烯基在氯化物中被认为是辅助配体，一般情况下它不参加反应，Cp 基可

使氯化物的溶解性和稳定性提高,使得可以对 Ln-Z 键的化学反应进行研究。二茂氯化物是合成含 Ln-C, Ln-H 和 Ln-N 等键的稀土金属有机配合物的重要前体。1980 年, Evans 等利用空间位阻较大的五甲基环戊二烯作为配体合成了 $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5]_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ 稀土配合物(*Inorg. Chem.*, 19, 2190, 1980)。自此,五甲基环戊二烯成为最常用的配体,远远超过了以前使用的未取代的环戊二烯基,使稀土二茂配合物的研究得到较大的发展。1981 年, Lappert 以 $\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$ 作为配体,在不同的条件下,成功地合成了稳定的轻稀土二茂配合物 $\{\text{Ln}[\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Cl}\}$ 和 $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (Ln=La, Pr, Nd), 并且都用 X-射线单晶衍射测定了它们的晶体结构(*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1190, 1981)。

桥联双环戊二烯是一类理想的稳定轻稀土茂基氯化物的配体。由于桥联作用使茂环的自由度降低,茂金属的几何结构改变,金属周围一部分较为拥挤,其它部分较为松散,配合物不仅得到稳定,同时中心金属离子还具有较大的反应接触面,使这类配合物成为一类催化活性极高的催化剂。尤其是单原子桥联二茂基配体可以更大地扩展金属离子周围的空间,反应底物更易接近中心金属离子,反应性增强。1980 年,我们与 Tsutsui 合作,用 $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5$ 作配体成功地合成了轻稀土氯化物和含 σ -键的烃稀土配合物,有效地避免了轻稀土配合物的歧化反应(*J. Organomet Chem.*, 263, 333, 1984)。随后又发展了一系列新型的桥联配体,如 $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5$ 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_5\text{H}_5$ 和 $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5$, 它们较好地稳定了轻稀土二茂氯化物,相应稀土配合物还具有较高的反应活性(*J. Organomet. Chem.*, 299, 97, 1986; *Inorganic Chimica Acta*, 139, 195, 1987; *L Polyhydron*, 9, 479, 1990)

近几年,已有文献报导稀土茂金属配合物可以作为极性和非极性单体活性聚合的催化剂,并得到高的分子量及窄的分子量分布的聚合物,尽管二组分、三组分催化体系仍广泛地用聚合反应中,在不远的将来单组分催化体系取而代之将成为可能(H. Yasuda 等,*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 1745, 1977)。

随着第四副族茂金属催化剂用于烯烃聚合反应,稀土茂金属配合物在对乙烯、 α -烯烃、极性单体及许多有机反应中所表现出的活性使人们对它产生了极大的兴趣。在第四副族催化体系中包含着形式多样的环戊二烯基衍生物配体。如,茂基、取代的茂基、茛基及芴基等。与之相比,稀土茂金属的合成方法却非常有限。这主要归因于稀土金属离子的强 Lewis 酸性、大离子半径及较低的共价键性,使得稀土配合物不稳定,易发生歧化反应或在金属中心络合溶剂分子,使反应活性降低。人们为了克服这些问题并且进一步了解稀土配合物中 π -



配体在控制整个分子几何结构和电性质所起的作用，针对茂环取代基的茂金属催化体系中，苄基配体在烯烃的聚合反应中表现出独特的作用。目前文献中仅报道了双苄基二价钐的配合物的合成及结构(W. J. Evani.等, *Organometallics*, 13, 1281, 1994)及三价钪及镧的多苄基配合物的合成，后者的结构还没有得到确定(R. K. Sharma 等, *J. Indian Chem. Soc.*, 64, 506, 1987)。含苄基配体的稀土配合物的合成、结构及催化活性效应等都还没有得到应有的阐明。

关于 Cs-对称性的稀土配合物催化 MIMA 聚合的反应还未见报道，结合我们对桥联有机稀土茂金属配合物合成研究工作的扩展，考虑到不同桥联原子及取代基等多方面的因素对配合物结构反应性能可能产生的影响，设计合成具有 Cs-对称性的单原子桥联苄基环戊二烯基稀土配合物。希望对其结构特性进行表征，考察它们催化 α -烯烃和极性单体聚合反应的活性，并进一步了解有机稀土茂金属配合物的结构对聚合物微观结构的影响关系。不仅对丰富稀土配合物化学有一定的意义，还具有潜在的应用价值。

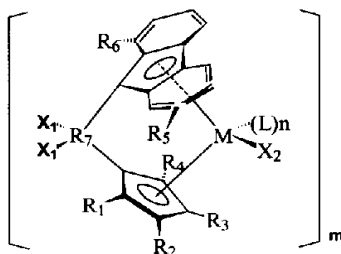
本发明目的是提供一种二烃基亚甲基桥联苄基环戊二烯基稀土化合物。

本发明另一目的是提供一种合成上述二烃基亚甲基桥联苄基环戊二烯基稀土配合物的合成方法。

本发明目的还提供一种上述二烃基亚甲基桥联苄基环戊二烯基稀土配合物的用途。

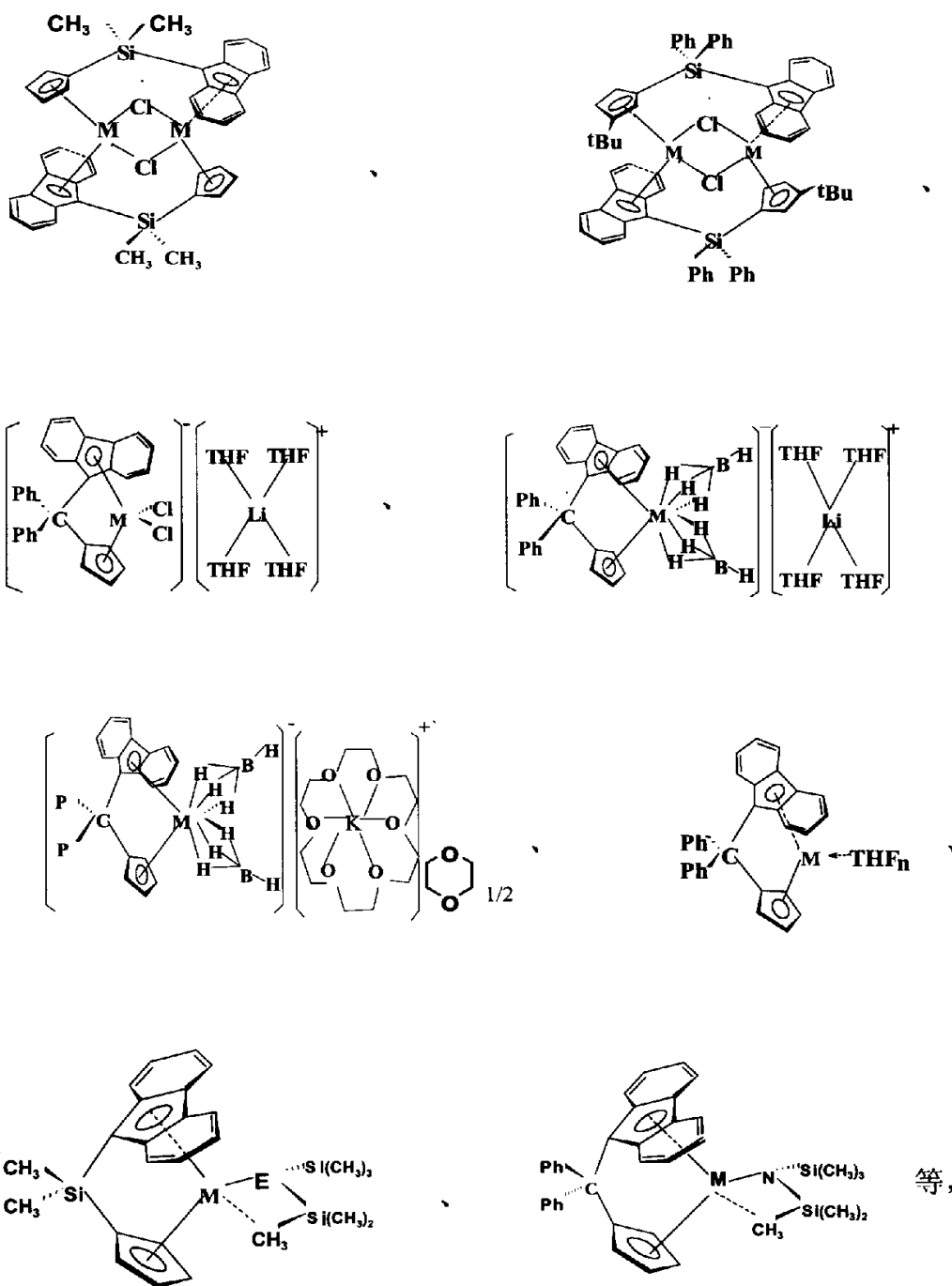
本发明的二烃基亚甲基桥联苄基环戊二烯基稀土配合物具有 $\{[X^1_2R^7(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^7)]MX^2(L)_n\}_m$ 的分子式，其中 R^1 、 R^3 或 $R^4=H$ 或 CH_3 ， $R^2=H$ 或 C_{1-4} 的烷基， R^5 或 $R^6=H$ 、 C_{1-4} 的烷基或 $Si(CH_3)_3$ ， $R^7=Si$ 、 C 、 Ge 或 Sn 、 $X^1=C_{1-4}$ 的烷基或苯基， $X^2=Cl$ 、 BH_4 、 H 、 C_{1-4} 的烷基、 $H[(CH_3)_3Si]_2$ 、 $CH[(CH_3)_3Si]_2$ 、 $CH_2[(CH_3)_3Si]$ 或四氢呋喃 (THF) 基， $M=$ 镧系元素、钪或钇， $L=(CH_3)_3Si$ 、 $Li(THF)_4$ 、 $[Y-冠醚]$ 或 $[Y-冠醚]-2,4-环氧六环$ ， $n=1$ 或 0 ， $m=1$ 或 2 ，当 $m=2$ 时， $n=0$ ， $Y=$ 一价金属，冠醚=18-冠醚-6 或 15-冠醚-5。

本发明的配合物也可以用相这结构式表示：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 X^1 、 X^2 、 L 、 n 和 m 如上所述。

本发明的二烃基亚甲基桥联茱萸基环戊二烯基稀土配合物可以是



其中 Ph=苯基、t-Bu=叔丁基、E=CH 或 N、THF=四氢呋喃。

对较简单分子的部分二烃基亚甲基桥联茱萸基环戊二烯基稀土配合物重结晶后，进行 X-射线单晶衍射分析证实了它们的结构。



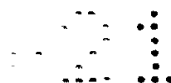
将配合物 $\{[(CH_3)_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)][YCl]\}_2$ 和 $\{[Ph_2Si(t-Bu-C_5H_3)(C_{13}H_8)][YCl]\}_2$ 在甲苯中低温重结晶，得到两个 C_s 和 C_1 对称的硅桥联茈基环戊二稀配合物 1 和 5 的单晶。其主要晶体学数据列于表 1，主要的键长、键角列于表 2 中，它们具有金属桥联二聚体的共同特性，晶体结构如图 1 和图 2 所示。

表 1 配合物 1、5 的晶体学数据

配合物	1	5
分子式	$C_{54}H_{52}Si_2Cl_2Y_2$	$C_{74}H_{66}Si_2Cl_2Y_2$
分子量	1005.89	1260.22
晶型	三斜	单斜
颜色	黄	黄
T(K)	293	293
a(Å)	11.669(2)	25.996(4)
b(Å)	11.947(3)	10.008(2)
c(Å)	9.286(2)	24.261(3)
α (°)	100.91(2)	-
β (°)	100.00(1)	96.27(1)
γ (°)	72.22(2)	-
V(Å ³)	1201.2(5)	6274(1)
Z	1	4
空间群	P-1	C2/c
D/g cm ⁻³	1.390	1.334
准确因子	0.064	0.065

表 2 配合物 1、5 的主要键长和键角

配合物	1	5
Y-Y'	3.797(8)	3.659(1)
Y-Cl	2.649(2)	2.633(2)
Y-Cl'	2.638(2)	2.648(4)
Y-C(1)	2.601(6)	2.604(6)
Y-C(2)	2.580(8)	2.645(6)
Y-C(3)	2.599(8)	2.702(6)
Y-C(4)	2.623(7)	2.645(6)
Y-C(5)	2.635(5)	2.648(5)



Y-C(7)	2.681(6)	2.632(6)
Y-C(8)	2.699(6)	2.732(6)
Y-C(9)	2.651(6)	2.825(6)
Y-C(10)	2.599(6)	2.745(5)
键角(°)		
Y-Cl-Y'	91.82(6)	88.0(1)
Cl-Y-Cl'	88.18(6)	102.4(3)
Y-C(3)-C(31)	-	128.0(4)
Y-C(3)-H(3)	124.4(4)	-
C(5)-Si-C(6)	118.1(2)	116.1(2)
C(19)-Si-C(25)	-	106.9(3)
C(20)-Si-C(19)	107.9(4)	-

将配合物 $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_3\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{LuCl}_2][\text{Li}(\text{THF})_4]$ 7 在 THF/正己烷混合溶剂中重结晶, 得到了二苯基亚甲基桥联芴基环戊二烯基镧的氯化物的红色晶体。X-射线单晶衍射分析证明它是由相互分离的离子对组成的离子型化合物。其分子结构如图 3 所示。主要的晶体学数据及主要的键长、键角分别列于表 3 和 4 中。它的阴离子部分采取类四面体的桥联茂金属结构。这种含 $(\text{Cp})_2\text{LnX}_2$ 阴离子结构的稀土配合物在文献中报道的较少。金属与茂环上碳原子的距离与其它稀土茂金属化合物中的金属碳键距离基本相似, 距离桥原子碳较近的金属碳键要比远的金属碳键较短一些。这类结构中的中心金属与氯离子的键长一般较短, 而相应金属与两个氯原子的键角较大。

配合物 7 的阳离子部分 $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ 相同于离子型配合物中阳离子。锂原子与四个四氢呋喃配位, 形成四面体结构。锂氧键的键长在 1.907(9)-1.934(9)Å 的范围内。

表 3 配合物 7 的晶体学数据

分子式	$\text{C}_{47}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{LiO}_4\text{Lu}$	α (°)	99.06(2)
分子量	935.76	β (°)	100.53(2)
颜色	红	γ (°)	76.02(2)
晶型	三斜	$V(\text{Å}^3)$	2173(1)
空间群	P-1(#2)	F000	952.00
A(Å)	12.529(5)	$D_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	293
B(Å)	15.280(3)	T(k)	1.430
c(Å)	12.247(3)	$\mu_{(\text{Mo-K}\alpha)}$ (cm ⁻¹)	24.35

表 4 配合物 7 的主要键长(A)及键角(°)

键长(Å)		键角(°)	
Lu-Cl(1)	2.496(2)	Cl(1)-L7-Cl(2)	96.48(7)
Lu-Cl(2)	2.501(2)	Cl(1)-Lu-C(13)	126.3(1)
Lu-C(1)	2.631(5)	Cl(2)-Lu-C(13)	124.8(1)
Lu-C(6)	2.818(5)	Cl(1)-Lu-C(15)	126.6(1)
Lu-C(7)	2.841(5)	Cl(2)-Lu-C(15)	126.7(1)
Lu-C(12)	2.673(6)	C(1)-C(13)-C(14)	126.4(4)
Lu-C(13)	2.570(6)	C(12)-C(13)-C(14)	125.8(4)
Lu-C(15)	2.561(5)	C(13)-C(14)-C(15)	101.7(4)
Lu-C(16)	2.567(5)	C(14)-C(15)-C(16)	124.9(4)
Lu-C(17)	2.615(5)	C(14)-C(15)-C(19)	124.3(4)
Lu-C(18)	2.626(5)	C(20)-C(14)-C(26)	103.5(4)
Lu-C(19)	2.577(5)		

二烷基亚甲基桥联苧基环戊二烯基硼氢化物 $(C_{13}H_8)CPh_2(C_5H_4)La(BH_4)_2Li(THF)_4$ 9 和 $(C_{13}H_8)CPh_2(C_5H_4)Nd(BH_4)_2Li(THF)_4$ 10 也属于阴离子型结构。阴离子部分是由 π -配体、稀土离子及两分子的 BH_4 配体组成；阳离子也是由四分子的 THF 络合一个锂离子组成。具有两个明显的结构特征：即大的 B-M-B' 角和短的 M-B 键，和配合物 10 具相同的晶体结构。配位物 10 的晶体学数据及键长键角分别列于表 5 和 6 中，分子结构图列于图 4 中。

表 5 配合物 9、10 的晶体学数据

配合物	9	10
分子式	$C_{47}H_{62}B_2LaO_4Li$	$C_{47}H_{62}B_2NdO_4Li$
分子量	858.47	863.81
颜色	红	红
$2\theta_{max}$ (°)	26.3	26.2
晶型	Triclinic	Triclinic
空间群	P-1(#2)	P-1(#2)
a(Å)	12.422(3)	12.415(6)
b(Å)	16.343(4)	16.245(5)
c(Å)	12.337(4)	12.337(5)
α (°)	110.50(2)	110.43(3)

β (°)	103.16(2)	103.23(4)
γ (°)	76.16(2)	76.13(3)
V (Å ³)	2249(1)	2234(1)
T (K) 温度	293	293
Z	2	2

对于其阴离子部分 $\{(C_{13}H_8)CPh_2(C_5H_4)Nd(BH_4)_2\}^-$, 中心金属钕离子是以 η^3 -模式与芴环和茂环配位, 并且又对称地连接着两个 BH_4^- 离子, 整个阴离子部分为负一价。中心金属钕与两个硼原子所成的角度 $\angle B1-Nd-B2$ ($99.3(2)^\circ$); 两个 Nd-B 键的键长较短, 明显具有三齿配位的特征。 BH_4^- 配体在此配合物中是以三齿配位的模式存在的。

表 6 配合物 9、10 的主键长(A)和键角(°)

配合物	9(La)	10(Nd)
Ln-B(1)	2.717(5)	2.642(7)
Ln-B(2)	2.713(5)	2.658(6)
Ln-H(23)	2.37(6)	2.53(4)
Ln-H(24)	2.43(4)	2.38(6)
Ln-H(25)	2.38(5)	2.38(4)
Ln-H(27)	2.52(5)	2.39(4)
Ln-H(28)	2.49(5)	2.45(5)
Ln-H(29)	2.40(4)	2.45(5)
Ln-C(1)	2.845(3)	2.793(4)
Ln-C(6)	3.001(3)	2.946(4)
Ln-C(7)	3.010(3)	2.954(4)
Ln-C(12)	2.861(3)	2.806(4)
Ln-C(13)	2.788(3)	2.725(4)
Ln-C(15)	2.763(3)	2.701(4)
Ln-C(16)	2.769(3)	2.699(4)
Ln-C(17)	2.828(4)	2.771(4)
Ln-C(18)	2.830(4)	2.767(4)
Ln-C(19)	2.769(3)	2.708(4)
B(1)-H(23)	0.98(6)	1.05(5)
B(1)-H(24)	1.07(5)	0.97(5)
B(1)-H(25)	1.14(5)	1.05(5)
B(1)-H(26)	1.16(4)	1.04(6)
B(2)-H(27)	1.03(5)	1.09(5)
B(2)-H(28)	0.98(5)	1.05(6)
B(2)-H(29)	1.13(4)	0.99(5)
B(2)-H(30)	1.06(5)	1.10(5)



B(1)-Ln-B(2)	99.5(2)	99.3(2)
C(1)-C(13)-C(14)	126.6(3)	126.8(3)
C(12)-C(13)-C(14)	125.6(3)	125.3(3)
C(13)-C(14)-C(15)	102.1(2)	102.4(3)
C(14)-C(15)-C(16)	125.9(3)	125.5(3)
C(14)-C(15)-C(19)	125.8(3)	125.9(4)
C(20)-C(14)-C(26)	102.7(2)	103.1(3)

碳环上碳原子的距离从桥碳开始不断增加的现象也与两个大的 BH_4 配体之间的非键相互作用有关。离桥头碳越近的茂环上的碳与金属的距离越短。

二苯基亚甲基桥联茱萸基环戊二烯基稀土硼氢化物的特征结构是金属与 BH_4 配体的特殊配位模式。两个 BH_4 配体几乎完全对称地与中心金属成键。每一个 BH_4 与中心金属离子是通过 μ_3 -型氢原子桥将硼原子与金属原子连接在一起。配合物 7, 9 和 10 是由两个互相独立的阴、阳为两部分组成的, 均具典型的 η^3 -配位特征。

具有独特的新型结构特征的双阴离子型二苯基亚甲基桥联茱萸基环戊二烯基稀土硼氢化物 $[\text{K}(18\text{-冠醚-6})\{(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{CPh}_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Nd}(\text{BH}_4)_2\}]_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ 11 中, 中性的给电子配体不再是四氢呋喃或乙醚等, 而是大环 18 冠 6 醚及 1, 4-环氧六烷。这个双阴离子稀土硼氢化物 11 是由相互独立的三部分组成。配合物 11 的分子结构见图 5。主要的晶体学数据及有关键长键角分别列于表 7 和 8 中。

配合物 11 有一个阴离子大基团 $\{(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{CPh}_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{-Nd}(\text{BH}_4)_2\}^-$, 并且被带两个正电荷的阳离子大基团 $\{[\text{K}(18\text{-crown-6})]_2[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]\}^{2+}$ 分隔开。 $[\text{K}(18\text{-crown-6})]^+$ 是通过 1,4-环氧六烷 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 的两个氧原子分别与一个钾原子连接而成为一个整体。配合物 11 的阴离子部分的结构与 9、10 的结构类似, 但由于配合物的整体结构不同, 它们之间也有明显的差异。它的阴离子部分 $\{(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{CPh}_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{-Nd}(\text{BH}_4)_2\}^-$ 中的中心金属钕也是以 η^3 -模式与茱萸环和茂环配位, 并且又对称地连接着两个 BH_4 离子。

表 7 配合物 11 的主要晶体学数据

分子式	$\text{C}_{47}\text{H}_{58}\text{NdB}_2\text{KO}_7$	b(Å)	20.217(2)
分子量	915.91	c(Å)	14.106(1)
晶型	Monoclinic	β (°)	92.60(1)
空间群	$\text{P}2_1/\text{a}$	V (Å ³)	4424.0(9)
a(Å)	15.530(3)	颜色	红



金属中心到芴环的距离较长也是由芴基大位阻引起的，并且金属与芴环上碳原子的键长也是从桥碳开始不断增加的。离桥头碳越近的茂环上的碳与金属的距离越短。两个 BH_4 配体也是对称地与中心金属成键。每一个 BH_4 与中心金属离子也是通过 μ_3 -型氢原子桥将硼原子与金属原子连接在一起。两个 Nd-B 键的也明显具有三齿配位的特征，两个 Nd-B-H_i 所成的键角也几乎成直线。配合物 11 中，两个钾离子不仅与 18 冠 6 上的六个氧原子相互成键，并且分别与一个 1,4- 二氧六环分子中的一个氧原子相连，即形成 $\{[\text{K}(18\text{-crown-}6)][\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2][\text{K}(18\text{-crown-}6)]\}^{2+}$ 结构，它使整个阳离子部分成为一个整体。由于两个阴离子基团分别列于这个阳离子基团的两侧，使整个分子由相互独立的三个部分而组成。

表 8 配合物 11 的主要键长(Å)和键角(°)

K-O(1)	2.754(6)	B(1)-H(23)	0.97	Nd-B(2)	2.623(7)
K-O(2)	2.805(6)	B(1)-H(24)	1.20	Nd-B(23)	2.47
K-O(3)	2.740(5)	B(1)-H(25)	1.20	Nd-B(24)	2.40
K-O(4)	2.696(5)	B(1)-H(26)	1.15	Nd-B(25)	2.41
K-O(5)	2.881(5)	B(2)-H(27)	1.07	Nd-B(27)	2.48
K-O(6)	2.757(6)	B(2)-H(28)	1.22	Nd-B(28)	2.39
K-O(7)	2.78(1)	B(2)-H(29)	1.03	Nd-B(29)	2.52
K-C(3)	3.403(7)	B(2)-H(30)	1.07	Nd-C(1)	2.817(5)
K-C(4)	3.322(7)	Nd-B(1)	2.641(8)	Nd-C(6)	2.938(6)
Nd-C(7)	2.915(6)	Nd-C(15)	2.701(5)	Nd-C(19)	2.718(5)
Nd-C(12)	2.781(5)	Nd-C(16)	2.691(5)	Nd-C(18)	2.753(6)
Nd-C(13)	2.752(5)	Nd-C(17)	2.741(6)		
B(1)-Nd-B(2)	100.2(3)	C(1)-C(13)-C(14)	126.7(5)		
C(12)-C(13)-C(14)	126.0(5)	C(14)-C(15)-C(16)	126.0(5)		
C(13)-C(14)-C(15)	103.1(4)	C(14)-C(15)-C(19)	125.0(5)		
C(20)-C(14)-C(26)	102.3(4)	Nd-B(1)-H(26)	177.1		
Nd-B(2)-H(30)	171.5				

稀土硼氢化物 11 的结构与 9 和 10 的结构差异主要是因为金属钾离子周围的配位环境相对于络合四分子四氢呋喃时完全不同。大环冠醚 18 冠 6 与钾离子



络合成平面结构，钾离子周围的可配位空间还较大，能够进一步与 π -配体配位成键，使配合物更加稳定；而四分子四氢呋喃与碱金属离子络合一般为四面体结构，空间上不允许碱金属离子再与其它配体配位。因此，配合物 9 和 10 的结构中阴、阳离子之间是相互孤立的，靠静电引力将它们联系在一起；但在配合物 11 中，阴、阳离子之间却不是完全孤立的，它们之间存在的弱的相互成键作用使分子中三个相对独立的部分有机地连成一个整体。

在甲苯-正己烷混合溶剂中培养得到了配合物 $[(CH_3)_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)]-DyCH(TMS)_2$ 14、 $[(CH_3)_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)]ErCH(TMS)_2$ 15、 $[(CH_3)_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)]DyN(TMS)_2$ 16、 $[(CH_3)_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)]ErN(TMS)_2$ 17 和 $[Ph_2C(C_5H_4)(C_{13}H_8)LuN(TMS)_2]$ 18 的适合 X-射线单晶衍射分析的晶体，并测定了它的晶体结构，如图 6、7 和 8 所示，上述的无论烷基化合物还是胺基配合物都没有溶剂络合分子。化合物 14、16 和 17 的主要的键长配键角列于表 9、10 和 11 中。

表 9 配合物 14 的主要键长(Å) 键角(°)

键长			
Dy-C(27)	2.364(9)	Dy-Si(2)	3.148(3)
Dy-C(21)	2.756(10)	Dy-C(1)	2.589(10)
Dy-C(2)	2.66(1)	Dy-C(3)	2.69(1)
Dy-C(4)	2.619(10)	Dy-C(5)	2.604(9)
Dy-C(6)	2.592(8)	Dy-C(7)	2.662(8)
Dy-C(8)	2.816(8)	Dy-C(9)	2.830(9)
Dy-C(10)	2.666(8)	Si(2)-C(21)	1.898(10)
Si(2)-C(27)	1.818(9)	Si(3)-C(27)	1.840(8)
Si(3)-C(26)	1.88(2)		
键角			
Dy-C(27)-H(37)	100.2(9)	Dy-C(27)-Si(2)	96.8(5)
Dy-C(27)-Si(3)	129.8(5)	C(5)-Si(1)-C(9)	99.8(4)
C(10)-Si(1)-C(20)	108.2(5)	C(2)-Dy-C(27)	102.8(4)
C(3)-Dy-C(27)	93.7(3)	Si(2)-C(27)-Si(3)	123.5(5)

二甲基桥联苧基环戊二烯基稀土烷基配合物 14 属于典型 Cp'_2M-X 类稀土配合物。与其它以 $[(CH(TMS)_2)]$ 配位的有机稀土金属配合物的晶体结构类似，苧基上的五碳原子环与金属的配位方式发生了变化，配合物 14 中的苧环与中心

稀土金属离子具有明显的 η^3 -配位特征，而茂环与稀土金属离子仍是典型的 η^5 -模式，与胺基配合物 16 的结构类似，烷基配合物 14 中的较小的桥头夹角，使硅原子桥头上的张力明显增强，迫使金属到 π -环上碳原子的距离明显变长；中心金属离子与烷基 $\text{CH}(\text{TMS})_2$ 上的 α -C 距离很短，它是目前已知的末端 σ -稀土碳键中最短的一类。这与配合物 14 的大的配位空间有关；此外，该结构特征与配合物的对称性有关。通常可通过 M-C-H 之间的夹角来判断 α -CH \cdots Ln agostic 相互作用。配合物 14 中的 $\angle\text{Dy-C27-H37}$ 的夹角为 100.29° ，而且 Dy-H37 键 (2.71\AA) 和 C27-H37 键 (0.972\AA) 的键长没有变长的现象，推测不存在 α -CH \cdots Ln agostic 相互作用。

表 10 配合物 16、17 的主要键长(\AA) 和键角($^\circ$)

配合物	16	17
键长(\AA)		
Ln-N	2.207(5)	2.194(4)
Ln-C(21)	3.569(8)	3.667(7)
Ln-C(26)	2.901(8)	2.834(5)
Ln-Si(1)	3.407(2)	3.382(2)
LnSi(2)	3.469(2)	3.504(2)
LnSi(3)	3.152(2)	3.106(2)
Si(3)-C(26)	1.899(7)	1.896(5)
Si(3)-N	1.701(6)	1.697(4)
Si(2)-C(21)	1.861(9)	1.868(7)
Si(2)-N	1.699(5)	1.705(4)
Ln-C(1)	2.630(7)	2.596(6)
Ln-C(2)	2.657(8)	2.652(6)
Ln-C(3)	2.657(7)	2.647(5)
Ln-C(4)	2.615(7)	2.599(5)
Ln-C(5)	2.633(7)	2.603(4)
Ln-C(6)	2.618(6)	2.604(5)
Ln-C(7)	2.712(6)	2.670(5)
Ln-C(8)	2.843(6)	2.815(5)
Ln-C(9)	2.829(7)	2.816(5)
Ln-C(10)	2.675(6)	2.685(5)
键角 ($^\circ$)		



Si(2)-N-Si(3)	128.3(3)	127.1(2)
Ln-N-Si(3)	106.8(2)	105.2(2)
Ln-N-Si(2)	124.8(3)	127.6(2)
C(5)-Si(1)-C(6)	99.7(3)	99.5(2)
C(19)-Si(1)-C(20)	107.8(4)	107.7(3)
N-Ln-C(2)	93.0(2)	90.9(2)
N-Ln-C(3)	98.7(2)	98.2(2)

在四氢呋喃-正己烷混合溶剂中培养得到了配合物 18 的单晶，通过 X-射线单晶衍射分析，测定了它的分子结构，如图所示，主要的键长键角列于表 4-10 中。

与相应的二苯基亚甲基桥联苧基环戊二烯基稀土氯化物的结构相比，此类配体的胺基配合物不再是离子型结构，而是一个无溶剂络合的中性配合物。因此在金属与两个 π -配体成键的形式上也略有差别。中心稀土金属 Lu 到两个 π -环配体上的碳原子的距离明显较其氯化物变短。金属离子周围的空间位阻得到缓解，金属与 π -环配体的成键作用增强。

表 11 配合物 18 的主要键长(Å)和键角(°)

键长(Å)			
Lu-C(32)	2.74(1)	Lu-C(7)	2.558(9)
Lu-N	2.167(8)	Lu-C(8)	2.568(10)
Lu-Si(1)	3.020(3)	Lu-C(13)	2.741(9)
Si(2)-N	1.722(9)	Lu-C(15)	2.541(10)
Si(1)-N	1.687(10)	Lu-C(16)	2.533(9)
Si(1)-C(32)	1.89(1)	Lu-C(17)	2.59(1)
Si(2)-C(37)	1.87(2)	Lu-C(18)	2.58(1)
Lu-C(1)	2.731(10)	Lu-C(19)	2.588(9)
Lu-C(6)	2.621(9)		
键角(°)			
Lu-N-Si(11)	102.5	C(20)-C(14)-C(26)	103.2(8)
Lu-N-Si(2)	131.9(5)	C(17)-Lu-N	93.3(4)
Si(2)-N-Si(1)	125.6(5)	C(18)-Lu-N	103.1(4)
C(7)-C(14)-C(15)	101.1(7)		



碳原子桥联的配合物 18 中的金属氮键键长(Lu-N=2.167(8) Å)与硅桥联配合物中的金属氮键基本相同。

配合物 14、16、17 和 18 的晶体学数据列于表 11 中。

表 12 配合物 14、16、17 和 18 的晶体学数据

配合物	14	16	17	18
分子式	C ₂₇ H ₃₇ Si ₃ Dy	C ₁₆ H ₃₆ Si ₃ Ndy	C ₂₆ H ₃₆ Si ₃ Ner	C ₃₇ H ₄₀ Si ₂ Nlu
分子量	608.35	609.33	614.09	729.87
晶型	单斜	单斜	单斜	三斜
颜色	黄	黄	黄	红
a(Å)	13.759(2)	9.123(1)	9.097(4)	15.777(3)
b(Å)	9.077(9)	11.843(9)	11.759(4)	17.147(6)
c(Å)	45.18(1)	25.522(4)	25.664(5)	14.434(5)
α (°)	-	-	-	110.10(3)
β (°)	91.06(2)	93.47(1)	93.41(3)	93.46(2)
γ (°)	-	-	-	91.39(2)
V(Å ³)	5642(1)	2752.4(6)	2740(1)	3656(1)
Z	8	4	4	4
空间群	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P-1
D/g cm ⁻³	1.432	1.470	1.488	1.326
准确因子	0.052; 0.066	0.034; 0.053	0.030; 0.039	0.057; 0.073

对于二甲基硅基桥联的稀土配合物无论是烷基化物 14，还是胺基化物 16、17，它们都属于单斜晶系，P2₁/n 空间群；而碳桥联的稀土胺基配合物 18 属于三斜晶系，P-1 空间群。

在这些配合物的分子结构图中，无论是烷基还是胺基配体，都可以观察到其中的一个三甲基硅基取代基与中心金属离子有较小的角度，并且 β-Si-Me 键与中心稀土离子之间存在明显的相互作用。

表 12 到表 15 列举了配合物 14、16、17 及 18 中与 β-Si-Me...Ln agostic 相互作用有关的键长和键角数据，结果说明在这些配合物中主要是 β-Si-C 键与中心金属相互作用，而不是 γ-C-H。

表 13 配合物 14 中与“agostic”相互作用有关的化学键键长(Å)



化学键	键长(Å)	化学键	键长(Å)	化学键	键长(Å)
Dy-C ₂₇	2.364(9)	Dy-H ₂₁	2.50	Si ₂ -C ₂₂	1.87(1)
Dy-Si ₂	3.148(3)	C ₂₇ -H ₃₇	0.972	Si ₂ -C ₂₃	1.86(1)
Dy-C ₂₁	2.756(10)	C ₂₁ -H ₁₉	0.966	Si ₂ -C ₂₇	1.818(9)
Dy-H ₃₇	2.71	C ₂₁ -H ₂₁	0.965	Si ₃ -C ₂₇	1.840(8)
Dy-H ₁₉	2.50	C ₂₁ -H ₂₀	0.950		
Dy-H ₂₀	3.68	Si ₂ -C ₂₁	1.90(1)		

表 14 配合物 16、17 中与“agostic”相互作用有关的化学键键长(Å)

化学键	16	17	化学键	16	17
Ln-N	2.207(5)	2.194(4)	Si ₂ -C ₂₁	1.861(9)	1.868(7)
Ln-Si ₃	3.152(2)	3.106(2)	Si ₂ -C ₂₂	1.878(10)	1.864(7)
Ln-C ₂₆	2.901(8)	2.834(5)	Si ₂ -C ₂₃	1.862(8)	1.869(7)
Ln-H ₃₅	2.72	2.60	C ₂₆ -H ₃₄	0.99	0.953
Ln-H ₃₆	2.71	2.61	C ₂₆ -H ₃₅	0.94	0.947
Ln-H ₃₇	3.88	3.78	C ₂₆ -H ₃₆	0.96	0.950
Si ₃ -C ₂₆	1.899(7)	1.896(5)	N-Si ₂	1.699(5)	1.705(4)
Si ₃ -C ₂₄	1.850(8)	1.864(6)	N-Si ₃	1.701(6)	1.697(4)
Si ₃ -C ₂₅	1.862(8)	1.862(7)			

表 15 配合物 18 中与“agostic”相互作用有关的化学键键长(Å)

化学键	键长(Å)	化学键	键长(Å)	化学键	键长(Å)
Lu ₁ -N ₁	2.167(8)	N ₁ -Si ₁	1.867(10)	C ₃₂ -H ₂₃	0.97
Lu ₁ -C ₂	2.74(1)	N ₁ -Si ₂	1.722(9)	C ₃₂ -H ₂₄	0.96
Lu ₁ -H ₂₃	2.50	Si ₂ -C ₃₅	1.85(2)	C ₃₂ -H ₂₅	0.94
Lu ₁ -H ₂₄	2.50	Si ₂ -H ₃₆	1.86(2)		
Lu ₁ -H ₂₅	3.50	Si ₂ -C ₃₇	1.87(2)		

配合物 14、16 和 18 的 X-射线单晶衍射分析表明胺基配合物和烷基配合物都是中性的。中心金属离子与两个 π -配体呈常见的螯合结构。苧环与中心金属离子的配位形式为 η^5 -特征。在固态下它们都存在使配合物更加稳定的分子内^B Si-Me \cdots Ln agostic 相互作用。



本发明的二羟基亚甲基桥联苄基环戊二烯基稀土配合物可由下述方法分别合成:

用分子式为 $(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)Y_2$ 的一价金属盐与等摩尔的 MCl_3 或 $M(BH_4)_3(THF)_3$ 在四氯呋喃溶剂中和 $-78^\circ C$ 至室温下反应 1-50h, 生成 $\{(X^1)_2(R^2)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)[MCl]\}_n$ 、 $(X^1)_2(R^2)(C_5R^1R^2R^3R^4)M(\mu_2-Cl)_2Li(THF)_4$ 或具有双阳离子型结构的稀土硼氢化物 $(X^1)_2(R^2)(C_5R^1R^2R^3R^4)-M(BH_4)_2Li(THF)_4$ 。

用分子式为 $(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)Y_2$ 、 $M(BH_4)_3(THF)_3$ 、18-冠醚-6 或 15-冠醚-5 的摩尔比为 1:1:1-100 时, 在有机溶剂中, $-78^\circ C$ 至室温下反应 1-5h, 无 2,4-二氧六环时, 生成 $[Y \text{ 18-冠醚-6 或 15-冠醚-5}] \{(X^1)_2R^7(C_5R^1R^2R^3R^4)-M(C_{13}H_6R^5R^6)M(BH_4)_2\}$ 。反应中含有 2,4-二氧六环时, 生成 $\{(X^1)_2R^7(C_5R^1R^2R^3R^4)M(C_{13}H_6R^5R^6)M(BH_4)_2\}_2[C_4H_8O_2]$, 后者反应推荐摩尔比依次为 1:1:1-100:1-100 时。2,4-二氧六环也可以是冠醚中存在的化合物。

用分子式为 $(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)Y_2$ 与等摩尔的二碘化钙或镱在 $-78^\circ C$ 至室温下反应 10-50h, 生成 $(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)-Sm$ 或 $Yb(THF)_m$ 。

在有机溶剂中 MCl_3 与等摩尔的 $YCH(TMS)_2$ 或 $YN(TMS)_2$, 在 $-78^\circ C$ 至 $60^\circ C$ 反应 10-80h, 生成 $(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)MCH(TMS)_2$ 或 $(X^1)_2(R^7)(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)MN(TMS)_2$ 。

将 $X^1_2R^7(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)M(\mu_2-Cl)_2Y(THF)_4$ 与等摩尔的 $M^1N(TMS)_2$ 在有机溶剂中和 $-78^\circ C$ 至室温下反应 20-50h, 生成 $[X^1_2R^7(C_5R^1R^2R^3R^4)(C_{13}H_6R^5R^6)]MN(TMS)_2$ 。

上述反应中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 X^1 、 X^2 、 L 、 n 、 m 、 THF 和 Y 等如前所述, TMS =三甲基硅基。

采用上述方法合成的配合物, 可以在溶剂中重结晶, 尤其适于在极性和非级性的混合溶剂中进行重结晶。重结晶时宜在低温下为好。

本发明的二羟基亚甲基桥联苄基环戊二烯基稀土配合物能用于聚合反应的催化剂, 可催化甲基丙烯酸甲酯聚合反应, 催化丙烯脂聚合等。如对甲基丙烯酸甲酯的聚合均表现出较高的引发活性, 达 60-100%, 可以得到中等到较好的间规聚甲基丙烯酸甲酯($rr=55-83\%$)。该聚合反应可以在较宽的温度范围内进行, 所得聚合物具有较高的分子量($M_n > 10^5$), 和较窄的分子量分布($MW/M_n=1.215$)。也可以中等转化率 40-60%地催化丙烯腈的聚合。



附图说明

图 1 是配合物 $\{[(CH_3)_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)][YCl]\}_2$ 1 的晶体结构

图 2 是配合物 $\{[Ph_2Si(t-Bu-C_5H_3)(C_{13}H_8)][YCl]\}_2$ 5 的晶体结构

图 3 是配合物 $[Ph_2C(C_5H_4)(C_{13}H_8)]LuCl_2][Li(THF)_4]$ 7 的晶体结构

图 4 是配合物 10 的阴离子 $[Ph_2C(C_5H_4)(C_{13}H_8)Nd]Nd(BH_4)_2]$ 的晶体结构

图 5 是配合物 $[K(18-冠醚-6)\{(C_{13}H_8)CPh_2(C_5H_4)Nd(BH_4)_2\}]_2[C_4H_8O_2]$ 11 的晶体结构

图 6 是配合物 $[(CH_3)_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)]DyCH(TMS)_2$ 14 的晶体结构

图 7 是配合物 $[(CH_3)_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)]DyN(TMS)_2$ 16 的晶体结构

图 8 是配合物 $[Ph_2C(C_5H_4)(C_{13}H_8)]LuN(TMS)_2]$ 18 的晶体结构

本发明的二烷基亚甲基桥联茱萸基环戊二烯基烯土配合物不仅能用于聚合反应的催化剂，而且合成方法简便，有望于工业应用。

通过下述实施例将有助于进一步理解本发明，但并不能限止本发明的内容。

实施例 1

1. 二甲基硅基桥联茱萸基环戊二烯基氯化钇 $\{[Me_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)][YCl]\}_2$ (1) 的制备

将 1.83g(6.3mmol) 二甲基硅基桥联茱萸基环戊二烯基配体溶于 100ml 的乙醚中，在冰水冷却下慢慢滴加 7.7ml(1.65M)的正丁基锂的正己烷溶液，溶液由黄色变为红色，室温反应 5 小时。然后将所得到的配体二锂盐的乙醚溶液慢慢加到已冷却到-78℃悬浮有 1.24g(6.36mmol) YCl_3 的 20ml 乙醚中，慢慢升温至室温搅拌反应两天。离心分离沉淀，转移清液。真空抽干溶剂，所得固体产物用 50ml 的甲苯提取，将提取液转移，在真空下缓慢浓缩溶剂至 20ml，置于-20℃冷却析出黄色的晶体 0.56g(21.4%)，m.p.:>320℃。元素分析: $C_{54}H_{22}Si_2Cl_2Y_2(1)$: 计算值 C, 61.84; H, 4.83. 实测值: C, 62.12; H, 4.92%. MS(EI) (70 eV, 50-400℃): m/z 821(5.54, $[M]^+$), 663(3.64, $[M-YCl_2]^+$), 497(12.35, $[M-YCl_2-C_{13}H_9]^+$), 409(100, $[M/2]^+$), 374(40.25, $[M/2-Cl]^+$). 1H NMR (300MHz, $C_6H_6-D_6$): δ =8.06 (3, 2H, Flu, J=8.4Hz), 7.89(d, 2H, Flu, J=8.5Hz), 7.30(m, 4H, Flu), 6.18(m, 2H, Cp), 5.80(m, 2H, Cp), 0.52(s, 6H, SiMe₂). FT-Raman (cm^{-1}): 3067(m), 1527(s), 1437(s), 1336(vs), 1209(s), 1004(m), 740(m), 660(m), 521(w).

2. 二甲基硅基桥联茱萸基环戊二烯基氯化镧 $\{[Me_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)][LuCl]\}_2$ (2)



的制备

实验步骤同配合物 1 的制备。将 1.28g(4.54mmol) LuCl_3 与等摩尔量的配体的二锂盐反应，得到黄色的晶体 0.35g(15.6%)，m.p: 220-222 °C。元素分析： $\text{C}_{54}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Lu}_2$ (2): 计算值 C, 46.37; H, 3.48. 实测值: C, 46.19; H, 3.74%. MS(EI) (70eV, 50-400 °C): m/z 993(16.71, $[\text{M}]^+$), 749(2.21, $[\text{M}-\text{YCl}_2]^+$), 583(4.65, $[\text{M}-\text{YCl}_2-\text{C}_{13}\text{H}_9]^+$), 496(100, $[\text{m}/2]^+$), 461 (32.66, $[\text{M}/2-\text{Cl}]^+$). ^1H NMR (300MHz, $\text{C}_6\text{H}_6\text{-D}_6$): δ =8.04(d, 2H, Flu, J=8.3Hz), 7.89(d, 2H, Flu, J=8.6Hz), 7.27(m, 2H, Flu), 7.16(m, 2H, Flu), 6.06(t, 2H, Cp, J=2.6Hz), 5.67(t, 2H, Cp, J=2.6Hz), 0.54(s, 6H, SiMe_2). FT-Raman(cm^{-1}): 3069(m), 1520(s), 1438(s), 1337(vs), 1209(s), 1170(m), 740(m), 660(m), 521(w), 419(m), 292(m).

3. 二甲基硅基桥联茱萸基环戊二烯基氯化铒 $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)][\text{ErCl}]\}_2$ (3) 的制备

实验步骤同配合物 1 的制备。将 1.47g(5.35mmol) ErCl_3 与等摩尔量的配体的二锂盐反应，得到黄色的晶体 0.5g (19.2%)，m.p: >320 °C。元素分析： $\text{C}_{54}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Er}_2$ (3): 计算值 C, 52.26; H, 4.11. 实测值: C, 52.35; H, 4.22%. MS(EI)(70 eV, 50-400 °C): m/z 981 (14.17, $[\text{M}]^+$), 947(3.88, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$), 743(8.31, $[\text{M}-\text{YCl}_2]^+$), 575(18.56, $[\text{M}-\text{YCl}_2-\text{C}_{13}\text{H}_9]^+$), 489(81.06, $[\text{M}/2]^+$), 453(100, $[\text{M}/2-\text{Cl}]^+$). FT-Raman (cm^{-1}): 3067(m), 1527(s), 1438(s), 1338(vs), 1322(s), 1209(s), 1167(m), 1006(m), 740(m), 600(m), 521(w), 420(m), 290(m).

4. 二甲基硅基桥联茱萸基环戊二烯基氯化镝 $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)][\text{DyCl}]\}_2$ (4) 的制备

实验步骤同配合物 1 的制备。将 1.11g(4.13mmol) DyCl_3 与等摩尔量的配体的二锂盐反应，得到黄色的晶体 0.30g(14.8%)，m.p.: 240-244 °C。元素分析： $\text{C}_{54}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Dy}_2$ (4): 计算值 C, 53.08; H, 4.816. 实测值: C, 54.50; H, 4.27%. MS(EI)(70 eV, 50-400 °C): m/z 970(1.00, $[\text{M}]^+$), 4.85(2.35, $[\text{M}/2]^+$), 4450(2.21, $[\text{M}/2-\text{Cl}]^+$).

实施例 2

1. 二苯基硅基桥联茱萸基环戊二烯基氯化钇 $\{[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{t-BuC}_5\text{H}_3)(\text{C}_{13}\text{H}_8)][\text{YCl}]\}_2$ (5)的制备

将 4.36g(9.36mmol) 二苯基硅基桥联茱萸基叔丁基取代环戊二烯基配体溶于 150ml 的乙醚中，在冰水冷却下慢慢滴加 11.7ml(1.6M)的正丁基锂的正己烷溶液，溶液由黄色变为桔红色，室温反应 5 小时。然后将所得到的配体二锂盐的



乙醚溶液慢慢滴加到已冷却到 -78°C 悬浮有 1.10g(5.64mmol) YCl_3 的 10ml 乙醚溶液中，慢慢升温至室温搅拌反应两天。离心分离沉淀，转移清液。真空抽干溶剂，所得固体产物用 50ml 的甲苯提取，将提取液转移，真空缓慢浓缩溶剂至 20ml，置于 -20°C 冷却析出黄色晶体 1.23g(37.1%)，m.p: $315-316^{\circ}\text{C}$ 。元素分析： $\text{C}_{74}\text{H}_{66}\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Y}_2$ (5) 计算值, 70.70; H, 5.34. 实测值: C, 70.34; H, 5.57%. MS(EI)(70 eV, $50-400^{\circ}\text{C}$): m/z 554(0.32, $[\text{M}/2-\text{Cl}]^+$), 302(100, $[\text{C}_{13}\text{H}_8-\text{CPh}_2]^+$). ^1H NMR (300 MHz, $\text{C}_6\text{H}_6\text{-D}_6$): $\delta = 7.2-8.2(\text{m}, \text{CH}(\text{Ar}))$, $5.6-6.3(\text{m}, \text{CHCp})$, $1.37(\text{s}, \text{CH}(\text{t-Bu}))$. FT-Raman(cm^{-1}): 3046(m), 1587(s), 1529(s), 1335(vs), 1210(s), 998(vs), 672(m), 523(w), 425(m), 252(m).

2. 二苯基硅基桥联苧基叔丁基取代环戊二烯基氯化镝 $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{t-BuC}_5\text{H}_3)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\}[\text{DyCl}]_2$ (6) 制备

实验步骤同配合物 5 的制备。将 1.00g(3.72mmol) DyCl_3 与等摩尔量的配体的二锂盐反应，得到黄色的晶体 1.76g(71.5%)，d.p: 170°C 。元素分析： $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{SiCl}_2\text{Dy}$ (6): 计算值 C, 59.56; H, 4.38. 实测值: C, 59.66; H, 4.51%. MS(EI)(70 eV, $50-400^{\circ}\text{C}$): m/z 1099 (4.23, $[\text{M}]^+$), 665(60.89, $[\text{M}/2]^+$), 630(17.59, $[\text{M}/2-\text{Cl}]^+$), 614(74.16, $[\text{M}/2-\text{Cl}-\text{Me}]^+$), 302(100, $[\text{C}_{13}\text{H}_8-\text{CPh}_2]^+$).

实施例 3

1. 二苯基亚甲基桥联苧基环戊二烯基氯化镱 $(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{CPh}_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Lu}(\mu_2-\text{Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_4$ (7) 的制备

在氩气的保护下，将 42ml(0.1M)配体二锂盐 $(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{CPh}_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Li}_2$ 四氢呋喃溶液慢慢地滴加到已冷却到 -78°C 的悬浮有 1.58g(5.6mmol) LuCl_3 的 20ml 四氢呋喃溶液中，反应液慢慢升至室温反应两天。离心分离沉淀，清液转移，真空浓缩至 10ml，慢慢地向反应液中滴加正己烷溶液，静置于 -20°C 下数天后析出黄色的晶体 1.35g(62.8%)，m.p: $>320^{\circ}\text{C}$ 。元素分析： $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{LuCl}_2\text{Li}$: 计算值 C, 57.50; H, 3.40; 实测值: C, 57.40; H, 5.43%. ^1H NMR(300 MHz; THF-d_6 , 25°C): $\delta = 8.04(\text{d}, 2\text{H}, \text{J}=9.2\text{Hz})$, $8.01(\text{d}, 2\text{H}, \text{J}=8.2\text{Hz})$, $7.90(\text{d}, 2\text{H}, \text{J}=7.6\text{Hz})$, $7.10(\text{t}, 2\text{H}, \text{J}=8.6\text{Hz})$, $7.09(\text{m}, 4\text{H})$, $6.97(\text{t}, 2\text{H}, \text{J}=7.1\text{Hz})$, $6.84(\text{t}, 2\text{H}, \text{J}=8.6\text{Hz})$, $6.48(\text{d}, 2\text{H}, \text{J}=8.7\text{Hz})$, $5.92(\text{t}, 2\text{H}, \text{J}=2.6\text{Hz})$, $5.82(\text{t}, 2\text{H}, \text{J}=2.6\text{Hz})$, FT-Raman(cm^{-1}): 3061(m), 2986(m), 2889(m), 1595(w), 1529(m), 1436(m), 1343(s), 1327(vs), 1002(s), 667(w), 438(m), 286(m).

2. 二苯基亚甲基桥联苧基环戊二烯基氯化铈 $(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{CPh}_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Y}(\mu_2-\text{Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_4$ (8) 的制备

实验步骤同配合物 7 的制备方法。将 1.40g(7.2 mmol) YCl_3 与等摩尔量配体



二锂盐反应, 得到黄色的晶体 0.94g(41%)。元素分析: $C_{47}H_{54}YCl_2LiO_4$: 计算值 C, 66.38; H, 6.36; 实测值: C, 65.52; H, 6.33%。 1H NMR(300 MHz; THF- d_6 , 25°C): δ =8.08(d, 2H, J=7.9Hz), 8.00(d, 2H, J=8.2Hz), 7.90(d, 2H, J=7.5Hz), 7.29(t, 2H, J=7.8Hz), 7.09(m, 4H), 6.98(t, 2H, J=7.1Hz), 6.81(t, 2H, J=7.8Hz), 6.52(d, 2H, J=8.7Hz), 5.90(t, 2H, J=2.6Hz), 5.81(t, 2H, J=2.6Hz)。FT-Raman(cm^{-1}): 3055(m), 2888(m), 2875(m), 1530(w), 1435(m), 1326(vs), 1003(s), 668(w), 438(w), 286(m)。

实施例 4

1. 二苯基亚甲基桥联苧基环戊二烯基硼氢化镧($C_{13}H_8$)CPh₂(C₅H₄)La Li(THF)₄ (9)的制备

在氩气的保护下, 将 37ml(0.05M)配体二锂盐($C_{13}H_8$)CPh₂(C₅H₄)Li₂ 四氢呋喃溶液慢慢地加入到已冷却到-78°C的悬浮有 0.85g(1.85mmol) La(BH₄)₃(thf)₃ 的 15ml 四氢呋喃溶液中反应液慢慢升至室温反应 4 小时。离心分离沉淀, 清液转移, 真空浓缩至 10ml, 慢慢地向反应液中滴加正己烷溶液, 静置过夜析出桔黄色的晶体 0.35g(22.3%), m.p: 144-145°C。元素分析: $C_{47}H_{62}B_2LaO_4Li$: 计算值 C, 65.70; H, 7.22%; 实测值: C, 64.77; H, 7.09%。MS(EI)(70 eV, 50-400°C): m/z 764(9.10, [M-LiBH₄-THF]⁺), 165(100, [C₁₃H₉]⁺)。 1H NMR(300 MHz; THF- d_6 , 25°C): δ =8.44(m, 2H), 8.30(d, 2H, J=7.8Hz), 7.95(d, 2H, J=8.0Hz), 7.32-7.15(m, 2H), 7.30(m, 2H), 7.10(t, 2H, J=7.2Hz), 6.98(t, 2H, J=7.2Hz), 6.74(t, 2H, J=2.6Hz), 6.31(t, 2H, J=2.6Hz), -0.7-0.7(b, 8H)。FT-Raman(cm^{-1}): 3064(m), 3052(m), 2984(m), 2887(m), 2413(m), 2218(m), 1585(w), 1530(w), 1436(m), 1346(m), 1326(vs), 1004(s), 667(w), 437(m), 289(m)。

2. 二苯基亚甲基桥联苧基环戊二烯基硼氢化钕($C_{13}H_8$)CPh₂(C₅H₄)Nd (THF)₄ (10)的制备

实验步骤同配合物 9 的制备方法。将 0.89g(1.92 mmol) Nd(BH₄)₃(FHF)₃ 与等摩尔量配体二锂盐反应, 得到黄绿色的晶体 0.79g(47.6%), m.p: 135-137°C。元素分析: $C_{47}H_{62}B_2NdO_4Li$: 计算值 C, 65.29; H, 7.18; 实测值: C, 63.77; H, 6.88%。MS(EI)(70 eV, 50-400°C): m/z 770(12.03, [M-LiBH₄-THF]⁺), 165(100, [C₁₃H₉]⁺)。FT-Raman(cm^{-1}): 3064(m), 3052(m), 2984(m), 2887(m), 2421(m), 2221(m), 1586(w), 1530(w), 1436(m), 1347(m), 1328(vs), 1004(s), 688(w), 437(m), 280(m)。

实施例 5

1. 二苯基亚甲基桥联苧基环戊二烯基硼氢化钕 [K(18-crown-



6) $\{(C_{13}H_8)CPh_2(C_5H_4)Nd(BH_4)_2\}_2 [C_4H_8O_2]$ (11)的制备

在氩气的保护下, 将 37.0ml(0.05M)配体二锂盐 $(C_{13}H_8)CPh_2(C_5H_4)K_2$ 、含有 1-10mmol 2,4-二氧六环的 1-100mmol 四氢呋喃溶液慢慢地加入到已冷却到 $-78^\circ C$ 下的悬浮有 0.85g(1.85mmol) $Nd(BH_4)_3(thf)_3$ 的 15ml 的四氢呋喃溶液中并向其中加入 1ml 的 18-crown-6, 反应液慢慢升至室温反应 4 小时。离心分离沉淀, 清液转移, 真空浓缩至 10ml, 慢慢地向反应液中滴加正己烷溶液, 静置过夜析出桔黄色的晶体 0.35g(20.7%), $202-204^\circ C$ 。元素分析: $C_{45}H_{58}NdB_2KO_7$: 计算值 C, 59.24; H, 6.19; 实测值 C, 59.39; H, 6.56%。MS(EI)(70 eV, $50-400^\circ C$): m/z 770(12.03, $[M-KBH_4-THF]^+$), 165(100, $[C_{13}H_9]^+$)。

实施例 6

1. 二苯基亚甲基桥联芴基环戊二烯基二价钐 $[Ph_2C(C_5H_4)(C_{13}H_8)]Sm(THF)_n$ (12)的制备

在 $-78^\circ C$ 下将 1.57g(3.88mmol)二碘化钐加入到配体的二钾盐 106ml(3.9mmol) $[Ph_2C(C_5H_4)(C_{13}H_8)]K_2$ 的四氢呋喃溶液中, 慢慢升至室温反应两天。离心分离沉淀, 清液转移慢慢浓缩至 20ml, 放置数天有大量沉淀产生。将沉淀物真空抽干, 得褐色粉末 1.06g(45.3%)。元素分析: (n=1): 计算值 C, 68.07; H, 4.86. 实测值: C, 67.45; H, 4.71%。

实施例 7

1. 二甲基硅基桥联芴基环戊二烯基烷基镝 $[Me_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)]DyCH[TMS]_2$ (14)的制备 (一锅合成法)

在氩气保护下, 将 150ml 配体的二锂盐 $[Me_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)]Li_2$ (0.038M, 5.30mmol)的乙醚溶液慢慢地滴加到已冷却到 $-78^\circ C$ 的悬浮有 $DyCl_3$ (1.42g, 5.30mmol)的 20ml 四氢呋喃或苯中, 然后将反应液慢慢地升至室温反应两天。在真空下将反应液抽除, 并加入 100ml 的甲苯溶剂使之成悬浮液。然后将甲苯溶液冷却到 $-78^\circ C$, 加入 1.03g(6.2mmol) $LiCH(TMS)_2$, 室温反应一天, 再加热到 $60^\circ C$ 反应一天, 溶液颜色明显变化为桔红色, 反应进行。离心分离沉淀, 转移清液, 并用 50ml 的甲苯提取沉淀物, 合并清液。真空下慢慢地浓缩至 20ml, 放置于 $-20^\circ C$ 下过夜, 析出红色晶体 0.52g(12.6%), m.p: $244-245^\circ C$ 。元素分析: $C_{27}H_{37}Si_3Dy$ (14), 计算值 C, 51.25; H, 5.91. 实测值: C, 47.90; H, 6.55%。MS(EI)(70 eV, $50-400^\circ C$): m/z 609(1.29, $[M]^+$), 594(7.51, $M-Me^+$), 450(100, $[M-CH(TMS)_2]^+$), 145(30.38, $[CH(TMS)_2]^+$)。FT-Raman(cm^{-1}): 3047 (s), 2899 (vs), 1531



(m), 1322(s), 1210(m), 742(m), 657(m), 577(m), 520(w), 431(m), 378(m), 236(s).

2. 二甲基硅基桥联苧基环戊二烯基烷基铟[Me₂Si(C₃H₄)(C₁₃H₈)]ErCH[TMS]₂ (15)的制备 (一锅合成法)

实验步骤同配合物 14 的制备方法。将 1.47g(5.35 mmol) ErCl₃ 与等摩尔量配体二锂盐反应后, 再在甲苯中与 1.03g(6.2mmol) LiCH(TMS), 反应, 得到桔红色的晶体 0.24mg(7.3%)。元素分析: C₂₇H₃₇Si₃Er (15): 计算值 C, 52.85; H, 6.04. 实测值: C, 51.00; H, 6.21%. MS(EI)(70 eV, 50-400 °C): m/z 613(2.13, [M]⁺), 598(2.08, [M-Me]⁺), 454(100, [M-CH(TMS)₂]⁺), 145(46.84, [CH(TMS)₂]⁺). FT-Raman(cm⁻¹): 3048(m), 2896(m), 1530(s), 1324(vs), 1211(s), 742(m), 657(m), 578(m), 520(w), 431(m), 378(m), 239(s).

实施例 8

1. 二甲基硅基桥联苧基环戊二烯基胺基镝[Me₂Si(C₃H₄)(C₁₃H₈)]DyN[TMS]₂ (16)的制备 (一锅合成法)

在氩气保护下, 将 150ml 配体的二锂盐[Me₂Si(C₃H₄)(C₁₃H₈)]Li₂ (0.038M, 5.69mmol)的乙醚溶液慢慢地滴加到已冷却到-78 °C 的悬浮有 DyCl₃(1.53g, 5.69mmol)的 20ml 四氢呋喃中, 然后将反应液慢慢地升至室温反应两天。在真空下将反应液抽除, 并加入 100ml 的甲苯溶剂使之成悬浮液。然后将甲苯溶液冷却到-78 °C, 加入 1.05g(5.3mmol) KN(TMS)₂, 室温反应一天, 再加热到 60 °C 反应一天, 溶液颜色明显变化为红色, 反应进行。离心分离沉淀, 转移清液, 并用 50ml 的甲苯提取沉淀物, 合并清液。真空下慢慢地浓缩至 20ml, 放置于-20 °C 下过夜, 析出红色晶体 1.32g(39.3%), m.p: 114-120 °C。元素分析: C₂₆H₃₆Si₃NDy (16), 计算值 C, 51.20; H, 5.91; N, 2.30. 实测值: C, 50.71; H, 6.05; N, 2.67%. MS(EI)(70 eV, 50-400 °C): m/z 610(100, [M]⁺), 594(47.90, [M-Me]⁺), 450(75.55, [M-N(TMS)₂]⁺), 146(47.41, [N(TMS)₂]⁺). FT-Raman(cm⁻¹): 3047 (s), 2898 (vs), 1526 (m), 1322(m), 1009(m), 742(w), 655(w), 610(w), 430(w), 377(m), 237(s).

2. 二甲基硅基桥联苧基环戊二烯基胺基铒[Me₂Si(C₃H₄)(C₁₃H₈)]ErN[TMS]₂ (17)的制备 (一锅合成法)

实验步骤同配合物 16 的制备方法。将 1.30g(4.76 mmol) ErCl₃ 与等摩尔量配体二锂盐反应后, 再在甲苯中与 1.08g(5.4mmol) KN(TMS)₂, 反应, 得到黄色的晶体 0.33g(11.5%)。M.p: 226-228 °C。元素分析: C₂₆H₃₆Si₃Er (16): 计算值 C, 50.81; H, 5.86; N, 2.28. 实测值: C, 50.68; H, 6.03; N, 2.51%. MS(EI)(70 eV, 50-400 °C):



m/z 615(18.30, [M]⁺), 599(9.31, [M-Me]⁺), 453(6.98, [M-N(TMS)₂]⁺), 146(100, [N(TMS)₂]⁺). FT-Raman(cm⁻¹): 3040(m), 2899(m), 1527(s), 1324(vs), 1211(s), 743(m), 656(m), 614(m), 520(w), 410(m), 378(m), 240(s).

3. 二苯基亚甲基桥联茱萸基环戊二烯基胺基镧[Ph₂C(C₅H₄)(C₁₃H₈)LuN(TMS)₂ (18)的制备

将 0.77g(1.27mmol) (C₁₃H₈)CPh₂(C₅H₄)Lu(μ₂-Cl)₂ Li(THF)₄ 悬浮于 50ml 的甲苯中, 冷却至-78℃下加入 0.23g(1.15mmol) KN(TMS)₂, 升至室温反应两天。离心分离沉淀, 清液转移, 浓缩至 30ml, 放置于-20℃下, 析出桔红色的晶体 0.09g (12.6%), m.p: 170℃。元素分析: C₃₇H₄₀Si₂NLu (18): 计算值 C,60.91; H, 5.49; N, 1.92. 实测值: C, 62.64; H, 5.63; N, 2.09%. MS(EI)(70 eV, 50-400℃): m/z 730(19.14, [M]⁺), 654(21.91, [M-Ph]⁺), 146(65.71, [N(TMS)₂]⁺). ¹H NMR (300 MHz; C₆H₆-D₆, 25℃): δ =8.25(d, 2H, J=8.2Hz, CH(Ar)), 8.14(d, 2H, J=6.5Hz, CH(Ar)), 8.0(d, 2H, J8.1Hz, CH(Ar)), 7.0-7.5(m, CH(Ar)), 6.11(m, 2H, CH(Cp)), 6.30(m, 2H, CH(Cp)), 0.35(s, 3H, CH₃(Si)), -0.20(s, 15H, CH₃(Si)). FT-Raman(cm⁻¹): 3056(m), 2898(m), 1528(m), 1435(m), 1327(vs), 1003(s), 741(m), 667(m), 618(m), 522(w), 440(m), 285(m).

实验例 8

采用前述反应条件和不同的取代基底物合成的二烃基亚甲基桥联茱萸基环戊二烯基稀土配合物, 其结果列于表 13 中。

表 13

配合物	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	X1	X2	M	产率%
19	H	H	H	H	H	H	C	Ph	N(TMS) ₂	Lu	12.6
20	H	CH ₃	CH ₃	H	t-Bu	t-Bu	Ge	Et	CH ₃	Sm	27.4
21	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	Sn	CH ₃	i-Pr	Sc	35.3
22	H	H	H	H	H	H	Si	CH ₃	CH ₂ (TMS)	Lu	15.5
23	H	H	H	H	H	H	Si	CH ₃	H	Yb	14.6
24	H	H	H	H	t-Bu	t-Bu	Si	H	CH ₂ (TMS)	Lu	20.7

实施例 9

配合物 19:

元素分析: 计算值 C, 60.91; H, 5.49; N, 1.92. 实测值: C, 62.64; H, 5.63; N, 2.09%. MS(EI)(70 eV, 50-400℃): m/z 730(19.14, [M]⁺), 654(21.91, [M-Ph]⁺), 146(65.71,



[N(TMS)₂]⁺). ¹H NMR (300 MHz; C₆H₆-D₆, 25 °C): δ =8.25(d, 2H, J=8.2Hz, CH(Ar)), 8.14(d, 2H, J=6.5Hz, CH(Ar)), 8.0(d, 2H, J=8.1Hz, CH(Ar)), 7.0-7.5(m, CH(Ar)), 6.11(m, 2H, CH(Cp)), 6.30(m, 2H, CH(Cp)), 0.35(s, 3H, CH₃(Si)), -0.20(s, 15H, CH₃(Si)).

配合物 20:

元素分析: 计算值 C, 50.00; H, 5.69. 实测值: C, 50.68; H, 5.63%. MS(EI)(70 eV, 50-400 °C): m/z 792(16.14, [M]⁺), 777(24.61, [M-Me]⁺).

配合物 21:

元素分析: 计算值 C, 62.20; H, 7.70. 实测值: C, 62.68; H, 7.93%. MS(EI)(70 eV, 50-400 °C): m/z 636(25.75, [M]⁺), 593(47.58, [M-iPr]⁺).

配合物 22:

元素分析: 计算值 C, 56.39; H, 5.45. 实测值: C, 57.32; H, 6.04%. ¹H NMR (300 MHz; C₆H₆-D₆, 25 °C): δ 8.00(d, 2H, Flu, J=8.3Hz), 7.82(d, 2H, Flu, J=8.6Hz), 7.30(m, 2H, Flu), 7.22(m, 2H, Flu), 6.24(t, 2H, Cp, J=2.6Hz), 5.85(t, 2H, Cp, J=2.6Hz), 0.38(s, 6H, SiMe₂), -0.02(s, 9H, SiMe₃). MS(EI)(70 eV, 50-400 °C): m/z 532(5.23, [M]⁺), 345(69.34, [M-CH₂(TMS)]⁺).

配合物 23:

元素分析: 计算值 C, 53.40; H, 4.03. 实测值: C, 54.08; H, 4.73%. MS(EI)(70 eV, 50-400 °C): m/z 472(0.48, [M]⁺), 307(27.69, [M-Flu]⁺).

配合物 24:

元素分析: 计算值 C, 57.78; H, 6.44. 实测值: C, 57.64; H, 6.25%. ¹H NMR (300 MHz; C₆H₆-D₆): δ 8.12(d, 2H, Flu, J=8.3Hz), 7.87(d, 2H, Flu, J=8.6Hz), 7.40(m, 2H, Flu), 6.46(t, 2H, Cp, J=2.6Hz), 5.90(t, 2H, Cp, J=2.6Hz), 1.82(s, 18H, t-Bu). -0.02(s, 9H, SiMe₂). MS(EI)(70 eV, 50-400 °C): m/z 644(2.36, [M]⁺), 571(100, [M-CH₂(TMS)]⁺).



说明书附图

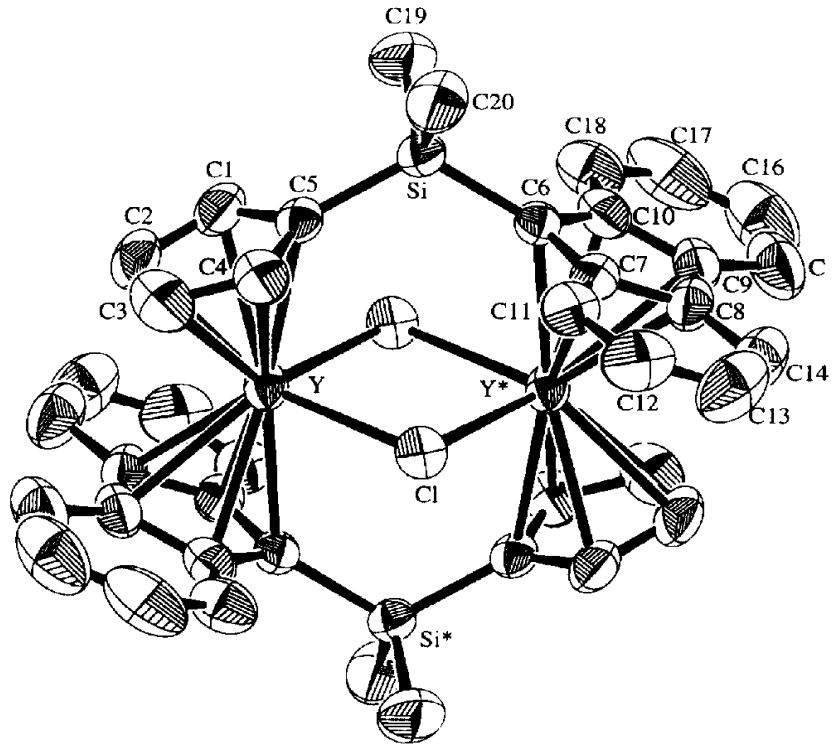


图1

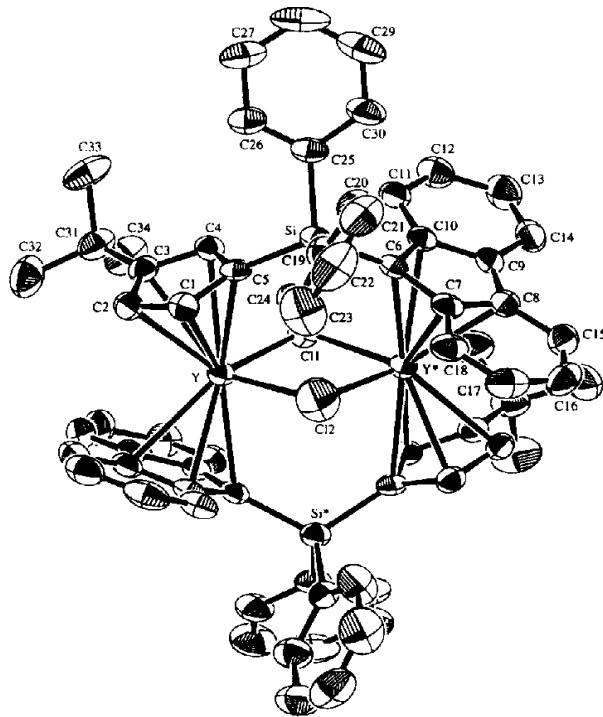


图2

4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

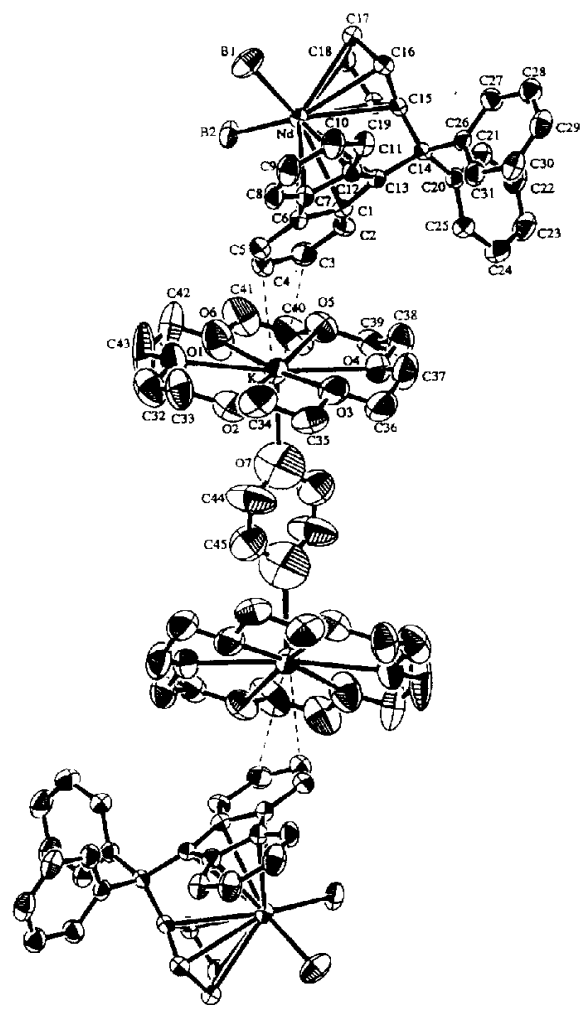


图5

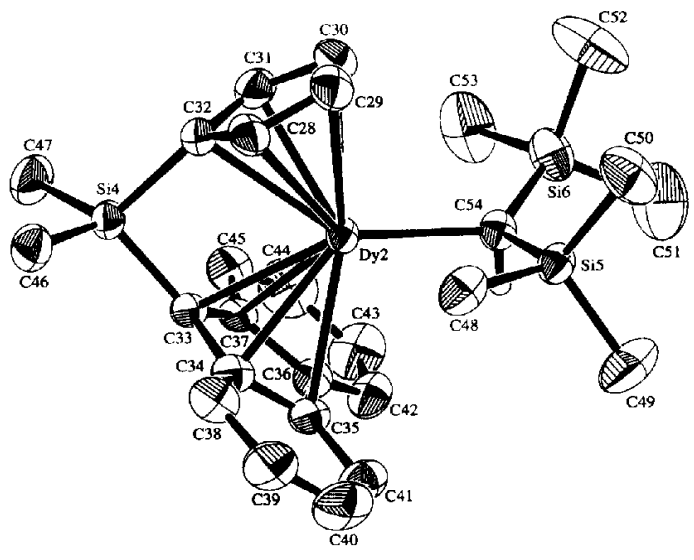


图6

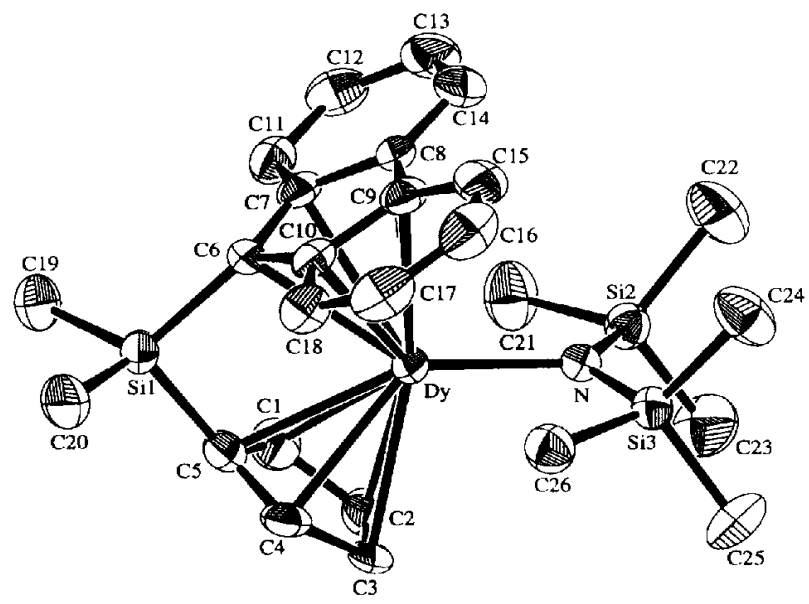


图7

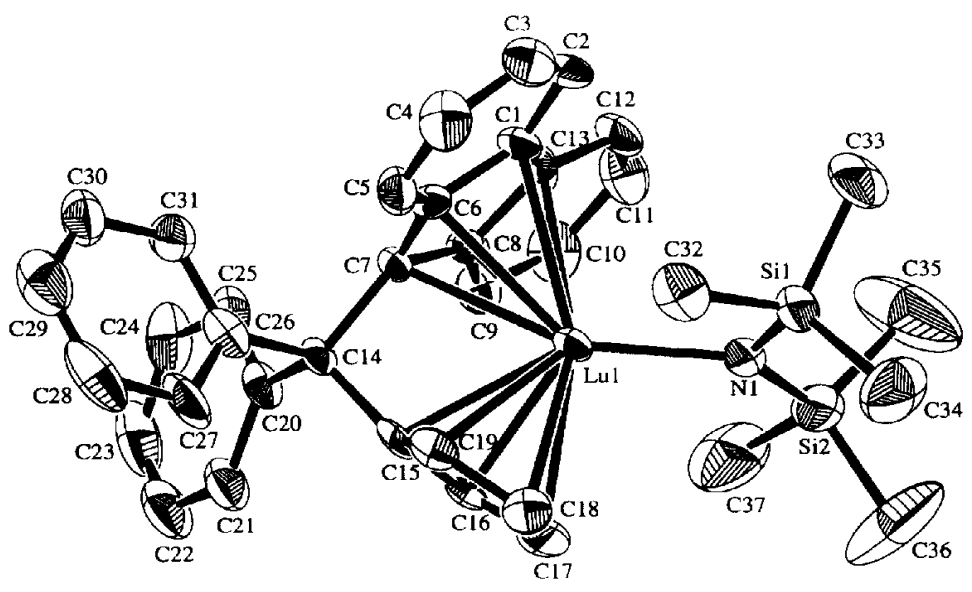


图8