

• 研究论文 •

1,3-双取代吲哚基稀土金属配合物的合成及 催化异戊二烯聚合研究

颜伯翰, 陶洋, 黄泽明, 王芬华*

(安徽工程大学化学与环境工程学院, 芜湖 241000)

摘要: 本文设计合成了新型的 1,3-双取代吲哚基配体, 并得到了一系列新型相应稀土金属配合物。该配合物经过了 X-单晶衍射、核磁、红外和元素分析表征。配合物的结构表明, 配体与配合物以 NCN 三齿形式配位, 加上两个烃基辅助配体, 形成单核五配位构型。该类型配合物在助催化剂 (AlMe_3 和 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) 作用下, 能高效、高选择性催化异戊二烯聚合反应得到 1,4-顺式产物。

关键词: 稀土金属配合物; 1,3-双取代吲哚; 异戊二烯; 聚合

Synthesis and Catalytic Performance for Isoprene Polymerization by 1,3-Disubstituted Indolyl Rare-earth Complexes

YAN Bo-han, TAO Yang, HUANG Ze-ming, WANG Fen-hua*

(College of Chemical and Environmental Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

Abstract: A novel 1,3-disubstituted indolyl ligand was designed and synthesized, and furtherly, a series of corresponding rare-earth metal complexes were obtained. The complexes were characterized by X-ray single crystal diffraction, nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy as well as elemental analysis. The results indicated that the ligand coordinated to the metal in NCN tridentate mode to form a mononuclear penta-coordination geometry, adding two alkyl groups. The complexes could efficiently catalyze the isoprene polymerization with AlMe_3 and $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ as co-catalysts to obtain 1,4-*cis* polymer.

Keywords: Rare-earth metal alkyl complexes; 1,3-Disubstituted indole; Isoprene; Polymerization

天然橡胶的需求与日俱增, 异戊二烯可以通过可控聚合达到甚至超过天然橡胶的性能, 这可以很好地缓解天然橡胶供应不足的压力, 因此设计合成出用于异戊二烯聚合的优良催化剂引起了科研工作者的兴趣。稀土金属配合物在催化方面具有许多独特的性能, 如催化活性高、反应选择性强等特点, 尤其是在烯烃、内酯聚合方面^[1~4], 显示了独特的催化性能。

Anwander 课题组^[5]报道的茂基稀土甲基铝

配合物在硼试剂的助催化下, 可以高产率地得到选择性高达 99.5% 的 1,4-反式聚异戊二烯。随后他们^[6]采用茛基镧甲基铝配合物催化异戊二烯聚合, 发现助催化剂可以调控聚合物的立体选择性。当助催化剂为 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 时, 得到 86% 的 1,4-反式聚合产物, 而当助催化剂为 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 时, 则得到 77% 的 1,4-顺式聚合产物。Trifonov 等^[7]报道的脞基稀土甲基铝配合物与硼试剂组成的催化体系也可以高效催化异戊二烯聚合, 他们

收稿: 2023-04-22; 修回: 2023-05-23

基金项目: 安徽省教育厅(GXXT-2021-052), 安徽工程大学校级科研项目(Xjky2022108)

* 通讯联系人: 王芬华, 女, 教授, 主要从事稀土金属有机配合物的合成与性能研究。E-mail: wfh@ahpu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.12.007

发现当脒基取代基上无杂原子时,异戊二烯 1,4-顺式选择性较低(34.4~91.8%),但是当脒基取代基上含有杂原子取代并参与配位后,其催化异戊二烯 1,4-顺式聚合,选择性为 96.2%~99.0%。崔冬梅课题组^[8]合成的 *N,N,N*-三齿吡咯基稀土金属双烃基配合物在 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的助催化下催化异戊二烯聚合时,金属中心为 Sc^{3+} 时,产物以 3,4-聚合产物为主(选择性高达 87.0%),而金属中心为 Y^{3+} 时,1,4-顺式聚合产物可以高达 94.1%,而金属中心为离子半径处于之间的 Lu 时,则得到无规律的聚合产物。Hou 等^[9]报道的脒基钪双苄基配合物可以在硼试剂助催化下催化异戊二烯 3,4-聚合,而脒基钪双苄基配合物与甲基铝或脒基钪甲基铝配合物都可以在硼试剂的助催化下催化异戊二烯 1,4-顺式聚合。王绍武课题组^[10~13]前期也报道了一系列 3-位和 2-位亚氨基或氨基官能化吡啶基稀土金属配合物,在催化异戊二烯聚合方面表现出优异的催化活性和高 1,4-顺式选择性。其中配体为 2-(2,6-二异丙基苯氨基亚甲基)吡啶时,合成两类配位模式不同的双核稀土金属配合物^[14],当金属中心为离子半径较小的 Er^{3+} 和 Y^{3+} 时,在硼试剂和铝试剂的助催化下可以得到选择性为 86.2% 的 3,4-聚异戊二烯,但是当离子半径为较大的 Dy^{3+} 和 Gd^{3+} 时则生成选择性为 93.5% 的 1,4-顺式聚异戊二烯。

综上所述,配体的结构、金属中心、助催化剂的选择在异戊二烯聚合反应中表现出不同的特性。因此,我们设计合成了新型 1,3-双取代吡啶基稀土配合物,并用于异戊二烯的催化聚合反应。

1 实验部分

1.1 主要原料

吡啶、氯乙基二甲胺盐酸盐、四氢吡咯、30% 甲醛水溶液、氢氧化钾、甲酸、二甲亚砜、乙酸乙酯、石油醚、正己烷、四氢呋喃、氯苯、甲苯、二氯甲烷、氘代氯仿、氘代苯、异戊二烯、铝试剂和硼试剂均购买于上海泰坦科技股份有限公司。二甲亚砜在使用前需要加入氯化钙干燥过滤后再用。正己烷、甲苯、四氢呋喃和氘代苯在使用前均需要在氩气氛围下加入钠丝和二苯甲酮回流至紫色后蒸馏至溶剂瓶中备用。异戊二烯、氯苯和二氯甲烷需加入氯化钙干燥后减压蒸馏,其他试剂购买后直接使用。所有配合物的合成和催化反应均使用标

准 Schlenk 技术或在 Vigor 公司生产的高纯氩气氛围的手套箱中操作。

1.2 测试与表征

配体前体、配合物以及催化产物的核磁共振谱由 Bruker Avance 500 MHz 型的核磁共振波谱仪器上测试获得。元素分析由 Vario EL III 型元素分析仪测试获得。配合物的红外光谱由 Model FTIR-8400s 红外光谱仪测定完成。异戊二烯聚合物的分子量及分子量分布由 Agilent PL-GPC220 在 35 °C 下,以聚苯乙烯为标样绘制标准曲线,四氢呋喃为淋洗剂测定。熔点由上海仪电物理光学仪器有限公司生产的 WRS-3 熔点仪检测。高分辨质谱的测定由 Agilent 6220-TOF 质谱仪测定完成。配合物结构的测定选用大小合适的配合物单晶密封于单晶管中,在 Bruker D8 VENTURE 衍射仪上采用 $\text{Mo-K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 293 \text{ K}$, ϕ 和 ω 扫描技术收集数据,用直接法对结构进行解析,采用最小二乘法精修,对所有非氢原子进行各向异性精修,所有氢原子均为理论加氢。晶体结构用 SHELXTL 程序包进行解析计算。CCDC: 2258150-2258153 (**1-Y**~**4-Lu**) 包含了本文中其他晶体学数据,这些数据可免费从剑桥晶体学数据中心 www.ccdc.cam.ac.uk 获取。

1.3 1,3-双取代吡啶配体的合成

在一个干燥洁净的 250 mL 圆底烧瓶中,依次加入吡啶 (50 mmol, 5.84 g), 氢氧化钾 (150 mmol, 8.64 g) 和 50 mL 二甲亚砜,搅拌均匀使吡啶完全溶解,在冰水浴下,少量多次加入氯乙基二甲胺盐酸盐 (60 mmol, 8.64 g), 加料结束后撤去冰水浴, TLC 点板跟踪反应,待反应完全后加水淬灭,用乙酸乙酯 (50 mL \times 3) 萃取,饱和氯化钠溶液洗涤,无水硫酸钠干燥,过滤,减压旋干,再用石油醚/乙酸乙酯 ($V/V = 1/1$) 的洗脱剂进行柱层析纯化,得到 1-(*N,N*-二甲氨基乙基)吡啶,为黄色油状液体 8.93 g,产率 95%。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 7.63~7.61 (m, 1H), 7.36~7.34 (m, 1H), 7.22~7.19 (m, 1H), 7.14~7.12 (m, 1H), 7.11~7.08 (m, 1H), 6.49~6.48 (m, 1H), 4.21~4.24 (m, 2H), 2.67~2.70 (m, 2H), 2.29 (s, 6H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , δ): 135.9, 128.6, 127.9, 121.4, 121.0, 119.3, 109.1,

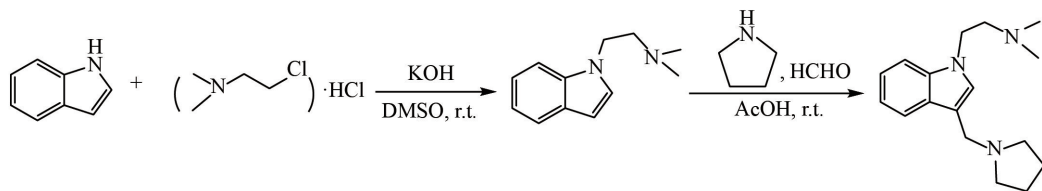


图 1 1,3-双取代吡啶配体的合成路线

Figure 1 Synthetic route of 1,3-disubstituted indolyl ligand

101.2, 58.9, 45.7, 44.6。

在一个干燥洁净的 250 mL 的圆底烧瓶中,加入 1-(*N,N*-二甲氨基)乙基吡啶 (50 mmol, 9.40 g),冰水浴下加入 30 mL 的乙酸,充分搅拌均匀后缓慢加入四氢吡咯 (75 mmol, 5.34 g),搅拌约 10 min 后,加入 30% 甲醛水溶液 (20 g),结束后撤去冰水浴室温反应,TLC 点板跟踪反应。待反应完全后,用饱和氢氧化钠溶液淬灭反应,中和多余乙酸。用二氯甲烷 (50 mL \times 3) 萃取,饱和氯化钠溶液洗涤,无水硫酸钠干燥,过滤,减压旋干,再用甲醇/二氯甲烷 (*V/V* = 1/1) 的洗脱剂进行柱层析纯化,得到配体前体 HL 为黄色油状液体 11.74 g,收率约为 85%。¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ): 7.68 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.31 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.25~7.22 (m, 1H), 7.11~7.08 (m, 2H), 4.23 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 3.85 (s, 2H), 2.72 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.63~2.60 (m, 4H), 2.29 (s, 6H), 1.83~1.80 (m, 4H)。¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, δ): 136.8, 128.7, 126.7, 121.6, 120.3, 119.1, 113.5, 109.2, 59.0, 54.2, 51.4, 45.3, 44.3, 23.8。IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3051(m), 2960(s), 2872(s), 2777(s), 1654(m), 1614(m), 1558(s), 1465(s), 1342(s), 1261(m), 1197(m), 1147(s), 1039(m), 1014(m), 943(m), 877(m), 738(s)。HRMS (ESI) *m/z* Calcd. for C₁₇H₂₆N₃ (M+H⁺): 272.2082, Found: 272.2083。

1.4 配合物 1-Y~4-Lu 的合成

手套箱中称取 1-(*N,N*-二甲氨基)乙基-3-(1-四氢吡咯基)亚甲基吡啶配体前体 (1.0 mmol, 0.27 g) 和 Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ (1.0 mmol, 0.49 g),加入到反应瓶中,然后再加入 10 mL 正己烷作为溶剂,室温下反应 3 h 后真空除去溶剂,固体粉末用正己烷和甲苯混合液提取,提取液置于 -20 °C 下静置。数天后即可得到长方形片状黄色晶体 (κ^3 -L) Y(CH₂SiMe₃)₂(L = 1-(*N,N*-(CH₃)₂NC₂H₄)-3-(C₄H₈NCH₂)C₈H₄N) (1-Y) (0.28 g, 产率 52%)。

m. p. (sealed): 140~145 °C; 黄色晶体; Anal. Calcd. for C₂₅H₄₆N₃Si₂Y: C, 54.93; H, 9.09; N, 7.30; Found: C, 55.25; H, 8.69; N, 7.26。¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ): 7.58~7.56 (m, 1H), 7.36~7.30 (m, 2H), 7.19~7.18 (m, 1H), 3.92 (s, 2H), 3.54 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H), 3.39~3.34 (m, 2H), 2.60~2.56 (m, 2H), 2.47 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H), 2.08 (s, 6H), 1.62~1.60 (m, 2H), 1.46~1.43 (m, 2H), 0.29 (s, 18H), -0.52 (dd, *J*_{Y-H} = 2.7 Hz, *J*_{H-H} = 11.5 Hz, 2H), -0.59 (dd, *J*_{Y-H} = 2.7 Hz, *J*_{H-H} = 11.5 Hz, 2H)。¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, δ): 184.5 (d, *J*_{Y-C} = 41.25 Hz, 2-C_{indolyl}), 139.2, 122.6, 119.7, 118.2, 117.7, 108.5, 58.8, 58.5, 54.6, 43.8, 42.3, 37.1, 36.8, 23.2, 4.2。IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3053 (m), 2951

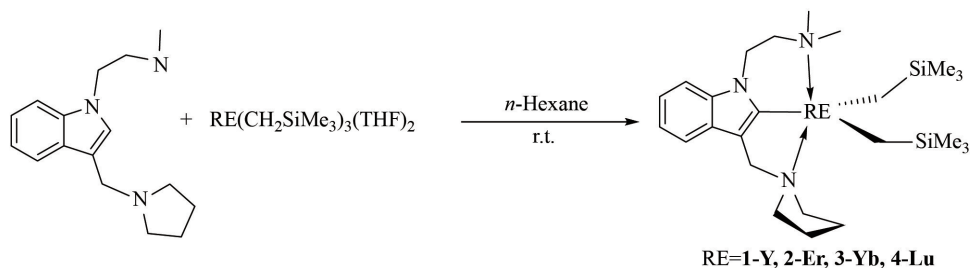


图 2 配合物 1-Y~4-Lu 的合成

Figure 2 Synthesis of complexes 1-Y~4-Lu

(s), 2772 (s), 1614 (m), 1555 (m), 1467 (m), 1336 (m), 1249 (m), 1199 (m), 1170 (m), 1150 (m), 862 (s), 738 (s)。

配合物 **2-Er~4-Lu** 的合成方法与 **1-Y** 相同, 具体结果如下:

(κ^3 -L)Er(CH₂SiMe₃)₂ (**2-Er**) (粉色晶体, 0.28 g, 产率 52%); m. p. (sealed): 128~130 °C; Anal. Calcd. for C₂₅H₄₆N₃Si₂Er: C, 49.06; H, 7.58; N, 6.87。Found: C, 49.08; H, 7.54; N, 7.54。IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3051 (m), 2964 (s), 2772 (s), 1614 (m), 1554 (m), 1467 (m), 1336 (m), 1250 (m), 1199 (m), 1169 (m), 1149 (m), 862 (s), 738 (s)。

(κ^3 -L)Yb(CH₂SiMe₃)₂ (**3-Yb**) (红色晶体, 0.28 g, 产率 50%); m. p. (sealed): 126~129 °C; Anal. Calcd. for C₂₅H₄₆N₃Si₂Yb: C, 48.60; H, 6.80; N, 7.50; Found: C, 48.49; H, 7.05; N, 7.57。IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3049 (m), 2964 (s), 2771 (s), 1614 (m), 1555 (m), 1467 (m), 1336 (m), 1249 (m), 1199 (m), 1169 (m), 1149 (m), 863 (s), 738 (s)。

(κ^3 -L)Lu(CH₂SiMe₃)₂ (**4-Lu**) (白色晶体, 0.28 g, 产率 55%); m. p. (sealed): 127~129 °C; Anal. Calcd. for C₂₅H₄₆N₃Si₂Lu: C, 48.45; H, 7.48; N, 6.78; Found: C, 48.39; H, 7.22; N, 7.15。¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, δ): 7.58 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.38~7.33 (m, 2H), 7.19 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 3.96 (s, 2H), 3.52 (t, $J=5.2$ Hz, 2H), 3.36~3.32 (m, 2H), 2.67~2.63 (m, 2H), 2.51 (t, $J=5.3$ Hz, 2H), 2.05 (s, 6H), 1.62~1.58 (m, 2H), 1.46~1.43 (m, 2H), 0.28 (s, 18H), -0.73 (d, $J=11.5$ Hz, 2H), -0.79 (d, $J=11.5$ Hz, 2H)。¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, δ): 196.6, 139.7, 128.0, 123.3, 119.8, 118.3, 117.8, 108.6, 58.7, 58.4, 54.6, 45.0, 44.0, 42.5, 23.0, 4.4。IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3049 (m), 2964 (s), 2771 (s), 1614 (m), 1555 (m), 1467 (m), 1336 (m), 1249 (m), 1199 (m), 1169 (m), 1149 (m), 863 (s), 738 (s)。

1.5 催化异戊二烯聚合反应

聚合反应在高纯氩气保护下的手套箱中进行, 称取 10 μ mol 的 1-(*N,N*-二甲氨基)乙基-3-

(1-四氢吡咯基)亚甲基吡啶稀土双烃基配合物, 加入 15 mL 反应瓶中。加入 1.0 mL 氯苯, 搅拌使其完全溶解, 然后加入有机铝试剂 (100 μ mol, 0.1 mL), 再加入 1.5 mL 溶解了有机硼试剂 (10 μ mol) 的氯苯溶液, 最后加入异戊二烯单体 (5 mmol, 0.5 mL), 持续搅拌至反应液完全变粘稠状, 结束反应。加入无水甲醇淬灭, 有白色聚合物析出, 过滤后真空抽干至恒重。测得质量, 计算转化率。然后用新蒸的无水四氢吡啶完全溶解, 加入甲醇沉降后过滤, 固体于 40 °C 下加热抽干, 用 CDCl₃ 溶解后进行核磁表征。

2 结果与讨论

2.1 配体前体及配合物的合成与表征

配合物 **1-Y~4-Lu** 的结构均经 X-射线单晶衍射表征, 其晶体数据见表 1, 部分键长、键角数据见表 2。根据 X-射线单晶衍射解析的结果, 表明 **1-Y~4-Lu** 的晶系均属于正交晶系, 空间群属于 *Pbcn*。配合物 **1-Y~4-Lu** 中稀土金属原子中心均与吡啶 2-位上的 C 原子成键, 再分别与吡啶 1-位二甲氨基上的 N 原子及 3-位上相连的四氢吡咯基上的氮原子以及烃基上两个亚甲基的碳原子成键, 形成了与文献报道^[15~19] 相似的配位数为 5 的配合物, 空间结构为扭曲的三角双锥结构 (图 3)。配合物中的 RE-C_{sp²} 的键长随着金属离子半径的减小逐渐变短, 这一变化规律符合镧系收缩原则 (Y-C(1) 2.388(4) Å, Er-C(1) 2.379(4) Å, Yb-C(1) 2.344(4) Å, Lu-C(1) 2.338(4) Å)。配合物 **1-Y** 中 RE-C_{sp²} 的键长比前期报道的化合物 [1-CH₂N(CH₃)₂-3-CH₂CH₂N(CH₃)₂C₈H₄N] RE(CH₂SiMe₃)₂^[20] 中键长均略长, 这可能是合成的配合物中取代基位阻较大所导致的。

抗磁性配合物 **1-Y** 和 **4-Lu** 经过了核磁共振波谱测试, 配合物的氢质子都能一一归属 (图 4), 高场 $\delta=1.4\sim 3.9$ 处归属为吡啶 1,3-取代基上的亚甲基、甲基、亚乙基及吡咯环。配合物 **1-Y** 中 $\delta=-0.55$ 处有四个双峰, 可以归属为两个烃基上亚甲基的四个质子, 这里不仅有 H-H 耦合, 同时有 Y-H 耦合。而在配合物 **4-Lu** 中 $\delta=-0.75$ 处有两组双峰, 同样归属于 2 个烃基上亚甲基的 4 个质子, 这里仅有 H-H 耦合, 这是因为 Y 的自旋量子数为 1/2^[21]。

表 1 配合物 (1-Y)~(4-Lu) 的晶体结构数据和精修参数
Table 1 Crystal data and structure refinement for 1-Y to 4-Lu

Identification code	1-Y	2-Er	3-Yb	4-Lu
Empirical formula	C ₂₅ H ₄₆ N ₃ Si ₂ Y	C ₂₅ H ₄₆ ErN ₃ Si ₂	C ₂₅ H ₄₆ N ₃ Si ₂ Yb	C ₂₅ H ₄₆ LuN ₃ Si ₂
Formula weight	533.74	612.09	617.87	619.80
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
Space group	<i>Pbcn</i>	<i>Pbcn</i>	<i>Pbcn</i>	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> /Å	21.3497(11)	21.3103(17)	21.2869(11)	21.2823(7)
<i>b</i> /Å	11.9916(6)	11.9741(9)	11.9696(6)	11.9769(4)
<i>c</i> /Å	23.6359(12)	23.5717(19)	23.5055(13)	23.4763(8)
α /°	90	90	90	90
β /°	90	90	90	90
γ /°	90	90	90	90
Volume/Å ³	6051.2(5)	6014.8(8)	5989.1(5)	5984.0(3)
<i>Z</i>	8	8	8	8
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	1.172	1.352	1.370	1.376
μ/mm^{-1}	2.022	2.886	3.219	3.395
F (000)	2272.0	2504.0	2520.0	2528.0
θ range/°	2.57–22.78	2.58–23.08	2.582–25.663	2.70–27.97
Reflections collected	68129	67120	62785	236024
Independent reflections	7023	6963	6826	7545
<i>R</i> (int)	0.1369	0.1039	0.0643	0.1034
GOF	1.011	1.009	1.015	1.101
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0598, 0.1177	0.0449, 0.0892	0.0314, 0.0624	0.0343, 0.0715
R_1, wR_2 (all data)	0.1336, 0.1454	0.0921, 0.1053	0.0614, 0.0704	0.0591, 0.0818
Largest diff. peak/hole (e Å ⁻³)	0.54, -0.45	1.21, -0.89	1.10, -0.72	1.12, -1.32

表 2 配合物 (1-Y)~(4-Lu) 中部分键长 [Å] 和键角
Table 2 Partial bond lengths [Å] and bond angles in complexes 1-Y to 4-Lu

	1-Y	2-Er	3-Yb	4-Lu
RE-N2	2.479(4)	2.460(5)	2.443(3)	2.434(4)
RE-N3	2.487(4)	2.465(5)	2.447(3)	2.429(4)
RE-C22	2.408(4)	2.393(5)	2.367(3)	2.327(4)
RE-C1	2.388(4)	2.379(6)	2.344(4)	2.338(4)
RE-C18	2.381(4)	2.349(6)	2.321(4)	2.358(4)
N2-RE-N3	144.41(13)	144.46(16)	145.47(11)	146.39(13)
C22-RE-N2	101.22(15)	101.02(19)	100.21(12)	100.46(16)
C22-RE-N3	98.76(15)	98.68(19)	98.36(12)	98.54(15)
C1-RE-N2	69.49(14)	69.47(18)	70.32(11)	70.58(14)
C1-RE-N3	75.94(14)	76.18(18)	76.64(12)	77.15(14)
C18-RE-N2	98.39(15)	98.48(19)	98.59(13)	98.08(15)
C18-RE-N3	100.46(16)	101.0(2)	101.16(14)	98.08(15)

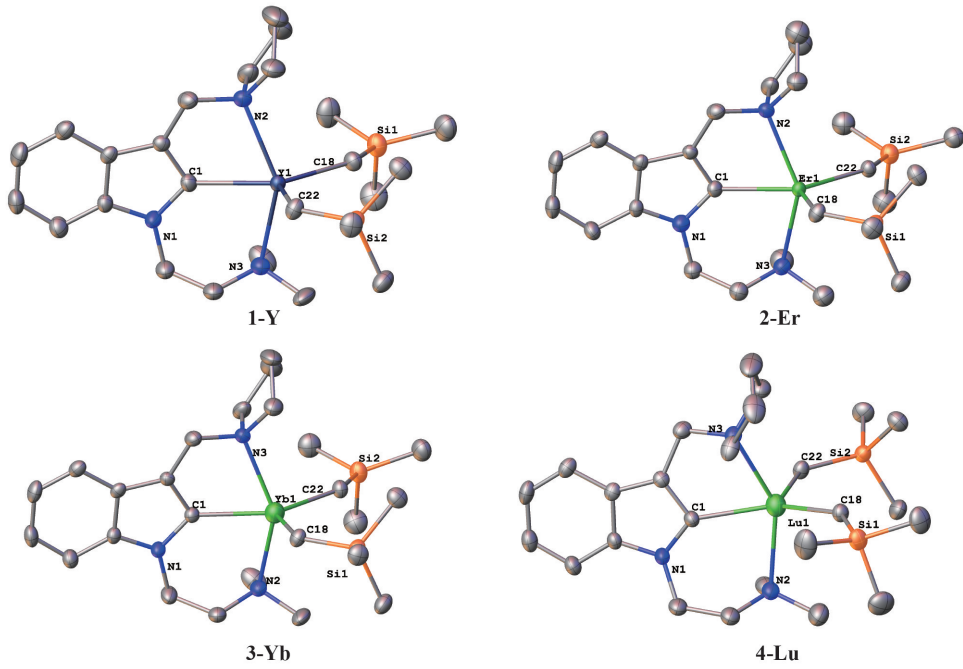


图 3 配合物 1-Y~4-Lu 晶体结构图

Figure 3 Crystal diagrams of complexes 1-Y—4-Lu

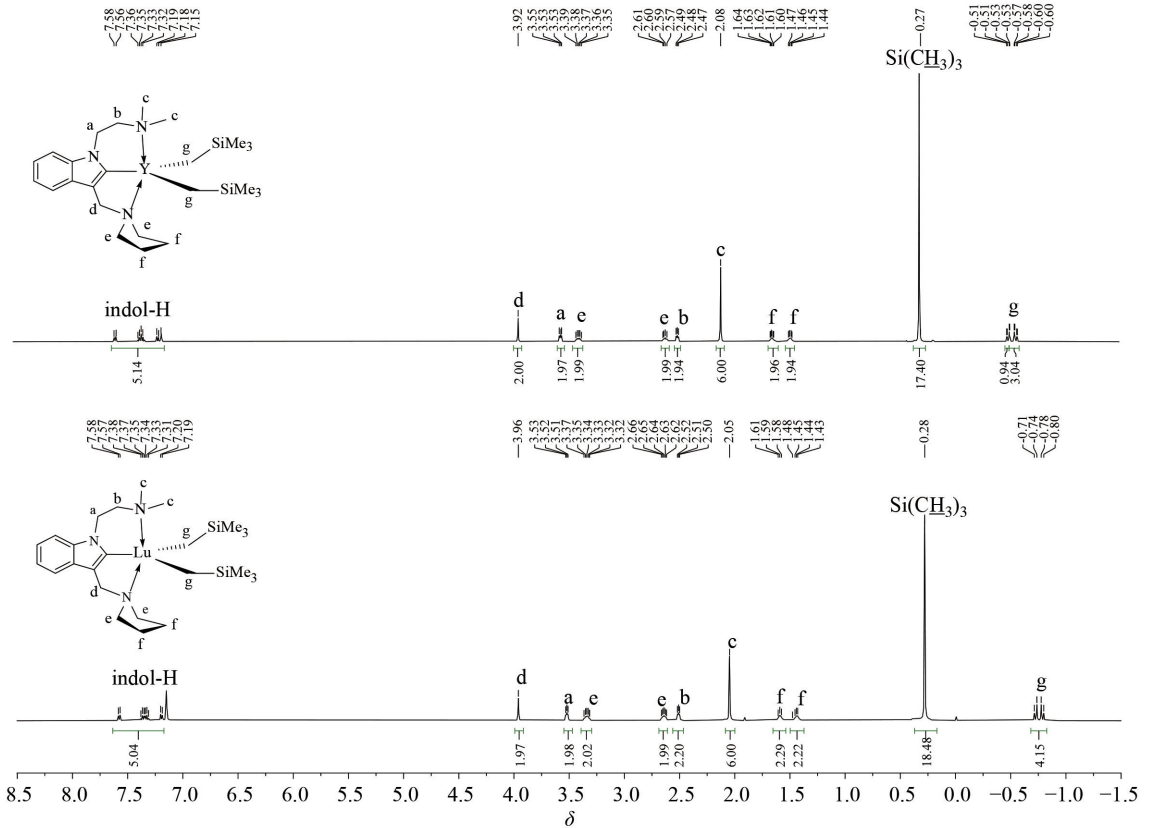


图 4 配合物 1-Y 和 4-Lu 的核磁共振氢谱

Figure 4 ¹H-NMR spectra of complexes 1-Y and 4-Lu

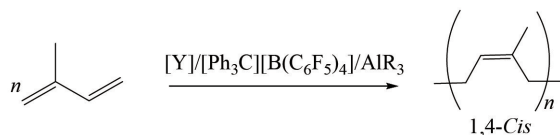
2.2 异戊二烯聚合

从表中的实验数据可以看出,在先加入硼试剂后加入铝试剂的催化反应中(表 3,反应 1~3),单体的转化率和 1,4-顺式聚合选择性要明显低于先加入铝试剂后加入硼试剂(表 3,反应 4~6)。由此可见,催化体系的活性与加料顺序有关,这一点可归因于不同的加料顺序^[22]导致生成不同的催化活性中间体。随后研究了不同的硼试剂和铝试剂的助催化剂组合(表 3,反应 4~12),可以发现当助催化剂硼试剂为 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 时,其转化率均高于另外两种硼试剂。铝试剂为 AlMe_3 时转化率最高,可以达到 100%并且 1,4-顺式选择性

高达 91.4%(表 3,反应 4)。因此,最好的助催化剂组合为 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 AlMe_3 。接下来探索了铝试剂的载入量,发现减少铝试剂或是增加铝试剂的用量(表 3,反应 4,13 和 14),单体的转化率基本没有变化,但是 1,4-选择性降低,并且分子量也稍有降低。实验结果表明,增加或者减少溶剂与异戊二烯单体的体积比时(表 3,反应 15~17),聚合转化率降低不足 80%(考虑到转化率低,不会作为最优条件,就没有进一步表征其立体选择性)。0 °C 下虽然能提高 1,4-聚合选择性(表 3,反应 18),但是转化率和分子量也相应的降低,即使延长反应时间,转化率未见明显变化。升高温度

表 3 催化异戊二烯聚合数据

Table 3 Polymerization data of catalytic isoprene



Entry ^a	[B] ^b	AlR ₃	[Al]/[RE]	Conv. (%)	$M_n^c (\times 10^{-4})$	PDI ^c	1,4-Cis ^d (%)	1,4-Trans ^d (%)	3,4- ^d (%)
1 ^e	[B] _A	AlMe ₃	10 : 1	82	15.1	1.73	79.5	8.6	11.9
2 ^e	[B] _A	AlEt ₃	10 : 1	84	6.1	2.41	64.5	12.1	23.4
3 ^e	[B] _A	Al ⁱ Bu ₃	10 : 1	100	12.3	1.03	71.7	0	28.3
4	[B] _A	AlMe ₃	10 : 1	100	23.8	1.40	91.4	4.8	3.8
5	[B] _A	AlEt ₃	10 : 1	97	10.1	2.01	71.3	10.7	18.0
6	[B] _A	Al ⁱ Bu ₃	10 : 1	100	8.8	2.12	74.6	0	25.4
7	[B] _B	AlMe ₃	10 : 1	87	17.3	1.59	78.1	17.5	4.4
8	[B] _B	AlEt ₃	10 : 1	69	12.2	1.55	76.6	0	23.4
9	[B] _B	Al ⁱ Bu ₃	10 : 1	79	10.3	1.43	77.2	0	22.8
10	[B] _C	AlMe ₃	10 : 1	75	15.9	1.67	87.8	3.5	8.7
11	[B] _C	AlEt ₃	10 : 1	85	13.4	1.89	77.8	0	22.2
12	[B] _C	Al ⁱ Bu ₃	10 : 1	97	11.6	2.22	71.7	0	28.3
13	[B] _A	AlMe ₃	5 : 1	97	17.5	1.54		84.4 ^k	15.6
14	[B] _A	AlMe ₃	20 : 1	99	19.1	1.54	88.4	4.6	7.0
15 ^f	[B] _A	AlMe ₃	10 : 1	69	12.9	1.51		93.0 ^k	7.0
16 ^g	[B] _A	AlMe ₃	10 : 1	79	16.9	1.57		95.7 ^k	4.3
17 ^h	[B] _A	AlMe ₃	10 : 1	75	16.4	1.70		95.1 ^k	4.9
18 ⁱ	[B] _A	AlMe ₃	10 : 1	68	15.5	1.23	94.7	3.4	1.9
19 ^j	[B] _A	AlMe ₃	10 : 1	100	10.7	1.49	82.3	9.9	7.8

^aGeneral conditions: $[\text{I-Y}] = 10 \mu\text{mol}$, $[\text{I-Y}] : [\text{B}] : [\text{IP}] = 1 : 1 : 500$, temperature = 25 °C, time = 6 h, $V(\text{PhCl}) : V(\text{IP}) = 5 : 1$. The addition sequence: $[\text{I-Y}]$, then $[\text{Al}]$, last $[\text{B}]$; ^b $[\text{B}]_A = [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{B}]_B = [\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{B}]_C = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$; ^cDetermined by GPC in THF at 35 °C; ^dDetermined by ¹H- and ¹³C-NMR in CDCl₃; ^eThe addition sequence: $[\text{I-Y}]$, then $[\text{B}]$, last $[\text{Al}]$; ^f $V(\text{PhCl}) : V(\text{IP}) = 3 : 1$; ^g $V(\text{PhCl}) : V(\text{IP}) = 7 : 1$; ^h $V(\text{PhCl}) : V(\text{IP}) = 10 : 1$; ⁱThe reaction temperature was 0 °C; ^jThe reaction temperature was 40 °C; ^kThe 1,4 selectivity (%).

度能完全转化(表 3, 反应 19), 但 1,4-聚合选择性和分子量却受到影响。基于以上实验结果, 筛选出最佳催化反应条件: 助催化剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 AlMe_3 , 加料顺序为催化剂/ AlMe_3 / $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 铝试剂与稀土金属中心的摩尔比为 10 : 1, 反应温度为室温, 催化异戊二烯聚合时可以得到 100% 的转化率得到 1,4-顺式选择性高达 91.4% 的聚异戊二烯。

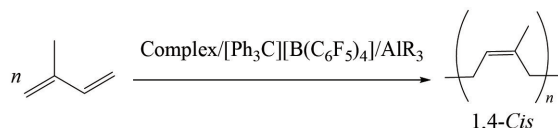
接着, 探索了不同的金属配合物即不同的金属中心对催化反应活性的影响。结果表明, 配合物 **1-Y** 为催化剂时, 单体与催化剂摩尔比从 1000 增加至 3000 时(表 4, 反应 1~3), 24 h 仍能有 97% 的转化率, 并且分子量也逐步增加至 $36 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 但是选择性降低, 单体比例继续增加至 4000 时(表 3, 反应 4), 转化率明显降低。当催化剂为 **2-Er** 时, 与配合物 **1-Y** 相比, 1,4-顺式聚合选择性降低(表 4, 反应 5~7), 并且在单体与催化剂摩尔比达到 3000 时基本得不到聚合产物(表 4, 反应 8)。配合物为 **3-Yb** 时无催化活性, 这可能是 $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ 的氧化、还原性所导致的(表 4, 反应 9), 与文献结果

一致^[20]。催化剂为 **4-Lu** 时, 虽然单体与催化剂摩尔比为 500 和 1000 时都能完全转化(表 4, 反应 10~11), 但是 1,4-选择性较低, 并且在达到 2000 时, 即使延长反应时间也得不到聚合产物(表 4, 反应 12)。由此可见, 金属中心对配合物的催化性能有一定的影响, 金属中心为 Y^{3+} 催化活性最好, 其次是 Er^{3+} 和 Lu^{3+} , 这可能与金属中心的离子半径大小有关, 金属离子半径越大, 金属中心周边空间更开放, 更有利于单体插入, 所以活性更高^[1]。

通过上述实验探究, 我们得出如下实验结果: 通过对铝试剂的种类、硼试剂的种类以及加料顺序和反应温度进行系统探索研究, 并对反应条件进行优化, 结果是 AlMe_3 、 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和配合物 **1-Y** 组成的三组分催化体系立体选择性最高。在先加入 10 倍摩尔量的 AlMe_3 , 后加入 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的顺序, 0 °C 下得到 1,4-选择性高达 98.1% 的聚合产物, 其中 1,4-顺式聚合产物比例为 94.7%, 25 °C 下以 91.4% 的 1,4-顺式选择性得到聚合产物, 在单体与催化剂摩尔比高达 3000 : 1 的条件下, 仍可以实现 97% 的转化。

表 4 不同催化剂催化异戊二烯聚合反应结果^a

Table 4 Isoprene polymerization by different catalysts^a



Entry ^a	[RE]	[IP]/[RE]	Time (h)	Conv. (%)	$M_n^b \times 10^{-4}$	PDI ^b	1,4-Cis ^c (%)	1,4-Trans ^c (%)	3,4-(%)
1	1-Y	1000	12	97	20.9	1.49	78.3	13.4	8.3
2	1-Y	2000	24	98	24.8	1.51	77.0	15.0	9.0
3	1-Y	3000	24	97	36.0	1.52	77.6	9.4	13.0
4	1-Y	4000	48	73	9.7	2.49	80.3	6.2	13.5
5	2-Er	500	6	100	22.4	1.45	83.1	12.3	4.6
6	2-Er	1000	12	97	23.77	1.39	77.0	14.1	8.9
7	2-Er	2000	24	95	20.1	1.55	75.3	16.4	8.3
8	2-Er	3000	36	trace	— ^d	—	—	—	—
9	3-Yb	500	6	0	—	—	—	—	—
10	4-Lu	500	6	100	20.1	1.52	81.8	7.2	11.0
11	4-Lu	1000	12	100	22.2	1.39	74.7	12.0	13.3
12	4-Lu	2000	24	trace	—	—	—	—	—

^aGeneral conditions: $[\text{RE}] = 10 \mu\text{mol}$, PhCl as solvent, AlMe_3 and $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ as cocatalyst. The addition sequence: $[\text{RE}]$, then $[\text{Al}]$, last $[\text{B}]$. ^bDetermined by GPC in THF at 35 °C. ^cDetermined by ¹H and ¹³C-NMR in CDCl_3 ; ^dNot detected.

3 总结

本文以吡啶、二甲氨基氯乙烷盐酸盐为原料设计合成路线成功合成了1-(*N,N*-二甲氨基)乙基-3-(1-四氢吡咯基)亚甲基吡啶配体前体。配体前体 HL 与稀土烷基化合物 $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ 在正己烷中 1 : 1 反应合成了一系列 NCN-钳型稀土金属双烃基配合物 ($\kappa^3\text{-L}$) $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{L} = 1\text{-}(\text{N}, \text{N}\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4)\text{-}3\text{-}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCH}_2)\text{C}_8\text{H}_4\text{N}$, $\text{RE} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$), 并通过核磁氢谱、碳谱、元素分析、红外光谱以及 X-射线单晶衍射等确定了配合物的结构。随后以配合物作为催化剂,系统地研究了配合物与助催化剂铝试剂,有机硼试剂所组成的三组分催化体系催化异戊二烯聚合反应条件。实验结果发现,1-Y/ AlMe_3 / $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 组成的三元催化体系,在 0 °C 条件下,氯苯溶剂中,可以得到 1,4-区域选择性高达 98% 的聚合产物,其中 1,4-顺式立体选择性达 94.7%。在 25 °C 下,反应 6 h,催化单体与催化剂物质的量为 500 : 1 时,分子量达 2.3×10^5 ,立体选择性高达 91.4% 的 1,4-顺式聚合产物,在单体与催化剂的摩尔比高达 3000 : 1 时,转化率仍可达到 97%。

参考文献:

- [1] You, F.; Zhai, J. J.; So, Y. M.; Shi, X. C. Rigid acridane-based pincer supported rare-earth complexes for *cis*-1, 4-polymerization of 1, 3-conjugated dienes. *Inorg. Chem.*, **2021**, 60 (3), 1797-1805.
- [2] Wang, T. T.; Wu, C. J.; Cui, D. M. *Cis*-1, 4 selective copolymerization of butadiene and functionalized α -olefins via polar group activation mechanism. *Macromolecules*, **2020**, 53 (15), 6380-6386.
- [3] Wang, F. H.; Zhao, X.; Meng, X. F.; Wang, S. W. Rare-earth complexes supported by an ansa-bis(amidinate) ligand with a rigid *o*-phenylene linker: synthesis, structure, and catalytic activity for polymerization of cyclic esters. *Dalton Trans.*, **2019**, 48(32), 12193-12198.
- [4] Wang, F. H.; She, S. Q.; Tao, Y.; Wang, X. R.; Chu, C. H.; Zhou, H.; Li, Q. H. Syntheses and structures of bimetallic rare-earth complexes supported by pyrrolyl ligands and their high performance in isoprene polymerization. *J. Mol. Struct.*, **2022**, 1248, 131475.
- [5] Zimmermann, M.; Törnroos, K.; Anwander, R. Cationic rare-earth-metal half-sandwich complexes for the living *trans*-1, 4-isoprene polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(4), 775-778.
- [6] Diether, D.; Maichle-Mössner, C.; Anwander, R. Implications of indenyl substitution for the structural chemistry of rare-earth metal (half-) sandwich complexes and performance in living isoprene polymerization. *Organometallics*, **2019**, 38 (15), 3007-3017.
- [7] Basalova, O. A.; Tolpygin, A. O.; Kovylyna, T. A.; Cherkasov, A. V.; Fukin, G. K.; Trifonov, A. A. Bis(tetramethylaluminate) lanthanide complexes supported by bi- and tridentate amidinate ligands: performance in isoprene polymerization. *Organometallics*, **2021**, 40(7), 979-988.
- [8] Wang, L. F.; Liu, D. T.; Cui, D. M. NNN-tridentate pyrrolyl rare-earth metal complexes: structure and catalysis on specific selective living polymerization of isoprene. *Organometallics*, **2012**, 31 (17), 6014-6021.
- [9] Zhang, L. X.; Nishiura, M.; Yuki, M.; Luo, Y.; Hou, Z. M. Isoprene polymerization with yttrium amidinate catalysts: switching the regio- and stereoselectivity by addition of AlMe_3 . *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(14), 2642-2645.
- [10] Guo, L. P.; Zhu, X. C.; Zhang, G. C.; Wei, Y.; Ning, L. X.; Zhou, S. L.; Feng, Z. J.; Wang, S. W.; Mu, X. L.; Chen, J.; Jiang, Y. Z. 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. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54(12), 5725-5731.
- [11] Zhang, G. C.; Wang, S. W.; Zhou, S. L.; Wei, Y.; Guo, L. P.; Zhu, X. C.; Zhang, L. J.; Gu, X. X.; Mu, X. L. Synthesis and reactivity of rare-earth-metal monoalkyl complexes supported by bidentate indolyl ligands and their high performance in isoprene 1,4-*cis* polymerization. *Organometallics*, **2015**, 34(17), 4251-4261.
- [12] Zhang, G. C.; Wei, Y.; Guo, L. P.; Zhu, X. C.; Wang, S. W.; Zhou, S. L.; Mu, X. L. Dinuclear rare-earth metal alkyl complexes supported by indolyl ligands in $\mu\text{-}\eta^2 : \eta^1 : \eta^1$ hapticities and their high catalytic activity for isoprene 1,4-*cis*-polymerization. *Chem. A Eur. J.*, **2015**, 21 (6),

- 2519-2526.
- [13] Zhu, X. C.; Jiang, Y. Z.; Chen, J.; Wang, S. W.; Huang, Z. M.; Zhu, S.; Zhao, X.; Yue, W. R.; Zhang, J.; Wu, W. K.; Zhong, X. Y. Rare-earth metal alkyl complexes with 3-arylamido-functionalized indolyl ligands: synthesis, characterization and reactivity. *Chin. J. Chem.*, **2020**, 38(5), 478-488.
- [14] Zhang, G. C.; Wang, S. W.; Zhu, X. C.; Zhou, S. L.; Wei, Y.; Huang, Z. M.; Mu, X. L. 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. *Organometallics*, **2017**, 36(19), 3812-3822.
- [15] Hong, D. J.; Rajeshkumar, T.; Zhu, S.; Huang, Z. M.; Zhou, S. L.; Zhu, X. C.; Maron, L.; Wang, S. W. Unusual selective reactivity of the rare-earth metal complexes bearing a ligand with multiple functionalities. *Sci. China Chem.*, **2023**, 66(1), 117-126.
- [16] Zhu, S.; Xu, W. X.; Hong, D. J.; Wu, W. K.; Chai, F. X.; Zhu, X. C.; Zhou, S. L.; Wang, S. W. Rare-earth metal complexes supported by 1, 3-functionalized indolyl-based ligands for efficient hydrosilylation of alkenes. *Inorg. Chem.*, **2023**, 62(1), 381-391.
- [17] Huang, Z. M.; Wang, R. R.; Sheng, T.; Zhong, X. Y.; Wang, S. W.; Zhu, X. C.; Yuan, Q. B.; Wei, Y.; Zhou, S. L. Transformation of the sp^2 carbanion to carbene with subsequent 1, 1-migratory insertion and nucleophilic substitution in rare-earth metal chemistry. *Inorg. Chem.*, **2021**, 60(24), 18843-18853.
- [18] Huang, Z. M.; Wang, S. W.; Zhu, X. C.; Wei, Y.; Yuan, Q. B.; Zhou, S. L.; Mu, X. L.; Wang, H. Synthesis, characterization of rare-earth metal chlorides bearing indolyl-based NCN pincer ligand and their catalytic activity toward 1, 4-*cis* polymerization of isoprene. *Chin. J. Chem.*, **2021**, 39(12), 3360-3368.
- [19] Wang, X. R.; Ji, X.; Zhao, X.; Huang, Z. M.; Huang, J. S.; Wang, F. H.; Yan, B. H.; Chu, C. H.; Wang, S. W. 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. *Inorg. Chim. Acta*, **2022**, 542, 121096.
- [20] Chu, C. H.; Wang, X. R.; Huang, J. S.; Huang, Z. M.; Li, Q. H.; Wang, F. H. Rare-earth metal complexes supported by indolyl-based NCN-pincer ligand and their efficient catalysis for isoprene polymerization. *J. Mol. Struct.*, **2023**, 1285, 135498.
- [21] Drago, R. S. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学. 宁永成(第二版). 北京:科学出版社, **2000**, 5.
- [22] Li, D. F.; Li, S. H.; Cui, D. M.; Zhang, X. Q. β -Diketiminato rare-earth metal complexes, structures, catalysis, and active species for highly *cis*-1,4-selective polymerization of isoprene. *Organometallics*, **2010**, 29(9), 2186-2193.