

山西大学
硕士学位论文
亚胺类金属化合物的合成和结构研究
姓名：李敏
申请学位级别：硕士
专业：无机化学
指导教师：刘滇生;李思殿
20030601

摘 要

第一章根据含氮的胺类化合物的良好的反应性和配位性，合成了一种新型的硅桥联的多齿胺类配体 $[\text{PhNHSi}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\text{NHPH}]$ ，在此基础上研究了其对应的碱金属化合物和过渡金属锆的络合物的制备，并进行它们的 X-射线晶体结构的分析。此外，实验过程中发现：(1) 带有较大基团的取代硅基也可以象三甲基硅基一样发生 1, 3-迁移，(2) 酸性较强的苯基氢可以与锂发生交换反应，即负电荷的转移，然后再次发生一个加成反应即负离子诱导的二次加成，从而为有机合成提供了一种有效的方法。

第二章在第一章工作的基础上，就含胺基取代的硅基芳胺类配体 $[\text{PhNHSi}(\text{Me})_2\text{NMe}_2]$ 进行了研究，合成了此配体锆的络合物 $[\text{N}(\text{Ph})\text{Si}(\text{Me})_2\text{NMe}_2]\text{ZrCl}_3$ ，并对其结构进行了表征及 X-射线晶体结构测定。

第三章研究发现有机锂化合物 $\text{LiCH}_2[\text{SiMe}(\text{NMe}_2)_2]$ 与芳香腈（如苯腈、邻甲基苯腈、间甲基苯腈）反应，可以得到 2, 4, 6-三取代均三嗪，这是一种该类均三嗪的简单有机合成方法。另外，实验探讨了有机锂化物对芳香腈三聚反应的催化作用，得到了较高的产率，同时，研究了它的作用机理和催化性能。

ABSTRACT

Chapter 1 describes the synthesis and characterization of a novel tridentate benzamidinato ligand $[(\text{PhNH})_2\text{Si}(\text{Me})\text{NMe}_2](\text{Si}=\text{linking group})\mathbf{1a}$. Lithium complexes $\mathbf{1b}, \mathbf{1d}$ and Zirconium complexes $\mathbf{1c}, \mathbf{1e}, \mathbf{1f}$ were prepared using the benzylamine ligand. X-ray crystal structures of these complexes were determined. In addition, there are two greatest detections in the experiment process: (1) Two 1,3-migrations of an SiMeRR' group from N to N atom happened. A novel amidinate anion $\mathbf{1d}$ were synthesized via the reaction with PhCN . (2) Exchange reaction between H and N atom has taken place, namely transferring of negative charge.

Chapter 2 describes the synthesis of a new bis(amide) ligand $[\text{PhNHSi}(\text{Me})_2\text{NMe}_2]\mathbf{2a}$. Zirconium complex $[\text{N}(\text{Ph})\text{Si}(\text{Me})_2\text{NMe}_2]\text{ZrCl}_3\mathbf{2b}$ containing the ligand has been prepared and structurally characterized.

Chapter 3 The imine salt is formed initially by the addition of an organolithium compound to the aromatic nitrile. This type of reaction usually leads to cyclic products, such as triazines. We discuss the mechanism of trimerization of nitriles catalyzed by organolithium compounds and study the catalytic characteristics. Using this new method, the yield of triazines is greatly improved.

前 言

金属有机化学的发展在很大程度上可以说是对配体的推陈出新，纵观不计其数的金属化合物，其配体的种类和数量从单齿到多齿、从碳原子到杂原子、从 σ -配键到 π -配键已是不胜枚举，由于它们的性质将直接影响金属化合物的性质，因此对它们的研制和修饰工作一直是科学家的研究工作的重点。

在胺类化合物中，有 NH_2 、 NHR 和 NR_2 等配体，是最丰富的配体之一，人们发现几乎所有的稳定化合物它们可能是 $\text{M}(\text{NRR}')_n$ 或混合配体化合物。由于胺类化合物本身结构的特征和化学性质，决定了它们的金属化合物尤其是过渡金属的化合物在结构上具有的多样性和新颖性，以及催化反应特性，这些特性与工业催化剂和生物催化剂的密切联系引起化学家持久的浓厚兴趣。近些年，人们研究合成了多种胺、芳胺及脒基类的配体，因为其金属茂和环戊二烯胺化合物的类似性，发现它们与钛族的金属络合物对烯烃聚合有良好的催化性能。在此基础上，为了发现新的催化效率更高的烯烃聚合反应催化剂，我们合成了两种新型的配体： $[\text{PhNHSi}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\text{NHPH}]$ 和 $[\text{PhNHSi}(\text{Me})_2\text{NMe}_2]$ ，从理论上研究了它们的碱金属及过渡金属（主要是锆）化合物的合成、结构性质，并对其中的几种配合物作了X-射线单晶衍射结构分析。实验过程中，我们发现在硅桥联配体的单锂盐与苯腈加成时，带有较大基团的硅基也可以象三甲基硅基一样发生两次1,3-迁移，更惊奇的是迁移后的产物进一步与氯化锆反应后又得到取代硅基只迁移一次的锆络合物，我们设想了它可能的反应机理。这些工作不仅为配位化学、晶体学和过渡金属化合物等领域的研究提供了重要的参考，而且这些络合物本身就可能是一类潜在的、催化效果良好的、烯烃聚合反应催化剂。

第一章 硅桥联的胺类配体的锂及钴络和物的

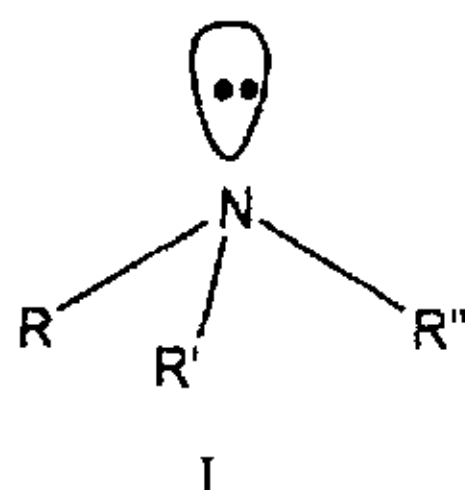
合成和结构研究

根据胺类化合物的良好的反应性和配位性，合成了一种新型的硅桥联的多齿胺类配体 $[\text{PhNHSi}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\text{NHPH}]$ ，并在此基础上研究了它的碱金属化合物和过渡金属钴化合物的制备，同时对这些化合物进行 X-射线晶体结构分析。实验过程中发现：(1) 带有较大基团的取代硅基也可以象三甲基硅基一样发生 1, 3-迁移，(2) 酸性较强的苯基氢可以与锂发生交换反应，即负电荷的转移，然后再次发生一个加成反应即负离子诱导的二次加成，从而为有机合成提供了一种有效的方法。

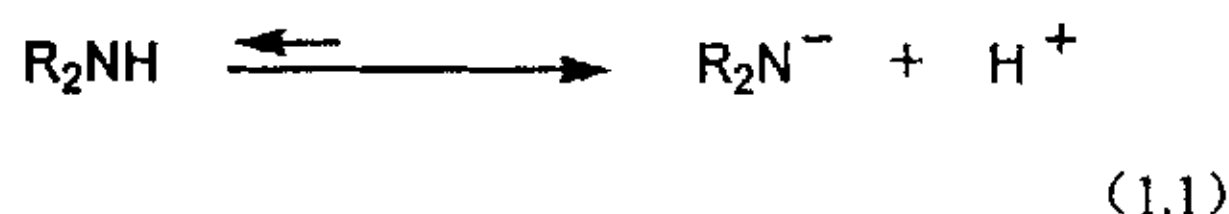
1. 1 引言

1.1.1 胺类配体的结构和性质

胺化合物是最丰富的配体化合物之一，人们发现几乎所有的稳定化合物它们可能是 $\text{M}(\text{NRR}')_n$ 或混合配体化合物。胺化合物是包括一个或多个 NH_2 配体或此类配体简单的衍生物（例如： NHMe 、 NMe_2 、 NPh_2 、 $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 的化合物^[1]）。此类配体的分子结构为 (I)，其中 R、R' 和 R'' 可以是相同的或是不同的氢、烷基、烯基、炔基、芳基或 MR_3 ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)，



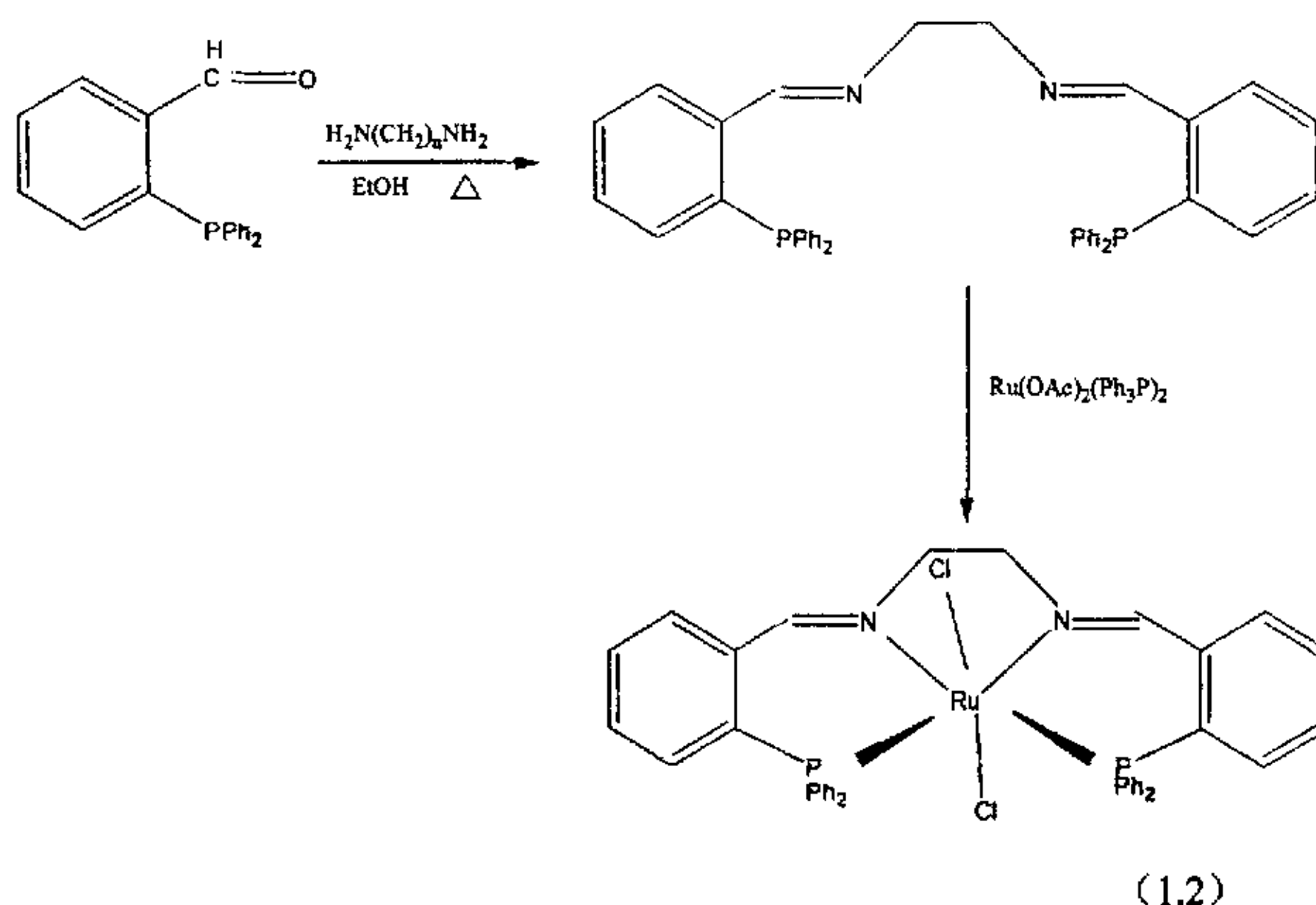
这种结构中氮原子为 sp^3 杂化，四个 sp^3 杂化轨道中，有一个为孤电子对所占据，其他三个 sp^3 杂化轨道则与氢、碳或 M ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 原子生成 σ -配键。由于氨、伯胺和仲胺分子中 N-H 键可以电离如 1.1 所示，



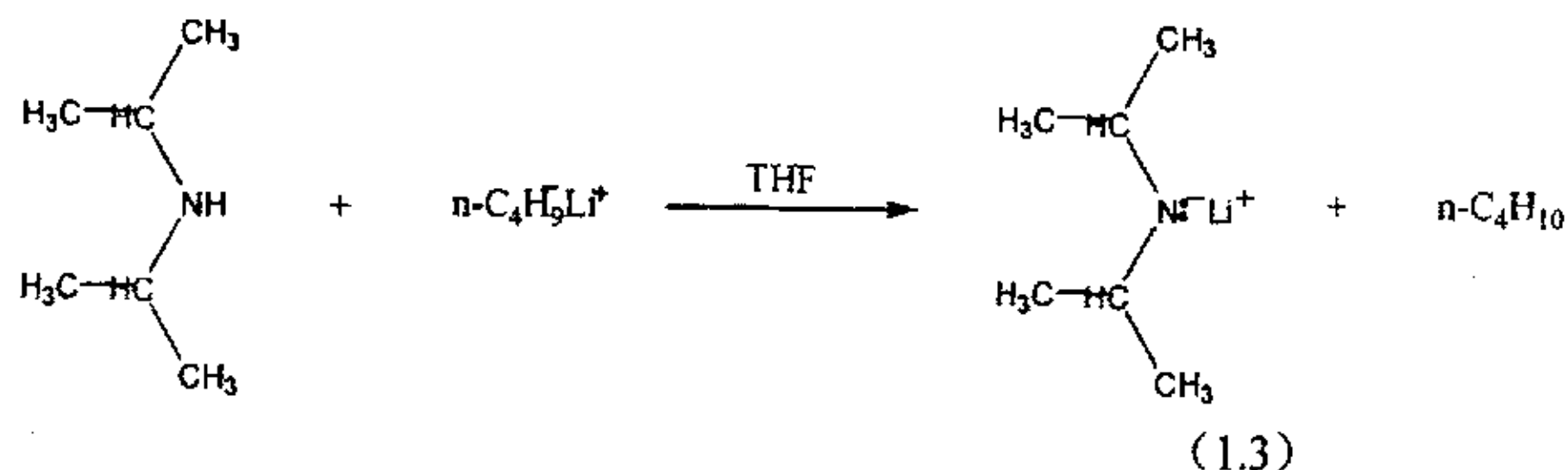
因而，它们都有很弱的酸性，也就是说它们的共轭碱 NH_2^- 、 RNH^- 和 R_2N^- 是很强的碱^[2]。

胺化合物中氮原子的孤电子对的存在，使得胺可以作为中性配体。它的氮原子就做为供电子基团与金属形成配位键，得到配位化合物，如反应式 (1.2) 所示。邻二苯基膦苯甲

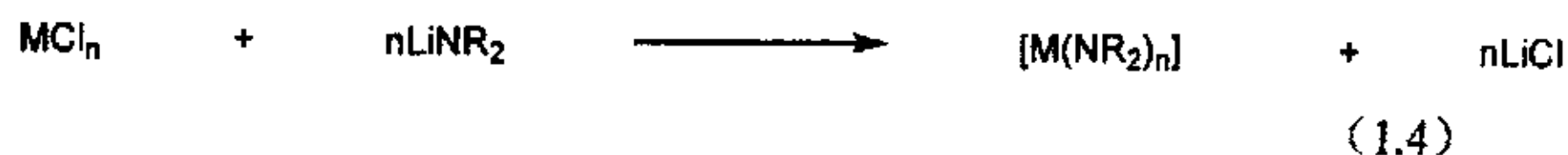
醛与二元胺缩合得到含有 PNNP 供电子基团的二亚胺双膦化合物^[3]，它通过与 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 反应^[4]，得到配合物 II，其中二亚胺中的氮即只是参与配位。



氨，伯胺具有弱酸性，因此它可以与强碱（如丁基锂）反应得到对应的共轭碱的金属盐，见反应式 (1.3)



这类主族金属胺化合物在惰性气氛及室温下是热力学稳定的，它们一般具有紧密的骨架结构。这类化合物具有很高的化学活性，它可以与金属卤化物（通常是氯化物）之间发生置换反应，如下反应式 (1.4)。



这是迄今为止对于过渡或内过渡金属胺化物最重要的合成路线。

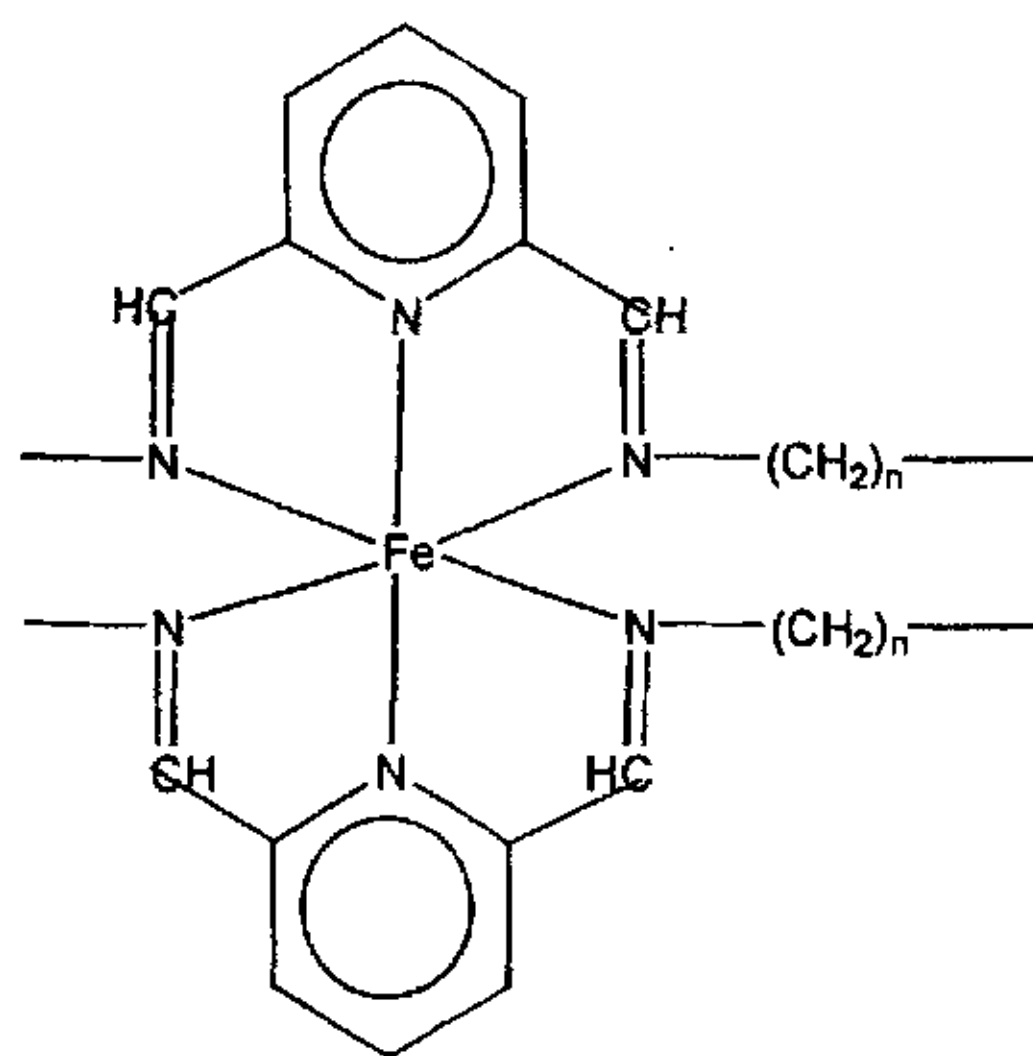
1.1.2 胺配体络合物在各领域的应用

由于胺及氨具有以上两点配位化学性质，使它在实际生产和生活中有着广泛的应用，

它的金属尤其是过渡金属的络合物在各个领域都起着重要的作用。

首先它多种多样的结构类型，以及在键型，键长，键角，空间相对位置与排列对化学活性与反应选择性的影响等方面规律性的结果，为结构化学提供了丰富的信息，已成为金属有机化学的重要组成部分。

胺类化合物还可以成为具有特殊性能的高分子材料。50 年代以来，人们对含氮、氧的 Schiff 碱金属有机络合物光、电、磁性进行了广泛的研究，例如以水杨醛胺为配体的 Mo(VI)-Cu(II) Schiff 碱络合物^[5]以及聚甲亚胺为配体的 Cu(II) 、 Ni(II) 、 Co(II) 和 Mn(II) Schiff 碱型高分子络合物等^[6]，这些高分子络合物为顺磁性。尤其是 1957 年美国 Lions 和 Martin^[7]，将 2,6-吡啶二甲酸与二胺的反应物用硫酸亚铁络合，得到了分子式为 $[\{\text{Fe}(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3)_2\}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ 的黑色磁性物质——聚双—2,6—(吡啶辛二胺)硫酸亚铁(即 PPh-FeSO_4)，并发现该物质在常温下有很强的铁磁性，其分子结构为 (II) 所示：

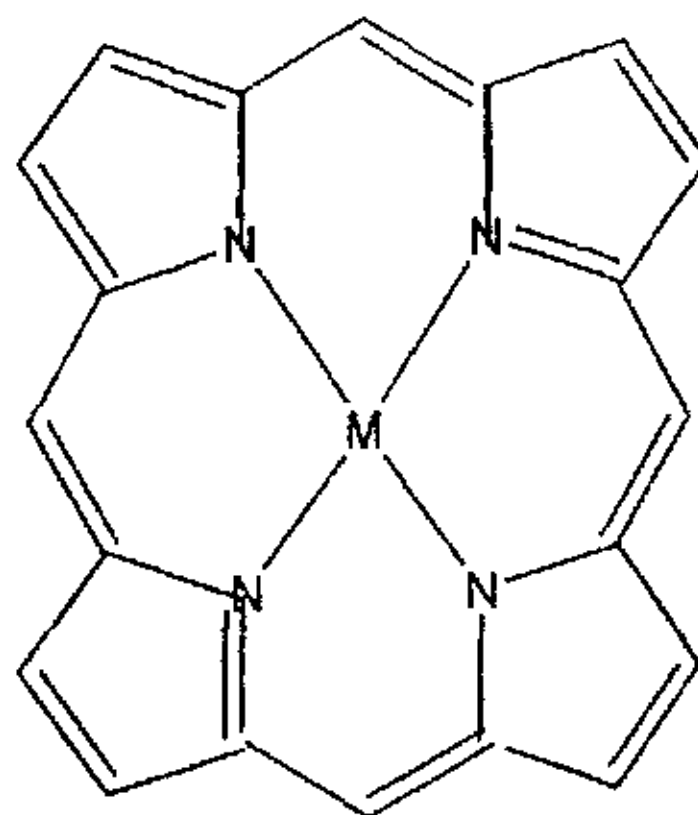


($n=4, 6, 8$)

II

这种 PPh-FeSO_4 型铁磁体倍受日、美、西班牙等国科学家的青睐。总之，含氮的金属有机(高分子)磁体凭借其优点将与导电高分子材料一起对电子工业、微波通讯产生重大影响。

胺类的金属络合物在生命过程中起着重要的作用，许多络合物本身就是有效的抗癌药物、杀菌剂和抗生素。众所周知，进行氧传递作用的血红蛋白酶，氧活化和电子传递的细胞色素 C 和细胞色素 P-450 及起酶催化作用的过氧化氢酶是金属铁卟啉系列，而进行光合作用的叶绿素却是金属镁卟啉。这些金属卟啉的共同之处是都含有卟啉。卟啉的结构如(III)所示：



III

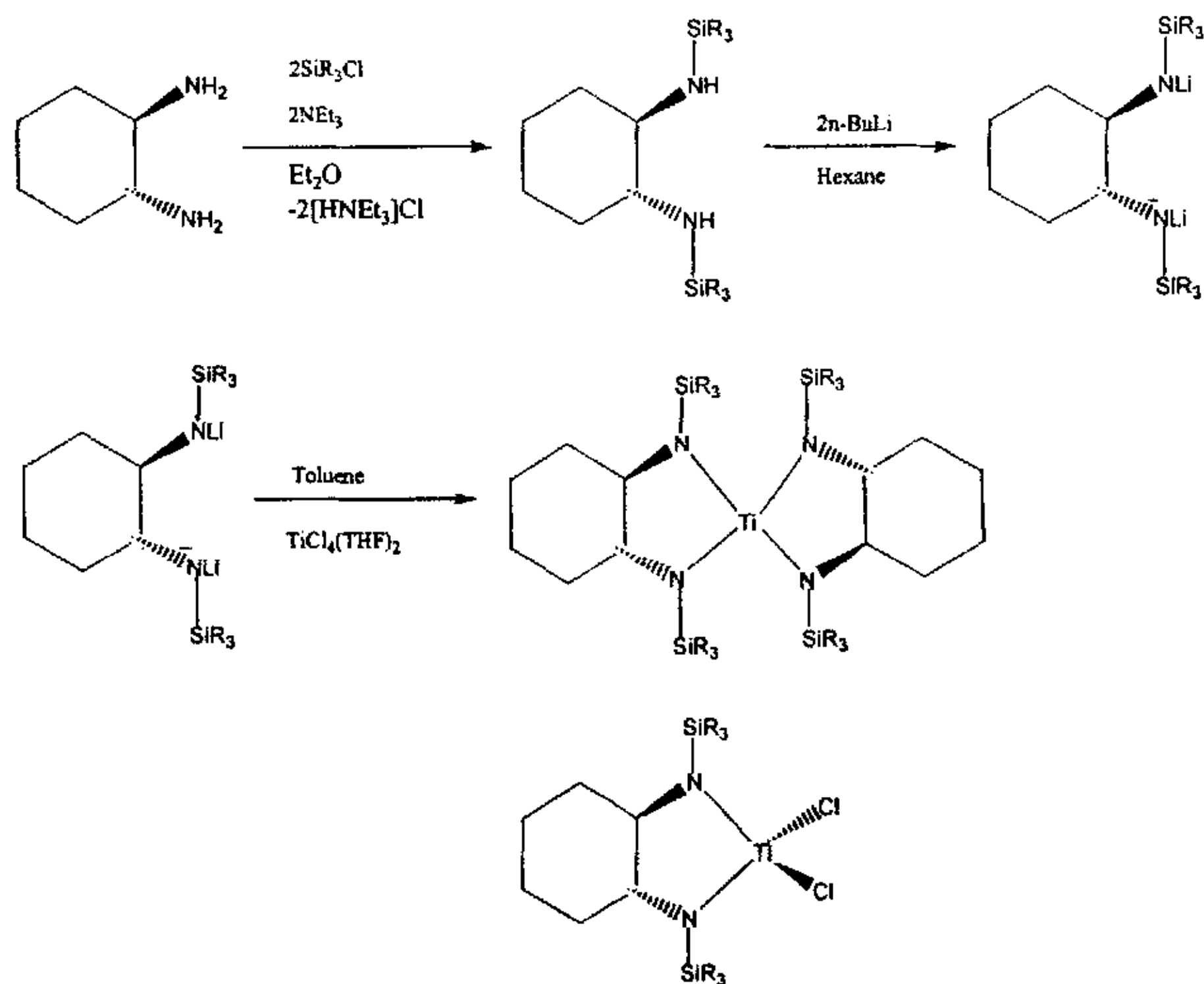
金属与其中的氮键合配位，嵌在环的中心。卟啉类化合物可以作为生物体系中的模型化合物，例如已有若干的铁卟啉络合物被人工合成出来并被很好的建立为血红素体系模型，在氧运载及活化领域产生重要的结果^[8]。另外 1969 年科学家们发现顺铂具有抗肿瘤活性^[9]，使人们对金属配合物抗癌药物寄予特别的希望。已经发现第Ⅷ族过渡金属配合物具有较好的抗癌效果，其配体对配合物的抗癌活性影响的顺序为： $\text{RNH}_2 > \text{R}_2\text{NH} > \text{R}_3\text{N}$ ， $\text{RNH}_2 > \text{NH}_3$ ，直链伯胺及碳链越长的活性越小，脂肪环胺比直链的活性高^[10]。人们对它的耐药性进行了大量的研究，发现改变胺配体能有效的消除耐药性^[11]，DACH(diaminocyclohexane)就是一种很重要的胺配体，有含此配体的两种新药已进入临床试验阶段。

胺类的金属化合物尤其是过渡金属的胺化物由于它们在结构上的多样性和新颖性，以及其催化反应特性与工业催化剂和生物催化剂的密切联系而引起化学家持久的浓厚兴趣。人们研究合成了多种胺、芳胺及脒基类的配体，因为其与金属茂和环戊二烯胺化化合物的类似性，发现它们与钛族的金属络合物对烯烃聚合有良好的催化性能。McConville 等人报道了丙烯基桥联的、芳香取代的二胺的钛的络合物在室温下能催化末端烯烃的聚合^[12]。Schroch 小组合成了氧桥联的双苯胺的锆衍生物对烯烃的活性聚合而言是良好的催化母体^[13-16]。

1.1.3 胺类配体及其金属络合物的发展状况

胺类配体及其金属络合物的潜在的应用价值，吸引着众多的科学家在这一方向进行深入的研究与探讨，并取得了显著的研究成果。

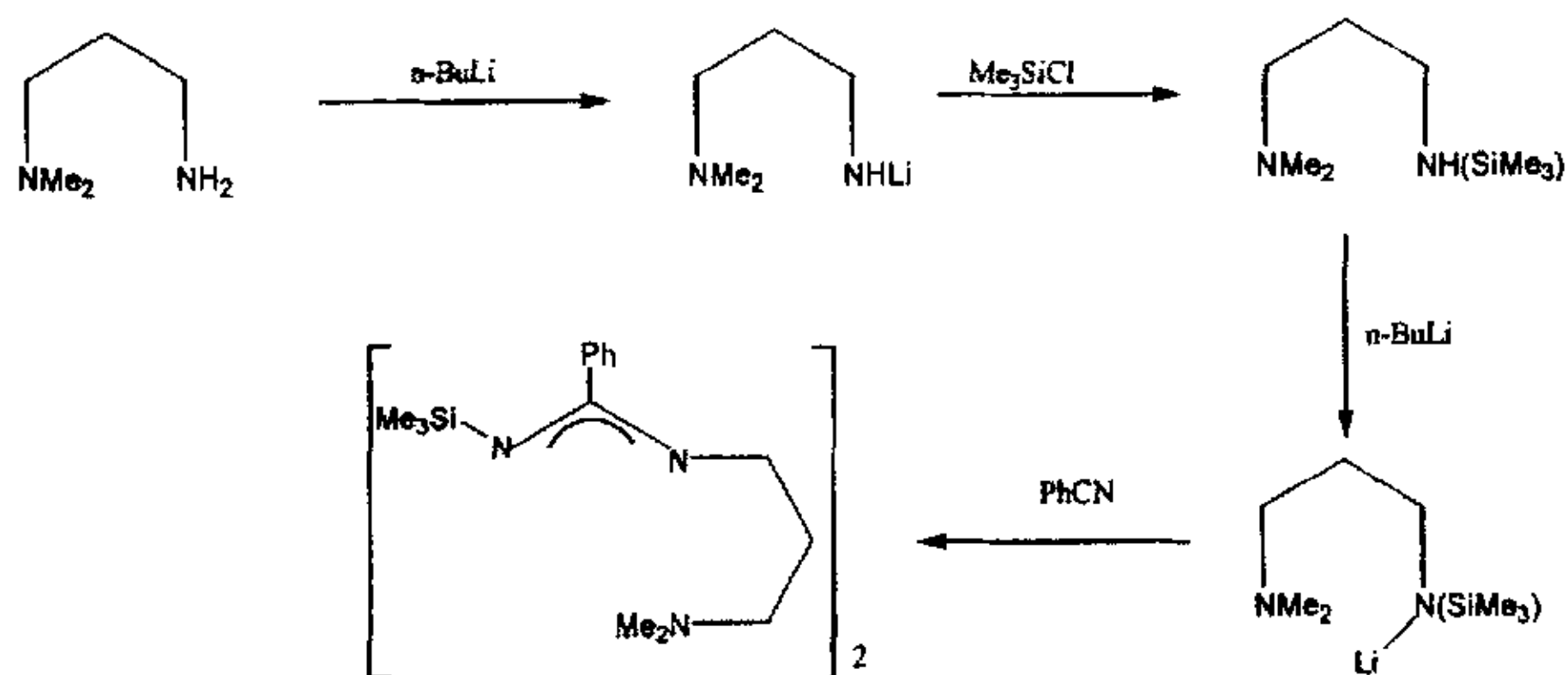
Richard.F.Jordan^[17]的研究小组利用环己二胺作为原料，在胺基上引入一些侧基 SiR_3 ($\text{SiMe}_3, \text{SiMe}_2\text{Ph}, \text{SiMePh}_2$) 修饰配体，再转化成它的反应性很强的碱金属络合物作为进一步反应的前体，研究与过渡金属卤化物作用的情况，见反应式 (1.5)：



(1.5)

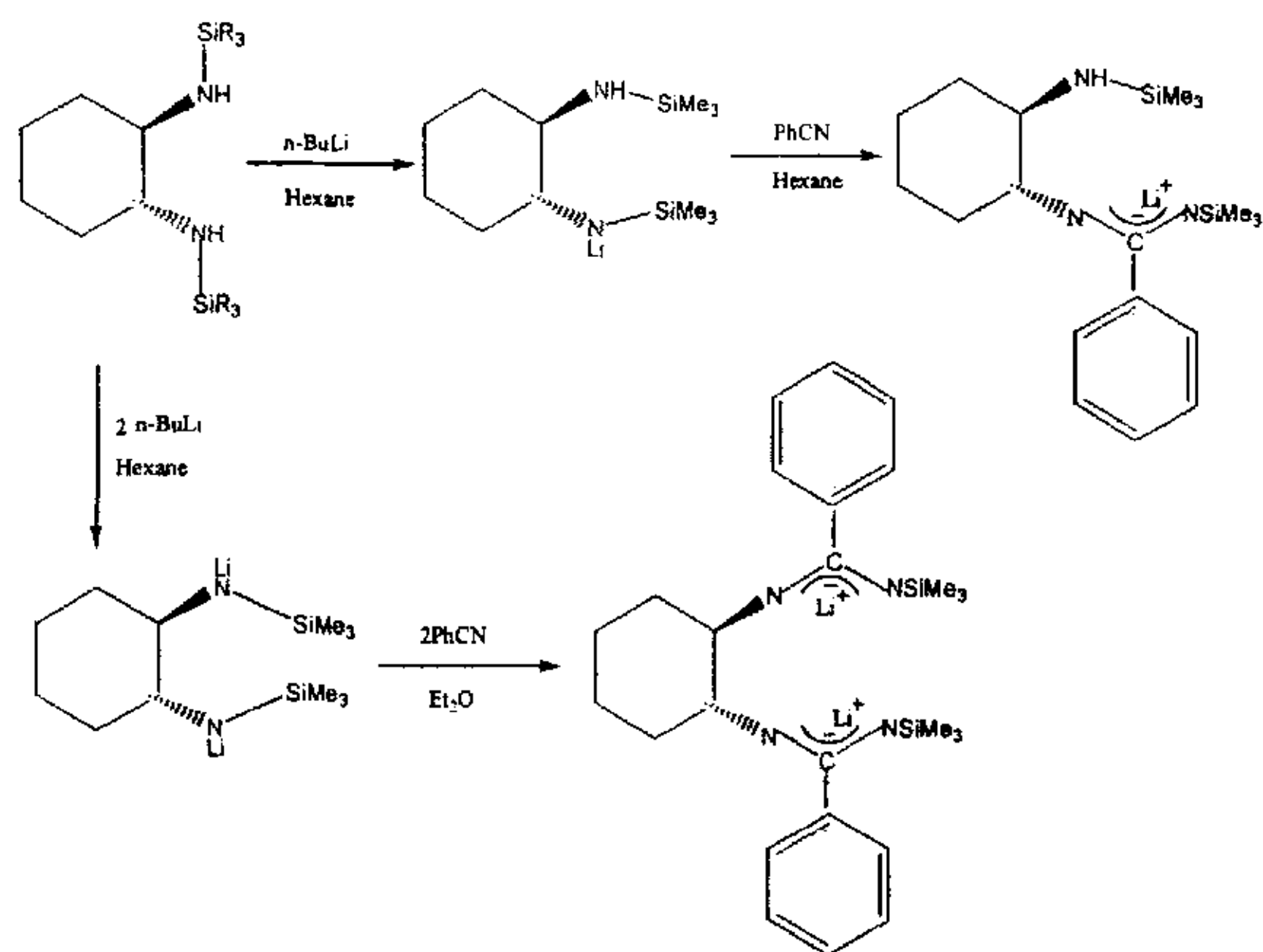
从上式中可以看出，该配体的锂盐与四氯化钛反应生成两种物质，即一种是四配位的化合物，一种是二配位的化合物。

Lappert 等人设计一种烷基桥联的二胺，与上不同的是，他没有直接与金属卤化物作用，而是在胺基上加了一个硅甲基来研究了它的加成反应，当它与腈发生加成时生成脒基类化合物^[18]。更为有趣的是，此过程中伴随着硅甲基的 1, 3 迁移，见反应式 (1.6)：



(1.6)

刘滇生教授为首的研究小组使用配体环己二胺作为反应的前体合成了三齿、四齿的脒基类化合物^[19]，见反应式 (1.7)：



(1.7)

这类化合物是良好的配体转移试剂，在不对称合成中有着重要的意义。

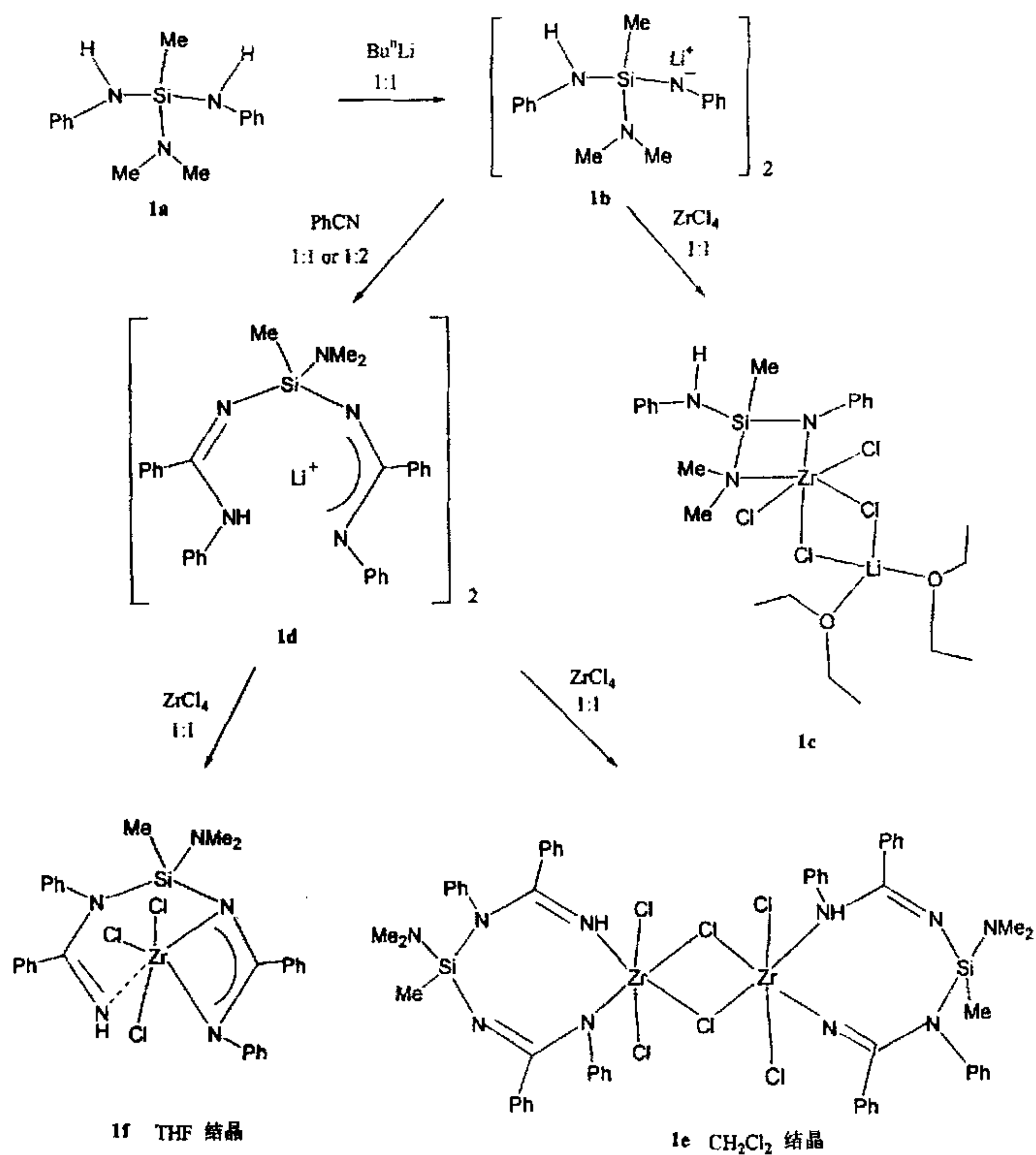
1. 2 研究目标

胺基类金属或非金属化合物是金属有机化合物中的一个重要分支。由于胺基本身的电子排布结构、电负性等特征，使胺基类化合物表现出许多特异性，因此倍受关注。另外，具有离域 π 键的脒基金属有机化合物拥有多种成键形式、末端氮原子的取代基易于改造等特点，使得它成为金属有机化学研究的热点之一。刘滇生教授的小组以手性环己二胺为母体进行该方面的研究，取得了显著的成果。为了进一步研究不同取代基的胺类配体对合成碱金属脒基化合物及过渡金属脒基化合物的影响，采用硅桥联的胺类配体进行实验。利用 $\text{ClSi}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ 设计合成了新颖的硅桥联三齿配体 $[\text{PhNHSi}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\text{NHPH}]1\text{a}$ ，通过与碱金属及过渡金属反应合成多齿胺类化合物，再进一步研究其结构、性能的关系。

1. 3 结果与讨论

通过一系列实验研究得到了三方面的结果：(1) 硅桥联三齿配体 $[\text{PhNHSi}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\text{NHPH}]1\text{a}$ 的合成；(2) 以配体 1a 为母体，通过直接锂化和锂化后再与脒加成得到了两种配体转移试剂①二胺类配体 $[\text{PhNHSi}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\text{NPh}]1\text{b}$ ，②双脒基单锂化物 $[\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{NHSi}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{Ph})]1\text{d}$ ，并且讨论了 1d 形成的机理；(3) 利用配体转移试剂 1b、1d 与金属卤化物（主要是四氯化锆）发生交换反应，得到锆络合物 1c、1e、1f，其中 1c 为锂原子和锆原子的混合双核化合物，1e 为氯桥联的不对称双核双脒基化合物，1f 为不对称单核双脒基化合物，值得注意的是 1e、1f 的母体结构与 1d 的

结构不同。见 Scheme 1.1



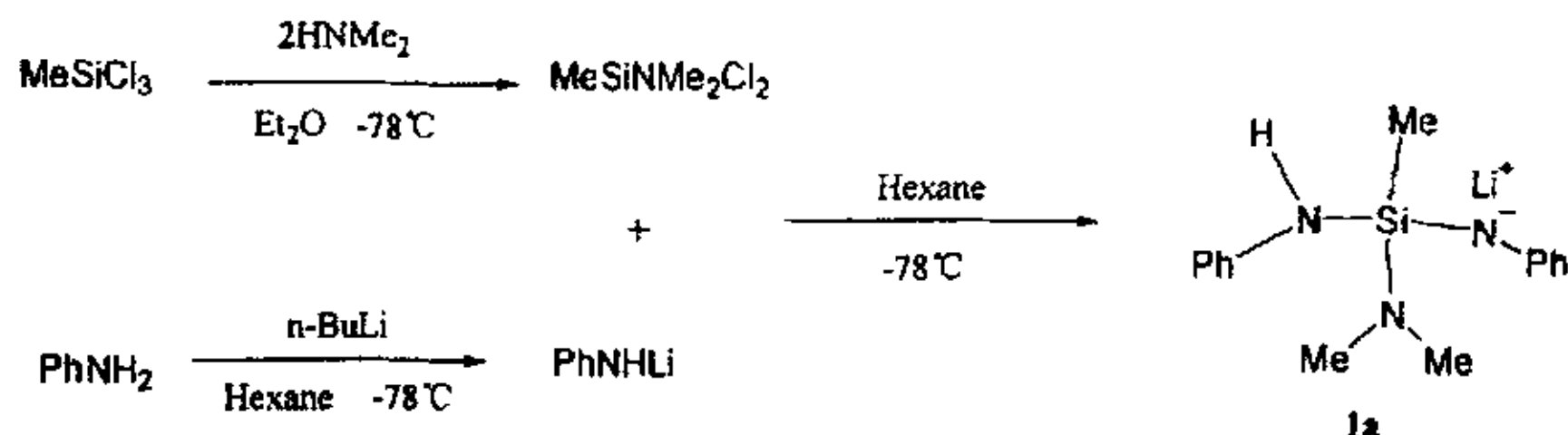
Scheme 1.1

1.3.1 硅桥联配体 $[\text{PhNHSi}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\text{NHPH}]$ 1a、 $\text{Li}[\text{PhNSi}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\text{NHPH}]$ 1b、硅桥联的双脒基单锂化合物 1d 的合成

1、硅桥联配体 $[\text{PhNHSi}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\text{NHPH}]$ 1a 的合成

对于含胺基的化合物来说，多胺多齿螯合配体比单胺单齿螯合配体有更多的特点。它

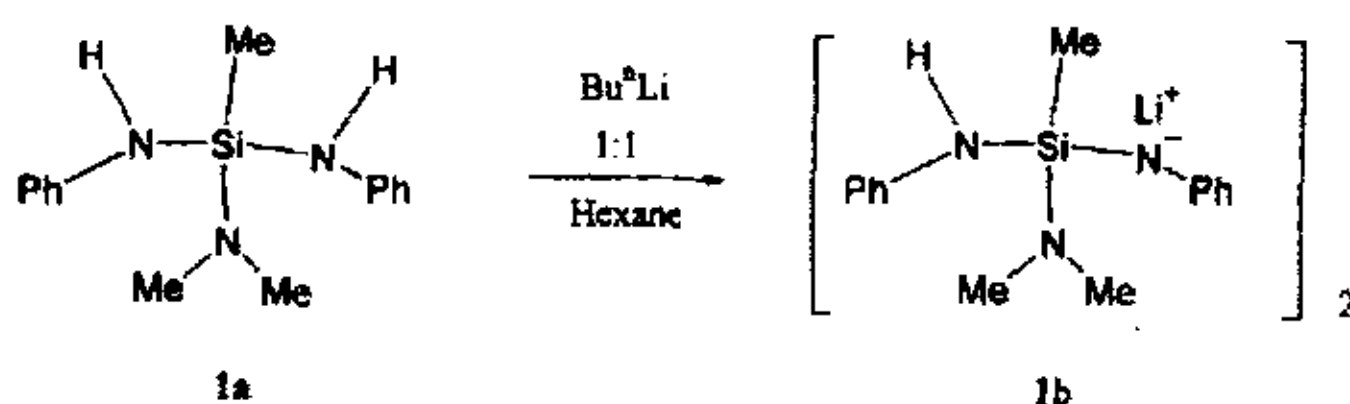
们可以控制目标产物的配位数、立体化学结构，增加金属中心的路易斯碱性，减弱分子内、分子间的转变过程^[20]。我们先用三氯甲基硅烷与是其两倍的二甲胺反应，制得二甲胺基取代的二氯甲基硅烷。然后再与苯胺基锂按照 1 : 2 的比例进行反应，制得多齿的螯合配体 1a，合成路线见 Scheme 1.2:



Scheme 1.2

2、 锂化合物 Li[PhNSi(Me)(NMe₂)NHPH]1b 的合成

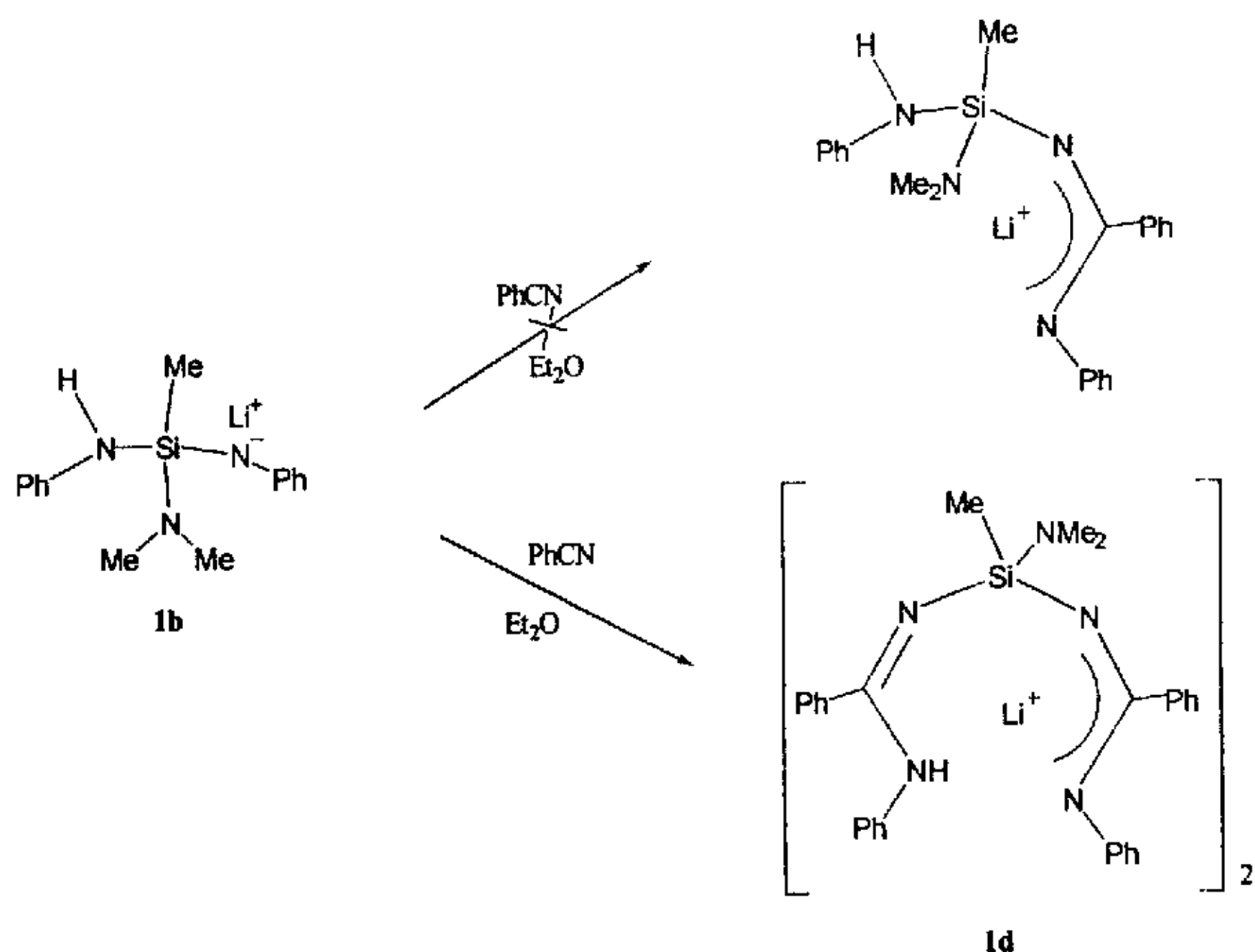
利用正己烷做溶剂，温度控制在-78℃时让配体化合物 1a 与丁基锂进行摩尔比为 1: 1 锂化的到 1b，在乙醚中结晶得到其晶体。反应路线见 Scheme 1.3 所示:



Scheme 1.3

3、 硅桥联的双脒基单锂化合物 1d 的合成

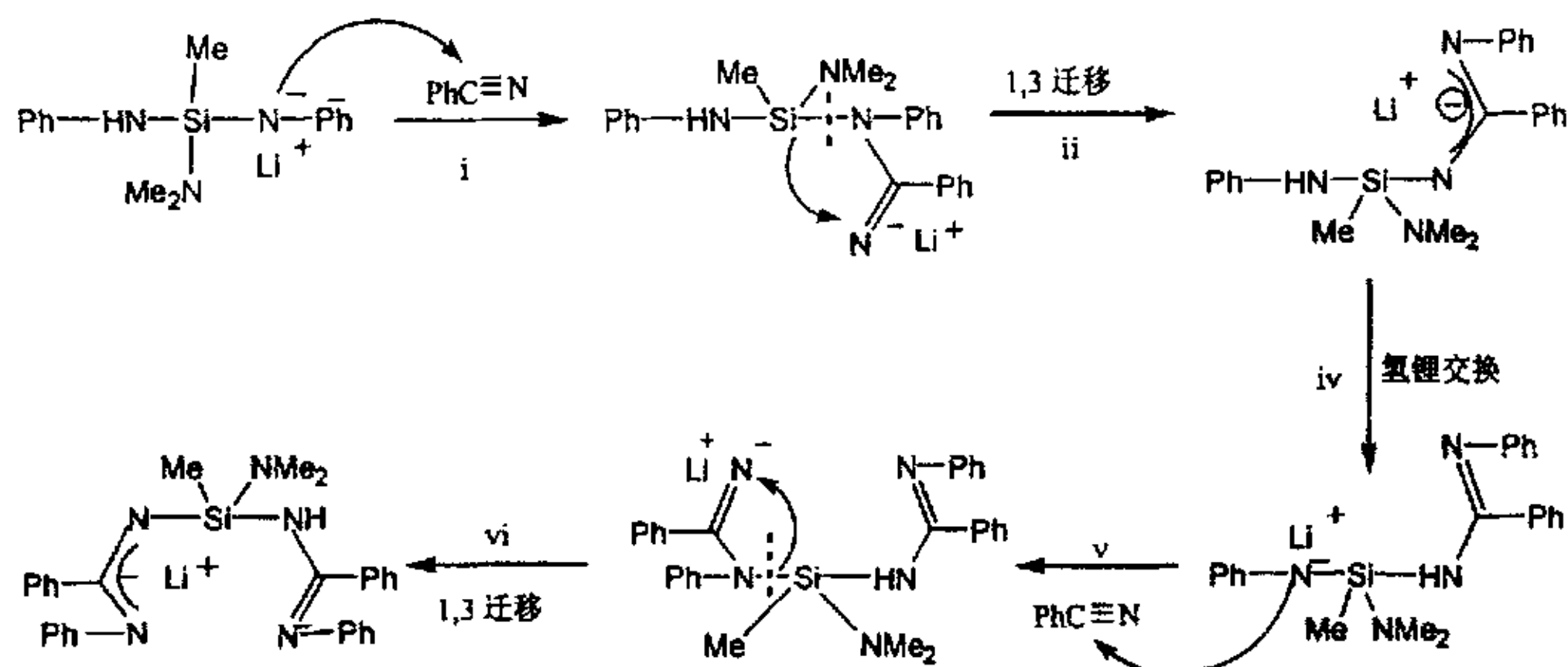
化合物 1b 作为一种反应性很强的配体转移试剂，易于与其它金属卤化物作用，同时它也可以与各种腈加成，得到具有普通 π 键或离域 π 键的脒基类化合物。我们利用这一反应，让它与苯腈按照 1 : 1 的比例在乙醚中作用，使得我们感到意外的是，得到的却是 1 : 2 的产 1d，当它与苯腈按照 1 : 2 的比例进行时，得到的也是相同的结果，见 Scheme 1.4 所示。从表象来看，与硅原子相连的两个氮原子上都没有苯环的存在，而在脒基末端的氮原子上却分别连着一个苯环。另外，化合物 1b 是单锂盐，而它却能发生两次加成，这与 $\text{Li}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ 和苯腈加成生成 β -二亚胺的锂盐的过程相似。



Scheme 1.4

4、硅桥联的双脒基单锂化合物 1d 合成机理的讨论

Lappert、刘滇生等人发现带硅甲基的氨基锂化合物在加腈时，伴随有硅甲基的 1, 3-迁移。此外刘滇生教授的研究小组发现带二甲胺基的硅甲基也可发生 1, 3-迁移。因此，我们认为该实验中是含有更大取代基团的硅基进行了迁移，且发生了两次迁移，迁移的基团也逐渐变大。设想化合物 **1d** 生成经历了五个步骤，如下 Scheme 1.5 所示：首先，化合物 **1b** 与一分子的苯腈发生简单的加成，生成普通的含 π 键的单脒基锂化物；其次，在硅原子与之相连的脒基氮原子处发生键的断裂，然后硅原子带着它上面的基团整体迁移到脒基末端的氮原子上，这是第一次硅基迁移，这时脒基双键是离域的；再次，由于苯胺基氮原子上的氢具有一定的酸性，很活泼，因此它与脒基相连的锂原子进行交换，即负电荷转移，这就导致了下一步的反应；第四步，前一步的产物进一步与另一分子的苯腈加成生成双脒基化合物；最后一步是带有脒基基团的硅基第二次 1, 3-迁移，得到最终的化合物 **1d**。在上面的步骤中，第二步、第三步及最后一步是整个过程的关键部分，是形成化合物 **1d** 的基础。含有较大取代基团的硅基迁移为合成带有手性金属化合物提供了一种重要的方法。



Scheme 1.5

1.3.2 化合物 1a、1b、1d 的 NMR 谱表征

1、化合物 1a NMR 谱表征

1a 化合物 1a 是对空气较为敏感的物质，因为它的结构中含有硅甲基，容易发生水解。它常温下为无色的粘稠状的液体，反应的收率是 45%； $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm): 0.43132 (s, 3H, SiMe), 2.60903 (s, 6H, NMe₂), 3.69999 (s, 2H, NH), 6.71637-6.77765 (d, 6H, of phenyl), 7.13693-7.18596 (d, 4H, of phenyl).

化合物的 $^1\text{H NMR}$ 谱图见图 1.1

2、锂化合物 $\text{Li}[\text{PhNSi}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\text{NHPH}]$ 1b 的结构表征

化合物 1b 是对空气非常敏感的无色粉末状固体，在乙醚溶剂中结晶得到无色的晶体，制备反应的收率为 95%； $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ (ppm): 0.380521 (s, 3H, SiMe), 2.5081 (s, 6H, NMe₂), 3.40965 (s, 1H, NH), 6.70374-6.72956 (d, 6H, of phenyl), 6.84179-6.89051 (d, 4H, of phenyl).

化合物 1b 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图， $^{13}\text{C NMR}$ 谱图见图 1.2、1.3。

3、硅桥联的双脒基单锂化合物 1d 的结构表征

(1) 化合物 1d 对空气很敏感，当在乙醚中结晶时，得到无色的、外观极为规则的块状晶体，产率为 74%。 $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ (ppm): 0.2187, 0.3566 (s, 3H, SiMe), 2.5542, 2.7585 (s, 6H, NMe₂), 6.8325-7.4691 (20 H, of phenyl).

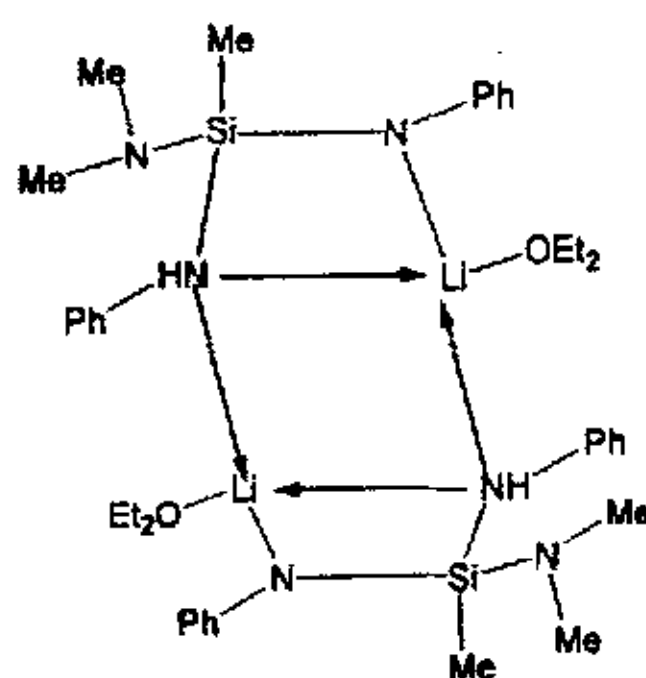
化合物 1d 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图见 1.3， $^{13}\text{C NMR}$ 谱图见图 1.4。

1.3.3 化合物 1b、1d 的单晶 X-射线衍射结构分析

1、 化合物 1b 单晶 X-射线衍射结构分析

化合物 1b 的 X-射线分子结构和原子数目见图 1.5；晶体参数及结构修正见表 1.1；原子坐标热参数见表 1.2；部分原子之间的键长和键角见表 1.3。

从化合物 1b 的分子结构图和晶体数据可看出这是一个二聚固体化合物，它的结构包括三个四元环，它们连在一起形成了一个类似船式的结构，包含四个四配位的氮原子。其中 N(1)-Si(1)-N(2)-Li(2) 环 I、N(4)-Li(1)-N(5)-Si(2) 环 II 两个分子内的四元环通过 Li(1)-N(2)-Li(2)-N(5) 环 III 这个分子间的四元环连接在一起。从键角方面看：N(2)-Li(1)-N(5) 的键角为 $101.6(3)^\circ$ ，N(5)-Li(2)-N(2) 的键角为 $103.7(3)^\circ$ ，Li(1)-N(2)-Li(2) 的键角为 $77.0(3)^\circ$ ，Li(1)-N(5)-Li(2) 的键角为 $76.8(3)^\circ$ ，总的内角和近似于 360° ，说明这四个原子几乎在同一个平面上；N(5)-Li(1)-N(4) 的键角为 $78.4(3)^\circ$ ，Si(2)-N(5)-Li(1) 的键角为 $90.9(2)^\circ$ ，N(5)-Si(2)-N(4) 的键角为 $104.45(14)^\circ$ 说明环 I、环 II 为不规则四边形。从键长来看：Li(1)-N(2) 的键长为 $2.097(7) \text{ \AA}$ ，Li(1)-N(5) 的键长为 $2.118(7) \text{ \AA}$ ，Li(1)-N(4) 的键长为 $2.210(7) \text{ \AA}$ 说明锂原子与一个氮原子成共价键，而与其他两个氮原子则成配位键，并且每个锂原子都与一个乙醚分子的氧配位以达到锂原子外围电子层的饱和结构。见 Scheme 1.6 所示：



Scheme 1.6

2、 锂化物 1d 单晶 X-射线衍射结构分析

化合物 1d 的 X-射线分子结构和原子数目见图 1.6；晶体参数及结构修正见表 1.4；原子坐标热参数见表 1.5；部分原子之间的键长和键角见表 1.6。

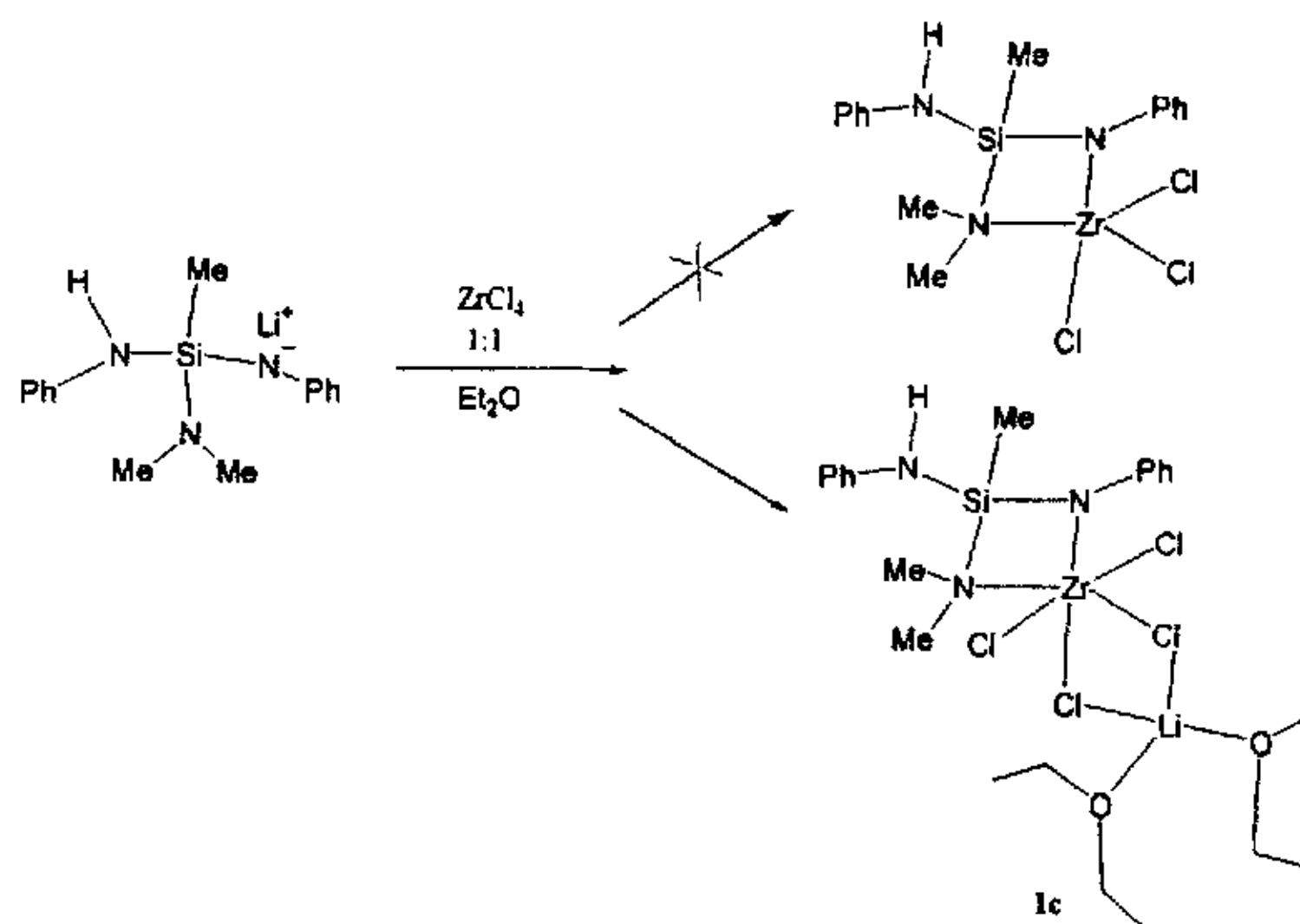
从图 1.10 中可以看出锂化物 1d 是以二聚体的形式存在，是中心对称的。其中的两个锂原子都是四配位，分别与四个氮原子结合在一起。另外，分子中氮原子也是四配位的，它们与硅原子、碳原子以及锂原子以化学键、配位键的形式彼此连接，构成了两个六元环、两个四元环和一个八元环。从键角方面来看，四元环 N(4)-Li(1A)-N(3)-C(14) 中的内角

N(4)-C(14)-N(3)为 $117.75(19)^\circ$ ，C(14)-N(4)-Li(1A)为 $89.17(18)^\circ$ ，C(14)-N(3)-Li(1A)为 $85.81(16)^\circ$ ，N(4)-Li(1A)-N(3)为 $66.99(13)^\circ$ ，总和为 359.72° ，说明这四元环的四个原子共面的。而六元环Si(1)-N(2)-C(7)-N(1)-Li(1)-N(5)为变形的六边形。对于八元环，它是连接两分子锂盐的桥梁。从键长来看，Li(1)-N(4A)为 $2.029(4) \text{ \AA}$ ，Li(1)-N(1)为 $2.094(4) \text{ \AA}$ ，Li(1)-N(3A)为 $2.096(4) \text{ \AA}$ ，Li(1)-N(5)为 $2.123(4) \text{ \AA}$ ，这表明Li(1)与N(4A)是共价键，Li(1A)与N(4)是共价键，而其他氮原子与这两个锂原子则是配位键。因为N(3)-C(14)为 $1.340(2) \text{ \AA}$ ，N(4)-C(14)为 $1.319(3) \text{ \AA}$ ，两者相差不多，说明该双 π -键是离域的。N(1)-C(7)为 $1.299(2) \text{ \AA}$ ，N(2)-C(7)为 $1.362(2) \text{ \AA}$ ，说明双键在N(1)和C(7)之间。

1.3.4 锆络合物1c、1e、1f的合成

1、混合双核化合物1c的合成

该化合物是由化合物 **1b** $\text{Li}[\text{PhNSi}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\text{NHPH}]$ 与四氯化锆按照 1 : 1 的比例在乙醚中反应，本希望能够得到锆络合物 $[\text{PhNSi}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\text{NHPH}]\text{ZrCl}_3$ ，但出乎意料的是，得到的却是一种同时含锂和锆原子的混合双核离子化合物 **1c**， $[\text{PhNSi}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\text{NHPH}]$ 作为一个大阴离子存在，其中的两个氮原子与锆原子形成配位键，而锂原子则处于分子的外围，与四氯化锆中的两个氯原子配位，并且有两个乙醚分子也参与与锂原子的配位。见 Scheme 1.7 所示：

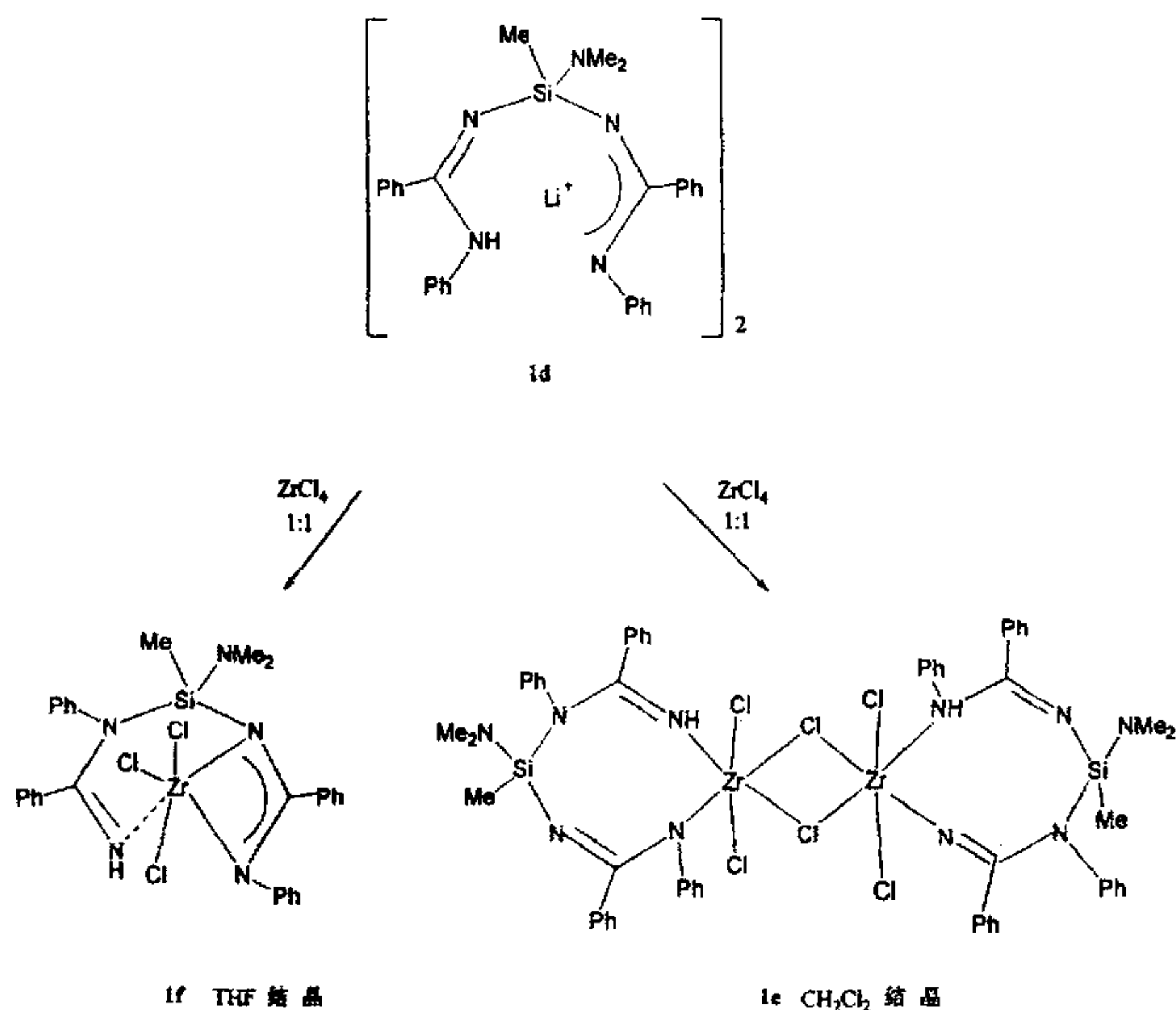


Scheme 1.7

2、锆络合物1e, 1f的合成

化合物 **1d** 做为一种反应性强的配体转移试剂，我们用它与四氯化锆反应希望得到相

应结构的络合物。结果却出人意外，在二氯甲烷中结晶得到一种氯桥联的双核锆络合物 1e，当在四氢呋喃中结晶时，得到的是锆络合物 1f。在 1e, 1f 中发现一个奇怪的现象，硅两边基团的结构不和锂盐 1d 的相同，与硅原子相连的一个氮原子上连着苯环，相当于 1,3-硅基团的逆向迁移，即回到原来未迁移前的结构见 Scheme 1.8 所示。这说明 1d 与锆作用不是一个简单的脱去氯化锂的过程，可能由于空间立体效应的影响，使反应过程中发生了结构的重组，具体的机理还有待进一步验证。



Scheme 1.8

1.3.5 锆络合物 1c、1e、1f 的 NMR 谱表征

1、锆络合物 1c 的结构表征

化合物 1c 是一种对空气较为敏感的物质，为白色晶体，其化学性质不活泼，可在二氯甲烷中结晶，收率为 80%， $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm): 0.70546 (s, 3H, SiMe), 2.91001 (s, 6H, NMe_2), 1.21983-1.23986 (12H, CH_3 of ether), 3.63320 (8H, $-\text{CH}_2-$ of ether), 6.78608-7.16310 (10H, of phenyl).

化合物 1c 的 ^1H NMR 谱图见 1.7, ^{13}C NMR 谱图见图 1.8。

2、 锆络合物 1e、1f 的结构表征

锆络合物 1e, 1f 是一种对空气不太敏感的化合物, 均为无色的晶体。

1e ^1H NMR(CDCl_3) (ppm): 0.0311 (6H, SiMe), 2.7444 (12H, NMe₂), 6.6134-7.2781 (40H, of pheny).

1f ^1H NMR(CDCl_3) (ppm): 0.0583 (3H, SiMe), 2.3441, 2.7696 (6H, NMe₂) 6.9915-7.2485 (20H, of pheny).

1.3.6 锆络合物 1c、1e、1f 的单晶 X-射线衍射结构分析

1、 化合物 1c 的 X-射线衍射结构分析

化合物 1c 的 X-射线分子结构和原子数目见图 1.9; 晶体参数及结构修正见表 1.7; 原子坐标热参数见表 1.8; 部分原子之间的键长和键角见表 1.9。

从单晶化合物 1c 的 X-射线分子结构图中, 可以看出这是一个混合双核化合物, 含有锂原子和锆原子两种金属原子。锆原子与配体中的两个氮原子 (一个是被锂化的氮原子, 另一个是二甲基胺基中的氮原子), 形成一个 N(3)-Si(1)-C(12)-Zr 组成的四元环, 而锂原子则与四氯化锆中的两个氯以及乙醚中的氧原子配位, 也形成一个由 C(1)-Zr-Cl(4)-Li(1)组成的四元环。这两个环通过公用的锆原子连接在一起。其中, N(3)-Zr-N(1)为 $68.87(19)^\circ$, N(3)-Si(1)-N(1)为 $92.3(2)^\circ$, Cl(1)-Zr-Cl(4)为 $83.76(6)^\circ$, Cl(1)-Li-Cl(4)为 $87.5(4)^\circ$, Cl(4)-Li-O(1)为 $110.0(6)^\circ$, Cl(4)-Li-O(2)为 $106.9(6)^\circ$; 从键长方面来看, N(1)-Zr 为 $2.065(5)\text{Å}$, N(3)-Zr 为 $2.387(5)\text{Å}$, 这说明带负电的氮原子与锆的配位性比中性的二甲基胺基中的氮原子的强, 即氮负离子的给电子能力更强。Zr-Cl(1)的键长为 $2.4680(17)\text{Å}$, Zr-Cl(4)的键长为 $2.5252(18)\text{Å}$, Zr-Cl(2)的键长为 $2.4427(18)\text{Å}$, Zr-Cl(3)的键长为 $2.4515(29)\text{Å}$, 可以看出与锂原子配位的氯原子由于受到带正电的锂离子的吸引, 导致它们与锆原子的配位较其它的两个氯原子弱些, 即键长略有增长。Li-O(1)为 $1.933(14)\text{Å}$, Li-O(2)为 $1.887(14)\text{Å}$, Li-Cl(4)为 $2.424(12)\text{Å}$, Li-Cl(4)为 $2.398(12)\text{Å}$, 锂原子与氧原子及两个配位的氯原子一起构成一个变形的四面体, 锂原子位于四面体的中心。

2、 锆络合物 1e、1f 的单晶 X-射线衍射结构分析

对于化合物 1e 的 X-射线衍射的晶体结构由于 R 因子大于 10%, 没有对键角和键长作进一步的讨论。它的单晶 X-射线衍射、分子结构和原子数目见图 1.10。

化合物 1e 的 X-射线分子结构和原子数目见图 1.11; 晶体参数及结构修正见表 1.10; 原子坐标热参数见表 1.11; 部分原子之间的键长和键角见表 1.12。

从化合物 1f 的分子结构图和晶体数据可看出该化合物是硅桥联的不对称的双脒基锆

化合物，一侧是苯基与脞基末端的氮原子 N(1) 相连，另一侧苯基在与硅原子相连的脞基氮原子 N(3) 上。分子中有五个氮原子即有五个可能位点，其中三个氮原子参与与锆原子的配位并与之形成两个环，一个是由 N(2)-Si(1)-N(3)-C(1)-N(4)-Zr(1) 组成的变形的六元环，另一个是由 N(2)-C(17)-N(1)-Zr(1) 组成的四元环。从键长来看，N(4)-Zr(1) 是 2.287 (4) Å，略长于 N(1)-Zr(1) [2.239 (4) Å] 和 N(2)-Zr(1) [2.222 (4) Å]，这可能是由于 N(2)-C(17)-N(1) 中双键离域程度较大的缘故，如 N(1)-C(17) 的键长是 1.314(7) Å，N(2)-C(17) 的键长是 1.354(6) Å，N(3)-C(1) 的键长是 1.363(7) Å，N(4)-C(1) 的键长是 1.304(7) Å。在四元环中 N(2)-C(17)-N(1) 的键角为 111.0 (5)°，N(2)-Zr(1)-N(1) 的键角为 59.06 (16)°，C(17)-N(1)-Zr(1) 的键角为 95.1(3)，Zr(1)-N(2)-C(17) 的键角为 94.7 (3)，内角和接近 360°，说明这四个原子在同一个平面内。

1. 4 实验部分

条件：所有反应都是在经钾柱干燥处理的高纯氮气、氩气保护下，采用标准的 Schlenk 技术进行的（特殊情况将注明）。

溶剂：石油醚经浓硫酸、高锰酸钾、碳酸钠处理，再经钠丝干燥回流后使用；乙醚、四氢呋喃、苯、甲苯都经钠钾合金干燥处理回流后使用；二氯甲烷经浓硫酸、五氧化二磷干燥蒸馏而得。

仪器：核磁图谱由山西大学测试中心的瑞士 Bruker DKX300MHz 核磁共振仪测定；元素分析由山西煤炭化学研究所测定；晶体结构由山西大学测试中心的瑞士 Bruker SMART APEXCCD X-Ray 单晶衍射仪测定。

1、丁基锂的制备：

取 28 克锂带 (4mol)，预先由少许的碘活化，加入 1000ml 正己烷，保持在 0℃（冰浴中），搅拌，慢慢滴入 210 ml 新蒸馏的氯代正丁烷 (2 mol)，大约需要 10 小时，然后恢复室温再搅拌 2 小时，静置，过滤，得到浓度为 1.6mol/L 的无色丁基锂溶液，产率 80%。

2、SiMeNMe₂(NHPH)₂ 1a 的合成

取苯胺 9.313g (0.1 mol) 溶解在正己烷中，然后冷却至 -78℃（丙酮浴），搅拌的过程中慢慢的滴加正丁基锂 85.8 ml (1.165 mol/L)，在低温下维持 1-2 小时，反应产生大量的白色沉淀，恢复室温后再反应 8 小时。接下来再冷却至 -78℃，慢慢的加入 SiMeNMe₂Cl₂ 7.9g，同样在低温下维持 1-2 小时，然后在室温下充分反应 12 小时，静置，过滤。进行减压蒸馏，在 5-8mmHg 下收集 220℃ 馏分，得到无色的粘稠液体 7.2 g 即为产物，产率为 45%。

3、Li[N(Ph)SiMe(NMe₂)(NHPH)] 1b 的合成

将 SiMeNMe₂(NHPH)₂ 取 2.130 g (0.00745 mol) 溶解在适量的正己烷中，然后冷却

至 -78°C (丙酮浴), 搅拌的过程中慢慢的滴加正丁基锂 6.4 ml (1.165 mol/L), 在低温下维持 1-2 小时, 恢复室温后再反应 12 小时, 反应先是产生大量的白色沉淀, 后有部分在温度升高后溶解。再抽干溶剂, 加入乙醚, 结晶, 得到无色的晶体。

4、 锆络合物 1c 合成

将 $\text{Li}[\text{N}(\text{Ph})\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{NHPH}]$ 取 1.168 g (0.0042 mol) 溶解在乙醚溶剂中, 然后冷却至 -78°C , 加入 ZrCl_4 0.981 g, 恢复室温后再反应 18 小时, 有大量的白色沉淀生成, 反应完全后, 抽干乙醚, 加入二氯甲烷进行萃取, 结晶, 得到无色的晶体 1.41 g, 产率为 80%。

5、 锂化合物 1d 的合成

将 $\text{Li}[\text{N}(\text{Ph})\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{NHPH}]$ 取 0.584 g (0.0021 mol) 溶解在乙醚溶剂中, 然后冷却至 0°C , 加入 PhCN 0.981g (0.0042 mol)。溶液立即从无色变成橘黄色, 恢复室温后再反应 18 小时。然后静置, 过滤, 抽去部分乙醚, 在室温中放置结晶, 得到无色的块状晶体。产率为 74%。

6、 锆络合物 1e, 1f 的合成

将 $\text{Li}[\text{N}(\text{Ph})\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{NHPH}]$ 取 0.001869 mol 溶解在乙醚溶剂中, 冷却至 0°C (冰水浴) 再加入 PhCN 0.18 ml, 反应 12 小时后, 冷却至 -78°C , 加入 ZrCl_4 0.412 g, 自然恢复室温后再反应 18 小时, 然后抽干溶剂, 用二氯甲烷进行萃取, 结晶, 得到无色的晶体 1d 0.61g, 产率为 42%。用二氯甲烷进行萃取后抽干, 用四氢呋喃溶解, 结晶, 得到无色的晶体即为 1e。

附录 I

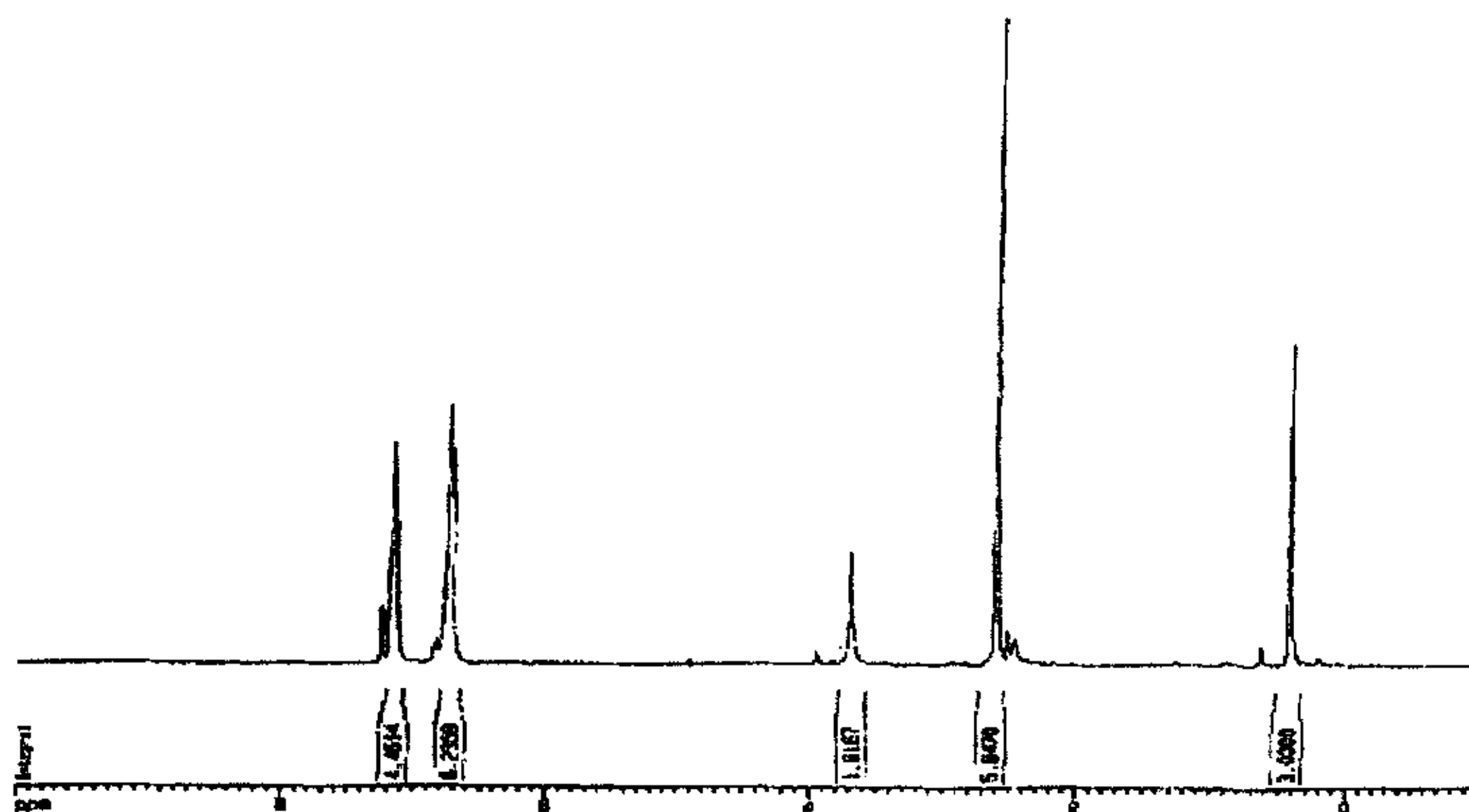


图 1.1: 1a 的 ^1H NMR 谱

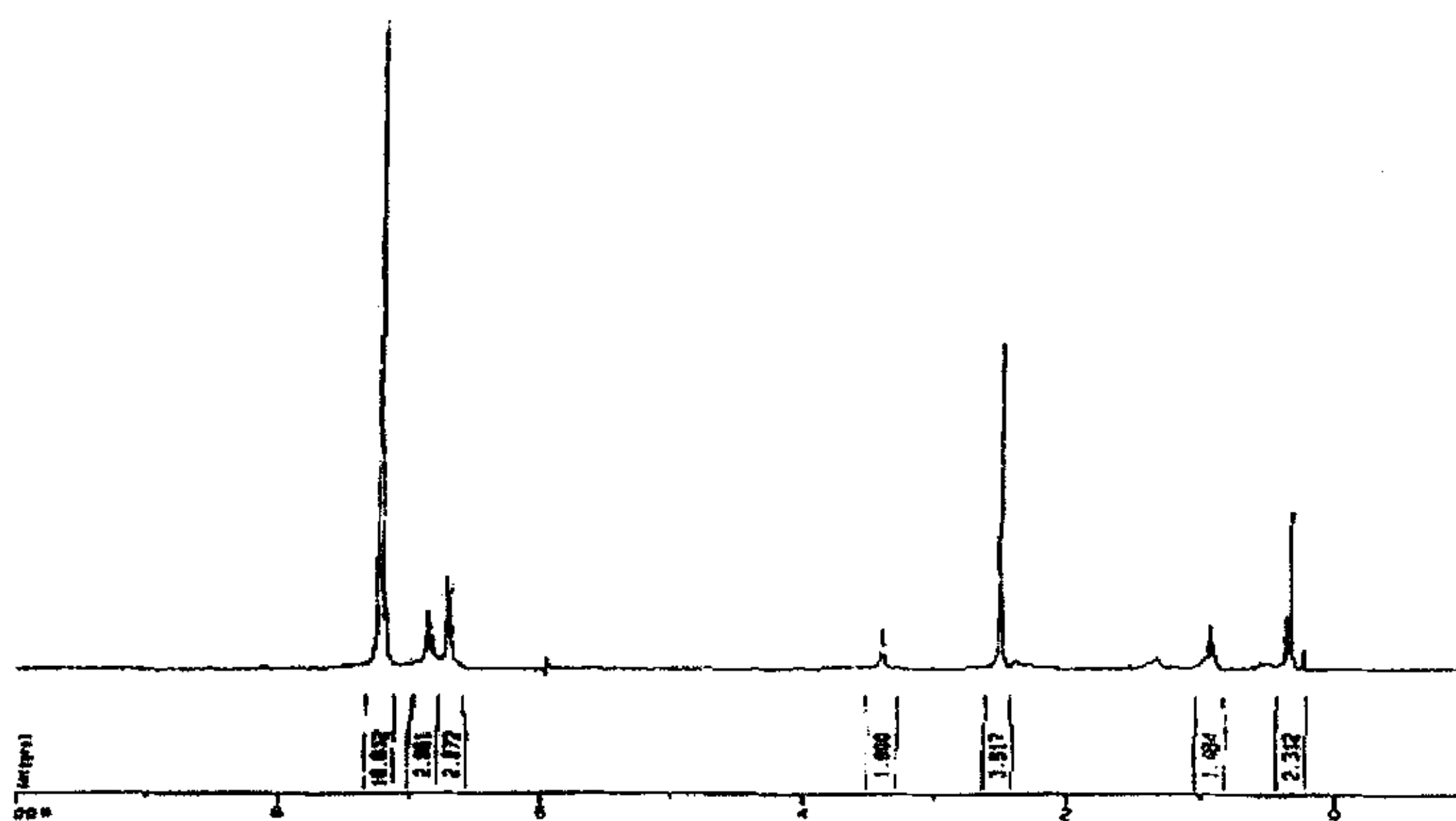


图 1.2: 1b 的 ^1H NMR 谱

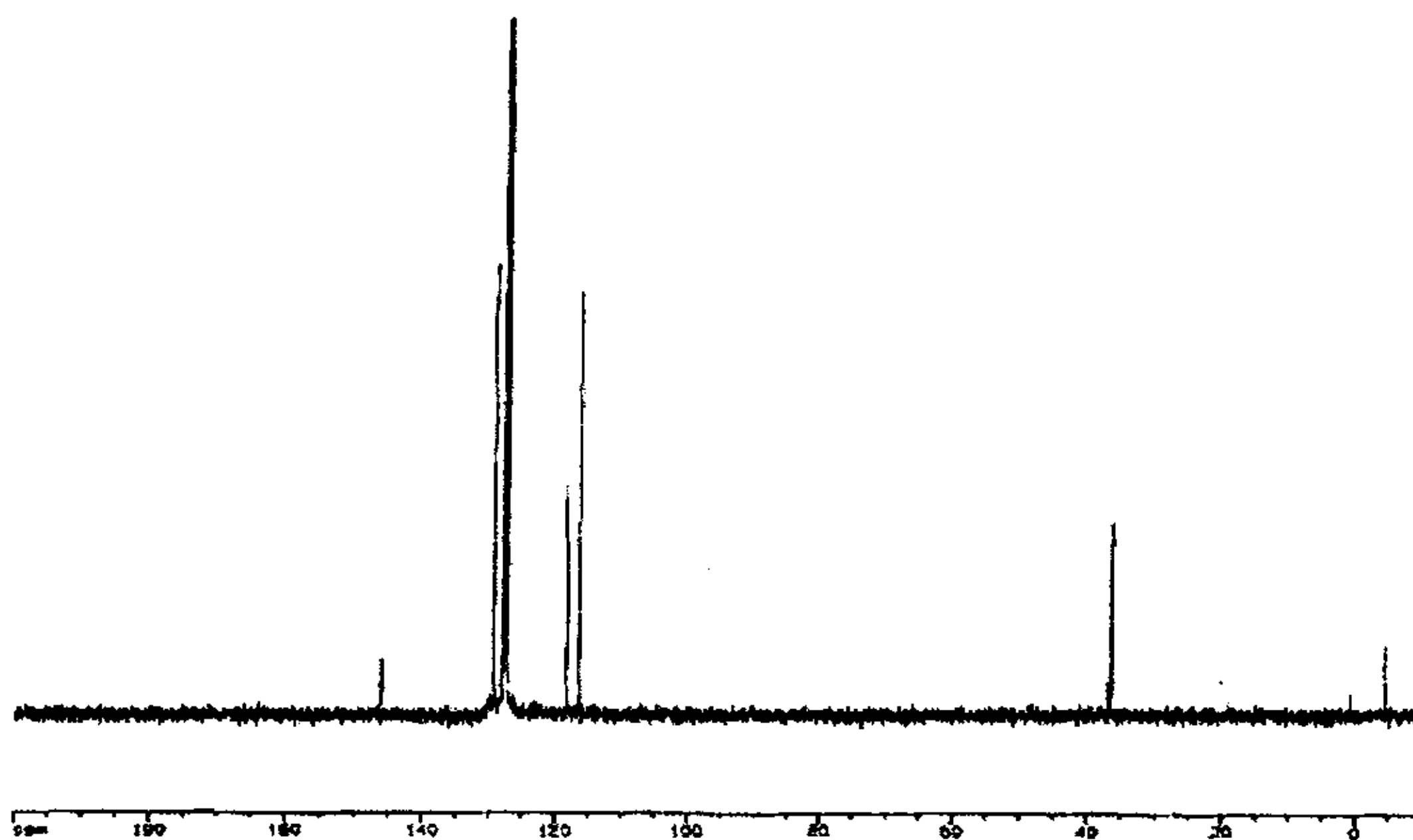


图 1.3: 1b 的 ^{13}C NMR 谱

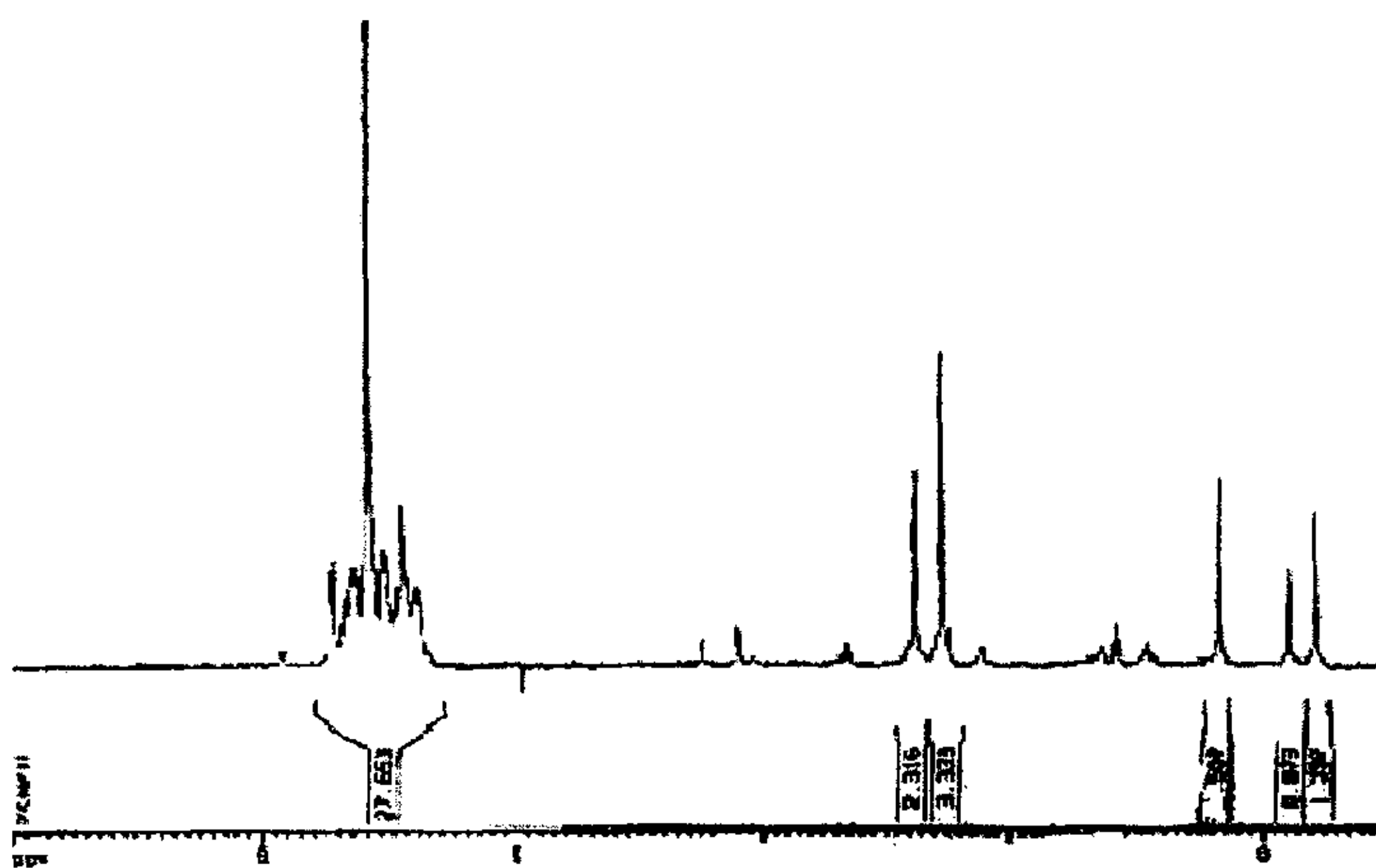


图 1.4: 1d 的 ^1H NMR 谱

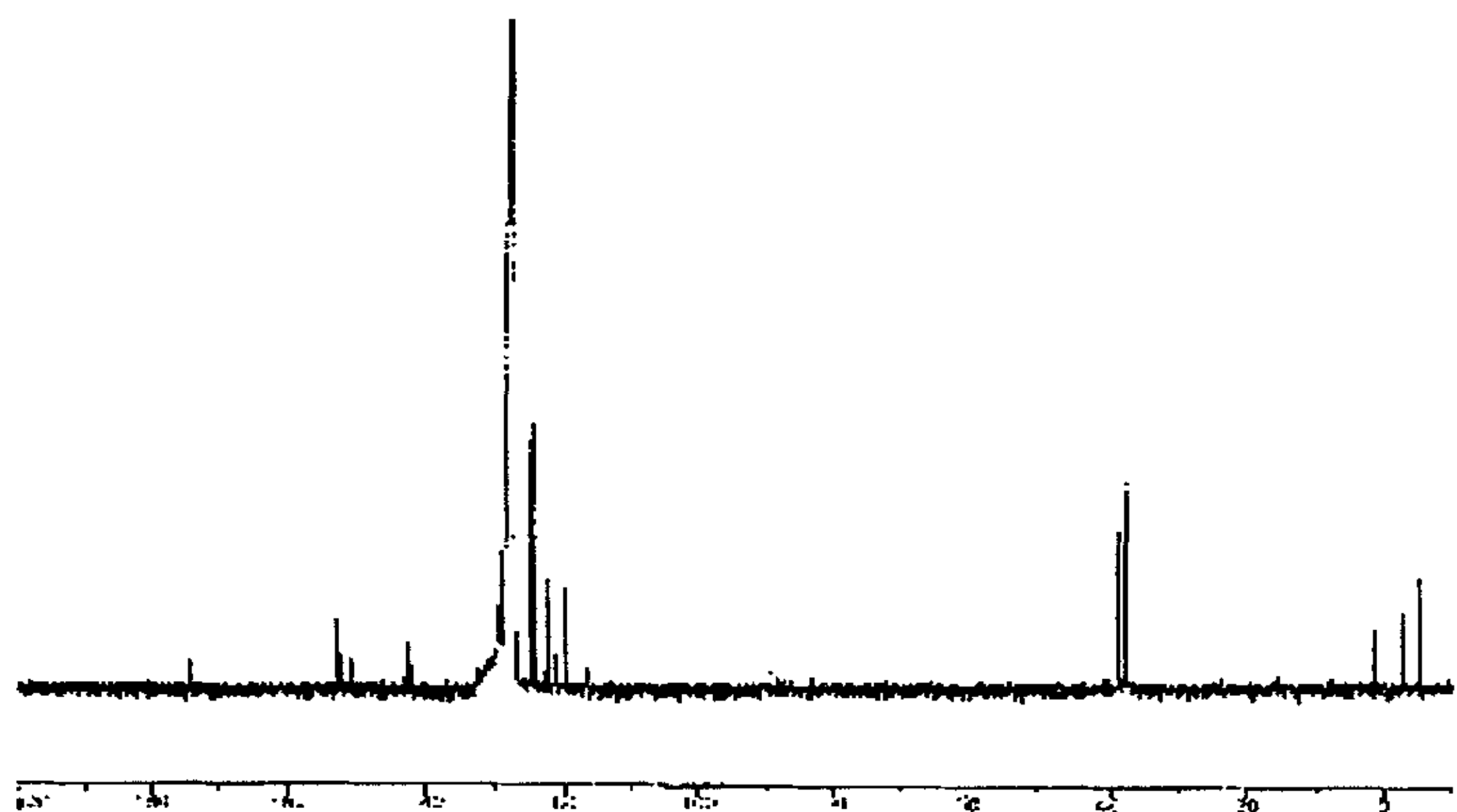


图 1.5: 1d 的 ^{13}C NMR 谱

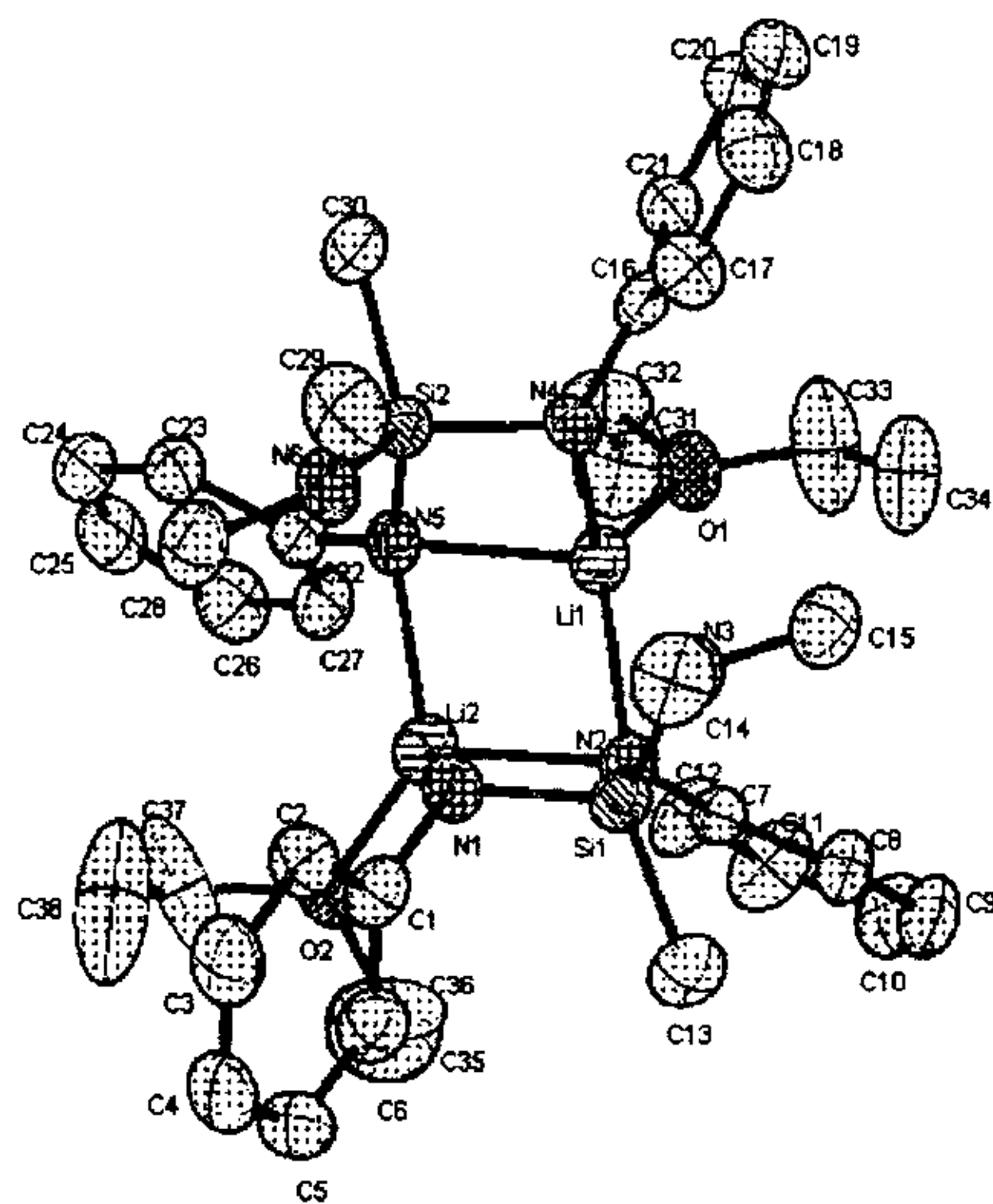


图 1.6: 化合物 1b 的分子结构和原子数目图

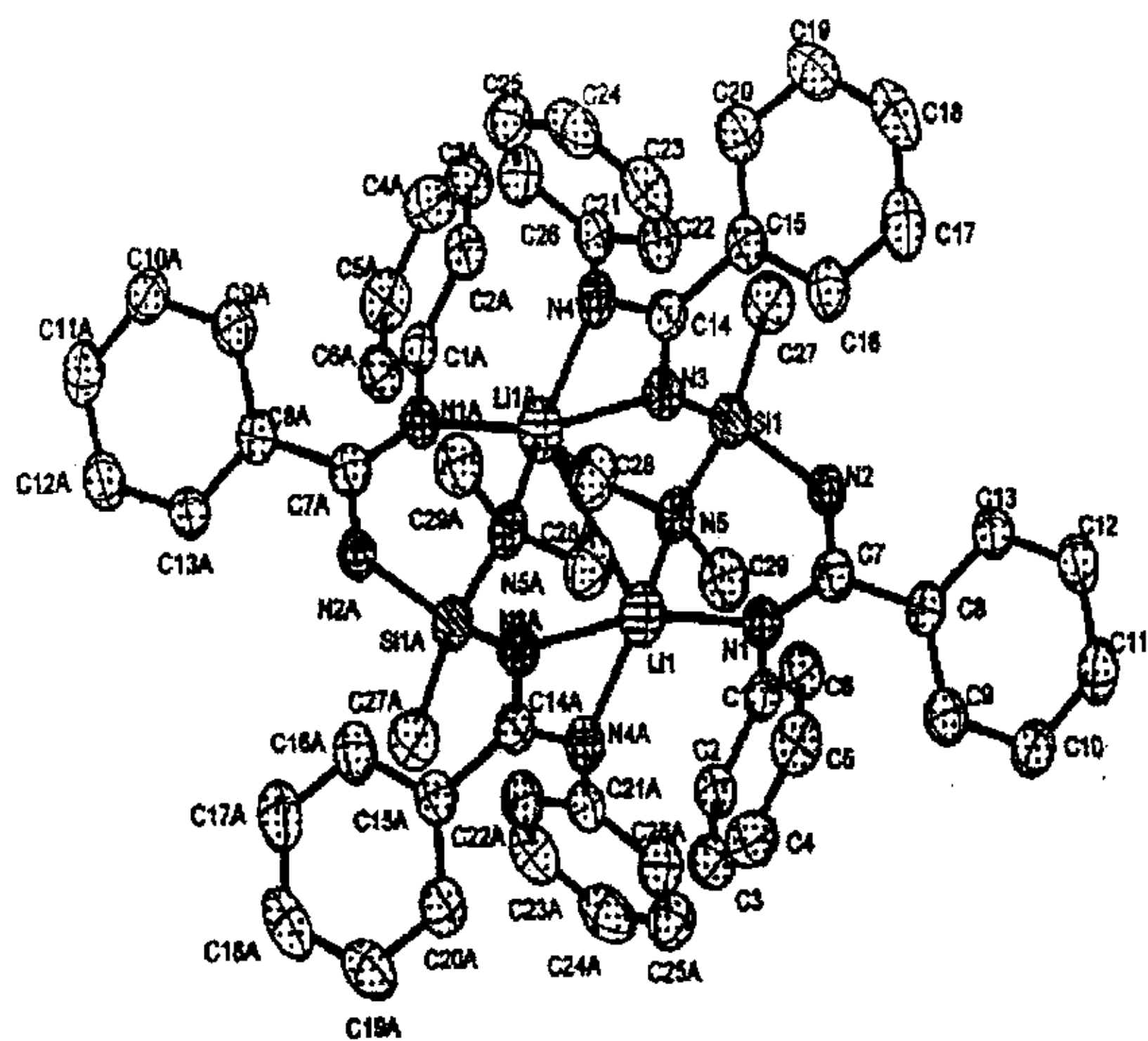


图 1.7: 1d 的分子结构和原子数目图

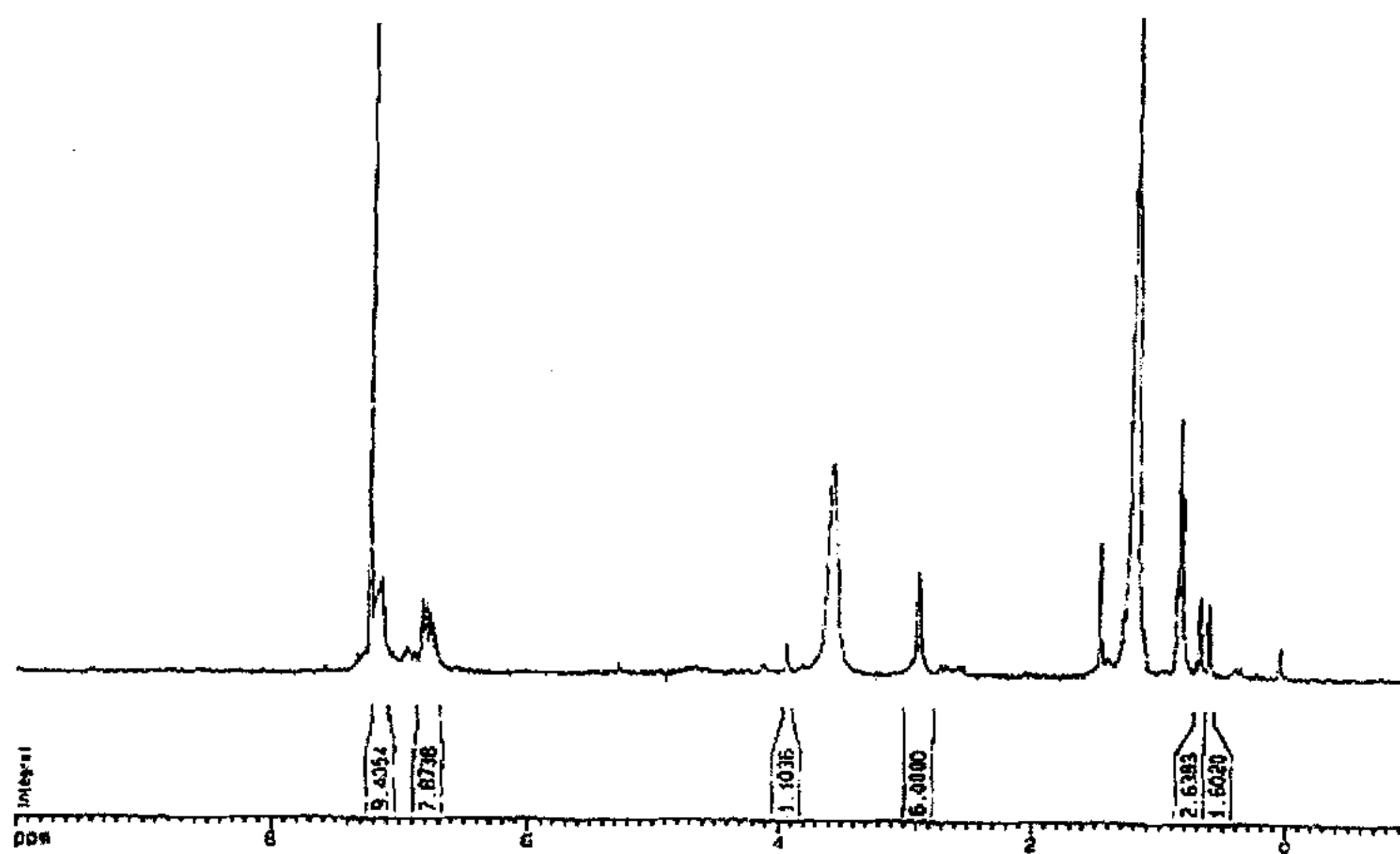


图 1.8: 1c 的 ^1H NMR 谱

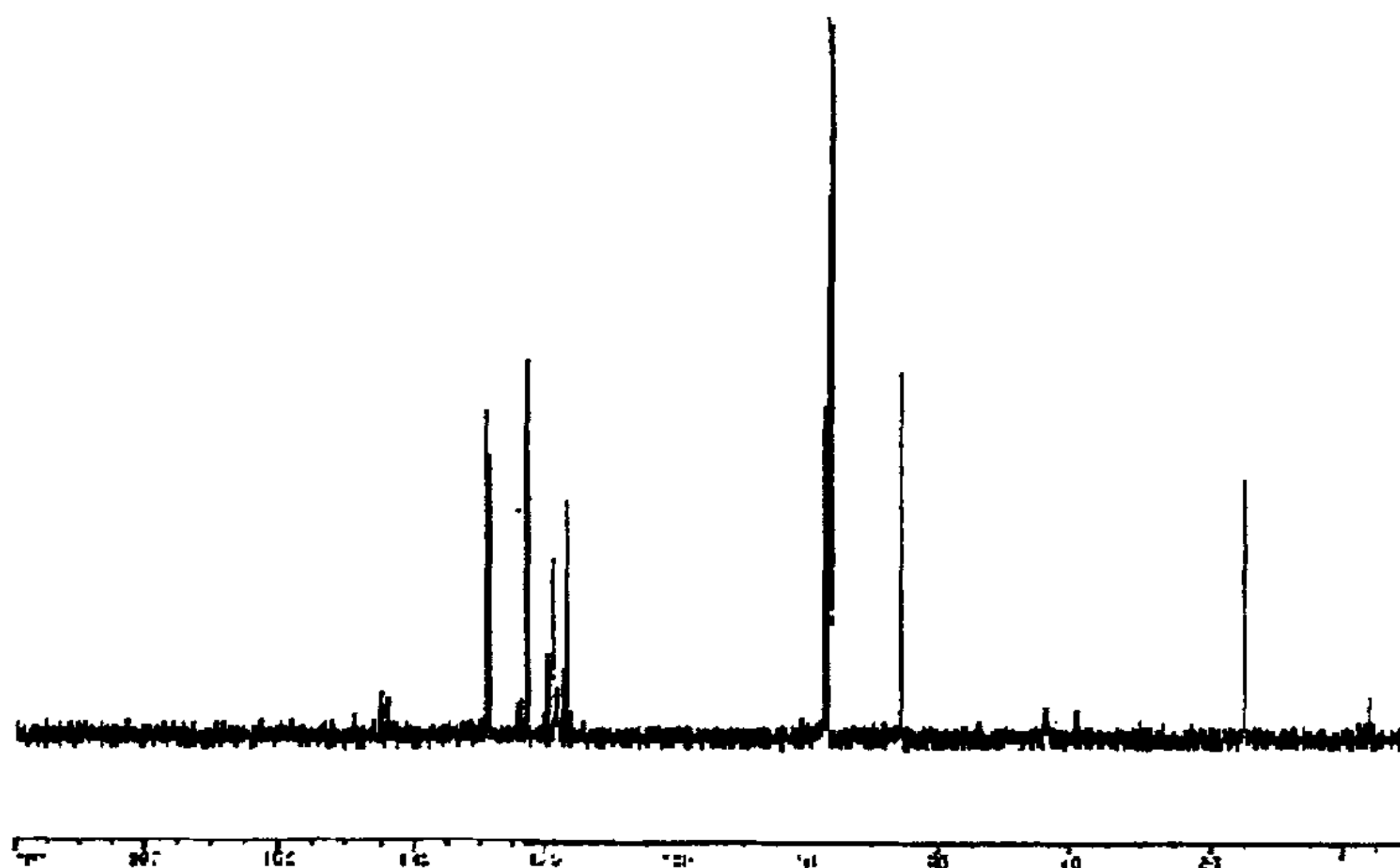


图 1.9: 1c 的 ^{13}C NMR 谱

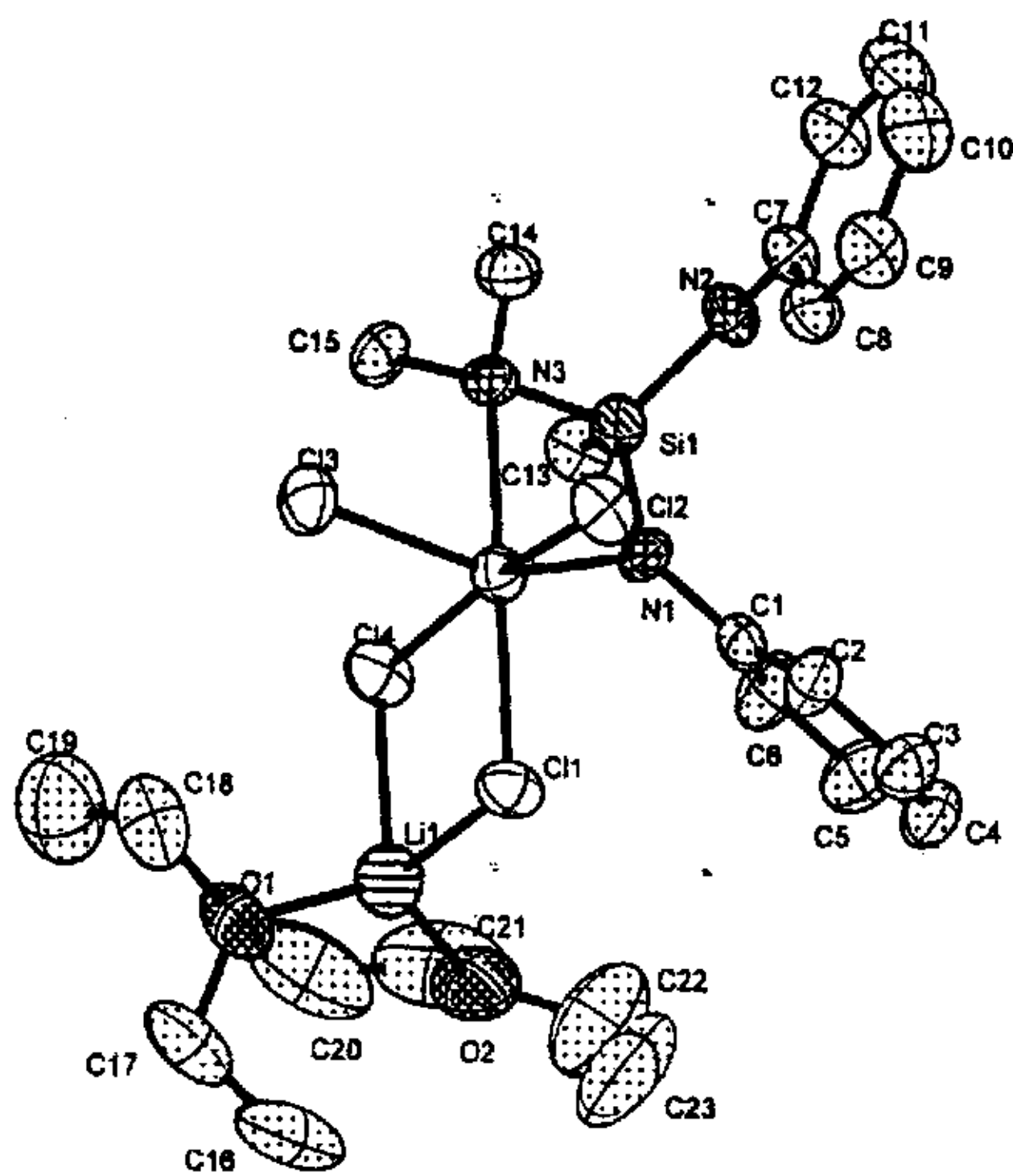


图 1.10: 1c 的分子结构和原子数目图

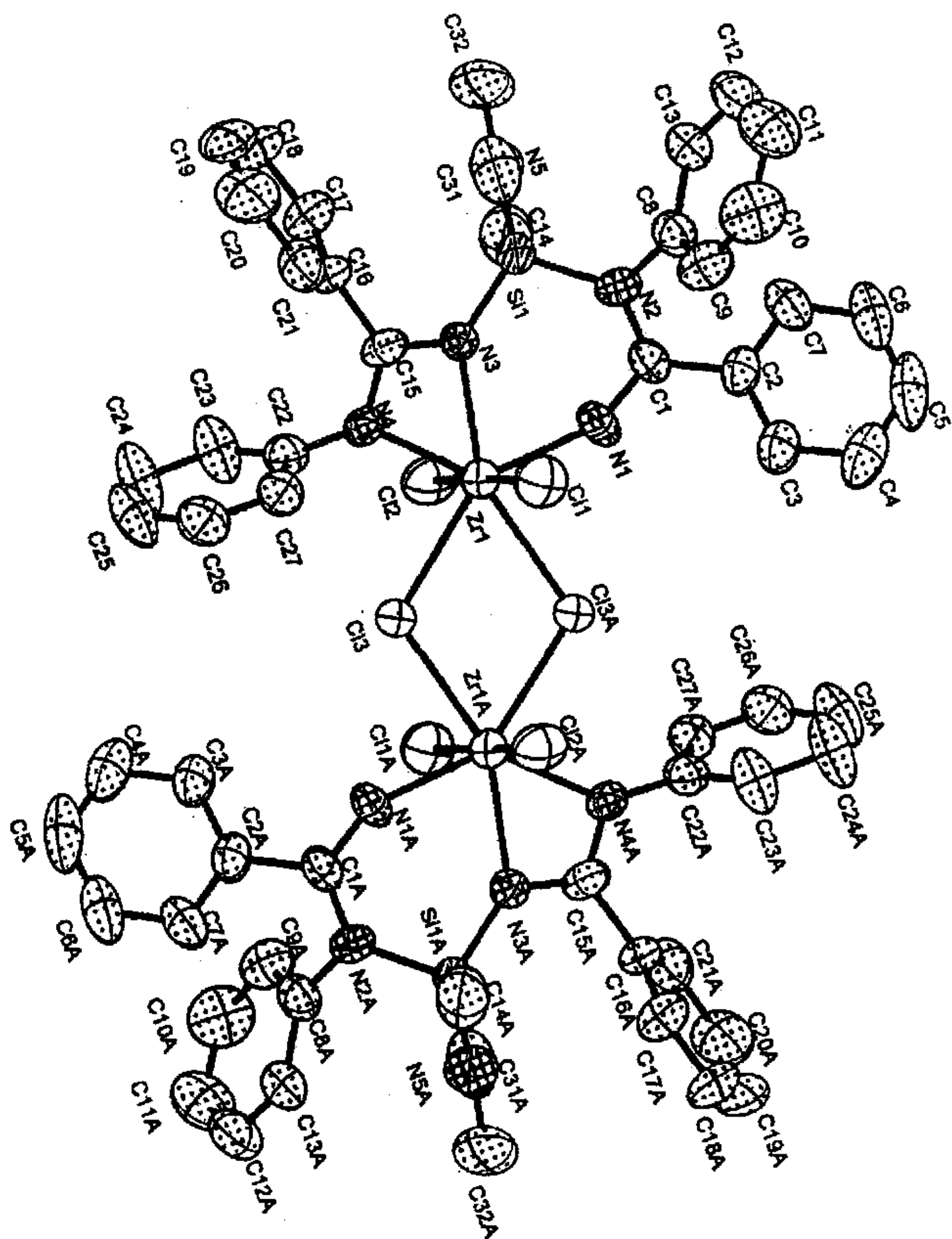


图 1.11: 1e 的分子结构和原子数目图

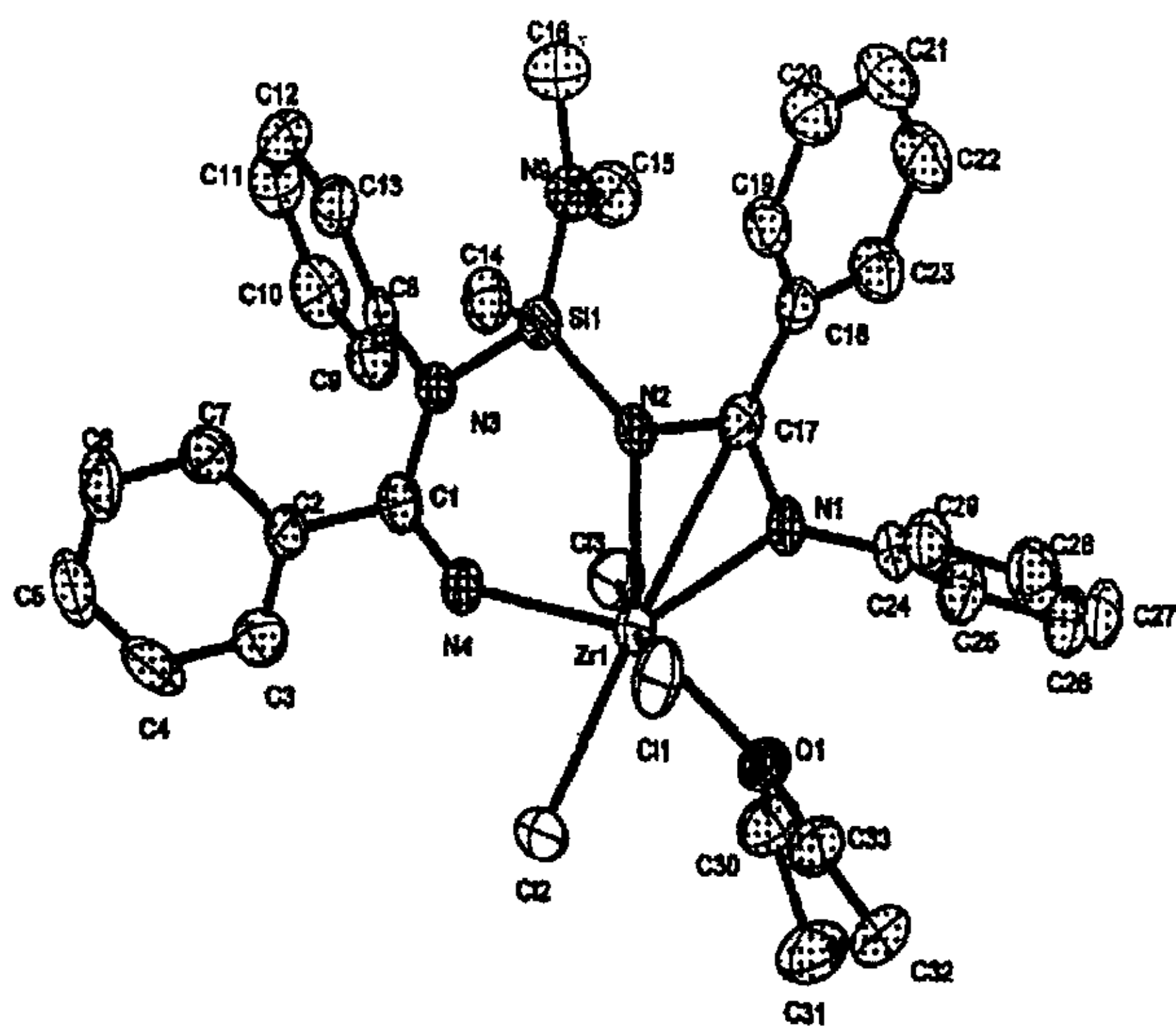


图 1.12: 1f 的分子结构和原子数目图

Table 1.1 Crystal data and structure refinement for 1b

Identification	1b
Empirical formula	$C_{36}H_{60}Li_2NaO_2Si_2$
Formula weight	672.74
Temperature	183 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystalline system	Triclinic
Space group	P1
Unit cell dimensions	a=11.089(3) Å α =81.586(4) ° b=12.471(3) Å β =75.624(4) ° c=17.197(4) Å γ =67.478(4) °
Volume, Z	2124.5(9) Å ³ , 2
Density(calculated)	1.052 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.119mm ⁻¹
F(000)	700
Crystal size	0.40 * 0.40 * 0.30 mm
θ range for data collection	1.77 to 25.01°
limiting indices	-13 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	8820
Independent reflections	7344 (R_{int} = 0.0370)
Completeness to θ = 25.01°	97.9%
Absorption correction	Semi-empirical form equivalents
Max. and min. transmission	0.9652 and 0.9540
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data /restraints/ parameters	7344 / 0 / 461
Goodness-of-fit on F^2	0.944
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0746, wR_2 = 0.1435
R indices(all data)	R_1 = 0.1327, wR_2 = 0.1669
Absolute structure parameter	0.03(7)
Extinction coefficient	0.00006(6)
Largest diff. Peak and hole	0.448 and -0.282 eÅ ⁻³

Table1.2. Atomic coordinates [$\times 10^4$] and equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] for 1b. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	-65(1)	4208(1)	2797(1)	31(1)
Si(2)	2076(1)	761(10)	1886(1)	30(1)
O(1)	4356(2)	2727(2)	853(1)	41(1)
N(4)	1468(3)	2019(2)	1254(2)	29(1)
N(5)	3002(3)	1099(2)	2384(2)	28(1)
N(2)	1590(3)	3914(2)	2512(2)	27(1)
N(1)	-209(3)	2969(3)	3403(2)	35(1)
N(3)	-748(3)	4185(3)	1997(2)	36(1)
C(7)	2225(4)	4717(3)	2367(20)	28(1)
N(6)	644(3)	640(3)	2521(2)	39(1)
C(1)	-980(4)	2993(3)	4201(3)	37(1)
C(13)	-1092(4)	5556(3)	3348(3)	48(1)
C(6)	-860(4)	3549(4)	4800(3)	46(1)
C(12)	3561(4)	4341(3)	2432(3)	43(1)
C(8)	1656(4)	5891(3)	2143(2)	36(1)
C(9)	2358(4)	6631(3)	1997(3)	47(1)
C(2)	-1902(4)	2437(3)	4397(3)	43(1)
C(15)	-494(4)	4897(3)	1265(3)	49(1)
C(10)	3664(5)	6236(4)	2057(3)	51(1)
C(11)	4258(4)	5082(4)	2281(3)	56(1)
C(14)	-2139(4)	4147(4)	2171(3)	57(1)
C(5)	-1616(5)	3543(4)	5569(3)	53(1)
C(3)	-2648(4)	2431(4)	5171(3)	57(1)
C(4)	-2516(5)	2979(4)	5757(3)	54(1)
O(2)	2682(3)	2225(3)	4192(2)	51(1)
C(35)	4112(5)	3098(5)	4516(4)	99(2)
C(36)	2734(5)	3201(5)	4483(3)	79(2)
C(37)	2921(6)	1183(6)	4724(4)	115(3)
C(38)	1911(7)	862(5)	5106(5)	133(3)
Li(1)	2783(6)	2669(5)	1668(4)	33(2)
Li(2)	2055(6)	2363(5)	3217(4)	37(2)

Table 1. 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for 1b.

Si(1)-N(2)	1.683(3)	Si(1)-N(3)	1.736(3)
Si(1)-N(1)	1.771(3)	Si(1)-C(13)	1.867(4)
Si(2)-N(5)	1.686(3)	Si(2)-N(6)	1.735(3)
Si(2)-N(4)	1.775(3)	Si(2)-C(30)	1.862(4)
O(1)-C(33)	1.413(5)	O(1)-C(32)	1.428(4)
O(1)-Li(1)	1.966(7)	N(5)-Li(2)	2.070(7)
N(4)-Li(1)	2.210(7)	N(5)-Li(1)	2.118(7)
N(2)-C(7)	1.393(4)	N(2)-Li(2)	2.082(7)
N(2)-Li(1)	2.097(7)	N(1)-C(1)	1.423(5)
N(3)-C(14)	1.470(4)	C(7)-C(8)	1.392(5)
N(1)-Li(2)	2.279(7)	N(3)-C(15)	1.464(5)
C(7)-C(12)	1.401(5)	C(7)-Li(1)	2.770(7)
C(1)-C(2)	1.394(5)	C(9)-C(6)	1.380(6)
C(6)-C(5)	1.379(6)	C(12)-C(11)	1.376(5)
C(8)-C(9)	1.380(5)	C(9)-C(10)	1.366(5)
C(2)-C(3)	1.382(6)	C(10)-C(11)	1.375(6)
C(5)-C(4)	1.381(6)	C(3)-C(4)	1.362(6)
O(2)-C(36)	1.407(5)	O(2)-C(37)	1.451(6)
O(2)-Li(2)	1.930(7)	C(36)-C(35)	1.499(6)
C(37)-C(38)	1.322(7)	Li(1)-Li(2)	2.601(10)
N(2)-Si(1)-N(3)	11.72(16)	N(2)-Si(1)-N(1)	104.58(14)
N(3)-Si(1)-N(1)	102.23(16)	N(2)-Si(1)-C(13)	117.10(17)
N(3)-Si(1)-C(13)	109.77(17)	N(1)-Si(1)-C(13)	1170.29(18)
N(5)-Si(2)-N(6)	111.78(16)	N(5)-Si(2)-N(4)	104.45(14)
N(6)-Si(2)-N(4)	104.05(15)	N(5)-Si(2)-C(30)	116.37(16)
N(6)-Si(2)-C(30)	111.41(37)	N(4)-Si(2)-C(30)	107.68(17)
C(22)-N(5)-Li(2)	106.7(3)	Si(2)-N(5)-Li(2)	119.0(2)
Li(2)-N(5)-Li(1)	76.8(3)	Si(2)-N(2)-Li(1)	120.6(2)
C(7)-N(2)-Si(1)	126.5(2)	C(7)-N(2)-Li(2)	127.7(3)
Si(1)-N(2)-Li(1)	120.6(2)	Li(2)-N(2)-Li(1)	77.0(3)
C(1)-N(1)-Si(1)	124.9(3)	C(1)-N(1)-Li(2)	118.7(3)

Si(1)-N(1)-Li(2)	84.5(2)	C(15)-N(3)-C(14)	109.9(3)
C(15)-N(3)-Si(1)	118.2(3)	C(14)-N(3)-Si(1)	118.1(3)
C(8)-C(7)-N(2)	125.7(3)	C(8)-C(7)-C(12)	115.2(3)
N(2)-C(7)-C(12)	119.1(3)	C(8)-C(7)-Li(1)	134.1(3)
N(2)-C(7)-Li(1)	47.5(2)	C(12)-C(7)-Li(1)	89.5(3)
C(6)-C(1)-C(2)	117.7(4)	C(6)-C(1)-N(1)	122.9(4)
C(2)-C(1)-N(1)	119.4(4)	C(5)-C(6)-C(1)	121.2(4)
C(11)-C(12)-C(7)	122.2(4)	C(9)-C(8)-C(7)	122.4(4)
C(10)-C(9)-C(8)	121.1(4)	C(3)-C(2)-C(1)	120.6(4)
C(11)-C(10)-C(9)	118.1(4)	C(10)-C(11)-C(12)	121.0(4)
C(6)-C(5)-C(4)	120.5(5)	C(4)-C(3)-C(2)	121.1(5)
C(3)-C(4)-C(5)	119.0(5)	C(36)-O(2)-C(37)	116.2(5)
C(36)-O(2)-Li(2)	120.6(4)	C(37)-O(2)-Li(2)	122.5(4)
O(2)-C(36)-C(35)	114.1(4)	C(38)-C(37)-O(2)	119.7(5)
O(1)-Li(1)-N(2)	126.3(3)	N(2)-Li(1)-N(5)	101.6(3)
N(2)-Li(1)-N(4)	108.2(3)	O(1)-Li(1)-Li(2)	139.8(3)
N(2)-Li(1)-Li(2)	51.3(2)	N(5)-Li(1)-Li(2)	50.8(2)
N(4)-Li(1)-Li(2)	100.5(3)	N(2)-Li(1)-C(7)	29.33(13)
N(4)-Li(1)-C(7)	130.8(3)	Li(2)-Li(1)-C(7)	71.3(2)
N(5)-Li(2)-N(2)	103.7(3)	N(5)-Li(2)-N(1)	111.4(3)
N(2)-Li(2)-N(1)	77.5(2)	N(5)-Li(2)-Li(1)	52.5(2)
N(2)-Li(2)-Li(1)	51.8(2)	N(1)-Li(2)-Li(1)	102.4(3)

Table 1.4 Crystal data and structure refinement for 1d

Identification	1d
Empirical formula	C ₅₈ H ₆₀ Li ₂ N ₁₀ Si ₂
Formula weight	967.22
Temperature	183(2)
Wavelength	0.71073 Å
Crystalline system	Triclinic
Space group	P $\bar{1}$
Unit cell dimensions	a=10.645(3) Å alpha= 115.366(4) ° b=11.624(4) Å beta= 97.641(4) ° c=12.899(4) Å gamma= 105.518(4) °
Volume, Z	1332.2(7) Å ³ , 2
Absorption coefficient	0.229 mm ⁻¹
F(000)	1024
Crystal size	0.30 * 0.20 * 0.20 mm
θ range for data collection	1.77 to 25.01°
limiting indices	-12 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	5509
Independent reflections	7344 (R _{int} = 0.0370)
Completeness to θ = 25.01°	97.9%
Absorption correction	Semi-empirical form equivalents
Max. and min. transmission	0.9652 and 0.9540
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data /restraints/ parameters	7344 / 0 / 461
Goodness-of-fit on F ²	1.013
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0746, wR2 = 0.1435
R indices (all data)	R1 = 0.1327, wR2 = 0.1669
Absolute structure parameter	0.03(7)
Extinction coefficient	0.00006(6)
Largest diff. Peak and hole	0.448 and -0.282 eÅ ⁻³

Table 1.5. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}$] for 1d. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Li1	0.5928(4)	-0.0828(4)	-0.0004(3)	0.0437(11)
Si1	0.75963(7)	0.16143(6)	0.00843(6)	0.03443(18)
N1	0.73682(18)	0.02900(16)	0.16800(15)	0.0333(5)
N2	0.8814(2)	0.17346(18)	0.12349(16)	0.0334(5)
N3	0.61737(17)	0.18294(16)	0.04312(14)	0.0316(5)
N4	0.46764(18)	0.28866(17)	0.10081(15)	0.0339(5)
N5	0.70418(18)	-0.00924(17)	-0.09819(14)	0.0337(5)
C1	0.6952(2)	-0.0098(2)	0.25263(19)	0.0331(6)
C2	0.6242(2)	-0.1468(2)	0.21249(19)	0.0365(6)
C3	0.5750(2)	-0.1893(2)	0.2887(2)	0.0443(7)
C4	0.5938(2)	-0.0955(2)	0.4058(2)	0.0472(7)
C5	0.6624(2)	0.0416(2)	0.4461(2)	0.0447(7)
C6	0.7112(2)	0.0851(2)	0.36990(19)	0.0377(6)
C7	0.8575(2)	0.1172(2)	0.19567(19)	0.0321(6)
C8	0.9759(2)	0.1596(2)	0.29803(18)	0.0297(6)
C9	0.9948(2)	0.0675(2)	0.33426(18)	0.0366(6)
C10	1.1077(2)	0.1056(2)	0.42497(19)	0.0415(7)
C11	1.2019(2)	0.2369(2)	0.48147(19)	0.0465(7)
C12	1.1850(2)	0.3285(2)	0.44531(19)	0.0435(7)
C13	1.0732(2)	0.2912(2)	0.35496(18)	0.0353(6)
C14	0.5949(2)	0.2977(2)	0.10683(18)	0.0313(6)
C15	0.7144(2)	0.4317(2)	0.17403(19)	0.0347(6)
C16	0.8224(2)	0.4522(2)	0.26182(18)	0.0406(6)
C17	0.9373(2)	0.5703(2)	0.3145(2)	0.0532(7)
C18	0.9455(3)	0.6672(2)	0.2780(2)	0.0574(8)
C19	0.8383(3)	0.6488(2)	0.1927(2)	0.0555(8)
C20	0.7227(2)	0.5317(2)	0.1410(2)	0.0461(7)
C21	0.4282(2)	0.3912(2)	0.1797(2)	0.0334(6)
C22	0.4872(2)	0.4640(2)	0.30315(19)	0.0376(6)
C23	0.4326(3)	0.5520(2)	0.3768(2)	0.0462(7)
C24	0.3204(3)	0.5705(2)	0.3303(2)	0.0527(8)

C25	0.2611(2)	0.4986(2)	0.2082(2)	0.0491(7)
C26	0.3145(2)	0.4099(2)	0.1344(2)	0.0424(7)
C27	0.8589(2)	0.27641(19)	-0.04109(18)	0.0475(7)
C28	0.6081(2)	-0.0511(2)	-0.21293(18)	0.0531(7)
C29	0.8069(2)	-0.0734(2)	-0.12113(18)	0.0479(7)

Table 1.6 Bond lengths [Å] and angles [°] for 1d.

Li1- N4	2.029(4)	Li1- N1	2.094(4)
Li1- N3	2.096(4)	Li1- N5	2.123(4)
Li1- C14	2.404(4)	Li1- Li1	3.104(8)
Si1- N3	1.6861(18)	Si1- N5	1.7307(17)
Si1- N2	1.7655(19)	Si1- C27	1.862(2)
N1- C7	1.299(2)	N1- C1	1.426(2)
N2- C7	1.362(2)	N3- C14	1.340(2)
N3- Li1	2.096(4)	N4- C14	1.319(3)
N4- C21	1.405(2)	N4- Li1	2.029(4)
N5- C29	1.474(2)	N5- C28	1.479(2)
C1- C6	1.391(3)	C1- C2	1.386(2)
C2- C3	1.378(3)	C3- C4	1.380(3)
C4- C5	1.382(3)	C5- C6	1.383(3)
C7- C8	1.498(3)	C8- C13	1.393(3)
C8- C9	1.387(2)	C9- C10	1.381(3)
C10- C11	1.379(3)	C11- C12	1.375(3)
C12- C13	1.373(3)	C14- C15	1.511(3)
C14- Li1	2.404(4)	C15- C20	1.386(3)
C15- C16	1.391(3)	C16- C17	1.387(3)
C17- C18	1.382(3)	C18- C19	1.376(3)
C19- C20	1.385(3)	C21- C26	1.384(3)
C21- C22	1.393(2)	C22- C23	1.385(3)
C23- C24	1.375(3)	C24- C25	1.380(3)
C25- C26	1.382(3)		
N4-Li1-N1	122.89(19)	N4-Li1-N3	66.99(13)
N1-Li1-N3	128.6(2)	N4-Li1-N5	103.30(18)
N1-Li1-N5	99.74(18)	N3-Li1-N5	128.77(19)

N4-Li1-C14	33.28(9)	N1-Li1-C14	136.09(19)
N3-Li1-C14	33.79(8)	N5-Li1-C14	119.19(17)
N3-Si1-N5	103.80(9)	N3-Si1-N2	115.01(9)
N5-Si1-N2	102.78(9)	N3-Si1-C27	117.72(10)
N5-Si1-C27	112.58(10)	N2-Si1-C27	104.17(10)
C7-N1-C1	120.51(19)	C7-N1-Li1	126.36(19)
C1-N1-Li1	112.89(17)	C7 N2 Si1	126.98(17)
C14-N3-Si1	130.11(15)	C14-N3-Li1	85.81(16)
Si1-N3-Li1	143.29(14)	C14-N4-C21	124.44(19)
C14-N4-Li1	89.17(18)	C21-N4-Li1	141.94(19)
C29-N5-C28	109.83(16)	C29-N5-Si1	117.78(15)
C28-N5-Si1	116.35(13)	C29-N5-Li1	107.75(17)
C28-N5-Li1	107.94(17)	Si1-N5-Li1	95.43(13)
C6-C1-C2	118.9(2)	C6-C1-N1	122.67(19)
C2-C1-N1	118.1(2)	C3-C2-C1	120.7(2)
C4-C3-C2	120.4(2)	C3-C4-C5	119.4(2)
C4-C5-C6	120.6(2)	C5-C6-C1	120.0(2)
N1-C7-C8	125.9(2)	N2-C7-C8	116.2(2)
C13-C8-C9	118.6(2)	C13-C8-C7	120.3(2)
C9-C8-C7	121.04(19)	C10-C9-C8	120.7(2)
C9-C10-C11	119.9(2)	C12-C11-C10	119.9(2)
C13-C12-C11	120.5(2)	C12-C13-C8	120.4(2)
N4-C14-N3	117.75(19)	N4-C14-C15	123.3(2)
N3-C14-C15	118.8(2)	N4-C14-L11	57.55(15)
N3-C14-Li1	60.40(14)	C15-C14-Li1	179.1(2)
C20-C15-C16	119.0(2)	C20-C15-C14	119.6(2)
C16-C15-C14	121.2(2)	C17-C16-C15	120.5(2)
C18-C17-C16	119.7(2)	C19-C18-C17	120.1(2)
C18-C19-C20	120.2(2)	C15-C20-C19	120.4(2)
C26-C21-C22	117.9(2)	C26-C21-N4	118.1(2)
C22-C21-N4	123.6(2)	C23-C22-C21	120.4(2)
C24-C23-C22	121.1(2)	C25-C24-C23	118.9(2)
C24-C25-C26	120.2(2)	C25-C26-C21	121.6(2)

Table 1.7 Crystal data and structure refinement

Identification	1c
Empirical formula	$C_{23}H_{26}ClLiN_3O_2SiZr$
Formula weight	638.47
Temperature	173 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc
Unit cell dimensions	$a = 18.675(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.3906(14) \text{ Å}$ $\beta = 96.757(2)^\circ$ $c = 16.446(2) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	3169.2(7) Å ³ , 4
Density(calculated)	1.338 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.744mm ⁻¹
F(000)	1280
Crystal size	0.50 * 0.40 * 0.30 mm
θ range for data collection	2.20 to 25.01°
limiting indices	$-22 \leq h \leq 19$, $-11 \leq k \leq 12$, $-19 \leq l \leq 18$
Reflections collected	7524
Independent reflections	4582 ($R_{int} = 0.0300$)
Completeness to $\theta = 25.01^\circ$	99.4%
Absorption correction	Semi-empirical form equivalents
Max. and min. transmission	0.8076 and 0.7073
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data /restraints/ parameters	4582 / 2 / 319
Goodness-of-fit on F^2	1.088
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0492$, $wR2 = 0.0983$
R indices(all data)	$R1 = 0.0536$, $wR2 = 0.1034$
Absolute structure parameter	0.03(7)
Extinction coefficient	0.00006(6)
Largest diff. Peak and hole	0.718 and -0.840 eÅ ⁻³

Table 1.8 Atomic coordinates [$\times 10^{-4}$] and equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] for a1. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	6050(1)	5304(1)	8200(1)	32(1)
Si(1)	5603(1)	5578(2)	6379(1)	32(1)
Cl(1)	5958(1)	6638(2)	9425(1)	43(1)
Cl(2)	5118(1)	3929(2)	8663(1)	43(1)
Cl(4)	7056(1)	6839(2)	7972(1)	47(1)
N(1)	5367(3)	6175(5)	7283(3)	44(1)
N(2)	4900(3)	4959(5)	5715(3)	30(1)
N(3)	6178(3)	4378(5)	6896(3)	36(1)
O(1)	7730(3)	7540(6)	10053(4)	32(1)
O(2)	6680(4)	9712(6)	8921(5)	62(2)
C(1)	4888(4)	7229(7)	7347(7)	34(2)
C(2)	4342(4)	7139(7)	7854(4)	43(2)
C(3)	3880(4)	8171(8)	7921(5)	53(2)
C(4)	3945(5)	9290(8)	7498(5)	54(2)
C(5)	4475(5)	9392(8)	6999(6)	60(2)
C(6)	4935(5)	8371(8)	6912(5)	53(2)
C(7)	4367(4)	4052(6)	5839(4)	33(2)
C(8)	4107(4)	3892(7)	6588(5)	41(2)
C(9)	3586(4)	2991(8)	6689(5)	49(2)
C(10)	3307(5)	2230(8)	6035(6)	57(2)
C(11)	3554(5)	2393(8)	5290(6)	60(2)
C(12)	4082(4)	3295(7)	5190(5)	47(2)
C(13)	6099(4)	6639(7)	5750(5)	41(2)
C(14)	5888(4)	3048(6)	6839(4)	40(2)
C(15)	6921(4)	4329(7)	6637(5)	44(2)
C(16)	7487(6)	9244(11)	10942(7)	95(4)
C(17)	8041(6)	8307(11)	10721(6)	82(3)
C(18)	8125(5)	6381(10)	9963(7)	74(3)
C(19)	8790(7)	6617(14)	9591(8)	114(5)
C(20)	7846(9)	10034(15)	8493(9)	129(6)
C(21)	7077(11)	10229(11)	8276(9)	133(7)
C(22)	5964(12)	10232(18)	8878(14)	189(11)

C(23)	5650(9)	10028(17)	9598(19)	229(17)
Li(1)	6953(7)	8015(11)	9226(7)	39(3)

Table 1..9 Bond lengths [Å] and [°] for 1c

Zr(1)-N(1)	2.065(5)	Zr(1)-N(3)	2.387(5)
Zr(1)-Cl(2)	2.4427(18)	Zr(1)-Cl(3)	2.4515(19)
Zr(1)-Cl(1)	2.4080(17)	Zr(1)-Cl(4)	2.5252(18)
Zr(1)-Li(1)	3.599(12)	Si(1)-N(1)	1.717(5)
Si(1)-N(2)	1.730(6)	Si(1)-N(3)	1.739(6)
Si(1)-C(13)	1.834(7)	Cl(1)-Li(1)	2.398(12)
Cl(4)-Li(1)	2.424(12)	N(1)-C(1)	1.427(8)
N(2)-C(7)	1.403(8)	N(3)-C(14)	1.484(8)
N(3)-C(15)	1.499(8)	O(1)-C(17)	1.424(10)
O(1)-C(18)	1.429(11)	O(1)-Li(1)	1.933(14)
O(2)-C(22)	1.436(19)	O(2)-C(22)	1.466(16)
O(2)-Li(1)	1.887(14)	C(1)-C(2)	1.393(9)
C(1)-C(6)	1.394(10)	C(2)-C(3)	1.390(10)
C(3)-C(4)	1.367(11)	C(4)-C(5)	1.362(12)
C(5)-C(6)	1.383(11)	C(7)-C(12)	1.381(10)
C(7)-C(8)	1.385(9)	C(8)-C(9)	1.375(10)
C(9)-C(10)	1.386(12)	C(10)-C(11)	1.370(11)
C(11)-C(12)	1.384(11)	C(16)-C(17)	1.497(15)
C(18)-C(19)	1.468(14)	C(20)-C(21)	1.453(19)
C(22)-C(23)	1.40(3)		
N(1)-Zr(1)-N(3)	68.87(19)	N(1)-Zr(1)-Cl(2)	94.72(15)
N(3)-Zr(1)-Cl(2)	101.21(14)	N(1)-Zr(1)-Cl(3)	152.46(14)
N(3)-Zr(1)-Cl(3)	83.59(14)	Cl(2)-Zr(1)-Cl(3)	90.58(7)
N(1)-Zr(1)-Cl(1)	104.69(14)	N(3)-Zr(1)-Cl(1)	169.54(14)
Cl(2)-Zr(1)-Cl(1)	87.31(6)	Cl(3)-Zr(1)-Cl(1)	102.55(7)
N(1)-Zr(1)-Cl(4)	91.21(15)	N(3)-Zr(1)-Cl(4)	88.08(14)
Cl(2)-Zr(1)-Cl(4)	170.30(6)	Cl(3)-Zr(1)-Cl(4)	87.68(7)
Cl(1)-Zr(1)-Cl(4)	83.76(6)	N(1)-Zr(1)-Li(1)	102.4(2)
N(3)-Zr(1)-Li(1)	130.2(2)	Cl(2)-Zr(1)-Li(1)	128.58(19)

Cl(3)-Zr(1)-Li(1)	95.2(2)	Cl(1)-Zr(1)-Li(1)	41.56(19)
Cl(4)-Zr(1)-Li(1)	42.25(19)	N(1)-Si(1)-N(2)	115.4(3)
N(1)-Si(1)-N(3)	92.3(2)	N(2)-Si(1)-N(3)	114.1(3)
N(1)-Si(1)-C(13)	118.0(3)	N(2)-Si(1)-C(13)	105.3(3)
N(3)-Si(1)-C(13)	111.8(3)	Li(1)-Cl(1)-Zr(1)	95.4(3)
Li(1)-Cl(4)-Zr(1)	93.3(3)	C(1)-N(1)-Si(1)	124.7(4)
C(1)-N(1)-Zr(1)	128.4(4)	Si(1)-N(1)-Zr(1)	106.0(2)
C(7)-N(2)-Si(1)	131.0(5)	C(14)-N(3)-C(15)	107.1(5)
C(14)-N(3)-Si(1)	115.1(4)	C(15)-N(3)-Si(1)	114.3(4)
C(14)-N(3)-Zr(1)	111.0(4)	C(15)-N(3)-Zr(1)	117.5(4)
Si(1)-N(3)-Zr(1)	91.6(2)	C(17)-O(1)-C(18)	112.5(8)
C(17)-O(1)-Li(1)	127.2(8)	C(18)-O(1)-Li(1)	119.8(7)
C(22)-O(2)-C(21)	112.0(13)	C(22)-O(2)-Li(1)	125.8(11)
C(21)-O(2)-Li(1)	113.0(8)	C(2)-C(1)-C(6)	117.4(6)
C(2)-C(1)-N(1)	120.1(6)	C(6)-C(1)-N(1)	122.5(6)
C(3)-C(2)-C(1)	120.0(7)	C(4)-C(3)-C(2)	121.5(8)
C(5)-C(4)-C(3)	119.1(7)	C(4)-C(5)-C(6)	120.5(8)
C(5)-C(6)-C(1)	121.4(8)	C(12)-C(7)-C(8)	118.3(6)
C(12)-C(7)-N(2)	119.0(6)	C(8)-C(7)-N(2)	122.6(6)
C(9)-C(8)-C(7)	121.2(7)	C(8)-C(9)-C(10)	120.1(7)
C(11)-C(10)-C(9)	119.2(8)	C(10)-C(11)-C(12)	120.7(9)
C(7)-C(12)-C(11)	120.6(7)	O(1)-C(17)-C(16)	108.7(8)
O(1)-C(18)-C(19)	112.0(9)	C(20)-C(21)-O(2)	109.9(11)
C(23)-C(22)-O(2)	112.6(19)	O(2)-Li(1)-O(1)	125.6(7)
O(2)-Li(1)-Cl(1)	113.9(6)	O(1)-Li(1)-Cl(1)	106.4(5)
O(2)-Li(1)-Cl(4)	106.9(6)	O(1)-Li(1)-Cl(4)	110.0(6)
Cl(1)-Li(1)-Cl(4)	87.5(4)	O(2)-Li(1)-Zr(1)	120.6(6)
O(1)-Li(1)-Zr(1)	113.7(5)	Cl(1)-Li(1)-Zr(1)	43.1(2)
Cl(4)-Li(1)-Zr(1)	44.5(2)		

Table 1.10 Crystal data and structure refinement for 1f

Identification	1f
Empirical formula	$C_{37}H_{45}Cl_3N_5O_2SiZr$
Formula weight	817.44
Temperature	183 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystalline system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a=14.7016(17)$ Å $\alpha=90^\circ$ $b=20.676(2)$ Å $\beta=90.506(2)^\circ$ $c=26.029(3)$ Å $\gamma=90^\circ$
Volume, Z	7911.6(16) Å ³ , 8
Density(calculated)	1.373 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.549mm ⁻¹
F(000)	3384
Crystal size	0.40 * 0.20 * 0.20 mm
θ range for data collection	1.39 to 25.01°
limiting indices	$-17 \leq h \leq 17, -24 \leq k \leq 24,$ $-30 \leq l \leq 21$
Reflections collected	32305
Independent reflections	13914 ($R_{int} = 0.0529$)
Completeness to $\theta = 25.01^\circ$	99.7%
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.8981 and 0.8103
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data /restraints/ parameters	13914 / 0 / 889
Goodness-of-fit on F^2	1.021
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0724, wR2 = 0.1412$
R indices(all data)	$R1 = 0.1039, wR2 = 0.1557$
Largest diff. Peak and hole	1.444 and -0.439 eÅ ⁻³

Table1.11 Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2$] for 1f U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Zr1	0.31534(3)	0.84399(3)	0.07972(2)	0.02611(15)
Cl1	0.36175(10)	0.79535(9)	-0.00179(6)	0.0462(4)
Cl2	0.28740(11)	0.94899(8)	0.03104(7)	0.0513(5)
Cl3	0.27100(10)	0.89113(7)	0.16242(6)	0.0388(4)
Si1	0.16149(10)	0.71523(8)	0.11673(6)	0.0289(4)
O1	0.4481(2)	0.90044(18)	0.08925(14)	0.0318(9)
N1	0.4119(3)	0.7738(2)	0.11671(17)	0.0301(11)
N2	0.2669(3)	0.7489(2)	0.10845(17)	0.0279(11)
N3	0.0869(3)	0.7840(2)	0.11778(17)	0.0278(11)
N4	0.1651(3)	0.8424(3)	0.0572(2)	0.0309(12)
N5	0.9146(3)	0.7872(2)	0.39147(18)	0.0337(12)
C1	0.0894(4)	0.8302(3)	0.0806(2)	0.0283(13)
C2	0.0046(3)	0.8646(3)	0.06603(19)	0.0266(12)
C3	0.0055(4)	0.9314(3)	0.0597(2)	0.0438(16)
C4	-0.0733(5)	0.9638(3)	0.0456(3)	0.056(2)
C5	-0.1533(5)	0.9288(4)	0.0373(3)	0.066(2)
C6	-0.1536(4)	0.8629(4)	0.0425(3)	0.057(2)
C7	-0.0753(4)	0.8305(3)	0.0568(2)	0.0381(15)
C8	0.0168(3)	0.7888(3)	0.1564(2)	0.0291(13)
C9	0.0130(4)	0.8434(3)	0.1864(2)	0.0379(15)
C10	-0.0537(4)	0.8490(3)	0.2237(2)	0.0446(16)
C11	-0.1137(4)	0.7996(4)	0.2310(2)	0.0470(17)
C12	-0.1095(4)	0.7446(3)	0.2018(2)	0.0447(17)
C13	-0.0454(4)	0.7395(3)	0.1638(2)	0.0331(14)
C14	0.1244(4)	0.6663(3)	0.0609(2)	0.0390(15)
C15	0.1733(4)	0.7098(3)	0.2215(2)	0.0470(17)
C16	0.1127(5)	0.6129(3)	0.1797(3)	0.058(2)
C17	0.3505(3)	0.7286(3)	0.1239(2)	0.0274(13)
C18	0.3677(3)	0.6651(3)	0.1482(2)	0.0292(13)
C19	0.3309(4)	0.6084(3)	0.1300(2)	0.0360(14)
C20	0.3392(4)	0.5513(3)	0.1560(3)	0.0457(17)

C21	0.3863(5)	0.5498(3)	0.2019(3)	0.0542(19)
C22	0.4269(5)	0.6055(4)	0.2207(3)	0.0529(18)
C23	0.4181(4)	0.6627(3)	0.1943(2)	0.0404(15)
C24	0.5073(4)	0.7604(3)	0.1171(2)	0.0313(13)
C25	0.5662(4)	0.7942(3)	0.1487(2)	0.0405(16)

Table 1.12. Bond lengths [Å] and angles [°] for 1f

Zr1-N2	2.223(4)	Zr1-N1	2.242(4)
Zr1-N4	2.280(5)	Zr1-O1	2.286(4)
Zr1-Cl1	2.4501(16)	Zr1-Cl3	2.4563(15)
Zr1-Cl2	2.5453(16)	Zr1-C17	2.697(6)
Si1-N9	1.681(5)	Si1-N2	1.714(5)
Si1-N3	1.796(5)	Si1-C14	1.849(6)
O1-C3	1.458(7)	O1-C30	1.471(7)
C7-C67	1.402(16)	N1-C17	1.314(7)
N1-C24	1.430(6)	N2-C17	1.356(6)
N3-C1	1.362(7)	N3-C8	1.450(7)
N4-C1	1.299(7)	C1-C2	1.481(7)
C2-C7	1.388(7)	C2-C3	1.391(8)
C3-C4	1.385(8)	C4-C5	1.397(10)
C5-C6	1.368(11)	C6-C7	1.380(8)
C8-C9	1.375(8)	C8-C13	1.383(8)
C9-C10	1.390(8)	C1-C11	1.364(9)
C11-C12	1.368(9)	C12-C13	1.378(8)
C17-C18	1.478(7)	C18-C19	1.374(8)
C18-C23	1.406(8)	C19-C20	1.365(8)
C20-C21	1.377(9)	C21-C22	1.384(9)
C22-C23	1.375(9)	C24-C25	1.379(8)
C24-C29	1.393(8)	C25-C26	1.380(8)
C26-C27	1.372(10)	C27-C28	1.373(9)
C28-C29	1.402(8)	C31-C32	1.511(10)
C32-C33	1.499(9)	C34-C35	1.477(8)

C35-C36	1.377(9)	C35-C40	1.407(8)
C36-C37	1.398(9)	C37-C38	1.363(11)
C38-C39	1.344(11)	C39-C40	1.408(10)
N2-Zr1-N1	59.08(16)	N2-Zr1-N4	76.18(17)
N1-Zr1-N4	135.16(18)	N2-Zr1-O1	133.70(14)
N1-Zr1-O1	75.37(15)	N4-Zr1-O1	149.26(17)
N2-Zr1-Cl1	91.19(12)	N1-Zr1-Cl1	85.76(12)
N4-Zr1-Cl1	92.74(14)	O1-Zr1-Cl1	93.41(10)
N2-Zr1-Cl3	88.16(12)	N1-Zr1-Cl3	93.01(12)
N4-Zr1-Cl3	88.12(14)	O1-Zr1-Cl3	86.29(10)
Cl-Zr1-Cl3	178.77(6)	N2-Zr1-Cl2	150.59(11)
N1-Zr1-Cl2	149.89(12)	N4-Zr1-Cl2	74.50(14)
O1-Zr1-Cl2	75.66(10)	Cl-Zr1-Cl2	87.93(6)
Cl3-Zr-Cl2	93.14(6)	N2-Zr1-C17	30.08(15)
N1-Zr1-C17	29.03(15)	N4-Zr1-C17	106.15(18)
O1-Zr1-C17	104.21(14)	Cl1-Zr1-C17	87.27(12)
Cl3-Zr1-C17	91.65(12)	N2-Si1-N3	103.5(2)
N2-Si1-C14	112.6(3)	N3-Si1-C14	105.6(2)
C33-O1-C30	108.8(4)	C33-O1-Zr1	120.7(3)
C30-O1-Zr1	124.7(3)	C17-N1-C24	122.5(5)
C17-N1-Zr1	95.1(3)	C24-N1-Zr1	138.2(4)
C17-N2-Si1	130.9(4)	C17-N2-Zr1	94.7(3)
Si1-N2-Zr1	134.0(2)	C1-N3-C8	118.0(4)
C1-N3-Si1	121.6(4)	C8-N3-Si1	120.2(3)
C1-N4-Zr1	135.6(4)	C50-N5-C57	124.1(5)
N4-C1-N3	119.9(5)	N4-C1-C2	120.7(5)
N3-C1-C2	119.4(5)	C7-C2-C3	119.4(5)
C7-C2-C1	120.7(5)	C3-C2-C1	119.9(5)
C4-C3-C2	120.3(6)	C3-C4-C5	119.3(7)
C6-C5-C4	120.3(6)	C5-C6-C7	120.4(7)
C6-C7-C2	120.2(6)	C9-C8-C13	119.8(5)
C9-C8-N3	118.8(5)	C13-C8-N3	121.3(5)
C8-C9-C10	119.7(6)	C11-C10-C9	119.8(6)
C10-C11-C12	120.8(6)	C11-C12-C13	119.8(6)

C12-C13-C8	120.0(6)	N1-C17-N2	111.1(5)
N1-C17-C18	125.3(5)	N2-C17-C18	123.6(5)
N1-C17-Zr1	55.9(3)	N2-C17-Zr1	55.2(3)
C18-C17-Zr1	178.8(4)	C19-C18-C23	117.9(5)
C19-C18-C17	123.0(5)	C23-C18-C17	118.9(5)
C20-C19-C18	122.3(6)	C20-C21-C22	120.0(6)
C23-C22-C21	120.0(6)	C22-C23-C18	120.2(6)
C25-C24-C29	119.5(5)	C25-C24-N1	121.1(5)
C29-C24-N1	119.2(5)	C24-C25-C26	120.3(6)
C27-C26-C25	120.8(6)	C26-C27-C28	119.7(6)
C27-C28-C29	120.3(6)	C24-C29-C28	119.4(6)
O1-C30-C31	104.9(5)	C30-C31-C32	103.8(6)
C33-C32-C31	101.6(5)	O1-C33-C32	105.3(5)
N8-C34-N7	120.1(5)	N8-C34-C35	120.7(6)
N7-C34-C35	119.2(5)	C36-C35-C40	118.8(6)
C36-C35-C34	120.4(5)	C40-C35-C34	120.6(6)
C35-C36-C37	121.5(7)	C38-C37-C36	118.2(8)
C39-C38-C37	122.3(7)	C38-C39-C40	120.5(7)
C35-C40-C39	118.5(7)		

第二章 胺基取代的硅基芳胺的锆络合物

合成及结构研究

本章在第一章工作的基础上,就含胺基取代的硅基芳胺类配体 $[\text{PhNHSi}(\text{Me})_2\text{NMe}_2]$ 进行了研究,合成了它的锆的络合物 $[\text{N}(\text{Ph})\text{Si}(\text{Me})\text{N}(\text{Me})_2]\text{ZrCl}_3\mathbf{2b}$,并对其结构进行了表征及做了 X-射线晶体结构测定。

2.1 引言

探索金属有机化合物的新的合成方法,新的结构类型,新的理化性质,谱学规律和新的反应以及研究金属有机化合物的基元反应,如氧化反应、加成反应、消除、脱羰反应等,一直是金属有机化学的基本研究内容。随着金属有机化学基本理论的建立与完善,各类新的化合物层出不穷。在主族元素化学方面继续深入研究的同时,过渡金属的化学是现阶段的研究重点。

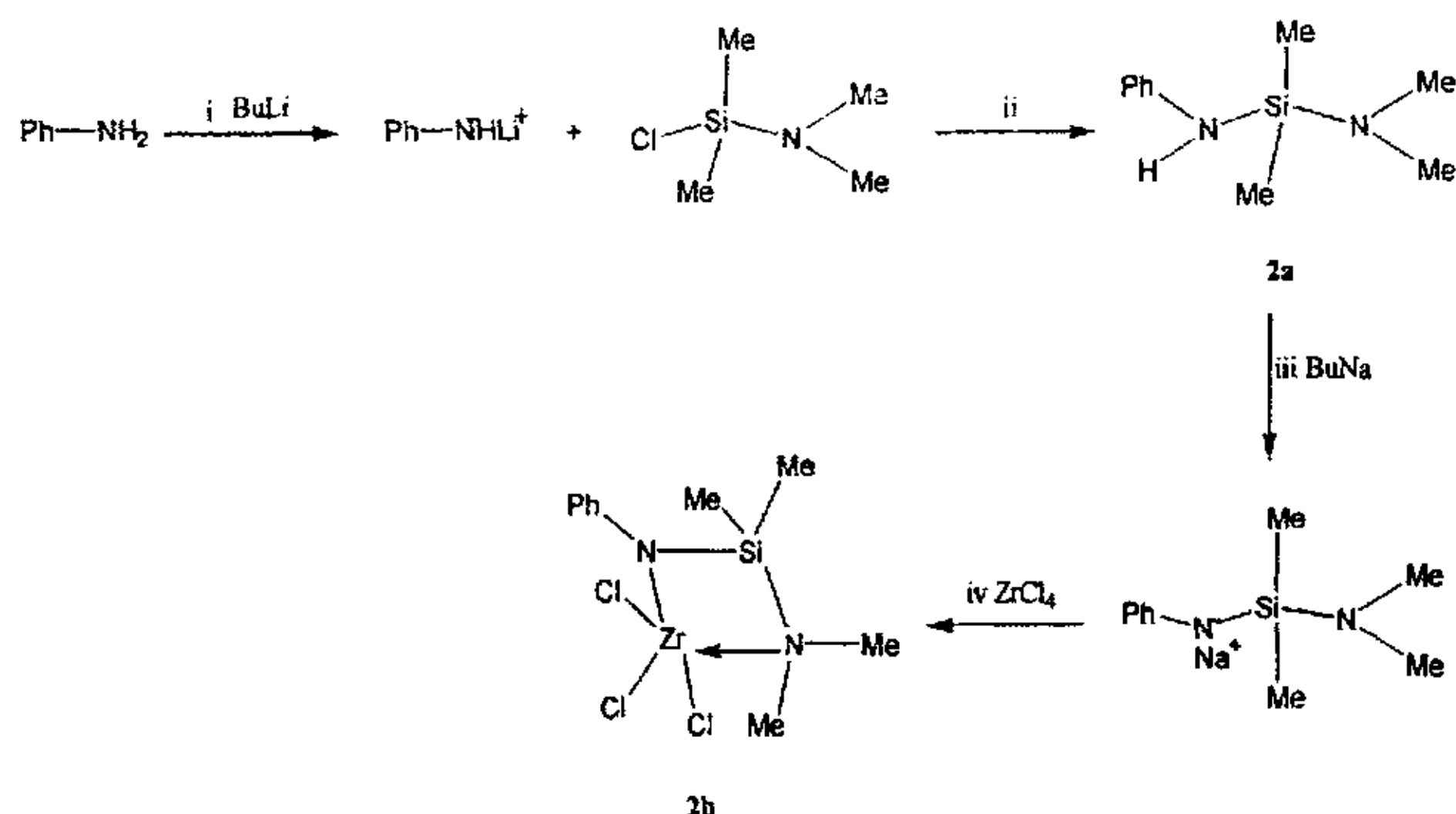
过渡金属化合物尤其是钛族化合物由于其结构特征,丰富多彩的化学现象和优异的催化性能受到了特别的注意。有关各种新型的钛和锆的络合物的合成、结构、与催化聚合反应的报道与日俱增。为了探索中心金属的电荷状态和配位环境的变化对烯烃催化聚合的活性和选择性的影响规律,使得合成各种类型的多齿的配体及它们的锆、钛络合物成为争相研究的重点。

第一章中设计合成了一种新型的硅桥联的二芳胺类配体及它的碱金属和过渡金属络合物,在此基础上本章主要考察未桥联的二齿胺类配体,以及它的锆金属络合物的结构特征和性能,从而为过渡金属络合物的结构及各种性质的研究提供一些依据。

2.2 结果与讨论

实验从两方面进行了讨论:(1)合成了未桥联的二齿胺类配体,考察了它的锆金属络合物;(2)对该配体及它的金属络合物 $[\text{PhNSi}(\text{Me})_2\text{NMe}_2]\text{ZrCl}_3\mathbf{2b}$ 结构进行了表征,并对 $\mathbf{2b}$ 做了 X-射线晶体结构测定。

2.2.1 胺基取代的硅基芳胺配体 $[\text{PhNHSi}(\text{Me})_2\text{NMe}_2]\mathbf{2a}$ 和锆络合物 $[\text{PhNSi}(\text{Me})_2\text{NMe}_2]\text{ZrCl}_3\mathbf{2b}$ 的合成



Scheme 2.1 化合物 **2a**,**2b** 的合成。反应试剂及条件: i, Hexane, -78°C , 自然升至室温反应 12 小时; ii, 同 i 的条件相同。iii, Et_2O , 0°C 反应两小时, 至室温反应 12 小时; iv, Et_2O , -78°C , 自然升至室温反应 18 小时。

该配体的合成见 Scheme 2.1。首先是苯胺在正己烷中锂化, 得到相应的胺基单锂化物。它对空气很敏感, 容易变成黄色的固体, 然后它再与二甲胺基取代的二氯硅烷按 1: 1 的比例发生复分解反应得到配体, 即目标化合物 **2a**。它在常温下为无色的液体, 常压下通过蒸馏可以提纯该物质。

众所周知, 钠盐的性质比锂盐活泼, 因此, 我们把化合物 **2a** 与丁基钠在正己烷中反应使其转化成对应的钠盐, 用它作为反应的前体, 与四氯化锆在乙醚中反应, 结果得到了我们所预想的锆络合物 **2b**, 该反应与第一章中硅桥联锂化合物 **1b** 与四氯化锆的反应不同, **2b** 不是锆和锂的混合双核化合物, 即只有金属锆原子的单核的、且锆原子与氮负离子呈共价键的络合物。

2.2.2 胺基取代的硅基芳胺配体 $[\text{PhNHSi}(\text{Me})_2\text{NMe}_2]\text{2a}$ 和锆络合物 $[\text{PhNSi}(\text{Me})_2\text{NMe}_2]\text{ZrCl}_3\text{2b}$ 的结构表征

1、化合物 **2a** 是空气敏感的化合物, 常温下为无色的液体, 收率 55%。

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ (ppm): 0.24432 (s, 6H, SiMe_2), 2.5625 (s, 6H, NMe_2), 3.5178 (s, 1H, NH), 6.6816 - 6.7357 (t, 3H, *m*-, *p*- of phenyl), 7.1675 (d, 2H, *o*- of phenyl).

^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3): δ (ppm): -3.940, -2.327, -1.194 (C, SiMe_3), 37.174, 31.741 (C, NMe_2), 116.109-118.358 (*o*- of phenyl), 129.312-129.843 (*m*-, *p*- of phenyl).

化合物 **2a** 的 ^1H NMR 谱图见图 2.1;

化合物 **2a** 的 ^{13}C NMR 谱图见图 2.2。

2、化合物 **2b** 是一种对空气不太敏感的化合物, 在乙醚中结晶得到无色的晶体, 收率 56%。

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ (ppm): 0.44863 (s, 6H, SiMe_2), 2.86590 (s, 6H, NMe_2), 6.98984-7.04552 (t, 3H, *m*-, *p*- of phenyl), 7.24784 (d, 2H, *o*- of phenyl), 1.22946 (s, 6H, CH_3 of ether), 3.70912 (s, 4H, CH of ether).

化合物 **2b** 的 ^1H NMR 谱图见图 2.3。

化合物 **2b** 的 ^{13}C NMR 谱图见图 2.4

2.2.3 锆络合物 $[\text{PhNSi}(\text{Me})_2\text{NMe}_2]\text{ZrCl}_3\text{2b}$ 的 X-射线晶体结构分析

化合物 **2b** 的 X-射线分子结构和原子数目见图 2.5; 晶体参数及结构修正见表 2.1; 原子坐标热参数见表 2.2; 部分原子之间的键长和键角见表 2.3。

从化合物 **2b** 的分子结构图和晶体数据可看出这是一个以二聚体形式存在的晶体, 并且每个分子上的锆原子都配位着一个乙醚分子。其中 N-Si-N-Zr 构成一个四元环, 在环中, N(1)-Zr(1)-N(2)的键角为 $68.71(18)^\circ$, Zr(1)-N(1)-Si(1)的键角为 $104.2(2)^\circ$, Zr(1)-N(2)-Si(1)的键角为 $90.2(2)^\circ$, N(1)-Si(1)-N(2)的键角为 $94.6(3)^\circ$ 。从键长来看, Zr(1)-N(1)为 $2.098(5)\text{Å}$, Zr(1)-N(2)为 $2.418(5)\text{Å}$, 说明锆原子与带负电的氮原子形成共价键, 而与电中性的二甲胺基氮原子形成配位键。另外, N(1)-C(1)为 $1.418(7)\text{Å}$, N(2)-C(9)为 $1.478(8)\text{Å}$, N(2)-C(10)为 $1.499(7)\text{Å}$, 说明与苯基相连的氮原子与苯环形成共轭体系, 因此它们的键长较单纯的 sp^3 杂化的氮-碳键要短些。

2. 3 实验部分

反应条件、使用仪器及溶剂的处理与 1.3 相同。

1、丁基钠的制备

取升华过的特丁醇钠 0.2779 g (0.0029 mol), 加入一定量的正己烷, 在室温下搅拌, 然后再慢慢的加入正丁基锂 1.80ml (1.6070 mol/L)。反应四个小时后, 静置, 过滤, 得到白色的粉末状物质即为丁基钠 0.233 g 。

2、配体 $[\text{PhNHSi}(\text{Me})_2\text{NMe}_2]\text{2a}$ 的制备

取苯胺 4.656 g (0.05 mol) 与正丁基锂 42.9 ml (1.165 mol/L), 在 -78°C (丙酮浴)

下反应两小时，自然升至室温反应 12 小时。同样在丙酮浴下按 1:1 的比例加入 $\text{SiMe}_2\text{NMe}_2\text{Cl}$ 6.8 g，自然升至室温反应 12 小时。反应完毕后，静置，过滤。在常压下蒸馏，收集 218℃ 的馏分即为产品 5.4 g，产率为 55%。

3、 锆络合物 $[\text{PhNSi}(\text{Me})_2\text{NMe}_2]\text{ZrCl}_3\cdot 2\text{h}$ 的制备

取丁基钠 0.364 g (0.00455mol) 溶解在乙醚溶剂中，冷却至 0℃，加入 $[\text{PhNHSi}(\text{Me})_2\text{NMe}_2]_2\text{a}$ 0.882 g (0.00455mol) 自然升至室温反应 12 小时，然后再冷却至 -78℃，加入 ZrCl_4 0.848 g，自然升至室温反应 18 小时。静置，过滤，结晶得到无色的晶体 0.99，产率 56%

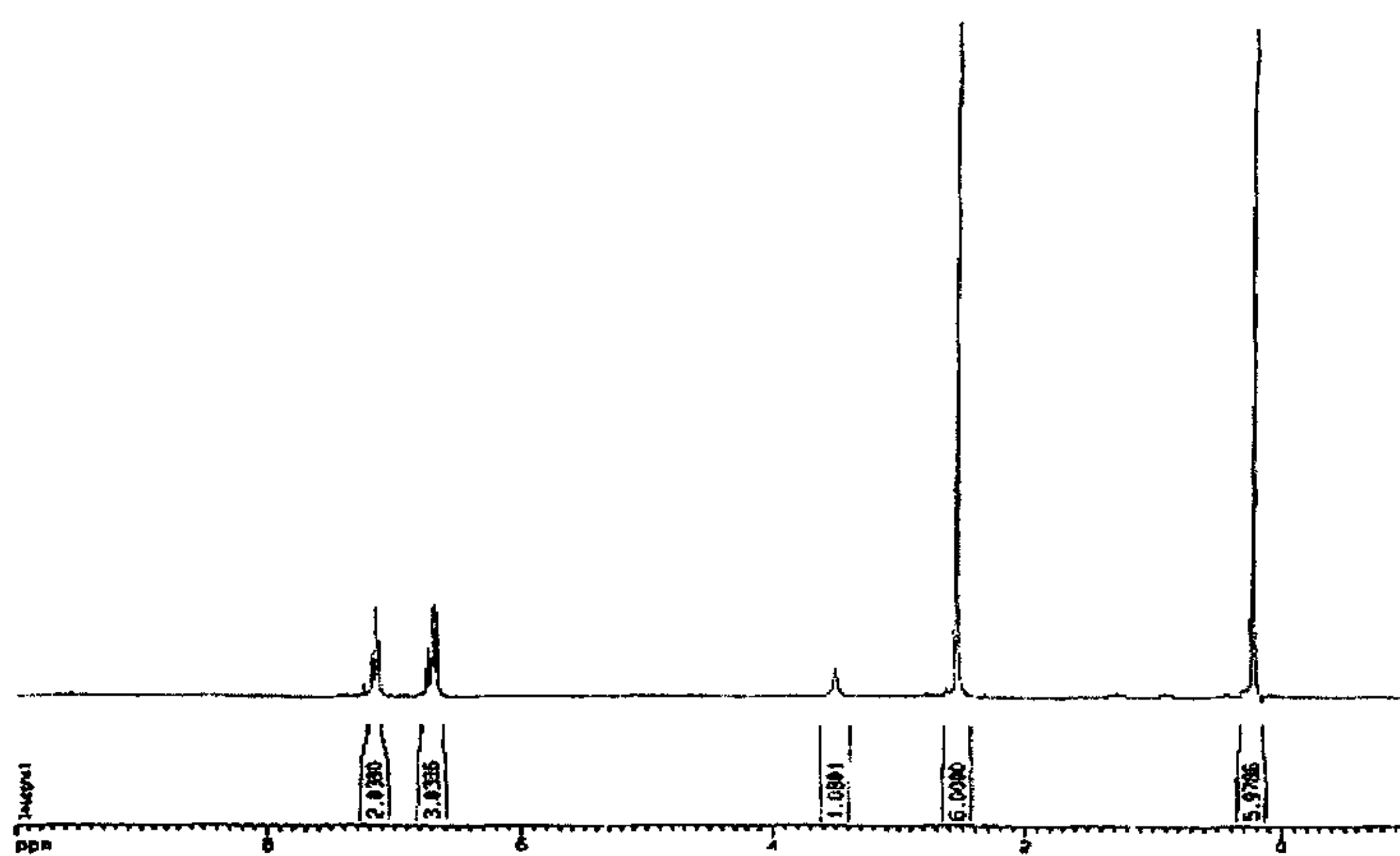


图 2.1: 2a 的 ^1H NMR 谱

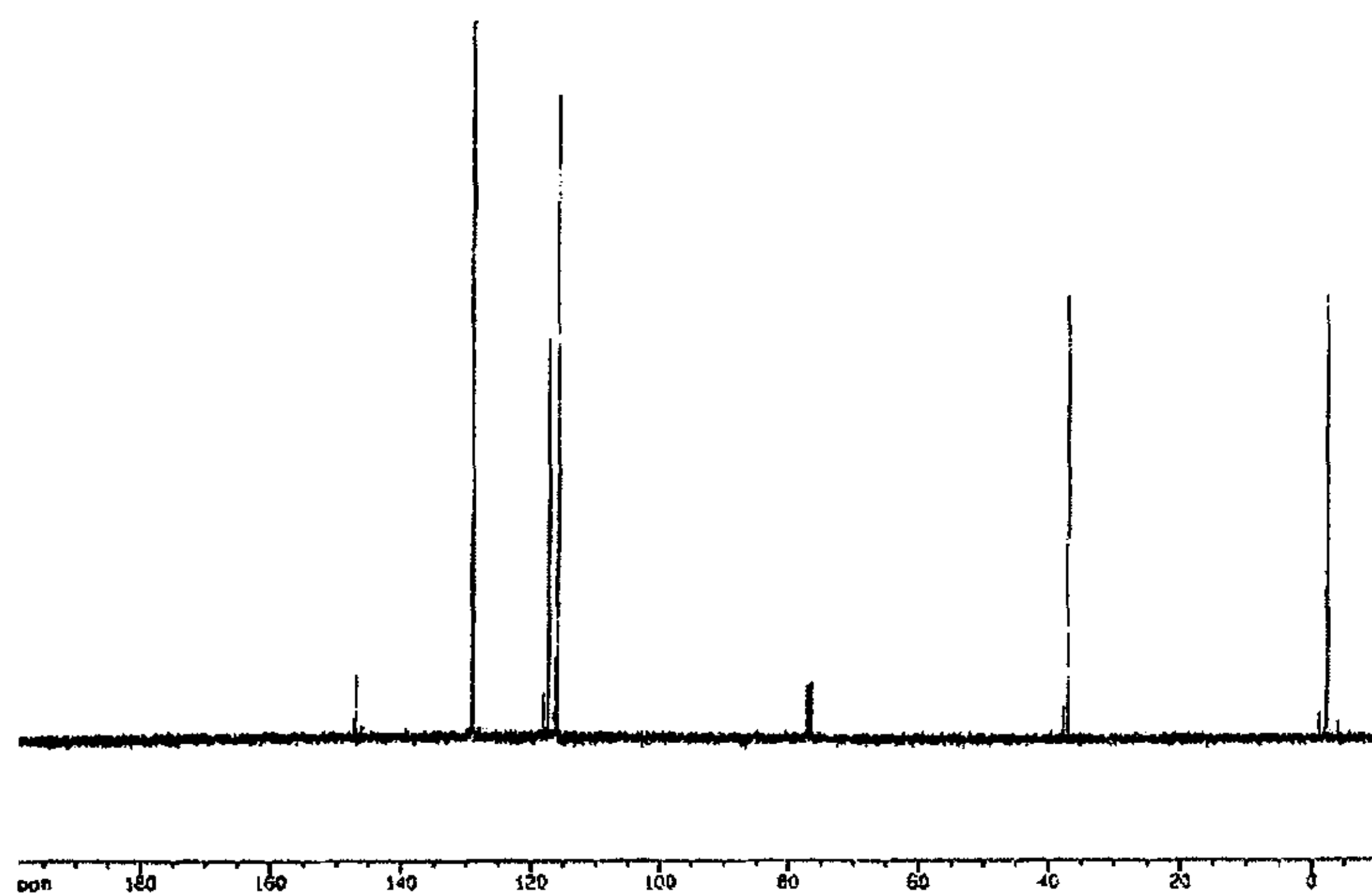


图 2.2: 2a 的 ^{13}C NMR 谱

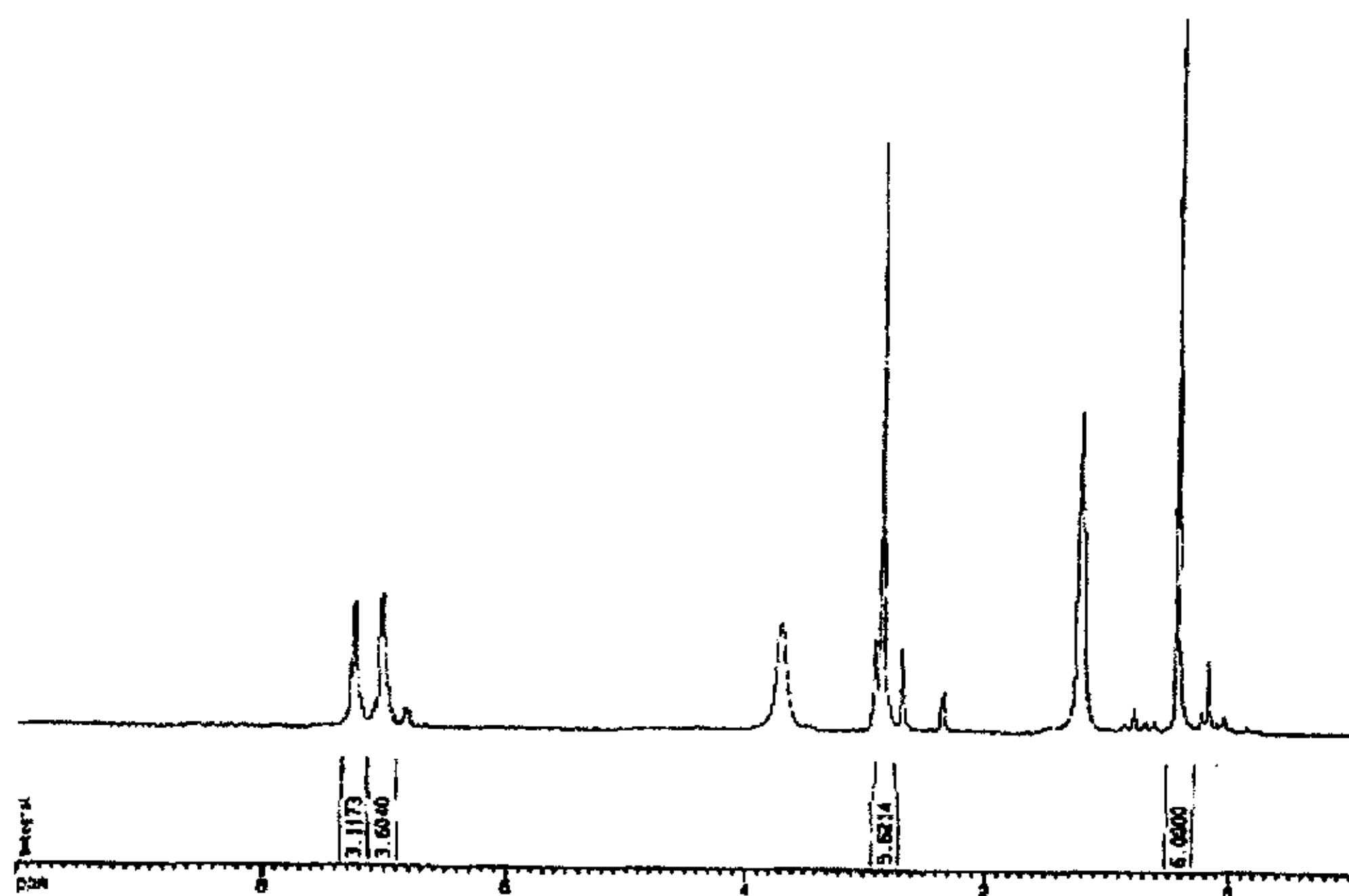


图 2.3: 2b 的 ^1H NMR 谱

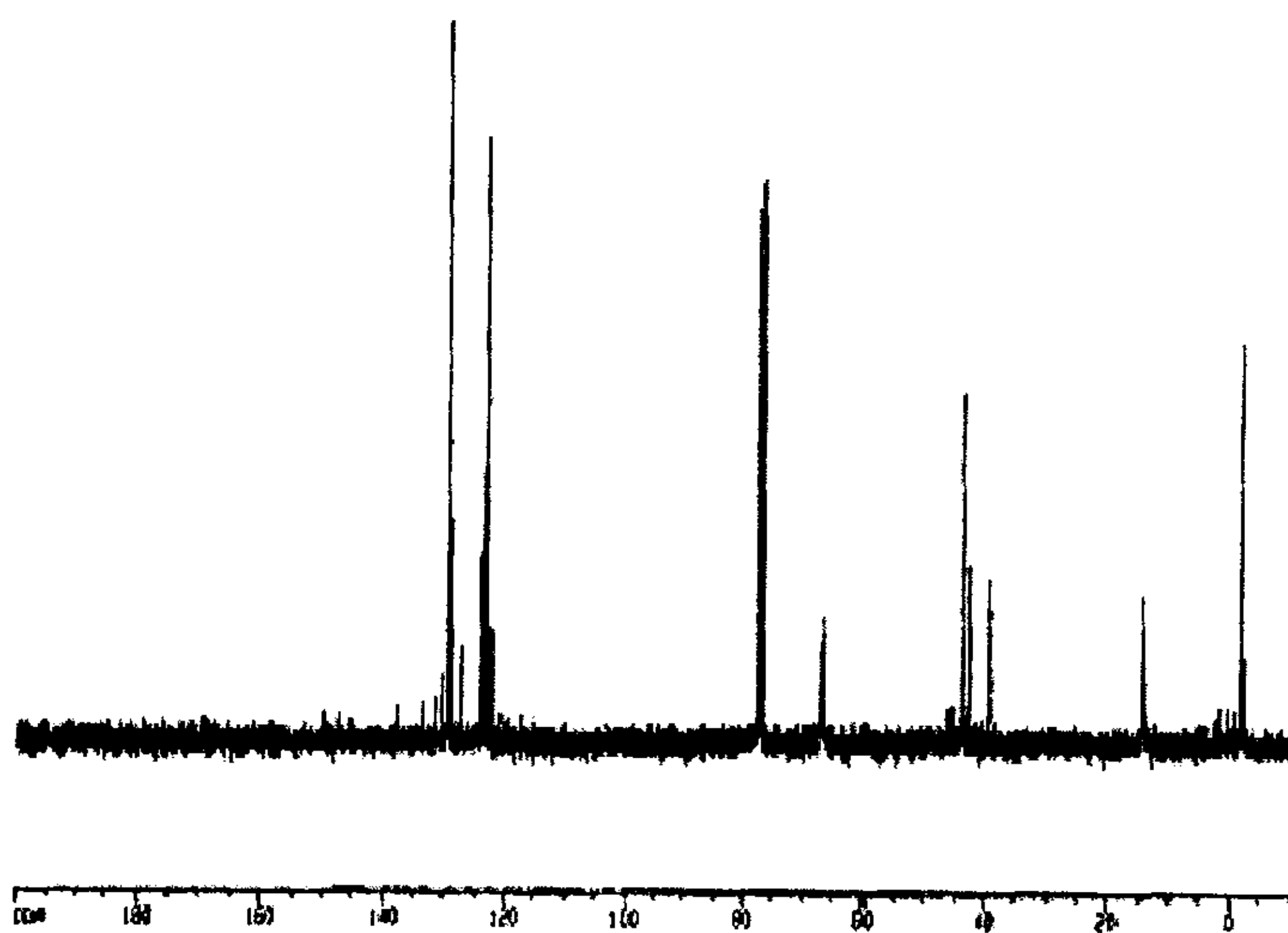


图 2.4: 2b 的 ^{13}C NMR 谱

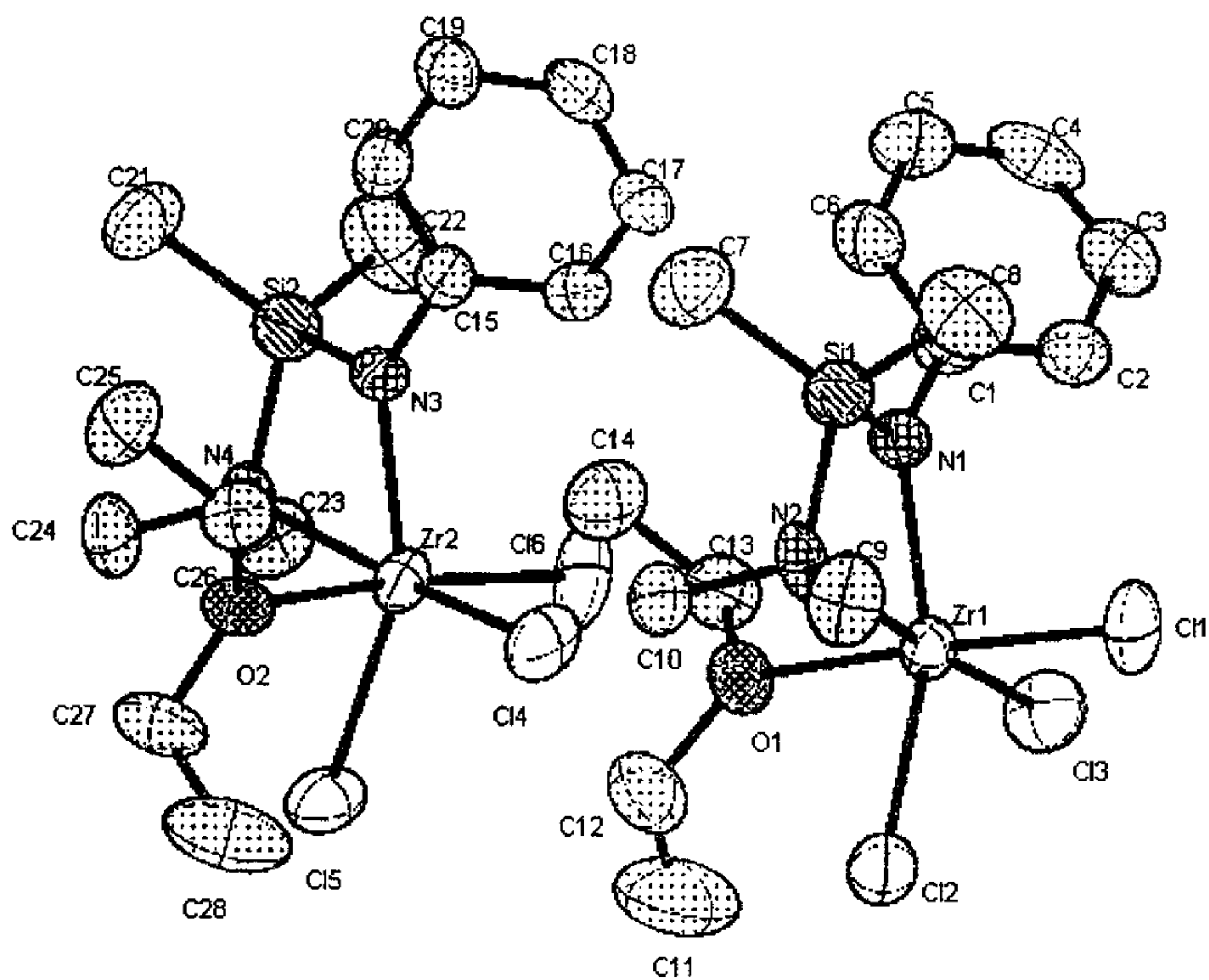


图 2. 4: 2b 的分子结构和原子数目图

Table 2.1 Crystal data and structure refinement for 2b

Identification	2b
Empirical formula	$C_{28}H_{34}Cl_6N_4O_2Si_2Zr_2$
Formula weight	930.07
Temperature	183 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	Pn
Unit cell dimensions	$a=8.1519(15)$ Å $\alpha=90(4)^\circ$ $b=22.889(3)$ Å $\beta=91.971(3)^\circ$ $c=11.324(2)$ Å $\gamma=90^\circ$
Volume, Z	$2111.8(7)$ Å ³ , 2
Density (calculated)	1.463 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.959mm^{-1}
F(000)	952
Crystal size	0.20 * 0.20 * 0.10 mm
θ range for data collection	1.78 to 25.01°
limiting indices	$-9 \leq h \leq 9$, $-27 \leq k \leq 24$, $-10 \leq l \leq 13$
Reflections collected	8665
Independent reflections	5253 ($R_{int} = 0.0362$)
Completeness to $\theta = 25.01^\circ$	99.5%
Absorption correction	Semi-empirical form equivalents
Max. and min. transmission	0.9102 and 0.8313
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data /restraints/ parameters	5253 / 2 / 409
Goodness-of-fit on F^2	0.906
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0445$, $wR2 = 0.0618$
R indices (all data)	$R1 = 0.0543$, $wR2 = 0.0646$
Absolute structure parameter	-0.01(4)
Largest diff. Peak and hole	0.674 and -0.449 eÅ^{-3}

Table 2.2 Atomic coordinates [$\times 10^{-4}$] and equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] for 2b. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	894.(1)	3486(1)	-739(1)	32(1)
Cl(1)	-1501(1)	4055(1)	-1310(2)	56(1)
Cl(2)	1416(2)	3270(1)	-2790(2)	55(1)
Cl(3)	-722(2)	2668(1)	-164(2)	55(1)
O(1)	3115(5)	2918(2)	-254(4)	42(1)
Si(1)	2267(2)	4583(1)	374(2)	41(1)
N(1)	1357(6)	3956(2)	828(4)	31(1)
N(2)	2659(6)	4315(2)	-1067(4)	38(2)
C(1)	765(8)	3885(3)	1982(6)	34(2)
C(2)	-840(8)	3724(3)	2161(6)	42(2)
C(3)	-1411(9)	3662(3)	3298(7)	55(2)
C(4)	-370(10)	3745(3)	4241(7)	57(2)
C(5)	1196(10)	3912(3)	4097(6)	56(2)
C(6)	1755(9)	3975(3)	2974(6)	48(2)
C(7)	4156(7)	4816(3)	1155(6)	60(2)
C(8)	829(8)	5207(3)	357(7)	69(2)
C(9)	2207(8)	4710(3)	-2059(6)	57(2)
C(10)	4401(7)	4129(3)	-1228(6)	51(2)
C(11)	3708(13)	2001(5)	-1247(9)	123(4)
C(12)	4420(9)	2611(4)	-1048(7)	76(3)
C(13)	3309(8)	2729(3)	953(6)	51(2)
C(14)	4826(8)	2973(3)	1566(6)	58(2)

Table2.3 Bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$] for 2b.

Zr(1)-N(1)	2.098(5)	Zr(1)-O(1)	2.281(4)
Zr(1)-Cl(3)	2.3930(19)	Zr(1)-Cl(1)	2.4150(18)
Zr(1)-N(2)	2.418(5)	Zr(1)-Cl(2)	2.4265(19)
O(1)-C(13)	1.438(7)	O(1)-C(12)	1.472(8)
Si(1)-N(1)	1.703(5)	Si(1)-N(2)	1.783(6)
Si(1)-C(7)	1.829(6)	Si(1)-C(8)	1.846(7)
N(1)-C(1)	1.418(7)	N(2)-C(9)	1.478(8)
N(2)-C(10)	1.499(7)	C(1)-C(6)	1.377(8)
C(1)-C(2)	1.381(8)	C(2)-C(3)	1.391(8)
C(3)-C(4)	1.355(9)	C(4)-C(5)	1.348(9)
C(5)-C(6)	1.373(9)	C(11)-C(12)	1.472(12)
C(13)-C(14)	1.505(8)		
N(1)-Zr(1)-O(1)	88.31(17)	N(1)-Zr(1)-Cl(3)	104.82(14)
O(1)-Zr(1)-Cl(3)	85.89(12)	Zr(1)-Cl(1)-Cl(3)	94.04(14)
O(1)-Zr(1)-Cl(1)	177.51(13)	Cl(3)-Zr(1)-Cl(1)	92.70(7)
N(1)-Zr(1)-N(2)	68.71(18)	O(1)-Zr(1)-N(2)	90.70(16)
Cl(3)-Zr(1)-N(2)	172.82(14)	Cl(1)-Zr(1)-N(2)	90.92(13)
N(1)-Zr(1)-Cl(2)	151.84(15)	O(1)-Zr(1)-Cl(2)	87.14(12)
Cl(3)-Zr(1)-Cl(2)	102.54(7)	Cl(1)-Zr(1)-Cl(2)	91.17(7)
N(2)-Zr(1)-Cl(2)	83.57(13)	C(13)-O(1)-C(12)	112.8(5)
C(13)-O(1)-Zr(1)	117.4(4)	C(12)-O(1)-Zr(1)	128.5(4)
N(1)-Si(1)-N(2)	94.6(3)	N(1)-Si(1)-C(7)	111.6(3)
N(1)-Si(1)-C(8)	113.0(3)	C(7)-Si(1)-C(8)	107.7(3)
C(1)-N(1)-Si(1)	122.8(4)	C(1)-N(1)-Zr(1)	131.5(4)
Si(1)-N(1)-Zr(1)	104.2(2)	C(9)-N(2)-C(10)	107.0(5)
C(9)-N(2)-Zr(1)	117.5(4)	C(10)-N(2)-Zr(1)	111.6(4)
C(10)-N(2)-Si(1)	114.2(4)	Si(1)-N(2)-Zr(1)	90.2(2)
C(6)-C(1)-C(2)	116.9(6)	C(6)-C(1)-N(1)	121.8(6)
C(2)-C(1)-N(1)	121.4(6)	C(1)-C(2)-C(3)	120.8(7)
C(4)-C(3)-C(2)	119.7(7)	C(5)-C(4)-C(3)	121.0(7)
C(4)-C(5)-C(6)	119.2(8)	C(5)-C(6)-C(1)	122.4(7)
O(1)-C(12)-C(11)	111.8(8)	O(1)-C(13)-C(14)	112.9(6)

第三章 有机锂化合物催化均三嗪的合成

及催化性能的研究

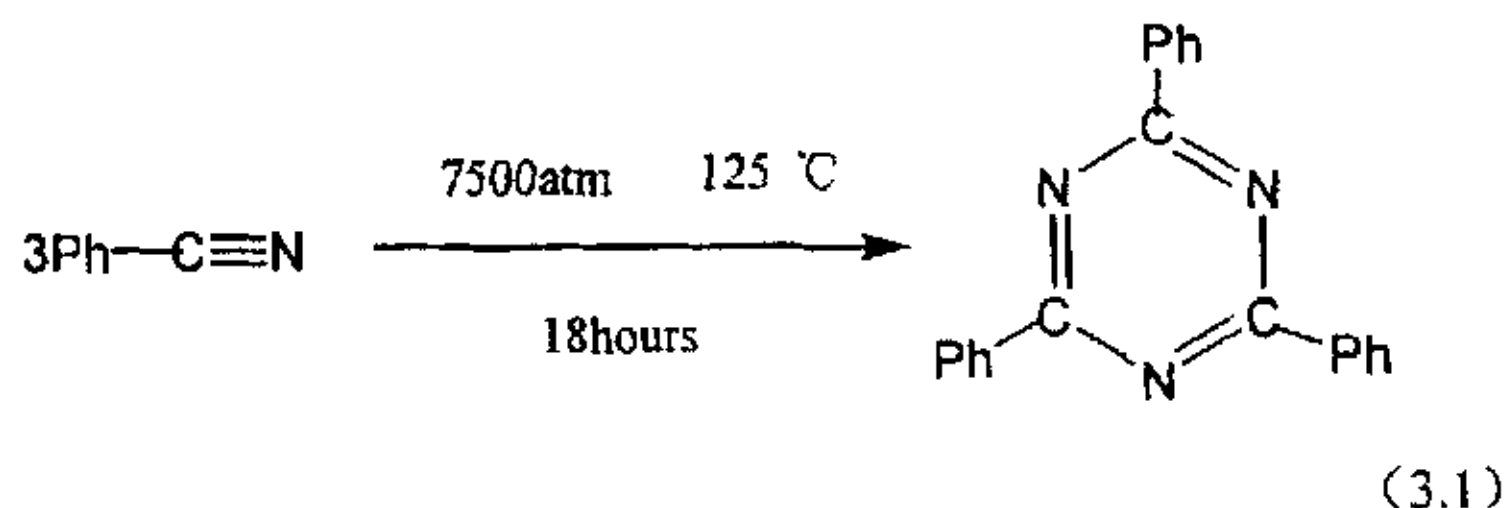
有机锂化合物 $\text{LiCH}_2[\text{SiMe}(\text{NMe}_2)_2]$ 与芳香腈（如苯腈、邻甲基苯腈、间甲基苯腈）反应，可以得到 2, 4, 6-三取代均三嗪。实验探讨了有机锂化物对芳香腈三聚反应的催化作用，并研究了它的作用机理和催化性能，得到了较高的产率，从而为该类均三嗪的合成提供了一种简便有效的方法。

3. 1 引言

3.1.1 均三嗪合成方法的简介

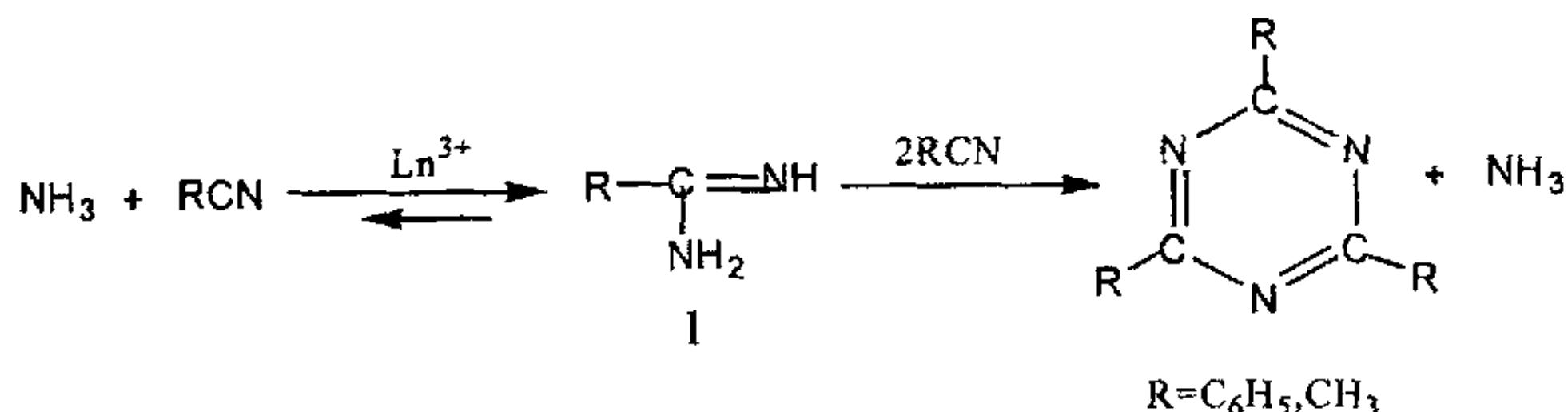
均三嗪可以用做抗肿瘤药物，此外它还可以做为其它抗癌药物的前体或是取代基以达到增强疗效的作用。但目前合成它的方法条件比较苛刻，而且产率也比较低。据报道有以下几种：

Larcharar 等人报道，在高温高压下以苯腈为原料合成了 2, 4, 6-三苯基-1, 3, 5-均三嗪（TPT），见反应式 3.1：



从中可以看出这么高的压力是很难实现的，而且自然会对反应的容器的设计带来很大的挑战，因此是不适合大规模生产的。

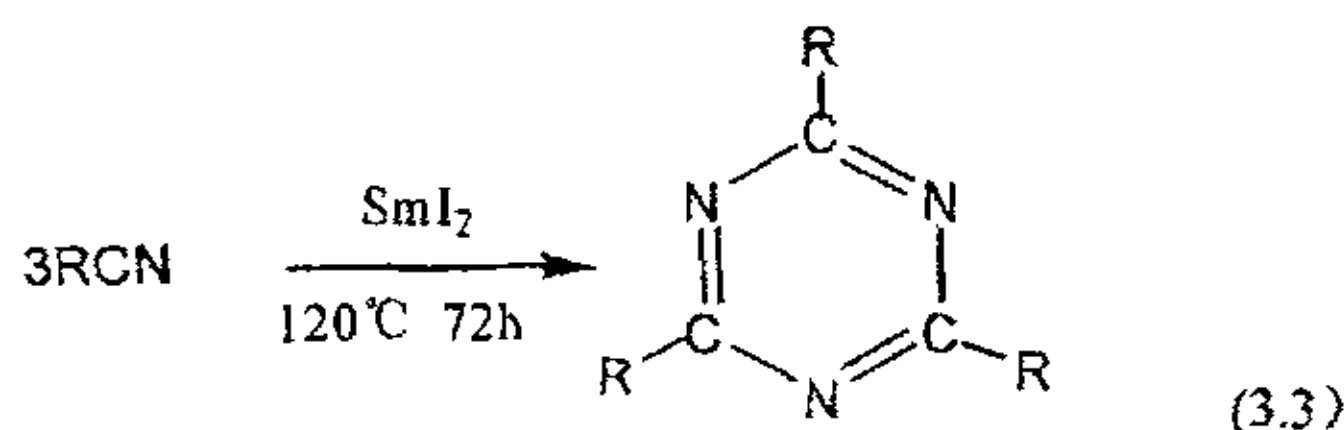
John H. Forberg 的小组发现 Ln^{3+} 催化伯胺或仲胺和腈反应先生成单取代的脒的中间体 1，然后化合物 1 再与是其两倍的腈进一步加成环化和消除氨得到均三嗪^[21-22]，见反应式 3.2：



(3.2)

他们反应时的温度达到 200℃, 需要反应 24 小时才能完成, 这样的效率很低。

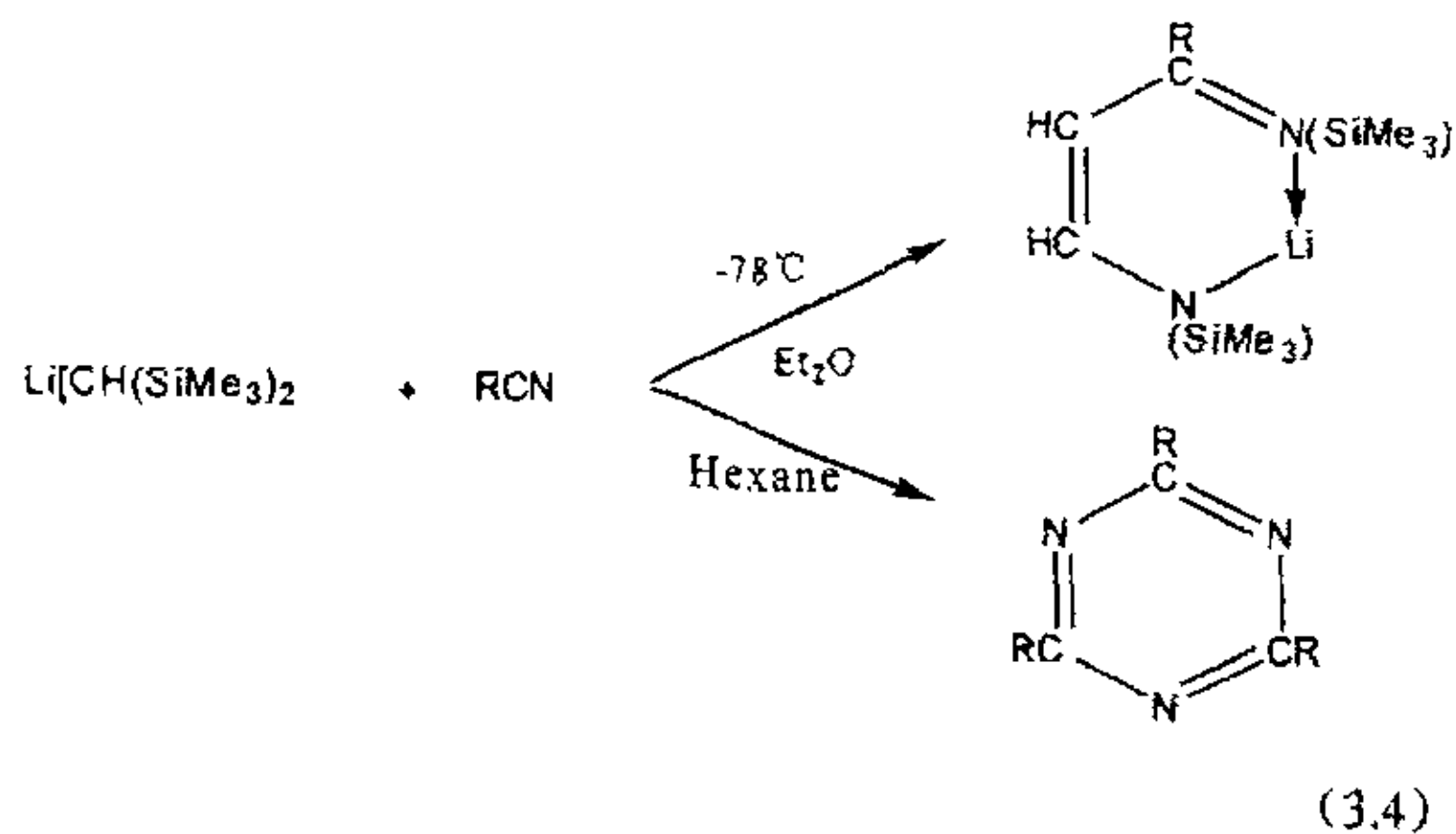
F.Xu, J.H.Sun 等人又用 SmI_2 做催化剂^[23], 来催化腈聚合生成均三嗪, 见反应式 3.3:



该反应所需的温度 (120℃) 也不低, 且反应的时间也过长 (72h), 同样不是一种有效的制备方法。

刘滇生教授为首研究小组以前曾报道过, 三甲基硅基锂的化合物 $\text{Li}[\text{CHR}_2]$ ($\text{R}=\text{SiMe}_3$) 与没有 α -H 的腈 $\text{R}'\text{CN}$ ($\text{R}'=\text{Ph}, 2,5\text{-C}_6\text{H}_3, \text{Bu}^t$) 能够得到 1-azaallyl-, β -diketiminato-, 1,3-diazaallyl-的锂化合物^[24-27]。这种加成反应首先是 C-C 的偶联得到 N-lithio-imine 亚胺的锂盐, 然后是 1, 3-硅甲基迁移即从碳到氮的迁移得到 1-azaallyl, 1-azaallyl 的碳原子或氮原子做为亲核试剂进一步与腈加成就生成 β -diketiminato-或 1,3-diazaallyl-的锂化合物。

通常伴随这个反应的副反应, N-lithio-imine 与另一分子的腈加成得到聚合或是环状的产物如均三嗪^[28-32]。在这个反应过程中, 三甲基硅基的锂盐充当了催化剂的角色。它与没有 α -H 的腈反应的最终产物决定于溶剂的极性和反应的温度^[33]。如果采用的是非极性的溶剂, 如石油醚, 正己烷等无论反应温度是 -78℃、0℃, 还是室温都生成 2, 4, 6-三取代均三嗪; 如果所用的是极性溶剂, 如乙醚, 温度在 -78℃ 时, 主要生成碳-碳偶联的 1, 3-硅甲基迁移的 β -二亚胺基锂, 若温度在 0℃ 或是室温下, 则主要生成 1, 3, 5-均三嗪见反应式 3.4。值得注意的是, $\text{Li}[\text{CHR}_2]$ ($\text{R}=\text{SiMe}_3$) 只能与含氮取代的腈如 Me_2NCN 等反应生成均三嗪, 而与芳香腈反应得到的却只是加成的产物。



3.1.2 研究目标

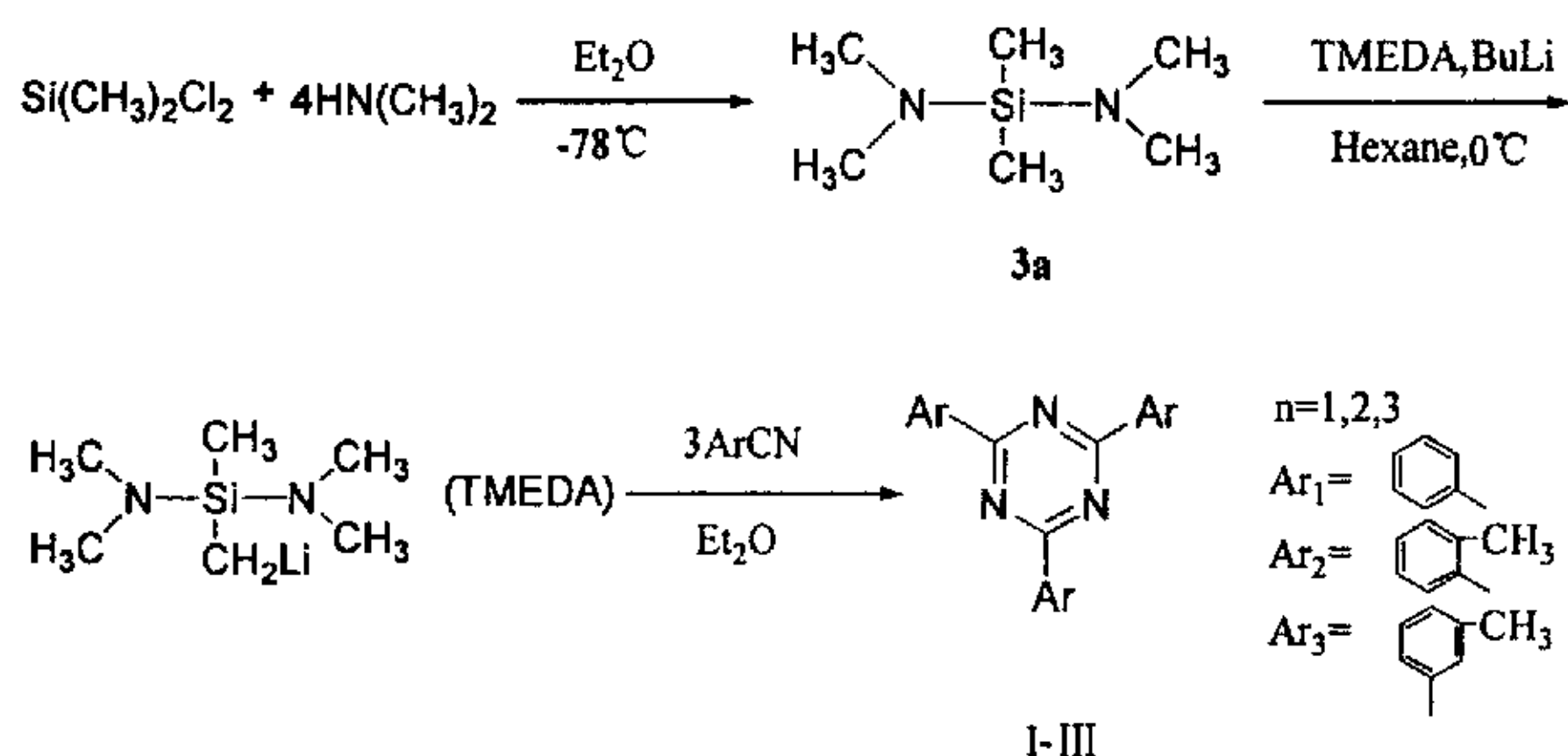
本章在以上工作的基础上, 用锂化物 $\text{LiCH}_2[\text{SiMe}(\text{NMe})_2]$ 代替二- (三甲基硅基) 甲基锂与没有 α -H 的芳香腈进行加成反应, 通过在不同反应条件, 希望得到不同的产物 β -二亚胺和均三嗪。但研究中发现, 在不同的反应溶剂或不同的反应温度下, 所得的产物都为均三嗪。

3. 2 结果与讨论

在本章中, 针对上面的发现进行了深入的研究, 主要包括三点: (1) $\text{LiCH}_2[\text{SiMe}(\text{NMe})_2]$ 与不同腈反应合成了三种 2, 4, 6-三取代的均三嗪, 并对它们的结构进行了表征; (2) $\text{LiCH}_2[\text{SiMe}(\text{NMe})_2]$ 在反应中催化作用的确定; (3) $\text{LiCH}_2[\text{SiMe}(\text{NMe})_2]$ 与腈反应可能机理的推测及催化性能的研究。

3.2.1 催化合成均三嗪

将二甲胺 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 反应得到化合物 3a (无色的液体, ^1H NMR 图见 3.1), 化合物 3a 进一步锂化变成其锂化物, 它是反应性很强的碱 (与格氏试剂的性质类似), 让其与芳香腈进行反应, 并没有得到原先所设想的亚胺类化合物, 而有机锂化合物在反应中起催化剂的作用, 将腈催化聚合为 2, 4, 6-三芳基取代的均三嗪。反应的过程见 Scheme 3.1



Scheme 3.1 均三嗪的合成路线

3.2.2 2, 4, 6-三芳基取代的均三嗪 I、II、III 的结构表征

化合物 I: 是对空气不太敏感的无色针状晶体, 产率: 89%, (熔点文献值^[2]: 235-237 °C)。 ^1H NMR (300MHz , CDCl_3): δ (ppm): 8.8697、8.8923(d, 6H, *o*-CH), 7.6741(t, 9H , *m*- and *p*-CH), ^{13}C NMR (3000MHz , CDCl_3): δ (ppm): 172.631(*ipso*-C of triazine ring), 137.233

(*ipso*-C of phenyl), 133.460(*o*-C), 129.937、129.602 (*m*-CH and *p*-C)。

化合物 I 的 ^1H NMR 谱图见图 3.2。

化合物 II：是对空气不太敏感的无色晶体，产率：60%，（熔点文献值^[3]：110℃）。
 ^1H NMR (300MHz, CDCl_3)： δ (ppm)：7.9084-7.2233(m, 4H, phenyl), 2.4933-2.3406(m, 3H, *o*-Me)。

化合物 II 的 ^1H NMR 谱图见图 3.3。

化合物 III：是对空气不太敏感的无色晶体，产率：52%，（熔点文献值^[4]：142-147℃）。
 ^1H NMR (300MHz, CDCl_3)： δ (ppm)：8.6862、8.6630、7.5045 (t, 4H, phenyl), 2.3139 (s, 3H, *m*-Me), ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3)： δ (ppm)：172.645 (*ipso*-C of triazine ring), 139.257、137.232 (*ipso*-C of phenyl), 134.244、130.372、129.506、127.194 (CH of phenyl), 22.574 (Me)。

化合物 III 的 ^1H NMR 谱图见图 3.4。

3.2.3 $\text{LiCH}_2[\text{SiMe}(\text{NMe})_2]$ 催化作用的确定

为了验证有机锂化合物在反应中所起的作用，做一份空白实验即只有 TMEDA 与 BuLi 在正己烷中反应过夜，然后抽干，再在乙醚溶剂中与 PhCN 在与前(Scheme 3.1)相同的条件下反应，所得到的产物的核磁图谱如 1 所示，表明最后的物质是苯腈和其他一些非均三嗪的复杂物质。这说明在没有有机锂化合物的存在时，腈不会在常温常压下自发的发生加聚反应生成均三嗪，从而证明了有机锂化合物在反应中的催化作用。

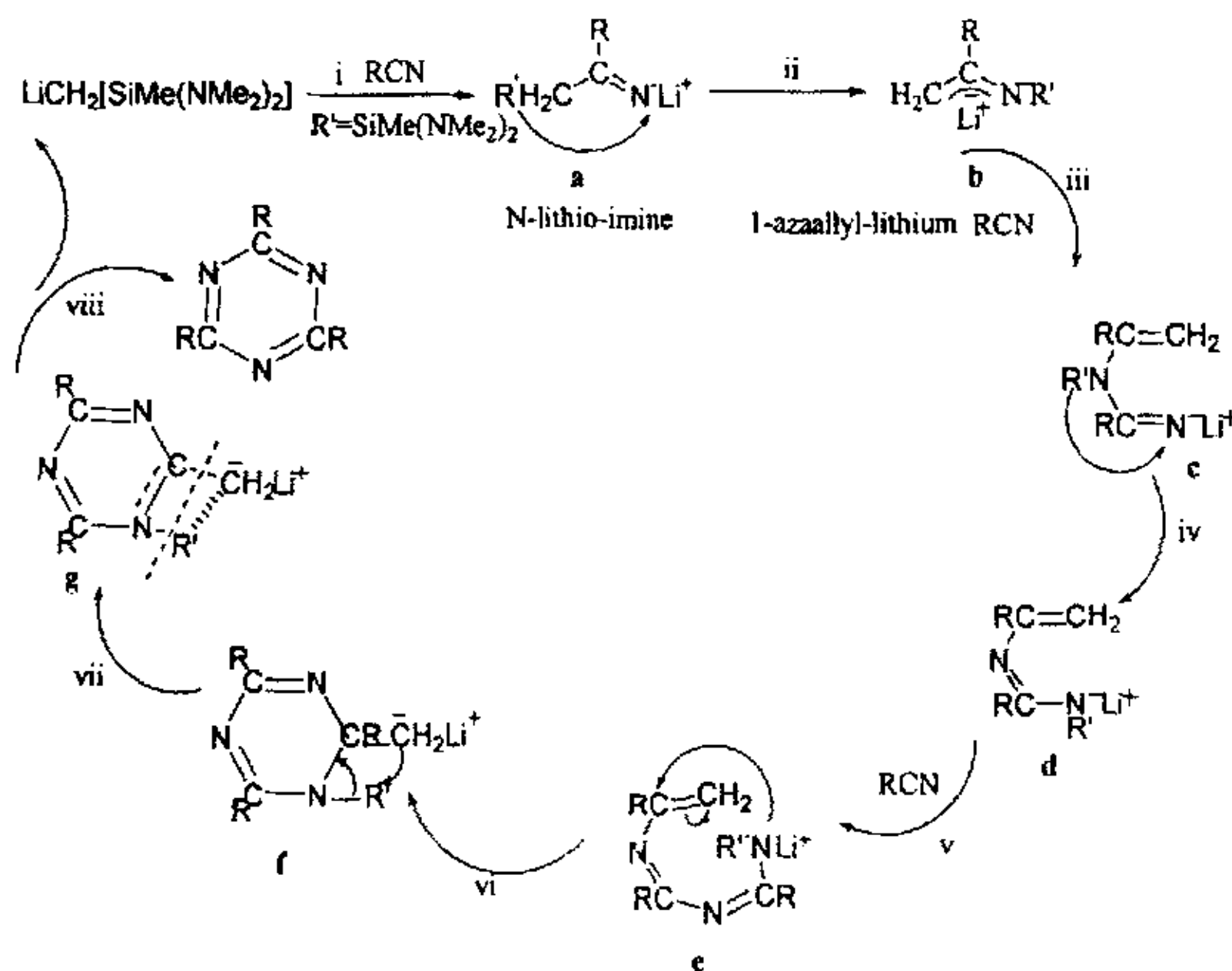
	空白实验	含有机锂化合物的实验
反应物	BuLi, TMEDA, PhCN	$\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2)_2$, BuLi, TMEDA, PhCN
反应路线及条件	Scheme 3.1 所示 (不含第一步反应)	Scheme 3.1 所示
生成物的 ^1H NMR	7.3490-7.5673(3H, <i>m</i> -an <i>p</i> -benzonitrile)	^1H NMR 数据如前化合物 I 所示

(300MHz,C DCl ₃)	7.6354(2H, o-,benzonitrile) 2.2608、1.2981、0.97349、 0.1571(无法归属)	
最终产物	原料苯腈及一些复杂的物质	2, 4, 6-三苯基均三嗪

表 1 空白实验与含有机锂化合物实验的比较

3.2.4 LiCH₂[SiMe(NMe₂)₂]催化反应机理的讨论

由于有机锂化合物中碳-锂键是极化的,烷基碳原子具有显著的碳负离子的性质。因此,它能与不饱和的化合物如腈发生加成,生成亚胺盐^[2]等一系列的产物。该反应就是利用了它的这种性质,经过亚胺盐中间体,然后再失去锂化合物关环形成稳定六元环的平面共轭结构——均三嗪。其机理如下 Scheme 3.2 所示:



Scheme3.2 合成反应的机理

其中, (i) 锂盐与腈发生加成得到了 C-C 偶连的 N-lithio-imine **a**; (ii) 硅基从 C 上迁移到另一端的 N 上, 即 1, 3-硅基迁移, 得到了 1-azaallyl-lithium **b**; (iii) 1-azaallyl-lithium 再与一分子的腈加成 **c**; (iv) **c** 发生 1, 3-硅基的迁移得到 **d**; (v) **d** 与第三分子的腈加成生成

e; (vi) e 在末端的氮负离子作为亲核试剂进攻另一端的第二个碳原子，即负电荷转移到末端的碳原子上，从而有了 f; (vii) f 中带负电荷的碳原子去进攻刚才氮原子上的 R'，而氮原子与 R' 之间的一对电子向环上转移，就得到了过渡态 g; (viii) 过渡态 g 中氮原子与 R' 之间的键，以及碳原子与碳原子之间的键都发生断裂，消除去掉作为反应物而加入的有机锂盐，剩下的就是 2, 4, 6-三芳基均三嗪。从 Scheme3.2 中可以看出，亲核进攻的负离子一直是氮原子，而非碳原子，这可能是由于硅基上取代的二甲氨基诱导电子整体向氮原子方向移动，相对于碳原子来说，氮原子周围的电子云密度更大，即它的负电性更强，更易于作为亲核试剂去进攻腈。

3.2.5 $\text{LiCH}_2[\text{SiMe}(\text{NMe}_2)_2]$ 对 PhCN 加聚反应的催化性能的研究

为了研究有机锂化合物的催化性能，让其催化不同比例的苯腈的反应，结果表 2 证明所有的产物都为均三嗪，且产率与苯腈的用量有关。当比例较高时，其产率也随之增高，从而为合成均三嗪提供了一种新的方法。

锂盐与腈用量比	1 : 2	1 : 3	1 : 6	1 : 10
产率 (%)	44	60	75	89

表 2 与不同比例苯腈反应的结果

3.2.6 $\text{LiCH}_2[\text{SiMe}(\text{NMe}_2)_2]$ 对其它腈的催化作用

根据同系物性质相似的原理，对比有机锂化合物催化苯腈的反应，研究了它对其它腈如芳香类的邻、间、对位的甲基苯腈及邻位的吡啶腈和非芳香类的特丁腈的催化作用。结果表明，它只能催化邻、间位的甲基苯腈形成相应的均三嗪，而与其它的腈不发生反应。对于特丁腈来说，可能是其特丁基位阻较大阻碍了加成反应^[5]。对位的甲基苯腈和邻位的吡啶腈不反应的原因目前尚未清楚。

3. 3 实验部分

反应条件、使用仪器及溶剂的处理与 1.3 相同。

3.3.1 $\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2)_2$ 的制备

将 HNMe_2 (0.593mol) 在氮气的保护下慢慢滴加到冷却至 -78° (丙酮浴) 的 SiMe_3Cl (0.173mol) 乙醚溶液中，大约需要 6 小时，恢复室温后再继续搅拌反应 1-2 小时。反应产生大量的白色沉淀，静置一段时间进行过滤，将滤液在 6-10mmHg 下减压蒸馏，收

集 50-64 °C 的馏分即为产品 (产率 76%)。它对空气不稳定, 易水解。¹H NMR (300MHz, CDCl₃), δ(ppm): 2.445(s, 12H, NMe₂), 0.1409, 0.1047(d, 6H, SiMe)。

3.3.2 Li[CH₂SiMe(NMe₂)₂](TMEDA)的制备

取 SiMe₂(NMe₂)₂ 0.2ml (0.00165 mol) 于 Schlenk 中, 加入适量的正己烷 (约 10 ml), 用冰水浴冷却至 0 °C, 先加入 0.21 ml (0.00140 mol) 的 TMEDA (N,N,N',N'-四甲基乙二胺), 然后在慢慢的滴加丁基锂 0.56 ml (2.573mol/L), 反应 1—2 小时后, 撤去冰浴, 在继续搅拌反应 12 小时, 常温下抽干得到白色的粉末状物质即为产品, 产率为 80%。

3.3.3 2, 4, 6-三苯基均三嗪 I 的制备

取有机锂盐 Li[CH₂SiMe(NMe₂)₂](TMEDA) 0.375g (0.0014 mol) 溶解在乙醚溶剂中, 在冰浴下加入苯腈 0.29 ml (0.0028 mol) (或是其他的腈) 搅拌, 恢复室温后再反应半天左右。溶液过滤, 结晶, 得到无色的针状晶体。

3.3.4 2, 4, 6-三芳基均三嗪 II、III 的制备

II、III 的制备方法同 I, 这里不做赘述。

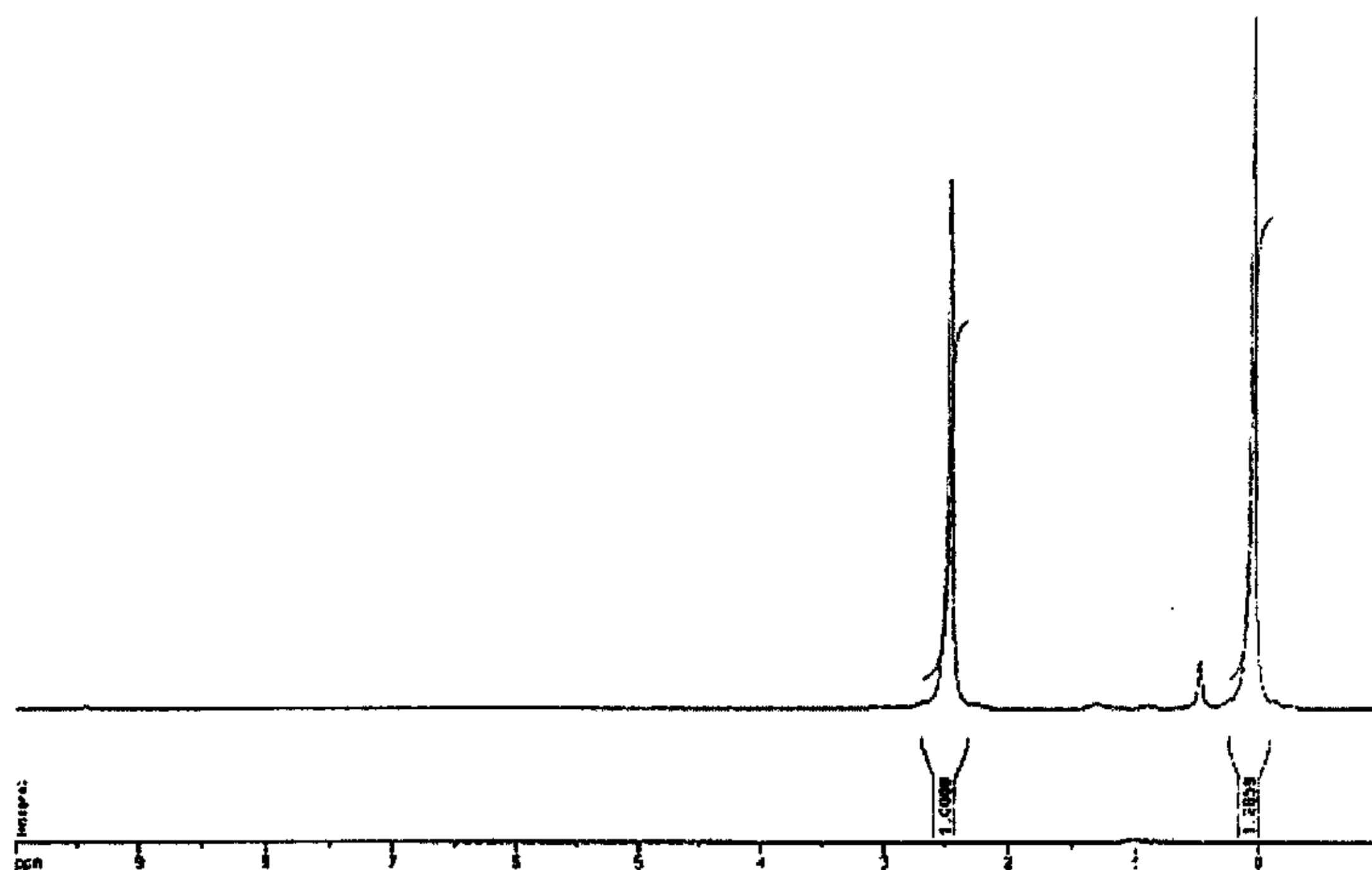


图 3.1: 3a 的 ^1H NMR 谱

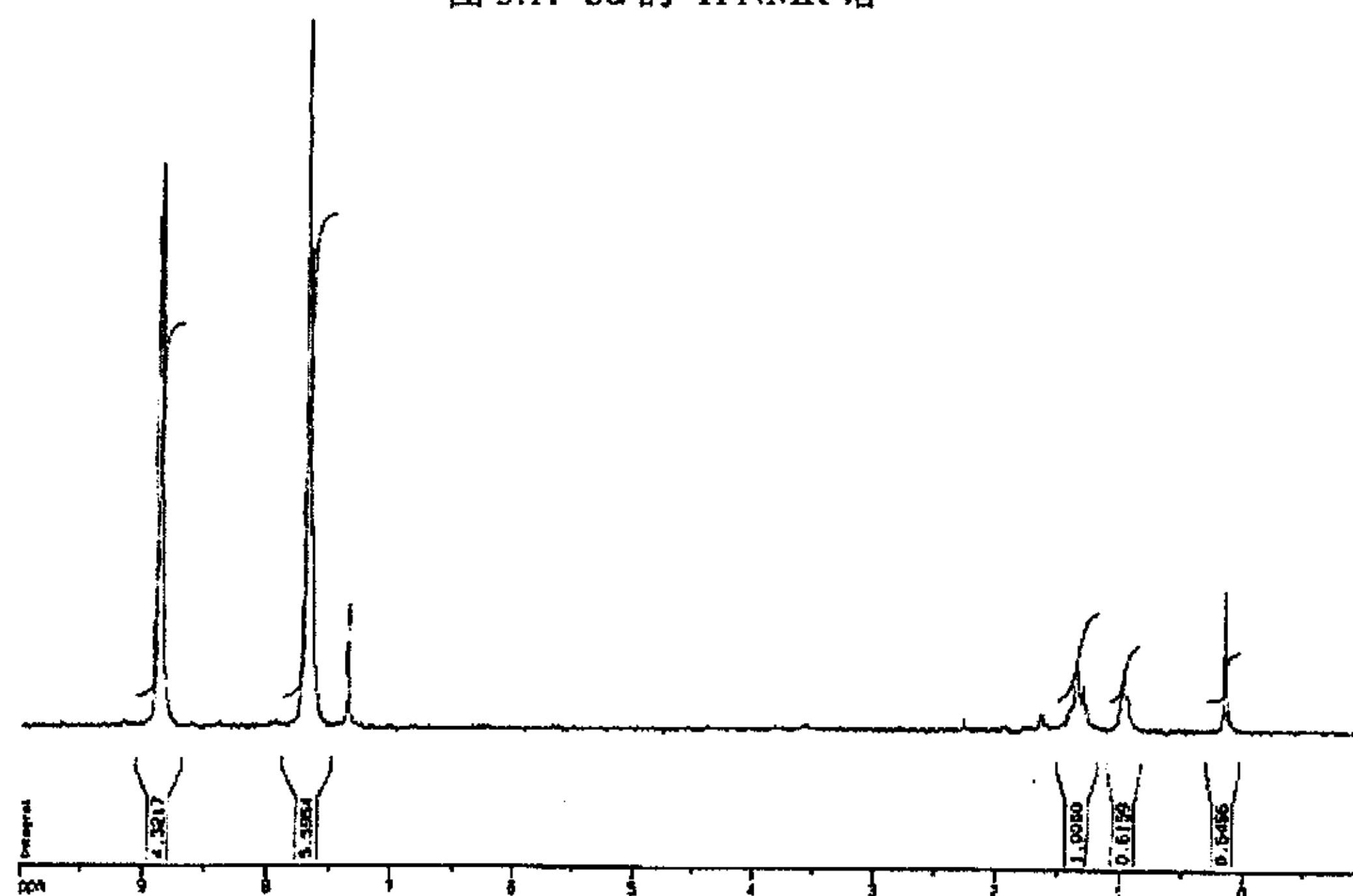


图 3.2: 化合物 I 的 ^1H NMR 谱

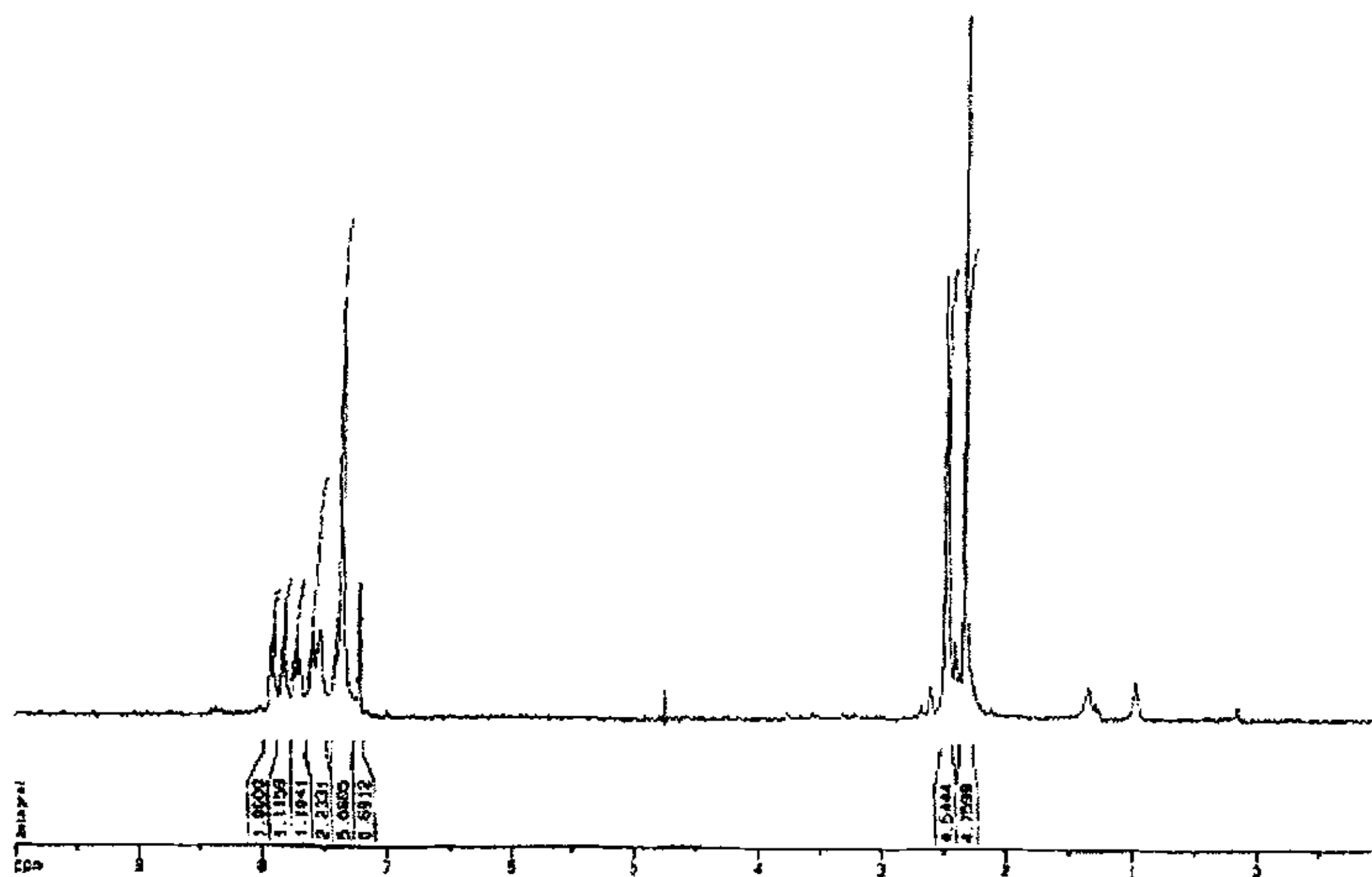


图 3.3: 化合物 II 的 ^1H NMR 谱

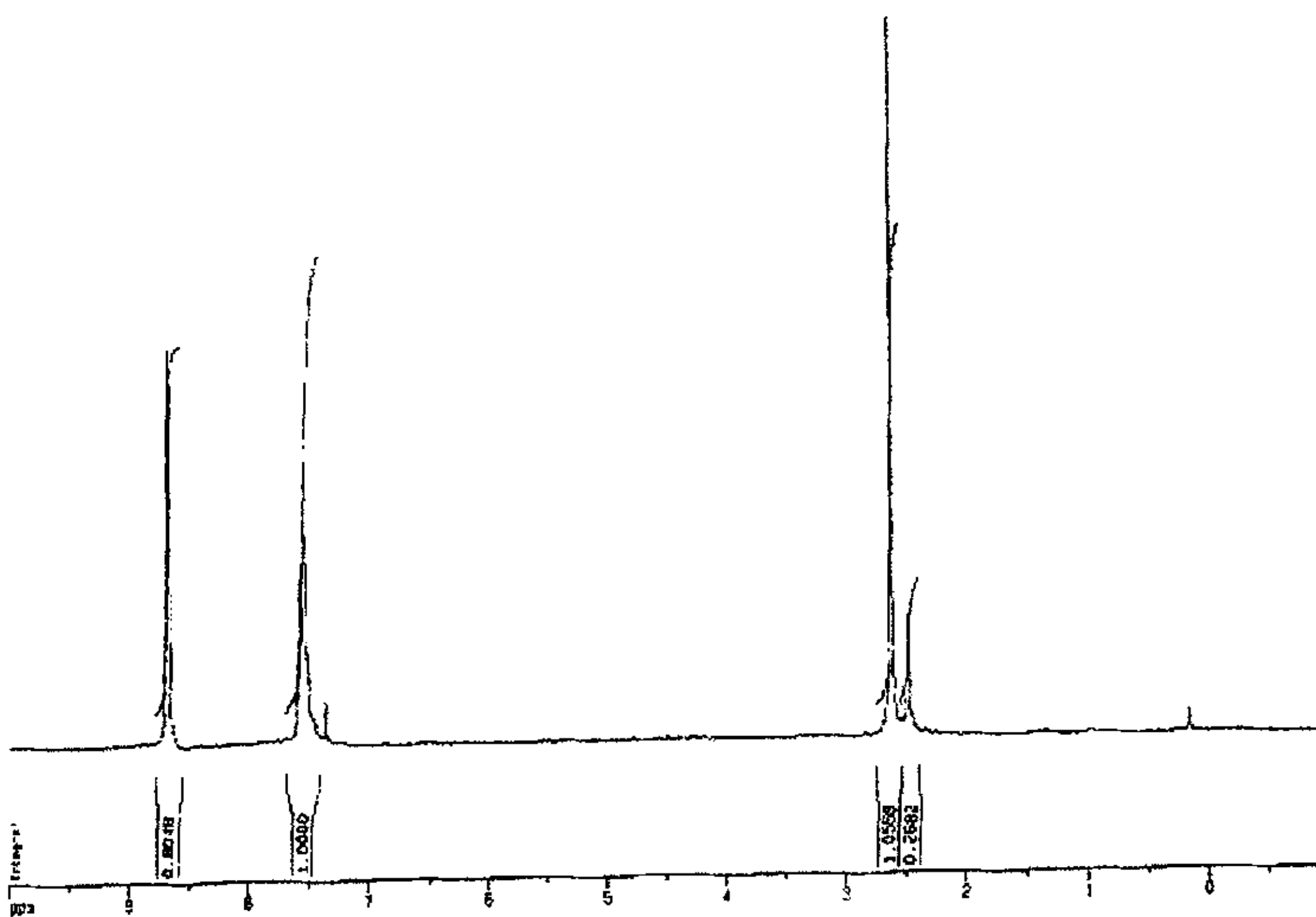


图 3.4: 化合物 III 的 ^1H NMR 谱

参考文献

- [1] M.F.Lappert, F.R.S., P.P.Power, A.R.Sanger, R.C.Srivastava; "Metal and Metalloid Amides", 9-10,469-470.
- [2] 胡宏纹, 有机化学, 521.
- [3] J.C.Jeffery, T.B.Rauchfuss and P.A.Tucker; Inorg.Chem., 19, 3306(1980).
- [4] W.K.Wong, J.X.Gao, Z.Y.Zhou and J.C.W.Mak; Polyhedron, 12,1415 (1993).
- [5] L.Prabhakar., C.Umarani; J.M.S-Pure Appl. Chem.;A32, 129(1995).
- [6] M.N.Patel, S.H.Patil,; J.Macromol.Sci-Chem., A17,675(1982).
- [7] F.Lions, K.V.Martin; J.Chem.Soc., Jan ,79,2733(1957).
- [8] J.P.Collman et al., J.Am.Chem.Soc.,106,5151(1984).
- [9] B.Rosenbery,L. Van.Camp,J.E.Trosko,V.H.Mansour; Nature(London),222, 385 (1969).
- [10] 祝世彤, 毛广照; 大学化学, 5, 58 (1990) .
- [11] M.Yoshida, A.R.Khokhar, Z.H.Siddik; Cancer Res.,54,3468(1994).
- [12] Scollard.J.D, McConville,D.H, Vittal,J; J.Organometallics,16,1810 (1997).
- [13] Scollard.J.D, McConville,D.H; J.Am.Chem.Soc.,118,10008(1996).
- [14] Scollard.J.D, McConville,D.H, Payne.N.C.,Vittal.J. ;J.Macromolecules, 29, 5241(1996).
- [15] Guerin.F., McConville.D.H., Vittal.J.; J.Organometallics,14,3154(1995).
- [16] Baumann.R, Avis.W.M.,Schrock.R.R.; J.Am.Chem.Soc.,119,3830(1997).
- [17] Barbara Tsui, D.C.Swenson, R.F.Jordan; Organometallics,16,1392 (1997).
- [18] D.Doyle, Yurii K.Gun'ko, P.B.Hitchcock, M.F.Lappert; J. Chem. Soc. Dalton Trans.,4093(2000).
- [19] Jian-Feng Li, Lin-Hong Weng, Xue-Hong Wei, Dian-Sheng Liu; J. Chem. Soc. Dalton Trans.,1401(2002).
- [20] D.W.Meek; Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes, Ch. 8. Plenum Press, New York(1983).
- [21] J.H.Forsberg, V.T.Spaziano; J. Heterocyclic Chem.,25,267(1988).
- [22] J.H.Forsberg, V.T.Spaziano; J. Org. Chem.,52,1017(1987).
- [23] F.Xu, J.H.Sun, Q.Shen; The 19th IUPAC International Conference on Organometallic

- [24] P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, D.S.Liu; J. Chem. Soc. Chem. Commun., 2673(1994).
- [25] P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, D.S.Liu; J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1669(1994).
- [26] P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, D.S.Liu; J. Organomet.Chem., 488,241 (1995).
- [27] P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, D.S.Liu, et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1263(1999).
- [28] P.L.Compagnon, M.Miocque; Ann. Chim.(France), 5,23(1970).
- [29] R.M.Anker, A.H.Cook; J. Chem. Soc.,323(1941).
- [30] L.O.Moore; J. Org. Chem.,31,3910(1966).
- [31] D.J.Berry, B.J.Wakefield; J. Chem. Soc. C,642(1971).
- [22] D.J.Berry, J.D.Cook, B.J.Wakefield; J. Chem. Soc. Perkin I,2190(1972).
- [33] Xia Chen, Chenxia Du, Dian-Sheng Liu, et al; J. Organometallic Chem., 655,89(2002).

致 谢

本工作是在导师刘滇生教授和李思殷教授的耐心指导下完成的。从本论文的选题到论文工作的完成都凝聚着二位老师的辛勤汗水，在此，我对他们表示深深的谢意。在研究期间，在学业和生活上都得到了两位老师莫大的帮助，使我顺利完成了研究生阶段的学习。刘老师治学严谨，以身作则，为我树立了学习的榜样，他的谆谆教诲，使我在学业和做人方面收益匪浅，为我以后从事学术、科研工作打下了坚实的基础。在研究生生活结束之际，对他致以深深的谢意。

在研究生期间，我得到了黄淑萍、张临卿老师关心和帮助。在论文完成之际，对所有在我的论文、生活及做人方面给我关心和帮助的老师们表示我最衷心的感谢。另外，本工作的完成还得到了周梅素、郭建平、魏学红、陈霞、施和平、郝俊生、张勇、赵永祥、姜佩生、李运峰等各位老师以及童红波、黄巍、张晔、胡静花、李剑峰、武志刚、董海临、许临萍、王永钊、王莉、陈柳青等同学的帮助。孙建宾老师在分析测试方面给予了很大的帮助，在此对他表示我最衷心的感谢。

在论文工作完成之际，我要深深的感谢我的家人，感谢他们对我的学业和生活的支持，关心和帮助。谨以此论文献给他们，我会继续努力的。