

双核钇吡唑基配合物的合成及 Me_2SiO 插入 Y—N 键反应

周锡庚^{①②} 张丽蓓^① 阮如意^① 张立新^① 蔡瑞芳^① 翁林红^②

(^①复旦大学化学系, 上海 200433; ^②南开大学元素有机化学研究所, 天津 300071. Email: xgzhou@fudan.edu.cn)

摘要 3,5-二甲基吡唑(HPzMe_2)在 THF 溶液中和 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Y}$ 反应,制得了双核钇配合物 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{-Y}(\eta^2\text{-PzMe}_2)(\mu\text{-PzMe}_2)]_2$ (I)和 $[\text{Y}(\eta^2\text{-PzMe}_2)_2(\mu\text{-PzMe}_2)(\mu\text{-THF})]_2$ (II),后者揭示了一种合成三吡唑基稀土化合物的新方法. 化合物II的 X 射线单晶衍射分析显示,该晶体属三斜晶系,空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数: $a = 1.079\ 8(1)\text{ nm}$, $b = 1.081\ 8(1)\text{ nm}$, $c = 1.131\ 3(1)\text{ nm}$, $\alpha = 76.914(2)^\circ$, $\beta = 68.940(2)^\circ$, $\gamma = 60.510(2)^\circ$, $V = 1.071\ 5(2)\text{ nm}^3$, $Z = 1$. 最后的一致性因子 $R = 0.044\ 5$. 研究表明,由于四重桥结构的位阻太大, Me_2SiO 只能单插入化合物 I 中的 Ln—N(桥) 键,生成 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Y—}(\eta^2\text{-PzMe}_2)(\mu\text{-OSiMe}_2\text{PzMe}_2)]_2$ (III),但不能插入化合物 II 中的 Ln—N(桥) 键.

关键词 双核钇配合物 吡唑基 晶体结构 合成 插入反应 环戊二烯基

近年来,含吡唑基金属有机配合物的合成及其性质研究引起了人们的浓厚兴趣. 这主要是因为吡唑基配合物不仅具有一些新颖的结构特征和奇特的反应性质^[1~5],而且是一类有重要潜在应用价值的新 MO 源^[6~8]. 我们在研究含吡唑基稀土金属有机化合物时,发现了 $[\text{Me}_2\text{SiO}]$ 插入 M—N 键反应^[3, 4]. 进一步深入研究修饰茂环配体和改变化合物的组成结构对该插入反应的影响时,揭示 $[\text{Me}_2\text{SiO}]$ 只能单插入一茂二吡唑基型稀土化合物中的 $\text{Ln—N}(\mu\text{-PzMe}_2)$ 键,对于 $\text{Ln—N}(\eta^2\text{-PzMe}_2)$ 键则不发生反应. 另外,在研究用 3,5-二甲基吡唑和三茂稀土反应制备 $\text{Cp}_{3-x}\text{Ln}(\text{PzMe}_2)_x$ ($x = 1, 2$)型稀土吡唑基化合物时,我们发现可质解的 Cp 基数目与 CpH 的酸性强弱及镧系收缩效应密切相关,当 $\text{Cp} =$ 甲基环戊二烯基时,对于所有稀土元素都能分步质解出 1 个或 2 个甲基环戊二烯基分别生成相应的二茂或单茂型稀土 3,5-二甲基吡唑基化合物;但当 Cp 为环戊二烯基时,对于重稀土元素而言,则仅能得到二茂型稀土 3,5-二甲基吡唑基化合物^[3]. 对于用这种方法是否能直接合成同配的三吡唑基稀土化合物尚不清楚,还有在三吡唑基稀土化合物中吡唑基是否存在桥式配位? 如果存在,它也能发生 $[\text{Me}_2\text{SiO}]$ 插入 Ln—N(桥) 键反应吗? 为了进一步研究稀土吡唑基化合物的合成和深入了解化合物的组成结构对 $[\text{Me}_2\text{SiO}]$ 插入 Ln—N 反应的影响,本文报道了 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Y}(\eta^2\text{-PzMe}_2)(\mu\text{-PzMe}_2)]_2$ 和 $[\text{Y}(\eta^2\text{-PzMe}_2)_2(\mu\text{-PzMe}_2)(\mu\text{-THF})]_2$ 的合成及其 $[\text{Me}_2\text{SiO}]$ 插入 Y—N 键反应的研究.

1 实验

所有实验均采用 Schlenk 技术和手套箱,在经纯化的 Ar 保护下进行. 四氢呋喃(THF)在过量的二苯甲酮和钠丝存在下回流至蓝紫色,蒸馏后立即使用;正己烷用 LiAlH_4 回流重蒸. $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Y}$ ^[9]和 3,5-二甲基吡唑^[10]分别按文献方法制备;二甲基硅酮脂为市售的,使用前未经进一步处理. C, H, N 含量用快速 CHN-O 分析仪测定;红外光谱在 NICOLET FT-IR 360 型红外光谱仪上测定;质谱在 HP5989A 质谱仪上测试;金属含量用 EDTA 络合滴定法测定.

(i) $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Y}(\eta^2\text{-PzMe}_2)(\mu\text{-PzMe}_2)]_2$ (I)的合成. 将 0.205 g (0.72 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Y}$ 溶于 15

mL THF 中, 搅拌下加入 2 倍摩尔量的 HPzMe_2 (0.138 g, 1.44 mmol). 将反应混合物在室温下搅拌 72 h 后, 减压除去溶剂, 残余物用 10 mL 正己烷洗涤 2 次, 然后减压干燥, 得 0.21 g I 的粉状固体, 收率 85%. 元素分析(%): C, 52.51; H, 5.62; N, 16.04; Y, 25.52. 理论计算值(%) (按 $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{Y}$ 计): C, 52.34; H, 5.56; N, 16.27; Y, 25.83. IR (cm^{-1}): 3 072, 1 594, 1 545, 1 462, 1 378, 1 306, 1 154, 1 030, 1 012, 778, 670, 495, 466, 410. MS: 344 (M), 279 (M- C_5H_5), 248 (M- HPzMe_2), 184 (YPzMe_2), 154 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Y}$), 96 (HPzMe_2), 65 (C_5H_5).

(ii) $[\text{Y}(\eta^2\text{-PzMe}_2)_2(\mu\text{-PzMe}_2)(\mu\text{-THF})](\text{II})$ 的合成. 将 0.242 g (C_5H_5)₃Y (0.74 mmol) 和 0.216 g HPzMe_2 (2.25 mmol) 的混合物溶于 20 mL THF 中, 室温搅拌 72 h 后, 将溶液减压浓缩至约 4 mL, 用正己烷慢慢扩散结晶, 得 0.15 g 浅黄色晶体, 产率 54%. 元素分析(%): Y, 19.27; C, 51.24; H, 6.68; N, 18.71. 理论计算值(%) (按 $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_2\text{N}_{12}\text{Y}$ 计): Y, 19.94; C, 51.12; H, 6.55; N, 18.82. IR (cm^{-1}): 1 516, 1 252, 1 316, 1 170, 1 090, 1 044, 1 007, 932, 890, 794, 768, 663, 495, 466, 410.

(iii) $[\text{Me}_2\text{SiO}]$ 插入 Ln—N(桥)键反应. 向化合物 I (0.200 g, 0.58 mmol) 的 THF (10 mL) 溶液中加入溶有 0.10 g 二甲基硅酮脂的 THF 溶液, 搅拌反应 48 h 后, 将溶液减压浓缩至约 3 mL, 用正己烷扩散结晶, 得 0.12 g 无色 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Y}(\text{PzMe}_2)(\text{OSiMe}_2\text{PzMe}_2)]_2$ (III) 晶体, 收率 49%. 元素分析(%): C, 48.54; H, 5.94; N, 13.45; Y, 21.11. 理论计算值(%) (按 $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{ON}_4\text{SiY}$ 计): C, 48.80; H, 6.02; N, 13.38; Y, 21.25. IR (cm^{-1}): 3 120, 3 090, 3 065, 1 541, 1 516, 1 462, 1 440, 1 334, 1 325, 1 252, 1 142, 1 044, 1 011, 943, 824, 798, 771, 762, 663, 488, 480, 458, 425. MS: m/z = 771 (M- C_5H_5), 741 (M- PzMe_2), 675 (M- C_5H_6 - PzMe_2), 427 ($\text{Y}(\text{OSiMe}_2\text{PzMe}_2)_2$), 353 (M/2- C_5H_5), 323 (M/2- PzMe_2), 210 (Y_2O_2), 169 ($\text{OSiMe}_2\text{PzMe}_2$), 154 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Y}$), 96 (PzMe_2), 65 (C_5H_5).

(iv) $[\text{Y}(\eta\text{-PzMe}_2)_2(\mu\text{-PzMe}_2)(\mu\text{-THF})]_2$ 的晶体结构分析. 选取大小为 0.25 mm × 0.20 mm × 0.10 mm 晶体, 在 Ar 气保护下封装于 Lindeman 毛细管中, 于 293(2) K 在 Bruker Smart 1000 型衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$), 以 w -2 θ 扫描方式在 $1.93 < \theta < 26.39^\circ$ 范围内, 收集到 5 044 个衍射强度数据, 其中 $I > 2s$ (I) 的可观察衍射点有 3 213 个. 全部衍射强度数据用 SADABS 程序校正. 晶体结构用直接法 (SHELX-97) 解出, 对全部非氢原子坐标及各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正, 得最终偏离因子 $R = 0.044$, $R_w = 0.0943$ [$I > 2s$ (I)]. 全部计算用 Bruker Smart 程序完成.

该晶体属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数: $a = 1.079\ 8(1)\ \text{nm}$, $b = 1.080\ 8(1)\ \text{nm}$, $c = 1.131\ 3(1)\ \text{nm}$, $\alpha = 76.914(2)^\circ$, $\beta = 68.940(2)^\circ$, $\gamma = 60.510(2)^\circ$, $V = 1.071\ 5(2)\ \text{nm}^3$, $Z = 1$, $D_c = 1.384\ \text{g/cm}^3$, $F(000) = 464$. 全部非氢原子坐标和热参数列于表 1, 部分键长和键角列于表 2.

2 结果与讨论

2.1 化合物 I 和 II 的合成

有趣的是, 与 HPzMe_2 只能质解 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Yb}$ 中一个茂基的反应情况不同^[3], 新研究结果显示, HPzMe_2 不仅能质解 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Y}$ 中的两个茂基生成双吡唑基化合物 I ((1)式), 而且还能质解全部茂基生成同配的三吡唑基钇配合物 II ((2)式). 推测这可能是由于 Y^{3+} 的离子半径比 Yb^{3+} 大, $\text{Y}-\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ 键的离子性特征增强所致.

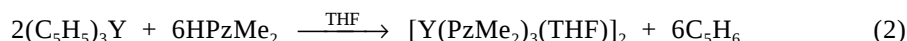


表 1 原子坐标(×10⁴)及其等效热参数

原子	x	y	z	$U_{eq} \times 10^5 / \text{nm}^2$
Y(1)	651(1)	9 459(1)	8 327(1)	37(1)
N(1)	1 968(3)	10 347(3)	8 946(3)	40(1)
N(2)	1 495(3)	10 748(3)	10 170(3)	39(1)
N(3)	455(3)	11 093(3)	6 587(3)	47(1)
N(4)	−645(3)	10 666(3)	6 849(3)	45(1)
N(5)	2 818(3)	7 539(3)	7 324(3)	45(1)
N(6)	1 700(3)	7 113(3)	7 823(3)	44(1)
O(1)	1 296(2)	8 074(2)	10 462(2)	41(1)
C(1)	3 184(4)	10 547(4)	8 316(4)	45(1)
C(2)	3 494(4)	11 074(4)	9 115(4)	53(1)
C(3)	2 426(4)	11 187(4)	10 264(4)	44(1)
C(4)	3 985(5)	10 228(5)	6 955(4)	72(1)
C(5)	2 232(5)	11 725(5)	11 453(4)	65(1)
C(6)	289(5)	12 080(4)	5 627(4)	56(1)
C(7)	−897(5)	12 308(4)	5 260(4)	61(1)
C(8)	−1 455(4)	11 414(4)	6 041(4)	48(1)
C(9)	1 300(6)	12 778(5)	5 086(5)	87(2)
C(10)	−2 746(5)	11 230(5)	6 073(4)	71(1)
C(11)	4 073(4)	6 418(4)	6 790(4)	53(1)
C(12)	3 781(5)	5 274(4)	6 937(4)	63(1)
C(13)	2 302(5)	5 746(4)	7 579(4)	53(1)
C(14)	5 519(5)	6 505(5)	6 162(5)	80(2)
C(15)	1 411(6)	4 936(5)	7 990(5)	83(2)
C(16)	2 869(4)	7 507(4)	10 423(4)	52(1)
C(17)	3 185(5)	6 193(5)	11 291(5)	71(1)
C(18)	2 262(5)	5 613(5)	11 150(6)	87(2)
C(19)	881(4)	6 897(4)	10 963(4)	51(1)

表 2 主要键长和键角^{a)}

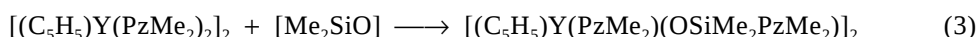
键长/ nm		键长/ nm	
Y(1)—N(4)	0.231 4(3)	Y(1)—N(3)	0.232 3(3)
Y(1)—N(6)	0.232 6(3)	Y(1)—N(5)	0.233 4(3)
Y(1)—N(1)	0.240 9(3)	Y(1)—N(2A)	0.241 3(3)
Y(1)—O(1)	0.266 6(2)	Y(1)—O(1A)	0.273 5(2)
Y(1)—Y(1A)	0.377 4(1)		
键角/ (°)		键角/ (°)	
N(4)—Y(1)—N(3)	34.9(1)	N(1)—Y(1)—N(2A)	120.5(1)
N(6)—Y(1)—N(5)	34.7(1)	O(1)—Y(1)—O(1A)	91.4(1)
N(4)—Y(1)—N(6)	101.5(1)	N(4)—Y(1)—O(1)	161.3(1)
N(4)—Y(1)—N(5)	106.6(1)	N(3)—Y(1)—O(1)	160.2(1)
N(4)—Y(1)—N(1)	122.8(1)	N(6)—Y(1)—O(1)	79.3(1)
N(4)—Y(1)—N(2A)	91.1(1)	N(5)—Y(1)—O(1)	84.8(1)
N(3)—Y(1)—N(5)	98.3(1)	N(1)—Y(1)—O(1)	69.7(1)
N(3)—Y(1)—N(6)	114.1(1)	N(1)—Y(1)—O(1A)	69.6(1)
N(3)—Y(1)—N(1)	90.5(1)	N(2A)—Y(1)—O(1)	70.2(1)
N(3)—Y(1)—N(2A)	121.8(1)	N(2A)—Y(1)—O(1A)	69.4(1)
N(6)—Y(1)—N(1)	122.4(1)	Y(1)—O(1)—Y(1A)	88.6(1)
N(6)—Y(1)—N(2A)	90.4(1)	Y(1)—N(1)—N(2)	120.1(2)
N(5)—Y(1)—N(1)	93.8(1)	Y(1A)—N(2)—N(1)	119.3(2)
N(5)—Y(1)—N(2A)	123.9(1)		

a) A: −x, −y+2, −z+2

目前文献上制备三吡唑基稀土化合物的方法主要有两种,一是利用无水 LnCl_3 和吡唑基钠盐反应^[11];二是利用单质稀土金属在氧化剂 $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 存在下和吡唑反应^[12]. 前者的不足之处是易形成含外来氧配体的多核稀土配合物,如 $\text{Ln}_3(\mu\text{-PzMe}_2)_6(\eta^2\text{-PzMe}_2)_3(\mu_3\text{-O})\text{Na}_2(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Lu}$)等,后者则伴有金属汞产生. 用 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ 和 HPzMe_2 间的质解反应合成三吡唑基稀土化合物至少有两个优点:一是由于反应的副产物是易挥发性的环戊二烯,因此,产物分离提纯将更方便;二是三茂稀土化合物比含 σ 键的金属有机化合物容易合成和提纯. 值得指出的是,对于重稀土元素而言,必须选择酸性弱的含给电子取代基环戊二烯基稀土化合物作起始原料,才有利质解反应发生.

2.2 Me_2SiO 插入 Y-N 键反应研究

当化合物 I 与过量的二甲基硅酮脂在四氢呋喃溶液中反应时,形成 Me_2SiO 单插入 Ln-N 键产物 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Y}(\eta^2\text{-PzMe}_2)(\mu\text{-OSiMe}_2\text{PzMe}_2)]_2$ (III).



但是,当我们试图将 $[\text{Me}_2\text{SiO}]$ 插入 $[\text{Y}(\eta^2\text{-PzMe}_2)_2]_2(\mu\text{-PzMe}_2)(\mu\text{-THF})_2$ 中的 Y-N (桥)键时,没有成功. 这可能是由于 THF 分子参与的桥式配位作用,增加了 Ln-N (桥)键周围的立体位阻,阻止了 $[\text{Me}_2\text{SiO}]$ 从侧面进攻 Ln-N (桥)键.

化合物 I ~ III 分别得到了元素分析、红外和质谱数据表征. 3 个化合物都在 $488\sim 495$ 和 $458\sim 466\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了 $\text{Y-N}(\eta^2\text{-PzMe}_2)$ 和 $\text{Y-N}(\mu\text{-PzMe}_2)$ 特征吸收峰^[3], 其中化合物 I 和 III 还在 $3\,070, 1\,440, 1\,010$ 和 775 cm^{-1} 附近存在 C_5H_5 基特征吸收峰, 化合物 II 在 890 和 $1\,045\text{ cm}^{-1}$ 出现配位 THF 的特征吸收峰. 在化合物 I 和 III 的质谱图上, 都出现了分子离子峰及 PzMe_2 或 $\text{OSiMe}_2\text{PzMe}_2$ 桥结构的特征碎片峰, 这表明它们都具有所述二聚体结构.

2.3 化合物 II 的晶体结构描述

由图 1 可见, 化合物 II 是由两个吡唑基桥和两个 THF 桥连接成的中心对称二聚体. 每个 Y^{3+} 分别与 4 个螯合配位吡唑基 N 原子, 两个桥式配位吡唑基 N 原子和两个 THF 桥 O 原子成键, 形成一个 4,4-双冠三角棱柱体, 其中一个三角面是由 $\text{N}(3), \text{N}(4)$ 和 $\text{O}(1\text{A})$ 组成, 另一个三角面是由 $\text{N}(5), \text{N}(6)$ 和 $\text{O}(1)$ 组成, $\text{N}(1)$ 和 $\text{N}(2\text{A})$ 则位于冠顶. 螯合配位吡唑基与金属之间的平均键长为 $0.232\,4(3)\text{nm}$, 比桥式配位吡唑基与中心金属之间的平均键长 ($0.241\,1(3)\text{nm}$) 短. 如果扣除金属离子半径的影响, 则 Y-N (螯)和 Y-N (桥)键键长分别与 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ho}(\text{PzMe}_2)(\text{OSiMe}_2\text{PzMe}_2)]_2$ ^[13] 和 $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ln}(\text{PzMe}_2)(\text{OSiMe}_2\text{PzMe}_2)]_2$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Dy}$)^[4,13] 中的对应键长相符. 值得注意的是, Y-O 距离 (平均 $0.270\,0(2)\text{nm}$) 较通常测定的 Y-O (THF) 距离明显偏大^[14]. 另外, 与 $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\mu\text{-OR})_2]$ 类化合物中的氧桥相比, Y-O-Y 键角减小了 $16^\circ\sim 20^\circ$, 而 O-Y-O 键角则增大了约 18° ^[15], 推测这可能是由于双原子吡唑基桥的刚性结构影响所致. Ln_2O_2 和 Ln_2N_4 桥单元都是共面的, 其中 Ln_2O_2 平面与桥式配位吡唑基环平面相互垂直 (89.4°). 两个螯合配位吡唑基之间的环平面夹角为 69.0° .

值得注意的是, 与含大体积取代基吡唑基稀土化合物, 如 $\text{Ln}(\text{PzBu}^t)_3(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) 中常见的双溶剂化单体结构不同^[12], 在 $[\text{Y}(\eta^2\text{-PzMe}_2)_2(\mu\text{-PzMe}_2)(\mu\text{-THF})]_2$ 中四氢呋喃分子以桥式配位成键, 这在稀土配合物中是非常少见的^[16]. 推测这可能是由中心金属离子配位饱和的需要和立体因素共同决定的, 因为 THF 以桥式与 Y^{3+} 配位有利于中心金属离子在立体拥挤允许的情况下, 获得最高可能配位数.

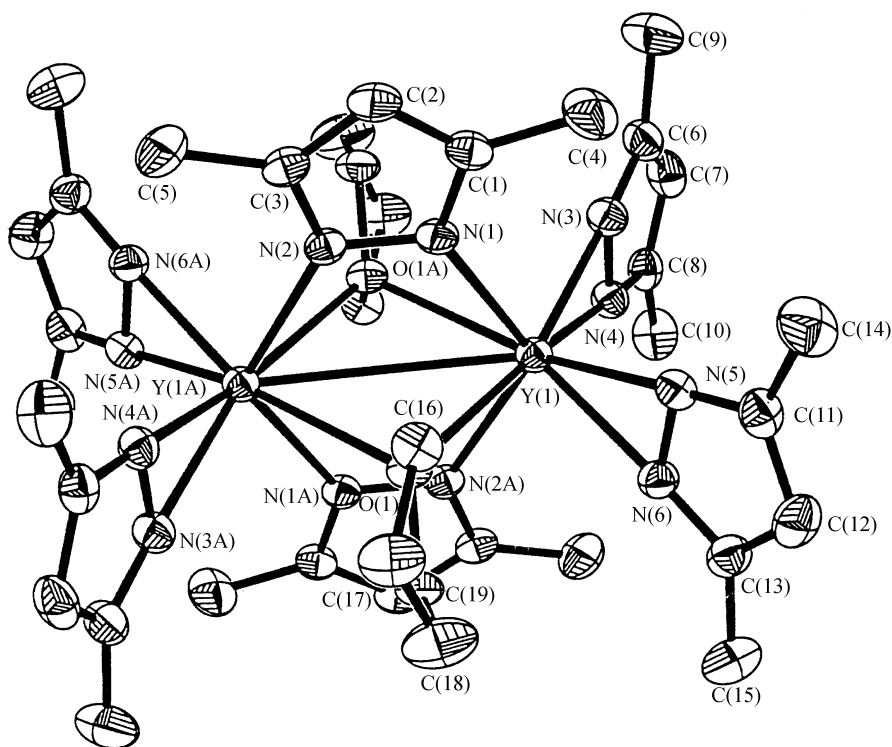


图1 化合物II的晶体结构

3 结论

研究结果显示, 利用吡唑直接质解三茂稀土化合物中的茂基是一种合成三吡唑基稀土化合物的新方法. 晶体结构分析显示, $[Y(\eta^2\text{-PzMe}_2)_2(\mu\text{-PzMe}_2)(\mu\text{-THF})]_2$ 具有中心对称的四重桥二聚体结构. 因两个四氢呋喃 O 桥的存在, 阻止了外来试剂从侧面进攻 $\text{Ln}-\text{N}(\text{桥})$ 键, 使得 $[\text{Me}_2\text{SiO}]$ 插入桥式 $\text{Ln}-\text{N}(\text{PzMe}_2)$ 键反应不能发生. 这表明 $[\text{Me}_2\text{SiO}]$ 插入 $\text{Ln}-\text{N}(\text{PzMe}_2)$ 反应除了要求该吡唑基是以桥式与稀土金属离子成键外, 同时还要求吡唑基桥周围的立体位阻不能太大.

致谢 本工作作为国家自然科学基金(批准号: 29872009)、上海曙光基金和金属有机开放实验室资助项目.

参 考 文 献

- 1 Perera J R, Heeg M J, Schlegel H B, et al. Ruthenium complexes bearing η^5 -pyrazolato ligands. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 4536~4537
- 2 Deacon G B, Delbridge E E, Skelton B W, et al. Unprecedented $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ -pyrazolate coordination in $[\text{Yb}(\eta^2\text{-}^i\text{Bu}_2\text{Pz})(\mu\text{-}\eta^2\text{-}^i\text{Bu}_2\text{Pz})(\text{THF})]_2$. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1998, 37: 2251~2252
- 3 Zhou Xigeng, Huang Zuen, Cai Ruifang, et al. Synthesis and dimethylsilicone insertion into the $\text{Ln}-\text{N}$ bond of cyclopentadienyl lanthanide pyrazolate complexes. *Organometallics*, 1999, 18: 4128~4133
- 4 Zhou Xigeng, Ma Huaizhu, Huang Xiaoying, et al. Novel insertion of dimethylsilanone into a $\text{Yb}-\text{N}$ bond and molecular structure of the insertion product $[\{\text{Yb}(\eta^2\text{-C}_3\text{N}_2\text{HMe}_2\text{-}3,5)(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-OSiMe}_2\text{-C}_3\text{N}_2\text{HMe}_2\text{-}3,5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\}_2]$. *J Chem Soc Chem Commun*, 1995, 2483~2484
- 5 Sola E, Bakhmutov V I, Torres F, et al. Cooperative bimetallic effects on new iridium(III) pyrazolate complexes: Hydrogen-hydrogen, carbon-hydrogen, and carbon-chlorine bond activations. *Organometallics*, 1998, 17: 683~696
- 6 Pfeitter D, Heeg M T, Winter C H. Magnesium complexes bearing η^2 -pyrazolato ligand. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1998, 37:

2517~2519

- 7 Cosgriff J E, Deacon G B. Another surprise from pyrazolate ligands. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1998, 37: 286~287
- 8 Guzei I A, Baboul A G, Yap G P A, et al. Surprising titanium complexes bearing η^2 -pyrazolate ligands: synthesis, structure, and molecular orbital studies. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 3387~3388
- 9 Wilkinson G, Birmingham J M. The cyclopentadienides of scandium, yttrium and some rare earth elements. *J Am Chem Soc*, 1956, 78: 42~44
- 10 Wiley R H, Hexner P E. *Organic Syntheses. Collect Vol 4*. New York: Academic Press Inc, 1962. 351~353
- 11 Schumann H, Lee P R, Loebel J. Trigonal-bipyramidal lanthanoid complexes with interstitial oxygen atoms. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1989, 28: 1033~1035
- 12 Cosgriff J E, Deacon G B, Fallon G D, et al. Monomeric tris(η^2 -pyrazolato)lanthanoid complexes with the bulky 3,5-di(tert-butyl)pyrazolato ligand. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1993, 32: 874~875
- 13 Zhou Xigeng, Ma Weiwen, Huang Zuen, et al. Insertion of dimethylsilanone into a Ln—N bond and X-ray crystal structure of the insertion product $[\text{MeCpDy}(\eta^2\text{-PzMe}_2)(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-OSiMe}_2\text{PzMe}_2)]_2$. *J Organomet Chem*, 1997, 545-546: 309~314
- 14 Zhou Xigeng, Wu Zhongzhi, Ma Huaizhu, et al. Synthesis and crystal structure of cyclopentadienyl yttrium dichloride tris(tetrahydrofuran). *Polyhedron*, 1994, 13: 375~379
- 15 Wu Zhongzhi, Xu Zheng, You Xiaozeng, et al. Dehydrogenation of organolanthanide alkoxides and X-ray crystal structures of the reaction products: $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\mu\text{-O}(\text{Me})\text{C}=\text{CHCH}_3)]_2$. *J Organomet Chem*, 1994, 483: 107~113
- 16 Burton N C, Cloke F G N, Hitchcock P B, et al. Scandium, yttrium, uranium, and thorium derivatives of the 1,4-bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraene dianion: the X-ray crystal structure of $\text{Sc}_2(\eta\text{-C}_8\text{H}_6[1,4\text{-(SiMe}_3)_2])_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-THF})$. *J Chem Soc Chem Commun*, 1989, 1462~1464

(2000-05-10 收稿, 2000-08-10 收修改稿)