

扩展功能

镧系金属有机配合物的研究XIV:三(环戊二烯基)稀土金属配合物-氢化钠体系对烯烃的还原反应

钱长涛,葛远文,邓道利,顾用信

中国科学院上海有机化学研究所

收稿日期 修回日期 网络版发布日期 接受日期

摘要 研究了九种稀土有机配合物CP₃Ln(Ln=La,Pr,Nd,Sm,Tb,Y,Er,Yb和Lu)

与氢化钠组成的一种新还原体系及与烯烃还原反应的结果.CP₃Ln-NaH体系在45℃,

四氢呋喃溶液中能程度不同地把1-己烯还原成己烷.还原活性与稀土金属离子的离子半径密切相关.

活性顺序是轻稀土>中稀土>重稀土.以CP₃Sm最高,CP₃Yb最低.讨论了各种因素对还原的影响及还原机理.

关键词 钠化合物 二聚体 反应机理 环戊二烯 P 烯烃 有机过渡金属化合物 钇络合物 氢化物

稀土金属络合物 金属茂络合物 镧络合物 还原反应 镨络合物 镧络合物 钕络合物 镧络合物

钐络合物 己烯 钇络合物 钕络合物 镧系元素化合物

分类号 0627

Studies on organolanthanide complexes XIV: Reduction of olefins with tricyclopentadienyl lanthanide-sodium hydride

QIAN CHANGTAO, GE YUANWEN, DENG DAOLI, GU YONGJI

Abstract Reduction of 1-hexene with Cp₃Ln-NaH (Cp = cyclopentadienyl, Ln = lanthanide group metal) at 45℃ affords, after hydrolysis, hexane. The reductive activities of Cp₃Ln strongly depend upon the ionic radius of the trivalent rare earth ion. The decrease in activity of seven Cp₃Ln is in agreement with the gradually decreasing radius of Ln³⁺, except for variable valency elements Sm³⁺ and Yb³⁺. Therefore the general activity decreases in the order: Cp₃Sm > Cp₃La > Cp₃Pr > Cp₃Nd > Cp₃Tb > Cp₃Y > Cp₃Er > Cp₃Lu > Cp₃Yb. The reaction path was strongly affected by the molar ratio of Cp₃Ln to 1-hexene. If the ratio of Cp₃Ln/1-hexene > 1, reduction of 1-hexene occurred predominately. When the ratio of Cp₃Ln/1-hexene was 0.05, isomerization of 1-hexene took place, generating 2-hexene in excellent yield with cis- and trans-isomers in a 1:1 ratio. Moreover, Cp₃Ln-NaH system is also able to reduce regioselectively dienes which contain both a terminal olefin as well as an internal double bond. By using Cp₃Sm-NaH as reducing agent, the regioselective reduction of 4-vinyl-1-cyclohexene affords 4-ethyl-1-cyclohexene in high yield. A probable mechanism is proposed for reduction of 1-hexene.

Key words [SODIUM COMPOUNDS](#) [DIMER](#) [REACTION MECHANISM](#) [CYCLOPENTADIENE P ALKENE](#) [ORGANO TRANSITION METAL COMPOUNDS](#) [YTTRIUM COMPLEX](#) [HYDRIDES](#) [RARE EARTH](#) [METAL COMPLEX](#) [METALLOCENES](#) [YTTERBIUM COMPLEX](#) [REDUCTION REACTION](#) [PRASEODYMIUM COMPLEX](#) [LANTHANUM COMPLEX](#) [NEODYMIUM COMPLEX](#) [LUTETIUM](#) [COMPLEX](#) [SAMARIUM COMPLEX](#) [HEXENE](#) [TERBIUM COMPLEX](#) [ERBIUM COMPLEX](#) [LANTHANIDE SERIES COMPOUNDS](#)

DOI:

通讯作者

本文信息

► [Supporting info](#)

► [PDF\(0KB\)](#)

► [\[HTML全文\]\(0KB\)](#)

► [参考文献](#)

服务与反馈

► [把本文推荐给朋友](#)

► [加入我的书架](#)

► [加入引用管理器](#)

► [复制索引](#)

► [Email Alert](#)

► [文章反馈](#)

► [浏览反馈信息](#)

相关信息

► [本刊中包含“钠化合物”的相关文章](#)

► [本文作者相关文章](#)

· [钱长涛](#)

· [葛远文](#)

· [邓道利](#)

· [顾用信](#)