

学校编码: 10384
学 号: 20520120153513

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

多价态铝、锗金属有机化合物的合成和反应
性研究

Studies on Synthesis and Reactivity of Complexes
Containing Multivalent Aluminum and Germanium

李 斌

指导教师姓名: 朱红平 教授
专业名称: 物 理 化 学
论文提交日期: 2017 年 月
论文答辩时间: 2017 年 月
学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其它个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。

（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作为特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打‘√’或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定过的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 低价态铝化合物	2
1.1.1 一价铝化合物.....	2
1.1.2 二价铝化合物.....	8
1.2 金属有机铝氧烷及其衍生物	10
1.2.1 含羟基铝化合物及其衍生物的合成与表征.....	10
1.2.2 异双金属有机铝氧烷及其衍生物的合成与表征.....	12
1.3 锆宾化合物	16
1.3.1 锆宾化合物的合成与表征.....	16
1.3.2 锆宾化合物的反应.....	21
1.4 论文的选题背景和研究内容	24
1.5 参考文献	25
第二章 cAAC 稳定的中性铝自由基化合物的合成与理论研究	40
2.1 引言	40
2.2 实验结果与讨论	41
2.2.1 铝自由基化合物 2 的合成与表征.....	41
2.2.2 量化理论计算研究.....	45
2.3 本章小结	52
2.4 实验部分	52
2.5 参考文献	54
第三章 不对称 Al-Al 键化合物的合成及电子结构研究	60
3.1 引言	60
3.2 实验结果与讨论	61

3.2.1 含 Al(II)-Al(II)键化合物 5 和 6 的合成与表征.....	61
3.2.2 量化理论计算研究	67
3.3 本章小结	70
3.4 实验部分	70
3.5 参考文献	73
第四章 可溶性有机铜铝氧烷的合成与表征	78
4.1 引言.....	78
4.2 实验结果与讨论.....	79
4.2.1 单羟基有机铝化合物与有机铜试剂的反应.....	79
4.2.2 双羟基有机铝化合物与有机铜试剂的反应.....	83
4.3 本章小结.....	91
4.4 实验部分.....	91
4.5 参考文献.....	94
第五章 有机铝硫币族金属化合物的合成与性能表征	99
5.1 引言.....	99
5.2 实验结果与讨论.....	99
5.2.1 有机铝硫铜、银化合物的合成与表征.....	99
5.2.2 多硫铝化合物的分离与表征	104
5.2.3 有机铝硫铜、银化合物的荧光性能研究	109
5.3 本章小结.....	1099
5.4 实验部分.....	110
5.5 参考文献.....	113
第六章 有机铝硒铜、铝硒锌化合物的合成与表征	119
6.1 引言.....	119
6.2 实验结果与讨论.....	119
6.3 本章小结.....	128
6.4 实验部分.....	128
6.5 参考文献.....	130

第七章 含 Ge=Te 键化合物的合成与亲核反应研究	134
7.1 引言	134
7.2 实验结果与讨论	135
7.2.1 β -二亚胺配体稳定的锗宾的合成与表征	135
7.2.2 含 Ge=Te 键化合物的合成与表征	138
7.2.3 含 Ge=Te 键化合物的亲核反应研究	144
7.3 本章小结	148
7.4 实验部分	149
7.5 参考文献	155
第八章 结论与工作展望	161
附录	164
攻读博士学位期间取得的学术成果	173
致 谢	175

Content

Abstract (Chinese)	I
Abstract (English)	III
Chapter 1 Preface	1
1.1 Complexes with Aluminum in Low Oxidation States	2
1.1.1 Al(I) Complexes.....	2
1.1.2 Al(II) Complexes	8
1.2 Metallic Organoalumoxanes and the Derivatives	10
1.2.1 Synthesis and Characterization of Organic Aluminum Hydroxides and the Derivatives.....	10
1.2.2 Synthesis and Characterization of Heterobimetallic Alumoxanes and the Derivatives.....	12
1.3 Germylenes	16
1.3.1 Synthesis and Characterization of Germylenes	16
1.3.2 Reactions of Germylens	21
1.4 The Objectives and Outlines of the Dissertation	24
1.5 References	25
Chapter 2 Synthesis and Theoretical Studies of Neutral Aluminum Radical Stabilized by cAAC	40
2.1 Introduction	40
2.2 Results and Discussion	41
2.2.1 Synthesis and Characterization of aluminum radical 2	41
2.2.2 Theoretical Calculations.....	45
2.3 Summary	52
2.4 Experimental Section	52
2.5 References	54

Chapter 3 Synthesis and Electronic Structure Study of asymmetric

Substituted Al–Al Complexes	60
3.1 Introduction	60
3.2 Results and Discussion	61
3.2.1 Synthesis and Characterization of Al(II)–Al(II) Containing Complexes	61
3.2.2 Theoretical Calculations.....	67
3.3 Summary	70
3.4 Experimental Section	70
3.5 References	73

Chapter 4 Synthesis and Characterization of Soluble Copper

Alumoxanes	78
4.1 Introduction	78
4.2 Results and Discussion	79
4.2.1 Reactions of Aluminum Monohydrides with Organic Copper Reagent.....	79
4.2.2 Reactions of Aluminum Dihydrides with Organic Copper Reagent.....	83
4.3 Summary	91
4.4 Experimental Section	91
4.5 References	94

Chapter 5 Synthesis and Characterization of Coinage Aluminum

Sulfur Species	99
5.1 Introduction	99
5.2 Results and Discussion	99
5.2.1 Synthesis and Characterization of Copper- and Silver- Aluminum Sulfur Complexes	99
5.2.2 Synthesis and Characterization of Aluminum Polysulfides	104
5.2.3 Fluorescence Studies	109
5.3 Summary	109
5.4 Experimental Section	110

5.5 References	113
Chapter 6 Synthesis and Characterization of Copper- and Zinc- Aluminum Selenides	119
6.1 Introduction	119
6.2 Results and Discussion	119
6.3 Summary	128
6.4 Experimental Section	128
6.5 References	130
Chapter 7 Synthesis and Nucleophilic Coordination Reactions of Germanetellurones	134
7.1 Introduction	134
7.2 Results and Discussion	135
7.2.1 Synthesis and Characterization of Germylenes Stabilized by β -Diketiminato Ligand	135
7.2.2 Synthesis and Characterization of Germanetellurones	138
7.2.3 Nucleophilic Coordination Reactions of Germanetellurones	144
7.3 Summary	148
7.4 Experimental Section	149
7.5 References	155
Chapter 8 Conclusion and Outlook	161
Appendix	164
Publications	173
Acknowledgement	175

缩写符号说明

Ar	aryl	芳基
br	broad	宽峰
cAAC	cyclic (alkyl) (amino)carbene	氮杂环烷基胺基卡宾
Cp	cyclopentadienyl	环戊二烯基
Cp*	pentamethylcyclopentadienyl	五甲基环戊二烯基
d	doublet	双重峰
Et	ethyl	乙基
Fc	ferrocenyl	二茂铁基
<i>i</i> Pr	isopropyl	异丙基
m	multiplet	多重峰
<i>m</i>	meta	间位
Me	methyl	甲基
Mes	mesityl	2,4,6-三甲基苯基
Mp	Melting point	熔点
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -butyl	正丁基
NHC	N-heterocyclic carbene	氮杂环卡宾
<i>o</i>	ortho	邻位
<i>p</i>	para	对位
Ph	phenyl	苯基
ppm	Part per million	/百万
q	quartet	四重峰
s	singlet	单峰
sept	septet	七重峰
t	triplet	三重峰
THF	tetrahydrofuran	四氢呋喃

摘要

有机铝化学是主族化学的研究热点之一，在基础研究和工业生产中都有着重要的意义和广泛的应用。低价态有机铝化合物是重要的反应中间体，其合成分离一直是挑战性的研究课题。金属有机铝氧、铝硫以及铝硒络合的其它金属化合物也是一类重要的化合物。锆元素与铝元素在元素周期表中对角关联，二价锆宾的合成以及反应性化学研究也是目前的研究热点。本论文以多价态有机铝、锆化合物的合成和反应性研究为题，开展了以下六部分的工作：

1. cAAC 稳定的中性铝自由基化合物的合成与理论研究

通过氮杂环烷基胺基卡宾 cAAC 与 AlCl_3 的反应制备了卡宾加合物 cAAC-AlCl_3 (**1**)，并以此为前驱体，与当量的 cAAC 和过量的 KC_8 反应，成功地制备出室温下可以稳定存在的单中心中性铝自由基化合物 $(\text{cAAC})_2\text{AlCl}_2$ (**2**)。实验表明，反应过程中温度的精确控制以及两倍量还原剂的使用是合成 **2** 的关键。EPR 测试和理论计算表明，化合物 **2** 中的未成对电子主要分布在 cAAC 的卡宾碳上，少量分布在铝中心。这是首次合成的单金属中心的中性铝自由基分子。

2. 采用归中反应制备不对称取代的 Al-Al 键化合物及其理论研究

Al(III) 化合物 $\text{cAAC:} \rightarrow \text{AlX}_3$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**1**), **I** (**4**)] 和 Al(I) 化合物 LAl: ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) 经过归中反应，生成 Al-Al 键化合物 $\text{LAl(X)-Al(X)}_2\text{-cAAC}$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**5**), **I** (**6**)]。化合物 **5** 和 **6** 的 Al 中心具有不同的配位环境，不仅仅表现为配体的不同，还体现在 Al 原子上键联的卤素原子数目的不同。这是一条全新的合成不对称 Al(II)-Al(II) 化合物的路线。

3. 有机配体稳定的铝氧铜化合物的合成与表征

有机配体稳定的铝单羟基化合物 LAl(R)OH ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) 与 $(\text{CuMes})_4$ 反应生成了热力学和动力学稳定的铝氧铜双金属化合物 $[\text{LAl(R)OCu} \cdot \text{MesCu}]_2$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**8**), Et (**9**)]。有机配体稳定的铝双羟基化合物 LAl(OH)_2 和 $(\text{CuMes})_4$ 以 1:2 的比例反应形成 $[\text{LAl(OH)OCu} \cdot \text{MesCu}]_2$ (**10**)，

以 1:1 的比例在 70 °C 反应生成八核铜的产物 $[\text{LAl}(\text{OCu}\cdot\text{MesCu})_2]_2$ (**11**)。这些化合物的生成揭示了 Al-O-Cu 基元的动力学自组装化学。

4. 有机配体稳定的铝硫币族金属化合物的合成与表征

首次利用铝硫醇 $\text{LAl}(\text{SH})_2$ ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) 为前驱体, 与 $(\text{CuMes})_4$ 、 $(\text{AgMes})_4$ 反应得到相应的铝硫铜 $[\text{LAl}(\text{SCu})_2]_2$ (**12**) 和铝硫银 $[\text{LAl}(\text{SAg})_2]_4$ (**13**) 化合物, 并在该体系中合成分离了多硫铝化合物 LAlS_6 (**14**) 和 LAlS_4 (**15**), 以及铝硫磷杂环化合物 $\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{PNMe}_2$ (**16**)。化合物 **12** 和 **13** 是首例含币族金属的有机铝硫化合物。多硫铝化合物 LAlS_6 (**14**) 和 LAlS_4 (**15**) 是理论预测, 经本实验首次成功捕捉到的。

5. 有机配体稳定的铝硒铜、铝硒锌化合物的合成与性能表征

直接利用铝硒氢 $\text{LAl}(\text{SeH})_2$ ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) 为前驱体, 分别与 $(\text{MesCu})_4$ 和 ZnEt_2 的反应得到了有机铝硒铜 $[\text{LAl}(\text{SeCu})_2]_2$ (**17**) 和铝硒锌化合物 $[\text{LAlSe}_2]_2\text{Zn}_3\text{Et}_2$ (**18**)。化合物 **17** 和 **18** 中分别含有多核金属硒簇 $\text{Al}_2\text{Se}_4\text{Cu}_4$ 和 $\text{Al}_2\text{Se}_4\text{Zn}_3$ 。该实验结果提供了一种新的合成含铝异金属有机硒化物的方法。

6. 有机配体稳定的 Ge=Te 键化合物的合成与亲核反应研究

合成了系列 β -二亚胺配体稳定的锗宾 $\text{L}(\text{R})\text{Ge}$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**19**), Cp (**20**), $\text{C}\equiv\text{CFc}$ (**21**) 和 $\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**22**)], 通过与碲粉的反应制备了系列 Ge=Te 化合物 $\text{L}(\text{R})\text{Ge}=\text{Te}$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**23**), Cp (**24**), $\text{C}\equiv\text{CFc}$ (**25**) 和 $\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**26**)]. 实验结果表明 Ge 中心键联基团的电子效应对反应的发生有着决定性的影响。化合物 **24** 与 $\text{GeCl}_2\cdot\text{dioxane}$ 发生亲核配位反应生成 $\text{L}(\text{Cp})\text{Ge}=\text{Te}(\text{GeCl}_2)$ (**27**), $\text{L}(\text{Me})\text{Ge}=\text{E}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) 与 AuC_6F_5 反应则生成了 $\text{L}(\text{Me})\text{Ge}=\text{E}(\text{AuC}_6\text{F}_5)$ ($\text{E} = \text{S}$ (**28**), Se (**29**))。

关键词: 有机铝化合物; 锗宾; 合成与性能; 理论计算

Abstract

Organoaluminum chemistry has been a significant and exciting area of Main group chemistry, due to its widespread application in both fundamental and industrial fields. Organoaluminum complexes with the Al center standing at low oxidation states, are considered as important intermediates in redox reactions. The synthesis of such species is still a challenge for experimental chemists. Organometallic alumoxanes and the chalcogen derivatives also play an important role in the aluminum chemistry. Germanium and aluminum fall in the diagonal position in the periodic table, and various research have been performed on germynes. This dissertation focuses on the synthesis and reactivity of organometallic complexes containing multivalent aluminum and germanium, and six sections have been carried out and shown as follows:

1. Synthesis and theoretical studies on neutral aluminum radical complex stabilized by cAAC

The neutral radical $(\text{cAAC})_2\text{AlCl}_2$ (**2**) was synthesized by reduction of the cAAC-AlCl_3 (**1**) adduct with excess amount of KC_8 in the presence of another equivalent of cAAC. The temperature range and excess amount of reduction reagent appeared to be crucial in this reaction. EPR measurement and theoretical calculations indicate that the delocalized unpaired electron is mainly located at the carbene carbon atoms, while a smaller contribution is from the aluminum center. This is the first example of a neutral radical with only one Al center.

2. Synthesis and theoretical studies on asymmetric substituted Al-Al complexes via comproportionation

The reaction of LAl : ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) with $\text{cAAC} \rightarrow \text{AlX}_3$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**1**), **I** (**4**)] resulted in asymmetric Al(II)-Al(II) complexes $\text{LAl(X)-Al(X)}_2\text{-cAAC}$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**5**); **I** (**6**)] via comproportionation. In these

dialuminum(II) complexes the two Al atoms bear different ligand environments, not only in respect of the different ligands but also according to the amount of coordinated halogen atoms. An applicable synthetic pathway for asymmetric Al(II)–Al(II) complexes was developed.

3. Synthesis and characterization of soluble copper alumoxanes

Reactions of $(\text{CuMes})_4$ with aluminum monohydride LAl(R)OH ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) afforded the thermodynamically and kinetically stable Cu(I) alumoxane $[\text{LAl(R)OCu MesCu}]_2$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**8**), Et (**9**)]. Moreover, the reaction of the aluminum dihydroxide LAl(OH)_2 with $(\text{CuMes})_4$ in a 2:1 ratio gave the same derivative $[\text{LAl(OH)OCu MesCu}]_2$ (**10**), and the reaction of $(\text{CuMes})_4$ and LAl(OH)_2 in a 1:1 ratio, which was carried out at 70°C , resulted in the formation of the dimeric octanuclear Cu(I) complex $[\text{LAl(OCu MesCu)}_2]_2$ (**11**). These complexes demonstrate the potential assembling of Al-O-Cu prisms with sizable cavities.

4. Synthesis and characterization of coinage aluminum sulfur species

The heterobimetallic cluster $[\text{LAl(SCu)}_2]_2$ (**12**) and $[\text{LAl(SAg)}_2]_4$ (**13**) was prepared for the first time by the reaction of aluminum-dithiol LAl(SH)_2 ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) with $(\text{CuMes})_4$ and $(\text{AgMes})_4$, respectively. In addition, stable aluminum polysulfides LAlS_6 (**14**) and LAlS_4 (**15**), as well as the heterocyclic complex $\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{PNMe}_2$ (**16**), were also isolated from the system. Complexes **12** and **13** are the first examples of the coinage metals containing aluminum and sulfur. Meanwhile, for the first time the aluminum polysulfides species are obtained, which have only been studied by theoretical calculations before.

5. Synthesis and characterization of cuprous and zincous aluminum selenides

The aluminum-copper and aluminum-zinc selenides $[\text{LAl(SeCu)}_2]_2$ (**17**) and $[\text{LAlSe}_2]_2\text{Zn}_3\text{Et}_2$ (**18**) were prepared by the reaction of LAl(SeH)_2 with $(\text{MesCu})_4$ and ZnEt_2 , respectively. Complexes **17** and **18** contain the core structures of

$\text{Al}_2\text{Se}_4\text{Cu}_4$ and $\text{Al}_2\text{Se}_4\text{Zn}_3$, respectively, which exhibit unique metal-organic frameworks. This paves a new pathway to the synthesis of aluminum-containing heterobimetallic selenides.

6. Synthesis and nucleophilic coordination reaction of germanetellurones

A series of β -diketiminato ligand stabilized germylenes $\text{L}(\text{R})\text{Ge}$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**19**), Cp (**20**), $\text{C}\equiv\text{CFc}$ (**21**) and $\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**22**)] were prepared. Further reactions of the germylenes with Te powder led to germanetellurones $\text{L}(\text{R})\text{Ge}=\text{Te}$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**23**), Cp (**24**), $\text{C}\equiv\text{CFc}$ (**25**) and $\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**26**)]. The results indicate that the electronic effect of the substituted group binding to Ge center has significant influence on this reaction. Moreover, the reaction of **24** with $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$ resulted in $\text{L}(\text{Cp})\text{Ge}=\text{Te}(\text{GeCl}_2)$ (**27**), and reaction of $\text{L}(\text{Me})\text{Ge}=\text{E}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) with AuC_6F_5 formed $\text{L}(\text{Me})\text{Ge}=\text{E}(\text{AuC}_6\text{F}_5)$ ($\text{E} = \text{S}$ (**28**), Se (**29**)), respectively.

Key words: Organoaluminum complexes; Germylenes; Synthesis and characterization; Theoretical calculations

第一章 绪论

铝是地壳中丰度第三的元素，约占 8%，含量仅次于氧和硅，也是地壳中含量最丰富的金属元素。在自然界中，铝以氧化物 (Al_2O_3) 或者硅酸盐的形式广泛存在于云母 ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)、长石 ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$)、高岭石 ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、明矾 ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、铝土矿等岩石和矿物中^[1]。在 1827 年，德国化学家 Friedrich Wöhler 利用金属钾还原 AlCl_3 ，首次成功地制备了纯的铝单质^[2]。随着铝矾土 (Al_2O_3) 和冰晶石 (Na_2AlF_6) 共熔电解工艺的发展^[3]，金属铝的大规模生产成为可能。到了 1859 年，Hallwachs 和 Schafarik 利用铝单质和碘乙烷反应，制得了倍半碘乙基铝 ($\text{EtAlI}_2 + \text{Et}_2\text{AlI}$)，这是首个有机铝化合物^[4]。1865 年，Buckton 和 Odling 开发了烷基汞与金属铝反应合成烷基铝化合物的方法^[5]。在随后的一百多年里，新的有机铝化合物、合成方法以及相关反应被陆续报道。然而，有机铝化合物真正为大家熟知始于上世纪五十年代，德国煤炭研究所的 Ziegler 和意大利米兰高分子研究院的 Natta 发现烷基铝可以作为烯烃聚合反应的高效助催化剂^[6-9]，自此有机铝化合物及其反应化学不论在基础研究还是工业应用领域都得到长足的发展。1980 年，德国汉堡大学的 Sinn 和 Kaminsky 发现了甲基铝氧烷 (MAO)，这也是一种非常高效的烯烃聚合反应的助催化剂^[10]。目前，有机铝化合物已经被广泛应用在多个领域，既可以作为烯烃聚合反应的高效助催化剂^[11]，也可以用于无机材料例如陶瓷、半导体、沸石等的合成^[12-13]，还是有机合成中一类重要的特殊试剂^[14]。此外，近期研究显示有机铝化合物还可以用于催化硼氢化^[15-17]、硅氢化^[18]、脱氢偶联^[16]、内酯开环聚合^[19-22]等反应。有机铝化学已经逐渐深入各个学科，成为化学发展的重要方向之一。

从元素周期表来看，锆元素位于第四主族，与铝元素呈对角线相关，它们的化学性质在一定程度上具有相似性。早在 1869 年，Mendeleev 就根据元素周期表预言了锆元素的存在。在 1885 年，德国化学家 Winkler 通过硫化锆和氢气共热，首次成功地制得了单质锆^[23]。两年后，Winkler 又利用四氯化锆和二乙基锌的反应合成了第一个有机锆化合物 $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ^[24]。基于锆的亚金属特性，一方面锆可以作为一种半导体材料用于二极管、光纤、太阳能电池的制造^[25-26]，另一方

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库