

基于稀土金属路易斯酸碱对化学的研究进展

管怡雯 常克俭 孙千林 徐 信*

(苏州大学材料与化学化工学部 江苏省有机合成重点实验室 江苏苏州 15123)

摘要 近年来,利用稀土金属作为路易斯酸,与主族路易斯碱组合的路易斯酸碱对得到了开发.这类酸碱对组合通过路易斯酸与路易斯碱协同作用,从而实现底物的活化,展示了与传统稀土金属配合物不同的活化模式.其可以与氢气反应,断裂非极性的氢-氢键;也能够与羰基类、重氮类及叠氮类等不饱和小分子反应,得到一系列结构独特的稀土金属配合物.同时这类路易斯酸碱对也可以用于催化极性烯烃聚合反应、二氧化碳硅氢化还原反应中,展现出优异的催化性能.综述了上述研究结果,并对该领域的发展趋势和前景进行了展望.

关键词 稀土金属;路易斯酸碱对;氢气活化;聚合反应;二氧化碳还原

Progress in Rare-Earth Metal-Based Lewis Pair Chemistry

Guan, Yiwen Chang, Kejian Sun, Qianlin Xu, Xin*

(Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123)

Abstract Rare-earth (RE) metal-based Lewis pairs comprised of Lewis acidic RE metals and main group Lewis bases have been developed recently. Distinct from traditional reaction pathway mediated by RE metal complexes, it's the synergistic effect between Lewis acidic RE metal center and Lewis basic center that enables the activation of incoming substrates. This kind of extraordinary Lewis pairs can split the non-polar H-H bond, as well as react with carbonyl compounds, diazo compounds, azide compounds, etc., leading to a series of unique and intriguing RE metal complexes. Meanwhile, these Lewis pairs are also applied as catalysts for polymerization of conjugated polar alkenes and hydrosilylation of carbon dioxide with excellent results. Researches mentioned above are reviewed in this paper, and new prospects for the future development of RE based Lewis pairs are put forward.

Keywords rare-earth metal; Lewis pair; dihydrogen activation; polymerization; CO₂ reduction

稀土金属(RE)包括镧、铈和镧系金属共 17 种元素,是元素周期表中包含元素最多的一族.与典型的 d 区过渡金属元素以及主族元素不同,稀土金属具有自己独特的化学性质.例如,稀土金属离子半径大,具有较高的配位数,更易于底物配位与活化;其次,稀土金属大多具有稳定的氧化态,不易发生氧化还原反应;此外,稀土金属属于硬路易斯酸,具有较强的亲氧性、亲氮性,但与膦配体等作用较弱,其路易斯酸性易于通过配体的改变而进行调节;另外,稀土-碳(氢)键离子性较强,具有较高反应活性^[1].近年来,稀土金属配合物在小分子活化以及催化反应中得到了广泛应用.其对底物的活化主要有两种模式:路易斯酸活化或者 σ 键复分解反应^[2-5].然而,传统稀土金属有机化学的发展却面临着巨

大挑战,例如反应活性较高的稀土金属烷基配合物、稀土金属胺基配合物以及稀土金属氢化物等对水、氧极度敏感,合成困难且催化模式有限.

2006 年,Stephan 课题组在研究中发现,苯基桥联的主族硼/磷化合物由于位阻原因未发生路易斯酸/碱自淬灭反应,不仅保留了各自的酸/碱性,同时可以实现氢气的可逆活化^[6].之后,Stephan 等^[7]将这种由于位阻作用而不能形成经典加合物的路易斯酸碱对称为受阻路易斯酸碱对(Frustrated Lewis Pair, 简称 FLP).该概念一经提出便吸引了化学家们的广泛关注和研究.经过十多年的发展,一系列分子内以及分子间的主族受阻路易斯酸碱对相继被报道^[8-11].其反应性能也得到了广泛的开发,不仅可以应用于小分子活化反应^[12],同时也可应用于

* Corresponding author. E-mail: xinxu@suda.edu.cn

Received December 4, 2021; revised December 31, 2021; published online January 20, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21502132, 21871204).

国家自然科学基金(Nos. 21502132, 21871204)资助项目.

各类催化反应, 例如催化氢化^[13-15]、氢胺化^[16]、碳-氢键活化^[17]以及聚合反应^[18-19]等. 受到主族受阻路易斯酸碱对的启发, 一些路易斯酸性的过渡金属配合物与路易斯碱的组合也能以类似反应模式应用于多类小分子的活化以及催化转化^[20]. 例如, Wass^[21-22]、Erker^[23-24]以及Stephan^[25]课题组分别利用第四族金属阳离子作为路易斯酸, 构建了一系列分子内受阻路易斯酸碱对, 并将其成功应用于 H₂、CO₂、炔烃等小分子的活化转化中. 此外, Stephan 课题组^[26]设计合成了基于过渡金属钌的分子内受阻路易斯酸碱对, 并利用其催化了 CO₂ 硼氢化反应.

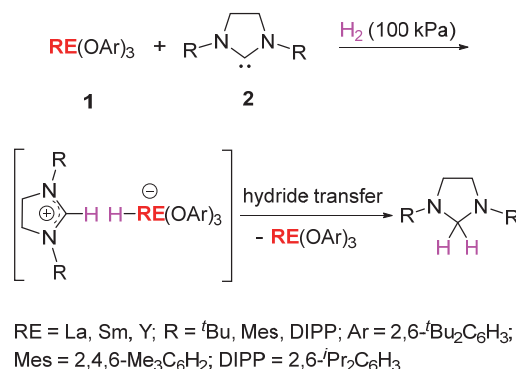
如前所述, 稀土金属同样为常见的金属路易斯酸. 根据软硬酸碱理论, 其为硬酸; 而有机膦、氮杂环卡宾等为软路易斯碱. 软硬酸碱的不匹配性导致稀土金属很难与这类配体形成稳定的加合物, 因此这类酸碱对组合很可能具有类似主族受阻路易斯酸碱对的反应性能. 本文主要介绍了稀土金属作为路易斯酸的受阻路易斯酸碱对化学的研究进展, 包括稀土金属配合物与主族路易斯碱组成的分子间受阻路易斯酸碱对以及基于不同配体环境下稀土金属中心与侧臂膦基团构成的分子内受阻路易斯酸碱对的设计合成, 及其在各类小分子活化反应、聚合反应及二氧化碳还原反应中的应用.

1 与小分子的反应

1.1 氢气活化

氢气活化以及催化氢化无论在学术研究还是工业生产中都有着非常重要的意义, 而实现这一过程通常需要过渡金属的参与^[27]. 由于稀土金属具有稳定的氧化态, 传统稀土金属配合物调控的氢气活化往往通过高活性的稀土金属烷基化合物与氢气的 σ 键复分解反应实现^[28]. 然而, 这类化合物中强离子性的稀土-碳键使得其合成困难, 因而大大限制了稀土金属配合物在氢气活化以及催化氢化中的应用. 2019 年, 我们课题组报道了分子间稀土/氮杂环卡宾(NHC)路易斯酸碱对对氢气的活化(Scheme 1)^[29]. 研究发现, 均配型芳氧基稀土金属配合物[RE(OAr)₃]^[30]与大位阻的氮杂环卡宾不能形成经典的稀土金属卡宾配位加合物, 但可以在室温下实现氢气活化. 该反应可能生成了一个两性离子中间体 [(ArO)₃RE-H]⁺[H-NHC]⁻, 随后发生分子内氢转移生成环状缩胺类化合物, 脱除 RE(OAr)₃. 因此, 中性芳氧基稀土配合物 RE(OAr)₃ 也可以作为催化剂应用于氮杂环卡宾的氢化反应, 催化剂活性整体上呈现出 La > Sm > Y 的趋势. 相较于传统的稀土金属参与的氢气活化模式, 该方法采用简单易得的稀土金属芳氧基配合物 and 商品化的 NHC 协同活化策略, 提供了一种新型稀土金属

参与的氢气活化模式.



图式 1 RE(OAr)₃/NHC 路易斯酸碱对与氢气的反应

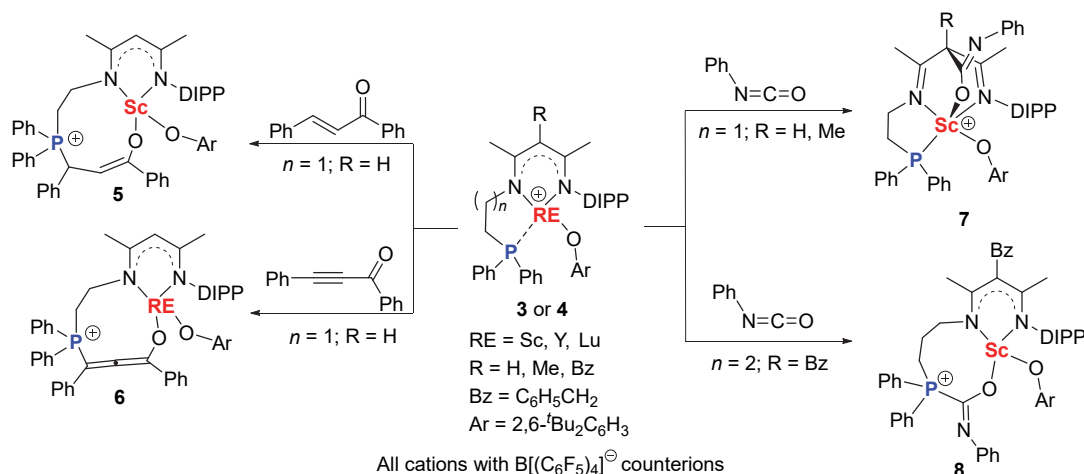
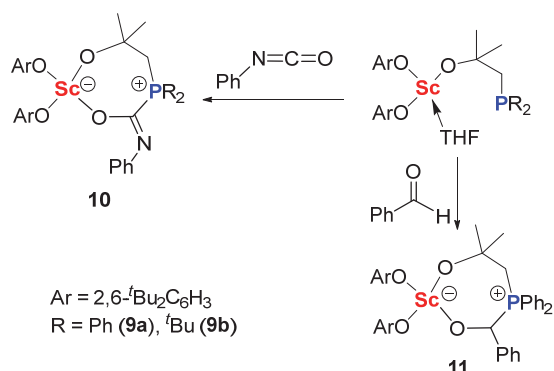
Scheme 1 Reactions of RE(OAr)₃/NHC Lewis pairs with dihydrogen

1.2 与羰基类不饱和底物的加成反应

2017 年, 我们课题组设计了一种新型基于 β -二亚胺骨架的三齿 NNP 配体, 并基于此配体合成了一系列阳离子型稀土金属配合物 **3**~**4**, 其中侧臂的膦基团作为路易斯碱与路易斯酸性的稀土金属中心成功实现了对 α,β -不饱和酮、酯的 1,4-加成反应(Scheme 2)^[31]. 然而, 在后续的研究中发现, 当 β -二亚胺骨架上的 γ 碳上没有取代基或者取代基为位阻较小的甲基时, 这类配合物与非共轭小分子间的反应将不是预期的类似受阻路易斯酸碱对型加成反应, 而是不饱和键对配体骨架与金属之间的插入^[32]. 通过对 γ 碳上的取代基位阻的调控, 由位阻较小的氢原子或者甲基变为位阻较大的苄基时, 两组分之间的反应选择性的表现为钪/磷路易斯酸碱对协同活化. 由此说明了配体设计在合成稀土金属路易斯酸碱对中起着重要作用.

相比阳离子型稀土金属配合物, 中性稀土金属配合物合成简便且结晶性更好. 为了考察中性稀土金属是否同样可以作为路易斯酸应用于路易斯酸碱对化学, 我们随后设计并合成了两种简单易得的中性钪/磷配合物 **9** (Scheme 3)^[33]. 研究发现, 其可以和多种羰基类小分子反应, 展现出了丰富的反应性能. 配合物 **9a** 与位阻较大的二苯甲酮反应时发生配体交换, 得到了羰基配位的产物, 即使在加热的条件下, 侧臂膦也没有参与反应. 当把底物换成位阻较小的苯甲醛或异氰酸酯时, 其在室温下可迅速反应, 并选择性地得到 C=O 的 1,2-加成产物 **10** 与 **11**.

配合物 **9a** 与查尔酮、1,3-二苯基-2-丙炔-1-酮可以高选择性地发生 1,4-加成反应, 得到两种含有钪杂九元环结构的配合物(Scheme 4)^[34]. 当将反应底物拓展到含有更长共轭链的 α,β -不饱和酮类化合物时, 其反应选择性不变, 并没有发生对更大共轭结构的加成. 值得注意

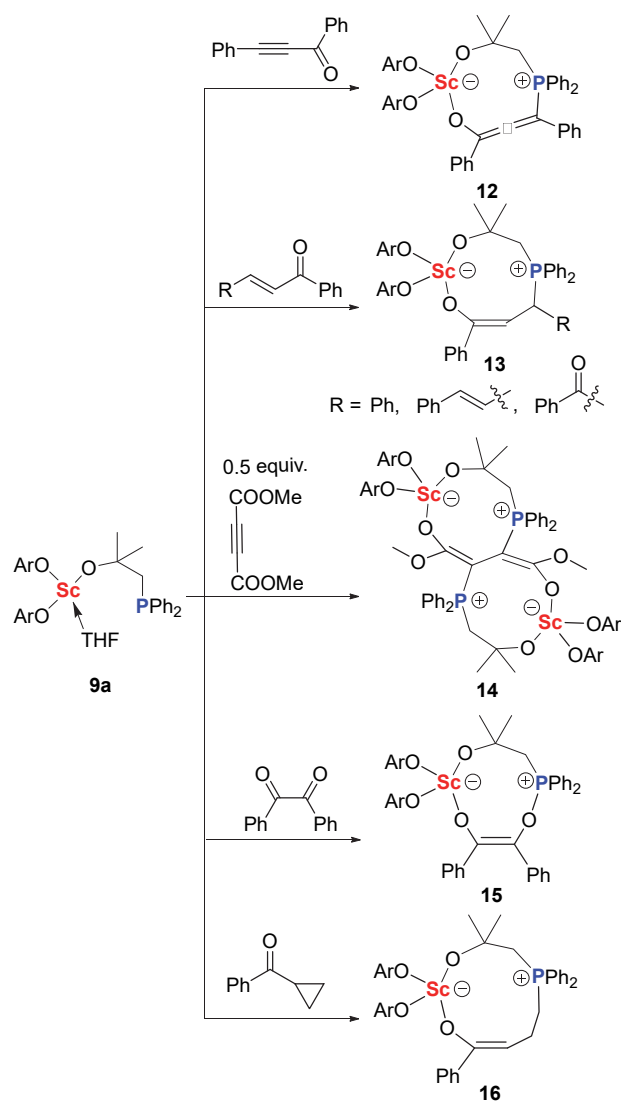
图式 2 阳离子型稀土配合物与 α,β -不饱和酮、芳香醛的反应Scheme 2 Reactions of cationic RE complexes with α,β -unsaturated carbonyl compounds and aromatic aldehydes

图式 3 配合物 9 与苯甲醛和异氰酸酯的反应

Scheme 3 Reactions of complexes 9 with benzaldehyde and isocyanate

的是, 配合物 9a 可以和丁炔二酸二甲酯发生双 1,4-加成反应, 得到含有两个金属铈中心的双环[7,7,0]十六烷结构的双 1,4-加成产物 14. 另外, 在配合物 9a 与二苯乙二酮的反应过程中, 二苯乙二酮中的两个 $C=O$ 均参与了反应, 得到了一个含有顺式烯醇结构的铈杂九元环配合物 15. 随后我们将反应底物拓展到了含有不饱和官能团的环丙基类化合物. 配合物 9a 与环丙基苯基酮的反应经历了铈/磷之间形式上的 1,5-加成反应, 得到一个含有铈杂十元环结构的配合物 16. 在反应过程中, 路易斯酸性的铈与羰基配位, 之后具有路易斯碱性的磷对环丙基发生亲核进攻, 最终实现羰基的加成和环丙基的开环活化.

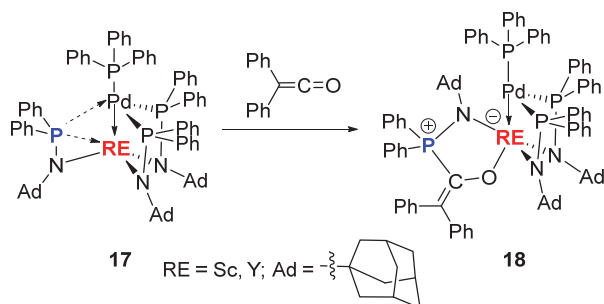
2020 年, 崔鹏课题组报道了一系列由膦胺配体稳定的稀土金属配合物, 并且他们将这类配合物与三种不同的钯试剂反应, 得到了含 Pd-RE 配位键的杂双金属配合物^[35]. 其中, 杂双金属配合物 17 与二苯乙炔酮反应时, 稀土金属中心与配体侧臂膦基团 1,2-加成于底物的



图式 4 配合物 9a 与共轭羰基类化合物的反应

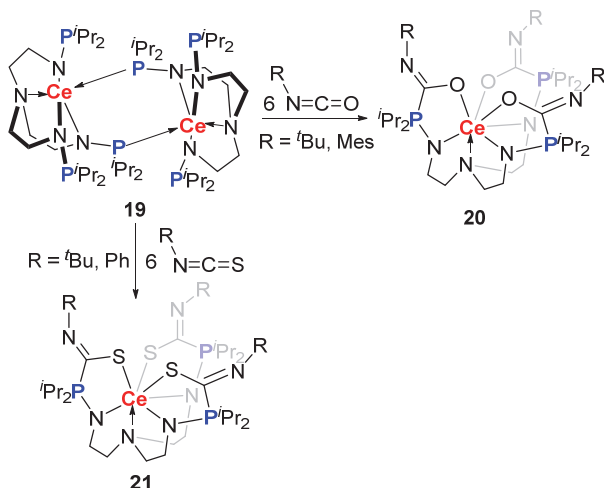
Scheme 4 Reactions of complex 9a with conjugated carbonyl compounds

羰基, 展示了典型的稀土金属路易斯酸碱对反应性能 (Scheme 5).



图式 5 稀土金属/钯杂双金属配合物与二苯乙烯酮的反应
Scheme 5 Reactions of heterobimetallic RE/Pd complexes with diphenylethylenone

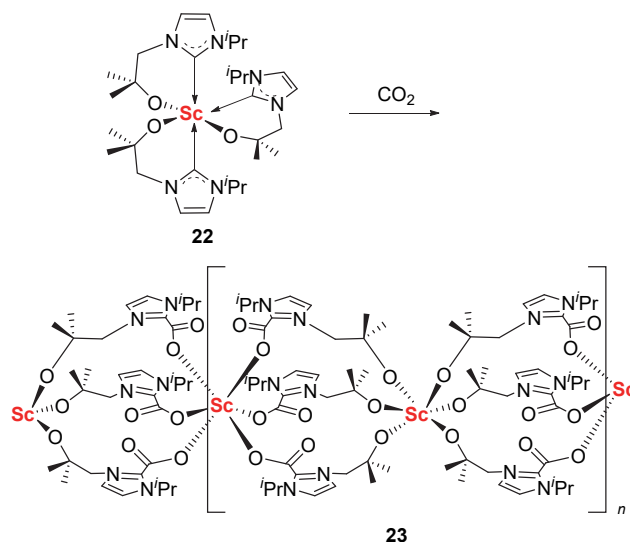
同年, 朱从青课题组设计合成了侧链含磷的稀土铈配合物 **19**, 该配合物由多齿 N_4P_3 配体稳定, 分子内三个磷中心的存在使得该配合物具有三个路易斯碱位点 (Scheme 6)^[36]. 因此, 该配合物可以与 3 equiv. 的异氰酸酯或异硫氰酸酯反应, 得到相应的 Ce/P 1,2-加成产物 **20** 与 **21**.



图式 6 铈/磷路易斯酸碱对与异氰酸酯和异硫氰酸酯的反应
Scheme 6 Reactions of Ce/P Lewis pairs with isocyanate and isothiocyanate

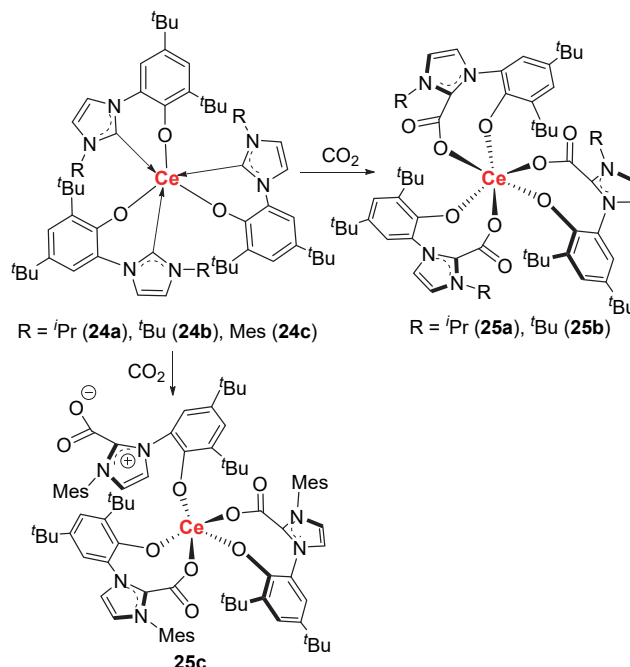
二氧化碳是温室气体的重要组成部分, 同时也是一种廉价易得、无毒、可再生的 C1 资源, 因此如何实现二氧化碳的活化转化一直是科学家们的热点研究领域^[37]. 2014 年, Arnold 课题组^[38]合成了侧链含氮杂环卡宾的钪烷氧基配合物 **22**, 在该配合物与二氧化碳的反应中, 他们推测金属中心与卡宾起到了协同活化的作用, 得到了受阻路易斯酸碱对类型的加成产物 **23**, 但产物并未得到晶体结构的表征 (Scheme 7).

随后, Arnold 等^[39]研究了侧链含氮杂环卡宾的铈芳氧基配合物 **24** 与二氧化碳的反应 (Scheme 8). 当使用配合物 **24a** 与 **24b** 时, 3 equiv. 的二氧化碳可以插入稀土中



图式 7 钪烷氧基配合物 **22** 与 CO_2 的反应
Scheme 7 Reaction of scandium *N*-heterocyclic carbene complex **22** with CO_2

心与卡宾之间. 而当使用配合物 **24c** 时, 2 equiv. 的二氧化碳插入稀土中心与卡宾之间, 另 1 equiv. 的二氧化碳则发生可逆的插入反应, 这使得该化合物能够进一步催化二氧化碳与环氧丙烷生成碳酸丙烯酯. 另外, 配合物 **24a** 也可以与异氰酸酯和异硫氰酸酯发生受阻路易斯酸碱对类型的 1,2-加成反应.

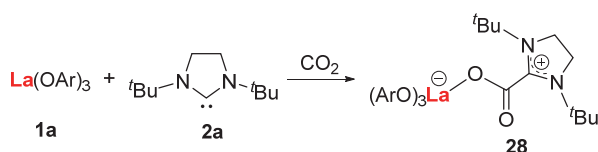


图式 8 配合物 **24** 与 CO_2 的反应
Scheme 8 Reactions of complexes **24** with CO_2

2017 年, Mitzel 小组^[40]合成了亚甲基桥联的稀土金属烷基配合物 $(C_5H_5)_2YCH_2P(Pr)_2$ (**26**). 研究中, 他们尝

试使用金属中心与膦基团构建分子内稀土/磷路易斯酸碱对, 以实现对二氧化碳的活化, 但并未成功, 仅得到了二氧化碳插入 $Y-C$ 键的产物 $(C_5H_5)_2Y(\eta^2-CO_2)-CH_2P(Pr)_2$ (**27**)。

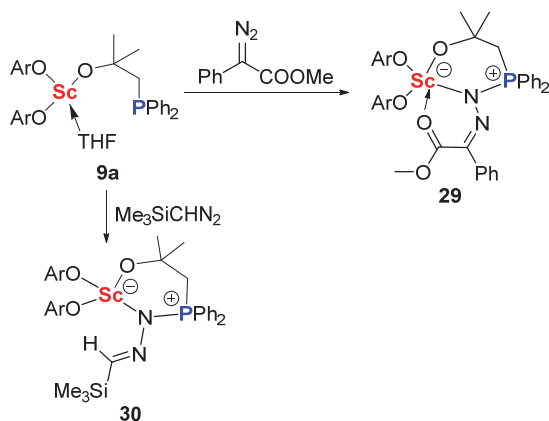
我们课题组^[29]发现分子间 $La(OAr)_3/NHC$ 路易斯酸碱对与等物质的量的二氧化碳反应, 可以得到受阻路易斯酸碱对类型 1,2-加成产物 **28** (Scheme 9), 并成功通过单晶 X 射线衍射进行了证实。与主族硼/磷受阻路易斯酸碱对不同, 配合物 **28** 的生成是不可逆的, 其在 60 °C 加热条件下 24 h 也无二氧化碳释放迹象。



图式 9 $La(OAr)_3/NHC$ 路易斯酸碱对与 CO_2 的反应
Scheme 9 Reaction of $La(OAr)_3/NHC$ Lewis pair with CO_2

1.3 与重氮、叠氮化合物的反应

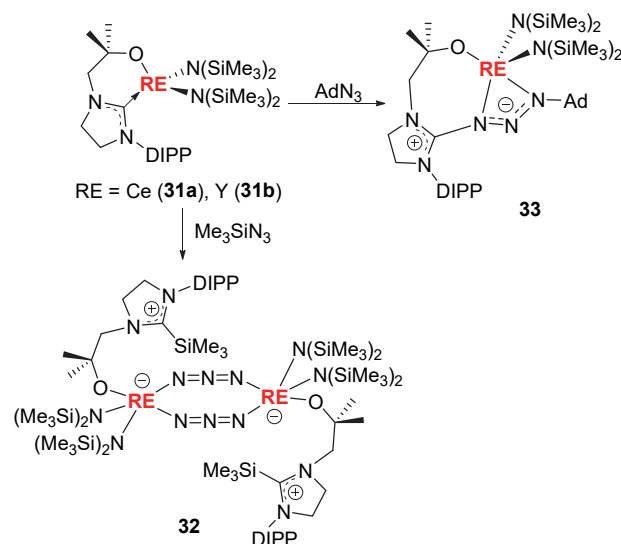
重氮化合物在有机合成、高分子合成等领域是一类重要的活性中间体, 可以释放氮气, 生成高活性卡宾中间体; 此外, 重氮化合物还可以发生环加成反应, 有效构建含氮有机分子^[41-42]。我们课题组考察了分子内路易斯酸碱对配合物 **9a** 与 α -重氮苯乙酸甲酯的反应, 发现反应生成了具有铈杂六元环结构的配合物 **29**, 该配合物是首例稀土膦啉类配合物 (Scheme 10)。反应经历了铈/磷路易斯酸碱对对重氮分子末端氮原子的 1,1-加成反应。另外, 配合物 **9a** 与三甲基硅基重氮甲烷反应得到了类似的 1,1-加成产物 **30**, 在产物的单晶结构中, 末端氮原子呈现出平面三配位构象^[33-34]。



图式 10 配合物 **9a** 与重氮化合物的反应
Scheme 10 Reactions of complex **9a** with diazo compounds

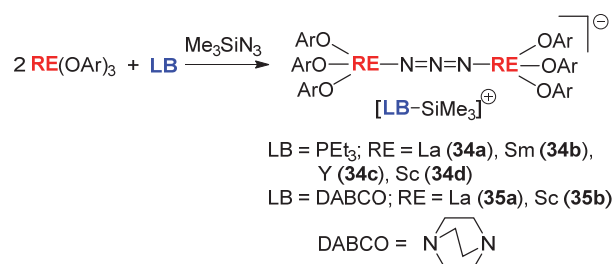
研究表明, 含桥联或者末端 N_3^- 结构的一些过渡金属配合物可以展现出良好的磁学性能^[43]。同时, 这类化合物还可以消除氮气得到过渡金属氮化物^[44]。2010 年,

Arnold 课题组^[45]利用氮杂环卡宾配位的硅胶基稀土金属配合物 **31** 与有机叠氮化合物反应, 分别得到了不同的稀土叠氮配合物 (Scheme 11)。当使用叠氮基三甲基硅烷时, 反应生成了 N_3^- 桥联的配合物 **32**; 当使用金刚烷叠氮时, 反应生成了稀土/ NHC 对末端氮 1,1-加成的配合物 **33**, 且该配合物热稳定性较高, 在 80 °C 加热条件下 24 h 也并未分解。



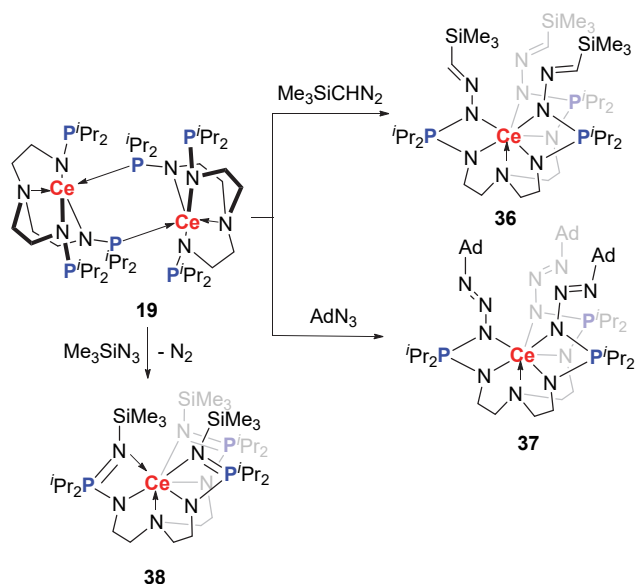
图式 11 稀土配合物 **31** 与叠氮化合物的反应
Scheme 11 Reactions of RE complexes **31** with azides

我们课题组利用均配型三芳氧基稀土金属配合物 $RE(OAr)_3$ 作为路易斯酸, 烷基膦或者三乙烯二胺 (DABCO) 作为路易斯碱, 同样可以与叠氮化合物反应 (Scheme 12)^[46]。结果表明, $RE(OAr)_3/PEt_3/Me_3SiN_3$ 在 2 : 1 : 1 的比例下反应生成稀土金属叠氮配合物 **34** 与 **35**。在反应过程中, $Si-N$ 键发生断裂, N_3^- 被 2 equiv. 的稀土路易斯酸 $RE(OAr)_3$ 捕获。当改变中心金属或路易斯碱时, 都能得到相似的结果。值得注意的是, 铈配合物 **34d** 在四氢呋喃中反应 2 h 后, 阳离子部分展现出了 $Si/P-FLP$ 的反应性, 并以 87% 的分离产率得到了四氢呋喃开环的产物。当更换叠氮小分子为金刚烷叠氮时, 反应则得到了经典的 1,1-加成产物。



图式 12 基于 $RE(OAr)_3$ 路易斯酸碱对与 Me_3SiN_3 的反应
Scheme 12 Reactions of $RE(OAr)_3$ based Lewis pairs with Me_3SiN_3

同年,朱从青课题组^[36]考察了 Ce/P 配合物 **19** 与一系列重氮、叠氮化合物的反应(Scheme 13). 结果表明,配合物 **19** 与三甲基硅基重氮甲烷以及金刚烷叠氮反应均得到了三重 1,1-加成产物 **36** 与 **37**, 而与叠氮基三甲基硅烷反应则释放出氮气, 得到了配合物 **38**, 该结果类似于有机磷化合物与叠氮化合物之间发生的 Staudinger 反应.



图式 13 铈/磷配合物 **19** 与重氮、叠氮小分子的反应

Scheme 13 Reactions of Ce/P complex **19** with diazo and azide compounds

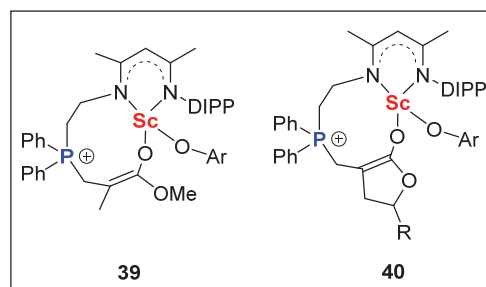
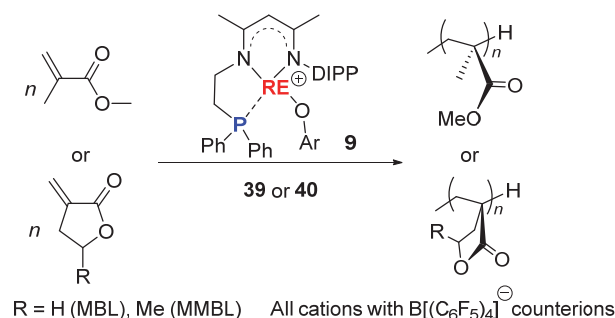
2 催化反应

2.1 极性烯烃聚合反应

含极性官能团的聚烯烃是一类具有重要应用价值的高分子材料, 利用极性烯烃的聚合是得到这类高分子的最直接高效的途径^[47]. 近年来, 稀土金属配合物也被应用于各类极性烯烃单体的聚合反应中, 并表现出优异的活性和立构选择性^[48-51]. 这类反应通常通过以下两种反应机理进行引发: (1) 单体插入三价稀土 RE-E (E=H, C, N) 键; (2) 二价稀土配合物的单电子转移^[52-53]. 然而, 稀土氢化物、烷基、胺基配合物以及二价稀土配合物合成复杂且稳定性不高. 因此, 通过发展新型聚合方法, 利用较稳定易得的稀土金属配合物实现极性烯烃聚合有着重要的意义.

近年来, 通过主族路易斯酸碱对催化极性烯烃聚合得到了快速的发展, 取得了一系列较好的结果^[54-57]. 受此启发, 我们首先研究了分子内阳离子型稀土/磷路易斯酸碱对配合物 **9** 在甲基丙烯酸甲酯(MMA)、 α -亚甲基- γ -丁内酯(MBL)和甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯(MMBL)三种极性共轭烯烃单体聚合中的应用(Scheme 14)^[31].

研究发现, 虽然稀土催化剂对于 MMA 的聚合活性较低, 但所取得的聚合物分子量分布($\mathcal{D}$)非常窄; 而对于 MMBL 的聚合, 稀土催化剂展现出了很高的活性. 另外, 对于这三种不同单体而言, 活性都受到催化剂中心金属离子半径的影响, 遵循 $Y \approx \text{Lu} > \text{Sc}$ 的规律. 最为重要的是, 当使用化学计量的反应得到的 1,4-加成产物 **39** 与 **40** 作为催化剂时, 聚合反应得到了类似的反应结果. 通过对齐聚物的末端基分析, 我们确定这种加成产物为聚合反应的活性中间体, 从而表明该聚合为路易斯酸碱对聚合. 对于稀土金属催化的极性烯烃聚合反应而言, 这也是一类新型的聚合模式.

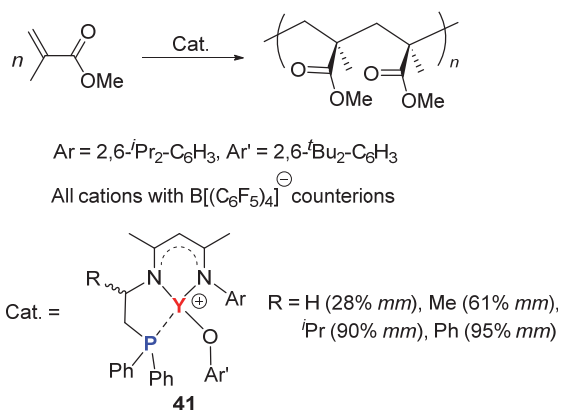


图式 14 稀土金属/磷路易斯酸碱对催化 MMA 及其环状衍生物的聚合

Scheme 14 Polymerization of MMA and its cyclic derivatives with RE/P Lewis pairs

虽然利用主族路易斯酸碱对可以实现多种类型极性烯烃单体的聚合, 但是实现高立构规整性聚合却十分困难^[58], 目前尚无这方面文献报道. 这主要是因为主族路易斯碱在引发聚合后位于链末端, 远离链增长中心, 无法有效控制聚合选择性; 而主族路易斯酸大多基于大位阻的硼烷或者烷基铝化合物, 对其进行修饰改变较为困难. 在上述工作的基础上, 我们课题组^[59]进一步对配体含磷侧臂、NAr、OAr 等处进行修饰, 成功合成得到了一系列相应的稀土金属配合物 **41** (Scheme 15). 将这类配合物应用于 MMA 聚合中时, 我们发现当磷侧臂的取代基 R 的位阻增大时, 等规度随之增加 ($\text{Ph} > \text{Pr} > \text{Me} > \text{H}$). 当磷侧臂上的基团为 Ph, 中心金属为 Y 时, 得到的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的全同立构规整度 (mm) 高达 95%. 改变 NAr 及 OAr 位阻则对聚合物的规

整度无明显影响。

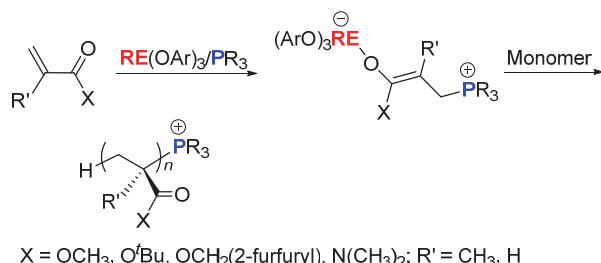


图式 15 稀土金属配合物催化 MMA 的等规聚合

Scheme 15 Isospecific polymerization of MMA with RE complexes

随后,我们发现简单易得的分子间路易斯酸碱对 RE(OAr)₃/PR₃ 同样可以应用于 MMA 聚合,并且展示出较高的活性(Scheme 16)^[60]. 研究结果表明,聚合活性随着稀土金属半径增大而增大(La > Sm > Y > Sc);同时,路易斯碱性的磷对反应活性影响也较大,位阻较小的烷基磷展示出较高的活性. 此外,我们发现该组合体系还可以应用于一些聚合难度较大的单体,例如甲基丙烯酸叔丁酯(t BuMA)、甲基丙烯酸糠酯(FMA)以及 N,N -二甲基丙烯酰胺(DMAA)等. 其中,在 Sc(OAr)₃/PMe₃ 体系催化的 FMA 聚合反应中,聚合物的分子量随着单体转化率的增加而线性增加,同时聚合物的分子量分布较窄,表现出活性聚合的特征. 在该分子间催化体系中,使用 2 equiv. 的路易斯酸组分可以明显提高聚合活性,我们认为其中 1 equiv. 的路易斯酸用于单体的活化,而另外 1 equiv. 则是用于活性中间体的生成. 通过对聚合中间体的捕捉以及寡聚物末端基分析,我们推测该聚合反应同样是由稀土/磷对底物的 1,4-加成反应引发的.

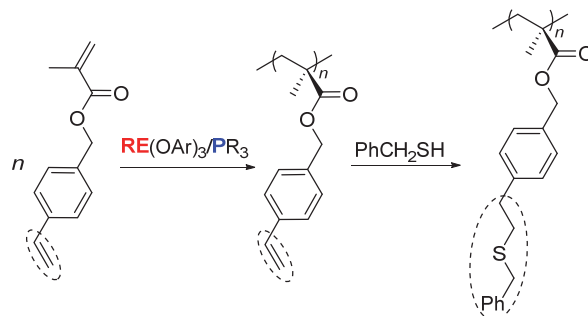
此外,我们利用该分子间路易斯酸碱对体系成功实现了甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)、甲基丙烯酸乙烯酯(VMA)以及甲基丙烯酸乙基苯酯(VBMA)三种极性双乙



图式 16 RE(OAr)₃/PR₃ 路易斯酸碱对催化极性共轭烯烃的聚合

Scheme 16 Polymerization of conjugated polar alkenes with RE(OAr)₃/PR₃ Lewis pairs

烯基烯烃单体的化学选择性聚合,在聚合物中成功保留了与羰基非共轭的 C=C 双键(Scheme 17)^[61]. 通过所得聚合物与苄硫醇的反应,我们可以实现聚合物的后官能团化. 值得注意的是,在反应过程中,稀土金属芳氧基化合物 RE(OAr)₃ 与有机磷化合物 PR₃ 选择性对共轭双键进行 1,4-加成而保留非共轭双键,是实现这类化学选择性聚合的关键原因.



图式 17 RE(OAr)₃/PR₃ 路易斯酸碱对催化极性双乙烯基烯烃的聚合及后官能团化

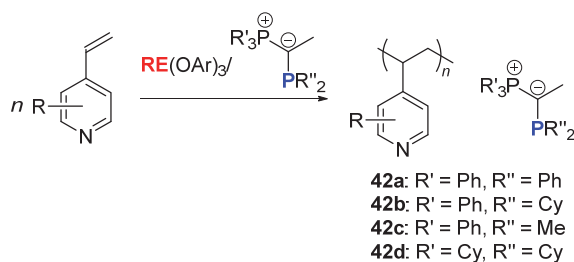
Scheme 17 Polymerization of polar divinyl monomers with RE(OAr)₃/PR₃ Lewis pairs and post-functionalization reaction

2020 年,罗一课题组^[62]通过理论计算对稀土金属路易斯酸碱对催化极性共轭烯烃的聚合反应进行了深入研究. 他们发现分子内稀土/磷路易斯酸碱对(**3**, RE = Sc, R = H)对于 MMA 的聚合是一个放热过程,且反应过程中越过的能垒较低(82.1 kJ·mol^{−1}). 同时,他们发现在分子间稀土/磷组合中,相较于单金属反应(146.1 kJ·mol^{−1}),双金属(2 equiv. 的稀土金属)反应(84.6 kJ·mol^{−1})所需克服的能垒更低. 另外,计算模型表明,路易斯酸部分的中心金属半径越大,路易斯碱部分的烷基给电子能力越强则催化剂活性越高,这与我们的实验结果相一致. 该理论计算工作为基于稀土路易斯酸碱对催化剂的设计合成提供了更多的启发.

聚 4-乙烯基吡啶(P4VP)是一种水溶性且具有 pH 响应性的聚合物,在材料领域应用十分广泛^[63]. 然而,金属催化的 4-乙烯吡啶(4VP)聚合是一个极具挑战性的研究方向. 这主要是由于一方面吡啶环的氮原子会毒化金属催化剂;另一方面由于氮原子距烯烃双键较远,当金属与氮原子作用时,引发基团无法有效引发聚合反应^[64].

基于此前工作,我们首先尝试了 RE(OAr)₃/PEt₃ 组合在 4VP 聚合中的应用. 但是该体系并不能有效催化 4VP 聚合,我们推测可能是由于路易斯碱亲核性较弱导致的. 于是我们采用了一类亲核性较强的叶立德官能团化有机磷(YPhos)^[65]作为路易斯碱,发现其与稀土路易斯酸 RE(OAr)₃ 的组合能够成功催化 4VP 的高活性聚合,且催化反应转化频率(TOF)可以达到 8000 h^{−1} (Scheme

18)^[66]. 此外, 该体系还可以应用于 4-乙烯基喹啉(4VQ)、2-甲氧基-4-乙烯基吡啶(MVP)、2-氯-4-乙烯基吡啶(CVP)、2,6-二甲基-4-乙烯基吡啶(DMVP)等单体的聚合反应. 在机理研究中, 我们通过三芳氧基钪(**1**, RE = Sc)和 YPhos (**42b**)与 MMA 反应得到了 1,4-加成产物. 因此, 推测 4VP 的聚合同样是通过 RE/YPhos 路易斯酸碱对协同引发的, 该活化过程跨越了吡啶环上的多个键, 这一预测也通过密度泛函理论(DFT)计算得到了验证. 此外, 理论计算也对 YPhos 与 PET_3 两类路易斯碱与芳氧基稀土组合在 4VP 聚合中的差异性进行了研究.



图式 18 $\text{RE}(\text{OAr})_3/\text{YPhos}$ 路易斯酸碱对催化 4VP 及其衍生物的聚合

Scheme 18 Polymerization of 4VP and its derivatives with $\text{RE}(\text{OAr})_3/\text{YPhos}$ Lewis pairs

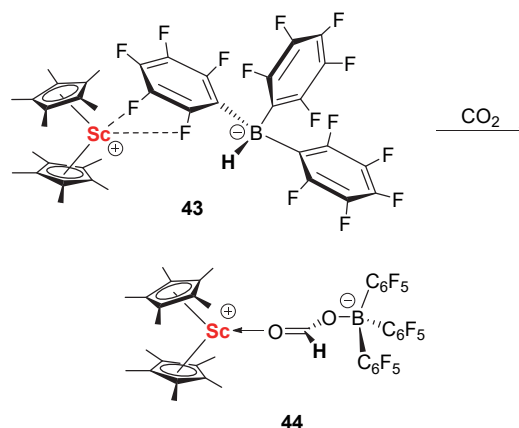
同时, 我们也利用该体系成功实现了 4VP 与 MMA 的共聚, 通过调控单体投料比, 能够得到 P4VP 含量不同的共聚物. 在动力学研究中, 我们发现随着共聚反应的进行, 共聚物中 4VP 部分的含量逐渐降低, MMA 部分的含量逐步升高, 说明所得 4VP 与 MMA 的共聚物为梯度共聚物.

2.2 催化二氧化碳还原

如何将二氧化碳高效地转化为具有高附加价值化学品这一问题近年来受到了广泛的关注^[37]. 利用硅烷还原二氧化碳具有诸多优势, 例如: (1) $\text{Si}-\text{O}$ 键的生成是一个热力学允许的过程, 其反应条件温和, 通常不需要较高的温度和压力; (2) 相较于氢气作为还原剂, 其反应安全性更高, 可操作性更高, 有利于大规模的生产应用. 虽然二氧化碳的硅氢化还原反应最早开始于 1981 年^[67-68], 但是其催化剂主要集中于后过渡金属配合物, 同时该类催化剂大多只能催化二氧化碳的两电子还原, 得到硅基甲酸酯类产物.

利用过渡金属配合物或主族化合物与硼烷 ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) 组合, 可以有效地将二氧化碳还原到更低的氧化态^[69]. 2013 年, Piers 课题组^[70]报道的 $[\text{Cp}^*\text{Sc}]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) 离子对 **43** 实现了二氧化碳的硅氢化还原. 在反应中, 路易斯酸性的钪阳离子先与二氧化碳作用, 随后硼氢负离子作为路易斯碱进攻得到了类

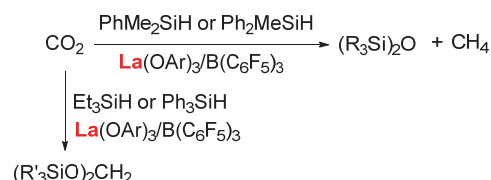
似受阻路易斯酸碱对型活化产物 **44** (Scheme 19). 此外, Piers 等^[71]发现离子对配合物 **43** 还可以同一氧化碳反应, 同样得到受阻路易斯酸碱对型活化产物.



图式 19 稀土金属离子对 $[\text{Cp}^*\text{Sc}]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ 与 CO_2 的反应

Scheme 19 Reaction of $[\text{Cp}^*\text{Sc}]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ with CO_2

我们课题组研究发现, 均配型芳氧基稀土金属配合物与路易斯酸性的硼烷 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 组合, 可以高效、选择性地 将 二氧化碳 还原至 双 硅 基 缩 醛 或 甲 烷 (Scheme 20)^[72]. 当选用含有较大位阻的芳氧基和较大半径的金属中心镧配合物 $\text{La}(\text{OAr})_3$ 作催化剂, 且金属与硼烷比例为 1:8 时, 该反应展现出最高活性和选择性, 在室温下的 TOF 值可达 6000 h^{-1} , 催化反应转化数(TON)可达 19400. 这是目前室温条件下催化硅氢化还原二氧化碳至甲烷反应中活性最高的均相催化剂^[73]. 此外, 我们发现该反应的选择性可以便捷地通过改变还原剂硅烷来调控. 当使用较大位阻的硅烷时, 反应可以高选择性地得到双硅基缩醛, 而没有过度还原产物的生成. 硅烷的反应活性整体上随着 $\text{Si}-\text{H}$ 键位阻的降低而增加. 结合 DFT 计算发现, 该镧/硼催化体系对二氧化碳的活化过程经历了一个 La^+/BH^- 路易斯酸碱对中间体, 同时较大的稀土金属离子半径在二氧化碳的活化和硼烷配位过程中具有关键作用. 该催化体系也是首例应用于二氧化碳均相还原的镧系金属催化剂.



图式 20 $\text{RE}(\text{OAr})_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 催化 CO_2 的硅氢化还原
 Scheme 20 Hydrosilylation of CO_2 by the combination of $\text{RE}(\text{OAr})_3$ and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

3 总结与展望

由上文内容可知, 稀土金属可以作为路易斯酸, 通过与合适的主族路易斯碱结合, 展现出典型的受阻路易斯酸碱对反应活性。组成这类酸碱对的稀土路易斯酸, 通常是由含稀土-氧键的稀土芳氧基/烷氧基化合物构成。对于分子内路易斯酸碱对配合物, 通常含有氮(氧)/磷多齿配体。氮或氧原子用来稳定中心稀土金属, 磷作为路易斯碱组分参与后续反应。这类含稀土金属路易斯酸碱对不仅可以实现氢气的活化, 同时可以和各类羰基化合物、重氮以及叠氮化合物等小分子反应, 得到具有独特结构的稀土配合物。此外, 该类路易斯酸碱对还可以应用于极性烯烃的聚合反应, 并展现出优异的催化性能。例如可以实现 MMA 的高等规聚合, 这是主族路易斯酸碱对目前无法实现的结果。还可以实现 4VP 的高活性聚合以及共聚反应, 弥补了金属催化剂在这类单体聚合中的不足。此外, 利用路易斯酸碱对的反应性能, 还可以实现二氧化碳高活性、高选择性还原。总之, 将路易斯酸碱对可以协同活化底物这一特性引入稀土金属有机化学中, 突破了传统稀土金属单一路易斯酸活化或者 σ 键复分解的活化形式, 有望模拟过渡金属两电子氧化还原反应过程, 推动稀土金属有机化学的进一步发展。

然而, 基于稀土金属路易斯酸碱对化学目前尚处于萌芽阶段, 仍面临着许多困难和挑战。(1)在小分子活化中, 是否可以利用稀土金属的高反应活性, 实现更惰性小分子的活化与转化, 例如氮气分子, 这也是基于主族路易斯酸碱对尚未实现的;(2)在催化有机合成反应中, 基于稀土金属路易斯酸碱对的应用仍然十分有限, 如何利用稀土金属配位数高等特点, 结合路易斯酸碱对反应性能, 实现一些挑战性的催化转化有着重要的意义, 例如碳氢键官能团化反应等;(3)利用稀土金属路易斯酸碱对聚合这一新颖聚合方法, 通过设计合适的路易斯酸和路易斯碱, 实现更多挑战性单体的可控、选择性均聚或者共聚反应, 得到一些通过其它方法难以得到的、具有应用价值的高分子材料也是将来研究的重点。

References

- [1] Qian, C.; Du, C. *Organolanthanide Chemistry*, Chemical Industry Press, Beijing, 2004 (in Chinese)
(钱长涛, 杜灿屏, 稀土金属有机化学, 化学工业出版社, 北京, 2004.)
- [2] Qian, C.; Wang, C.; Chen, Y. *Acta Chim. Sinica* 2014, 72, 883 (in Chinese).
(钱长涛, 王春红, 陈耀峰, 化学学报, 2014, 72, 883.)
- [3] Nishiura, M.; Guo, F.; Hou, Z. *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 2209.
- [4] Xiao, Y.; Wang, Q.; Zhao, B.; Yao, Y. *Chin. J. Org. Chem.* 2015, 35, 1598 (in Chinese).
(肖洋, 王千宇, 赵蓓, 姚英明, 有机化学, 2015, 35, 1598.)
- [5] Su, J.; Xu, X. *J. Chin. Soc. Rare Earths* 2021, 39, 171 (in Chinese).
(苏健洪, 徐信, 中国稀土学报, 2021, 39, 171.)
- [6] Welch, G. C.; San Juan, R. R.; Masuda, J. D.; Stephen, D. W. *Science* 2006, 314, 1124.
- [7] Welch, G. C.; Stephen, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 1880.
- [8] Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 46.
- [9] Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 6400.
- [10] Li, N.; Zhang, W.-X. *Chin. J. Chem.* 2020, 38, 1360.
- [11] Tan, X.; Wang, H. *Chin. J. Chem.* 2021, 39, 1344.
- [12] Stephan, D. W.; Erker, G. *Chem. Sci.* 2014, 5, 2625.
- [13] Meng, W.; Feng, X.; Du, H. *Acc. Chem. Res.* 2018, 51, 191.
- [14] Meng, W.; Feng, X.; Du, H. *Chin. J. Chem.* 2020, 38, 625.
- [15] Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 43, 20002.
- [16] Mahdi, T.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 12418.
- [17] Légaré, M. A.; Courtemanche, M. A.; Rochette, É.; Fontaine, F. G. *Science* 2015, 349, 513.
- [18] Hong, M.; Chen, J.; Chen, E. Y.-X. *Chem. Rev.* 2018, 118, 10551.
- [19] Zhao, W.; He, J.; Zhang, Y. *Sci. Bull.* 2019, 64, 1830.
- [20] Flynn, S. R.; Wass, D. F. *ACS Catal.* 2013, 3, 2574.
- [21] Chapman, A. M.; Haddow, M. F.; Wass, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 8826.
- [22] Chapman, A. M.; Haddow, M. F.; Wass, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 18463.
- [23] Xu, X.; Kehr, G.; Daniliuc, C. G.; Erker, G. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 6465.
- [24] Xu, X.; Kehr, G.; Daniliuc, C. G.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 13629.
- [25] Sgro, M. J.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* 2013, 49, 2610.
- [26] Sgro, M. J.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 11343.
- [27] Kubas, G. J. *Chem. Rev.* 2007, 107, 4152.
- [28] Guan, Y.; Lu, E.; Xu, X. *J. Rare Earths* 2021, 39, 1017.
- [29] Chang, K.; Dong, Y.; Xu, X. *Chem. Commun.* 2019, 55, 12777.
- [30] Lappert, M. F.; Singh, A.; Smith, R. G. *Inorg. Synth.* 1990, 27, 164.
- [31] Xu, P.; Yao, Y.; Xu, X. *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 1263.
- [32] Yao, T.; Xu, P.; Xu, X. *Dalton Trans.* 2019, 48, 7743.
- [33] Chang, K.; Xu, X. *Dalton Trans.* 2017, 46, 4514.
- [34] Chang, K.; Wang, X.; Fan, Z.; Xu, X. *Inorg. Chem.* 2018, 57, 8568.
- [35] Du, J.; Zhang, Y.; Huang, Z.; Zhou, S.; Fang, H.; Cui, P. *Dalton Trans.* 2020, 49, 12311.
- [36] Sun, X.; Su, W.; Shi, K.; Xie, Z.; Zhu, C. *Chem.-Eur. J.* 2020, 26, 5354.
- [37] Chen, K.; Li, H.; He, L. *Chin. J. Org. Chem.* 2020, 40, 2195 (in Chinese).
(陈凯宏, 李红茹, 何良年, 有机化学, 2020, 40, 2195.)
- [38] Arnold, P. L.; Marr, I. A.; Zlatogorsky, S.; Bellabarba, R.; Tooze, R. *Dalton Trans.* 2014, 43, 34.
- [39] Arnold, P. L.; Kerr, R. W. F.; Weetman, C.; Docherty, S. R.; Riebel, J.; Cruickshank, F. L.; Wang, K.; Jandl, C.; McMullon, M. W.; Pöthig, A.; Kühn, F. E.; Smith, A. D. *Chem. Sci.* 2018, 9, 8035.
- [40] Pieper, M.; Lamm, J. H.; Neumann, B.; Stämmler, H. G.; Mitzel, N. W. *Dalton Trans.* 2017, 46, 5326.
- [41] Doyle, M. P.; McKervey, M. A.; Ye, T. *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 1998.
- [42] Cai, B.; Xuan, J. *Chin. J. Org. Chem.* 2021, 41, 4565 (in Chinese).
(蔡宝贵, 宣俊, 有机化学, 2021, 41, 4565.)
- [43] Yue, Q.; Gao, E.-Q. *Coord. Chem. Rev.* 2019, 382, 1.
- [44] Dash, C.; Yousufuddin, M.; Cundari, T. R.; Dias, H. V. R. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 15479.
- [45] Turner, Z. R.; Bellabarba, R.; Tooze, R. P.; Arnold, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 4050.
- [46] Dong, Y.; Chang, K.; Xu, X. *Chin. J. Chem.* 2020, 38, 559.
- [47] Boffa, L. S.; Novak, B. M. *Chem. Rev.* 2000, 100, 1479.
- [48] Chen, E. Y.-X. *Chem. Rev.* 2009, 109, 5157.
- [49] Liu, B.; Qiao, K.; Fang, J.; Wang, T.; Wang, Z.; Liu, D.; Xie, Z.; Maron, L.; Cui, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 14896.
- [50] Liu, D.; Wang, M.; Chai, Y.; Wan, X.; Cui, D. *ACS Catal.* 2019, 9, 2618.
- [51] Nishiura, M.; Hou, Z. *Nat. Chem.* 2010, 2, 257.

- [52] Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yokota, K.; Miyake, S.; Nakamura, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4908.
- [53] Yasuda, H. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 128.
- [54] Zhang, Y.; Miyake, G. M.; Chen, E. Y. -X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10158.
- [55] Knaus, M. G. M.; Giuman, M. M.; Pöthig, A.; Rieger, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7776.
- [56] Bai, Y.; He, J.; Zhang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 17230.
- [57] Wang, X. -J.; Hong, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2664.
- [58] Zhang, Y.; Miyake, G. M.; John, M. G.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Chen, E. Y. -X. *Dalton. Trans.* **2012**, *41*, 9119.
- [59] Zhou, Y.; Jiang, S.; Xu, X. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 149.
- [60] Xu, P.; Xu, X. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 198.
- [61] Xu, P.; Wu, L.; Dong, L.; Xu, X. *Molecules* **2018**, *23*, 360.
- [62] Zhao, Y.; Luo, G.; Xu, X.; Hou, Z.; Luo, Y. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 4600.
- [63] Kennemur, J. G. *Macromolecules* **2019**, *52*, 1354.
- [64] Weger, M.; Giuman, M. M.; Knaus, M. G.; Ackermann, M.; Drees, M.; Hornung, J.; Altmann, P. J.; Fischer, R. A.; Rieger, B. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14950.
- [65] Scherpf, T.; Schwarz, C.; Scharf, L. T.; Zur, J. -A.; Helbig, A.; Gessner, V. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12859.
- [66] Su, Y.; Zhao, Y.; Zhang, H.; Luo, Y.; Xu, X. *Macromolecules* **2021**, *54*, 7724.
- [67] Koinuma, H.; Kawakami, F.; Kato, H.; Hirai, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 213.
- [68] Süss-Fink, G.; Reiner, J. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, C36.
- [69] Chen, J.; McGraw, M.; Chen, E. Y. -X. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 4543.
- [70] Berkefeld, A.; Piers, W. E.; Parvez, M.; Castro, L.; Maron, L.; Eisenstein, O. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2152.
- [71] Berkefeld, A.; Piers, W. E.; Parvez, M.; Castro, L.; Maron, L.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10843.
- [72] Chang, K.; Rosal, I.; Zheng, X.; Maron, L.; Xu, X. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 7804.
- [73] Park, S.; Bézier, D.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11404.

(Li, L.)