

路易斯酸碱对在材料化学应用中的研究进展

肖丽娟^{a,b} 张艳平^b 洪 缪^{*,b}(^a 上海师范大学化学与材料科学学院 上海 200233)(^b 中国科学院上海有机化学研究所 金属有机化学国家重点实验室 上海 200032)

摘要 由于路易斯酸碱对(Lewis Pairs, LPs)合成的多样性以及便于调整的空间位阻和电子效应,它们在小分子活化(例如 CO₂, H₂, CO, SO₂, N₂O)和不对称催化等领域得到了快速发展. 新型功能高分子材料的合成一直是材料化学的研究热点,将路易斯酸(LAs)和路易斯碱(LBs)引入到聚合物骨架中,能够赋予材料独特的性能,极大地丰富了功能高分子材料的种类. 综述了近年来大分子 LAs 和 LBs 的合成及研究进展,阐明了 LPs 和路易斯酸碱对聚合(LPP)在材料化学应用中的多样性和多功能性. 重点介绍了 LPs 在构筑超分子聚合物网络,CO₂ 捕获和释放以及新型拓扑聚合物合成上的应用,并提出该领域存在的挑战以及未来的发展方向.

关键词 路易斯酸碱对; 路易斯酸碱对聚合; 超分子聚合物网络; CO₂ 捕获和释放; 聚合物拓扑结构

Research Progress of Lewis Acid and Base Pairs Applied in Materials Chemistry

Xiao, Lijuan^{a,b} Zhang, Yanping^b Hong, Miao^{*,b}(^a School of Chemistry and Materials Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200233)(^b Shanghai Institute of Organic Chemistry, University of Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract Lewis Pairs (LPs) have made a rapid development in the fields of small molecule activation (such as CO₂, H₂, CO, SO₂, N₂O) and asymmetric catalysis, mainly thanks to the diversity of Lewis Pairs (LPs) synthesis and the convenient tunability of steric hindrance and electronic effects. The synthesis of novel functional polymer materials has always been a research hotspot in material chemistry. The introduction of Lewis acids (LAs) and Lewis bases (LBs) into the polymer skeleton can endow materials with unique properties and greatly enrich the types of functional polymer materials. Herein, this review summarizes the recent advance and synthesis of macro-LAs and macro-LBs, but also illustrates the diversity and versatility of LPs and Lewis pair polymerizations (LPPs) in the application of material chemistry. This review highlights the construction of supramolecular polymer networks, CO₂ capture and release, and the synthesis of novel topological polymers. In addition, the challenges and the future development trend in this field are also proposed.

Keywords Lewis pairs; Lewis pair polymerization; supramolecular polymer networks; CO₂ capture and release; topological polymer

依据 Lewis 在 1923 年提出的 Lewis 酸碱理论^[1], 凡能接受电子对的物质(分子、离子或原子团)都被称为路易斯酸(Lewis acid, LA), 凡能给出电子对的物质都被称为路易斯碱(Lewis base, LB), LA 和 LB 组成路易斯酸碱对(LP). 根据 LA 和 LB 之间的相互作用程度, 会出现三种情况(Scheme 1A). 第一种是 LA 和 LB 形成作用力强的加合物(classical Lewis adduct, CLA); 第二种是 LA 与 LB 之间的作用力比较弱, 形成松散的路易斯酸碱对

(interacting Lewis pair, ILP); 第三种是 LA 和 LB 之间由于空间位阻并不存在作用力, 形成受阻路易斯酸碱对(frustrated Lewis pair, FLP). 其中, Stephan 在 2006 年首次创造性提出了 FLP 的概念^[2], 进一步拓展了 LP 的范畴. 尽管 LP 的发展历史并不长, 但它们在在小分子活化(例如 CO₂, H₂, CO, SO₂, N₂O)^[3-5]和不对称催化^[6]等领域得到了快速发展. 近几年, LP 在在分子合成应用上展现出巨大潜力, 成为了研究热点^[7-8].

* Corresponding author. E-mail: miaohong@sioc.ac.cn

Received January 9, 2023; revised February 7, 2023; published online February 14, 2023.

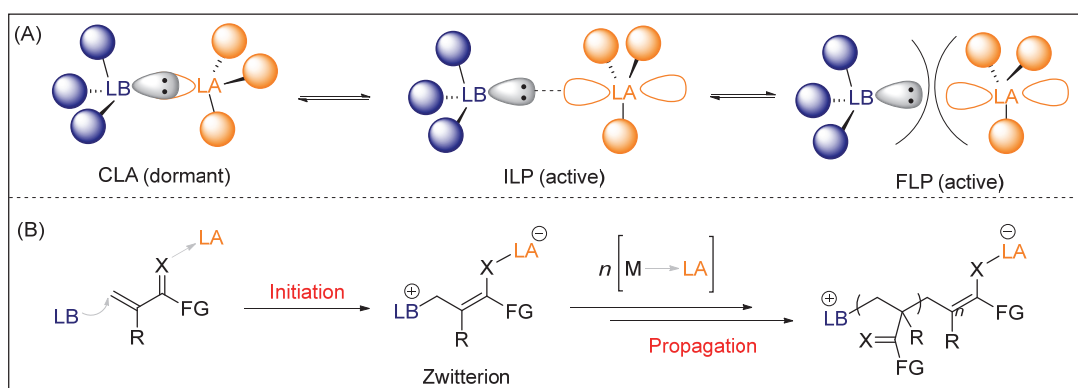
Project supported by the National Key R&D Program of China (No. 2021YFA1501700), and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51973232, 21821002, 52203020, 22201292).

国家重点研发项目(No. 2021YFA1501700)和国家自然科学基金(Nos. 51973232, 21821002, 52203020, 22201292)资助项目.

对于合成具有特定结构或功能的高分子材料来说, 开发新的或可持续的、活性的、高效的、可控的和高选择性的聚合方式或工艺仍然是至关重要的. 路易斯酸碱对聚合(Lewis pair polymerization, LPP)是利用 LA 和 LB 之间的协同作用来催化聚合的一种新兴聚合方式. LPP 具有独特的双分子协同活化机理(Scheme 1B), 可以提高聚合反应活性, 实现一些 LA 和 LB 单独无法催化的聚合反应^[9]. LB 亲核进攻被 LA 活化的单体, 形成两性离子化合物作为聚合的活性物种, 该活性物种进攻被 LA 活化的单体而持续链增长. 在双分子协同活化机理中, LA 的用量至少是 LB 用量的两倍, 这是因为 LA 和 LB 需要等物质的量与单体反应形成两性离子, 其中的 LA 稳定活性中心, 而另一物质的量 LA 起到活化单体的作用. 通过平衡 LPs 的 Lewis 酸性、Lewis 碱性和空间位阻, 可以有效抑制链转移和链终止的发生, 从而实现高效可控的聚合. 目前, LPP 已经成功实现了甲基丙烯酸酯类单体^[10]、丙烯酸酯类单体^[11]、丙烯酰胺类单体^[12]以及生物来源的极性烯烃单体^[13-14]等的可控聚合. 因此, LPP 因其广泛的极性单体适用性、高活性、高可控性、完全的化学或区域选择性以及在材料化学中的独特应用, 在分子化学合成领域引起了极大的关注, 并取得了显著成功. Chen 课题组^[13]开创性地提出了 LPP 的概念, 开发了多种结构新颖的 FLP 和 CLP (classical Lewis pairs)催化体系, 深入研究了聚合体系中 LA 和 LB 的种类对聚合行为的影响, 揭示了 LA 和 LB 的双分子协同活化机理, 制备了分子量和拓扑结构可控的聚合物^[7-8]. 随着 LP 在分子领域的发展, 我国科研工作者在该方面也取得了一系列创新性的研究成果. 吉林大学张越涛课题组多年来一直从事 FLP 催化各类单体活性聚合的研究, 目前该课题组已经开发了多种 FLP 体系, 能够催化环状内酯或极性乙烯基单体的活性可控聚合和区域

选择性聚合,并制备了超高分子量的聚合物和环状聚合物^[15-17]. 吕小兵等利用 $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 作为 LA、卡宾烯或卡宾作为 LB, 实现了非对称双烯烃单体的区域选择性聚合, 同时利用弱相互作用的硼-磷 LP 催化体系, 首次克服了对 $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 的依赖, 成功催化了 γ -MMBL 单体聚合^[10,18-19]. 徐信课题组^[20]开发了基于稀土金属有机化合物的分子间和分子内 LP 催化体系, 实现了甲基丙烯酸酯和双乙烯基烯烃单体的化学选择性聚合. 此外, 李悦生课题组^[21]利用 LP 成功催化了环酯开环聚合与环酐/环氧化物开环交替共聚, 发展了一种由混合单体“自切换”聚合一锅法制备序列可控脂肪族或半芳香族聚酯材料的新方法.

近年来, LPs 和 LPP 作为新材料化学开发平台的应用逐渐兴起, 并引起了越来越多的关注. 目前, 自组装材料^[22]、自修复材料^[23]、刺激-响应材料^[24]通常采用非共价相互作用, 如氢键作用(hydrogen bonds)^[25]、金属有机配位作用(metal-ligand interactions)^[26]、 π - π 堆积作用(π - π stacking)^[27]、主-客体作用(host-guest interactions)^[28]、范德华力(Vander Waals force)^[29]等. 一般来说, LP 加合物的形成可以看作是游离 LA 和 LB 的平衡(即 FLP 状态). 由于这种平衡是由路易斯酸性和碱性决定的, 而路易斯酸性和碱性又取决于位阻效应和电子效应, 所以可以通过调节温度和浓度来改变平衡^[7]. 这就有可能提供一种新型的可逆/动态交联方式, 将其应用于刺激响应型聚合物和自修复材料, 从而实现对材料重塑, 再加工或自修复. 另一方面, FLPs 独特的分子化学可以实现更特异性和可触发的反应, 例如聚合物 FLP 只有在添加特定的小分子时才能构建聚合物凝胶. 此外, 作为一种强大的聚合工具, LPP 在合成新型聚合物方面具有潜力, 从而使人们能够获得传统聚合无法有效实现的聚合物材料. 虽然, 近年来陆续涌现了多篇关于 LPP 在高分子



图式 1 (A)经典的路易斯酸碱加合物(CLA)、松散的路易斯酸碱对(ILP)和受阻路易斯酸碱对(FLP), 以及(B)路易斯酸碱对聚合中的链引发和链增长

Scheme 1 (A) Classical Lewis adduct (CLA), interacting Lewis pair (ILP) and frustrated Lewis pair (FLP), and (B) chain initiation and propagation in LPP

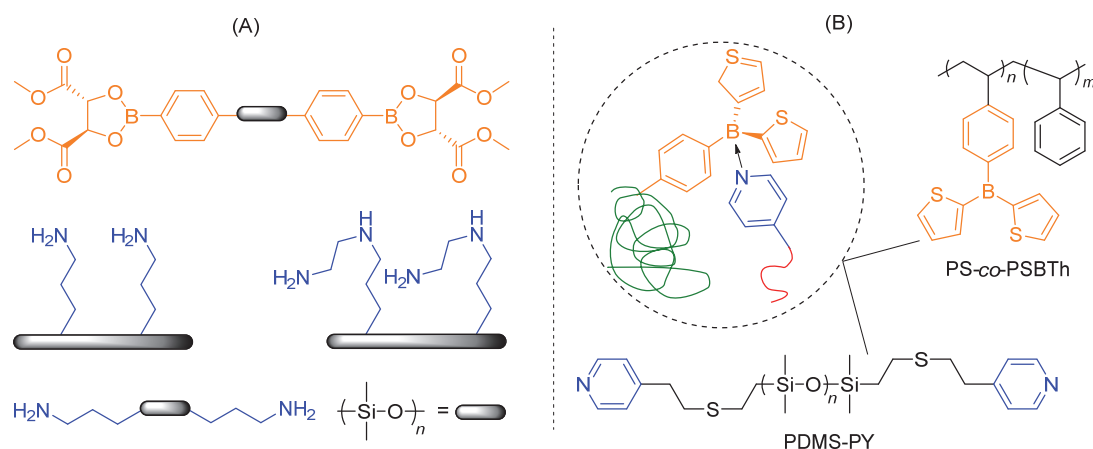
合成化学方面的综述与进展^[16-18,20-21],但有关 LPP 在材料化学与应用方面的综述与进展很少.因而,系统综述了近年来利用 LPs 和 LPP 在材料化学方面所取得的研究进展,侧重于讨论 LPs 在构筑超分子聚合物网络、CO₂ 捕获和释放以及合成新型拓扑聚合物(例如聚合物分子刷)三方面的应用,并提出了该领域存在的挑战以及未来的发展方向.

1 LPs 构筑超分子聚合物网络研究进展

功能高分子材料是高分子材料应用到电子、生物、能源等领域后涌现出的新材料,其在原有力学性能基础上,引入功能基团,赋予材料化学反应活性、光敏性、导电性、磁性等功能^[30].路易斯酸(LAs)和路易斯碱(LBs)作为一种新型的功能基团,引起了研究者广泛的关注. LAs 和 LBs 在小分子化学中无处不在,不仅可以作为基本的合成靶点还可以促进小分子活化和不对称催化^[4].合成的多样性以及便于调整的位阻效应和电子效应赋予 LP 化学的多样性.当 LPs 应用于合成功能高分子材料时, Lewis 碱(如含氮的电子给体)和 Lewis 酸(如缺电子的有机硼烷)之间可以建立可逆的非共价键,这种动态非共价键极具吸引力.其中,动态结合平衡常数(K_{eq})可以通过简单调节取代基的电子效应和空间位阻来改变; LA 和 LB 之间的相互作用是高度定向和受限的;此外,通过调节 LPs 物理化学性质可以对可逆的 ON/OFF 开关触发的外部刺激做出响应(如 LA 中束缚态/自由态之间的吸收/发射)^[31-32]. 聚合物 LAs/LBs 改变了超分子网络的构筑方式,展示了潜在的应用领域,如刺激响应性、自修复、凝胶剂等.近些年利用 LPs 的反应性构筑了多种超分子聚合物网络,新型超分子聚合物材料不断涌现^[33-34].

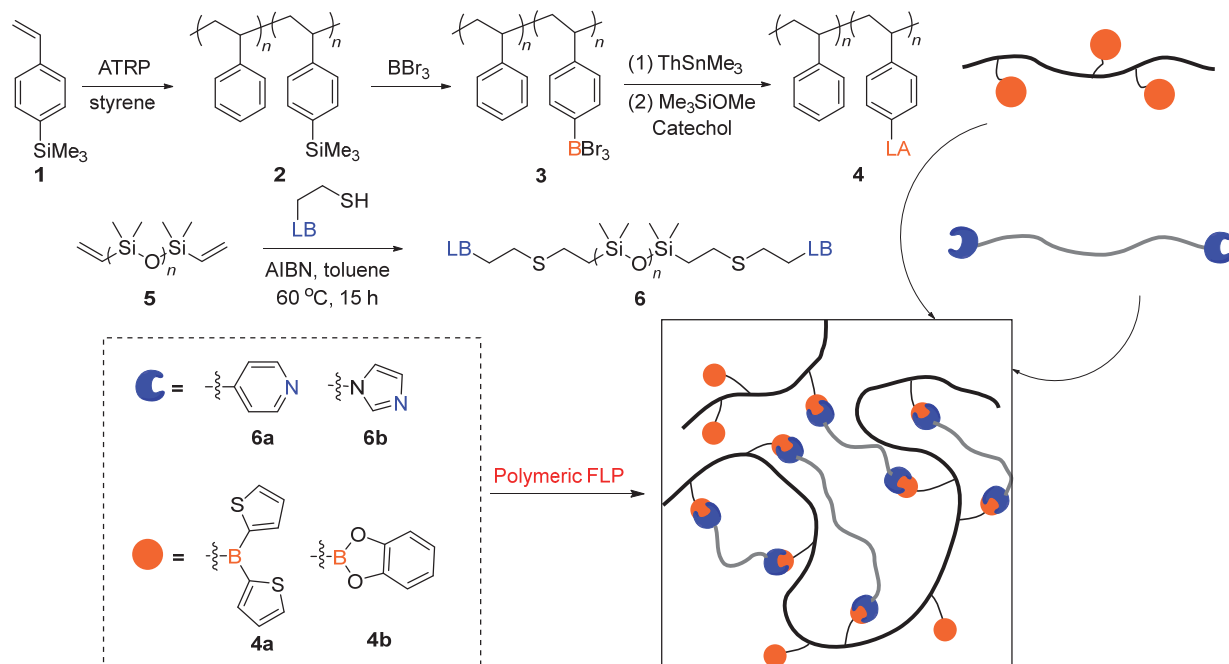
2014 年, Brook 等^[35]基于硼酸酯和胺基化聚二甲基硅氧烷(PDMS)之间的 LA-LB 加合物的动态相互作用,制备了可逆交联硅胶(Scheme 2A),提供了一种简单而灵活地回收或再利用硅胶热固性树脂的途径.通过控制交联密度制备了从软弹性体到脆性玻璃的一系列材料.可逆/再交联过程不仅可以在 60 °C 以上利用压缩力引起的应力完成,也可以通过引入/移除单官能团胺来实现.这种易于调节的动态聚合物网络应力,为新型硅材料提供了潜在的应用前景.最近, Jäkle 等^[36]将含有二-2-噻吩基硼基(LA 基团)的线性聚苯乙烯(PS)与含有吡啶基(LB 基团)的 PDMS 混合,通过热可逆的 LP 相互作用构建了瞬时 PDMS/PS 聚合物网络,制备了一种在空气中稳定存在的透明固体凝胶材料(Scheme 2B).聚合物中的 LA(附着在 PS 链上的 10 mol% 的二-2-噻吩基硼烷基团)和 LB(附着在遥爪聚合物 PDMS 链末端的吡啶基团)提供了关键的热可逆交联点,赋予了材料可再加工性和自愈合性.

另外,通过调节 LA/LB 相互作用的强度不仅可以制备具有自愈合性能的新型热塑性弹性体,还可以影响瞬态聚合物网络(Transient Polymer Networks, TPNs)的性能.2019 年, Jäkle 等^[37]报道了在构建 TPNs 时,将不同作用强度的 LPs 作为交联基元进行组合,可以在大范围内调整其机械性能.聚二甲基硅氧烷(PDMS)和 PS 是两种相分离的聚合物.将约 10 mol% 的 LA 和 LB 单元分别引入到上述聚合物骨架中,利用 LA 和 LB 相互作用,可以构筑交联的瞬态聚合物网络(Scheme 3).其中,吡啶(6a)和咪唑(6b)基团可以充当 LB,通过硫醇-烯点击反应将 LB 引入到 PDMS 聚合物中,得到 LB 功能化的遥爪聚合物 6.通过后功能化反应,将苯基二(噻吩-2-基)硼烷和苯儿茶酚硼酸酯作为 LA 引入到聚苯乙烯中,制



图式 2 (A)基于有机硅-硼酸盐与氨基硅酮动态相互作用的可逆交联,以及(B)二-2-噻吩基硼基取代聚苯乙烯和含吡啶基遥爪聚合物 PDMS 之间的热可逆交联

Scheme 2 (A) Reversible cross-linking based on dynamic interaction of the LP between silicone-boronate and aminosilicones, and (B) thermally reversible crosslinking between di-2-thienylboron-substituted PS and pyridine-bearing telechelic PDMS



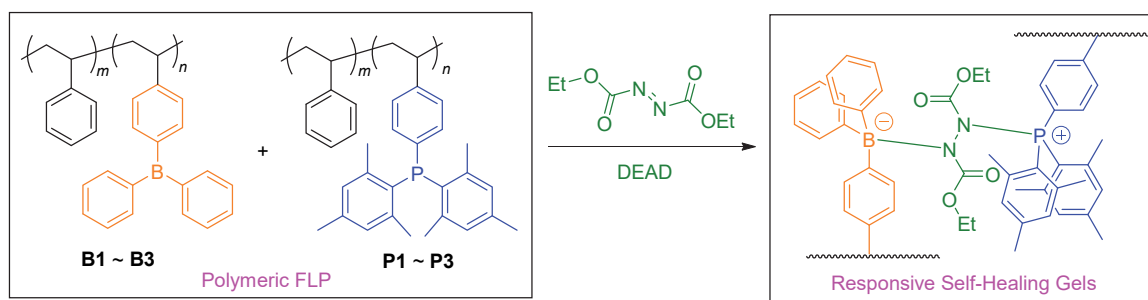
图式 3 LA 功能化聚苯乙烯与 LB 功能化 PDMS 的合成及其瞬态聚合物网络形成

Scheme 3 Synthesis of LA functionalized polystyrene and LB functionalized PDMS and the formation of transient polymer networks

备了含 LA 的聚合物 4, 其中由于硼酸酯基团的氧原子 π -共轭效应, 使得聚合物 4b 的 Lewis 酸性较弱. 通过 LB/LA 的组合变化(如将聚合物 6 与含 10 mol% LA 的 PS 聚合物在二氯甲烷/甲苯溶液中混合), 制备了结合平衡常数(K_{eq})跨越 6 个数量级(10^2 到 10^8 L $\cdot$ mol $^{-1}$)的超分子聚合物. 由于 PDMS 具有较低的玻璃化转变温度, 这使得即使在没有溶剂的情况下, 其高分子链也能运动; 而聚苯乙烯的存在又增加了聚合物的强度, 因此产生的超分子瞬态聚合网络表现出了自愈合行为. 通过 X 射线衍射分析得到的瞬态聚合网络具有均匀性和透明性, 这种同质性归因于 LA 与 LB 相互作用. 当两者相互作用随着温度升高减弱时, 聚合物出现宏观相分离. 当聚合物为 Lewis 酸性较强的 4a 时, 零切粘度增加, 超过 4 个数量级(840 Pa $\cdot$ s 到 19 MPa $\cdot$ s). 另外, 利用纳米 SiO $_2$ 作为增强填料, 将侧基吡啶功能化高分子量 PDMS 与聚合物 4a 通过溶液加工的方式制备聚合物合金, 聚合物网络中分散的 LA/LB 和二氧化硅填料的联合作用制备了双重增强的硅橡胶, 这种纳米复合材料可以承受相当大的应变(>400%)而不发生断裂, 也没有显著的屈服. 由此可见, LP 动态交联设计具有高度的通用性, 广泛适用于不同聚合物体系结构, 将可逆的 LPs 应用到更复杂的材料时, 只需要根据所需功能对聚合物进行适当的修饰.

虽然传统的 LP 加合物具有较强的相互作用力, 但大位阻的 LB/LA 分子会阻止反应所必需的紧密接触,

受阻路易斯酸碱对(FLP)应运而生. 由于 LB/LA 之间的空间排斥引起的阻碍保留了两种组分的互补反应性, 使其在小分子的活化和不对称催化领域崭露头角(Scheme 4). FLPs 独特的作用模式能够实现更特异性和可触发的反应, 有可能提供一种新型的动态交联, 可用于刺激响应和自修复聚合物. Shaver 等^[34]在 2017 年报道了大位阻的硼 LA (PST-B)和磷 LB (PST-P)的聚合物 FLPs. 这种 LA-和 LB-功能化的 PS 共聚物是通过苯乙烯与二苯基(4-乙烯基苯基)硼烷或二(2,4,6-三甲基苯基)(4-乙烯基苯基)磷的可逆加成-断裂链转移(RAFT)共聚制备的. 改变共聚单体的投料比, 可得到不同 LA 或 LB 含量的共聚物(PSt-B, [B]=7.5~29.1 mol%, $M_n \approx 20$ kg/mol, $D \leq 1.16$; PSt-P, [P]=6.7~22.9 mol%, $M_n = 2.0 \sim 27.2$ kg/mol, $D \leq 1.17$). 将含有 LA 的 PSt-B 和 LB 的 PSt-P 在甲苯中等物质的量混合, 由于形成了聚合物 FLP, 没有观察到任何反应, 但在均相混合溶液中加入小分子偶氮二羧酸二乙酯(DEAD)作为交联剂时, 可以快速形成聚合物网络, 在几秒钟内就实现了凝胶化. 结果表明, LB 和 LA 负载量对凝胶化有一定的影响. 值得注意的是, 所得到的凝胶是动态的, 表现出热响应行为. 利用这种热响应性, 能够对聚合物进行自修复和重塑. 例如, 将凝胶加热到高温(即 100 °C), 由于 B-N 键断裂, 聚合物凝胶迅速破裂和溶解; 然后将真空干燥的干凝胶浸泡在溶剂中, 又可以在室温下重新形成凝胶. 此外, 将甲苯涂在两个膨胀凝胶的界面上或将它们浸泡在溶剂中, 可



图式 4 膦 LB 和硼烷 LA 功能化的聚苯乙烯形成聚合物 FLP 和添加 DEAD 交联剂构建聚合物网络凝胶

Scheme 4 Polymeric FLP based on phosphorous LB- and borane LA-functionalized polystyrene and the formation of a network gel by addition of cross-linking agent DEAD

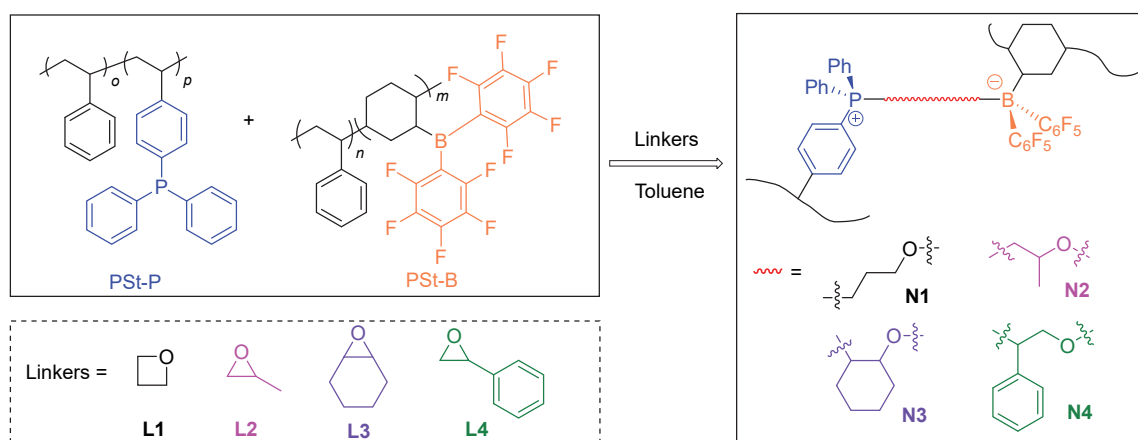
以实现快速自愈合。然而,该聚 FLP 凝胶材料在空气中不稳定,会缓慢降解和水解。

2021 年,Shaver 等^[38]报道了由环氧化合物触发的 P/B 基 FLP 聚合物网络(Scheme 5)。与之前不同,这份工作中 LA 功能化的共聚物是通过 1,3-环己二烯与苯乙烯阴离子共聚后,经市售双(五氟苯基)硼烷后修饰得到的;LB 功能化的共聚物是通过含膦单体与苯乙烯阴离子共聚得到。与 RAFT 相比,阴离子共聚避免了聚合物链上链转移剂的存在。因此,在保持可控聚合的同时,可以最大限度地减少主链杂质(链转移剂)与 Lewis 酸性硼烷单元的相互作用,并可能提供更无规的共聚物,从而增加反应和交联的潜在位点。作者探索了 LA/LB 功能化聚合物对 1,3-环氧丙烷(L1)、1,2-环氧丙烷(L2)、环氧环己烷(L3)和环氧苯乙烷(L4)的捕获和开环。当添加环氧化合物(2.5 equiv.)时立即凝胶化,形成响应型功能聚(FLP)网络,并且所获得的凝胶在空气中是稳定的。研究表明,交联程度、网络强度和反应性由环氧化合物的空间位阻和电子性质决定。由于 LA 与环氧化合物的配位是开环的第一步,而环氧化合物的碱性在聚合物链凝胶化开始时起主导作用^[39]。随着环氧化合物碱性的增

加(L1<L2<L3<L4),LA 的配位作用增强,能够快速诱导交联反应,进而限制聚合物链重排并产生了不均匀的微观结构。开环的低能垒也有类似的影响,这也加速了链重排的交联。由于 L4 上的苯基可以通过超共轭效应稳定 LA 配位产生的正电荷,使得聚合物动态交联速度最快,交联密度最低。随着凝胶过程的进行和链运动的限制,底物空间位阻效应逐步占主导地位。当添加过量的环氧化合物后,会观察到独特的颜色变化,这表明该聚(FLP)网络有潜力作为化学传感器应用。另外所得的凝胶可以通过添加更强的路易斯酸(BCl_3)或路易斯碱(吡啶)来触发降解反应。LA 诱导的降解特别快,凝胶在几分钟内降解为聚合物,而吡啶降解则需要几天时间。与作者之前得到 FLP 超分子网络不同,该 FLP 聚合物网络表现得更像共价交联聚合物,作者还探究了聚 FLPs 超分子网络在小分子捕获和材料力学性能方面的多功能性。

2 LPs 用于 CO_2 捕获的研究进展

CO_2 是一种独特的气体触发剂,二氧化碳响应型聚合物具有温和、易得和无污染的特点,因此用于 CO_2 捕



图式 5 环氧化合物触发 PSSt-P 和 PSSt-B 形成聚(FLP)交联网络示意图

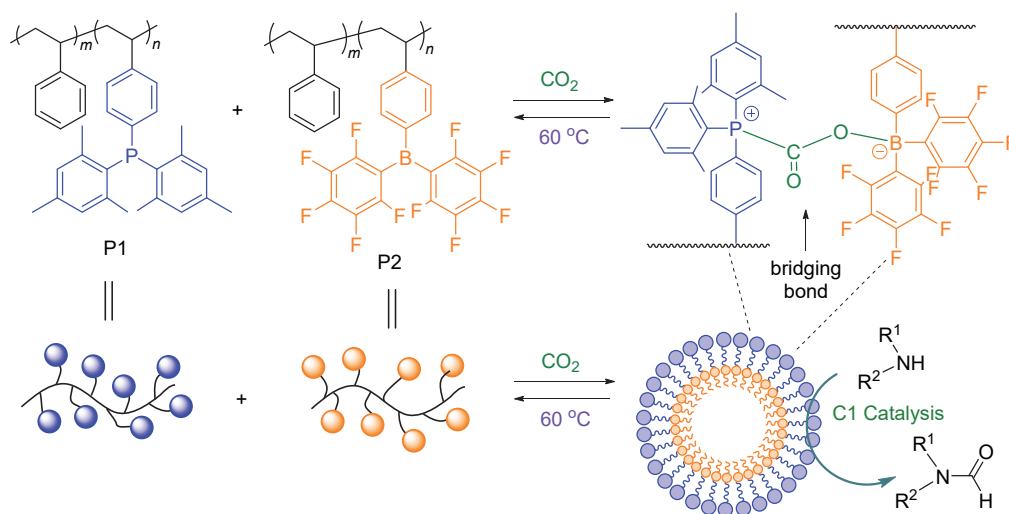
Scheme 5 Preparation of a poly (FLP) crosslinking network by cycloether PSSt-P and PSSt-B

获与释放的功能材料一直备受关注^[40-44]。2018年, 闫强课题组^[40]基于受阻路易斯酸碱对(FLP)原理制备了新一代 CO₂ 响应系统(Scheme 6)。该体系内含有两种聚合物单元, 一种为含硼的苯乙烯型路易斯酸聚合物, 另一种为含磷的苯乙烯型路易斯碱聚合物, 二者共混后由于含硼侧基与含磷侧基上大位阻基团的空间位阻效应而相互排斥, 二元混合物不会发生常规的路易斯酸碱对加合, 但会产生两种基团间的空位, 该空位的形成可以高度活化尺寸、体积适当的气体分子。例如, 当通入 CO₂ 气体时, CO₂ 分子可以分别与硼中心、磷中心键合, 形成 CO₂ 桥联结构, 活化的 CO₂ 分子中存在高能 C=O 双键, 对相应的 CO₂ 气体发生响应性, 实现 CO₂ 触发的胶束化。利用这种方法可大幅缩短对 CO₂ 气体的响应时间, 从第一代的十几分钟缩短为十几秒, 具有快速、可逆的特点。此外, 由于胶束中结合的 CO₂ 具有高活性, FLP 聚合物纳米颗粒可以作为 CO₂ 催化转化的纳米催化剂, 并且具有可循环回收特性。该纳米催化剂可以通过 CO₂ 刺激完成再生过程, 至少能够发生 8 次胶束化, 其对各类胺(二乙胺、吗啉、苯胺、亚胺和咪唑)的催化活性均保持在 80% 以上。总体而言, 该 CO₂ 结合的 FLP 聚合物纳米颗粒可视为可回收的 C1 转化的通用纳米催化平台。

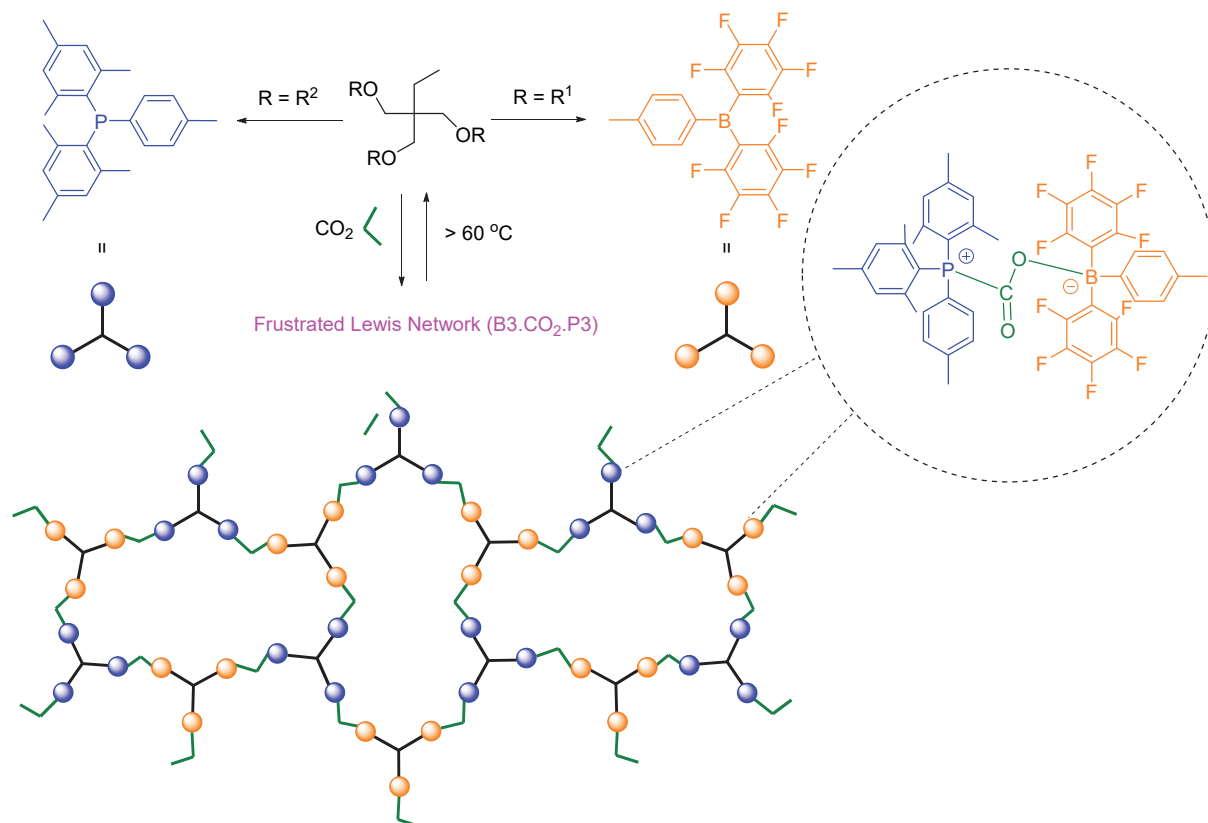
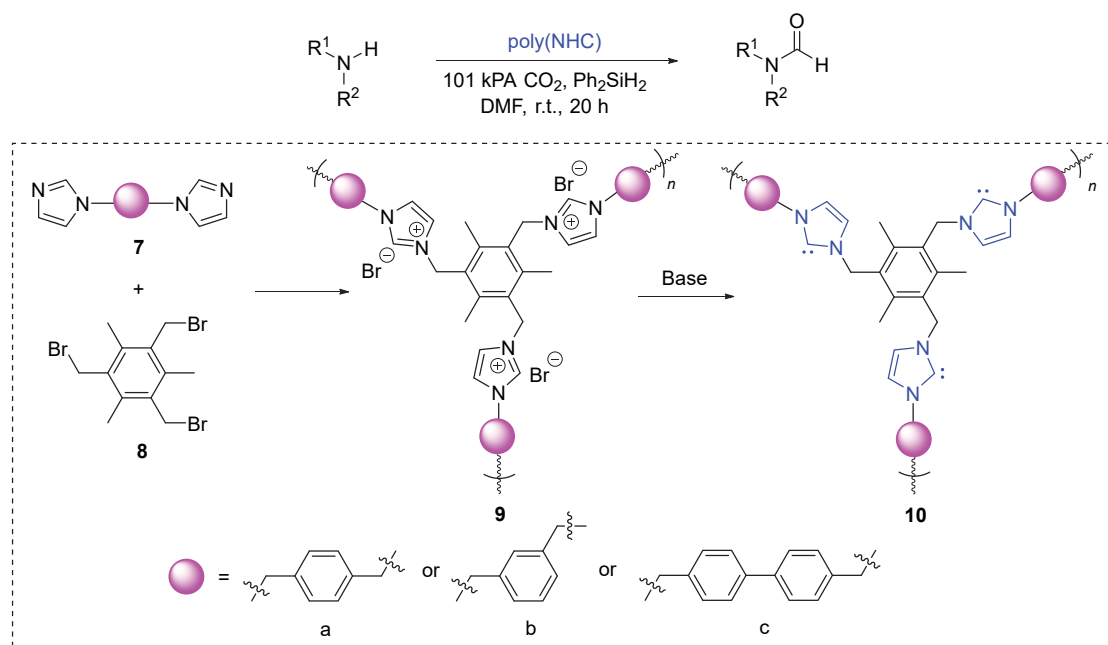
基于受阻路易斯酸碱对与 CO₂ 气体分子间的桥联作用, 该课题组继续将 CO₂ 作为气体胶水, 合成了聚合物凝胶, 提出了“气筑凝胶”的新概念^[41]。该课题组设计了多臂路易斯酸碱对, 由于空间位阻效应, 多臂路易斯酸碱对在溶液中无法形成加合物, 只能形成 FLP。分子间的结构空间, 能够活化 CO₂ 分子, 产生 CO₂ 桥联的聚合物网络结构(Scheme 7)。这种通过 CO₂ 桥连作用形成的硼-磷聚合物网络具有动态可逆的特性。该材料在平衡状态下可以发生热离解, 聚合物分子网络热解为小

分子并释放 CO₂ 气体; 此外, 还可以与其它路易斯酸或碱发生动态交换反应, 赋予该聚合物网络动态变换的特性。并且, 通过调控外部 CO₂ 气体的浓度, 可以改变聚合物的交联度, 进而影响所得凝胶的粘弹性、机械性能以及自愈性能。当 CO₂ 含量较高时, 所形成的凝胶具有极高的粘弹性和机械性能, 拉伸强度超过 3 MPa, 断裂伸长率达 420%。当切断凝胶后, 可通过在断面不断吹扫 CO₂ 气体的方式实现凝胶的自愈, 且空气中微量 CO₂ 气体即可使其达到 65% 的修复率。鉴于 FLP 可以活化广泛的气体分子(例如 H₂, CO, NO, NO₂ 和 SO₂)^[42], 该课题组认为这种将 FLP 化学与气体小分子相结合的策略将为制造气体调节动态材料建立一个通用平台。

除 FLP 以外, 单独的 LB 也能实现对 CO₂ 的捕获。N-杂环卡宾(NHCs)是常见的一类路易斯碱, 由于其较高反应活性和较长的寿命而成为研究最广泛的碳烯之一。NHCs 不仅在过渡金属有机化学中是有效的配体, 而且能够高效捕获 CO₂ 等小分子^[43-44]。NHCs 催化反应活性已经得到了较为全面的研究, 包括酯交换、Claisen 重排、环加成反应^[45]、氢气活化^[46]。此外, NHCs 与路易斯酸组合的 LP 催化剂陆续应用在聚合反应中。由于 NHCs 的多功能性, 研究人员期望将 NHC 引入到聚合物中, 从而制备可循环回收的大分子催化剂。据报道, 在聚合物中有选择性地放置 NHC 位点是一种有效的 CO₂ 捕获策略, 可以提高气体分子局部密度, 有效调节 CO₂ 的电子密度^[47]。通常聚合物卡宾 Poly(NHCs)可以通过功能单体聚合或聚合后修饰来合成。Ying 等^[48]制备了聚合物负载 NHCs, 他们首先利用 A₂+B₃ 缩聚反应合成了聚咪唑盐, 其中 A₂ 为具有不同间隔基团的双功能咪唑, B₃ 单体为 2,4,6-三溴甲基三甲基苯(Scheme 8)。所得到的咪唑盐在强碱的作用下转化为聚合物 NHC, 该聚合物卡宾



图式 6 基于聚合物 FLP (P1 和 P2) 的第二代 CO₂ 响应系统
Scheme 6 Second-generation CO₂-responsive system based on polymer-FLP (P1 and P2)

图式 7 三叶状受阻路易斯酸碱对形成 CO_2 动态交联的聚合物网络Scheme 7 Formation of dynamic CO_2 -cross-linked polymer networks based on trefoil-like frustrated Lewis pair图式 8 poly(NHC)的合成以及 poly(NHC)催化胺与 CO_2 的制备甲酰胺Scheme 8 Synthesis of poly(NHC) and poly(NHC)-catalyzed CO_2 reduction to formamid with amine

可用做 Suzuki 偶联反应的配体. 该课题组还发现, 聚咪唑盐 **9a** 能够高效催化酮和亚胺的硅氢化反应^[49]. 随后, 该课题组和 Zhang 等^[50]发现聚合物卡宾 **10a** 可以作为二

氧化碳还原的有机催化剂. 在该类 poly(NHC)催化剂作用下, 伯胺或仲胺化合物可以与 CO_2 反应制备甲酰胺, 而且催化剂经 NaH 作用可以完成大分子催化剂的再生

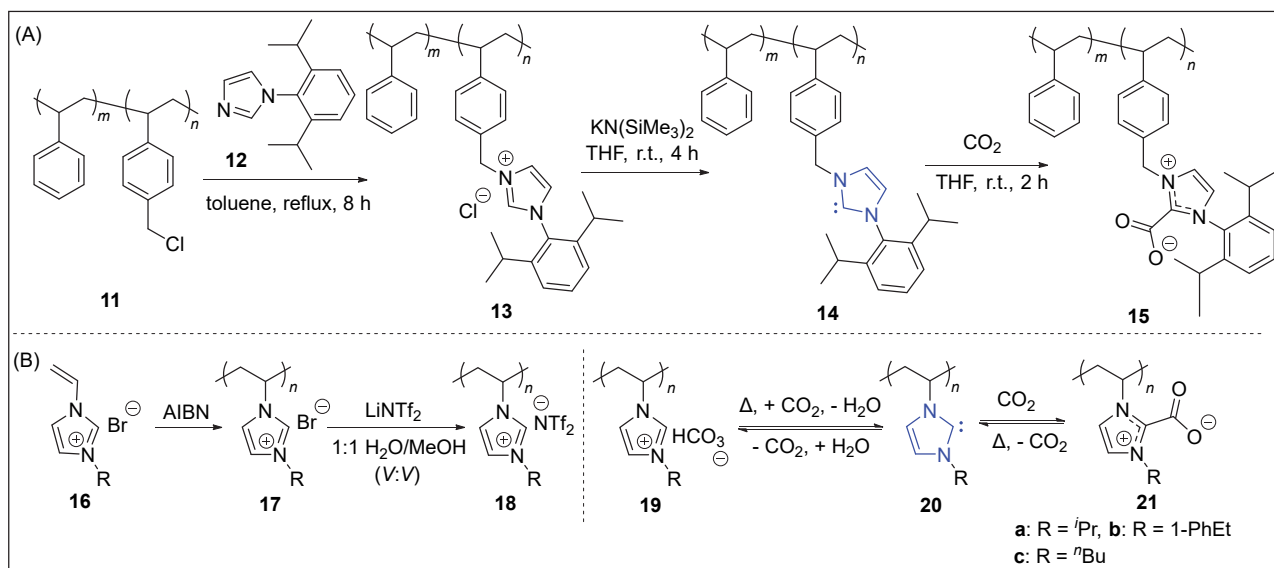
过程.

2009 年, 吕小兵课题组^[51]采用自由基聚合法制备了苯乙烯与 4-乙烯基氯化苄的共聚物. 该共聚物作为前驱体与咪唑 **12** 反应, 得到了聚咪唑盐. 聚咪唑盐在 $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ 作用下, 一步法制备了 $\text{poly}(\text{NHC})$ (Scheme 9A). 研究表明, $\text{poly}(\text{NHC})$ 对 CO_2 的活化是可逆的, 在惰性气氛下和较高温度 (140°C) 下能够释放 CO_2 ; 当降低温度后, 又可以重新捕获 CO_2 , 且捕获效率仅略有下降. 随后, Taton 等^[52]设计合成了三种具有不同侧基的 $\text{poly}(\text{NHCs})$, 并研究了其与 CO_2 之间的催化活性. 如 Scheme 9B 所示, 首先乙烯基咪唑盐 **16** 经自由基聚合后制备聚咪唑盐 **17**, 其中聚咪唑盐的抗衡阴离子可以通过离子交换反应而改变. 例如, 聚咪唑盐 **17** 与双(三氟甲烷磺酰亚胺) (LiNTf_2) 进行阴离子交换, 从而制备抗衡阴离子为 $-\text{NTf}_2$ 的聚咪唑盐 **18**. 聚咪唑盐在强碱作用下一步法可以制备 $\text{poly}(\text{NHC})$ **20**. 研究表明, 该类聚合物卡宾可以催化酯交换反应和安息香缩合反应. 遗憾的是, 该类聚合物卡宾对空气敏感, NHC 会发生部分降解, 导致催化剂不能重复使用. 为了避免这种降解, 作者利用 $\text{poly}(\text{NHC})$ 与 CO_2 加合物 (**21**) 作为催化剂进行了同样的反应, 从而提高了聚合物催化剂的可重复使用性. 其中抗衡离子为碳酸氢根的聚咪唑盐 **19** 在空气中可以稳定存在^[53-54], 当温度升高时, 通过释放 CO_2 能够原位生成 $\text{poly}(\text{NHC})$, 这种方法使得合成和处理的难度大大降低, 但原位生成卡宾依旧需要苛刻的反应条件, 这限制了生产效率. 因此, 作者主要是采用新制备的卡宾与 1 个大气压的 CO_2 反应, 一步法制备 $\text{poly}(\text{NHC})$ 与 CO_2 加合物.

目前 $\text{poly}(\text{NHC})$ 的应用主要集中在催化方面, 但其优异的路易斯碱性在制备新型功能材料方面也显示出明显的潜力. Chen 和 Hong 等^[55]研究了 $\text{poly}(\text{NHC})$ 与富勒烯 (C_{60}) 的加合体系 (Scheme 10). C_{60} 具有一定的路易斯酸性, 能够与路易斯碱性的 $\text{poly}(\text{NHC})$ 结合得到加合物. 聚合物链中未被 C_{60} 反应的 NHC 基团通过与 HBr 反应得到了抗衡离子为溴离子的咪唑盐. 经 C_{60} 修饰后的聚咪唑盐离子液体的分子量远高于其前体, 这表明 C_{60} 基团之间存在聚集. 通过紫外光谱表征, C_{60} 在聚合物链中的掺入率高达 69.3%, 这是其他体系未达到过的掺入水平. 通过差示扫描量热法 (DSC) 可以观察到, $\text{poly}(\text{NHC}-\text{C}_{60})$ 在加热时通过二聚发生交联反应, 具有热固性. 结合后来的研究, 这些聚合物在光学聚合物器件的应用中具有很大的潜力^[56].

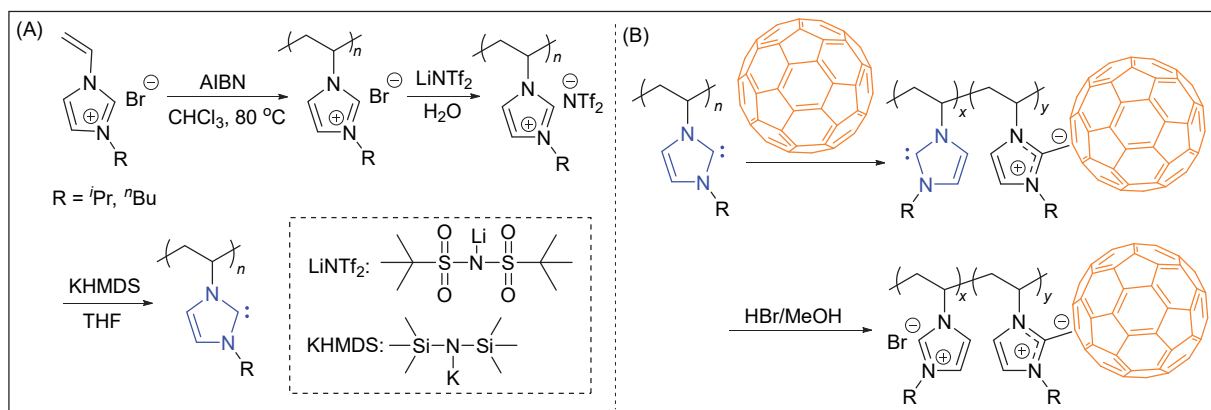
3 LPP 合成拓扑聚合物的研究进展

分子刷是在线性聚合物主链上高密度接枝侧链的聚合物刷, 属于一维聚合物刷. 独特的结构使得分子刷具有典型的蠕虫构象、显著的链端效应、精确可调的长径比和独特的刺激响应性, 在药物输送、光电子、传感器、刺激-响应材料、催化领域具有较强的应用潜力^[57-58]. 分子刷的制备主要有三种策略, 即 “Grafting-from” (由大引发剂接枝聚合)、“Grafting-to” (将侧链连接到主链上) 和 “Grafting-through” (大分子单体聚合). 其中, 在合成具有可调侧链长度和结构明确且致密的分子刷时, “Grafting-from” 的方法更有吸引力^[59-60]. 目前, 可控自由基聚合、离子聚合和配位聚合均已成功合成不同组成



图式 9 (A) $\text{poly}(\text{NHC})$ 的合成及 CO_2 捕获过程, 以及 (B) 聚咪唑盐离子液体和 $\text{poly}(\text{NHC})$ - CO_2 加合物的制备

Scheme 9 (A) Synthesis of $\text{poly}(\text{NHC})$ and the subsequent capture of CO_2 , and (B) synthesis of polyimidazole salt ionic liquid and the preparation of $\text{poly}(\text{NHC})$ - CO_2 adduct



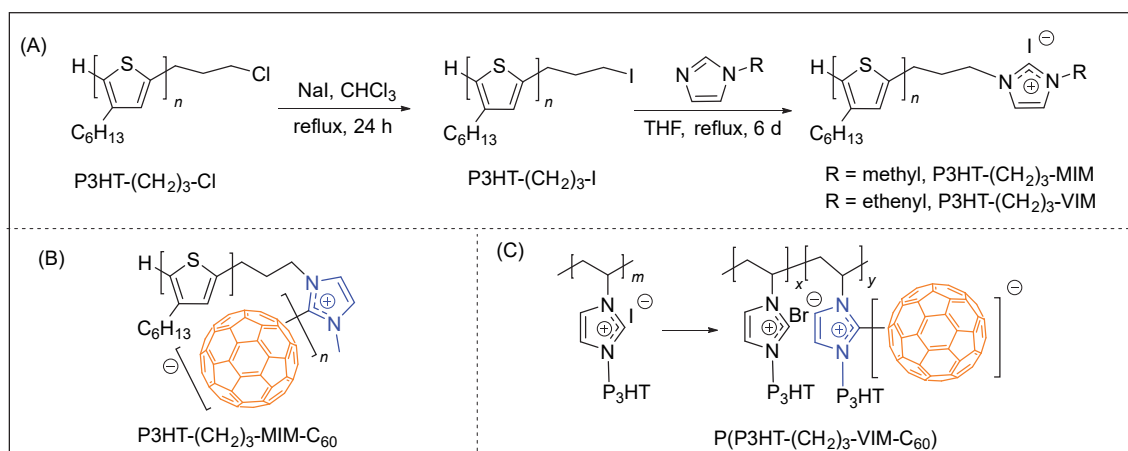
图式 10 (A) poly(RNHC) (R = *i*-Pr, *n*-Bu)的合成以及(B) poly(RNHC)与 C₆₀形成的路易斯酸碱加合物

Scheme 10 (A) Synthetic route to poly(RNHC) (R = *i*-Pr, *n*-Bu), and (B) polymeric Lewis adducts between the poly(*N*-heterocyclic carbene) [poly(NHC)] and C₆₀

和拓扑结构的聚合物分子刷^[61]。近年来, LPP 作为一种新颖而强大的聚合方式, 在制备分子刷或其它特殊拓扑结构的聚合物方面的应用也引起了研究者的关注^[15]。2017 年, Chen 课题组^[62]设计并合成了两种末端具有不同咪唑基的聚合物 P3HT-(CH₂)₃-MIM 和 P3HT-(CH₂)₃-VIM(Scheme 11A)。利用 LB(P3HT-NHC)与全碳 LA(C₆₀)之间的瞬时加合反应, 简单地将这种供体聚合物 LB 与 C₆₀ 混合迅速合成了 P3HT-(CH₂)₃-MIM-C₆₀(Scheme 11B)。另外, P3HT-(CH₂)₃-VIM 带有可聚合的乙烯基, 利用自由基聚合, 采用“Grafting-through”的策略能够成功地将大分子 P3HT-(CH₂)₃-VIM 聚合成一种新型分子刷 P[P3HT-(CH₂)₃-VIM], 该聚合物由聚乙烯基咪唑基主链和 P3HT 侧链组成(Scheme 11C)。作者探究了经 C₆₀ 掺杂后刷状聚合物的热行为、电子吸收和发射性能。研究表明, 当聚合物的拓扑结构从线性变为刷状结构时, C₆₀ 的引入提高了 P3HT 侧链聚合物的结晶度和 *T_m*。有

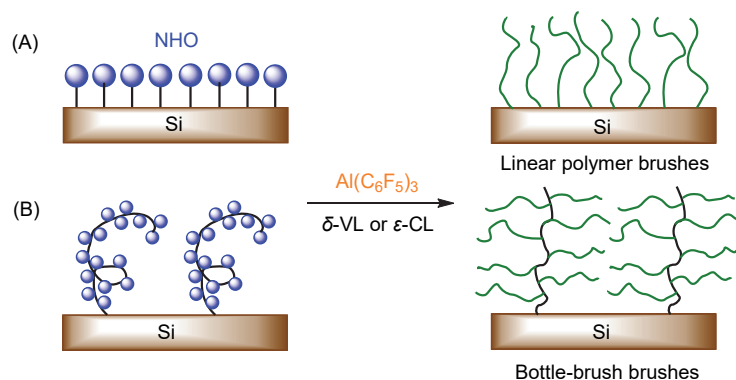
趣的是, 通过 LA/LB 相互作用制备的给-受体加合物扩展了聚噻吩的发光波长范围, 提高了半导体聚合物激子的生成效率, 为控制有机光伏中 D/A 有源层结构域的形态提供了新方法。

氮杂环烯烃(NHO)/Al(C₆F₅)₃ 作为常用的 LPs 催化剂能够高活性催化甲基丙烯酸酯加成聚合^[10,63-64]和内酯开环聚合^[65]。受 NHO/Al(C₆F₅)₃ 催化体系的启发, 张宁课题组^[66]开发了一种新型的 LP 介导的表面引发聚合(surface-initiated polymerization, SIP), 能够在平面基底上制备具有不同厚度的聚合物涂层。作者开发了两种 SIP 引发体系, 其中一种是具有 NHO 末端的自组装单分子层催化剂(SAMs)(Scheme 12A), 另一种是表面附着 NHOs 功能基团的聚乙烯宏观引发剂。这两种催化剂在与强路易斯酸 Al(C₆F₅)₃ 共同作用下, 均能够催化内酯(δ -VL 和 ϵ -CL)的开环聚合, 最终分别制备了表面线性聚合物刷和瓶刷聚合物(bottle-brush brushes, BBBs)



图式 11 (A) P3HT-(CH₂)₃-MIM 和 P3HT-(CH₂)₃-VIM 的合成, (B) P3HT-(CH₂)₃-MIM 与 C₆₀形成的加合物, 以及(C)刷状聚合物 P[P3HT-(CH₂)₃-VIM-C₆₀]的合成

Scheme 11 (A) Synthetic routes of P3HT-(CH₂)₃-MIM and P3HT-(CH₂)₃-VIM, (B) linked D-A adduct of P3HT-(CH₂)₃-MIM-C₆₀, and (C) the polymer brush of P[P3HT-(CH₂)₃-VIM-C₆₀]



图式 12 LP 介导的两种表面引发聚合(SIP)制备线性聚合物刷和瓶刷聚合物

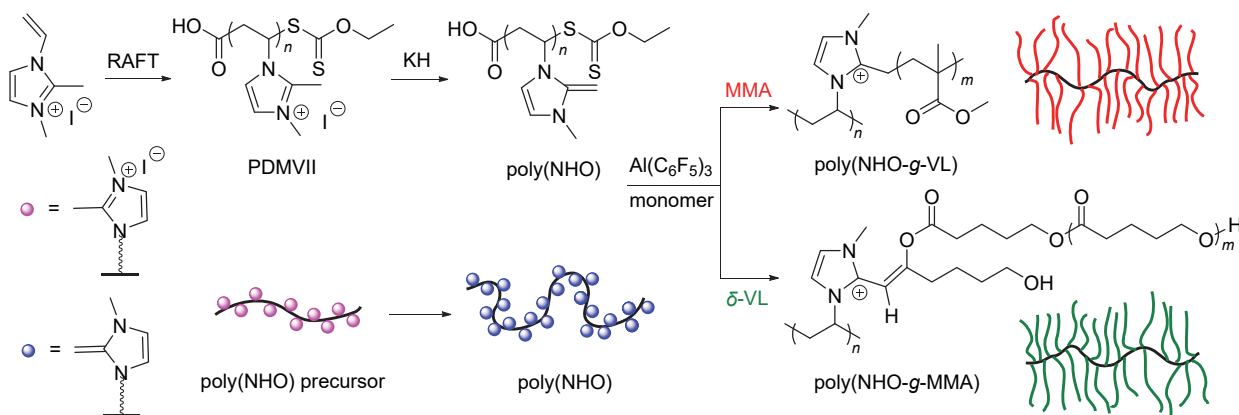
Scheme 12 Preparation of linear polymer brushes and bottle-brush brushes via LPP using SIP-initiating systems (A) the combination of self-assembled monolayers (SAMs) with NHO ends, (B) surface-attached macroinitiators bearing NHOs

(Scheme 12B. 由于 NHO/ $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 催化体系对水分和空气的极端敏感性以及致密刚性的 SAMs 可能限制了末端 NHO 对 $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 活化的 δ -VL 单体的亲核进攻, 因此引发体系在硅基板上仅覆盖了 12 nm 厚的聚合物涂层, 只能制备低接枝密度的 PVL 分子刷. 采用第二种宏观聚合物引发体系可以显著提高接枝密度, 使整个硅基板覆盖均匀, 分子刷涂层厚度随着聚合时间从 256 nm 增加到 463 nm. 此外, 利用该方法成功制备了厚度达 435 nm 的 PCL 瓶刷聚合物和 550 nm 的 PVL-*b*-PCL 嵌段瓶刷聚合物. 动态接触角测量表明, 聚合物刷的表面亲/疏水性强烈依赖于接枝密度, PVL($77 \pm 4^\circ$)或 PCL($88 \pm 5^\circ$)接枝的聚合物刷的接触角显著大于线形聚合物 PVL($63 \pm 2^\circ$)和 PCL($72 \pm 3^\circ$).

2019 年, 张宁课题组^[67]以 *N*-乙烯基咪唑碘化物为原料, 通过 RAFT 聚合, 在强碱存在下连续脱质子反应, 首次制备了聚(*N*-杂环烯烃)[Poly(NHO)]大分子引发剂. Poly(NHO)与 $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 共同作用下, 高效引发了甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 δ -戊内酯(δ -VL)的聚合, 通过

“Grafting-from”的方式沿主链骨架接枝聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或 P(δ -VL)侧链(Scheme 13). poly(NHO)/ $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 催化体系在接枝聚合中表现出较高的反应活性, 可以快速制备侧链均匀的分刷. 核磁共振(NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)、原子力显微镜(AFM)和聚合动力学研究表明了侧链的成功接枝. 高密度的接枝导致侧链空间排斥力增大, 迫使聚合物骨架表现出拉伸构象. 此外, DSC 表征表明分子刷的玻璃化转变温度(T_g)明显高于线性聚合物. 该方法为 LPP 的应用提供了新方向, 制备了主链和侧链明确的聚合物分子刷, 显示了其在合成特殊拓扑结构的纳米聚合物方面的潜力.

2022 年, 张越涛和张望清课题组^[68]使用有机铝化合物作为 Lewis 酸($\text{Bu}_2\text{Al}(\text{BHT})$)和氮杂环烯烃(NHO)作为 Lewis 碱组成的受阻 Lewis 酸碱对(FLP)催化丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯(DMAEA)和甲基丙烯酸三氟乙酯(TFEMA)混合单体聚合, “一锅一步”实现了嵌段共聚物的合成, 得到 PDMAEA-*b*-PTFEMA 两嵌段共聚物(diblock copolymers, di-BCP). 有趣的是, 该过程还实现



图式 13 poly(NHO)的合成及 P(δ -VL)和 PMMA 侧链分子刷的合成示意图

Scheme 13 Synthesis of poly(NHO) and schematic diagram of molecular brush with side chain of P(δ -VL) and PMMA, respectively

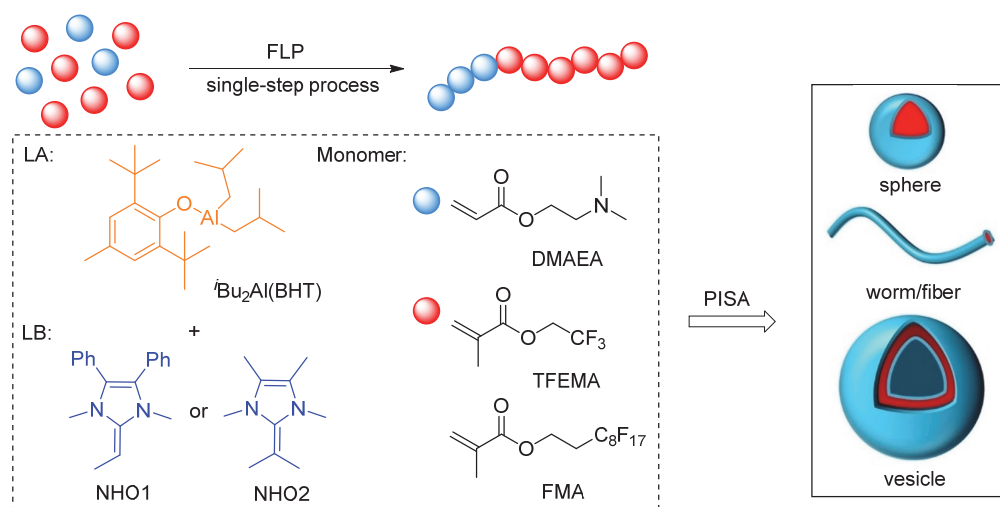
了聚合物自组装, 制备了聚合物纳米组装体(Scheme 14). 通过调整疏溶剂部分 PTFEMA 的聚合度可得到一系列不同形态的 BCP 纳米组装体, 比如固定 PDMAEA 聚合度为 75, 当 PTFEMA 聚合度由 265 提高到 310 时, 聚合物形态由球型(sphere)变成了蠕虫型(worm), 当聚合度进一步提高到 400 时, 聚合物形态则变成囊泡型(vesicle). 此外, 使用 $t\text{Bu}_2\text{Al}(\text{BHT})/\text{NHO-2}$ 体系催化 DMAEA 和 FMA 混合物共聚, 只需 2 min 即可一步合成 di-BCP 纳米纤维. 这些结果表明, LP 聚合诱导自组装(LP in Polymerization-induced self-assembly, LP-PISA)能够从单体混合物中快速一步合成不同形态的聚合物纳米颗粒, 这可能为实现聚合物纳米颗粒的大规模合成提供一种途径.

4 总结与展望

系统综述了近年来大分子 LPs 和 LPP 在材料化学应用中的研究进展, 阐述大分子 LAs 和 LBs 在聚合物科学中的应用, 展望了该领域进一步发展的潜力. 首先综述了路易斯酸碱对构筑超分子聚合物网络的研究进展, 将路易斯酸碱对的概念扩展到聚合物框架, 获得了一类新型动态超分子聚合物材料, 促进了超分子非共价相互作用的多样性. 更具体地说, 借助 LA-LB 加合物的动态相互作用制备了可逆交联硅胶, 通过调节 LA/LB 相互作用的强度可以大范围调整所得聚合物网络的机械性能(即从软弹性体到脆性玻璃材料). 大位阻 LA/LB 形成受阻路易斯酸碱对(FLP), 不仅可以用于小分子的活化与催化, 这种独特的 FLP 化学还能够实现特异性和可触发的化学反应, 例如向受阻大分子 FLP 溶液添加小分子 DEAD 时可以发生凝胶化得到超分子聚合物网络, 或者

通过大分子 FLP 对环氧化合物的开环触发凝胶化得到共价交联聚合物. 值得一提的是, 这些凝胶材料在外界刺激下可以发生降解反应, 这种路易斯酸碱对的络合作用为制备可持续性刺激响应材料提供了一种新的思路. 其次, 综述了在聚合物链中加入路易斯酸性和碱性基团可以制备气体捕获的智能材料以及单独的大分子 Poly(NHC)催化活化小分子(例如 CO_2 , C_{60})的研究进展. 在聚合物框架上负载 LA/LB, 将 FLP 化学与气体相结合, 制备了具有粘弹性、力学和自愈性能的凝胶材料, 为制造气体调节动态材料提供了新思路. 最后总结了 LPs 和 LPP 在拓扑聚合物合成上的应用, LPP 作为一种高效可控的新型聚合方式, 在拓扑聚合物合成上具有很大的发展前景, 能够快速制备侧链接枝均匀的聚合物刷. 此外, LP 在聚合诱导自组装方面也崭露头角, 通过调节聚合度实现对聚合物自组装形态的控制(即球形 $\rightarrow$ 蠕虫 $\rightarrow$ 囊泡). 总之, LPs 和 LPP 在材料化学方面的应用为新型功能高分子材料的合成提供了新方向.

尽管 LPs 和 LPP 在材料化学方面的研究取得了一定的进展, 尤其是在构建动态聚合物网络、 CO_2 捕获和释放以及合成拓扑聚合物方面, 但目前仍处于起步阶段, 还存在很多的不足与挑战. 例如, LPs 介导的刺激响应型聚合物不稳定, 在空气中容易发生降解和水解; 以 poly(NHC)为代表的聚合物基催化剂循环回收次数有限, 且合成不易; LPP 合成的拓扑聚合物结构有限等. 因此, 我们认为未来 LPs 和 LPP 作为一个新平台来推进材料化学的发展将面临以下挑战: (1)拓展可逆/动态相互作用的 LA 和 LB 作为聚合单体单元的种类, 构建更多具有性能可调或响应性的新型功能聚合物, 提高刺激响应型聚合物的稳定性; (2)开发可持续和循环利用的聚合物基



图式 14 $t\text{Bu}_2\text{Al}(\text{BHT})/\text{NHO}$ 一锅一步法制备 PISA 策略示意图
Scheme 14 Preparation of PISA catalyzed by $t\text{Bu}_2\text{Al}(\text{BHT})/\text{NHO}$ via a one-pot reaction

LA/LB 型催化剂; (3) 拓展 LPP 在拓扑聚合物合成上的应用, 制备其他形态的拓扑聚合物, 丰富聚合物的拓扑结构。

References

- [1] Lewis, G. N. *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Co., New York, **1923**.
- [2] Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* **2006**, *314*, 1124.
- [3] Stephan, D. W. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306.
- [4] Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400.
- [5] Scott, D. J.; Fuchter, M. J.; Ashley, A. E. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5689.
- [6] Meng, W.; Feng, X.; Du, H. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 191.
- [7] Hong, M.; Chen, J.; Chen, E. Y. X. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 10551.
- [8] McGraw, M. L.; Chen, E. Y. X. *Macromolecules* **2020**, *53*, 6102.
- [9] Zhang, Y.; Miyake, G. M.; John, M. G.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Chen, E. Y. X. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9119.
- [10] Jia, Y.-B.; Wang, Y.-B.; Ren, W.-M.; Xu, T.; Wang, J.; Lu, X.-B. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1966.
- [11] McGraw, M. L.; Clarke, R. W.; Chen, E. Y. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5969.
- [12] Wang, H.; Wang, Q.; He, J.; Zhang, Y. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 3597.
- [13] Zhang, Y.; Miyake, G. M.; Chen, E. Y. X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 10158.
- [14] Wang, X.-J.; Hong, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 2664.
- [15] Song, Y.; He, J.; Zhang, Y.; Gilsdorf, R. A.; Chen, E. Y. X. *Nat. Chem.* **2022**, *15*, 366.
- [16] Zhao, W.; He, J.; Zhang, Y. *Sci. Bull.* **2019**, *64*, 1830.
- [17] Bai, Y.; Zhang, Y. *Acta Polym. Sin.* **2019**, *50*, 233 (in Chinese). (白云, 张越涛, 高分子学报, **2019**, *50*, 233.)
- [18] Xu, T.; Li, C. *Prog. Chem.* **2015**, *27*, 1087 (in Chinese). (徐铁齐, 李长宏, 化学进展, **2015**, *27*, 1087.)
- [19] Xu, T.; Chen, E. Y. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1774.
- [20] Guan, Y.; Chang, K.; Sun, Q.; Xu, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 1326 (in Chinese). (管怡雯, 常克俭, 孙千林, 徐信, 有机化学, **2022**, *42*, 1326.)
- [21] Wang, B.; Ji, H.; Li, Y. *Acta Polym. Sin.* **2020**, *51*, 1104 (in Chinese). (王彬, 季鹤源, 李悦生, 高分子学报, **2020**, *51*, 1104.)
- [22] Jia, Y.-G.; Jin, J.; Liu, S.; Ren, L.; Luo, J.; Zhu, X. X. *Biomacromolecules* **2018**, *19*, 626.
- [23] Yang, Y.; Urban, M. W. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5*, 1800384.
- [24] Yan, X.; Wang, F.; Zheng, B.; Huang, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6042.
- [25] Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. *Nature* **2008**, *451*, 977.
- [26] Li, C.-H.; Zuo, J.-L. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1903762.
- [27] Burattini, S.; Greenland, B. W.; Merino, D. H.; Weng, W.; Seppala, J.; Colquhoun, H. M.; Hayes, W.; Mackay, M. E.; Hamley, I. W.; Rowan, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12051.
- [28] Nakahata, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 511.
- [29] Urban, M. W.; Davydovich, D.; Yang, Y.; Demir, T.; Zhang, Y.; Casabianca, L. *Science* **2018**, *362*, 220.
- [30] Yolsal, U.; Horton, T. A. R.; Wang, M.; Shaver, M. P. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *111*, 101313.
- [31] Hou, Q.; Liu, L.; Møllerup, S. K.; Wang, N.; Peng, T.; Chen, P.; Wang, S. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6467.
- [32] Møllerup, S. K.; Wang, S. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3537.
- [33] Kristensen, T. E.; Hansen, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 3179.
- [34] Wang, M.; Nudelman, F.; Matthes, R. R.; Shaver, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14232.
- [35] Dodge, L.; Chen, Y.; Brook, M. A. *Chemistry* **2014**, *20*, 9349.
- [36] Vidal, F.; Lin, H.; Morales, C.; Jäkle, F. *Molecules* **2018**, *23*, 405.
- [37] Vidal, F.; Gomezcoello, J.; Lalancette, R. A.; Jäkle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15963.
- [38] Yolsal, U.; Horton, T. A. R.; Wang, M.; Shaver, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12980.
- [39] Birkmann, B.; Voss, T.; Geier, S. J.; Ullrich, M.; Kehr, G.; Erker, G.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2010**, *29*, 5310.
- [40] Chen, L.; Liu, R.; Yan, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 9336.
- [41] Chen, L.; Liu, R.; Hao, X.; Yan, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 264.
- [42] Stephan, D. W. *Science* **2016**, *354*, aaf7229.
- [43] Smith, C. A.; Narouz, M. R.; Lummis, P. A.; Singh, I.; Nazemi, A.; Li, C.-H.; Crudden, C. M. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4986.
- [44] Van Audsall, B. R.; Glass, J. L.; Wiggins, K. M.; Aarif, A. M.; Louie, J. J. *Org. Chem.* **2009**, *74*, 7935.
- [45] Grossmann, A.; Enders, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 314.
- [46] Holschumacher, D.; Bannenberg, T.; Hrib, C. G.; Jones, P. G.; Tamm, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428.
- [47] Huang, K.; Zhang, J.-Y.; Liu, F.; Dai, S. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9079.
- [48] Zhang, Y.; Zhao, L.; Patra, P. K.; Hu, D.; Ying, J. Y. *Nano Today* **2009**, *4*, 13.
- [49] Tan, M.; Zhang, Y.; Ying, J. Y. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1390.
- [50] Riduan, S. N.; Ying, J. Y.; Zhang, Y. *J. Catal.* **2016**, *343*, 46.
- [51] Zhou, H.; Zhang, W.-Z.; Wang, Y.-M.; Qu, J.-P.; Lu, X.-B. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5419.
- [52] Pinaud, J.; Vignolle, J.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1900.
- [53] Coupillaud, P.; Pinaud, J.; Guidolin, N.; Vignolle, J.; Fèvre, M.; Veaudecenne, E.; Mecerreyes, D.; Taton, D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4530.
- [54] Coupillaud, P.; Vignolle, J.; Mecerreyes, D.; Taton, D. *Polymer* **2014**, *55*, 3404.
- [55] Hong, M.; Chen, E. Y.-X. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 1741.
- [56] Wang, Y.; Hong, M.; Bailey, T. S.; Chen, E. Y.-X. *Molecules* **2017**, *22*, 1564.
- [57] Li, Z.; Tang, M.; Liang, S.; Zhang, M.; Biesold, G. M.; He, Y.; Hao, S.-M.; Choi, W.; Liu, Y.; Peng, J.; Lin, Z. *Prog. Polym. Sci.* **2021**, *116*, 101387.
- [58] Verdusco, R.; Li, X.; Pesek, S. L.; Stein, G. E. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2405.
- [59] Feng, C.; Li, Y.; Yang, D.; Hu, J.; Zhang, X.; Huang, X. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1282.
- [60] Pelras, T.; Mahon, C. S.; Müllner, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 6982.
- [61] Xie, G.; Martinez, M. R.; Olszewski, M.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. *Biomacromolecules* **2019**, *20*, 27.
- [62] Wang, Y.; Hong, M.; Bailey, T. S.; Chen, E. Y. X. *Molecules* **2017**, *22*, 1564.
- [63] Wang, Q.; Zhao, W.; Zhang, S.; He, J.; Zhang, Y.; Chen, E. Y. X. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3571.
- [64] Bai, Y.; He, J.; Zhang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 17230.
- [65] Wang, Q.; Zhao, W.; He, J.; Zhang, Y.; Chen, E. Y.-X. *Macromolecules* **2017**, *50*, 123.
- [66] Hou, L.; Liang, Y.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Dong, D.; Zhang, N. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 65.
- [67] Chen, S.; Hou, L.; Wang, Q.; Dong, D.; Zhang, N. *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 5470.
- [68] Li, C.; Zhao, W.; He, J.; Zhang, Y.; Zhang, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202448.

(Lu, Y.)