

分类号: O62

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220620107

题 目 新型含 1-(2-苯并噁唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)-2-吡啶基桥联
双核稀土金属烷基配合物的合成及性能研究

TITLE Synthesis and Properties of Dinuclear Rare-Earth Metal
Complexes Bridged by 1-(2-Benzoxazolyl)-3-(Dimethylaminomethyl
ene)-Indol-2-yl Ligand

学生姓名: 黄 华

指导教师: 王绍武 教授

专 业: 化学

研究方向: 金属有机配合物及绿色有机合成

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

黄华

日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

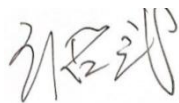
本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：



指导教师签名：



日期：2025 年 6 月 6 日

日期：2025 年 6 月 6 日

新型含 1-(2-苯并噁唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)-2-吡啶基 桥联双核稀土金属烷基配合物的合成及性能研究

摘 要

本文设计合成了 1-(2-苯并噁唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)-吡啶基配体前驱体 HL [$L = 1-(2-C_7H_4NO)-3-((CH_3)_2NCH_2)C_8H_4N$]。无水无氧条件下，在常温的正己烷中，该配体前驱体与稀土金属三烷基化合物 $RE(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ 以 1:1 的摩尔比投料进行反应，以较高的产率合成了一系列新型吡啶基双核稀土金属烷基配合物 $\{[(\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N-L')]Y(CH_2SiMe_3)\} \{[\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N-L]Y(CH_2SiMe_3)_2\}$ (**1**) ($L' = 1-(2-C_7H_4NO)-3-((CH_3)(CH_2)NCH_2)C_8H_4N$) 和 $[(\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N-L) RE(CH_2SiMe_3)_2]_2$ ($RE = Er(\mathbf{2}), Yb(\mathbf{3}), Lu(\mathbf{4})$)，所有配合物均经过单晶 X-射线衍射、元素分析确认结构，抗磁性配合物 **1** 和 **4** 还用核磁共振波谱进行表征。配合物结构中，吡啶基配体前体发生 $C_{indol-2-yl-H}$ 键活化，当金属中心离子半径较小时 (Er, Yb, Lu)，两个吡啶基配体均以 $\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N$ 的配位模式桥连两个中心金属；而当金属离子半径为较大的 Y 时，其中一个配体的 3-二甲胺基上的一个甲基发生 C_{sp^3-H} 键活化桥连两个金属中心。

随后，对该系列双核稀土金属配合物在催化 CO_2 与环氧化物环加成反应的催化性能进行研究。研究表明，双核稀土金属配合物与四丁基溴化铵在 70 °C、常压无溶剂的条件下，协同催化 CO_2 与环氧

化物环加成反应，在 12 h 内以较高的转化率（86%-99%）得到单取代环氧乙烷及其衍生物与 CO₂ 的环加成产物。同时在常压、无溶剂的较为温和条件下（50 °C），双核稀土金属配合物可以与吡啶盐类离子液体 1-丁基-4-甲基吡啶溴化物协同催化单取代环氧化物底物与 CO₂ 的环加成反应，可以高效（3 h 内以 94%-99%的转化率）合成环碳酸酯。该催化体系可以在升高 CO₂ 压力（10 bar）的条件下实现双取代环氧化物与 CO₂ 的环加成反应得到环状碳酸酯（转化率 99%，选择性 99%）。

关键词：稀土金属，双核金属配合物，二氧化碳活化转化，催化，环加成反应

Synthesis and Properties of Dinuclear Rare-Earth Metal Complexes Bridged by 1-(2-Benzoxazolyl)-3-(Dimethylaminomethylene)-Indol-2-yl Ligand

ABSTRACT

In this paper, the 1-(2-benzoxazolyl)-3-(dimethylaminomethylene)-indolyl ligand precursor HL [$L = 1-(2-C_7H_4NO)-3-((CH_3)_2NCH_2)C_8H_4N$] was designed and synthesised. The reactions of this ligand precursor with the rare-earth metal trialkyl compound $RE(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ were carried out with a 1:1 molar ratio to produce a series of novel indolyl dinuclear rare-earth metal hydrocarbyl complexes $\{[(\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N-L')Y(CH_2SiMe_3)]\{[\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N-L]Y(CH_2SiMe_3)_2\}$ (**1**) ($L' = 1-(2-C_7H_4NO)-3-((CH_3)(CH_2)NCH_2)C_8H_4N$) and $[(\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N-L)RE(CH_2SiMe_3)_2]_2$ ($RE = Er$ (**2**), Yb (**3**), Lu (**4**)) under anhydrous oxygen-free conditions at room temperature. All the complexes were subjected to single-crystal X-ray diffraction, elemental analysis and IR spectroscopy for the structural confirmation, the diamagnetic complexes **1** and **4** were additionally characterized by the NMR spectroscopy. In the structure of complexes, the $C_{indol-2-yl-H}$ of the ligand precursor was activated to generated the indol-2-yl carbanion bridging two metal centers,

and the indol-2-yl ligand in the complexes takes $\mu\text{-}\kappa_{\text{N}}:(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1):\kappa_{\text{N}}$ coordination modes when the metal central ions are Er, Yb, Lu. While, in case of Y ion, except the activation of the $\text{C}_{\text{indol-2-yl-H}}$, one of the C-H bond of the 3-dimethylamino group of the ligand was activated to deliver the methylene carbanion bridging the two metal centers.

Subsequently, we investigated the catalytic cycloaddition reactions of CO_2 with epoxides of this series of dinuclear rare earth metal complexes. The experimental results showed that the binary system of the dinuclear rare-earth metal complexes and tetrabutylammonium bromide could synergistically catalyze the cycloaddition reaction at 70 °C in 12 h under atmospheric pressure and neat conditons, and the cycloaddition products of monosubstituted epoxides with CO_2 were obtained with high conversion (86%-99%). Meanwhile, it is found that with cooperation of the 1-Butyl-4-Methylpyridinium bromide as ionic liquid, the dinuclear rare-earth metal complexes can catalyze the cycloaddition of monosubstituted epoxide substrates with CO_2 with high efficiency (94%-99% conversion within 3 h) under mild conditions of 50 °C under atmospheric pressure and neat to provide the cyclic carbonates. The rare-earth metal complexes and the ionic liquid binary catalytic system enable the cycloaddition of disubstituted epoxides with CO_2 under elevated CO_2 pressure (10 bar) with 99% conversion and 99% selectivity.

KEY WORDS: Rare earth metals, dinuclear metal complexes, carbon dioxide activation and transformation, catalysis, cycloaddition reaction

目录

摘 要	I
ABSTRACT	III
目录	V
第 1 章 绪论	1
1.1 稀土金属有机配合物的研究进展	1
1.2 钳型配体及其稀土金属配合物的研究进展	5
1.3 双核稀土金属有机配合物的研究进展	9
1.4 金属有机配合物催化 CO ₂ 和环氧化物反应的研究进展	17
1.4.1 金属有机配合物催化 CO ₂ 与环氧化物共聚	18
1.4.2 金属有机配合物催化 CO ₂ 与环氧化物环加成反应	25
1.5 课题设计思路	30
第 2 章 1-(2-苯并噁唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)-吡啶基双核稀土金属烷基配合物 催化 CO ₂ 与环氧化物环加成反应的反应	31
2.1 引言	31
2.2 实验部分	31
2.2.1 主要药品	31
2.2.2 实验仪器	32
2.2.3 配体前体 HL[L = 1-(2-C ₇ H ₄ NO)-3-((CH ₃) ₂ NCH ₂)C ₈ H ₄ N]的合成与 表征	32
2.2.4 1-(2-苯并噁唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)-吡啶基稀土金属烷基配合 物的合成	34
2.3 结果与讨论	37
2.4 本章小结	42
第 3 章 1-(2-苯并噁唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)-吡啶基双核稀土金属烷基配合物 催化 CO ₂ 与环氧化物环加成反应的反应性能与机理研究	42
3.1 引言	43
3.2 实验部分	43
3.2.1 实验主要药品	43

3.2.2 实验仪器	43
3.2.3 实验方法	44
3.3 结果与讨论	45
3.3.1 稀土金属配合物与季铵盐协同催化 CO ₂ 与环氧化物的环加成反应	45
3.3.2 稀土金属配合物与吡啶盐类离子液体协同催化 CO ₂ 与环氧化物环 加成反应	52
3.3.3 产物表征 (6a-6x)	58
3.4 本章小结	65
第 4 章 总结与展望	66
参考文献	68
附 录	82
附录 1 配合物 1-4 的晶体学参数	82
附录 2 相关化合物的核磁谱图	83

第 1 章 绪论

作为现代化学的重要分支学科,金属有机化学主要研究含有金属-碳键(M-C)或类金属-碳键(M-C*)的化合物及其衍生物的合成、反应及催化转化化学,金属有机化合物通常由过渡金属或主族金属与有机配体通过配位键或共价键结合而成,其独特的电子结构和空间构型赋予了其特殊的物理化学性质^[1]。金属有机化学在材料科学^[2]、生命科学^[3]、能源科学^[4]等领域有着非常广泛的应用。近年来,该领域已从传统的过渡金属-碳键体系逐步扩展到含有氧、氮、磷、硫、硒、碲等杂原子配体的金属有机化合物研究^[5]。

1.1 稀土金属有机配合物的研究简介

稀土金属有机化学作为金属有机化学的重要分支,其发展历程可划分为三个主要阶段。第一阶段为 20 世纪中叶前的起步探索期。1954 年, Wilkinson^[6]首次成功合成并报道了三茂基稀土金属有机配合物(Cp_3RE),这一成果标志着稀土金属有机配合物领域研究的开端。受限于稀土金属配合物对氧气和水气的高度敏感性,以及分离提纯技术的发展,这一时期研究进展相对缓慢。稀土金属有机化合物的合成和表征面临巨大挑战,相关研究多停留在基础探索层面。1963 年, Maginn^[7]等人成功合成了茂基稀土金属氯化物(Cp_2RECl)₂及胺基配合物(Cp_2ErNH_2)₂,为今后稀土金属配合物的研究奠定了基础。第二阶段始于 20 世纪中叶,稀土金属有机化学进入快速发展期。这一阶段的主要特征是:(1)合成方法的突破,成功制备了大量结构新颖的稀土金属配合物;(2)表征技术的进步,使得对配合物深入研究成为可能;(3)反应机理的系统研究,为理解稀土金属有机化合物的化学行为提供了理论基础。进入 21 世纪后,稀土金属有机化学研究进入第三阶段,研究重点转向功能导向的设计合成和应用探索。近年来的主要研究方向有逐渐转向 N_2 、 CO_2 等小分子的活化与转化^[8]、烯烃和内酯等聚合^[9]、不对称催化研究^[10]等。同时,在此过程中开发了大量新型配体,如茂基^[11]、芴基^[12]、吡咯基^[13]、咪唑基^[14]、吡啶基^[15]、喹啉基^[16]、吲哚基^[17]、异吲哚^[18]、噁唑(啉)基^[19]、亚胺基^[20]、 β -二亚胺基^[21]、芳氧基^[22]、胍基^[23]、脒基^[24]、酰胺基^[25]、亚膦酰胺基^[26]、吗啉基^[27]、胺基^[28]、噻唑基^[29]等,这些多元化极大的丰富了金属

有机配合物体系。随着研究的不断深入,稀土金属有机化学在解决能源、环境等重大科学问题方面将发挥更加重要的作用。

2018 年,王绍武教授课题组^[30]报道了由不对称中性吡咯基官能化 β -二亚胺基配体稳定的稀土金属双烷基配合物 **I-1** – **I-4**, 并研究其与吡啶及衍生物、不饱和有机小分子以及单质硫的反应性。其中,当该配合物与吡啶及其衍生物反应会发生配体交换、 C_{sp^2} -H 键活化和 C_{sp^3} -H 键活化,生成一系列含吡啶衍生物的稀土金属配合物。当其与苯乙炔反应时,发生苯乙炔的 C_{sp} -H 键活化。值得注意的是,当其与单质硫发生反应时, β -二亚胺基骨架的 C_{sp^2} -H 键的发生氧化反应(图 1-1)。

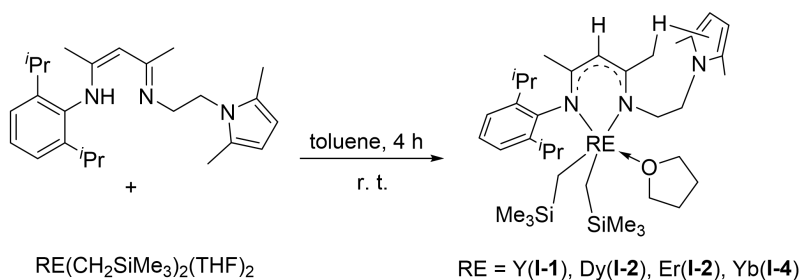


图 1-1 由中性吡咯基官能化 β -二亚胺基配体支持的稀土金属双烷基配合物的合成

Figure 1-1 Synthesis of rare-earth metal dialkyl complexes supported by a neutral pyrrolyl-functionalized β -diketiminato ligand

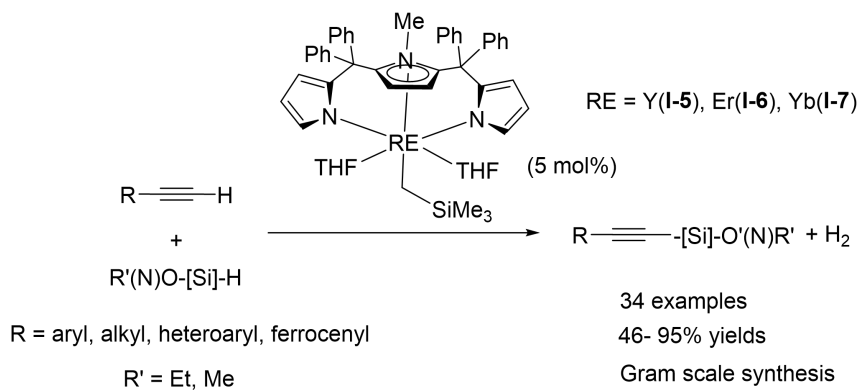


图 1-2 稀土金属配合物催化末端炔烃与 O/N 基单氢硅烷的脱氢偶合

Figure 1-2 Dehydrogenative coupling of terminal alkynes with O/N-based monohydrosilanes catalyzed by rare-earth metal complexes

2020 年,朱先翠教授课题组^[31]设计合成了一系列的由三吡咯烷基配体支撑的稀土金属烷基配合物 **I-5** – **I-7**, 其可以高效催化末端炔烃和烷氧基硅烷或胺基硅烷的交叉脱氢偶联反应。该催化体系中底物适用性广,官能团耐受性强,催化

反应可以拓展为克级反应, 该方法是高效制备多种烷氧基硅基炔烃和胺基硅基炔烃的有效策略之一 (图 1-2)。

2024 年, 朱先翠教授课题组^[32]报道了利用稀土金属三烷基配合物 $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (**I-8**) 在温和的条件下催化烯丙基醇的反马氏氢胺化和氢烷氧化反应的新方法, 成功合成了 γ -氨基醇和 γ -烷氧基醇, 催化反应产率高。该体系中催化剂简单易得、底物适应性广、区域选择性好 (反马氏加成产物为主)。此外, 该催化剂被应用于药物分子丙哌卡因和普罗克生的合成 (图 1-3)。

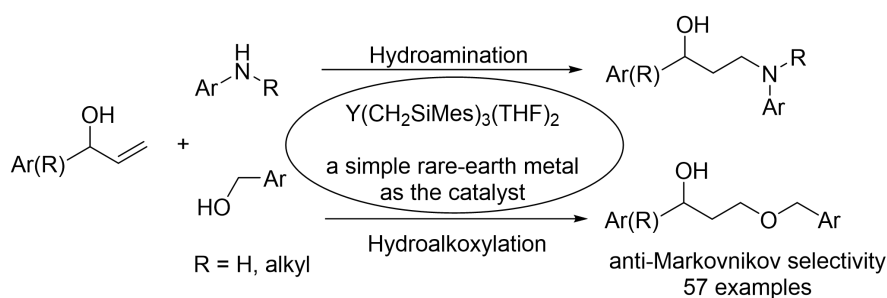


图 1-3 稀土金属三烷基配合物催化烯丙基醇的反马氏氢胺化和氢烷氧化

Figure 1-3 Anti-markovnikov hydroamination and hydroalkoxylation of allylic alcohols promoted by rare-earth metal trialkyl complex

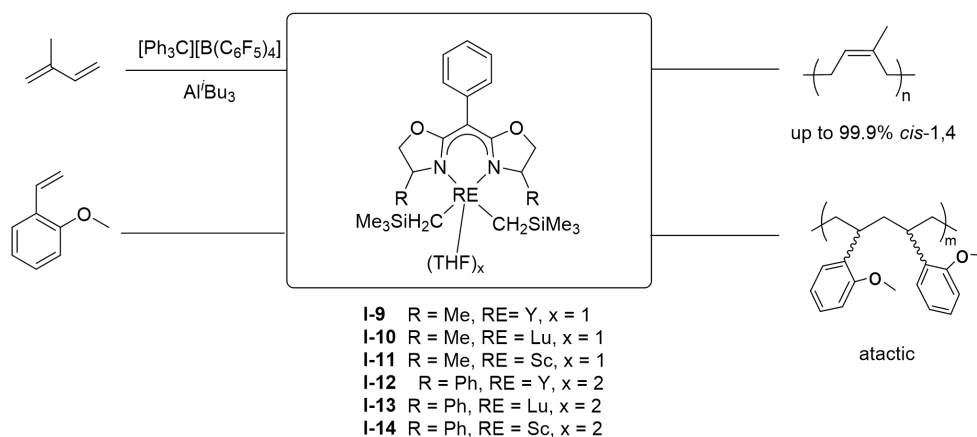


图 1-4 双噁唑啉基稀土金属配合物的合成

Figure 1-4 Synthesis of bis(oxazoline)-based rare-earth metal complexes

2024 年, 石晓超教授课题组^[33]设计合成了一系列的含 C_2 对称的双(噁唑啉)基稀土金属烷基配合物 **I-9 – I-14**, 并将其用于催化异戊二烯和极性邻甲氧基苯乙烯的聚合。当在与 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 、 Al^tBu_3 的共同催化下, 可以高效催化异戊二烯的聚合, 聚合物的 1,4-顺式选择性高达 99.9%, 数均分子量(M_n)最高可达 27.1×10^4 g/mol, 分子量分布较窄 ($D = 1.05-1.30$)。此外, 该三元催化体系对于极

性邻甲氧基苯乙烯的聚合也有较高的催化活性,得到的聚邻甲氧基苯乙烯为无规共聚物(图 1-4)。

2025 年,侯召民教授课题组^[34]报道了一种半夹心稀土金属配合物 **I-15**, 其可以催化含有多种杂原子官能化(O、S 或 N)的非对称内炔烃(丙炔醚、硫醚和叔胺等)与末端炔烃的炔氢化反应,催化反应立体选择性高。该体系原子利用率高(100%)、底物适用性广、区域选择性高(> 19:1 *r.r.*)且立体选择性高(> 19:1 *syn/anti*),为合成杂原子官能化的 1,3-烯炔提供了一条高效易行的路线。同时,阐明了该催化反应的机理,通过半夹心钪烷基配合物与末端炔烃 $C_{sp}-H$ 反应,形成二聚体半夹心钪四炔烃中间体,杂原子配位促进内炔烃对 Sc-C 键的插入,随后与末端炔烃反应生成最终催化产物完成催化循环。内炔烃的杂原子(O、S 或 N)与催化剂金属中心的配位在实现反应活性以及区域和立体选择性方面起着至关重要的作用。值得注意的是,具有催化活性的二聚半夹心钪四炔基配合物可以回收和重复使用,这是首个用于内炔加氢烷基化反应的可回收催化剂体系实例(图 1-5)。

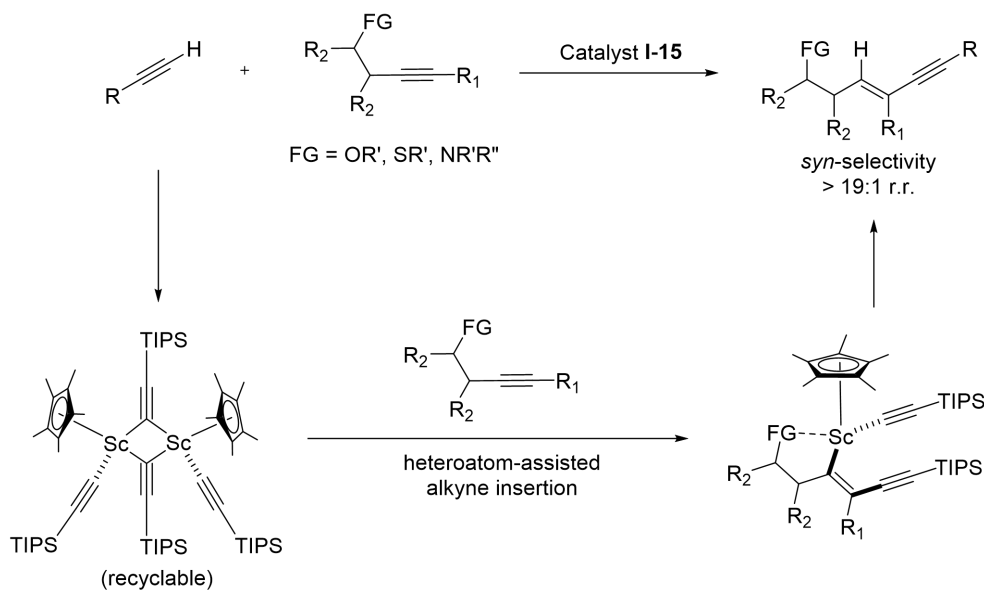


图 1-5 三齿酰胺基稀土金属配合物催化末端炔炔氢化

Figure 1-5 Catalytic hydrogenation of terminal alkynes by tridentate amide-based rare earth metal complexes

2025 年,Trifonov 教授课题组^[35]开发了一种高效合成双邻胺基苄基钪配合物 **I-16** 和 **I-17** 的方法,并证明了这些配合物在催化异戊二烯聚合和烯烃膦氢化反应中的优良催化性能。钪配合物 **I-16** 和 **I-17** 在硼试剂和铝试剂的助催化下,在异戊二烯聚合中表现出极高的活性,能够得到分子量高、分子量分布窄的 1,4-

顺式聚异戊二烯。此外，这些配合物在烯烃或炔烃的膦氢化反应中也表现优异，为有机膦化合物的合成提供了新的催化途径（图 1-6）。

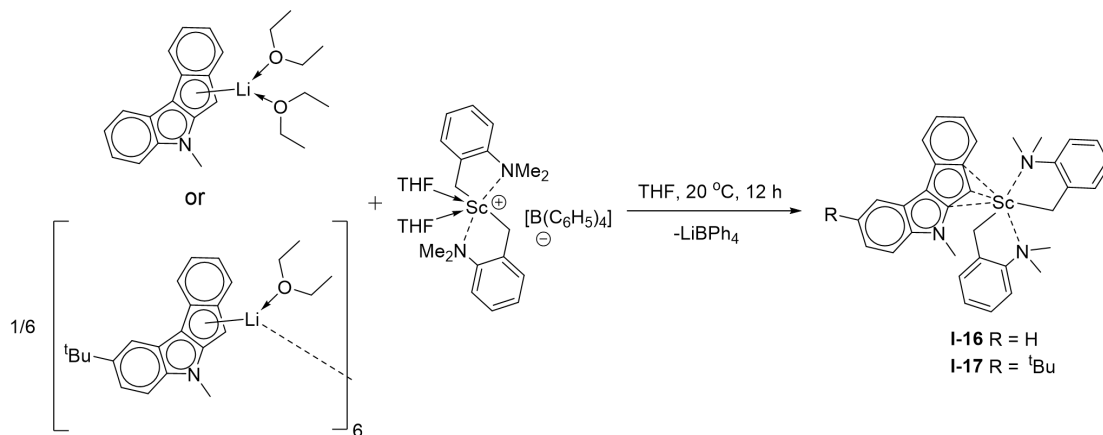


图 1-6 双邻氨基苄基钪配合物的合成

Figure 1-6 Synthesis of bis(o-aminobenzyl)scandium complexes

1.2 钳型配体及其稀土金属配合物的研究简介

钳型稀土金属配合物最早由Shaw^[36]首次报道合成，随后在化学界引起了广泛关注备受瞩目。在设计钳型稀土金属配合物时，通过构建稳定的金属-碳键或金属-氮键增强配合物的结构稳定性，还能通过配体杂原子与中心稀土金属离子的配位作用，调控配合物的电子效应和反应活性。钳型稀土金属配合物因其独特的刚性结构和良好的热稳定性，在不对称催化反应中展现出显著优势，为开发高效、高选择性的催化体系提供了新的可能性^[25]。

2021年，石晓超教授课题组^[37]合成了一系列噁唑啉基官能化二苯胺基配体的含有二苯基膦基、苯硫基和喹啉基的NNX (X = N, S, P)-钳型稀土配合物**I-18** – **I-25**。钪(**I-20**、**I-23**)和钇配合物(**I-21**、**I-24**)在 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的助催化下可以实现异戊二烯的聚合，其1,4-顺式选择性高达98.8%，而镧配合物(**I-22**、**I-25**)则可以高选择性得到1,4-反式的聚异戊二烯（选择性高达83.3%）。密度泛函理论计算（DFT）阐明了配合物**I-20** – **I-22**催化异戊二烯的独特立体选择性（顺式、反式）聚合的机理，表明配合物**I-22**催化异戊二烯聚合在链增长过程中，动力学和热力学上都更有利的插入反式立体选择性聚合物（图1-7）。

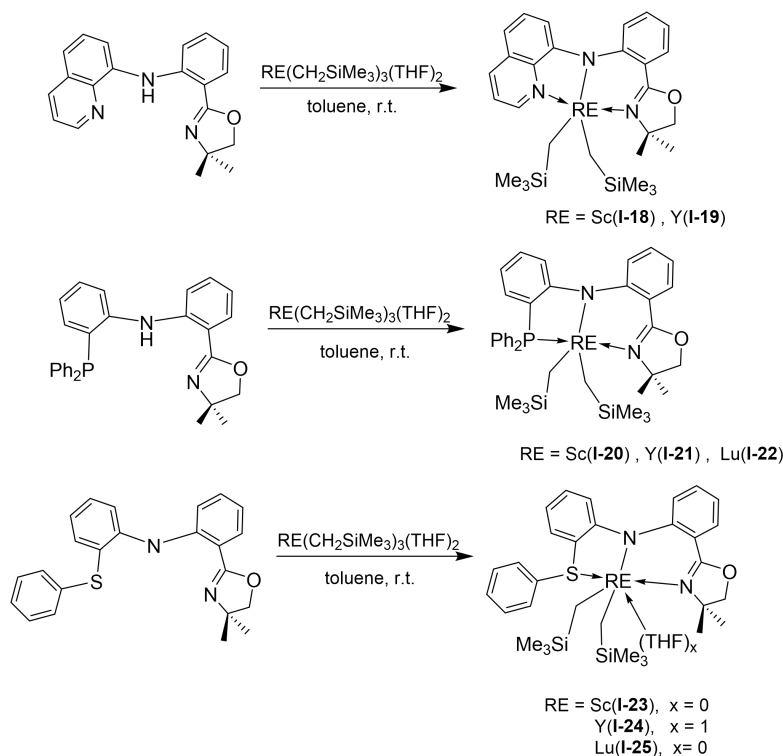


图 1-7 NNN(S/P)-钳型稀土金属配合物的合成

Figure 1-7 Synthesis of NNN(S/P)-pincer type rare-earth metal complexes

2022年, 朱先翠教授课题组^[38]报道了一系列新型NNN-钳型稀土金属双烃基配合物**I-26 – I-29**。该系列稀土金属催化剂可以实现异氰酸酯的加氢烷氧化反应, 在极低的催化剂负载量(0.04 mol%)的温和反应条件下, 可催化得到多种*N*-烷基和*N*-芳胺基甲酸酯衍生物。更重要的是, 可以实现催化取代丙炔基醇与芳基异氰酸酯之间的串联加氢烷氧化和环氢化反应, 从而通过连续对C-O和C-N键的加成实现*Z*-式选择性芳基噁唑烷酮, 催化产率高达96% (图1-8)。

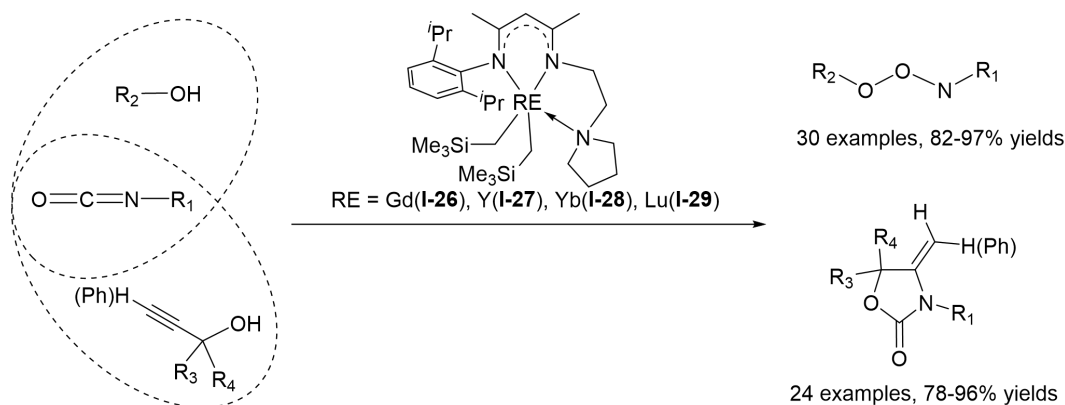


图 1-8 NNN-钳型稀土配合物催化异氰酸酯的加氢烷氧化反应和环氢化反应

Figure 1-8 Hydroalkoxylation and Tandem Hydroalkoxylation/Cyclohydroamination of Isocyanates by NNN-pincer rare-earth metal complexes

2023 年, 王绍武教授课题组^[39]合成了含吡啶的 1-位氮杂环卡宾基乙基-3-(2,6-二异丙基苯基亚胺基)-2-吡啶基稀土金属烷基配合物稀土金属配合物 **I-30** – **I-33**。研究发现, 该系列稀土金属配合物和不同的苯硅烷 (PhSiH_3 或 PhSiH_2Me 或 PhSiD_3) 反应, 发生 sp^2 碳负离子向亲电卡宾的转化, 并发生 1,1-H(D)迁移插入反应 (图 1-9)。

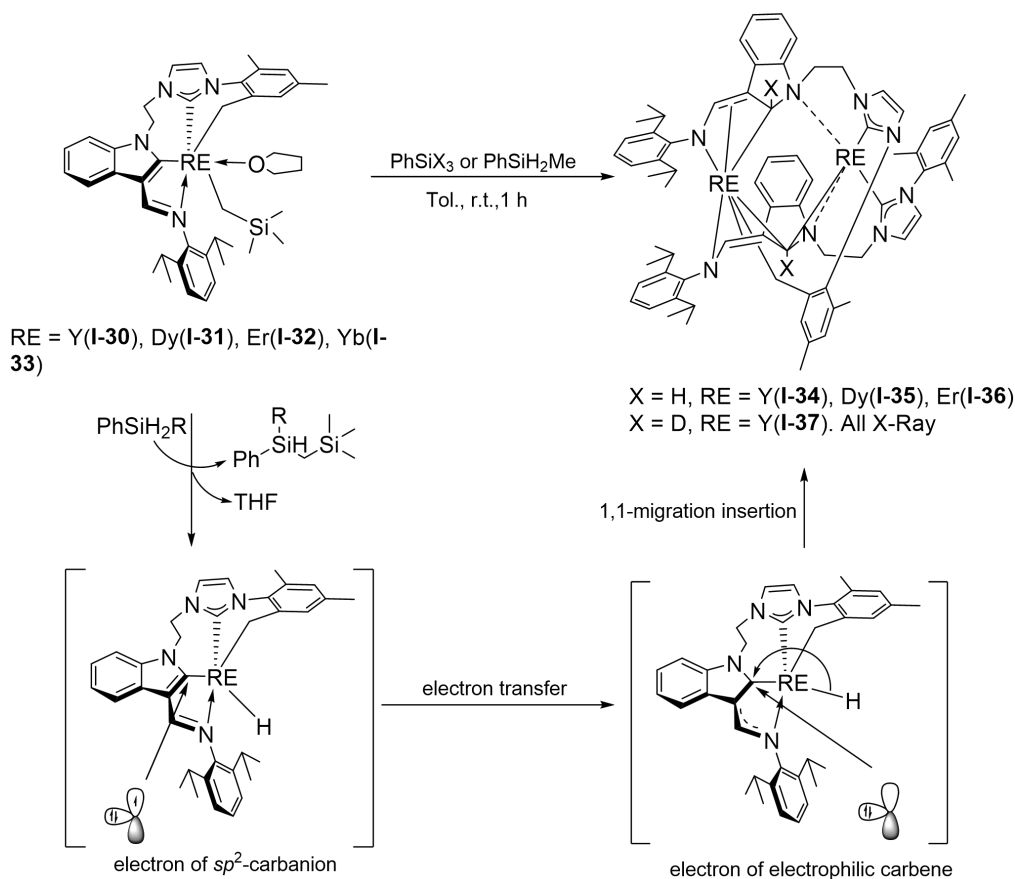


图 1-9 sp^2 碳负离子向亲电卡宾转化及 1,1-氢迁移插入

Figure 1-9 Conversion of sp^2 carbanion to electrophilic carbene and of 1,1-H(D) migration insertion

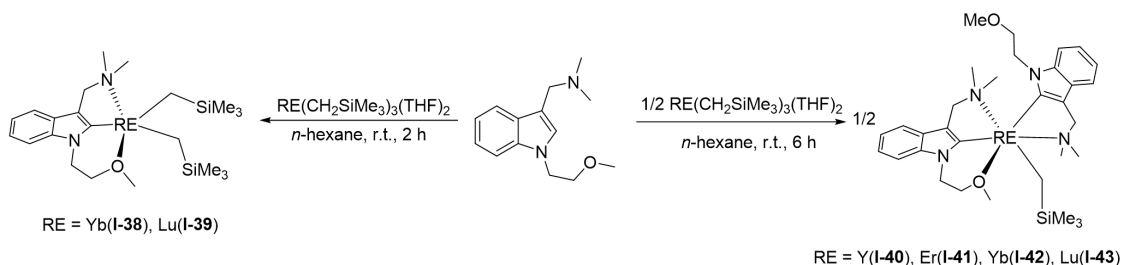


图 1-10 吡啶基 NCO-钳型稀土金属烷基配合物的合成

Figure 1-10 Synthesis of NCO-pincer rare-earth metal alkyl complexes

2024 年, 王绍武教授课题组^[40]设计合成了新型 1-(甲氧基乙基)-3-(二甲胺基亚甲基)-吡啶配体, 在正己烷中与稀土金属三烷基化合物 $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ 以 1:1 的摩尔比投料进行反应得到了一系列 NCO-钳型稀土金属配合物 **I-38**、**I-39**; 以 2:1 的摩尔比投料时, 得到了一系列单核双配体单烷基稀土金属配合物 **I-40** – **I-43**。实验研究发现, 该系列配合物均能在温和的条件下高效催化亚胺的硼氢化反应, 其中, 钇配合物 **I-40** 的催化活性最高。该催化剂可以实现克级规模的催化反应, 转化率高达 99% (图 1-10)。

2024 年, 王绍武教授课题组^[41]报道了一系列由中性的 *N*-甲基吡咯锚定的双吡咯烷基钳型稀土金属烷基配合物 **I-44** – **I-46**, 并研究其与不同异腈的反应性, 分离得到了一系列稀土金属配合物 **I-47** – **I-51**。其中, 当与苄基异腈的反应时, 在 -30 °C 的条件下, 发生 1,3-H 和 1,3- CH_2SiMe_3 的迁移插入, 得到了两个四取代的 β -二亚胺基配合物 **I-47** 和 **I-48**, 而在室温下则分离出了四取代的咪唑基配合物 **I-49** 和 **I-50**。此外, 40 °C 下, 配合物 **I-47** 和 **I-48** 都可以不可逆地转化为环化产物 **I-49** 和 **I-50**。镱配合物 **I-45** 与苄基异腈反应时分离出了 2,3-官能化的吡啶基配合物 **I-51** (图 1-11)。

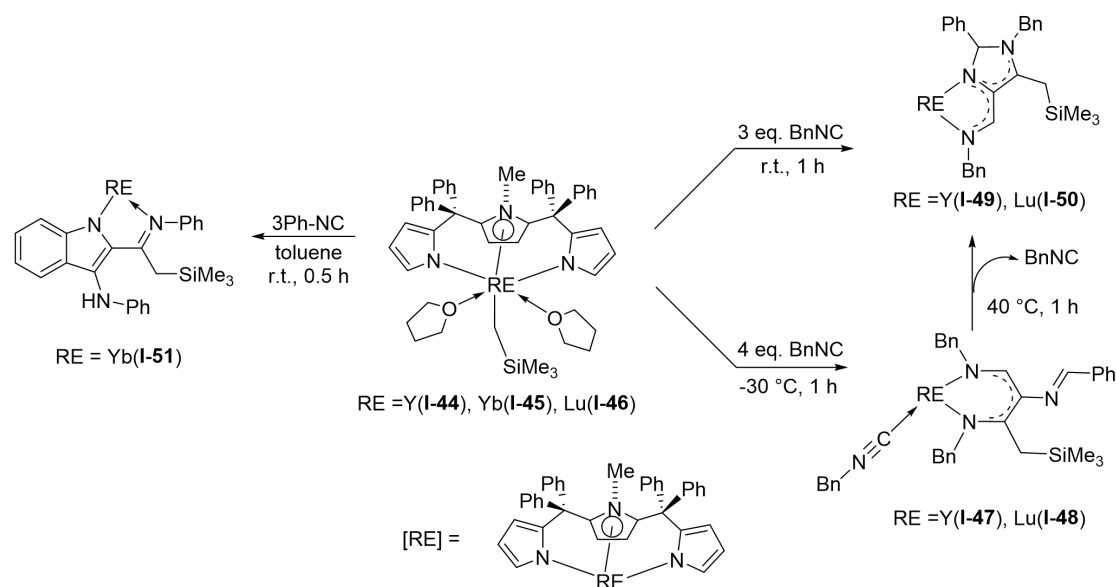


图 1-11 稀土金属烷基配合物异腈的反应性

Figure 1-11 Reactivity of rare-earth metal alkyl complexes with nitriles or isonitrile

2024 年, 王绍武教授课题组^[42]设计合成了一系列吡啶基 NCN-钳型稀土金属烷基配合物 **I-52** – **I-56**, 这些配合物与有机化合物如亚胺、吡啶衍生物、邻碳硼烷等具有多种反应性, 通过 σ 键复分解、迁移插入和氧化还原等反应得到相应的

转化产物。当其与相同当量的邻碳硼烷在甲苯中室温反应过夜时，得到了一系列的新型 NCN-钳型稀土金属碳硼炔配合物 **I-52** – **I-56**，继续与两当量的二苯甲酮在甲苯中室温反应 4 h 后得到两个二苯甲酮分子分别插入到 RE-C_{2-ind} 和 RE-C_{cage} 键的产物 **I-61** 和 **I-62**。此外，将该系列吡啶基 NCN-钳型稀土金属烷基配合物和两当量 2,2'-联吡啶在甲苯中室温反应，发现经过均裂氧化还原过程，得到 NCN-钳型双(2,2'-联吡啶单阴离子自由基)稀土金属配合物 **I-63** – **I-65** (图 1-12)。

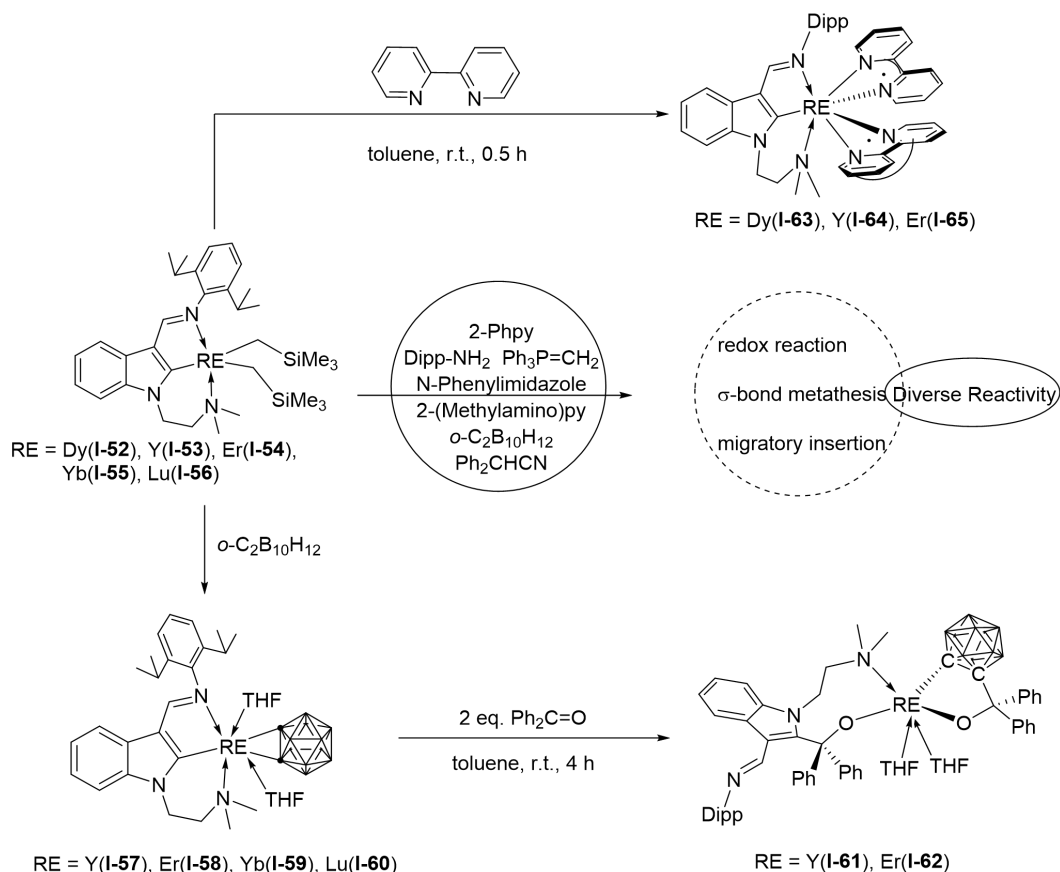


图 1-12 含吡啶基 NCN-钳形稀土金属配合物的合成及反应性

Figure 1-12 Synthesis and reactivity of indole-containing NCN-pincer rare earth metal complexes

1.3 双核稀土金属有机配合物的研究简介

双金属配合物具有独特的协同效应和多功能性，其双金属中心可以通过协同作用增强催化活性和选择性，使反应更加高效^[43]。

1995 年，Abrahams 和 Deacon^[44]报道了二价镱配合物 **I-66** 通过配体交换反应，形成了 N 原子桥连的四配体双核稀土金属配合物 **I-67**。该双核配合物中两个吡啶配体 1-分别桥连了两个金属中心 (图 1-13)。

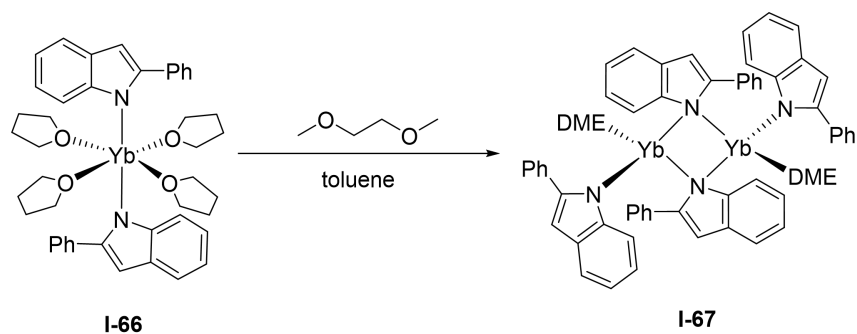


图 1-13 2-苯基吲哚配体稀土金属配合物的转化

Figure 1-13 Conversion of rare-earth metal complexes with 2-phenylindole ligands

2010 年, 崔冬梅教授课题组^[45]用吡咯-2-甲醛与 2-甲氧基苯胺在乙醇中合成得到了一种 2-甲氧基苯基亚胺基官能化吡咯配体。该配体在甲苯中与 $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ 进行反应, 成功得到一种具有中心对称结构的双核双配体稀土金属烷基配合物 **I-68** 和 **I-69**, 配体中的 $\text{C}=\text{N}$ 基团插入到了 $\text{RE}-\text{C}$ 键中, 配体以 $\mu-\eta^5:\kappa^3$ 配位模式桥连两个稀土金属中心 (图 1-14)。

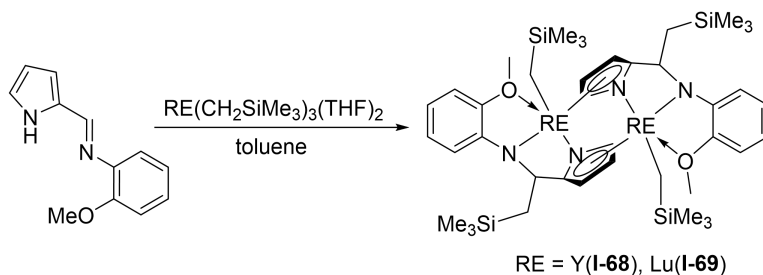


图 1-14 吡咯基配体稀土金属配合物的合成

Figure 1-14 Synthesis of a pyrrole-based ligand rare-earth metal complex

2013 年, 李晓芳教授课题组^[46]报道了一种新型胺基桥连的(*S,S*)-双(噁唑啉基)二苯胺基配体与稀土金属烷基化合物反应得到了一系列稀土金属配合物, 当金属中心离子半径为较小较小的 Sc 和 Lu 时, 得到了单核稀土金属配合物 **I-70** 和 **I-71**, 当金属中心离子半径为较大的 Y 和 Tm 时, 烷基会发生迁移插入使噁唑啉环发生开环, 得到了烷氧基桥连的双核双配体结构的稀土金属配合物 **I-72** 和 **I-73**。该系列配合物可以在有机硼试剂的助催化下催化异戊二烯的聚合, 1,4-顺式选择性 >99%, 聚合物分子量分布较窄 ($D = 1.14-2.66$), 并且双核配合物 **I-72** 和 **I-73** 的催化活性远远高于单核配合物 **I-70** 和 **I-71** (图 1-15)。

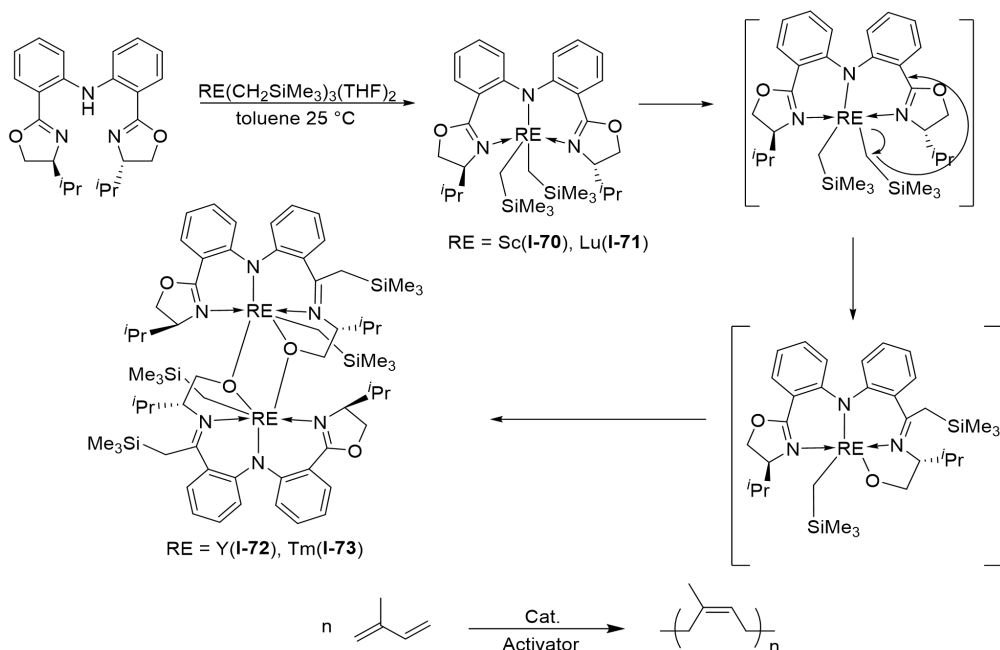


图 1-15 胺基桥连的(S,S)-双(噁唑啉苯基)配体稀土金属配合物的合成

Figure 1-15 Synthesis of amine-bridged (S,S)-bis(oxazolinophenyl) rare-earth metal complexes

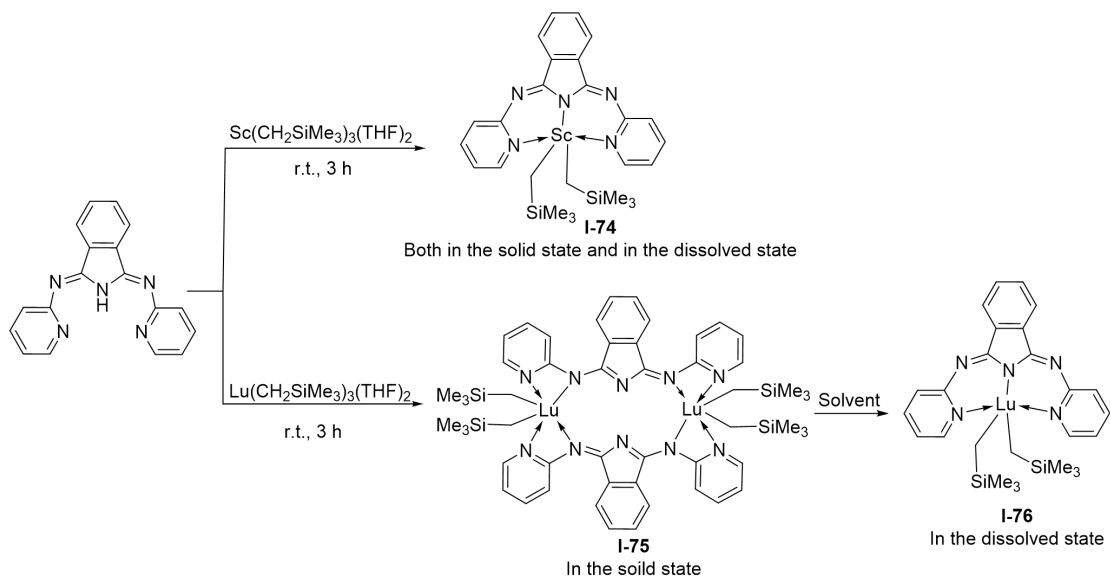


图 1-16 1,3-双(2-吡啶亚胺基)异吲哚配体稀土金属配合物的合成

Figure 1-16 Synthesis of rare-earth metal complexes with 1,3-bis(2-pyridylimino)-isoindolyl ligands

2017 年, 李晓芳教授课题组^[47]将 1,3-双(2-吡啶亚氨基)-异吲哚配体与稀土金属三烷基化合物 $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ 反应, 得到了一系列具有不同结构的配合物 **I-74 – I-76**。当金属中心离子半径为较小的 Sc 时, 得到了一种了 NNN-钳型单核单配体结构的稀土双烷基化合物 **I-74**, 当金属中心离子半径增加到 Lu 时, 在固态下分离得到了一种对称双核双配体结构的稀土四烷基稀土金属配合物 **I-75**,

该配合物会在溶液中转化为 NNN-钳型单核配合物 **I-76**。配合物 **I-74** 和 **I-76** 可以在硼试剂和异丁基铝的助催化下以高活性和高选择性（1,4-顺式选择性>99%）实现异戊二烯的聚合，聚合物分子量分布较窄（ $D = 1.26-2.08$ ）（图 1-16）。

2018 年，崔冬梅教授课题组^[49]设计合成了一系列含四齿 Salen 型配体的双核芳氧基稀土金属配合物 **I-77 – I-80**，并研究其对丙交酯和 ϵ -己内酯的均聚及共聚反应的催化性能。研究表明，配合物 **I-77 – I-80** 均能在 30 °C 时高效催化 *L*-丙交酯和 *rac*-丙交酯的均聚反应，且配合物的催化活性随着稀土金属离子半径的增大而提高。双核镧配合物 **I-80** 对 *L*-丙交酯和 ϵ -己内酯的共聚反应表现出较高的催化活性，两种单体以一锅法的方式同时加入，可以得到无规共聚物。对共聚机理的研究表明了酯交换反应是无规共聚物生成的关键因素(图 1-17)。

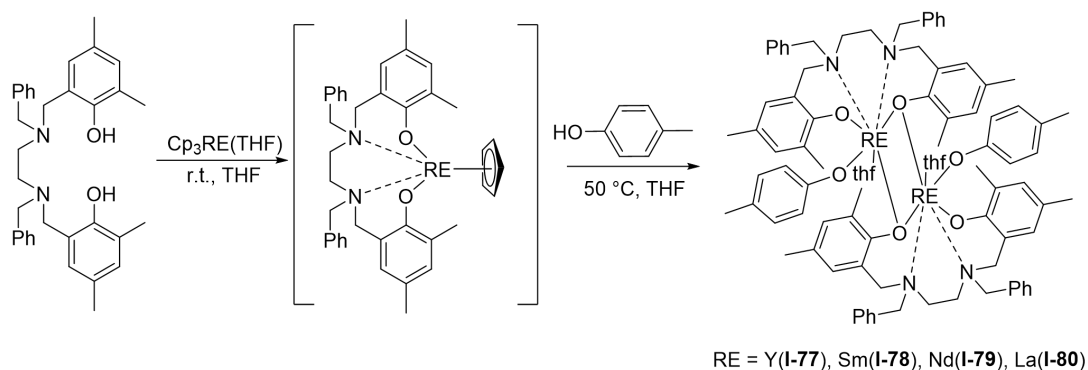


图 1-17 双核 Salen 基稀土金属配合物的合成

Figure 1-17 Synthesis of dinuclear Salan rare-earth metal complexes

2019 年，王绍武教授课题组^[50]设计合成 2-酰胺基吡啶配体，在甲苯中与稀土金属烷基化合物反应得到一系列双核稀土金属烷基配合物 **I-81 – I-90**。其中，配体引入的取代基对得到的配合物结构有一定影响，当取代基中芳基为 2,6-二异丙基苯基时，控制温度从 0 °C 缓慢升温至室温，配体酰胺上的氮原子未与稀土中心配位，配体以 $\kappa^1:(\mu-\kappa^1:\kappa^1)$ 的模式与稀土金属配位。当取代基中芳基为 2-叔丁基苯基时，于室温反应，酰胺上的氮原子参与配位，此时配体以 $\kappa^1:(\mu-\kappa^1:\kappa^1):\kappa^1$ 的模式与稀土金属配位。双核稀土金属烷基配合物在(硼试剂和铝试剂)的助催化下，可高活性催化异戊二烯聚合，得到高 1,4-选择性的聚异戊二烯，其中 1,4-聚合物占比高达 96.1%（图 1-18）。

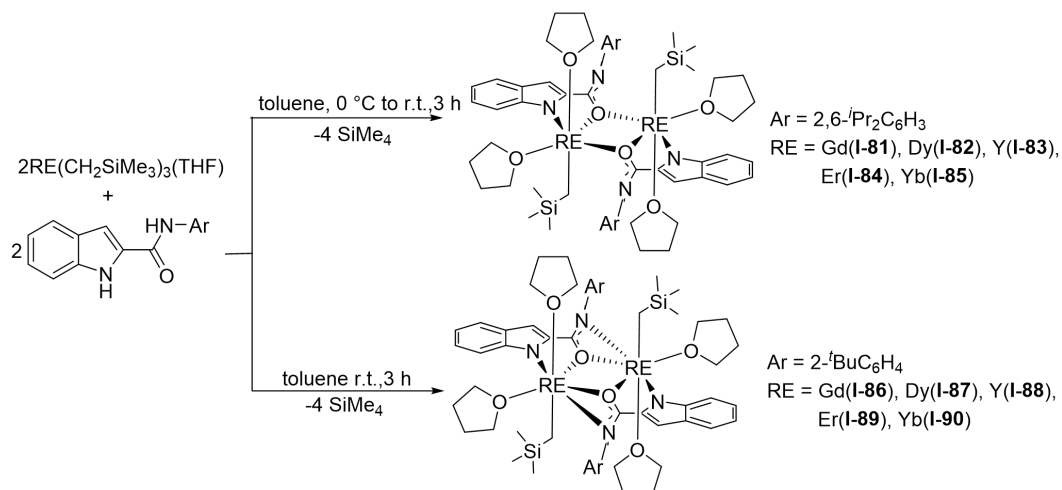


图 1-18 酰胺官能化吲哚基稀土金属配合物的合成

Figure 1-18 Synthesis of amide-functionalized indole-based rare earth metal complexes

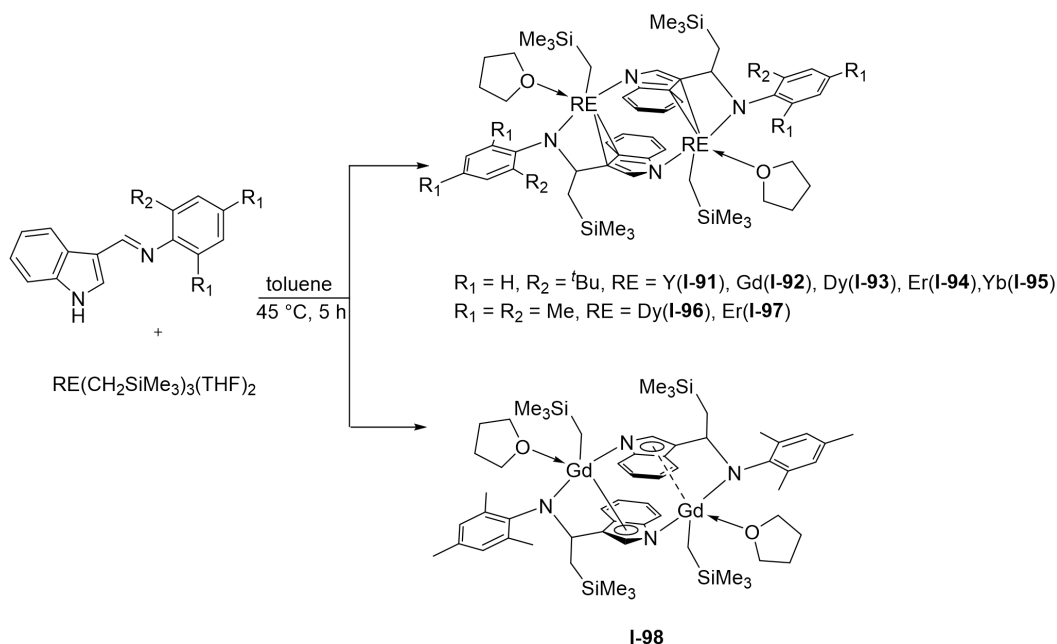


图 1-19 含 3-芳基胺基稀土金属烷基配合物的合成

Figure 1-19 Synthesis of rare-earth metal alkyl complexes with 3-arylamido-functionalized

2020 年, 王绍武教授课题组^[51]利用 3-芳基亚胺基官能化吲哚配体与稀土金属三烷基化合物 $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ 在甲苯中 45 °C 条件下反应 5 h 后得到一系列双核稀土金属烷基配合物 **I-91 – I-98**。将配体与 $\text{Er}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ 以 1:1 的摩尔比投料, 在甲苯室温中反应 3 h 后, 可以分离得到四核八烷基 Er 配合物中间体 **I-99**, 再将中间体在甲苯中加热到 45 °C 反应 5 h, 亚胺基插入 Er-C 键得到双核 Er 配合物 **I-94**。该系列配合物在烷基铝试剂和有机硼试剂的助催化剂下,

对异戊二烯聚合具有较高的区域选择性和立体选择性，其中，铈配合物 **I-91** 催化异戊二烯聚合的 1,4-反式选择性达 91.7%（图 1-19）。

2021 年，Arnold 教授课题组^[52]合成一系列新型双核 Ce(IV)配合物 **I-100**，其通式为 $[\text{NEt}_4]_2[\text{CeX}_6(\text{TP})(\text{Sol})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 、ODipp、OSiMe₃，Sol 为吡啶或 THF)，TP 代表一系列控制金属间距离的四酚配体。配体能够稳定 Ce(IV)氧化态，并通过“ate”配合物的形式引入烷基铵共阳离子，使其成为可溶性单组分催化剂，适用于多种酸酐与环氧化物的 ROCOP 反应。研究表明，双核 Ce(IV)配合物在酸酐/环氧化物 ROCOP 反应中表现出高转化频率、高酯键选择性以及低分散度。同时，可以通过 TP 配体调控金属间距离来调节催化剂活性，紧密耦合的双 Ce(IV)单元能够提供优异的 ROCOP 催化活性。当两个金属中心距离较近时，催化活性最高，表明双金属协同效应在催化过程中起到了重要作用（图 1-20）。

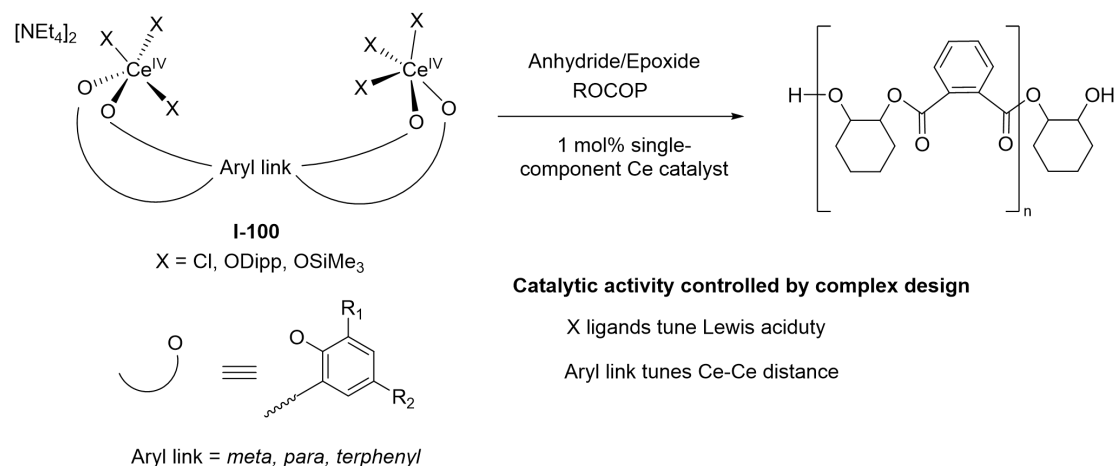


图 1-20 双核 Ce(IV)芳氧基化合物催化酸酐/环氧化物开环共聚

Figure 1-20 Catalytic anhydride/epoxide ring-opening copolymerisation by dinuclear Ce(IV) aryloxy complexes

2022 年，石晓超教授课题组^[53]设计合成了一系列含有手性噁唑啉基取代不对称二芳胺基钳型配体稀土金属烷基配合物 **I-101 – I-110**，其中，当稀土金属中心为离子半径较小的铈和镧时，得到了单核双烷基稀土配合物 **I-101 – I-105**，而当金属中心为离子半径大的铈时，噁唑啉基发生开环，生成烷氧基桥连的双核配合物 **I-106 – I-110**。该系列配合物均能高效催化外消旋丙交酯的开环聚合，得到高规整度的聚合物($\text{Pr} > 0.78$)。其中，双核铈配合物具有更高的催化活性及选择性。不同的手性取代基对催化聚合反应的活性和选择性影响较小。动力学研究表

明，聚合反应速率与单体以及催化剂的浓度呈一级线性关系，单体与催化剂的初始投料浓度对催化反应的结果影响较大（图 1-21）。

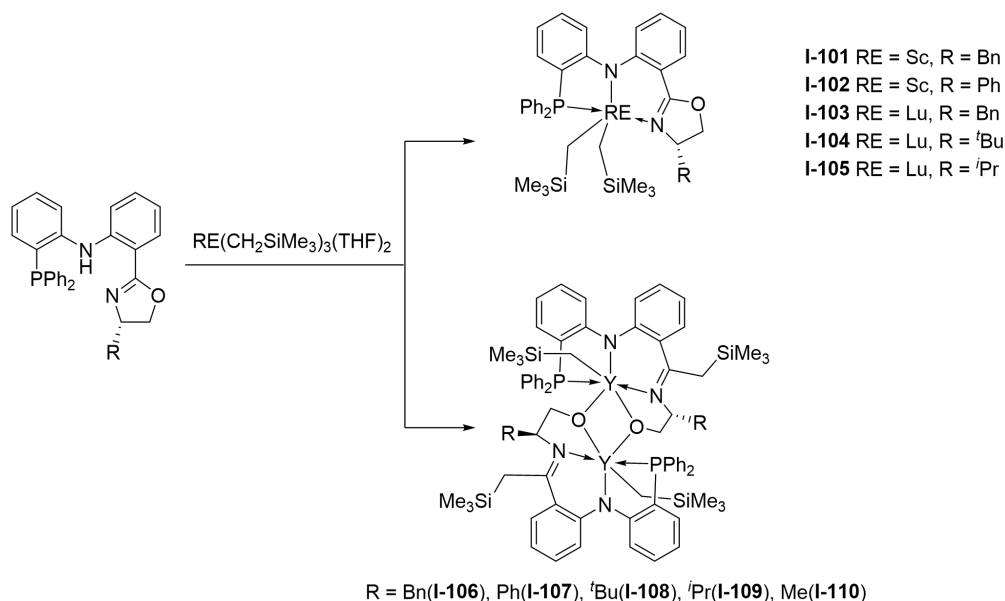


图 1-21 不对称二芳基胺基稀土金属配合物用于外消旋丙交酯的 ROP 反应

Figure 1-21 ROP of rac-lactide catalyzed by asymmetric

2022 年，王绍武教授课题组^[54]利用邻苯基桥连双脒基配体与稀土金属三烷基化合物在甲苯中室温反应 4 h 后，分离得到了一系列的邻苯基桥连双脒基稀土金属烷基配合物 **I-111** – **I-113**。该配合物中两个配体通过脒基以不同的成键模式桥连两个稀土金属中心。其中一个配体的脒基以 κ^2 -*N,N'*螯合模式配位，另一个脒基以 μ - κ^2 : κ^1 的模式桥连两个金属中心。该系列配合物均可在温和的条件下高效催化亚胺的 Strecker 反应，以高产率分离得到 α -胺基腈，其具有催化剂负载量低(1 mol%)、反应条件温和（室温无溶剂反应）、底物普适性高等优点（图 1-22）。

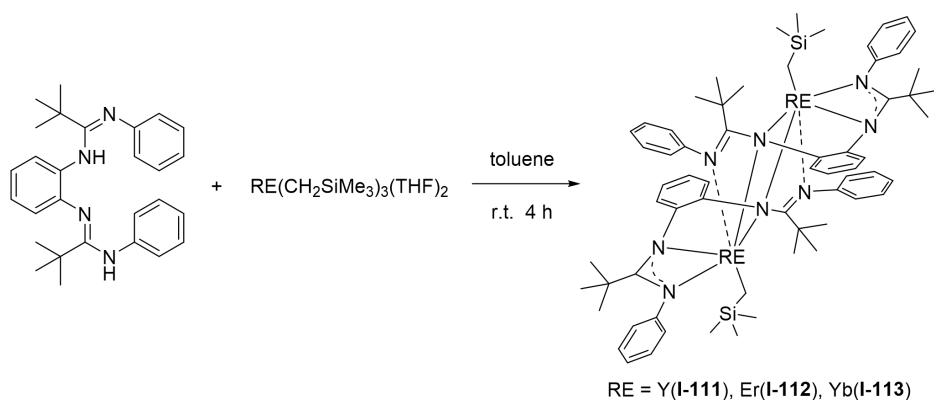


图 1-22 邻苯基桥连双脒基稀土金属烷基配合物的合成

Figure 1-22 Synthesis of dinuclear o-phenylene linked bis(amidinate) rare-earth metal complexes

2023 年, 王绍武教授课题组^[55]设计合成了一系列的含 1,3-双官能化吡啶基配体的双核稀土金属烷基配合物 **I-114 – I-120**。该系列配合物均能高效催化末端烯烃的硅氢化反应, 区域选择性可达 99% 以上。研究发现, 该系列双核稀土金属烷基配合物与单核稀土金属烷基配合物相比, 双核稀土金属烷基配合物由于其双金属协同效应, 催化活性更高, 具有反应条件温和 (室温反应)、反应时间短、催化剂负载量低 (1 mol%)、底物普适性高 (芳香族和脂肪族烯烃均适用) 等优点 (图 1-23)。

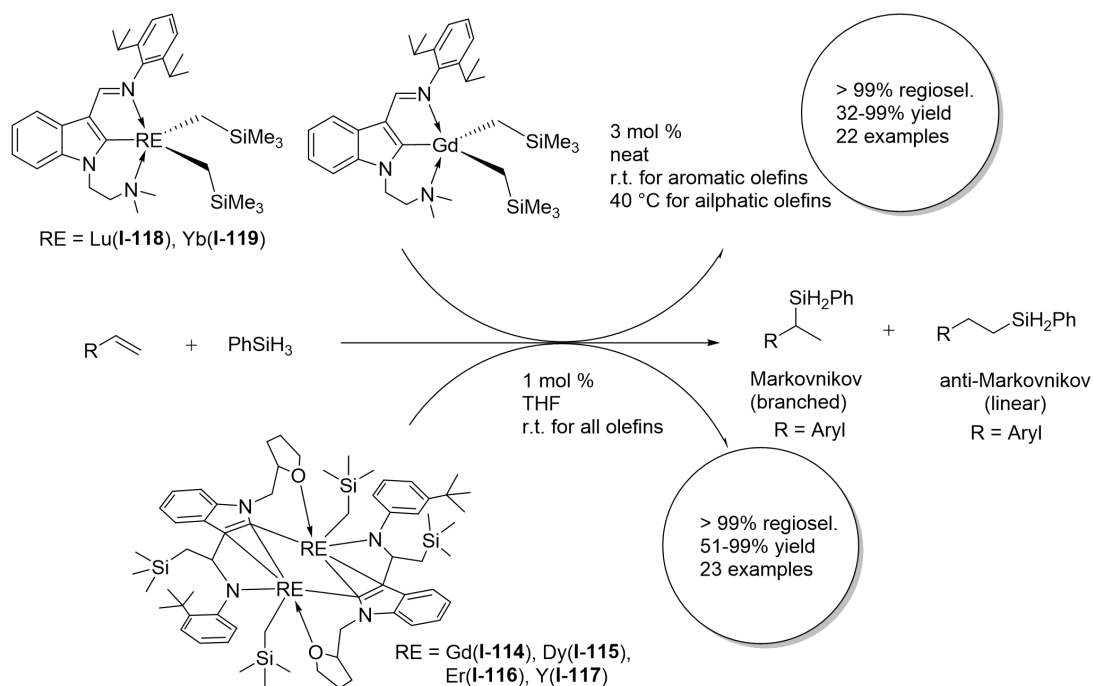


图 1-23 1,3-官能化吡啶基配体支持的稀土金属配合物高效催化烯烃的硅氢化反应

Figure 1-23 Efficient hydrosilylation of alkenes catalyzed by rare-earth metal complexes supported by 1,3-functionalized indolyl-based ligands

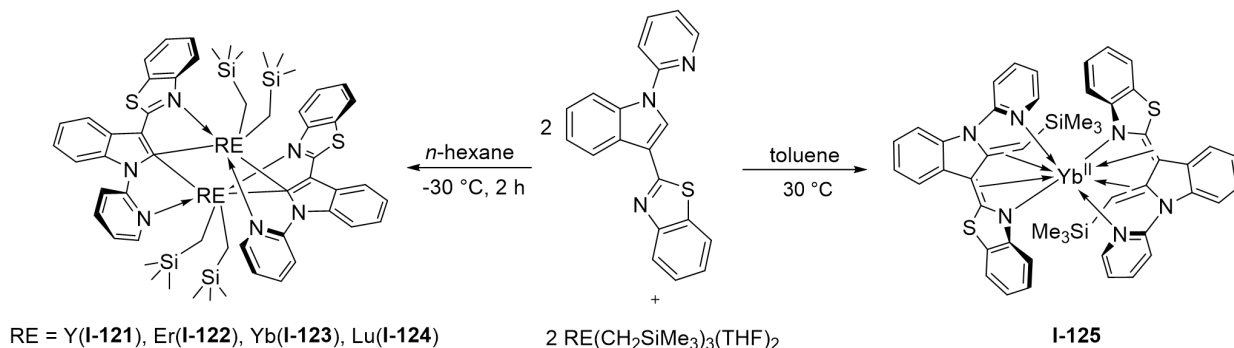


图 1-24 双官能化吡啶基配体的双核稀土金属配合物的合成

Figure 1-24 Synthesis of difunctionalized indol-2-yl-ligated bimetallic rare-earth metal complexes

2024 年, 王绍武教授课题组^[56]设计合成了一系列的双核稀土金属烷基配合物 **I-121 – I-124**。其中, 当稀土金属中心为 Yb 时, 在甲苯溶液中通过连续的转化(烷基的 1,1-迁移插入, $\text{Yb-C}_{\text{CH}_2\text{SiMe}_3}$ 均裂, $\text{Yb-C}_{\text{Indol-2-yl}}$ 异裂)得到了 Yb(II)配合物 **I-125**。该系列配合物可以高效催化 2-乙烯基吡啶的等规聚合, 数均分子量(M_n)可达 $34.1 \times 10^4 \text{ g/mol}$ (图 1-24)。

2025 年, 崔冬梅教授课题组^[57]报道了双茱基桥连的双核钪配合物 **I-126**, 并将其用于乙烯和苯乙烯的共聚反应, 成功合成了具有长 sPS 和 PE 序列的多嵌段共聚物。共聚物表现出优异的力学性能, 拉伸强度高达 60.0 MPa, 冲击强度达到 119.6 kJ/m², 远超传统的 sPS 和高密度聚乙烯(HDPE)。在乙烯和苯乙烯的共聚反应中, 双核钪催化剂比单核钪催化剂表现出更高的催化活性, 可以得到高分子量的共聚物, 具有更长的 PE 序列。通过控制苯乙烯浓度和反应温度等条件可以精确调控共聚物中 sPS 和 PE 序列的长度和分布。共聚物的力学性能测试表明, 随着 PE 序列的引入, 材料的韧性和冲击强度显著提高, 远超目前的 sPS 材料。通过 DFT 计算揭示了双核钪催化剂在共聚反应中的机理, 双核催化剂的协同效应使 sPS 和 PE 序列交替生长, 当金属中心与 sPS 链相连时, 倾向于插入苯乙烯单体, 而当金属中心与 PE 链相连时, 则倾向于插入乙烯单体, 这种交替插入的机制使共聚物可以持续形成更长的 sPS 和 PE 序列 (图 1-25)。

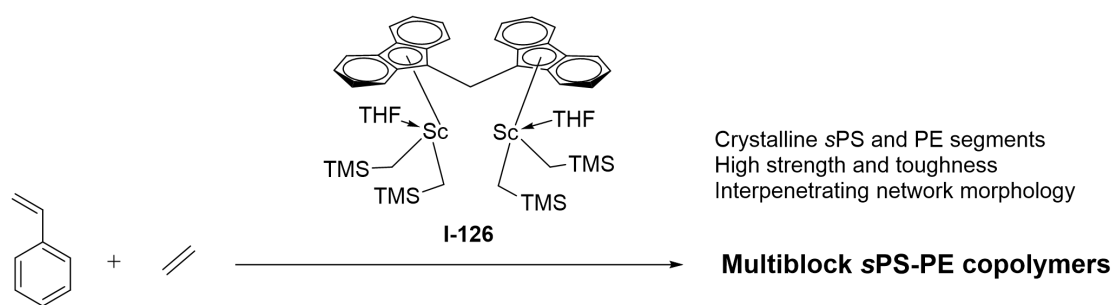


图 1-25 双核 Sc 配合物催化合成高分子量的 sPS/PE 嵌段共聚物

Figure 1-25 Catalytic synthesis of high molecular weight sPS/PE block copolymers by dinuclear Sc complexes

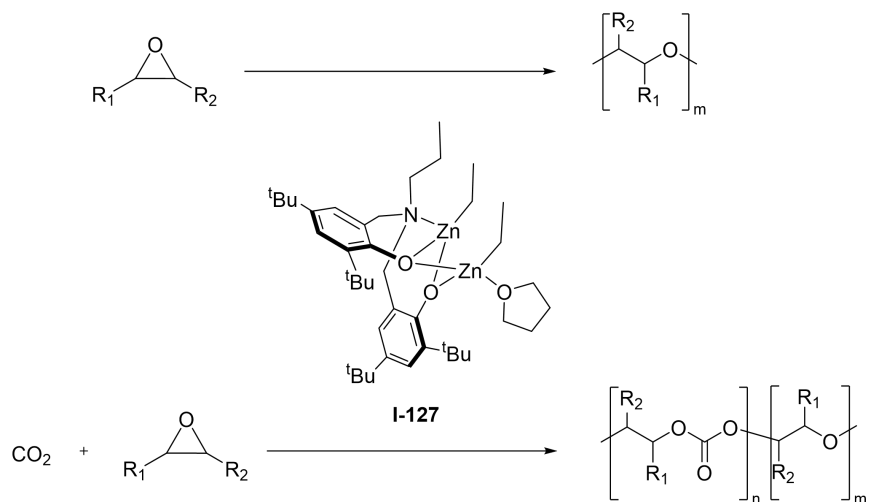
1.4 金属有机配合物催化 CO₂ 和环氧化物反应的研究进展

二氧化碳(CO₂)是地球大气中的一种重要气体, 是自然碳循环的一部分, 并且是植物光合反应中的重要组成, 但过量的二氧化碳会导致气候变暖、海洋酸

化等环境问题，对环境和人类健康带来了严重的危害^[58, 59]。同时，CO₂也可以作为一种丰富易得、无毒、不燃的工业原料，通过一些化学方法将二氧化碳转化为生活中可用的化学材料，不仅可以降低碳排放，还能实现资源的循环利用，推动可持续发展。如通过生物酶催化，可以将 CO₂ 转化为生物燃料（如乙醇）或其他生物基化学品^[60]；通过催化反应，可以将 CO₂ 转化为甲醇^[61]、甲酸^[62]、尿素^[63]、碳酸酯^[64-66]和聚合物^[67]等多种化学品。其中，CO₂ 与环氧化物的反应近年来引起了科研工作者的广泛关注，二者反应可以得到环碳酸酯和聚碳酸酯这两种主要产物^[68-70]。环碳酸酯是锂电池电解液的重要成分之一^[71]，也可以与胺类化合物反应合成聚氨酯^[72]，还可以作为表面活性剂^[73]、润滑剂^[74]、粘合剂^[75]等多种物质，同时其在生物领域^[76]、医学领域^[77]也有广泛的应用。聚碳酸酯作为一种可降解高分子材料，具有优异的透明度、耐热性和机械强度^[78]，在食品^[79]、工程^[80]、生物^[81]等方面同样应用广泛。目前已开发出了多种催化体系，其中，金属有机配合物催化剂受到了广泛的关注^[82]。稀土金属由于属于硬的路易斯酸以及具有大量的配位位点，在极性单体聚合中得到了广泛的应用^[83]。迄今为止，以稀土金属配合物催化 CO₂ 与环氧化物反应的研究仍存在反应时间长和反应温度、压力高等缺点^[84]。其中如何使 CO₂ 的高效活化转化仍是需要解决的科学问题。

1.4.1 金属有机配合物催化CO₂与环氧化物共聚简介

2019 年，Kozak 教授课题组^[85]设计合成了丙基胺基-*N,N*-二(2-亚甲基-4,6-二叔丁基苯酚)锌配合物 **I-127**，并研究其催化环氧化物的开环聚合（ROP）和环氧化物与 CO₂ 的开环共聚反应，一锅法合成了聚醚或聚醚-碳酸酯。该配合物在不添加助催化剂或以 BnOH 或 PPNCI 作助催化剂的条件下，成功实现环氧环己烷（CHO）的开环聚合。当以 BnOH 为助催化剂时，底物转化率较高（77%），但碳酸酯选择性较低（60%），而以 PPNCI 作为助催化剂时，转化率较低（仅 21%），碳酸酯的选择性高达 96%。CO₂ 压力对聚合反应的结果有显著影响，升高 CO₂ 压力可以抑制环氧环己烷的开环聚合，从而得到更多的聚碳酸酯链段，1 bar CO₂ 下聚合物中含有 23%的碳酸酯链段，而在 20 bar CO₂ 下，碳酸酯链段的比例可达 92%。此外，通过改变反应温度和压力，可以实现多种环氧化物的共聚反应，生成含有聚碳酸酯和多种聚醚链段的共聚物（图 1-26）。

图 1-26 锌配合物催化环氧化物开环聚合和环氧化物/CO₂的开环共聚Figure 1-26 ROP of epoxide and epoxide/CO₂ ROCOP catalyzed by Zn complex

2020 年, 姚英明教授课题组^[86]利用双(亚胺基)苯酚配体与稀土金属三烷基化合物以 1:1 的摩尔比投料, 得到新型单核稀土金属双烃基配合物 **I-128**。该配合物可以与 2-苯基吡啶反应发生 C_{sp2}-H 键活化, 得到了配合物 **I-129**。配合物 **I-128** 可以在 70 °C、5 h、12 bar CO₂ 压力的条件下, 单组分高效催化 CO₂ 和环氧环己烷共聚, 聚碳酸酯选择性高达 97%-99% (图 1-27)。

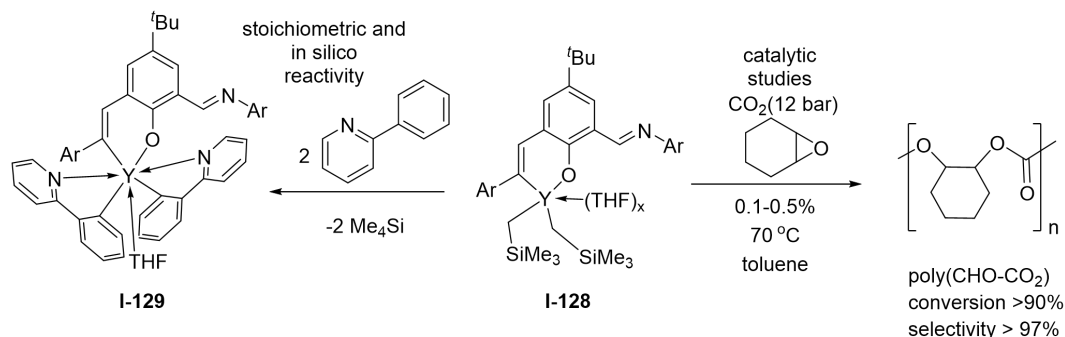
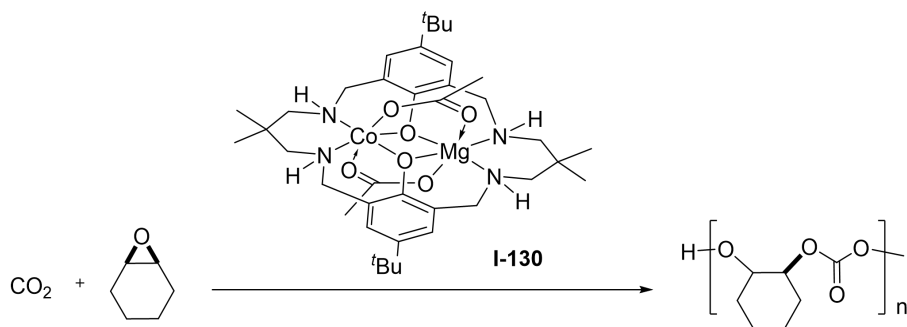
图 1-27 芳氧基配体的稀土金属配合物催化 CO₂ 和环氧环己烷开环共聚及 C-H 键活化

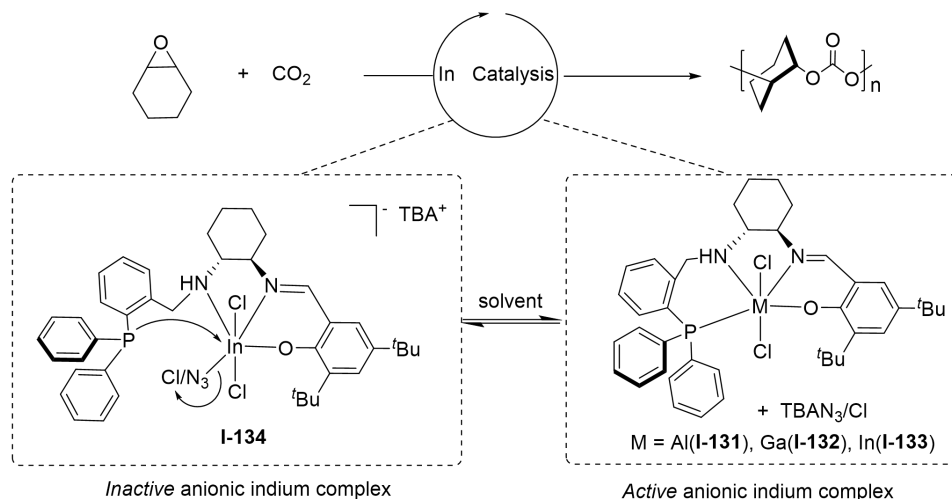
Figure 1-27 A rare-earth metal complex supported by polydentate phenoxy-type ligand catalyzing

ROCOP of CHO/CO₂ and C-H bond activation reactivity

2020 年, Williams 教授课题组^[87]设计合成了 Co(II)/Mg(II)异核双金属配合物 **I-130**, 该配合物在低催化剂负载量 (0.05 mol%)、120 °C、常压下即可实现环氧环己烷与 CO₂ 共聚 (TOF = 1205 h⁻¹), 在 CO₂ 压力为 20 bar 时, TOF 值高达 12400 h⁻¹。深入研究该催化反应中的双金属协同效应, 动力学研究表明, 环氧化物与 Mg(II) 配位, 降低了过渡态能垒, 而 Co(II) 通过增强碳酸根的亲和性从而促使其进攻环氧化物来降低过渡态能垒 (图 1-28)。

图 1-28 Co(II)/Mg(II)杂金属配合物常压高效催化 CO_2 与环氧环己烷共聚Figure 1-28 Highly efficient atmospheric pressure catalysis of CO_2/CHO copolymerisation by Co(II)/Mg(II) heterometallic complexes

2021 年, Mehrkhodavandi 教授课题组^[88]报道了一系列含半 Salen 型配体的金属配合物 **I-131** – **I-133**, 并研究其催化 CO_2 和环氧环己烷的共聚反应。Al 配合物 **I-131** 和 Ga 配合物 **I-132** 的磷配体在溶液中会发生解离, 而 In 配合物 **I-133** 时表现出半稳定性, 在加入环氧环己烷或助催化剂时, 在低温下观察到磷配体解离并与金属中心重新配位的动态平衡。该系列配合物在无助催化剂时的催化活性均较低, 聚合物中聚醚比例较高, 加入助催化剂后铟配合物的活性提高, 其与四丁基叠氮化铵组成的双组份催化体系表现出高碳酸酯选择性 (91%)。FTIR 光谱实验表明, 铟配合物中环氧环己烷的开环速率最快, 磷配体的配位能力减小了中心金属铟的电负性, 从而提高了催化活性 (图 1-29)。

图 1-29 铟配合物催化环氧环己烷与 CO_2 的开环共聚Figure 1-29 ROCOP of CHO/CO_2 catalyzed by a indium complex

2022 年, 姚英明教授课题组^[89]设计合成了一系列的由邻苯二胺基桥连三酚配体稳定的稀土金属配合物, 当配体上取代基为位阻较大的叔丁基时, 得到了一

系列单核稀土金属配合物 **I-135** – **I-137**，当配体的取代基为位阻较小的甲基和氯取代基时，得到了铈的双核稀土金属配合物 **I-138** 和 **I-139**。研究其催化 CO_2 和环氧环己烷的交替共聚，该系列配合物在苄醇存在下可以显著提高催化活性，在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、 20 bar CO_2 压力下反应 48 h 后环氧环己烷的转化率达 86% ，聚碳酸酯选择性高达 99% 。配合物 **I-135** 和 **I-136** 可以与苄醇反应得到苄醇配位的双核稀土金属配合物 **I-140** 和 **I-141**。其中，铈配合物 **I-141** 表现出了与铈配合物 **I-136** 和苄醇组成的双组分催化体系具有相似的活性和选择性，说明在共聚反应过程中生成了中间体 **I-141**。核磁氢谱检测表明 CO_2 的插入可能是聚合物链增长的第一步（图 1-30）。

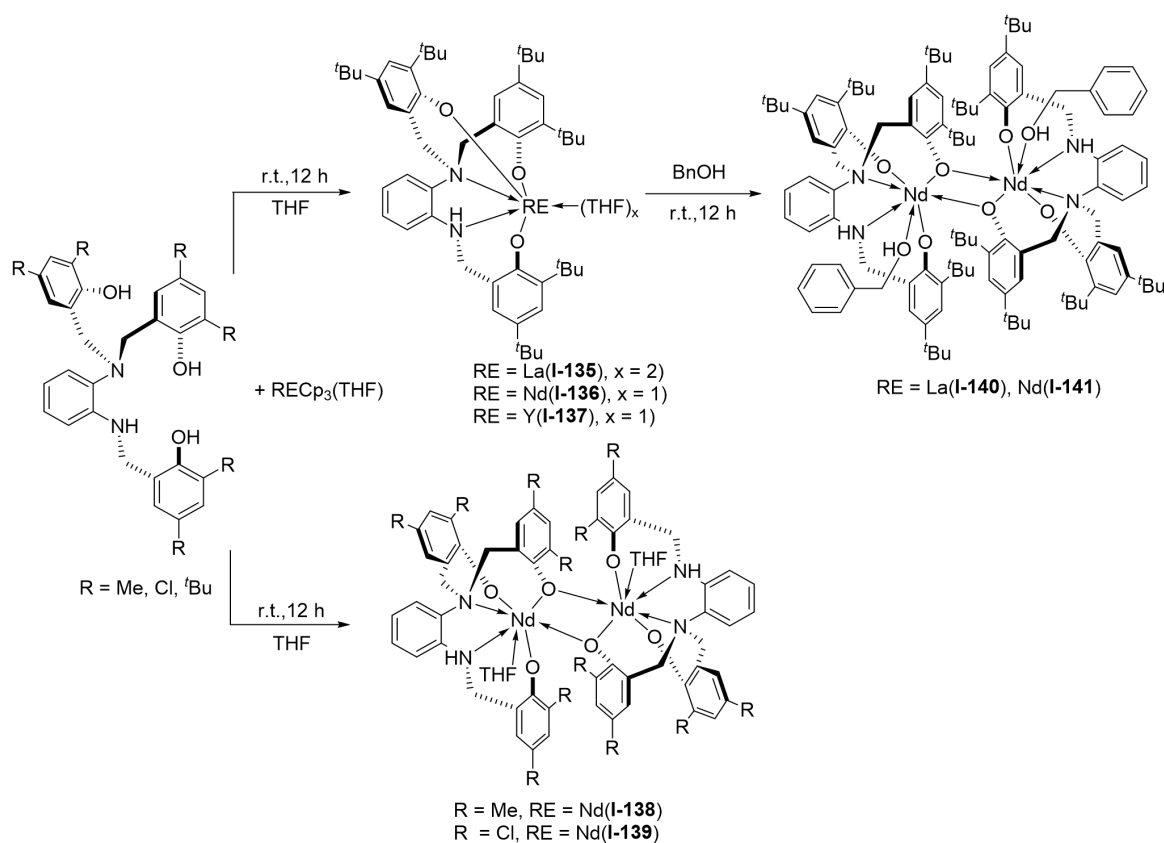


图 1-30 由邻苯二胺桥连三(酚)配体稳定的稀土金属配合物的合成

Figure 1-30 Synthesis of rare-earth metal complexes stabilized by *o*-phenylenediamine-bridged tris(phenolate) ligand

2023 年，姚英明教授课题组^[90]报道了含有共轭大环配体的双核 Co 配合物 **I-142**，将其于空气中部分氧化，得到含有混合价态的双核 $\text{Co}(\text{II/III})$ 配合物 **I-143** 和 **I-144**。此外，还得到了具有相似结构的含有氯取代基和氟取代基的 $\text{Co}(\text{II/III})$ 配合物 **I-145** – **I-147**。研究该系列配合物催化 CO_2 和环氧环己烷的开环共聚反

应，含有混合价态的双核 Co(II/III)配合物 **I-143** 表现出高活性（90 °C、30 bar CO₂ 压力下反应 24 h 后环氧环己烷的转化率 87%）和高选择性（聚碳酸酯选择性>99%），含有吸电子基（-Cl 和-F）的配合物 **I-145** – **I-147** 选择性下降。此外，通过添加链转移剂制备低分子量聚碳酸酯多元醇，反应产率为 73%，为制备低分子量聚碳酸酯多元醇提供了新的方法，可用于生产聚氨酯材料（图 1-31）。

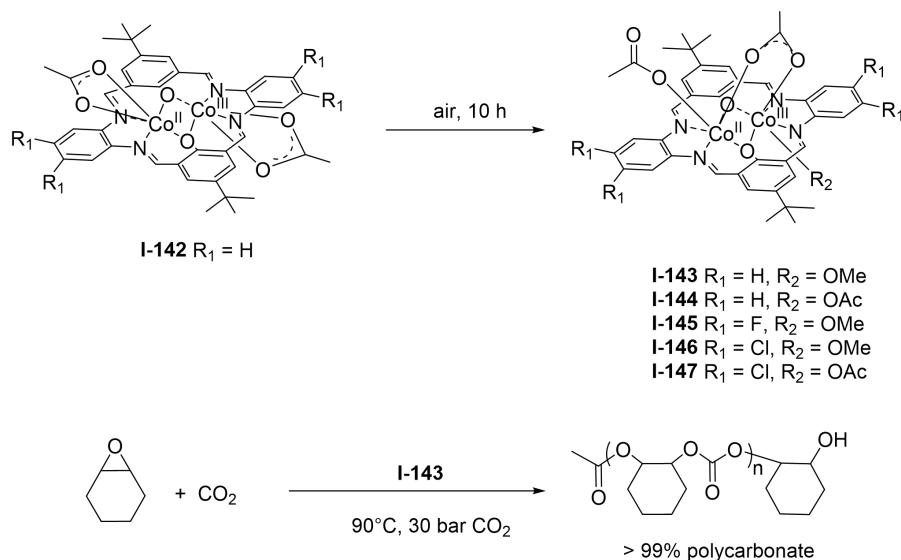


图 1-31 Co(II/III)大环配合物催化环氧环己烷与 CO₂ 的开环共聚

Figure 1-31 ROCOP of CHO/CO₂ catalyzed by a cobalt(II/III) macrocyclic complex

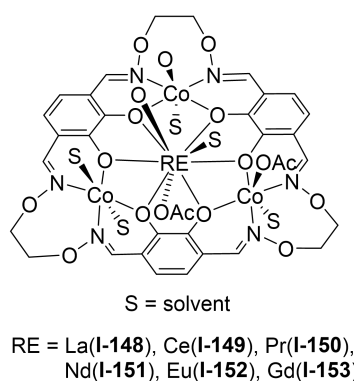


图 1-32 Co₃/RE 异核多金属配合物

Figure 1-32 Co₃/RE hetero-nuclear Multinuclear complexes

2023 年，Mashima 教授课题组^[91]设计合成了环状多齿配体锚定的异核多金属配合物 **I-148** 和 **I-153**，结构中含有三个钴(II)离子和一个稀土金属离子。研究该系列配合物催化二氧化碳和环氧环己烷的共聚反应。配合物 **I-148** 在极低的催化剂负载量下（0.005 mol %）以高活性实现 CO₂ 与环氧环己烷的共聚，TON 值达到 11000，聚碳酸酯选择性达到 99%。进一步的研究表明，配合物 **I-151** 具有更高的热稳定性，在 130 °C、20 bar CO₂ 压力下反应 8 h 环氧环己烷的转化率为

65%得到的聚合物数均分子量(M_n)高达 11.4×10^4 g/mol, TON 值达到 13000, 这是多金属体系中报道的最高值之一。此外, 研究了共聚反应机理, 环氧环己烷与稀土金属中心配位, Co(II)连接的乙酸根阴离子对环氧环己烷进行分子内亲核进攻, 形成烷氧基配合物, CO₂ 与 Co(II)中心配位, 形成碳酸酯配合物, 通过链穿梭过程实现链增长 (图 1-32)。

2024 年, 王献红教授课题组^[92]提出一种通过调节取代基的电子效应来构建不同聚集模式的聚合物催化剂的策略, 合成了一系列具有不同取代基 (-Cl、-Br、-Me、-Et 等) 的聚合铝卟啉催化剂 **I-154** – **I-158** (PAPCs), 并对其进行了紫外-可见吸收光谱和核磁共振光谱的表征。结果表明, 含有吸电子取代基 (如 -Cl、-Br) 的 PAPCs 偏向于形成规整紧密排列的 H-聚集体, 表现出较强的多金属协同效应和高温稳定性; 含有给电子取代基 (如 -Me、-Et) 的 PAPCs 则倾向于形成 J-聚集体, 其多金属协同效应表现较弱。H-聚集体型的 PAPCs 催化剂在 CO₂ 与环氧丙烷 (PO) 共聚反应中表现出较高的活性 (TOF > 10000 h⁻¹) 和高选择性 (>98%), 在 90 °C、40 bar CO₂ 压力下反应 0.5 h 后环氧丙烷的转化率为 51%, 并且在催化剂负载量极低的情况下 ([Al]/PO = 1/100000) 仍能保持活性。J-聚集体型的 PAPCs 活性较低 (TOF < 2500 h⁻¹), 选择性较差 (<90%), 在高温下容易解聚 (图 1-33)。

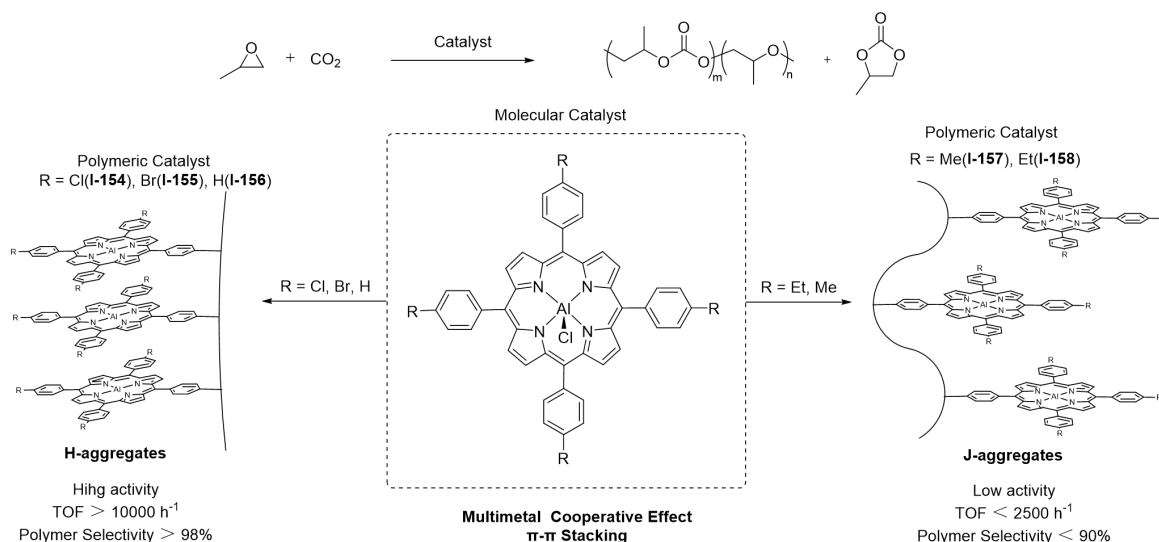


图 1-33 不同构型的聚合铝卟啉催化剂

Figure 1-33 Polymeric aluminium porphyrin catalysts with different configurations

2024年, 柯宝灿教授课题组^[93]首次报道了一系列含有苯并三唑基双(氨基苯酚)衍生物的新型异核双金属In(III)/Na(I)二卤化物配合物**I-159** – **I-164**。研究发现, 异核双金属In(III)/Na(I)配合物可以在100 °C、20 bar CO₂压力下单组分实现

CO₂与环氧环己烷共聚。值得注意的是, 配合物**I-159**具有较高的共聚选择性, 共聚物中碳酸酯单元的含量大于99%, TON值大于1400。该配合物还可以实现4-乙烯基环氧环己烷或环氧环戊烷与CO₂共聚, 从而得到对应的聚碳酸酯。这项研究中的异核双金属配合物是第一个由In/Na卤化物配合物催化CO₂/环氧化物共聚的实例, 可以以高产率和高碳酸酯选择性得到脂肪族聚碳酸酯 (图1-34)。

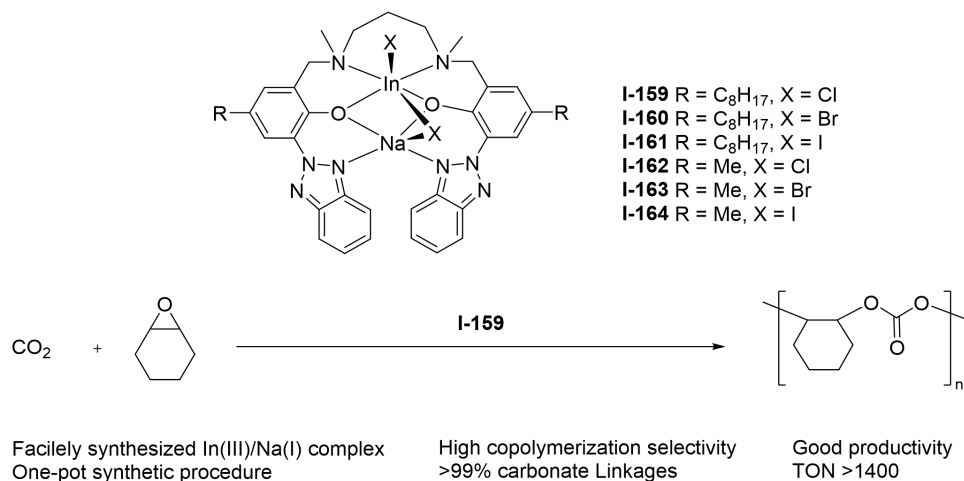


图1-34 异核双金属In(III)/Na(I)配合物高选择性实现CO₂与环氧环己烷共聚

Figure 1-34 Heteronuclear bimetallic In(III)/Na(I) complexes for the highly selective copolymerisation of CO₂/CHO

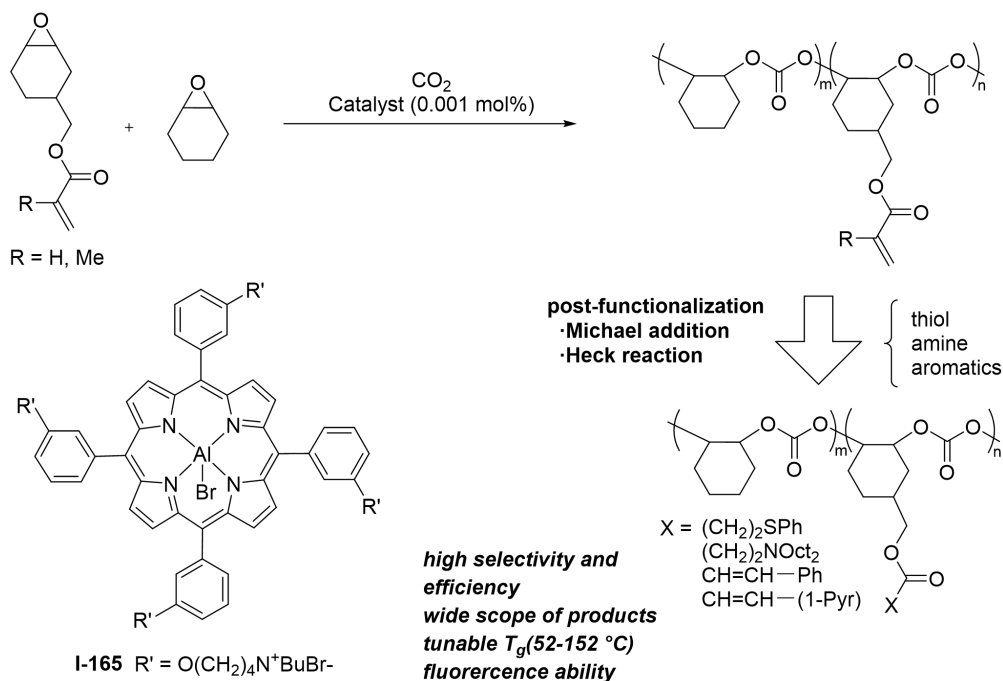


图 1-35 铝卟啉配合物催化合成 PCHCs 及后官能化

Figure 1-35 Catalytic synthesis of PCHCs by aluminium porphyrin complexes and post-functionalisation

2025 年, Tadashi 教授课题组^[94]设计合成了双功能的烷基溴化铵基取代的卟啉铝配合物 **I-165**, 研究了其催化 CO_2 、环氧环己烷和丙烯酸酯取代环氧环己烷的三元共聚体系, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 20 bar CO_2 压力下得到了带有丙烯酸基团的聚环己烯碳酸酯 (PCHCs)。通过 Michael 加成和 Heck 反应对 PCHCs 进行官能化, 成功将硫醇、胺以及芳基高选择性引入 PCHC 中。具有长柔性烷基链的 PCHCs 的玻璃化转变温度只有 $52\text{ }^\circ\text{C}$, 远低于未修饰的 PCHC, 与之完全相反的是, 带有刚性苊基的 PCHCs 的玻璃化转变温度则高达 $152\text{ }^\circ\text{C}$, 且具有荧光性。该研究进一步拓展了 PCHCs 化合物的光物理性质, 为开发具有不同光热性能的新型聚碳酸酯提供了新的设计思路 (图 1-35)。

1.4.2 金属有机配合物催化 CO_2 与环氧化物环加成反应

基于文献报道, 在催化 CO_2 与环氧化物的环加成反应中, 双组份催化体系仍是目前研究中最常见的催化体系^[65,69,95]。

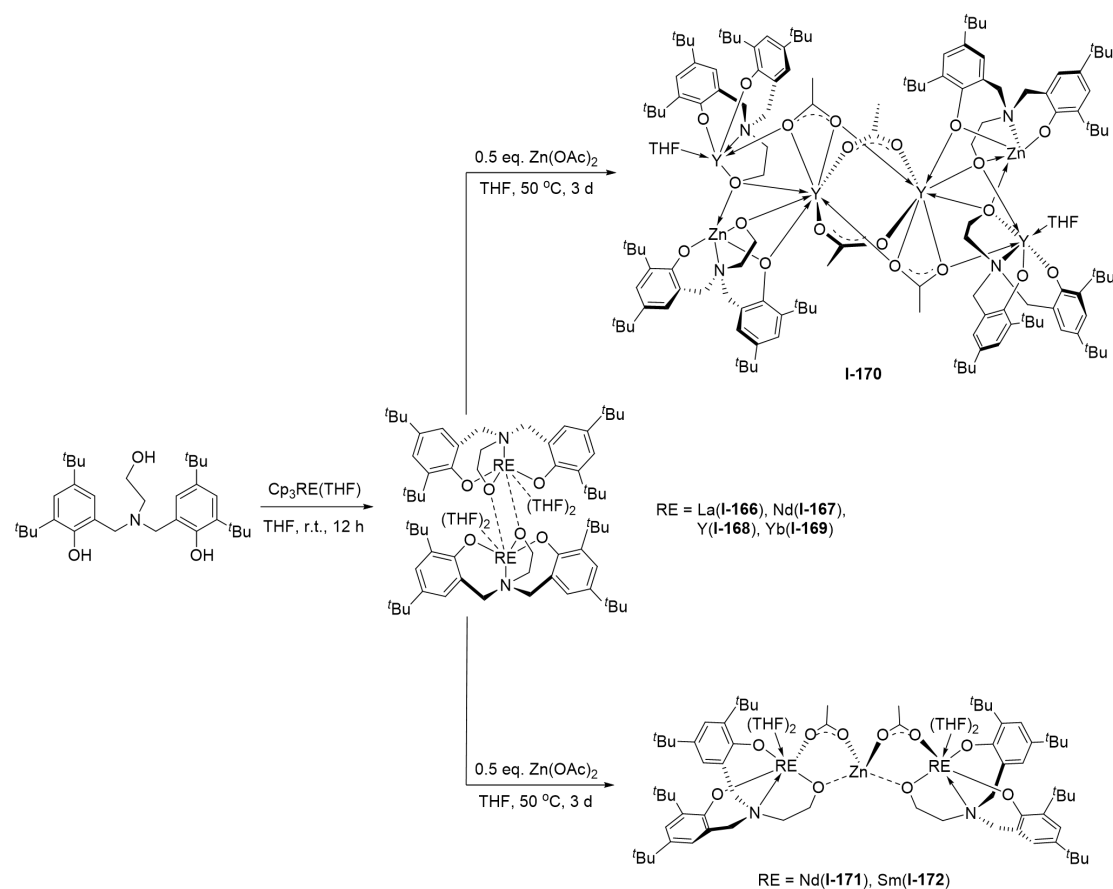


图 1-36 乙醇胺桥连双酚配体的同核和异核稀土金属配合物催化 CO_2 和环氧化物的反应

Figure 1-36 Homo-nuclear and hetero-nuclear rare-earth metal complexes of ethanolamine-bridged bisphenol ligands catalyse the reaction of CO_2 and epoxides

2019 年, 姚英明教授课题组^[96]利用乙醇胺桥连双酚配体和三(环戊二烯基)稀土化合物反应得到了一系列同核稀土金属配合物 **I-166** – **I-169**。当金属中心为离子半径较大的铽和镱时, 生成双核配合物 **I-166** 和 **I-167**, 当稀土金属中心为离子半径较小的铈和镱时, 生成三核配合物 **I-168** 和 **I-169**。该系列配合物与无水醋酸锌反应得到了一系列异核多金属稀土-锌配合物 **I-170** – **I-172**。异核稀土-锌配合物在环氧环己烷与 CO₂ 的共聚反应中表现出较高的催化活性, 配合物 **I-170** 的聚合物收率可达 88%, 但对聚碳酸酯的选择性较低 (59%)。同核稀土金属配合物在单取代环氧化物与 CO₂ 的环加成反应中表现出较高的催化活性, 配合物 **I-166** 在 100°C、1 bar CO₂ 条件下, 以 95% 的收率得到环状碳酸酯, 对于空间位阻较大的双取代环氧化物, 在 10 bar CO₂ 压力下, 转化率可达 60%-91% (图 1-36)。

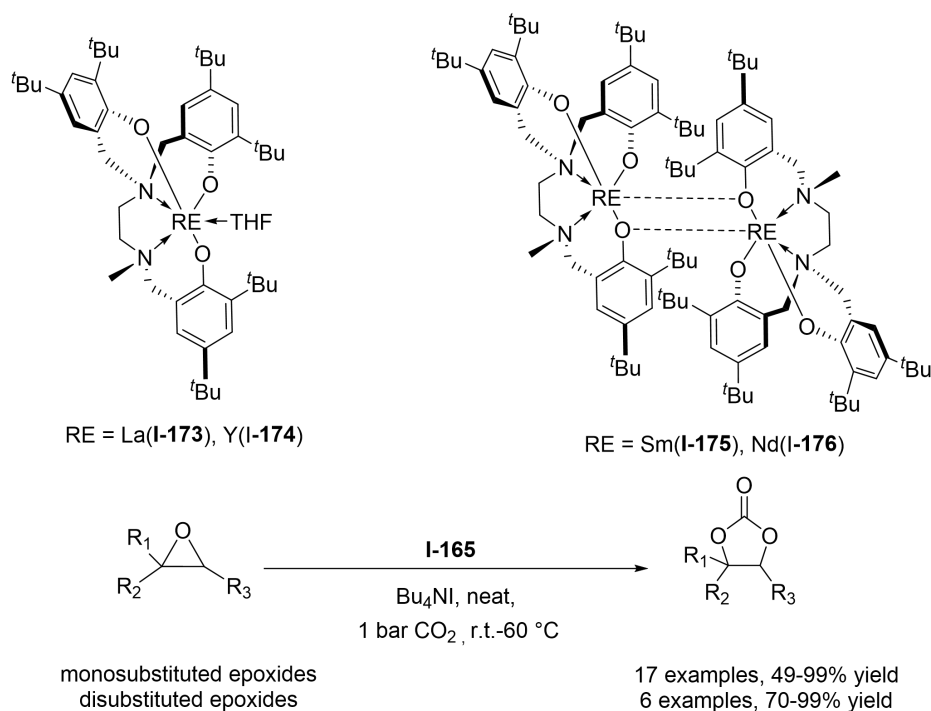


图 1-37 含三酚配体的稀土金属配合物催化环加成反应

Figure 1-37 cycloaddition reaction catalyzed by rare-earth metal complexes

2020 年, 姚英明教授课题组^[97]设计合成了一系列含多齿 *N*-甲基乙二胺桥连的三酚配体的稀土金属配合物 **I-173** – **I-176**, 并研究其催化 CO₂ 与环氧化物的环加成反应的性能。在四丁基碘化铵共催化下, 配合物 **I-173** 在常温、1 bar 的 CO₂ 压力下, 即可高效实现单取代环氧化物与 CO₂ 环加成反应得到环状碳酸酯 (转化率 49%-99%), 升温至 60 °C, 该配合物也可实现双取代环氧化物与 CO₂ 的环加成反应 (转化率 70%-99%)。这是首个在常温常压下高效催化 CO₂ 与环氧化物

环加成反应的稀土金属催化剂。同时，配合物 **I-173** 在催化反应中表现出良好的稳定性和可回收性，经过六次循环使用后，仍具有较高的催化活性（图 1-37）。

2021 年 Martins 教授课题组^[98]报道了一种含蝎形配体的 Fe(II)配合物 **I-177**，并研究其催化 CO₂ 与环氧化物的环加成反应。在特制的离子液体介质中，配合物 **I-177** 在温和的条件下（80 °C，1-8 bar CO₂）实现催化环氧化物与 CO₂ 环加成反应生成环碳酸酯，单取代环氧化物收率可达 98%，较难反应的双取代的环氧环己烷可以以 73% 的转化率得到对应的环酯。配合物 **I-177** 与离子液体组成的双组份体系中具有明显的协同催化效应。更有价值的是，该配合物不仅表现出显著的催化活性，而且在连续的十个循环中都具有较高的稳定性，直到第 11 个循环时才首次观察到环碳酸酯产率下降（11%）。对催化反应的机理研究表明，该金属配合物/离子液体催化体系的反应机理与使用季铵盐助催化剂时相似，首先以 Fe(II)配合物作为路易斯酸活化环氧化物底物，离子液体通过其中的 [N(CN)₂]⁻ 等阴离子作为亲核试剂促进环氧化物开环，最终生成环碳酸酯。这是首次报道使用 C-蝎形配合物在离子液体中催化 CO₂ 与环氧化物生成环状碳酸酯（图 1-38）。

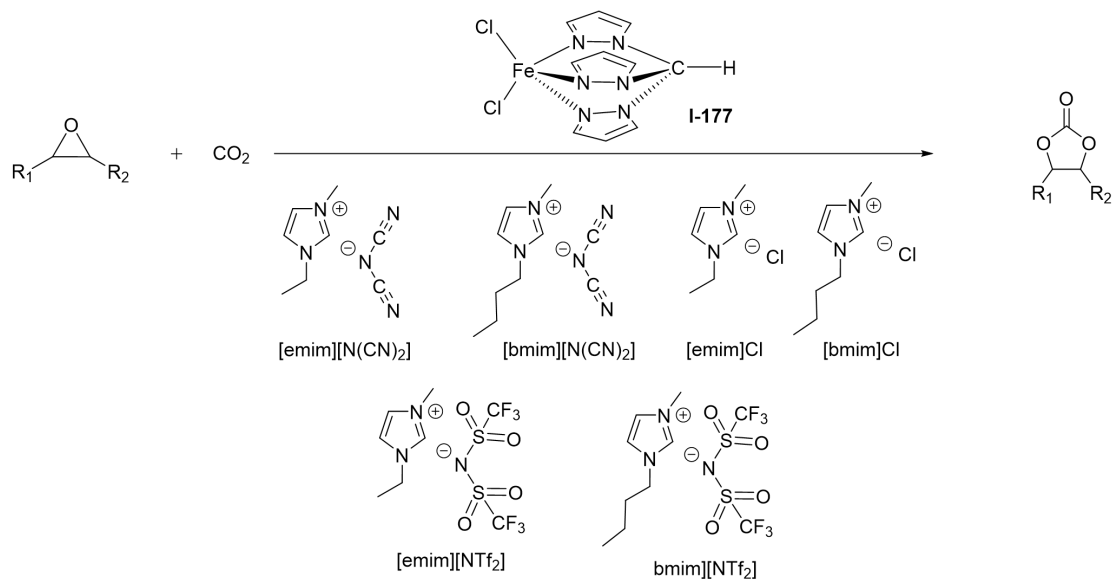


图 1-38 蝎形 Fe(II)配合物与咪唑离子液体协同催化环加成反应

Figure 1-38 Synergistic catalytic cycloaddition reactions of scorpionate Fe(II) complexes with imidazolium ionic liquids

2023 年，姚英明教授课题组^[99]报道了含邻苯二胺基桥式三酚基配体的铝配合物 **I-178**，研究其在 CO₂ 和环氧化物的环加成反应中的催化活性。邻苯二胺桥连的三氯代苯酚基铝配合物 **I-178** 与四丁基溴化铵（TBAB）组成的双组份催化体系在 1 bar CO₂ 和 85 °C 的条件下可以实现 15 种单取代环氧化物与 CO₂ 反应生

成环碳酸酯（转化率 52-99%）。在 10 bar CO₂ 的条件下，以 60-99% 的转化率实现双取代环氧化物的转化。通过环氧氯丙烷（ECH）与 CO₂ 环加成反应的动力学研究表明，CO₂ 压力与环加成反应呈零级关系，而 ECH、催化剂和 TBAB 的浓度则呈一级关系，说明催化反应速率主要 ECH、催化剂和助催化剂的浓度决定，与 CO₂ 压力无关（图 1-39）。

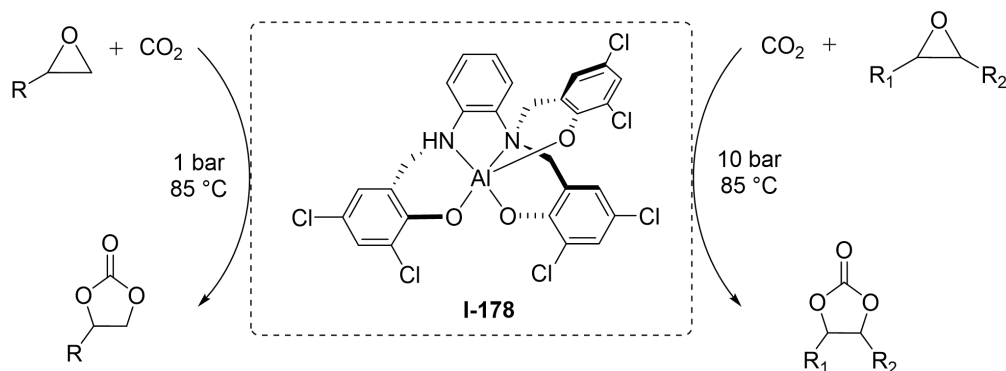


图 1-39 胺桥三苯酚铝配合物催化 CO₂ 和环氧化物环加成反应

Figure 1-39 Catalytic cycloaddition of CO₂ and epoxides by amine-bridged triphenylphenol-aluminium complexes

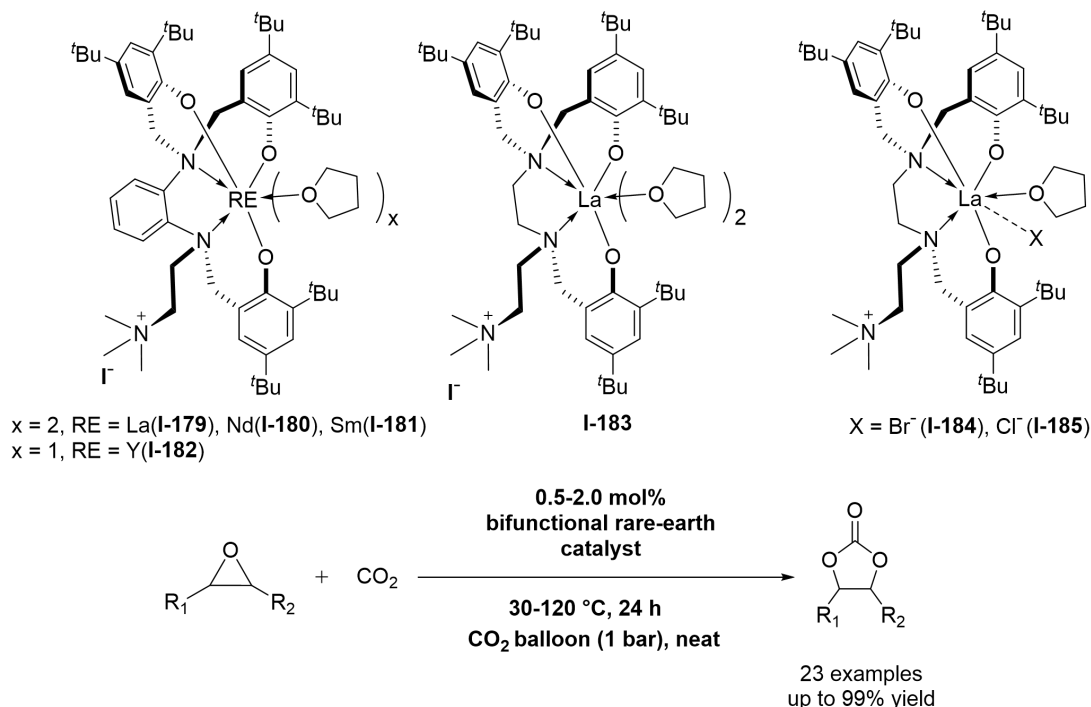


图 1-40 含胺基桥连三酚配体双官能化稀土金属配合物催化 CO₂ 与环氧化物的环加成反应

Figure 1-40 Cycloaddition reactions catalyzed by bifunctional rare-earth metal complex bearing amino-bridged tris(phenolato) ligands

2024 年, 姚英明教授课题组^[100]报道了一系列季铵盐基侧臂修饰的乙二胺基桥连三酚配体的稀土金属配合物 **I-179 – I-185**, 研究其作为单组分催化剂催化 CO₂ 和环氧化物的环加成反应。该配合物将金属中心与亲核助催化剂结合在同一配合物分子中, 形成两性离子结构, 表现出更高的催化活性和选择性。催化剂的催化活性随稀土金属离子半径的减小而降低, 卤素阴离子的种类也会影响催化剂活性, 配合物 **I-183** 在常温常压下即可单组分以高活性实现单取代环氧化物和 CO₂ 的环加成反应, 产率 55%-99%, 选择性高达 99%。升高温度 (60-120 °C)、提高催化剂负载量 (2 mol%), 无需升高 CO₂ 压力, 配合物 **I-183** 可以实现双取代环氧化物的转化 (转化率 78%-99%)。反应过程中, 环氧化物首先与稀土金属中心配位, 碘化物亲核进攻引发环氧化物的开环, CO₂ 插入形成稀土碳酸盐, 最终通过分子内亲核进攻生成环状碳酸酯。该催化剂具有较高的稳定性和可回收性, 在循环使用了四次后仍保持较高的催化活性 (图 1-40)。

1.5 课题设计思路

吡啶杂环具有较高的电子云密度，易于修饰，这会对其空间位阻和电子特性产生影响。同时，吡啶可以多种配位模式与金属元素结合，使得近年来吡啶基配体在稀土配位化学中逐渐吸引了越来越多的关注，也为稀土配合物研究提供了新的视角^[101]。

基于吡啶杂环以及双核稀土金属配合物的诸多优点，本课题拟设计合成1-(2-苯并噁唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)-吡啶配体前体(图1-41)，并在无水无氧环境下，将该配体与稀土金属三烷基化合物 $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ 进行反应，合成含1-(2-苯并噁唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)-吡啶基稀土金属配合物，发展高效合成稀土金属配合物的方法，合成一类新型吡啶基双核稀土金属烷基配合物。通过一系列表征手段，确定其结构。同时，将合成的配合物作为催化剂，与季铵盐或离子液体形成双组份协同催化体系催化 CO_2 和环氧化物环加成反应，探究催化剂和助催化剂的种类和用量、反应时间和温度、 CO_2 压力等条件对反应的影响，揭示规律，发展新型 CO_2 和环氧化物环加成反应催化剂(体系)。

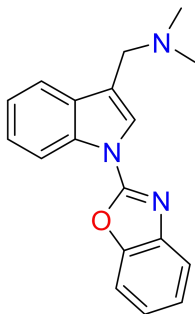


图 1-41 目标配体

Figure 1-41 Target ligand

第 2 章 新型 1-(2-苯并噁唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)-2-吡啶基 桥联双核稀土金属烷基配合物的合成与表征

2.1 引言

双核金属配合物由于其双金属协同效应,其双金属中心能够通过相互作用增强催化活性和选择性^[102]。此外,双核金属结构通常具有更高的稳定性和灵活性,能够适应高温或复杂反应环境^[103]。这些特性使其在催化、材料科学和生物医学等领域具有广泛的应用潜力^[104,105]。

本课题以吡啶为骨架,在 1-引入刚性基团苯并噁唑基,3-引入二甲胺基亚甲基,最终合成 1-(2-苯并噁唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)-吡啶配体前体,将其与稀土金属三烷基化合物反应,得到了一系列双核稀土金属配合物,并将所有产物进行表征,分析配位模式和成键特点。

2.2 实验部分

2.2.1 实验主要药品

实验过程中所使用的溶剂(正己烷、甲苯)在使用前需经过严格纯化处理:加入钠丝作为干燥剂,在氩气保护下加热回流,并以二苯甲酮为显色剂,直至溶液呈现特征性绿或紫色。氘代试剂 CDCl_3 使用前需用 4 Å 分子筛浸泡干燥, C_6D_6 则需先用钾钠合金浸泡 2 日以上,再经蒸馏提纯后转移至手套箱冰箱中保存。DMF 在使用前需加入 CaH_2 浸泡数日来除去水分。本文提到的所有环氧化物在购买后均需加入 CaH_2 浸泡并在氩气保护下搅拌 2 日以充分除去水分,再通过减压蒸馏纯化后置于氩气氛围的手套箱中保存,离子液体助催化剂使用前需要用甲醇重结晶,再加热减压抽去溶剂和水分,充分干燥。所有涉及到对氧气和水敏感的操作均在氩气保护下进行,采用标准 Schlenk 技术严格排除空气和水分,或在充满纯氩气的手套箱中完成。其他未说明的基本实验原料如吡啶、二甲胺水溶液、甲醛水溶液、2-氯苯并噁唑、氢化钠、乙酸、乙醇、氯化钠等购买后均可直接使用。实验过程中所用到的烷基锂、无水三氯稀土和稀土三烷基化合物均参照文献方法制备^[111-113]。

2.2.2 实验仪器

化合物的 ^1H NMR 和 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 表征数据通过德国布鲁克公司生产的 Bruker AV-500 型 NMR 谱仪测定, 晶体结构参数由德国布鲁克公司的 Bruker SMART CCD X-射线单晶衍射仪测定。熔点数据由上海仪电物理光学仪器有限公司生产的 WRS-3 熔点仪上测得。元素分析数据由 Elemental 公司的 Vario EL III 全自动元素分析仪测定。红外光谱数据由日本岛津公司生产的 Shimadzu FTIR-8400s 型光谱仪测定。质谱数据由 Agilent 6220-TOF 质谱仪测定。

2.2.3 配体 HL[L = 1-(2- $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}$)-3-((CH_3) $_2\text{NCH}_2$) $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}$]的合成与表征

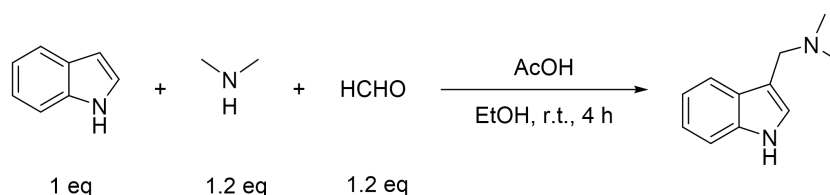


图 2-1 3-二甲胺基亚甲基吲哚的合成路线

Figure 2-1 Synthesis of the 3-(Dimethylamino)methylene indole

参考文献^[40], 量取乙醇(50 mL)和乙酸(10 mL)于 250 mL 茄形瓶中, 搅拌均匀, 冰水浴下缓慢加入 37%的甲醛水溶液(4.87 g, 60 mmol), 搅拌 10 min, 将 40%的二甲胺水溶液(6.76 g, 60 mmol)加入体系中, 搅拌 10 min 后称取吲哚(5.86 g, 50 mmol)加入。随后撤去冰水浴, 室温下反应 4 h。待反应完全后, 向茄形瓶中加入过量的氢氧化钠水溶液淬灭, 使用乙酸乙酯(100 mL $\times$ 3)萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥, 经过滤、旋干, 得到的粗产品用乙酸乙酯和石油醚重结晶, 以 97%的收率得到白色晶体, 即为 3-二甲胺基亚甲基吲哚, 产物经过了核磁共振波谱和高分辨质谱的表征 (图 2-1)。

Colourless crystals, M. P.: 128-129 °C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm) δ 8.35 (s, 1H, *NH*), 7.86-7.84 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, *Ar-H*), 7.37 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, *Ar-H*), 7.34-7.29 (dd, $J = 7.1$ Hz, 1H, *Ar-H*), 7.29-7.24 (dd, $J = 7.2$ Hz, 1H, *Ar-H*), 7.10 (s, 1H, 2-indole-*H*), 4.02 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.09 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm) δ : 136.2, 127.8, 124.0, 121.7, 119.3, 119.0, 113.0, 111.3, 54.2(CH_2N), 45.2($\text{N}(\text{CH}_3)_2$). HRMS (ESI) m/z calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2(\text{M}+\text{H}^+)$: 175.1157, Found: 175.1163.

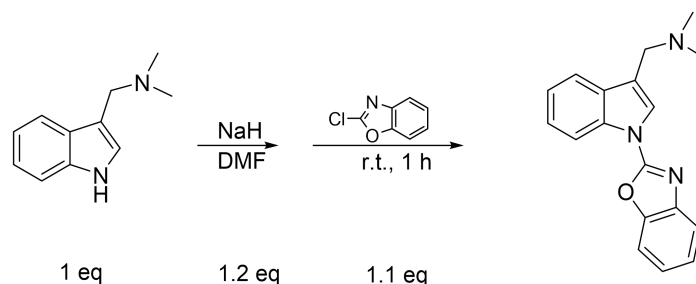


图 2-2 1-(2-苯并噻唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)吲哚配体的合成路线

Figure 2-2 Synthesis of the 1-(2-pyridinyl)-3-(2-benzothiazolyl)indole

将 3-二甲胺基亚甲基吲哚(8.71 g, 50 mmol)溶于 DMF(50 mL)中冰水浴下缓慢滴至 NaH (2.4 g, 60 mmol) 的 DMF(20 mL)悬浊液中。滴加完成后, 待搅拌至不再有气体生成, 随后将 2-氯苯并噻唑(8.44 g, 55 mmol) 加入至反应体系, 室温下搅拌反应 1 h。待反应结束后, 冰水浴下加入 300 mL 冰水淬灭, 使用乙酸乙酯(100 mL $\times$ 3)萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥, 经过滤、旋干, 得到的粗产品以石油醚和乙酸乙酯(v:v = 4:1)作为洗脱剂通过柱层析分离纯化, 得到白色固体, 即为最终配体, 产率 95% (图 2-2)。

Clear crystals, M. P.: 102-106 °C. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3254, 2982, 2767, 1936, 1867, 1753, 1706, 1747, 1598, 1556, 1435, 1051, 991, 859, 801, 740, 585. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm) δ : 8.53 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, Ar- H), 7.81 (s, 1H, 2- H indole), 7.77 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, Ar- H), 7.68 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar- H), 7.53 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, Ar- H), 7.44 (dd, $J = 7.2$ Hz, 1H, Ar- H), 7.35 (dd, $J = 6.5$ Hz, 1H, Ar- H), 7.32 (dd, $J = 8.1$ Hz, 1H, Ar- H), 7.28 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar- H), 3.65 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.34 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm) δ : 154.9, 148.6, 141.8, 135.3, 130.4, 125.0, 124.9, 123.6, 123.4, 123.0, 120.3, 119.8, 118.9, 114.7, 110.0, 54.8(CH_2N), 45.7($\text{N}(\text{CH}_3)_2$). HRMS (ESI) m/z calcd. For $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}(\text{M}+\text{H}^+)$: 292.1372, Found: 292.1368.

2.2.4 1-(2-苯并噁唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)-吲哚基稀土金属烷基配合物的合成

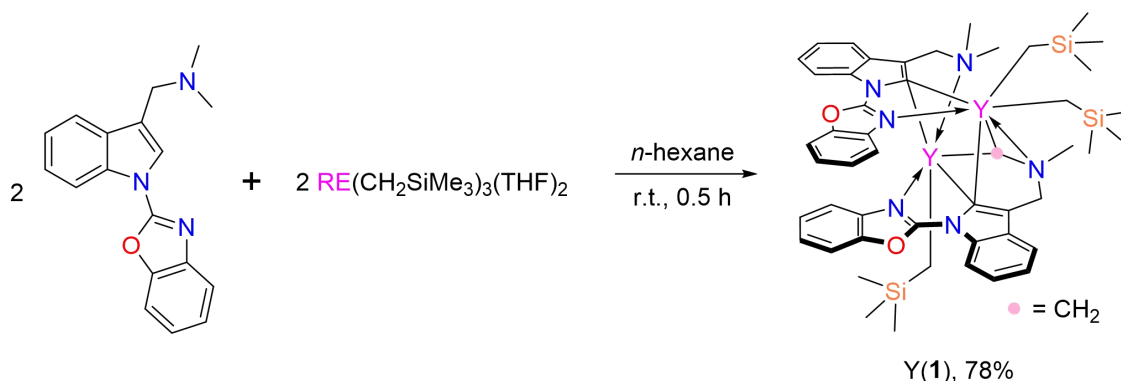


图 2-3 配合物 1 的合成

Figure 2-3 Synthesis of the complex 1

2.2.4.1 配合物 1 的合成与表征

在手套箱中，称取 $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (0.49 g, 1.0 mmol) 加入 50 mL 反应瓶中，加入 10 mL Hex 溶解，随后称取配体 HL (0.29 g, 1.0 mmol) 加入反应瓶中，待配体完全溶解后，继续搅拌 2-3 min，减压除去溶剂，固体用正己烷 (1.5 mL × 2) 洗涤，余下固体粉末抽干。粗产品使用正己烷和甲苯混合溶液提取至样品瓶中，于 -30 °C 下中静置数天，可得到块状黄色晶体，产率 78% (图 2-3)。

Yellow crystals, M. P. (sealed): 144-148 °C under Ar. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 2963, 2777, 2367, 1638, 1578, 1457, 1397, 1347, 1238, 1177, 1143, 1002, 991, 859, 748. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ 7.53 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz, Ar- H), 7.44 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz, Ar- H), 7.36 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz, Ar- H), 7.31 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz, Ar- H), 7.21 (dd, 1H, $J_1 = 7.0$ Hz, $J_2 = 7.9$ Hz, Ar- H), 7.14 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz, Ar- H), 7.09 (dd, 1H, $J_1 = 6.9$ Hz, $J_2 = 8.1$ Hz, Ar- H), 7.06 (dd, 1H, $J_1 = 7.0$ Hz, $J_2 = 8.2$ Hz, Ar- H), 7.03 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar- H), 6.75-6.64 (m, 5H, Ar- H), 6.52 (dd, 1H, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 7.7$ Hz, Ar- H), 5.80 (d, 1H, $J = 7.2$ Hz, Ar- H), 4.73-4.65 (m, 2H, N(CH_2)(CH_3)), 3.89 (d, 1H, $J = 14.5$ Hz, N CH_2), 3.30 (d, 1H, $J = 12.9$ Hz, N CH_2), 3.12 (s, 3H, N(CH_2)(CH_3)), 2.92 (d, 1H, $J = 12.6$ Hz, N CH_2), 2.29 (s, 3H, N(CH_3) $_2$), 2.06 (s, 3H, N(CH_3) $_2$), 1.69 (d, 1H, $J = 12.5$ Hz, N CH_2), 0.41 (s, 9H, Si(CH_3) $_3$), -0.05 (s, 9H, Si(CH_3) $_3$), -0.15 (d, 1H, $J = 10.9$ Hz, CH_2Si), -0.22 (d, 1H, $J = 10.9$ Hz, CH_2Si), -0.36 (s, 9H, Si(CH_3) $_3$), -0.46 (d, 1H, $J = 10.8$ Hz, CH_2Si), -0.62 (d, 1H, $J =$

10.8 Hz, CH_2Si), -0.77 (d, 1H, $J = 10.80$ Hz, CH_2Si), -0.94 (d, 1H, $J = 11.80$ Hz, CH_2Si). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ 188.9, 188.8, 188.8($\text{C}_{\text{indol-2-yl}}$), 188.7, 177.4, 177.3, 177.2($\text{C}_{\text{indol-2-yl}}$), 177.1, 161.0, 160.9, 148.5, 148.4, 137.7, 137.5, 136.9, 136.5, 132.8, 131.6, 131.4, 129.8, 128.0, 125.2, 125.1, 124.2, 123.7, 123.5, 123.4, 123.3, 120.1, 119.6, 117.8, 114.7, 113.3, 112.6, 110.0, 109.1(All Ar-C), 71.3($\text{N}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$), 57.1($\text{N}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$), 55.6(NCH_2), 54.5(NCH_2), 45.3($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 41.6($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 34.9(CH_2Si), 34.7(CH_2Si), 28.2(CH_2Si), 5.0($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.8($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.1($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). Anal. Calc. For $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}_4\text{Y}_2$: C, 56.75; H, 6.33; N, 8.20; Found: C, 56.77; H, 6.25; N: 8.25.

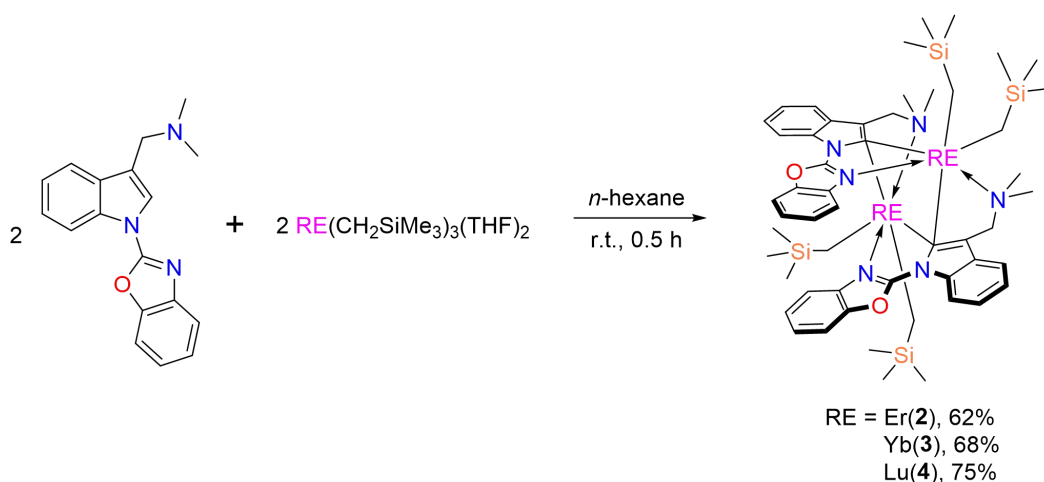


图 2-4 配合物 2, 3, 4 的合成

Figure 2-4 Synthesis of the complex 2, 3, 4

2.2.4.2 配合物 2 的合成与表征

在手套箱中，称取 $\text{Er}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ (0.49 g, 1.0 mmol) 加入 50 mL 反应瓶中，加入正己烷(10 mL)溶解，随后称取配体 HL (0.29 g, 1.0 mmol) 加入反应瓶中，待配体完全溶解后，继续搅拌 2-3 min，减压除去溶剂，固体用正己烷 (1.5 mL $\times$ 2) 洗涤，余下固体粉末抽干。粗产品使用正己烷和甲苯混合溶液提取至样品瓶中，于 -30 $^\circ\text{C}$ 下中静置数天，可得到块状橙色晶体，产率 62% (图 2-4)。

Orange yellow crystals, M. P. (sealed): 131-136 $^\circ\text{C}$ under Ar. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 2945, 2782, 2367, 1638, 1574, 1457, 1395, 1351, 1263, 1148, 1062, 987, 857, 795, 735. Anal. Calc. for $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}_4\text{Er}_2$: C, 49.09; H, 6.06; N, 6.67; Found: C, 49.01; H, 5.97; N: 6.72.

2.2.4.3 配合物 3 的合成与表征

在手套箱中,称取 $\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ (0.49 g, 1.0 mmol) 加入 50 mL 反应瓶中,加入正己烷(10 mL)溶解,随后称取配体 HL (0.29 g, 1.0 mmol) 加入反应瓶中,待配体完全溶解后,继续搅拌 2-3 min,减压除去溶剂,固体用正己烷 (1.5 mL $\times$ 2) 洗涤,余下固体粉末抽干。粗产品使用正己烷和甲苯混合溶液提取至样品瓶中,于 -30 °C 下中静置数天,可得到块状暗红色晶体,产率 68% (图 2-3)。

Dark red crystal, M. P. (sealed): 130-134 °C under Ar. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 2958, 2777, 2362, 1636, 1578, 1457, 1395, 1344, 1232, 1174, 1128, 1071, 998, 852, 792, 735. Anal. Calc. for $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}_4\text{Yb}_2$: C, 48.96; H, 6.01; N, 6.59; Found: C, 49.01; H, 5.92; N, 6.89.

2.2.4.4 配合物 4 的合成与表征

在手套箱中,称取 $\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ (0.49 g, 1.0 mmol) 加入 50 mL 反应瓶中,加入正己烷(10 mL)溶解,随后称取配体 HL (0.29 g, 1.0 mmol) 加入反应瓶中,待配体完全溶解后,继续搅拌 2-3 min,减压除去溶剂,固体用正己烷 (1.5 mL $\times$ 2) 洗涤,余下固体粉末抽干。粗产品使用正己烷和甲苯混合溶液提取至样品瓶中,于 -30 °C 下中静置数天,可得到块状黄色晶体,产率 75% (图 2-3)。

Yellow crystals, M. P. (sealed): 149-152 °C under Ar. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 2954, 2786, 2371, 1642, 1569, 1457, 1404, 1344, 1232, 1135, 1040, 996, 868, 801, 744. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ 8.40 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz, Ar- H), 7.41 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz, Ar- H), 7.33-7.27 (m, 4H, Ar- H), 7.12 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz, Ar- H), 7.07 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz, Ar- H), 6.68 (m, 2H, Ar- H), 6.55 (m, 2H, Ar- H), 4.47 (d, 2H, $J = 13.0$ Hz, NCH_2), 3.34 (d, 2H, $J = 13.0$ Hz, NCH_2), 2.33 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), -0.04 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.27 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.92 (s, 4H, CH_2Si), -1.22 (d, 2H, $J = 11.3$ Hz, CH_2Si), -2.05 (d, 2H, $J = 11.3$ Hz, CH_2Si). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ 199.8($\text{C}_{\text{indol-2-yl}}$), 165.0, 162.4, 159.6, 148.7, 140.1, 138.8, 137.3, 135.0, 134.2, 133.6, 133.4, 132.8, 130.8, 129.5, 128.5, 126.1, 126.0, 125.3, 124.8, 123.7, 123.5, 121.9, 121.8, 121.1, 120.8, 119.1, 118.3, 118.2, 116.9, 114.1, 113.6, 110.1(All Ar- C), 55.0(NCH_2), 48.5(NCH_2), 45.7($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 43.6($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 31.6(CH_2Si),

22.7(CH₂Si), 22.5(CH₂Si), 14.0(CH₂Si), 4.6(Si(CH₃)₃), 4.0(Si(CH₃)₃). Anal. Calc. for C₅₆H₈₀N₆O₂Si₄Lu₂: C, 48.81; H, 5.99; N, 6.57; Found: C, 48.86; H, 6.03; N, 6.61.

2.3 结果与讨论

所有的双核稀土金属配合物 **1-4** 均经过了元素分析、红外光谱分析和单晶 X-射线衍射确定其结构，抗磁性配合物 **1** 和 **4** 并通过核磁共振氢谱和碳谱进行表征。上述配合物对水和空气的敏感性较高，暴露在空气中会迅速发生颜色变化并伴随明显的放热现象。配合物在四氢呋喃、甲苯、氯苯等溶剂中具有较高的溶解度，在正己烷等非极性溶剂中溶解度较低。从晶体结构图可以看出，配合物 **1-4** 均为双核稀土金属配合物，在配位反应过程中咪唑配体的 2-C-H 键均被活化，2-咪唑碳负离子与金属中心桥式键合。

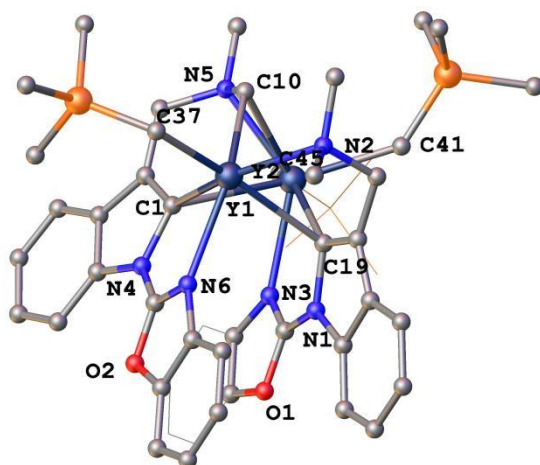


图2-5 配合物**1**的晶体结构图(结构图中所有H原子省略)

Figure 2-5 Crystal structure of complex **1** (all H atoms omitted from structure)

如图 2-5，在钇配合物 **1** 中，两个咪唑基配体的配位模式有所区别，一个咪唑基配体以 $\mu\text{-}\kappa\text{N}:(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1):\kappa\text{N}$ 的配位模式桥连两个中心金属。但是，另外一个咪唑基配体的 3-二甲胺基亚甲基上的 CH₃ 发生了 C_{sp3}-H 键活化并桥连两个金属中心，使得该咪唑基配体以 $\mu\text{-}\kappa\text{N}:(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1):(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1):\kappa\text{N}$ 的配位模式桥连两个中心金属中心。两个稀土金属中心分别为六配位的八面体结构和七配位的五角双锥结构。同时，两个咪唑基配体在空间上近乎平行，二面角为 9.4°。配合物 **1** 的空间群均为 P1，属三斜晶系。配合物 **1** 的主要键长键角如表 2-1 所示。

表 2-1 配合物 **1** 的主要键长键角比较Table 2-1 The selected bond length(Å) and bond angle(°) of complexes **1**

bond	length(Å) or angle(°)	bond	length(Å) or angle(°)
Y1-N6	2.468(6)	Y2-N3	2.505(5)
Y1-N2	2.494(6)	Y2-N5	2.389(6)
Y1-C19	2.699(7)	Y2-C19	2.633(7)
Y1-C1	2.410(7)	Y2-C1	2.904(7)
Y1-C10	2.494(8)	Y2-C10	2.639(8)
Y1-C37	2.410(8)	Y2-C45	2.459(8)
N6-Y1-N2	119.2(2)	Y2-C41	2.415(9)
N6-Y1-C19	78.3(2)	N3-Y2-C19	65.93(19)
N6-Y1-C10	139.5(2)	N3-Y2-C1	70.9(2)
N2-Y1-C19	76.3(2)	N5-Y2-N3	132.6(2)
C1-Y1-N6	68.6(2)	N5-Y2-C19	121.3(2)
C1-Y1-N2	156.1(2)	N5-Y2-C1	66.9(2)
C1-Y1-C19	84.0(2)	N5-Y2-C45	86.7(3)
C1-Y1-C10	71.7(2)	N5-Y2-C41	109.2(3)
C1-Y1-C37	109.0(3)	C19-Y2-C1	76.2(2)
C37-Y1-N6	95.5(3)	C10-Y2-C1	62.3(2)
C37-Y1-N2	93.2(3)	C45-Y2-N3	88.6(3)
C37-Y1-C19	162.7(3)	C45-Y2-C19	150.4(3)
C45-Y2-C1	110.6(3)	C41-Y2-C1	152.7(3)
C41-Y2-N3	118.2(3)	C41-Y2-C19	84.3(3)

从表中的键长键角数据中可以看出,配合物 **1** 中钇中心与发生活化的配体的 Y-C_{sp2} 即 Y1-C_{indol-2-yl} 的键长为 2.410(7) Å, 远小于王绍武课题组报道^[56,107]的同类双核结构的 2.653(8) Å 和 2.557(5) Å, 而未发生活化的配体的 Y1-C19 的键长为 2.633(7) Å, 与先前的报道相似^[55,56]。此外, 两个金属钇中心的配位数分别为 6 和 7, 更高的配位数会使得电子云重叠密度增强, 键之间更加紧密, 也会导致键长变得更长。发生 C_{sp3}-H 键活化与金属中心键合的 Y1-C10 键长为 2.494(8) Å,

与 Evans 教授课题组^[107]报道的金属钇与发生 C_{sp^3} -H 键活化的 Y-C 键长 2.419(3) Å 相近。稀土金属钇与烃基上亚甲基 C 原子间的金属碳键(Y1-C37、Y2-C41、Y2-C45)键长分别为 2.410(8) Å、2.415(9) Å、2.459(8) Å，与王绍武课题组报道的 1-甲氧基乙基-3-二甲胺基亚甲基-2-吡啶基钇配合物^[40]的 2.424(9) Å、1-(2-四氢呋喃基亚甲基)-3-(2-叔丁基苯基亚氨基)-2-吡啶基钇配合物^[55]的 2.434(11) Å 以及 1-(2-吡啶基)-3-(1-甲基苯并咪唑基)-2-吡啶基钇配合物^[106]的 2.416(9) Å 等相近。

图 2-6 – 图 2-8 为配合物 **2–4** 的晶体结构图，两个吡啶基配体均以 $\mu\text{-}\kappa\text{N}:(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1):\kappa\text{N}$ 的配位模式桥连两个中心金属，两个稀土金属中心均为六配位的八面体结构。配合物 **2–4** 的空间群均为 $C2/c$ ，属单斜晶系。配合物 **2–4** 的主要键长键角如表 2-2 所示。

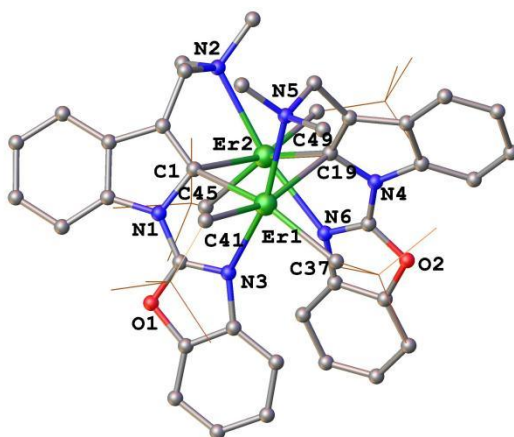


图 2-6 配合物 **2** 的晶体结构图(结构图中所有 H 原子省略)

Figure 2-6 Crystal structure of complex **2** (all H atoms omitted from structure)

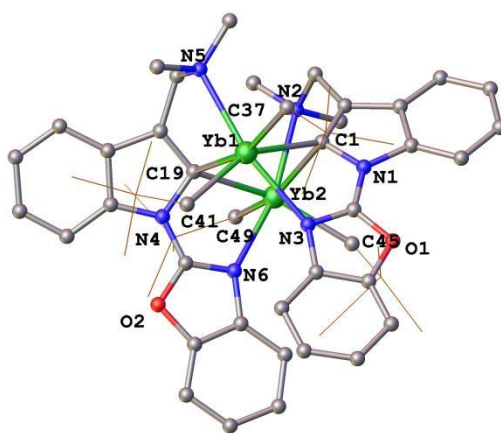


图2-7 配合物**3**的晶体结构图(结构图中所有H原子省略)

Figure 2-7 Crystal structure of complex **3** (all H atoms omitted from structure)

基)-3-(2,6-二异丙基苯基亚氨基)-2-吡啶基配合物^[42]、1-(2-四氢呋喃基亚甲基)-3-(2-叔丁基苯基亚氨基)-2-吡啶基钪配合物^[55]、1-(2-四氢呋喃基亚甲基)-3-(2,6-二异丙基苯基亚氨基)-2-吡啶基配合物^[109]以及1-(*N*-吡咯烷基乙基)-3-(2,6-二异丙基苯基亚氨基)-2-吡啶基配合物^[110]可能是由于二甲胺基的空间位阻小于2,6-二异丙基苯基亚胺基、2-叔丁基苯基亚胺基、氮杂卡宾等。配合物**1**中3-二甲胺基亚甲基上的CH₃发生了C_{sp3}-H键活化后的亚甲基碳信号峰化学位移 ($\delta = 71.3 \text{ ppm}$) 略高于文献报道^[107]。

表2-2 配合物**2-4**的主要键长键角比较Table 2-2 The selected bond length (Å) and bond angle (°) of complexes **2, 3, 4**

	2 (Er)	3 (Yb)	4 (Lu)
RE-N3	2.468(4)	2.466(6)	2.438(5)
RE-N5	2.543(4)	2.542(6)	2.514(5)
RE-C1	2.632(5)	2.611(8)	2.590(6)
RE-C19	2.661(5)	2.647(7)	2.643(5)
RE-C41	2.384(5)	2.382(8)	2.355(6)
RE-C37	2.370(6)	2.354(9)	2.340(7)
N3-RE-C19	101.82(15)	102.0(2)	101.93(18)
N3-RE-C1	65.81(15)	66.2(2)	66.79(18)
N5-RE-N3	162.94(14)	163.5(2)	163.93(17)
N5-RE-C19	73.96(14)	74.3(2)	74.39(17)
N5-RE-C1	97.14(15)	97.3(2)	97.15(18)
C1-RE-C19	82.04(15)	82.6(2)	81.98(18)
C41-RE-N3	94.65(19)	89.4(3)	94.2(2)
C41-RE-N5	87.35(18)	106.4(3)	87.2(2)
C41-RE-C1	95.8(2)	151.3(3)	95.0(2)
C41-RE-C19	160.68(18)	88.4(3)	160.8(2)
C41-RE-C37	101.6(2)	101.8(3)	101.8(3)
C37-RE-N3	89.59(19)	94.2(3)	89.4(2)

2.4 本章小结

本章以吡啶、二甲胺、和甲醛水溶液原料，通过 Mannich 反应以 97% 的产率得到 3-二甲胺基亚甲基吡啶，随后以 DMF 为溶剂，将 3-二甲胺基亚甲基吡啶先与 NaH 反应后和 2-氯苯并噻唑反应，以 95% 的产率合成了 1-(2-苯并噻唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)-吡啶配体前体 HL [$L = 1-(2-C_7H_4NO)-3-((CH_3)_2NCH_2)C_8H_4N$]。产物通过 ^1H NMR, $^{13}C\{^1H\}$ NMR、高分辨质谱和红外表征分析。将该配体与稀土金属三烃基化合物 $RE(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ 在常温下以 1:1 的摩尔比投料进行反应，以较高的产率合成一系列新型吡啶基双核稀土金属烃基配合物。当金属中心为钇时，得到一种双核三烃基配合物 $\{[(\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N-L')]Y(CH_2SiMe_3)\} \{[\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N-L]Y(CH_2SiMe_3)_2\}$ (**1**) ($L' = 1-(2-C_7H_4NO)-3-((CH_3)(CH_2)NCH_2)C_8H_4N$)(**1**)，其他均为双核四烃基配合物 $[(\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N-L)RE(CH_2SiMe_3)_2]_2$ ($RE = Er$ (**2**), Yb (**3**), Lu (**4**))，该系列的所有稀土金属配合物都通过元素分析、红外光谱分析和单晶 X-射线衍射技术进行表征，其中配合物 **1** 和 **4** 并经过了核磁共振氢谱和碳谱的表征。配合物中，吡啶基配体发生 $C_{indol-2-yl}-H$ 键活化，其中配合物 **2-4** 中金属中心均为六配位的八面体构型，两个吡啶基配体均以 $\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N$ 的配位模式桥连两个中心金属，形成双核的结构。而当金属中心为 Y 时，其中一个二甲胺基的甲基发生 $C_{sp^3}-H$ 键活化，两个稀土金属分别为六配位和七配位模式，分别以 $\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N$ 和 $\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N$ 的配位模式桥连两个中心金属，同样形成双金属结构。

第3章 新型1-(2-苯并噁唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)-2-吡啶基 桥联双核稀土金属烷基配合物催化CO₂与环氧化物环加成反 应的反应性能

3.1 引言

迄今为止，已经开发了很多用于CO₂和环氧化物的环加成反应的催化体系（金属配合物或有机催化剂）。然而，仍存在条件苛刻（高温、高压）、反应选择性调控难、CO₂活化模式等问题，需要进一步发展新型高效催化剂（体系），特别是在控制反应选择性（削弱聚碳酸酯的形成）、寻找更温和有效的反应条件（高温和高压的条件最终也间接排放了CO₂，从技术观点来看限制了它们的应用价值）以及寻找能够在连续循环中可以重复利用且仍可以保持活性和选择性的绿色催化剂^[111-112]。基于过渡金属配合物与离子液体协同催化环加成反应的应用^[113]，考虑到，稀土金属独特的电子结构和配位能力以及它的强路易斯酸性使其形成配合物后在催化反应中与过渡金属配合物相比具有更大的优势，如高选择性、高活性、反应条件温和、环境友好等^[114]，稀土金属配合物与离子液体组成的催化体系仍没有报道，其催化性能，CO₂的活化模式需要深入研究。

3.2 实验部分

3.2.1 实验仪器

高压反应釜使用西安Wattcas公司的WP-MSAR-250A 高压平行反应仪。

3.2.2 实验主要药品

所有环氧化物底物使用前需在氩气保护下先用CaH₂浸泡并搅拌干燥48 h，再通过减压蒸馏纯化后置于氩气氛围的手套箱中低温保存。季铵盐类、吡啶盐类和咪唑盐类离子液体在使用前需要用甲醇重结晶2次去除杂质，再加热减压抽去溶剂和水分，充分干燥。试验所使用CO₂为购入的高纯CO₂(纯度>99.999%)，无需进一步纯化，可将CO₂通入双排管直接使用。

表 3-1 助催化剂名称及缩写

Table 3-1 Name and abbreviation of co-catalyst

Entry	Co-catalyst	Abbreviation
1	四丁基氯化铵	TBAC
2	四丁基溴化铵	TBAB
3	四丁基碘化铵	TBAI
4	四甲基溴化铵	TMAB
5	四乙基溴化铵	TEAB
6	四丙基溴化铵	TPAB
7	四辛基溴化铵	TOAB
8	苄基三丁基溴化铵	BnTBAB
9	2-溴乙基三甲基溴化铵	BTAB
10	四甲基氯化铵	TMAC
11	四丁基溴化磷	TBPB
12	四苯基溴化磷	TPPB
13	双（三苯基磷）氯化铵	PPNCl
14	4-二甲胺基吡啶	DMAP

3.2.3 实验方法

将上述合成的1-(2-苯并噁唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)-吡啶基双核稀土金属烷基配合物**1-4**作为催化剂，研究其催化CO₂与环氧化物的环加成反应。整个催化反应过程在严格无水无氧的环境下进行。

对于常压的催化反应，首先在手套箱中依次称取助催化剂、催化剂于具支口反应瓶中，随后再称取环氧化物。将反应瓶中气体置换成CO₂，并维持在一个大气压的条件下，加热搅拌反应。反应结束后，对反应混合物取样进行¹H NMR表征，计算环氧化物的转化率。混合物加水淬灭，用乙酸乙酯萃取三次，除去助催化剂，得到的粗产品用石油醚和乙酸乙酯（v:v = 10:1）作为洗脱剂，通过柱层析的方法提纯，得到催化产物，产物通过¹H NMR、¹³C{¹H} NMR以及高分辨质谱表征。

对于高压的催化反应，首先在手套箱中依次称取助催化剂、催化剂于10 mL 平行反应管中，再加入环氧化物。将反应管高压反应釜中，向反应釜中通入高纯 CO₂ 维持至所需压力，设定温度搅拌反应（在加入过程中压力及时调节压力）。反应结束后，对反应混合物取样进行¹H NMR 表征，计算环氧化物的转化率。混合物加水淬灭，用乙酸乙酯萃取三次，除去助催化剂，得到的粗产品用石油醚和乙酸乙酯（v:v = 10:1）作为洗脱剂，通过柱层析的方法提纯，得到纯净产物，产物通过¹H NMR、¹³C{¹H} NMR 以及高分辨质谱表征。

按照上述操作，对催化反应的条件进行优化。如助催化剂种类、催化剂用量、助催化剂用量、反应温度和时间、催化剂种类等，筛选出最优催化条件，并以此进行底物拓展。

3.3 结果与讨论

3.3.1 稀土金属配合物与季铵盐协同催化 CO₂ 与环氧化物的环加成反应

3.3.1.1 催化条件优化

以环氧氯丙烷和 CO₂ 的环加成反应作为模版反应，系统性地研究了催化剂种类和用量、助催化剂种类和用量、反应温度和时间等条件的影响。首先以配合物 **1** 作为催化剂，模版底物环氧氯丙烷用量为 2 mmol，催化剂用量 0.5 mol%，助催化剂用量 2 mol%，在 30 °C、1 bar CO₂ 压力下反应 6 h，对不同的季铵盐进行了比较，结果如表 3-2 所示：

实验结果表明，在不引入助催化剂，只使用催化剂单组分催化环加成反应时，并不能观测到产物环碳酸酯（Table 3-2, Entry 1）。在引入助催化剂后，与配合物协同催化时，均可以在常温常压下顺利催化环加成反应的进行。从表中可以看出，对于烷基相同的四丁基氯化铵（TBAC）、四丁基溴化铵（TBAB）、四丁基碘化铵（TBAI），TBAB 的活性最高，助催化剂中卤离子的活性顺序为 Br⁻ > I⁻ > Cl⁻（Table 3-2, Entries 2-4）。随后，将卤离子定为溴离子，对烷基链的长度进行筛选。当助催化剂的烷基由长度适中的丁基依次缩短至甲基，环氧氯丙烷的转化率从 60% 下降至 44%，当使用具有较长烷基链的四辛基溴化铵（TOAB）时，转化率大幅降低至 36%（Table 3-2, Entries 5-8），故选择了烷基链长适中的丁基。随后，尝试使用的具有其他基团的丁基季铵盐，如苄基三丁基溴化铵和溴乙基三甲基溴化铵（Table 3-2, Entries 9-10），催化性能均较 TBAB 差。

表 3-2 不同助催化剂对环加成反应的影响

Table 3-2 Effect of different co-catalysts on cycloaddition reactions

Reaction scheme: 2-chloromethyl oxirane + CO₂ (1 bar) $\xrightarrow[30\text{ }^{\circ}\text{C, 6 h}]{\text{Catalyst and co-catalyst}}$ cyclic carbonate product

Entry ^a	Cat.	Co-catalyst	Time(h)	Conv. ^{b,c} (%)
1	1 (Y)	-	6	n.d.
2	1 (Y)	TBAC	6	48
3	1 (Y)	TBAB	6	60
4	1 (Y)	TBAI	6	51
5	1 (Y)	TMAB	6	44
6	1 (Y)	TEAB	6	48
7	1 (Y)	TPAB	6	52
8	1 (Y)	TOAB	6	36
9	1 (Y)	BnTBAB	6	40
10	1 (Y)	BTAB	6	50
11	1 (Y)	TMAC	6	17
12	1 (Y)	TBPB	6	52
13	1 (Y)	TPPB	6	37
14	1 (Y)	PPNCl	6	19
15	1 (Y)	DMAP	6	43
16	-	TBAB	6	n.d.
17	Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂	TBAB	6	4

^aReaction conditions: 0.5 mol% of catalyst, 2 mol% of co-catalyst, 30 °C, 6 h, 1 bar CO₂ pressure. ^bDetermined by ¹H NMR spectroscopy of the reaction mixture. ^cSelectivity for the cyclic carbonate product was all > 99%.

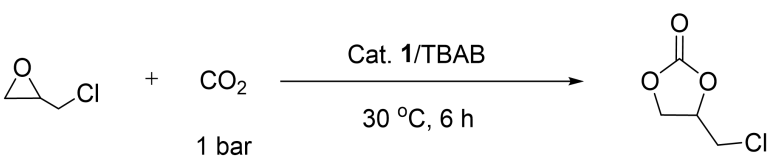
此外，对不同其他类型的助催化剂（如 TMAC、DMAP 以及膦基离子液体）进行了尝试（Table 3-2, Entries 11-15），其催化效果均不如 TBAB。最终，选择以 TBAB 作为助催化剂进行后续的催化反应研究。当不使用催化剂，只使用助催化剂 TBAB 时，在相同的反应条件下，没有观测到环碳酸酯产物，说明在常温常压下只有助催化剂也不能催化环加成反应的进行，所以必须要配合物与助催

化剂组成的双组份体系才可以顺利催化环氧氯丙烷的环加成反应。同时，当催化剂为稀土三烷基化合物 $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ 时，TBAB 为助催化剂的情况下，在同样的催化条件下（30 °C、1 bar CO_2 压力下反应 6 h），转化率仅 4%，这说明了设计的新型催化剂在催化反应中发挥了至关重要的作用。

以配合物 **1** 为催化剂，TBAB 为助催化剂进行接下来的催化反应研究。从表 3-3 的数据中可以看出，固定催化剂用量为 0.5 mol%，当助催化剂与催化剂的摩尔比由 4 : 1 逐渐降低至 2 : 1 时，转化率也随之明显下降（60%降至 39%）；当增加助催化剂与催化剂的摩尔比至 6 : 1 时，催化转化率并没有明显提升。因此，选择助催化剂与催化剂的摩尔比为 4 : 1，此时催化效率最高。

表 3-3 助催化剂用量对环加成反应的影响

Table 3-3 Effect of co-catalyst ratio on cycloaddition reactions



Entry ^a	Cat.(mol%)	Co-cat.(mol%)	Temp.(°C)	Time(h)	Conv. ^{b,c} (%)
1	0.5	1	30	6	39
2	0.5	1.5	30	6	54
3	0.5	2	30	6	60
4	0.5	2.5	30	6	61
5	0.5	3	30	6	63
6	0.25	1	30	6	24
7	0.5	2	30	6	60
8	0.75	3	30	6	93
9	1	4	30	6	82

^aReaction conditions: Cat. = **1**-Y, co-catalyst = TBAB, 30 °C, 6 h, 1 bar CO_2 pressure.

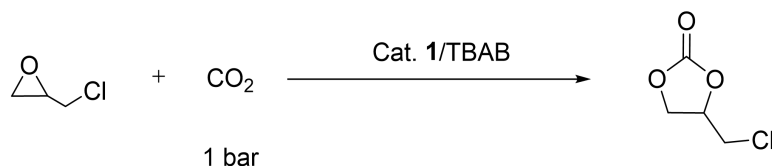
^bDetermined by ^1H NMR spectroscopy of the reaction mixture. ^cSelectivity for the cyclic carbonate product was all > 99%.

将改变催化剂的载入量（Table 3-3, Entries 6-9），研究结果表明当催化剂载入量由初始的 0.5 mol%降低至 0.25 mol%时，催化转化率大幅下降至 24%，将催化剂载入量提升至 0.75 mol%后，催化转化率有明显升高，达到 93%，继续提升

催化剂载入量至 1 mol%，催化转化率反而降低至 82%。最终，选择 0.75 mol% 的催化剂载入量作为催化环加成反应的最佳催化剂负载量。

表 3-4 反应温度及催化剂种类对环加成反应的影响

Table 3-4 Effect of reaction temperature and catalyst type on cycloaddition reactions



Entry ^a	Cat.	Co-catalyst	Temp.(°C)	Time(h)	Conv. ^{b,c} (%)
1	1 (Y)	TBAB	30	6	93
2	1 (Y)	TBAB	30	10	99
3	1 (Y)	TBAB	40	6	99
4	1 (Y)	TBAB	50	4	99
5	1 (Y)	TBAB	60	2.5	99
6	1 (Y)	TBAB	70	2	99
7	2 (Er)	TBAB	50	4	95
8	3 (Yb)	TBAB	50	4	93
9	4 (Lu)	TBAB	50	4	93

^aReaction conditions: 0.75 mol% of complex 1, 3 mol% of TBAB, 1 bar CO₂ pressure.

^bDetermined by ¹H NMR spectroscopy of the reaction mixture. ^cSelectivity for the cyclic carbonate product was all > 99%.

如表 3-4，以 0.75 mol% 的配合物 **1** 为催化剂，以 3 mol% 的 TBAB 为助催化剂，在 30 °C 的条件下延长反应时间至 10 h，转化率从 90% 继续升高至 99% 以上，环氧氯丙烷转化完全。当改变反应温度，将温度升高至 40 °C，环氧氯丙烷仅需 6 h 即可完全转化为环碳酸酯，反应时间明显减少。将升高温度到 50 °C 时，转化完全的时间进一步缩短到 4 h，升高温度至 60 °C 后，环氧氯丙烷转化完全仅需要 2.5 h，继续升高温度至 70 °C，环氧氯丙烷转化完全的时间为 2.0 h，仅缩短了 0.5 h，催化反应的效率几乎没有提升。可以看出，升高温度可以使配合物与助催化剂组成的催化体系的催化活性提高，但是进一步升温，当温度达到一定程度时，催化反应活性的提升较小，可能是由于高温导致 CO₂ 的溶解度变差。此外，在上述所有条件下，均未检测到聚碳酸酯产物，环碳酸酯选择性均大于 99%。因此，

综合考虑，最终选择了条件较为温和的 50 °C，反应时间为 4 h 作为后续催化反应条件。

根据表 3-4 中实验数据可以看出，催化剂的种类对环加成反应的结果也有一定的影响（Table 3-4, Entries 7-9）。当使用金属中心为 Er、Yb 和 Lu 的双核四烷基配合物时，在相同的催化条件下，即都在无溶剂、催化剂用量为 0.75 mol%，TBAB 用量 3 mol%，50 °C 下反应 4 h，随着中心金属离子半径的减小（ $Y^{3+} > Er^{3+} > Yb^{3+} > Lu^{3+}$ ），转化率稍有降低，催化剂的活性未有明显变化，但是仍然可以从催化结果中看出稀土金属离子半径大的配合物在催化环氧氯丙烷和 CO₂ 环加成反应的性能更优，是因为更大的离子半径可以提供更大的配位空间，有利于底物与稀土金属中心的相互作用。一般来说，具有相似结构的配合物，硅烷基越多，催化活性越高，前文所述姚英明教授课题组^[86]于 2020 年报道的单核稀土金属双烷基钪配合物 **I-128** 可以单组分高效催化 CO₂ 和环氧环己烷共聚，配合物 **I-128** 转化的到的无烷基配合物 **I-129** 其催化活性大幅降低，甚至低于单核钪配合物，本文中却并不符合，虽然配合物 **1-Y** 的结构与其他三种配合物有所不同，少一个烷基，但仍是 Y 配合物的活性最高，这可能是因为 Y 的反应活性较高，在常温下即可发生 C_{sp3}-H 活化，而 Er、Yb 和 Lu 的配合物在加热条件下也发生活化，同样转化成了与 Y 配合物具有相同结构的双核三烷基配合物。

综上所述，确定了催化 CO₂ 和环氧氯丙烷环加成反应的最佳条件，即：0.75 mol% 的配合物 **1** 为催化剂，3 mol% 的四丁基溴化铵（TBAB）为助催化剂，1 bar CO₂ 压力下，50 °C 无溶剂反应 4 h。

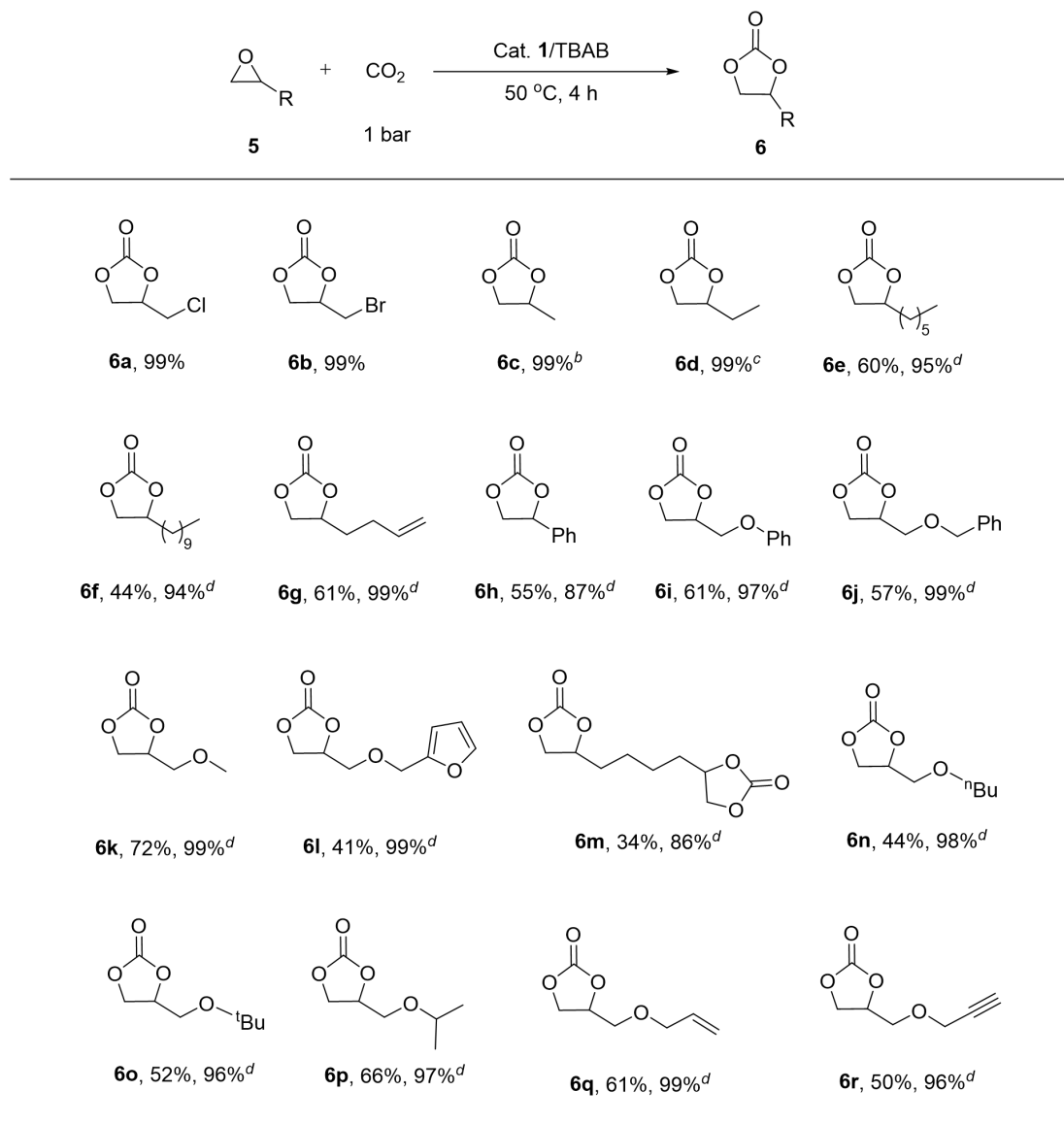
3.3.1.2 催化 CO₂ 与环氧化物环加成反应的底物拓展实验

在确定了最佳反应条件后，进行环氧化物底物的拓展实验。首先，对比较容易反应的单取代环氧化物进行了拓展，结果如表 3-5。该催化体系可以在常压下实现 CO₂ 与单取代环氧化物转化得到对应的环碳酸酯。其中，对于结构较为简单的取代基为较短的烷基的底物，由于其沸点较低（1,2-环氧丙烷为 30.8 °C，1,2-环氧丁烷为 63.3 °C），温度升高会导致反应物大量挥发，从而影响环加成反应转化率的准确性。因此，对于 1,2-环氧丙烷（**5c**），将其于冰水浴下，即 0 °C 的条件下进行环加成反应，24 h 后环氧丙烷转化完全。对于 1,2-环氧丁烷（**5d**）采用 30 °C 的条件下进行环加成反应，在 24 h 后也可转化完全。对于其他的环氧化物，

在 50 °C 的条件下反应 4 h 只有结构与模版底物环氧氯丙烷相似的环氧溴丙烷(**5b**) 可以达到 99% 的转化率, 其他的底物转化率并不理想, 仅有 34%–72%。

表 3-5 催化 CO₂ 与单取代环氧化物的环加成反应

Table 3-5 Catalytic cycloaddition of CO₂ with monosubstituted epoxides



^aReaction conditions: 0.75 mol% of complex **1**, 3 mol% of TBAB, 50 °C, 4 h, 1 bar CO₂ pressure, neat, the conversion was determined by ¹H NMR spectroscopy of the reaction mixture. ^b0 °C, 24 h. ^c30 °C, 24 h. ^d70 °C, 12 h.

在此基础上升高温度至 70 °C, 延长反应时间至 12 h, 可以看到所有的底物均实现了较高的转化率 (86%–99%)。进一步研究表明, 底物的空间位阻对该催化体系的催化活性影响较大。具有简单直链取代基的环氧化物底物, 如 1,2-环氧-5-己烯 (**5g**)、环氧丙基甲基醚 (**5k**)、烯丙基缩水甘油醚 (**5q**) 相对于其他底

物具有更高的反应活性，在 50 °C 的条件下反应 4 h 时即可得到较其他底物更高的转化率，在 70 °C 的条件下反应 12 h 时均达到了 99% 以上的转化率。其他具有更长直链取代基的环氧化物底物，如 1,2-环氧辛烷 (**5e**)、1,2-环氧十二烷 (**5f**) 以及正丁基缩水甘油醚 (**5n**) 由于其取代基链长更长，位阻增大，转化率也略有下降 (94%-98%)。

对于位阻较大的苯基环氧乙烷 (**5h**)，对应的环碳酸酯产率明显低于其他底物，为 87%。而当取代基中含有一定长度的直链，苯基或呋喃基作为端基时 (**5i**, **5j**, **5l**)，底物的空间位阻明显下降，转化率随之上升 (97%-99%)。当底物分子中含有两个环氧基时，如 1,2,7,8-二环氧辛烷 (**5m**)，其与 CO₂ 环加成的产物为两个环氧基都参与反应的双环酯，转化率为 86%。综上所述，该催化体系对于含有多官能团的单取代环氧化物底物均具有良好的催化活性，同时，催化剂对各种底物具有较高的反应选择性 (> 99%)，均可定向生成环状碳酸酯。除此之外值得注意的是，对于含有可以与稀土金属中心配位的杂原子 (O, Cl 等) 的底物，最终生成环碳酸酯的转化率没有明显影响，说明合成的新型催化剂具有较高的官能团耐受性。

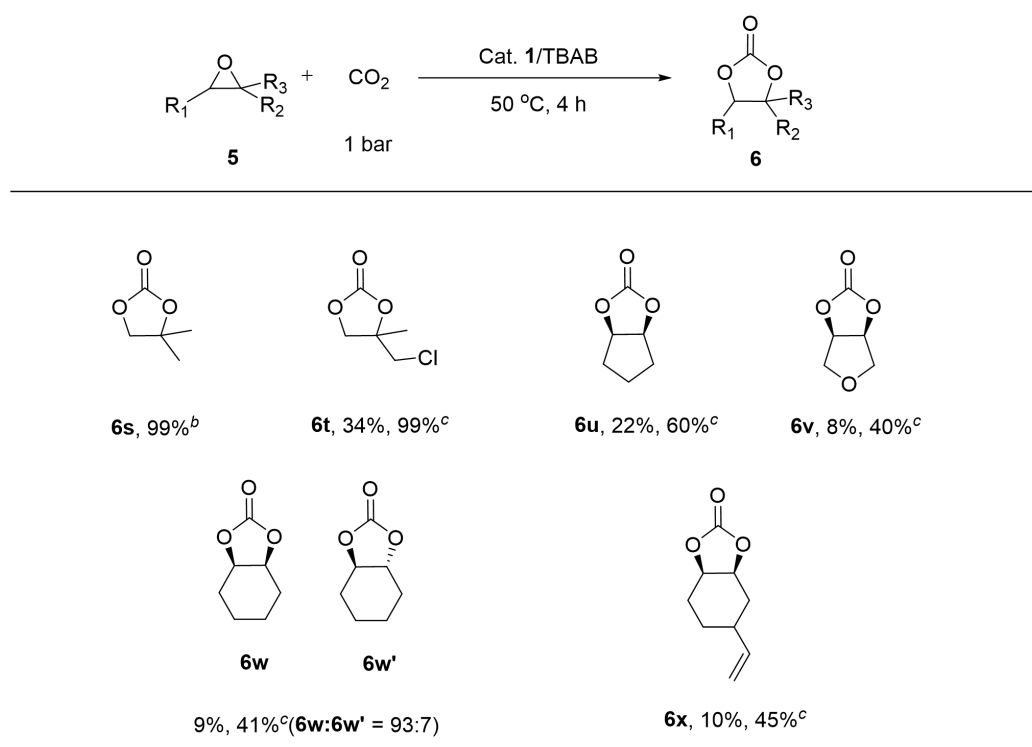
双取代环氧化物在 CO₂ 与环氧化物的环加成反应中由于其具有较大的空间位阻，故而其反应活性往往较低。沿用前文所得到的最优的催化反应条件，考察了该催化体系对双取代环氧化物底物的普适性。结果如表 3-6 所示，在 50 °C 的条件下反应 4 h，只有结构最简单的 2-甲基环氧丙烷 (**5s**) 有较高的转化率，得到了 81% 的环碳酸酯产物，延长反应时间至 8 h，2-甲基环氧丙烷可以转化完全，转化率达到 99%。其他的双取代底物，如 2-甲基环氧氯丙烷 (**5t**) 和环氧环戊烷 (**5u**) 有一定的转化率，分别为 34% 和 22%，3,4-环氧四氢呋喃 (**5v**)、环氧环己烷 (**5w**) 和 4-乙烯基环氧环己烷 (**5x**) 的活性较低，只有少量的环碳酸酯产物得到，转化率均不足 10% (8%-10%)。

在此基础上升高温度至 70 °C，延长反应时间至 18 h，也只有结构相对简单，位阻较小的 2-甲基环氧丙烷 (**5t**) 反应完全，得到了 99% 的转化率。对于空间位阻更大的双取代底物 (**5u-5x**)，虽然升高温度可以使环加成反应顺利进行，各底物的转化率也有明显的提升，但最终结果仍不理想，只有 41%-60%。其中，该催化体系对环氧环己烷转化为环碳酸酯有较高的选择性，产物中未检测到聚碳酸酯和聚醚，得到的产物中顺式和反式异构体的比例为 93 : 7。

综上所述，设计合成的新型吡啶基双核稀土金属烷基配合物作为催化剂与 TBAB 组成的双组份催化体系在催化 CO_2 和环氧化物环加成反应中表现出了良好的催化活性，对于单取代的环氧化物底物具有较高的普适性，均可以高转化率得到环碳酸酯，对于双取代环氧化物的催化活性较低。在此基础上考虑到，是否可以筛选更优的助催化剂来优化现有的催化体系，以此来提高催化活性。

表 3-6 催化 CO_2 与双取代环氧化物的环加成反应

Table 3-6 Catalytic cycloaddition of CO_2 with doubly substituted epoxides



^aReaction conditions: 0.75 mol% of complex **1**, 3 mol% of TBAB, 50 °C, 4 h, 1 bar CO_2 pressure, neat, the conversion was determined by ^1H NMR spectroscopy of the reaction mixture. ^b6 h. ^c70 °C, 18 h.

3.3.2 稀土金属配合物与吡啶盐类离子液体协同催化 CO_2 与环氧化物环加成反应

3.3.2.1 催化条件优化

过渡金属 Fe(II) 配合物与咪唑盐类离子液体在催化 CO_2 和环氧化物环加成反应中表现出了良好的协同作用^[98]，但是关于稀土金属与吡啶盐类、咪唑盐类离子液体协同催化 CO_2 与环氧化物的反应还未见报道，因此，合成了一系列吡啶盐类离子液体，来研究其与稀土金属配合物组成的新型协同催化体系在催化 CO_2 和环氧化物环加成反应中的催化活性。

表 3-7 不同助催化剂对环加成反应的影响

Table 3-7 Effect of different co-catalysts on cycloaddition reactions

Reaction scheme: Epichlorohydrin + CO₂ (1 bar) $\xrightarrow[30\text{ }^{\circ}\text{C, 6 h}]{\text{Catalyst and co-catalyst}}$ Cyclic carbonate product.

Entry ^a	Cat.	Co-catalyst	Conv. ^{b,c} (%)
1	1 (Y)	1-乙基吡啶溴化物	74
2	1 (Y)	1-丁基吡啶溴化物	58
3	1 (Y)	1-丁基-4-甲基吡啶溴化物	78
4	1 (Y)	1-丁基-3-甲基吡啶溴化物	76
5	1 (Y)	1-丁基-2-甲基吡啶溴化物	72
6	1 (Y)	1-丁基-4-乙基吡啶溴化物	62
7	1 (Y)	1-丁基-4-叔丁基吡啶溴化物	72
8	1 (Y)	1-丁基-2-溴吡啶溴化物	66
9	1 (Y)	1-乙基-4-甲基吡啶溴化物	65
10	1 (Y)	1-乙基-3-甲基吡啶溴化物	67
11	1 (Y)	1-甲基-4-二甲胺基吡啶碘化物	48
12	1 (Y)	1-乙基-4-二甲胺基吡啶溴化物	58
13	1 (Y)	1-丁基-4-二甲胺基吡啶溴化物	67
14	1 (Y)	1-乙基-3-甲基咪唑溴化物	73
15	1 (Y)	1-丁基-3-甲基咪唑溴化物	70
16	-	1-丁基-4-甲基吡啶溴化物	21

^aReaction conditions: 0.5 mol% of catalyst, 2 mol% of co-catalyst, 30 °C, 6 h, 1 bar CO₂ pressure, 2 mmol ECH, neat. ^bDetermined by ¹H NMR spectroscopy of the reaction mixture.

^cSelectivity for the cyclic carbonate product was all > 99%.

根据上述稀土金属配合物和季铵盐类组成的催化体系中可以看出,共催化剂中卤离子为溴离子时,催化活性最高,故合成的吡啶类或咪唑盐类离子液体均为溴化物。在此合成了多种不同取代基组合的吡啶类、咪唑盐类离子液体,并将其作为共催化剂进行后续的研究。首先,沿用了表 3-2 中筛选共催化剂的条件,即以环氧氯丙烷为模版底物,以 0.5 mol%的配合物 **1** 为催化剂,2 mol%的共催化

剂，在 30 °C，1 bar CO₂ 压力的条件下反应 6 h，以此筛选最优的离子液体共催化剂。结果如表 3-7。

从表中数据可以看出，在同等条件下，吡啶盐类和咪唑盐类离子液体的活性明显优于传统季铵盐和膦基离子液体，结果表明多数的吡啶类、咪唑盐类离子液体的活性高于季铵盐中活性最高的 TBAB (Table 3-7, Entries 1, 3-10, 13-15)。其中，1-丁基-4-甲基吡啶溴化物 (BMPyBr, 下同)，具有更高的活性，在 30 °C 的条件下反应 6 h 可以达到 77% 的转化率。此外，还尝试了咪唑盐类离子液体 (Table 3-7, Entries 14, 15)，发现咪唑盐类离子液体同样具有很高的催化活性，但是其活性略低于吡啶离子液体。当 BMPyBr 单组份来催化环加成反应时，依然得到了 21% 的环碳酸酯产物 (Table 3-7, Entry 3)，同样的条件下，只使用 TBAB 来催化环加成反应时，仅有 4% 的环碳酸酯产物 (Table 3-2, Entry 3)，这再次证明了使用的吡啶离子液体在催化环氧化物的环加成反应上的优越性。因此，最终选择了 1-丁基-4-甲基吡啶溴化物 (BMPyBr) 作为共催化剂进行后续的研究。

表 3-8 新型催化体系的反应温度对环加成反应的影响

Table 3-8 Effect of reaction temperature of novel catalytic systems on cycloaddition reactions

Entry ^a	Cat.	Co-catalyst	Temp.(°C)	Time(h)	Conv. ^{b,c} (%)
1	1 (Y)	BMPyBr	30	6	99
2	1 (Y)	BMPyBr	40	4	94
3	1 (Y)	BMPyBr	40	5	99
4	1 (Y)	BMPyBr	50	1.5	91
5	1 (Y)	BMPyBr	50	2	99
6	1 (Y)	BMPyBr	60	1.5	95
7	1 (Y)	BMPyBr	60	2	99

^aReaction conditions: 0.75 mol% of catalyst, 3 mol% of co-catalyst, 1 bar CO₂ pressure, 2 mmol ECH, neat. ^bDetermined by ¹H NMR spectroscopy of the reaction mixture. ^cSelectivity for the cyclic carbonate product was all > 99%.

随后，以配合物 **1** 为催化剂，考察了温度对使用吡啶离子液体 BMPyBr 作为助催化剂时进行催化反应的影响。按照前文筛选出的最优条件，0.75 mol% 的

配合物 **1** 为催化剂, 3 mol% 的 BMPyBr 为助催化剂的条件下改变温度, 结果如表 3-8 所示。

从表中数据可以看出, 温度对新型催化体系的活性影响同样很大, 当反应温度较低时, 在 30 °C 下反应 6 h 即可将底物环氧氯丙烷完全转化, 以 99% 的产率得到环碳酸酯, 升高温度到 40 °C, 转化完全所需时间减少至 5 h。继续升高温度到 50 °C, 催化体系的催化活性跃增, 催化底物转化完全所需时间大幅减少, 仅需 2 h 即可转化完全。进一步升温, 催化活性的提升减弱, 在 60 °C 的反应温度下, 同样需要 2 h 才可以催化底物转化完全。同样在 50 °C 时, 相比于使用传统的季铵盐 TBAB 作为助催化剂时需要 4 h 将底物环氧氯丙烷催化转化完全, 使用吡啶盐离子液体 BMPyBr 的新型催化体系催化底物转化完全仅需 2 h, 时间缩短了一半, 再次证明了新型催化体系的高效。最终, 选择了反应温度较为温和、催化效率最高的 50 °C 无溶剂反应 4 h 作为最佳条件, 并按照此条件拓展环氧化物底物。

3.3.2.2 以吡啶离子液体为助催化剂的新型催化体系催化 CO₂ 与环氧化物环加成反应的底物拓展实验

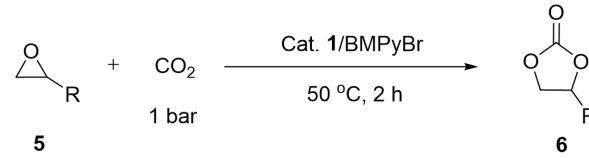
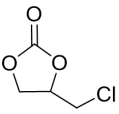
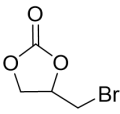
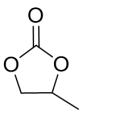
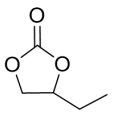
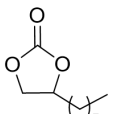
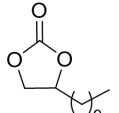
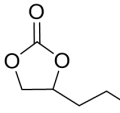
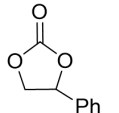
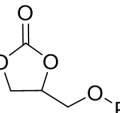
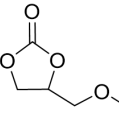
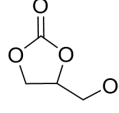
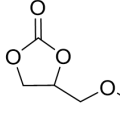
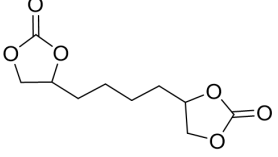
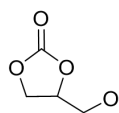
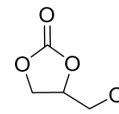
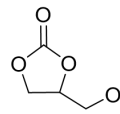
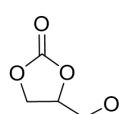
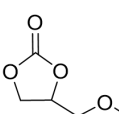
根据实验得到的最优反应条件, 以合成的新型吡啶基双核稀土金属配合物 **1** 为催化剂, 吡啶离子液体 BMPyBr 作助催化剂, 组成双组份协同催化体系进行催化环氧化物与 CO₂ 环加成反应的底物拓展实验。

从表 3-9 的数据中, 可以看出新型吡啶基配合物与吡啶盐离子液体 BMPyBr 组成的新型双组份催化体系对单取代环氧化物底物具有优异的普适性, 所有的单取代底物在该条件下均以高产率 (82%–99%) 和高选择性 (> 99%) 得到对应的环酯。同时发现底物的空间位阻对催化转化率同样有一定的影响, 与使用季铵盐 TBAB 作为助催化剂时相似。取代基中含有长度适中的直链结构的底物, 如 1,2-环氧-5-己烯 (**5g**)、环氧丙基甲基醚 (**5k**)、烯丙基缩水甘油醚 (**5q**)、苄基缩水甘油醚 (**5i**)、苄基缩水甘油醚 (**5j**)、缩水甘油糠醚 (**5l**) 以及烯丙基缩水甘油醚 (**5q**) 等同样具有更高的反应活性, 由于其空间位阻较小, 易于与稀土金属中心配位活化, 在反应 2 h 后均几乎转化完全, 转化率 97%–99%。当取代基链长继续增加, 如 1,2-环氧辛烷 (**5e**)、1,2-环氧十二烷 (**5f**) 和正丁基缩水甘油醚 (**5n**), 其位阻也略有增大, 转化率有所下降 (94%–96%)。相对于正丁基缩水甘油醚 (**5n**),

异丙基缩水甘油醚 (**5p**) 和叔丁基缩水甘油醚 (**5o**) 的空间位阻依次增大, 转化率也随之下下降, 分别降低至 95% 和 89%, 对叔丁基缩水甘油醚延长反应时间至 3 h, 也可以达到 99% 的转化率。

表 3-9 新型催化体系催化 CO₂ 与单取代环氧化物的环加成反应

Table 3-9 The cycloaddition of CO₂ with monosubstituted epoxides by novel catalytic system

				
 6a , 99%	 6b , 99%	 6c , 99% ^b	 6d , 99% ^c	 6e , 95%
 6f , 94%	 6g , 99%	 6h , 84%, 97% ^d	 6i , 97%	 6j , 99%
 6k , 99%	 6l , 99%	 6m , 82%, 96% ^d	 6n , 96%	
 6o , 89%, 99% ^d	 6p , 95%	 6q , 98%	 6r , 95%	

^aReaction conditions: 0.75 mol% of complex **1**, 3 mol% of BMPyBr, 50 °C, 4 h, 1 bar CO₂ pressure, neat, the conversion was determined by ¹H NMR spectroscopy of the reaction mixture.

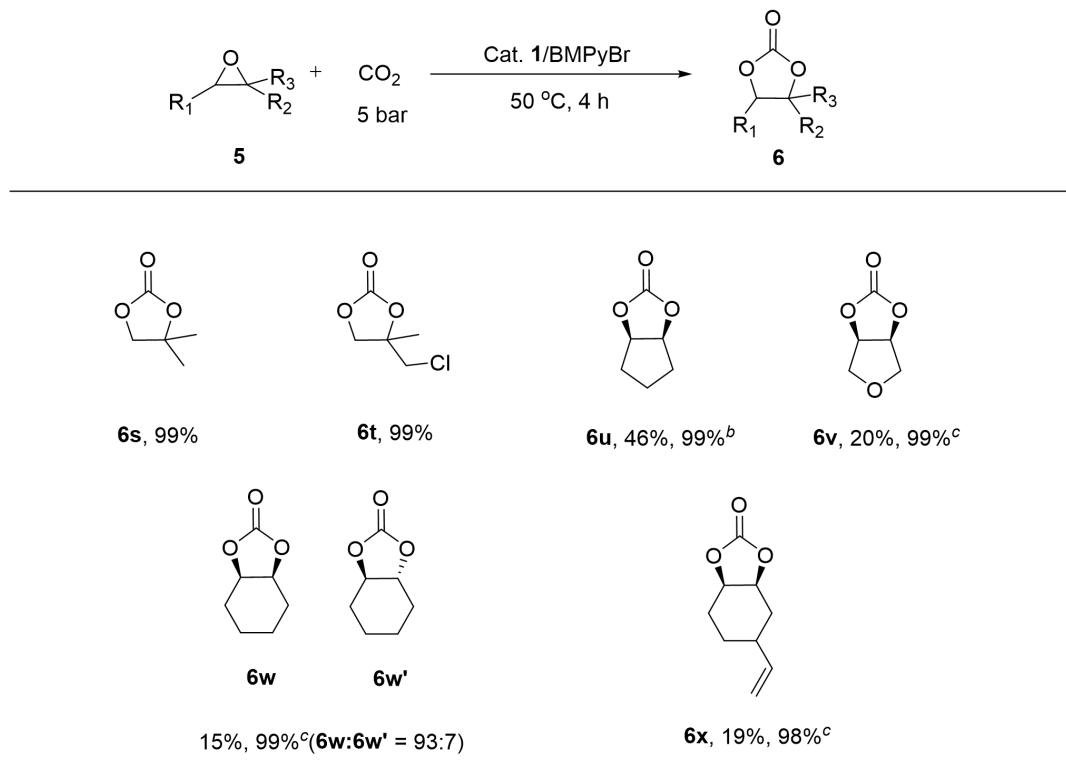
^b0 °C, 12 h. ^c30 °C, 6 h. ^d3 h.

空间位阻最大的苯基环氧乙烷 (**5h**) 和分子中含有两个环氧基结构的 1,2,7,8-二环氧辛烷 (**5m**) 反应活性最低, 相同条件下只有 84% 和 82% 的转化率, 延长反应时间转化率可得到提升, 分别在 3 h 后可以检测到 97% 和 96% 的环碳酸酯。结构简单、沸点较低的底物, 1,2-环氧丙烷 (**5c**) 在 0 °C 的条件下, 反应 12 h 即

可完全转化为环酯,所用时间相对于使用 TBAB 时缩短了一半,1,2-环氧丁烷(**5d**)采用 Table 3-8, Entry 3 的条件,于 30 °C 的条件下反应 6 h 同样可以转化完全。

表 3-10 新型催化体系催化 CO₂ 与双取代环氧化物的环加成反应

Table 3-10 The cycloaddition of CO₂ with doubly substituted epoxides by novel catalytic system



^aReaction conditions: 0.75 mol% of complex **1**, 3 mol% of BMPyBr, 50 °C, 4 h, 5 bar CO₂ pressure, neat, the conversion was determined by ¹H NMR spectroscopy of the reaction mixture.

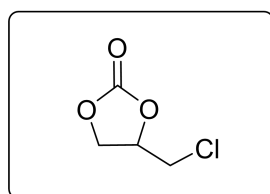
^b12 h. ^c70 °C, 24 h, 10 bar CO₂ pressure.

在 CO₂ 与双取代环氧化物的环加成反应中,新型催化体系在常压下对双取代环氧化物的催化活性也不高,所以在后续的工作中将 CO₂ 压力升高至 5 bar,催化剂和助催化剂用量等其他条件不变,尝试了对双取代底物进行拓展实验。如表 3-9,在该条件下,结构简单、空间位阻较小的 2-甲基环氧丙烷(**5s**)和 2-甲基环氧氯丙烷(**5t**)可以完全反应,几乎检测不到原料底物残留。随着双取代底物的结构逐渐复杂,空间位阻增大,环氧化物的转化率也随之降低,该体系对位阻适中的环氧环戊烷(**5u**)的有一定的催化活性,转化率为 46%,在 5 bar CO₂ 压力下将反应时间延长至 12 h,环氧环戊烷也可以转化完全。对于其他空间位阻较大的双取代环氧化物底物如 3,4-环氧四氢呋喃(**5v**)、环氧环己烷(**5w**)和 4-乙烯基环氧环己烷(**5x**),将温度升高至 70 °C,二氧化碳压力提高至 10 bar 后也可以以 98%–99% 的高转化率得到双取代的环酯。其中,该新型催化体系对催化

环加成反应同样具有优良的反应选择性,在产物中没有检测到聚酯和聚醚,有少量反式环碳酸酯生成,得到了 93%的顺式产物和 7%的反式产物。

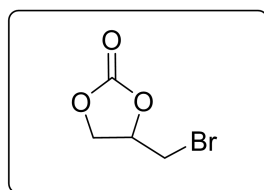
迄今为止,文献报道^[96-97]的多数稀土金属配合物催化 CO₂ 与环氧化物的环加成反应具有反应温度高、反应时间长的缺陷,吡啶盐、咪唑盐类离子液体单组分催化 CO₂ 与环氧化物的环加成反应一般需要在高温、高压的环境下进行^[115-117],而使用吡啶盐离子液体作为助催化剂与合成的新型稀土金属配合物组成的新型协同催化体系在催化单取代环氧烷与 CO₂ 环加成时相比于使用传统季铵盐类助催化剂时催化活性大幅提升,反应条件更加温和,催化反应速率明显提升,高产率得到环状碳酸酯。由此可见,稀土金属配合物与吡啶盐类离子液体协同构建的新型双组份催化体系在催化 CO₂ 与环氧化物环加成反应上有着广阔的应用前景。

3.3.3 产物表征 (6a-6x)

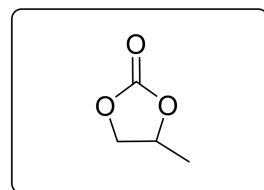


4-Chloromethyl-1,3-dioxolan-2-one (6a)^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 5.00-4.96 (m, 1H, OCH), 4.56 (dd, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 8.7$ Hz, 1H, OCH₂), 4.36 (dd, $J_1 = 5.7$ Hz, $J_2 = 8.9$ Hz, 1H, OCH₂), 3.81-3.68 (m, 2H, ClCH₂).

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 154.5, 74.5, 70.0, 44.0. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₄H₆ClO₃: 137.0000; found: 136.9997.

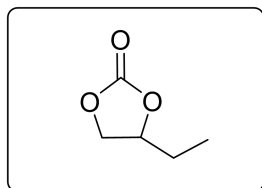


4-Bromomethyl-1,3-dioxolan-2-one (6b)^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 4.98-4.93 (m, 1H, OCH), 4.57 (dd, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 8.7$ Hz, 1H, OCH₂), 4.31 (dd, $J_1 = 5.9$ Hz, $J_2 = 9.0$ Hz, 1H, OCH₂), 3.62-3.53 (m, 2H, BrCH₂). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 154.5, 74.5, 67.0, 44.0. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₄H₆BrO₃: 180.9495; found: 180.9503.

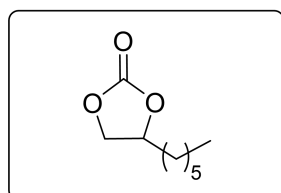


4-Methyl-1,3-dioxolan-2-one (6c)^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 4.84-4.78 (m, 1H, OCH), 4.51 (dd, $J_1 = 7.8$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, OCH₂), 3.97 (dd, $J_1 = 7.2$ Hz, $J_2 = 8.5$ Hz, OCH₂), 1.42-1.41 (m, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz,

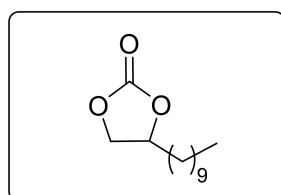
CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.1, 73.7, 70.7, 19.3. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₄H₇O₃: 103.0390; found: 103.0397.



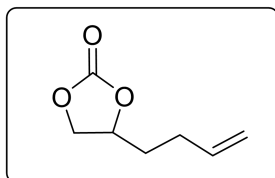
4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-one (6d)^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 4.67-4.61 (m, 1H, OCH), 4.53 (dd, $J_1 = 8.1$ Hz, $J_2 = 8.2$ Hz, 1H, OCH₂), 4.08 (dd, $J_1 = 7.1$ Hz, $J_2 = 8.6$ Hz, 1H, OCH₂), 1.82-1.67 (m, 2H, CH₂), 1.01 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.2, 78.1, 69.1, 26.9, 8.5. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₅H₉O₃: 117.0547; found: 117.0544.



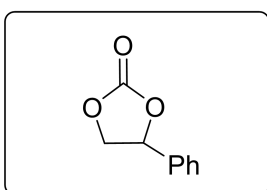
4-Hexyl-1,3-dioxolan-2-one (6e). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 4.67-4.61 (m, 1H, OCH), 4.46 (dd, $J_1 = 8.1$ Hz, $J_2 = 8.2$ Hz, 1H, OCH₂), 3.99 (dd, $J_1 = 7.4$ Hz, $J_2 = 8.3$ Hz, 1H, OCH₂), 1.74-1.67 (m, 1H, CH₂), 1.64-1.57 (m, 1H, CH₂), 1.42-1.35 (m, 1H, CH₂), 1.31-1.18 (m, 7H, CH₂), 0.80 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.2, 77.2, 69.5, 34.0, 31.6, 28.9, 24.4, 22.5, 14.1. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₉H₁₇O₃: 173.1173; found: 173.1168.



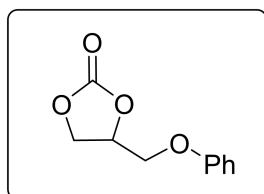
4-Decylalkyl-1,3-dioxolan-2-one (6f)^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 4.71-4.66 (m, 1H, OCH), 4.51 (dd, $J_1 = 8.1$ Hz, $J_2 = 8.2$ Hz, 1H, OCH₂), 4.06-4.03 (dd, $J_1 = 7.3$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, OCH₂), 1.80-1.75 (m, 1H, CH₂), 1.69-1.62 (m, 1H, CH₂), 1.48-1.42 (m, 1H, CH₂), 1.36-1.24 (m, 15H, CH₂), 0.85 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.2, 77.1, 69.4, 33.9, 31.9, 29.5, 29.1, 24.4, 22.7, 14.1. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₁₃H₂₅O₃: 229.1799; found: 229.1803.



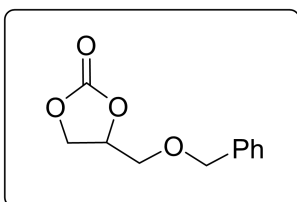
4-(3-Butenyl)-1,3-dioxolan-2-one (6g)^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 5.79-5.71 (m, 1H, CH=CH₂), 5.03 (dd, $J_1 = 17.2$ Hz, $J_2 = 23.1$ Hz, 2H, CH=CH₂), 4.73-4.68 (m, 1H, OCH), 4.51 (dd, $J_1 = 8.2$ Hz, $J_2 = 8.3$ Hz, 1H, OCH₂), 4.06 (dd, $J_1 = 7.5$ Hz, $J_2 = 8.3$ Hz, 1H, OCH₂), 2.26-2.11 (m, 2H, CH₂), 1.92-1.85 (m, 1H, CH₂), 1.78-1.71 (m, 1H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.1, 136.2, 116.4, 76.4, 69.4, 33.1, 28.7. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₇H₁₁O₃: 143.0703; found: 143.0709.



4-Phenyl-1,3-dioxolan-2-one (6h)^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 7.34-7.29 (m, 3H, ArH), 7.25-7.23 (m, 2H, ArH), 5.55 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, OCH), 4.67 (dd, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, OCH₂), 4.20 (dd, $J_1 = 8.2$ Hz, $J_2 = 8.3$ Hz, 1H, OCH₂). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.0, 135.8, 129.6, 129.1, 125.9, 78.0, 71.2. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₉H₉O₃: 165.0547; found: 165.0539.

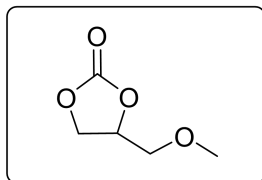


4-(Phenoxyethyl)-1,3-dioxolan-2-one (6i)^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 7.23 (dd, $J_1 = 7.3$ Hz, $J_2 = 7.8$ Hz, 2H, ArH), 6.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, ArH), 6.83 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, ArH), 4.97-4.92 (m, 1H, OCH), 4.52 (dd, $J_1 = 8.5$ Hz, $J_2 = 8.5$ Hz, COOCH₂), 4.45 (dd, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 8.8$ Hz, COOCH₂), 4.17-4.03 (m, 2H, CH₂OPh). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 157.8, 154.9, 129.8, 122.0, 114.6, 74.3, 66.9, 66.3. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₁₀H₁₁O₄: 195.0652; found: 195.0648.

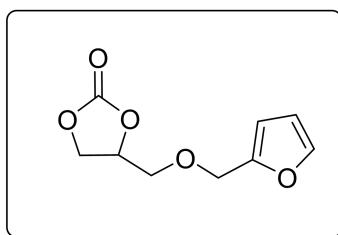


4-((Benzyloxy)methyl)-1,3-dioxolan-2-one (6j)^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 7.38-7.31 (m, 5H, ArH), 4.82-4.78 (m, 1H, OCH), 4.58 (dd, $J_1 = 12.1$ Hz, $J_2 = 25.5$ Hz, 2H, PhCH₂), 4.46 (dd, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H,

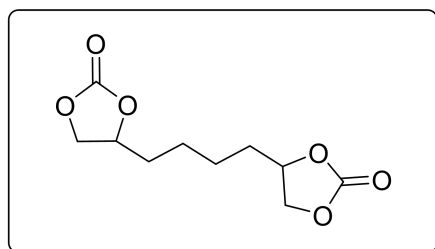
COOCH₂), 4.36 (dd, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 8.3$ Hz, 1H, COOCH₂), 3.72-3.59 (m, 2H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.1, 137.2, 128.6, 128.1, 127.8, 75.1, 73.7, 68.9, 66.3. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₁₁H₁₃O₄: 209.0809; found: 209.0802.



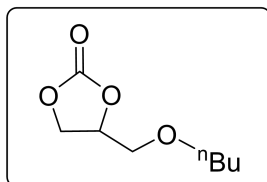
4-(Methoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one (6k)^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 4.82-4.78 (m, 1H, OCH), 4.48 (dd, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, COOCH₂), 4.35 (dd, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 8.3$ Hz, 1H, COOCH₂), 3.64-3.52 (m, 2H, CH₂O), 3.39 (s, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.1, 75.1, 71.5, 66.2, 59.7. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₅H₉O₄: 133.0496; found: 133.0498.



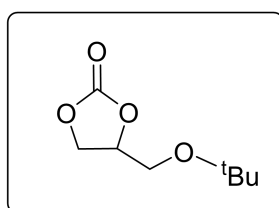
4-((Furan-2-ylmethoxy)methyl)-1,3-dioxolan-2-one (6l). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 7.32 (s, 1H, ArH), 6.27 (m, 2H, ArH), 4.74-4.70 (m, 1H, OCH), 4.45-4.34 (m, 3H, OCH₂, COOCH₂), 4.20 (dd, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, COOCH₂), 3.63-3.48 (m, 2H, CHCH₂O). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.0, 150.7, 143.3, 110.5, 110.2, 75.0, 68.5, 66.3, 65.3. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₉H₁₁O₅: 185.0445; found: 185.0446.



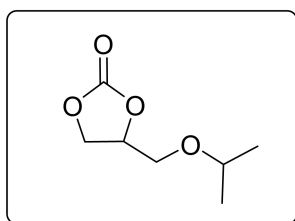
4,4'-(Butane-1,4-diyl)-bis-1,3-dioxolan-2-one (6m)^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 4.68-4.62 (m, 2H, OCH), 4.47 (dd, $J_1 = 8.2$ Hz, $J_2 = 8.2$ Hz, 2H, COOCH₂), 3.99 (dd, $J_1 = 7.8$ Hz, $J_2 = 8.0$ Hz, 2H, COOCH₂), 1.74-1.60 (m, 4H, CH₂), 1.49-1.33 (m, 4H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.1, 76.9, 69.4, 33.6, 24.1. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₁₀H₁₅O₆: 231.0864; found: 231.0862.



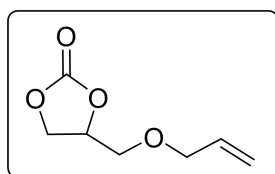
5-(*n*-Butoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one (6n)^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 4.78-4.74 (m, 1H, OCH), 4.43 (dd, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, COOCH₂), 4.31 (dd, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, COOCH₂), 3.62-3.50 (m, 2H, CH₂O), 3.43 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, CH₂), 1.50-1.44 (m, 2H, CH₂), 1.32-1.24 (m, 2H, CH₂), 0.83 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.2, 75.2, 71.9, 69.7, 66.4, 31.6, 19.2, 13.9. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₈H₁₅O₄: 175.0965; found: 175.0956.



4-(*tert*-Butoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one (6o). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 4.75-4.71 (m, 1H, OCH), 4.41 (dd, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, COOCH₂), 4.30 (dd, $J_1 = 5.7$ Hz, $J_2 = 8.3$ Hz, 1H, COOCH₂), 3.57-3.42 (m, 2H, CH₂O), 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.3, 75.3, 73.9, 66.6, 61.3, 27.3. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₈H₁₅O₄: 175.0965; found: 175.0968.

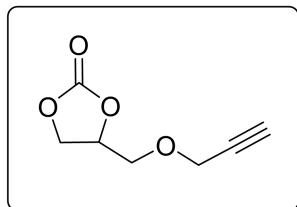


4-(*iso*-Propoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one (6p). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 4.77-4.73 (m, 1H, OCH), 4.43 (dd, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, COOCH₂), 4.31 (dd, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, COOCH₂), 3.62-3.51 (m, 3H, CH₂, CH(CH₃)₂), 1.08 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.2, 75.3, 73.0, 67.2, 66.5, 22.0. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₇H₁₃O₄: 161.0809; found: 161.0805.



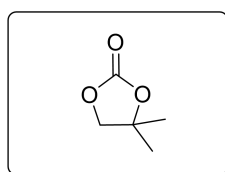
4-((Allyloxy)methyl)-1,3-dioxolan-2-one (6q)^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 5.90-5.82 (m, 1H, CH=CH₂), 5.29-5.20 (m, 2H, CH=CH₂), 4.84-4.80 (m, 1H, OCH), 4.50 (dd, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, COOCH₂), 4.39 (dd, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, COOCH₂), 4.08-4.01 (m, 2H, CH₂O), 3.70-3.59 (m,

2H, CH₂O). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.1, 133.7, 118.0, 75.2, 72.6, 68.9, 66.3. HR-MS (EI, *m/z*): [M+H]⁺, Calcd for C₇H₁₁O₄: 159.0652; found: 159.0649.



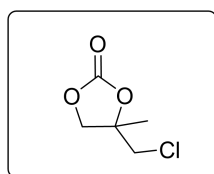
4-((Prop-2-yn-1-yloxy)methyl)-1,3-dioxolan-2-one(6r)^[100].

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 4.87-4.82 (m, 1H, OCH), 4.50 (dd, *J*₁ = 8.4 Hz, *J*₂ = 8.5 Hz, 1H, COOCH₂), 4.37 (dd, *J*₁ = 6.1 Hz, *J*₂ = 8.5 Hz, 1H, COOCH₂), 4.21 (ddd, *J*₁ = 2.5 Hz, *J*₂ = 16.1 Hz, *J*₃ = 31.8 Hz, 2H, CH₂C), 3.74 (ddd, *J*₁ = 3.8 Hz, *J*₂ = 11.0 Hz, *J*₃ = 32.9 Hz, 2H, CH₂C), 2.49 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H, CCH). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.0, 78.6, 75.7, 74.9, 68.4, 66.2, 58.8. HR-MS (EI, *m/z*): [M+H]⁺, Calcd for C₇H₉O₄: 157.0496; found: 157.0503.



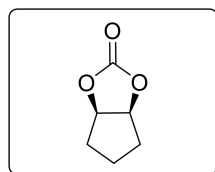
4,4'-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-one (8s)^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 4.12 (s, 2H, OCH₂), 1.48 (s, 6H, CH₃).

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 154.7, 81.8, 75.4, 26.0. HR-MS (EI, *m/z*): [M+H]⁺, Calcd for C₁₀H₁₅O₆: 117.0547; found: 117.0549.



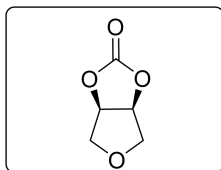
4-(Chloromethyl)-4-methyl-1,3-dioxolan-2-one (8t). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 4.48 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H, COOCH₂), 4.15 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, COOCH₂), 3.70 (d, *J* = 12.1

Hz, 1H, COOCH₂), 3.58 (d, *J* = 12.1 Hz, 1H, COOCH₂), 1.59 (s, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 154.0, 81.8, 72.1, 48.4, 23.1. HR-MS (EI, *m/z*): [M+H]⁺, Calcd for C₅H₈ClO₃: 151.0157; found: 151.0152.



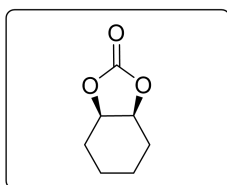
cis-Tetrahydro-4H-cyclopenta[d][1,3]dioxol-2-one (8u)^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 5.12 (m, 2H, OCHCH₂), 2.15 (m, 2H, CH₂), 1.85-1.64 (m, 4H, CHCH₂). ¹³C{¹H} NMR (125

MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.6, 82.0, 33.2, 21.6. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₆H₉O₃: 129.0547; found: 129.0545.



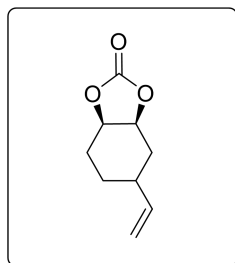
***cis*-tetrahydro-4*H*-cyclopenta[*d*][1,3]dioxol-2-one (8v)**^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 5.22 (m, 2H, OCHCH₂), 4.24 (d, J = 12.4 Hz, 2H, CH₂), 3.57 (d, J = 13.0 Hz, 2H, CH₂).

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 154.6, 80.2, 73.0. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₅H₇O₄: 131.0339; found: 131.0343.



***cis*-1,2-Cyclohexane carbonate (8w)**^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 4.60-4.56 (m, 2H, OCH), 1.81-1.66 (m, 4H, CH₂), 1.48-1.41 (m, 2H, CH₂), 1.32-1.25 (m, 2H, CH₂).

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.1, 75.5, 26.3, 18.8. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₇H₁₁O₃: 143.0703; found: 143.0711.



***cis*-5-vinylhexahydrobenzo[*d*][1,3]dioxol-2-one (8x)**^[100]. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 5.69-5.62 (m, 1H, CH=CH₂), 4.96-4.88 (m, 2H, OCHCH₂), 4.71-4.57 (m, 2H, CH=CH₂), 2.21-2.04 (m, 2H, CH₂), 1.93-1.64 (m, 2H, CH₂), 1.71-1.52 (m, 2H, CH₂), 1.27-1.07 (m, 1H, CH).

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm): δ 155.2, 155.1, 141.1, 141.0, 114.1, 113.8, 76.1, 75.7, 75.6, 75.1, 36.2, 33.9, 33.5, 31.5, 26.6, 25.7, 25.5, 25.0. HR-MS (EI, m/z): [M+H]⁺, Calcd for C₉H₁₃O₃: 169.0860; found: 169.0863.

3.4 本章小结

将合成的新型咪唑基双核稀土金属配合物 **1-4** 作为催化剂，系统性地研究了其催化 CO_2 和环氧化物的环加成反应的催化性能，其中包括催化剂及助催化剂的种类和用量、反应的温度及时间，并研究了底物的空间位阻对催化活性的影响，同时，尝试了一种新型的催化体系并将其应用于催化反应中。

实验结果表明，配合物与季铵盐或离子液体组成的催化体系对环氧烷的环加成反应具有较高的普适性。双核稀土金属烃基配合物可在较温和的条件下 ($50\text{ }^\circ\text{C}$) 与助催化剂协同作用以高转化率高效实现 CO_2 与单取代环氧化物的环加成反应，选择性均达到 99% 以上。其中，钪配合物具有最高的催化活性，其与吡啶基离子液体 1-丁基-4-甲基吡啶溴化物 **BMPyBr** 作助催化剂组成的新型双组份催化体系相对于季铵盐体系催化活性大幅提升，催化反应条件更加温和，催化反应速率明显提升。然而，新型催化体系在常压下对位阻较大的双取代环氧化物底物的催化活性较低，升高 CO_2 压力至 5-10 bar，同时升高温度且延长反应时间可实现环加成反应将其转化为环碳酸酯。

第 4 章 总结与展望

以吡啶为骨架设计合成了 1-(2-苯并噁唑基)-3-(二甲胺基亚甲基)-吡啶基配体前驱体 HL [$L = 1-(2-C_7H_4NO)-3-((CH_3)_2NCH_2)C_8H_4N$]。无水无氧环境下, 该配体前驱体与稀土金属三烷基化合物 $RE(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ 在常温下以 1:1 的摩尔比投料进行反应, 以较高产率合成了一系列新型吡啶基双核稀土金属烷基配合物 $\{[(\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N-L')]Y(CH_2SiMe_3)\} \{[(\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N-L)]Y(CH_2SiMe_3)_2\}$ (**1**) ($L' = 1-(2-C_7H_4NO)-3-((CH_3)(CH_2)NCH_2)C_8H_4N$) 和 $[(\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N-L)RE(CH_2SiMe_3)_2]_2$ ($RE = Er$ (**2**), Yb (**3**), Lu (**4**))。所有配合物均经过单晶 X-射线衍射、元素分析进行表征, 抗磁性配合物 **1** 和 **4** 经过核磁共振波谱确认结构。吡啶基配体发生 $C_{indol-2-yl-H}$ 键活化, 其中金属中心为 Er, Yb, Lu 时均为六配位的八面体构型, 两个吡啶基配体均以 $\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N$ 的配位模式桥连两个中心金属, 形成双核四烷基结构。而当金属中心为 Y 时, 其中一个配体的 3-二甲胺基上的一个甲基发生 C_{sp^3-H} 键活化桥连两个金属中心, 两个稀土金属分别为六配位和七配位模式, 两个吡啶基配体分别以 $\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N$ 和 $\mu-\kappa_N:(\mu-\eta^1:\eta^1):\kappa_N$ 的配位模式桥连两个中心金属, 形成双金属三烷基结构。

结果表明, 所有的双核稀土金属烷基配合物均可在较温和的条件下与助催化剂协同作用以高转化率高效催化 CO_2 与单取代环氧化物的环加成反应, 配合物 **1** 在与季铵盐协同催化时, 于 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 常压无溶剂的条件下在 12 h 内以较高的转化率催化单取代环氧乙烷及其衍生物与 CO_2 的环加成反应。合成了吡啶盐类离子液体 $BMPyBr$ 作为助催化剂, 与配合物 **1** 协同催化。该新型二元催化体系可以在温和条件下 ($50\text{ }^\circ\text{C}$) 高效催化单取代环氧乙烷及其衍生物与 CO_2 的环加成反应, 可以在 3 h 内以 94%-99% 的转化率得到环状碳酸酯。同时, 该体系可以在升高 CO_2 压力的条件下催化双取代环氧化物的环加成反应。

稀土金属配合物与吡啶盐类离子液体协同构建的新型催化体系在催化 CO_2 与环氧化物环加成反应中展现出显著的优势和广阔的应用前景。该体系通过稀土金属配合物独特的配位能力和路易斯酸性, 以及吡啶盐类离子液体的结构可调性和优异的溶解性能, 实现了对环加成反应的高效催化。这种协同催化体系在温和反应条件下的优异表现, 能够显著提高反应速率和产物选择性, 使其在绿色化学

和可持续化工领域具有重要的应用价值,为开发环境友好型催化工艺提供了新的思路,为 CO₂ 的资源化利用提供了新的技术路径。

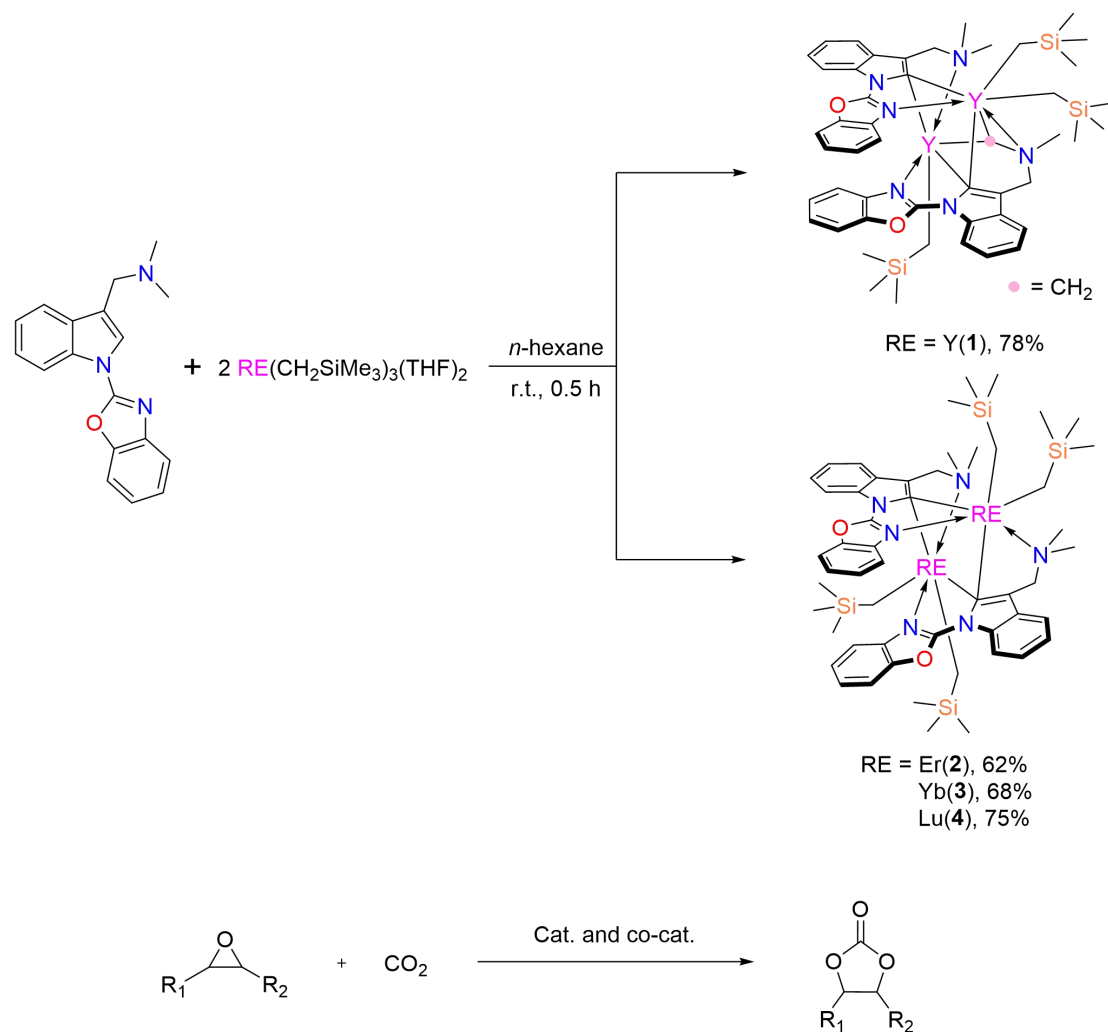


图 4-1 双核稀土金属烷基配合物的合成及催化环加成反应

Figure 4-1 Synthesis and catalytic cycloaddition of rare earth metal alkyl complexes

参考文献

- [1] 宋礼成, 王佰全. 金属有机化学原理及应用[M]. 北京: 高等教育出版社, **2010**.
- [2] Zhang, Z.; Wojtas, L.; Zaworotko, M.; *et al.* Stepwise Transformation of the Molecular Building Blocks in a Porphyrin-Encapsulating Metal-Organic Material[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*: 5982–5985.
- [3] Lian, X.; Chen, F.; Niu, H.; *et al.* A ratio luminescent europium organometallic gel for in vitro detection of hepatocellular carcinoma marker and cellular imaging[J]. *Talanta*, **2025**, *288*: 127708.
- [4] Jo, W.; Lee, H.; Trinh, T.; *et al.* Sequential Energy and Electron Transfer in Metal-Organic Frameworks[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, *16*: 69479–69491.
- [5] Wang, S.; Xu, A.; Zhang, W.; *et al.* Recent Advances in Metal-Organic Framework-Based Ion-Selective Nanofluidic Membranes: Fabrication and Applications[J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2024**, *7*: 25270–25286.
- [6] Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. Cyclopentadienyl Compounds of Sc, Y, La, Ce and Some Lanthanide Elements[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*: 6210–6210.
- [7] Maginn, R.; Manastyrskyj, S.; Dubeck, M. The Dicyclopentadienyllanthanide Chlorides[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*: 672–676.
- [8] Lv, Z.; Huang, Z.; Zhang, W. Scandium-Promoted Direct Conversion of Dinitrogen into Hydrazine Derivatives via N-C Bond Formation[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*: 8773–8777.
- [9] Pan, Y.; Jiang, X.; Kang, X.; *et al.* Flexible Coordination of the Bis(amino-oxazoline) Ligand in Rare-Earth Metal Complexes: Synthesis, Structure, and Their Reactivity and Polymerization Performance[J]. *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*: 18828–18841.
- [10] Yu, Q.; Lu, C.; Zhao, B. Enantioselective Hydroboration of Ketones Catalyzed by Rare-Earth-Metal Complexes Supported with Phenoxy-Functionalized TsDPEN Ligands[J]. *Organometallics*, **2021**, *40*: 2529–2537.

- [11] Wang, Y.; Rosal, I.; Qin, G.; *et al.* Scandium and Lanthanum Hydride Complexes Stabilized by Super-Bulky Penta-arylcyclopentadienyl Ligands[J]. *Chem. Commun.*, **2021**, 57: 7766–7769.
- [12] Xu, S.; Huo, Y.; Shi, X.; *et al.* Cationic Half-Sandwich Tetrahydrofluorenyl Rare-Earth Metal Complexes as Stable Single-Site Catalysts for (Co)Polymerization of Styrene and Butadiene[J]. *Inorg. Chem.*, **2023**, 62: 4980–4989.
- [13] Zhu, X.; Guo, D.; Wang, S.; *et al.* Dehydrogenative Coupling of Terminal Alkynes with O/N-Based Monohydrosilanes Catalyzed by Rare-Earth Metal Complexes[J]. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59: 14152–14161.
- [14] Fayoumi, A.; Lyubo, D.; Shavyrin, A.; *et al.* Sc and Y Heteroalkyl Complexes with a NC_{sp3}N Pincer-Type Diphenylmethanido Ligand: Synthesis, Structure, and Reactivity[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 34: 3259–3267.
- [15] Zhang X.; Zhou, S.; Wang, S.; *et al.* Syntheses of Dianionic α -Iminopyridine Rare-Earth Metal Complexes and Their Catalytic Activities toward Dehydrogenative Coupling of Amines with Hydrosilanes[J]. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59: 9683–9692.
- [16] Lou, S.; Zhang, L.; Hou, Z.; *et al.* Regiodivergent C-H Alkylation of Quinolines with Alkenes by Half-Sandwich Rare-Earth Catalysts[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142: 18128–18137.
- [17] GuO, L.; Song, R. Rare-Earth Metal Dialkyl Complexes Supported by 1,3-Disubstituted Indolyl Ligand: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity for Isoprene Polymerization[J]. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2021**, 40: 1055–1060.
- [18] Zhang, P.; Liao, H.; Li X.; *et al.* Cis-1,4-Polymerization of Isoprene Catalyzed by 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindoline-Ligated Rare-Earth-Metal Dialkyl Complexes[J]. *Organometallics*, **2017**, 36: 2446–2451.
- [19] Pan, Y.; Li, W.; He, G.; *et al.* Anilido-Oxazoline-Ligated Rare-Earth Metal Complexes: Synthesis, Characterization and Highly cis-1,4-Selective Polymerization of Isoprene[J]. *Dalton Trans.*, **2019**, 48: 3583–3592.

-
- [20] Wei, Yun.; Gao, J.; Wang, S.; *et al.* Synthesis and Characterization of Rare-Earth Metal Complexes Bearing a 2-*N,N*-Dimethylamino-Ethylene-Imino Functionalized Indolyl Ligand and Their Catalytic Activities Toward Hydrosilylation of Imines[J]. *Organometallics*, **2022**, *41*: 2985–2996.
- [21] Klementyeva, S.; Sukhikh, T.; Abramov, P.; *et al.* Low-Coordinate Mixed Ligand NacNac Complexes of Rare Earth Metals[J]. *Molecules*, **2023**, *28*: 1–12.
- [22] Shephard, A.; Ali, S.; Deacon, G.; *et al.* Carbon Bridged Biphenolate Ligands in Rare Earth Chemistry[J]. *New J. Chem.*, **2022**, *46*: 19612–19628.
- [23] Kong, F.; Li, M.; Zhou, X.; *et al.* Synthesis, Structure and Reactivity of Guanidinate Rare Earth Metal Bis(*o*-aminobenzyl) Complexes[J]. *RSC Adv.*, **2017**, *7*: 29752–29761.
- [24] Skvortsov, G.; Shavyrin, A.; Kovylin, T.; *et al.* Rare-Earth Amido and Borohydrido Complexes Supported by Tetradentate Amidinate Ligands: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Polymerization of Cyclic Esters[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*: 5008–5017.
- [25] Huang, Z.; Wang, S.; Zhu, X.; *et al.* Well-Defined Amidate-Functionalized N-Heterocyclic Carbene-Supported Rare-Earth Metal Complexes as Catalysts for Efficient Hydroboration of Unactivated Imines and Nitriles[J]. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*: 15069–15078.
- [26] Wen, Q.; Bin Feng; Chen, Y. Rare-Earth Metal Phosphinidene Complexes: A Trip from Bridging One to Terminal One[J]. *Acc. Chem. Res.*, **2023**, *56*: 3343–3357.
- [27] Wang, X.; Ji, X.; Wang, S.; *et al.* Synthesis of Rare-Earth Metal Bisalkyl Complexes Supported by [1-(2-*N*-Morpholinoethylene)-3-(4,4-Dimethyl-2-Oxazoliny)] Indolyl Ligand and Their Application in The Intermolecular Hydrophosphination of Aryl alkenes[J]. *Inorg. Chim. Acta.*, **2022**, *542*: 121096.
- [28] Zhang, X.; Zhou, S.; Wang, S.; *et al.* Syntheses of Rare-Earth Metal Alkyl Complexes Bearing a Dianionic α -Iminopyridyl Ligand and Their Catalytic Activities toward Polymerization of 2-Vinylpyridine[J]. *Organometallics*, **2021**, *40*: 3462–3471.

-
- [29] Guo, H.; Hong, D.; Cui, P. Tripodal Tris(Siloxide) Ligand Supported Trivalent RareEarth Metal Complexes and Redox Reactivity[J]. *Dalton Trans.*, **2023**, 52: 15672–15676.
- [30] Zhu, X.; Li, Y.; Wang, S.; *et al.* Versatile Reactivities of Rare-Earth Metal Dialkyl Complexes Supported by A Neutral Pyrrolyl Functionalized β -Diketiminato Ligand[J]. *Dalton Trans.*, **2018**, 47: 3947–3957.
- [31] Zhu, X.; Guo D.; Wang, S.; *et al.* Dehydrogenative Coupling of Terminal Alkynes with O/N-Based Monohydrosilanes Catalyzed by Rare-Earth Metal Complexes[J]. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59: 14152–14161.
- [32] Zhu, X.; Sun, J.; Wang, S.; *et al.* Anti-Markovnikov Hydroamination and Hydroalkoxylation of Allylic Alcohols Promoted by a Simple Rare-Earth Metal Trialkyl Complex[J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2024**, 366: 1405–1411.
- [33] You, S.; Shi, W.; Shi, X.; *et al.* Synthesis of bis(oxazoline)-based rare-earth metal complexes and their catalytic performance in the polymerization of isoprene and polar ortho-methoxystyrene[J]. *Dalton Trans.*, **2024**, 53: 10563–10570.
- [34] Hao, N.; Jiao, T.; Hou, Z.; *et al.* Regio- and Stereoselective Hydroalkynylation of Internal Alkynes with Terminal Alkynes by Half-Sandwich Rare-Earth Catalysts[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147: 6149–6161.
- [35] Tolpygin, A.; Cherkasov, A.; Trifonov, A.; *et al.* Scandium Bis(*o*-aminobenzyl) Complexes Coordinated by 5-Methyl-5,6-dihydroindeno[2,1-*b*]indolyl Ligands: Synthesis, Structures, and Catalytic Activity in Isoprene Polymerization and Olefin Hydrophosphination[J]. *Organometallics*, **2025**, 44: 158–168.
- [36] Moulton, C. J.; Shaw, B. L. Transition Metal-Carbon Bonds. Part XLII. Complexes of Nickel, Palladium, Platinum, Rhodium and Iridium with the Tridentate Ligand 2,6-Bis[(di-*t*-butylphosphino) methyl] Phenyl[J]. *Dalton Trans.*, **1976**, 11: 1020–1024.
- [37] Ren, W. H.; Liu, H.; Shi, X.; *et al.* Unsymmetrical Diarylamido-Based Rare-Earth Alkyl Complexes: Their Synthesis and Catalytic Performance in Isoprene Polymerization[J]. *Dalton Trans.*, **2021**, 50: 1334–1343.

- [38] Zhu, X.; Qi, Y.; Yang, Y.; *et al.* Rare-Earth-Metal-Complex-Catalyzed Hydroalkoxylation and Tandem Hydroalkoxylation/Cyclohydroamination of Isocyanates: Synthesis of Carbamates and Oxazolidinones[J]. *Inorg.Chem.*, **2022**, *61*: 3202–3211.
- [39] Hong, D.; Rajeshkumar, T.; Wang, S.; *et al.* Unusual Selective Reactivity of the Rare-Earth Metal Complexes Bearing A Ligand with Multiple Functionalities[J]. *Sci. China Chem.*, **2023**, *66*: 117–126.
- [40] Yi, X.; Ji, X.; Huang, Z.; *et al.* Synthesis, Characterization of Indol-2-yl-based NCO Pincer Rare-Earth Metal Alkyl Complexes and Their Catalytic Activity towards Hydroboration of Imines[J]. *J. Organomet. Chem.*, **2024**, *1015*: 123215.
- [41] Guo, D.; Hong, D.; Zhu, X.; *et al.* Reactivity of Rare Earth Metal Alkyl Complexes with Nitriles or Isonitrile: Versatile Ways toward Multiply Functionalized β -Diketiminato, (Iso)indolyl, and Imidazolyl Chelating Rare Earth Metal Complexes[J]. *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*: 9539–9551.
- [42] Zhu, S.; Wu, W.; Wang, S.; *et al.* Synthesis and Reactivity of the Rare-Earth Metal Complexes Bearing the Indol-2-yl-Based NCN Pincer Ligand[J]. *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*: 14860–14875.
- [43] Zhu, X.; Xie, Z.; Wang, S.; *et al.* Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Dinuclear Rare-Earth Metal Alkyl Complexes Bearing 2,6-Diisopropylphenylamidomethyl Functionalized Pyrrolyl Ligand[J]. *Organometallics*, **2021**, *40*: 1633–1641.
- [44] Abrahams, C.; Deacon, G.; Forsyth, C.; *et al.* Organoamido- and Aryloxo Lanthanoids. XII. The Coordination Chemistry of Bis(2-Phenylindol-1-yl) Ytterbium(II), and the X-Ray Crystal Structures of $\text{Yb}(\text{pin})_2(\text{diglyme})(\text{THF})$ and $[\text{Yb}(\text{pin})_2(\text{dme})]_2$ (pin = 2-Phenylindole-1-yl, diglyme = Bis(2-methoxyethyl) Ether, thf Equals Tetrahydrofuran, dme = 1,2-Dimethoxyethane)[J]. *Aust. J. Chem.*, **1995**, *48*: 1933–1947.
- [45] Yang, Y.; Cui, D.; Chen, X.; *et al.* The Behavior of Pyrrolyl Ligands Within the Rare-Earth Metal Alkyl Complexes. Insertion of C=N and C=O Double Bonds Into Ln-sigma-C Bonds[J]. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*: 3959–67.

-
- [46] Liu, H.; He, J.; Liu, Z.; *et al.* Quasi-Living trans-1,4-Polymerization of Isoprene by Cationic Rare-Earth Metal Alkyl Species Bearing a Chiral (*S,S*)-Bis(Oxazolinylphenyl)Amido Ligand[J]. *Macromolecules*, **2013**, 46: 325–3265.
- [47] Zhang, P.; Liao, H.; Wang, H., *et al.* Cis-1,4-Polymerization of Isoprene Catalyzed by 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindoline-Ligated Rare-Earth-Metal Dialkyl Complexes[J]. *Organometallics*, **2017**, 36: 2446–2451.
- [48] Hanson, K.; Roskop, L.; Djurovich, P.; *et al.* A Paradigm for Blue- or Red-Shifted Absorption of Small Molecules Depending on the Site of π -Extension[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132: 16247–16255.
- [49] Yuan, D.; Cui, D. Synthesis and Characterization of Dinuclear Salan Rare-Earth Metal Complexes and Their Application in the Homo- and Copolymerization of Cyclic Esters[J]. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57: 9028–9038.
- [50] Hong, D.; Zhu, X.; Wang, S.; *et al.* Synthesis, Characterization and Reactivity of Dinuclear Organorare-earth Metal Alkyl Complexes Supported By 2-amidate Functionalized Indolyl Ligands: Substituent Effects on Coordination and Reactivity[J]. *Dalton Trans.*, **2019**, 48: 5230–5242.
- [51] Zhu, X.; Jiang, Y.; Chen, J.; *et al.* Rare-Earth Metal Alkyl Complexes with 3-Arylamido-Functionalized Indolyl Ligands: Synthesis, Characterization and Reactivity[J]. *Chin. J. Chem.*, **2020**, 38: 478–488.
- [52] Gray, S.; Lam, F.; Arnold, P.; *et al.* Dinuclear Ce(IV) Aryloxides: Highly Active Catalysts for Anhydride/Epoxide Ring-Opening Copolymerization[J]. *Organometallics*, **2021**, 40: 948–958.
- [53] Liu, H.; You, F.; Hu, X.; *et al.* Rare-Earth Metal Complexes Bearing Unsymmetrical Diarylamido Ligands for Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide[J]. *Organometallics*, **2022**, 41: 3645–3653.
- [54] Tao, Y.; She S.; Wang X.; *et al.* Synthesis, structure of dinuclear o-phenylene linked bis(amidinate) rare-earth metal complexes and their catalytic activity towards Strecker reaction[J]. *J. Organomet. Chem.*, **2022**, 970: 122357.

-
- [55] Zhu, S.; Wu, W.; Wang S.; *et al.* Rare-Earth Metal Complexes Supported by 1,3-Functionalized Indolyl-Based Ligands for Efficient Hydrosilylation of Alkenes[J]. *Inorg. Chem.*, **2023**, 62: 381–391.
- [56] Zhao, Z.; Tong, Y.; Liu, C.; *et al.* Difunctionalized Indol-2-yl-Ligated Bimetallic Rare-Earth Metal Complexes: Synthesis, Characterization and High Activity towards Polymerization of 2-Vinylpyridine[J]. *New J. Chem.*, **2024**, 48: 14690–14696.
- [57] Wang, Q.; Zhang, Z.; Cui, D.; *et al.* Synthesis of Ethylene-Styrene Multiblock Copolymers Possessing High Strength and Toughness Using Binuclear Scandium Catalysts[J]. *Macromolecules*, **2025**, 58: 2609–2618.
- [58] Sun, Y.; Goll, D.; Huang, Y.; *et al.* Machine learning for accelerating process-based computation of land biogeochemical cycles[J]. *Global Change Biol.*, **2023**, 29: 3221–3234.
- [59] Ioannou, I.; Ángel G., Javier P., *et al.* Trade-offs between Sustainable Development Goals in carbon capture and utilisation[J]. *Energy Environ. Sci.*, **2023**, 16: 113–124.
- [60] Mishra, D.; Truong, C.; Suh, Y.; *et al.* Recent catalytic advances in the production of adipic acid and its esters from bio-based C6 molecules and carbon dioxide[J]. *Green. Chem. Lett. Rev.*, **2025**, 18: 2457497.
- [61] Bhattacherya, A.; Kaur, M.; Kumar, R.; *et al.* Protic Ru(II)-NHC Pincer Catalyst for the Catalytic Hydrogenation of CO₂ and Its Derivatives to Methanol[J]. *Organometallics*, **2025**, 44: 244–254.
- [62] Kira, R.; Ehmann, K.; Ji, J.; *et al.* Introducing a Second Liquid Phase in the Carbon Dioxide Hydrogenation to Formic Acid: Impact on Catalytic Conversion in Ru-Catalyzed Systems[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2024**, 12: 15569–15577.
- [63] Wang, F.; Da, B.; Jin, Y.; *et al.* Insight into the effect of manganese oxidation state on the synthesis of ethylene urea from CO₂ and ethylenediamine[J]. *J. Environ. Sci-china*, **2025**, 155: 37–47.

-
- [64] Ziaee, M.; Tang, Y.; Wang, R.; *et al.* Urea-Functionalized Imidazolium-Based Ionic Polymer for Chemical Conversion of CO₂ into Organic Carbonates[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7: 2380–2387.
- [65] Ravi, S.; Kim J.; Chio Y.; *et al.* Metal-Free Amine-Anchored Triazine-Based Covalent Organic Polymers for Selective CO₂ Adsorption and Conversion to Cyclic Carbonates Under Mild Conditions[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11: 1190–1199.
- [66] Chen, J.; Wu, Q.; Mi, J.; *et al.* Efficient and Simple Strategy to Obtain Ordered Mesoporous Carbons with Abundant Structural Base N Sites toward CO₂ Selective Capture and Catalytic Conversion[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, 10: 5175–5182.
- [67] Tounzoua, C.; Grignard, B.; Detrembleur, C.; *et al.* A Catalytic Domino Approach toward Oxo-Alkyl Carbonates and Polycarbonates from CO₂, Propargylic Alcohols, and (Mono- and Di-)Alcohols[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, 8: 9698–9710.
- [68] Wang, W.; Wang, Y.; Yan, L.; *et al.* State-of-the-Art Multifunctional Heterogeneous POP Catalyst for Cooperative Transformation of CO₂ to Cyclic Carbonates[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5: 4523–4528.
- [69] Li, H.; Zheng, K.; Qiu, J.; *et al.* [HDBU]Br@P-DD as Porous Organic Polymer-Supported Ionic Liquid Catalysts for Chemical Fixation of CO₂ into Cyclic Carbonates[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11: 4248–4257.
- [70] Fanjul-Mosteirín, N.; ehanno, C.; Ruipérez, F.; *et al.* Rational Study of DBU Salts for the CO₂ Insertion into Epoxides for the Synthesis of Cyclic Carbonates[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7: 10633–10640.
- [71] Peng, Q.; Qiao, Y.; Kannari, K.; *et al.* In Situ Spectroscopic Investigations of Electrochemical Oxygen Reduction and Evolution Reactions in Cyclic Carbonate Electrolyte Solutions[J]. *J. Phys. Chem. C.*, **2020**, 124: 15781–15792.
- [72] Wang, T.; Deng, H.; Zeng, H.; *et al.* Self-Blowing Non-isocyanate Polyurethane Foams from Cyclic Carbonate Linseed Oil[J]. *ACS Sustainable Resour. Manage.*, **2024**, 1: 462–470.

-
- [73] Jaroonwatana, W.; Elia, V.; Crespy, D. Hydrophobically-enhanced “on water” cycloaddition of CO₂ to long-chain terminal epoxides[J]. *Chem. Commun.*, **2022**, 58: 11535–11538.
- [74] Hongxiang Yu, H.; Zuo, X.; Zhang, S. CO₂ Capture and Conversion into Carbon-Based Tribofilm by In Situ Tribochemical Reaction for Green Lubrication[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2024**, 12: 4070–4080.
- [75] Vijayalakshmi, V.; Arora, S.; Subbaramaiah, V.; *et al.* Controlling Hybrid Polyhydroxyurethane Adhesive and Rheological Properties by Partial Carbonation of Biobased Epoxy Monomer[J]. *Macromol. Rapid. Comm.*, **2024**, 45: 2400542.
- [76] Yu, Y.; Liu, S.; Xia, W.; *et al.* Fabrication of ionic liquid-functionalized aliphatic polycarbonate brushes for self-polishing antibacterial application[J]. *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, 639: 158157.
- [77] Babaahmadi, M.; Yeganeh, H. Antibacterial Polyhydroxyurethane-Gelatin Wound Dressings with In Situ-Generated Silver Nanoparticles or Hyperthermia Induced by Near-Infrared Light Absorption[J]. *J. Polym. Environ.*, **2024**, 32: 4282–4301.
- [78] Chen, Z.; Zhao, Z.; Lu, P.; *et al.* Sulfonate-Group-Containing Polymeric Polyamide for Simultaneous Transparency and Flame Retardancy of Polycarbonate[J]. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, 5: 4889–4900.
- [79] Cao, X.; Corriveau, J. Migration of Bisphenol A from Polycarbonate Baby and Water Bottles into Water under Severe Conditions[J]. *J. Agric. Food Chem.*, **2008**, 56: 6378–6381.
- [80] Schultz, C.; Cliff L.; Yu, H. Superhydrophobic Polydimethylsiloxane via Nanocontact Molding of Solvent Crystallized Polycarbonate: Optimized Fabrication, Mechanistic Investigation, and Application Potential[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12: 3161–3170.
- [81] Komforth, P.; Imschweiler, J.; Hesse, M.; *et al.* Toward Intracellular Delivery: Aliphatic Polycarbonates with Pendant Thiol-Reactive Thiosulfonates for

-
- Reversible Postpolymerization Modification[J]. *Biomacromolecules*, **2025**, 26: 387–404.
- [82] Du, C.; Lan, X.; An, G.; *et al.* Direct Surface Modification of Graphitic C₃N₄ with Porous Organic Polymer and Silver Nanoparticles for Promoting CO₂ Conversion[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, 8: 7051–7058.
- [83] Wang, Y.; Chen, W.; Yao, Y.; *et al.* Advances in the Reactions of CO₂ and Epoxides Catalyzed by Heterometallic Complexes[J]. *Chinese J. Org. Chem.*, **2024**, 44: 3063–3076.
- [84] Zhao, Z.; Qin, J.; Yao, Y.; *et al.* Recyclable Single-Component Rare-Earth Metal Catalysts for Cycloaddition of CO₂ and Epoxides at Atmospheric Pressure[J]. *Inorg. Chem.*, **2017**, 56: 4568–4575.
- [85] Anderson, T.Kozak, C. Ring-opening polymerization of epoxides and ring-opening copolymerization of CO₂ with epoxides by a zinc amino-bis(phenolate) catalyst[J]. *Eur. Pol. Ym. J.*, **2019**, 120: 109237.
- [86] Qu, L.; Roisnel, T.; Yao, Y.; *et al.* Rare-Earth Metal Complexes Supported by Polydentate Phenoxy Type Ligand Platforms: C-H Activation Reactivity and CO₂/Epoxide Copolymerization Catalysis[J]. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59: 16976–16987.
- [87] Deacy, A.; Kilpatrick, A.; Williams, C. Understanding Metal Synergy in Heterodinuclear Catalysts for the Copolymerization of CO₂ and Epoxides[J]. *Nat. Chem.*, **2020**, 12: 372–380.
- [88] Hassan A.; Baalbaki, H.; Nyamayaro, K.; *et al.* Indium-Catalyzed CO₂/Epoxide Copolymerization: Enhancing Reactivity with a Hemilabile Phosphine Donor[J]. *Inorg. Chem.*, **2021**, 60: 19304–19314.
- [89] Yao, Q.; Chen, Y.; Yao, Y.; *et al.* Alternating copolymerization of CO₂ and cyclohexene oxide initiated by rare-earth metal complexes stabilized by *o*-phenylenediamine-bridged tris(phenolate) ligand[J]. *J. Rare Earth.*, **2022**, 40: 1471–1479.
- [90] Wang, Y.; Zhu, X.; Yao, Y.; *et al.* Synthesis and Characterization of Cobalt(II/II) and Cobalt(II/III) Macrocyclic Complexes and Their Application in the

- Copolymerization of Epoxides and CO₂[J]. *Organometallics*, **2023**, 42: 1579–1588.
- [91] Asaba, H.; Mashima, K.; Nozaki, K. *et al.* Alternating Copolymerization of CO₂ and Cyclohexene Oxide Catalyzed by Cobalt-Lanthanide Mixed Multinuclear Complexes[J]. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59: 7928–7933.
- [92] Yang, L.; Liu, S.; Wang, X.; *et al.* Aggregate Catalysts: Regulating Multimetal Cooperativity for CO₂/Epoxide Copolymerization[J]. *Macromolecules*, **2024**, 57: 150–161.
- [93] Liu, G.; Su, Y.; Ko, B.; *et al.* Synthesis and Characterization of Heterodinuclear Indium(III)/Sodium(I) Complexes Containing Benzotriazole-Derived Phenolate Ligands: Effective Catalysts for Ring-Opening Copolymerization of Carbon Dioxide with Epoxides[J]. *Inorg. Chem.*, **2024**, 63: 19582–19592.
- [94] Chihiro Maeda, C.; Inoue, H.; Ema, T. Synthesis and Postfunctionalization of Acrylate-Appended Poly(cyclohexene carbonate)s: Modulation of Properties of CO₂-Based Polymers[J]. *Macromolecules*, **2025**, 58: 1571–1577.
- [95] 姚全友. 苯氨基桥联多芳氧基含稀土的杂核金属配合物的合成、表征及其催化CO₂与环氧烷反应的性能[D]. 江苏: 苏州大学化学化工学院, **2022**.
- [96] Hua, L.; Li, B.; Yao, Y.; *et al.* Synthesis of Homo- and Heteronuclear Rare-Earth Metal Complexes Stabilized by Ethanolamine-Bridged Bis(phenolato) Ligands and Their Application in Catalyzing Reactions of CO₂ and Epoxides[J]. *Inorg. Chem.*, **2019**, 58: 8775–8786.
- [97] Xin, X.; Shan, H.; Yao, Y.; *et al.* Conversion of CO₂ into Cyclic Carbonates under Ambient Conditions Catalyzed by Rare-Earth Metal Complexes Bearing Poly(phenolato) Ligand[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, 8: 13185–13194.
- [98] Ribeiro, A.; Goodrich, P.; Martins L. Efficient and Reusable Iron Catalyst to Convert CO₂ into Valuable Cyclic Carbonates[J]. *Molecules*, **2021**, 26: 1089.
- [99] Qing, T.; Tan, Z.; Yao, Y.; *et al.* Synthesis of Aluminum Complexes Stabilized by Amine-Bridged Tris(phenolato) Ligands and Their Applications in the

- Cycloaddition Reaction of CO₂ and Epoxides[J]. *Organometallics*, **2023**, 42: 2102–2110.
- [100] Chen, Y.; Wang, Y.; Yao, Y.; *et al.* Cycloaddition Reactions of Epoxides and CO₂ Catalyzed by Bifunctional Rare-Earth Metal Complexes Bearing Amino-Bridged Tris(phenolato) Ligands[J]. *Chin. J. Chem.*, **2024**, 42: 1571–1581.
- [101] Sarkar, A.; Pal, A.; Kumar, A.; *et al.* Ancillary Ligand-Promoted Charge Transfer in Bis-indole Pyridine Ligand-Based Nickel Complexes[J]. *Inorg. Chem.*, **2024**, 63: 20737–20748.
- [102] Zhu, X.; Xie, Z.; Wang, S.; *et al.* Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Dinuclear Rare-Earth Metal Alkyl Complexes Bearing 2,6-Diisopropylphenylamidomethyl Functionalized Pyrrolyl Ligand[J]. *Organometallics*, **2021**, 40: 1633–1641.
- [103] Yu, X.; Li, M.; Zhang, L.; *et al.* Living 3,4-(Co)Polymerization of Isoprene/Myrcene and One-Pot Synthesis of a Polyisoprene Blend Catalyzed by Binuclear Rare-Earth Metal Amidinate Complexes[J]. *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25: 2569–2576.
- [104] Wang, Y.; Zhou, C.; Cheng, J. Binuclear Scandium Initiators for the Syndiospecific Triblock Copolymerization of Styrene with δ -Caprolactone[J]. *Macromolecules*, **2020**, 53: 3332–3338.
- [105] Desurmont, G.; Kanehisa, N.; Kai, Y.; *et al.* Reaction Pathway for the Formation of Binuclear Samarocene Hydride from Monomeric Alkyl Samarocene Derivative and the Effective Catalysis of Samarocene Hydride for the Block Copolymerization of Ethylene with Polar Monomers[J]. *Organometallics*, **2000**, 19: 1811–1813.
- [106] 王维刚. 新型含1-(2-吡啶基)-3-(1-甲基苯并咪唑基)-2-吡啶基双核稀土金属烷基配合物的合成、表征及性能研究[D]. 安徽: 安徽师范大学化学与材料科学学院, **2017**.

-
- [107] MacDonald, M.; Langeslay, R.; Evans, W. Synthesis, Structure, and Reactivity of the Ethyl Yttrium Metallocene, $(C_5Me_5)_2Y(CH_2CH_3)$, Including Activation of Methane. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, *137*, 14716–14725.
- [108] Bart, S. What is the “Lanthanide Contraction”[J]. *Inorg. Chem.*, **2023**, *62*: 3713–3714.
- [109] Huang, Z.; Hong, D.; Wang, S.; *et al.* Transformation of the sp^2 Carbanion to Carbene with Subsequent 1,1-Migratory Insertion and Nucleophilic Substitution in Rare-Earth Metal Chemistry[J]. *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*: 18843–18853.
- [110] Huang, Z.; Wang, S.; Zhu, X.; *et al.* Synthesis, Characterization of Rare-Earth Metal Chlorides Bearing Indolyl-Based NCN Pincer Ligand and Their Catalytic Activity toward 1, 4-cis Polymerization of Isoprene[J]. *Chin. J. Chem.*, **2021**, *39*: 3360–3368.
- [111] Zhang, G.; Wang, S.; Zhu, X.; *et al.* Synthesis and Characterization of Rare-Earth Metal Complexes Supported by 2-Imino or Amino Appended Indolyl Ligands with Diverse Hapticities: Tunable Selective Catalysis for Isoprene Polymerization[J]. *Organometallics*, **2017**, *36*: 3812–3822.
- [112] Takeda, T.; Terada, M. Development of a Chiral Bis(guanidino) Iminophosphorane as an Uncharged Organosuperbase for the Enantioselective Amination of Ketones[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*: 15306–15309.
- [113] Miró, R.; Lara-Rimbau, F.; Gual, A. CO₂ Transformations in Ionic Liquids: In Situ NHC-Cu Formation for Carbonate and Carbamate Production. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, *11*: 17600–17606.
- [114] Zou, H.; Wang, Z.; Guo, D.; *et al.* Synthesis and Catalytic Activity of Tetradentate β -Diketiminato Rare-Earth Metal Monoalkyl Complexes in Tandem Oppenauer Oxidation and Cross-aldol Condensation[J]. *Dalton Trans.*, **2024**, *53*: 267–275.
- [115] Hui, W.; Wang, X.; Wang, H.; *et al.* Protic ionic liquids tailored by different cationic structures for efficient chemical fixation of diluted and waste CO₂ into cyclic carbonates. *New J. Chem.*, **2021**, *45*: 10741.

- [116] Villa, R.; Luis, S.; Lozano, R.; *et al.* Sustainable chemo-enzymatic synthesis of glycerol carbonate (meth)acrylate from glycidol and carbon dioxide enabled by ionic liquid technologies. *Green Chem.*, **2021**, *23*: 4191.
- [117] Li, Y.; Wang, L.; Cao, Y.; *et al.* Tris-imidazolium-based porous poly(ionic liquid) as an efficient catalyst for decarboxylation of cyclic carbonate to epoxide. *RSC Adv.*, **2021**, *11*: 14193.

附 录

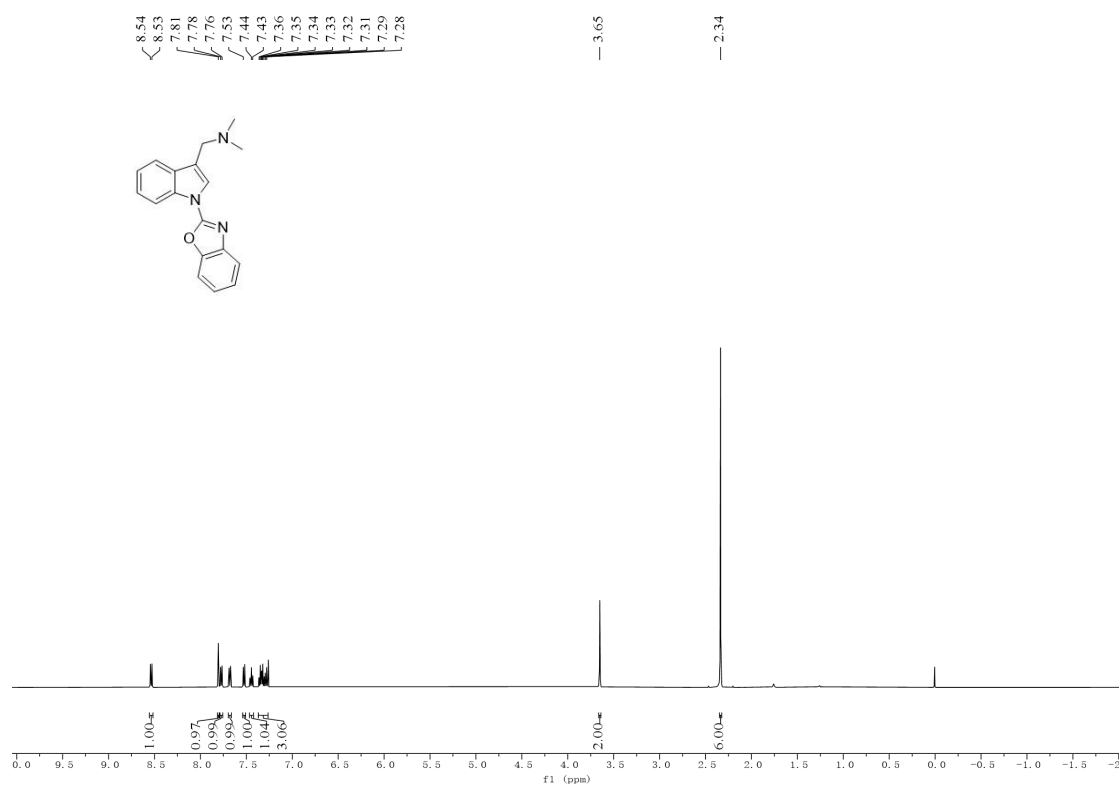
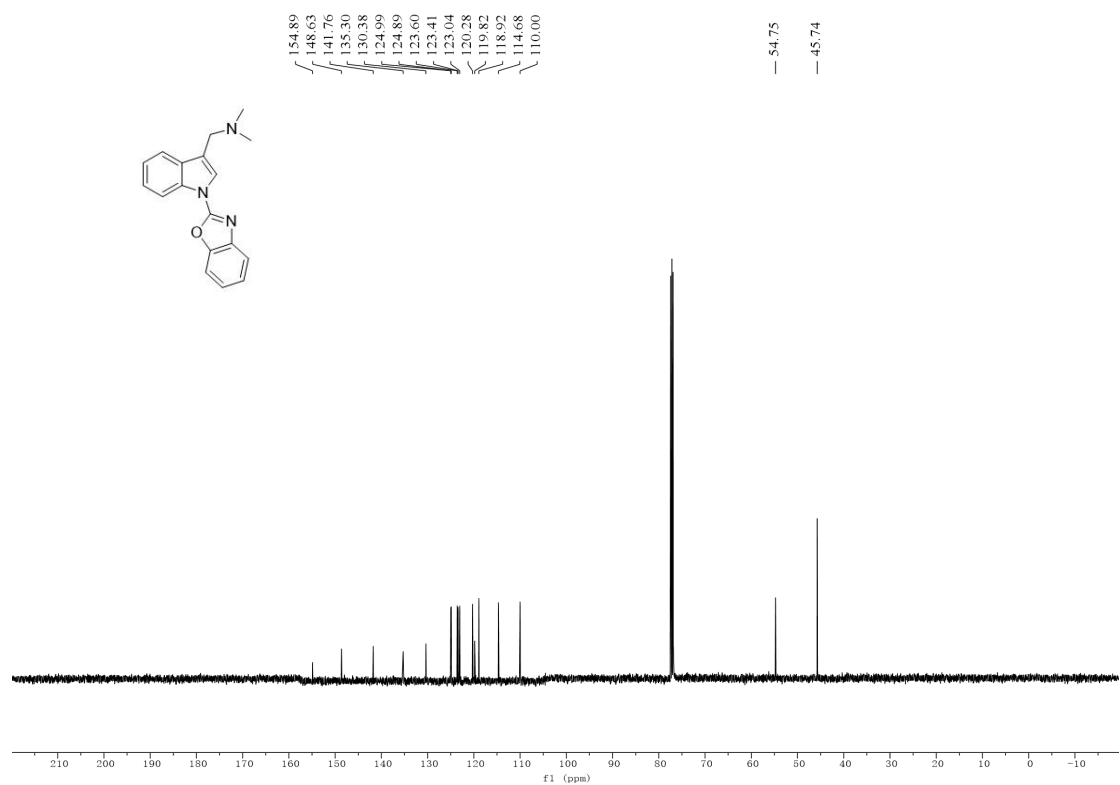
附录1 配合物1-4的晶体学参数

表 1 配合物 1-4 的晶体数据与精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement of the complexes 1-4

Crystal data	1	2	3	4
Empirical formula	C ₅₆ H ₆₈ N ₆ S ₂ Si ₄ Y ₂	C ₅₂ N ₆ O ₂ Si ₄ Er ₂	C ₅₂ N ₆ O ₂ Si ₄ Yb ₂	C ₅₂ N ₆ O ₂ Si ₄ Lu ₂
Formula weight	1019.14	1187.46	1199.02	1203.01
Temperature/K	273.15	273.15	273.15	273.15
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> / <i>2c</i>	<i>C</i> / <i>2c</i>	<i>C</i> / <i>2c</i>
a (Å)	13.3575(4)	26.1525(8)	26.167(5)	26.0778(18)
b (Å)	13.8159(5)	15.0614(4)	15.049(3)	15.0463(10)
c (Å)	15.6328(5)	32.9070(10)	32.892(6)	32.799(2)
α (°)	64.2820(10)	90	90	90
β (°)	88.3680(10)	102.5180(10)	102.524(6)	102.573(2)
γ (°)	88.1060(10)	90	90	90
V (Å ³)	2597.45(15)	12653.7(6)	12644(4)	12560.7(15)
Z	2	8	8	8
ρ_{calc} (gcm ³)	1.303	1.247	1.260	1.272
μ /mm ⁻¹	2.333	2.745	3.051	3.237
<i>F</i> (000)	1060.0	4496.0	4528.0	4545.0
λ (Mo <i>K</i> α radiation)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
2 θ range (°)	4.238-55.044	4.248-55.006	4.486-50.054	4.258-55.07
Reflections collected	64146	269350	210669	327070
<i>R</i> _{int}	0.0845	0.0986	0.1227	0.1261
GOF	1.274	1.050	1.109	1.147
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0993, 0.1583	0.0423, 0.1149	0.0486, 0.1333	0.0476, 0.1193
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.1682, 0.1900	0.0548, 0.1254	0.0642, 0.1473	0.0618, 0.1300
Largest diff. peak/hole / eÅ ⁻³	0.56/-0.60	1.91/-0.91	1.99/-0.92	1.94/-0.97

附录2 相关化合物的核磁谱图

Copies of ^1H NMR, ^{13}C NMR Spectra of ligandFigure 1. ^1H NMR spectrum of the ligand (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)Figure 2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the ligand (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

Copies of ^1H NMR, ^{13}C NMR Spectra of complexes

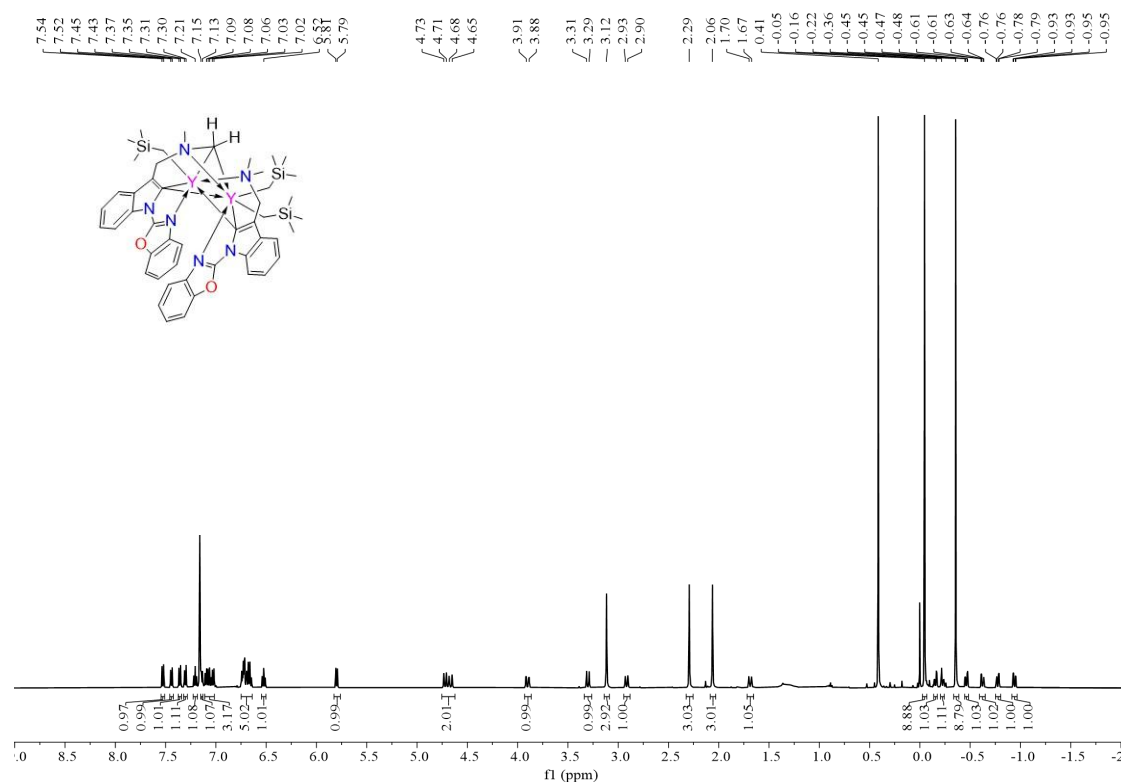


Figure 3. ^1H NMR spectrum of the complex 1 (500 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm)

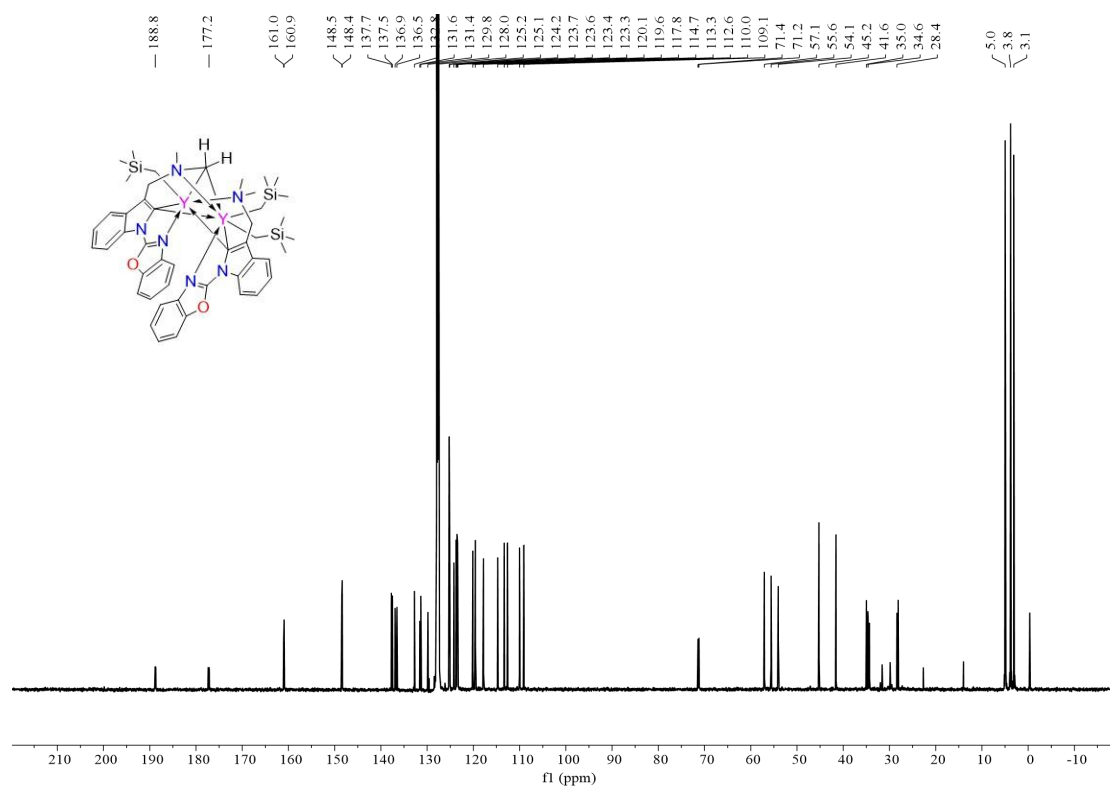


Figure 4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the complex 1 (125 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm)

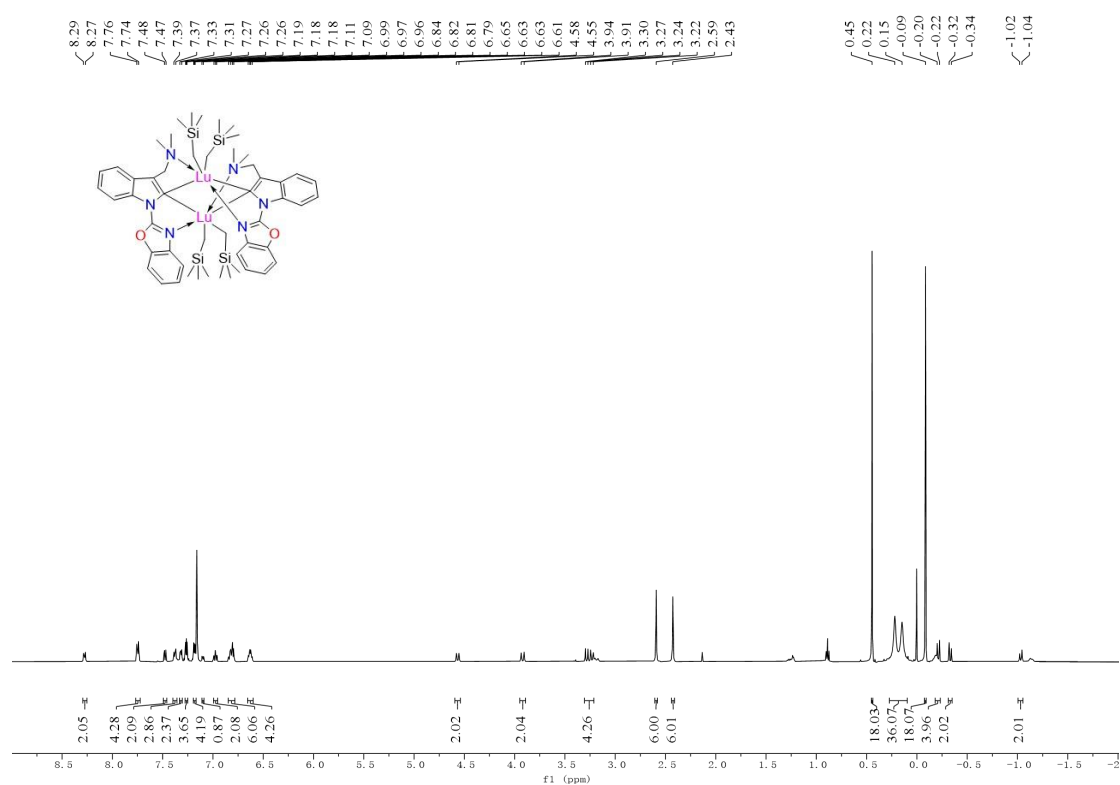


Figure 5. ^1H NMR spectrum of the complex 4 (500 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm)

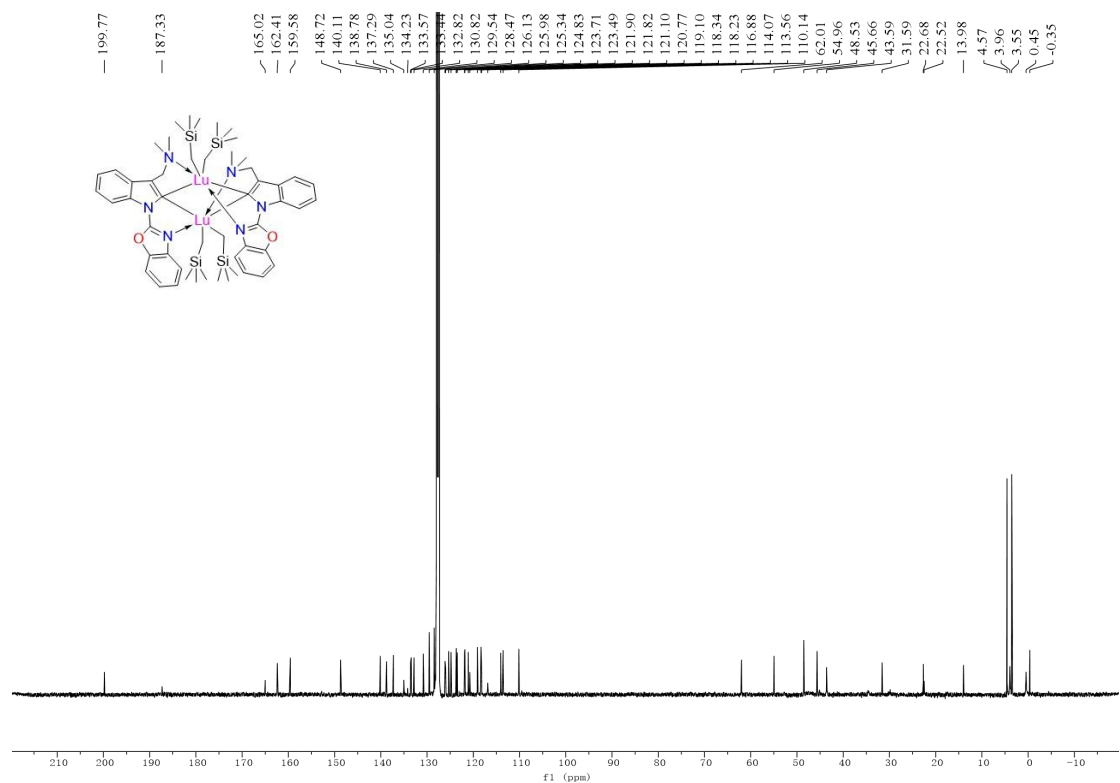


Figure 6. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the complex 4 (125 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm)

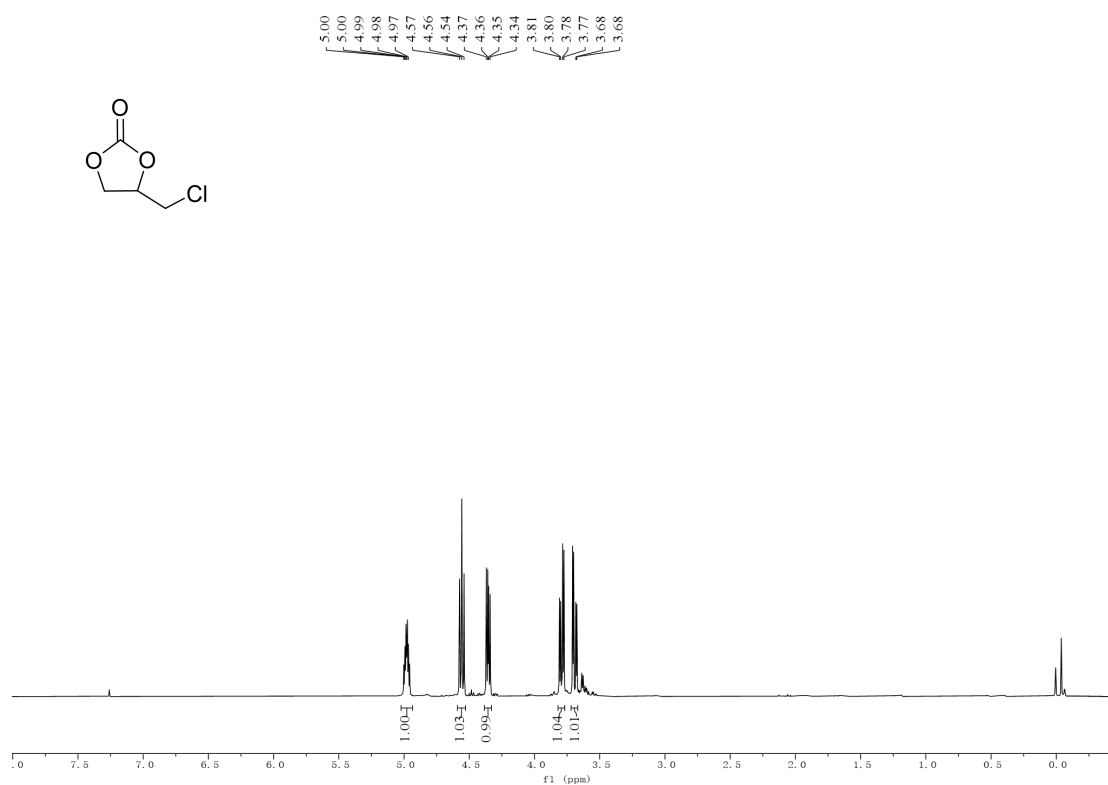


Figure 7. ^1H NMR spectrum of 6a (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

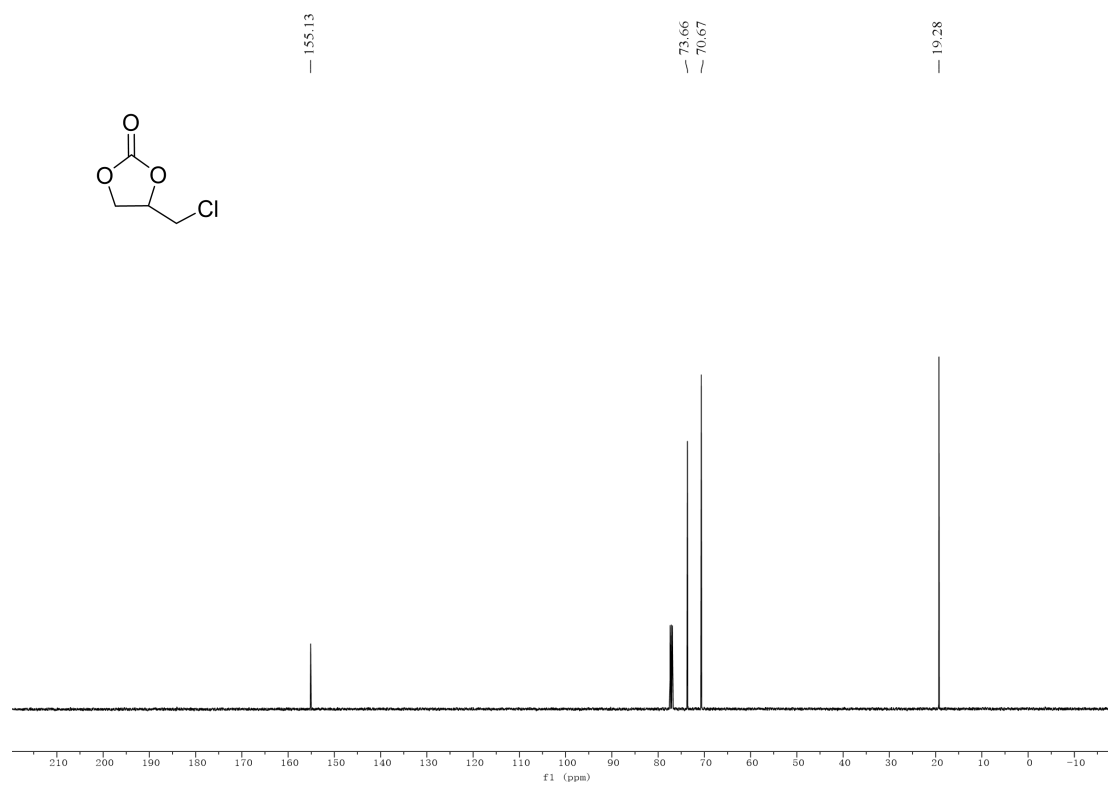


Figure 8. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of 6a (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

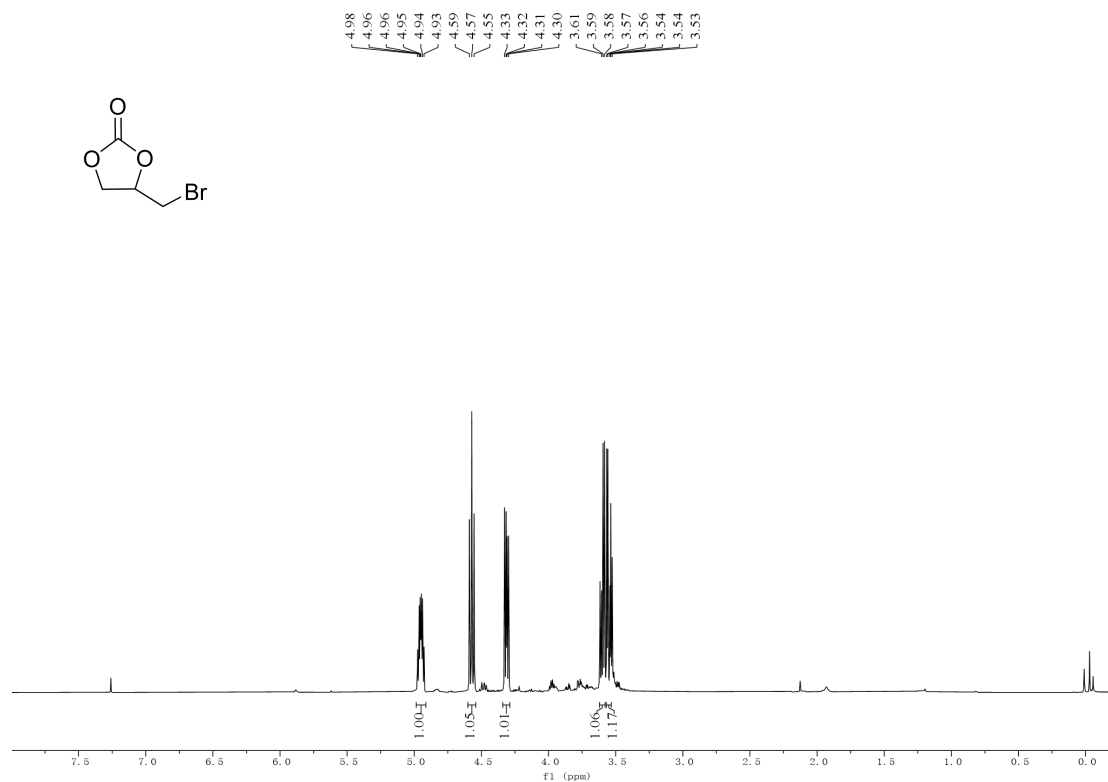


Figure 9. ^1H NMR spectrum of **6b** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

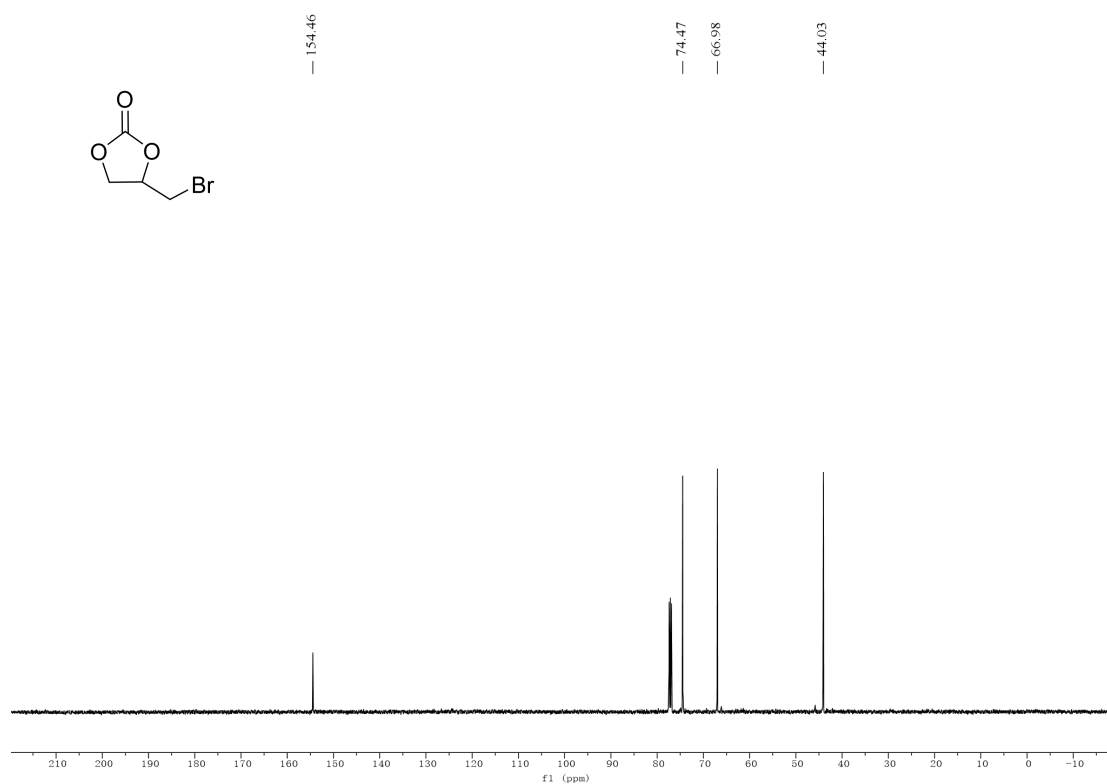


Figure 10. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6b** (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

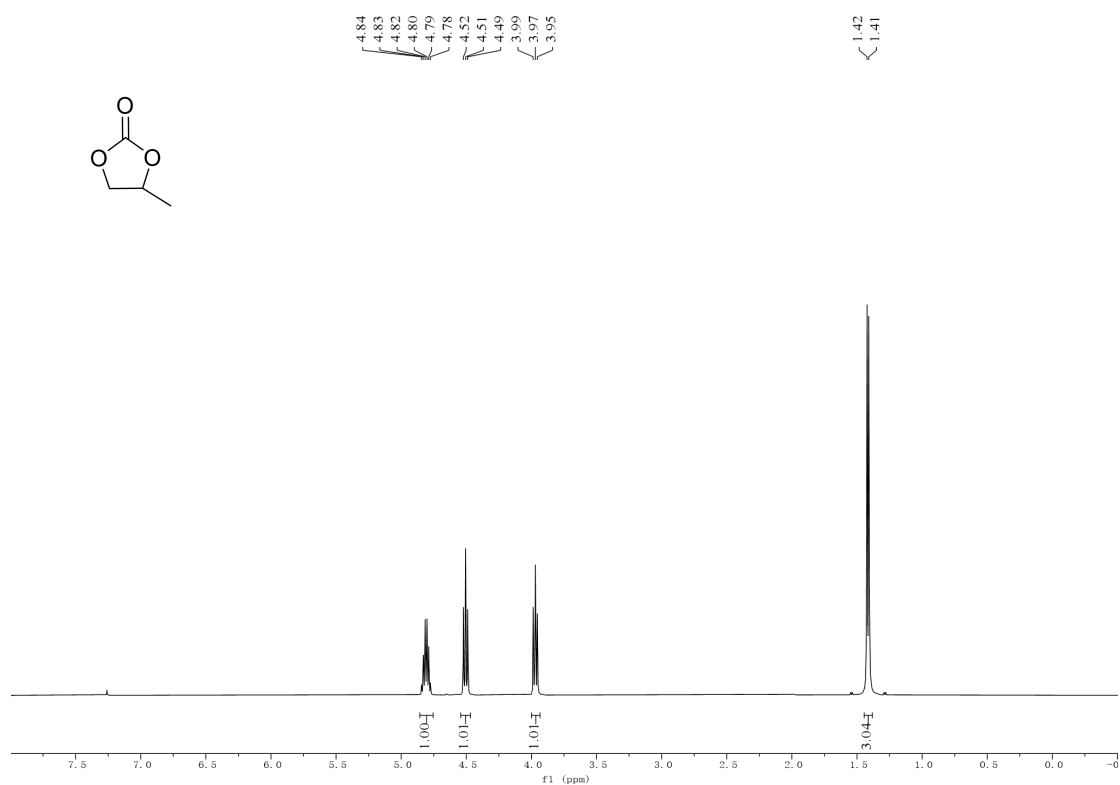


Figure 11. ^1H NMR spectrum of **6c** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

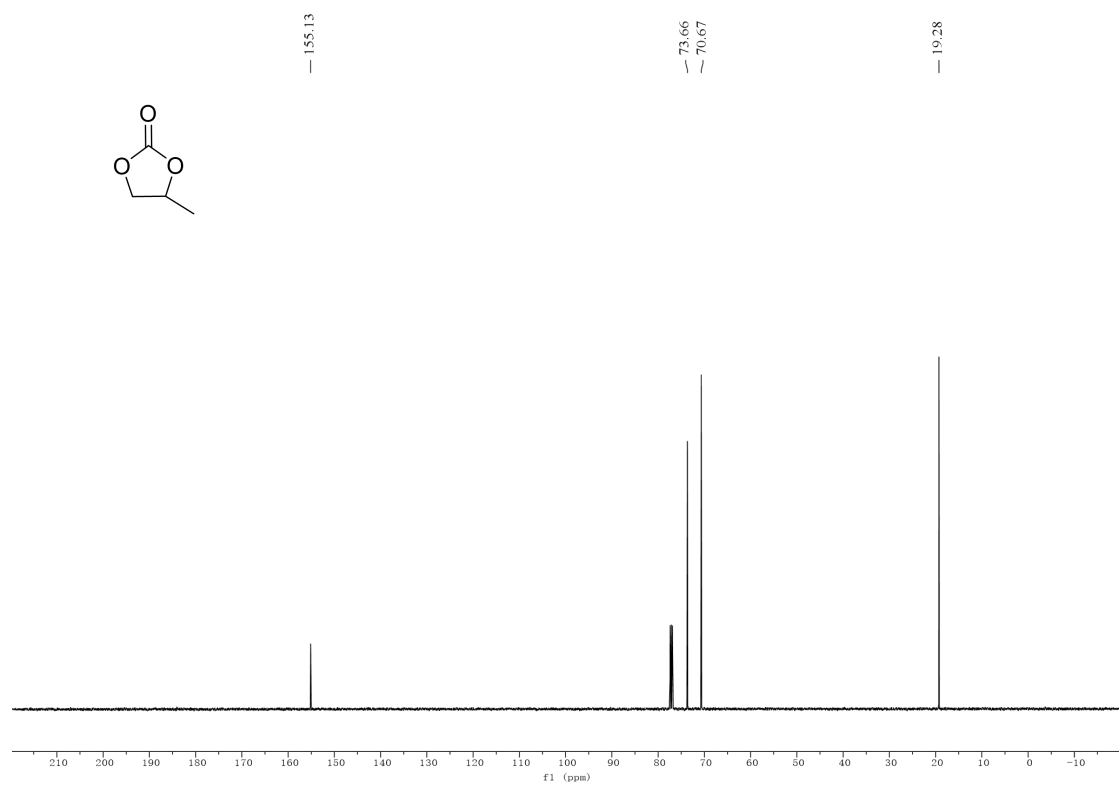


Figure 12. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6c** (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

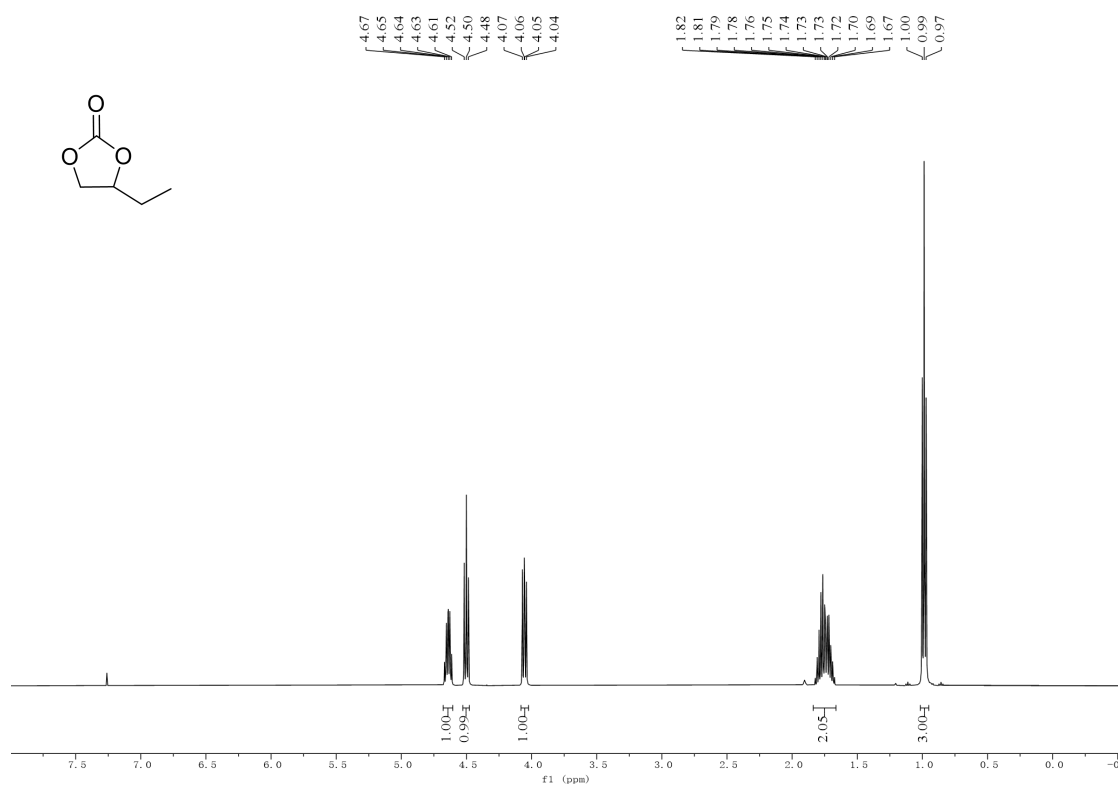


Figure 13. ^1H NMR spectrum of **6d** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

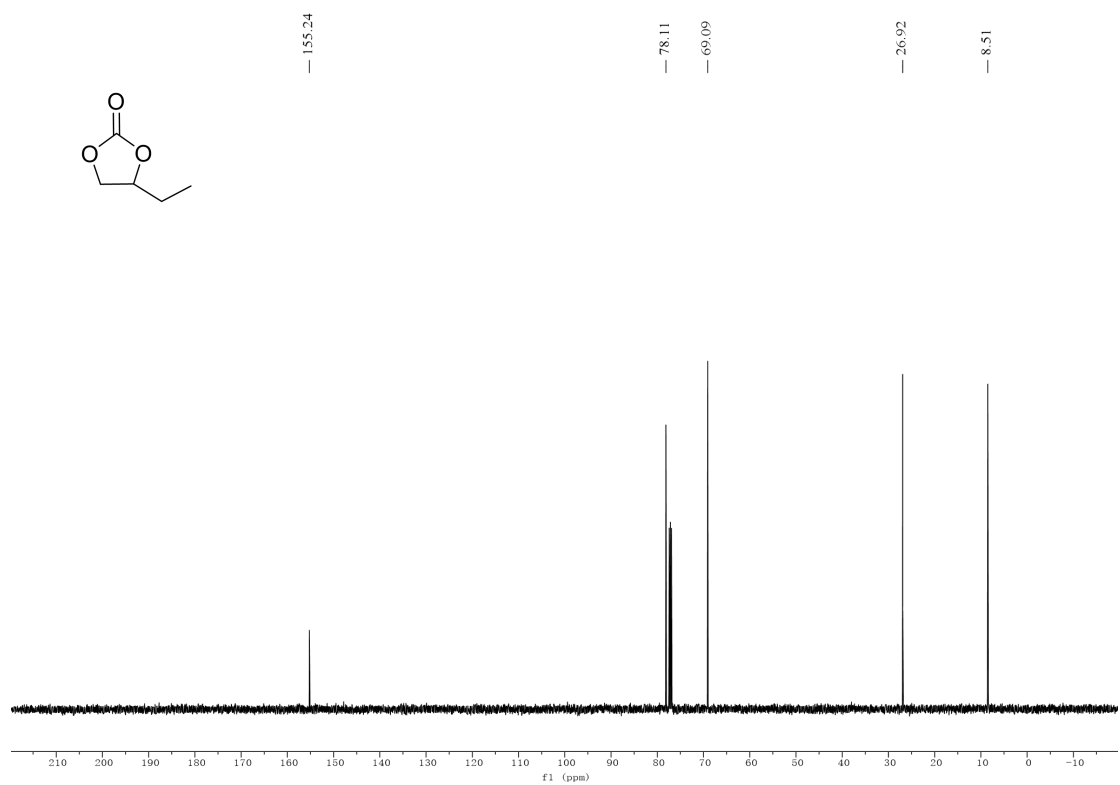


Figure 14. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6d** (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

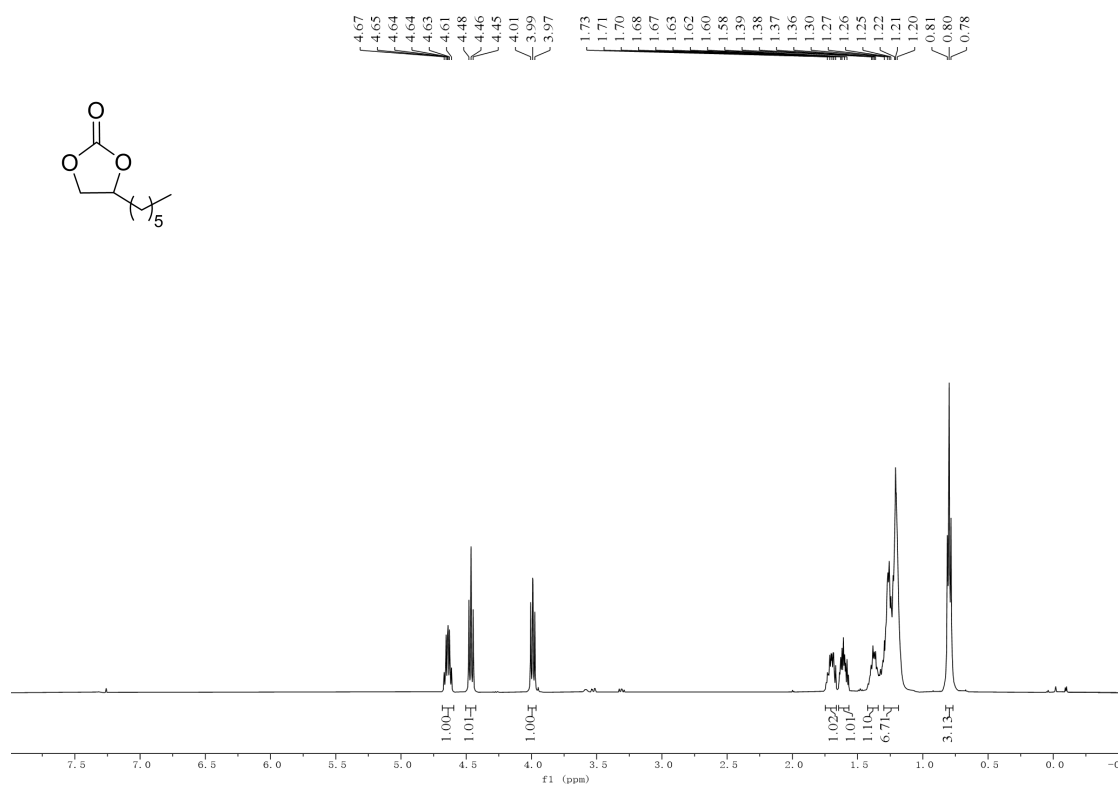


Figure 15. ¹H NMR spectrum of **6e** (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

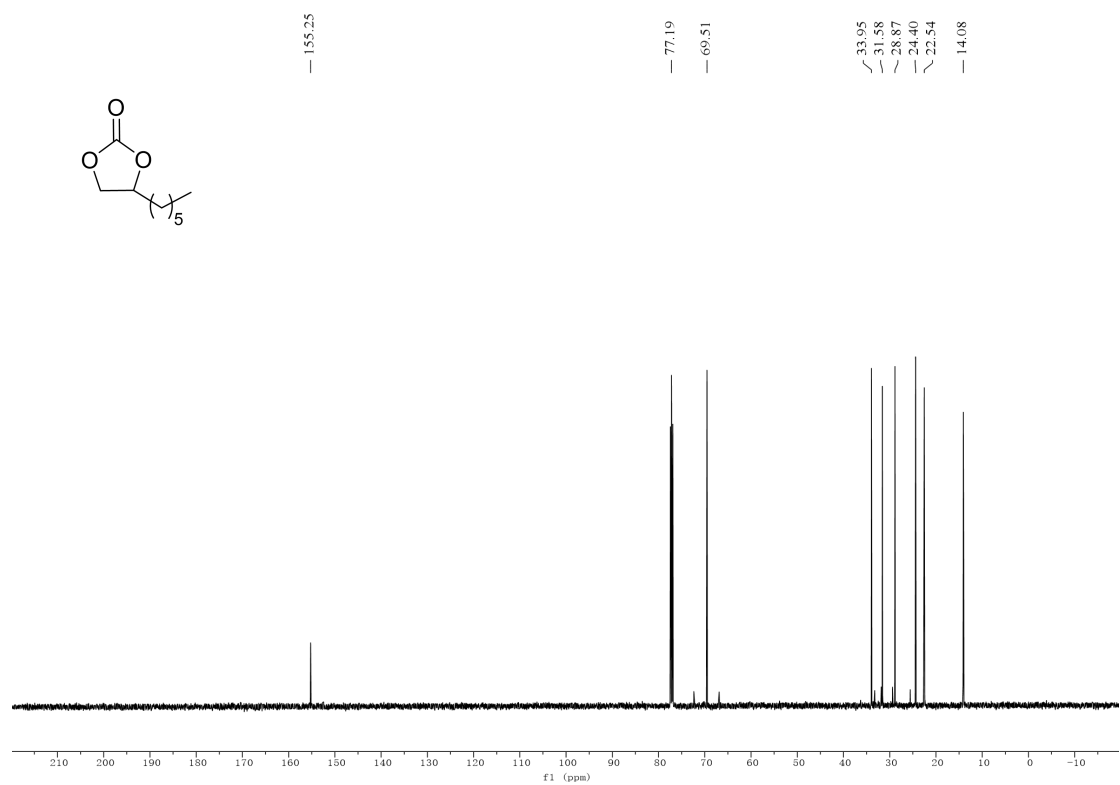


Figure 16. ¹³C{¹H} NMR spectrum of **6e** (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

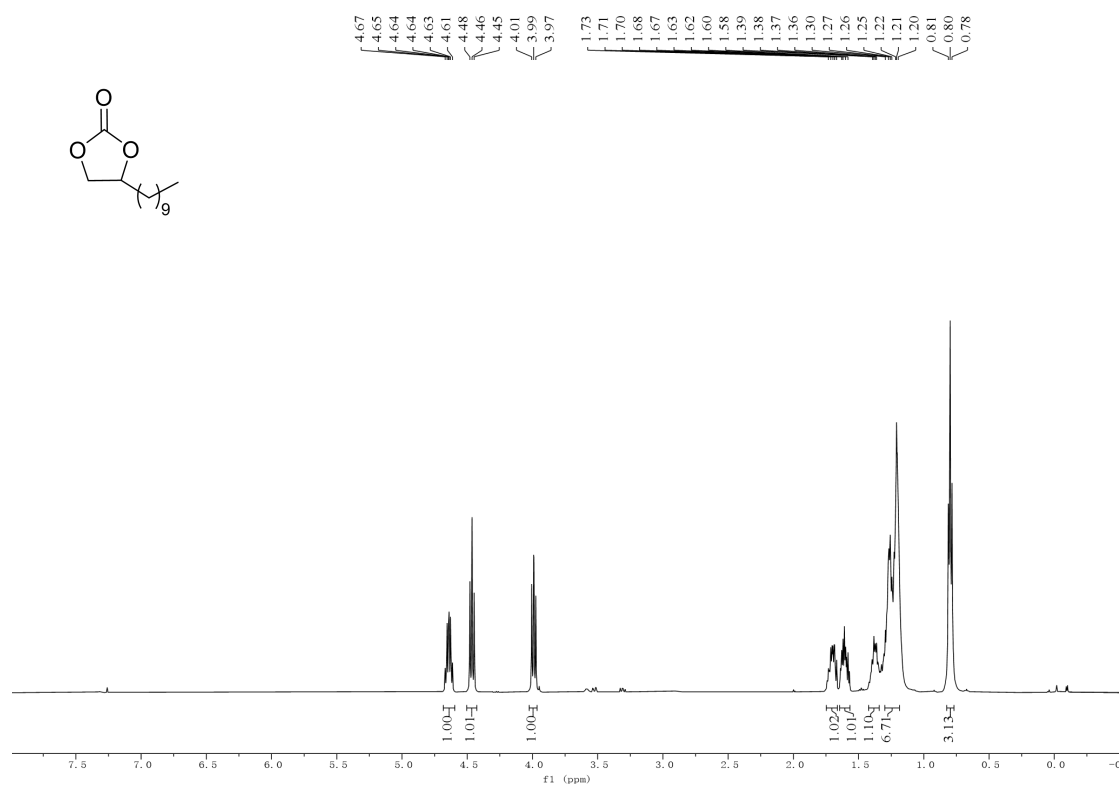


Figure 17. ¹H NMR spectrum of **6f** (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

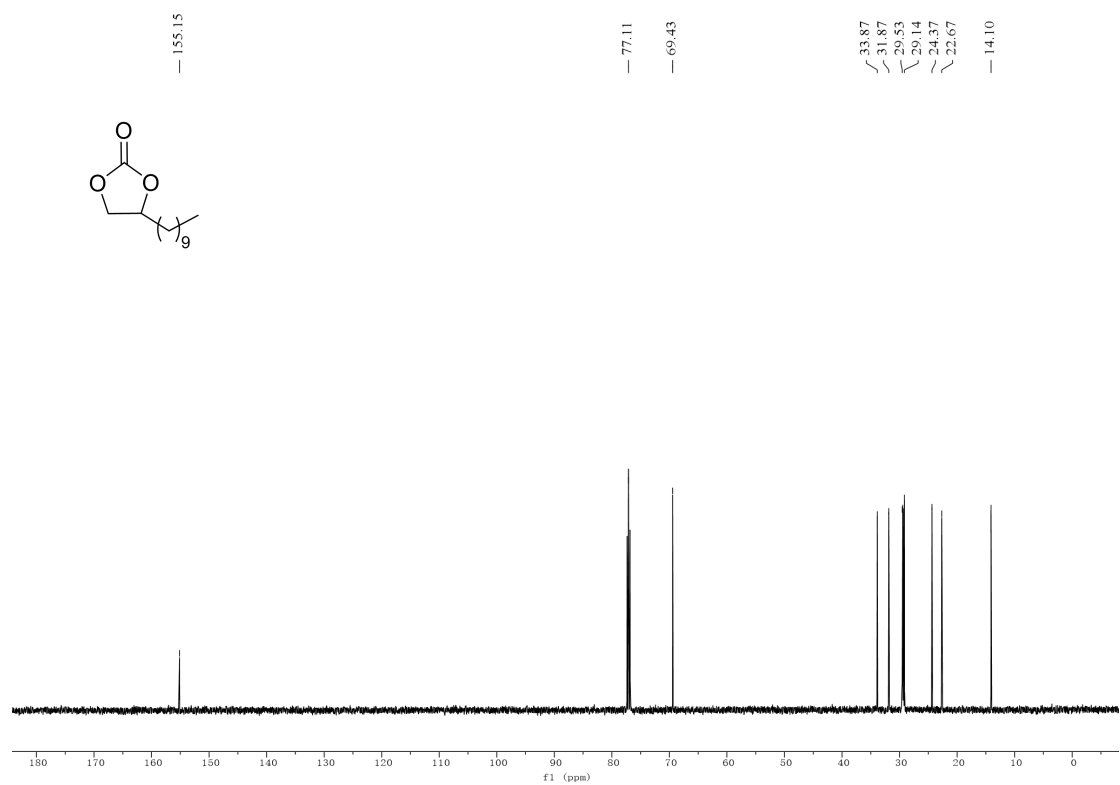


Figure 18. ¹³C{¹H} NMR spectrum of **6f** (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

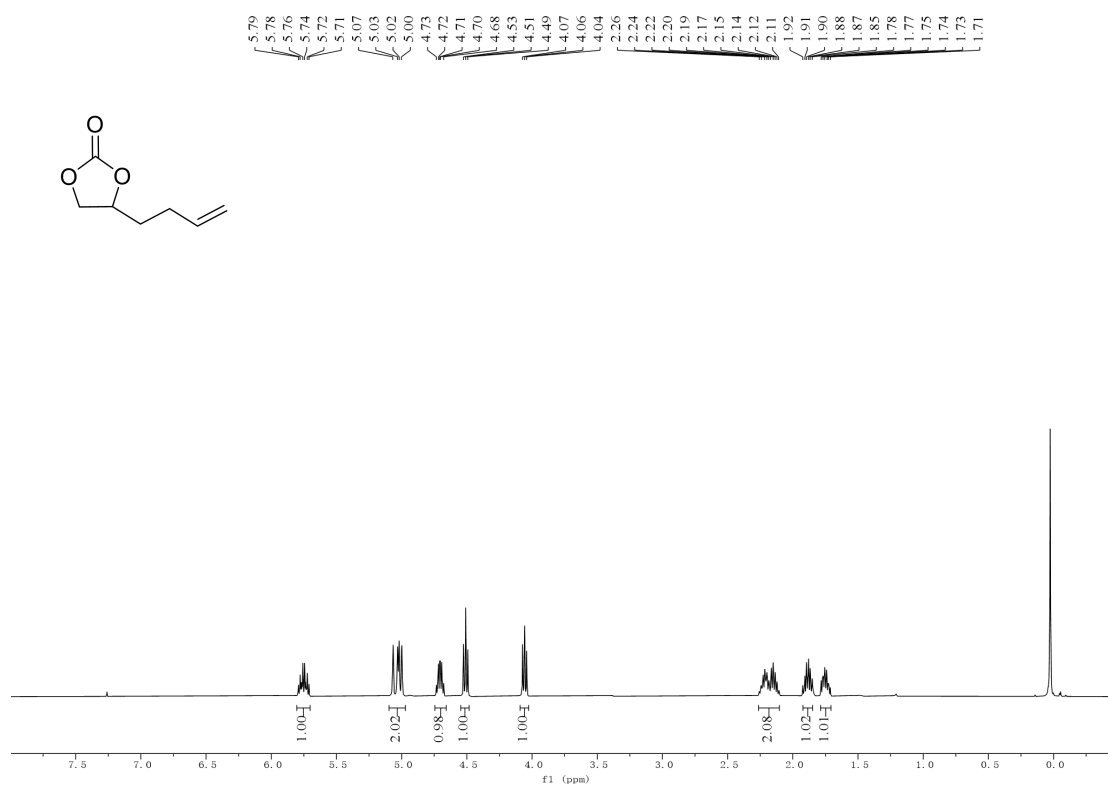


Figure 19. ^1H NMR spectrum of **6g** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

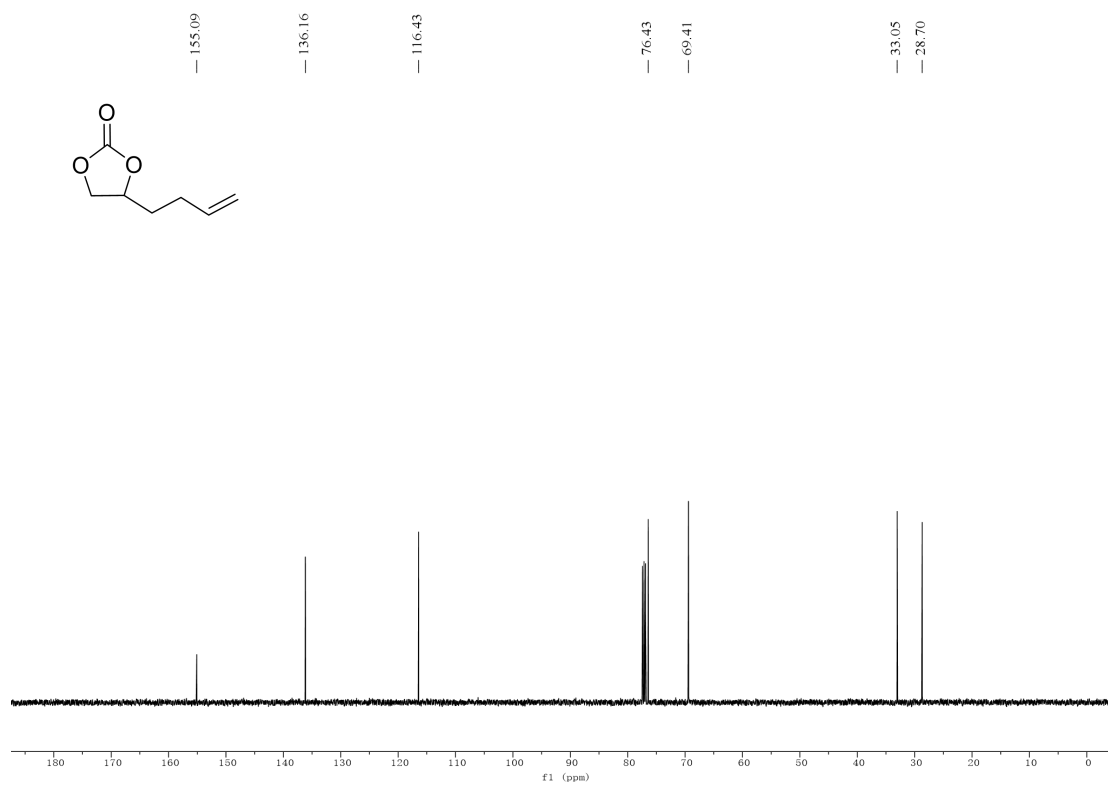


Figure 20. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6g** (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

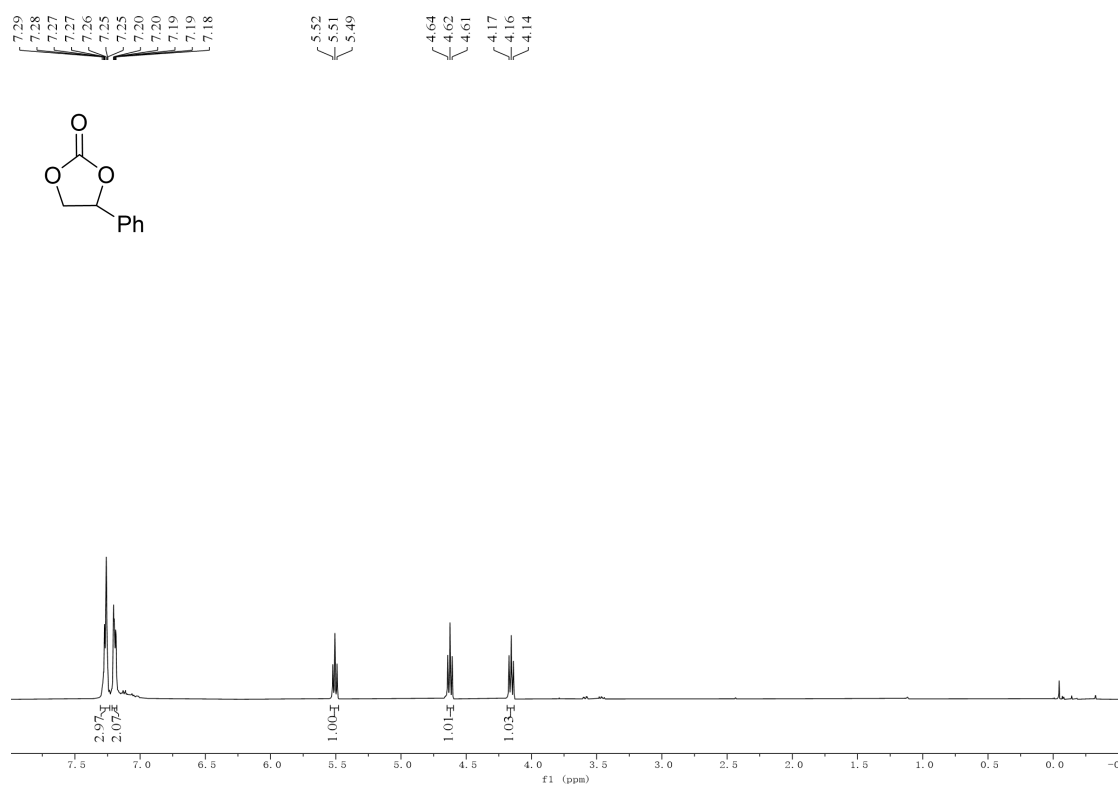


Figure 21. ^1H NMR spectrum of **6h** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

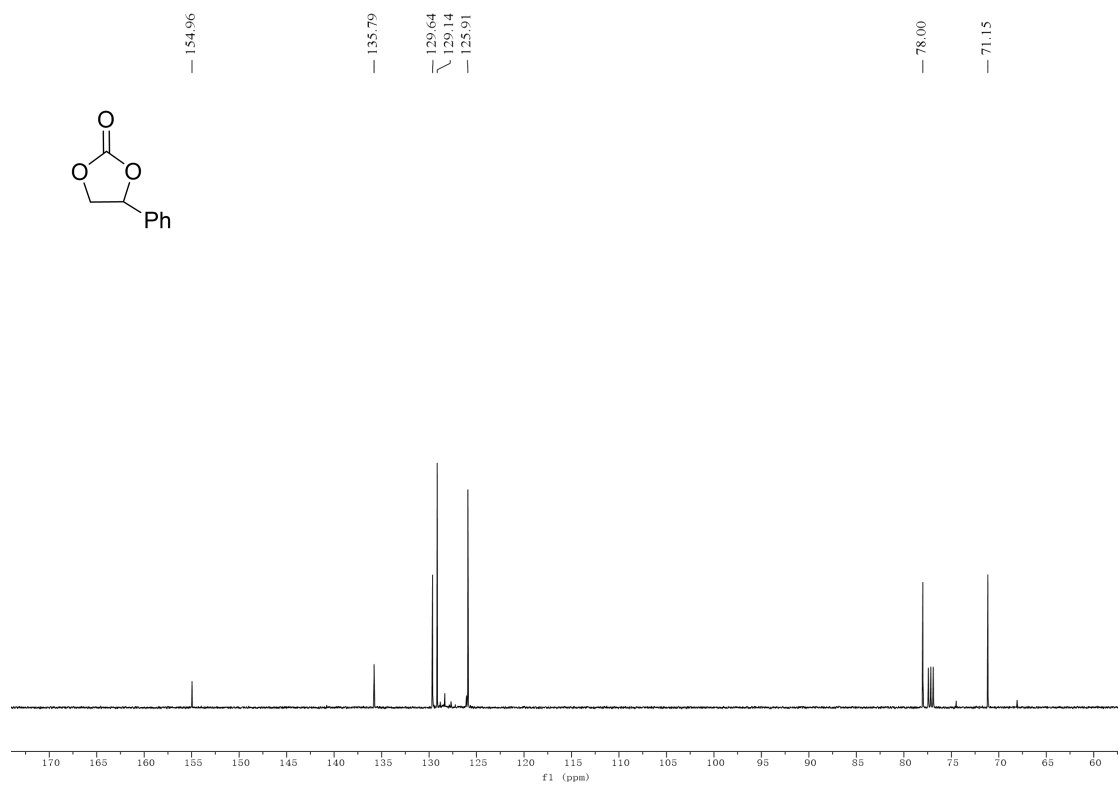


Figure 22. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6h** (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

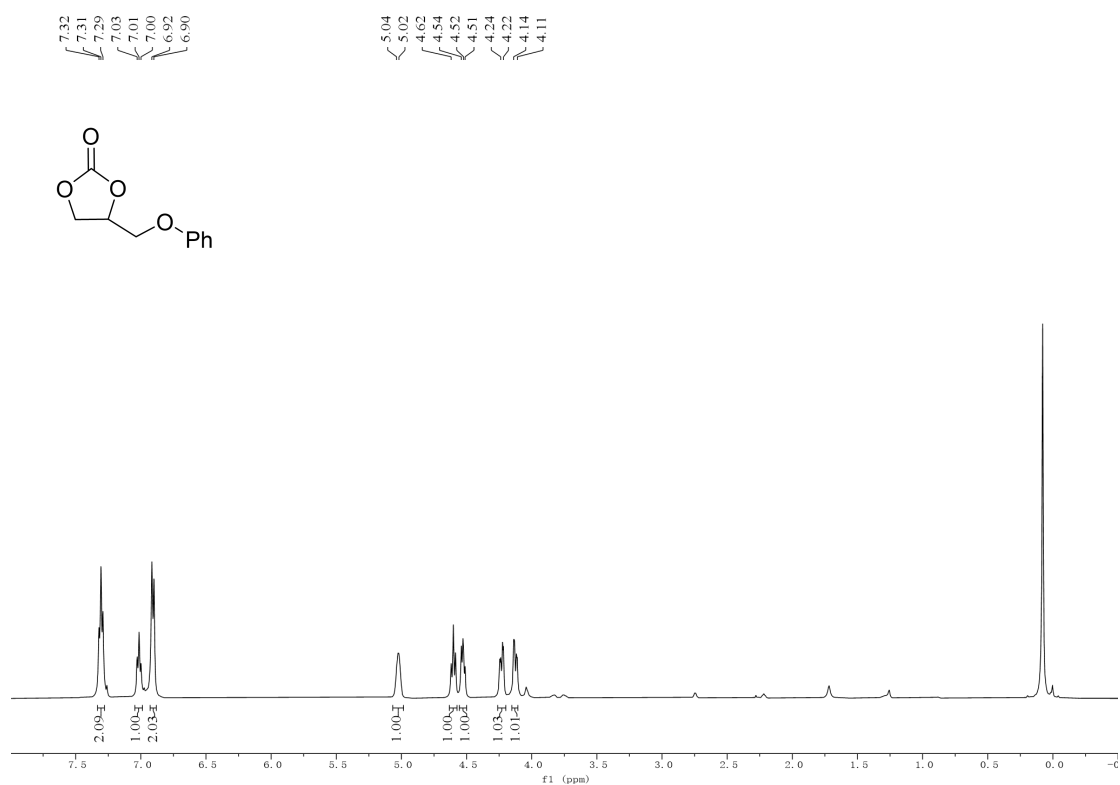


Figure 23. ¹H NMR spectrum of **6i** (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

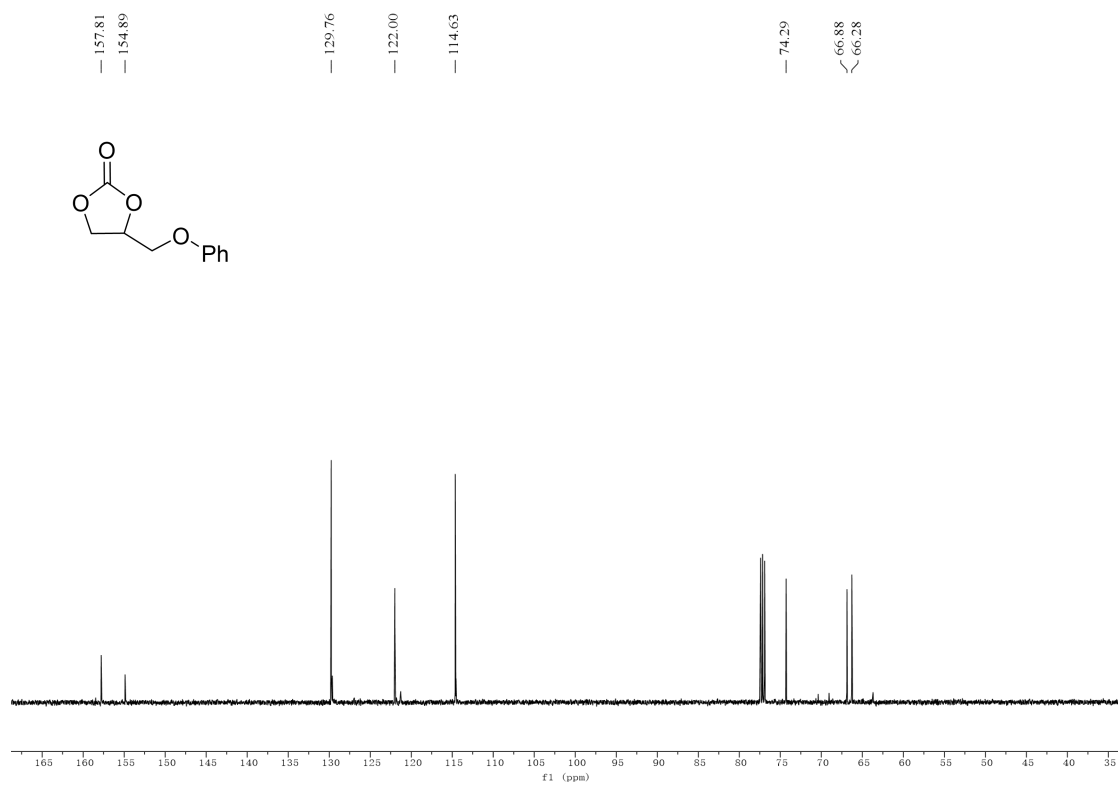


Figure 24. ¹³C {¹H} NMR spectrum of **6i** (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

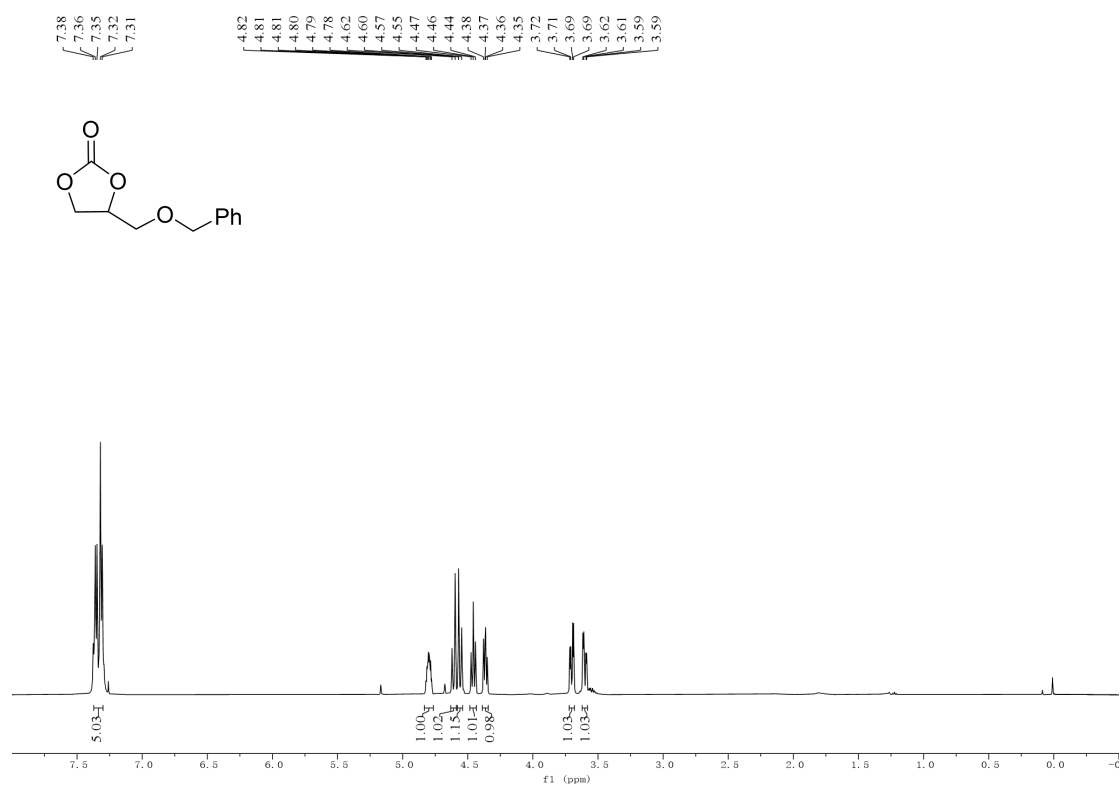


Figure 25. ^1H NMR spectrum of **6j** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

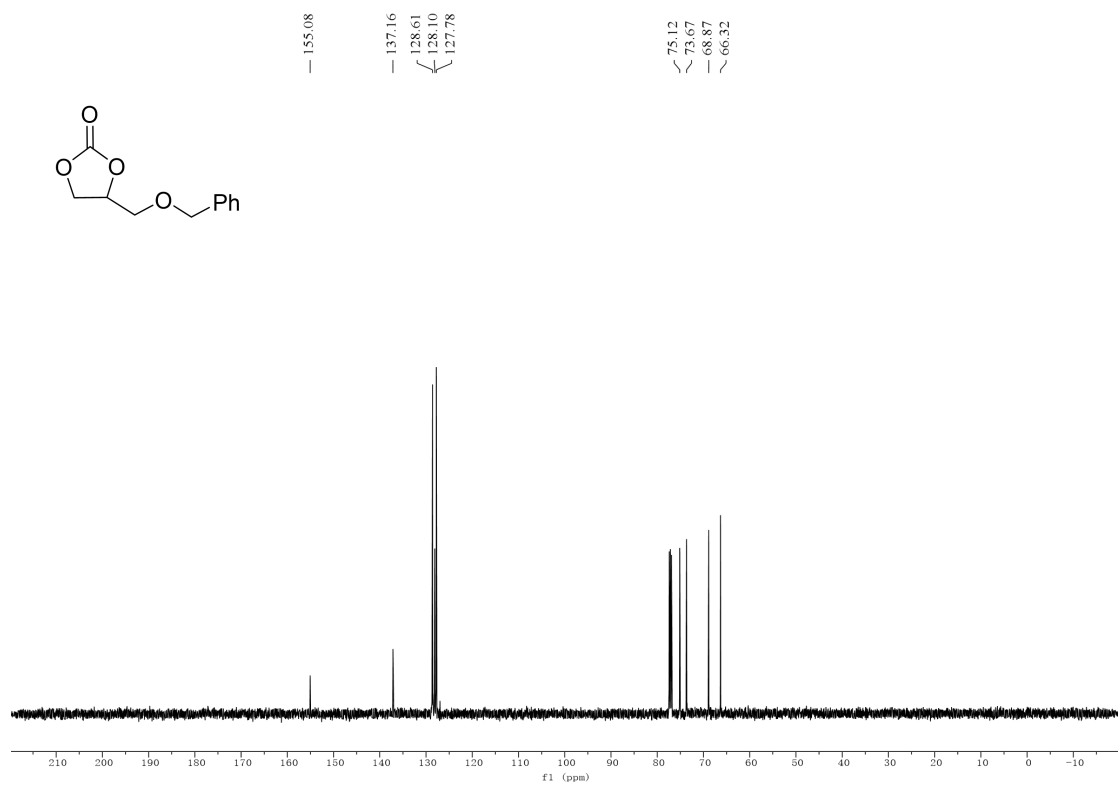


Figure 26. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6j** (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

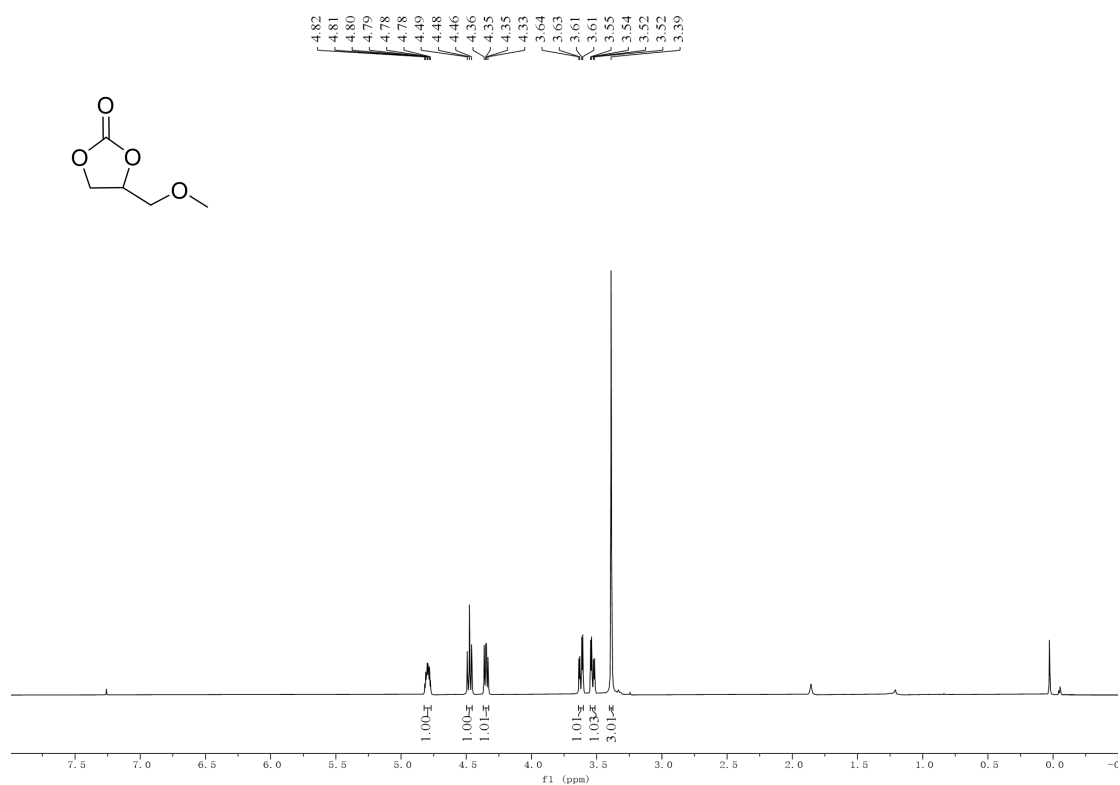


Figure 27. ^1H NMR spectrum of **6k** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

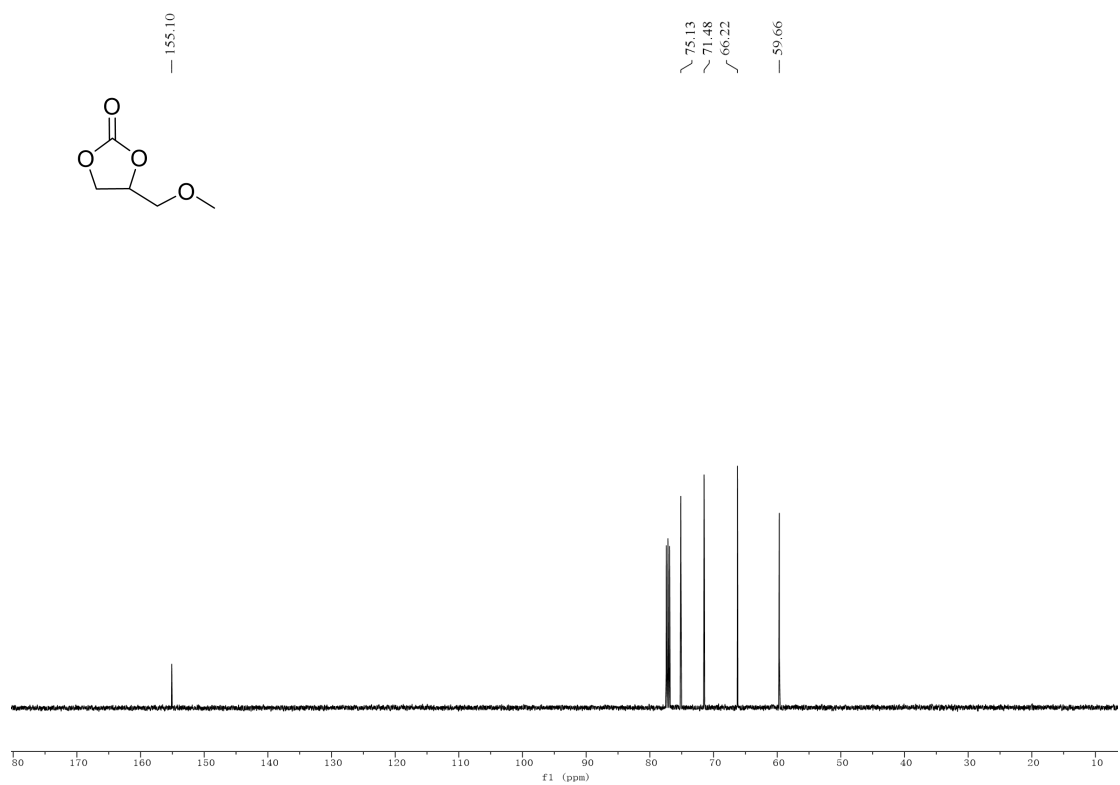


Figure 28. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6k** (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

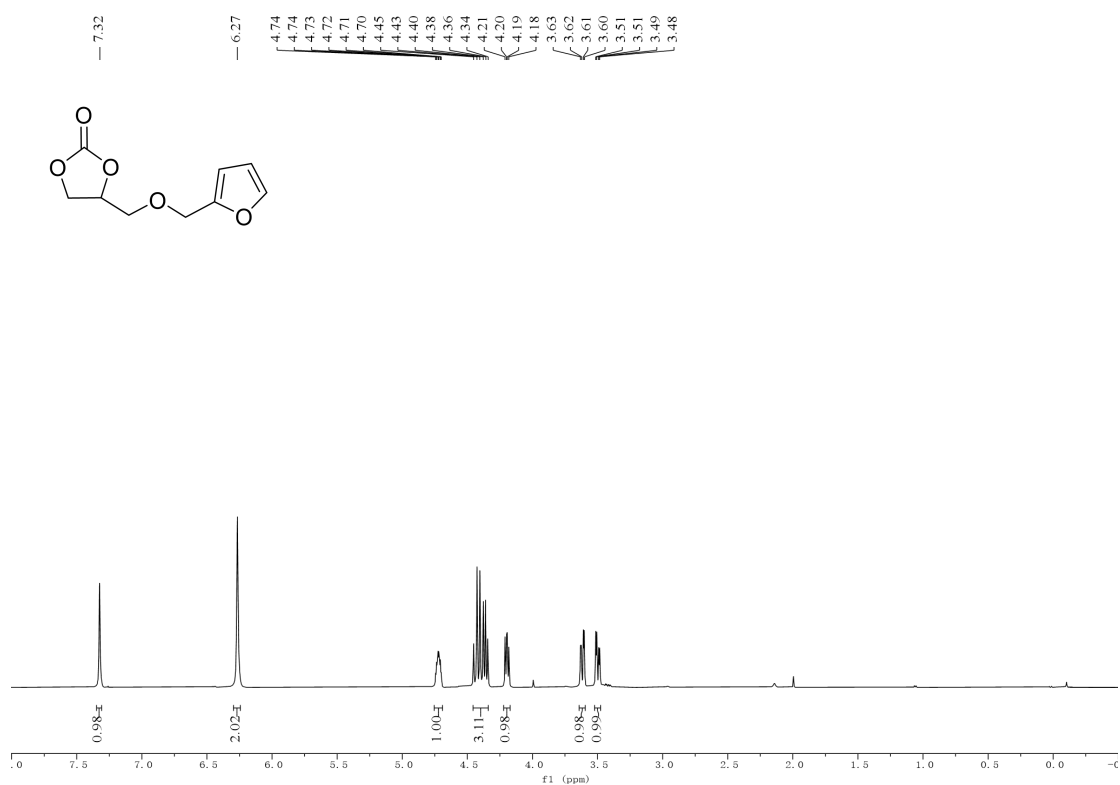


Figure 29. ¹H NMR spectrum of **6l** (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

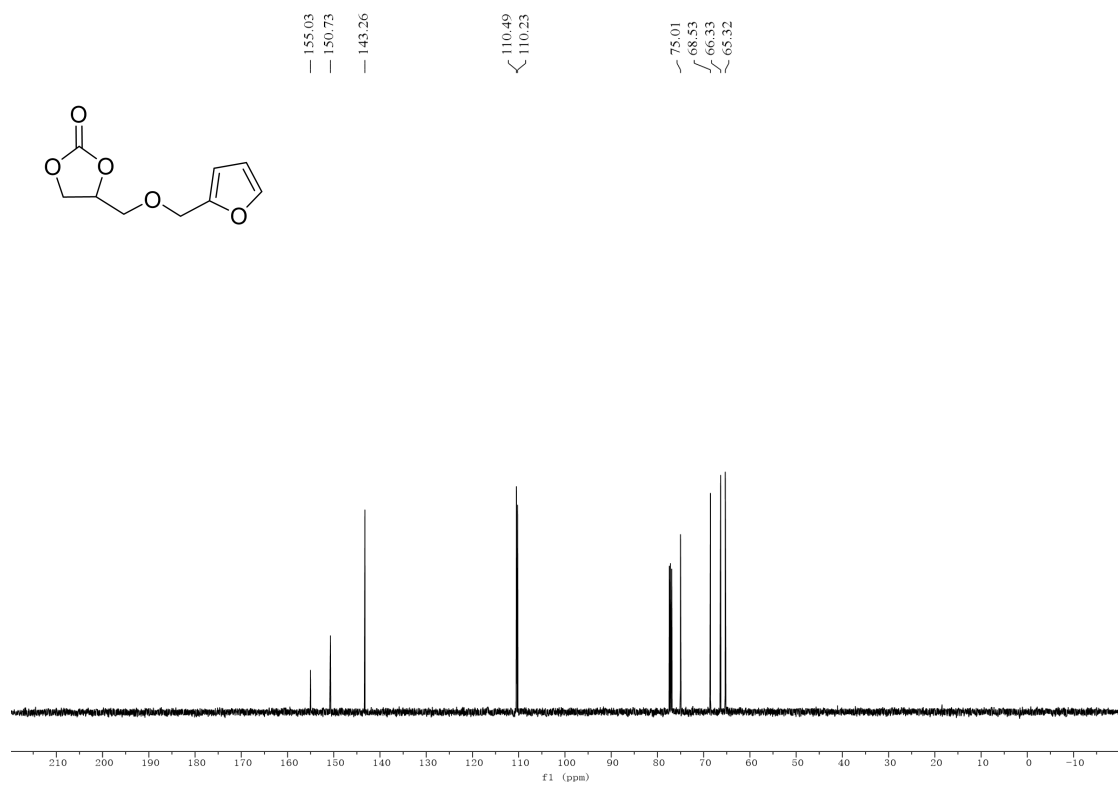


Figure 30. ¹³C{¹H} NMR spectrum of **6l** (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

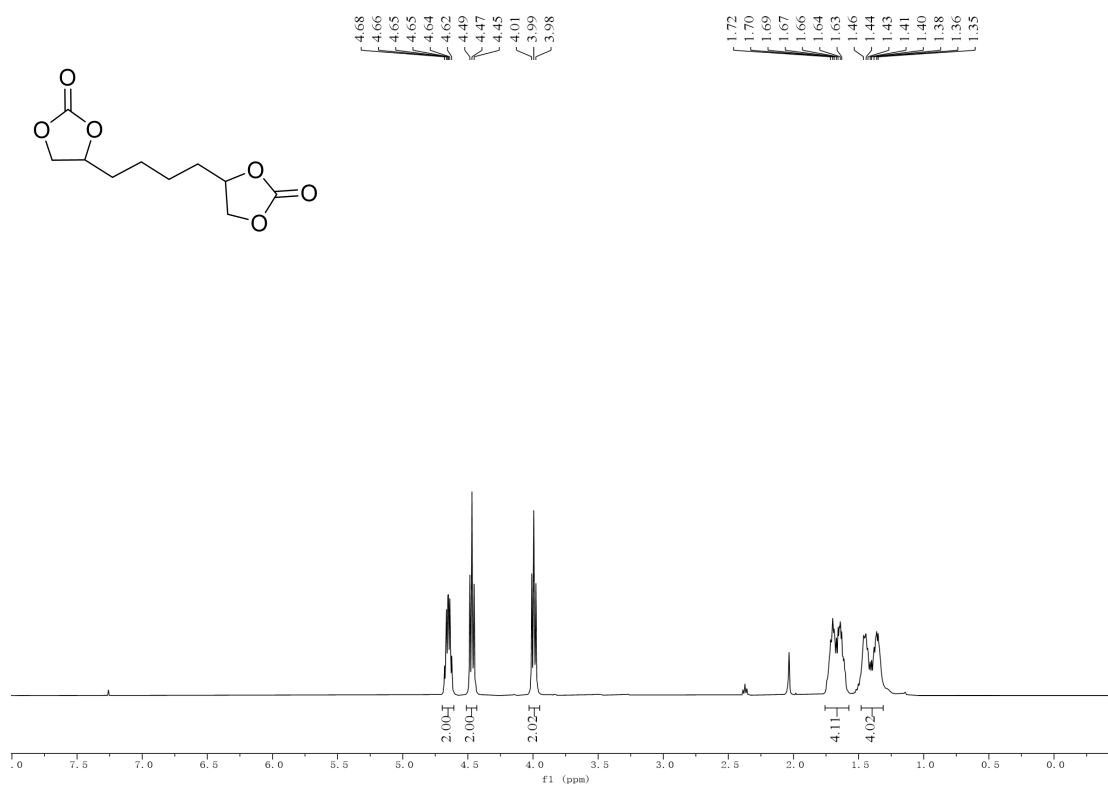


Figure 31. ¹H NMR spectrum of **6m** (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

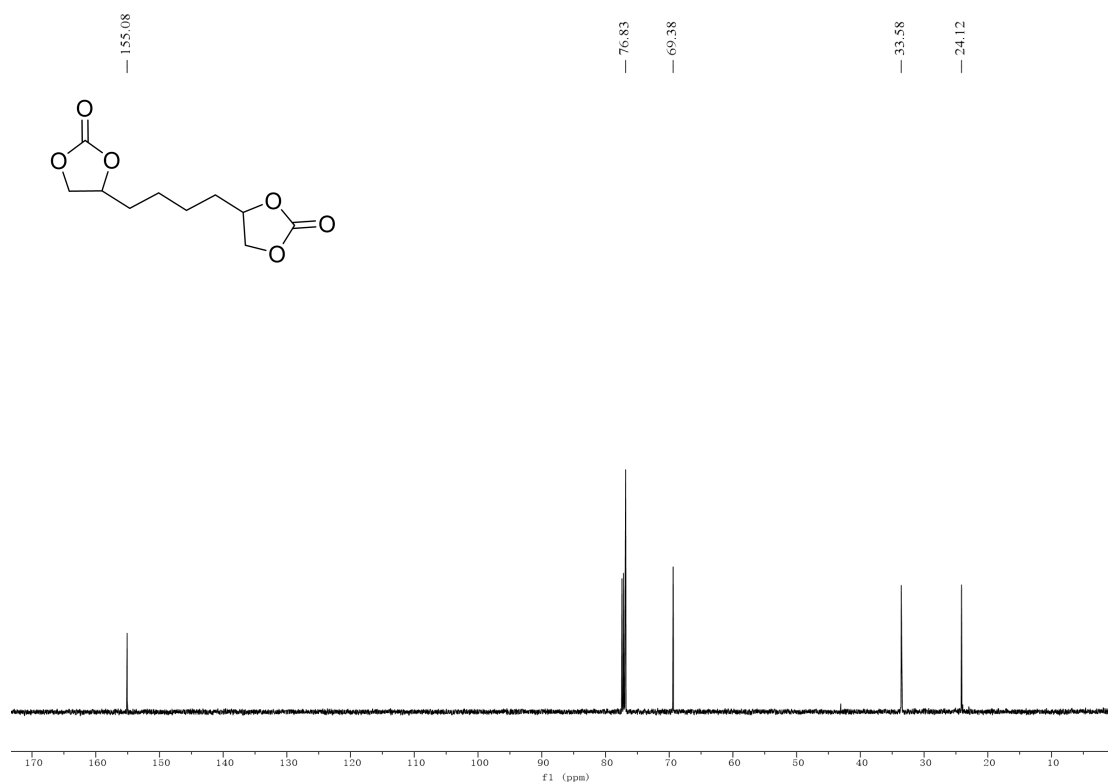


Figure 32. ¹³C{¹H} NMR spectrum of **6m** (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

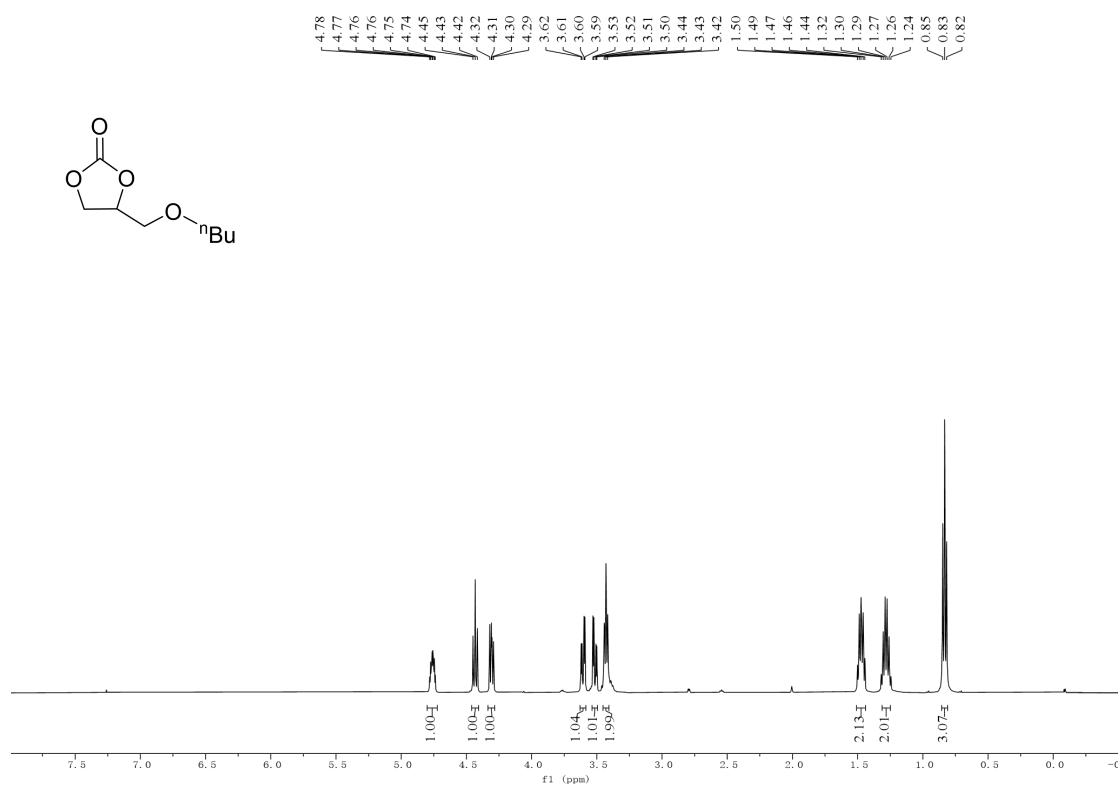


Figure 33. ¹H NMR spectrum of **6n** (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

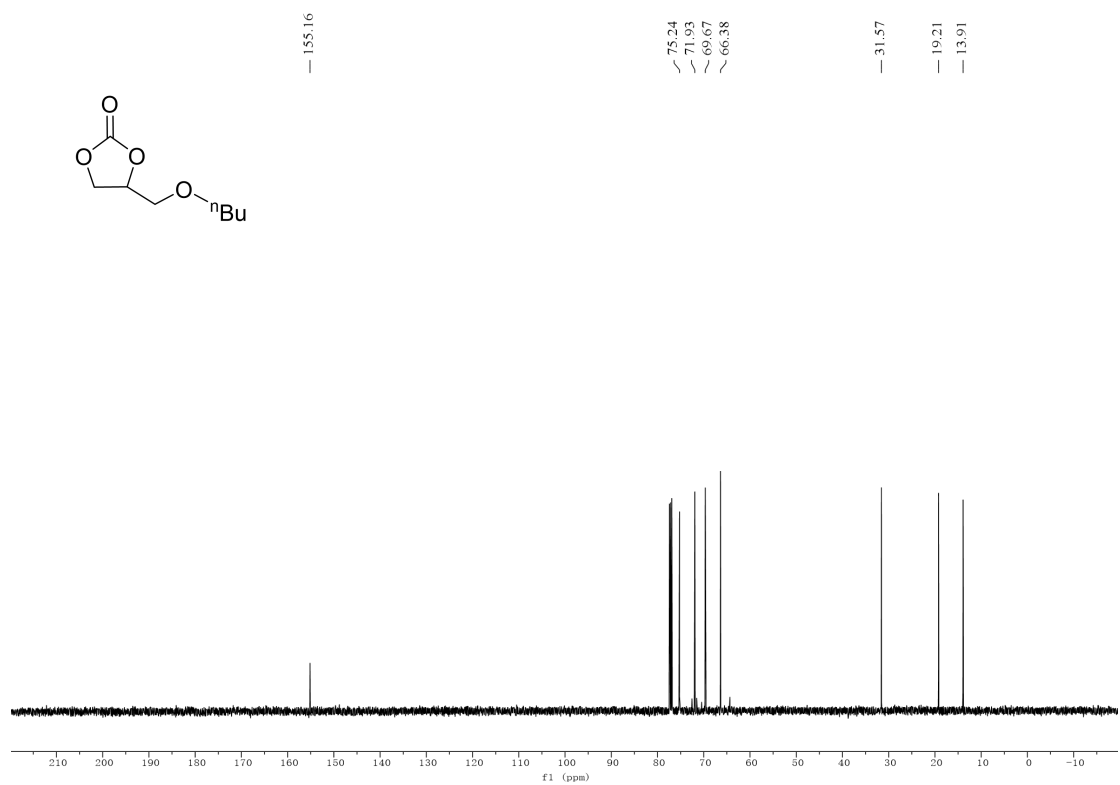


Figure 34. ¹³C{¹H} NMR spectrum of **6n** (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

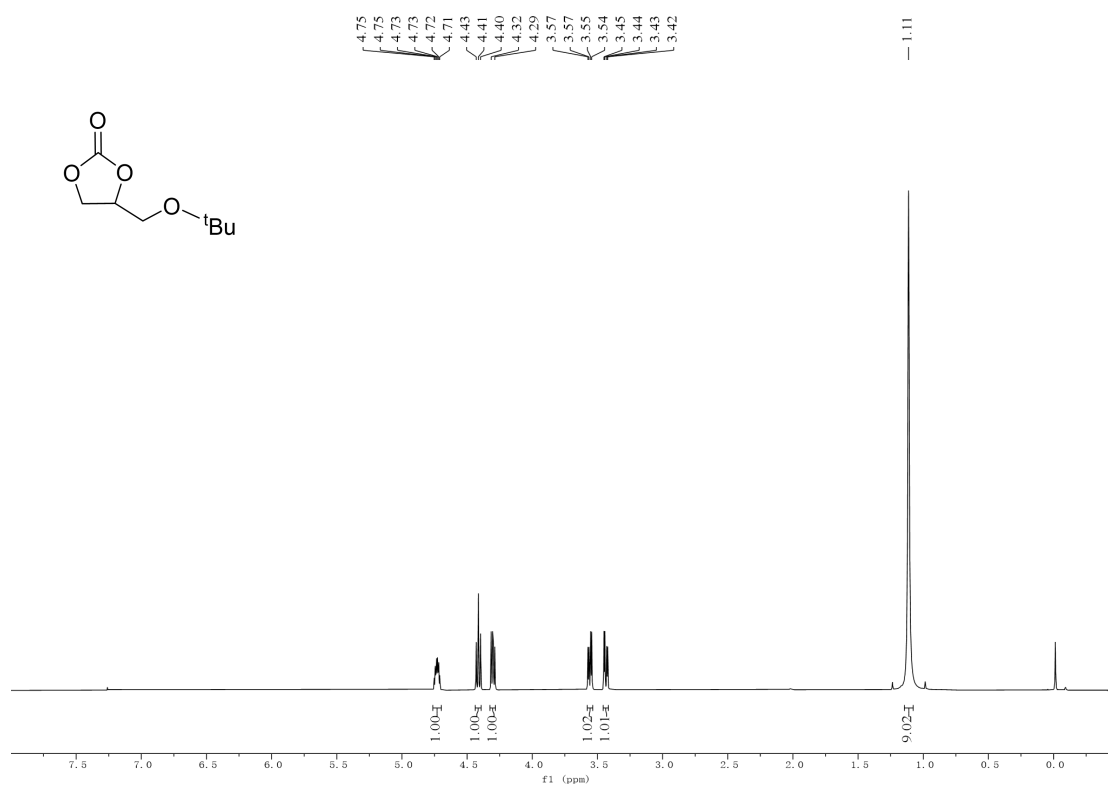


Figure 35. ^1H NMR spectrum of **60** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

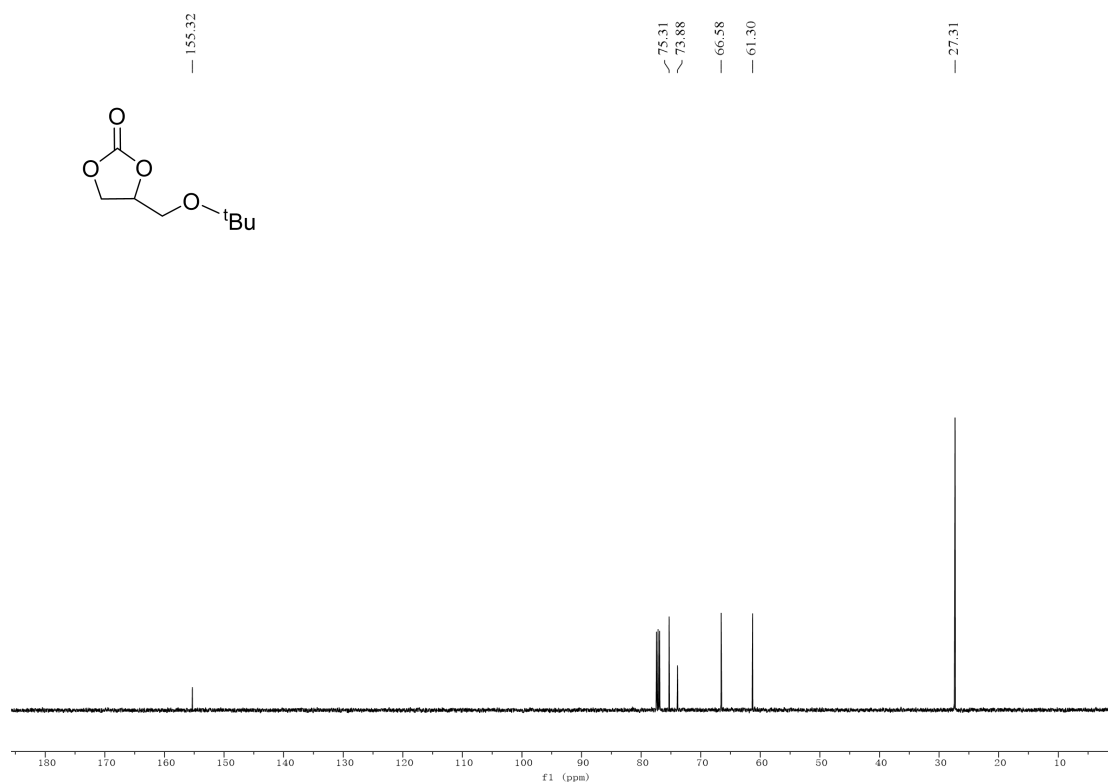


Figure 36. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **60** (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

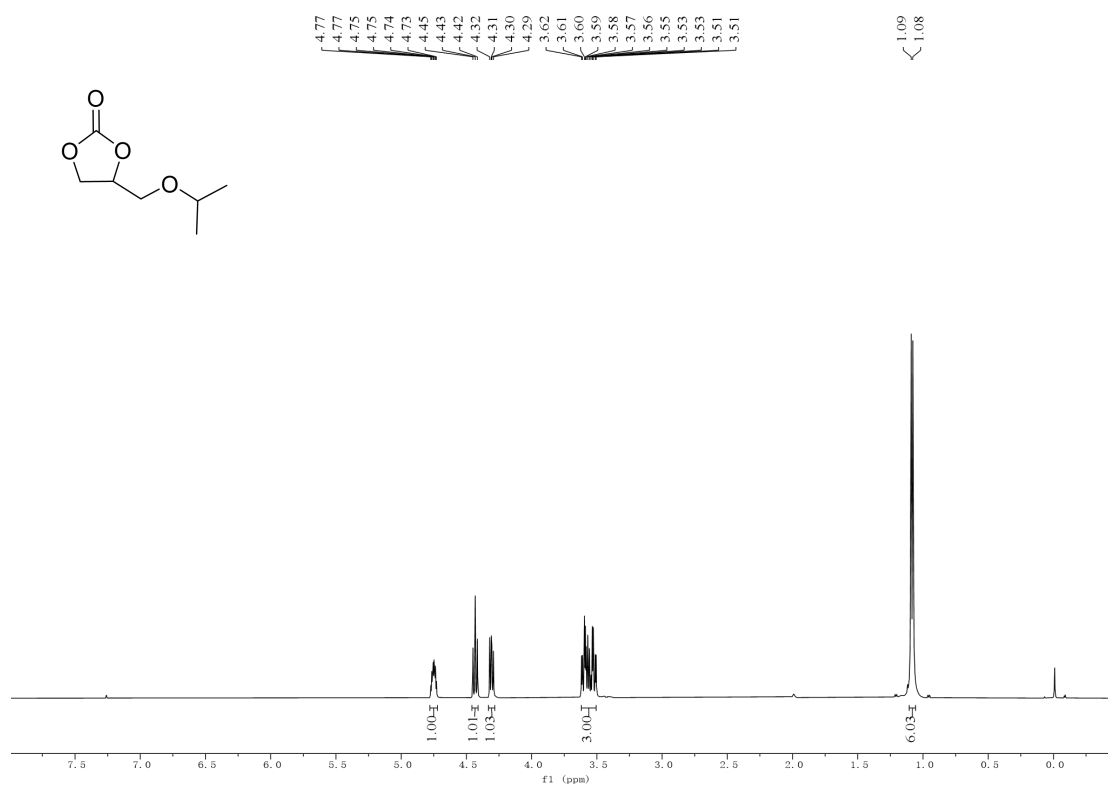


Figure 37. ¹H NMR spectrum of **6p** (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

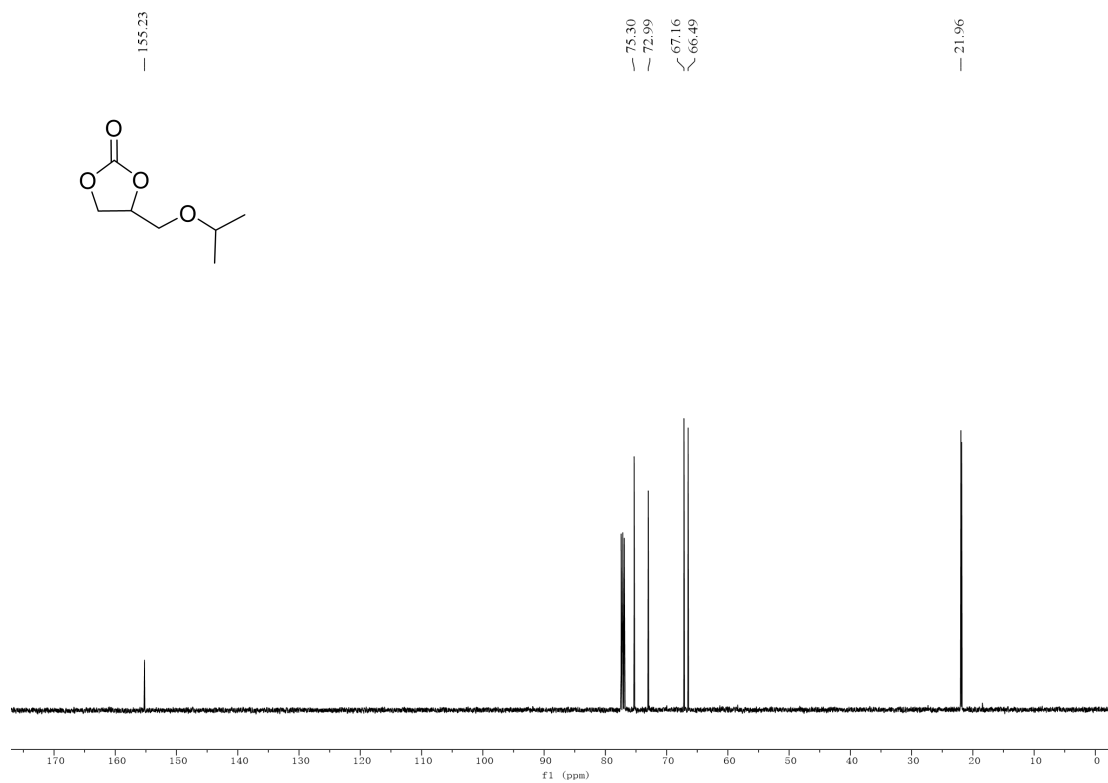


Figure 38. ¹³C{¹H} NMR spectrum of **6p** (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

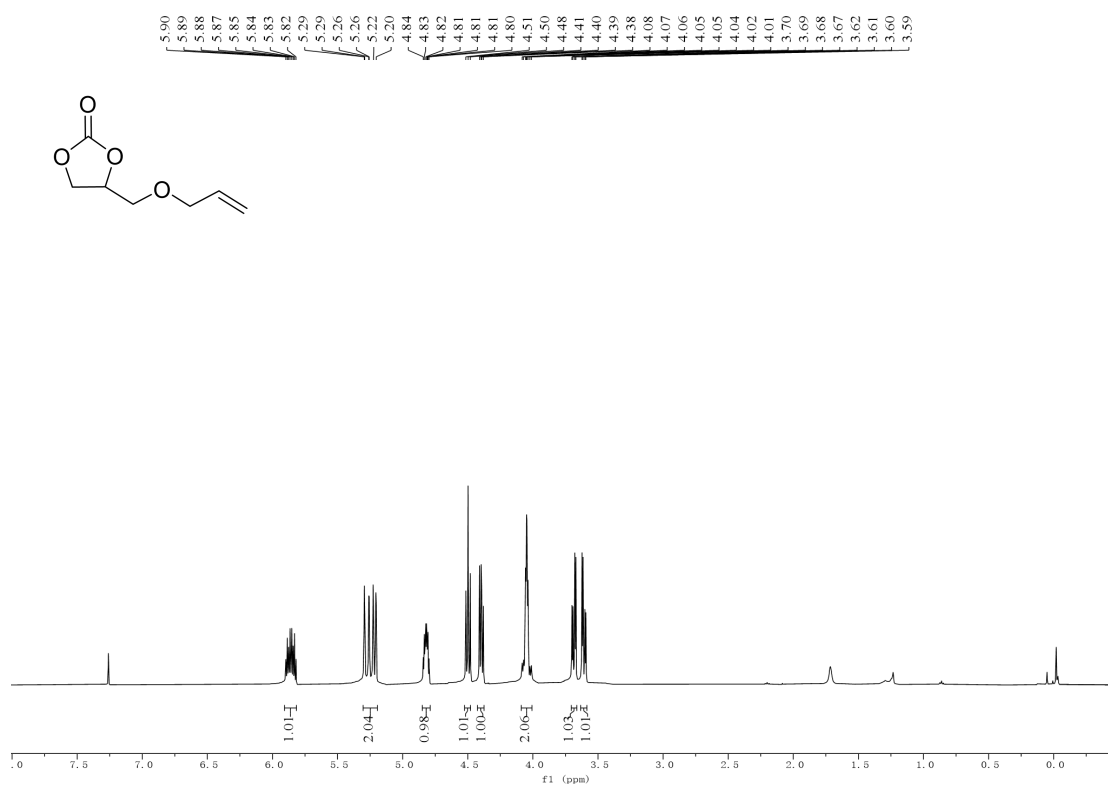


Figure 39. ^1H NMR spectrum of **6q** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

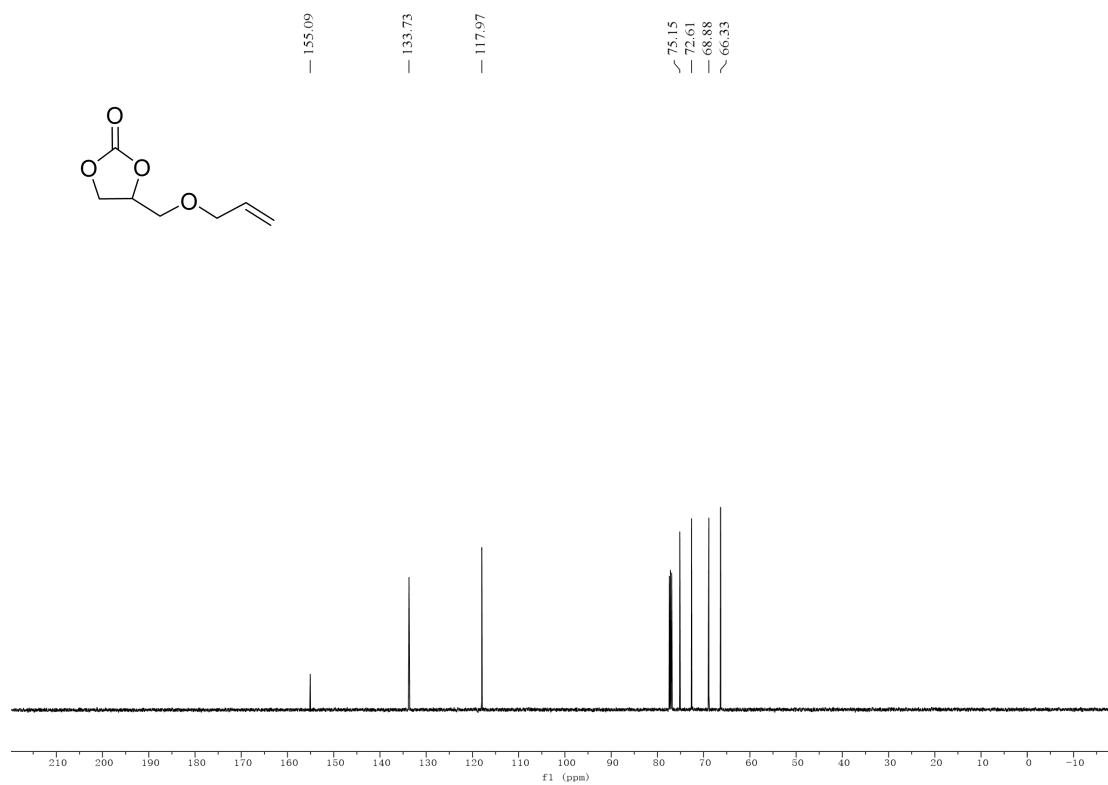


Figure 40. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6q** (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

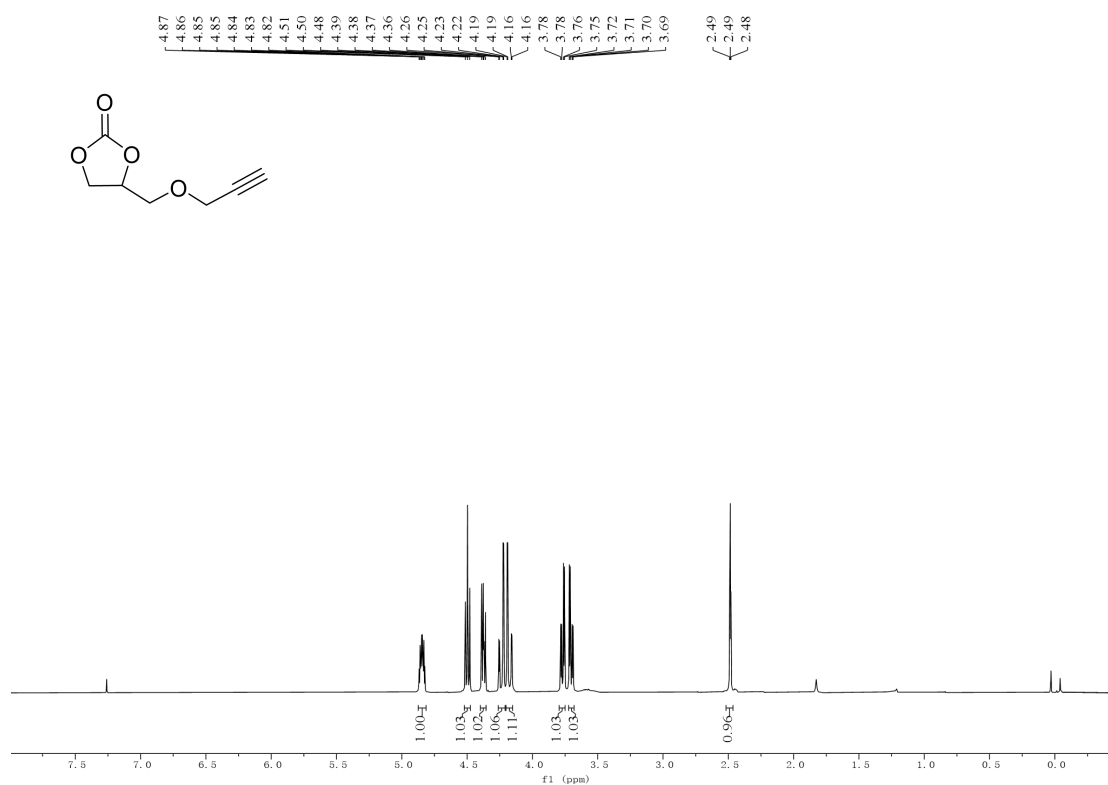


Figure 41. ^1H NMR spectrum of **6r** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

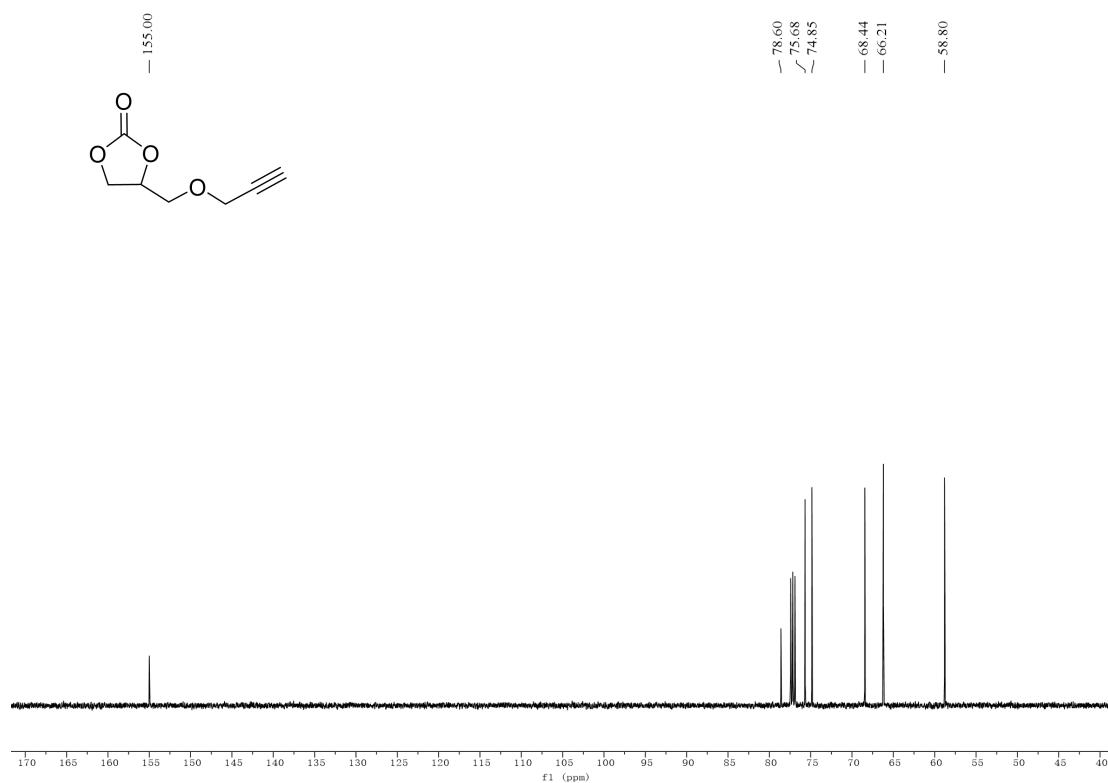


Figure 42. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6r** (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

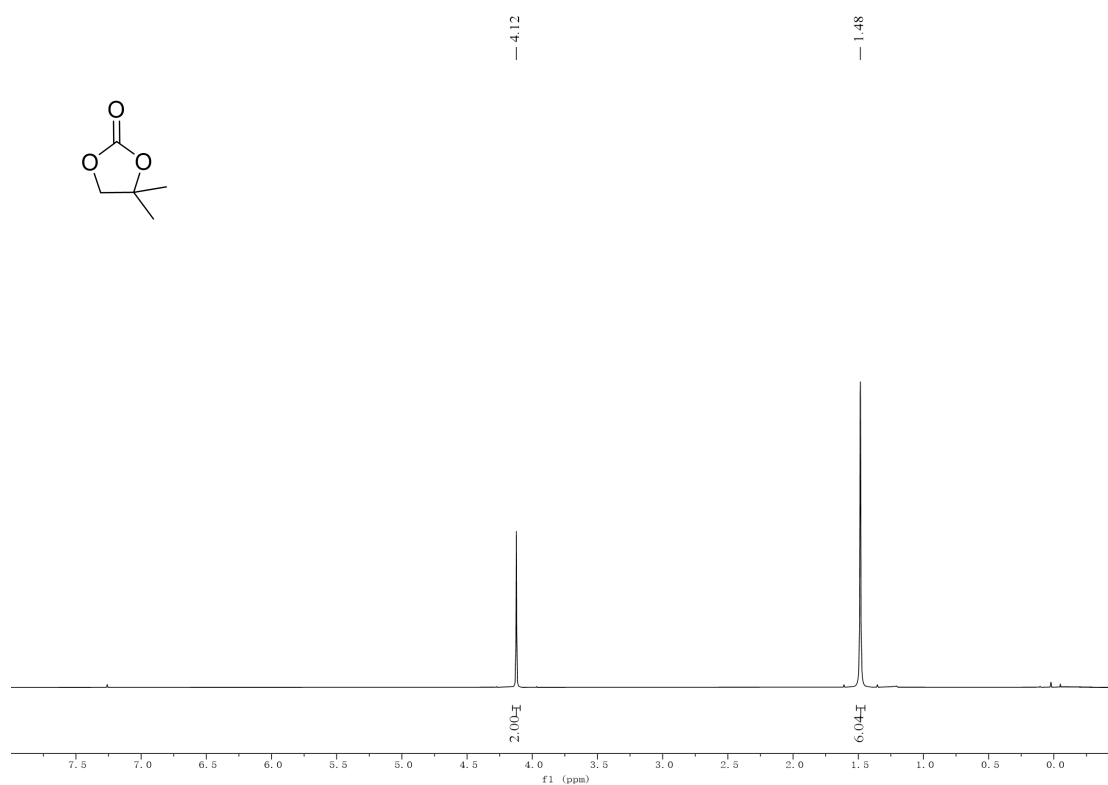


Figure 43. ^1H NMR spectrum of **6s** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

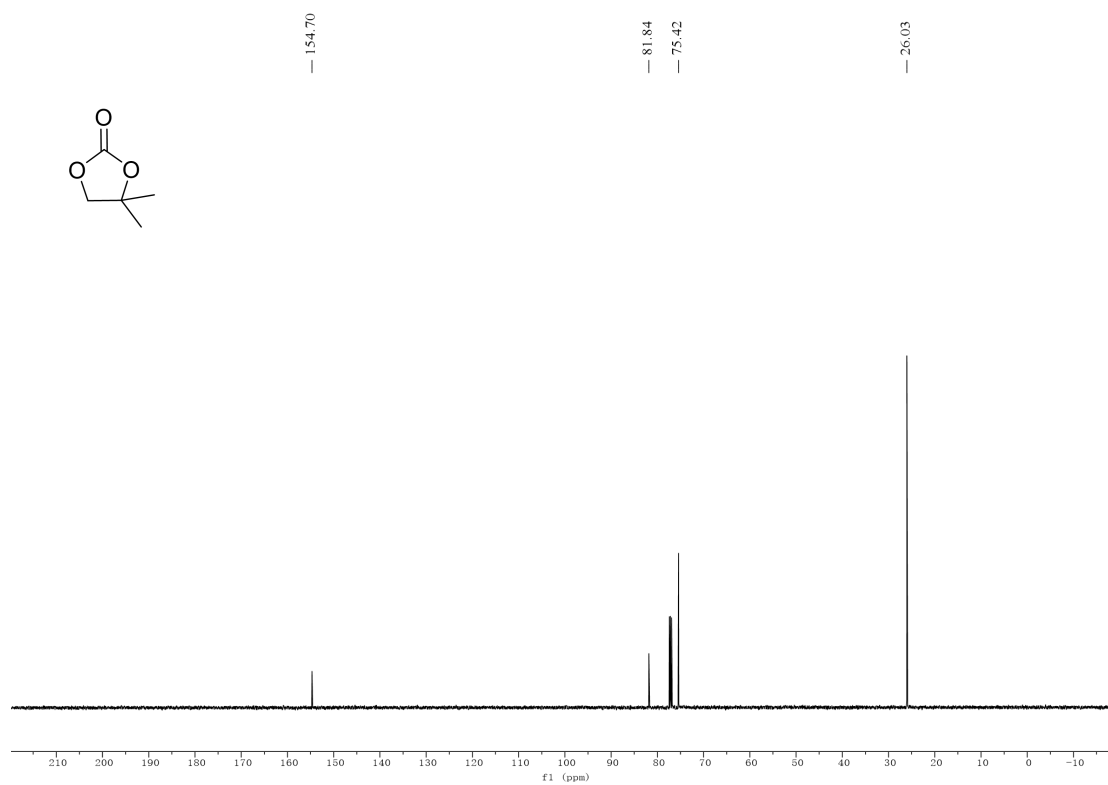


Figure 44. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6s** (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

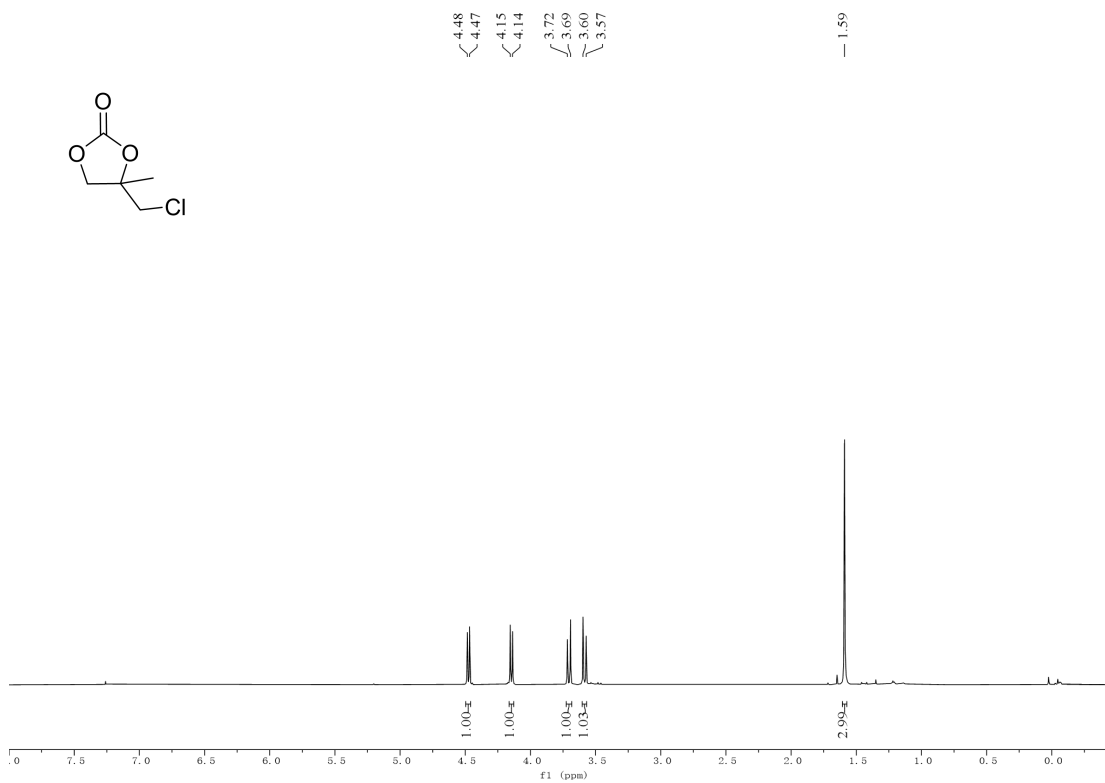


Figure 45. ^1H NMR spectrum of **6t** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

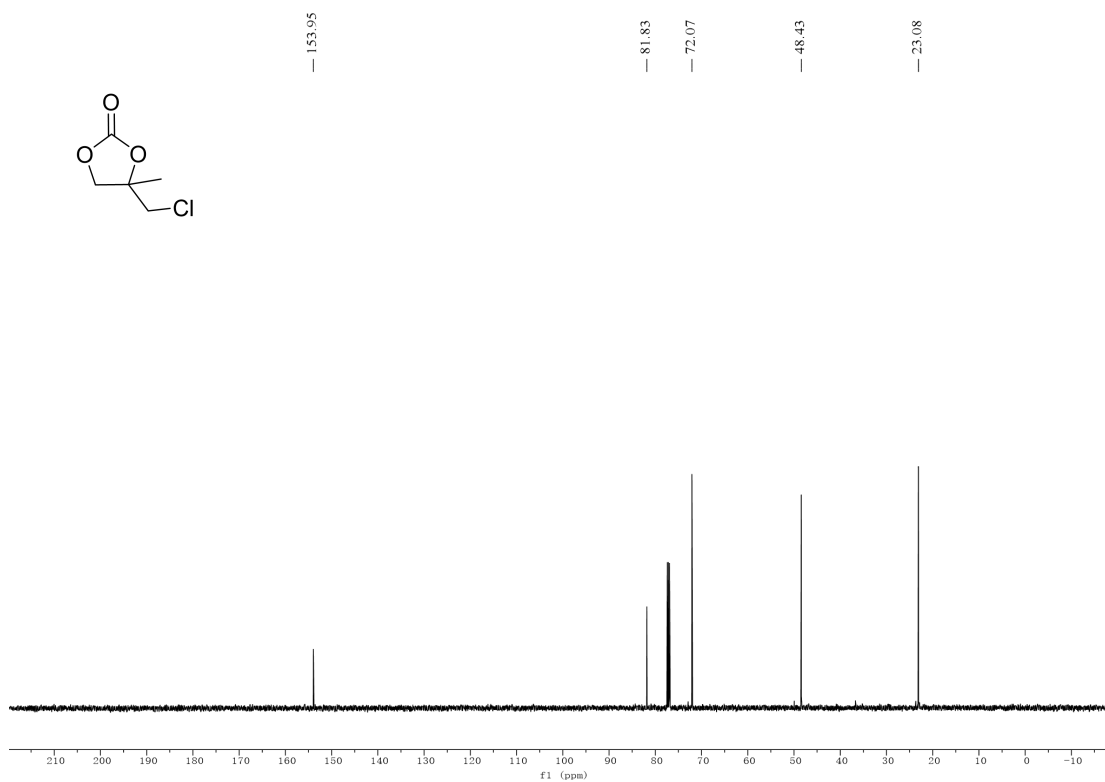


Figure 46. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6t** (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

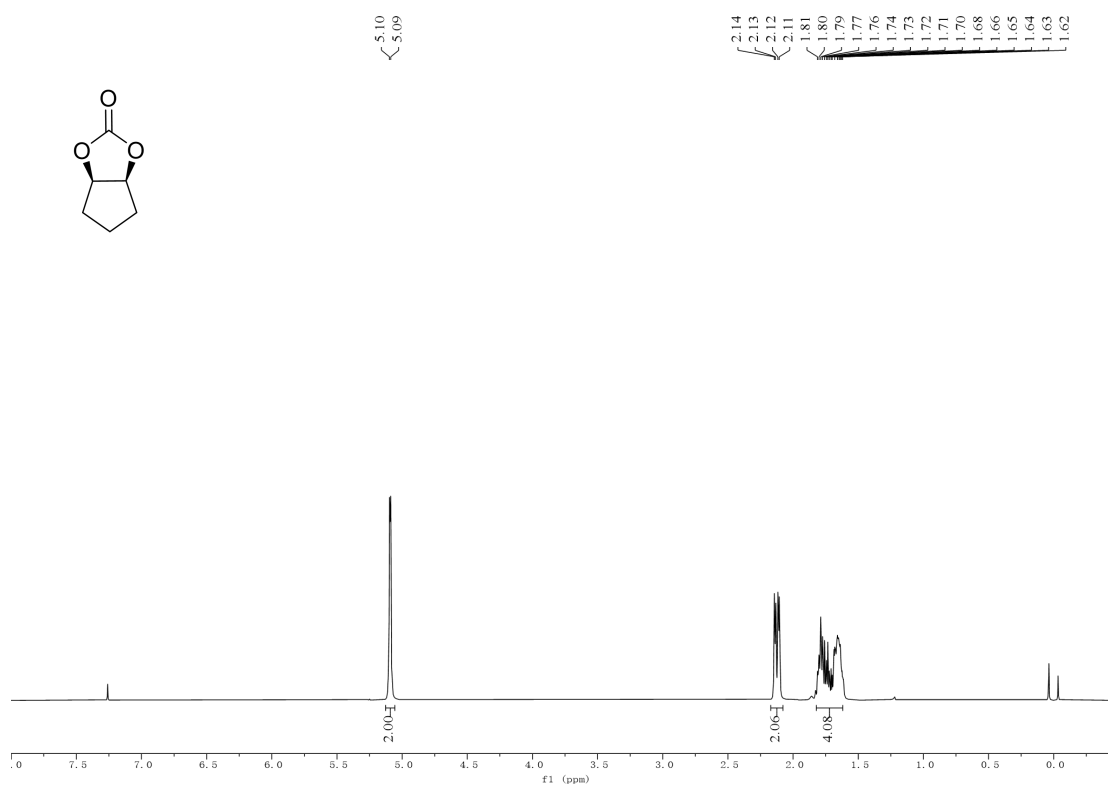


Figure 47. ^1H NMR spectrum of **6u** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

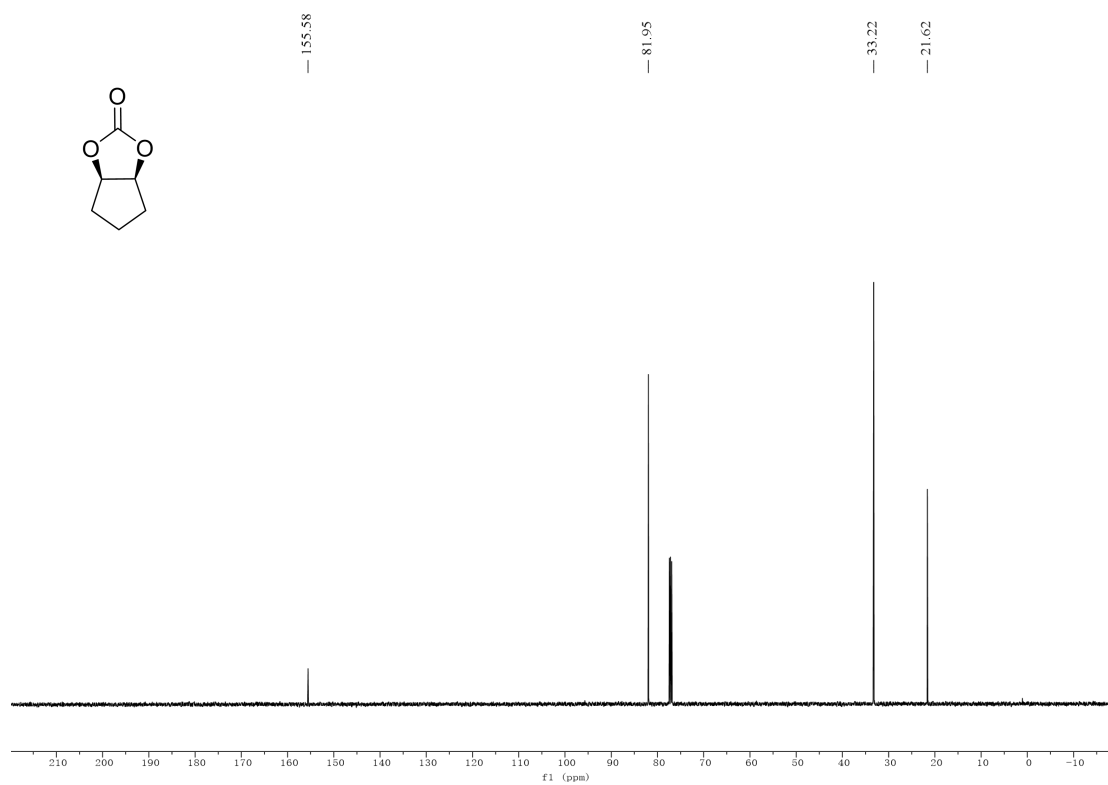


Figure 48. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6u** (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

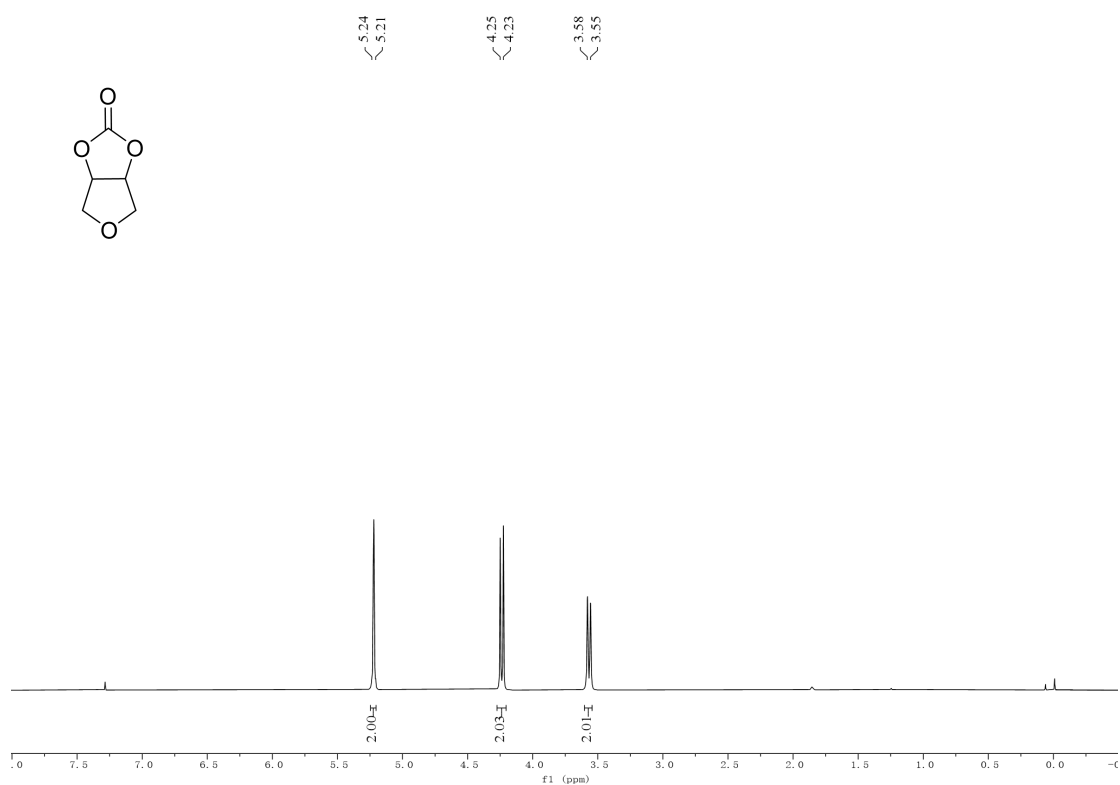


Figure 49. ^1H NMR spectrum of **6v** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

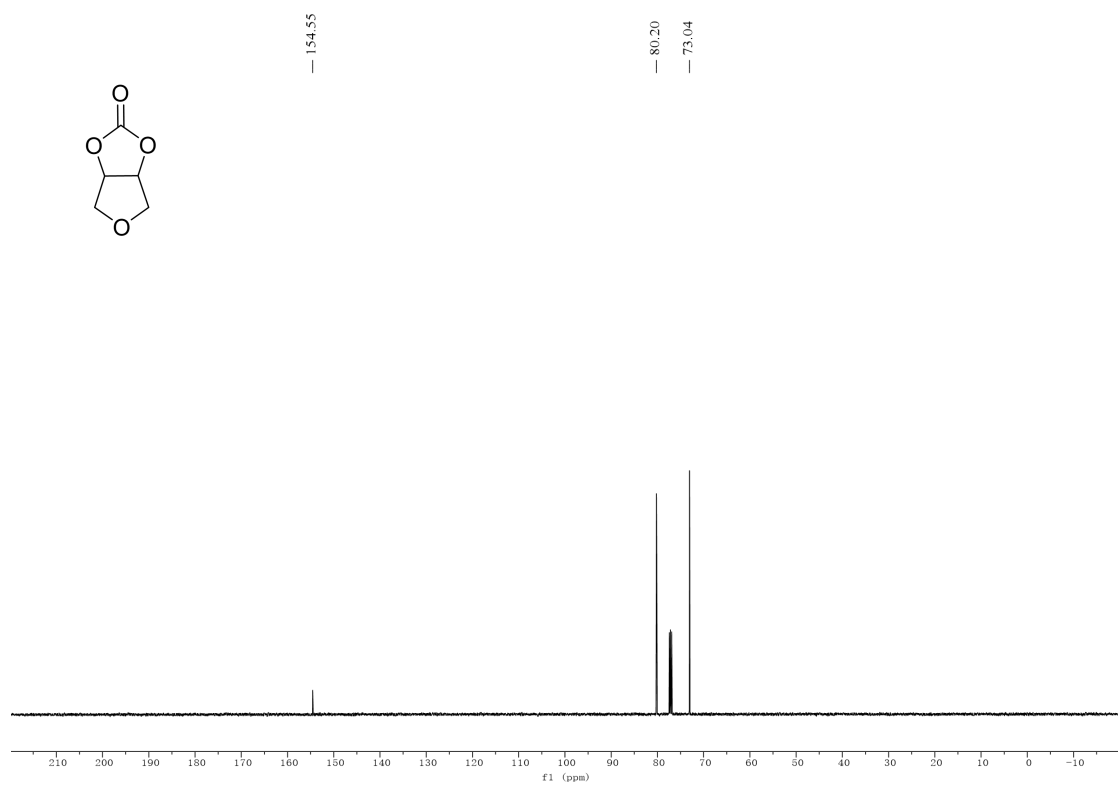


Figure 50. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6v** (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

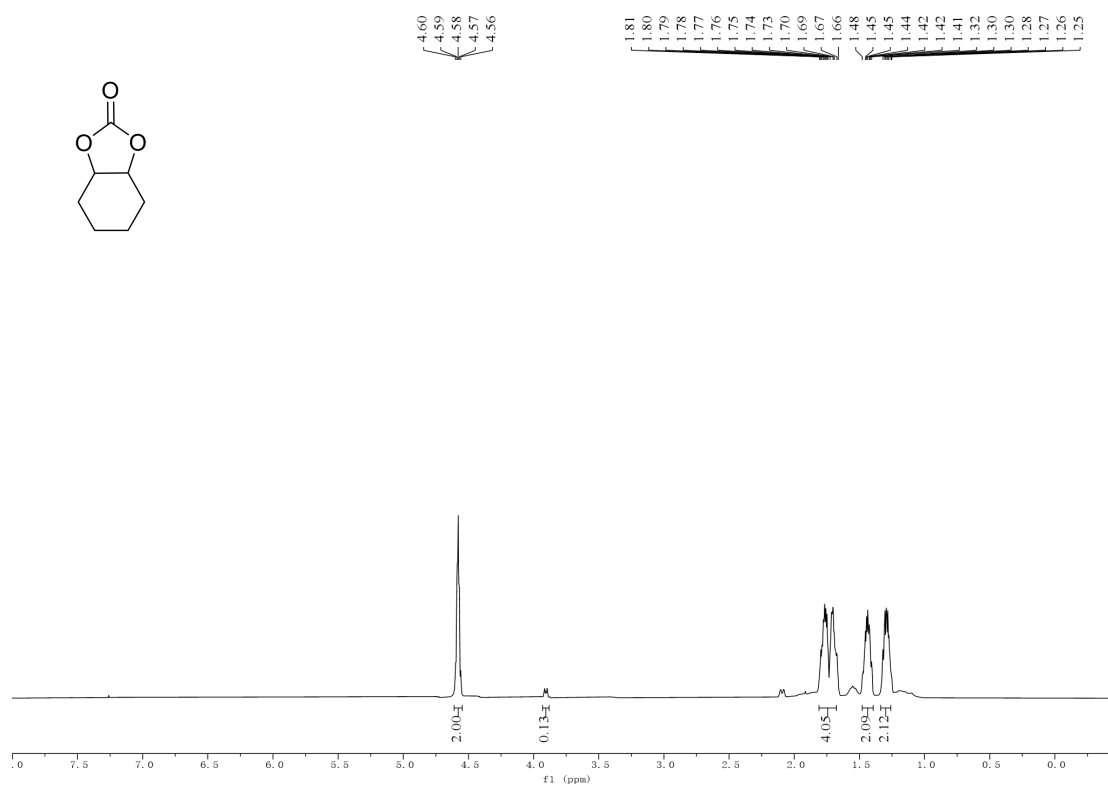


Figure 51. ^1H NMR spectrum of **6w** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

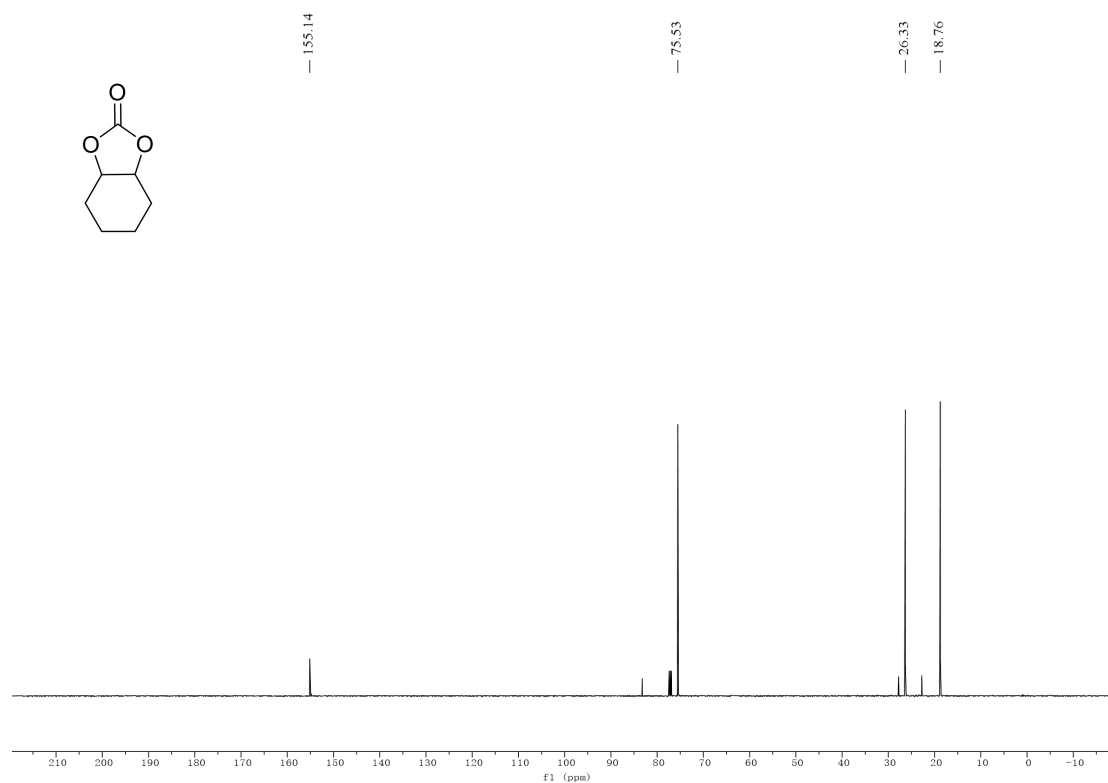


Figure 52. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6w** (125 MHz, CDCl_3 , 298 K, ppm)

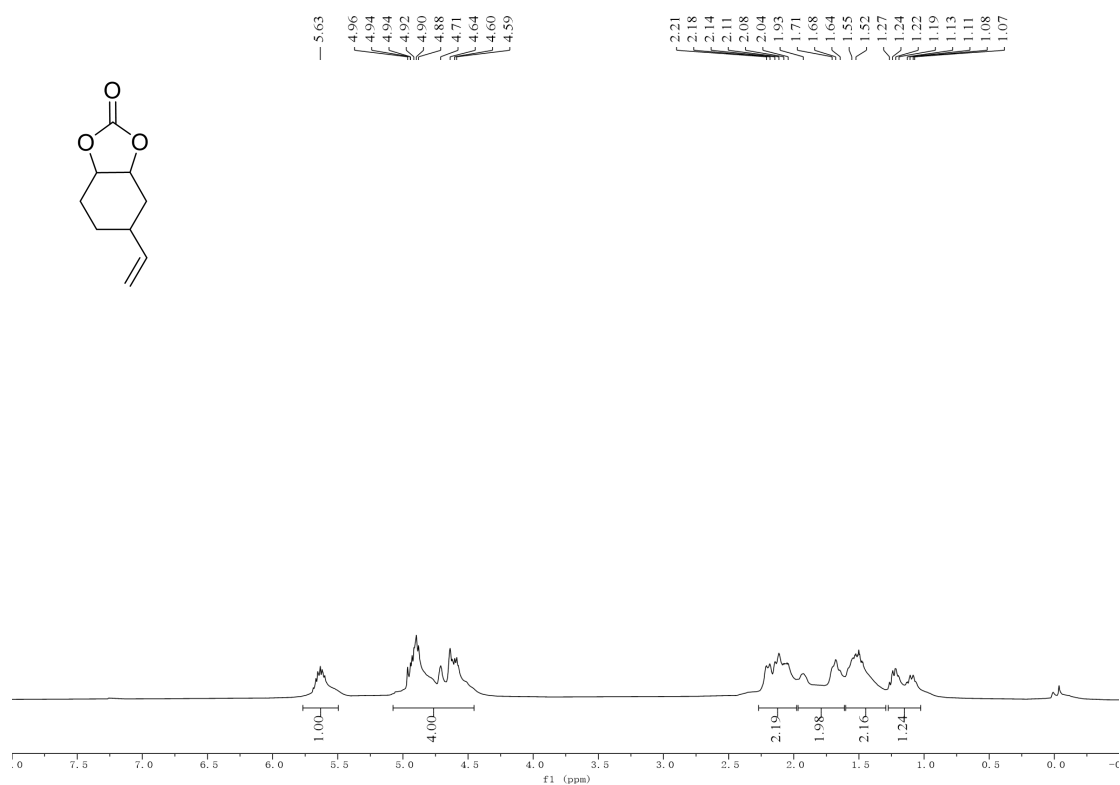


Figure 53. ¹H NMR spectrum of **6x** (500 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

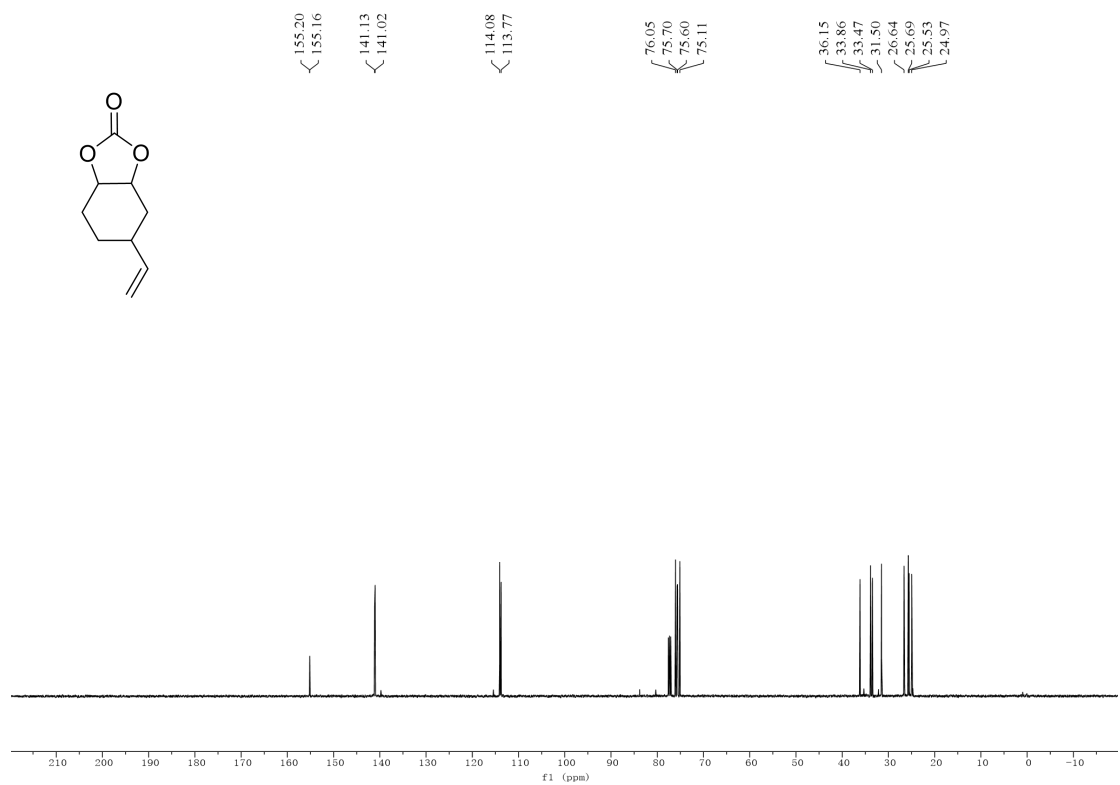


Figure 52. ¹³C{¹H} NMR spectrum of **6x** (125 MHz, CDCl₃, 298 K, ppm)

攻读学位期间发表的论文情况

致谢

行文至此，落笔为终。当敲下这行字的时候，才具象的意识到我的学生时代要暂告一段落了。三年的硕士学习阶段转瞬即逝，论文的致谢部分是对学生时代的告别，也是对步入社会的勉励。

首先，感谢我的导师王绍武教授，从选题到开题报告再到论文终稿，离不开导师的指导教诲。在这三年时间里，感谢您对我的指导。您严于律己、一丝不苟的作风潜移默化的影响着我，让我成为更好的自己，更加确定自己想要走的路，承蒙教诲，学生万分感激。同样感谢黄泽明老师与王芬华老师的付出带给我的成长，使我对所学专业有了更深的认识和理解。

感谢凡士柱老师、王茹茹老师、韦芸老师、洪东京师兄、郭殿军师兄、朱姗师姐、吴伟康师兄、岳文润师兄、闫雪芹师姐、柴福祥师兄、王维刚师兄在测试方面提供的帮助！感谢储成豪师兄、颜伯翰师兄、纪娴师姐、易鑫磊师兄、赵志伟师兄、刘欢欢师兄实验操作上的指导；感谢刘晨程，童尧，曾桃，吴菜琼同学的交流和帮助，感谢潘睿师弟，陈理师妹，李天豪师弟对于实验的帮助。我们一起分享着彼此的青春，相互鼓励、共同奋斗，祝我们的友谊永远看不到尽头，在未来漫长的日子里，继续相伴而行。

最后，感谢始终坚持、始终热烈、始终勇敢的自己。一路走来，煎熬过、崩溃过、迷茫过，但仍跌跌撞撞的努力前进着，希望未来的我能快乐且自由。

黄华

2025 年 5 月 8 日