

分类号:

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220620108

题 目 新型含 1-(2-苯并噁唑基)-3-(N-四氢吡咯基)亚甲基-2-吡啶基
双核稀土金属烷基配合物的合成、表征及催化二氧化碳转化性能研究

TITLE Synthesis, Characterization and Catalytic Performance in
CO₂ Conversion of Novel Dinuclear Rare-Earth Metal Alkyl
Complexes Bearing 1-(2-Benzoxazolyl)-3-(N-Pyrrolidinyl)Methylene
Indol-2-yl Ligands

学生姓名: 刘晨程

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：刘晨程
日期：2025 年 5 月 16 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：刘晨程

日期：2025 年 5 月 16 日

指导教师签名：王昭武

日期：2025 年 5 月 16 日

新型含 1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基-2-吡啶基 双核稀土金属烷基配合物的合成、表征及催化二氧化碳转化 性能研究

摘 要

本文设计合成了 1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基吡啶配体前体[1-(2-C₇H₄NO)-3-(*N*-C₄H₈NCH₂)C₈H₅N]，并将该配体前体与等当量的稀土金属三烷基化合物 RE(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ (RE = Y, Er, Yb, Lu)进行反应，可以以较高的分离产率合成一系列的新型含 1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基-2-吡啶基双核稀土金属烷基配合物 {[μ - η^1 :(μ - η^1 : η^1): η^1 -1-(2-C₇H₄NO)-3-(*N*-C₄H₈NCH₂)C₈H₄N]RE(CH₂SiMe₃)₂]₂ (RE = Y(**1**), Er(**2**), Yb(**3**), Lu(**4**))。所有的稀土金属烷基配合物都经过元素分析和红外光谱分析的表征，并利用 X-射线单晶衍射技术确定其晶体结构，其中抗磁性配合物 **1**, **4** 经过 ¹H NMR 和 ¹³C{¹H} NMR 的表征。从配合物的单晶结构中可以看出，吡啶基配体中 2-位 C-H 键均被活化，成功构建金属-碳键(C₂-Ind-M)。每个稀土金属中心的配位数均为六，两个 1,3-官能化吡啶基配体均以 μ - η^1 :(μ - η^1 : η^1): η^1 的方式桥连两个稀土金属中心，形成双核结构。

CO₂ 转化不仅涉及能源问题，同时又关乎人类生存的环境问题，因此 CO₂ 的高效催化转化是当今研究的热点领域之一。本文研究了所合成的一系列新型双核稀土金属烷基配合物对 CO₂ 和环氧化物环加

成反应生成环状碳酸酯的催化性能。通过改变不同的反应条件，包括助催化剂种类、催化剂种类、反应温度、反应时间、CO₂ 的压力、催化剂负载量等，筛选出最优的催化体系，并研究了该催化体系对不同环氧化物底物与 CO₂ 环加成反应的催化性能。实验研究发现，相比使用季铵盐如四丁基溴化铵(TBAB)作为助催化剂，使用咪唑类离子液体，如 1-乙基-3-甲基溴化咪唑([EMIm]Br)作为助催化剂时，催化性能更好，反应条件更温和。在 40 °C，0.1 MPa 的 CO₂ 压力下，可以高效催化单取代环氧化物和 CO₂ 环加成反应生成环状碳酸酯，转化率基本在 95%以上，对环状碳酸酯的选择性大于 99%。对于活性低的双取代环氧化物，提高反应温度和 CO₂ 压力 (50–70 °C、0.5–1.0 MPa)，延长反应时间(7–24 h)，转化率也可以达到 98%以上。这是首例由离子液体和双核稀土金属配合物组成的高效催化 CO₂ 和环氧化物环加成反应的催化体系。

关键词：咪唑基配体，双核稀土金属烃基配合物，CO₂ 催化转化，环碳酸酯，离子液体

Synthesis, Characterization and Catalytic Performance in CO₂ Conversion of Novel Dinuclear Rare-Earth Metal Alkyl Complexes Bearing 1-(2-Benzoxazolyl)-3-(*N*-Pyrrolidinyl)methylene Indol-2-yl Ligands

ABSTRACT

In this thesis, the indolyl-based ligand precursor 1-(2-benzoxazolyl)-3-(*N*-pyrrolidinyl)methylene indole (HL, **L** = 1-(2-C₇H₄NO)-3-(*N*-C₄H₈NCH₂)C₈H₄N)) was designed and synthesized. Under anhydrous and argon atmosphere of glove box, the HL reacted with the 1 equiv. of rare-earth metal trialkyl complexes RE(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ (RE = Y, Er, Yb, Lu) to synthesize a series of novel 1-(2-benzoxazolyl)-3-(*N*-pyrrolidinyl)methylene indol-2-yl dinuclear rare-earth metal alkyl complexes $\{[\mu-\eta^1:(\mu-\eta^1:\eta^1):\eta^1-1-(2-C_7H_4NO)-3-(N-C_4H_8NCH_2)C_8H_4N]RE(CH_2SiMe_3)_2\}_2$ (RE = Y(**1**), Er(**2**), Yb(**3**), Lu(**4**)) in high isolated yields. All the rare-earth metal alkyl complexes were characterized by elemental analyses and infrared spectroscopic analyses, and the crystal structures were determined by single-crystal X-ray diffraction. Additionally, the diamagnetic complexes **1** and **4** were characterized by ¹H NMR and ¹³C{¹H} NMR. As evidenced by the single-crystal

structures of the complexes, the indol-2-yl C-H bonds of the ligand was activated, and the metal-carbon bonds ($C_{2-Ind-M}$) were successfully constructed. The coordination number of each rare-earth metal center is six-coordinated, and the two 1,3-functionalized indol-2-yl ligands bridge the two rare-earth metal centers in a $\mu-\eta^1:(\mu-\eta^1:\eta^1):\eta^1$ manner to form a dinuclear structure.

The efficient conversion of CO_2 is not only crucial for energy utilization but also significantly impacts the environment. Consequently, the efficient catalytic conversion of CO_2 has emerged as a pivotal area of research in contemporary scientific discourse. In this study, the catalytic performance of a series of synthesized dinuclear rare-earth metal alkyl complexes was investigated for the cycloaddition reaction of CO_2 and epoxides to form cyclic carbonates. The optimal reaction conditions were determined through systematic screening of variables, including catalyst type, co-catalysts, reaction temperature, reaction time, pressure of CO_2 , and catalyst loading. The catalytic efficiency of the system was further assessed with various epoxide substrates. Experimental results demonstrated that the catalytic systems combining dinuclear complexes with the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide ([EMIm]Br) exhibited superior activity for the cycloaddition reaction of CO_2 and epoxides compared to traditional co-catalysts such as tetrabutylammonium bromide (TBAB). The new catalytic systems exhibited excellent activity and higher efficiency under mild conditions.

A variety of mono-substituted epoxides can work well with CO₂ to convert to cyclic carbonates in excellent yields (> 95%) with high selectivity (> 99%) at 40 °C under 0.1 MPa CO₂ in the presence of the dinuclear complexes and ionic liquid. The disubstituted epoxides can also react with CO₂ to generate the cyclic carbonates by adjusting the reaction temperatures (50–70 °C) and CO₂ pressure (0.5–1.0 MPa), and by prolonging the reaction time (7–24 h) to provide high yields of cyclic carbonates. To the best of our knowledge, this is the first effective catalytic system composed of ionic liquids and dinuclear rare-earth metal complexes for the cycloaddition reaction between CO₂ and epoxides.

Liu Chencheng (Chemistry)

Supervised by Wang Shaowu

KEY WORDS: indolyl ligand, dinuclear rare-earth metal alkyl complexes, catalytic conversion of CO₂, cyclic carbonates, ionic liquid

目录

摘 要	IV
ABSTRACT	VI
目录	IX
第 1 章 绪论	1
1.1 稀土金属有机配合物的研究进展	2
1.2 含吡啶基稀土金属有机配合物的研究进展	6
1.3 双核稀土金属有机配合物的研究进展	11
1.4 金属催化 CO ₂ 和环氧化物反应的研究进展	19
1.4.1 主族金属	20
1.4.2 过渡金属	22
1.4.3 稀土金属和异核稀土金属	27
1.5 课题设计思路	35
第 2 章 1-(2-苯并噁唑基)-3-(<i>N</i> -四氢吡咯基)亚甲基-2-吡啶基双核稀土金属烷基配合物的合成及表征	37
2.1 引言	37
2.2 实验部分	37
2.2.1 主要药品	37
2.2.2 实验仪器	38
2.2.3 1-(2-苯并噁唑基)-3-(<i>N</i> -四氢吡咯基)亚甲基吡啶配体前体 (1-(2-C ₇ H ₄ NO)-3-(<i>N</i> -C ₄ H ₈ NCH ₂)C ₈ H ₄ NH)的合成与表征	38
2.2.4 1-(2-苯并噁唑基)-3-(<i>N</i> -四氢吡咯基)亚甲基-2-吡啶基双核稀土金属 烷基配合物的合成与表征	39
2.3 结果与讨论	42
2.4 本章小结	46
第 3 章 新型含 1-(2-苯并噁唑基)-3-(<i>N</i> -四氢吡咯基)亚甲基-2-吡啶基双核稀土金属烷基配合物催化环氧化物和 CO ₂ 环加成反应性能研究	48
3.1 引言	48
3.2 实验部分	48

3.2.1 主要药品	48
3.2.2 实验仪器	48
3.2.3 实验方法	48
3.3 结果与讨论	49
3.3.1 季铵盐作助催化剂催化单取代环氧化物和 CO ₂ 环加成反应的条件 优化	49
3.3.2 季铵盐作助催化剂催化单取代环氧化物的底物拓展实验	53
3.3.3 离子液体作助催化剂催化单取代环氧化物和 CO ₂ 环加成反应的条 件优化	55
3.3.4 咪唑类离子液体作助催化剂催化单取代环氧化物底物拓展实验	58
3.3.5 咪唑类离子液体作助催化剂催化双取代环氧化物和 CO ₂ 环加成反 应的条件优化	60
3.3.6 咪唑类离子液体作助催化剂催化双取代环氧化物底物拓展实验	62
3.3.7 配合物 1 催化 CO ₂ 和环氧化物环加成反应的可能机理	63
3.3.8 催化产物表征(6a-6r , 8a-8f):	64
3.4 本章小结	72
第 4 章 总结与展望	73
参考文献	75
附 录	88
附录 1 配合物 1-4 的晶体学参数	88
附录 2 相关化合物的核磁谱图	90
附录 3 环碳酸酯转化率计算(以 Table 3-6, Entry 1 为例)	117
攻读学位期间发表的论文情况	118
致谢	119

第 1 章 绪论

金属有机化学是现代化学的一个重要分支, 专注于研究含有金属-碳键(也包括类金属碳键)的化合物^[1-2]。近年来, 研究重点逐渐转向含有氮、磷、硫、硒、碲等配体的金属有机化合物, 以及与氮气、二氧化碳和氢气等小分子活化转化的金属有机化合物^[3]。一方面, 这些研究大力推动了金属有机化学的理论研究进展, 另一方面, 其研究成果在科学领域如材料科学、生命科学、能源科学等表现出巨大的应用前景。

稀土金属有机化学主要研究稀土金属离子与有机配体进行配位成键、反应性及催化性能, 其属于金属有机化学的一个重要分支。稀土金属包括钪、钇以及十五种镧系元素在内的共十七种金属元素^[4]。稀土金属的原子核的电子排布非常特殊, 其4f电子轨道未充满, 且离子半径较大以及配位数较高, 因而具有独特的化学性质。当稀土金属和有机配体进行配位反应时, 会生成具有特定结构和功能的稀土金属有机配合物。这些稀土金属有机配合物在结构和性能上与其他金属有机化合物有显著区别, 并赋予其独特的化学行为和应用潜力。例如稀土金属有机配合物作为一类重要的催化剂, 具有高活性、高选择性和环境友好等优点, 在催化领域展现出巨大的潜力。近年来, 随着化学工作者不断深入研究稀土金属有机配合物, 发现其作为催化剂在催化烯烃聚合、内酯聚合以及吡啶及其衍生物、N₂、CO₂等小分子的活化、手性合成中的不对称催化等领域的应用也越来越广泛。

20 世纪中叶以前, 稀土金属有机化学的研究尚且处于起步时期, 属于早期探索阶段。当时, 由于稀土金属配合物对氧气和水气都十分敏感, 并且分离提纯稀土金属有机配合物的技术相对落后, 导致稀土金属有机化合物的研究进展十分缓慢^[5]。直至 20 世纪中叶以后, 随着稀土资源的开发利用以及现代分析及合成技术的不断进步, 特别是 Schlenk 技术^[6]以及手套箱^[7]等实验设施的应用, 稀土金属有机化学才进入了快速发展阶段, 逐渐发展成一个新兴的研究领域。在这以后, 科学家们合成了大量的稀土金属有机化合物, 并对其结构、性质和反应机理进行了深入研究。近年来, 设计合成新型的稀土金属有机化合物, 并且研究其在催化小分子活化以及高分子材料的合成中的应用是稀土金属有机化学的主要研究热点。

1.1 稀土金属有机配合物的研究进展

基于经典的软硬酸碱理论，稀土金属离子因其显著的离子特性，被归类为硬 Lewis 酸。这类离子倾向于与含有氮(N)、氧(O)等原子的硬 Lewis 碱配体形成配位键，表现出显著的亲氧和亲氮特性。1954 年，Wilkinson 教授^[8]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的开创性突破。但受限于早期分离和纯化技术的不足，加之稀土金属对空气和水分的高度敏感性，科研人员在稀土金属有机配合物的探索上遭遇了重重阻碍，研究因而显得步履维艰。然而，随着无水无氧 Schlenk 双排管技术^[6]及手套箱^[7]等先进实验设备的问世与普及，稀土金属有机化学领域迎来了蓬勃发展的新纪元。此外，稀土金属有机化学的快速发展，部分归功于新型有机配体的不断涌现，如茂基^[9]、茛基^[10]、芴基^[11]、吡啶基^[12]、咪唑基^[13]、吡咯基^[14]、吡啶基^[15]、喹啉基^[16]、亚胺基^[17]、胺基^[18]、脒基^[19]、胍基^[20]、酰胺基^[21]以及烷氧基^[22]等。这些多样化的配体极大地扩展了稀土金属有机配合物的种类和结构。

2018 年，Mashima 教授课题组^[23]报道了一系列的含 N,N' -二芳基乙二胺配体的稀土金属烷基配合物(**I-1**~**I-2**)，并经过深入的研究发现，其能通过非活化亚胺的 $\text{C}=\text{N}$ 键直接插入到吡啶衍生物的邻位 $sp^2 \text{C-H}$ 键上实现 2-取代吡啶衍生物直接邻位 C-H 键的氢胺化反应。其中，当稀土金属为钇时(**I-1**)，催化活性最高。此外，通过动力学研究发现，催化反应速率与催化剂浓度呈一级线性关系，与吡啶衍生物的浓度呈二级线性关系，与亚胺的浓度无关(图 1-1)。

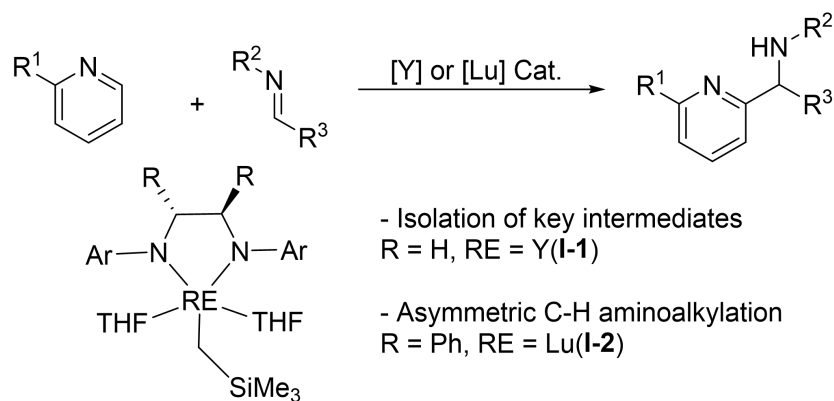


图 1-1 含 N,N' -二芳基乙二胺配体的稀土金属配合物催化 2-取代吡啶衍生物的直接邻位 C-H 键氢胺化

Figure 1-1 Direct *ortho*-C-H aminoalkylation of 2-substituted pyridine derivatives catalyzed by rare-earth metal complexes with N,N' -diarylethylenediamido ligands

2018 年, 朱先翠、王绍武教授课题组^[24]报道了一系列由不对称中性吡咯基功能化 β -二亚胺基配体稳定的稀土金属双烷基配合物(**I-3~I-6**), 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, 当该双烷基配合物和吡啶及其衍生物通过配体交换、 sp^2 和 sp^3 C-H 键的活化, 生成一系列含吡啶衍生物的单烷基或双烷基稀土金属配合物。当其与苯乙炔反应时, 通过活化苯乙炔的 sp C-H 键, 生成由两个苯乙炔桥连两个稀土金属中心的双核稀土金属烷基配合物。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 键发生氧化反应, 这是十分少见的(图 1-2)。

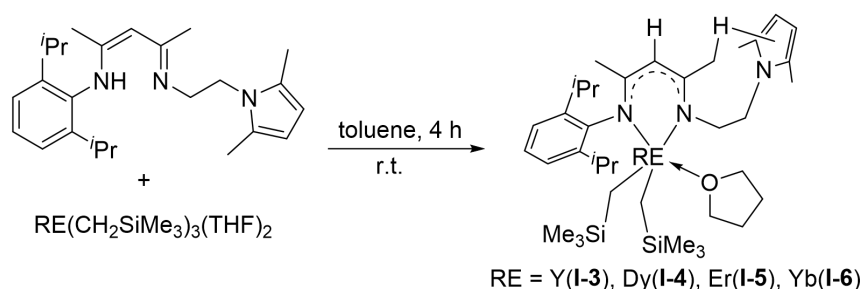


图1-2 由 β -二亚胺基配体支撑的稀土金属双烷基配合物的合成

Figure 1-2 Synthesis of rare-earth metal dialkyl complexes supported by a β -diketiminato ligand

2020 年, 朱先翠课题组^[25]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-7~I-9**), 并将其作为各种末端炔烃和 $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NMe}_2)_3$ 中的 O/N 基单氢硅烷通过交叉脱氢偶联反应生成相应的烷氧基硅基炔烃和胺基硅基炔烃衍生物的高效催化剂, 产率很高。该催化体系的底物适用性很广, 可耐受多种官能团, 还可以用于克级规模的合成反应, 这些优势使得该方法成为高效制备多种烷氧基硅基炔烃和胺基硅基炔烃衍生物的有效策略之一(图 1-3)。

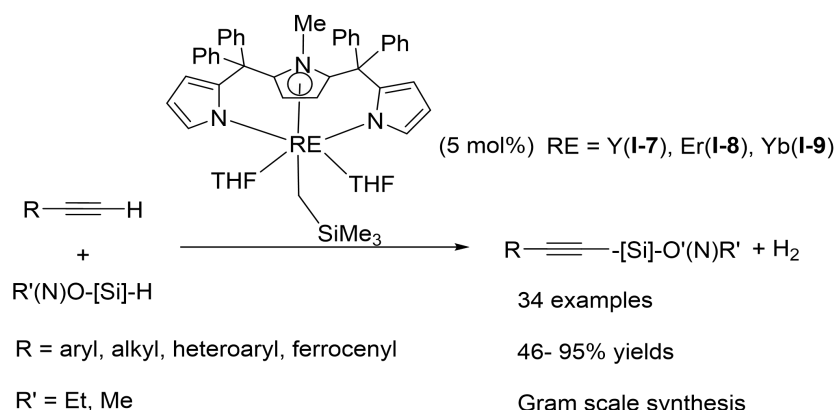


图 1-3 稀土金属配合物催化末端炔烃与 O/N 基单氢硅烷的脱氢偶合

Figure 1-3 Dehydrogenative coupling of terminal alkynes with O/N-based monohydrosilanes catalyzed by rare-earth metal complexes

2024 年，朱先翠课题组^[26]报道了利用简单稀土金属三烷基配合物 $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (**I-10**) 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，成功合成各种产率很高的 γ -氨基醇和 γ -烷氧基醇。该稀土金属催化体系具有简单易得，底物适应性很广，拥有独特的反马氏规则区域选择性，以及不需要加入碱和额外的助催化剂等优势。此外，该催化体系还可以用于药物分子丙哌卡因和普罗克生的合成(图 1-4)。

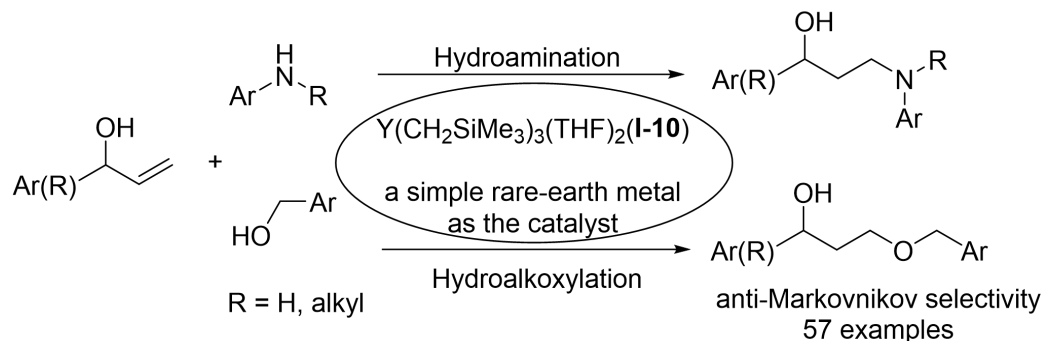


图 1-4 简单稀土金属三烷基配合物催化烯丙基醇的反马氏氢胺化和氢烷氧化

Figure 1-4 Anti-markovnikov hydroamination and hydroalkoxylation of allylic alcohols promoted by a simple rare-earth metal trialkyl complex

2024 年，石晓超教授课题组^[27]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-11~I-16**)，并将其用于催化异戊二烯的聚合以及极性邻甲氧基苯乙烯的聚合，当在有机硼试剂($[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$)与三异丁基铝(Al^iBu)的共同催化下，该系列稀土金属烷基配合物均能高效催化异戊二烯聚合，1,4-顺式选择性可高达 99.9%，分子量最高可达 27.1×10^4 g/mol，同时分子量分布很窄(PDI = 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很高的催化活性。但可能是配合物中双(噁唑啉)配体的空间位阻较大，使其不能很好的控制单体的配位和插入构型，导致所得聚邻甲氧基苯乙烯是无规共聚物(图 1-5)。

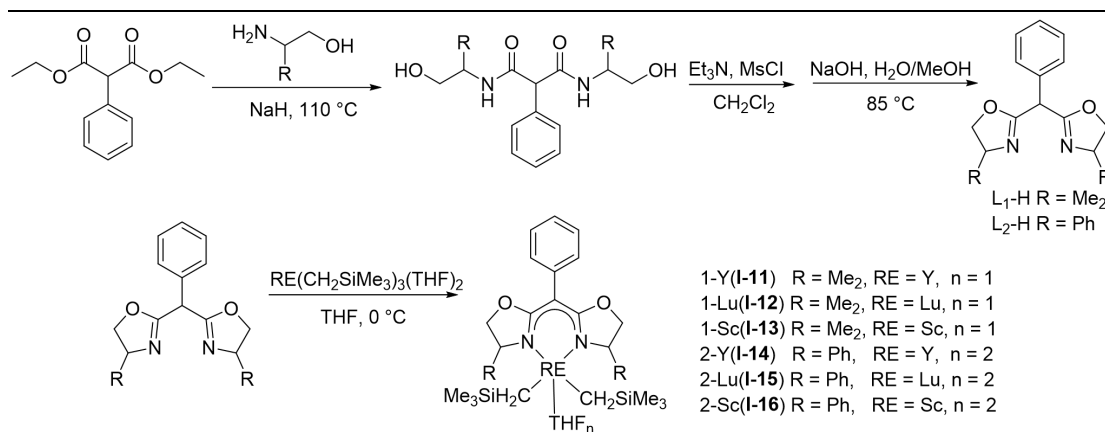


图1-5 双(噁唑啉)基稀土金属配合物的合成

Figure 1-5 Synthesis of bis(oxazoline)-based rare-earth metal complexes

2024 年, 罗云杰课题组^[28]报道了一系列的由单阴离子三齿脒基配体稳定的稀土金属配合物(I-17~I-21), 并将其作为催化异戊二烯聚合反应的催化剂, 当在 1 当量的有机硼试剂以及过量的三甲基铝(AlMe₃)的共同催化下, 该系列催化剂均能在室温下高效催化异戊二烯的阳离子聚合。并且经过深入的研究发现, 聚合活性和区域选择性主要取决于引发基团和稀土金属离子半径。其中, 引发基团的活性顺序为 N(SiHMe₂)₂ ~ CH₂SiMe₃ > CH₂C₆H₄NMe₂-o, 即稀土金属双(烷基)和双(苄基)配合物的催化活性大致相同, 都大于稀土金属双(酰胺基)配合物。同时, 聚异戊二烯的区域选择性与稀土金属离子半径有很大的关系。当稀土金属的离子半径较大时(La、Sm、Y), 趋向于生成具有高 1,4-反式选择性的聚异戊二烯; 而当稀土金属的离子半径较小时(Sc、Lu), 更趋向于生成具有高 1,4-顺式选择性的聚异戊二烯, 这表明可以通过选择不同的稀土金属来实现 1,4 反式和 1,4 顺式之间的区域选择性转换(图 1-6)。

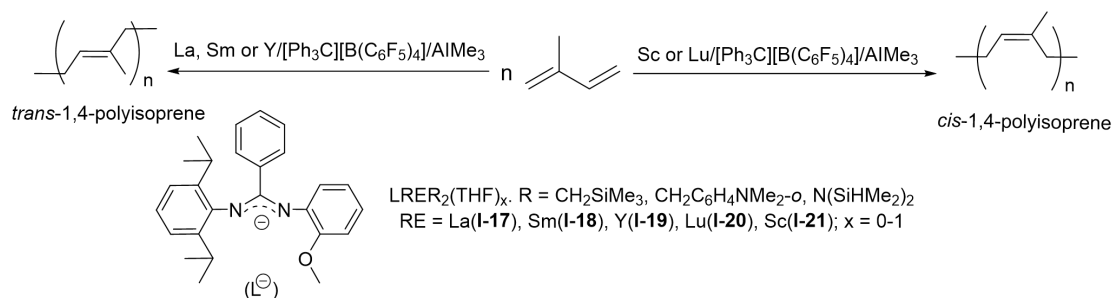


图1-6 由三齿脒基配体支撑的稀土金属配合物催化异戊二烯聚合

Figure 1-6 Isoprene polymerization catalyzed by rare-earth metal complexes supported by a tridentate amidinate ligand

2024 年, 崔冬梅教授课题组^[29]利用含脒基配体的稀土金属烷基配合物(**I-22~I-25**)作为催化乙烯(E)和丁二烯(BD)共聚反应的催化剂, 所获得共聚物和商用高密度聚乙烯具有相同的物理、机械、加工和抗氧化性能。即使在空气中 100 °C 加热 28 天后, 共聚物依旧可以通过 C=C 双键被快速降解成分子量分布小于 3 的 α,ω -远端螺旋寡聚物, 这表明了 C=C 双键在共聚物的主链上分布均匀。同时, 共聚物被降解后得到的功能低分子产物可以通过原子转移自由基聚合或者开环聚合反应转变为增容剂, 实现向上循环利用(图 1-7)。

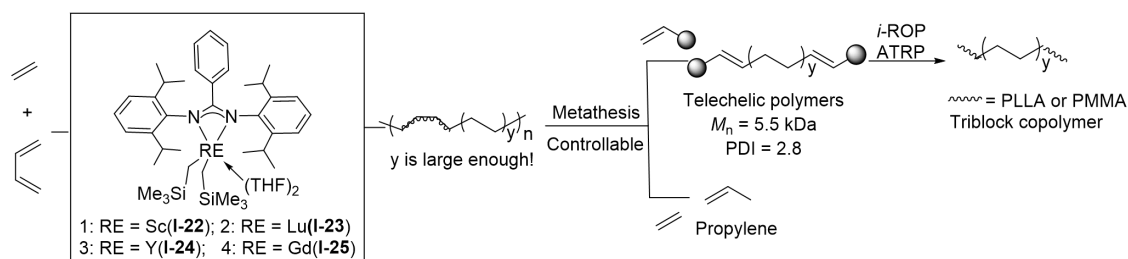


图 1-7 由脒基配体支撑的稀土金属配合物催化乙烯和丁二烯共聚

Figure 1-7 Copolymerization of ethylene and butadiene catalyzed by rare-earth metal complexes supported by an amidinate ligand

1.2 含吡啶基稀土金属有机配合物的研究进展

吡啶是一种具有重要意义的有机化合物, 其起源可以追溯到19世纪。1866 年, 德国化学家Adolf von Baeyer首次实现了吡啶的合成, 他采用的方法是加热吡啶赖氨酸, 使其经历脱羧和脱水反应, 最终得到吡啶晶体^[30]。吡啶及其衍生物作为芳香杂环化合物, 在自然界中分布广泛, 并展现出多样的生物活性^[31-34]。例如, 吡啶-3-乙酸是一种植物生长激素, 能够促进植物生长发育; 同时, β -吡啶基丙氨酸(色氨酸)是人体必需的氨基酸, 对维持生命活动至关重要。此外, 吡啶及其衍生物在药物合成领域也占有重要地位, 被广泛应用于医药开发^[35-37]。

由于吡啶杂环具有较高的电子云密度, 其结构易于修饰, 能引入多种官能团, 从而对其空间位阻和电子效应产生显著影响^[38]。此外, 吡啶能够以多种配位模式与金属元素结合, 这一特性使其在稀土配位化学领域逐渐受到广泛关注^[39]。近年来, 吡啶基配体为稀土金属配合物的研究提供了新的思路和视角, 推动了该领域的发展。

1990年, Deacon, G. B.教授课题组^[40]首次合成了2-苯基吲哚配体前体, 并将其与氢化钾在四氢呋喃溶液中生成钾盐, 钾盐再与稀土金属碘化物反应生成了稀土金属配合物(**I-26~I-28**)。该配合物的稀土金属中心有四个四氢呋喃溶剂分子配位, 构成了六配位的八面体稳定构型(图1-8)。

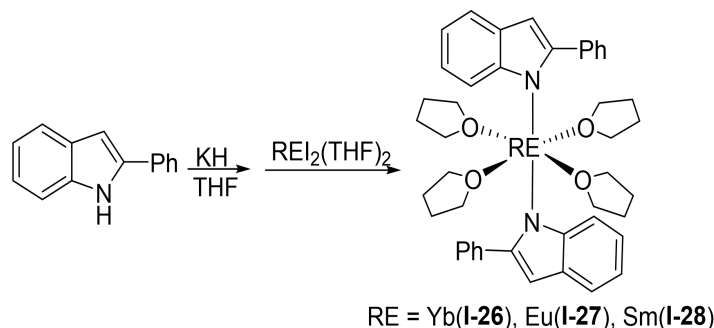


图1-8 含2-苯基吲哚配体的稀土金属配合物的合成

Figure 1-8 Synthesis of rare-earth metal complexes with 2-phenylindole ligands

2008年, 崔冬梅教授课题组^[41]设计合成了一系列的双齿 7-亚胺官能化吲哚基稀土金属烷基配合物(**I-29~I-30**), 并经研究发现, 在有机硼试剂和烷基铝试剂的共催化下, 均能高效催化异戊二烯聚合, 1,4-顺式选择性可达 98.2%。同时, 将其与二异丙基碳化二亚胺反应, 得到稀土金属脬基配合物(图 1-9)。

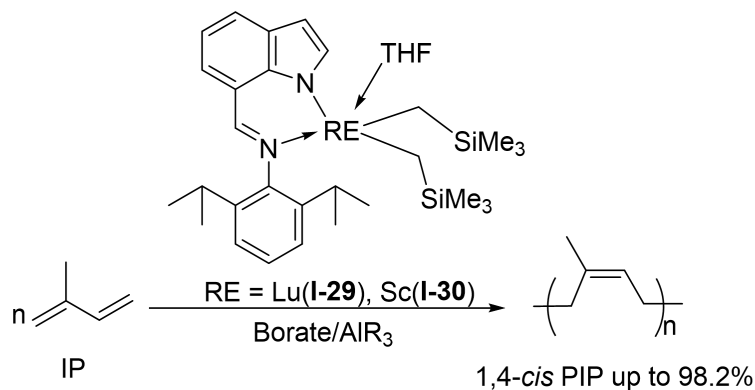


图1-9 亚胺基吲哚稀土金属配合物催化异戊二烯聚合

Figure1-9 Isoprene polymerization catalyzed by imino indolyl rare-earth metal complexes

2023年, 王绍武课题组^[42]在吲哚的1-位引入咪唑基, 3-位引入2,6-二异丙基苯基亚胺基, 成功合成了一种新型吲哚基配体前体, 并将其与稀土金属三烷基配合物反应得到一系列六配位的稀土金属烷基配合物。同时, 将这一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, 发现氢(或者氘)只选择性地迁移插入到吲哚2-位碳上, 生成了首例1,1-氢(或者氘)迁移插入的新型双核稀土金属配合物(**I-31~I-34**)(图1-10)。

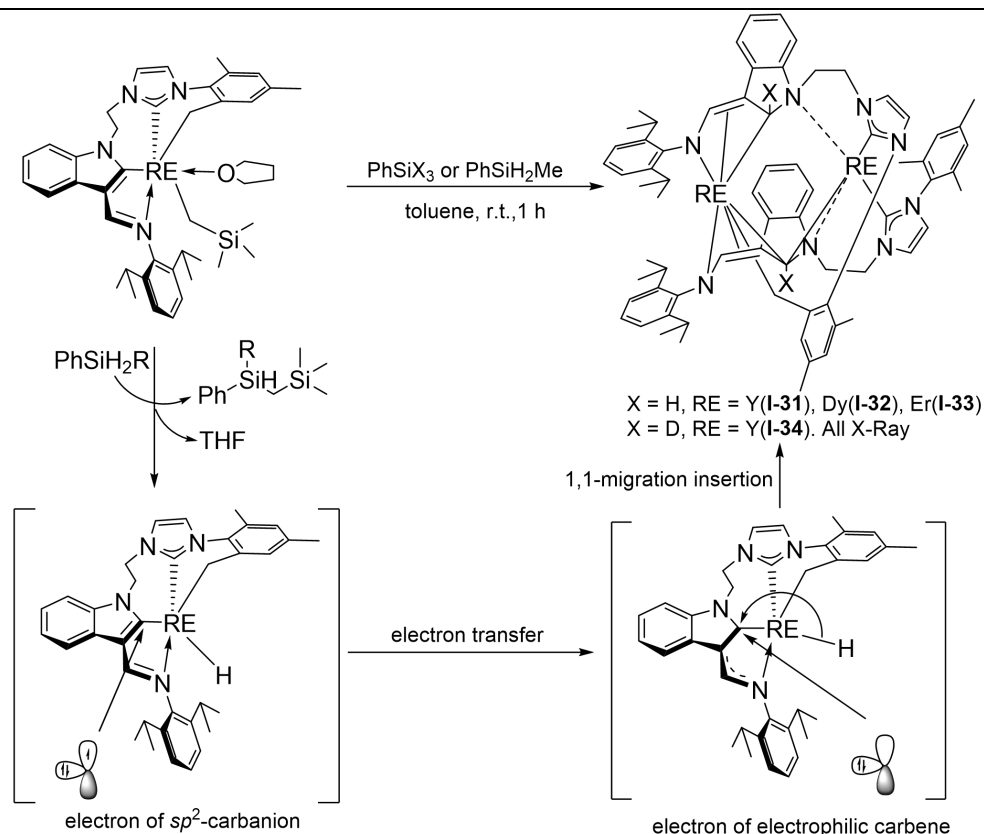

 图 1-10 sp^2 碳负离子向亲电卡宾转化及 1,1-氢(或者氘)选择性迁移插入

 Figure 1-10 Conversion of sp^2 carbanion to electrophilic carbene and of 1,1-H(D) selective migration insertion

2024 年, 王绍武教授课题组^[43]设计合成了新型含 1-(甲氧基乙基)-3-(*N,N*-二甲氨基)亚甲基吲哚配体前体, 并将其与稀土金属三烷基配合物进行配位反应。当投料比为 1:1 时, 分离得到一系列单核双烷基稀土金属配合物(I-35~I-36); 当投料比为 2:1 时, 分离得到一系列单核双配体单烷基稀土金属配合物(I-37~I-40)。经过实验研究发现, 该系列配合物均能在温和的条件下高效催化各种取代亚胺的硼氢化反应。其中, 单核双配体单烷基钪配合物(I-40)的催化活性最高。同时, 放大模板底物苄叉苯胺的量到 10 mmol 时, 也能在最优条件下高效催化硼氢化反应, 转化率为 99%以上(图 1-11)。

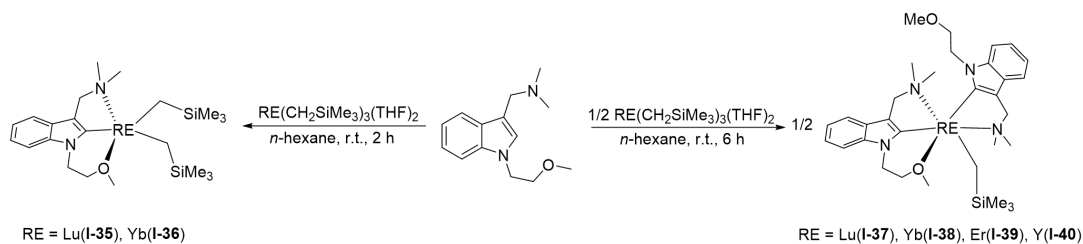


图1-11 2-吲哚基NCO钳型稀土金属烷基配合物的合成

Figure 1-11 Synthesis of indol-2-yl-based NCO pincer rare-earth metal alkyl complexes

2024 年, 王绍武课题组^[44]设计合成了一系列的含 1-(*N,N*-二甲氨基)-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(**I-41~I-45**), 并研究发现其和小分子有机物如亚胺、吡啶衍生物、邻碳硼烷等具有多种反应性, 可以通过 σ 键复分解、迁移插入和氧化还原等反应生成相应的转化产物。当其和等当量的邻碳硼烷反应时, 可以分离得到一系列的 NCN 钳型稀土金属碳硼炔配合物。同时, 将其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} 键的迁移插入产物。此外, 将该系列稀土金属配合物和两当量 2,2'-联吡啶在甲苯中室温反应, 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(图 1-12)。

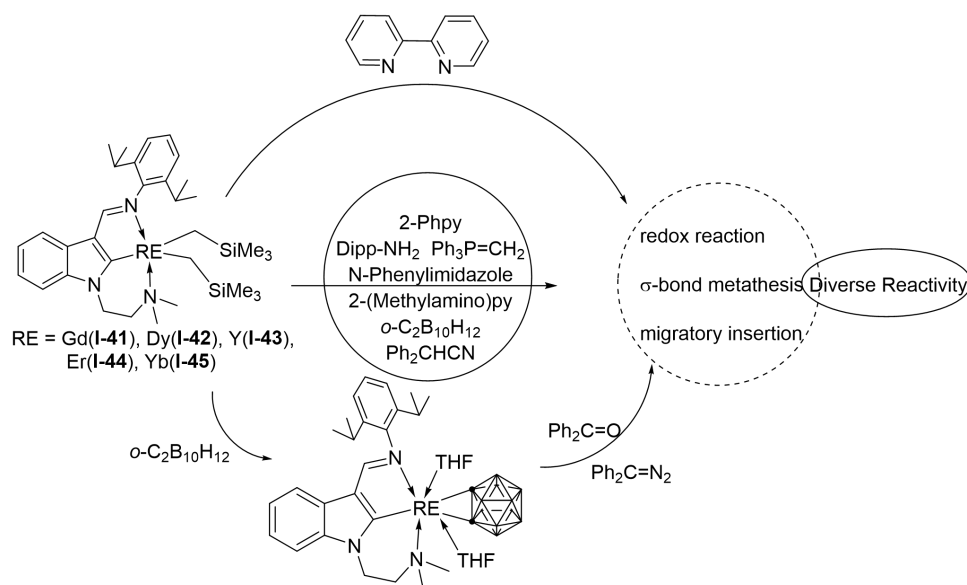


图 1-12 含吡啶基 NCN 钳型配体的稀土金属配合物的反应性

Figure 1-12 Reactivity of the rare-earth metal complexes bearing the indol-2-yl-based NCN pincer ligand

2024 年, 王绍武课题组^[45]报道了一系列由中性的 *N*-甲基吡咯锚定的双吡咯烷基稀土金属烷基配合物(**I-46~I-48**), 并研究其和不同的脒以及异脒的反应性。其中, 当与无 α -H 的芳基脒的反应时, 根据芳基脒的苯环上的取代基性质, 通过 1,3-H 或 1,3-SiMe₃ 的迁移插入, 生成一系列的对称或者不对称的三取代 β -二亚胺基稀土金属配合物(图 1-13)。

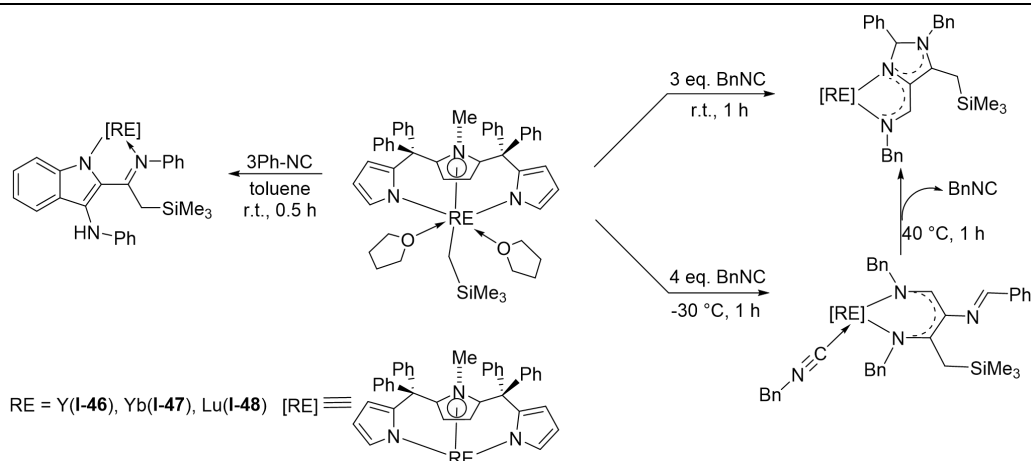


图1-13 稀土金属烷基配合物与腈或异腈的反应性

Figure 1-13 Reactivity of rare-earth metal alkyl complexes with nitriles or isonitrile

2024 年, 王绍武课题组^[46]报道了一系列含 1-(*N*-哌啶基乙基)-3-亚胺基-2-吡啶基稀土金属烷基配合物(**I-49~I-53**), 这些配合物的特征是钳型配体和 sp^2 碳形成共轭体系($-C=C-C=N$), 这使得亲电性和亲核性的碳中心能够直接与高度亲电性的稀土金属离子相连。同时, 研究其与不同的吡啶衍生物的反应性, 发现和之前所报道的过渡金属配合物的反应模式有所不同, 包括连续 C-H 键活化/1,1-迁移插入/C-N 和 C-H 键活化, C-H 键活化/1,1-迁移插入/C-N 活化, C-H 键活化/1,1-迁移插入, 均裂氧化还原。DFT 理论计算以及实验结果证明配体的吡啶 2-位碳表现出亲电卡宾性质, 可以经历连续的 C-H 活化以及随后的 1,1-迁移插入反应。然而与金属中心结合的烷基碳则表现出亲核特性, 通过 σ 键复分解反应活化吡啶衍生物的 sp^3 和 sp^2 C-H 键(图 1-14)。

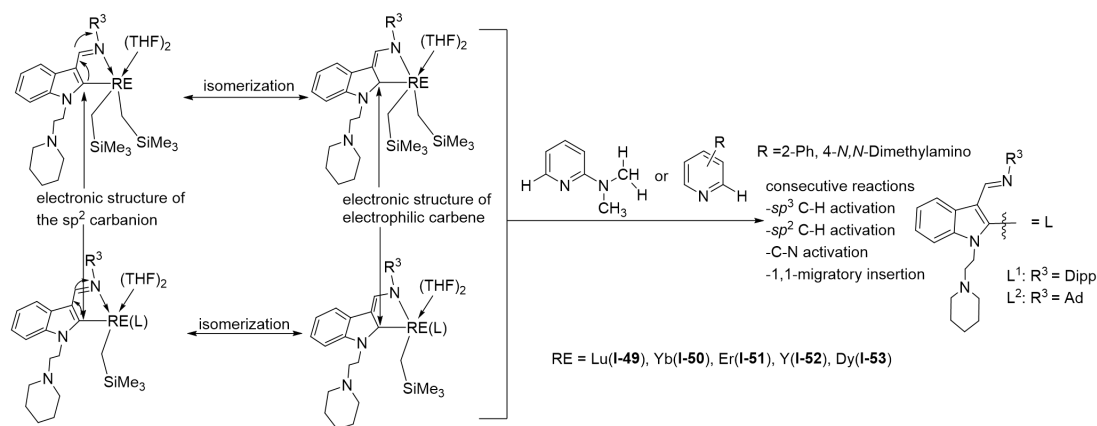


图1-14 稀土金属烷基配合物和吡啶衍生物的反应性

Figure 1-14 Reactivity of rare-earth metal alkyl complexes with pyridine derivatives

2024 年, 王绍武课题组^[47]设计合成了一系列的含 1-(*N*-哌啶基乙基)-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, 并将其和邻碳硼烷反应得

到含有高活性亲电性碳和强极化碳基稀土金属环丙烷配合物(**I-54~I-58**)。经过深入的研究发现,由于吡啶 2-位碳的亲电性以及碳硼炔碳的亲核性,和不同的极性不饱和小分子如(重氮亚甲基)二苯、叠氮苯等以及单质硫、硒具有显著的反应性。例如 RE-C_{2-ind} 键与叠氮化物、二苯基重氮甲烷等反应表现出亲电性,通过配位取代、迁移插入以及 RE-C_{2-ind} 键的裂解(分子内氧化还原)途径实现。同时, RE-C_{cage} 键与二苯甲酮、二硫化碳以及含 α -CH 的腈通过直接插入方式表现出相应碳的亲核性(图 1-15)。

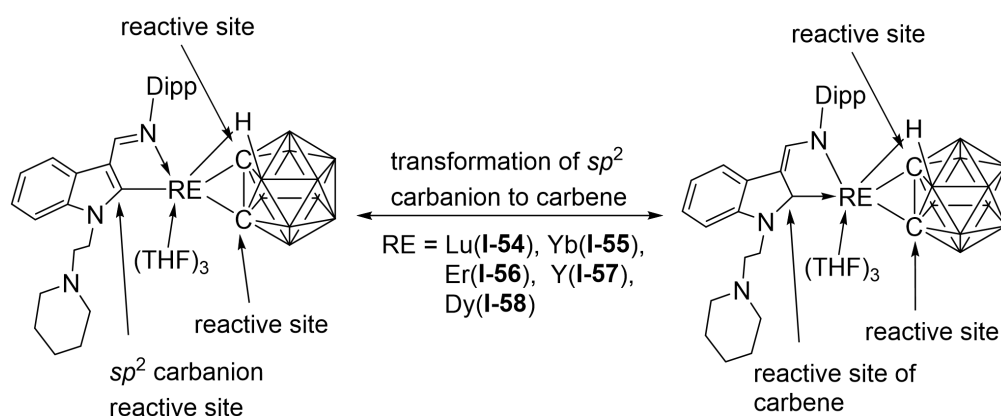


图 1-15 sp^2 碳负离子向亲电卡宾转化

Figure 1-15 Transformation of sp^2 carbanion to electrophilic carbene

1.3 双核稀土金属有机配合物的研究进展

双金属配合物因其独特的催化性能在化学界备受关注,主要原因在于它们能够通过邻近官能团或相邻活性金属中心之间的协同效应,显著提高催化反应的效率和选择性。

2018 年,崔冬梅教授课题组^[48]设计合成了一系列的双配体双核 Salen 稀土金属芳氧基配合物(**I-59~I-62**),并将其作为催化丙交酯和 ϵ -己内酯均聚及共聚反应的催化剂。经过系统的研究表明,该系列配合物均能在 30 °C 时高效催化 *L*-丙交酯和 *rac*-丙交酯的均聚反应,且随着稀土金属离子半径的增大,配合物的催化活性也随着提高。根据动力学研究发现,双核镧配合物催化 *rac*-丙交酯的均聚反应活性更高。同时,双核镧配合物也是催化 *L*-丙交酯和 ϵ -己内酯无规共聚反应的高效催化剂(图 1-16)。

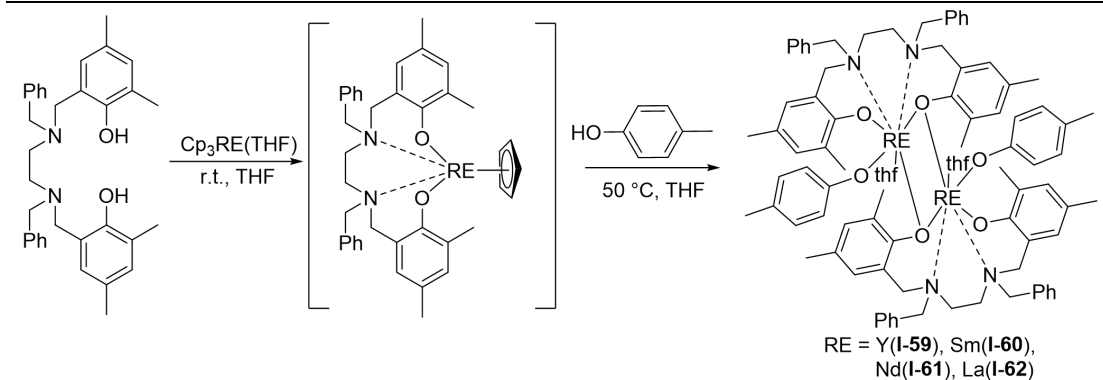


图1-16 双核Salen基稀土金属配合物的合成

Figure 1-16 Synthesis of dinuclear Salan rare-earth metal complexes

2019年,母瀛教授课题组^[49]设计合成了1-二甲氨基乙基-6-四甲基环戊二烯基苯基配体前体,并将其和稀土金属三烷基配合物进行配位反应得到两种半夹心双核稀土金属配合物(**I-63~I-64**)。经实验研究发现,这两种配合物在 $\text{AlR}_3/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 、MAO或MMAO的共同催化下,对催化1-己烯的聚合表现出中等的催化活性,同时对催化甲基丙烯酸甲酯的聚合表现出中等到较高的催化活性(图1-17)。

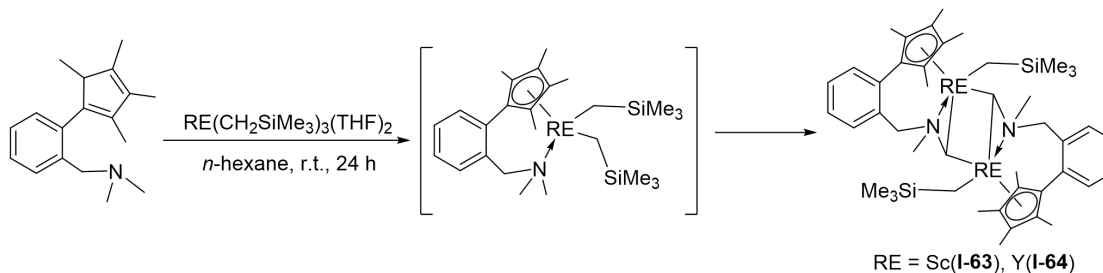
图 1-17 含 $\text{C}_5\text{Me}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_2\text{NMe}_2$ 配体的半夹芯稀土金属配合物的合成

Figure 1-17 Synthesis of half-sandwich rare-earth metal complexes bearing a

$\text{C}_5\text{Me}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_2\text{NMe}_2$ ligand

2020年,王绍武教授课题组^[50]通过在吡啶基配体前体的3-位引入不同的亚胺基团,合成了一系列空间位阻不同的吡啶基配体前体,并将其和 $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ 在甲苯中45 °C条件下反应5 h后得到一系列的双核稀土金属烷基配合物(**I-65~I-72**)。将配体前体和等当量的 $\text{Er}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ 在甲苯室温中反应3 h后,可以分离得到四核八烷基铒中间体,再将该中间体在甲苯中加热到45 °C反应5 h,亚胺基团($\text{C}=\text{N}$)插入到 Er-C 键中,再次生成双核稀土金属烷基铒配合物。通过四核八烷基铒中间体的分离鉴定,可以推测出该系列双核稀土金属烷基配合物的形成过程,即先通过烷基消除反应得到四核中间体,然后亚

胺基团再插入到稀土-碳键中。同时，将配体前体的亚胺基还原成胺基，再和 $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ 在甲苯中室温反应 5 h 后得到另一系列的双核稀土金属烷基配合物。此外，通过深入研究发现，这两个系列的配合物催化异戊二烯聚合时的 1,4-顺反选择性有所不同。其中，配体前体为亚胺基的钪配合物催化异戊二烯聚合的 1,4-反式选择性分别高达 91.7%，而配体前体为胺基的钪配合物催化异戊二烯聚合的 1,4-顺式选择性高达 96.1%(图 1-18)。

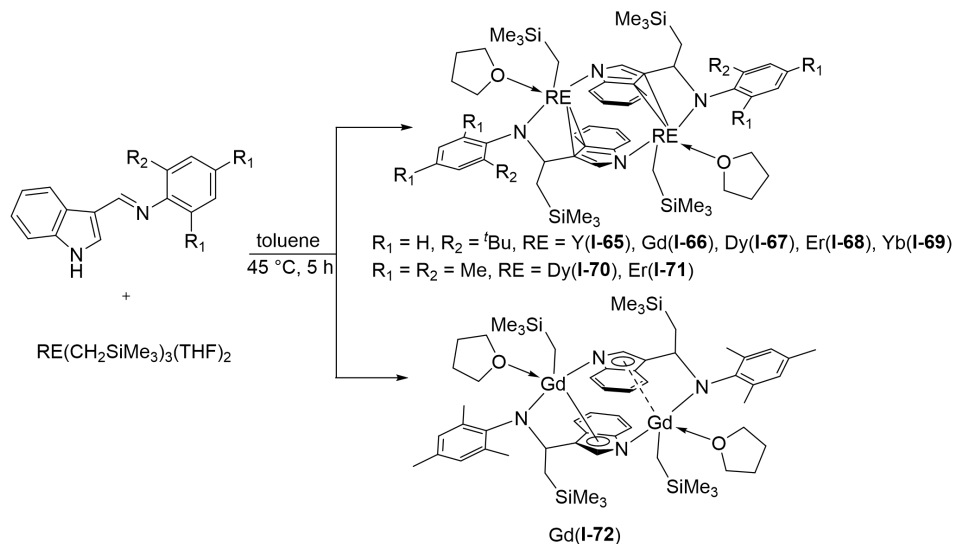


图 1-18 含 3-芳基亚胺基配体的稀土金属烷基配合物的合成

Figure 1-18 Synthesis of rare-earth metal alkyl complexes with 3-arylamido-functionalized indolyl ligands

2020 年，赵蓓教授课题组^[51]设计合成了一系列的由 Trost 配体稳定的手性双核稀土金属配合物(**I-73~I-76**)。其中，双核镧配合物可以高效催化取代酮的对映选择性硼氢化反应，用频哪醇硼烷(HBpin)作为还原剂，可以以极高的收率得到相应的高 *ee* 值的仲醇(图 1-19)。

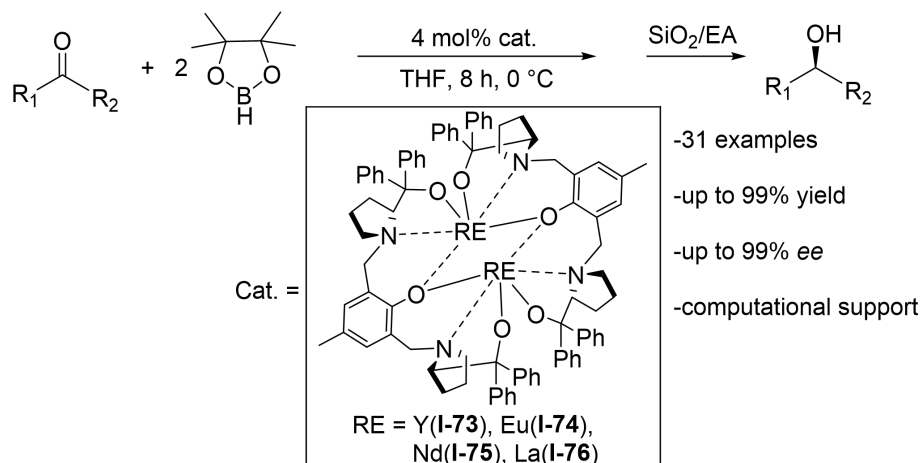
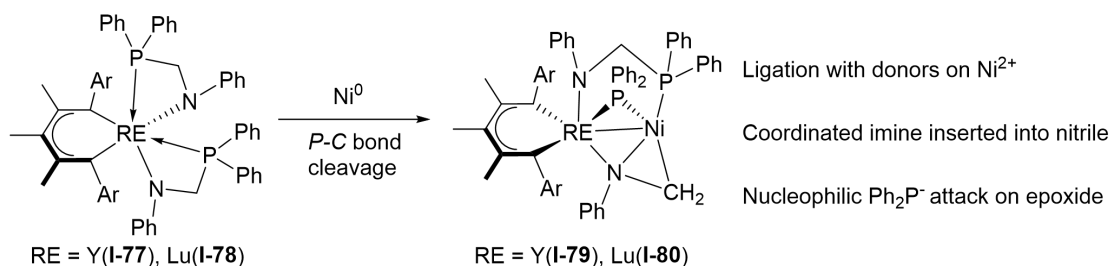


图 1-19 含 Trost 配体的稀土金属配合物催化酮的对映选择性硼氢化

Figure 1-19 Enantioselective hydroboration of ketones catalyzed by a rare-earth metal complex containing Trost ligands

2021 年, 崔鹏课题组^[52]利用 β -二亚胺基配体稳定的稀土金属双烷基配合物和两当量的 Ph_2PNHPh 或者 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{NHPh}$ 反应生成 β -二亚胺基稀土金属双胺基配合物(**I-77~I-78**)。并将其和 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 或 $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ni}$ 反应, 通过 P-C 键断裂生成异核 $\text{Ni}(\text{II})$ - $\text{RE}(\text{III})$ 配合物(**I-79~I-80**)。同时, 深入研究其与异腈、丁腈和环氧化物的反应性。当配合物和异腈、丁腈反应时, 异腈、丁腈和 $\text{Ni}(\text{II})$ 金属中心配位。当与环氧化物反应时, 膦基亲核进攻环氧化物使其开环(图 1-20)。

图 1-20 P-C 键断裂诱导的含稀土金属基金属配体 $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物的合成Figure 1-20 Synthesis of P-C bond cleavage induced $\text{Ni}(\text{II})$ complexes bearing rare-earth-metal-based metalloligand

2021 年, 王绍武教授课题组^[53]在室温下合成了一系列的由稀土金属桥连两个吡咯基的不对称稀土金属双烷基配合物(**I-81~I-86**), 当反应温度升高到 45 °C 时, 可以分离得到中心对称的半夹心吡咯基稀土金属烷基配合物(**I-87~I-89**)。同时, 将所合成的不对称双核稀土金属烷基配合物加热到 60 °C 也可以得到中心对称的稀土金属烷基配合物, 并且这两种配合物互为同分异构体。此外, 这两种配

合物均为催化异戊二烯聚合的高效催化剂(图 1-21)。

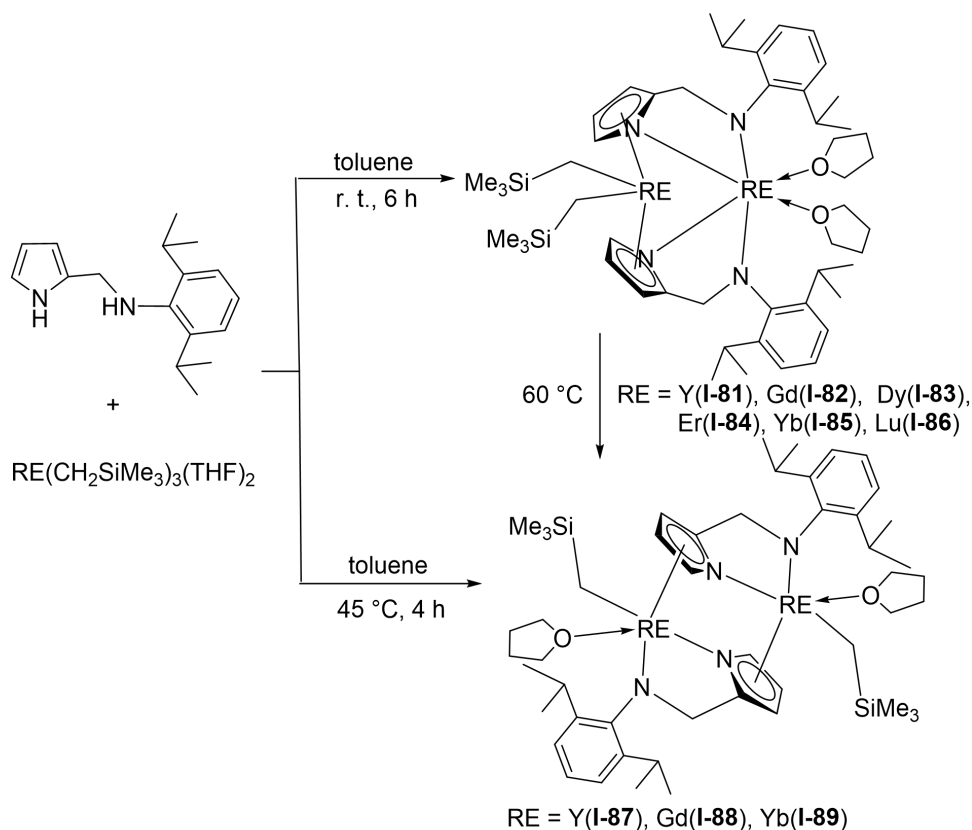


图1-21 含功能化吡咯基配体的双核稀土金属烷基配合物的合成

Figure 1-21 Synthesis of dinuclear rare-earth metal alkyl complexes bearing functionalized pyrrolyl ligand

2022 年, 石晓超课题组^[54]利用烷烃消除反应设计合成了一系列含有不同手性取代基的不对称二芳胺基钳型配体的稀土金属烷基配合物(**I-90~I-92**), 当稀土金属中心为离子半径大的钇时, 形成烷氧基桥连双核稀土金属结构; 当稀土金属中心为离子半径小的钆以及镱时, 形成单核双烷基 NNP 钳型结构。该系列配合物均能高效催化外消旋丙交酯的开环聚合, 得到高异质选择性的聚合物($Pr > 0.78$)。并且由于双核钇配合物具有双金属协同效应, 和单核镱以及钆配合物相比, 具有更高的催化活性以及选择性。此外, 研究发现, 不同的手性取代基对催化聚合反应的活性和选择性影响不大。根据动力学研究表明, 聚合反应速率和单体以及催化剂的浓度呈一级线性关系(图 1-22)。

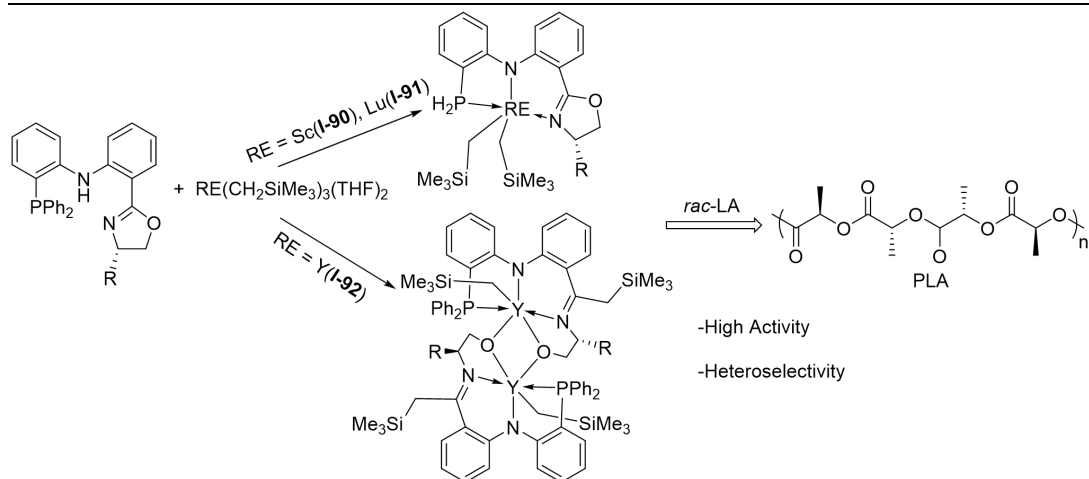


图1-22 含有不对称二芳胺基配体的稀土金属配合物用于外消旋丙交酯的开环聚合

Figure 1-22 Ring-opening polymerization of *rac*-lactide catalyzed by rare-earth metal

complexes bearing unsymmetrical diarylamido ligands

2022 年, 王绍武教授课题组^[55]设计合成了一系列的邻苯基桥连双脒基稀土金属烷基配合物(**I-93~I-95**)。该配合物中两个配体通过脒基桥连了两个稀土金属中心, 且两个脒基和金属中心的键合模式不同。其中一个配体的脒基以 κ^2 -*N,N'*螯合模式和稀土金属成键, 而另一个脒基以 μ - κ^2 : κ^1 的模式桥连两个稀土中心。同时, 深入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硅腈化反应, 水解后以高产率分离得到 α -氨基腈, 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)、底物适用性广等优点(图 1-23)。

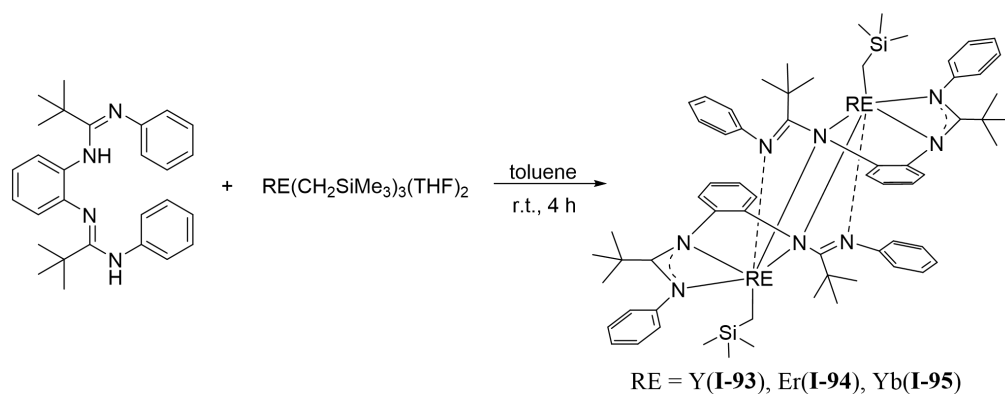


图 1-23 邻苯基桥连双脒基稀土金属烷基配合物的合成

Figure 1-23 Synthesis of dinuclear *o*-phenylene linked bis(amidinate) rare-earth metal complexes

2022 年, 陈耀峰课题组^[56]利用二价镱氢化物和叠氮三甲基硅烷经过氧化还原反应得到首例同时由两个氢桥连以及一个亚胺桥连的双核镱(III)配合物(**I-96**)。DFT 理论计算表明, 由于两个镱金属中心都发生了单电子的转移, 即二价镱氢

化物的两个稀土金属中心具有协同效应,使得和叠氮三甲基硅烷反应脱氮气的过程在动力学以及热力学上均具有优势。同时,该双核(III)铈配合物可以和硒发生氢化物偶联基的氧化还原反应生成两个硒桥连两个稀土金属中心的配合物,还可以和苯乙炔进行加成反应和 σ 键复分解反应(图 1-24)。

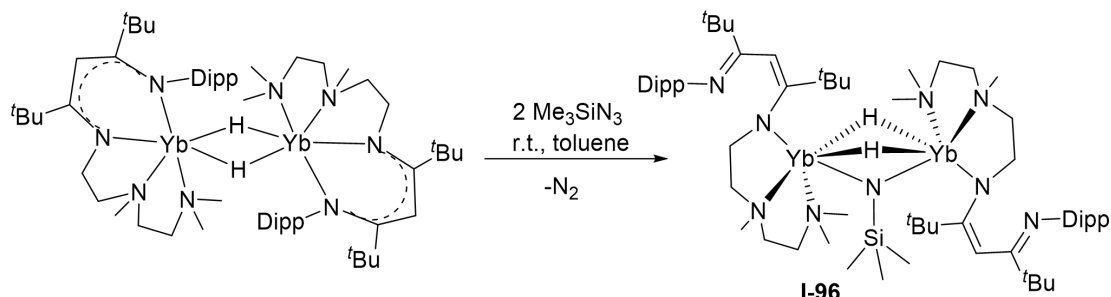


图 1-24 氢及亚胺桥连双核铈(III)配合物的合成

Figure 1-24 Synthesis of a hydrido- and imido-bridged dinuclear ytterbium(III) complex

2022 年,王绍武教授课题组^[57]报道了一系列的含双官能团化吡啶基配体的双核稀土金属烷基配合物,经过研究发现,这一系列配合物均能高效催化末端烯烃和苯硅烷的硅氢化反应,区域选择性可达 99%以上。其中,与合成的单核稀土金属烷基配合物相比(I-97),双核稀土金属烷基配合物(I-98)由于具有双金属协同效应,表现出更好的催化活性,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%)、底物适用性广(芳香族和脂肪族烯烃均适用)等优点(图 1-25)。

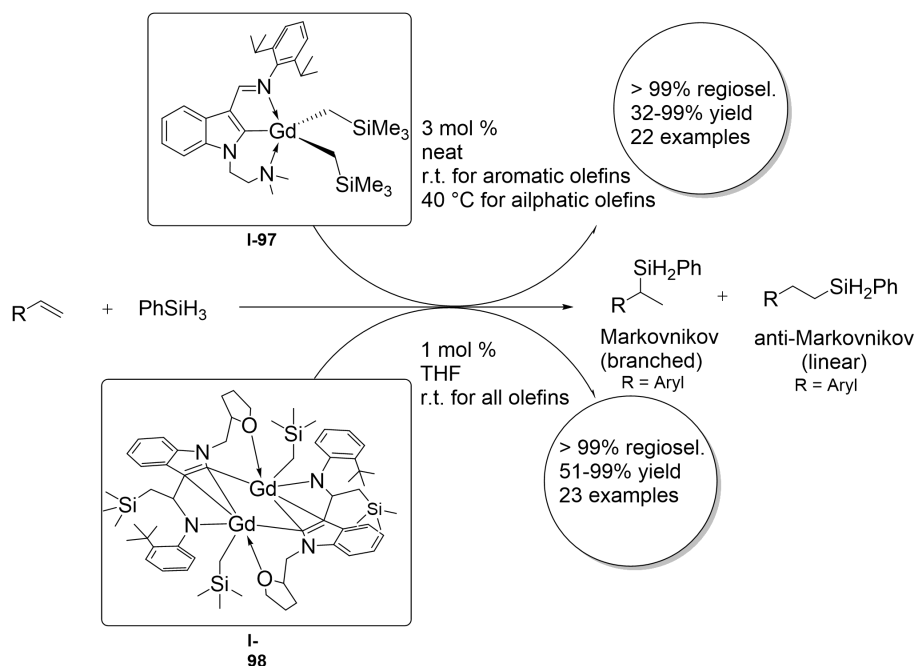


图 1-25 1,3-官能团化吡啶基配体支持的稀土金属配合物高效催化烯烃的硅氢化反应

Figure 1-25 Efficient hydrosilylation of alkenes catalyzed by rare-earth metal complexes supported by 1,3-functionalized indolyl-based ligands

2024 年, 王绍武课题组^[58]设计合成了一系列的含 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-吡啶基双核稀土金属烷基配合物(**I-99~I-102**), 并研究其反应性。其中, 当稀土金属中心为 Yb 时, 在甲苯溶液中可以通过连续的转化(烷基的 1,1 迁移插入, Yb-C_{CH₂SiMe₃} 均裂, Yb-C_{Indol-2-yl} 异裂)得到二价镱配合物。同时, 研究该系列配合物催化 2-乙烯基吡啶聚合的催化性能, 发现配合物钇(**I-99**)、铒(**I-100**)和镱(**I-102**)作为单组分催化剂均能高效引发 2-乙烯基吡啶的等规聚合, 分子量最大可达 34.1×10^4 g/mol(图 1-26)。

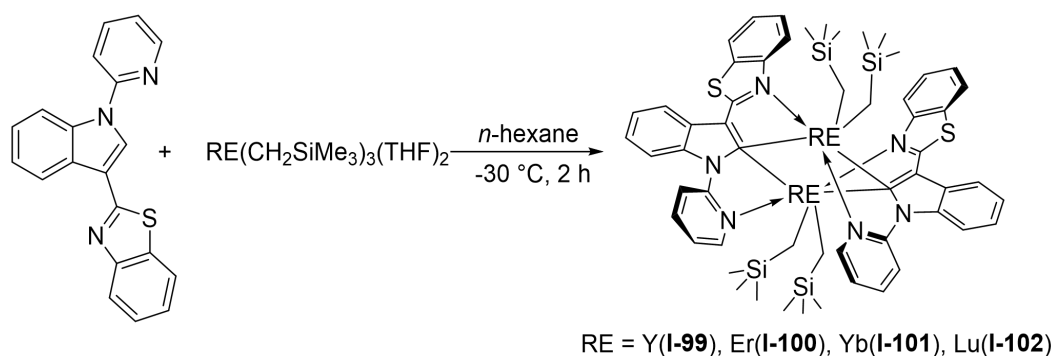


图 1-26 含双官能化吡啶基配体的双核稀土金属配合物的合成

Figure 1-26 Synthesis of difunctionalized indol-2-yl-ligated bimetallic rare-earth metal complexes

2024 年, 石晓超教授课题组^[59]设计合成了一系列的由对苯基桥连两个双胺基噻唑啉基配体的双核稀土金属烷基配合物(**I-103~I-105**), 并且该系列稀土金属配合物均能高效催化异戊二烯聚合, 生成具有高 1,4-顺式选择性(最高达 96.1%)和高分子量的聚异戊二烯。经过深入的研究发现, 通过调整稀土金属中心的空间位阻、电子效应以及金属中心的半径可以改变双核催化体系的催化活性和 1,4-顺式选择性(图 1-27)。

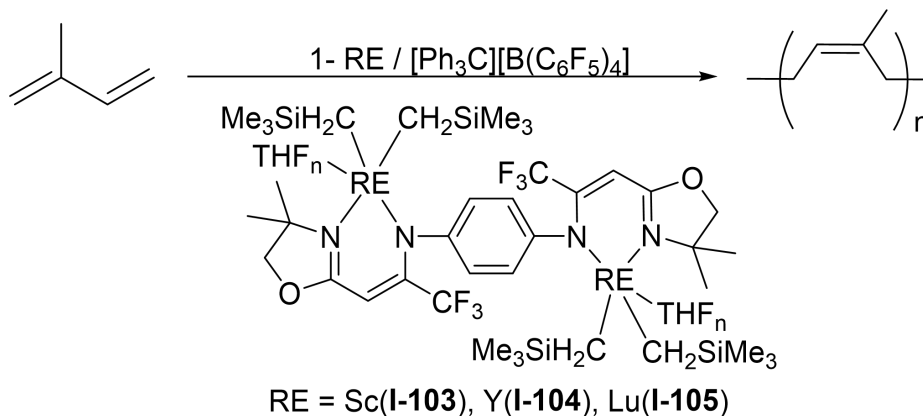


图 1-27 双核胺基噁唑啉基稀土金属配合物催化异戊二烯聚合

Figure 1-27 Isoprene polymerization catalyzed by binuclear enamino-oxazolinato rare-earth metal complexes

2024 年, Alexander 教授课题组^[60]报道了一种新型低配位 Ca(II)-Yb(II)异核氢桥连双金属配合物(**I-106**), 并深入研究发现其能高效的催化吡啶类杂环和苯硅烷的可逆硅氢化反应, 且该反应的化学选择性主要取决于底物的空间位阻。当催化底物为吡啶和喹啉时, 可逆硅氢化反应在室温条件下很容易进行, 并且具有专一的区域选择性, 只生成 1,2 加成产物。当催化底物为异喹啉时, 和苯硅烷反应生成双加成产物, 且和不同的硅烷底物反应时, 加成反应速率取决于硅烷底物取代基的电子效应和空间位阻。当把温度升高到 90 °C 时, 硅氢化产物会可逆生成苯硅烷和底物, 即硅氢化反应是可逆的, 低温有利于反应平衡右移, 高温有利于反应平衡左移(图 1-28)。

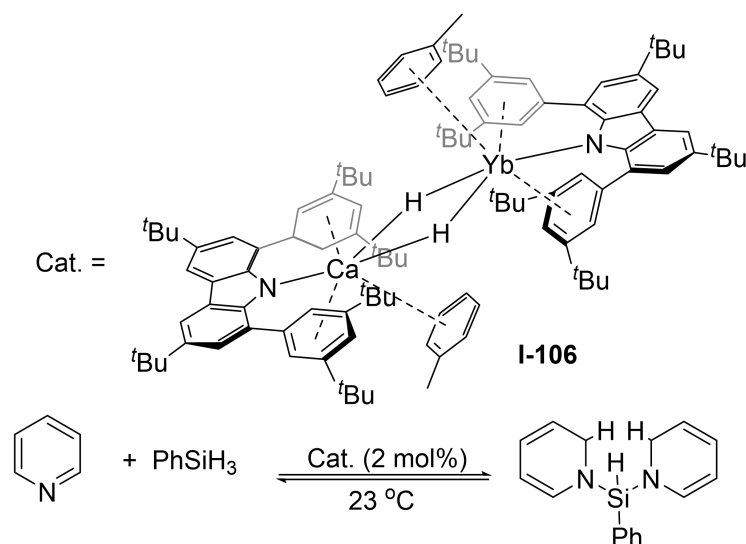


图 1-28 低配位 Ca(II)-Yb(II)氢化物催化苯硅烷与吡啶的可逆硅氢化反应

Figure 1-28 Reversible hydrosilylation reaction between phenylsilane and pyridine catalyzed by low-coordinate Ca(II)-Yb(II) hydrides

1.4 金属催化 CO₂ 和环氧化物反应的研究进展

CO₂ 由于其廉价、无毒性 and 可再生性, 是一种理想的可以创造高附加值的 C1 资源^[61-62]。近些年来, 大气中 CO₂ 的含量急剧增加, 已经导致了全球变暖问题^[63-64]。因此, 采用化学的方法将 CO₂ 合理利用已经成为了热门的研究领域^[65-66]。

其中, 环氧化物和 CO_2 反应生成环状碳酸酯或者是高分子聚合物是最重要的利用 CO_2 的方法之一, 因为它可以达到 100% 的原子利用率^[67]。同时, 其产物环状碳酸酯的用途也十分广泛, 如可以作为电池的电解质^[68]、有机溶剂^[69]以及有机合成中间体^[70]等, 而聚碳酸酯可以作为粘合剂^[71]、可生物降解的食品包装材料^[72]和工程热塑性塑料^[73]等。但是, 由于 CO_2 在动力学上和热力学上都很稳定, 催化剂在 CO_2 转化中起着关键作用^[74]。目前, 已开发出了多种催化体系, 如金属配合物^[75]、金属有机框架(MOF 材料)^[76]、离子液体^[77]以及有机催化剂^[78]等。其中, 金属有机配合物催化剂受到了广泛的关注^[79]。迄今为止, 已开发出包括主族金属(如 Al、Mg、Ca)^[80-82]、过渡金属(如 Cr、Mn、Fe、Co、Zn)^[83-84]、杂双金属配合物(如 Mg-Co)^[85-89]、稀土金属配合物以及稀土-杂金属配合物催化剂^[90-100]用于催化 CO_2 与环氧化物反应合成环状碳酸酯或高分子聚合物。其中, 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^[101]。但是以单离子液体体系催化或者稀土金属配合物催化该反应的研究比较少且都存在反应时间长和反应温度、压力高等缺点。

1.4.1 主族金属

2018 年, Williams 课题组^[80]首次设计合成了一系列的含磷的 Salen 基铟配合物, 并将其作为催化 CO_2 和环氧环己烷开环聚合反应的催化剂。其中, 当配体的亚胺磷原子上有两个大位阻的苯基取代基时(**I-107**), 催化活性和选择性最好, 在常压以及不加任何助催化剂的条件下, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 48 h, 对聚碳酸酯的选择性达 99% 以上。动力学研究表明, 反应速率和单体以及催化剂浓度呈一级线性关系, 和 CO_2 的浓度呈零级线性关系。这是首例用于催化 CO_2 和环氧环己烷开环共聚的铟催化剂, 并且通过对反应动力学研究、原位光谱以及反应关键中间体的分离和表征, 提出了一个独特的单核机制(图 1-29)。

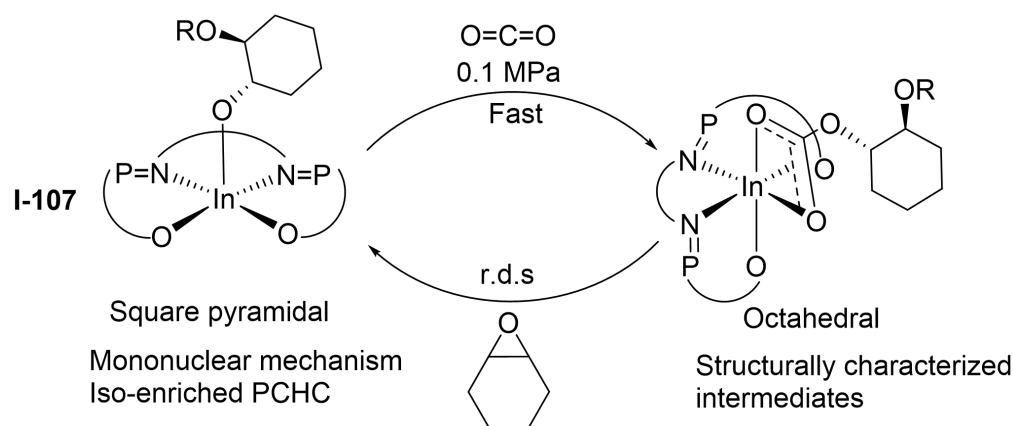


图 1-29 铟配合物催化环氧环己烷(CHO)与 CO₂ 的开环共聚

Figure 1-29 Ring-opening copolymerization of cyclohexene oxide (CHO) and CO₂ catalyzed by a indium complex

2021 年, Parisa 教授课题组^[81]利用由大位阻的三苯基膦基和叔丁基修饰的苯酚配体前体和苄基钾在甲苯中反应脱质子后, 再分别加入 AlCl₃、GaCl₃、InCl₃ 得到相应的金属配合物, 并将这三个配合物用作 CO₂ 和环氧环己烷共聚的催化剂。其中, 当使用叠氮化四丁基胺作为助催化剂时, 铟配合物(**I-108**)的催化活性和选择性明显高于铝配合物和镓配合物。经过核磁分析以及 FTIR 光谱实验(傅里叶变换红外光谱法)发现, 在溶液中, 当金属中心为 Al 和 Ga 时, 膦配体会从金属中心解离, 叠氮离子或氯离子会和金属中心配位, 导致催化活性下降; 而当金属中心为 In 时, 膦配体和金属配位, 取代金属中心的辅助阴离子配体, 以促进环氧环己烷和金属中心配位和开环。铟配合物和叠氮化四丁基胺组成的催化体系在 80 °C、3.0 MPa 的 CO₂ 压力下, 反应 24 h, 转化率达 80%, 对聚碳酸酯的选择性达 95%(图 1-30)。

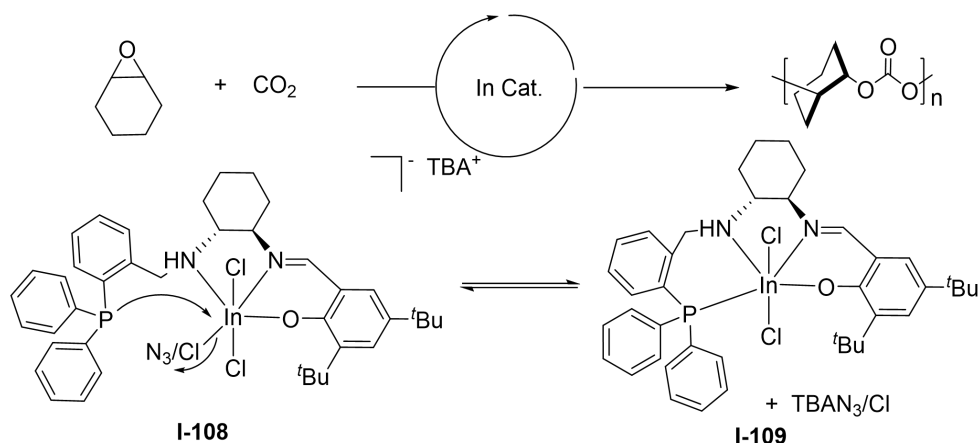
图 1-30 铟配合物催化环氧环己烷(CHO)与 CO₂ 的开环共聚

Figure 1-30 Ring-opening copolymerization of cyclohexene oxide (CHO) and CO₂ catalyzed by a indium complex

2022 年, 王佛松课题组^[82]利用一系列的铝卟啉配合物(**I-110~I-115**)作为光热催化剂以及双(三苯基膦)氯化铵(PPNCl)作为助催化剂, 在 635 nm 可见激光的照射下使 CO₂ 和环氧环己烷开环共聚。这是一种利用可见光作为外部刺激, 开发出的一种针对 CO₂ 和环氧化物光热开环共聚(PROCOP)的二合一策略。该策略涉及到光热转换以及 CO₂ 和环氧化物交替共聚的两个过程。经过实验研究发现, 在 635 nm 可见光的照射下同时升高温度, 和仅仅只升高温度相比, 其催化剂周

转频率更高, 这证明了光热效应会增强催化剂催化 CO_2 和环氧化物的开环聚合活性。该研究不仅为 CO_2 和环氧化物的共聚, 还为内酯的开环聚合、环氧化物和酸酐的共聚等其他环状单体的开环聚合体系提供了一种迷人的光热合成策略(图 1-31)。

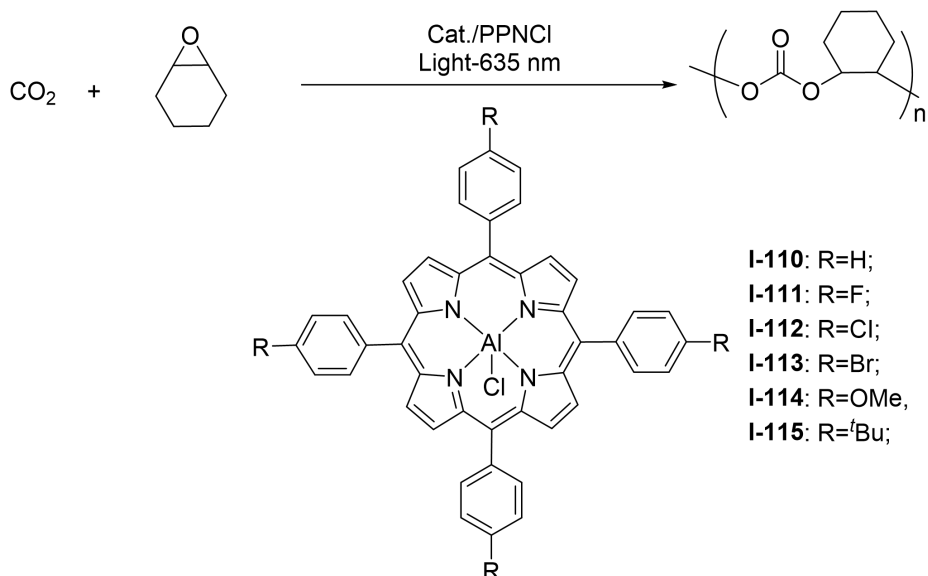


图 1-31 可见光照射下 CO_2 和环氧环己烷(CHO)的光热开环共聚

Figure 1-31 Photothermal ring-opening copolymerization of CO_2 /CHO under irradiation with visible light

1.4.2 过渡金属

2015 年, 王佛松课题组^[83]设计合成了新型的 Salen 基三价钛配合物(**I-116**), 并将其作为催化 CO_2 和环氧环己烷交替共聚反应的催化剂。当反应温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在双(三苯基膦)氯化铵(PPNCI)的共同催化下, Salen 基三价钛配合物表现出良好的催化活性, 周转频率达 557 h^{-1} , 且对聚碳酸酯的选择性可达 99%以上(图 1-32)。

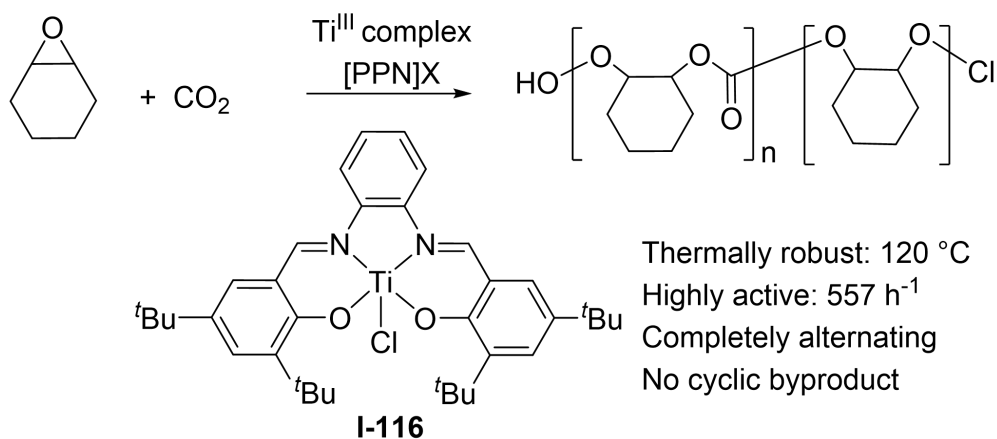


图 1-32 三价钛 Salen 基配合物催化环氧环己烷(CHO)和 CO₂ 的交替共聚

Figure 1-32 Alternating copolymerization of cyclohexene oxide (CHO) and CO₂ catalyzed by a trivalent titanium Salen complex

2018 年, Christopher 教授课题组^[84]利用胺基桥连双酚配体前体和氯化铬在四氢呋喃溶液中-78 °C 下反应得到二胺基双酚铬(III)配合物(**I-117**), 并将其用作催化 CO₂ 和环氧环己烷共聚反应的催化剂。当使用 4-二甲氨基吡啶(DMAP)以及双(三苯基膦)氯化铵(PPNCl)作为助催化剂时, 表现出良好的催化活性, 在 60 °C、4.0 MPa 的 CO₂ 压力下反应 24 h 后, 转化率达 70%–90%, 对聚碳酸酯的选择性可达 98%。同时, 对配合物和 DMAP 组成的催化体系进行了动力学研究, 表明生成聚碳酸酯的过渡态活化能为 62 kJ/mol(图 1-33)。

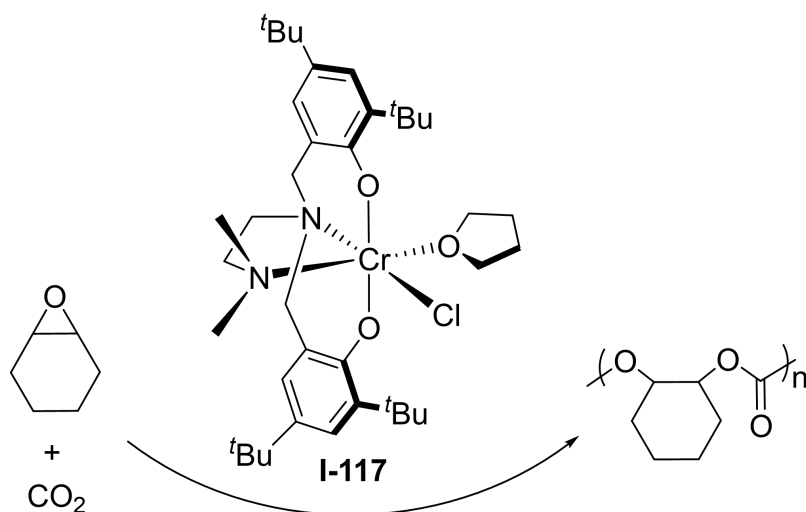
图 1-33 铬(III)配合物催化环氧环己烷(CHO)和 CO₂ 的开环共聚

Figure 1-33 Ring-opening copolymerization of cyclohexene oxide (CHO) and CO₂ catalyzed by a chromium(III) complex

2020 年, Williams 教授课题组^[85]设计合成了一系列的异核 Co(III)-碱金属(I)大环配合物, 并将其用作催化 CO₂ 和环氧丙烷开环聚合反应的催化剂。经过实验研究发现, 这些异核金属配合物均能高效催化 CO₂ 和环氧丙烷开环聚合, 对聚碳酸酯的选择性达 95%以上。当碱金属为钾(K)时(**I-118**), 催化活性最好, 在催化剂负载量为 0.025 mol %、反应温度为 70 °C 以及 CO₂ 压力为 3.0 MPa 时, Co(III)-K(I)异核金属催化剂周转频率为 800 h⁻¹, 分子量分布很窄($\bar{D} < 1.15$)。根据动力学研究的结果, 聚合反应速率和环氧丙烷以及催化剂浓度呈一级线性关系, 和 CO₂ 的压力呈零级线性关系。同时, 经过能量分析, 研究了温度对聚合反应

速率系数(k_p)的影响, 并且得出生成聚碳酸酯的过渡态活化能为 92.6 kJ/mol。此外, Co(III)-K(I)催化剂在其他环氧化物与 CO_2 的开环共聚反应中也具有很高的活性和选择性(图 1-34)。

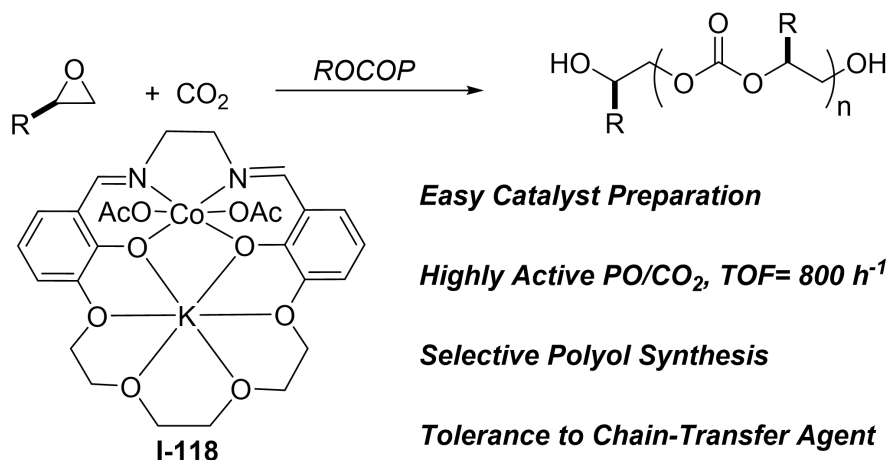


图 1-34 异核 Co(III)-K(I)大环配合物催化环氧丙烷(PO)和 CO_2 的开环共聚

Figure 1-34 Ring-opening copolymerization of propylene oxide(PO) and CO_2 catalyzed by a heterodinuclear Co(III)-K(I) macrocyclic complex

2023 年, 姚英明课题组^[86]利用 5-(叔丁基)-2-羟基间苯二甲醛和含有不同阴离子取代基的邻苯二胺在甲醇溶液中室温反应 24 h 后得到共轭大环配体前体, 接着配体前体再和两当量的四水合醋酸钴在四氢呋喃中室温反应 24 h 后得到一系列的双核 Co(II/II)配合物。将该系列配合物放在空气中部分氧化, 得到了含有不同价态的双核 Co(II/III)配合物。将这两个系列的配合物用作 CO_2 和环氧环己烷开环共聚反应的催化剂。其中, 在 90 $^{\circ}\text{C}$ 、3.0 MPa 的 CO_2 压力下, 含有不同价态的双核 Co(II/III)配合物(I-119)的催化活性最高(可达 87%), 对聚碳酸酯的选择性大于 99%(图 1-35)。

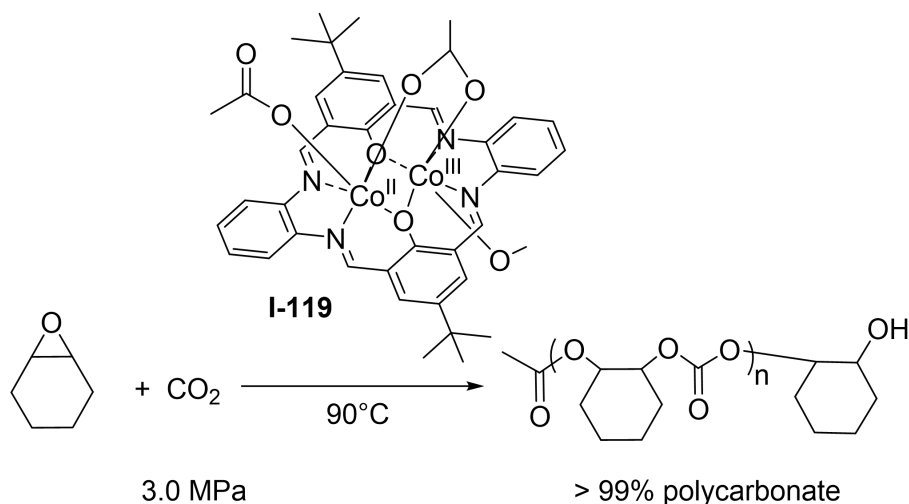


图 1-35 Co(II/III)大环配合物催化环氧环己烷(CHO)和 CO₂ 的开环共聚

Figure 1-35 Ring-opening copolymerization of cyclohexene oxide (CHO) and CO₂ catalyzed by a cobalt(II/III) macrocyclic complex

2023 年, Kazushi 教授课题组^[87]设计合成了一种由一个钙离子和三个钴离子组成的阳离子四核大环配合物 **CaCo₃(I-120)**, 经过研究发现其在 1.0 MPa 的 CO₂ 压力下对 CO₂ 和环氧丙烷(PO)交替共聚反应具有良好的催化活性。其中, 阳离子四核大环配合物和 *N,N*-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐组成的催化体系在常压下对 CO₂ 和环氧丙烷的共聚反应也表现出良好的催化活性, 对聚碳酸酯的选择性可达 99%。根据对密度泛函的理论计算, 表明阳离子四核大环配合物 **CaCo₃** 和 *N,N*-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐反应生成了具有催化活性的阳离子活性中间体, 大大降低了环氧丙烷开环的活化能。进一步研究发现, 钙离子和钴离子之间的柔性配体交换对于 CO₂ 和环氧丙烷(PO)交替共聚反应的顺利进行具有重要意义(图 1-36)。

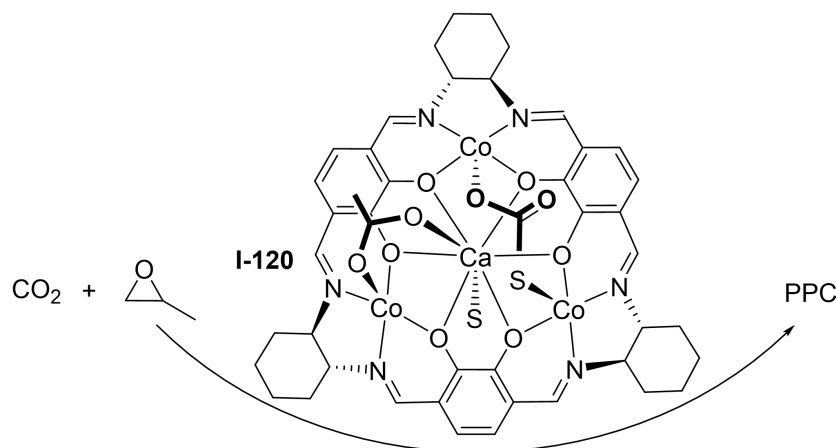
图 1-36 阳离子四核大环 **CaCo₃** 配合物催化环氧丙烷(PO)和 CO₂ 的交替共聚

Figure 1-36 Alternating copolymerization of propylene oxide(PO) and CO₂ catalyzed by a cationic tetranuclear macrocyclic **CaCo₃** complex

2024 年, Williams 教授课题组^[88]设计合成了一系列的异核 Co(III)-M(I)金属配合物(M(I) = K、Na、Rb), 并研究其催化 CO₂ 和环氧丙烷开环聚合的催化性能。其中 Co(III)-K(I)金属配合物催化活性最好(**I-121**), 在温和的条件下($P_{\text{CO}_2} = 0.2 \text{ MPa}$ – 1.2 MPa , $T = 50$ – $80 \text{ }^\circ\text{C}$), 催化剂最大周转频率可达 1728 h^{-1} , 对聚碳酸酯的选择性可达 90%。经过深入的研究发现, 在 CO₂ 的压力低于 1.2 MPa 时, 反应速率和催化剂浓度、环氧丙烷浓度以及 CO₂ 压力均呈一级线性关系; 而当 CO₂ 的压力高于 1.2 MPa 以上时, 反应速率和 CO₂ 压力无关, 只和催化剂浓度、环氧丙

烷浓度呈一级线性关系。这使得二氧化碳插入这一预速步的平衡常数被首次定量计算出来($K_{eq} = 1.27 \text{ M}^{-1}$)。Williams 教授提出了一个在所有条件下均适用的统一速率方程,该方程可以解释二氧化碳插入平衡的程度,并且对该聚合反应的其他催化剂和单体也适用。此外,这些统一的动力学方法和对反应平衡的见解可以指导催化剂以及聚合过程的设计,可以最大限度的提高反应效率(图 1-37)。

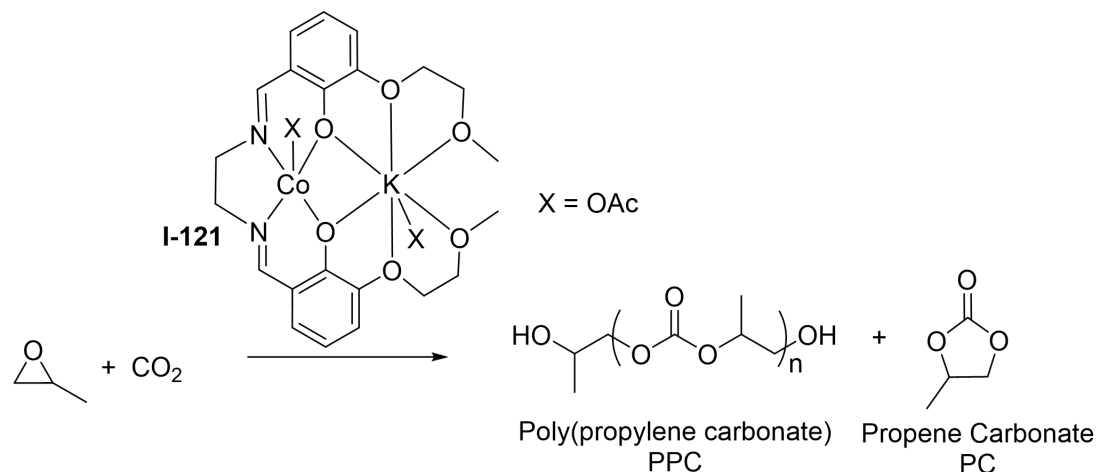


图 1-37 异核 Co(III)-K(I)配合物催化环氧丙烷(PO)和 CO₂ 的开环共聚

Figure 1-37 Ring-opening copolymerization of propylene oxide(PO) and CO₂ catalyzed by a heterodinuclear Co(III)-K(I) complex

2023 年, Williams 教授课题组^[89]设计合成了一系列的异核 Mg(II)-M(II)金属配合物(**I-122~I-128**), 并研究其催化聚(环己烯碳酸酯)解聚成 CO₂ 和环氧环己烷反应的催化性能。在 140 °C 的反应温度下, 催化剂活性最好的依次是 **I-125**、**I-126** 和 **I-128**, 催化剂最大周转频率达到 8100 h⁻¹, 对环氧环己烷的选择性达 99% 以上。该系列催化剂的催化活性以及选择性是目前所报道过的解聚催化剂中最好的。根据对解聚动力学以及活化能的研究, 发现反向解聚催化剂和正向 CO₂ 和环氧环己烷聚合的催化剂相比, 催化性能和反应速率大致相似, 只是反应的关键中间体不同, 正向聚合的关键中间体是金属-碳酸盐中间体, 而反向解聚的关键中间体是金属-烷烃中间体。这一系列的异核催化剂同样可以应用于聚醚的化学解聚。Williams 教授课题组也对影响解聚催化的相关因素进行了深入的研究, 这对未来的关于循环催化剂的设计提供了一个新的思路, 可以转向开发轻质以及储量丰富的金属, 如 Mg(II) 等(图 1-38)。

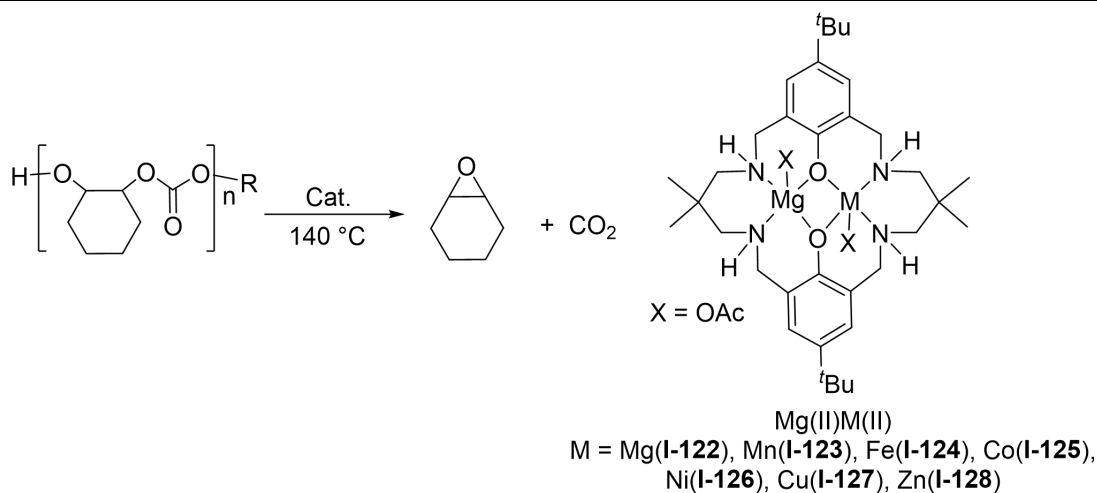


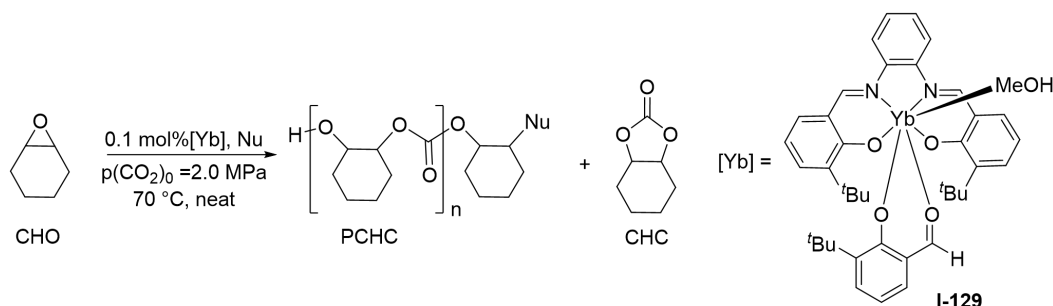
图 1-38 异核 Mg(II)-M(II)金属配合物催化聚(碳酸环己烯酯)解聚

Figure 1-38 Depolymerization of poly(cyclohexene carbonate) catalyzed by heterodinuclear

Mg(II)-M(II) complexes

1.4.3 稀土金属和异核稀土金属

2015 年, Antonello 课题组^[90]利用伯二胺类化合物和水杨醛类化合物反应制备的 Salen 配体和金属镱在甲醇中回流反应得到稳定的 Yb-Salen 基配合物(**I-129**), 并研究其催化 CO_2 和环氧环己烷共聚反应的催化性能。其中, 由邻苯二胺和 3-叔丁基-2-羟基苯甲醛以及五水合硝酸镱在甲醇中回流反应 3 h 得到稳定的配合物作为催化剂, 与之前所报道的过渡金属 Salen 配合物(Cr、Co 等)催化 CO_2 和环氧环己烷共聚相比, 具有反应条件温和, 转化率高, 分子量大, 分子量分布窄等优势。其在催化剂负载量为 0.1 mol%, CO_2 压力为 2.0 MPa, 反应温度为 70 °C, 无溶剂条件下, 并使用四丁基氯化铵作为助催化剂时, 转化率最高可达 70%, 最高分子量达 10.2 kg/mol, 且对聚碳酸酯的选择性可达 99%, 同时分子量分布窄 ($\text{PDI} = 1.3\text{--}1.4$)(图 1-39)。

图 1-39 Yb(salen)基配合物催化环氧环己烷(CHO)和 CO_2 的开环共聚Figure 1-39 Ring-opening copolymerization of cyclohexene oxide (CHO) and CO_2 catalyzed by a

Yb(salen)-based complex

2019 年, 姚英明课题组^[91]利用乙醇胺桥连双酚配体前体和三(环戊二烯基)稀土反应得到一系列的同核稀土金属配合物($\text{RE} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Nd}, \text{La}$), 其中当稀土离子半径为较小的钇以及镱时, 配合物为三核结构, 当为离子半径较大的铈以及镧时, 配合物为双核结构(**I-130~I-131**)。该系列配合物均能高效催化 CO_2 和单取代环氧化物的环加成反应。当稀土中心为镧时, 催化活性最高, 和四丁基溴化铵(TBAB)组成的催化体系在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 18 h 、 0.1 MPa 的 CO_2 压力下, 反应转化率可达 $65\%\text{--}96\%$, 对环碳酸酯的选择性达 99% 以上。同时, 对于较难反应的双取代环氧化物, 提高 CO_2 压力到 1.0 MPa , 也可以达到很好的转化率($60\%\text{--}91\%$)。同时, 姚英明课题组利用该配体和三(环戊二烯基)稀土以及无水醋酸锌合成了一系列的异核稀土-锌金属配合物(Y-Zn(I-132) 、 Nd-Zn(I-133) 、 Sm-Zn(I-134)), 并研究发现其能高效催化 CO_2 和环氧环己烷共聚。当稀土金属中心为钇时, 在 3.0 MPa 的 CO_2 压力下、 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 24 h , 转化率可达 88% , 但是对聚碳酸酯的选择性不是很好(图 1-40)。

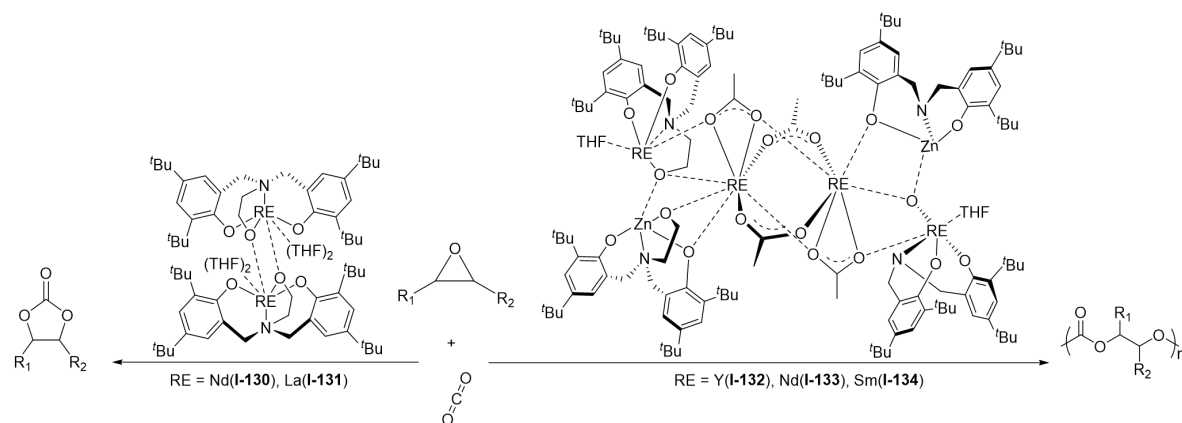


图 1-40 乙醇胺桥连双(酚)配体稳定的同核、异核稀土金属配合物催化 CO_2 和环氧化物反应

Figure 1-40 Homo- and heteronuclear rare-earth metal complexes stabilized by ethanolamine-bridged bis(phenolato) ligands catalyzing reactions of CO_2 and epoxides

2020 年, 姚英明课题组^[92]设计合成了一系列由多齿 *N*-甲基乙二胺桥连三酚配体稳定的稀土金属配合物, 并将其作为催化 CO_2 和环氧化物的环加成反应催化剂。其中, 当稀土金属为离子半径最大的镧时(**I-135**), 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.1 MPa 的 CO_2 压力以及四叔丁基碘化铵作为助催化剂的条件下, 催化 17 个单取代的环氧化物和 CO_2 的环加成反应的活性最高, 以良好或优异的产率得到环状碳酸酯($49\%\text{--}99\%$)。对于较难反应的 6 个双取代环氧化物, 该配合物也能在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.1 MPa 的 CO_2 压力下, 催化环加成反应顺利进行, 并以 $70\%\text{--}99\%$ 的产率得到环状

碳酸酯。这是首例稀土金属配合物催化剂可以在常压下实现双取代环氧化物和 CO_2 的环加成反应的报道，并且产率很高(图 1-41)。

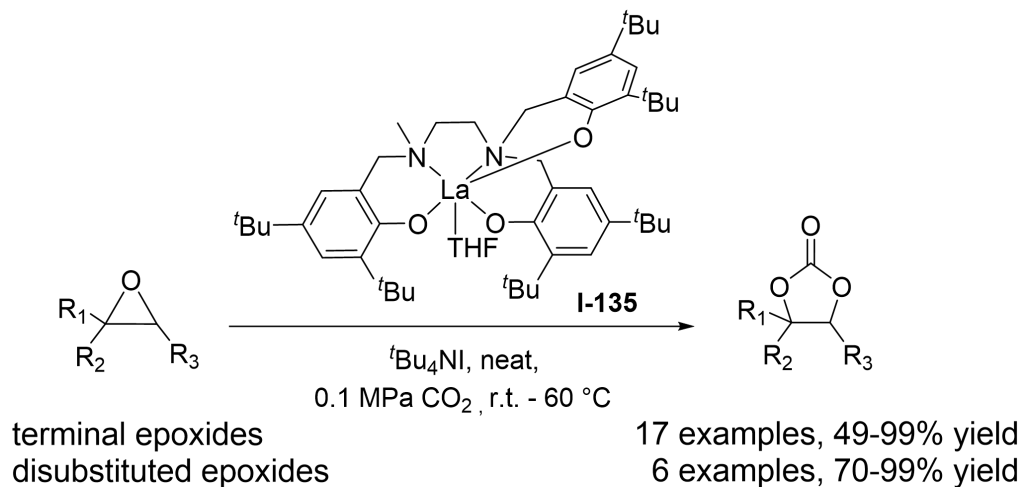


图 1-41 含聚(苯酚)配体的稀土金属配合物催化 CO_2 转化为环状碳酸盐

Figure 1-41 Conversion of CO_2 into cyclic carbonates catalyzed by rare-earth metal complexes bearing poly(phenolato) ligand

2020 年, 姚英明课题组^[93]利用双(亚胺基)苯酚基配体前体与等当量的稀土金属三烷基配合物 $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$) 通过 σ 键复分解(烃基消除)反应得到一系列的新型单核稀土金属双烃基配合物。其中, 单核钇双烃基配合物 (**I-136**) 和两当量的 2-苯基吡啶在温和的条件下可以发生选择性 $sp^2\text{C-H}$ 活化, 生成相应的钇配合物 (**I-137**)。同时, 在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、5 h、1.2 MPa 的 CO_2 压力下, 单核钇配合物可以高效的催化 CO_2 和环氧环己烷共聚, 选择性高达 97% 以上(图 1-42)。

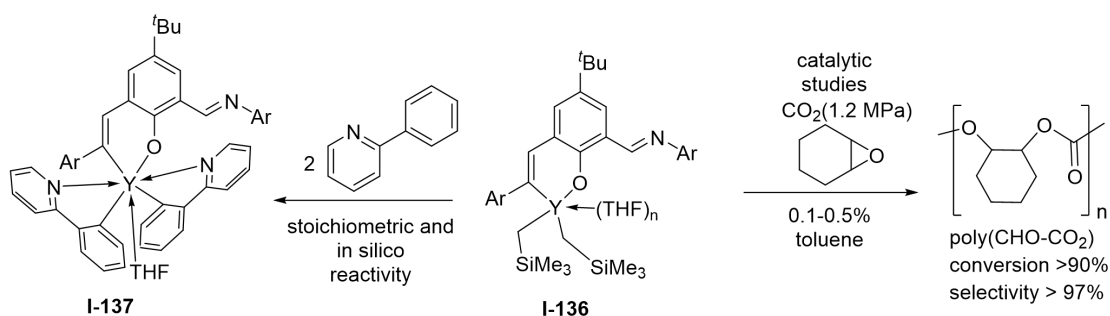


图 1-42 含多齿苯酚基配体的稀土金属配合物催化 CO_2 和环氧环己烷开环共聚以及 C-H 活化

Figure 1-42 A rare-earth metal complex supported by polydentate phenoxy-type ligand catalyzing ring-opening copolymerization of cyclohexene oxide (CHO) and CO_2 and C-H activation reactivity

2020 年, Hiroki Asaba 教授^[94]等人利用大环三聚六氧肟配体设计合成了一系列的钴-镧异核金属配合物 (**I-138~I-143**), 并将其作为催化 CO_2 和环氧环己烷交替

共聚的单组分催化剂。该金属配合物由三个 Co(II)离子和一个环状多齿配体支撑的镧系金属离子组成，当其中中心金属为钕(Nd)时，催化活性最高，对聚碳酸酯的选择性可达 98%。其与传统的钴(III)-Salen 基配合物不同，该催化剂的热稳定性很高，使得其催化共聚反应的周转次数达到 13000，这是迄今为止所报道的异核金属催化体系的最高周转次数(图 1-43)。

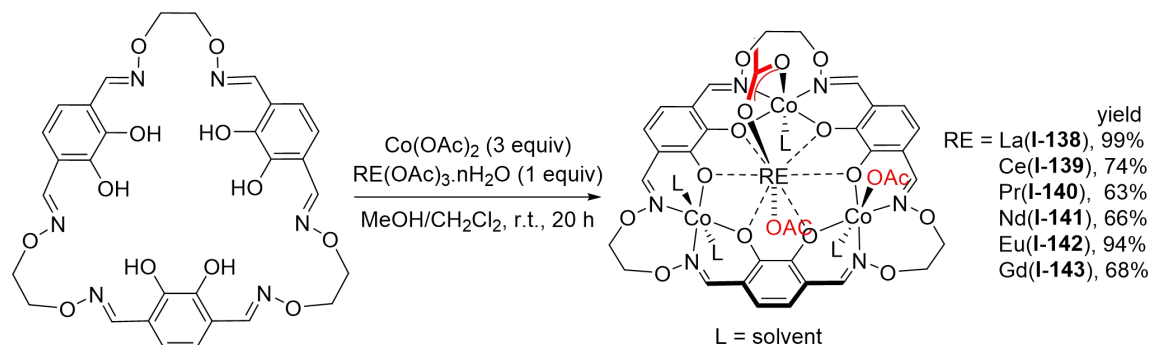
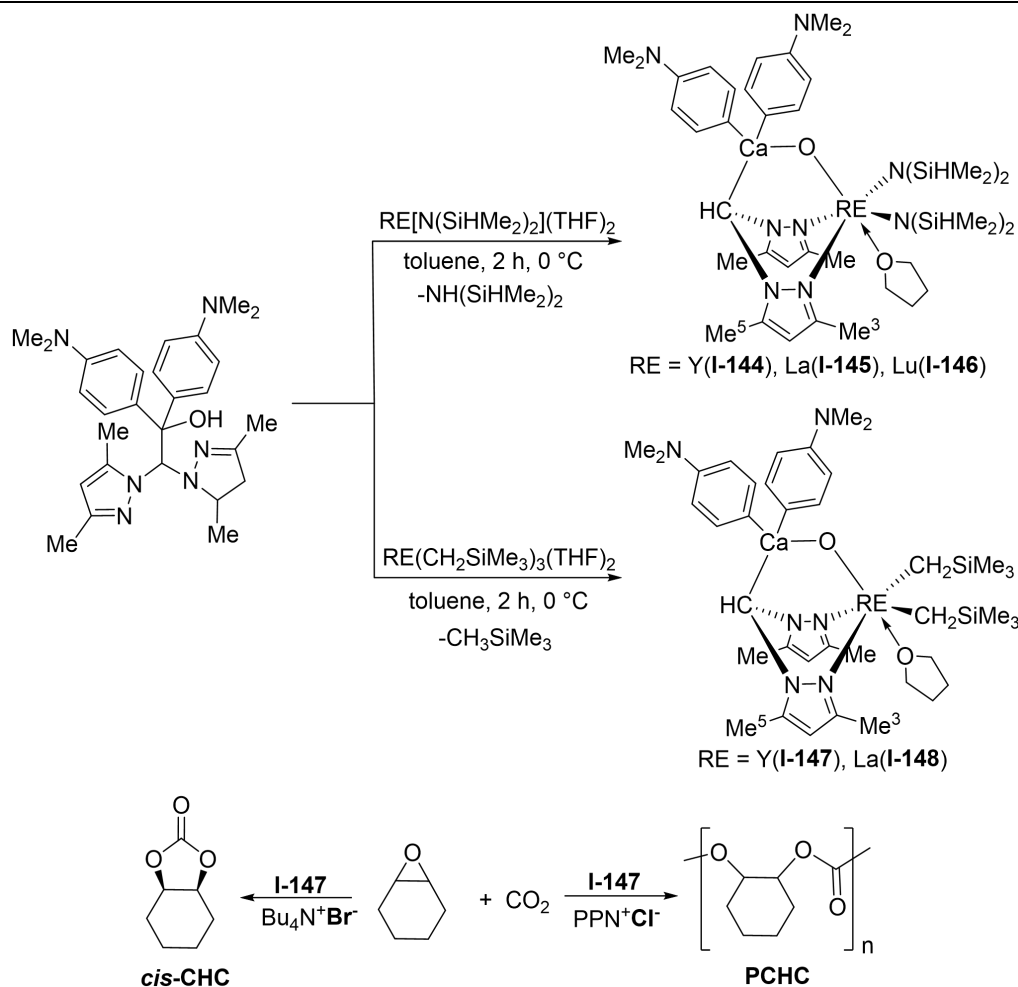


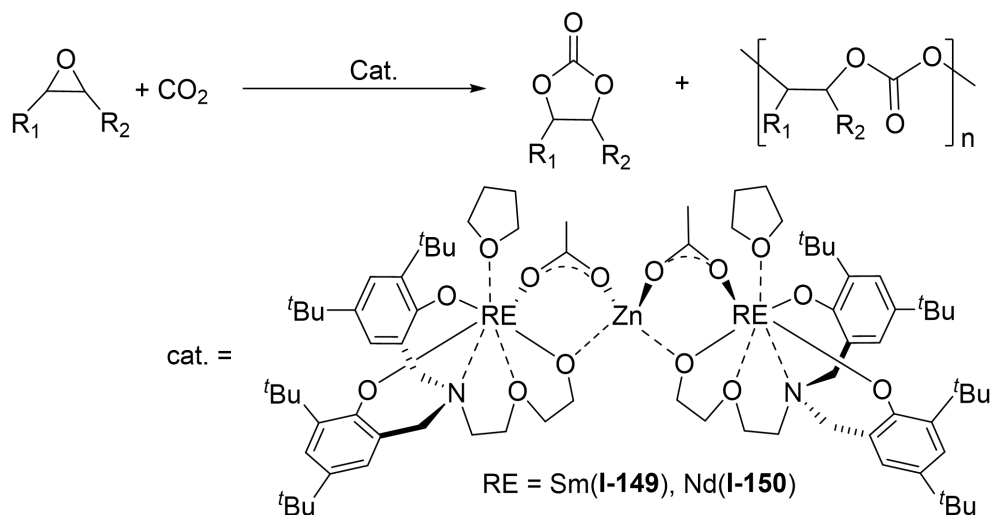
图 1-43 钴-镧系异核金属配合物的合成

Figure 1-43 Synthesis of Co₃/RE heteronuclear metal complexes

2021 年, Agustín Lara-Sánchez 课题组^[95]设计合成了一系列的由异蝎型配体支撑的单核稀土金属双胺基配合物(I-144~I-146)以及单核稀土金属双烃基配合物(I-147~I-148), 并研究其催化 CO₂ 和环氧环己烷共聚反应的催化性能。经过实验研究发现, 该系列配合物均能作为单组分催化剂高效催化 CO₂ 和环氧环己烷的共聚。其中, 单核稀土金属双烃基钇配合物(I-147)的催化活性最高, 在无溶剂的情况下, 60 °C、4.0 MPa 的 CO₂ 压力下, 转化率可达 71%, 聚碳酸酯的选择性高达 99%以上。同时, 加入合适的助催化剂, 该配合物在常压下也可以催化 CO₂ 和环氧环己烷的共聚反应以及环加成反应, 且助催化剂的卤素离子不同, 对反应的选择性也不同。当使用双(三苯基膦)氯化铵(PPh₃)₂Cl)作为助催化剂时, 该配合物能在常压下高效催化 CO₂ 和环氧环己烷的环加成反应生成对应环状碳酸酯, 选择性高达 99%以上; 而当使用四丁基溴化铵(TBAB)作为助催化剂时, 该配合物在常压下高效催化 CO₂ 和环氧环己烷的共聚反应, 选择性高达 99%以上。以上实验结果与溴离子相对于氯离子的更易离去一致, 即溴离子更易离去, 催化反应中间体更易闭环生成环状碳酸酯; 相反, 氯离子不易离去, 催化反应中间体不易闭环, 更倾向于生成聚碳酸酯(图 1-44)。

图 1-44 异蝎型稀土金属配合物催化 CO_2 和环氧化物的反应Figure 1-44 Reactions of CO_2 and epoxides catalyzed by heteroscorpionate rare-earth metal complexes

2021 年, 姚英明课题组^[96]设计合成了一系列的由多齿二乙醇胺桥连双酚配体稳定的双核稀土金属配合物(Yb, Y, Sm, Nd, La)。同时, 采用一锅法的策略, 多齿二乙醇胺桥连双酚配体前体和三(环戊二烯基)稀土分别和醋酸锌以及二乙基锌、苯甲醇在四氢呋喃中反应得到一系列的异核稀土金属-锌配合物(**I-149~I-150**), 三个金属中心分别由醋酸基团和苄醇基团桥连。将上述合成的同核以及异核配合物作为 CO_2 和环氧化物环加成反应的催化剂。经过实验研究发现, 异核稀土金属-锌配合物的催化活性明显高于同核稀土金属配合物。在常温常压下, 加入四丁基溴化铵(TBAB), 可以高效催化单取代环氧化物和 CO_2 环加成反应, 转化率达 88%–96%, 反应的选择性达 99%以上。对于较难反应的双取代环氧化物, 提高温度到 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 在常压下反应 40 h, 转化率可达 40%–80%。以上实验结果证明了异核稀土金属-锌配合物具有显著的双金属协同效应(图 1-45)。

图 1-45 异核稀土金属-锌配合物催化 CO_2 和环氧化物转化为环状碳酸盐Figure 1-45 Conversion of CO_2 and epoxides into cyclic carbonates catalyzed by heteronuclear rare earth metal-zinc complexes

2022 年, 姚英明课题组^[97]设计合成了一系列的由邻苯二胺桥连三酚配体稳定的稀土金属配合物, 并将其作为催化 CO_2 和环氧环己烷交替共聚的催化剂。其中, 当配体的取代基 R 为位阻较大的叔丁基时, 得到中心金属为镧、铈以及钇的单核稀土金属配合物(**I-151~I-153**); 而当配体的取代基 R 为位阻较小的甲基以及氯取代基时, 则得到中心金属为铈的双核稀土金属配合物(**I-154~I-155**)。同时, 将单核稀土金属配合物镧(**I-151**)和铈(**I-152**)与等当量的苯甲醇反应, 生成相对应的和苯甲醇配位的双核稀土金属配合物。实验结果表明, 在 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 2.0 MPa 的 CO_2 压力下, 单核稀土金属铈配合物(**I-152**)作为单组分催化剂催化 CO_2 和环氧环己烷共聚的活性很差, 而在加入等当量的苯甲醇作为共聚反应的助催化剂时, 其催化活性显著提高(高达 86%), 聚碳酸酯的选择性可达 99% 以上。并且, 和苯甲醇配位的双核稀土金属配合物作为单组分催化剂与该单核稀土金属配合物(**I-152**)与苯甲醇组成的双组分催化体系具有相同的活性和选择性。这证明了在共聚过程中原位生成了和苯甲醇配位的双核稀土金属配合物。基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF)分析证实了聚碳酸酯的末端基团为苄氧基和氢基。核磁氢谱监测表明 CO_2 的插入是聚合物链生长的第一步(图 1-46)。

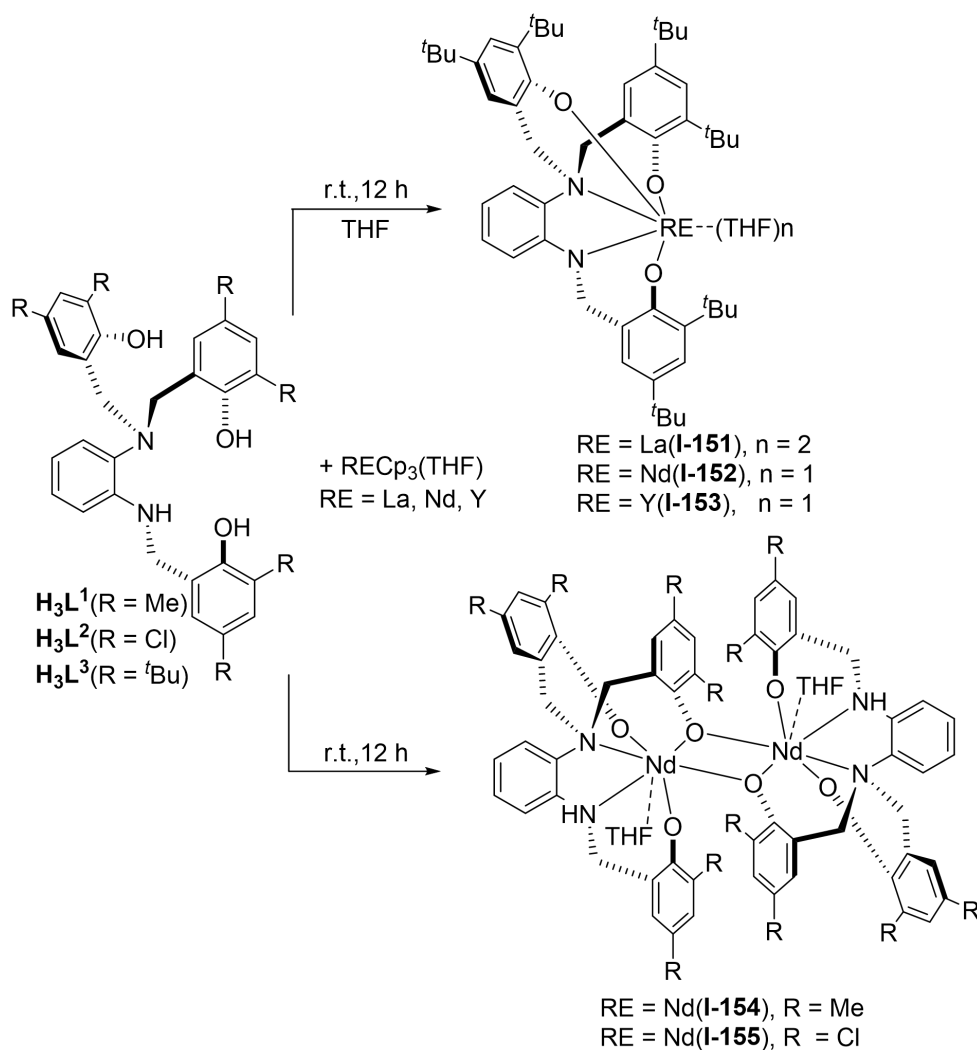


图 1-46 由邻苯二胺桥连三(酚)配体稳定的稀土金属配合物的合成

Figure 1-46 Synthesis of rare-earth metal complexes stabilized by *o*-phenylenediamine-bridged tris(phenolate) ligand

2022 年, 姚英明课题组^[98]采用一锅法合成策略利用邻苯二胺桥连三酚配体前体和三(环戊二烯基)钕在四氢呋喃中室温反应 24 h 之后, 再加入二乙基锌和两当量的含有不同取代基的苯甲醇, 50 °C 下反应 48 h 之后分离得到一系列的由邻苯二胺桥连三(酚)配体稳定的钕-锌-钕(Nd-Zn-Nd)三核异金属配合物, 并将其用作 CO₂ 和环氧环己烷共聚反应的催化剂。其中, 当配体的苯环骨架中的取代基为吸电子的氯离子以及苯甲醇的对位取代基为吸电子的三氟甲基时(**I-156**), 合成的异核金属配合物的催化活性最高, 在 90 °C, 2.0 MPa 的 CO₂ 压力下, 可以催化得到完全交替共聚的聚碳酸酯, 反应的选择性可达 99%, 且催化剂最大周转频率达 5640 h⁻¹。根据动力学研究发现, 反应速率和单体以及催化剂浓度呈一级线性关系, 和 CO₂ 的浓度呈零级线性关系(图 1-47)。

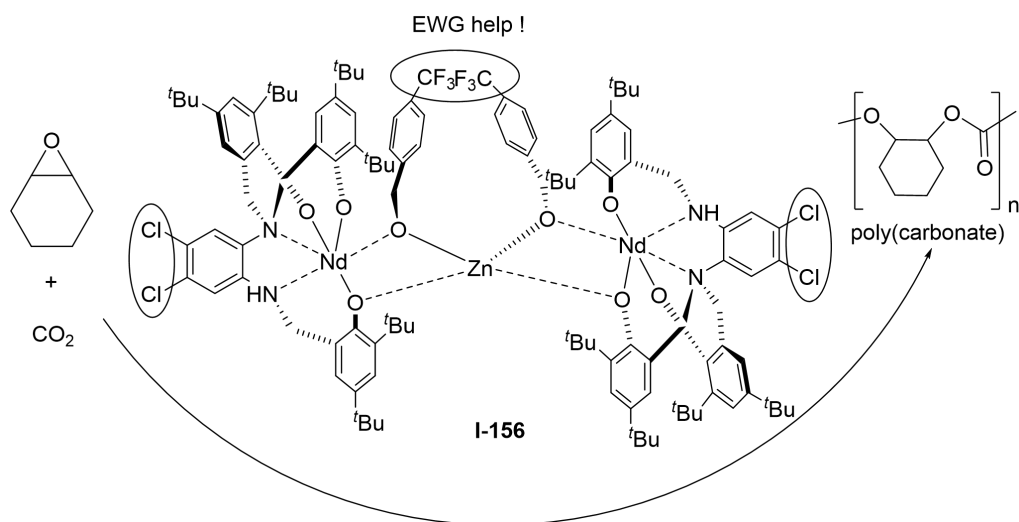
图 1-47 异金属钕-锌配合物催化环氧环己烷(CHO)和 CO_2 的开环共聚

Figure 1-47 Ring-opening copolymerization of cyclohexene oxide (CHO) and CO_2 catalyzed by a heterometallic neodymium-zinc complex

2023 年, 姚英明课题组^[99]利用邻苯二胺桥连三酚配体前体和三(环戊二烯基)稀土以及无水醋酸钴一锅法在无水四氢呋喃中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌反应 12 h 后, 得到一系列异核稀土(III)-钴(II)金属配合物(**I-157~I-160**)。从单晶结构中, 可以看出这四个配合物均含有两个三价稀土离子和两个二价钴离子, 一个多齿配体分别和一个三价稀土离子和一个二价钴离子配位, 四个醋酸基团以两种配位模式桥连两个三价稀土离子, 其中两个以 $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ 的模式与稀土离子配位, 另外两个以 $\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$ 的模式与稀土离子螯合。经实验研究发现, 这四个配合物均能高效催化 CO_2 和环氧环己烷共聚, 催化剂周转次数达到 440, 对反应的选择性达 99% 以上, 这可能是 RE(III)和 Co(II)离子之间的双金属协同效应导致的。基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF)分析证实了 CO_2 和环氧环己烷是交替共聚, 且醋酸基团是起始基团。根据动力学研究发现, 反应速率和单体以及催化剂浓度呈一级线性关系, 并确定了环氧化物的开环是共聚反应的决速步(图 1-48)。

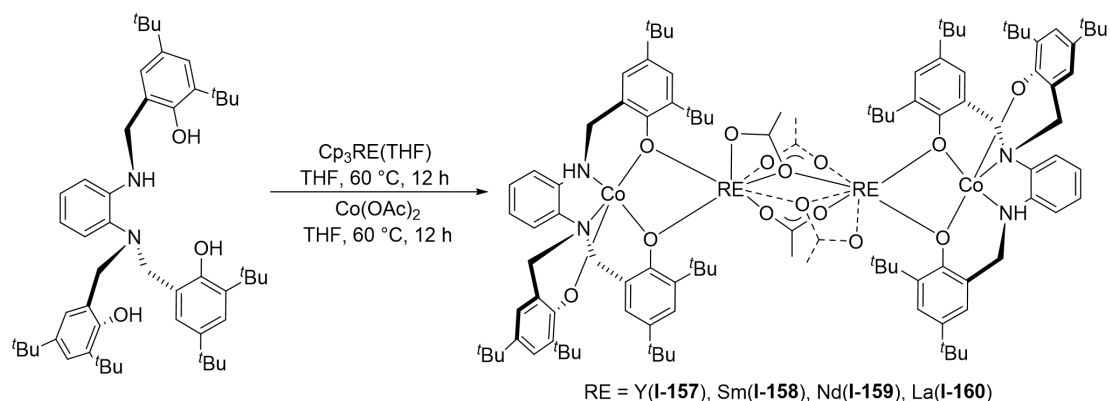
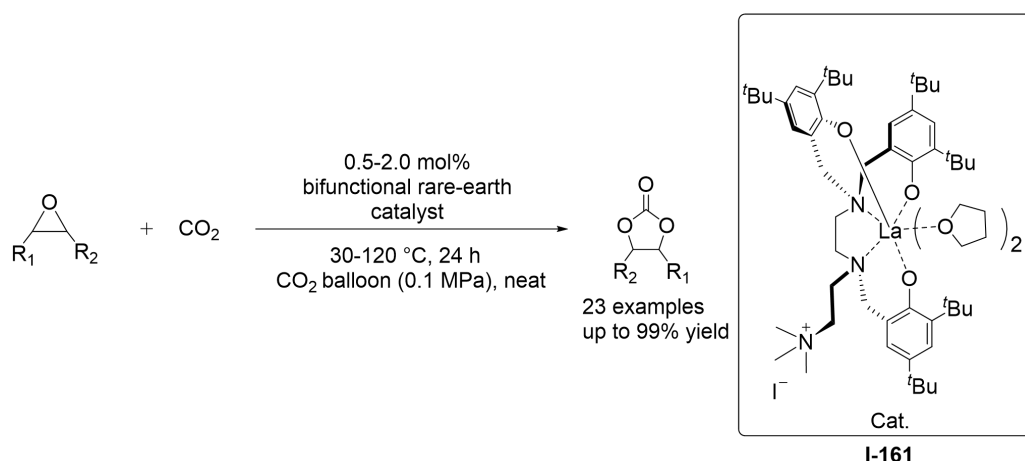


图 1-48 异核稀土(III)-钴(II)金属配合物的合成

Figure 1-48 Synthesis of heterometallic rare earth(III)-cobalt(II) complexes

2024 年, 姚英明课题组^[100]设计合成了 8 种含季铵盐侧臂的氨基桥连三酚配体稳定的两性离子稀土金属配合物, 并将其用作催化 CO_2 和环氧化物环加成反应的单组分催化剂。经过实验研究发现, 其催化活性明显高于同组之前报道过的配合物和季铵盐组成的双组分催化剂。并且催化剂的催化活性和配合物的结构有关, 不同的卤素离子和稀土金属中心是影响催化剂活性的两个关键因素。通过实验结果的比较, 含碘阴离子的镧系配合物(**I-161**)催化该反应的活性最高。在 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 MPa 的 CO_2 压力下, 该催化剂可以高效的催化 18 个单取代环氧化物和 CO_2 的环加成反应, 产率可以达到 55%–99%, 反应的选择性可以达到 99% 以上。对于 6 个双取代的环氧化物, 则只需要升高温度($60\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$), 以及提高催化剂的负载量($2\text{ mol}\%$)就能达到较高的产率, 不需要升高 CO_2 压力(图 1-49)。

图 1-49 含胺基桥连三(酚)配体的稀土金属配合物催化 CO_2 与环氧化物的环加成反应Figure 1-49 Cycloaddition reactions of epoxides and CO_2 catalyzed by a rare-earth metal complex bearing amino-bridged tris(phenolato) ligands

1.5 课题设计思路

吡啶杂环因其具有富电子特性, 易于进行化学修饰, 能够引入多种官能化基团, 从而优化配体的性能。此外, 吡啶能够以多种配位模式与金属元素结合, 这种多样性不仅影响配合物的空间位阻, 还能调节其电子特性, 进而显著改变其反应活性。

吡啶基稀土金属配合物种类繁多, 并且展现出独特的催化性能, 尤其在有机

合成和催化反应中具有重要应用。这类配合物的高效催化活性主要归因于稀土金属的高反应性以及吡唑配体的电子效应和空间效应。它们在C-H键活化、不对称催化等领域表现优异，为开发新型高效催化剂提供了广阔的研究空间。

基于吡唑杂环以及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-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基吡唑配体前体。在无水无氧的手套箱中，将该配体前体和等当量的稀土金属三烷基配合物 $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ 进行配位反应得到一系列的吡唑基稀土金属烷基配合物。同时，通过多种表征手段如：核磁共振氢谱、碳谱、红外光谱、元素分析以及 X-射线单晶衍射等，确定该系列配合物的结构，并研究了该双官能团化吡唑配体和稀土金属的配位模式。

此外，本课题拟利用该系列吡唑基稀土金属烷基配合物作为催化 CO_2 和环氧化物环加成反应的催化剂，从助催化剂的种类、催化剂的种类、反应时间、反应温度、反应压力以及催化剂负载量这几个方面深入研究其催化性能，并筛选出最优反应条件，进行催化底物的扩展(图 1-50)。同时，基于文献调研，提出了一个可能的催化反应循环机理。

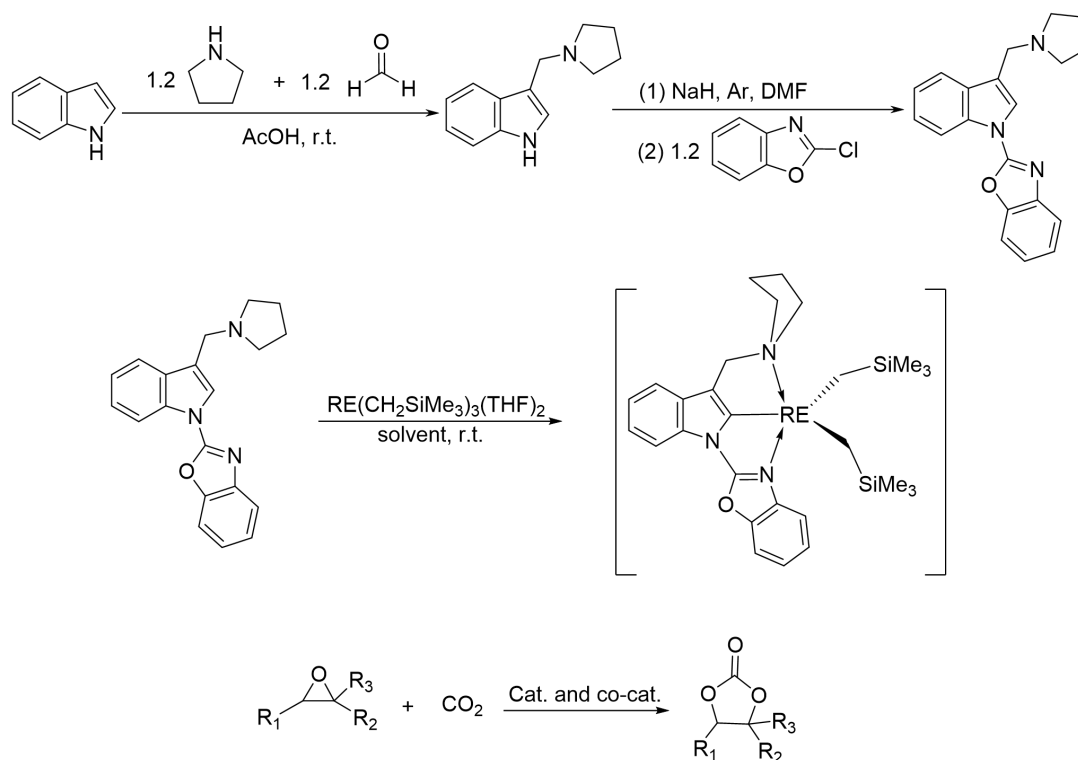


图 1-50 课题设计思路

Figure 1-50 Design ideas for subjects

第2章 1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基-2-吡啶基 双核稀土金属烷基配合物的合成及表征

2.1 引言

鉴于以上的文献调研，吡啶基配体和稀土金属具有丰富的配位模式，且双核稀土金属配合物由于具有双金属协同效应^[102-103]，表现出独特且优异的催化性能，从而引起化学家们的广泛关注^[104-106]。近些年来，有关双核稀土金属配合物的报道越来越多，2020年，王绍武课题组报道了一例由氮原子桥连双吡咯基配体稳定的双核稀土金属配合物，研究发现其可以作为高效催化 ϵ -己内酯开环聚合的单一组分催化剂^[107]。

本章利用吡啶作为骨架，在吡啶环的1-位和3-位引入不同的取代基对其进行修饰，合成了大位阻的1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基吡啶配体前体，利用2-吡啶 C-H 易活化的特性，将该配体前体和稀土金属三烷基配合物进行反应，得到一系列的新型双核稀土金属烷基配合物。

2.2 实验部分

2.2.1 主要药品

实验过程中所使用到的溶剂(如正己烷，甲苯以及四氢呋喃等)，在使用之前均需要加入钠丝浸泡除水，且要使用二苯甲酮作为显色剂，再在氩气的保护下加热回流到特定的颜色(正己烷呈现墨绿色，甲苯以及四氢呋喃呈现紫黑色)，氯苯在使用前用CaH₂浸泡，并加热回流三天后才可使用。所用到的氘代试剂CDCl₃使用前先用4A分子筛浸泡干燥除水；C₆D₆先用钾钠合金干燥24 h，再减压蒸馏除水后带入手套箱中存放。DMF使用前需加入CaH₂干燥浸泡数天。所有对水氧敏感的化合物均在高纯氩气下，使用标准的Schlenk技术合成，严格排除空气和水分，或在充满纯氩气的手套箱中进行。LiCH₂SiMe₃^[108]、RECl₃^[109]、RE(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂^[110](其中RE = Y, Er, Yb等)等，均根据文献方法制备。除特别注明外，合成配体前体时所使用到的药品如吡啶、2-氯苯并噁唑、甲醛、四氢吡咯、无水硫酸钠、氯甲基三甲基硅烷、浓盐酸、金属锂均为分析纯，可直接使用。

2.2.2 实验仪器

化合物的 ^1H NMR 和 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 表征数据由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生产的 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 1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基吡啶配体前体 (1-(2- $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}$)-3-(*N*- $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCH}_2$) $\text{C}_8\text{H}_4\text{NH}$)的合成与表征

(1) 3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基吡啶的合成与表征

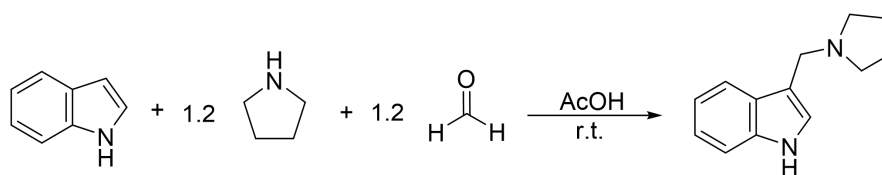
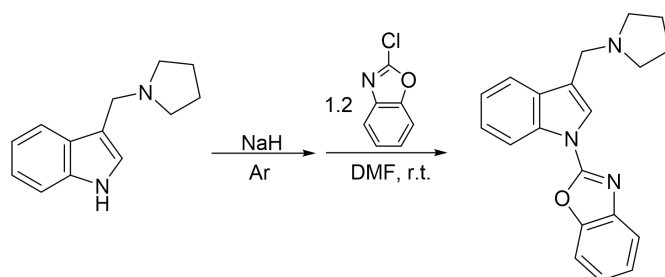


图2-1 3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基吡啶的合成

Figure 2-1 Synthesis of the 3-(*N*-pyrrolidinyl)methylene indole

称取吡啶(50 mmol, 5.86 g)加入到干燥洁净的 250 mL 圆底烧瓶中。在冰水浴下, 加入 150 mL 的乙酸, 充分搅拌均匀。缓慢加入四氢吡咯(60 mmol, 4.27 g), 搅拌约 15 min 后, 加入甲醛溶液(4.87 g, 37%), 撤去冰水浴, 室温反应过夜。反应体系中过量的乙酸用氢氧化钠中和。用乙酸乙酯萃取产物, 再用饱和食盐水洗涤有机相, 无水硫酸钠干燥, 溶剂在真空下减压除去。经重结晶后得到的 3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基吡啶为白色固体, 产率为 95%, 如图 2-1 所示。产物经核磁共振氢谱、碳谱表征、红外光谱和高分辨质谱分析的表征。

Colourless crystals, M. P.: 135-137 °C. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 2799, 2362, 1649, 1446, 1351, 1243, 1117, 1046, 1020, 861, 819, 740, 580. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm) δ 9.19 (s, 1H, NH), 7.66 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.18 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.12 (dd, $J_1 = 7.4$ Hz, $J_2 = 7.2$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.06 (dd, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 7.2$ Hz, 1H, Ar-*H*), 6.91 (s, 1H, 2-indole-*H*), 3.82 (s, 2H), 2.60 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 1.75-1.72 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm) δ : 136.19, 127.83, 124.01, 121.69, 119.26, 119.01, 112.99, 111.29, 54.15, 50.34, 23.58. HRMS (ESI) m/z calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2[\text{M}+\text{H}]^+$: 201.1386, Found: 201.1383.

(2) 1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基吲哚配体前体的合成与表征图2-2 1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基吲哚的合成Figure 2-2 Synthesis of the 1-(2-benzoxazolyl)-3-(*N*-pyrrolidinyl)methylene indole

将 3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基吲哚(30 mmol, 6.0 g)加入盛有 50 mL DMF 的二颈烧瓶中。在氩气气氛中, 加入 NaH(40 mmol, 2 g), 搅拌混合物 4 h 后, 加入 2-氯苯并噁唑(36 mmol, 5.5 g), 室温反应 2 h。加水淬灭反应, 产物先用乙酸乙酯萃取, 然后再用饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 在真空下减压除去溶剂得到粗产物。粗产物用石油醚:乙酸乙酯(5:1)作为洗脱剂进行柱层析纯化, 得到的 1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基吲哚配体前体(8.8 g)为白色固体, 收率为 92%, 如图 2-2 所示。产物经核磁氢谱、碳谱表征、红外光谱和高分辨质谱分析的表征。

Colourless crystals, M. P.: 105-107 °C. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3051, 2954, 2782, 2367, 1636, 1567, 1453, 1406, 1347, 1298, 1256, 1135, 1051, 991, 859, 801, 740, 585. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm) δ : 8.75 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-*H*), 8.04 (s, 1H, 2-indole-*H*), 7.98 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.89 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.74 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.65 (dd, $J_1 = 7.9$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.57-7.49 (m, 3H, Ar-*H*), 4.07 (s, 2H), 2.84 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H), 2.04-2.02 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm) δ : 154.77, 148.48, 141.68, 135.06, 130.24, 124.84, 124.71, 123.43, 122.89, 122.82, 120.26, 120.02, 118.77, 114.59, 109.87, 54.41, 50.61, 23.68. HRMS (ESI) m/z calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}[\text{M}+\text{H}]^+$: 318.1601, Found: 318.1597.

2.2.4 1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基-2-吲哚基双核稀土金属烷基配合物的合成与表征

如图 2-3 所示, 在手套箱中, 将 $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$)与 1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基吲哚配体前体



2.2.4.1 $\{[1-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NO})-3-(N-\text{C}_4\text{H}_8\text{NCH}_2)\text{C}_8\text{H}_4\text{N}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (1)的合成与表征

Yellow crystals, M. P. (sealed): 164-166 °C under Ar. IR (KBr pellets, cm⁻¹): ν 3142, 3050, 3010, 2988, 2963, 2889, 2809, 2777, 2750, 2645, 2554, 2367, 2210, 1638, 1578, 1592, 1546, 1495, 1457, 1436, 1397, 1347, 1323, 1311, 1275, 1238, 1177, 1143, 1002, 991, 950, 925, 905, 859, 774, 754, 745, 738. ¹H NMR (500 MHz, D₆D₆, 298K, ppm) δ 8.40 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.28 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.22-8.20 (m, 1H), 7.41-7.39 (m, 1H), 7.33-7.30 (m, 1H), 7.26-7.21 (m, 4H), 7.06-6.97 (m, 4H), 6.89 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.66 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 6.57 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 4.44 (d, *J* = 13.0 Hz, 1H), 3.85 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 3.73 (d, *J* = 13.0 Hz, 1H), 3.63 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 2.92 (s, 3H), 1.67-1.62 (m, 5H), 1.29-1.23 (m, 8H), -0.08 (s, 9H), -0.13 (s, 18H), -0.14 (s, 9H), -0.48 (d, *J* = 18.6 Hz, 3H), -0.77 (s, 2H), -1.46 (d, *J* = 11.8 Hz, 3H). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, Toluene-*d*₈, 248K, ppm) δ 184.13, 184.06, 183.97, 183.90, 180.83, 180.72, 180.64, 180.57, 162.63, 161.72, 149.16, 148.81, 139.34, 139.01, 138.19, 137.91, 135.52, 134.43, 133.24, 133.16, 132.77, 126.57, 125.81, 124.30, 124.01,

123.87, 123.17, 122.75, 118.96, 118.64, 117.45, 114.31, 113.69, 113.28, 110.94, 110.23, 57.36, 56.25, 55.79, 55.02, 54.14, 53.37, 39.43, 39.13, 38.32, 38.00, 36.97, 36.66, 36.19, 35.91, 4.44, 4.29, 4.14, 4.11. Anal. Calc. For $C_{56}H_{80}N_6O_2Si_4Y_2$: C, 58.01; H, 6.96; N, 7.25; Found: C, 58.03; H, 7.01; N, 7.21.

2.2.4.2 $\{[1-(2-C_7H_4NO)-3-(N-C_4H_8NCH_2)C_8H_4N]Er(CH_2SiMe_3)_2\}_2$ (2) 的合成与表征

在无水无氧的手套箱中，将 $Er(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (1.5 mmol, 0.86 g) 和 $1-(2-C_7H_4NO)-3-(N-C_4H_8NCH_2)C_8H_5N$ (1.5 mmol, 0.48 g) 加入到 10 mL 的正己烷中，室温下搅拌反应 0.5 h，反应结束后真空抽干溶剂，粗产物用 4 mL 甲苯和 12 mL 正己烷提取。提取液迅速放入冰箱冷冻层， $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻数天，以 55% 的产率得到橙黄色晶体。

Orange yellow crystals, M. P. (sealed): $145-147\text{ }^{\circ}\text{C}$ under Ar. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3144, 3059, 3018, 2980, 2953, 2880, 2802, 2777, 2755, 2640, 2550, 2366, 2210, 1636, 1573, 1598, 1543, 1495, 1457, 1430, 1391, 1347, 1323, 1311, 1273, 1230, 1177, 1141, 991, 944, 925, 905, 851, 772, 759, 749, 735. Anal. Calc. for $C_{56}H_{80}N_6O_2Si_4Er_2$: C, 51.10; H, 6.13; N, 6.39; Found: C, 51.18; H, 6.17; N, 6.32.

2.2.4.3 $\{[1-(2-C_7H_4NO)-3-(N-C_4H_8NCH_2)C_8H_4N]Yb(CH_2SiMe_3)_2\}_2$ (3) 的合成与表征

在无水无氧的手套箱中，将 $Yb(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (1.5 mmol, 0.87 g) 和 $1-(2-C_7H_4NO)-3-(N-C_4H_8NCH_2)C_8H_5N$ (1.5 mmol, 0.48 g) 加入到 10 mL 的正己烷中，室温下搅拌反应 0.5 h，反应结束后真空抽干溶剂，粗产物用 4 mL 甲苯和 12 mL 正己烷提取。提取液迅速放入冰箱冷冻层， $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻数天，以 60% 的产率得到暗红色晶体。

Dark red crystal, M. P. (sealed): $149-151\text{ }^{\circ}\text{C}$ under Ar. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3149, 3052, 3010, 2984, 2953, 2882, 2802, 2771, 2751, 2646, 2559, 2366, 2216, 1633, 1576, 1598, 1543, 1492, 1453, 1433, 1397, 1342, 1321, 1310, 1278, 1230, 1170, 1144, 993, 944, 920, 907, 855, 773, 754, 743, 735. Anal. Calc. for $C_{56}H_{80}N_6O_2Si_4Yb_2$: C, 50.66; H, 6.07; N, 6.33; Found: C, 50.62; H, 6.14; N, 6.30.

2.2.4.4 $\{[1-(2-C_7H_4NO)-3-(N-C_4H_8NCH_2)C_8H_4N]Lu(CH_2SiMe_3)_2\}_2$ (4) 的合成与表征

在无水无氧的手套箱中，将 $\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ (1.5 mmol, 0.87 g) 和 1-(2- $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}$)-3-($\text{N-C}_4\text{H}_8\text{NCH}_2$) $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$ (1.5 mmol, 0.48 g) 加入到 10 mL 的正己烷中，室温下搅拌反应 0.5 h，反应结束后真空抽干溶剂，粗产物用 4 mL 甲苯和 12 mL 正己烷提取。提取液迅速放入冰箱冷冻层， $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冷冻数天，以 62% 的产率得到黄色晶体。

Yellow crystals, M. P. (sealed): $155\text{--}157\text{ }^\circ\text{C}$ under Ar. IR (KBr pellets, cm^{-1}): ν 3135, 3057, 3017, 2980, 2955, 2880, 2809, 2773, 2758, 2646, 2550, 2369, 2214, 1630, 1576, 1594, 1546, 1498, 1457, 1432, 1392, 1342, 1322, 1315, 1274, 1237, 1172, 1146, 998, 949, 926, 908, 858, 777, 766, 759, 744, 735. ^1H NMR (500 MHz, D_6D_6 , 298K, ppm) δ 8.39 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 1H), 8.35 (d, $J = 7.8\text{ Hz}$, 1H), 8.27 (d, $J = 7.9\text{ Hz}$, 1H), 7.40 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 1H), 7.33-7.27 (m, 4H), 7.10-7.07 (m, 1H), 7.03-7.00 (m, 2H), 6.91-6.88 (m, 1H), 6.80-6.79 (m, 1H), 6.65-6.62 (m, 1H), 6.57-6.53 (m, 1H), 6.49-6.41 (m, 1H), 4.27 (d, $J = 12.9\text{ Hz}$, 1H), 3.97 (d, $J = 14.1\text{ Hz}$, 1H), 3.81 (d, $J = 12.9\text{ Hz}$, 1H), 3.68 (d, $J = 14.2\text{ Hz}$, 1H), 3.31-3.27 (m, 2H), 3.06 (s, 2H), 2.94-2.86 (m, 6H), 1.89-1.85 (m, 1H), 1.64-1.60 (m, 5H), -0.02 (s, 9H), -0.15 (s, 9H), -0.17 (s, 9H), -0.28 (s, 9H), -0.36 – -0.45 (m, 2H), -0.90 (q, $J = 11.6, 11.0\text{ Hz}$, 2H), -1.15 (d, $J = 11.3\text{ Hz}$, 1H), -1.63 (d, $J = 11.4\text{ Hz}$, 1H), -1.72 (d, $J = 11.4\text{ Hz}$, 1H), -2.06 (d, $J = 10.9\text{ Hz}$, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, Toluene- d_8 , 248K, ppm) δ 190.62, 187.29, 162.77, 149.31, 149.09, 139.85, 139.67, 138.21, 138.05, 134.49, 134.36, 133.36, 133.18, 130.00, 126.61, 126.56, 124.26, 124.13, 123.81, 122.16, 118.99, 118.91, 118.57, 117.69, 116.88, 115.63, 114.50, 114.01, 110.98, 110.33, 55.39, 54.55, 53.87, 53.65, 51.25, 43.13, 41.33, 40.86, 39.94, 39.48, 4.99, 4.68, 4.32, 4.05. Anal. Calc. for $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}_4\text{Lu}_2$: C, 50.51; H, 6.06; N, 6.31; Found: C, 50.56; H, 6.08; N, 6.28.

2.3 结果与讨论

通过重结晶培养得到一系列配合物晶体，并将配合物晶体经元素分析、红外光谱表征，抗磁性的配合物 **1** 和 **4** 经核磁氢谱和碳谱表征。比较配体前体和配合物的核磁氢谱，发现吡啶配体前体的 2-位碳上的质子信号峰 ($\delta = 8.04\text{ ppm}$) 消失，这表明在反应过程中发生了 $sp^2\text{C-H}$ 键活化，成功构建了金属-碳键 ($\text{C}_{2\text{-Ind-M}}$)。从配合物 **1** 和 **4** 的核磁碳谱中，可以发现吡啶基配体的 2-位碳信号峰化学位移分别

在 180 ppm 和 190 ppm 左右, 小于本课题组之前报道的含 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-咪唑基双核稀土金属烷基配合物^[58]的 2-位碳信号峰化学位移, 这表明咪唑 1,3-位取代基的不同, 导致配合物的空间位阻和电子效应不同, 咪唑 2-位碳的信号峰化学位移也有所差别。

同时, 将配合物的晶体用 X-射线单晶衍射确定其结构, 并研究 1-(2-苯并噻唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基咪唑配体前体与稀土金属的成键方式。

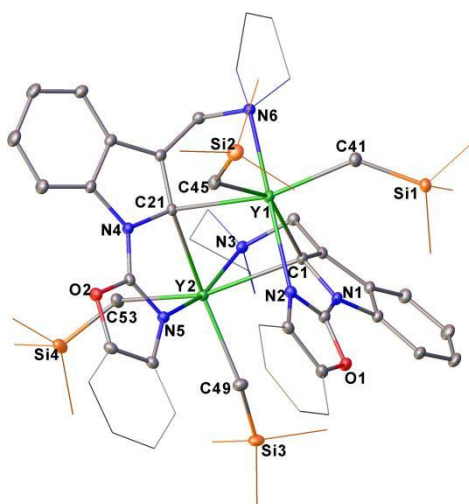


图 2-4 配合物 **1** 的晶体结构图 (以 50%的椭球率显示, 结构中 H 原子省略)

Figure 2-4 Olex diagram of **1** (thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level, H atoms are omitted for clarity)

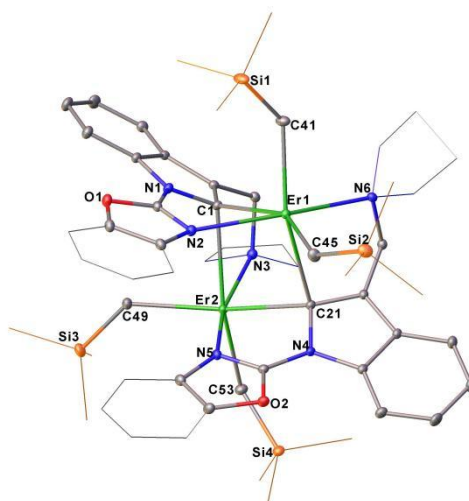


图 2-5 配合物 **2** 的晶体结构图 (以 50%的椭球率显示, 结构中 H 原子省略)

Figure 2-5 Olex diagram of **2** (thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level, H atoms are omitted for clarity)

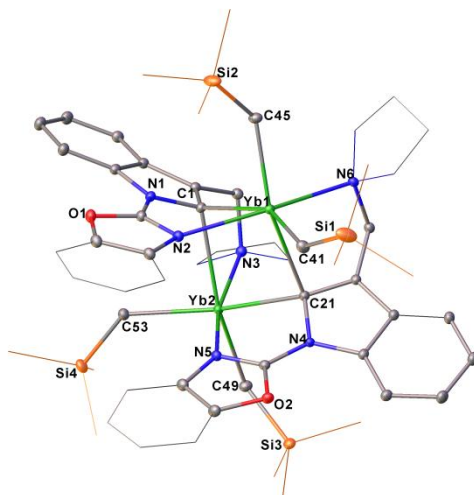


图 2-6 配合物 **3** 的晶体结构图(以 50%的椭球率显示, 结构中 H 原子省略)

Figure 2-6 Olex diagram of **3** (thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level, H atoms are omitted for clarity)

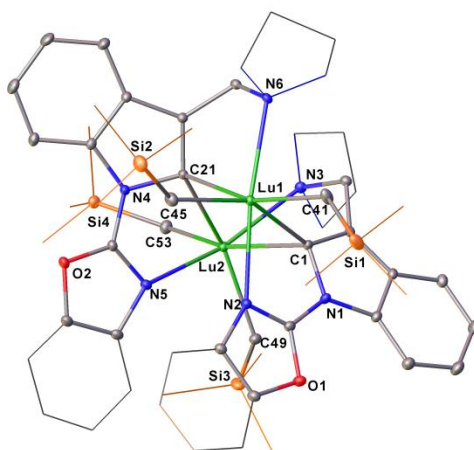


图 2-7 配合物 **4** 的晶体结构图(以 50%的椭球率显示, 结构中 H 原子省略)

Figure 2-7 Olex diagram of **4** (thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level, H atoms are omitted for clarity)

如图 2-4、2-5、2-6、2-7 所示, 通过 X-射线单晶衍射解析表明, 该系列配合物的空间群均为 $C2/c$, 属单斜晶系, 且均为双核稀土金属烷基配合物。配合物 **1-4** 配体中咪唑基骨架 2-位 C_{sp^2} -H 键均被活化, 成功构建了 $RE-C_{sp^2}$ 键, 两个咪唑基配体骨架均以 $\mu-\eta^1:(\mu-\eta^1:\eta^1):\eta^1$ 的方式桥连两个稀土金属, 形成双金属中心的结构, 两个配体前体的咪唑 2-位碳原子和两个稀土金属离子构成了一个扭曲四边形的结构。咪唑 1-位的苯并噁唑基和 3-位的四氢吡咯基上 N 原子分别与两个金

属中心形成配位键。稀土金属中心各连接有两个三甲基硅基亚甲基基团 ($-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$), 形成一个双核双配体的四烷基稀土金属配合物。每个金属中心形成六配位的变形八面体构型, 稀土金属配合物 **1-4** 的主要键长键角如表 2-1 所示。

表 2-1 配合物 **1-4** 的主要键长键角比较

Table 2-1 The selected bond length (Å) and bond angle (°) of complexes 1, 2, 3, 4				
	1-Y	2-Er	3-Yb	4-Lu
RE-N2	2.513(4)	2.497(3)	2.488(4)	2.461(6)
RE-N6	2.573(4)	2.553(3)	2.557(4)	2.526(5)
RE-C21	2.696(5)	2.675(3)	2.655(4)	2.652(7)
RE-C1	2.615(5)	2.602(3)	2.583(5)	2.545(7)
RE-C45	2.410(5)	2.378(4)	2.352(5)	2.330(8)
RE-C41	2.394(6)	2.373(4)	2.369(5)	2.354(8)
N2-RE-C21	101.78(15)	102.27(10)	102.60(13)	102.5(2)
N2-RE-C1	66.05(15)	66.46(10)	67.09(14)	67.1(2)
N6-RE-N2	164.73(14)	165.59(9)	166.37(12)	166.33(19)
N6-RE-C21	72.33(15)	72.61(9)	72.90(13)	73.13(19)
N6-RE-C1	98.92(15)	99.28(10)	99.38(13)	99.3(2)
C1-RE-C21	82.48(15)	82.48(10)	82.67(14)	82.4(2)
C45-RE-N2	91.01(18)	88.43(13)	88.41(18)	88.7(3)
C45-RE-N6	102.20(18)	104.62(13)	104.11(17)	103.9(3)
C41-RE-C21	161.55(19)	159.19(13)	158.98(17)	159.3(3)
C41-RE-C1	97.85(19)	93.01(14)	92.07(18)	92.6(3)
C41-RE-N2	95.11(18)	94.37(13)	93.92(18)	93.8(3)
C41-RE-N6	89.46(19)	88.22(12)	88.02(17)	88.0(3)
C45-RE-C21	84.43(18)	88.12(14)	88.22(18)	88.6(3)
C45-RE-C1	150.41(19)	150.35(13)	151.03(17)	151.4(3)
C41-RE-C45	102.8(2)	104.90(17)	105.3(2)	104.6(3)

从表中的键长键角数据中可以看出, 配合物 **1-4** 的 RE-C_{sp2} 中 Y-C(1)的键长为 2.615(5) Å, Er-C(1)的键长为 2.602(3) Å, Yb-C(1)的键长为 2.583(5) Å, Lu-C(1)

的键长为 2.545(7) Å, 键长由 Y, Er, Yb, Lu 的顺序呈现逐渐减小的趋势。同样如此, 配合物 **1-4** 的 RE-C_{sp2} 中 Y-C(21) 的键长为 2.696(5) Å, Er-C(21) 的键长为 2.675(3) Å, Yb-C(21) 的键长为 2.655(4) Å, Lu-C(21) 的键长为 2.652(7) Å, 键长也是由 Y, Er, Yb, Lu 的顺序呈现逐渐减小的趋势。由此可以看出, 随着稀土金属离子半径的逐渐减小(Y³⁺ > Er³⁺ > Yb³⁺ > Lu³⁺), 该系列的双核吡啶基稀土金属烷基配合物的 RE-C_{sp2} 键键长也呈现出减小的趋势, 这一现象符合镧系收缩规则。其中, 本文 Y-C(1), Er-C(1), Yb-C(1) 和 Lu-C(1) 的键长为 2.615(5) Å、2.602(3) Å、2.583(5) Å、2.545(7) Å, 和王绍武教授课题组之前报道的含 1-(2-吡啶基)-3-(2-苯并噻唑基)-2-吡啶基双核稀土金属烷基配合物^[58]中的 Y-C(1), Er-C(1), Yb-C(1) 和 Lu-C(1) 的键长 2.605(9) Å、2.593(6) Å、2.581(5) Å、2.540(10) Å 相比较长; 同时和该课题组之前报道的含 1-(2-吡啶基)-3-(1-甲基苯并咪唑基)吡啶基双核稀土金属烷基配合物^[11]中的 Y-C(1), Er-C(1), Yb-C(1) 和 Lu-C(1) 的键长 2.702(13) Å、2.708(6) Å、2.728(6) Å、2.742(5) Å 相比较短, 这个结果表明吡啶 1,3-位取代基的不同, 给配合物带来了不同的空间位阻和电子效应, 并会对键长有所影响。

2.4 本章小结

本文以吡啶、四氢吡咯、甲醛为原料, 通过曼尼希反应, 以95%的高产率生成3-(N-四氢吡咯基)亚甲基吡啶化合物。在DMF中, 3-(N-四氢吡咯基)亚甲基吡啶先和NaH反应去氢后, 再和2-氯苯并噻唑通过亲核取代反应以92%的产率得到1-(2-苯并噻唑基)-3-(N-四氢吡咯基)亚甲基吡啶配体前体 HL (L = 1-(2-C₇H₄NO)-3-(N-C₄H₈NCH₂)C₈H₄N)。产物已通过¹H NMR, ¹³C{¹H} NMR和晶体结构的表征分析。将合成出来的配体前体HL与等当量稀土金属烷基化合物 RE(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ 在正己烷中反应, 合成了一系列新型1-(2-苯并噻唑基)-3-(N-四氢吡咯基)亚甲基吡啶基双核稀土烷基配合物 {[1-(2-C₇H₄NO)-3-(N-C₄H₈NCH₂)C₈H₄N]RE(CH₂SiMe₃)₂}₂ [RE = Y (**1**), Er (**2**), Yb(**3**), Lu(**4**)](图2-8)。这一系列的配合物均通过红外、元素分析以及X-射线单晶衍射等结构表征。其中抗磁性的配合物Y(**1**)、Lu(**4**)经过了核磁共振氢谱、碳谱表征。从配合物的单晶结构中我们可以分析得出, 其吡啶基配体前体的2-位C-H键均被活化, 成功构建了RE-C_{sp2}键, 吡啶2-位碳桥连两个金属中心。两个配体均以μ-η¹:(μ-η¹:η¹):η¹的键合模式与两个稀土金属成键, 形成双核四烷基的结构。

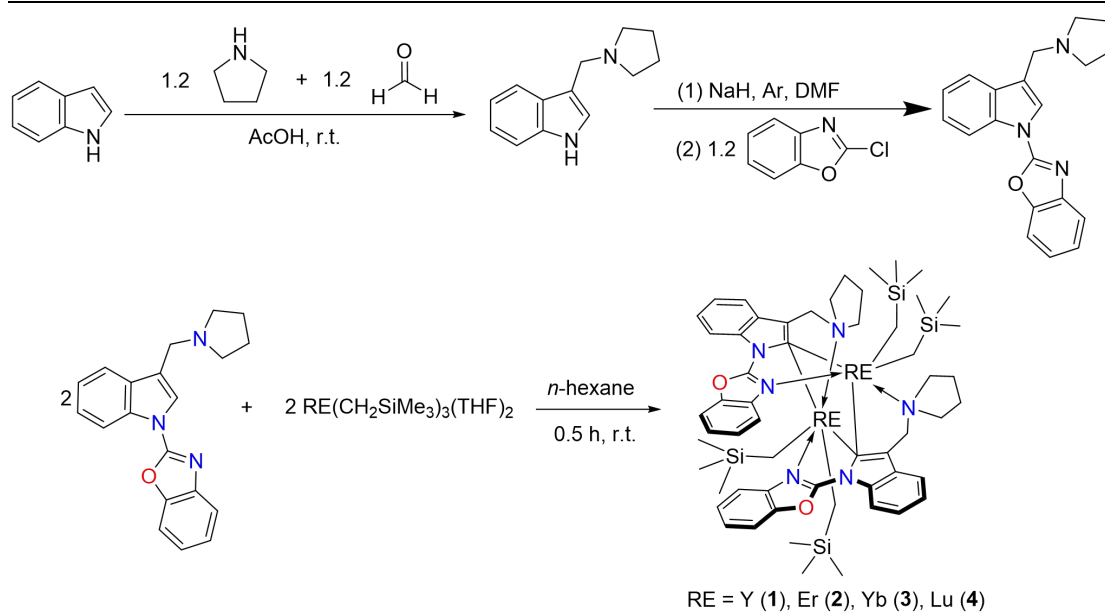


图 2-8 配体以及配合物的合成

Figure 2-8 Synthesis of the ligand and complexes

第3章 新型含1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基-2-吡啶基双核稀土金属烷基配合物催化环氧化物和CO₂环加成反应性能研究

3.1 引言

二氧化碳具有丰富和无毒的特性,是一种理想的C1资源。采用催化方法将CO₂与环氧化物反应合成环状碳酸酯或者高分子聚合物被认为是原子经济性好(100%原子利用率)、一种有潜在价值的利用CO₂的方法。目前,已开发出包括主族金属(如Al、Mg、Ca)、过渡金属(如Cr、Mn、Fe、Co、Zn)、杂双金属配合物(如Mg-Co)、稀土金属配合物以及稀土-杂金属配合物催化剂用于催化CO₂与环氧化物反应合成环状碳酸酯或高分子聚合物,但是以稀土金属配合物催化该反应存在反应时间长和反应温度、压力高等缺点。

本章中,我们将上述合成的一系列的新型双核稀土金属烷基配合物**1-4**作为CO₂和环氧化物环加成反应的催化剂,筛选出最优反应条件,并在最优反应条件下进行底物扩展。

3.2 实验部分

3.2.1 主要药品

所有的环氧化物在使用前均需要用CaH₂搅拌干燥72 h后,在氩气的保护下减压蒸馏后带入手套箱冰箱中低温保存。助催化剂(包括季铵盐类和咪唑及吡啶类离子液体)在使用前均需要重结晶,再接油泵抽24 h除去残留的水和溶剂之后带入手套箱中存放。实验中用的高纯CO₂气体(纯度≥99.999%)从宣城利源气业有限责任公司购入。

3.2.2 实验仪器

¹H NMR 和 ¹³C{¹H} NMR 表征使用德国布鲁克公司的 Bruker-AV 500 核磁共振仪进行测定。高分辨质谱(HRMS)数据在 Agilent 6220-TOF 型质谱仪上测定。

3.2.3 实验方法

3.2.3.1 常压(0.1 MPa)下合成环状碳酸酯的通用方法

在无水无氧的手套箱中,用分析天平准确称取催化剂、助催化剂以及环氧化物,并将其加入到带有磁力搅拌子的15 mL支口耐压瓶中。拧紧支口耐压瓶的旋塞,将其带出手套箱连接到双排管体系上,通入高纯CO₂气体,在金属浴中加热反应。当反应结束后,用一次性塑料吸管吸取少量粗产品,加入0.5 mL的CDCl₃进行¹H NMR表征。用乙酸乙酯萃取粗产物,将石油醚和乙酸乙酯按照1:10的体积比配制成洗脱剂,通过柱层析法分离提纯,得到纯产物。

3.2.3.2 高压下合成环状碳酸酯的通用方法

在无水无氧的手套箱中,用分析天平准确称取催化剂、助催化剂以及环氧化物,并将其加入到带有磁力搅拌子的15 mL石英管中。然后再将石英管装入配套的高压反应釜中,组装好高压反应釜,向釜中通入高纯CO₂气体至1.0 MPa,在70 °C下进行反应。当反应结束后,将高压釜中的CO₂气体排出,用一次性塑料吸管吸取少量粗产品,加入0.5 mL的CDCl₃进行¹H NMR表征。用乙酸乙酯萃取粗产物,将石油醚和乙酸乙酯按照1:10的体积比配制成洗脱剂,通过柱层析法分离提纯,得到纯产物(图3-1)。

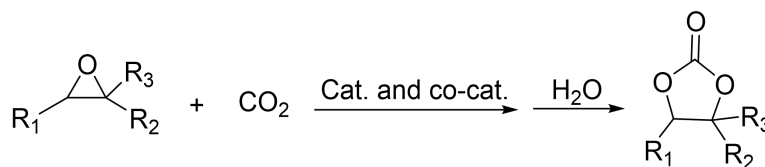


图 3-1 催化反应路线

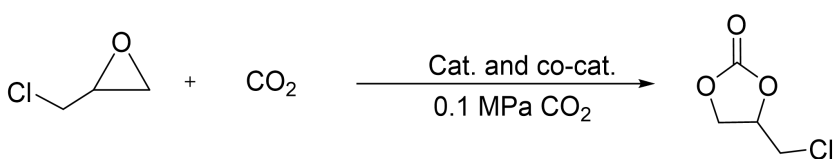
Figure 3-1 Catalytic reaction route

3.3 结果与讨论

3.3.1 季铵盐作助催化剂催化单取代环氧化物和CO₂环加成反应的条件优化

对所设计合成的新型含 1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基-2-吡啶基双核稀土金属烃基配合物 **1-4** 催化 CO₂ 和环氧化物的环加成反应的条件进行优化,以 1,2-环氧氯丙烷作为模板底物,在不同的条件下和 CO₂ 反应,通过实验探究了助催化剂的种类、催化剂的种类、催化剂的用量、反应温度以及反应时间对催化反应转化率的影响。

表 3-1 助催化剂对该反应的影响^aTable 3-1 Effect of co-catalyst on the reaction^a

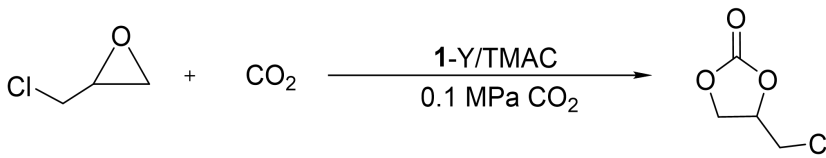
				
Entry	Cat.	Co-cat.	Time(h)	Conv.(%) ^b
1	1-Y	-	10	trace
2	1-Y	TBAB	10	20
3	1-Y	TBAI	10	50
4	1-Y	TBAC	10	35
5	1-Y	TMAC	10	80
6	1-Y	TMAB	10	59
7	1-Y	BTAB	10	71
8	1-Y	TOAB	10	66
9	1-Y	PPNCl	10	23
10	1-Y	DMAP	10	25
11 ^c	YC ₃	TMAC	10	14
12	-	TMAC	10	trace

^aConditions: n(Cat.) = 0.5 mol%, n(Co-cat.) = 2 mol%, n(ECH) = 2 mmol, temperature = 25 °C, solvent-free. ^bConversion of product and selectivity were determined by ¹H NMR spectroscopy. Selectivity for the cyclic carbonate product was all >99%. ^cUsing 1 mol% Cat., YC₃ = Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂.

表 3-1 是单取代环氧化物和 CO₂ 以季铵盐作为助催化剂，以配合物 1-Y 作为催化剂，在 0.1 MPa 的 CO₂ 压力下，室温反应 10 小时的反应转化率。其中，模板底物 1,2-环氧氯丙烷用量为 2 mmol，催化剂用量为 0.5 mol%，助催化剂用量为 2 mol%。从表 3-1，entry 1 的实验结果中，我们可以分析得出当反应体系不加入助催化剂，只加催化剂时，在 0.1 MPa 的 CO₂ 压力下，室温反应 10 h，反应的转化率基本为 0，说明没有助催化剂，环加成反应几乎不能进行。随后，我们继续筛选了不同的助催化剂，研究其对催化反应的影响。从表 3-1，entries 2-10 的实验结果中，我们通过比较发现：当只改变助催化剂的种类，其他反应条件不变时，用 TMAC 即四甲基氯化铵作为助催化剂，环加成反应的转化率为 80%，催化效果明显优于其他的季铵盐类助催化剂。因此，我们筛选出 TMAC 为反应

体系的助催化剂。当我们将稀土金属三烷基配合物 $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ 作为催化剂，在其他反应条件不变的情况下(Table 3-1, entry 11)，通过实验结果，我们发现它的催化活性很低，转化率仅有 14%。对比使用配合物 **1-Y** 做催化剂时高达 80% 的催化转化率，可以证明我们所设计合成的含 1,3-二取代咪唑基配体的双核稀土金属烷基配合物的优越性。同时，在其他反应条件不变的情况下，当我们在反应体系中只加入助催化剂 TMAC，不加入催化剂，即没有稀土金属中心参与下，催化反应几乎不能发生(Table 3-1, entry 12)。

表 3-2 反应温度和反应时间对该反应的影响^aTable 3-2 Effect of temperature and reaction time on the reaction^a

			
Entry	Temp.(°C)	Time(h)	Conv.(%) ^b
1	25	8	70
2	25	10	80
3	40	3	70
4	40	4	87
5	40	5	99
6	50	2	73
7	50	3	99
8	70	2	82
9	70	2.5	99

^aConditions: $n(\text{Cat.}) = 0.5 \text{ mol\%}$, $n(\text{Co-cat.}) = 2 \text{ mol\%}$, $n(\text{ECH}) = 2 \text{ mmol}$, solvent-free.

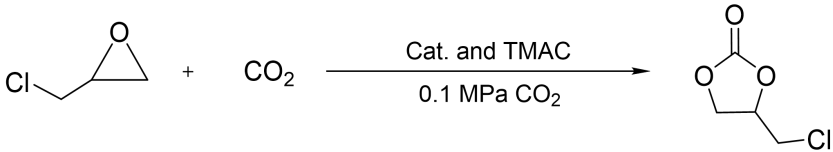
^bConversion of product and selectivity were determined by ^1H NMR spectroscopy. Selectivity for the cyclic carbonate product was all >99%.

表 3-2 是单取代环氧化物和 CO_2 以季铵盐 TMAC 作为助催化剂，以配合物 **1-Y** 作为催化剂，在 0.1 MPa 的 CO_2 压力下，不同的反应温度和反应时间下的转化率。其中，模板底物 1,2-环氧氯丙烷用量为 2 mmol，催化剂用量为 0.5 mol%，助催化剂用量为 2 mol%。

从表 3-2 的实验数据中，我们可以看出不同的反应温度和反应时间对该催化反应的活性影响很大。当反应温度为 25 °C 时，反应 10 h 的转化率为 80%；当我们将反应温度提高到 40 °C 时，其他反应条件不变，反应 3 h 后，转化率就能达

到 70%，延长时间到 5 h 时，反应的转化率能达到 99% 以上；再次提高反应温度到 50 °C 时，反应仅 3 h，反应的转化率就能达到 99% 以上；而当我们把反应温度提高到 70 °C 时，反应仅 2.5 h 时，反应的转化率就能达到 99% 以上，但是仅比反应温度为 50 °C 时，缩短了半小时。因此，我们选择 50 °C，3 h 作为该催化反应的温度和时间。

表 3-3 催化剂种类和用量对该反应的影响^aTable 3-3 Effect of catalyst types and the amount of catalyst on the reaction^a

			
Entry	Cat.	Time(h)	Conv.(%) ^b
1	1-Y	3	99
2	2-Er	3	96
3	3-Yb	3	85
4	3-Yb	4	99
5	4-Lu	3	75
6	4-Lu	5	99
7 ^c	1-Y	4	54

^aConditions: n(Cat.) = 0.5 mol%, n(Co-cat.) = 2 mol%, n(ECH) = 2 mmol, temperature = 50 °C, solvent-free. ^bConversion of product and selectivity were determined by ¹H NMR spectroscopy. Selectivity for the cyclic carbonate product was all >99%. ^cUsing 0.25 mol% Cat.

从表 3-3，entries 1-6 的实验数据中，我们可以看出当催化剂的种类不同时，催化反应体系的活性也有很大的差别。在其他的反应条件不变的情况下，当催化剂为配合物 **1-Y** 时，反应活性最高，催化反应的转化率可达 99% 以上；当催化剂为配合物 **2-Er** 时，催化活性次之，但催化反应的转化率也可达到 96%；当催化剂为配合物 **3-Yb** 时，催化活性下降较大，催化反应的转化率仅能达到 85%，延长反应时间到 4 h 时，催化反应的转化率才能达到 99% 以上；当催化剂为配合物 **4-Lu** 时，催化活性下降很大，催化反应的转化率仅能达到 75%，延长反应时间到 5 h 时，催化反应的转化率才能达到 99% 以上。相对于稀土金属钇来说，稀土金属铈、镱以及镱的催化反应活性更低，这是因为稀土金属钇较大的离子半径有利于底物与中心金属的相互作用($Y^{3+} > Er^{3+} > Yb^{3+} > Lu^{3+}$)。在其他的反应条件不

变的情况下，只降低催化剂 **1-Y** 的用量至 0.25 mol% 时，反应 4 h 后，催化反应的转化率仅 54%。因此，我们依旧选择催化剂用量为 0.5 mol% (Table 3-3, entry 7)。

从表 3-1 至表 3-3 的实验数据，我们筛选出以季铵盐作为助催化剂时催化该反应的最优条件：在 0.1 MPa 的 CO₂ 压力下，无溶剂时，反应温度为 50 °C，反应时间为 3 h，配合物 **1-Y** 作为催化剂，用量为 0.5 mol%，以 TMAC 作为助催化剂，用量为 2 mol%，后续我们将按照此条件进行单取代环氧化物的底物扩展。

3.3.2 季铵盐作助催化剂催化单取代环氧化物的底物拓展实验

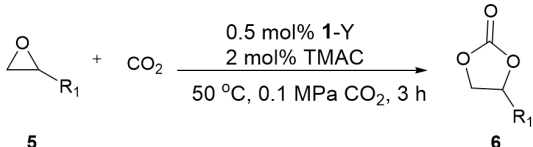
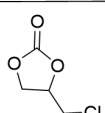
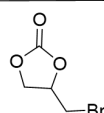
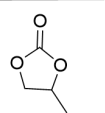
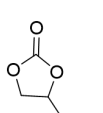
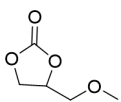
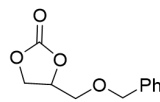
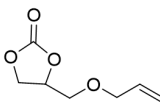
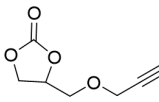
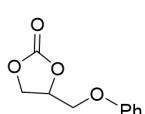
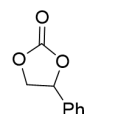
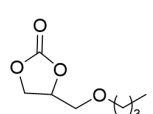
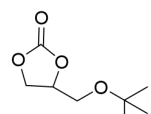
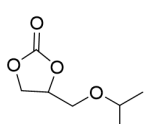
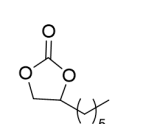
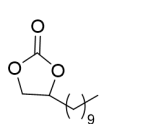
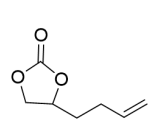
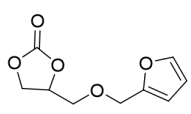
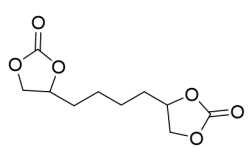
配合物 **1-Y** 作为催化剂，TMAC 作为助催化剂，在最优反应条件下，进行单取代环氧化物的底物拓展实验。

根据表 3-4 的实验数据，我们可以发现除了模板底物 1,2-环氧氯丙烷之外，其他简单的单取代环氧化物如 1,2-环氧溴丙烷以及 1,2-环氧丁烷都能在最优的反应条件下实现 99% 以上的转化率，甚至 1,2-环氧丙烷在 25 °C 下反应 3 h 就能达到 99% 以上的转化率(**5a-5d**)。然而，当底物换成苯基环氧乙烷以及环氧化物的取代基为醚基时，如叔丁基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚等(**5e-5m**)，在最优的反应条件下，转化率仅能达到 60%–70% 左右，没有到达我们预期的 99%，提高反应温度至 70 °C 并且延长反应时间至 6 h，也仅能达到 80% 左右。当底物为 1,2-环氧辛烷(**5n**)以及 1,2-环氧十二烷时(**5o**)，在最优的反应条件下，转化率分别仅为 59% 和 50%，提高反应温度至 70 °C 并且延长反应时间至 8 h，转化率也仅能达到 79% 和 74%。同样的，当环氧化物的取代烃基含有双键(**5p**)时，环加成反应也能顺利进行，生成环状碳酸酯产物，但是转化率不高，仅有 55%，提高反应温度至 70 °C 并且延长反应时间至 8 h，转化率也仅能达到 75%。当催化反应底物为缩水甘油糠醚(**5q**)时，在最优的反应条件下，反应转化率仅为 60%，即便提高反应温度至 70 °C 并且延长反应时间至 8 h，转化率也仅能达到 83%。当反应底物为 1,2,7,8-二环氧辛烷(**5r**)时，环加成反应同样可以顺利进行，生成环状碳酸酯产物，并且产物是两个环氧烷都加成的结果，但是反应的转化率只有 65%，同样的，提高反应温度至 70 °C 并且延长反应时间至 8 h，转化率也仅能达到 82%。这可能是由于环氧化物的空间位阻比较大，从而影响了底物和稀土金属中心的配位。总之，从以上的实验数据可以得出，双核稀土金属烷基配合物和 TMAC 组成的催化体系对底物的适应性不广，仅对取代基位阻较小的底物的催化效果较好，而对于取代基位阻较大的底物，即使延长时间，升高温度，催化效

果依旧不佳。

表 3-4 配合物 **1** 和 TMAC 催化单取代环氧烷和 CO₂ 的环加成反应 ^{a, b}

Table 3-4 Cycloaddition of Mono-substituted Epoxides and CO₂ Catalyzed by Complex **1** and

TMAC ^{a, b}			
			
 6a , 99%	 6b , 99%	 6c , 99% ^c	 6d , 99%
 6e , 62%, 82% ^d	 6f , 65%, 78% ^d	 6g , 68%, 78% ^d	 6h , 66%, 85% ^d
 6i , 68%, 85% ^d	 6j , 68%, 82% ^d	 6k , 62%, 81% ^d	 6l , 68%, 80% ^d
 6m , 70%, 82% ^d	 6n , 59%, 79% ^e	 6o , 50%, 74% ^e	 6p , 55%, 75% ^e
 6q , 60%, 83% ^e	 6r , 65%, 82% ^e		

^aConditions: n(Cat.) = 0.5 mol%, n(Co-cat.) = 2 mol%, n(epoxide) = 2 mmol, solvent-free.

^bConversion of product and selectivity were determined by ¹H NMR spectroscopy. Selectivity for the cyclic carbonate product was all >99%. ^cTemperature = 25 °C. ^dTemperature = 70 °C, time = 6 h. ^eTemperature = 70 °C, time = 8 h.

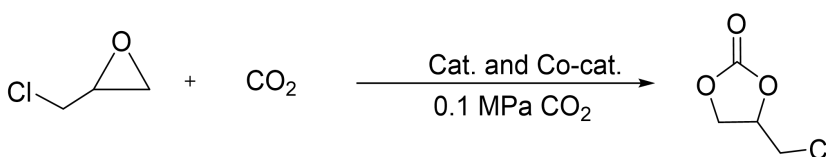
在最优反应条件下，双核吡啶基稀土金属烷基配合物 **1-Y** 催化稍微复杂的环氧化物和 CO₂ 的环加成反应效果不佳，即使升高温度、延长反应时间也无法达到 99% 以上的转化率。因此我们决定寻找其他更高效的助催化剂，探索环氧化物

和 CO₂ 反应的最佳催化体系。

3.3.3 离子液体作助催化剂催化单取代环氧化物和 CO₂ 环加成反应的条件优化

表 3-5 助催化剂对该反应的影响^a

Table 3-5 Effect of co-catalyst on the reaction^a

				
Entry	Cat.	Co-cat.	Time(h)	Conv.(%) ^b
1	1-Y	-	10	trace
2	1-Y	1-乙基-3-甲基碘化咪唑[EMIm]I	10	79
3	1-Y	1-乙基-3-甲基溴化咪唑[EMIm]Br	10	99
4	1-Y	1-乙基-3-甲基氯化咪唑[EMIm]Cl	10	54
5	1-Y	1-丁基-3-甲基溴化咪唑	10	50
6	1-Y	1-乙基溴化吡啶	10	66
7	1-Y	1-乙基-3-甲基溴化吡啶	10	65
8	1-Y	1-丁基-4-甲基溴化吡啶	10	60
9	1-Y	1-丁基-4-叔丁基溴化吡啶	10	78
10	1-Y	1-甲基-4-二甲氨基碘化吡啶	10	56
11	1-Y	1-乙基-4-二甲氨基溴化吡啶	10	59
12	1-Y	1-丁基-4-二甲氨基溴化吡啶	10	32
13 ^c	YC ₃	1-乙基-3-甲基溴化咪唑[EMIm]Br	10	60
14	-	1-乙基-3-甲基溴化咪唑[EMIm]Br	10	34

^aConditions: n(Cat.) = 0.5 mol%, n(Co-cat.) = 2 mol%, n(ECH) = 2 mmol, temperature = 25 °C.

^bConversion of product and selectivity were determined by ¹H NMR spectroscopy. Selectivity for the cyclic carbonate product was all >99%. ^cUsing 1 mol% Cat., YC₃ = Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂.

离子液体是由有机阳离子和无机阴离子组成的低温熔融盐，在工业上一般用作绿色催化剂和溶剂^[112-113]。使用离子液体作为助催化剂催化该反应的例子在之前就有所报道，但其金属催化剂都是过渡金属。在 2021 年，陈兆旭课题组^[114]通过 DFT 理论计算探究了所设计合成的一系列含咪唑类以及吡啶类离子液体取代基的双官能团化过渡金属(Salen)配合物催化 CO₂ 和环氧化物环加成反应生成环状碳酸酯的反应机理。目前，没有使用稀土金属和离子液体组成的催化体系催化该反应的相关报道。因此，我们尝试使用离子液体作为该催化反应的助催化剂，

探究其和稀土金属组成的新型催化体系的催化性能。

表 3-5 是单取代环氧化物和 CO₂ 以离子液体做助催化剂, 以配合物 **1-Y** 作为催化剂, 在 0.1 MPa 的 CO₂ 压力下, 室温反应 10 小时的反应转化率。其中, 模板底物 1,2-环氧氯丙烷用量为 2 mmol, 催化剂用量为 0.5 mol%, 助催化剂用量为 2 mol%。我们一共筛选出了 11 种不同的助催化剂, 从实验数据我们可以得出: [EMIm]Br 即 1-乙基-3-甲基溴化咪唑的催化效果最好, 在 0.1 MPa 的 CO₂ 压力下, 室温反应 10 小时后, 催化该反应的转化率可以达到 99%以上, 而使用 TMAC 作为助催化剂, 相同条件下, 只能达到 80%的转化率。这可以证明咪唑类离子液体 [EMIm]Br 和稀土金属组成的新型催化体系确实比季铵盐 TMAC 和稀土金属组成的催化体系催化效果好(Table 3-5, entries 2-12)。同时, 用稀土金属三烷基配合物 Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ 作催化剂时, 在其他反应条件不变的情况下(Table 3-5, entry 13), 通过实验结果, 我们可以发现其催化活性较差, 转化率仅有 60%, 但是相比于用 TMAC 作为助催化剂, 转化率仅为 14%, [EMIm]Br 作为助催化剂明显有催化优势。这组数据同样可以证明所设计合成的双核稀土金属烷基配合物的优越性以及配合物 **1-Y** 与离子液体[EMIm]Br 组成的催化体系具有很高催化活性。同时, 在其他反应条件不变的情况下, 当我们在反应体系中只加入助催化剂 [EMIm]Br, 不加入催化剂, 即没有稀土金属中心参与下, 催化反应也能发生, 但是催化效果不好, 转化率只有 34% (Table 3-5, entry 14)。

表 3-6 是单取代环氧化物和 CO₂ 以[EMIm]Br 作为助催化剂, 以配合物 **1-Y** 作为催化剂, 在 0.1 MPa 的 CO₂ 压力下, 不同的反应温度和反应时间下的转化率。其中, 模板底物 1,2-环氧氯丙烷用量为 2 mmol, 催化剂用量为 0.5 mol%, 助催化剂用量为 2 mol%。从表 3-6 的实验数据中, 我们可以看出不同的反应温度和反应时间对该催化反应的活性影响很大。当反应温度为 40 °C时, 反应 2 h 的转化率为 77%; 延长反应时间到 3 h 时, 就可以达到 99%以上的转化率 (Table 3-6, entries 2-4); 此外, 继续升高温度至 50 °C以及 60 °C时, 在反应 2 h 之后, 就能达到 99%以上的转化率 (Table 3-6, entries 5-10)。考虑到选择反应条件时, 温度尽可能接近室温, 因此我们最终选择了更为温和的 40 °C作为反应的温度, 反应时间为 3 h, 离子液体既作为助催化剂又作为溶剂。之前使用 TMAC 作为助催化剂时, 需要在 50 °C下反应 3 h, 转化率才能到 99%, 这再一次证明咪唑类离子液体[EMIm]Br 和双核稀土金属烷基配合物组成的新型催化体系的催化活性更高。

表 3-6 反应温度和反应时间对该反应的影响^aTable 3-6 Effect of temperature and reaction time on the reaction^a

Entry	Temp.(°C)	Time(h)	Conv.(%) ^b
1	25	10	79
2	40	2	77
3	40	2.5	91
4	40	3	99
5	50	1	83
6	50	1.5	95
7	50	2	99
8	60	1	85
9	60	1.5	98
10	60	2	99

^aConditions: n(Cat.) = 0.5 mol%, n(Co-cat.) = 2 mol%, n(ECH) = 2 mmol. ^bConversion of product and selectivity were determined by ¹H NMR spectroscopy. Selectivity for the cyclic carbonate product was all >99%.

从表 3-7, entries 1-4 的实验数据中, 我们可以分析得出当使用不同种类的催化剂时, 催化反应的转化率也有很大的差别。在其他反应条件不变的情况下, 随着稀土金属中心离子半径的逐渐减小($Y^{3+} > Er^{3+} > Yb^{3+} > Lu^{3+}$), 催化活性也依次降低。这和之前使用 TMAC 作为助催化剂, 比较催化剂种类对该催化反应活性的影响的实验结果相同。同时, 在其他的反应条件不变的情况下, 只降低催化剂 1-Y 的用量至 0.25 mol% 时, 反应 3 h 后, 催化反应的转化率仅有 59%。因此, 我们依旧选择催化剂用量为 0.5 mol% (Table 3-7, entry 5)。

从表 3-5 至表 3-7 的实验数据, 我们筛选出以咪唑类离子液体[EMIm]Br 作为助催化剂时催化该反应的最优条件: 在 0.1 MPa 的 CO₂ 压力下, 反应温度为 40 °C, 反应时间为 3 h, 配合物 1-Y 作为催化剂, 用量为 0.5 mol%, 以[EMIm]Br 作为助催化剂, 用量为 2 mol%, 后续我们将按照此条件进行单取代环氧化物的底物扩展。

表 3-7 催化剂种类和用量对该反应的影响^aTable 3-7 Effect of catalyst types and the amount of catalyst on the reaction^a

Entry	cat.	Time(h)	Conv.(%) ^b
1	1-Y	3	99
2	2-Er	3	95
3	3-Yb	3	84
4	4-Lu	3	81
5 ^c	1-Y	3	59

^aConditions: n(Cat.) = 0.5 mol%, n(Co-cat.) = 2 mol%, n(ECH) = 2 mmol, temperature = 40 °C.

^bConversion of product and selectivity were determined by ¹H NMR spectroscopy. Selectivity for the cyclic carbonate product was all >99%. ^cUsing 0.25 mol% Cat.

3.3.4 咪唑类离子液体作助催化剂催化单取代环氧化物底物拓展实验

配合物 **1-Y** 作为催化剂, [EMIm]Br 作为助催化剂, 在最优的反应条件下, 进行单取代环氧化物的底物拓展实验。

根据表 3-8 的实验数据, 我们可以发现除了模板底物 1,2-环氧氯丙烷之外, 其他简单的单取代环氧化物如 1,2-环氧溴丙烷以及 1,2-环氧丁烷都能在最优的反应条件下实现 99%以上的转化率, 甚至 1,2-环氧丙烷在 25 °C 下反应 3 h 就能达到 99%以上的转化率(**5a-5d**)。当底物为 1,2-环氧辛烷(**5e**)以及 1,2-环氧十二烷时(**5f**), 在最优的反应条件下, 分别可以达到 99%和 87%的转化率, 这和以 TMAC 作为助催化剂时的实验结果截然相反。同样如此, 当我们将底物的取代基换成含有醚基的取代基时, 如叔丁基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚等(**5g-5n**), 在最优的反应条件下, 转化率依旧可以达到 85%左右, 延长反应时间至 5 h 时, 转化率基本可以达到 99%左右。同样的, 当环氧化物的取代烃基含有双键(**5o**)时, 环加成反应也能顺利进行, 生成相对应的环状碳酸酯产物, 转化率也能达到 85%, 延长反应时间至 5 h 时, 转化率可以达到 95%。当底物为苯基环氧乙烷(**5p**)时, 在最优的反应条件下, 转化率虽然只达到 75%, 但是提高反应温度至 50 °C 并延长反应时间至 5 h, 转化率能达到 95%。当催化反应底物为缩水甘油糠醚(**5q**)时, 在最优的反应条件下, 反应转化率只达到 78%, 但是提高反应温度至 50 °C 并延长反应时间至 5 h, 转化率能达到 98%。同样如此, 当反应底物

为 1,2,7,8-二环氧辛烷(**5r**)时, 与 CO_2 反应生成环状碳酸酯, 两个环氧烷都加成, 其反应的转化率达到 76%, 提高反应温度至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 并延长反应时间至 5 h, 转化率能达到 98%。通过以上的实验数据, 再一次证明了相比于使用 TMAC 作为助催化剂, $[\text{EMIm}]\text{Br}$ 和配合物 **1-Y** 组成的新型催化体系的催化活性明显更高, 反应条件更温和, 底物适用性更广, 咪唑类离子液体 $[\text{EMIm}]\text{Br}$ 作为助催化剂更具有优势。

表 3-8 配合物 **1** 和 $[\text{EMIm}]\text{Br}$ 催化单取代环氧烷和 CO_2 的环加成反应 ^{a, b}

Table 3-8 Cycloaddition of Mono-substituted Epoxides and CO_2 Catalyzed by Complex **1** and

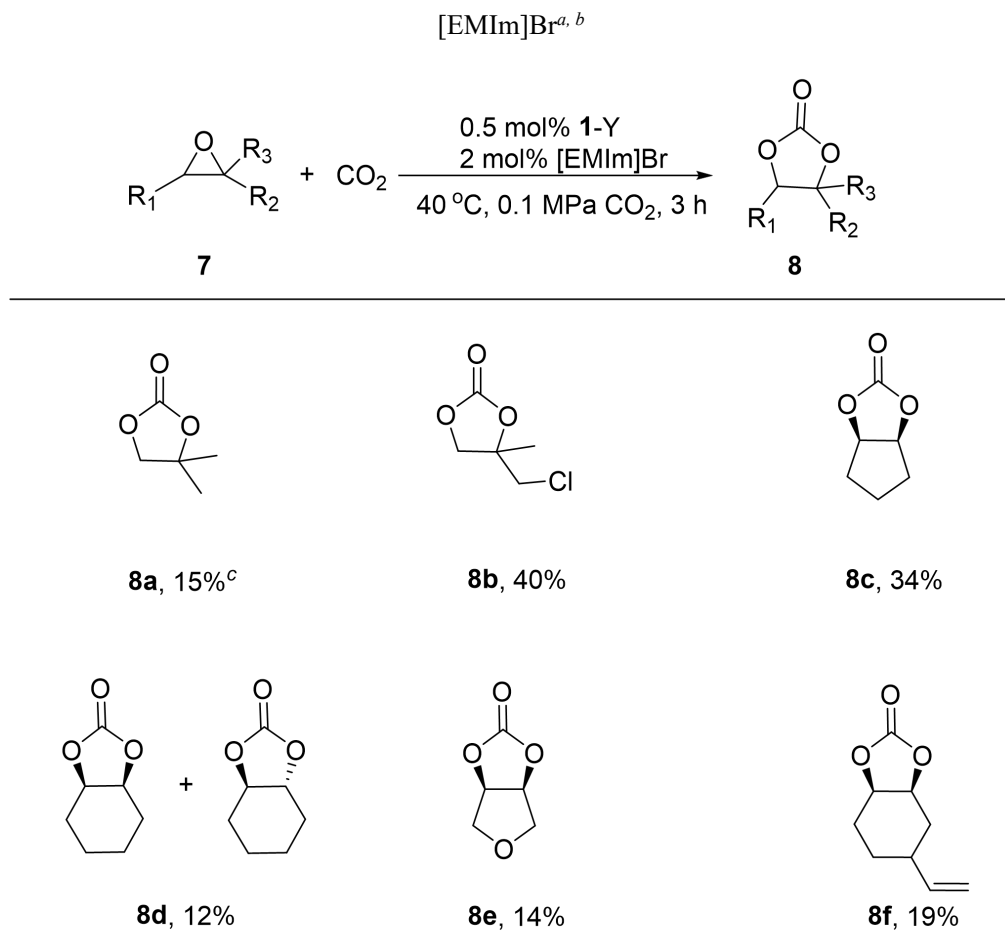
$[\text{EMIm}]\text{Br}^{a, b}$				
 6a , 99%	 6b , 99%	 6c , 99% ^c	 6d , 99%	
 6e , 99%	 6f , 87%, 99% ^d	 6g , 83%, 99% ^d	 6h , 82%, 99% ^d	
 6i , 85%, 97% ^d	 6j , 88%, 98% ^d	 6k , 86%, 98% ^d	 6l , 87%, 98% ^d	
 6m , 89%, 99% ^d	 6n , 88%, 97% ^d	 6o , 85%, 95% ^d	 6p , 75%, 95% ^e	
 6q , 78%, 98% ^e	 6r , 76%, 98% ^e			

^aConditions: $n(\text{Cat.}) = 0.5 \text{ mol\%}$, $n(\text{Co-cat.}) = 2 \text{ mol\%}$, $n(\text{epoxide}) = 2 \text{ mmol}$. ^bConversion of product and selectivity were determined by ^1H NMR spectroscopy. Selectivity for the cyclic carbonate product was all $>99\%$. ^cTemperature = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 h. ^dTemperature = $40 \text{ }^\circ\text{C}$, time = 5 h. ^eTemperature = $50 \text{ }^\circ\text{C}$, time = 5 h.

3.3.5 咪唑类离子液体作助催化剂催化双取代环氧化物和 CO_2 环加成反应的条件优化

表 3-9 配合物 **1** 和 $[\text{EMIm}]\text{Br}$ 催化双取代环氧烷和 CO_2 的环加成反应 ^{a, b}

Table 3-9 Cycloaddition of Disubstituted Epoxides and CO_2 Catalyzed by Complex **1** and



^aConditions: $n(\text{Cat.}) = 0.5 \text{ mol\%}$, $n(\text{Co-cat.}) = 2 \text{ mol\%}$, $n(\text{epoxide}) = 2 \text{ mmol}$.

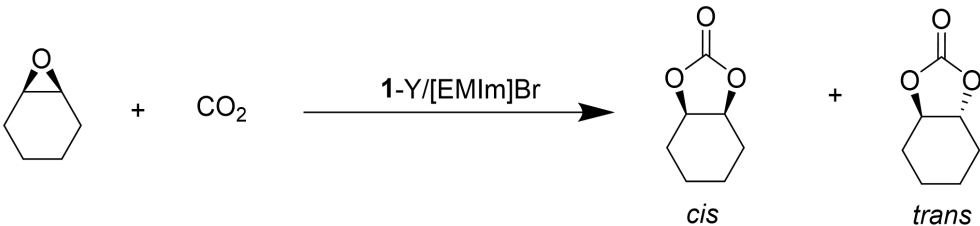
^bConversion of product was determined by ^1H NMR spectroscopy. Selectivity determined by ^1H NMR spectroscopy of the reaction mixture. ^cTemperature = $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

表 3-9 是双取代环氧化物和 CO_2 以 $[\text{EMIm}]\text{Br}$ 做助催化剂，以配合物 **1-Y** 作为催化剂，在 0.1 MPa 的 CO_2 压力下， $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 3 小时的反应转化率。其中，双取代环氧化物用量为 2 mmol ，催化剂用量为 $0.5 \text{ mol\%}$ ，助催化剂用量为 $2 \text{ mol\%}$ 。从表 3-9 的实验数据中，我们可以发现在原先最优反应条件下，配合物 **1-Y** 催化该反应的效果不佳。当底物为 1,2-环氧环戊烷和 2-甲基环氧氯丙烷时，其转化率只能达到 30% 左右，其余底物的转化率都在 20% 以下。因此，对于催化双取代

环氧化物和 CO₂ 的环加成反应，我们需要重新筛选最优的反应条件。

表 3-10 反应温度时间和压力对该反应的影响^a

Table 3-10 Effect of temperature and reaction time and pressure on the reaction^a

					
Entry	Temp.(°C)	Time(h)	PCO ₂ (MPa)	Conv.(%) ^b	cis/trans(%) ^c
1	40	3	0.1	12	-
2	70	18	0.1	49	-
3	50	9	0.5	33	-
4	70	18	0.5	68	85:15
5	70	18	0.7	90	87:13
6	70	24	0.7	93	87:13
7	70	24	1.0	99	93:7

^aConditions: n(Cat.) = 0.5 mol%, n(Co-cat.) = 2 mol%, n(1,2-epoxycyclohexane) = 2 mmol.

^bConversion of product was determined by ¹H NMR spectroscopy.

^cSelectivity determined by ¹H NMR spectroscopy of the reaction mixture.

表 3-10 是双取代环氧化物和 CO₂ 以[EMIm]Br 做助催化剂，以配合物 1-Y 作为催化剂，改变反应温度、反应时间以及反应压力时的转化率。其中，1,2-环氧环己烷用量为 2 mmol，催化剂用量为 0.5 mol%，助催化剂用量为 2 mol%。从表 3-10，entry 2 的实验数据中，我们可以发现即使升高反应温度至 70 °C，延长反应时间至 18 h，反应的转化率依旧只能达到 49%。因此，我们只能采取提高压力的办法，看是否可以提高反应的转化率到达 90%以上。从表 3-10，entry 3 的实验数据中，我们可以发现：当反应温度为 50 °C，反应压力为 0.5 MPa，反应 9 h 之后，反应的转化率仅为 33%。继续升高温度至 70 °C，延长反应时间至 18 h，反应的转化率提高到 68%(Table 3-10, entry 4)。温度时间不变，提高反应压力至 0.7 MPa，反应的转化率有大幅提升，已经可以达到 90% (Table 3-10, entry 5)。当我们保持反应温度不变的情况下，提高反应压力至 1.0 MPa，延长反应时间至 24 h，反应的转化率便可以达到 99%以上(Table 3-10, entry 7)。1,2-环氧环己烷和 CO₂

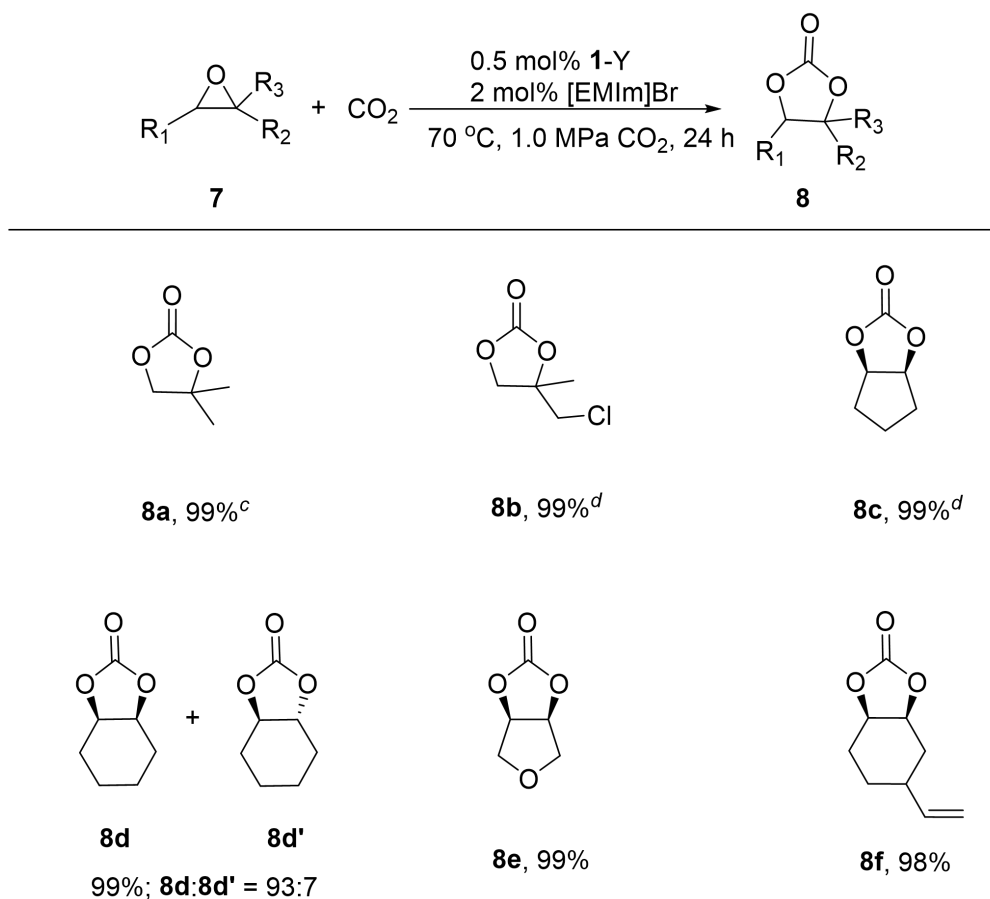
环加成反应生成相应的环状碳酸酯产物有顺反异构体。当反应温度为 70 °C，反应时间为 24 h 时，将压力从 0.7 MPa 提高到 1.0 MPa，反应的转化率从 93% 提高到 99%，同时顺式异构体和反式异构体的比例也从 87:13 提高到 93:7 (Table 3-10, entries 6-7)。最终，通过实验结果，我们重新筛选出以咪唑类离子液体[EMIm]Br 做助催化剂时，双核吡啶基稀土金属烃基配合物催化该反应的最优反应条件：CO₂ 压力为 1.0 MPa，反应温度为 70 °C，反应时间为 24 h，配合物 **1-Y** 作为催化剂，用量为 0.5 mol%，以[EMIm]Br 作为助催化剂，用量为 2 mol%，后续我们将按照此条件进行双取代环氧化物的底物扩展。

3.3.6 咪唑类离子液体作助催化剂催化双取代环氧化物底物拓展实验

表 3-11 配合物 **1** 和[EMIm]Br 催化双取代环氧烷和 CO₂ 的环加成反应 ^{a, b}

Table 3-11 Cycloaddition of Disubstituted Epoxides and CO₂ Catalyzed by Complex **1** and

[EMIm]Br^{a, b}



^aConditions: n(Cat.) = 0.5 mol%, n(Co-cat.) = 2 mol%, n(epoxide) = 2 mmol.

^bConversion of product was determined by ¹H NMR spectroscopy. Selectivity determined by ¹H NMR spectroscopy of the reaction mixture.

^cTemperature = 30 °C, pressure = 0.5 MPa, time = 7 h.

^dTemperature = 50 °C, pressure = 0.5 MPa, time = 7 h.

根据实验结果筛选出的最优反应条件,进行双取代环氧化物的底物拓展实验。根据表 3-11 的实验数据,我们可以发现,在最优反应条件下,双取代环氧化物和 CO_2 的环加成反应的转化率均能达到 99%左右。甚至,当底物为 2-甲基环氧丙烷时,在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.5 MPa 的 CO_2 压力下,反应 7 h 便可以达到 99%以上的转化率;当底物为 2-甲基环氧氯丙烷以及 1,2-环氧环戊烷时,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.5 MPa 的 CO_2 压力下,反应 7 h 便可以达到 99%以上的转化率。同时,该催化体系对环状碳酸酯的选择性大于 99%,在反应体系中未发现聚醚或者聚碳酸酯的生成。

3.3.7 配合物 1 催化 CO_2 和环氧化物环加成反应的可能机理

根据之前文献的调研^[91-92],我们提出了双核稀土金属烷基配合物 **1** 和咪唑类离子液体[EMIm]Br 组成的催化体系催化 CO_2 和环氧化物环加成反应的可能的两种催化循环机理。

第一种机理:首先,[EMIm]Br 与配合物 **1** 反应生成稀土金属氮杂卡宾配合物,然后稀土金属氮杂卡宾配合物活化 CO_2 ,环氧化物和稀土金属中心钇配位,接着羧酸根的氧负离子从位阻较小的一侧进攻环氧化物,使其开环。随后,氧负离子进攻羰基碳,氮杂卡宾再与稀土金属中心钇结合,生成环状碳酸酯产物,完成闭环。与此同时,再生的催化剂继续活化 CO_2 ,再和下一个环氧化物分子配位,开启新的催化循环。

第二种机理:首先,[EMIm]Br 与配合物 **1** 反应生成稀土金属氮杂卡宾配合物,然后环氧化物和稀土金属中心钇配位,接着溴离子作为亲核试剂从位阻较小的一侧进攻环氧化物,使其开环,形成烷氧基稀土金属配合物。随后,氮杂卡宾对 CO_2 活化,烷氧基的氧进攻活化后的 CO_2 ,使得 CO_2 插入到稀土 Y-O 键中,形成羧酸盐中间体。最后,羧酸盐中间体通过分子内的亲核取代反应使得溴离子离去,生成环状碳酸酯产物,完成闭环。与此同时,再生的催化剂和下一个环氧化物分子配位,开启新的催化循环(图 3-2)。

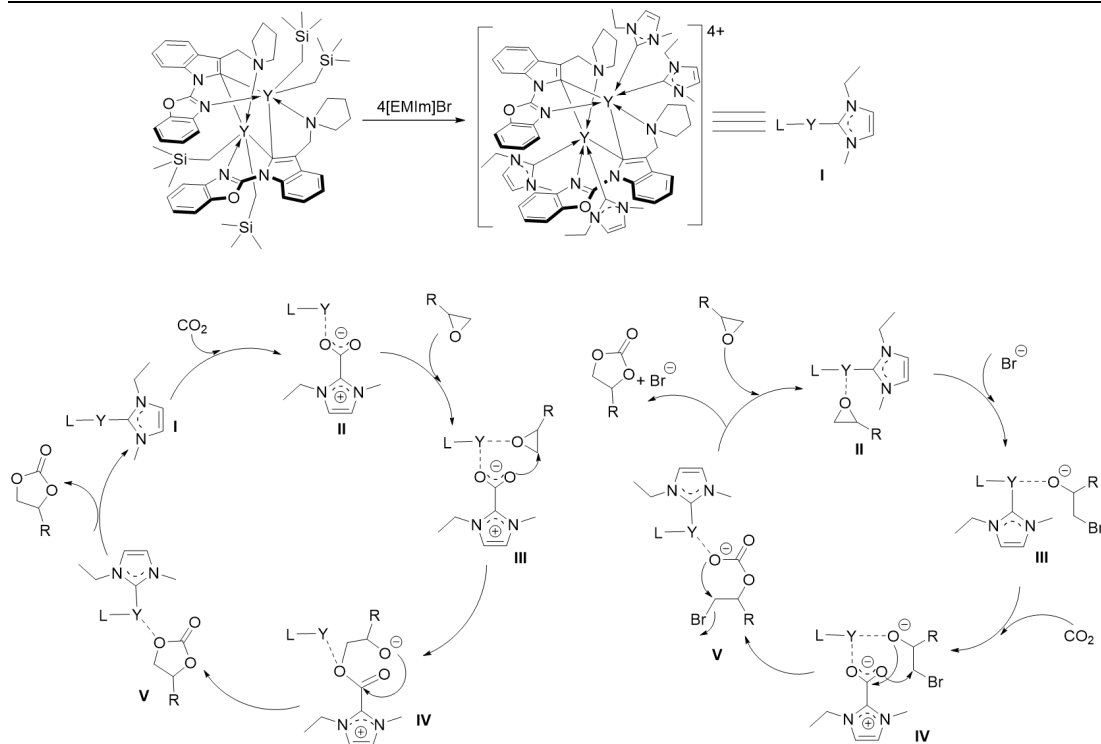
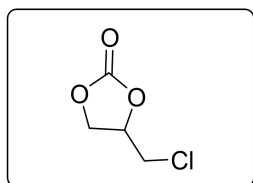


图 3-2 可能的催化循环机理

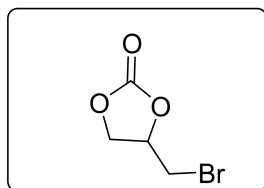
Figure 3-2 Possible catalytic cycle mechanism

3.3.8 催化产物表征(6a-6r, 8a-8f):



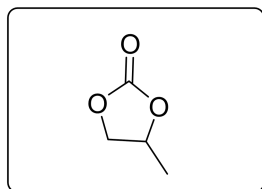
4-Chloromethyl-1,3-dioxolan-2-one (6a)^[91].

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 5.00-4.97 (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, 298K, ppm): δ 154.46, 74.47, 66.98, 44.03. HRMS (ESI) m/z calcd. for C₄H₆ClO₃[M+H]⁺: 137.0000; found: 136.9995.



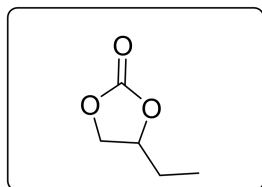
4-Bromomethyl-1,3-dioxolan-2-one (6b)^[92].

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 4.98-4.93 (m, 1H, OCH), 4.57 (dd, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 8.7$ Hz, 1H, OCH_2), 4.31 (dd, $J_1 = 5.9$ Hz, $J_2 = 9.0$ Hz, 1H, OCH_2), 3.61-3.53 (m, 2H, ClCH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 155.20, 74.49, 67.62, 44.06. HRMS (ESI) m/z calcd. for $\text{C}_4\text{H}_6\text{BrO}_3[\text{M}+\text{H}]^+$: 180.9495; found: 180.9486.



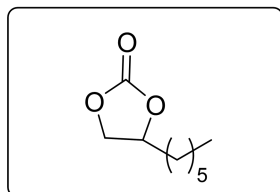
4-Methyl-1,3-dioxolan-2-one (6c)^[91].

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 4.85-4.78 (m, 1H, OCH), 4.51 (dd, $J_1 = 7.8$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, OCH_2), 3.97 (dd, $J_1 = 7.2$ Hz, $J_2 = 8.5$ Hz, OCH_2), 1.42-1.41 (m, 3H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 155.13, 73.66, 70.67, 19.28. HRMS (ESI) m/z calcd. for $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3[\text{M}+\text{H}]^+$: 103.0390; found: 103.0393.



4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-one (6d)^[92].

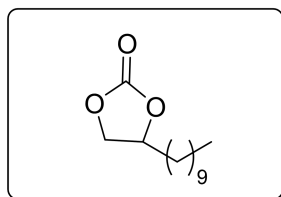
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 4.69-4.64 (m, 1H, OCH), 4.53 (dd, $J_1 = 8.1$ Hz, $J_2 = 8.2$ Hz, 1H, OCH_2), 4.08 (dd, $J_1 = 7.1$ Hz, $J_2 = 8.6$ Hz, 1H, OCH_2), 1.85-1.70 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.01 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_2CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 155.24, 78.11, 69.09, 26.92, 8.51. HRMS (ESI) m/z calcd. for $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3[\text{M}+\text{H}]^+$: 117.0547; found: 117.0555.



4-Hexyl-1,3-dioxolan-2-one (6e)^[91].

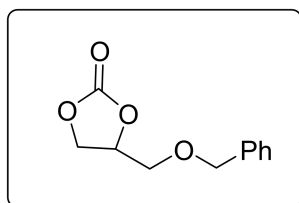
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 4.67-4.61 (m, 1H, OCH), 4.46 (dd, $J_1 = 8.1$ Hz, $J_2 = 8.2$ Hz, 1H, OCH_2), 3.99 (dd, $J_1 = 7.4$ Hz, $J_2 = 8.3$ Hz, 1H, OCH_2), 1.73-1.67 (m, 1H, CH_2), 1.63-1.58 (m, 1H, CH_2), 1.39-1.36 (m, 1H, CH_2), 1.30-1.20

(m, 7H, CH_2CH_3), 0.80 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH_2CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 155.25, 77.19, 69.51, 33.95, 31.58, 28.87, 24.40, 22.54, 14.08. HRMS (ESI) m/z calcd. for $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3[\text{M}+\text{H}]^+$: 173.1173; found: 173.1178.



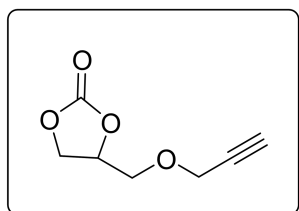
4-Decyl-1,3-dioxolan-2-one (6f)^[92].

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K, 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), 1.80-1.74 (m, 1H, CH₂), 1.68-1.63 (m, 1H, CH₂), 1.46-1.42 (m, 1H, CH₂), 1.35-1.24 (m, 15H, CH_2CH_3), 0.86 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H, CH_2CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 155.21, 77.18, 69.49, 33.94, 31.94, 29.60, 29.21, 24.43, 22.73, 14.17. HRMS (ESI) m/z calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_3[\text{M}+\text{H}]^+$: 229.1799; found: 229.1796.



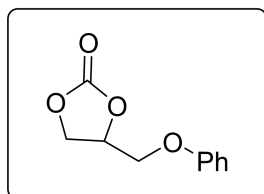
4-((Benzyloxy)methyl)-1,3-dioxolan-2-one (6g)^[91].

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K, 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, OCH₂), 4.37 (dd, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 8.3$ Hz, 1H, OCH₂), 3.72-3.59 (m, 2H, CH₂OCH₂). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 155.08, 137.16, 128.61, 128.10, 127.78, 75.12, 73.67, 68.87, 66.32. HRMS (ESI) m/z calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4[\text{M}+\text{H}]^+$: 209.0809; found: 209.0818.



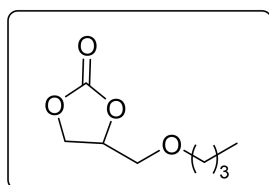
4-((Prop-2-yn-1-yloxy)methyl)-1,3-dioxolan-2-one (6h)^[92].

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 4.87-4.82 (m, 1H, OCH), 4.50 (dd, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 8.5$ Hz, 1H, OCH_2), 4.37 (dd, $J_1 = 6.1$ Hz, $J_2 = 8.5$ Hz, 1H, OCH_2), 4.26 (ddd, $J_1 = 2.5$ Hz, $J_2 = 16.1$ Hz, $J_3 = 31.8$ Hz, 2H, CH_2C), 3.74 (ddd, $J_1 = 3.8$ Hz, $J_2 = 11.0$ Hz, $J_3 = 32.9$ Hz, 2H, CH_2C), 2.49 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, CCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 155.00, 78.60, 75.68, 74.85, 68.44, 66.21, 58.80. HRMS (ESI) m/z calcd. for $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4[\text{M}+\text{H}]^+$: 157.0496; found: 157.0491.



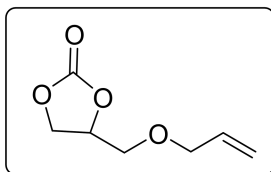
4-(Phenoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one (6i)^[91].

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 7.31 (dd, $J_1 = 7.3$ Hz, $J_2 = 7.8$ Hz, 2H, ArH), 7.01 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, ArH), 6.91 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, ArH), 5.03 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H, OCH), 4.62-4.51 (m, 2H, OCH_2), 4.23 (d, $J = 10.7$ Hz, 1H, CH_2O), 4.12 (d, $J = 14.3$ Hz, 1H, CH_2O). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 157.81, 154.89, 129.76, 122.00, 114.63, 74.29, 66.88, 66.28. HRMS (ESI) m/z calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4[\text{M}+\text{H}]^+$: 195.0652; found: 195.0659.



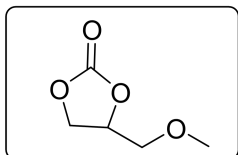
4-(*n*-Butoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one (6j)^[91].

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 4.81-4.76 (m, 1H, OCH), 4.46 (dd, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, OCH_2), 4.33 (dd, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, OCH_2), 3.63 (dd, $J_1 = 11.2$, $J_2 = 3.5$ Hz, 1H, CH_2O), 3.54 (dd, $J_1 = 11.2$, $J_2 = 3.7$ Hz, 1H, CH_2O), 3.45 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, CH_2), 1.53-1.47 (m, 2H, CH_2), 1.34-1.27 (m, 2H, CH_2CH_3), 0.86 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_2CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K, ppm): δ 155.16, 75.24, 71.93, 69.67, 66.38, 31.57, 19.21, 13.91. HRMS (ESI) m/z calcd. for $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4[\text{M}+\text{H}]^+$: 175.0965; found: 175.0973.



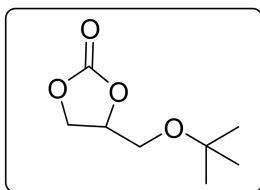
4-((Allyloxy)methyl)-1,3-dioxolan-2-one (6k)^[92].

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 5.92-5.84 (m, 1H, CH=CH₂), 5.34-5.22 (m, 2H, CH=CH₂), 4.87-4.81 (m, 1H, OCH), 4.52 (dd, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, OCH₂), 4.42 (dd, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, OCH₂), 4.12-4.03 (m, 2H, CH₂O), 3.71 (dd, $J_1 = 11.0$, $J_2 = 4.0$ Hz, 1H, CH₂CH), 3.63 (dd, $J_1 = 11.0$, $J_2 = 3.8$ Hz, 1H, CH₂CH). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 155.09, 133.73, 117.97, 75.15, 72.61, 68.88, 66.33. HRMS (ESI) m/z calcd. for C₇H₁₁O₄[M+H]⁺: 159.0652; found: 159.0648.



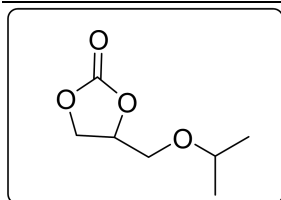
4-(Methoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one (6l)^[91].

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 4.82-4.77 (m, 1H, OCH), 4.48 (dd, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, OCH₂), 4.35 (dd, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 8.3$ Hz, 1H, OCH₂), 3.62-3.53 (m, 2H, CH₂O), 3.39 (s, 3H, OCH₃). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 155.10, 75.13, 71.48, 66.22, 59.66. HRMS (ESI) m/z calcd. for C₅H₉O₄[M+H]⁺: 133.0496; found: 133.0497.



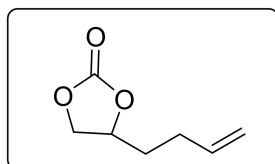
4-(tert-Butoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one (6m)^[92].

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 4.75-4.71 (m, 1H, OCH), 4.41 (dd, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, OCH₂), 4.30 (dd, $J_1 = 5.7$ Hz, $J_2 = 8.3$ Hz, 1H, OCH₂), 3.56-3.44 (m, 2H, CH₂O), 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 155.32, 75.31, 73.88, 66.58, 61.30, 27.31. HRMS (ESI) m/z calcd. for C₈H₁₅O₄[M+H]⁺: 175.0965; found: 175.0969.



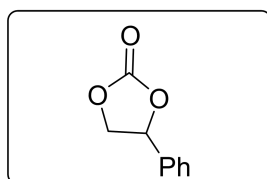
4-(*iso*-Propoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one (6n)^[92].

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 4.77-4.73 (m, 1H, OCH), 4.43 (dd, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, OCH₂), 4.31 (dd, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, OCH₂), 3.62-3.51 (m, 3H, CH₂O, CH(CH₃)₂), 1.08 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 155.23, 75.30, 72.99, 67.16, 66.49, 21.96. HRMS (ESI) m/z calcd. for C₇H₁₃O₄[M+H]⁺: 161.0809; found: 161.0807.



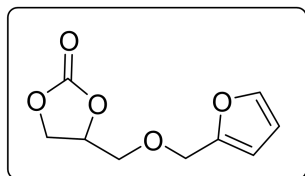
4-(3-Butenyl)-1,3-dioxolan-2-one (6o)^[92].

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K, 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, 298K, ppm): δ 155.09, 136.16, 116.43, 76.43, 69.41, 33.05, 28.70. HRMS (ESI) m/z calcd. for C₇H₁₁O₃[M+H]⁺: 143.0703; found: 143.0701.



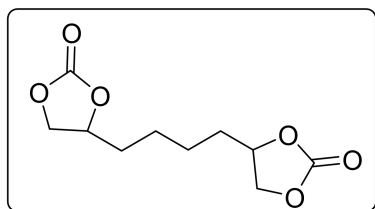
4-Phenyl-1,3-dioxolan-2-one (6p)^[91].

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 7.29-7.26 (m, 3H, ArH), 7.25-7.18 (m, 2H, ArH), 5.51 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, OCH), 4.62 (dd, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, OCH₂), 4.16 (dd, $J_1 = 8.2$ Hz, $J_2 = 8.3$ Hz, 1H, OCH₂). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 154.96, 135.79, 129.64, 129.14, 125.91, 78.00, 71.15. HRMS (ESI) m/z calcd. for C₉H₉O₃[M+H]⁺: 165.0547; found: 165.0542.



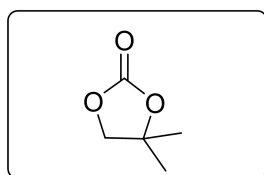
4-((Furan-2-ylmethoxy)methyl)-1,3-dioxolan-2-one (6q)^[92].

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K, 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, 298K, ppm): δ 155.03, 150.73, 143.26, 110.49, 110.23, 75.01, 68.53, 66.33, 65.32. HRMS (ESI) m/z calcd. for C₉H₁₁O₅[M+H]⁺: 185.0445; found: 185.0443.



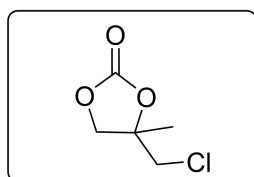
4,4'-(Butane-1,4-diyl)-bis-1,3-dioxolan-2-one (6r)^[92].

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K, 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), 1.72-1.63 (m, 4H, CH₂), 1.46-1.35 (m, 4H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 155.08, 76.83, 69.38, 33.58, 24.12. HRMS (ESI) m/z calcd. for C₁₀H₁₅O₆[M+H]⁺: 231.0864; found: 231.0870.



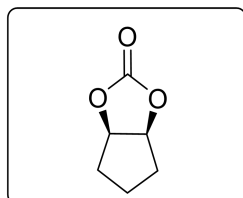
4,4'-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-one (8a)^[92].

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 4.12 (s, 2H, OCH₂), 1.48 (s, 6H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 154.70, 81.84, 75.42, 26.03. HRMS (ESI) m/z calcd. for C₅H₉O₃[M+H]⁺: 117.0547; found: 117.0552.

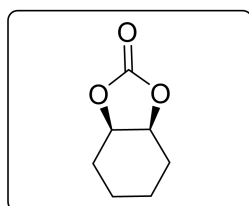


4-(Chloromethyl)-4-methyl-1,3-dioxolan-2-one (8b)^[92].

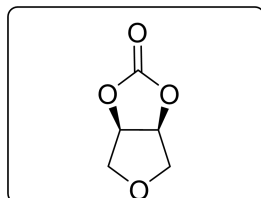
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 4.48 (d, J = 6.1 Hz, 1H, OCH₂), 4.15 (d, J = 8.8 Hz, 1H, OCH₂), 3.70 (d, J = 12.1 Hz, 1H, CH₂Cl), 3.58 (d, J = 12.1 Hz, 1H, CH₂Cl), 1.59 (s, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 153.95, 81.83, 72.07, 48.43, 23.08. HRMS (ESI) m/z calcd. for C₅H₈ClO₃[M+H]⁺: 151.0157; found: 151.0150.

***cis*-Tetrahydro-4*H*-cyclopenta[*d*][1,3]dioxol-2-one (8c)^[91].**

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 5.12 (m, 2H, OCHCH₂), 2.15 (m, 2H, CHCH₂CH₂), 1.85-1.64 (m, 4H, CHCH₂CH₂). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 155.58, 81.95, 33.22, 21.62. HRMS (ESI) m/z calcd. for C₆H₉O₃[M+H]⁺: 129.0547; found: 129.0541.

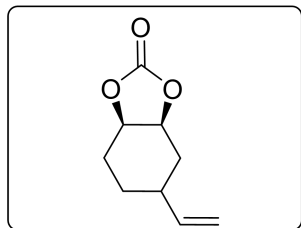
***cis*-1,2-Cyclohexane carbonate (8d)^[92].**

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): 4.60-4.56 (m, 2H, OCHCH₂), 1.81-1.66 (m, 4H, CHCH₂CH₂), 1.48-1.41 (m, 2H, CHCH₂CH₂), 1.32-1.25 (m, 2H, CHCH₂CH₂). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 155.14, 75.53, 26.33, 18.76. HRMS (ESI) m/z calcd. for C₇H₁₁O₃[M+H]⁺: 143.0703; found: 143.0702.

***cis*-Tetrahydro-4*H*-cyclopenta[*d*][1,3]dioxol-2-one (8e)^[91].**

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 5.22 (m, 2H, OCHCH₂), 4.24 (d, J = 12.4 Hz, 2H, CHCH₂O), 3.57 (d, J = 13.0 Hz, 2H, CHCH₂O). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz,

CDCl₃, 298K, ppm): δ 154.55, 80.20, 73.04. HRMS (ESI) m/z calcd. for C₅H₇O₄[M+H]⁺: 131.0339; found: 131.0338.



***cis*-5-Vinylhexahydrobenzo[d][1,3]dioxol-2-one (8f)**^[92].

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 5.78-5.52 (m, 1H, CH=CH₂), 5.10-4.87 (m, 2H, OCHCH₂), 4.85-5.48 (m, 2H, CH=CH₂), 2.38-2.10 (m, 2H, CHCH₂CH₂), 1.89 (m, 2H, CHCH₂CH₂), 1.70-1.45 (m, 2H, CHCH₂CH₂), 1.42-1.14 (m, 1H, CH₂CHCH₂). ¹³C {¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K, ppm): δ 154.0, 142.4, 110.5, 71.6, 70.5, 38.7, 33.3, 30.2, 29.6. HRMS (ESI) m/z calcd. for C₉H₁₃O₃[M+H]⁺: 169.0860; found: 169.0859.

3.4 本章小结

我们从助催化剂的种类、催化剂的种类、催化剂的用量、反应温度以及反应时间这几个方面,系统的研究了所设计合成的新型含 1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基吡啶基双核稀土金属烷基配合物 **1-4** 催化 CO₂ 和环氧化物的环加成反应的催化性能。

实验结果表明, 配合物 **1-4** 和咪唑类离子液体[EMIm]Br 组成的催化体系均能在温和的条件下高效的催化 CO₂ 和单取代环氧化物的环加成反应, 对环碳酸酯的选择性可达 99%以上。其中, 配合物 **1** 的催化活性最高。通过实验研究发现, 与使用季铵盐 TMAC 作为助催化剂相比, 咪唑类离子液体[EMIm]Br 作为助催化剂与双核稀土金属烷基配合物组成的新型催化体系的催化活性更高, 底物适用性更广, 反应条件更温和。然而, 对于活性低的双取代环氧化物, 则需要提高 CO₂ 的压力, 升高反应温度以及延长反应时间才能达到 99%的转化率。

除此之外, 我们还提出了双核稀土金属烷基配合物 **1** 和咪唑类离子液体 [EMIm]Br 组成的催化体系催化 CO₂ 和环氧化物环加成反应的可能机理。

第4章 总结与展望

本论文针对催化 CO_2 的高效转化，我们设计合成了 1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基吲哚配体前体(1-(2- $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}$)-3-(*N*- $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCH}_2$) $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$), 并将此配体前体与稀土金属三烷基配合物 $\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) 反应，合成了一系列新型含 1-(2-苯并噁唑基)-3-(*N*-四氢吡咯基)亚甲基吲哚基双核稀土金属烷基配合物 $\{[1-(2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NO})-3-(\text{N}-\text{C}_4\text{H}_8\text{NCH}_2)\text{C}_8\text{H}_4\text{N}]\text{RE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}(\mathbf{1}), \text{Er}(\mathbf{2}), \text{Yb}(\mathbf{3}), \text{Lu}(\mathbf{4})$), 其中配体前体以及抗磁性配合物 **1**, **4** 经过了 ^1H NMR 和 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 的表征分析，同时所有的双核稀土金属烷基配合物都通过了元素分析、红外光谱分析和X-射线单晶衍射技术的表征。通过配合物的单晶结构可以看出，吲哚基配体中的 2-位C-H键均被活化，成功构建了 $\text{RE}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ 键，且吲哚 2-位碳桥连两个稀土金属中心，两个吲哚配体均以 $\mu-\eta^1:(\mu-\eta^1:\eta^1):\eta^1$ 的方式桥连两个稀土金属，且每个金属中心各连接有两个三甲基硅基亚甲基基团($-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$)，形成双核四烷基的结构(图 4-1)。

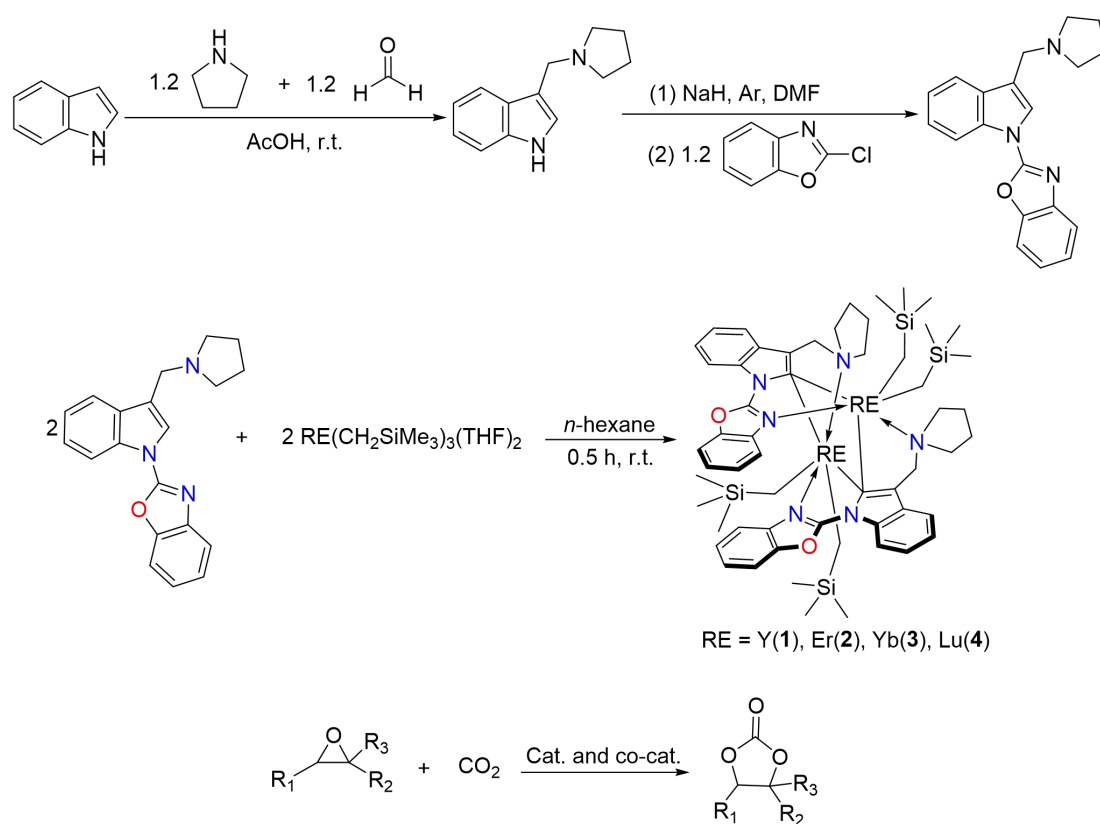


图 4-1 稀土金属配合物的合成及催化应用

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

通过实验研究表明, 配合物 **1-4** 和咪唑类离子液体[EMIm]Br 组成的催化体系均能在温和的条件下高效催化 CO₂ 和单取代环氧化物的环加成反应, 对环状碳酸酯的选择性可达 99% 以上。其中, 配合物 **1** 的催化活性最高。但是, 对于活性低的双取代环氧化物, 则需要提高 CO₂ 的压力, 升高反应温度以及延长反应时间才能使其达到 99% 的转化率。经过实验研究发现, 与使用季铵盐 TMAC 作为助催化剂相比, 咪唑类离子液体[EMIm]Br 作为助催化剂与双核稀土金属烷基配合物组成的新型催化体系催化活性更高, 底物适用性更广, 反应条件更温和。

CO₂ 具有无毒且丰富的特性, 是一种非常理想的 C1 资源, 采用催化的方法将 CO₂ 和环氧化物反应合成环状碳酸酯或者高分子聚合物被认为是原子经济性好(100% 的原子利用率)、一种有潜在价值的利用 CO₂ 的方法。本文对所设计合成的配合物 **1-4** 和咪唑类离子液体[EMIm]Br 组成的催化体系催化 CO₂ 和环氧化物环加成反应进行了系统的研究, 为开发新的高效催化剂提供了重要的借鉴。其中刚性吡啶配体和双核稀土金属催化剂的设计思路具有一定的参考价值。此外, 本文还存在一些尚未解决的难题, 例如稀土金属催化剂和咪唑类离子液体[EMIm]Br 反应的中间体未培养出单晶, 没有得到其明确的结构, 催化循环机理尚需进一步研究。

参考文献

- [1] Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W. Comprehensive Organometallic Chemistry[M]. *Oxford: Pergaman Press*, **1982**, Vol.:1-9.
- [2] 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**.
- [3] Mills, D. P.; Liddle, S. T. Ligand Design in Modern Lanthanide Chemistry: Reactivity and Catalysis[M]. *John Wiley & Sons, Ltd.*, **2016**.
- [4] Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides[J]. *Acta. Crystal.*, **1976**, *A32*, 751-767.
- [5] Schaverien, C. J. Organometallic Chemistry of the Lanthanides[J]. *Adv. Organomet. Chem.*, **1994**, *36*, 283-362.
- [6] Tidwell, T. Wilhelm Schlenk: The Man Behind the Flask[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 331-337.
- [7] Cadwallader, L.; Pawelko, R.; Humrickhouse, P.; *et al.* A Case History in Glovebox Glove Selection[J]. *J. Chem. Health Saf.*, **2016**, *23*, 10-11.
- [8] Birmingham, J.; Wilkinson, G. Cyclopentadienyl Compounds of Sc, Y, La, Ce and some Lanthanide Elements[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 6210-6223.
- [9] 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.
- [10] Hu, X.; Shi, X.; Huo, Y.; *et al.* Half-Sandwich Rare-Earth Metal Complexes Bearing 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl Ligands for Highly Syndiospecific (Co)Polymerization of Styrene[J]. *Inorg. Chem. Commun.*, **2023**, *153*, 1107-1184.
- [11] Xu, S.; Shi, X.; Huo, Y.; *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.

- [12] Zhang, X.; Zhu, S.; Wang, S.; *et al.* Syntheses of Dianionic α -Iminopyridine Rare-Earth Metal Complexes and ThESIr Catalytic Activity toward Dehydrogenative Coupling of Amines with Hydrosilanes[J]. *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 9683–9692.
- [13] Fayoumi, A.; Lyubov, D.; Shavyrin, A.; *et al.* Sc and Y Heteroalkyl Complexes with a NCsp³N Pincer-Type Diphenylmethanido Ligand: Synthesis, Structure, and Reactivity[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, *34*, 3259–3267.
- [14] Wang, F.; She, S.; Tao, Y.; *et al.* Syntheses and Structures of Bimetallic Rare-Earth Complexes Supported by Pyrrolyl Ligands and ThESIr High Performance in Isoprene Polymerization[J]. *J. Mol. Struct.*, **2022**, *1248*, 131475.
- [15] 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.
- [16] Lou, S.; Hou, Z.; Luo, Y.; *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] Köhler, J. U.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; *et al.* Synthesis of a Triosmium Carbonyl Cluster Complex with a Side-on-Coordinated Imine Ligand[J]. *Organometallics*, **1997**, *16*, 3851–3854.
- [18] Frank, T.; Dominique, M. M.; Schumann, H. Synthesis and Structural Chemistry of Non-Cyclopentadienyl Organolanthanide Complexes[J]. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 1851–1896.
- [19] Sergio, B.; Auke, M.; Bart, H.; *et al.* Yttrium Alkyl Complex with a Linked Bis(amidinate) Ancillary Ligand[J]. *Organometallics*, **2001**, *20*, 782–785.
- [20] 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.

- [21] 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.
- [22] Zheng, P.; Hong, J.; Zhou, X.; *et al.* Synthesis and Reactivities of Guanidinate Dianion Complexes of Heterobimetallic Lanthanide-Lithium $\text{Cp}_2\text{Ln}[(\text{CyN})_2\text{CNPh}]\text{Li}(\text{THF})_3$ [J]. *Organometallics*, **2010**, *29*, 1284–1289.
- [23] Abhinanda, K.; Mariko, I.; Kazushi, M.; *et al.* Direct *ortho*-C-H Aminoalkylation of 2-Substituted Pyridine Derivatives Catalyzed by Yttrium Complexes with *N,N'*-Diarylethylenediamido Ligands[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 7332–7342.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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*, 1–8.
- [27] You, S.; Shi, W.; Shi, X.; *et al.* Synthesis of Bis(oxazoline)-Based Rare-Earth Metal Complexes and ThESIrcatalytic Performance in the Polymerization of Isoprene and Polar *ortho*-Methoxystyrene[J]. *Dalton Trans.*, **2024**, *53*, 10563–10570.
- [28] Tang, Y.; Chen, H.; Luo, Y.; *et al.* Rare-Earth Metal Complexes Supported by A Tridentate Amidinate Ligand: Synthesis, Characterization, and Catalytic Comparison in Isoprene Polymerization[J]. *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*, 7848–7857.
- [29] Nan, T.; Chen, Q.; Cui, D.; *et al.* Installing a Trigger to Upcycle High-Density Polyethylene[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 27794–27801.

-
- [30] Sakai, R.; Higa, T.; Jefford, C. W. *et al.* Manzamine A, A Novel Antitumor Alkaloid from a Sponge[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 6404–6405.
- [31] Han, Y.; Dong, W.; Huang, L.; *et al.* The Importance of Indole and Azaindole Scaffold in the Development of Antitumor Agents[J]. *Eur. J. Pharm. Sci.*, **2020**, *203*, 112–126.
- [32] Gribble, G. Indole Ring Synthesis: From Natural Products to Drug Discovery[J]. *Curr. Org. Synth.*, **2018**, *15*, 152–153.
- [33] Zeng, L.; Lin, Y.; Cui, S. *et al.* Indole-N-Carboxylic Acids and Indole-N-Carboxamides in Organic Synthesis[J]. *Chem. Asian. J.*, **2020**, *15*, 973–985.
- [34] Norwood, V.; Huigens, R. Harnessing the Chemistry of the Indole Heterocycle to Drive Discoveries in Biology and Medicine[J]. *Chembiochem: A European Journal Of Chemical Biology*, **2019**, *20*, 2273–2297.
- [35] Kumar, I.; Sharma, U.; Kumar, R.; *et al.* Recent Advances in the Regioselective Synthesis of Indoles *via* C-H Activation/Functionalization[J]. *Synthesis*, **2020**, *50*, 2655–2677.
- [36] Li J.; Gribble, G. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions for Indoles[J]. *ChemInform.*, **2011**, *42*, 7581–7597.
- [37] Ma, J.; Feng, R.; Dong, Z.; *et al.* Recent Advances in Indole Synthesis and the Related Alkylation[J]. *Asian J. Org. Chem.*, **2023**, *12*, 99–113.
- [38] (a) Kazemi, Z.; Moini, N.; Micale, N.; *et al.* Indole-Containing Metal Complexes and ThESIr Medicinal Applications[J]. *Molecules*, **2024**, *29*, 484. (b) Lo; P.; Yang, C.; Chen, C.; *et al.* Synthesis, Characterization, and Catalytic Application of Palladium Complexes Containing Indolyl-NNN-Type Ligands[J]. *Molecules*, **2021**, *26*, 4426.
- [39] (a) Soldevila, B. J.; Barry, N. Synthesis, Characterization and in Vitro Anticancer Activity of Catalytically Active Indole-Based Half-Sandwich Complexes[J]. *Molecules*, **2020**, *25*, 4540. (b) Li, J.; Gao, T.; Sun, W.; *et al.* Synthesis and Characterization of 2-Imino-Indole Nickel Complexes and ThESIr

-
- Ethylene Oligomerization Study[J]. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 1372–1374.
- [40] Deacon, G.; Forsyth, C.; Gatehouse, B. Organoamido- and Aryloxo-Lanthanoids. I. The Preparation and Characterization of Some Lanthanoid(II) Organoamides, and the X-Ray Crystal Structure of *cis*-Bis(Carbazol-9-yl)Tetrakis(tetrahydrofuran)Europium(II)[J]. *Aust. J. Chem.*, **1990**, 43, 795–806.
- [41] Yang, Y.; Wang, Q.; Cui, D.; *et al.* Isoprene Polymerization with Indolide-Imine Supported Rare-Earth Metal Alkyl and Amidinate Complexes[J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2008**, 46, 5251–5262.
- [42] 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.
- [43] Yi, X.; Ji, X.; Wang, S.; *et al.* Synthesis, Characterization of Indol-2-yl-Based NCO Pincer Rare-Earth Metal Alkyl Complexes and ThESIr Catalytic Activity towards Hydroboration of Imines[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2024**, 1015, 123215.
- [44] 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.
- [45] Guo, D.; Zhu, X.; Wang, S.; *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.
- [46] Wu, W.; Zhu, X.; Wang, S.; *et al.* Rare-Earth Metal Complexes Bearing Electrophilic and Nucleophilic Carbon Centres and ThESIr Unique Reactivity Patterns towards Pyridine Derivatives[J]. *Chem. Sci.*, **2024**, 15, 20315–20327.
- [47] Wu, W.; Zhu, X.; Wang, S.; *et al.* Rare-Earth Metal Complexes Bearing Electrophilic Carbon and Strongly Polarized Metallacyclopropane Moiety:

- Synthesis and Diverse Reactivity toward Small Molecules[J]. *Inorg. Chem.*, **2024**, 63, 18365–18378.
- [48] Ouyang, H.; Yuan, D.; Cui, D. Synthesis and Characterization of Dinuclear Salan Rare-Earth Metal Complexes and ThESIr Application in the Homo- and Copolymerization of Cyclic Esters[J]. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 9028–9038.
- [49] Song, T.; Liu, L.; Mu, Y.; *et al.* Half-Sandwich Rare-Earth Metal Complexes Bearing a C₅Me₄-C₆H₄-*o*-CH₂NMe₂ Ligand: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties for Isoprene, 1-Hexene and MMA Polymerization[J]. *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 17840–17851.
- [50] Zhu, X.; Guo, D.; Wang, S.; *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.
- [51] Sun, Y.; Liu, C.; Xue, M.; *et al.* Enantioselective Hydroboration of Ketones Catalyzed by Rare-Earth Metal Complexes Containing Trost Ligands[J]. *J. Org. Chem.*, **2020**, 85, 10504–10513.
- [52] Cui, P.; Hang, X.; Wang, S.; *et al.* P-C Bond Cleavage Induced Ni(II) Complexes Bearing Rare-Earth-Metal-Based Metalloligand and Reactivities toward Isonitrile, Nitrile, and Epoxide[J]. *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 3249–3258.
- [53] Zhu, X.; Guo, D.; 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.
- [54] Liu, H.; You, F.; Shi, X.; *et al.* Rare-Earth Metal Complexes Bearing Unsymmetrical Diarylamido Ligands for Ring-Opening Polymerization of *rac*-Lactide[J]. *Organometallics*, **2022**, 41, 3645–3653.
- [55] Tao, Y.; She, S.; Wang, S.; *et al.* Synthesis, Structure of Dinuclear *o*-Phenylene Linked Bis(amidinate) Rare-Earth Metal Complexes and ThESIr Catalytic Activity towards Strecker Reaction[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2022**, 970, 122357.

-
- [56] Wen, Q.; Rajeshkumar, T.; Chen, Y.; *et al.* Synthesis, Characterization, and Reactivity of a Hydrido- and Imido Bridged Dinuclear Ytterbium(III) Complex[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, 540–544.
- [57] 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.
- [58] Zhao, Z.; Liu, C.; Wang, S.; *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.
- [59] Yan, X.; Chen, W.; Shi, X.; *et al.* Binuclear Enamino-Oxazolate Rare-Earth Metal Complexes: Synthesis and ThESIr Catalytic Performance in Isoprene Polymerization[J]. *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*, 13358–13366.
- [60] Alexander, N. S.; Bogachev, M. A.; Alexander, A. T.; *et al.* Reversible Hydrosilane addition to Pyridines Enabled by Low-coordinate Ca(II) and Yb(II) Hydrides[J]. *Inorg. Chem. Front.*, **2024**, *11*, 4336–4346.
- [61] Dell’Amico, D. B.; Calderazzo, E.; Labella, E.; *et al.* Converting Carbon Dioxide into Carbamate Derivatives[J]. *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 3857–3897.
- [62] LESItner, W. Supercritical Carbon Dioxide as a Green Reaction Medium for Catalysis[J]. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 746–756.
- [63] Liu, Q.; Wu, L.; Jackstell, R.; *et al.* Using Carbon Dioxide as a Building Block in Organic Synthesis[J]. *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, 5933–5943.
- [64] Artz, J.; Muller, T. E.; Thenert, K.; *et al.* Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: an Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment[J]. *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, 434–444.
- [65] Hepburn, C.; Adlen, E.; Williams, C. K.; *et al.* The Technological and Economic Prospects for CO₂ Utilization and Removal[J]. *Nature*, **2019**, *575*, 87–97.
- [66] Ye, J. H.; Ju, T.; Huang, H.; *et al.* Radical Carboxylative Cyclizations and Carboxylations with CO₂[J]. *Acc. Chem. Res.*, **2021**, *54*, 2518–2531.

-
- [67] Bhat, G. A.; Darensbourg, D. J. Progress in the Catalytic Reactions of CO₂ and Epoxides to Selectively Provide Cyclic or Polymeric Carbonates[J]. *Green Chem.*, **2022**, *24*, 5007–5034.
- [68] Xu, K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond[J]. *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 11503–11618.
- [69] Sathish, M.; Thaikaivelan, P.; Rao, J. R. Application of GSK's Model in Leather Making: Quantification of the Environmental Efficiency of a Green Solvent Based Deliming Process[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, *10*, 4943–4953.
- [70] Bhattacharjee, S.; Chongdar, S.; Bhaumik, A.; *et al.* Synthesis of Isocyanate-free Polyurethane Concocting Multiple Cyclic Carbonates Catalysed by a New Microporous Zinc Phosphonate *via* CO₂ Fixation[J]. *Green Chem.*, **2022**, *24*, 8853–8862.
- [71] Luinstra, G. A. Poly(propylene carbonate), Old Copolymers of Propylene Oxide and Carbon Dioxide with New Interests: Catalysis and Material Properties[J]. *Polym. Rev.*, **2008**, *48*, 192–219.
- [72] 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]. *Journal of Rare Earths.*, **2022**, *40*, 1471–1479.
- [73] Qiu, L. Q.; Li, H. R.; He, L. N. Incorporating Catalytic Units into Nanomaterials: Rational Design of Multipurpose Catalysts for CO₂ Valorization[J]. *Acc. Chem. Res.*, **2023**, *56*, 2225–2240.
- [74] Prasad, D.; Patil, K. N.; Chaudhari, N. K.; *et al.* Paving Way for Sustainable Earth-abundant Metal Based Catalysts for Chemical Fixation of CO₂ into Epoxides for Cyclic Carbonate Formation[J]. *Catal. Rev.*, **2022**, *64*, 356–443.
- [75] Zou, Y. H.; Huang, Y. B.; Si, D. H.; *et al.* Porous Metal-Organic Framework Liquids for Enhanced CO₂ Adsorption and Catalytic Conversion[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 20915–20920.
- [76] Zhang, A.; Chen, C.; Meng, G.; *et al.* Imidazolium-based Ionic Liquids Containing Multipoint Hydrogen Bond Donors as Bifunctional Organocatalysts

- hr/>
- for Efficient Cooperative Conversion of CO₂ to Cyclic Carbonates[J]. *Green Chem.*, **2022**, *24*, 7194–7207.
- [77] Rostami, A.; Ebrahimi, A.; Al-Jassasi, M.; *et al.* 2-Picolinic Acid as a Naturally Occurring Hydrogen Bond Donor for the Preparation of Cyclic Carbonates from Terminal/Internal Epoxides and CO₂[J]. *Green Chem.*, **2022**, *24*, 9069–9083.
- [78] Ilaria, D.; Claudio, P.; Giovanni, T.; *et al.* Alternating Copolymerization of CO₂ and Cyclohexene Oxide by New Pyridylamidozinc(II) Catalysts[J]. *Macromolecules*, **2018**, *51*, 9871–9877.
- [79] Gloria, R.; Fernando, V.; Williams, C. K.; *et al.* High Molar Mass Polycarbonate as Closed-Loop Recyclable Thermoplastics[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 8381–8393.
- [80] Arnaud, T.; Anish, C.; Williams, C. K.; *et al.* Indium Catalysts for Low-Pressure CO₂/Epoxide Ring-Opening Copolymerization: Evidence for a Mononuclear Mechanism[J]? *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 6893–6903.
- [81] Hassan, A. B.; Kudzanai, N.; Shu, J.; *et al.* Indium-Catalyzed CO₂/Epoxide Copolymerization: Enhancing Reactivity with a Hemilabile Phosphine Donor[J]. *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 19304–19314.
- [82] Zhuo, C.; Chao, H.; Wang, F.; *et al.* Two-in-One: Photothermal Ring-Opening Copolymerization of CO₂ and Epoxides[J]. *ACS Macro Lett.*, **2022**, *11*, 941–947.
- [83] Wang, Y.; Qin, Y.; Wang, F.; *et al.* Trivalent Titanium Salen Complex: Thermally Robust and Highly Active Catalyst for Copolymerization of CO₂ and Cyclohexene Oxide[J]. *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 393–396.
- [84] Kaijie, N.; Christopher, M. K. Kinetic Studies of Copolymerization of Cyclohexene Oxide with CO₂ by a Diamino-bis(phenolate) Chromium(III) Complex[J]. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 3097–3106.
- [85] Arron, C. D.; Moreby, E.; Williams, C. K.; *et al.* Co(III)/Alkali-Metal(I) Heterodinuclear Catalysts for the RingOpening Copolymerization of CO₂ and Propylene Oxide[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 19150–19160.
- [86] Wang, Y.; Zhu, X.; Yao, Y.; *et al.* Synthesis and Characterization of Cobalt(II/II) and Cobalt(II/III) Macrocyclic Complexes and ThESIr Application in the

- Copolymerization of Epoxides and CO₂[J]. *Organometallics*, **2023**, *42*, 1579–1588.
- [87] Haruki, N.; Jun, O.; Kazushi, M.; *et al.* Cationic Tetranuclear Macrocyclic CaCo₃ Complexes as Highly Active Catalysts for Alternating Copolymerization of Propylene Oxide and Carbon Dioxide[J]. *Chem. Sci.*, **2023**, *14*, 8262–8268.
- [88] Katharina, H. S. E.; Francesca F.; Charlotte, K. W.; *et al.* Quantifying CO₂ Insertion Equilibria for Low-Pressure Propene Oxide and Carbon Dioxide Ring Opening Copolymerization Catalysts[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 10451–10464.
- [89] MadelESIne, L. S.; Thomas, M. M.; Charlotte, K. W.; *et al.* Evaluating Heterodinuclear Mg(II)M(II) (M = Mn, Fe, Ni, Cu, and Zn) Catalysts for the Chemical Recycling of Poly(cyclohexene carbonate)[J]. *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 15770–15778.
- [90] Antonello, D.; Robert, M. H.; Arjan, W. K.; *et al.* Copolymerization of CO₂ and Cyclohexene Oxide Mediated by Yb(salen)-Based Complexes[J]. *Macromolecules*, **2015**, *48*, 8197–8207.
- [91] 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 ThESIr Application in Catalyzing Reactions of CO₂ and Epoxides[J]. *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 8775–8786.
- [92] 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.
- [93] Qu, L.; Zhao, B.; 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.
- [94] Hiroki, A.; Takanori, I.; Kyoko, N.; *et al.* Alternating Copolymerization of CO₂ and Cyclohexene Oxide Catalyzed by Cobalt-Lanthanide Mixed Multinuclear Complexes[J]. *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 7928–7933.

-
- [95] Felipe, D. L. C.; Marc, m.; Agustín, L.; *et al.* Heteroscorpionate Rare-Earth Catalysts for the Low-Pressure Coupling Reaction of CO₂ and Cyclohexene Oxide[J]. *Organometallics*, **2021**, *40*, 1503–1514.
- [96] Yin, K.; Hua, L.; Yao, Y.; *et al.* Heterobimetallic Rare-Earth Metal-Zinc Catalysts for Reactions of Epoxides and CO₂ under Ambient Conditions[J]. *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 1453–1464.
- [97] 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]. *Journal of Rare Earths.*, **2022**, *40*, 1471–1479.
- [98] Yao, Q.; Wang, Y.; Yao, Y.; Syntheses of Heterometallic Neodymium-Zinc Complexes and ThESIr Performance in the Copolymerization of CO₂ and Cyclohexene Oxide[J]. *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*, 10373–10382.
- [99] Song, Y.; Yin, K.; Yao, Y.; *et al.* Synthesis of Heterometallic Rare Earth(III)-Cobalt(II) Complexes and ThESIr Application in Alternating Copolymerization of Cyclohexene Oxide and Carbon Dioxide[J]. *Chin. J. Chem.*, **2023**, *41*, 805–813.
- [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] Dong, S.; Cai, L.; Cui, D.; *et al.* CGC-Scandium-Mediated Copolymerization of Ethylene with Amine Functionalized Cyclic Olefins[J]. *ACS Catal.*, **2024**, *14*, 15565–15571.
- [102] 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.

-
- [103] 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.
- [104] 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.
- [105] Huang, Z.; Wang, S.; Zhu, X.; *et al.* Synthesis, Characterization of Rare-Earth Metal Chlorides Bearing Indolyl-Based NCN Pincer Ligand and ThESIr Catalytic Activity toward 1, 4-*cis*-Polymerization of Isoprene[J]. *Chin. J. Chem.*, **2021**, *39*, 3360–3368.
- [106] Wang, C.; Chen, J.; Luo, Y.; *et al.* Bimetallic Arylamide-Ligated Rare-Earth Metal Complexes: Synthesis, Characterization, and Stereo-Selectively Switchable Property in 2-Vinylpyridine Polymerization[J]. *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 3132–3141.
- [107] 吴杰. 含氮原子桥联吡咯基稀土金属双核配合物的合成及催化 ϵ -己内酯的开环聚合反应[J]. *Chin. J. Org. Chem.*, **2020**, *40*, 801–805.
- [108] Li, Q.; Wang, F.; WESI, Y.; *et al.* Redox Chemistry Between Europium(III) Amide and Pyrrolyl Functionalized Secondary Amines. Synthesis and Structural Characterization of Lithium and Novel Lanthanide Complexes Incorporating Functionalized Pyrrolyl Ligands[J]. *Organometallics*, **2011**, *30*, 992–1001.
- [109] 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.
- [110] Peter, T.; Altenbuchner, B.; Soller, S.; *et al.* Versatile 2-Methoxyethylaminobis (Phenolate)Yttrium Catalysts Catalytic Precision Polymerization of Polar Monomers via Rare-Earth Metal-Mediated Group Transfer Polymerization[J].

Macromolecules, **2014**, 47, 7742–7749.

- [111] 王维刚. 新型含1-(2-吡啶基)-3-(1-甲基苯并咪唑基)-2-咪唑基双核稀土金属烷基配合物的合成、表征及性能研究[D]. 芜湖: 安徽师范大学, **2023**.
- [112] Mannar, R.; Fernando, A.; Devesh, S.; *et al.* Pyrazolone Containing Azine Based Molybdenum Complexes Having $\mu\text{-O}\{\text{MoO}_2\}_2$ Core and ThESIr Catalytic Applications for the Cycloaddition of CO_2 with Epoxides to Cyclic Carbonates[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2024**, 27, 1–14.
- [113] Ana, P. C. R.; Peter, G.; Lursa, M. Efficient and Reusable Iron Catalyst to Convert CO_2 into Valuable Cyclic Carbonates[J]. *Molecules*, **2021**, 26, 1089–1098.
- [114] Chen, Z.; Yang, H. Theoretical Investigation on Conversion of CO_2 with Epoxides to Cyclic Carbonates by Bifunctional Metal-Salen Complexes Bearing Ionic Liquid Substituents[J]. *Molecular Catalysis*, **2021**, 511, 111733.

附 录

附录1 配合物1-4的晶体学参数

表 1 配合物 1-2 的晶体数据与精修参数

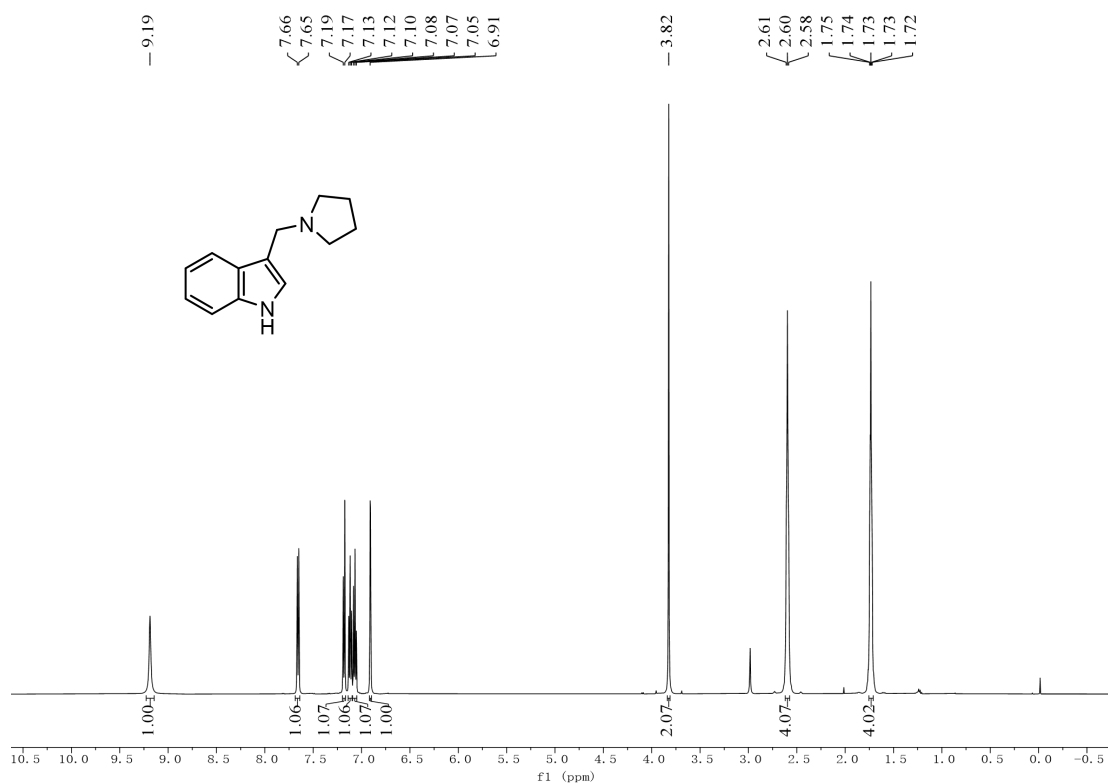
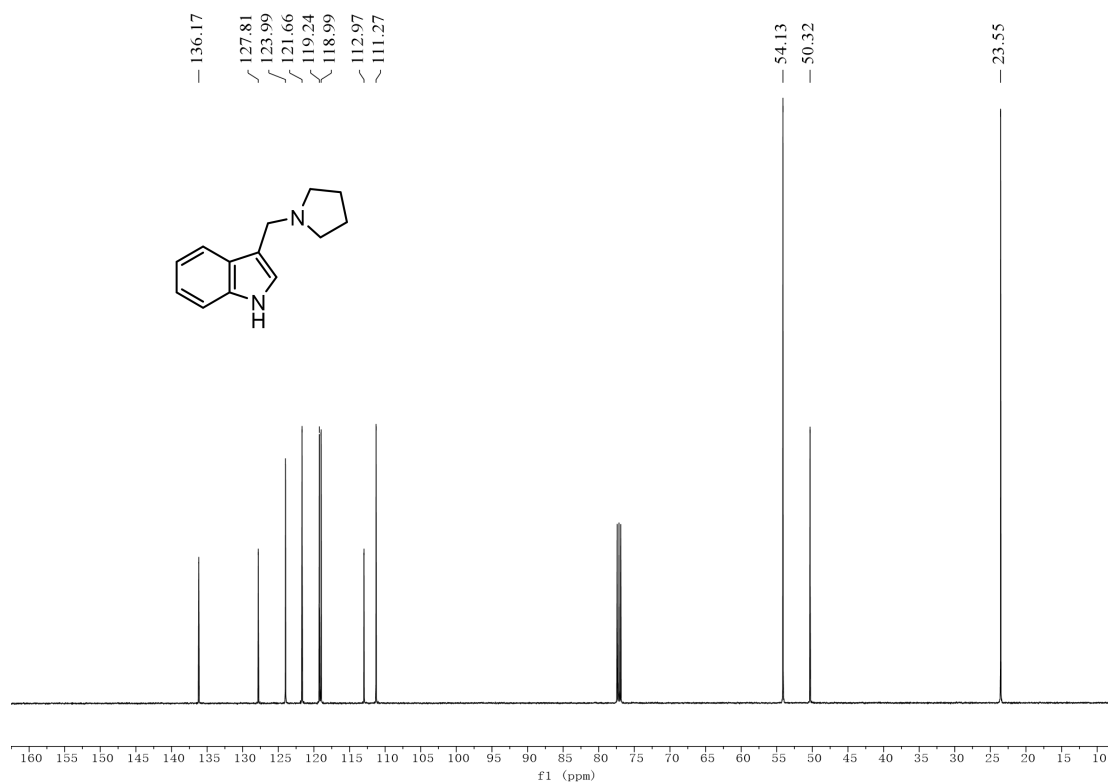
Table 1 Crystal data and structure refinement of the complexes 1-2

Crystal data	1·(C ₇ H ₈) _{0.75}	2·(C ₇ H ₈) _{0.75}
Empirical formula	C ₅₆ H ₈₀ N ₆ O ₂ Si ₄ Y ₂ ·(C ₇ H ₈) _{0.75}	C ₅₆ H ₈₀ N ₆ O ₂ Si ₄ Er ₂ ·(C ₇ H ₈) _{0.75}
Formula wESight	1228.54	1385.24
Temperature/K	298(2)	296.15(10)
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
a/Å	27.4192(19)	27.3919(16)
b/Å	16.0841(11)	16.0980(10)
c/Å	32.343(2)	32.3065(17)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	101.103(2)	101.296(2)
$\gamma/^\circ$	90	90
Volume/Å ³	13996.7(17)	13969.7(14)
<i>Z</i>	8	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.166	1.317
μ/mm^{-1}	1.759	2.496
<i>F</i> (000)	5164.0	5628.0
Crystal size/mm ³	0.18 × 0.15 × 0.12	0.15 × 0.13 × 0.12
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	4.614 to 50.054	5.144 to 59.148
Index ranges	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -38 ≤ <i>l</i> ≤ 38	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 38, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -43 ≤ <i>l</i> ≤ 44
Reflections collected	203408	193658
Independent reflections	12303 [<i>R</i> _{int} = 0.1481, <i>R</i> _{sigma} = 0.0546]	19398 [<i>R</i> _{int} = 0.0846, <i>R</i> _{sigma} = 0.0436]
Data/restraints/ parameters	12303/1013/985	19398/1219/985
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.043	1.054
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0637, <i>wR</i> ₂ = 0.1334	<i>R</i> ₁ = 0.0406, <i>wR</i> ₂ = 0.0820
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.1175, <i>wR</i> ₂ = 0.1620	<i>R</i> ₁ = 0.0591, <i>wR</i> ₂ = 0.0890
Largest diff. peak /hole / e Å ⁻³	0.38/-0.42	0.58/-0.67

表 1 配合物 **3-4** 的晶体数据与精修参数Table 1 Crystal data and structure refinement of the complexes **3-4**

Crystal data	3 ·(C ₇ H ₈) _{0.75}	4 ·(C ₇ H ₈) _{0.75}
Empirical formula	C ₅₆ H ₈₀ N ₆ O ₂ Si ₄ Yb ₂ ·(C ₇ H ₈) _{0.75}	C ₅₆ H ₈₀ N ₆ O ₂ Si ₄ Lu ₂ ·(C ₇ H ₈) _{0.75}
Formula weight	1396.83	1400.66
Temperature/K	295.0	296.15(10)
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> /Å	27.384(11)	27.329(2)
<i>b</i> /Å	16.149(7)	16.0774(12)
<i>c</i> /Å	32.471(14)	32.315(3)
α /°	90	90
β /°	101.266(15)	101.355(2)
γ /°	90	90
Volume/Å ³	14082(10)	13921(2)
<i>Z</i>	8	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1.252	1.337
μ/mm^{-1}	2.745	2.930
<i>F</i> (000)	5360.0	5676.0
Crystal size/mm ³	0.12 × 0.11 × 0.1	0.15 × 0.13 × 0.12
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/°	5.566 to 54.904	3.1 to 50.7
Index ranges	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 35, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -41 ≤ <i>l</i> ≤ 41	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -38 ≤ <i>l</i> ≤ 38
Reflections collected	298641	140854
Independent reflections	15846 [<i>R</i> _{int} = 0.0945, <i>R</i> _{sigma} = 0.0331]	12725 [<i>R</i> _{int} = 0.0929, <i>R</i> _{sigma} = 0.0473]
Data/restraints/ parameters	15846/1356/643	12725/1013/985
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.109	1.115
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0369, <i>wR</i> ₂ = 0.1014	<i>R</i> ₁ = 0.0531, <i>wR</i> ₂ = 0.1143
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0515, <i>wR</i> ₂ = 0.1143	<i>R</i> ₁ = 0.0703, <i>wR</i> ₂ = 0.1227
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.25/-0.89	1.60/-1.05

附录2 相关化合物的核磁谱图

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

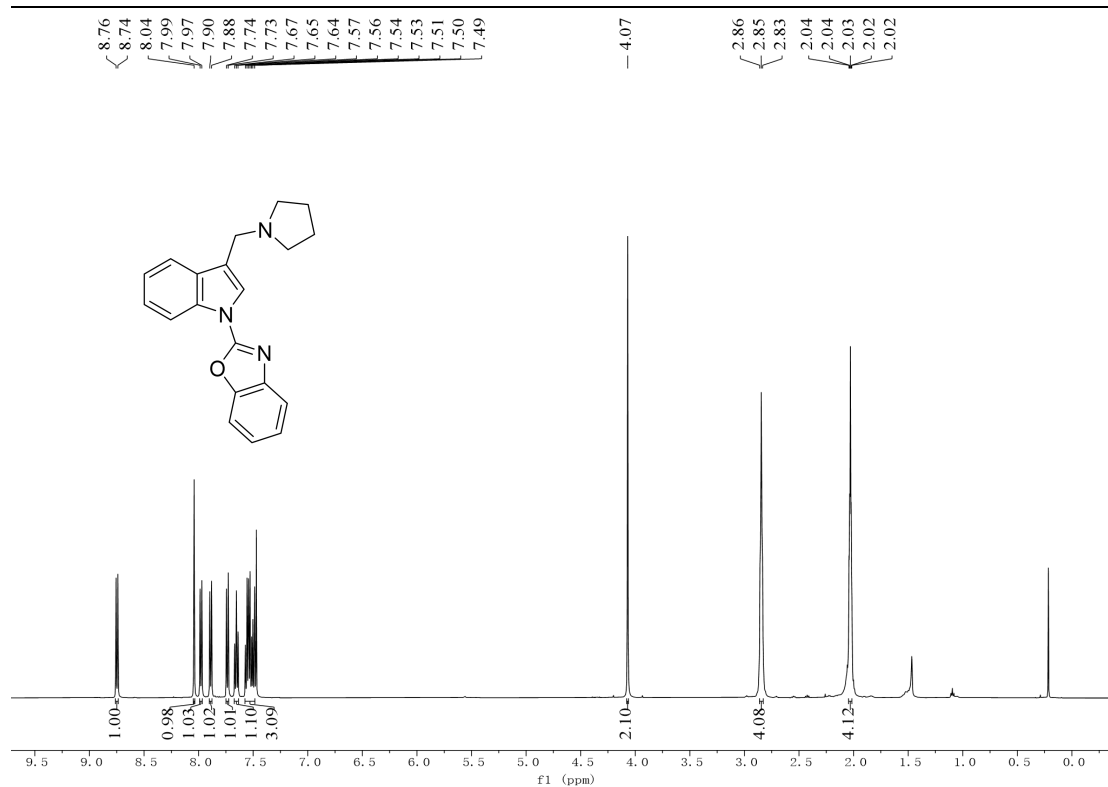


Figure 3. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of the ligand

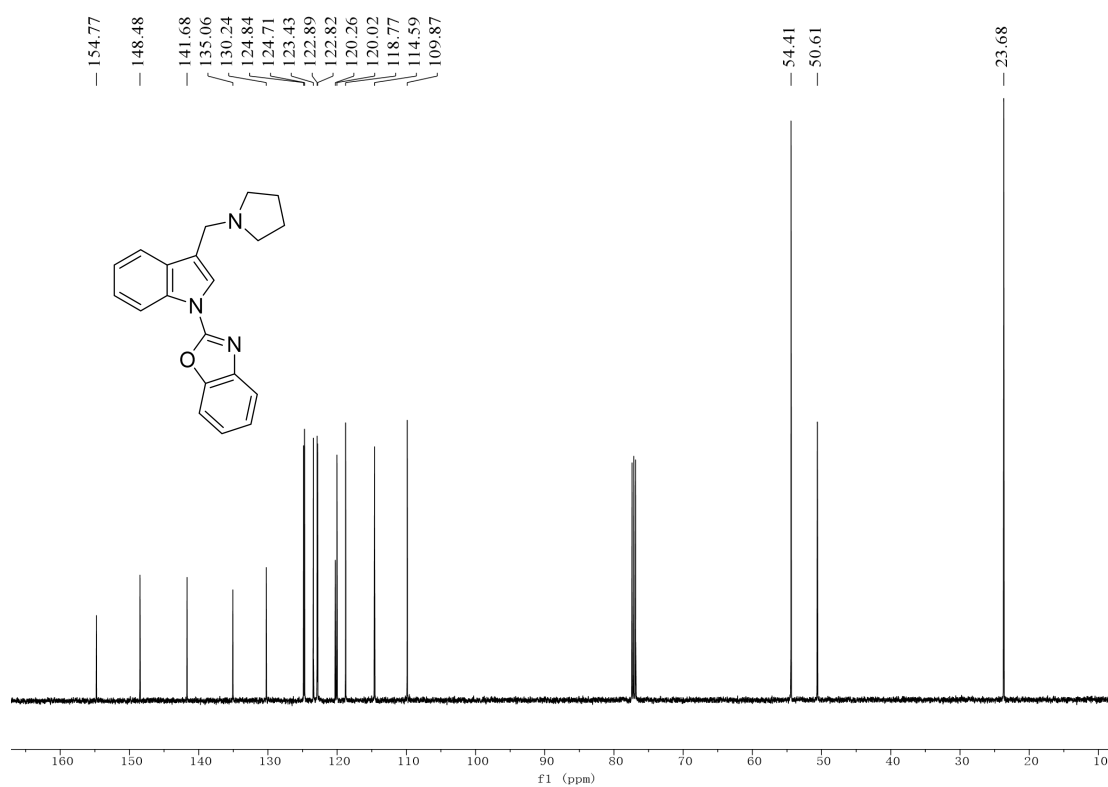


Figure 4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of the ligand

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

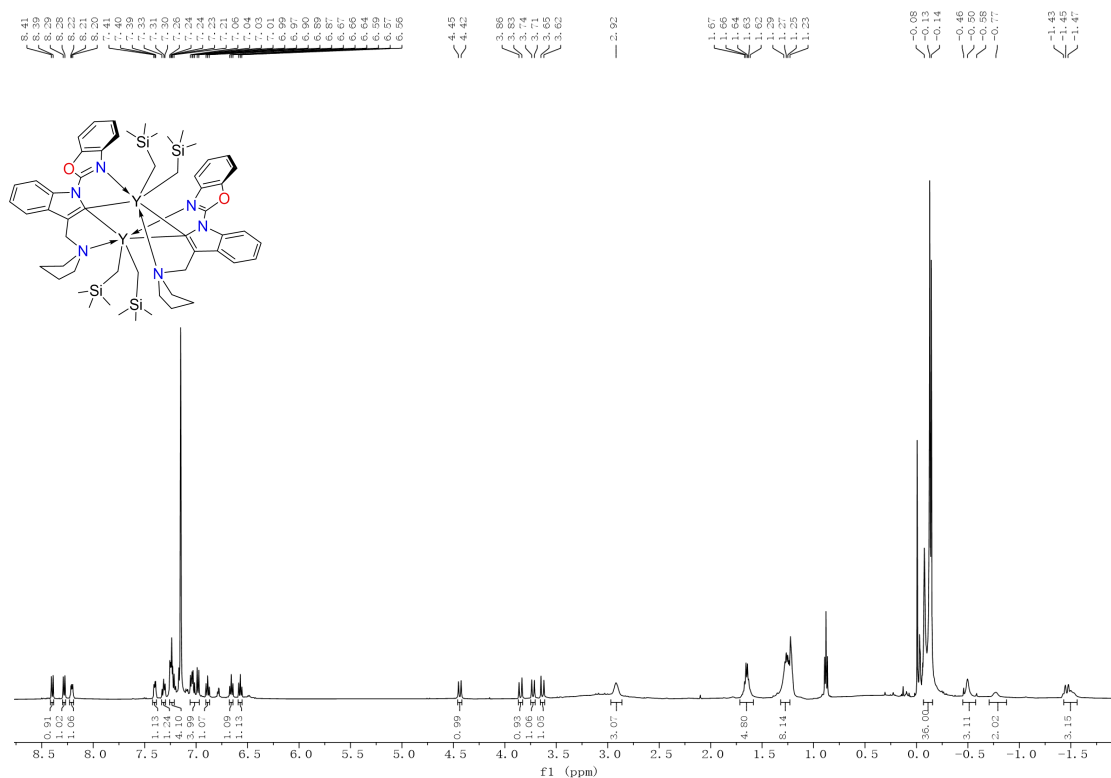


Figure 5. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298K) spectrum of the complex 1

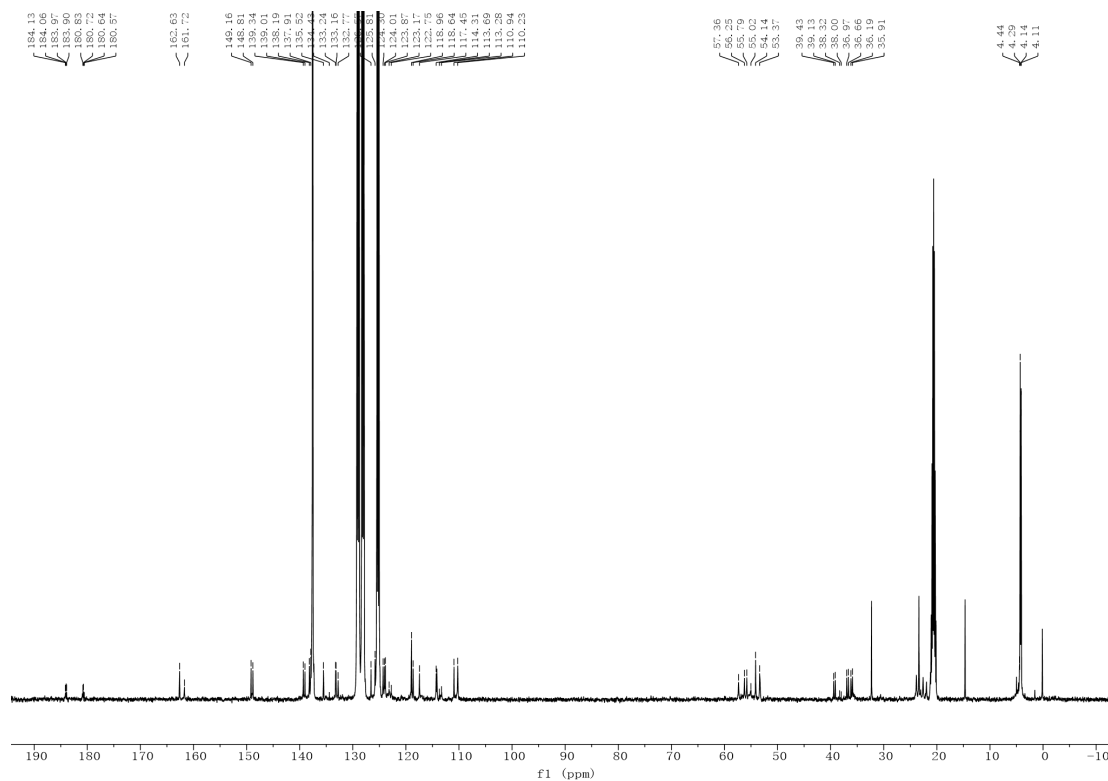


Figure 6. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_7D_8 , 248K) spectrum of the complex 1

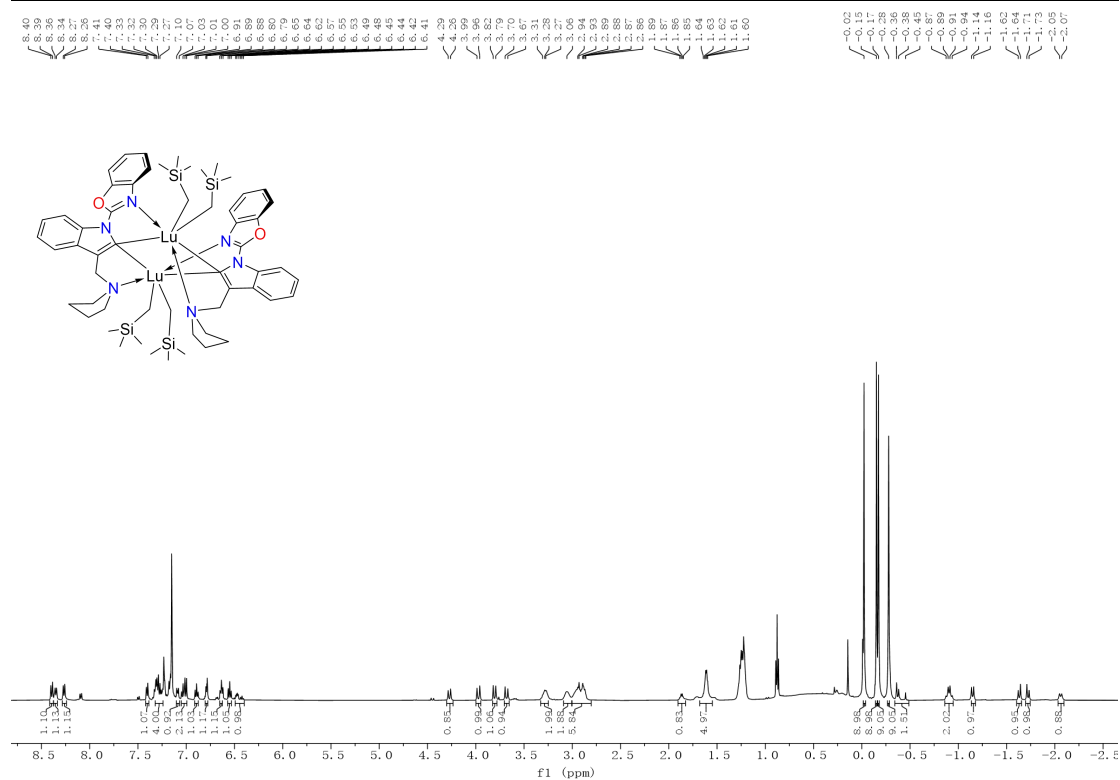


Figure 7. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298K) spectrum of the complex 4

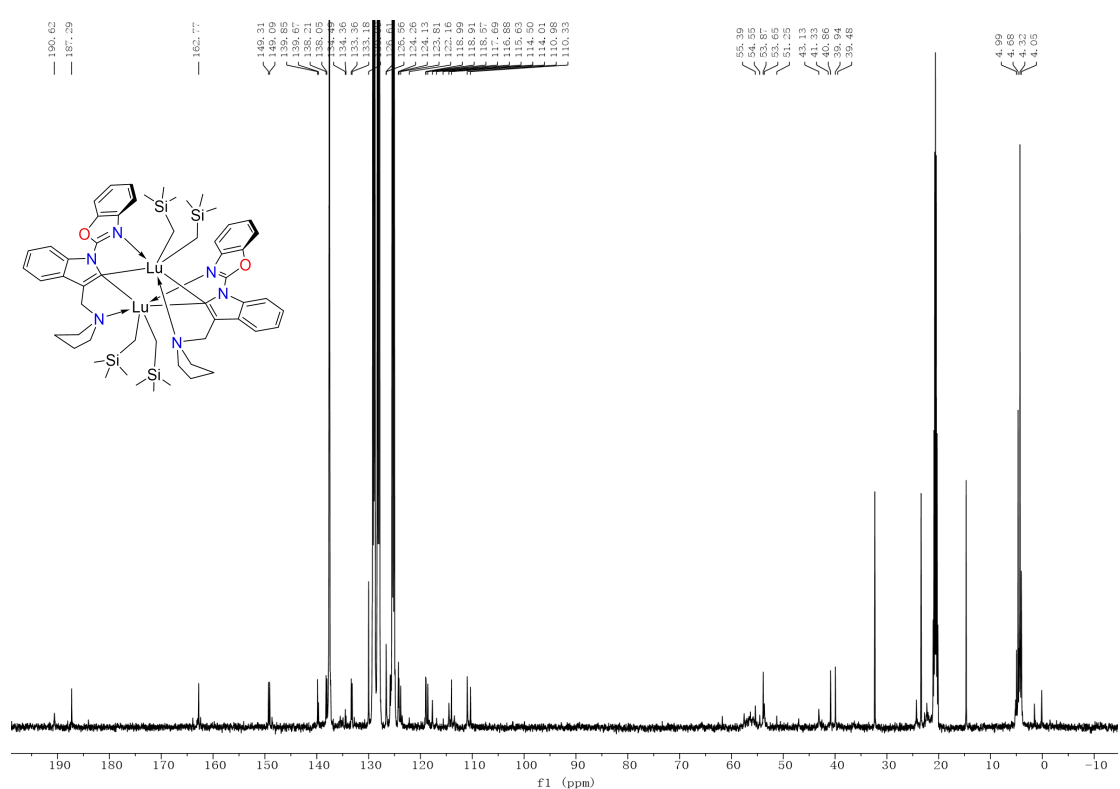


Figure 8. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_7D_8 , 248K) spectrum of the complex 4

Copies of ^1H NMR, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spectra of cyclic carbonates

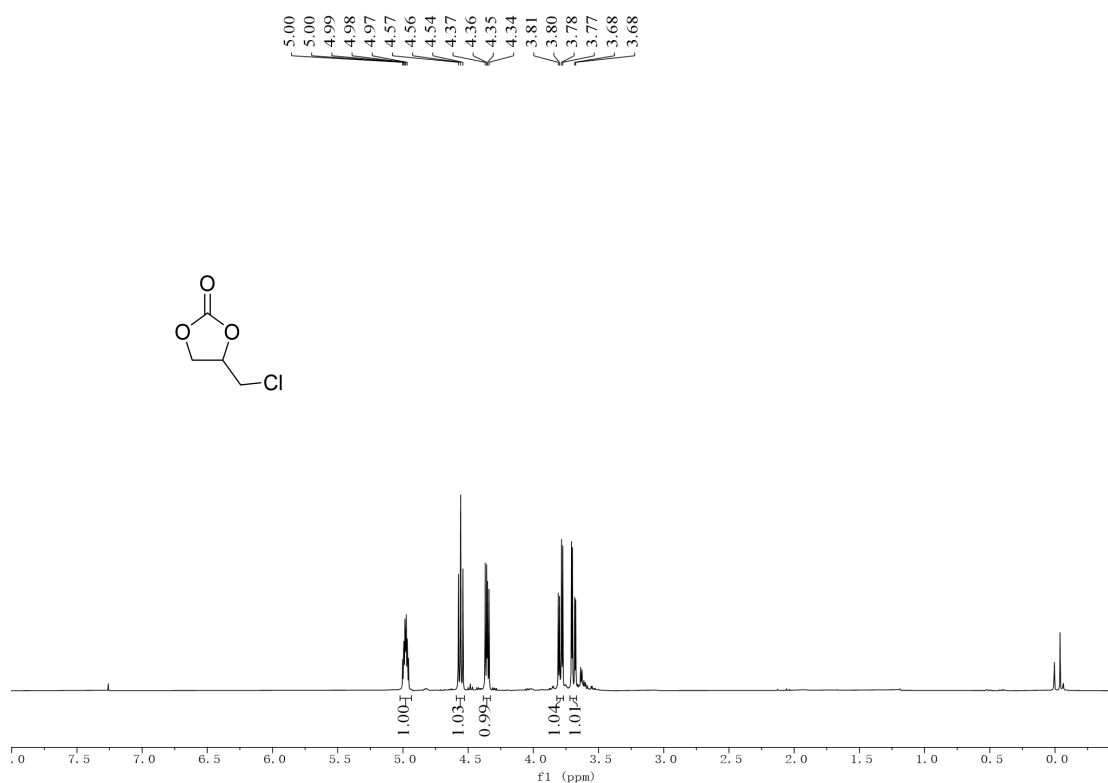


Figure 9. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of 6a

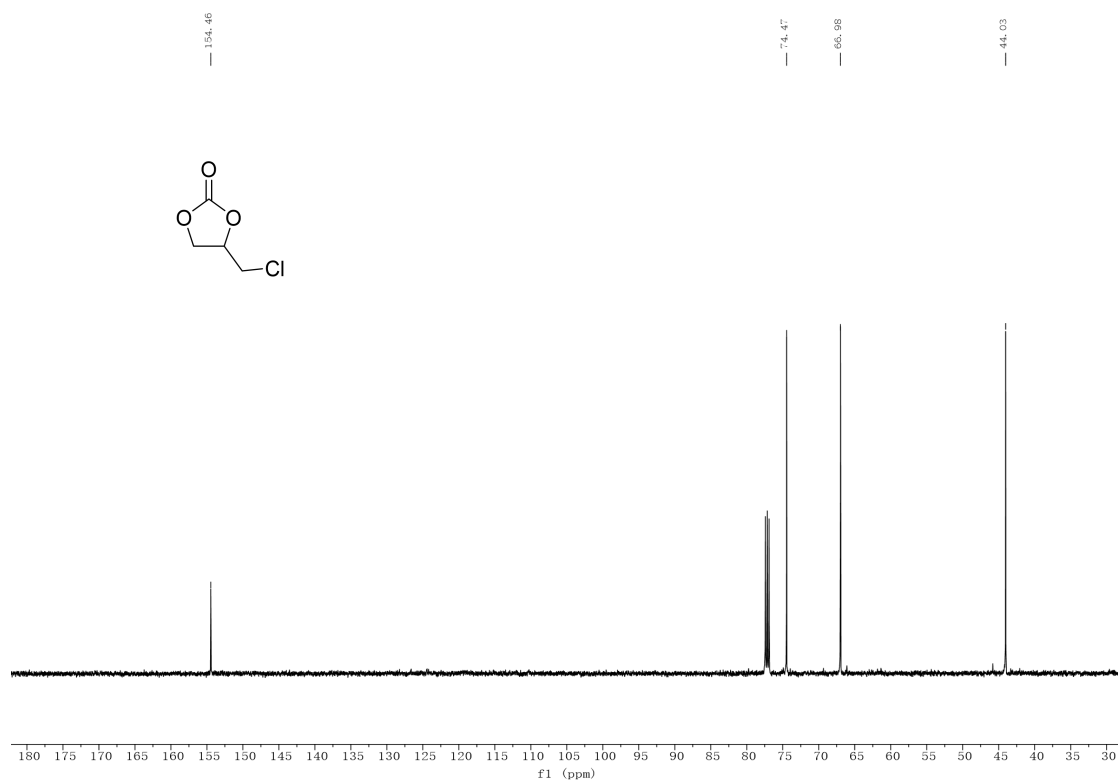


Figure 10. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of 6a

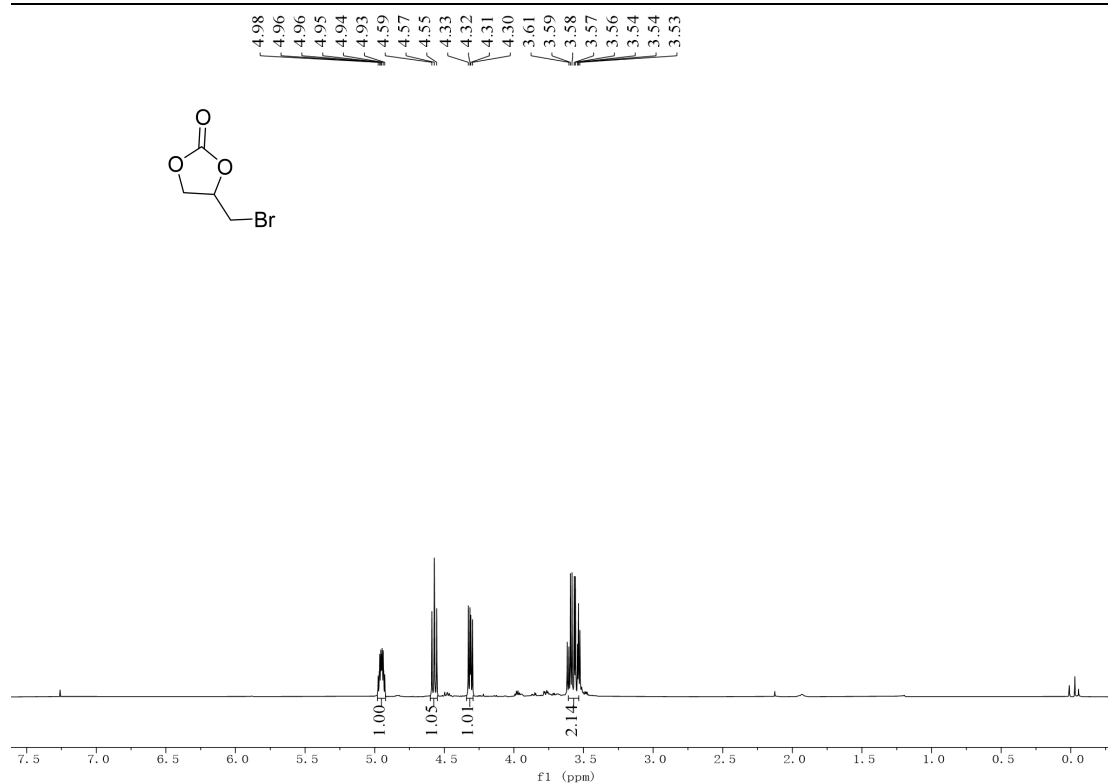


Figure 11. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **6b**

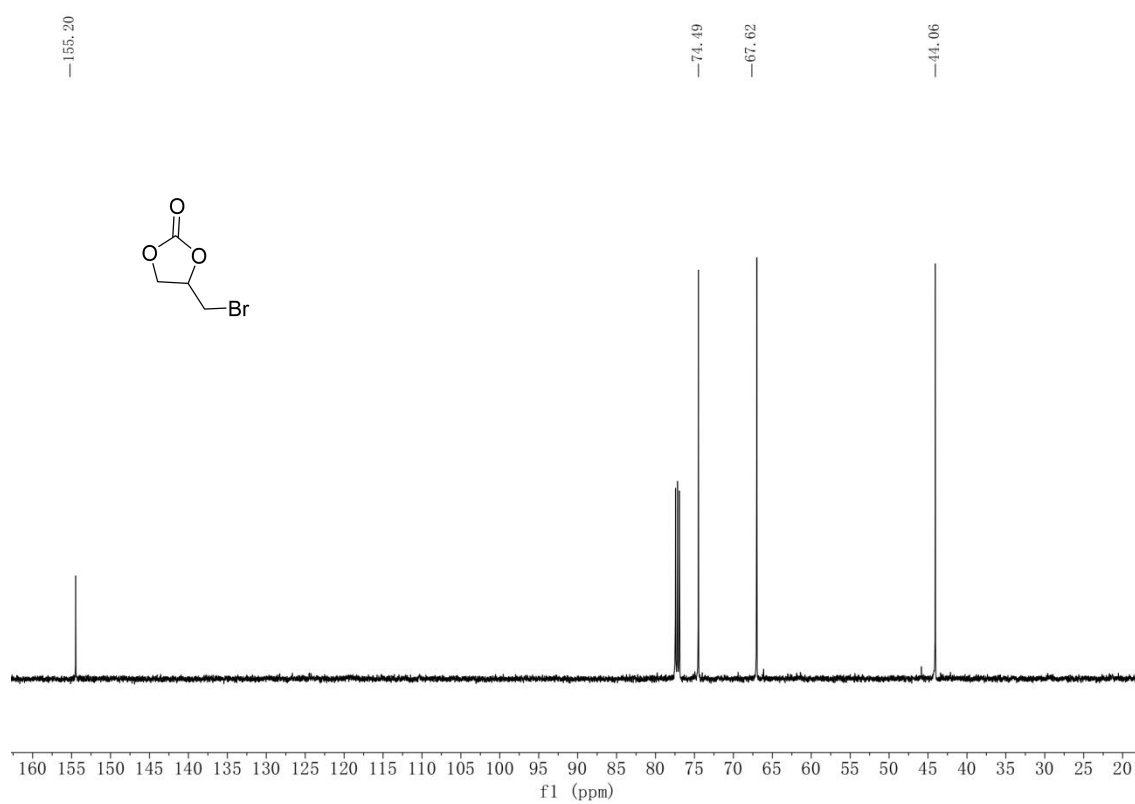


Figure 12. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **6b**

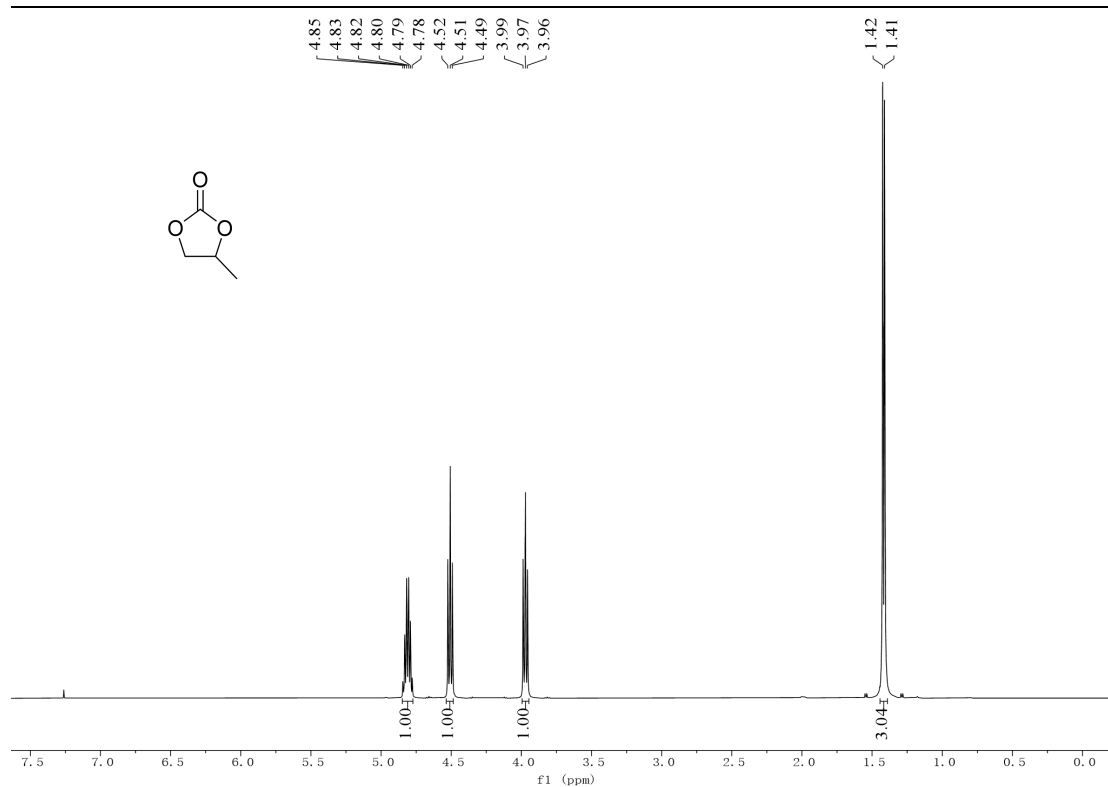


Figure 13. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of 6c



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

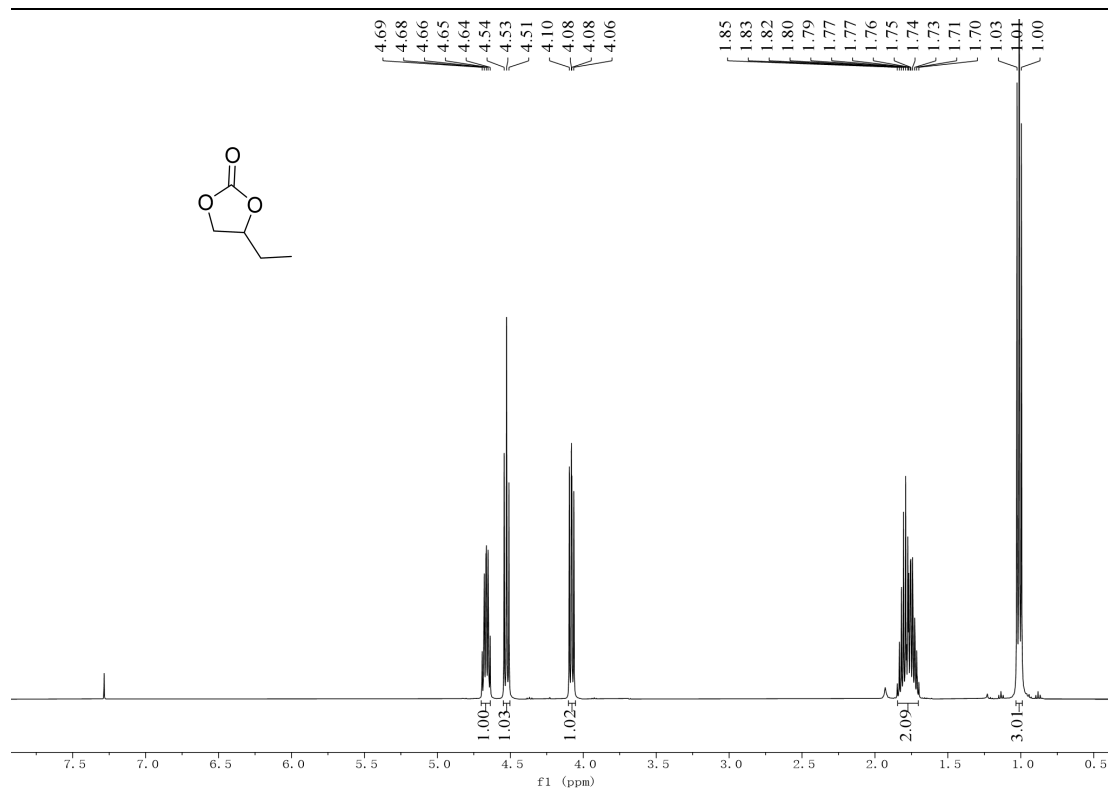


Figure 15. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K) spectrum of **6d**

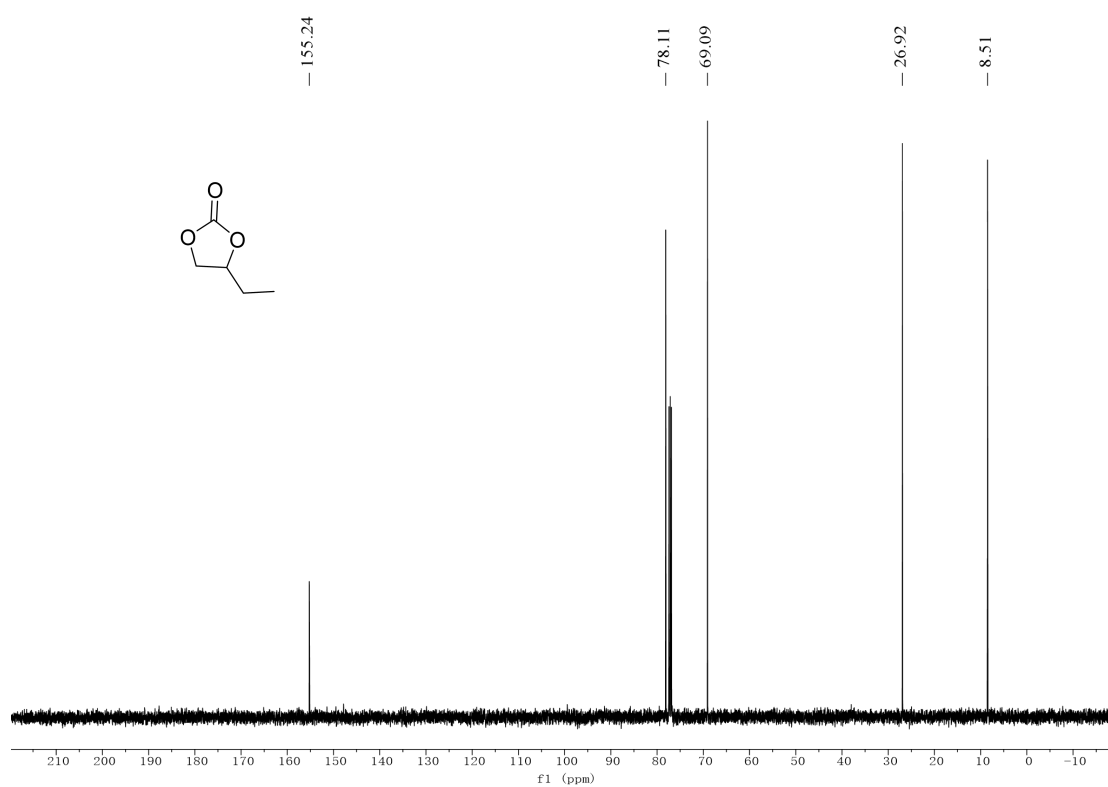


Figure 16. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K) spectrum of **6d**

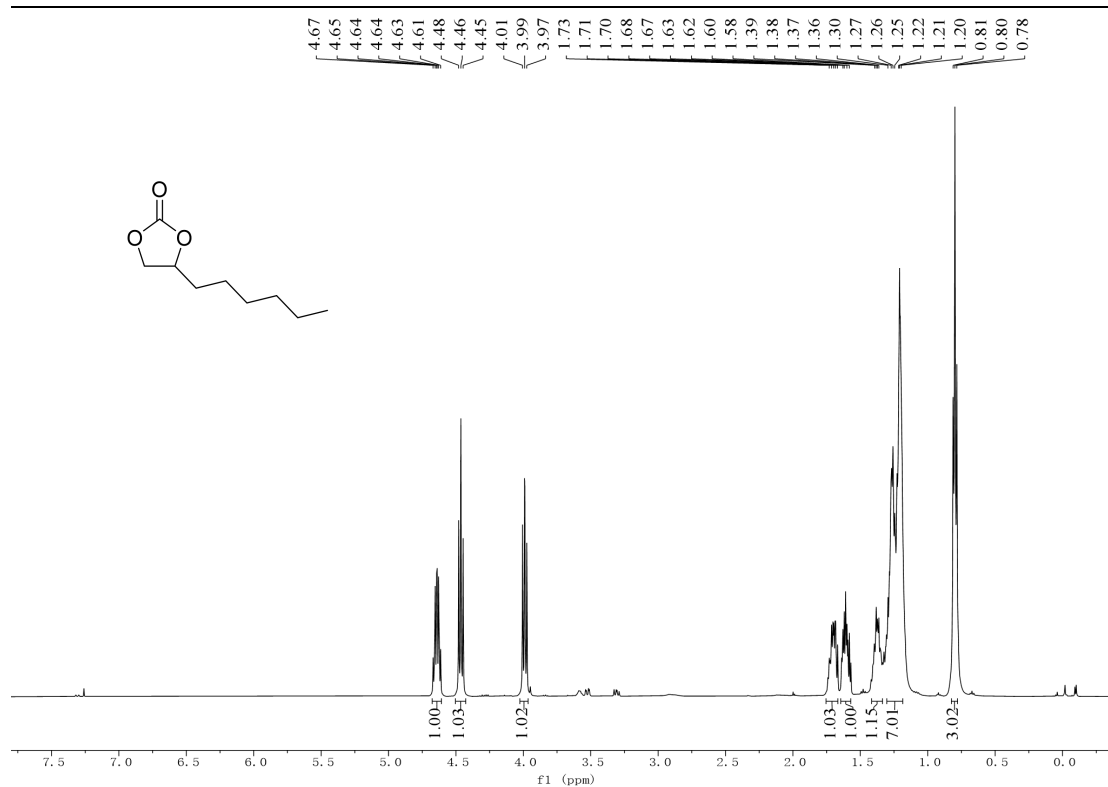


Figure 17. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of 6e

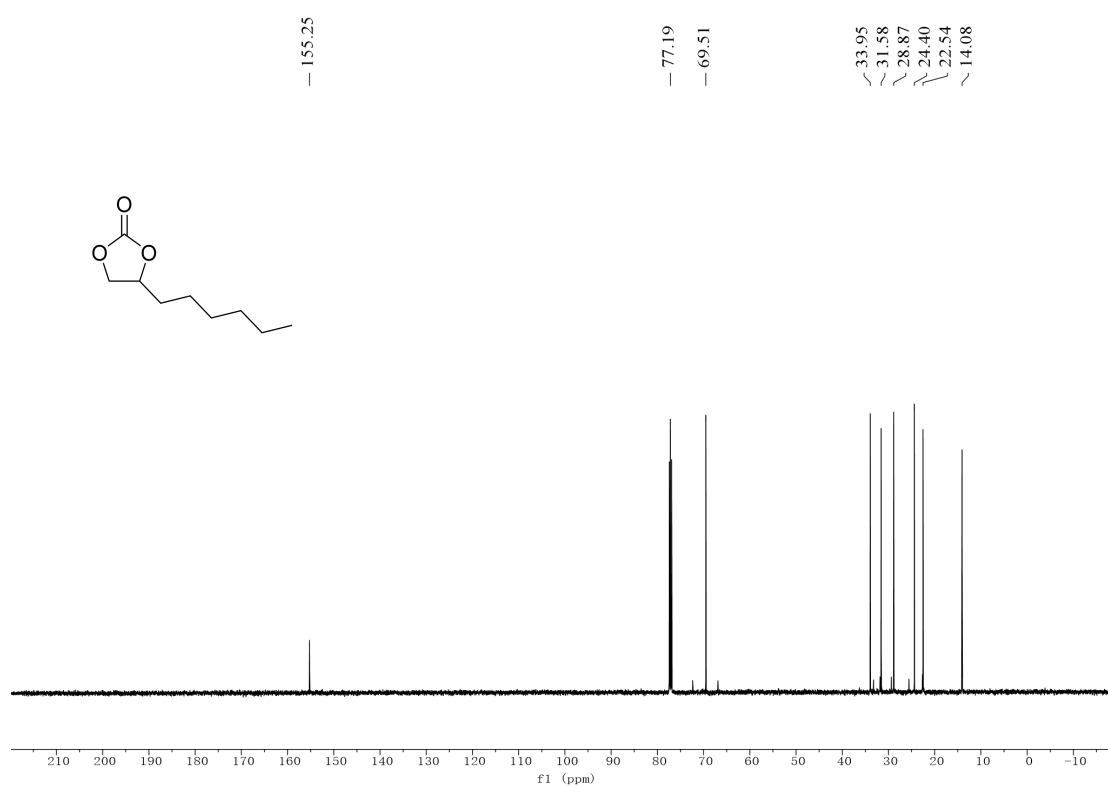


Figure 18. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of 6e

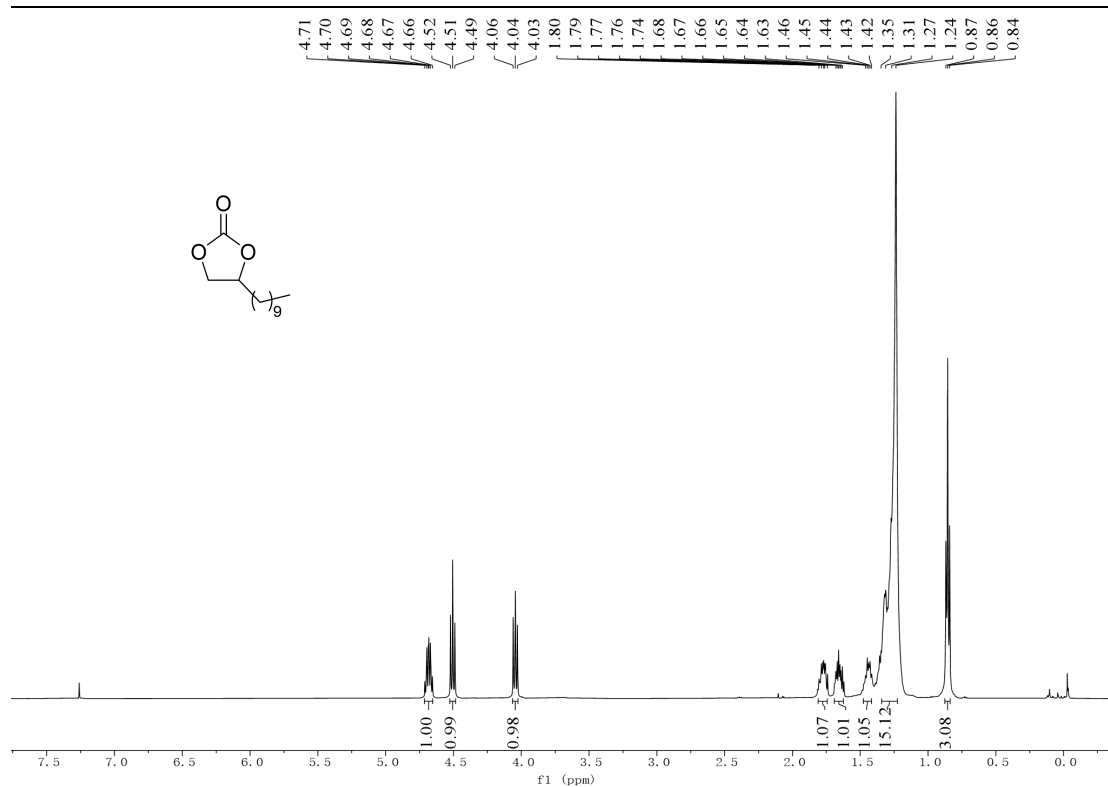


Figure 19. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K) spectrum of **6f**

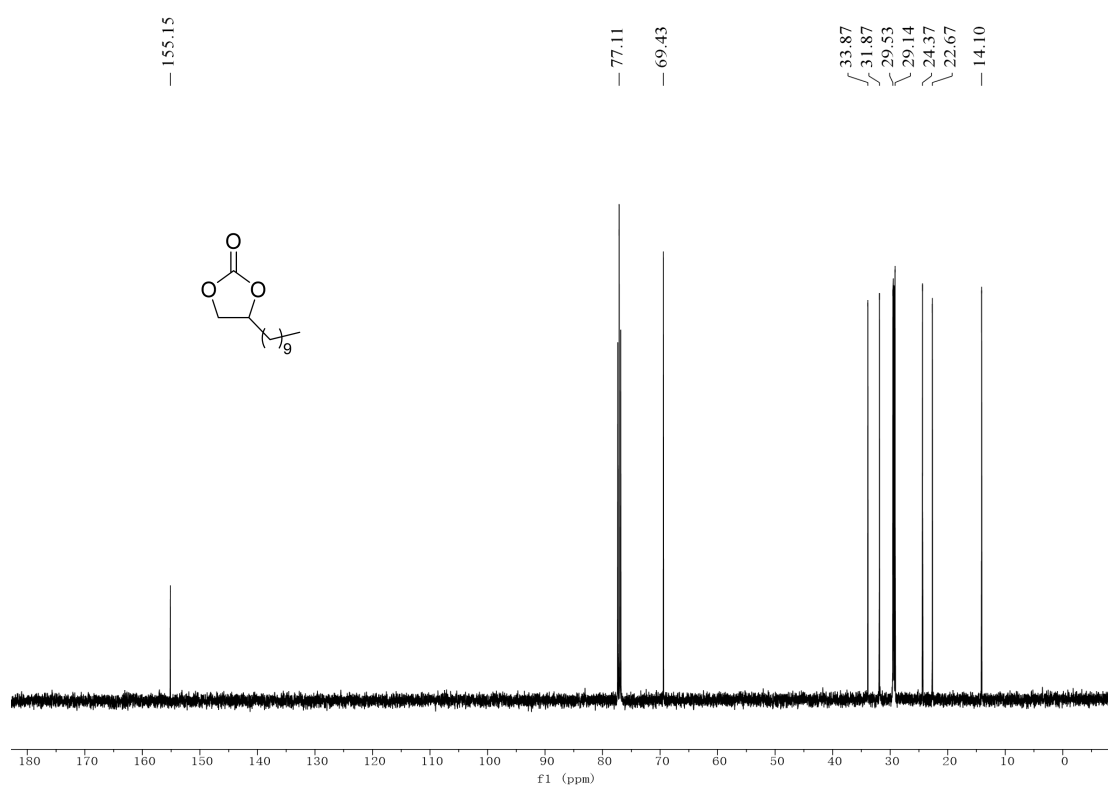


Figure 20. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K) spectrum of **6f**

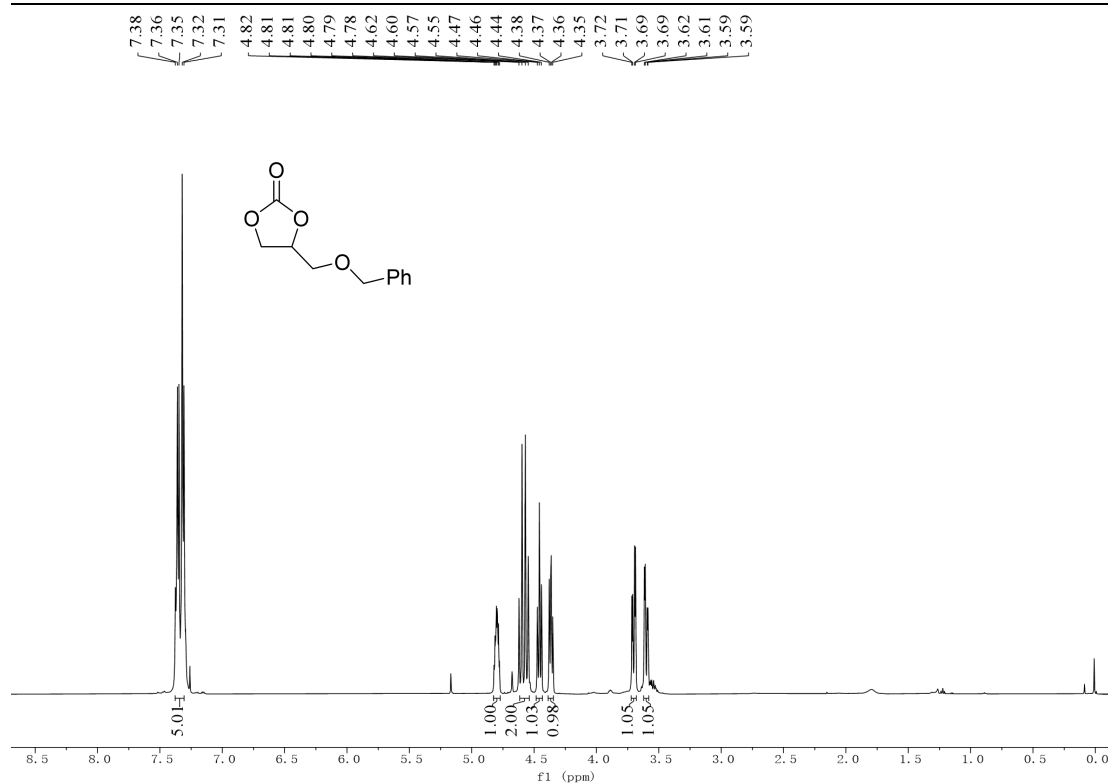


Figure 21. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **6g**

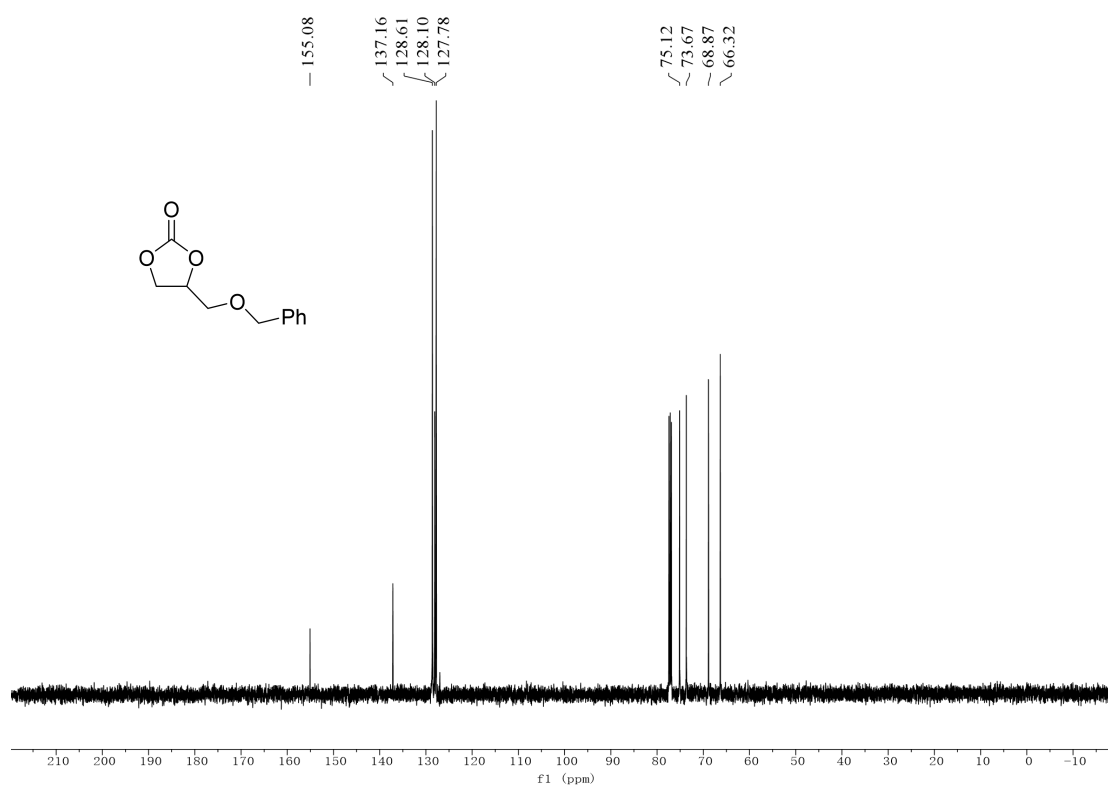


Figure 22. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **6g**

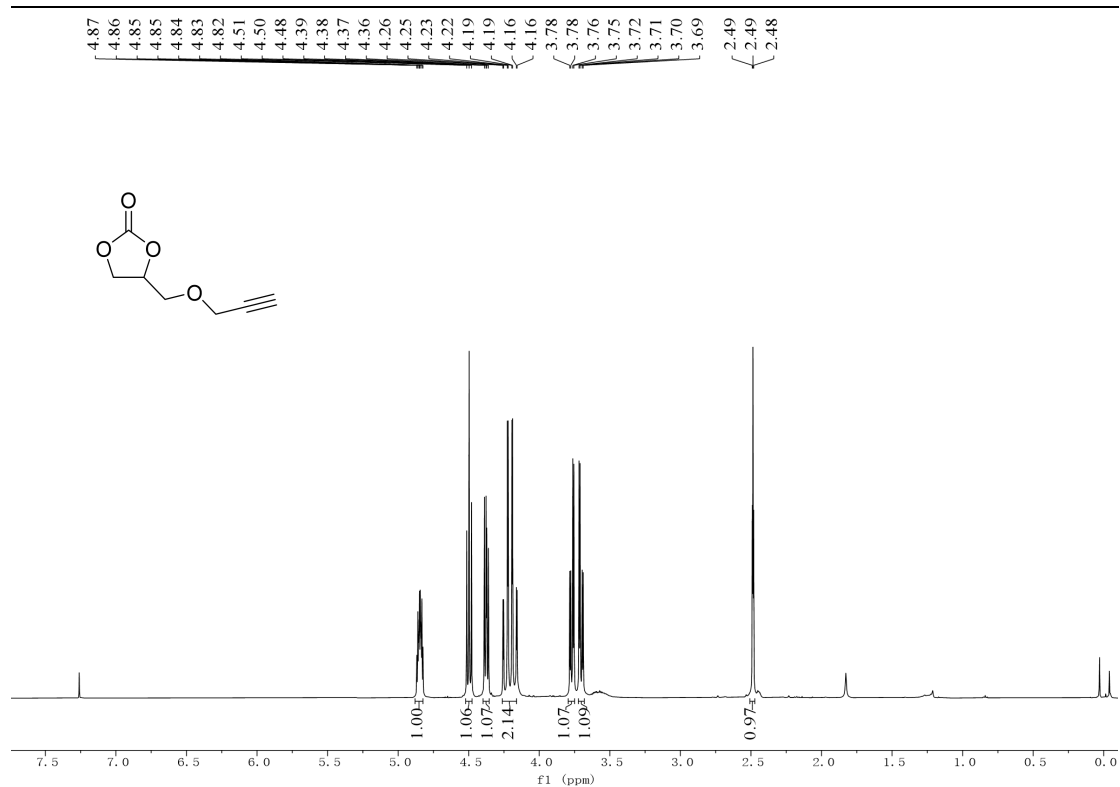


Figure 23. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **6h**

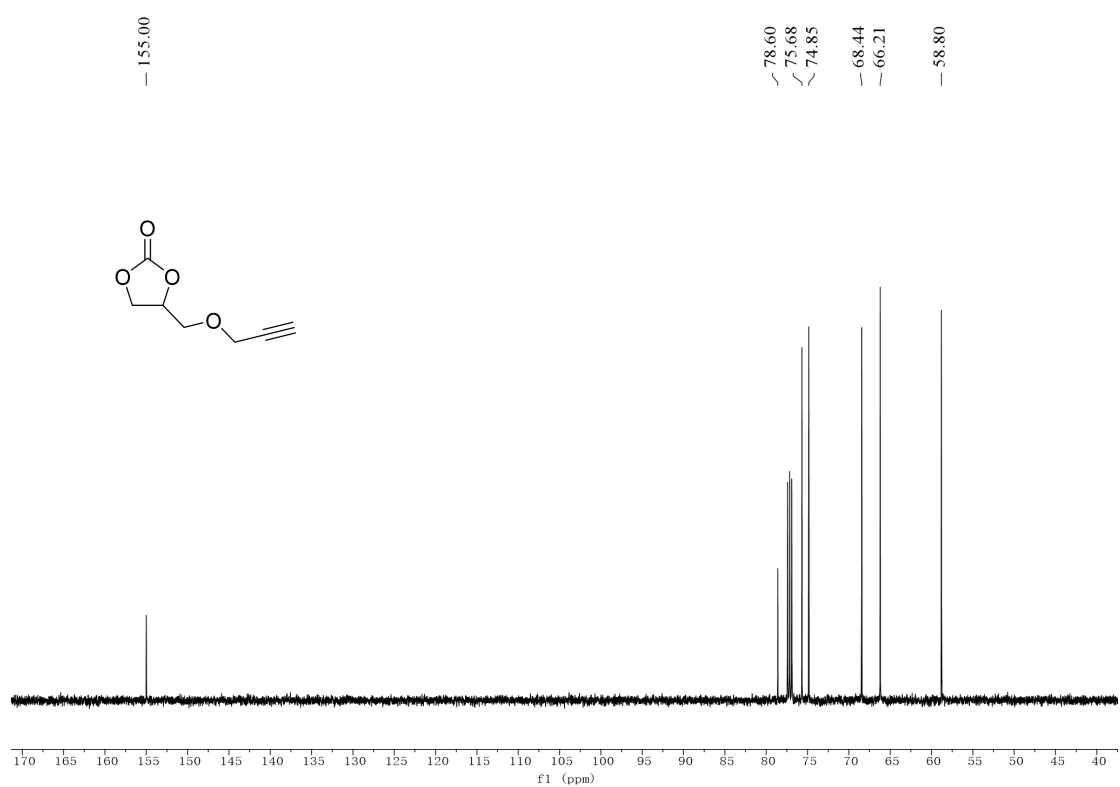


Figure 24. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **6h**

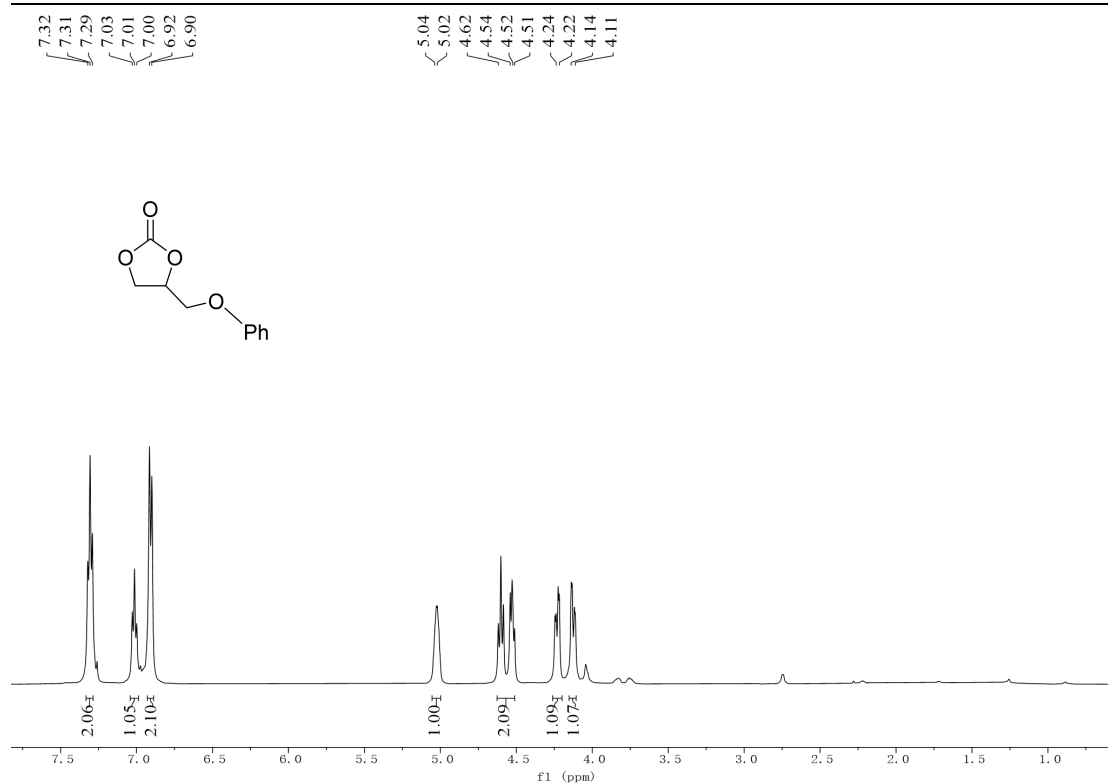


Figure 25. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **6i**

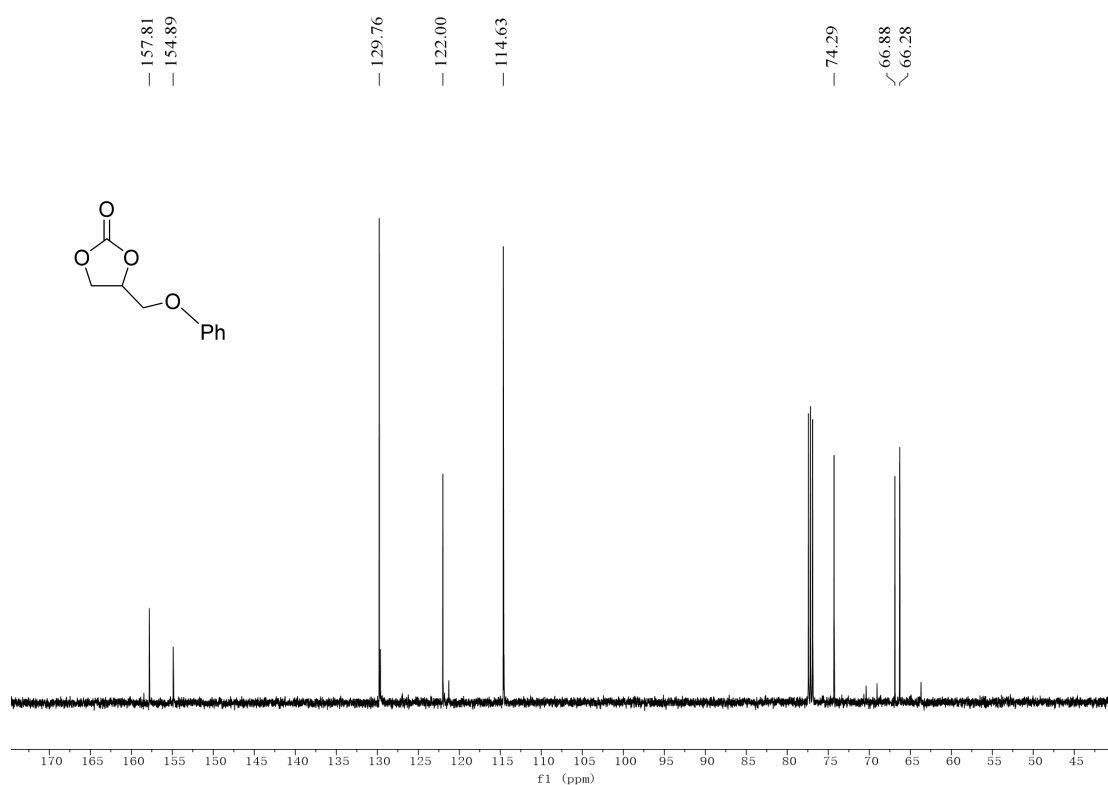


Figure 26. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **6i**

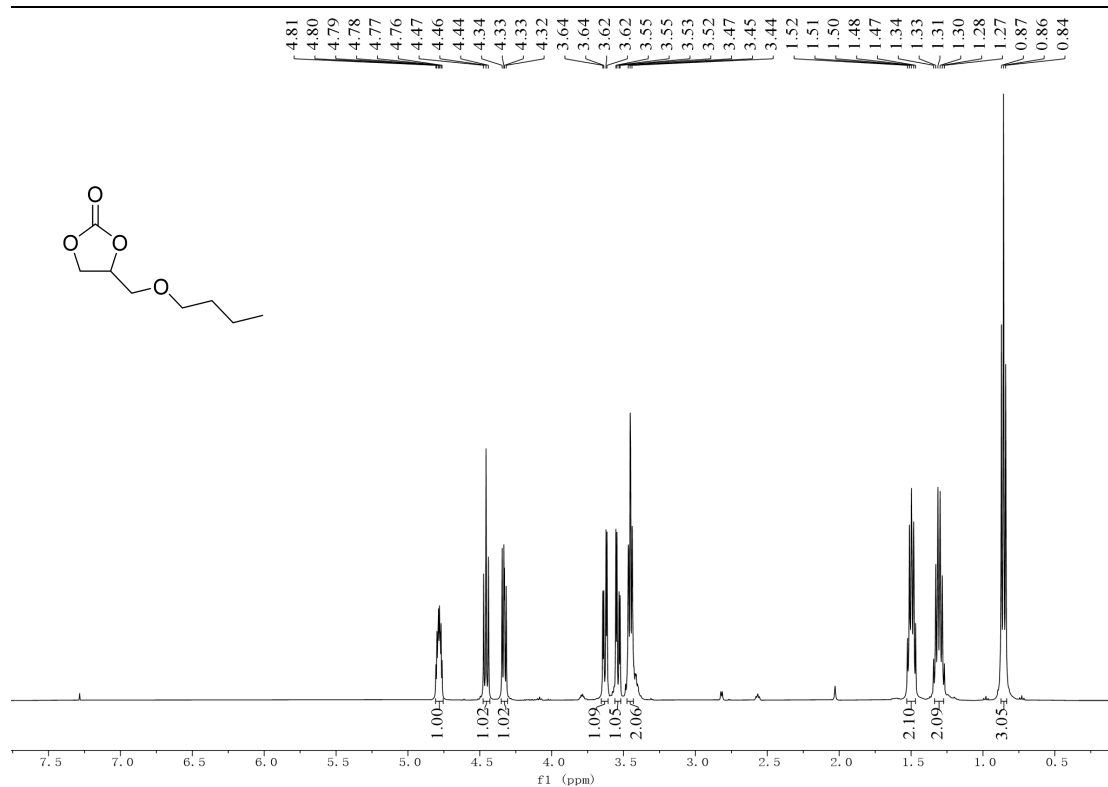


Figure 27. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **6j**

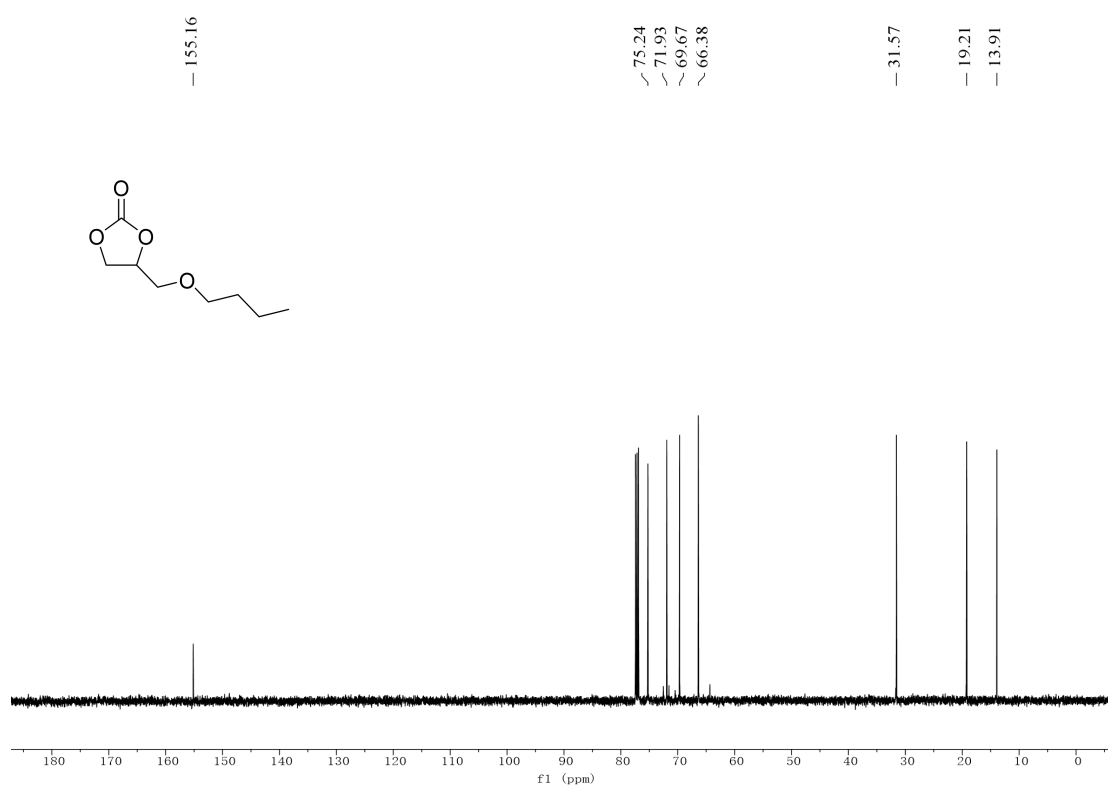


Figure 28. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **6j**

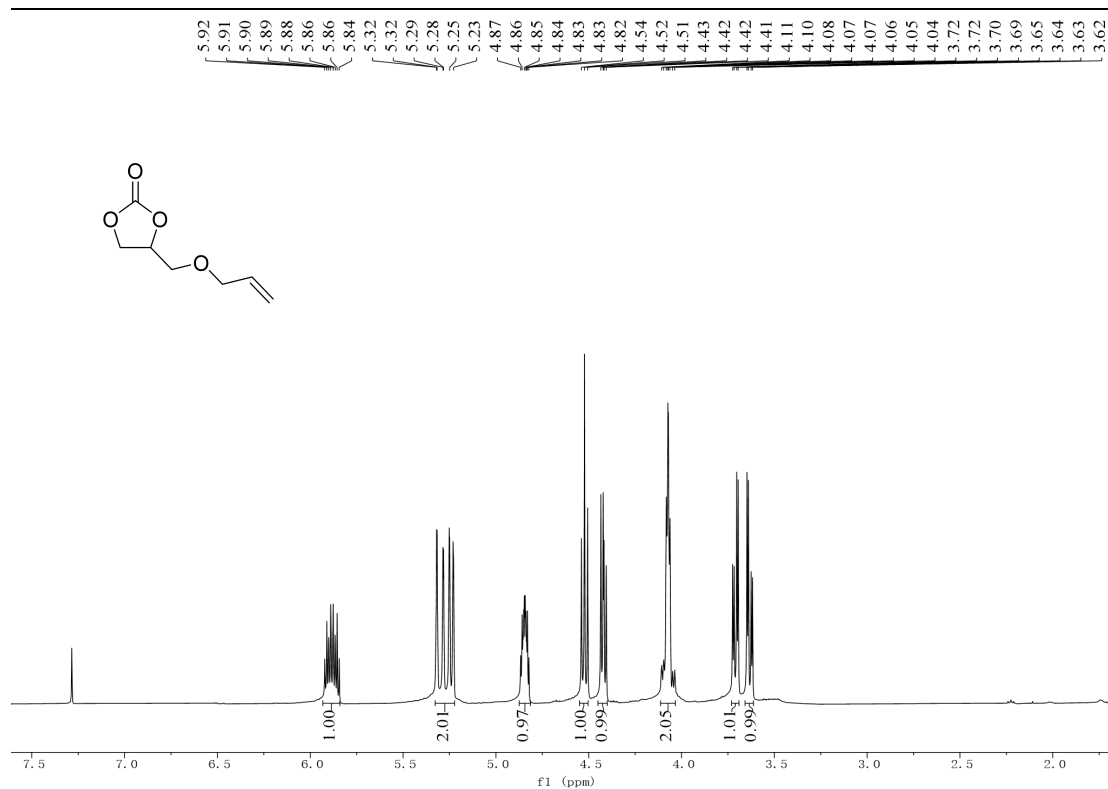


Figure 29. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of 6k

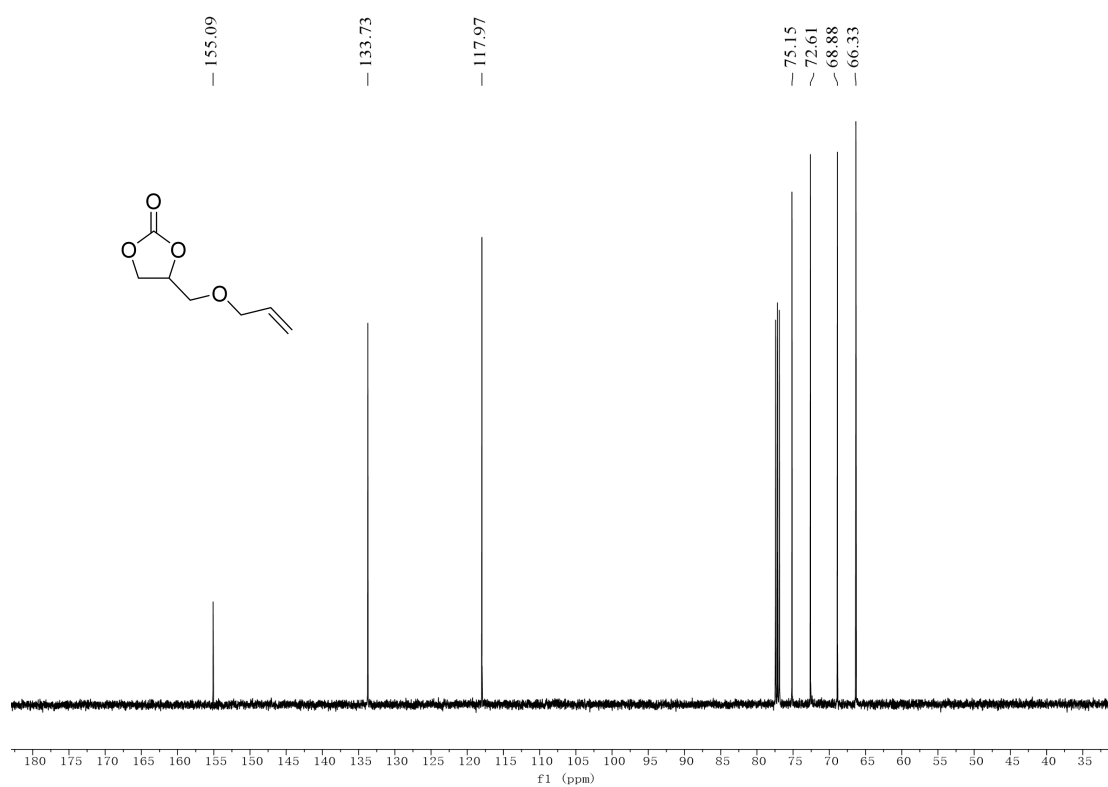


Figure 30. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of 6k

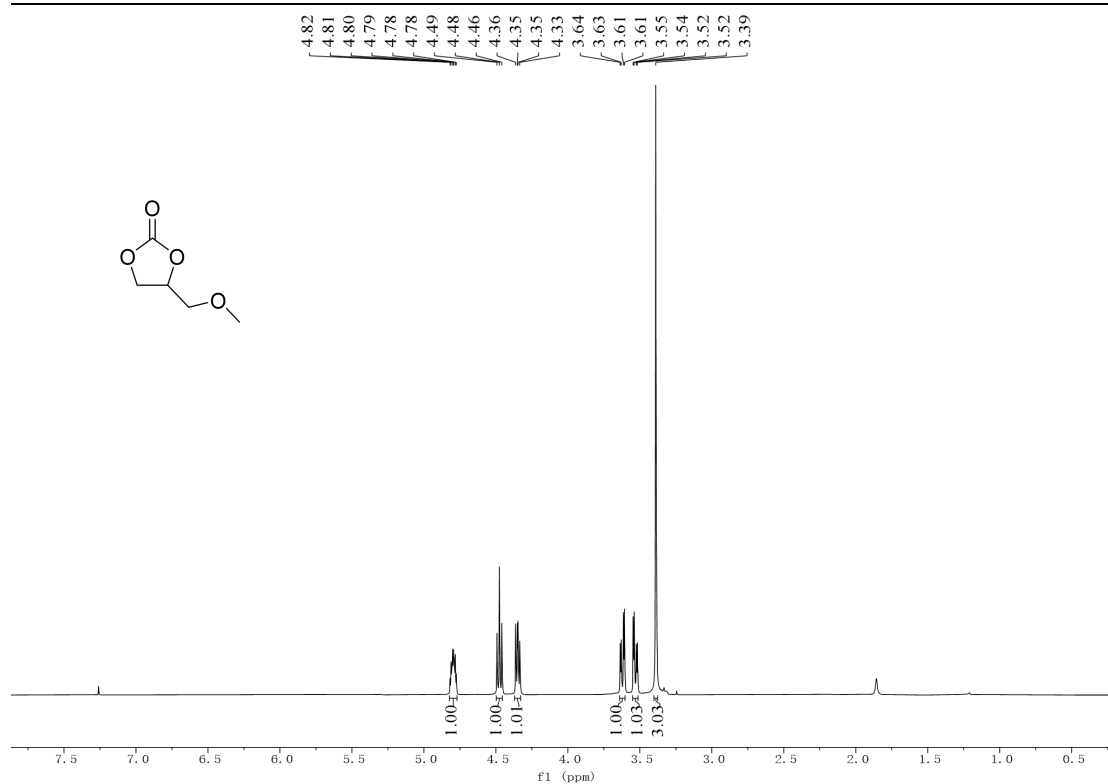


Figure 31. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **6l**

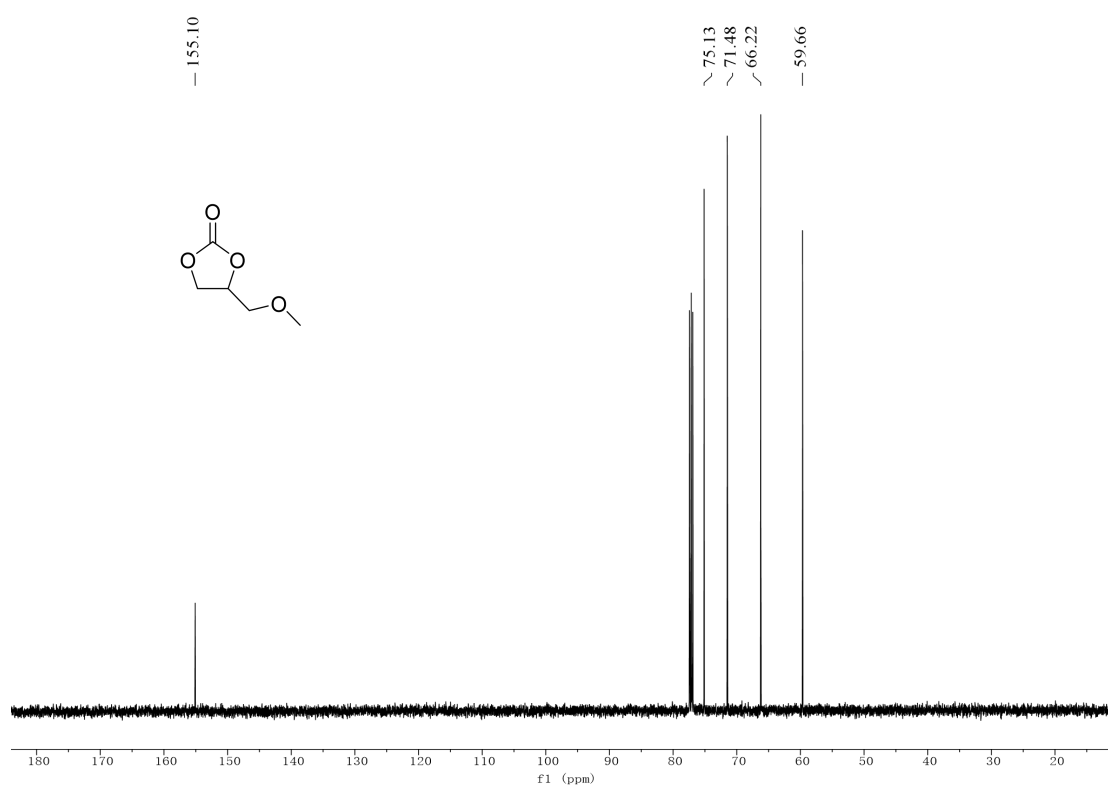


Figure 32. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **6l**

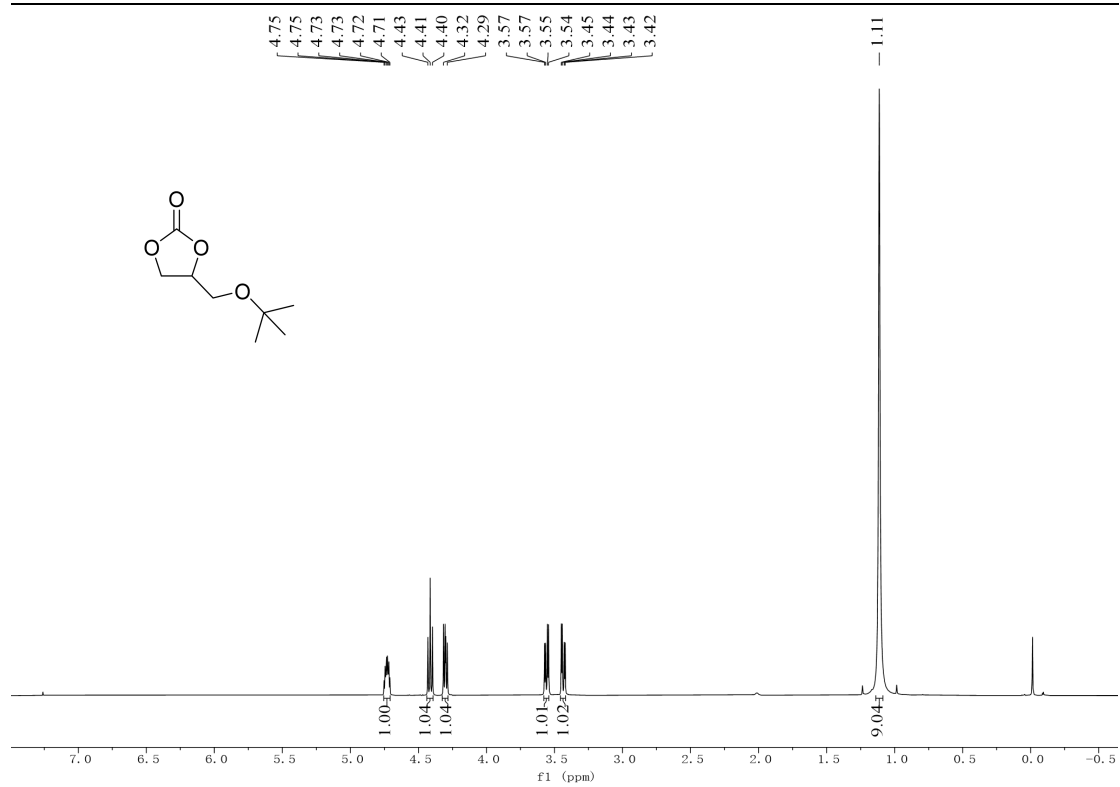


Figure 33. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of 6m

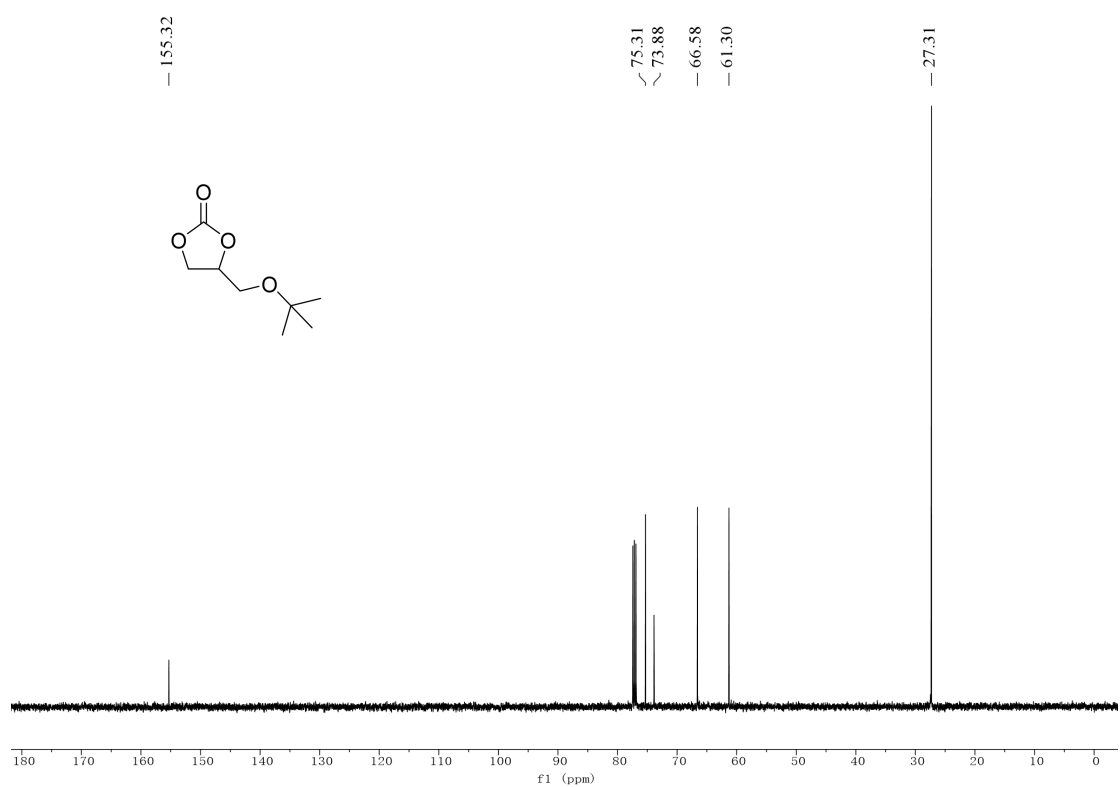


Figure 34. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of 6m

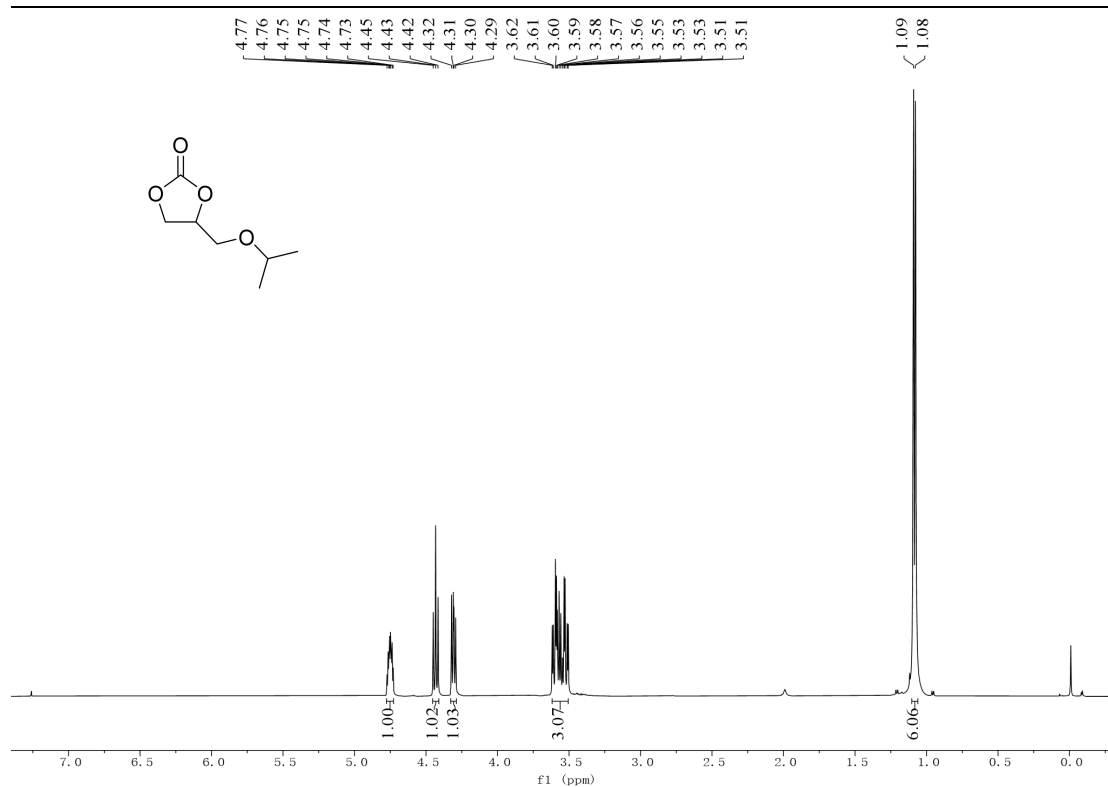


Figure 35. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **6n**

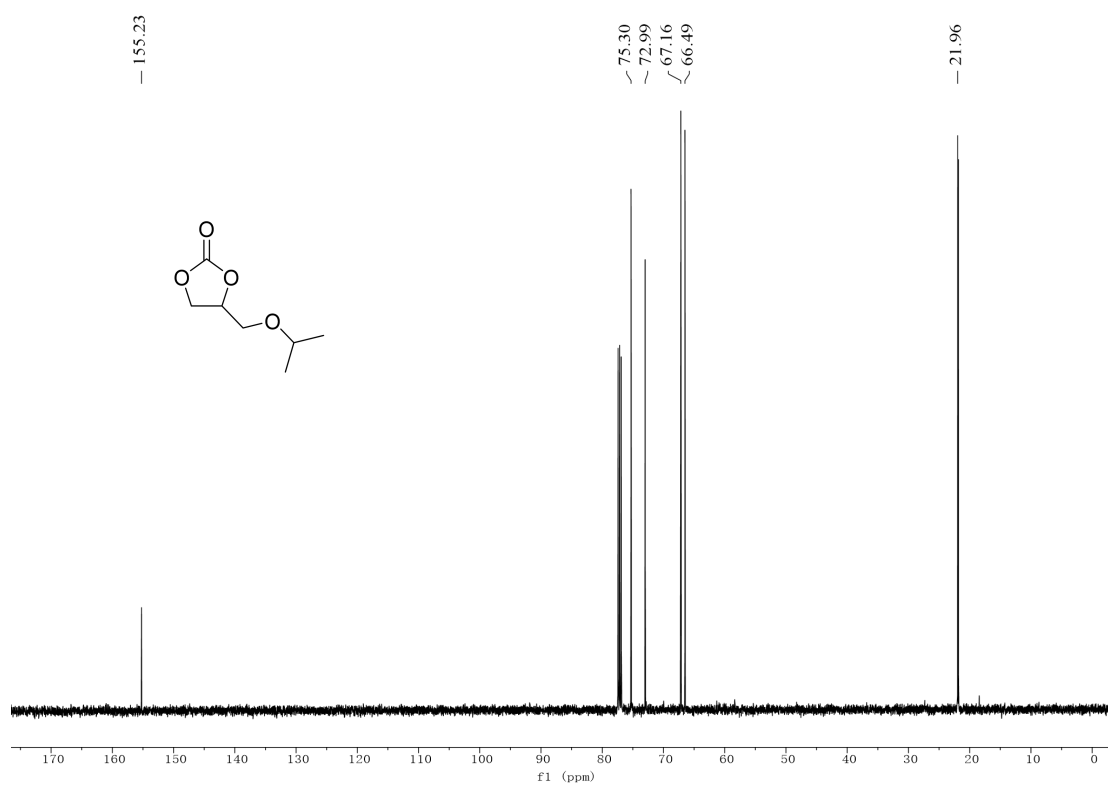


Figure 36. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **6n**

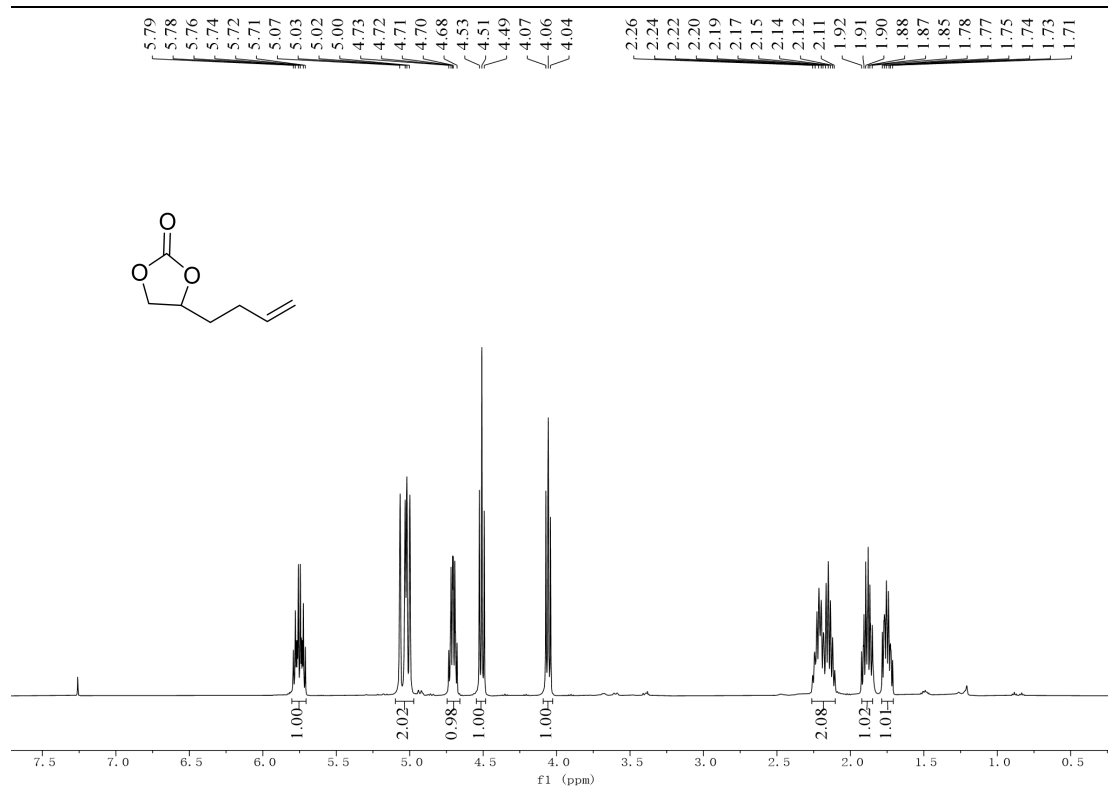


Figure 37. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K) spectrum of **60**

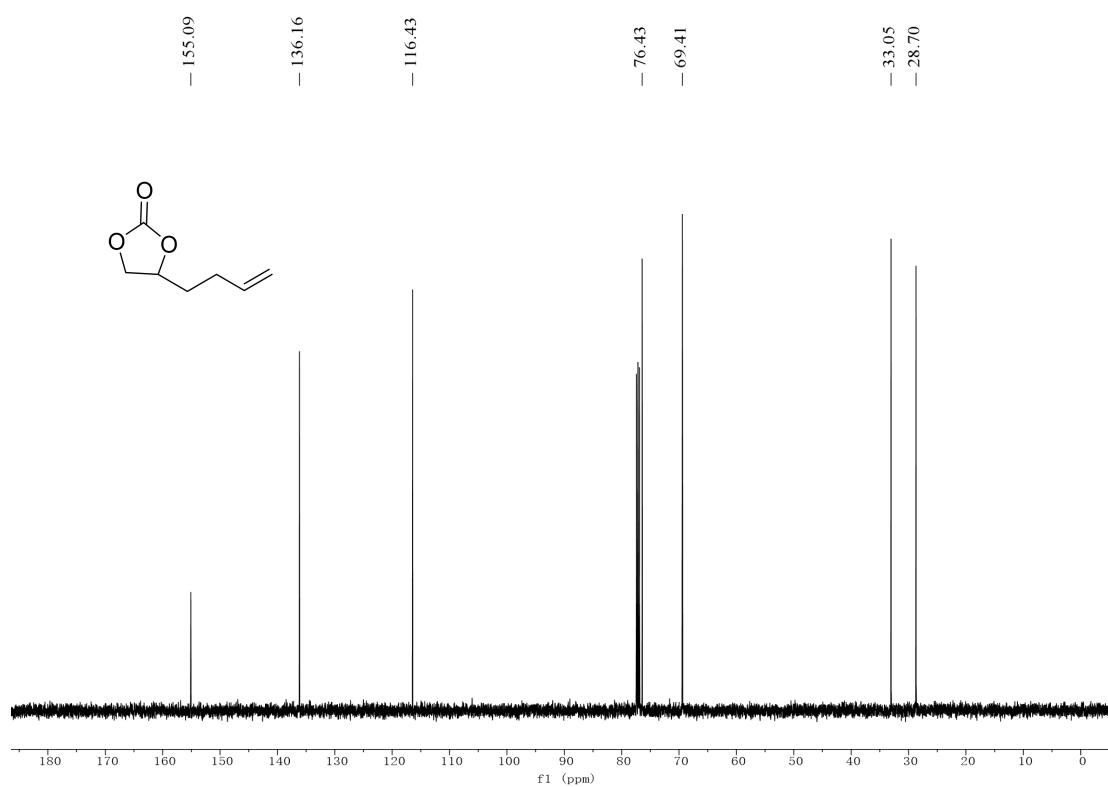


Figure 38. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K) spectrum of **60**

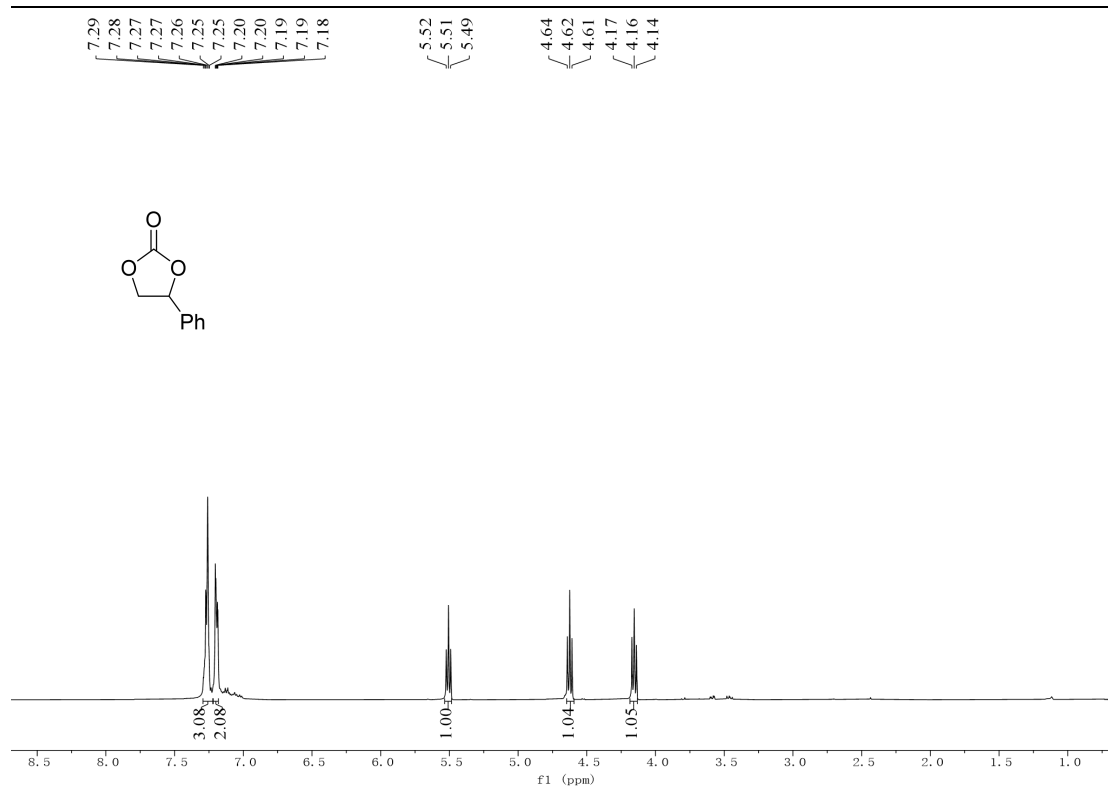


Figure 39. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K) spectrum of 6p

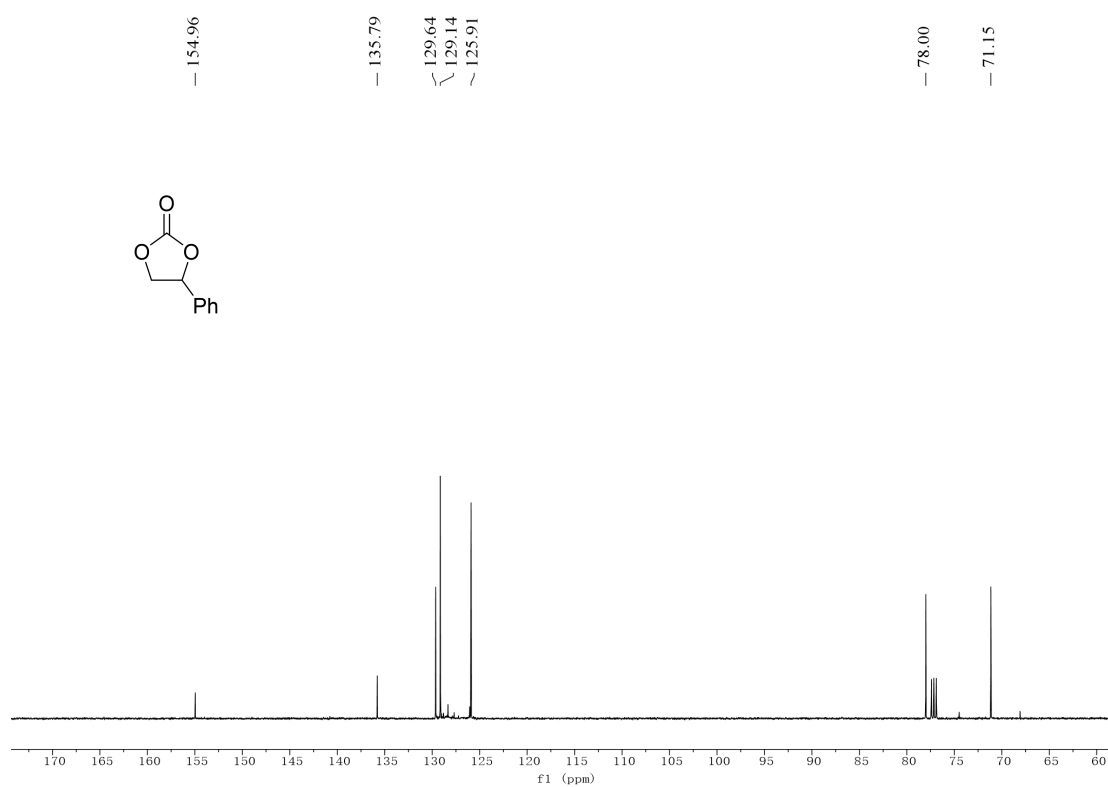


Figure 40. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K) spectrum of 6p

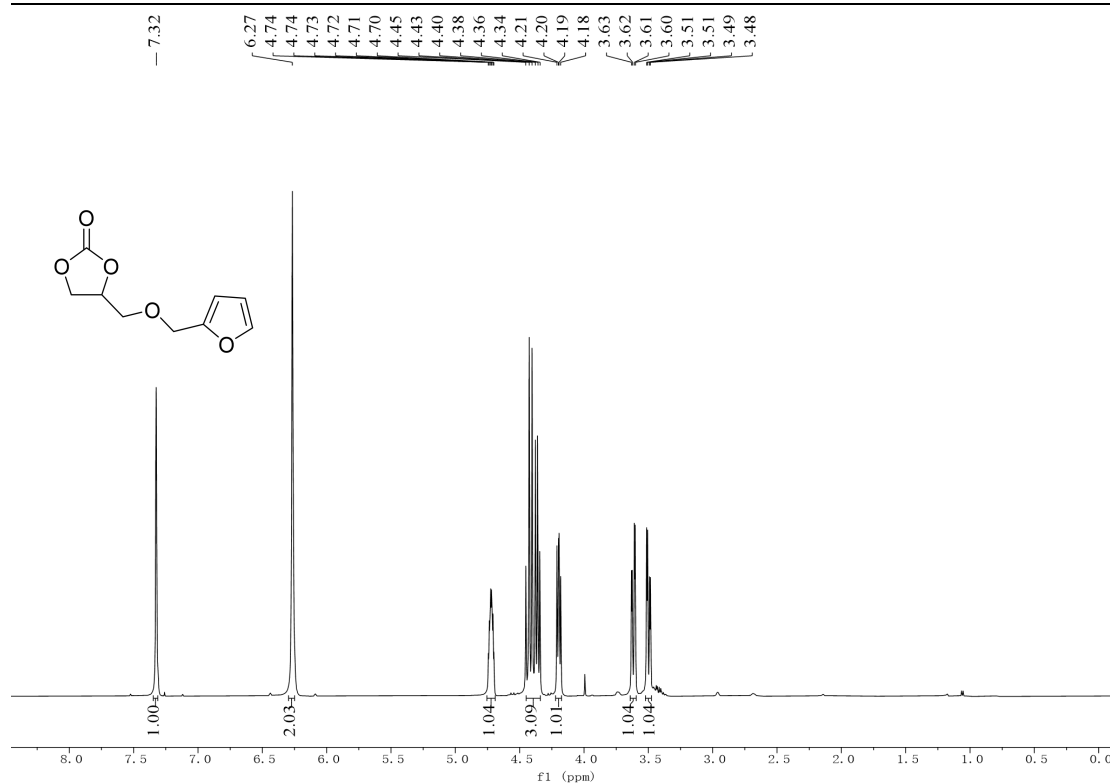


Figure 41. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K) spectrum of **6q**

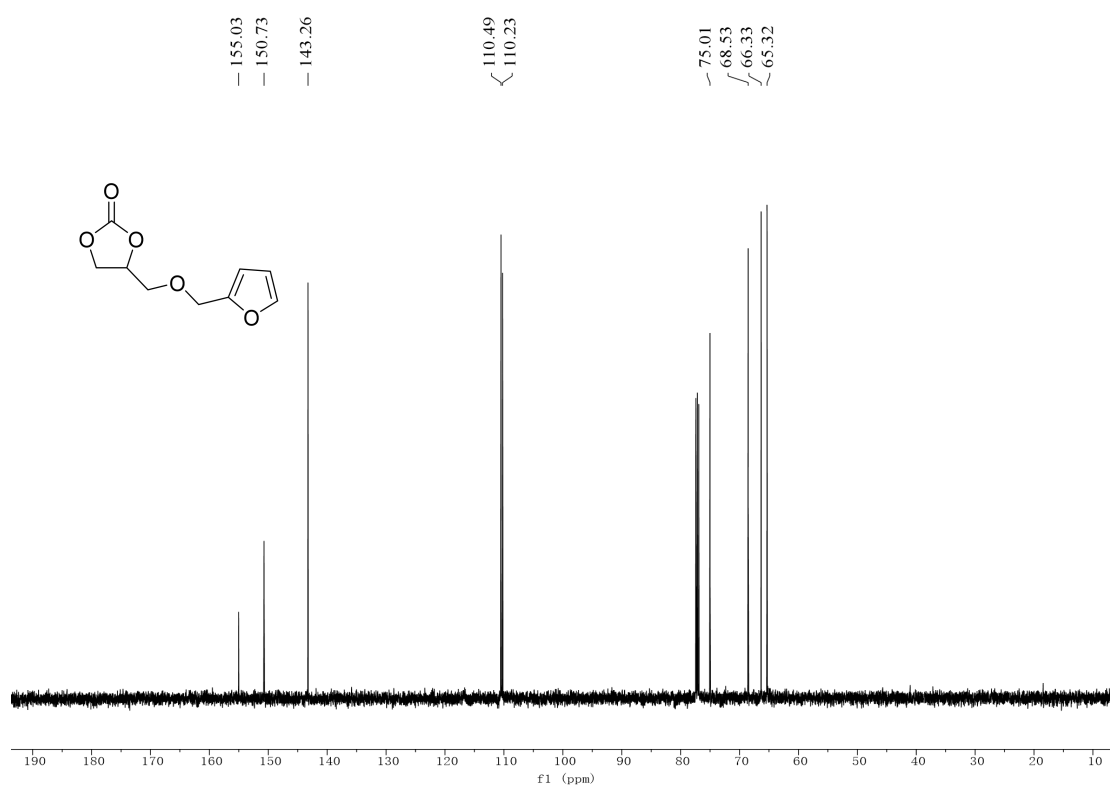


Figure 42. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K) spectrum of **6q**

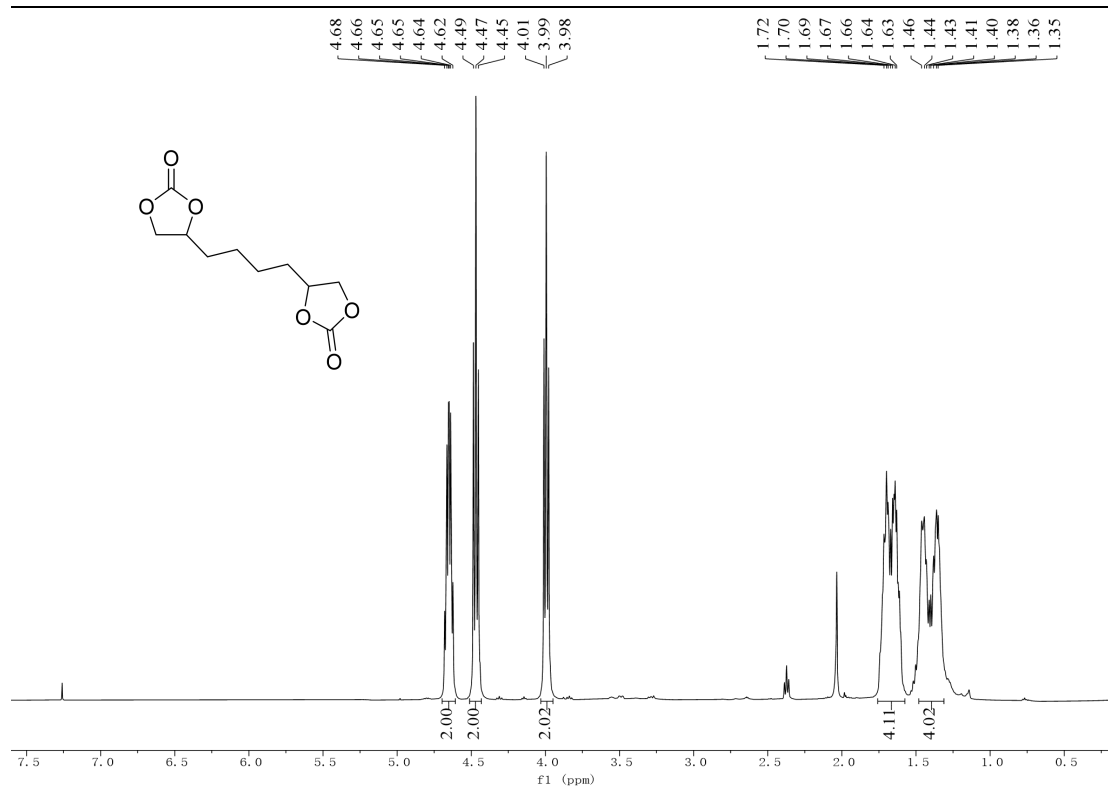


Figure 43. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K) spectrum of **6r**

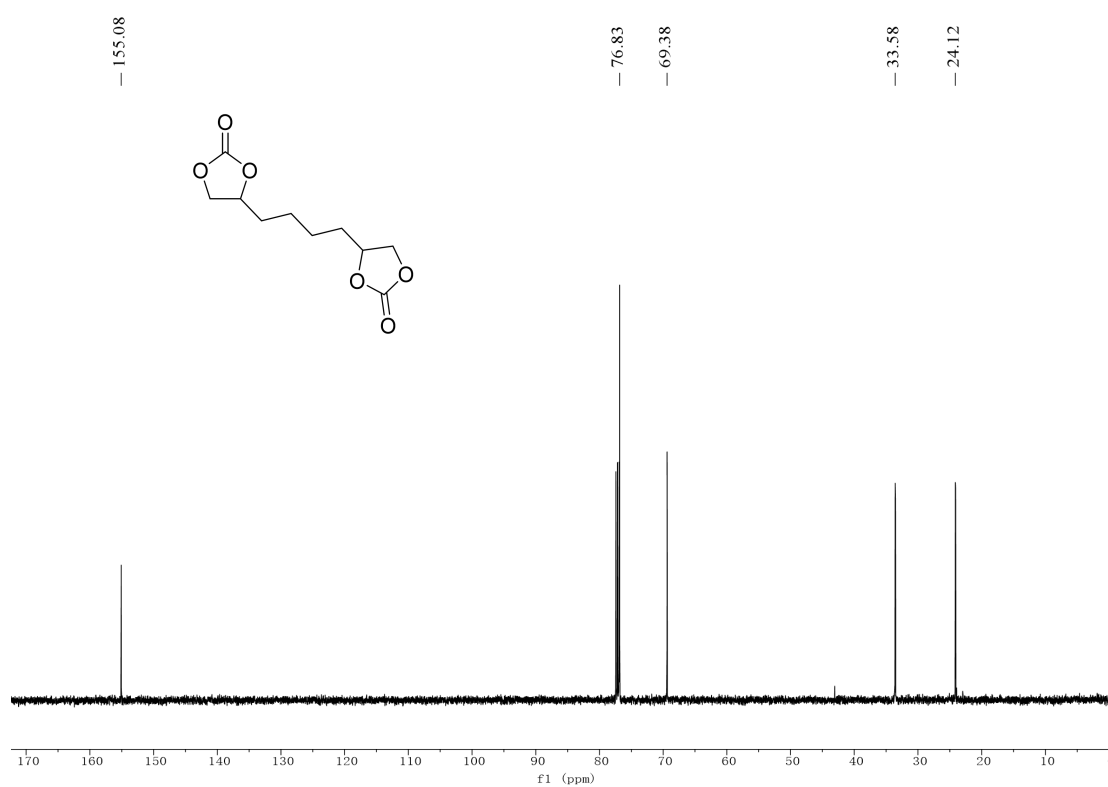


Figure 44. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K) spectrum of **6r**

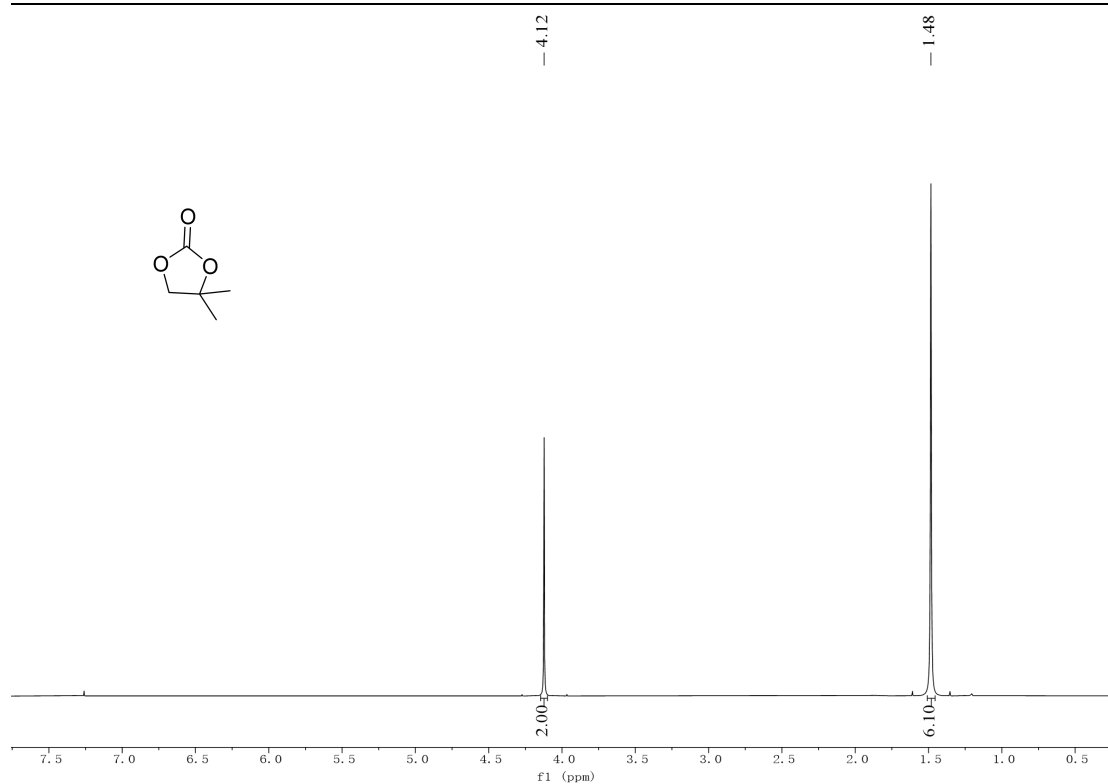


Figure 45. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of 8a

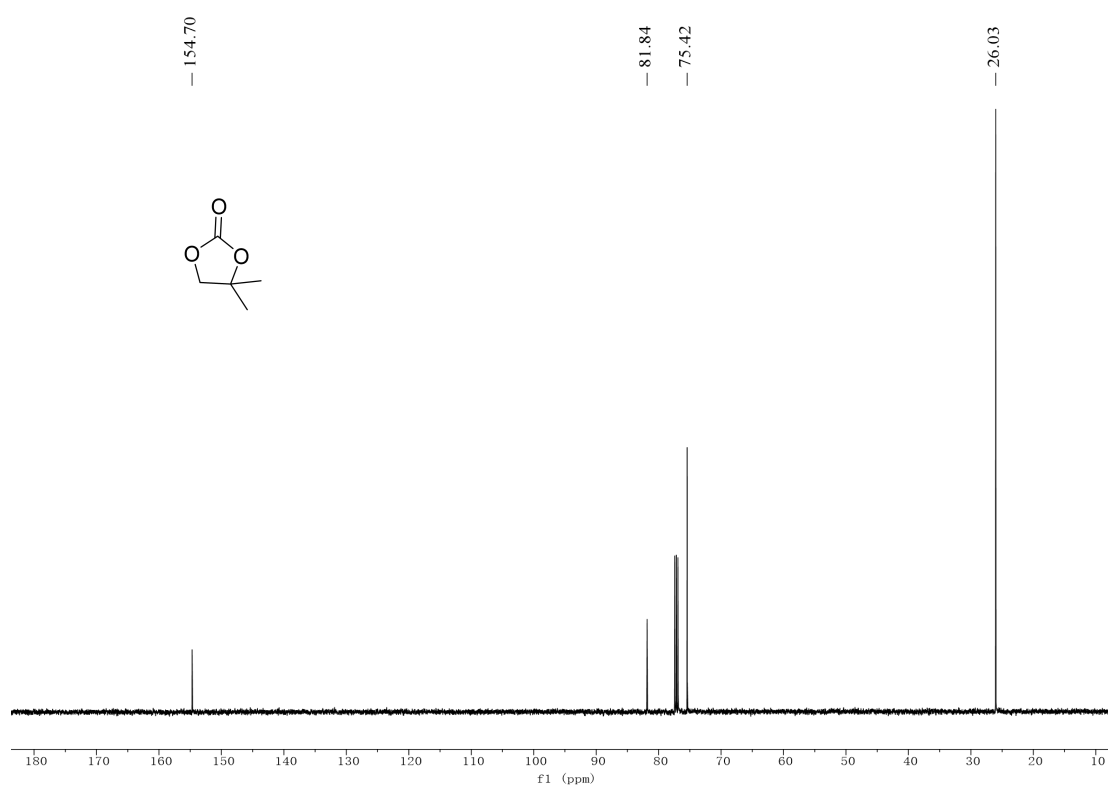


Figure 46. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of 8a

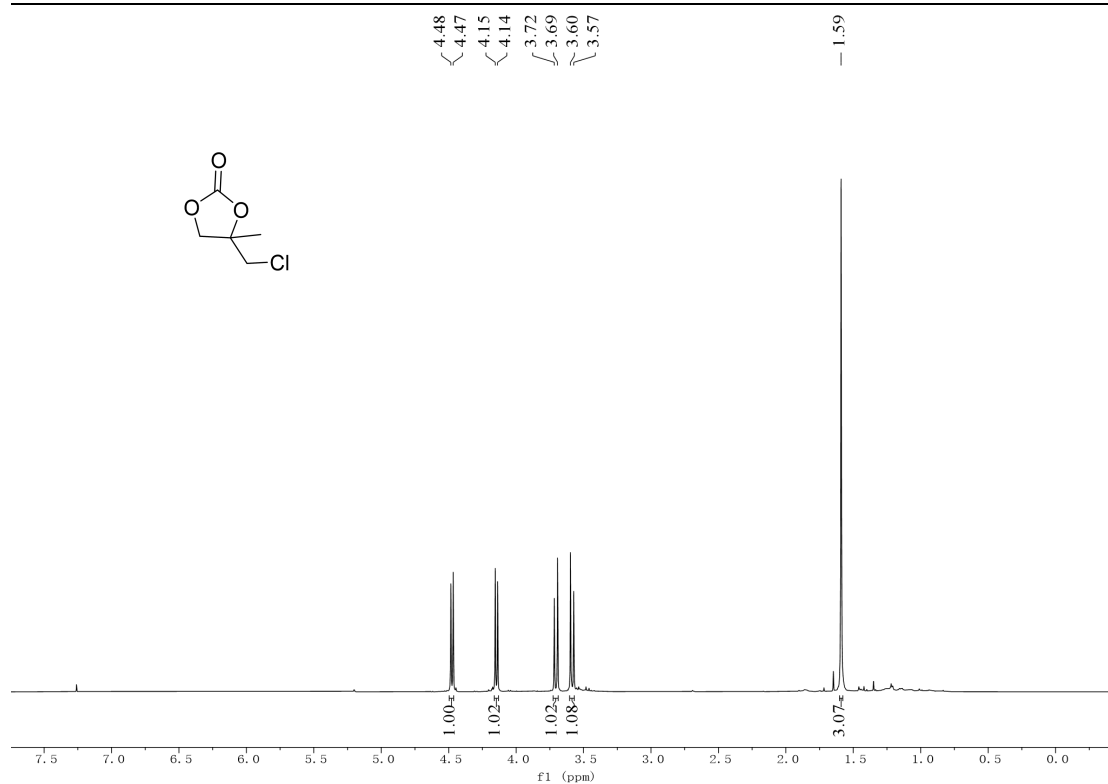


Figure 47. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of the **8b**

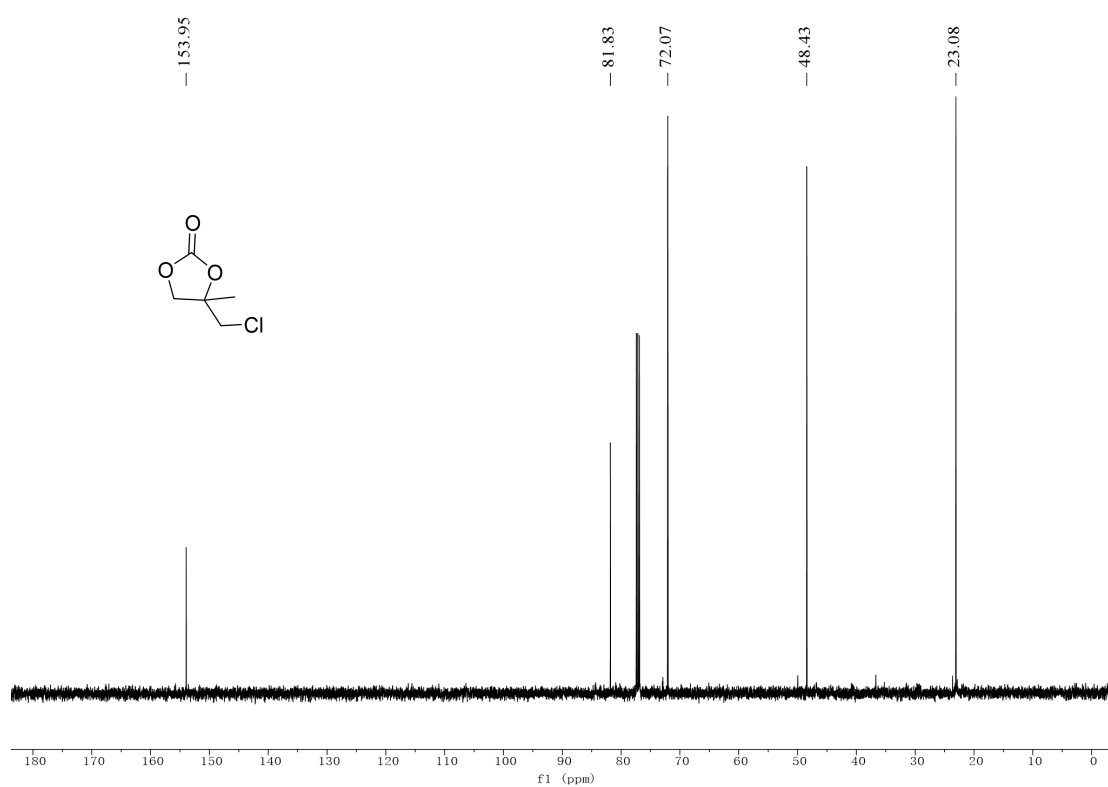


Figure 48. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **8b**

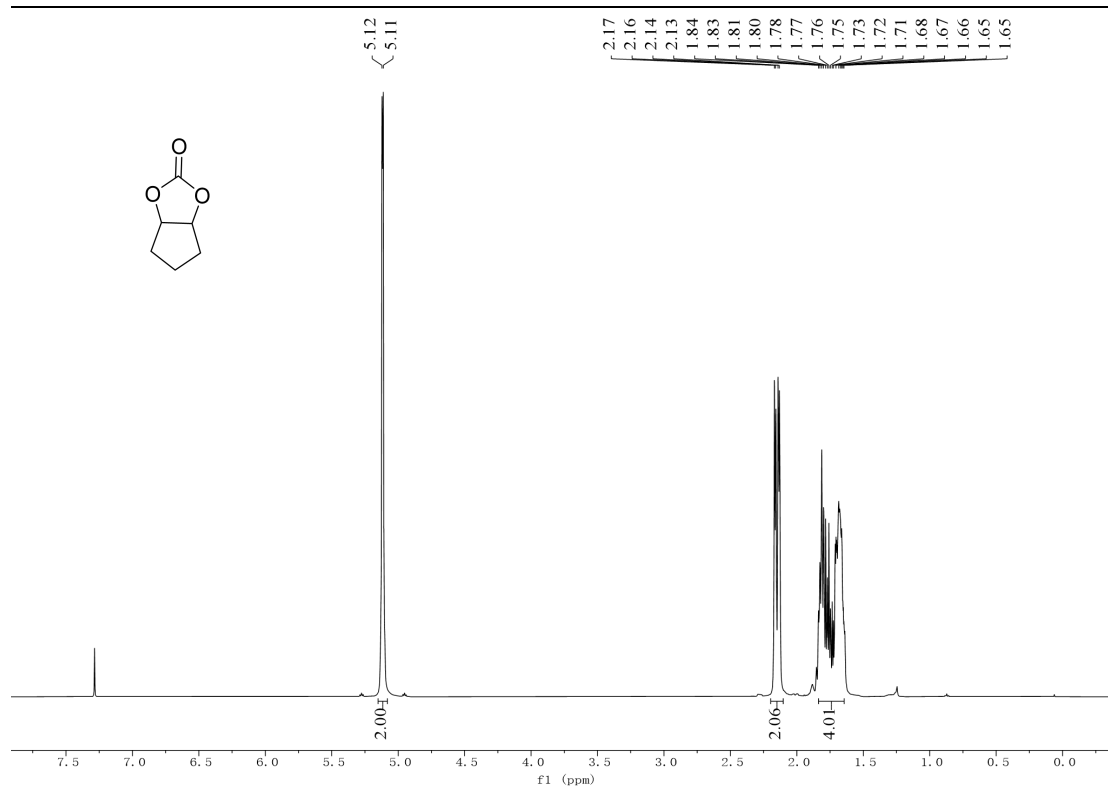


Figure 49. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of the **8c**

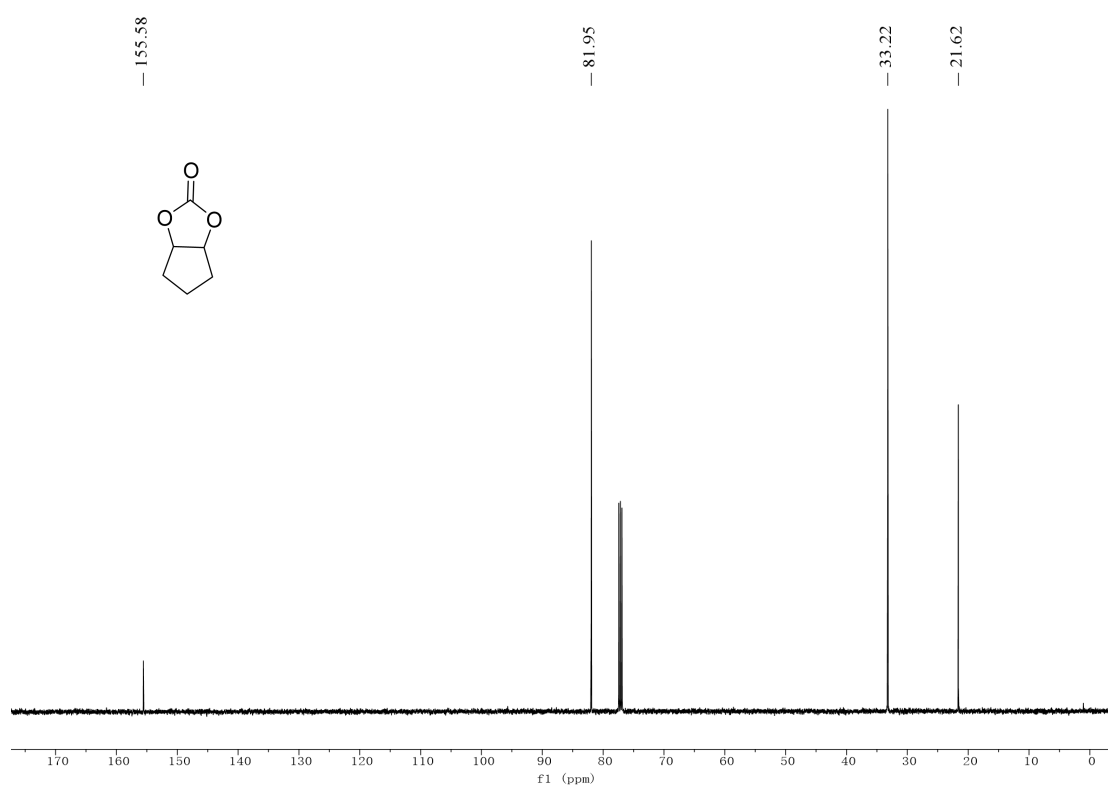


Figure 50. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **8c**

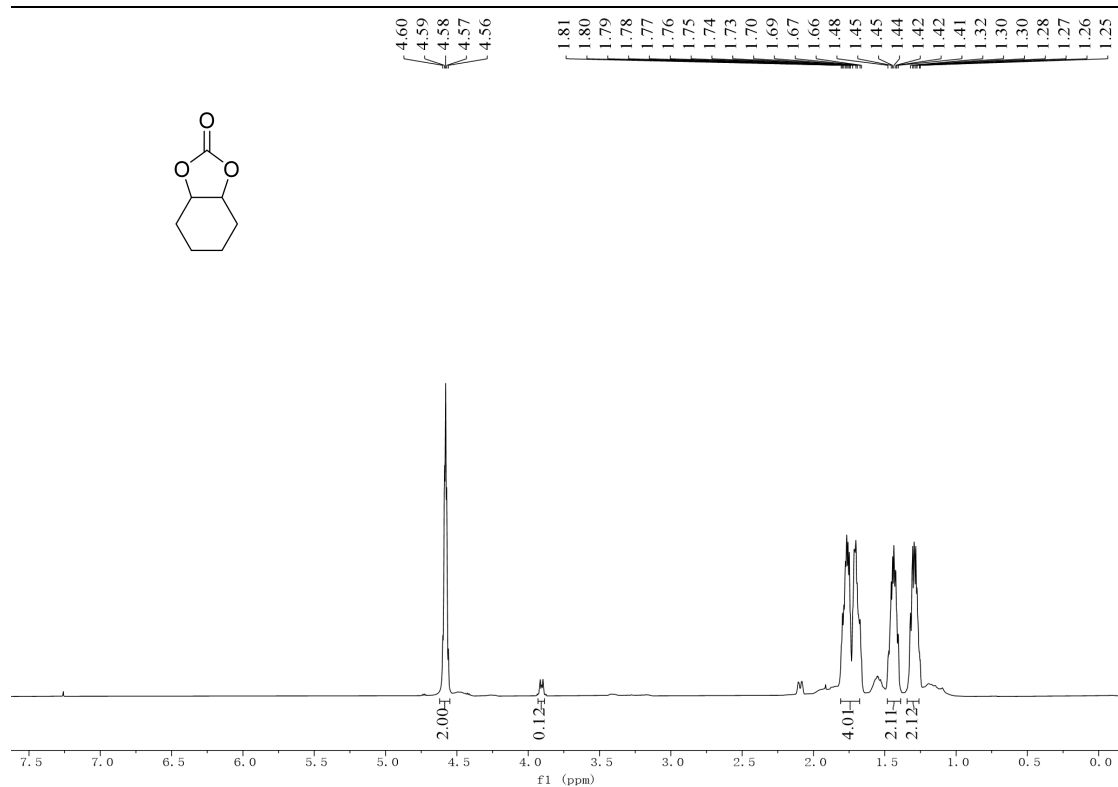


Figure 51. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of the **8d**

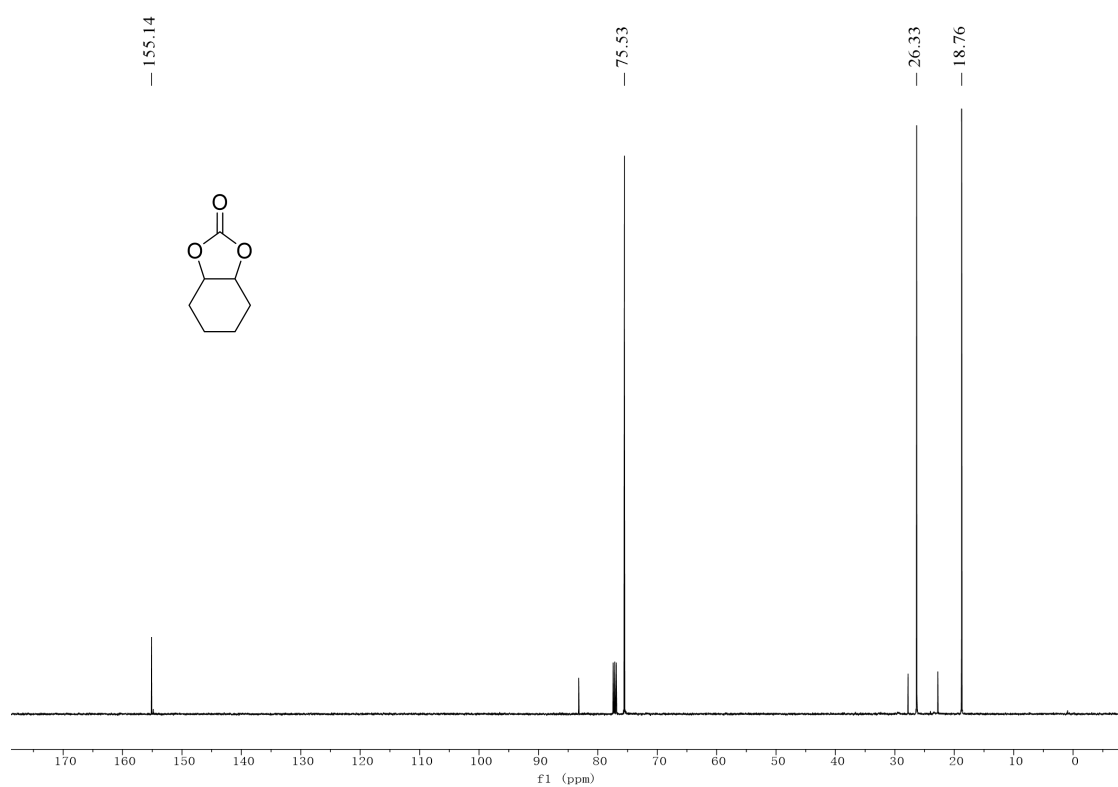


Figure 52. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **8d**

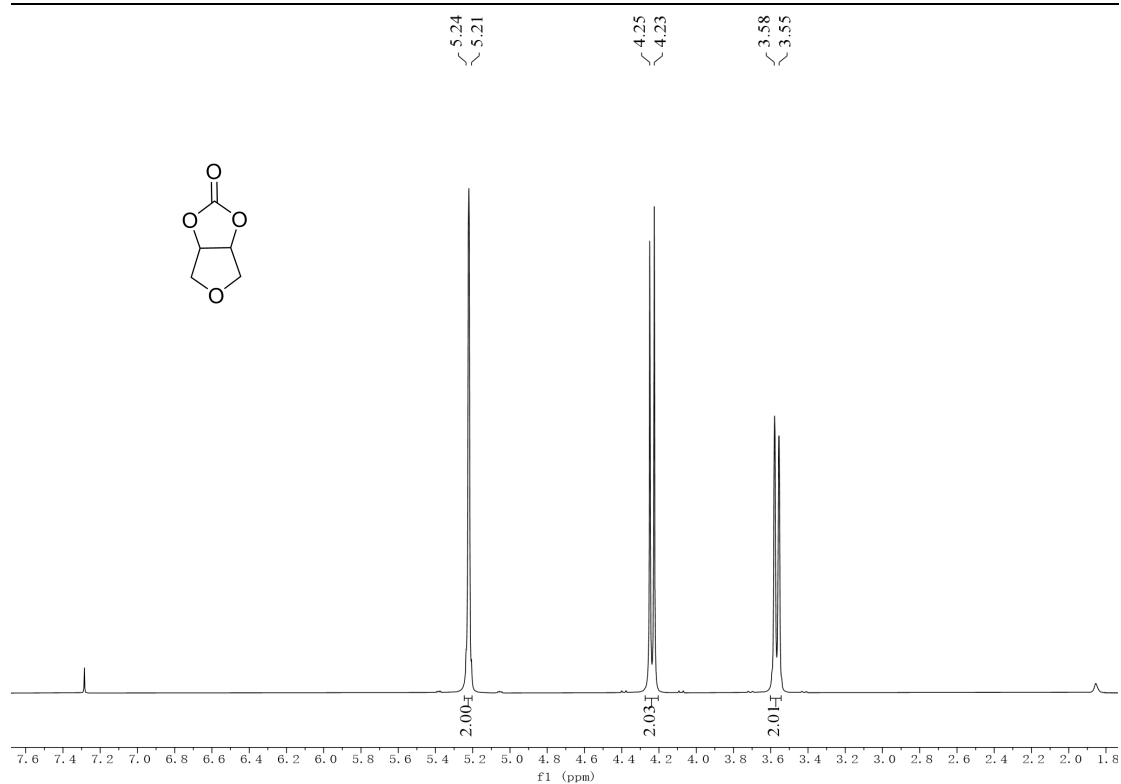


Figure 53. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **8e**

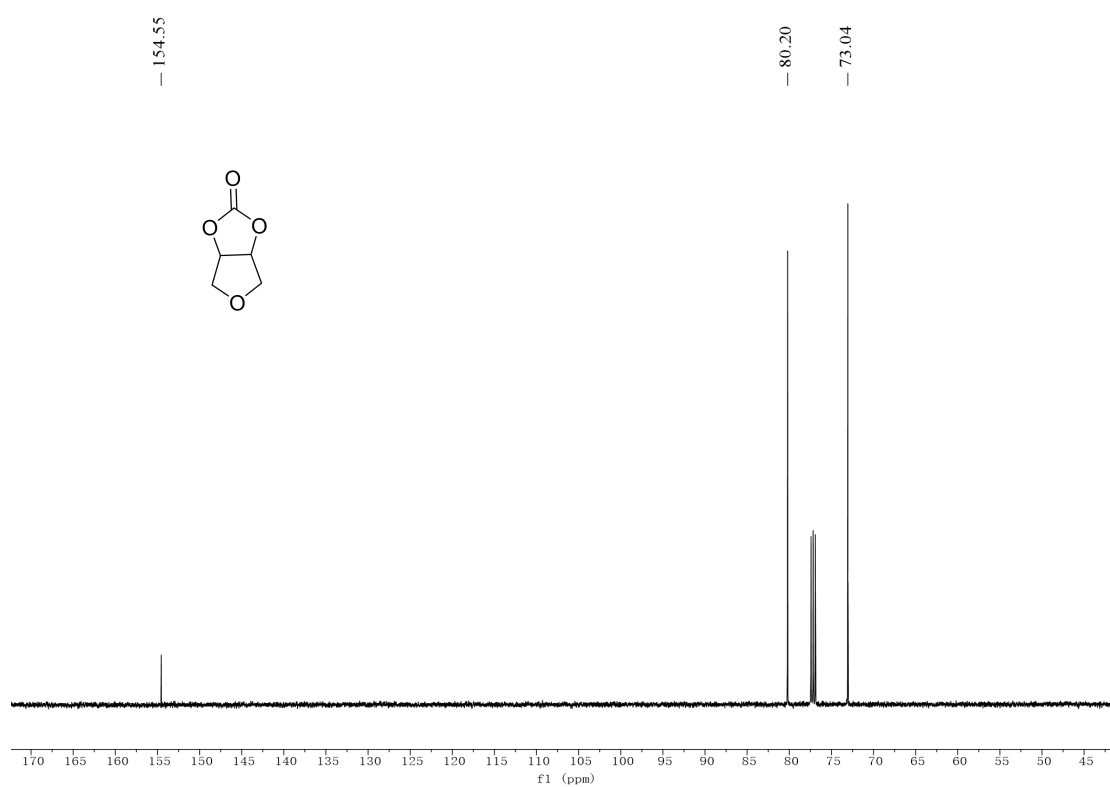
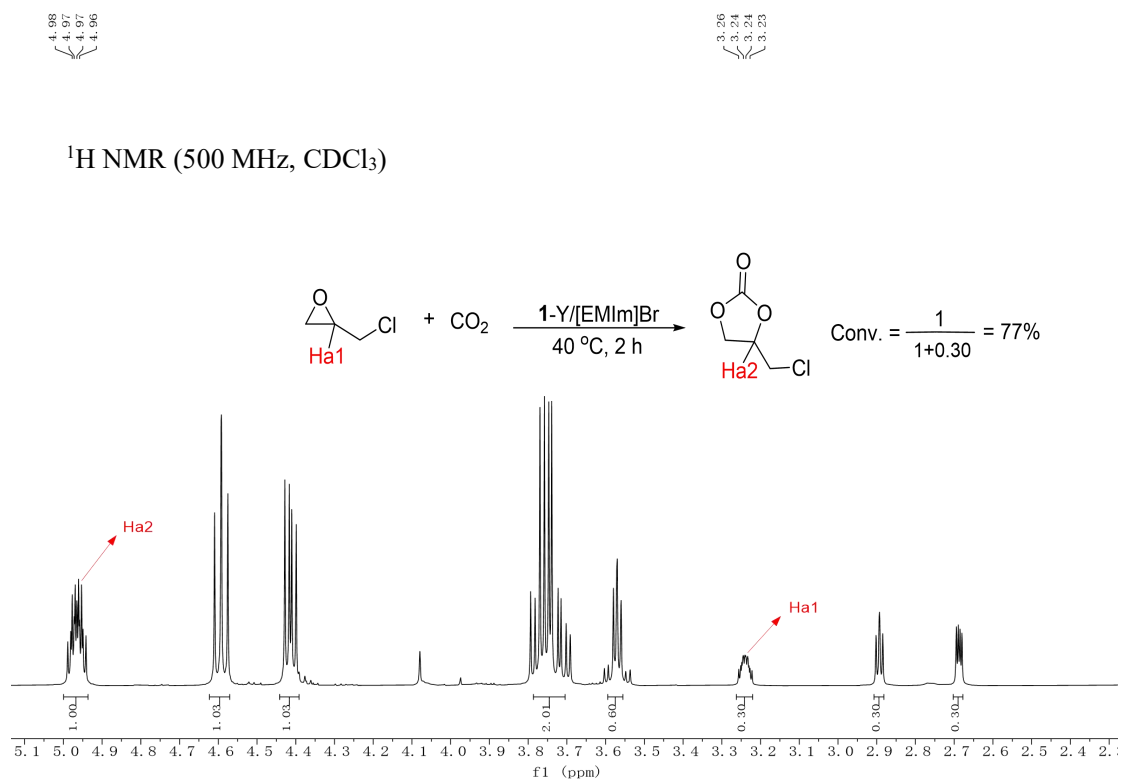


Figure 54. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K) spectrum of **8e**

附录3 环碳酸酯转化率计算(以Table 3-6, Entry 1为例)



攻读学位期间发表的论文情况

- (1) Chencheng Liu, Yao Tong, Fenhua Wang*, Qinghai Li*. Convenient One-Step Construction of Fused- or Zwitterionic Indanes from Tetraynes. *Org. Biomol. Chem.*, 2025, **23**, 4909–4916.

致谢

岁月如歌，三年的硕士学习旅程即将告一段落。在这段充满挑战与成长的光里，我心中满怀感恩。

首先，我要向我的导师王绍武教授表达最诚挚的谢意。王绍武教授以其深厚的学术造诣、严谨的治学精神、敏锐的科研洞察力以及对学生的关怀备至，深深影响了我。在科研的道路上，王绍武教授始终给予我耐心的指导和无私的帮助，从论文选题、实验设计到数据分析、论文撰写，每一个环节都凝聚了王绍武教授的心血。王绍武教授不仅教会了我如何进行科学研究，更教会了我如何做人做事，这些宝贵的教诲将使我受益终身。

同时，我要感谢王芬华老师和黄泽明老师在实验过程中给予我的帮助和支持。感谢凡士柱老师、王茹茹师姐和柴福祥师兄在核磁氢谱和碳谱测试方面提供的帮助；感谢韦芸老师在元素分析测试和高分辨质谱方面的支持；感谢洪东京师兄在晶体结构解析方面的指导。此外，我还要感谢刘欢欢师兄、易鑫磊师兄、赵志伟师兄和朱洁师兄在实验操作上的帮助和指导；感谢潘睿师弟、陈理师妹和李天豪师弟的合作与支持。特别感谢我的家人和朋友，在我求学期间给予的理解、支持和鼓励，你们是最坚强的后盾。

最后，我要感谢所有在论文写作过程中给予我帮助和指导的老师、同学和朋友，感谢你们对我的关心和支持。本论文的完成离不开以上各位的帮助，在此一并致以最诚挚的谢意。

刘晨程

2025 年 5 月 10 日