高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

水的参与对不同路易斯酸碱对络合作用的影响

陈　俏[1]，高梦月[2]，温志国[1]，田　冲[1]，聂万丽[3]
（1. 乐山师范学院新能源材料与化学学院，
天然产物化学与小分子催化四川省高校重点实验室，乐山 614000；
2. 武汉市农业科学院环境与安全研究所，武汉 430072；
3. 深圳北理莫斯科大学材料科学系，深圳 518172）

摘要　以三(五氟苯基)硼烷(BCF)为路易斯酸，结合$^{11}B/^{19}F$ NMR光谱分析与理论计算，研究了11种取代胺在不同比例水存在下与BCF的配位及相互转化规律，并探讨了这些体系与苯基硅烷反应时的活性特征. 结果表明，胺/BCF/H_2O体系主要以B—N配位、羟基硼铵盐B—OH及三组分氢键络合“LB···H—(H)O···LA”3种配位形式存在. 当体系中H_2O的比例达到或超过BCF时，配位平衡明显向三组分的含水态转移，这一转变显著改变了反应底物的质子化及硅烷还原活性，进而决定与$PhSiH_3$的活化路径. 研究结果不仅为阐明含水条件下硼烷参与反应的机理提供了实验证据，也为在含水环境中设计与拓展受限路易斯酸-碱对(FLPs)化学催化体系提供了理论与应用指导.

关键词　水；有机胺；三(五氟苯基)硼烷；路易斯酸；路易斯碱
中图分类号　O621.3　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250366

Interaction of Water to the Complexation of Lewis Acids and Bases

CHEN Qiao[1], GAO Mengyue[2], WEN Zhiguo[1], TIAN Chong[1*], NIE Wanli[3*]
(*1. Sichuan Province Key Laboratory of Natural Products and Small Molecule Synthesis, College of New Energy Materials and Chemistry, Leshan Normal University, Leshan* 614000, *China*;
2. Institute of Environment and Safety, Wuhan Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430072, *China*;
3. Department of Materials Science, Shenzhen MSU-BIT University, Shenzhen 518172, *China*)

Abstract　This work systematically investigates the coordination and interconversion behaviors of tris(pentafluorophenyl)borane(BCF) with eleven substituted amines in the presence of varying amounts of water, employing $^{11}B/^{19}F$-NMR spectroscopy and theoretical calculations. The catalytic activity of these systems in reactions with phenylsilane was further explored. The results indicate that the amine/BCF/H_2O systems primarily exist in three coordination modes: B—N coordination, boronium hydroxide (B—OH) species, and a three-component hydrogen-bonded complex of the type “LB···H—(H)O···LA”. When the molar ratio of H_2O reaches or exceeds that of BCF, the coordination equilibrium shifts significantly toward the hydrated three-component form. This shift markedly alters the

收稿日期：2025-12-03. 网络首发日期：2026-01-10.
联系人简介：田　冲，男，博士，副教授，主要从事有机合成化学方面的研究. E-mail：tianchong30@163.com
聂万丽，女，博士，教授，主要从事有机合成化学方面的研究. E-mail：niewl126@126.com
基金项目：武汉市农业科学院2025年创新项目青年创新(批准号：QNCX202521)、晶硅光伏新能源研究院开放课题项目(批准号：2022CHXK0012)和乐山师范学院项目(批准号：TRCWYXFZCH2022B03，RC2025017，ZM202204504，DGZZ202018，GJ05)资助.
Supported by the Wuhan Academy of Agricultural Sciences 2025 Innovation Project Youth Innovation Program, China(No. QNCX202521), the Crystalline Silicon Photovoltaic New Energy Research Institute Open Project, China(No.2022CHXK0012) and the Leshan Normal University Project, China(Nos.TRCWYXFZCH2022B03, RC2025017, ZM202204504, DGZZ202018, GJ05).

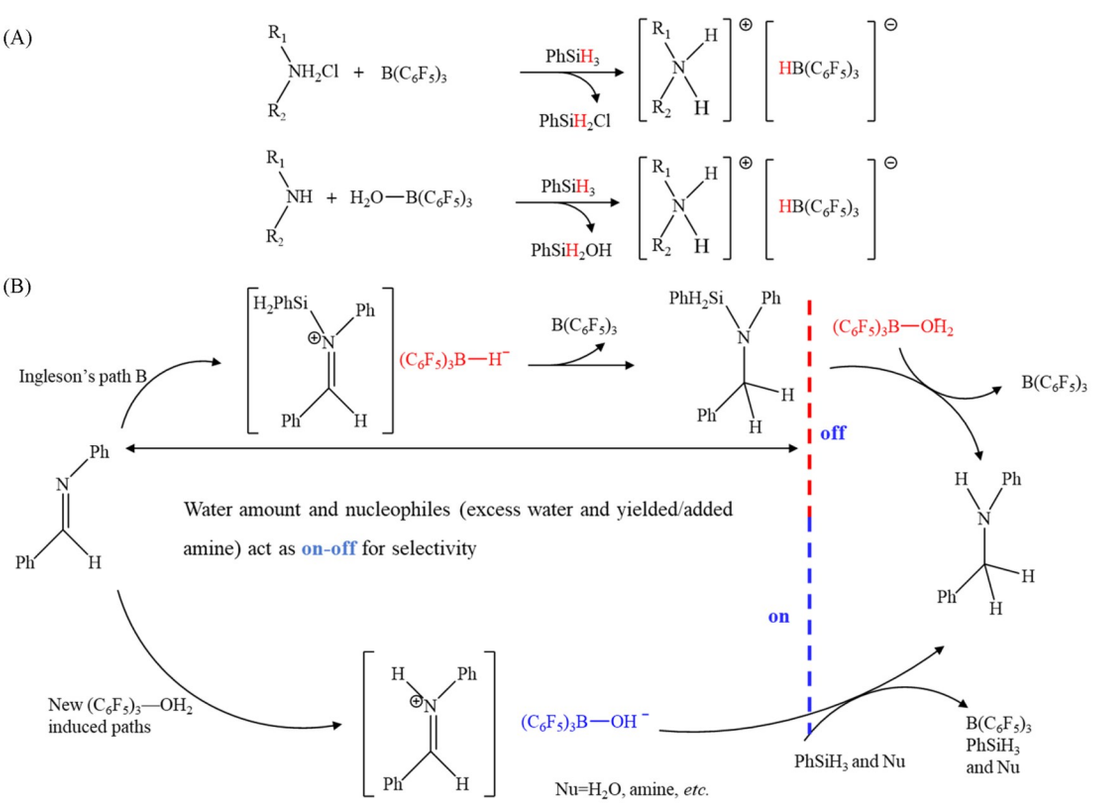
protonation capability of the substrates and their reactivity in silane reduction, thereby determining the activation pathway with $PhSiH_3$. This study not only provides experimental evidence to elucidate the reaction mechanisms of boranes under aqueous conditions but also offers theoretical and practical guidance for designing and expanding Frustrated Lewis Pairs(FLPs) catalytic systems in aqueous environments.

Keywords Water; Amines; Tris(pentafluorophenyl)borane(BCF); Lewis acid; Lewis base

1996年，Piers等[1]首次报道了三(五氟苯基)硼烷(BCF)可作为非金属催化剂催化羰基化合物的硅氢化还原反应. 此后，以大位阻受限路易斯酸-碱对(FLPs)为代表的芳基硼烷(Ar_3B)化学成为小分子活化领域的研究热点，并在催化氢化、二氧化碳(CO_2)活化和聚合等反应中取得显著进展[2,3]. 近20年来，Ar_3B及其与路易斯碱组成的FLP体系在温和条件下高效活化H_2，CO_2及含C═E不饱和键的有机小分子，展现出优越的反应性和选择性，推动了非金属催化与绿色化学的发展[4~20].

然而，尽管FLP体系在惰性小分子活化方面取得了显著进展，但其应用受限于对反应环境的严格要求. 传统观点认为硼烷或FLP反应必须在惰性、无水条件下进行：水会生成硼烷水合物或去质子化副产物，削弱或破坏活性位点，而少量水被普遍认为对反应活性影响甚微且不参与催化循环. 对无水条件的高度依赖制约了FLP化学在更广泛、便捷的实际应用中的推广，因此有必要重新审视水在这些体系中可能的作用与机理. 针对上述传统认识的质疑与探索日益增多，大量研究表明在某些FLP反应中水并非惰性旁观者，甚至成为反应的必要组分[21~25]. 这些在“有水”条件下的发现为FLP化学开辟了新的研究方向，提示该体系在更复杂环境乃至生物相关体系中具有应用潜力. 尽管如此，水在三组分或多组分体系中的具体作用机理与微观协同效应仍未被充分阐明，这一问题制约了该领域的进一步发展与新型催化剂的理性设计.

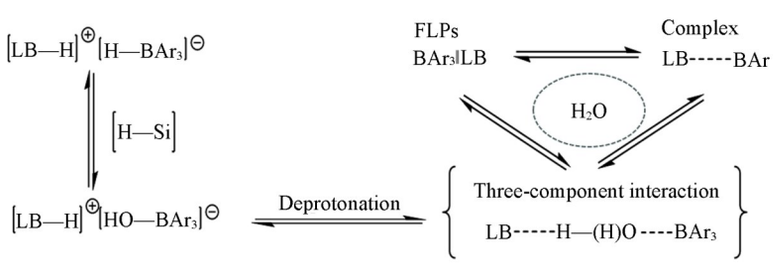
鉴于上述挑战，本课题组[26~30]在前期研究中深入探究水在$B(C_6F_5)_3$多组分催化体系中的深层作用机制，特别是其与路易斯碱和底物之间可能存在的复杂相互作用. 通过研究发现，在涉及$B(C_6F_5)_3$与有机胺的体系中，以硅氢烷替代氢气作为氢源，可高效制备烷基胺类“硼氢化胺盐$[R_2NH_2][HB(C_6F_5)_3]$”(Scheme 1)[26]. 更重要的是，在对$B(C_6F_5)_3$催化醛酮及亚胺还原反应进行研究时



Scheme 1 Nucleophiles assisted reduction behavior with $PhSiH_3$

发现，在有水条件下，底物中C═E(E=O，N)双键的氧或氮原子与催化剂硼烷之间存在以水介导的相互作用，可能形成“C═E—H—(H)O—BAr_3”的三组分络合形式[27]. 这种独特的络合作用不仅影响反应体系的酸性，而且通过对不饱和双键的质子化活化，积极促进了后续双键的还原. 此外，在硅烷的参与下，水合硼烷H_2O—$B(C_6F_5)_3$与胺反应同样可以生成具有还原活性的中间体“硼氢化胺盐”$[R_2NH_2][HB(C_6F_5)_3]$[28]. 这一系列发现表明，水在路易斯酸$B(C_6F_5)_3$催化的还原反应中可能对催化机理具有远超传统认知的深远影响. 本课题组[29,30]对不同条件下硅烷对C═E的还原结合实验数据进行的理论计算研究表明，反应体系中水或其它亲核试剂(反应底物或产物，如Scheme 1中亚胺还原的反应机理所示)的量对反应路径和产物类型有明显的影响.

本文在前期工作[14,16]基础上，以$B(C_6F_5)_3$为路易斯酸，结合$^{11}B/^{19}F$ NMR光谱分析与理论计算，对11种取代胺在不同摩尔数水存在条件下与$B(C_6F_5)_3$的相互作用进行了表征并考察了其与$PhSiH_3$的反应行为，发现在有水条件下三组分相互作用“LB—H—(H)O—BAr_3”中间体是形成具有还原活性的“硼氢化盐”[LB—H][H—BAr_3]关键(Scheme 2). 研究成果对进一步拓展硼烷催化的反应具有重要的参考意义，并为未来设计更高效、更普适、对环境更友好的新型非金属催化剂提供了重要的理论指导和实验依据，从而推动该领域的技术进步.



Et_3N, *i*-Pr_2NH, TMPH, Et_2NH, $CyNH_2$, *t*-$BuNH_2$, *i*-$PrNH_2$, $PhNH_2$, PhMeNH, Ph_2NH

Scheme 2　Three-component interaction of “LB/H—(H)O/$B(C_6F_5)_3$”

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

三(五氟苯基)硼烷[$B(C_6F_5)_3$]、异丙基胺[*i*-$PrNH_2$，$(CH_3)_3CNH_2$]、叔丁基胺[*t*-$BuNH_2$，$(CH_3)_3CNH_2$]、环己胺($CyNH_2$，$C_6H_{11}NH_2$)、二乙胺[Et_2NH，$(C_2H_5)_2NH$]、二异丙基胺[*i*-Pr_2NH，$(CH_3)_2CH)_2NH$]、三乙胺[Et_3N，$N(C_2H_5)_3$]、2,2,6,6-四甲基哌啶(PhMeNH，$C_6H_5NHCH_3$)、2,6-二甲基吡啶(2,6-DMPH，C_7H_9N)、苯基甲基胺(PhMeNH，C_7H_9N)、苯胺($PhNH_2$，C_6H_7N)、二苯胺(Ph_2NH，C_6H_7N)、苯硅烷($PhSiH_3$，C_6H_8Si)、正己烷(C_6H_{14})和三氯甲烷($CHCl_3$)，均为化学纯，北京百灵威科技有限公司；高纯水，自制；氘代氯仿($CDCl_3$)，化学纯，侨怡生物科技有限公司.

AV400型双通道全数字化傅里叶超导核磁共振波谱仪(MNR)，德国Bruker公司；Vigor真空手套箱，威格气体纯化科技(苏州)股份有限公司；RCT Basic型加热磁力搅拌器，艾卡(广州)仪器设备有限公司.

1.2　实验过程

1.2.1　*三组分络合作用的NMR表征*　在无氧无水条件下，向核磁管内加入$B(C_6F_5)_3$(0.02 mmol)溶于$CDCl_3$，加入$CyNH_2$(0.02 mmol)，最后加入H_2O；分别在摩尔比$n[B(C_6F_5)_3]/n(H_2O)$为1∶0，1∶1，1∶2，1∶3，1∶5，1∶10的比例下用核磁共振波谱仪测定^1H，^{11}B和^{19}F谱. 在相同条件下分别用*t*-$BuNH_2$，Et_3N，Et_2NH，TMP，PhMeNH，Ph_2NH，Cy_2NH，*i*-Pr_2NH和*i*-PrNH替换$CyNH_2$重复上述实验.

1.2.2　*“BCF/H_2O/有机胺”体系对Si—H键的活化反应*　在无氧无水条件下，将$B(C_6F_5)_3$(0.02 mmol)溶于$CDCl_3$，分别置于两只干燥核磁管中并各加入相应胺(0.02 mmol)；向两管中分别加入0.02与0.04 mmol的H_2O，混后均匀后加入$PhSiH_3$(0.02 mmol)，用核磁共振波谱仪测定^1H，^{11}B和^{19}F谱. 按照

相同方法分别对Et_3N，*i*-Pr_2NH，TMPH，Et_2NH，$CyNH_2$，*t*-$BuNH_2$，*i*-$PrNH_2$，$PhNH_2$，PhMeNH和Ph_2NH进行实验.

2 结果与讨论

2.1 “$B(C_6F_5)_3/H_2O$/有机胺”三组分的相互作用关系

采用核磁共振波谱技术研究了在不同比例水条件下，11种不同取代的伯、仲、叔烷基胺及芳基胺与$B(C_6F_5)_3$的络合效应，所得核磁共振硼谱数据列于表1.

Table 1 Interaction conditions and ^{11}B NMR data for the BCF/H_2O/amine system

No.	Amine	δ at different $n[B(C_6F_5)_3]:n(H_2O)$				
		1:0	1:1	1:2	1:5	1:10
1	*i*-$PrNH_2$	−7.6			−2.3, br	
2	*t*-$BuNH_2$	−7.6			−3.7	
3	$CyNH_2$			−7.6		
4	Et_2NH			−4.2		
5	*i*-Pr_2NH	−24.0, d; −14.0, s			−4.0	
6	Et_3N	−24.0, d; −14.0, s			−3.8	
7	TMPH	+60			−4.0	
8	2,6-DMPH	+60			−3.7	
9	PhMeNH	−2.0, br			−3.6	
10	$PhNH_2$	−5.1, br			−5.1, br	
11	Ph_2NH	+2, br			−2.5, br	

由表1数据可见，在无水条件下，对于位阻较小的脂肪伯胺和仲胺如叔丁胺*t*-$BuNH_2$、异丙基胺*i*-$PrNH_2$，核磁共振硼谱(^{11}B NMR)主要在δ −7.6处出现特征的硼烷与胺络合的B—N络合峰，而在有水条件下[n(BCF):$n(H_2O)$=1∶1~1∶10]，*t*-$BuNH_2$的核磁共振硼谱主要在δ −4附近出现特征的硼烷与水络合后的B—OH络合峰，而对于*i*-$PrNH_2$则主要以三组分络合形式“LB···H—(H)O···LA”存在，硼谱在δ 0~−2.3附近表现为一宽峰. 而位阻稍大的仲胺环己基胺$CyNH_2$和二乙基胺Et_2NH在有水条件下[n(BCF):$n(H_2O)$=1∶1~1∶10]，仍然以类似无水条件下的B—N络合峰为主，仅有少量的B—OH络合峰；对于位阻更大的含有α-/β-氢的脂肪仲胺如二异丙基胺*i*-Pr_2NH及叔胺三乙基胺Et_3N，在无水条件下会与硼烷发生α-/β-氢消除现象，其核磁共振硼谱分别在δ −14和δ −24处出现特征的B—C单峰及B—H双峰，而在有水条件下仍以B—OH络合峰为主. 而对于典型的FLPs型大位阻有机胺如2,2,6,6-四甲基哌啶TMPH以及2,6-二甲基吡啶，在无水条件下或少量水存在下不易与硼烷配位，硼烷主要以三配位形式游离存在，而在有水条件下硼谱仍主要出现B—OH络合峰；对于不同取代的芳香胺参与的体系，如甲基苯基胺PhMeNH，其表现与脂肪伯胺类似，在无水条件下主要以B—N络合峰为主(δ −2, br)，有水条件下以B—OH络合峰为主(δ −3.6)；但完全芳胺体系如苯胺$PhNH_2$及二苯胺Ph_2NH，在有水条件下并未生成典型的硼烷水络合物，根据核磁共振硼谱及氟谱分析应是以三组分络合形式“LB···H—(H)O···LA”存在. 由表1数据可见，对于大部分有机胺，当水的用量超过路易斯酸硼烷时，硼烷与水的络合变成主要存在形式，这将对有水条件下硼烷参与的催化反应的机制起到主要的影响作用.

通过分析核磁共振数据可归纳出以下规律和数据：(1) 对于无水或有水条件下有机胺与硼烷BCF的络合，其B—N络合峰[除特殊胺(如Et_2NH，Et_3N等)外]，一般在^{11}B NMR谱上主要出现在δ −5~−8之间，其^{19}F NMR信号峰主要出现在δ −132.5，−155.5和−162.0处，这3组信号峰分别对应于三五氟苯基硼烷芳环上邻、间、对三组氟的化学位移；(2) 对于与水相互作用去质子化体系，羟基硼铵盐的B—OH化学位移，一般在^{11}B NMR谱上主要出现在δ −3.0~−5之间；其相应的^{19}F NMR信号峰主要出现在δ −135.5，−160.0和−165.0处；(3) 对于与水形成三组分络合的体系，其^{11}B NMR谱一般在δ 2~−2处出现不明显的宽的包峰，其相应^{19}F NMR信号峰主要出现在δ −135.5，−157.5和−163.5附近. 由此可见，

对于大部分类型的有机胺与硼烷路易斯酸的络合作用，在有水条件下，无论是以三组分相互作用还是以去质子化的形式形成铵盐，对反应体系的酸性都对会在不同程度上产生影响；而且这种影响一般在水的比例超过路易斯酸硼烷2倍时即可产生作用.

2.2 有水条件下“BCF/有机胺”对硅氢键的活化作用

利用核磁共振波谱技术研究了不同水比例下，10种不同取代的伯、仲、叔烷基胺及芳基胺与$B(C_6F_5)_3$硼烷组成的路易斯酸碱对对硅氢键的活化作用，无论在水的用量是硼烷的1倍还是2倍的情况下，在同种胺/$B(C_6F_5)_3$体系与苯基硅烷$PhSiH_3$反应时，其活性相似；但不同类型的有机胺/硼烷体系在与苯基硅烷$PhSiH_3$反应时，表现出不同的反应特征.

表2列出了10种不同胺/硼烷体系与$PhSiH_3$反应的核磁共振硼谱数据，根据产物不同可以将这些有机胺大致分成三类：(1) 在有水条件下，位阻大、碱性强的有机胺(如Et_3N，*i*-Pr_2NH和TMPH)，其硼烷体系主要被转化为“硼氢化胺盐”$[R_2NH_2][HB(C_6F_5)_3]$，这些有机胺/硼烷体系的反应结果与表1中有水条件下其易发生质子化$[R_2NH_2][HO—B(C_6F_5)_3]$的特性一致. 即在硅烷的参与下，水合硼烷$H_2O—B(C_6F_5)_3$与胺反应可以生成具有还原活性的中间体“硼氢化胺盐”$[R_2NH_2][HB(C_6F_5)_3]$，因此，可以推测这些有机胺与硼烷组成的路易斯酸碱对体系在还原剂的参与下可转化为潜在的氢源用于有机化学的还原反应；(2) 在有水条件下，中等位阻碱性强的有机胺(如Et_2NH和$CyNH_2$)，其硼烷体系主要以3种不同的配位形式(四配位的B—N、B—H络合及三配位的自由硼烷)混合存在；(3) 在有水条件下，对于小位阻碱性强的有机胺或大位阻碱性弱的芳胺(如*i*-$PrNH_2$，*t*-$BuNH_2$和ArRNH)，其氢化硼胺盐不稳定易分解，硼烷BCF主要与胺络合，或以自由BCF存在.

Table 2 ^{11}B NMR data for Si—H bond activation by different amine/borane systems*

Amine	$n(BCF):n(H_2O)=1:1$			$n(BCF):n(H_2O)=2:1$		
	B—N(%)	B—H(%)	BCF(%)	B—N(%)	B—H(%)	BCF(%)
Et_3N	—	92.16	7.84	—	100	—
i-Pr_2NH	2.3	76.9	20	—	100	—
TMPH	—	69.93	30.07	—	88.45	11.55
Et_2NH	62.42	37.58	—	33.47	39.84	26.69
$CyNH_2$	5.68	37.88	56.44	4.96	35.46	59.57
t-$BuNH_2$	30.3	9.09 ↑	60.6	52.0	8.0 ↑	40.0
i-$PrNH_2$	70.3	0.3 ↑	29.4	60.46	0.1 ↑	39.53
$PhNH_2$	100	— ↑	—	99	— ↑	—
PhMeNH	82.2	6.04 ↑	12.06	92.5	5 ↑	2.5
Ph_2NH	2.91	— ↑	97.09	3.8	— ↑	96

* The data below B—N, B—H, and BCF represent the integral area percentages from ^{11}B NMR, and the symbol ↑ indicates gas evolution.

根据表1和2中的实验数据，以及理论模拟计算所得各种相应有机碱与BCF络合的B-N核间距数据，结合有机胺的取代基位阻效应以及相应的路易斯碱性，可以将“BCF/H_2O/有机胺”三种组分的相互作用关系归结如下(表3)：(1) 在无水条件下，BCF与大位阻有机胺TMPH和2，6-二甲基吡啶等之间不发生络合作用，形成典型的受限路易斯酸碱对，在有水条件下多以质子化的羟基硼铵盐$[R_2NH_2][HO-B(C_6F_5)_3]$形式存在；在氢化硅烷的作用下可主要转化为具有还原性的活性中间体氢化硼铵盐$[R_2NH_2][HB(C_6F_5)_3]$；(2) 对于位阻较小、碱性较强的有机胺(如Et_2NH和$CyNH_2$)，即使是在有水条件下，也易与路易斯酸BCF络合，在氢化硅烷的作用下也以相应的氢化硼铵盐平衡共存；(3) 而碱性弱及位阻小的有机胺及芳香胺类(如*t*-$BuNH_2$，*i*-$PrNH_2$，Ph_2NH和$PhNH_2$)在有水条件下主要以三组分络合“LB···H—(H)O···LA”的形式存在，但其相应的氢化硼铵盐不稳定易分解. 综上所述，胺的碱性与位阻共同决定了其对硅氢键的活化路径与效率：中-大位阻强碱胺易于夺取水质子形成$[R_2NH_2]^+$，且其较大的空间位阻(B—N核间距>0.2 nm)抑制了稳定B—N配位键的形成，进而通过质子转移生成稳定的羟基硼铵盐(B—OH). 该路径可实现高效的硅氢键活化，B—H产物占比高达69.93%~100%. 其次，中-强碱性、小-中位阻胺中氮原子的电子云密度高，易与BCF形成稳定的B—N配位键(B—N核间距<

0.2 nm)，但其所形成的硼氢化胺盐不稳定，易于分解，导致对硅氢键的活化活性中等，并可能伴随氢气副反应．最后，中-弱碱性胺中氮原子电子云密度不足，既难以有效形成B—N配位，也难以夺取水质子，所以水分子作为桥梁，通过氢键同时连接胺的N—H与BCF的硼中心，形成稳定的三分子络合物，此路径不生成稳定的硼氢化胺盐，主要发生分解并释放氢气，对硅氢键的活化效率低．

Table 3　Reaction features of the $B(C_6F_5)_3$-organic amine system under aqueous conditions*

Amine	pK_b	d(B—N)/nm	Classification	Interaction of LA/LB/H_2O	Activation of the Si—H bond
TMPH	3.73	0.534	Sterically hindered and strongly basic	$[LB—H]^{\oplus}[HO—BAr_3]^{\ominus}$	$[LB—H]^{\oplus}[H—BAr_3]^{\ominus}$ Stable
Et_3N	3.25	0.495			
i-Pr_2NH	2.94	0.199			
Et_2NH	3.07	0.175	Smaller steric hindrance and stronger basicity	$LB\text{-----}BAr_3$	$[LB—H]^{\oplus}[H—BAr_3]^{\ominus}$ $LB\overset{+}{\text{-----}}BAr_3/BAr_3$ *Mixture*
$CyNH_2$	3.36	0.175			
i-$PrNH_2$	3.36	0.172	Low steric hindrance and weak basicity	$LB\text{-----}H—(H)O\text{----}BAr_3$	$[LB—H]^{\oplus}[H—BAr_3]^{\ominus}$ *Unstable*
t-$BuNH_2$	3.29	0.175			
PhMeNH	9.60	0.185			
$PhNH_2$	9.38	0.179	Aromatic system		
Ph_2NH	13.8	0.563			

* The pK_b values for all amines were measured in aqueous solution at 25 ℃. The B—N distances represent the theoretically calculated internuclear separations between the B atom in BCF and the N atom in each respective amine.

3　结　　论

利用^{11}B NMR/^{19}F NMR谱研究了一系列有机胺、水与路易斯硼的相互作用机制及对硅氢键的活化作用，发现与有机碱组成的路易斯酸碱对(FLPs)体系，或者与具有路易斯碱性的反应底物或溶剂相互作用时，反应体系中微量水分的存在均有可能对硼烷参与的催化反应产生影响[31]．对于硼烷、路易斯碱和水三种组分参与的反应体系(尤其是摩尔量达到或超过BCF的“水阈值”时)，会通过存在路易斯酸碱中心的形成B—N配位、B—OH羟基硼铵盐及“LB···H—(H)O···LA”三组分络合3种形式，显著影响硼烷参与的催化反应．对于硼烷、路易斯碱和水三种组分参与的反应体系，三组分的络合作用将会通过质子化作用调控反应体系的酸性，进而改变底物活化路径与反应活性．

结合以硼烷为代表的非金属催化剂在催化领域的重要性[32~35]，基于本研究揭示的“水阈值”和“三组分络合”核心概念，未来可开展以下方向的新型水相容或水促进FLP催化反应设计：(1)针对具有亲和性的极性不饱和底物(如醛酮、亚胺等)，利用水介导的三组分络合作用增强底物活化效率，开发绿色、温和的水相或含水体系还原反应，无需严格无水条件即可实现高效催化；(2)基于“水阈值”效应，设计具有“开关效应”的智能负载型多相FLP催化剂体系，通过调控体系中水含量实现催化活性的精准调控(如低水含量下抑制反应、达到水阈值后启动高效催化)；(3)针对生物相容性要求较高的场景(如药物分子修饰、生物质转化)，基于水相容FLP体系设计环境友好的催化路径，减少有机溶剂的使用；(4)通过修饰路易斯酸/碱的结构(如引入亲水基团)，进一步强化三组分络合稳定性，开发专用型水相FLP催化剂，拓展其在复杂体系中的应用范围．

本文研究结果不仅为含水条件下硼烷催化的机理研究提供了关键实验证据，也为FLP化学向更绿色、更实用的方向发展提供了新的思路与理论支撑．

参　考　文　献

[1] Parks D. J., Piers W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*(39), 9440—9441
[2] Shu Y. S. H. R., Takada Y., Takada R., Taniguchi Y., Miyake K., Uchida Y., Kong C. Y., Nishiyama N., *Adv. Mater. Interfaces*, **2023**, *10*(17), 2300088
[3] Feng S. T., Zhang X., Li Y. Z., Yu F., Dong Z., Sun Z. Q., Chen Z. R., *Macromolecules*, **2025**, *58*(19), 10818—10827
[4] Tada S., Terashima M., Shimizu D., Asakuma N., Honda S., Kumar R., Bernard S., Iwamoto Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**,

63(46), e202410961
[5] Oestreich M., Hermeke J., Mohr J., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*(8), 2202—2220
[6] Escomel L., Simonneau A., *Coord. Chem. Rev.*, **2025**, *544*, 216948
[7] Shao Y. X., Xiao K., Wang H. Z., Liu Y. L., *J. Phys. Org. Chem.*, **2024**, *37*(10), e4652
[8] Mahaut D., Champagne B., Berionni G., *ChemCatChem.*, **2022**, *14*(13), e202200294
[9] Kótai B, Laczkó G, Hamza A, Pápai I., *Chem. Eur. J.*, **2024**, *30*(21), e202400241
[10] Mohr J., Porwal D., Chatterjee I., Oestreich M., *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*(49), 17583—17586
[11] Cui G. Y., Feng X. Q., Du H. F., *Org. Biomol. Chem.*, **2023**, *21*(3), 499—502
[12] Huang B. H., Sontakke G. S., Cheng Y. H., Shen J. S., Weng Y. Z., Xiao H. X., Yu C. H., Yap G. P. A., Wang T. H., Cheng M. J., Aweke B. S., Ong T. G., *Chem. Eur. J.*, **2025**, *31*(48), e02344
[13] Stephan D. W., Erker G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*(22), 6400—6441
[14] Wen Z. G., Qiao Z. Y., Tian C., Maxim B., Nie W. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(11), 20220555(温志国, 谯在银, 田冲, Borzov Maxim, 聂万丽. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(11), 20220555)
[15] Sun G. F., Su M., Fang M., Borzov M., Nie W. L., *Acta Chim. Sinica.*, **2017**, *75*(8), 824—830(孙国峰, 苏敏, 方洁, Borzov Maxim, 聂万丽. 化学学报, **2017**, *75*(8), 824—830)
[16] Hu X., Tian C., Borzov M., Nie W. L., *Acta. Chim. Sinica.*, **2015**, *73*(10), 1025—1030(胡茜, 田冲, Borzov Maxim, 聂万丽. 化学学报, **2015**, *73*(10), 1025—1030)
[17] Wen Z. G., Tian C., Nie W. L., *Chem. Reagents*, **2021**, *43*(10), 1434—1438(温志国, 田冲, 聂万丽. 化学试剂, **2021**, *43*(10), 1434—1438)
[18] Tian C., Jiang Y., Borzov M., Nie W. L., *Acta Chim. Sinica.*, **2015**, *73*(11), 1203—1206(田冲, 姜亚, Borzov Maxim, 聂万丽. 化学学报, **2015**, *73*(11), 1203—1206)
[19] Xie F. Y., He J. H., Zhang Y. T., *Chem. Res. Chinese Unviersities*, **2025**, *41*(1), 48—58
[20] Ma S. H., Tang Z. Y., *Chem. Res. Chinese Unviersities*, **2024**, *40*(4), 682—689
[21] Gyömöre A., Bakos M., Földes T., Pápai I., Domján A., Soós T., *ACS Catal.*, **2015**, *5*(9), 5366—5372
[22] Son S. D., Choi H. Y., Ko H. M., *J. Org. Chem.*, **2025**, *90*(16), 5662—5671
[23] Fasano V., Ingleson M. J., *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*(9), 2217—2224
[24] Nie W. L., Klare H. F. T., Oestreich M., Fröhlich R., Kehr G., Erker G., Z. *Naturforsch. B*, **2012**, *67*(10), 987—994
[25] Nie W. L., Sun G. F., Tian C., Borzov M. V., Z. *Naturforsch. B*, **2016**, *71*(10), 1029—1041
[26] Zhang W. L., Wen Z. G., Borzov M., Nie W. L., *Acta Chim. Sinica.*, **2017**, *75*(8), 819—823(张露文, 温志国, Borzov Maxim, 聂万丽. 化学学报, **2017**, *75*(8), 819—823)
[27] Sun G. F., He Y. Q., Tian C., Borzov M., Hu Q. S., Nie W. L., *Acta Chim. Sinica.*, **2019**, *77*(2), 166—171(孙国峰, 何云清, 田冲, Borzov Maxim, 胡启山, 聂万丽. 化学学报, **2019**, *77*(2), 166—171)
[28] He Y. Q., Teng J. W., Tian C., Borzov M., Hu Q. S., Nie W. L., *Acta Chim. Sinica.*, **2018**, *76*, 774—778(何云清, 腾金伟, 田冲, Borzov Maxim, 胡启山, 聂万丽. 化学学报, **2018**, *76*, 774—778)
[29] He Y. Q., Nie W. L., Xue Y., Hu Q. S., *RSC. Adv.*, **2021**, *11*(34), 20961—20969
[30] He Y. Q., Wen Z. Q., Nie W. L., Yang L., *ACS Omega.*, **2024**, *9*(1), 341—350
[31] Kumar G., Qu Z. W., Grimme S., Chatterjee I., *Org. Lett.*, **2021**, *23*(22), 8952—8957
[32] Yildirim M., Ersati M., Saleh M., Demirbag B., Yabalak E., Kilic A., *J. Organomet. Chem.*, **2025**, *1035*, 123688
[33] Khan M. N., van Ingen Y., Boruah T., McLauchlan A., Wirth T., Melen R. L., *Chem. Sci.*, **2023**, *14*(47), 13661—13695
[34] Xie F., Zhang S. T., Yang M., He J. H., Li S. H., Zhang Y. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*(43), 29373—29382
[35] Lam J., Szkop K. M., Mosaferi E., Stephan D. W., *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*(13), 3592—3612

(Ed.: L, V, K)