

# 二碘化钐催化有机反应的研究进展

贾 荣

浙江师范大学化学与材料科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2026年1月20日; 录用日期: 2026年3月12日; 发布日期: 2026年3月26日

## 摘 要

二碘化钐( $\text{SmI}_2$ )作为一种独特的单电子转移(SET)还原剂,自1977年被Kagan课题组首次系统报道以来,已成为有机合成中构建复杂分子骨架的核心工具。传统 $\text{SmI}_2$ 反应依赖化学计量比试剂,存在原子经济性低、废弃物排放多等局限。近年来,催化量 $\text{SmI}_2$ 体系的开发突破了 $\text{Sm}^{3+}$ 产物络合物难以解离的关键瓶颈,通过还原剂再生、电子循环、光化学驱动等策略实现了催化剂的高效循环。本文系统综述了 $\text{SmI}_2$ 催化反应的核心机制;使用化学计量比的牺牲金属还原剂、通过反向电子转移(BET)将电子循环回收钐,以及光化学再生的最新进展。

## 关键词

二碘化钐, 单电子转移, 催化循环, 还原偶联

# Research Progress on Samarium Diiodide-Catalyzed Organic Reactions

Rong Jia

School of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: January 20, 2026; accepted: March 12, 2026; published: March 26, 2026

## Abstract

Samarium diiodide ( $\text{SmI}_2$ ), as a unique single-electron transfer (SET) reductant, has become a central tool in constructing complex molecular frameworks in organic synthesis since it was first systematically reported by Kagan's group in 1977. Traditional  $\text{SmI}_2$  reactions rely on stoichiometric amounts of reagents, which have limitations such as low atom economy and high waste generation. In recent years, the development of catalytic  $\text{SmI}_2$  systems has overcome the key bottleneck of difficult dissociation of  $\text{Sm}^{3+}$ -product complexes, achieving efficient catalyst turnover through reductant

regeneration, electron cycling, as well as electrochemical and photochemical driving strategies. This review systematically summarizes the core mechanisms of  $\text{SmI}_2$ -catalyzed reactions: the use of stoichiometric sacrificial metal reductants, electron cycling back to Sm through back electron transfer (BET), and the latest advances in photochemical regeneration.

## Keywords

Samarium Diiodide, Single-Electron Transfer, Catalytic Cycle, Reductive Coupling

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

$\text{SmI}_2$  是一种独特的二价镧系还原剂，其还原电位在 THF 中为  $-1.55 \text{ V vs. SHE}$  [1] [2]。可通过添加剂 (如 HMPA、水/胺体系) 灵活调控，能够选择性激活羰基、卤代烃、烯烃、亚胺等多种官能团 [3]-[7]。在过去四十余年中， $\text{SmI}_2$  介导的反应已广泛应用于还原偶联、环化反应、去芳构化、脱保护等领域，尤其在复杂天然产物全合成的后期关键步骤中展现出不可替代的价值 [4] [5]。然而，传统化学计量比的使用模式导致钐资源浪费、产物分离复杂，且产生大量金属盐废弃物，与可持续合成的发展理念相悖。

开发催化型  $\text{SmI}_2$  体系的核心挑战在于  $\text{Sm}^{3+}$  的高效再生。 $\text{Sm}^{3+}$  与反应产物 (如醇盐、酯基) 形成的络合物稳定性高，难以自发解离，如图 1。近年来，催化策略的革新不仅解决了可持续性问题，更解锁了传统化学计量体系难以实现的反应路径，推动  $\text{SmI}_2$  在药物合成、材料化学、绿色化工等领域的广泛应用。截至 2025 年，已有超过 13,500 篇相关研究报道，但催化类研究仅占 0.3%，仍存在巨大的发展空间 [8]。

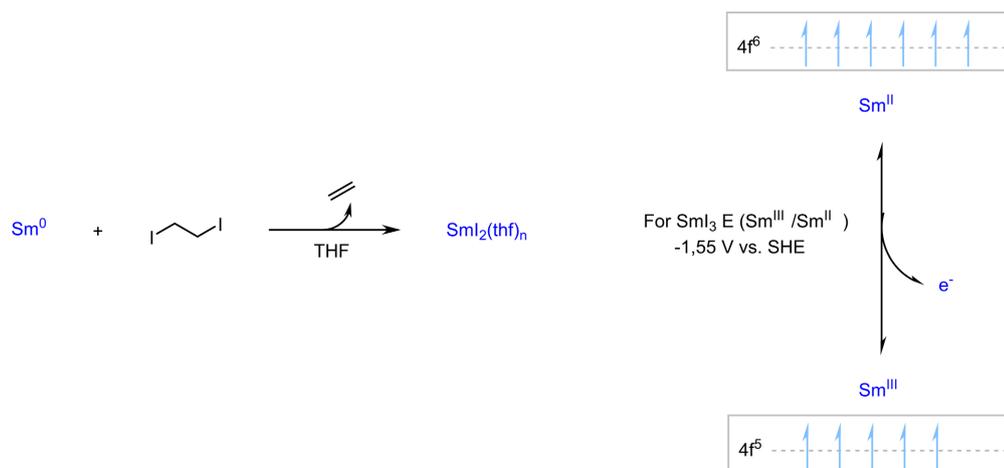


Figure 1. The most common method for preparing  $\text{SmI}_2$  solution in THF and its electronic structure

图 1. THF 中  $\text{SmI}_2$  溶液制备的最常用方法及其电子结构

## 2. 二碘化钐的基础特性与催化核心机制

### 2.1. 物理化学特性

$\text{SmI}_2$  常温下为深色固体，在四氢呋喃 (THF) 中形成深蓝色溶液，是其最适反应体系。该试剂对氧气和

水高度敏感,需在惰性气体氛围下储存与操作,常用制备方法为金属钐与碘代烷在 THF 中直接反应。其核心特性在于可调的还原能力,添加 HMPA 后还原电位可降至 $-2.05\text{ V}$ ,能够激活酯、酰胺等更难还原的官能团。此外, $\text{SmI}_2$ 的反应活性与选择性可通过配体、添加剂、溶剂等多重因素调控。例如,路易斯碱(如 HMPA、DMPU)可通过与  $\text{Sm}^{2+}$  配位增强其给电子能力,质子源(如  $t\text{-BuOH}$ 、三氟乙醇)则可促进  $\text{Sm}^{3+}$  产物络合物的解离,提升催化循环效率。

## 2.2. 催化核心机制

$\text{SmI}_2$  催化反应的本质是  $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$  的氧化还原循环,核心过程分为三步:单电子转移(SET),中间体转化,解离  $\text{Sm}^{3+}$  产物络合物,将  $\text{Sm}^{3+}$  还原为  $\text{Sm}^{2+}$ ,完成催化循环。其中, $\text{Sm}^{3+}$  产物络合物的解离与  $\text{Sm}^{3+}$  的还原是催化循环的关键步骤。

## 3. 二碘化钐催化的策略与进展

### 3.1. 牺牲金属还原剂

为解决早期  $\text{SmI}_2$  化学反应中固有的化学计量试剂使用局限性,早期研究者率先探索了牺牲末端金属还原剂的应用策略。该方法采用化学计量的廉价易得还原剂(通常为低价金属), $\text{Sm}^{\text{II}}$  通过还原性单电子转移(SET)向底物传递电子,引发所需的自由基化学反应。当羰基还原时,生成的自由基会与  $\text{Sm}^{\text{III}}$  结合。自由基反应通常产生产物结合型  $\text{Sm}^{\text{III}}$  中间体。将底物转化后生成的  $\text{Sm}^{\text{III}}$  副产物再生为活性  $\text{Sm}^{\text{II}}$  物种,从而实现催化循环。如图 2 所示:

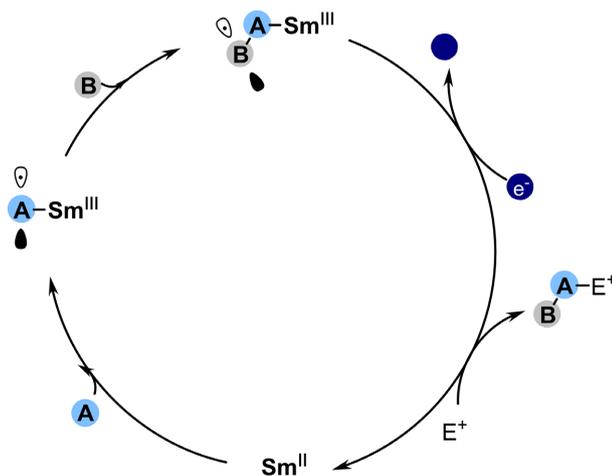


Figure 2. General cycle using a stoichiometric sacrificial terminal reductant for  $\text{Sm}^{\text{II}}$ -catalysis  
图 2. 使用化学计量牺牲末端还原剂的  $\text{Sm}^{\text{II}}$  催化一般循环

#### 3.1.1. 利用化学计量比牺牲还原剂实现 $\text{Sm}^{\text{II}}$ 再生

该策略是最早发展的  $\text{SmI}_2$  催化模式,通过添加廉价低 Valent 金属(如 Mg、Zn、混合稀土金属)作为牺牲还原剂,实现  $\text{Sm}^{3+}$  的再生,同时需引入亲电添加剂(如  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ 、 $\text{MgI}_2$ )促进  $\text{Sm}^{3+}$  产物络合物的解离。

1997 年[9], Corey 及其同事在催化酮环化反应中应用了  $\text{SmI}_2/\text{Zn}(\text{Hg})$  汞齐体系,该反应可生成螺内酯产物。在此体系中,碘化锂和三甲基硅基三氟甲磺酸酯( $\text{Me}_3\text{SiOTf}$ )被发现对于提高催化周转率至关重要(如图 3)。

1999 年[10], Namy 及其研究团队开创性地将廉价的混合金属作为  $\text{SmI}_2$  催化反应的有效末端还原剂。他们提出,  $\text{Sm}^{\text{II}}$  的再生过程是通过混合金属还原  $\text{Sm}^{\text{III}}$  醇盐实现的,该过程可能涉及盐的复分解步骤和有

机钐中间体。值得注意的是, 该体系在某些偶联反应中省去了硅基亲电试剂的使用, 虽然简化了实验流程, 但也导致稀土金属废料的产生量进一步增加(如图 4)。

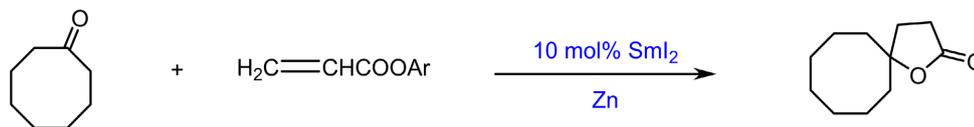
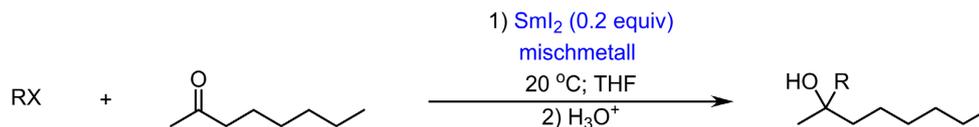


Figure 3. SmI<sub>2</sub>-catalyzed ketone cyclization reaction

图 3. SmI<sub>2</sub> 催化酮环化反应



mischmetall; La 33%, Ce 50%, Nd 12%, Pr 4%, Sm 1%

Figure 4. Mixed-metal reduction SmI<sub>2</sub> catalytic system

图 4. 混合金属还原 SmI<sub>2</sub> 催化体系

采用低价金属还原剂在 SmI<sub>2</sub> 化学反应中实现催化周转, 标志着向更进一步研究迈出的关键第一步。这些研究还强调添加剂在促进 Sm<sup>III</sup> 释放及高效 Sm<sup>II</sup> 再生中的关键作用, 并为后续方法优化奠定了基础。

2005 年<sup>[11]</sup>, Greeves 团队采用四乙二醇二甲醚作为螯合添加剂, 与 SmI<sub>2</sub>、Mg(0)及二氯二甲基硅烷共同应用于分子间羧烷偶联反应(如图 5)。同年, Kanomata 团队报道了 Mg(0)/HMPA/Me<sub>3</sub>SiCl 体系用于 SmI<sub>2</sub> 催化的分子内羧烷偶联反应, 但需过量牺牲性还原剂与亲电试剂才能实现催化转化<sup>[12]</sup>。

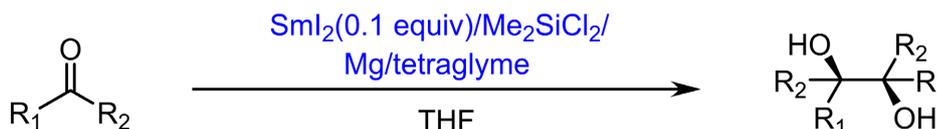


Figure 5. SmI<sub>2</sub>-catalyzed coupling reaction

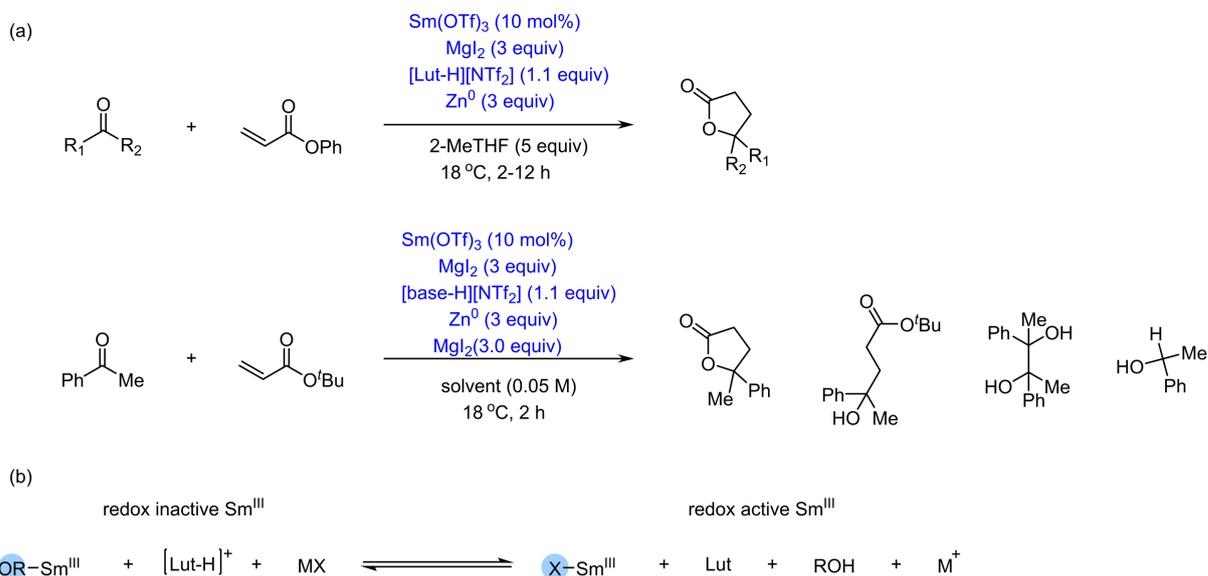
图 5. SmI<sub>2</sub> 催化的偶联反应

2019 年<sup>[13]</sup>, Maity 和 Flowers 团队对 Mg(0)/Me<sub>3</sub>SiCl 基催化体系进行了深入的机理研究, 发现引入质子供体(如三氟乙醇)可显著提升催化效率。他们的研究提供了有力证据: 活性催化剂会随反应时间推移发生演变—当氯化硅添加剂生成氯化物时, SmI<sub>2</sub> 会转化为更强效的还原剂 SmCl<sub>2</sub>。这种钐盐的复分解反应, 解释了为何某些催化体系能还原那些通常难以被化学计量比 SmI<sub>2</sub> 还原的底物。

这些研究的共同点在于使用廉价的牺牲性低价金属还原剂和硅烷化试剂。通过优化反应条件, 试剂化学计量、加成速率和添加剂的选择, 以实现高效催化。尽管成功减少了对化学计量 SmI<sub>2</sub> 的依赖, 但该策略在整体效率、成本和废物产生方面仍面临局限并且添加剂常以化学计量使用, 进一步降低了整体工艺的原子经济性。

### 3.1.2. Sm<sup>III</sup> 烷氧基化合物的质子解离

2024 年<sup>[14]</sup>, Reisman 和 Peters 及其同事报道了在使用锌作为化学计量还原剂的 Sm<sup>II</sup> 催化领域的一项重要进展(如图 6(a))。该研究的核心焦点是长期以来由羧基底物生成酮基自由基时形成的强 Sm<sup>III</sup>-O 键所引发的高效催化难题, 这些键也存在于交叉偶联产物中。为解决这一问题, 作者采用吡啶鎓盐与化学计量碘源碘化镁相结合, 裂解 Sm<sup>III</sup>-O 键并生成 SmI<sub>3</sub> (如图 6(b))。

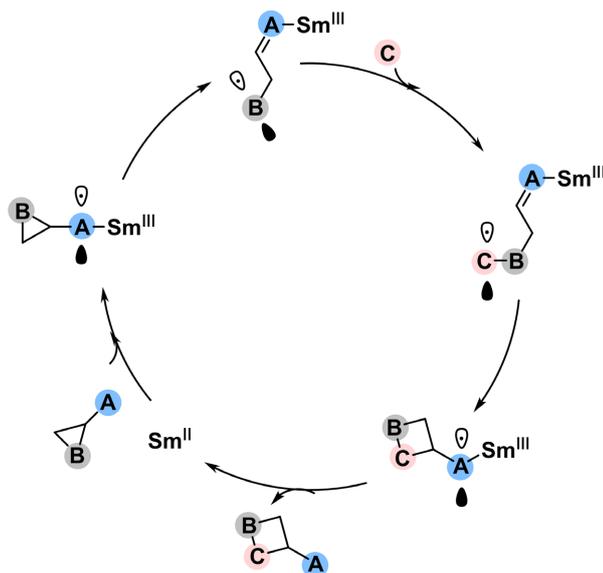


**Figure 6.**  $\text{Sm}^{\text{II}}$ -catalyzed ketone-alkene coupling/cyclization using a  $\text{Sm}^{\text{III}}$ -alkoxide protonolysis approach

**图 6.** 使用  $\text{Sm}^{\text{III}}$ -醇盐质子化方法的  $\text{Sm}^{\text{II}}$  催化酮-烯炔偶联/环化

### 3.2. 电子循环

自由基接力催化(又称“电子循环”)是  $\text{Sm}^{\text{II}}$  催化的一种现代替代方案, 具有优异的原子经济性[15]。该方法的典型应用包括还原邻近应变环的功能基团, 通过自由基裂解促进环加成反应。通用催化循环始于  $\text{Sm}^{\text{II}}$  对功能基团 A 的 SET 还原, 形成  $\text{Sm}^{\text{III}}$ -A 键(如图 7)。由于新生成的自由基邻近应变环体系, 可发生  $\beta$  裂解生成自由基。随后 C 位捕获自由基并发生自由基环化, 使自由基重新回到 A 位。最终通过 BET 至  $\text{Sm}^{\text{III}}$ , 断裂  $\text{Sm}^{\text{III}}$ -A 键, 释放产物并再生  $\text{Sm}^{\text{II}}$  催化剂。迄今为止,  $\text{SmI}_2$  自由基接力催化已在环加成反应中成功形成两个新的碳碳键。该策略成功实施的关键考量包括: i) 初始自由基与产物自由基的不稳定性差异; ii) 自由基在整个催化循环中的转移效率与  $\text{Sm}^{\text{II}}$  还原生成碳负离子的效率对比。

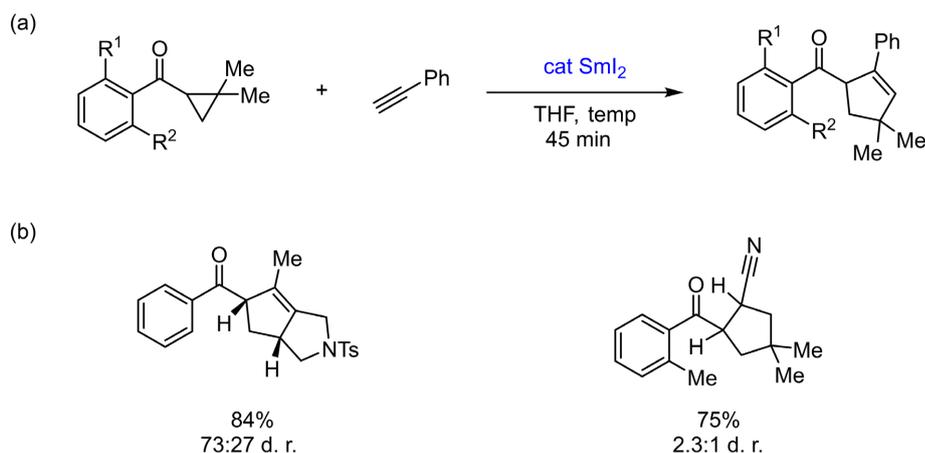


**Figure 7.** General catalytic cycle for  $\text{Sm}^{\text{II}}$ -catalysis exploiting a radical relay mechanism

**图 7.** 利用自由基接力机制的  $\text{Sm}^{\text{II}}$  催化的一般催化循环

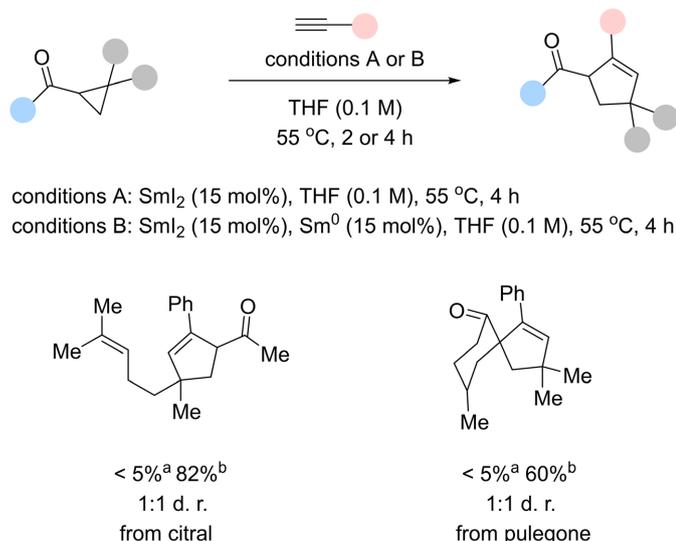
### 3.2.1. 环丙基酮的开环反应

2021年, Procter 课题组发表一系列研究, 展示利用自由基传递策略驱动  $\text{SmI}_2$  催化反应的成果。该方法无需化学计量比的还原剂和亲电添加剂, 多数情况下仅需催化量的  $\text{SmI}_2$ 。反应工艺已从分子内自由基(3+2)环加成发展至芳基环丙基酮的分子间偶联反应, 近期更拓展至反应活性较低的烷基酮(如图 8(a)) [16][17]。早期涉及芳基酮底物的工艺实现了高产率立体控制的复杂五元环体系和高度修饰的环戊基体系(如图 8(b))。这些实验方案仅需简单的实验装置且无需外源反应物, 相较于化学计量比牺牲还原剂策略, 能显著减少副产物生成。



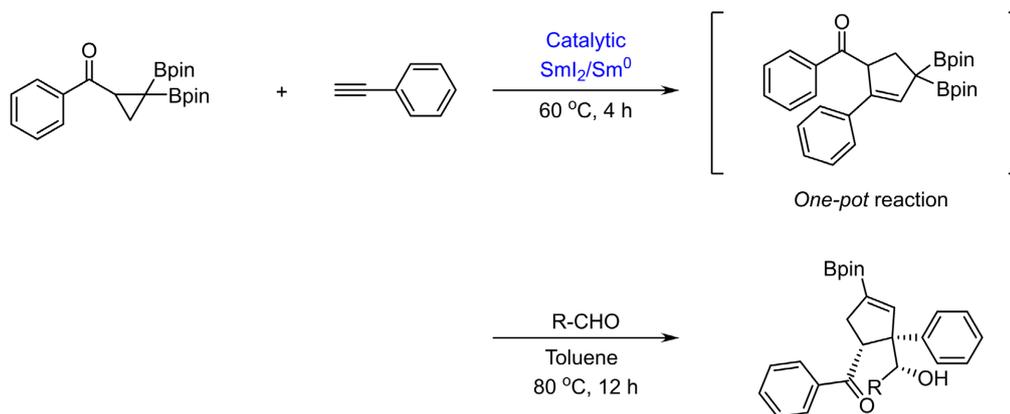
**Figure 8.** Radical relay mechanisms drive  $\text{SmI}_2$ -catalyzed (3+2)-cycloadditions  
**图 8.**  $\text{SmI}_2$  催化的(3+2)环加成反应

2024年[18], Procter 课题组采取烷基环丙基酮类底物, 这类底物因氧化还原电位较低且反应活性不足而具有挑战性(如图 9)。拓展了催化自由基(3+2)环加成的底物范围。利用酮基自由基介导环丙烷环开启的策略, 实现与烷烃和醛类的单组分多组分立体选择偶联。该方法利用双氮二硼基作为双作用剂。它促进了 CPK 的自由基介导环开启, 随后通过烯基二硼基序参与醛的立体选择性加成。



**Figure 9.** Intermolecular coupling of alkyl ketones with alkynes/alkenes catalyzed by  $\text{SmI}_2$   
**图 9.**  $\text{SmI}_2$  催化烷基酮与炔烃/烯烃分子间偶联

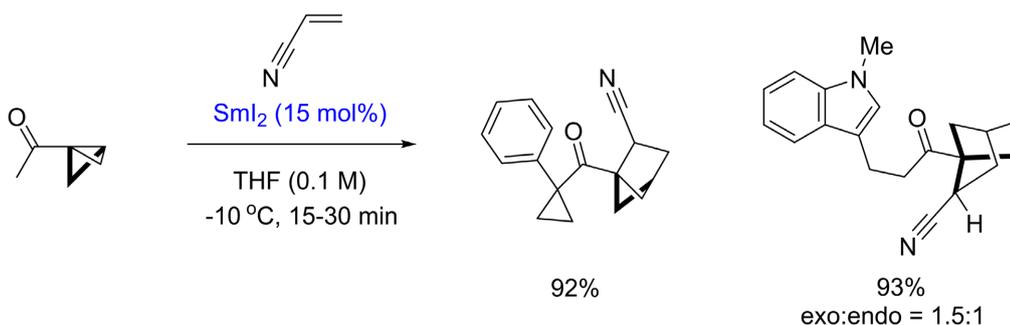
2025年[19], Sharma及其同事采用 Procter 团队的催化体系和方法, 利用催化  $\text{SmI}_2/\text{Sm}^0$  在环加成反应中合成空间位阻大的硼取代环戊烯, 底物为二硼基取代的环丙基酮(如图 10)。尽管在开发  $\text{SmI}_2$  催化的环丙基酮环加成反应方面取得进展, 该方法仍存在局限性。在处理更具挑战性、反应缓慢的底物时, 需要亚化学计量零价钐。



**Figure 10.**  $\text{SmI}_2$ -Catalyzed cyclopropyl ketone ring addition  
**图 10.**  $\text{SmI}_2$  催化环丙基酮环加成

### 3.2.2. 其他含酮张力环的开环

Procter 课题组还研究了  $\text{SmI}_2$  催化的其他含外环酮的应变体系的裂解与偶联反应[20]-[22]。2023 [23] 年, 他们报道了一种通过分子间作用实现  $\text{SmI}_2$  催化合成取代双环[2.1.1]己基酮的方法。双环[1.1.0]丁基酮与缺电子烯烃的偶联反应(如图 11)。这些 BCH 骨架作为新型饱和生物异构体, 对邻位和间位二取代苯类化合物具有特殊研究价值[21]。该工艺效率高, 仅需低剂量  $\text{SmI}_2$  催化剂且无需任何添加剂, 可制备一系列高价值的烷基和芳基酮。虽然自由基中催化法通常仅需  $\text{SmI}_2$  即可实现, 具有高原子经济性和操作简便性, 但该方法目前仅适用于含有应变环的特定底物家族, 其催化作用由应变环的断裂驱动。



**Figure 11.**  $\text{SmI}_2$ -Catalyzed synthesis of substituted bicyclo [2.1.1] hexanones  
**图 11.**  $\text{SmI}_2$  催化合成取代双环[2.1.1]己基酮

### 3.3. 光化学策略

近年来, 一种利用可见光能量催化  $\text{Sm}^{\text{III}}$  盐还原的新方法应运而生。该方法通过含有发色团的配体, 在牺牲性还原剂存在下实现催化。当光活性配体与  $\text{Sm}^{\text{II}}$  结合时, 催化循环可沿两条不同路径进行: 非产率型  $\text{Sm}^{\text{III}}$  发光循环和产率型  $\text{Sm}^{\text{II}}$  催化循环(如图 12) [24]。在  $\text{Sm}^{\text{III}}$  发光循环(左侧循环), 发色团与  $\text{Sm}$  结合进入激发态( $\text{Sm}^{\text{II}}\text{-PS}^*$ )。该光激发的发色团随后发生 ISC 和能量转移 EnT 至  $\text{Sm}^{\text{III}}$  中心, 生成  $\text{Sm}^{\text{III}}$  激发

态( $^*Sm^{III}$ ), 最终通过发光淬灭[25], 该过程本质上效率低下。在高效的  $Sm^{II}$  催化循环(右侧循环),  $Sm^{III}$  络合物( $Sm^{III}-PS^*$ )作为强效还原剂, 直接将  $Sm^{III}$  还原为  $Sm^{II}$ , 生成自由基。该自由基阳离子可通过适当牺牲电子供体进行还原淬灭, 从而完成目标还原转化并使循环闭合。成功实施该策略的关键因素包括光化学步骤的量子效率、光敏剂的选择以及电子供体在体系中的相容性。

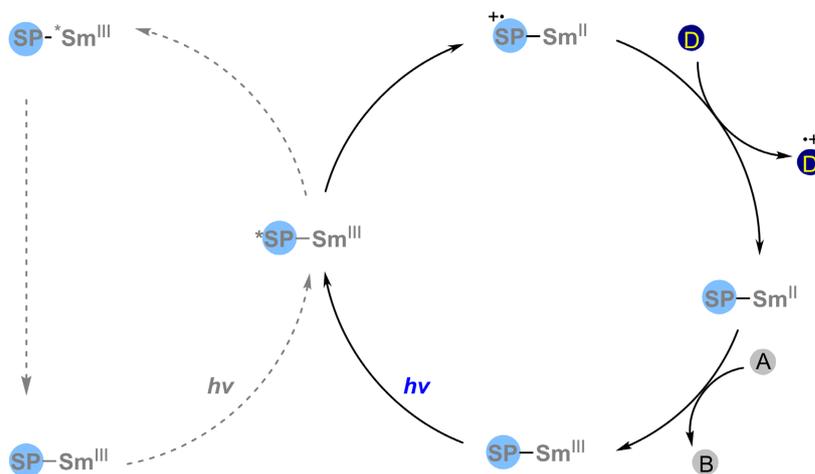


Figure 12. A general photocatalytic cycle involving  $Sm^{II}$  bound to a photoactive ligand  
图 12. 涉及  $Sm^{II}$  与光活性配体结合的一般光催化循环

### 3.3.1. 基于香豆素的配体用于光诱导电子转移(PET)

2023年[26], Borbas及其同事报道了通过原位还原具有光激发香豆素配体的钐上稳定的  $Ln^{III}$  前体, 光催化生成  $Ln^{II}$  还原剂(如图 13)。尽管该研究主要关注  $Eu^{II}$  催化的反应, 但制备了两种  $Sm^{III}$  配合物并在多种反应中进行了测试。

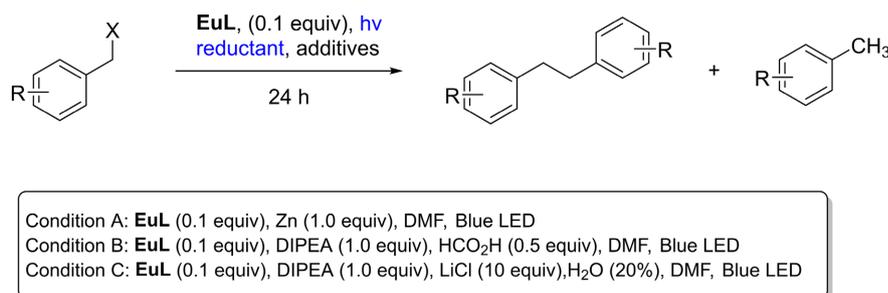


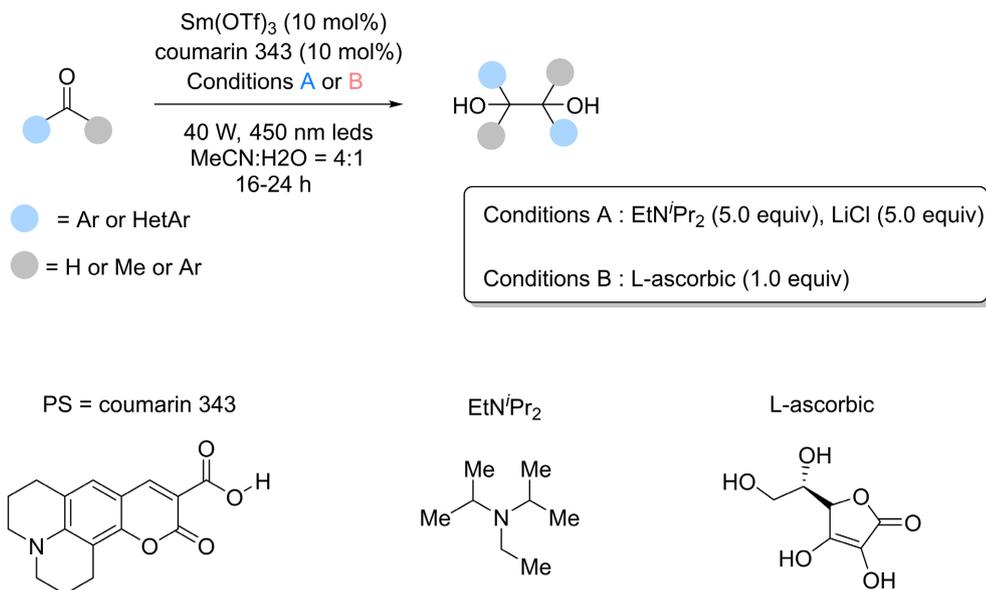
Figure 13. Light-activated coumarin ligand  
图 13. 光激发香豆素配体

在此基础上, 2024年[27], Borbas团队报道了一种  $Sm^{III}$  香豆素多联体, 用于  $Sm^{II}$  光催化还原含羰基化合物以生成相应的醇或 1,2-二醇产物(如图 14)。其策略的关键在于利用可见光通过牺牲化学计量电子供体实现  $Sm^{III}$  前催化剂的光化学再生  $Sm^{II}$ 。随后, 该策略还被应用于固氮反应及其他小分子(如 CO、二氧化碳、MHCO<sub>3</sub>)的还原[28] [29]。

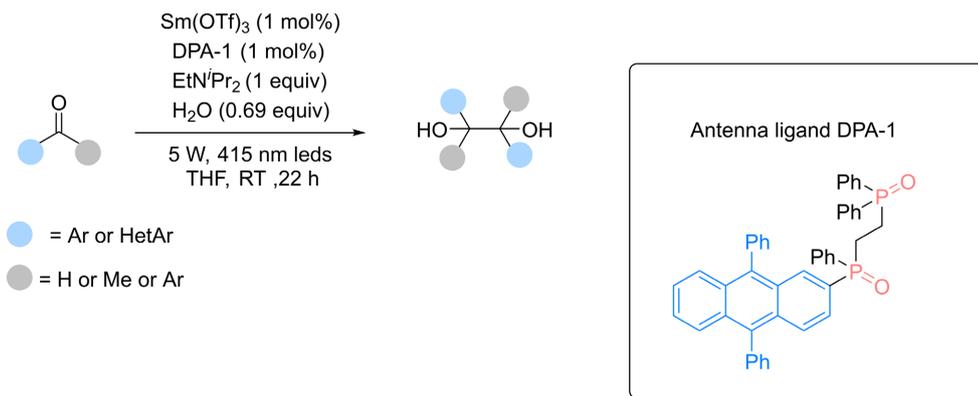
### 3.3.2. 用于 PET 的蒽基配体

2024年[30], 仓原、内本及其团队报道了一种可见光介导的  $Sm^{II}$  催化方法, 该方法通过双齿膦氧化物配体 DPA-1 实现配体辅助光电子转移(如图 15)。与 Borbas 团队的方法类似, 该方法将  $Sm^{III}$  预催化剂

转化为具有催化活性的  $\text{Sm}^{\text{II}}$  物种，使其在整体净还原催化体系中发挥作用。总之，该研究提出了一种基于可见光驱动的  $\text{Sm}^{\text{II}}$  催化新策略，以使用葱基配体进行的吡喃醇型偶联反应为例。当使用替代的、推测为氧化还原惰性的  $\text{Ln}^{\text{III}}$  盐代替钐时，观察到存在适度的背景反应生成吡喃醇产物。



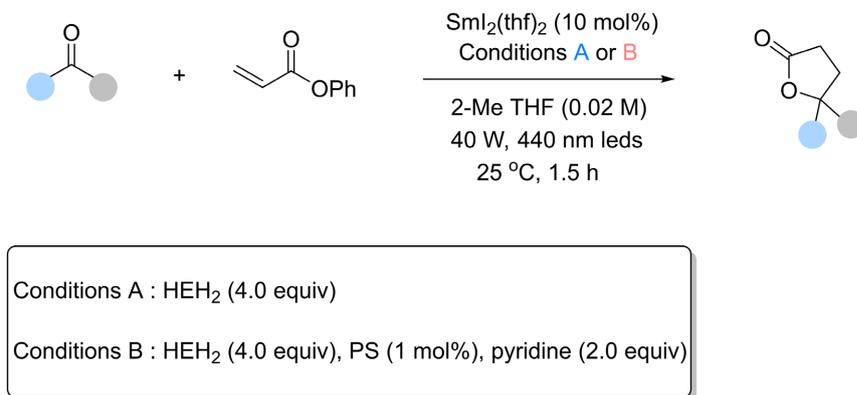
**Figure 14.** Coumarin 343 system for  $\text{Sm}^{\text{II}}$ -photocatalyzed pinacol coupling  
**图 14.**  $\text{Sm}^{\text{II}}$  光催化香豆素 343 体系的邻二醇偶联反应



**Figure 15.** Photocatalyzed  $\text{Sm}^{\text{II}}$  coupling reactions of aryl aldehydes and ketones  
**图 15.** 光催化  $\text{Sm}^{\text{II}}$  催化芳基醛和酮的偶联反应

### 3.3.3. 利用外源光催化剂的途径

2024 年<sup>[31]</sup>, Peters 及其同事报道了一种利用  $\text{Sm}^{\text{II}}$  的光催化催化方法, 该方法通过光催化剂将  $\text{Sm}^{\text{III}}$  再生为  $\text{Sm}^{\text{II}}$ , 并采用 Hantzsch 酯作为还原剂。这项研究被应用于  $\text{Sm}^{\text{II}}$  催化的分子间酮烯交叉偶联与内酯化反应中(如图 16)。光激发态<sup>\*</sup>HEH<sub>2</sub>具有足够还原性, 可将  $\text{Sm}^{\text{III}}$  还原生成  $\text{Sm}^{\text{II}}$ <sup>[34]</sup>。然而文献报道 HEH<sub>2</sub> 的量子产率较低且激发态寿命较短, 为此, 开发了一种使用光氧化还原催化剂的方案, 该催化剂能够生成高还原性  $\text{Ir}^{\text{II}}$  物种, 并通过电子供体将  $\text{Sm}^{\text{III}}$  转化为  $\text{Sm}^{\text{II}}$ 。该研究标志着与以往  $\text{Sm}^{\text{II}}$  催化光化学策略的重要突破, 将光催化这一成熟领域与  $\text{Sm}^{\text{II}}$  相结合, 无需制备光活性  $\text{Sm}^{\text{II}}$  配合物。该方法最显著的特点是首次在提出的双催化体系中使用铱光催化剂, 以应对  $\text{SmI}_2$  催化的挑战。



**Figure 16.** Photocatalytic Sm<sup>II</sup>-Catalyzed ketone-alkene coupling/cyclization  
**图 16.** 光催化 Sm<sup>II</sup> 催化酮 - 烯偶联/环化

#### 4. 总结

本综述系统梳理了 SmI<sub>2</sub> 催化体系的多种研究路径。SmI<sub>2</sub> 化学的独特反应活性与选择性备受关注，但令人意外的是，专门开发 Sm<sup>II</sup> 催化体系的研究却寥寥无几，这充分说明该领域仍面临诸多挑战。近年来研究取得显著进展：不仅实现了化学计量金属还原剂与 SmI<sub>2</sub> 的协同催化，还涌现出借鉴光催化与电催化技术的创新 Sm<sup>II</sup> 催化体系。部分研究还采用便捷的 Sm<sup>III</sup> 前催化剂，实现 Sm<sup>II</sup> 的原位生成，如表 1。

**Table 1.** Comparison of different catalytic strategies  
**表 1.** 不同的催化策略对比

策略	核心活化机制	局限性/缺点	典型适用反应类型
金属还原 (如 Mg, Zn, Mn)	金属单质作为终端还原剂，消耗性地再生 Sm <sup>II</sup>	1) 需化学计量金属添加剂，反应体系可能变浑浊不均一。	传统 Barbier 型反应、偶联反应、需要强还原条件的底物。
自由基接力 (如 HAT 催化剂)	通过氢原子转移，将有机自由基中间体“接力”给 SmI <sub>2</sub> ，再生 Sm <sup>II</sup>	1) 依赖特定 HAT 催化剂(如硫醇、硅烷)，成本可能较高。 2) 催化效率受 HAT 步骤动力学限制。	还原性自由基环化、官能团化、脱卤反应、与烯烃的加成反应。
光催化	光敏剂(PC*)在光激发下单电子氧化 Sm <sup>III</sup> 至 Sm <sup>II</sup> ，实现闭环催化循环	1) 需额外光敏剂和专用光源，操作复杂度增加。 2) 反应可能受溶剂透光性和容器影响，对空气和水分敏感，需严格除氧。	对条件极其敏感的复杂分子后期官能团化、不对称合成、与高分子量生物活性分子的反应。

尽管新型 Sm<sup>II</sup> 催化方法仍存在局限性，且在转化类型和选择性方面尚未实现普适性，但每一步进展都为理解其机理提供了关键依据，并为 Sm<sup>II</sup> 化学研究开启了新篇章。特别是近年来的光催化体系，利用可见光以驱动 Sm<sup>II</sup> 催化而备受瞩目。通过设计更有效的配体体系来更好地调控 Sm 配合物的配位与稳定性，有望在较低 Sm 负载量下实现更高效的催化。总之，相较于采用 SmI<sub>2</sub> 进行催化反应的“一刀切”方法，一套适用于 Sm<sup>II</sup> 催化的实用体系可能很快就能提供所需的通用性。最终，利用 SmI<sub>2</sub> 在催化领域独特丰富的选择性化学特性，将带来突破性机遇。

#### 参考文献

- [1] Girard, P., Namy, J.L. and Kagan, H.B. (1980) Divalent Lanthanide Derivatives in Organic Synthesis. 1. Mild

- Preparation of Samarium Iodide and Ytterbium Iodide and Their Use as Reducing or Coupling Agents. *Journal of the American Chemical Society*, **102**, 2693-2698. <https://doi.org/10.1021/ja00528a029>
- [2] Namy, J.L., Girard, P., Kagan, H.B. (1977) Divalent Lanthanide Derivatives in Organic Synthesis. I. Mild Preparation of Samarium Diiodide and Ytterbium Diiodide and Their Use as Reducing or Coupling Agents. *Nouveau Journal de Chimie*, **1**, 5-7.
- [3] Nicolaou, K.C., Ellery, S.P. and Chen, J.S. (2009) Samarium Diiodide Mediated Reactions in Total Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 7140-7165. <https://doi.org/10.1002/anie.200902151>
- [4] Gao, Y. and Ma, D. (2022) Samarium Iodide-Mediated C-C Bond Formation in the Total Synthesis of Natural Products. *Nature Synthesis*, **1**, 275-288. <https://doi.org/10.1038/s44160-022-00046-z>
- [5] Conticello, V.P., Gin, D.L. and Grubbs, R.H. (1992) Ring-Opening Metathesis Polymerization of Substituted Bicyclo[2.2.2]Octadienes: A New Precursor Route to Poly(1,4-Phenylenevinylene). *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 9708-9710. <https://doi.org/10.1021/ja00050a088>
- [6] Ashida, Y., Arashiba, K., Nakajima, K. and Nishibayashi, Y. (2019) Molybdenum-Catalysed Ammonia Production with Samarium Diiodide and Alcohols or Water. *Nature*, **568**, 536-540. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1134-2>
- [7] Szostak, M., Fazakerley, N.J., Parmar, D. and Procter, D.J. (2014) Cross-Coupling Reactions Using Samarium(II) Iodide. *Chemical Reviews*, **114**, 5959-6039. <https://doi.org/10.1021/cr400685r>
- [8] Procter, D.J., Flowers, R.A. and Skrydstrup, T. (2009) Organic Synthesis Using Samarium Diiodide: A Practical Guide. The Royal Society of Chemistry.
- [9] Corey, E.J. and Zheng, G.Z. (1997) Catalytic Reactions of Samarium (II) Iodide. *Tetrahedron Letters*, **38**, 2045-2048. [https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(97\)00263-3](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(97)00263-3)
- [10] Hélicon, F. and Namy, J. (1999) Mischmetall: An Efficient and Low Cost Coreductant for Catalytic Reactions of Samarium Diiodide. *The Journal of Organic Chemistry*, **64**, 2944-2946. <https://doi.org/10.1021/jo9820667>
- [11] Aspinall, H.C., Greeves, N. and Valla, C. (2005) Samarium Diiodide-Catalyzed Diastereoselective Pinacol Couplings. *Organic Letters*, **7**, 1919-1922. <https://doi.org/10.1021/ol050256f>
- [12] Ueda, T., Kanomata, N. and Machida, H. (2005) Synthesis of Planar-Chiral Paracyclophanes via Samarium(II)-Catalyzed Intramolecular Pinacol Coupling. *Organic Letters*, **7**, 2365-2368. <https://doi.org/10.1021/ol0506258>
- [13] Maity, S. and Flowers, R.A. (2019) Synthesis of Planar-Chiral Paracyclophanes via Samarium(II)-Catalyzed Intramolecular Pinacol Coupling. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 3207-3216. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13119>
- [14] Boyd, E.A., Shin, C., Charboneau, D.J., Peters, J.C. and Reisman, S.E. (2024) Reductive Samarium (Electro)Catalysis Enabled by Sm<sup>III</sup>-Alkoxide Protonolysis. *Science*, **385**, 847-853. <https://doi.org/10.1126/science.adp5777>
- [15] Huang, H., Garduño-Castro, M.H., Morrill, C. and Procter, D.J. (2019) Catalytic Cascade Reactions by Radical Relay. *Chemical Society Reviews*, **48**, 4626-4638. <https://doi.org/10.1039/c8cs00947c>
- [16] Huang, H., McDouall, J.J.W. and Procter, D.J. (2019) SmI<sub>2</sub>-Catalysed Cyclization Cascades by Radical Relay. *Nature Catalysis*, **2**, 211-218. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0219-x>
- [17] Agasti, S., Beattie, N.A., McDouall, J.J.W. and Procter, D.J. (2021) SmI<sub>2</sub>-Catalyzed Intermolecular Coupling of Cyclopropyl Ketones and Alkynes: A Link between Ketone Conformation and Reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 3655-3661. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c01356>
- [18] Mansell, J.I., Yu, S., Li, M., Pye, E., Yin, C., Beltran, F., *et al.* (2024) Alkyl Cyclopropyl Ketones in Catalytic Formal [3 + 2] Cycloadditions: The Role of SmI<sub>2</sub> Catalyst Stabilization. *Journal of the American Chemical Society*, **146**, 12799-12807. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c03073>
- [19] Mini, A., Vyas, H., Gangani, A.J., Melada, M., Shin, A. and Sharma, A. (2025) Merging Ketyl Radical Chemistry and Allylboration via Strain Release: One-Pot Multicomponent Access to Sterically Congested Ketone-Functionalized Organoborons. *Organic Letters*, **27**, 2902-2907. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5c00469>
- [20] Novaes, L.F.T., Liu, J., Shen, Y., Lu, L., Meinhardt, J.M. and Lin, S. (2021) Electrocatalysis as an Enabling Technology for Organic Synthesis. *Chemical Society Reviews*, **50**, 7941-8002. <https://doi.org/10.1039/d1cs00223f>
- [21] Agasti, S., Beltran, F., Pye, E., Kaltsoyannis, N., Crisenza, G.E.M. and Procter, D.J. (2023) A Catalytic Alkene Insertion Approach to Bicyclo[2.1.1]Hexane Bioisosteres. *Nature Chemistry*, **15**, 535-541. <https://doi.org/10.1038/s41557-023-01135-y>
- [22] Roy, D., Mansell, J.I., Barison, G., Yu, S., Katavic, R., Romano, C., *et al.* (2025) SmI<sub>2</sub>-Catalyzed Coupling of Alkyl Housane Ketones and Alkenes in an Approach to Norbornanes. *Angewandte Chemie International Edition*, **64**, e202512018. <https://doi.org/10.1002/anie.202512018>
- [23] Walczak, M.A.A., Krainz, T. and Wipf, P. (2015) Ring-Strain-Enabled Reaction Discovery: New Heterocycles from

- Bicyclo[1.1.0]Butanes. *Accounts of Chemical Research*, **48**, 1149-1158. <https://doi.org/10.1021/ar500437h>
- [24] Subbaiah, M.A.M. and Meanwell, N.A. (2021) Bioisosteres of the Phenyl Ring: Recent Strategic Applications in Lead Optimization and Drug Design. *Journal of Medicinal Chemistry*, **64**, 14046-14128. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.1c01215>
- [25] Chen, R., Bai, Y. and Wei, B. (2025) Samarium Redox Catalysis. *Chemical Synthesis*, **5**, 62. <https://doi.org/10.20517/cs.2025.22>
- [26] Parker, D., Dickins, R.S., Puschmann, H., Crossland, C. and Howard, J.A.K. (2002) Being Excited by Lanthanide Coordination Complexes: Aqua Species, Chirality, Excited-State Chemistry, and Exchange Dynamics. *Chemical Reviews*, **102**, 1977-2010. <https://doi.org/10.1021/cr010452+>
- [27] Tomar, M., Bhimpuria, R., Kocsi, D., Thapper, A. and Borbas, K.E. (2023) Photocatalytic Generation of Divalent Lanthanide Reducing Agents. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 22555-22562. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c07508>
- [28] Bhimpuria, R., Charaf, R., Ye, K., Thapper, A., Sathyan, H., Ahlquist, M., *et al.* (2025) A Sm(II)-Based Catalyst for the Reduction of Dinitrogen, Nitrite, and Nitrate to Ammonia or Urea. *Chem*, **11**, Article 102547. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2025.102547>
- [29] Kuribara, T., Kaneki, A., Matsuda, Y. and Nemoto, T. (2024) Visible-Light-Antenna Ligand-Enabled Samarium-Catalyzed Reductive Transformations. *Journal of the American Chemical Society*, **146**, 20904-20912. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c05414>
- [30] Tomar, M., Bosch, C., Everaert, J., Bhimpuria, R., Thapper, A., Orthaber, A., *et al.* (2024) Photocatalyst for Visible-Light-Driven Sm(II)-Mediated Reductions. *Organic Letters*, **26**, 10752-10756. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.4c03723>
- [31] Johansen, C.M., Boyd, E.A., Tarnopol, D.E. and Peters, J.C. (2024) Photodrivn Sm(III)-To-Sm(II) Reduction for Catalytic Applications. *Journal of the American Chemical Society*, **146**, 25456-25461. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c10053>