三联吡啶铱 Os(II)配合物为光敏剂的二元铁氢化酶模拟化合物的合成及其光物理过程

王锋 梁文静 王文光 陈彬 冯科 张丽萍
佟振合 吴骊珠*

(中国科学院光化学转换与功能材料重点实验室 中国科学院理化技术研究所 北京 100190)

摘要 合成了以三联吡啶铱 Os(II)配合物为光敏剂的 PS-Fe₂S₂ 型模拟铁氢化酶分子光催化剂 **1a** 及其分子间光催化模型化合物 **1b** 和 **2**, 研究了配合物 **1a** 和 **1b** 的吸收光谱, 发光光谱及电化学性质. 配合物 **1a** 和 **1b** 均表现出三联吡啶铱 Os(II) 配合物的 MLCT 吸收峰; 与不含 Fe₂S₂ 基团的配合物 **1b** 相比, 在配合物 **1a** 中三联吡啶铱 Os(II) 配合物单元的发光被明显猝灭, 猝灭程度为 92%. 而在同样浓度下, 配合物 **1b** 与 **2** 组成的分子间体系中三联吡啶铱 Os(II) 配合物的发光仅被猝灭了 4%. 通过 Rehm-Weller 方程计算出由三联吡啶铱 Os(II) 配合物单元到 Fe₂S₂ 活性中心的光致电子转移自由能为正, 表明分子内 **1a** 和分子间 **1b**+**2** 体系均不能发生光致电子转移, 体系发光猝灭的原因是三联吡啶铱 Os(II) 配合物 ³MLCT 激发态与铁氢化酶模拟活性中心 Fe₂S₂ 的能量转移.

关键词 铁氢化酶; 三联吡啶铱; 电子转移; 能量转移

Bis-terpyridine Os(II) Complex Sensitized [FeFe] Hydrogenase Mimic Systems: Synthesis and Photophysical Study

Wang, Feng Liang, Wen-Jing Wang, Wen-Guang Chen, Bin Feng, Ke
Zhang, Li-Ping Tung, Chen-Ho Wu, Li-Zhu*

(Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract To mimic [FeFe] hydrogenase in nature, a PS-Fe₂S₂ type molecular dyad **1a** and corresponding intermolecular model compounds **1b** and **2** were synthesized and characterized. In the case of **1a**, bis-terpyridine osmium(II) complex as photosensitizer (PS) is covalently linked to a Fe₂S₂ cluster of [FeFe] hydrogenase mimic active site by a cyanide group. UV-Vis absorption spectrum revealed that both compounds **1a** and **1b** show two LC absorptions at the range of 280~330 nm, and ¹MLCT absorption at ca. 498 nm. Particularly, ³MLCT absorption at 669 nm was clearly observed in compound **1b**. Redox property of **1a** and **1b** was studied by cyclic voltammetry. Compound **1b** shows two reduction potentials $E(\text{Os}^{+2/+1})$ and $E(\text{Os}^{+1/0})$ at -1.60 and -1.87 eV, and one oxidation potential $E(\text{Os}^{+2/+3})$ at 0.51 eV. As compared with **1b**, **1a** shifts to more negative reduction potentials $E(\text{Os}^{+2/+1})$ and $E(\text{Os}^{+1/0})$ at -1.63 and -1.91 eV, respectively, but to more positive oxidation potential $E(\text{Os}^{+2/+3})$ at 0.58 eV. Compound **1a** also show an irreversible reduction potential of $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^0$ at -1.77 eV, which shifts 180 mV more negative than the corresponding reduction potential of compound **2**. Excitation of the MLCT absorption of compound **1b** leads to a strong luminescence at 740 nm with lifetime of 105 ns in CH₃CN. However, the luminescence of dyad **1a** was significantly quenched with efficiency of 92%. Under the same condition, the luminescence of **1b** was slightly quenched by one equivalent of compound **2**. The quenching efficiency of **1b** was changed from 4% to 65% when the concentration of **2** was increased from 1 to 10 equivalents. According to Rehm-Weller equation, the photoinduced electron transfer from the excited osmium complex to Fe₂S₂ moiety neither in intramolecular dyad **1a** nor in intermolecular (**1b**+**2**) system is feasible for the uphill free energy change. Consequently, the luminescence quenching in intramolecular dyad **1a** and intermolecular (**1b**+**2**) system was tentatively attributed to energy transfer from ³MLCT of osmium complex to Fe₂S₂ cluster.

Keywords [FeFe] hydrogenase; osmium(II) bis-terpyridine complex; electron transfer; energy transfer

* E-mail: lzwu@mail.ipc.ac.cn

Received September 19, 2012; published October 18, 2012.

Project supported by the Ministry of Science and Technology of China (Nos. 2009CB22008, 2013CB834505), the National Science Foundation of China (Nos. 21090343, 21002108, 20973189, 50973125, 91027041), and the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (No. KGX2-EW-311-1).

项目受国家科技部(Nos. 2009CB22008, 2013CB834505)、国家自然科学基金(Nos. 21090343, 21002108, 20973189, 50973125, 91027041)和中国科学院知识创新工程(No. KGX2-EW-311-1)资助.

1 引言

铁氢化酶是一种存在于低等藻类生物中的活性酶, 具有高效催化还原质子产生氢气的能力, 每个铁氢化酶活性中心每秒钟能够产生 6000~9000 个氢气分子^[1]. 铁氢化酶活性中心是由作为质子催化中心的 Fe_2S_2 簇和作为电子传递通道的 Fe_4S_4 簇组成, 其中 Fe_2S_2 簇的每个铁原子上均由 CO 和 CN^- 配位, 两个铁原子之间通过硫桥单元连接(图 1)^[2]. 铁氢化酶高效的产氢活性及其结构中不含贵金属元素的特点激发化学家们从结构和功能上模拟铁氢化酶活性中心, 合成出一系列以多羰基 Fe_2S_2 簇为基本结构的铁氢化酶模拟化合物^[3]. 自 2003 年开始, 以铁氢化酶模拟化合物为催化中心, 通过模拟自然界光合作用中心的工作原理构筑 PS- Fe_2S_2 型分子光催化剂成为该领域的研究热点之一^[4].

图 1 铁氢化酶活性中心的结构

Figure 1 Structure of active site of $[\text{FeFe}]$ hydrogenase

Sun 等^[5]通过酯基和酰胺基团将三联吡啶钉 $\text{Ru}(\text{II})$ 作为光敏剂单元连接到 Fe_2S_2 的硫桥中心原子上, 构筑了首例 PS- Fe_2S_2 型以铁氢化酶模拟化合物为催化中心的分子光催化剂; 随后他们改变连接光敏剂和催化中心的桥连单元结构, 将柔性的酯基和酰胺基团换为刚性的炔苯基, 合成了以三联吡啶钉 $\text{Ru}(\text{II})$ 为光敏剂的分子光催化剂^[6]. 2006 年, Ott 等^[7]通过三苯基膦配体将三联吡啶钉 $\text{Ru}(\text{II})$ 键连到 Fe_2S_2 中心的其中一个铁原子上, 合成了从侧端修饰的 PS- Fe_2S_2 型分子光催化剂. 我们组相继报道了以铼 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物^[8], 炔基铂 $\text{Pt}(\text{II})$ 配合物为光敏剂的 PS- Fe_2S_2 型分子光催化剂^[9], 以这些光催化剂为产氢活性中心, 乙酸为质子源, 甲醇为电子牺牲体在乙腈中实现了光致产氢, 并且证明了体系中光敏剂与铁氢化酶催化中心的光致电子转移对催化产氢至关重要.

三联吡啶铱 $\text{Os}(\text{II})$ 配合物作为光敏剂已被成功地运用于光致电子转移及能量转移的研究中^[10]. 与三联吡啶钉 $\text{Ru}(\text{II})$ 配合物相比, 三联吡啶铱 $\text{Os}(\text{II})$ 配合物具有更小的氧化电位^[11], 从光致电子转移的角度考虑, 应该具有更大的电子转移驱动力. 但利用三联吡啶铱 $\text{Os}(\text{II})$ 作为光敏剂的 PS- Fe_2S_2 型光催化体系至今还未见报道, 本文我们设计合成了以三联吡啶铱 $\text{Os}(\text{II})$ 为光敏剂的 PS- Fe_2S_2 型分子光催化剂 **1a**, 及其分子间模型化合物 **1b** 和 **2**(图 2), 通过研究其光谱和电化学性质, 探讨了三联吡啶铱 $\text{Os}(\text{II})$ 配合物构筑的分子内(**1a**)和分子间(**1b**+**2**)

图 2 配合物 **1a** 和 **1b** 的合成路线及化合物 **2** 的分子结构; (a) THF/ Et_3N , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$, 4'-(4-炔苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶, 氩气保护, 50 °C; (b) THF/ H_2O , $\text{Os}(\text{Me-phterpy})(\text{O})_2(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, NH_4PF_6 , 40 °C

Figure 2 Synthetic route to compound **1a**, **1b** as well as the structure of compound **2**; (a) THF/ Et_3N , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$, 4'-(4-ethynylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine, Ar, 50 °C, yield 90%; (b) THF/ H_2O , $\text{Os}(\text{Me-phterpy})(\text{O})_2(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, NH_4PF_6 , 40 °C

铁氢化酶光催化体系中的光致电子转移和能量转移过程。

2 结果与讨论

2.1 配合物 **1a** 和 **1b** 的合成

模拟铁氢化酶活性中心多羰基 Fe_2S_2 簇的衍生修饰主要有两条途径: 一种是从 Fe_2S_2 簇的硫桥键上进行修饰衍生; 另一种是用配体取代的方法直接在 Fe_2S_2 簇的其中一个铁原子上进行衍生修饰。我们用对碘异氰基苯取代的 Fe_2S_2 化合物 **1c** 与 4'-(4-炔苯基)-2,2':6,2''-三联吡啶通过 Sonogashira 反应将三联吡啶配体接到 Fe_2S_2 簇上得到化合物 **1d**(图 2); 根据文献[12]的合成方法, 将化合物 **1d** 再与 $\text{Os}(\text{Me-phterpy})(\text{O})_2(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于等体积比的 $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 混合溶液中, 加入几滴水合肼后, 在 40°C 下搅拌 10 min, 之后加入 NH_4PF_6 进行抗衡离子交换, 得到紫色沉淀, 柱分离后得到紫色粉末即配合物 **1a**(产率 46%)。 ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ : 9.04 (s, 2H), 8.85 (s, 1H), 8.53 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 8.29 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 8.16 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.95 (dd, $J=22.6, 14.3$ Hz, 6H), 7.65 (d, $J=7.9$ Hz, 4H), 7.37 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.16 (d, $J=3.7$ Hz, 8H), 2.58 (s, 3H), 2.20 (s, 2H), 2.08 (s, 2H), 1.83 (s, 2H); MS-ESI ($\text{M}-2\text{PF}_6$) $^+$ m/z : 653.5。以碘苯为起始原料, 用同样的合成步骤得到紫红色粉末为配合物 **1b**(产率为 42%)。 ^1H NMR (CD_3CN) δ : 9.22 (s, 1H), 9.04 (d, $J=9.4$ Hz, 2H), 8.64 (s, 4H), 8.38 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 8.23 (s, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.99 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.94 (d, $J=7.6$ Hz, 3H), 7.83 (s, 2H), 7.67 (s, 3H), 7.61 (s, 1H), 7.50 (s, 4H), 7.31 (s, 2H), 7.20 (s, 2H), 7.11 (s, 4H), 2.58 (s, 3H); MS-ESI ($\text{M}-2\text{PF}_6$) $^+$ m/z : 462.5。参比化合物 **2** 参考文献[8a]合成。

2.2 配合物 **1a**, **1b** 的吸收及发光光谱

我们研究了配合物 **1a** 和 **1b** 在乙腈中的稳态光谱。从紫外可见吸收光谱(图 3)可以看出, 配合物 **1b** 显示出三联吡啶钌 Os(II)配合物的特征吸收, 在紫外光区 286 和 314 nm 处的两个强吸收峰是三联吡啶钌 Os(II)配合物配体的 LC 吸收, 492 nm 处中等强度的吸收为钌中心原子向三联吡啶配体跃迁的 $^1\text{MLCT}$ 吸收。由于钌的重原子效应, 三联吡啶钌 Os(II)配合物在大于 600 nm 的区域里会出现很弱的 $^3\text{MLCT}$ 吸收^[11]。在配合物 **1b** 中, 这个吸收峰在 669 nm 处。将模拟铁氢化酶活性中心的 Fe_2S_2 单元连接在三联吡啶钌 Os(II)配合物上所形成的分子内模型配合物 **1a** 同样表现相应的特征吸收。与配合物 **1b** 相比, 配合物 **1a** 中位于 286 nm 处的 LC 吸收没有变化, 而位于 323 nm 处的 LC 吸收和位于 498 nm 处的 $^1\text{MLCT}$ 吸收分别向长波方向移动了 9 和 6 nm。配合物 **1a** 在 572 nm 处出现了一个中等强度的吸收, 我们把这个吸收峰归属为 Fe_2S_2 单元的吸收^[6], 由于该吸收峰

的位置靠近三联吡啶钌 Os(II)配合物 $^3\text{MLCT}$ 的吸收, 且强度远大于钌配合物的 $^3\text{MLCT}$ 吸收, 因而掩盖了配合物 **1a** 中三联吡啶钌 Os(II)配合物的 $^3\text{MLCT}$ 吸收。

图 3 配合物 **1a** 和 **1b** 在乙腈中的吸收光谱, 溶液浓度为 1.0×10^{-4} mol/L

Figure 3 Absorption spectrum of compound **1a** and **1b** in CH_3CN , the concentration of the **1a** and **1b** is 1.0×10^{-4} mol/L

用 490 nm 的光激发配合物 **1b** 和 **1a**, 在同样的测试条件下, 配合物 **1b** 具有明显的发光(图 4a), 其最大发射波长在 740 nm 处, 拟合该处发光的动力学, 得到单指数衰减, 其寿命为 105 ns; 而对于引入模拟铁氢化酶活性中心 Fe_2S_2 单元的分子内模型配合物 **1a**, 三联吡啶钌 Os(II)配合物的发光被显著猝灭, 从稳态发光谱中计算得到的发光猝灭程度为 92%。相应地, 配合物 **1a** 在 740 nm 处的寿命也缩短为 81 ns; 这说明在配合物 **1a** 中激发态的三联吡啶钌 Os(II)配合物单元与 Fe_2S_2 单元具有相互作用, 其猝灭速率常数为 $2.82 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。但是在配合物 **1b** 的乙腈溶液中加入同样浓度的化合物 **2** ($n_{1b}:n_2=1:1$, $C=1.0 \times 10^{-4}$ mol/L), **1b** 的发光猝灭程度仅为 4%(图 4b), 远小于同浓度下分子内模型配合物 **1a** 的猝灭。继续增加化合物 **2** 的浓度, **1b** 的发光才被显著猝灭, 当化合物 **2** 与 **1b** 的物质的量之比达到 10:1 时, **1b** 的发光被猝灭 65%, 这说明在分子间体系中, 激发态的三联吡啶钌 Os(II)配合物与 Fe_2S_2 单元(化合物 **2**)之间的相互作用远小于分子内体系 **1a**。

2.3 电化学测试

我们利用循环伏安法测试了配合物 **1a** 和 **1b** 的氧化还原电位(表 1), 所使用的工作电极为玻璃碳电极, 参比电极为 Ag/Ag^+ 电极, 对电极为铂丝, 电解液为 $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 的乙腈溶液。配合物 **1b** 中位于 +0.51 eV ($E_{1/2}$ vs. Fc^+/Fc) 处的氧化峰为配合物金属中心钌从正二价到正三价($\text{Os}^{+3/+2}$)的氧化电位, 而位于 -1.60 和 -1.87 eV 处的两个还原峰分别为配合物金属中心钌正二价到正一价($\text{Os}^{+2/+1}$)和正一价到零价($\text{Os}^{+1/0}$)的还原电位; 而在配合物 **1a** 中, $\text{Os}^{+3/+2}$ 的氧化电位向正移动 70 mV 位于 +0.58 eV, 而 $\text{Os}^{+2/+1}$ 和 $\text{Os}^{+1/0}$ 的还原电位分别

图4 (a)配合物**1a**和**1b**的发光光谱;(b)化合物**2**猝灭配合物**1b**的发光过程;激发波长为490 nm;**1a**和**1b**浓度为 1.0×10^{-4} mol/L, 溶剂为乙腈

Figure 4 (a) Luminescence spectra of compound **1a** and **1b**, the concentration of **1a** and **1b** is 1.0×10^{-4} mol/L; (b) The luminescence quenching of compound **1b** (1.0×10^{-4} mol/L) in CH₃CN by compound **2**; excitation wavelength: 490 nm

向负移动30和40 mV位于-1.63和-1.91 eV, 这说明Fe₂S₂中心的引入影响了钌配合物的电子云密度分布, 使配合物的氧化还原电位发生了改变; 在配合物**1a**中还有一个位于-1.77 eV处的不可逆峰, 这是Fe₂S₂单元Fe^IFe^I→Fe^IFe⁰的还原电位, 与化合物**2**中Fe^IFe^I→Fe^IFe⁰的还原电位相比^[8a,9], 这个还原峰向负移动了180 mV.

表1 化合物**1a**, **1b**及**2**的氧化还原电位^a

Table 1 Redox potential of **1a**, **1b** and **2**

Compd.	Os ^{+3/+2} /eV	Os ^{+2/+1} /eV	Os ^{+1/0} /eV	Fe ^I Fe ² →Fe ^I Fe ⁰ /eV
1a	0.58	-1.63	-1.91	-1.77
1b	0.51	-1.60	-1.87	—
2	—	—	—	-1.59 ^b

^a Cyclic voltammetry were conducted in MeCN under an argon atmosphere; sample concentration: 1.0 mmol in 0.1 mol/L *n*-Bu₄NPF₆/MeCN; working electrode: glassy carbon, reference electrode: Ag/Ag⁺, counter electrode: Pt wire. All potentials are versus Fc^{+/0}/Fc; ^b Ref. [8a, 9].

2.4 体系光致电子转移及能量转移探讨

对于铁氢化酶模拟化合物组成的光致产氢体系, 要实现有效产氢, 作为活性中心的Fe₂S₂单元要能接受电子形成单电子还原的Fe^IFe⁰中间体, 之后才能结合质子放出氢气^[4]. 因此对于一个光致产氢体系, 光致电子转

移的发生与否成为体系能否产生氢气的关键. 根据Rehm-Weller方程^[13], 我们估算出分子内模型**1a**及分子间体系**1b**+**2**发生光致电子转移的驱动力($\Delta G^0 = E_{ox} - E_{red} - E_{00}$). 虽然三联吡啶钌 Os(II)光敏剂单元具有较正的氧化电位(0.58 eV), 但是由于钌光敏剂的激发能 E_{00} 仅为1.68 eV, 因此配合物**1a**中光致电子转移的驱动力为 $\Delta G^0 = 0.67$ eV, 说明**1a**中从激发态的三联吡啶钌 Os(II)配合物单元到Fe₂S₂中心的分子内光致电子转移是热力学不允许的. 同样, 在**1b**和**2**组成的分子间体系中, 分子间的光致电子转移驱动力为0.42 eV, 也是热力学不允许的. 由于分子内体系**1a**和分子间体系(**1b**+**2**)不能发生有效的光致电子转移, 因而可以预测其在可见光的照射下不能有效产生氢气, 这与我们的实验结果相符.

在分子内模型**1a**和分子间体系**1b**+**2**中, 由于从三联吡啶钌 Os(II)的³MLCT态到Fe₂S₂单元的光致电子转移不能发生, 因此我们认识到激发态三联吡啶钌 Os(II)配合物到Fe₂S₂中心的能量转移是引起体系中钌 Os(II)配合物发光猝灭的原因. 理论上, 钌 Os(II)配合物的激发态电子有多种失活途径. 由于钌的重原子效应, 三联吡啶钌 Os(II)光敏剂受光激发后电子能够快速通过系间窜跃进入³MLCT, 因此由钌 Os(II)配合物³MLCT态到Fe₂S₂中心的能量转移是钌配合物激发态电子失活的可能途径之一. 同时, 由于Fe₂S₂簇光谱数据及动力学数据的缺乏, 激发态钌 Os(II)配合物直接从¹MLCT态向Fe₂S₂中心发生能量转移而失活的可能性也不能被排除. 但是从分子内模型**1a**及**1b**+**2**组成的分子间体系在相同浓度条件下表现出不同的猝灭程度来分析, 我们倾向于将这种猝灭归属为主要由钌 Os(II)配合物³MLCT态到Fe₂S₂中心的能量转移引起. 由于**1a**中三联吡啶钌 Os(II)与Fe₂S₂单元之间用共价键相连, 拉近了给受体之间的距离, 因此能够发生有效的能量转移(92%); 而对于由**1b**+**2**组成的分子间体系, 在同样浓度下, 当二者的物质的量之比为1:1时,**1b**的发光并不能被**2**有效猝灭(4%).

3 结论

本文研究了以三联吡啶钌 Os(II)配合物为光敏剂的PS-Fe₂S₂型模拟铁氢化酶分子内模型**1a**以及分子间体系**1b**+**2**的吸收光谱、发光光谱及电化学性质. 通过Rehm-Weller方程计算得出无论分子内模型**1a**或分子间体系**1b**+**2**均不能发生从光敏剂到Fe₂S₂催化活性中心的光致电子转移. 但是分子内模型配合物**1a**及分子间体系**1b**+**2**中的Fe₂S₂单元仍然能够有效猝灭三联吡啶钌 Os(II)配合物的发光, 且在同样条件下分子内体系的猝灭程度远大于分子间体系. 这是由于在体系中发生了钌配合物³MLCT态到Fe₂S₂中心的能量转移. 由此可见, 铁氢化酶模拟化合物Fe₂S₂中心的激发态能够作为

受体与激发态光敏剂相互作用; 对于以铁氢化酶模拟化合物为催化中心的光致产氢体系, 光致能量转移过程是激发态光敏剂失活的途径之一, 这是构筑人工模拟铁氢化酶产氢催化剂必须考虑的重要因素.

References

- [1] Frey, M. S. *ChemBioChem* **2002**, *3*, 153.
- [2] (a) Adams, M. W. W.; Stiefel, E. I. *Science* **1998**, *282*, 1842; (b) Cammack, R. *Nature* **1999**, *397*, 214.
- [3] (a) Tard, C.; Pickett, C. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245; (b) Gloaguen, F.; Rauchfuss, T. B. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 100; (c) Si, G.; Wang, W.-G.; Wang, H.-Y.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8101; (d) Wang, W.-G.; Wang, H.-Y.; Si, G.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Dalton Trans.* **2009**, 2712.
- [4] (a) Lomoth, R.; Ott, S. *Dalton Trans.* **2009**, 9952; (b) Wang, M.; Sun, L. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 551; (c) Wang, F.; Wang, W.-G.; Wang, H.-Y.; Si, G.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 407.
- [5] Wolpher, H.; Borgström, M.; Hammarström, L.; Bergquist, J.; Sundström, V.; Styring, S.; Sun, L.; Åkermark, B. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 989.
- [6] (a) Ott, S.; Kritikos, M.; Åkermark, B.; Sun, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3285; (b) Ott, S.; Borgström, M.; Kritikos, M.; Lomoth, R.; Bergquist, J.; Åkermark, B.; Hammarström, L.; Sun, L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4683.
- [7] Ekström, J.; Abrahamsson, M.; Olson, C.; Bergquist, J.; Kaynak, F. B.; Eriksson, L.; Sun, L.-C.; Becker, H.-C.; Åkermark, B.; Hammarström, L.; Ott, S. *Dalton Trans.* **2006**, 4599.
- [8] (a) Wang, W.-G.; Wang, F.; Wang, H.-Y.; Si, G.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1796; (b) Wang, H.-Y.; Si, G.; Cao, W.-N.; Wang, W.-G.; Li, Z.-J.; Wang, F.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8406.
- [9] (a) Wang, W.-G.; Wang, F.; Wang, H.-Y.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2420; (b) Cao, W.-N.; Wang, F.; Wang, H.-Y.; Chen, B.; Feng, K.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8081.
- [10] (a) Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Chambron, J.-C.; Guillerez, S.; Coudret, C. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993; (b) Baranoff, E.; Collin, J.-P.; Flamigni, L.; Sauvage, J.-P. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 147; (c) Alemán, E. A.; Shreiner, C. D.; Rajesh, C. S.; Smith, T.; Garrison, S. A.; Modarelli, D. A. *Dalton Trans.* **2009**, 6562; (d) Fortage, J.; Puntoriero, F.; Tuyéras, F.; Dupeyre, G.; Arrigo, A.; Ciofini, I.; Lainé, P. P.; Campagna, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5342.
- [11] Beley, M.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Sugihara, H.; Heisel, F.; Miehé, A. *Dalton Trans.* **1991**, 3157.
- [12] Collin, J.-P.; Guillerez, S.; Sauvage, J.-P. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5009.
- [13] Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259.

(Qin, X.)