

硼桥联三氮杂环卡宾配位的铁分子氮配合物: 合成、表征和反应性质研究

凡一明^a 程骏^b 高亚飞^b 施敏^{*a,b} 邓亮^{*b}

(^a华东理工大学 化学与分子工程学院 结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室 上海 200237)

(^b中国科学院上海有机化学研究所 金属有机化学国家重点实验室 分子合成科学卓越中心 上海 200032)

摘要 研究了氮上取代基为 1-金刚烷基的苯基硼桥联三氮杂环卡宾配体在铁促进的氮气活化转化反应中的应用。通过苯基硼桥联三氮杂环卡宾亚铁氯化物[PhB(AdIm)₃FeCl] (**1**)在氮气下与 KC₈ 反应合成了一价铁分子氮配合物 [PhB(AdIm)₃Fe(N₂)] (**2**)。进一步通过 **2** 与 KC₈ 和 18-C-6 的反应合成了零价铁分子氮配合物 [K(18-C-6)(THF)][PhB(AdIm)₃Fe(N₂)] (**4**)。这些配合物均通过核磁共振、紫外吸收光谱、红外光谱、元素分析等表征, 其中配合物 **2** 和 **4** 的结构经单晶 X 射线衍射表征确定。配合物 **2** 和 **4** 的 N—N 伸缩振动频率分别为 1928 和 1807 cm⁻¹, 均为同价态铁末端分子氮配合物最低值。在过量 KC₈ 和 Me₃SiCl 存在下, 配合物 **1**, **2** 和 **4** 均可催化 N₂ 的还原硅基化反应, 生成 N(SiMe₃)₃。催化体系的 TON 可达 87。

关键词 氮杂环卡宾; 铁; 分子氮配合物; 氮气活化; 氮气硅基化

Iron Dinitrogen Complexes Supported by Tris(NHC)borate Ligand: Synthesis, Characterization, and Reactivity Study

Fan, Yiming^a Cheng, Jun^b Gao, Yafei^b Shi, Min^{*a,b} Deng, Liang^{*b}

(^aSchool of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237)

(^bState Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract The use of the *N*-adamantyl-substituted tris(NHC)borate ligand phenyltris(3-(1-adamantylimidazol-2-ylidene))borate (PhB(AdIm)₃⁻) has enabled the preparation of the high-spin tetrahedral iron(I)- and iron(0)-N₂ complexes [PhB(AdIm)₃Fe(N₂)] (**2**) and [K(18-C-6)(THF)][PhB(AdIm)₃Fe(N₂)] (**4**), from the reduction of the ferrous precursor [PhB(AdIm)₃FeCl] (**1**) and the iron(I) complex **2** with KC₈ under N₂, respectively. Single-crystal X-ray diffraction studies revealed a distorted tetrahedral coordination geometry for the iron centers in **2** and **4** with the terminally bonded N₂ ligand sitting in the cavity composed by the three adamantyl groups of the borate ligand. The frequencies of the N—N stretching resonance (1928 and 1807 cm⁻¹) of **2** and **4** are the lowest among the reported terminal N₂ complexes of iron(I) and iron(0), respectively. ⁵⁷Fe Mössbauer spectrum ($\delta=0.59$ mm s⁻¹; $\Delta E_0=1.31$ mm s⁻¹) and solution magnetic susceptibility measurement ($\mu_{\text{eff}}=5.2(1)$ μ_B) of **2** supported its high-spin iron(I) nature. The cyclic voltammogram of **2** measured in THF shows a quasi-reversible redox waves with $E_{1/2}=-2.11$ V (vs SCE), which is assignable to the corresponding redox process of [PhB(AdIm)₃Fe(N₂)]¹⁻⁰. In addition, the reaction of **2** with an excess amount of CO led to the formation of the bis(carbonyl)iron(I) complex, [PhB(AdIm)₃Fe(CO)₂] (**3**), that was characterized by IR spectrum, solution magnetic susceptibility measurement, ¹H NMR, as well as elemental analysis. The protonation of **2** and **4** with HCl or HOTf at -78 °C only led to the formation of NH₂NH₂ and NH₃ in low yields [less than 9(3)% and 5(3)% (per mol Fe), respectively]. However, **1**, **2**, and **4** proved effective catalysts for the reductive silylation of N₂ by KC₈ and Me₃SiCl to afford N(SiMe₃)₃ with comparable catalytic activity. The TON of these catalytic systems could reach 87 using 0.005 mmol of the catalyst, 2000 equiv. of KC₈, and 2000 equiv. of Me₃SiCl in 10 mL Et₂O at room temperature after 24 h.

Keywords *N*-heterocyclic carbene; iron; dinitrogen complex; N₂ activation; reductive silylation of N₂

* E-mail: mshi@mail.sioc.ac.cn, deng@sioc.ac.cn

Received March 10, 2018; published April 4, 2018.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Key Research and Development Program (No. 2016YFA0202900), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21725104, 21690062, 21432001), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (No. XDB20000000) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 222201717003).

项目受科技部国家重点研发计划(No. 2016YFA0202900)、国家自然科学基金(Nos. 21725104, 21690062 和 21432001)、中科院战略先导科技专项(No. XDB20000000)和中央高校基本科研业务费专项资金(No. 222201717003)资助。

1 引言

固氮酶可在温和条件下催化氮气还原为氨。该惰性小分子活化反应可在普通生理条件下进行，这引发了人们对其催化机理的极大研究兴趣^[1]。到目前为止，钼铁固氮酶的静态结构已得到阐述^[2]，但催化过程中固氮酶如何与氮气分子作用、如何促进氮气的还原转化仍然是知之甚少的问题^[3]。一般认为，铁钼蛋白中的铁钼辅基(FeMo-cofactor)是钼铁固氮酶的催化活性中心，是氮气配位和还原转化反应发生的位点。铁钼辅基是含有Fe₇MoS₉C组成的铁-钼-硫-碳簇合物^[2]。其中心碳原子的发现使得含碳配体配位的铁分子氮配合物受到研究者的极大关注^[3b,4]。结合静态下铁钼辅基的结构，人们提出了诸多铁钼辅基配位活化氮气分子的可能模式^[3,5]。在所谓的开轴型(open axial)模式中，人们提出对铁钼辅基的质子化和还原会导致其腰部的一个铁-硫键断裂，从而产生三角锥形FeS₂C结构^[5]。该配位不饱和的铁位点配位氮气分子形成四配位的(N₂)FeS₂C结构^[5](图1)。考虑到硫原子的弱场特征以及铁原子本身的较小的晶体场分裂能的特点，人们推测(N₂)FeS₂C中铁位点可能为高自旋态。含碳配体配位的高自旋型铁分子氮配合物因此引起了生物金属有机模拟研究的兴趣^[3,4]。

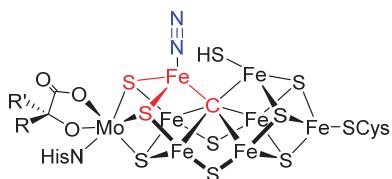


图1 开轴型铁钼辅基结构

Figure 1 Open axial N₂-binding mode of FeMo-cofactor

从配体场强弱考虑，碳基配体多为强场配体。因此，常见的含碳基配体配位的铁分子氮配合物多为低自旋型配合物^[6]。而结构得到表征的含碳配体配位高自旋铁分子氮配合物仅有 Holland 报道的芳烃-双硫酚配位的零价铁配合物 [(2-S-1,3-(6-F-3-(2,4,6-^tPr₃C₆H₂)C₆H₂)₂-C₆H₄)Fe(N₂)]^[4c] 和我们报道的三(氮杂环卡宾)配位的零价铁和一价铁配合物 [(ICy)₃Fe(N₂)]^{0,1+} (ICy = 1,3-dicyclohexylimidazol-2-ylidene)]^[4c](图2)。氮杂环卡宾(*N*-heterocyclic carbene, NHC)是具有强给电子能力的碳基配体^[7]。从这一点来看一价和零价铁分子氮配合物 [(ICy)₃Fe(N₂)]^{0,1+} 展现的高自旋型电子结构特征十分特别^[4c]。我们推测可能原因之一是 ICy 的立体特性导致：不同卡宾配体上环己基间的空间排斥使得配位碳原子难以充分靠近铁中心，致使配体场相对较弱，形成高自旋配合物。受此启发，我们推测通过立体位阻控制，三齿氮杂环卡宾配体可能也可以支撑高自旋型铁分子氮配合物。让人意外的是 Meyer 和 Smith 等^[8]在氮桥联和硼桥联三齿氮杂环卡宾铁配合物方面虽做了系统深入

的研究，却从未有相应三齿氮杂环卡宾稳定的铁分子氮配合物的报道。在本工作中，我们利用 *N*-金刚烷基取代的苯基硼桥联的三氮杂环卡宾[phenyltris(3-(1-adamantylimidazol-2-ylidene))borate, [PhB(AdIm)₃]¹⁻]为配体开展的高自旋型一价和零价铁分子氮配合物 [PhB(AdIm)₃Fe(N₂)] 和 [K(18-C-6)(THF)][PhB(AdIm)₃Fe(N₂)]的合成、表征和反应性质研究。

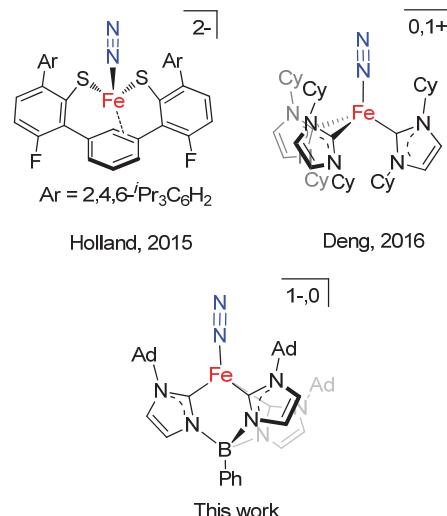


图2 含碳配体配位的高自旋铁分子氮配合物

Figure 2 High-spin Fe-N₂ complexes bearing carbon ligands

2 结果与讨论

2.1 苯基硼桥联三氮杂环卡宾亚铁配合物的合成与表征

与[(ICy)₃Fe]相比，Meyer 和 Smith 等常用的氮桥联和硼桥联三齿氮杂环卡宾配体与铁配位后所形成的配位空腔可能较为宽敞，缺乏对配位氮气分子的立体保护，可能不利于分子氮配合物的稳定。同时考虑到 Harman 等^[9]实现的高自旋型一价铁分子氮配合物 [(Tp^{Ad,Me})Fe(N₂)] (Tp^{Ad,Me} = tris(3-adamantyl-5-methylpyrazol)borate)的合成，我们决定采用 *N*-上取代基为位阻较大的金刚烷基的苯基硼桥联三氮杂环卡宾([PhB(AdIm)₃]¹⁻)为配体来开展相应的高自旋型铁分子氮配合物的合成研究。

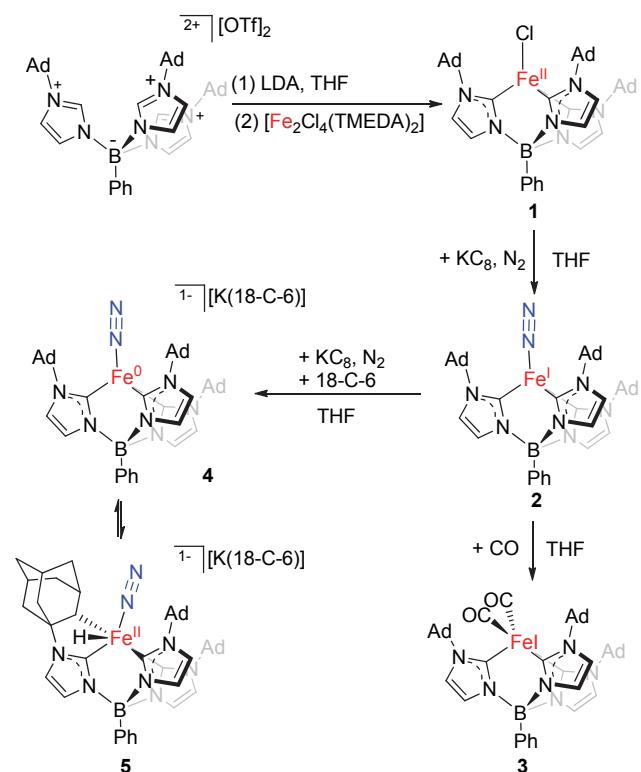
采用与苯基硼桥三(*N*-叔丁基咪唑)盐类似的合成方法^[10]，我们通过 PhBCl₂ 与 3 equiv. *N*-金刚烷基咪唑、2 equiv. Me₃SiOTf 的反应以 40% 的收率合成得到了苯基硼桥三(*N*-金刚烷基咪唑)的三氟甲磺酸盐 [PhB(HAdIm)₃][OTf]₂，并对其进行了一¹H NMR, ¹³C NMR 和元素分析的表征。常温下，该三咪唑盐在四氢呋喃中和 3 equiv. 的二异丙基氨基锂(lithium diisopropylamide, LDA)反应可生成苯基硼桥三(*N*-金刚烷基氮杂环卡宾)配体。原位生成的氮杂环卡宾配体随后与 0.5 equiv. 的亚铁氯化物[Fe(tmeda)Cl₂]₂ 作用则可生成亚铁

配合 $[\text{PhB}(\text{AdIm})_3\text{FeCl}]$ (**1**) (Scheme 1)。配合物 **1** 为白色固体，分离产率为 70%。其在 C_6D_6 中的核磁氢谱在 $\delta=37\sim75$ 范围内显示有九组顺磁性信号峰。这显示了该配合物分子在溶液中的 C_3 对称性，与相应的叔丁基取代卡宾的亚铁氯化物 $[\text{PhB}(\text{BuIm})_3\text{FeCl}]$ 相一致^[11]。Evans 方法测得配合物 **1** 的溶液相磁矩为 $\mu_{\text{eff}}=5.2(1)$ μ_{B} (室温, C_6D_6 溶液)，显示其高自旋型电子结构特征($S=2$)。

2.2 苯基硼桥联三氮杂环卡宾铁分子氮配合物的合成与表征

在实现了苯基硼桥联三氮杂环卡宾亚铁配合物的合成的基础之上，我们进一步探索了亚铁配合物 **1** 与石墨钾在氮气氛下的反应，由此实现了一价和零价铁分子氮配合物的合成。

以四氢呋喃作溶剂，配合物 **1** 在氮气氛下与 1 equiv. KC_8 反应可以 77% 的产率生成一价铁分子氮配合物 $[\text{PhB}(\text{AdIm})_3\text{Fe}(\text{N}_2)]$ (**2**) (Scheme 1)。配合物 **2** 为绿色晶体。单晶 X 射线衍射显示铁中心除与 $[\text{PhB}(\text{AdIm})_3]^{1-}$ 上的三个卡宾配位外，还与一分子氮气配位，形成四面体构型(图 3)。 $[\text{PhB}(\text{AdIm})_3]^{1-}$ 与铁中心配位形成的三角锥的三个 $\text{C}-\text{Fe}-\text{C}$ 键角较为接近 $[92.3(2)^\circ, 94.6(1)^\circ \text{ 和 } 91.9(2)^\circ]$ ，三个 $\text{Fe}-\text{C}(\text{carbene})$ 键键长为 0.2076(4), 0.2071(4) 和 0.2037(4) nm，平均值为 0.2061(4) nm，与四面体型一价铁分子氮配合物 $[(\text{Et}_2\text{Me}_2)_4\text{Fe}][\text{BPh}_4]$



图式 1 铁分子氮配合物 **2** 和 **4** 的合成路线与反应性质
Scheme 1 Synthetic route of iron dinitrogen complexes **2** and **4** and their reactivities

[0.2058(4) nm]^[12] 和 $[(\text{Me}_2\text{Me}_2)_4\text{Fe}][\text{BPh}_4]$ [0.2047(2) nm]^[12] 中 $\text{Fe}-\text{C}$ 键长相当，而略短于一价铁配合物 $[(\text{Cy})_3\text{Fe}(\text{N}_2)][\text{BPh}_4]$ [0.2087(3) nm]^[4e] 和亚铁氯化物 $[\text{PhB}(\text{BuIm})_3\text{FeCl}]$ (0.209 nm)^[11] 中 $\text{Fe}-\text{C}$ 键长。配合物 **2** 中 $\text{Fe}-\text{N}$ 键长为 0.1854(4) nm, $\text{N}-\text{N}$ 键长为 0.1046(5) nm，与 $[(\text{Cy})_3\text{Fe}(\text{N}_2)][\text{BPh}_4]$ 中相应键长一致^[4e]。配合物 **2** 的零场 ^{57}Fe -穆斯堡尔谱展示出非对称双峰，其同质异能位移值 $\delta=0.59$ mms⁻¹，四极距裂分值 $\Delta E_Q=1.31$ mms⁻¹(辅助材料中图 S1)。这两个数值与 $[(\text{Cy})_3\text{Fe}(\text{N}_2)][\text{BPh}_4]$ 的 ^{57}Fe -穆斯堡尔谱数值相当($\delta=0.54$ mms⁻¹, $\Delta E_Q=1.60$ mms⁻¹)^[4e]。配合物 **2** 的溶液相磁矩 $\mu_{\text{eff}}=4.3(1)$ μ_{B} 。这些数据显示配合物 **2** 为高自旋型一价铁分子氮配合物。值得一提的是尽管配合物 **2** 的 $\text{N}-\text{N}$ 键长与自由氮气中键长相当，配合物 **2** 的 $\text{N}-\text{N}$ 伸缩振动峰出现在 1928 cm^{-1} 处，远低于低自旋一价铁分子氮配合物中数值，如 $[(2-\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4)_3\text{Si}]\text{Fe}(\text{N}_2)$ (2041 cm^{-1})^[13], $[(\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}]\text{Fe}(\text{N}_2)[\text{BPh}_4]$ (2059 cm^{-1})^[14] 和 $[(\text{THF})_2\text{MgCl}(\mu-\text{H})(\mu-(\text{N})-\text{PNP})\text{Fe}(\text{N}_2)]$ (2084 cm^{-1})^[15]，甚至比已报道的高自旋一价铁分子氮配合物 $[(\text{Cy})_3\text{Fe}(\text{N}_2)][\text{BPh}_4]$ (1967 cm^{-1})^[4e] 和 $[(\text{TP}^{\text{Ad},\text{Mc}})\text{Fe}(\text{N}_2)]$ (1959 cm^{-1})^[9] 更低。配合物 **2** 较小的 $\text{N}-\text{N}$ 伸缩振动波数意味着在该配合物体系中，配位的 N_2 分子已被显著活化，这可能与苯基硼桥联三氮杂环卡宾配体的强给电子能力相关^[16]。

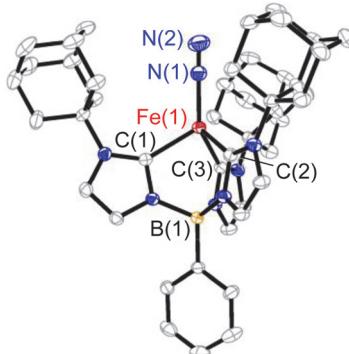


图 3 配合物 $[\text{PhB}(\text{AdIm})_3\text{Fe}(\text{N}_2)]$ (**2**) 的分子结构
Figure 3 Molecular structure of $[\text{PhB}(\text{AdIm})_3\text{Fe}(\text{N}_2)]$ (**2**)

晶体结构显示配合物 **2** 中氮气分子位于三个金刚烷基环绕形成的空腔中。立体位阻保护对该高自旋型一价铁分子氮配合物的稳定可能至关重要。考察配合物 **2** 中氮气分子的配体取代反应发现 **2** 与膦配体 PPh_3 和 PMe_3 在加热条件下(80°C)也不反应。这可能是由于三个金刚烷基环绕形成的空腔空间较小，膦配体难以与铁中心配位导致。配合物 **2** 与 CO 的反应则可迅速发生，生成橙色的一价铁二羰基配合物 $[\text{PhB}(\text{AdIm})_3\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (**3**) (Scheme 1)。配合物 **3** 经过核磁共振氢谱、溶液相磁化率测试、紫外-可见吸收光谱、红外光谱以及元素分析表征。其红外光谱在 1935 和 1855 cm^{-1} 处有两个特征振动峰，与 Smith 等^[17] 报道的双羰基一价铁配合物

[PhB(MesIm)₃Fe(CO)₂] ($\nu_{CO}=1957, 1886\text{ cm}^{-1}$)相近。配合物 $\mathbf{3}$ 较小的溶液相磁矩 [$\mu_{eff}=1.8(1)\text{ }\mu_B$] 说明其低自旋型电子结构特征。

为考察配合物 $\mathbf{2}$ 的氧化还原性质, 我们测试了其循环伏安曲线。电化学测试显示配合物 $\mathbf{2}$ 的四氢呋喃溶液在较低电势下展示出近似可逆的氧化还原峰(图 4)。该电化学过程可归属为[PhB(AdIm)₃Fe(N₂)]^{1-/0}的氧化还原过程, 其半波电势 $E_{1/2}=-2.11\text{ V}$ (vs. SCE) 与配合物 [(ICy)₃Fe(N₂)]^{0/1+}的半波电势相当^[4e]。利用 KC₈ 为还原剂, 在四氢呋喃中将配合物 $\mathbf{2}$ 进一步还原, 再加入 18-C-6 后重结晶, 可以 31% 的分离产率得到深红色晶状配合物[K(18-C-6)THF][PhB(AdIm)₃Fe(N₂)] ($\mathbf{4}$) (Scheme 1)。单晶 X 射线衍射确认配合物 $\mathbf{4}$ 为配合物 $\mathbf{2}$ 经历单电子还原后生成的零价铁分子氮配合物。

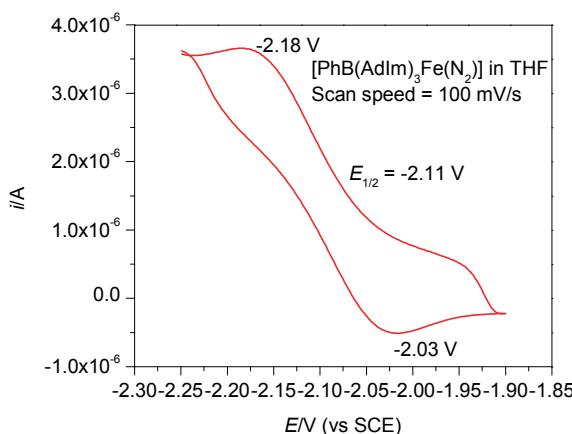


图 4 配合物[PhB(AdIm)₃Fe(N₂)] ($\mathbf{2}$) 在 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [([“]Bu)₄N][BPh₄] 的四氢呋喃溶液中的循环伏安图

Figure 4 Cyclic voltammogram of [PhB(AdIm)₃Fe(N₂)] ($\mathbf{2}$) measured at room temperature in THF with $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [([“]Bu)₄N][PF₆] as electrolyte

如图 5 所示, 配合物 $\mathbf{4}$ 的阴离子中铁中心呈四面体构型, 氮气分子以末端形式配位。需要指出的是与 $\mathbf{2}$ 相比, $\mathbf{4}$ 中铁中心的配位构型呈现出明显畸变。这反映在三个 C-Fe-N 角度展示出较大差异, B-Fe-N 角度也更偏离 180° (表 1)。这可能与四面体构型下 d⁸ 体系存在较大的姜-泰勒畸变有关。配合物 $\mathbf{4}$ 中 Fe-N 键键长为 $0.1735(7)\text{ nm}$, Fe-C 键键长为 $0.1974(9)\text{ nm}$, 与配合物 $\mathbf{2}$ 相比分别缩短 0.011 和 0.008 nm 。配合物 $\mathbf{4}$ 中 N-N 键长为 $0.1149(11)\text{ nm}$, 比配合物 $\mathbf{2}$ 长近 0.01 nm , 与已有报道的零价铁分子氮配合物[(2-S-1,3-(6-F-3-(2,4,6-ⁱPr₃-C₆H₂)C₆H₂)₂C₆H₄]Fe(N₂)] [$0.1132(7)\text{ nm}$]^[4c], [(ICy)₃Fe(N₂)] [$0.1138(10)\text{ nm}$]^[4e], [(2-Ph₂PCH₂SiMe₂)₃C]Fe(N₂)Na(THF₃)] [$0.1147(4)\text{ nm}$]^[18] 和 [(depe)₂Fe(N₂)]-[K(benzo[15]crown-5)₂] [$0.1139(13)\text{ nm}$]^[19] 中的 N-N 键长相当。与其相对较长的 N-N 键一致, 配合物 $\mathbf{4}$ 的 N-N 键伸缩振动峰出现在 1807 cm^{-1} 处, 显著低于一价铁配合物 $\mathbf{2}$ 的 N-N 键伸缩振动频率, 也明显低于低自

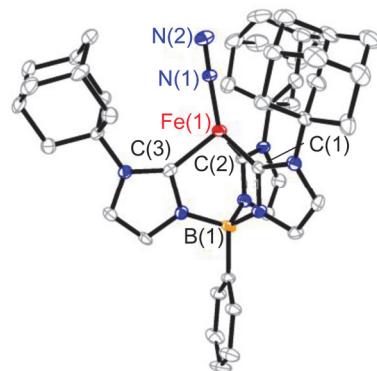


图 5 配合物 $\mathbf{4}$ 的阴离子[PhB(AdIm)₃Fe(N₂)]⁻结构

Figure 5 Structure of the anion [PhB(AdIm)₃Fe(N₂)]⁻ in $\mathbf{4}$

表 1 Fe-N₂配合物 $\mathbf{2}$ 和 $\mathbf{4}$ 的主要结构数据

Table 1 Key structure data of $\mathbf{2}$ and $\mathbf{4}$

	2	4
N—N/nm	0.1046(5)	0.1149(11)
Fe—N/nm	0.1845(4)	0.1735(7)
Fe—C/nm	0.2076(4)	0.1982(9)
Fe—C/nm	0.2071(4)	0.1994(9)
Fe—C/nm	0.2037(4)	0.1947(9)
C-Fe-N	122.1(2)	121.6(4)
C-Fe-N	125.3(2)	130.6(4)
C-Fe-N	122.2(2)	116.2(4)
B-Fe-N/(°)	178.2	172.5

旋型零价铁末端分子氮配合物中相应伸缩振动频率, 如 [(Cy₂PCH₂CH₂)₃P]Fe(N₂)] (1996 cm^{-1})^[20] [(depe)₂Fe(N₂)][K(benzo[15]crown-5)₂] (1956 cm^{-1})^[19] 和 [(2-Ph₂PCH₂SiMe₂)₃C]Fe(N₂)]^[21] (1927 cm^{-1})。该 N-N 伸缩振动频率也比已知的高自旋零价铁末端分子氮配合物[(2-S-1,3-(6-F-3-(2,4,6-ⁱPr₃-C₆H₂)C₆H₂)₂C₆H₄]Fe(N₂)] (1928 cm^{-1})^[4c] 和 [(ICy)₃Fe(N₂)] (1853 和 1841 cm^{-1})^[4e] 中 N-N 伸缩振动频率低。

值得指出的是配合物 $\mathbf{4}$ 在 KBr 片中测得的红外光谱除在 1807 cm^{-1} 处有特征峰外, 在 1958 和 1926 cm^{-1} 处也出现了较强的红外吸收峰(辅助材料中图 S11)。 1926 cm^{-1} 处的吸收峰与一价铁配合物 $\mathbf{2}$ 中的 N-N 伸缩振动峰位置一致, 推测为配合物 $\mathbf{4}$ 与外在氧化性物种作用生成配合物 $\mathbf{2}$ 所致。而 1958 cm^{-1} 处的吸收峰的位置与低自旋型二价铁末端分子氮配合物[(ICy)₂(ICy')Fe(N₂)(H)] 的 N-N 伸缩振动相近(1966 cm^{-1})^[4e]。由此, 我们推测配合物 $\mathbf{4}$ 可能通过分子内碳氢键氧化加成反应生成二价铁分子氮配合物 $\mathbf{5}$ (Scheme 1)。与该推测一致, 配合物 $\mathbf{4}$ 在氘代四氢呋喃中的核磁共振氢谱(辅助材料中图 S7)在 $\delta=12.4$ 处存在特征的 Fe-H 信号^[4e], 同时合成得到的配合物 $\mathbf{4}$ 的深红色固体的 ^{57}Fe -穆斯堡尔谱信号峰的同质异能位移($\delta=0.13\text{ mm s}^{-1}$)与[(ICy)₂(ICy')Fe(N₂)(H)] ($\delta=0.05\text{ mm s}^{-1}$)^[4e] 较接近(辅助材料中图 S2)。这些数据

显示零价铁配合物 **4** 可能在溶液中甚至在固相下可通过分子内碳–氢键活化反应与配合物 **5** 发生可逆转化 (Scheme 1)。该转化与我们前期发现的单齿氮杂环卡宾配位的零价铁分子氮配合物 $[(\text{ICy})_3\text{Fe}(\text{N}_2)]$ 与环金属化产物 $[(\text{ICy})_2(\text{ICy}')\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{H})]$ 转化类似^[4e]。可惜的是多次重结晶尝试均未能获得配合物 **5** 的单晶。

2.3 氮杂环卡宾铁配合物促进的氮气转化反应

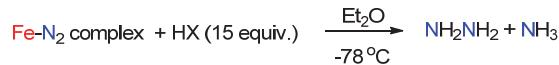
如前所述，配合物 **2**, **4**, $[(\text{ICy})_3\text{Fe}(\text{N}_2)][\text{BPh}_4]$ 和 $[(\text{ICy})_3\text{Fe}(\text{N}_2)]$ 是一类新颖的以碳基配体为支撑配体的高自旋型铁分子氮配合物。这类配合物拥有的较低的 N–N 伸缩振动频率表明其中配位氮分子已被活化。为进一步研究这类分子氮配合物中配位氮分子的转化反应，我们考察它们与质子酸的反应以及作为催化剂在氮气还原硅基化反应中的表现。

比色法检测显示，低温下 (-78°C) 在乙醚溶液中一价铁分子氮配合物 **2** 与三氟甲磺酸或无水 HCl 乙醚溶液反应仅生成微量的肼 ($\leq 4(2)\%$) 和氨 ($< 1\%$)。零价铁分子氮配合物 **4** 与这些强酸的反应则可以相对较高的产率生成肼 ($\leq 9(3)\%$) 和氨 ($\leq 5(3)\%$) (表 2)。这一差异显示零价铁分子氮配合物中配位氮分子的确更容易被转化为还原产物，与前述表征数据所显示的零价铁分子氮配合物中配位氮分子明显被活化的结果相一致。这些硼桥联三卡宾配位的铁分子氮配合物的质子化反应与已报道的膦配体配位的铁分子氮配合物的反应相比显示出一定的差别。Peters 等^[13] 曾发现一价铁配合物 $[(2-\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Si}]\text{Fe}(\text{N}_2)$ 与 10 equiv. HBF_4 或 HCl 的反应以 17% 和 7% 的产率 (per Fe atom) 生成肼；Leigh 等^[22] 发现零价铁分子氮配合物 $[(\text{dmpe})_2\text{Fe}(\text{N}_2)]$ 与过量 HCl 反应以 12% 的产率生成氨 (per Fe atom)；Tyler 等^[23] 发现 $[(\text{DMeOPrPE})_2\text{Fe}(\text{N}_2)]$ 与 6 equiv. HOTf 反应生成氨 (15%) 和肼 (2%); George 等^[24] 则指出 $[(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)-\text{Fe}(\text{N}_2)]$ 与过量 HBr 反应则主要生成肼 (11%)，氨的产率仅为 (3%)。高自旋型铁分子氮配合物的质子化反应中相对较低的氨和肼的产率可能是与这些高自旋型铁分子氮配合物较强的还原性更容易导致质子还原反应的发生有关。与 **2** 和 **4** 的反应不同，单齿卡宾配位的铁分子氮配合物 $[(\text{ICy})_3\text{Fe}(\text{N}_2)][\text{BPh}_4]$ 和 $[(\text{ICy})_3\text{Fe}(\text{N}_2)]$ 的质子化反应中肼是主要的氮气还原产物，其中以三氟甲磺酸为质子化试剂时肼的产率分别为 9(2)% 和 18(2)% (表 2)。单齿卡宾配位的铁分子氮配合物较高的肼的产率显示了氮杂环卡宾配体对铁分子氮配合物反应性的影响。配体的齿数和电荷数是可能的影响因素，但导致差别的具体原因还需进一步研究。

将氮气还原硅基化生成硅基胺是少有几种氮气催化转化方式之一^[25]。Shiina^[26] 于 1972 年报道简单的金属盐 FeCl_3 可以催化 Li 与 N_2 和 ClSiMe_3 反应生成 $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ ，但 TON 值仅为 2.3。近年来随着新的催化剂的发展，氮气还原硅基化反应体系的 TON 有明显的提

表 2 Fe-N_2 配合物的质子化反应生成肼和氨的产率^a

Table 2 Yields of hydrazine and ammonia formed in the protonation reactions of iron- N_2 complexes



$\text{Fe}-\text{N}_2$	HX	Yield/% of N_2H_4	Yield/% of NH_3
2	HCl^b	2(1)	<1
2	HOTf	4(2)	<1
4	HCl^b	9(3)	5(3)
4	HOTf	5(3)	3(2)
$[(\text{ICy})_3\text{Fe}(\text{N}_2)][\text{BPh}_4]$	HCl	2(1)	<1
$[(\text{ICy})_3\text{Fe}(\text{N}_2)][\text{BPh}_4]$	HOTf	9(2)	<1
$[(\text{ICy})_3\text{Fe}(\text{N}_2)]$	HCl	2(1)	<1
$[(\text{ICy})_3\text{Fe}(\text{N}_2)]$	HOTf	18(2)	2(1)

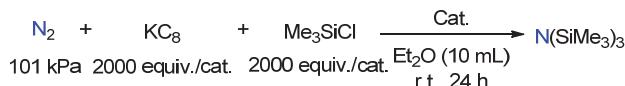
^a Yields are relative to per mol iron, and are the averaged data of 2 runs. ^b 7.6 mol·L⁻¹ HCl in Et_2O .

升。具有代表性的体系有 Nishibayashi 等^[27] 报道的二茂铁桥联的双膦配体配位的金属钼配合物 *trans*- $[(\text{depf})_2\text{Mo}(\text{N}_2)_2]$ (226 equiv. $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ /摩尔钼或 75 equiv. $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ /摩尔金属)、Peters 等^[4d] 报道的零价铁配合物 $[(\text{Et}_2\text{-cAAC})_2]$ (24 equiv. $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ /摩尔铁)、Mezailles 等^[28] 报道的金属钼催化剂 $[(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-PCy}_2)_3\text{Mo}(\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (15 equiv. $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ /摩尔钼), Ohki 等^[29] 报道的 $[\text{Fe}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_3\text{-H})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{PEt}_3)_4]$ (40 equiv. $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ /摩尔铁), Lu 等^[30] 报道的三胺三膦双钴配合物体系 (98 equiv. $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ /摩尔钴), 和我们^[31] 报道的氮杂环卡宾配位的钴配合物 $\text{M}[(\text{ICy})_2\text{Co}(\text{N}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; 120 equiv. $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ /摩尔钴)。与已有铁催化剂相比，氮杂环卡宾配位的铁配合物 **1**, **2**, **4**, $[(\text{ICy})_3\text{Fe}(\text{N}_2)][\text{BPh}_4]$ 和 $[(\text{ICy})_3\text{Fe}(\text{N}_2)]$ 催化的反应均展示出相对较高的 TON 值。在 2000 equiv. KC_8 存在下，以乙醚作溶剂，苯基硼桥联三卡宾铁配合物催化氮气与 2000 equiv. Me_3SiCl 反应生成 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ 的 TON 可达 87；应用单齿卡宾配位的铁配合物的催化体系 TON 值约为 35(表 3)。这些催化体系所展现出的较高的 TON 值可能与氮杂环卡宾配体与铁中心结合能力较强，能较好稳定低价铁物种相关^[8]。相对于单齿卡宾配位体系，苯基硼桥联的三卡宾铁配合物表现出的较高的 TON 值说明强给电性螯合配体在发展可催化氮气还原硅化反应的铁配合物催化剂方面具有潜能。

在发现苯基硼桥联三卡宾铁配合物的高效催化表现的基础上，我们对配合物 **2** 和 **4** 与等物质的量的 Me_3SiCl 的反应进行了初步研究，以期揭示相关催化反应机理。结果发现配合物 **2** 与等物质的量的 Me_3SiCl 反应生成二价铁配合物 **1**，而配合物 **4** 与等物质的量 Me_3SiCl 反应则生成二价铁配合物 **1** 与一价铁配合物 **2** 的混合物。在这两个反应中均未实现硅基取代含氮配合物中间体的分离。这一结果说明催化反应中的氮分子的

表3 铁-氮杂环卡宾配合物催化氮气硅基化^a

Table 3 Catalytic performance of iron-NHC complexes in catalytic silylation of N₂



Entry	Cat.	TON	Yield/% of N(SiMe ₃) ₃
1	1	83(11)	12(2)
2	2	84(21)	12(4)
3	4	87(11)	13(3)
4	[(ICy) ₃ Fe(N ₂)]	35(2)	5(1)
5	[(ICy) ₃ Fe(N ₂)][BPh ₄]	34(2)	5(1)

^a The reactions were run using 0.005 mmol of the catalyst in 10 mL of Et₂O with the addition of the reducing reagent prior to catalyst. TONs and yields were the averaged data of three runs. ^b Turnover numbers were calculated as the molar ratio of N(SiMe₃)₃ to iron. ^c Yields of N(SiMe₃)₃ were based on Me₃SiCl and determined by GC with cyclododecane as the internal standard.

硅基化可能是由原位产生的三甲基硅自由基对配位氮分子的进攻而实现^[30,31]。相关反应机理研究还在进行中。

3 结论

报道了苯基硼桥联三卡宾配体支撑的铁分子氮配合物合成、表征及其催化的氮气还原硅烷化反应。利用N-金刚烷基取代的苯基硼桥联三氮杂环卡宾为配体实现了高自旋一价铁分子氮配合物**2**和零价铁分子氮配合物**4**的合成，其N—N红外伸缩振动频率分别为1928和1807 cm⁻¹，均为同等价态铁末端氮气配合中最低值。这些苯基硼桥联三卡宾铁配合物可高效催化石墨钾和氮气，Me₃SiCl反应生成(Me₃Si)₃N，催化体系的TON值达87，为铁配合物催化剂中较高值。这些结果说明具有强给电子能力的多齿氮杂环卡宾配体在金属催化氮气活化转化方面具有的潜在价值。

4 实验部分

4.1 样品制备

4.1.1 [PhB(HAdIm)₃][OTf]₂的制备

根据类似物[PhB(H'BuIm)₃][OTf]₂的合成方法稍作修改^[10]。将N-金刚烷基咪唑(8.9 g, 44.0 mmol)溶解在40 mL甲苯中，另取200 mL Schlenk瓶加入100 mL甲苯和PhBCl₂(2.3 g, 14.7 mmol)。真空线通氮气下将N-金刚烷基咪唑的甲苯溶液缓慢滴加到PhBCl₂的甲苯溶液中。混合液缓慢搅拌15 min后，再逐滴加入TMSOTf(6.5 g, 29.2 mmol)。滴加完成后将混合物升温至100 °C，继续搅拌12 h。反应结束后，冷却至室温，过滤，得黄色固体。固体经过乙醚(100 mL)洗涤，真空抽干，即可得产物[PhB(HAdIm)₃][OTf]₂，为白色固体产物，重5.9 g，

产率41%。¹H NMR(CD₃CN, 400 MHz) δ: 8.08 (s, 3H), 7.69 (s, 3H), 7.46~7.44 (m, 3H), 7.24 (s, 3H), 7.15~7.13 (m, 2H), 2.24 (s, 9H), 2.15 (s, 18H), 1.81~1.73 (m, 18H); ¹³C NMR(CDCl₃, 101 MHz) δ: 176.9, 173.9, 170.1, 165.8, 160.8, 160.1, 101.4, 83.2, 76.4, 70.6. Anal. calcd for C₄₇H₅₉BF₆N₆O₆S₂: C 56.85, H 5.99, N 8.46; found C 56.62, H 6.00, N 8.31.

4.1.2 [PhB(AdIm)₃FeCl] (**1**)的制备

在100 mL Schlenk瓶中加入[PhB(HAdIm)₃][OTf]₂(1.02 g, 1.0 mmol)和60 mL四氢呋喃。混合物在-28 °C下冷冻2 h后再在剧烈搅拌下加入LDA(365 mg, 3.4 mmol)。继续搅拌4 h后，加入[Fe(tmeda)Cl]₂(250 mg, 0.5 mmol)。反应体系在室温下搅拌12 h后，抽干溶剂。黄色残余物中加入50 mL甲苯搅拌萃取。砂芯硅藻土过滤后得到的滤液，减压下抽去溶剂，得到灰白色固体。该固体经过乙醚(20 mL)漂洗后再溶于四氢呋喃形成饱和溶液。四氢呋喃溶液于-28 °C下冷冻可得白色固体，即为配合物**1**，重650 mg，产率70%。UV-vis(THF)λ_{max}: 302, 335, 1340 nm; ¹H NMR(400 MHz, C₆D₆, 294 K) δ: 74.89 (s, Δv_{1/2}=48.47 Hz), 61.01 (s, Δv_{1/2}=88.59 Hz), 43.15 (s, Δv_{1/2}=66.48 Hz), 21.71 (s, Δv_{1/2}=18.35 Hz), 18.76 (s, Δv_{1/2}=17.20 Hz), 4.56 (s, Δv_{1/2}=20.67 Hz), 3.42 (br), 1.08 (br, overlap with residual solvent peaks), -36.42 (s, Δv_{1/2}=364.91 Hz). Anal. calcd for C₄₅H₅₆BCL-FeN₆•THF: C 68.82, H 7.54, N 9.83; found C 68.50, H 7.53, N 9.82. Magnetic susceptibility(C₆D₆, 294 K): μ_{eff}=5.2(1) μ_B.

4.1.3 [PhB(AdIm)₃Fe(N₂)] (**2**)的制备

将[PhB(AdIm)₃FeCl](500 mg, 0.60 mmol)称量置于100 mL Schlenk瓶内，加入50 mL四氢呋喃溶解后得到无色溶液。将溶液于-25 °C下冷冻2 h后在剧烈搅拌下缓慢加入KC₈(97 mg, 0.72 mmol)。反应体系逐渐恢复至室温后继续搅拌12 h。停止搅拌后将反应液通过硅藻土过滤，得到绿色溶液。真空泵下减压除去溶剂得到浅绿色固体。绿色固体用10 mL四氢呋喃溶解后室温下乙醚扩散重结晶可得配合物**2**的绿色晶状固体，重320 mg，产率77%。UV-vis(THF)λ_{max}: 270, 750, 1180, 1517 nm. ¹H NMR(400 MHz, C₆D₆, 294 K) δ: 32.52 (very br), 28.25 (very br), 8.65 (s, Δv_{1/2}=128.14 Hz), 3.86 (s, Δv_{1/2}=64.74 Hz), 1.56 (br, overlap with residual solvent peaks), 1.41 (br, overlap with residual solvent peaks), 1.24 (br, overlap with residual solvent peaks); IR(KBr)ν_{NN}: 1928 cm⁻¹; IR(THF)ν_{NN}: 1933 cm⁻¹. Anal. calcd for C₄₅H₅₆B-FeN₈•THF: C 69.42, H 7.61, N 13.22; found C 69.83, H 7.38, N 13.79. Magnetic susceptibility(C₆D₆, 294 K): μ_{eff}=4.3(1) μ_B.

4.1.4 [PhB(AdIm)₃Fe(CO)₂] (3)的制备

手套箱内称量[PhB(AdIm)₃Fe(N₂)] (400 mg, 0.5 mmol)于100 mL Schlenk瓶内, 加入50 mL四氢呋喃溶解后得到绿色溶液。液氮冷冻下, 真空除去体系内N₂, 再通入干燥过的CO (101 kPa)。反应体系逐渐恢复至室温后继续搅拌8 h, 得棕黄色溶液。减压除去溶剂得到的棕黄色固体用10 mL四氢呋喃溶解后通过乙醚室温下扩散重结晶可得配合物3的深棕色晶状固体, 重125 mg, 产率32%。UV-vis (THF) λ_{max} : 295, 330, 405, 775 nm。¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ : 30.02 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ =339.12 Hz), 14.78 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ =144.13 Hz), 9.50 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ =91.31 Hz), 7.02 (br, overlap with residual solvent peaks), 6.15 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ =30.17 Hz), 5.87 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ =40.08 Hz), 3.72 (br, overlap with residual solvent peaks), 2.11 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ =17.46 Hz), 1.12 (br, overlap with residual solvent peaks); IR (KBr) ν_{CO} : 1935, 1855 cm⁻¹。Anal. calcd for C₄₇H₅₆BFeN₆O₂: C 70.24, H 7.02, N 10.46; found C 70.32, H 7.40, N 10.30。Magnetic susceptibility (C₆D₆, 294 K): $\mu_{\text{eff}}=1.8(1)\mu_{\text{B}}$ 。

4.1.5 [K(18-C-6)(THF)][PhB(AdIm)₃Fe(N₂)] (4)的制备

手套箱内称量[PhB(AdIm)₃Fe(N₂)] (650 mg, 0.8 mmol)于50 mL Schlenk瓶内, 加入20 mL四氢呋喃搅拌溶解得到绿色溶液。另取100 mL Schlenk瓶, 称量加入KC₈ (135 mg, 1.0 mmol)于其中, 加入50 mL四氢呋喃搅拌得到悬浊液。将两Schlenk瓶绑好, 在真空线下抽换气, 液氮乙醇浴预冷至-78 ℃后将绿色溶液导入KC₈悬浊液内, 维持低温搅拌2 h后将配制好的18-C-6 (422 mg, 1.6 mmol)的四氢呋喃(5 mL)溶液导入反应体系内。反应体系恢复至室温后继续搅拌4 h, 砂芯硅藻土过滤, 得到棕红色溶液。减压除去溶剂后得到的棕色固体用20 mL四氢呋喃溶解后经乙醚扩散重结晶可得配合物4的深棕色晶状固体, 重280 mg, 产率31%。¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ : 35.65 (very br), 33.40 (very br), 7.98, 7.30, 7.21, 7.06, 6.82, 6.63, 6.60, 6.47, 5.92, 4.46, 3.45, 2.37, 2.29, 2.17, -5.42 (very br), -12.43 (s, Fe-H); IR (KBr) ν_{NN} : 1808 cm⁻¹, 1958 cm⁻¹。Anal. calcd for C₆₁H₈₇BFeKN₈O₇: C 63.70, H 7.62, N 9.74; found C 64.02, H 8.24, N 9.43。配合物4易发生分子内C—H键活化反应转化为5。因此上述表征数据应为4和5的混合物。

4.2 铁分子氮配合物质子化反应

将铁分子氮配合物(0.08 mmol)溶解于Et₂O (2 mL)中, -78 ℃下加入质子酸(HCl)的无水Et₂O溶液或无水HOTf (1.28 mmol酸)。低温反应2 h后, 用水(3 mL×3)萃取, 通过比色法分析NH₃和N₂H₄含量^[32,33]。

4.3 铁配合物催化N₂硅基化反应

25 mL Schlenk瓶内, 称量加入KC₈ (1.35 g, 10

mmol), 铁配合物(0.005 mmol)和Me₃SiCl (1.08 g, 10 mmol)。加入Et₂O (10 mL)后反应体系在氮气氛下室温搅拌24 h。经砂芯硅藻土过滤后得淡黄色滤液。滤液中再加入正十二烷(40 mg, 0.24 mmol)作为内标。溶液用GC检测确定(Me₃Si)₃N的含量。

辅助材料(Supporting Information) 所合成的配体和配合物的核磁共振谱图、穆斯堡尔谱图、紫外可见光谱、红外谱图及晶体数据等材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。配合物2和4的晶体结构数据已上传至英国剑桥晶体数据库(Cambridge Crystallographic Data Centre), CCDC号码为1827402和1827403。

References

- [1] (a) Winter, H. C.; Burris, R. H. *Annu. Rev. Biochem.* **1976**, *45*, 409. (b) Bulen, W. A.; LeComte, J. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1966**, *56*, 979. (c) Mortenson, L. E. *Fed. Proc.* **1965**, *24*, 233. (d) Mortenson, L. E. *Biochim. Biophys. Acta* **1966**, *127*, 18. (e) Hageman, R. V.; Burris, R. H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1978**, *75*, 2699. (f) Dean, D. R.; Bolin, J. T.; Zheng, L. *J. Bacteriol.* **1993**, *175*, 6737. (g) Howard, J. B.; Rees, D. C. *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, *63*, 235. (h) Kim, J.; Rees, D. C. *Biochemistry* **1994**, *33*, 389. (i) Wang, Y.-S.; Li, J.-L. *Prog. Nat. Sci.* **2000**, *10*, 481. (王友绍, 李季伦, 自然科学进展, **2000**, *10*, 481.)
- [2] (a) Spatzal, T.; Aksoyoglu, M.; Zhang, L.; Andrade, S. L. A.; Schleicher, E.; Weber, S.; Rees, D. C.; Einsle, O. *Science* **2011**, *334*, 940. (b) Lancaster, K. M.; Roemelt, M.; Ettenhuber, P.; Hu, Y.; Ribbe, M. W.; Neese, F.; Bergmann, U.; DeBeer, S. *Science* **2011**, *334*, 974. (c) Lancaster, K. M.; Hu, Y.; Bergmann, U.; Ribbe, M. W.; DeBeer, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 610. (d) Wiig, J. A.; Hu, Y.; Lee, C. C.; Ribbe, M. W. *Science* **2012**, *337*, 1672. (e) Wiig, J. A.; Lee, C. C.; Hu, Y.; Ribbe, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4982. (f) Zhang, C.-X.; Fan, H.-J.; Liu, Q.-T. *Prog. Chem.* **1997**, *9*, 266. (张纯喜, 樊红军, 刘秋田, 化学进展, **1997**, *9*, 266.) (g) Chen, Q.-L.; Chen, H.-B.; Cao, Z.-X.; Zhou, Z.-H.; Wan, H.-L.; Li, Y.; Li, J.-L. *Sci. China, Chem.* **2014**, *44*, 1849. (陈全亮, 陈洪斌, 曹泽星, 周朝晖, 万惠霖, 李颖, 李季伦, 中国科学: 化学, **2014**, *44*, 1849.)
- [3] (a) Hoffman, B. M.; Lukyanov, D.; Yang, Z.-Y.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4041. (b) Cori  , I.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7200.
- [4] (a) Rittle, J.; Peters, J. C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110*, 15898. (b) Creutz, S. E.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1105. (c) Cori  , I.; Mercado, B. Q.; Bill, E.; Vinyard, D. J.; Holland, P. L. *Nature* **2015**, *526*, 96. (d) Ung, G.; Peters, J. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 532. (e) Ouyang, Z.-W.; Cheng, J.; Li, L.-L.; Bao, X.-L.; Deng, L. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 14162.
- [5] (a) K  stner, J.; Bl  chl, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2998. (b) Spatzal, T.; Perez, K. A.; Einsle, O.; Howard, J. B.; Rees, D. C. *Science* **2014**, *345*, 1620.
- [6] (a) Hazari, N. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4044. (b) Crossland, J. L.; Tyler, D. R. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1883. (c) Ohki, Y.; Seino, H. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 874. (d) Danopoulos, A. A.; Wright, J. A.; Motherwell, W. B. *Chem. Commun.* **2005**, 784. (e) Pugh, D.; Wells, N. J.; Evans, D. J.; Danopoulos, A. A. *Dalton Trans.* **2009**, 7189. (f) Yu, R. P.; Darmon, J. M.; Hoyt, J. M.; Margulieux, G. W.; Turner, Z. R.; Chirik, P. J. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1760. (g) Bartholomew, E. R.; Volpe, E. C.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B.; Cundari, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3511.
- [7] (a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabba  , F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39. (b) Glorius, F., *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis, Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 21, Springer, Berlin, **2007**. (c) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
- [8] (a) Ingleson, M. J.; Layfield, R. A. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3579. (b) Riener, K.; Haslinger, S.; Raba, A.; H  gerl, M. P.; Cokoja, M.;

- Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5215.
- [9] McSkimming, A.; Harman, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8940.
- [10] Cowley, R. E.; Bontchev, R. P.; Duesler, E. N.; Smith, J. M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9771.
- [11] Scepaniak, J. J.; Fulton, M. D.; Bontchev, R. P.; Duesler, E. N.; Kirk, M. L.; Smith, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10515.
- [12] (a) Ouyang, Z.-W.; Meng, Y.; Cheng, J.; Xiao, J.; Gao, S.; Deng, L. *Organometallics* **2016**, *35*, 1361. (b) Ohki, Y.; Hoshino, R.; Tatsumi, K. *Organometallics* **2016**, *35*, 1368.
- [13] Mankad, N. P.; Whited, M. T.; Peters, J. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5768.
- [14] Gilbert-Wilson, R.; Field, L. D.; Colbran, S. B.; Bhadbhade, M. M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3043.
- [15] Hounjet, L. J.; Adhikari, D.; Pink, M.; Carroll, P. J.; Mindiola, D. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 45.
- [16] Smith, J. M. *Comments Inorg. Chem.* **2008**, *29*, 189.
- [17] Hickey, A. K.; Chen, C.; Pink, M.; Smith, J. M. *Organometallics* **2015**, *34*, 4560.
- [18] Lee, Y.; Mankad, N. P.; Peters, J. C. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 558.
- [19] Komiya, S.; Akita, M.; Yoza, A.; Kasuga, N.; Fukuoka, A.; Kai, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 787.
- [20] Gilbert-Wilson, R.; Field, L. D.; Colbran, S. B.; Bhadbhade, M. M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3043.
- [21] Creutz, S. E.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1105.
- [22] (a) Hills, A.; Hughes, D. A.; Jimenez-Tenorio, M.; Leigh, G. J.; Rowley, A. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3041. (b) Hall, D. A.; Leigh, G. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3539.
- [23] Gilbertson, J. D.; Szymczak, N. K.; Tyler, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10184.
- [24] George, T. A.; Rose, D. J.; Chang, Y.; Chen, Q.; Zubieto, J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1295.
- [25] Li, J.-P.; Yin, J.-H.; Yu, C.; Zhang, W.-X.; Xi, Z.-F. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 733. (李嘉鹏, 殷剑昊, 俞超, 张文雄, 席振峰, 化学学报, **2017**, *75*, 733.)
- [26] Shiina, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9266.
- [27] Tanaka, H.; Sasada, A.; Kouno, T.; Yuki, M.; Miyake, Y.; Nakanishi, H.; Nishibayashi, Y.; Yoshizawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3498.
- [28] Liao, Q.; Saffon-Merceron, N.; Mezailles, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 14206.
- [29] Araake, R.; Sakadani, K.; Tada, M.; Sakai, Y.; Ohki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5596.
- [30] Siedschlag, R. B.; Bernales, V.; Vogiatzis, K. D.; Planas, N.; Clouston, L. J.; Bill, E.; Gagliardi, L.; Lu, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4638.
- [31] Gao, Y.-F.; Li, G.-Y.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2239.
- [32] Weatherburu, M. W. *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 971.
- [33] Watt, G. W.; Chrisp, J. D. *Anal. Chem.* **1952**, *24*, 2006.

(Zhao, C.)