

氮杂环卡宾配位的单核型一价铁硫酚基配合物

李尚钊^a 欧阳振武^b 邹俊杰^b 王东阳^b 许斌^{*,a} 邓亮^{*,b}

(^a 上海大学 化学系 上海 200444)

(^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 上海 200032)

摘要 含硫配体的低价铁物种被认为是固氮酶配位活化氮气的活性金属物种,但与之相关的含硫配体的单核型低价铁配合物的合成非常具有挑战性,报道很少。我们发现通过含氮杂环卡宾配体的三配位一价铁配合物(IMes)₂FeBr (IMes=1,3-bis(mesityl)imidazole-2-ylidene)与大位阻硫醇钾 KSAr* (Ar*=2,6-(2',4',6'-Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃)的反应可以合成得到单核型一价铁硫酚基配合物[(IMes)Fe(SAr*)] (**1**)。配合物 **1** 为顺磁性配合物。单晶 X-射线衍射表征显示该一价铁配合物的铁中心除与一个氮杂环卡宾配位外还与大位阻硫酚配体的硫原子和 2-位芳环以 $\sigma:\eta^6$ -的方式配位。⁵⁷Fe-穆斯堡尔谱、电子顺磁共振谱和理论计算共同表明配合物 **1** 的基态自旋量子数 $S=1/2$ 。配合物 **1** 可催化 N₂ 与 KC₈ 和 Me₃SiCl 反应,生成 N(SiMe₃)₃, 转换数(TON)可达 87。

关键词 氮杂环卡宾; 铁; 硫配体; 氮气活化; 低价态

A Mononuclear Iron Thiolate Complex with N-Heterocyclic Carbene Ligation

Li, Shangzhao^a Ouyang, Zhenwu^b Zou, Junjie^b Wang, Dongyang^b Xu, Bin^{*,a}
Deng, Liang^{*,b}

(^a Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200444)

(^b State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, CAS, Shanghai 200032)

Abstract The relevance of low-valent iron complexes bearing sulfur-containing ligands with the reactive iron intermediates in enzymatic dinitrogen fixation has stimulated great synthetic efforts toward them. Low-valent iron thiolate complexes have been mostly known for the thiolate-bridged diiron(I) carbonyl compounds. In contrast, isolable mononuclear iron(I) thiolate complexes are exceedingly rare. Herein, we report the synthesis and characterization of a mononuclear iron(I) complex [(IMes)Fe(SAr*)] (**1**, IMes=1,3-bis(mesityl)imidazole-2-ylidene, Ar*=2,6-(2',4',6'-Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃) as well as its catalytic performance in dinitrogen silylation reaction. Complex **1** was synthesized from the reaction of (IMes)₂FeBr with KSAr* in Et₂O in 81% isolated yield. Single-crystal X-ray diffraction studies revealed that the thiolate ligand in **1** is coordinating to the iron center in an $\sigma:\eta^6$ -fashion via the sulfur atom and one of the flanking Pr₃C₆H₂ ring with the Fe—S distance of 0.2228(1) nm and the Fe—C(Trip) distances ranging from 0.2076(2) to 0.2205(2) nm. Zero-field ⁵⁷Fe Mössbauer spectrum at 80 K ($\delta=0.56$ mm·s⁻¹; $\Delta E_Q=0.98$ mm·s⁻¹) and X-band electron paramagnetic resonance data ($g=[2.20, 2.03, 1.99]$) at 103 K of **1** point to its low-spin iron(I) nature ($S=1/2$). These data are comparable with those of Holland's iron(I) thiolate complex K[(2-S-1,3-(6-F-3-(2,4,6-Pr₃C₆H₂)C₆H₂)₂C₆H₄)Fe] (*Nature* **2015**, 526, 96). Density functional theory studies support the $S=1/2$ ground spin-state for **1** and reveal that the interaction between the iron atom and the sulfur atom is essentially σ -bonding in character. In addition, π - and δ -type interactions between the iron atom and the η^6 -Pr₃C₆H₂ ring in **1** also exist. Complex **1** can catalyze the reaction of N₂ with KC₈ and Me₃SiCl in Et₂O at room temperature, affording N(SiMe₃)₃ with a turn-over number up to 73 in 24 h and 87 in 48 h. The reaction employing (IMes)₂FeBr as catalyst has a turn-over number up to 73 in 24 h and elongating the reaction time to 48 h does not lead to further increase of the turn-over number. The fine catalytic performance with **1** over (IMes)₂FeBr implies that the thiolate ligand in **1** might render the catalytically active intermediate a relatively long lifetime.

Keywords N-heterocyclic carbene; iron; sulfur ligand; N₂ activation; low valent

1 引言

氮气是储量丰富、廉价的氮元素源。发展温和条件下氮气的活化转化研究是当今合成化学研究的重要任务^[1]。固氮酶可在常温常压下催化氮气到氨的还原转化,其催化活性中心是由铁、钼、硫和碳共同构成的簇合物^[2]。这些认知引发了人们利用含硫、碳配体的铁配合物进行氮气活化的研究^[3]。

固氮酶可在常温常压下催化氮气到氨的还原转化,其催化活性中心是由铁、钼、硫和碳共同构成的簇合物^[2]。这些认知引发了人们利用含硫、碳配体的铁配合物进行氮气活化的研究^[3]。

* E-mail: xubin@shu.edu.cn; deng@sioc.ac.cn

Received January 21, 2022; published February 14, 2022.

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

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21725104, 22061160464, and 21821002), the Program of Shanghai Academic Research Leader (No. 19XD1424800), and K. C. Wong Education Foundation.

项目受国家自然科学基金(Nos. 21725104, 22061160464 和 21821002)、上海市科学技术委员会(No. 19XD1424800)和王宽诚基金会资助。

硫负离子 S^{2-} 与硫醇负离子 RS^- 是最为常见的含硫配体。这类阴离子配体同时具有 σ -给体和 π -给体性质, 多见于二价和三价铁配合物中^[4]。低价铁配合物的金属中心具有富电性, 与阴离子型硫配体配位时可产生强的 Pauli 排斥作用^[5]。因此, 这类低价铁配合物大多通过硫配体桥联两个或多个金属的形式存在, 其中的代表性例子是含羰基配体的双核型一价铁硫醇基配合物(A, 图1)^[6]。与数目众多的硫桥联型双核一价铁化合物相比, 单核型含负离子硫配体的低价铁配合物鲜有报道。据我们所知, 2015 年 Holland 等报道了芳烃-双硫酚配位的零价和一价铁配合物 $[(2-S-1,3-(6-F-3-(2,4,6-Pr^i_3C_6H_2)-C_6H_2)_2C_6H_4)Fe(N_2)]^{2-}$ 与 $[(2-S-1,3-(6-F-3-(2,4,6-Pr^i_3C_6H_2)-C_6H_2)_2C_6H_4)Fe]^{1-}$ (B, 图1) 是仅有的例子^[3a], 其成功合成得益于多齿配体的 $\sigma:\eta^6:\sigma$ -构型和大位阻取代基的存在。在此基础上, 本文拟报道一例含单齿氮杂环卡宾和单齿大位阻硫酚负离子配体的单核型一价铁配合物 $[(IMes)Fe(SAr^*)]$ (C, 图1) 的合成、表征以及其在氮气还原硅基化反应中的催化表现。

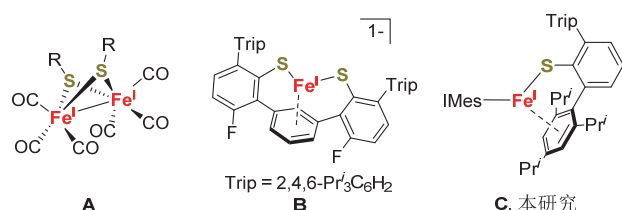
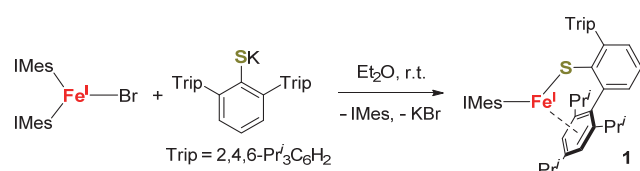


图1 一价铁硫醇基配合物示例
Figure 1 Examples of iron(I) thiolate complexes

2 结果与讨论

2.1 单核型一价铁硫酚基配合物的合成与表征

单核型一价铁硫酚基配合物 $[(IMes)Fe(SAr^*)]$ (1, $Ar^*=2,6-(2',4',6'-Pr^i_3C_6H_2)_2C_6H_3$) 的合成是通过三配位一价铁溴化物 $(IMes)_2FeBr$ 与大位阻硫酚钾盐 $KSAr^*$ 的盐消除反应实现。常温下, $(IMes)_2FeBr$ 与等物质的量的 $KSAr^*$ 在乙醚中反应生成橙色悬浊液。经过滤、溶剂移除和洗涤等操作后可以 81% 的产率得到配合物 1 的橙色粉末状固体(图式1)。配合物 1 的单晶通过在乙醚中重结晶得到。



图式1 单核型一价铁硫酚基配合物 1 的合成
Scheme 1 Synthetic route of the iron(I) thiolate complex 1

单晶 X-射线衍射表征显示配合物 1 中的铁中心与一个 IMes 配体和一个硫酚配体配位(图2)。其中硫酚负

离子除通过硫原子与铁配位外, 与硫相邻的芳基还通过 η^6 -的方式与铁中心发生作用。Fe—S 键键长为 0.2228(1) nm。六个 Fe—C(Trip) 键键长分布在 0.2076(2) ~ 0.2205(2) nm 范围, 其中 Fe—C(26) 距离最短。这些键长与 Holland 等报道的低自旋型一价铁化合物 $K[(2-S-1,3-(6-F-3-(2,4,6-Pr^i_3C_6H_2)C_6H_2)_2C_6H_4)Fe]$ 中 Fe—S 和 Fe—C(Trip) 键键长相当^[3a]。与高自旋型二价铁硫酚基化合物 $[Fe(SC_6H_2-2,6-Mes_2)_2]$ 中的 Fe—C(Mes) 距离(0.247 ~ 0.254 nm) 相比^[7], 1 中的 Fe—C(Trip) 键键长明显较短。配合物 1 中 Fe—C(carbene) 键长为 0.2002(2) nm, 与三配位和两配位一价铁配合物 $[(IMes)_2FeCl]$ 和 $[(CylDep)_2Fe][BAR^F_4]$ ($CylDep = 1,3-bis(2',6'-diethylphenyl)-4,5-(CH_2)_4-imidazol-2-ylidene$) 中相应键键长相当^[8]。

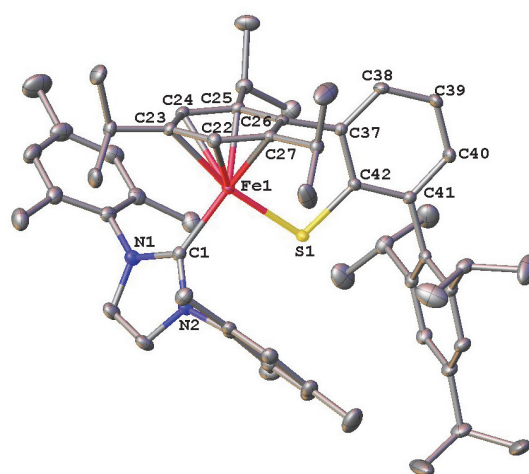


图2 配合物 $[(IMes)Fe(SAr^*)]$ (1) 的分子结构
Figure 2 Molecular structure of $[(IMes)Fe(SAr^*)]$ (1)

配合物 1 的零场 ^{57}Fe -穆斯堡尔谱为四极距裂分较小的双峰, 同质异能位移值 $\delta = 0.56 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 四极距裂分值 $\Delta E_Q = 0.98 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (图3)。这两个参数与 $K[(2-S-1,3-(6-F-3-(2,4,6-Pr^i_3C_6H_2)C_6H_2)_2C_6H_4)Fe]$ 的穆斯堡尔谱参数($\delta = 0.59 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.53 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) 相当^[3a]。配合物 1 小的四极距裂分值与文献中报道的五配位一价铁膦配合物的数值一致, 如 $(dppe)_2FeCl$ ($\delta = 0.42 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.51 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$)^[9] 和 $(PhB(CH_2SBU^t)_3Fe(CO)_2)$ ($\delta = 0.21 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.47 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$)^[10]; 明显不同于一些高自旋型低配位一价铁配合物的较大的四极距裂分, 如 $K_2[(nacnac)FeSFe(nacnac)]$ ($\delta = 0.67 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 2.18 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$)^[11] 和 $[(CylDep)_2Fe][BAR^F_4]$ ($\delta = 0.48 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 5.75 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$)^[8]。X-波段电子顺磁共振波谱表征进一步表明配合物 1 的基态自旋量子数为 $S = 1/2$ 。在 103 K 下该化合物的电子顺磁共振谱图表现出斜方对称性 $g_x = 2.20$, $g_y = 2.03$, $g_z = 1.99$ (图4)。这些 g 因子数值也与低自旋型一价铁化合物 $K[(2-S-1,3-(6-F-3-(2,4,6-Pr^i_3C_6H_2)C_6H_2)_2C_6H_4)Fe]$ 的 g 因子数值相当($g_x = 2.18$, $g_y = 2.02$, $g_z = 1.99$)^[3a]。

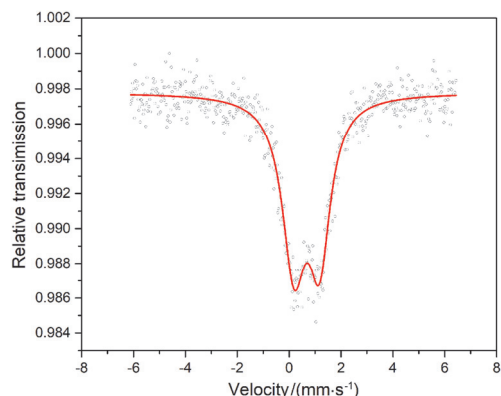


图3 配合物[(IMes)Fe(SAr*)] (**1**)在80 K下的零场⁵⁷Fe-穆斯堡尔谱
Figure 3 Zero-field ⁵⁷Fe Mössbauer spectrum of [(IMes)Fe(SAr*)] (**1**) measured at 80 K

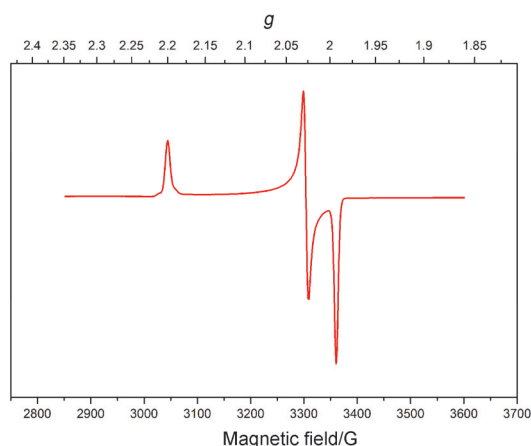


图4 配合物[(IMes)Fe(SAr*)] (**1**)在甲苯玻璃中的X-波段电子顺磁共振波谱(103 K)

Figure 4 X-band EPR spectrum of [(IMes)Fe(SAr*)] (**1**) in toluene glass measured at 103 K

密度泛函理论计算也表明配合物**1**在自旋态 $S=1/2$ 下的单点能比 $S=3/2$ 和 $5/2$ 能态下的单点能低(支持信息, 表S2). 在 $S=1/2$ 态下铁中心拥有 $(d_z^2)^2(d_{x^2-y^2})^2(d_{xy})^2(d_{xz})^1(d_{yz})^0$ 电子构型, 可看作为一价铁配合物(图5). 卡宾配体与铁中心间通过 σ -键形式相互作用. 硫酚负离子配体的硫原子通过其3p轨道与铁中心的3d轨道间发生 σ -键相互作用. UNO-239显示了含该 σ^* -相互作用的铁中心与周围配体间的反键轨道相互作用(图5). 此外, 硫酚配体的芳环部分与铁中心间存在 δ -和 π -形式的相互作用(UNO 234和UNO 239).

2.2 一价铁硫酚基配合物催化的氮气还原硅基化反应

自1972年Shiina报道一些过渡金属氯化物可在还原剂存在下催化氮气与氯硅烷反应生成硅基氨的反应以来, 人们已发现许多含膦、氮杂环卡宾、环戊二烯基配体的过渡金属配合物也可以催化该类反应^[12]. 近年来含硫配体的铁配合物促进的氮气活化反应在此受到研究者的极大关注, 但该类配合物在氮气还原硅基化反应的探索鲜有报道. 2018年Murray等考察各种阴离子

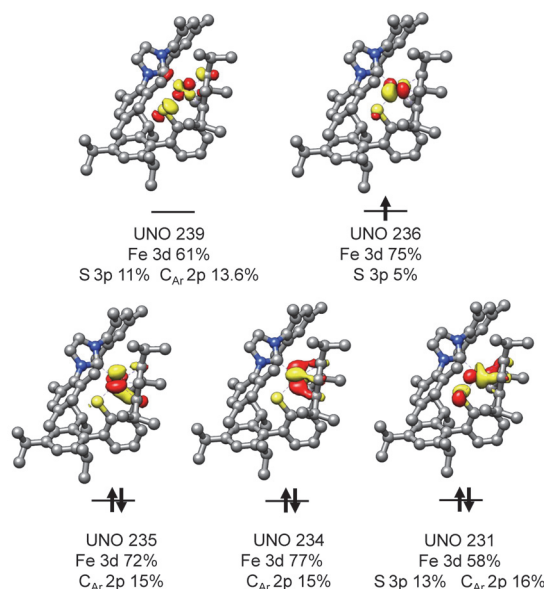


图5 配合物[(IMes)Fe(SAr*)] (**1**)在 $S=1/2$ 态下的部分前线轨道图
Figure 5 Selected unrestricted nature orbitals of [(IMes)Fe(SAr*)] (**1**) at its $S=1/2$ state

桥联的三核铁配合物催化氮气还原硅基化反应的研究中发现 S^{2-} 桥联的配合物做催化剂时反应体系的转换数(TON)可达58^[13]; 2021年Song等发现 S^{2-} 桥联的双核铁-邻苯二胺基配合物也可以有效催化氮气的还原硅基化反应, TON值高达176^[14]. 在这两个已知的反应体系中, 铁配合物的支撑配体均为氮配体. 考察配合物**1**在乙醚中催化氮气与石墨钾、三甲氯硅烷的反应发现该一价铁硫酚基配合物也可以有效催化氮气的还原硅基化反应.

如表1所示, 氮气(0.1 MPa)与 KC_8 (0.01 mol)、 Me_3SiCl (0.01 mol)和0.05 mol%的催化剂**1**(相对于 KC_8)在室温下的反应24 h可以11%的产率(相对于 Me_3SiCl)生成 $N(SiMe_3)_3$, TON值为73. 该TON值明显高于使

表1 一价铁配合物催化氮气硅基化

Table 1 Catalytic performance of iron complexes in catalytic silylation of N_2^{a-c}

$N_2 + KC_8 + Me_3SiCl \xrightarrow[Et_2O, r.t., time]{Fe\ catalyst} N(SiMe_3)_3$				
Entry	Catalyst	Time/h	Yield of $N(SiMe_3)_3$ /%	TON
1	0.05 mol% 1	24	11	73
2	0.05 mol% 1	48	13	87
3	0.05 mol% 1	24	11	73
(IMes) ₂ FeBr				

^a The reactions were run using 0.005 mmol of the catalyst in 10 mL Et_2O 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 $N(SiMe_3)_3$ to iron. ^c Yields of $N(SiMe_3)_3$ were based on Me_3SiCl and determined by gas chromatography with *n*-dodecane as the internal standard.

用一价铁氮杂环卡宾催化剂[(ICy)₃Fe(N₂)](BPh₄)的反应(TON=34, 24 h), 与[PhB(AdIm)₃Fe(N₂)] (TON=84, 24 h)^[3g]和(IMes)₂FeBr (TON=73, 24 h, Entry 3)催化的反应相当. 值得指出的是, 当延长反应时间至 48 h, 运用催化剂 **1** 的反应体系的 TON 值可达 87, 而以(IMes)₂FeBr 为催化剂的反应的 TON 值并无明显变化. 这一差别表明硫酚负离子的存在使得催化活性物种具有较长的寿命.

红外光谱表征显示室温下配合物 **1** 在乙醚溶液中并不能配位结合氮气(支持信息, 图 S1). 电化学表征显示配合物 **1** 的循环伏安在低电位-2.11 V(相对于饱和甘汞电极电位)处有不可逆的还原峰, 表明 **1** 被还原后生成的物种不能稳定存在(支持信息, 图 S2). 将配合物 **1** 与等物质的量的 KC₈ 在乙醚中搅拌 24 h 后发现反应体系中除有大量的 **1** 剩余外也有游离的氮杂环卡宾配体 IMes 和黑色粉末生成, 说明化合物 **1** 与强还原剂作用可导致其分解. 基于这些了解, 我们推测氮杂环卡宾配位的零价铁中间体[(IMes)Fe(η⁶-SAr*)]¹⁻可能是配合物 **1** 催化的氮气还原硅基化反应中实现氮气配位活化的关键中间体. 该中间体中硫醇基配体可能仅通过芳环侧基与铁中心配位, 硫原子不与铁中心发生作用. 该物种一旦形成可迅速与氮气配位生成氮气配合物. 后者进一步与活性硅基物种作用形成 N—Si 键. 具体的反应机理还需要进一步研究.

3 结论

本工作报道了含碳配位和硫酚基配体的一价铁配合物合成、表征及其催化的氮气还原硅基化反应. 通过低配位一价铁配合物(IMes)₂FeBr 与大位阻硫酚钾盐 KSAr* (Ar* = 2,6-(2',4',6'-Prⁱ₃C₆H₂)₂C₆H₃) 的反应实现了一价铁硫醇基配合物[(IMes)Fe(SAr*)]的合成. 配合物 **1** 中硫醇基配体通过硫原子以及一个臂的芳环与金属中心以 σ:η⁶-形式配位. ⁵⁷Fe 穆斯堡尔谱、电子顺磁共振谱以及理论计算共同表明 **1** 的基态自旋量子数为 S=1/2. 配合物 **1** 可催化石墨钾和氮气, Me₃SiCl 反应生成 N(SiMe₃)₃, 催化体系的 TON 值可达 87. 配合物 **1** 经还原后生成的零价铁物种可能是反应过程中实现氮气配位活化的活性中间体.

4 实验部分

4.1 样品制备

4.1.1 (IMes)₂FeBr₂ 的制备

室温下向含 FeBr₂ (3.54 g, 16.5 mmol, 1.0 equiv.)和四氢呋喃(50 mL)的悬浊液加入 IMes (10 g, 33.0 mmol, 2.0 equiv.). 搅拌 36 h 后, 减压除去溶剂. 将剩余固体粉末以约 50 mL 正己烷洗涤、过滤, 干燥后所得的浅灰色固体粉末即为(IMes)₂FeBr₂ (10 g, 产率 74%). ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 294 K) δ: 26.79 (ν_{1/2}=25.1 Hz), 4.61

(ν_{1/2}=13.1 Hz), 3.69 (ν_{1/2}=74.9 Hz), 1.39 (ν_{1/2}=5.7 Hz). Anal. calcd for C₄₂H₄₈Br₂FeN₄: C 72.05, H 6.91, N 8.00; found C 72.03, H 6.94, N 8.21.

4.1.2 (IMes)₂FeBr 的制备

在 50 mL Schlenk 瓶中加入(IMes)₂FeBr₂ (500 mg, 0.61 mmol, 1.0 equiv)、甲苯(20 mL)和 KC₈ (98 mg, 0.73 mmol, 1.2 equiv). 反应体系在室温下搅拌 24 h. 停止搅拌后将反应液通过硅藻土过滤, 得到红棕色溶液. 减压除去溶剂得到红棕色固体即为配合物(IMes)₂FeBr (300 mg, 产率 66%). ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 294 K) δ: 53.96 (ν_{1/2}=18.8 Hz), 8.28 (ν_{1/2}=157.8 Hz), -13.47 (ν_{1/2}=9.4 Hz), -14.07 (ν_{1/2}=17.1 Hz). Anal. calcd for C₄₂H₄₈BrFeN₄: C 67.75, H 6.50, N 7.52; found C 66.84, H 6.56, N 7.32.

4.1.3 [(IMes)Fe(SAr*)] (**1**) 的制备

将(IMes)₂FeBr (745 mg, 1.0 mmol, 1.0 equiv)称量置于 50 mL Schlenk 瓶内, 加入 25 mL 乙醚溶解后得到红棕色溶液. 室温下加入 KSAr* (Ar* = 2,6-(2',4',6'-Prⁱ₃C₆H₂)₂C₆H₃, 553 mg, 1.0 mmol, 1.0 equiv). 反应体系在室温下搅拌 12 h. 停止搅拌后将反应液通过硅藻土过滤, 得到橙色溶液. 减压除去溶剂, 并用约 20 mL 正己烷洗涤残余固体, 过滤、减压干燥后所得的橙色固体即为配合物 **1** (708 mg, 产率 81%). 配合物 **1** 的单晶通过在 -25 °C 下冷冻其饱和乙醚溶液得到. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 297 K) δ: 13.93 (very br), 10.44 (very br), 6.26 (very br), 5.48 (very br), 4.16 (very br), 2.75 (ν_{1/2}=42.0 Hz), 2.11 (very br), 1.92 (very br), 1.31 (ν_{1/2}=20.6 Hz), 0.79 (very br). Anal. calcd for C₅₇H₇₃FeN₂S: C 78.32, H 8.42, N 3.20; found C 77.90, H 8.62, N 3.31. Absorption spectrum (THF): λ_{max}/nm (ε/(L·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 261 (12910), 372 (6400), 480 (1030), 753 (270), 878 (340).

4.2 铁配合物催化 N₂ 硅基化反应

在 25 mL Schlenk 管内加入 KC₈ (1.35 g, 10 mmol)、Me₃SiCl (1.08 g, 10 mmol)、铁配合物 **1** 或(IMes)₂FeBr (0.005 mmol)的 Et₂O 溶液(10 mL)和正十二烷(20 mg, 内标). 反应体系在氮气氛围下室温搅拌一定时长后, 吸取 0.5 mL 溶液并过滤除去不溶物, 用 GC 检测确定 N(SiMe₃)₃ 的含量, 结果列于表 1 中.

支持信息(Supporting Information) 所合成的配合物的核磁共振谱图、紫外-可见吸收谱图、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 **1** 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 2142841.

References

- [1] (a) Zhang, S.; Lu, H.; Kang, Q.; Huang, Y.; Fu, X. *Sci. Sin. Chim.* **2021**, *51*, 538. (b) Zhang, Y.; Ma, X.; Zhang, X.; Lei, M. *Acta Chim.*

- Sinica* **2016**, *74*, 340 (in Chinese). (张益伟, 马雪璐, 张欣, 雷鸣, 化学学报, **2016**, *74*, 340.) (c) Yue, G.; Gao, R.; Zhao, P.; Chu, M.; Shuai, M. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 657 (in Chinese). (岳国宗, 高瑞, 赵鹏翔, 褚明福, 帅茂兵, 化学学报, **2016**, *74*, 657.) (d) Li, J.; Yin, J.; Yu, C.; Zhang, W.; Xi, Z. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 733 (in Chinese). (李嘉鹏, 殷剑昊, 俞超, 张文雄, 席振峰, 化学学报, **2017**, *75*, 733.) (e) Lv, Z.; Wei, J.; Zhang, W.; Chen, P.; Deng, D.; Shi, Z.; Xi, Z. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, *7*, 1564. (f) Kim, S.; Loose, F.; Chirik, P. J. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5637.
- [2] (a) Stappen, C. V.; Decamps, L.; Cutsail III, G. E.; Bjornsson, R.; Henthorn, J. T.; Birrell, J. A.; DeBeer, S. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5005. (b) Kang, W.; Lee, C. C.; Jasiewicz, A. J.; Ribbe, M. W.; Hu, Y. *Science* **2020**, *368*, 1381.
- [3] (a) Coric, I.; Mercado, B. Q.; Bill, E.; Vinyard, D. J.; Holland, P. L. *Nature* **2015**, *526*, 96. (b) Creutz, S. E.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7310. (c) Le, L. N. V.; Bailey, G. A.; Scott, A. G.; Agapie, T. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2021**, *118*, e2109241118. (d) McSkimming, A.; Suess, D. L. M. *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 666. (e) Zhang, Y.; Zhao, J.; Yang, D.; Wang, B.; Zhou, Y.; Wang, J.; Chen, H.; Mei, T.; Ye, S.; Qu, J. *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 46. (f) Ouyang, Z.; Cheng, J.; Li, L.; Bao, X.; Deng, L. *Chem. -Eur. J.* **2016**, *22*, 14162. (g) Fan, Y.; Cheng, J.; Gao, Y.; Shi, M.; Deng, L. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 445 (in Chinese). (凡一明, 程骏, 高亚飞, 施敏, 邓亮, 化学学报, **2018**, *76*, 445.)
- [4] (a) Beinert, H.; Holm, R. H.; Munck, E. *Science* **1997**, *277*, 653. (b) Venkateswara Rao, P.; Holm, R. H. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 527; (c) Lee, S. C.; Lo, W.; Holm, R. H. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3579.
- [5] Buijse, M. A.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 4129.
- [6] Li, Y.; Rauchfuss, T. B. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7043.
- [7] Ellison, J. J.; Ruhlandt-Senge, K.; Power, P. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1178.
- [8] Ouyang, Z.; Du, J.; Wang, L.; Kneebone, J. L.; Neidig, M. L.; Deng, L. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8808.
- [9] Bedford, R. B.; Brenner, P. B.; Carter, E.; Clifton, J.; Cogswell, P. M.; Gower, N. J.; Haddow, M. F.; Harvey, J. N.; Kehl, J. A.; Murphy, D. M.; Neeve, E. C.; Neidig, M. L.; Nunn, J.; Snyder, B. E. R.; Taylor, J. *Organometallics* **2014**, *33*, 5767.
- [10] Mock, M. T.; Popescu, C. V.; Yap, G. P.; Dougherty, W. G.; Riordan, C. G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1889.
- [11] Rodriguez, M. M.; Stubbert, B. D.; Scarborough, C. C.; Brennessel, W. W.; Bill, E.; Holland, P. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8247.
- [12] (a) Tanabe, Y.; Nishibayashi, Y. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *389*, 73. (b) Yin, J.; Li, J.; Wang, G.; Yin, Z.; Zhang, W.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4241. (c) Zhong, M.; Cui, X.; Wu, B.; Wang, G.; Zhang, W.; Wei, J.; Zhao, L.; Xi, Z. *CCS Chem.* **2022**, *4*, 532.
- [13] Ferreira, R. B.; Cook, B. J.; Knight, B. J.; Catalano, V. J.; Garcia-Serres, R.; Murray, L. J. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7208.
- [14] Liang, Q.; DeMuth, J. C.; Radovic, A.; Wolford, N. J.; Neidig, M. L.; Song, D. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 13811.

(Cheng, B.)