

N[^]C[^]N 型 Pt(II)配合物与大环主体葫芦[10]脲的识别及发光性质研究

朱诗敏 黄鑫 韩颢 刘思敏*

(武汉科技大学 化学与化工学院 武汉 430081)

摘要 由于过渡金属配合物具有独特的光物理化学性质而被广泛研究. 其中 Pt(II)配合物发生组装时会因 Pt(II)-Pt(II)之间的距离不同而显示不同的荧光特性, 而主客体相互作用可以影响发光小分子的排列及组装. 为进一步探究主客体相互作用对 Pt(II)配合物发光性能的影响, 设计合成了不同取代的 N[^]C[^]N 型 Pt(II)配合物, 研究了大环主体葫芦[10]脲(CB[10])对这类配合物的识别作用及包含物的光谱性质. 核磁共振氢谱和质谱证明 CB[10]可与配合物以 1:2 的比例结合. 紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱分析表明主客体作用对该类金属配合物光谱性质有较大影响, 所形成的主客体包含物的磷光寿命及量子产率都有不同程度的变化. 研究结果表明, CB[10]可通过包结两个 Pt(II)配合物分子, 拉近铂原子之间的距离, 增强该类配合物在水相中的 Pt(II)···Pt(II)相互作用和 π - π 相互作用, 实现水相中的长寿命磷光发射. 同时, 主客体作用对这类金属配合物的力致变色性质也有一定的影响.

关键词 金属配合物; N[^]C[^]N 配体; Pt(II)-Pt(II)相互作用; 主客体相互作用; 葫芦[10]脲

Recognition and Luminescence Properties of N[^]C[^]N Pt(II) Complexes with Macrocyclic Host Cucurbit[10]uril

Zhu, Shimin Huang, Xin Han, Xie Liu, Simin*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract Transition metal complexes have been widely studied due to their unique photophysical and chemical properties. In order to further explore the influence of host-guest interaction on luminescent property of Pt complexes, three different substituted water-soluble Pt complexes were designed and synthesized. Cucurbit[10]uril (CB[10]), with the largest cavity among the cucurbit[n]uril family, was selected as the host molecule. The ¹H NMR titration experiments proved CB[10] binded three guests with 1:2 stoichiometry, and the 1,3-di(2-pyridyl)benzene (N[^]C[^]N) ligand part on the guest molecule was encapsulated antiparallelly in the cavity of CB[10] in a head-to-tail manner. Mass spectrometry characterization further proved the binding between host and guest with 1:2 stoichiometry. The low-energy absorption peaks of N[^]C[^]N Pt(II) complexes at >400 nm attributed to metal-metal-to-ligand charge transfer (MMLCT) were enhanced upon binding with CB[10]. Compared to free [2,6-di(2-pyridinyl)phenyl][3-(trimethylammonio)-1-propyn-1-yl]platinum(II) chloride (**Pt-1**), the ³IL emission intensity of its complex with CB[10] was enhanced dominantly. The [methyl 3,5-di(2-pyridyl)benzoato][3-(trimethylammonio)-1-propyn-1-yl]platinum(II) chloride (**Pt-2**) showed visible red phosphorescence emission at 648 nm which was attributed to ³MMLCT in aqueous solution. Interestingly, binding with CB[10] led to a red-shift to 667 nm, which was closer to near-infrared emission. Besides, the phosphorescence lifetime is enhanced by 1.5 times (14.64 to 23.74 μ s), and the quantum yield is enhanced by 15.6 times (2.7% to 42%) upon the host-guest complexation. The luminescent property of [4-methoxy-2,6-di(2-pyridinyl)phenyl][3-(trimethylammonio)-1-propyn-1-yl]platinum(II) chloride (**Pt-3**) was similar to that of **Pt-2**. Further research on the luminescence changes of Pt complexes before and after grinding in solid state indicated that the host-guest complex showed bigger red-shift of emission wavelength than free guest. The above results showed that the host-guest interactions based on CB[10] could shorten the distance between the platinum atoms of the two included guest molecules, thus enhancing metal-metal interaction and π - π interaction of the host-guest complexes.

Keywords metal complex; N[^]C[^]N ligand; Pt(II)-Pt(II) interaction; host-guest interaction; cucurbit[10]uril

1 引言

近年来, 过渡金属配合物因其表现出强磷光的发射而引起越来越多研究者的兴趣^[1]. 其中, d⁸ 平面铂(II)配合物由于易形成 Pt-Pt 相互作用和 π - π 堆积作用被广泛

研究和报道^[2]. 当两个分子的铂原子之间的距离小于金属原子两倍范德华半径之和时, 将会产生 Pt-Pt 相互作用, 使光谱发生显著的红移, 这种光谱的红移来源于金属-金属相互作用到配体的电荷转移跃迁(MMLCT)^[3]. 当分子被激发时, 由于铂的重原子效应^[4]增强了自旋轨

* E-mail: liusimin@wust.edu.cn

Received February 20, 2022; published March 31, 2022.

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

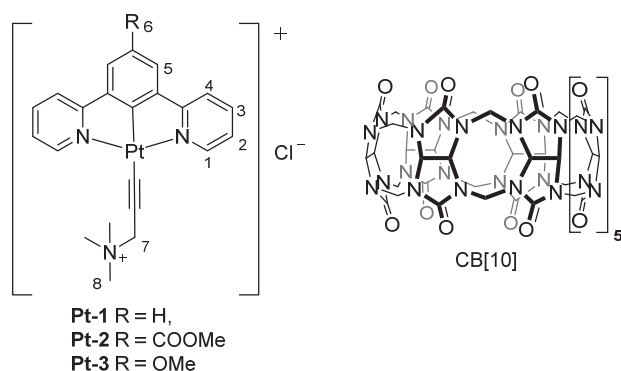
Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21871216, 21901194).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21871216, 21901194)资助.

道耦合^[5]使单线态系间窜越到三线态的速率增加^[6], 而三线态的能量相对较低, 从而使配合物具有较大的斯托克斯位移^[7]; 且三线态跃迁到基态为禁阻过程, 致使辐射速率下降并显著地提高了发光寿命, 使其具有磷光特征的发射. 因此, 平面铂(II)配合物在光催化^[8]、生物成像^[9]以及光动力治疗^[10]等领域受到广泛的应用.

受分子溶解性、分子稳定性及分子间低结合常数的影响, 早期已报道的铂(II)配合物组装体系多聚焦于固态下的光物理化学性质^[11]. 三联吡啶铂(II)配合物^[12]为报道最多的含铂组装体系之一, 因为其较大的平面结构能提供额外的组装驱动力(π - π 堆积相互作用), 同时刚性的三齿配体可以为铂(II)配合物提供额外的稳定性. 在 2001 年, Yam 课题组^[12a]合成了一种稳定可溶的三联吡啶铂配合物, 实现了在溶液相中的 Pt-Pt 相互作用. 并在之后的研究中对三联吡啶铂配合物进行修饰, 证明了 Pt-Pt 相互作用对组装起到了重要作用^[13]. 然而, 由于三联吡啶铂(II)配合物非辐射 d-d 态的存在, 其在溶液中的荧光发射强度较弱. 而采用苯基联吡啶或者双吡啶苯基配体来代替三联吡啶是一种有效的改善策略, 这是由于环金属化碳的强配体场可以提高 d-d 态的能量, 降低失活作用^[2a,14].

研究表明, 超分子策略可用于染料分子的发光行为调控^[15]. 葫芦[10]脲(CB[10])作为大环主体分子可与大尺寸水溶性阳离子物种形成包合物, 并影响阳离子物种的物理化学性质^[16]. CB[10]也可通过多种非共价相互作用与金属配合物结合^[17]. Liu 等近年来研究了通过 CB[10]的疏水性大空腔包结两个 N⁺N⁺N 型^[18]以及 N⁺N⁺C 型^[19] Pt(II)配合物来增强水相中的金属-金属相互作用, 本工作设计合成了含不同取代基的水溶性双吡啶苯基炔基铂配合物(Scheme 1), 通过考察其与 CB[10]的识别作用, 探究了主客体作用对其光物理化学性质的影响.



图式 1 配合物 Pt-1, Pt-2, Pt-3 和 CB[10]的结构

Scheme 1 Chemical structures of host and guest molecules

2 结果与讨论

2.1 Pt 配合物的合成与识别

设计合成了不同取代的 N⁺C⁺N 型(1,3-二(吡啶-2-基))

苯)型水溶性的 Pt(II)配合物 Pt-1~Pt-3(支持信息, 图 S1). 不同取代的 N⁺C⁺N 型中性配合物参考已报道的方法合成^[20]. 吸电子基团(COOMe)的引入使 Pt-2 的 N⁺C⁺N 配体更加稳定且易于合成; 给电子基团(OMe)的引入会影响 Pt-3 配合物的基态以及激发态, 使其光物理化学性质发生变化^[20b]. 参考三联吡啶炔基铂的合成方法^[12a], 在氩气保护条件下, 不同取代的 N⁺C⁺N 型中性配合物与炔丙基三甲基氯化铵在甲醇溶液中室温反应 24 h 得到 Pt-1~Pt-3. 由于季铵盐基团和取代基的引入, 铂(II)配合物获得了良好的水溶性, 为与 CB[10]的识别提供基础(CB[10]完全不溶于水).

配制 1 mmol/L Pt-1~Pt-3 配合物水溶液, 少量多次加入 CB[10]至饱和, CB[10]溶解的现象表明了其与配合物的识别. ¹H NMR 研究结果(图 1)表明, 在 1 mmol/L 的浓度下, 自由客体 Pt-2 中归属于配体芳环上的质子氢信号表现为宽峰, 表明 Pt-2 在水中有一定的 π - π 堆积作用. 在客体过量的情况下, 仍能明显观察到游离客体的质子信号峰, 表明 Pt-2 与 CB[10]识别过程在核磁时间尺度上是慢交换. H₁ 和 H₅ 的质子氢信号向低场移动, 而 H_{2,4} 向高场移动, 表明双吡啶苯基团部分进入到了 CB[10]空腔. 通过对 Pt-2 与饱和 CB[10]核磁图谱中相应的质子氢信号积分(支持信息, 图 S2), 得到主客体结合比为 1 : 2. 且从 CB[10]的质子氢信号(未裂分)来看, Pt-2 在 CB[10]的空腔内以头对尾的反向平行方式排列. ESI-MS 质谱检测也验证了两者的形成了 1 : 2 的主客体包合物(支持信息, 图 S3). Pt-1, Pt-3 与 CB[10]的结合模式与 Pt-2 类似, 主客体结合比均为 1 : 2 (支持信息, 图 S4~S7).

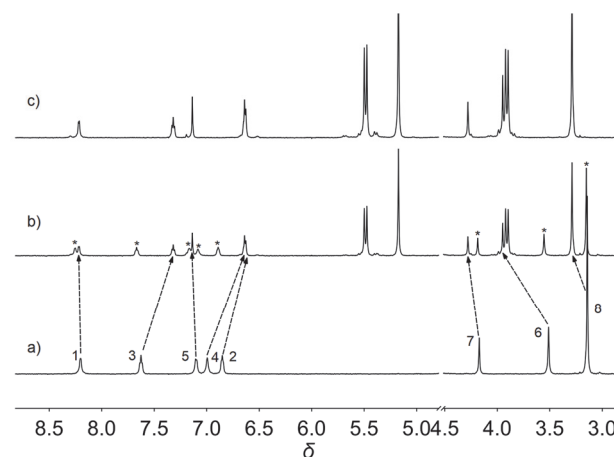


图 1 (a)自由客体 Pt-2、(b) $n(\text{Pt-2}) : n(\text{CB[10]}) = 4 : 1$ 和(c) $n(\text{Pt-2}) : n(\text{CB[10]}) = 2 : 1$ 的 ¹H NMR 图谱(600 MHz, D₂O) (b 图中自由客体质子信号用 * 标记)

Figure 1 ¹H NMR spectra (600 MHz, D₂O) of (a) free Pt-2, and guest Pt-2 with CB[10] at ratio of (b) 4 : 1 and (c) 2 : 1 (The free guest proton signal is marked with * in Figure 1b)

2.2 Pt 配合物的光物理性质

比较 Pt-2 在水和甲醇以及加入 CB[10]前后的紫外-可见吸收光谱(图 2), 水和甲醇溶液中位于 250~300 nm

及 320~375 nm 处的吸收峰, 分别归属为配体内电荷转移跃迁(IL)以及混合的配体和金属到配体电荷转移跃迁(IL-MLCT). 在加入饱和 CB[10]后, 发现对应的 IL 和 MLCT 吸收峰发生波长红移和强度降低; 400~420 nm 处低能量的吸收峰增强, 这与类似 Pt(II)配合物表现出的光谱变化一致^[18a,21]. 荧光发射光谱研究表明(图 3), **Pt-2** 在甲醇中位于 475~580 nm 处的发射带, 可归属于单体的 IL 和 MLCT 的发射^[22]; 而在水相中, 其归属于 IL 和 MLCT 的单体发射强度降低, 并在 650 nm 处出现一个新峰. **Pt-2** 浓度依赖的光谱研究表明, 随着浓度的升高 650 nm 处发射峰逐渐增强, 表明 **Pt-2** 在水中发生了自组装^[3], 650 nm 处的发射峰可归属于聚集体³MMLCT 的发射^[23](支持信息, 图 S8). 加入 CB[10]之后, 自由客体在 650 nm 处的发射强度显著增加且伴随着波长的红移(图 3), 这表明 CB[10]通过包结两个客体分子, 进一步拉近了两个铂原子之间的距离, 增强了 Pt-Pt 相互作用, 使归属于³MMLCT 的磷光增强.

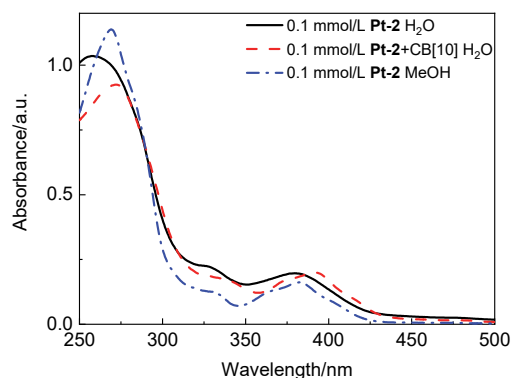


图 2 客体分子 **Pt-2** (0.1 mmol/L)在不同溶剂以及加入饱和 CB[10] (结合比为 1:2)前后的紫外吸收图谱(室温条件下)

Figure 2 UV-Vis spectra recorded for guest **Pt-2** (0.1 mmol/L) in different solvents and with excess CB[10] (host and guest with 1:2 stoichiometry, r.t.)

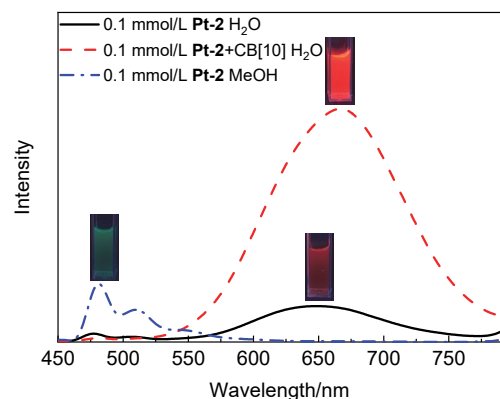


图 3 客体分子 **Pt-2** (0.1 mmol/L)在不同溶剂以及加入饱和 CB[10]前后的荧光发射图谱($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm, 室温条件下)

Figure 3 Fluorescence spectra recorded for guest **Pt-2** (0.1 mmol/L) in different solvents and with excess CB[10] ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm, r.t.)

配体取代基的不同, 会使配合物的光物理化学性质发生改变^[24]. **Pt-1** 与 **Pt-2** 相比, 紫外-可见吸收光谱没有明显的变化(支持信息, 图 S9). 荧光发射光谱表明, 在加入 CB[10]后, 配合物仅表现出强度的增加, 其发射波长并未改变(支持信息, 图 S10), 这可能是由于酯基的缺失使得主客体结合不强(通过核磁滴定图谱初步判断), 导致包合物的 Pt-Pt 相互作用的增强相对不明显, 因此展示出以³IL 为主导特征发射. 相较于 **Pt-1**, **Pt-3** 配体的给电子能力更强, 对应的 IL 和 MLCT 的吸收峰向长波长方向移动(支持信息, 图 S11)^[20a]. 在加入 CB[10]后, 对应的 MMLCT 吸收带出现在 450~480 nm. 其荧光发射光谱的整体发射强度增强且波长出现红移, 表现为³MMLCT 主导的特征发射(支持信息, 图 S12). 这可归因于 CB[10]包结两个客体后, 为其提供了一个疏水且刚性的环境, 抑制了非辐射衰减, 增强了磷光发射^[25].

以上测试表明, 通过改变 N⁺C⁻N⁺ 配体上的取代基可实现较宽的波长范围内的发光颜色的调控, 而大环主体 CB[10]的存在进一步显著增强该类化合物的磷光发光效果(图 4). 对具体的光物理结果进行分析(表 1)发现, 主客体包合物的磷光寿命相对自由客体都出现增强, 且均符合长寿命的特征(>5 μs). 由³MMLCT 主导发射的 **Pt-2** 主客体包合物的量子产率增强了 15.6 倍.

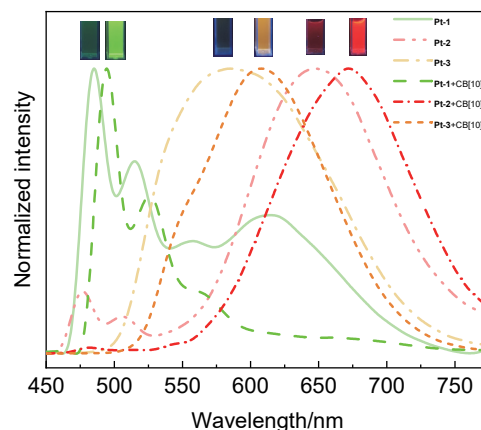


图 4 **Pt-1**~**Pt-3** 自由客体和主客体包合物(结合比为 1:2)的归一化发射光谱(浓度均为 0.1 mmol/L, $\lambda_{\text{ex}}=400$ nm, 室温条件下)

Figure 4 Normalized emission spectrum of guests **Pt-1**~**Pt-3** and host-guest complexes (host and guest with 1:2 stoichiometry, $c=0.1$ mmol/L, $\lambda_{\text{ex}}=400$ nm, r.t.)

表 1 客体及主客体包合物溶液中的磷光寿命与量子产率

Table 1 Phosphorescence lifetimes and quantum yields of guest and host-guest complexes in solution

Complex	$\lambda_{\text{max}}^a/\text{nm}$	$\tau_0/\mu\text{s}$	$\phi_{\text{em}}/\%$
Pt-1	485	13.01	2.2
Pt-1 +CB[10]	495	20.89	16.6
Pt-2	648	14.64	2.7
Pt-2 +CB[10]	667	23.74	42.0
Pt-3	585	19.78	1.9
Pt-3 +CB[10]	608	22.59	5.3

^a $c=0.1$ mmol/L, $\lambda_{\text{ex}}=400$ nm, r.t.

研究表明,主客体相互作用会对有机共轭小分子的力致变色性质产生影响^[26].且对于 $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ 型铂配合物,已有许多文献报道其具有力致变色的性质^[27].本工作初步探究了机械研磨对 **Pt-2** 以及 **Pt-2** 与 CB[10] 所形成的包合物的发光性能影响(图5).固态下,主客体包合物与自由客体 **Pt-2** 的发射峰在同一位置,归属于 $^3\text{MMLCT}$ 的特征发射,研磨后 **Pt-2** 的发射峰红移了 15 nm,而包合物研磨后的发射峰红移了 23 nm.在 CB[10] 的存在下机械力研磨使配合物的波长红移更加明显,可能是机械力刺激与主客体相互作用协同促进了 π - π 堆积和 Pt-Pt 相互作用的增强.**Pt-1** 与 **Pt-3** 及其包合物在机械力刺激下的发射光谱也有类似的变化(支持信息,图 S13, S14).

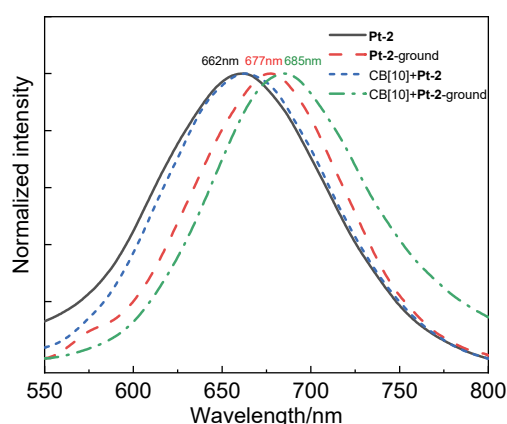


图5 研磨前后客体 **Pt-2** 以及主客体包合物的归一化荧光光谱($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm, 室温条件下)

Figure 5 Normalized fluorescence spectra of guest **Pt-2** and host-guest complexes before and after grinding ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm, r.t.)

3 结论

设计合成了 $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ 配体不同取代的 Pt(II)配合物,研究了配合物与 CB[10] 识别前后的光物理性质的变化.

配合物在水中均有不同程度的自组装,通过改变配体的取代基实现了其宽波长范围的不同发光,尤其是酯基的引入使该类配合物以 $^3\text{MMLCT}$ 为主导发射,并向近红外发射靠近.核磁共振氢谱和质谱表明了 CB[10] 与配合物均以 1:2 的比例结合.紫外-可见吸收光谱及荧光发射光谱研究表明金属配合物与 CB[10] 识别前后光谱性质有较大变化, CB[10] 的引入增强了配合物在水相中的 Pt-Pt 相互作用和 π - π 堆积相互作用,实现了水相中的长寿命磷光发射.这种主客体相互作用增强 Pt-Pt 相互作用在固相下也依然存在.本研究表明,通过对配体进行修饰可以实现配合物的近红外发射,超分子主客体作用可进一步稳定且增强其 $^3\text{MMLCT}$, 为该类化合物在生物成像以及光动力治疗等领域的应用提供了新思路.

4 实验部分

4.1 仪器与试剂

Agilent 600 核磁共振波谱仪,氘代试剂为 D_2O . SHIMADZU UV-3600 紫外仪器, PerkinElmer LS-55 荧光仪器, Spectrofluorometer FS5 荧光仪器.所用甲醇、乙腈、乙醚和丙酮都为市售分析纯试剂.

4.2 配合物的合成

预先将化合物 $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_3]\text{Cl}$ (58 mg, 0.43 mmol) 和 KOH (24 mg, 0.43 mmol) 在 10 mL 甲醇中反应 45 min 后,将化合物 $[\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}]$ (100 mg, 0.22 mmol) 以及 5 mg 的 CuI 加入其中,室温氩气条件下反应 24 h.反应开始时溶液颜色逐渐变深变浑浊,反应结束后离心后取上清液,加入 100 mL 乙醚,有亮黄色沉淀析出,用乙醚丙酮洗涤,真空干燥.得到浅黄色固体产物 **Pt-1** (60 mg, 产率 47%). m.p. > 320 °C; ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.11 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 8.19 (td, $J = 7.8, 1.7$ Hz, 2H), 8.09 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.77 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.52~7.38 (m, 2H), 7.24 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 4.33 (s, 2H), 3.15 (s, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, Methanol- d_4) δ : 176.49, 169.57, 154.31, 143.10, 140.09, 139.42, 123.80, 123.53, 123.46, 120.57, 119.74, 59.53, 51.34; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{Pt} [\text{M}-\text{Cl}]^-$ 523.1451, found 523.1461.

配合物 **Pt-2** 和 **Pt-3** 以相同的方法合成.

Pt-2: 深黄色固体, 产率 68%. m.p. > 320 °C; ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.16 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 8.34 (s, 2H), 8.30 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.26~8.20 (m, 2H), 7.52 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 4.37 (s, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.16 (s, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, Methanol- d_4) δ : 183.83, 167.80, 167.23, 153.88, 142.35, 139.66, 138.71, 124.30, 124.27, 123.54, 119.99, 94.79, 61.09, 51.13; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{Pt} [\text{M}-\text{Cl}]^-$ 581.1511, found 581.1511.

Pt-3: 深黄色固体, 产率 57%. m.p. > 320 °C. ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.08 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H), 8.23~8.14 (m, 2H), 8.11 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.49 (s, 2H), 7.46~7.40 (m, 2H), 4.31 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.15 (s, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, Methanol- d_4) δ : 169.28, 157.87, 154.17, 143.49, 140.25, 139.22, 123.57, 119.90, 110.34, 59.83, 55.01, 51.13; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{Pt} [\text{M}-\text{Cl}]^+$ 553.1556, found 553.1561.

4.3 主客体包合物样品的配制及测定

向 1 mmol/L 的客体溶液(D_2O 或者纯水)中加入稍过量的 CB[10], 超声离心后取上清液稀释到一定浓度用于核磁共振、质谱和紫外及荧光光谱的测定.固体样品通过配制饱和溶液后冷冻干燥制备.

References

- [1] (a) Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 424. (b) Lai, P.-N.; Brysacz, C. H.; Alam, M. K.; Ayoub, N. A.; Gray, T. G.; Bao, J.; Teets, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10198.
- [2] (a) Mauro, M.; Aliprandi, A.; Septiadi, D.; Kehr, N. S.; De Cola, L. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4144. (b) Chan, A. K.-W.; Ng, M.; Wong, Y.-C.; Chan, M.-Y.; Wong, W.-T.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10750. (c) Lin, J.; Zou, C.; Zhang, X.; Gao, Q.; Suo, S.; Zhuo, Q.; Chang, X.; Xie, M.; Lu, W. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 10417. (d) Allampally, N. K.; Bredol, M.; Strassert, C. A.; De Cola, L. *Chem.-Eur. J.* **2014**, *20*, 16863.
- [3] Li, K.; Ming Tong, G. S.; Wan, Q.; Cheng, G.; Tong, W.-Y.; Ang, W.-H.; Kwong, W.-L.; Che, C.-M. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1653.
- [4] Chow, P.-K.; To, W.-P.; Low, K.-H.; Che, C.-M. *Chem.-Asian J.* **2014**, *9*, 534.
- [5] Wang, D.; Chen, Y.; Liu, X.; Bian, J.; Yin, X.; Teng, M.; Rong, M.; Wang, Z. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2021**, *37*, 33 (in Chinese). (王登强, 陈宇, 刘小庆, 卞健健, 尹新颖, 滕明瑜, 戎梅竹, 汪正良, 无机化学学报, **2021**, *37*, 33.)
- [6] Xu, G.; Li, J.; Chen, Z. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 667 (in Chinese). (徐广涛, 李佳, 陈忠宁, 化学学报, **2014**, *72*, 667.)
- [7] Zhang, S.; Wang, S.; Zhou, X.; Zhang, H.; Shao, S.; Li, C. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 841 (in Chinese). (张首才, 王嵩, 周欣, 张红星, 邵琛, 李传碧, 化学学报, **2008**, *66*, 841.)
- [8] (a) Sun, C.-Y.; To, W.-P.; Hung, F.-F.; Wang, X.-L.; Su, Z.-M.; Che, C.-M. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2357. (b) Li, Z.; Han, Y.; Gao, Z.; Wang, F. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4676.
- [9] (a) Baggaley, E.; Botchway, S. W.; Haycock, J. W.; Morris, H.; Sazanovich, I. V.; Williams, J. A. G.; Weinstein, J. A. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 879. (b) Ouyang, C.; Li, Y.; Rees, T. W.; Liao, X.; Jia, J.; Chen, Y.; Zhang, X.; Ji, L.; Chao, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 4150. (c) Law, A. S.-Y.; Lee, L. C.-C.; Lo, K. K.-W.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5396.
- [10] (a) Scoditti, S.; Dabbish, E.; Russo, N.; Mazzone, G.; Sicilia, E. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 10350. (b) Ramu, V.; Gautam, S.; Garai, A.; Kondaiah, P.; Chakravarty, A. R. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1717.
- [11] (a) Summa, G. M.; Scott, B. A. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1079. (b) Yip, H.-K.; Cheng, L.-K.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2933.
- [12] (a) Yam, V. W.-W.; Tang, R. P.-L.; Wong, K. M.-C.; Cheung, K.-K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4476. (b) Du, P.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7726. (c) Yang, Z.; Tian, Y.; Li, Z.; Ao, L.; Gao, Z.; Wang, F. *Acta Polym. Sin.* **2017**, *48*, 121 (in Chinese). (杨支帅, 田玉奎, 李子健, 敖雷, 高宗春, 汪峰, 高分子学报, **2017**, *48*, 121.)
- [13] (a) Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506. (b) Yam, V. W.-W.; Chan, K. H.-Y.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N. *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 4535.
- [14] Williams, J. A. G. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1783.
- [15] (a) Hu, S.-J.; Guo, X.-Q.; Zhou, L.-P.; Yan, D.-N.; Cheng, P.-M.; Cai, L.-X.; Li, X.-Z.; Sun, Q.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 4244. (b) Gemen, J.; Ahrens, J.; Shimon, L. J. W.; Klajn, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17721. (c) Benson, C. R.; Kacenauskaitė, L.; Van-Denburgh, K. L.; Zhao, W.; Qiao, B.; Sadhukhan, T.; Pink, M.; Chen, J.; Borgi, S.; Chen, C.-H.; Davis, B. J.; Simon, Y. C.; Raghavachari, K.; Laursen, B. W.; Flood, A. H. *Chem* **2020**, *6*, 1978.
- [16] (a) Liu, S.; Zavalij, P. Y.; Isaacs, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16798. (b) Yang, X.; Liu, F.; Zhao, Z.; Liang, F.; Zhang, H.; Liu, S. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 1560. (c) Tian, X.; Zuo, M.; Niu, P.; Wang, K.; Hu, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1823 (in Chinese). (田雪琪, 左旻璜, 牛蓬勃, 王开亚, 胡晓玉, 有机化学, **2020**, *40*, 1823.)
- [17] (a) Anis-Ul-Haque, K. M.; Woodward, C. E.; Day, A. I.; Wallace, L. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 3942. (b) Luis, E. T.; Day, A. I.; König, B.; Beves, J. E. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 9135. (c) Zhang, Y.; Liu, M.; Karatchevtseva, I.; Price, J. R.; Tao, Z.; Wei, G. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 18208.
- [18] (a) Kuang, S.; Hu, Z.; Zhang, H.; Zhang, X.; Liang, F.; Zhao, Z.; Liu, S. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2169. (b) Deng, Y.; Yin, H.; Zhao, Z.; Wang, R.; Liu, S. *Supramol. Chem.* **2018**, *30*, 706.
- [19] Hu, Z.; Sun, D.; Han, X.; Liu, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1361 (in Chinese). (胡智雄, 孙冬冬, 韩颢, 刘思敏, 有机化学, **2020**, *40*, 1361.)
- [20] (a) Chen, Y.; Li, K.; Lu, W.; Chui, S. S.-Y.; Ma, C.-W.; Che, C.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9909. (b) Williams, J. A. G.; Beeby, A.; Davies, E. S.; Weinstein, J. A.; Wilson, C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8609. (c) Cárdenas, D. J.; Echavarren, A. M.; Ramírez de Arellano, M. C. *Organometallics* **1999**, *18*, 3337. (d) Wang, Z.; Turner, E.; Mahoney, V.; Madakuni, S.; Groy, T.; Li, J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11276.
- [21] Wan, Q.; Xiao, X.-S.; To, W.-P.; Lu, W.; Chen, Y.; Low, K.-H.; Che, C.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 17189.
- [22] (a) Chen, Y.; Lu, W.; Che, C.-M. *Organometallics* **2013**, *32*, 350. (b) Ai, Y.; Chan, M. H.-Y.; Chan, A. K.-W.; Ng, M.; Li, Y.; Yam, V. W.-W. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**, *116*, 13856.
- [23] Li, B.; Li, Y.; Chan, M. H.-Y.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 21676.
- [24] Xie, M.; Lu, W. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1275.
- [25] Zhu, S.; Hu, J.; Zhai, S.; Wang, Y.; Xu, Z.; Liu, R.; Zhu, H. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 4677.
- [26] Han, X.; Sun, D.; Tang, S.; Wu, Y.; Wang, L.; Zhang, X.; Liu, S. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 17307.
- [27] (a) Kozhevnikov, V. N.; Donnio, B.; Bruce, D. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6286. (b) Choi, S. J.; Kuwabara, J.; Nishimura, Y.; Arai, T.; Kanbara, T. *Chem. Lett.* **2011**, *41*, 65. (c) Abe, T.; Itakura, T.; Ikeda, N.; Shinozaki, K. *Dalton Trans.* **2009**, 711. (d) Zhang, X.-P.; Mei, J.-F.; Lai, J.-C.; Li, C.-H.; You, X.-Z. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2350.

(Zhao, C.)