

三核过渡金属配合物在催化反应中的研究进展

马雪璐^{*,a,b} 李蒙^a 雷鸣^{*,c}

(^a 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院 北京 100083)

(^b 闽江学院 福建省海洋传感功能材料重点实验室 福州 350108)

(^c 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室 计算化学研究所 化学学院 北京 100029)

摘要 多核过渡金属配合物作为一类广泛应用的均相催化剂,其设计灵感往往来自天然酶的多金属活性位点所发挥的重要作用。目前,三核金属配合物作为活化小分子的多金属催化剂受到了广泛的关注。为深入理解三核过渡金属配合物在催化反应中作用特点,对近年报道的代表性三核过渡金属配合物按金属中心进行分类,并对配体环境形成特点及催化应用进行综述。从金属中心出发,讨论了三核过渡金属配合物的几何结构和电子特征;从配体环境出发,总结了关联三个独立的金属位点的配位环境特征;在催化应用方面,重点综述了三核过渡金属配合物在涉及特定化学键活化反应的催化作用机制,最后对三核过渡金属配合物的催化应用前景进行展望。

关键词 三核过渡金属配合物;均相催化;化学键活化;协同作用

Trinuclear Transition Metal Complexes in Catalytic Reactions

Ma, Xuelu^{*,a,b} Li, Meng^a Lei, Ming^{*,c}

(^a School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083)

(^b Fujian Key Laboratory of Functional Marine Sensing Materials, Minjiang University, Fuzhou 350108)

(^c State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Institute of Computational Chemistry, College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Polynuclear transition metal complexes are widely used as homogeneous catalysts, and the polymetallic active sites of enzymes also play an important role in the mechanism of biochemical reactions under ambient conditions. As the efficient polymetallic catalysts for the activation of small molecules, trinuclear metal complexes have been attracted extensive attention. In order to understand the role of trinuclear transition metal complexes in catalytic reactions, we have classified the trinuclear transition metal complexes according to metal centers, and summarized the characteristics of their ligands, as well as their catalytic applications. Based on the metal centers, the geometric structure and electronic characteristics of the complexes are discussed. Based on the peripheral ligands, the characteristics of the coordination environment, which enable the aggregation of three independent metal sites, are highlighted. In terms of catalytic applications of trinuclear transition metal complexes, the catalytic mechanisms involving specific chemical bonds activation are focused on. Finally, we outlook the crucial potential application in this emerging field.

Keywords trinuclear transition metal complexes; homogeneous catalysis; chemical bond activation; synergy mechanism

1 引言

发展新型过渡金属配合物并探索其在催化反应中的作用具有重要科学意义以及广阔的应用价值。在自然界的温和条件下,多中心协同作用是酶的普遍反应模式,且金属中心以协同方式与底物相互作用实现有效的催化活性,例如,膜蛋白微粒甲烷单加氧酶(Particulate methane monooxygenase, pMMO)可将细菌中的甲烷氧化为甲醇,其活性位点由三核铜 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ 簇组成^[1-3]。因此,模拟酶的多活性位点可以为设计具有潜在应用的

高效催化剂提供思路。

近年来,三核过渡金属配合物作为一类重要的、具有多活性位点的均相催化剂受到了广泛的关注^[4-7]。相比于单核过渡金属配合物,三核过渡金属配合物在催化反应性方面体现出独特的作用特点,其原因可归纳为以下几个方面:(1)三核过渡金属配合物中每种过渡金属可具有独特的活化底物功能;(2)三核过渡金属之间可通过成断键来调节电子存储能力,从而调控反应活性;(3)三核过渡金属配合物中的“辅助”过渡金属可以调节“活性”过渡金属的局部电荷以及局部自旋环境,从而导致

* E-mail: maxl@cumtb.edu.cn; leim@mail.buct.edu.cn

Received October 11, 2022; published December 5, 2022.

Project supported by Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2022YQHH01), the Open Project Program of Fujian Key Laboratory of Functional Marine Sensing Materials (No. MJUKF-FMSM202202) and National Natural Science Foundation of China (No. 21902182).

项目受中央高校基本科研业务费(No. 2022YQHH01)、福建省海洋传感功能材料重点实验室(闽江学院)开放课题(No. MJUKF-FMSM202202)和国家自然科学基金(No. 21902182)资助。

底物亲和性和催化作用的改变。

随着现代合成及表征技术的发展,三核过渡金属配合物体系及其催化功能化作用日渐丰富。为深入理解三核过渡金属配合物在催化反应中作用特点,我们将从三核过渡金属配合物的金属中心分类、配体环境形成特点及催化应用这三方面进行综述,重点介绍三核过渡金属配合物的几何结构和电子特征,评述其在分子活化催化反应中的微观作用机制。最后,对三核过渡金属配合物的设计要点以及催化应用前景进行展望。

2 三核过渡金属配合物按金属中心的分类

在设计合成三核金属配合物的过程中,如何使三个独立的金属位点结合于同一配合物中是面对的首要挑战。获得具有独特结构和特异性,并能够活化小分子的有效催化剂是开发三核金属配合物的主要动机。根据金属中心的类型、配体骨架的类型、对称性特征等,三核金属配合物有不同的分类方式。本综述中,根据金属中心的类型,三核金属配合物可以分为同核金属三中心配合物和异核金属三中心配合物两大类。

2.1 同核金属三中心配合物

2.1.1 第 III 副族~第 VII 副族同核金属三中心配合物

2013 年,侯召民课题组^[8]报道了三核钛金属氢化物 $\{[(C_5Me_4SiMe_3)Ti]_3(\mu_3-H)(\mu_2-H)_6\}$ ($Cp' = C_5Me_4SiMe_3$) (结构 1, 如图 1 所示)与双氮的反应,该反应在环境温度和压力下引发了双氮的裂解和部分氢化。三核钛金属氢化物 1 中有一个 μ_3-H 配体和 6 个 μ_2-H 配体,每个钛原子有一个 $C_5Me_4SiMe_3$ 配体配位。三个钛原子中一个处于+IV 氧化态,两个钛原子处于+III 氧化态。此外,三个 Ti—Ti 原子的间距没有显著的差异,其平均值为 0.265 nm。随后,该课题组的研究证明了 1 在温和条件下对惰性分子如苯^[9]、吡啶和喹啉^[10]、以及 CO^[11]的活

化转化表现出较高的反应活性。

2012 年, Maass 等^[12]报道了三核钒(IV)配合物 $(V_3(\mu_3-O)O_2)(\mu_2-O_2P(CH_2C_6H_5)_2)_6(H_2O)$ 和 $(V_3(\mu_3-O)O_2)(\mu_2-O_2P(CH_2C_6H_5)_2)_6(py)$ (py = 吡啶)的制备和结构表征(结构 2)。该配合物的三个钒原子以锐角等腰三角形的形式排列,中心氧原子与顶角中心的钒原子 V^a 多重键合,与另外两个钒原子相互作用较弱。在超低温下的磁化测量证实钒中心之间存在非常弱的磁相互作用。

在三核铬配合物的研究中,2016 年, Qi 等^[13]合成了一种三核铬(III)配合物 $[Cr_3O(HCO_2)_6(CH_3OH)_3]NO_3 \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ (结构 3)。其中,三个铬(III)被中心的一个氧原子桥接, $HCOO^-$ 阴离子作为双齿配体,桥接两个铬(III)。整体结构为以氧原子为中心的等边三角形,外部结构为笼形,三个铬(III)原子被六个均匀分布的 $O-C-O$ 结构包围。磁化率测定表明,铬(III)之间存在较强的反铁磁相互作用, $S = 1/2$ 基态显示出自旋受阻行为。2020 年,侯召民课题组^[14]报道了由 $C_5Me_4SiMe_3$ 作配体的三核铬多元氢化配合物 $[(Cp'Cr)_3(\mu_3-H)(\mu-H)_3]$ ($Cp' = C_5Me_4SiMe_3$) (结构 4)的合成以及该配合物对 N_2 的活化。2021 年, Kurogi 等^[15]报道了第一个三核铬(III)氯碳炔配合物 $[CrCl(THF)_2]_3(\mu_3-CCl)(\mu-Cl)_3$ (结构 5)的合成和结构表征。5 的晶体结构中三个铬中心由氯碳炔基配体桥接的三核骨架所支撑,其中, μ_3 -氯碳炔基配体位于具有 $Cr-C$ 单键(0.203 nm)的结晶三重轴上,其中每个铬(III)中心都是 d^3 构型,且没有金属—金属键的存在。该氯碳炔配合物与醛反应可生成氯代烯丙醇和末端炔烃。

在三核钼配合物的研究中,2020 年, Guillaumon 等^[16]发现了在相对温和的条件下, $[Mo_3S_4Cl_3(dmen)_3]^+$ ($dmen = N,N'$ -二甲基乙二胺) (结构 6)立方簇合物能够高效地催化偶氮苯还原成苯胺。

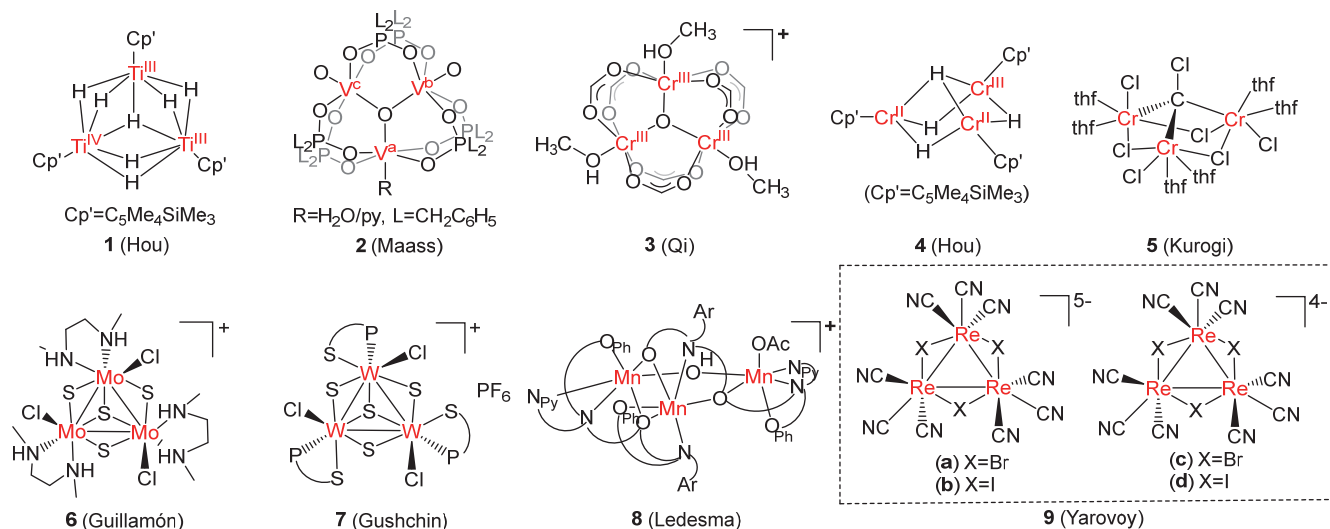


图 1 第 III 副族~第 VII 副族同核金属三中心配合物

Figure 1 Homometallic trinuclear complexes of IIIB~VIIB group transition metals

在三核钨配合物的研究中, 2020 年, Gushchin 等^[17]合成了新型双功能膦硫醚簇合物 $\{W_3S_4\}$ (结构 7), 其中膦酸硫酯作为配体, 通过磷和硫原子与钨原子双齿配位, 每个钨原子都存在于一个扭曲的八面体环境中。

在三核锰配合物的研究中, 2014 年, Ledesma 等^[18]制备并表征了三核 Mn^{III} 配合物 $[Mn_3L_2(\mu-OH)(OAc)]ClO_4$ ($L=1-[N-(2-吡啶基甲基), N-(2-羟基苄基)氨基]-3-[N'-(2-羟基苄基), N'-(4-X-苄基)氨基]丙-2-醇$) (结构 8)。三核锰配合物 8 中 Mn^{III} 具有反铁磁性。

在三核铼配合物的研究中, 2021 年, Yarovoy 等^[19]利用卤化铼(III) Re_3Br_9 和 Re_3I_9 与氰化钠水溶液的相互作用形成了第一个三核卤化物——氰化物铼簇配合物 $[\{Re_3X_3\}(CN)_9]^{5-}/[\{Re_3X_3\}(CN)_9]^{4-}$ ($X=Br$ 或 I) (结构 9)。其中, $Cs_4Na[\{Re_3Br_3\}(CN)_9]\cdot 25H_2O$ (结构 9a) 和 $Cs_4Na[\{Re_3I_3\}(CN)_9]\cdot 6H_2O$ (结构 9b) 为首个具有 Re_3^{7+} 三角形铼簇的金属配合物实例, 且 9a 和 9b 可与 H_2O_2 反应分别生成 $Cs_4[\{Re_3Br_3\}(CN)_9]\cdot 2H_2O\cdot 0.5CsCl$ (结构 9c) 和 $Cs_4[\{Re_3I_3\}(CN)_9]$ (结构 9d), 研究表明此过程 Re_3^{8+} 金属团簇的形式电荷保持不变。

2.1.2 第 VIII 族同核金属三中心配合物

在三核铁配合物的研究中, 2011 年, Holland 等^[20]采用铁- β -二酮亚胺(diketimate)片段和钾促进剂活化 N_2 , 形成了 $Fe_3(N)_2K$ (结构 10, 如图 2 所示) 配合物, 这意味着三个铁原子通过六电子还原协同破坏了 $N\equiv N$ 中稳定的三键。2012 年, Holland 等^[21]通过密度泛函理论(DFT)进一步研究了铁- β -二酮亚胺(diketimate)片段和钾促进剂之间的协同作用在 N_2 活化中的作用。

2020 年, Wang 等^[22]报道了一种用于水分解制氢可再生的助催化剂——三核铁氧配合物 $[Fe_3O(O_2CH)_6(H_2O)_3]Cl$ (结构 11)。配合物 11 的三核结构由中心氧共价连接, 在光生电子的分离和定向转移方面具有优势。2021 年, Till 等^[23]制备并表征了三种二价铁配合物——反式- $[FeBr_2(BINC)_2]$, $[Cp^*FeCl(BINC)]$ ($Cp^*=Me_5C_5$, $BINC=$ 双(2-异氰基苯基)苯基膦酸酯) 和 $[FeBr_2(CNAr_3NC)_2]$ ($CNAr_3NC=2,2''$ -二异氰酸酯-3,5,3'',5''-四甲基-1,1':3',1''-三苯基), 通过还原可得到二核和三核化合物。其中, 得到的三核铁配合物 $[Fe_3(BINC)_6]$ (结构 12) 具有与 $[Fe_3CO_{12}]$ 结构相当的三角形金属中心排列, 研究发现在溶液中 12 桥联和末端配位的异腈单元具有柔性。

在三核钌配合物的研究中, 2021 年, Hao 等^[24]设计并合成了一系列新型三核钌羰基配合物(结构 13)。所有新的钌配合物都通过光谱分析进行了表征。单晶 X 射线衍射确定了 a、d 和 f 呈现出相似的分子构型, 其中两个水杨醛亚胺配体分别与两个金属钌配位, 形成稳定的六元环。2021 年, Takao 等^[25]制备了带有 $[Cp^*Ru]$ (其中 $Cp^*= \eta^5-1,2,4-(Me_3C)_3C_5H_2$) 和 $[(\text{对-伞花烃})Ru]$ 片段的混合配体三核钌氢化物配合物 $[(Cp^*Ru)_2\{(\text{对-伞花$

烃) $Ru\}(\mu-H)_3(\mu_3-H)](a)$ 和 $[(Cp^*Ru)\{(\text{对-伞花烃})Ru\}_2-(\mu-H)_2(\mu_3-H)](b)$ (结构 14)。这两种三钌配合物, 14a 和 14b, 均可以与 $P(OMe)_3$ 反应, 得到相应的亚磷酸盐复合物。值得注意的是, 14a 和 14b 与 $P(OMe)_3$ 作用位点不同, 在 14a 中, $P(OMe)_3$ 和 $[Cp^*Ru]$ 的金属位点作用, 而在 14b 中则与 $[(\text{对-伞花烃})Ru]$ 的金属位点作用。

在三核钴配合物的研究中, 2021 年, Murray 课题组^[26]报道了三钴原子团簇(结构 15)的合成, 且金属-金属键上的局域电子可活化氮气。在 15 的固态结构中, $[Co_3]$ 核仅由环番与每个钴中心相连, 存在于扭曲的八面体环境中。其中, 不对称的 η^2 相互作用导致芳烃和 $[Co_3]$ 环几乎重叠。此外, 配体空腔沿 C_3 轴被压缩, 芳烃质心之间的距离仅为 0.389 nm。

对于镍的三核配合物具有氧桥联、碳桥联、硫桥联、氮桥联、混合桥联的桥联模式。2007 年, Fu 等^[27]对一种新型的同手性三核镍(II)配合物(结构 16)进行了各向异性介电常数的测量。研究表明, 这种金属配合物首次显示出与温度无关的巨大而稳定的介电各向异性, 也是第一个含有同手性 C_3 对称配体的金属配合物的例子。2013 年, Suseno 等^[28]通过金属-芳烃的相互作用合成了含三芳基苯膦配体的双核和三核镍配合物。其中, 通过二碘化三镍配合物与高铁酸四羰基二钠反应, 分离出了共面的三核 Ni^0_3 配合物(结构 17)。结构研究表明该配合物 17 具有一种伪 C_3 对称结构, 其中每个金属中心由磷供体、芳烃部分和桥接的 μ_2-CO 配体配位, 并表现出 $\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2$ 芳烃配位方式, 富电子的 Ni^0_3 核通过与 CO 和芳烃的反向键合而稳定存在。2017 年, Chen 等^[29]报道了大环三核镍配合物(结构 18)的合成, 该三核镍配合物 18 在乙烯聚合反应中表现出高活性、高热稳定性和缓慢的链转移速率, 从而生产出具有高分子量和低分支密度的聚乙烯。此外, 通过该三核镍配合物也可以实现丙烯的高度区域专一性和同种异性聚合, 生成具有高熔点、高结晶度以及区域规则且高度等规的聚丙烯, 这是镍苯氧基亚胺催化剂促进的区域和立体控制的丙烯聚合的第一个例子。2020 年, Pieri 等^[30]报道了一种呈紧凑碗形的三核镍硫醇配合物(结构 19)的合成和表征, 该配合物为对称的三聚体, 中心镍原子位于双重轴上, 且呈现方形平面的配位结构。2020 年, Saha 等^[31]设计了一种三核镍的 T 型硫醇配合物(结构 20)可以将氮气活化为胼。该 Ni_3S_8 配合物 20 的结晶结构呈船形, 两侧硫醇配体中的 S 原子可以与水分子形成氢键, 两端的 Ni 原子距离为 0.490 nm, 中间形成的开放腔体具有足够空间可以对例如 N_2 这样的小分子进行配位活化。2020 年, Shoshani 等^[32]报道了一种利用三苯氧膦酰亚胺配体(结构 21a)的桥联能力形成的三核镍簇(结构 21b)。两个三苯氧膦酰亚胺配体与三个镍中心呈三角形排列, 膦酰亚胺供体以 μ_3 的方式桥接, 苯氧化物在每个金属中心周围形成一个伪正方形平面配位球。电化学研究表明, 在极低的电位

下 Ni^{II} 配合物可氧化形成金属核氧化态为 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{III}}$ 的配合物。

三核钯配合物主要具有碳桥联和卤素桥联的配位模式。2016 年, Lv 等^[33]的报道证明了三核钯 $[\text{Pd}_3(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\text{MeCN})_3](\text{BF}_4)_2$ (结构 **22**) 可用于 2-苯基乙炔基苯胺的催化异构化。2017 年, Fu 等^[34]发现 $[\text{Pd}_3\text{Cl}(\text{PPh}_2)_2(\text{PPh}_3)_3][\text{SbF}_6]-(\text{Pd}_3\text{Cl})$ (结构 **23**) 团簇可在好氧条件下催化溴代芳烃和芳基硼酸的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应。2018 年, Murahashi 等^[35]报道了稠合芳烃在 Pd_3 簇 $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-苯})(\mu_3\text{-COT})(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{BF}_4]_2$ (COT=环辛四烯) (结构 **24a**) 中表现为双峰配位行为(bimodal coordination behavior), 即 $\mu_3\text{-}\eta^3\text{:}\eta^2\text{:}\eta^3$ 的氧化 π 加成和 $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ 的 π 配位。环辛四烯负载的 Pd_3 簇以氧化的 π -加成方式容纳蒽和并四苯, 并以 π -配位方式容纳三亚苯和蒽蒽。虽然认为芳烃和三角形 M_3 簇位点之间的相互作用是由 π -配位主导的, 但结果表明, 当稠合芳烃采用双- π -烯丙基的典型结构时, 氧化性 π -加成方式对于金属团簇与稠合芳烃的牢固结合也是非常重要的。2020 年, Murahashi 等^[36]报道了噻吩和硒吩在三核金属簇 $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-苯甲醛})(\mu_3\text{-COT})(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{PF}_6]_2$ (结构 **24b**) 位点上的三桥配位。其中, 噻吩或硒吩配体通过 $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1$ 模式与 Pd_3 核配位, Pd_3 核为等腰三角形的构型。

2.1.3 第 I 副族~第 II 副族同核金属三中心配合物

三核铜金属配合物涉及的桥联模式有: 氮桥联、氯桥联、硫桥联、氧桥联等形式。2014 年, Murray 等^[37]报道了配位不饱和三铜(I)簇 $\text{Cu}_3\text{L}'$ (结构 **25a**, 如图 3 所示)、氯桥类似物 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-Cl})\text{L}']$ (结构 **25b**) 以及不饱和混合价 (μ_3 -硫代)三铜(II/II/I)环番配合物(结构 **25c**) ($\text{H}_3\text{L}'=\text{三}(\beta$ -

二酮亚胺)环番配体)的选择性合成。在结构 **25b** 中, 每个 Cu^{I} 中心具有一个 β -二酮亚胺的两个氮供体和环番内腔中的氯供体组成的三角平面配位环境。而 **25c** 的结构具有伪 D_{3h} 对称性, $\text{Cu}-\text{S}-\text{Cu}$ 角近似相等, 硫化物供体与三个铜离子共面。在这些配合物中, 每个铜离子都是配位不饱和的, 为与底物(例如 N_2O 、 O_2 等)的作用提供了反应的可能。2018 年, 受甲烷单氧化酶活性中心结构和反应机理的启发, Liu 等^[38]对三核铜仿生化合物催化甲烷进行了深入的理论研究。利用 DFT 对 $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-O})_2\text{Cu}^{\text{III}}(7\text{-N-Etppz})]^+$ (结构 **26**) 催化甲烷氧化为甲醇的反应机理进行系统的探索。在自由基机理上确认配合物 **26** 具有两个未配对电子的开壳三重态。2019 年, Wang 等^[39]基于催化水氧化的非贵金属配合物和过渡金属膦酸盐配合物的研究经验, 成功地获得了三核铜膦酸盐配合物 $[\text{Cu}_3\text{RPO}_3]$ ($\text{R}=\text{Bu(a)}, \text{Ph(b)}$) (结构 **27**)。X 射线单晶衍射结果表明, 配合物 **27** 的骨架由吡啶二甲酸盐和膦酸盐支撑, 其包含的三个铜(II)原子均呈五配位变形四角锥结构。2020 年, Gopalakrishnan 等^[40]成功制备三核 Cu^{II} 簇 $[\text{Cu}_3(\text{pytm})_3(\text{MeOH})(\text{ClO}_4)]^{2+}$ (结构 **28**) 的一维聚合物 $\{[\text{Cu}_3(\text{pytm})_3(\text{MeOH})(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2\}_n$ 。单晶 X 射线结晶学表明, 配合物 **28** 被 ClO_4^- 离子以 $\mu_2\text{-k}^3$ 的方式连接在一起, 从而形成了一维聚合结构。磁化率测量表明, 配合物 **28** 存在一个相对较大的反铁磁耦合。2021 年, Geer 等^[41]的研究证实了 $[(\text{DAM})\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})][\text{Cl}]_4$ ($\text{DAM}=\text{十二烷氮杂环}$) (结构 **29**) 可以在 pH 值为 7.0, 8.1 和 11.5 的磷酸盐缓冲溶液中选择性电催化氧化水生成氧气。配合物 **29** 具有分子碗状结构的 (μ_3 -氧代) Cu_3 核, 每个铜(II)中心在扭曲的三角双锥体几何结构中, 其中, μ_3 -氧代和

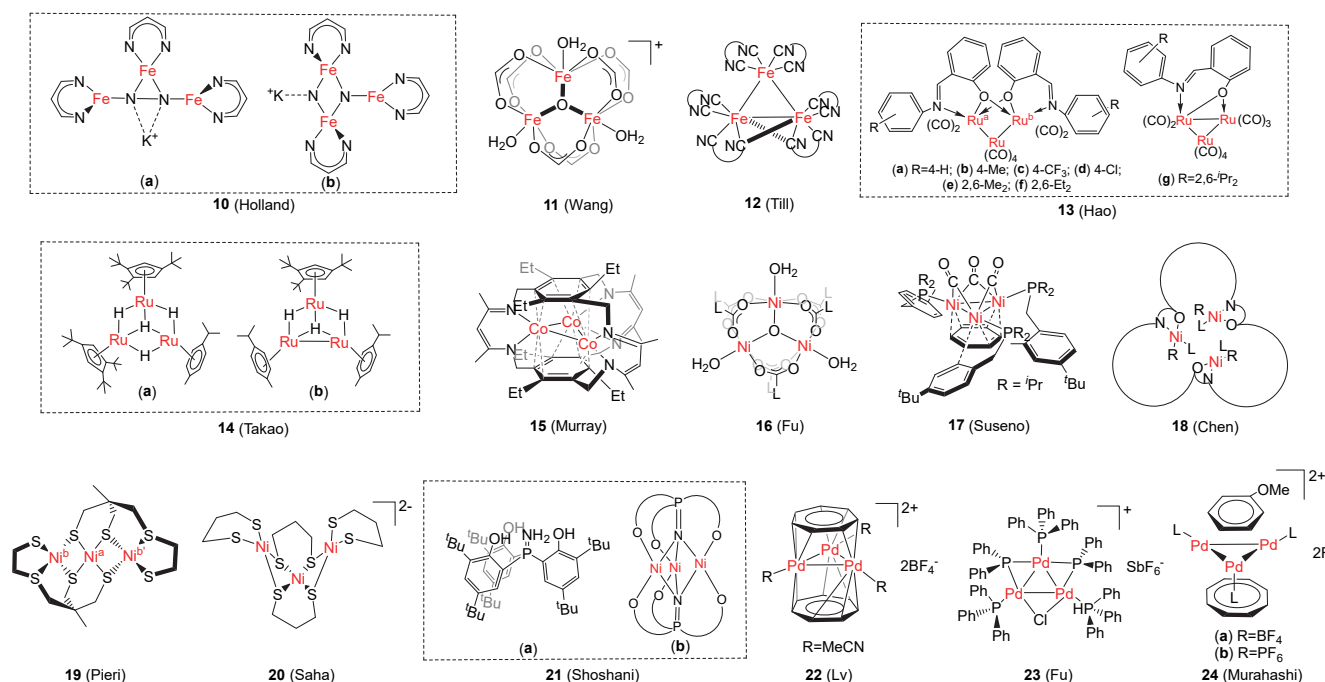


图 2 第VIII族同核金属三中心配合物

Figure 2 Homometallic trinuclear complexes of VIII group transition metals

叔氮在顶端位置. 此外, 十二氮杂大四环配体上的仲胺基团可以提供氢键网络, 这有助于水溶液的增溶和稳定性.

在三核金配合物的研究中, 2016 年, Melgarejo 等^[42]通过 N,N' -二(2,6-二甲基苯基)甲亚胺酸盐(f)和二甲基二苯基亚膦酸盐(y)为桥接配体, 合成并表征了三核金(I)团簇 $[\text{Au}_3\text{f}_2\text{y}]$ (结构 **30a**)和 $[\text{Au}_3\text{fy}_2]$ (结构 **30b**). 配合物结构中 f 配体和/或 y 配体起到桥联作用, 其中 y 配体的螯合 CPC 单元垂直于金属原子的三角平面, 该配位方式也出现在环状三核金(I)叶立德阴离子配合物 $[\text{Au}_3\text{y}_3]$ (结构 **30c**)中.

2004 年, Nabeshima 课题组^[43]合成的三核锌(II)配合物 $[\text{Zn}_3\text{L}^*_2(\text{OAc})_2]$ (a: $\text{L}^*=\text{salamo}$; b: $\text{L}^*=3\text{-MeOsalamo}$) (结构 **31**), 其中在 salamo 配体上连接甲氧基导致了三核体系中中心锌原子的配位模式显著不同. 在 **31a** 中, Zn^{a} 和 Zn^{c} 与配位原子呈正方形金字塔几何结构、 Zn^{b} 配位原子呈八面体几何结构. 在 **31b** 中, Zn^{b} 与配位原子的几何结构被扭曲成八面体, 有六个 O 配位的 Zn^{a} 和 Zn^{c} 的几何形状是扭曲的三角双锥体. 因此, 配体的位阻及电子效应会引起金属中心配位模式的差异. 2013 年, Escárcega-Bobadilla 等^[44]通过使用四氧基双锌超分子宿主与各种二价金属盐 MX_2 结合, 得到了三核双功能配合物(结构 **32**)(在同一结构内结合 Lewis 酸阳离子和可

逆地结合亲核阴离子). 并证实了其作为双功能催化剂在环氧化物和二氧化碳生成环状有机碳酸盐的应用. 2013 年, Liu 等^[45]报道了一种三核锌配合物 L^{**}Zn_3 ($\text{L}^{**}=\text{N}(\text{CH}_2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{py})_2)_3$) (结构 **33**), 并证实了其捕获生物相关的 μ_3 -氧阴离子(如磷酸盐和碳酸盐), 以及催化二氧化碳转化为碳酸盐的能力.

2020 年, Pandey 等^[46]报道了使用高度柔性的卟啉二聚体与 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子合成稳定的三核“双夹心”分子(结构 **34**). 研究表明, 两个卟啉大环平行且完全重叠产生了 $\text{Hg}\cdots\text{Hg}$ 相互作用, $\text{Hg}(\text{II})$ d_{z^2} 轨道之间的相互作用使得 Hg_3 核呈现出线性结构.

2.2 异核金属三中心配合物

2.2.1 d 区-d 区异核金属三中心配合物

2011 年, Suzuki 课题组^[47]提出在三核 μ_3 -氧代配合物 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})$ (结构 **35a**, 如图 4 所示)的团簇核心中引入钷原子可以增强裂解氨的 N—H 键的反应性. 桥接氧代配体在钷原子和氧原子之间诱导电荷极化, 并加速氨在钷原子上的亲核攻击速率. 钷原子的部分取代引起金属原子之间的额外极化. 异金属核 $\text{Ru}_2\text{Os}(\mu_3\text{-O})$ (结构 **35b**)和 $\text{RuOs}_2(\mu_3\text{-O})$ (结构 **35c**)比同金属核 **35a** 表现出更高的氨活化活性, 将电子各向异性引入团簇核心可以增强对亲核试剂的反应性.

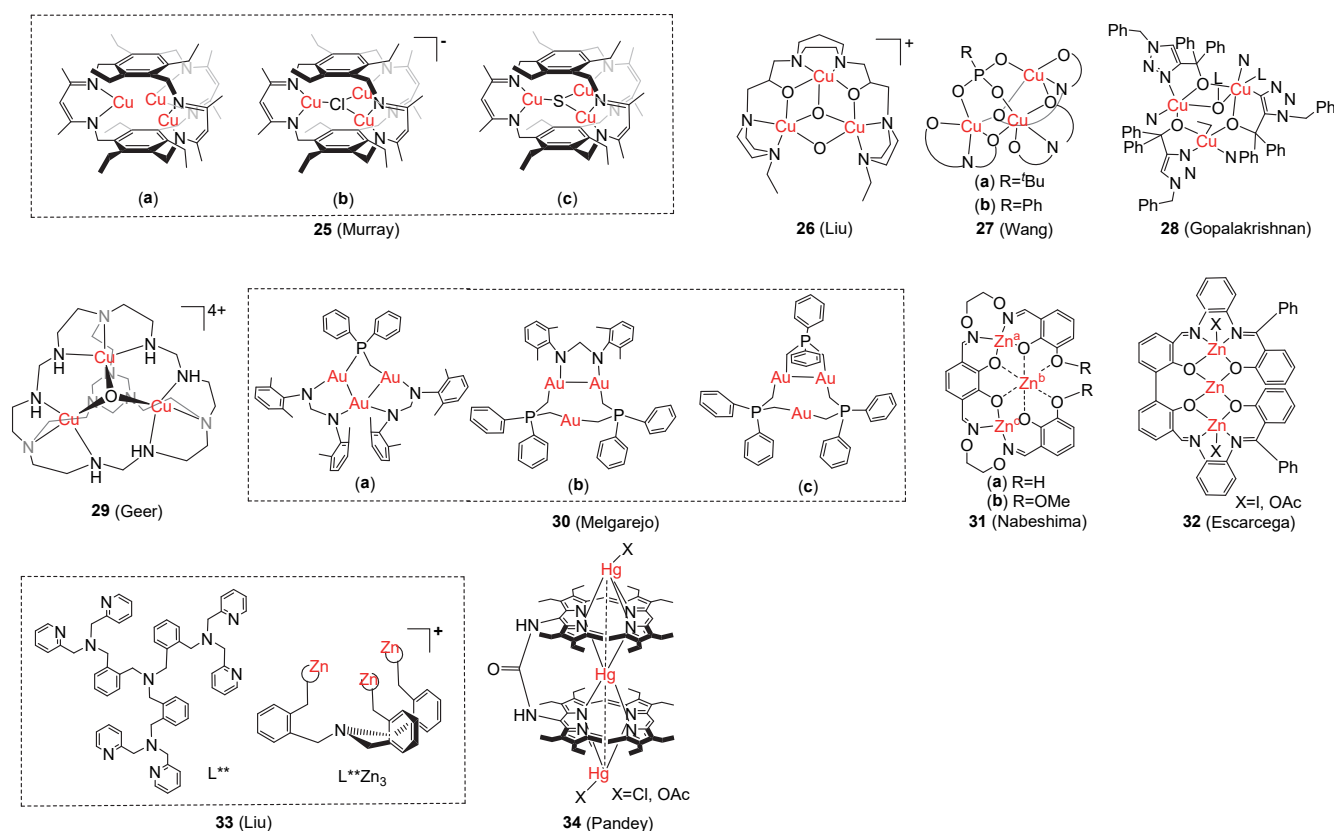


图3 第I副族~第II副族同核金属三中心配合物

Figure 3 Homometallic trinuclear complexes of IB~IIB transition metals

2013年, Betley等^[48]报道了开壳双金属锰/铁三核团簇(^{tb}L)Fe₂Mn(THF)的合成(结构 36). 在四氢呋喃(THF)存在下, 六齿配体 ^{tb}LH₆ (^{tb}LH₆=1,3,5-C₆H₉(NHC₆H₄-*o*-NHSiMe₂tBu)₃)与二价过渡金属前体 Fe₂(Mes)₄(Mes)或 Mn₃(Mes)₆ 同时脱质子化和金属化, 分别导致同三核配合物(^{tb}L)Fe₃(THF)和(^{tb}L)Mn₃(THF)的分离. 在没有配位溶剂(THF)的情况下, 去质子化和金属化只能产生(^{tb}LH₂)M₂ (M=Fe 或 Mn)型双核配合物. 所得到的双核物质被用作合成前体来制备双金属三核团簇. 用二价锰源 {Mn₂[N(SiMe₃)₂]₄} 处理(^{tb}LH₂)Fe₂ 配合物, 可以得到双金属配合物(^{tb}L)Fe₂Mn(THF), 从而证实了六胺配体 ^{tb}LH₆ 作为混合金属簇支架的能力.

2019年, Dunn等^[49]报道了三金属配合物 Ti(NP)₄Ni₂ (NP=2-二苯基膦吡咯) (结构 37)的合成及其反应活性. 研究表明 Ti^{IV} 金属中心可以起到稳定 Ni—Ni 键的作用. 在异氰化物配位的情况下, Ni—Ni 键断裂, 而二苯基乙炔结合在 Ni—Ni 上形成对称的蝴蝶型 μ²-κ²-炔烃桥. 在催化反应活性方面, 配合物 37 能够裂解苯并[c]噻吩中的 N=N 双键.

随着对具有独特金属成键方式的三核过渡金属配合物的持续研究, 2021年, Kulichenko等^[50]报道了一个涉及 Ru 和 Pd 原子的杂双金属三角簇的合成(结构 38). 研究表明, 与母体[Pd₃]⁺相比, [Pd₂Ru]⁺配合物既有相似之处——[Pd₂Ru]⁺配合物的紫外-可见吸收光谱在 400 nm 范围内与 M₃⁺的吸收光谱相似, 均显示出两个强谱带(ε 在 10⁴ L·mol⁻¹·cm⁻¹ 附近), 也有意想不到的差异——Pd—Pd 和 Pd—Ru 距离比在其[Pd₃]⁺结构中观察到的距离短 0.015 到 0.02 nm, 与其[Pd₃]⁺不同, [Pd₂Ru]⁺的金属构型不是等边三角形而是等腰三角形. 值得注意的是, 钌原子参与了配位苯环的 π-芳香性, 使合成的化合物具有螺旋芳香性. 此外, [Pd₂Ru]⁺核表现出 Ru d₂ 和

两个 Pd d_{xy} 或 d_{x²-y²} 轨道重叠, 从而揭示了非邻近元素组合中合成具有离域金属-金属键的稳定团簇的可能性.

2.2.2 d 区-ds 区异核金属三中心配合物

2020年, Dutta等^[51]合成了四种新的异金属配合物 {[CuL"]₂Mn(nic)(H₂O)₂](Cl₄)(0.5H₂O)}_n (A), {[CuL"]₂-Cd(nic)(H₂O)₂](ClO₄)(H₂O)}_n (B), [(CuL")₂Mn(nic)₂]·2CH₃-OH (C) 和 [(CuL")₂Cd(nic)₂]·2CH₃OH (D) (其中 H₂L" = N,N'-双(α-甲基水杨酸)-1,3-丙二胺; nic = 烟酸根离子), 在配合物 A 和 B 中, 烟酸根离子作为双功能桥联配体 (N,O 供体) 连接线性三核结构(结构 39a 和 39b)形成一维聚合物链. 然而, 在配合物 C 和 D 中, 烟酸根离子仅使用羧酸的氧原子与金属中心结合, 形成离散的线性三核结构(结构 39c 和 39d). 4 种配合物中, A 和 C 具有类似的儿茶酚氧化酶和吩噻嗪酮合成酶的催化活性.

2020年, Verpekin等^[52]通过 Cp(CO)₂Mn=C=CHPh 与不同的金(I)配合物[Au-Cu-C-R]_n (R=4-C₅H₄N, C₆H₅) 和 (tht)AuCl 的一系列反应, 产生了新的三核 MnAuMn 簇(结构 40). 该团簇的结构是由亚乙烯基 Mn-Au 双核和 Mn-乙炔化物片段组成, 它们之间的结合主要是通过乙炔化物片段中 Mn—C 的 σ 键与 Au 中心共享电子对来实现. 在配合物 40 中, 亚乙烯基配体处于 μ-η¹:η¹-配位模式, 桥接 Mn^a 和 Au 原子. 苯基炔基配体处于 μ-η¹:η¹ 配位模式, 桥接 Mn^b 和 Au 原子.

3 三核金属配合物的配体形成特点

3.1 采用三核位点配体模板的形成机制

在设计合成三核金属配合物的过程中, 如何使三个独立的金属位点结合于同一配合物中是三核金属配合物形成过程中的重要挑战, 其中采用三核位点配体模板的形成机制尤为普遍.

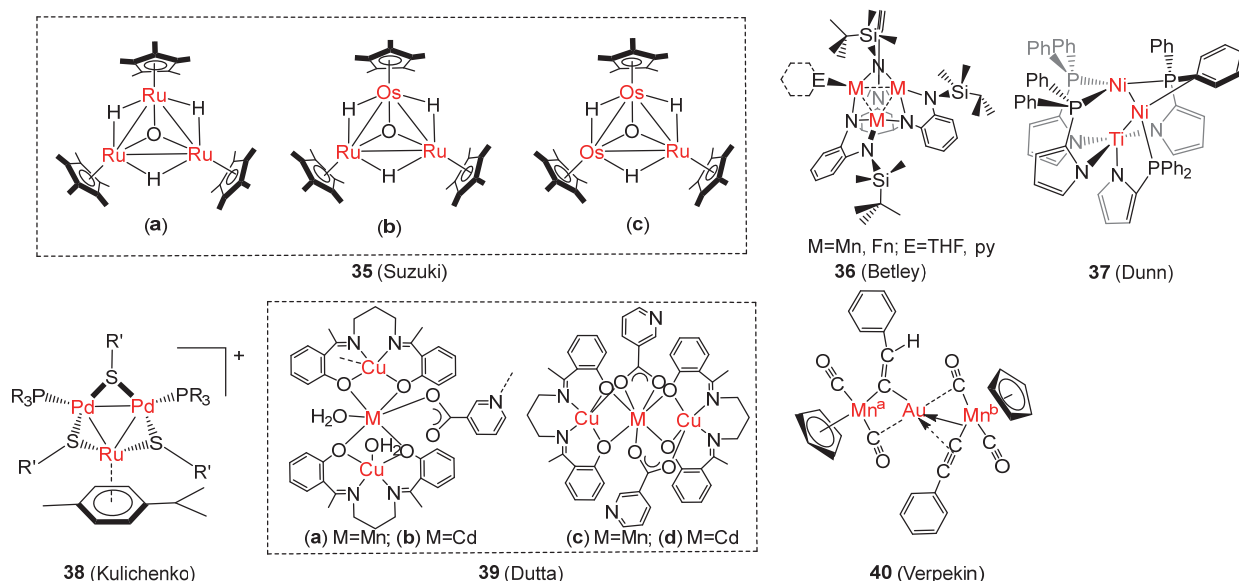


图4 异三核过渡金属配合物

Figure 4 Heterometallic trinuclear transition metal complexes

3.1.1 封闭环状配体

Murray 课题组使用带有三个 β -二酮亚胺臂的三核环番来预组织和形成每个金属中心的配位环境(如图 5a 所示). 2013 年, 该课题组^[53]在三核环番中引入三金属生成相应的三铁(II)配合物 $\text{Fe}_3\text{Br}_3\text{L}'$ 和三锰(II)配合物 $\text{Mn}_3\text{Br}_3\text{L}'$. 2014 年, 配位不饱和的三铜(I)簇 $\text{Cu}_3\text{L}'$ 的合成被报道^[54]. 同年, 该课题组合成了 N_2 与铜(I)配位的独特结构 $\text{Cu}_3(\text{N}_2)\text{L}'$ ^[55]. 2015 年, 该小组^[56]合成三核铁(II)配合物 $\text{Fe}_3\text{Br}_3\text{L}'$, 将其还原后活化氮气. 2021 年, 该课题组^[26]生成一个 48 个电子的 Co_3L 团簇—— $\text{Co}_3\text{L}^{\text{Et/Me}}$. 同样通过采用封闭环状配体, 在 2017 年, Ma 等^[29]设计了一种大环三核镍苯氧亚胺催化剂用于乙烯高温聚合和丙烯的等规聚合. 首先, 采用胺和醛的酸催化缩合构建大环配体. 然后, 镍配位平面受到大环配体的约束, 从而形成三核配合物(如图 5b 所示).

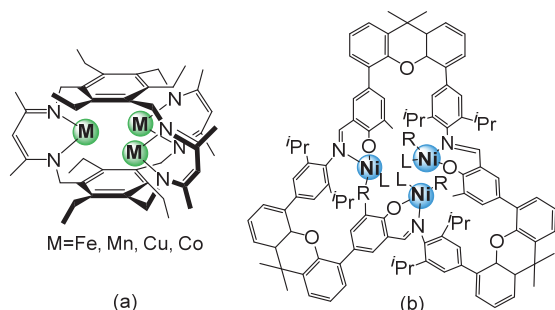


图 5 封闭环状配体
Figure 5 Closed cyclic ligands

3.1.2 开放空穴状配体

Nabeshima 课题组^[57]报道了基于带有两个 salen 型螯合结构的无环四肟配体形成的非环低聚“salamo”的双金属配合物, 该配合物在形成时产生了由 O 供体组成的 C 型 O_6 配位球, 其部分结构类似于众所周知的冠醚框架. 其中, 富含氧的空穴可用于选择性和协同性地与金属阳离子结合(如图 6a 所示). 基于该开放空穴配体, 2002 年, Nabeshima 等^[57]合成了 $(3d)_3$ 同金属三核配合物 $[\text{L}^*\text{Zn}_3(\text{OAc})_2(\text{EtOH})]$ 和 $(3d)_2(4f)$ 异金属三核配合物 $[\text{L}^*\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{OAc})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$; 2004 年, 新型三核锌配合物 $[\text{Zn}_3\text{L}^*_2(\text{OAc})_2]$ 被合成^[43]; 2004 年, 该小组设计并合成了一种新型 Cu_2Gd 异三核配合物 $[\text{L}^*\text{Cu}_2\text{Gd}(\text{OAc})_3]$ ^[58]; 2006 年, $(3d)_2(4f)$ 三金属配合物 $[\text{L}^*\text{Zn}_2\text{G}]^{n+}$ ($\text{G} = \text{Sc}^{3+}$, Y^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 以及镧系金属离子)被合成^[59].

此外, 具有促进金属-芳烃相互作用骨架的三膦和二膦配体被用于支持多核镍配合物. 刚性芳基-芳基键有助于金属在易于与中心芳烃相互作用的位置上的配位, 并根据环取代作用在供体之间形成相对较大的距离, 有利于多种金属的配位. 2013 年, Suseno 等^[28]利用 Ni^0 和 Ni^{II} 前体之间的歧化反应在膦芳基苯配体上引入三镍生成非共面的三镍二碘化物, 进一步生成共面的三

角镍(0)配合物 17 (如图 2 和图 6b 所示).

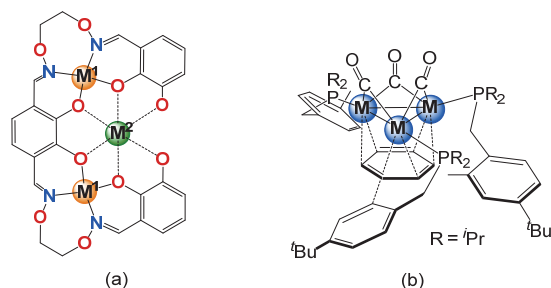


图 6 开放空穴状配体
Figure 6 Open cavity ligands

3.2 基于相同配体环境的系列三核金属配合物

Nabeshima 课题组^[57]报道的三核 3d-4f 配合物的合成方法, 说明了含镧系原子的异核配合物(结构 41a, 如图 7 所示)比同三核锌(II)配合物更稳定. 其中, 同核配合物的中心锌离子被镧系 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子定量取代, 形成了包含三核 Zn-Eu-Zn 的异三核配合物 41a, 该三核金属中心由间乙酰基配体的酚氧原子桥接. 两个锌原子(Zn^a 和 Zn^b)分别具有八面体和方形金字塔形环境, 其中四个赤道位置被 salen 部分的 N_2O_2 供体单元占据, 铕原子具有未配位的几何结构, 位于配体的 6 个氧原子组成的伪空腔中. Eu 原子和六个供体 O 原子之间的距离为 0.238~0.261 nm, 这表明 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子有效嵌入该结构中. 因此, 配体包裹在铕原子周围, 形成末端苯环彼此靠近的螺旋配合物. 此外, 含 H_4L^* 配体的 Cu_2Gd 三核配合物(结构 41b)^[58]首次将碱金属引入 H_4L^* 配体的中心腔. 在 41b 中, 两个铜原子与配位原子分别构成八面体和方锥体, Gd 原子位于配体的 6 个氧原子组成的空腔中. 此外, 41c 提供了一个 C 形的 O_6 识别位点, 该 O_6 位点可以与一个客体离子($\text{M}_3 = \text{碱土金属}$ 、稀土金属)结合, 并释放最初结合的 Zn^{2+} ^[59]. 41c 对客体离子的电荷有很好的判别作用. 所得的金属宿主-客体配合物呈螺旋状结构, 其螺旋的半径 d 和缠绕角 θ 与客体金属离子的尺寸有关. La^{3+} 配合物的 θ 最小(288°), Sc^{3+} 配合物的 θ 最大(345°). 因此, 三核配合物 $[\text{LZn}_3]^{2+}$ 的位点特异性金属交换将被用于高选择性离子识别、 $(3d)_2(4f)$ 三金属配合物的位点选择性合成以及“可调”金属烯的构建.

2017 年, Chen 等^[60]考虑到阴离子效应、金属阳离子和反应条件, 设计并构建了基于萘二酚的双(Salen)型四肟配体 (H_4L^1) 合成的三个三核配合物 $[\text{Cu}_3(\text{L}^1)(\text{OAc})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (结构 42a)、 $[\text{Zn}_3(\text{L}^1)(\text{OAc})_2] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_2 \cdot 4\text{CHCl}_3$ (结构 42b) 和 $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)\text{Na}(\text{NO}_3)] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})$ (结构 42c). 对于中心金属, 42a 的 Cu^b 是五配位的, 42b 的 Zn^b 是六配位的, 42c 的 Na 是七配位的. 这证明了不同阴离子源、过渡金属盐和合理控制的反应条件在构建具有不同配位几何形状(配位数范围为 4 到 7)的配合物这一过程中起着重要作用.

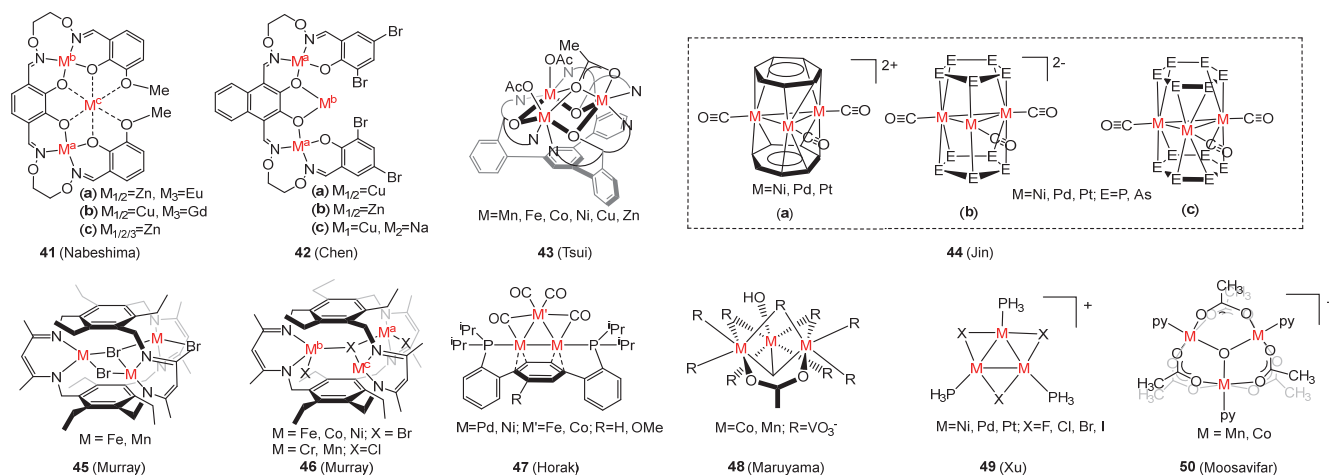


图7 基于相同配体环境的系列三核金属配合物

Figure 7 A series of trinuclear metal complexes based on the same ligand environment

2011年, Tsui等^[61]合成了基于1,3,5-三芳基苯核的 Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} 和 Zn^{II} 的三核配合物, 金属核上装饰有六个吡啶和三个烷氧基(结构43). 研究表明43的配体结构是能支撑上述3d过渡金属(Mn , Fe , Co , Ni , Cu 和 Zn)的三核核心支架. 其中, 43的三个金属中心由三个醇盐桥接形成一个六元环, 而每个联吡啶的两个吡啶与相邻的金属中心结合. 43的三金属中心显示出伪 C_3 对称, 这是由每个联吡啶甲氧基臂的扭曲引起的. 这种结合方式使得每条臂上的两个吡啶不同, 这反映在 $\text{M}-\text{N}$ 键长度的变化上. $\text{M}-\text{O}$ (醇盐)键也有差异, 最大差异约为0.005 nm(小于 $\text{M}-\text{N}$ 键). 与离子半径的增加一致, 金属-配体距离从 Ni 到 Mn 增加, 而 $\text{M}-\text{M}$ 距离从 Ni 的0.318 nm增加到 Mn 的0.342~0.346 nm. 该配体骨架通过旋转芳基-芳基键和 $\text{C}-\text{O}$ 载体(相对于悬垂芳烃的平面)来容纳不同尺寸的金属.

2011年, Jin等^[62]的理论研究发现 $[\text{M}_3\text{L}^{\text{m}}(\text{CO})_3]^q$ ($\text{M}=\text{Ni}$, Pd , Pt ; $\text{L}^{\text{m}}=\text{C}_7\text{H}_7$, P_5 , P_6 , As_5 , As_6 ; $q=2+$, $2-$ 或 0)系列三明治型三核金属团簇具有很高的稳定性以及芳香性(结构44). 三核团簇中所有金属间距离都在正常 $\text{M}-\text{M}$ 单键的范围内($\text{Ni}-\text{Ni}$, 0.259~0.302 nm; $\text{Pd}-\text{Pd}$, 0.289~0.318 nm; $\text{Pt}-\text{Pt}$, 0.286~0.310 nm), 在 $[\text{M}_3(\text{P}_6)_2(\text{CO})_3]$ 和 $[\text{M}_3(\text{As}_6)_2(\text{CO})_3]$ ($\text{M}=\text{Pd}$, Pt)(结构44c)中形成完美的等边 M_3 三角形. 配体都与 M_3 核紧密结合, $[\text{M}_3(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\text{CO})_3]^{2+}$ (结构44a)配合物中的 $\text{M}-\text{C}$ 键—— $\text{Ni}-\text{C}$, $\text{Pd}-\text{C}$ 和 $\text{Pt}-\text{C}$ 键长范围分别为0.200~0.247 nm、0.224~0.244 nm和0.225~0.238 nm.

2013年, Murray课题组^[53]合成并表征了具有三个 β -二酮亚胺配体的三核铁(II)配合物(结构45), 其中, 三种金属离子均朝向内部空间, 并由 N_2Br_2 供体配位(每个卤化物供体采用不同的配位模式——即 μ^1 , μ^2 和 μ^3). 随后, 该三核铁配合物45在 N_2 气氛下用 KC_8 处理后, 生成二氮活化产物 $\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{NH})_3\text{L}^{\text{f}}[56]$. 2020年, 该课题组^[63]报道了通过在三(β -二酮亚胺酯)环番(L^{f})中的一系列三

核3d过渡金属配合物($\text{M}=\text{Cr}$, Mn , Fe , Co , Ni)(结构46)将二氮催化甲硅烷化为三(三甲基甲硅烷基)胺. 其中, $\text{Cr}_3\text{Cl}_3\text{L}^{\text{f}}$ 的固态结构显示 $[\text{M}_3\text{X}_3]^{3+}$ 团簇具有阶梯状伪 C_{2v} 对称性. $\text{Cr}_3\text{Cl}_3\text{L}^{\text{f}}$ 中 Cr^{a} 和 Cr^{b} 为四配位, 而 Cr^{c} 为三配位.

2015年, Horak等^[64]以 Pd_2Fe 、 Pd_2Co 和 Ni_2Fe 为金属组成, 逐步合成了一系列同结构的三核配合物(结构47). 使用由对三苯基二膦配体支撑的双核前体(Pd_2 和 Ni_2)可以选择性地掺入一个额外的金属中心. 顶端金属(M')显示与 M_2 核心和两个 CO 配体的相互作用, 并且每个 $\text{M}-\text{M}'$ 之间相互作用桥接. 尽管顶核和双核金属特性以及配体电子有所不同, 但这些簇在很大程度上仍是同构的. 研究表明, 在 $\text{M}'-\text{CO}$ 和 Pd -芳烃直接相互作用下, 顶端金属的特性会显著影响 $\text{C}-\text{O}$ 拉伸频率, 同双核部分的同一性也影响着 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩频率. 而配体电子也会影响团簇的光谱特征, 但其影响程度小于金属元素的变化. 电化学行为随载体芳烃的金属组成和性质而变化很大. 这些结果强调了结构相似团簇的混合金属位置在金属-金属相互作用的重要性.

2017年, Maruyama等^[65]通过多钒酸盐配体实现了双核和三核 $\text{Mn}(\text{II})$ 或 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物之间的相互转化反应, 这表明了柔性无机环的多功能性——以不同的构象和配位方式来结合每个金属核. 每个双核配合物 $(\text{Et}_4\text{N})_6[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{V}_{10}\text{O}_{30})]$ ($\text{M}=\text{Co}$, $n=2$; $\text{M}=\text{Mn}$, $n=0$)通过加入1 equiv.的 $\text{M}(\text{OAc})_2$ 转化为相应的三核配合物 $(\text{Et}_4\text{N})_5[\text{M}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{V}_{10}\text{O}_{30})]$ (结构48). 在该类三核配合物中, Co_3 和 Mn_3 配合物中边缘共享的 M_3O_{13} 三元组中的13个配位点被10个钒环中的10个氧化基团占据, 其余3个位点则通过额外的水和乙酸盐配体进行配位. 钴配合物转变过程中十元钒环的结构不变, 而 Mn_2 向 Mn_3 转变的过程中同样的十元钒环结构变成有两个五元钒环的夹心结构. 环状多钒酸盐可以作为灵活的配体, 通过重排和灵活改变构象来接受不同类型的多核金属核.

同年, Xu等^[66]通过DFT研究了三核团簇

$[M_3X_3(PR_3)_3]^+$ ($M=Ni, Pd, Pt; X=F, Cl, Br, I; R=H$) (结构 49) 的几何结构、电子结构、稳定性和键合特征, 以探索调控催化过程中的活性规律. 该研究详细讨论了十种 M_3 的键合轨道: $\sigma_{0r}, \sigma_{0t}, \sigma_{1r}^*, \sigma_{1t}^*, \pi_{0r}, \pi_{0t}, \pi_{1r}^*, \pi_{1t}^*, \delta_{0v}, \delta_{1v}^*$. 并在三核团簇中也发现了金属的 σ 芳香性. 研究表明, 可以通过改变 $M-M$ 和 $M-L$ 化学键轨道的能量和组成来调节三核簇的稳定性和催化活性.

2020 年, Moosavifar 等^[67]制备了钴、锰和钴/锰杂化物的三核金属簇(结构 50), 研究了该系列均相催化剂在机械搅拌条件下, H_2O_2/O_2 中的环己烯环氧化反应. 其中考察了氧化剂、反应温度、促进剂种类和溶剂体系对转化率和环氧化物选择性的影响.

3.3 三核金属配合物的配体特征

过渡金属配合物的性质除由金属本身的性质决定

外, 还受配体性质的影响, 配体可以改变金属配合物中金属中心的电子效应和立体效应, 进而改变配合物的化学性质和催化性能. 因此, 了解配体的结构和性质对设计新型配合物催化剂、改进配合物催化剂的性质极为重要. 一般而言, 按不同的方法分类, 配体有不同的类别. 按配位原子的不同类型, 配体可分为氢配体、碳配体、氮配体、氧配体、磷配体等. 按照配位原子的类型, 三核配合物的配体结构特征如图 8 所示.

4 三核过渡金属配合物的催化作用机理

三核过渡金属配合物在催化化学键活化的反应中, 通过金属协同作用机制往往表现出更优异的动力学活性, 关注三核过渡金属配合物的催化作用机理, 有助于揭示多金属协同的作用机制, 并为三核过渡金属催化剂

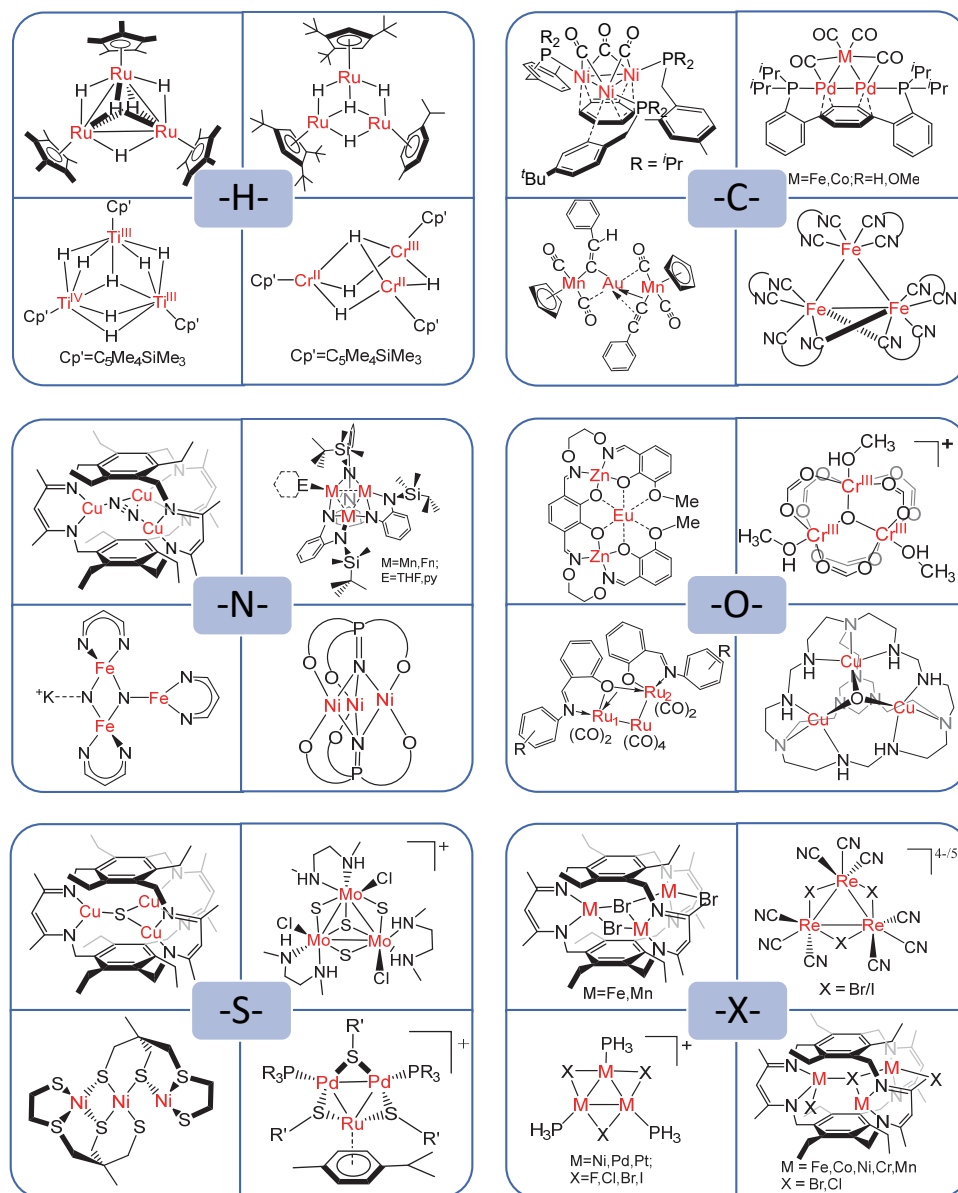


图 8 三核金属配合物的配体特征

Figure 8 Ligand characteristics of trinuclear metal complexes

的设计提供一定依据. 本综述对三核过渡金属配合物催化 $\text{N}\equiv\text{N}/\text{N}=\text{N}$ 键的活化、 $\text{C}-\text{C}$ 键的活化、 $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ 键的活化、 $\text{C}-\text{H}/\text{N}-\text{H}$ 键的活化的相关反应机理进行重点分析.

4.1 $\text{N}\equiv\text{N}/\text{N}=\text{N}$ 键的活化

将资源丰富但化学性质惰性的氮气(N_2)在温和条件下转化为氨(NH_3)具有重要的意义. 然而, N_2 中相当稳定的氮氮三键很难打开, N_2 的活化一般是需要金属的电子转移到 N_2 的反键分子轨道上来活化 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键^[68-69]. 鉴于 Haber-Bosch 法和生物氮合成在 N_2 的活化和加氢过程中可依赖于多个金属位点的协同作用^[70-73], 因此研究多核金属配合物与 N_2 的反应活性具有重要意义. 氮气配位活化方式包括端基(end-on)配位, 侧基(side-on)配位以及端基侧基混合配位的模式, 且不同的配位模式会很大程度影响金属配合物对 N_2 的活化程度^[74].

如图9所示, 基于三核七氢化钛配合物(结构1)的计算模型1'与双氮反应的理论分析表明, 氢化物配体发生重排, 导致释放出一分子 H_2 并形成五氢化物/二氮杂物种 $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiH}_3)_3\text{Ti}_3\text{H}_5(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{N}_2)]$ (1'-A), 其中二氮以侧基/端基(SE)的方式与两个 Ti 原子(Ti^2 和 Ti^3)键合. 随后, 从 1'-A 释放另一个 H_2 分子, 得到三氢化物/二氮配合物 $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiH}_3)_3\text{Ti}_3\text{H}_3(\mu-\eta^1:\eta^2:\eta^2-\text{N}_2)]$ (1'-B). 1'-B 通过过渡态 1'-TS_{BC} 发生 N—N 键断裂, 从而得到二氮裂解中间体 $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiH}_3)_3\text{Ti}_3\text{H}_3(\mu_3-\text{N})(\mu_2-\text{N})]$ (1'-C). 这个过程伴随着 Ti—H 键从 Ti^3 迁移到 Ti^1 . 在 1'-C 内将桥接 Ti^1 和 Ti^2 的 $\mu_2-\text{H}$ 配体迁移到 $\mu_2-\text{N}$ 氮原子上, 得到亚氨基/氮化产物 $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiH}_3)_3\text{Ti}_3\text{H}_2(\mu_3-\text{N})(\mu_2-\text{NH})]$ (1'-D)^[8].

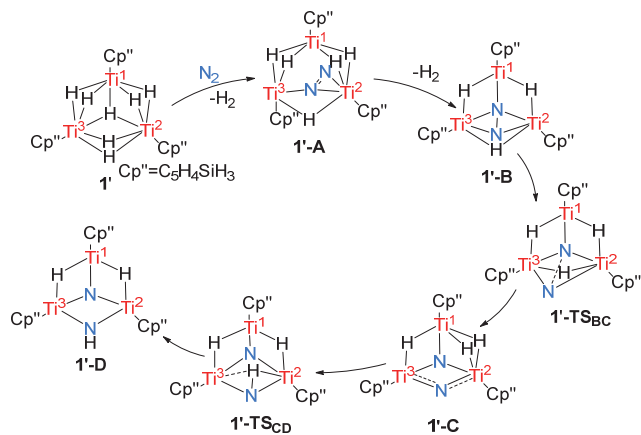


图9 三核钛配合物1活化 N_2 的反应机理^[8]

Figure 9 Dinitrogen activation mechanism catalyzed by the trinuclear titanium complex 1^[8]

由 $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$ 作配体的三核氢化铬配合物 $(\text{Cp}'\text{Cr})_3(\mu_3-\text{H})(\mu-\text{H})_3$ (结构4)与 N_2 的反应可在 100 °C 进行, 得到二酰亚胺配合物 $(\text{Cp}'\text{Cr})_3(\mu_3-\text{NH})_2$ (4-A), 如图

10 所示. 计算研究表明, 该反应是由铬原子的 N_2 配位引发的, 然后氢化物配体重排并通过还原消除两个氢化物配体释放 H_2 . 随后, $\text{N}\equiv\text{N}$ 键发生断裂, 剩余的两个氢化物配体向两个氮化物配体迁移, 最终形成二酰亚胺产物^[14]. 研究发现, 三核氢化铬配合物与 N_2 反应的机制类似于三核七氢化钛配合物^[8].

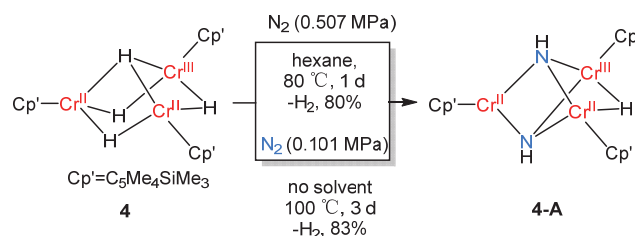


图10 三核四氢化铬配合物4对 N_2 的活化与加氢反应^[14]

Figure 10 Dinitrogen activation and hydrogenation by the trinuclear chromium tetrahydride complex 4^[14]

Holland 等^[75]采用 DFT 研究了在三核铁配合物(结构10)活化 N_2 中铁- β -二酮亚胺片段与钾促进剂之间的协同作用. 理论计算研究表明, 三个铁(I)- β -二酮亚胺片段可以通过低活化势垒与 N_2 以端基/端基/侧基(EES)(结构10a)和端基/侧基/侧基(ESS)(结构10b)的结合模式相互作用. 其中, 碱金属可以稳定 N—N 裂解产物^[76].

2020 年, Walter 小组^[77]制备出一种三铁双氮配合物 $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3(\mu_3-\text{N})_2]$ (结构51), 它可与 H_2 反应生成 NH_3 . DFT 计算表明, 在 51-A 的形成过程中, 51 的三核铁的结构排列促进了一个 $\mu_3-\text{N}$ 向 $\mu_2-\text{N}$ 的重排, 以形成具有 $(\mu_2-\text{NH}, \mu_2-\text{H})$ 配位模式的中间体, 此外, Cp^* 配体起到质子转移中继的作用, 通过“carambola”机制^[78]将 H 转移到 $\mu_3-\text{N}$ 上, 如图 11 所示.

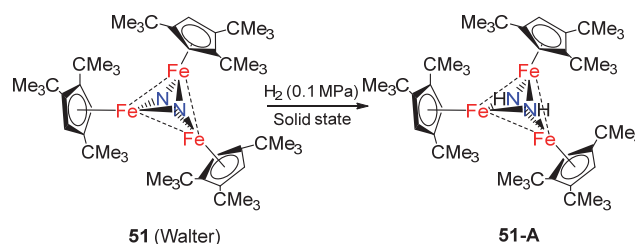


图11 三核铁配合物51到配合物51-A的固态转化^[78]

Figure 11 The solid-state conversion of complex 51 to complex 51-A^[78]

三(β -二酮亚胺)环番($\text{H}_3\text{L}'$)支撑的三钴(II)三溴配合物还原后形成的 $\text{Co}_3\text{L}'$ (结构15)与氮气反应时, 所有金属-金属键均断裂, 释放了立体空间结构的刚性, 形成 $(\mu_3-\eta^1:\eta^2:\eta^1-\text{N}_2)$ 三钴(I)配合物 15-A^[26], 其 N_2 结合模式与三核铁(I)二酮亚胺配合物(结构10)类似^[75], 均为 EES 模式. 使用 $\text{H}_3\text{L}'$ 与苄基钾和 $[\text{Cu}(\text{OTf})_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ 反应, 得到相同 N_2 结合模式(EES)的三铜(I)配合物 15'-A^[55], 如图 12 所示.

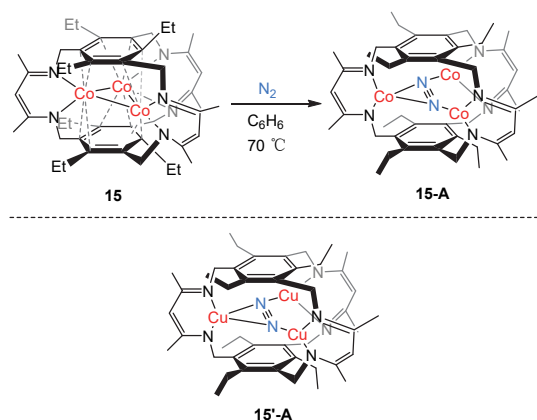
图 12 三核钴配合物 **15** 活化 N_2 的反应^[26,55]

Figure 12 Dinitrogen activation catalyzed by the trinuclear cobalt complex **15**^[26,55]

在三核镍的 T 型硫醇配合物 Ni_3S_8 (结构 **20**) 通过电化学方法将氮气活化还原为胂的过程中, 硫醇配体增强了活性金属中心的电子密度, 有助于氮气还原的 H^+ 转移过程, 并且所需的四个电子中的三个可以从还原的 $Ni(I)$ 中心获得, 一个可以从电极获得, 而单核 NiS_4 配合物则不能实现该过程^[31].

金属酰肼是固氮酶催化二氮还原成氨的中间体, 对与胂配合物反应的化学研究有助于阐明过渡金属辅助氮还原的细节^[79-83]. 迄今为止, 已经对过渡金属配合物与胂或取代胂的反应进行了广泛的研究, 以阐明 N—N 键是如何被过渡金属配合物裂解的. 2003 年, Suzuki 等^[84]报道了三核钌五氢化物配合物 $(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2$ (结构 **52**) 对胂衍生物的 N—N 键进行裂解. **52** 与单取代的胂的反应形成不对称的双封端 (μ_3 -亚氨基) 配合物 $(Cp^*Ru)_3(\mu_3-NR)(\mu_3-NH)(\mu-H)$ (结构 **52-C**), 如图 13 所示. 与单取代胂的反应相反, 由于 **52** 的反应位点周围的 Cp^* 基与 1,2-二苯胂之间存在位阻, 因此, 其主要产生单封端的亚氨基配合物 $(Cp^*Ru)_3(\mu_3-NPh)(\mu-H)_3$ (结构 **52-C'**).

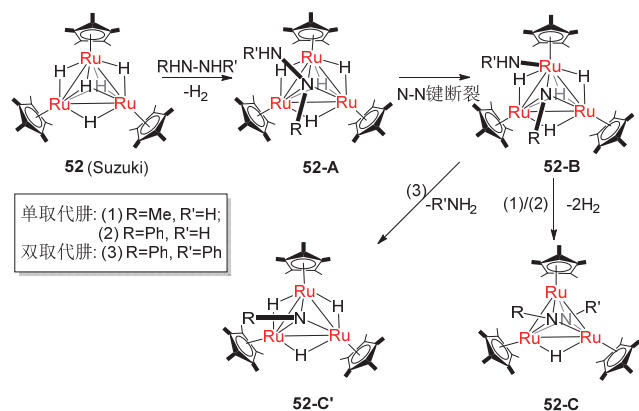
图 13 三核钌配合物 **52** 与取代胂的反应机理^[84]

Figure 13 Plausible mechanism for the reaction of trinuclear ruthenium complex **52** with substituted hydrazines^[84]

三核钛金属配合物 $Ti(NP)_4Ni_2$ ($NP=2$ -二苯基膦吡咯啉)(结构 **37**) 在裂解苯并[c]噻吩的 N=N 双键的反应过程中^[49], 通过苯并[c]噻吩与 **37** 的 Ni—Ni 边缘结合, 形成一个 $\mu-\eta^1:\eta^1$ 桥接的偶氮物种(**37-A**), 如图 14 所示. N=N 裂解可以采取两种方式: (1) 两个 Ni 原子上 N=N 的完全裂解形成两个 P_2Ni^I 桥连亚氨基片段; (2) Ti 辅助裂解, 其中较强 Ti—N 键的形成有助于还原. 在形成 **37-C** 的过程中, μ^3 -亚胺中间体 **37-B** 的配体结构发生重排, 且剩余的 μ^2 -亚胺片段将发生磷酸化氧化.

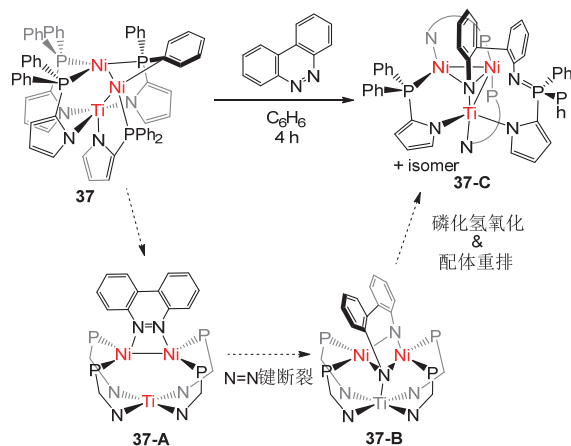
图 14 配合物 **37-C** 的合成及其形成机制^[49]

Figure 14 Synthesis and the proposed formation mechanism of **37-C**^[49]

4.2 C—C 键的活化

过渡金属对 C—C 键的活化裂解具有重大的理论和实际意义, 因为这种转化可以用于从石油和生物质等自然资源中生产燃料和其他工业上的重要化学品^[85-86]. 其中, 断裂具有 σ 键和离域 π 键的芳烃类化合物的惰性 C—C 键仍然面临极大的挑战^[87-88]. 与单核过渡金属化合物相比, 多核金属化合物由于多金属中心的协同效应展现出独特的化学活性.

三核钛金属氢化物 $\{[(Cp^*)Ti]_3(\mu_3-H)(\mu_2-H)_6\}$ (结构 **1**)^[8] 可催化活化苯和甲苯的 C—C 键的裂解和重排. 通过多钛位点对芳香碳骨架的裂解, 苯环依次转化为甲基环戊基和 2-甲基戊基. 研究表明, 多核氢化钛在催化芳族分子活化方面具有一定优势. DFT 研究表明^[89], 苯的活化反应是由苯配位引发的, 随后进行 H_2 释放、 C_6H_6 加氢甲酰化、重复的 C—C 键和 C—H 键断裂和形成, 得到 MeC_5H_4 单元. 通过钛原子插入 MeC_5H_4 单元, 释放 H_2 , 得到金属环产物, 反应机理如图 15a 所示. 甲苯的 C—C 键断裂和环收缩也可以以类似的方式发生, 反应机理如图 15b 所示. 显然, 在整个转化过程中, 多氢化物配体和氧化还原活性金属中心的动态重排以及 **1** 的三金属氢化物框架中多个金属位点的协同作用起着至关重要的作用.

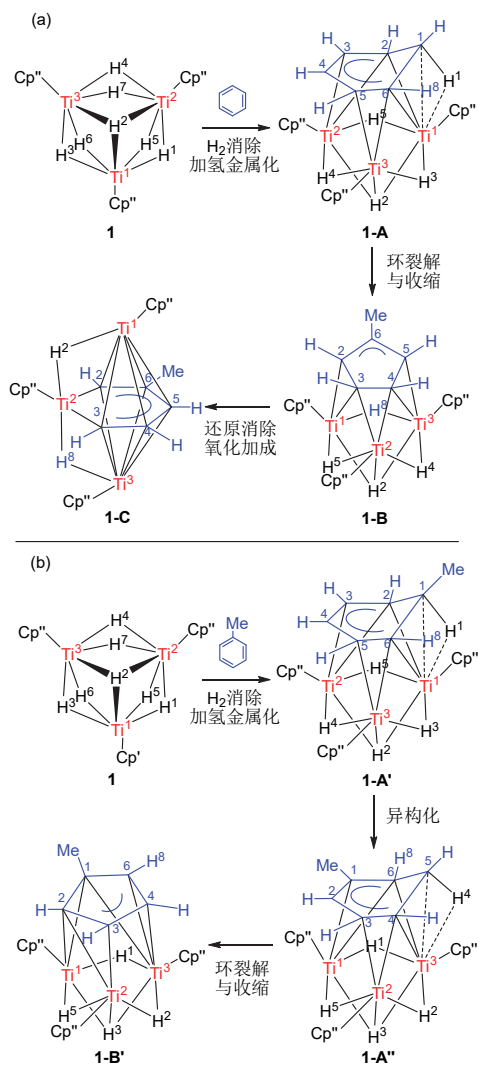


图 15 三核钛配合物 **1** 对苯和甲苯环的裂解和收缩的作用机理^[89]

Figure 15 Proposed mechanism of the ring cleavage and contraction of benzene and toluene by the trinuclear titanium complex **1**^[89]

此外, Zhu 等^[90]通过 DFT 的计算研究提出三核氢化钛(结构 **1**)对苯的碳碳键断裂和重排过程中存在“双态反应性”(Two-state reactivity)机制. 即在苯脱芳构化过程中, 基态势能面从近简并三重态和反铁磁单重态转变为闭壳单重态, 有效降低了活化势垒, 这种自旋交叉现象被称为“双态反应”. 此外, 该研究还阐明了过渡金属中心和氢化物的作用: 氢化物转移负责苯的部分 π 键还原为 σ 键, 而三核钛部分在 C—C σ 键活化和重组中起关键作用.

2021 年, Serafino 等^[91]研究了由三核全金属芳族钯簇(结构 **53**)催化不饱和底物多环化的反应, 提出了图 16 中的反应机理: 可逆的配体交换可以使底物分子取代三核钯配合物 **53** 中的一个辅助膦配体生成 **53-A**; **53-A** 与羧酸反应, 生成 **53-B**, 其中中间体 **53-B** 结构中无离域金属—金属键, 三个金属原子具有共享形式上的 +II 氧化态; 随着炔烃插入 **53-B** 结构中的 Pd—H 键, 产生

53-C; 然后乙烯基钯物种插入烯烃部分, 产生 **53-D**; 由于其 Pd—C 的 σ 键, **53-D** 容易发生 β -氢消除, 从而再生金属氢化物和 1,3-二烯(**53-E**); 随着金属配位, **53-E** 容易发生逆电子需求(inverse-electron-demand)的 [4+2] 环加成, 释放出三环产物.

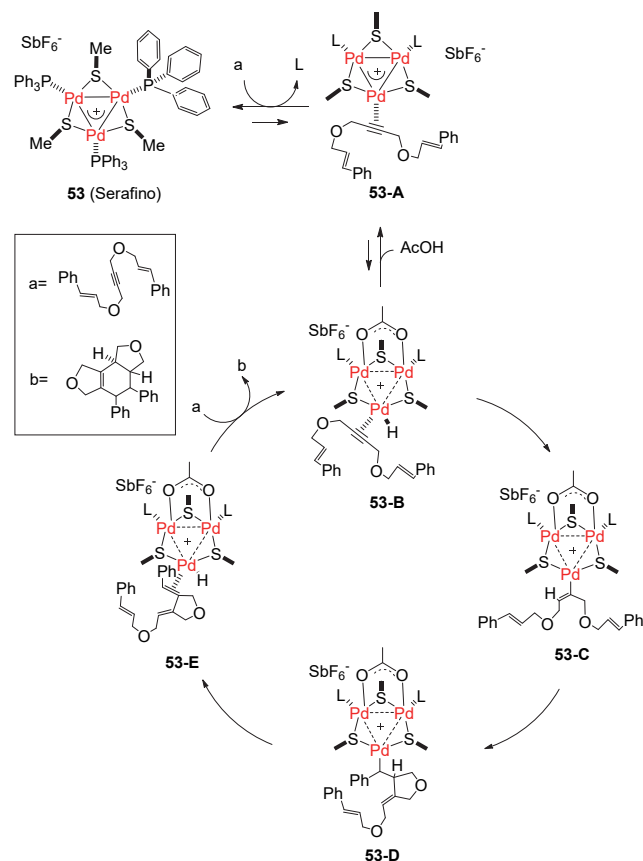


图 16 三核钯配合物 **53** 活化 C=C/C≡C 键的反应^[91]

Figure 16 Activation of C=C/C≡C bond by the trinuclear palladium complex **53**^[91]

4.3 C=O/C=N 键的活化

在各种二氧化碳转化方法中, 均相分子催化剂催化加氢制甲酸盐是一种很有前景的二氧化碳固定方法. 三核铱六氢配合物(结构 **54**)可作为 CO₂ 加氢反应的光催化剂. 研究表明, 在光照和低压条件下, 用 **54** 光催化 CO₂ 加氢生成甲酸表现出较双核更好的反应性能. **54** 催化 CO₂ 加氢的反应机理如图 17 所示: (1) CO₂ 配位, 然后插入 Ir—H 键, 通过双金属位点生成甲酸中间体 **54-B**; (2) 中间体 **54-B** 被还原消除, 生成甲酸—碱加合物和中间体 **54-C**; (3) 中间体 **54-C** 与 H₂ 反应再生 **54**^[92].

三核锌骨架配合物(结构 **33**)可用于捕获 μ_3 -氧阴离子, 如磷酸盐和碳酸盐. 如图 18 所示, **33** 在温和条件下可以将二氧化碳催化转化为碳酸盐, **33** 催化 CO₂ 固定的过程中, 形成 {Zn(II)—OH} 中间体 **33-A** 和 {Zn(II)—OCO₂H} 中间体 **33-B**. 研究表明, **33** 体系在 CO₂ 固定过程中具有氧化还原惰性及较好稳定性^[45].

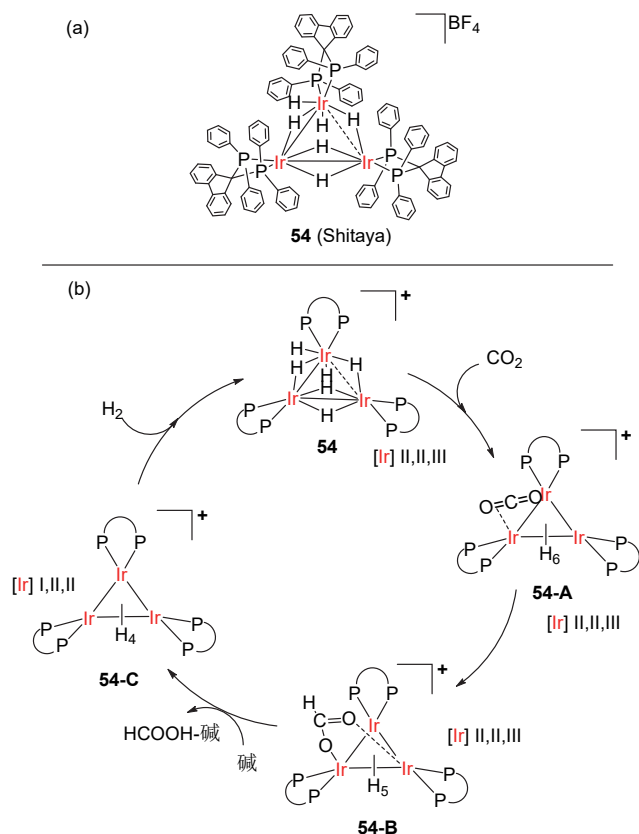


图 17 三核铱配合物 **54** 催化 CO_2 加氢的反应机理^[92]
 Figure 17 The plausible reaction mechanism for the catalytic hydrogenation of CO_2 using the trinuclear iridium complex **54**^[92]

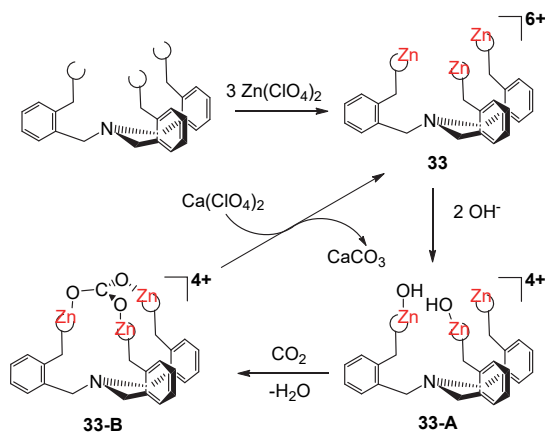


图 18 三核锌骨架配合物 **33** 固定 CO_2 的示意图^[45]
 Figure 18 CO_2 fixation in the presence of tripodal Zn complex **33**^[45]

芳香氮杂环化合物(如吡啶和喹啉)的氢化脱氮在工业炼油中是至关重要的步骤,因此在分子水平上研究其作用机理十分必要^[93]. 近些年,人们在过渡金属配合物活化芳香氮杂环化合物的研究领域开展了很多工作. 其中,三核钛金属氢化物(结构 **1**)在温和条件下实现了吡啶和喹啉的氢化脱氮反应^[10]. 如图 19 所示,该反应通过 $[\text{HC}=\text{N}]$ 部分的还原和去质子化逐步发生,释放出两个 H_2 分子,然后裂解两个 $\text{C}-\text{N}$ 键,得到具有 $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-N})-$

$(\mu_2\text{-H})]$ 核心的结构 **1-A**, 释放一分子 H_2 后,转化为吡啶脱氮产物 **1-B**. 实验和理论研究皆表明,在三核钛氢化物骨架上,第二个 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂比第一个 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂(开环)更为快速和容易. 其中, **1** 对芳族 N -杂环的高反应性主要源于多个 $\text{Ti}-\text{H}$ 位点的协同作用. 此外,脱氮产物 **1-B** 可以进一步水解转化为环戊二烯,若用 HCl 酸解则直接产生相应的直链烃产物.

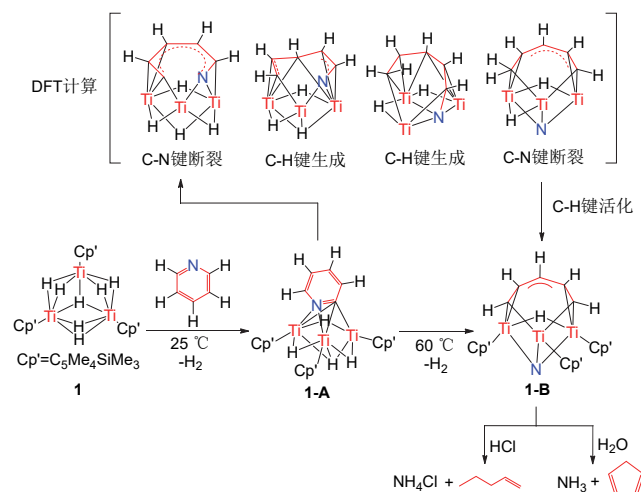


图 19 三核钛配合物 **1** 催化吡啶的氢化脱氮转化机制^[10]
 Figure 19 Hydrodenitrification and transformation of pyridine catalyzed by the trinuclear titanium complex **1**^[10]

4.4 C—H/N—H 键的活化

$\text{C}-\text{H}/\text{N}-\text{H}$ 键是构成有机物的重要基本单元,高效、高选择性地实现 $\text{C}-\text{H}/\text{N}-\text{H}$ 键的官能化可以提高合成的原子经济性,并促进向高附加值产物的转化^[94-95].

Liu 等^[38]通过 DFT 计算对不同自旋状态下的三核铜仿生化合物 $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-O})_2\text{Cu}^{\text{III}}(7\text{-N-Etppz})]^+$ 中间体(结构 **26**)催化甲烷氧化为甲醇的反应机理进行了系统的探索,并提出甲烷氧化成甲醇的反应机理,如图 20 所示. 第一步(1 $\rightarrow$ 2)是甲烷的氢原子转移至 Cu_2O_2 核心桥连氧上形成甲基自由基;第二步(2 $\rightarrow$ 3)是自由基重组,其中桥连羟基向上旋转,并暴露氧部分朝向甲基以形成甲醇. 计算结果表明,自由基重组是决速步,混合价 $\text{bis}(\mu\text{-oxo})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}}$ 单元为 $\text{C}-\text{H}$ 键的活化位点.

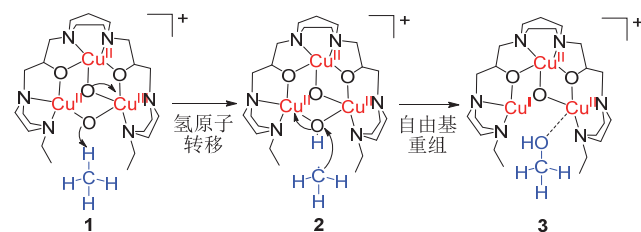


图 20 三核铜配合物 **30** 催化甲烷氧化制甲醇的反应机理^[38]
 Figure 20 The plausible reaction mechanism of the oxidation of methane to methanol mediated by trinuclear copper complex **30**^[38]

与烷烃的碳氢键类似, 氨的氮氢键在中性条件下由于其高的键离解能而呈化学惰性. 因此, 活化这些化学键对有机金属和无机化学家来说是一个长期的挑战. 三核 μ_3 -氧配合物 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})$ (结构 **35a**) 可以裂解氨的 N—H 键, 其中桥接的氧配体诱导钌和氧原子之间的电荷极化, 加速氨在钌原子上的亲核攻击速率. 通过三核金属五氢配合物与适当的氧化剂反应合成三核异金属单 (μ_3 -氧代) 和双 (μ_3 -氧代) 氢簇, $(\text{Cp}^*\text{Ru})_n$ (Cp^*Os) $_{3-n}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})_3$ (**35b**: $n=2$; **35c**: $n=1$). 经过研究发现在三核中引入钷原子引起金属原子之间的附加极化, 从而增强对氨的反应活性. 因此, 异金属核 $\text{Ru}_2\text{Os}(\mu_3\text{-O})$ 和 $\text{RuOs}_2(\mu_3\text{-O})$ 比同金属核 $\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})$ 具有更高的 N—H 键活化的反应性^[47].

5 总结与展望

综上, 三核过渡金属配合物在均相催化反应过程中, 金属的组合种类、配体的结构特征至关重要. 本综述将三核金属配合物按金属中心分类, 并对配体形成特点进行了整理, 重点分析了代表性三核配合物在催化活化特定化学键反应中的多核协同作用机制, 该工作将为用于小分子活化转化的三核过渡金属配合物催化剂的设计提供参考依据.

具体得出如下结论: (1) 多金属协同作用的策略在催化活性及反应性方面具有显著优势, 可充分发挥三核过渡金属配合物中每种过渡金属独特的活化底物功能以及活性位点的电子存储能力; (2) 多核金属配合物的金属原子取代, 即进行异核掺杂, 可以改变配合物的局部电荷、局部自旋环境以及成键结构, 从而导致反应活性、底物结合亲和性和催化作用的改变; (3) 三核配合物中配体的位阻及电子效应会引起金属中心配位模式的差异, 进而改变和控制金属配合物的反应性和催化性能. 由此, 三核过渡金属配合物的金属-金属协同效应在化学活化转化中可以开辟新的作用途径, 提高催化剂活性以及化学、区域和立体选择性.

因此, 利用三核配合物独特的电子结构特征与活性位点成键特点, 发展多点催化和多点协同作用的催化剂模型将成为重要的研究方向之一^[96]. 通过计算化学手段合理构建三核过渡金属配合物模型, 从理论角度分析几何结构和电子结构特征可为拓展三核过渡金属配合物种类以及构建构效关系提供有效依据. 此外, 通过构建三核过渡金属配合物催化的反应作用途径, 可从热力学和动力学角度, 分析活化不同底物的可行性. 随着三核过渡金属配合物在催化反应研究的深入, 更多的催化作用过程将被拓展与挖掘, 对酶的催化与协同作用的理解也将更为全面, 从而为仿生催化的发展提供坚实的理论基础和实验基础.

作者简介



马雪璐, 博士, 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院讲师, 硕士研究生导师. 2016 年博士毕业于北京化工大学理学院(导师: 雷鸣教授); 同年进入清华大学化学系从事博士后研究工作(导师: 李隽教授). 2018 年至今就职于中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 主要研究方向为绿色催化反应体系的理论设计研究.



李蒙, 中国矿业大学(北京)2020 级在读硕士研究生. 2015 年获河北科技师范学院学士学位. 研究方向为均相催化剂的理论设计研究.



雷鸣, 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室、计算化学研究所及化学学院物理化学系教授、博士生导师. 研究方向为计算催化化学. 在均相催化、多相催化催化机制、催化剂分子设计、理论计算化学及其交叉领域进行了探索性学术研究工作.

References

- [1] Peng, W.; Qu, X.-Y.; Shaik, S.; Wang, B.-J. *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 266.
- [2] Wang, C.-C.; Maji, S.; Chen, P.-Y.; Lee, H. K.; Yu, S.-F.; Chan, S. I. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8574.
- [3] Chan, S. I.; Yu, S.-F. *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 286.
- [4] Salvadeo, E.; Dubois, L.; Latour, J.-M. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 345.
- [5] Maity, R.; Birenheide, B. S.; Breher, F.; Sarkar, B. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 2337.
- [6] Wang, Q.-R.; Brooks, S. H.; Liu, T.-C.; Tomson, N. C. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 2839.
- [7] Tiwari, C. S.; Illam, P. M.; Donthireddy, S.; Rit, A. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 16581.
- [8] Shima, T.; Hu, S.-W.; Luo, G.; Kang, X.-H.; Luo, Y.; Hou, Z.-M.

- Science* **2013**, 340, 1549.
- [9] Hu, S.-W.; Shima, T.; Hou, Z.-M. *Nature* **2014**, 512, 413.
- [10] Hu, S.-W.; Luo, G.; Shima, T.; Luo, Y.; Hou, Z.-M. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 1866.
- [11] Hu, S.-W.; Shima, T.; Hou, Z.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 19889.
- [12] Maass, J. S.; Chen, Z.; Zeller, M.; Tuna, F.; Winpenny, R. E.; Luck, R. L. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2766.
- [13] Qi, X.-Y.; Wang, K.; Wang, Q.-L.; Yuan, F.-C.; Ren, H.-X.; Ma, Y.; Liao, D.-Z. *J. Chin. Chem. Soc.* **2016**, 63, 985.
- [14] Shima, T.; Yang, J.-M.; Luo, G.; Luo, Y.; Hou, Z.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 9007.
- [15] Kurogi, T.; Irifune, K.; Enoki, T.; Takai, K. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 5199.
- [16] Guilmón, E.; Oliva, M.; Andrés, J.; Llusar, R.; Pedrajas, E.; Safont, V. S.; Algarra, A. G.; Basallote, M. G. *ACS Catal.* **2020**, 11, 608.
- [17] Gushchin, A. L.; Shmelev, N. Y.; Malysheva, S. F.; Artem'ev, A. V.; Belogorlova, N. A.; Abramov, P. A.; Laricheva, Y. A.; Fomenko, I. S.; Piryazev, D. A.; Sheven, D. G.; Sokolov, M. N. *Inorg. Chim. Acta* **2020**, 508, 119645.
- [18] Ledesma, G. N.; Anxolabehere-Mallart, E.; Riviere, E.; Mallet-Ladeira, S.; Hureau, C.; Signorella, S. R. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 2545.
- [19] Yarovoy, S. S.; Gayfulin, Y. M.; Smolentsev, A. I.; Yanshole, V. V.; Mironov, Y. V. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 5980.
- [20] Rodriguez, M. M.; Bill, E.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L. *Science* **2011**, 334, 780.
- [21] Figg, T. M.; Holland, P. L.; Cundari, T. R. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7546.
- [22] Wang, Y.; Shi, L. T.; Qian, B. Z.; Huang, X. J.; Sun, X. D.; Wang, B. X.; Song, X. M.; Huang, H. W.; Zhang, Y.; Ma, T. Y. *Chem. Eng. J.* **2021**, 413, 127551.
- [23] Till, M.; Kelly, J. A.; Ziegler, C. G. P.; Wolf, R.; Guo, T.; Ringenberg, M. R.; Lutsker, E.; Reiser, O. *Organometallics* **2021**, 40, 1042.
- [24] Hao, Z.-Q.; Li, Y.; Ma, Z.-H.; Han, Z.-G.; Lin, J.; Lu, G.-L. *J. Organomet. Chem.* **2021**, 932, 121647.
- [25] Takao, T.; Suzuki, H.; Shimogawa, R. *Organometallics* **2021**, 40, 1303.
- [26] Eaton, M. C.; Catalano, V. J.; Shearer, J.; Murray, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 5649.
- [27] Fu, D. W.; Song, Y. M.; Wang, G. X.; Ye, Q.; Xiong, R. G.; Akutagawa, T.; Nakamura, T.; Chan, P. W. H.; Huang, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5346.
- [28] Suseno, S.; Horak, K. T.; Day, M. W.; Agapie, T. *Organometallics* **2013**, 32, 6883.
- [29] Chen, Z.-T.; Zhao, X.-X.; Gong, X.-Y.; Xu, D.; Ma, Y.-G. *Macromolecules* **2017**, 50, 6561.
- [30] Pieri, C.; Bhattacharjee, A.; Barrozo, A.; Faure, B.; Giorgi, M.; Fize, J.; Reglier, M.; Field, M.; Orio, M.; Artero, V.; Hardre, R. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 11106.
- [31] Saha, P.; Amanullah, S.; Dey, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 1712.
- [32] Shoshani, M. M.; Agapie, T. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 11279.
- [33] Lv, C.-L.; Cheng, H.; He, W.; Shah, M. I. A.; Xu, C.-Q.; Meng, X.-J.; Jiao, L.; Wei, S.-Q.; Li, J.; Liu, L.; Li, Y.-D. *Nano Res.* **2016**, 9, 2544.
- [34] Fu, F.-Y.; Xiang, J.; Cheng, H.; Cheng, L.-J.; Chong, H.-B.; Wang, S.-X.; Li, P.; Wei, S.-Q.; Zhu, M.-Z.; Li, Y.-D. *ACS Catal.* **2017**, 7, 1860.
- [35] Sugawa, T.; Yamamoto, K.; Murahashi, T. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 5875.
- [36] Yamamoto, K.; Sawada, J.; Murahashi, T. *Chem.-Eur. J.* **2020**, 26, 8388.
- [37] Di Francesco, G. N.; Gaillard, A.; Ghiviriga, I.; Abboud, K. A.; Murray, L. J. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4647.
- [38] Liu, Y. F.; Du, L. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 3261.
- [39] Wang, J. M.; Liu, Y. R.; Mao, X. Y.; Shi, N. N.; Zhang, X.; Wang, H. S.; Fan, Y. H.; Wang, M. *Chem. Asian J.* **2019**, 14, 2685.
- [40] Gopalakrishnan, M.; Krittametaporn, N.; Yoshinari, N.; Konno, T.; Sangtrirutnugul, P. *New J. Chem.* **2020**, 44, 13764.
- [41] Geer, A. M.; Musgrave III, C.; Webber, C.; Nielsen, R. J.; McKewen, B. A.; Liu, C.; Schleker, P. P. M.; Jakes, P.; Jia, X.; Dickie, D. A.; Granwehr, J.; Zhang, S.; Machan, C. W.; Goddard, W. A.; Gunnoe, T. B. *ACS Catal.* **2021**, 11, 7223.
- [42] Melgarejo, D. Y.; Chiarella, G. M.; Fackler, J. P., Jr. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 11883.
- [43] Akine, S.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6142.
- [44] Escarcega-Bobadilla, M. V.; Martinez Belmonte, M.; Martin, E.; Escudero-Adan, E. C.; Kleij, A. W. *Chem.-Eur. J.* **2013**, 19, 2641.
- [45] Liu, X.; Du, P.-W.; Cao, R. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 2375.
- [46] Pandey, A. K.; Usman, M.; Rath, S. P. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 12988.
- [47] Kameo, H.; Nakajima, Y.; Namura, K.; Suzuki, H. *Organometallics* **2011**, 30, 6703.
- [48] Powers, T. M.; Gu, N. X.; Fout, A. R.; Baldwin, A. M.; Hernandez Sanchez, R.; Alfonso, D. M.; Chen, Y. S.; Zheng, S. L.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14448.
- [49] Dunn, P. L.; Chatterjee, S.; MacMillan, S. N.; Pearce, A. J.; Lancaster, K. M.; Tonks, I. A. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 11762.
- [50] Kulichenko, M.; Fedik, N.; Monfredini, A.; Muñoz-Castro, A.; Balestri, D.; Boldyrev, A. I.; Maestri, G. *Chem. Sci.* **2021**, 12, 477.
- [51] Dutta, S.; Ghosh, T. K.; Mahapatra, P.; Ghosh, A. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 14989.
- [52] Verpekin, V. V.; Shor, A. M.; Vasiliev, A. D.; Kondrasenko, A. A.; Chudin, O. S.; Ivanova-Shor, E. A. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 17527.
- [53] Guillet, G. L.; Sloane, F. T.; Ermer, D. M.; Calkins, M. W.; Peprah, M. K.; Knowles, E. S.; Cizmar, E.; Abboud, K. A.; Meisel, M. W.; Murray, L. J. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6635.
- [54] Di Francesco, G. N.; Gaillard, A.; Ghiviriga, I.; Abboud, K. A.; Murray, L. J. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4647.
- [55] Murray, L. J.; Weare, W. W.; Shearer, J.; Mitchell, A. D.; Abboud, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13502.
- [56] Lee, Y.; Sloane, F. T.; Blondin, G.; Abboud, K. A.; Garcia-Serres, R.; Murray, L. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1499.
- [57] Akine, S.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4864.
- [58] Akine, S.; Matsumoto, T.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3270.
- [59] Akine, S.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15765.
- [60] Chen, L.; Dong, W.-K.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Sun, Y.-X. *Cryst. Growth. Des.* **2017**, 17, 3636.
- [61] Tsui, E. Y.; Kanady, J. S.; Day, M. W.; Agapie, T. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4189.
- [62] Jin, P.; Li, F.; Chen, Z. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 2402.
- [63] Eaton, M. C.; Knight, B. J.; Catalano, V. J.; Murray, L. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 1519.
- [64] Horak, K. T.; Lin, S.; Rittle, J.; Agapie, T. *Organometallics* **2015**, 34, 4429.
- [65] Maruyama, T.; Kikukawa, Y.; Sakiyama, H.; Katayama, M.; Inada, Y.; Hayashi, Y. *RSC Adv.* **2017**, 7, 37666.
- [66] Xu, C. Q.; Xing, D. H.; Xiao, H.; Li, J. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 10992.
- [67] Moosavifar, M.; Navid Arbat, A.; Ranjbar, M.; Hojati, S. F. *Iran. J. Sci. Technol. Trans. A Sci.* **2020**, 44, 1387.
- [68] Cherkasov, N.; Ibhaddon, A.; Fitzpatrick, P. *Chem. Eng. Process.* **2015**, 90, 24.
- [69] Forrest, S. J. K.; Schlusshaus, B.; Yuzik-Klimova, E. Y.; Schneider, S. *Chem. Rev.* **2021**, 121, 6522.
- [70] Hoffman, B. M.; Lukoyanov, D.; Yang, Z. Y.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 4041.
- [71] Hoffman, B. M.; Lukoyanov, D.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 587.
- [72] Lukoyanov, D.; Yang, Z.-Y.; Khadka, N.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3610.
- [73] Yang, Z.-Y.; Khadka, N.; Lukoyanov, D.; Hoffman, B. M.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, 110, 16327.
- [74] Lv, Z.-J.; Wei, J.; Zhang, W.-X.; Chen, P.; Deng, D.; Shi, Z.-J.; Xi, Z. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, 7, 1564.
- [75] Figg, T. M.; Holland, P. L.; Cundari, T. R. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7546.
- [76] McWilliams, S. F.; Holland, P. L. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2059.
- [77] Reiners, M.; Baabe, D.; Münster, K.; Zaretzke, M.-K.; Freytag, M.; Jones, P. G.; Coppel, Y.; Bontemps, S.; Rosal, I. d.; Maron, L.; Walter, M. D. *Nat. Chem.* **2020**, 12, 740.
- [78] Kefalidis, C. E.; Perrin, L.; Burns, C. J.; Berg, D. J.; Maron, L.; Andersen, R. A. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 2575.
- [79] Umehara, K.; Kuwata, S.; Ikariya, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135,

- 6754.
- [80] Zhang, Y.-W.; Ma, X.-L.; 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.)
- [81] Kiernicki, J. J.; Zeller, M.; Szymczak, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18194.
- [82] Kiernicki, J. J.; Zeller, M.; Szymczak, N. K. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 1147.
- [83] Gu, N. X.; Ung, G.; Peters, J. C. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5363.
- [84] Nakajima, Y.; Suzuki, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 959.
- [85] Chen, F.; Wang, T.; Jiao, N. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8613.
- [86] Weires, N. A.; Baker, E. L.; Garg, N. K. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 75.
- [87] Liu, X.-X.; Yan, L.; Fu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 788 (in Chinese). (刘新鑫, 严龙, 傅尧, 化学学报, **2017**, *75*, 788.)
- [88] Sattler, A.; Parkin, G. *Nature* **2010**, *463*, 523.
- [89] Kang, X.-H.; Luo, G.; Luo, L.; Hu, S.-W.; Luo, Y.; Hou, Z.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11550.
- [90] Zhu, B.; Guan, W.; Yan, L. K.; Su, Z. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11069.
- [91] Serafino, A.; Camedda, N.; Lanzi, M.; Della Ca, N.; Cera, G.; Maestri, G. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 15433.
- [92] Shitaya, S.; Nomura, K.; Inagaki, A. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5087.
- [93] Shi, L.; Ji, Y.; Huang, W.-X.; Zhou, Y.-G. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 820 (in Chinese). (时磊, 姬悦, 黄文学, 周永贵, 化学学报, **2014**, *72*, 820.)
- [94] Yu, J.-Q.; Ding, K.-L. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 1223 (in Chinese). (余金权, 丁奎岭, 化学学报, **2015**, *73*, 1223.)
- [95] Liu, X.; Kuang, C.-X.; Su, C.-H. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1135 (in Chinese). (刘霞, 匡春香, 苏长会, 化学学报, **2022**, *80*, 1135.)
- [96] Ma, X.-L. *Univ. Chem.* **2020**, *35*, 47 (in Chinese). (马雪璐, 大学化学, **2020**, *35*, 47.)

(Cheng, B.)