

钳形氮杂环卡宾金属络合物的研究进展

杨亮茹* 郭梦丽 袁金伟* 王佳美
夏宇婷 肖咏梅 毛 璞
(河南工业大学化学化工学院 郑州 450001)

摘要 氮杂环卡宾作为一类结构和性质特殊且便于调控的新型配体,近年来备受研究者关注.结构多样、性能各异的多氮杂环卡宾金属络合物也被广泛合成,并被应用于催化、合成、材料、医药等领域.综述了近年来含 N、P、S、O、Se 等杂原子配位及不同杂化态 C 的钳形氮杂环卡宾金属络合物的合成及应用研究进展.

关键词 氮杂环卡宾; 钳形金属络合物; 合成; 应用

Research Progress on Pincer N-Heterocyclic Carbene Metal Complexes

Yang, Liangru* Guo, Mengli Yuan, Jinwei* Wang, Jiamei
Xia, Yuting Xiao, Yongmei Mao, Pu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001)

Abstract As a type of novel ligands featuring special structure and properties that can be easily regulated, N-heterocyclic carbenes (NHCs) have attracted much research attention in recent years. Various NHC metal complexes with typical structure and properties have been synthesized and utilized widely in the fields of catalysis, synthesis, materials, pharmaceuticals, etc. Here, recent research progress on the synthesis and applications of pincer NHC metal complexes containing heteroatoms of N, P, S, O, Se, etc. and C featuring different hybrid state is summarized.

Keywords N-heterocyclic carbene; pincer metal complex; synthesis; application

1964 年, Fischer 等^[1]将卡宾引入到无机和金属有机化学中,卡宾金属络合物作为试剂或催化剂,开始在有机合成及大分子化学中崭露头角但发展甚缓.而自 1991 年,Arduengo 等^[2]利用咪唑盐的去质子化,分离并明确鉴定了游离氮杂环卡宾(N-Heterocyclic Carbene, NHC)以后, NHC 及其金属络合物迅速发展成为现代金属有机化学、配位化学、均相催化及药物化学等领域的研究热点.与传统的有机膦配体相似, NHC 是一种良好的 σ 电子供体,给电子能力强,可与过渡金属形成稳定的络合物,表现出优越的催化能力^[3].钳形配体与金属配位形成含两个金属螯合环的钳形金属络合物,稳定性增强,催化性能提升^[4].当 NHC 两个氮原子的取代基均

含配位功能基团时,可与同一金属中心配位形成钳形 NHC 金属络合物,稳定性及催化性能进一步改变. NHC 氮原子取代基的多样化修饰方便易行,为结构多样、性能各异的钳形 NHC 金属络合物的可控合成提供了便利,使其在化学、材料、医药等领域得到了广泛应用.本文对近年来含 N、P、S、O 等杂原子及不同杂化态 C 配位的钳形 NHC 金属络合物的合成及应用做如下综述.

1 含 N 的钳形 NHC 金属络合物

1.1 NC_{NHC}N 钳形 NHC 金属络合物

在 NHC 两个氮原子的侧链上引入含 N 官能团后可得到 NC_{NHC}N 三齿配体,与同一金属中心配位后形成钳

* Corresponding authors. E-mail: lryang@haut.edu.cn; yuanjinweigs@126.com

Received November 7, 2022; revised December 19, 2022; published online January 11, 2023.

Project supported by the Natural Science Foundation of Department of Science and Technology of Henan Province (No. 212102310332), the Merit Funding for the Oversea Staff of Henan Province, the Fundamental Research Funds for the Henan Provincial Colleges and Universities in Henan University of Technology (No. 2017RCJH08) and the Innovative Funds Plan of Henan University of Technology (No. 2020ZKCJ29).

河南省科技厅自然科学基金(No. 212102310332)、河南省留学人员科技活动择优资助、河南工业大学河南省省属高校基本科研业务费专项基金(No. 2017RCJH08)和河南工业大学创新基金支持计划专项(No. 2020ZKCJ29)资助项目.

形 NHC 金属络合物. 初期报道较多的为两个侧链均含吡啶基的对称取代的 $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{N}$ 钳形 NHC 金属络合物^[5]. 由于不同类型 N 的配位性质不同, 进而影响所得金属络合物的结构和性能, 近年来, 侧链含不同类型配位 N 的三齿配体的合成及性能研究迅速发展.

Wesolek 课题组^[6]于 2018 年报道了咪唑氮上分别含亚胺 N、叔胺 N 的咪唑鎓盐与 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 的金属化反应. 发现 *N*-亚胺-*N'*-(*N,N*-二甲基胺乙基)取代咪唑鎓盐 **1a** 与 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 反应未生成预期的 $\text{N}_{\text{imine}}\text{C}_{\text{NHC}}\text{N}_{\text{amine}}$ 钳形 NHC 金属络合物, 而生成配位形式不同的双核 NHC-Ni 络合物 **2** 和少量的 NHC-Ni 络合物 **3** (Scheme 1). 之后该小组^[7]改变金属化方法, 将 *N*-亚胺-*N'*-(*N,N*-二甲基胺乙基)取代咪唑鎓盐(**1a**)或 *N*-亚胺-*N'*-(*N,N*-二甲基胺丙基)取代咪唑鎓盐(**1b**)分别与 Ag_2O 反应生成 NHC-Ag 络合物 **4a**~**4b** 后, 再与 $[\text{Ni}(\text{NCMe})_6][\text{BF}_4]_2$ 、 $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$ 或 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 进行金属交换反应, 生成钳形 NHC-Ni 络合物 **5a**~**5b** 和 NHC-Cr 络合物 **6a**~**6b** (Scheme 1), 表明金属化产物的结构与金属化方法也密切相关.

进一步研究表明^[6], 将取代胺乙基转化为铵盐后, 使用 *N*-亚胺-*N'*-(*N,N*-二甲基胺乙基·盐酸盐)取代咪唑鎓盐(**7a**)与 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 反应, 可生成 $\text{N}_{\text{imine}}\text{C}_{\text{NHC}}\text{N}_{\text{amine}}$ 钳形 NHC-Ni 络合物 **8**. 若将氨烷基取代侧链增加一个碳, 使用 *N*-亚胺-*N'*-(*N,N*-二甲基胺丙基·盐酸盐)取代咪唑鎓盐(**7b**)与 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 反应, 则生成 $\text{N}_{\text{imine}}\text{C}_{\text{NHC}}$ 螯合型双 NHC-Ni 络合物 **9**. 表明此类三齿配体的配位形式与侧链取代基的碳链长度有关, 较短的碳链有利于 N_{amine} 与金属中心的螯合, 形成钳形络合物(Scheme 2).

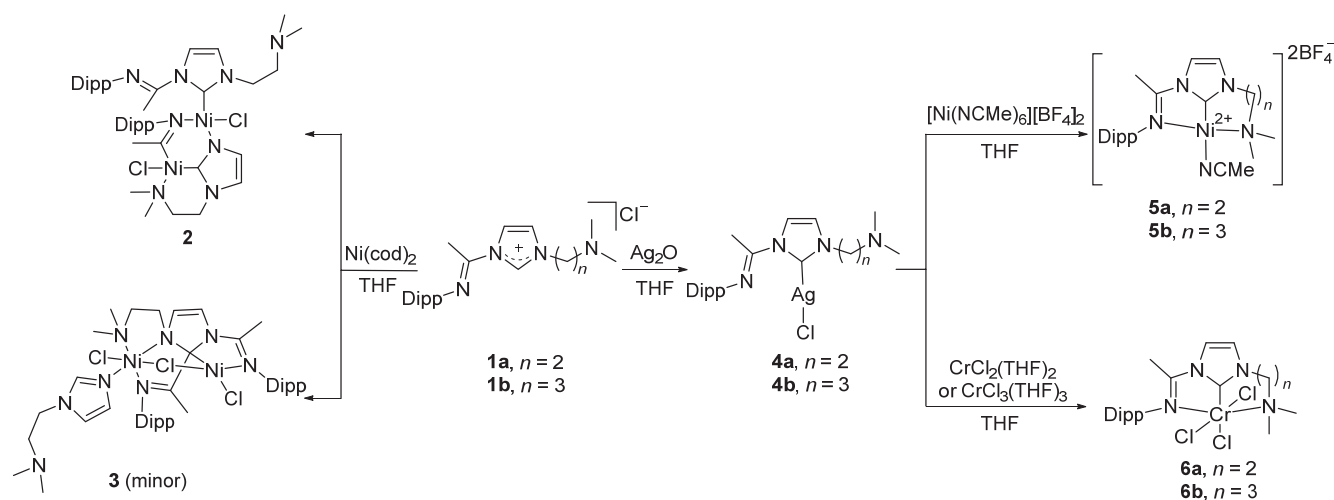
2018 年, Roesler 课题组^[8]等以 2-溴-6-叔丁基吡啶和 1,3-二丙胺为原料, 依次经 C—N 偶联、原甲酸三乙酯关

环, 合成了侧链含取代吡啶的四氢嘧啶鎓盐 **10a**~**10b**. 四氢嘧啶盐酸盐 **10a** 在 KHMDs 存在下与 CuI 反应, 得到螯合型双 NHC-Cu(I)络合物 **11**. 使用络合物 **11** 作为转金属试剂与 $\text{Ni}(\text{dme})\text{Br}_2$ 或 $\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})$ 在四氢呋喃(THF)中反应, 可获得 $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{N}$ 钳形 NHC-Ni 络合物 **12a**~**12b** 和 NHC-Ru 络合物 **13a**~**13b**. 值得注意的是, 使用络合物 **11** 与 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 反应时, 以 THF 为溶剂, 先生成 $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{N}$ 钳形 NHC-Rh(I)络合物 **14**, 并进一步被氧化为 $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{N}$ 钳形 NHC-Rh(III)络合物 **15**; 而改用乙腈为溶剂, 则会在其中一个吡啶的碳上发生金属化反应, 生成 $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{C}$ 钳形 NHC-Rh(III)络合物 **16** (Scheme 3), 表明金属化反应的溶剂对产物结构也有影响.

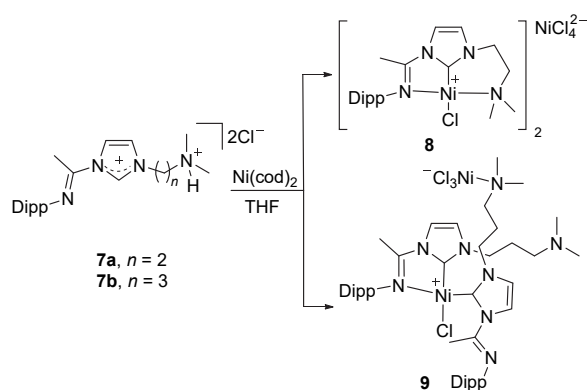
2020 年, Toda 等^[9]合成了侧链含吡啶的咪唑鎓盐 **17**~**18**. **17** 或 **18** 与 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 反应可分别得到 $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{N}$ 钳形 NHC-Ru 络合物 **19**~**20**. 络合物 **19** 在 KHMDs 存在下进一步与 CO 作用, 可得到 CO 配位的钳形 NHC-Ru 络合物 **21** (Scheme 4).

2020 年, 刘福成课题组^[10]等合成了侧链分别为吡啶和酰胺官能团的苯并咪唑鎓盐 **22**, **22** 与 $\text{NiCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 或 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 反应可得到不对称取代的 $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{N}$ 钳形 NHC-Ni 络合物 **23**~**24** (Scheme 5). 研究发现络合物 **23** 和 **24** 对苯基溴化镁与氯代芳烃的 Kumada 交叉偶联反应催化活性很好, 产率可达 96%, 且 **23** 和 **24** 对不同的氯代芳烃表现出不同的催化活性(5%~96%).

2020 年, Ando 小组^[11]合成了一种具有双环骨架的侧链含吡啶亚甲基的新型咪唑鎓盐 **25**. **25** 与 Ag_2O 反应生成 NHC-Ag 络合物, 进一步与 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 反应生成 $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{N}$ 钳形 NHC-Ni 络合物 **26a**~**26b** (Scheme 6). 初步研究发现络合物 **26a** 和 **26b** 稳定性好, 对 3-溴吡啶与



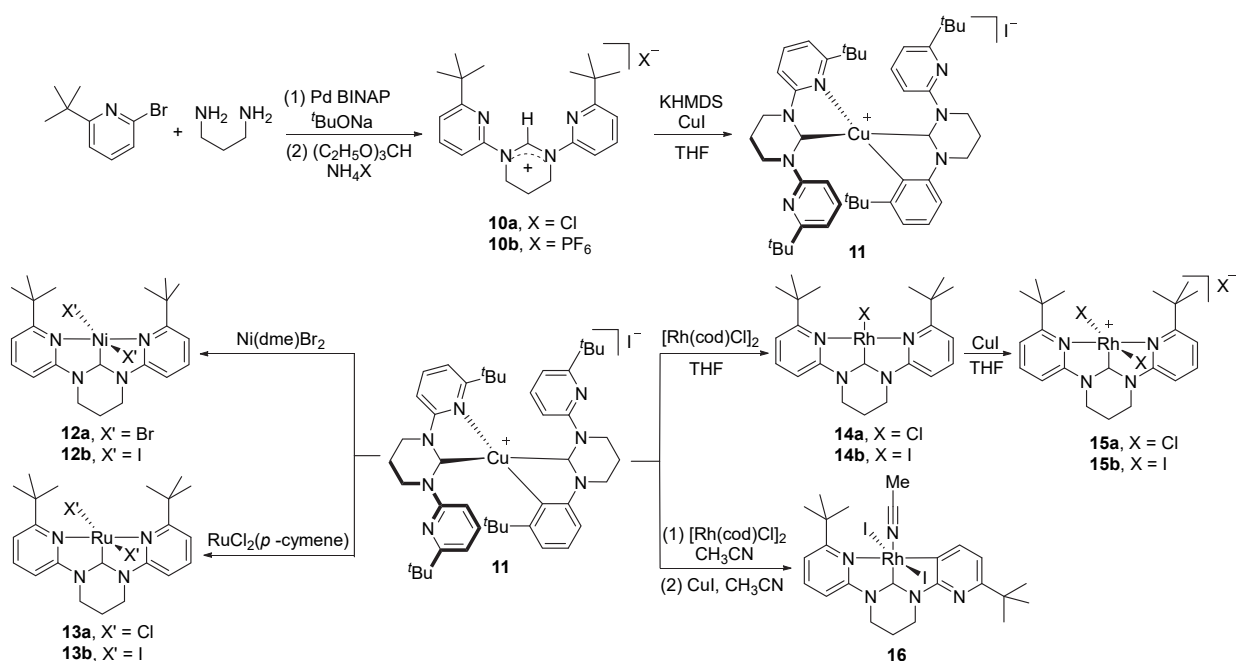
图式 1 络合物 2~6 的合成
Scheme 1 Synthesis of complexes 2~6



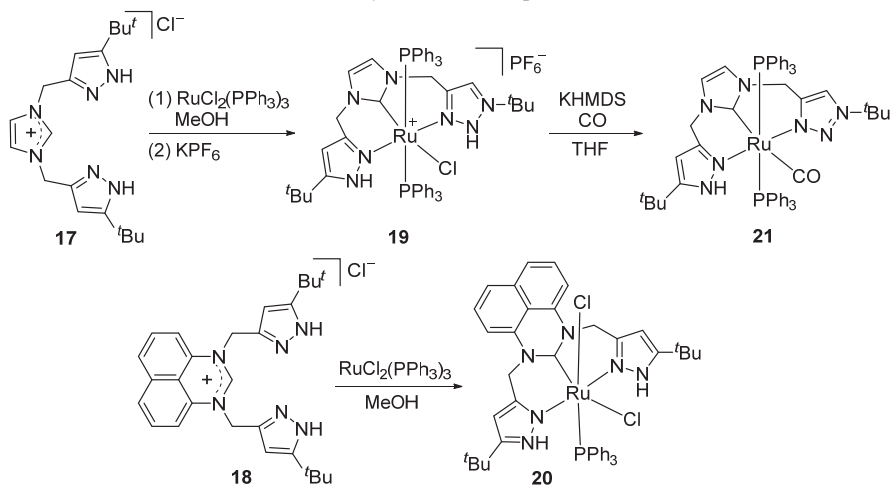
图式2 络合物8~9的合成
Scheme 2 Synthesis of complexes 8~9

苯基溴化镁的 Kumada-Tamao-Corriu 偶联反应有一定的催化活性。

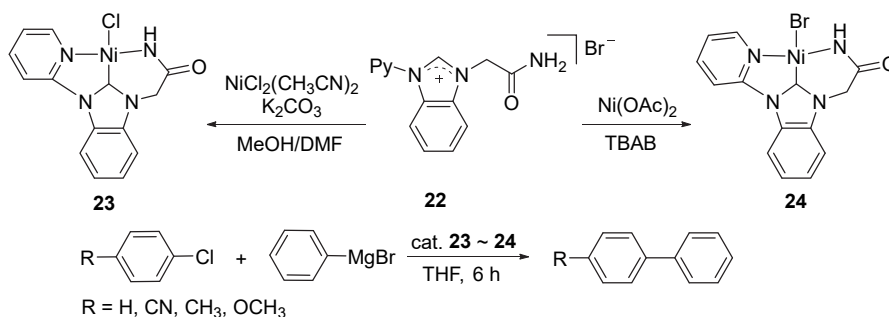
2022 年, Hirota 等^[12]报道了具有双环骨架、侧链含酰胺官能团的咪唑鎓盐 **27**~**28** 的金属化反应. 含不同长度侧链的 **27** 和 **28** 与 PdCl_2 反应, 分别生成含六元螯合环和七元螯合环的 NC_NHCN 钳形 NHC-Pd 络合物 **29a**~**29f** 和 **30** (Scheme 7). 为了考察不同酰胺基团的电子效应和空间效应对偶联反应的影响, 该小组将络合物 **29** 和 **30** 分别应用于催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应, 结果显示含六元螯合环的钳形 NHC-Pd 络合物 **29c** 在室温下的催化性能最好, 表明所含酰胺氮的配位能力越强, 催化效果越好。



图式3 络合物12~16的合成
Scheme 3 Synthesis of complexes 12~16

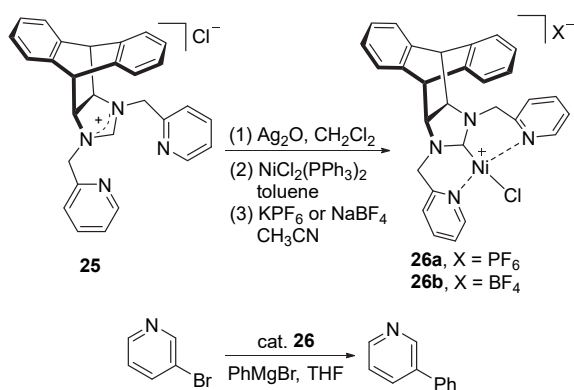


图式4 络合物19~21的合成
Scheme 4 Synthesis of complexes 19~21



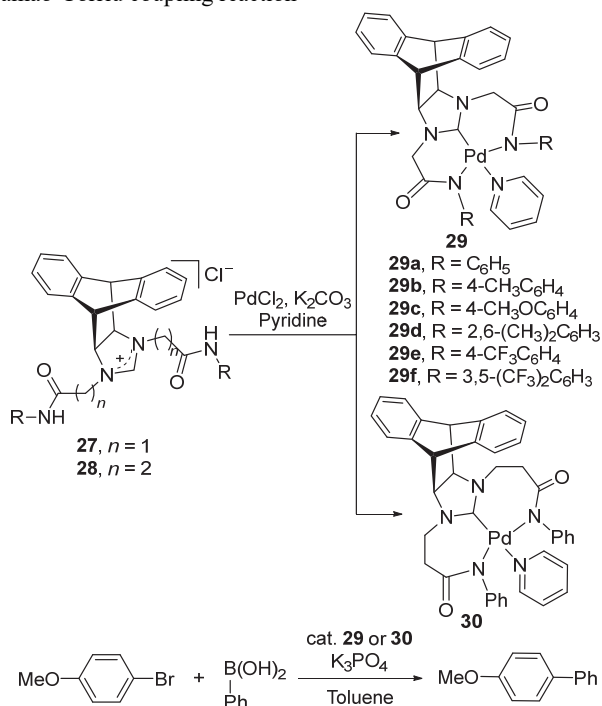
图式 5 络合物 23~24 的合成及催化 Kumada 反应

Scheme 5 Synthesis of complexes 23~24 and catalytic Kumada reaction



图式 6 络合物 26 的合成及其催化 Kumada-Tamao-Corriu 偶联反应

Scheme 6 Synthesis of complex 26 and catalytic Kumada-Tamao-Corriu coupling reaction



图式 7 络合物 29~30 的合成及其催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应

Scheme 7 Synthesis of complexes 29~30 and catalytic Suzuki-Miyaura coupling reaction

1.2 C_{NHC}NC_{NHC} 钳形 NHC 金属络合物

含 N 钳形 NHC 金属络合物的另一个重要类型是含氮基团连接两个咪唑或咪唑啉衍生物, 金属化后与同一金属中心配位形成钳形 NHC 金属络合物. 最常见的含氮桥联基团为 2,6-二亚甲基吡啶、2,6-二吡啶基或氨基.

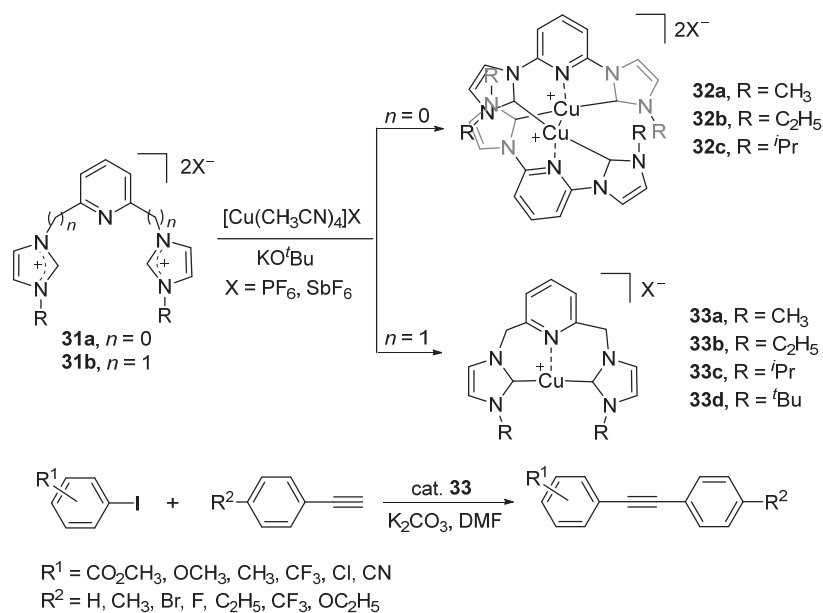
1.2.1 桥联基团含吡啶的 C_{NHC}NC_{NHC} 钳形 NHC 金属络合物

2016 年以来, Domyati 等^[13-14]研究了系列 2,6-二吡啶基和 2,6-二亚甲基吡啶桥联的双咪唑鎓盐 **31a**~**31b** 与 [Cu(CH₃CN)₄]X (X=PF₆ 或 SbF₆) 的金属化反应, 发现 2,6-二吡啶基桥联的双咪唑鎓盐 **31a** 金属化后生成螺旋结构的螯合型双金属中心 NHC-Cu 络合物 **32a**~**32c**; 而 2,6-二亚甲基吡啶桥联的双咪唑鎓盐 **31b** 则生成 C_{NHC}NC_{NHC} 钳形 NHC-Cu 络合物 **33a**~**33d** (Scheme 8). 将所得的钳形 NHC-Cu 络合物 **33a**~**33d** 用于催化芳基碘化物和苯乙炔的 Sonogashira 偶联反应, 发现不同于其它需要惰性气氛条件下使用的铜催化剂, 络合物 **33a**~**33d** 在空气中提供更高的交叉偶联产率, 表明氧气对反应起到了促进作用.

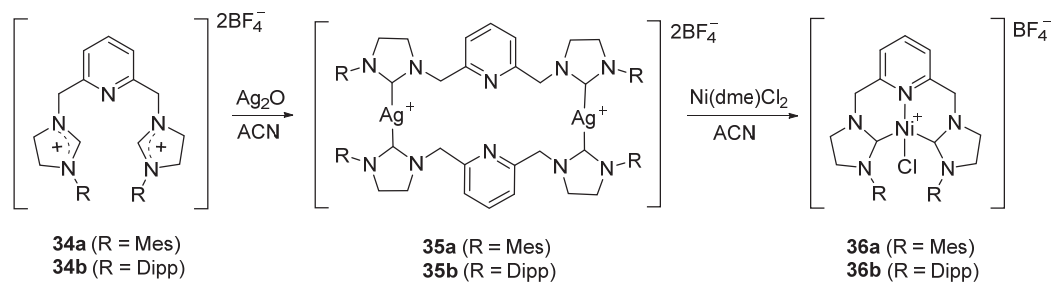
为了丰富基于 NHC 的钳形配体的种类, Asay 小组^[15]于 2018 年合成了第一个 2,6-二亚甲基吡啶桥联的双咪唑鎓盐 **34**. **34** 与 Ag₂O 反应生成 NHC-Ag 络合物 **35**, **35** 与 Ni(dme)Cl₂ 反应生成钳形 NHC-Ni 络合物 **36** (Scheme 9), 显示了金属转移反应在钳形 NHC 金属络合物合成上的重要作用.

2018 年, Shimoyama 等^[16]通过 2,6-二亚甲基吡啶桥联的双咪唑鎓盐 **37** 与 Ag₂O 反应后, 再与 bpy(Ru)-(dmsO)₂Cl₂ 反应得到 2,2'-联吡啶配位的 C_{NHC}NC_{NHC} 钳形 NHC-Ru 络合物 **38** (Scheme 10). 由于 NHC 的强 σ-配位能力, 络合物 **38** 表现出明显的 Ru(II)/Ru(III) 氧化还原可逆性.

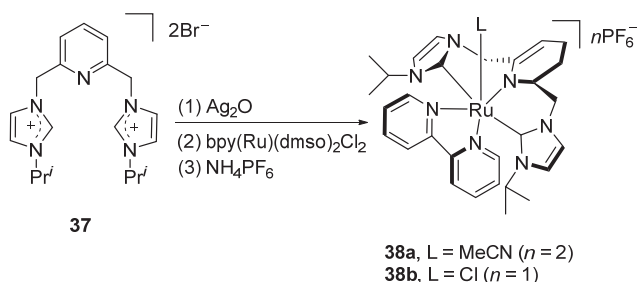
2020 年, Chaplin 小组^[17]通过 2,6-二亚甲基吡啶桥联的双咪唑鎓盐 **39** 与 Ag₂O 反应后, 再与 [RhCl(SOMe₂)₃] 反应, 合成了 C_{NHC}NC_{NHC} 钳形 NHC-Rh 络合物 **40**. 络合



图式 8 络合物 32~33 的合成及其催化 Sonogashira 偶联反应
 Scheme 8 Synthesis of complexes 32~33 and catalytic Sonogashira coupling reaction



图式 9 络合物 35~36 的合成
 Scheme 9 Synthesis of complexes 35~36



图式 10 络合物 38 的合成
 Scheme 10 Synthesis of complexes 38

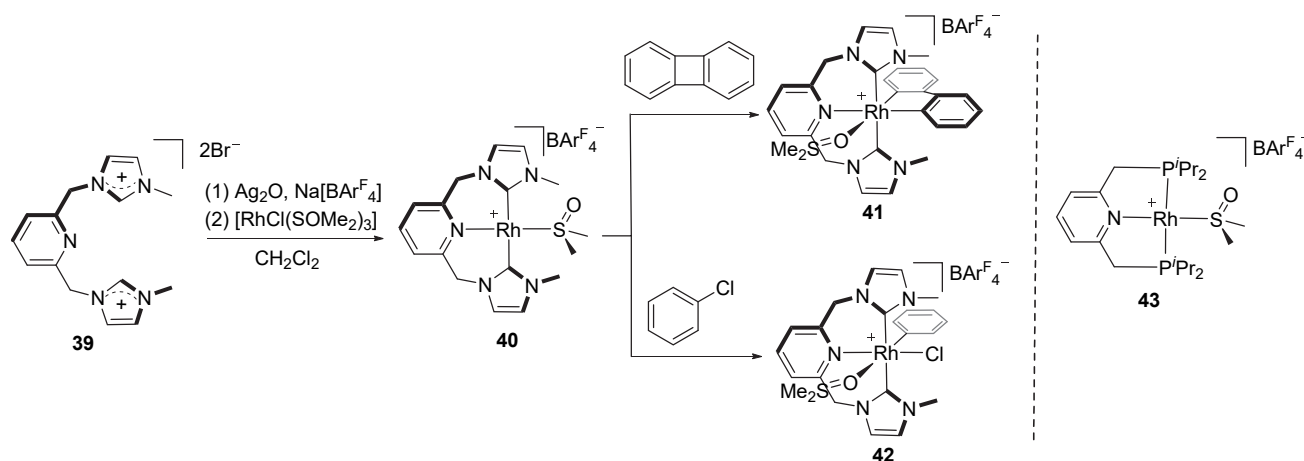
物 40 可与联苯烯或氯苯发生选择性氧化加成, 生成络合物 41 和 42 (Scheme 11), 而其含膦类似物 43 在相同条件下不发生反应, 表明 NHC 基团对联苯烯中 C—C 键、氯苯中 C—Cl 键的选择性活化起到决定性作用。

2020 年, Storey 等^[18]研究了位于大环内的 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{NC}_{\text{NHC}}$ 钳形 NHC-Rh 络合物 45 ($n = 14, 16$) 促进的末端炔烃偶联反应 (Scheme 12), 发现可以通过改变环的大小调控末端炔烃偶联反应的机理和产物分布, 提供了

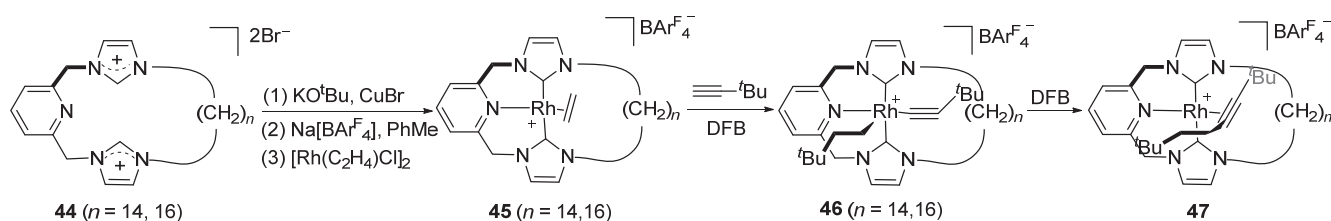
一种调控钳形金属络合物反应活性和催化性能的新途径。

2022 年, Rao 等^[19]将 2,6-二亚甲基吡啶桥联薄荷基取代咪唑双鎓盐 48 与 Ag_2O 反应后, 再与 $(\text{cod})\text{PdCl}_2$ 或 $(\text{dme})\text{NiCl}_2$ 反应, 合成了 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{NC}_{\text{NHC}}$ 钳形 NHC-Pd 络合物 49 和 NHC-Ni 络合物 51, 进一步与 AgBF_4 反应得到络合物 50 和 52 (Scheme 13)。催化研究发现络合物 49~52 均能催化基于 C—H 活化的胺-醛-乙炔三组分一锅煮偶联反应, 高效合成富有挑战性丙炔胺单元, 在有机合成上具有重要意义。

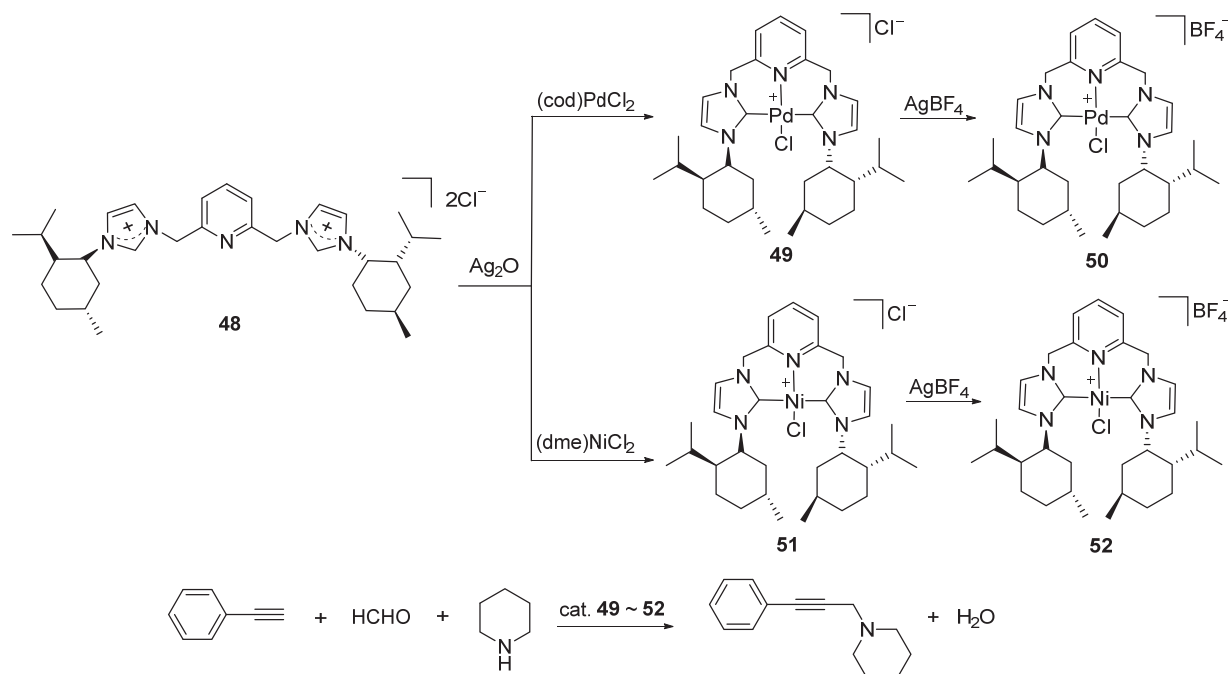
涂涛小组^[20]研究发现 2,6-吡啶桥联苯并咪唑衍生的钳形 NHC-Ni 络合物 53 在温和的反应条件下, 对芳基、苄基铵盐与芳基硼酸的交叉偶联表现出非常高的催化活性。在较低的催化剂负载下 (2 或 1 mol%), 能很好地催化具有不同空间效应和电子效应的底物偶联, 为获得各种功能化二芳基甲烷提供了一种高效、直接且实用的方法 (Scheme 14), 也显示了此类钳形 NHC-Ni 络合物在 C—N 活化偶联反应中的应用潜力。



图式 11 络合物 40~42 的合成
Scheme 11 Synthesis of complexes 40~42



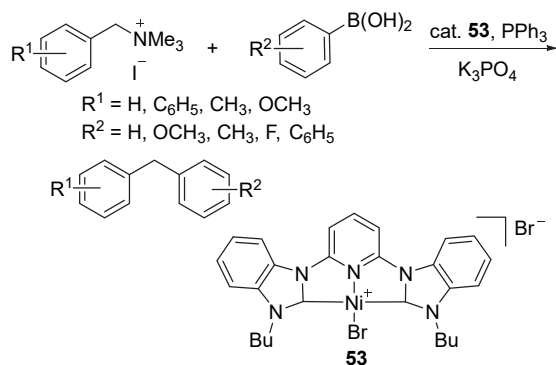
图式 12 络合物 45~47 的合成
Scheme 12 Synthesis of complexes 45~47



图式 13 络合物 49~52 的合成及其催化胺-醛-乙炔三组分一锅偶联反应
Scheme 13 Synthesis of complexes 49~52 and catalytic amine-aldol-acetylene three-component one-pot coupling reactions

Das 等^[21]通过 2,6-吡啶桥联苯并咪唑双𬬰盐 **54** 与 $\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2$ 或 $\text{Ru}(\text{bipy})\text{Cl}_4$ 反应, 得到 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{NC}_{\text{NHC}}$

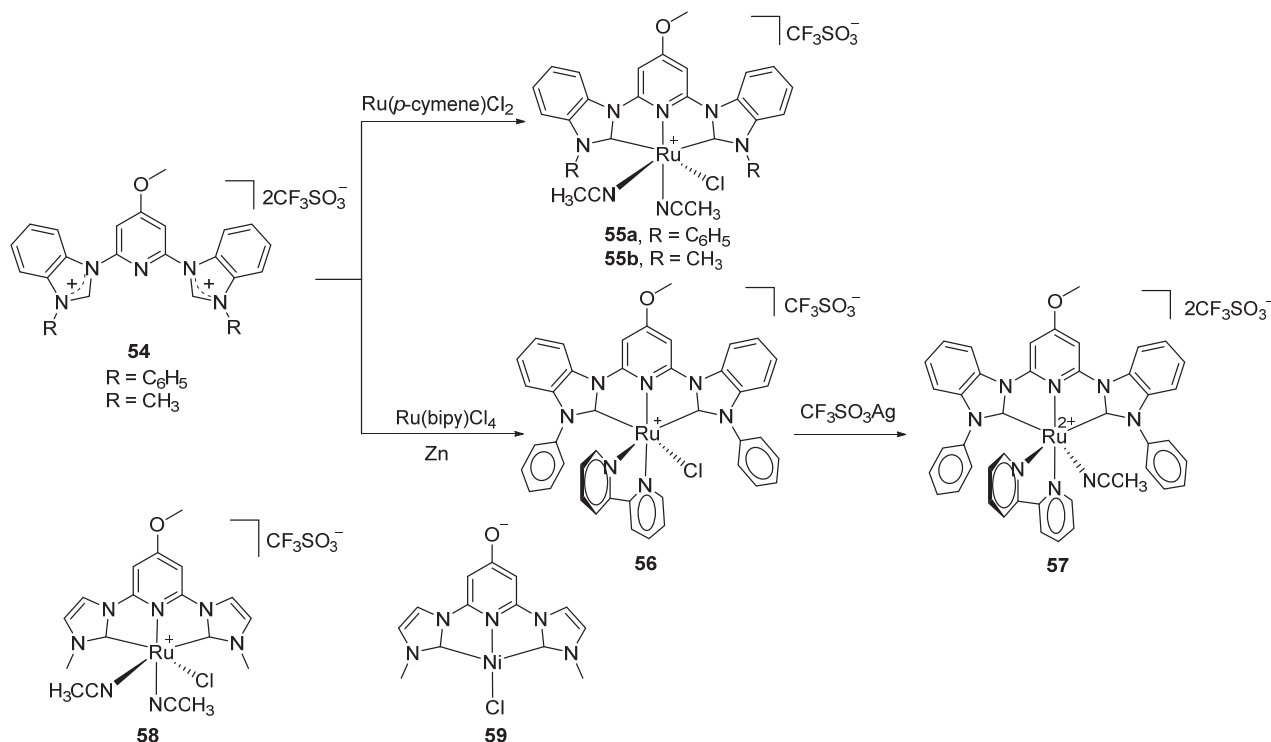
钳形 NHC-Ru 络合物 **55** 和 **56**, **56** 进一步与 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ 反应得到络合物 **57** (Scheme 15). 对光催化 CO_2 还原为



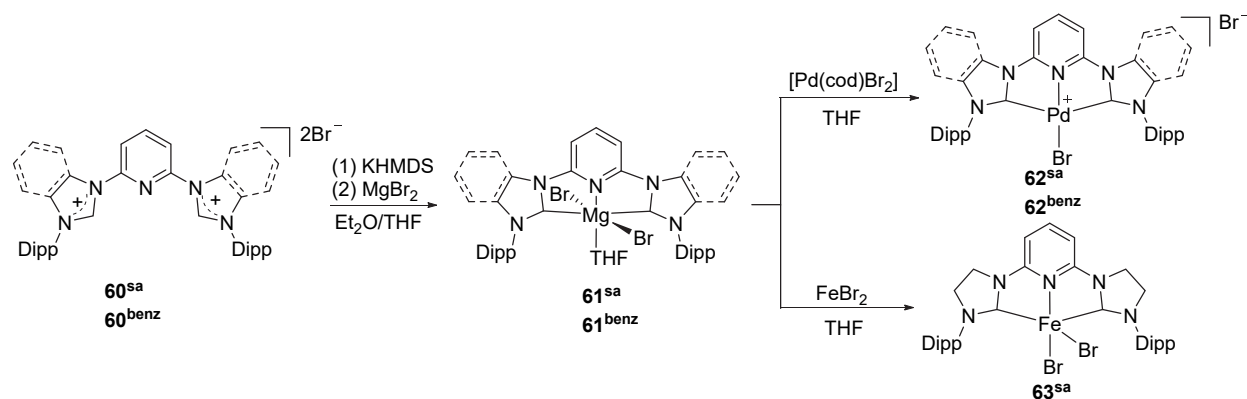
图式 14 络合物 53 催化苄基铵盐与芳基硼酸的交叉偶联反应
 Scheme 14 Cross-coupling reaction of benzylammonium salt with arylboronic acid catalyzed by complex 53

CO 的催化研究表明, 与 *N*-甲基取代咪唑衍生的 NHC-Ru 络合物 58 和 59 相比, *N*-苯基取代苯并咪唑衍生的 NHC-Ru 络合物 55 和 57 具有更高的催化活性, 其中络合物 57 为已报道的催化速率最快、最持久的光敏催化剂。本研究为光化学电池研发及太阳能燃料的开发应用提供重要依据。

Munz 小组^[22]在进行 2,6-吡啶桥联苯并咪唑双鎓盐和 2,6-吡啶桥联咪唑啉双鎓盐 60 金属化时, 发现了一种通过 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{NC}_{\text{NHC}}$ 钳形 NHC-Mg 络合物 61 合成 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{NC}_{\text{NHC}}$ 钳形 NHC-Pd 络合物 62、NHC-Fe 络合物 63 的新途径(Scheme 16)。该方法中 NHC-Mg 络合物 61 的生成及后续金属转移反应转化率都比较高, 与传统



图式 15 络合物 54~57 的合成
 Scheme 15 Synthesis of complexes 54~57



图式 16 络合物 61~63 的合成
 Scheme 16 Synthesis of complexes 61~63

广泛使用的自由卡宾途径、基于 NHC-Ag 络合物的金属转移反应或直接金属化反应相比, 具有显著优势. 因此, 基于 NHC-Mg 络合物的金属转移反应在制备某些性质特殊的 NHC 过渡金属络合物方面具有重要的应用前景.

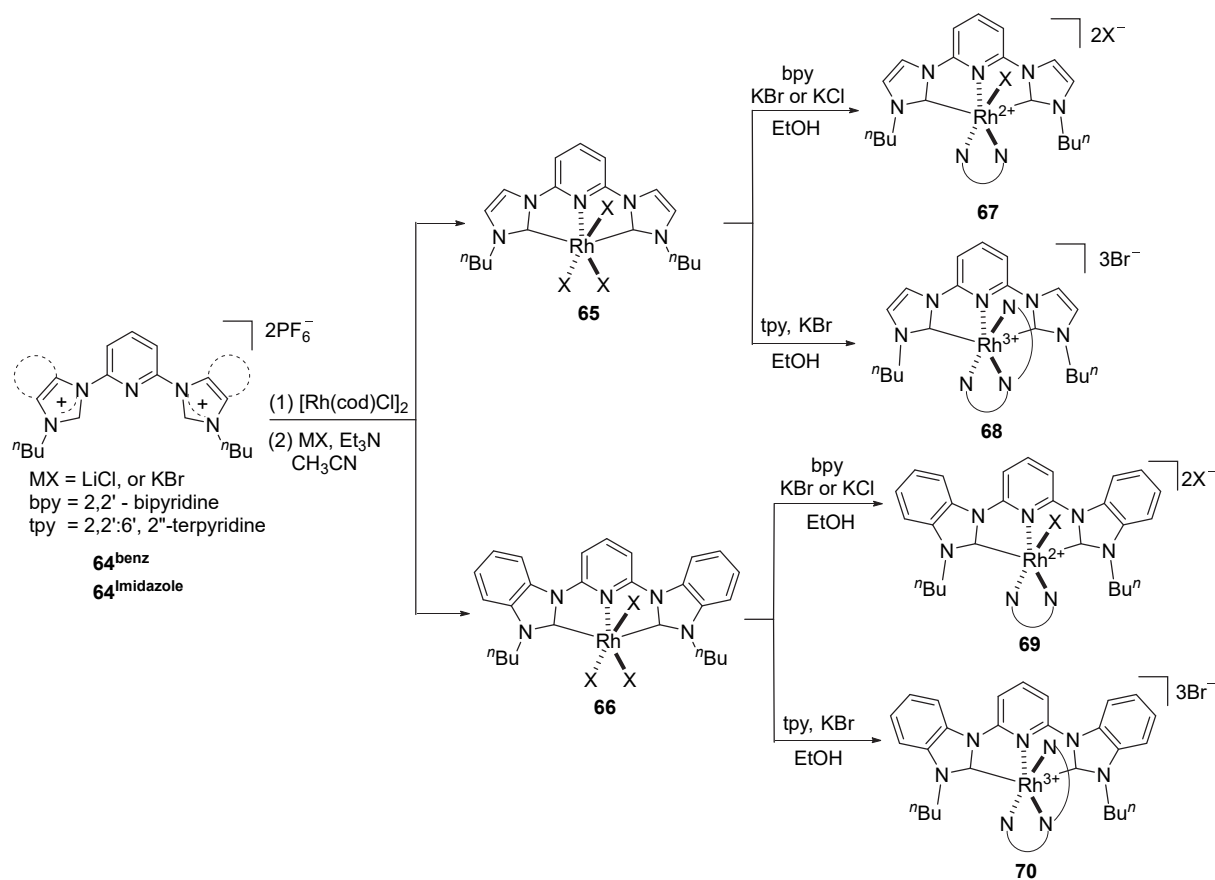
2020 年, Io 等^[23]通过 2,6-吡啶桥联苯并咪唑双鎓盐和 2,6-吡啶桥联咪唑双鎓盐 **64** 与 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 的直接金属化反应, 合成了相应的 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{NC}_{\text{NHC}}$ 钳形 NHC-Rh 络合物 **65** 和 **66**. 进一步与 2,2'-联吡啶(简称 bpy)、2,2':6',2''-三联吡啶(简称 tpy)反应, 得到了系列衍生的 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{NC}_{\text{NHC}}$ 钳形 NHC-Rh 络合物 **67~70** (Scheme 17). 光学性质测定及含时密度泛函理论(TD-DFT)计算表明, 这些钳形 NHC-Rh(III)络合物的最低电子跃迁不同于结构类似的 Ru(II), Os(II)或 Ir(III)络合物. 77 K 时在光激发下, 这些 Rh(III)络合物可以发光.

2020 年, Danopoulos 小组^[24]以 2,6-吡啶桥联 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{NC}_{\text{NHC}}$ 钳形 NHC-Ir(I)络合物 **71** 为原料, 通过配体置换和氧化, 分别合成了 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{NC}_{\text{NHC}}$ 钳形 NHC-Ir(I)络合物 **72~74** 和 NHC-Ir(III)络合物 **75~76**. 并通过 2,6-吡啶桥联双咪唑鎓盐的自由卡宾 **77** 的金属化反应, 合成了系列 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{NC}_{\text{NHC}}$ 钳形 NHC-Ru(II)络合物 **78~80**

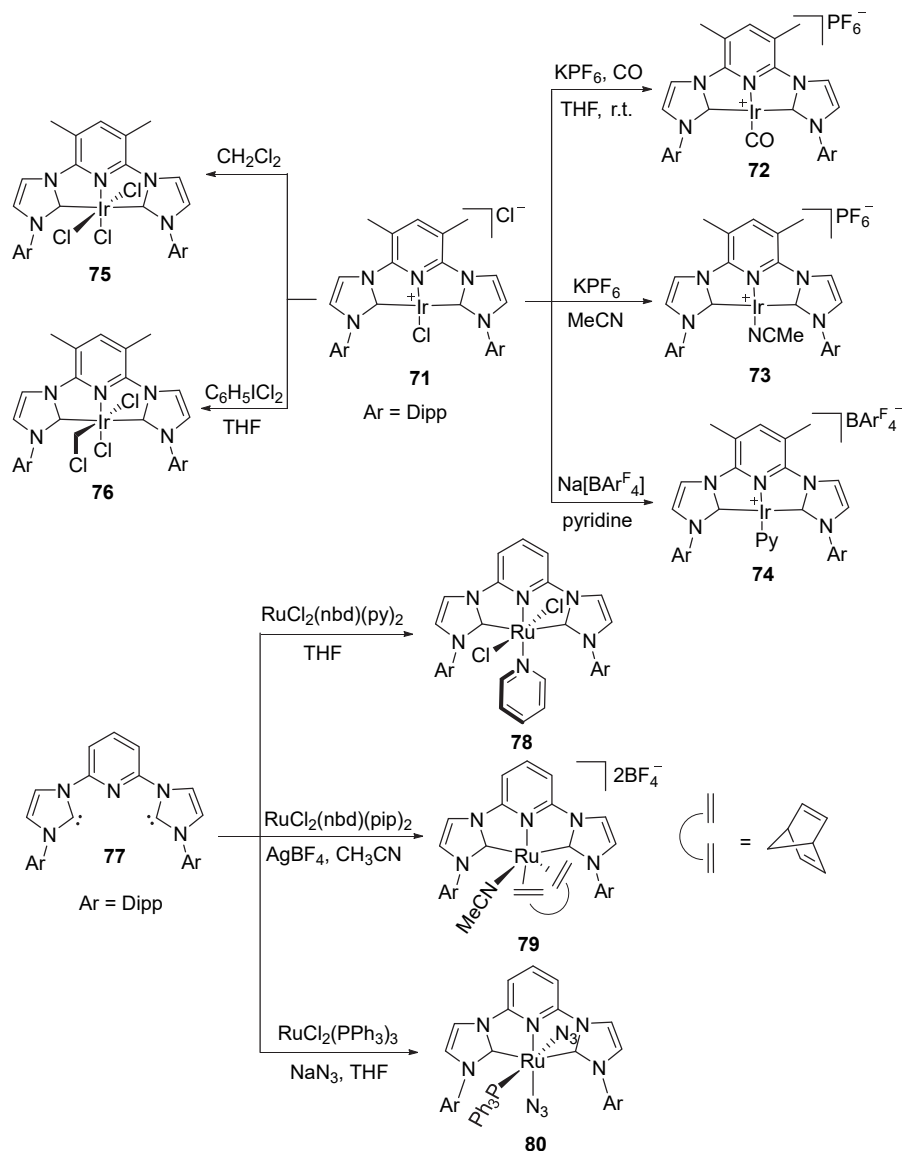
(Scheme 18). 通过 X 单晶衍射和 DFT 计算研究, 表明分子内的弱相互作用会影响分子结构. 这些研究为获得种类丰富的新型钳形 NHC 金属络合物并进一步研究其催化性能、光学特性等奠定了基础.

2020 年, 韩英锋课题组^[25]制备了含有四个咪唑鎓盐结构单元的环状络合物 **81**, 与 Ag_2O 反应后得到管状的四核 NHC-Ag 络合物 **82**, 进一步通过与 $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ 的金属转移反应得到了含有两个 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{NC}_{\text{NHC}}$ 钳形 NHC-Ir 结构单元的大环络合物 **83** (Scheme 19), 丰富了 NHC 金属络合物的研究范围.

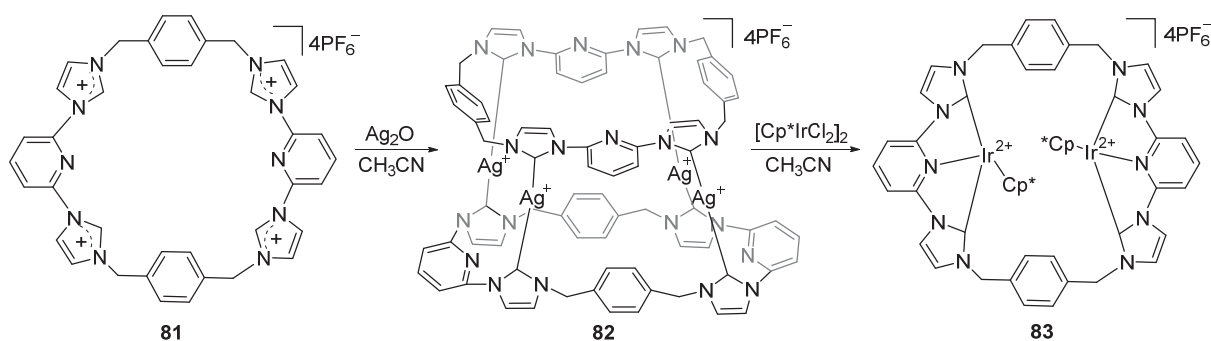
2020 年, Luca 小组^[26]通过 2,6-吡啶桥联咪唑双鎓盐 **84** 与 $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}; \text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$) 的直接金属化反应, 分别合成了相应的 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{NC}_{\text{NHC}}$ 钳形 NHC-Mn 络合物 **85a** 和 NHC-Re 络合物 **85b** (Scheme 20). 催化性能研究发现, NHC-Mn 络合物 **85a** 对 CO_2 的电化学还原反应催化活性非常高, 而类似结构的 NHC-Re 络合物 **85b** 几乎没有催化活性. 进一步的研究表明络合物的电催化活性与金属原子中心的电子云密度及催化反应活性中间体的稳定性密切相关.



图式 17 络合物 **65~70** 的合成
Scheme 17 Synthesis of complexes **65~70**



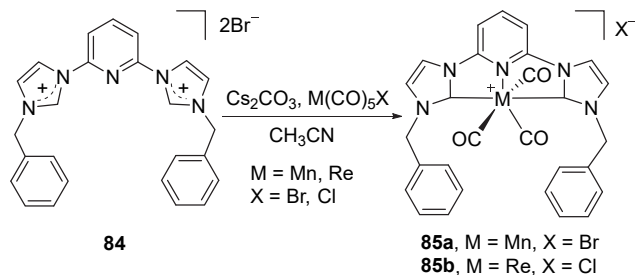
图式 18 络合物 72~76, 78~80 的合成
Scheme 18 Synthesis of complexes 72~76, 78~80



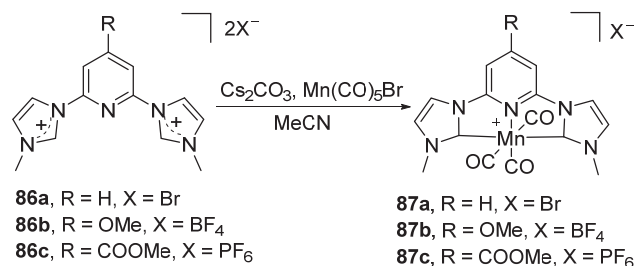
图式 19 络合物 82~83 的合成
Scheme 19 Synthesis of complexes 82~83

2021 年, 柯卓峰小组^[27]将 2,6-吡啶桥联咪唑双鎓盐 **86a~86c** 在 Cs_2CO_3 存在下分别与 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ 反应, 得

到相应的 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{NC}_{\text{NHC}}$ 钳形 NHC-Mn 络合物 **87a~87c** (Scheme 21). 在氩气和 CO_2 气氛下分别对络合物



图式 20 络合物 85 的合成
Scheme 20 Synthesis of complexes 85



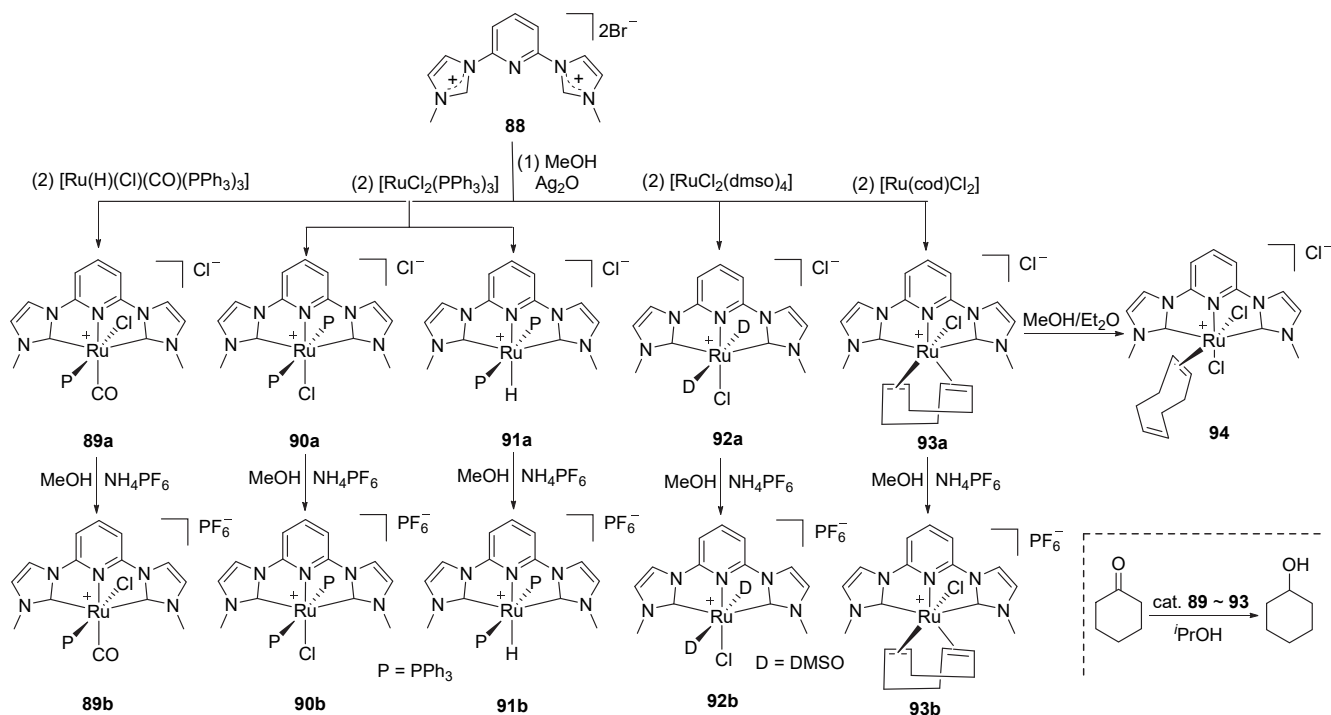
图式 21 络合物 87 的合成
Scheme 21 Synthesis of complexes 87

87a~87c 进行循环伏安分析, 发现 87b 对电催化还原 CO₂ 到 CO 有非常好的催化活性, 显著高于络合物 87a, 而带有吸电子基团 COOMe 的 87c 电催化活性显著降低。这些发现为进一步开发电催化还原 NHC-Mn 催化剂提供了一种潜在的电子调节策略。

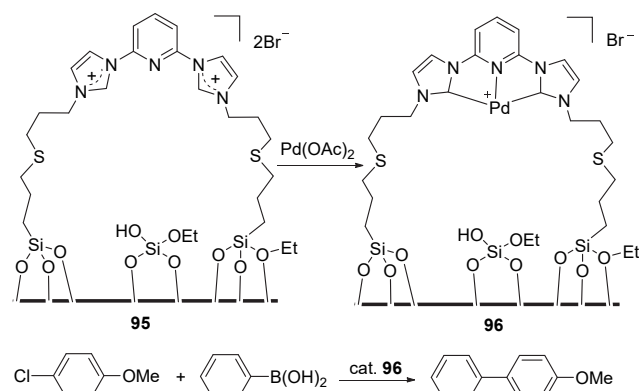
2021 年, Singh 小组^[28-29]通过 2,6-吡啶桥联咪唑双𬝓盐 88 与 Ag₂O 反应生成 NHC-Ag 络合物, 再分别与 [Ru(H)(Cl)(CO)(PPh₃)₃]、[RuCl₂(PPh₃)₃]、[RuCl₂(dmsO)₄] 或 [Ru(cod)Cl₂] 分别进行金属交换反应得到 C_{NHC}NC_{NHC} 钳形 NHC-Ru 络合物 89a~93a, 经进一步在甲醇中用 NH₄PF₆ 处理 89a~93a 的反应粗产品, 沉淀得到 C_{NHC}NC_{NHC} 钳形 NHC-Ru 络合物 89b~93b, 其中 93a 在结晶过程中发生构型转换生成 94 (Scheme 22)。实验发现, 所合成的 NHC-Ru 络合物均可催化酮与异丙醇的氢转移氢化反应, 并且 cod 配位的络合物在催化过程中保持 cod 不被氢化。

2021 年, Rajabi 小组^[30]通过介孔有机二氧化硅固载 2,6-吡啶桥联咪唑双𬝓盐 95 的直接金属化反应, 合成了固载的 C_{NHC}NC_{NHC} 钳形 NHC-Pd 络合物 96 (Scheme 23)。这种负载型催化剂对活性较低的氯代芳烃和苯基硼酸之间的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联具有很高的催化活性, 重复使用十次以上也未有明显的失活, 显示了钳形 NHC-Pd 的高催化活性和固型催化剂优异的稳定性。

2022 年, Matsubara 小组^[31]通过 2,6-吡啶桥联三唑双核 NHC-Ag 络合物 97 与 Ni 前体的金属交换反应, 合成了三唑衍生的 C_{NHC}NC_{NHC} 钳形 NHC-Ni 络合物 98 和 99, 该络合物可催化芳基溴化物与芳基硼酸的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应 (Scheme 24)。

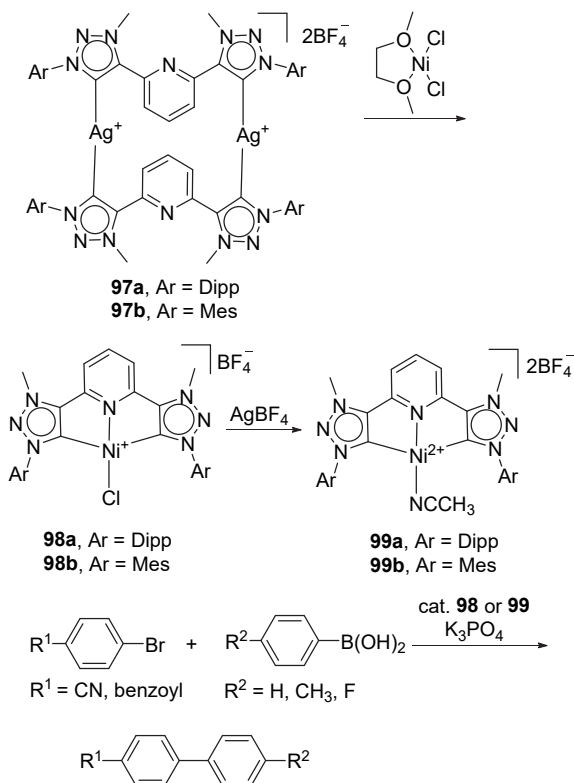


图式 22 络合物 89~94 的合成及其催化酮与异丙醇的氢转移氢化反应
Scheme 22 Synthesis of complexes 89~94 and catalytic hydrogen transfer hydrogenation of ketones with isopropyl alcohol



图式 23 络合物 **96** 的合成及催化 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应

Scheme 23 Synthesis of complex **96** and catalytic Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction



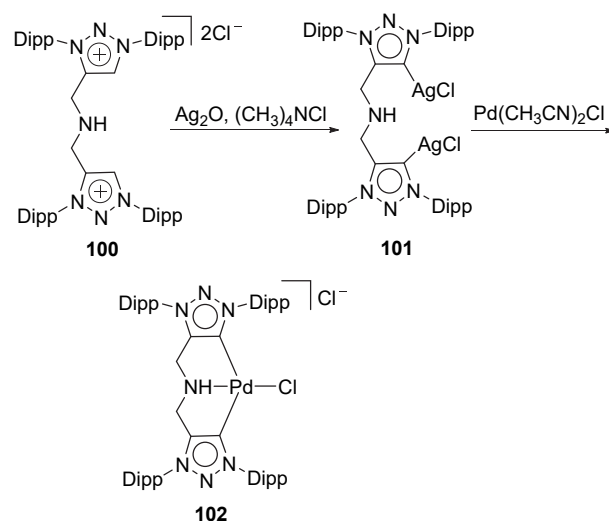
图式 24 络合物 **98~99** 的合成及催化 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应

Scheme 24 Synthesis of complexes **98~99** and catalytic Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction

1.2.2 其它含氮基团桥联的 $C_{NHC}NC_{NHC}$ 钳形 NHC 金属络合物

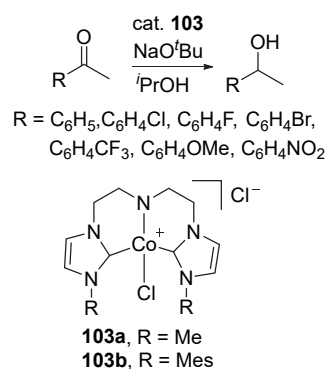
氨基桥联的咪唑鎓盐及其衍生物作为常见的三齿配体前体,容易与过渡金属生成钳形金属络合物。2018 年,闫晓宇小组^[32]合成了氨基亚甲基桥联的三唑鎓盐 **100**,与 Ag_2O 反应得到双核 NHC-Ag 络合物 **101**,**101** 与 $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ 进行金属交换反应得到 $C_{NHC}NC_{NHC}$ 钳

形 NHC-Pd 络合物 **102** (Scheme 25)。



图式 25 络合物 **101~102** 的合成
Scheme 25 Synthesis of complexes **101~102**

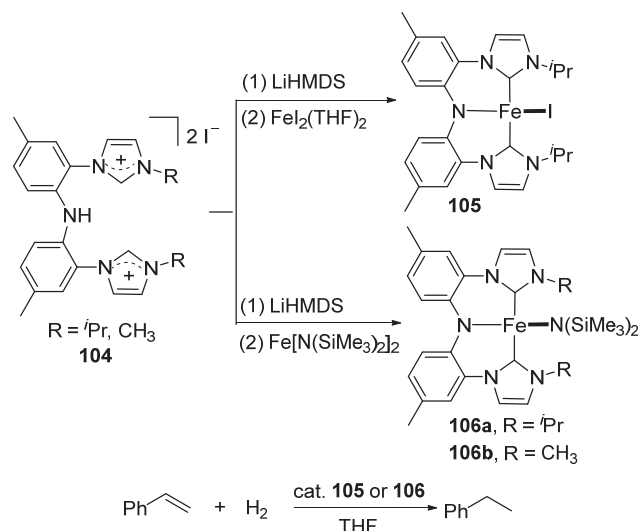
2020 年, Ibrahim 等^[33]合成了 2-乙烯基氨基桥联 $C_{NHC}NC_{NHC}$ 钳形 NHC-Co 络合物 **103**,并将其用于异丙醇为氢供体的酮的加氢反应,发现此催化体系官能团耐受性很好,脂肪酮、芳香酮和杂芳基酮均可被以中等或良好产率还原为相应的醇(Scheme 26)。



图式 26 络合物 **103** 的合成及催化酮的加氢反应
Scheme 26 Synthesis of complexes **103** and catalytic hydrogenation of ketones

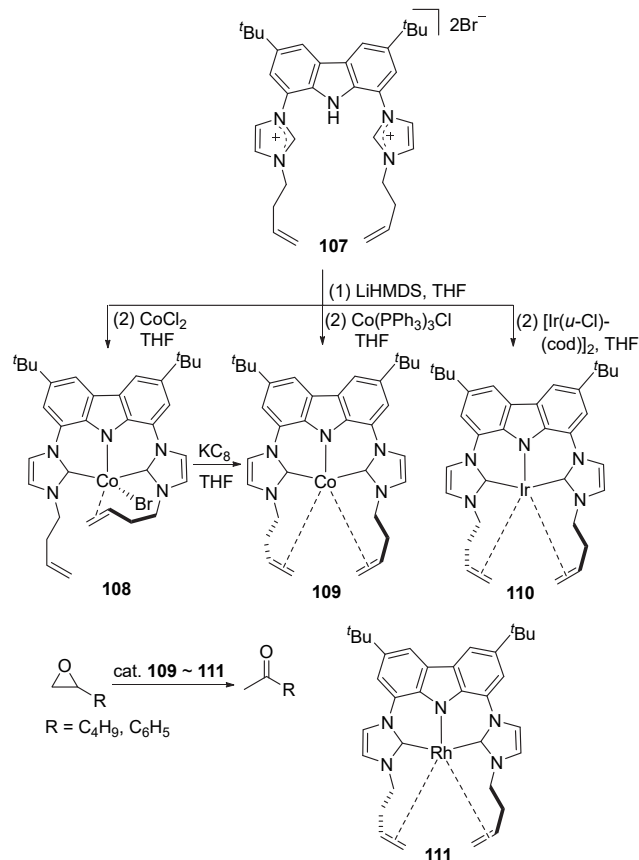
2020 年, Ito 小组^[34]将二苯氨基桥联咪唑双鎓盐 **104** 与强碱 LiHMDS 作用后,再与 $FeI_2(THF)_2$ 或 $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$ 反应,合成了系列芳胺桥联的 $C_{NHC}NC_{NHC}$ 钳形 NHC-Fe 络合物 **105~106**。催化实验表明,络合物 **105** 和 **106** 可以催化烯烃的加氢反应(Scheme 27)。

2020 年, Kunz 小组^[35]将咪唑桥联的咪唑双鎓盐 **107** 经 LiHMDS 处理后,分别与 $CoCl_2$ 或 $Co(PPh_3)_3Cl$ 反应,得到 $C_{NHC}NC_{NHC}$ 钳形 NHC-Co 络合物 **108** 或 **109**,络合物 **108** 经进一步还原也可以转化为络合物 **109**。将鎓盐 **107** 用 LiHMDS 处理,然后与 $[Ir(\mu-Cl)(cod)]_2$ 反应可得到



图式 27 络合物 **105**~**106** 的合成及催化烯烃的加氢反应
Scheme 27 Synthesis of complexes **105**~**106** and catalytic hydrogenation of olefins

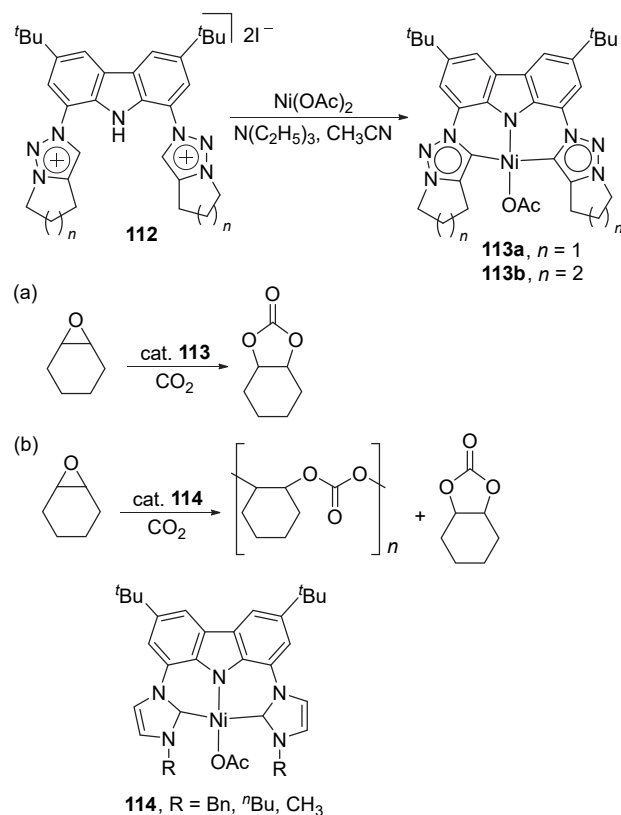
C_{NHC}NC_{NHC} 钳形 NHC-Ir 络合物 **110** (Scheme 28). 与高活性的 Rh 类似物 **111** 相比, 络合物 **109** 和 **110** 对环氧乙烷衍生物的异构化反应的催化活性要低得多, 这是因为与 **111** 相比, **109** 的氧化电位较低, 而 **110** 的氧化电



图式 28 络合物 **108**~**110** 的合成及催化环氧乙烷的异构化
Scheme 28 Synthesis of complexes **108**~**110** and catalytic isomerization of ethylene oxide

位又较高。

2021 年, Hohloch 小组^[36]通过咪唑桥联 1,2,3-三唑鎓盐 **112** 与 Ni(OAc)₂ 的直接金属化反应, 合成了 C_{NHC}N-C_{NHC} 钳形 NHC-Ni 络合物 **113** (Scheme 29). 实验证明, **113** 是催化二氧化碳和氧化环己烯反应生成环状碳酸酯的中等催化剂 (Scheme 29a). 据文献报道^[37], 结构类似的基于咪唑桥联双咪唑鎓盐的 C_{NHC}NC_{NHC} 钳形 NHC-Ni 络合物 **114** 是很好的聚合反应催化剂 (Scheme 29b). 尽管催化剂中配体的电子效应、立体效应等微妙变化以及 CO₂ 的压力, 都可能会显著影响环化反应和聚合反应的竞争, 这种催化剂中 NHC 结构变化引起催化反应选择性翻转的现象还鲜有报道。

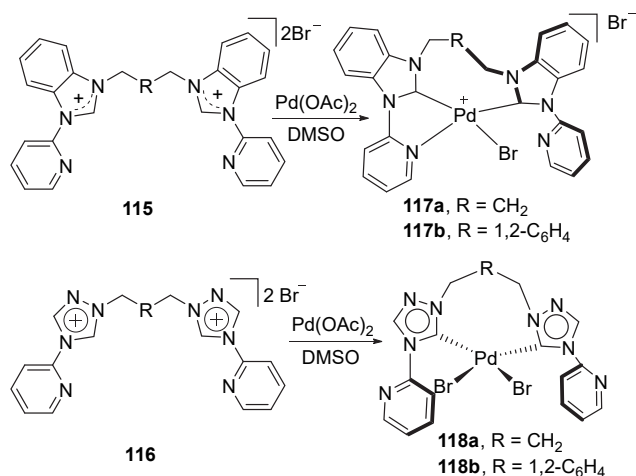


图式 29 络合物 **113**~**114** 的合成及催化二氧化碳和氧化环己烯生成环状碳酸酯的反应

Scheme 29 Synthesis of complexes **113**~**114** and catalytic reactions of CO₂ and cyclohexene oxide to form cyclic carbonates

2020 年, Huynh 等^[38]设计合成了烷基桥联苯并咪唑双鎓盐 **115** 和 (1,2,4-三唑) 双鎓盐 **116**, 以研究配体结构及电子效应对配位模式的影响. 研究发现, 与 Pd(OAc)₂ 反应, 基于苯并咪唑的供电能力较强的 NHC 生成 NC_{NHC}C_{NHC} 钳形 NHC-Pd 金属络合物 **117**, 而基于 1,2,4-三唑的供电能力较弱的 NHC 生成螯合型双 NHC-Pd 络合物 **118** (Scheme 30), 表明 NHC 结构的不同显著影响

配体内部电子分布、配位模式和所得络合物的结构。明确如何调控功能性 NHC 配体的内部电子分布和配位模式,对深入研究 NHC 金属络合物的设计合成及应用具有重要意义。



图式 30 络合物 117~118 的合成

Scheme 30 Synthesis of complexes 117~118

1.3 C_{NHC}CN、C_{NHC}NC 钳形 NHC 金属络合物

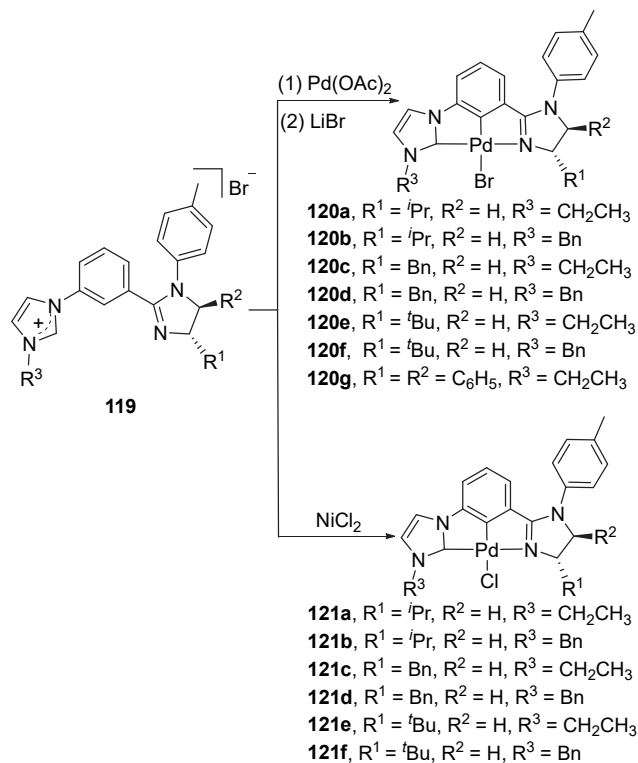
当 NHC 前体鎓盐的侧链取代基同时含有芳环和含 N 配位基团时,发生金属化反应时会生成 C_{NHC}NC 或 C_{NHC}CN 钳形 NHC 金属络合物。

2018 年,宋毛平课题组^[39]合成了系列 *N*-烷基-*N'*-(咪唑啉取代苯基)取代咪唑鎓盐 119,与 Pd(OAc)₂ 或 NiCl₂ 反应得到了 C_{NHC}CN 钳形 NHC-Pd 络合物 120a~120g 和 NHC-Ni 络合物 121a~121f (Scheme 31)。初步研究表明,这些钳形 NHC-Pd 络合物在不对称的 *aza*-Friedel-Crafts 反应中有较好的催化效果,其中 120b 催化效果最好,产率可达 99%。

2020 年,李晓燕和孙宏建课题组^[40]将 *N*-烷基-*N'*-(咪唑氨基取代苯)取代的咪唑鎓盐 122 经 ⁿBuLi 处理后,再与 CoCH₃(P(CH₃)₃)₄ 反应得到 C_{NHC}NC 钳形 NHC-Co 络合物 123 和螯合型的双 NHC-Co 络合物 124 (Scheme 32)。实验结果表明,123a 和 123b 都是烯烃硅氢加成反应的有效催化剂。以芳基烯烃为底物时,主要加成产物为马氏产物(Scheme 32a),而以烷基烯烃为底物时,主要加成产物为反马氏产物(Scheme 32b),这可归因于反应过程中生成的主要中间体烷基 Co(III)的稳定性。

1.4 C_{NHC}NN 钳形 NHC 金属络合物

在 NHC 前体鎓盐的某一侧链取代基上引入含两个距离适当的 N 原子的官能团,发生金属化反应时会生成 C_{NHC}NN 钳形 NHC 金属络合物。



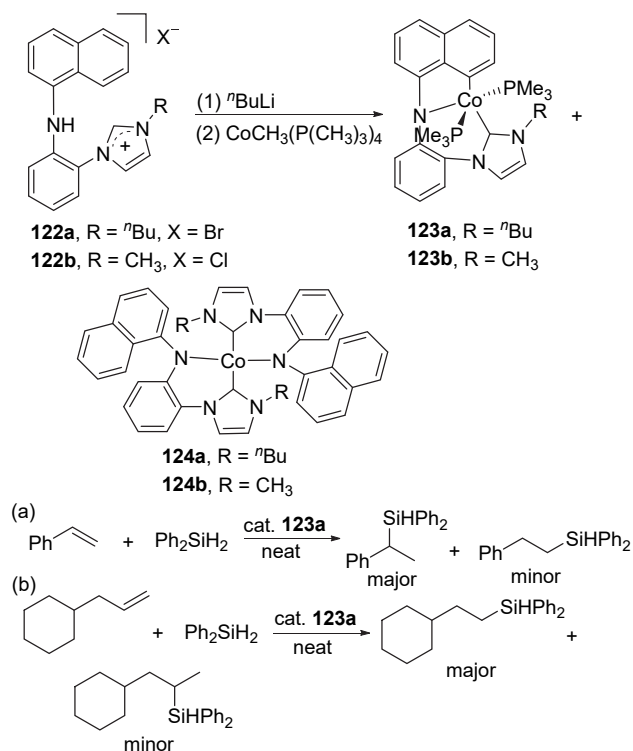
图式 31 络合物 120~121 的合成及催化不对称 *aza*-Friedel-Crafts 反应

Scheme 31 Synthesis of complexes 120~121 and catalytic asymmetric *aza*-Friedel-Crafts reaction

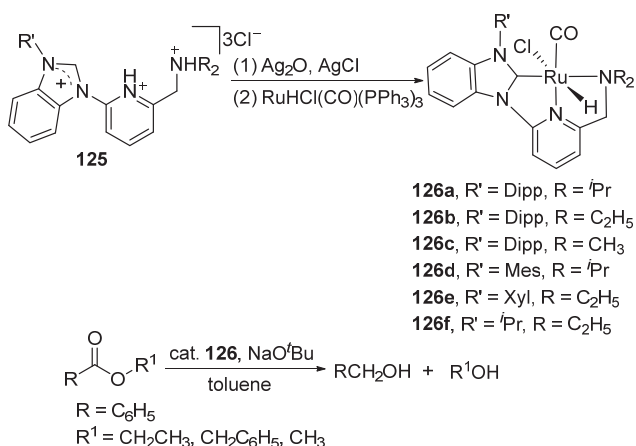
2018 年,Chianese 小组^[41]将合成的系列 *N*-芳基-*N'*-氨基吡啶取代的苯并咪唑鎓盐 125 与 Ag₂O 反应后,再与 RuHCl(CO)(PPh₃)₃ 反应,得到 C_{NHC}NN 钳形 NHC-Ru 络合物 126 (Scheme 33)。将其用于催化酯的氢化还原,发现络合物的催化活性与配体的位阻大小密切相关,NHC 侧链取代基体积越大,相应络合物的催化活性越高。这些研究结果为进一步明确 NHC 金属络合物结构与性能之间的关系提供支持。

2018 年,李晓燕小组^[42]又合成了基于 *N*-烷基-*N'*-取代氨基苯功能化的 C_{NHC}NN 钳形 NHC-Ni 金属络合物 127a~127c (Scheme 34),发现在 CuI 存在下,络合物 127a~127c 对末端炔烃与碘代、溴代、氯代烷烃的 Sonogashira 交叉偶联反应具有很好的催化性能,并成功分离鉴定了 127a 催化反应时的中间体 128,为机理研究提供了实验支持。

2019 年,李晓燕和孙宏建课题组^[43]合成了基于 *N*-烷基-*N'*-取代氨基苯功能化的 C_{NHC}NN 钳形 NHC-Ni



图式 32 络合物 123~124 的合成及催化烯烃硅氢化加成反应
 Scheme 32 Synthesis of complexes 123~124 and catalytic olefin silica-hydrogenation addition reactions

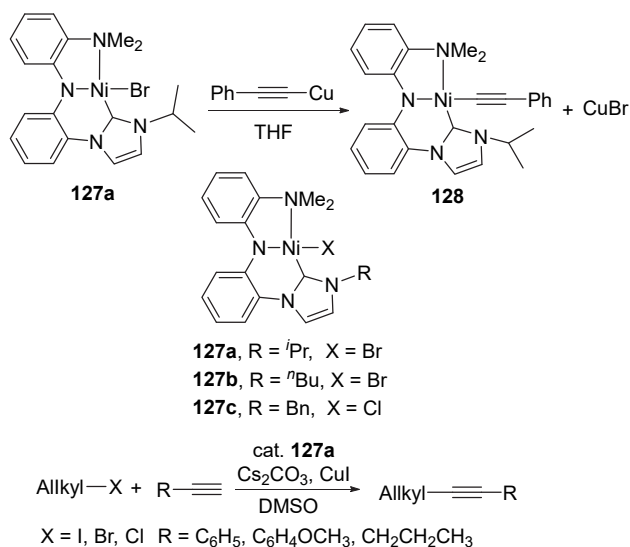


图式 33 络合物 126 的合成及催化酯氢化反应

Scheme 33 Synthesis of complex 126 and catalytic ester hydrogenation reaction

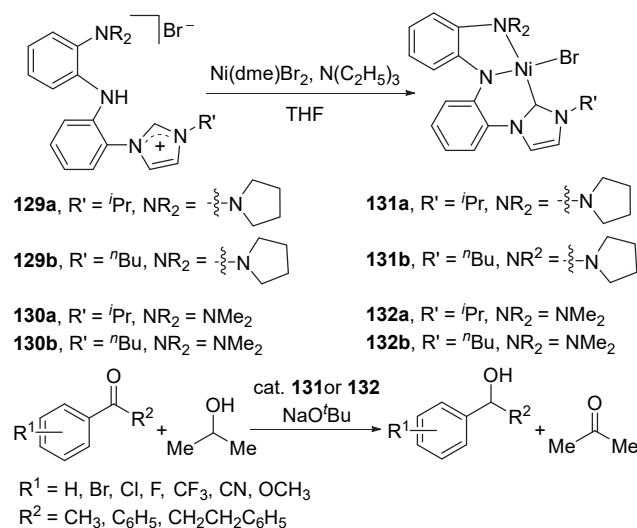
金属络合物 **131**~**132**, 并将其用于催化酮的氢转移氢化反应, 发现 *N*-异丙基取代的 NHC-Ni 金属络合物 **131a** 和 **132a** 比 *N*-正丁基取代的类似物 **131b** 和 **132b** 的催化活性高, 表明增大钳形配体上取代基的供电子能力和位阻, 可以增强相应 NHC-Ni 络合物的催化活性(Scheme 35).

2021 年, Rossin 和 Suárez 小组^[44]通过 *N*-Mes-*N'*-氨基吡啶功能化咪唑鎓盐 **133** 的金属化反应, 合成了



图式 34 络合物 127~128 的合成及催化 Sonogashira 交叉偶联反应
 Scheme 34 Synthesis of complexes 127~128 and catalytic Sonogashira cross-coupling reaction

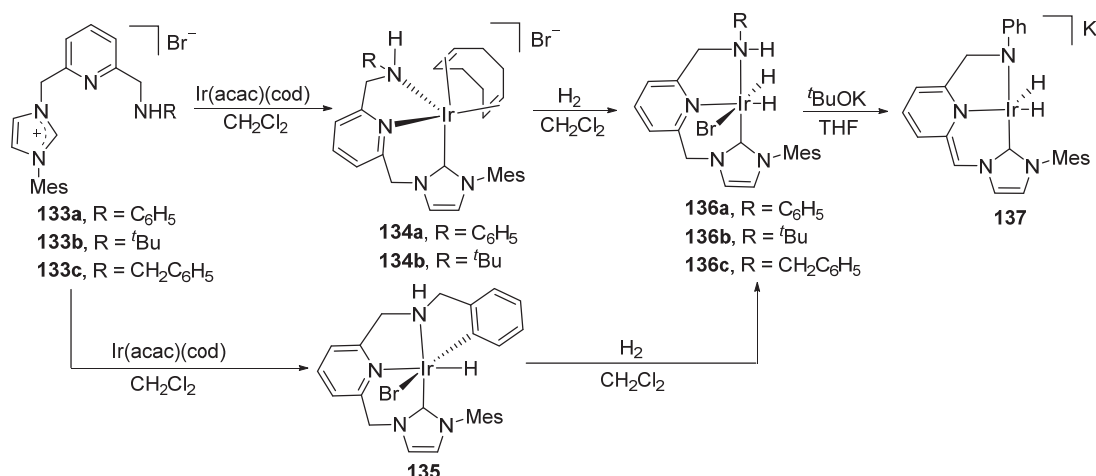
Scheme 34 Synthesis of complexes 127~128 and catalytic Sonogashira cross-coupling reaction



图式 35 络合物 131~132 的合成及催化酮的氢转移反应

Scheme 35 Synthesis of complexes 131~132 and catalytic hydrogen transfer reactions of ketones

C_{NHC}NN 钳形 NHC-Ir 络合物 **134**~**136** (Scheme 36), 并将络合物 **136** 用于催化 NH₃BH₃(AB)的脱氢反应. 把 **136a** 和 *t*BuOK 的 THF 溶液加入搅拌的 AB/THF 溶液中时, 瞬间产生大量气体. 根据机理研究及 DFT 计算证明, 络合物 **136a** 是目前报道的活性最高的催化剂. 这是由于在 *t*BuOK 存在下, 苯胺基配位的 C_{NHC}NN 钳形 NHC-Ir 络合物 **136a** 容易脱氢形成氨基负离子配位的 C_{NHC}NN 钳形 NHC-Ir 络合物 **137**, 这种配位方式变化对 NH₃BH₃(AB)的脱氢反应非常有利. 有机金属催化中普遍存在因碱性改变而引起金属络合物配位方式改变,



图式 36 络合物 134~137 的合成

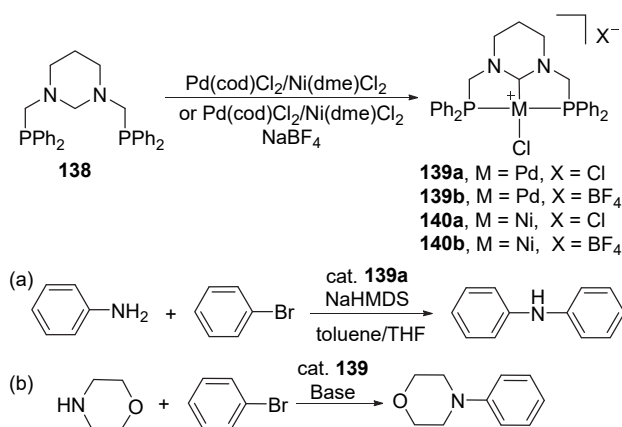
Scheme 36 Synthesis of complexes 134~137

进而影响催化性能的现象。本研究结果为设计开发具有多个酸碱响应位点的高效催化体系提供了新的思路。

2 含 P 的钳形 NHC 金属络合物

在 NHC 杂环的氮原子取代基上引入含 P 或 N 的官能团后,中心金属与 NHC 的卡宾碳及侧链取代基的配位基团同时配位,可形成 PC_{NHC}P、PC_{NHC}N 或 C_{NHC}NP 钳形 NHC 金属络合物。

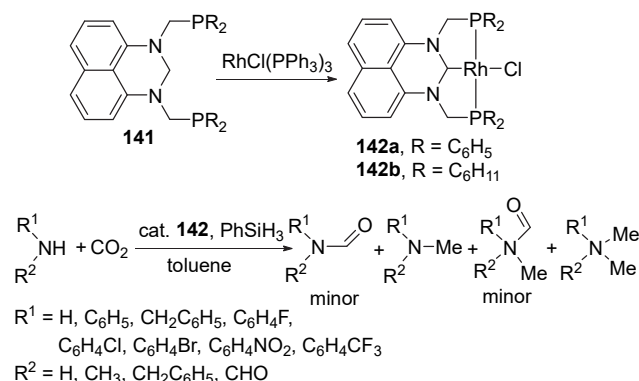
2019 年,Mani 小组^[45]以 1,3-二(二苯基膦甲基)六氢嘧啶 **138** 为配体前体,与 Pd(cod)Cl₂ 或 Ni(dme)Cl₂ 通过自发的双 C—H 键活化,得到了 PC_{NHC}P 钳形 NHC 络合物金属 **139** 和 **140** (Scheme 37)。研究发现 NHC-Pd 络合物 **139** 对溴苯与苯胺、脂环仲胺(Schemes 37a, 37b)的 C—N 交叉偶联反应中具有较好的催化效果,产率可达 96%。



图式 37 络合物 139~140 的合成及催化 C—N 交叉偶联反应
Scheme 37 Synthesis of complexes 139~140 and catalytic C—N cross-coupling reaction

几乎同时, Pernik 和 Messerle 小组^[46]以蔡环稠合的

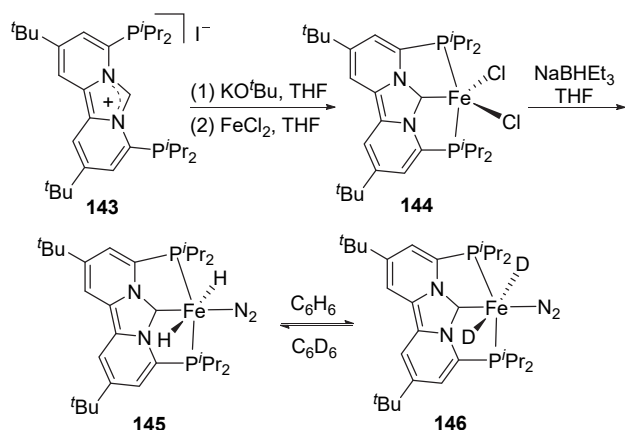
1,3-(二苯基/二环己基膦甲基)六氢嘧啶 **141** 为配体前体,合成了 PC_{NHC}P 钳形 NHC-Rh 络合物 **142** (Scheme 38)。发现 **142** 可以催化以 CO₂ 为碳源,脂肪族、芳香族伯胺、仲胺的甲酰化反应及 N-甲基化反应,反应的选择性可以通过改变溶剂、反应温度以及硅烷的用量来调控。这种以廉价易得的 CO₂ 为原料的合成对未来化学工业的可持续发展具有非常重要的意义。



图式 38 络合物 142 的合成及催化甲酰化反应及 N-甲基化反应
Scheme 38 Synthesis of complex 142 and catalytic formylation reaction and N-methylation reaction

2020 年, Ruiter 小组^[47]通过鎓盐 **143** 与碱反应生成游离 NHC 后,再与 FeCl₂ 反应,合成了首个 PC_{NHC}P 钳形 NHC-Fe 络合物 **144**,进一步与 NaBHET₃ 反应得到稳定的 PC_{NHC}P 钳形 NHC-Fe 重氮氢化物 **145** (Scheme 39)。络合物 **145** 可用于以苯-d₆ 为氘源的(杂)芳烃的选择性氢/氘交换生成 **146**。该反应适用范围广,不受酯、酰胺、卤化物、醚等官能团的影响。另外,络合物 **145** 在氮气中稳定数天,不像其它的反式二氢亚铁络合物那样易发生 H₂ 的消去反应,在基于氢化物转移的有机转化和小

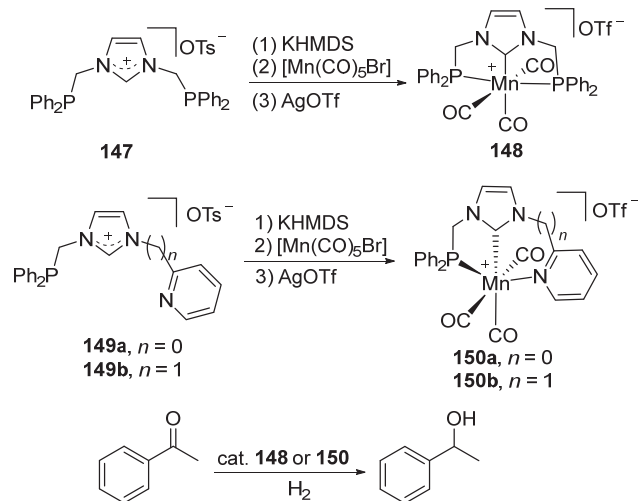
分子活化方面具有巨大的应用潜力。



图式 39 络合物 144~146 的合成

Scheme 39 Synthesis of complexes 144~146

2021 年, Buhaibeh 等^[48]以不同取代的咪唑盐 147、149 为原料, 用强碱 KHMDS 处理, 与 $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ 反应, 随后进一步与 AgOTf 作用, 分别得到 $\text{PC}_{\text{NHC}}\text{P}$ 、 $\text{PC}_{\text{NHC}}\text{N}$ 钳形 NHC-Mn 络合物 148、150 (Scheme 40). 催化实验结果显示, 络合物 150b 对苯乙酮催化加氢反应的催化活性最高, 证实了整合环的大小和吡啶的弱配位在催化过程中具有非常重要的作用。

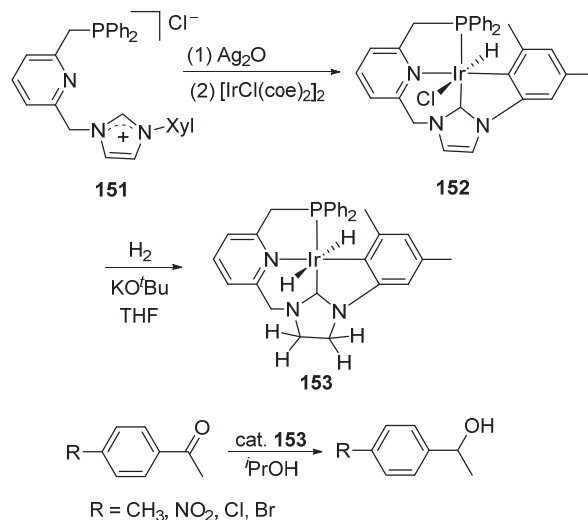


图式 40 络合物 148 和 150 的合成及催化苯乙酮加氢反应

Scheme 40 Synthesis of complexes 148 and 150 and catalytic acetophenone hydrogenation reaction

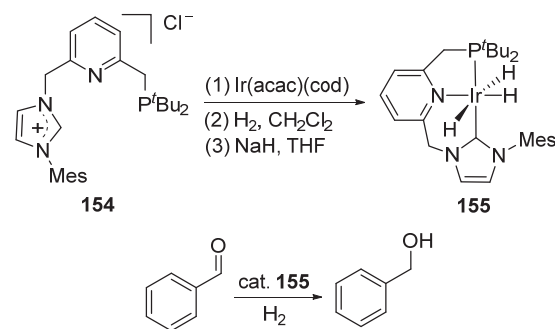
2020 年, Hernández-Juárez 等^[49]将 2,6-二取代吡啶衍生咪唑盐 151 与 Ag_2O 反应后, 再与 $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ 进行金属转移反应, 得到 NHC-Ir 络合物 152, 152 在 KO^tBu 存在下与 H_2 反应可转化为 NHC-Ir 络合物 153^[50] (Scheme 41). 实验发现, 无需碱存在, 络合物 153 对以 2-丙醇为氢源的一系列酮的氢转移氢化反应表现出一

定的催化能力。



图式 41 络合物 152~153 的合成及催化酮的氢转移氢化反应
Scheme 41 Synthesis of complexes 152~153 and catalytic hydrogen transfer hydrogenation of ketones

2021 年, Sanchez 等^[51]通过 2,6-二取代吡啶衍生咪唑盐 154 与 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{cod})$ 、 H_2 、 NaH 的一系列反应, 合成了 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{NP}$ 钳形 NHC-Ir 氢化物 155 (Scheme 42). 实验发现, 这种络合物对羰基的氢化还原具有非常高的催化活性, 初步显示了含不对称整合环的钳形金属络合物在催化领域的应用潜力。



图式 42 络合物 155 的合成及催化羰基还原反应

Scheme 42 Synthesis of complex 155 and catalytic carbonyl reduction reaction

3 含 O、S 和 Se 的钳形 NHC 金属络合物

除常见的 P、N 配位原子外, O、S、Se 等氧族元素原子也被越来越多地用于钳形 NHC 金属络合物的合成. 目前文献报道的含氧族元素的钳形 NHC 金属络合物主要有 $\text{OC}_{\text{NHC}}\text{O}$ 、 $\text{SC}_{\text{NHC}}\text{S}$ 、 $\text{SC}_{\text{NHC}}\text{Se}$ 、 $\text{SC}_{\text{NHC}}\text{N}$ 等. 由于氧的配位能力较弱, 文献报道的含氧钳形 NHC 金属络合物中的氧大多数为酚氧负离子。

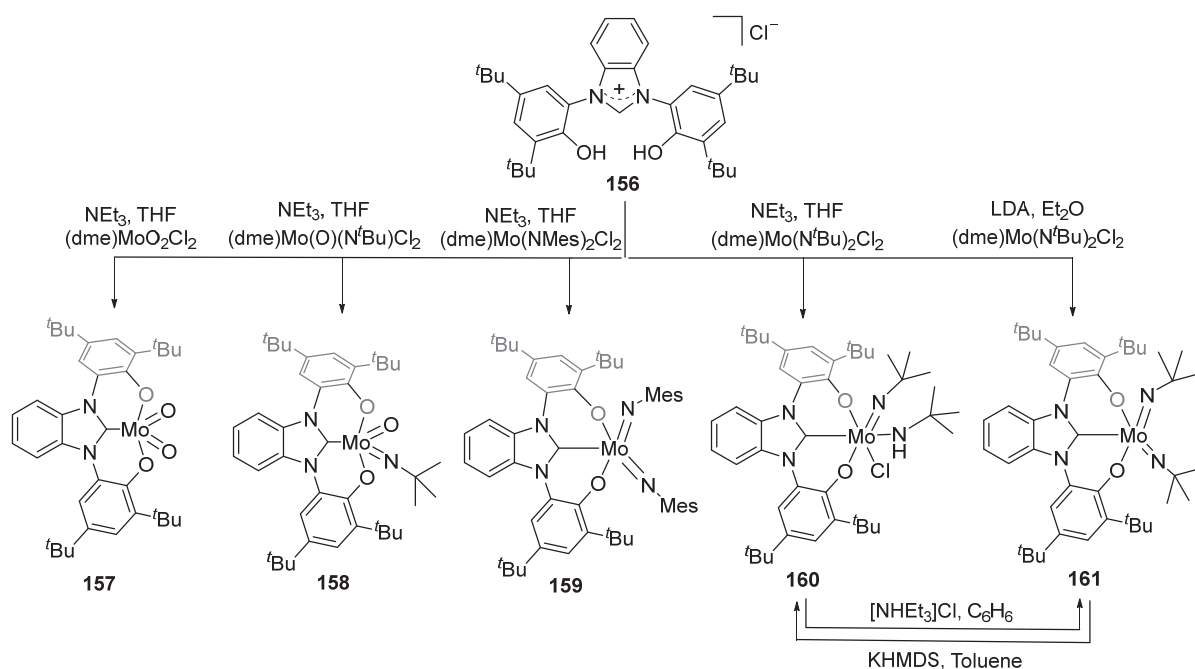
2019 年, Hohloch 小组^[52]提出了一种简单有效地制备高价 NHC-Mo(VI)络合物的路线. 在三乙胺存在下,

取代苯酚功能化的苯并咪唑鎓盐 **156** 分别与 $(\text{dme})\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ 、 $(\text{dme})\text{Mo}(\text{O})(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ 、 $(\text{dme})\text{Mo}(\text{N-Mes})_2\text{Cl}_2$ 或 $(\text{dme})\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ 反应, 可得到 $\text{OC}_{\text{NHC}}\text{O}$ 钳形 NHC-Mo 络合物 **157~160**, 而在强碱二异丙基氨基锂(LDA)存在下, 苯并咪唑鎓盐 **156** 与 $(\text{dme})\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ 反应则生成双亚胺配位的 $\text{OC}_{\text{NHC}}\text{O}$ 钳形 NHC-Mo 络合物 **161** (Scheme 43). 双亚胺配位的络合物 **161** 和氨基、亚胺配位的络合物 **160** 可以在 NHEt_3Cl 或 KHMDs 作用下相互转化. NHC-Mo 络合物 **157** 对空气和水分非常稳定, 在催化领域具有很好的应用前景. 2017 年, Roux 小组^[53]研究了 *N,N'*-取代酚基功能化咪唑啉鎓盐 **162^{sa}** 和类似结构咪唑鎓盐 **162^{imidazole}** 与 $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4\text{HO}^i\text{Pr}$ 的金属化反应, 发现 **162^{sa}** 反应后生成酚氧基螯合的 $\text{OC}_{\text{NHC}}\text{O}$ 钳形 NHC-Zr 络合物 **163**, 而 **162^{imidazole}** 反应后主要生成酚氧基螯合的双 $\text{OC}_{\text{NHC}}\text{O}$ 钳形 NHC-Zr 络合物

164, 及少量的络合物 **165** (Scheme 44), 表明金属化产物的结构与原料鎓盐中氮杂环的性质密切相关.

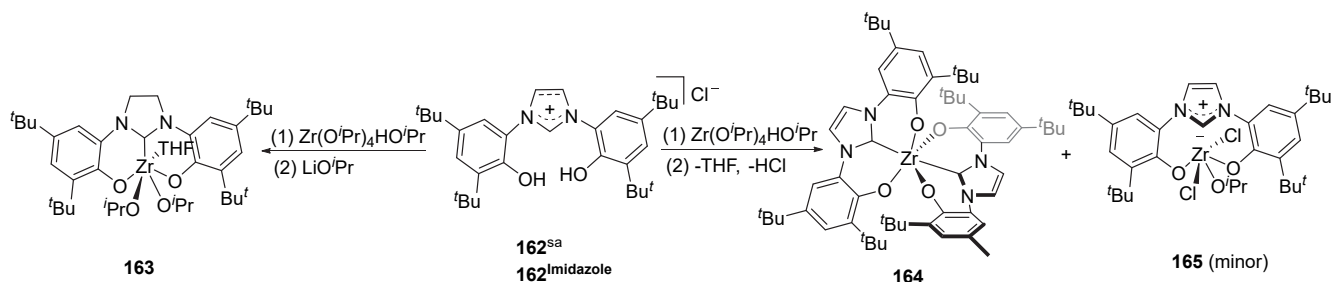
为了进一步研究酚氧基功能化 NHC 配体与相应金属络合物的结构及催化之间的关系, 该小组^[54]通过取代酚基功能化咪唑鎓盐 **166** 与 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 的金属化, 合成了 $\text{OC}_{\text{NHC}}\text{O}$ 钳形 NHC-Ti 络合物 **167~168** (Scheme 45). 实验结果表明, 尽管这些络合物可以催化氧化环己烯与 CO_2 共聚生成聚碳酸酯, 但它们的催化性能劣于含饱和 NHC 配体的类似物 **169**.

2022 年, Trifonov 小组^[55]以较高的收率合成了 $\text{OC}_{\text{NHC}}\text{O}$ 钳形 NHC-Sc 络合物. 以取代酚基功能化咪唑啉鎓盐 **170** 为原料, 经自由卡宾或直接金属化途径可得 $\text{OC}_{\text{NHC}}\text{O}$ 钳形 NHC-Sc 络合物 **171**. 络合物 **171** 水解后会发生 NHC 的开环, 转化为双核络合物 **172** (Scheme 46).



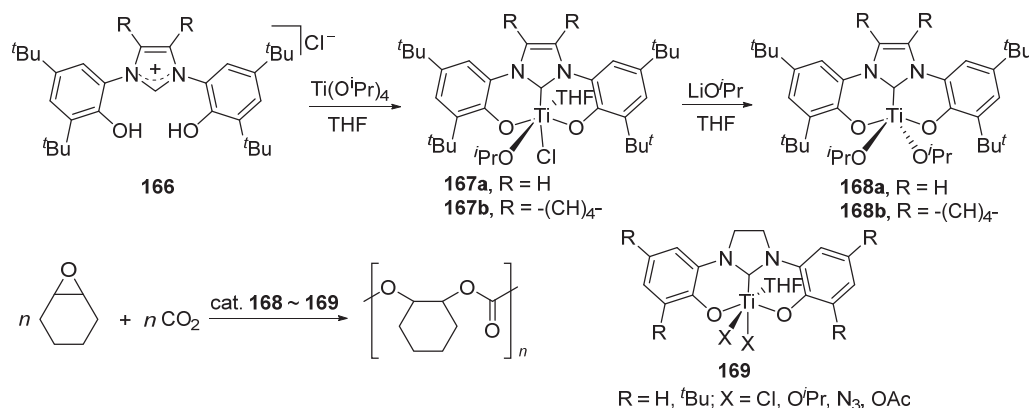
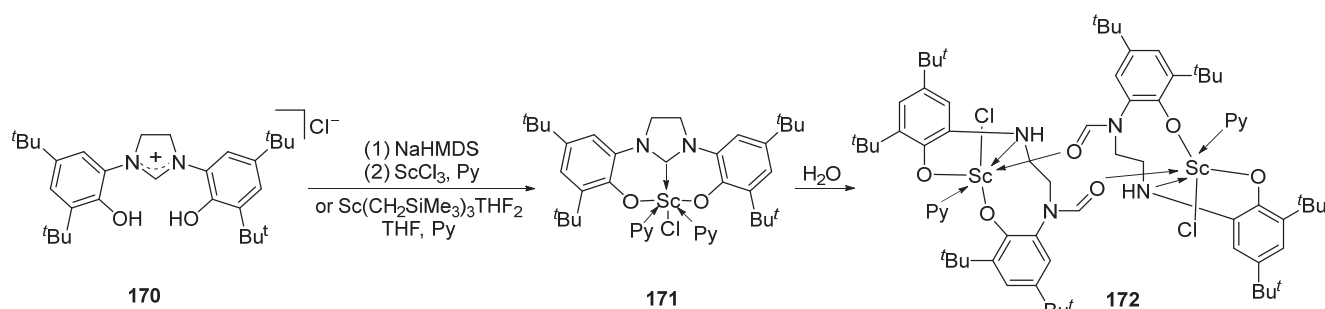
图式 43 络合物 **157~161** 的合成

Scheme 43 Synthesis of complexes **157~161**



图式 44 络合物 **163~165** 的合成

Scheme 44 Synthesis of complexes **163~165**

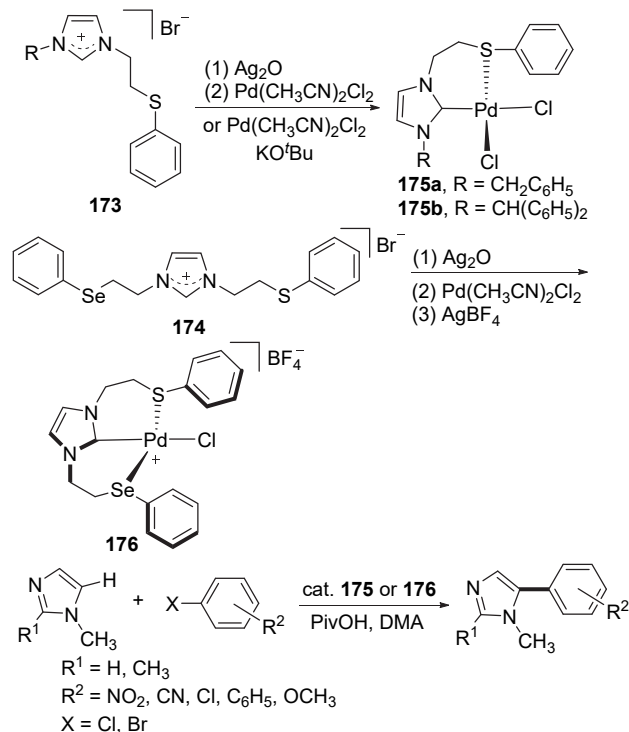
图式 45 络合物 166~169 的合成及其催化 CO₂ 和氧化环己烯的共聚合反应Scheme 45 Synthesis of complexes 166~169 and catalytic copolymerization reaction of CO₂ and cyclohexene oxide

图式 46 络合物 171~172 的合成

Scheme 46 Synthesis of complexes 171~172

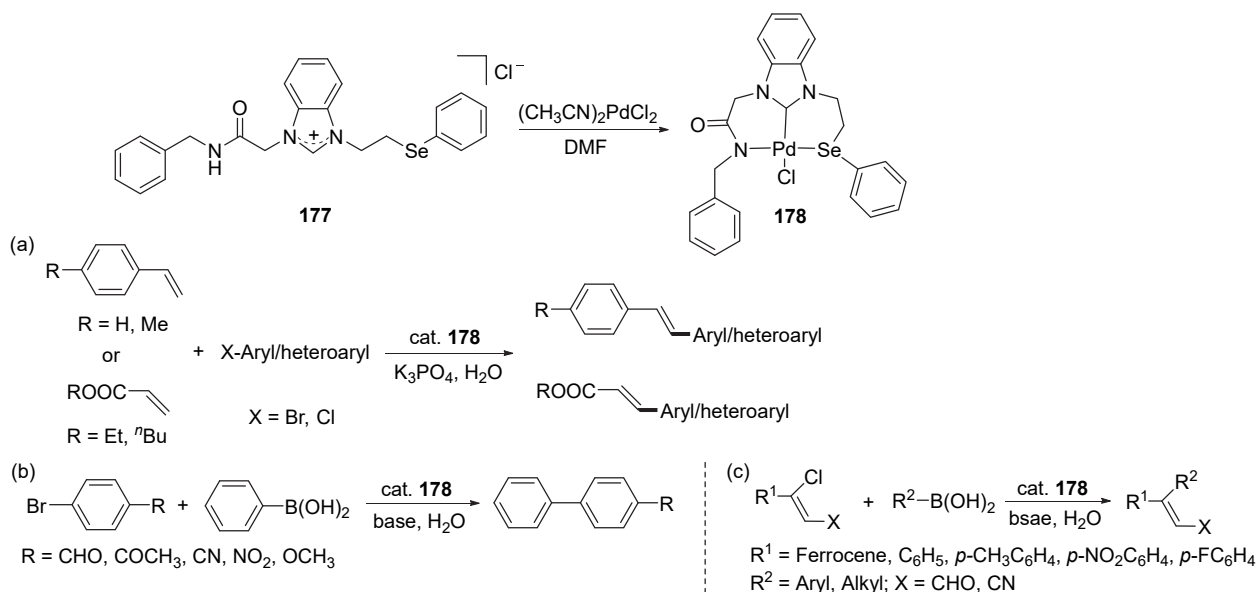
2020 年, Bhatt 等^[56]分别以 *N*-烷基-*N'*-(苯硫基乙基)咪唑鎓盐 **173** 和 *N*-(苯硫基乙基)-*N'*-(苯硒基乙基)咪唑鎓盐 **174** 为配体前体, 通过 NHC-Ag 的金属交换或直接金属化反应, 合成了 S 螯合的 NHC-Pd 络合物 **175** 和 SC_{NHC}Se 钳形 NHC-Pd 络合物 **176** (Scheme 47). 实验表明, 络合物 **175**~**176** 对以芳基溴化物、氯化物为原料的咪唑衍生物的 C—H 键活化芳基化反应均具有良好的催化活性, 且钳形 NHC-Pd 络合物 **176** 的催化效果更好.

2021 年, Sharma 小组^[57]通过 N 取代基分别含仲酰胺和苯基硒醚官能团的苯并咪唑鎓盐 **177** 的直接金属化反应, 合成了 NC_{NHC}Se 钳形 NHC-Pd 络合物 **178** (Scheme 48). 研究发现, 络合物 **178** 对卤代芳烃或杂芳烃与苯乙烯衍生物或丙烯酸酯在水相中的 Mizoroki-Heck 偶联反应(Scheme 48a)、芳基硼酸与芳基溴化物在水相中的 Suzuki-Miyaura 偶联反应(Scheme 48b)均具有良好的催化作用. 同年, Nemiwal 小组^[58]使用 NC_{NHC}Se 钳形 NHC-Pd 络合物 **178** 催化多种卤代烯烃与烷基硼酸、芳基硼酸在水相中的偶联反应(Scheme 48c), 合成了大量含多种官能团的烯烃衍生物. 表明 NC_{NHC}Se 钳形 NHC-Pd 络合物 **178** 稳定性好、对水相中取代氯乙烯的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应具有良好的催化活性.



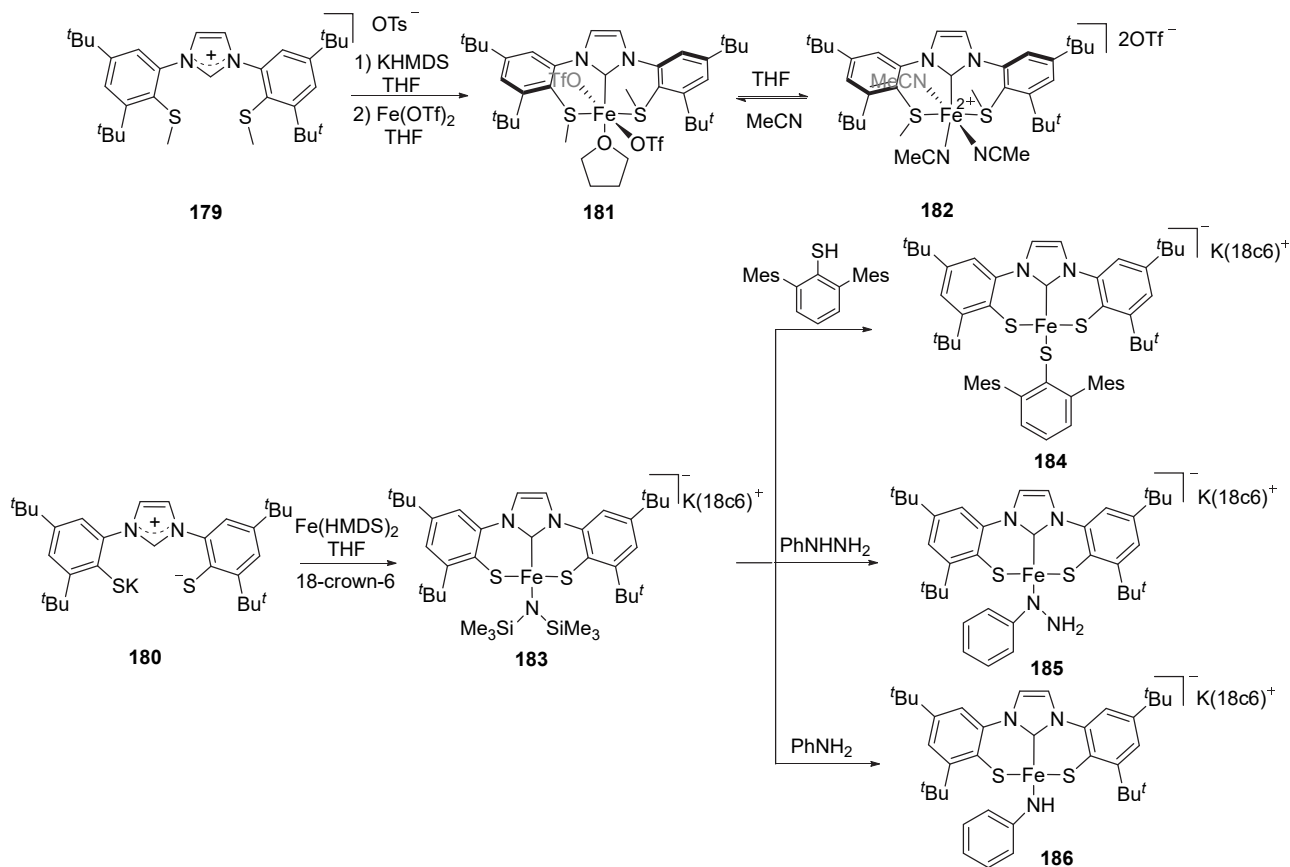
图式 47 络合物 175~176 的合成及其催化咪唑的 C—H 键直接芳基化反应

Scheme 47 Synthesis of complexes 175~176 and catalytic direct C—H arylation of imidazoles

图式 48 络合物 **178** 的合成及催化 Mizoroki-Heck 和 Suzuki-Miyaura 偶联反应Scheme 48 Synthesis of complex **178** and catalytic Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura coupling reaction

2021 年, Holland 小组^[59]利用 N 取代基含取代苯硫醚的咪唑鎓盐 **179** 和含苯硫酚盐的 **180**, 合成了类似模拟固氮酶中间体结构的 $\text{SC}_{\text{NHC}}\text{S}$ 钳形 NHC-Fe(II) 络合物 **181~183**. 络合物 **183** 中的双(三甲基硅)氨基可以被取

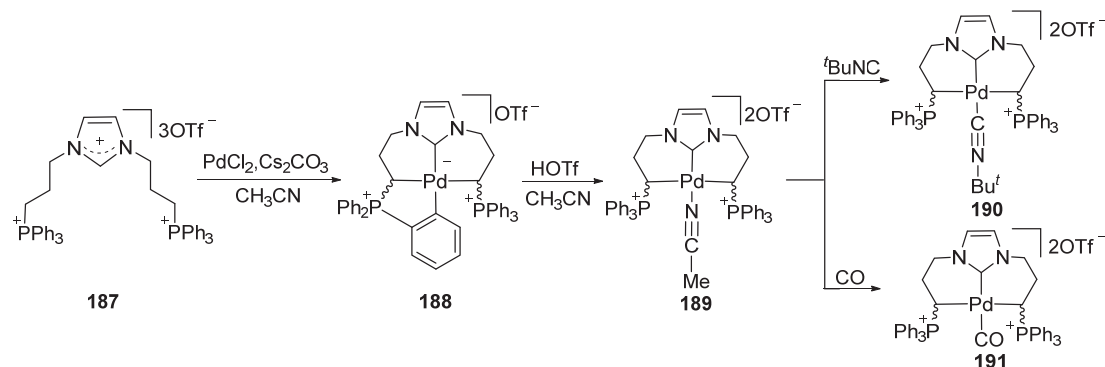
代苯硫酚、苯胂或苯胺取代生成 $\text{SC}_{\text{NHC}}\text{S}$ 钳形 NHC-Fe(II) 络合物 **184~186** (Scheme 49). 这种将硫醚和硫醇盐作为钳形 S 配体掺入 SCS 骨架的新方法, 未来在固氮酶建模之外也将会有广泛的应用.

图式 49 络合物 **181~186** 的合成Scheme 49 Synthesis of complexes **181~186**

4 含 CCC 配体的钳形 NHC 金属络合物

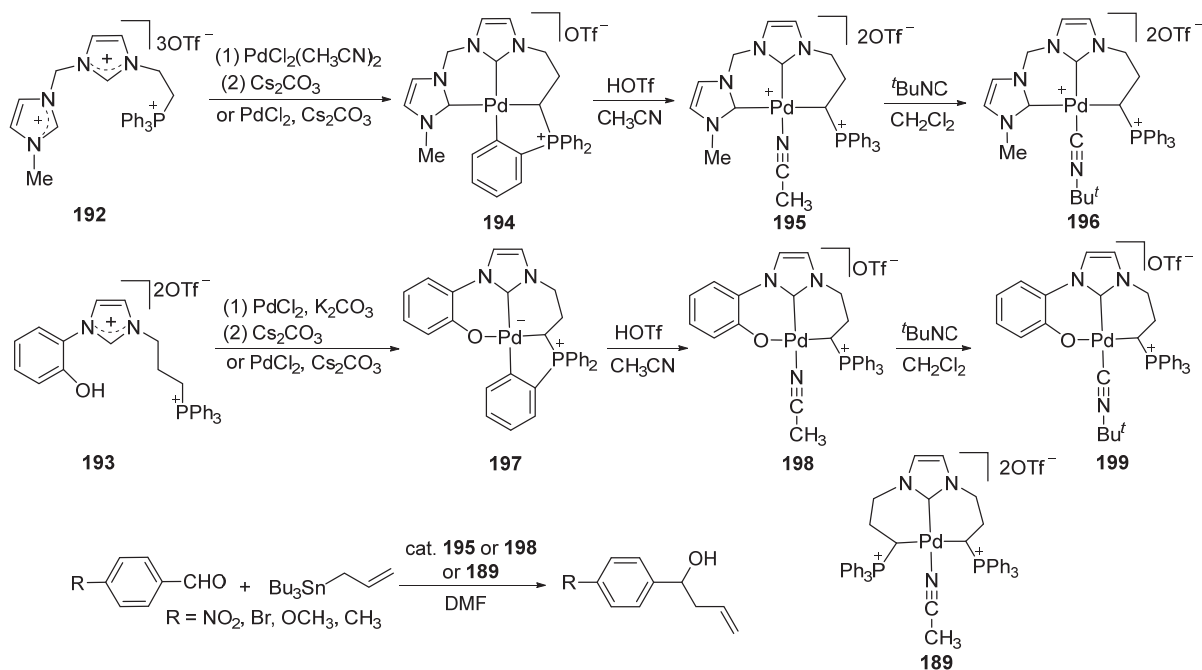
根据配体中所含 NHC 的数目及所处位置不同,文献报道的 CCC 钳形 NHC 金属络合物有 $\text{CC}_{\text{NHC}}\text{C}$ 、 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{C}_{\text{NHC}}\text{C}$ 、 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{CC}$ 、 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{C}_{\text{NHC}}\text{C}_{\text{NHC}}$ 、 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{CC}_{\text{NHC}}$ 等几种形式。

2018 年, Canac 小组^[60]用(3-溴丙基)三苯基溴化膦对 1*H*-咪唑依次进行烷基化和离子化, 得到含膦的 *N,N'*-双取代咪唑鎓盐 **187**。 **187** 与 PdCl_2 的直接金属化反应可生成磷叶立德整合的 $\text{CC}_{\text{NHC}}\text{C}$ 钳形 NHC-Pd(II) 络合物 **188**, 进一步的配体交换反应可生成叶立德整合的系列 $\text{CC}_{\text{NHC}}\text{C}$ 钳形 NHC-Pd(II) 络合物 **189**~**191** (Scheme 50)。这些络合物对空气稳定, 可以克级规模简便合成, 在富电子配体促进的均相催化领域具有非常重要的应用潜力。



图式 50 络合物 **188**~**191** 的合成

Scheme 50 Synthesis of complexes **188**~**191**



图式 51 络合物 **192**~**199** 的合成和催化醛类的烯丙基化反应

Scheme 51 Synthesis of complexes **192**~**199** and catalytic the allylation of aldehydes

2020 年, Canac 小组^[61]设计合成了侧链含三苯基膦的亚甲基桥联咪唑双鎓盐 **192** 和 *N* 取代基含酚羟基和三苯基膦的咪唑鎓盐 **193**。 **192** 与 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 发生金属化反应后再用 Cs_2CO_3 处理, 或与 PdCl_2 在 Cs_2CO_3 存在下进行金属化反应, 均可得到含有三个螯合环、两种 C—M 键的 NHC-Pd 络合物 **194**, 经进一步的配体交换反应可得到 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{C}_{\text{NHC}}\text{C}$ 钳形 NHC-Pd 络合物 **195** 和 **196**。类似地, 鎓盐 **193** 与 PdCl_2 在 K_2CO_3 存在下发生金属化反应, 再用 Cs_2CO_3 处理, 或与 PdCl_2 在 Cs_2CO_3 存在下直接金属化反应, 均可得到含有三个螯合环的 NHC-Pd 络合物 **197**, 经进一步的配体交换反应可得到 $\text{OC}_{\text{NHC}}\text{C}$ 钳形 NHC-Pd 络合物 **198** 和 **199** (Scheme 51)。以 **195**、**198**、**189** 催化芳醛与烯丙基三丁基锡的烯丙基化反应为例, 考察了钳形配体的结构对催化性能的影响, 结果表

明, 在不同取代醛的反应中, 双(叶立德)螯合的 $\text{CC}_{\text{NHC}}\text{C}$ 钳形 NHC-Pd 络合物 **189** 催化活性最高, 叶立德螯合的 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{C}_{\text{NHC}}\text{C}$ 钳形 NHC-Pd 络合物配 **195** 的催化活性最低, 证明钳形 NHC-Pd 络合物的催化性能与配体性质密切相关。

2021 年, 该小组^[62]又将 N 侧链取代基中含三苯基膦基团的咪唑鎓盐 **200** 与 PdCl_2 在 Cs_2CO_3 存在下进行金属化反应, 得到叶立德、芳基负离子、NHC 三齿配位的 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{CC}$ 钳形 NHC-Pd 络合物 **201**, 进一步与 $t\text{BuNC}$ 、 CO 、正丁基锂、格式试剂等反应可得到结构多样的 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{CC}$ 钳形 NHC-Pd 络合物 **202~205** (Scheme 52)。

2022 年, 该小组^[63]又发现通过 N,N' -二(3-三环己基膦丙基)咪唑鎓盐 **206** 与 PdCl_2 在 Cs_2CO_3 存在下进行金属化反应, 用 $t\text{BuOK}$ 处理, 可得含双叶立德螯合的 $\text{CC}_{\text{NHC}}\text{C}$ 钳形 NHC-Pd 络合物 **207** (Scheme 53), 提供了一种合成三烷基膦功能化钳形 NHC 金属络合物的新途径。

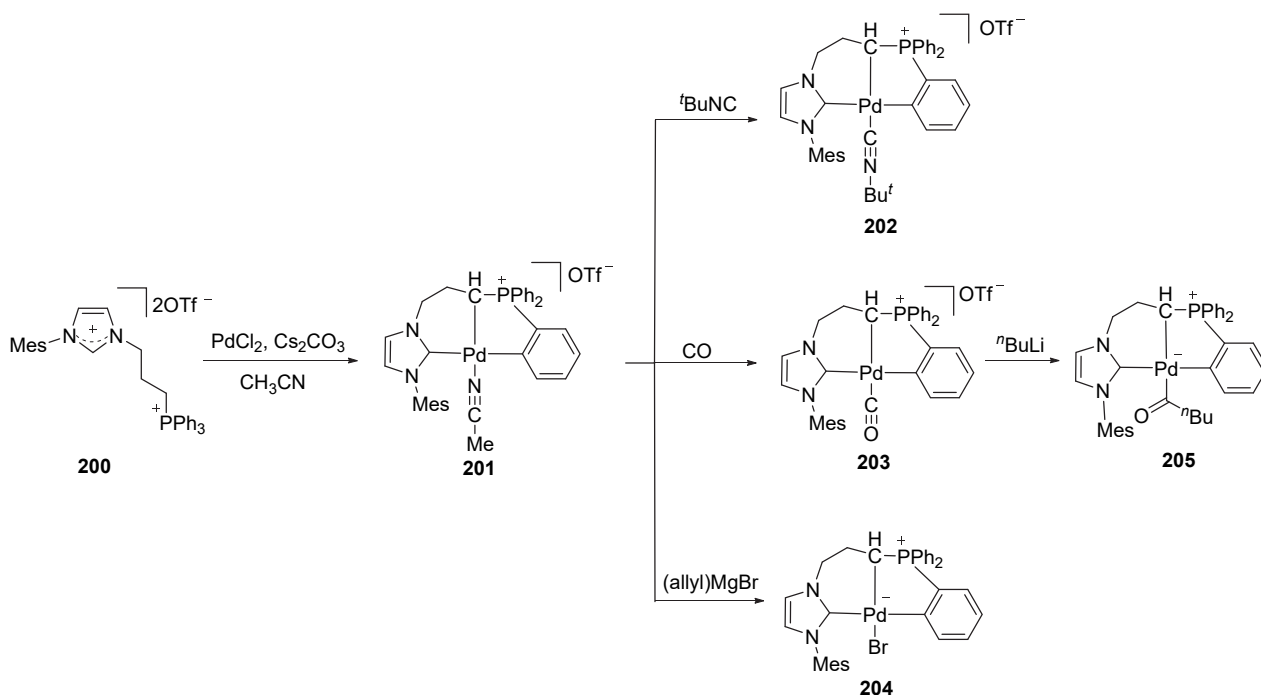
2021 年, Mendoza-Espinosa 小组^[64]将三氮唑单元引入咪唑侧链取代基得到鎓盐 **208**。 **208** 与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 反应生成含有经典型和非经典型两种 NHC 的 $\text{C}_{\text{ab-NHC}}\text{C}_{\text{NHC}}\text{C}_{\text{ab-NHC}}$ 钳形 NHC-Pd 络合物 **209**, 进一步经配体交换得到络合物 **210**。实验证明, 络合物 **209** 和 **210** 均能够高效催化系列取代苯硼酸和取代氯苯的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联, 在温和的条件下得到二取代联苯衍生物, 包括位阻较大、不易生成的 2,2'-二取代联苯衍生物 (Scheme

54a)。此外, 这种新型的钳形 NHC-Pd 络合物 **209** 和 **210** 还可以催化酰胺键的活化与酯的胺解 (Schemes 54b, 54c)。新合成的这种钳形 NHC-Pd 络合物在催化合成各种联芳烃、酰胺和二芳基酮等衍生物方面具有广阔的应用前景。

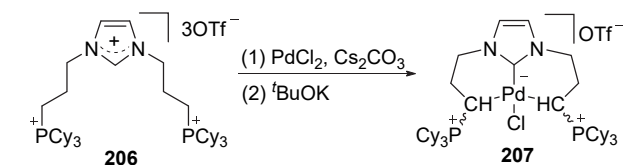
2020 年, 涂永强课题组^[65]通过含有螺环结构四氢嘧啶鎓盐 **211** 的金属化反应, 合成了含螺环结构的六元 NHC-Ir 络合物 **212**, 经进一步的配体交换得络合物 **213**。研究表明, 络合物 **213** 能够很好地催化各种烯烃的异构化, 这是含有两个芳基碳负离子 $\text{CC}_{\text{NHC}}\text{C}$ 钳形 NHC 金属络合物的首例催化应用 (Scheme 55)。

2020 年, Breher 小组^[66]报道了含有两个芳基碳负离子和一个 NHC 的 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{CC}$ 钳形 NHC-Au 络合物的合成。首先, 将 3-咪唑取代的 2,2'-二卤代联苯衍生物 **214** 依次与 $t\text{BuLi}$ 、 Me_2SnCl_2 反应, 经过离子化反应后得到含二芳基环锡骨架的取代咪唑鎓盐 **215**, 进一步与 $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ 反应得到 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{CC}$ 钳形 NHC-Au 络合物 **216**, 由于络合物 **216** 在碱溶液中迅速分解, 导致其分离纯化难以实现。但粗品 **216** 可以与 LiCCPh 或 $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{AgC}_6\text{F}_5]$ 反应, 转化为对水分、空气稳定、可柱色谱纯化的 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{CC}$ 钳形 NHC-Au 络合物 **217** 或 **218** (Scheme 56)。本研究提供了一种合成钳形 NHC 金属络合物的新途径, 丰富了 NHC 金属络合物的研究内容。

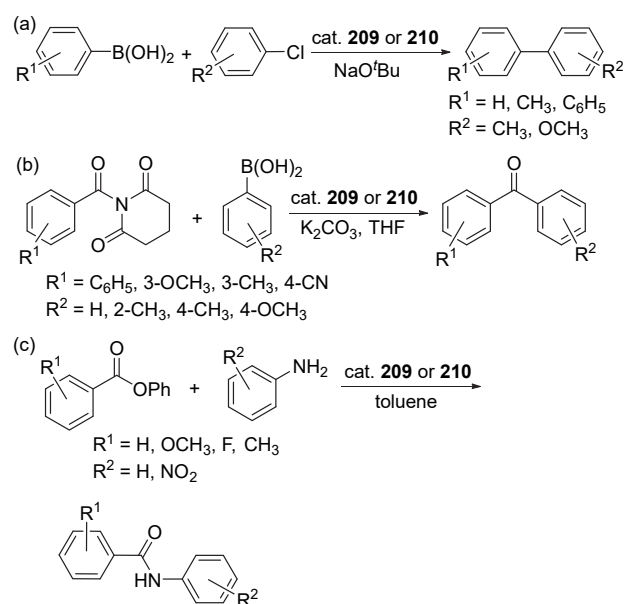
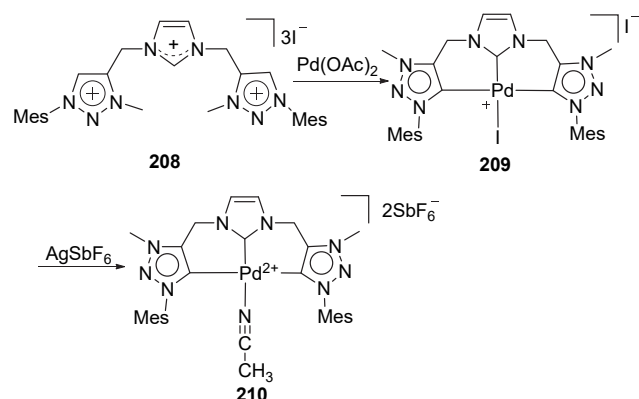
2022 年, 孟鸿和韦国丹等^[67]设计合成了一种 1,3-苯基桥联咪唑鎓盐 **219** 衍生的 $\text{C}_{\text{NHC}}\text{CC}_{\text{NHC}}$ 钳形 NHC-Ir 络



图式 52 络合物 **201~205** 的合成
Scheme 52 Synthesis of complexes **201~205**



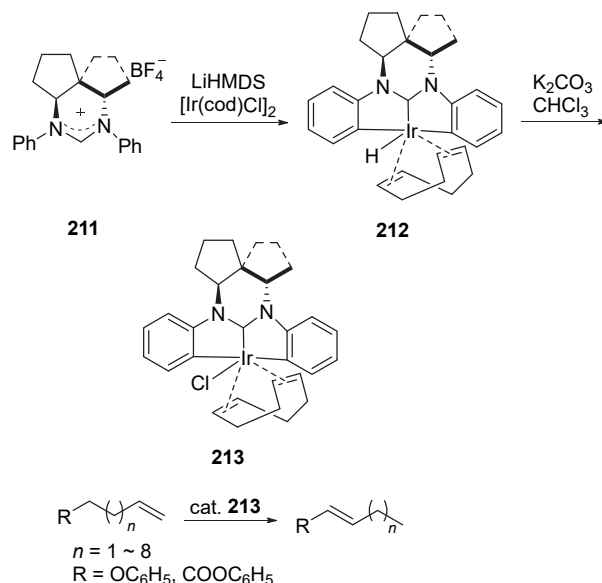
图式 53 络合物 207 的合成
Scheme 53 Synthesis of complex 207



图式 54 络合物 209~210 的合成及催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应和酯类与取代苯胺交叉偶联反应

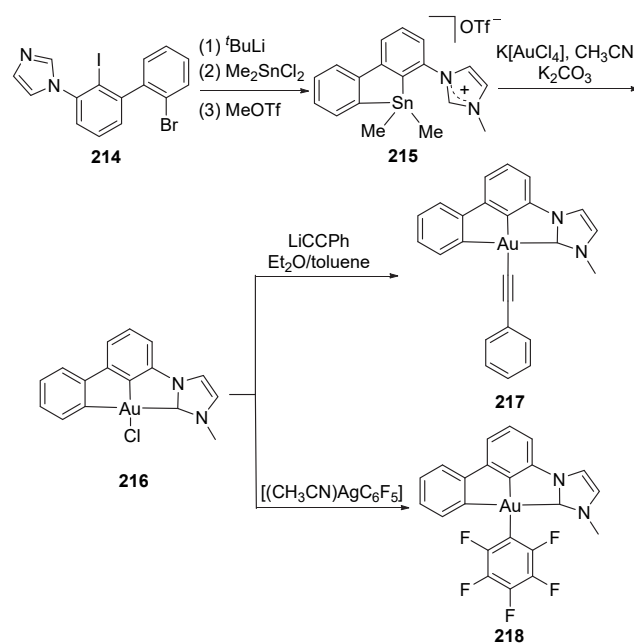
Scheme 54 Synthesis of complexes 209~210 and catalytic Suzuki-Miyaura coupling reaction and cross-coupling reaction of esters with substituted anilines

合物 220, 进一步用 AgCN 处理得到络合物 221 (Scheme 57). 电化学和光物理研究表明络合物 221 具有饱和的蓝色发射, 研究发现该络合物不仅可以减轻发射器的光降解, 还可以提供新的饱和蓝色发射铱(III)络合物的合成策略. 此外络合物 221 已被用于真空沉积有机发光二极管器件的制备.



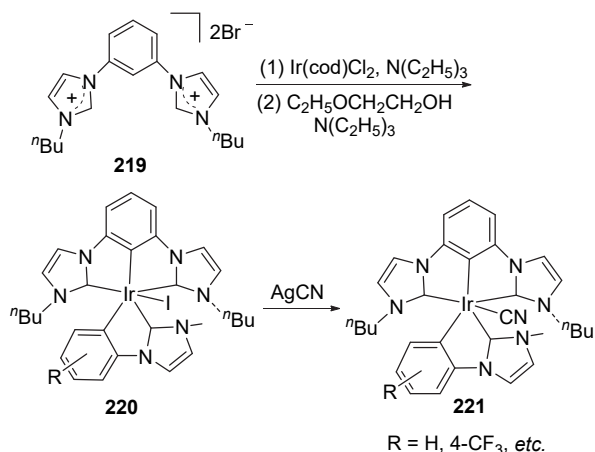
图式 55 络合物 212~213 的合成及催化苯乙烯衍生物的加成反应

Scheme 55 Synthesis of complexes 212~213 and catalytic addition reactions of styrene derivatives



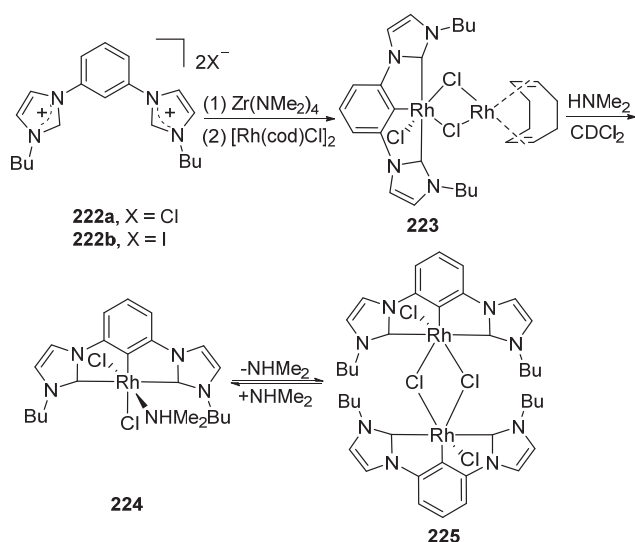
图式 56 络合物 215~218 的合成
Scheme 56 Synthesis of complexes 215~218

2022 年, Amoateng 等^[68]研究了 1,3-苯基桥联咪唑鎓盐 222 与 $Zr(NMe_2)_4$ 反应后, 再与 $[Rh(cod)Cl]_2$ 反应, 生成 $C_{NHC}CC_{NHC}$ 钳形 NHC-Rh 络合物 224 的反应机理. 发现使用氯鎓盐 222a 为原料, 经历中间体 223 生成络合物 224, 产率可达 87% 且金属转移反应时只需要等物质的量的金属 Rh 前体 (Scheme 58). 与文献报道^[69]的以碘



图式 57 络合物 220~221 的合成

Scheme 57 Synthesis of complexes 220~221



图式 58 络合物 224 的合成

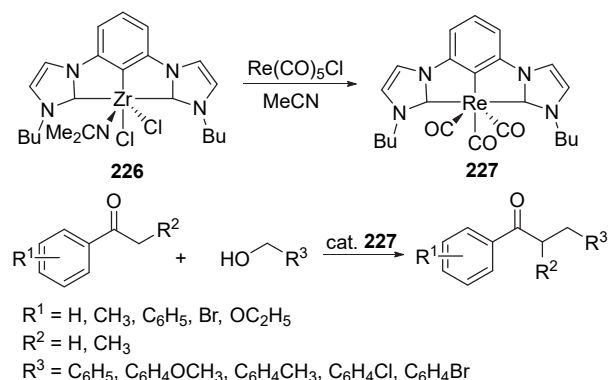
Scheme 58 Synthesis of complex 224

鎓盐 222b 为原料需要 2 equiv. 的 Rh 相比, 合成效率显著提高. 同时, 此研究证实, 鎓盐中不同的卤阴离子对金属化反应也有显著影响, 对 NHC 金属络合物的合成具有重要参考价值.

同年, Pham 等^[70]在乙腈中将络合物 226 与 Re(CO)₅Cl 进行金属交换反应得到 C_{NHC}CC_{NHC} 铼形 NHC-Re 络合物 227 (Scheme 59). 实验证明, 络合物 227 对芳基烷基酮和伯醇的借氢偶联反应有很好的催化活性. 醇羟基不用活化, C—O 键直接断裂生成新的 C—C 键, 在有机合成中具有重要价值.

5 结论与展望

自 Arduengo 等成功分离并鉴定了游离的 NHC 以来, NHC 及其金属络合物的合成及应用研究取得了很大的进展, 目前仍是金属有机化学及均相催化等领域的研



图式 59 络合物 227 的合成及其催化酮和伯醇的借氢偶联反应

Scheme 59 Synthesis of complex 227 and catalytic borrowing hydrogen coupling of ketones with primary alcohols

究热点. 在 NHC 的两个 N-取代基均引入 N、P、S、O、等杂原子及不同杂化态 C 生成的钳形金属络合物, 具有热稳定性高、结构性质便于调控等优点, 在均相催化、功能材料等领域有巨大的应用潜力. 近年来, 多种钳形 NHC 金属络合物被成功应用于催化多种交叉偶联反应、烯烃的异构化、醛酮的还原、胺的酰基化等. 目前多数研究仍集中在新型钳形 NHC 金属络合物的合成及催化性能上, 其他方面的应用研究相对较少. 扩展钳形 NHC 金属络合物的应用范围很值得期待, 尤其是在手性催化、生物传感、生物医学等领域亟需进一步拓展. 就目前研究结果看来, 结构与性能之间的关系尚不明确, 后续研究仍具有广阔的空间.

References

- [1] Fischer, E. O.; Maasböl, A. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1964**, 3, 580.
- [2] Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [3] Simms, R. W.; Drewitt, M. J.; Baird, M. C. *Organometallics* **2002**, 21, 2958.
- [4] Du, T.; Wang, B.; Wang, C.; Xiao, J.; Tang, W. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, 32, 1241.
- [5] Ren, X.; Gourlaouen, C.; Wesolek, M.; Braunstein, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 129, 12731.
- [6] Ren, X.; Wesolek, M.; Braunstein, P. *Chem.-Eur. J.* **2018**, 24, 14794.
- [7] Ren, X.; Wesolek, M.; Braunstein, P. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 12895.
- [8] Jiang, Y.; Gendy, C.; Roesler, R. *Organometallics* **2018**, 37, 1123.
- [9] Toda, T.; Kuwata, S. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 917, 121270.
- [10] Lu, S.-Z.; Yang, H.-H.; Chang, W.-J.; Hsueh, H.-H.; Lin, Y.-C.; Liu, F.-C.; Lin, I. J.; Lee, G.-H. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 927, 121543.
- [11] Ando, S.; Nakano, N.; Matsunaga, H.; Ishizuka, T. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 913, 121200.
- [12] Hirota, Y.; Ando, S.; Ishizuka, T. *Tetrahedron* **2022**, 108, 132668.
- [13] Domyati, D.; Hope, S. L.; Latifi, R.; Hearn, M. D.; Tahsini, L. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 11685.
- [14] Domyati, D.; Latifi, R.; Tahsini, L. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 860, 98.
- [15] Asay, M.; Quezada-Miriel, M.; Ochoa-Sanfelice, J. R.; Martinez-

- Otero, D. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 859, 10.
- [16] Shimoyama, Y.; Ishizuka, T.; Kotani, H.; Kojima, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 611.
- [17] Kynman, A. E.; Lau, S.; Dowd, S. O.; Krämer, T.; Chaplin, A. B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 3899.
- [18] Storey, C. M.; Gyton, M. R.; Andrew, R. E.; Chaplin, A. B. *Chem.-Eur. J.* **2020**, 26, 14715.
- [19] Rao, M. N.; Manne, R.; Tanski, J. M.; Butcher, R.; Ghosh, P. *Mol. Catal.* **2022**, 529, 112515.
- [20] Liu, X.-Y.; Zhu, H.-B.; Shen, Y.-J.; Jiang, J.; Tu, T. *Chin. Chem. Lett.* **2017**, 2, 350.
- [21] Das, S.; Rodrigues, R. R.; Lamb, R. W.; Qu, F.; Reinheimer, E.; Boudreaux, C. M.; Webster, C. E.; Delcamp, J. H.; Papish, E. T. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 8012.
- [22] Messelberger, J.; Grünwald, A.; Stegner, P.; Senft, L.; Heinemann, F. W.; Munz, D. *Inorganics* **2019**, 7, 65.
- [23] Io, K. W.; Ng, S. W.; Yeung, C. F.; Wong, C. Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 2343.
- [24] Danopoulos, A. A.; Braunstein, P.; Saßmannshausen, J.; Pugh, D. Wright, J. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 3359.
- [25] Hua, K.; Li, X.; Han, Y. F. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 917, 121250.
- [26] Myren, T. H. T.; Alherz, A.; Stinson, T. A.; Huntzinger, C. G.; Lama, B.; Musgrave, C. B.; Luca, O. R. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 2053.
- [27] Huang, C.; Liu, J.; Huang, H.-H.; Xu, X.; Ke, Z. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, 33, 262.
- [28] Yadav, D.; Misra, S.; Kumar, D.; Singh, S.; Singh, A. K. *Appl. Organomet. Chem.* **2021**, 35, e6287.
- [29] Yadav, D.; Singh, R. K.; Singh, S.; Shirage, P. M.; Singh, A. K. *J. Organomet. Chem.* **2021**, 953, 122061.
- [30] Rajabi, F.; Burange, A. S.; Voskressensky, L. G.; Luque, R. *Mol. Catal.* **2021**, 515, 111928.
- [31] Matsubara, K.; Tomomatsu, K.; Tajiri, A.; Watanabe, A.; Koga, Y.; Ishikawa, R.; Yamada, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202100870.
- [32] Li, L.; Cao, L.; Yan, X. *ChemistrySelect* **2018**, 3, 10706.
- [33] Ibrahim, J. J.; Reddy, C. B.; Fang, X.; Yang, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 4429.
- [34] Taniguchi, W.; Ito, J. I.; Yamashita, M. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 923, 121436.
- [35] Tian, Y.; Maulbetsch, T.; Jordan, R.; Törnroos, K. W.; Kunz, D. *Organometallics* **2020**, 39, 1221.
- [36] Watt, F. A.; Sieland, B.; Dickmann, N.; Schoch, R.; Herbst-Irmer, R.; Ott, H.; Paradies, J.; Kuckling, D.; Hohloch, S. *Dalton Trans.* **2021**, 50, 17361.
- [37] Lee, T. Y.; Lin, Y. J.; Chang, Y. Z.; Huang, L. S.; Ko, B. T.; Huang, J. H. *Organometallics* **2017**, 36, 291.
- [38] Huynh, H. V.; Chia, S.; Leong, N. *Organometallics* **2020**, 39, 3999.
- [39] Yan, J.; Wang, Y. B.; Zhu, Z. H.; Li, Y.; Zhu, X. J.; Hao, X. Q.; Song, M. P. *Organometallics* **2018**, 37, 2325.
- [40] Xie, S.; Li, X.; Sun, H.; Fuhr, O.; Fenske, D. *Organometallics* **2020**, 39, 2455.
- [41] Le, L.; Liu, J.; He, T.; Kim, D.; Lindley, E. J.; Cervarich, T. N.; Malek, J. C.; Pham, J.; Buck, M. R.; Chianese, A. R. *Organometallics* **2018**, 37, 3286.
- [42] Wang, Z.; Zheng, T.; Sun, H.; Li, X.; Fuhr, O.; Fenske, D. *New J. Chem.* **2018**, 42, 11465.
- [43] Wang, Z.; Li, X.; Xie, S.; Zheng, T.; Sun, H. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, 33, e4932.
- [44] Ortega-Lepe, I.; Rossin, A.; Sánchez, P.; Santos, L. L.; Rendón, N.; Álvarez, E.; López-Serrano, J.; Suárez, A. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 18490.
- [45] Subramaniyan, V.; Dutta, B.; Govindaraj, A.; Mani, G. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 7203.
- [46] Lam, R. H.; McQueen, C. M. A.; Pernik, I.; McBurney, R. T.; Hill, A. F.; Messerle, B. A. *Green Chem.* **2019**, 21, 538.
- [47] Garhwal, S.; Kaushansky, A.; Fridman, N.; Shimon, L. J. W.; Ruitter, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 17131.
- [48] Buhaibeh, R.; Duhayon, C.; Valyaev, D. A.; Sortais, J.-B.; Canac, Y. *Organometallics* **2021**, 40, 231.
- [49] Hernández-Juárez, M.; Sánchez, P.; López-Serrano, J.; Lara, P.; González-Herrero, P.; Rendón, N.; Álvarez, E.; Paneque, M.; Suárez, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 3944.
- [50] Hernández-Juárez, M.; López-Serrano, J.; González-Herrero, P.; Rendón, N.; Álvarez, E.; Paneque, M.; Suárez, A. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 3843.
- [51] Sanchez, P.; Hernandez-Juarez, M.; Rendon, N.; López-Serrano, J.; Álvarez, E.; Paneque, M.; Suárez, A. *Organometallics* **2021**, 40, 1314.
- [52] Baltrun, M.; Watt, F. A.; Schoch, R.; Hohloch, S. *Organometallics* **2019**, 38, 3719.
- [53] Lalrempuia, R.; Breivik, F.; Törnroos, K. W.; Roux, E. L. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 8065.
- [54] Suresh, L.; Lalrempuia, R.; Ekel, J. B.; Gillis-D'Hamers, F.; Törnroos, K. W.; Jensen, V. R.; Roux, E. L. *Molecules* **2020**, 25, 4364.
- [55] Gurina, G. A.; Markin, A. V.; Cherkasov, A. V.; Obédkov, A. M.; Trifonov, A. A. *Russ. Chem. Bull.* **2022**, 71, 306.
- [56] Bhatt, R.; Bhuvanesh, N.; Sharma, K. N.; Joshi, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 532.
- [57] Sharma, K. N.; Satrawala, N.; Srivastava, A. K.; Ali, M.; Joshi, R. K. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 8969.
- [58] Tomar, V.; Upadhyay, Y.; Srivastava, A. K.; Nemiwal, M. *J. Organomet. Chem.* **2021**, 940, 121752.
- [59] Speelman, A. L.; Skubi, K. L.; Mercado, B. Q.; Holland, P. L. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 1965.
- [60] Taakili, R.; Lepetit, C.; Duhayon, C.; Valyaev, D. A.; Lugan, N.; Canac, Y. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 1709.
- [61] Taakili, R.; Barthes, C.; Goëffon, A.; Lepetit, C.; Duhayon, C.; Valyaev, D. A.; Canac, Y. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 7082.
- [62] Taakili, R.; Barthes, C.; Lepetit, C.; Duhayon, C.; Valyaev, D. A.; Canac, Y. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 12116.
- [63] Kadir, E. M.; Chihab, A.; Taakili, R.; Duhayon, C.; Valyaev, D. A.; Canac, Y. *Organometallics* **2022**, 41, 456.
- [64] Rendón-Nava, D.; Angeles-Beltrán, D.; Rheingold, A. L.; Mendoza-Espinosa, D. *Organometallics* **2021**, 40, 2166.
- [65] Yan, Z.-B.; Dai, K.-L.; Yang, B.-M.; Li, Z.-H.; Tu, Y.-Q.; Zhang, F.-M.; Zhang, X.-M.; Peng, M.; Chen, Q.-L.; Jing, Z.-R. *Science China: Chem.* **2020**, 63, 1761.
- [66] Feuerstein, W.; Holzer, C.; Gui, X.; Neumeier, L.; Kloppe, W.; Breher, F. *Chem.-Eur. J.* **2020**, 26, 17156.
- [67] Zhang, M.; Zhang, S. W.; Wu, C. C.; Li, W. S.; Wu, Y.; Yang, C.; Meng, Z. M.; Xu, W. Z.; Tang, M. C.; Xie, R. G.; Meng, H.; Wei, G. D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 1546.
- [68] Amoteng, E. D.; Zamora-Moreno, J.; Kuchenbeiser, G.; Donnadiou, B.; Tham, F.; Montiel-Palma, V.; Keith Hollis, T. *J. Organomet. Chem.* **2022**, 979, 122499.
- [69] Rubio, R. J.; Andavan, G. T. S.; Bauer, E. B.; Hollis, T. K.; Cho, J.; Tham, F. S.; Donnadiou, B. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5353.
- [70] Pham, H. H.; Donnadiou, B.; Hollis, T. K. *Appl. Organomet. Chem.* **2022**, 36, e6789.

(Cheng, F.)