

还原条件下非对称钳形 PNN 钴配合物的反应性研究

陈元金 黄大江 石向辉 席振峰 魏俊年*

(北京大学化学与分子工程学院 北京分子科学国家研究中心 生物有机与分子工程教育部重点实验室 北京 100871)

摘要 本工作报道了还原条件下, 非对称钳形钴配合物 PNNCoCl (**1**) (PNN: $[\text{6-}(\text{Bu}_2\text{PN})\text{C}_5\text{H}_3\text{N-2-(3-Mes)}\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2]$) 和有机分子的反应性. 利用 PNNCoCl 、还原剂与异腈或一氧化碳反应, 实现了异腈和一氧化碳配位一价钴配合物 **2** 和 **3** 的合成. 通过更换还原剂, 实现了偶氮苯 C—H、N=N 键的选择性断裂反应. 当使用石墨钾作为还原剂时, PNNCoCl (**1**) 与偶氮苯在四氢呋喃中反应, 得到偶氮苯 C—H 键断裂产物 **5**; 而当使用 KHBET_3 作为还原剂时, PNNCoCl 与偶氮苯反应, 则能得到偶氮苯 N=N 键断裂产物 PNNCoNHPh (**6**). 此外, PNNCoCl (**1**) 还可以与卡宾或邻苯醌反应, 得到了相应配合物 **4** 和 **7**. 这些配合物均通过了 X 射线衍射、元素分析、红外光谱和溶液相磁化率测试等表征.

关键词 钳形配体; 钴配合物; 小分子活化; 低价金属配合物

Reactivities of Nonsymmetric PNN Pincer Cobalt Complex Under Reductive Conditions

Chen, Yuanjin Huang, Dajiang Shi, Xianghui Xi, Zhenfeng Wei, Junnian*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), Key Laboratory of Bioorganic Chemistry and Molecular Engineering of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract Nonsymmetric pincer complexes have received much attention due to their hemilability and more easily modulated spatial and electronic effects. However, their synthesis and reactivity studies remain considerably limited in comparison to symmetric pincer complexes. Common strategies to enhance the reactivity of complexes, such as reducing coordination sites or lowering metal center valences, invariably complicate synthesis. In this work, employing the strategy of introducing reducing agents, the PNNCoCl (**1**) (PNN: $[\text{6-}(\text{Bu}_2\text{PN})\text{C}_5\text{H}_3\text{N-2-(3-Mes)}\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2]$) reacts with various small molecules to yield a variety of nonsymmetric pincer cobalt complexes, which were characterized by single-crystal X-ray diffractometry analysis and spectroscopy. The reaction of PNNCoCl , potassium graphite (or KHBET_3) with 1 equiv. of CNXyl (2,6-dimethylphenyl isocyanide) or carbon monoxide successfully yielded the monovalent cobalt complexes **2** (PNNCoCNXyl) and **3** (PNNCoCO) in 64% and 41% yields, respectively. Moreover, the reaction of complex **1** with *N*-heterocyclic carbene (1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-ylidene), involving C—H bond cleavage and Co—C bond formation, afforded the corresponding divalent cobalt complex **4**. Furthermore, by using different reducing agents, we achieved the modulation of the selective reaction of azobenzene C—H or N=N bonds. When KC_8 (potassium graphite) was used as the reducing agent, the reaction of PNNCoCl and azobenzene in tetrahydrofuran afforded the azobenzene C—H bond-breaking product **5** in 53% yield. The cobalt atom is pentacoordinate in a tetragonal pyramid geometry. The N—N lengths of 0.12835(17) nm in complex **5** are in the range of normal N=N double bonds (0.122~0.130 nm). In contrast, the reaction of **1** with azobenzene in the presence of KHBET_3 gave the cobalt complex PNNCoNHPh (**6**), as confirmed by X-ray diffraction analysis. The structure suggests N=N double bond cleavage of azobenzene in the formation of the aniline complex. The N—H stretching bands of **6** were recorded at 3131 cm^{-1} , and the solution magnetic moment was $\mu_{\text{eff}}=2.2\text{ }\mu_{\text{B}}$. In addition, the treatment of complex **1** with 3,5-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone in the presence of 1.2 equiv. of KC_8 gave rise to the cobalt complex **7**. X-ray diffraction analysis of **7** revealed that the PNN ligand and *o*-benzoquinone parts are linked by forming a P—O single bond. The *o*-benzoquinone was reduced to the catechol ion. Complex **7** exhibits a high-spin electronic structure ($S=3/2$), as evidenced by the solution magnetic moment of $4.0\text{ }\mu_{\text{B}}$.

Keywords pincer ligand; cobalt complex; small molecule activation; low-valent metal complex

1 引言

由于独特的反应性和出色的催化性能, 钳型 (pincer) 钴配合物受到了化学家的广泛关注. 在过去的

几十年里, 大量结构确定的钳型钴配合物被合成并应用到化学转化中^[1]. 一方面, 钳型钴配合物作为催化剂已被成功地应用到了吡啶、亚胺、腈、异腈、醛、酮、烯

* E-mail: jnwei@pku.edu.cn; Tel.: 010-62755835

Received February 22, 2024; published April 9, 2024.

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

Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 21988101).

项目受国家自然科学基金(No. 21988101)资助.

烃和炔烃的硼氢化^[2]或硅氢化^[2c-2e,3]; 有机分子的氢化和去氢化^[4]; C—C 键偶联^[5]; C—H 键硼化^[6]; 烯炔环加成^[7]; 氮气催化转化^[8]; 烯炔聚合^[9]以及醚类化合物的 Wittig 重排等反应^[10]中。另一方面, 一些钳形钴配合物也表现了对卤代烃^[11]、叠氮化物^[12]、氮氧化物^[13]、硼氢化物^[14]、硅氢化物^[15]、氢气^[16]、氮气^[17]、一氧化碳、二氧化碳、不饱和烃、过氧化物和连硫化物等^[18]一系列小分子的高反应活性。作为一类特殊的钳形钴配合物, 非对称的钳形钴配合物也开始受到化学家的关注。这类配合物具有半配位效应^[19]以及更易调控的空间和电子效应, 为其参与的化学反应提供了更多的可能性。到目前为止, 一些非对称的钳形钴配合物已经被开发和应用到了催化反应^[20-21]和小分子活化^[22]中, 并在一些反应中展现出了优异的催化效率和选择性; 特别是在不对称催化反应中展示出了独特的优势^[20a-20c]。然而, 尽管非对称的钳形钴配合物在发展和应用上已经取得了一些成果, 但是相对于对称的钳形钴配合物, 这个领域的研究仍然有限。非对称钳形钴配合物的合成、反应性以及催化反应中的应用还有待进一步的探索和发展。

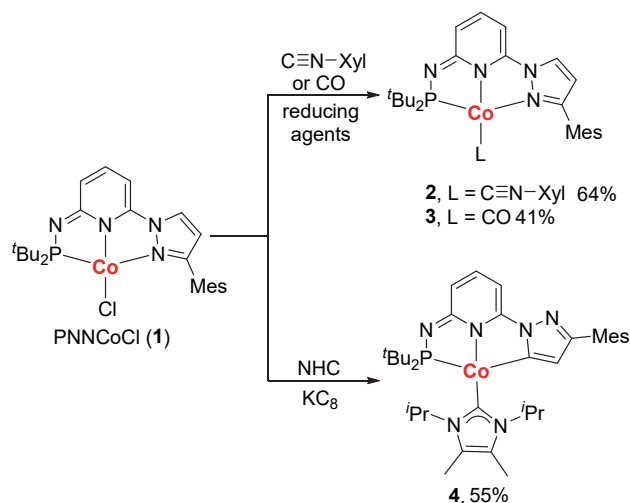
本课题组基于配体设计, 开发了一系列新型的金属配合物, 并将其应用于氮气和其他小分子的活化和转化中^[23]。最近, 我们设计并合成了一个新型的非对称钳形配体钴配合物 (PNNCoCl) (PNN: [6-(^tBu₂PN)C₅H₃N-2-(3-Mes)C₃H₂N₂])并成功实现了该配合物对氮气的活化和催化转化^[24]。这个研究表明了 PNN 配体可以稳定低价态、高活性的钴物种, 这激发了我们进一步探索 PNN 钴配合物反应化学的兴趣。结合我们之前的研究, 在本文中, 我们通过引入还原剂, 进一步探索了 PNNCoCl 和一氧化碳、异腈、卡宾、偶氮苯等有机小分子的反应性。

2 结果与讨论

2.1 还原剂促进下 PNNCoCl 与异腈、一氧化碳和卡宾反应

低价钴配合物不仅具有丰富的反应性^[12a,16a,18c,18d], 而且也常被用作催化反应中的催化剂^[8,15,16a,18e]。一氧化碳、异腈和卡宾由于能同时提供 σ 电子和 π^* 轨道, 可以作为 π 酸配体稳定低价金属。在前期工作中, 我们通过氮气条件下还原 PNNCoCl 获得了低价钴氮气配合物^[24]。作为对比研究, 在此, 我们对一氧化碳、异腈和卡宾与 PNNCoCl 在还原条件下的反应性进行了探索(图式 1)。

以四氢呋喃为溶剂、石墨钾作还原剂, PNNCoCl 和 1 equiv. 2,6-二甲基苯基异腈(CNXyl)反应能以 64% 的分离收率得到一价钴配合物 PNNCoCNXyl (**2**)。在相同还原条件下, PNNCoCl (**1**)在一氧化碳气氛下反应, 通过 X-射线单晶衍射测试可以观察到 PNNCoCO (**3**)和 **S1**



图式 1 PNNCoCl 在还原条件下与异腈、一氧化碳和卡宾反应

Scheme 1 The reactions of PNNCoCl with isonitrile, carbon monoxide and carbene was promoted by reducing agent

(PNCCo(CO)₂)的同时生成。如果将还原剂替换为均相还原剂 KHBET₃, 此时, 我们可以以 41% 的收率分离得到 PNNCoCO。PNNCoCNXyl 和 PNNCoCO 的晶体表征和核磁共振氢谱与我们之前通过钴氮气配合物与异腈和一氧化碳反应得到的结果一致^[24]。图 S1(支持信息)展示了 PNCCo(CO)₂ 的晶体结构, 表明在反应中, 发生了氢原子的转移和 Co—C 键的形成。相比使用低价钴和异腈、一氧化碳反应或使用特殊配体与 Co₂(CO)₈ 反应, 这种方法避免了低价钴配合物的预先制备和配体的要求^[25]。值得注意的是, 类似的低价钴配合物 PCPCo(CO)₂ 已经应用到了醛酮的硅氢化反应中^[18e]。

接下来, 我们以 NHC 卡宾(NHC, 1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-ylidene)为底物, 在还原条件下和 PNNCoCl 进行反应。但是, 我们并未观察到预期的简单卡宾配位的一价钴配合物生成, 而是得到了配体吡唑侧臂 C—H 键活化的配合物 PNCCoNHC (**4**)。通过在乙醚中重结晶可以获得墨绿色的 PNCCoNHC 晶体。图 1 展示了 PNCCoNHC 的晶体结构。C1—N1 和 C1—N2 键长分别为 0.1323(2) nm 和 0.1384(2) nm, 与 PNNCoCl 中相对应的键长类似(C1—N1 0.1317(2) nm, C1—N2 0.1390(2) nm)。Co1—C26 键长为 0.19311(17) nm; NHC 卡宾中 C26—N5 和 C26—N6 分别为 0.1356(2) nm 和 0.1360(2) nm, 与 LCoNHC 中的相应键长一致(分别为 0.1929(8)、0.139(2)、0.135(2) nm)^[26]。这些数据表明 PNCCoNHC 更接近二价钴配合物。PNCCoNHC 的溶液相磁化率 $\mu_{\text{eff}} = 2.2 \mu_{\text{B}}$, 尽管与理论值(1.7)有一些偏离, 但依然支持此化合物为一个低自旋的钴配合物($S = 1/2$)。测量的磁矩值比理论值稍大, 这可能是由于轨道角动量对磁矩的贡献导致的。在该反应中, 石墨钾促进了 C—H、Co—Cl 键的断裂和 Co—C 键的形成。

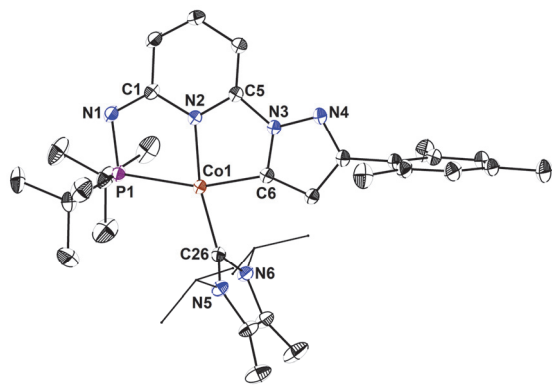
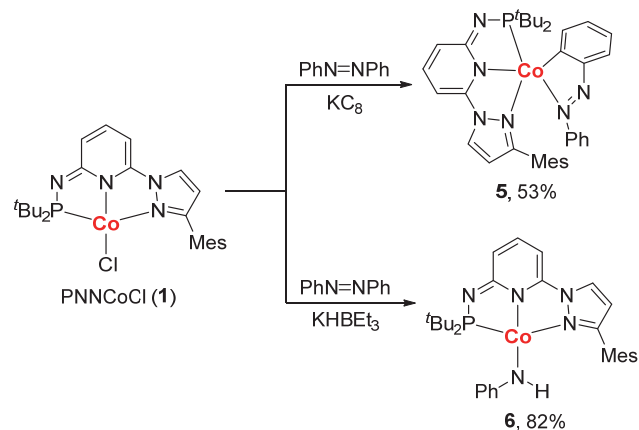


图1 配合物4的分子结构(椭球率为30%)

Figure 1 The solid-state structure of **4** with ellipsoids drawn at 30% probability

2.2 还原剂促进下 PNNCoCl 与偶氮苯和邻苯醌反应

随后, 我们尝试将研究扩展到还原条件下 PNNCoCl 和不饱和分子的反应. 使用石墨钾为还原剂, PNNCoCl 和偶氮苯在四氢呋喃中反应 12 h 可以得到偶氮苯苯环上 C—H 键被活化的产物 **5**(图式 2). 在之前的报道中, 一价钴配合物可以与偶氮苯发生 C—H 键活化、环金属化形成一价或三价钴配合物; 三价钴也可以直接与偶氮苯发生 C—H 键活化形成三价环状钴配合物^[27]. 据我们所知, 类似配合物 **5** 的二价钴偶氮环状配合物还尚未被报道过.



图式 2 还原剂促进下 PNNCoCl 和偶氮苯反应

Scheme 2 The reaction of PNNCoCl with azobenzene was promoted by reducing agent

配合物 **5** 的晶体可以在室温下通过重结晶正己烷溶液获得, 其晶体结构如图 2(上)所示. C1—N1, C1—N2 键长分别为 0.13246(19) 和 0.13828(18) nm, 配体为负一价配体. 偶氮骨架中 N5—N6 距离为 0.12835(17) nm, 为氮氮双键. Co1—C26 (0.18957(14) nm) 键长略短于三价钴配合物 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{O}\text{O}\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3\text{Me}) \cdot (\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Me})$ 中的相应键长 [Co—C 0.1936(9) nm]^[27a]. 在钴五配位的四方锥构型中, C26—Co1—N2 和 C26—

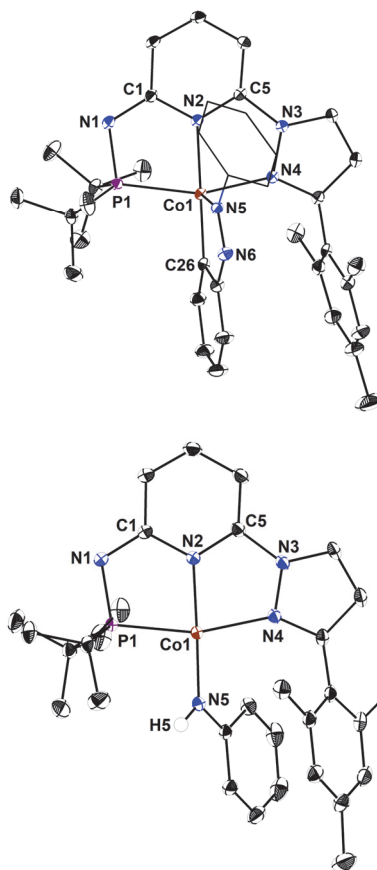


图2 配合物5(上)和6(下)的分子结构(椭球率为30%)

Figure 2 The solid-state structures of **5** (top) and **6** (bottom) with ellipsoids drawn at 30% probability

Co1—N5 的键角分别为 179.18(6)° 和 81.23(6)°. 配合物 **5** 的溶液相磁化率为 $\mu_{\text{eff}} = 1.9 \mu_{\text{B}}$, 与低自旋的二价钴配合物 **4** 类似 ($S = 1/2$). 紫外可见光谱在 285, 315, 448, 607, 906 nm 处具有特征吸收. 此外, 在反应中我们仅观察到苯基负离子在 PNN 配体平面的化合物 **5**, 而未观察到苯基负离子在轴向位置的异构体 **5'**. 我们推测这可能是由于 **5** 的热力学稳定性高于其异构体 **5'**. 根据密度泛函理论(DFT)计算, **5'** 的热力学能比 **5** 高 40.2 kJ/mol, 这也支持了我们的推测. 此外, 计算结果表明配合物 **5** 的 HOMO(α) 轨道主要由钴的 d_{2z} 轨道和 PNN 配体的 π^* 轨道贡献(图 3).

当我们将还原剂由石墨钾替换为 KHBET₃ 时, 得到了配合物 **6** (PNNCoNHPH). 作为氮气还原过程中二亚胺(HN=NH)中间体的衍生物之一, 偶氮苯 N=N 键断裂的过程已经在钼和铁等金属中得到了研究^[28]. 然而, 钴配合物促进的偶氮苯 N=N 键断裂的相关报道很少^[27a]. 通过对该过程的研究, 有助于化学家更好地设计从氮气到含氮有机物的合成循环. 通过室温下重结晶正己烷溶液, 可以获得 PNNCoNHPH 的晶体. 如图 2(下)所示, 钴中心四配位形成平面四边形构型, C1—N1 和 C1—N2 键长分别为 0.13246(19) 和 0.13828(18) nm.

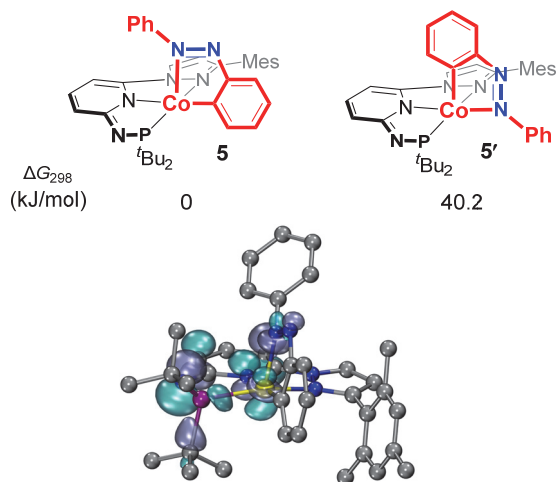
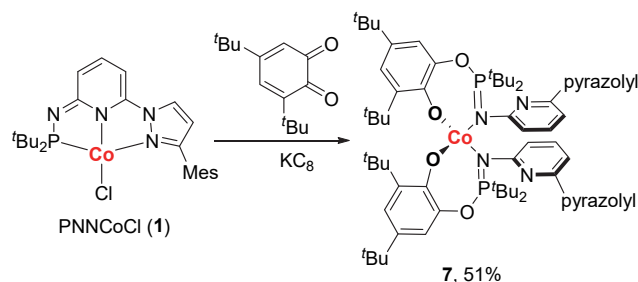


图3 配合物5和5'的自由能能量差和配合物5的HOMO(α)轨道
Figure 3 Free energy difference of 5 and 5' and HOMO(α) of 5

Co1—N2、Co1—N4 和 Co1—N5 键长分别为 0.19384(12)、0.20018(12) 和 0.18957(14) nm. PNNCoNHPh 经过了元素分析、溶液相磁化率和红外光谱表征. 其红外光谱在 3131 cm^{-1} 有一个特征的 N—H 伸缩振动, 与李晓燕课题组^[27a]报道的 $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{MeC}_6\text{H}_3\text{O} \cap \text{NH})_2]$ 配合物中 N—H 伸缩振动 3181 cm^{-1} 相近. 通过对反应液进行气相色谱质谱分析 (GC-MS) 和高分辨质谱的测试 (见支持信息), 我们检测到了反应中伴随有苯胺的生成, 同时没有观察到其他明显含氮有机化合物的生成, 因此我们推测偶氮苯 N=N 键断裂后含氮部分转化为了苯胺.

在 PNNCoCl 和偶氮苯的反应中, 使用不同的还原剂可以实现偶氮苯 C—H 键和氮氮键的选择性断裂反应. 这种选择性可能来源于在不同的还原剂下, PNNCoCl 被还原成不同的中间体. 当使用石墨钾作还原剂时, PNNCoCl 转化为一价钴中间体再与偶氮苯进行反应实现 C—H 键的断裂; 而当使用 KBHET_3 作还原剂时, PNNCoCl 先转化为钴氢物种, 然后与偶氮苯反应, 实现氮氮键断裂^[28a,28c].

偶氮苯常作为非纯粹配体在氧化还原反应中被使用^[29]. 然而在上述与 PNNCoCl、还原剂的反应中却显示出了独特的反应性. 为了进一步探索低价钴配合物和非纯粹配体的反应, 我们选取了另一个常见的非纯粹配体邻苯醌进行尝试^[30]. 以四氢呋喃为溶剂, 在 KC_8 的还原作用下, 邻苯醌和 PNNCoCl 反应得到了化合物 7 (图式 3). 其晶体结构如图 4 所示, P1—O1 距离为 0.15802(9) nm, 略短于双(膦亚胺)吡唑配体中 P—O 键 (0.1609(1) nm)^[31]. 这表明在反应过程中, PNN 配体和邻苯醌通过形成 P—O 单键将两部分连接起来. C1—N1 和 C1—N2 键长为 0.14008(15) 和 0.13459(15) nm, 说明此时 PNN 配体部分为中性. N1—P1 键长为 0.16047(10) nm, 略长于双(膦亚胺)吡唑配体中 P=N 键 (0.1535(1) nm)^[31]. C26—O1、C26—C27、C27—O2 键长分别为 0.14162(14)、



图式 3 PNNCoCl 在石墨钾的作用下和邻苯二醌反应

Scheme 3 The reaction of PNNCoCl with *o*-benzoquinone was promoted by KC_8

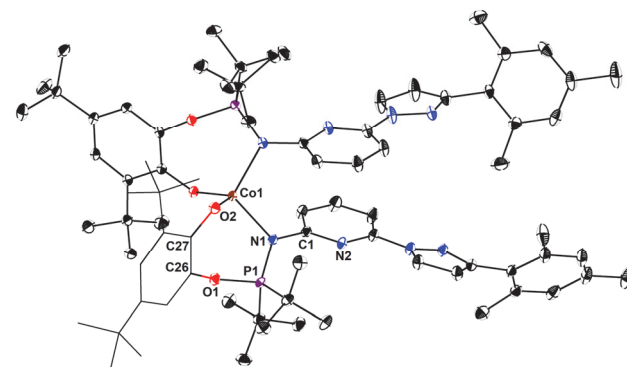


图4 配合物7的分子结构(椭球率为30%)

Figure 4 The solid-state structure of 7 with ellipsoids drawn at 30% probability

0.14003(17) 和 0.13230(15) nm, 与配合物 $[\text{LNi}(3,5\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2)]$ (依次为 0.1348(3)、0.1395(3) 和 0.1356(3) nm) 和 $(3,5\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2)\text{Ni}(\text{bpy}'\text{tBu}_2)$ (依次为 0.13538(18)、0.1407(2) 和 0.13574(18) nm) 中相应键长相当^[30c,30d], 说明邻苯醌被还原为了邻苯二酚. 溶液相的磁化率为 $\mu_{\text{eff}} = 4.0\text{ }\mu_{\text{B}}$, 表明其为高自旋的二价钴配合物.

3 结论

综上所述, 在前期我们利用 PNNCo 配合物活化氮气的研究基础上, 我们进一步探索了 PNN 配体支持的钴配合物和其他有机小分子的反应性. 使用能作为 π 酸配体稳定低价金属的异腈、一氧化碳和卡宾作为底物, 通过其与还原剂的反应, 我们顺利合成了异腈和一氧化碳配位的一价钴配合物 PNNCoCNXyl 和 PNNCoCO; 同时意外地得到了配体吡唑侧臂 C—H 键活化的配合物 PNCCoNHC (4). 为了研究在还原条件下氧化还原活性化合物与 PNNCoCl 的反应性, 我们选取偶氮苯和邻苯醌进行了实验. 当使用石墨钾为还原剂, PNNCoCl 与偶氮苯进行反应, 发生的是偶氮苯 C—H 键断裂的反应; 而当使用 KBHET_3 为还原剂, PNNCoCl 与偶氮苯进行反应时, 则发生的是偶氮苯 N=N 键的断裂, 得到配合物 PNNCoNHPh (6). 邻苯醌与 PNNCoCl 在类似的条件下反应则得到了新颖的高自旋二价钴配合物 7. 本工作不仅合成出了一系列结构新颖的钴配合物, 而且还表明在

还原条件下, PNNCoCl 具有丰富独特的反应性, 为其他金属配合物的反应性研究提供了新的思路。

References

- [1] (a) Morales-Morales, D. *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, Elsevier, Amsterdam, **2018**. (b) Junge, K.; Papa, V.; Beller, M. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 122. (c) Mukherjee, A.; Milstein, D. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11435.
- [2] (a) Geier, S. J.; Vogels, C. M.; Melanson, J. A.; Westcott, S. A. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 8877. (b) Fan, W. W.; Li, L.; Zhang, G. Q. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 5987. (c) Tamang, S. R.; Findlater, M. *Molecules* **2019**, *24*, 3194. (d) Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15. (e) Zuo, Z.; Wen, H.; Liu, G.; Huang, Z. *Synlett* **2018**, *29*, 1421.
- [3] (a) Wen, H.; Liu, G.; Huang, Z. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *386*, 138. (b) Chen, J.; Guo, J.; Lu, Z. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 1075. (c) Du, X.; Huang, Z. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1227. (d) Sun, J.; Deng, L. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 290.
- [4] (a) González-Sebastián, L.; Reyes-Sanchez, A.; Morales-Morales, D. *Organometallics* **2023**, *42*, 2426. (b) Liu, S.; Zou, L.-H.; Wang, X.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 1713 (in Chinese). (刘双, 邹亮华, 王小明, 有机化学, **2023**, *43*, 1713.) (c) Borthakur, I.; Sau, A.; Kundu, S. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *451*, 214257. (d) Ai, W.; Zhong, R.; Liu, X.; Liu, Q. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2876. (e) Alig, L.; Fritz, M.; Schneider, S. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2681. (f) Filonenko, G. A.; van Putten, R.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1459. (g) Werkmeister, S.; Junge, K.; Beller, M. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 289.
- [5] For selected examples, see: (a) Qi, X.; Sun, H.; Li, X.; Fuhr, O.; Fenske, D. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 2581. (b) Gu, Z.-Y.; Ji, S.-J. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 347 (in Chinese). (顾正洋, 纪顺俊, 化学学报, **2018**, *76*, 347.) (c) Kumar, L. M.; Bhat, B. R. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *827*, 41. (d) Neely, J. M.; Bezdek, M. J.; Chirik, P. J. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 935. (e) Xiong, Z.; Li, X.; Zhang, S.; Shi, Y.; Sun, H. *Organometallics* **2016**, *35*, 357.
- [6] For reviews, see: (a) Gandeepan, P.; Müller, T.; Zell, D.; Cera, G.; Warratz, S.; Ackermann, L. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2192. For selected papers, see: (b) Pabst, T. P.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6465. (c) Lee, B.; Pabst, T. P.; Chirik, P. J. *Organometallics* **2021**, *40*, 3766. (d) Pabst, T. P.; Quach, L.; MacMillan, K. T.; Chirik, P. J. *Chem* **2021**, *7*, 237. (e) Arevalo, R.; Pabst, T. P.; Chirik, P. J. *Organometallics* **2020**, *39*, 2763. (f) Pabst, T. P.; Obligacion, J. V.; Rochette, É.; Pappas, I.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15378.
- [7] For reviews, see: (a) Chirik, P. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 5170. For selected papers, see: (b) Schmidt, V. A.; Hoyt, J. M.; Margulieux, G. M.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7903. (c) Langlotz, B. K.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4670.
- [8] (a) Tanabe, Y.; Nishibayashi, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 5201. (b) Kim, S.; Loose, F.; Chirik, P. J. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5637. (c) Chalkley, M. J.; Drover, M. W.; Peters, J. C. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5582. (d) Lv, Z.-J.; Wei, J.; Zhang, W.-X.; Chen, P.; Deng, D.; Shi, Z.-J.; Xi, Z. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, *7*, 1564. (e) Tanabe, Y.; Nishibayashi, Y. R. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *389*, 73. (f) Li, J.-P.; Yin, J.-H.; Yu, C.; Zhang, W.-X.; Xi, Z.-F. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 733 (in Chinese). (李嘉鹏, 殷剑昊, 俞超, 张文雄, 席振峰, 化学学报, **2017**, *75*, 733.)
- [9] (a) Fu, L.-R.; Wang, Y.-B.; Jiang, H.; Hao, X.-Q.; Song, M.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 3530 (in Chinese). (付联荣, 王艳冰, 姜辉, 郝新奇, 宋毛平, 有机化学, **2022**, *42*, 3530.) (b) Wang, Z.; Solan, G. A.; Zhang, W.; Sun, W.-H. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *363*, 92. (c) Ma, Z.; Yang, W.; Sun, W.-H. *Chin. J. Chem.* **2017**, *35*, 531. (d) Small, B. L. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2599. (e) Ma, J.; Feng, C.; Wang, S.; Zhao, K.-Q.; Sun, W.-H.; Redshaw, C.; Solan, G. A. *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 14. (f) Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Lucconi, L.; Meli, A. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 431. (g) Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Rios, I. G.; Mantovani, G.; Meli, A.; Segarra, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1391.
- [10] (a) Pattanaik, S.; Kumar, A.; Gunanathan, C. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 1853. (b) Gao, S.-Q.; Liu, C.-J.; Yang, J.-F.; Zhang, J.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 1559 (in Chinese). (高师泉, 刘闯军, 杨俊锋, 张俊良, 有机化学, **2023**, *43*, 1559.)
- [11] Zhou, H.; Sun, H.; Zhang, S.; Li, X. *Organometallics* **2015**, *34*, 1479.
- [12] (a) Park, Y.; Semproni, S. P.; Zhong, H.; Chirik, P. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 14376. (b) Grant, L. N.; Carroll, M. E.; Carroll, P. J.; Mindiola, D. J. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7997.
- [13] (a) Pecak, J.; Fleissner, S.; Veiros, L. F.; Pittenauer, E.; Stöger, B.; Kirchner, K. *Organometallics* **2021**, *40*, 278. (b) Pecak, J.; Eder, W.; Stöger, B.; Realista, S.; Martinho, P. N.; Calhorda, M. J.; Linert, W.; Kirchner, K. *Organometallics* **2020**, *39*, 2594. (c) Krishnan, V. M.; Arman, H. D.; Tonzetich, Z. J. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1435. (d) Camp, C.; Naested, L. C. E.; Severin, K.; Arnold, J. *Polyhedron* **2016**, *103*, 157.
- [14] Lee, B.; Pabst, T. P.; Hierlmeier, G.; Chirik, P. J. *Organometallics* **2023**, *42*, 708.
- [15] (a) Amaya, A. L.; Alawisi, H.; Arman, H. D.; Tonzetich, Z. J. *Organometallics* **2023**, *42*, 2902. (b) Li, Y.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2020**, *39*, 3721.
- [16] (a) Muhammad, S. R.; Nugent, J. W.; Tokmic, K.; Zhu, L.; Mahmoud, J.; Fout, A. R. *Organometallics* **2019**, *38*, 3132. (b) Hebden, T. J.; St John, A. J.; Gusev, D. G.; Kaminsky, W.; Goldberg, K. I.; Heinekey, D. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1873.
- [17] (a) Gullett, K. L.; Nugent, J. W.; Darrow, W. T.; Najera, D. C.; Bender, N. A.; Bruske, E. L.; Leahy, C. A.; Miller, T. J.; Muhammad, S. R.; Fout, A. R. In *Comprehensive Coordination Chemistry III*, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, **2021**, pp. 188~228. (b) Mézailles, M. In *Comprehensive Coordination Chemistry III*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, **2021**, pp. 875~958. (c) Stephens, D. N.; O'Hagan, M.; Hulley, E.; Mock, M. T. In *Comprehensive Coordination Chemistry III*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, **2021**, pp. 363~409. (d) Singh, D.; Buratto, W. R.; Torres, J. F.; Murray, L. J. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5517.
- [18] (a) Kleinhans, G.; Karhu, A. J.; Boddart, H.; Tanweer, S.; Wunderlin, D.; Bezuidenhout, D. I. *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 8781. (b) Ott, J. C.; Bürgy, D.; Guan, H.; Gade, L. H. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 857. (c) Matveeva, R.; Blasius, C. K.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 6802. (d) Whited, M. T.; Zhang, J.; Conley, A. M.; Ma, S.; Janzen, D. E.; Kohlen, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 1615. (e) Li, Y.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2018**, *37*, 2147. (f) Guard, L. M.; Hebden, T. J.; Linn, D. E.; Heinekey, D. M. *Organometallics* **2017**, *36*, 3104. (g) Lagaditis, P. O.; Schluschaß, B.; Demeshko, S.; Würtele, C.; Schneider, S. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4529. (h) Yang, H.; Liu, J.-C.; Bao, X.-Y.; Xing, W.-R.; Liu, S.-S.; Chen, W.-T.; Qiu, D.-F. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 508 (in Chinese). (杨浩, 刘建超, 包晓玉, 行文茹, 刘珊珊, 陈文涛, 邱东方, 化学学报, **2010**, *68*, 508.)
- [19] (a) Dong, K.; Sang, R.; Wei, Z.; Liu, J.; Spannenberg, A.; Jiao, H.; Franke, R.; Beller, M. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2510. (b) Weng, Z.; Teo, S.; Hor, T. S. A. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 676. (c) Braunstein, P.; Naud, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 680. (d) Slone, C. S.; Weinberger, D. A.; Mirkin, C. A. *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 233.
- [20] For reviews, see: (a) Guo, J.; Cheng, Z.; Chen, J.; Chen, X.; Lu, Z. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2701. (b) Wang, H.; Wen, J.; Zhang, X. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 7530. (c) Wen, J.; Wang, F.; Zhang, X. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 3211. For selected papers, see: (d) Dian, L.; Marek, I. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4914. (e) Basu, D.; Gilbert-Wilson, R.; Gray, D. L.; Rauchfuss, T. B.; Dash, A. K. *Organometallics* **2018**, *37*, 2760. (f) Cheng, B.; Lu, P.; Zhang, H.; Cheng, X.; Lu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9439. (g) Chu, W.-Y.; Gilbert-Wilson, R.; Rauchfuss, T. B.; van Gestel, M.; Neese, F. *Organometallics* **2016**, *35*, 2900. (h) Gorczyński, A.; Zaranek, M.; Witomska, S.; Bocian, A.; Stefankiewicz, A. R.; Kubicki, M.; Patroniak, V.; Pawluć, P. *Catal. Commun.* **2016**, *78*, 71.
- [21] (a) Li, W.; Zhao, J.; Zhang, X.; Gong, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 2792. (b) Jia, X.; Zhang, X.; Gong, D. *Polym. Chem.* **2018**, *56*, 2286. (c) Zhao, J.; Chen, H.; Li, W.; Jia, X.; Zhang, X.; Gong, D. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4088. (d) Gong, D.; Zhang, X.; Huang, K.-W. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 19399. (e) Gong, D.; Wang, B.; Jia, X.; Zhang, X. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4169.
- [22] For reviews, see: (a) Asay, M.; Morales-Morales, D. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 17432. For selected papers, see: (b) Simler, T.; Choua, S.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7888. (c) Suzuki, T.; Masuda, H.; Fryzuk, M. D. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6612. (d) Simler, T.; Braunstein, P.; Danopoulos, A. A. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2717.
- [23] (a) Wang, X.; Wei, J.; Xi, Z. *Organometallics* **2023**, *42*, 1243. (b) Xu, H.; Lv, Z.-J. Wei, J.; Xi, Z. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 11565. (c)

- Yin, Z.-B.; Wei, J.; Xi, Z. *Dalton Trans.* **2022**, 51, 3431. (d) Li, H.-J.; Feng, R.; Wang, G.-X.; Wei, J.; Xi, Z. *Dalton Trans.* **2022**, 51, 16811. (e) Wang, G.-X.; Yin, J.; Li, J.; Yin, Z.-B.; Wu, B.; Wei, J.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *CCS Chem.* **2021**, 3, 308. (f) Yin, J.; Li, J.; Wang, G.-X.; Yin, Z.-B.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 4241. (g) Li, J.; Yin, J.; Wang, G.-X.; Yin, Z.-B.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 9641.
- [24] Chen, Y.; Shi, X.; Huang, D.; Wei, J.; Xi, Z. *Chin. Chem. Lett.* **2023**, 10.1016/j.cclet.2023.109292.
- [25] (a) So, J.; Kim, S.; Cho, K. B.; Lee, Y. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 3219. (b) Townsend, T. M.; Bernskoetter, W. H.; Brudvig, G. W.; Hazari, N.; Lant, H. M. C.; Mercado, B. Q. *Polyhedron* **2020**, 177, 114308. (c) Li, Y.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2018**, 37, 2147. (d) Alawisi, H.; Al-Afyouni, K. F.; Arman, H. D.; Tonzetich, Z. J. *Organometallics* **2018**, 37, 4128.
- [26] Foerstner, J.; Kakoschke, A.; Goddard, R.; Rust, J.; Wartchow, R.; Butenschön, H. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 412.
- [27] (a) Wang, A.; Sun, H.; Li, X. *Organometallics* **2008**, 27, 5434. (b) Aviles, T.; Dinis, A.; Calhorda, M. J.; Pinto, P.; Felix, V.; Drew, M. G. B. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 625, 186. (c) Klein, H.-F.; Helwig, M.; Koch, U.; Floerke, U.; Haupt, H.-J. *Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1993**, 48, 778.
- [28] (a) Bellows, S. M.; Arnet, N. A.; Gurubasavaraj, P. M.; Brennessel, W. W.; Bill, E.; Cundari, T. R.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 12112. (b) Gardiner, M. G.; Stringer, D. N. *Materials* **2010**, 3, 841. (c) Smith, J. M.; Lachicotte, R. J.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15752. (d) Guillemot, G.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Floriani, C. *Organometallics* **2001**, 20, 2446. (e) Oguni, N.; Shimazu, S.; Nakamura, A. *Polym. J.* **1980**, 12, 891.
- [29] For reviews, see: (a) Swatiputra, A. A.; Mukherjee, D.; Dinda, S.; Roy, S.; Pramanik, K.; Ganguly, S. *Dalton Trans.* **2023**, 52, 15627. For selected papers, see: (b) Liu, Y.; Zhu, K.; Chen, L.; Liu, S.; Ren, W. *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 20373. (c) Wang, W.; Tan, G.; Feng, R.; Fang, Y.; Chen, C.; Ruan, H.; Zhao, Y.; Wang, X. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 3285.
- [30] (a) Werner, D.; Zhao, X.; Best, S. P.; Maron, L.; Junk, P. C.; Deacon, G. B. *Chem.-Eur. J.* **2017**, 23, 2084. (b) Krishnan, V. M.; Arman, H. D.; Tonzetich, Z. J. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 1186. (c) Yang, H.; Zhao, Y.; Liu, B.; Su, J.-H.; Fedushkin, I. L.; Wu, B.; Yang, X.-J. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 7857. (d) Cameron, L. A.; Ziller, J. W.; Heyduk, A. F. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 1807. (e) Kikuchi, T.; Kobayashi, K.; Tsuge, K.; Kitagawa, S.; Tanaka, K. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 14030. (f) Weiner, H.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9831.
- [31] Johnson, K. R. D.; Hayes, P. G. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 2448.

(Cheng, B.)