

NNN 型配体及其钨卡宾配合物合成

成丽君, 廖 骞*

(大连理工大学 张煜(化学)学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 将 4,4'-二甲基二苯胺依次经硝化和还原后,合成了双(4-甲基-2-氨基苯基)胺.此化合物与三苯基氯甲烷进行 N-烷基化反应,高产率地得到了一种新的氨基-NNN 钳形配体 2,2'-二(三苯基氨基)-4,4'-二甲基二苯胺.该配体在空气中稳定,且能与 $(t\text{-BuO})_3\text{W}\equiv\text{CPh}$ 反应形成一种新型的钨卡宾配合物.通过核磁共振、X-射线单晶衍射等方法对该卡宾配合物研究发现,配体的 3 个 N 原子并未全部参与配位,而是有 1 个 N 原子取代基上的苯环参与了配位.通过 DFT 计算,发现 NNC 型配合物比 NNN 型配合物能量更低.

关键词: 钨卡宾配合物;钳形配体;三苯基氯甲烷;配位反应

中图分类号: O614.613 **文献标识码:** A **doi:** 10.7511/dllgxb202202001

0 引言

钳形(pincer)配体广泛用于有机合成、配位化学、均相催化和材料[1-3],其中,近平面的三阴离子配体是常见的钳形配体,包括 NCN 型、OCO 型、NNN 型、CCC 型和 ONO 型等.它们与适当的金属离子形成配合物后能够催化炔烃聚合[4]、烯炔异构化[5]等反应,也能参与氧原子转移等过程[6-8].近年来,人们对钳形金属卡宾配合物的研究兴趣日益增加,这主要归因于烯炔复分解催化的进展.目前报道的三齿钳形金属卡宾配合物以 IVB 族和 VIII 族的较多[9-16],而 VB 族钳形金属卡宾配合物相对较少,只有少数几个三阴离子 ONO 和 OCO 的钨卡宾配合物实例[17-22],例如: Veige 课题组[22]将氨基-ONO 钳形配体与 Shrock 型钨卡宾反应制得钨卡宾配合物,再脱质子进一步得到相应的阴离子钨卡宾配合物.迄今为止,尚未有关于氨基-NNN 钳形钨卡宾配合物的例子被报道,开发和研究一种新的钳形 VB 族卡宾配合物具有重要意义,也将为后续此类卡宾配合物作为催化剂应用奠定一定基础.本文设计合成一种氨基-NNN 钳形配体,并将其与 $(t\text{-BuO})_3\text{W}\equiv\text{CPh}$ 进行配位反应.通过核磁共振、X-射线单晶

衍射等方法对得到的卡宾配合物进行研究.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所有试剂均为分析纯,甲苯、四氢呋喃、乙醚、氘代氯仿、氘代甲苯等溶剂使用前均经除水除氧处理.其他试剂从试剂公司购买并直接使用.

测试仪器:核磁共振谱均在 Bruker AV400 (400 MHz)核磁共振仪上测定,单晶数据谱在 Bruker SMART APEX II 上进行 X-射线单晶衍射分析获得.如无特别说明,操作温度为 25 °C.

1.2 配体合成

1.2.1 双(4-甲基-2-硝基苯基)胺(1a)的合成
冰水浴中,向浓硝酸(4 mL)和冰乙酸(18 mL)中加入 4,4'-二甲基二苯胺(8.20 mmol,1.62 g),搅拌 10 min 后缓慢滴加亚硝酸异戊酯(24.50 mmol,3.30 mL),反应过夜,TLC 检测反应结束[22-23].离心除去上清液,沉淀加入乙醚(30 mL×3)洗涤,沉淀抽干称重(约 2.27 g)后直接投入下步反应.在冰水浴中,向上一步的产物中加入二氯甲烷(12 mL)溶解,再依次加入三甲基硅烷(12.56 mmol,2 mL)和碘(2.51 mmol,637.30 mg),自然升温至 25 °C,搅拌过夜.用饱

收稿日期: 2021-05-10; 修回日期: 2022-01-11.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21702024).

作者简介: 成丽君(1994-),女,硕士生,E-mail:chenglj@mail.dlut.edu.cn;廖 骞*(1984-),男,博士,研究员,硕士生导师,E-mail:liaoq@dlut.edu.cn.

和硫代硫酸钠溶液和二氯甲烷萃取,无水硫酸钠干燥有机相,彻底除去溶剂后得到橙黄色粉末(7.59 mmol, 2.18 g, 93%),此粉末经过氢谱表征与文献报道^[23]中 1a 的结构相符。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.38 (s, 6H, -CH₃), 7.32 (d, ³J_{H-H} = 8.4 Hz, 2H, N-C₆H₃-N), 7.43 (d, ³J_{H-H} = 8.4 Hz, 2H, N-C₆H₃-N), 8.00 (s, 2H, N-C₆H₃-N), 10.8 (s, 1H, -NH).

1.2.2 双(4-甲基-2-氨基苯基)胺(1b)的合成^[23]在氮气氛围下的手套箱中,称取定量的 1a (5.64 mmol, 1.62 g),加入 THF (15 mL)充分搅拌至溶解,再依次称取锌粉(58.40 mmol, 3.8 g)和氯化铵(54.80 mmol, 2.93 g)加入史莱克管中,70 °C下回流 24 h,离心除去沉淀,经过滤后的上清液抽干得到浅黄色油状物,反复加入正戊烷或者正己烷充分搅拌洗涤至黄色油状物变为浅黄色粉末状沉淀为止,去除上清液,沉淀彻底干燥,得到浅黄色粉末(3.83 mmol, 870.00 mg, 68%),此粉末经过氢谱表征与 1b 的结构相符。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.25 (s, 6H, -CH₃), 3.65 (s, 4H, -NH₂), 4.8 (s, 1H, -NH), 6.56 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, N-C₆H₃-N), 6.60 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 2H, N-C₆H₃-N), 6.61 (s, 2H, N-C₆H₃-N).

1.2.3 配体 L 的合成 在氮气氛围下的手套箱中,称取定量的 1b (0.10 mmol, 22.70 mg),加入 5 mL 二氯甲烷,再缓慢滴加二异丙基乙基胺(0.20 mmol, 33 μ L),充分搅拌后再加入三苯基氯甲烷(0.20 mmol, 55.80 mg),室温(25 °C)下搅拌 15 h^[24].抽干溶剂,加入适量甲苯溶解,过滤除去不溶物,抽干甲苯呈现粉白色油状物,加入正己烷充分搅拌使其变成粉末状沉淀,沉淀彻底干燥(0.08 mmol, 20.00 mg, 88%).配体 L 的单晶可以从二氯甲烷饱和溶液在 -30 °C 下冷冻得到。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.90 (s, 6H, -CH₃), 4.57 (s, 1H, -NH), 5.31 (s, 2H, -NH), 5.97 (s, 2H, N-C₆H₃-N), 6.35 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, N-C₆H₃-N), 6.60 (d, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 2H, N-C₆H₃-N), 7.18~7.26 (m, 30H, -C(C₆H₅)₃); ¹³C {H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 21.29, 71.02, 117.36, 118.0, 120.7, 126.8, 128.0, 128.7, 129.0, 132.2, 138.7, 145.7. 元素分析 C₅₂ H₄₅ N₃ · 3CH₂Cl₂: 理论值 C 87.73%, H 6.37%, N 5.90%; 实测值 C

87.64%, H 6.64%, N 5.71%.

1.3 配合物合成

在氮气氛围下,称取配体 L (0.05 mmol, 35.50 mg)于 10 mL 的封管中,加入 1.00 mL 的乙醚放置于手套箱冷阱(-65 °C),充分搅拌 5 min 后,向其中缓慢滴加正丁基锂正己烷溶液(1.6 mol/L, 94 μ L),低温搅拌 10 min 后观察到溶液变成浅黄绿色后,向其中加入原位合成的钨金属前体(*t*-BuO)₃W≡CPh^[25]的乙醚溶液,低温搅拌 10 min 后,关闭低温泵使体系自然升温至 25 °C,搅拌过夜后观察到溶液变成棕红色;再将反应放置在油浴中 50 °C 加热过夜,观察到棕红色溶液逐渐有沉淀析出.离心去除上清液,沉淀抽干后加入适量甲苯或者苯溶解,正己烷蒸气向甲苯或者苯中扩散,得到橙黄色晶体(0.016 mmol, 16.87 mg, 31%).¹H NMR (400 MHz, 氘代甲苯): δ = 0.74 (s, 9H, -OC(CH₃)₃), 1.88 (s, 3H, -CH₃), 1.99 (s, 3H, -CH₃), 5.80 (s, 1H, -W=CH-Ph), 5.95 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 1H, N-C₆H₃-N), 6.32 (s, 1H, N-C₆H₃-N), 6.52 (d, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 1H, N-C₆H₃-N), 6.57 (s, 1H, N-C₆H₃-N), 6.71 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 1H, N-C₆H₃-N), 6.72 (t, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 2H, -C₆H₅), 6.82 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 1H, N-C₆H₃-N), 6.82~6.90 (m, 4H), 6.93~6.99 (m, 4H), 7.03~7.09 (m, 8H), 7.13~7.15 (m, 2H), 7.23 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, -C₆H₅), 7.30 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 1H, W-C₆H₄-C), 7.54 (d, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 6H, -NC(C₆H₅)₃), 7.60 (d, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 2H, -C₆H₅), 7.99 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 2H, -C₆H₅), 8.13 (d, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 1H, W-C₆H₄-C), 11.75 (s, 1H, -NH). 元素分析 C₆₃H₅₇N₃OW: 理论值 C 71.66%, H 5.44%, N 3.98%; 实测值 C 71.60%, H 5.96%, N 3.34%. ESI-TOFMS: *m/z* = 1 056[M+H]⁺.

2 结果与讨论

2.1 配体 L 的合成路线

已经报道的氨基-NNN 钳形配体两侧 N 原子上的取代基通常是烷基(比如甲基、异丙基等),烷基位阻较小,在配位反应时有可能出现一个金属中心和两个 NNN 配体的情况^[26-27].为了考察更大的位阻效应对配位反应的影响,选取了三苯基甲基作为两侧 N 原子上的取代基.此外,三苯

基氯甲烷在与苯胺发生亲电取代反应时,氯离子离去后形成三级碳正离子,该三级碳正离子与叔丁基形成的三级碳正离子相比,稳定性更强,更容易发生亲电取代反应. 配体 L 的设计如图 1 所示,在合成时需要将硝基苯胺进行还原处理,其中最为常用的还原体系为 Zn/NH_4Cl 体系^[24] 和 $Pd/C-H_2$ 体系^[28]. 综合来看,钯催化剂价格相对昂贵,氢气是气体,实验中不易操作;而 Zn/NH_4Cl 体系中,硝基苯胺、锌粉、氯化铵的投料比是 1 : 14 : 13. 虽然用量相对较多,但是锌粉和氯化铵的价格便宜,而且易操作,所以综合考虑选择了 Zn/NH_4Cl 体系. 配体 L 在常见溶剂(甲苯、二氯甲烷、四氢呋喃、乙醇、乙腈等)中都可溶解,在正戊烷和乙醚中微溶. 此外,配体 L 的二氯甲烷饱和溶液经低温冷冻法培养得到晶体,并进行 X-射线单晶衍射测试,晶体结构见图 2. 表 1 列出了配体 L 的部分键长和键角.

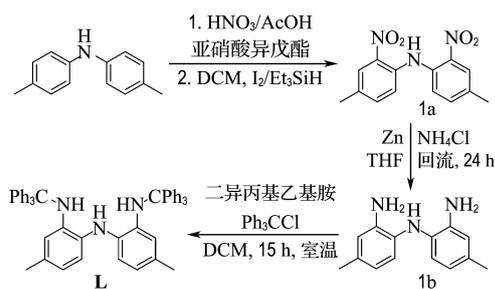


图 1 配体 L 的合成路线
Fig. 1 Synthesis route of ligand L

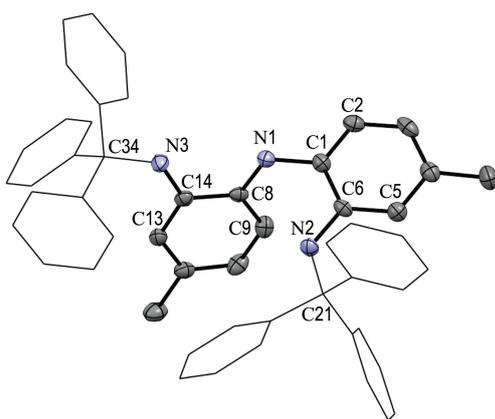


图 2 配体 L 的晶体结构(CCDC No. 2085774)
Fig. 2 The crystal structure of ligand L(CCDC No. 2085774)

2.2 配体 L 与 $(t-BuO)_3W \equiv CPh$ 的配位反应

配体 L 与 $(t-BuO)_3W \equiv CPh$ 的配位反应见

表 1 配体 L 的部分键长和键角

Tab. 1 Selected bond length and bond angle of ligand L

化学键	键长/nm	化学键	键角/(°)
N1-C1	0.142 6(5)	C1-N1-C8	119.1(3)
N1-C8	0.143 0(5)	C6-N2-C21	126.9(3)
N2-C6	0.138 8(4)	C14-N3-C34	128.2(3)
N2-C21	0.147 3(5)	N2-C6-C1	118.3(3)
N3-C14	0.139 1(4)	N2-C6-C5	123.4(3)
N3-C34	0.146 7(4)	N1-C1-C6	118.9(3)
C6-C1	0.141 3(5)	N1-C1-C2	121.7(3)
C8-C14	0.141 5(5)	N3-C14-C8	116.9(3)
C8-C9	0.138 4(4)	N3-C14-C13	125.3(3)

图 3. 因为 $(t-BuO)_3W \equiv CPh$ 中的钨碳三键在 $^{13}C\{H\}$ NMR 上有一特征信号,位置在 260 左右,所以可以通过碳谱对反应情况进行监测. 25 °C 下,原位碳谱显示特征峰消失,但较为杂乱,无法归属. 初步怀疑是反应未到达终点,尝试将反应原液 50 °C 下加热来加快反应进程,反应过夜后有大量沉淀产生. 沉淀用苯溶解,将正己烷蒸气扩散到苯溶液中,得到长条形橙红色晶体. 通过 X-射线单晶衍射测试发现配体确实与 W 发生了配位反应,但并不是预想的 NNN 配位模式,而是 NNC 配位模式(NNN 型配体的中心 N 原子、一侧 N 原子以及该侧 N 原子取代基上的一个苯环 C 原子分别与 W 原子配位),W 原子处于伪四方锥中心,叔丁氧基垂直于 NNC 平面,卡宾配体与 NNC 共面,如图 4 所示. 表 2 列出了钨卡宾配合物的部分键长和键角,其中 C17-W1-N2 键角为 74.9(1)°, N1-W1-N2 键角为 76.4(1)°, N1-W1-O1 键角为 113.4(2)°. 据文献报道^[18],此类配合物卡宾氢具有一定酸性,能被碱脱质子形成卡宾;叔丁氧基则能转变为卤素和其他取代基. 如果希望利用此配合物进行烯烃复分解反应,可能需要彻底除去叔丁氧基,以留出空的配位点与烯烃发生作用.

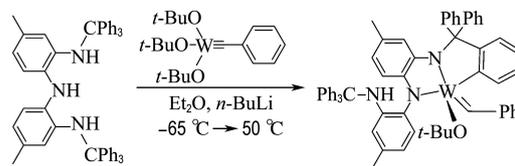


图 3 配体 L 与 $(t-BuO)_3W \equiv CPh$ 的配位反应
Fig. 3 Coordination reaction of ligand L with $(t-BuO)_3W \equiv CPh$

2.3 机理探讨

配体 L 被 3 倍当量的正丁基锂脱质子化,以

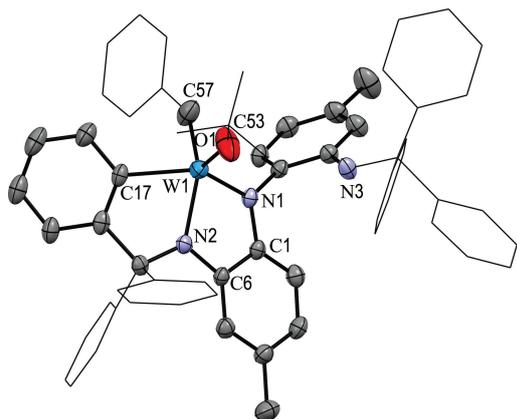


图 4 配体 L 与 $(t\text{-BuO})_3\text{W}\equiv\text{CPh}$ 配位反应形成配合物的晶体结构 (CCDC No. 2085772)

Fig. 4 The crystal structure of the complex formed by the coordination reaction of ligand L and $(t\text{-BuO})_3\text{W}\equiv\text{CPh}$ (CCDC No. 2085772)

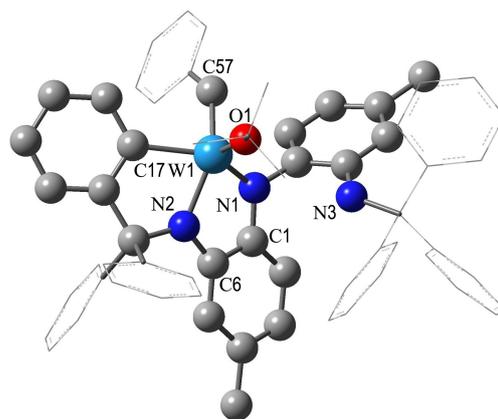
表 2 钨卡宾配合物的部分键长和键角

Tab. 2 Selected bond length and bond angle of the tungsten carbene complex

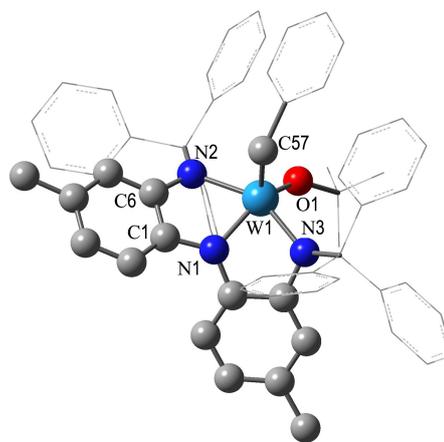
化学键	键长/nm	化学键	键角/(°)
C6-N2	0.141 5(5)	C17-W1-N2	74.9(1)
C17-W1	0.213 7(4)	C17-W1-O1	105.9(2)
C57-W1	0.183 3(14)	C57-W1-O1	102.7(5)
W1-O1	0.182 8(5)	C57-W1-N2	141.6(5)
W1-N2	0.203 5(3)	N1-W1-O1	113.4(2)
N1-W1	0.202 4(3)	N1-W1-N2	76.4(1)
N1-C1	0.140 3(5)	N1-W1-C57	93.2(5)

锂盐的形式存在, 3 个 N 上分别带有一个负电荷, N1 和 N2 能顺利与中心金属钨配位. 此时, N2 对于其取代基上的苯环是一个很好的邻位导向基团, 使得钨与 N2 取代基上的苯环靠近, 从而发生了邻位金属化反应, 一个 C—H 键加成到 $\text{W}\equiv\text{C}$ 上, 得到钨卡宾配合物. 此时, N3 由于配体环张力过大的问题不能再与中心金属钨配位.

借助密度泛函理论 (DFT), 运用 B3LYP 计算方法对配体 L 和过渡金属前体 $(t\text{-BuO})_3\text{W}\equiv\text{CPh}$ 配位产物的几何结构进行优化, 如图 5 所示. 钨原子采用 LANL2DZ(f) 基组, 而氮原子、氧原子、卡宾碳以及参与配位的碳原子均采用 6-31G(d) 基组, 其他原子使用 6-31G 基组. 计算结果表明, NNC 型钨卡宾配合物 ($-7\ 197\ 318.9\ \text{kJ/mol}$) 比 NNN 型钨卡宾配合物 ($-7\ 197\ 203.4\ \text{kJ/mol}$) 能量低 $115.5\ \text{kJ/mol}$, 热力学上更有利, 与实验结果一致. 通过对比表 2、3, 发现实验得到的 NNC



(a) NNC 型



(b) NNN 型

图 5 NNC 型和 NNN 型钨卡宾配合物

Fig. 5 NNC-type and NNN-type tungsten carbene complex

表 3 优化得到的 NNC 型钨卡宾配合物的部分键长和键角

Tab. 3 Selected bond length and bond angle of optimized NNC-type tungsten carbene complexes

化学键	键长/nm	化学键	键角/(°)
C6-N2	0.140 4	C17-W1-N2	75.4
C17-W1	0.212 7	C17-W1-O1	106.9
C57-W1	0.192 9	C57-W1-O1	105.3
W1-O1	0.182 0	C57-W1-N2	138.9
W1-N2	0.203 7	N1-W1-O1	118.9
N1-W1	0.203 3	N1-W1-N2	75.4
N1-C1	0.140 6	N1-W1-C57	90.2

型配合物的键长、键角和计算化学优化得到的 NNC 型配合物的键长、键角具有一致性, 进一步证实了计算结果的可靠性.

3 结 语

合成了一种以三苯基甲基为侧边取代基的氨

基-NNN 钳形配体 L, 该配体可以在空气中稳定存在, 并且溶解性很好. 配体 L 与金属钨卡拜前体 (*t*-BuO)₃W≡CPh 配位得到了一种新型的钳形钨卡宾配合物. 研究发现, 此类 NNN 型配体在与钨卡拜反应时, 三苯基甲基上的一个苯环会参与配位, 生成 NNC 型配合物, 而不是预想的 NNN 型配合物. 这说明在配位过程中, 由于空间位置合适, 钨原子能够对三苯基甲基上的 C—H 键发生插入反应, 从而得到邻位金属化产物. DFT 计算证实, NNC 型配合物比 NNN 型配合物能量更低, 热力学上更有利, 与实验结果一致.

上述结果表明, 在设计用于钨卡宾的钳形配体时, 要考虑取代基上的邻位金属化反应, 否则可能出现与预期不一致的配位结果. 而另一方面, 如果要得到芳基参与配位的钨卡宾配合物, 可以利用邻位金属化过程, 直接通过 C—H 键活化来实现. 此外, 卡宾配合物与卡拜配合物是可以通过质子化与脱质子化步骤相互转变的. 因此, 本文为合成相应的 NNC 型卡拜配合物提供了关键方法.

参考文献:

- [1] ALBRECHT M, VAN KOTEN G. Platinum group organometallics based on "pincer" complexes: Sensors, switches, and catalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, **40**(20): 3750-3781.
- [2] VAN DER BOOM M E, MILSTEIN D. Cyclometalated phosphine-based pincer complexes: Mechanistic insight in catalysis, coordination, and bond activation [J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(5): 1759-1792.
- [3] SINGLETON J T. The uses of pincer complexes in organic synthesis [J]. *Tetrahedron*, 2003, **59**(11): 1837-1857.
- [4] SARKAR S, MCGOWAN K P, KUPPUSWAMY S, *et al.* An OCO³⁻ trianionic pincer tungsten(VI) alkylidyne: Rational design of a highly active alkyne polymerization catalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(10): 4509-4512.
- [5] MCGOWAN K P, ABOUD K A, VEIGE A S. Trianionic NCN³⁻ pincer complexes of chromium in four oxidation states (Cr^{II}, Cr^{III}, Cr^{IV}, Cr^V): Determination of the active catalyst in selective 1-alkene to 2-alkene isomerization [J]. *Organometallics*, 2011, **30**(18): 4949-4957.
- [6] O'REILLY M E, DEL CASTILLO T J, ABOUD K A, *et al.* The influence of reversible trianionic pincer OCO³⁻ μ -oxo Cr^{IV} dimer formation ([Cr^{IV}]₂(μ -O)) and donor ligands in oxygen-atom-transfer (OAT) [J]. *Dalton Transactions*, 2012, **41**(8): 2237-2246.
- [7] NGUYEN A I, BLACKMORE K J, CARTER S M, *et al.* One- and two-electron reactivity of a tantalum(V) complex with a redox-active tris(amido) ligand [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(9): 3307-3316.
- [8] ZARKESH R A, HEYDUK A F. Reactivity of diazoalkanes with tantalum(V) complexes of a tridentate amido-bis(phenolate) ligand [J]. *Organometallics*, 2009, **28**(23): 6629-6631.
- [9] EMPSALL H D, HYDE E M, MARKHAM R, *et al.* Synthesis and X-ray structure of an unusual iridium ylide or carbene complex [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1977(17): 589-590.
- [10] GUSEV D G, LOUGH A J. Double C-H activation on osmium and ruthenium centers: Carbene vs olefin products [J]. *Organometallics*, 2002, **21**(13): 2601-2603.
- [11] BURFORD R J, PIERS W E, PARVEZ M. β -elimination-immune PC_{carbene}P iridium complexes via double C-H activation: Ligand-metal cooperation in hydrogen activation [J]. *Organometallics*, 2012, **31**(8): 2949-2952.
- [12] SUNG S, WANG Qingyang, KRÄMER T, *et al.* Synthesis and reactivity of a PC_{carbene}P cobalt(I) complex: The missing link in the cobalt PXP pincer series (X=B, C, N) [J]. *Chemical Science*, 2018, **9**(43): 8234-8241.
- [13] CAMPOS J, PELOSO R, BROOKHART M, *et al.* A cationic terminal methylene complex of Ir(I) supported by a pincer ligand [J]. *Organometallics*, 2013, **32**(11): 3423-3426.
- [14] CANTAT T, SCOTT B L, MORRIS D E, *et al.* What a difference a 5f element makes: Trivalent and tetravalent uranium halide complexes supported by one and two bis [2-(diisopropylphosphino)-4-methylphenyl]amido (PNP) ligands [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**(5): 2114-2127.
- [15] BRAMMELL C M, PELTON E J, CHEN C H, *et al.* Hafnium alkyl complexes of the anionic PNP pincer ligand and possible alkylidene formation [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2011, **696**(25): 4132-4137.
- [16] KUPPUSWAMY S, PELOQUIN R J, GHIVIRIGA I, *et al.* Synthesis and characterization of tungsten(VI) alkylidene complexes supported by an [OCO]³⁻ trianionic pincer ligand: Progress towards the [*t*-BuOCO]W≡CC(CH₃)₃ fragment [J].

- Organometallics**, 2010, **29**(19): 4227-4233.
- [17] VENKATRAMANI S, GHIVIRIGA I, ABOUD K A, *et al.* A new ONO^{3-} trianionic pincer ligand with intermediate flexibility and its tungsten alkylidene and alkylidyne complexes [J]. **Dalton Transactions**, 2015, **44**(42): 18475-18486.
- [18] NISHIYAMA H, YAMAMOTO K, SAUER A, *et al.* Reversible transformation between alkylidene, alkylidyne, and vinylidene ligands in high-valent bis(phenolate) tungsten complexes [J]. **Organometallics**, 2016, **35**(7): 932-935.
- [19] O'REILLY M E, GHIVIRIGA I, ABOUD K A, *et al.* A new ONO^{3-} trianionic pincer-type ligand for generating highly nucleophilic metal-carbon multiple bonds [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2012, **134**(27): 11185-11195.
- [20] JAKHAR V, PAL D, GHIVIRIGA I, *et al.* Tethered tungsten-alkylidenes for the synthesis of cyclic polynorbornene via ring expansion metathesis: Unprecedented stereoselectivity and trapping of key catalytic intermediates [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2021, **143**(2): 1235-1246.
- [21] CHAUDHARY P, KORDE R, GUPTA S, *et al.* An efficient metal-free method for the denitrosation of aryl N-nitrosamines at room temperature [J]. **Advanced Synthesis and Catalysis**, 2018, **360**(3): 556-561.
- [22] MANDAL U, VENKAT-RAMANI S, GHIVIRIGA I, *et al.* Synthesis and characterization of tungsten alkylidene and alkylidyne complexes featuring a new carbazole-based rigid trianionic ONO^{3-} pincer-type ligand [J]. **Organometallics**, 2020, **39**(12): 2207-2213.
- [23] MUNHÁ R F, ZARKESH R A, HEYDUK A F. Tuning the electronic and steric parameters of a redox-active tris(amido) ligand [J]. **Inorganic Chemistry**, 2013, **52**(19): 11244-11255.
- [24] SINGH M, SCHOTT J T, LEON M A, *et al.* Design, synthesis and identification of a new class of triarylmethyl amine compounds as inhibitors of apolipoprotein E production [J]. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, 2012, **22**(19): 6252-6255.
- [25] LISTEMANN M L, SCHROCK R R. A general route to tri-tert-butoxytungsten alkylidyne complexes. Scission of acetylenes by ditungsten hexa-tert-butoxide [J]. **Organometallics**, 1985, **4**(1): 74-83.
- [26] SHAFFER D W, SZIGETHY G, ZILLER J W, *et al.* Synthesis and characterization of a redox-active bis(thiophenolato)amide ligand, $[\text{SNS}]^{3-}$, and the homoleptic tungsten complexes, $[\text{SNS}]_2$ and $[\text{ONO}]_2$ [J]. **Inorganic Chemistry**, 2013, **52**(4): 2110-2118.
- [27] SIKARI R, SINHA S, JASH U, *et al.* Deprotonation induced ligand oxidation in a Ni(II) complex of a redox noninnocent N-1-(2-aminophenyl)benzene-1, 2-diamine and its use in catalytic alcohol oxidation [J]. **Inorganic Chemistry**, 2016, **55**(12): 6114-6123.
- [28] REN Peng, VECHORKIN O, VON ALLMEN K, *et al.* A structure-activity study of Ni-catalyzed alkyl-alkyl Kumada coupling. Improved catalysts for coupling of secondary alkyl halides [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2011, **133**(18): 7084-7095.

Synthesis of NNN-type ligand and its tungsten carbene complex

CHENG Lijun, LIAO Qian*

(Zhang Dayu School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Bis(4-methyl-2-aminophenyl)amine was synthesized by nitration and reduction of 4,4'-dimethyldiphenylamine. After N-alkylation of this compound with triphenylchloromethane, a new amino NNN-pincer ligand, 2,2'-bis(triphenylmethylamino)-4,4'-dimethyldiphenylamine was obtained in high yield. This ligand is stable in air and can coordinate with $(t\text{-BuO})_3\text{W}\equiv\text{CPh}$ to form a new tungsten carbene complex. The NMR and X-ray single crystal diffraction show that not all the three N atoms of the ligand coordinate to the metal, but the benzene of one N atom's substituent coordinates. DFT calculation proves that the energy of NNC-type complex is lower than the energy of NNN-type complex.

Key words: tungsten carbene complex; pincer ligand; triphenylchloromethane; coordination reaction