

## 乙撑双(2, 2, 5, 5-四甲基-1-氮-2, 5-二硅环戊烷)的合成及结构

张宝申 周秀中\*

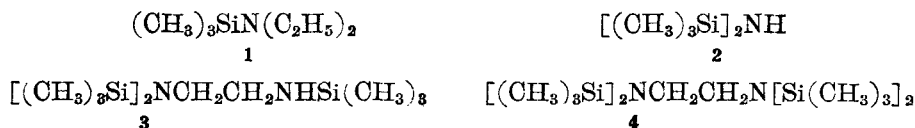
(南开大学化学系, 天津)

缪方明 刘小兰

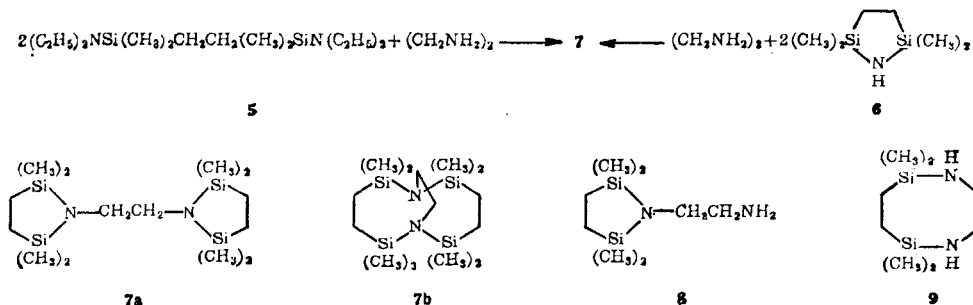
(天津师范大学化学系, 天津)

2, 2, 5, 5-四甲基-1-氮-2, 5-二硅环戊烷及双-(二乙氨基二甲基硅基)乙烷分别与乙二胺进行胺解反应均生成标题化合物, 结构单晶经 X 射线分析确证。晶体属正交晶系, 空间群为  $P_{21}2_12_1$ , 晶胞参数  $a=11.043(3)$ ,  $b=12.811(2)$ ,  $c=16.090(4)\text{\AA}$ ;  $V=2276\text{\AA}^3$ ;  $Z=4$ ;  $D_o=1.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;  $\mu=2.53\text{ cm}^{-1}$ 。结构分析表明, 分子具有对称中心, 环系中的五个原子处于近乎同一平面内, 氮原子系平面构型, 因而使氮原子的未公用电子对所占 p 轨道与相连硅的 3d 轨道之间的作用更为有利; 环中的 Si—N—Si 键角为  $114.5^\circ$ , 较相应开链类似物  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$  中的 Si—N—Si 键角 ( $131.3^\circ$ ) 显著为小, 这可能就是乙二胺中氮上的四个氢在胺解条件下能同时被四个硅基取代的原因。

乙二胺和硅胺化合物 **1** 或 **2** 进行胺交换反应可以顺利地得到乙二胺氨基上三个氢被三个三甲硅基取代的产物 **3**, 而未能直接分离到四个氢均被取代的产物 **4**



当把 **3** 制成相应的氨基锂化合物再与三甲基氯硅烷反应才能得到 **4**<sup>[1]</sup>。以上结果看来可能是由于三甲硅基体积较大, 其空间阻碍使得四个三甲硅基不能在胺交换条件下同时取代乙二胺所有的氨基氢。我们以双-(二乙氨基二甲基硅基)乙烷(**5**)或 2, 2, 5, 5-四甲基-1-氮-2, 5-二硅环戊烷(**6**)分别与乙二胺进行胺交换反应, 均可得到乙撑双-(2, 2, 5, 5-四甲基-1-氮-2, 5-二硅环戊烷)(**7**)。7 可能具有 **7a** 或 **7b** 的结构。



胺交换产物的单晶 X 衍射分析结果表明, 其结构是 **7a** 而不是 **7b**。这显然是由于五元环的形成压缩了 Si—N—Si 键角, 同时使分子内不同五元环上各甲基处于可能的最远距离, 从而减小了硅烷基的位阻效应, 使得乙二胺氨基上四个氢在胺交换条件下可以被四个硅基同时取

代。有意思的是,当我们在实验中使用过量的乙二胺以期得到**8**或**9**时,结果仍然只分离到产物**7**。

## 实 验

合成实验中反应及后处理操作均用高纯氩保护。所用温度计未经校正。分析采用 Shimadzu IR-408, JNM-PMX60SI 核磁共振仪, ZAB-HS 质谱仪。

**双-(二乙氨基二甲基硅基)乙烷(5)的合成**<sup>[2]</sup> 在装有电动搅拌、回流冷凝管、恒压滴液漏斗的 250 mL 三口瓶中加入 32.2 g (0.44 mol) 的二乙胺和 100 mL 无水苯。冷却下滴加 21.5 g (0.1 mol) 2, 5-二甲基-2, 5-二氯-2, 5-二硅己烷(自制)<sup>[3]</sup>与 50 mL 无水苯的混合液。加毕, 使反应混合物回升至室温, 加热回流 2h。滤出固体铵盐, 蒸出苯后进行减压蒸馏。得 20.5 g 无色液体, 产率 71%, b.p. 158—159°C/28 mmHg;  $n_D^{15}$  1.4525,  $C_{14}H_{36}N_2Si_2$  (计算值: C, 58.33; H, 12.50. 实测值: C, 58.57; H, 12.41).  $\nu_{max}$ : 1250(s, SiCH<sub>3</sub>), 1170, 920(s, SiN) cm<sup>-1</sup>.  $\delta_H$ : 0.1[12H, s, 4 × (SiCH<sub>3</sub>)], 0.5[4H, s, 2 × (SiCH<sub>2</sub>)], 1.0[12H, t, 4 × (CCH<sub>3</sub>)], 2.9[8H, m, 4 × (NCH<sub>2</sub>)] ppm.

**2, 2, 5, 5-四甲基-1-氮-2, 5-二硅环戊烷(6)的合成**<sup>[4]</sup> 用一般胺解法由 2, 5-二甲基-2, 5-二氯-2, 5-二硅己烷在乙醚存在下与液氨反应制备。产物 b.p. 138—140°C;  $n_D^{25}$  1.4357.

**乙撑双(2, 2, 5, 5-四甲基-1-氮-2, 5-二硅环戊烷)(7)的合成**<sup>[1, 2]</sup>

(A) 在 100 mL 烧瓶中加入 5.7 g (0.02 mol) **5**, 0.6 g (0.01 mol) 乙二胺和少许硫酸铵, 加热约 40 min, 然后定量蒸出二乙胺, 减压蒸馏, 得无色液体。稍冷成白色固体, 用冷乙醇洗涤, 干燥, 得 2.1 g 产物, 产率 62%。

当我们加大乙二胺用量, **5**: 和乙二胺(摩尔比)为 1:1 或 1:4 时, 仍得到产物 **7**。

(B) 在 100 mL 烧瓶中加入 3.2 g **6** (0.02 mol), 0.6 g (0.01 mol) 乙二胺和少许硫酸铵, 混合均匀后加热, 使逐渐升温, 在 110—120°C 加热 2.5—3h。减压蒸馏, 固化后产物用冷乙醇洗涤, 干燥, 得 2.4 g 白色固体 **7**, 产率 71%。同样改变投料量, 使 **6** 和乙二胺摩尔比为 1:6, 也同样只得到产物 **7**。

(A)(B) 实验所得白色固体 **7** m.p. 71—72°C.  $C_{14}H_{36}N_2Si_4$  (计算值: C, 48.83; H, 10.47. 实测值: C, 48.78; H, 10.34).  $\nu_{max}$ : 1250(s, SiCH<sub>3</sub>), 1130, 910(s, SiN) cm<sup>-1</sup>.  $\delta_H$ : 0.05 [24H, s, 8 × (SiCH<sub>3</sub>)], 0.70[8H, s, 4 × (SiCH<sub>2</sub>)], 2.70[4H, s, 2 × (NCH<sub>2</sub>)] ppm.  $\delta_C$ : 0.93, 9.75, 47.69 ppm.  $m/z$ : 344(M<sup>+</sup>, 3.2%), 172([M-172]<sup>+</sup>, 基峰)。

## 晶 体 结 构

X 射线分析用单晶系由该化合物苯的饱和溶液缓慢蒸发制得。晶体无色透明, 呈六面体状。选取 0.4 × 0.5 × 0.5 mm 的单晶体包以聚乙烯醇膜用于衍射实验。采用 Enraf-Nanus CAD4 四圆衍射仪, 石墨单色器单色化的 Mo  $K\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ),  $\omega$ -2 $\theta$  可变速率扫描方式, 收集范围  $1^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ 。实验过程中三个监测点衍射强度随时间明显下降, 但最终不低于原强度的 80%, 表明晶体在 X 射线照射下不十分稳定\*。收集独立的衍射点 2298 个, 其中

\* 收集强度数据所用晶体曾在空气、室温下放置三个月后重上衍射仪, 在相同条件下再次测量原监测点强度, 发现其数值与前次收集数据时最后所测数值无显著差别, 故强度随时间衰减当与 X 射线照射有关。

897 个具有  $I > 3\sigma(I)$  的衍射点用于结构分析和修正。衍射强度经  $Lp$  因子及时间衰减校正, 但未作吸收校正。

晶体属正交晶系, 空间群为  $P_{cab}$ , 晶胞参数  $a = 11.043(3)$ ,  $b = 12.811(2)$ ,  $c = 16.090(4)$  Å;  $V = 2276$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $D_c = 1.01$  g·cm<sup>-3</sup>;  $\mu = 2.53$  cm<sup>-1</sup>。

晶体结构用 Patterson-Fourier 法解出。当对全部非氢原子采用各向异性热参数经全矩阵最小二乘法修正至  $R = 0.12$  时, 由差值电子密度图发现全部氢原子位置, 然后对氢原子采用各向同性热参数, 非氢原子采用各向异性热参数, 并用 Dunitz-Seiler 修正权重方式<sup>[5]</sup>, 经全矩阵最小二乘法修正至收敛时, 偏离因子  $R = 0.091$ , 而加权偏离因子  $R_w = 0.082$ ,  $R$  因子偏大当与数据收集过程中晶体不十分稳定有关。非氢原子坐标列于表 1, 部分键长及键角列于表 2, 表 3 为有关原子平面计算结果, 图 1 为 ORTEP 程序<sup>[6]</sup>绘得的分子结构透视图。

表 1 原子分数坐标, 等价各向同性热参数及标准偏差

原 子	$x$	$y$	$z$	$B(\text{eq.})^*$
Si(1)	0.1259(2)	0.0598(2)	0.3283(1)	5.49(2)
Si(2)	0.2201(3)	0.1493(3)	0.4799(2)	8.26(4)
N(1)	0.1089(6)	0.0757(6)	0.4337(3)	6.2(1)
C(1)	0.2730(10)	0.1270(10)	0.3147(6)	8.3(2)
C(2)	0.3100(20)	0.1770(20)	0.3900(20)	12.3(5)
C(3)	-0.0040(8)	0.0519(9)	0.4763(5)	6.3(2)
C(11)	-0.0010(10)	0.1230(10)	0.2690(6)	7.7(2)
C(12)	0.1330(10)	-0.0776(8)	0.2941(7)	7.4(2)
C(21)	0.3010(20)	0.0810(20)	0.5637(9)	11.9(4)
C(22)	0.1490(20)	0.2550(20)	0.542(20)	12.2(6)

\*  $B(\text{eq.}) = (4/3)2a^2B(1, 1) + 2b^2B(2, 2) + 2c^2B(3, 3) + ab(\cos \gamma)B(1, 2) + ac(\cos \beta)B(1, 3) + bc(\cos \alpha)B(2, 3)$

表 2 部分键长(Å), 键角(°)值

Si(1)—N(1)	1.718(2)	Si(2)—C(21)	1.836(6)
Si(1)—C(1)	1.849(4)	Si(2)—C(22)	1.863(8)
Si(1)—C(11)	1.875(4)	N(1)—C(3)	1.455(3)
Si(1)—C(12)	1.846(3)	C(1)—C(2)	1.43(2)
Si(2)—N(1)	1.717(2)	C(3)—C(3 <sup>A</sup> )	1.535(7)
Si(2)—C(2)	1.80(2)		
N(1)—Si(1)—C(1)	99.1(2)	C(2)—Si(2)—C(21)	114.7(6)
N(1)—Si(1)—C(11)	111.7(2)	C(2)—Si(2)—C(22)	121.7(4)
N(1)—Si(1)—C(12)	114.3(2)	C(21)—Si(2)—C(22)	98.9(4)
C(1)—Si(1)—C(11)	113.3(3)	Si(1)—N(1)—Si(2)	114.5(1)
C(1)—Si(1)—C(12)	111.7(3)	Si(1)—N(1)—C(3)	122.3(2)
C(11)—Si(1)—C(12)	106.9(2)	Si(2)—N(1)—C(3)	121.6(2)
N(1)—Si(2)—C(2)	98.9(5)	Si(1)—C(1)—C(2)	111.3(7)
N(1)—Si(2)—C(21)	113.9(3)	Si(2)—C(2)—C(1)	115.6(9)
N(1)—Si(2)—C(22)	109.5(3)	N(1)—C(3)—C(3 <sup>A</sup> )	111.6(3)

对称码 i:  $-x, -y, 1-z$ ; 括弧内为标准偏差

结构分析表明分子有对称中心, 且与晶体学对称中心相重合, 故每一不对称单位中只含半个分子。由表 3 中原子平面计算结果可知, 分子的五员环中 C(1), C(2) 距离通过 Si(1)—N(1)—Si(2) 的平面分别为 0.13 和 0.01 Å, 故上述五原子实际形成平面五元环, 而 C(3) 距此五元环平面距离稍大, 为 0.31 Å。但 N(1) 偏离与其直接相连的三个原子 Si(1), Si(2) 和 C(3) 所

表3 最小二乘平面方程及二面角

(1) Si(1)—N(1)—Si(2) 平面	$-0.5381x + 0.8277y - 0.1593z + 0.9555 = 0$
原子离平面距离(Å)	C(1) -0.132 C(2) -0.011 C(3) 0.308
(2) Si(1)—Si(2)—C(3) 平面	$-0.4345x + 0.8722y - 0.2247z + 1.1227 = 0$
原子离平面距离(Å)	N(1) -0.122
(3) Si(1)—C(11)—C(12) 平面	$0.6405x + 0.2250y - 0.7244z + 2.7405 = 0$
(4) Si(2)—C(21)—C(22) 平面	$0.8007x + 0.5787y - 0.1550z - 1.8560 = 0$
(5) 有关二面角(°)	(1)—(2) 7.5 (1)—(3) 91.1 (1)—(4) 85.9

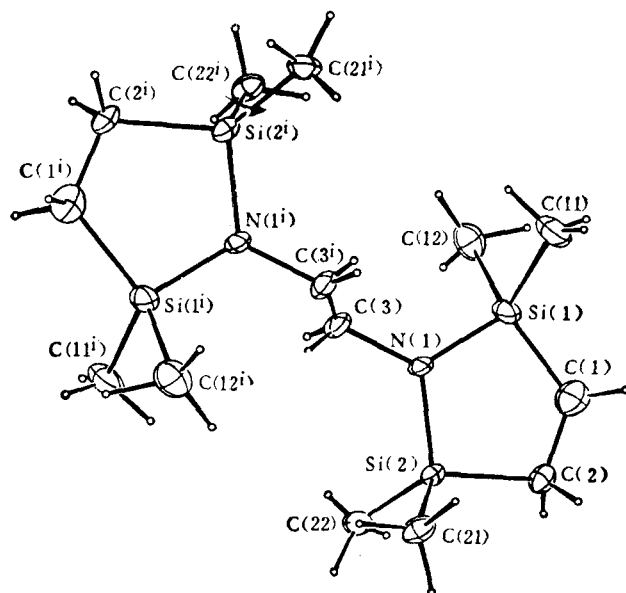


图1 乙撑双-(2, 2, 5, 5-四甲基-1-氮-2, 5-二硅环戊烷)分子透视图

对称码  $i: -x, -y, 1-z$ 

形成的平面仅为  $0.12 \text{ \AA}$ , 故可认为 N(1) 为平面构型。环中 N(1)—Si(1) 和 N(1)—Si(2) 键距分别为  $1.718$  和  $1.717 \text{ \AA}$  (表 2), 此值远短于 Si, N 原子共价单键半径平均值之和  $1.87 \text{ \AA}$ , 且稍短于开链类似物  $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  分子中相应平均键距  $1.738 \text{ \AA}^{[7]}$ 。上述几何构型及键长数据表明五元环中存在 (d-p) $\pi$  稳定化作用, 故五元环的形成在能量上是有利的, 而五元环的形成迫使 Si(1)—N(1)—Si(2) 键角 ( $114.5^\circ$ ) 远小于上述开链类似物中的相应键角 ( $131.3^\circ$ )。同时表 3 的计算结果还表明, Si(1)—C(11)—C(12) 与 Si(2)—C(21)—C(22) 两个平面同五元环平面近乎垂直, 交角分别为  $91.1$  和  $85.9^\circ$ , 因而使得分子中不同五元环上的甲基相互间都处于可能范围的最远距离。这些结构特点应为前述有关合成反应中乙二胺的四个氨基氢原子可能同时被取代的重要因素。

分子间距计算表明晶体中分子间由范德华作用力相联系。

元素分析, IR, NMR, MS 数据由南开大学化学系有机分析组, 基础有机组及校、系测试中心所作, 谨表谢意。

## 参 考 文 献

- [1] 周秀中, 谢庆兰, 张僧佑, 科学通报, **1963**, 9, 63.
- [2] 谢庆兰, 周一民, 周秀中, 化学学报(增刊), **1981**, 180.
- [3] Sakurai, H.; Tominaga, K.; Watanabe, T.; Kumada, M., *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 45, 5493.
- [4] (a) Baney, R. H.; Haberland, G. G., *J. Organomet. Chem.*, **1966**, 5, 320.  
(b) Андрианов, К. А.; Котрелев, Г. В.; Коновов, А. М.; Прудник, И. М., Докл. АН СССР, **1974**, 216, 1041.
- [5] Dunitz, J. D.; Seiler, P., *Acta. Crystallogr. Sect. B*, **1973**, 29, 589.
- [6] Johnson, C. K., ORTEP Oak Ridge National Laboratory ORNL-5138, **1967**.
- [7] Torgny, F., *J. Mol. Struct.*, **1984**, 112, 159.

## Studies on Synthesis and Structure of Ethylene Bis- (2, 2, 5, 5-tetramethyl-1-aza-2, 5-disilacyclopentane)

Zhang Bao-Shen    Zhou Xiu-Zhong\*

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

Miao Fang-Ming    Liu Xiao-Lan

(Department of Chemistry, Tianjin Normal University, Tianjin)

### Abstract

The aminolysis of 2, 2, 5, 5-tetramethyl-1-aza-2, 5-disilacyclopentane and bis-(diethylaminodimethylsilyl)ethane respectively with ethylene diamine yielded the title compound. The structure of the product was determined by four cycle diffractometer. The crystal is orthogonal, space group  $P_{cab}$ , the parameters of crystal cell are:  $a=11.043(3)$ ,  $b=12.811(2)$ ,  $c=16.090(4)$  Å;  $V=2276$  Å<sup>3</sup>;  $Z=4$ ;  $D_c=1.01$  g·cm<sup>-3</sup>;  $\mu=2.53$  cm<sup>-1</sup>. The structure analysis showed that the molecule is central symmetric, the five atoms in each ring system are almost in a plane, the configuration of the three valences of nitrogen is planar. In this case, the interaction of p-orbital occupied by lone pair electron of nitrogen and 3d-orbital of silicon is more favourable; the bond angle of Si—N—Si in the five membered ring is 114.5°, it is less than that in the open chain analogue (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH(131.3°), it is the possible reason that the four hydrogens of ethylene diamine can be substituted simultaneously by four silyl groups under aminolysis conditions.