硅硅键与苯环之间的相互作用：不对称取代 1,2-二苯基二硅烷的紫外吸收性质

谷广娜 孙怀林* 周秀中

(南开大学化学系 天津 300071)

摘要 苯基二硅烷中硅硅键和苯基之间的相互作用及其所导致的特殊紫外吸收现象, 是有机硅化学中的一个重要理论问题. 但是, 关于 1,2-二苯基二硅烷中两端苯基和硅硅键之间的相互作用, 以及这种相互作用与其特殊紫外吸收现象之间的关系, 则至今没有得到很好地解决. 为此, 合成了一系列不对称取代的二苯基四甲基二硅烷 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-COMe (**3**), *p*-MeOC $_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-COMe (**4**), $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-NMe $_2$ (**5**), *p*-MeOC $_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-NMe $_2$ (**6**), 并利用 ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR 和元素分析对上述各化合物进行了鉴定. 在此基础上, 对这些化合物的紫外吸收光谱进行了研究. 结果发现, 化合物 **3**~**6** 均表现出两个强的长波紫外吸收峰, 分别对应于两端取代苯基各自与硅硅键相连时所具有的特征紫外吸收的波长, 而不存在由于两端取代苯基之间跨越硅硅键相互作用而导致其紫外吸收发生显著红移的现象. 这表明, 传统地利用苯基和硅硅键之间的共轭作用来解释苯基二硅烷特征紫外吸收现象的观点, 有必要进行重新检验.

关键词 苯基二硅烷; 硅硅键; 紫外吸收; σ - π 共轭; 电荷转移

Interaction of Silicon-Silicon Bonds and Phenyl Rings: UV Absorption Properties of Unsymmetrically Substituted 1,2-Diphenyltetramethyldisilanes

Gu, Guangna Sun, Huailin* Zhou, Xiuzhong

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The interaction of silicon-silicon-bonds and phenyl-systems in phenyldisilanes and the resulted characteristic UV absorptions have been one of the fundamental issues of organosilicon chemistry. However, the interaction between two phenyl groups and the central silicon-silicon bond in 1,2-diphenyltetramethyldisilanes and its correlation with the characteristic UV absorptions remain uncompletely solved. In this paper, a series of unsymmetric substituted 1,2-diphenyltetramethyldisilanes, namely $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-COMe (**3**), *p*-MeOC $_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-COMe (**4**), $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-NMe $_2$ (**5**) and *p*-MeOC $_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-NMe $_2$ (**6**), have been synthesized and characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR and elemental analyses, and their UV absorption properties were studied. It is found that each of the compounds exhibits two characteristic absorption bands at the long wavelength region of the UV spectra, which corresponds to the absorptions produced when individual substituted phenyl groups are linked to silicon-silicon bonds. No obvious bathochromic shifts due to interaction between two substituted phenyl groups through the silicon-silicon bond have been observed. This indicates that the traditional explanation of characteristic UV absorptions of phenyldisilanes in terms of conjugation between silicon-silicon bonds and phenyl groups should be re-examined.

Keywords phenyldisilanes; silicon-silicon bonds; UV absorption; σ - π conjugation; charge transfer

饱和硅硅键不仅具有较高的最高占有轨道 (HOMO), 而且具有较低的最低空轨道 (LUMO), 因而

表现出类似于不饱和碳碳键的许多特性, 例如硅硅键和苯环之间可以发生特殊的相互作用, 后者是有机硅化学

* E-mail: sunhl@nankai.edu.cn

Received June 21, 2013; revised October 9, 2013; published online October 28, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20834002), the Natural Science Foundation of Tianjin City, and the Research Found for the Doctoral Program of High Education (No. 20090031110012).

国家自然科学基金 (No. 20834002)、天津市自然科学基金 (No. 08JCZDJC21600) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (No. 20090031110012) 资助项目.

中一个重要的理论问题^[1].

1964 年, Sakurai 和 Kumada^[2], Gilman 和 Atwell^[3] 以及 Hague 和 Pince^[4] 分别报道了苯基五甲基二硅烷(**1**, R=H)的紫外吸收光谱中, 在 231 nm 处有一个强的紫外吸收峰, 它与苯的 204 nm 吸收峰(¹L_a带)相比发生了显著的红移; 而苯基三甲基硅烷却没有这种紫外吸收现象. 最初, 人们试图用硅硅键上硅原子的 3d 空轨道与苯基的 π 轨道发生 d- π 共轭作用来解释该紫外吸收^[5]. 但后来证明, 这种现象不是因为 3d 空轨道, 而是由于硅硅 σ 键与苯基之间相互作用所致^[6].

1972 年, Pitt 等^[7]通过光电子能谱研究发现, 六甲基二硅烷分子中的硅硅键具有较高的能量(-8.69 eV), 甚至高于苯环中的电子能量(-9.25 eV^[8]), 并且认为苯基五甲基二硅烷的最高占有轨道(-8.35 eV)是硅硅 σ 轨道和苯基的 π 轨道发生某种程度的相互混合或共轭的结果^[7]. 这种 σ - π 共轭作用很快被用来解释上述苯基二硅烷的特殊紫外吸收现象, 并且直到今天各种苯基二硅烷的紫外吸收光谱仍然沿用这种 σ - π 共轭使得苯环的 ¹L_a 吸收带发生显著红移的观点来解释^[9]. 1980 年, Traven 等^[10]在对 1,2-二苯基四甲基二硅烷(**2**, R=H)体系进行详细研究的基础上, 更进一步提出该类分子中可能存在两端苯基跨越硅硅键的 π - σ - π 共轭作用.

早在 1986 年, 我们^[11]就曾对硅硅键与苯基之间的相互作用问题进行过深入的研究, 发现与上述 σ - π 共轭导致苯环 ¹L_a 带红移的结论并不是非常严格. 一个明显的与这一观点不相符合的现象是, 硅硅键作为给电子取代基对苯环的给电子效应并不是很强, 不可能使苯环 ¹L_a 带发生如此大的红移. Pitt 等^[7]也曾提出过类似的问题, 并认为苯基五甲基二硅烷中的硅硅键因为具有较高的能量, 而使其在该化合物的最高占有分子轨道中占有主要成分, 因此其特征紫外吸收应归属于硅硅键电子到苯环空轨道的 σ - π^* 电荷转移跃迁.

我们注意到对 1,2-二苯基四甲基二硅烷中 π - σ - π 共轭问题进行深入研究, 有可能为揭示苯环和硅硅键之间的相互作用的本质提供有益的证据, 而这方面的研究文献中则报道甚少^[12]. 为此, 本文合成了一系列不对称取代的 1,2-二苯基四甲基二硅烷类化合物, 并对其紫外吸收性质进行了研究. 结果表明, 这类化合物中并不存在因两端取代苯基与中间的硅硅键共轭而使其紫外吸收发生显著红移的现象. 相反, 用硅硅键电子到苯环空轨

道的电荷转移跃迁则能更好地解释这类化合物的特征紫外吸收峰.

1 结果与讨论

采用 1-氯-2-芳基四甲基二硅烷为原料, 与对溴苯乙酮缩乙二醇的格氏试剂反应, 将上述反应产物在 PPTS 催化下水解^[13], 得到不对称取代的二苯基四甲基二硅烷 **3** 和 **4** (图 1). 类似地, 采用 1-氯-2-芳基四甲基二硅烷为原料, 与对 N,N-二甲基氨基溴苯的格氏试剂反应, 直接得到不对称取代的二苯基四甲基二硅烷 **5** 和 **6** (图 2). 对所得到的化合物 **3**~**6**, 利用 ¹H NMR, ¹³C NMR, IR 及元素分析进行了鉴定.

图 1 化合物 **3** 和 **4** 的合成

Figure 1 Synthesis of the compounds **3** and **4**

图 2 化合物 **5** 和 **6** 的合成

Figure 2 Synthesis of the compounds **5** and **6**

测定了化合物 **3**~**6** 在正己烷溶液中的紫外吸收光谱, 结果如图 3 所示. 从图 3 中可以看出, 化合物 **3**~**6** 的紫外吸收光谱中, 均表现出多个长波紫外吸收峰. 由于谱图中相邻的吸收峰之间存在着明显的重叠, 故采用计算机辅助手段对谱图进行了拟合, 得到两个强的长波紫外吸收峰, 其摩尔消光系数为 10^4 数量级, 和一个更长波长处的较弱吸收峰, 其摩尔消光系数接近 10^3 , 结果列于表 1 之中. 除上述 3 个主要吸收峰外, 可能存在的其它一些更弱吸收峰则未予考虑.

从表 1 可以看出, 化合物 **3**~**6** 的紫外吸收光谱中的两个强的吸收峰(λ_1 , λ_2), 从其吸收位置和强度来看, 应该属于硅硅键与苯基相互作用所产生的特征紫外吸收峰^[1]. 首先, 两个峰的位置明显与两个苯环上取代基类

表 1 化合物 3~6 的紫外吸收数据
Table 1 UV absorption data of compounds 3~6

化合物	λ_1/nm	$\varepsilon_1/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	λ_2/nm	$\varepsilon_2/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	λ_3/nm	$\varepsilon_3/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	标准偏差/%
3	232.5	1.37×10^4	266	1.51×10^4	284	0.19×10^4	2.8
4	237	2.23×10^4	269	1.30×10^4	283.5	0.24×10^4	4.8
5	231	0.69×10^4	270	2.80×10^4	297.5	0.27×10^4	8.0
6	236.5	1.74×10^4	270	3.28×10^4	298	0.29×10^4	6.0

图 3 化合物 3 (a), 4 (b), 5 (c) 和 6 (d) 的紫外吸收光谱
Figure 3 UV absorption spectra of 3/(a), 4/(b), 5/(c) and 6/(d)

型有直接联系。例如, 化合物 3 和 5 的左端苯环上不带取代基, 则它们的谱图中相应的分别在 232.5 和 231 nm 处出现一个吸收峰。该峰与苯基五甲基二硅烷(1, R=H)和 1,2-二苯基四甲基二硅烷(2, R=H)的紫外吸收[分别在 231 nm ($\varepsilon=1.09\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[2]和 236.4 nm ($\varepsilon=1.84\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[9]]在位置上非常接近。同样, 化合物 4 和 6 中左端的苯基上均带有甲氧基, 其紫外吸收光谱中分别在 237 和 236.5 nm 处出现一个吸收峰, 该峰与对甲氧基苯基五甲基二硅烷(1, R=OMe)和 1,2-二(对甲氧基苯基)四甲基二硅烷(2, R=OMe)的紫外吸收[分别在 239 nm ($\varepsilon=2.11\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[1a]和 238.6 nm ($\varepsilon=2.62\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[9]]位置上也非常接近。化合物 3 和 4 右端苯环上的取代基均为乙酰基, 其紫外吸收光谱分别在 266 和 269 nm 出现吸收峰, 与对乙酰基苯基五甲基二硅烷(1, R=COMe)和 1,2-二(对乙酰基取代苯基)四甲基二硅烷(2, R=COMe)的紫外吸收

[分别在 264 nm ($\varepsilon=1.72\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[1a]和 267.5 nm ($\varepsilon=2.65\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[14]]的位置很接近。而化合物 5 和 6 中, 对 *N,N*-二甲胺基苯基部分所对应的紫外吸收峰均出现在 270 nm, 与对 *N,N*-二甲胺基苯基五甲基二硅烷(1, R=NMe₂)和 1,2-二(对 *N,N*-二甲胺基苯基)四甲基二硅烷(2, R=NMe₂)的紫外吸收[分别在 270 nm ($\varepsilon=3.12\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[1a]和 272.5 nm ($\varepsilon=5.83\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[9]]的波长亦非常接近。

其次, 从吸收强度上来看, 化合物 3~6 中两个强吸收峰, 与苯基二硅烷类化合物 1 和 2 的摩尔消光系数一样均为 10^4 数量级, 并且化合物 3~6 的谱带的摩尔消光系数随取代基变化的规律为 $\text{Me}_2\text{N} > \text{MeO} > \text{MeC(O)} > \text{H}$, 这与化合物 1 和 2 的摩尔消光系数随取代基变化的顺序一致。更具体地, 对于相同取代基的情况来书, 化合物 3~6 和化合物 1 和 2 的摩尔消光系数亦比较接近。例如, 苯环上不带取代基的情况, 其谱带的摩尔消光系

数均比较低,其中化合物**3**中未取代苯基一侧谱带的摩尔消光系数略低于 10^4 ,可能与另一端 N,N -二甲胺基的强电子效应有关。

以上数据表明,不对称取代的1,2-二苯基四甲基二硅烷**3~6**的紫外吸收性质,基本保持着两个苯基单独与硅硅键相连时的紫外吸收特性。特别是当化合物中两端取代基的电子效应相差较大时,这种两端紫外吸收的相对独立性表现得尤为明显,即使当化合物两端的取代基一个是强的拉电子基团而另一个是给电子基团时,亦没有发现两端取代基电子效应相互加强的现象。也就是说,即在1,2-二苯基二硅烷类体系中,并不存在由于 π - σ - π 共轭而造成的两端取代基效应相互叠加以及因而使其紫外吸收发生显著红移的现象。

关于不对称取代1,2-二苯基四甲基二硅烷类化合物的紫外吸收光谱,文献中曾有过一些报道。当两端取代基电子效应接近时,通常给出较长波长的单一特征吸收峰^[12a,12b]。虽然这曾被认为是 π - σ - π 共轭作用及两端取代基作用叠加的结果,但实际上更可能是两端的特征紫外吸收位置比较接近,因而在很大程度上发生相互重叠所致。而当两端取代基相差较大时,确实存在两个强的特征紫外吸收峰^[12b,12c],这与本文的实验结果是一致的,但从 π - σ - π 共轭的观点出发,文献中未能对该现象给予明确的解释。

根据本文的结果,既然1,2-二苯基四甲基二硅烷类化合物的紫外吸收光谱无法用 π - σ - π 共轭简单地解释,那么利用 σ - π 共轭对苯基五甲基二硅烷类化合物紫外吸收光谱的解释也需要重新进行检验。也就是说,苯基五甲基二硅烷类化合物的特殊紫外吸收现象是否可以简单地用 σ - π 共轭来解释,便成为一个需要重新考虑的问题。事实上,Pitt等所提出的将硅硅键和苯环相连时所表现出的特殊紫外吸收现象归属于 σ - π^* 电荷转移跃迁的解释,可能更加合理一些。这种 σ - π^* 电荷转移跃迁不具备 σ - π 共轭作用所具有的在整个分子范围内离域的属性,因而可以很好地解释本文化合物中两侧部分在紫外吸收上的相对独立性。

另外,在化合物**3~6**的紫外吸收光谱的最长波一端还都存在一个较弱的吸收带(λ_3)。例如,化合物**3**和**4**分别在284和283.5 nm处表现出由乙酰基苯基所产生的吸收带;而化合物**5**和**6**中含有的 N,N -二甲胺基苯基导致在297.5和298 nm处出现吸收带。这些吸收带与乙酰基和 N,N -二甲胺基取代苯基的 1L_b 带(分别在278.9^[15]和297.6 nm^[16])非常接近,应该属于苯的 π - π^* 局域跃迁所产生的 1L_b 带。

值得注意的是,近来Shizuka等^[17]的研究表明,苯基二硅烷分子产生的荧光发射光谱中存在两个不同的

荧光谱带,分别对应于局域激发态和分子内电荷转移激发态;对于后一个激发态,Sakurai等^[18]则进一步指出了具有“正交分子内电荷转移(OICT)的构型。但由于在紫外吸收性质的理解上存在的问题,使得至今对荧光发射与紫外吸收跃迁之间的联系尚缺乏明确合理的解释。根据本文对紫外吸收的研究结果,这类化合物荧光光谱中的两个不同发射谱带对应的激发态,应该有可能是分别由紫外吸收的 π - π^* 局域跃迁和 σ - π^* 电荷转移跃迁所产生。

2 结论

本文通过对不对称取代1,2-二苯基四甲基二硅烷的紫外光谱的研究,发现这类化合物的特征紫外吸收无法用所谓的 σ - π - σ 共轭作用简单地进行解释,并基于这一发现对传统的利用硅硅键与苯环之间的 σ - π 共轭作用来解释苯基二硅烷的特殊紫外吸收现象的观点提出了一些质疑。进一步澄清这些问题,还有待于对这类化合物的性质进行深入的研究,相关工作正在进行中。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所有反应在高纯氩气氛下进行。乙醚和四氢呋喃经过在金属钠和二苯甲酮存在下回流变蓝后蒸出;其它市售试剂在使用前未经纯化。1-氯-2-苯基四甲基二硅烷^[19],1-氯-2-对甲氧基苯基四甲基二硅烷^[20],对溴苯乙酮缩乙二醇^[21],对甲苯磺酸吡啶盐(PPTS)^[22],4-溴- N,N -二甲基苯胺^[23],均参照文献方法合成。

Bruker Equinox 55 FTIR 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司); Bruker AMX-400M 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); Yanaco CHN CORDER MT-3 自动元素分析仪; Modle MP-500 型熔点仪; Beckman DU-8B 紫外可见分光光度仪。

3.2 实验方法

3.2.1 $C_6H_5SiMe_2SiMe_2C_6H_4-p-COMe$ (**3**)的合成

将2.52 g (11 mmol) 1-氯-2-苯基-四甲基二硅烷和10 mL 四氢呋喃(THF)滴加到由0.40 g (16.5 mmol)镁屑、4.0 g (16.5 mmol)对溴苯乙酮缩乙二醇和25 mL THF制得的格氏试剂溶液中^[24]。滴毕,加热回流24 h。用50 mL 饱和氯化铵溶液水解,再用80 mL 乙醚萃取,有机相用饱和食盐水洗后,用无水硫酸镁干燥。旋转蒸发除去溶剂,残留物经柱层析分离[V(石油醚):V(二氯甲烷)=4:1],得粗产品3.0 g。将该粗产品与30 mL 丙酮、5 mL 水、246 mg 对甲苯磺酸吡啶盐一起回流3 h。除去溶剂,加入70 mL 乙醚溶解残留固体,用浓度为1 mol/L的碳酸钠溶液洗涤,再用饱和食盐水洗涤,然后用无水

硫酸钠干燥. 旋蒸除去溶剂, 用苯/乙醇重结晶, 得化合物 **3** 的白色晶体 2.5 g, 产率 73%. m.p. 66~68 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.32 (s, 6H), 0.35 (s, 6H), 2.60 (s, 3H), 7.30~7.34 (m, 5H), 7.45 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.85 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : -4.04, -9.93, 26.74, 127.26, 127.93, 128.75, 133.93, 134.13, 136.99, 138.50, 146.54, 198.57; IR (KBr) ν : 1683 (C=O) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{OSi}_2$: C 69.17, H 7.74; found C 69.09, H 8.00.

3.2.2 $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-COMe}$ (**4**)的合成

将 2.84 g (11 mmol) 1-氯-2-对甲氧基苯基-四甲基二硅烷与 10 mL THF 的混合溶液, 滴加到由 0.40 g (16.5 mmol) 镁屑、4.0 g (16.5 mmol) 对溴苯乙酮缩乙二醇和 25 mL THF 制得的格氏试剂溶液中^[24]. 滴毕, 加热回流 24 h. 用 50 mL 饱和氯化铵水溶液水解, 再用 80 mL 乙醚萃取, 有机相用饱和食盐水洗后, 用无水硫酸镁干燥. 旋转蒸发除去溶剂, 残留物经柱层析分离 [V (石油醚): V (二氯甲烷)=4:1], 得粗产品 2.6 g. 将该粗产品与 30 mL 丙酮、5 mL 水和 246 mg 对甲苯磺酸吡啶盐一起回流 3 h. 减压除去溶剂, 加入 70 mL 乙醚溶解残留固体, 用浓度为 1 mol/L 碳酸钠溶液洗涤, 再用饱和食盐水, 然后加入无水硫酸钠干燥. 旋蒸除去溶剂, 用苯/乙醇重结晶, 得化合物 **4** 的白色晶体 2.3 g, 产率 61%, m.p. 71~73 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.30 (s, 6H), 0.34 (s, 6H), 2.59 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 6.86 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J=8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : -4.01, -3.6, 26.75, 55.14, 113.78, 127.28, 129.02, 134.14, 135.30, 136.94, 146.77, 160.31, 198.59; IR (KBr) ν : 1676 (C=O) cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2$: C 66.61, H 7.65; found C 66.81, H 7.82.

3.2.3 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NMe}_2$ (**5**)的合成

将 1.8 g (8 mmol) 1-氯-2-苯基-四甲基二硅烷与 10 mL THF 的混合物, 滴加到由 288 mg (12 mmol) 镁屑、2.4 g (12 mmol) 4-溴- N,N -二甲基苯胺和 30 mL THF 制备的格氏试剂溶液中^[24a]. 滴毕, 加热回流 18 h. 用 50 mL 饱和氯化铵溶液水解, 再用 80 mL 乙醚萃取, 有机相用饱和食盐水洗滴后, 用无水硫酸镁干燥. 旋蒸除去溶剂, 残留物经柱层析分离 [V (石油醚): V (二氯甲烷)=4:1], 得到化合物 **5** 的白色固体 2.0 g, 收率 80%. m.p. 64~65 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.28 (s, 6H), 0.32 (s, 6H), 2.96 (s, 6H), 6.70 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.26 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.29~7.31 (m, 3H), 7.39~7.41 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : -3.60, -3.38, 40.39, 112.22, 123.84,

127.78, 128.39, 134.07, 135.10, 139.79, 150.83. Anal. calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NSi}_2$: C 68.94, H 8.68, N 4.47; found C 68.75, H 8.74, N 4.45.

3.2.4 $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NMe}_2$ (**6**)的合成

将 2.1 g (8 mmol) 1-氯-2-对甲氧基苯基-四甲基二硅烷与 10 mL THF 的混合物, 滴加到由 288 mg (12 mmol) 镁屑、2.4 g (12 mmol) 4-溴- N,N -二甲基苯胺和 30 mL THF 制备的格氏试剂溶液中^[24a]. 滴毕, 加热回流 18 h. 用 50 mL 饱和氯化铵水溶液水解, 再用 80 mL 乙醚萃取产物. 有机相用饱和食盐水洗后, 用无水硫酸镁干燥. 旋蒸除去溶剂, 残留物经柱层析分离 [V (石油醚): V (二氯甲烷)=4:1], 得化合物 **6** 的白色固体 2.3 g, 产率 82%. m.p. 68~69 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.27 (s, 6H), 0.29 (s, 6H), 2.95 (s, 6H), 3.80 (s, 3H), 6.70 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.26 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.32 (m, $J=8.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : -3.34, 40.36, 55.08, 112.20, 113.64, 123.99, 130.31, 135.08, 135.39, 150.79, 160.08. Anal. calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NOSi}_2$: C 66.41, H 8.51, N 4.08; found C 66.66, H 8.77, N 4.05.

3.2.5 化合物 **3**~**6** 紫外光谱的测定

化合物 **3**~**6** 的紫外吸收光谱的测定采用正己烷作溶剂, 浓度为 0.5×10^{-4} mol/L; 谱图采用 PeakFit 4.12 软件进行了计算机拟合, 其中两个强的长波紫外吸收峰的拟合采用高斯函数进行; 较弱的带有振动结构的长波紫外吸收峰采用从总的吸收中扣除前两个吸收峰的方法得到.

References

- [1] For reviews, see:
(a) Sakurai, H. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 261.
(b) Sakurai, H. *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 1637.
- [2] Sakurai, H.; Kumada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, 37, 1894.
- [3] Gilman, H.; Atwell, W. H.; Schwabke, G. L. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 369.
- [4] Hague, D. N.; Prince, R. H. *Chem. Ind. (London)* **1964**, 1492.
- [5] (a) Sakurai, H.; Yamamori, H.; Kumada, M. *Chem. Commun.* **1968**, 198.
(b) Bock, H.; Alt, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1569.
- [6] (a) Sakurai, H.; Tasaka, S.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 9285.
(b) Kira, M.; Miyazawa, T.; Mikami, N.; Sakurai, H. *Organometallics* **1991**, 10, 3793.
- [7] Pitt, C. G.; Bock, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 28.
- [8] Turner, D. W.; Baker, C.; Baker, A. D.; Brundle, C. R. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1970**, 268, 7.
- [9] Tsuji, H.; Shibano, Y.; Takahashi, T.; Kumada, M.; Tamao, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 1334.
- [10] Traven, V. F.; Eismont, M. Y.; Redchenko, V. V.; Stepanov, B. I. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1980**, 50, 1615.
- [11] Sun, H.-L. *M.S. Thesis*, Nankai University, Tianjin, **1986** (in

- Chinese).
(孙怀林, 硕士论文, 南开大学, 天津, **1986**.)
- [12] (a) Sakurai, H.; Yamamori, H.; Kumada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 2024.
(b) Kelling, H. Z. *Chem.* **1967**, *7*, 237.
(c) Hiratsuka, H.; Horiuchi, H.; Takanoha, Y.; Matsumoto, H.; Yoshihara, T. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1168.
- [13] Sterzycki, R.; Pyridinium, T. *Synthesis* **1979**, 724.
- [14] Liu, G. M. *M.S. Thesis*, Nankai University, Tianjin, **1984** (in Chinese).
(刘钢, 硕士论文, 南开大学, 天津, **1984**.)
- [15] Katsumi, K.; Saburo, N. *Theoret. Chim. Acta. (Berl.)* **1965**, *3*, 164.
- [16] Van Walree, C. A.; Roest, M. R.; Schuddeboom, W.; Jenneskens, L. W.; Verhoeven, J. W.; Warman, J. M.; Kooijman, H.; Spek, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8395.
- [17] Shizuka, H.; Obuchi, H.; Ishikawa, M.; Kumada, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 405.
- [18] Kira, M.; Miyazawa, T.; Sugiyama, H.; Yamaguchi, M.; Sakurai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3116.
- [19] Kumada, M.; Ishikawa, M.; Maeda, S. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 478.
- [20] Jones, K. L.; Pannell, K. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11336.
- [21] Detty, M. R.; Murray, B. J.; Smith, D. L.; Zumbulyadis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 875.
- [22] Miyashita, M.; Yoshikoshi, A.; Grieco, P. A. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3772.
- [23] Gervat, S.; Léonel, E.; Barraud, J. Y.; Ratovelomanana, V. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2115.
- [24] (a) Liu, G.; Xu, S.-S.; Zhang, B.-S.; Zhou, X.-Z. *Chin. J. Org. Chem.* **1988**, *8*, 533 (in Chinese).
(刘钢, 徐善生, 张宝申, 周秀中, 有机化学, **1988**, *8*, 533.)
(b) Detty, M. R.; Murray, B. J.; Smith, D. L.; Zumbulyadis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 875.

(Li, L.; Lu, Z.)