

钨的双氮配合物与碘代三甲基硅烷的 反应——从配位氮分子形成 N—Si 键

金 斗 满

(河南化学研究所)

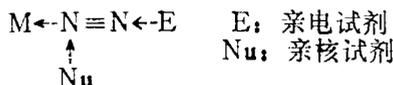
千 鯛 真 信 内 田 安 三

(日本东京大学工学部)

本文首次报道了配位氮分子与碘代三甲基硅烷反应形成新的 N—Si 键的结果。钨的双氮配合物 $cis-[W(N_2)_2(PMe_2ph)_4]$ 与 Me_3SiI 在 $50^\circ C$ 下反应可得到 $[Wl(N_2SiMe_3)(PMe_2ph)_4]$, 又可进一步与 HI 反应而转化为 $[Wl_2(N_2HSiMe_3)(PMe_2ph)_3]$ 。用 X—射线结构分析法确定了后一种配合物的分子结构。结果表明, Me_3Si —基团结合于金属的 β —位氮原子上。

关键词 钨 双氮配合物 碘代三甲基硅烷

关于双氮配合物中配位氮分子的反应性, 曾进行过广泛的研究。但这些研究大都集中于 N—H 键及 N—C 键的形成方面, 而对于配位氮分子与其他元素间的成键反应, 则研究得甚少。许多研究结果表明, 配位氮分子中的端基氮原子比直接与金属原子相结合的内部氮原子具有更负的电荷, 故可受质子和路易斯酸等的亲电进攻, 而与金属原子相结合的氮原子则可受亲核进攻⁽²⁾:



另一方面, Shiina 等人曾报道, 在一些过渡金属卤化物例如 $CrCl_3$ 的存在下, N_2 分子可与 Me_3SiCl 、 Li 反应生成叁(三甲基硅烷基)胺 $N[Si(CH_3)_3]_3$ ⁽³⁾。然而此反应的机理至今仍未搞清楚。根据 Me_3SiCl 中的 Me_3Si —基团系较好的亲电试剂, 可以推测双氮配合物中配位氮分子的端基氮原子与之相作用生成 N—Si 键。本文研究了钨的双氮配合物 $cis-[W(N_2)_2(PMe_2ph)_4]$ 与 Me_3SiI 的反应, 得到了含有 N—Si 键的新型配合物晶体, 并用 X—射线结构分析证实了 Me_3Si —基团结合于配位氮分子的端基 (β —) 氮原子上。

实 验

1. 一般方法

所有合成及反应实验均在纯 N_2 气氛中进行。所用溶剂均经常规法提纯、干燥并在 N_2 气

下进行蒸馏。将所生成的配合物进行重结晶时,所用溶剂进一步采用 trap-trap 技术纯化。*cis*-[W(N₂)₂(PMe₂ph)₄]和 *trans*-[W(N₂)₂(dppe)(PMe₂ph)₂]是根据文献所述方法合成制备的。用 Hitachi 215 型分光光度计测得红外吸收光谱,用 JEOL GX-100(400Hz)测得 NMR 谱。

2. 三甲基碘代硅烷 Me₃SiI 的合成

按照文献所述方法^[4],将 2.8克(0.11mole)铝粉和 8.1克(0.1mole)六甲基二硅烷放入烧瓶中,通入 N₂ 气。将此混合物进行搅拌,并在油浴上加热至 60°C,缓慢加入 25.4克(0.1mole)碘。将浴温升至约 140°C,使混合物迴流 1.5 小时。拆卸迴流冷凝管,装上常压蒸馏装置。浴温徐徐升至 140°C—210°C,收集无色透明产物 (b.p.106—109°C)。

3. *cis*-[W(N₂)₂(PMe₂ph)₄]和 Me₃SiI 的反应

将 *cis*-[W(N₂)₂(PMe₂ph)₄] (约 0.45mmole) 悬浮于苯 (10ml) 中,加入过量 (约 10 倍) 的 Me₃SiI。将此混合物于 50°C 下搅拌 24 小时,得到暗红色溶液。抽真空除去溶剂。将剩余的粘稠状固体重新溶于苯中,过滤。用 trap-trap 技术将己烷加于滤液中,借助溶剂扩散得到深红色结晶,为 [WI₂(N₂HSiMe₃)(PMe₂ph)₄] (II)。如把上述暗红色溶液进行浓缩后再加入己烷,则除了 (II) 之外,还可得到黄色的结晶,为 [WI(NNSiMe₃)(PMe₂ph)₄] (I), 其收率分别为 16% (II) 和 42% (I)。配合物 (I) 和 (II) 的元素分析及红外光谱数据列于表 1。

表 1 配合物 (I) 和 (II) 的元素分析及光谱数据

Table 1. Elementary Analysis and Spectra Data of Coordination Compounds (I) and (II)

	found(calcd.)(%)				IR(cm ⁻¹)			
	C	H	N	I	νNN	δCH ₃ (Si)	νNSi	
(I)	33.93	4.79	2.85	26.20	1355	1109	1254	840
	(33.98)	(4.55)	(2.93)	(26.59)				
(II)	43.66	5.95	2.82	13.14	1370	1246	873	
	(43.58)	(5.55)	(2.90)	(13.16)				

用相同的方法,将 *trans*-[W(N₂)₂(dppe)(PMe₂ph)₂]和 Me₃SiI 反应,也可以得到类似 (II) 的配合物。该配合物的红外光谱数据为 ν(N₂)1365cm⁻¹, δCH₃(Si) 1410cm⁻¹, 1254cm⁻¹ 和 γ(N—Si)874cm⁻¹。

4. 晶体结构分析

将上述深红色配合物 (I) 晶体在氮气下熔封于毛细玻管中进行测定。初步薄膜数据表明该晶体属单斜对称晶系。晶胞参数是在自动四圆衍射仪 (Regaku) 上根据 24.8° < 2θ < 36.1° 中 40 个衍射斑(手动)中心的角值再用最小二乘法计算的。结果为: a = 17.418(4) Å, b = 18.031(5) Å, c = 11.370(2) Å, β = 91.61(2)°, D_C = 1.78g/cm³, μ_{Mo} = 53.65cm⁻¹。衍射强度数据系在 Regaku 四圆衍射仪上收集的。采用 LiF 单色化的 MoKα 射线 (λ =

0.71069 Å)。扫描方式为 $2\theta-W$, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}(2\theta)$, 扫描范围为 $1.0+0.45\tan\theta$ 。用 $F0>3\alpha(F0)$ 的 5119 个衍射数据进行了连续结构确定及 Lorentz 因子、偏振因子和经验吸收的校正。

晶体结构借助于方便的 Patterson 合成 (定域于钨原子) 解出。然后用 Fourier 合成确定所有非氢原子的位置。用全矩阵最小二乘法修正位置参数和温度因子。最终 R 指数为 0.11。键长及键角数据列于表 2。

表 2 键长 (Å) 与键角 (度)

Table 2 Bond Lengths (Å) and Bond Angles (deg.)

W—I(1)	2.848(2)	W—N(1)	1.768(17)
W—I(2)	2.902(2)	N(1)—N(2)	1.322(27)
W—P(1)	2.495(8)	N(2)—Si	1.751(22)
W—P(2)	2.461(7)	Si—C(1)	1.874(34)
W—P(3)	2.520(7)	Si—C(2)	1.878(41)
P(1)—C(11)	1.872(10)	Si—C(3)	1.897(36)
P(1)—C(12)	1.905(35)	P(2)—C(23)	1.819(25)
P(1)—C(13)	1.857(25)	P(3)—C(31)	1.854(32)
P(2)—C(21)	1.864(25)	P(3)—C(32)	1.881(41)
P(2)—C(22)	1.852(27)	P(3)—C(33)	1.852(27)
I(1)—W—I(1)	85.8(1)	W—N(1)—N(2)	173.0(16)
I(1)—W—P(1)	84.3(2)	N(1)—N(2)—Si	128.9(16)
I(1)—W—P(2)	161.1(2)	N(2)—Si—C(1)	103.8(16)
I(1)—W—P(3)	83.1(2)	N(2)—Si—C(2)	110.1(15)
I(2)—W—I(1)	93.0(2)	N(2)—Si—C(3)	106.8(13)
I(2)—W—P(2)	78.4(2)	C(2)—Si—C(2)	109.0(16)
I(2)—W—P(3)	88.1(2)	C(1)—Si—C(3)	118.1(15)
N(1)—W—I(1)	105.1(7)	C(2)—Si—C(3)	108.8(17)
N(1)—W—I(2)	168.4(7)	W—P(2)—C(21)	118.1(8)
N(1)—W—P(1)	92.1(6)	W—P(2)—C(22)	121.6(9)
N(1)—W—P(2)	90.8(6)	W—P(2)—C(23)	112.2(8)
N(1)—W—P(3)	89.4(6)	W—P(3)—C(31)	116.0(10)
W—P(1)—C(11)	113.7(10)	W—P(3)—C(32)	108.7(13)
W—P(1)—C(12)	117.1(10)	W—P(3)—C(33)	122.9(9)
W—P(1)—C(13)	120.6(8)		

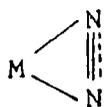
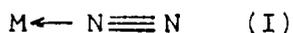
结 果 与 讨 论

现已发现, 大多数过渡金属 (除铪 Hf 和钽 Ta 外) 的双氮配合物均已用若干方法相继获得。在这些双氮配合物中, 氮分子配位体的键合形式不外有如下五种, 其中最常见的是端基 (end-on) 配位型 (I)。

Hoffman 等从量子化学和结构化学理论的观点出发, 研究了双氮配合物的稳定构型问题。结果表明, 除若干种双氮配合物之外, 一般端基配位 (end-on) 比侧基配位 (Side-on) 更为有利⁽⁶⁾。

关于端基配位双氮配合物 M—N—N 的电荷分布的研究表明, 末端氮原子更负于内部氮

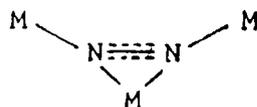
原子。因此，双氮配位体中与金属直接相连的氮原子易受亲核攻击，而末端氮原子则易受亲电攻击^[9-8]。



(III)

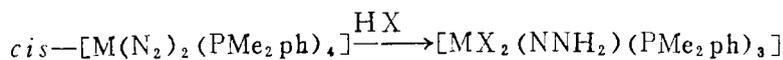


(IV)



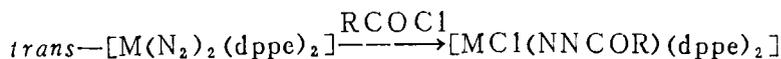
(V)

端基配位型的末端氮原子具有弱碱性^[9]，可与质子酸如 HX ($X = \text{卤素}$) 及路易斯酸如 AlR_3 ($R = \text{烷基}$) 相作用形成新的加合物^[10-12]。例如

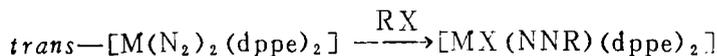


($M = Mo$ 或 W)

同样，双氮配合物中配位氮分子可与酰卤或芳酰卤如 $RCOCl$ 作用形成碳氮 $C-N$ 键^[13-15]，例如



另外，曾详细研究了配位氮分子的烷基化反应及其机构^[16-18]。例如

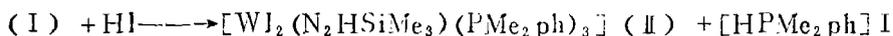
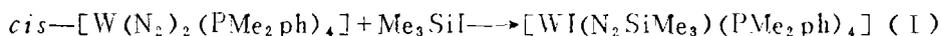


此反应首先是从双氮配合物解离出 1 个氮分子的反应作为其速率控制步骤而开始的。然后卤代烃 RX 加成而形成不稳定的中间体即 $[M(N_2)(RX)(dppe)_2]$ 。接着碳—卤键发生均解，所生成的有机自由基进攻末端氮原子，最后形成烷基化联氮配合物(alkyldiazenido coordination compounds)。

同由配位氮分子形成碳—氮键一样，我们发现，将双氮配合物 $cis-[W(N_2)_2(PMe_2ph)_4]$ 与三甲基碘代硅烷 Me_3SiI 在苯中反应，得到了含有氮—硅键的新的配合物。将上述钨的双氮配合物悬浮于苯中，加入 Me_3SiI ，在 $50^\circ C$ 下搅拌 24 小时，将真空干燥的反应物再置于苯—己烷中重结晶，便得到深红色配合物 (II)。若向反应液中加入三乙基胺以除去过量的 Me_3SiI ，并经浓缩后加入己烷，则得到黄色配合物 (I)。又将配合物 (I) 与 1 倍摩尔的 HCl 气反应，可得到一种类似 (II) 的配合物。这些结果表明，配合物 (II) 是由配合物 (I) 与 HI (从 Me_3SiI 和体系中微量水作用而生成) 反应而形成的。元素分析的结果表明，配合物 (I) 与含有 $Si-N$ 键的 diazenido 配合物相一致。配合物 (I) 的红外吸收光谱数据指出， $1570cm^{-1}$ 处的强峰归属于 $\nu(N_2)$ ， $873cm^{-1}$ 处的峰归属于 $\nu(Si-N)$ 。配合物 (II) 的分析数据同样也是令人满意的，除在 $1355cm^{-1}$ 处有归属于 $\nu(N_2)$ 的强峰和 $840cm^{-1}$ 处有 $\nu(Si-N)$ 的特征峰之外， $3250cm^{-1}$ 处有归属于 $\nu(N-H)$ 的吸

收峰。配合物(II)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱表明, 2.13和 -0.02ppm 的两个单峰可分别归属于N—H和Si—CH₃的质子。

根据上述结果, 我们认为 $\text{cis-[W(N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{ph)}_4]$ 与 Me_3SiI 的反应可按如下方式进行。



前已述及中心金属的 β -氮原子比内部的 α -氮原子具有更负的电荷, 可以接受亲电攻击。 Me_3SiI 中的 $\text{Me}_3\text{Si-}$ 基可作为亲电试剂进攻末端氮原子而形成 W-N=N-Si 型配合物

对上述配合物(II)的分子结构, 用X-射线晶体结构分析的方法得到了确认。如图1所示。可以看出, 该配合物属八面体构型, 其中 $-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ 配位体和碘阴离子处于反位。键长及键角数据列于表2。 W-N-N 键基本上是线性的, W-N 和 N-N 键的键长分别为 $1.77(2)$ 和 $1.32(3)\text{\AA}$, 它同 $[\text{WBr}(\text{N}_2\text{HMe})(\text{dppe})_2]\text{Br}^{(1)}$ 配合物相似; N-N-Si 键的键角为 $126.6(17)^\circ$, 略大于 $[\text{WBr}(\text{N}_2\text{HMe})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ 中 N-N-C 的键角(121°), 这可能是由庞大结构的 Me_3Si 基团的空间效应所引起的。

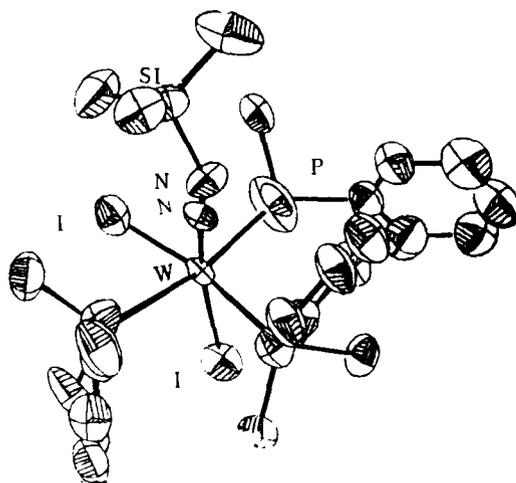


图1 $[\text{WI}_2(\text{N}_2\text{HSiMe}_3)(\text{PMe}_2\text{ph})_3]$ 的结构示意图

参 考 文 献

- [1] Jin Douman, Uchide, Y., Hidai, M., *etal*; *Chem. Lett.*, 465 (1983).
- [2] Chatt, J., Dilworth, J.R. and Richards, R.L., *Chem. Rev.*, **78**, 589 (1978).
- [3] Shiina, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9266 (1972).
- [4] Jung, M.E. and Lyster, M.A., *Organic Syntheses*, **59**, P-35.
- [5] Hoffman, R.H., Chen, M.M.-L. and Thorn, D.L., *Inorg. Chem.*, **16**, 503 (1977).
- [6] Leigh, G.J., Muirell, J.N., Bremser, W. and Proctor, W.G., *Chem. Commun.*, 1661 (1970).
- [7] Brant, P. and Feltham, R.P., *J. Less-Common Met.*, **54**, 81 (1977).
- [8] Anderson, A.B. and Hoffman, R.H., *J. Chem. Phys.*, **61**, 4545 (1974).
- [9] Chatt, J., Dilworth, J.R., Leigh, G.J. and Richards, R.L., *Chem. Commun.*, 534 (1970).

- [10] Chatt, J., Crabtree, R.H. and Richards, R.L., *Chem. Commun.*, 534 (1970).
- [11] Chatt, J., Crabtree, R.H., Jeffery, E.A. and Richards, R.L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1167 (1973).
- [12] Aresta, M., *Cazze. Chim. Ital.*, **102**, 781 (1972).
- [13] Tatsumi, T., Hidai, M. and Uchida, Y., *Inorg. Chem.*, **14**, 2530 (1975).
- [14] Diamantis, A.A., Chatt, J., Heath, G.A., Hooper, N.E. and Leigh, G.J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 688 (1977).
- [15] Sato, M., Kodama, T., Hidai, M. and Uchida, Y., *J. Organometal. Chem.*, **152**, 239 (1978).
- [16] Chatt, J., Head, R.A., Leigh, G.J. and Pickett, C.J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1638 (1978).
- [17] Chatt, J., Hussian, W., Leigh, G.J., Neukomm, H., Pickett, C. J. and Rankin, D.A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1024 (1980).
- [18] Chatt, J., Leigh, G.J., Neukomm, H., Pickett, C.J. and Stanley, D.R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 121 (1980).
- [19] March, F.C., Mason, R. and Thomas, K.M., *J. Organometal. Chem.*, **96**, C43 (1975).

REACTIONS OF TUNGSTEN DINITROGEN COORDINATION COMPOUNDS WITH IODOTRIMETHYLSILANE—FORMATION OF Si—N BOND FROM LIGATING DINITROGEN

Jin Douman

(Henan Institute of Chemistry)

Masanobu Hidai Yasuzo Uchida

(University of Tokyo, Japan)

The formation of Si-N bond from ligating dinitrogen of tungsten dinitrogen coordination compound is reported for the first time. The dinitrogen coordination compound *cis*-[W(N₂)₂(PMe₂ph)₄] reacts with Me₃SiI at 50°C to give [WI(N₂SiMe₃)(PMe₂ph)₄], which is further converted into [WI₂(N₂HSiMe₃)(PMe₂ph)₃] by treatment with HI. The molecular structure of the latter coordination compound has been determined by X-ray crystallographic analysis, which clearly shows the Me₃Si-group bonded to the β-position from the metal.

Keywords tungsten dinitrogen coordination compound iodotrimethylsilane