

1-腈丙基杂氮硅三环的晶体结构

王 守 道

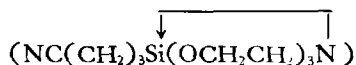
(中国科学院化学研究所, 北京)

胡 宁 海

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文使用作者编制的 X 射线直接法 (GC-80) 程序系统测定了 1-腈丙基杂氮硅三环 (1-Cyanopropylsilatrane)



晶体的三维空间结构^[1]。该晶体属正交晶系, $Pna2_1$ 空间群。 $a = 12.797(3)$, $b = 11.843(2)$, $c = 8.163(2) \text{ \AA}$, $D_{\text{obs.}} = 1.296 \text{ 克} \cdot \text{厘米}^{-3}$, $D_{\text{calc.}} = 1.301 \text{ 克} \cdot \text{厘米}^{-3}$, $z = 4$ 。用直接法求解出模型结构后,再用方块对角矩阵最小二乘法精化结构参数。对于 1040 个可观测衍射点,最终的 R 值为 0.078。结构分析的结果表明, Si 原子以五配位的形式存在,构成了略呈歪扭的三角双锥体。 Si—N 之间的配位键长 $2.164(4) \text{ \AA}$, Si—C 的键长为 $1.884(5) \text{ \AA}$, N—Si—C 之间的键角为 $178.9(4)^\circ$ 。

一、引 言

1-腈丙基杂氮硅三环是一种具有生物活性的有机硅化合物,其中的硅原子以五配位的形式存在。硅原子与氮原子形成了跨环的配位键。其化学结构式如图 1 所示。

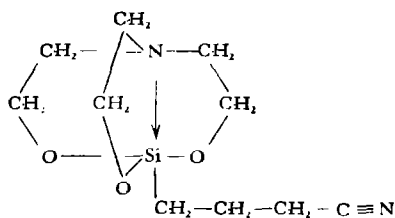


图 1 1-腈丙基杂氮硅三环的化学结构式

Turley 和 Párkányi 等人曾先后报道过这类具有五配位硅原子构型的晶体结构^[2-5]。作者曾测定了 1-乙烯基杂氮硅三环的晶体结构^[6]。上述结构测定的结果进一步为五配位硅的存在提供了实验证据,以便研究其结构和性能之间的关系。

二、实 验

1. 晶体的数据

该化合物是无色透明的柱状晶体。用悬浮法测定了晶体的密度。经魏森堡照相,确定了该晶体属正交晶系,并测得了晶胞参数。使用 Philips PW 1100 四圆衍射仪,以 $\text{CuK}\alpha$ 辐射收集了晶体的三维衍射强度数据。同时对晶胞参数进行了校正。收集强度数据的范围是 $\theta = 3 \sim 68^\circ$, 共得到 1334 个独立的衍射点。其中包括 123 个消光点和 158 个不可观测点 ($I < 3\sigma$)。实验数据表明,在 $(0KL)$ 衍射中, $K + L$ 为奇数的衍射全部消光。在 $(H0L)$ 衍射中, H 为奇数的衍射全部消光。因此,该晶体的空间群可能是 $C_{2v}^2 - Pna2_1$ 或 $D_{2h}^{16} - P_{nam}$ 。

用 Wilson 统计法计算了温度因子 ($B = 2.49 \text{ \AA}^2$) 和标度因子。对强度数据进行还原后,得到了观测结构因子的模量 $|F_o|_h$ 和归一化结构因子的模量 $|E_h|$ 。从 $|E_h|$ 值的统计分布表明该晶体应属无对称中心,故其空间群为 $C_{2v}^2 - Pna2_1$ 。有关的晶体学参数列于表 1。

表 1 晶体学参数

分子式: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{SiN}_2\text{O}_3$	分子量: 242.35
正交晶系	空间群: $C_{2v}^2 - Pna2_1$
晶胞参数:	$\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.5418 \text{ \AA}$
$a = 12.797(3) \text{ \AA}$	$D_{\text{obs.}} = 1.296 \text{ 克} \cdot \text{厘米}^{-3}$
$b = 11.843(2)$	$D_{\text{calc.}} = 1.301 \text{ 克} \cdot \text{厘米}^{-3}$
$c = 8.163(2)$	$Z = 4$
$V = 1237.14 \text{ \AA}^3$	$F_{(000)} = 520$

2. 晶体结构的测定和精化

用直接法多重解求算模型结构。选择 $|E_h| \geq 1.3$ 的衍射点 190 个。从中选出 7 个衍射点组成起始套。这些衍射点必须满足 $|E_h|$ 值大, Σ_2 关系多,三重积及三重积平均值大的规定条件,如表 2 所示。在表 2 中,前三个衍射点是规定原点的衍射点。其余 4 个为任意相角的一般点。根据 $Pna2_1$ 空间群对相角的限制条件,对 8, 11, 0 赋给 0 和 π 两个值。另外三个一般点均依次赋给 4 个值: $\pm \frac{1}{4}\pi$ 和 $\pm \frac{3}{4}\pi$ 。这样组成的起始套有 128 个可能的解。

表 2 起始套相角

HKL	$ E_h $	给定的相角
原点: 180	2.15	0
790	2.87	0
621	1.85	0
一般点: 8110	2.83	$0, \pi$
436	2.72	} $\pm \frac{1}{4}\pi, \pm \frac{3}{4}\pi$
193	2.90	
1033	2.72	

用作者编制的 X 射线直接法计算程序系统 (GC-80) 中的多重解程序 (GCMS) (ALGOL 60), 在国产 TQ-16 型数字通用计算机上进行模型结构的计算^[7]。对 128 套可能解中的第 9

套解,用正切公式对相角作扩充和精化,共计算了 9 轮,得到了 188 个相角. $R_{\text{(Karle)}} = 0.254$. 用这些相角计算 E 图. 在 E 图上显示出了分子中全部的 16 个非氢原子. 用这些原子的坐标,投入全部衍射点计算的 R 值为 0.379.

使用 (GC-80) 程序系统中的方块对角矩阵最小二乘程序 (GCLS-BLOCK) 对结构参数进行精化^[8]. 经全同、各向同性和各向异性热参数精化后, R 值降至 0.111. 然后,由差值 Fourier

表 3 非氢原子的参数 ($\times 10^4$) 及其估算标准偏差

各向异性热参数的形式为: $T = \exp[-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)]$.

	x/a	y/b	z/c	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
C(3)	3589(5)	3389(5)	2908(38)	50(6)	56(7)	608(52)	-21(13)	80(33)	-86(34)
C(4)	2483(5)	3310(6)	2362(24)	56(7)	61(8)	598(80)	-30(15)	82(50)	17(52)
C(6)	1391(5)	1673(6)	1617(10)	78(7)	103(9)	220(20)	-65(16)	-82(22)	35(26)
C(7)	2098(6)	1172(9)	345(10)	47(7)	137(14)	94(18)	-51(18)	70(21)	-16(28)
C(10)	1920(7)	946(9)	5140(10)	53(7)	110(11)	70(17)	-53(17)	73(20)	35(25)
C(11)	1699(6)	2142(7)	4492(10)	89(8)	103(11)	123(18)	-45(20)	-2(24)	55(29)
C(12)	4667(3)	202(4)	2885(14)	41(4)	42(5)	128(12)	7(9)	1(14)	22(16)
C(13)	4489(4)	8941(4)	2842(17)	49(5)	48(5)	144(14)	-6(10)	0(15)	29(17)
C(14)	5503(4)	8286(4)	2843(17)	63(5)	59(6)	172(15)	-23(11)	-26(17)	40(18)
C(15)	5367(4)	7066(5)	2864(18)	52(5)	71(7)	184(17)	1(13)	32(18)	-25(22)
N(5)	2091(3)	2186(3)	2825(12)	32(3)	49(5)	144(11)	18(8)	15(12)	-18(14)
N(16)	5235(6)	6126(5)	2818(27)	96(8)	63(7)	390(35)	18(17)	-7(31)	19(30)
O(2)	4095(2)	2340(3)	2866(19)	44(3)	51(4)	416(21)	-20(7)	-11(15)	-11(17)
O(8)	2913(4)	588(5)	1149(7)	46(5)	77(7)	110(14)	-15(11)	27(17)	17(19)
O(9)	3003(4)	720(5)	4633(6)	64(6)	93(8)	92(14)	-44(12)	21(18)	-21(18)
Si(1)	3461(1)	1115(1)	2843(5)	39(1)	40(1)	113(3)	-11(2)	-2(3)	9(4)

表 4 氢原子的坐标 ($\times 10^4$) 及各向同性热参数 ($\text{\AA}^2$)

	x/a	y/b	z/c	B
H(3A)	3520	3475	4338	4.12
H(3B)	4165	4075	2900	4.12
H(4A)	1980	3983	2805	5.62
H(4B)	2586	3272	1000	5.62
H(6A)	785	2250	1187	4.58
H(6B)	994	1180	2502	4.58
H(7A)	1430	755	9670	3.82
H(7B)	2300	1754	9334	3.82
H(10A)	1724	750	6458	3.91
H(10B)	1331	350	4660	3.91
H(11A)	825	2254	4539	5.14
H(11B)	2162	2650	5162	5.14
H(12A)	5000	522	1833	3.03
H(12B)	5083	417	3972	3.03
H(13A)	3992	8750	1833	3.31
H(13B)	3928	8721	3750	3.31
H(14A)	5893	8598	1650	3.63
H(14B)	5947	8448	3854	3.63

图确定了全部氢原子的坐标参数。氢原子的热参数取与其成键的非氢原子的各向同性热参数。氢原子只参与 $|F_o|$ 的计算,其座标参数未作精化处理。对于 1040 个可观测衍射点,最终的 R 值为 0.078。精化过程中所采用的权函数为: $W = 1/\sigma^2(F)$, 其中 $\sigma(F) = [\sigma^2(I)/4I]^{1/2}$ 。

用最后一轮最小二乘精化的系数矩阵的逆矩阵,计算了原子参数的估算标准偏差。非氢原子的参数列于表 3。氢原子的坐标及各向同性热参数列于表 4。

三、讨 论

1. 用 (GC-80) 程序系统中的 (GCSD) 程序^[9], 计算了 1-腈丙基杂氮硅三环分子的键长、键角及其估算标准偏差列于表 5; 分子的形状见图 2。

N(5), C(12) 及三个 O 原子围绕 Si 原子形成五配位稍歪扭的三角双锥体。Si—N(5) 键长为 2.164(4) Å, Si—C(12) 键长为 1.884(5) Å, N(5)—Si—C(12) 的键角为 178.9(4)°, 近似在一条直线上。三个氧原子向 N(5) 的方向偏离。C(12)—Si—O 的平均角度为 96.9°, N(5)—Si—O 的平均角度为 83.1°, 与理想的三角双锥体(90°)相差大约 7°。

2. O—Si—O 的平均键角为 118.6°。其中 O(2)—Si—O(8) 为 122.7°, 而 O(2)—Si—O(9) 为 114.3°。两者相差较大。因此, 围绕 Si—N(5) 键的氧原子并不能很好地满足三重对称。这一点与其他同类化合物不同^[2-5]。

3. 三个乙氧基桥环围绕 Si—N(5) 键构成一个笼形。三个 Si—N—C 角近似相等。Si 原

表 5 键长(Å)、键角(°)及其估算标准偏差

Si—O(2)	1.663(3)	O(2)—C(3)	1.401(6)
Si—O(8)	1.671(6)	O(8)—C(7)	1.413(10)
Si—O(9)	1.642(6)	O(9)—C(10)	1.472(10)
Si—C(12)	1.884(5)	N(5)—C(4)	1.473(9)
Si—N(5)	2.164(4)	N(5)—C(6)	1.465(10)
C(3)—C(4)	1.486(14)	N(5)—C(11)	1.451(12)
C(6)—C(7)	1.500(11)	N(16)—C(15)	1.127(8)
C(10)—C(11)	1.538(13)	C(12)—C(13)	1.511(6)
C(13)—C(14)	1.511(7)	C(14)—C(15)	1.456(8)
N(5)—Si—O(2)	83.32(10)	C(6)—N(5)—C(11)	113.90(70)
N(5)—Si—O(8)	82.72(41)	Si—O(2)—C(3)	123.22(24)
N(5)—Si—O(9)	83.30(45)	Si—O(8)—C(7)	120.77(96)
N(5)—Si—C(12)	178.90(36)	Si—O(9)—C(10)	122.34(63)
O(2)—Si—O(8)	122.72(61)	Si—C(12)—C(13)	116.33(28)
O(2)—Si—O(9)	114.33(42)	C(3)—C(4)—N(5)	107.67(90)
O(8)—Si—O(9)	118.68(72)	C(7)—C(6)—N(5)	105.17(50)
O(2)—Si—C(12)	95.80(13)	C(10)—C(11)—N(5)	106.76(112)
O(8)—Si—C(12)	98.33(36)	O(2)—C(3)—C(4)	112.20(71)
O(9)—Si—C(12)	96.46(39)	O(8)—C(7)—C(16)	108.51(129)
C(4)—N(5)—Si	104.82(31)	O(9)—C(10)—C(11)	104.10(61)
C(6)—N(5)—Si	104.88(43)	C(12)—C(13)—C(14)	112.18(31)
C(11)—N(5)—Si	104.66(48)	C(13)—C(14)—C(15)	113.97(33)
C(4)—N(5)—C(6)	114.21(128)	C(14)—C(15)—N(16)	176.85(128)
C(4)—N(5)—C(11)	113.05(121)		

N(5), Si 在同一平面上, 而 C(4) 偏离平面的距离为 $0.39 \text{ \AA}$. 三个桥环的这种几何配置与其他同类化合物均不同^[2,3]. 原子的平面方程列于表 6.

5. 腈丙基中诸原子与 C(3), O(2), N(5), Si 均位于同一平面内, 最大偏离为 $0.05 \text{ \AA}$, 与氧原子平面的夹角为 90° .

6. 分子的堆积如图 4 所示. 在晶胞的 C 轴方向上分子分层排列, 两层之间相隔 $C \simeq \frac{1}{2}$ 的距离. 上下两层的分子成反式平行, 以“锯齿形”沿 a (或 b) 方向无限延伸. 分子间的最短距离为 $3.79 \text{ \AA}$.

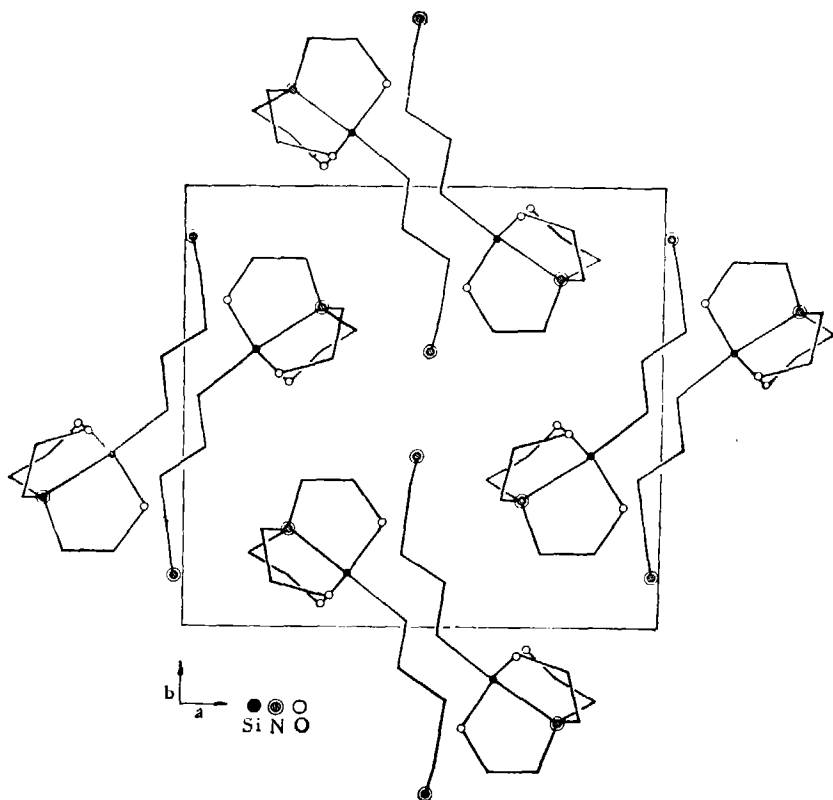


图 4 1-腈丙基杂氮硅三环分子在晶胞中的堆积(沿 c 方向的投影)

文中的 1-腈丙基杂氮硅三环晶体由中国科学院化学研究所吴观丽, 鲁开娟同志提供, 四圆衍射仪强度数据由中国科学院生物物理研究所伍伯牧、奚士琪同志帮助收集, 胡建国同志参加了部分计算工作, 特此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 王守道、胡宁海, 科学通报, **26**(1981), 16:1024.
- [2] Turly, J. W. & Boer, F. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**(1968), 4026.
- [3] ———, *ibid.*, **91** (1969), 4129.

- [4] Boer, F. P. & Turly, J. W., *ibid.*, **91**(1969), 4134.
- [5] Párkányi, L., Simon, K. & Nagy, J., *Acta. Cryst.*, **B30** (1974), 2328.
- [6] 王守道、胡建国, 科学通报, **26**(1981), 10:603.
- [7] 王守道, 中国科学, 1980, 12: 1183-1192.
- [8] 王守道、江建生, 化学通报, 1981, 4:12-14.
- [9] 王守道、徐森根, 化学通报, 1980, 8:17-19.