

文章编号:1006-9941(2018)08-0659-05

四(三甲基硅基)四氮烯的合成及机理

丁可伟^{1,2},李陶琦¹,肖 啸¹,卜建华¹,仝敏超¹,葛忠学^{1,2}

(1. 西安近代化学研究所,陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室,陕西 西安 710065)

摘要: 以三(三甲基硅基)胍锂和对甲苯磺酰叠氮为起始原料,合成了高活性的1,2-二(三甲基硅基)二氮烯(BSD),进一步利用其二聚反应,合成了1,1,4,4-四(三甲基硅基)四氮烯(TST),总收率约5.0%,通过核磁共振谱、红外光谱、元素分析和紫外-可见吸收光谱对BSD和TST的结构进行了表征。通过量子化学计算方法研究了BSD二聚反应的机理。结果表明,发现其先异构化为1,1-二(三甲基硅基)二氮烯中间体,然后两个中间体相互作用形成TST,两个过程分别需要高达103.0 kJ·mol⁻¹和114.3 kJ·mol⁻¹的活化能,该理论结果与高温条件有利于BSD转化为TST的实验现象一致。

关键词: 二(三甲基硅基)二氮烯(BSD);四(三甲基硅基)四氮烯(TST);合成;量子化学计算;反应机理

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2017384

1 引言

经过多年的发展,碳化学中关于碳骨架的构建,包括碳链增长、减短、异构、成环、开环等已形成了一系列成熟的理论和方法。而氮化学,自1772年分离出N₂和1890年发现N₃⁻以来,进展缓慢。近年来,大量的理论研究表明全氮化合物可能是潜在的高能量密度材料^[1-4],氮化学研究也引起了广泛的兴趣,不仅合成出了具有划时代意义的N₅^{+[5-6]}和N₅^{-[7-10]}全氮离子,而且支撑该领域发展的氮氮键成键反应的研究也取得了长足进步,尤其是对氮链延长反应的研究。

氨基的氧化偶联是制备偶氮的常用方法,N—NH₂的偶联反应可以用来构建四氮烯结构,是延长氮链的常用手段。1985年,Neunhoeffer等^[11-12]将1-氨基吡唑用NiO₂及AcOH处理,得到偶联产物1,1'-偶氮吡唑,该化合物具有碳取代的N6链结构。2007年,Yu-Chuan Li等^[13]用二氯异氰尿酸钠(SDCI)和乙酸,合成了1,1'-偶氮-1,2,3-三唑,成功构建了碳取代的

N8链结构。2011年,Thomas M等^[14]用类似方法合成了含有N10链的偶氮四唑化合物1,1'-偶氮-四唑。

重氮盐正离子可以和芳胺上的氮原子发生偶联反应,生成重氮-氨基结构,也是延长氮链的一种方法。Bubnov P F^[15-16]报道5-氨基四唑形成的重氮盐能继续和5-氨基四唑反应,生成5,5'-重氮胺四唑。杨红伟等^[17]将1,5-二氨基四唑用盐酸和亚硝酸钠处理,构建了碳取代的N11链结构。

氮烯是一类具有—N=N—、—N=N—N—或—N=N—N=N—结构的分子,和烯烃在碳骨架构建中的广泛应用相比,目前氮烯在氮骨架合成中的研究很少。N. Wiberg等^[18]曾报道通过热解1,2-二(三甲基硅基)二氮烯能合成四(三甲基硅基)四氮烯,由于硅基极易通过N—Si键的酸解而脱去,因此,该类反应在氮骨架构建中有潜在的应用,有必要对其进行进一步研究。

为此,本研究通过¹⁵N同位素标记实验分析了1,2-二(三甲基硅基)二氮烯的形成历程,研究了不同温度下1,2-二(三甲基硅基)二氮烯的热解反应,并通过量子化学计算分析了1,2-二(三甲基硅基)二氮烯在高温下生成1,1,4,4-四(三甲基硅基)四氮烯的反应机理,为氮烯的该类反应提供借鉴。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:叠氮化钠、无水硫酸钠、无水氯化钙、金属

收稿日期:2017-12-13;修回日期:2018-02-13

网络出版日期:2018-05-18

基金项目:国家自然科学基金资助(21502148)

作者简介:丁可伟(1984-),男,副研究员,主要从事多氮含能材料合成研究。e-mail:dkw204@163.com

通信联系人:葛忠学(1966-),男,研究员,主要从事含能材料合成研究。e-mail:gzx204@sina.com

引用本文:丁可伟,李陶琦,肖啸,等.四(三甲基硅基)四氮烯的合成及机理[J].含能材料,2018,26(8):659-663.

DING Ke-wei, LI Tao-qi, XIAO Xiao, et al. Synthesis and Reaction Mechanism of Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazene[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2018, 26(8): 659-663.

钠,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;乙醇、正戊烷、无水乙醚,分析纯,天津化学试剂三厂;对甲苯磺酰氯、无水硫酸钠、 ^{15}N 标记叠氮化钠、正丁基锂,分析纯,美国百灵威科技有限公司;无水乙醚经无水氯化钙干燥过夜,加钠丝回流,惰性气体保护下蒸出待用;1,1,2-三(三甲基硅基)肼,按[19]文献自制。

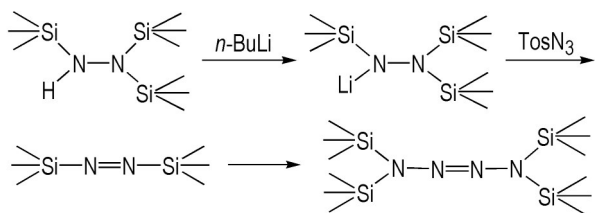
仪器:JA 5003B型分析天平,上海精密科学仪器有限公司;AV500型(500 MHz)超导核磁共振仪,瑞士Bruker公司;QP-2010 Plus型气质联用仪,日本岛津公司;5700 FT-IR型傅里叶变换红外光谱仪,美国热电尼高力公司;Cary 60型紫外-可见吸收光谱仪,美国Agilent公司;JH350显微热台熔点仪,上海佳航仪器仪表有限公司。

2.2 计算方法

所有计算均采用 Gaussian 09 程序^[20]完成。在 B3LYP / 6-31G(d)水平上得到反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型,通过在 B3LYP / 6-31G(d)水平上进行的振动频率分析表明,中间体的振动频率都是正值,过渡态只有一个虚频。

2.3 合成路线

以三(三甲基硅基)肼为起始原料,合成三(三甲基硅基)肼锂,然后通过和对甲苯磺酰叠氮反应,合成了高活性的1,2-二(三甲基硅基)二氮烯,进一步利用溶剂热反应,合成了1,1,4,4-四(三甲基硅基)四氮烯。合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route for 1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetrazene

2.4 实验过程

2.4.1 1,1,2-三(三甲基硅基)肼锂的合成

氩气保护下,将1,1,2-三(三甲基硅基)肼(24.8 g, 100 mmol)加入250 mL圆底烧瓶中,冰浴冷却,搅拌下滴加 $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的正丁基锂戊烷溶液(85 mL, 110 mmol),反应1 h,然后冷却至 -40°C ,在氩气手套箱中快速趁冷过滤,得白色固体23.4 g,收率92%,于无水无氧条件下保存。 ^1H NMR (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_5\text{OC}_2\text{D}_5$) δ : 0.07 (s, 27H, CH_3)。

2.4.2 对甲苯磺酰叠氮的合成

将叠氮化钠(15.6 g, 240 mmol)溶于50 mL去离子水和50 mL乙醇的混合溶剂中,室温搅拌,缓慢滴加对甲苯磺酰氯(38.1 g, 200 mmol)的饱和乙醇溶液,加毕,继续反应1 h,减压蒸馏除去乙醇。将残余物用去离子水洗涤3次,收集有机相,用无水硫酸钠干燥过夜,抽滤得无色液体36.6 g,收率93%。FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 2121 (N \equiv N), 1595 (C=C), 1366 (S=O), 1161 (S=O), 1084 (C-H), 812 (C-H), 743 (C-H), 656, 587, 537; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.75 (d, 2H, CH), 7.35 (d, 2H, CH), 2.34 (s, 3H, CH_3); Anal. calcd for $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}_3$: C 42.64, H 3.55, N 21.32; Found: C 42.86, H 3.61, N 21.26。

^{15}N 标记的对甲苯磺酰叠氮以 ^{15}N 标记的叠氮化钠为原料,合成方法同上。

2.4.3 1,2-二(三甲基硅基)二氮烯的合成

氩气保护下,将1,1,2-三(三甲基硅基)肼锂(25.4 g, 100 mmol)和200 mL无水乙醚加入500 mL三口烧瓶中,搅拌,冷却至 -78°C ,缓慢滴加 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对甲苯磺酰叠氮无水乙醚溶液(67 mL, 100.5 mmol),滴加完毕后继续反应2 h,得深绿色溶液。升温至 -50°C ,接液氮冷阱,减压,除去乙醚,然后快速升温至 -5°C ,用另一干冰冷阱减压冷凝,得淡蓝色固体,充氩气,缓慢升温得淡蓝色液体10.1 g,收率58%,于 -40°C 下且无水无氧环境保存。 ^1H NMR (500 MHz, CD_3Cl) δ : 0.16 (s, 18H, CH_3); UV-Vis (λ_{max} , ether): 786 nm。

2.4.4 1,2-二(三甲基硅基)二氮烯合成过程中气体产物分析

向上述1,2-二(三甲基硅基)二氮烯合成装置接气体收集袋,用氩气抽换气三次。氩气保护下,将1,1,2-三(三甲基硅基)肼锂(25.4 g, 100 mmol)和200 mL无水乙醚加入500 mL三口烧瓶中,搅拌,冷却至 -78°C ,打开气体收集袋,缓慢滴加 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ^{15}N 标记对甲苯磺酰叠氮的无水乙醚溶液(67 mL, 100.5 mmol),滴加完毕后继续反应2 h。将气体收集袋密封,用GC-MS进行表征。

2.4.5 1,1,4,4-四(三甲基硅基)四氮烯的合成

氩气保护下,将1,2-二(三甲基硅基)二氮烯(10.1 g, 58 mmol)和60 mL无水无氧苯快速加入干燥的100 mL Pyrex管中,密封,放入 150°C 的油浴中反应1 h,用微型精馏装置减压精馏,收集 $72\sim 75^\circ\text{C}$

馏分,将所得混合物用无水正戊烷在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 重结晶,获得白色粘稠固体 0.94 g ,收率 9.4% ,熔点 $37\sim 38\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): $2960(\text{C}-\text{H})$, $2919(\text{C}-\text{H})$, $2854(\text{C}-\text{H})$, $1253(\text{N}=\text{N})$, 1075 , $929(\text{Si}-\text{N})$, $840(\text{N}-\text{N})$, $753(\text{C}-\text{H})$, 438 ; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6) δ : 0.06 (s, 36H , CH_3); Anal. calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_4$: C 41.35 , H 10.33 , N 16.08 ; Found: C 41.77 , H 11.02 , N 15.95 。

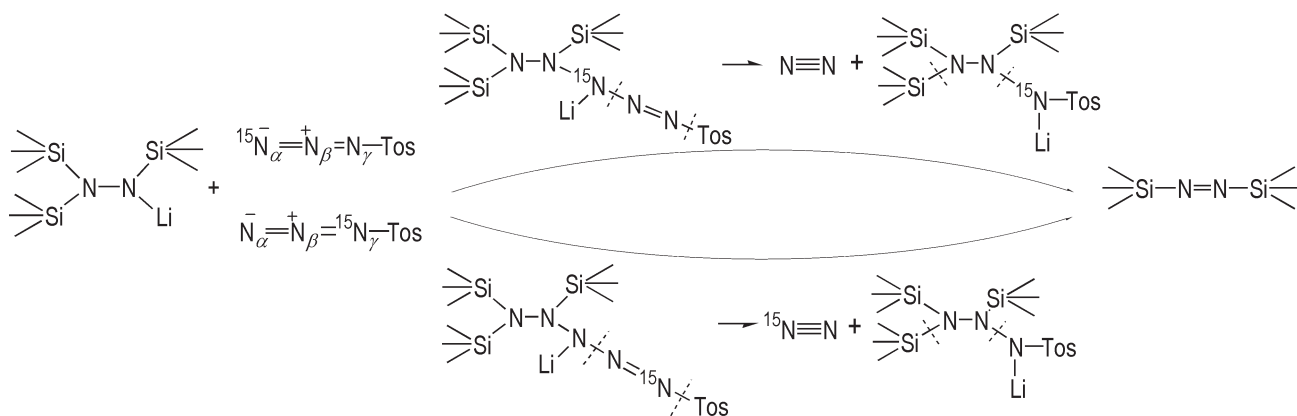
3 结果与讨论

3.1 硅基取代二氮烯的合成

氨基的氧化偶联是合成偶氮键的常用方法,但硅胺类化合物很少有类似反应的报道。本研究以三苯基

硅胺、三异丙基硅胺为底物,通过氧化汞、对苯醌、二氯异氰尿酸钠等进行氧化,都未得到上述硅胺化合物的氧化偶联产物。

以三(三甲基硅基)胍锂为底物,按照文献[21],通过和对甲苯磺酰叠氮反应,合成了1,2-二(三甲基硅基)二氮烯(Scheme 1)。对甲苯磺酰叠氮较温和的氧化剂,它易与三(三甲基硅基)胍锂上的锂氮反应,氧化 $\text{N}-\text{N}$ 单键生成 $\text{N}=\text{N}$ 双键,并使反应停留在 $\text{N}=\text{N}$ 双键的阶段,而不直接氧化成 $\text{N}\equiv\text{N}$ 叁键(即氮气)。该反应是一个强放热、快速释放气体的过程,检测反应历程比较困难。Wiberg N等[22]认为,该反应可能经历了一个长链 N_5 的过程,如Scheme 2所示,长链 N_5 先分解放出氮气,然后进一步消去三甲基硅基-对甲苯磺酰氨基锂形成氮氮双键,生成1,2-二(三甲基硅基)二氮烯。



Scheme 2 Reaction path for preparation of bis(trimethylsilyl)diimine^[22]

为分析该历程,以 ^{15}N 标记的叠氮化钠(叠氮基的一个末端 N 被标记)为原料,合成了 ^{15}N 标记的对甲苯磺酰叠氮,然后和三(三甲基硅基)胍锂反应,收集反应过程中放出的气体,并通过GC-MS进行表征。 ^{15}N 标记的对甲苯磺酰叠氮($\text{N}_\alpha\text{N}_\beta\text{N}_\gamma\text{-Tos}$)中 ^{15}N 标记位点可能为 N_α 或 N_γ ,且含量相同,两种情况下分别形成长链 N_5 结构,如Scheme 2所示,分别分解放出等量的 $\text{N}\equiv\text{N}$ (m/z 28)和 $^{15}\text{N}\equiv\text{N}$ (m/z 29)。实验中获得典型质谱图如图1所示,除了大量的氩气外(m/z 40),发现了分子量为28和29的氮气,且二者的丰度比基本为1:1,与文献[22]所述机理推测的结果相一致。

1,2-二(三甲基硅基)二氮烯对空气、水极其敏感,而且自身稳定性差^[22],因此整个实验过程必须严格控制无水无氧,且始终保持在较低温度下。产物的这些特性决定了难以使用常规的分离提纯方法,利用二氮烯和系列副产物沸点的差异,在高真空条件下对

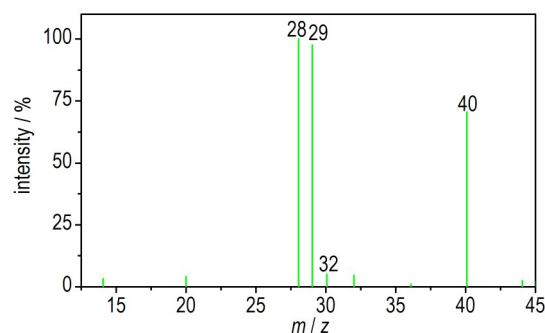


Fig. 1 1,2-二(三甲基硅基)二氮烯合成反应气体产物质谱图

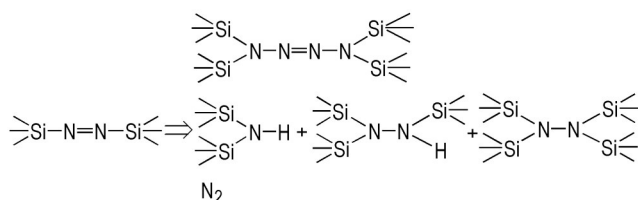
Fig. 1 MS spectrum of gas products in preparation of 1,2-bis(trimethylsilyl)diimine

二氮烯进行低温冷凝,实现了其纯化。

3.2 硅基取代四氮烯的合成

1,2-二(三甲基硅基)二氮烯在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 就会分解放出氮气,将其溶液在氩气保护下室温放置,待彻底分解后进行GC-MS表征,发现其中含有四(三甲基硅基)胍、

三(三甲基硅基)肼和二(三甲基硅基)胺等产物,如 Scheme 3 所示,在此条件下基本难以发现二聚产物。



Scheme 3 Pyrolysis products of bis(trimethylsilyl) diimine at different temperatures

将 1,2-二(三甲基硅基)二氮烯在氩气保护下密封于 Pyrex 管中,迅速置于 150 °C 的油浴中反应,反应产物中除了大量上述化合物外,还有少量 1,1,4,4-四(三甲基硅基)四氮烯生成,收率约 9.4%。虽然 1,1,4,4-四(三甲基硅基)四氮烯收率仍然较低,但上述实验证明高温条件有利于 1,2-二(三甲基硅基)二氮烯转化为 1,1,4,4-四(三甲基硅基)四氮烯。

3.3 硅基取代四氮烯反应机理的理论研究

由 B3LYP/6-31G(d) 方法优化的 1,2-二(三甲基硅基)二氮烯和四(三甲基硅基)四氮烯的结构如图 2 所示。1,2-二(三甲基硅基)二氮烯分子中的 Si—N=N—Si 四个原子处于同一平面, N=N 双键键长为 1.260 Å, N—Si 单键键长为 1.827 Å, Si—C 单键键长为 1.888 Å, Si—N=N 键角为 116.1°。1,1,4,4-四(三甲基硅基)四氮烯的二面角 $\angle N(1)N(2)N(3)N(4)$ 为 -175.0° , 四个氮原子为处于近平面状态的链式结构; 二面角 $\angle Si(1)N(1)N(2)N(3)$ 为 18.1° , 二面角 $\angle N(2)N(3)N(4)Si(4)$ 为 -163.7° , 因此 Si(1)N(1)N(2)N(3)N(4)Si(4) 为处于非平面状态的链式结构; N(2)=N(3) 双键键长为 1.254 Å, N(1)—N(2) 和 N(3)—N(4) 两个单键键长分别为 1.398 Å 和 1.397 Å。

W. R. Mcbride 等^[23]报道 1,1-二烷基二氮烯能二聚形成四烷基四氮烯。1,2-二(三甲基硅基)二氮烯

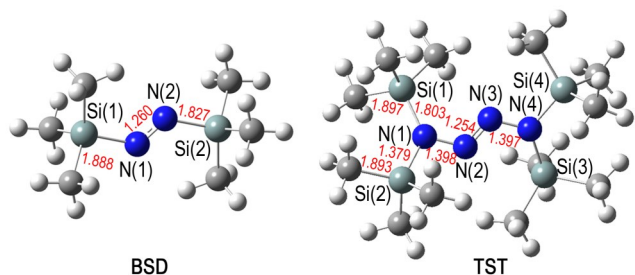
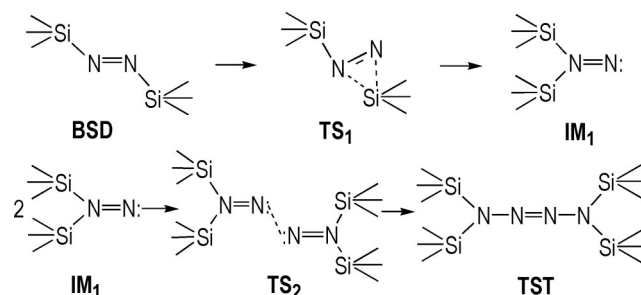


图 2 1,2-二(三甲基硅基)二氮烯和 1,1,4,4-四(三甲基硅基)四氮烯的优化结构

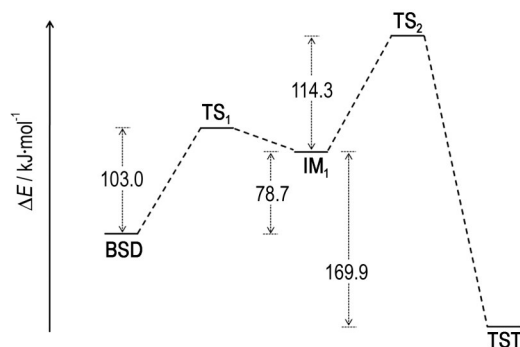
Fig.2 Optimized structures of 1,2-bis(trimethylsilyl)diimine (BSD) and 1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetrazene (TST)

(BSD)热解为 1,1,4,4-四(三甲基硅基)四氮烯(TST)的反应也可能经历了 1,1-二硅基二氮烯的过程,如 Scheme 4 所示: 1,2-二(三甲基硅基)二氮烯分子中一个三甲基硅基向另一端 N 原子靠近,经过渡态 TS_1 形成了 1,1-二(三甲基硅基)二氮烯中间体 IM_1 ; 两个中间体 IM_1 相互作用,成键,经过渡态 TS_2 形成了 1,1,4,4-四(三甲基硅基)四氮烯。



Scheme 4 Reaction path for preparation of 1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetrazene

对上述过程中各中间体、过渡态的能量进行了计算,如 Scheme 5 所示,结果表明: BSD 需要克服 $103.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的活化能才能形成过渡态 TS_1 , BSD 转化为中间体 IM_1 需要从外界吸热 $78.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 中间体 IM_1 进一步越过 $114.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的活化能生成 TST, 同时向外释放 $169.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的内能。总体来讲, 1,2-二(三甲基硅基)二氮烯反应生成 1,1,4,4-四(三甲基硅基)四氮烯需要高达 $193.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的活化能, 而反应完成后释放 $91.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的热量。因此, 该反应整体上为放热过程, 但需要高温活化以便越过高能过渡态, 这和 3.2 节中高温条件有利于该反应发生的实验结果一致。



Scheme 5 Potential energy profiles at the B3LYP/6-31G(d) level (unit: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

4 结论

(1) 三(三甲基硅基)肼锂与对甲苯磺酰叠氮反应, 合成了 1,2-二(三甲基硅基)二氮烯; 研究了

1,2-二(三甲基硅基)二氮烯在不同温度下的热解反应,发现高温条件有利于其生成1,1,4,4-四(三甲基硅基)四氮烯,溶剂热反应中1,1,4,4-四(三甲基硅基)四氮烯的收率约为9.4%。

(2)用量子化学计算方法研究了该反应的机理,发现1,2-二(三甲基硅基)二氮烯先异构化为1,1-二(三甲基硅基)二氮烯中间体,两个中间体相互作用形成1,1,4,4-四(三甲基硅基)四氮烯,两个过程分别需要103.0 kJ·mol⁻¹和114.3 kJ·mol⁻¹的活化能,该结果与实验现象一致。

参考文献:

- [1] Lauderdale W J, Stanton J F, Bartlett R J. Stability and energetics of metastable molecules: Tetraazatetrahedrane (N₄), hexaazabenzene (N₆), and octaazacubane (N₈) [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(3): 1173-1178.
- [2] Östmark H. High energy density materials (HEDM): Overview, theory and synthetic efforts at FOI [J]. *New Trends in Research of Energetic Materials Czech Republic*, 2006: 231-250.
- [3] Samartzis P C, Wodtke A M. All-nitrogen chemistry: How far are we from N₆₀? [J]. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2006, 25(4): 527-552.
- [4] Glukhovtsev M N, Jiao H, Schleyer P V R. Besides N₂, what is the most stable molecule composed only of nitrogen atoms? [J]. *Inorganic Chemistry*, 1996, 35(24): 7124-7133.
- [5] Christie K O, Wilson W W, Sheehy J A, et al. N₅⁺: A novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(13-14): 2004-2009.
- [6] Vij A, Wilson W W, Vij V, et al. Polynitrogen chemistry. Synthesis, characterization, and crystal structure of surprisingly stable fluoroantimonatesalts of N₅⁺ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(26): 6308-6313.
- [7] Vij A, Pavlovich J G, Wilson W W, et al. Experimental detection of the pentaazacyclopentadienide (pentazolite) anion, cyclo-N₅⁻ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(16): 3051-3054.
- [8] Bazanov B, Geiger U, Carmieli R, et al. Detection of cyclo-N₅⁻ in THF solution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(42): 13233-13235.
- [9] Zhang C, Sun C G, Hu B C, et al. Synthesis and characterization of the pentazolite anion cyclo-N₅⁻ in (N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl [J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374-376.
- [10] Xu Y G, Wang Q, Shen C, et al. A series of energetic metal pentazolite hydrates [J]. *Nature*, 2017, 549(7670): 78-81.
- [11] Neunhoeffer H, Clausen M, Vötter H-D, et al. 1,2,3-Triazine, III Synthese von N-aminopyrazolen und deren Oxidation zu 1,2,3-triazinen. Molekülstruktur des 1,2,3-triazins [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 1985, 1985(9): 1732-1751.
- [12] Ohsawa A, Arai H. Oxidation of 1-aminopyrazoles and synthesis of 1,2,3-triazines [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1985, 50(26): 5520-5523.
- [13] Li Y C, Qi C, Li S H, et al. 1,1'-Azobis-1,2,3-triazole: A high-nitrogen compound with stable N₈ structure and photochromism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(35): 12172-12173.
- [14] Klapötke T M, Pierrey D G. 1,1'-Azobis(tetrazole): A highly energetic nitrogen-rich compound with a N₁₀ chain [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(7): 2732-2734.
- [15] Bubnov P F. Primary Explosives and Initiation Devices [M]. Part 1. Moscow: Drofa Press, 1940: 311-314.
- [16] Khamelnitskij L I. Handbook of Explosive Materials [M]. Part 2. Moscow: Drofa Press, 1961: 89-90.
- [17] Tang Y X, Yang H W, Wu B, et al. Synthesis and characterization of a stable catenated N₁₁ energetic salt [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(18): 4875-4877.
- [18] Wiberg N, Uhlenbrock W. 1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1970, 9(1): 70-71.
- [19] 丁可伟,李陶琦,肖啸,等.三甲基硅基肼的合成研究 [J]. 含能材料, 2017, 25(6): 498-502.
- [20] DING Ke-wei, LI Tao-qi, XIAO Xiao, et al. Synthesis studies of trimethylsilylhydrazine [J]. *Chinese Journal of energetic materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(6): 498-502.
- [21] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 [CP], Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [22] Wiberg N, Joo W-Ch, Uhlenbrock W. Bis(trimethylsilyl) diimine and tetrakis(trimethylsilyl) hydrazine [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1968, 7(8): 640-640.
- [23] Wiberg N. Bis(trimethylsilyl) diimine: preparation, structure, and reactivity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1971, 10(6): 374-387.
- [24] McBride W R, Bens E M. Alkylhydrazines. III. Dimerization of certain substituted 1,1-dialkyldiazenes to tetraalkyltetrazenes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1959, 81(21): 5546-5550.

Synthesis and Reaction Mechanism of Tetrakis(trimethylsilyl) tetrazene

DING Ke-wei^{1,2}, LI Tao-qi¹, XIAO Xiao¹, BU Jian-hua¹, TONG Min-chao¹, GE Zhong-xue^{1,2}

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

Abstract: A highly active 1,2-bis(trimethylsilyl) diimine (BSD) was synthesized using lithium tris(trimethylsilyl)hydrazine and p-toluenesulfonylazide as starting materials. 1,1,4,4-Tetra(trimethylsilyl) tetrazene (TST) was then synthesized further via dimerization reaction of 1,2-bis(trimethylsilyl) diimine. The total yield was about 5.0%. The structures of BSD and TST were characterized by means of NMR, FT-IR, UV-Vis absorption spectra and element analyses. The mechanism of the dimerization reaction was then studied by quantum chemical calculation method. Results show that BSD firstly is isomerized to 1,1-bis(trimethylsilyl) diimine intermediate, and then two 1,1-bis(trimethylsilyl) diimine intermediates interact to form TST. Two processes require up to 103.0 kJ·mol⁻¹ and 114.3 kJ·mol⁻¹ activation energies, respectively. The theoretical results are consistent with the experimental phenomenon that high temperature condition is favorable for the conversion of BSD to TST.

Key words: bis(trimethylsilyl) diimine (BSD); tetra(trimethylsilyl) tetrazene (TST); synthesis; quantum chemical calculation; reaction mechanism

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2017384