钛、锆、铪的双(乙基环戊二烯基)二氯化物的晶体结构和分子结构

董贻诚　吴　伸　张荣光*
(中国科学院生物物理研究所，北京)
陈　寿　山
(南开大学元素有机化学研究所，天津)

钛、锆、铪的双(环戊二烯基)和双(烷基环戊二烯基)二氯化物的晶体结构和分子结构已有不少报道. Tkachev[1] 和 Prout 等[2,3]测定了钛和锆的双(环戊二烯基)二氯化物，Petersen[4] 和 Cesarotti[5] 等测定了 $(\eta^5\text{-}CH_3C_5H_4)_2TiCl_2$、$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_{10}H_{19}C_5H_4)TiCl_2$ 等的分子结构；Davis 等[6—8]研究了 $(CH_2)_3(C_5H_4)_2MCl_2$ (M = Ti、Zr、Hf) 的分子结构. 本文用X射线衍射方法测定了双(乙基环戊二烯基)二氯化钛、锆、铪三个晶体结构，并探讨了金属原子和环戊二烯基上的乙基取代基对分子结构的影响.

实　验

0.4 克钛、锆或铪的双(乙基环戊二烯基)二氯化物分别溶于 15 毫升 1:3 的二氯甲烷和庚烷混合溶剂中，在室温静置、蒸发溶剂 36—48 小时，可得到深红色或无色透明的棱柱状晶体. 用其单晶在 PW-1100 型四圆衍射仪上确定了它们同属单斜晶系并收集了一个独立区的三维衍射强度数据**. 其结晶学参数和数据收集条件列于表 1.

表 1　结晶学参数和数据收集条件

分子式	$(\eta^5\text{-}C_2H_5C_5H_4)_2TiCl_2$	$(\eta^5\text{-}C_2H_5C_5H_4)_2ZrCl_2$	$(\eta^5\text{-}C_2H_5C_5H_4)_2HfCl_2$
分子量	305.08	348.40	435.58
密度 (g/cm^3)	—	1.674	—
晶系	单斜	单斜	单斜
消光条件	$hkl: h+k=2n+1$	$hkl: h+k=2n+1$	$hkl: h+K=2n+1$
	$hol: L=2n+1$	$hol: L=2n+1$	$hol: L=2n+1$
	$h=2n+1$	$h=2n+1$	$h=2n+1$
	$oko: K=2n+1$	$oko: k=2n+1$	$oko: k=2n+1$
空间群	C2/c	C2/c	C2/c
单胞中分子数	4	4	4
a (Å)	14.199	14.501	14.456
b (Å)	6.706	6.795	6.802
c (Å)	14.387	14.620	14.573
β (度)	100.14	99.74	99.82

本文 1981 年 7 月 1 日收到.
* 中国科学院上海生物化学研究所.
** 伍伯牧、窦士琦同志帮助收集的三维衍射强度数据.

续 表 1

晶胞体积(Å)³	1348.5	1419.8	1412.0
辐射	CuK_α	CuK_α	CuK_α
θ 范围(度)	3—68	3—68	3—68
扫描宽度(度)	1.04	1.05	1.00
扫描速度(度/秒)	0.05	0.06	0.05
反射总数	1277	1340	1330
可观测点数	1264($I>3\delta(I)$)	1309($I>3\delta(I)$)	1325($I>3\delta(I)$)
LP	校	校	校
A	校	未校	校

表 2 全部非氢原子的位置和热参数

原子	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{13}
a. $(\eta^5\text{-}C_5H_5C_5H_4)_2TiCl_2$									
Ti	0.0000	0.2261 (3)	0.2500	0.0024(1)	0.0130(3)	0.0036(1)	0.0000	0.0000	0.0019(1)
Cl	0.0946(1)	−0.0164 (2)	0.1896(2)	0.0037(1)	0.0198(4)	0.0052(1)	0.0052(3)	−0.0018(2)	0.0029(1)
C_1	0.1566(4)	0.3264(11)	0.3317(5)	0.0036(3)	0.0311(19)	0.0052(3)	−0.0106(12)	−0.0009(14)	0.0007(5)
C_2	0.0945(6)	0.4947(11)	0.3175(5)	0.0081(5)	0.0239(18)	0.0064(4)	−0.0135(17)	−0.0013(15)	−0.0032(7)
C_3	0.0204(5)	0.4647(11)	0.3714(5)	0.0056(4)	0.0274(21)	0.0061(4)	0.0034(15)	−0.0102(16)	−0.0001(7)
C_4	0.0353(4)	0.2806(11)	0.4815(5)	0.0039(3)	0.0265(18)	0.0046(4)	−0.0006(12)	−0.0043(13)	0.0018(5)
C_5	0.1193(4)	0.1908(10)	0.3940(4)	0.0049(3)	0.0230(17)	0.0041(3)	−0.0000(12)	−0.0003(12)	−0.0012(5)
C_6	0.1599(5)	−0.0027(12)	0.4326(6)	0.0065(4)	0.0289(21)	0.0068(5)	0.0085(17)	0.0044(17)	0.0026(8)
C_7	0.2625(5)	−0.0401(15)	0.4123(6)	0.0052(4)	0.0504(32)	0.0089(6)	0.0159(19)	−0.0014(23)	0.0019(8)
b. $(\eta^5\text{-}C_5H_5C_5H_4)_2ZrCl_2$									
Zr	0.0000	0.2135(1)	0.2500	0.0032(1)	0.0087(2)	0.0029(1)	0.0000	0.0000	0.0013(1)
Cl	0.0965(2)	−0.0294(4)	0.1857(2)	0.0052(2)	0.0162(6)	0.0044(1)	0.0050(5)	−0.0030(4)	0.0027(2)
C_1	0.1580(8)	0.3248(18)	0.3346(8)	0.0051(6)	0.0263(32)	0.0046(6)	−0.0056(23)	−0.0018(23)	0.0014(10)
C_2	0.0992(9)	0.4904(16)	0.3212(8)	0.0074(7)	0.0163(23)	0.0058(7)	−0.0095(23)	−0.0042(21)	−0.0002(12)
C_3	0.0256(9)	0.4604(16)	0.3756(8)	0.0076(8)	0.0186(26)	0.0055(6)	0.0044(22)	−0.0126(22)	−0.0023(11)
C_4	0.0432(8)	0.2864(17)	0.4216(7)	0.0071(7)	0.0237(28)	0.0027(5)	−0.0077(23)	−0.0040(19)	0.0010(9)
C_5	0.1285(7)	0.1984(12)	0.3960(7)	0.0043(5)	0.0088(17)	0.0044(5)	0.0013(16)	−0.0012(17)	−0.0005(8)
C_6	0.1627(9)	−0.0004(19)	0.4335(8)	0.0073(7)	0.0256(30)	0.0046(6)	0.0050(26)	0.0062(23)	−0.0002(11)
C_7	0.2607(9)	−0.0356(21)	0.4097(9)	0.0064(7)	0.0316(38)	0.0071(8)	0.0138(28)	0.0015(29)	0.0011(12)
c. $(\eta^5\text{-}C_5H_5C_5H_4)_2HfCl_2$									
Hf	0.0000	0.2145(1)	0.2500	0.0020(0)	0.0113(2)	0.0023(1)	0.0000	0.0000	−0.0005(1)
Cl	0.0953(2)	−0.0276(4)	0.1867(2)	0.0026(1)	0.0155(6)	0.0028(2)	0.0058(5)	−0.0027(5)	0.0004(2)
C_1	0.1550(7)	0.3260(19)	0.3343(8)	0.0012(5)	0.0256(34)	0.0021(5)	−0.0078(21)	−0.0054(22)	−0.0056(8)
C_2	0.0956(10)	0.4895(21)	0.3213(10)	0.0057(8)	0.0141(30)	0.0048(9)	−0.0092(28)	−0.0004(26)	−0.0072(14)
C_3	0.0241(9)	0.4627(21)	0.3753(9)	0.0039(7)	0.0191(34)	0.0036(9)	0.0029(24)	−0.0090(25)	−0.0011(11)
C_4	0.0425(9)	0.2830(23)	0.4216(8)	0.0035(6)	0.0287(40)	0.0014(5)	0.0003(26)	−0.0068(24)	−0.0017(9)
C_5	0.1245(8)	0.1893(20)	0.3950(9)	0.0026(6)	0.0203(32)	0.0029(6)	0.0030(22)	−0.0020(24)	−0.0049(10)
C_6	0.1656(10)	−0.0002(23)	0.4332(10)	0.0046(7)	0.0197(33)	0.0038(7)	0.0023(27)	0.0013(26)	−0.0007(12)
C_7	0.2639(10)	−0.0374(29)	0.4097(11)	0.0039(8)	0.0374(56)	0.0052(9)	0.0106(34)	−0.0024(37)	−0.0013(14)

结构测定与修正

根据消光规律，可能的空间群为 Cc 或 C 2/*c*．由于晶胞中只有四个分子，若空间群为 C2/c，分子本身一定要有 2 重轴的对称性，金属原子 M(Ti、Zr、Hf) 必定坐落在 2 重轴上；若空间群为 Cc，则金属原子坐落在一般位置．我们分别按这两个空间群分析 Patterson 图，首先从重原子的哈克峰出发，结果都能很好地解释重原子的哈克峰，且得出一致的重原子坐标．进一步考察次重原子氯的 M—Cl 非哈克峰：按照空间群 Cc 则应有 4 个独立的 M—Cl 非哈克峰，按照空间群 C2/c 则应有 2 个独立的 M—Cl 非哈克峰，而 Patterson 图上只有 2 个次重峰．因此，确定空间群为 C 2/*c* 并得到了氯的原子位置．根据 M、Cl 的位置，按C 2/*c* 空间群计算了电子密度图，得到了全部非氢原子坐标，用全矩阵最小二乘法对结构进行了修正．对双(乙基环戊二烯基）二氯化钛晶体的 1264 个可观测点，偏离因子 $R = 0.1078$；对双（乙基环戊二烯基）二氯化锆晶体的 1309 个可观测点，偏离因子 $R = 0.1078$；对双(乙基环戊二烯基)二氯化铪晶体的 1325 个可观观点，偏离因子 $R = 0.0742$．三个化合物的非氢原子坐标和热参数数据列于表 2．据修正后的非氢原子坐标计算了分子中的键长、键角，环戊二烯基平面的平面方程和两个环戊二烯基平面间的夹角．其键长、键角及二面角数据列于表 3，平面方程、原子偏离平

表 3 $(\eta^5\text{-}C_2H_3C_3H_4)_2MCl_2$ 的结构参数

键长 (Å)				键角 (度)			
M[a]	Ti	Zr	Hf	M	Ti	Zr	Hf
M—Cl	2.370(2)	2.456(3)	2.433(3)	$EtCP_1$—M—$EtCP_2$	122.5	119.8	121.7
M—$EtCP_\perp$[b]	2.06	2.21	2.17	Cl_1—M—Cl_2	93.2	95.3	94.5
M—C_1	2.419(6)	2.519(11)	2.473(10)	C_1—C_2—C_3	107.5(3)	107.4(5)	108.2(11)
M—C_2	2.351(8)	2.485(11)	2.444(14)	C_2—C_3—C_4	108.5(4)	107.2(10)	106.4(11)
M—C_3	2.348(7)	2.466(10)	2.465(13)	C_3—C_4—C_5	108.1(3)	108.3(5)	110.1(10)
M—C_4	2.415(6)	2.525(9)	2.510(10)	C_4—C_5—C_1	107.3(3)	106.4(5)	103.5(11)
M—C_5	2.444(5)	2.574(9)	2.523(11)	C_5—C_1—C_2	107.4(3)	109.5(5)	110.5(5)
C_1—C_2	1.424(10)	1.404(17)	1.396(19)	C_1—C_5—C_6	128.3(3)	132.6(6)	131.2(11)
C_2—C_3	1.428(10)	1.448(16)	1.419(18)	C_4—C_5—C_6	123.6(3)	120.2(5)	124.4(11)
C_3—C_4	1.406(10)	1.362(15)	1.399(20)	C_5—C_6—C_7	112.4(4)	108.2(6)	112.3(11)
C_4—C_5	1.435(8)	1.481(15)	1.459(18)				
C_5—C_1	1.442(9)	1.365(14)	1.408(17)				
C_5—C_6	1.487(11)	1.508(15)	1.485(20)				
C_6—C_7	1.556(10)	1.541(18)	1.543(20)				

a) M 代表金属原子 (Ti, Zr, Hf)；
b) EtCP 代表乙基环戊二烯基，CP 代表环戊二烯基．

面距离数据列于表 4.

表 4　环戊二烯基的平面方程和原子偏离平面的距离

a. $(\eta^5\text{-}C_5H_5C_5H_4)_2TiCl_2$		b. $(\eta^5\text{-}C_5H_5C_5H_4)_2ZrCl_2$		c. $(\eta^5\text{-}C_5H_5C_5H_4)_2HfCl_2$	
$6.04058x + 3.02578y + 10.01960z - 5.2515 = 0$		$6.31189x + 3.18401y + 9.92731z - 5.3671 = 0$		$6.44448x + 3.09089y + 9.88643z - 5.3047 = 0$	
原子	偏离平面距离(Å)	原子	偏离平面距离(Å)	原子	偏离平面距离(Å)
C_1	0.0050	C_1	−0.0140	C_1	0.0071
C_2	−0.0026	C_2	0.0151	C_2	0.0009
C_3	−0.0009	C_3	−0.0109	C_3	−0.0089
C_4	0.0040	C_4	0.0028	C_4	0.0130
C_5	−0.0055	C_5	0.0069	C_5	0.0121

结构描述与讨论

在双(乙基环戊二烯基)二氯化钛、锆、铪分子中，M(Ti、Zr、Hf)—Cl 键长分别为：2.370(2)Å、2.456(3)Å和 2.433(3)Å；M—$EtCP_\perp$ 距离分别为：2.06Å、2.21Å和 2.17Å；Cl_1—M—Cl_2 键角分别为：93.2°、95.3° 和 94.5°；角 $EtCP_1$—M—$EtCP_2$ 分别为：122.5°，119.8° 和 121.7°. 两个乙基环戊二烯基，两个氯配位于金属原子*M*的周围，形成了一个变了形的四面体. 其分子结构见图 1.

在双(乙基环戊二烯基)二氯化钛、锆、铪的分子中，C_6 与环戊二烯基在同一平面上，它与环戊二烯基形成了超共轭 π 键，使 C_5—C_6 之键长(1.487(11)Å，1.508(15)Å，1.485(20)Å)均较正常的C—C单键(1.54Å)明显地缩短.

在双(乙基环戊二烯基)二氯化钛、锆、铪分子中，钛、锆和铪均为 d° 电子构型，它们的Cl_1—M—Cl_2 键角在 93°—95° 之间，符合 Prout 指出的 d° 电子构型的 X_1—M—X_2 角(X=卤素)在 94°—97° 之范围[2].

表 3 中的钛、锆、铪顺序是按原子序数排列的. 由于镧系收缩，铪的原子半径小于锆，故按原子半径大小的顺序可变成 Ti、Hf、Zr. 随着金属原子半径(1.448Å，1.564Å，1.590Å)的增大，M—Cl 键长依次增大，Cl_1—M—Cl_2 键角也依次增大. 但是，我们还注意到：随着原子半径的增大，M—$EtCP_\perp$ 距离依次增大，使两个 EtCP 之间的斥力相应减小，从而使角 $EtCP_1$—M—$EtCP_2$ 依次变小.

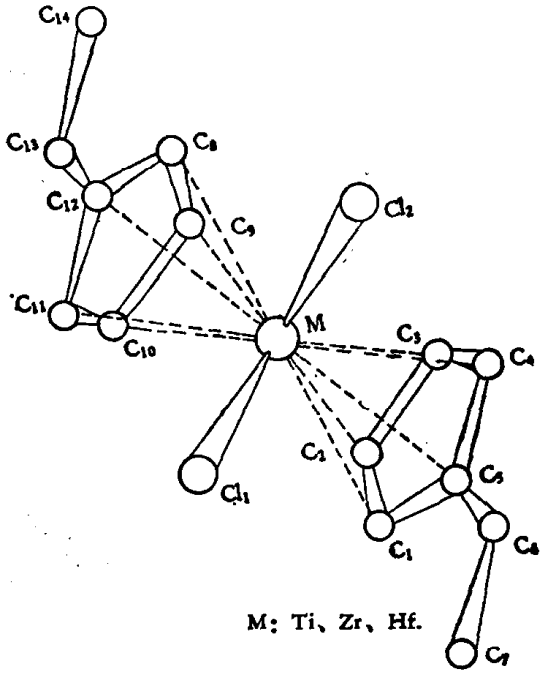

图 1　双(乙基环戊二烯基)二氯化钛(锆、铪)分子结构

在双(环戊二烯基)二氯化钛、锆、铪的环戊二烯基上引入不同的取代基的结构数据列于表 5. 我们仅比较一下 $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$、$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2$ 的环戊二烯基上引入取代基后 M—Cl 键长和 Cl_1—M—Cl_2 键角发生的变化，以说明环戊二烯基上取代基对分子结构的影响：在双(环

表 5　环戊二烯基上有不同取代基的钛、锆、铪双(环戊二烯基)二氯化物的结构数据

化　合　物	空间群	M—Cl (Å)	M—CP (Å)	Cl_1—M—Cl_2 (度)	CP_1—M—CP_2 (度)	CPC[a]—RC[b] (Å)	文献
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$	$p\bar{1}$	2.36		95.2	129		[1]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2$	$p\bar{1}$	2.441(5)	2.19	97.1(2)	126.6		[2]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2ZrCl_2$	电子衍射	2.309(5)	2.21	104(2)	134(5)		[3]
$(\eta^5\text{-}CH_3C_5H_4)_2TiCl_2$	pnma	2.361	2.067	93.15(8)	130.2	1.487(10)	[4]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5C_5H_4)_2TiCl_2$	C2/c	2.370(2)	2.06	93.2	122.5	1.487(11)	本文
$(\eta^5\text{-}C_5H_5C_5H_4)_2ZrCl_2$	C2/c	2.456(3)	2.21	95.3	119.8	1.508(15)	本文
$(\eta^5\text{-}C_5H_5C_5H_4)_2HfCl_2$	C2/c	2.433(3)	2.17	94.5	121.7	1.485(20)	本文
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_{10}H_{19}C_5H_4)TiCl_2$	$p_{2_12_12_1}$	2.368	2.064	94.8(1)	132.9(1)	1.506(5)	[5]
$(CH_2)_3(C_5H_4)_2TiCl_2$	$p2_1/n$	2.368(2)	2.061	93.69(5)	132.6	1.494(4)	[6]
$(CH_2)_3(C_5H_4)_2ZrCl_2$	pbca	2.441(10)	2.193	96.92(7)	129.5	1.497(10) 1.509(9)	[7]
$(CH_2)_3(C_5H_4)_2HfCl_2$	pbca	2.423(6)	2.176	95.87(8)	129.5	1.532(13) 1.514(1[illegible])	[8]

a) CPC 代表环戊二烯基上之碳原子；　b) RC 代表取代基与 CP 相连之碳.

戊二烯基)二氯化钛[1]、锆[2]中，M(Ti、Zr)—Cl 键长分别为 2.36 Å 和 2.441 Å，Cl_1—M—Cl_2 键角分别为 95.2° 和 97.1°. 而在双(乙基环戊二烯基)二氯化钛、锆中，由于引入了乙基，使 M(Ti, Zr)—Cl 键长分别为 2.370(2) Å 和 2.456(3) Å，略为增大；又使 Cl_1—M—Cl_2 键角分别减小到 93.2° 和 95.3°. 在 $(\eta^5\text{—}CH_3C_5H_4)_2TiCl_2$[2]，$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_{10}H_{19}C_5H_4)TiCl_2$[5]，$(CH_2)_3(C_5H_4)_2MCl_2$[6,7] (M — Ti, Zr) 分子中也有同样的规律，只不过是取代基和取代方式不同引起的变化亦不同.

参　考　文　献

[1] Tkachev, V. V. & Otovmyan, L. O., *J. Struct. Chem. (USSR)*, **13**(1972), 287.
[2] Prout, K. et al., *Acta Cryst.*, **B30**(1974), 2290.
[3] Ronova, I. A. et al., *J. Organometal Chem.*, **25**(1970), 149.
[4] Petersen, J. L. & Danl, L. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**(1975), 6422.
[5] Cesarotti, E. et al., *J. Organometal Chem.*, **162**(1978), 297.
[6] Davis, B. R. et al., J. *Organometal Chem.*, **30**(1971), 75.
[7] Saldarriaga-Molina, C. H. et al., *J. Organometal Chem.*, **80**(1974), 79.
[8] Saldarriaga-Molina, C. H. et al., *Inorg. Chem.*, **13**(1974), 2880.