双环戊二烯基钛衍生物的水相化学及双环戊二烯基二水杨酸钛的晶体结构

吕正荣* 高松奇 周耀坤 吴绍祖
(武汉大学化学系 武汉 430072) (武汉大学环境科学系 武汉) (兰州大学化学系 兰州)

摘 要 $(RCp)_2TiCl_2$ 的乙酰丙酮体系在水相中与硫氰酸钾、吡咯烷基二硫代氨基甲酸钠、取代苯甲酸钠等反应，合成得到相应的(单)双环戊二烯基(或甲基环戊二烯基)钛衍生物. 双环戊二烯基二水杨酸钛单晶的结构分析表明，水杨酸作为单齿配体通过羧基氧原子与钛键联.

关键词 环戊二烯基，钛化合物，水相化学，晶体结构

二氯二茂钛衍生物具有抗肿瘤活性[1]，并可用作聚合、有机反应催化剂等，但在水相中的化学性质报道很少. $(RCp)_2TiCl_2$(R=H,Me)-乙酰丙酮(Hacac)体系在水溶液中很稳定[2]，可以用来合成一些环戊二烯基ⅣB族金属衍生物. 本文研究其在水相中与硫氰酸钾、吡咯烷基二硫代氨基甲酸钠、邻位取代苯甲酸钠等的反应，由此合成了相应的环戊二烯基钛衍生物. 结果表明这一方法具有反应速度快、简便、成本低等特点.

1 实验部分

1.1 化合物的合成

将 2.5mmol 双(环戊二烯基)或双(甲基环戊二烯基)二氯化钛，稍过量的乙酰丙酮(3mmol)和 15mL 蒸馏水在室温下搅拌反应 4 小时，得一红色透明溶液，然后加入化学计量的取代苯甲酸钠(或硫氰酸钠，*N*,*N*-二烷基二硫代氨基甲酸钠)水溶液，立刻析出橙黄色或红色沉淀. 此沉淀用二氯甲烷溶解，除去水珠，无水氯化钙干燥，蒸去二氯甲烷得粗产品，再用二氯甲烷和石油醚(60～90℃)重结晶，即得橙黄色或红色晶体.

1.2 晶体分析

用石墨单色化 Enraf-Nonius CAD4 四圆衍射仪($MoK\alpha$). 在 $4°<2\theta<50°$ 内得到独立的衍射点 4085 个，其中可观察衍射点[$I>3\sigma(I)$]2150 个. 晶体衍射数据经 LP 吸收校正.

晶体结构用直接法(MULTAN-82)解得. 钛原子的位置在 *E* 图中找到，非氢原子是在差值付立叶合成中得到，用全矩阵最小二乘法修正全部非氢原子的各向异性热振动参数至权重的偏离因子 $R_w=0.039$，非权重的偏离因子 $R=0.042$. 所有计算均在 PDP 11/44 计算机上用 SDP 程序系统进行.

2 结果与讨论

2.1 水相合成反应

$(RCp)_2TiCl_2$(R=H,Me)-乙酰丙酮体系与硫氰酸钾，取代苯甲酸钠，*N*,*N*-二烷基二硫代氨基甲酸钠等在水相中反应过程可表示为：

1993-01-19 收稿，1993-06-15 修回

$$(RCp)_2TiCl_2+Hacac \xrightarrow{H_2O} [(RCp)_2Ti(acac)]^-$$

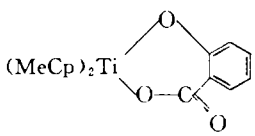
$$[(RCp)_2Ti(acac)]^- + 2NaX \longrightarrow (RCp)_2TiX_2 \quad X=SCN^-$$，取代的苯甲酸根

$$[(RCp)_2Ti(acac)]^- + 3NaS_2CNR'_2 \longrightarrow RCpTi(S_2CNR'_2)_3$$

与硫氰酸钠反应生成双环戊二烯基(或甲基环戊二烯基)二硫氰酸钛，产率＞80%. 如果体系中无乙酰丙酮，即 Cp_2TiCl_2 直接与 KSCN 在水相中反应，也生成 $Cp_2Ti(SCN)_2$，但产率为 50%，同时还有一些不溶于 CH_2Cl_2 的黄色水解产物生成. 而在 Cp_2TiCl_2-Hacac 体系中无水解产物生成.

同吡咯烷基二硫代氨基甲酸钠反应生成环戊二烯基(或甲基环戊二烯基)三(吡咯烷基二硫代氨基甲酸)钛. 与文献得到的离子型的 $[Cp_2Ti(acac)]^+S_2CNR'_2$[13] 不同，其原因尚不清楚. 我们还发现，反应物配比对反应产物无影响，即使反应物摩尔比为 1∶1，反应也只得到七配位三取代化合物 $CpTi(S_2CNR'_2)_3$，与有机相中的反应完全不同[14]. 这是因为二硫代氨基甲酸是配位能力很强的双齿配体，反应中可能生成 $(RCp)_2Ti(S_2CNR'_2)_2$，与中心金属配位的配体价电子数为 20，超过了 18 电子的稳定结构，使得一个环戊二烯容易被另一二硫代甲酸配体取代生成 18 电子的稳定结构.

与取代苯甲酸的反应，除 $(MeCp)_2TiCl_2$ 与水杨酸反应生成环状化合物



外，其余均生成双环戊二烯基(或甲基环戊二烯基)二苯甲酸钛. $(MeCp)_2TiCl_2$ 和 Cp_2TiCl_2 分别与含双功能团的水杨酸钠反应，得到两类不同的产物，这可能是 $(MeCp)_2TiCl_2$ 中甲基的位阻所造成，也可能是由于反应液的碱性较大而引起的. 文献报道，Cp_2TiCl_2 与水杨酸在两当量碱存在下的反应得到与 $(MeCp)_2TiCl_2$ 的反应结果相似的环状产物[15]. 用此反应体系还可以合成一些由于位阻大而在有机相中较难合成的双(甲基环戊二烯基)二(邻位取代苯甲酸)钛，如化合物 Ⅲ，Ⅳ.

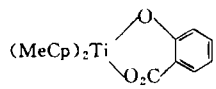
与苯酚、乙酸钠反应得到黄色不溶性粉末，这可能是由于预期产物 $Cp_2Ti(OPh)_2$ 和 $Cp_2Ti(O_2CCH_3)_2$ 在水中不稳定，发生水解反应引起的.

可以认为，$(RCp)_2TiCl_2$-Hacac 反应体系与硫氰酸钾等在水相中的反应具有离子反应的特点，反应速度快，方法简便，可用以合成对水较为稳定的环戊二烯钛的衍生物.

2.2　反应产物的表征

化合物的元素分析数据(Caro-Erba 1106 元素分析仪)、熔点、产率列于表 1，化合物 Ⅴ～Ⅷ的 ^1H NMR 的化学位移和特征振动吸收峰(JNM PMX 60SI 核磁共振仪，$CDCl_3$ 作溶剂，TMS 为内标)列于表 2. 化合物 Ⅴ 的 ^1H NMR 谱的低场化学位移和红外光谱(PE FT-10DX 红外光谱仪，KBr 压片法)中的 2600～3300cm^{-1} 范围的弱吸收峰表明该化合物分子中有游离羟基，而且羟基与邻位羰基上的氧形成分子内氢键. 比较化合物 Ⅵ、Ⅶ 和 Ⅷ 的 ^1H NMR 谱中甲基环戊二烯基的环上质子和甲基质子的化学位移，我们发现空间位阻较大的化合物 Ⅶ 和 Ⅷ 的环上质子和甲基质子的化学位移值均大于空间位阻较小的化合物 Ⅵ 的相应质子的化学位移.

表 1 化合物 Ⅰ～Ⅶ的产率、熔点和元素分析结果

	分子式	产率,%	熔点,℃	元素分析 C	H	N
Ⅰ	$Cp_2Ti(SCN)_2$	81	260(分解)			
Ⅱ	$(MeCp)_2Ti(SCN)_2$	83	218～220			
Ⅲ	$CpTi[S_2CN(CH_2)_4]_3 \cdot CH_2Cl_2$	53	190(分解)			
Ⅳ	$MeCpTi[S_2CN(CH_2)_4]_3$	51	126(分解)			
Ⅴ	$Cp_2Ti[O_2C(2\text{-}OH)C_6H_4]_2$	67	147～150	63.21(63.73)	4.40(4.41)	
Ⅵ		88	148～150	66.53(66.61)	5.14(5.54)	
Ⅶ	$(MeCp)_2Ti[O_2C(2\text{-}Cl)C_6H_4]_2$	62	143～145	60.37(60.32)	4.26(3.98)	
Ⅷ	$(MeCp)_2Ti[O_2C(2\text{-}NH_2)C_6H_4]_2$	65	150～154	65.19(65.30)	5.37(5.44)	5.77(5.86)

元素分析括号内为计算值.

表 2 化合物Ⅴ～Ⅷ的^{1}H NMR 谱数据和特征红外光谱数据

	化学位移 δ(ppm,$CDCl_3$)				IR,cm^{-1},KBr	
	$R-C_5H_4$(R=H,Me)	$Cp-CH_3$	NH_2(OH)	C_6H_4	ν_{O-C-O}	$\nu_{N-H(O-H)}$
Ⅴ	6.66(s,10H)		11.87(b,OH,2H)	6.41～7.87(m,8H)	1634,1330	2600～3300(O—H)
Ⅵ	6.02(m,4H),6.40(m,4H)	1.98(s,6H)		6.30～8.20(m,4H)	1626,1316	
Ⅶ	6.43(t,4H),6.58(t,4H)	2.12(s,6H)		6.53～7.81(m,8H)	1638,1340	
Ⅷ	6.35(t,4H),6.53(t,4H)	2.07(s,6H)	5.77(b,NH_2,2H)	6.63～7.93(m,8H)	1615,1349	3325,3444

2.3 双环戊二烯基二水杨酸钛(Ⅴ)的晶体结构

$C_{24}H_{20}O_6Ti$,M_w=452.32,正交晶系,空间群为 P_{ccn},a=1.3538(3)nm,b=1.4273(5)nm,c=2.1506(7)nm,V=4.1555nm^3,Z=8,D_x=1.446g/cm^3,$\mu(MoK_\alpha)$=4.429cm^{-1}.

化合物的非氢原子的位置参数和部分键长、键角分别列于表 3～5 中. 分子结构见图 1. 分子中有一个通过钛原子的二次对称轴,两个水杨酸通过羧基与钛配位,水杨酸中的邻位羟基并未参与配位,分子中两个环戊二烯基和两个水杨酸与中心金属成键形成一扭曲的四面体结构. 钛原子到环戊二烯基环中心距离为 0.206nm,两个茂环的夹角为 131.6°. 羧基中的 C、O 原子与钛原子共平面,分子中两个 TiO_2C 平面夹角为 4.2°,两个苯环平面的夹角为 0.0°. 羧基 O1 和羟基 O2 的核间距为 0.256nm,这表明它们之间有氢键作用. 这种氢键作用阻碍了苯环的自由旋转,使两个苯环的夹角远小于 $Cp_2Ti(O_2CPh)_2$ 中苯环的夹角(51.4°)[6].

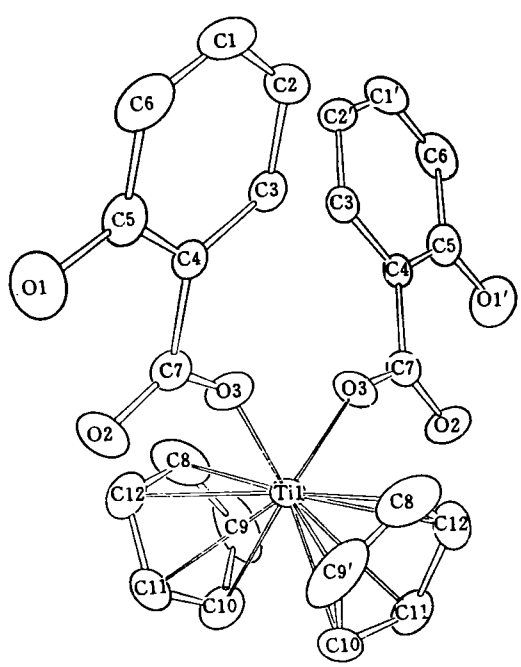


图 1 双环戊二烯基二水杨酸钛的分子结构

表 3　化合物(Ⅴ)非氢原子的位置参数

Atom	x	y	z	B(Å^2)
Ti(1)	0.250	0.250	0.02741(4)	3.66(2)
Ti(2)	0.250	0.750	0.36587(4)	3.74(4)
O(1)	−0.1081(3)	0.3958(3)	−0.0953(2)	9.0(1)
O(2)	0.0010(3)	0.3203(3)	−0.0119(2)	7.15(9)
O(3)	0.1543(2)	0.2811(2)	−0.0362(1)	5.64(7)
O(4)	0.6157(2)	0.6398(3)	0.2306(2)	7.5(1)
O(5)	0.6527(3)	0.2255(2)	0.1966(1)	6.81(9)
O(6)	0.4941(3)	0.1997(3)	0.1794(2)	7.7(1)
C(1)	0.4589(5)	0.4243(3)	0.2682(2)	7.1(1)
C(2)	0.3709(4)	0.3875(4)	0.2866(2)	6.0(1)
C(3)	0.1381(3)	0.3528(3)	−0.1545(2)	4.46(9)
C(4)	0.0594(3)	0.3536(3)	−0.1132(2)	3.52(8)
C(5)	−0.0293(3)	0.3920(3)	−0.1328(2)	5.2(1)
C(6)	0.5363(4)	0.4270(3)	0.3061(3)	7.0(1)
C(7)	0.0691(3)	0.3162(3)	−0.0491(2)	4.6(1)
C(8)	0.2818(5)	0.4124(3)	0.0199(3)	9.0(2)
C(9)	0.2125(4)	0.4025(4)	0.0624(3)	11.5(2)
C(10)	0.2530(6)	0.3572(4)	0.1105(2)	10.3(2)
C(11)	0.3510(4)	0.3366(4)	0.0951(2)	6.6(1)
C(12)	0.3650(4)	0.3733(3)	0.0384(3)	6.6(1)
C(13)	0.6419(3)	0.1540(3)	0.3157(2)	4.8(1)
C(14)	0.5591(3)	0.1634(3)	0.2781(2)	3.60(8)
C(15)	0.4680(3)	0.1360(3)	0.3028(2)	4.39(9)
C(16)	0.4636(4)	0.1026(3)	0.3638(2)	5.8(1)
C(17)	0.5456(4)	0.0938(3)	0.3982(2)	6.4(1)
C(18)	0.6348(4)	0.1179(4)	0.3742(2)	6.4(1)
C(19)	0.4342(4)	0.6984(3)	0.2864(2)	5.0(1)
C(20)	0.6418(4)	0.3801(3)	0.1202(3)	6.9(1)
C(21)	0.6579(4)	0.3403(3)	0.0642(2)	6.0(1)
C(22)	0.2565(4)	0.6455(3)	0.4502(2)	6.7(1)
C(23)	0.3014(4)	0.6003(3)	0.4006(3)	7.7(1)
C(24)	0.7270(5)	0.4153(3)	0.1434(2)	7.3(2)

表 4　化合物(Ⅴ)的部分键长，nm

Ti−O3	0.1935(3)	Ti−O3′	0.1935(3)
Ti−C8	0.2363(5)	Ti−C8′	0.2363(5)
Ti−C9	0.2359(6)	Ti−C9′	0.2359(6)
Ti−C10	0.2353(5)	Ti−C10′	0.2353(6)
Ti−C11	0.2348(5)	Ti−C11′	0.2348(5)
Ti−C12	0.2362(5)	Ti−C12′	0.2362(5)
O2−C7	0.1222(6)	O3−C7	0.1289(5)
O1−O2	0.2562(6)		

表 5　化合物(Ⅴ)的部分键角

O3−Ti−O3′	90.1(1)	Ti−O3−C7	147.3(3)
O3−Ti−C8	93.1(2)	O3−Ti−C8′	81.2(2)
O3−Ti−C9	82.5(2)	O3−Ti−C9′	125.6(2)
O3−Ti−C10	113.5(2)	O3−Ti−C10′	132.4(2)
O3−Ti−C11	135.0(2)	O3−Ti−C11′	99.7(2)
O3−Ti−C12	109.9(2)	O3−Ti−C10′	78.5(2)
O2−C7−O3	123.6(4)	O3−C7−C4	114.8(4)

参 考 文 献

1 Dombrowski K E *et al*. *J Organomet Chem*,1986;**302**:281

2 吕正荣,周耀坤等. 中国化学会第 5 届金属有机化学讨论会论文摘要集,兰州,1988

3 Sharma A K *et al*. *Indian J Chem Soc A*,1983;**22**(A):76

4 吕正荣,高松奇,周耀坤等. 应用化学,1992;**9**(3):110

5 Meirim M G,Neuse E W *et al*. *Transition Met Chem*,1988;**13**:272

6 Hoffmann D M,Chester N D,Fay R C. *Organometallics*,1983;**2**:48

Aquachemistry of Titanocene Dichloride and Crystal Structure of Titanocene Bis(salicylate)

Lu Zhengrong* and Gao Songqi

(*Department of Chemistry, Department of Environmental Science, Wuhan University, Wuhan* 430072)

Zhou Yaokun and Wu Shaozu

(*Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou*)

Abstract The $(RCp)_2TiCl_2$(R=H, Me)-acetylacetone system reacts with potassium thiocyanate, sodium thiocarbamate or sodium 2-substituted benzoates in aqueous medium, giving $(RCp)_2Ti(SCN)_2$, $(RCp)Ti(S_2CNR'_2)_3$ and $(RCp)_2Ti(O_2C(2\text{-}X)C_6H_4)_2$ respectively, (X=OH, Cl, NH_2) except for bis(methylcyclopentadienyl)salicylatotitanium. The structure of titanocene bis(salicylate) single crystal was determined by *X*-ray diffraction. The compound crystallizes in orthorhombic space group P_{ccn} with $a=1.3538(3)$nm, $b=1.4273(5)$nm, $c=2.1506(7)$nm, $z=8$, $R=0.042$ and $R_w=0.039$.

Keywords cyclopentadienyl, titanium compound, aquachemistry, crystal structure