

桥环二茂钛、锆、铁金属衍生物的研究

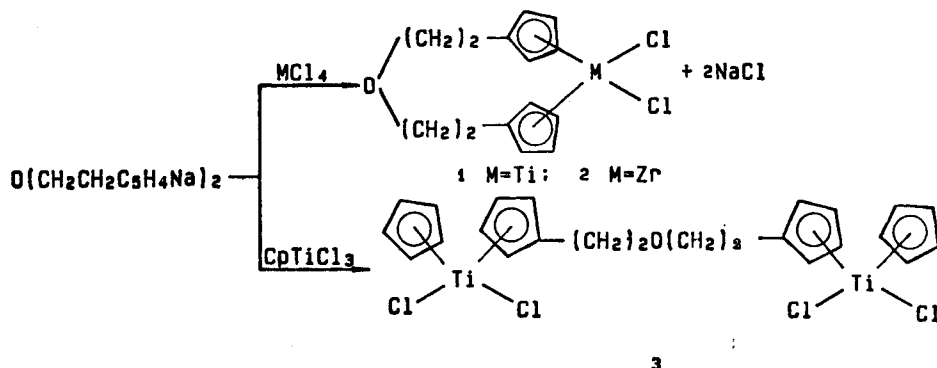
陈寿山* 陈优贤 王积涛

(南开大学元素有机化学研究所, 天津)

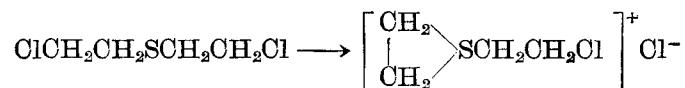
本文用 β, β' -双环戊二烯基乙醚二钠与 TiCl_4 , ZrCl_4 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{TiCl}$ 和 FeCl_2 在四氢呋喃中反应合成了新型氧桥环戊二烯基钛、锆和铁衍生物。在企图合成硫桥环戊二烯基化合物时, 得到的却是四亚甲基桥联双环戊二烯基金属衍生物。(苯二亚甲基)双环戊二烯基二钠与 FeCl_2 反应合成了对、间(苯二亚甲基)二茂铁。讨论了新化合物的 X 射线光电子能谱和 Mössbauer 谱。

β, β' -双环戊二烯基乙醚和(苯二亚甲基)双环戊二烯是最近才合成的新型配位体。利用这两种配位体已制得氧桥和苯基桥环二茂稀土^[1]和锡配合物^[2]。我们曾合成了对、间、邻(苯二亚甲基)二茂钛、锆及双核钛配合物^[3]。

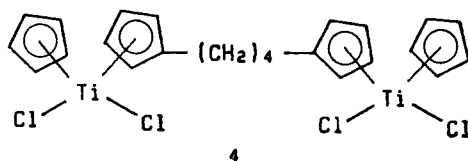
本文研究桥联二茂单或双金属配合物的合成方法以及新化合物的结构和光谱特征。利用如下反应, β, β' -双环戊二烯基乙醚与氢化钠反应, 形成的双阴离子再同四氯化钛、锆和环戊二烯基三氯化钛反应, 合成了氧桥二茂单和双金属衍生物 1—3。



当 β -氯代乙硫醚 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ 与环戊二烯基钠反应制备 β, β' -双环戊二烯基乙硫醚时, 由于 δ -邻基的参预, 加速 C_5H_5^- 对 β -碳的亲核反应^[4]。在同样条件下, 环戊二烯基钠与

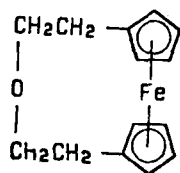
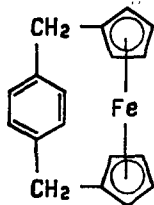
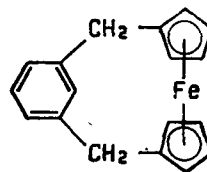


β -氯代乙硫醚反应比与 β -氯乙醚快。当 β, β' -双环戊二烯基乙硫醚与氢化钠在四氢呋喃中回流时, 发生了 C—S 键的断裂, 形成 1, 4-双环戊二烯基丁烷二钠 $\text{NaC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{H}_4\text{Na}$, 反应中检测到有硫化钠的生成。该双阴离子与环戊二烯基三氯化钛反应, 制得四亚甲基双(环戊二烯基)双钛配合物 4。



化合物 **3** 和 **4** 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 进行卤素交换反应, 得到相应的氟化物 **5** 和 **6**.

β , β' -双环戊二烯基乙醚二钠和对、间(苯二亚甲基)双环戊二烯基二钠与氯化铁反应, 制得化合物 **7**, **8** 和 **9**.

**7****8****9**

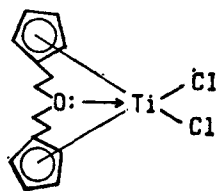
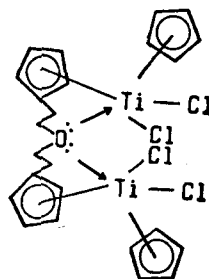
结果与讨论

在化合物 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MCl}_2$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}_2\text{X}_4$ 和 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ 的 ^1H NMR 谱中, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 相应质子共振峰面积比为 4:2:2, 其 $\delta_{\text{CH}_2\text{O}}$ 在 3.70—3.40 ppm, δ_{CH_2} 在 2.87—2.40 ppm, 表明前者亚甲基与氧相连, 后者的亚甲基与环戊二烯基相连. 同时在红外光谱中于 1100 cm^{-1} 皆存在 C—O—O 键的特征吸收峰. 在 $\text{Cl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{H}_4]\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2$ (**4**) 中, 其 $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{H}_4$ 相应质子共振峰面积比为 4:8:4, 且 δ_{CH_2} 的值与由 1, 4-双环戊二烯基丁烷制得的 $(\text{CH}_2)_4(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ 相应 δ_{CH_2} 值相符^[5].

表 1 的 XPS 数据表明, 与参考物双环戊二烯基二氯化钛和 β , β' -双环戊二烯基乙醚二钠^[1]相比较, 化合物 **1** 和 **3** 中, O 1s 的结合能由于外层电子向 Ti 迁移而增加. 氧桥的氧原子在化合物中的作用具有双重性, 其一是氧原子自身有较大的电负性, 能通过诱导效应获取部分电子, 其二是氧原子的孤对电子通过空间与钛的 d 轨道产生 d-p 配键作用的配位效应而失去部分电子. 两者结合的结果是诱导效应强于配位效应而获得部分电子. 这样由于分子内 Ti—O 的空间配位, 氧原子的孤对电子向钛转移, 也使钛原子相对于 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ 中钛原子得到部分电子, 使结合能下降.

表 1 化合物 **1**, **3** 及参比物的 XPS 参数

化 合 物	Ti2p _{3/2} E _{bb} (eV)	O1sE _{bb} (eV)	Cl2p _{3/2} E _{bb} (eV)
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	458.2		
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{Na})_2$		533.1	
1	457.5	532.3	198.0
3	457.5	532.3	198.0

**1****3**

单钛和双钛化合物中各原子结合能的相同也说明两者分子构型的相似性。

简单烷基取代二茂铁的 Mössbauer 谱表明, 环上取代基的性质对化合物的 IS 和四极矩裂分 QS 的影响不大^[6]。本文测定的化合物 **7**、**8** 和三个已知化合物的 Mössbauer 谱(见表 2)表明, 相对于母体二茂铁, 其他四个取代二茂铁的化学位移值都减小, 说明 Fe 核上 s 电子密度均比母体的大。茂环上引入吸电子取代基则引起四极矩裂分值的下降($QS < 2.30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$), 这与二乙酰基二茂铁的共轭有关。芳基桥环二茂铁(**8**)和氧桥二茂铁(**7**)的四极矩裂分与母体相比有相反的变化情况, 芳基桥的 QS 值增大, 氧桥的 QS 值减小。这说明氧桥二茂铁中氧原子对铁可能存在分子内的作用。

表 2 一些二茂铁衍生物的 Mössbauer 谱数据(298K, $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)

化 合 物	IS	QS	r	CHX
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	0.3379	2.3567	0.121	1.66
$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{Fe}$	0.2866	2.1221	0.1244	1.4431
$[\text{C}_5\text{H}_4=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{Fe}$	0.3014	2.1499	0.1456	2.3774
$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$	0.2895	2.3814	0.1174	2.1167
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$	0.3043	2.3170	0.1271	1.8718

实 验

反应在高纯氮气下进行, 采用注射技术, 溶剂经处理为绝对无水。熔点温度计未经校正。 ^1H NMR 用 FX-90Q 型仪测定, 89.5 MHz, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标。红外光谱用 IR-435 型仪测定, KBr 压片。Mössbauer 谱用 MS-500 型仪测定, 谱仪速度用 $\alpha\text{-Fe}$ 标定($r=10.00 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$)。X 射线光电子能谱用 ES-3000 型仪测定, X 射线靶为 Al。 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{Fe}$ 和 $[\text{C}_5\text{H}_4=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{Fe}$ 按文献[7]和[8]合成。

(β, β' -乙醚基)和四亚甲基双(环戊二烯基)钛、锆衍生物的合成 在 -10°C 及搅拌下, 将 40.2 mmol 环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液慢慢地滴加到 10 mL 含有 20 mmol 氯乙醚或氯代乙硫醚的四氢呋喃溶液中。在此温度下, 前者搅拌 1.5 h, 后者 0.5 h。反应物低温离心除去氯化钠后得到黄色溶液。

在 0°C 和搅拌下, 将上述 β, β' -双(环戊二烯基)乙醚和 β, β' -双(环戊二烯基)乙硫醚溶液缓慢地滴加到 20 mL 含 4.8 g 氢化钠(80% 分散在石蜡油中, 分别用 10 mL 四氢呋喃洗涤三次)的四氢呋喃悬浮液中, 滴毕反应温度升至 45°C , 搅拌 5 h, 静置。取 1.0 mL 上清液置于盛有 10 mL 蒸馏水的锥形瓶中使之水解, 以酚酞为指示剂, 用标准盐酸滴定溶液的浓度。

在水浴冷却和搅拌下, 将上述制得的 60 mL (10.6 mmol) 二钠盐溶液滴加到用 15 mL 四氢呋喃溶剂化了的 10.67 mmol 四氯化钛、锆或 21.3 mmol 环戊二烯基三氯化钛中, 室温搅拌 3 h。滤除无机盐, 滤液减压蒸除溶剂。固体物用苯提取, 所得产物用苯-庚烷或甲苯-石油醚($60\text{--}90^\circ\text{C}$)重结晶, 即得到化合物 **1—4**。

1 棕红色固体, 产率 41%, $\text{m.p. } 152^\circ\text{C}$ (分解), $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{OTi}$ (计算值: C, 52.70; H, 5.06; Cl, 22.22。实测值: C, 52.53; H, 5.21; Cl, 21.74)。 ν_{max} : 3100(m), 2900(s), 2800(s), 1630(m), 1430(m), 1360(m), 1100(s), 1030(s), 820(s), 680(w) cm^{-1} 。 δ_{H} : 6.49, 6.25 (8H, m, $2 \times \text{C}_5\text{H}_4$), 3.54(4H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 2.81(4H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$) ppm。

2 黄色固体, 产率 46%, m.p. 160°C (分解), $C_{14}H_{16}Cl_2OZr$ (计算值: C, 46.40; H, 4.45; Cl, 19.56. 实测值: C, 47.05; H, 4.82; Cl, 19.08). ν_{\max} : 3100(m), 2900(s), 2850(s), 1630(m), 1430(m), 1360(m), 1100(s), 1030(s), 810(s), 680(w) cm^{-1} . δ_H : 6.30, 6.04(8H, m, $2 \times C_5H_4$), 3.45(4H, m, $CH_2CH_2OCH_2CH_2$), 2.70(4H, m, $CH_2CH_2OCH_2CH_2$) ppm.

3 紫红色固体, 产率 94%, m.p. 56°C (软化), $C_{24}H_{36}Cl_4OTi_2$ (计算值: C, 50.75; H, 4.57; Cl, 24.98. 实测值: C, 50.74; H, 5.07; Cl, 24.56). ν_{\max} : 3100(m), 2900(m), 2850(m), 1630(m), 1490(m), 1440(s), 1350(m), 1100(s), 1010(s), 820(s), 680(m) cm^{-1} . δ_H : 6.46(10H, s, $2 \times C_5H_5$), 6.44, 6.32(8H, m, $2 \times C_5H_4$), 3.57(4H, m, $CH_2CH_2OCH_2CH_2$), 2.87(4H, m, $CH_2CH_2OCH_2CH_2$) ppm.

4 红色固体, 产率 88%, m.p. 97°C (软化), $C_{24}H_{36}Cl_4Ti_2$ (计算值: C, 52.22; H, 4.75; Cl, 25.69. 实测值: C, 52.71; H, 5.23; Cl, 25.37). ν_{\max} : 3100(m), 2900(m), 1630(m), 1490(w), 1440(s), 1360(w), 1010(s), 820(s), 730(w) cm^{-1} . δ_H : 6.46(10H, s, $2 \times C_5H_5$), 6.38, 6.28(8H, m, $2 \times C_5H_4$), 2.70, 1.85(8H, m, $2 \times CH_2CH_2$) ppm.

化合物 5 和 6 的制备 **3** 和 **4** 与 $(NH_4)_2SiF_6$ 按文献[9]方法制得氟化物 **5** 和 **6**.

5 黄色固体, 产率 62%, m.p. 182°C (分解), $C_{24}H_{26}F_4OTi_2$ (计算值: C, 57.39; H, 5.22. 实测值: C, 57.13; H, 5.77). ν_{\max} : 3100(w), 2900(m), 2850(m), 1630(m), 1380(s), 1100(s), 1010(w), 820(s), 570(s) cm^{-1} . δ_H : 6.20(10H, s, $2 \times C_5H_5$), 6.15, 5.85(8H, m, $2 \times C_5H_4$), 3.40(4H, m, $CH_2CH_2OCH_2CH_2$), 2.50(4H, m, $CH_2CH_2OCH_2CH_2$) ppm.

6 黄色固体, 产率 61%, m.p. 167°C (分解), $C_{24}H_{26}F_4Ti_2$ (计算值: C, 59.28; H, 5.39. 实测值: C, 58.84; H, 5.93). ν_{\max} : 3100(m), 2900(s), 1630(m), 1490(w), 1440(s), 1010(s), 820(s), 720(s), 570(s) cm^{-1} . δ_H : 6.30(10H, s, $2 \times C_5H_5$), 6.12—5.80(8H, m, $2 \times C_5H_4$), 2.57, 1.71(8H, m, $2 \times CH_2CH_2$) ppm.

β, β' -乙醚基和(苯二亚甲基)双环戊二烯基铁的合成 在冰浴冷却和搅拌下, 将 10 mmol β, β' -双环戊二烯基乙醚二钠或对、间(苯基二亚甲基)双环戊二烯基二钠的四氢呋喃溶液^[3]缓慢地滴加到 40 mL 含 10 mmol 二氯化铁的四氢呋喃混合液中, 然后搅拌加热回流下 4h. 反应液冷却至室温, 小心地倒入冰水中, 分出有机层. 水层用氯仿提取, 提取液合并于有机层中, Na_2SO_4 干燥, 过滤. 滤液减压蒸除溶剂, 残余物经过 100—200 mesh 硅胶柱, 用 1:1 石油醚—二氯甲烷洗脱. 洗脱液减压蒸除溶剂, 所得固体用石油醚重结晶, 得 **7—9**.

7 橙色晶体, 产率 20%, m.p. 94—96°C, $C_{14}H_{16}FeO$ (计算值: C, 65.65; H, 6.30. 实测值: C, 65.74; H, 6.46). ν_{\max} : 3050(m), 2900(s), 2850(s), 1630(m), 1455(s), 1360(m), 1100(s), 1040(s), 1020(s), 945(s), 810(s), 650(m) cm^{-1} . δ_H : 4.02(8H, m, $2 \times C_5H_4$), 3.70(4H, m, $CH_2CH_2OCH_2CH_2$), 2.40(4H, m, $CH_2CH_2OCH_2CH_2$) ppm.

8 黄色固体, 产率 31%, m.p. 130°C (分解), $C_{18}H_{16}Fe$ (计算值: C, 75.02; H, 5.60. 实测值: C, 74.56; H, 5.95). ν_{\max} : 3010(w), 2905(s), 1598(s), 1482(s), 1435(s), 1363(w), 1075(w), 1025(w), 810(s), 738(w) cm^{-1} . δ_H : 3.98(8H, m, $2 \times C_5H_4$), 3.54(4H, s, $2 \times CH_2$), 6.96(4H, m, C_6H_4) ppm.

9 黄色固体, 产率 35%, m.p. 180°C (分解), $C_{18}H_{16}Fe$ (计算值: C, 75.02; H, 5.60. 实测值: C, 74.39; H, 5.90). ν_{\max} : 3000(w), 2900(s), 1600(s), 1480(s), 1430(s), 1360(w), 1080(w), 1030(m), 800(m), 740(w) cm^{-1} . δ_H : 4.00(8H, m, $2 \times C_5H_4$), 3.55(4H, s, $2 \times CH_2$), 6.96(4H, m, C_6H_4) ppm.

参 考 文 献

- [1] Qian, C.; Xie, Z.; Huang, Y., *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *323*, 285.
- [2] Dorry, T. S.; Zucherman, J. J., *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *261*, 295.
- [3] 陈寿山, 陈优贤, 王积涛, 化学学报, 待发表.
- [4] Morrison, R. T.; Boyd, R. N., "Organic Chemistry", 5th edn, Allyn and Bacon, Inc Boston, London, **1987**, p. 740.
- [5] 陈寿山, 无机化学, **1989**, *5*(2), 100.
- [6] Von Gustorf, E. A. K.; Grevels, F. W.; Fishler, I., "The Organic Chemistry of Iron", Vol. 1, Academic Press, New York, **1978**, p. 195.
- [7] Rosenblum, M.; Woodward, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 5443.
- [8] Morrison, W. H.; Hendrikson, D. N., *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 2331.
- [9] 陈寿山, 刘以寅, 王积涛, 中国科学(B 辑), **1982**, *2*, 113.

Studies on Ring-Bridged Bis(cyclopentadienyl) metal (IV B) and Iron Derivatives

Chen, Shou-Shan * Chen, You-Xian Wang, Ji-Tao

(Institute of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjing)

Abstract

Ring-oxadiethylene bridged bis(cyclopentadienyl)chlorides and fluorides of titanium and zirconium were synthesized from the reaction of the disodium salt $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{Na})_2$ with TiCl_4 , ZrCl_4 , $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$, and FeCl_2 in THF. A similar reaction of the sulfur analog gave only the product of tetramethylene bridged bis(cyclopentadienyl)ditanium halides. Ring-phenylene dimethylene bridged ferrocene was synthesized from the disodium salt p -, m - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{Na})_2$ with FeCl_2 . The XPS and Mössbauer spectra of some compounds were discussed.