

研究快报

# 有机钛化学

## II. 二氯—双(2—甲氧乙基茂基)钛的合成与晶体结构\*

黄其辰 钱延龙 徐维铎

(中国科学院上海有机化学研究所)

邵美成 唐有祺

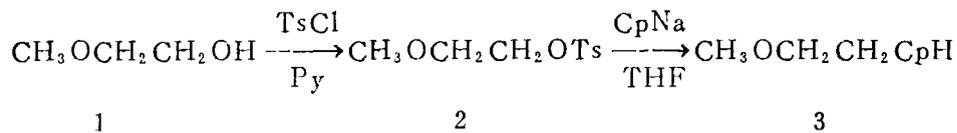
(北京大学物理化学研究所)

合成了标题化合物, 为紫色晶体, 用 X 射线衍射法测定了晶体结构。主要数据: 单斜晶系, 空间群  $C_{2h}^2 - P^2_1/a$ , 晶胞参数  $a = 11.431(1)$ ,  $b = 7.116(1)$ ,  $c = 21.135(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.50(1)^\circ$ , 最终偏差因子  $R$  为 0.046。

关键词: 钛 配合物 晶体结构

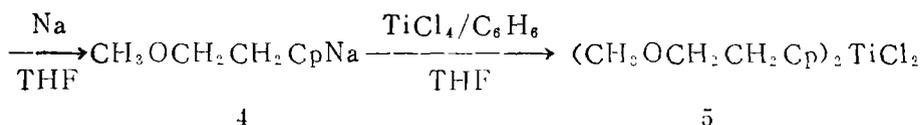
过渡金属有机化合物在有机合成中占有重要地位。由二氯二茂钛与还原剂形成的低价钛体系, 对许多反应<sup>[1, 2]</sup>, 如烯烃的聚合、齐聚、异构化、氢化和氮的固定等有催化作用<sup>o</sup>。最近, 我们曾报导了用  $(R-Cp)_2TiCl_2$  ( $Cp = \eta^5-C_5H_5$ )/还原剂体系进行烯烃催化异构化反应, 研究取代基结构类型对催化活性和选择性的影响<sup>[3]</sup>。初步结果表明, 在低价钛的情况下, 由于钛原子配位不饱和, 如果在茂环上取代基有明显的电子效应或立体效应, 特别是取代基中含有双键或其他可配位基团, 将改变反应活性中心钛原子上的电荷状态和空间环境, 从而对催化反应的选择性产生明显的影响。因此, 我们设计并合成了一系列二氯二取代茂钛化合物。本文报导第一个茂环上带有烷氧基的二氯二取代茂钛,  $(CH_3OCH_2CH_2Cp)_2TiCl_2$  的合成与晶体结构。其催化性能正在研究之中。

该化合物合成路线如下:



本文于 1985 年 5 月 27 日收到。

\* 本文曾在第二届全国催化学术报告会上报告, 1984 年 10 月, 厦门。



3 是无色液体，沸点为 40—41°/5mm，产率 44%。5 是紫红色晶体，熔点 96—97°C，产率 60%。3 和 5 均系新化合物，结构经 <sup>1</sup>H—NMR，IR，MS 和元素分析鉴定。5 的晶体结构数据如下：空间群  $C_{2h}^2-P2_1/a$ ，晶胞参数  $a = 11.431(1)$ ， $b = 7.116(1)$ ， $c = 21.135(4)$  Å， $\beta = 99.50(1)^\circ$ ， $v = 1695.5(4)$  Å<sup>3</sup>， $z = 4$ ， $D_c = 1.43\text{g/cm}^3$ ， $\mu = 8.4\text{cm}^{-1}$  (MoK $\alpha$ )。最终偏差因子  $R$  为 0.046 (对全部 1829 个可观察衍射)。晶体中钛原子配位状况与  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  [4] 中基本相同，支链中氧与钛无配合作用。分子构型与主要键长见图。

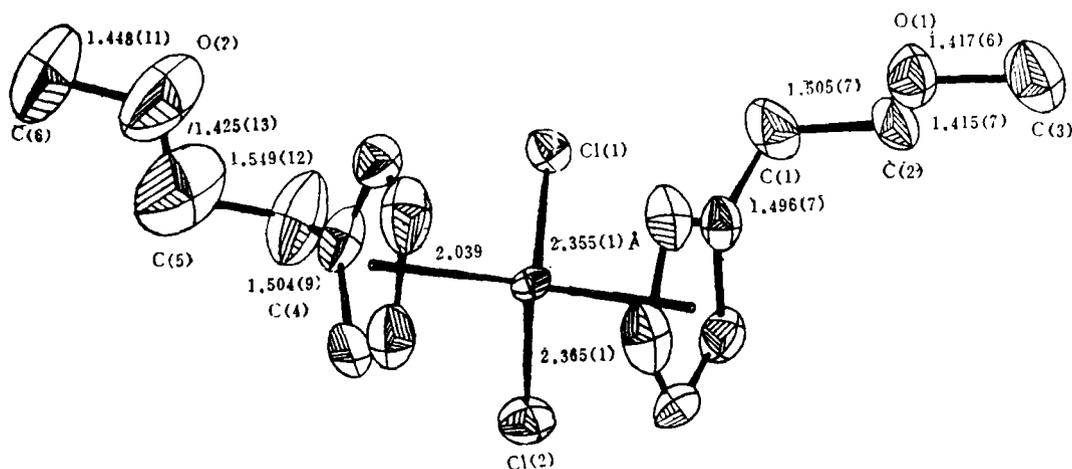


图1  $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$  的分子结构

Fig. View of molecular structure of  $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$

### 参 考 文 献

- [1] Pez, G.P. and Armor, J.N., *Advances in Organometallic Chemistry*, Ed. by Stone, F.G.A. and West, R., 19, 2, 1981 and references cited the-rein.
- [2] Bottrill, M., Gavens, P.D. and McMeeking, J., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Ed. by Wilkinson, G., Stone, F.G.A. and Abel, E.W., 3, 382, (1982).
- [3] 徐维铎、钱延龙、庄俊明、吕家琪、陈寿山，第三届全国金属有机化学讨论会论文摘要集，第五卷，189，1984年4月，天津。
- [4] Clearfield, A., Warner, D.K., Saldarriaga—Molina, C.H., Ropal, R. and Bernal, I., *Can. J. Chem.*, 53, 1622 (1975).

# ORGANOTITANIUM CHEMISTRY

## II. SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF BIS (2-METHOXYETHYLCYCLOPENTADIENYL) TITANIUM DICHLORIDE

Huang Qichen Qian Yanlong Xu Weihua

(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica*)

Shao Meicheng Tang Youqi

(*Institute of Physical Chemistry, Beijing University*)

The title complex has been synthesized and its crystal structure has been determined by X-ray diffraction. The complex forms violet red crystals, which belong to monoclinic, with  $a = 11.431(1)$ ,  $b = 7.116(1)$ ,  $c = 21.135(4)$  Å,  $\beta = 99.50(1)^\circ$ , space group  $C_{2h}^2 - P_2^2/a$ ,  $z = 4$ . The structure was solved by direct method and refined to final  $R = 0.046$  (for 1829 observed reflections),

**Keywords** titanium complex crystal structure