第4期 无机化学 Vol.2,No.4
1986年12月 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Dec., 1986

钛β-二酮螯合物的合成

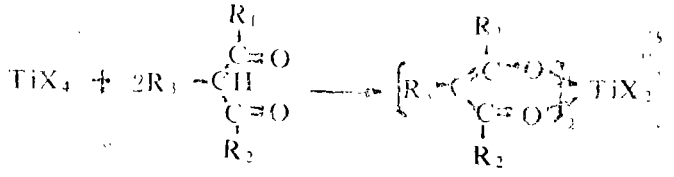
范秀菊 冯霄 陈光明 王积涛
（南开大学化学系）
缪方明 王瑾玲
（天津师范大学化学系）

合成了七种不同配体的β-二酮钛螯合物。化合物Ⅰ、Ⅱ、Ⅶ已有报导[1]。Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ为文献未见报导的新化合物。Ⅶ虽已有报导，但该化合物是由我们自己研究的新方法合成的。X光衍射确定了该化合物的结构为：$(OEt)_2Ti[OC(CF_3)=CHCOPh]_2$。通过元素分析、红外、核磁、质谱表征了所有合成的化合物。

关键词：钛 β-二酮螯合物

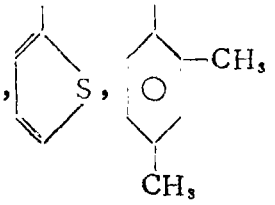
Bharara等[1]报导四乙氧基钛和苯甲酰基三氟丙酮反应合成了二乙氧基二苯甲酰基三氟丙酮钛化合物，产物为黄色固体。据文献报导[2]，此类化合物具有抗癌活性。本文采用新方法由四氯化钛和苯甲酰基三氟丙酮反应合成了$(OEt)_2Ti[OC(CF_3)=CHCOPh]_2$化合物(Ⅶ)。其组成由元素分析核实，结构由红外光谱、质谱确证与文献报导一致。进而我们又用X射线衍射法测定了晶体的结构(见图1)。

化合物Ⅰ～Ⅶ的合成路线如下(仅以化合物Ⅶ为例说明实验步骤，其他化合物的投料量、反应时间及产品性状见表1)。



其中：X=Cl, OPr^i, OEt

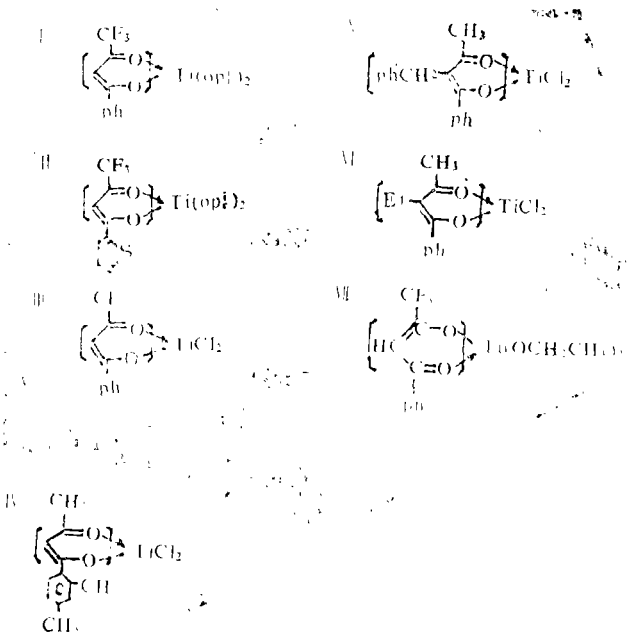
R_1= $-CF_3$, $-CH_3$

R_2= $-Ph$, 

R_3= $-H$, $-CH_2Ph$, $-Et$

本文于1986年1月9日收到。

它们的结构式为：



实 验 部 分

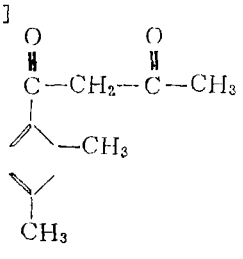
实验用溶剂均经去水处理。

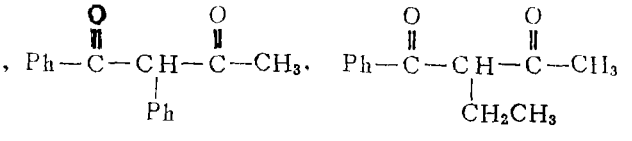
将5克(0.0232mol)苯甲酰基三氟丙酮溶于10毫升甲苯中，在搅拌下慢慢滴入1.26毫升(0.0116mol)四氯化钛，反应激烈进行并放出大量氯化氢气体。慢慢升温至回流，继续反应半小时，此时溶液变成深红色固体。蒸出甲苯，加入10毫升1,4—二氧六环，搅拌下使红色固体溶解。在50～60℃加入0.64毫升乙二醇，溶液立即由红色变为橙红色，并有氯化氢气体放出。升温到80℃反应半小时，随温度升高溶液逐渐变为黄色。最后改为蒸馏装置，蒸出溶剂，反应物变为透明黄色胶状物。加入20毫升乙醇浸泡过夜。抽滤，干燥，得无色透明结晶产品。产量4.61克，产率70%。熔点102～104℃。

化合物Ⅰ、Ⅱ的反应与化合物Ⅶ类似，只是用$Ti(OP_r^i)_4$与β-二酮中间体[注1]反应。元素分析、红外光谱等数据与文献报导一致。

化合物Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ的反应与化合物Ⅶ的实验步骤相同，用$TiCl_4$与β-二酮[注2]反

注[1]、[2]

中间体 



均由自己制备，制备方法(略)尚未见文献报导。

应，最后在无水、隔绝空气条件下抽滤、干燥。产率均在74%以上。

表1　四氯化钛和烷氧基钛同β—二酮的反应

Table 1　Reaction of Titanium Tetrachloride and Titanium Alkoxide with β-Diketones

compound	reactant			solvent	reaction time (h)	yield (g)	yield (%)	melting point (℃)	nature of product
	$Ti(OP_r^i)_4$ (g),(mol)	$TiCl_4$ (ml), (mol)	β-diketone (g),(mol)						
Ⅰ	2.1 0.0074		3.0 0.014	n-hexane	2.0	3.30	74.83	79—80	Pale yellow solid
Ⅱ	0.60 0.0021		1.0 0.0045	n-hexane	1.5	1.00	74.62	118—123	yellow solid
Ⅲ		0.63 0.0058	2.5 0.0116	toluene	2.0	2.80	88.05	187—190	red solid
Ⅳ		0.45 0.0042	1.6 0.0084	toluene	2.0	1.80	86.00	190—193	dark red solid
Ⅴ		0.28 0.0026	1.3 0.0052	benzene ～ligroin	1.5	1.41	87.04	78—82	red solid
Ⅵ		0.28 0.0026	1.0 0.0053	toluene	1.5	1.10	85.07	64—68	red solid

表2　元　素　分　析　数　据

Table 2　Elemental Analysis Data

compound	molecular formula	molecular weight	calculated value				measured value			
			C%	H%	Ti%	Cl%	C%	H%	Ti%	Cl%
Ⅰ	$C_{26}H_{26}O_6F_6Ti$	596.35	52.36	4.39	8.03	/	52.24	4.24	8.00	/
Ⅲ	$C_{20}H_{12}O_4F_6Cl_2Ti$	549.08	43.74	2.20	8.72	12.93	43.49	2.02	8.69	12.90
Ⅳ	$C_{24}H_{26}O_4Cl_2Ti$	497.24	57.97	5.27	9.63	14.28	58.02	5.23	9.61	14.21
Ⅴ	$C_{34}H_{30}O_4Cl_2Ti$	621.38	65.72	4.87	7.71	11.43	65.61	4.80	7.77	11.48
Ⅵ	$C_{24}H_{25}O_4Cl_2Ti$	497.24	57.97	5.27	9.63	14.28	58.02	5.23	9.66	14.30
Ⅶ	$C_{24}H_{22}O_6F_6Ti$	567.9	50.72	3.87	8.43	/	50.63	3.85	8.75	/

表3 NMR 数 据

Table 3 NMR Data

compound / δ value / characteristic	I	IV	V	VI	VII
Ar	6.6～7.7, 10H, m	6.7～7.4, 6H, m	7.1～7.9 20H, m	7.1～7.9, 10H, m	7.0, 10H, m
$-CH_3$		1.7, 2.7, 2.0, 6H, each S	1.8, 6H, m	0.8, 6H, m	1.29, 6H t, J = 6
$=C\overset{H}{\diagup}$	5.0, 2H, m	6.0～6.3, 2H, m			6.56, 2H, S
$-CH_2Ph$			3.7, 4μ, m		
$-CH_2CH_3$				1.7～2.2, 10H, m gang	
$-CH\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\diagup}}$	1.0, 2H, m 1.3, 6H, d				
$-CH_2-$					1.6, 4H q, J = 6

表 4　IR 数据

Table 4　IR Data

compound / characteristic	Ⅰ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
CH	2684(W)				2880	2880(W)
⋯⋯CH	3072(W)	3050 3098	3038(W)	3030 3062	3070	3065, 2990 2930, 2870
CH_2				2851 2930	2840, 2975	
CH_3	2968(W)		2920, 2950	2950	2960	2970
C═O	1624(S)	1620	1650	1680	1690	1600, 1610 1620
C═C	1536	1560	1535	1555	1542	1585
Ar C⋯⋯C	1456 1482 1576 1596	1440 1490 1580 1600	1430 1515 1570 1610(S)	1450 1500 1560 1599(S)	1460 1500 1560 1598(S)	1455 1494 1520 1589
Ar	715 730	710 740	802 840	720 740	720 750	715 728
C—F	1305 1330	1335 1351	1300 1350	1325 1351	1350 1351	1325 1350
C—O	1175	1170	1175	1174	1169	1150 1175
Ti—O	449	454	453	445	446	448 515 600
Ti—Cl		360	370	370	368	

表 5　UV 数据

Table 5　UV Data

compound / characteristic	Ⅰ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
λmax(nm)	289	289	298	305	305

对化合物Ⅶ我们还做了质谱，数据如下：

MS m/2： 523(M^+)， 478($M^+-OC_2H_5$)， 353(M^+)， 216($M^+-C_4H_{10}O_2Ti+H$)，147($M^+-C_4H_{10}O_2Ti+H-CF_3$)，105($M^+-C_4H_{10}O_2Ti+H-CF_3-C_2HO+H$)， 77($M^+-C_4H_{10}O_2Ti+H-CF_3-C_2HO+H-CO$)。

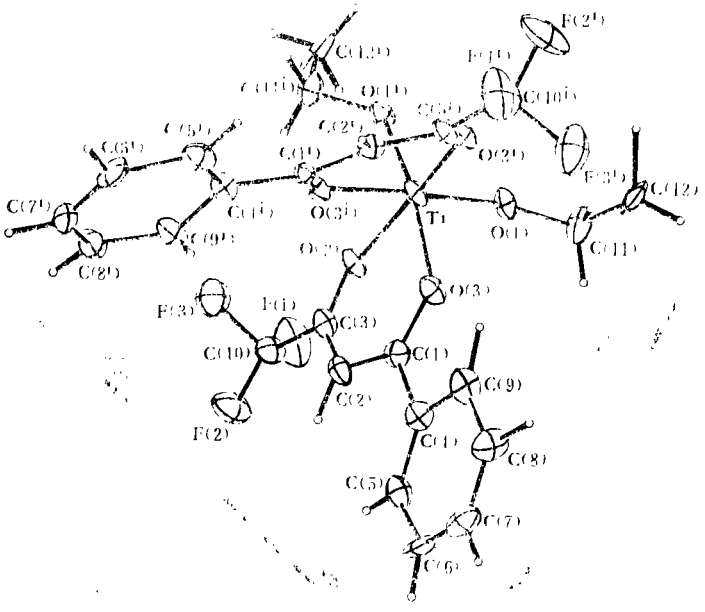


图1 二乙氧基二苯甲酰基三氟丙酮钛的分子透视图

Fig. 1 Perspective drawing of the molecule of titanium chelate diethoxy di-benzoyltrifluoroacetone

symmetry code i: $\bar{x}$, y, $\frac{1}{2}-z$.

讨 论

1.羰基(C=O)的IR吸收峰，一般应在1700cm^{-1}左右，但化合物Ⅰ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ的羰基吸收峰数据都偏低，是由于羰基与钛螯合的结果。

2.在合成化合物Ⅶ的过程中，将加入乙二醇反应后的黄色溶液浓缩，再加入适量石油醚，析出的黄色沉淀物极易溶于乙醇。将乙醇溶液自然蒸发后析出无色结晶，若向该乙醇溶液中加入硝酸银，立即析出AgCl沉淀，表明含有氯离子，但红外光谱表明该物不含羟基，因此它的结构为：$(CF_3COCHCOPh)Ti(Cl)\text{-}OCH_2CH_2O(Cl)Ti(PhCOCHCOCF_3)$。

参 考 文 献

[1] Bharara, P. C., Gupta, V.D. and Mehrotra, R.C., *SYN. REACT. INORG. METAL-ORG. CHEM.*, 5, 59(1975).

[2] EP 49, 486 (CA, 97:150723)

[3] Tohnson, C. K., "ORTEP", Oak Ridge Nalt. Lab., ORNL—5138(1976).

SYNTHESIS OF TITANIUM β-DIKETOCHELATES

Fan Xiuju Feng Xiao Chen Guangming Wang Jitao

(Department of Chemistry, Nankai University)

Miao Fangming Wang Jinling

(Department of Chemistry, Teachers University of Tianjin)

Seven titanium β-diketochelates were synthesized, among them #Ⅰ, Ⅱ and Ⅶ were reported in literature, while #Ⅲ, Ⅳ, Ⅴ and Ⅵ were not yet reported. Compound Ⅶ was synthesized by method different from previously reported, and its crystal molecular structure has been determined by the X-ray diffraction method to be $(OEt)_2Ti[OC(CF_3)=CHCOPh]_2$. All chelates were characterized by elemental analysis, IR, NMR and MS spectra.

Keywords titanium β-diketochelate