

研究快报

## 有机钛化学

### IV. 某些新型双和单(烯基环戊二烯基)钛 衍生物的合成与催化烯烃异构化\*

钱延龙\*\* 庄俊明 徐敏之 徐维铨

(中国科学院上海有机化学研究所)

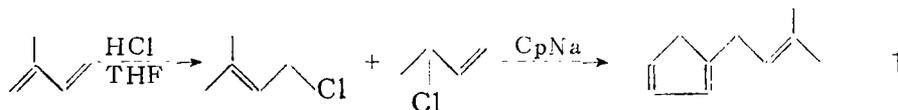
何英霞 励碧华

(黑龙江大学化学系)

用几种不同路线设计和合成了16个新型的烯基取代环戊二烯及其钛衍生物。取代环戊二烯基钛催化剂在烯烃异构化反应中具有较高的活性和选择性。对反应机理进行了初步的研究。

**关键词:** 有机钛化合物 环戊二烯 合成 催化 烯烃异构化

近年来, 烯基取代环戊二烯基金属衍生物的研究开始受到注意<sup>[1]</sup>, 它们是一类新型的有机金属聚合物的单体。但是, 关于烯基取代环戊二烯基钛衍生物的合成, 报导甚少<sup>[2]</sup>。在我们以前的工作中, 曾发现 $Cp_2TiCl_2$ \*\*\*和 $i-C_3H_7MgBr$ 或其他有机金属还原剂组成的催化体系可以使非共轭双烯烃在温和的条件下高效催化异构化<sup>[3-5]</sup>, 但对1,5-己二烯的异构化往往得到线型和环状产物的混合物<sup>[3,6]</sup>。在茂环上引进取代基, 则取代基的类型对产物分布具有明显的影响<sup>[7]</sup>。考虑到如果在茂环上引进烯基取代基, 则取代基上的 $C=C$ 可能与现场生成的催化活性种 $[Cp_2'TiH]$ 中的低价钛原子发生配位, 从而影响催化反应的方向, 提高选择性。因此, 我们设计和合成了一系列新型的烯基取代环戊二烯基钛衍生物。合成路线如下:

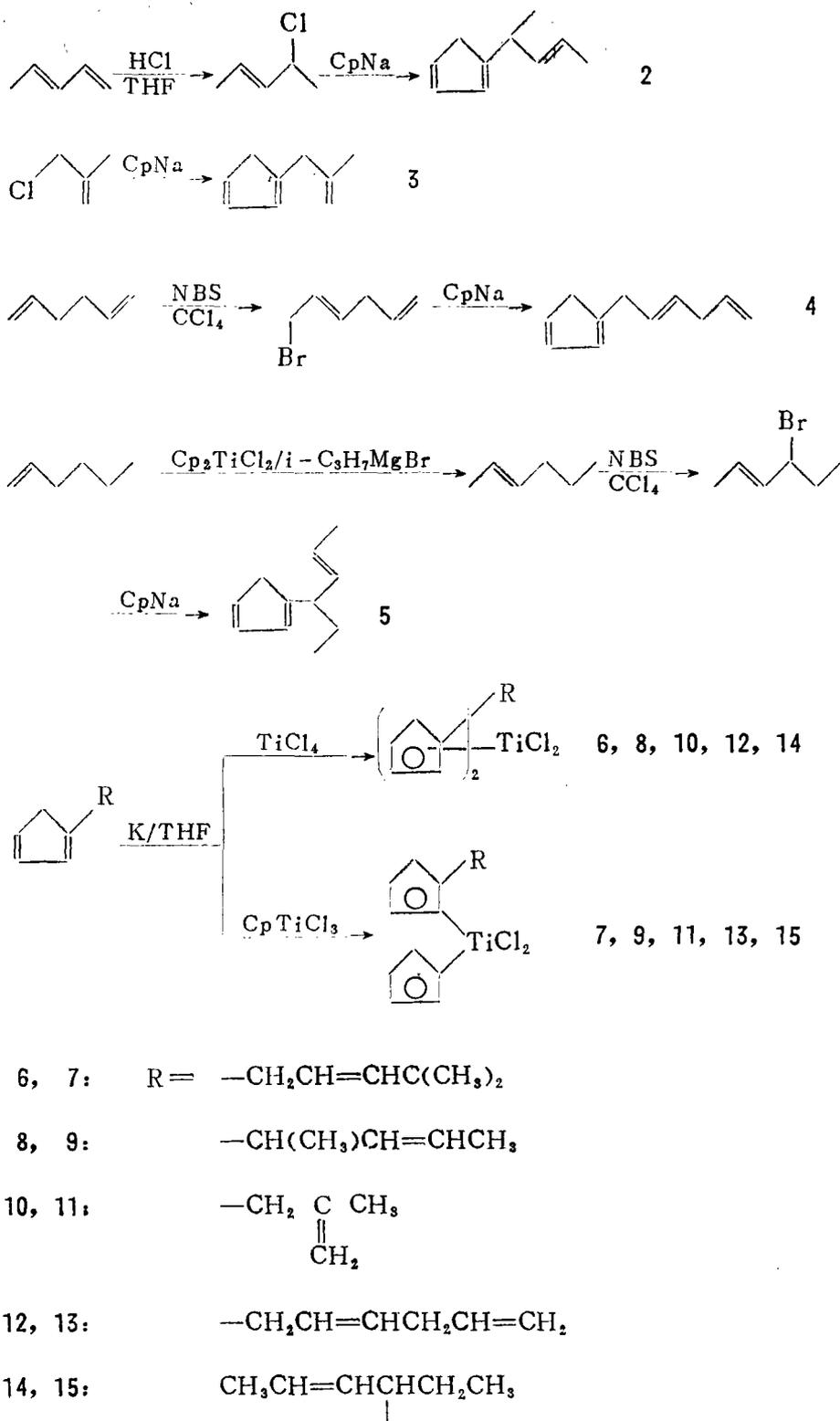


本文于1986年6月28日收到。

\* 国家自然科学基金委员会资助的课题。本文曾在第四届全国金属有机化学学术讨论会上报告。

\*\* 通讯联系人。

\*\*\*  $Cp = \eta^5-C_5H_5$  (环戊二烯基),  $Cp' = R-C_5H_4$  (取代环戊二烯基)。



scheme 1

上式中的取代环戊二烯及其钛的衍生物1—15都属于新化合物,其结构已经过元素分析、IR、<sup>1</sup>HNMR和MS鉴定。其中,11和12是首次报导的双烯烃取代环戊二烯基钛衍生物。有关化合物1—16的数据见表1。

在1,5-己二烯的催化异构化反应中,烯基取代环戊二烯基钛催化剂具有较高的活性和

表1 化合物1—16的数据

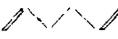
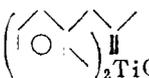
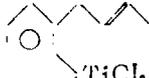
Table 1 Data of Compounds 1—16

compound	colour	b.p. (°C/mm)	N <sub>D</sub> <sup>15</sup>	m.p. (°C)	yield(%)
1	colourless	45—50/4	1.4387		66.9
2	colourless	40—48/4	1.4350		70.8
3	colourless	50—60/18	1.4378		84.7
4	colourless	40—50/2	1.4980		17.2
5	colourless	64—65/7	1.4940		38.6
6	red			108—109	79.8
7	red			129—131	75.7
8	red			107—109	84.0
9	red			129—132	45.0
10	red			129—131	22.5
11	red			112—116	a)
12	red			95(decom.)	21.0
13	red			97—99	38.1
14	red			82—84	61.0
15	red			88—90	73.7
16	red			158—160	89.5

a) yield was not determined

表2 1,5-己二烯的异构化作用

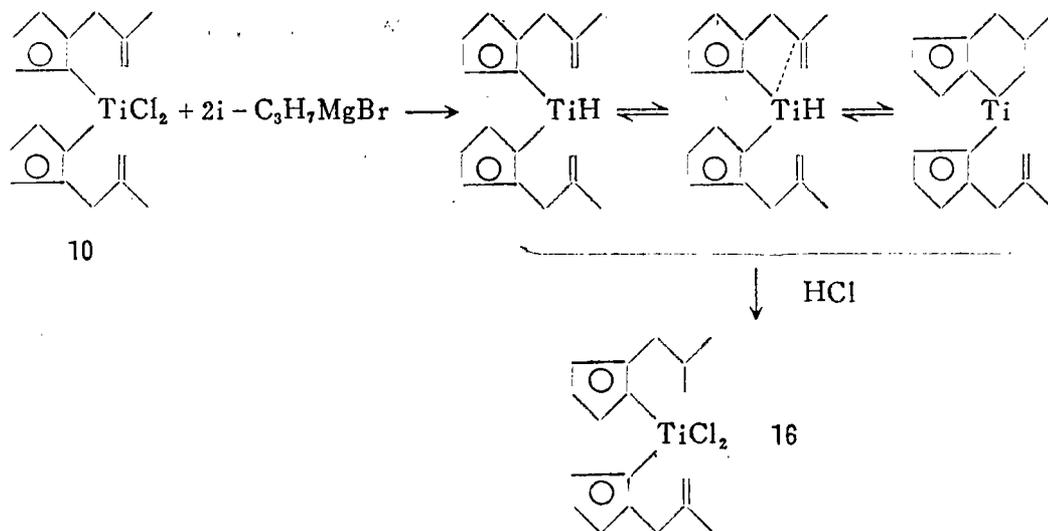
Table 2 Isomerization of 1,5-Hexadiene<sup>a)</sup>

catalyst	temp. (°C)	time (h.)	conversion (%)	selectivity of linear prod. (%)
 $\xrightarrow{\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}}$  + 				
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	22	5	99.0	35.2
 $\text{TiCl}_2(10)$	20	2	100	86.5
 $\text{TiCl}_2(13)$	20	5	100	84.3

a) Ti/olefin = 1:20; Ti/Mg = 1:6; Et<sub>2</sub>O as solvent

选择性。在室温下, 它们可以使1,5-己二烯定量异构化, 线型产物选择性提高达85%以上。代表性的结果如表2所示。

我们对烯基取代环戊二烯钛催化剂在烯烃异构化反应中的高选择性的机理进行了初步研究。我们提出, 催化过程中存在如下反应(以10为例):



scheme 2

由于化合物10中茂环上的烯基与Ti<sup>IV</sup>形成配位, 接着Ti-H对C=C进行分子内加成, 使1,5-己二烯在异构化中成环的空间位阻大大增加, 从而使线型产物的选择性大大提高<sup>[3]</sup>。为了验证上述设想, 将反应混合物用浓盐酸处理, 经分离提纯, 得到产物16, 其结构经元素分析、IR、<sup>1</sup>HNMR和MS鉴定。有关产率和熔点等数据见表1。关于机理的深入研究仍在进行中。

通过茂环上引进与中心金属原子可配位基团来控制催化反应的选择性, 是金属有机化学领域中的新课题, 尚未见前人报导。

### 参 考 文 献

- [1] Pittman, C.U. Jr., Jayaraman, T.V., Priester, R.D., Rausch, M. D., Macomber, D.W. and Hart, W. P., *Polym. Prept.*, 23 (1982). C.A. 100, 192313g.
- [2] 陈寿山、李金山、王积涛, 化学学报, 42, 1636 (1984)。
- [3] Lehmkühl, H., Qian Yanlong, *Chem. Ber.*, 116, 2437 (1983)。
- [4] 徐维铎、钱延龙、吕家琪, 催化学报, 6(2), 163 (1985)。
- [5] 钱延龙、吕家琪、徐维铎, *J. Mol. Catal.*, 34, 34 (1986)。
- [6] 徐维铎、钱延龙、庄俊明, 催化学报, 6(3), 267 (1985)。

## ORGANOTITANIUM CHEMISTRY

VI. SYNTHESIS OF SOME NEW BIS- AND MONO (ALKENYL-  
CYCLOPENTADIENYL) TITANIUM DERIVATIVES

Qian Yanlong Zhuang Junming Xu Minzhi Xu Weihua

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

He Yingxia Li Bihua

*(Department of Chemistry, Heilongjiang University, Harbin)*

Alkenyl (cyclopentadienyl) metal derivatives, which are new kind of organometallic monomers, has attracted increasing attention during recent years. However, only a few examples of alkenyl (cyclopentadienyl) titanium derivatives have been reported. We have reported that the system consisting of  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  and  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  or other organometallic reducing agent are active catalysts for isomerization of a series of unconjugated diene. But in the case of 1,5-hexadiene such catalysts result in a mixture of 1,4-hexadiene, 1,3-hexadiene, 2,4-hexadiene, methylcyclopentene and methylenecyclopentane. Recently we have studied the effect of substituent on cyclopentadienyl group on isomerization and found that the catalytic results, especially selectivity, depends strongly on the nature of substituent on cyclopentadienyl ring.

In order to study the substitution effect systematically, we designed and synthesized a series of new alkenyl cyclopentadiene and their titanium derivatives 1-16, which were characterized by elemental analysis, IR,  $^1\text{H-NMR}$  and MS. Their physical constants and yields are summarized in Table 1. Among them, the compounds 12 and 13 are first examples of diene-substituted cyclopentadienyl titanium derivatives. In the case of isomerization of 1,5-hexadiene, the alkenyl substituted cyclopentadienyl titanium derivatives are very active and more selective catalysts to the formation of linear product. Some of results are listed in Table 2. It seems that competitive coordination of alkenyl group in Cp ring to the Ti(III) hinders intramolecular coordination and insertion of  $\text{C}=\text{C}$  bond of alkenyl attached to Ti and leads linear isomerization. We have isolated and characterized compound 16 after protolysis of the reaction mixture with hydrochloric acid. This provides strong support to the mechanism shown as scheme 2.

**Keywords** organotitanium compound cyclopentadiene synthesis catalysis olefin isomerization.