

研究简报

含茂钛低聚物的制备与光谱

党 铁

(陕西师大化学系 西安)

文中报道两种新的含茂钛低钛物 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})-\text{O}-[-\text{Ti}(\text{Cp})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-o)-\text{O}-]_n-\text{H}$ (I)与 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})-\text{O}-[-\text{Ti}(\text{Cp})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)-\text{O}-]_n-\text{H}$ (II)的制备并用元素分析和光谱(IR, ^1H NMR, MS)对它们进行了鉴定。

关键词: 茂钛 低聚物 光谱

在合成、分离二茂钛类衍生物过程中,常出现油状物,一般将其作为副产物除去^[1-3],而在专门合成的茂钛聚合物,实验值与理论值则相差较大,故不易确定它们的组成^[4-5]。可见,对此尚需进一步研究探索。

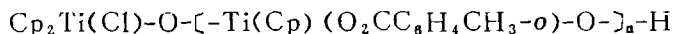
实 验

一、试剂

二氯二茂钛(Cp_2TiCl_2)按作者另待发表的一文中方法合成*。邻甲基苯酸甲钠、 α -萘乙酸钠由相应的酸分别与氢氧化钠反应制得、干燥。苯:AR级,干燥。

二、制备

Cp_2TiCl_2 与邻甲基苯酸钠按1:2的摩尔比于苯中混合,回流搅拌5小时,冷却后,分离、纯化得黄色固体I:



软化点:151℃。元素分析结果(%):C, 57.09, H, 4.61, Ti, 19.32; 计算值($n=2$): C, 56.95, H, 4.65, Ti, 18.97。

在类似实验条件下, Cp_2TiCl_2 与 α -萘乙酸钠反应两个多小时,得桔黄色固体II: 软化点:166℃。元素分析结果(%):C, 59.64, H, 4.59, Ti, 17.24; 计算值($n=1$): C, 58.54, H, 4.69, Ti, 18.01; $n=2$: C, 60.92, H, 4.60, Ti, 17.00。光谱测定数据见表1。

本文于1987年1月6日收到。

* 该文已被“无机、金属有机化学合成反应”(Synth.React.Inorg.Metal—Org. Chem.)接受,在印刷中。

表1 聚合物的光谱数据
Table 1 Spectral Data of Polymers

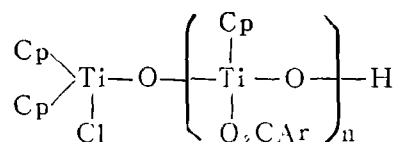
entry	IR (cm ⁻¹)				¹ HNMR(δ)	MS
I	3440(wbr)	3070(w)	3030(w)	2970(w)	7.50—8.20(m)	309 295 281 266
	2935(w)	1700(m)	1610(m)	1575(m)	7.15(d)	259 241 225 201
	1533(s)	1490(w)	1446(s)	1415(vs)	2.48(s)	196 187 183 169
	1280(w)	1160(w)	1115(w)	1050(w)	1.25(s)	154 146 136 128
	1030(vw)	960(vw)	850(vs)	825(w)	0.86(s)	129 118 119 105
	785(w)	740(s)	703(w)	655(m)		91 90 82 77
II	3405(wbr)	3110(m)	3050(m)	2950(w)	7.26—7.83(m)	362 313 273 250
	1710(w)	1594(s)	1540(s)	1480(w)	6.58(d)	249 248 215 213
	1440(m)	1430(m)	1390(s)	1295(w)	4.12(s)	196 185 183 178
	1260(w)	1236(vw)	1165(w)	1146(w)	1.26(s)	176 168 148 145
	1070(w)	1020(m)	940(w)	820(s)	0.90(s)	129 122 119 113
	795(s)	783(s)	703(w)	630(wbr)		91 86 78 77
	590(w)	540(w)				

结果与讨论

为表征产物,除元素分析外,还进行了溶解性试验和光谱鉴定。I和II的溶解性相似:溶于氯仿、二氯甲烷、苯、THF、丙酮、DMSO等,不溶于石油醚、氨水、硝酸、硫酸、磷酸等溶剂,在盐酸中分解,有Cp₂TiCl₂析出。

由表1可见,低聚物I和II均出现茂环、芳环、羧基的红外特征吸收,此外有ν_{Ti-O} (I: 550 cm⁻¹, II: 540 cm⁻¹); ν_{Ti-O} (I: 1160 cm⁻¹, II: 1165, 1146 cm⁻¹)以及ν_{Ti-O-Ti} (I: 785 cm⁻¹, II: 783 cm⁻¹)等。在核磁谱中, I有苯环, 甲基质子峰, II有萘环, 亚甲基质子峰。相应的茂环质子变为双峰(I: 7.15, II: 6.58), 说明存在两种不同的茂环、此外, 在0.86—1.26之间, I和II都出现两个单峰, 它们很可能是由不同环境的 Ti-O-H 质子产生的。在质谱中均未发现分子离子峰, 而特征碎片离子峰比较明显(m/e), 例如, CpTi(O₂CCH₂C₁₀H₇)O(313), CpTi(O₂CC₆H₄CH₃)(281), Cp₂TiClO(229), Cp₂Ti(178)CpTi(OH)O(146)以及它们进一步断裂, 重排的离子峰。

根据以上实验事实, 我们认为本文的茂钛聚合物具有下列组成(n=1,2)



参 考 文 献

- [1] Hoffman, D.M., Chester, N.D., Fay, R.C., *Organometallics*, 2, 48 (1983).
- [2] 师树简、党铁、张玉鸿, 科学通报, 31(4)318(1986).
- [3] 党铁、扬志民、孙作民, 陕西师大学报(自然科学版), 19(3), 44(1986).
- [4] Toney, J.H., Marks, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 947(1985).
- [5] Carraher, C.E., Jr., et al., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A15(5), 773(1981).

PREPARATION AND SPECTRA OF TITANOCENE-CONTAINING LOW POLYMERS

Dang Yi

(Department of Chemistry, Shanxi Normal University, Xian)

New polymers $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{-O-}[\text{-Ti}(\text{Cp})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-o})\text{-O}]_n\text{-H}$ (I) and $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{-O-}[\text{-Ti}(\text{Cp})(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{-O}]_n\text{-H}$ (II) were obtained by reacting Cp_2TiCl_2 with $\sigma\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}$ and $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CO}_2\text{Na-}\alpha$ in benzene, respectively. They were characterized by elemental analysis and spectra (IR, ^1H NMR and MS). The results were consistent with the proposed compositions, i.e. $n=2$ for (I), $n=1$ or 2 for (II).

Keywords titanocene low-polymer spectrum