

研究简报

二茂钛二羧酸配合物的合成与性能

王志强 陆世维 郭和夫

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

关键词: 二茂钛 配合物 合成 催化加氢

作者曾报道了一些二茂钛二羧酸衍生物的合成及结构^[1-2], 本文选择具有一定空间位阻并具有某些药理作用的羧酸配体进行相应的二茂钛二羧酸配合物的合成, 并首次报道该类配合物在活性氢化钠存在下对已烯-1 的催化加氢行为。

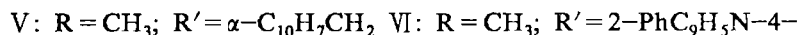
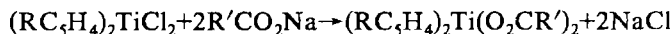
实 验 部 分

Cp_2TiCl_2 和 $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ 按文献制备^[1,4]。反应操作在无水、氮气气氛下进行。IR 在 FT-5DX 仪器上测定。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 在 FT-80A 核磁共振仪上测定; 氢谱以 CDCl_3 为溶剂, TMS 作为内标; 碳谱用 CHCl_3 为溶剂, 二氧六环作外标。C、H、N 含量用意大利 1106 型元素分析仪测定, 钛含量用重量法测得。

配合物 (I-VI) 的合成按文献^[1,4] 进行。配合物 (I) -NaH 体系的催化加氢按文献^[6] 方法进行。

结 果 与 讨 论

配合物 (I-VI) 是按式反应合成的:



配合物 (I-VI) 具有很强的空气稳定性。它们的物理性质、元素分析及波谱数据分别列于表 1、表 2 和表 3 中。过渡金属羧酸配合物中 M-OOCR 的成键性质一直倍受人们的关注^[3], 作者曾归纳大量二茂钛二羧酸配合物的 IR 数据及相应分子结构测定结果, 指出羧基的不对称和对称伸缩振动频率差值 $\Delta\nu$ 远大于 200cm^{-1} , 则配合物中羧基以单齿单氧配位于钛^[1,4]。配合物 (I-VI) 的 $\Delta\nu$ 差值均远大于 200cm^{-1} , 从而表明配合物 (I-VI) 具有四配位弯曲茂金属结构。

表 1 配合物 (I-VI) 的物理性质及元素分析

Table 1 Physical Data and Elemental Analysis of Complex (I-VI)

complex	colour	yield (%)	m.p. (°C)	C	H	N	Ti
				found(calc.)			
I	orange-red	86	140-142	71.77 (71.76)	5.15 (4.98)	4.64 (4.64)	
II	orange-red	95	193-195	72.13 (72.38)	5.40 (5.40)	4.80 (4.44)	7.89 (7.62)
III	orange-red	93	116-118	74.45 (74.46)	4.98 (5.11)		9.18 (8.76)
IV	orange-red	62	97-99	74.08 (74.45)	5.08 (5.11)		8.96 (8.76)
V	orange-red	74	120-121	74.86 (75.00)	5.66 (5.56)		8.50 (8.33)
VI	orange-red	69	139-140	74.89 (75.21)	4.83 (4.84)	4.19 (3.99)	7.02 (6.84)

表 2 配合物 (I-VI) 的红外光谱数据

Table 2 Infrared Spectra Data of Complex (I-VI)

complex	Cp or MeCp	Ar	O-C-O		
			asym	sym	
I	3100m, 1450m, 1022m, 820s, 742s	1590s, 1516s	1628s	1350s	278
II	3090m, 1445m, 1035m, 820s, 746s	1592s, 1500s	1618s	1352s	266
III	3093m, 1445m, 1033m, 838s, 782s	1591s, 1504s	1645s	1280s	355
IV	3100w, 1466m, 1035w, 832s, 785s	1542m, 1501m	1630s	1322s	308
V	3095w, 1446w, 1038w, 843s, 783s	1599m, 1502w	1641s	1338s	303
VI	3093w, 1447m, 1029w, 834s, 770s	1587s, 1546s	1637s	1292s	345

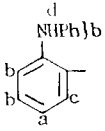
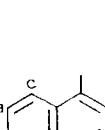
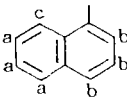
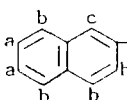
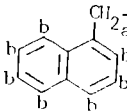
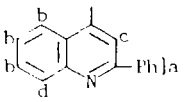
配合物(I)和(II)中 ν_{N-H} 吸收峰数值比纯 N-苯基邻氨基苯甲酸盐的 ν_{N-H} (3360 cm^{-1}) 分别降低 100 cm^{-1} 和 80 cm^{-1} , 这表明配合物(I)和(II)中存在强分子内氢键作用 ($O\cdots H-N$)。配合物(I)和(II)中 δ_{NH} 值(9.97ppm 和 9.86ppm)向低场移动也支持了这种分子内氢键作用。配合物(I)的分子结构测定进一步给予了确定^[4]。配合物(I-VI)中 $^1\text{H-NMR}$ 的质子化学位移和配合物(I)和(II)中 $^{13}\text{C-NMR}$ 的碳化学位移均确定了归属, 与其结构相吻合。

已有报道^[5] 二茂钛羧酸配合物是烯烃聚合催化剂, 但其他催化性能研究很少。本文考察了具有已知分子结构的配合物(I)在活性氢化钠存在下对己烯-1 的加氢行为, 结果表明, 配合物(I)-NaH 催化体系具有非常高的加氢初活性(2160 $\text{molH}_2/\text{molTi}\cdot\text{min}$), 这与 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-NaH}$ 体系最高初活性(2270 $\text{molH}_2/\text{molTi}\cdot\text{min}$)^[6] 相当, 而催化效率(2 小时总转化数 6303 $\text{molH}_2/\text{molTi}$) 却比文献^[6] 体系的卤化物(3830 $\text{molH}_2/\text{molTi}$)高得多, 达到了位阻性很大基团取代茂钛氯化物的催化效率。该催化体系也具有高的催化初活性和低寿命的特点, 不同于 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-NaH}$ 体系在 2 分钟内活性降至很低, 而能在 2-4 分钟具有较高的催

化活性 (见图 1 所示动力学曲线)。这可能与活性物种的生成和稳定性有关。

表 3 配合物 (I-VI) 的氢核磁共振数据

Table 3 ^1H -NMR Data of Complex (I-VI)

complex	ligand	Cp'
I		6.56(s) 10H
II		2.14(s) 6H 6.40(t) 4H 6.60(t) 4H
III		2.03(s) 6H 6.43(t) 4H 6.60(t) 4H
IV		2.06(s) 6H 6.42(t) 4H 6.60(t) 4H
V		1.63(s) 6H 5.90(t) 4H 6.12(t) 4H
VI		2.02(s) 6H 6.47(t) 4H 6.68(t) 4H

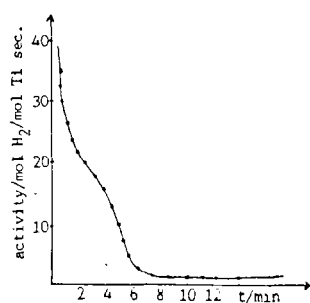


图 1 动力学曲线

Fig.1 Kinetic curve

参 考 文 献

- [1] Zhou Yaokun, Wang Zhiqiang, Wang Xin, Zhu Ying, *Polyhedron*, **9**, 783 (1990).
 [2] Wang Zhiqiang, Lu Shiwei, Guo Hefu, Zhou Yaokun, Zhu Ying, 5th China-Japan-USA Symposium on Organometallic Chemistry P-24, P-97, Chengdu, China, (1989).
 [3] Deacon, G.B., Philips, R.J., *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 227 (1980).
 [4] 王志强, 博士论文, 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 (1990).
 [5] National Lead Co., Brit. Patent, 853, 930 (1961).
 [6] Zhang, Y., Liao, S., Xu, Y., Chen, S., *J. Organomet. Chem.*, **382**, 69 (1990).

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TITANOCENE DICARBOXYLATE COMPLEXES

Wang Zhiqiang Lu Shiwei Guo Hefu

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian 116023)

The six complexes, $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\text{O}_2\text{CR}')_2$ (I, $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = o\text{-NHPhC}_6\text{H}_4$; II, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = o\text{-NHPhC}_6\text{H}_4$; III, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$; IV, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$; V, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2$; VI, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = 2\text{-PhC}_9\text{H}_5\text{N-4-}$), have been prepared and characterized by elemental analysis, IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$. IR data show the carboxylates in the complexes coordinate to Ti atom in monodentate bonding. The catalytic hydrogenation of hexene-1 by complex (I)-NaH in normal condition has been shown the high initial catalytic activity and high catalytic efficiency.

Keywords: titanocene complex synthesis catalytic hydrogenation