

二(三甲硅基环戊二烯基)二氯合锆的合成和晶体结构*

邝代治*

(衡阳师范专科学校化学系, 衡阳 421008)

周秀中

(南开大学化学系, 天津 300071)

在 THF 中, 通过三甲硅基环戊二烯基锂与四氯化锆反应合成了标题化合物, 经元素分析, IR 和 ^1H NMR 谱表征了其结构, 并用 X-射线衍射测定了晶体结构, 该晶体属于三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶体学参数: $a = 0.6787(6)$, $b = 1.2924(2)$, $c = 1.3034(2)$ nm, $\alpha = 67.83(1)^\circ$, $\beta = 82.50(3)^\circ$, $\gamma = 75.64(3)^\circ$, $V = 1.025 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.415 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 8.989 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 448$, $R =$

0.032。质谱研究表明, 化合物在质谱过程中发生二聚 $\text{C}_p^*\text{Zr} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ZrCp}^* \end{array} \text{Cp}^*\text{Zr} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cp}^* \end{array}$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$)。

关键词: 三甲硅基环戊二烯 锆 晶体结构

环戊二烯及它的某些衍生物与四氯化锆反应合成的配合物有许多不同的结构和反应性能^[1, 2], 并在某些催化合成中具有优异的催化作用, 而得到广泛的研究^[3-5]。为考察硅烷基取代环戊二烯与过渡金属锆的配位作用和分子结构, 本文通过三甲硅基环戊二烯负离子与四氯化锆反应合成了标题化合物。经元素分析、红外光谱和 ^1H NMR 谱表征其结构, 用 X-射线衍射方法测定了它的晶体结构, 并对化合物在质谱过程分子发生的裂解进行研究。

实 验 部 分

一. 试剂及仪器

合成实验在高纯氩气保护下进行, 反应装置均经火焰烘烤干燥和使用 Schlenk 方法, 四氢呋喃溶剂经金属钠二苯甲酮除水去氧处理。三甲硅基环戊二烯按文献[6]合成, 四氯化锆使用前经升华处理。红外光谱(KBr)用 NICOLET 510 PFT 仪测得, ^1H NMR(溶剂 CDCl_3)谱用 JNM-PMX 60 SI 核磁共振仪测得, MS 在 VGZAB-3F 质谱仪上(200°C , EI70 eV)测定, 碳、氢分析用 Perkin-Elmer 240 C 元素分析仪获得, 熔点用 YANACO 显微熔点仪测得。

二. 化合物的合成

取 5.52 g (40 mmol) $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ 溶于 120 ml THF 中, 在磁搅拌和 $-70 \sim -80^\circ\text{C}$ 下, 慢慢滴加含有 40 mmol 正丁基锂己烷(按[7]自制)溶液, 滴完后继续搅拌 1 h, 滴加 4.7 g (20 mmol) 四氯化锆与 30 ml THF 的悬浊液, 得浅黄色反应液, 继续搅拌至室温后再反应 12 h, 慢

* 收稿日期 1995-03-14。

* 通讯联系人。

第一作者: 邝代治, 男, 39 岁, 副教授。研究方向: 金属有机化合物的合成。

慢升温到 50℃回流 7 h, 分离溶剂, 用冷戊烷洗固体物, 然后用二氯甲烷萃取, 除去大部分溶剂, 加正戊烷析出大量沉淀物, 过滤, 将滤液冷至 -60℃, 析出无色晶体, 得产物 3.8 g, 收率 43.5%, m. p. 134℃。

三. 结构测定

从三氯甲烷溶液中缓慢蒸发溶剂得到用于衍射实验的无色透明晶体。选取一颗适当的单晶体, 在 Enraf-Nonius CAD 4 四圆衍射仪上测定, 用 MoK α ($\lambda = 0.071073$ nm) 射线, 以 $\theta \sim 2\theta$ 扫描, 在 $1 \leq \theta \leq 30$ 范围内收集到 6451 个独立衍射点, 其中 $I \geq 3\sigma(I)$ 的 3706 个衍射数据参加结构修正。经 L_p 因子和经验吸收校正后, 被还原为结构振幅数据, 晶体结构由直接法 (MUL-TAN-82) 解析, 首先从 E 图上获得 Zr 原子, 随后用数轮差值 Fourier 合成法陆续确定所有非氢原子坐标, 理论加氢法获得所有氢原子坐标, 对所有非氢原子坐标及各向异性热振动参数进行了全矩阵最小二乘法结构修正。晶体属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶体学数据: $a = 0.6787$ (6), $b = 1.2924$ (2), $c = 1.3034$ (2) nm, $\alpha = 67.83$ (1), $\beta = 82.50$ (3), $\gamma = 75.64$ (3)°, $V = 1.025$ nm³, $Z = 2$, $D_x = 1.415$ g · cm⁻³, $\mu = 8.989$ cm⁻¹, $F(000) = 448$, 偏差因子 $R = 0.032$, $R_w = 0.036$, 最终差值 Fourier 图上最高电子密度峰的高度为 375e/nm³, 全部计算在 PDP11/44 计算机上用 SDP-PLUS 程序包完成。

结 果 与 讨 论

一. 化合物的表征

三甲硅基引入茂环, 对环上氢的核磁共振产生明显影响, 四个氢在 $\delta 6 \sim 7$ ppm 裂分为两组三重峰 (AA'BB' 裂分), 硅甲基氢 δ 则在 0.3 呈单峰的共振信号^[8]。化合物的红外光谱在 827.6、756.2 cm⁻¹ 处出现 Si(CH₃)₃ 的强而尖的 Si-CH₃ 伸展振动吸收和 1242.3、1250.0 cm⁻¹ 处出现很强而尖的硅甲基变形振动等特征吸收谱峰, 均为标题化合物特点的表征, 其元素分析和谱学数据列于表 1。

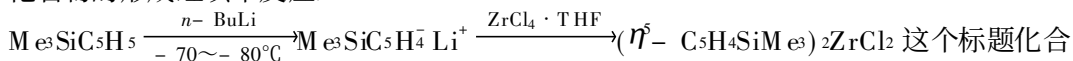
表 1 化合物的元素分析和谱学数据

Table 1 Elemental Analysis and Spectral Data for Title Compound

elemental analysis	H N M R	IR
found(calcd.) (%)	δ (ppm)	ν (cm ⁻¹)
C 43.88 (44.00)	6.73(t), 6.60(t), (8H, 2×C ₅ H ₄)	1402.4(m), 1371.6(s), 1250.0(vs), 1242.3(vs),
H 6.02 (6.00)	0.30(s, 18H, 6×CH ₃)	827.6(vs), 756.2(vs), 628.9(s), 422.5(s)

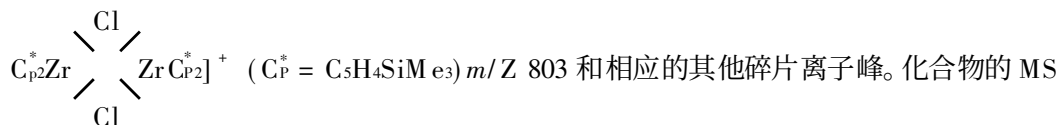
二. 合成反应和质谱研究

化合物的形成经以下反应:



这个标题化合物的质谱碎裂形式与类似物相类似, 同样观测到脱硅甲基的碎片和脱茂环的碎片^[9], 但脱卤原子的情况不多见, 我们在它的质谱过程中观测到脱 Cl 原子的碎片, 这可能是三甲硅基的供电子效应使中心金属与茂环配位的稳定性增加, 使得在质谱过程中发生 Zr-Cl 键碎裂, 并且在

质谱过程中两分子通过 $\text{Cl} \rightarrow \text{Zr}$ 配位发生二聚^[8], 因而出现二聚物的分子离子峰:



裂解途径可能如下:

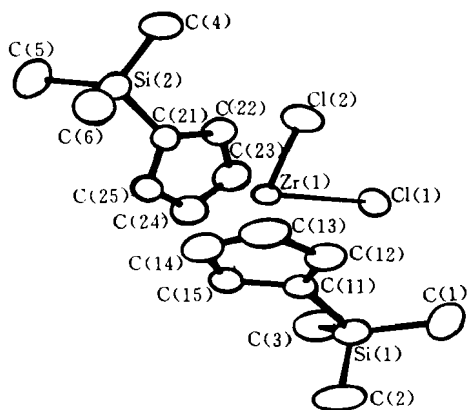
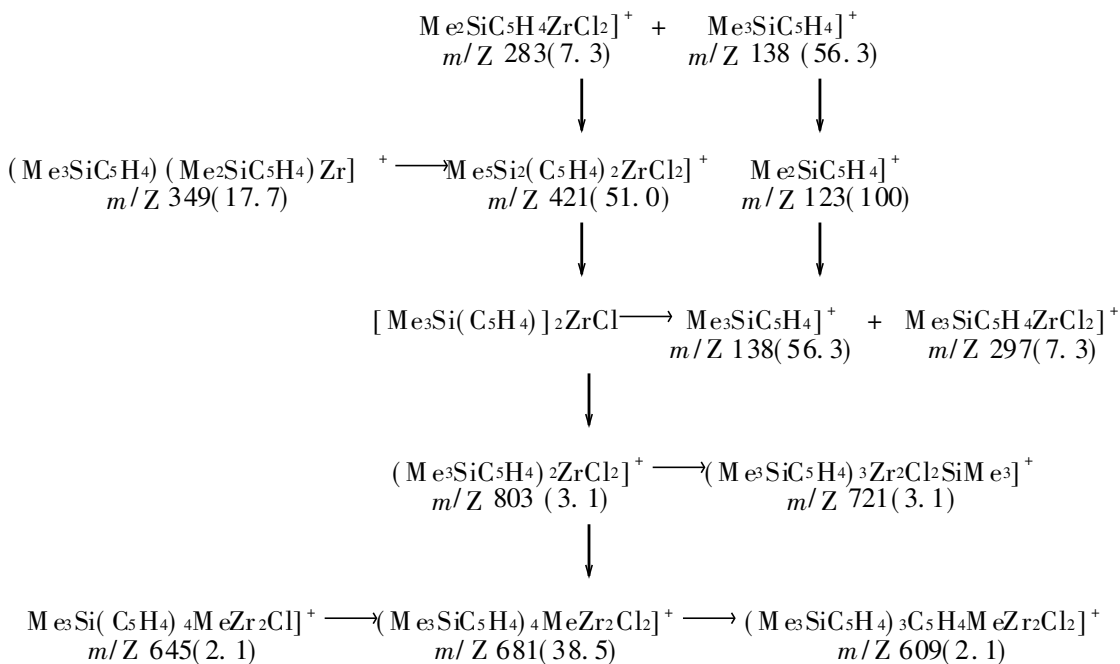


图 1 标题化合物的结构

Fig. 1 Structure of title compound

三. 晶体结构

化合物的非氢原子坐标和等效温度因子列于表 2, 表 3、4 分别是部分键长和键角值, 图 1 为分子结构图。

从图 1 和结构参数可知, 每个晶胞含有 2 个分子, 每分子中 C(11)~C(15) 和 C(21)~C(25) 分别组成两个五元环平面 ($\text{C}_{\text{P}1}$ 和 $\text{C}_{\text{P}2}$), Si 原子伸向环平面的外方, Si(1) 与 $\text{C}_{\text{P}1}$ 平面距离 0.0250 nm, Si(2) 与 $\text{C}_{\text{P}2}$ 距离 0.0262 nm, 两平面构成 53.0 度夹角并分别向 Zr 原子以 η^5 配位, Zr 到两平面的距离分别为 0.2199、0.2207 nm, 除 $\text{C}_{\text{P}1}$ 、 $\text{C}_{\text{P}2}$ 与 Zr 原子配位外, 还有两个 Cl 原子与它配位, 中心 Zr 价层成 16 电子结构, $\angle \text{ClZrCl}$ 键角为 94.06(3)°; 比硅桥联的类似

物^[10](97.98(4)°)小 3.92°; 在 $\text{C}_{\text{P}1}$ 和 $\text{C}_{\text{P}2}$ 中 C—C 键长几乎相等, Zr 与 $\text{C}_{\text{P}1}$ 和 $\text{C}_{\text{P}2}$ 分别构成两个五棱锥, Zr 为两棱锥的共顶点。分子中的所有 C—H 键长均较短, 在 0.095~0.097 nm 范围, Si(1) 上的三个甲基 C(1)、C(2) 和 C(3) 离 $\text{C}_{\text{P}1}$ 平面距离分别为 0.0032、0.2024、0.0826 nm, 而 Si

(2) 上的三个甲基 C(5)、C(6) 和 C(7) 离 C_{P2} 平面距离分别为 0.0109、0.2001、0.0887 nm, 显然两个 Si 甲基在空间排列不对称, 因而整个分子不对称。

表 2 非氢原子坐标和热参数

Table 2 Nonhydrogen Atomic Coordinates and Their Thermal Parameters

atom	x	y	z	B(Å ²)
Zr (1)	0.1207 (9)	0.2368 (1)	0.2509 (7)	2.458 (6)
Cl (1)	− 0.1107 (2)	0.1062 (9)	0.3304 (3)	3.9 (2)
Cl (2)	− 0.1503 (2)	0.4033 (5)	0.1696 (0)	4.12 (2)
Si (1)	0.2903 (2)	− 0.0628 (2)	0.2133 (1)	3.64 (2)
Si (2)	0.1853 (2)	0.5185 (2)	0.2831 (5)	3.56 (2)
C (1)	0.0444 (9)	− 0.0889 (4)	0.1921 (5)	6.7 (1)
C (2)	0.4881 (9)	− 0.1293 (4)	0.1311 (4)	5.8 (1)
C (3)	0.3609 (9)	− 0.1254 (4)	0.3599 (4)	5.4 (1)
C (4)	− 0.0788 (8)	0.5945 (4)	0.3023 (5)	6.0 (1)
C (5)	0.3563 (9)	0.5450 (4)	0.3657 (4)	6.2 (1)
C (6)	0.2762 (8)	0.5652 (4)	0.1365 (4)	4.9 (1)
C (11)	0.2839 (6)	0.0948 (3)	0.1572 (3)	2.99 (7)
C (12)	0.1483 (7)	0.1850 (3)	0.0808 (3)	3.71 (9)
C (13)	0.2197 (8)	0.2860 (3)	0.0478 (3)	4.4 (1)
C (14)	0.3952 (7)	0.2627 (3)	0.1026 (3)	4.4 (1)
C (15)	0.4359 (6)	0.1457 (3)	0.1696 (3)	3.50 (8)
C (21)	0.2047 (6)	0.3596 (3)	0.3431 (3)	2.95 (7)
C (22)	0.0624 (6)	0.2990 (3)	0.4159 (3)	3.58 (8)
C (23)	0.1526 (7)	0.1819 (3)	0.4560 (3)	4.1 (1)
C (24)	0.3480 (7)	0.1672 (3)	0.4083 (3)	3.93 (9)
C (25)	0.3809 (6)	0.2763 (3)	0.3405 (3)	3.29 (8)

表 3 部分键长(×10 nm)值

Table 3 Selected Bond Lengths(×10 nm)

Zr(1)-Cl(1)	2.441(1)	Zr(1)-C(24)	2.447(4)	C(11)-C(12)	1.424(5)
Zr(1)-Cl(2)	2.442(1)	Zr(1)-C(25)	2.484(5)	C(11)-C(15)	1.408(6)
Zr(1)-C(11)	2.534(4)	Si(1)-C(1)	1.856(7)	C(12)-C(13)	1.399(7)
Zr(1)-C(12)	2.520(4)	Si(1)-C(2)	1.854(5)	C(13)-C(14)	1.379(7)
Zr(1)-C(13)	2.519(4)	Si(1)-C(3)	1.847(5)	C(14)-C(15)	1.409(5)
Zr(1)-C(14)	2.490(4)	Si(1)-C(11)	1.878(4)	C(21)-C(22)	1.422(5)
Zr(1)-C(15)	2.487(4)	Si(2)-C(4)	1.853(5)	C(21)-C(25)	1.404(5)
Zr(1)-C(21)	2.520(4)	Si(2)-C(5)	1.850(7)	C(22)-C(23)	1.401(5)
Zr(1)-C(22)	2.519(4)	Si(2)-C(6)	1.845(5)	C(23)-C(24)	1.390(6)
Zr(1)-C(23)	2.518(4)	Si(2)-C(21)	1.878(3)	C(24)-C(25)	1.408(5)

表 4 部分键角(° 值)

Table 4 Selected Bond Angles(deg .)

Cl(1)-Zr(1)-Cl(2)	94.06(3)	Cl(1)-Zr(1)-C(11)	82.54(9)
Cl(1)-Zr(1)-C(12)	86.7(1)	Cl(1)-Zr(1)-C(13)	117.4(1)
Cl(1)-Zr(1)-C(14)	136.3(1)	Cl(1)-Zr(1)-C(15)	111.1(1)
Cl(1)-Zr(1)-C(21)	124.67(8)	Cl(1)-Zr(1)-C(22)	91.9(1)
Cl(1)-Zr(1)-C(23)	77.6(1)	Cl(1)-Zr(1)-C(24)	99.0(1)
Cl(1)-Zr(1)-C(25)	130.12(8)	C(11)-Zr(1)-C(12)	32.7(1)
C(11)-Zr(1)-C(13)	54.2(1)	C(11)-Zr(1)-C(14)	54.5(1)
C(11)-Zr(1)-C(15)	32.6(1)	C(11)-Zr(1)-C(21)	142.3(1)
C(21)-Zr(1)-C(22)	32.8(1)	C(21)-Zr(1)-C(23)	54.3(1)
C(21)-Zr(1)-C(24)	54.7(1)	C(21)-Zr(1)-C(25)	32.6(1)
C(1)-Si(1)-C(2)	106.9(3)	C(1)-Si(1)-C(3)	113.2(3)
C(1)-Si(1)-C(11)	110.3(2)	C(2)-Si(1)-C(3)	108.8(2)
C(2)-Si(1)-C(11)	107.5(2)	C(3)-Si(1)-C(11)	109.9(2)
C(4)-Si(2)-C(5)	109.2(3)	C(4)-Si(2)-C(6)	112.2(2)
C(4)-Si(2)-C(21)	110.1(2)	C(5)-Si(2)-C(6)	109.0(3)
C(5)-Si(2)-C(21)	104.8(2)	C(6)-Si(2)-C(21)	111.3(2)
Zr(1)-C(11)-Si(1)	126.7(2)	Si(1)-C(11)-C(12)	128.7(4)
Si(1)-C(11)-C(15)	125.4(2)	Zr(1)-C(21)-Si(2)	127.3(2)
Si(2)-C(21)-C(22)	127.9(3)	Si(2)-C(21)-C(25)	125.4(3)

参 考 文 献

[1] 周秀中、王 瑛、徐善生, 中国科学(B) , **2**, 131(1991) .
[2] Davis, B. R. , Bernal, I. , *J. Organomet. Chem.* , **30**, **75**(1971) .
[3] Smith, J. A. , Brintzinger, H.H. , *J. Organomet. Chem.* , **218**, 159(1981) .
[4] Sinn, H. J. , Kaminsky, W. , *Adv. Organomet. Chem.* , **18**, 99(1980) .
[5] Kaminsky, W. , Kulper, K. , Brintzinger, H. H. et al. , *Angew. Chem.* , **97**, 507(1985) .
[6] 邝代治、周秀中, 化学通报, **9**, 37(1993) .
[7] Gilman, H. , Moore, F. W. , Baine, O. , *J. Am. Chem. Soc.* , **63**, 2479(1941) .
[8] Lang, H. , Seyferth, D. , *Organometallics* , **10**, 347(1991) .
[9] Baigur, C. S. , Tikkanen, W. R. , Petersen, J. L. , *Inorg. Chem.* , **24**, 2539(1985) .
[10] Petersen, J. L. , *J. Organomet. Chem.* , **155**, 179(1979) .

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF BIS(TRIMETHYLSILYLCYCLOPENTADIENYL) ZIRCONIUM DICHLORIDE

Kuang Daizhi

(*Department of Chemistry, Hengyang Teachers' College, Hengyang 421008*)

Zhou Xiuzhong

(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

The title compound was synthesized by the reaction of the lithium trimethylsilylcyclopentadienide with zirconium tetrachloride in THF. The structure was characterized by elemental analysis, IR and ^1H NMR spectra. Furthermore, the crystal structure was determined by X-ray diffraction. The crystal belongs to space group $P\bar{1}$ of triclinic system. The cell parameters are $a = 0.6787(6)$, $b = 1.2924(2)$, $c = 1.3034(2)$ nm, $\alpha = 67.83(1)^\circ$, $\beta = 82.50(3)^\circ$, $\gamma = 75.64(3)^\circ$, $V = 1.025 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.415 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 8.989 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 448$, final $R = 0.032$ for 3706 unique reflections [$I \geq 3\sigma(I)$]. Molecular ion of the

complex that indicates a dimeric structure $\text{C}_{\text{P}2}^*\text{Zr} \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \diagdown \\ \diagdown \text{Cl} \diagup \end{array} \text{ZrC}_{\text{P}2}^*$ ($\text{C}_{\text{P}}^* = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) was found in the mass spectrum.

Keywords:

trimethylsilylcyclopentadiene

zirconium

crystal structure