

钛配合物 Cp_2TiL , $\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O})$ 和 $\text{Cp}_4\text{Ti}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-O})_4$ 的合成 与晶体结构研究($\text{Cp}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{L}=2,6\text{-吡啶二羧酸盐}$)

任春霞 陈凤太 金国新*

(复旦大学化学系,上海市分子催化及创新材料重点实验室,上海 200433)

摘要: 利用溶剂热的方法将 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2(\text{Cp}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ 与 2,6-吡啶二羧酸钠(L)反应,不同的反应时间得到了 2 个具有不同晶体空间群的化合物 Cp_2TiL (**1a** 和 **1b**),而在常温或低温下, Cp_2TiCl_2 或 CpTiCl_3 同羧酸盐或亚胺反应却得到了双核或四核氧桥联的钛化合物。

关键词: 钛配合物;合成;晶体结构

中图分类号: O614.41⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1473-06

Synthesis and Crystal Structures of Titanium Complexes: Cp_2TiL , $\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O})$ and $\text{Cp}_4\text{Ti}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-O})_4$ ($\text{Cp}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{L}=2,6\text{-dipicolinate}$)

REN Chun-Xia CHEN Feng-Tai JIN Guo-Xin*

(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of
Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract: Four titanium complexes of Cp_2TiL (**1a** and **1b**), $\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O})$ (**2**), $\text{Cp}_4\text{Ti}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-O})_4$ (**3**) ($\text{Cp}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{L}=2,6\text{-dipicolinate}$) have been synthesized and structurally characterized by X-ray diffraction single crystal structural analysis. The crystal structure of complex **1a** has the same chemical formula and different space group with that of complex of **1b**. The molecule of **2** or **3** has a dimeric or tetrameric structure connected by a $\mu\text{-O}$ ligand, respectively, and the titanium atoms are surrounded by one Cl atom and one O atom. CCDC: 609318, **1a**; 609319, **1b**; 609320, **2**; 609321, **3**.

Key words: titanium complex; synthesis; crystal structure

近 20 多年来,茂合金属的二氯化物尤其是 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2(\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5)$ 的抗肿瘤性质引起了人们的关注^[1,2],与茂钛有关的配合物化学得到了发展。茂钛配合物在催化、光学、磁学等性质方面具有重要的研究意义^[3-5]。除此之外,该类化合物在配位形式上也表现了结构的多样性^[6],并且可以形成结构新颖用途广泛的配位化合物^[7]。

这里,为了研究茂钛化合物同反应条件(温度,时间,压力,溶剂等)的关系,我们用 2,6-吡啶二羧酸

钠(L)同 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2(\text{Cp}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ 用溶剂热的合成方法,在不同的反应时间得到了 2 个具有相同结构和不同晶体空间群的化合物 Cp_2TiL (**1a** 和 **1b**),而在常温或低温下,羧酸盐或亚胺同 Cp_2TiCl_2 或 CpTiCl_3 反应却得到了氧桥联的双核 $\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O})$ (**2**)或四核 $\text{Cp}_4\text{Ti}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-O})_4$ (**3**)的化合物。

1 实验部分

除化合物 **1b** 的合成外,所有涉及到金属配合

收稿日期:2006-04-03。收修改稿日期:2006-05-08。

国家自然科学基金重点项目(No.20531020)资助项目和中国博士后科学基金(No.2004036333)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gxjin@fudan.edu.cn; Tel: +86-21-65643776; Fax: +86-2165641740

第一作者:任春霞,女,30岁,博士后;研究方向:金属有机化学。

物的操作均采用标准 Schlenk 技术和手套箱进行。

1.1 主要试剂及仪器

实验所用试剂均为市售产品。除乙腈外,各种溶剂用适宜的干燥剂回流干燥并在氮气保护下蒸出备用。 Cp_2TiCl_2 ^[8]和 CpTiCl_3 ^[9]按照文献制备。

Nicolet-FTIR-50X 红外光谱仪, German Elementar Vario EL III 元素分析仪。

1.2 化合物的合成

1.2.1 $\text{Cp}_2\text{TiL}(\mathbf{1a})$

将 10 mL 含有 24 mg (0.1 mmol) Cp_2TiCl_2 和 16 mg (0.1 mmol) 2,6-二吡啶羧酸钠的乙腈溶液,在空气中搅拌 20 min,再转移到容积为 12 mL 带聚四氟乙烯衬底的水热反应釜,密闭。加热到 110 °C,恒温 3 d,以 5 °C·h⁻¹ 的速度冷却到 40 °C,保温 10 h,直接降至室温。过滤并洗涤得到浅黄色块状晶体,产率为 42%。IR(KBr): 3 409w, 3 090w, 2 923s, 1 724m, 1 647s, 1 437w, 1 372m, 1 262m, 1 096s, 1 023s, 922w, 816s, 732w, 475m, cm⁻¹。元素分析($\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{Ti}$)计算值(%): C, 59.50; H, 3.82; N, 4.08; 实验值(%): C, 59.54; H, 3.83; N, 4.11。

1.2.2 $\text{Cp}_2\text{TiL}(\mathbf{1b})$

将 10 mL 含有 24 mg (0.1 mmol) Cp_2TiCl_2 和 16 mg (0.1 mmol) 2,6-二吡啶羧酸钠的乙腈溶液,在空气中搅拌 20 min,再转移到容积为 12 mL 带聚四氟乙烯衬底的水热反应釜,密闭。加热到 110 °C,恒温 6 d,以 5 °C·h⁻¹ 的速度冷却到 40 °C,保温 10 h,直接降至室温。过滤并洗涤得到浅黄色块状晶体,产率为 46%。元素分析($\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{Ti}$)计算值(%): C, 59.50; H, 3.82; N, 4.08; 实验值(%): C, 59.52; H, 3.84; N, 4.13。

1.2.3 $\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O})(\mathbf{2})$

室温下将 28 mg (0.2 mmol) 异烟酸钠加入到 24 mg (0.1 mmol) Cp_2TiCl_2 的 30 mL 二氯甲烷溶液中,搅拌回流 3 h,过滤,滤液中加入 15 mL 乙醚,0 °C 静置,约 3 d 后发现红色单晶,产率为 28%。IR(KBr): 2 928w, 724m, 1 647s, 1 441w, 1 012s, 814s, 699m, 599 m, cm⁻¹。元素分析($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{OTi}_2$)计算值(%): C, 54.22; H, 4.55; 实验值(%): C, 54.25; H, 4.53。

1.2.4 $\text{Cp}_4\text{Ti}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-O})_4(\mathbf{3})$

低温下(-78 °C),将 1.0 mmol CpTiCl_3 的 15 mL 甲苯溶液加入到 1.0 mmol 叔丁基水杨醛羰基亚胺锂盐的 15 mL 甲苯溶液中,慢慢升温至室温,搅拌 12 h。过滤,除去锂盐。浓缩滤液至 10 mL 左右,上层加入正己烷。2 d 后发现红色晶体,产率为 23%。元素分析($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{O}_4\text{Ti}_4$)计算值(%): C, 36.52; H, 3.07; 实验值(%): C, 36.54; H, 3.11。

1.3 单晶结构的测定

选取大小合适的单晶,于 293(2) K 下,在带有石墨单色器的 Siemens SMART CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验。用 Mo K α 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集数据。数据的处理使用 SAINT+ 程序包^[10],吸收校正使用 SADABS 程序^[11]。空间群根据系统消光规律确定,并由精修结果验证。晶体结构使用 SHELXS-97^[12]程序,由直接法解出。用 SHELXL-97 程序^[12]以全矩阵最小二乘法修正结构,氢原子坐标由理论计算加入。表 1 给出了 4 个配合物晶体学数据。

CCDC: 609318, **1a**; 609319, **1b**; 609320, **2**; 609321, **3**。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complex 1~3

Complex	1a	1b	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{Ti}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{Ti}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{OTi}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{O}_4\text{Ti}_4$
Formula weight	343.18	343.18	443.06	657.76
Temperature / K	273(2)	273(2)	273(2)	273(2)
Crystal color, shape	Yellow, block	Yellow, block	Red, block	Red, block
Crystal system	Monoclinic	Tetragonal	Trigonal	Orthorhombic
Space group	$P2_1$	$P4_32_12$	$P3_221$	$Cmc2_1$
a / nm	0.801 1(3)	0.786 2(1)	0.774 1(1)	1.527 3(6)
b / nm	0.774 0(3)	0.786 2(1)	0.774 1(1)	1.168 1(4)
c / nm	1.161 6(5)	2.278 0(4)	2.711 4(5)	1.449 5(5)
β / (°)	95.874(7)			

续表 1

$\gamma / (^{\circ})$			120	
V / nm^3	716.5(5)	1 408.2(4)	1 407.0(4)	2 585.9(16)
Z	2	4	3	4
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.591	1.619	1.569	1.690
$F(000)$	352	704	678	1 312
$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.618	0.629	1.141	1.628
θ range / $(^{\circ})$	1.76~28.14	2.74~27.15	3.04~28.11	2.20~25.00
Index range	$-8 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 9$ $-13 \leq l \leq 15$	$-10 \leq h \leq 9$ $-7 \leq k \leq 9$ $-25 \leq l \leq 28$	$-10 \leq h \leq 8$ $-9 \leq k \leq 8$ $-35 \leq l \leq 6$	$-18 \leq h \leq 17$ $-7 \leq k \leq 13$ $-17 \leq l \leq 17$
Reflections collected	4 280	8 249	4 047	5 240
Independent reflection	2 864	1 549	1 924	2 358
Data / restraints / parameters	2 864 / 1 / 208	1 549 / 0 / 107	1 924 / 0 / 114	2358 / 40 / 157
Goodness-of-fit on F^2	0.999	1.037	1.072	0.931
Final R , wR indices [$I > 2\sigma(I)$]	0.059 7, 0.101 6	0.041 3, 0.085 9	0.050 5, 0.117 3	0.040 0, 0.085 4
R , wR indices (all data)	0.082 9, 0.112 7	0.061 9, 0.092 1	0.059 2, 0.120 9	0.050 6, 0.087 8
Largest diff. peak and hole / $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	0.355 and -0.274	0.247 and -0.236	0.635 and -0.329	0.923 and -0.461

2 结果与讨论

2.1 合 成

据文献报道^[6,13], Cp_2TiL (**1b**) 主要是由和吡啶二羧酸在室温下反应得到的产物, 而利用 Cp_2TiCl_2 在三乙胺存在的条件下与羧酸反应, 或同羧酸钠反应主要得到不溶于氯仿或四氢呋喃且没被表征过的聚合物。我们利用溶剂热的合成方法, 以 Cp_2TiCl_2 和羧酸盐为原料, 在乙腈溶剂中反应, 恒温反应不同的时间, 得到了具有不同单胞参数的化合物 Cp_2TiL (**1a** 或 **1b**)。

茂钛系列氧桥联的二聚和四聚化合物的合成主要是在丙酮和水溶液中回流得到^[14], Sobota 等认为

在氮气保护下若利用新蒸过的溶剂则得到理想的产物, 而利用放置了一段时间的(处理过的)溶剂反应则得到氧桥联的化合物^[15]。在氮气保护下, 化合物 Cp_2TiCl_2 或 TiCpCl_3 同羧酸盐或亚胺反应得到了双核 $\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O})$ (**2**) 或四核 $\text{Cp}_4\text{Ti}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-O})_4$ (**3**) 的化合物, 该类化合物的形成可能与所用溶剂有关。

由此可见, 茂钛系列化合物的合成不仅决定于反应原料, 也与反应时的温度、压力、时间和溶剂有关。

2.2 晶体结构描述

化合物 **1a**、**1b**、**2** 和 **3** 的分子结构见图 1~图 4, 部分键长和键角列于表 2 和表 3。

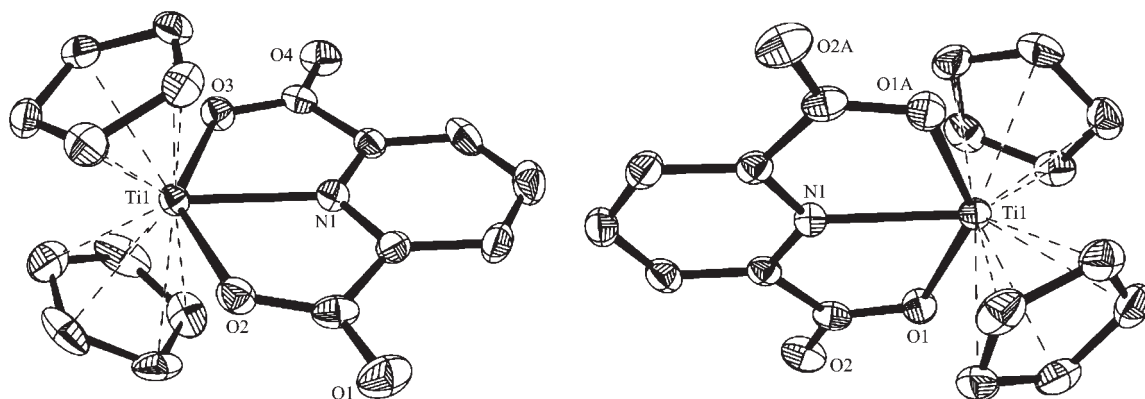


图 1 (a) 配合物的 **1a** 的分子结构; (b) 配合物 **1b** 的分子结构

Fig.1 (a) Ortep drawing of **1a** at 30% probability; (b) Ortep drawing of **1b** at 30% probability

表 2 化合物 **1a** 和 **1b** 的主要键长和键角Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for complexes **1a** and **1b**

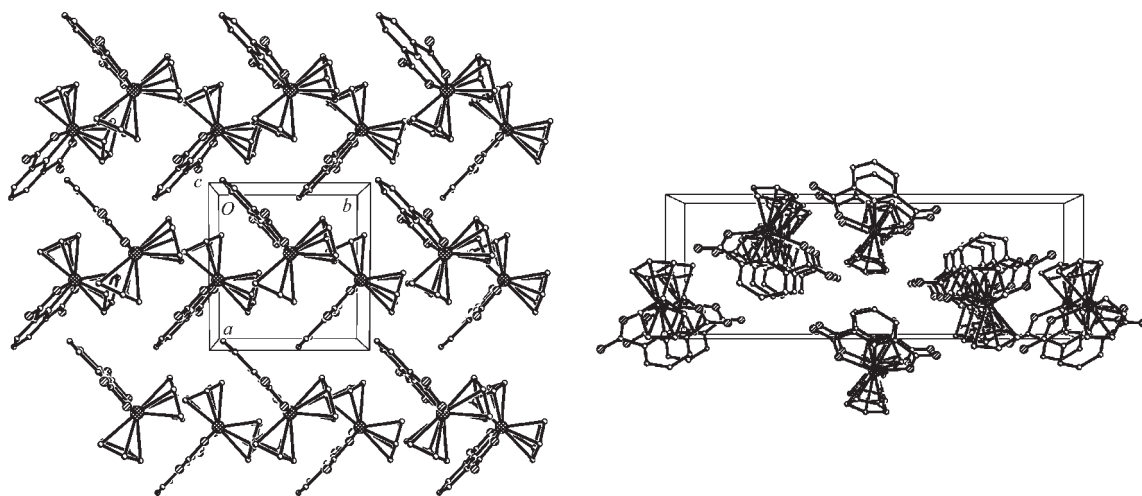
Complex 1a					
Ti(1)-O(2)	0.214 3(3)	Ti(1)-O(3)	0.215 1(3)	Ti(1)-N(1)	0.218 4(4)
O(2)-Ti(1)-O(3)	141.40(14)	O(2)-Ti(1)-N(1)	70.66(14)	O(3)-Ti(1)-N(1)	70.74(15)
Complex 1b					
Ti(1)-O(1)	0.213 81(19)	Ti(1)-O(1a)	0.213 81(19)	Ti(1)-N(1)	0.217 7(3)
O(1)-Ti(1)-O(1a)	142.08(11)	O(1)-Ti(1)-N(1)	71.04(5)	O(1a)-Ti(1)-N(1)	71.04(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms for **1b**: a: $y, x, -z$.

表 3 化合物 **2** 和 **3** 的主要键长和键角Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for complexes **2** and **3**

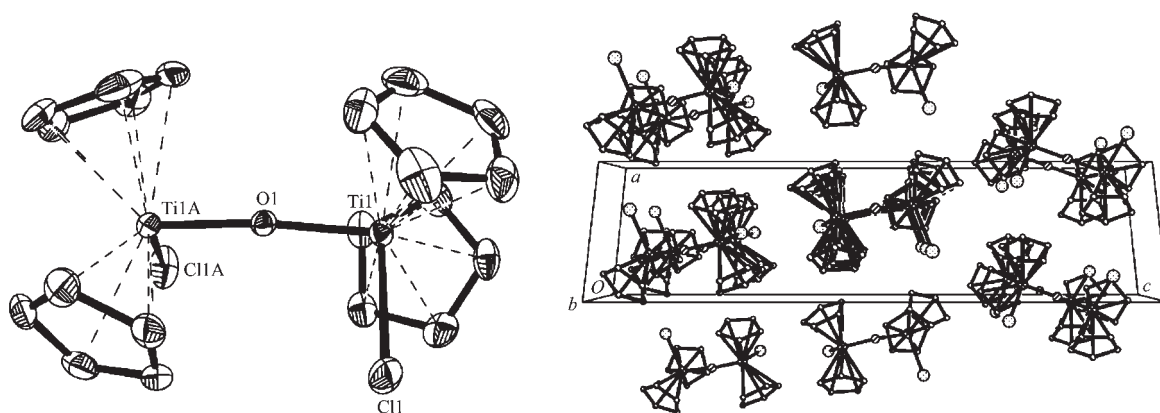
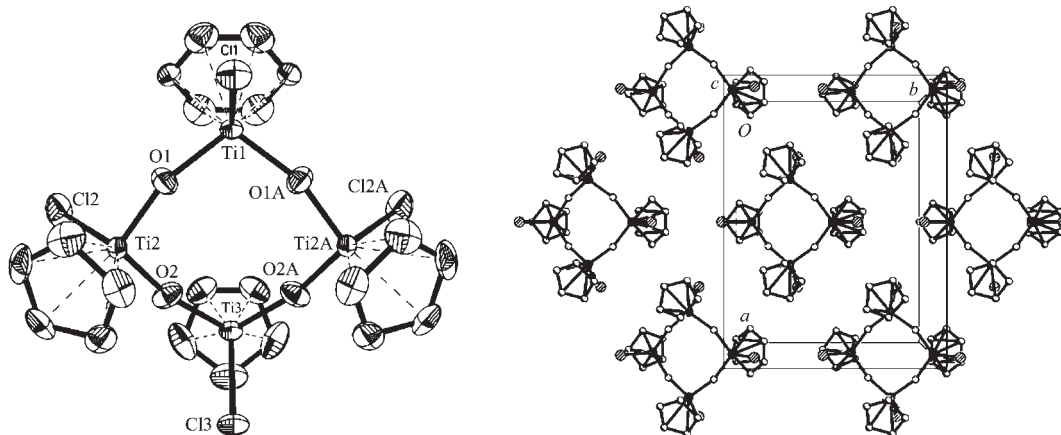
Complex 2					
Ti(1)-O(1)	0.183 75(7)	Ti(1)-Cl(1)	0.240 76(13)		
O(1)-Ti(1)-Cl(1)	95.96(7)	Ti(1a)-O(1)-Ti(1)	173.8(2)		
Complex 3					
Ti(1)-O(1)	0.179 6(4)	Ti(1)-O(1a)	0.179 6(4)	Ti(1)-Cl(1)	0.225 8(3)
Ti(2)-O(2)	0.177 3(5)	Ti(2)-O(1)	0.177 5(4)	Ti(2)-Cl(2)	0.225 4(2)
Ti(3)-O(2)	0.179 0(5)	Ti(3)-O(2a)	0.179 0(5)	Ti(3)-Cl(3)	0.226 6(3)
O(1)-Ti(1)-O(1a)	105.0(3)	O(1)-Ti(1)-Cl(1)	102.17(17)	O(1a)-Ti(1)-Cl(1)	102.17(17)
O(2)-Ti(2)-O(1)	104.3(2)	O(2)-Ti(2)-Cl(2)	101.83(18)	O(1)-Ti(2)-Cl(2)	101.68(18)
O(2)-Ti(3)-O(2a)	103.5(3)	O(2)-Ti(3)-Cl(3)	102.41(17)	O(2a)-Ti(3)-Cl(3)	102.41(17)
Ti(2)-O(1)-Ti(1)	158.5(3)	Ti(2)-O(2)-Ti(3)	164.2(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms for **2**: a: $x-y+1, -y+2, -z+1/3$; for **3**: a: $-x, y, z$.

图 2 (a)配合物的 **1a** 沿 c 轴的堆积图;(b)配合物 **1b** 沿 b 轴的堆积图Fig.2 (a) Packing structure of **1a** along c axis; (b) Packing structure of **1b** along b axis

由图 1 可见,配合物 **1a** 和 **1b** 中,每个钛离子除了同 2 个 Cp 配位外,还与 1 个 2,6-二吡啶羧酸

上的 2 个氧和 1 个氮配位。配合物 **1a** 的 Ti-O 和 Ti-N 键长(Ti(1)-O(2),0.214 3(3);Ti(1)-O(3),0.215 1(3);Ti

图 3 (a)配合物 2 的分子结构;(b)配合物 2 沿 b 轴的堆积图Fig.3 (a) Ortep drawing of **2** at 30% probability; (b) packing structure of **2** along b axis图 4 (a)配合物 3 的分子结构;(b)配合物 3 沿 c 轴的堆积图Fig.4 (a) Ortep drawing of **3** at 30% probability; (b) packing structure of **3** along c axis

(1)-N(1), 0.218 4(4) nm)略长于配合物 **1b** 的 Ti-O 和 Ti-N 键长(Ti(1)-O(1), 0.213 81(19) nm; Ti(1)-O(1a), 0.213 81(19), Ti(1)-N(1), 0.217 7(3) nm), 而配合物 **1a** 中的键角(O(2)-Ti(1)-O(3), 141.40(14)°, O(2)-Ti(1)-N(1), 70.66(14)°; O(3)-Ti(1)-N(1), 70.74(15)°)略小于相应的配合物 **1b** 中的键角(O(1)-Ti(1)-O(1a), 142.08(11)°, O(1)-Ti(1)-N(1), 71.04(5)°; O(1a)-Ti(1)-N(1), 71.04(5)°)。配合物 **1a** 和 **1b** 中 Ti-O 和 Ti-N 键长比文献^[13]中(Ti-O, 0.211 1(6), Ti-N, 0.216 0(8) nm)略长。如图 2 所示, 由于配合物 **1a** 和 **1b** 的空间群不同, 导致了这两个化合物具有不同的晶胞堆积方式。

化合物 **2** 和 **3** 的分子结构见图 3 和图 4, 此类的化合物已见报道^[16,17], 挑选的键长和键角见表 3。化合物 **2** 中, O(1)原子把整个分子分成均等的两部分。其中 Ti...Ti 距离为 0.366 9 nm。化合物 **3** 中, 4 个氧原子和 4 个钛原子互相桥联成 1 个八元大环,

Ti(1)-Ti(2), Ti(2)-Ti(3), Ti(1)-Ti(3) 和 Ti(2)-Ti(2a) 角线的长度分别为 0.350 8 nm, 0.353 0 nm, 0.483 0 nm, 0.489 6 nm。

参考文献:

- [1] Koepf-Maier P, Koepf H. *Chem. Rev.*, **1987**, *87*:1137~1152
- [2] (a) Kalirai B S, Foulon J D, Hamor T A, et al. *Polyhedron*, **1991**, *10*(16):1847~1856
(b) Köpf-Maier P, Wagner W, Köpf H. *Cancer Chemother. Pharmacol.*, **1981**, *5*:237~241
- [3] Schöfer A, Karl E, Zsolnai L, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *328*:87~99
- [4] Edwards D A, Mahon M F, Paget T J, et al. *Trans. Metal Chem.*, **2001**, *26*:116~119
- [5] Francesconi L C, Corbin D R, Clauss A W, et al. *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*:2078~2083

- [6] Thewalt U, Kotowski A, Becke-Goehring M. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Vol. 40. Organotitanium Compounds*, Berlin: Springer-Verlag, **1984**, Part 2 and 3
- [7] Cohen S A, Auburn P R, Bercaw J E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**,**105**:1136~1143
- [8] ZHAO Li-Fang(赵立芳). *Baoji Wenli Xueyuan Xuebao(Journal of Baoji College of Arts and Science)*, **2001**,**21**(3):204~205
- [9] Chandra K, Sharma R K, Kumar N, et al. *Chemistry and Industry*, **1980**,**7**:288~288
- [10] Bruker A X S. *SAINT+*. Version 6.0. AXS[CP], Madison, WI, USA, **1999**.
- [11] Blessing R. *Acta Crystallogr.*, **1995**,**A51**:33~38
- [12] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [13] Leik R, Zsolnai L, Huttner G, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1986**,**312**:177~182
- [14] Carofiglio T, Floriani C, Sgamellotti A, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**:1081~1087
- [15] Sobota P, Przybylak K, Utko J, et al. *Chem. Eur. J.*, **2001**,**7**:951~958
- [16] Le Page Y, McCowan J D, Hunter B K, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1980**,**193**:201~207
- [17] Skapski A C, Troughton P G H. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1970**,**26**:716~722