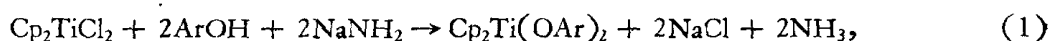


# 双环戊二烯基二芳氧基金属衍生物的 合成和核磁共振谱

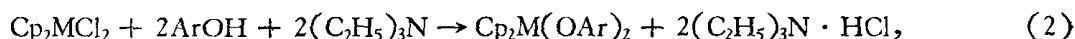
陈寿山 刘以寅 王积涛

(南开大学元素有机化学研究所)

在前文<sup>[1]</sup>中, 我们曾报道了一系列第四族过渡金属的双环戊二烯基二芳基衍生物. 本文讨论了这些金属的双环戊二烯基二芳氧基衍生物的合成和核磁共振谱. 由于过渡金属的金属性随周期向下而略有加强, 钛、锆、钪金属的电负性依次逐渐变小. 这种趋势使金属的双环戊二烯基二氯化物的氯原子的活泼性有所增加, 表现在它们对酚的反应活性有着明显的差异. 双环戊二烯基二氯化钛在三乙胺作为氯化氢的接受体, 在苯中加热回流, 分子中两个氯原子中仅有一个可被芳氧基取代, 在强碱如氨基钠存在下, 分子中两个氯原子才同时被取代<sup>[2-4]</sup>:



双环戊二烯基二氯化锆、钪则在三乙胺存在下, 在室温, 分子中两个氯原子均易同时被芳氧基取代<sup>[5,6]</sup>:



式 1 和式 2 中  $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ . 按反应式 1 和 2 我们由相应的酚 (10 毫克分子), 钛、锆和钪的双环戊二烯基二氯化物 (5 毫克分子), 在氨基钠 (3 克) 或三乙胺 (10 毫克分子) 存在下, 苯溶剂中反应制得一系列新的双环戊二烯基二芳氧基金属衍生物. 这些化合物的物理性质和核磁共振谱数据列入表 1.

钛衍生物呈桔黄或桔红色, 锆和钪衍生物呈白色. 它们是稳定的晶体, 熔化时不分解, 均溶于苯、四氢呋喃、氯仿、二氯甲烷、四氯化碳和二甲基甲酰胺等有机溶剂中.

表 2 列出了有关的钛、锆、钪衍生物的双环戊二烯基环质子化学位移. 可以清楚地看到,  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{R}-4)_2$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 和  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{CH}_3-2\text{-Cl}-4)_2$  以及  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)_2$  中, 除个别钛衍生物外, 双环戊二烯基环质子化学位移值 ( $\delta$ ) 均随周期数增长而逐渐减小, 亦即双环戊二烯基环质子化学位移值随金属钛、锆至钪电负性减小而减小. 芳环上取代基的影响也是如此, 即基团的电负性增加则双环戊二烯基环质子的化学位移也增加. 但是金属的双环戊二烯基二氯化物的情况却相反.  $\text{Cp}_2\text{MX}_2$  中的双环戊二烯基环质子的化学位移随卤素电负性减小而增加<sup>[7]</sup>. Beachell 等<sup>[8]</sup>认为, 由于  $\text{Cp}_2\text{MX}_2$  中金属—卤素之间形成了部分双键特性, 其接受电子的能力是  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ . 因而双环戊二烯基环质子去屏蔽作用和化学位移值也按上述次序改变. 同样, 在  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}-4)_2$  中, 由于  $\text{M}-\text{OAr}$  之间发生  $d\pi-p\pi$  共轭, 在苯环与对位的卤素之间也具有部分双键特性, 双环戊二烯基环质子去屏蔽作用和化学位移值按  $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{I} > -\text{OC}_6\text{H}_4\text{Br} > -\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}$  次序递减. 所不同的是它们的化学

本文 1980 年 7 月 21 日收到.

表1  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OAr})_2$  的物理性质和核磁共振光谱

| 化 合 物                                                                    | 颜 色 | 收 率<br>% | 熔 点<br>℃ | $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3), \delta(\text{ppm})$ |       |        |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|----------|----------|-----------------------------------------------------|-------|--------|
|                                                                          |     |          |          | 芳基(m)                                               | Cp(s) | 甲 基(s) |
| $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-4)_2$            | 桔红色 | 51.9     | 117—9    | 6.47—7.80                                           | 6.23  | 3.67   |
| $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-2)_2$            | 桔红色 | 68.4     | 119—20   | 6.78                                                | 6.24  | 3.80   |
| $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{CH}_3-2-\text{Cl}-4)_2$ | 桔红色 | 66.6     | 190—1    | 6.49—7.07                                           | 6.15  | 2.02   |
| $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,5)_2$           | 桔红色 | 60.3     | 164—5    | 6.39—7.16                                           | 6.20  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,6)_2$           | 桔黄色 | 73.5     | 216—8    | 6.36—7.15                                           | 6.22  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)_2$                         | 桔黄色 | 69.3     | 210—2    |                                                     | 6.47  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Br}-4)_2$               | 桔黄色 | 68.9     | 78—9     | 6.36—7.30                                           | 6.25  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{I}-4)_2$                | 桔黄色 | 22.0     | 107—9    | 6.29—7.47                                           | 6.26  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-4)_2$            | 白 色 | 61.4     | 96—7     | 6.41—6.74                                           | 6.22  | 3.66   |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}-3)_2$               | 白 色 | 74.0     | 166—7    | 6.36—7.17                                           | 6.25  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{CH}_3-2-\text{Cl}-4)_2$ | 白 色 | 67.5     | 117—8    | 6.35—7.06                                           | 6.23  | 2.01   |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,4)_2$           | 白 色 | 77.0     | 118—20   | 6.45—7.27                                           | 6.24  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,5)_2$           | 白 色 | 69.1     | 170—2    | 6.59—7.27                                           | 6.28  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,6)_2$           | 白 色 | 73.4     | 215—7    | 6.53—7.27                                           | 6.28  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)_2$                         | 白 色 | 61.1     | 192—4    |                                                     | 6.44  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Br}-4)_2$               | 白 色 | 36.5     | 78—80    | 6.37—7.30                                           | 6.24  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{I}-4)_2$                | 白 色 | 61.0     | 104—6    | 6.28—7.48                                           | 6.25  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-4)_2$            | 白 色 | 67.9     | 99—100   | 6.39—6.79                                           | 6.16  | 3.67   |
| $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{CH}_3-2-\text{Cl}-4)_2$ | 白 色 | 67.6     | 128—9    | 6.35—7.08                                           | 6.18  | 2.40   |
| $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,4)_2$           | 白 色 | 75.9     | 125—7    | 6.44—7.29                                           | 6.19  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,5)_2$           | 白 色 | 65.0     | 164—6    | 6.62—7.27                                           | 6.21  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,6)_2$           | 白 色 | 69.0     | 227—9    | 6.53—7.28                                           | 6.25  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)_2$                         | 白 色 | 58.5     | 188—9    |                                                     | 6.19  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Br}-4)_2$               | 白 色 | 58.2     | 81—2     | 6.41—7.36                                           | 6.24  |        |
| $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{I}-4)_2$                | 白 色 | 43.0     | 96—7     | 6.29—7.51                                           | 6.20  |        |

位移值增大的程度不如  $\text{Cp}_2\text{MX}_2$  来得多。

另外,表2数据显示,苯环上氯原子的数目和位置也对环戊二烯基环质子化学位移产生影响。随着苯环上氯原子数目的增加,环戊二烯基环质子化学位移值也增加。氯原子在苯环的邻位或间位对环戊二烯基环质子的去屏蔽作用强于对位。在二氯苯氧基衍生物中,除钛衍生物外,环戊二烯基环质子化学位移值是按两个氯原子处在如下位置的顺序增大: 2,6-二氯>2,5-二氯>2,4-二氯;在其它芳氧基衍生物如:二甲苯氧基衍生物和甲苯氧基衍生物中是: 2,5-二甲基>3,4-二甲基;2-甲基>3-甲基>4-甲基。

表2  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OAr})_2$  的环戊二烯基环质子化学位移 ( $\text{CDCl}_3$ )

| 化 合 物                                                                   | M                    | Ti   | Zr   | $\text{Hf}$ |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------|------|------|-------------|
|                                                                         | $\delta(\text{ppm})$ |      |      |             |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$                          |                      | 6.28 | 6.26 | 6.22        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_2$             |                      | 6.25 | 6.23 | 6.21        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-3)_2$             |                      |      | 6.23 | 6.22        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-2)_2$             |                      |      | 6.25 | 6.23        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-3,4)_2$           |                      | 6.19 | 6.30 | 6.23        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,5)_2$           |                      |      | 6.31 | 6.25        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-4)_2$            |                      | 6.23 | 6.22 | 6.16        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{CH}_3-2-\text{Cl}-4)_2$ |                      | 6.15 | 6.23 | 6.18        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_2$               |                      | 6.24 | 6.23 | 6.18        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}-3)_2$               |                      | 6.25 | 6.25 | 6.33        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}-2)_2$               |                      | 6.27 | 6.26 | 6.33        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,4)_2$           |                      | 6.29 | 6.24 | 6.19        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,5)_2$           |                      | 6.20 | 6.28 | 6.21        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,6)_2$           |                      | 6.22 | 6.28 | 6.25        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3-2,4,6)_2$         |                      | 6.33 | 6.31 | 6.22        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)_2$                         |                      | 6.47 | 6.44 | 6.42        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Br}-4)_2$               |                      | 6.25 | 6.24 | 6.19        |
| $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{I}-4)_2$                |                      | 6.26 | 6.25 | 6.20        |

## 参 考 文 献

- [1] 陈寿山、刘以寅、玄镇爱、张正之, 科学通报, **25**(1980), 2: 75.  
 [2] Andrä, K., *J. Organometal. Chem.*, **11**(1968), 567.  
 [3] Несмеянов А. Н., Ногина О. В. и др., *Изв АН СССР, Сер. Хим.*, 1971, 2482.  
 [4] Несмеянов А. Н., Ногина О. В. и др., *Изв АН СССР, Сер. Хим.*, 1971, 2729.  
 [5] Andrä, K., Hille, E., *Z. Naturforsch.*, **248**(1969), 169.  
 [6] Брайнина Э. М., Федров Л. А., Миначева М. Х., *ДАН СССР*, **196** (1971), 1085.  
 [7] Wailes, P. C., Coutts, R. S. P., Weigold, H., *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium*, Academic Press, 1974.  
 [8] Beachell, H. C. & Butter, S. A., *Inorg. Chem.*, **4**(1965), 1133.