

[Cp₂Ti(L)X] 的 ESR 谱研究

白令君 刘凤全 王积涛

(南开大学化学系, 天津 300071)

摘 要

本文研究了配合物 [Cp₂Ti(L)X] (Cp: C₅H₅, Me⁻ C₅H₄, C₅Me₅; L: 膦、异腈、吡啶、胺、一氧化碳等; X: F, Cl, Br, I) 的 ESR 谱, 获得了这些配合物的波谱参数。发现在 Cl, Br, I 三个系列中, g 值与钛超精细耦合常数 $a(\text{Ti})$ 值随 L 的变化呈线性关系。观测到大量 $g > g_e$ 的 Ti(III) 配合物的 ESR 谱, 对其规律性进行了探讨。

关键词: 双环戊二烯基卤化钛, ESR 谱

研究 Cp₂Ti(CO)₂ 与卤代烃的反应历程时发现中间体 [Cp₂Ti(CO)Br] 的 g 值为 2.014¹⁾, 对于 3d¹ 电子组态的过渡族离子 $g > g_e$ 是不符合配位场理论的, 特别是 Ti(III) 化合物, 其 g 值大于 g_e 值的 ESR 谱这是首次报道, 文献中还未见先例, 因此它引起我们研究配体对 Ti(III) ESR 谱影响的极大兴趣。于是合成了 X = F, Cl, Br, I 的四种二茂钛卤化物, 使其与中性配体进行加合, 研究加合物的 ESR 谱参数与配体的关系, 总结出一些有意义的规律。

一、实 验

Ti(III) 化合物很不稳定, 与之相关的反应及测试均需在高纯氩气保护下进行。溶剂用金属钠回流, 防氧蒸馏, 溶液的转移使用 Cannular 技术。

1. 双环戊二烯基卤化钛的合成

(1) 二卤二茂钛的合成 Cp₂TiF₂, Cp₂TiCl₂ 按文献[1]方法合成。

Cp₂TiBr₂ 和 Cp₂TiI₂ 的合成. 将 2.5g(0.01mol) 二氯二茂钛放入 Schlenk 瓶中, 加入铝箔和微量氯化汞及 70ml THF, 在一氧化碳气氛中搅拌反应两天, 吸收 CO 气体 470ml (生成二羰基二茂钛), 在氩气保护下过氧化铝柱, 用无水无氧苯作为洗脱剂, 在此洗脱剂中加入精馏的 1,2-二溴乙烷 1.7ml, 搅拌反应一天后出现棕红色固体, 过滤得到深褐色晶体 2.4g, 产率 79%, 元素分析 C: 35.71(35.93); H: 3.12(2.99); nmr $\delta = 6.71$ (单峰)。

用碘代替二溴乙烷合成出二碘二茂钛。在二羰基二茂钛 (0.01mol) 的甲苯溶液中滴入

本文 1989 年 6 月 10 日收到, 1989 年 12 月 30 日收到修改稿。

1) 刘凤全硕士论文, 南开大学, 1984。

过量碘的苯溶液, 搅拌 1h 后抽滤, 在甲苯中重结晶得到黑色晶体 2.9g, 产率 71%, 元素分析 C: 27.42(27.78); H: 2.45(2.32).

(2) $[\text{Cp}_2\text{TiF}]_2$, $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$, $[\text{Cp}_2\text{TiBr}]_2$ 及双环戊二烯基碘化钛乙醚加合物 $\text{Cp}_2\text{TiI} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 按文献[1]方法合成.

2. 中性配体 L 的合成与纯化

二苯基一甲基膦, 一苯基二甲基膦, 苯异腈, 环己基异腈均按文献[2,3]方法合成. 一氧化碳气体是北京分析仪器厂生产的高纯产品, 经氯化钙, 氢氧化钾纯化. 其余配体均为分析纯试剂经过精馏及无水无氧处理.

3. ESR 谱测试

使用 JES-FE1XG ESR 谱仪监测反应, 100kHz 调制, Mn 标校准磁场. 在氩气保护下将二茂钛卤化物苯溶液 (约 10^{-3}mol/L) 用 Cannular 方法导入已充氩的 $\phi 5$ ESR 样品管中, 立即用厚壁乳胶管封闭, 在氩气保护下将中性配体或其苯溶液 (配体量约为二茂钛卤化物的 5 倍) 用注射方法加入到样品管中, 立即进行测试.

二、结果与讨论

固体状态的二茂钛卤化物以二聚形式存在^[1], 稀溶液中离解为单体, 加入中性配体后溶液颜色立即发生改变. 这是 15e 构型的 $[\text{Cp}_2\text{TiX}]$ 吸引配体的两个 σ 电子成为较稳定的 17e 四面体型, 即生成加合物 $[\text{Cp}_2\text{Ti(L)X}]$ 之故. ESR 谱可以明显地反映出这种变化, $[\text{Cp}_2\text{TiX}]$ 与 $[\text{Cp}_2\text{Ti(L)X}]$ 的 ESR 波谱参数列于表 1. 各参数均经 HKC-8800 或 IBM 计算机利用自编的不同丰度磁性核的 ESR 谱图模拟程序对实验谱图进行拟合后得到. 部分实验谱及模

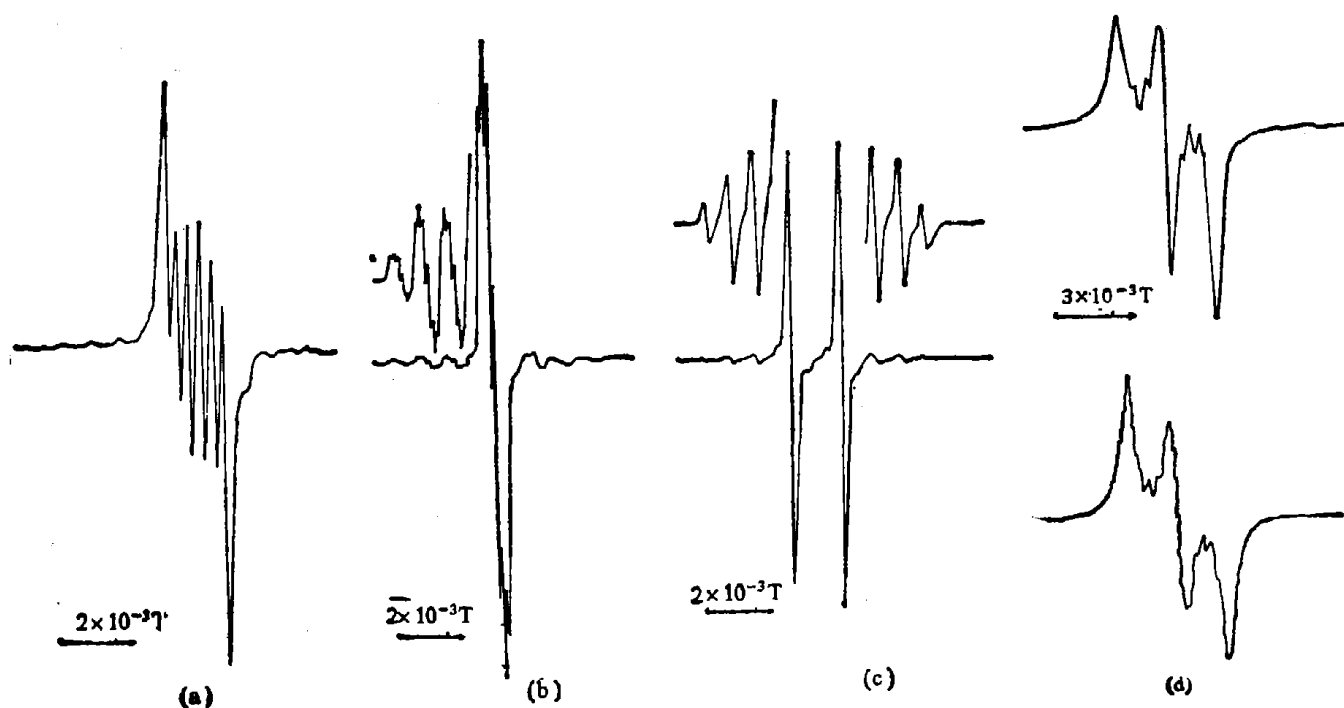


图 1 $\text{Cp}_2\text{Ti(L)X}$ 的 ESR 谱

((a) $\text{Cp}_2\text{TiI} \cdot \text{Et}_2\text{O}$, (b) $\text{Cp}_2\text{Ti(Py)Br}$, (c) $\text{Cp}_2\text{Ti(PPh,Me)Br}$,
(d) $\text{Cp}_2\text{Ti(PPh,Me)I}$; 上方为实验谱, 下方为模拟谱)

表 1 $Cp_2Ti(L)X$ 的 ESR 波谱参数*

Cp ₂ Ti(L)F				Cp ₂ Ti(L)Cl				Cp ₂ Ti(L)Br				Cp ₂ Ti(L)I					
L	g	a(Ti)	a(L)	g	a(Ti)	a(L)	ρ	g	a(Ti)	a(Br)	a(L)	ρ	g	a(Ti)	a(I)	a(L)	ρ
—	1.979	9.27		1.979	12.60		66	1.98	12.03	2.50		65	2.002		2.08		
乙醚													2.008	11.71	4.84		63
四氢呋喃	1.978	9.45		1.978				1.989	11.88	2.11		64	2.002		5.07		
噻吩	1.978	9.46		1.977				1.989	12.00			64	2.008				
二乙胺	1.979	9.27		1.982	11.64		62	1.992	11.56			62	2.008	11.47	5.13		62
吡啶	1.981	12.08		1.982	11.92		64	1.994	11.65	1.68	1.68 ^a	63	2.010	11.46	4.80		61
α-甲基吡啶				1.981	11.86		64	1.994	11.63	1.68	1.68 ^a	62	2.010	11.43	5.07		61
三苯膦	1.978	9.38		1.984		16.63 ^b		2.001	10.17		18.87 ^b	55	2.026		4.98	20.28 ^b	
二苯甲基膦	1.987	10.83	20.46 ^b	1.986	10.94	18.67 ^b	59	2.002	10.61		22.16 ^b	57	2.027		4.90	23.10 ^b	
苯基二甲基膦	1.987	10.78	20.53 ^b	1.986	10.86	17.66 ^b	58	2.002	10.74		21.65 ^b	58	2.026		5.15	23.64 ^b	
苯异腈	1.990	10.95		1.991	10.46		56	2.008	10.06			54	2.042		3.49		
环己基异腈				1.990	10.66		57	2.006	10.50			56	2.029		4.04		
一氧化碳	1.994	10.75	3.23 ^c	1.994	9.98	1.42 ^d	54	2.014	9.48	4.95		51	2.045				

* 超精细偶合常数 a , 单位为 $10^{-4}T$.
 数字上角 a: $a(L) = a(N)(I^N = 1)$, b: $a(L) = a(P)(I^P = 1/2)$, c: $a(L) = a(F)(I^F = 1/2)$, d: $a(L) = a(Cl)(I^{Cl} = 3/2)$.

拟谱见图 1。当实验谱的峰-峰宽度 (ΔH_{P-P}) 较大, 而配体中磁性核的超精细耦合常数较小时, $a(X)$, $a(L)$ 的值不易由仪器直接测出, 只能来自拟合结果。如图 1(d) 中模拟波谱参数为 $a(I) = 4.9 \times 10^{-4}T$, $a(P) = 23.10 \times 10^{-4}T$, $\Delta H_{P-P} = 5.8 \times 10^{-4}T$, 峰型假定为 Lorentz 型时, 得到的模拟谱与实验谱完全一致, 从而确定以上波谱参数值, 钛的磁性核丰度很低 (^{47}Ti $I = 5/2$, 丰度 7.28%, ^{49}Ti $I = 7/2$, 丰度 5.51%), 当峰宽值较大, 强度较弱时就可能观察不到它的超精细结构。许多 $X = I$ 的化合物正是这样。

1. 顺磁性加合物 $[Cp_2Ti(L)X]$ 的 g 值与钛各向同性超精细耦合常数 $a(Ti)$ 间的关系

随 $[Cp_2Ti(L)X]$ 中 L 或 X 的改变, 其 ESR 谱的 g , $a(Ti)$ 值呈现规律性变化。图 2 表示出氯、溴两个系列化合物遵照各自的直线规律。其关系式如下:

对氯化物:

$$a(Ti) = 326.3 - 158.7g, \quad (1)$$

对溴化物:

$$a(Ti) = 207.0 - 98.1g, \quad (2)$$

碘化物的数据较少, 直线关系式不易得出。

众所周知, 各向同性的 $a(Ti)$ 值决定于未成对电子在钛原子 s 轨道上的自旋密度, 无论它是来自于 $4s$ 的正密度还是由于自旋极化而来自于 $3s$ 或 $2s$ 的负密度, 其值总与钛原子上的未成对电子云密度成正比。即 $a(Ti) \propto \rho_{Ti}$ 。按照分子轨道理论未成对电子所处 M_o 为

$$\phi_i = C_{iM}\Phi_M - C_{iL}\Phi_L,$$

$\rho_M = C_{iM}^2$, 当 $C_{iM}^2 = 1$ 时为 100% 离子键, 未偶电子全部定域在金属离子上。 $C_{iM}^2 = 0.5$ 时为 100% 共价键, 未偶电子为金属离子与配体共享。 Symons 和 Mishra^[1] 由 $[Cp_2TiCl]$ 的冷冻溶液 ESR 谱知道在该化合物中 $Ti(III)$ 的未成对电子主要处于 d_{z^2} 轨道上, 即未成对电子所处的分子轨道 ϕ_i 中与配位体群轨道 Φ_L 线性组合的金属离子轨道 Φ_M 中主要成分为 $3d_{z^2}$, 而 $3d_{x^2-y^2}$ 与 $4s$ 的成分极少, 并且计算出钛上的未成对电子密度为 66%。 我们所研究的 $[Cp_2Ti(L)X]$ 系列, 其 g 值与 $a(Ti)$ 成线性关系, 表示形成加合物时来自 L 的影响因素 (电子、空间、诱导效应等) 是线性变化的, 并且其结构是相似的, 未成对电子所处轨道中 s 成分相对于 p, d 成分的比例是近乎相同的, 即各配合物中钛原子与配体成键时钛原子轨道的杂化状态是相似的。 与 $[Cp_2TiCl]$ 相同, 未成对电子也主要处于 d_{z^2} 轨道中, 即 $a(Ti)$ 值主要来自于自旋极化。 因此可以由

$$\rho(Ti) = [a(Ti)/a^0(Ti)] \cdot \rho^0(Ti), \quad (3)$$

(式中 $a^0(Ti)$, $\rho^0(Ti)$ 分别为 $[Cp_2TiCl]$ 的 $a(Ti)$ 和 $\rho(Ti)$), 近似计算出 $[Cp_2Ti(L)X]$ 中 Ti 的未成对电子密度, 已列于表 1。 当配合物主要为离子键, 如 $\rho(Ti) = 95\%$ 时, 按照 (3) 式 $a(Ti)$ 为 $17.7 \times 10^{-4}T$, 将此值分别代入 (1), (2) 式, 求出相应 g 值的平均值为 1.939,

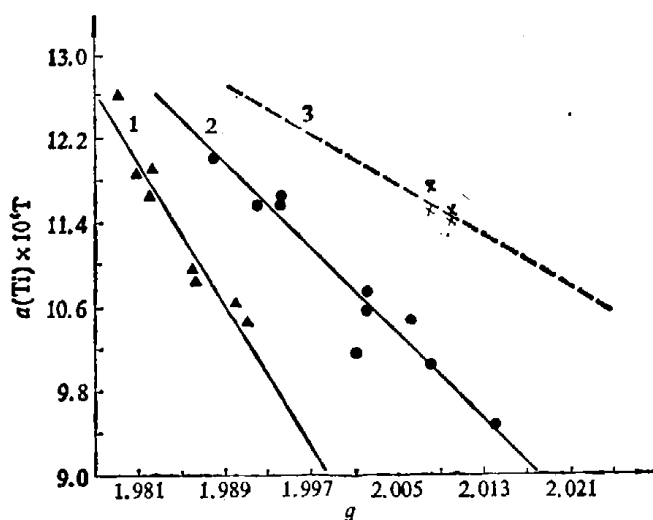


图2 $Cp_2Ti(L)X$ 的 g 值与 $a(Ti)$ 间的关系
(1— $X = Cl$, 2— $X = Br$, 3— $X = I$)

电子云密度下降,碘上的自旋密度也下降, $a(I)$ 值相应减小。

3. 配体 X 对 ESR 谱的影响

当 L 一定时, $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{L})\text{X}]$ 的 g 值从 Cl 到 I 增大。按电子云伸展序列,即中心离子与配体之间形成共价键的倾向依 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ 的顺序增大,这与配体电负性的考虑是一致的。配合物的 g 值与卤离子 (X^-) 的亲核性常数 (n)^[7] 呈线性关系,用最小二乘法将计算结果列于表 2。卤离子的亲核性常数大表示它的电负性小,给出电子的能力强,容易和缺电子的钛结合,形成的 $\text{Ti}-\text{X}$ 键共价性强,使 g 值增大。同时 g 值还与卤素的旋轨耦合参数 (λ)^[8] 呈线性关系(表 2),按照分子轨道理论, g 值不仅与金属离子的旋轨耦合参数 λ_M 有关,而且还受配体旋轨耦合参数 λ_L 的影响^[9],从 Cl 到 I 旋轨耦合参数 λ_X 顺序增大,所以 g 值相应增大。

表 2 配体 X 的 n 和 λ 与 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{L})\text{X}]$ g 值的直线关系

L	a	$b \times 10^2$	r^*	c	$d \times 10^6$	r^*
—	1.952	1.000	1.000	1.975	5.181	0.997
四氢呋喃	1.952	1.020	0.992	1.975	5.343	0.999
噻吩	1.941	1.337	0.999	1.973	6.954	0.999
二乙胺	1.952	1.122	0.999	1.978	5.834	0.999
吡啶	1.951	1.196	0.996	1.978	6.253	1.000
α -甲基吡啶	1.949	1.236	0.993	1.978	6.463	0.999
三苯膦	1.936	1.806	0.998	1.978	9.404	1.000
二苯甲基膦	1.939	1.768	0.999	1.980	9.194	0.999
苯基二甲基膦	1.940	1.721	0.998	1.980	8.961	1.000
苯异腈	1.931	2.224	1.000	1.983	11.51	0.995
环己基异腈	1.946	1.675	0.998	1.985	8.727	1.000
一氧化碳	1.936	2.198	0.999	1.987	11.43	1.000

* r 为相关系数。

	X	Cl	Br	I
X-的亲核性常数 n ^[7]	2.7	3.5	5.0	
旋轨耦合常数 $\lambda(\text{cm}^{-1})$ ^[8]	587	2460	5060	
计算公式:	$g = a + bn, \quad g = c + b\lambda$			

表 3 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{L})\text{X}]$ 中 Cp 不同时 g 值比较

g \ Cp	C_5H_5	$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$	C_5Me_5
Cp_2TiCl	1.979		1.956 ^[10]
Cp_2TiBr	1.987	1.983	1.953 ^[10]
Cp_2TiI	2.002		1.939 ^[10]
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{Cl}$	1.994		1.968 ^[11]
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{Br}$	2.014	2.012	
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{I}$	2.045	2.041	

4. 茂环的影响

当环戊二烯负离子基中的氢被一个或几个甲基取代时,整个加合物分子 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{L})\text{X}]$ 的自旋密度分布将会发生变化,必然引起 g 值的改变(表 3)。

由表 3 可知茂环上甲基取代后 g 值下降,且取代上的甲基越多 g 值下降越严重,表明烷基引入茂环后体积增大,茂环与钛之间的距离变大^[10,12],减弱了配体与钛的共价作用,从而使 g 值减小。特别是 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\text{L})\text{X}]$ 其 g 值均小于 g_c ,且卤素从氯到碘 g 值增大的规律也不存在了,表明在此系列配合物中中心金属离子与卤素配体间的共价程度很小,二者间基本呈离子键结合。

综上所述 $\text{Ti}(\text{III})$ 化合物的 ESR 谱受与之配位的所有配体的影响。按照配位场理论,处于四面体场中 $3d^1$ 组态金属离子的 g 值不能大于 g_c ,但由谱图上明显观察到配体的超精细结构($a(\text{L}), a(\text{X})$)可知,该系列化合物中配体上已有一定程度的自旋密度,这时配位场理论就不适合了,必须用分子轨道理论处理。按照分子轨道理论当不仅考虑金属离子的旋轨耦合,同时也考虑到配体的旋轨耦合时,出现大于 g_c 的 g 值是可以理解的^[13]。过去文献所研究的多是二茂钛氯化物,从未发现过 g 值大于 g_c 的化合物,而本文选择了氟、氯、溴、碘四个系列,由于 Br, I 的旋轨耦合常数较大,因此当茂环和中性配体合适时就观测到大量具有较大 g 值的 ESR 谱。

如前所述,当配合物为 100% 共价键时, $\rho = 50\%$ 。按公式 (3) 计算可知 $a(\text{Ti})$ 约为 $9.3 \times 10^{-4}\text{T}$,从直线关系式 (1),(2) 可估计出 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{L})\text{X}]$ 体系 g 值的最大极限,对氯化物为 1.997,对溴化物为 2.015。由此可知对氯化物看不到 g 值大于 g_c 的 ESR 谱是完全符合规律的。这两个 g 值很接近 L 为 CO 的相应值,假若我们粗略地将 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{I}]$ 的 g 值 2.045 作为极限值,则可得到碘化物 $a(\text{Ti})-g$ 间关系式为:

$$a(\text{Ti}) = 135.4 - 61.6g. \quad (4)$$

此直线关系在图 2 中以虚线 3 示出。

参 考 文 献

- [1] Coutts, R. S. P., Wailes, P. C. & Martin, R. I., *J. Organomet. Chem.*, **47**(1973), 375.
- [2] Davies, W. C. & Walters, W. P., *J. Chem. Soc.*, 1935, 1786.
- [3] Ugi, I. & Meyr, R., *Chem. Ber.*, **93**(1960), 239.
- [4] Symons, M. C. R. & Mishra, S. P., *J. C. S. Dalton*, 1981, 2258.
- [5] Davies, J. J. & Wartz, J. E., *J. Magn. Resonance*, **1**(1969), 500.
- [6] De Boer, E. J. m. & Teuben, J. H., *J. Organomet. Chem.*, **166**(1979), 193.
- [7] Gilliom, R. D., *Introduction To Physical Organic Chemistry*, Chapter 9, 1970.
- [8] McClure, D. S., *J. Chem. Phys.*, **17**(1949), 905.
- [9] Manoharan, P. T. & Rogers, M. T., *ibid.*, **19**(1968), 5510.
- [10] Pattiasina, J. W. et al., *Organometallics*, **6**(1987), 1004.
- [11] De Boer, E. J. M. et al., *J. Organomet. Chem.*, **101**(1979), 61.
- [12] Jungst, R. et al., *Inorg. Chem.*, **16**(1977), 1645.
- [13] Cooper, R. L. & Green, M. L. H., *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 1155.