第4卷 第1期 高等学校化学学报 Vol.4,No.1
1983年 CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES 1983

研究简报

# 二(甲基环戊二烯基)二苯氧基钛的合成与性能研究

吴绍祖 周耀坤
(兰州大学化学系)

Wilkinson等[1]采用所谓经典的方法，制得二(甲基环戊二烯基)二氯化钛(Ⅰ)，产率只有26%。Brantley[2]用 $TiCl_4$ 和相应的格氏试剂反应也制得了该化合物，但操作条件较苛刻，产率未见报导。

我们提出的制备 $(MeC_5H_4)_2TiCl_2$(Ⅰ)的方法，是基于类似的合成 $(C_5H_5)_2TiCl_2$ 的方法[3]，用二乙胺作为氯化氢接受体，在四氢呋喃中由 $TiCl_4$ 和甲基环戊二烯直接反应。该方法与经典的方法比较其特点是条件温和、操作方便，不用金属钠及 -70°C 的低温，且收率较高。我们从化合物(Ⅰ)与苯酚在氨基钠作用下合成了二(甲基环戊二烯基)二苯氧基钛(Ⅱ)。

**(一)合成**

1. 二(甲基环戊二烯基)二氯化钛(Ⅰ)的合成　将250毫升四氢呋喃滴加到60克四氯化钛中，边加边搅拌并用水冷却，混合物为黄色。然后，在搅拌下滴加100毫升二乙胺，溶液由黄色变为绿色，又转变成墨绿色。再加入150毫升新解聚、蒸馏的甲基环戊二烯，在60—65°C反应8小时。反应后蒸馏除去溶剂，残余物用苯抽提，得暗红色固体产物，于100°C左右干燥2小时。产物重26克，对原料 $TiCl_4$ 产率为43%。在苯中重结晶可得纯的产物，熔点 216—217°C，文献值为 217—218°C。

2. 二(甲基环戊二烯基)二苯氧基钛(Ⅱ)的合成[4]　将2.7克 $(MeC_5H_4)_2TiCl_2$(Ⅰ)、2.0克苯酚和150毫升干燥苯放在250毫升三口瓶中。在氮气保护下加入8克粉末状氨基钠，搅拌、回流半小时，过滤除去副产物氯化钠和过量的氨基钠。滤液减压蒸馏除去大部分溶剂，剩余液冷却后加入二倍体积的石油醚(30～60°C馏分)，只有很少量黄色固体析出，放置待溶剂挥发后有深黄色块状结晶慢慢析出。过滤，用少量冷的正戊烷洗涤，再用乙醚洗涤，真空干燥，得深黄色结晶1.6克，对原料 $(MeC_5H_4)_2TiCl_2$ 的产率为60%。

**(二)化合物(Ⅱ)与还原剂($KBH_4$)的反应**

于100毫升锥形瓶中加入1.80克左右的试样(Ⅱ)和0.60克 $KBH_4$ 及30毫升乙二醇二甲醚，室温下搅拌14小时。然后再加入50毫升水搅拌1小时，有橙色固体析出悬浮在水面上，过滤，水洗，再用正己烷洗涤，干燥。所得固体物质经元素分析和熔点测定，证明仍然是化合物(Ⅱ)。

本文于1981年7月10日收到.

## （三）结果与讨论

1. 本文所制得的化合物的某些物理性质和元素分析结果列在下表。

化合物(Ⅰ)和(Ⅱ)的物理性质及元素分析表

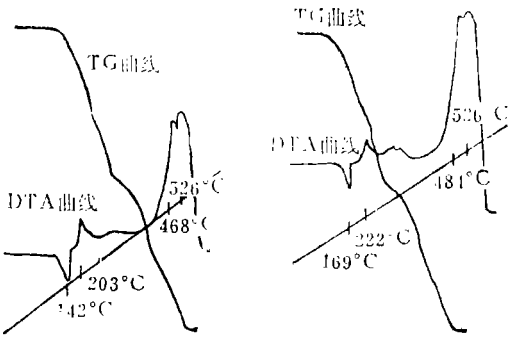
| 化合物 | | (Ⅰ) | | | | (Ⅱ) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 外观 | | 暗红色 | | | | 深黄色 | | |
| 熔点,°C | | 216—217 | | | | 169—170 | | |
| 元素分析 | 元素 | C | H | Ti | Cl | C | H | Ti |
| | 实测值(%) | 52.13 | 5.32 | 17.41 | 25.50 | 73.38 | 6.42 | 12.51 |
| | 理论值(%) | 52.01 | 5.09 | 17.29 | 25.60 | 73.47 | 6.17 | 12.21 |
| | 文献值(%) | 52.98 | 5.38 | 17.50 | 25.60 | | | |

化合物Ⅱ易溶于四氢呋喃、氯仿、乙二醇、二甲醚等极性有机溶剂；可溶于热的苯、甲苯等；难溶于正己烷、石油醚等。

2. 我们提出制备二(甲基环戊二烯基)二氯化钛的方法，基本上克服了Wilkinson[1]和Brantley[2]方法条件苛刻的缺点。在研究中发现$TiCl_4$与甲基环戊二烯的反应产物，其中包括二(甲基环戊二烯基)二氯化钛和副产物胺盐，用盐酸处理时不易分开。另外发现反应完的混合物过滤时有大量产物溶在滤液中，这是因为产物二(甲基环戊二烯基)二氯化钛能溶于四氢呋喃，所以完全按照合成二(环戊二烯基)二氯化钛的方法是不行的。我们是将反应完的混合物蒸馏除去溶剂，然后剩余物用苯抽提，可以得到较纯的产物，还可以用苯或甲苯进行重结晶。抽提溶剂不能用氯仿，因为抽提出来的产物中仍含有大量的固体杂质，不易分开。

3. 化合物Ⅱ对氧、水都很稳定，常温下不发生水解。从差热谱图(图1)可以看出这一化合物对热也很稳定。化合物Ⅱ在169—170°C有一吸热峰，这与该化合物的熔点相符；而在220°C附近有一Ti—O键断裂的放热峰，由此可见二个苯氧基是同时断裂；在484°C、524°C附近分别有一非常强的放热峰，这应属于二个环戊二烯基环与钛之间的键断裂的热效应。

为了对比，我们对二环戊二烯基二苯氧基钛也进行了差热分析(见图1)，这一化合物在142°C有一吸热峰，与其熔点相符；在200°C附近有一Ti—O键断裂的放热峰；在468°C和526°C处有钛与环戊二烯基之间键的断裂和分解的强放热峰。从这两个化合物的差热谱图可以看出，化合物(Ⅱ)要比化合物$(C_5H_5)_2Ti(OC_6H_5)_2$有更高的热稳定性，这是因为甲基对环戊二烯基环的取代所致。




$(C_5H_5)_2Ti(OC_6H_5)_2$化合物(Ⅰ)

图1 $(C_5H_5)_2Ti(OC_6H_5)_2$和化合物Ⅰ的DTA与TG曲线

升温速度：10°/分；气体：空气。

这类化合物突出的稳定性，与其分子结构有关，首先是二个环戊二烯基或甲基环戊

二烯基环上的 $\pi$ 电子对钛原子空的 $d$ 电子轨道的配位大大增加了稳定性，其次是二个苯氧基，因为苯环上的 $\pi$ 电子与氧原子上的孤对电子共轭形成大 $\pi$ 键，也可以配位到钛原子的空 $d$ 轨道中去，从而使Ti—O—C 之间的键加强了。

4. 化合物Ⅱ可以与亲电试剂如氯化氢、乙酰氯或苯甲酰氯以及亚硫酰氯等反应，反应过程中发生Ti—O键的断裂，失去二个苯氧基，同时生成二（甲基环戊二烯基）二氯化钛，其反应如下：

$$(MeC_5H_4)_2Ti(OC_6H_5)_2 + HCl \longrightarrow (MeC_5H_4)_2TiCl_2 + 2C_6H_5OH$$

$$(MeC_5H_4)_2Ti(OC_6H_5)_2 + 2CH_3COCl \longrightarrow (MeC_5H_4)_2TiCl_2 + 2CH_3COOC_6H_5.$$

由此证明在二（甲基环戊二烯基）钛的苯氧基衍生物中，苯氧基与氯原子之间彼此可以置换，而且在置换过程中二个环戊二烯基环不受任何影响。二环戊二烯基二苯氧基钛也具有同样的性质。

5. 化合物Ⅱ的红外谱图（见图2）有甲基环戊二烯基环的特征谱带(3060，1475，1055，1025，829，859 $cm^{-1}$)；并且在 1148 $cm^{-1}$ 处存在着弱的谱带。同时，还存在着单取代芳环的特征谱带(3060，1580，1475，755，688 $cm^{-1}$)。1260 $cm^{-1}$ 左右存在的谱带表明分子中存在有苯—氧键，而没有—OH基吸收峰出现。

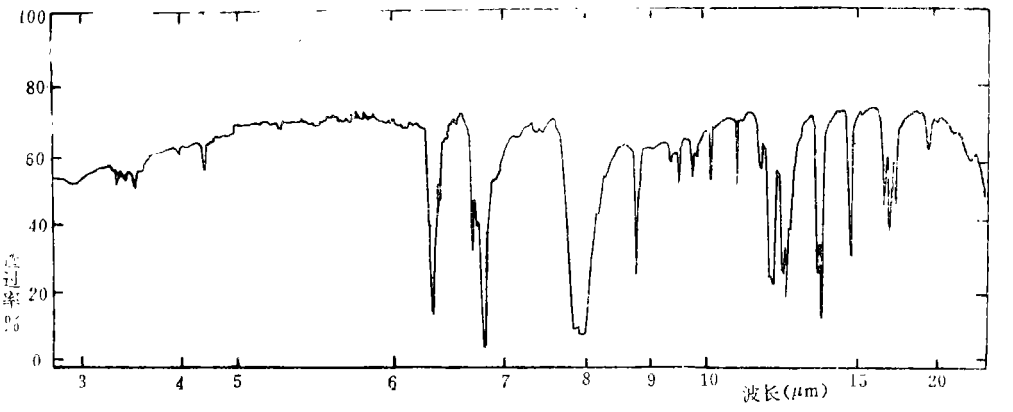



图2　化合物Ⅱ的红外光谱图
(KBr压片)

## 参 考 文 献


〔1〕 Wilkinson, G., *J. Inorg. and Nuclear Chem.*, **9**, 86 (1958).

〔2〕 Brantley, J. C., U. S. Pat. 2, 983, 741, May **9**, 1961.

〔3〕 Stone, F. G. A., *et al.*, *Advan. Organometal. Chem.*, **2**, 373 (1964).

〔4〕 Andrä, K., *J. Organometal. Chem.*, 11, 567 (1968).

# STUDIES ON SYNTHESIS AND REACTIVITY OF BIS(METHYLCYCLOPENTADIENYL) TITANIUM DIPHENOXIDE

Wu Shaozu and Zhou Yaokun
*(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)*

ABSTRACT

A novel method of synthesis of bis(methylcyclopentadienyl) titanium dichloride(Ⅰ) by reacting methylcyclopentadiene with titanium tetrachloride in the presence of diethylamine in tetrahydrofuran has been developed. Bis(methylcyclopentadienyl) titanium diphenoxide(Ⅱ) was synthesized and studied. Compound(Ⅱ) readily reacts with electrophilic reagents, such as hydrogen chloride, acetyl chloride and thionyl chloride, resulting in the cleavage of the oxygen-titanium bond and the formation of compound(Ⅰ).