

叔丁基取代的环戊二烯基钛、锆、铪二氯化物的 合成及催化乙烯聚合*

程延祥 于晓燕 金国新** 贾恒庆

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 (BuC_5H_4)₂MCl₂ (M = Ti(1a), Zr(1b), Hf(1c)) 和 ($\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$)₂MCl₂ (M = Ti(2a), Zr(2b), Hf(2c)) 可以通过单叔丁基环戊二烯基锂或双叔丁基环戊二烯基锂与 MCl₄ (M = Ti, Zr, Hf) 在四氢呋喃中反应制备得到, 用 IR, ¹H-NMR 和 EI-MS 对这些化合物进行了表征. 采用 X 光单晶结构分析测定了 (BuC_5H_4)₂HfCl₂ 的晶体结构. 六个化合物均具有一定的催化乙烯聚合活性.

关键词 茂金属, 取代环戊二烯基, 合成, 结构, 催化聚合

通过改变茂金属烯烃聚合催化剂的结构可以有效地控制烯烃聚合物的性质^[1,2]. 较多的文献报道了含桥基具有刚性结构的桥联茂金属催化剂的合成及催化活性^[3,4]. 为了研究茂金属催化剂茂环上取代基对催化性能的影响, 我们利用具有较大空间位阻的单叔丁基环戊二烯基和双叔丁基环戊二烯基为配体, 合成了钛、锆、铪六个茂金属化合物, 测定了二(叔丁基环戊二烯基)二氯化铪的晶体结构, 初步考察了该系列化合物对乙烯的催化活性.

1 实验部分

1.1 仪器

所有操作均在高纯氩气保护下或采用 Schlenk 技术进行. 红外光谱在 Bio-Rad FTS135 红外光谱仪上测定. 核磁共振谱在 Unity-400 型核磁共振谱仪上测定, 化学位移值以 TMS 为参考. 质谱分析采用直接进样, 在 Finnigan MAT 8500 质谱计上进行电子轰击质谱(EI-MS, 电子能量为 70eV)的测量. 或将样品熔封于毛细管中, 测量时折断毛细管, 直接进样于探头内, 程序升温, VG-Quattro 质谱计测定.

1.2 化合物的制备

(BuC_5H_4)₂TiCl₂ (1a) 反应瓶中加入 Li^tBuC₅H₄ 的四氢呋喃溶液 22.0mL (0.309mol/L, 6.8mmol) 和 TiCl₄ 的甲苯溶液 1.9mL (0.34g/mL, 3.4mmol), 50℃ 下搅拌反应

24h. 室温下减压抽除溶剂, 少量二氯甲烷溶解后, 柱色谱分离, 二氯甲烷洗脱, 得鲜红色液. 浓缩加适量己烷重结晶, 得红色针状晶体 0.94g (收率: 76.6%). EI-MS (*m/e*, 相对丰度 %): 360 (M⁺, 5), 325 (M⁺—Cl, 4), 239 (M⁺— BuC_5H_4 , 25); ¹H-NMR (δ, C₆D₆): 1.412 (*s*, 9H), 5.944 (*t*, 2H), 6.256 (*t*, 2H). IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3088m, 2956s, 2868m, 1485m, 1446m, 1384m, 1360m, 1275m, 1160m, 1047m, 842m, 823s, 667m.

(BuC_5H_4)₂ZrCl₂ (1b) 称取 ZrCl₄ (1.20g, 5.2mmol), 加入 Li^tBuC₅H₄ 的四氢呋喃溶液 33.5mL (0.309mol/L, 10.4mmol), 60℃ 搅拌反应 24h, 抽除溶液, 100mL 甲苯分三次萃取, 萃取液浓缩后, -15℃ 冷冻, 得无色棒状晶体 1.81g (收率: 86.2%). EI-MS (*m/e*, 相对丰度 %): 402 (M⁺, 8), 387 (M⁺—CH₃, 10), 281 (M⁺— BuC_5H_4 , 37); ¹H-NMR (δ, C₆D₆): 1.406 (*s*, 9H), 5.879 (*t*, 2H), 6.199 (*t*, 2H); IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3089m, 2959s, 2870m, 1487m, 1459m, 1386w, 1362m, 1274m, 1157m, 1045m, 885m, 815s, 667w.

(BuC_5H_4)₂HfCl₂ (1c) 称取 0.59g (1.8 mmol) HfCl₄, 加入 Li^tBuC₅H₄ 的四氢呋喃液 12.0mL (0.309mol/L, 3.7mmol), 50℃ 反应 24h, 减压抽除溶剂, 加入 60mL 甲苯萃取, 浓缩至干, 适量二氯甲烷和己烷重结晶, 得无色粒状晶体 0.78g (收

* 2000-01-06 收稿, 2001-01-11 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 29974029, 29925101) 和国家重点基础研究专项经费资助 (G1999064800) 资助项目; ** 通讯联系人

率: 88.2%). EI-MS (m/e , 相对丰度%): 492 (M^+ , 18), 477 ($M^+ - \text{CH}_3$, 29), 457 ($M^+ - \text{Cl}$, 5), 371 ($M^+ - \text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$, 24), $^1\text{H-NMR}(\delta, \text{C}_6\text{D}_6)$: 1.406 (s , 9H), 5.809 (t , 2H), 6.106 (t , 2H); IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3093m, 2595s, 2870m, 1496m, 1385w, 1362m, 1275m, 1158m, 1045m, 887w, 818s, 667m.

($\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$) $_2\text{TiCl}_2$ (2a) 反应瓶中加入 $\text{Li}^+\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$ 的四氢呋喃溶液 22.0mL (0.52mol/L, 11.4mmol) 和 TiCl_4 的甲苯液 2.0mL (0.52g/mL, 5.4mmol), 60℃ 搅拌反应 24h. 减压抽除溶剂, 二氯甲烷 120mL 萃取后, 浓缩加适量己烷重结晶, 得红色晶体 1.82g (收率: 71.4%), EI-MS (m/e , 相对丰度%): 472 (M^+ , 3), 437 ($M^+ - \text{Cl}$, 47), 295 ($M^+ - \text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$, 55); $^1\text{H-NMR}(\delta, \text{CDCl}_3)$: 1.38 (s , 18H), 6.82 (d , 2H), 7.01 (t , 1H). IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3090m, 2958s, 2870m, 1465m, 1388w, 1364m, 1249s, 1161m, 1060m, 841m, 822s, 665m.

($\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$) $_2\text{ZrCl}_2$ (2b) 称取 ZrCl_4 (1.07g, 4.6mmol), 加入 $\text{Li}^+\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$ 的四氢呋喃溶液 20.0mL (0.46mol/L, 9.2mmol), 60℃ 搅拌反应 24h, 减压抽除溶剂, 80mL 甲苯分三次萃取, 萃取液浓缩后, -15℃ 冷冻, 得无色晶体 1.74g (收率: 73.3%). EI-MS (m/e , 相对丰度%): 514 (M^+ , 10), ($M^+ - \text{CH}_3$, 4), ($M^+ - \text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$, 48); $^1\text{H-NMR}(\delta, \text{C}_6\text{D}_6)$: 1.30 (s , 18H), 6.03 (d , 2H), 6.55 (t , 1H); IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3091m, 2955s, 2873m, 1494m, 1461m, 1393m, 1368m, 1251s, 1166m, 1058m, 841s, 821m, 664m.

($\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$) $_2\text{HfCl}_2$ (2c) 称取 HfCl_4 (2.08g, 6.5mmol), 加入 $\text{Li}^+\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$ 的四氢呋喃液 29.0mL (0.46mol/L, 13.3mmol), 60℃ 搅拌反应 24h. 减压抽除溶剂, 加入 120mL 甲苯萃取, 萃取液浓缩, -15℃ 冷冻, 得无色晶体 3.26g (收率: 83.1%). EI-MS (m/e , 相对丰度%): 604 (M^+ , 4), 589 ($M^+ - \text{CH}_3$, 2), 427 ($M^+ - \text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$, 26), $^1\text{H-NMR}(\text{ppm}, \text{C}_6\text{D}_6)$: 1.42 (s , 18H), 5.85 (d , 2H), 6.63 (t , 1H); IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3097m, 2957s, 2865m, 1485w, 1386w, 1360m, 1251m, 1210m, 1070w, 842m, 821m, 665m.

1.3 催化乙烯聚合

称取一定量的茂金属化合物, 用甲苯溶解, 配

制成浓度为 $1\mu\text{mol/mL}$ 左右的溶液. 在聚合瓶中加入溶剂甲苯、适量的助催化剂 MAO 和 1mL 催化剂溶液, 搅拌下, 通入乙烯 1h, 含适量盐酸的乙醇终止, 过滤、洗涤, 真空干燥后得聚乙烯, 称量、计算催化剂活性.

2 结果与讨论

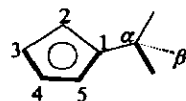
2.1 合成及结构

叔丁基环戊二烯基锂与 MCl_4 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) 在四氢呋喃中反应, 二氯甲烷或甲苯中重结晶, 分别得到红色针状晶体 ($\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$) $_2\text{TiCl}_2$ (1a)、无色棒状晶体 ($\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$) $_2\text{ZrCl}_2$ (1b)、无色粒状晶体 ($\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$) $_2\text{HfCl}_2$ (1c). 相同的合成方法得到了化合物 ($\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$) $_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (2a), Zr (2b), Hf (2c)). 化合物经 IR, $^1\text{H-NMR}$ 和 EI-MS 表征得到证实.

Table 1 Proton chemical shifts and assignments (δ)^{*}

Compound	$\text{H}^{2/5}$	$\text{H}^{3/4}$	H^1
($\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$) $_2\text{TiCl}_2$ (1a)	6.265	5.994	1.412
($\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$) $_2\text{ZrCl}_2$ (1b)	6.199	5.879	1.406
($\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$) $_2\text{HfCl}_2$ (1c)	6.106	5.809	1.406

^{*} Numbering of $\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$ in 1a~1c:



($\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$) $_2\text{MCl}_2$ (1a~1c) 的红外光谱如图 1 所示, 均在 3090, 2959, 1490, 1385, 1360, 1045, 820, 667 cm^{-1} 左右出现叔丁基环戊二烯基的特征吸收峰. 随着周期的递增, 由于重原子效应, 这三个化合物的质子共振峰稍微移向高场, 其归属见表 1. 化合物的分子离子峰均能在质谱图中找到.

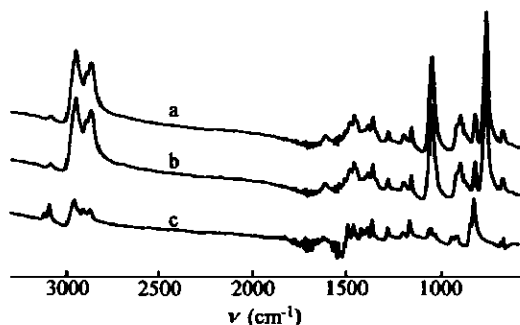


Fig. 1 IR spectroscopic data for ($\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$) $_2\text{MCl}_2$ [$\text{M} = \text{Zr}$ (a), Hf (b), Ti (c)]

不同化合物的裂解方式存在稍微差别,钛化合物存在 (M^+-Cl) 碎片峰;锆化合物存在 (M^+-CH_3) 碎片峰;铪化合物的这两个碎片峰均有一定丰度. 化合物 ($^tBuC_5H_4$)₂MCl₂ (M = Ti (2a)、Zr(2b)、Hf(2c))具有相似现象.

化合物 ($^tBuC_5H_4$)₂HfCl₂ (1c)属三斜晶系,P-1空间群, $a = 1.075(2) nm$, $b = 1.300(3) nm$, $c = 1.336(3) nm$, $\alpha = 90.01(3)^\circ$, $\beta = 90.01(3)^\circ$, $\gamma = 90.01(3)^\circ$, $V = 186.73(6) nm^3$, $Z = 2$,最后的 $R = 0.1177$. 图 2 为其晶体结构和晶胞堆积图.

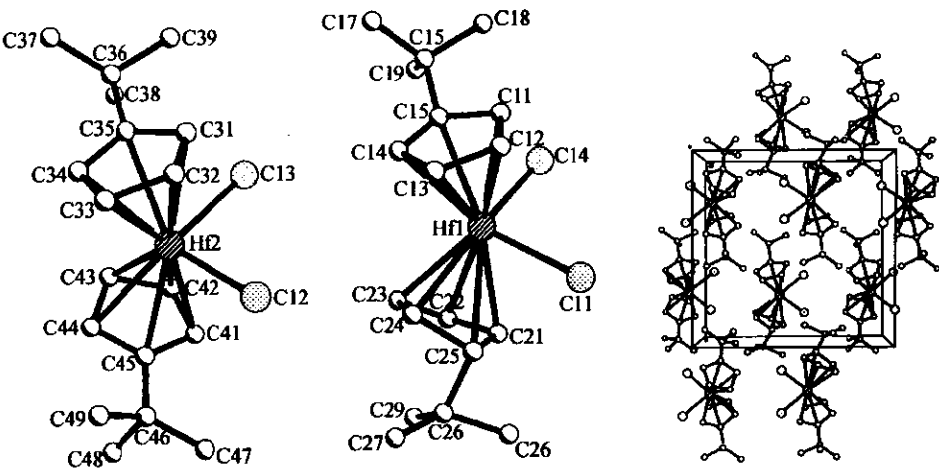


Fig. 2 The molecular structure and unit-cell of ($^tBuC_5H_4$)₂HfCl₂

该化合物晶体结构中的每个结构单元含有两个独立的具有相同结构的 ($^tBuC_5H_4$)₂HfCl₂ 分子, 茂环上平均 C—C 键长为 0.143nm, 与同构的 ($^tBuC_5H_4$)₂TiCl₂ 分子^[5] 中 C—C 键长 (0.140nm) 相近. 平均的 Hf—C (环) 的键长是

0.248nm, 扣除离子半径差后比相应钛化合物中 Ti—C (环) 的键长 (0.246nm) 要短. 两个茂环平面间的夹角为 43.8°. 化合物 ($^tBuC_5H_4$)₂MCl₂ (M = Hf, Ti) 分子中相应的键长键角列于表 2.

Table 2 Main bond length(nm) and bond angles(°) in ($^tBuC_5H_4$)₂HfCl₂ (M = Hf, Ti)

Compound	M-C(ring)	M-Cp(cent)	M-Cl	Cp-M-Cp	Cl-M-Cl	Ref.
($^tBuC_5H_4$) ₂ HfCl ₂	0.238(3)~0.267(4)	0.217	0.246	135.1	91.7(7)	This work
($^tBuC_5H_4$) ₂ TiCl ₂	0.233(5)~0.248(4)	0.209	0.237	131.5	92.5(5)	1

($^tBuC_5H_4$)₂HfCl₂ 分子结构中,两个叔丁基取代基处于相对立的位置,茂环构象为交错形式,这与 ($^tBuC_5H_4$)₂TiCl₂ 的分子结构相一致,而与 ($^tBuC_5H_4$)₂Ti(NCS)₂ 的分子结构不同^[6],在该化合物中,两个取代基位于分子的同侧,两个茂环构象接近重叠形式.

2.2 催化乙烯聚合

六个化合物对乙烯均具有催化活性,其活性顺序为:Zr>Hf>Ti. 对于化合物 1a~1c,在 $1.01 \times 10^5 Pa$, $[Al]/[M] = 3000$ 时,三个化合物对乙烯的催化活性分别为: 3.2×10^6 (Zr)、 1.3×10^6 (Hf)、 0.6×10^6 (Ti)gPE/mol·h. 而相应化合物 2a~2c中由于两个叔丁基较大的屏蔽作用,使得其

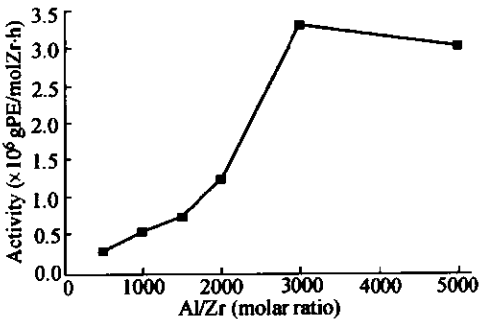


Fig. 3 Activity of ethylene polymerization catalyzed by ($^tBuC_5H_4$)₂ZrCl₂
Condition: toluene 50mL, 25°C, 1h and $1.01 \times 10^5 Pa$

催化乙烯聚合活性要低许多. 其相同条件下的催化活性分别是: 0.8×10^5 (Zr), 0.1×10^5 (Hf), 0.2×10^4 gPE/mol·h.

(^tBuC₅H₄)₂ZrCl₂ (**1b**) 催化乙烯聚合活性如图 3 所示. 其催化乙烯聚合的最佳铝锆比为 [Al]/

[Zr] = 3000. 所得聚乙烯的结晶度为 $X_c = 61.0\%$; 熔点 $T_m = 134.7^\circ\text{C}$; 结晶温度 $T_c = 117.4^\circ\text{C}$; 粘均分子量 $[M]_\eta = 31.4 \times 10^4$. 在催化剂用量为 $1 \mu\text{mol}$, 铝锆比为 3000 时, (^tBuC₅H₄)₂ZrCl₂ 对丙烯聚合未显示出催化活性.

REFERENCE

- 1 Alt H G, Köppl A. Chemical Reviews, 2000, 100(4): 1205~1222
- 2 Jin Guoxin(金国新), Liu Yu(刘宇). In: Huang Baotong(黄葆同), Chen Wei(陈伟), eds. Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization(茂金属催化剂及其催化聚合物). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2000
- 3 Zhou Guangyuan(周光远), Jin Guoxin(金国新), Huang Baotong(黄葆同). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(9): 1489
- 4 Sun Xiuli(孙秀丽), Wang Baiquan(王佰全), Xu Shansheng(徐善生), Zhou Xiuzhong(周秀中), Zhao Jian(赵健), Hu Youliang(胡友良). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(2): 222~226
- 5 Howie R A, McQuillan G P, Thompson D W. J Organomet Chem, 1984, 268: 149~154
- 6 Jibril I, Abu-Orabi S T, Klaib S A, Zsolnai L, Huttner G. J Organomet Chem, 1994, 467: 189~194

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METALLOCENES CONTAINING TERT-BUTYL SUBSTITUTED CYCLOPENTADIENYL LIGANDS AND THEIR ACTIVITIES IN ETHYLENE POLYMERIZATION

CHENG Yanxiang, YU Xiaoyan, JIN Guoxin, JIA Hengqing

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The metallocene complexes (^tBuC₅H₄)₂MCl₂ (M = Ti (**1a**), Zr (**1b**), Hf (**1c**)) and (^tBu₂C₅H₃)₂MCl₂ (M = Ti (**2a**), Zr (**2b**), Hf (**2c**)) were synthesized by the reactions of Li ^tBuC₅H₄ and Li ^tBu₂C₅H₃ with metal tetrachloride in THF solution. The complexes were characterized by their IR, ¹H-NMR and EI-MS. The molecular structure of **1c** was determined by X-ray single-crystal structure analysis. The complexes (**1a**~**2c**) exhibited high activities for ethylene polymerization (up to 3.2×10^6 gPE/mol·h) in the presence of methylaluminoxane (MAO) at room temperature.

Key words Metallocene, Substituted cyclopentadienyl, Synthesis, X-ray structure, Ethylene polymerization