

均相稀土配位催化剂及其 活性体结构的研究

II. $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH} - \text{AlEt}_3$ 催化体系 活性体的研究*

金鹰泰 李兴民 孙玉芳 欧阳均

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

通过 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH}$ 和 AlEt_3 的反应合成了一种新的双金属稀土络合物。这一络合物是 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH} - \text{AlEt}_3$ 均相催化体系的活性体, 并提出了活性是通过 β 消除反应生成稀土双金属桥键络合物的设想。

自 Ziegler-Natta 催化剂问世以来, 定向聚合催化剂有了很大的发展。对催化剂结构、活性及反应机理的研究已有很多报道^[1], 但对催化活性中心的结构始终存在争议。由于这一催化反应的复杂性和合成技术上的种种原因, 文献上从均相催化剂中分离出结晶的双金属络合物的报道不多, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ^[2] 与 $[2\text{AlCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CoCl} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6]_n$ ^[3] 两类双金属化合物是显著的例子, 前者聚合乙烯有活性, 后者聚合丁二烯有活性。最近报道 $\text{Er}(\eta\text{-C}_5\text{H}_9)_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ 对乙烯聚合有活性^[4]。

本文利用 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH} - \text{AlEt}_3$ 催化体系的可溶性和热稳定性^[5], 合成了双烯烃定向聚合催化剂活性体——双金属稀土络合物(以下简称络合物 II)。

实 验 部 分

将 8.31×10^{-3} 克分子 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH}$ 与 0.249 克分子的三乙基铝甲苯溶液, 在 30°C 下反应 12 小时过滤, 然后在滤液中加入己烷分离出反应产物, 经洗涤、干燥得络合物 II 并封管保存。合成的全部操作均在氩气气氛中进行。

分析方法:

- (1) 氢的分析: 100 型色谱分析仪, 5A 分子筛作担体, 用热导池测定。
- (2) 乙烷的分析: 用自制的气相色谱分析仪 (E-301 载体、氢火焰) 测定。
- (3) 铝和钕用文献[6]方法分析, 三氟乙酸根用 599 型红外分光光度计测定。
- (4) 乙烯的分析: 用改性氧化铝作担体, 热导池作检测器, 在 25°C 测定。

* 1982 年 11 月 17 日收到。

(5) 碳和氢的分析: 按通常的元素分析方法分析。

(6) 络合物 II 的红外分析: 将试样在氩气下与液体石蜡研磨, 然后在隔绝空气的条件下测红外光谱。

结 果 与 讨 论

1. 络合物 II 的组成与性质

络合物水解时释放出两种气体。图 1 比较了三乙基铝和络合物样品在低温下水解释放出的气体, 在 19 秒出现的气体是氢, 用纯净的氢气作标准与样品水解气体比较完全相同; 在 31 秒放出的气体为乙烷, 与用三乙基铝水解的结果相同, 这表明络合物 II 除含有乙基外还含有活泼氢。

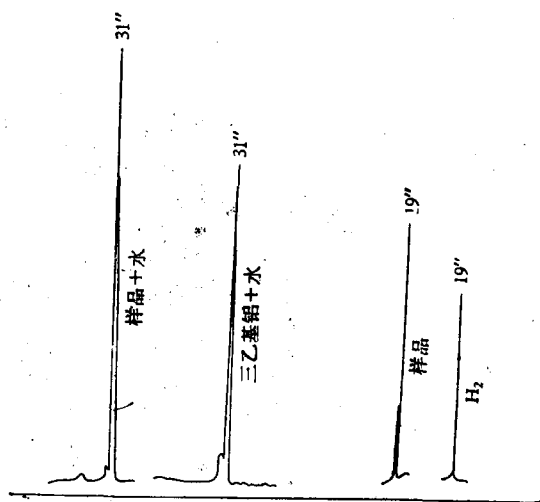


图 1 三乙基铝和络合物 II 水解产物的气体分析

比较二(三氟乙酸)氯化钕和络合物 II 的红外光谱图(图 2)发现均在 1695—1620, 1200—1150, 860—720 cm^{-1} 处有吸收峰出现, 表明有三氟乙酸根存在。

元素分析数据见表 1。因此, 综上所述络合物 II 的实验式可用下式表示:

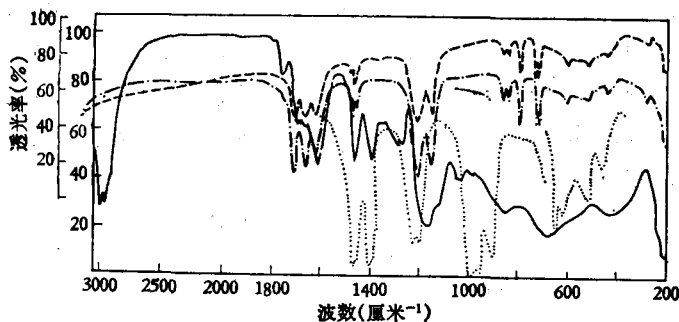
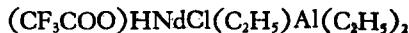


图 2 络合物 II 的红外光谱图

----- $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Nd}$; --- $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH}$; AlEt_3 ; — Complex II

表 1 络合物 II 各组分的重量百分数(%)

组 分	计算值 ^{a)}	实 测 值
Nd	35.4	34.8
Al	6.6	6.7
Cl	8.7	8.5
C	23.56	22.68
H	3.92	3.84

a) 按 $(\text{CF}_3\text{COO})\text{HNdCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 计算。

这一络合物系一种褐色的晶体。常温下稳定。空气中分解，形成浅粉色固体。与水剧烈反应，与四氢呋喃、二氯甲烷、乙醚、氯仿和乙醇反应平稳，在甲苯、苯和己烷中几乎不溶解，亦不溶于三乙基铝(图 3)。在 172°C 分解而不熔化。

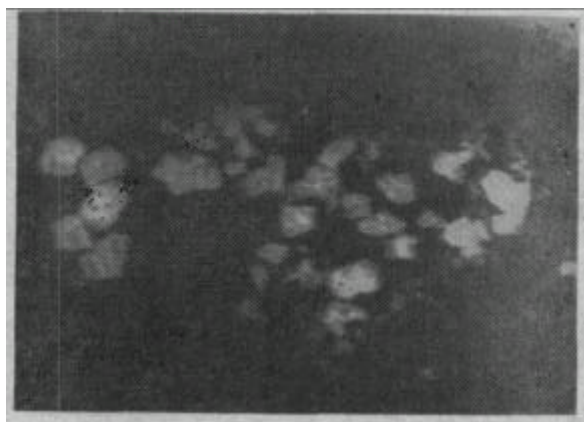
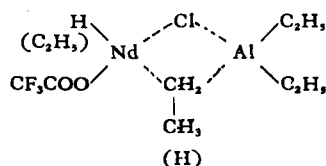


图 3 在三乙基铝中的络合物 II 显微照片

2. 络合物 II 的结构

红外光谱显示有金属—乙基键存在^[7]，在下列谱带上出现吸收峰： $1460\text{—}1410$ ， $1385\text{—}1370$ ， $1300\text{—}1200$ ， $1100\text{—}950\text{cm}^{-1}$ ；又在 1295 ， 1265 ， 1190 ， 990 ， 960 ， 905cm^{-1} 处有吸收峰，这些和 Holton^[8] 等对 $(\eta\text{-C}_2\text{H}_5)_2\text{Y}(\mu\text{-C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 的红外数据相似，尤其是乙基桥的 CH_2 弯曲振动在 1235cm^{-1} ，在我们谱图上的 1265 ， 1295cm^{-1} 可认为是乙基桥键，但据文献 [9] 端基 H—M 键在 $2300\text{—}1700\text{cm}^{-1}$ ， M—H—M 桥键在 $1550\text{—}1000\text{cm}^{-1}$ ，而按杨继华等^[10]合成锆的氢化物 H 桥在 1210cm^{-1} 的数据，在本络合物中尚不能排除存在 H 桥的可能性，综合红外光谱，水解反应和化学分析数据，我们提出络合物 II 的结构可能为：



X-射线结构分析在进行中。

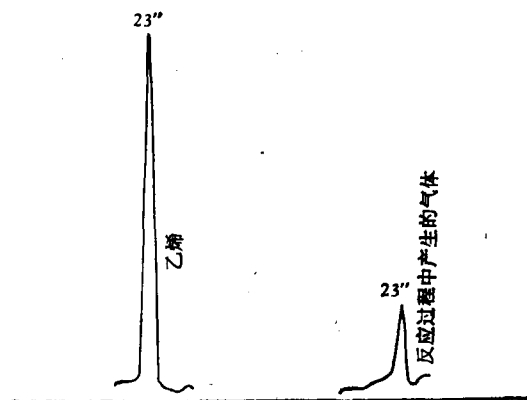


图4 催化剂反应过程中产生的气体分析结果

3. 络合物 II 的生成机理

图4比较了 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH}$ 和 AlEt_3 反应时释放的气体 and 纯乙烯气体色谱分析结果, 两种气体均在 23 秒中出现, 证明催化剂二组分反应过程中释放出乙烯。作者认为, 二(三氟乙酸)氯化钕和三乙基铝的反应可能通过 β 消去反应生成较稳定的双金属稀土桥键络合物。反应步骤如下:

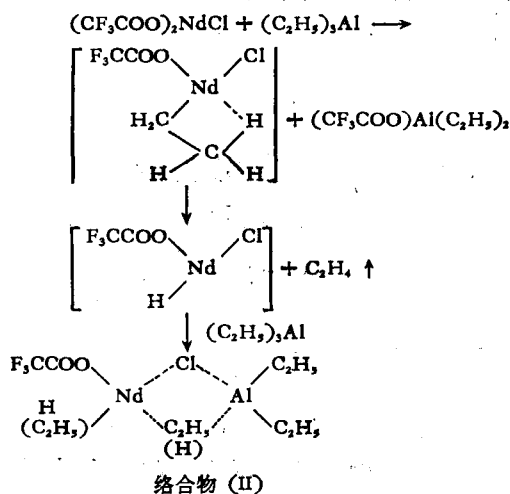


表2 二元体系与络合物 II 催化聚合双烯的微观结构

催化体系	聚 丁 二 烯			聚异戊二烯	
	顺 1, 4-%	1, 2%	反 1, 4%	顺 1, 4-%	3, 4%
二元催化体系 ^{a)}	97.5	0.6	1.9	93.7	6.3
络合物 II	97.5	0.9	1.6	94.5	5.5
络合物 II	96.8	1.1	2.1	96.7 ^{b)}	3.3
络合物 II	96.4	0.9	2.7		

a) 对丁二烯聚合 Al/Nd 克分子比=7, 对异戊二烯聚合 Al/Nd 克分子比=30.

b) 在 -10°C 聚合, 其它为 50°C .

4. 用络合物 II 聚合共轭双烯

单独用络合物 II 不外加烷基铝可聚合丁二烯和异戊二烯, 均获得与 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 二元体系一致的定向效果(表 2), 表明 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{AlEt}_3$ 体系的活性中心是一种新型的双金属稀土络合物。

致谢: 黄葆同、刘国智、朱晋钊三位教授和陈启儒同志对本工作提出了宝贵意见, 徐正炎, 杨吉坡, 马云和黄恩志同志协助分析测试, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] John Boor, Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic Press, New York, 1979.
- [2] Natta, G., Pino, P., Mazzanti, G. and Giannini, U., *J. Inorg. and Nuclear Chem.*, 1958, 8, 612.
- [3] Porri, L. and Carbonaro, A., *Makromol. Chem.*, 1963, 60, 236.
- [4] Ballard, G. H., Courtis, A., Holton, J., McMeeking, J. and Pearce, R., *J. C. S. Chem. Comm.*, 1978, 994.
- [5] 金鹰泰, 李兴民, 孙玉芳, 欧阳均, 高分子通讯, 1984, (5), 351.
- [6] 汪柄武, 待发表.
- [7] K. Nakamoto, "Characterisation of Organometallic Compounds", Interscience, 1969, ch. 3.
- [8] Holton, J. and Lappert, M. F., *J. C. S. Dalton*, 1979, 45.
- [9] E. L. Muetterties ed., "Transition Metal Hydrides", Marcel Dekker, INC, New York, 1971.
- [10] Yang Jihua, Tsutsui, M. and Bergbreiter, D. E., *Inorg. Chim. Acta*, 1982, 64(5), L237—238.

INVESTIGATION OF THE HOMOGENEOUS SYSTEM BASED ON RARE EARTH COORDINATION CATALYST AND ITS STRUCTURE OF ACTIVE SPECIES

II. Investigation on the Active Species for $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{Et}_3\text{Al}$ System

Jin Yingtai Li Xingmin Sun Yufang and Ouyang Jun
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A new bimetallic crystalline lanthanide complex which is active for polymerization of dienes was isolated from the homogeneous solution prepared by the reaction of $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH}$ with Et_3Al .

A bridged structure of the lanthanide complex was proposed.