

普通高等教育材料类专业规划教材

● 编著 张丹枫



烯烃聚合

OLEFIN POLYMERIZATION



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

普通高等教育材料类专业规划教材

烯烃聚合

张丹枫 编著

图书在版编目(CIP)数据

烯烃聚合/张丹枫编著. —上海:华东理工大学出版社,2014.9

ISBN 978-7-5628-3450-2

I. ①烯… II. ①张… III. ①烯烃—聚合 IV. ①O623.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 108926 号

普通高等教育材料类专业规划教材

烯烃聚合



编 著 / 张丹枫

责任编辑 / 马夫娇

责任校对 / 金慧娟

封面设计 / 裘幼华

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地 址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电 话: (021)64250306(营销部)

(021)64251137(编辑室)

传 真: (021)64252707

网 址: press.ecust.edu.cn

印 刷 / 常熟新骅印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 12.5

字 数 / 310 千字

版 次 / 2014 年 9 月第 1 版

印 次 / 2014 年 9 月第 1 次

书 号 / ISBN 978-7-5628-3450-2

定 价 / 36.00 元

联系我们: 电子邮箱 press@ecust.edu.cn

官方微博 e.weibo.com/ecustpress

淘宝网 <http://shop61951206.taobao.com>

华东理工大学出版社



微信扫描进入手机网站

前 言

自 2003 年起,我开始为高分子材料与工程专业的本科生与研究生讲解有关烯烃聚合方面的课程。本科生课程侧重于知识性和趣味性,把烯烃聚合发展过程中的一些重大发现以故事的形式介绍给学生,并从中抽提出一些内在规律与科学道理。研究生课程则着重于理论性和研究性,把烯烃聚合中涉及的催化剂设计与合成、聚合机理及其研究方法、实验技术等展现给学生。本人从 1993 年研究生学习起一直从事过渡金属催化的烯烃聚合研究至今,这十多年的教学工作与二十多年的科研工作积累与心得体会构成为了本书的蓝本。

本书以烯烃聚合发展过程中最具代表性的研究成果为主线,按不同的聚合机理、催化剂及烯烃聚合的类别进行归纳与总结,并自成体系。全书共分九章,第 1 章为绪论,简要介绍了本领域的发展概况,及其相关的金属有机化学、聚合反应中的一些基本概念、术语等;第 2 章介绍了乙烯的自由基聚合的发现、研究进展及其生产工艺。第 3~6 章分别介绍了 Ziegler - Natta 催化剂、茂金属催化剂、非茂金属催化剂、铬系催化剂的发现、聚合机理,及最新的发展;第 7 章为 α -烯烃(共)聚合及工艺;第 8 章为二烯烃的配位聚合;第 9 章为环烯烃的开环易位聚合。在每章后均列有若干思考题,便于学生更好地理解本章的重点内容。

在编写本书时曾广泛地参阅并引用了国内外有关著作、论文及研究成果,这些在书中均有标注,在此谨向上述有关作者表示衷心的感谢。

承蒙毛炳权院士在百忙中抽出时间对本书进行了审阅,提出了宝贵的指导性意见,并为本书作序。在本书编写过程中,始终得到华东理工大学化学与分子工程学院陶晓春教授的关心、支持和指导,在此谨向他们表示诚挚的感谢。

本书的出版得到了华东理工大学优秀教材出版基金资助,在此表示衷心的感谢。

本人才疏学浅,水平有限,加之在编著过程中经验不足,书中的疏漏和偏颇之处在所难免,敬请读者指正。

编者

2014 年 3 月于华东理工大学

序

自 1939 年英国首次实现高压乙烯聚合以来,经过 70 多年的发展,烯烃聚合已成为高分子领域中非常重要的一个部分。聚烯烃材料作为合成材料中最重要品种,已占高分子材料的 50% 以上。聚烯烃工业在所有合成工业中一直是增长最快的产业,已成为一个国家石化工业发展的重要标志。据统计,2012 年全球聚烯烃产能约 1.7 亿吨,其中我国聚烯烃产能约 2 500 万~3 000 万吨。目前,聚烯烃的应用已渗透到人们的生活、工农业生产的方方面面,如各类薄膜、包装袋、高性能纤维及医疗用品等,可以说我们生活在一个聚烯烃的时代。作为核心技术的催化剂和各种聚合工艺为我们创造了一个绚丽多姿的聚烯烃世界。

近年来,尽管有关聚烯烃方面的专著相继出版,但是作为教材的出版物并不多。由张丹枫老师编著,华东理工大学出版社出版的《烯烃聚合》一书作为普通高等教育材料类专业教材,弥补了该类书籍的不足。编著者以她自 2003 年以来积累的本科生“烯烃聚合”与研究生“配位聚合理论”课程,以及博士生“聚烯烃催化剂研究进展”讲座内容等教案为基础,参考并吸收了国内外有关专著与近年来烯烃聚合领域的最新研究成果,并结合她二十多年科研工作积累,全面、系统地论述了这一领域中所涉及的各个方面,内容丰富,知识性强,反映了烯烃聚合领域的全貌和发展趋势。特别是对于具有里程碑意义的催化剂的发现过程,如目前工业生产上应用的 Ziegler-Natta 催化剂、铬系催化剂与茂金属催化剂,以及蓄势待发的后过渡金属催化剂等,编著者从化学研究的规律,层层展开,渐渐深入,又娓娓道来,将一些深奥的化学研究工作,用浅显易懂的语言展现了科学研究的趣味性。这样的写作特点不仅可提高读者的兴趣,同时对初学者,乃至专业工作者都具有很好的启发作用。对于各类催化剂催化烯烃聚合机理的阐述也是该书的一大特色。编著者详尽地叙述了各类烯烃聚合反应的各个阶段中所涉及的引发、增长、链转移和链终止等诸多反应,这对读者深入理解烯烃配位聚合机理“配位-插入-转移”的核心内容,及对聚合物微观结构的形成具有很好的帮助作用。书中对于 α -烯烃聚合、二烯烃聚合,以及环烯烃开环易位聚合也进行了较系统地论述。

《烯烃聚合》是一本适合高等院校高分子材料类专业的本科生、研究生学习烯烃聚合的理想教材,对于从事石油化工与高分子材料领域的科技人员,特别是从事与烯烃聚合有关的工程技术人员更是一本不可多得的参考书。本书的出版对培养我国烯烃聚合方面的专业人才,以及促进我国聚烯烃工业的发展必将起到积极作用。

中国工程院院士



2014 年 6 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 金属有机化学基础知识	2
1.1.1 金属有机化合物的分类	2
1.1.2 配体的分类	4
1.1.3 金属氧化态	5
1.1.4 有效原子序数规则(EAN 规则)	5
1.1.5 金属有机化合物的合成	6
1.1.6 基元反应	7
1.1.7 金属有机化合物的特性	9
1.1.8 实验操作技术	9
1.2 烯烃聚合中的基本概念、术语	10
1.2.1 单体的种类	10
1.2.2 立体规整性	10
1.2.3 烯烃的配位-插入聚合机理	12
1.2.4 烯烃聚合催化剂	13
1.3 催化剂评价	14
1.4 聚合物结构表征	14
1.4.1 分子量及分子量分布	14
1.4.2 结晶度	15
1.4.3 熔点和玻璃化温度	15
1.4.4 支化度	16
1.4.5 立构规整度	18
参考文献	19
思考题	19
第 2 章 乙烯自由基聚合	20
2.1 低密度聚乙烯发现	20

2.2	自由基聚合机理	21
2.3	引发剂	23
2.4	低密度聚乙烯生产	25
2.4.1	釜式法工艺	26
2.4.2	管式法工艺	27
2.5	结语	29
	参考文献	29
	思考题	30
第3章	Ziegler - Natta 催化剂	31
3.1	Ziegler - Natta 催化剂的发现	31
3.2	Ziegler - Natta 催化剂的定义与组成	34
3.2.1	主催化剂	34
3.2.2	助催化剂	35
3.3	载体	35
3.3.1	Mg 系载体	36
3.3.2	SiO ₂ 载体	38
3.3.3	SiO ₂ /MgCl ₂ 复合载体	39
3.3.4	石墨烯载体	40
3.3.5	磁性 Fe ₃ O ₄ 载体	41
3.3.6	炭黑载体	42
3.3.7	沸石载体	42
3.3.8	有机高分子载体	42
3.4	Ziegler - Natta 催化剂的给电子体	42
3.4.1	内给电子体	42
3.4.2	外给电子体	44
3.4.3	内、外给电子体的协同作用	45
3.5	Ziegler - Natta 催化剂的配位聚合机理	47
3.5.1	双金属机理	47
3.5.2	单金属机理	48
3.6	Ziegler - Natta 催化剂的发展	49
3.7	结语	50
	参考文献	50
	思考题	51
第4章	茂金属催化剂	52
4.1	茂金属催化剂的起源与 MAO 的发现	53
4.2	茂金属配合物的分类及合成	54

4.2.1 茂金属配合物的分类	54
4.2.2 茂金属配合物的合成	54
4.3 助催化剂	59
4.4 茂金属/MAO 催化烯烃聚合的机理	60
4.4.1 乙烯、丙烯配位聚合机理	60
4.4.2 苯乙烯间规聚合机理	63
4.5 茂金属催化剂对烯烃的配位聚合	64
4.5.1 茂金属催化剂对乙烯的配位聚合	65
4.5.2 茂金属催化剂对丙烯的配位聚合	69
4.5.3 茂金属催化剂对乙烯丙烯的共聚	70
4.5.4 茂金属催化剂对苯乙烯的配位聚合	71
4.6 茂金属催化剂的负载化	72
4.7 结语	73
参考文献	73
思考题	74
第 5 章 非茂金属催化剂	75
5.1 概述	75
5.2 非茂前过渡金属配合物	76
5.2.1 茂(苯)环上含 B、N、P 杂原子的金属配合物	77
5.2.2 含(O ⁻ O)配体的金属配合物	77
5.2.3 含(N ⁻ N)配体的金属配合物	79
5.2.4 含(N ⁻ O)配体的金属配合物	80
5.3 后过渡金属催化剂	84
5.3.1 后过渡金属催化剂的发现	84
5.3.2 后过渡金属配合物的合成	85
5.3.3 后过渡金属催化剂催化烯烃聚合机理	88
5.3.4 后过渡金属催化剂催化烯烃聚合	91
5.3.5 后过渡金属催化剂催化烯烃-极性单体共聚合	101
5.3.6 后过渡金属催化剂催化烯烃的水相聚合	103
5.4 结语	105
参考文献	105
思考题	108
第 6 章 铬系催化剂	109
6.1 铬系催化剂的发现	109
6.2 多相铬系催化剂	110
6.2.1 CrO ₃ /SiO ₂ 催化剂	110

6.2.2 还原型 Cr(II)/SiO ₂ 催化剂	110
6.2.3 改进型氧化铬催化剂	110
6.2.4 有机铬催化剂	111
6.2.5 混合型催化剂	112
6.3 均相铬系催化剂	112
6.3.1 “半茂铬”型催化剂	113
6.3.2 非茂型铬催化剂	115
6.4 铬系催化剂催化聚乙烯的聚合机理	116
6.4.1 催化活性中心前驱体的形成	117
6.4.2 化学活化	118
6.4.3 Cp ₂ Cr/SiO ₂ 催化乙烯聚合的反应机理	121
6.4.4 二烷基铬配合物催化乙烯聚合的反应机理	122
6.5 结语	122
参考文献	123
思考题	124
第 7 章 α-烯烃(共)聚合及工艺	125
7.1 乙烯聚合	125
7.2 丙烯聚合	128
7.3 乙烯、丙烯共聚	129
7.3.1 乙丙橡胶的性能	130
7.3.2 乙丙橡胶性能的影响因素	131
7.4 乙烯-丙烯嵌段共聚物	132
7.5 乙烯-极性单体共聚	133
7.5.1 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物	133
7.5.2 乙烯-乙烯醇共聚物	134
7.5.3 乙烯-丙烯酸乙酯共聚物	135
7.5.4 乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物	136
7.5.5 乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物	137
7.6 烯烃聚合工艺	137
7.6.1 Mitsui 公司的淤浆聚合工艺	138
7.6.2 Dow Chemical 公司的 Unipol 气相工艺	138
7.6.3 Basell 公司的 Spheripol 环管/气相工艺	139
7.6.4 BP 公司的 Innovene 气相流化床技术	139
7.6.5 Borealis 公司的 Borstar 工艺	140
7.7 结语	141
参考文献	141
思考题	142

第 8 章 二烯烃的配位聚合	143
8.1 二烯烃聚合反应的发现	143
8.2 二烯烃聚合催化剂	144
8.2.1 Ziegler-Natta 催化剂	144
8.2.2 茂金属催化剂	146
8.2.3 π -烯丙基过渡金属催化剂	148
8.2.4 锂系催化剂	148
8.2.5 稀土催化剂	152
8.3 二烯烃聚合的机理	154
8.3.1 碱金属-碳键机理	154
8.3.2 过渡金属-碳键机理	154
8.4 二烯烃配位聚合工艺举例	160
8.5 结语	160
参考文献	161
思考题	161
第 9 章 环烯烃的开环易位聚合	162
9.1 开环易位聚合反应的发现	163
9.2 开环易位聚合催化剂	164
9.2.1 Ziegler-Natta 催化剂	164
9.2.2 金属杂环丁烷催化剂	165
9.2.3 金属卡宾催化剂	165
9.3 聚合机理	167
9.3.1 金属卡宾机理	167
9.3.2 金属环丁烷-卡宾机理	168
9.3.3 双金属环丁烷机理	169
9.3.4 环形金属卡宾机理	170
9.4 环烯烃开环易位聚合的应用	170
9.4.1 单环烯烃开环易位聚合	170
9.4.2 双环烯烃开环易位聚合	172
9.4.3 环烯烃 ROMP 在其他方面的进展	178
9.5 结语	182
参考文献	182
思考题	184
附录 缩略符	185
后记	188

第 1 章 绪 论

20 世纪 30 年代,英国帝国化学公司(简称 ICI 公司)在一套能耐 3 000atm(1atm=101.325kPa)的高压釜中通入乙烯,于 170℃、1 400atm 下反应得到了聚乙烯,俗称高压聚乙烯,并于 1939 年正式工业化。从此揭开了聚烯烃工业生产的序幕。而今聚烯烃材料作为合成材料中最重要的品种,总量占高分子材料的 1/2 以上,是聚合工业中增长最快的产业,已成为衡量一个国家石化工业发展程度的重要标志,而这一重大的发展与其中的核心技术——聚烯烃催化剂的研究与开发分不开。尽管催化剂用量很少,所占成本很低(约为聚合物销售额的 1%~2%),但对聚合物结构及应用却起着极其重要的作用。因此,研制和开发高效聚烯烃催化剂一直是高分子领域研究的热点。可以说,聚烯烃工业的发展过程实际上是聚烯烃催化剂研究开发的过程。表 1.1 列出了聚烯烃工业及其催化剂发展过程中的一些重大事件。

表 1.1 聚烯烃工业及其催化剂发展过程中的重大事件

年份	重大事件
1939 年	英国帝国化学公司实现了高压聚乙烯的工业化生产
1953 年	德国 K. Ziegler 发现了 Ziegler 催化剂,实现了低压聚乙烯的合成
1954 年	意大利 G. Natta 发现了 Natta 催化剂,实现了等规聚丙烯的合成
1957 年	意大利 Montecatini 公司实现了丙烯聚合工业化
1968 年	日本三井化学公司发现了负载催化剂
1970 年	Shell 公司开发了 SHOP 工艺
1976 年	W. Kaminsky 研究组发现了茂金属催化剂
1995 年	M. Brookhart 研究组发现了双亚胺后过渡金属镍、钯催化剂
1998 年	R. Grubbs 研究组发现了水杨醛亚胺镍催化剂

聚烯烃包括聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)、聚(1-丁烯)[poly(1-butene), PB]、聚(1-辛烯)[poly(1-octene)]、聚(4-甲基-1-戊烯)[poly(4-methyl-1-pentene)]、二元乙丙橡胶(ethylene propylene rubber, EPR;或 ethylene propylene methylene, EPM)和二烯型三元乙丙橡胶(ethylene propylene diene methylene, EPDM)等。其中作为聚烯烃产品中第一大品种的聚乙烯,按密度的不同又包括高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE),中密度聚乙烯(middle density polyethylene, MDPE),低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)和线型低密度聚乙烯(linear low density polyethylene,

LLDPE)。按其结构中所含支链的情况,又包括线型聚乙烯和支化聚乙烯(branched polyethylene, *b*-PE)。按分子量高低,又分低分子量聚乙烯(oligomer)、高分子量聚乙烯和超高分子量聚乙烯(ultrahigh molecular weight polyethylene, UHMWPE)。高密度聚乙烯又称低压聚乙烯,因为在低压下生产,所含支链很少,因此密度高,主要用于制造各种注塑、吹塑和挤出成型制品。低密度聚乙烯用高压法生产,支链较多,多用来生产薄膜制品。作为聚烯烃第二大品种的聚丙烯,则包括等规聚丙烯、间规聚丙烯和无规聚丙烯。这些聚烯烃材料具有性价比高、力学性能好、热性能稳定、结晶性调变范围大、加工性能优良、安全稳定性好、抗腐蚀性能好、密度低及可循环再利用等特点,广泛用于工农业、医疗卫生、军事和日常生活等各个领域,已成为消费量最大的合成树脂种类。目前,全球年消费量已超过1亿吨,而且世界各国对聚烯烃材料的需求持续增长,特别是发展中国家。

聚烯烃材料由于巨大的商业应用,以及催化剂和聚合工艺发展对基础科学技术的急切需求,长期以来,烯烃聚合特别是新型高效催化剂的研究吸引了不同领域的科学家共同参与,包括金属有机化学、高分子化学与物理、分析化学等,与此同时,烯烃聚合的发展也促进了这些领域的自身发展。作为核心技术的聚烯烃催化剂、助催化剂大多为金属有机化合物或配合物,其物理、化学性质与通常的无机化合物、有机化合物有很大的差异。所有聚烯烃催化剂的合成,烯烃聚合反应中烯烃的配位-插入、链转移等的基元反应均可归属到金属有机化学的范畴。在研究烯烃聚合催化剂的设计、合成及催化烯烃聚合时都是基于金属有机化学的理论与实验方法。因此在本章节中首先将与聚烯烃催化剂、烯烃配位聚合机理相关的一些金属有机化学基础知识作简要介绍,然后再对烯烃聚合中的基本概念、术语等进行详细表述。

1.1 金属有机化学基础知识^[1~4]

金属有机化学属于无机化学与有机化学的交叉学科,是主要研究金属与碳的成键与断键的一门化学。金属-碳键的生成与断裂往往与金属参与的催化反应密切相关。金属有机化合物定义为在分子中至少有一类金属与碳原子以 σ 键(或 π 键)相连的化合物。按此定义,金属烷氧基化合物($\text{RO}-\text{M}$)、金属巯基化合物($\text{RS}-\text{M}$)、金属碳酸盐($\text{M}-\text{CO}_3$)等不属于金属有机化合物; CaC_2 、 NaCN 等无机化合物也不属于金属有机化合物的范畴;但金属氢化物则包含在金属有机化合物中。含 $\text{B}-\text{C}$ 、 $\text{Si}-\text{C}$ 、 $\text{P}-\text{C}$ 等键的有机化合物,其制备、性质与结构等方面与金属有机化合物相似,有些学者将其称为元素有机化合物。烯烃聚合催化剂、引发剂(或称助催化剂)是典型的金属有机化合物。

1.1.1 金属有机化合物的分类

在一些金属有机化学的教材中,金属有机化合物按元素周期表分类法分为非过渡金属有机化合物、过渡金属有机化合物和稀土金属有机化合物。但最实用的方法是按金属把它分成五种类型:离子键型、共价键型、缺电子键型、过渡金属类型和其他类型(图1.1)。

离子键型的金属有机化合物,如钠、钾、铷、铯、钫,通常由电正性最大的主族金属元素形成。锂、镁、铝等电正性略差的金属,当有机基团上的负电荷能够非定域地分散在几个碳原子上时,有时也能形成离子键型化合物。例如,钠与丁基形成离子键型丁基钠,而电正性差的镁与丁基则形成共价键型化合物。镁与环戊二烯基则形成离子键型的化合物,因为在该化合物

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VI B	VII B	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0		
共价型缺电子化合物 易形成烃桥															He		
H																	
Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
Na*	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc*	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu*	Zn	Ga*	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y*	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In*	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl*	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
离子型												挥发性共价化合物					
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	
		主要形成π配合物															

*也可参与形成烃桥的金属

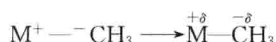
*也可参与形成烃桥的金属

图 1.1 金属有机化合物类型在元素周期表中的分布

上的负电荷能非定域地分散在环戊二烯的五个碳原子上。离子键型的金属有机化合物的特点是不溶于烃类溶剂,易水解和氧化。

共价键型的金属有机化合物,如由锌、镉、汞、第Ⅲ族(铝除外)、第Ⅳ族和第Ⅴ族的非过渡金属,它们的电子对键是由金属与有机基团各提供一个电子形成的。它们的性质类似于典型的有机化合物,如可挥发性、溶于有机溶剂而不溶于水。

缺电子键型的金属有机化合物,如锂、铍、镁、硼、铝等,因价电子不足,通常不能按二电子双中心键把所有的原子键合起来。这四种金属都能形成非常强的极化阳离子,把电子密度从阴离子拉开(即极化阴离子)。由于在可能离子化的甲基化合物中电荷分离减少的结果,而产生极性的共价键结构。



因此,这类高度极化的结构使得分子相互缔合,甚至形成聚合型的结构。如烷基铝形成二聚体,烷基铍和烷基镁形成线型聚合物,而烷基锂形成体型聚合物。

价数高于族数的金属有机化合物则可以通过与给电子体发生外配位(external coordination)得到。



或通过内配位(internal coordination)得到。



锂、铍、镁、硼、铝具有增加其化合价数的倾向,它们易形成缺电子型(electron-deficient)化合物,属多中心的共价键,含有桥式烃基结构单元,其键的特性可认为介于碱金属的离子型金属有机化合物和类似 Si、Sn、Pb 等典型的 σ 键的金属有机化合物之间。

过渡金属类型的金属有机化合物,由于过渡金属的价键层中存在对称性的 d 轨道,因而能

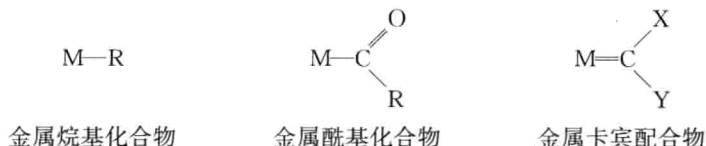
与一个以上的碳原子成键而形成各种不同的配合物。在这种情况下,过渡金属有机化合物不再按金属本身分类,而是按配体类型分类,从而显得更清晰明了。铜系和铜系的金属有机配合物与过渡金属一样,也能与有机配体上多个碳原子成键形成配合物。

其他类型的金属有机化合物,如钙、锶、钡和镭,研究得较少,它们的性质介于烷基镁和烷基碱金属的性质之间。

1.1.2 配体的分类

过渡金属与非过渡金属之间最大的区别是,过渡金属可与有机配体的多个碳原子成键,而非过渡金属只能与少数配体(如烷基、芳基和环戊二烯基)形成金属有机化合物。因此,按照配位到金属上的配体碳原子数目可将配体分为单碳键合配体、二碳键合配体、三碳键合配体、四碳键合配体、五碳键合配体、六碳键合配体、七碳键合配体、八碳键合配体。

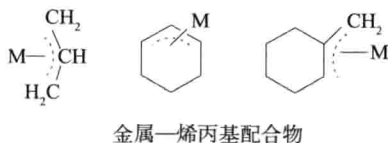
单碳键合配体是指配体中只有一个碳原子直接与金属成键。这类配体又可以分为三类:烃类配体、酰基配体和碳烯基配体。烃类配体包括烷基($-R$)、芳基($-C_6H_5$)、烯基($-CR=CR_2$)、环戊二烯基($-C_5H_5$)和炔基($-C\equiv CR$)。所有这些基团和过渡金属及非过渡金属都能形成金属化合物。酰基配体配合物 $M-COR$,是酰基的碳原子直接与金属成键。碳烯基配体配合物(或称卡宾配合物) $M=CXY$,是碳烯基的碳原子配位到金属上。其中 X 和 Y 可以是氢、 $-OR$ 或 $-NR_2$ 等基团。该配合物是烯烃易位反应、环烯烃开环易位聚合反应的活性中间体。



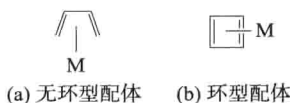
二碳键合配体:如烯烃和炔烃,在多重键两端的碳原子都和金属原子成键。这类二碳键合的配合物在烯烃配位聚合的机理研究中作为活性中间体显得非常重要。应该指出的是,从金属到两个碳原子的距离是不一定等同的。对于非对称取代的烯烃(如 $RCH=CH_2$)和炔烃配合物中,它的两个金属—碳键的键长也是略有差别的。由于与金属配位后,烯烃和炔烃上的氢原子的化学位移均发生了变化,因此,人们可以通过核磁共振技术对金属—烯烃或炔烃配合物氢谱进行观察来研究催化反应的机理。



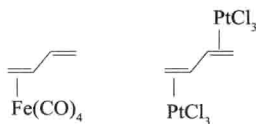
三碳键合配体:如 π -烯丙基,或其三个碳原子是环的一部分。应注意的是这类配合物与烯丙基作为单碳键合的配合物($M-CH_2-CH=CH_2$)的区别。同样地,金属—烯丙基配合物在烯烃配位聚合及其机理研究中也是非常重要的。



四碳键合配体:如丁二烯、环丁二烯,分别形成无环型配体(a)和环型配体(b)。



环丁二烯总是作为四碳键合配体,而丁二烯有时可作为一个二碳键合配体和一个金属原子或两个金属原子配体。



五碳键合配体:如环戊二烯基,五个碳原子直接键合到过渡金属上。通常所形成的配合物称为茂金属配合物,如二氯二茂钛等。茂金属催化剂是烯烃聚合中一类非常重要的金属催化剂(详见第5章)。但也可以是六元或七元的环烯基。



六碳键合配体:如苯基,或环庚三烯和环辛四烯中只有六个碳原子直接键合到过渡金属上。另外,如吡啶、噻吩等杂环配体也可形成这类配合物,它们和苯的配合物在电子结构上是相似的。

七碳键合配体:如环庚三烯,环上七个碳原子直接键合到过渡金属上。钒、铬、锰、铁、钴、钼、钨和铪等可形成这类配合物。

八碳键合配体:如环辛四烯,环上八个碳原子直接键合到过渡金属上。铜系元素可形成这类配合物。在此类配合物中,八个碳原子处于同一个平面,并与金属等距。但环辛四烯还可形成四碳键合配合物。

1.1.3 金属氧化态

人们把金属的氧化态定义为“把所有的配体在闭壳条件下除掉后,以及把任何金属—金属键均裂后在金属上保留着的电荷”。如 Cp_2TiCl_2 中 Ti 的氧化态为(+4),写作 Ti(IV) 。

1.1.4 有效原子序数规则(EAN 规则)

金属原子的外围总电子数称为该金属的有效原子序数(effective atom number, EAN)。稳定的过渡金属有机化合物中的金属外围总电子数与同周期中的惰性气体的相同。以 Ni(CO)_4 为例, Ni 的原子序数为 28, 外围有 28 个电子, 4 个 CO 包含 8 个电子, 总的 EAN 为 36 个电子, 与同周期中的惰性气体 Kr 的相同。后来 EAN 规则简化为 18 电子规则, 即只考虑金属外层成键电子总数。因此, 有的教材中就直接定义为: 当金属的外层电子数和配体提供的电子数的总和为 18 时, 该过渡金属有机化合物是热力学稳定的, 这就是有效原子序数规则或称为 18 电子规则。但是, 作为烯烃聚合用的金属有机配合物, 金属的外层电子数往往少于 18, 通常为 16 电子, 甚至为 14 电子。以 Cp_2TiCl_2 为例, 其中 Ti 的外层电子数为 4, 每个 Cp 提

供 5 个电子,每个 Cl 提供 1 个电子,因此, Cp_2TiCl_2 中 Ti 的外层总电子数为 $4+5\times 2+2\times 1=16$ 。

1.1.5 金属有机化合物的合成

1. 金属和卤代烃反应

有机锂和格氏试剂的合成通常采用卤代烃与金属锂和镁直接反应得到。但随着碳原子数的增加,反应活性逐渐降低。另外,与所用的卤代烃有关,反应活性由高到低的顺序为: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$ 。

以丁基锂的合成为例,其反应方程式如下:



对于重主族元素(Tl, Pb, Bi, Hg),由于这些元素的 M—C 键很弱,上述反应比较困难。但可以通过加入电负性很强的金属来促进这个反应的进行,即混合金属反应的方法。

2. 金属与金属有机化合物反应

由一种金属有机化合物制备另一种金属有机化合物的方法也称为金属交换反应。决定这一方法是否可行的关键因素在于 RM 和 RM' 的自由生成焓(ΔG_f°)之差。反应通式为



以二甲基锌的制备为例:



上述反应在热力学上是不利的,但由于生成的金属汞从反应混合物中析出来,从而可使反应顺利进行。二烷基或二芳基汞与碱金属、碱土金属、Al、Ga、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te、P、As 等非金属元素反应都能得到令人满意的结果。

3. 金属有机化合物与金属有机化合物反应(再分配反应)

在两个金属有机化合物之间的再分配反应,是一个平衡反应。通常是电负性较强的基团与电正性较强的金属相结合。这样,用锡、汞、硼、硅有机化合物可制备相应的乙烯基、烯丙基、烷基锂化合物。



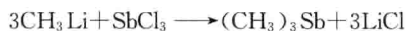
在上述反应中,由于生成 Ph_4Sn 沉淀,使反应平衡向右移动,顺利进行。

4. 金属有机化合物与金属卤化物交换反应

用一个非过渡金属有机化合物对另一个金属(包括过渡金属和非过渡金属)卤化物烃基化,是合成金属有机化合物有效的方法之一。



当 M 的电正性大于 M' 时,有利于反应的进行。不能由金属直接与烃类或卤代烃作用而得到的金属有机化合物,可采用本方法制备。例如:



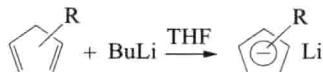


5. 金属有机化合物与 C—H 酸反应

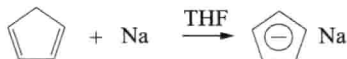
这种金属化反应的实质是酸/碱平衡反应。较强的 C—H 的酸性有利于反应的进行。



例如：



C—H 酸性特别强的化合物可以直接与碱金属发生反应，最常见的反应如茂金属催化剂中茂钠的合成：

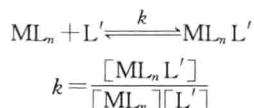


1.1.6 基元反应

在物理化学中，把反应物分子直接碰撞而发生的化学反应称为基元反应，它是最简单的一步完成的反应，故又称简单反应。但在金属有机化学中，金属有机化合物的反应非常复杂，要将其分类非常困难。随着人们认识的不断发展，一些专家、学者已将众多的金属有机化合物的反应归纳为若干基元反应。但必须指出，金属有机化学中介绍的基元反应有别于物理化学中所谓的基元反应，它不是机理的分类，只是反应的类别，便于我们学习与讨论而已。对于同一个基元反应可能有不同的机理，而对于一个反应机理则是由一些基元反应按特定的序列组合而成的。在烯烃聚合反应机理中，烯烃的配位、插入、 β -H 消除反应等可看成是金属有机化合物的基元反应。

1. 配体的配位与解离

在金属有机化合物配体的配位与解离的基元反应中，配位与解离是可逆反应。



从配合常数 k 来看， k 越大，配位饱和的化合物越稳定，难以发生配体的解离；如果 k 太小，表明此配位化合物不稳定，容易解离。许多配位饱和的金属有机化合物容易得到，并能够从混合物中得到分离；而那些不饱和的金属有机化合物往往以一种反应活性中间体短暂存在，不容易通过分离方法得到，但可以采用核磁共振技术在溶液中观测到中间体的存在。

如果金属有机化合物发生配位解离反应时，体系在强酸性条件或有 BF_3 、 AlCl_3 等 Lewis 酸存在时，解离速率可以大大提高，这主要是由于形成质子化加成物，降低了配位化合物的金属原子的电子密度（即电正性增加了），从而削弱了金属和配体的配合强度。需要注意的是，Lewis 酸的配位和解离不影响金属的外围电子数，但如果和 Lewis 碱配位和解离时，金属的价电子数会改变 ± 2 。

由于金属和配体成键所用的轨道大多具有方向性，例如 d 轨道的五个轨道通过线性组合