

对原高分子命名原则的一点补充建议

——茂金属聚合催化剂的有关命名定义

张中岳¹, 丘坤元²

(1. 中国石油化工集团公司北京化工研究院, 北京 100013;

2. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

本刊曾于 1992 年发表“高分子命名原则征求意见稿”^[1], 鉴于茂金属催化烯烃聚合科学的迅速发展, 建议增加一段茂金属催化聚合时茂金属催化剂的表述方法, 并对目前国内外文献中习用加英文字母 m(小写)于聚合物前, 以表明其为茂金属催化聚合体系产物的表述方式也给予认定, 中文读作茂系聚合物, 如茂系聚乙烯、茂系间规聚苯乙烯等。并将上述内容排在 P206 该文“7”共混体系的命名之后。作为原稿的“8”, 标题名称是“茂金属催化聚合体系的命名”, 而将原“8”项的基础名词及缩写词改为“9”。现将草拟稿附下, 敬请专家们批评指正。

8 茂金属催化聚合体系的命名

8.1 茂金属催化聚合催化剂的命名

现在聚合反应发展的重要方向——茂金属催化聚合体系中所涉及的茂金属催化剂原都属于有机金属配合物范围。对此, IUPAC 在无机化学命名法中也已作出了明确的规定。但随着聚合反应(或技术)的发展, 原规定已有不能适应之处, 国内外科学界也常作出一些无统一规范的理解。为此, 参照国际有关学术界的实际共识, 本着尊重已有共识的科学成规, 多求同、少立异、便于理解、易于交流的精神, 加以规定。

8.1.1 茂金属催化体系及催化剂的定义范围 按 IUPAC^[2] 文件的建议精神, 具有下式所示的夹心式二茂基(环戊二烯基)金属配合物系统, 被称为 metallocene(字中 metal 代表金属), 中文即作二茂(基)金属(配合物)。

IUPAC 文件并指出: 仅正式认定铁金属的配合物可正式规范地使用该规定, 并称之为 Ferrocene(中文相应词是二茂铁), 还特别指出“不推荐”其他金属沿袭应用此命名定义。例如不推荐镍和相应配合物为 Nickelocene(中文相应词二茂镍)等。我国 1984 年订定的“化学命名原则”^[3]除了提出“二茂铁”等词例以外, 未对其他金属的应用范围加以明确规定或限制。对此, 拟正式建议在命名法中, 结合国际学术界的实用情况, 考虑到约定俗成的影响, 在尊重原规定科学内涵的同时, 将上述 IUPAC 的原限制取消, 并重新定义如下。



式中 M 为金属原子

8.1.1.1 茂金属配合物的广义与狭义区分及其定义 现在根据上述背景情况, 将茂金属配合物

作者简介: 张中岳(1926—), 中国石油化工集团公司北京化工研究院教授级高级工程师, 北京市化学会监事, 中国合成橡胶协会常务理事, 本刊及高分子学报、合成橡胶工业等刊物编委, 全国自然科学名词审定委员会化学名词委员会委员, 国家科学技术进步特等奖、化工部自然科学奖获得者。

的定义扩大成为对一大类化合物的定义。其中含三个分支。

第一分支是上述传统的夹心型配合物,即由两个平行的环戊二烯体系与金属原子间,以中心原子的 d 轨道与配体的离域 π 键电子轨道结合而成的化合物。最典型的化合物是二茂铁,以及一些类似结构但稍有偏移的配合物如两个茂环体系的 π 键内有一定的角度的配合物等,都可并在这类体系中命名。也可称为狭义的“二茂金属”命名体系。

第二分支是环戊二烯基的氢原子被取代后所形成的类似衍生物。由于取代基性质的不同,对配位基与中心原子的配位性质会产生情况各异的影响,但未变基本结构,故仍袭用前者的命名体系。

第三分支是茂金属配合物中二茂基上的碳原子与其他碳链键合成环及其衍生物体系,但保持一定程度的夹心结构者。分子中含有两个茂基体系。

甚至仅含有一个(或至少含一个)茂基与一个其他配体,未形成典型夹心结构,但也具有聚合催化活性的配合物都可列入茂金属体系。

在本命名法中,将第三类茂金属配合物看作是广义的茂金属配合物,可用作为类称。

8.1.1.2 狭义茂金属配合物的命名 对此,本命名法中,严格尊重 IUPAC 对茂金属化合物定义,但拓宽,或取消了原来仅推荐铁元素使用的限制。

拓宽规定为:“只要具备上述特征的金属配合物都可称为(二)茂金属类化合物,而不局限于铁元素。事实上,这也正是目前学术界已实用的通则^[4]。

例如:对锆元素 有二茂锆(Zirconone) * Δ

对钛元素 有二茂钛(Titanocene) * Δ

对铪元素 有二茂铪(Hafnocene) * Δ 等等。

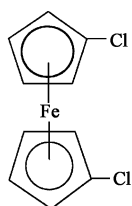
* 二字有时也可略而不读或不写

Δ 它们相应的英文结构命名是: Bis(η -Cyclopentadienyl)M, M 为金属, η 的定义见后(8.1.1.2.3), Cyclopentadienyl 可缩写为 Cp.

中文为双(η -环戊二烯基)某金属,即二茂某金属。

本命名法将在上述已加拓宽的广义茂金属命名原则下,对有关问题加以阐明,然后进一步对广义茂金属定义的化合物加以规定。

8.1.1.2.1 茂金属化合物中含取代基团衍生物时的命名 有两种情况,一是取代基位于茂基(即环戊二烯基)上,可直接以有机取代命名法处理例如:



因 Fe 与 $\square$ 中形成离域 π 键的五个碳原子位置及关系都是相同的。故此时可不加定位,而以结构式 $\text{Cl}_2(\text{Cp})_2\text{Fe}$ 或 $(\text{ClCp})_2\text{Fe}$ 或 $(1\text{-Chloro})_2(\text{Cp})_2\text{Fe}$ 及相应的中文二氯代二茂铁为名。

第二种情况是如下式所示的标准的茂金属氯化衍生物:

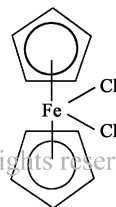
此时英文应称为 Ferrocene dichloride,

以结构式 $(\text{Cp})_2\text{FeCl}_2$ 表示,其相应的中文

为二氯化二茂铁。

8.1.1.2.2 茂基的称呼 (a) 二茂金属化合物分子中失去一个、二个或

三个氢原子时所形成的基可叫作 metallocenyl, metallocenediyl 及 metallocenetriyl. 相应的中文是二茂某金属基、二茂某金属亚基、二茂某金属次



基、必要时可标出二茂某金属衍生物的位置号。

(b)在较复杂的情况下及后文提到的“非茂”情况下。则建议直接按结构命名原则对所涉及到的基团加以命名。例如,环戊二烯基、茚基等等。

8.1.1.2.3 表述结构的基团前缀词 (a) η 指该基团中所有原子都与金属中心原子配合成键。例如,典型的二茂金属可按下列方式,规范地写成 $\text{Bis}(\eta\text{-cyclopentadienyl})\text{M}$,即中文二(η -环戊二烯基)某金属,或直称二茂某金属。

(b) σ^* 当强调配体基团中只有一个原子与中心原子以单键成键时,以前缀 σ 标出。并当与一串原子成键时,可用第一个与最后一个原子位置标出。

(c) μ^* 对后文提到的桥连结构,以希腊字母 μ 前缀于桥原子或基团名词之前,把此名词与其余整个配位个体名词之间用连线分开。同样的配位体在既作桥配位体又作非桥配位体时,先把桥基标出。当一个桥基连接的中心原子数超过二时,结合的数目下标在符号 μ 的右下,如 μ_x ,(x 为数目)。

注:关于符号 η 的应用,在学术界有两种侧重点上稍有差别的方式,现略加说明。符号 η 源于希腊文,表示“拴牢”之意。在金属配位化合物体系中作为链中或环中有关原子都与中心原子成键时的一种表示方式。具体而言按文献2、3的约定,配位体的全部原子都与中心原子键合时以(η 配位基)的方式表示,例如 $\eta\text{-cyclopentadienyl}$ (η -环戊二烯基), $\eta\text{-Benzene}$ (η -苯)。当强调仅配体链或环中一部分原子与中心原子成键时,则将有关第一及最后一个原子位置标注于符号 η 前,例如1,3- η -2-Butenyl(1,3- η -2-丁烯基),是说明配体2-丁烯基中1,3位碳原子都参予配位的。

但在国内外有关的专业文献中,学者们也采用对 η 上标数字的方式表示配体与中心原子共构离域大 π 键的情况,例如用 $\eta^5\text{-cyclopentadienyl}$ (η^5 -环戊二烯基),即以 η^5 表示环戊二烯的5个碳原子各有1个电子轨道对共构离域大 π 键作出贡献。这种表示方式也有鲜明易解的特点。

对此,我们拟根据原定高分子命名原则的方针,即尊重主体学科意见,希望在今后配位化学学科中根据已存在的理解作出更明确与统一的规定。

* 这种前缀符号主要出现并用于前文所提的非茂体系之中。具体情况见后述。

8.1.1.3 广义茂金属化合物的分类及命名

8.1.1.3.1 广义茂金属的范围 前所提及的二茂金属化合物仅限于二个茂基与金属中心原子形成夹心式结构的化合物。

下述三类结构类似的化合物,都至少含有一个独立的,或以其他方式与碳链键合的茂环衍生物,但又非典型的二茂金属,故如前所述,称之为非(二)茂体系。需强调的是这种“非(二)茂”体系不是指所有不含茂基的化合物的那些“非茂体系”。

(a)单茂化合物 此时按一个茂基与中心原子结合而成的结构命名法命名。英文术语中的Half metallocene 直译为半二茂金属,实际上只含一个茂基,因此称作单茂化合物,不能叫半茂化合物。

例如: CpTiCl_3 茂基三氯化钛

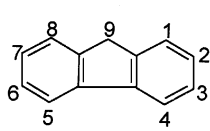
$\text{CpTi}(\text{OR})_3$ 茂基三烷氧基钛

(b)含茂基环结构的非茂夹心体系 在对所述二茂M型化合物命名时,有着严格的限制,即除环戊二烯本身外,其他任何与之耦合并联的体系,都不能用含二茂基的名词命名。例如下列的化合物:

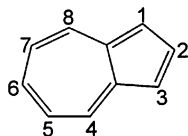


即只能按系统结构命名法称为 Bis(1-3a, 7a-7-indenyl)Iron, 中文称为双(或二)(1-3a, 7a-7-茚基)铁, 或简称二茚铁。而绝不称作为苯并二茂铁的名称。

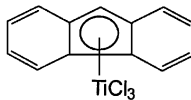
此外, 类似像环戊二烯结构的茚基衍生物(茚 Fluorene 的结构如式 1), 茚(基)茂(基)二氯化铁(结构如式 4)。茚基衍生物(茚 Azulene 的结构如式 2), 茚基三氯化铁(结构如式 3), 都只能用系统结构命名法命名。



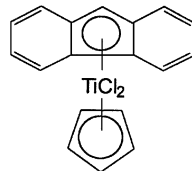
(1)



(2)



(3)



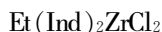
(4)

(C)桥连结构的命名 在茂金属系统中, 所指的桥连结构是指与两个茂基之间以桥连方式连接的化合物。在命名时, 只能按结构命名原则进行。“桥连”一词相应于英文的“Bridged”, 一般只用于作分类的定性描述, 而不单独使用, 非常需要时, 按 8.1.1.2.3 中“C”条规定, 以前缀 μ 字表示。

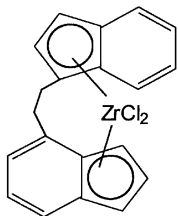
此时, 茂金属化合物多是手性结构, 因而根据其本身的结构特点及表述的需要还要服从所有已定的有关命名规定, 例如对消光性可前缀以与消光性有关的前缀字头等。在已被应用的名词中还应提出的是柄型(ansa)结构问题, 这是由于形成前述桥连结构的茂金属后而已常被应用的一种象形的定性描述。认为可用作类名, 例如柄型茂金属(相应的英文为 ansa metallocene), 并可在认为必要时(主要是刚性桥结构时)加以前缀。

现以桥连结构中常见的三种结构为例加以说明。

例①乙基桥连型以 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)$ 为桥。



写读为 Ethylene* (bis indenyl)zirconium dichloride 按中文命名作 1,2-亚乙基(二茚基)二氯化锆。其结构式如下:



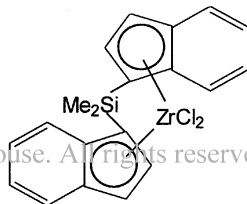
* 注: 此处英文 ethylene 不作乙烯解而是作 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基的另一解, 其中文命名法曾作乙撑, 现改作 1,2 亚乙基。

以异丙基为桥时的原则同上, 因异丙基可被看作为甲基亚乙基。

作为桥连型结构时, 其命名程序首先是针对桥结构, 如上式, 其次是它所接连着的配体结构为上式中的“二茚基”并括以括号, 最后是中心原子锆的氯化物名称。需要时前面还可按常例加缀 *Rac* 字样以示其消旋性。

例②有机硅桥连型, 主要是以二甲基硅烷基 $[(\text{Me})_2\text{Si}-]$ 桥连型的茂金属化合物。结构如下:

写读法为: Dimethylsilyl (bis indenyl) zirconium dichloride 中文作: 二甲基硅烷基(二茚基)二氯化锆



8.2 由茂金属催化剂所得聚合物的表示法

8.2.1 常规表示方式 茂金属催化聚合产物有时具有特征性的结构, 但都可按正常的已定命名原则处理, 故一律按常规方式命名。

8.2.2 茂金属催化剂所得聚合物的俗称类名 国际文献中已约定俗成地在聚合物名称前前缀以英文字母“m”表示这是茂金属

催化聚合的产物,作为俗称类名,例如以 mPE 或(m)PE 表示茂金属催化聚合所得之聚乙烯,在中文中建议与之同步,相应地可写读为茂(金属)系乙烯聚合物或 m-聚乙烯。

参考文献:

- [1] 高分子通报, 1992. 4, 193~210.
- [2] IUPAC Organic Division. Commission on nomenclature of Organic Chemistry; Nomenclature of Organic Chemistry Section A B C D E F G H. 1979 Edition Pergamm Press Ed. 1979 科学出版社中译本。
- [3] 中国化学会, 化学命名原则, 北京: 科学出版社, 1984.
- [4] 黄葆同等(Boatong Huang and Jun Tian) Metallocene Catalysts in Polymeric Materials Encyclopedia Vol. 6. CRC Press 1996.

后记

1992 年在自然科学名词委员会的王宝麟同志组织下, 化学组的高分子专业组(组长: 施良和, 成员: 丘坤元、张中岳、林尚安、黄葆同)积极地进行高分子化学命名原则的编订工作。由丘坤元、张中岳执笔起草, 并在多次组内外讨论后, 于 1992 年在《高分子通报》公布了正式的征求意见稿。据悉, 原拟与有机、无机等专业学科共同出版一册化学命名法(或原则)。但因故迟迟未行, 至今未能刊印。然而科学发展迅速, 时不我待, 当时在国内尚在萌发状态的茂金属催化聚合科学, 转瞬间已与国际发展同步, 成为一个热点领域, 在相关刊物中, 几乎每期都无不含有有关的内容。并且还了解到在不少学术交流的集会中, 还常因命名、名词问题引起热烈的讨论。同行专家时常也有以此垂询, 感到形势确是已在逼人了。基于此, 现先以平日所积形成的一建议稿供国内专家审订, 以促成共识。

由于所涉及到的配位化学方面的命名, 在 IUPAC 及我国化学命名原则中都有不少完整的阐明, 故在分子部分中, 主要是强调一些高分子科学中易涉到的规范。或其中的差异之点。原则方针仍一如“高分子命名原则征求意见稿”, 以 IUPAC 的系统化原则为基础, 结合我国已公布的无机、有机化学命名原则, 但又尽可能地照顾到茂金属体系在国际交流中约定俗成的成规。使其尽可能有规可循。同时为了借鉴已有经验, 故在文中命名时先以英文为主。举例也以简单易解为先。总之, 希望能更便于信息交流。在刊出前, 曾将副本请原本专业组的施良和、林尚安及黄葆同诸先生过目指谬拨点。同时还请浙江大学封麟先教授与北京化工研究院郑莹教授辨正。感谢他们的关注指正。

最后, 再次强调, 茂金属催化聚合反应仍在发展, 新情况将不断出现, 本文则仅是希望达到相对统一认识, 多求大同, 少立小异, 但求相对可行之规, 以胜于无规可循之绪! 不足之处, 敬希专家们指正探讨, 并作为正式审定会议中的宝贵意见。