

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07F 17/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95113341.1

[45]授权公告日 2000年3月22日

[11]授权公告号 CN 1050608C

[22]申请日 1995.11.15 [24]颁证日 2000.1.22
[21]申请号 95113341.1
[73]专利权人 中国石油化工总公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号
共同专利权人 中国石油化工总公司上海石油化工研究院
[72]发明人 陈德建 涂建军 欧阳建莹
[56]参考文献
EP277003 1988. 8. 3 CO8F4/64
审查员 曾武宗

[74]专利代理机构 上海石化专利事务所
代理人 袁明昌

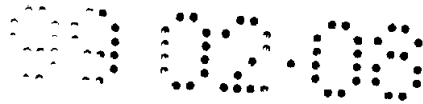
权利要求书1页 说明书5页 附图页数1页

[54]发明名称 茂钛三芳氧基化合物的制备

[57]摘要

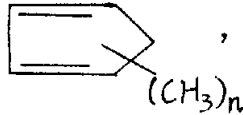
一种茂钛三芳氧基化合物的制备方法,由 R_1TiX_3 与需合成基团对应的醇或含芳烃基的酚反应,其特征在于以氨基盐为气体吸收剂,在常压,温度 $0 \sim 60^\circ C$ 条件下反应;经复结晶制得茂钛三芳氧基化合物。该制备方法具有操作简单,反应时间短,获得的产品纯度高,副产少等优点,可被广泛用于苯乙烯间规聚合催化剂制备中。

ISSN 1000-8427-4



权 利 要 求 书

1、一种茂钛三芳氧基化合物的制备方法，其分子结构式为 $R_1Ti(OR_2)_3$ ，由 R_1TiX_3 与醇或含芳烃基的酚在常压、温度 $0\sim 60^\circ C$ 、含芳烃的有机溶剂中反应制得，其特征在于反应过程中以氨基盐作为气体吸收剂，其中 R_2 为芳基或烷芳基， X 为卤素， Ti 为钛， R_1 为多甲基环戊二烯基



，其中 $n=0\sim 5$ 。

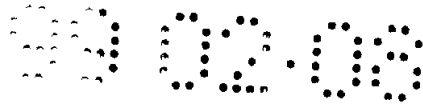
2、根据权利要求 1 所述的茂钛三芳氧基化合物的制备方法，其特征在于 $R_1Ti(OR_2)_3$ 分子结构式中 R_2 为苯基、甲苯基或乙苯基。

3、根据权利要求 1 所述的茂钛三芳氧基化合物的制备方法，其特征在于 R_1TiX_3 分子结构式中 X 为氯、溴、碘。

4、根据权利要求 1 所述的茂钛三芳氧基化合物的制备方法，其特征在于反应温度为 $0\sim 30^\circ C$ 。

5、根据权利要求 1 所述的茂钛三芳氧基化合物的制备方法，其特征在于作为气体吸收剂的氨基盐为选自氨基钠、氨基锂、氨基钾中的至少一种或其混合物。


6、根据权利要求 1 所述的茂钛三芳氧基化合物的制备方法，其特征在于，芳烃的有机溶剂是选自苯、甲苯、二甲苯、乙苯中的至少一种或其混合物。



说明书

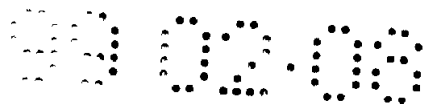
茂钛三芳氧基化合物的制备

本发明涉及有机茂类金属化合物的制备，特别是关于茂钛化合物的制备。

茂钛三烷(芳)氧基化合物，是用于苯乙烯间规聚合的主要催化成份之一，它与甲基铝氧烷 MAO 一起组成苯乙烯间规聚合用的高活性催化剂。茂钛三烷(芳)氧基化合物的分子结构式为 $R_1Ti(OR_2)_3$ ，其中 R_1 为多甲基环戊二烯基  $(CH_3)_n$ ，其中 $n=0\sim 5$ 。在文献 J.C.S.Dalton 1982, P271 ~ 274 Steven R. Wade etc 中报道了 $CpTi(OPh)_3$ 的合成方法，其中 Ph 为苯基，Cp 为环戊二烯基。该方法在合成 $CpTi(OPh)_3$ 过程中是以三乙胺为氯化氢吸收剂，通过 $CpTiCl_3$ 与苯酚反应制得。但该方法的缺点是反应时间长、需搅拌 24 小时，不明结构的付产物多、经复结晶后的产品纯度低，其中 $CpTi(OPh)_3$ 熔点 T_m 仅为 $92\sim 93^\circ C$ 。因而在用作催化剂成份时会大大影响催化剂的活性和纯度。为了克服上述方法的缺点获得一种高纯度的茂钛三烷(芳)氧基化合物，且在反应过程中，付产少、反应时间短，我们发明了一种制备茂钛三芳氧基化合物的新的制备方法。

本发明的目的是通过以下的技术方案来实现的。在反应过程中，由 R_1TiX_3 与需要合成基团所对应的醇或含芳烃基的酚，以氨基盐为气体吸收剂，在常压、温度 $0\sim 60^\circ C$ 反应条件下，于含芳烃的有机溶剂中反应，经复结晶后制得 $R_1Ti(OR_2)_3$ ，其中 R_2 为芳基或烷芳基；X 为卤素。

在本反应过程中，整个反应应该是在无氧、无水、氮气保护的反应体系中进行的，反应的较好温度范围是 $0\sim 30^\circ C$ ，其中的 X 为



氯、溴、碘， R_2 为苯基、甲基或乙苯基。氨基盐可以选自氨基钠、氨基锂、氨基钾中的至少一种或其混合物。含芳烃的有机溶剂选自苯、乙苯、二甲苯、甲苯中的至少一种或其混合物。在搅拌条件下，待反应 0.5~4 小时后，过滤除去盐，从滤液中蒸去溶剂芳烃，再用干燥的己烷或庚烷加热萃取此固体。萃取液中含可溶性的茂钛三芳氧基化合物和付产物，进一步分离除去付产物，得清晰光亮溶液。经浓缩、冷却、放置后，得到黄色的茂钛三芳氧基化合物。其中 $CpTi(OPh)_3$ 熔点经测定 T_m 为 $109^\circ C$ 。整个反应过程中，茂钛三芳氧基化合物的反应收率为 75%，其中附图 1，附图 2 为 DSC 检测 $CpTi(OPh)_3$ 熔点图。

本发明通过以氨基盐作气体吸收剂后，使反应向产物方向进行，因此大大缩短了反应时间，在较短的反应时间内反应，抑制了付反应的进行，从而使副产物生成量大大降低，产物的纯度有了较大的提高。用该方法制得的产物是苯乙烯间规聚合高效催化组份。

实施例 1

装有滴液漏斗和电磁搅拌棒的 1000 毫升反应瓶，经数次抽真空，氮气置换，在氮气保护下向瓶内加入 $CpTiCl_3$ (12.1g, 55mmol)、氨基钠(6.44g, 165mmol)、干燥苯 300 毫升。在滴液漏斗中加入含苯酚(15.51g, 165mmol)的苯溶液 100 毫升。在温度 $30^\circ C$ ，常压搅拌下，将苯酚溶液加入反应瓶，可观察到反应液颜色变化和沉淀生成，搅拌 1 小时后，过滤除去沉淀盐，浓缩滤液，最后得黑色粘状物。用庚烷萃取复结晶，冷却萃取液得黄色针状晶体 $CpTi(OPh)_3$ 16.30 克，其收率为 75.62%，熔点经 DSC 检测为 $109.4^\circ C$ ，见附图 1。

实施例 2

装有滴液漏斗和电磁搅拌棒的1000毫升反应瓶，经数次抽真空，氮气置换，在氮气保护下向瓶内加入 $\text{CH}_3\text{CpTiCl}_3$ (12.84g, 55mmol)、氨基钠(6.44g, 165mmol)、干燥苯300毫升。在滴液漏斗中加入含苯酚(15.51g, 165mmol)的苯溶液100毫升。在温度 10°C ，常压搅拌下，将苯酚溶液加入反应瓶，可观察到反应液颜色变化和沉淀生成，搅拌0.5小时后，过滤除去沉淀盐，浓缩滤液，最后得黑色粘状物。用庚烷萃取复结晶，冷却萃取液得 $\text{CH}_3\text{CpTi}(\text{OPh})_3$ 16.81克，其收率为75.30%，熔点经DSC检测为 93.6°C 。

实施例3

装有滴液漏斗和电磁搅拌棒的1000毫升反应瓶，经数次抽真空，氮气置换，在氮气保护下向瓶内加入 $(\text{CH}_3)_2\text{CpTiBr}_3$ (20.94g, 55mmol)、氨基钾(9.09g, 165mmol)、干燥苯和甲苯混合液300毫升。在滴液漏斗中加入含甲基苯酚(17.82g, 165mmol)的苯和甲苯混合液100毫升。在温度 40°C ，常压搅拌下，将甲基苯酚溶液加入反应瓶中，可观察到反应液颜色变化和沉淀生成，搅拌1.5小时后，过滤除去沉淀盐，浓缩滤液，最后得黑色粘状物。用庚烷萃取复结晶，冷却萃取液得 $(\text{CH}_3)_2\text{CpTi}(\text{OPh} \cdot \text{CH}_3)_3$ 19.09克，其收率为75.13%，熔点经DSC检测为 150.2°C 。

实施例4

装有滴液漏斗和电磁搅拌棒的1000毫升反应瓶，经数次抽真空，氮气置换，在氮气保护下向瓶内加入 $(\text{CH}_3)_3\text{CpTiBr}_3$ (21.71g, 55mmol)、氨基钾(9.09g, 165mmol)、干燥二甲苯300毫升。在滴液漏斗中加入含乙基苯酚(20.13g, 165mmol)二甲苯溶液100毫升。在温度 50°C ，常压搅拌下，将乙基苯酚溶液加入反应瓶中，可观察到反应液颜色变化和沉淀生成，搅拌2.5小时后，过滤除去沉淀盐，浓缩滤液，最后得黑色

粘状物。用庚烷萃取复结晶，冷却萃取液得 $(\text{CH}_3)_3\text{CpTi}(\text{OPh} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$ 21.35克，其收率为74.95%。

比较例1

装有滴液漏斗和电磁搅拌棒的1000毫升反应瓶，经数次抽真空，氮气置换，在氮气保护下向瓶内加入 CpTiCl_3 (12.1g, 55mmol)、三乙胺 (16.70, 165mmol)、干燥乙苯300毫升。在滴液漏斗中加入含苯酚 (15.51g, 165mmol) 的乙苯溶液100毫升。在反应温度为30℃，常压搅拌下，将苯酚溶液加入反应瓶中，可观察到反应液颜色变化和沉淀生成，搅拌24小时后，过滤除去沉淀盐，浓缩滤液，最后得黑色粘状物。用庚烷萃取复结晶，冷却萃取得 $\text{CpTi}(\text{OPh})_3$ 15.18克，其收率为70.15%，熔点经检测为104.1℃，见附图2。

比较例2

装有滴液漏斗和电磁搅拌棒的1000毫升反应瓶，经数次抽真空，氮气置换，在氮气保护下向瓶内加入 $\text{CH}_3\text{CpTiCl}_3$ (12.84克, 55mmol)、三乙胺 (16.70克, 165mmol)、干燥甲苯300毫升。在滴液漏斗中加入含苯酚 (15.51, 165mmol) 的甲苯溶液100毫升。在温度10℃，常压搅拌下，将苯酚溶液加入反应瓶，搅拌24小时后，过滤除去沉淀盐，浓缩滤液，最后得黑色粘状物。用庚烷萃取复结晶，冷却萃取液得晶体 $\text{CH}_3\text{CpTi}(\text{OPh})_3$ 15.68克，其收率为70.24%，熔点经DSC检测为89.3℃。

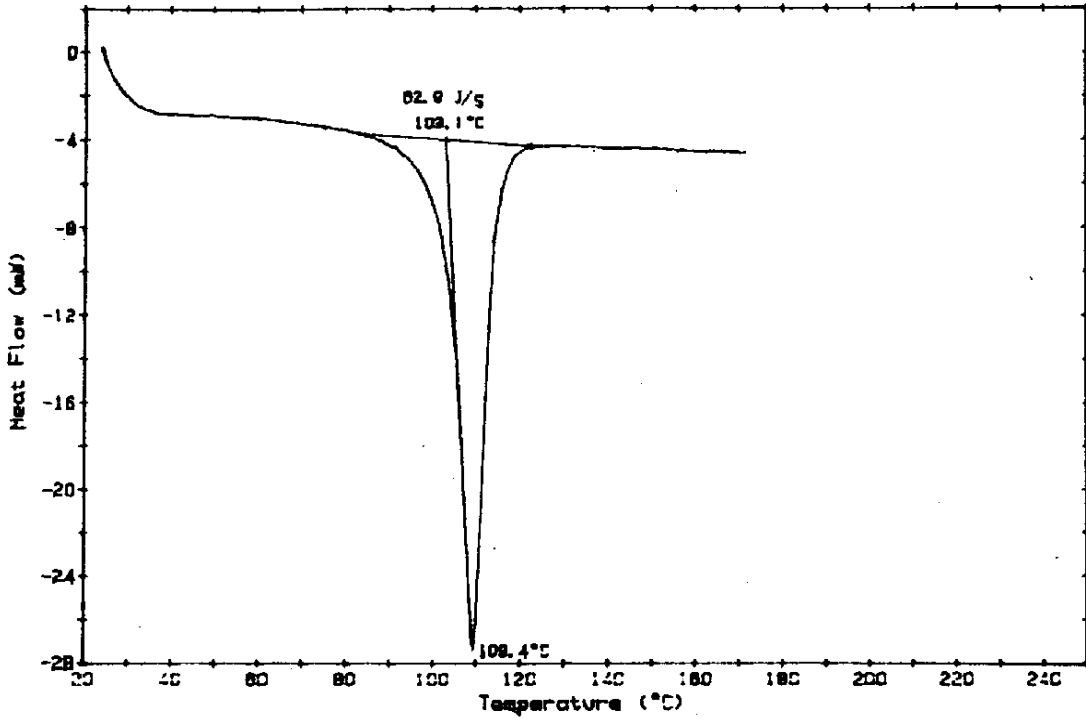
比较例3

装有滴液漏斗和电磁搅拌棒的1000毫升反应瓶，经数次抽真空，氮气置换，在氮气保护下向瓶内加入 $(\text{CH}_3)_2\text{CpTiBr}_3$ (20.94克, 55mmol)、三乙胺 (16.70克, 165mmol)、干燥苯300毫升。在滴液漏斗中加入

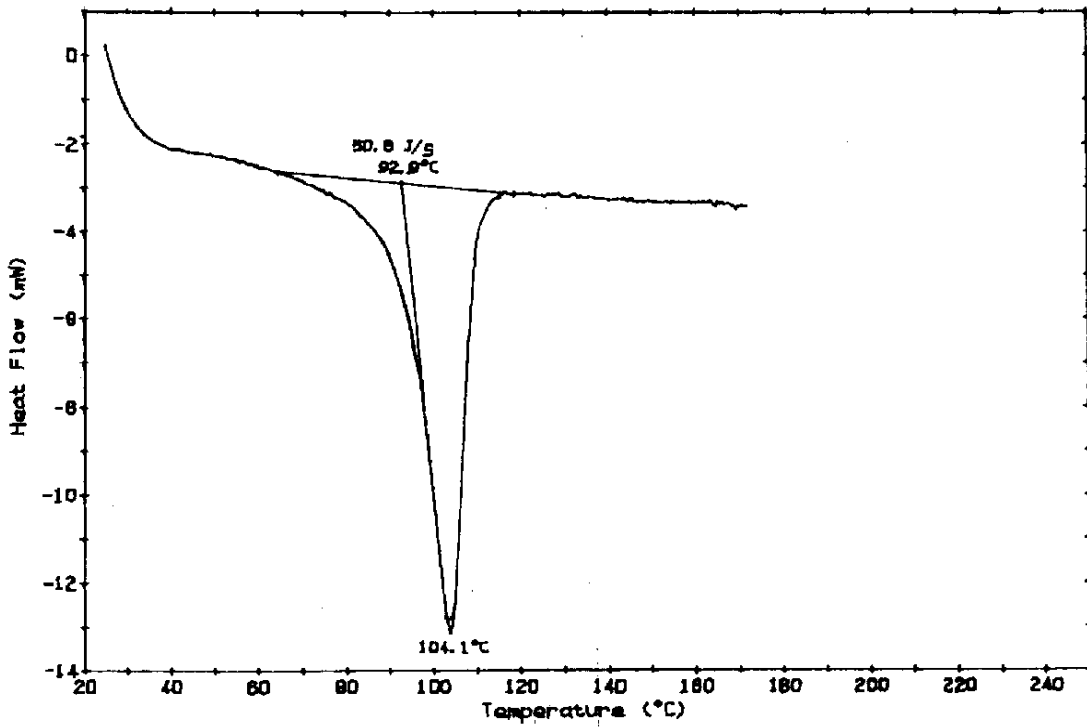
8

含甲基苯酚(17.82克, 165mmol)的苯溶液100毫升。在温度40°C, 常压搅拌下, 将乙醇溶液加入反应瓶, 搅拌24小时后, 过滤除去沉淀盐, 浓缩滤液, 最后得黑色粘状物。用庚烷萃取复结晶, 冷却萃取液得晶体 $\text{CpTi}(\text{OPh} \cdot \text{CH}_3)_3$ 17.81克, 其收率为70.09%, 熔点经DSC检测为146.4°C。

说明书附图



附图1



附图2