

# MgCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 的合成和晶体结构

肖士镜 钱民协 竺迺珏 唐有祺

(中国科学院化学研究所, 北京)

## 摘要

本工作合成了 MgCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 并对其晶体结构进行了测定, 收集到三维独立的衍射点 1672 个。晶体属正交晶系, 空间群为 P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2。晶胞参数  $a = 7.353(3)$  Å,  $b = 25.111(10)$  Å,  $c = 8.631(2)$  Å,  $Z = 8$  用 Patterson 法解出结构, 用块矩阵最小二乘程序修正。最后的  $R$  值为 0.0795。

结构的特征是, 镁原子为八面体配位, 氯原子与镁原子以双桥键相连, 使镁原子形成多聚链, 乙酸乙酯在多聚链双侧与 Mg 相配位。

在聚丙烯载体型 Ziegler-Natta 高效催化剂制备过程中, 发现酯 (通常用苯甲酸乙酯) 与 MgCl<sub>2</sub> 之间的作用对催化剂的活性和定向度有影响<sup>[1,2]</sup>。因此研究 MgCl<sub>2</sub> 与酯的作用, 有助于了解载体型催化剂形成过程和等规聚合的机理。Pino 等人的实验表明, 以 MgCl<sub>2</sub> 为载体的烯烃聚合催化剂在聚合外消旋的烯烃单体时, 添加手性给电子体, 可使对映体型的单体优先聚合<sup>[3]</sup>。他认为, 催化剂表面与给电子体生成亚稳的络合物, 减少了催化剂表面的 Lewis 酸的酸性, 可改善规整性。Bart 等<sup>[4]</sup> 和郭国霖等<sup>[5]</sup> 分别测定了 TiMgCl<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 和 MgCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的晶体结构, 为催化剂表面结构特征提供了必要的结构信息。因制备催化剂过程是严格控制在无水状态, 因此, 研究不含配位水时酯与 MgCl<sub>2</sub> 络合物的晶体结构, 将有助于了解酯等给电子体和载体 MgCl<sub>2</sub> 对催化剂性能的影响。为此, 我们合成和培养出乙酸乙酯和 MgCl<sub>2</sub> 络合物 MgCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 单晶, 并进行了 X 光晶体结构分析。

## 一、实验及晶体学参数

**MgCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 的合成** 经过真空热处理(400°C, 4h)的无水氯化镁 1.72g 加入乙酸乙酯(含水<5 ppm) 75 ml, 加热回流至 MgCl<sub>2</sub> 全部溶解, 得无色透明溶液, 然后冷却至室温, 减压浓缩溶液至适当浓度, 在干燥氩气气氛下静置, 析出无色透明棒状晶体。

**晶体结构测定** 选用 0.2 × 0.4 × 0.3 mm 大小的晶粒, 封入玻璃毛细管中, 用 Nicolet P3/R3 型四圆衍射仪收集强度数据, 用经过石墨单色器单色化的 MoKα 射线以  $\theta_2 - \theta$  扫描方式、7—29.3°/min 可变的扫描速度, 在  $0^\circ < 2\theta < 45^\circ$  范围内收集到 1672 个独立衍射点, 其中可观察点为 1590 个 ( $I > 3\sigma(I)$ )。在收集数据过程中, 选用两个参考反射点, 以 48 个点为周期来监测仪器和晶体的稳定性。强度数据经 PL 校正和吸收校正。

**结晶学数据** 化学式:  $MgCl_2(CH_3COOC_2H_5)_2$ , 晶系: 正交晶系, 空间群:  $P\bar{2}_12_12$ ,  $a = 7.353(3)\text{\AA}$ ,  $b = 25.111(10)\text{\AA}$ ,  $c = 8.631(2)\text{\AA}$ ,  $V = 1593.6(10)\text{\AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $D_c = 2.26\text{g/cm}^3$ ,  $\mu = 9.36(\text{MoK}\alpha)$ ,  $F(000) = 1471.8$ .

## 二、结构的测定及修正

用 SHELXTL 程序<sup>[6]</sup> 中的 Patterson 方法得到 Mg 原子以及与 Mg 配位的两个 Cl 原子和两个 O 原子的坐标参数。通过二轮 Fourier 合成得到非溶剂分子的全部非氢原子的坐标参数。用块对角矩阵最小二乘法修正所得坐标参数、各向同性温度因子和比例因子, 经 4 轮修正后  $R$  因子为 0.146。从差值 Fourier 合成得到乙酸和水溶剂分子。对它们的坐标参数, 各向同性温度因子和占有率为 0.119, 乙酸占有率为 0.73, 水的占有率为 0.58。用非氢原子的坐标参数计算得氢原子的坐标。用氢原子的各向同性温度因子及非氢原子的坐标参数及各向异性温度因子一起修正, 最后的偏离因子和加权偏离因子分别为  $R = 0.0795$  和  $R_w =$

表 1 原子坐标和温度参数

原 子	$x \times 10^4$	$y \times 10^4$	$z \times 10^4$	$u_{eq} \times 10^3$
Cl(1)	1557(1)	7062(1)	3488(1)	58(1)*
Cl(2)	6626(1)	7074(1)	3482(1)	40(1)*
Mg	4083(2)	7492(1)	4947(1)	40(1)*
O(1)	4026(4)	8144(1)	3406(4)	70(1)*
O(2)	4127(3)	6861(1)	6576(2)	38(1)*
O(1a)	4214(5)	8774(1)	1553(4)	75(1)*
O(1b)	4226(5)	6162(1)	8002(4)	85(1)*
C(1a)	4087(5)	8278(2)	2077(5)	60(1)*
C(1b)	4209(4)	6390(2)	6666(4)	61(1)*
C(2a)	4185(8)	7868(1)	763(5)	68(1)*
C(2b)	4029(8)	6013(2)	5273(4)	77(1)*
C(3a)	4317(4)	9144(2)	2633(5)	68(1)*
C(3b)	4348(6)	6431(2)	9361(4)	72(1)*
C(4a)	4824(15)	9670(3)	1984(11)	159(3)*
C(4b)	3377(22)	6087(3)	10632(5)	314(3)*
C(1c)	8396(14)	5277(10)	13104(12)	205(4)*
O(2c)	7740(11)	5143(5)	14487(10)	142(3)*
O(1c)	8797(42)	4876(3)	12156(12)	325(4)*
C(2c)	9135(38)	5782(10)	12491(44)	321(5)*
W(1)	5120(18)	5472(7)	12778(15)	236(4)*

$$* u_{eq} = \frac{1}{3}(u_{11} + u_{22} + u_{33})$$

表 2 部分键长(Å)

Cl(1)-Mg	2.490(1)	Cl(1)-Mga	2.527(1)
Cl(2)-Mg	2.490(1)	Cl(2)-Mgb	2.508(1)
Mg-O(1)	2.110(3)	Mg-O(2)	2.119(2)
Mg-Cl(11)	2.527(1)	Mg-Cl(21)	2.508(1)

表 3 部分键角(°)

Mg—Cl(1)—Mga	94.3	Mg—Cl(2)—Mgb	94.8
Cl(1)—Mg—Cl(2)	96.9	Cl(1)—Mg—O(1)	90.1(1)
Cl(2)—Mg—O(1)	91.3(1)	Cl(1)—Mg—O(2)	91.3(1)
Cl(2)—Mg—O(2)	90.5(1)	O(1)—Mg—O(2)	177.5(1)
Cl(1)—Mg—Cl(11)	177.7	Cl(2)—Mg—Cl(11)	85.3
O(1)—Mg—Cl(1a)	90.5(1)	O(2)—Mg—Cl(11)	88.0(1)
Cl(1)—Mg—Cl(21)	85.7	Cl(2)—Mg—Cl(21)	177.3
O(1)—Mg—Cl(21)	89.4(1)	O(2)—Mg—Cl(21)	88.7(1)
Cl(11)—Mg—Cl(21)	92.1	Cl(1)—Mg—Mga	43.2
Cl(2)—Mg—Mga	140.2	O(1)—Mg—Mga	89.3(1)
O(2)—Mg—Mga	90.4(1)	Cl(11)—Mg—Mga	134.6
Cl(21)—Mg—Mga	42.4	Cl(1)—Mg—Mgb	139.7
Cl(2)—Mg—Mgb	42.8	O(1)—Mg—Mgb	91.6(1)
O(2)—Mg—Mgb	88.6(1)	Cl(11)—Mg—Mgb	42.5
Cl(21)—Mg—Mgb	134.6	Mga—Mg—Mgb	176.9(1)
Mg—O(1)—C(1a)	145.3(3)	Mg—O(2)—C(1b)	142.2(2)

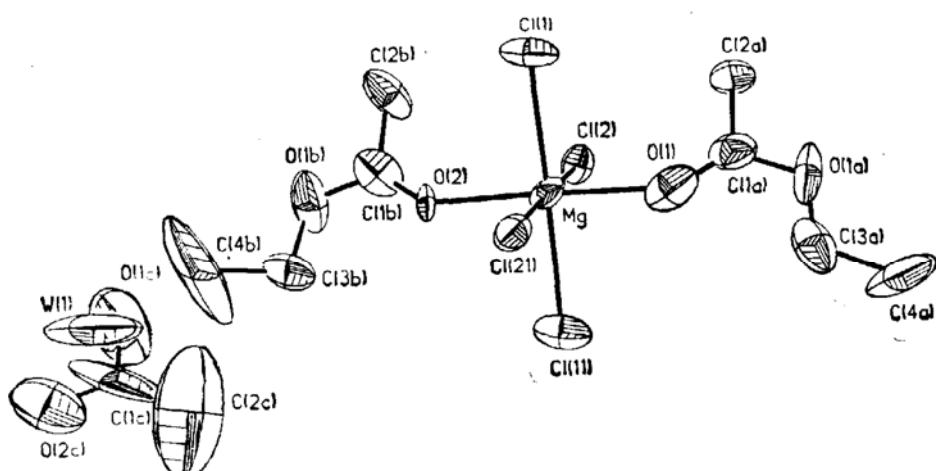


图1 分子构型图

$$0.0804 (W = 1/\sigma'(F) + 0.0025 F^2).$$

非氢原子的坐标参数及各向异性温度因子列于表1。键长、键角数据列于表2和表3。用ORTEP程序画出的分子构型(其中包括原子标号和热运动椭球)示于图1, 晶胞中分子沿c方向堆积图示于图2。

### 三、结构描述和讨论

4个Cl原子、2个羧基O原子与Mg(II)配位, 形成八面体的立体化学构型。Cl原子与Mg(II)成双桥键, 通过八面体共边连接构成Mg的多聚链。多聚链两侧的羧基O原子与Mg

的夹角为 $177.5^\circ$ , Mg与配体中的 $\text{O}=\text{C}-\text{C}$ 在一个平面内(见表4), 并垂直于Mg链。这

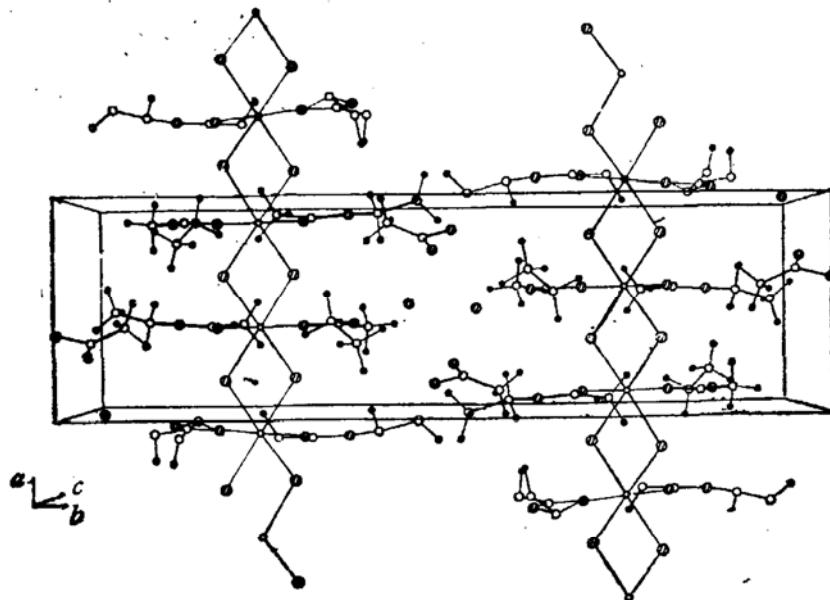


图2 晶胞中分子的堆积图

表4 平面方程和原子偏离平面的距离(Å)

平面 I 原 子 $P(\text{\AA})$	$0.9996x - 0.001y + 0.0028z - 3.0682 = 0$ Mg      O <sub>1</sub> O <sub>1A</sub> C <sub>1A</sub> C <sub>2A</sub> 0.0330    -0.048    0.0442    -0.0350    0.0058
平面 II 原 子 $P(\text{\AA})$	$0.9983x - 0.0102y - 0.0576z - 2.5545 = 0$ Mg      O <sub>2</sub> O <sub>1B</sub> C <sub>1B</sub> C <sub>2B</sub> 0.00560    -0.0267    -0.0075    0.0410    -0.0123
I 和 II 之间两面角	4.9°

表5  $MgCl_2$  络合物中的部分键长(Å)

络 合 物	Mg—Cl	Mg—O	$\text{C}=\text{O}$
$MgCl_2(CH_3COOC_2H_5)_2$	2.500	2.115	1.191
$MgCl_2(CH_3COOC_2H_5)_2 \cdot 2H_2O^{[1]}$	2.531	2.064	1.208
$TiMgCl_2(CH_3COOC_2H_5)_4^{[4]}$	2.528	2.045	1.211

样取向可使多聚链间的乙酸乙酯配体相互之间的空间阻碍效应最小,利于  $MgCl_2(CH_3COOC_2H_5)_2$  在晶胞中保持多聚链相互平行和沿  $a$  轴方向延伸。与其他  $MgCl_2$  的乙酸乙酯配位络合物的相应的 Mg(II) 的 Cl, O 配键以及羧基 C=O 键的键长相比较,发现该化合物的 Mg—Cl 键缩短, Mg—O 键伸长, 羧基 C=O 键也略短, 见表 5。这表明协同效应加强了 Mg—Cl 键, 削弱了 Mg—O 键, 因而对 C=O 键的极化影响减弱。Mg—O 键长相当于  $Mg^{2+}$  (0.72 Å) 和  $O^{2-}$  (1.40 Å) 的有效离子半径之和<sup>[7]</sup>, 这种非桥配位键变长的现象在双氯桥的  $C_2H_9CdCl_2IN_4S$  络合物中<sup>[8]</sup>也出现过。

由于溶剂分子的影响,使两个配体分子 A 和 B 的构象有较大的差异。O—C(3)—C(4) 平



面与 C(2)—C(1)—O 平面的两面角分别为  $11.8^\circ$  和  $31.5^\circ$ 。分子 A 的端链 O—C(3)—C(4) 向外伸展, 分子 B 的端链与溶剂分子相邻, 发生扭曲。其中  $\text{C}_{1\text{B}} \cdots \text{C}_{3\text{B}}$  为  $2.33 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}_{1\text{B}} \cdots \text{C}_{4\text{B}}$  为  $2.36 \text{ \AA}$ 。分子 B 与溶剂之间较近的非键原子距离为:  $\text{W}_1 \cdots \text{C}_{4\text{B}}$  ( $2.732 \text{ \AA}$ ),  $\text{W} \cdots \text{C}_{2\text{B}}$  ( $2.670 \text{ \AA}$ ),  $\text{O}_{2\text{C}} \cdots \text{O}_{2\text{B}}$  ( $3.254 \text{ \AA}$ ) 和  $\text{O}_{1\text{C}} \cdots \text{C}_{4\text{B}}$  ( $3.184 \text{ \AA}$ )。这表明, 两个乙酸乙酯配体周围的化学环境不一样, 配体自身调整其构象, 使体系趋向稳定。

本文指明该化合物的结构特征将为讨论高效聚丙烯载体型催化剂的表面结构提供必要的结构信息。在该化合物的结构中存在与  $\alpha\text{-MgCl}_2$  结构型式<sup>[9]</sup> 中类似的通过氯桥连成 Mg 的多聚链,  $\text{Mg} \cdots \text{Mg}$  非键距离为  $3.678 \text{ \AA}$ 。配体乙酸乙酯在多聚链两侧与 Mg 相配位, 形成规则的几何图形, 对高聚物的定向度的控制产生了有利的影响。另外, 在实验中观察到, 乙酸乙酯配体可随化学环境不同而改变它本身的构象。乙酸乙酯中的 O 与 Mg(II) 形成的电价配键与以  $\text{MgCl}_2$  为载体型高效 Ziegler-Natta 催化剂中的红外光谱数据完全相符<sup>[10]</sup>。

### 参 考 文 献

- [1] 肖士镜等, 催化学报, 1 (1980), 291.
- [2] Sergeev, S. A., *Reat. Kinet. Catal. Lett.*, 21 (1982), 403.
- [3] Pino, P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980), 857.
- [4] Bart, J. C. J., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 482 (1981), 121.
- [5] 郭国霖等, 中国科学 B 辑, 1983, 6: 481.
- [6] Nicolet XRD Corp. P3/R3 Structure Determination Manual, 1983.
- [7] Shannon, R. D., *Acta Cryst.*, A32 (1976), 751.
- [8] Bigoli, F., *ibid.*, C39 (1983), 1333.
- [9] Ferrari, A., *ibid.*, 16 (1963), 846.
- [10] 肖士镜等, 催化学报, 6 (1985), 4: 358—363.