

镍催化体系合成顺式聚丁二烯的研究 V. 探讨活性中心上镍的价态*

华士英 唐学明**
(吉林大学理化所) (中国科学院应化所)

摘 要

本文用 ESR 方法结合聚合实验,说明镍催化体系在合成顺式聚丁二烯上的活性中心是 Ni^0 和 Ni^+ , 并且二者在反应中是共存的。

镍系发明人松本毅等人^[1]于 1958 年发现还原镍(雷来镍)载在酸性载体上,如 Ni-硅藻土, $Ni-BF_3 \cdot OEt_2$ 具有催化丁二烯聚合的能力。其后森川清等人^[2]详细研究了 Ni 与载体的成键度,发现载体上的还原镍可分为两类:游离的镍和与载体成键的镍。松本毅等人^[3]用聚合考证:前者有活性;而后活性很低或无活性,这说明了还原镍中 Ni^0 的活性高于 Ni^+ 。随后他们^[3]又发现加入少量丁二烯,形成四组分催化体系,大大提高了催化活性。后来 Throckmorton 等人^[4]则认为 Ni^+ 构成活性中心。而 Tkáč 等人^[5-8]用顺磁共振、红外光谱、电导和核磁共振等方法进行了研究。他们提出能使丁二烯聚合的活性中心是 Ni^+ 附着在 Ni^0 胶体上。古川淳二^[9]提出 $EtNiB \cdot F_3x$ 为活性中心,即 Ni^{++} 构成活性中心。总之活性中心上镍的价态问题,众说不一,仍在争论中。

本文用电子自旋共振 (ESR) 方法结合聚合试验,研究了镍催化剂在己烷中镍的价态与催化活性的关系。从试验结果得出: Ni^+ 或 Ni^0 均具有很高活性,而且共存于体系中;并导出本体系的活性中心模型。

实 验 部 分

镍催化体系是由环烷酸镍 (Ni)、三异丁基铝 (Al) 和三氟化硼乙醚络合物 (B) 组成的。Ni, Al, B 浓度分别为 1.43×10^{-4} , 6×10^{-4} 和 8.28×10^{-4} 克分子/毫升。所有的催化剂都是在真空 (10^{-1} 毫米汞柱) 干燥的条件下充氮气制备的,用注射法将要加的样品注入样品管内,然后密封,进行 ESR 测定。ESR 测定是用 JES-P10B ESR 仪在室温下进行的。g 值计算以 DPPH 为标准,磁场标尺以闪锌矿中 Mn^{++} 为标准。以 DPPH 为内标,用称纸重的方法来进行相对定量,与数值法求面积进行定量相比,其准确度相差不大。自旋数的确定是用已知量的硫酸锰来标定的。

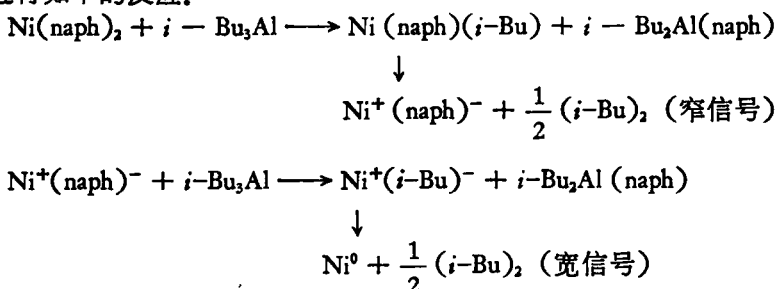
* 1981 年 4 月 25 日收到。

** 兰州化物所王慧星同志也参加了部分工作。

结果与讨论

Ni, Al 二元体系

只要 Ni, Al 二者一接触, 二价 Ni 的绿色马上变成棕黑色。立即进行 ESR 测定, 就可看到产生一条较强的窄信号。随着时间增长, 信号的 g 值由 2.1 变到 2.06, 线宽由 30 变至 100 高斯。且在 $Al/Ni < 6$ 时, 此窄信号隔一晚上变成宽信号了(见图 1)。这表明 Ni^{++} 可能进行如下的反应:



还进行了 Al/Ni 克分子比不同时 ESR 信号强度的测定(见图 2), g 值的变化也示于图中, 这是在信号稳定后(隔一晚上)进行测定的。由于在每个样品管中所加的 Ni 不同, 所以图中的纵坐标是用 ESR 强度/样品管中 Ni 的含量来表示。

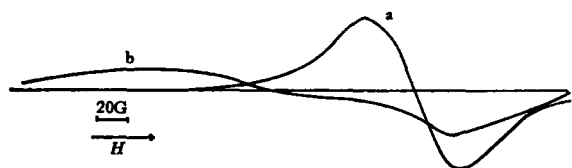


图 1 Ni-Al 二元体系中的 ESR 信号(过了一夜后)

- a. $Al/Ni = 6$ 时 Ni^+ 信号;
b. $Al/Ni = 4$ 时由 Ni^+ 变成 Ni^0

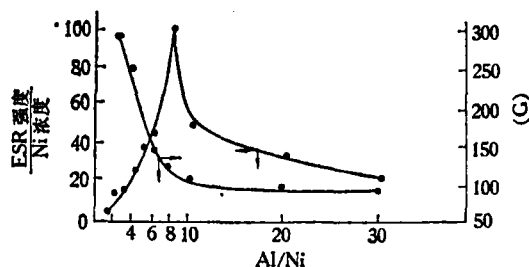


图 2 Ni-Al 二元体系 ESR 信号强度随 Al/Ni 比的变化

g : 以相距 DPPH 的 $\Delta H(G)$ 值作图

高斯, 如图 3 中 b。根据 Bagguley^[10] 看法, 认为只有胶体镍积聚体的大小接近或超过 100 Å 时才能出现胶体镍的铁磁共振信号。否则配对电子的零价镍是不会产生 ESR 信号的。图 1 中宽线 $Ni^0_{胶体}$ 信号即经过一夜积聚才出现。

(2) Ni + Al + B 加料顺序 无论是(固定 $B/Al=1$)改变 Al/Ni 比, 还是(固定

我们将干燥的氧气通入上述的窄信号的样品管内, 此信号马上就变小, 且随即消失。我们认为这是 Ni^+ 信号 ($g = 2.06-2.10$), 由未成对电子 $3d^9$ 产生的, 它是 Ni^{++} 的还原产物, 此结果与文献[8]报导的一致。

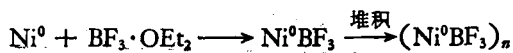
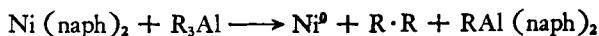
Ni, Al, B 三元体系

(1) Ni + B + Al 加料顺序 它呈现的 ESR 信号基本上是一对称宽线: $g = 2.18 \sim 2.20$, 线宽 $\Delta H_{pp} = 450 \sim 860$ 高斯(见图 3 中 a)。这是胶体镍 ($Ni^0_{胶体}$) 的铁磁共振信号。为了进一步识别 $Ni^0_{胶体}$ 信号, 我们测定了经过 γ -辐照的环烷酸镍(已使 Ni^{++} 的绿色变成 Ni^0 的黑色)的 ESR 信号, 得到同类型的谱图:

$$g = 2.18, \Delta H_{pp} \approx 840$$

Al/Ni = 6) 改变 B/Ni 比, 它们的 ESR 信号基本上是宽线和窄线的迭加谱, 即 Ni^0 和 Ni^+ 信号迭加在一起 (见图 4)。除了在 B/Al = 1, Al/Ni = 1—3 时是一对称宽线: $g = 2.18-2.19$, $\Delta H_{pp} \approx 450 \sim 600$ 高斯。这说明 Ni^0, Ni^+ 是共存的。为了便于比较, 把 Ni+B+Al 中的 Ni^0 和 Ni+Al 中 Ni^+ 信号同时列在图 4 中。大致可以看出 d 线确是 Ni^+ (图中 c) 和 Ni^0 (图中 a 或 b) 的迭加谱。从图 2 可见, 随着 Al/Ni 克分子比的增大, g 值从 2.19 变至 2.06, 这说明从 Ni^0 变化到 Ni^+ 信号, 而中间则可认为是 Ni^0, Ni^+ 信号都有。

Tkáč 等^[5] 研究了 Ni-Al 在甲苯溶剂中反应情况, 也得到相似的结果。一般来说, 克分子比大时即还原剂多时, Ni^0 应增多; 而还原剂少时, 应 Ni^+ 为主, 现在正相反, 这种现象我们认为, Ni-Al 反应时, Ni^0 与 Ni^+ 同时共存, 随着 Al/Ni 克分子比不同, Ni^0 与 Ni^+ 相对含量也不同。当 Al 少时, 它不利于 Ni^0 的分散, Ni^0 容易堆积到体积大于 100 \AA , 此时在铁磁共振区就显示 $\text{Ni}^0_{\text{聚}}$ 强信号。由于信号较强, 屏蔽了 Ni^+ , 故不呈现 Ni^+ 信号。与此相反 Al 还原剂多时, 有利于 Ni^0 分散, Ni^0 不易堆积到 100 \AA , 故 Ni^0 信号不呈现出来。而三元体系中 B 的加入, 就呈现宽线, 说明了 Ni^0 与 B 生成 Ni^0BF_3 络合物。



这一络合物极性大, 不溶于非极性溶剂的己烷中, 容易发生沉淀, 易堆积到 100 \AA , 在铁磁共振区就有强信号, 故三元体系中都有宽线信号。

我们用已知量的硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 作标定物, 用 DPPH 为内标的方法^[11] 来标定镍的自旋数。在二元体系中, Al/Ni = 8 时 (即图 2 中最高点) Ni^+ 自旋数含量为 10^{17} 自旋/0.34 毫升数量级, 而在三元体系中 (Ni + Al + B) Ni^0 的自旋数最大为 10^{19} 自旋/0.42 毫升数量级。计算求得样品中 Ni 粒子数也为 10^{19} 数量级。可见加了 B, 几乎绝大部分 Ni^0 粒子都形成 $\text{Ni}^0_{\text{聚}}$ 反映出来了。由上述试验结果启示, 要提高镍系催化剂的利用率, 应着重考虑如何有效地分散 Ni^0 。

(3) Ni + Al + 丁二烯顺序 基本与二元体系 Ni+Al 相似, 不同的是 Al/Ni=10—

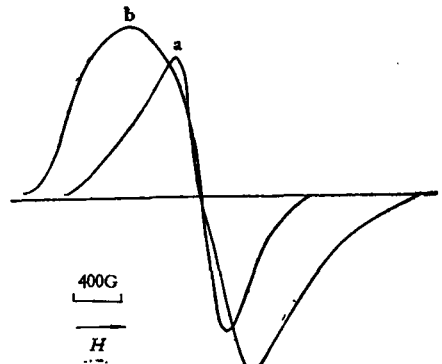


图 3 Ni^0 信号

- a. Ni + B + Al 中 Ni^0 信号 (B/Ni = 3, Al/Ni = 6) $g = 2.18$; $\Delta H_{pp} \approx 370\text{G}$
 b. r-辐照环烷酸镍的 Ni^0 信号: $g = 2.18$; $\Delta H_{pp} \approx 840\text{G}$

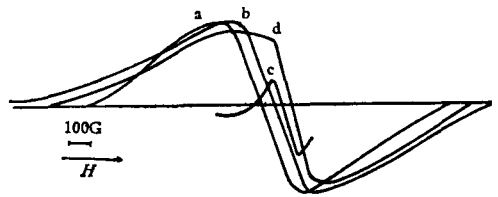


图 4 谱线分析

- a. Ni + B + Al 中 Ni^0 信号 (Al/Ni = 6, B/Ni = 3)
 b. Ni + Al + B 中 Ni^0 信号 (B/Al = 1, Al/Ni = 3)
 c. Ni + Al 中 Ni^+ 信号 (Al/Ni = 6)
 d. Ni + Al + B 中 $\text{Ni}^0 + \text{Ni}^+$ 的迭加信号 (B/Al = 1, Al/Ni = 6)

30 时,开始也出现 Ni^{+} 窄信号: $g = 2.07$, 但过几小时后,却变成一个新的轴对称各向异性信号: $g_{\parallel} = 2.10$, $g_{\perp} = 2.05$, $\Delta H_{pp} \approx 93$ 高斯(见图 5)。并且此信号通入氧气后也不消失。这可能是丁二烯和 Ni^{+} 形成络合物的信号。同时还应该形成 Ni^0 与丁二烯的络合物。由于 Ni^0 的 ESR 信号没有反映出来(因积聚程度不够),所以形成的 Ni^0 -丁二烯络合物信号也反映不出来。在丁二烯 + Ni + Al + B 顺序中倒见有另一种各向异性信号: $g_1 = 2.07$, $g_2 = 2.29$, $g_3 = 2.36$ (见图 6)。这大概是 Ni^0 与丁二烯形成络合物的信号。

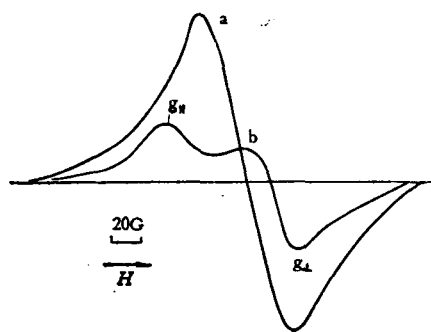
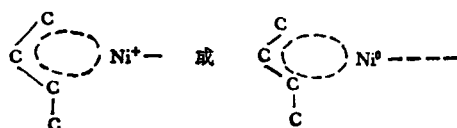


图 5 $Ni + Al +$ 丁二烯的 ESR 信号

- a. 开始产生的信号: $g = 2.07$ ($Al/Ni = 20$)
 a. 4 小时后的信号: $g_{\parallel} = 2.10$, $g_{\perp} = 2.05$

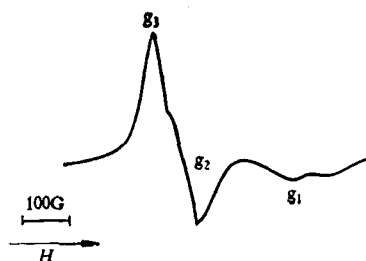


图 6 丁二烯 + $Ni + Al + B$ 中出现的各向异性信号

- $g_1 = 2.36$, $g_2 = 2.29$, $g_3 = 2.07$
 ($Al/B = 1$, $Al/Ni = 4-25$)

(4) $Ni + Al +$ 丁二烯 + B 顺序 基本上与 $Ni + Al + B$ 情形类似(见图 7)。

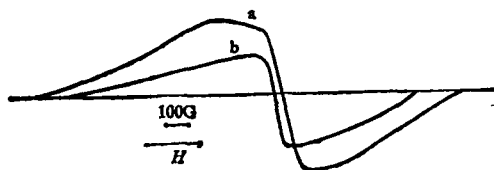
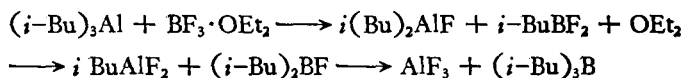


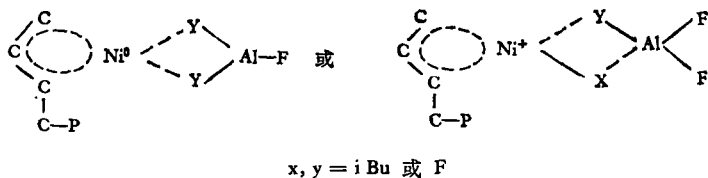
图 7 加入与未加入丁二烯中信号的比较 ($Ni-Al$ 陈化时)

- a. $Ni + Al + B$ 中 $Ni^0 + Ni^{+}$ 的迭加信号 ($Al/Ni = 6$, $B/Al = 1$)
 b. $Ni + Al +$ 丁二烯 + B 中 $Ni^0 + Ni^{+}$ 的迭加信号 ($Al/Ni = 8$, $B/Al = 1$)

可以看出丁二烯的加入对 ESR 信号没有多大影响,这与下面的聚合试验结果一致。如上所述, Ni^0 和 Ni^{+} 能与丁二烯形成络合物;另外加入第三组分 B 形成 Ni^0BF_3 络合物,可能还形成 $Ni^{+}BF_3$ 络合物。在 Al 存在下, Al 和 B 进行了下列反应:



故可能形成下列络合物:



从 ESR 角度来看,对形成这个络合物不能提供直接证据。从图 7 看,这二条线虽然都是同一类型谱 ($\text{Ni}^0 + \text{Ni}^+$ 的迭加谱),但二者 g 值却有一些差异,而在一种加料方式中,迭加谱的 g 值都相同。这说明加入丁二烯后, $\text{Ni}^0(\text{Ni}^+)$ 的周围环境是有所改变,而变化不大,因为谱线是一同类型。这一点正说明加入丁二烯后, $\text{Ni}^0(\text{Ni}^+)$ 确与丁二烯形成络合物而改变了 $\text{Ni}^0(\text{Ni}^+)$ 只与 Al, F 形成络合物的环境。

由上面 ESR 谱图分析表明: 不管用哪一种方式制催化剂,以及催化剂各组分之间如何改变其配比,体系中 Ni^0 与 Ni^+ 含量虽有所不同,但 Ni^0 和 Ni^+ 都是共存的,即都呈现 $\text{Ni}^0 + \text{Ni}^+$ 信号的迭加谱。

为了进一步考察 Ni^0 与 Ni^+ 所构成的活性中心对催化丁二烯聚合的影响,我们相应地进行了同样条件下催化丁二烯聚合活性对比试验,结果如图 8 所示。上述试验结果表明,无论加入与不加入丁二烯,从所得到的转化率与高聚物的分子量来看,二者结果基本上是相同的,它正好与 ESR 结果一致。而 Tkáč 等^[8]所得结果与我们不同,他们认为加了少量丁二烯可减少 Ni^0 生成,大部分镍则生成 Ni^+ ,因此他们认为 Ni^+ 是构成活性中心而 Ni^0 是 Ni^+ 的载体。按这一观点,要提高镍系催化活性,在催化剂陈化时需加入少量丁二烯,这点显然与我们的试验不符。另一方面,如果 Tkáč^[8]等人认为 Ni^+ 是唯一构成活性中心的话,那么 Al/Ni 克分子比不同, Ni^0 和 Ni^+ 相对含量肯定是不同的,催化活性就应该有差别。为了考证这一观点是否正确,我们设计了 Al/Ni 克分子比由 2.5 到 120 的大幅度变化,即催化剂中 Ni^0 和 Ni^+ 相对含量应相差很大。从表 1 结果看不出有所差异。这说明催化活性与 Ni^0 (或 Ni^+) 相对含量无关。这都未能支持 Tkáč 等人的活性中心模型,起码这种看法不够完善,由于 Ni^0 与 Ni^+ 相对含量不同,而总的 Ni 量相同,得到的催化活性相同。所以我们有理由认为 Ni^0 和 Ni^+ 都能组成活性中心,引发丁二烯聚合,它的载体或络合体是 $i\text{-BuAlF}_2$, AlF_3 等 Lew's 酸,其活性中心模型如上。

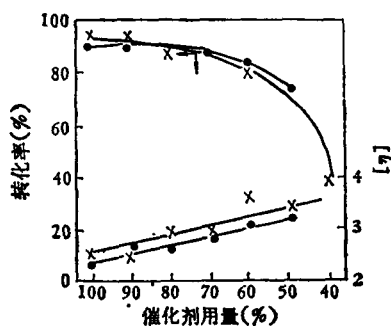


图 8 制备催化剂时有无丁二烯存在对催化活性的影响固定 Al/Ni = 6, Al/B = 0.6, $\text{Ni}/\text{J} = 1.0 \times 10^{-4}$ 时催化剂用量为 100%

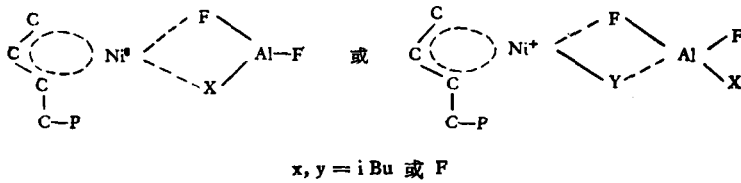


表 1 催化剂各组分之间对比对催化丁二烯聚合活性的影响

Ni/J · 10 ⁷	Al/J · 10 ⁴	B/J · 10 ³	A/Ni (克分子比)	B/Ni (克分子比)	转化率(%)
2.0	5.0	2.0	2.5	100.0	7.5
2.0	8.0	2.0	4.0	100.0	100
2.0	10.0	2.0	5.0	100.0	97
2.0	12.0	2.0	6.0	100.0	100
2.0	14.0	2.0	7.0	100.0	94
2.0	16.0	2.0	8.0	100.0	91
6.0	6.0	1.0	10	16.7	90
5.0	6.0	1.0	12	20.0	91
4.0	6.0	1.0	15	25.0	90
3.0	6.0	1.0	20	33.3	98
2.0	6.0	1.0	30	50.0	95
1.5	6.0	1.0	40	66.7	93
1.0	6.0	1.0	60	100.0	90
0.5	6.0	1.0	120	200.0	75

在 50° 水浴中聚合 4 小时

在 Ni 原子上容易与丁二烯形成双烯配位, 便于 1,4 加成, 生成高顺式聚丁二烯。

致谢 本工作得到吉林大学波谱全体同志热情帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 松本毅等, 日本特许, 283, 565, 285, 765, 402, 322.
- [2] 森川清、野崎文男, 触媒(日) 2, 133 (1960).
- [3] 松本毅著, <采用过渡金属催化剂进行丁二烯聚合的研究> 第一部. 北京石油化工总厂胜利厂, 北京化学学院译 (1974).
- [4] Throckmorton, M. G., Farson, F. S., *Rubber Chem. Technol.*, 45, 268(1972).
- [5] Tkáč, A. et al., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 37, 573(1972).
- [6] Tkáč, A. et al., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 37, 1006(1972).
- [7] Pfikryl, R. et al., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 37, 1295(1972).
- [8] Tkáč, A. et al., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 38, 1346(1973).
- [9] Furukawa, J., *Pure. Appl. Chem.*, 42, 495(1975).
- [10] Bagguley, D. H. S., *Proc. Roy. Soc.*, (London), A 228, 549(1955).
- [11] 薛鸿庆, 分析化学, 8, 471 (1980).

SYNTHESIS OF CIS-1, 4-POLYBUTADIENE WITH CATALYST V. STUDY OF THE VALENCE STATE OF THE ACTIVE CENTER

Hua Shiyang

(Department of Chemistry, Jilin University)

Tang Xueming

(Chanchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The valence state of the active center of the nickel catalytic system in the synthesis of cis-polybutadiene has been studied by ESR. It was found that Ni^0 and Ni^+ always coexist with each other during the course of polymerization.