

· 研究简报 ·

¹⁹F-NMR 研究镍系催化丁二烯聚合中氟的存在状态*

陈滇宝 连家学 于永良 张玉冰 仲崇祺 唐学明

(青岛化工学院高分子材料工程系, 青岛, 邮政编码: 266042)

关键词 ¹⁹F-NMR、Ziegler-Natta 催化剂、镍催化剂、聚丁二烯

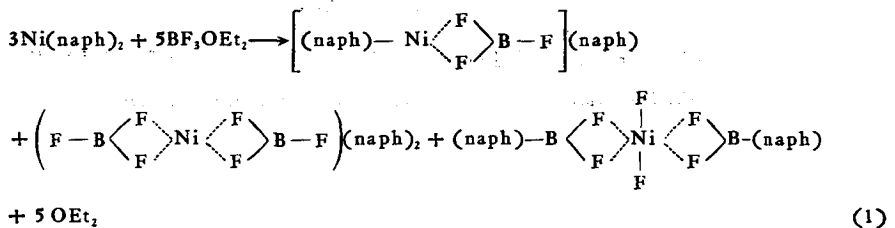
Ziegler-Natta 型 Ni(naph)₂-Al(i-Bu)₃-BF₃OEt₂ (简称 Ni-Al-B) 催化体系在丁二烯 (Bd) 聚合过程中, 活性中心络合物上氟的状态和数量控制着单体配位、引发、增长和链转移等步骤。文献 [1-6] 曾指出该体系显高催化活性的 Al/B(mol 比) 范围在 0.5-1.0 之间, 即 F/Al = 6-3。Al/B > 1 或 F/Al < 3 时, 聚合活性显著降低。最近, 我们采用了添加酸、醇、酚和酯类等方法来改进体系中 B 组分的分散及氟的反应性, Al/B 显著拓宽为 0.3-3, 氟的利用率得到提高 [7-9]。在此基础上, 本文将讨论用 ¹⁹F-NMR 法研究氟在催化体系及活性中心络合物上的状态和数量。

1. 原料及实验条件

实验用试剂及催化体系的制备均同前报 [7-9]。用 AC-80NMR 谱仪 (Bruker) 测定 ¹⁹F-NMR, 条件同前报 [7]。

2. “F-B-Ni” 络合物体系

Ni(naph)₂-BF₃OEt₂ 体系中存在两种主要的 ¹⁹F-NMR 谱 (见图 1), 可归属于多种氟镍顺磁性络合物 [10, 11] 中 Ni(II)-F 和 B-F 键, 体系中主要反应为



由图 1 可知, 随 Ni 组分增多, 与 Ni(II) 相连的 F 越多, ¹⁹F-的低场峰愈明显。左侧呈馒头型峰与试样的不均匀性和顺磁性加宽有关。添加辛醇能改善 B 在加氢汽油中的溶解性 [7], 故右侧峰变窄, 两峰先呈右高左低, 渐变为左高右低。显然, -148.8 ppm 左右的峰是 F-B-Ni 络合物存在的标志, 而 -151--152 ppm 的峰是 BF₃OEt₂ 与 Ni(naph)₂ 交换产物中与 B 相连的 F 的贡献。顺磁性 Ni(II)3d⁸ 轨道上未配对电子的磁偶极与配位 F 的质接触作用产生偶极位移, 引起 δ¹⁹F 低场移动, 求得位移值分别是 2.04 和 4.65ppm,

* 1990年9月2日收到; 国家自然科学基金资助课题。

对应于 Ni(II)-F 和 B-F 两类 F 的共振峰,在 Ni-F 和 B-F 键间存在 F 的交换作用。

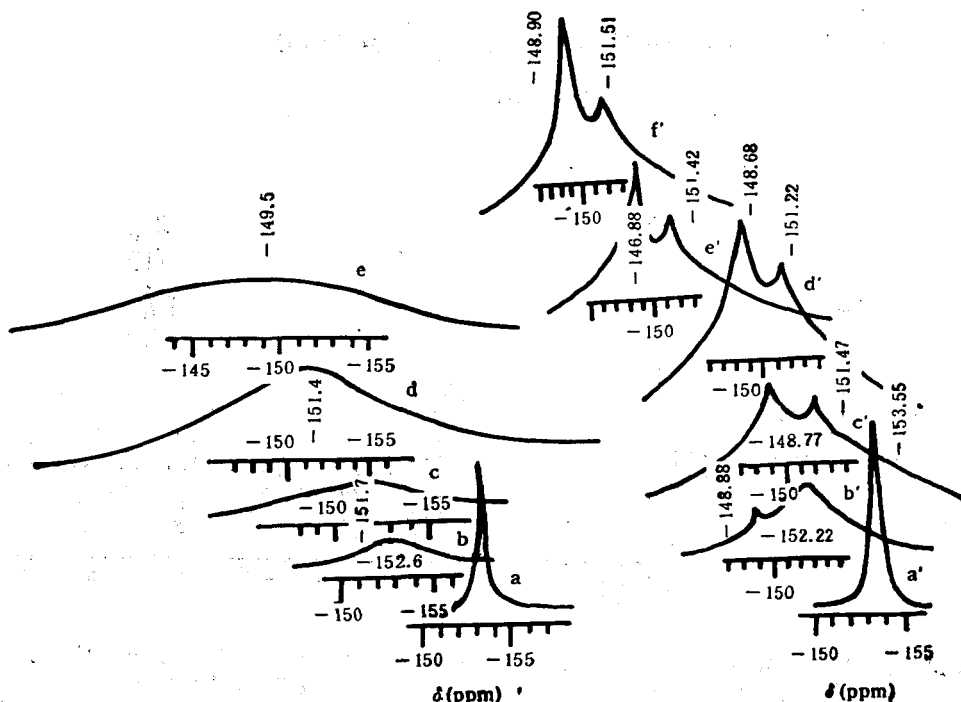


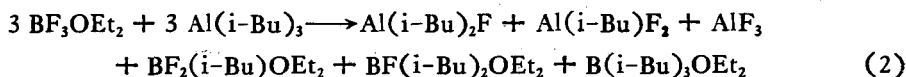
图1: “F-B-Ni”络合物体系的 ^{19}F -NMR谱

左侧: a, BF_3OEt_2 ; B/Ni: b, 113; c, 45.3; d, 22.6; e, 15.1;

右侧: a', BF_3OEt_2 + 辛醇 (ROH), 醇/硼=0.6; B/Ni: b', 533; c', 267; d', 118; e', 76; f', 56; CF_3COOD 用作锁场及 ^{19}F 化学位移标准, $\delta_{^{19}\text{F}} = -78.50(\text{ppm})$

3. $\text{BF}_3\text{OEt}_2\text{-Al(i-Bu)}_3$ 体系

该体系中存在各配体间的交换反应



生成多种 Al-F 络合物,有通式 $\text{Al(i-Bu)}_n\text{F}_{3-n}$, $n = 0, 1, 2$ 。这类含氟极性化合物的 Lewis 酸性较强,加氢汽油中溶解度小。其 $\delta_{^{19}\text{F}}$ 范围见图 2 曲线 a 和 b。与文献[12]报道水溶液中 $(\text{AlF}_{6-n})^{-(n-3)}$, $n = 0-5$, $\delta_{^{19}\text{F}}$ 在 -150 — -155 ppm,在乙醇或丙醇中, $\text{F/Al} = 0.5, 0.85$, $\delta_{^{19}\text{F}}$ 在 -170 — -180 ppm,在 -140 ppm 附近还有一峰(见图 2 曲线 C),有相似之处。曲线 a 和 b 的 B 过量, $\text{F/Al} > 100$, $\delta_{^{19}\text{F}}$ 在 -142 — -155 ppm,主峰仍是 BF_3OEt_2 , $\delta_{^{19}\text{F}} = -153.5$ ppm。添加辛醇的试样均匀性好,低场部分出现三组小峰,是 $\text{Al(i-Bu)}_n\text{F}_{3-n}$ 络合物存在的证据。辛醇与 BF_3OEt_2 形成分子间氢键,对 $\delta_{^{19}\text{F}}$ 影响较小^[7], -143 ppm 的峰可能与 $\text{Al(i-Bu)}_2\text{F}$ 有关。

4. $\text{BF}_3\text{OEt}_2\text{-[Ni(naph)}_2\text{-Al(i-Bu)}_3\text{)]}$ 体系

按 $\text{Al/Ni} = 6$ 制备 $\text{Ni(naph)}_2\text{-Al(i-Bu)}_3$ 黑色陈化液,内含 Ni(I) 和 Ni(0) 的各种络合物^[5,7,11]。

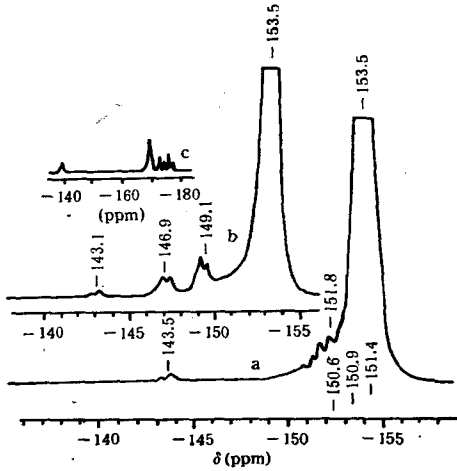
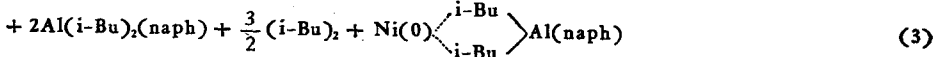
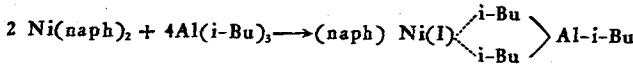


图2 $\text{BF}_3\text{OEt}_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系的 ^{19}F -NMR 谱
(a) $\text{BF}_3\text{OEt}_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系; $\text{Al}/\text{B} = 0.02$; 有结晶析出;
(b) $\text{BF}_3\text{OEt}_2\text{-辛醇-Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系; $\text{Al}/\text{B} = 0.002$; 醇/硼 = 0.6;
(c) $\text{AlCl}_3\text{-丙醇-Me}_2\text{NF}$ 体系^[12]; $\text{F}/\text{Al} = 0.85$; $[\text{AlCl}_3] = 0.5\text{M}$

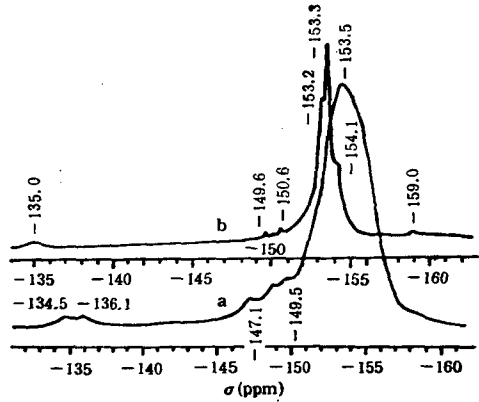
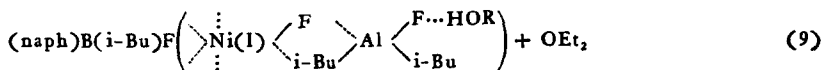
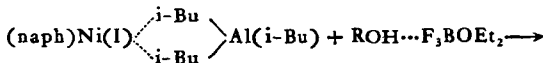
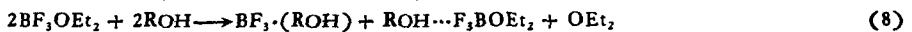
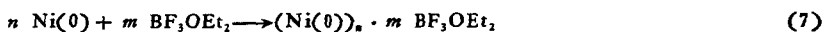
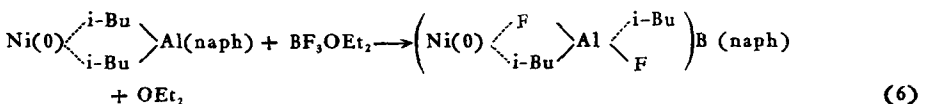
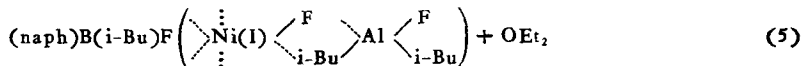
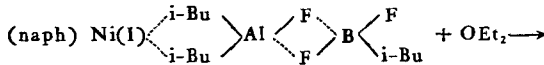
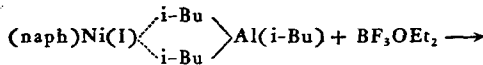


图3 $\text{BF}_3\text{OEt}_2\text{-}[\text{Ni}(\text{naph})_2 + \text{Al}(\text{i-Bu})_3]$ 体系的 ^{19}F -NMR 谱
(a) $\text{B}-(\text{Ni} + \text{Al})$ 体系; 硼-醇预混; $\text{Al}/\text{Ni} = 6$; $\text{Al}/\text{B} = 0.04$;
(b) $(\text{Ni} + \text{Al})\text{-B}$ 体系; $\text{Al}/\text{Ni} = 11.8$; $\text{Al}/\text{B} = 0.2$

测得辛醇/硼 = 0.6 的醇-硼预混液的 $\delta_{^{19}\text{F}} = -153.55 \text{ ppm}$, 再按 $\text{Al}/\text{B} = 0.01, 0.025$ 和 0.04 依次加入 Ni-Al 陈化液, 测得其中之一的 $\delta_{^{19}\text{F}}$ 见图 3 曲线 a; 另一种方式是向 Ni-Al 陈化液中加入 BF_3OEt_2 , 其 $\delta_{^{19}\text{F}}$ 见图 3 曲线 b.

体系中可能存在的反应产物有^[5,7,11]



体系中 BF_3OEt_2 过量, 图上主峰都在 -153.55 ppm 附近。左侧低场区 -145 — -150 ppm 的峰与图 2 相似, 可归属于多种 Al-F 络合物。值得注意的是低场区 -135 ppm 附近出现一组峰和右侧 -159 ppm 处出现小突起, 是图 1、2 上没有的。显然这应该与体系中存在有 Ni(I) 和 Ni(0) 和 F 形成的络合物有关。可以认为上述诸反应的产物, 即各种含 F 络合物, 不同程度地都能在 ^{19}F 谱上反映出来, 但由于体系内各组分配比远偏离正常催化体系的组成比, 故两侧峰都很弱, 不足主峰的 1%。

5. 镍催化体系的 ^{19}F -NMR 谱

为了确定体系中 F 的真实分布状态, 分别测定了六个催化体系的 ^{19}F 谱, 详见图 4

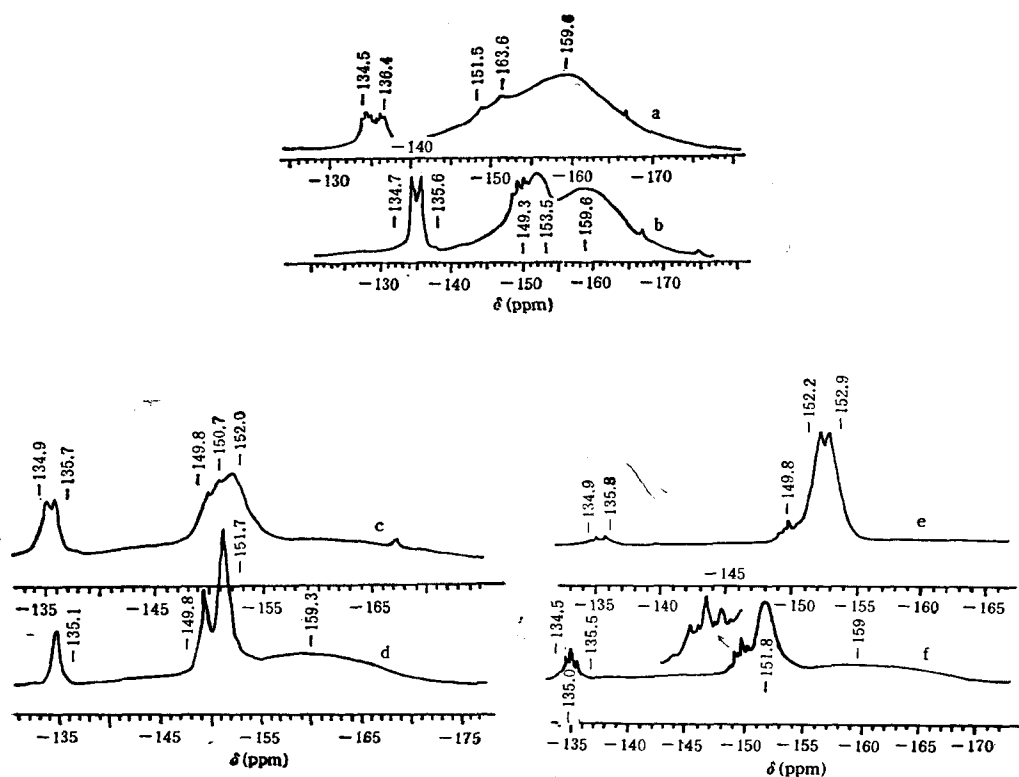


图 4 镍系催化体系的 ^{19}F -NMR 谱

和表 1。六个催化体系的 ^{19}F 谱均分布在 -130 — -170 ppm, 可划分为三个区域, -135 — -136 ppm 峰组的低场区, 其峰型随各体系略有差异; 高场区 -159 ppm 处出现一馒头型峰; 中场区位于 -152 — -148 ppm, 与图 1、2 和 3 对照, 中场区应归属于各种 $\text{AlF}_{3-n}(\text{i-Bu})_{n-1}\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 和 $\text{BF}_{3-n}(\text{i-Bu})_n$ 络合物的 Al-F 和 B-F 键。现以曲线 f 为例分别讨论两组多重峰, 它是 -150.01 ppm 为中心的六重态峰, 化学位移见表 1 所列, 峰间距平均值为 0.24 ppm, 求得 $^1J_{\text{F-Al}} = 19.2$ Hz, 与文献值[12]相同。这是 Al-F 络合物中 $^{27}\text{Al}(I = 5/2)$ 核的四极弛豫受阻, 或是配位 F 的交换作用受阻而引起的偶合裂分。另一组在 -135.01 ppm 为中心的三重峰, 平均裂距为 0.48 ppm, 恰为上述六重态峰间距的 2 倍, 可以认为这是由于顺磁性加宽使六重峰合并的结果。在已测定的六个体系中

均出现这组峰,因而可推断它与 Ni(I)-F...Al 的键联方式有关。根据活性中心可能具有双金属桥式络合物构型假设,以及上述反应式(5),写出可能的两种构型

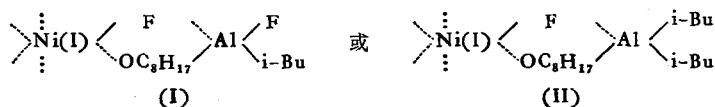


表 1 六种镍催化体系的比较

体系及组成比	低场区	¹⁹ F-NMR 谱 中场区 (ppm)	高场区	低场区峰 面积(%)	试样状态
a, Ni-Al-B Al/Ni = 8; Al/B = 1	-134.5~ -136.4 多重峰	-151~ -153 多重峰	-159.6 峰宽而强	12.8	深棕; 有黑色沉 淀
b, Ni-Bd-Al-B Al/Ni = 8; Al/B = 1; Bd/Ni = 50	-134.7~ -135.6 双峰	-149.3~ -152.5 多重峰	-159.0 峰宽而强	14.8	浅黄色 溶液
c, Ni-Bd-Al-(B + IA*) Al/Ni = 8; Al/B = 1; Bd/Ni = 50; IA/B = 1	-134.9~ -135.7 双峰	-149.8~ -151.7 -152.0 多重峰	-159.0 峰极弱	17.4	棕黄色 溶液
d, Ni-Al-(B + IA) Al/Ni = 8; Al/B = 1; IA/B = 1.0	-135.1 单峰	-149.8 单峰 -151.7 单峰	-159.3 峰宽而弱	10.5	棕色 有黑色沉 淀
e, Ni-Al-(B + IA) Al/Ni = 8; Al/B = 0.5; IA/B = 1	-134.8~ -135.8 多重峰	-149.8 多重峰 -152.2~ -152.9 双峰极强	-159 极弱	3.9	黑棕色 有黑色 沉淀
f, Ni-Bd-Al-(B + IA) Al/Ni = 12; Al/B = 1; Bd/Ni = 5.0, IA/B = 1	-135.54 -135.01 -134.58 三重峰	-149.26; -149.51 -149.71; -150.01 -150.23; -150.48 六重峰 -151.8 峰宽而强	-159.6 峰宽而弱	13.6	棕色溶 液

* IA 代表乙酸异戊酯; Al 代表 Al(i-Bu)₂OC₈H₁₇,

若将其等效成由镍的八面体构型和 Al 的四面体构型络合物共用一条稜的几何图,并按正八面体、正四面体和等径圆球模型,如图 5 所示,测得 r_1 、 r_2 的相对值, $r_1 = 6.5$, $r_2 = 11.5$, 求得 $(r_2/r_1)^3 = 5.5$ 。应用偶极位移公式^[25]

$$(\Delta H/H)^{dip} = B \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \frac{D}{T^2}$$

按上述假设,有下式

$$(\Delta H/H)^{dip} \propto 1/r^3$$

选用曲线 f 上 -135.00 和 -150.01 ppm 两组峰值分别归属于图 5 上 L_1 和 L_2 的贡献,再分别与 BF_3OEt_2 的 $\delta_{^{19}\text{F}} = -153.55$ ppm 之差值,来验证 $\Delta H_1/\Delta H_2 \approx 18.55/3.54 = 5.3$,故 $\Delta H_1/\Delta H_2 \approx (r_2/r_1)^3$,这一结果为催化体系中构型 (I) 络合物的存在提供了依据。比较这两组峰面积之比近似为 1,说明桥 F 原子和 Al 端 F 数量相同,与图 5 的模型相符。文献[7]报道的体系中, $\text{Al}/\text{B} = 3$,即 $\text{Al}/\text{F} = 1$,可能还存在 (II) 式的活性中心络合物构型。低场区峰面积如表 1 所列约占总 ^{19}F 量的 3—17%。在 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 作助催化剂,或 Ni-Bd 预混条件下,体系中以 $\text{Ni}(\text{I})$ 为主^[13,14], ^{19}F -NMR 方法可直接测定 F 的利用率和 $\text{Ni}(\text{I})$ 活性中心络合物的相对量。

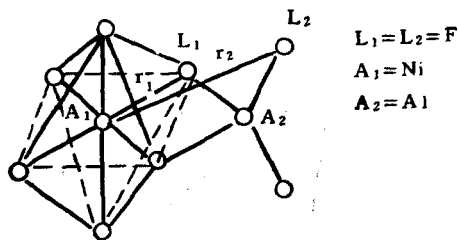


图 5 双金属桥式络合物的理想模型

以 -159.6 ppm 为中心的高场区的馒头型峰初步归属 $\text{Ni}(\text{O})-\text{F}$ 络合物。“接触位移”使 ^{19}F 化学位移向高场移动^[15],在曲线 a 上表现最突出。此体系没有预混 Bd,也未加酯,溶液呈棕黑色,与通常分析结果^[14],体系内 $\text{Ni}(\text{0})$ 含量多相一致。

聚合实验表明,曲线 C 催化体系活性最高,而 a、d 等体系的活性次之,与计算得低场区峰面积的大小顺序较为一致。

可以期望,镍催化体系中 ^{19}F -NMR 谱的进一步研究,将有助于深入了解活性中心上氟的状态和作用。

参 考 文 献

- [1] 松本毅、大西章,工业化学杂志(日),1968,7(2),2059.
- [2] 松本毅著“用过渡金属催化剂进行丁二烯聚合研究”,北京化工学院译,第 1 部,1974.
- [3] 日本特许(公开),昭 40-12996.
- [4] 日本特许(公开),昭 43-20306.
- [5] Tkáč, A., Staško, A., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 1972, 38, 1346.
- [6] 唐学明、林树椿、严奉球,合成橡胶工业,1980,1,13.
- [7] 陈滇宝、李文义、仲崇祺、宗成中、连家学、唐学明,高分子学报,1990,4,463.
- [8] 张洪林、仲崇祺、陈滇宝、唐学明,石油化工,1989,7,437.
- [9] 戴载明、仲崇祺、陈滇宝、唐学明,全国高分子学术论文报告会预印集,于成都,1989, A-75, 192.
- [10] 陈滇宝、许光、于淑琴、唐学明,高分子学报,1987,2,99.
- [11] 陈滇宝、吴枫、梁玉华、唐学明,合成橡胶工业,1986,9(5),331.
- [12] Akitt, J.W., *Progr. In Nucl. Magn. Reson.*, 1989, 2(1/2), 42, 60.
- [13] 仲崇祺、宗成中、陈滇宝、唐学明,高分子学报,1987,2,214.
- [14] 陈滇宝、李迎、仲崇祺、唐学明,高分子学报,1990,5,549.
- [15] 杨文火等编著,核磁共振原理,福建科学技术出版社,1988, p. 30.

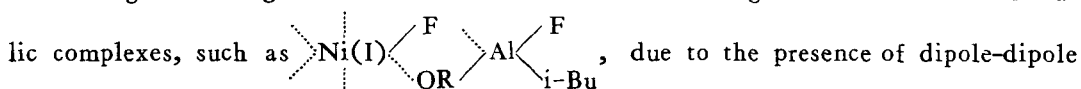
¹⁹F-NMR STUDIES OF FLUORINE SITUATION IN NICKEL CATALYST SYSTEM FOR POLYMERIZATION OF BUTADIENE

CHEN Dianbao, LIAN Jiaxue, YU Yongliang, ZHANG Yubing
ZHONG Chongqi and TANG Xueming

(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao, Post code: 266042)

ABSTRACT

¹⁹F-NMR studies of the nickel catalyst system, Ni(naph)₂-Al (i-Bu)₃-BF₃OEt₂ (abbr. Ni-Al-B), has been tested. In Ni-B system contained "F-B-Ni" complex, ¹⁹F chemical shift moves to downfield from -153.55 ppm to -148.85 ppm, because of the magnetic dipole-dipole interaction between unpaired electrons in the 3d⁸ orbital of Ni(II) and fluorine nucleus as a ligand bonded with Ni(II). In B-Al system the value of coupling constant ¹J_{F-Al} was measured to be equal to 19.2 Hz, the over range of δ¹⁹F is about from -145 ppm to -155 ppm. And in the real nickel catalyst system, one of ¹⁹F resonances is from -135 ppm to -136 ppm at the downfield, which might be assigned to the resonance of fluorine-bridged nucleus on the bimetallic complexes, such as



due to the presence of dipole-dipole interaction between Ni(I) and F nuclei, which has been identified by the equation $(\Delta H_1/\Delta H_2)^{dip} \approx (r_2/r_1)^3$.

Key words ¹⁹F NMR, Ziegler-Natta Catalyst, Nickel catalyst system, Polybutadiene