

研究简报

烷基铝的还原性能和钼的活性价态*

王松波 宋宏** 尤一平** 唐学明

(中国科学院长春应用化学研究所)

在钼体系合成 1,2-聚丁二烯的研究中,围绕催化活性的问题作了不少工作^[1],但主、助催化剂的匹配至今尚处于经验阶段,钼的活性价态还不清楚。因此,本工作以烷氧基钼作主催化剂,各种烷基铝作助催化剂,结合聚合反应,利用电子自旋共振波谱 (ESR) 对烷基铝的还原性能和钼的活性价态作一初步探讨。

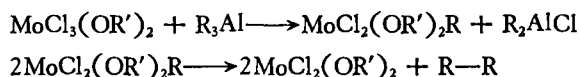
本实验中,丁二烯和己烷的纯制,烷氧基钼以及 $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ 、 $(i\text{-Bu})_2\text{AlOPh}$ 、 $(i\text{-Bu})_2\text{AlOC}_8\text{H}_{17}$ 、 Et_2AlOPh 、 $\text{Et}_2\text{AlOC}_8\text{H}_{17}$ 、 Me_2AlOPh 的制备均同前报^[2]。

聚合操作及聚合物分析测定见文献[3]。聚合条件除特殊指明外,均为 $\text{Mo/Bd} = 2.0 \times 10^{-4}$ (摩尔比), 50°C 聚合 9 小时。

钼离子的价态变化用 JES-PLOB 电子自旋共振仪在室温下测定。以 DPPH 为内标,磁场刻标以闪锌矿中 Mn^{2+} 为标准。 g 值计算以 DPPH 为标准^[4]。

烷基铝在 Ziegler-Natta 定向聚合中,主要对过渡金属化合物进行烷基化和还原。本体系的过渡金属化合物 $\text{MoCl}_3(\text{OR}')_2$ 中, $-\text{OR}'$ 基是电子给予体,能使中心离子的正电荷

减弱,从而导致 $\text{Mo}-\text{Cl}$ 键合减弱,容易与烷基铝反应而还原成低价态。



.....

这个过程的速度和深度取决于 $\text{MoCl}_3(\text{OR}')_2$ 和 R_3Al 的性质以及二者的比例。对同一种烷氧基钼而言,体系的催化活性则取决于助催化剂烷基铝的性质和用量。

1. $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ 的用量与催化活性

助催化剂为 $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ 时,体系的催化活性不高,而且 Al/Mo (摩尔比)变化范围小。由图 1 可见, $\text{Al/Mo} < 7$, $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ 用量太少, Mo 还原不够,未达活性价态,不能催化聚合; $\text{Al/Mo} > 13$, $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ 用量太多还原过头,钼仍未达活性价态,催化剂出现黑色沉淀,同样不能催化聚合;只有在 $9 < \text{Al/Mo} < 11$ 这样窄的范围内, $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ 的还原能力才比较适宜,此时 Mo 方处于活性价态而催

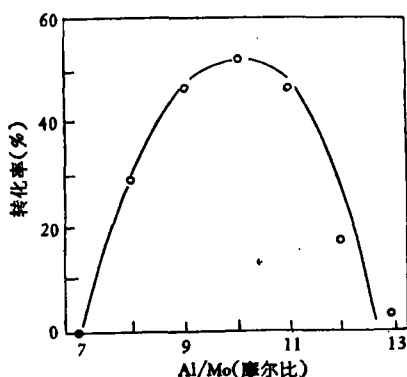


图 1 Al/Mo 与转化率的关系
($\text{Mo/Bd} = 3.0 \times 10^{-4}$ 摩尔比)

* 1983 年 3 月 29 日收到。

** 大连工学院

化聚合(但最高转化率尚不到 60%)。上述这些情况在 ESR 图中反映得最为明显。对应于图 1 中的 Al/Mo, 得到 ESR 谱图(图 2)。

图 2 中①谱线为未加烷基铝时烷氧基钼中钼的 ESR 信号。很明显,它是 Mo^{+5} 的信号,五价钼没有聚合活性。在 Al/Mo = 7—13 范围内,随着 Al/Mo 变化,ESR 信号和 g 值也相应变化。对应于最高转化率的③ (Al/Mo = 10) 应为钼活性价态的 ESR 信号。①、②、④的 ESR 谱线和 g 值均与它有区别。

2. $\text{R}_2\text{AlOR}'$ 中不同 R 基对催化活性的影响

$\text{R}' = \text{Ph}$ 时的催化活性如图 3 所示。 $\text{R} = i\text{-Bu}$ 即 $(i\text{-Bu})_2\text{AlOPh}$, 能在 Al/Mo = 15—40 这样宽的范围内保持高活性。与此对应的 ESR 谱图基本相同(图 4 中的 I 和 II), Al/Mo = 20 和 30 的 g 值相等,均为 2.052,亦可证明此时钼的活性价态比较稳定。

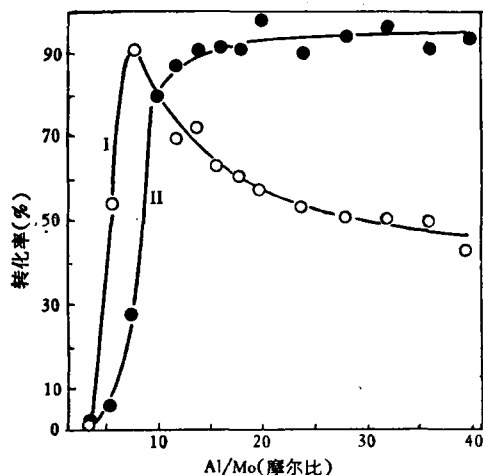


图 3 R_2AlOPh 中不同 R 基之 Al/Mo 与转化率的关系
R: I 为 Et; II 为 $i\text{-Bu}$

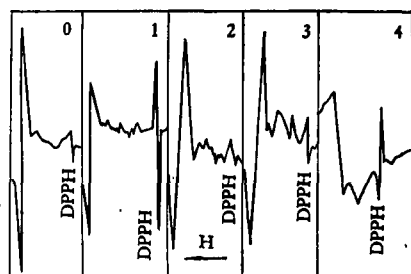


图 2 不同 Al/Mo 时钼的 ESR 信号

0 Al/Mo = 0, $g = 2.047$ 1 Al/Mo = 7, $g = 2.052$ 2 Al/Mo = 8, $g = 2.057$
3 Al/Mo = 10, $g = 2.067$ 4 Al/Mo = 12, $g = 2.097$

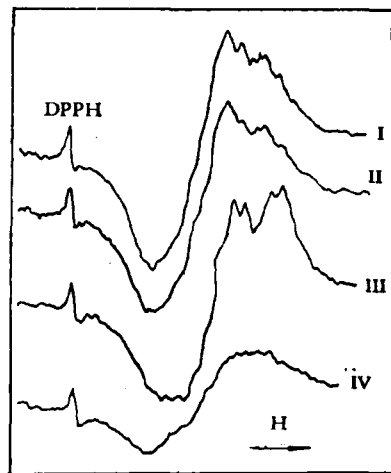


图 4 不同烷基铝匹配时钼的 ESR 信号
I. $g = 2.052$, $(i\text{-Bu})_2\text{AlOPh}/\text{Mo} = 20$
II. $g = 2.052$, $(i\text{-Bu})_2\text{AlOPh}/\text{Mo} = 30$
III. $g = 2.057$, $\text{Et}_2\text{AlOPh}/\text{Mo} = 8$
IV. $g = 2.052$, $\text{Et}_2\text{AlOPh}/\text{Mo} = 10$

而 $\text{R} = \text{Et}$ 即 Et_2AlOPh 的活性则有所不同。它虽在 Al/Mo = 8 时即可使转化率达到 90%,活性似乎比 $(i\text{-Bu})_2\text{AlOPh}$ 高一些,但在 Al/Mo > 8 后,其活性却迅速衰减,说明它形成的活性中心很不稳定,容易“失活”。从图 4 的 III 和 IV 看, Al/Mo = 8 和 10 时,钼的价态变化很大。其原因在于乙基的烷基化能力强,提高了 Mo—C 键的活化程度,不仅对活化单体的不饱和键的协同反应更为敏感,而且也使 Mo—C 键变得脆弱,容易断裂,从而将钼离子进一步还原成更低价,使活性下降。

由于 $\text{R} = \text{Me}$ 即 Me_2AlOPh 的还原能力很强,烷氧基钼与之匹配几乎没有催化聚合

活性。 $\text{Al}/\text{Mo} < 1$, 出现黑色絮状沉淀; $\text{Al}/\text{Mo} > 1$, 既没有沉淀也没有聚合产物。

很明显, R_2AlOPh 与烷氧基钼构成催化体系的活性次序是 $(i\text{-Bu})_2\text{AlOPh} > \text{Et}_2\text{AlOPh} \gg \text{Me}_2\text{AlOPh}$ 。

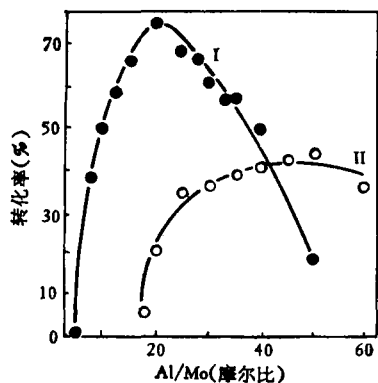


图5 $\text{R}_2\text{AlOC}_8\text{H}_{17}$ 中不同 R 基之 Al/Mo 与转化率的关系

I: $\text{Et}_2\text{AlOC}_8\text{H}_{17}$ II: $(i\text{-Bu})_2\text{AlOC}_8\text{H}_{17}$

若 $\text{R}' = \text{C}_8\text{H}_{17}$, 活性 $(i\text{-Bu})_2\text{AlOC}_8\text{H}_{17} > \text{Et}_2\text{AlOC}_8\text{H}_{17}$ (图5)。其实, 在研究 Ti^{4+} 还原成 Ti^{3+} 的反应速度中, 人们已经发现, $\text{Ti}-\text{C}$ 键的断裂速度与 $\text{Ti}-\text{C}$ 键的强度有关, 而 $\text{Ti}-\text{C}$ 键的强度又随着烷基给电子能力的增强而减弱^[1]。

3. $\text{R}_2\text{AlOR}'$ 中不同 R' 基对催化活性的影响

$\text{R} = i\text{-Bu}$, 当 $\text{R}' = \text{Ph}$ 和 C_8H_{17} 时的活性可从图3、图5的曲线II的比较中看出, $(i\text{-Bu})_2\text{AlOPh} > (i\text{-Bu})_2\text{AlOC}_8\text{H}_{17}$ 。这是因为烷基的影响相同时, $-\text{OPh}$ 基的给电子能力强于 $-\text{OR}$ 基, 结果使过渡金属中心的正电荷减弱, 变成易于接受电子的软酸, 从而和作为软碱的丁二烯形成 π 络合物, 进一步使其活化, 引发聚合。

同理, $\text{R} = \text{Et}$, R' 分别为 Ph 和 C_8H_{17} 时的活性呈现同样规律: $\text{Et}_2\text{AlOPh} > \text{Et}_2\text{AlOC}_8\text{H}_{17}$ (比较图3、图5中的曲线I)。

综上所述, 具有高活性的配位中心 $\text{Mo}-\text{C}$ 键既要求对协同相关的反应敏感, 又要求所形成的活性络合物稳定。 $(i\text{-Bu})_2\text{AlOPh}$ 正是与烷氧基钼相匹配的优良助催化剂。

4. 钼的活性价态

一般在钼的络合物中, 钼的价态可能有四种 (Mo^{+6} 、 Mo^{+5} 、 Mo^{+4} 、 Mo^{+3})。其中顺磁性的只有三、四和五价钼。由于 Mo^{+4} 的弛豫时间极短, 只能在极低的温度下 (如液氮温度) 才能观察到 ESR 信号。室温下能观察到的钼的 ESR 信号只有 Mo^{+5} 和 Mo^{+3} ^[6]。而 Mo^{+5} 在本体系中无聚合活性, 结合聚合反应情况, 图2、图4中与催化聚合相对应的钼的 ESR 信号应是 Mo^{+3} 。故初步认为钼的活性价态为 3 价。

参 考 文 献

- [1] 唐学明, 王松波, “钼体系 1, 2-聚丁二烯橡胶的研究”, 未发表。
- [2] 王松波等, “辛醇在 $\text{MoCl}_3(\text{OR}')_2-\text{R}_2\text{AlOPh}$ 催化丁二烯聚合中的行为”, 未发表。
- [3] 阎春珍, 唐学明, 合成橡胶工业, 1982, 5, 19。
- [4] 华士英, 唐学明, 高分子通讯, 1982, (5), 331。
- [5] 刘汉明等, “均相络合催化”, 上海科学技术文献出版社, 1981 年。
- [6] 宋瑞芳等, “五价钼络合物的电子自旋共振谱”, 未发表。

REDUCIBILITY OF ALKYLALUMINUMS AND THE ACTIVE VALENCE STATE OF MOLYBDENUM

Wang Songbo, Song Hong, You Yiping and Tang Xueming

(*Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun*)

ABSTRACT

The effect of various aluminium alkoxides in match with the same molybdenum alkoxide on the activity in the polymerization of butadiene has been studied. The order of activity of R_2AlOR' with varied R is as follows:



The order of activity of R_2AlOR' with varied R' is as follows:



The active valence state of molybdenum as determined by ESR is three.