

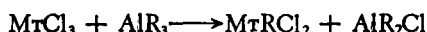
研究简报

有关 $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ROH}-\text{AlEt}_3$ 催化体系的活性*

逢 束 芬 欧 阳 均
(中国科学院长春应用化学研究所)

我们曾指出^[1], 在 $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ROH}-\text{AlEt}_3$ 体系中, 醇的作用在于它的给电子性将会降低稀土离子的正电性, 从而减弱 $\text{Nd}-\text{Cl}$ 键的离子性, 同时引起晶格的变化, 使之有利于烷基化作用的发生, 导致活性提高。本实验采用一种简便的方法证实了这种作用的发生。

这个方法所根据的原理是一般 Ziegler-Natta 型催化组分的熟知反应形式:



在此反应中, 过渡金属烷基化后形成的卤化烷基过渡金属, 不溶于烃类, 而起烷基化作用的烷基铝则形成易溶于烃中的卤化烷基铝, 并可在减压下蒸馏出, 因此检查反应混合物抽取液或蒸出液中的 Cl^- 含量, 即可判断过渡金属的烷基化反应是否进行和进行的程度。我们将 NdCl_3 和 $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH}$ (用 $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH}$ 是因为容易得到结晶的醇络合物) 分别与 AlEt_3 在室温或低温下反应, 生成的混合物用汽油抽取或在减压下加热蒸馏, 然后测定抽取液或蒸出液中的 Cl^- 含量, 所得结果列于表 1。

表 1 稀土化合物的烷基化

催 化 体 系	催化组分克原子数 $\cdot 10^4$		测出的 Cl^- 含量克原子数 $\cdot 10^3$		Cl/Nd^* 克原子比 $\cdot 10^3$
	Nd	Al	抽出液中	蒸出液中	
$\text{NdCl}_3-\text{AlEt}_3$	1.47	29.7	0		
	6.12	63.5	0		
	4.52	45.6			
$\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH}-\text{AlEt}_3$	2.63	22.6	2.65		10.1
	2.13	18.3	3.30		15.5
	2.02	19.7	0.83		4.2
	2.23	22.3		4.15	18.6

* 测出的 Cl 与称取的 Nd 的克原子比。

表 1 数据证明, 只有醇合物体系的抽取液和蒸出液中含有氯离子, 这说明只有醇合物发生卤素与烷基的交换, 不是醇合物则难于发生这种交换, 而这种卤素与烷基的交换程度约为 Nd 的 10—20%, 这与动力学所测得的活性中心数^[2]是相近的。

为了验证催化剂的活性和稳定性, 我们又将 NdCl_3 及其醇合物分别与 AlEt_3 按克分子比 1:10 在低混下反应, 在减压 (5mmHg) 下加热至 150—187°C 保持 1 小时, 反应管中催化剂变成棕黄色粉末, 对 $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH}$ 体系冷后加入丁二烯庚烷溶液或异戊二烯

* 1981 年 1 月 25 日收到。

(本体)仍能引发聚合,测得聚合物的顺式含量均达 95% 以上,而 NdCl_3 体系不能引发聚合,结果列于表 2. 这说明这种催化剂有相当高的热稳定性,这和最近报道的双金属稀土络合物的热稳定性是一致的^[1].

表 2 催化剂的热稳定性及聚合物的结构

催化体系	反应温度 (°C)	转化率(%)		微观结构(%)				
		丁二烯	异戊二烯	顺1,4;	聚丁二烯 反1,4;	1,2	聚异戊二烯 顺1,4,	3,4
$\text{NdCl}_3\text{-AlEt}_3$	150	—	0					
$\text{NdCl}_3\cdot 3i\text{-PrOH}$	150	41	22	98.0	1.3	0.7		
AlEt_3	187	55	31	97.2	2.1	0.7	95.7	4.3

一般对稀土催化剂采用 Al/Nd 克分子比为 10—30, 有的高达 50—100, 我们发现, 在催化剂用量大, 当 $\text{Al}/\text{Nd} = 1$ 时无催化活性, 但 $\text{Al}/\text{Nd} = 2$ 时仍能引发聚合, 并且顺式含量很高, 结果见表 3. 这说明并不需要大量的 AlR_3 来构成活性中心, 通常 AlR_3 用量高认为是为了清除反应介质中的杂质, 所以在低 Al/Nd 比的情况下, 为了保证实验的重复性, 催化剂的配制和聚合必须在严格的隔绝氧和其它杂质的条件下进行.

表 3 低 Al/Nd 比下聚双烯的微观结构

Al/Nd 克分子比	聚异戊二烯(%)		聚丁二烯(%)		
	顺1,4;	3,4	顺1,4;	反1,4;	1,2
2	96.8	3.2	98.1	1.3	0.6
3	96.3	3.7			
4	96.0	4.0			
5	95.7	4.3			

参 考 文 献

- [1] 杨继华、扈晶余、逢束芬、潘恩黎、谢德民、仲崇祺、欧阳均, 中国科学, No. 2, 127(1980).
 [2] 扈晶余、欧阳均, 即将发表工作.
 [3] Holton, J., Lappert, M. F., Ballard, D. G. H., Pearce, R., Atwood, J. L., Hunter, W. E., *J. Chem. Soc., Dalton.*, 45(1979).

ON THE ACTIVITY OF $\text{NdCl}_3\cdot 3\text{ROH}\text{-AlEt}_3$ CATALYTIC SYSTEM

Fen Shufen, Ouyang Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A simple method was used to identify the alkylation of lanthanide in the catalytic system $\text{LnCl}_3\text{-ROH-AlR}_3$ based on the reaction $\text{MCl}_2 + \text{AlR}_3 \rightarrow \text{MRCl}_2 + \text{AlR}_2\text{Cl}$, a soluble chloride Cl^- ion which coexists with alkylation of transition metal can be detected. It was also found that the catalyst system mentioned was thermal stable in the absence of solvent.