

· 研究简报 ·

 ^1H 和 ^{19}F NMR 研究镍系催化丁二烯聚合中醇类对 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 的增溶作用*

陈真宝 李文义** 仲崇祺 连家学
宗成中 唐学明

(青岛化工学院, 青岛)

关键词 ^1H 和 ^{19}F NMR、氢键、镍系催化剂、聚丁二烯

在镍系催化丁二烯聚合中, 助催化剂 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 在加氢汽油中溶解性差, 往往形成非均相体系, 因而降低了催化剂体系的稳定性和氟的利用率. 我们曾研究了 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 分别与丙醇、丁醇、戊醇、己醇、辛醇、壬醇、癸醇和十六醇按等摩尔交换, 制得 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 作助催化剂, 观察 Al/B 与催化活性的关系^[1], 发现以十六醇为最好, Al/B 在 0.25—0.95 聚合活性较高, 超出此限活性迅速下降. 为了进一步提高 Al/B , 采用了向镍催化体系添加醇的方法. 聚合实验证实了该法可提高氟的利用率. 测定醇-硼体系的 ^1H NMR, 证实了醇-硼分子间形成了氟-氢键.

1. 原料及实验条件

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2(\text{B})$ 、 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3(\text{A1})$ 、丁二烯(Bd)和加氢汽油等均同前报^[1], 乙醇为分析纯, 正丙醇、正己醇、正辛醇、正癸醇、苯甲醇和正壬酸等均为化学纯. 在 AC-80FTNMR 谱仪(Bruker)上测定 ^1H 和 ^{19}F NMR, 采用 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 双探头, 5mm 样管和 ^{19}F 选择探头, 10mm 样管. TMS 为质子化学位移的内标, CF_3COOD 为 ^{19}F 化学位移的外标, 23°C 测量. 聚合实验同文献^[1,2].

2. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 与醇、酚和酸的预混体系

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 是一种酸性较强、极性较大的化合物, 为了改善它在加氢汽油中的溶解和分散, 唐学明等^[2]曾采用过“双二元加料”方法, 但没有根本解决问题. 若将表 1 所列的七种添加剂分别和新蒸馏的 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 以等摩尔相混, 4 小时后加入等体积的加氢汽油, 相溶性如表 1 所示. 其中只有辛醇和癸醇体系能形成稳定的混合溶液, 明显地改善了 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 在加氢汽油中的溶解性, 具有显著的增溶效果. 正己醇次之, 其余如乙醇、苯甲醇等体系的相溶性都极差.

3. 增溶机理

从氢键的观点看醇类分子, 它们都是高度缔合的^[3]. 其羟基质子的化学位移均 ≈ 5.0 ppm. 在以 CCl_4 或其它碳氢化合物做溶剂的极稀的醇溶液中, 单个醇分子的羟基质子的化学位移 $\delta^1\text{H} = 0.7\text{ppm}$. 以正辛醇为例, 分子间彼此缔合, 图 1 是其羟基质子的化学位移

* 国家自然科学基金资助课题; 本刊 1988 年 11 月 2 日收到;

** 现在齐鲁石化公司橡胶厂工作.

$\delta^1\text{H} = 5.04\text{ppm}$ 。这是因为生成分子间氢键

表 1 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -添加剂与加氢汽油的相溶性

添加剂	温度(°C)	添加剂/B(mole 比)	与加氢汽油的相溶性
乙 醇	28	1	微溶, 静置分层
正丙醇	28	1	微溶, 静置分层
正己醇	28	1	溶, 静置分层
正辛醇	28	1	互溶
正癸醇	28	1	互溶
苯甲醇	28	1	微溶, 静置分层
正壬酸	28	1	微溶, 静置分层

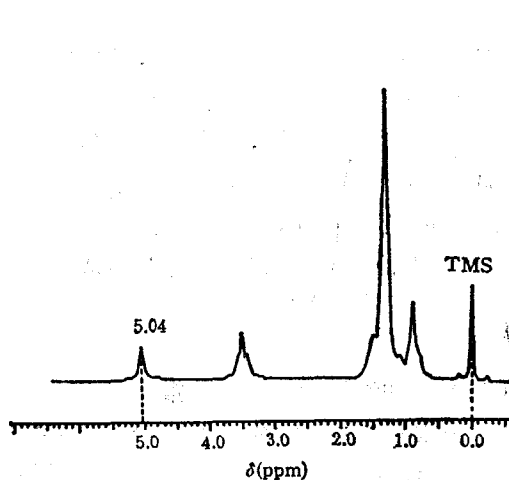


图 1 正辛醇的 ^1H NMR 谱 (23°C)

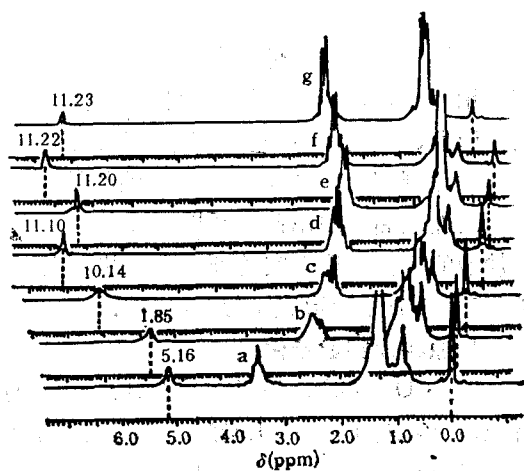
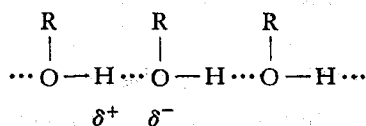


图 2 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}-\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系的 ^1H NMR 谱
 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$: a, 0.13; b, 0.37;
 (mole 比)

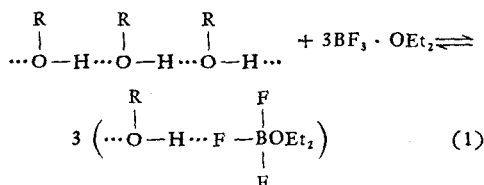
c, 0.87; d, 1.37; e, 1.87;
 f, 2.37; g, 3.12



使羟基质子上电子云密度降低, 化学位移向低场移动。同样测得乙醇、正己醇和苯甲醇的羟基质子的 $\delta^1\text{H} = 5.02, 5.05$ 和 5.36ppm 。

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 是一种 Lewis 酸, 在 150 分加氢汽油中仅溶解 1 分(体积数)。辛醇与加氢汽油在一个很宽范围内都是互溶的, 与 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 也是互溶的。图 2 上 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}-\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系的 ^1H NMR 谱指出, 羟基质子的 $\delta^1\text{H}$ 随 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ 增加由 5.04ppm 逐渐移向低场, 最终趋于平衡值 11.23ppm 。图 3 给出了乙醇、正己醇、正辛醇和苯甲醇分别与 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系的羟基质子化学位移的变化规律。四种醇 (ROH)-硼 (B) 体系的 $\delta^1\text{H}$ 或相对于 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ 羟基质子化学位移的变化值 $\Delta\delta^1\text{H}$ 对 B/ROH 的变化规律十分

相似, 在 $\text{B}/\text{ROH} = 0-1$ 范围内近似为一直线。通常认为每个 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 分子中有三个化学等价的氟原子, 都能参与形成氟-氢键。换言之, 一个 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 分子最多可与三个 ROH 分子形成三个分子间氢键。但图 3 上曲线的变化规律指出羟质子化学位移变化均在 $\text{B}/\text{ROH} = 1$ 附近出现转折, 故平衡体系中平均每个 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 只与一个醇分子形成一个分子间氢键。所以体系中存在两种氢键间的相互转变



(1) 式反应的推动力是氟的电负性(3.9)比氧的(3.5)大, 生成的 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ 氢键比 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 氢键更稳定。当 $\text{B}/\text{ROH} < 1$, 体系中存在部分 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 氢键和部分 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ 氢键, 氢键间存在着快速交换, ^1H NMR 测得的羟质子化学位移就是这种快速交换作用的平均值。 $\text{B}/\text{ROH} = 1$, 近似地认为体系内 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 氢键都转变成 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ 氢键, 再增加 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $\delta^1\text{H}$ 趋于不变, 体系内只发生交换反应而无新的 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ 生成。当升温至 50°C , $\delta^1\text{H}$ 略有下降, 表明体系内仍以 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ 氢键为主。

由图 2、3 的实验值, 求得 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}-\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系中羟质子的化学位移表达式

$$\delta^1\text{H} = 6.19x_2 + 5.04 \quad (2)$$

(2) 式中 x_2 是 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 的摩尔分数, 进而求得曲线 c 的直线部分的斜率为 6.19。比较图 3 上四种 $\text{ROH}-\text{B}$ 体系的直线部分的斜率, 可知碳数小的乙醇分子与 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 分子间生成 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ 的速率比碳数大的醇快。还可以导出溶液中两种(或几种)类型分子间氢键快速交换过程中羟质子化学位移的一般表达式

$$\delta^1\text{H} = \sum x_i p_i \quad (3)$$

(3) 式中 x_i 是体系中第 i 种分子间氢键的摩尔分数, p_i 是体系中第 i 种分子间氢键中羟质子化学位移。另一方面, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}-\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系的 ^{19}F NMR 谱(图4)表明, $\text{H} \cdots \text{F}$ 键的核间距大^[3], F 处于快速交换, 无核间偶合作用, 故 ^{19}F NMR 仍为单峰, 化学位移亦不变。

在表面化学上像辛醇和癸醇这类极性有机物称辅助表面活性剂^[4], 分子中含有亲油性(或憎水性)的烷基和亲水性的羟基。用亲水性的羟基与 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (可视为水相)形成分子间氢键, 降低 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 相的表面张力。在极性溶剂中, 如果溶质分子与溶剂分子之

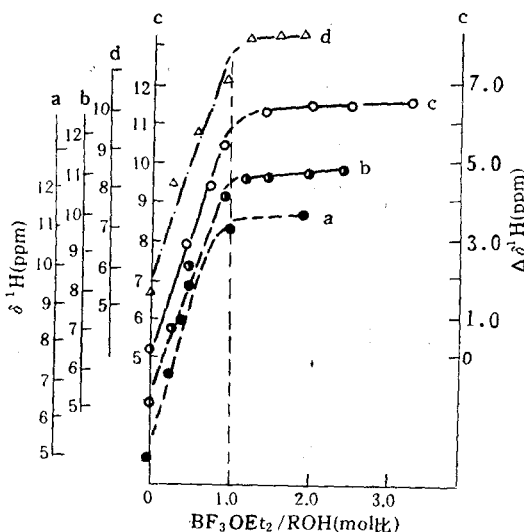


图 3 羟质子化学位移与 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{ROH}$ 的关系

- a, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系;
- b, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}-\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系;
- c, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}-\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系;
- d, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}-\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系

间可以生成氢键,则溶质的溶解度增大.所以 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 在醇中的溶解度增大.又用亲油基-烷基与加氢汽油(油相)相容,结果使原来在加氢汽油中溶解度很小的 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 得于均匀分散而成均相体系.所以 ROH-B 分子间生成氢键是 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 在加氢汽油中得于分散和增溶的必要条件,而醇与加氢汽油相容是增溶的充分条件.能同时满足充要条件的醇,如辛醇和癸醇就有增溶作用,不满足充分条件的醇,如乙醇、苯甲醇等就无增溶作用.

$\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ 氢键的存在,直接影响 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 分子中三个氟的反应性, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 在体系内的均匀分散,消除了局部过浓,这将会大大减小 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 与 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 之间的反应机率,因此有利于氟原子向催化活性中心转移,氟的利用率将得到提高.

4. 氟的利用率

考察不同 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 对丁二烯聚合催化活性的影响,结果如图 5 所示. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B}$ 在 0.2 至 1.0 之间聚合活性随 Al/B 增大均出现一平台区. $\text{Al}/\text{B} > 1.5$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B}$ 为 1.5 的体系,聚合活性迅速下降.只有 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B} = 0.6-1.0$ 的体系,聚合活性在一个较宽的 Al/B 范围内相对稳定,下降缓慢.以 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B} = 1$ 为最佳,适宜的 $\text{Al}/\text{B} = 0.3-2.0$ 之间,转化率均在 90% 以上.直到 $\text{Al}/\text{B} = 3.0$,转化率仍高于 40%.为了比较,图 5 上曲线 5 给出了在相同聚合条件下固定 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B} = 1$,改

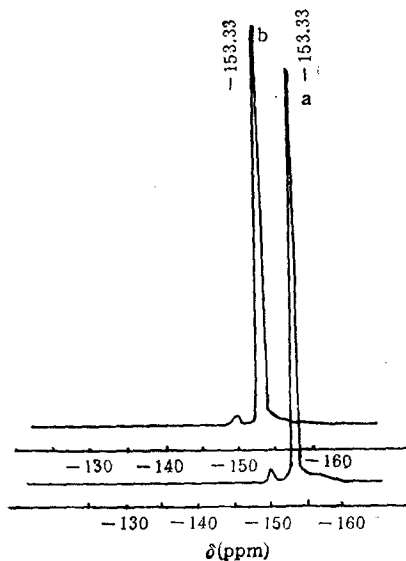


图 4 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}-\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系 ^{19}F NMR 谱
a, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$; b, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH} = 3.7$

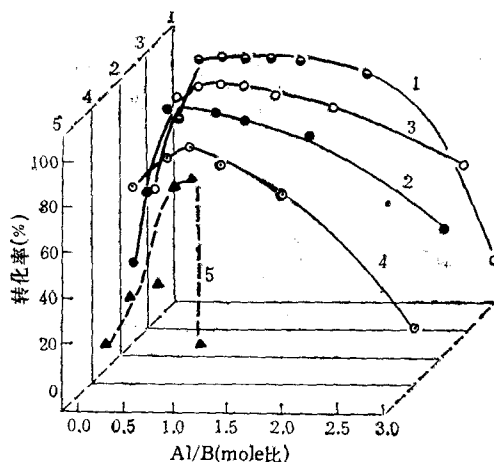


图 5 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 对催化活性的影响
聚合条件: 固定 $\text{Al}/\text{Ni} = 7.0$; $\text{Ni}/\text{Bd} = 6 \times 10^{-3}$;
 $t = 60^\circ\text{C}$; 4hr $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B}$: 1, 0.2; 2, 0.6; 3, 1.0; 4, 1.5
曲线 5 是 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ 单加体系, 固定 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B} = 1$,
其它条件同。

变 Al/B 的辛醇单独加入聚合体系的聚合活性.显然, $\text{Al}/\text{B} < 0.6$ 时,加入的辛醇量多,游离的辛醇在聚合初期就起了终止剂作用,活性极低. $\text{Al}/\text{B} = 0.6-0.8$ 时,转化率在 50% 左右, $\text{Al}/\text{B} = 1.0-1.2$ 时,聚合活性和预混体系相近, $\text{Al}/\text{B} \geq 1.3$, 转化率迅

速降至零。

镍系催化丁二烯聚合反应中, A1/B 是个关键参数。通常的 Ni-A1-B 体系, 适宜 $\text{A1/B} = 0.3-0.7^{[2]}$; 在 $\text{Ni-A1Et}_3\text{-B}$ 体系中, A1/B 亦为 $0.3-0.7$, 在 $\text{Ni-Bd-A1(i-Bu)}_2 \cdot \text{OC}_8\text{H}_{17}\text{-B}$ 体系中, $\text{A1/B} = 0.2-1.0$ 。这说明很难做到 $\text{A1/B} > 1$, 仍有高催化活性。醇-硼预混做助催化剂的镍系催化体系突破了这一界限, 使 $\text{A1/B} = 2.0$, 仍有高催化活性。 A1/B 从 1 提高到 2, 即 F/A1 从 3 降为 1.5, 氟的利用率提高了一倍。换言之, 采用醇-硼预混法, 镍系催化丁二烯聚合体系的总用硼量有可能会大幅度降低。

参 考 文 献

- [1] 李文义、仲崇祺、陈滇宝、唐学明, 青岛化工学院学报, 1989, 10(2), 21.
- [2] 唐学明、林树椿、严奉球, 合成橡胶工业, 1980, 3(1), 13.
- [3] Schuster, P., Zundel, G. and Sanderfy, C., "The Hydrogen Bond/II", North-Holland, 1976, p. 795.
- [4] 赵国玺编著, "表面活性剂物理化学", 北京大学出版社, 1984, p. 402.

^1H AND ^{19}F NMR STUDIES ON THE SOLUBILIZATION OF $\text{ROH-BF}_3\text{OEt}_2$ IN NICKEL SYSTEM CATALYZING THE POLYMERIZATION OF BUTADIENE

CHEN Dianbao, LI Wenyi, ZHONG Chongqi, LIAN Jiaxue
ZONG Chengzhong and TANG Xueming
(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao)

ABSTRACT

The solubility of BF_3OEt_2 in hydrogenated gasoline was improved greatly by means of premixing BF_3OEt_2 with $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ in nickel catalyst system, so that the efficiency of fluorine in the system was increased markedly. It is confirmed that there was a intermolecular hydrogen bond between alcohol and BF_3OEt_2 molecules by using ^1H NMR, which was a vital factor to lead the solubilization of BF_3OEt_2 in hydrogenated gasoline. Otherwise, the caculation formula of the chemical shift of proton in hydroxy, $\delta^1\text{H} = \sum_i x_i p_i$, was suggested in hydrogen bond system.

Key words ^1H and ^{19}F NMR, Hydrogen bond, Nickel catalyst, Polybutadiene