

镍催化体系合成顺式聚丁二烯的研究

VII. 紫外可见光谱法探讨镍系各组分间的相互作用*

陈滇宝 许 光 唐学明

(青岛化工学院, 青岛)

于 淑 琴

(山东大学, 济南)

摘 要

环烷酸镍的汽油或甲苯溶液呈亮绿色, 根据自旋允许 $d-d$ 跃迁, 在光谱的缸和兰区有三个吸收带, 其峰值分别是 403、680 和 1170nm, 络合物具有八面体构型。在 Ni-Al 体系中, 当 Al/Ni 摩尔比 < 0.53 , 只发生配位体的交换反应, $\text{Al/Ni} \geq 0.53$, 体系中发生还原反应, $\text{Ni(II)} \longrightarrow \text{Ni(I)} \longrightarrow \text{Ni(0)}$ 。在 Ni-B 体系中, 只发生配位体交换反应, 生成的氟-硼-镍络合物具有和环烷酸镍相类似的 $d-d$ 吸收带, 络合物也具有八面体构型。以上结论与磁化率法的结果一致。

关键词 合成、顺 1,4-聚丁二烯、环烷酸镍、催化剂、紫外可见光谱

环烷酸镍、三氟化硼乙醚络合物、三异丁基铝组成三元催化体系和其中加入少量丁二烯构成的四元体系均是获得高顺式 1,4-聚丁二烯的优良催化剂。文献 [1—4] 报道了用电子顺磁共振法 (ESR)、电导率法和红外光谱法等, 对体系中各组元间相互作用机理, 对催化中心的结构和价态等问题进行了广泛深入的研究。至今, 其中有些问题仍有争议。

本文根据催化体系中的主要反应是镍价态变化, $\text{Ni(II)} \longrightarrow \text{Ni(I)} \longrightarrow \text{Ni(0)}$ 。镍络合物的结构和光谱特性将随其价态和配位体系不同而改变。采用紫外可见光谱法对该体系进行了测定和磁化率法相结合, 可得到有关镍络合物的结构和价态变化的初步规律。

实 验 部 分

催化体系由环烷酸镍 (Ni)、三氟化硼乙醚络合物 (B)、三异丁基铝 (Al) 和丁二烯 (Bd) 组成。原料由齐鲁石油化学总公司提供的聚合级试剂。Ni、B、Al 的起始浓度分别为 0.43、0.62 和 0.29mol/l。所有样品都在抽真空 (10^{-1} mmHg) 干燥和充 N_2 条

* 1984年9月26日收到。

件下,用甲苯或汽油作溶剂而成。为了便于比较,样品中镍含量均保持 $5.2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 样品配好后放置 1—2 小时测定,用国产 751G 和日立 340 型分光光度计在室温和通氮气下测定其紫外和可见吸收光谱。摩尔消光系数 ϵ 均近似地按 Ni(II) 浓度计算。用古埃磁天秤测量试样的克磁化率 X_g 。将试样管洗净烘干,充氮气密封,分别在磁场强度为:地球磁场, 6500、8800 和 11200 高斯下测定空管和空管加试样重,取三次测量的平均值,计算磁化率。

结果与讨论

1. 环烷酸镍和丁二烯二元体系

在测定二元体系之前,分别测定了 Bd 和 Ni 汽油溶液的紫外可见和近红外吸收光谱。图 1 是 Bd 在 $\lambda = 218 \text{ nm}$ 处有一强吸收带,同文献数据。Ni 的可见近红外图谱见图 2 曲线 a,可见部分有二个吸收带,近红外有一个,其峰值分别是 403、680 和 1170 nm。680 nm 处的弱带宽约 70 nm,可能还存在一弱的自旋禁阻跃迁,403 nm 处的带是三者中最强的。它们均属于 Ni(II) 的自旋允许 d-d 吸收带。若将其与曲线 c, Ni(II) 在水溶液中的三个吸收带^[5,6] 395、690 和 1149 nm 相比较,可推断分别属于下列三种跃迁类型^[7]:

$$\begin{array}{lll} {}^3T_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F}) & (=10D_q) & 1170 \text{ nm } 8550 \text{ cm}^{-1} \\ {}^3T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F}) & & 680 \text{ nm } 14700 \text{ cm}^{-1} \\ {}^3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F}) & & 403 \text{ nm } 24800 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

且有

$$\frac{{}^3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})}{{}^3T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})} = 1.69$$

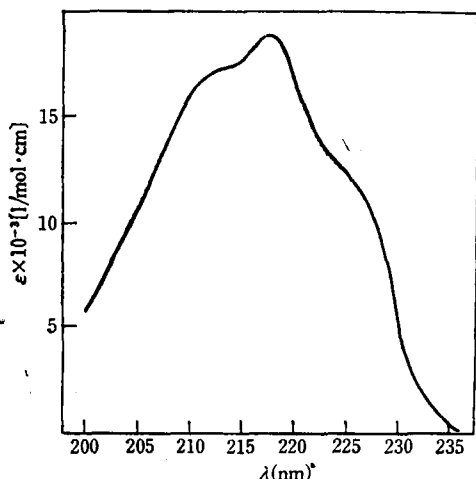


图 1 丁二烯在加氢汽油中的吸收光谱
[Bd] = $4.4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

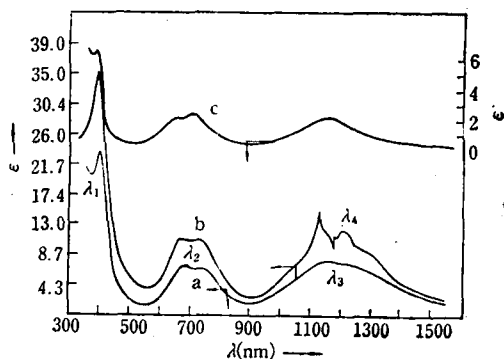


图 2 Ni 和 B 体系的吸收光谱
a, Ni (naph)₂ 在汽油中的吸收光谱; b, F-B-Ni 络合物在汽油中的吸收光谱; c, Ni(II) 水溶液的吸收光谱, Ni(ClO₄)₂ 水溶液 $0.25 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

根据文献[6]的 $E/B \sim D_q/B$ 图, 求出满足上面比值的 $|D_q/B| = 1.16$, 且可求得

$$\frac{{}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)}{B} = 18.3 = 14700/B$$

由此求得汽油溶液中环烷酸镍络合物的 B 值

$$B = 803\text{cm}^{-1} \quad 10D_q = 9300\text{cm}^{-1}$$

这里 B 值表示 Ni(II) 上电子排斥积分的加和, 称 Racah 参数, $10D_q$ 是晶体场分裂参数。自由二价镍离子的 B 值^[6,7]为 1082cm^{-1} , 而环烷酸镍络合物中 Ni(II) 上的电子排斥能之总和降为自由 Ni(II) 的 74% 左右, 比 Ni(II) 水合离子 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ 的 B 值降低了 10% 左右。这意味着络合物中央金属离子的 d 电子部分离域, 配位体电子或多或少向中央离子转移, 使金属上的有效正电荷略小于自由状态下的离子。换言之, 中央离子上的电子云在配位体电场的影响下进一步扩散, 使电子排斥能下降。

测量用加氢汽油稀释的 Ni(naph)_2 汽油溶液的质量磁化率 (或称克磁化率) X_g , 见图 3 曲线 a 和表 1, X_g 值随浓度呈线性变化, 遵守磁化学上的 Wiedman 定理:

$$X_g = \sum_{i=1}^n X_{ig} P_i$$

表 1 实验用各组分的克磁化率*

组 分	溶 剂	浓度 (mol/l)	克磁化率 (cm^3/g)
纯汽油	—	—	-1.03×10^{-6}
Ni	汽 油	5.03×10^{-4} (Ni)	$+2.26 \times 10^{-6}$
Bd	汽 油	2.93×10^{-3}	-1.00×10^{-6}
Al	汽 油	6.25×10^{-4}	-0.99×10^{-6}
B	甲 苯	1.07×10^{-3}	-0.83×10^{-6}

* 测量温度 12—15°C

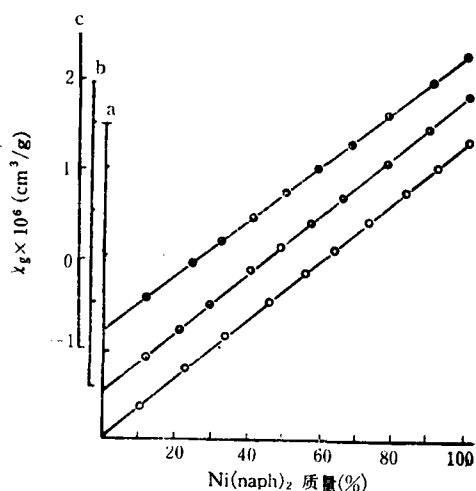


图 3 克磁化率变化曲线

以 Ni(naph)_2 的起始浓度为 100%。a, Ni(naph)_2 汽油溶液的 X_g ; b, $\text{Ni(naph)}_2 + \text{Bd}$ 汽油溶液的 X_g ; c, $\text{Ni(naph)}_2 + \text{B}$ 的 X_g

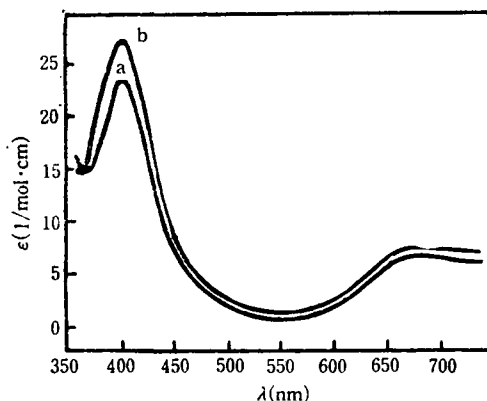
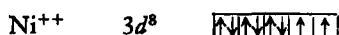


图 4 $\text{Ni(naph)}_2 + \text{Bd}$ 的吸收光谱

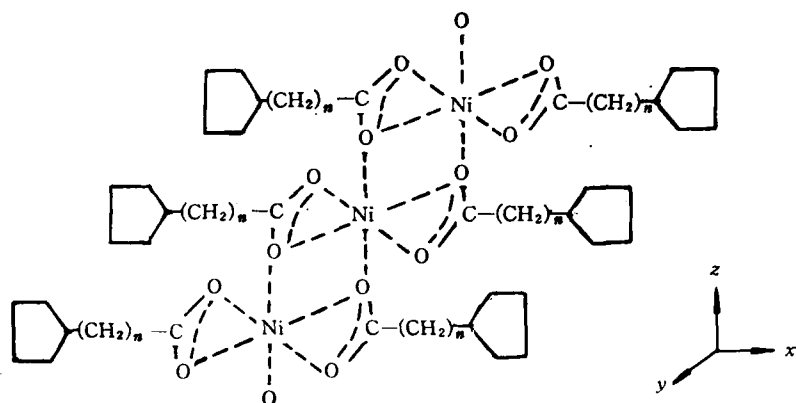
$\text{Ni(II)} = 5.2 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$.

a, $\text{Bd/Ni} = 63$; b, $\text{Bd/Ni} = 0.40$

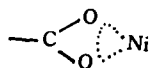
X_{ig} 是体系中第 i 组分的克磁化率, P_i 是该组分的质量百分数。图 3 上以原始 $\text{Ni}(\text{naph})_2$ 溶液为标准, 设其质量百分数为 100%, $X_g = +2.26 \times 10^{-6}$, 体系显顺磁性, 而溶剂加氢汽油是反磁性的, $X_g < 0$, 故随着 $\text{Ni}(\text{naph})_2$ 浓度的降低, 溶液的磁化率由正逐渐变到零, 继而降为负值, 无限稀释时, 趋近于纯汽油的磁化率 $X_g = -1.03 \times 10^{-6}$ 。校正配位体和溶剂反磁效应后, 计算室温下 $\text{Ni}(\text{II})$ 的摩尔磁化率 $X_M = 3960 \times 6^{-6} \text{cm}^3/\text{mol}$, 有效磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 2.83(X_M T)^{1/2} = 3.07$ (298K), 恰好处在 2.9—3.3 之间^[7], 进而可推知 $\text{Ni}(\text{II})$ 的电子构型, 由 $\mu_{\text{eff}} = [n(n+1)]^{1/2}$, 求得 $n = 2.2$, n 是 d 轨道上未配对电子数, 即:



由以上讨论可知汽油或甲苯溶液中 $\text{Ni}(\text{II})$ 络合物为高自旋八面体构型, 其可能的结构式为:



结构式中每个 $\text{Ni}(\text{II})$ 被六个最邻近的氧包围, 构成八面体。在 XY 平面的



羧酸根以 π -allyl 形式和 Ni 络合, 故四个 $\text{Ni} \cdots \cdots \text{O}$ 键是等价的, Z 方向的两个 $\text{Ni} \cdots \cdots \text{O}$ 键比 XY 平面内的要长些, 使整个结构偏出正八面体, 对称性由 O_h 群降为 D_{4h} 群, 这与观测到的三个吸收带相一致^[7]。 Z 方向的 $\text{Ni} \cdots \cdots \text{O}$ 键上的配位氧在溶液中会与别的配位氧或配位体发生交换。

室温下测定两种不同 Bd/Ni 比的样品, 见图 4, 两吸收曲线的峰值都在 $\lambda = 403 \text{nm}$ 处, 与图 2 上曲线 a 相同, 这表明 $\text{Ni}(\text{II})$ 与 Bd 在室温下没有发生络合反应, 与 Tkáč ^[13] 电导实验结果相似。磁化率测定见图 3 曲线 b, 指出该体系是顺磁性的, 未发生络合反应。

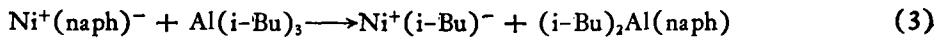
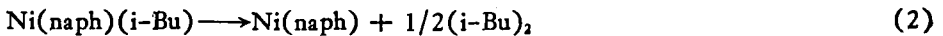
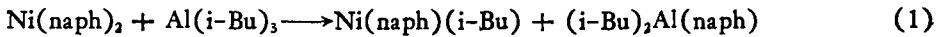
2. 环烷酸镍和三氟化硼络合物

Ni 和 B 一接触, 溶液立即变成淡黄色, $\text{B}/\text{Ni} < 0.5$, 溶液中无沉淀生成, 随 B/Ni 比增加, 出现絮状沉淀。光谱测量见图 2 曲线 b, $\text{Ni}(\text{II})$ 的 $d-d$ 吸收带峰值由 $\lambda = 403$

nm 移向 395nm, $\lambda = 680\text{nm}$ 移向 670nm, $\lambda_3 = 1170\text{nm}$ 移向 1125nm, 近红外区的吸收带发生明显的分裂, 产生一新吸收峰 $\lambda_4 = 1220\text{nm}$, 但整个吸收曲线仍然与 Ni(naph)_2 和 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ 相似。这说明生成了新的 F-B-Ni 络合物, 原来的 $\text{N} \cdots \cdots \text{O}$ 键部分被 $\text{N} \cdots \cdots \text{F}$ 键所取代, 这一现象与通常的光谱化学序列并不一致。磁化率测定见图 3 曲线 c, 是顺磁体系, 未发生价态变化, 所以推测形成的 F-B-Ni 络合物也是高自旋八面体构型, 极性大, 在汽油或甲苯中溶解度小。Tkáč 用电导率法^[3]推测 Ni(II) 络合物构型, 但电导率法本身不能给出络合物构型的证据, 而 $d-d$ 跃迁吸收谱却能提供络合物构型的重要讯息。有关 F-B-Ni 络合物的正确结构式尚待进一步研究。

3. 环烷酸镍和三异丁基铝二元体系

此二元体系在 Al/Ni 比较小时, 溶液棕色透明。随 Al 量增加颜色变深, $\text{Al/Ni} \geq 0.53$ 溶液变成黑色, 有 Ni(O) 胶体生成。图 5 上的吸收曲线表示随 Al 量增加, Ni(II) 的 $d-d$ 吸收带变宽, Al/Ni 在 0.67 附近, 特征吸收带全部消失, 曲线 c 的第一吸收带变成一“肩形”, 表明部分 Ni(II) 被还原, 曲线 d、e 和 f 的“肩形”全部消失, 这是体系内发生明显价态反应, Ni(II) 浓度显著下降的标志。可用下式表示^[4]体系内的反应



曲线 a、b 和 c 在 $\lambda = 403\text{nm}$ 处吸收带, 随 Al 量增加而变宽, 峰值移向短波。这是 (1) 式交换反应产生的各种 Ni(II) 络合物共存的反映。

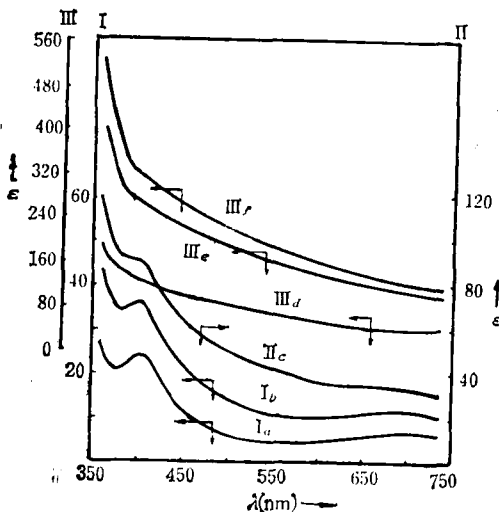


图 5 $\text{Ni(naph)}_2 + \text{Al(i-Bu)}_3$ 的吸收光谱
(测量温度 21°C)
a, $\text{Al/Ni} = 0.2$; b, $\text{Al/Ni} = 0.40$; c, $\text{Al/Ni} = 0.53$; d, $\text{Al/Ni} = 0.67$; e, $\text{Al/Ni} = 1.6$; f, $\text{Al/Ni} = 2.0$

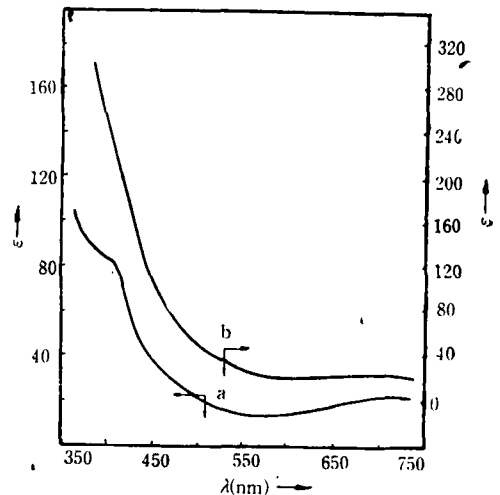


图 6 $\text{Ni(naph)}_2 + \text{Bd} + \text{Al(naph)}_3$ 的吸收光谱 ($t = 20-22^\circ\text{C}$)
 $\text{Bd/Ni} = 3.0$; a, $\text{Al/Ni} = 0.53$; b, $\text{Al/Ni} = 0.67$

4. Ni + Bd + Al 三元体系

图 6 表示三元体系中当 Al/Ni 比从 0.53 变为 0.67, Ni(II) 的 $d-d$ 吸收带完全消失, 曲线 a 与图 5 曲线 c 相比, 由于 Bd 的存在, “肩形”更趋于消失。Ni + Al 和 Ni + Bd + Al 两体系磁化率测定结果见图 7 曲线 a 和 b。曲线 a 表示无 Bd 存在时, 在 Al/Ni < 0.8 之前, X_g 沿直线变化, 体系内无价态变化。曲线 b 表示有 Bd 存在时, 加入 Al, 即 Al/Ni < 0.8 时, X_g 立刻下降, 这是 Ni(II) 被还原成 Ni(I) 和 Ni(0) 的结果。当测量温度为 22°C, Ni + Al 体系中, Al/Ni < 0.6 之前, X_g 沿直线变化, Ni(II) 价态不变, 这与光谱测量 Al/Ni 比在 0.53 附近出现价态变化的结果基本一致。多次磁化率测量结果表明, 上述两体系磁化率变化的差别可能是 Bd 与 Ni(I) 形成 π -络合物^[4], 促进了 Ni(II) 还原。有 Bd 存在的三元体系, 溶液呈棕红色, 有关 Ni(I) 存在光谱数据尚待测定。

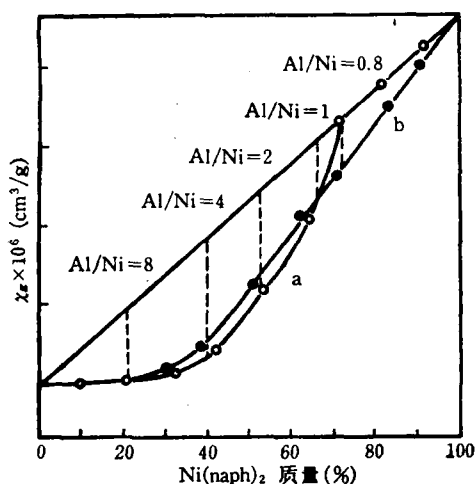


图 7 Ni + Al 和 Ni + Bd + Al 体系克磁化率变化曲线
a, Ni + Al 体系; b, Ni + Bd + Al 体系。
Bd/Ni = 3; $t = 15^\circ\text{C}$

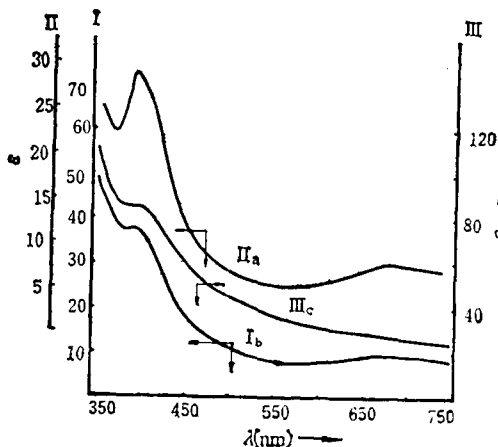


图 8 Ni + B + Bd 和 Ni + B + Al 体系吸收光谱
Ni + B + Bd: a, B/Ni = 0.85; Bd/Ni = 3.0.
Ni + B + Al: b, B/Ni = 0.85, Al/Ni = 0.40;
c, B/Ni = 0.85, Al/Ni = 0.67

5. 环烷酸镍、三氟化硼乙醚络合物和丁二烯三元体系

图 8 曲线 a 与图 2 曲线 b Ni + B 二元体系的吸收光谱相似, Ni(II) 的第一吸收带峰为 397nm, $\lambda = 680-700\text{nm}$ 吸收带仍较明显, 这证明 Bd 的存在并不影响 Ni(II) 与 B 形成 F-B-Ni 络合物。

6. 环烷酸镍、三氟化硼乙醚络合物和三异丁基铝三元体系

图 8 曲线 b、c 表示随 Al 量增加, 第一吸收带变宽, 第二吸收带在 Al/Ni = 0.4 仍较明显, 而 Al/Ni = 0.67, 就趋于消失。这说明 Al/Ni 较小时, 体系内只发生 (1) 式的交换反应, 几种不同配位体和 Ni(II) 络合物并存, 所以吸收带变宽, Al/Ni 在 0.67 附近, 体系内发生明显的价态变化, Ni(II) 的特征吸收峰趋于消失。[由于按 Ni + B + Al 顺序配制测试样, 体系内先生成部分 F-B-Ni 络合物, 尔后再与 Al 起反应, 所以光谱吸收

曲线 b、c 与 Ni + Al 体系相比较是不完全相同的。

参 考 文 献

- [1] Tkáč, A. and Staško, A., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 1972, 37, 573.
- [2] Tkáč, A. and Staško, A., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 1972, 37, 1006.
- [3] Tkáč, A., Staško, A. and Prikryl, R., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 1972, 37, 1295.
- [4] 华士英、唐学明, 高分子通讯, 1982, 5, 331.
- [5] Harris, D. C. and Bertolucci, M. D., *Symmetry and Spectroscopy*, New York, 1978, 405.
- [6] Figgis, B. N., *An Introduction to Ligand Field*, John Wiley & Sons, New York, 1966, 169, 220.
- [7] Kettle, S. F. A., *Coordination Compounds*, Nelson, 1970, 106, 135.

SYNTHESIS OF CIS-1, 4-POLYBUTADIENE WITH NICKEL CATALYST

VII. Ultraviolet and Visible Spectra Study of Interactions Between Components in Nickel Catalytic System

CHEN Dianbao, XU Guang and TANG Xueming

(Qingdao College of Chemical Technology Qingdao)

YU Shuqin

(Shandong University, Jinan)

ABSTRACT

Ni(II) naphthenate in gasoline or toluene shows a light green color, which is the result of absorption in the red and blue parts of the spectrum, the three bands due to the spin-allowed *d-d* transitions are 403, 680, and 1170 nm respectively. Ni(II) complex is octahedral complex. The naphthenate ligand attached to Ni(II) can be exchanged for an alkyl group on isobutylaluminum if Al/Ni in the mixture containing metalalkyl and naphthenate does not exceed the value of 0.53. At higher ratio ($\text{Al/Ni} \geq 0.53$) Ni(II) is reduced to Ni(I) and (Ni(0)). In the mixture of Ni(II) with $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, the naphthenate ligand is exchanged for halogen. The reaction produces Ni(II) complex, which is traced to the presence of three weak *d-d* bands and it is found to be octahedral complex as well as Ni(naph)₂. The conclusions are analogous to the discussion on the basis of the measuring of magnetic susceptibility of the same nickel catalytic system.

Key words Synthesis, Cis-1,4-Polybutadiene, Nickel naphthenate, Catalyst, Ultraviolet and Visible spectra