

稀土聚乙炔的 ESR 研究*

杨慕杰 万荣星 陈忠心**

王树源 王征 沈之荃

(浙江大学化学系,杭州)

摘 要

本文系统地研究了稀土聚乙炔的电子自旋共振 (ESR) 行为。发现稀土聚乙炔的 ESR 谱都为单线谱,符合 Lorentz 线型;十五种稀土环烷酸盐体系聚乙炔的 ESR 无明显区别, g 因子为 2.0028 ± 0.0001 ; 线宽 (ΔH) 和 $\log N$ (N 为未成对电子浓度) 与聚乙炔的顺式含量成直线关系;未成对电子的形成服从零级动力学,其活化能为 11.3 kcal/mol ;微量碘掺杂聚乙炔的 ESR 仍为单线谱、Lorentz 型及 g 因子不变,碘掺杂浓度大于 $\sim 2 \text{ mol}\%$ 时,没有 ESR 信号。

聚乙炔 (CH)_x 为高度共轭链状大分子,有顺式和反式两种构型,具有顺磁性和导电性。Hatano 等^[1]最先报导聚乙炔的电子自旋共振 (ESR) 谱为单线谱,它具有数量可观的未成对电子 ($10^{17-19} \text{ spins/g}$), ESR 谱的线宽 (ΔH) 为 8—18 高斯。续后续有报导^[2-5]认为钛系聚乙炔的 ESR 谱符合 Lorentz 型,聚乙炔的未成对电子以“soliton”的形式存在,其形成符合一级动力学等。

沈之荃等曾应用稀土化合物作为乙炔定向聚合催化剂^[6-8]。用碘掺杂稀土聚乙炔膜的室温电导率达 $\sim 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,较掺杂前增加 11 个数量级^[9]。本文系统地研究了稀土聚乙炔的 ESR 行为。

实 验 部 分

稀土络合催化剂由稀土环烷酸盐 $[\text{Ln}(\text{naph})_3]$ 与三异丁基铝 $[\text{Al}(\text{i-Bu})_3]$ 组成,并在甲苯溶剂及乙炔气氛中配制。原料精制、乙炔聚合及聚合物后处理和分析如前所述^[7]。碘掺杂聚乙炔膜的制备及组成测定按文献^[9]方法进行。

聚乙炔的 ESR 谱由中国科学院科学仪器厂生产的 DSG-K1 顺磁共振仪测定。采用固定锰标分别和聚乙炔样品(氮气保护)及已知自旋浓度的煤粉同时记谱的方法计算聚乙炔的未成对电子浓度 (N)、 g 因子和线宽 (ΔH)^[10]。

* 1983年11月9日收到。

** 浙江大学化学系1983年度毕业生。

结果与讨论

1. 稀土聚乙炔的 ESR 分析

稀土聚乙炔的顺磁共振谱为单线谱,符合 Lorentz 型,如图 1 所示。

十五种稀土环烷酸盐体系聚乙炔的 ESR 测定结果如表 1 所示。改变催化剂的稀土元素尽管会影响催化活性^[7],但由表 1 可见,对聚乙炔的 ESR 无明显影响。高顺式(~90%)聚乙炔的未成对电子浓度(N)为 $1-4 \times 10^{16}$ spins/g,有相同的数量级, Eu 体系聚乙炔由于反式含量较高而致使 N 增大;平均 g 因子为 2.0028 ± 0.0001 ,线宽(ΔH)为 9.1—11.6 高斯。

改变聚合温度($-15-50^\circ\text{C}$)和 Al/Nd 克分子比制得的聚乙炔,顺式含量及 ESR 分析结果见表 2、3。聚合温度及 Al/Nd 克分子比对聚乙炔的 ESR 行为无明显影响,

ESR 行为主要与聚乙炔的顺反组成有关。这是稀土环烷酸盐络合催化体系显示室温高度顺式定向性所致。

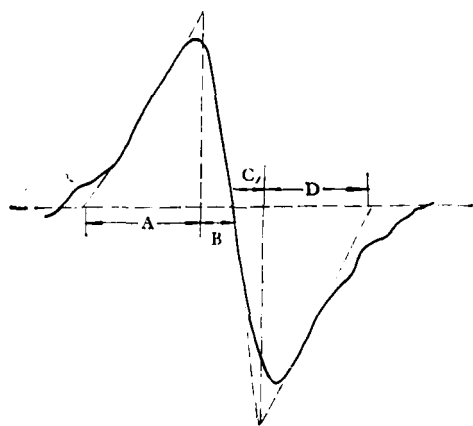


图 1 稀土聚乙炔的 ESR 线型

表 1 不同稀土体系聚乙炔的 ESR 分析结果*

Ln	cis(%)	g	ΔH (高斯)	$N \times 10^{-16}$ (spins/g)
Y	95.1	2.0027	10.3	2.79
La	95.3	2.0026	10.8	3.72
Ce	86.1	2.0026	11.6	3.46
Pr	93.3	2.0030	9.1	1.77
Nd	94.9	2.0028	8.1	1.07
Sm	94.4	2.0028	9.6	1.08
Eu	73.5	2.0027	11.5	10.50
Gd	90.2	2.0028	9.8	2.46
Tb	91.4	2.0027	10.4	2.68
Dy	92.1	2.0029	9.1	2.43
Ho	89.2	2.0028	11.3	3.35
Er	93.6	2.0029	9.5	1.46
Tm	92.0	2.0029	9.6	1.68
Yb	87.6	2.0030	9.7	3.06
Lu	88.4	2.0028	10.7	3.91

* Ln(naph)₃-Al(i-Bu)₃ 催化体系; [Ln] = 3×10^{-3} mol/ml; Al/Nd = 5 (克分子比); 甲苯; 30°C, 聚合 1 小时。

2. 未成对电子浓度、 g 因子及线宽与聚乙炔顺、反组成的关系

将铈系高顺式(~95%)聚乙炔在不同温度下真空加热 25 分钟,可得到不同顺/反含

表 2 聚合温度对聚乙炔 ESR 的影响*

聚合温度(°C)	cis (%)	ΔH (高斯)	g	$N \times 10^{-16}$ (spins/g)
-15	96.5	7.8	2.0029	0.79
0	97.2	10.2	2.0023	1.10
15	96.3	8.0	2.0028	0.63
30	94.8	8.1	2.0027	1.11
40	95.1	9.0	2.0028	1.20
50	88.3	7.1	2.0030	0.79

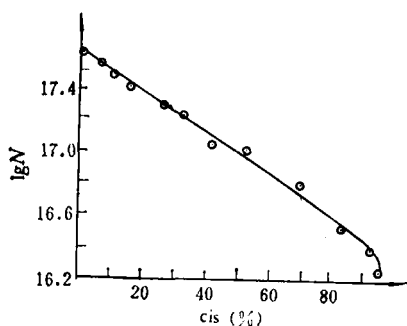
* Nd (naph)₃-Al(i-Bu)₃ 催化体系,其他条件同表 1.

表 3 Al/Nd 克分子比对聚乙炔 ESR 影响*

Al/Nd	cis (%)	ΔH (高斯)	g	$N \times 10^{-16}$ (spins/g)
2.0	92.7	8.8	2.0030	2.20
3.5	91.6	9.1	2.0029	1.27
5.0	95.0	8.1	2.0027	1.11
6.5	94.3	8.1	2.0028	1.03
8.0	91.6	7.9	2.0029	1.18

* Nd (naph)₃-Al(i-Bu)₃ 催化体系,其余条件同表 1.

量的聚乙炔,然后测定其 N 、 ΔH 和 g 。未成对电子浓度 (N) 随聚乙炔顺式含量 (cis%)

图 2 $\lg N$ 与聚乙炔 cis% 的关系

下降而增加,当 cis < 80% 时, $\lg N$ 与 cis% 成线性关系(图 2)。 g 因子随 cis% 的增加变化不大(图 3), $g = 2.0028 \pm 0.0001$, 和非键轨道中的未成对电子 $g = 2.0026$ 相近。线宽 (ΔH) 随 cis% 增加呈线性增加(图 4), 这与其反式序列少而短, 没有或只有较小运动致窄 (motional narrowing) 效应有关^[3]。全反式时的 ΔH 为 2.95 高斯。

初生聚乙炔膜在空气、室温下会发生顺反异构化,但其未成对电子浓度 N 和线宽 ΔH 随 cis%

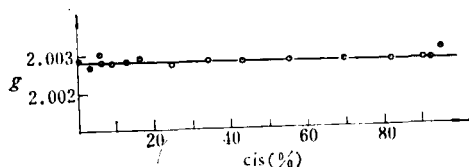
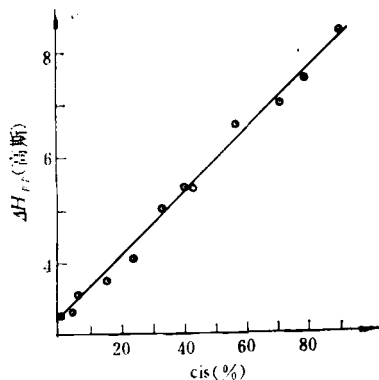
图 3 g 因子与聚乙炔 cis% 的关系图 4 ΔH 与聚乙炔 cis% 的关系

表 4 聚乙炔室温异构化对 ESR 的影响

放置时间*(天)	cis(%)	ΔH (高斯)	g	$N \times 10^{-17}$ (spins/g)
0	93.5	7.1	2.0030	0.17
2	91.0	9.5	2.0027	0.38
4	81.8	10.8	2.0028	1.02
11	68.3	12.8	2.0028	1.97

* 聚乙炔在空气中室温放置。

的变化规律与真空热异构化时不完全相同。如表 4 所示,随着聚乙炔的 cis% 下降, N 增大,但 ΔH 不仅没有变小,反而增大。这可能是由于微量氧化聚乙炔作用,生成抗磁的 O_2^{2-} , 结果沿链产生了“static-defects”, 从而限制了自旋迁移率所致。

3. 未成对电子形成的动力学行为

将钛系聚乙炔分别在 100、120、140 和 160℃ 温度下真空异构化,发现其未成对电子浓度 (N) 与受热时间 (t) 有图 5 关系。由图 5 可见, N 与 t 成直线关系,表明在实验范围内未成对电子的形成服从零级动力学, $N = kt + N_0$, k 为斜率、形成未成对电子的速率常数。求得形成未成对电子的活化能为 11.3 kcal/mol (图 6)。这与钛系聚乙炔未成对电子的形成一级动力学^[3]有所不同。

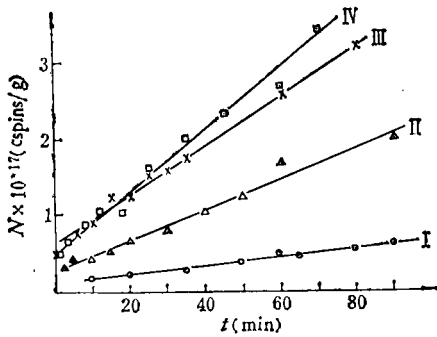


图 5 N 与聚乙炔受热时间(t)的关系

I: 100℃; II: 120℃; III: 140℃; IV: 160℃

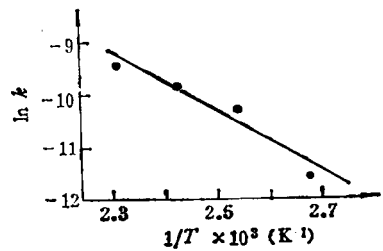


图 6 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系

4. 碘掺杂聚乙炔的 ESR 表征

稀土聚乙炔同其它体系聚乙炔一样,可以进行掺杂。碘掺杂聚乙炔膜的 ESR 谱仍为单线谱,符合 Lorentz 线型,但当碘杂剂浓度 $> 2\text{mol}\%$ 时, ESR 信号消失。分析结果如

表 5 碘掺杂聚乙炔 ESR 分析结果

浓度 (y)	cis-(CHI) _x			Trans-(CHI) _x		
	0	3.9×10^{-4}	3.8×10^{-3}	0	1.0×10^{-4}	4.0×10^{-3}
$N \times 10^{-17}$ (spins/g)	0.22	0.31	0.52	4.3	2.6	1.1
g	2.0029	2.0030	2.0030	2.0028	2.0028	2.0028
ΔH (高斯)	9.0	9.6	10.1	3.3	3.0	4.7

表 5 所示。由表 5 可见, g 因子和未掺杂前相似, 且和掺杂量无关; 顺式聚乙烯掺杂后, 线宽与掺杂前相近(9—10 高斯), 未成对电子浓度随掺杂剂浓度的增加而增加, 但反式聚乙烯却减少, 这可能与两者掺杂机理不同有关。进一步研究正在进行。

致谢 感谢中国科学院中国科学基金会对本工作的部份资助, 中国科学院理论物理研究所于淦先生为本文提出宝贵意见, 深表谢意。

参 考 文 献

- [1] Hatano, M., Kambara, S. and Okamoto, S., *J. Polym. Sci.*, 1961, 51, s26.
- [2] 白川英樹、山边时雄, “合成金属”, 化学增刊, 1980, 87.
- [3] Chien, J. C. W., Karasz, F. E. and Wenk, G. E., *Nature*, 1980, 285, 390.
- [4] Chien, J. C. W., Karasz, F. E., Wenk, G. E., MacDiarmid, A. G. and Heeger, A. J., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1980, 18, 45.
- [5] Chien, J. C. W., Wenk, G. E., Karasz, F. E., Warakowski, J. M., Charles, Dickinson, L., Heeger, A. J. and MacDiarmid, A. G., *Macromolecules*, 1982, 15, 614.
- [6] Shen Zhiqian, Yang Mujie, Cai Yiping and Shi Mingxiao, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1982, 20, 411.
- [7] 沈之荃、杨慕杰、蔡一平、石明孝, 中国科学, 1983, (2), 119.
- [8] 杨慕杰、蔡一平、沈之荃, 第一届中国稀土催化学术交流会议论文, 1983; 中国稀土学报, 1984, 2(1), 8.
- [9] 杨慕杰、蔡一平、王征、孙俊全、沈之荃, 中日双边有机固体电导光导及有关现象“学术讨论会论文, 1983; 应用化学, 1983, 1(1), 79.
- [10] 万荣星、李虹, 浙江大学优秀毕业设计(论文)摘要汇编, 1982, 34.

ELECTRON SPIN RESONANCE STUDY OF RARE-EARTH POLYACETYLENE

YANG Mujie, WANG Rongxing, CHEN Zhongxing, WANG Shuyuan,
WANG Zhen and SHEN Zhiqian

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

Electron Spin Resonance (ESR) of polyacetylene (PA) prepared with rare-earth coordination catalysts have been studied. The ESR spectra of PA are found to be singlet and Lorentz. No significant changes of PA ESR by catalyst systems composed of naphthenates of all fifteen rare earth elements are observed. It was found that the ESR linewidth, $\lg N$ (N is the unpaired electrons concentration) exhibits a straight line with the cis content, with $g=2.0028 \pm 0.0001$. The formation of the unpaired electrons obeys the zero-order kinetics with the activation energy 11.3 kcal/mol. The lightly I₂ doped rare-earth PA ESR retains singlet, Lorentz lineshape and g factor constant until I₂ dopant concentration >2 mol %, at which doped level the ESR signal disappeared.