

中国化学会 1978 年年会

論文摘要集

(内部资料 注意保存)

1978.9

上海

目 录	页 数
反丁烯二酸羟基合铝多核络合物(玻璃纤维与聚乙烯的偶联剂)	1 — 4
同系线性规律的量子化学基础	5 — 8
丁迁移反应的对称性	9 — 11
键参数函数及其应用与多维空间化学处理	11 — 14
固态络盐的力能特性	14 — 20
乙二胺四乙酸铜的晶体结构	20 — 24
丁烯在多元尖晶石催化剂上的氧化脱氢——压低含氧化合物生成率的研究	25 — 26
乙炔法醋酸乙烯催化剂载体表面化学结构初步探索	27 — 31
丁烯氧化脱氢制丁二烯用 Sn-P-Li 催化剂的研究	31 — 34
硼化镍氢电极催化剂研究	34 — 38
氨合成铁催化剂活性中心模型及催化反应动力学	38 — 42
多元铜酸盐催化剂的丁烯—乙氧化脱氢动力学的初步观察	42 — 46
氧化物催化剂选择的某些规律性	46 — 50
三异丁基铝—磷酸—路易斯碱催化体系的环氧氯丙烷—环氧乙烷—环氧丙烷三元共聚合	50 — 55
多孔电极极化理论	55 — 60

混合电介质溶液活度係数的研究 $\text{HCl}-\text{NiCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系 60 — 65

电介质在混合溶液中的活度系数及溶剂化效应的研究
(I) 盐—甲醇—非电介质体系 65 — 68

熔盐电介质的氯化物的电介机理 68 — 73

某些有机添加剂在锌电沉积过程中的作用 73 — 76

集团与集团之间作用力 76 — 79

某些强烈不可逆阳极氧化过程动力学 79 — 83

溶液平衡溶解性的研究 83 — 87

支持电介质和离子强度对溶液中络合物稳定性的影响 87 — 92

(I) 碱金属硝酸盐、硝酸盐和亚硝酸盐的水溶液中 $\text{Cu}(\text{SON})^+$ 离子的稳定性

N-正己烷氨基乙酸的离子常数及其与铜(II)和镍(II)生成络合物的稳定性 92 — 95

表面活性剂(溴化十六烷基三甲胺)对铜(铜系) — 二甲酚橙络合物分光光度特征的影响 96 — 101

正负离子混合表面活性剂在水溶液中的相互作用 101 — 104

钽合金阴极的电介透氢效应 104 — 108

“二甲基甲酰胺、甲酰胺和醋酸中离子溶剂化热的研究” 108 — 112

氯化银光敏层老化过程中敏化中心平衡电势的变化及其理论意义 112 — 115

铝系元素化合物在异戊二烯顺-1,4定向聚合中的催化活性 115—118

丙烯聚合新催化剂的结构特征 119—122

关于钠硫电池极化的研究 123—126

乙烯直接氧化制环氧乙烷(氧化法)银催化剂的研究 127—129

反丁烯二酸羟基合铬多核络合物

[玻璃纤维与聚乙烯的偶联剂]

戴安邦

罗勒慧

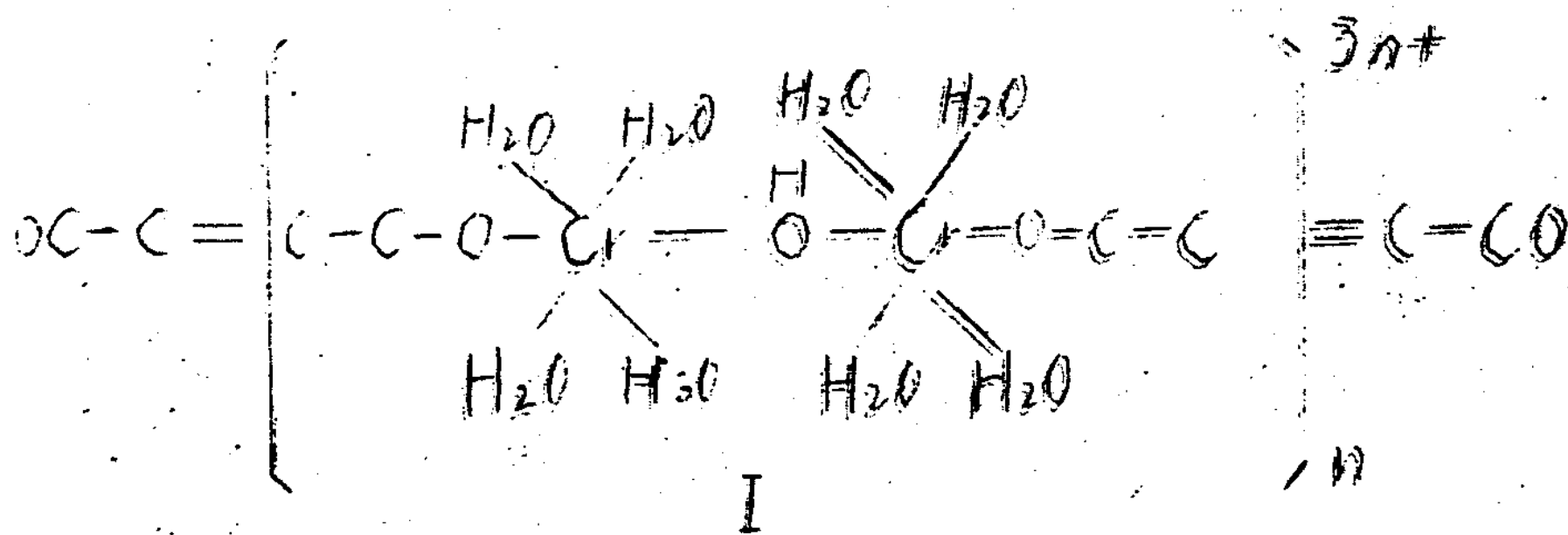
(南京大学化学系)

由于对新材料的需求,反丁烯二酸与铬的多核络合物,(简称富马酸络),逐渐引起人们的重视,富马酸与铬在溶液里,因反应条件不同,可得不同组成的多核络合物,因而有不同的用途。南京大学化学系和江苏电线电缆厂等单位协作制成的富马酸络多核络合物偶联剂,在电线电缆工业,用于粘结铝和聚乙烯的复合带,性能良好。本文是研究在较高酸度下合成的另一种富马酸络络合物,作为聚乙烯—玻璃纤维的偶联剂。此络合物用分步加热中和的方法合成,它的吸收光谱在415nm及575nm有吸收峰,其克分子消光系数与文献报导相符。将制得的富马酸络络合物处理玻璃纤维布,用作聚乙烯与玻璃纤维的偶联剂,制成层压板其增强性能对无碱玻璃纤维与中碱玻璃纤维,均有明显提高,(比未经络合物处理的提高30%左右)它同有机偶联剂比较其性能不低于有机偶联剂。经实验证明富马酸络性更稳定,且其制备方法简单,原料易得,价格低廉,作为偶联剂使用,具有一发展前途。

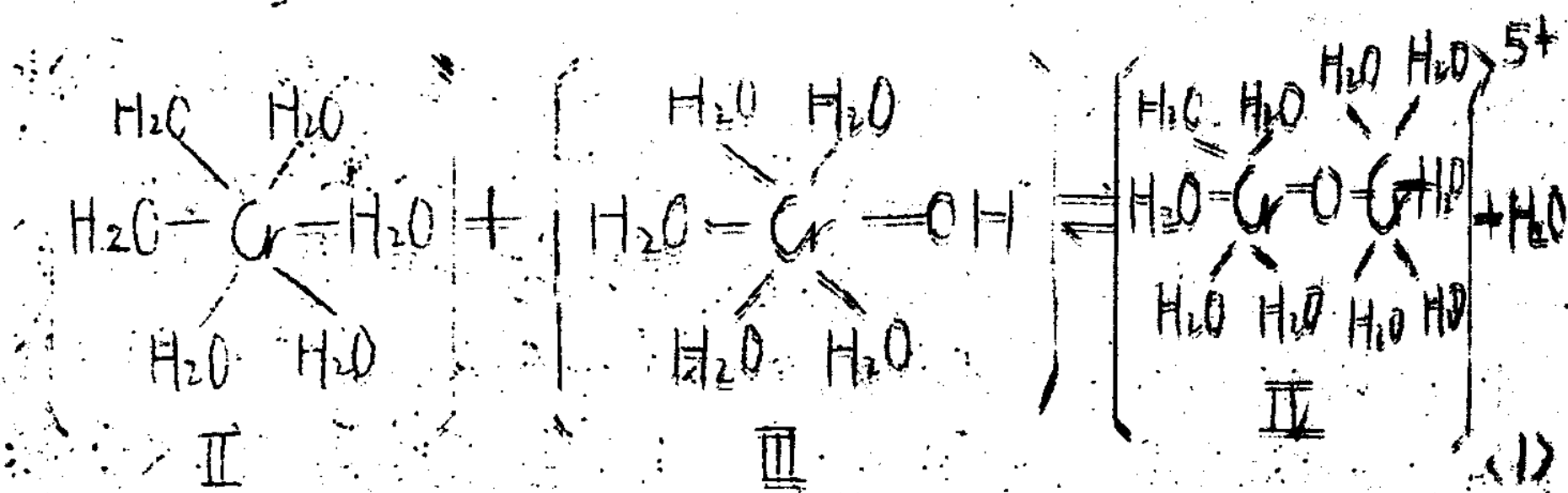
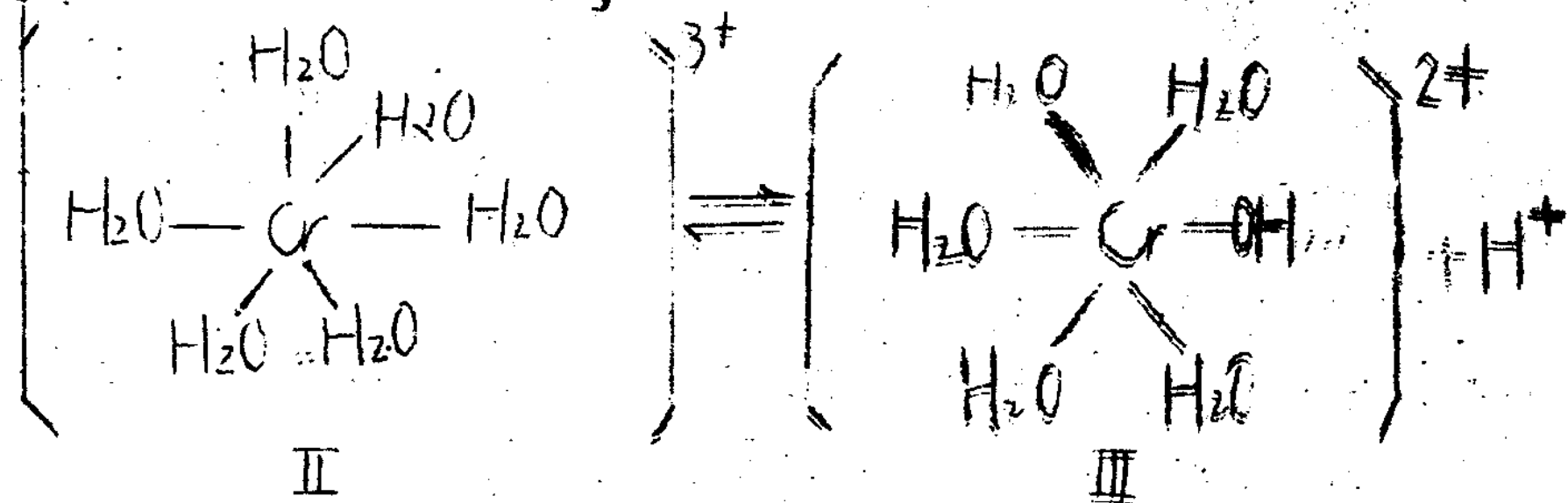
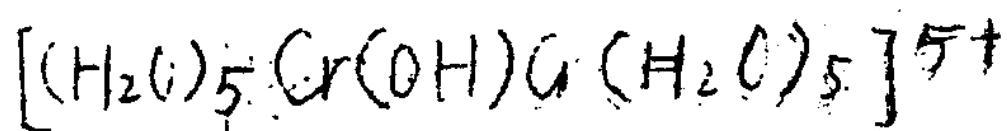
富马酸络络合物偶联剂,在合成过程中各阶段进行吸收光谱的研究^{发现加入富马酸后,}在415nm及575nm的吸收峰,(比未加富马酸按同样条件处理的)其克分子消光系数明显提高,最重要的是在365nm处出现新的小峰,起初不明显随着加热时间增长,其克分子消光系数增加,此峰的出现,文献没有从本质加以说明经我们证实此峰为络与富马酸的反应,产生富马酸羟基合铬多核络

合物的现象。若以加入 NH_4HCO_3 浓度和 Cr^{3+} 浓度之比 ($\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{Cr}^{3+}$) 为横坐标, 以 365nm 的克分子消光为纵坐标, 在一定范围内为一直线, 这说明此举的出现, 似与铬与酸的配位有关。

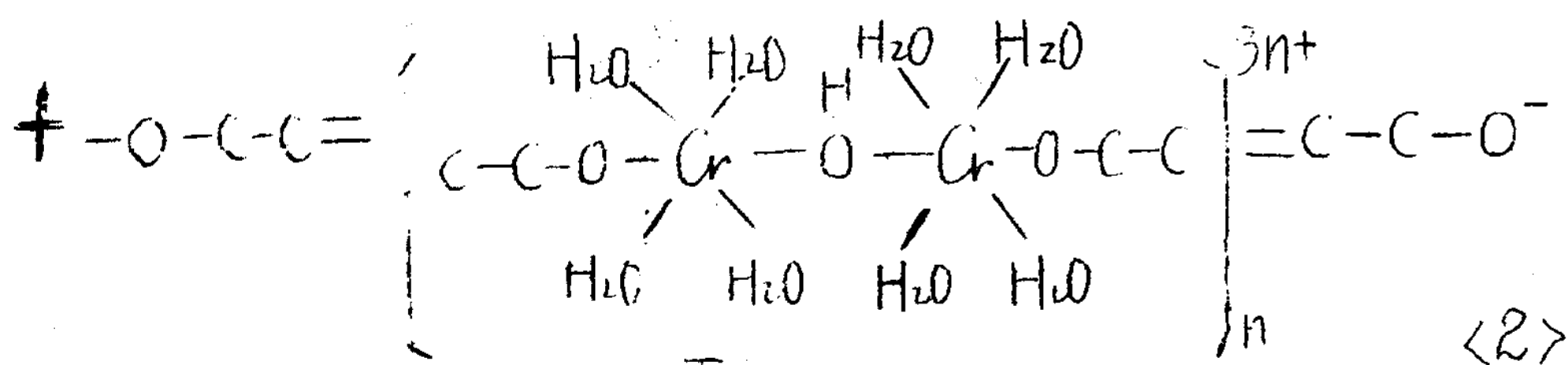
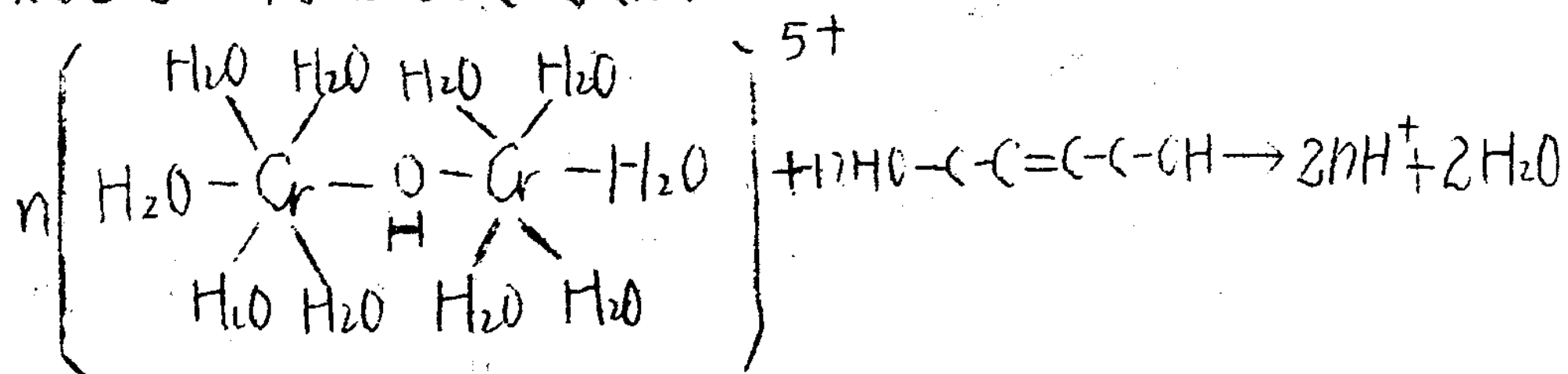
对合成络合物各阶段的溶液, 用 NaOH 溶液进行电导滴定及 pH 滴定, 所得结果是一致的。分析电导滴定曲线与 pH 滴定曲线, 我们认为络合物具有下列结构:



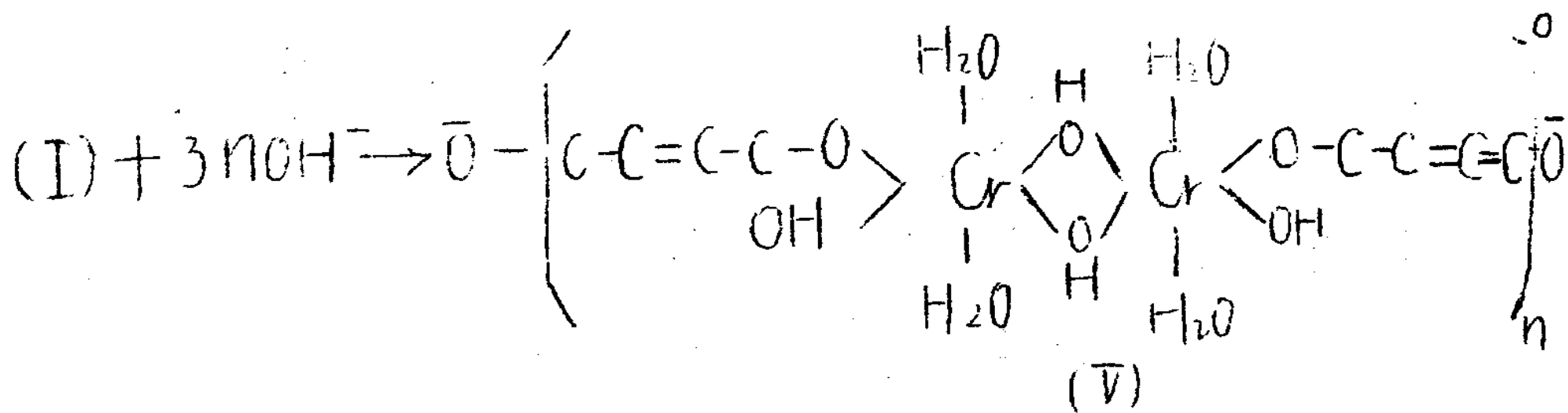
它是由 $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ 和反丁烯三酸 (以简式 $\text{HO}-(\text{C}=\text{C})_2-\text{COH}$ 代表) 经反复中和而制得。先是按反应 (1) 生成双核络合物,



然后再经中和加热发生反应：

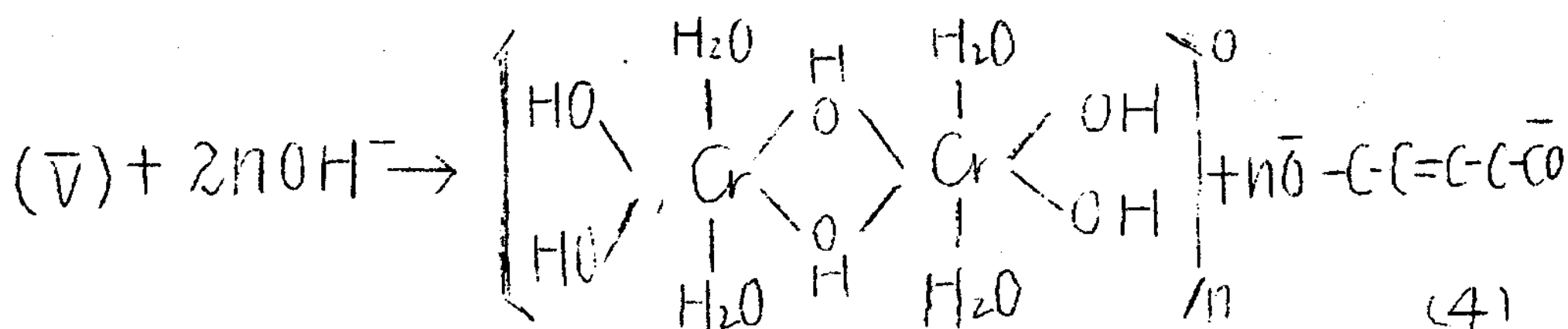


在用 NaOH 溶液滴定富马酸羟基合铬(I) 就产生以下反应：



+ 4nH₂O

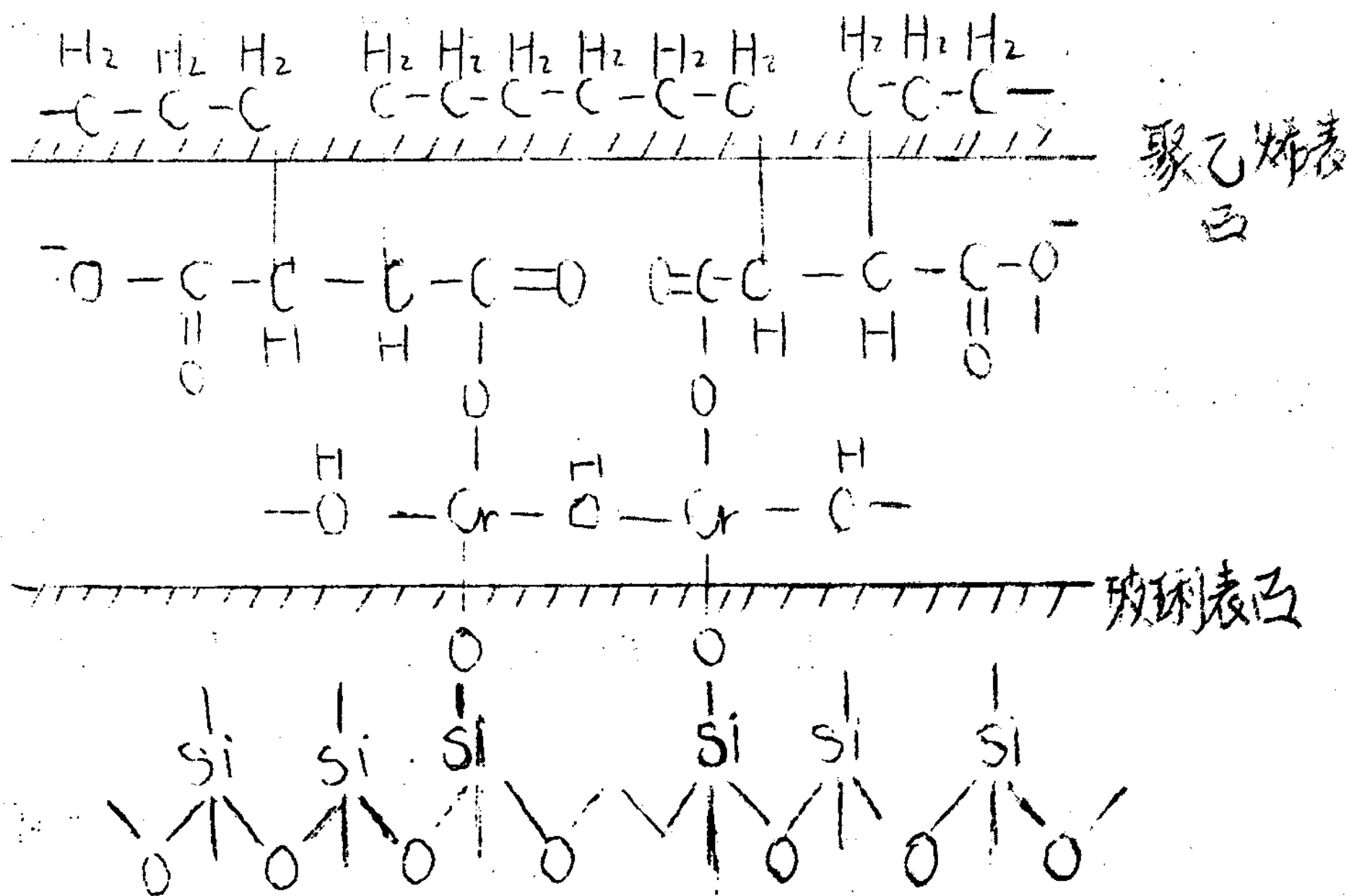
继续加入 NaOH 滴定时发生以下反应：



从电导滴定曲线及 pH 滴定曲线得出的结果能与以上推断出的反应相符合。

在玻璃纤维与聚乙烯的粘结过程中富马酸羟基合铬进一步脱水聚合，并与玻璃纤维中的硅酸盐结合成牢固的铬—氧—硅键。在热压时，由于聚乙烯的长链中某些与富马酸

双键附近的单键，万因热振动而大为减弱，以致断裂而与其它
酸根中的双键连接起来，如图所示：



在反丁烯二酸羟基合络中，一方有反丁烯二酸的双键，
与聚乙烯形成碳—碳共键，另一方有络与硅之间的
氧键而将硅与聚乙烯之间以共价键牢固而紧密地结合起来
故反丁烯二酸羟基合络是一种对玻璃纤维有较强粘结
能力的缚联剂。

文献 在下页

同系线性规律的量子化学基础

徐光宪

(北京大学化学系)

同系物结构与性能间的定量关系，几十年来一直未找到一种简单、普遍而准确的规律。最近蒋明谦提出了一个具有普遍性、精确性和专一性的简单规律，即同系线性规律。这个规律表明：同系物中各分子轨道的能量，各能级的差量以及依存于它们的物理化学性能，都是同系因子 $(\frac{1}{2n+1})$ 的线性函数。本文的目的是企图找到同系线性规律的量子化学基础。

首先考虑同系物 $X-(CH=CH)_n-Y$ ，当 n 越大时，它们的性质就越接近多烯烃。所以先讨论多烯烃的能级，是了解同系能级的基础。Hückel MO 法给出多烯烃 $H-(CH=CH)_n-H$ 的分子轨道能级为

$$\chi_k = \chi(n, j) = 2 \cos \frac{j\pi}{2n+1} = 2 \cos \frac{(n-k+1)\pi}{2n+1} \quad (1)$$

式中能级序号 k 与 j 的关系为 $j = n - k + 1$ ，即 $k=1$ 为最高成键轨道，而 $j=1$ 为最低成键轨道。

用(1)式来解释多烯烃的电子光谱有一定偏差，因而必须对 HMO 法作一些改进。HMO 法假定相邻碳原子间的共轭积分 β 为常数，但实际上共轭多烯烃中长键 ($C-C$) 和短键 ($C=C$) 是交替出现的，它们的 β 积分不应相等。我们假定长短键共轭积分的比值。

$$\gamma = \beta_2/\beta_1 = \cos \left(\frac{\pi}{2n+1} \right) \quad (2)$$

并用分子轨道图形理论，处理了具有交替长短键的多烯烃的本

征值问题，得到：

$$\bar{X}_R = \pm \sqrt{1 + \eta^2 + 2\eta \cos \frac{2h\pi}{2n+1}} \quad (3)$$

其中 h 为接近于 1 的数，它满足下列久期方程：

$$\tan(jh\pi) = \left(\frac{\eta-1}{\eta+1}\right) \tan(jh \frac{\pi}{2n+1}) \quad (4)$$

作为一级近似，可取 $h=1$ ，于是 (3) 式简化为

$$\bar{X}_R = \pm \sqrt{1 + \eta^2 + 2\eta \cos \frac{2j\pi}{2n+1}} = \pm \sqrt{1 + \eta^2 - 2\eta \cos \frac{(2k-1)\pi}{2n+1}} \quad (5)$$

对于最高成键轨道 $k=1$ 利用 (2) 式，可将 (3) 式简化为

$$\bar{X}_1 = A \eta \frac{\pi}{2n+1} \quad (5) \quad (6)$$

对其它轨道，只要主 η 的取值上作些调整 (3) 式就可简化为

$$\bar{X}_k = \frac{2k-1}{k} \sin \frac{k\pi}{2n+1} \quad (7)$$

由 (6) 和 (7) 式计标的多烯烃的分子轨道能级 $\bar{X}_R$ 比 HMO 法的 X_R 略低一些。当 n 增大时， $\eta \rightarrow 1$ ，而 $\bar{X}_R \rightarrow X_R$ 。大量电子光谱的数据证明，用 $\bar{X}_R$ 表示的能级比 HMO 法的 X_R 更精确。例如多烯烃的第一吸收峰的波数 $\tilde{\nu}$ 可表示为：

$$(1) \text{ 本文: } 10^{-4} \tilde{\nu}_1 = 5.419 \sin \frac{\pi}{2n+1} + 1.432, \quad r = 0.9997$$

$$(2) \text{ HMO: } 10^{-4} \tilde{\nu}_1 = 4.607 \left(2 \cos \frac{n\pi}{2n+1} \right) + 1.634, \quad r = 0.9978$$

$$(3) \text{ 亨文: } 10^{-4} \tilde{\nu}_1 = -6.289 \left(\frac{1}{\alpha_1} \right)^{1/n} + 7.725, \quad r = -0.9996$$

$(1-r^2)$ 是衡量线性相关精确度的指标，所以本文改进的 HMO 法 要比原来的 HMO 法 精确七倍比同系因子也略有提高。

对于奇数原子的共轭多烯体系 $[CH_2-(CH=CH)_n-H]^{\pm}$ ($j=1$ 为阳离子, $j=0$ 为自由基, $j=-1$ 为阴离子) 与短键的区分不明显, 例如丙烯阳离子中已知两个 C—C 键长, 因此 $j=1$, 可用 HMO 的能级公式:

$$\overline{\epsilon}_k = E_0 (j, j = n - k + 1) = 2C\alpha D \frac{j\pi}{2n+2} = 2 \sin \frac{k\pi}{2n+2} \quad (8)$$

在(8)式中令

$$2n+2 = 2N+1, \quad N = n + \frac{1}{2} \quad (9)$$

N 可称为有效同序序数, $\frac{1}{2}$ 为端基效应。在奇数共轭炔中, 多了一个碳原子, 相当于 $\frac{1}{2}$ 推广之, 我们假定同序物的分子轨道能级 E_k 可用“同序能级因子” $\sin \frac{k\pi}{2N+1}$ 的线性函数来表示:

$$E_k = a + b \sin \frac{k\pi}{2N+1}, \quad N = n + \frac{1}{2} \quad (10)$$

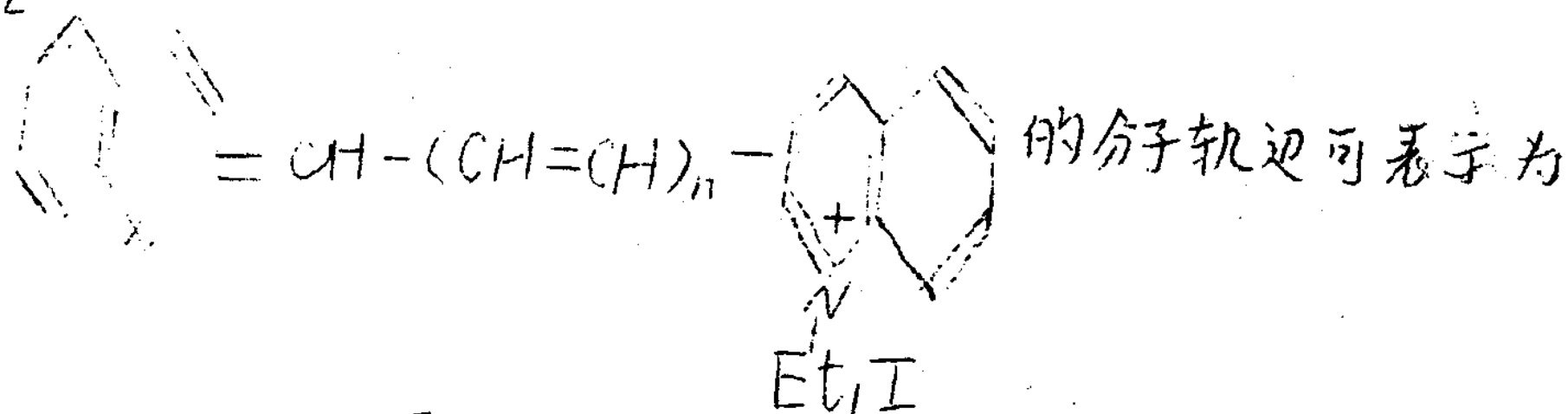
而与同序物的能级及能级差有关的性质 P 则可表示为

$$P = a' + b' \sin \frac{k\pi}{2N+1} \quad (11)$$

因极大 P 的性质是由前线或第二线分子轨道的能号决定的, 所以

$$P = a' + b' A \sin \frac{\pi}{2n+1} \quad (12)$$

例如



$$x_1 = 0.8988 \sin \frac{\pi}{2n+1} - 0.0148, \quad N = n + \frac{1}{2} = n + 3, \quad r = 0.9995$$

$$H-(\text{benzene ring})_n-H: \quad x_1 = 0.6239 A \sin \frac{\pi}{2n+1} + 0.3301, \quad r = 0.997$$

$$x_2 = 1.6466 \sin \frac{2\pi}{2n+1} + 0.1693, \quad r = 0.997$$

8

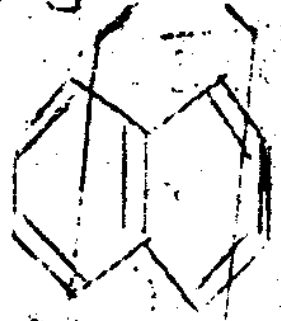
其余文献给出的 HMO 能级, 用同系能级因子 $\sin \frac{k\pi}{2N+1}$ 的线性函数来表示, 相关系数: 优于和良者占总数的 99%。

在物理化学性质方面, 例如多烯醛 $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$ 的电子光谱的吸收率:

$$\epsilon \times 10^{-4} = 5.263 \sin \frac{\pi}{2N+1} + 1.435, N=n+t=n+1$$

$$r=0.9998$$

由于 $\text{C}=\text{O}$ 键也在共轭链上, 所以端基当号 $t=1$ 又如



的极谱中位电位

$$E_{1/2} = 4.7772 \sin \frac{2\pi}{2N+1} - 0.790, N=n+t=n+2$$

$$r=0.9995$$

在摘要中我们将不在多举例子来说明同系物的物理化学性质与同系能级因子之间的关系。总的来说, 它的线性准确性, 专一性和适用范围与同系因子一样好, 这可以从 $(\frac{1}{2n+1})^{1/2}$ 与 $\sin \frac{\pi}{2n+1}$ 之间存在非常好的线性关系看出:

$$(\frac{1}{2n+1})^{1/2} = (\frac{1}{2n+1})^{1/2} = 1.0002 - 0.8606 \sin \frac{\pi}{2n+1}, r=0.9999$$

这样我们就把同系线性规律与改进的 Hückel 分子轨道理论联系了起来, 为前者找到了化学基础

The Quantum Chemical Basis of the Rule of Homologous Linearity

Hsu Kuang-Hsien

丁迁移反应的对称性

赵学庄

(南开大学化学系)

分子轨道对称守恒原理^[1]的提出在理论化学界引起很大影响。我国化学家唐敖庆教授及其领导下的吉林大学量子化学组曾对此问题作了精辟的论述，並作了极其重要的发展。^[2-4]我曾利用Nuethen定理，从对称性角度对此问题作了探讨^[5, 6]。在这些探讨中对丁迁移反应和点群偏离作为一种微扰来处理（或分子碎片局域场处理），但丁迁移反应还有其更深刻的对称性实质。本文提出了反应反演变换和反应反演联合点称变换的对称性问题比较满意的解决了丁迁移反应的对称性问题。

所谓反应反演变换系指反应的相互作用体系在构型空间中相对于通过反应坐标中点並与反应坐标正交的超平面之间的反演变换。一般说来，化学反应体系不具有反应反演变换的对称性，但对于丁迁移反应来说具有反应反演联合点称变换的对称性。这和基本粒子的某些体系中具有的所谓CP联合反演对称性是相似的。
相互作用

所谓反应反演联合点称变换对称性，系指对反应体系施以反应反演变换后再施以某种点称变换（宇称变换、镜称变换或轴称变换）后，反应体系又可复原的性质。

除了丁迁移反应外，自由基取代反应亦具有反应反演联合宇称变换（RP变换）的对称性。通过H₃体系分析，这类反应RP变换的本征值 λ 是守恒的，因之这类反应是RP对称守恒所允许的。其它自由基反应RP对称性近似存在亦可作同样分析。

[1,3]型 σ 迁移反应有对旋(即同己)迁移与同旋(即异己)迁移两种机理。前者具有反应反演联合轴称变换(RM变换)的对称性,其本征值 ρ_u 守恒,后者具有反应反演联合二重轴称变换(RC变换)的对称性,其本征值 ρ_o 守恒。通过对[1,3] σ 迁移反应的分析,表明在这类反应过程中,除了HOMO以外的BMO无论反应依对旋或同旋机理进行时相应的本征值 ρ_u 或 ρ_o 均可守恒,但由于HOMO对 ρ_u 或 ρ_o 守恒的要求确定了[1,3]型 σ 迁移反应的机理,得到相应的选择规则与分子轨道对称守恒原理所得结果相符,利用上述讨论也可得到对光化学 σ 迁移反应与热化学 σ 迁移反应之间相异而互补的选择规则。

[2,3]型 σ 迁移反应机理可以分为同旋—同旋、对旋—对旋与同旋对旋迁移几种不同的机理,对于同旋—同旋迁移反应体系具有RC对称性,本征值 ρ_o 守恒,对旋—对旋迁移反应体系具有RM对称性,本征值 ρ_u 守恒,而同旋—对旋(或对旋—同旋)迁移时不存在相应的守恒量,由此得到相应的选择规则与分子轨道对称守恒原理的结果相符,并对[3,3]型 σ 迁移反应作了较详细的分析,表明该反应依同旋—同旋或对旋—对旋迁移时,相应本征值均可守恒,故这两种机理都是允许的。

由于提出了反应反演变换及只与点称变换联合的对称性,比较满意的揭示了 σ 迁移反应的对应性实质,导出了分子轨道对称守恒原理一致的选择规则。

* 本文在吉林大学唐敖庆教授指导下写成。

参 考 资 料

- [1] R B Woodward & R H Hmann 《The Conservation of Orbital Symmetry》 1970
- [2] 唐敖庆: 中国科学 2 (1975) 213
- [3] 吉林大学量子化学组: 化学通报 4 (1977) 40
- [4] 吉大量子化学组: 吉大学学报(自然科学版) 3 (1977) 49
- [5] 赵学庄: 科学通报 (待发表)
- [6] 赵学庄 南开大学学报 (自然科学版) 1 (1978) 1

键参数函数及其应用 Ⅲ 多维空间化学信息处理

陈念贻 施天生 谢雪鸣
江乃宏 郑龙如 李庆芝

(上海冶金所)

在以前的研究中⁽¹⁾⁽²⁾, 我们采用键参数图方法予料化学键有关的现象的规律性, 有一定效果。但这个法有两大缺点: 一是键参数的选择, 其物理意义有时不够明确。二是作图方法只能考虑两个参数(二维图)实际上起作用的因子可能不只两个。

近年来, 我们沿着两个方向进行工作, 以弥补缺点, 求其改进。现将研究成果作一报导。

(一) 键参数空间的设计:

我们从量子力学近似波函数——STO出发构建新的

键参数体系。

我们首先考查 d, f 电子对外层电子屏蔽效应的规律。在 Slater、徐光宪工作基础上，提出改进的 STO 原子轨函数式

$$\psi = r^{n^*-1} \exp\left[-\frac{Z}{n^*}\left(1 + \frac{\zeta_{sp}}{Z} + \frac{\zeta_{dt}}{Z}\right)\right]$$

设有化学键 $A-B$ ，其分子轨函数 ψ_{AB} 可表示为：

$$\psi_{AB} = a\psi_A + b\psi_B$$

a, b 为未定系数，使 ψ_{AB} 能量为极小，故亦为 ψ_A, ψ_B 之泛函。 ψ_A, ψ_B 由下列八个参数决定：

$$\left(\frac{Z}{n^*}\right)_A, \left(\frac{Z}{n^*}\right)_B, n_A^*, n_B^*, \left(\frac{\zeta_{sp}}{Z}\right)_A, \left(\frac{\zeta_{sp}}{Z}\right)_B, \left(\frac{\zeta_{dt}}{Z}\right)_A, \left(\frac{\zeta_{dt}}{Z}\right)_B$$

作图方法证明： $\frac{\zeta_{sp}}{Z}$ 是 $n^*, \frac{Z}{n^*}$ 的近似函数。故可由下列六个参数

$$\left(\frac{Z}{n^*}\right)_A, \left(\frac{Z}{n^*}\right)_B, n_A^*, n_B^*, \left(\frac{\zeta_{dt}}{Z}\right)_A, \left(\frac{\zeta_{dt}}{Z}\right)_B$$

决定 ψ_A 和 ψ_B 。由此可见用上述六个参数构成六维空间用图象识别方法总结材料或化合物的性质的规律，是有可能的。我们称上述空间为 STO 参数空间。

另一种键参数体系是从盾势理论出发。盾势理论在凝聚态物性和化学性质计算方面已取得很大成就，因此不妨将行之有效的模型势 (Model potential) 所包含的参数构筑多维空间，用图象识别方法总结物性规律，我们称这一空间为 MP 参数空间。

当然，与化学键有关的现象种类繁多，主要决定因素也不尽相同，我们在研究具体问题时，应该在几套参数体系的基础上，适当增加一些特征参数，可能更为有效。

(二) 图象识别方法和应用例

用STO参数空间构成键参数图, 借非线性映照技术 (Non-linear mapping technique) 将其映照成二维图象⁽⁴⁾总结和予料键化学键有关的现象的规律性, 已取得良好结果。

用上述方法处理金属键和共价离子键的过渡条件, 共价键-离子键的条件等, 均得良好的规律性。

我们还用这种方法寻求无机新材料和催化剂的规律。

用线性判别函数法在多维键参数空间进行图象识别⁽⁵⁾总结规律、予料未知, 也是很有效的。我们用这方法总结了半导体化合物禁带宽度的规律性。

还可以采用“人机对话”的方式, 借电子计算机依照一定程序绘制一大批键参数图, 通过一定程序加以选择, 修改, 以寻求有关规律。用这种方法研究了非晶态合金形成条件⁽⁶⁾的规律。结果表明: 非晶态二元合金形成判据为

$$\left| \left(\frac{Z}{r_k} \right)_B \cdot (Sx_p) \cdot \Delta x_p \right| > \frac{1}{2}$$

为键参数空间或STO参数空间和过去行之有效的 $\frac{Z}{r}$ 、 x_p 之间是有联系的。例如, 有如下近似式:

$$\frac{Z}{n^*} \approx \frac{1}{2.3} \frac{Z}{1.00}$$

$$x_p \approx 0.78 \frac{Z}{n^*} + 0.65 + 1.6 \frac{\int dt}{Z}$$

因此过去我们所有的键参数图, 可视为MP参数空间或STO参数空间图象的某些剖面, 投影或映照。

参考文献