

祝賀 盧嘉錫 蔡启瑞 教授从事化学工作五十年学术讨论会

论文集

第二册

(共五册)



福建·厦 门
1986年11月12日—15日

用负载型钛系催化剂进行丙烯—丁二烯

共聚合的研究

林尚安, 伍青, 卢泽俭, 陆耘

(中山大学高分子研究所)

文献已有报导用常规的钒或钛催化剂进行丙烯与丁二烯共聚合的研究〔1-5〕。根据不同的催化体系和聚合条件可得到交替, 无规或嵌段的共聚物。本文首次用催化效率更高的 $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$ 和 $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$ / 苯甲酰乙酸 (EB) 两种催化体系在常温以上进行丙烯与丁二烯共聚合的研究。结果说明两种催化体系均能有效地使这两种单体共聚合并各具特点。

两种催化体系进行丙烯与丁二烯共聚合的实验结果分别见图 1 和图 2。共聚合的催化效率随通入混合单体中丁二烯含量的增大的变化呈马鞍形曲线。共聚产物的比浓粘度的变化也呈现出类似的倾向。

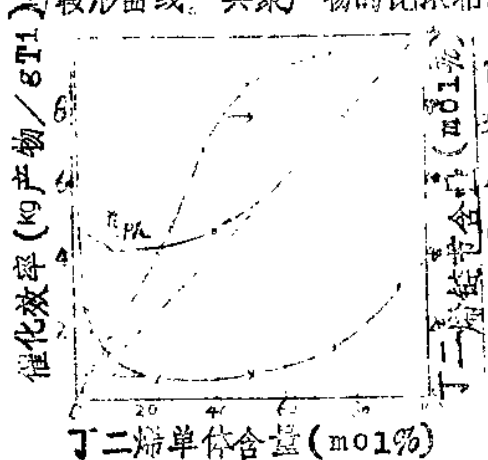


图 1. 用 $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$ 进行丙烯—丁二烯共聚合

条件: $[Ti] = 0.6 mmol/L$

$Al/Ti = 30$

汽油溶剂; $50^\circ C$; 1.5 小时;

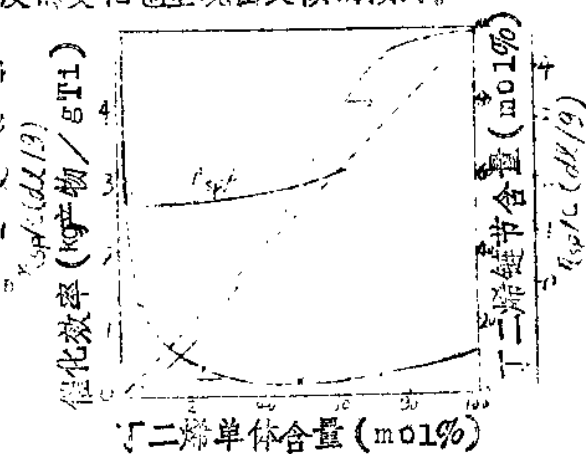


图 2. 用 $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$ / EB 进行丙烯—丁二烯共聚合

条件: $[EB] = 4.8 mmol/L$

其他与图 1 一样;

比较这两种催化体系的共聚结果可以看到，不含EB的催化体系所得产物的丁二烯链节含量总是高于相应的单体含量，而含有EB催化体系曲线出现转折，说明丁二烯单体在不合EB催化体系中的相对活性高于在含有EB催化体系。同时含EB的催化体系的催化效率也比不含EB的低。其原因可解释为：具有较强给电子能力的EB分子能与钛活性中心配位，改变活性中心的空位数及配位环境，在一定程度上削弱了丁二烯单体在配位上对丙烯单体的优势从而降低丁二烯单体的相对活性；EB还能与部分的活性中心作用而使这部分活性中心失活，造成催化效率的下降。

催化剂钛浓度，铝钛比，EB浓度，聚合所用溶剂及温度等聚合条件均对催化效率，共聚产物组成和比浓粘度有不同程度的影响。其中聚合所用溶剂对催化效率影响较大。用甲苯作溶剂时，共聚的催化效率几乎是用汽油作溶剂时的两倍，所得共聚产物中丁二烯链节含量则稍低。

经IR分析证实，使用这两个催化体系制备的丙烯—丁二烯共聚产物和聚丁二烯均聚物中丁二烯链节绝大部分是反-1,4构型（达90%以上）。

用含丁二烯链节含量为32.0mol%的共聚产物在一系列热沸溶剂中进行连续萃取试验，并与在相同聚合条件下得到的聚丙烯和聚丁二烯均聚物作平行萃取比较。萃取溶剂及次序为，乙醚，氯仿，苯，甲苯及二甲苯。各个萃取级分中含有15.5—60.2mol%不等的丁二烯链节。值得提到的是：(1)在聚丁二烯均聚物完全不溶的乙醚中，能溶出39.4wt%的共聚产物，溶出物中含有16.2mol%的丁二烯链节；(2)经沸甲苯萃取后聚丙烯均聚物已完全溶解，再用沸二甲苯萃取

1.00	0	MAH1.6	1.0	100
1.50	8	MMA3.8	6.2	8.0
1.50	8	MMA7.5	11.6	6.9
1.50	8	MMA11.0	31.7	11.3
1.50	8	MMA17.0	31.6	6.9
1.50	25	MMA7.5	37.6	13.6
1.50	0	MMA7.5	痕量	/

*引发剂：BPO，溶剂：甲苯，90℃

参考文献

- (1) J. Furukawa, *Angew. Makromol.*, **23**, 189 (1972)
- (2) J. Furukawa, *Acc. (Chem. Res.)*, **13**(1), 1 (1980)
- (3) J. Furukawa, E. Kobayashi and K. Haga, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 629 (1973)
- (4) 住江太郎, 山崎升, 神原周, 高分子化学(日文) **20**, 461 (1963)
- (5) 焦书科, 余鼎声, 戚银城, 高等学校化学学报, **3**(1), 67 (1982)
- (6) G. J. Garman, *Macromolecules*, **7**(6), 739 (1974)

原子簇催化剂的某些作用性质

殷元骐

(中国科学院兰州化学物理研究所)

摘 要

七十年代美国联碳公司使用高核铑簇阴离子 $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ 为催化剂的前体。实现了一氧化碳加氢直接合成乙二醇的化应。这不仅展示了乙二醇可由合成气直接合成的新路线；而且也促进了人们对研究羰基过渡金属原子簇化合物用为均相反应催化剂的热情。十余年来，化学界曾为此发表了为数众多的评论性文章。原子簇化合物用为催化剂活性物的前体，几乎涉及每一类型的均相催化反应，具有催化活性的范围十分广泛。但是对其作用性质，虽然已有过一些研究，却仍然不够清楚。例如原子簇化合物在反应过程中的整体作用？是以完整的簇的中间物形式发挥作用或者是解离为单核的金属原子产生作用？单核络合物和多核原子簇化合物之间有什么异同？因为涉及性质不同的原子簇化合物，又涉及不同反应质及不同的反应机理致使情况十分复杂。

联碳公司使用 $[\text{Rh}_{16}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ 于一氧化碳加氢反应，是在极高的压力下进行的。致使难以在载线状态下研究其作用性质。对于某些较低压力下的反应，就有可能在载线 (in Situ) 状态下使用 IR, UV, NMR, EXAFS 等技术，来研究和了解簇化合物的作用性质。

我们曾使用含不同金属数的Rh簇、Co簇、Rh-Co、Pt-Co混合簇等化合物。用于烯烃氢甲酰化、三键加氢等反应并和单核化合物进行比较。并利用原位IR等技术。对簇化合物的作用性质作了研究。得到了一定的信息。

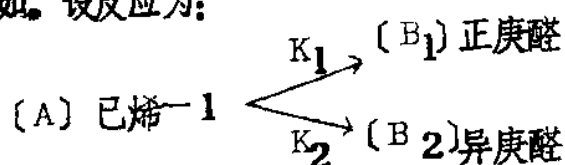
(1) 例如。单核、多核和异核金属簇化合物用于同一反应取得的结果(表I)：

表I Rh簇、Co簇、Co-Rh簇、Pt-Co簇对己烯-1的氢化活性

	催化剂 克分子 $\times 10^5$	烯烃转化率 克分子	醛收率(克分子%)		
			正	异	总
$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	1.16	100	59.3	40.7	100
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{14}$	1.07	96.6	41.5	55.2	96.5
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	0.75	94.6	45.5	49.1	94.5
$\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}$	1.3	91.4	42.5	48.9	91.4
$\text{Pt}_2\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2$	4.1	92.4	70.4	22.0	92.4
$\text{ClCoCo}_3(\text{CO})_9$	8.4	71.4	48.5	22.9	71.4

反应条件。己烯 1.16×10^{-2} 克分子。甲苯13ml。Co:H₂=1:1.4(Kg/cm²温度110℃。反应时间1小时。

(2) 再如。设反应为：



$$K = K_1 + K_2$$

用不同的铑化合物测得了基本相同的反应速度常数 (如表 II)。

表 II 反应速度常数

反应速度常数 hr ⁻¹	RhCl(CO)(PPh ₃) ₂	Rh ₄ (CO) ₁₄	Rh ₆ (CO) ₁₆
K	0.42	0.41	0.4
K ₁	0.25	0.26	0.26
K ₂	0.17	0.15	0.14
K ₁ /K ₂	1.42	1.97	1.76

(3) 如使用适当比例的双组分混合的原子簇化合物体系, 同样也能如异核的原子簇化合物一样, 提高单组分金属簇的活性。结果如表 III

表 III 双组分体系的乙烯醛化性能

Ru ₃ (CO) ₁₂ /Co ₂ (CO) ₈ 克原子比	丙醛收率 克分子%	乙烷收率 克分子%	乙烯转化率 克分子
6.0	61.3	1.65	63.0
3.2	59.7	2.01	61.7
0.95	54.7	0.54	54.7
0.50	49.8	/	49.8
0.0	50.2	/	50.2

从这些结果得到的初步信息是:

一、在反应状态下, 原子簇化合物作为均相反应催化剂的前体, 其作用性质并不相同。(1)如 $\text{PhCo}_3(\text{CO})_9$ 、 $\text{ClCo}_3(\text{CO})_9$ 等, 在反应状态下, 常离解为单核的络合物, $\text{HCo}(\text{CO})_4$, 而继发烯烃配位, Co 插入转移等反应步骤。(2) $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 化合物, 常常易于向含有更多金属数目的簇化物转化, 如: $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12} \rightarrow \text{Rh}_6(\text{CO})_{12}$ 在更高压力条件下, 可能转化为 $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{-2}$ (3) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 等则在一定范围的反应条件下, 能保持其簇骨架的稳定性。

二、对于 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P})_3$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{14}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, 虽然二者分属于 C_{2v} 、 T_d 和 O_h 三种不同构型, 分子中含铑的数亦不同, 但是它们按铑克原子数相比, 其比活性, Rh 克原子/克分子/hr 活性却是相同的。

三、某些异核簇化合物, 如 $\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Pt}_2\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (PPh_3)₂ 则具有单核络合物在数量上或质量上所不及的催化活性似乎在异核金属中心之间, 还存在一种协同作用。

四、对于适时的双组分混合的金属簇体系, 同样具有双金属的协同作用, 虽然两者分属不同的固定的金属簇骨骼结构, 从而可以避免或节省了异多核簇化合物合成和分离、制备上的困难。

3 d 轨道标度径向理论及应用 (摘要)

李健民 张永锋
(中国科技大学近代化学系)

A 6

在配位场理论中,长期以来都是采用参量拟合法来定性解释络合物的电子结构的。要全面解释一个络合物的电子结构,须引入六个甚至十多个拟合参量,因此,使计算结果带有很大的任意性。

在利用配位场理论研究电子结构时,最终会遇到一些径向积分如 $\langle r^k \rangle$ 、拉卡参数、旋-轨耦合常数等,如直接用自由离子的径向波函数来计算这些量时,往往会出现很大的偏差,有时是数量级之差。一些研究者〔1~2〕早就认识到“晶体介质中的径向积分 $\langle r^k \rangle$ 应与自由离子不同”。近年来,一些作者对此进行了研讨,提出一些经验的径向波函数并进行了计算〔3~6〕,但都限于个别配体情况。最近, Munro〔7〕提出了固体的标度理论,利用类氢离子径向波函数中引入两个标度来解释红宝石的光谱在静水压下的谱带红移和紫移,但所引入的两个标度是任意性的,并未考虑配体的特性。

近几年来,我们提出了非自由离子的标度径向理论〔8~14〕,利用局域近似和配位体的点电荷偶极子模型分析了附加晶体势场的特点,提出用“非自由度” $\Omega = \frac{N\mu}{R\mu^2}$ 作为衡量非自由态特点的唯一标度。其中 N 为配位数, μ 为第一配位离子的平均偶矩极, $R\mu$ 为中心离子到配体偶极子中心的距离,一般 $R\mu \approx R$ 。 Ω 综合地反映了中心离子与配体的成键特性,因而,可将自由离子径向函数表为 Ω 的函数:

$$R_{\Omega} = R(r, \Omega)$$

引入四个过渡系数 $\rho_1, \rho_2, \tau_1, \tau_2$, 将自由离子的双- ζ 径向波函数:

$$R_{3d}(0) = \alpha_1(0)STO(\zeta_1(0)) + \alpha_2(0)STO(\zeta_2(0))$$

过渡到非自由离子的径向波函数:

$$R_{3d}(r) = C^{-1/2} [\alpha_1(0)STO(\zeta_1) + \alpha_2(0)STO(\zeta_2)]$$

$$\zeta_1 = \zeta_1(0) (1 - \rho_1 \Omega + \tau_1 \Omega^2)$$

$$\zeta_2 = \zeta_2(0) (1 - \rho_2 \Omega + \tau_2 \Omega^2)$$

$$C = 1 - 2\alpha_1(0)\alpha_2(0)(\theta_0 - \theta)$$

$$\text{对于 } 3d \text{ 轨道 } C = \left(\frac{Z(\zeta_1, \zeta_2)^{1/2}}{(\zeta_1 + \zeta_2)} \right)^{-1}, C \text{ 为再归一化常数}$$

第一过渡族二价、三价自由离子的半经验双- ζ 径向波函数已在文[15]中给出。

用标度径向理论, 我们给出了 $Co(II)^{[8,9]}$, $Ni(II)^{[10,11]}$, $Mn(II)^{[12]}$, $Cu(II)^{[13,14]}$, $Fe(II)$, $V(II)$, $Cr(II)$ 等的非自由态径向波函数。

我们利用非自由离子径向波函数和配位场理论先后计算了近二百个络合物晶体的电子吸收光谱、ESR谱、磁学性质、零场分裂、高压下电子吸收光谱的谱带移动。计算结果与实验值比较符合。

为进一步检验这种理论, 我们曾经合成了四十余种晶体样品, 测定其电子结构, 并作了合理的解释。这些结果也反映了本理论方法在物理、化学、生物学、矿物学方面应用的概况[16~34], 这些工作结果已经发表或正待发表。

非自由态离子的标度径向理论已用来处理铁族V(II)—Cu(II)的非自由离子,并计算了近240种络合物晶体的电子结构,解释了光谱化学序列和Jørgenson因子〔33〕。而为用配位场理论定量地解释络合物的电子结构提供了一种较为可行的统一的理论方法。

参 考 文 献

- 〔1〕、M, T, Hutchings and D, K, Ray, Proc, Phys, Soc, 81(1963)663.
- 〔2〕、C, K, Jørgenson, Progr, Inorg, chem, 4(1962), 73,
- 〔3〕 N, A, Kulagin and V, I, Tutlis, Phys, Status Solidi, B90(1978), K109,
- 〔4〕、赵敏光, 化学学报 37 (1979), 241.
- 〔5〕、Zhao Mingguang, et al, Phys, Rev, 15(1982), 5959,
- 〔6〕、李健民, 方可, 张永锋, 陈子骏, 科学通报 (1981), 718
- 〔7〕、R, C, Munro, J, Chem, Phys, 67(1977), 3146.
- 〔8〕、张永锋 中国科技大学研究生学位论文(17)
- 〔9〕、张永锋, 李健民
中国科技大学学报13(3) (1983)403.
- 〔10〕、臧荣春, 中国科技大学研究生学位论文(19)

- [11]、臧荣春,李健民,
中国科技大学学报 12(3)(1982),74,
- [12]、张永锋,李健民,结构化学2(2)(1983),135.
- [13]、张永锋,李健民,结构化学2(3)(1983)189.
- [14]、黄德斌,张永锋,黄金陵,李健民
分子科学与化学研究 3(9) (1983) 55
- [15]、Zhang Yongfeng, Li Jian min,
J, of Mol, Sci, (China) 2(4)(1982),165
- [16]、李健民,张永锋,自然杂志 11(1984) 878.
- [17]、张永锋,李健民,物理学报 33(11)(1984),
1624.
- [18]、李健民,张永锋,朱仲煌
中国科技大学学报 增刊 (1983)
- [19]、Zhang Yongfeng, Li Jian min
Inorg, Chim, Acta, 87(1984) L25
- [20]、朱仲煌,李健民,张懋森
中国科技大学学报增刊1 (1983)63,
- [21]、张永锋,李健民,黄德斌,黄金陵
《全国量子化学论文报告会》 (1983)
- [22]、李健民,张永锋
《全国结构化学论文报告会文集》 B38 (1983)
- [23]、潘国强,中国科技大学研究生学位论文 (1984)

- (24)、IEEE Transactions on Mag,
VOL,MAG-19,NO,5(1983) 1972,
- (25)、Zhang Yongfeng,Li Jianmin,Huang
Debin and Huang Jinling. Scientia
Sinica (B),VOL,28(12)(1985) 125
- (26)、张永锋,李健民,黄德斌,黄金陵
中国科学 (B辑) (1985) 503,
- (27)、Pan Guoqiang Li Jianmin,
Cryst,Res,Technol, 20 (1985)K 71.
- (28)、Li Jianmin,Pan Guoqiang,Cryst,
Res,Technol, 21 (1985)(待发表)
- (29)、Li Jianmin,Pan Guoqiang,Fang Jifa
Cryst,Res,Technol, 21(1985) (待发表)
- (30)、张永锋,李健民,结构化学 2(4)(1983),287
- (31)、张永锋,李健民,
计算机与应用化学 1(3)(1984)235.
- (32)、潘国强,张永锋,李健民
计算机与应用化学 3(2) (1986) 148
- (33)、李健民,张永锋,结构化学 1 (1982),89
- (34)、Xu Guangzhi,Pan Guoqiang,
Zhang Yong feng,Li Jianmin,J,
Struct,Chem,Vol,4,NO,2,139(1985)

电 化 学 聚 合 导 电 高 分 子 膜

田昭武 陈衍珍 叶明库

钟传建 叶思宇 叶建辉

郭景东 黄海涛 等

(厦门大学化学系、物化所)

摘 要

导电高分子材料的出现为材料科学开辟了新的前景,它在电化学器件、电催化(光电催化)、能源电化学以及防腐蚀等方面可有广泛的应用。

电化学聚合以获得导电高分子膜具有化学聚合所未有的优越性,便于控制条件以获得所需性质的膜。本实验室近年来在这方面做了以下的工作:

一、聚乙炔: 聚乙炔膜电极的制备都是采用化学方法。我们通过恒电流与脉冲电流等电化学技术,在溶解了乙炔气体的具有催化作用的低温非水电解液中电化学阴极聚合,于一些金属电极(如Ni、Cu、Pt等)上获得了具有一定厚度、一定光泽的聚乙炔膜电极。实验结果表明,不同的电化学聚合条件(如温度、溶剂、电流密度及波形、催化剂和电极材料等因素)对聚合成膜特性有较大影响。采用非现场的Raman光谱分析表明这种电引发聚合形成的聚乙炔膜的构型为反式。对膜进行扫描电镜分析还发现,这种电化学方法制备的膜与其它化学方法制备的膜在形态上有较大的差别,它

具有纤维或棒状形态。在饱和乙炔的酸性或碱性水溶液中，对铜/石墨电极施加一定的阴极电位，可将乙炔电催化还原成乙炔，并同时观察到聚乙炔在电极表面上形成。还可利用现场Raman光谱检测技术跟踪乙炔的电化学聚合过程，实验结果表明，只需短时间阳极电引发便可在电极表面上观察到聚乙炔的形成，而且在所施加电位撤消后的一定时间内仍可有一定程度的继续聚合。这种聚乙炔的形成被认为是按一种电引发聚合机理实现的。

二、聚噻吩：聚噻吩作为导电聚合物膜电极的制备与研究大多是在有机介质中进行。我们采用酸性水溶液为介质，研究了噻吩在电极(如Pt)上的电化学聚合成膜及其电化学行为，结果表明，在高酸度条件下施加一定阳极氧化电位便可获得聚噻吩膜。其氧化聚合过程被认为是，噻吩先发生化学低聚，所形成低聚物具有较负的氧化电位，易在阳极上聚合成膜。运用现场UV—V反射光谱技术观察聚噻吩膜在水溶液中的电化学变色过程(颜色转换时间为10—20ms，色变寿命可达 10^4 次数量级)，认为其变色效应是其氧化还原反应的颜色变化效应。

三、聚吡咯：探讨不同支持电解质下吡咯在水溶液中的电化学聚合成膜，发现 LiClO_4 和 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 成膜效果最好。研究结果还表明，采用双脉冲电流技术(先大电流短时间脉冲后恒小电流)可在电极表面上获得均匀致密的聚吡咯膜。在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和吡咯的 $0.25\text{M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中可电化学聚合形成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 嵌入的聚吡咯膜电极，这种电极移入不含 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/3-$ 物种的酸性水溶液中可表现出稳定的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/3-$ 电化学伏安响应。并且，其氧化还原电位随溶液中 H^+ 浓度增加而正移(成半对