铁系丁二烯聚合催化剂的光谱研究

章哲彦　曲淑华　吴　越
（中国科学院长春应用化学研究所）

摘　要

本文对不同铁化合物、三异丁基铝和各种含氮配位体组成的丁二烯聚合催化剂进行了紫外、可见和红外光谱的研究. 所得光谱图明显展示出，乙酰丙酮铁中的乙酰丙酮基可与三异丁基发生交换，铁在交换过程中被还原成低价状态，并与联二吡啶或菲绕啉等配位体络合形成活性中间络合物. 后者在可见光区的吸收强度和催化剂活性相对应.

铁系 Ziegler-Natta 型丁二烯聚合催化剂由于活性较低和得不到满意的高聚物，长期以来，一直不被人们重视. 因此，文献中很少关于铁系聚合催化剂作用机理的研究；报道的仅涉及不含第三组份，活性很差的体系. 例如，Tamai 等人对乙酰丙酮铁与烷基铝反应的研究[1]，Brodskii 等人用 Mössbauer 谱、红外对硬酯酸铁和烷基铝反应的研究[2]等. 我们在文献[3—5]中提出的以含氮配位体为第三组份的铁系催化剂，对双烯烃聚合有很高的活性. 为了探讨这个催化体系的作用机理，特别是第三组份的作用，本文将在较广的范围内，对这个体系系统地进行紫外、可见和红外光谱的研究. 结果表明，体系中各组份在反应中，通过相互作用生成的中间活性络合物和催化剂活性之间有密切的关系；为文献[3]中提出的机理提供了确切的实验证据.

一、实 验 部 分

仪器　　民主德国、Zeiss 产 Specord UV-ViS 及 Specord 75IR.

试剂　　啉乙酰丙酮铁、庚酸铁、硬脂酸铁按文献方法合成. 三异丁基铝为进口分装商品. 联二吡啶、菲绕啉和其他含氮配位体均为分析试剂、环己烷为化学试剂.

实验操作　　在氮气保护下将铁化合物、配位体和烷基铝依次加入密闭的样品池中，反应液则用注射器注入. 所有实验均以环己烷为溶剂及参比液.

二、结果和讨论

1. 催化体系的紫外光谱

(1)乙酰丙酮铁-联二吡啶-三异丁基铝体系的紫外光谱(见图 1)　　由图可见，纯乙酰

本文 1983 年 7 月 6 日收到，1983 年 12 月 19 日收到修改稿.

丙酮铁在 $37\times10^3cm^{-1}$ 处有一吸收峰. 加入联二吡啶之后,在 $42\times10^3cm^{-1}$ 附近出现一新吸收峰. 原来的峰不变, 表明为联二吡啶与乙酰丙酮铁二者的叠加谱 (见图 3). 加入少量的三异丁基铝, $42\times10^3cm^{-1}$ 处的吸收峰减弱, 而 $37\times10^3cm^{-1}$ 处的峰移向 $35\times10^3cm^{-1}$ 附近; 继续增加铝量,该峰进一步右移至 $34\times10^3cm^{-1}$, 而且谱带变宽. 这一吸收峰位置和宽度的变化为乙酰丙酮基和不同金属结合所致.当乙酰丙酮铁中的铁部份为铝取代时,吸收峰即发生右移和变宽的现象.吸收峰由 $37\times10^3cm^{-1}$ 右移至 $34\times10^3cm^{-1}$ 处时,表明乙酰丙酮铁中的铁已全部为铝所取代 (见图 2). 在乙酰丙酮基进行交换时,铁被还原成低价状态,并迅速和联二吡啶络

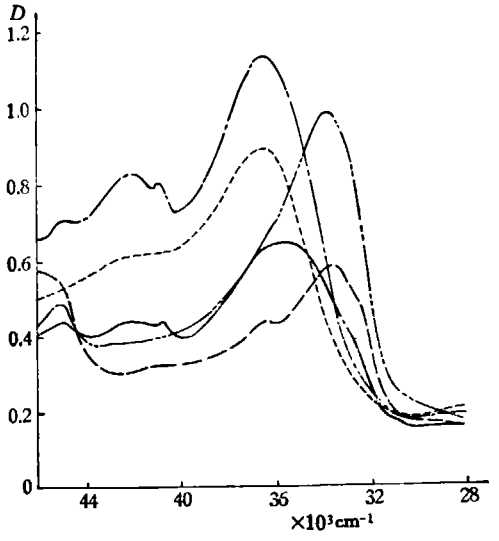


图 1 $Fe(acac)_3$-bpy-$Al(i\text{-}Bu)_3$ 体系的紫外光谱图

	Fe	bpy	Al
----	1	0	0
-·-·-	1	1	0
——	1	1	3
-·-·	1	1	15
——	1	1	30

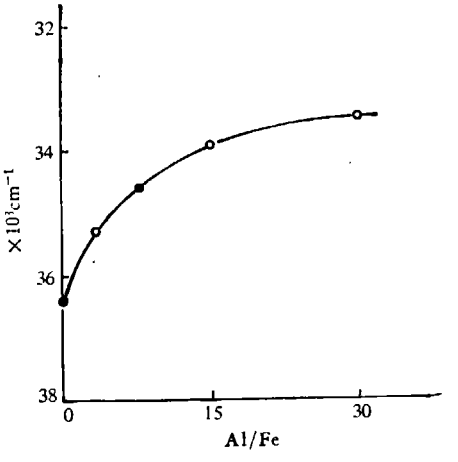


图 2 以铝量为函数的乙酰丙酮基吸收峰的位移图 (●——$Al(acac)_3$)

合形成中间络合物. 这时, 联二吡啶在 $42\times10^3cm^{-1}$ 处的吸收峰亦立即消失. 这些结果有力地支持了文献[3]中提出的机理:

$$Fe(acac)_3 + (i\text{-}Bu)_3Al \xrightarrow[-1/2C_4H_{10}]{-1/2C_4H_3} (i\text{-}Bu)_2Fe + Al(acac)_3$$

$$(i\text{-}Bu)_2Fe + L \longrightarrow (i\text{-}Bu)_2FeL$$

把乙酰丙酮基吸收峰的位置以铝量为函数表示出来, 可以得到如图 2 所示的曲线. 其中黑点是纯 $Al(acac)_3$ 的吸收峰的位置, 相当于 $Al/Fe\sim10$. 表明在反应体系中只有在铝量大大超过化学计量时,才能完全取代乙酰丙酮铁中的铁.不仅如此,如果进一步增加铝量,乙酰丙酮基的吸收峰还将继续发生位移. 而且,以纯 $Al(acac)_3$ 作试验,也观察到类似情况. 说明乙酰丙酮铝并非最终产物,还将按设想机理中提示的按反应,

$$Al(acac)_3 + 2(i\text{-}Bu)_3Al \rightleftharpoons 3(i\text{-}Bu)_2Al(acac)$$

进一步与烷基铝作用.

（2）庚酸铁-联二吡啶-三异丁基铝体系的紫外光谱图（见图 3）　由图可见，纯庚酸铁只有一条倾斜线，加入联二吡啶后，在 $42\times10^3cm^{-1}$ 和 $36\times10^3cm^{-1}$ 附近出现了联二吡啶的二个吸收峰．当加入三异丁基铝时，和前述体系不同，不仅 $42\times10^3cm^{-1}$ 处的吸收峰消失，而且，连 $36\times10^3cm^{-1}$ 处的峰也消失了．只有一条和庚酸铁的图谱相似的倾斜线．这些现象可解释如下：三异丁基铝加入后即与庚酸铁发生交换作用．$42\times10^3cm^{-1}$ 处吸收峰的消失，是由于交换过程中形成的低价铁与联二吡啶络合引起的；而生成物庚酸铝和原料庚酸铁一样，在 $36\times10^3cm^{-1}$ 附近均无特征吸收．这一结果可启示人们：在这类体系中，$36\times10^3cm^{-1}$ 吸收峰可用作乙酰丙酮基的判据．

2. 催化体系的可见吸收光谱

图 4 是有活性的铁系催化剂的可见吸收光谱图．线 A 为庚酸铁-联二吡啶-烷基铝体系，

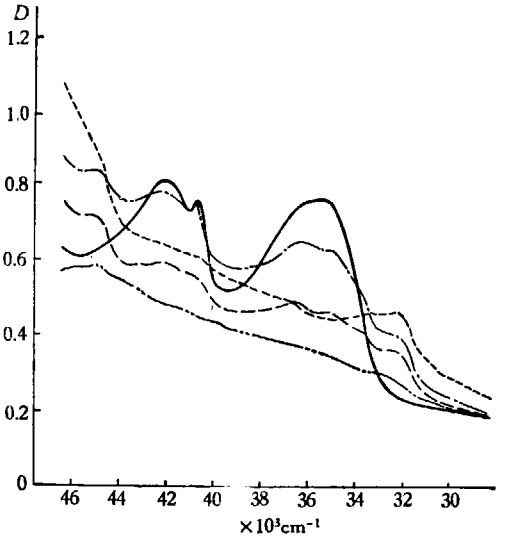


图 3　庚酸铁-bpy-Al(i-Bu)$_3$ 体系的紫外光谱图

Fe	bpy	Al
----1	0	0
——1	1	0
— —1	1	6
- - - -1	1	24
-·-·-1	1	3

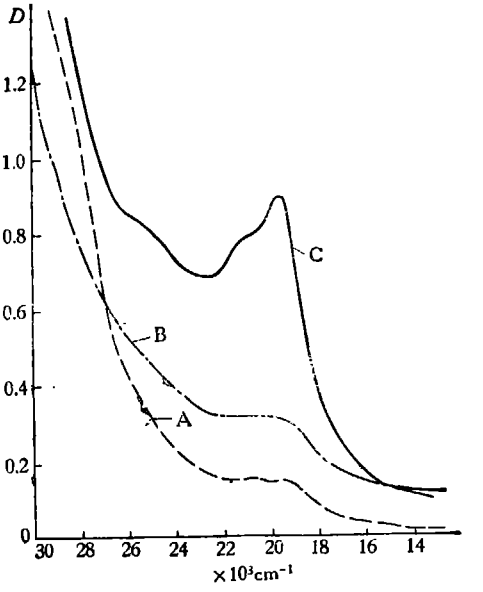


图 4　有催化活性的几个体系催化剂的可见吸收光谱图

A——庚酸铁-联二吡啶-烷基铝；
B——庚酸铁-菲绕啉-烷基铝；
C——乙酰丙酮铁-菲绕啉-烷基铝；
$Fe = 5\times10^{-4}M$；
$Al/Fe = 60$.

线 B 则为庚酸铁-菲绕啉-烷基铝体系．二者所不同的只是配位体．由图 4 可见，在浓度相同的情况下，对 $19—21\times10^3cm^{-1}$ 处的吸收峰强度，菲绕啉配位体体系高于联二吡啶配位体体系，并和这二个体系的催化活性的关系相一致[4]．线 C 为乙酰丙酮铁-菲绕啉-烷基铝体系的可见吸收光谱，尽管这个体系的浓度（$[Fe] = 2.5\times10^{-4}M$）比前二个的小一倍，但吸收峰强度却反而要高得多；催化活性也是如此[4]．

图 5 给出了由同一铁化合物-乙酰丙酮铁和烷基铝加入不同第三组份组成的不同催化体系的可见吸收光谱．图中 1 线表示无第三组份，2 线第三组份为吡啶，3 线为四甲基乙二胺，4

线和图 4 中的C线相同. 由图可见，除 4 线外，在 19—21×10³cm⁻¹ 处均未见到吸收峰. 同样,由反应得知,这些体系的催化活性也都很小,或者毫无活性[3].

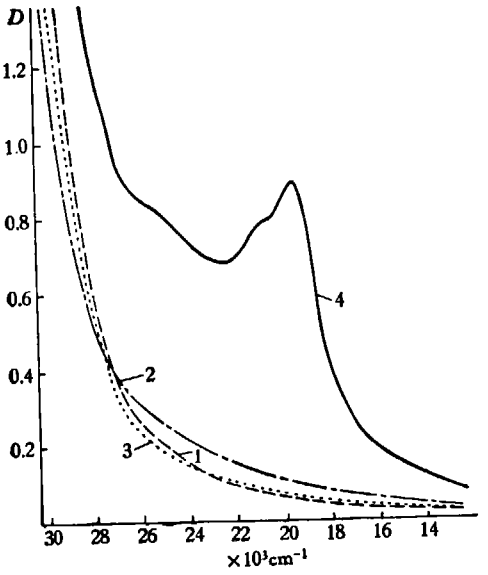
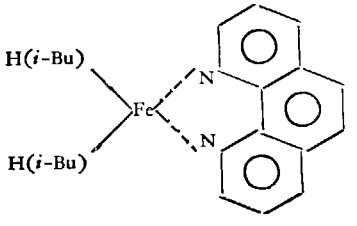


图 5 含不同配位体的铁系催化剂的可见光谱图
Fe = 5×10⁻⁴M; Al/Fe = 60;
1——无配体, 2——吡啶, 3——3-NN′-四甲基乙基二胺, 4——菲绕啉 (Fe = 2.5×10⁻⁴M).

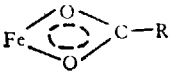
综合以上由紫外和可见吸收光谱研究所得结果可见,当低价铁和配位体络合时,配位体在紫外区的特征吸收峰 (42 × 10³cm⁻¹)消失，而在能量较低的可见光区出现新的吸收峰 (19—21 × 10³cm⁻¹). 这一结果可作如下解释[6]: 配位体(L)中处于基态 (π) 的电子跃迁到激发态(π^*)所需的能量，大于电子由金属(M)的 d 轨道转移到配位体激发态(π^*)的能量. 当配位体和金属络合时，将首先发生电子由金属 d 轨道向配位体激发态 (π^*)的转移，即 M→L. 而配位体内部原来的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，一方面由于能级差较大;另一方面又由于 π^* 能级已为电子所占据而受到阻碍. 据此，当无配位体或配位体无 π^* 轨道时,如图 5 中曲线 1,3 所示,将不出现吸收峰. 吡啶(曲线 2)虽有 π^* 轨道,但所处能级较高,而自身的 π 体系又较小,所以也不出现吸收峰. 只有具有大 π 体系的联二吡啶和菲绕啉,其 π^*能级较低，才与低价铁适当的 d 轨道能级相匹配，有可能形成所提机理中假设的 $\pi_{d-\pi^*}$ 中间络合物:



并于 19—21×10³cm⁻¹ 处出现吸收峰.

3. 催化体系的红外光谱

Sartori 等人[7]曾对乙酰丙酮铬与烷基铝的反应进行过红外光谱研究，认为反应是从乙酰丙酮基中的羰基氧与铝缔合开始的. 由于乙酰丙酮铁与三异丁基铝反应体系的红外光谱与乙酰丙酮本身的光谱大部分重叠,不易区别. 因此,这里只探讨由庚酸铁和联二吡啶与三异丁基铝组成的反应体系的红外光谱. 结果如图 6 所示. 图中最下部的 1 线是纯联二吡啶的红外谱图，745cm⁻¹ 处的峰为联二吡啶的特征吸收峰，相应于含氮芳杂环上的C—H键的面外振动. 庚酸铁和联二吡啶作用,在 1700cm⁻¹ 处出现的特征吸收相应于羧酸根中自由 $\rangle$C=O基的振

动，而在 1570cm^{-1} 处的吸收可认定为与  结构相关的振动[2]. 原来在 745cm^{-1} 处的吸收，这时分裂成了二个峰. 这可能和联二吡啶与庚酸铁的络合有关，配位体可能只有一个氮原子与铁络合，使联二吡啶的二个含氮芳杂环发生差异，从而影响到芳环上的C—H键，改变了各自的氢的面外振动. 另外，由于氮原子向金属铁的 σ 供电子作用，加强了C—H键，使频率向增大方向转移.

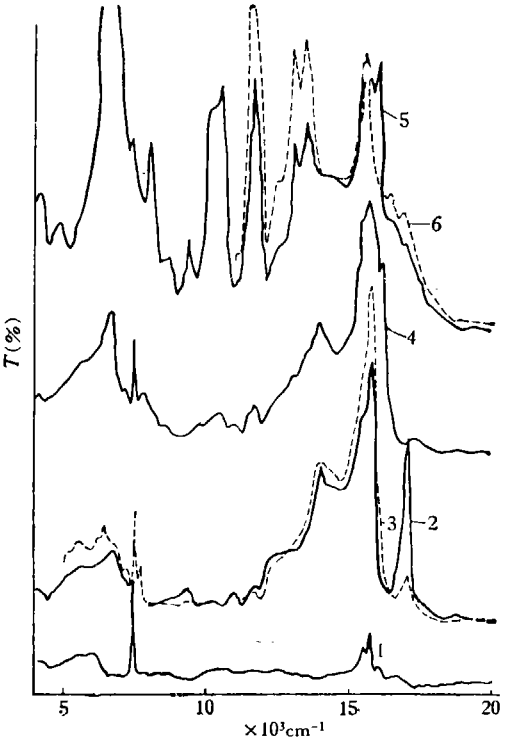
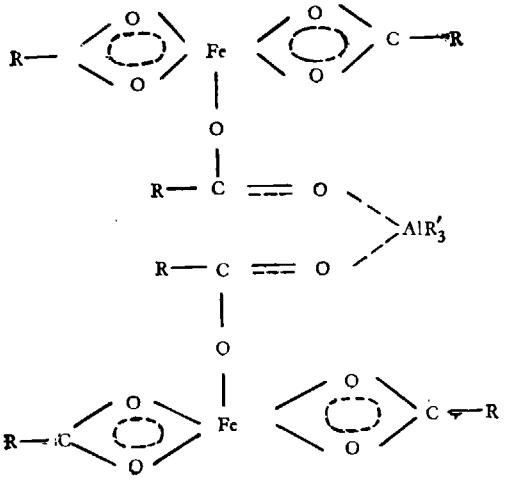


图 6　庚酸铁-bp$y$-Al(i-Bu)$_3$ 体系的红外光谱图
1——二吡啶；　2——庚酸铁；　3——Al/Fe = 0.375；
4——Al/Fe = 1.5；　5——Al/Fe = 15，
6——Al/Fe = 30.

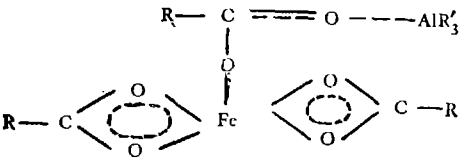
当在此体系中加入烷基铝和改变铝的加入量时，上述双峰则逐渐消失，最后又恢复成原来的峰. 说明这时联二吡啶中的二个氮原子都已和铁络合，使不同芳杂环上的氢的面外振动变得一致. 同时，由于金属和配位体之间的 $\pi_{d-\pi}^*$ 作用，使C—H键强又恢复了平衡. 这一结果进一步支持了上述由低价铁与配位体络合形成中间络合物的假设.

1700cm^{-1} 处特征吸收在加入铝的情况下即行消失，显然是由于羰基氧和铝缔合的结果[7]. 但特征吸收消失时的铝含量，在加入庚酸铁的情况下，Al/Fe = 0.5，在加入硬脂酸铁时，文中结果为 Al/Fe = 1，文献值[2]为 2，说明受羧酸中烷基的几何尺寸及实验所用溶剂的影响很大. 在本文的条件下，可能形成如下的结构

在庚酸铁的情况下：



在硬脂酸的情况下：



看来，目前对这个问题还很难作理论上的解释. 另外，1620cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 处的吸收峰也随加入铝量而变. 和它们相应的结构目前也不清楚；文献[2]把后者归结为 $\rangle C=O$ 基由于 AlR_3' 的影响而产生的振动. 由光谱图求得的不同波长相对透过率随加入铝量的变化(图 7)显示出，这两个吸收峰均有极大值，它们和催化体系的活性之间有很好的对应关系，即在 Al/Fe = 15 时，活性也最大(表 1).

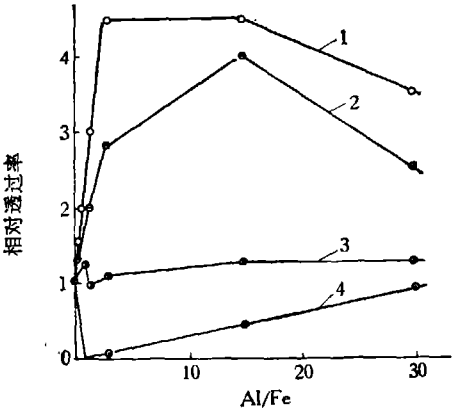


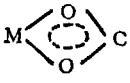
图 7 不同波长相对透过率与 Al/Fe 的关系

1——1620cm^{-1}； 2——1600cm^{-1}
3——1570cm^{-1}； 4——1700cm^{-1}.

表 1 不同铁化合物的丁二烯聚合活性

Al/Fe	转化率	
	庚酸铁	硬脂酸铁
30	40.5	8.7
15	70.0	75

溶剂：环已烷，丁二烯：12.4g/100ml；$\frac{L}{Fe}=1$，$\frac{J}{Fe}=4600$，T：室温.

1700cm^{-1} 处自由 $\rangle C=O$ 基消失后又稍有增加，估计是由烷基铝的增加而引起的. 相应于  结构的吸收 (1570cm^{-1}) 带较宽，而且不因 M(Fe, Al) 的改变而影响，说明体系中的羧基并未与烷基铝反应 (还原) 而发生量的变化，这在紫外光谱研究中也得到了相同结果.

参 考 文 献

[1] Tamai, K., Saito, T., Uchida, Y. and Misono, A., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **38** (1965), 1575.
[2] Brodskii, A. R., Vozdvizhenskii, V. F., Noskova, N. F., Khlystov, A. S., Pakhorukova, O. M., Mavusich, N. I. and Sokolskii, D. V., *J. Organometal Chem.*, **178** (1979), 325.
[3] Zhang, Z. Y., Zhang, H. J., Ma, H. M. and Wu, Y., *J. Mol. Catal.*, **17** (1982), 65.
[4] 章哲彦、陈启儒、张洪杰、马惠敏、吴越，合成橡胶工业，1982，5：378.
[5] 章哲彦、刘亚东、胡刚、马惠敏、吴越，催化学报，**1**(1980)，3：221.
[6] Nichohs, D., *Complexes and First-Row Transition Elements*, Macmillan Press, 1974, p. 77.
[7] Sartori, G. and Costa, J., *Z. Elektrochem*, **63** (1959), 105.