

镧系元素化合物在异戊二烯聚合中的催化活性

王佛松 沙人玉 金应泰 王玉玲 郑玉莲

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文研究了从镧至镱 14 个稀土化合物对异戊二烯聚合的催化活性。发现 Nd 的活性最大, Eu, Sm, Tb, Dy, Er, Tm, Yb 及 Lu 要么不能引起聚合, 要么活性很小。用光谱方法研究催化剂的结果表明, 催化活性的差异既不能用稀土离子价态加以解释, 也无法用 $\text{LnCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$ 络合物中 $\nu_p = 0$ 及 $\text{Ln}-\text{Cl}$ 的吸收频率的改变加以说明。为了解释实验结果, 提出了 4f 轨道参与成键的假设, 并在此基础上, 用分子轨道的基本原理计算了形成络合物前后能量的变化。计算数据能较圆满地解释稀土催化活性差异的结果。

在异戊二烯顺-1, 4 定向聚合中, 七个轻稀土环烷酸盐的催化活性有如下顺序: $\text{Nd} > \text{Pr} > \text{Ce} > \text{Gd} > \text{La} \gg \text{Sm}$; Eu 不具活性^[1]。文献 [2] 也得到类似的结论。对催化体系中钆及铈的价态分析表明^[1], 其活性很小或不能引起聚合的原因, 是由于它们绝大部 (Eu) 或部分 (Sm) 还原至二价, 但对其它稀土化合物活性的差异未作任何解释。鉴于镧系有 14 个元素, 而且迄今为止未见有关比较 14 个元素催化聚合活性的报道, 因此, 为了进一步弄清镧系元素化合物对双烯烃聚合的催化活性, 本文研究了从镧至镱 14 个稀土元素化合物在异戊二烯聚合中活性变化的情况, 并对所得结果从分子轨道理论角度作了定性解释。

一、实验部分

我们采用了两个催化体系: 一个是二元体系—— $\text{LnCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3 + \text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (Ln 代表从镧至镱的稀土离子, TBP 代表磷酸三正丁酯); 另一个是三元体系—— $\text{Ln}(\text{naph})_3 + \text{Al}(\text{i-Bu})_3 + \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 。 $\text{LnCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$ 由相应的 LnCl_3 与磷酸三正丁酯直接反应制得; $\text{Ln}(\text{naph})_3$ 用直接萃取法制取。聚合在 100 毫升的玻璃瓶中进行, 溶剂为沸程 60—90°C 的加氢汽油, 聚合温度 50°C, 聚合时间 6 小时。其它有关聚合及聚合物处理方法见文献 [3]。

二、结果及讨论

从图 1 的结果可见, 虽然镧系元素化合物的许多性质非常近似, 但作为异戊二烯定向聚合催化剂时, 其催化活性极不一致。 $\text{NdCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$ 的活性最大, Eu, Sm, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu

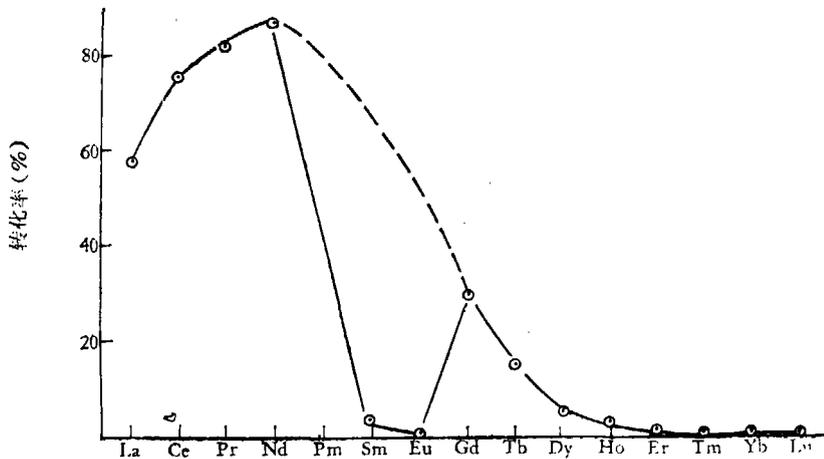


图1 不同 $\text{LnCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$ 的催化聚合活性
催化剂的另一组分为 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$

则不能引起聚合或活性很小。用 $\text{Ln}(\text{naph})_3$ 代替 $\text{LnCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$, 这一规律基本保持不变(见图 2)。如同前面指出的一样, 铈及钐不能引起聚合及活性很小的原因, 是与其还原至二价有关^[1]。但用紫外和可见吸收光谱研究由环烷酸铈、镨、钆及铒组成的催化体系中相应稀土离子价态的结果表明^[4], 尽管这些稀土化合物催化活性不同, 但在催化剂中仍以三价形式存在, 因此用价态的观点无法解释活性不同的结果。从不同氯化稀土磷酸三正丁酯络合物的红外吸收光谱可见(表 1 及图 3), 形成络合物后磷酸三正丁酯中的磷酸键的特征频率虽然都产生位移, 但除 La 及 Ce 的 $\nu_{\text{p}=\text{o}}$ 值为 1220 厘米^{-1} 以外, 其他 12 个氯化稀土络合物的 $\nu_{\text{p}=\text{o}}$ 都是 1210 厘米^{-1} , 说明催化活性的大小, 也难以用与络合物能量密切有关的 $\nu_{\text{p}=\text{o}}$ 值的变化加以解释。激光拉曼光谱的数据表明(表 1), $\text{Ln}-\text{Cl}$ 特征频率相同的络合物(如 Ce 和 Nd; Pr, Sm, Eu

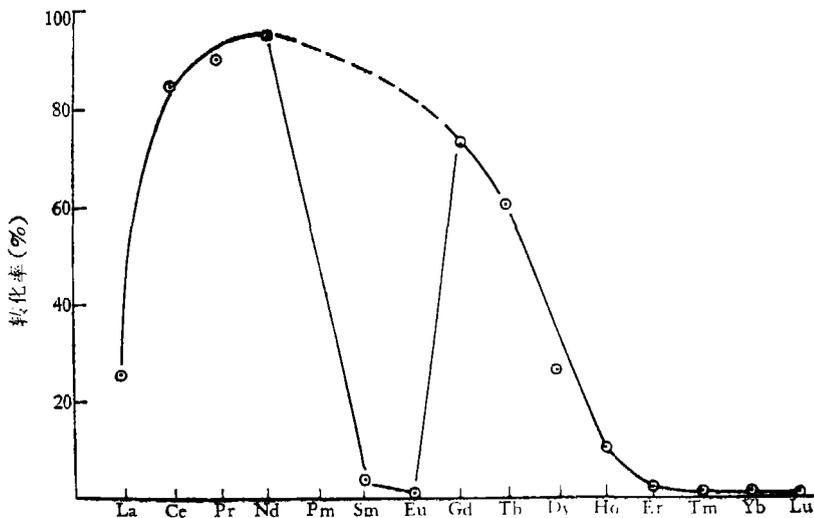
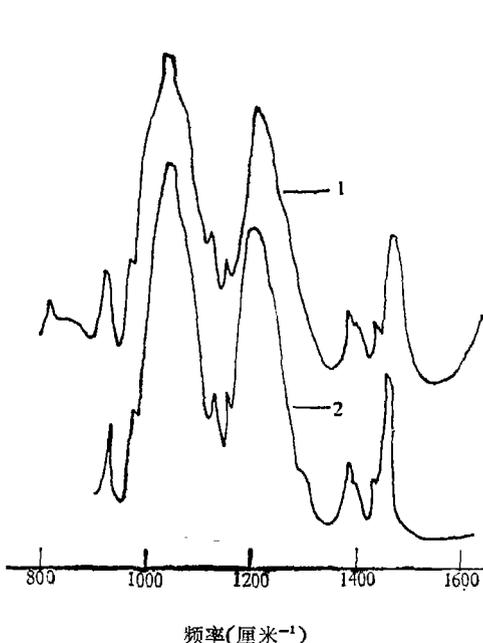
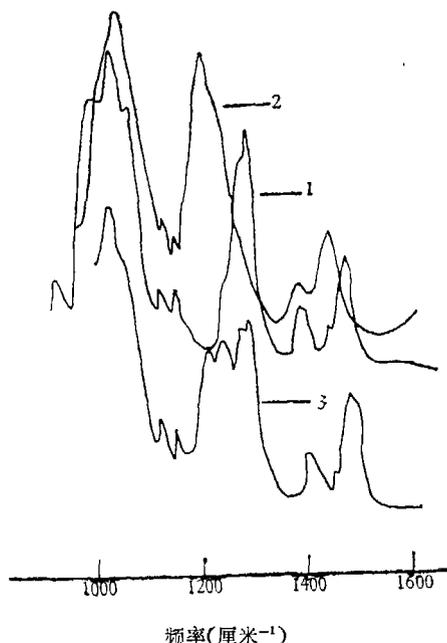


图2 不同 $\text{Ln}(\text{naph})_3$ 的催化聚合活性
催化剂的另一组分为 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 及 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}$

表 1 $\text{LnCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$ 的红外光谱及激光拉曼光谱

络合物	$\nu_{p=0}$ 红外光谱特征频率(厘米 ⁻¹)	$\text{Ln}-\text{Cl}$ 激光拉曼特征频率(厘米 ⁻¹)	络合物	$\nu_{p=0}$ 红外光谱特征频率(厘米 ⁻¹)	$\text{Ln}-\text{Cl}$ 激光拉曼特征频率(厘米 ⁻¹)
$\text{LaCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$	1220	45	$\text{TbCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$	1210	36
$\text{CeCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$	1220	60	$\text{DyCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$	1210	35
$\text{PrCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$	1210	40	$\text{HoCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$	1210	43
$\text{NdCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$	1210	60	$\text{ErCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$	1210	47
$\text{SmCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$	1210	40	$\text{TmCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$	1210	50
$\text{EuCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$	1210	40	$\text{YbCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$	1210	40
$\text{GdCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$	1210	45	$\text{LuCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$	1210	46

图 3 不同氯化稀土 TBP 络合物的红外吸收光谱
1. $\text{LaCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$; 2. $\text{PrCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$ 图 4 TBP 及 $\text{NdCl}_3 \cdot \text{TBP}$ 络合物的红外吸收光谱
1. TBP, 2. $\text{NdCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$, 3. $\text{NdCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$

和 Yb)、催化活性并不一样,因此催化活性的差异,看来与 $\text{Ln}-\text{Cl}$ 键能大小没有什么规律性的关系。

为了解释上述催化活性不同的结果,我们提出了三价稀土离子 f 轨道参与络合物成键的假说,即假定:(1)稀土金属离子与配位体(双烯烃或其他基团)有化学键形成;(2)化学键的作用能大于 f 轨道电子的成对能。对于第一个假定,即 f 轨道参与成键的问题,文献上是有争议的。根据某些实验结果,诸如 I, 铈及铜系元素某些化合物的键轨道中都有 f 轨道的成分(如 IO_4^- 的键轨道可能是 $sp^3-n-m-d^nf^m$)。唐敖庆等根据群论分析^[5],认为镧系元素络合物的键轨道有 f 轨道成分。氯化稀土 TBP 络合物的红外光谱及磷含量分析表明(表 2 及图 4),作为异戊二烯顺-1,4 定向聚合组分之一的 NdCl_3 磷酸三正丁酯络合物的配位数为 6,即可写成 $\text{NdCl}_3 \cdot (\text{TBP})_3$ 。对于六配位的正八面体络离子,若每一配位基团有一个 σ 轨道与中央金属成键,根据对称性理论^[6],这六个 σ 轨道属于对称类 a_{1g} , e_g 和 t_{1u} 。镧系金属的价轨道是 $4f$, $5d$ 及 $6s$,

表 2 氯化稀土 TBP 络合物的红外光谱及磷含量分析结果

化合物或络合物	$\nu_{P=O}$ 红外特征频率 (厘米 ⁻¹)	磷 含 量 (%)	
		计 算 值	实 验 值
TBP	1290(强) 1265(弱)	11.65	11.90
NdCl ₃ ·(TBP) ₃	1210	8.86	8.84
NdCl ₃ ·(TBP) ₂ *	1210(强) 1265(弱) 1290(较弱)		
NdCl ₃ ·(TBP) ₂ *	1210(强) 1265(强) 1290(弱)		
NdCl ₃ ·(TBP) ₂ *	1210(较弱) 1265(弱) 1290(强)	10.41	10.34

* 严格的写法应该是 $\text{NdCl}_3 \cdot x(\text{TBP})_2 + x(\text{TBP})_3$, 因为红外光谱表明, 此时已经出现游离的 TBP, 其 $\nu_{P=O}$ 与原始的一样。

其中七个 f 轨道属于 a_{2u} , t_{1u} 和 t_{2u} , d 轨道属于 e_g 和 t_{2g} , s 轨道属于对称类 a_{1g} 。因此, 和配位体轨道相匹配的必须是 $a_{1g}(6s)$, $e_g(5d)$ 和 $t_{1u}(4f)$, 即 d^2s^3 杂化, 它们生成六个成键轨道 a_{1g} , e_g 和 t_{1u} 以及六个反键轨道 a_{1g}^* , e_g^* 及 t_{1u}^* 。其余不能相匹配的 t_{2u} , a_{2u} 及 t_{2g} 则保持非键轨道, 能级的定性图见图 5, 配位体参加成键的电子数为 12 个, 金属价电子为 n 个; 6 个成键轨道 a_{1g} , e_g 和 t_{1u} 容纳 12 个电子, 还有 n 个填入非键轨道 a_{2u} 和 t_{2u} 以及反键轨道 t_{1u}^* 之中。虽然实际的络合物不是正八面体, 双烯配位也很可能是三中心成键 π 轨道参与, 但轨道位相关系相同, 以上能级图的定性序列应不变, 因此就用它作定性讨论。

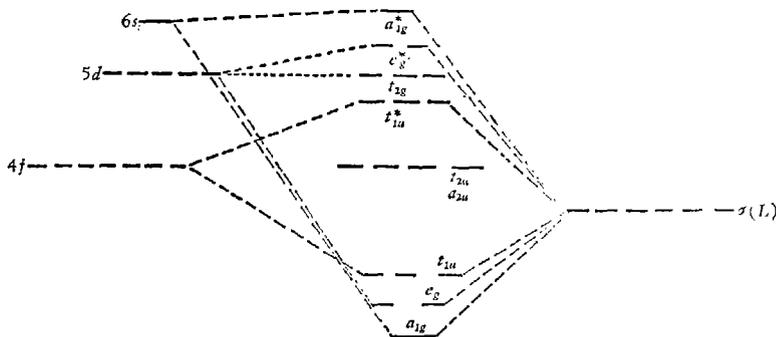


图 5

设想聚合过程也和以 d 轨道过渡金属化合物为催化剂的情况类似, 即聚合是通过双烯的 π 电子与过渡金属形成络合物, 由于这一结果使双键松弛, 从而增大其反应能力, 随之进行活化了单体在 $\text{Me}-\text{R}$ (Me 为金属, R 为烷基) 键上插入, 或 R 对活化了双烯烃的顺式位移反应。不言而喻, 聚合过程进行与否及活性大小, 首先取决于催化剂能否与单体形成配位络合物而削

弱双键。从能量角度来看,就是形成络合物后体系的能量降低还是升高;能量增大,不利于或不能形成络合物,催化活性小或不具催化活性;反之,就可使聚合过程进行或活性较大。我们认为,络合过程中价电子能量变化(ΔE)是由下列两部分引起的:

(1) 原属于配位体的12个价电子由于与金属络合进入新能级,其能量变化是:

$$\Delta E_{\sigma} = 2e(a_{1g}) + 4e(e_g) + 6e(t_{1u}) - 12e(\sigma). \quad (1)$$

(2) 原属于金属的 f^n 的能量变化,以 ΔE_f 表示,它取决于 f 电子所处的状态。这样,络合过程中能量变化 ΔE 可写成

$$\Delta E = \Delta E_{\sigma} + \Delta E_f. \quad (2)$$

根据上述原则,首先考察 $n = 1-4$ (Ce^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Pm^{+3})的情况,其电子组态为: $(a_{1g})^2(e_g)^4(t_{1u})^6(a_{2u})^1(t_{2u})^3$ 。此时 $\Delta E_f = n\epsilon$ (化合物) - $n\epsilon$ (原子);由于 $n = 1-4$ 时电子在非键轨道中填充, f 电子能量不变, $\Delta E_f = 0$,故 $\Delta E = \Delta E_{\sigma}$,即 ΔE 取决于金属轨道能量的变化。上面的结果及文献[1]证明,除Sm及Eu外,在催化体系中稀土均以三价形式存在。因此随着原子序数(核电荷)增大,金属轨道能量随之降低,越接近配位体的能量, ΔE 越小(能量降得越多),于是有

$$\Delta E(Ce^{+3}) > \Delta E(Pr^{+3}) > \Delta E(Nd^{+3}) > \Delta E(Pm^{+3}), \quad (3)$$

活性则随之增大。

当 $5 \leq n \leq 7$ (Sm, Eu, Gd)时,电子组态相应为

$$\begin{aligned} f^5(a_{1g})^2(e_g)^4(t_{1u})^6(a_{2u})^2(t_{2u})^3, \\ f^6(a_{1g})^2(e_g)^4(t_{1u})^6(a_{2u})^2(t_{2u})^4, \\ f^7(a_{1g})^2(e_g)^4(t_{1u})^6(a_{2u})^2(t_{2u})^5. \end{aligned}$$

由于 f 电子已开始非键轨道成对排列,产生成对能 p ,故 $\Delta E_f \neq 0$,而等于 $(n-4)p$ 。能量变化为

$$\Delta E = \Delta E_{\sigma} + \Delta E_f = \Delta E_{\sigma} + (n-4)p. \quad (4)$$

根据Nugent的结果^[7], p 是一个正值,大于0.55eV(对于Sm以下的稀土元素, p 均大于0.68eV)。和 $n = 1-4$ 的场合一样,此时还应考虑由于原子序数(核电荷)增大而带来的金属轨道能量的降低,这一能量可定性地用金属的第一电离势来衡量;从Pm至Gd,电离势的平均变化不超过0.3eV,即轨道能量随原子序数增加而降低的数值也不应超过这一范围。比较成对能 p (大于0.6eV)及金属轨道能级降低数值(小于0.3eV)可见,从Sm到Gd,由于成对能的存在,使 ΔE 开始增大,即

$$\Delta E(Pm^{+3}) < \Delta E(Sm^{+3}) < \Delta E(Eu^{+3}) < \Delta E(Gd^{+3}), \quad (5)$$

活性则随之降低。

当 $n = 8$ 时,电子组态是

$$f^8(a_{1g})^2(e_g)^4(t_{1u})^6(a_{2u})^2(t_{2u})^6.$$

ΔE_{σ} 不变, $\Delta E_f = (n-4)p - p^*$, p^* 是电子在原子中的成对能。根据前述原则,能量应继续增大,催化活性则下降。

当 $n = 9-11$ 时, f 电子开始在反键轨道 t_{1u}^* 填充, $\Delta E_f = (4p - p^*) + (n-8)Q$, Q 表示反键能与一个电子在原子中成对能之差。诚然 $Q > 0$ 。这样,络合后能量继续增大,即

$$\Delta E(Dy^{+3}) < \Delta E(Ho^{+3}) < \Delta E(Er^{+3}), \quad (6)$$

活性则继续降低。

同理,对 $n = 12-14$ 的情况,可得如下之能量变化顺序

$$\Delta E(\text{Tu}^{+3}) < \Delta E(\text{Yb}^{+3}) < \Delta E(\text{Lu}^{+3}), \quad (7)$$

能量始终上升,活性则随之下降。

综合上述计算结果可见,催化体系中三价稀土化合物与单体或其他配位体形成络合物时,能量变化有如下的关系:

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{Ce}^{+3}) > \Delta E(\text{Pr}^{+3}) > \Delta E(\text{Nd}^{+3}) > \Delta E(\text{Pm}^{+3}) < \Delta E(\text{Sm}^{+3}) \\ < \Delta E(\text{Eu}^{+3}) < \Delta E(\text{Gd}^{+3}) < \Delta E(\text{Tb}^{+3}) < \Delta E(\text{Dy}^{+3}) < \Delta E(\text{Ho}^{+3}) \\ < \Delta E(\text{Er}^{+3}) < \Delta E(\text{Tm}^{+3}) < \Delta E(\text{Yb}^{+3}) < \Delta E(\text{Lu}^{+3}), \end{aligned} \quad (8)$$

其活性则与此序列相反。比较计算结果及图 1 和图 2 的实验数据可见,两者基本相符;所不同的是,根据计算结果, Pm^{+3} 的活性最大(能量最低),而实验值是 Nd^{+3} 活性最高。由于 Pm 是元素的裂变产物,无法得到样品从实验上验证计算结果,因而难以对计算结果的正确性下肯定结论。 Sm 和 Eu 与计算结果不符,同文献[1]一样,是因为它们均还原至二价的缘故。根据金属轨道能量的基本原则,对同一金属,价态降低,轨道能量升高,所以二价 Eu^{+2} 及 Sm^{+2} 的活性必然比相应的三价化合物小。这样,我们提出的假设及对络合过程中能量变化定性估算的结果,能较好地解释单一稀土催化活性不同的问题。

致谢: 本文承吉林大学江元生同志提出宝贵意见,深表谢忱。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院吉林应用化学研究所四室三组,中国科学,1974,5,486.
- [2] Рафиков, С. Р., Монаков, Ю. Б. и др., ДАН СССР, 229 (1976), 1174.
- [3] 王佛松、廖玉珍、曹月明,高分子通讯 6, (1964), 373.
- [4] 王佛松、赵小江、姜承德、龚志,化学学报 37(1979), 111.
- [5] 唐故庆、戴树珊,吉林大学自然科学学报,1956,2,215.
- [6] F. A. 科顿,群论在化学中的应用,刘春万等译,科学出版社,1975.
- [7] Nugent, L. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970), 3485.