

# 配位聚合载体化催化剂ESR研究进展

王 立\* 封麟先 杨士林

(浙江大学化学系, 杭州, 310027)

**摘要** 本文概述了配位聚合载体化催化剂的ESR研究进展, 介绍了载体研究、活性中心研究及计算机模拟技术研究方面的发展概况。

**关键词** 配位聚合、载体化催化剂、ESR

Ziegler-Natta 催化剂发明至今30多年来已有数千种类型, 其主要成分是由周期表第I至Ⅲ族有机金属化合物和周期表第Ⅳ至Ⅷ族过渡金属组合而成。就其发展过程来说 Ziegler-Natta 配位聚合催化剂已发展了3代, 第1代是常规催化剂, 第2代是络合型催化剂, 第3代为载体化高效催化剂。第3代的载体化催化剂由于它高效的催化效率越来越引起人们的广泛注意和深入研究<sup>[1~9]</sup>。周期表Ⅳ至Ⅷ族过渡金属许多都含有未成对电子, 因此利用 ESR 技术可从分子层次得到许多载体催化剂的微观信息, 为探求配位聚合载体化催化剂的高效机理提供有力的证据。这方面的研究近年来相当活跃并取得了可喜的进展<sup>[10~20]</sup>。本文着重对配位聚合载体化催化剂ESR研究进展作一介绍。

## 1 ESR测定基本原理<sup>[21~25]</sup>

电子具有自旋 $\vec{S}$ 和自旋磁矩 $\vec{\mu}$ , 2者的关系为:

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{S} \quad (1)$$

式中  $\beta$ ——Boltzmann常数。

$\vec{\mu}$ 与外磁场的相互作用可表示为:

$$E = \vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2)$$

式中  $\vec{H}$ 为磁场强度;  $E$ 为能量。

由于电子在外磁场中有2种取向, 分别对应于2个不同的能级, 当 $\vec{H}$ 平行Z轴时, 这2个不同能级的能量为:

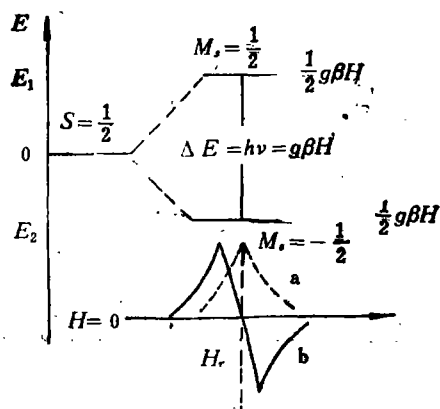


图1 电子的Zeeman能级分裂和

ESR吸收谱a及1次微商谱b

$M_s$ —自旋分量;  $E$ —能量;  $H_r$ —共振场强度

$$E_1 = \frac{1}{2}g\beta H \quad (3)$$

$$E_2 = -\frac{1}{2}g\beta H \quad (4)$$



**王 立** 讲师。1982年毕业于宁波师范学院化学系, 获理学学士学位, 1987年毕业于浙江大学化学系物理化学专业, 获理学硕士学位。主要从事催化剂的ESR研究。1989年攻读浙江大学化学系高分子化学专业的博士学位。王立先后在国

际、国内学术会议及刊物上发表学术论文30多篇。

\* 联系人

其能量差为:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = g\beta H \quad (5)$$

当垂直于 $\vec{H}$ 的频率为 $\nu$ 的圆偏振电磁波辐射在顺磁性样品上,并满足(6)式时,

$$h\nu = \Delta E = E_1 - E_2 = g\beta H \quad (6)$$

式中  $h$  为Planck常数;  $\nu$  为 Planck 常数。处在低能级的电子就从辐射场中吸收能量,跃迁到高能级上去,这种现象称为ESR吸收。此吸收信号经检波放大后记录下来就是ESR吸收谱,如图1a。经相敏检波后再记录下来的就是ESR的一次微商谱,如图1b

为了避免 $H_2O$ 、 $O_2$ 等对活性中心的中毒,催化剂在氮气保护下置于样品管中进行测试。

## 2 载体的研究

载体对载体化催化剂的高效性起了很大的作用。对载体的研究正越来越引起人们的重视,王立等<sup>[19]</sup>首次用 $V^{4+}$ 作为自旋探针研究分子筛载体的负载能力,发现不同的分子筛载体对过渡金属离子的分散作用是不同的,如图2

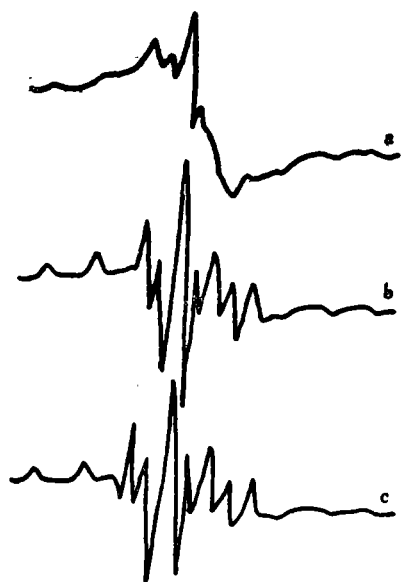


图2  $V^{4+}$ 探针的ESR波谱

- a—5A分子筛上;
- b—13X分子筛上;
- c—NaY分子筛上;

所示。c谱(NaY)和b谱(13X)基本上类似,它们都清晰地出现了8条线的超精细结构,说明自旋探针在载体上分散良好,13X和NaY是良好的载体,而a谱则出现了线宽增宽现象,说明自旋探针在载体上有相当一部分是杂乱堆积的。5A分子筛是不良载体,并从催化效率上得到了证实。

王立等<sup>[13]</sup>通过变温ESR技术观察了探针分子在不同温度下固载到载体上的过程。首次观察到了 $V^{4+}$ 在分子筛上高速翻滚而表现出来的ESR各向同性谱(图3),以及随温度升高溶剂的脱去出现的各向异性谱如图4示。并对载体和探针的相互作用强弱进行了量化计算,得到了波谱参数和能量的相互关系。发现 $V^{4+}$ 和

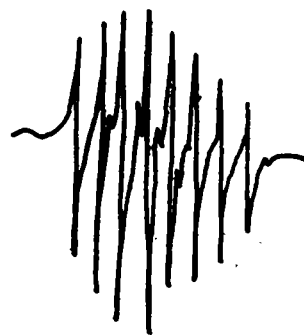


图3  $V^{4+}$ 的各向同性ESR谱



图4  $V^{4+}$ 的各向异性ESR谱

载体有强的相互作用,形成了络合物。 $V^{4+}$ 络合物的波函数为:

$$\psi_{b2g} = \alpha d_{xy} + \frac{1}{2} \alpha' (P_{y1} + P_{x2} - P_{y3} - P_{x4}) \quad (7)$$

$$\psi_{b1g} = \beta d_{x^2-y^2} + \frac{1}{2} \beta' (\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) \quad (8)$$

$$\psi_{\sigma_{xx}} = \epsilon \pi d_{xx} + \epsilon'_{\pi} P_{x5}$$

$$+ \left( \frac{1}{2} \right)^{1/2} \epsilon''_x (P_{z1} - P_{z3}) \quad (9)$$

$$\psi_{aI} = \gamma(d_z^2 + S_0) + \gamma'\sigma, \quad (10)$$

$$\psi_{aII} = \delta(d_z^2 - S_0) - \frac{1}{2} \delta'(\sigma_1 + \sigma_6 + \sigma_3 + \sigma_4) \quad (11)$$

式中  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\epsilon$ 、 $\delta$ 、 $\gamma$  为组合常数； $d$ 、 $P$ 、 $\sigma$ 、 $S$  为轨道； $x$ 、 $y$ 、 $z$  为伸展方向。

写出哈密顿算符为：

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \mu_0 [g_{II} S_z H_z + g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y) \\ & + A_{II} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y)] \end{aligned} \quad (12)$$

则可得能量和波谱参数的关系：

$$\Delta g_{\perp} = -2a^2 \lambda / \Delta E_{xz} \quad (13)$$

$$\Delta g_{II} = -8a^2 \lambda / \Delta E_{x^2-y^2} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} A_{\perp} = & P[-\alpha^2(2/7 - K) \\ & + 11/14 \Delta g_{\perp}] \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} A_{II} = & P[-\alpha^2(4/7 + K) \\ & + \Delta g_{II} + 3/7 \Delta g_{\perp}] \end{aligned} \quad (16)$$

式中  $A_{II}$ 、 $A_{\perp}$  分别为平行和垂直部分的分裂值； $\lambda$  为耦合常数； $P$ 、 $K$  为常数。

Lunsford 等<sup>[26, 27]</sup>研究了分子筛载体和  $[\text{Ni}(\text{III})(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  的作用并确定了作用后  $2\text{Cl}^-$  处于对称轴的 2 端点。

### 3 活性中心的研究

催化剂的价态对活性的影响是很大的，Natta<sup>[28]</sup> 对一系列钒-烷基铝均相体系用 ESR 进行了研究，在低温下 ( $-78^\circ\text{C}$ ) 不产生任何光谱信号，而加热到室温时，产生固体  $\text{VCl}_2$  或  $\text{VCl}_2 \cdot 2\text{AlEt}_2\text{Cl}$  络合物的信号。结果表明，在低温下 ( $-78^\circ\text{C}$ ，聚合也在此条件下进行) 没有发现 2 价 V 的存在，故活性 V 不是 + 2 价。同时， $\text{VA}_3$  在  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  存在条件下，产生由  $\text{VCl}_4$  产生的相同的催化络合物，因为两者在类似条件下，均得到间同 PP，故活性钒不是 + 4 价，从而他们得出了活性钒为 + 3 价的结论。

在催化剂活性中心本质的研究方面，已经

提出了大约 10 种与聚合机理有关的活性中心模型。这些模型可概括为单金属中心和双金属中心两类。其中最具有代表性的是 Cossee<sup>[29]</sup> 提出的单金属中心模型 (图 5a) 和 Rodriguez 等<sup>[30]</sup> 发展的双金属中心模型 (图 5b)。

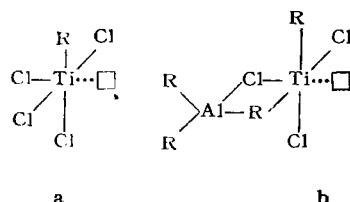


图 5 催化剂活性中心模型

a 单金属活性中心模型；

b 双金属活性中心模型

Chien 等<sup>[31]</sup>用 ESR 研究  $\text{MgCl}_2$  负载的高效催化剂时发现，当用  $\text{AlEt}_3$ /对甲基苯甲酸酯“活化”催化剂时，产生了具有单斜对称性，并显示出  $^{27}\text{Al}$  超精细分裂的  $\text{Ti}^{3+}$  配位结构。他们认为这种以单氯桥相连的双金属物种可能就是定向聚合的活性中心。

Maciver 等<sup>[32]</sup>发现在低氧化铬含量的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_3$  样品中，出现 1 个  $\text{Cr}^{5+}$  离子的共振吸收峰，后来一些其他作者也得到了类似的结果。催化剂的氧化铬含量、聚合前  $\text{Cr}^{5+}$  ESR 信号的强度和乙烯聚合活性 3 者之间存在着如图 6 所示的对应关系<sup>[33]</sup>。 $\text{Cr}^{5+}$  离子 ESR 信号的强度和乙烯聚合产率在氧化铬含量 2.4%~4% 的范围内达到最大值，因而认为  $\text{Cr}^{5+}$  离子是乙烯聚合的活性中心。

Боресков 等<sup>[34]</sup>在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  催化体系中发现乙烯聚合产率与  $\text{Mo}^{5+}$  离子的 ESR 信号强度及  $\text{MoO}_3$  含量有着明显的依赖关系。当催化剂中  $\text{MoO}_3$  为 20% 时， $\text{Mo}^{5+}$  离子的 ESR 强度和乙烯聚合的产率均达到最大值，因此作者认为  $\text{Mo}^{5+}$  离子是乙烯聚合的活性中心，而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体具有稳定  $\text{Mo}^{5+}$  离子的作用。

詹瑞云等<sup>[35]</sup>研究了  $\text{MgCl}_2 + n\text{-BuOH} + (i\text{-Bu})_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$  体系的 ESR 波谱，提出了活

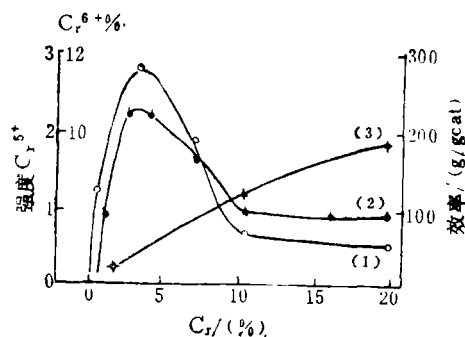


图 6 在乙烯聚合反应中聚合催化活性  
(1)与 $\text{Cr}^{5+}$  (2)和 $\text{Cr}^{6+}$  (3)的浓度关系

表 1 负载在金属氯化物上的  
 $\text{Ti}^{3+}$ 的 $g$ 和 $\Delta H$ 值

| 体系                                           | $g$   | $\Delta H, \text{G}$ |
|----------------------------------------------|-------|----------------------|
| $\text{TiCl}_3(\text{H-级})$                  | 1.942 | 80                   |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiCl}_4$ | 1.942 | 95                   |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiCl}_3$ | 1.938 | 126                  |
| $\text{Ti}^{3+} + \text{Y分子筛}$               | 1.945 | 35                   |
| $\text{SiO}_2 + \text{TiCl}_4$               | 1.952 | 80                   |
| $\text{SiO}_2 + \text{TiCl}_3$               | 1.947 | 52                   |
| $\text{SiO}_2\text{-TiCl}_3(\text{aq})$      | 1.947 | 72                   |
| $\text{MgO-TiCl}_3(\text{抽空})$               | 1.949 | 64                   |
| $\text{MgO-TiCl}_3$                          | 1.943 | 106                  |

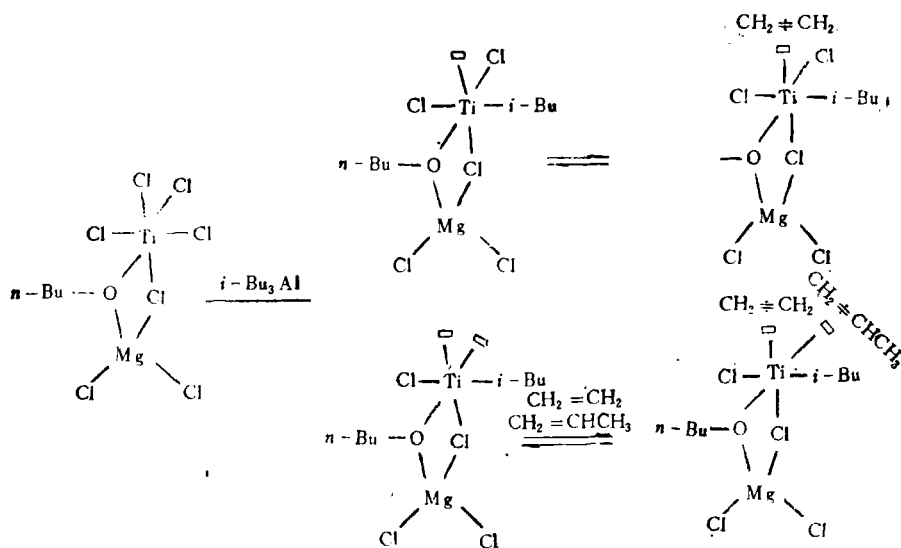


图 7 可能的活性中心模型

性中心的结构模型 (如图 7 所示), 并解释了均聚和共聚的原因。

Soga等<sup>[36]</sup>系统地研究了负载在金属氧化物上 $\text{TiCl}_3$ 催化剂的 ESR 信号得到了它们的 $g$ 值及 $\Delta H$ 值见表 1。

#### 4 计算机模拟 ESR 谱

载体化催化剂的 ESR 波谱往往是多重中心, 多种价态, 多种金属元素的重合谱。因此要从复杂的图谱中得到所需的信息, 往往单凭

理论的预测及经验的判断是不够的, 近年来随着计算机应用的发展, 通过量化处理并把处理结果进行计算机模拟, 然后来验证实验结果是 1 种相当有效的方法<sup>[15,19]</sup>。首先从实验谱上初步确定出 $g_{xx}$ 、 $g_{yy}$ 、 $A_{xx}$ 、 $A_{yy}$ 、 $A_{zz}$ 及 $\Delta H$ , 根据这些值的特征, 确定活性组分的种类、价态, 空间点阵, 可能的配位情况, 如果是复合谱, 则找出它们的权重比, 然后写出强度函数。以 $S = \frac{1}{2}$ 的粉末或玻璃态体系来说, 强

度函数为:

$$I(H) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi F(H, \theta, \phi) P(\theta, \phi) d\cos\theta d\phi \quad (17)$$

式中  $\theta$ ——线型函数;  $\phi$ ——跃迁强度。

考虑超精细结构:

$$I(H) = \sum_{n=1}^N \int_0^{2\pi} \int_0^\pi F(H, \theta, \phi) P(\theta, \phi) d\cos\theta d\phi \quad (18)$$

$$P = g^2/g$$

$$g_i^2 = \frac{g_x^2 g_y^2 \sin^2 \theta + g_y^2 g_z^2 (1 - \cos^2 \phi \sin^2 \theta) + g_x^2 g_z^2 (1 - \sin^2 \phi \sin^2 \theta)}{2g^2} \quad (19)$$

$$g = \sqrt{(g_x^2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta + g_y^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta + g_z^2 \cos^2 \theta)} \quad (20)$$

用微扰理论一级近似得:

$$H_R = \frac{h\nu}{g\beta} - \sum_{i=1}^N K_i m_i \quad (21)$$

$$K_i = \frac{\sqrt{(g_x^2 A_x^2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta + g_y^2 A_y^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta + g_z^2 A_z^2 \cos^2 \theta)}}{g} \quad (22)$$

如果只有一个核的影响:

$$H_K = \frac{h\nu}{g\beta} - K m - \frac{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2}{4H_0} [I(I+1) - m^2] - \frac{(r_1 + r_2)m^2}{2H_0} - \frac{A_x A_y A_z}{2H_0 K} m(2M_r - 1) \quad (23)$$

$$H_0 = h\nu/g\beta \quad (24); \quad r_1 = A_x A_z / K \quad (25); \quad r_2 = A_x A_y / A_z \quad (26)$$

$$r_3 = \frac{A_z (A_y^2 - A_x^2) g_x g_y g_z \sin \phi \cos \phi \cos \theta}{K g A_z g_z^2} \quad (27); \quad r_4 = \frac{g_x g_z (A_z^2 - A_x^2) \sin \theta \cos \theta}{K g^2} \quad (28)$$

$$r_5 = \frac{r_3 A_z g_z \tan \theta}{A_z g_z} \quad (29); \quad g_{\perp}^2 = g_x^2 \cos^2 \phi + g_y^2 \sin^2 \phi \quad (30); \quad A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 = A_x^2 g_x^2 \cos^2 \phi + A_y^2 g_y^2 \sin^2 \phi \quad (31)$$

半峰宽函数  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{\sqrt{(g_x^2 W_x^2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta + g_y^2 W_y^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta + g_z^2 W_z^2 \cos^2 \theta)}}{g} \quad (32)$$

则可得:

$$I'(H) = \sum_{n=1}^N \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\sigma/\pi(H-H_R)}{[\sigma^2 + (H-H_R)^2]^2} P d\cos\theta d\phi \quad (33)$$

利用上面的处理, 王立等<sup>[17,19]</sup>得到了计算机模拟谱, 并和实验谱吻合得很好, 如图8所示。



图 8 图2a样品的计算机模拟谱

模拟所用的ESR参数列于表2。从模拟的结果看,  $V^{4+}$ 在载体上是以2种不同的微环境存在

的。一种对应于 $a_1$ 组的波谱参数, 另一种对应于 $a_2$ 组的波谱参数, 从 $SW$ 值来看处于第二种状态的 $V^{4+}$ 是第一种状态的10倍。

表 2 ESR参数

|       | $A_{\parallel}$ | $A_{\perp}$ | $g_{\parallel}$ | $g_{\perp}$ | $SW$ (权重) |
|-------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-----------|
| $a_1$ | 190             | 71          | 1.942           | 1.985       | 1         |
| $a_2$ | 0               | 0           | 1.963           | 1.963       | 10        |

由上所述, ESR在配位聚合载体化催化剂研究上的应用已引起国内外的广泛重视。随着

人们对配位聚合催化剂研究的不断深入, 计算机技术和ESR成象技术的发展, 可以深信ESR技术在配位聚合负载化催化剂研究中的应用将越来越广泛。

## 5 参考文献

- 1 Kashiwa, N, et al. Polymer Bulletin, 1984, 12:111
- 2 Soga K, et al. Polymer Bulletin, 1982, 8:473
- 3 张中岳, 刘晓林. 合成橡胶工业. 1989, 12(2): 104
- 4 Soga K, et al. Polymer Bulletin, 1982, 7:517
- 5 Youliang H, et al. J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem, 1988, 26:2003
- 6 Franz H. Polymer, 1981, 22:226
- 7 朱勤勤 等. 石油化工. 1990, 19(1):1
- 8 Vladimir A Z, et al. Makromol. Chem, 1984, 185:1781
- 9 贺大为 等. 高分子学报, 1989, 3(3):298
- 10 王立 等. 化学学报. 1989, 47(12):1189
- 11 王立 等. 催化学报. 1988, 9(11):39
- 12 王立 等. 波谱学报. 1987, 4(4):289
- 13 王立 等. 浙江化工. 1990, 21(1):23
- 14 王立 等. 第一届全国 ESR 学术讨论会论文集. 1989, 89
- 15 王立 等. 中国化学会第二届计算分析化学学术讨论会论文集. 1988, 207
- 16 王立 等. 第四届全国催化学术报告会论文集, 1988, 1-D20.
- 17 王立 等. 全国首届配位场理论及应用学术会议论文集. 1988, 115
- 18 Li W, et al. The First China-Japan Bilateral ESR Symposium. Proceedings. 1987, 102
- 19 王立 等. 第三届全国计算机化学学术讨论会论文集. 1990, 60
- 20 王立 等. 全国石油化工青年科技论文报告会论

- 文集. 1990, part 4
- 21 Wertz J E, Bolton J R. Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Application. McGraw-Hill, New York, 1972.
  - 22 Swartz H M, Bolton J R, Borg D C. Biological Application of Electron Spin Resonance. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1972
  - 23 Dixon W T. Theory and Interpretation of Magnetic Resonance Spectra. Plenum Press. London, 1972
  - 24 Herak J N, Adamic K J. Magnetic Resonance in Chemistry and Biology. M. Dekker. New York, 1975
  - 25 Ranby B, Rabek J F. ESR Spectroscopy in Polymer Research. Springer-Verlag, Berlin, 1977
  - 26 Liu H, Shen W, Quayle W H, Lunsford J H. Inorg. Chem, 1984, 23:4553
  - 27 Shen W, Lunsford J H. Inorg. Chim. Acta, 1985:102, 199
  - 28 Natta G. et al. Makromol. Chem, 1965.01: 101
  - 29 Cossee P. J. Catalysis, 1964, 3:80
  - 30 Rodriguez L A M, Van Looy H M. J. Polym. Sci, Part A. 1966, 41:1971
  - 31 Chien T W C, et al. J. Polym. Sci. Polym. Chem Ed, 1982, 20:2461
  - 32 O'Reilly D E, MacIver D S. J. Phys. Chem, 1962, 66:276
  - 33 Буканасва а М, ЛечерскФя Ю Н, Казанский В Б, Данаько В А, Кинетика И Катализ, 1962.3, 358
  - 34 Бопесков Г К, Дзисько В А, Емельянова В м, Лечерская Ю И, Казанский В Б. ДАН, 1963, 150, 829
  - 35 詹瑞云等. 波谱学报. 1990, 7(1):81
  - 36 Soga K, et al. Polymer Bulletin, 1980, 2:817

## Progress in ESR of Supported Catalyst of Coordination Polymerization

Wang Li, Feng Linxian, Yang Shilin

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hang Zhou 310027)

**Summary** Various major recent development in ESR of supported catalyst of coordination polymerization have been reviewed with 36 references, especially in the studies of support, active center, and computer simulation.

**Key words** coordination polymerization, supported catalyst, ESR