

铁系胶体催化剂各组分相互作用的研究*

夏树伟 夏少武¹ 宋昭峥¹(青岛海洋大学化学化工学院, 青岛 266003; ¹ 青岛化工学院应用化学系, 青岛 266042)

关键词: 胶体催化剂, 电导率, 紫外-可见光谱

已知催化剂 $\text{FeCl}_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-Phen}$ (邻菲罗啉) 在加氢汽油介质中对丁二烯聚合有较高的活性^[1-2], 作者曾研究了 $\text{FeCl}_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-Phen}$ 体系催化剂的相态, 证明该体系为胶体催化剂^[3].

Bushick^[4]较早地使用电导率研究烷基铝-氯化钛体系离子特性与聚合速率的关系. 至今尚未见从胶体角度研究本体系各组分之间相互作用的报导.

本文是把电导率作为胶体的电学性质之一进行研究的. 主要研究了 $\text{FeCl}_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-Phen}$ 胶体催化剂体系单、多组分溶液的电导率与浓度的关系, 结合相应的紫外-可见光谱分析结果, 得出 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 不仅是还原剂, 而且还能形成双电层具有稳定催化剂胶粒作用的结论.

1 实验部分

原料: 无水三氯化铁简记为(Fe), 三异丁基铝简记为(Al), 邻菲罗啉简记为(Phen), 丁二烯加氢汽油溶液简记为(Bd), 具体规格和性能, 可参见文献[3].

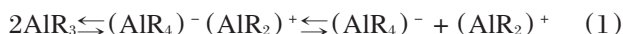
电导率与紫外-可见光谱的测定参见文献[5].

2 结果与讨论

2.1 单组分的电导率及紫外-可见光谱

测得加氢汽油在 25℃ 时电导率为 $1.0 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 比相同条件下纯水电导率 $6.63 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 低得多. (Fe) 和 (Phen) 的电导率很小, 接近于 0, 其值几乎不随浓度的变化而变化, 这表明 (Fe) 和 (Phen) 几乎不发生电离. (Al) 的电导率值较高 (见图 1(I)), 且随浓度增加而增大. 浓度低时曲线上升较快, 浓度较高时上升较缓慢.

三价铝化合物是缺电子化合物, Bushick^[4]根据电导率测定提出 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 常常缔合为二聚或多聚, 并进一步解离成离子对, 如式(1)所示 (式中 R 代表 $i\text{-Bu}$ 基).



由于解离平衡的存在, 图 1 中 (Al) 的电导率随着浓度的进一步增大, 上升逐渐缓慢.

单组分 (Fe) 为黄色, 其紫外-可见光谱在 200-800nm 范围内有三个吸收峰, 分别是 228.8、271.7、360.8 nm, 归属为 $\text{Cl} \rightarrow \text{Fe(III)}$ 荷移跃迁, 是 FeCl_3 的特征吸收峰; (Phen) 在 302.0 nm 和 323.0

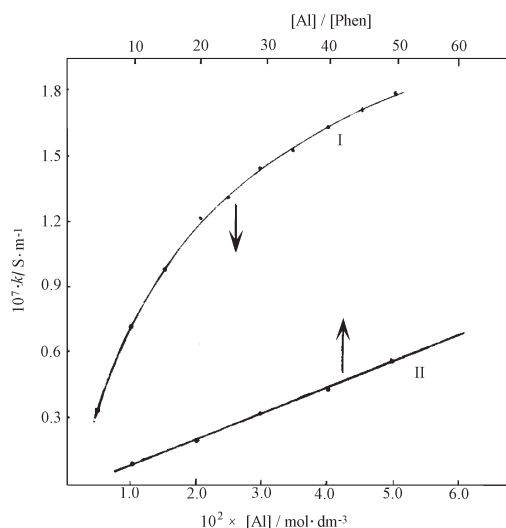


图 1 各组分电导率与浓度的关系 (25℃)

Fig. 1 The relationship of the electric conductivity of various components with concentration

(1) the electric conductivity of single-component (Al),

(2) the electric conductivity of bi-component (Al)-(Phen)

nm 处有两个吸收峰,归属为(Phen)中 C=C 和 C=N 键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁.

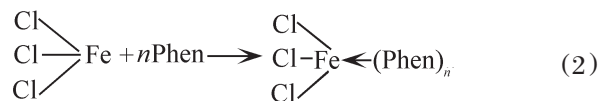
2.2 双组分体系的电导率及光谱

2.2.1 (Fe)-(Phen)的电导率及光谱

当一定量的(Phen)加入(Fe)后,溶液呈淡黄色.(Fe)-(Phen)双组分的 UV-Vis 光谱如图 2 所示,当按 $[\text{Phen}]/[\text{Fe}] = 1$ 混合时,(Fe) 在波长为 360.8 nm 处的特征峰消失,在波长为 263.8 nm 处出现一个新的吸收峰,在 316.0 nm 处出现一个肩峰. 随 $[\text{Phen}]/[\text{Fe}]$ 摩尔比值的增大,吸收峰逐渐右移,吸收峰的高度也逐渐升高. 这是因为 (Phen) 有较强的配位能力,能与 FeCl_3 生成 $\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{Phen}$ 配合物. 随着(Phen)量的增加,生成配合物浓度增加,因此峰高增加. 文献[3]已证明(Fe) + (Phen)在加氢汽油介质中为直径 60 nm 左右的胶粒,通常认为(Phen)与胶粒表面缺陷部位的 Fe^{3+} 配位的可能性大,配位的结果降低表面能. 随表面配合物浓度的增加,表面能继续降低,因此产生红移.

通过以上分析可看出,波长分别在 263.8 nm 和 316.0 nm 处的两个峰是与颗粒表面的 $\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{Phen}$ 配合物有关的吸收峰.

文献[6]给出了(Phen)与(Fe)生成的配合物为 $\text{Fe}(\text{Phen})_n\text{Cl}_3$,故认为 FeCl_3 颗粒的表面反应为



式中 n 值随 $[\text{Phen}]/[\text{Fe}]$ 比值不同,可能取 1 或 3.

在 $[\text{Phen}]/[\text{Fe}]$ 为 0.5~3.0 浓度范围内,(Phen) + (Fe)的电导率随(Phen)浓度的增加几乎不变,这说明 $\text{Fe}(\text{Phen})_n\text{Cl}_3$ 不发生解离.

2.2.2 (Al)-(Phen)双组分的电导率与光谱

在一定浓度(Phen)中加入(Al),溶液呈粉红色. 电导率变化如图 1 中(II)所示. 由图可见电导率随 $[\text{Al}]/[\text{Phen}]$ 摩尔比值的增大呈线性增加. 此时(Al)的浓度较低,相当于图 1 中曲线(I)的起始部分. 比较图中(I)与(II)可知,双组分的电导率小于同浓度单组分(Al)的电导率,这预示出(Phen)与(Al)之间发生作用.(Al)-(Phen)双组分 UV-Vis 光谱与图 2 相似,随着 $[\text{Al}]/[\text{Phen}]$ 比值增加,位于 278.1 nm 的吸收峰高度增加,认为吸收峰是配体 $\text{Phen} \rightarrow \text{Al}(\text{III})$ 荷移所至. 结合电导率与紫外-可见光谱实验结果推断(Al)与(Phen)发生配位反应:



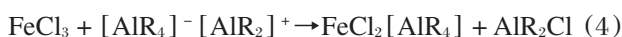
Fisenka^[7]由 NMR、EPR 研究也发现在 Phen 与 AlR_3 之间发生反应.

2.2.3 (Fe)-(Al)双组分的电导率与光谱

在一定量的(Fe)中加入(Al)溶液立刻变成黑色,混合后的电导率随(Al)浓度的变化如图 3(I)所示. 摩尔比 $[\text{Al}]/[\text{Fe}] = 10.0 \sim 60.0$ 范围内,电导率逐渐增加,当 $[\text{Al}]/[\text{Fe}] = 66.0$ 时,降至极小值,当 $[\text{Al}]/[\text{Fe}] > 70.0$ 时电导率逐渐升高.

在 $[\text{Al}]/[\text{Fe}] = 66.0$ 时为较佳配比,生成的催化剂颗粒较小,粒径约 30 nm 左右,属胶体范围.(Fe)-(Al)紫外-可见吸收光谱也证明了这一点(图 4). 在 350 nm 处出现吸收峰,且随 $[\text{Al}]/[\text{Fe}]$ 摩尔比增加,吸收峰逐渐升高,吸收峰位置发生紫移. 这是因为 FeCl_3 起初形成较大的颗粒,随(Al)的增加反应程度增强,胶体颗粒逐渐减小,比表面增加,表面能增高,因而产生紫移.

已知 AlR_3 是很强的还原剂,它可以把胶粒表面的 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原成低价态($\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{0})$),文献[8]给出本催化体系活性位是二价的. 认为发生如下还原反应:



其中有些 $\text{FeCl}_2[\text{AlR}_4]$ 解离出自由基 $\text{R}\cdot$, $\text{Fe}(\text{III})$ 被

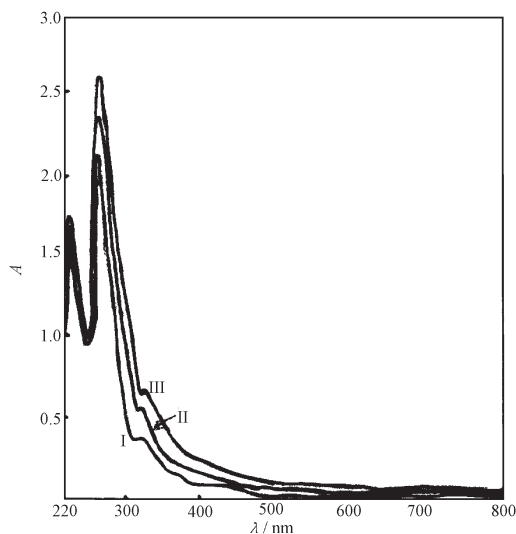


图 2 (Fe)-(Phen)的 UV-Vis 光谱

Fig. 2 The UV-Vis spectrum of bi-component (Fe)-(Phen)

Conditions: $[\text{Fe}] = 5.55 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, I) $[\text{Phen}]/[\text{Fe}] = 1$, II) $[\text{Phen}]/[\text{Fe}] = 2$, III) $[\text{Phen}]/[\text{Fe}] = 3$, 25°C

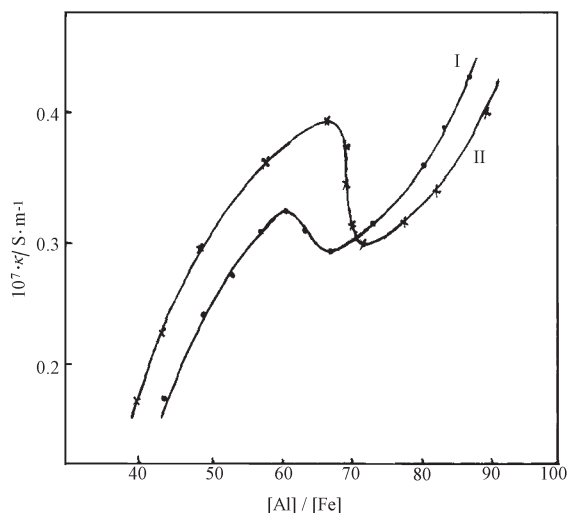


图3 几组分混合后电导率与浓度的关系

Fig. 3 The relationship of the electric conductivity of the mixtures with concentration

Conditions: I) (Al) + (Fe), II) (Al) + (Fe) + (Phen),
 [Phen] = $9.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, [Fe] = $5.55 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 25°C

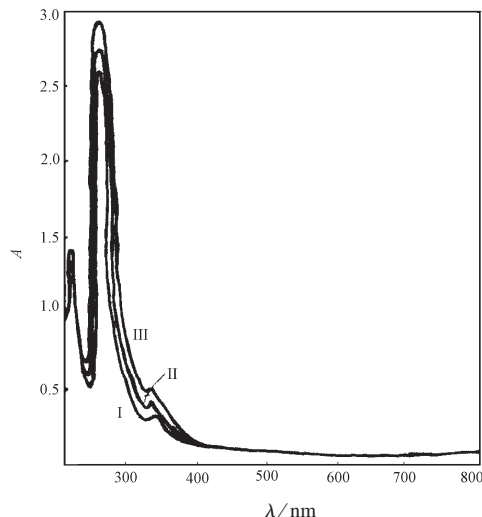


图4 (Fe)-(Al)双组分 UV-Vis 光谱

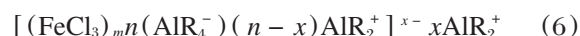
Fig. 4 The UV-Vis spectrum of bi-component (Fe)-(Al)

Conditions: I) [Al]/[Fe] = 50, II) [Al]/[Fe] = 60,
 III) [Al]/[Fe] = 66, [Phen] = $9.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 [Fe] = $5.55 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 25°C

还原成 Fe(II):



因此认为反应(4)、(5)是生成活性位的关键反应,由于此反应只发生在胶粒表面,即胶粒表面有一定量的 Fe(II). 但胶粒的主体仍然是 FeCl₃,故把胶核写成 (FeCl₃)_m. 根据 Fajans 规则,能与晶体组成离子形成不溶物的离子将优先吸附. 根据式(1),胶核将吸附过量的(Al)中的 [AlR₄]⁻ 离子,使胶粒表面带负电,即胶粒带电. 胶粒在电场作用下移动产生相应电导. 当 [Al]/[Fe] = 60 时,胶粒表面电荷达到最大值. 当 [Al]/[Fe] 比值再增加,开始吸附相反离子 [AlR₂]⁺ 使颗粒表面电荷下降,当 [Al]/[Fe] = 66.0 表面电荷降到极小值,表面双电层形成了,即形成了稳定胶粒. 因此催化剂胶团具有如下结构:



双电层的形成使胶粒稳定,不易发生聚结,所以在 [Al]/[Fe] = 66.0 时制得的催化剂颗粒较小且大小均匀;当 [Al]/[Fe] > 66.0 时,必定有更多的相反离子进入 Stern 层,使胶粒稳定性下降,颗粒聚结变大. 由于(Al)的量增多,汽油溶液中“自由”离子增加,因此电导率上升.

2.3 三组分体系电导率与光谱

三组分混合,在 [Phen]/[Fe] = 1.67 时,改变 [Al]/[Fe],电导率变化如图 3(II)所示. 比较图中(I)与(II),可以看出两曲线形状相似,只是在较佳配比 [Al]/[Fe] = 66.0 处,双组分的电导率出现极小值,而三组分的电导率出现极大值,三组分的极小值出现在 [Al]/[Fe] = 70.0 处. 曲线形状相似说明在三组分中仍以(Al)与(Fe)的反应为主生成胶粒. 三组分的电导率极小值出现在较高 [Al]/[Fe] 比值处,因为(Al)与(Phen)发生反应(见反应(3)),需消耗一部分(Al),所以比值增加.

三组分混合后其紫外-可见光谱如图 5 所示,由图看出在 512 nm 处出现新的吸收带,它是 Fe(II)与 Phen 作用形成稳定配合物的特征谱带. 这一谱带的出现说明了(Phen)在形成活性位过程中的作用. 已知邻菲罗啉同 Fe(III)、Fe(II)都能发生配合作用,但对 Fe(II)则有更大的稳定作用. 因为 Fe(Phen)₃³⁺ 的稳定常数为 10¹⁵,而 Fe(Phen)₃²⁺ 的稳定常数为 10²¹ [6]. 这就是说当 AlR₃ 还原 FeCl₃ 时,Phen 的配位作用使铁离子稳定在 Fe(II)状态,防止进一步被还原成低价态 [Fe(I), Fe(0)]. 增加了活性位的浓度,因此催化活性高.

正是由于(Phen)有稳定 Fe(II),防止其进一步

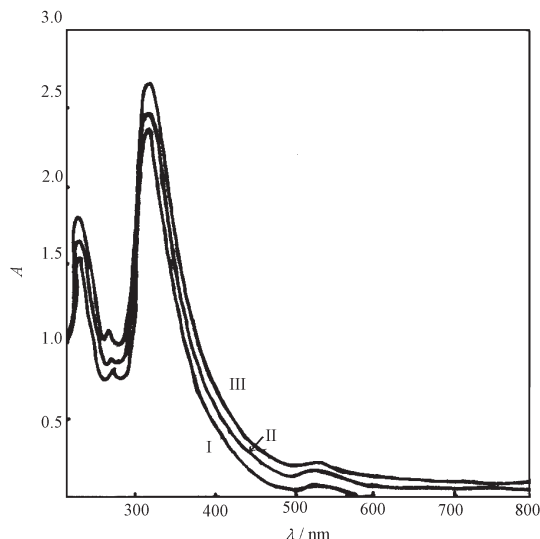


图 5 三组分的 UV-Vis 光谱

Fig. 5 The UV-Vis spectrum of tri-component system

Conditions: I) $[Al]/[Fe] = 50$, II) $[Al]/[Fe] = 66$,
 III) $[Al]/[Fe] = 70$, $[Phen] = 9.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[Fe] = 5.55 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 25°C

被还原成低价态 $[Fe(I), Fe(0)]$ 的作用, 在 $[Al]/[Fe] < 70.0$ 时三组分的电导率大于双组分的. 当 $[Al]/[Fe] > 70.0$ 时, 三组分电导率低于双组分的,

由于在这种条件下生成的胶粒较大^[3], 在电场作用下移动速率慢, 因此电导率低.

References

- 1 Liu GZ, Wang FJ, *Polymer Communications*, **1984**, *5*: 389
 [刘国智, 王凤江, 高分子通讯 (*Guofenzi Tongxun*), **1984**, *5*: 389]
- 2 Liu GZ, Wang FJ. *Polymer Communications*, **1985**, *4*: 252
 [刘国智, 王凤江, 高分子通讯 (*Guofenzi Tongxun*), **1985**, *4*: 252]
- 3 Xia SW, Ge XP, Li K. *Chinese J. Catalysis*, **1997**, *18*(5): 406
 [夏少武, 葛小萍, 李凯, 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **1997**, *18*(5): 406]
- 4 Bushick R D, Steatns R S. *J. Polymen Sci. Part A-1*, **1966**, *4*: 215
- 5 Xia SW, Wei QL, Li N, *et al. Acta Chimica Sinica*, **1998**, *56*: 1159
 [夏少武, 魏庆莉, 李宁等, 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1998**, *56*: 1159]
- 6 Xu ZG. *Morden Complex Chemistry*. Beijing: Chemical Industry Press, 1987, 187 [徐志固. 现代配位化学, 北京: 化学工业出版社, 1987, 187]
- 7 Fisenko A Y, Grindin V A, Ershor B A, *et al. Zh. Obshch. Khim.*, **1983**, *53*(2): 483
- 8 Wang FJ, Zhan RY, Liu GZ, *et al. Chinese J. Appl. Chem.*, **1989**, *4*(4): 1 [王凤江, 詹瑞云, 刘国智等, 应用化学 (*Yingyong Huaxue*), **1989**, *4*(4): 1]

Studies on the Interaction of the Various Components in Colloidal Catalysts of Iron System*

Xia Shu-Wei Xia Shao-Wu¹ Song Zhao-Zheng¹

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003;

¹ Department of Applied Chemistry, Qingdao Chemical and Technology, Qingdao 266042)

Abstract The relationship of the electric conductivity of single and multi-component of colloidal catalyst $FeCl_3-Al(i-Bu)_3-Phen$ with their concentration was studied in hydrogenated gasoline solvent at 25°C , meanwhile, the UV-Vis spectra of the corresponding component of the catalyst were detected. The experimental results showed that $Al(i-Bu)_3$ existed in associated state and dissociated into ion couple. The reaction between $Al(i-Bu)_3$ and $FeCl_3$ was the main reaction to form colloidal core. The $Fe(III)$ on the surface of the colloidal particles was reduced to lower valence by $Al(i-Bu)_3$. The stable complex formed by the reaction between $Phen$ and $Fe(II)$ could prevent $Fe(II)$ from being reduced to lower valence. The colloidal particles were comparatively stable by means of the electric double layer yielded by a proper excess of $Al(i-Bu)_3$. The stable colloidal particles could be formed in the optimal ratio of the catalyst components.

Keywords: Colloidal catalyst, Electric conductivity, UV-Vis spectrum