

同位素方法在催化反应机理研究中的应用

汪海有 蔡启瑞

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 361005)

摘要 介绍了同位素方法在催化反应机理研究中的几种典型应用。

关键词 同位素 催化 反应机理

在多相催化体系中,确定反应中间体是建立反应网络、说明反应机理的重要方法。表征反应中间体的常用方法有化学捕获法和红外光谱法。而在上述方法中,同位素方法的应用对获得有关反应中间体的明确结论是十分有益的,有时甚至是不可缺少的。此外,同位素效应也是研究化学反应历程的一种有效方法。当反应键原子被其同位素取代后,产生的同位素效应对于反应历程尤其是速率控制步骤可提供重要的信息。作者在合成气制乙醇、甲烷部分氧化制合成气等课题的研究中,广泛使用了各种同位素方法,取得了许多关于上述催化过程的反应机理的重要结论。本文以上述工作为基础,介绍同位素方法在催化反应机理研究中的几种典型应用。

1 同位素方法在确定反应物活性吸附态中的应用

以铑基催化剂上的合成气制乙醇反应体系为例,该反应中,反应物 CO 有多种吸附态如线式、桥式等。关于 CO 的活性吸附型式,文献中尚存争论。作者^[1]首次应用 CO 吸附-程序升温表面反应-红外光谱动态技术结合同位素方法考察了 CO 吸附物种对氢(气)的反应性能,对该问题进行了深入研究。图1是 Rh-Mn(1-1)/SiO₂ 上 H₂ 气流中进行 CO 吸附-TPSR 过程中不同温度下记录下来

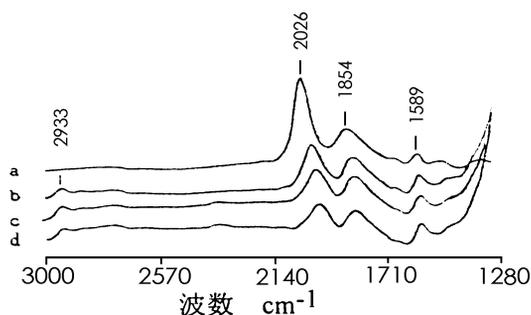


图1 CO 吸附-TPSR(H₂ 气流中)动态过程记录得的 IR 光谱图
催化剂: Rh-Mn(1-1)/SiO₂; a: 328K, b: 428K, c: 463K, d: 493K

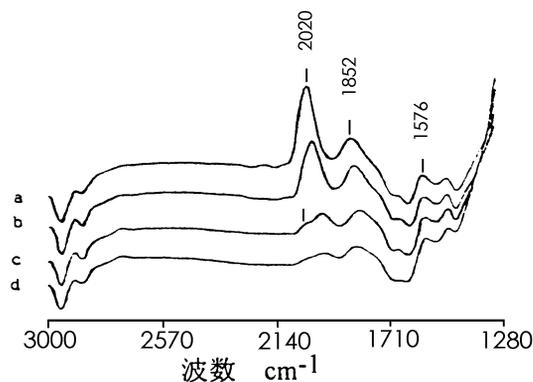


图 2 CO 吸附-TPSR(D_2 气流中) 动态过程记录得的 IR 光谱图
 催化剂: Rh-Mn(1-1)/SiO₂; a: 328K, b: 428K, c: 463K, d: 493K

的红外光谱图。(a) 中峰 2026cm^{-1} 、 1854cm^{-1} 分别归属于线式 CO、桥式 CO 吸附物种。随着温度的升高, 线式 CO 峰强度的下降速率比桥式 CO 要快得多。类似的变化趋势也在 Rh/SiO₂ 上观察到。CO 吸附物种峰强度随温度升高而逐渐下降有两种可能的原因: 一种是发生脱附; 另一种是发生反应。若只由脱附引起峰强度减弱, 那么在 D_2 气流中进行 CO 吸附-TPSR 动态过程应将观察到与图 1 相类似的结果。然而, 如图 2 所示, D_2 气流中线式 CO (2020cm^{-1}) 峰强度的下降速率比在 H_2 气流中更快; 与图 1 中线式 CO 峰强度升至 493K 时仍高于桥式 CO 不同, 在图 2 中, 当温度升至 463K 时, 线式 CO 峰强度就已低于桥式 CO。可见, 在升温过程中, CO

吸附物种与氢(氘)发生了反应。由于线式 CO 在 H_2 (D_2) 气流中比桥式 CO 对温度更敏感, 表明线式 CO 对氢(氘)具有更活泼的反应性, 即线式 CO 更有可能是反应物 CO 的主要活性吸附态。

2 二级同位素效应在反应中间体红外光谱表征中的应用

在反应中间体的红外光谱表征中, 利用一级同位素效应所产生的振动频率的位移以进一步证实某一归属是经常采用的做法。作者^[1]在下面的例子中利用了二级同位素效应以确认 CO 加氢反应中的甲酰基中间体。由图 1 可以看到, 在 Rh-Mn(1-1)/SiO₂ 催化剂上, 在 CO 吸附-TPSR(H_2 气流中) 过程中, 随温度升高, 低频区峰 1589cm^{-1} 强度有所增强, 该峰位与福冈淳等人^[2]在 Ru-Co/SiO₂ 催化剂上 CO + H_2 反应中观察到的 1584cm^{-1} 特征峰(被指论为 H_2CO 的 $\nu_{C=O}$) 相近。由图 2 可见, 与 H_2 气流中 1589cm^{-1} 相对应的峰, 在 D_2 气流中出现在 1576cm^{-1} 处, 向低位移了 13cm^{-1} , 这说明 1589cm^{-1} 物种含有氢。由于仅有 13cm^{-1} 的位移, 故 1589cm^{-1} 不能指论为 δ_{C-H} 的振动峰。与福冈淳等人相同, 作者把 1589cm^{-1} 峰指论为甲酰基的 $\nu_{C=O}$ 特征振动峰。在 D_2 气流中, 由于生成的是 D_2CO , D 的二级同位素效应使甲酰基中 $\nu_{C=O}$ 略向低波数位移, 这就合理地解释了 1589cm^{-1} 峰在 D_2 气流中发生红移的实验现象。由于有二级氘同位素效应作佐证, 把 1589cm^{-1} 峰指论为甲酰基的 $\nu_{C=O}$ 特征振动峰就比较可靠了。

3 同位素方法在化学捕获反应中的应用

化学捕获是表征反应中间体常用的方法之一。所谓化学捕获方法, 就是在现场反应中或反应后, 加入一种能与预期存在的中间体反应的物质(捕获剂)进行化学捕获反应, 然后根据捕获反应产物的组成、结构推断反应中间物种的组成、结构。同位素标志反应物或同位素标志捕获剂的使用有助于获得关于反应中间体的全面的、可靠的结论, 以下的例子充分说明了这一点。

3.1 合成气制乙醇反应中甲酰基的化学捕获

对铑基催化剂上合成气制乙醇反应中预期存在的甲酰基中间体, 以烷基化试剂如 CH_3I 作捕获剂进行捕获, 捕获反应可表示为: $H_2CO + CH_3I \rightarrow CH_3CHO$, 预期捕获反应产物是乙醛。由于乙醛是合成气转化反应的产物之一, 为分辨出捕获反应中生成的乙醛, 作者^[3,4]采用 D_2 代替 H_2 进行合成气转化反应, 这样, 由捕获反应生成的乙醛是 CH_3CDO 而由合成气本身反应生成的乙醛是

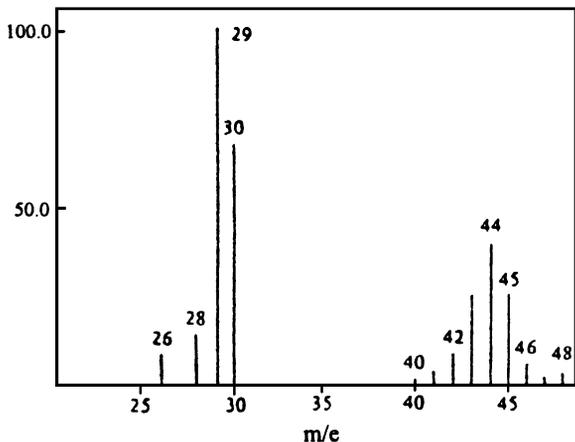


图 3 CO+ D₂ 反应后用 CH₃I 捕获生成的乙醛的质谱图

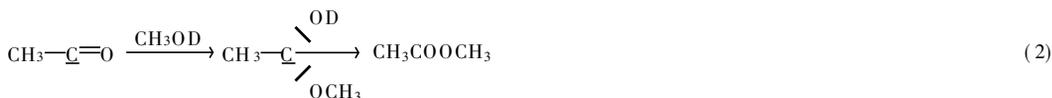
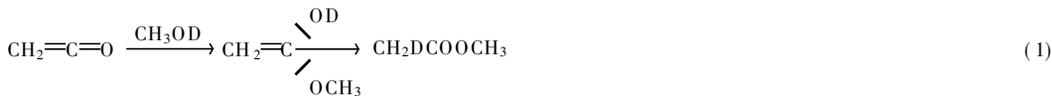
CD₃CDO, 借助质谱可区分这两种不同同位素构造的乙醛。

图 3 是 CO+ D₂ 反应后用 CH₃I 进行捕获反应生成的乙醛的质谱图。图中峰 45、44 的峰强度均显著大于峰 48(峰 48 归属于 CO+ D₂ 反应中生成的全氘代乙醛 CD₃CDO)。由于在标样乙醛的质谱图中, 乙酰基碎片峰强度比相应乙醛分子峰强度小, 说明在捕获反应中生成了质量数为 45、44 的两种乙醛。此外, 图 3 中, 峰强度比 I₄₅/I₃₀、I₄₄/I₂₉ 分别为 0.38、0.39, 均接近标样乙醛中乙醛分子峰与乙酰基碎片峰强度比(I₄₄(CH₃CHO)/I₂₉(HCO) = 0.36)。因此, 捕获反应中生成的质量数分别为 45、44 的两种乙醛可分别主要归属于

CH₃CDO、CH₃CHO。CH₃CDO 是乙酰基存在的预期捕获反应产物, 而 CH₃CHO 的大量生成却是意料之外的。空白实验表明, 在活化的催化剂上, 只要存在 CO、CH₃I 就会发生生成乙醛的反应。说明 CH₃I 中的甲基在催化剂表面上发生了脱氢反应(生成 H)、CO 插入反应(生成 CH₃CO), 且生成的 H 进一步将 CH₃CO 氢化为 CH₃CHO; 或者生成的 H 先与 CO 反应生成 HCO, 而后进一步甲基化生成 CH₃CHO。捕获剂 CH₃I 的这种副反应, 说明文献中普遍使用的对乙酰基的化学捕获方法^[5] 存在明显的不合理之处。通过改进的捕获实验方法^[3,4], 作者证实了 DCO 物种的甲基化反应是捕获反应产物 CH₃CDO 的主要来源, 由此说明乙酰基是铑基催化剂合成气制乙醇反应中的 C₁ 含氧中间体。

3.2 合成气制乙醇反应中乙烯酮、乙酰基的化学捕获

对铑基催化剂上合成气制乙醇反应中预期存在的乙烯酮、乙酰基两个 C₂ 中间体, 作者^[6-8] 分别采用 CH₃OD、D₂¹⁸O 作为捕获剂进行化学捕获, 预期的捕获反应式分别为:



以 CH₃OD 为捕获剂, 生成的是 α-氘代乙酸甲酯(CH₂DCOOCH₃) 和非氘代的乙酸甲酯(CH₃COOCH₃), 借助质谱可区分这两种具有不同同位素构造的乙酸甲酯。在以 CH₃OD 为捕获剂的原位化学捕获反应中产物乙酸甲酯的质谱图中^[7], 峰 43、44 分别归属于碎片 CH₃CO、CH₂DCO; 峰 74、75 分别归属于 CH₃COOCH₃、CH₂DCOOCH₃, 表明捕获反应中生成了两种分子式为 CH₃COOCH₃、CH₂DCOOCH₃ 的乙酸甲酯。根据反应式(1)、(2), 可以推断在合成气制乙醇反应中

同时存在乙烯酮、乙酰基两个 C_2 中间体。以 $D_2^{18}O$ 为捕获剂进行化学捕获反应,接着用含甲醇的 N_2 气流吹扫,也检测到了按反应式(3)、(4)生成的四种分子式为 CH_3COOCH_3 、 $CH_2DCOOCH_3$ 、 $CH_3C^{18}OOCH_3$ 、 $CH_2DC^{18}OOCH_3$ 的乙酸甲酯^[8],进一步证实了乙烯酮、乙酰基两个 C_2 中间体的同时存在。福贵岛和等人^[9]用 $^{13}CH_3OH$ 作为捕获剂进行化学捕获反应,得到的捕获产物为 $CH_3COO^{13}CH_3$,由此认为反应中存在乙酰基中间体。必需指出的是即使合成气反应中同时存在乙烯酮中间体,用 $^{13}CH_3OH$ 作为捕获剂也是无法捕获到的。因为它与 $^{13}CH_3OH$ 反应生成的也是 $CH_3COO^{13}CH_3$ 。这个例子说明,捕获剂中同位素标志原子的选择是非常重要的。

4 同位素效应方法在反应机理研究中的应用

4.1 合成气制乙醇反应中的 H_2/D_2 同位素效应

作者^[10,11]通过交替进行 $CO + H_2$ 、 $CO + D_2$ 反应考察了铑基催化剂上合成气转化反应中的 H_2/D_2 同位素效应。在 $Rh-Mn/SiO_2$ 催化剂上,每次由 $CO + H_2$ 切换为 $CO + D_2$ 时, CO 转化率、甲醇、乙醇时空得率均显著上升;反之,则显著下降。 $CO + D_2$ 反应中的上述三个参数值分别是 $CO + H_2$ 反应中的 1.3、1.9、1.5 倍。上述结果表明,以 D_2 代替 H_2 进行反应时, CO 总转化反应、甲醇生成反应、乙醇生成反应均表现出氘反同位素效应。

根据文献^[12],铑基催化剂上甲醇是由分子吸附态的 CO 逐步加氢生成的。键级守恒的计算结果表明, $CO_s + H_s \rightarrow HCO_s$ 是甲醇生成过程中活化能量高的基元步骤,是可能的反应速控步骤。当用 D_2 代替 H_2 反应时,甲醇生成反应表现出氘反同位素效应与该反应的速控步骤为一步加氢反应是相符的。就甲醇生成反应而言,氘同位素效应的产生有两个来源:一个是 $H_2(D_2)$ 吸附的热力学同位素效应;另一个是速控步骤的动力学同位素效应。Bell 等人^[13]的计算表明在 453 ~ 543K 范围内,金属上氘、氢吸附平衡常数之比 (K_D/K_H) 在 0.79 ~ 0.62 之间。由此可以认为甲醇生成反应的氘反同位素效应是由反应速控步骤的动力学氘反同位素效应引起的。根据动力学同位素效应主要由活化络合物与反应物之间的零点能变化引起的观点^[14],对 $CO_s + H_s \rightarrow HCO_s$ 基元反应表现出氘反同位素效应可作出合理的解释。

根据文献^[3, 6, 7, 8],乙醇的生成机理可示意为:



$CH_3CH_2OH_g$ 。键级守恒的计算结果表明,在金属铑表面上, $H_2CO_s(HCOH_s) + H_s \rightarrow CH_{2,s} + OH_s$ 反应是乙醇生成反应中活化能量高的步骤,是可能的速控步骤。乙醇生成反应与甲醇生成反应同时表现出氘反同位素效应,表明与甲醇生成反应相同,乙醇生成反应的速控步骤也是一步加氢反应,这与键级守恒的计算结果相符。本例说明利用考察同位素效应的方法并结合其它催化研究方法,可获得反应速控步骤的有关信息。

4.2 甲烷部分氧化制合成气反应中的 CH_4/CD_4 同位素效应

文献^[15,16]通过交替进行 $CH_4 + O_2$ 、 $CD_4 + O_2$ 反应考察了甲烷部分氧化制合成气反应中的 CH_4/CD_4 同位素效应。如图 4a 所示,在 0.5% Rh/SiO_2 上, 700 °C 下,当 $CH_4 + O_2$ 反应切换至 $CD_4 + O_2$ 反应时,甲烷转化率显著下降;反过来,则显著上升。交替反应中, CO 、 CO_2 得率的变化规律与甲烷转化率一致。表明甲烷氧化总反应、 CO 、 CO_2 生成反应均存在正氘同位素效应。计算还表明, $CH_4 + O_2$ 反应中的甲烷转化率、 CO 、 CO_2 得率值均是 $CD_4 + O_2$ 反应中的 1.08 倍。如图 4b 所示,不考虑未达到稳定状态的第一个 CH_4/O_2 脉冲反应点,在 $CH_4 + O_2$ 、 $CD_4 + O_2$ 反应交替进行期间, CO 选择性几乎保持不变,意味着产物分布未发生重要变化。

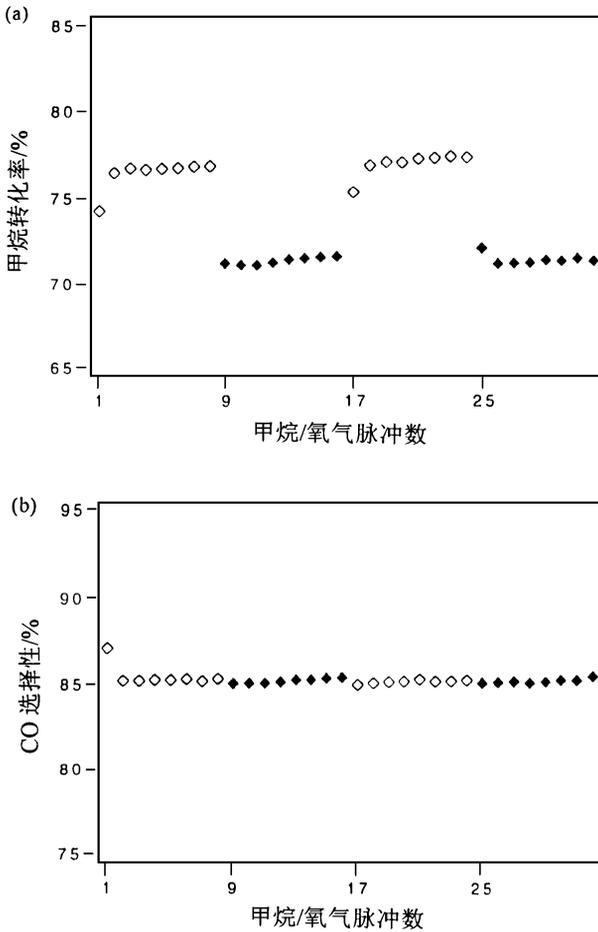
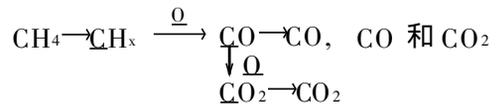


图4 甲烷转化率(a)和CO选择性(b)与甲烷/氧气脉冲数的关系
 空心、实心符号分别代表 CH₄/O₂、CD₄/O₂

一般说来,当一个 X—H 或 X—D 键在一个反应的速控步骤中断裂时,氢化物的反应速率常数将超过相应的氘化物,即该反应存在正氘同位素效应^[17]。既然当 CD₄ 代替 CH₄ 进行反应时,甲烷氧化总反应、CO 和 CO₂ 生成反应均表现出相同大小的正氘同位素效应,由此可以推断甲烷中 C—H 键的解离是甲烷氧化反应的关键步骤;CO 和 CO₂ 生成经历了某些共同的中间物种,而这些中间物种的生成速率受氘同位素效应的影响。很明显,这些共同的中间物种是由 CH₄ 分解而来的 C₂H_x (x = 0—3) 物种。以上推论与 Schmidt 及其合作者提出的甲烷热解机理^[18]是一致的。根据下述甲烷热解机理



选择性主要取决于 C₂O 的脱附反应和其进一步氧化反应这对竞争反应的相对速率。当 CD₄ 代替 CH₄ 进行反应时,由于正氘同位素效应,甲烷解离速率和 C₂H_x 物种生成速率同时减小,导致 C₂O 和 C₂O₂ 生成速率均随着减小,CO 和 CO₂ 生成反应因此表现出正氘同位素效应;与此同时, C₂O 脱附反应对其进一步氧化反应的相对反应速率与氘同位素效应无关,因而 CH₄+ O₂、CD₄+ O₂ 两反应中 CO、CO₂ 选择性基本相同。

在这个例子中,不仅获得了关于反应速控步骤的信息,也获得了关于反应历程的重要信息。

参 考 文 献

- 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞等. 分子催化, 1994, 8(2): 111
- 福岡淳, 肖丰收, 市川胜等. 触媒, 1990, 32(6): 368
- 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞等. 分子催化, 1992, 6(5): 346
- Wang Haiyou, Liu Jinpo, Tsai Khirui et al. Research on Chemical Intermediates, 1992, 17: 233
- Deluzarche A, Hinder mann J P, Kiennemann A et al. J. Mol. Catal., 1985, 31: 225
- Liu Jinpo, Wang Haiyou, Tsai Khirui et al. Proc. 9ICC(Calgary, Canada), 1988: 735
- 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞等. 物理化学学报, 1991, 7(6): 681
- Wang Haiyou, Liu Jinpo, Tsai Khirui et al. Catal. Lett., 1992, 12: 87
- 福岛贵和, 荒川裕则, 市川胜等. 触媒, 1986, 28(2): 60
- 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞等. 分子催化, 1992, 6(2): 156
- 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞等. 高等学校化学学报, 1993, 14(8): 1157

- 12 Takeuchi A, Katzer J R. J. Phys. chem., 1981, 85: 937
 13 Keller C S, Bell A T. J. Catal., 1981, 67: 175
 14 Ozaki A. in "Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis" (Academic Press), 1977
 15 汪海有, 区泽棠. 科学通报, 1996, 41(22): 2055
 16 Au C T, Wang H Y. J. Catal., 1997, in press
 17 Westheimer F H. Chem. Rev., 1961, 61: 265
 18 Hickman D A, Schmidt L D. Science, 1993, 259: 343

嵌段液晶高分子的合成进展

赵雄燕 张慧卿 刘德山 周其庠*

(清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

摘要 综述了近几年嵌段液晶共聚物在合成方面取得的新进展, 主要包括活性聚合、液晶(或非液晶)低聚物与非液晶(或液晶)聚合物的单体反应、液晶低聚物与非液晶低聚物直接反应和先制备非液晶嵌段共聚物再于侧链引入液晶基元四个方面。同时还简要地介绍了嵌段液晶共聚物的结构、性能以及今后的发展趋势。

关键词 嵌段液晶共聚物 液晶高分子 嵌段共聚物 嵌段聚合 液晶

液晶高分子作为一类全新的高性能材料, 尽管其研究只有 20 多年的历史, 但发展很快, 尤其是 Du Pont 公司在 70 年代初从芳族聚酰胺的液晶得到高强度、高模量的 kevlar 纤维之后, 人们对高性能材料的追求促进了这一领域的飞速发展。目前高分子液晶的理论日臻完善, 其应用也日益广泛。人们不仅开发了大量的高强度、高模量以及具有显示和信息存储功能的高科技高分子液晶材料, 同时还在不断探索在其它领域的应用。可以肯定, 作为一门交叉科学, 液晶科学在高性能结构材料和功能材料开发中必将发挥越来越重要的作用。

近年以热塑性聚合物为基体, 液晶聚合物作为增强剂的液晶高分子原位复合材料(In Situ Composite of LCP), 由于其具有优异的物理机械性能和优良的成型加工性能, 已引起各国科学工作者的普遍关注和极大兴趣。然而由于自聚集和相分离作用的影响, 大部分液晶聚合物与通常的热塑性聚合物基体是不相容的, 因此, 设法改善二者的相容性已成为重要的研究课题。目前改善二者相容性的方法主要有以下三种: (1) 用刚性棒状的液晶段和柔性蜷曲的非液晶段所形成的嵌段共聚物作为二者的相容剂; (2) 添加以刚性棒状的液晶聚合物作为主链, 柔性蜷曲的非液晶齐聚物作为侧链的接枝共聚物; (3) 通过酸/碱作用或形成氢键来改善二者的相容性。由于嵌段共聚物的合成技术有较大的可靠性和预见性, 因此能更较好地控制诸如序列结构、链段长度及多分散性等重要参数, 准确地达到所要求的结构。这样我们便可根据不同的使用要求进行分子裁剪, 设计合成具有特殊性能的高分子材料。嵌段液晶高分子除了用作液晶原位复合材料的增溶剂外, 还具有增强和降低熔体粘度的功能, 同时在以下三方面还具有十分潜在的应用价值: (1) 利用嵌段液晶共聚物中液晶相转变的平衡特性来评估聚合物特殊的物理过程和物理性能; (2) 嵌段液晶共聚物可作为半结晶嵌

赵雄燕 男, 32 岁, 博士后, 从事嵌段液晶高分子研究。* 联系人 男, 62 岁, 教授, 博士生导师, 从事高分子化学和液晶高分子研究和教学工作。

国家自然科学基金资助项目 1996-11-20 收稿, 1997-01-30 修回