

研究简报

## $^3\text{H}$ 示踪法研究乙炔均相二聚反应的机理

陈荣悌      邓国才      江 琦

(南开大学化学系, 天津 300071)

首次采用氚标记法研究乙炔催化二聚反应机理, 结果表明乙炔与  $\text{Cu(I)}$  配位生成中间物同时, 伴随乙炔分子上质子向水相转移过程。

关键词:  $^3\text{H}$  示踪      质子转移过程      乙炔      氯化亚铜      二聚作用

$\text{Cu(I)}$  催化剂广泛用于乙炔化学中的一些工业过程<sup>[1-3]</sup>, 一些作者认为乙炔催化二聚反应与  $\text{Cu(I)}$  和乙炔的配位作用有关<sup>[4-5]</sup>, 但缺乏实验证据, 作者认为<sup>[6]</sup> 二聚反应为原子簇催化过程, 在生成活性物种铜氯配阴离子的同时, 伴有乙炔分子上质子转移过程。本文用  $^3\text{H}_2\text{O}$  标记乙炔分子的氢原子, 将  $\text{C}_2^3\text{H}_2$  通于催化剂中, 闪烁计数测得反应体系放射性计数增高, 证明  $^3\text{H}^+$  存在, 从而支持了我们提出的二聚反应机理。

## 实 验

**仪器与试剂** 二聚反应装置见文献[1]和[6]; 放射计数测量采用美国贝克曼公司 LS-9800 型液闪计数器; 氚水为中国原子能科学院同位素研究所生产, 比活度 185MBq/ml;  $\text{CuCl}$  按文献[8]提纯; PPO (2, 5-二苯基恶唑) 为 Serra 公司产品; POPOP (1, 4-双-[5-苯基恶唑基-2]苯) 为上海试剂厂闪烁纯产品; TritonX-100 为 Rohm-Mass 公司进口分装。

**操作** 1. 溶液配制: 二聚催化剂溶液 ( $\text{CuCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ ) 配制见文献<sup>[1]</sup>; 空白反应液除不加  $\text{CuCl}$  外, 其他同二聚催化剂; Triton X-100 甲苯闪烁液组成为 4g PPO, 0.1g POPOP, 1000ml 甲苯, 400ml Triton X-100, 300ml 无水乙醇; 二氧六环闪烁液组成为 16g PPO, 1g POPOP, 950ml 二氧六环, 50ml 甲苯。2. 二聚反应: 将  $^3\text{H}_2\text{O}$  (3.7MBq 氚水+20ml 二次蒸馏水) 以 12ml/分速度滴加于  $\text{CaC}_2$  中, 产生的  $\text{C}_2^3\text{H}_2$  通入催化剂中, 60℃ 反应 30 分钟后, 取 10ml 催化剂溶液, 过滤, 煮沸脱气 15 分钟, 常压蒸馏, 收集催化剂冷凝液。3. 放射计数测量: 200 $\mu\text{l}$  催化剂冷凝液加于 10ml 闪烁液中, 用液体闪烁计数器测量, 空白溶液操作同上。

## 结 果 与 讨 论

催化剂冷凝液与空白本底溶液在两种闪烁液中的放射计数测量结果见表 1 和表 2。

表 1 二氧六环闪烁液中的放射计数

Table 1 Radioactive Counting in Dioxane

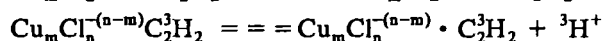
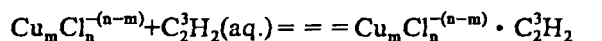
| times | pulse(cpm)              |       |                    |
|-------|-------------------------|-------|--------------------|
|       | condensate sol. of cat. | blank | many fold increase |
| 1     | 461460                  | 1447  |                    |
| 2     | 463900                  | 1492  |                    |
| 3     | 459980                  | 1329  |                    |
| av.   | 461780                  | 1423  | 324.5              |

表 2 Triton X-100 甲苯闪烁液中的放射计数

Table 2 Radioactive Counting in Triton X-100 and Toluene

| times | pulse(cpm)              |       |                    |
|-------|-------------------------|-------|--------------------|
|       | condensate sol. of cat. | blank | many fold increase |
| 1     | 286560                  | 1370  |                    |
| 2     | 287280                  | 1038  |                    |
| 3     | 255160                  | 992   |                    |
| av.   | 276333                  | 1133  | 243.9              |

在二氧六环或 Triton X-100 闪烁液中, 冷凝液放射计数高出本底两个数量级, 分别为 324.5 和 243.9 倍, 冷凝液中确实存在  $^3\text{H}^+$ 。可见二聚过程中  $\text{Cu}(\text{I})$  与乙炔分子配位同时, 伴随部分质子转移, 有力支持我们提出的二聚反应机理中的两步<sup>[6]</sup>:



作者还测定了  $\text{Cu}(\text{I})$  与乙炔配合物 55℃ 时的平衡常数  $K$  值<sup>[7]</sup>, 并观察到通乙炔于  $\text{Cu}(\text{I})$  溶液后, 体系 pH 值降低的现象, 对质子转移作用又提供了另一实验依据。

以上结果说明了  $\text{Cu}(\text{I})$  与乙炔的配位增强了乙炔的酸性, 酸式离解趋势加强。 $^3\text{H}$  标记的乙炔  $\text{C}_2\text{H}_2$  与  $\text{Cu}(\text{I})$  配位后, 部分  $^3\text{H}$  以质子  $^3\text{H}^+$  的形式转移到催化剂溶液中, 过滤, 脱气 (排除溶解在催化剂溶液中微量  $\text{C}_2\text{H}_2$  和反应尾气对测量结果干扰) 及蒸馏一系列处理又排除了其他因素影响, 可以认为, 本文在实验上首次获得乙炔催化二聚反应中间物的信息。此结论也可应用于一般的  $\text{C}_2\text{H}_2$  与  $\text{Cu}(\text{I})$  配位体系中。

## 参 考 文 献

- [1] 邓国才、陈荣梯等, 合成橡胶工业, 9(2), 90(1986).
- [2] 吉林电石厂、吉林大学, 吉林大学学报, 2, 39(1974).
- [3] 邓国才、陈荣梯等, 石油化工报道, 4, 18(1983).
- [4] Temkin, O. N. et al., *Kinet. Katal.*, 10, 1230(1969).
- [5] Tarkhanyan, A.S. et al., *Arm. Khim. Zh.*, 32, 139(1979).
- [6] 邓国才、陈荣梯等, 合成橡胶工业, 12(2), 85(1989).
- [7] 邓国才、陈荣梯等, 无机化学学报, 6(1), 102(1990).
- [8] 陈荣梯、邓国才等, 合成橡胶工业, 8(3), 163(1985).

---

## STUDY ON DIMERIZATION MECHANISM OF ACETYLENE IN HOMOGENEOUS CATALYTIC SYSTEM BY MEANS OF $^3\text{H}$ LABELED ACETYLENE

Chen Rongti      Deng Guocai      Jiang Qi

(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

The dimerization of acetylene in Niculand catalytic system ( $\text{CuCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ ) has been studied for the first time by means of  $^3\text{H}$  labeled acetylene at  $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Some conclusion has been obtained. The radioactive countings in the sample of catalyst reaction system are two order of magnitude higher than that of reference reaction system. The measured results of liquid scintillation indicate the protons transfer to catalytic solution from acetylene at the same of formation media for Cu(I) with acetylene. This conclusion is also applicable to the general aqueous system of coordination reaction for acetylene with Cu(I).

**Keywords:**  $^3\text{H}$  labeled    proton transfer    acetylene    cuprous chloride    dimerization