

從 Grignard 試劑談到 P.E. 塑膠

—— 近代化學史話之一 ——

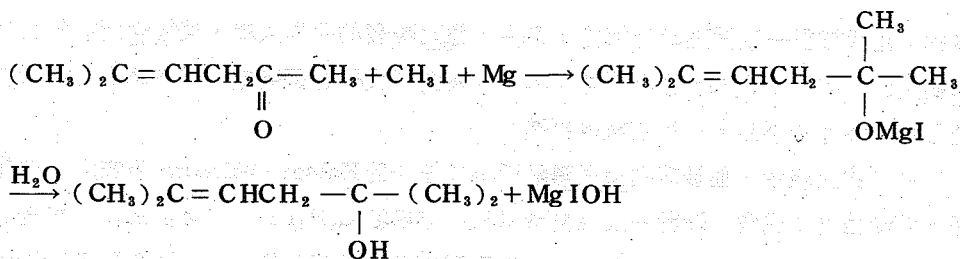
魏和祥

私立淡江大學化學系

在近代化學發現史中，沒有像 P.E. 的發明那樣充滿艱辛苦難而久遠的歷程。談到 P.E. 的發明，必須從 Grignard 試劑談起，這恐怕是很少人會注意到的事吧。當吾人知道這段故事後就會體會到，從事於任何一項學問的探討或科技的研究，熱忱與恒心是決定成功之要素，而且一項科技之成功並非一日可成，而是歷史延續的結果。

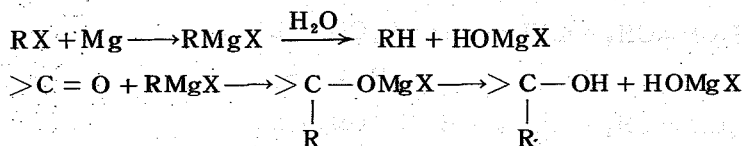
一、Grignard 試劑的發現：

在 1898 年一個冬天的傍晚，景色迷人的法國的里昂（Lyon），街道上行人稀少，里昂大學的一角，化學館的實驗室裏已挑起寒燈，Barbier 教授正在整理他完成的實驗報告，在黑板上寫了下面反應式：



這個有機反應，從酮（ketone）類變成醇類的方法，可以說是 Barbier 博士的專長。他得到一個結論，欲使醇類之產量提高，必需加入 CH_3I 及 Mg 之混合物。

有一天，Barbier 的學生，Grignard 為完成他的博士學位，對其恩師的研究結果很感興趣，於是決定探討上述之反應機構，做為他的博士論文。他認為酮加入 $\text{CH}_3\text{I} + \text{Mg}$ 在乙醚中的反應，並非單純。在他的天才型的思考之下，提出了下面的反應機構，不但說明了其恩師的研究，並且為自己開拓出一條有機合成的大道：

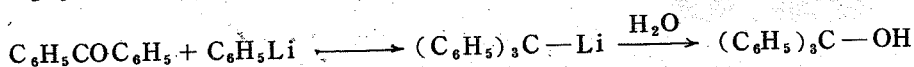
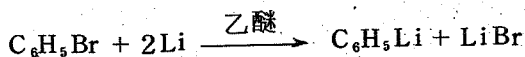


根據他的結構，認為從 $>C=O$ 到 $\begin{array}{c} | \\ -C-OH \\ | \end{array}$ ，主要的關係物是 $RMgX$ ，只要能形成 $RMgX$ 試劑

，就能進行各種 $>C=O$ 轉變成 $\begin{array}{c} R \\ | \\ -C-OH \\ | \end{array}$ 的反應。這篇論文是在 1901 年提出的。從此 Grignard 試劑就風靡了全世界。而於 1912 年獲得諾貝爾獎金。可是很遺憾的事，如此簡單的 $RMgX$ 分子構造，到 1980 年代的今天，依然未確實肯定，仍有很多爭論。不過，我們不能忘懷，最初提出 Grignard 試劑在乙醚中的分子構造的 Schlenk 博士，因為他在 1930 年，曾寫下三個結構式而沒有加以深論。這位德國海德堡出身的化學家，確實留下了一個謎，因為到今天，他的反應論的構造式可靠性很高。

二、Ziegler 觸媒的發明：

Schlenk 教授在海德堡大學，把關於 Grignard 試劑之研究又交給他的一位學生，Ziegler 氏，他改變了所用金屬的種類，把 Mg 改換成 Li ，這是很重要的關鍵，因為他認為 Li 活性，並不比 Mg 差，同樣可以獲產量高之醇類。例如下式：

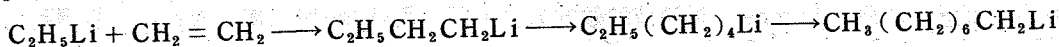


就在他的研究過程中，時常要精製 RLi ，尤其是精製乙基鋰 (ethyl-lithium) 使他傷透腦筋，他認為用常壓蒸餾易分解：

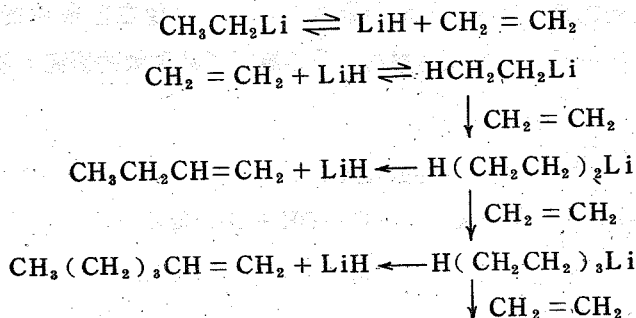


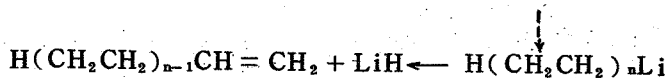
因此，他想設計一套減壓蒸餾裝置。可惜，德國誘發的世界大戰，使德國所有的化學家都參加國防科學研究的行列，Ziegler 也不例外。因此他離開了大學的研究室，減壓蒸餾的裝置當然無法實現。但是心中依然念念不忘，期待有機會再進行。

在二次大戰中，他被調到慕尼黑附近小山丘上的 Kaiser-Wilhelm 研究所，擔任煤液化研究室主任。這時他有了機會，設計一套減壓蒸餾裝置來精製 C_2H_5Li ，結果很成功。可是，當他欲得到純的 C_2H_5Li 之時，重複的蒸餾時間一長，卻發現部分分解產生的 C_2H_4 與 C_2H_5Li 發生下列的反應：



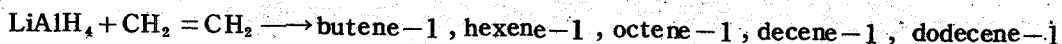
這是歷史上發現 P.E. 之重要的一刻，從低分子得到高分子，雖然碳的數目只達到 6 個，他認為可能得到更高之分子，於是就在紙上設計下列的反應：



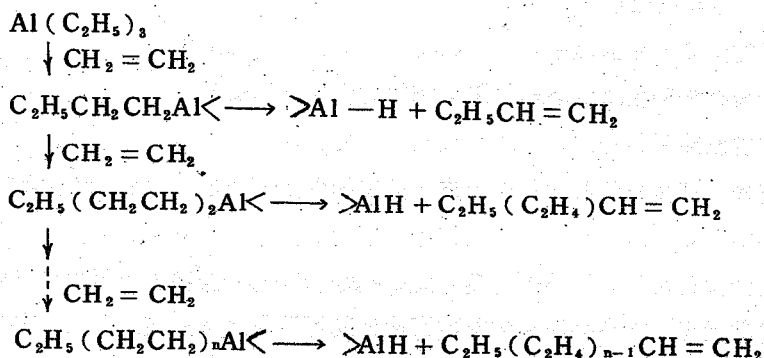


可是，他經過重複地實驗，依然得不到較高的分子，反應到途中就停頓下來，只能得到低分子的東西。他細心地加以檢討上述的反應中途停止的理由，結果他找到了答案，原因很簡單，在反應中，由於產物 LiH 太多而阻礙反應的進行。

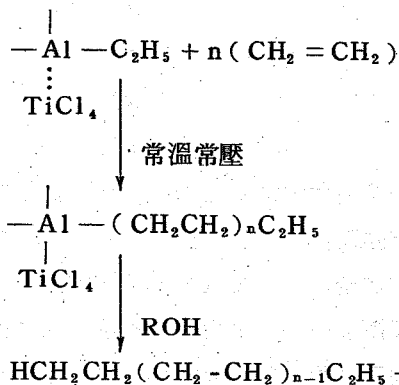
後來在 1949 年，Ziegler 看到一篇重要的論文，是 1947 年美國芝加哥大學 Schlesinger 教授所發表有關 LiAlH_4 的研究報告，這種試劑也是用於把酮類轉化成醇類。於是 Ziegler 及其學生利用它來進行高分子的反應，結果發現了下面的反應：



等。但依然得不到更高分子量的分子，但他已有了心得，認為主要原因在於中間物之安定性，若中間物不安定，則反應就不易進行。後來他發現 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 是一較為安定化合物，可當做聚合反應的觸媒。可是後來又發現不含 Li 的化合物 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 也有相當良好的聚合反應。結果用它成功地合成高分子的聚乙烯 (P.E. Polyethylene)，其反應式如下：



高分子的 P.E. 是得到了，可是反應溫度高，副反應很多，分子量只能達到 2000 ~ 5000 而已。他認為上述反應縱的方向是成長反應 (Growth reaction) 太快，而且橫的反應在高溫進行；反應很慢。因此，他認為應該再替橫方向之反應，找一個觸媒。結果他找到了最簡單的鈦的氯化物， TiCl_4 。最後，在常溫常壓之下 P.E. 大功告成，分子量高達幾十萬，而且具有可塑性。最終的反應式如下：



他是在 1955 年完成此項革命性的研究工作。這種觸媒 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TiCl}_4$ 後來被稱為 Ziegler 觸媒。

三、結 語

從Grignard試劑到P.E.合成成功，經過了55年的光陰。這說明了從事任何研究，只要持之以恆，最後不但成功而且或許會給人類帶來數不盡的恩惠。Ziegler博士，本身只是基於研究的心理，想把一項研究完成而已，他卻沒想到P.E.會給人類帶來那麼多方便與財富。當我們從事於化學教學或研究時，提到P.E.之發明經過，若不從Grignard試劑開始談的話，無從交代這項偉大成果的辛酸史。筆者把這段史話寫出來，目的也想借此機會跟諸位共勉，做一位化學的信徒應有的崇高理想。□

焰火的顏色是怎樣產生的？

封面封底說明

國立臺灣師範大學化學系 洪志明

五彩繽紛、光輝奪目的焰火，在夜晚的空中，綻放出萬丈光芒，構成一幅幅美麗的圖案，使慶祝雙十國慶的活動達到最高潮。我們在觀賞此奇景之餘，可曾想到焰火的顏色是怎樣產生的嗎？它是利用金屬的焰色。

某些金屬元素的蒸氣，在火焰中會顯現出特殊的顏色，稱為焰色，此性質可用來確認各種金屬元素。例如鹼金屬和較重的鹼土金屬，它們的價電子，受到原子核的吸引力較小，在本生燈火焰的溫度就能獲得足夠的能量，激發到較高的能階。這些電子會再回到原來的能階而放出能量，此能量以可見光的形式放射出來。火焰的熱量使金屬的鹽類分解成離子狀態，金屬離子檢取火焰中甚多的電子。當電子落到金屬原子的價軌域中時放出可見光而使火焰呈現顏色。所放出光的波長與元素的特性有關，與該元素成何種鹽類無關，故可用分光器來分析放出光的波長而確認元素，有時甚至用肉眼觀察焰色就可確認，當然這必須與已知樣品的焰色作比較。欲得到最好的焰色，通常使用較易揮發的金屬鹵化物，而不用硫酸鹽或硝酸鹽。下列是一些金屬的焰色。

金屬	焰色	金屬	焰色
鋰	深紅	鈣	磚紅
鈉	黃	鋇	深紅
鉀	淡紫	銦	淡黃綠
銣	深紅	鐳	深紅
銫	藍	銅	藍綠

在鹼土金屬中，鋇的焰色比鈣和銦持久。鋇的焰色因常混雜有少量的鈉，使看起來像鈣的焰色，通常要用已知樣品對照。鈉的焰色要比鉀強而持久。因鉀鹽中常混有鈉，故要用鈷玻璃（藍色）濾去鈉的黃光來觀察。焰色試驗的方法是用一小段的鉑絲（或鎢絲），一端插入手持之玻璃棒中，一端繞成一小圓圈。把小圓圈之一端依序用鹽酸和蒸餾水洗淨，放在調成很淡藍色的本生燈火焰中之最熱部分，以燒去不純物，重覆此操作至在火焰中不呈顏色為止。然後用此乾淨之鉑絲圈沾欲測試之金屬鹽溶液，放在火焰中之最熱部分，觀察鉑絲圈上方火焰之顏色。如金屬鹽溶液很純，則可依焰色來確認金屬元素。如為混合物，則各金屬會發出它們本身的焰色而混雜在一起，此時就需藉助分光器來分析了。