

研究简报

聚甲基苯基硅氮硅氧烷-钡络合物结构的 X-射线光电子能谱 (XPS) 研究*

王殿勋 周砚珠 江英彦 陈传正 李少羽 康炳杰

(中国科学院化学研究所)

(吉林化学工业公司研究院)

近年来, 高分子金属催化剂由于其特殊的高分子效应引起人们广泛关注^[1-4], 目前在国外市场上已有高分子金属催化剂商品供应, 它较低分子有机金属催化剂活性更高, 选择性更好, 并已广泛用于加氢, 硅氢加成, 转化, 醛化, 分解, 齐聚, 聚合和不对称合成等很多反应中, 然而对其结构的研究至今报道甚少。

人们知道, 新发展的 X-射线光电子能谱 (XPS) 不但广泛用于结构分析中, 而且对研究催化、探明催化机理有着特殊功能, 为此我们对聚甲基苯基硅氮硅氧烷-钡络合物催化剂做了 XPS 研究, 确定了这种高分子金属络合物催化剂的络合位置, 从而提出了这种高分子金属络合物催化剂的结构并对其失活机理做了探讨。

实 验

1. 聚甲基苯基硅氮硅氧烷-钡络合物的制备

将 5 克硅氮橡胶放进烧杯中, 加入 30 毫升石油醚(沸点 30—60°C), 待橡胶溶解到石油醚后, 加入 2% 的二枯基过氧化物, 搅拌至溶解, 然后加入 10 克烟雾状二氧化硅, 再加入 300 毫升石油醚, 搅拌均匀后, 放置到通风橱内, 待石油醚挥发后, 将烧杯放进 170°C 的烘箱内, 保持 30 分钟, 使橡胶熟化, 冷却后取出, 收集备用。元素分析氮含量为 1%。

称取上述制备的载体 1.4 克和含水氯化钡 0.0433 克, 放进三口瓶内, 加入 20 毫升无水乙醇, 加热搅拌迴馏 5 小时后, 醇液呈无色透明, 将反应物过滤, 干燥后收集, 络合物为灰色的粉末。元素分析测得的钡络合物中钡的含量为 1.5%。

2. XPS 测试

分别把聚甲基苯基硅氮硅氧烷(简称载体), 聚甲基苯基硅氮硅氧烷-钡络合物(简称 Pd-催化剂), 失活 Pd-催化剂, PdCl₂ 研成粉末, 连同金属 Pd 片一起采用双面胶纸粘结以供做 XPS 测试所用。

XPS 测试用岛津 ESCA-650B 型 X-射线光电子能谱仪, 带有 ESCAPAC-660 计算机和曲线解析器。以 MgK $\alpha_{1,2}$ X-射线 ($E_x = 1253.6\text{eV}$) 作激发源, 分析器室压力为 8×10^{-8} 托, 对 Au4f_{7/2} 峰的半高宽度为 1.2eV。仪器本身已对光电子动能 (E_k) 进行了校正, 数字

* 1981 年 4 月 4 日收到。

电压表读数即为光电子结合能 (E_b)。分别对样品测 $\text{Pd}_{3d5/2}$, N_{1s} , Cl_{2p} , O_{1s} , Si_{2p} 和 C_{1s} 窄扫描谱,并以双面胶纸 C_{1s} 定为 285.0eV 做结合能校准。

结果和讨论

表 1 给出 Pd-催化剂及其标样的 XPS 测试结果; 图 1 绘出载体, Pd-催化剂和失活 Pd-催化剂的 N_{1s} 光电子峰。

表 1 聚甲基苯基硅氮硅氧烷-钯络合物及其标样的 XPS 测试结果

XPS 峰 eV	Pd-催化剂	失活 Pd-催化剂	载体	PdCl_2	Pd 片
$\text{Pd}_{3d5/2}$	336.3	335.7		338.3	335.5
N_{1s}	400.6	398.3	398.1		
Cl_{2p}	198.9			199.2	
Si_{2p}	103.7	103.7			
O_{1s}	533.2	533.4	533.3		

由 XPS 测试结果可见, Pd-催化剂, 失活 Pd-催化剂和载体样品的 Si_{2p} 和 O_{1s} 结合能均无明显的化学位移, 说明当载体与 PdCl_2 反应形成 Pd-催化剂时并不是在 Si 和 O 原子位置引起络合作用。唯有 Pd-催化剂的 N_{1s} 比载体的 N_{1s} 结合能高 2.5eV, 这种明显可见的化学位移说明 Pd-催化剂中的 N 原子较载体中的 N 原子有更多的正电性, 即氧化态增加。显然这种氧化态的升高是 N 原子上孤对电子转移的结果; 在载体与 PdCl_2 的化合作用中, 这种 N 原子上孤对电子的转移必然导致 Pd-催化剂中 $\text{Pd}_{3d5/2}$ 较 PdCl_2 中 $\text{Pd}_{3d5/2}$ 结合能的降低, 我们的实验结果正说明了这一点, 即降低了 2.0eV, 而 Cl_{2p} 结合能并无什么变化, 说明是载体与 PdCl_2 分子起络合作用。人们知道, Pd^{++} 是具有 8 个 d 电子的离子, 这种未充满的 d 轨道正是接受电子转移的基础, 因而对 Pd 原子来说, 只是接受 N 原子孤对电子的转移导致配位数增加, 其氧化态未变 (Cl_{2p} 结合能未变)。那么也正是 PdCl_2 分子的 Pd^{++} 接受 N 原子孤对电子的转移, 从而导致核外负电荷密度增加, 这表现为 Pd-催化剂中 $\text{Pd}_{3d5/2}$ 较 PdCl_2 中 $\text{Pd}_{3d5/2}$ 结合能应低, 这种配位数增加其结合能降低也正是形成配位键的特征。从而我们认为聚甲基苯基硅氮硅氧烷-钯络合物正是在聚甲基苯基硅氮硅氧烷与 PdCl_2 分子的化合作用中, 以 N 原子给出孤对电子与 PdCl_2 分子的 Pd^{++} 形成络合物, 而由其 $\text{Pd}_{3d5/2}$ 结合能降低 2.0eV, 似说明一个 PdCl_2 分子接

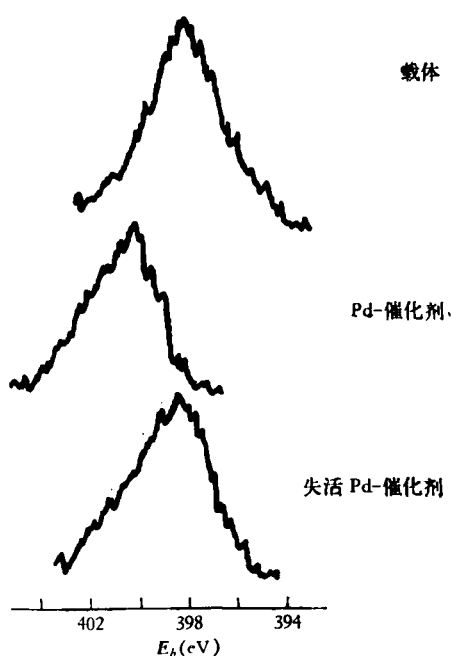
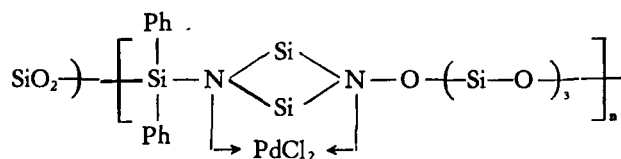


图 1 载体, Pd-催化剂和失活 Pd-催化剂的 N_{1s} 光电子峰

受两个配位键:



对在烯烃加氢中失活 Pd- 催化剂的 XPS 研究表明伴随着络合物的破坏尚有 Pd⁺⁺ 的价态还原,即零价 Pd⁰ 的出现,所以在失活 Pd-催化剂中并未显示出 Cl_{2p} 光电子峰.

参 考 文 献

- [1] Haag, W. O., Whitehurst, D. D., *Belg. Pat.*, 686(1969).
- [2] 平井英史, 高分子, **26**, 266 (1977).
- [3] 江英彦, 化学试剂, **3**, 1(1980).
- [4] Grubbs, R. H., *Chem. Tech.*, 512(1977).

A STUDY ON THE STRUCTURE OF POLYMETHYL PHENYL SILAZA-SILOXANE-Pd COMPLEX BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS)

Wang Dianxun, Zhou Yanshu and Jiang Yingyan
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

Chen Chuangzheng, Li Shaoyu and Kang Bingjie
(*Research Institute of Jilin Chemical Industry Corporation*)

ABSTRACT

The structure of polymethylphenylsilaza-siloxane-Pd complex catalyst has been investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The experimental results indicated that the complex is formed by coordination of two lone pairs of electrons on two nitrogen atoms in polymethylphenylsilaza-siloxane to one palladium atom in palladium dichloride. The inactivation of the complex in the hydrogenation of olefines is due to the destroy of the complex and the reduction of Pd(II) to Pd(0).