

研究简报

用 X-射线光电子能谱 (XPS) 研究聚-r-硫丙基
硅氧烷-铂络合物的结构*

王殿勋 王玲治 江英彦 李少羽 陈传正 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,对高分子金属催化剂的研究十分活跃^[1-4],以期开发活性高,选择性强,稳定性好,易于分离回收并兼具均相和非均相两类催化剂优点的高分子金属络合物催化剂.然而对其结构的研究报道甚少.

本文用 X-射线光电子能谱 (XPS) 研究了聚-r-硫丙基硅氧烷-铂络合物催化剂 (简称 Pt-催化剂),证实了这种催化剂是络合物,确定了聚-r-硫丙基硅氧烷 (简称载体) 与 H_2PtCl_6 间的络合位置,从而提出了这一络合物催化剂的可能结构.通过对失活 Pt-催化剂的研究,探明了其失活机理,且与低分子 H_2PtCl_6 催化剂的失活原因相同.

实 验 部 分

1. 聚-r-硫丙基硅氧烷-铂络合物催化剂的制备

二氧化硅为载体的聚-r-硫丙基硅氧烷是用二氧化硅和 r-硫丙基三乙氧基硅烷根据 Allum 的方法^[5]制备的.在我们的实验中使用的是烟雾状二氧化硅(其表面积为 $370 m^2$),并且把水加到反应混合物中,进行 r-硫丙基三乙氧基硅烷的水解缩合.然后用制备了的二氧化硅为载体的聚-r-硫丙基硅氧烷高分子 (本文称载体) 和水合铂氯酸作用,在乙醇中回流,得到聚-r-硫丙基硅氧烷-铂络合物催化剂.

2. XPS 测试

样品处理和用 ESCA-6508 型 X-射线光电子能谱仪测试参见文献[6].

结 果 和 讨 论

表 1 给出 Pt-催化剂及其标样的 XPS 测试结果.图 1 给出 Pt-催化剂,失活 Pt-催化剂, H_2PtCl_6 和失活变黑的 H_2PtCl_6 的 $Pt4f_{7/2}$ 光电子峰;图 2 给出 Pt-催化剂,失活 Pt-催化剂和载体的 N_{1s} 光电子峰.

由 XPS 测试结果可见,当载体与 H_2PtCl_6 作用形成 Pt-催化剂时并未引起载体 Si_{2p} 和 O_{1s} 结合能可见的变化,仅 S_{2p} 结合能有 $1.1 eV$ 的化学位移,这种明显可见的结合能差别,说明 Pt-催化剂比载体中的 S 原子具有正电子性,即氧化态升高.又从 Pt-催化剂与

* 1981 年 4 月 4 日收到.

表 1 Pt-催化剂及其标样的 XPS 测试结果

XPS 峰 (eV)	Pt-催化剂	失活 Pt-催化剂	载 体	H ₂ PtCl ₆	失活 H ₂ PtCl ₆	PtO ₂	Pt 金属片
Pt4f _{7/2}	73.4	73.2		75.6	73.5	75.1	71.4
S _{2p}	164.8	163.5	163.7				
Si _{2p}	103.5	103.6	103.7				
O _{1s}	533.1	533.3	533.3				
Cl _{2p}	199.0	199.5		199.3	200.2		

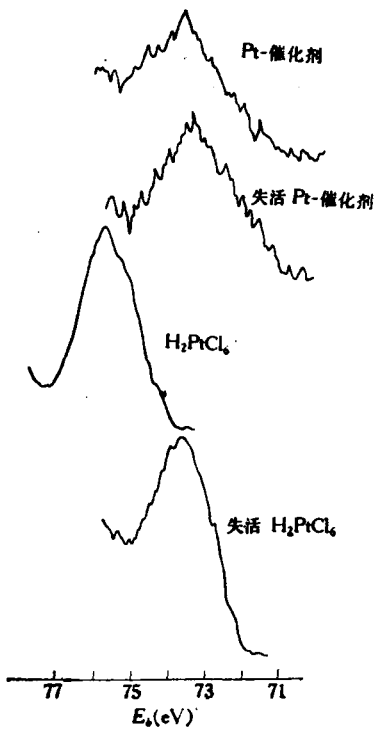


图 1 Pt-催化剂,失活 Pt-催化剂, H₂PtCl₆ 和失活 H₂PtCl₆ 的 Pt4f_{7/2} 光电子峰

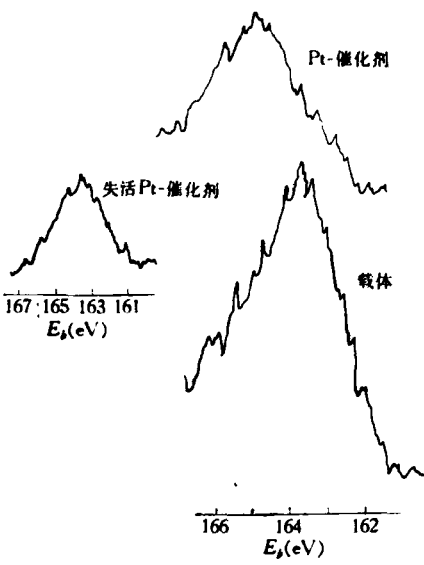
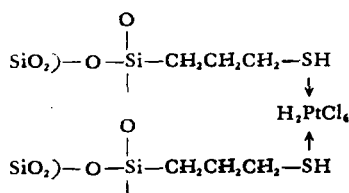


图 2 Pt-催化剂,失活 Pt-催化剂和载体的 S_{2p} 光电子峰

H₂PtCl₆ 的 XPS 结果可见,尽管其 Pt4f_{7/2} 比 H₂PtCl₆ 中的低 2.2eV,但并不意味着 Pt-催化剂中 Pt 的氧化态降低,因为其 Cl_{2p} 结合能未变,这只能说明在 Pt-催化剂中 Pt4f_{7/2} 的降低是由于 Pt 原子接受与其配位原子的电子转移,致使 Pt 原子核外电荷密度增加,从而引起 Pt4f_{7/2} 结合能的明显降低。因此,在载体与 H₂PtCl₆ 作用中,正是载体中 S 原子的孤对电子部分地转移到 H₂PtCl₆ 中的 Pt 原子上,形成 S 和 Pt 原子间的配位络合物,这导致 Pt-催化剂的 S_{2p} 结合能的升高和 Pt4f_{7/2} 结合能的降低,这种配位数增加,结合能降低可认为正是形成配位键络合物的特征。一般地说,原子氧化态增加 1,其元素内壳结合能增加约 1.0eV。这里 Pt-催化剂比载体的 S_{2p} 结合能增加 1.1eV,似说明 Pt-催化剂中 S 原子氧化态增加 1;又从本文对不同铂化合物的 Pt4f_{7/2} 研究, Pt 原子氧化态每升高 1,其 Pt4f_{7/2} 结合能增加近 1.0 eV, Pt-催化剂的 Pt4f_{7/2} 比 H₂PtCl₆ 的低 2.2 eV,似说明 Pt-催化剂中 Pt 原子接受两个配位键。所以 Pt-催化剂络合物的络合均可写为:



由表 1 可见, H_2PtCl_6 的失活是由于 Pt 的还原, 还原成 PtCl_2 , 这可由 $\text{Pt}4f_{7/2}$ 结合能的降低和 Cl_{2p} 结合能比 H_2PtCl_6 的 Cl_{2p} 升高来推断. 失活的 Pt-催化剂的 XPS 结果说明伴随着络合物的破坏(这反映为 S_{2p} 结合能的降低)又有 Pt 价态的还原, 还原后的 Pt 价态与失活 H_2PtCl_6 的价态相同.

参 考 文 献

- [1] 竹本喜一等, 高分子触媒, 讲谈社, 东京, (1976).
- [2] 江英彦, 化学试剂, 3, 1 (1980).
- [3] Stone, F. G. A., et al., "Advance in Organometallic Chemistry", Vol. 15. p. 189, Academic Press, New York, (1977).
- [4] Grubbs, R. H., *Chemtech.*, 7 (8), 512 (1977).
- [5] Allum, K. G., et al., *J. Organometal Chem.* 87, 203 (1975).
- [6] 王殿勋等, 高分子通讯, 1982(1), 78.

STRUCTURAL STUDY OF POLY-r-MERCAPTOPROPYLSILOXANE-Pt COMPLEX BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS)

Wang Dianxun, Wang Lingzhi, Jiang Yingyan
(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

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

ABSTRACT

The structure of poly-r-mercaptopropylsiloxane-Pt complex catalyst was studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Our results show that the complex is formed by coordination of the lone-pair electron of the sulfur atoms on two poly-r-mercaptopropylsiloxane molecules to one platinum atom in H_2PtCl_6 . The catalytic activity is lost with destruction of the complex and Pt^{IV} is reduced to Pt^{II} simultaneously. This fact is in accordance with the deactivation of H_2PtCl_6 .