

研究简报

聚- γ -硫丙基硅氧烷羰基铑催化剂 结构的 XPS 研究*

王殿勋 李永军 江英彦

(中国科学院化学研究所)

本文报道聚- γ -硫丙基硅氧烷羰基铑催化剂结构上的研究结果。与以往作者报道^[1-3]的不同。这里的 X-射线光电子能谱 (XPS) 实验结果证实这一新合成的催化剂是属于置换反应所导致的化合物型结构。同时定域在本文所研究的化合物分子中 Rh 离子和 S 离子上的 Pauling 计算电荷进一步支持作者的 XPS 试验结果。

XPS 测试在 KRATOS AEI ES 300 型 X-射线光电子能谱仪上进行。以 $MgK\alpha_{1,2}$ X-射线 ($E_x = 1253.6\text{eV}$) 作激发源, 在 10^{-8} 毛真空中分别测样品名组成元素的窄扫描谱, 并以本体和污染碳氢 C_{1s} 定为 285.0eV 作结合能校准。样品处理为将聚- γ -硫丙基硅氧烷羰基铑催化剂(简称羰基铑催化剂), 聚- γ -硫丙基硅氧烷(简称载体)以及 $[RhCl(CO)_2]_2$ 化合物用双面胶纸粘结以供做 XPS 测试。载体和羰基铑催化剂直接进行测定。化合物 $[RhCl(CO)_2]_2$ 在高真空谱仪中升华, 为此采用液氮冷却进样测定。XPS 谱的本底扣除处理是鉴别 Cl_{2p} 光电子峰而进行的, 即同时测载体样品在 Cl_{2p} 结合能区域的窄扫描谱, 并以其 Si_{2p} 或 C_{1s} 光电子峰强度为标准对羰基铑催化剂光电子峰归一化处理。

人们知道, XPS 用于结构分析的根据是某元素在不同化学环境中所引起的结合能位移, 即 XPS 化学位移。这与定域在该元素原子上的电荷密度成正比, 为此本文用 Pauling 键离子特性公式分别估算了定域在本文所研究化合物分子中 Rh 和 S 离子上的电荷, 而计算所用原子电负性参数取自 Carlson 的表 5.5^[4]。其聚- γ -硫丙基硅氧烷(载体)的结构式为:

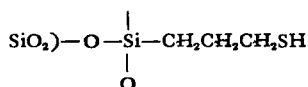
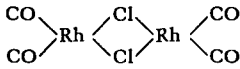


表 1 羰基铑催化剂及其合成原料的 XPS 和 Pauling 计算电荷结果

	S		Rh		O_{1s} (eV)	Cl_{2p} (eV)	Si_{2p} (eV)
	S_{2p} (eV)	Pauling 电荷 (e)	$Rh_{d_{5/2}}$ (eV)	Pauling 电荷 (e)			
载体	165.5	-0.03	—	—	533.0	—	104.1
羰基铑催化剂	164.1	-0.05	309.1	0.18	532.7	—	103.9
$[RhCl(CO)_2]_2$	—	—	310.0	0.35	532.3	199.5	—

* 1983年7月6日收到。

表 1 列出本文研究化合物的 XPS 及其 Pauling 计算电荷结果. 由表 1 可见, 载体与其羰基铑催化剂样品的 Si_{2p} 和 O_{1s} 结合能基本相同, 唯独 S_{2p} 结合能有明显不同, 即载体的 S_{2p} 比催化剂的 S_{2p} 结合能高 1.4 eV, 这说明载体中的 S 原子相对羰基铑催化剂中的 S 原子具电正性, 显然这里的 XPS 结果不能用载体与 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 化合作用中 S 原子给出电子以导致配位键的络合物式催化剂产物来解释. 我们知道, 二聚体的 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 化合物, 一般结构式为:



中间的“桥接”氯是活性基团, 就是说易于被取代或置换, 因而载体与 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 化合作用生成羰基铑催化剂过程中 S_{2p} 结合能明显变化的一种可能解释是 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 分子的“桥接”氯被 S 原子置换. 而这种“桥接”氯被硫原子取代必导致羰基铑催化剂中 Rh 原子比 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 分子中的 Rh 原子显示负电性, 因为定性上说 Cl 比 S 原子的电负性大得多. 就是说, 形成的催化剂分子的 $\text{Rh}_{3d_{5/2}}$ 结合能应降低. 由表 1 可见, XPS 结果完全证实上述的分析, 同时定域在不同样品的 S 和 Rh 原子上的 Pauling 计算电荷也完全支持作者的 XPS 实验结果. 由上述分析, 羰基铑催化剂分子的一种可能的结构可写为 [A]

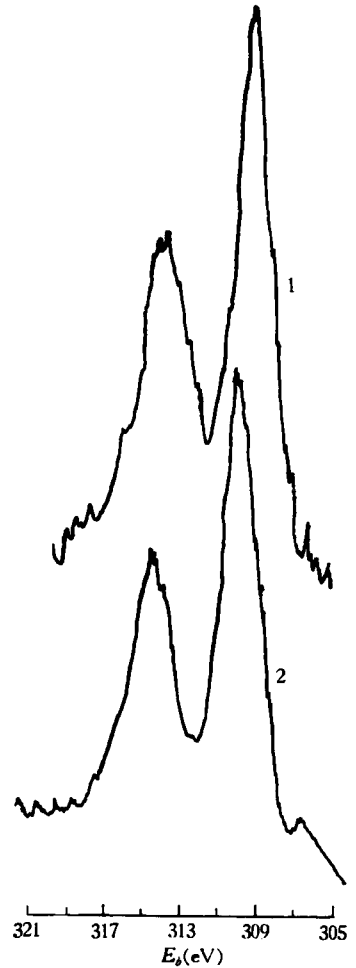
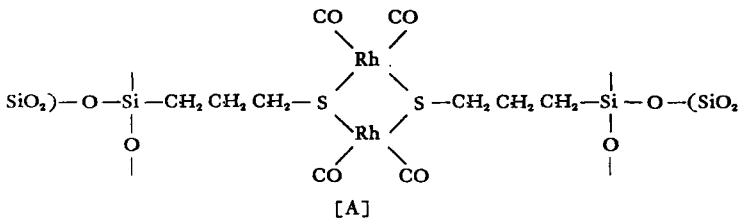
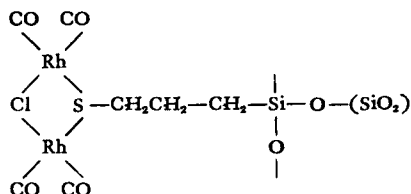


图 1 羰基铑催化剂和 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 分子的 $\text{Rh}_{3d_{5/2}}$
1) 羰基铑催化剂; 2) $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$



由结构 [A], 可知催化剂分子中没有 Cl 离子存在, 但在我们的羰基铑催化剂样品的 Cl_{2p} 区域的窄扫描谱中仍显示出很弱计数速率的 Cl_{2p} 光电子信号, 这种微弱信号可能说明催化剂分子中含有少量的未被 S 离子取代的“桥接”氯存在, 可能的结构如 [B]:



[B]

那么 [B] 结构的存在必然导致催化剂样品的 $\text{Rh}^{3d_{5/2}}$ 光电子峰的加宽或双峰结构, 但这是实验结果所没有的(见图 1), 即羰基铑催化剂的 $\text{Rh}^{3d_{5/2}}$ 峰与 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 分子的 $\text{Rh}^{3d_{5/2}}$ 光电子峰有几乎相同的形状和半高宽度 ($\sim 2.0\text{eV}$)。

为探明羰基铑催化剂 XPS 谱中微弱 Cl_{2p} 光电子信号来源, 我们采用了本底扣除处理, 即同时测定载体样品在 Cl_{2p} 结合能区域的窄扫描谱, 然后以其 Si_{2p} 或(和) C_{1s} 光电子峰强度(峰高或峰面积)为标准对催化剂样品的 XPS 峰归一化处理。结果表明, 羰基铑催化剂样品 Cl_{2p} 结合能区域的微弱信号不是分子内真正 Cl 离子存在的依据, 是本底。

由催化剂的 O_{1s} 可见, 羰基基团的引入虽未明显改变羰基铑催化剂的 O_{1s} 形状, 但仍显示出 O_{1s} 光电子峰的半高宽度从载体的 2.6eV 加宽到催化剂中的 3.2eV , 以及羰基基团的 O_{1s} 具相对低结合能的趋向。

从而我们的 XPS 和 Pauling 计算电荷结果确定聚- γ -巯丙基硅氧烷羰基铑催化剂是载体分子的 S 原子取代到 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 分子的“桥接”氯而形成的化合物。其结构式为 [A]。

参 考 文 献

- [1] 王殿勋、周砚珠、江英彦、陈传正、李少羽、康炳杰, 高分子通讯, 1982(1), 78.
- [2] 王殿勋、王玲治、江英彦、李少羽、陈传正、康炳杰, 高分子通讯, 1982, (3), 235.
- [3] 王殿勋、李永军、江英彦, 催化学报, 1982(1), 78.
- [4] 卡尔森, T. A., 著(美), 王殿勋、郁向荣译, “光电子和俄歇能谱学”, 科学出版社, 1983, p. 163.

STRUCTURAL STUDY OF POLY- γ -MERCAPTOPROPYLSILOXANE-CARBONYLRHODIUM CATALYST BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS)

Wang Dianxun, Li Yongjun and Jiang Yingyan
(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The structure of poly- γ -mercaptopropylsiloxane-carbonylrhodium catalyst has been investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

The experimental results indicate that the catalyst is formed by substituting two bridged chlorine atoms in tetracarbonyl- μ -dichlorodirhodium molecule with two sulfur atoms in silicasupported poly- γ -mercaptopropylsiloxane. Thus, the structural formula of catalyst can be pictured as (A).