

聚苯并咪唑金属复合物的 X-射线 光电子能谱(XPS)研究*

卢凤才 王殿勋 高元明

(中国科学院化学研究所,北京,邮政编码: 100080)

摘 要

本文报道以聚苯并咪唑(PBI)与某些过渡金属卤化物所形成的金属复合物的 XPS 研究,由反映在金属复合物 N_{1s} 和 C_{1s} 振起(Shake-up)伴峰的消失,反映在 PBI 中 N_{1s} 双峰变为复合物中的具有高结合能的单峰以及与其复合金属离子结合能的降低,这就从施受两个侧面确证金属复合物的形成. XPS 结果也说明在金属复合物的制备中,不同溶剂条件所制得的复合物在硅氢加成中活性丧失归结于溶剂导致的金属离子的还原.

关键词 XPS、高分子金属催化剂、聚苯并咪唑

目前,高分子金属催化剂由于较相应低分子催化剂活性高、稳定性好,选择性强以及易于回收等许多优点,引起人们广泛兴趣.这种催化剂一般以附载在烟雾状 SiO_2 上的高分子为载体,与某些过渡金属的卤化物形成所谓复合物为特征.我们合成了另一类新的不以 SiO_2 为持载的杂环高分子金属复合物,这种杂环高分子与某些过渡金属卤化物作用生成的复合物也具有优良的催化活性,因而探明这种杂环高分子金属催化剂的结构特征对探讨其催化机理具有重要作用.为此我们对聚苯并咪唑与某些过渡金属卤化物形成的高分子催化剂做了 XPS 研究, XPS 结果不但确证复合物的形成,同时也区分出共轭杂环上不同环境 N 原子的复合作用特征及其溶剂效应的影响,这对优选高分子金属催化剂的制备条件以及活性机理的了解均具有重要意义.

实 验 部 分

1. 不同溶剂条件下 $PBI \cdot H_2PtCl_6(I)$, (I') 复合物的制备

取氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) 0.48 mmol 溶于无水乙醇中,加入计算量的 PBI(小于 200 目筛孔),在氩气保护下于室温搅拌 4 小时,搅拌回流 8 小时,过滤出固体,用无水乙醇连续萃取到乙醇无色,真空下干燥,得草绿色固体粉末(I).若改用异丙醇为溶剂,则回流 2 小

* 1991年7月1日收到

时,就出现黑色固体粉末(I').

2. PBI·R_nCl₃(Ⅱ)和 PBI·PdCl₂(Ⅲ)复合物的制备

制备方法和上述操作相同,(Ⅰ)呈墨绿色,(Ⅱ)呈黄绿色.

3. XPS 测试

XPS 测试用 KRATOS AEI ES 300型 X-射线光电子能谱仪,以 MgK_{α1,2}X-射线($E_x=1253.6\text{eV}$)作激发源,电子入口和出口狭缝均取0.07英寸,分析器室压力为 10^{-8}torr ,功率 $6\times 15\text{W}$,用双面胶纸粘结进样,以本体和污染碳氢 C_{1s}定为 285.0eV 作结合能校准. E_b 误差±0.2eV.

结 果 和 讨 论

1. PBI 金属复合物形成的确证

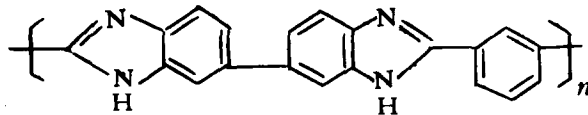
(1)金属复合物中 C_{1s}和 N_{1s}振起伴峰消失

图1绘出 PBI 及其与 H₂PtCl₆复合物的 C_{1s},N_{1s}光电子峰及其振起伴峰结构.由图可见,PBI 的 C_{1s}和 N_{1s}光电子峰除分别显示在 285.0eV ,和 $400.8,398.8\text{eV}$ (N_{1s}双峰)主峰外,又显示出在高结合能 290.5eV 和 407.0eV 处的振起伴峰结构.这种振起伴峰结构在所有 PBI 的金属复合物 N_{1s}和 C_{1s}光电子峰中均未出现. Carlson^[1]首先从理论上分析指出,所谓振起伴峰是伴随主光电子峰的电离,同时发生的由化合物分子的最高占有轨道(HOMO)到最低未占有轨道(LUMO)电子跃迁的结果. Carlson^[1,2]以及后来的 Clark 等^[3]均指出:这种振起伴峰是某些过渡金属元素和共轭 π 体系的特征.显然这里反映在聚苯并咪唑 N_{1s}和 C_{1s}光电子振起体峰正是其 PBI 共轭 π 体系的表征,而在所有 PBI 金属复合物中,N_{1s}和 C_{1s}振起伴峰的消失可认为是这种共轭 π 电子体系转移的结果.我们对稠环系列化合物以及咪唑系列化合物所进行的 HMO 和 CNDO/*s*-Cl 量子化学计算结果也证实了这一点^[4,5].

所谓复合物,是指这类化合物中某原子之一形成的键的数目大于从一般原子价所考虑的数^[6]. Mulliken^[7]曾从理论上分析指出,在一个电荷转移复合物中的化学成键作用可描述为从给体最高充满轨道(HOMO)到受体的未充满轨道的电子给予作用.显然,在所有 PBI 金属复合物形成中,这种 PBI 作为给体最高占有轨道(HOMO)电子的转移,必然导致金属复合物本身振起伴峰的消失,从而表征了 PBI 金属复合物的形成.

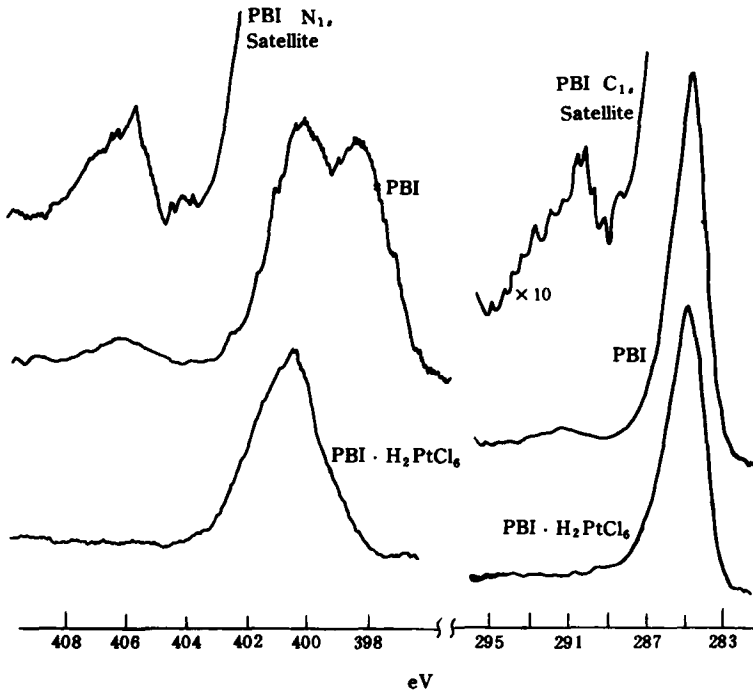
(2)由施授原子结合能变化确证 PBI 金属复合物的形成

表1给出本文所研究的 PBI 及其与 H₂PtCl₆,RhCl₃和 PdCl₂的复合物,标样的 XPS 结果.由表可见,PBI 的 N_{1s}光电子峰结合能分别为 400.8eV 和 398.8eV 的两个峰,其强度相等,而 PBI 金属复合物的 N_{1s}只是 401.0eV 结合能的单峰,如图1所示. PBI 的结构式为:



Tab. 1 XPS data for polybenzimidazole-Pt, Rh and Pd complexes and some model compounds

XPS bears (eV)	N_{1s} (eV)	C_{1s} (eV)	$Pt_{4f_{7/2}}$ (eV)	$Rh_{3d_{5/2}}$ (eV)	$Pd_{3d_{5/2}}$ (eV)	Cl_{2p} (eV)
Compounds						
PBI	407.0 400.8, 398.8	290.5 285.0				
PBI·H ₂ PtCl ₆ Solvent: ethyl alcohol ethanol	400.9	285.0	74.0			198.8
PBI·H ₂ PtCl ₆ Solvent: isopropyl alcohol isopropanol	401.0, 399.0	285.0	71.7			200.0
PBI·RhCl ₃	400.9	285.0		309.2		198.8
PBI·PdCl ₂	401.1	285.0			336.8	199.1
H ₂ PtCl ₆		285.0	75.6			199.3
RhCl ₃		285.0		310.6		199.1
RdCl ₂		285.0			338.3	199.2
Pt piece		285.0	71.4			

Fig. 1 The primary peaks and satellites of C_{1s} , N_{1s} spectra of PBI and PBI·H₂PtCl₆

在我们的 N_{1s} 光电子峰中明显区分出共轭环上两种不同环境(键连质子和不键连质子)的 N 原子, 高结合能的 N_{1s} 被指定为键连质子的反映, 而具低结合能的 N_{1s} 是没有键连质子的 N 原子的反映, 这种指定与作者曾报道的在酞花菁的共轭环上键连质子和不键连质子的 N 原子特性相一致^[a]. 正是这种共轭环上不键连质子的 N 原子给出孤对电子, 从而导致其本身结合能升高, 即在所有 PBI 金属复合物中 N_{1s} 只呈现高结合能的单

峰:键连质子的 N 原子与复合物中导致电荷转移的不键连质子的 N 原子的复合的 N_{1s} 光电子峰. 而与其复合的所有过渡金属卤化物的金属离子结合能均降低, 这恰是接受电子转移的体现, Pt^{IV} , Rh^{III} , Pd^{II} 等离子具有未充满的 f 或 d 轨道也恰是接受电子转移的基础, 从而这里由施授体的电子给予作用两个侧面, 说明这类复合物是发生在 PBI 的 N 原子和过渡金属离子间的电荷转移复合物. 由复合物与其相应金属卤化物 Cl_{12} 结合能未有明显变化, 似说明它们是分子间复合物. 由表1又可见, PBI 的金属复合物比相应卤化物的金属离子的结合能降低 1.5eV 左右, 按照 Hercules^[9] 曾报道的元素氧化态升高 1, 其内壳结合能大约升高 1.0eV, 那么这里的 PBI 的分子间复合物的金属离子似乎应接受两个配位键, 故写出其可能的结构为:

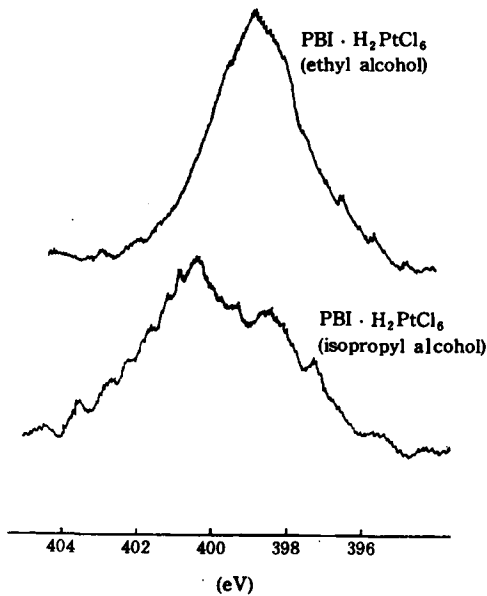
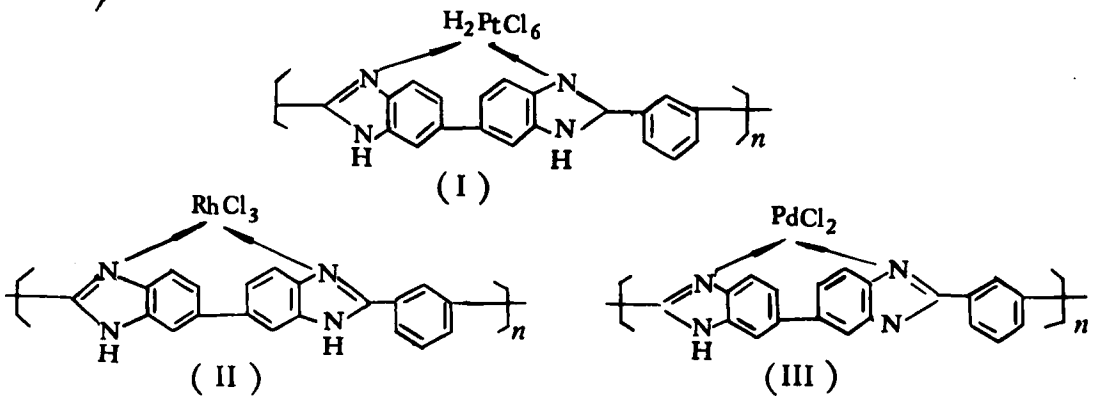


Fig. 2 The primary peaks of N_{1s} spectra of $PBI \cdot H_2PtCl_6$ in different solvents

2. PBI 分子内不同化学环境的氮原子

如上所述, PBI 分子中存在有键连质子与不键连质子的共轭环上的 N 原子, 高结合

能的峰被指认为键连质子的 N 原子的反映,在所有 PBI 金属复合物中只显示与此 PBI 高结合能 N_{1s} 相近的峰,这似乎说明键连质子的 N 原子并未参与和过渡金属离子的复合作用中.而反映在 PBI 中具有低结合能的不键连质子的 N 原子孤对电子的转移,导致其本身特性 N 原子的结合能的升高,其数值与键连质子的 N 原子的结合能相近,故在 PBI 金属复合物只显示单一的 N_{1s} 光电子峰.

3. 溶剂对复合物活性的影响

图2绘出不同溶剂(乙醇和异丙醇)条件下分别制得的 $PBI \cdot H_2PtCl_6$ 复合物的 N_{1s} 光电子峰.从中可见,用异丙醇作溶剂制得的 $PBI \cdot H_2PtCl_6$ 复合物的 N_{1s} 又显示出具低结合能的肩,显然这是没完全复合作用的体现.由表1又可见,用异丙醇做溶剂制得的 $PBI \cdot H_2PtCl_6$ 的 $Pt_{4f_{7/2}}$ 结合能与铂片的 $Pt_{4f_{7/2}}$ 相近,其 Cl_{2p} 结合能又不显示与两者相近的结合能,在硅氢加成实验中证明,这种催化剂没有催化活性,而用乙醇做溶剂制得的 $PBI \cdot H_2PtCl_6$ 复合物有优良的催化活性.这些结果说明在 $PBI \cdot H_2PtCl_6$ 复合物的制备中,异丙醇溶剂的作用,一则导致 H_2PtCl_6 没有被完全复合,二则致使 H_2PtCl_6 还原成 Pt^{+0} .

为此,由我们的 XPS 实验结果,如下的结论是显而易见的:

(1)由反映在聚苯并咪唑 N_{1s} 和 C_{1s} 光电子振起伴峰在各复合物体系中的消失,确证复合物的形成,这即符合 Carlson 对振起伴峰发生的理论分析,也符合 Mulliken 对复合物形成的理论分析,而我们对稠环与咪唑系列化合物振起伴峰的理论计算研究也支持这里的一般结果;同时振起伴峰的消失也反过来说明这类大 π 共轭体系均对复合物的形成有贡献.

(2)由反映在 PBI 金属复合物过渡金属离子结合能的降低和共轭环上不键连质子的 N 原子结合能的升高从受施两个侧面重证了复合物的形成.

(3)溶剂导致 $PBI \cdot H_2PtCl_6$ 复合物在硅氢加成反应中的失活归因于不完全复合和 Pt^N 还原成 Pt^{+0} .

参 考 文 献

- [1] Carlson, T. A., *Phys. Rev.*, **1967**, 156, 142;
Krause, M. O., Carlson, T. A., Dismukes, R. D., *Phys. Rev.*, **1968**, 170, 37
- [2] 卡尔森, T. A., "光电子和俄歇能谱学"(王殿勋, 郁向荣译), 科学出版社, **1983**
- [3] Clark, D. T., Adams, D. B., Dilks, A., Peeling, J., Thomas, H. R., *J. Electron Spectrosc.*, **1976**, 8, 51
- [4] Li, Z. H., Yu Y., Wang, D. X., Xu G. Z., *Scientia Sinica (series B)*, **1989**, 32(8), 907.
- [5] 张大仁, 王殿勋, 化学物理学报, **1988**, 3, 224
- [6] 卡特迈尔, E., 富勒斯, G. W. A., "原子价与分子结构"(宁世光译), 人民教育出版社, **1981**
- [7] Mulliken, R. S., Person, W. B., "Molecular Complexes" Wiley, New York, **1970**
- [8] 王殿勋, 石祖荣, 茅中孚, 钱人元, 化学通报, **1980**, 11, 15
- [9] Hercules, D. M., *Anal. Chem.*, **1970**, 42(1), 20A.

STUDY ON POLYBENZIMIDAZOLE-PLATINIUM, RHODIUM AND PALLADIUM COMPLEXES BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

LU Fengcai, WANG Dianxun, GAO Yuanmin

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

Beijing, Post code: 100080

ABSTRACT

Three novel polybenzimidazole metal complexes, PBI H_2PtCl_6 (I), PBI $RhCl_3$ (II) and PBI $PdCl_2$ (III) were synthesized and characterized by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The formation of the polymer metal complexes was confirmed by the disappearance of the shake-up satellites of N_{1s} and C_{1s} in (I)–(III) and by the coalescence of the two peaks of N_{1s} in complexes resulting in an increase of lower binding energy of N_{1s} peak and decrease of binding energy of the metallic ion respectively. The experimental results of XPS showed that different solvent used for preparation of polymer metal complexes greatly affected the catalytic activity.

Key words Polybenzimidazole metal complexes, Catalysts, XPS