

异核金属簇合成及催化作用的研究

II. 钴-铂异核金属簇催化作用的研究

李达刚* 翟纬绪 陈正石 孙衍文 赵秀茹 王仲恒**

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州)

本文报道钴-铂异核金属簇 $\text{Co}_2\text{Pt}_2(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_2$ 对 1, 3-丁二烯等烯烃的催化性能, 表明该异核簇除具有醛化活性之外, 还有齐聚环化、加氢和异构化等催化性质. 其醛化活性不仅比钴或铂的单核配合物高, 而且比该两种配合物的混合物催化剂的活性高. 采用 X 光电子能谱、电子吸收光谱及红外光谱等方法表征钴-铂异核金属簇, 并辅以量化计算, 试图解释该异核簇的醛化活性较高的原因.

由不同原子构成的异核金属簇的簇键可能产生较强的电子授受效应, 预计这种效应可能影响其催化性质. 异核簇中的不同金属原子可分别成为不同功能的催化活性中心或者形成新的复合中心, 从而有可能发现某些新的催化反应或实现多步反应同步完成^[1]. 具有确定结构的异核金属簇可为双金属多相催化剂的研究提供简单的模型结构, 推动对合金催化剂认识的深化. 当前, 对于异核金属簇催化作用的研究报道不多. 1975 年 Dehand 等^[2]曾合成了钴-铂异核簇 $\text{Co}_2\text{Pt}_2(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_2$, 但未考察它的催化性能. 1981 年 Bender 等^[3]考察了 SiO_2 负载的钴-铂配合物的加氢活性, Ohini 等^[4]考察过钴-铁异核簇催化剂的醛化活性, Ichikawa 等^[5]研究过 SiO_2 负载的钴-铑异核簇的催化醛化性能, 干鯛真信等^[6]报道了钴-钨簇甲醇同系化反应.

本文前报, 用相转移方法合成了 $\text{Co}_2\text{Pt}_2(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_2$, 并初步考察了其醛化活性, 本文考察该异核簇对丁二烯的催化作用和醛化活性的比较. 应用 X 光电子能谱、电子吸收光谱及红外光谱等表征该异核簇和用 EHM0 量化计算作为辅助手段, 探讨钴-铂异核金属簇中不同金属原子之间的相互作用问题.

实 验

原料 丁二烯纯度 99.0%, 兰州化学工业公司橡胶厂; 1-己烯纯度 95%, 北京化工厂; 2-庚烯纯度 95%, 进口分装; 异丁醛三级试剂.

实验 $\text{Co}_2\text{Pt}_2(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_2$ 和 $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ 的合成方法见本文第 I 报. $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCO}_3(\text{CO})_9$ 分别按文献 [7] 和 [8] 的方法合成.

催化剂的活性在容积为 0.5 L 带电磁搅拌的高压釜中进行试验. 合成气 $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$ (摩

1984 年 10 月 3 日收到, 二次修改稿于 1986 年 1 月 13 日收到. 第 I 报见有机化学, 1983, 3, 180.

** 参加本文工作者还有赵转云、张宏祥、刘铁元、马应权等同志.

尔比)经 105 催化剂和分子筛纯化后使用。采用高效毛细管柱(SCOT) 色谱-质谱联用技术定性和定量分析液相反应产物,定性采用 PEG-20M(36m 长) SCOT 柱,在 D. 300 型色-质联用仪上进行;定量采用 Onkinhong 公式计算化合物定量校正因子,内标法定量。

结果与讨论

分别考察了钴-铂异核簇对 1, 3-丁二烯、1-己烯、2-庚烯及异丁醛在合成气压力下的催化性能, 现仅将丁二烯的实验结果列于表 1。

表 1 丁二烯的反应结果

反应温度 (°C)	反应压力 (atm)	反应时间 (h)	催化剂浓度 (mmol/L)	三苯基膦 (g)	丁二烯转化率 (mol %)
130	80	6	4.1	0.6	80.2
120	80	10	4.1	0.6	71.5
120	80	10	4.1	0	70.2
110	80	20	4.1	0.6	52.5

溶剂: 苯 200 mL, 丁二烯 50 mL, CO:H₂=1:1(摩尔比)

1, 3-丁二烯在合成气的压力下的反应比较复杂, 主要产物有 9 种化合物, 它们是 2, 3-二甲基环戊烷 (1), 1, 1, 2, 2-四甲基环丙烷 (2), 1, 2-二乙基环丁烷 (3), 4-乙烯基环己烯 (4), 甲苯 (5), *cis, cis*-1, 5 环辛二烯 (6), 2-甲基-4-辛酮 (7), 1-壬烯-5-酮 (8), 5-壬酮 (9)。各产物在液相产物中的分布列于图 1。

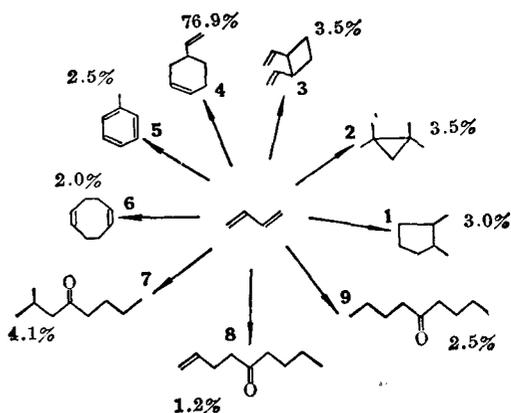


图 1 1, 3-丁二烯反应产物的分布

在均相催化反应中, 单核钴或单核铂配合物都不具有丁二烯二聚环化的催化性质, 而钴-铂异核簇却能催化丁二烯主要转化为二聚环化产物。表明在本文的反应条件下催化剂活性物种不可能是异核簇破碎后所形成的钴或铂的单核配合物, 可能是由于未破碎的 Co₂Pt₂ 异核簇中的钴与铂原子之间的协调作用引起丁二烯的二聚环化反应的发生。这一

结果为本文第 I 报提出的钴-铂异核簇本身起催化作用的假设提供了实验证据。

醛化活性的比较 在反应温度 100°C, 反应压力 60 atm, 合成气比例 CO/H₂ 为 1(摩尔比) 的甲苯溶液中, 钴-铂异核簇催化 1-己烯进行醛化反应的转化率与反应时间的关系列于图 2。

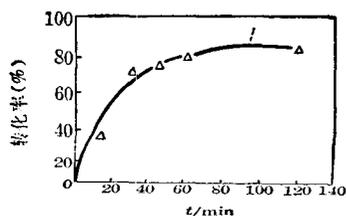


图 2 1-己烯醛化转化率与反应时间关系

由图 2 可见, 钴-铂异核簇催化剂的 1-己烯醛化速度较快, 反应 40 min 后己烯的转化率达 80%。以每小时、每毫摩尔催化剂分子或每毫摩尔催化剂的金属原子生成的醛化产物的毫摩尔数作为活性指标, 比较了钴-铂异核金属簇与钴或铂单核金属配合物及钴和铂

表2 钴-铂异核金属簇的醛化活性

催 化 剂	反应温度 (°C)	催化剂浓度 (mmol/L)	反应液中金属		催 化 剂 活 性	
			Pt (g)	Co (g)	(mmol 产物/ h·mmol 催化剂)	(mmol 产物/ h·mmol 金属原子)
Co ₂ Pt ₂ (CO) ₈ (PPh ₃) ₂	120	2.5	0.155	0.047	154.0	33.5
Co ₂ Pt ₂ (CO) ₈ (PPh ₃) ₂	110	2.5	0.155	0.047	113.0	28.2
Co ₂ (CO) ₆ (PPh ₃) ₂	120	12.6	0	0.23	0	0
Co ₂ (CO) ₆ (PPh ₃) ₂	170	12.6	0	0.23	16.5	8.3
C ₆ H ₅ CCo ₃ (CO) ₉	120	4.6	0	0.12	30.6	10.2
PtCl ₂ (PPh ₃) ₂	90	5.0	0.155	0	13.1	13.1
钴配合物+铂配合物	120	10.0	0.155	0.047	14.8	14.8
钴配合物+铂配合物	170	10.0	0.155	0.047	16.8	16.8

反应压力: 50 atm; CO:H₂=1:1(摩尔比); 溶剂甲苯: 150 mL 1-C₆H₁₂:30 mL; 反应时间: 4 h

的含量与该异核簇相同的钴和铂单核配合物的混合物催化剂对 1-己烯的醛化活性, 实验结果列于表 2.

由表 2 可见, 钴-铂异核金属簇的醛化活性不仅比单核钴和单核铂的配合物高, 而且比钴和铂的含量与异核簇相同的单核钴和铂配合物的混合物催化剂的醛化活性高. 其原因尚未得知, 本文尝试采用 X 光电子能谱、电子吸收光谱、红外光谱等表征该异核簇, 并与 Co₂(CO)₆(PPh₃)₂ 进行比较和采用 EHMO 量化计算方法作为辅助手段, 以探讨钴-铂异核金属簇醛化活性较高的原因.

钴-铂异核金属簇的表征

X 光电子能谱及红外光谱 由 Co₂Pt₂(CO)₈(PPh₃)₂^[27] 与 Co₂(CO)₆(PPh₃)₂^[9] 的结构可知, 后者的 Co 原子与三个羰基和一个磷键连, 而前者的 Co 原子也与三个羰基键连, 但不与磷成键, 取而代之者为铂原子. 这两种配合物中钴原子的微环境的差别为 X 光电子能谱研究提供了可以相互比较的条件. 本文用 PHI-550ESCA/SAM 多功能联合电子能谱仪测试上述两种配合物的原子内层束缚能, 实验结果列于表 3.

表3 XPS 测试结果

配 合 物	束 缚 能 (eV)			
	Co 2p _{3/2}	Pt 4f _{7/2}	P 2p _{3/2}	O 1s
Co ₂ Pt ₂ (CO) ₈ (PPh ₃) ₂	781.4	72.5	131.6	530.8
Co ₂ (CO) ₆ (PPh ₃) ₂	779.8	—	131.0	530.1

激发源: Mg Kα; 能量: 1253.6 eV; 功率: 400 W; 定标物: Au 4f_{7/2} 和污染 C 1s.

由表 3 可见, 钴-铂异核簇的 Co 2p_{3/2} 轨道的电子束缚能比钴磷配合物中 Co 2p_{3/2} 轨道电子束缚能大 1.6 eV, 内层轨道电子束缚能增大, 一般情况下意味着价电子的密度减小^[10]. 因而, 可以认为异核簇中的钴原子的电子密度比钴磷配合物中的钴原子的电子密度低. 钴-铂异核簇中的磷原子只与铂原子键连; 钴磷配合物中的三苯基磷也只与钴原子键连. 比较两者磷原子的束缚能可见, 前者比后者大 0.6 eV, 说明铂原子的吸引电子的能力大于钴原子, 此结果与钴原子的电负性是 1.7, 铂原子的电负性是 2.2 的数据相符合. 比较氧原子的 1s 轨道电子束缚能可见, 钴-铂异核簇比钴磷配合物高 0.7 eV, 表明异核簇中羰基的氧原子的电子密度

小, C—O 键较强, 也就是说, 钴-铂异核簇中的金属原子的 d 轨道向羰基的空 π^* 轨道的“反馈效应”比钴磷配合物来得小, 据此可以推测异核簇的端位羰基的红外光谱的振动频率应比钴磷配合物的向高波区位移, 这一推测与红外光谱的测试结果相符合(见图 3)。

电子吸收光谱 采用 ZY-75-1 型紫外, 可见光谱仪测试钴-铂异核簇、钴磷配合物及三苯基膦的电子吸收光谱, 实验结果列于图 4。如图 4 所见, 在 $26 \times 10^3 \sim 25 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 区间, 无论从位置和强度上判断, 可以认为存在 d-d 电子跃迁的信息。在紫外区 380~360 nm 区间有电子转移的信息。比较图 4 中化合物 1, 2 和 3 的谱图可见, 只有钴-铂异核簇表现出明显的电子转移, 而对比之配合物 $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ 中未出现电子转移的谱带, 又因异核簇中 Pt-Pt 原子之间不直接成键, 因此, 可以认为此处的电子转移属于钴和铂金属原子之间电子转移信息。

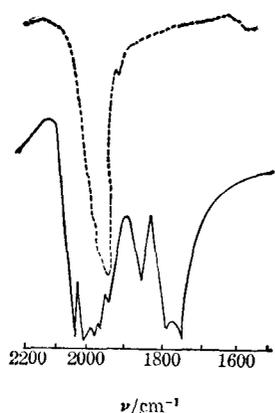


图 3 $\text{Co}_2\text{Pt}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2$ 与 $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ 的红外光谱
—— $\text{Co}_2\text{Pt}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2$; - - - $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$

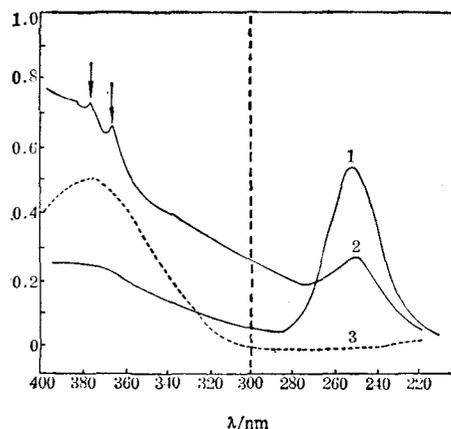


图 4 电子吸收光谱图
1— $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$; 2— $\text{Co}_2\text{Pt}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2$;
3— PPh_3

EHMO 法量子化学计算 对钴-铂异核金属簇进行了 EHMO 法量子化学计算, 求出净电荷和总能量, 列于表 4。由表 4 可见, 钴-铂异核簇中钴原子的净电荷比铂原子的小, 此结果与钴原子为 18 电子构型而铂原子为 16 电子构型以及与 X 光电子能谱的实验结果吻合。

表 4 钴-铂异核簇的净电荷与总能量

净 电 荷						最高占有轨道能量 (eV)	最低空轨道能量 (eV)	总 能 量 (eV)
Pt ₁	Pt ₂	Co ₁	Co ₂	P ₁	O ₁			
5.94	5.59	4.88	4.71	-2.27	-1.35	-7.73	-7.48	-2227.15

以上各种表征提供的信息表明, 钴-铂异核金属簇中的钴原子的电子密度比钴-磷配合物中钴原子的有所降低; 在异核簇中 Co—Pt 金属键的铂原子的电子密度低于钴原子, 钴原子能够作为铂原子的电子授体引起钴-铂金属键的电子转移。配合物催化剂的中心金属原子的电子密度低有利于“烯烃的 π -配合”及“CO 的内插”等步骤的进行, 可能是钴-铂异核簇的醛化活性较高的原因之一。

综上所述, 钴-铂异核金属簇 $\text{Co}_2\text{Pt}_2(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_2$ 具有齐聚环化、醛化、加氢及

异构化等催化性能,是一种多功能的催化剂;不同金属原子之间的相互协调作用,可能是该异核簇具有较高的催化活性的原因之一。

参 考 文 献

- [1] 李达刚;翟绪,化学通报, 1983, 5, 1.
- [2] Braunstein, P.; Dehand, J.; Nennig, J. F., *J. Organomet. Chem.*, 1975, 92, 117.
- [3] Bender, R.; Braunstein, P., *Nouv. J. Chim.*, 1981, 5, 81.
- [4] Chini, P.; *J. Organomet. Chem.*, 1980, 200, 37.
- [5] Ichikawa, M., *J. Catalysis*, 1979, 59, 67.
- [6] 干鯛真信,織作正美,宇惠誠,内田安三,安福克敏,山崎博史,触媒, 1981, 23, 90.
- [7] 李达刚,孙衍文,马玉源,翟绪,王仲恒,赵转云,燃料化学学报, 1982, 40, 369.
- [8] Howard, A.; Herve, D. A.; Daniel, D. R., *J. Organomet. Chem.*, 1976, 121, C31.
- [9] Olive, G. H.; Olive, S., "Coordination and Catalysis", Weinheim, New York, 1977, p. 237.
- [10] William, L. J., "Inorganic Chemistry Metal Carbonyl Chemistry", Springer, Berlin, 1977, p. 149.

Study on the Syntheses and Catalytic Activities of Mixed-Metal Clusters

II. The Study on Catalysis of Co-Pt Containing Metal Carbonyl Cluster

Li Da-Gang* Zhai Wei-Xu Chen Zheng-Shi
Sun Yan-Wen Zhao Xiu-Ru Wang Zhong-Heng
(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou)

Abstract

This paper reports the catalytic properties of cobalt-platinum mixed-metal cluster $[\text{Co}_2\text{Pt}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2]$ for the 1, 3-butadiene. It is a multiple-function catalyst, which has some activities of cyclo-oligomerization, hydrogenation and isomerization, besides hydroformylation.

Its hydroformylation activity is higher than that of the corresponding mononuclear Co-P and Pt-P complexes or their mixture.

Three different and complementary techniques: XPS, IR, UV and EHMO quantum chemical method were used to study this mixed-metal cluster. Experimental results show that in the $\text{Co}_2\text{Pt}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2$, the electron density of cobalt atoms is lower than that in the $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2$ and the electron density of platinum atoms is lower than that of cobalt atoms in the Co-Pt mixed-metal cluster. Such electron distributions are probably responsible for the high hydroformylation activity of Co-Pt mixed-metal cluster.