

新型 Pd 系聚吡咯配合物的合成、结构和吸附行为的研究

高 扬* 苏 锋 刘尚长 吴林友 于保强 张德奇

(辽宁大学化学系, 沈阳, 110036)

本文首次报道了一种新的二氯-二聚吡咯合钯(简称 DCBPP)配合物的合成、结构和吸附 H_2 行为的实验和理论研究. 确定了 DCBPP 的稳定性结构, 探究了吸附过程的表面行为和微观机制, 理论计算和实验测定的结果符合较好, 圆满合理地说明一些实验现象.

近年来, 有关掺杂聚吡咯配合物催化剂的合成和应用于吸附、催化作用等方面的研究还不多见报道^[1-3], 但有可能成为今后众所关注的一个重要发展领域. Eugene^[1]和刘尚长等^[2,4]相继报道了导电聚合物可用作化学和电化学反应的催化剂, 这类催化剂中心原子多为过渡金属(Co, Ru, Fe, Pd, Pt 等), 以高导聚合物(聚吡咯、聚苯胺等)为骨架, 并由此获得了 CO 氢化制甲醇和环己烷催化氧直接氧化制环己醇的方法. 改变了过去那种高温、高压或需贵金属的方法. 本文首次报道了另一种新型的二氯-二聚吡咯合钯配合物(DCBPP)催化剂的合成、结构及吸附气体 H_2 的实验和理论研究. 元素分析、红外光谱、差热分析、能谱、扫描电镜测试表明 DCBPP 为新发现的一种新型配合物, 对空气、水、许多有机溶剂和无机酸碱具有良好的稳定性. 吸附量的测定表明对 H_2 , O_2 和 CO 等气体小分子有较强的吸附作用. 采用量子化学计算, 结合实验数据, 确定了 DCBPP 的稳定性结构, 并对 H_2 在其表面上存在的两种不同的强、弱化学吸附形式加以印证.

实 验

DCBPP 配合物的合成 0.58g(8.3×10^{-3} mol) $PdCl_2$ 溶解于 125 mL 蒸馏水中, 然后滴加 1mL(1.5×10^{-2} mol) 吡咯, 同时搅拌 30 min, 再静置 2—4h, 收集黑色固体沉淀. 依次用 95% 乙醇和蒸馏水洗至滤液为中性并检验滤液无 Cl^- 为止. 烘干, 产率为 90%. $C_8H_8Cl_2N_2Pd$ (计算值: C, 31.05; H, 2.61; Cl, 22.91; N, 9.05; Pd, 34.38. 实验值: C, 31.49; H, 2.62; Cl, 22.89; N, 9.05; Pd, 34.36). ν_{max} : 3421—3400(br, NH), 1559(s, C=O), 1170, 1040, 780(m, CH) cm^{-1} . EDAX: 2.62(Cl, $K\alpha$), 2.93(Pd, $L\alpha$) kEV.

吸附量的测定 取干燥的 40—60mesh DCBPP 0.2—0.5g, 装入石英吸附管中. 室温下以 15.0°C/min 升温至 120°C, 在该温度下持续抽空 2h 并保持系统真空度为 6.665×10^{-3} Pa. 此后以 15.0°C/min 的降温速度由 120°C 降至所要测定的吸附温度, 继续抽空, 保持系统压力 1.9995 Pa 下试漏, 进行吸附量测定. 如需做二次分析时, 两次分析间隔抽空时间为 15min. 本实验在美国 Micromeritics 公司制造的“Chemisorb 2800”自动化学吸附仪上完成, 所需氢气纯度 99.999%.

量子化学计算

采用半经验的 ONDO/2 方法, 对 DCBPP 可能存在的几种构型(图 1)的能量、结合能、键长、键角以及 H_2 在 DCBPP 上吸附的各种吸附模型(图 2)进行了计算. 所有小分子的结构参数均取其自由分子参数^[5], 二聚吡咯结构参数取自参考文献[6], 所需 ONDO/2 参数取自参考文献[7]. 所有计算都在 IBM-5160 加强型计算机上进行.

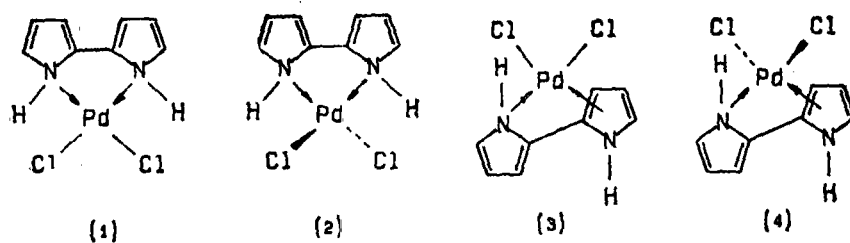
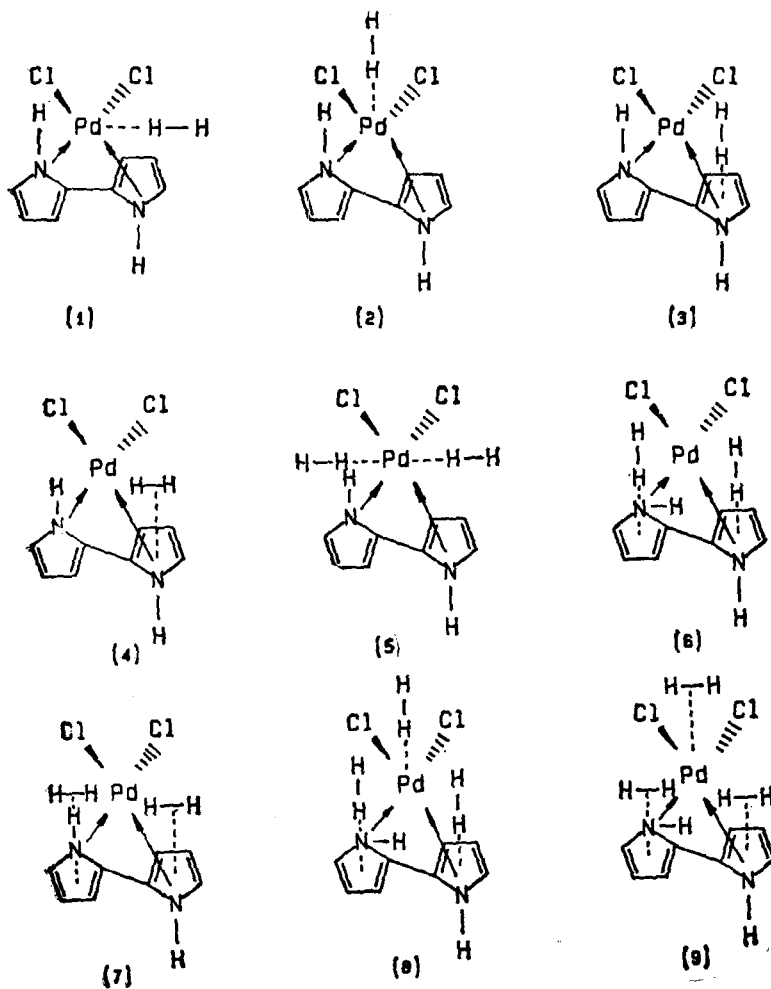


图 1 DCBPP 可能存在的结构

图 2 H_2 在 DCBPP 表面上吸附模型

结果和讨论

DCBPP 组成和结构 元素分析和化学分析确定 DCBPP 分子式为 $(C_4H_4N)_2PdCl_2$ 。红外光谱分析表明存在吡咯骨架的特征吸收峰, 其中 NH 吸收峰和吡咯吸收峰比较, 沿低波数方向明显加宽, 说明在形成配合物过程中引起 NH 键的部分松弛, Pd 的键合部位可能在 N 上。我们采用氮取代吡咯进行上述配合物实验, 没有取得成功, 从而证实了 Pd—N 键生成的可能性。此外, 由 α 位取代的吡咯单体聚合也未得到相应的配合物, 说明吡咯骨架主要是以 α, α' 位齐聚形态存在, 这与掺杂聚吡咯的核磁共振^[8]给出的结果是一致的。扫描电子显微镜照片分析得出 DCBPP 表面形态为均匀麻球状堆积; 热重分析曲线呈现两个台阶, 相应的转变温度为 335.3°C 和 452.4°C; 单纯的聚吡咯, PdCl₂ 及它们的机械混合物无此特征。X 射线能量散射谱分析证明有 Pd 和 Cl 存在。上述结果表明该物质确是钯和有机聚合物形成的配合物。

根据实验测定结果, 结合配合物理论, 可以推测 DCBPP 存在四种可能的构型(见图 1)。CNDO/2 计算指出(见表 1), 构型稳定性顺序为 (4) \geq (3) $>$ (2) $>$ (1)。其中构型 (3) 和 (4) 对应聚吡咯反对称骨架, 因此被认为是较稳定的^[9]。由于配体间的排斥, 使得近于平面四边形的构型 (3) 的空间位阻比近于四面体的构型 (4) 大, 因此, 构型 (4) 更趋合理。相应的 N—Pd 键键长为 $2.53 \times 10^{-10}m$, Cl—Pd 键键长为 $2.17 \times 10^{-10}m$, $\angle N-Pd-N$ 为 96° 。由电荷集居数分析(表 2), N 原子作为配体给出电子, 而中心离子 Pd²⁺ 为电子接受体。

表 1 DCBPP 构型的总能量 E_{tot} 和结合能 $\Delta E(kJ \cdot mol^{-1})$

构 型	(1)	(2)	(3)	(4)
$10^{-5}E_{tot}$	4.09441	4.09488	4.11014	4.11017
$10^{-3}\Delta E$	2.72579	2.77254	3.96291	3.96475

表 2 各分子部分原子电荷(e)

	N	Pd	Cl
EPY	-0.720		
PdCl ₂		-0.063	0.031
DCBPP	-0.405	-0.874	0.189

H₂ 在 DCBPP 表面上的吸附 分别测定了吸附温度 $T=35^\circ C, 50^\circ C, 70^\circ C$, 压力 P 在 $0.6665 \times 10^4 - 7.9980 \times 10^4 Pa$ 范围内 H₂ 在 DCBPP 表面上吸附量(表 3), 采用“二次分析”技术给出总吸附量中强、弱化学吸附量的比例。图 3 为吸附量等温线, 当 $P < 1.333 \times 10^4 Pa$ 时, 不同温度下的总吸附量有如下关系 $(V_{tot})_{70^\circ C} > (V_{tot})_{35^\circ C} > (V_{tot})_{50^\circ C}$, 而当 $P > 1.333 \times 10^4 Pa$ 时, $(V_{tot})_{70^\circ C} > (V_{tot})_{50^\circ C} > (V_{tot})_{35^\circ C}$ 。这种情况的产生主要是由于 H₂ 的弱化学吸附所致。当 $P < 1.333 \times 10^4 Pa$, 随着温度的升高, DCBPP 的部分表面位置被活化成吸附活性中心, 使得 H₂ 发生吸附, 但升温的同时也会引起一些吸附较弱的 H₂ 发生脱附, 由于压力较低, 这种脱附趋势相对于初始升温阶段来说可能占主导地位, 但随着温度继续升高, 表面吸附活性点增多, 吸附相对来说占主导地位。当 $P > 1.333 \times 10^4 Pa$, 压力的增大可抑制部分被吸附较弱的 H₂ 的脱附速率; 此时升温将增加吸附活性中心数目, 有助于吸附的进行, 压力超过 $1.333 \times 10^4 Pa$ 后, 吸附量随压力变化很小。由 Clousius-Clapeyron 方程从吸附等温线计算出的等量

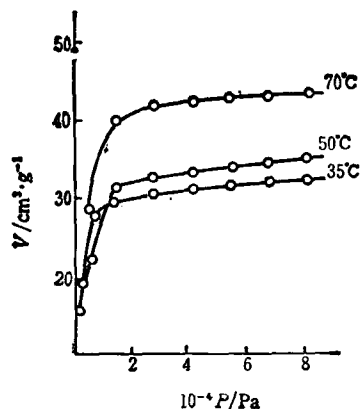
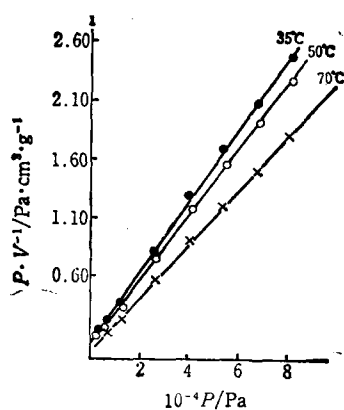
表3 H₂在DCBPP表面上的吸附量

<i>T</i> (°C)	10 ⁻⁴ <i>P</i> (Pa)	<i>V</i> _{tot} (cm ³ ·g ⁻¹)	10 ⁻⁴ <i>P</i> (Pa)	<i>V</i> _w (cm ³ ·g ⁻¹)	<i>V</i> _s (cm ³ ·g ⁻¹)
85	0.3320	18.8028	0.3371	14.3664	4.4564
	0.6647	28.0081	0.6644	17.8328	10.1753
	1.3300	29.5939	1.3239	19.1879	10.4060
	2.6891	30.8571	2.7464	20.2232	10.3339
	4.1296	31.4222	4.1140	20.7722	10.6500
	5.4679	31.8356	5.4514	21.1979	10.6377
	6.7779	32.2515	6.8104	21.5453	10.7062
	8.1089	32.5656	8.1119	21.7584	10.8071
50	0.3419	15.4897	0.3419	7.0574	8.4322
	0.6614	22.0825	0.6657	13.5844	8.4981
	1.3214	31.6684	1.3246	19.3061	12.3622
	2.7010	32.8525	2.6853	20.7547	12.0977
	4.1451	33.7672	4.1370	21.3818	12.3854
	5.4942	34.2900	5.4759	21.7880	12.5020
	6.7801	34.7905	6.7599	22.7789	12.0116
	8.1171	35.3913	8.1203	23.8917	11.9996
70	0.6621	28.5370	0.6632	19.6879	8.8941
	1.3321	40.4252	1.3279	28.0452	12.3800
	2.7108	42.0107	2.7073	29.4049	12.6058
	4.1011	42.7605	4.0628	30.0273	12.7332
	5.4013	43.2353	5.4094	30.4778	12.7575
	6.7533	43.6334	6.7409	30.8638	12.7697
	8.0745	43.9686	8.0833	31.1772	12.7914

表4 H₂在DCBPP上吸附热与覆盖度的关系

<i>θ</i>	0.60	0.84	0.89	0.91	0.93	0.94
<i>Q</i> (kJ·mol ⁻¹)	35.691	34.865	39.099	44.070	41.426	41.527

吸附热见表4。由表4可见, 吸附热随覆盖度的变化并不太大。图4反映出该吸附能很好地遵守 Langmuir 吸附等温式。因此, 可认为 DCBPP 表面是较均匀的。按照 Langmuir 的基本假定, 设计九种吸附模型(见图2)。逐点优化 H₂ 与 DCBPP 表面间距离, 对吸附配合物的结合能和电荷分布进行计算, 结果见表5和表6。从表5可见, 模型(1), (2), (5)均不能发生吸附, 这表明无论是单个 H₂ 还是两个 H₂ 在偏离吡咯环中心的任何中心位置与 Pd²⁺ 均不产生相互作用。前已述及, 形成的 DCBPP 配合物具有近于四面体的构型, H₂ 在其上的吸附必须考虑位阻效应, 以满足能量上的需求。按模型(1), (2), (5)的方式进行吸附, 空间位阻大, 因而是能量所不允许的。相反, 模型(3), (4), (6), (7)均可发生 H₂ 的吸附, 因为此时 H₂ 处在两个吡咯环中心位置, 使得整个吸附配合物处在类似于一种八面体的空间排布, 在能量上是允许的。相应的结合能分别为 -83.089, -56.834, -167.491, -108.417 kJ·mol⁻¹。最佳吸附距离分别为 2.00×10⁻¹⁰, 2.50×10⁻¹⁰, 2.00×10⁻¹⁰, 2.50×10⁻¹⁰m。电荷集居分析表明(表5), 形成吸附配合物后, 分子中的部分原子电荷重新分布。在模型(6)中, H₂ 向吡咯环转移的电荷数为 0.026e⁻, 向 Pd²⁺ 的 d 轨道转移的电荷数为 0.034e⁻; 模型(7)中, H₂ 向吡咯环和 Pd²⁺ d 轨道转移的电荷数分别为 0.019 和 0.032e⁻, 而 H₂ 在非掺杂的中性聚吡咯上的吸附

图3 H₂在DCBPP上吸附等温线图4 H₂在DCBPP上吸附的Langmuir等温线表5 H₂在DCBPP表面吸附结合能 ΔE (kJ·mol⁻¹) 随吸附分子间距 d (m) 的变化

模 型	$10^{10}d$	ΔE	模 型	$10^{10}d$	ΔE
(1)	1.50	120.796	(6)	1.50	-51.969
	1.90	7.753		1.90	-167.491
	2.00	6.178		2.00	-167.491
	2.10	8.278		2.10	-159.352
	2.50	10.379		2.50	-78.487
(2)	0.50	12681.050	(7)	2.00	0.803
	0.90	4705.564		2.40	-102.379
	1.00	4394.967		2.50	-108.417
	1.10	4323.290		2.60	-106.580
	1.50	4667.756		3.00	-21.251
(3)	1.00	-25.066	(8)	5.00	0.623
	1.90	-81.514		5.40	-2.996
	2.00	-83.089		5.50	-4.308
	2.10	-77.833		5.60	-3.258
	2.50	-36.618		6.00	-1.158
(4)	2.00	0.139	(9)	5.00	17.221
	2.40	-51.058		5.90	-1.420
	2.50	-56.834		6.00	-1.683
	2.60	-52.633		6.10	-1.683
	3.00	-12.201		6.50	-0.370
(5)	1.50	109.762			
	1.90	13.931			
	2.00	11.831			
	2.10	12.618			
	2.50	13.931			

表 6 吸附前后部分原子净电荷(e^-)

体 系	二聚吡咯环	Pd	Cl	(H_2 吸附态)
DCBPP	0.496	-0.874	0.189	0.048
DCBPP- H_2	0.470	-0.908	0.171	
模型(6)	0.477	-0.906	0.176	0.038
DCBPP- H_2				
模型(7)				

所引起的电荷转移数值是很小的($\sim 0.008e^-$)^[10]. 产生这种差异的原因是由于在聚吡咯骨架中掺杂 Pd^{2+} 以后, 将会促使吡咯环由类苯型转化为类醌型^[11], 从而产生极化子或双极化子, 并引起电荷的重新分布. 在模型(6)和(7)中, 由于 H_2 的空间取向不同, 则它们各自的吸附结合能也不尽相同, 前者吸附结合能大, DCBPP 与 H_2 相互作用较强, 后者吸附结合能相对小一些, 彼此相互作用较弱. 因此, 从微观上解释了宏观实验得出的 H_2 在 DCBPP 上存在着强化学吸附和弱化学吸附两种不同吸附形式的现象. 计算出的吸附结合能和实验给出的等量吸附热基本上处于同一数量级. 模型(8)、(9)为三个 H_2 的三位吸附, 由于结合能很小($1-4kJ \cdot mol^{-1}$), 故此种吸附的可能性是很小的.

以上计算均未考虑动态时间和环境因素, 所以, 在定量方面得到的还是一种近似的结论, 但这种计算预示某些吸附趋势还是可行的.

本文化学吸附量测定得到中国科学院大连化学物理研究所“国家重点催化开放基础研究实验室”的资助, 并在该室完成. 对该室李惠敏和石映祯二位副研究员的热忱指导和帮助表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] Eugène, G.; Agnes, S., *EP 130 895*, 1985[*Chem. Abstr.*, 1985, 102, 115530]
- [2] Liu, S.-Z.; Wu, L.-Y.; Zhang, B.-F.; Yu, B.-Q., "The Proceedings of the Rolduc Polymer Meeting-3", Elsevier Applied Science Publisher Limited, Crown House, Essex, 1988, p. 64.
- [3] Liu, S.-C.; Otto, P.; Ladik, J.; Gies, M., *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 134, 133.
- [4] 刘尚长, 吴林友, 董启仁, 高 扬, 于保强, 第二届全国络合催化学术讨论会论文摘要集, 5, 1990, P. A7.
- [5] Bowen, H. J. M.; Donohue, J.; Jenkin, D. G.; Kennard, O.; Wheatuey, P. J.; Whiffen, D. H., "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", The Chemical Society, London, 1958, p. M 164.
- [6] Bak, B.; Christensen, D.; Hausen, L.; Rastrup-Andersen, J., *J. Chem. Phys.*, 1956, 24, 120.
- [7] 王志中, 李向东, "半经验分子轨道理论与实践", 科学出版社, 北京, 1981, 第 66 页.
- [8] Street, G. B.; Clarke, T. C.; Krounbi, M.; Kanazawa, K.; Lee, V.; Pflüger, P.; Scott, J. C.; Weiser, G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, 83, 253.
- [9] Bredas, J. L.; Sreet, G. B., *J. Chem. Phys.*, 1985, 83, 1323.
- [10] 高 扬, 刘尚长, 吴林友, 于保强, 化学学报, 1990, 48, 754.
- [11] Bredas, J. L.; Themans, B.; Fripiat, J. G.; Andre, J. M.; Chance, R. R., *Phys. Rev. B*, 1984, 29, 6761.

Studies on the Synthesis, Structure and Adsorption Behaviors of a New Palladium Bipyrrrole Complex

Gao, Yang* Su, Feng Liu, Shang-Chang Wu, Lin-You
Yu, Bao-Qiang Zhang, De-Qi

(Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang, 110036)

Abstract

Studies on synthesis, structure of a new palladium dichloride bipyrrrole complex (DOBPP) and its adsorption behaviors for H_2 are first reported. The macrophenomenon and micromechanism of the adsorption of H_2 on DOBPP are discussed. The theoretic calculations are good in agreement with the experimental determinations. The experimental phenomena are explained reasonably and satisfactorily.