

六羰基金属在沸石上的热分解研究

蒋发明 王伯康 陈汉文

(南京大学化学系, 南京 210008)

本文对六羰基金属化合物 $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) 在 Y 型沸石上的热分解进行了程序升温分解质谱和原位红外光谱的研究, 并初步讨论了这些六羰基金属在不同碱金属交换沸石上的不同行为, 发现 $M(CO)_6$ 在沸石上热分解能形成相对稳定的中间体 " $M(CO)_3$ ". 六羰基化合物开始分解的温度以 Mo 为最低: $Mo < Cr \sim W$, 但中间体三羰基化物的热稳定性却以 Cr 为最低: $W > Mo > Cr$.

关键词: 六羰基金属 沸石 热分解 红外光谱 程序升温分解质谱

引言

过渡金属羰基化合物在载体上吸附及分解是制备负载型催化剂的有效方法, 用此方法制得的催化剂具有独特的催化活性和选择性^[1-3], 由于羰基的特征频率出现在其他基团的特征频率不出现的区域内, 加之研究这类体系所要求的条件苛刻, 因此, 红外光谱是这类体系常用的、最有效而方便的研究手段, 所以文献中常用 IR 光谱来研究这类金属催化剂形成过程中所出现中间产物的组成和结构^[1,3]. 弄清金属羰基化合物与载体表面的作用方式以及金属催化剂在载体上的形成过程、存在形式, 可以指导人们合理地设计并制得新的催化剂.

本文用 IR 和 TPDE-MS 技术研究了 $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) 在四种碱金属交换的 Y 型沸石上分解的过程.

实验部分

一. 设备

日本岛津产 IR-440 型红外光谱仪和 AGA-110 型四极质谱仪; 国产 Cwk-1250 型程序升降温控仪; 自制高真空玻璃系统及双光束原位红外谱池.

二. 样品

$Cr(CO)_6$ (98%), Alfa 公司产品; $Mo(CO)_6$ (98%), Fluka 公司产品; $W(CO)_6$ 购自西德, 使用前均经升华提纯. Y 型沸石均由 Toronto 大学化学系提供, 交换完全, Si/Al 为 2.43.

三. 实验方法

1. 红外(IR)测定

将沸石压成 $\Phi 13mm$ 的园片(厚度 $6-10mg \cdot cm^{-2}$), 置于红外池中按下列步骤处理: 室温 $\xrightarrow[抽气]{1.0h}$ $\rightarrow 100^\circ C$ (保持 1.0h) $\xrightarrow[抽气]{1.5h}$ $\rightarrow 400^\circ C$ $\xrightarrow[抽气]{30min}$ $\rightarrow 400^\circ C$ $\xrightarrow[抽气]{30min}$ $\rightarrow 400^\circ C$, 真空度保持在 $5.0 \times$

10^{-4} torr ($\sim 5.0 \times 10^{-2}$ Pa)。然后室温下放入 $M(\text{CO})_6$ 蒸气 ($\sim 8 \text{ Pa}^{(4)}$)，吸附至 IR 谱中 $M(\text{CO})_6$ 的吸收峰强度不再增高，开始加热分解，记录不同温度处理时的 IR 图。

2. 程序升温分解质谱(TPDE-MS)分析

成型后的沸石在 400°C 、 1.0×10^{-4} torr 的条件下保持 0.5–1.0h，冷至室温后放入 $M(\text{CO})_6$ 蒸气，吸附 10–30min，用管式炉以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的温速升温，在 5.0×10^{-5} torr 的真空度下进行热分解，尾气引入质谱仪，检测碎片离子为 1 至 46 的组分在不同温度下的相对流出量，10 秒钟扫描一次，加热至 300°C 以上。

实 验 结 果

一. IR 测定结果

图 1 中，a 是 CsY 吸附 $M(\text{CO})_6$ 后记录的 IR 图，b–g 是不同温度热分解时记录的 IR 图。由 a 可以发现 $M(\text{CO})_6$ 吸附到沸石上后，在 1900cm^{-1} 以上出现了一个尖峰 ($\sim 2120\text{cm}^{-1}$) 和一个宽峰 ($2050\text{--}1900\text{cm}^{-1}$)，这是 $M(\text{CO})_6$ 的吸收峰。在 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 体系中，IR 图上还出现了两个低频吸收峰，而且吸附 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 后的沸石为黄色。沸石 NaY、KY、RbY 与 CsY 相类似。

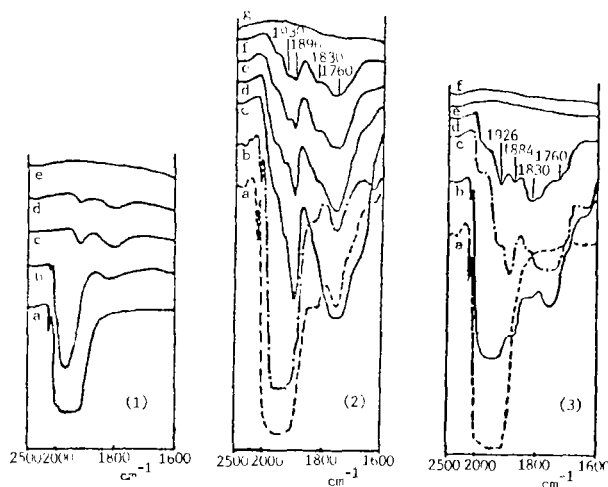


图 1 $M(\text{CO})_6$ ($M=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) 在 CsY 上吸附和分解的 IR 图 ($2500\text{--}1600\text{cm}^{-1}$)

Fig.1 IR spectra of absorption and decomposition of $M(\text{CO})_6$ on CsY

(1)Cr, (a) absorption for 30min, followed by 30-min evacuation at (b) 110°C , (c) 145°C , (d) 170°C , (e) 230°C ; (2) Mo, (a) absorption for 30min, followed by 30-min evacuation at (b) 60°C , (c) 100°C , (d) 150°C , (e) 190°C , (f) 220°C , (g) 260°C ; (3)W, (a) absorption for 15min, followed by 30-min evacuation at (b) 90°C , (c) 130°C , (d) 180°C , (e) 230°C , (f) 330°C

室温以上进行热分解时的 IR 图(图 1.b–g)表明， $M(\text{CO})_6$ 的吸收峰随着分解温度的升高逐渐降低至消失。除 $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{NaY}$ 和 $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{KY}$ 两个体系之外，其他体系在 100°C 左右均有明显的新峰出现， 150°C 处理后， $M(\text{CO})_6$ 的吸收峰全部消失，只剩下几个较稳定的峰，它们在 200°C 以上才完全消失，且这些峰的强度随温度升高而改变的程度不完全相同，图 1(3)中， 130°C 处理后， 1884 和 1760cm^{-1} 的强度比 1926 和 1830cm^{-1} 高， 180°C 处理后，前一组峰

大大降低,而后一组峰降低幅度较小,这两组峰各自的相对强度变化不大,可见它们分别代表着处于不同化学环境的物种。其他几个体系中均有类似的情况,因此,根据 IR 图中各吸收峰强度随温度变化而改变的不同,可将这些吸收峰分为 A、B 两组,它们分别代表着不同化学环境的物种,表 1 中列出了 $M(\text{CO})_6$ 在几个碱金属离子交换的 Y 型沸石上热分解的 IR 吸收频率。

热分解过程中,吸附有 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的沸石由黄色经棕红色变为灰黑色,吸附有 $\text{W}(\text{CO})_6$ 的沸石由白色经黄色,橙红色变为灰色,而 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 体系的颜色变化不明显。

表 1 $M(\text{CO})_x$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) 的 CO 伸缩振动频率(cm^{-1})

zeolites		NaY			KY			RbY			CsY		
frequencies species	M	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W
A			1950sh			1968sh		1975m		1972sh			1970sh
			1946s	1930s		1935s	1928s	1928s		1925s	1925m	1930m	1926s
			1838s	1830w		1840s	1840w	1840s		1832w	1840w	1830sh	1830s
			1800sh					1796s		1800sh	1800sh		1800sh
B			1906s	1890w		1900s	1885s	1918m	1898m	1886s		1896s	1884s
			1770s	1780s		1763s	1778s	1780s	1756s	1780s		1760s	1760s
				1740sh			1730sh	1758s		1730s			1725sh

* $x=3$; A: mononuclear species; B: dinuclear species

二、TPDE-MS 测定结果

实验主要检测到分子离子质量为 28 的 CO, 在质谱图中, CO 的量以峰高来度量, 根据不同分解温度时的峰高, 即以峰高对温度作图, 得到 TPDE-MS 图(图 2)。

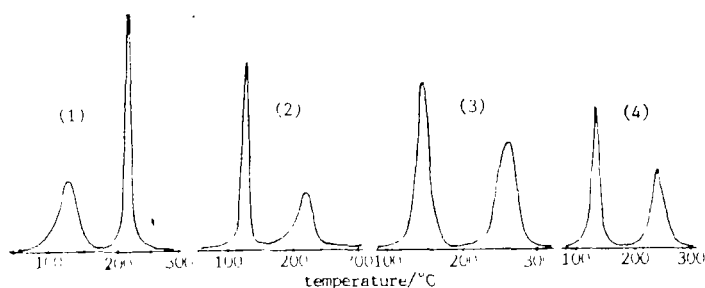


图 2 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 在沸石上的 TPDE-MS 图 (1)NaY, (2) KY, (3) RbY, (4) CsY

Fig.2 TPDE-MS plot of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ encaged in Y zeolites (1) NaY, (2) KY, (3) RbY, (4) CsY

图中峰面积直接反映着 CO 的相对释放量, 峰个数直接反映着 CO 的释放步骤。由于 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 在四个碱金属交换 Y 型沸石上进行热分解的 TPDE-MS 图上只出现一个峰, 而 $\text{W}(\text{CO})_6$ 的 TPDE-MS 图与 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的相似, 图中均有两个峰(1)和(2), 故图 2 中没有列出 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 和 $\text{W}(\text{CO})_6$ 的 TPDE-MS 图, 表 2 列出了所有 $M(\text{CO})_6$ 体系的详细 TPDE-MS 实验结果。

表 2 $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) 在沸石上的 TPDE-MS 结果Table 2 TPDE-MS Results of $M(\text{CO})_6$ on Zeolites

results	zeolites M	NaY			KY			RbY			CsY		
		Cr	Mo	W	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W
peak temperature	(1)	169	130	178	198	129	186	194	114	159	174	127	181
	(2)	—	217	228	—	224	250	—	232	249	—	243	258
area ratio (1):(2)		—	1:1	1.1:1	—	1:1	1:1	—	1:1	1:1	—	1:1	1:1

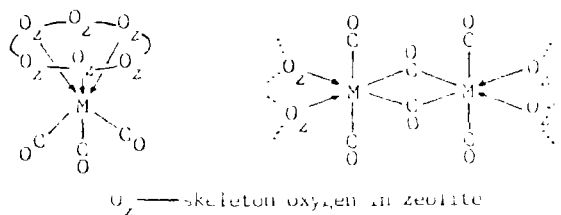
* peak area = (half-peak width) $\times$ (peak height)

讨 论

$M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) 吸附到沸石上后, IR 图中出现了一个很强的宽峰和一个尖峰[见图 1 中(a)], 而正八面体 $M(\text{CO})_6$ 的 CO 振动形式中只有一种是红外活性振动, 频率为 2000(Cr), 2004(Mo), 1998(W)^[5]。原因是 $M(\text{CO})_6$ 吸附到沸石结构的超笼中后, 与沸石结构中的骨架氧及碱金属离子发生作用, 使得八面体构型发生畸变, 对称性降低, 从而导致原为非红外活性的 CO 振动变为红外活性振动, 故 IR 图中不止一个峰。

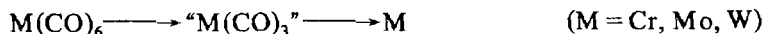
TPDE-MS 实验结果表明 $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) 在沸石上的热分解过程均包括两步, TPDE-MS 图中的两个峰面积比皆接近于 1.0, 说明两步分解所放出的 CO 量相同, 即这些体系的热分解过程中形成了稳定中间体“ $M(\text{CO})_3$ ”。IR 结果也证实了稳定中间体的存在, 如图 1, 150℃ 以上处理后的 IR 曲线趋向稳定, 图中的吸收峰尽管随着温度的升高逐渐减弱, 减弱的程度也有差别, 但都在 200℃ 以上才完全消失, 故认为 150℃ 以上处理后 IR 图中仍不消失的峰代表着“ $M(\text{CO})_3$ ”。表 1 中的两组峰在 150℃ 以上处理后均不消失, 但它们随着温度的升高相对减弱的程度不同(图 1)。故认为 A, B 两组峰分别代表着不同化学环境的稳定中间体, 即中间体“ $M(\text{CO})_3$ ”在沸石中有两种存在形式。

A, B 两组峰的频率比正常的端 CO 振动频率低得多, 甚至比一般的桥式 CO 还低, 说明“ $M(\text{CO})_3$ ”的中心金属上负电荷密度很高, 结构中含有桥式 CO。在沸石结构中, 能作为 Lewis 碱位的只能是骨架氧, 能与“ $M(\text{CO})_3$ ”发生直接作用的 Lewis 酸位只能是碱金属离子, 因为硅和铝均被骨架氧严密地包围着。从另一方面来看, 沸石的每个超笼足以容下两个 $M(\text{CO})_6$ 分子^[3], 受热时, $M(\text{CO})_6$ 失去 CO 形成配位不饱和组分, 这些组分一方面与沸石的骨架氧成键, 另一方面形成桥 CO, 以达到配位饱和状态, 因此, “ $M(\text{CO})_3$ ”的可能结构为:



这两种结构与 IR 图中的低频 CO 吸收峰是一致的, 因为氧仅仅是 σ 给体, 金属与氧成键的结果是增强了 M—CO 键, 减弱了 C—O 键。另外, 成桥作用也使 CO 的振动频率降低。表 1 中 B 组峰频率较低, 更倾向于含桥结构。故认为 A, B 两组峰分别对应于上述结构中的单核和双核结构。

从 TPDE-MS 图中没有观测到“ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ”的存在, 但在 $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{RbY}$ 和 $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{CsY}$ 的 IR 图中出现了“ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ”的吸收峰(表 1), 说明 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 在 RbY 和 CsY 上分解时产生了中间体“ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ”, TPDE-MS 图上没有观测到“ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ”可能因为“ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ”稳定性差。IR 和 TPDE-MS 结果表明, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 在 NaY 和 KY 上热分解时没有观测到 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 。因此, 除 $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{NaY}$ 和 $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{KY}$ 两个体系以外, 其他体系中 $\text{M}(\text{CO})_6$ 的分解过程可表示为:



另外, 分解过程中, 沸石颜色的改变可能是因为产生了 $\text{M}(\text{CO})_x (x=4 \text{ 或 } 5)$, 这一点有待于进一步的研究。

室温时, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 在沸石上就发生分解[图 1(2)a] TPDE-MS 结果也表明 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 最易分解, 即 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 在沸石上活性最高。在 $\text{M}(\text{CO})_6 (\text{M} = \text{Cr, Mo, W})$ 的一系列取代反应中, 也发现 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的反应速度最快^[6], 原因是 M—CO 键的力常数以 Mo 为最小^[7], 故 CO 最易失去。但中间体“ $\text{M}(\text{CO})_3$ ”却是 Cr 最不稳定: $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$, 原因是: “ $\text{M}(\text{CO})_3$ ”之所以能稳定存在于沸石上, 是因为“ $\text{M}(\text{CO})_3$ ”的结构中, M 与沸石骨架氧成键着。M—O 键越强, “ $\text{M}(\text{CO})_3$ ”越稳定, 而 Cr 与氧的成键能力远小于 Mo 和 W: $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$ 。

从 TPDE-MS 的结果看(表 2), 随着 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 的酸性递增, 对“ $\text{M}(\text{CO})_3$ ”的稳定作用增强。中间体“ $\text{M}(\text{CO})_3$ ”在四个碱金属交换 Y 型沸石上的稳定性基本一致于四个碱金属离子的酸性: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$, 这是因为它们直接影响着骨架氧上的电荷密度(或碱性), 碱金属离子酸性越强, 与其邻近的骨架氧上的电荷密度越高, 与“ $\text{M}(\text{CO})_3$ ”的中心金属成键越强, 越有利于“ $\text{M}(\text{CO})_3$ ”的稳定。

致谢: 本文在成稿过程中, 戴安邦教授多次修改, 并多次提出宝贵意见, 谨此深表感谢!

参 考 文 献

- [1] (a) Bailey, D.C., Langer, S.H., *Chem. Rev.*, **81**(2), 109(1981);
(b) Vanhove, D., Macambo, P., Blanchard, M., *J. C. S. Chem. Comm.*, 605(1979);
(c) Bilhou, J., Theolier, A., Smith, A.K., Basset, J.M., *J. Mol. Catal.*, **3**, 245(1977);
(d) Howe, R.F. et al., *Inorg. Chem.*, **15**, 486(1976); *J. Mol. Catal.*, **9**, 199(1980).
- [2] (a) Brown, T.L., *J. Mol. Catal.*, **12**, 41(1981);
(b) Gallezot, P., Codurier, G., Primet, M., Imelik, B., in *Mol. Sieves II*, ed. Katzer, J.R., (ACS Symp. Ser., 1977), No.40, p.144.
- [3] Komatsu, T., Namba, S., Yashima, T., *J. Mol. Catal.*, **33**, 345(1985).
- [4] Monchamp, R.R., Cotton, F.A., *J. Chem. Soc.*, 1438(1960).
- [5] Jones, L.H., *Spectrochimica Acta*, **19**, 329(1963).
- [6] Graham, J.R., Augelici, R.J., *Inorg. Chem.*, **6**, 2082(1967).
- [7] Jones, L.H., McDowell, R.S., Goldblatt, M., *Inorg. Chem.*, **8**, 2349(1969).

STUDIES ON THERMAL DECOMPOSITION OF METAL HEXACARBONYLS IN ZEOLITES

Jiang Faming Wang Bokang Chen Hanwen

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

In this paper, thermal decomposition of metal hexacarbonyls $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) in zeolites Y has been studied by infrared spectroscopy (IR) and temperature programmed decomposition-mass spectra (TPDE-MS), and properties of metal hexacarbonyls absorbed in zeolites MY ($M = Na, K, Rb, Cs$) have also been discussed. It is found that stable intermediates " $M(CO)_3$ " are produced during thermal decomposition of $M(CO)_6$ in zeolites. The temperature at which molybdenum hexacarbonyls begin to decompose is the lowest: $Mo < Cr \sim W$. However, the order of thermal stability of intermediate " $M(CO)_3$ " is that $W > Mo > Cr$.

Keywords: metal hexacarbonyl zeolite thermal decomposition infrared spectroscopy
temperature programmed-mass spectra