

Pt-Sn 脱氢催化剂浸渍状态的 Sn-119 和 Pt-195 的多核 NMR 研究

杨绪杰 陆路德 刘劲松 王 瑛 靳 松 汪 信*

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

吴沛成 马永福 张寿龄

(金陵石化南京烷基苯厂研究所)

测定了 Pt-Sn 型催化剂浸渍状态下的 Sn-119、Pt-195 的多核核磁共振。当 SnCl_2/DCl 溶液体系中加入 H_2PtCl_6 以后, 出现了 $\text{Sn}(\quad)$ 和另外一种 $\text{Sn}(\quad)$ 的构型, Sn-119 峰向高场位移, 说明部分 $\text{Sn}(\quad)$ 被氧化成 $\text{Sn}(\quad)$, H_2PtCl_6 的量对这种氧化性影响较小。而 $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{D}_2\text{O}$ 溶液体系中加入 SnCl_2 以后部分 $\text{Pt}(\quad)$ 被还原成 $\text{Pt}(\quad)$, 随着 SnCl_2 量的增加, $\text{Pt}(\quad)$ -195 峰的强度逐渐增加而 $\text{Pt}(\quad)$ -195 峰逐渐减小。 $\text{Pt}(\quad)$ -195 较 $\text{Pt}(\quad)$ -195 峰向高场位移。在溶液状态下未发现 Pt-Sn 间的偶合分裂。

关键词: 催化剂 多核 NMR 配位 Pt-Sn 体系

前 言

近年来由于配位化学、金属有机、生物化学等领域的快速发展, 用多核核磁共振研究这些重金属的工作取得可喜成果。过去我们曾对 Sn-119、Pb-207 及 Na-23 等核进行了多核核磁共振研究, 得到了有用的信息^[1,2]。目前 Pt-Sn 体系化合物的研究领域异常活跃^[3,4]。用多核核磁共振研究它们的结构及催化性能更是方兴未艾。Pt 金属在催化剂方面应用十分广泛, 而 Pt-Sn 体系可作为烷烃脱氢催化剂。但 Pt-Sn 催化剂的成份比例会影响脱氢效率。为提高催化剂效率, 使这些贵金属能得到经济、合理地应用, 需要对 Pt-Sn 催化剂溶液的结构进行研究。

实 验 部 分

Sn-119、Pt-195 的核磁共振图谱在 Varian XL-200 NMR 谱仪上测定。Sn-119 的共振频率为 74.568 MHz, Pt-195 的共振频率为 42.8 MHz, 谱宽为 100 kHz, 选择脉冲宽度为 10 微秒, 采样时间 0.15 秒, 脉冲延迟 0.5 秒, 累加 3000 次。化学位移以 $\delta(\text{ppm})$ 表示, 低场为正, 高场为负。SnCl₂ 溶解在 DCl 中, H₂PtCl₆ 溶解在 D₂O 中。SnCl₂、H₂PtCl₆ 物质的浓度均控制在

收稿日期: 1995-11-29。

江苏省自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 杨绪杰, 男, 49 岁, 副教授。研究方向: 有机物、配合物的核磁共振。

$1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$, 然后按一定摩尔比进行混合, 用核磁共振仪进行测定。

结 果 与 讨 论

DCl 中的 SnCl_2 可形成 $\text{Sn}^{(\cdot)}\text{Cl}_3^-$, 它是一个 3 配位的 ψ -四面体构型^[5], 即配位原子处于四面体的三个顶点, 孤对电子在第四个顶点。实验中我们规定 DCl 中的 $\text{Sn}^{(\cdot)}\text{Cl}_2$ 的 Sn -119 峰为零 ppm, 其他峰的化学位移以这个峰为准。 H_2PtCl_6 与 $\text{Sn}^{(\cdot)}\text{Cl}_2$ 摩尔比略大于 1:1 混合, 混合后的 Sn -119 的核磁共振图谱如图 1 所示。从图中可以看出, 零 ppm 处的峰消失, 而在 δ -316、 δ -348 及 δ -390 ppm 处出现三个峰, 其中 δ -316 和 δ -348 ppm 峰较强。随着 H_2PtCl_6 与 SnCl_2 的摩尔比增加, 三个峰的化学位移不变, δ -316、 δ -348 ppm 峰逐渐增大, δ -390 ppm 峰逐渐减小。因为第一次混合后, H_2PtCl_6 的量足以使 $\text{Sn}^{(\cdot)}\text{Cl}_2$ 中 $\text{Sn}^{(\cdot)}$ 氧化成 $\text{Sn}^{(II)}$ 并出现另一种构型的 $\text{Sn}^{(II)}$ 。如果 H_2PtCl_6 与 SnCl_2 的摩尔比配制得当 (0.5:1) 可观察到零 ppm $\text{Sn}^{(\cdot)}$ 峰和 δ -316、 δ -348 及 δ -390 ppm 峰。 δ -316、 δ -348 ppm 两峰强度相同, 峰间距大约为 2300 Hz。G. K. Anderson^[6]在研究 Pt-Sn 体系催化剂中未发现 Pt-195 与 Sn-119 的相互偶合分裂。据文献[7, 8]报道, $\text{Sn}^{(II)}$ -119 较 $\text{Sn}^{(\cdot)}$ -119 峰向高场位移几十 ppm, 因此我们标定 δ -316 及 δ -348 ppm 为 $\text{Sn}^{(II)}$ -119 的峰, 而 δ -390 ppm 为 $\text{Sn}^{(\cdot)}$ -119 的峰, 文献[3, 7]的研究结果也证实这一点。这说明大部分 $\text{Sn}^{(\cdot)}$ 被氧化成 $\text{Sn}^{(II)}$, SnCl_3^- 的构型已不复存在, 出现另一种 $\text{Sn}^{(II)}$ 的构型。由于 SnCl_2 中 $\text{Sn}^{(\cdot)}$ 的化学位移为零 ppm, 而在溶液状态下加入 H_2PtCl_6 以后, 其 $\text{Sn}^{(\cdot)}$ 的化学位移为 δ -390 ppm, 根据文献[9]的结果, Pt 和 Sn 存在某种键合作用。

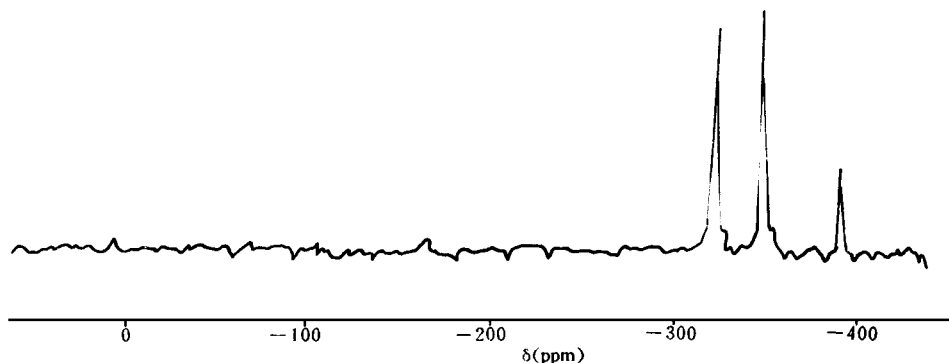


图 1 $\text{SnCl}_2/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 体系的 ^{119}Sn NMR 谱

Fig. 1 ^{119}Sn NMR spectrum of the system $\text{SnCl}_2/\text{H}_2\text{PtCl}_6$

在测定 Pt-195 的核磁共振谱中, 我们标定 $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{D}_2\text{O}$ 的 Pt-195 峰的化学位移为零 ppm。 H_2PtCl_6 与 SnCl_2 等摩尔比混合后的 Pt-195 的谱图如图 2 所示。从图 2 可以看出, 当加入 SnCl_2 以后, 零 ppm 处的峰并未消失, 说明 $\text{Pt}^{(\cdot)}\text{Cl}_6^{2-}$ 六配位的正八面体的构型依然存在, 但在高场 δ -1140 ppm 处出现了 Pt-195 峰。S. J. Kerrison^[10]和 S. W. Sparks^[11]在研究 $\text{Pt}^{(\cdot)}\text{Cl}_6^{2-}$ 和 $\text{Pt}^{(\cdot)}\text{Cl}_4^{2-}$ 中指出, $\text{Pt}^{(\cdot)}\text{Cl}_4^{2-}$ 中的 Pt-195 较 $\text{Pt}^{(\cdot)}\text{Cl}_6^{2-}$ 向高场位移 1000 多 ppm, 说明 δ -1140 ppm 为 $\text{Pt}^{(\cdot)}\text{Cl}_4^{2-}$ 中的 Pt-195 峰。文献[6]研究了 Pt-Sn 催化剂体系, 当 $\text{SnCl}_2/\text{SnCl}_3^-$ 加入到 $\text{Pt}^{(\cdot)}\text{Cl}_6^{2-}$ 中以后, $\text{Pt}^{(\cdot)}\text{Cl}_6^{2-}$ 、 $\text{Pt}^{(\cdot)}\text{Cl}_4^{2-}$ 与 $\text{SnCl}_2/\text{SnCl}_3^-$ 存在着平衡过程, 这不仅能解

释 Sn-119 谱, 也说明在 Pt-195 的图谱中同时出现 Pt()-195 与 Pt()-195 的峰。H₂PtCl₆ 与 SnCl₂ 不同摩尔比 Pt-195 化学位移及峰强度(峰高)的数据列于表 1。从表 1 可以看出, 随着 SnCl₂ 量的增加, Pt()-195、Pt()-195 峰的化学位移保持不变, 但 Pt()-195 峰的强度逐渐减小, 而 Pt()-195 峰(δ -1140 ppm) 逐渐增强。研究结果表明, 当 H₂PtCl₆/D₂O 体系中加入 SnCl₂ 以后, 部分 Pt() 被还原成 Pt(), 随着 SnCl₂ 量的增加, Pt() 被逐步还原成 Pt()。

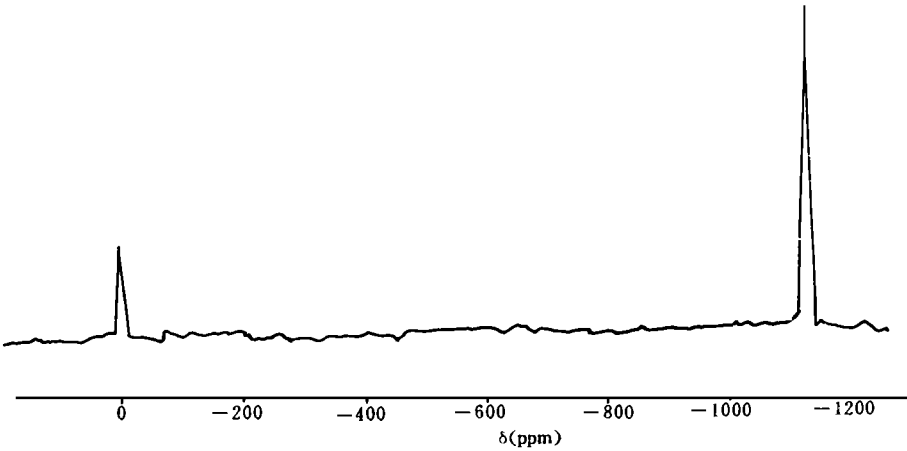


图 2 H₂PtCl₆/ SnCl₂ 体系的¹⁹⁵Pt NMR 谱
Fig. 2 ¹⁹⁵Pt NMR spectrum of the system H₂PtCl₆/ SnCl₂

表 1 Pt-195 的 NMR 数据
Table 1 NMR Data of the Platinum-195

SnCl ₂ H ₂ PtCl ₆ (molarity ratio)	0	1		2		3		5		an notation
valence state of platinum	pt	pt	pt	pt	pt	pt	pt	pt	pt	relative to an unit of H ₂ PtCl ₆
δ (ppm)	0	0	- 1140	0	- 1140	0	- 1140	0	- 1140	relative to H ₂ PtCl ₆ / D ₂ O
relative intensity	50	45	80	22	134	15	216	12	230	experim ental area of peaks

参 考 文 献

- [1] 汪 信、杨绪杰、陆路德, 无机化学学报, **8**(1), 60-64(1992).
- [2] 陆路德、汪 信、杨绪杰, 无机化学学报, **8**(3), 259-265(1992).
- [3] Arz, C., Herbert, I. R., Pregosin, P. S., *J. of Organomet. Chem.*, **308**, 373-380(1986).
- [4] Sreelatha, Ch. et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 407(1988).
- [5] [美] F. A. 科顿, 高等无机化学, 人民教育出版社, 北京, 673(1981).
- [6] Anderson, G. K., Clark, H. C., Davies, J. A., *Inorg. Chem.*, **22**, 427-433(1983).
- [7] 杨振云、韩秀文等, 波谱学杂志, **2**(1), 25-30(1985).
- [8] Blunden, S. J., Searle, D., Smith, P. J., *Inorganica Chimica Acta*, **116**, L31-L32(1986).
- [9] Eaborn, C., Kundu, K., Pidcock, A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **5**, 1223-1232(1981).
- [10] Kerrison, S. J., Sadler, P. J., *J. Magn. Reson.*, **31**, 321-325(1978).
- [11] Sparks, S. W., Ellis, P. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3215-3218(1986).

A STUDY ON THE IMPREGNATION STATE OF THE Pt-Sn CATALYST BY MULTINUCLEAR NMR

Yang Xujie Lu Lude Liu Jinsong Wang Ying Jin Song Wang Xin

(Institute of Chemistry Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Wu Peicheng Ma Yongfu Zhang Shouling

(Institute of Nanjing LAB Plant)

The impregnation solution for the catalyst of dehydrogenation has been investigated by Sn-119 and Pt-195 multinuclear magnetic resonance spectroscopy. The results show that some Sn() have been oxidized to Sn() after putting H_2PtCl_6 into SnCl_2 . In addition, the tetrahedroid of Sn() complex has already disappeared. Moreover, the platinum hexachlorolodate() and platinum tetrachlorolodate() were discussed in terms of Pt-195 spectra, and the intensity of peaks depends on amount of SnCl_2 . In solution, the spin-spin coupling between Sn-119 and Pt-195 does not appear, this means that the Sn() become a more stable species, forming a new Sn-Pt polynuclear complex.

Keywords: catalyst multinuclear NMR coordination Pt-Sn system