

纳米 NaH 高化学反应活性

范荫恒^{a*} 邹云玲^a 金丹^a 吴强^a 刘通^a 徐杰^b

(^a 辽宁师范大学化学化工学院功能材料化学研究所 大连 116029; ^b 中国科学院大连化学物理研究所 大连)

摘 要 通过4个典型反应:(1)氯苯氢解、(2)肉桂醛选择还原、(3)二甲亚砜金属取代反应、(4)烯烃催化加氢,比较了用纳米 NaH 与商品 NaH 时各反应初始反应速率的差别,进而研究纳米 NaH 的高化学反应活性。实验表明,在(1)、(2)、(3)3个化学计量反应中,用纳米 NaH 做还原剂比用商品 NaH 时化学反应初始速率分别提高230、120、110倍;在烯烃催化加氢反应中,纳米 NaH 与 Cp_2TiCl_2 组成的催化剂有极高的催化活性,而商品 NaH 与 Cp_2TiCl_2 组成的催化剂无催化活性。当 NaH 颗粒尺寸减小到纳米数量级时,表面分子所占的比率剧增,大量的表面分子和表面缺陷导致表面能增大,这可能是它作为催化剂一个组分时具有高催化活性的关键因素。大的比表面积和高的表面能是决定纳米 NaH 高反应活性的2个主要因素,至于哪个因素占主导地位,则取决于不同的反应类型。

关键词 纳米氢化钠,氯苯氢解,肉桂醛选择还原,二甲亚砜金属取代反应,烯烃催化加氢

中图分类号:O614.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2007)01-0021-04

纳米化学是近年来倍受关注的研究领域^[1-3]。纳米颗粒因其特有的物理化学性能,在许多领域具有非常重要的应用前景。廖世健等^[4]用络合催化方法合成出纳米尺寸的 NaH,它可与一些有机官能团进行反应。例如使硝基、羰基、腈基、硫酚、卤代烃还原等^[5-8];纳米 NaH 还可与茂钛化合物组成烯烃加氢的催化剂^[9,10]。纳米 NaH 颗粒具有大的比表面积,极高的化学反应活性,能使某些热力学上允许,但动力学上反应难以顺利进行^[5]。我们^[11]曾通过典型反应定量考察了纳米 Mg 粉的化学反应活性与颗粒大小、比表面积之间的关系。本文通过4个典型反应:(1)氯苯氢解、(2)肉桂醛选择还原、(3)二甲亚砜金属取代反应、(4)烯烃催化加氢,比较了用纳米 NaH 与用商品 NaH 时各反应初始反应速率差别,定量地考察它们之间活性的关系并从反应速率的角度来研究纳米 NaH 高化学反应活性的原因。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

四氢呋喃、甲苯、氯代苯、肉桂醛、二甲基亚砜均为分析纯试剂;1-己烯,纯度98%;1-辛烯为化学纯试剂;商品 NaH (Serva Feinbiochemica 公司); Cp_2TiCl_2 (Alfa 公司);钠纯度为98%。

JEM-1200 EX 型透射电子显微镜(日本);Shimadzu GC-14A 型气相色谱仪(日本岛津公司);102 G 型色谱仪(上海分析仪器厂);BET 容量法比表面测定仪(AUTOSORB-IMP 美国 Quatachrome 公司)。

按照廖世健等^[4]报道的方法合成纳米 NaH 粉末。为了使纳米 NaH 和商品 NaH 具有可比性,将它们分别用四氢呋喃洗涤,离心分离等相同方法处理,以除去商品 NaH 表面油状物。所有的实验均在 Ar 气保护下采用无水无氧(Schlenk)技术进行。

1.2 氯苯氢解

将三颈反应瓶抽空充满 Ar 气后,加入准确称量的 NaH 和 10 mL THF(四氢呋喃)和所需的氯苯,电磁搅拌,油浴控温(THF 回流温度)。产物分析在色谱仪上完成,固定液为 DEGS (20%)。

1.3 肉桂醛选择还原

将三颈反应瓶抽空充满 Ar 气后,加入准确称量的 NaH 和 15 mL THF,电磁搅拌,油浴控温(45 ℃),15 min 后按一定比例加入肉桂醛,隔一定时间取样,滴 1 滴水使样品水解,离心 5 min 后用色谱分析。

2006-01-09 收稿,2006-03-28 修回

国家自然科学基金项目(50071025)和辽宁省教育厅科学研究计划资助项目(2004C020)

通讯联系人:范荫恒,男,教授;E-mail:fanyh@lnnu.edu.cn;研究方向:纳米材料制备和化学反应性能

产物用气相色谱仪(PEG-20 M 毛细管柱)分析。

1.4 二甲亚砜金属取代反应

将带有硅橡胶进样口和恒温夹套的反应瓶抽空充满 Ar 气后,加入准确称量的 NaH 和 15 mL THF,控温 $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (KRYOFLEX KF40),电磁搅拌 15 min 后按一定比例加入二甲亚砜,反应放出的 H_2 气由恒压量气管直接读出。

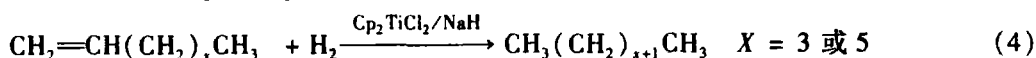
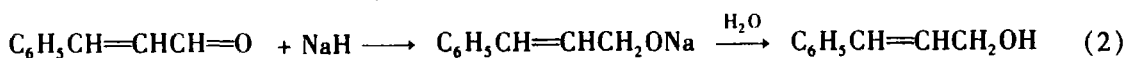
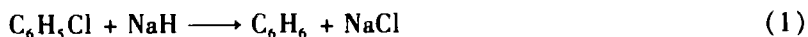
1.5 烯烃催化加氢

将带有硅橡胶进样口和恒温夹套的反应瓶抽空,在 Ar 气保护下加入准确称量的 NaH,抽去 Ar 气将反应瓶与恒压 H_2 气管接通,由进样口依次注入一定量甲苯、1-己烯或 1-辛烯, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌混合 15 min,再由进样口注入已配好的一定量 Cp_2TiCl_2 甲苯溶液并立刻计时,反应的吸 H_2 气量由恒压量气管读出。

2 结果与讨论

2.1 选择 4 个典型反应评价反应活性

大的比表面积是纳米颗粒的一个主要特征。本文用 BET 方法测定了纳米 NaH 和商品 NaH 的比表面积,纳米 NaH 的比表面积为 $90\text{ m}^2/\text{g}$,而商品 NaH 由于比表面积过小,已在测定允许的下限边缘,结果不够准确,约在 $1.4\text{ m}^2/\text{g}$ 。纳米 NaH 颗粒度的电镜测定如图 1 所示,平均为 23 nm,商品 NaH 经光学显微镜观察,颗粒度平均为 $2.3\text{ }\mu\text{m}$,属微米数量级。在颗粒形态类似情况下,比表面积和颗粒直径呈反比^[10],由纳米 NaH 的比表面积以及二者颗粒直径之差,商品 NaH 比表面积约在 $0.9\text{ m}^2/\text{g}$,与 BET 测定的结果稍有差别。纳米 NaH 与商品 NaH 比表面积之比在 2 个数量级左右。NaH 不溶于任何有机溶剂,它所涉及的反应不外乎是气-固反应、液-固反应和固-固反应。对液-固或气-固反应而言,反应速率通常与固体表面积成正比,固相的面积愈大,化学反应的速率也愈快。本文选用 4 个不同类型的反应来考察纳米和商品 NaH 反应性能的差别,它们是:



选择反应(1)作典型反应,是因为纳米 NaH 是非常有效的有机卤化物脱卤试剂,是涉及环保的重要课题^[5];选择反应(2)是因为纳米 NaH 高选择性还原 α,β 不饱和醛的羰基而保留 $\text{C}=\text{C}$ 双键生成不饱和醇^[13];选择反应(3)是因为纳米 NaH 可使二甲亚砜的甲基释放氢形成金属化物^[6],由于此反应速率过快,常温下无法测量,因此反应不得不在 $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行;选择反应(4)则是因为 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{NaH}$ 双组分催化剂在烯烃催化加氢中具有专一的底物选择性和极高的反应活性,它仅使端烯加氢,内烯和环烯则不加氢^[9,10],同时无异构化副反应。在这 4 个反应中,前 3 个是化学计量反应,纳米 NaH 作还原剂,而第 4 个是催化反应,纳米 NaH 起助催化剂作用。

2.2 纳米 NaH 在化学计量和催化加氢反应中的高活性

纳米 NaH 和商品 NaH 在上述 3 个化学计量反应中的活性比较如表 1 所示。从表 1 可以看出,在相同的实验条件下用纳米 NaH 比用商品 NaH 时反应活性大得多。但由于它们转化率差别悬殊,商品 NaH 反应体系转化率低,反应后期底物浓度仍很大,而纳米 NaH 反应体系转化率高、反应后期底物浓度已很小,这样就不能真实反映它们二者活性的差别。为了避免由于反应活性差别悬殊而导致中、后期的底物浓度不同对化学反应速率的影响,本文定量考察了它们的初始反应速率如表 2 所示。从表 2 可以看出,

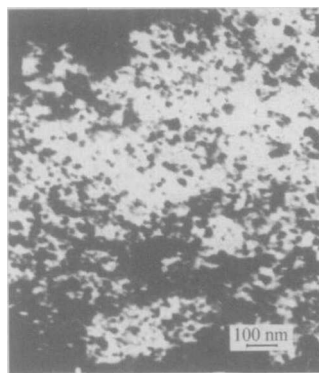


图1 纳米 NaH 电镜照片

Fig. 1 TEM images of nanometric sodium hydride

在化学计量反应中,用纳米 NaH 做还原剂比用商品 NaH 时的反应速率约大 2 个数量级,这和它们之间比表面积的差别基本上一致,表明纳米 NaH 大的比表面积是影响化学计量反应活性的主要因素。

表 1 商品 NaH 与纳米 NaH 作还原剂时化学反应活性比较

Table 1 Comparison of chemical reactivities between commercial sodium hydride and nanometric sodium hydride (NaH is used as a chemical reagent)

Test reactions	Commercial NaH	Nanometric NaH
Conversion of hydrogenolysis of chlorobenzene/% ^a	1.3	74.5
Conversion of selective reduction of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol/% ^b	1.4	95.2
Conversion of metallation of dimethyl sulfoxide/% ^c	0.4	23.1

Reaction conditions: a. hydrogenolysis of chlorobenzene: 5.4 mmol NaH, 2.0 mmol chlorobenzene, 10 mL THF, 8 h, normal pressure, in refluxing THF; b. selective reduction of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol: 3 mmol NaH, 2.85 mmol cinnamaldehyde, 10 mL THF, 3 min, normal pressure, 45 °C; c. metallation of dimethyl sulfoxide: 15 mL THF, 4 mmol NaH, 4.8 mmol dimethyl sulfoxide, 10 s, -45 °C, normal pressure.

表 2 商品 NaH 与纳米 NaH 初始反应速率比较

Table 2 Comparison of initial reaction rates between commercial sodium hydride and nanometric sodium hydride

Test reactions	Commercial NaH	Nanometric NaH
Initial rate of hydrogenolysis of chlorobenzene/(mmol · L ⁻¹ · min ⁻¹)	0.004 1	0.96
Initial rate of selective reduction of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol/(mmol · L ⁻¹ · min ⁻¹)	0.121	14.3
Initial rate of metallation of dimethyl sulfoxide/(mmol H ₂ · L ⁻¹ · s ⁻¹) ^a	0.112	12.3

Reaction conditions are the same as those in Table 1 except reaction time. a. the average value of the rate of releasing hydrogen in the first 5 s.

Cp₂TiCl₂/NaH 双组分催化剂在烯烃催化加氢反应中催化活性如表 3 所示。从表 3 可以看出,在 1-己烯催化加氢反应中,Cp₂TiCl₂/nano-NaH 组成的催化剂具有极高的初始活性,TOF (initial turnover frequency) 达到 313 ($n(\text{H}_2)/n(\text{Ti} \cdot \text{s})$), 催化剂效率 TO (turnover) 为 25 300 ($n(\text{H}_2)/n(\text{Ti})$), 在相同条件下由商品 NaH 与 Cp₂TiCl₂组成的催化剂初始活性 TOF 为零、催化剂效率 TO 为零。在 1-辛烯催化加氢反应中,Cp₂TiCl₂/nano-NaH 组成的催化剂初始活性 TOF 达到 113 ($n(\text{H}_2)/n(\text{Ti} \cdot \text{s})$), 催化剂效率 TO 为 17 000 ($n(\text{H}_2)/n(\text{Ti})$), 在相同条件下由商品 NaH 与 Cp₂TiCl₂组成的催化剂 TOF 和 TO 也均为零,即使大幅度增加商品 NaH 用量,使它和纳米 NaH 在实验中有大致相同的总表面积,但仍未能测量出其催化活性。上述实验结果表明,在烯烃催化加氢反应中,纳米 NaH、商品 NaH 分别与 Cp₂TiCl₂组成的催化剂相比,前者表现为极高的催化活性而后者无催化活性。

2.3 纳米 NaH 高化学反应活性小结

上述结果表明,纳米 NaH 和商品 NaH 相比大的比表面积是影响化学计量反应活性的主要因素。作为催化剂的组成部分,大的比表面积是需要的,但可能不是主要因素。当 NaH 颗粒尺寸减小到纳米数量级时,表面分子所占比率剧增,表面分子与体相分子所处状态不同,大量表面分子和表面缺陷导致表面能增大,这可能是它作为催化剂一个组分时具有高催化活性的关键因素。大的比表面积和高的表面能是决定纳米 NaH 高反应活性的 2 个主要因素,至于哪个因素占主导地位,则取决于不同的反应类型。

表 3 商品 NaH 与纳米 NaH 作催化剂组分时催化活性比较

Table 3 Comparison of catalytic activities of nometric and commercial sodium hydrides as cocatalysts in the hydrogenation of olefins catalyzed by Cp₂TiCl₂/NaH

Catalyst	Substrate	TOF _{initial} /s ^{-1a}	TO ^b
Cp ₂ TiCl ₂ /NaH (nanometric)	1-hexene	313	25 300
Cp ₂ TiCl ₂ /NaH (commercial)	1-hexene	0	0
Cp ₂ TiCl ₂ /NaH (nanometric)	1-octene	113	17 000
Cp ₂ TiCl ₂ /NaH (commercial)	1-octene	0	0
Cp ₂ TiCl ₂ /NaH (commercial)	1-octene ^c	0	0

Reaction conditions: 10 mL toluene; 2 mL 1-hexene or 1-octene, 0.2 μmol Cp₂TiCl₂, 0.5 mmol NaH, 2 h, 20 °C, normal pressure; a. TOF_{initial} ($n(\text{H}_2)/n(\text{Ti} \cdot \text{s})$) of the average value in the first 30 s; b. catalyst efficiency TO ($n(\text{H}_2)/n(\text{Ti})$); c. using a very large amount of commercial NaH (39 mmol) to make its total surface area equivalent to that of nano-NaH.

参 考 文 献

- 1 Feldheim D L, Foss C A. Jr Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications [M]. New York: Marcel Dekker, Inc, 2002
- 2 Chandross E A, Miller R D. *J Chem Rev* [J], 1999, **99**: 1 641
- 3 XUE Qun-Ji(薛群基), XU Kang(徐康). *Prog Chem*(化学进展) [J], 2000, **12**: 431
- 4 Zhang Y P, Liao S J, Xu Y. *J Mol Catal* [J], 1993, **84**: 211
- 5 LIAO Shi-Jian(廖世健), XU Yun(徐筠). In: QIAN Yan-Long(钱延龙), CHEN Xin-Zi(陈新滋) Chief-Edr(主编). *Organometallic Chemistry and Catalysis*(金属有机化学与催化) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1999: 675
- 6 Zhang W M, Liao S J, Xu Y, Zhang Y P. *J Synth Commun* [J], 1997, **27**: 3 977
- 7 Zhang Y K, Liao S J, Xu Y, Yu D R. *J Synth Commun* [J], 1997, **27**: 4 327
- 8 Li H Q, Liao S J, Xu Y. *J Chem Lett* [J], 1996: 1 059
- 9 FAN Yin-Heng(范荫恒), LIAO Shi-Jian(廖世健), XU Yun(徐筠), QIAN Yan-Long(钱延龙), HUANG Ji-Ling(黄吉玲). *Chem J Chinese Univ*(高等学校化学学报) [J], 1997, **18**: 1 683
- 10 Fan Y H, Liao S J, Xu Y, Wang F D, Qian Y L, Huang J L. *J Catal* [J], 2002, **205**: 294
- 11 Zhang Y K, Liao S J, Fan Y H, Xu J, Wang F D. *J Nanoparticle Res* [J], 2001, **3**: 23
- 12 HONG Guang-Yan(洪广言). *Inorganic Solid Chemistry*(无机固体化学) [M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2002: 52
- 13 FAN Yin-Heng(范荫恒), WU Qiang(吴强), LIAO Shi-Jian(廖世健), XU Jie(徐杰). CN ZL 03 124 257. X[P], 2006

Studies on the High Chemical Reactivity of Nano-NaH

FAN Yin-Heng^{a,*}, ZOU Yun-Ling^a, JIN Dan^a, WU Qiang^a, LIU Tong^a, XU Jie^b

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Chemistry for Functionalized Materials, Liaoning Normal University, Dalian 116029;

^b Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian)

Abstract A comparison between the initial reaction rates of nano- and commercial NaH has been studied in four test reactions: (1) hydrogenolysis of chlorobenzene; (2) selective reduction of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol; (3) metallation of dimethyl sulfoxide; (4) catalytic hydrogenation of 1-octene. The experimental results indicate that when NaH is used as a chemical reagent in the first three reactions, the initial reaction rates of nano-NaH is 230, 120 and 110 times higher than those of the commercial ones respectively, and it is in agreement with the difference in specific surface areas between these two forms of NaH. When NaH is used as a catalyst component together with Cp_2TiCl_2 in the fourth reaction, catalyst with nano-NaH gives extremely high activity in the hydrogenation of 1-octene, while the one with commercial NaH gives no activity at all even if a large amount of the commercial NaH is used to make the total surface area equivalent to that of nano-NaH. Thus, it is evident that although large specific surface area is important for nano-NaH to be used as a catalyst component, high surface energy with surface defects seems to be more important. The large specific surface and the activated surface of nano-NaH with high surface energy should be the main factors for their extremely high chemical reactivity, while whether the former or the latter one plays a leading role depends on the type of reactions it is involved.

Keywords nano-NaH, hydrogenolysis of chlorobenzene, selective reduction of cinnamaldehyde, metallation of dimethyl sulfoxide, catalytic hydrogenation of octene