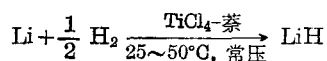


# 温和条件下氢化锂的催化合成

廖世健\* 孔巍 刘和众 李精奎\*\* 徐筠

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连)

本文提出了一种温和条件下合成氢化锂的方法。催化剂是由萘或萘的甲基衍生物和  $\text{TiCl}_4$  组成, 具有很高的活性。



它可以使金属锂在  $25 \sim 50^\circ\text{C}$  常压加氢。根据催化剂的不同组成, 锂可以在 2~5 小时内定量地转化成氢化锂。考察了催化剂的稳定性, 并确定了催化剂组成和控制反应步骤之间的关系。

金属氢化物是一种储氢材料, 同时也是合成化学中重要的中间物。主族金属氢化物通常是由金属和氢气在高温或高温高压下直接反应制备<sup>[1]</sup>, 反应条件比较苛刻。在催化合成氢化镁的工作基础上<sup>[2,3]</sup>, 我们广泛试探了主族金属在常温常压下的催化加氢反应<sup>[4]</sup>。本文从以下的原则出发, 来进一步寻找金属加氢的高效催化剂: (1) 要找到一种能与金属在常温下快速反应的有机化合物 S; (2) 得到的金属有机化合物应有一定的溶解度并且能快速催化加氢, 生成金属氢化物并重新释放出 S, 供催化循环之用; (3) 所用的催化剂要求是廉价的。

在实验的基础上, 我们提出了一种温和条件下合成氢化锂的新方法和高活性的催化剂体系。此法是一种制备氢化锂的简易方法, 特别适宜于实验室就地制备氢化锂供进一步反应应用。

## 实 验

**气体及试剂的纯化** 实验是在无氧无水条件下进行, 以氩气作保护气, 氩气经 5A 分子筛和高温金属铜脱水脱氧后使用。氢气则通过  $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$  催化剂脱氧和 5A 分子筛脱水。四氢呋喃为 A. R. 试剂, 用分子筛浸泡数日后, 再先后在氩气气氛下用金属钠丝、氢化铝锂两次回流和蒸馏。四氯化钛蒸馏后使用。锂为市售金属锂块。

**实验方法** 将 100 mmol 锂剪成 10 块左右, 置于已干燥、抽空且氩气置换过的 150 mL 反应瓶中, 在  $10^{-3}$  mm Hg 下抽空 30 min, 以除去其表面的挥发性杂质。然后, 加入 40 mL THF 和 2 mmol 的各组分催化剂。加料完毕, 立即将反应瓶置于甘油浴中恒温, 抽除其上部空间的保护气(氩气)后, 在电磁搅拌下, 通入氢气, 直至反应完毕。

实验中用有机玻璃制的自动恒压气体量管<sup>[5]</sup>测定不同时间氢的吸收量, 用化学分析方法<sup>[6]</sup>测定反应过程中钛的价态变化。

1984 年 6 月 28 日收到。本文曾在 1984 年第三届全国金属有机和元素有机化学讨论会上宣读。

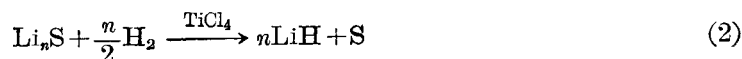
\*\* 黑龙江大学化学系 83 届毕业生。

## 结果和讨论

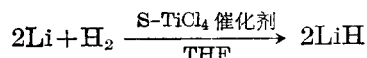
**高活性催化剂的形成** 根据我们的设想, 合成氢化锂催化反应循环的第一步是使金属锂和催化剂量的 S 反应, 生成可溶的锂有机化合物.



我们在 THF 中试验过十几种能与锂作用的 S. 第二步是有机锂化合物在催化剂  $\text{TiCl}_4$  存在下加氢, 生成氢化锂及 S.



将式(1)和式(2)合并, 得到金属锂在温和条件下的催化加氢反应.



通过实验得出, 并不是所有能与锂快速反应的 S 都能与过渡金属化合物构成好的催化剂, 例如噻啉, 它能与锂快速反应, 但形成的锂化合物很难加氢. 而萘及其甲基、二甲基衍生物以及对三联苯、联苯等既能与锂快速反应又能与  $\text{TiCl}_4$  形成高活性的催化剂, 活性的顺序是: 萘及萘的甲基衍生物, 1-甲基萘、2-甲基萘、2, 7-二甲基萘、2, 6-二甲基萘、2, 3-二甲基萘 > 三联苯 > 联苯 > 蒽, 其中萘和萘的甲基衍生物活性差别较小. 与锂反应较慢的 S 不能与过渡金属化合物构成好的催化剂, 例如吡啶等. 图 1 就表示了其中的部分实验结果( $x$  为锂的转化率).

有机锂加氢的催化剂采用  $\text{TiCl}_4$ , 同时也使用过钒、铬、镍、钴等其它过渡金属化合物以及钛上的氯换成烷氧基或环戊二烯基, 结果催化活性均不如  $\text{TiCl}_4$ , 但  $\text{VCl}_4$  的活性与  $\text{TiCl}_4$  比较接近, 实验结果见表 1. 在这些实验中, 为了研究反应的第 2 步萘锂的催化加氢中的催化剂活性, 避免反应第 1 步萘锂的生成成为速率控制过程, 实验中采用了很低的过渡金属浓度.

**催化剂配比、反应条件和溶剂的选择** 催化剂中的两组分, 缺一不可. 在无萘时,  $\text{TiCl}_4$  不能使 Li 在常温下吸氢; 在无  $\text{TiCl}_4$  时, 锂和萘反应生成的萘锂只能根据加入的萘量进行化学计量的吸氢反应, 不能构成催化循环. 催化剂中两组分的量对加氢速度有影响; 萘量增加, 反应速度增加, 当萘量增加到锂:萘为 17 时, 在 2 小时内即可使金属锂全部转化(见图 2). 图 3 中示出  $\text{TiCl}_4$  量对加氢速度的影响.  $\text{TiCl}_4$  量增加 10 倍, 加

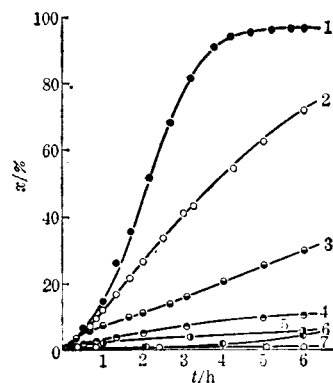


图 1 S- $\text{TiCl}_4$  催化剂的活性

S: 1—萘; 2—联苯; 3—噻啉;  
4—吡啶; 5—呋啉; 6—吡啶;  
7—噻啉

反应条件: 100 mmol 锂, 2 mmol  $\text{TiCl}_4$ , 40 mL THF, 40°C, 常压氢气, S 均为 2 mmol (以下图表中, 凡未注明的条件均同此).

锂和 S 在 THF 中放置过夜再进行催化加氢

表 1 某些过渡金属化合物的催化活性

$x$ (%)								
$\text{TiCl}_4$	$\text{VCl}_4$	$\text{Ti}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$	$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	$\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$	$\text{CrCl}_3$	$\text{NiCl}_2$	$\text{VOCl}_3$	$\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$
86.6	84.9	60.4	28.4	38.2	40.0	18.9	17.8	5.5

反应条件: 2 mmol 1-甲基萘; 0.2 mmol 过渡金属化合物; 反应 6 h.

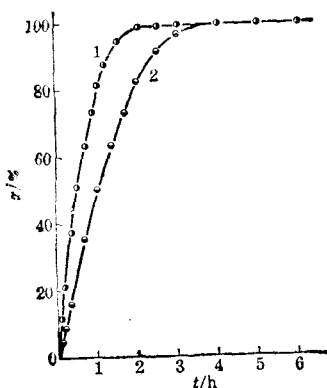


图2 萘量对锂转化率的影响

1—锂:萘=17; 2—锂:萘=50

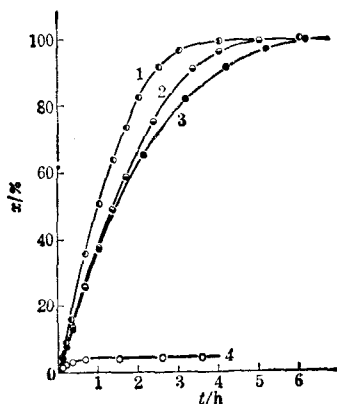


图3  $\text{TiCl}_4$  量对锂转化率的影响

1—2 mmol  $\text{TiCl}_4$ ; 2—0.64 mmol  $\text{TiCl}_4$ ;  
3—0.2 mmol  $\text{TiCl}_4$ ; 4—0 mmol  $\text{TiCl}_4$

氢速度增加不到1倍。表明在此条件下,反应第2步进行得很快,速率主要由第一步控制。可以通过减少  $\text{TiCl}_4$  量来研究反应第2步为慢反应时的情况,但由于  $\text{TiCl}_4$  量过少,直接加入计量困难,需要将  $\text{TiCl}_4$  用 THF 先稀释再计量加入反应体系,此时  $\text{TiCl}_4$  与 THF 作用,生成黄色溶于 THF 的配合物,加氢速度比直接将  $\text{TiCl}_4$  加入锂、萘、四氢呋喃溶液的结果低得多。在此情况下,反应第二步成为慢反应,再改变萘的加入量,对加氢速度几乎无影响(见图4)。

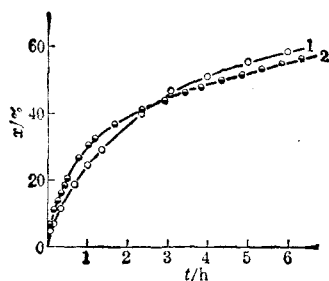


图4 萘量对锂转化率的影响

1—2 mmol 萘; 2—6 mmol 萘; 0.2 mmol  $\text{TiCl}_4$   
(预先溶在 THF 溶液中成配合物)

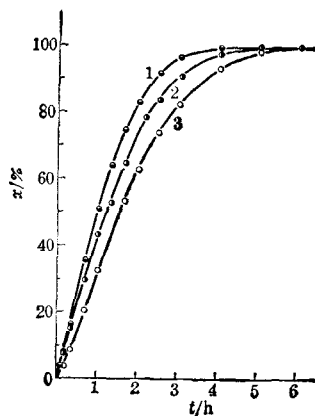


图5 反应温度的影响

1—40°C; 2— $T$  为 32°C; 3—25°C

采用  $\text{TiCl}_4$ -萘体系催化剂在常温常压下即可使金属锂加氢。温度升高,反应进行得稍快一些,但是反应的温度效应较小,实验结果见图5。由于金属加氢是放热反应,从有利于散热出发,选择 40~50°C 作为反应温度是适宜的。

除四氢呋喃外,还试验过其它一些溶剂,效果不好。甲苯本身虽不能作为反应的溶剂,但可以添加少量四氢呋喃,组成甲苯和四氢呋喃混合溶剂,随着四氢呋喃添加量减少,反应的诱导期增长。从反应速度来看,混合溶剂中四氢呋喃的量不宜低于10%(见图6)。采用混合溶剂的优点不仅是由于甲苯价格低廉,而且还由于混合溶剂中生成的氢化锂颗粒较粗,使过滤速度大幅度提高,比在纯四氢呋喃情况下快十多倍。解决了在采用纯四氢呋喃时过滤速度过慢的问题。

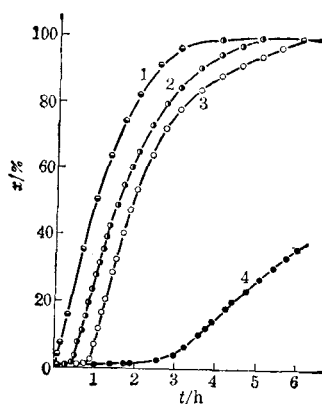


图6 甲苯-THF 混合溶剂的影响

1—100% THF; 2—12.5% THF;  
3—10% THF; 4—7.5% THF

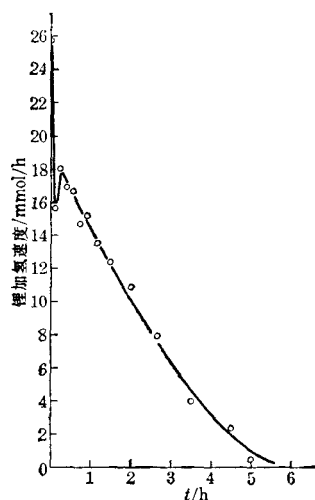
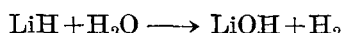


图7 锂加氢的反应速度对时间曲线

实验得到的  $\text{LiH}$  为灰色固体粉末,加水分解,按下式释出定量的  $\text{H}_2$ , 为  $\text{Li}$  吸收氢气量的两倍。



**催化剂的稳定性** 图7示出锂加氢反应速度随时间变化的曲线。反应过程中金属锂的表面积不断减小是反应速度下降的原因,但催化剂的稳定性也是一个需要考虑的因素。在加氢反应中,当第一份锂反应6小时后再加一份锂(100 mmol),观察它的吸氢能力。实验结果有两种情况:当  $\text{TiCl}_4$  量很低时,补加一份锂,吸氢速度不再增加,表示催化剂活性已经显著衰减(见图8中曲线a和b);而当  $\text{TiCl}_4$  量较高时,同样补加一份锂,吸氢曲线则与第一次相似(见图9),即催化剂活性经6小时反应后并未下降。原因是当  $\text{TiCl}_4$  量较高时,萘锂的生成是慢反应,因此,即使萘锂在反应过程中催化加氢的速度不断下降,但仍大于萘锂的生成速度,在锂加氢的总反应中并不反映出这一变化是正常的。钛催化剂活性衰减的原因尚不清楚,但已知这是由于催化剂活性物种本身的不稳定所引起,并不是加氢过程所特有(例如反应体系中杂质的影响),因为当将  $\text{Li}$ -萘- $\text{TiCl}_4$  混合,在氩气氛中陈化6小时,它的活性和加氢反应6小时后的

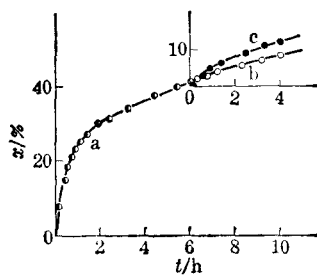


图8  $\text{TiCl}_4$  量很低时考察催化剂的稳定性

a—第一份锂的转化率; b—第二份锂的转化率;  
c—催化剂陈化6小时以后的锂的转化率,  
2 mmol 1-甲基萘, 0.2 mmol  $\text{TiCl}_4$

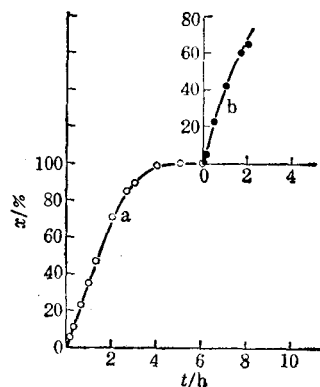


图9  $\text{TiCl}_4$  量较高时考察催化剂的稳定性

a—第一份锂的转化率曲线; b—第二份锂的转化率曲线

结果相仿(比较图 8 中曲线 b 和 o)。活性衰减也不象主要是由于钛价态变化的结果, 因为当萘锂和四氯化钛混合后, 分析 10 分钟时的钛价态,  $Ti^{4+}$  已全部还原成  $Ti^{3+}$ ; 在 40 分钟时约 20%  $Ti^{3+}$  还原成  $Ti^{2+}$ ; 160 分时  $Ti^{2+}$  约占 1/3; 250 分时  $Ti^{2+}$  仍占 1/3, 结合催化剂陈化对速度影响的数据, 看来  $Ti^{3+}$  可能是催化活性物种的主要价态。

为了说明图 7 中加氢速度不断下降是由于锂表面积减小, 我们假设锂的表面积与体积(或重量)呈  $2/3$  次方关系, 求出不同转化率时锂的相对表面积。在催化剂活性稳定的情况下( $TiCl_4$  量高), 如果反应速度( $r$ )对锂的表面积( $S_{Li}$ )为 1 级, 剩余锂的体积与  $(1-x)$  成正比, 则不同转化率  $x$  时, 单位锂表面上的反应速度  $r/S_{Li} = r/(1-x)^{2/3}$  应保持常数。根据实验数据计算, 大部分结果确接近常数, 表 2 示出其中的一个结果, 说明反应对锂的表面积来说为 1 级。

表 2 单位锂表面上的加氢速度与转化率之间的关系

	$x$ (%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$\frac{r}{(1-x)^{2/3}}$	19.4	19.7	19.5	19.7	20	20.6	21.2	21.5	20.4

### 参 考 文 献

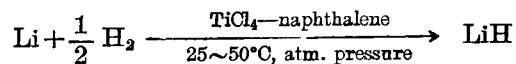
- [1] Sullivan, E. A.; Wade, R. C., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 12, 3rd Ed, 1980, p. 772.
- [2] Bogdanovic, B.; Liao, S. T.; Schwickardi, M.; Sikorsky, P.; Spliethoff, B., *Angew. Chem.*, 1980, 92, 845; idem, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1980, 19, 818.
- [3] Bogdanović, B.; Liao, S. T.; Schlichte, K., "Abstr. of the 3rd. Int. Symp. on Homogeneous Catalysis", Milano-Italy, 1982, p. 104.
- [4] 刘和众, 廖世健, 化学通报, 1984, 4, 27.
- [5] 廖世健, 徐筠, 刘和众, 化学通报, 1983, (12), 25.
- [6] Martin, H.; Stedefeder, J., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1958, 618, 17.

## CATALYTIC SYNTHESIS OF LITHIUM HYDRIDE UNDER MILD CONDITIONS

LIAO SHI-JIAN\* KONG WEI LIU HE-ZHONG LI JING-KUI XU YUN  
(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian)

### ABSTRACT

A method for the catalytic synthesis of lithium hydride under mild conditions is presented. The catalyst is composed of titanium tetrachloride and naphthalene or its methyl derivatives and has a very high activity.



Metallic lithium can be quantitatively hydrogenated to lithium hydride at  $25 \sim 50^\circ C$  under atmospheric pressure within 2~5 h according to various catalyst compositions. The catalyst stability has been investigated and the relationship between catalyst compositions and reaction controlling step has been established also.