

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

氟改变了醇在镍(100)表面上的氧化机理

赵清^{1,*} 翟光杰² ZAERA Francisco³¹北京理工大学理学院物理系, 北京 100081; ²中国科学院空间科学与应用研究中心, 北京 100080;³Department of Chemistry, University of California, Riverside 92521, California, USA)

摘要: 利用程序热脱附(TPD)实验研究了 2-丙醇和三氟-2-丙醇在 Ni(100)表面的吸附和热反应过程. 实验结果表明, 电负性大的氟原子取代丙醇中 γ -位氢原子后, 使丙醇从脱氢反应转化为脱水反应. 在这两种化合物的 TPD 实验产物中发现, 有以脱水反应生成的烯烃(丙烯, 三氟丙烯), 脱氢反应产生的酮类(丙酮, 三氟丙酮)等分子析出. 实验结果表明, 氟原子取代 γ -H 后阻止了产生中间产物醇盐的 β -H 脱氢反应, 打开了 γ -H 脱氢反应的通道, 导致烯烃的产生. 在 2-丙醇吸附于镍表面的 TPD 实验中观察到了消去 β -H 产生丙酮的脱氢反应, 而 1,1,1-三氟-2-丙醇在镍表面上经过脱水反应则产生了 3,3,3-三氟丙烯.

关键词: 2-丙醇; 三氟-2-丙醇; 热脱附(TPD); Ni(100)

中图分类号: O642; O641; O643

Conversion of Alcohol Oxidation on Ni(100) by Fluorine

ZHAO Qing^{1,*} ZHAI Guang-Jie² ZAERA Francisco³¹Department of Physics, College of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China;²Center for Space Science and Applied Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100081, P. R. China;³Department of Chemistry, University of California, Riverside 92521, California, USA)

Abstract: The temperature-programmed desorption (TPD) was used to study the adsorption and thermal decomposition of 2-propanol and trifluoro-2-propanol on clean Ni(100) surface. The products of TPD in both cases were traced for molecular desorption and for the products of dehydration (alkene) and dehydrogenation (ketone) reactions. The results showed that a partial switch from alcohol dehydrogenation to alcohol dehydration was driven by substitution of γ -hydrogen with more electronegative fluorine atoms. The inductive effect exerted by fluorine atoms substituted at the γ position led to a significant inhibition of β -hydride elimination from the alkoxide intermediates, and to the opening of a new γ -hydride elimination channel which eventually ended in alkene formation. While exclusive dehydrogenation to acetone *via* β -hydride elimination from 2-propoxide surface species was seen with 2-propanol, some dehydration to 3,3,3-trifluoropropene was observed with 1,1,1-trifluoro-2-propanol.

Key Words: 2-propanol; Trifluoro-2-propanol; TPD; Ni(100)

随着复杂化催化过程的研究与发展, 催化的重点已经转移到怎样改进选择性催化^[1]. 如果催化反应在生成目标产物的过程中具有极高的可选择性, 那么这个过程将节省原料, 减少对费用昂贵且难度大的分离过程的需求, 减少废气, 从而降低污染, 因而在分子水平控制催化剂的选择反应是催化领域一个

极具挑战性的研究方向^[2]. 工业生产中已经意识到选择性催化的问题, 突出表现在碳氢化合物的氧化, 因为根据热力学原理, 大多数的热反应都产生了水和二氧化碳^[3,4]. 而非完全氧化过程的选择可以通过分子动力学的控制完成, 前提是必须充分了解表面的化学反应机理^[2,5]. 对于醇的反应, 通常是在脱氢、

Received: April 12, 2007; Revised: May 18, 2007; Published on Web: June 28, 2007.

*Corresponding author. Email: qzhaoyuping@163.com

脱碳和脱水三个反应中相互竞争的过程^[3,4,6]. 我们以前曾经报道过在Ni表面, 乙醇可以通过选择性的脱氢反应产生乙醛或酮^[7-9]. 本文将报道我们在Ni(100)表面上对2-丙醇和三氟-2-丙醇的最新实验研究结果.

1 实验

实验是在气压低于 1.3×10^{-8} Pa, 并装备有程序热脱附装置(TPD)和 X 射线光电子能谱(XPS)的超高真空(UHV)系统中, 在 Ni(100)单晶表面上完成的^[10,11]. 镍单晶通过点焊用钼丝固定到可以沿 x 、 y 、 z 三个方向移动和绕 z 轴旋转的工作台上, 并可以在 90–1200 K 的温度范围内, 通过液氮冷却和电阻加热改变镍表面的温度, 镍表面的温度由通过点焊到镍单晶边缘的铬铝热电偶控制. 样品表面清洁是经过氧化循环过程, 即对单晶表面经过氩离子轰击和加热到 1200 K 的循环过程三次以上, 直至 XPS 或 TPD 探测不到杂质. 通过加热样品获得 TPD 数据, 由一个自制的温度控制器以 $10 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率线性升温, 并与计算机和质谱仪连接, 因此直接由计算机控制所有的操作. TPD 可同时记录 15 个质量的原子团随温度变化的数据. 2-丙醇(纯度 99%)、三氟-2-丙醇(纯度 97%)和其它化合物均从 Aldrich 购得, 在使用前多次经过冷冻-抽气-溶化三个循环过程达到进一步纯化, 并通过质谱仪验证. 气体的剂量以 Langmuir ($1 \text{ L} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 为单位, 一个饱和的单原子层定义为在 100 K 温度下在干净的镍表面上吸附 5 L 的化合物形成.

2 结果与讨论

图 1 是 Ni(100)表面在 100 K 温度下分别吸附 5 L 2-丙醇(图 1a)和三氟-2-丙醇(图 1b)后的 TPD 实验结果. Ni(100)表面经过线性升温, 升温速率是 $10 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. 2-丙醇在 Ni(100)表面分解产生丙酮和丙烯, 脱附温度分别是 325 K 和 220 K (图 1a), 而由三氟-2-丙醇分解生成的三氟丙酮(1,1,1-trifluoro-acetone)和三氟丙烯(trifluoro-propene)的产生温度则分别是 442 K 和 437 K (图 1b). 两种醇化合物均有分子脱出. 已有研究表明醇或者与金属形成配位^[12]或者是吸附在金属表面^[4], 通常醇在羟基处经过最初的脱氢反应产生中间产物醇盐. Bergman^[13]、Weldon 等人^[6]发现在周期表中排在后面的过渡金属表面上, 醇盐 alkoxide 发生 β -位去氢反应产生对应的乙醛或酮. 图 1a 的 2-丙醇在 Ni 表面的 TPD 实验结果验证了

这一机理的正确性, 在 325 K 附近产生了相当多的丙酮^[7,9]. 虽然在 220 K 附近有少量丙烯产生, 但这涉及到以氢键吸附的化合物的复杂双分子反应^[14-16], 与我们这里的讨论无关. 一个单层分子的脱附发生在 212 K.

丙醇的 γ -C 上的三个 H 原子被电负性较大的三个氟原子取代后, 从而减慢了 β -位氢的去氢反应. Schrock 和 Gellman 曾在有机金属化合物的合成^[17]和金属表面上^[18]采用氟原子取代氢原子都稳定了醇盐的配合基体. 图 1 的 TPD 实验结果表明这种方式也适用于本文的研究, 即吸附在 Ni(100)表面的三氟-2-丙醇在 442 K 附近才产生 1,1,1 三氟丙酮, 此温度比吸附在 Ni(100)表面的 2-丙醇产生丙酮的温度要高 100 K. 这就意味着氟原子取代丙醇中 γ -位氢原子后导致了 β -位去氢反应的活化能($41.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)增加. 而这里的不同并不是由于反应物吸附能的改变所引起, 因为通常情况下吸附能大约是 $47.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而三氟-2-丙醇的吸附能是 $45.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[19]. 图 1b 中 1,1,1-三氟丙酮的 TPD 谱的形状与零级动力学相对应, 表明反应发生在表面缺陷处, 从而使反

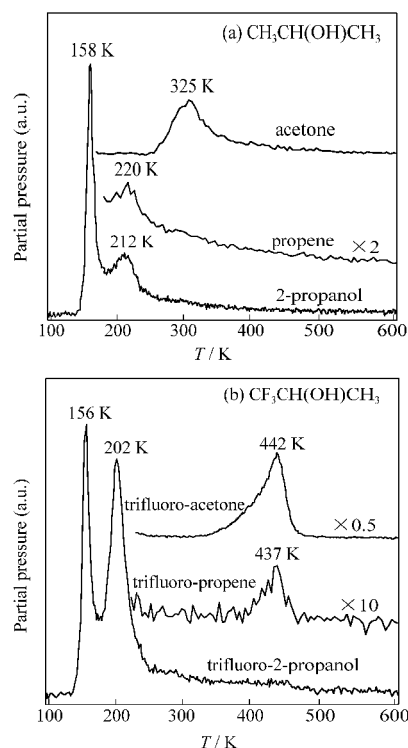


图 1 2-丙醇(a)和三氟-2-丙醇(b)分别吸附在干净单晶镍(100)表面后产生的 TPD 结果

Fig.1 Temperature programmed desorption (TPD) data for saturation coverages of 2-propanol (a) and 1,1,1-trifluoro-2-propanol (b) on Ni(100) surfaces

应物在这些区域的表面扩散受到限制.

氟取代氢导致了 β -位去氢反应受到抑制,打开了吸附在Ni(100)表面的醇的第二反应通道,即脱水反应.图1b在437 K附近产生1,1,1-trifluoro-propene的结果证实了这一点.以往的研究表明,在金属表面上对醇的选择性转变可以通过在表面上同时吸附电负性的原子来实现,如在表面上吸附氧和硫^[20].根据文献的查阅,本研究是第一次报道关于选择性转化的研究,而这种转变是由于反应分子内部的感应效应所引起,即三氟-2-丙醇分子中的氟原子自身的电负性引起的.感应效应是由于替代组中的电荷可以稳定或者破坏跃迁态的电荷而产生的.在这种情况下, β -H去氢反应在碳原子中产生一个正电荷,就减小了电子脱离配合基体(如CF₃)的可能性^[18].

关于本研究中丙醇脱水反应的机理还存在一些问题.Zaera^[9]以前的研究已经证实了2-丙醇化学吸附在Ni(100)表面经过去氢反应在低温下产生丙醇盐(2-propoxide)表面化合物.我们认为限制脱水反应导致了醇盐(propoxide)的 γ -位去氢反应,从而产生了表面氧金属环;这个中间产物经过快速脱氧反应最终产生石蜡(olefin).表1的相关化合物在Ni(100)表面的TPD实验结果为这个假设提供了依据.乙醇、1-丙醇和2-丙醇三个化合物的数据表明:当不考虑醇脱氢和脱水反应之间的区别时, β 或 γ 位甲基的替换对吸附在Ni(100)表面醇的 β -位氢去氢反

应的活化能垒影响很小.表1同时给出了特丁基(tert-butyl)系列化合物在Ni(100)表面上产生异丁烯(isobutene)的TPD数据(表1中第五行至第七行).实验数据表明,卤素碳氢化合物在金属表面容易进行C—卤素(C—X)键的断裂,在低于200 K的温度下产生相应的烷基系列化合物^[10,21],产生的异丁基(isobutyl)表面中间产物在240 K的温度附近失去 β -位氢,从而产生异丁烯^[22].另外,特丁基硫醇(tert-butyl thiol),特丁基胺(tert-butyl amine)和特丁基醇(tert-butyl alcohol)都在高于370 K下产生异丁烯.而对于新亚戊基(neo-pentylidene)^[23],次级反应的特丁基溴(tert-butyl bromide)和特丁基 d_0 氯(tert-butyl chloride- d_0)也有同样的现象发生.在这个反应过程中的高温,反应物中杂环原子的自然属性和异丁烯的脱出温度没有相互联系,以及在特丁基醇(tert-butyl alcohol)和 d_{10} 特丁基醇(tert-butyl-alcohol- d_{10})之间表现出的同位素动力学效应,都说明 γ -位脱氢反应发生在C—X键断裂之前.

β -卤素醇的分解可产生表面氧金属环^[14,24],并且在Ni(100)表面分解产生石蜡已经得到证实^[15,16].在周期表中位置处在前面、比较活泼的过渡金属表面上吸附醇,通常情况下是经过脱水反应形成烯烃^[6].在催化反应中,醇脱水通常利用酸性氧化物^[3].本文说明了在周期表中排在后面的过渡金属可以通过感应效应来引发上述反应的不同反应机理.这一反应

表1 镍(100)表面去氢反应的TPD最高温度和通过用Redhead方程^[19]计算的活化能
Table 1 TPD maxima temperature for selected dehydrogenation steps on Ni(100) surfaces

Reactant	Product	$T_{\text{TPD,max}}/K$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	Reaction
ethanol	acetaldehyde	302±3	68.6	β -H elimination
1-propanol	propanal	290±3	66.0	β -H elimination
2-propanol	acetone	325±3	74.0	β -H elimination
1,1,1-trifluoro-2-propanol	1,1,1-trifluoro-acetone	442±2	102.0	β -H elimination
t-butyl bromide	isobutene	242±2	54.8	β -H elimination
t-butyl chloride	isobutene	240±2	54.3	β -H elimination
t-butyl chloride- d_0	isobutene- d_0	241±3	54.3	β -H elimination
t-butyl thiol	isobutene	375±3	86.1	γ -H elimination
neo-pentylidene	isobutene	387±2	89.0	γ -H elimination
neo-pentylidene- r - d_0	isobutene- d_0	406±2	93.2	γ -H elimination
t-butyl bromide*	isobutene	420±10	96.6	γ -H elimination
t-butyl chloride- d_0 *	isobutene- d_0	430±10	99.1	γ -H elimination
t-butyl amine*	isobutene	430±10	99.1	γ -H elimination
t-butyl alcohol	isobutene	430±2	99.1	γ -H elimination
t-butyl alcohol- d_{10}	isobutene- d_{10}	445±3	102.8	γ -H elimination
1,1,1-trifluoro-2-propanol	1,1,1-trifluoro-propene	437±5	100.7	γ -H elimination

Activation energies were estimated from these by using Redhead's equation^[19] and assuming first order kinetics and a preexponential factor of $1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. * minor reaction channel

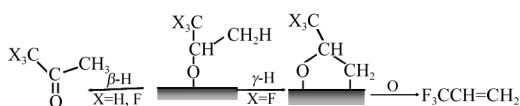


图2 电负性大的氟原子取代 γ -H原子导致镍表面上丙醇氧化发生转变的机理

Fig.2 A partial switch in mechanism for the partial oxidation of propanol on nickel surfaces induced by substitution of γ -hydrogen with more electronegative fluorine atoms

路径依赖于 β -位和 γ -位氢之间脱氢反应的相互竞争。图2是该化学反应过程的示意图。对于烷基用脱氢过程的区域性选择来定义选择性催化已经有文献报道^[2,25],并有可能扩展到更多的碳氢化合物的催化反应中。

3 结论

2-丙醇和三氟-2-丙醇在100 K温度下以分子的形式吸附在Ni(100)表面。TPD实验结果显示,两种化合物在Ni(100)表面发生的热分解反应有:脱水反应生成烯烃(分别在220 K产生丙烯,在437 K产生三氟丙烯);脱氢反应产生酮类(分别在325 K产生丙酮,在442 K产生三氟丙酮)。通过电负性大的氟原子取代丙醇中 γ -位氢原子后,阻止了产生中间产物醇盐的 β -H脱氢反应,从而稳定了醇盐的配合基体,打开了 γ -H脱氢反应的通道,使丙醇从脱氢反应转化为脱水反应。

References

1 Thomas, J. M.; Thomas, W. J. Introduction to the principles of

- heterogeneous catalysis. London: Academic Press, 1967: 92-102
- 2 Zaera, F. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 4043
- 3 Haber, J.; Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J. Handbook of heterogeneous catalysis. Weinheim, German: VCH, Vol.5, 1997: 2253-2252
- 4 Mavrikakis, M.; Barteau, M. A. *J. Mol. Catal. A*, **1998**, **131**: 135
- 5 Zaera, F. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, **35**: 129
- 6 Weldon, M. K.; Friend, C. M. *Chem. Rev.*, **1996**, **96**: 1391
- 7 Gleason, N. R.; Zaera, F. *J. Catal.*, **1997**, **169**: 365
- 8 Ali, A. H.; Zaera, F. *J. Mol. Catal. A*, **2002**, **177**: 215
- 9 Gleason, N.; Guevremont, J.; Zaera, F. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(40): 11133
- 10 Zaera, F. *Surf. Sci.*, **1989**, **219**: 453
- 11 Tjandra, S.; Zaera, F. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**: 2312
- 12 Mehrotra, R. C.; Singh, A. *Prog. Inorg. Chem.*, **1997**, **46**: 239
- 13 Bergman, R. G. *Polyhedron*, **1995**, **14**: 3227
- 14 Wu, G.; Stacchiola, D.; Kaltchev, M.; Tysoc, W. T. *Surf. Sci.*, **2000**, **463**: 81
- 15 Zhao, Q.; Zhang, H. M.; Zaera, F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22** (9): 1043 [赵清, 张慧敏, Francisco Zaera. 物理化学学报, **2006**, **22**(9): 1043]
- 16 Zhao, Q.; Zhang, H. M.; Zaera, F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22** (11): 1353 [赵清, 张慧敏, Francisco Zaera. 物理化学学报, **2006**, **22**(11): 1353]
- 17 Schrock, R. R. *Polyhedron*, **1995**, **14**: 3177
- 18 Gellman, A. J. *Acc. Chem. Res.*, **2000**, **33**: 19
- 19 Redhead, P. A. *Vacuum*, **1962**, **12**: 203
- 20 Chen, D. A.; Friend, C. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**: 5017
- 21 Lin, J. L.; Teplyakov, A. V.; Bent, B. E. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 10721
- 22 Zaera, F. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**: 2651
- 23 Zaera, F.; Tjandra, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**: 12738
- 24 Linic, S.; Medlin, J. W.; Barteau, M. A. *Langmuir*, **2002**, **18**: 5197
- 25 Zaera, F. *Appl. Catal.*, **2002**, **229**: 75