

卤代乙烷的红外脉冲激光诱导反应

王文韵 周志浩 陈传文 宋襄玉 侯跃武 潘利华

(中国科学院长春应化所)

提要: ~20 托溴乙烷或碘乙烷用 TEA CO₂ 激光辐照, 其产物用红外光谱、气相色谱和 CW CO₂ 激光光声光谱检测。在不同激光脉冲次数的情况下, 反应主产物都是相近数量的乙烯和乙炔。从而可推定乙炔是在激光辐照下直接由 C₂H₅X 消除 HX 和 H₂ 而产生的, 并非由乙烯进一步光解所致。

Pulsed infrared laser induced reaction of ethyl halide

Wang Wenyun, Zhou Zhijie, Chen Chuanwen, Song Xiangyu,

Hou Yaowu, Pan Lihua

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract: Ethyl bromide or iodide at 20 torr was irradiated by a TEA CO₂ laser. The reaction products were identified by means of infrared spectrometry, gas chromatography and CW CO₂ laser photoacoustic spectroscopy. It has been proved that comparable amount of ethylene and acetylene are main products. It is reasonable to conclude that acetylene was produced directly from C₂H₅X via the simultaneous elimination of HX and H₂ by laser irradiation and not brought by the subsequent photolysis of ethylene by the same laser.

实验部分

1. 试样

溴乙烷和碘乙烷均为分析纯试剂。它们的气相红外光谱(图 2(a)和图 4(a))与光声光谱(图 3(a)和图 5(a))示出这两个分子均在 CO₂ 激光的 10 微米谱带有吸收, 而且在 10P(20)发射线(949.43 厘米⁻¹)上有强吸收。它们在 9 微米谱带没有吸收。

2. 激光辐照

本工作中使用 TEA CO₂ 激光器。激光输出的最强谱线为 10.6 微米谱带的 P(20)

线。每脉冲能量约 1.5 焦耳, 脉冲宽度 100 毫微秒, 重复率 1 赫。以 $f=5$ 厘米的锲透镜将激光束聚焦在样品池中央, 焦斑直径约为 1 毫米。实验中使用两种样品池。普通样品池为直径 28 毫米, 长 10 厘米的带有一个二通活塞的玻璃筒, 筒的两端通过金属螺丝扣和橡皮垫压盖着 NaCl 窗片。充有 20 托气样的样品池在辐照一定次数的激光脉冲后, 取下作分析。

3. 光声测量

我们设计的辐照光声池如图 1。与普通池不同的是一个驻极体传声器封粘在二通活

收稿日期: 1981 年 11 月 2 日。

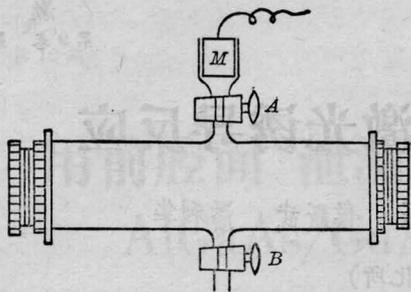


图1 辐照光声池

A、B—二通活塞 M—传声器

塞上与池相通。所用光声光谱装置参见[2]。

4. 气相色谱测量

使用100型气相层析仪。色谱柱为连通的15%SE-30、20%PEG-6000和国产406担体(相当于Porapak P)各一米。柱温 60°C ，载气流量25毫升/分钟，氢火焰检析器。色谱出峰次序为乙烷、乙烯、乙炔、溴乙烷和碘乙烷。

结 果

溴乙烷 20托溴乙烷在等同激光功率下分别辐照2000和3000个脉冲,得到红外光谱如图2(b)和(c)。可以看出,溴乙烷逐渐减少,而且生成乙烯(949.2厘米^{-1})和乙炔(730厘米^{-1})。乙烯与乙炔之比在2000和3000脉冲情况下都没有明显差异。溴乙烷辐照前后的光声光谱如图3(a)与3(b),辐照后在 $10P(14)$ 线上出现了乙烯的特征吸收^[3]。色谱分析示出主要产物为乙烯和乙炔,还有微量乙烷。

碘乙烷 20托碘乙烷辐照250、340和1327个脉冲后的红外光谱如图4(b)、(c)、(d)。生成乙烯的量比乙炔稍多些。碘乙烷辐照前后的光声光谱示于图5。辐照后也出现了 $10P(14)$ 的乙烯吸收。碘乙烷辐照产物的色谱分析示出有乙烯、乙炔和微量乙烷。

卤代烷的反应通道有两个:一个是HX消去反应,生成烯烃;另一个是C-X断键反

应,生成烷烃。这两个通道是互相竞争的,一般按能量最低通道进行。对于碘代烷,C-I断键能量与消去HX的能量相近,两种通道竞争的可能性更大些。我们对于溴乙烷和碘乙烷的光解,从色谱分析上看到有相近数量的微量乙烷,说明对于这两个化合物来说,光解反应主要是消去HX反应。

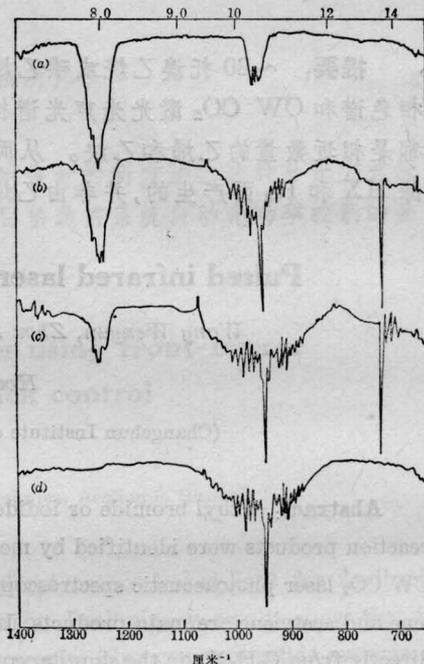


图2 红外光谱

a—未辐照溴乙烷; b—辐照2000脉冲;
c—辐照3000脉冲; d—乙烯

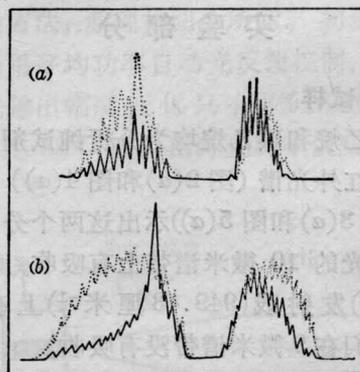


图3 溴乙烷的光声光谱

(虚线为 CO_2 激光功率谱)

a—辐照前; b—辐照2000脉冲

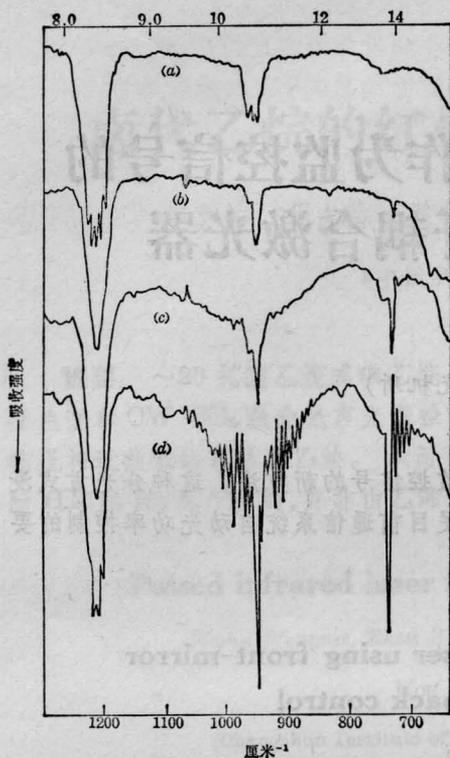


图4 碘乙烷的红外光谱

a—未辐照; b—辐照 250 脉冲;
c—辐照 340 脉冲; d—辐照 1327 脉冲

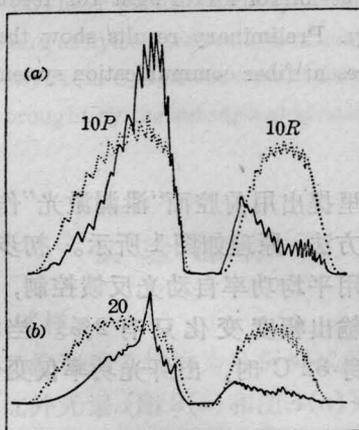


图5 碘乙烷的光声光谱

(虚线为 CO_2 激光功率谱)

a—辐照前; b—辐照 1327 脉冲

关于乙炔的生成问题, Braun 和 Tsang 认为是主产物乙烯进一步光解而导致的。Nagai 和 Katayama^[4] 认为主要部分的乙炔是与乙烯同时产生的, 否则乙炔的量应当是实际观察量的 $\frac{1}{5}$ 。我们对溴乙烷和碘乙烷观察到的乙烯与乙炔的量大致相等。尤其从溴乙烷辐照 2000 次和 3000 次脉冲的红外光谱来看, 脉冲次数多少(样品光解转化率高)与乙烯/乙炔的产物比没有影响, 所以我们也倾向于认为主要部分乙炔是在 CO_2 激光辐照下直接从 $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ 产生的。至于 Braun 和 Tsang 没有检测出乙烯, 很可能由于他们所用的样品气压低(0.5-2 托)和样品池体积很小(1 毫升), 因而生成的乙烯进一步光解很彻底之故。

在红外光解中, 红外激光脉冲的辐照导致分子的特定振动温度升高而其平动温度几乎保持不变, 因此红外激光诱导反应与热反应的机理是不同的。溴乙烷和碘乙烷在强红外场中通过多步或同时吸收二十来个红外光子而获得消除 HX 、 H_2 或断裂 C-X 键的能量, 发生相应的反应而生成上述产物。

致谢: 长春光机学院应届毕业生赵景山参加了部分工作。部分光声光谱在长春第一光学仪器厂试制的 CW CO_2 激光光声光谱仪上测得。红外光谱由本所测试中心测量。

参 考 文 献

- [1] W. Braun, W. Tsang; *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **44**, No. 2, 354.
- [2] 陈传文等;《激光》, 1981, **8**, No. 4, 52.
- [3] 王文韵等;《科学通报》, 1982, No. 1, 34.
- [4] K. Nagai, M. Katayama; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1978, **51**, No. 5, 1269.