

在氟里昂 123 的红外多光子解离中选择性地打断碳—碳键

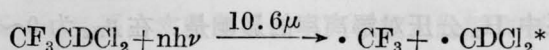
杨立书 葛礼和 刘宗才 张金兰 吴传秀

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

Marling 等人用 TEA CO₂ 激光多光子解离氟里昂 123, 潘大任等人用双频法做了同一实验, 其反应机理都是氟里昂 123 分子中具有最低键能的碳—氯键开裂, 以消去氯原子, 终态产物是三氟乙烯, 解离行为遵从统计的 RRKM 理论。

我们用无氦 TEA CO₂ 激光多光子解离氟里昂 123 (CF₃CHCl₂ 和 CF₃CDCl₂ 的混合物), 在激光强度为 5J/cm², 能流密度约为 20J/cm², 脉冲宽度为 150ns 的情况下, 获得产物的红外吸收谱和质谱分析表明, 得到的产物为六氟乙烷和丙二烯及其取代化合物。几乎无三氟乙烯产生, 即几乎没有碳—氯键开裂。

终态产物六氟乙烷和丙二烯等的形成, 其途径只可能是氟里昂 123 分子的碳—碳键开裂, 即:



自由基·CDCl₂*本身已处于准连续状态, 经再吸收少量的激光能量或碰撞可继续分解为: CDCl 和 :CD 自由基。

由于碰撞、杂质、热带吸收等作用, 也使 CF₃CHCl₂ 分子的解离阈值以上能级达到相当程度的“超激发”, 它产生类似于 CF₃CDCl₂ 分子解离过程, 得到自由基: ·CF₃, :CHCl, :CH。

各自由基形成终态产物六氟乙烷和丙二烯及其取代化合物。这一结果是由于分子内的非随机弛豫, 使得碳—碳键和碳—氯键两种反应通道产生竞争, 达到选择性地打断具有较高键能的碳—碳键, 其解离行为是非统计性质的。