

XeCl 准分子激光引发 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 光催化己烯-1 异构化反应的研究

史济良 李方琳 顾加侗 毕琦秀 蒋锡夔 楼淇洪 董景星
(中国科学院上海有机化学研究所) (中国科学院上海光机所)

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ photocatalyzed isomerization of hexene-1 initiated by XeCl excimer laser light

Shi Jiliang, Li Fanglin, Gu Jialiang, Bi Qixiu, Jiang Xikui
(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

Lou Qihong, Dong Jinxin
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

摘要: 在 XeCl 准分子激光引发 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 光催化己烯-1 异构化反应中, 其主要反应产物为反式-己烯-2, 并有少量的顺式-己烯-2。本文研究了产物得率与 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 浓度的依赖关系。实验表明存在着非线性光化学过程。
关键词: 光催化, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 准分子激光

近年来文献中^[1,2]报道了用 Ar^+ 激光、准分子激光 (XeF, 350 nm; 或 XeCl, 308 nm)、氮激光或者倍频的 Nd-YAG 激光 (355 nm, 或 532 nm) 引发 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 催化戊烯-1 反应。本文报道了 XeCl 准分子激光在环己烷溶液中引发 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 光催化己烯-1 异构化反应的研究结果。

实验条件

采用上海光机所制作的 X-预电离 XeCl 准分子激光器作光源。波长 308 nm; 激光能量 0.7 ± 0.1 J/pps; 脉冲宽度 70 ns; 激光重复频率 3 次/s; 激光经透镜聚焦后在入射窗口处光斑面积是 1.5×1.2 cm^2 。采用两面贴石英窗片长 1.6 cm 的玻璃容器作辐照容器, 在此容器上装有两个导管以通 N_2 气赶走样品中的 O_2 和光照反应中生成的 CO。

样品是把己烯-1 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 溶于环己烷中分别配成 10% (V/V) 和 0.2% (V/V) 的溶液。在光照前先通 N_2 赶走 O_2 而后在通 N_2 条件下激光照射。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 浓度从 0.1% (V/V) 变化到 1% (V/V)。激光照射后的样品用气液色谱分析。

结果和讨论

由于己烯-1 的最大紫外吸收峰在 216 nm 而 0.2% (V/V) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 环己烷溶液在 308 nm 处有强吸收, 故后者引起光催化己烯-1 异构化反应。

1. 产物的形成对于激光脉冲数的依赖关系

0.2% (V/V) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 10% (V/V) 己烯-1 环己烷溶液在通 N_2 条件下进行激光照射, 产物反式-己烯-2, 顺式-己烯-2 和反产物己烯-1 的消耗随激光脉冲数变化已被测定, 结果见图 1。从实验可见, 产物的形成和原料的消耗开始随激光脉冲数增加而增加, 但当激光脉冲数 > 10000 时显示出一种饱和倾向。此外在实验中还观察到激光照射时在入射窗口附近的溶液中有很多气泡产生, 同时随着激光脉冲数的增加, 入射窗口石英片上开始出现越来越多 Fe 的沉积。这表明 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 光解产物 $\text{Fe}(\text{CO})_4$ 不仅参加了催化烯烃异构化反应而且还可继续吸收激光光子形成 Fe 沉积, 这与一般光引发 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 催化烯烃异构化反应不同。此外无 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 时, 激光照射后无异构化反应。

2. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 浓度对产物形成的影响

在己烯-1 浓度为 10% (V/V) 的环己烷溶液中, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 浓度从 0.1% 到 1% (V/V) 范围内改变, 配制的所有样品都用激光照射 5000 个脉冲, 照射后的样品分析结果示于图 2。

从图 2 结果可见, 当 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 浓度为 0.6% (V/V) 时, 反应产物反式-己烯-2 和顺式-己烯-2 产率最大, 而且不管 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 浓度如何变化, 反式-己烯-2/顺式-己烯-2 的比例几乎没有变化。但当 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 浓度大于 0.6% (V/V) 时, 产物相对百分数随 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 浓度增大而下降。这可能是当 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 浓度高时, 在激光作用下发生如一般文献报道的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 光照时会形成 $\text{FeO}_2(\text{CO})_3$ 或者 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 沉淀过程一样, 而生成的 $\text{FeO}_2(\text{CO})_3$ 或者 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 的光催化烯烃异构化的活性少于 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [3] 的缘故。此外, 还有 Fe 沉积对光强的影响。这和在实

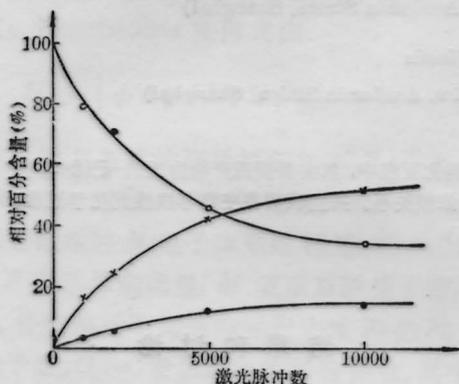


图 1 反式己烯-2(x)、顺式己烯-2(●)和剩余的己烯-1(○)相对百分含量随激光脉冲数变化

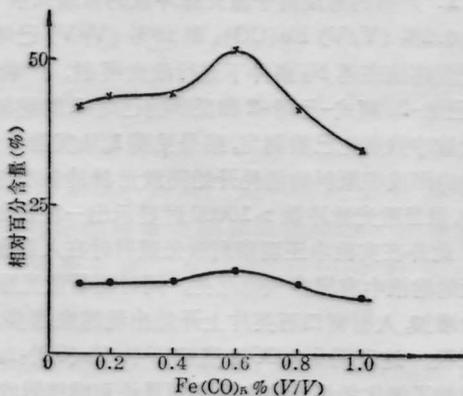
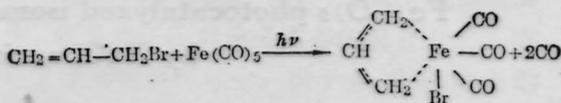


图 2 在不同 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 浓度时, 激光照射 5000 脉冲后, 反式己烯 2(x) 和顺式己烯-2(●)的相对百分含量。

验中观察到溶液中有少量金黄色沉淀物产生以及在入射窗口的石英片上 Fe 的沉积随着 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 浓度的增大而增加的现象一致。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 催化己烯-1 生成反式-己烯-2 和顺式-己烯-2 过程中同时存在 Fe 的沉积, 而 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 光解产物 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}$ 同时参加了这两个反应过程。

3. 溴丙烯加入对反应过程的影响

溴丙烯是一种已知反应活性大于己烯-1 的烯烃, 文献 [4, 5] 报道在光作用下它可以和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的光解产物 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 反应生成黄棕色的 π -烯丙基三羰基铁溴化物沉积。



在 0.4% (V/V) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 10% (V/V) 己烯-1 环己烷溶液中加入 1% (V/V) 溴丙烯, 在激光照射过程中入射窗口处未见 Fe 沉积的出现。分析表明未发生己烯-1 异构化, 只在辐照样品中观察到了黄棕色沉淀物。这一结果表明, π -烯丙基三羰基铁溴化物过程抑制了 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}$ 参与烯烃异构化和铁的沉积过程。

通过实验可得到在光引发 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 催化烯烃异构化中起催化作用的是 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}$ 烯烃络合物的结论, 因此可以推论在 XeCl 准分子激光引发的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 催化己烯-1 异构化过程中生成的具有催化活性的 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}$ 是 $x=2$ 的 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 。

4. Fe 的沉积过程讨论

如前所述从 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 断裂 5 个 Fe—CO 键形成 Fe 的能量考虑, Fe 的沉积是吸收两光子解离过程产物。这里存在着两种可能: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 连续吸收两个光子分解成 Fe; $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 吸收一个光子解离成 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}$, $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}$ 再吸收一个光子形成 Fe。考虑本文实验在液相中进行而且在激光照射时反应体系中同时存在着对烯烃异构化起催化作用的 $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}$ 烯烃络合物, 所以认为 Fe 的沉积是后一种可能。

实验中激光焦点在反应器内, 焦点处激光强度可达 10^9 W/cm^2 , 按文献 [6] 报道这一强度已可实现多光子反应过程, 从而存在着形成 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 分子离子碎片的可能性。由于液相观察困难, 我们把实验条件简化, 在模拟本文激光条件下, 在扩散分子束的条件下进行了 XeCl 准分子激光诱导 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 多光子电离质谱研究, 确实观察到了激光作用下产生的

离子信号。其中 Fe^+ 最强, 其次是 $Fe(CO)_n^+$ ($n=1\sim 5$), 以及比 $Fe(CO)_n^+$ ($n=1\sim 5$) 约小两个数量级的 $Fe_2(CO)_m^+$ ($m=4\sim 9$)^[7], 从而证实了在这种激光下产生离子的可能性。

参 考 文 献

1 James C. Mithen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 975 (1981)
2 Robert L. Whetten *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**,

4270 (1982)
3 卢兴梁等; 有机化学, (5), 340 (1982)
4 Richard F. Heck *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2580 (1964)
5 H. D. Murdoch *et al.*, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1927 (1962)
6 V. S. Letokhov, *Nature*, **305**, 103 (1983)
7 李书涛 *et al.*, 量子电子学, **3**(4), 310 (1986)

(收稿日期: 1988年1月15日)

低合金钢表面激光熔敷层耐磨性的研究

陶曾毅 陈 新 冯树强

(华中理工大学)

Study on abrasion resistance of low alloy steel treated by laser cladding

Tao Zengyi, Chen Xin, Feng Shuqiang

(Huazhong University of Science and Technology, Wuhan)

提要: 本文研究了 16Mn 钢表面激光熔敷处理对耐磨性的影响及熔敷层的组织结构与耐磨性的关系。结果表明激光熔敷 Ni 基合金, 尤其含有 TiC 或 WC 粉末能大幅度地提高低合金钢的耐磨性。

关键词: 激光熔敷, 低合金钢, 耐磨性

一、引 言

一般说来, 低合金钢的耐磨性不如高合金钢, 因此限制了低合金钢在许多部件上的应用。用激光束对金属表面进行合金化或熔敷处理是 70 年代发展起来的一种新技术, 通过激光束对预置在金属基体表面的特定合金进行辐照, 使表面加热至熔化, 形成具有特殊性能的合金层。

本文研究激光熔敷处理对低合金钢耐磨性的影响, 以及熔敷层的组织与耐磨性之间的关系。

二、激光熔敷层实验

将 16Mn 热轧板加工成磨损试验要求的试样尺寸。合金粉末有三种: Ni 基自熔合金粉、WC 粉、TiC 粉。按表 1 的配比设计出了三种熔敷合金方案。Ni 基自熔合金粉的粒度约 $60\mu m$, 碳化物粉的粒度约 $3\sim 5\mu m$ 。

表 1 三种熔敷合金

编号	Ni 基自熔合金粉*Wt%	碳化物粉 Wt%
A	100	0
B	80	TiC-20
C	75	WC-25

* Ni 基自熔合金成分: C 0.8%, Si 4.5%, B 3.5%, Cr 23.0%, Fe 15.0%, 其余 Ni。

用化学粘接剂将配制好的合金粉末预置于试样表面, 在输出功率为 2kW 的 CO_2 激光辐照下进行多道扫描。光斑尺寸 $d=3mm$, 扫描速度 7mm/s, 用氩气进行保护。扫描重叠量为 1.5mm。熔敷层厚度约 0.5mm。

激光熔敷的组织区域同激光合金化一样, 大致