

烷烃条件下 CF_2ClBr 的紫外光解离机理研究*

王淑惠 于 勇 张振满 潘循哲 侯惠奇

(复旦大学环境科学研究所, 上海 200433 E-mail: xfbai @ fudan.edu.cn)

摘要 以气相色谱、红外光谱为主要分析手段, 对气态 CF_2ClBr 在 $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{C}_6\text{H}_{12}$ 体系中的紫外光解离进行了研究. 结果表明, 在 253.7nm 紫外光照射下, 该体系的主要光解产物为 HCF_2Cl 、 HBr 以及 C_6H_{12} 的聚合物. 体系中 CF_2ClBr 的解离近似为表观一级反应, 解离反应的速率常数为 $2.877 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 表观量子产率约为 0.1. 基于此, 对该光解反应的机理做了分析.

关键词 CF_2ClBr , C_6H_{12} , 253.7nm 紫外光, 光解离, 大气化学

UV Photo-dissociation Mechanism of CF_2ClBr with Cyclohexane

Wang Shuhui Yu Yong Zhang Zhenman Pan Xunxi Hou Huiqi

(Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai 200433 E-mail: xfbai @ fudan.edu.cn)

Abstract The paper studied the photo-dissociation of gas state CF_2ClBr in the system of $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{C}_6\text{H}_{12}$ with Gas Chromatography and FT-IR spectra as the main analysis method. The results showed that the system gives main products as HCF_2Cl , HBr and $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_{10})_n \text{C}_6\text{H}_{11}$ under the 253.7nm UV light. The dissociation of CF_2ClBr in this system is about one-order and the corresponding rate constant is $2.877 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. The apparent quantum yield of CF_2ClBr is about 0.1. Based on these results, the photo-dissociation mechanism of this system was analyzed.

Keywords CF_2ClBr , C_6H_{12} , 253.7nm UV light, photo-dissociation, atmospheric chemistry.

R. J. Cicerone 的研究表明, CFCs 中的 Cl 可以夺去 C_3H_8 中的 H 而生成 HCl , 当平流层大气中缺少足够的氮氧化物时, HCl 就难以通过一系列的均相反应转化为消耗臭氧的 $\text{Cl}^{[1]}$. 对 Halon 类物质中的 Br 从烯烃中夺 H 的反应过程, 前人也进行过研究^[2]. 而对 Br 与烷烃反应影响 Halon 物质破坏臭氧能力的研究还鲜见报道. 本文对 CF_2ClBr 在环己烷条件下的紫外光解离机理所做的探讨有助于进一步研究平流层中的多种烷烃在 CF_2ClBr 的光解中所起的作用和影响.

1 实验部分

1.1 材料

CF_2ClBr 上海制冷剂厂生产, 纯度 99.5%. 环己烷 C_6H_{12} (分析纯), 上海试剂研究所监制,

纯度 99.0%. 使用前均未经进一步纯化.

1.2 实验装置

采用玻璃真空系统配制气体于石英样品管内, 管长 22cm, 直径 2cm. 激发光源为低压汞灯, 经滤光片后成为 253.7nm 的单色光. 样品紫外光解装置如图 1 所示. 汞灯光强用草酸铁钾光量剂方法测定, 在本实验条件下约为 0.76mW.

1.3 分析仪器

102G 型气相色谱仪 (上海分析仪器厂), Nicolet 5DX 型 Frouier 变换红外光谱分析仪 (美国 Nicolet 公司), HP8542A 型紫外可见光谱分析仪 (美国惠普公司).

* 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by National Natural Science Foundation of China) 批准号: 29477265

王淑惠: 女, 24岁, 硕士生

收稿日期: 1997-11-15

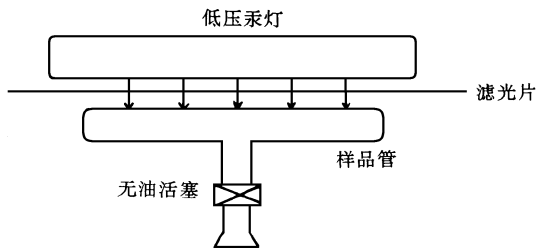
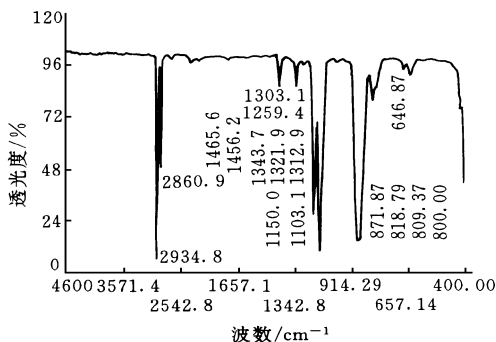


图1 样品紫外光解装置

2 结果与讨论

2.1 $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{C}_6\text{H}_{12}$ 体系在253.7nm光照下的解离产物分析

以2.0kPa CF_2ClBr 和2.0kPa C_6H_{12} 的混合气体为研究体系,在253.7nm紫外光下照射18h,做红外光谱如图2,与光照前对照,出现了2组 HCF_2Cl 的特征吸收峰 1343.7cm^{-1} , 1321.9cm^{-1} , 1312.9cm^{-1} , 以及 818.75cm^{-1} , 809.37cm^{-1} , 800.00cm^{-1} . 同时在局部放大的 2580cm^{-1} 到 2480cm^{-1} 之间的光谱上显示出 HBr 的特征峰. 气相色谱图3上显示的2个产物峰经过标准样品的标证,进一步证实了 HCF_2Cl 和 HBr 这2种光解产物. 而环己烷则生成高分子聚合物附着于石英样品管壁,呈浅棕色膜状物,可部分溶于苯、乙醚、丙酮等有机溶剂. 由于生成二聚物的可能性最大,本文只初步讨论生成 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_{11}$ 的反应过程.

图2 $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{C}_6\text{H}_{12}$ 体系光照18h后的红外光谱

2.2 体系中 CF_2ClBr 的紫外光解离率与 C_6H_{12} 分压的关系

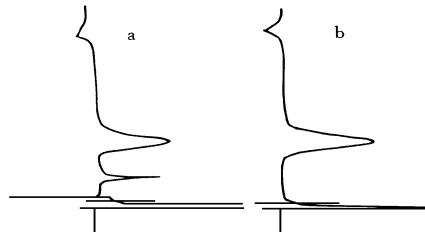


图3 体系光照35.5h前后的气相色谱

a. 光照后 b. 光照前

固定体系的总压为4.0kPa,光照时间为18h,改变 C_6H_{12} 的分压,得到 CF_2ClBr 解离率的变化趋势如图4. CF_2ClBr 与 C_6H_{12} 压力比为1:5时,解离率高达40%,可见 C_6H_{12} 作为自由基的捕捉剂,对 CF_2ClBr 的解离起到了有效的促进作用.

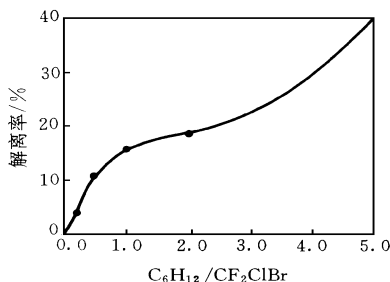


图4 解离率与分压的关系

2.3 体系中 CF_2ClBr 的紫外光解离率与光照时间的关系

为便于研究,需选择图4分压曲线上较为平坦且有一定解离率的点为研究对象.以2.0kPa CF_2ClBr 与2.0kPa C_6H_{12} 的混合体系,在253.7nm光下照射不同时间,得到解离率随时

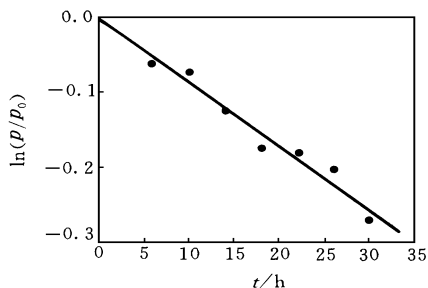


图5 解离率与时间的关系

间变化关系. 以 $\ln(p/p_0)$ 对时间作图, 基本成直线, 如图5. 可以推断此光解反应近似为表观一级反应. 由直线斜率得到反应的表观速率常数为 $2.877 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

2.4 表观量子产率

定义 CF_2ClBr 的表观量子产率为 CF_2ClBr 解离速率 $(-dN/dt)$ 与其吸收光子的速率 (dn/dt) 的比值. 当 CF_2ClBr 的解离为一级反应时,

$$(-dN/dt) = KN = KN_0 \exp(-Kt)$$

$$(dn/dt) = (E - E_0)/h\nu$$

$$= E_0\{1 - \exp[-A_0 \exp(-Kt)]\}/h\nu$$

$$\cong E_0 A_0 \exp(-Kt)/h\nu$$

$$= E_0 \sigma N_0 \exp(-Kt)/h\nu$$

$$\Phi = (-dN/dt)/(dn/dt)$$

$$= KhW/E_0\sigma$$

$$= Kh\delta/E_0\sigma$$

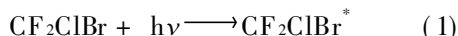
$$= Kh\sqrt{I_0\sigma^{[3]}}$$

已知光强 I_0 , 解离反应速率常数 K , 吸收光频率 ν , 并查得 CF_2ClBr 在 253.7nm 的紫外吸收截面 σ 为 $2.97 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{mol}^{[4]}$, 代入数据可求得表观量子产率约为 0.1.

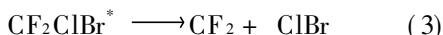
2.5 反应机理分析

(1) CF_2ClBr 的光化学 CF_2ClBr 对 253.7nm 紫外光的吸收截面为 $2.97 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{mol}$, 能够吸收光子而跃迁到激发态. 文献[5]通过对 $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$ 体系紫外光化学的研究, 指出在 253.7nm 光照下, 处于激发态的 CF_2ClBr^* 分子基本上全部发生解离而不通过发热或发光的方式回到基态.

CF_2ClBr 中 $\text{C}-\text{Br}$ 键结合最弱, 键能为 2.9eV. 而 253.7nm 紫外光的单光子能量近似为 4.9eV, 能够将 CF_2ClBr 分子中的 $\text{C}-\text{Br}$ 键首先打开, 即:



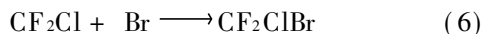
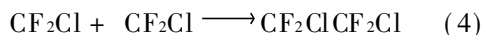
前人研究 CF_2ClBr 在 248nm 紫外光下的反应时, 提出过另一种解离通道^[6],



同时指出, (2)、(3) 2 式的量子产额分别为 0.78

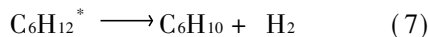
和 0.013. 可见 (2) 式的解离方式居主导地位, 本实验的主要光解产物 HCF_2Cl 和 HBr 也证实了这一点.

但是纯 CF_2ClBr 在 253.7nm 紫外光下长时间照射也没有明显的解离率, 原因是生成的活泼自由基 CF_2Cl , Br 之间可发生如下复合反应:



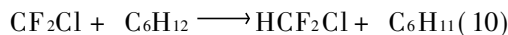
其中 (6) 式的反应速率 K_6 远远大于 K_4 、 K_5 , 即解离出的自由基又迅速复合成原料, 使纯 CF_2ClBr 表现为不解离. 只有在体系中加入有效的自由基捕捉剂, 才能实现其紫外光解离. 本实验以环己烷作为自由基的捕捉剂.

(2) C_6H_{12} 的光化学 根据文献[7], 激发态的 C_6H_{12} 可能发生如下反应:

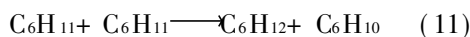


对于气态环己烷, 反应 (8) 的趋势更大一些. 但达到此激发态的吸收光阈能约为 7.0eV, 相当于 177nm 紫外光. 因此环己烷在 253.7nm 光照下被激发并发生反应是不可能的.

本实验以纯 C_6H_{12} 样品在 253.7nm 紫外光下经过长时间照射后确实没有发生明显变化. 在 $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{C}_6\text{H}_{12}$ 体系中 C_6H_{12} 是通过如下途径生成环己基而参与进一步反应的.



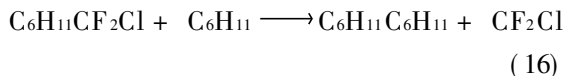
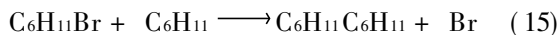
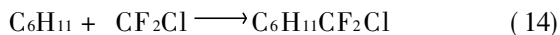
环己基 C_6H_{11} 除可以发生自由基间复合反应之外, 还可能歧化成环己烯与环己烷^[8].



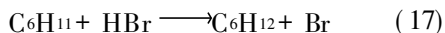
实验产物中没有发现 C_6H_{10} , 这是因为 C_6H_{11} 与其他自由基的反应速率更快, 抑制了相对次要的歧化反应.

(3) $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{C}_6\text{H}_{12}$ 体系在 253.7nm 紫外光下的反应机理 通过分析, 本文概括机理如反应式 (1)、(2)、(9)、(10) 和 (12) — (16).





(13)至(16)式实际上是 C_6H_{11} 自由基作为一种活性中间体, 消耗自身生成聚合物的过程。(9)、(10)式均为活泼自由基从烷烃分子夺 H 的快反应。而(4)式、(5)式的自由基反应由于其反应速率相对很小, 可不予考虑。本文认为反应的控速步骤是(1)式, 由于激发态的 CF_2ClBr^* 分子基本上全部解离而不通过其它方式退激, 反应的量子产率应接近于1。但实验结果却为0.1。这一点可以通过自由基夺 H 存在逆反应解释。以(9)式为例, 存在逆反应:



文献[9]指出, 烷基 CH_3 、 C_2H_5 等与 HBr 反应生成过渡态所需的阈能为负值, 分别为-1.30和-3.39 kJ/mol。即碳原子上的烷基取代基越多, 推电子效应越强, 则此过渡态的能量越低。因此反应(17)可能存在相当大的趋势, 抑制了 Br 与 C_6H_{12} 的实际反应。 Br 浓度的增大影响了 CF_2ClBr 的解离, 从而使总反应速度常数减小, 表观量子产率降低。

而对于 CF_2Cl 自由基从 HBr 分子夺 H 的反应, 即:



本文认为其竞争能力差, 可忽略。因为碳原子上所连的 F、Cl 原子均为吸电子基, 不利于 CF_2Cl 夺 H 反应发生。文献[9]指出, CF_3 从 HBr 分子夺 H 的反应活化能为正值, 不存在较为稳定的过渡态。因此对反应(18)可以不予考虑。

另一方面, 对于 CF_2Cl 与 Br 自由基复合成原料的反应如(6)。虽然 C_6H_{12} 作为捕捉剂发生反应(9)、(10)抑制了(6), 但反应速率 K_9 、 K_{10} 与 K_6 在数量级上接近, 并非远远大于 K_6 , 从而导致了总反应表观量子产率的降低。

同时, 环己烷分子体积较大, 气体的粘滞性强, 体系中的激发态分子 CF_2ClBr^* 容易与之发生碰撞, 造成能量损失, 降低了 CF_2ClBr 的解离

率。这也是量子产率低的一个重要原因。

3 结论

(1) CF_2ClBr 与 C_6H_{12} 混合体系在253.7nm紫外光照射下的主要反应产物为 HCF_2Cl 、 HBr 以及环己烷的聚合物。

(2) 总反应式可以简单表示为: $\text{CF}_2\text{ClBr} + 2\text{C}_6\text{H}_{12} \longrightarrow \text{HCF}_2\text{Cl} + \text{HBr} + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_{11}$

(3) CF_2ClBr 的紫外光解离近似为表观一级反应, 表观解离速率常数为 $2.877 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 表观量子产率约为0.1。

(4) C_6H_{12} 作为1种有效的自由基捕捉剂, 促进了 CF_2ClBr 的紫外光解离。反应后, 消耗臭氧的溴以 HBr 的形式存在, 同时 CF_2ClBr 从反应前的 Halon 类物质转化为含 H 的 HCF_2Cl 类物质 HCF_2Cl , 减小了对臭氧的破坏能力。

参 考 文 献

- 1 Cicerone R J. Reduced Antarctic Ozone Depletions in a Model with Hydrocarbon Injections. *Science*, 1991, **254**: 1191
- 2 Bierbach A, Barnes I et al.. Rates coefficients for the gas-phase reactions of radicals with a series of alkenes, dienes, and aromatic hydrocarbons at $298 \pm 2 \text{ K}$. *Intern. J. Chem. Kin.*, 1996, **28**(8): 565
- 3 Andreoni A. Near-UV Photodissociation of Gaseous UF_6 in the Presence of H_2 . *Chem. Phys. Letters*, 1980, **69**(1): 161
- 4 Lulsa T Molina. Ultraviolet Absorption Cross Sections of Several Brominated Methanes and Ethanes of Atmospheric Interest. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**(14): 2672
- 5 邓国红等. 气态 CF_2ClBr 的紫外光解离. *化学学报*, 1997, **55**(3): 277
- 6 Taylor P D. UV Absorption Spectrum and Photochemistry of CF_2ClBr . *J. Photochem.*, 1982, **19**(3): 277
- 7 Frederick P Schwarz. The Fluorescence and Photofragmentation of Liquid Saturated Hydrocarbons at Energies Above the Photoionization Threshold. *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**(8): 3800
- 8 Andong Liu. Photoionization and Ensuing Intra-Molecule Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Alkane and Alcohol Solutions. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(15): 3791
- 9 Yonghua Chen. Mechanism of Hydrogen Abstraction Reactions by Free Radicals: Simple Metathesis or Involving Intermediate Complex. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(15): 3742