

研究简报

## Zn-CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的低温基质隔离化学反应

王守文 古正 刘维铭 马洪 陈琪 郝身建

(四川大学化学系, 成都 610064)

关键词: 基质隔离 低温化学 金属蒸气合成 锌

低温基质隔离技术与各种光谱技术相结合, 作为研究活性分子、分子结构、催化、光化学和制备新物质的一种重要方法, 在国外已相当普遍<sup>[1,2]</sup>, 特别是在无机低温制备方面, 由于涉及金属原子的低温化学反应具有简单性和自发性两大优点, 近十多年来已有很大发展, 专家们预言, 低温无机合成化学, 二十年后将成为一种重要的合成方法<sup>[3]</sup>。目前国内尚未见有报道, 本文介绍我们在这方面的初步尝试。

### 实验部分

制冷装置是用一台 G-M 制冷机改装的, 最低工作温度 14K, 制冷量 1W, 机内装有吸附泵。配用的金属蒸发装置和配气系统均为自制。联机的监测装置为日本岛津 IR-408 型红外分光光度计。

所用原料的纯度为 Ar:99.2%, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>:99%, Zn 粒:99.8%。单独进行红外分析均未见有杂质峰, 未作进一步纯化处理。由于每次实验都必须把真空室打开换样品基片, 所以腔内脱水很花时间, 我们决定先研究含水体系, 原料气也未作脱水处理。

致冷前先将体系抽真空至 10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup>mm Hg 柱, 再抽 1 小时后, 充入适量的 Ar 气稀释残余的空气, 再抽至 10<sup>-2</sup>mm Hg 柱以上, 即开机致冷。

制样采用共沉积法, 基质比 (Ar: CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) 为 20。沉积速度为 ~50 μmol / hr。

### 结果与讨论

按上述基质比通入气体混合物而未通 Zn 蒸气时, 所测 Ar 基质隔离红外光谱如图 1 所示。图中 1134cm<sup>-1</sup> 和 1080cm<sup>-1</sup> 为 CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 的 CF<sub>2</sub> 伸缩模, 3100-3400cm<sup>-1</sup> 处为 H<sub>2</sub>O 的伸缩模, 对称伸缩和反对称伸缩模重叠在一起。1620cm<sup>-1</sup> 处为 H<sub>2</sub>O 的弯曲模, 850cm<sup>-1</sup> 附近为 H<sub>2</sub>O 的摆动模(ν<sub>1</sub>), 它显示为很宽的吸收, H<sub>2</sub>O 伸缩模低频端的突起为摆动模的三倍频(3ν<sub>1</sub>)。

当气体混合物与 Zn 共沉积时, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的红外吸收峰都明显加宽, 同时在 1760cm<sup>-1</sup> 和 1250cm<sup>-1</sup> 处出现新峰。

停止制冷, 让温度回升, Ar、CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 相继气化离开基片, 由于冷腔容积较大, 且装有活性炭进行吸附, 所以它们的红外吸收峰相继消失, 只剩下产物的吸收峰清晰可见(如图 2 所示)。它们分别位于 1760cm<sup>-1</sup>, 1250cm<sup>-1</sup>, 850-910cm<sup>-1</sup> 和 710cm<sup>-1</sup>。另外在 2000-4000cm<sup>-1</sup> 有明显的透过率下降, 这是由于金属锌微粒散射所致。为了考察产物的聚集状

态,我们在升温至  $\text{H}_2\text{O}$  峰消失后对体系抽真空 2 小时,这些产物峰都未减小。但若充入氩气,使冷头和样品很快达到室温,则前四个吸收峰逐渐同步消失,只剩下  $2000\text{--}4000\text{cm}^{-1}$  的散射峰。由此我们推测,产物可能是一种室温下不稳定的固体物质。



图1  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的 Ar 基质隔离红外光谱  
(14K)

Fig.1 MI IR spectrum of  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$

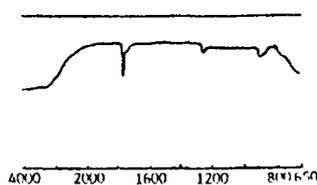


图2 接近常温时产物的红外光谱

Fig.2 IR spectrum of product ~N.T.

将该产物的红外吸收峰与  $\text{F}_2\text{C}=\text{O}$  的红外吸收峰<sup>[5]</sup>相比较,我们设想该生成物可能是 Zn 与碳酰氟的零价配合物  $\text{F}_2\text{C}=\text{O}:\text{Zn}$ 。  $\nu_1$ :  $1760\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$ :  $850\text{--}910\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_4$ :  $1250\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_6$ :  $710\text{cm}^{-1}$ 。其余  $\nu_3$ 、 $\nu_5$  和 Zn-O 键的振动频率太低,用我们使用的红外光谱仪测不到。其中  $\nu_1$  与游离的  $\text{F}_2\text{C}=\text{O}$  相比有较大的红移,这与对醛、酮、酯来说,由于形成配位化合物使  $\nu(\text{C}=\text{O})$  向低频方向移动<sup>[5,6]</sup>的结果类似。

将取出的基片用低频限为  $380\text{cm}^{-1}$  的付利叶变换红外光谱仪分析,只发现有  $\text{ZnCl}_2$ 。

### 参 考 文 献

- [1] Cradock Stephen, Hinchcliffe A.J., Matrix Isolation, Cambridge University Press, (1975).
- [2] Moskovits, M. et al., Cryochemistry, Ed. Moskovits, M., Ozin, G.A., (1976).
- [3] Perutz, R.N., *Chem. Rev.*, 85, 1(1985). Perutz, R.N., *Chem. Rev.*, 85, 97 (1985).
- [4] Margrave, J.L. et al., Inorganic Chemistry: Toward the 21st Century Ed. Chisholm, M.H., (1983).
- [5] 中本一雄 著, 黄德和、汪仁庆 译, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 化学工业出版社, (1986).
- [6] Overend, J., Evans, J.C., *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1917(1959).

## MI CHEMICAL REACTION IN THE SYSTEM OF Zn, $\text{F}_{12}$ AND $\text{H}_2\text{O}$ AT 14K

P'ang Shouwen Gu Zheng Liu Weiming Ma Hong Chen Qi Hao Shenjian  
(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

We have studied the matrix isolation (MI) chemical reaction in the system of Zn,  $\text{F}_{12}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  at low temperature, using noble gas argon as a solid matrix. The cryogenic apparatus is a G-M refrigerator, which can reach a temperature of 14K. The sample is prepared by co-condensation method and monitored by an infrared spectrometer. From the observations, it is sure that the reaction in the system have taken place, we suggest that the products are  $\text{F}_2\text{C}=\text{O}:\text{Zn}$  and  $\text{ZnCl}_2$ .

Keywords: matrix isolation cryochemistry metal vapour synthesis zinc