

УДК 541.124–13 + 535.217–15

ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ C_3F_6O ПРИ ИК-ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

О. В. Куричева, В. А. Дунихин, В. В. Тимофеев, Ю. Н. Житнев

(кафедра физической химии)

В работе представлены результаты экспериментального исследования влияния добавок кислорода на распад окиси гексафторпропилена C_3F_6O при селективном воздействии сфокусированного и несфокусированного лазерного излучения. Обсуждаются особенности вторичных реакций, определяющие состав и соотношение конечных кислородосодержащих продуктов.

Ранее при изучении многофотонной диссоциации (МФД) окиси гексафторпропилена C_3F_6O был определен механизм ее распада и вторичных реакций в разных режимах лазерного воздействия [1, 2]. В частности, было установлено, что кроме хорошо изученной реакции распада (1) существует другой, высокоэнергетический, канал распада (2)



Как оказалось, канал (2) осуществляется только при высоких плотностях энергии лазерного излучения, которые достигаются при его фокусировке [1].

При исследовании механизма и количественных соотношений между каналами (1) и (2) проводились эксперименты по МФД C_3F_6O в присутствии различных буферных газов, в том числе и акцептора карбенов HCl. Было установлено, что можно менять состав и соотношение продуктов, образующихся во вторичных реакциях, варьируя условия лазерного облучения и давление добавок HCl [2]. Поскольку состав конечных продуктов в значительной степени определяется вторичными реакциями, представляет интерес дальнейшее выяснение механизма вторичных процессов при МФД C_3F_6O с использованием другого акцептора. В данной работе в качестве акцептора был выбран O_2 , так как в литературе имеются данные о взаимодействии с молекулярным кислородом таких соединений, как $:CF_2$ [3] и C_2F_4 [4], которые являются промежуточными продуктами при лазерном воздействии на C_3F_6O . В частности, в работах [3, 4] показано, что основным продуктом окисления $:CF_2$ и C_2F_4 является CF_2O . В связи с этим количественные соотношения фторангидридов CF_2O и CF_3CFO при различных режимах облучения C_3F_6O и давлениях O_2 дают возможность сделать выводы о вероятном механизме процессов, протекающих при лазерном облучении C_3F_6O в присутствии O_2 .

Экспериментальная часть

МФД C_3F_6O проводили при воздействии ИК-излучения ТЕА CO_2 -лазера (частота $\omega_L = 1029,4 \text{ см}^{-1}$) в кювете

ИК-спектрофотометра (диаметр 47 мм, длина 100 мм) с окнами из BaF_2 . Были проведены две серии экспериментов с добавками N_2 и O_2 . В экспериментах без фокусировки излучения (средняя плотность энергии излучения $\langle \Phi \rangle \approx 0,13 \text{ Дж/см}^2$) давление C_3F_6O составляло 15 мм рт. ст., давление добавок варьировалось в пределах 17–59 мм рт. ст. Вторая серия экспериментов была выполнена с фокусировкой излучения при помощи линзы из $NaCl$ с фокусным расстоянием 10 см (Φ до 20 Дж/см^2). Давление реагента составляло 3 мм рт. ст., добавки N_2 и O_2 варьировались в пределах 1–87 мм рт. ст. Все эксперименты проводились в многоимпульсном режиме с частотой следования импульсов 0,15 Гц.

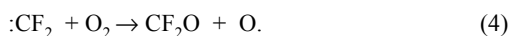
Анализ конечных продуктов осуществляли на ИК-спектрофотометре «Specord 75 IR». За расходом C_3F_6O и накоплением фторангидридов CF_3CFO и CF_2O в каждом эксперименте следили по изменению ИК спектра реакционной смеси на частотах, соответствующих полосам поглощения этих соединений (1554 , 1896 и 1954 см^{-1} соответственно). Для расчетов количеств C_3F_6O и фторангидридов использовали коэффициенты экстинкции, определенные нами ранее [1].

Обсуждение результатов

Для выяснения влияния кислорода на протекание вторичных реакций после распада C_3F_6O были проведены эксперименты в режиме несфокусированного облучения. Для корректного сравнения состава конечных продуктов после МФД C_3F_6O были выполнены параллельные эксперименты с добавками как O_2 , так и N_2 . На рис. 1 показана наработка фторангидридов CF_3CFO и CF_2O по мере расходования реагента в зависимости от давления добавленных O_2 и N_2 . Из рис. 1 видно, что для всех экспериментов образование CF_3CFO происходит в соответствии со стехиометрией реакции (1): $p(CF_3CFO)/\Delta p(C_3F_6O) = 1,026 \pm 0,042$. Таким образом, распад C_3F_6O в режиме несфокусированного облучения протекает только по реакции (1), что согласуется с данными работы [1]. Хорошо видно, что при добавках N_2 (как и в случае C_3F_6O без добавок) единственным кислородосодержащим продуктом является CF_3CFO , в то время как в присутствии O_2 появ-

ляется второй кислородосодержащий продукт – фторангидрид CF_2O . Наблюдаемый выход CF_2O составляет 2–3% от выхода CF_3CFO и растет с увеличением давления O_2 . Это указывает на то, что CF_2O образуется только во вторичных реакциях с участием кислорода.

После распада $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ по реакции (1) могут происходить следующие реакции:



Кроме того, по мере накопления C_2F_4 при многоимпульсном режиме облучения может происходить его взаимодействие с кислородом [4]:



Для того чтобы выяснить, какая из реакций (4) – (5) образования CF_2O является доминирующей, сравним скорости процессов (3) – (5).

Отметим, что все упомянутые вторичные реакции отделены по времени от МФД $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ (1) и происходят в термализованной газовой смеси, начальную температуру $\langle T \rangle$ которой можно определить на основе следующего приближения [5]

$$E_{abs} = \sum_i p_i \cdot \int_{298}^{\langle T \rangle} C_{v,i} \cdot dT, \quad (6)$$

где E_{abs} – энергия поглощенного лазерного излучения, а p_i и $C_{v,i}$ – давление и теплоемкость i -го компонента газовой смеси соответственно.

В связи с большим значением сечения поглощения (σ) молекул $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ в исследуемой системе поглощалось не менее 90% энергии падающего излучения, что приводило к значительному градиенту температуры $\langle T \rangle$ по длине реактора. Например, для смеси 15 мм рт. ст. $\text{C}_3\text{F}_6\text{O} +$

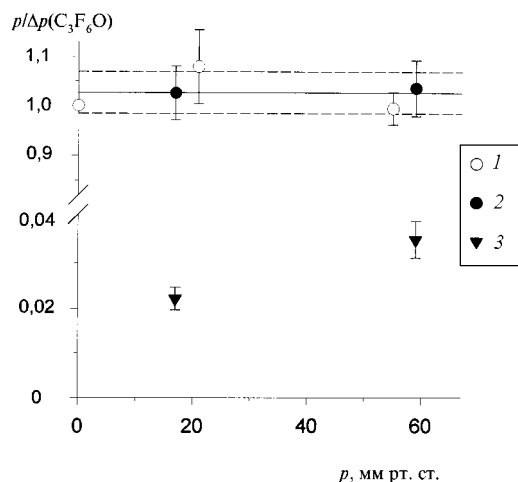


Рис. 1. Зависимость выходов CF_3CFO (1, 2) и CF_2O (3) от давления добавок N_2 (1) и O_2 (2, 3) при лазерном облучении $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ без фокусировки ($p(\text{C}_3\text{F}_6\text{O}) = 15$ мм рт. ст.)

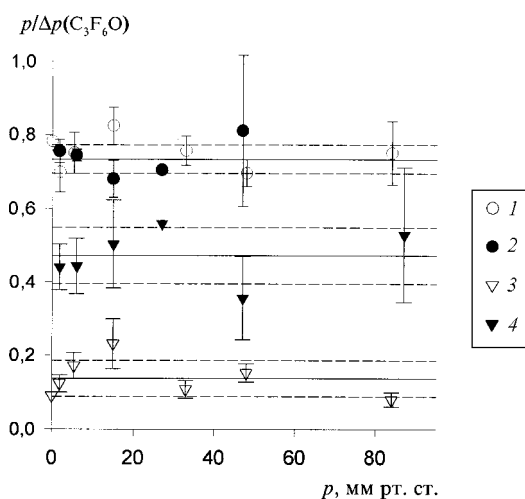


Рис. 2. Выходы CF_3CFO (1, 2) и CF_2O (3, 4) при сфокусированном лазерном облучении $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ при варьировании давления N_2 (1, 3) и O_2 (2, 4) ($p(\text{C}_3\text{F}_6\text{O}) = 3$ мм рт. ст.)

17 мм рт. ст. O_2 температура $\langle T \rangle$, рассчитанная по уравнению (6), изменялась в диапазоне 967–438 К. Для оценки наибольшего возможного вклада реакции (4) в процесс расходования $:\text{CF}_2$ был выполнен численный расчет системы дифференциальных кинетических уравнений, соответствующих реакциям (3) и (4), при температурах $\langle T \rangle$, максимально достижимых в реакторе. При этом были использованы хорошо известные константы скоростей для реакции рекомбинации $:\text{CF}_2$ [6] и его взаимодействия с O_2 [3]. Оказалось, что даже в этом приближении для обеих смесей $\text{C}_3\text{F}_6\text{O} + \text{O}_2$ расчетное количество образующегося CF_2O в 20–30 раз меньше наблюдаемого экспериментально. Из этих данных можно сделать вывод о том, что доминирующим процессом образования CF_2O является реакция (5) – окисление накапливающегося по реакции (3) C_2F_4 . Расчет системы кинетических уравнений с учетом реакции (5) не удалось провести ввиду отсутствия литературных данных о константе скорости этой реакции.

Вторая серия экспериментов по МФД $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ была проведена в режиме сфокусированного излучения для смесей с добавками O_2 и N_2 . На рис. 2 приведены данные по выходам фторангидридов при расходовании $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$. Из рисунка видно, что во всех контрольных экспериментах с добавками N_2 среди конечных продуктов присутствуют оба фторангидрида CF_3CFO и CF_2O , образующиеся по каналам (1) и (2) соответственно. При этом выходы фторангидридов не зависят от давления N_2 и составляют $p(\text{CF}_3\text{CFO})/\Delta p(\text{C}_3\text{F}_6\text{O}) = 0,752 \pm 0,042$ и $p(\text{CF}_2\text{O})/\Delta p(\text{C}_3\text{F}_6\text{O}) = 0,137 \pm 0,049$. Приведенные величины выходов фторангидридов характеризуют доли первичных каналов распада $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ при фокусировке лазерного излучения и согласуются с полученными нами ранее данными [1].

В экспериментах с добавками O_2 доли каналов (1) и (2) оставались прежними, так как выход CF_3CFO с точностью до ошибки эксперимента равен указанному выше выходу при добавках N_2 и составляет $p(\text{CF}_3\text{CFO})/\Delta p(\text{C}_3\text{F}_6\text{O}) =$

0,712±0,084. Однако, как видно из рис. 2, выход CF_2O при добавках O_2 значительно увеличивается и составляет $p(\text{CF}_2\text{O})/\Delta p(\text{C}_3\text{F}_6\text{O}) = 0,472 \pm 0,077$. Важно отметить, что выход CF_2O не зависит от давления O_2 при его изменении более чем в 40 раз в отличие от экспериментов с несфокусированным излучением (рис. 1). Очевидно, такие различия между наработкой CF_2O в разных режимах облучения связаны с различиями в механизме превращения $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ и продуктов ее распада. При фокусировке излучения кроме рассмотренных выше вторичных реакций (3)–(5) в системе происходят другие реакции, обусловленные образованием карбена $:\text{CFCF}_3$ по высокоэнергетическому каналу (2). Это могут быть реакции



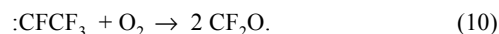
Рекомбинацию карбена $:\text{CFCF}_3$ и его перекрестную рекомбинацию с $:\text{CF}_2$ мы не рассматриваем, так как соответствующие олефины – C_4F_8 и C_3F_6 – не наблюдались среди конечных продуктов. Реакции (7) и (8) описаны в литературе [7,8], однако кинетические параметры их не определены. Реакция (9) в литературе не описана и приведена здесь по аналогии с реакцией (4).

Если предположить, что $:\text{CFCF}_3$ превращается только по реакциям (7) и (8), то данная реакционная система становится аналогичной рассмотренной выше для несфокусированного облучения.

В таком случае возможно объяснить заметное увеличение выхода CF_2O , образующегося по реакции (5), так как, во-первых, при повышенной плотности излучения существенно возрастает температура в реакторе $\langle T \rangle$, а во-вторых, в данной серии экспериментов на порядок выше отношение давления O_2 к давлению реагента. Однако при

этом должно наблюдаться увеличение выхода CF_2O с ростом давления O_2 , что противоречит экспериментальным данным (рис. 2). Отсюда следует, что реакция (5) при фокусировке излучения не является доминирующей в образовании CF_2O .

По-видимому, основную роль в этом процессе играет непосредственное взаимодействие $:\text{CFCF}_3$ с O_2 , возможно, по реакции (9). Можно утверждать, что основным продуктом этой реакции является CF_2O , поскольку выходы CF_3CFO в присутствии и отсутствие O_2 не отличаются (рис. 2). В таком случае реакцию (9) можно представить в виде:



Как известно, при МФД $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ в режиме сфокусированного излучения $:\text{CFCF}_3$ генерируется в колебательно возбужденном состоянии [2]. Можно предположить, что в этих условиях абсолютное большинство образованных по реакции (2) частиц $:\text{CFCF}_3$ превращается по реакции (9), тем более, что мономолекулярные реакции (7) и (8) имеют заметный активационный барьер [2, 9] и, при избытке O_2 , не могут составить конкуренции бимолекулярной реакции $:\text{CFCF}_3$ с O_2 . Так как при любом избыточном давлении O_2 практически все частицы $:\text{CFCF}_3$ расходятся на образование CF_2O , то выход CF_2O не зависит от давления O_2 и должен быть в 3 раза выше, чем в смесях с N_2 . Такой результат подтверждается экспериментальными данными (рис. 2). В частности, отношение выходов CF_2O в присутствии и отсутствие O_2 составляет 3,446.

Таким образом, разные режимы лазерного облучения и, как следствие, наличие разных каналов распада $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ определяют механизм образования фторангидрида CF_2O при МФД $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ в присутствии O_2 , а также существенно меняют долю этого фторангидрида среди конечных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуняхин В.А., Куричева О.В., Тимофеев В.В., Житнев Ю.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. С. 2174.
2. Дуняхин В.А., Куричева О.В., Тимофеев В.В., Житнев Ю.Н. // Химия высоких энергий. 1997. **31**. С. 58.
3. Keating E.L., Matulo R.A. // J. Chem. Phys. 1977. **66**. P. 1237.
4. Chowdhury P.K., Pola J., Rama Rao K.V.S., Mittal J.P. // Chem. Phys. Lett. 1987. **142**. P. 252.
5. Бенсон С. // Термохимическая кинетика. М., Мир, 1971.
6. Dalby F.W. // J. Chem. Phys. 1964. **41**. P. 2297.
7. Kato S., Makide Y., Tominaga T., Takeuchi K. // Laser Chem. 1988. **8**. P. 211.
8. Буравцев Н.Н., Григорьев А.С., Колбановский Ю.А. // Кинетика и катализ. 1989. **30**. С. 21.
9. Longfellow C.A., Smoliar L.A., Lee Y.T., Lee Y.R., Yeh C.Y., Lin S.M. // J. Phys. Chem. A. 1997. **101**. P. 338.

Поступила в редакцию 13.05.99