

# 激光作用产生的 $C_nH^-$ 、 $C_nF^-$ 、 $C_nF_3^-$ 及其结构分析

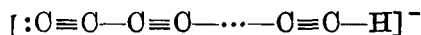
刘朝阳 黄荣彬 林逢辰 郑兰荪\*

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

关键词: 碳原子簇, 激光蒸发, 直链构型.

最近, 我们在自制的仪器<sup>[1]</sup>上, 以脉冲激光(波长 532 nm, 能量密度  $10^8$  W/cm<sup>2</sup>)在  $10^{-4}$  Pa 的真空中溅射合适的样品, 产生了一系列  $C_nH^-$ 、 $C_nF^-$  和  $C_nF_3^-$ , 记录了它们的飞行时间质谱.

图 1 所示的负离子质谱由激光作用苯并非产生, 样品为分析纯, 实验时压紧成片. 图中可以观察到各种大小的裸碳原子簇负离子  $C_n^-$ , 但是当它们再结合 1 个氢原子成为  $C_nH^-$  后, 却只有  $n$  为偶数的负离子才能稳定存在. 以其他芳香烃为样品, 也都能得到相同的结果. 以往的理论实验研究都认为, 较小的碳原子簇采取直链的构型比较稳定<sup>[2,3]</sup>, 因为与环状构型相比, 直链构型的碳原子取  $sp$  杂化, 可以形成两个等价的共轭大  $\pi$  键, 只有 2 个链端碳原子有悬挂键. 负离子中的悬挂键减至 1 个, 如再结合 1 个氢原子形成  $C_nH^-$ , 则所有成簇原子的价键均得到饱和:



不难看出,  $C_nH^-$  中的碳原子数只能是偶数. 与图 1 所示的实验结果完全一致, 也证明了这些负离子应为直链的构型.

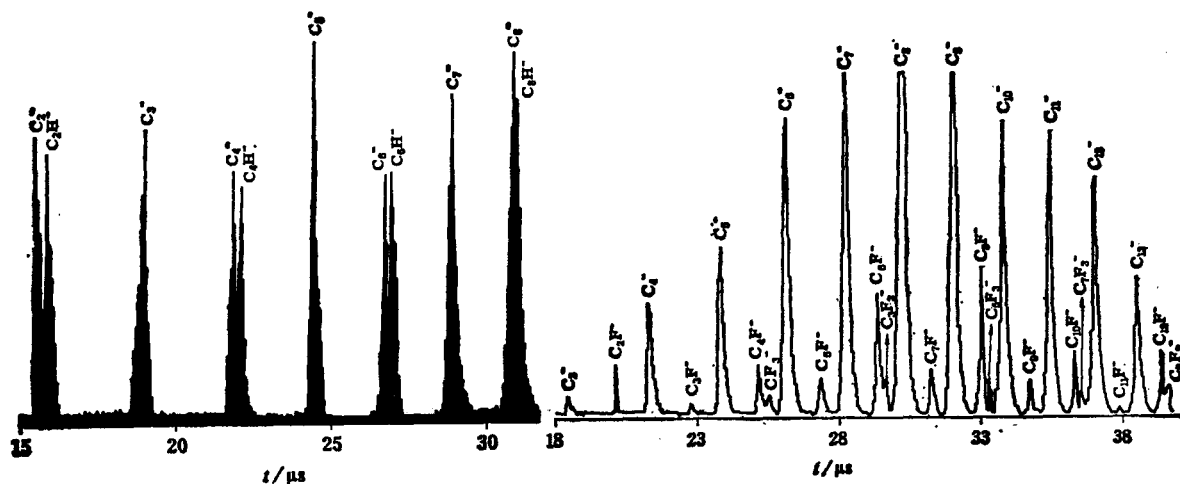
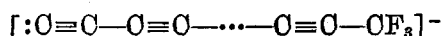


图 1 激光作用稠环芳香烃产生的  $C_n^-$  和  $C_nH^-$  图 2 激光作用聚四氟乙烯产生的  $C_n^-$ 、 $C_nF^-$  和  $C_nF_3^-$

氟与氢一样, 只能在化合物中形成 1 个单键, 所以  $C_nF^-$  的情形应与  $C_nH^-$  相似. 在图 2 所示以激光作用市售聚四氟乙烯块产生的负离子中,  $n$  为偶数的  $C_nF^-$  的信号强度也确实比较

高。然而与氢相比,氟原子还有2对多余的p电子可与碳原子间的2个 $\pi$ 键形成p- $\pi$ 共轭,使得 $n$ 为奇数的 $C_nF^-$ 也能存在,只是稳定性相对低些,因而在图2中的信号强度比较低。而在图1中, $n$ 为奇数的 $C_nH^-$ 则完全观察不到。

图2中还出现了一系列的 $C_nF_3^-$ 离子。由于 $CF_3$ 是一个特别稳定的基团<sup>[4]</sup>,所以 $C_nF_3^-$ 中的3个F原子应当集中在1个O原子上,它的结构式是:



可以看出,只有 $n$ 为奇数的 $C_nF_3^-$ 才能稳定存在。由于在 $C_nF_3^-$ 中与F原子结合的O原子为 $sp^3$ 杂化, $OF_3$ 又是强吸电子基团,所以在 $C_nF_3^-$ 中不可能出现在 $C_nF^-$ 中的p- $\pi$ 共轭,因而在图2中完全观察不到 $n$ 为偶数的 $C_nF_3^-$ 离子。

上述 $C_nH^-$ 、 $C_nF^-$ 与 $C_nF_3^-$ 三种负离子的稳定性均与其中碳原子数的奇偶有关,相关的程度又不相同,这一奇妙的结构化学行为定会引起进一步研究的兴趣。

感谢张乾二教授对实验结果分析的指导。

### 参 考 文 献

- [1] 郑兰荪,黄荣彬,李文莹,张 鹏,王光国,周牧易,分析仪器,1991, (3), 37.
- [2] Raghavachari, K.; Binkley, J. S., *J. Chem. Phys.*, 1987, 87, 2191.
- [3] Helden, G.; Kemper, P. R.; Bowers, M. T., *J. Chem. Phys.*, 1991, 95, 3835.
- [4] 沈阳药学院主编,“有机化学”,人民卫生出版社,北京,1978,第95页。

## Structures of $C_nH^-$ , $C_nF^-$ and $C_nF_3^-$ Generated by Laser Ablation

Liu, Zhao-Yang Huang, Rong-Bing Lin, Feng-Chen Zheng, Lan-Sun\*

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

### Abstract

A series of cluster anions  $C_nH^-$ ,  $C_nF^-$  and  $C_nF_3^-$  with linear chain configuration were generated on a home-made apparatus by laser ablation. The stabilities of these anions depend strongly on the parity of the number of the carbon atoms and can be understand by analysis of their bonding structures.