

文章编号: 1007-4627(2002)02-0188-04

丙酮分子在 355 nm 激光作用下的异构化过程*

胡 湛, 金明星, 刘 航, 丁大军

(吉林大学原子与分子物理研究所, 吉林 长春 130023)

摘 要: 阐述了在 355 nm 激光作用下超声分子束中丙酮分子的两种异构化过程, 其中一种为此实验条件下首次观测到的丙酮到丙烯醇的异构. 对两种异构化反应分别给出了过程描述. 使用氘代丙酮对异构产物的可能性进行了验证. 并通过中间产物的实验结果进一步说明异构过程.

关键词: 丙酮; 异构化; 反射式飞行时间质谱

中图分类号: O561.4 **文献标识码:** A

1 引言

异构化过程是自然界中广泛存在的一种单分子化学反应过程. 反应分子自身结构发生改变, 生成的产物分子在化学组分上与反应分子相同, 而结构不同, 因此会具有不同的化学性质. 一个典型的例子是视紫质. 视紫质是人眼产生视觉的一种重要物质, 其产生视觉的光化学过程就是一种光致异构化过程^[1]. 关于有机小分子的异构化反应及其动力学过程研究很多^[2-6]. 丙酮是工业生产及科学研究中广泛使用的一种化学物质, 丙酮分子是最简单的酮类分子, 是相当大小的此类型分子的一个代表, 因此, 丙酮分子本身及其同份异构体的异构化过程研究得到了广泛关注. Zhang 等^[7]使用电子束轰击的方法观测到了丙酮到 1-丙烯-2-羟基的异构. Majumder 等^[8]在 355 nm 多光子电离解离实验中也观测到并证明了这一异构过程的发生. 而相反的异构过程, 即从 1-丙烯-2-羟基分子到丙酮分子的异构, 也在 Osterheld 等^[9]的红外多光子解离实验中被观测到. Bobylev 等^[10]报道了在宏观体系中从环氧丙烷到丙烯醇的异构过程.

本文使用 355 nm 激光与脉冲超声分子束中的丙酮分子相互作用, 通过其飞行时间质谱, 并结合氘代丙酮和异构过程中间产物的质谱, 观测在单分子反应条件下丙酮分子的异构化过程.

2 实验

本实验设备主要包括: 激光器系统、反射式飞

行时间质谱仪系统、气源系统和数据采集系统, 其示意图如图 1.

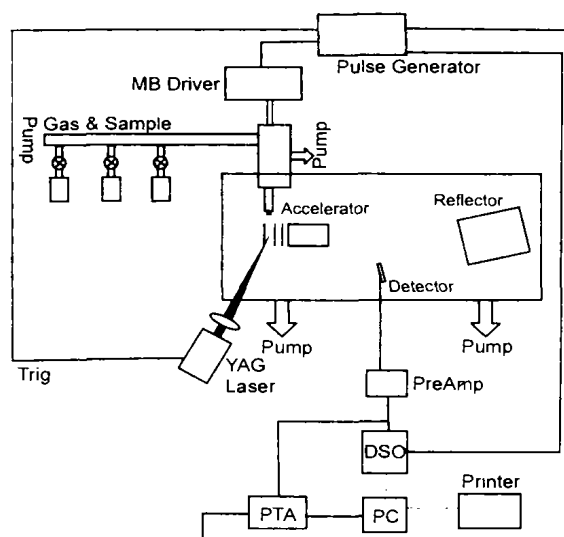


图 1 实验系统示意图

激光器系统为 Quanta-Ray Nd^{3+} : YAG 激光器, 重复频率为 10 Hz, 输出脉宽大约 6 ns. 其输出光的三倍频(355 nm)经过焦距为 25 cm 的聚焦透镜聚焦后被引入反射式飞行时间质谱仪, 聚焦激光的束腰半径大约 0.1 mm, 产生的激光光强在 $10^7 - 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 范围内可调. 在质谱仪中, 激光与分子束垂直交叉, 产生的离子被引出和加速电极在与激光束和分子束构成的平面垂直的方向上引出. 粒子被反射器反射后飞向探测器, 探测器由两块微通道

收稿日期: 2002-03-13; 修改日期: 2002-03-29

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19925416, 10174026); 高等学校骨干教师资助计划资助项目

作者简介: 胡 湛(1974-), 男(汉族), 安徽繁昌人, 讲师, 从事分子激发态动力学研究工作.

板组成, 其增益大概在 10^7 电子/离子量级. 丙酮 (99.5%) 或氘代丙酮 (99.9%) 或环氧丙烷 (99%) 的蒸气和氩气 (99.99%) 在气源系统中充分混合后通过脉冲分子束阀门喷入差分室并再通过一个 Skimmer 后形成准直分子束. 混合气体的气压最高可达 1.5 MPa, 脉冲分子束阀门开阀脉宽可在几十微秒到几百微秒范围内调节. 脉冲分子束阀门开阀时间与激光脉冲时间之间的延迟由一个脉冲及延迟产生器 (DG535) 控制. 微通道板接收的离子信号经过快速前级放大器 (EG&G VT120) 放大后送往 LeCroy 9361 数字示波器 (300 MHz, 2.5 GS/s), 并经过 1000 次平均; 或送往 ps 时间分析仪 (EG&G 9308). 结果最后送入计算机处理.

3 结果与讨论

0.02 MPa 的丙酮蒸汽, 加氩气至 0.1 MPa, 混合气体喷入飞行时间质谱仪形成脉冲分子束, 在 355 nm 激光作用下得到的飞行时间质谱图如图 2 所示. 激光焦点处光强约 2×10^{10} W/cm². 从中可以看到清晰的荷质比为 29 和 31 的峰. 其中 $m/e=29$ 的峰较强, 而 $m/e=31$ 峰较弱. 这些质谱峰在较强光强下才出现, 但如果光强过强, 则可能由于进一步解离而消失.

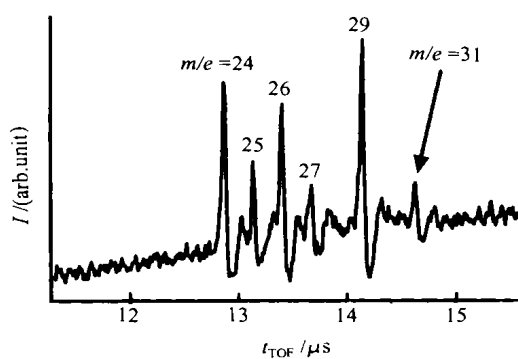


图 2 355 nm 激光作用下丙酮分子质谱图

仅凭丙酮分子的多光子解离质谱图将难以判断某些质谱峰所对应基团的组份. 为确定 $m/e=29$ 和 $m/e=31$ 峰的组份, 进行了 355 nm 激光下氘代丙酮的多光子电离解离实验. 图 3 为获得的质谱图. CD₃COCD₃ 样品分压为 0.01 MPa, 与氩的混合气总压强为 0.1 MPa.

从图 3 中可以清晰地看到荷质比为 30 和 34 的峰. Majumder 等^[8]在丙酮分子多光子解离实验中

没有观测到 $m/e=31$ 的峰, 因此, 在该文中可以根据其中的 $m/e=29$ 峰在氘代丙酮的多光子解离实验质谱中变为 $m/e=30$ 还是 $m/e=34$ 来判断 $m/e=29$ 是对应于 COH⁺ 还是 C₂H₅⁺. 其氘代丙酮质谱图中的 $m/e=30$ 峰清楚地说明了在丙酮质谱图中的 $m/e=29$ 峰来源于 COH⁺. 而在本工作实验条件下, 由于丙酮的质谱中有 $m/e=27$ 峰 (C₂H₃⁺)

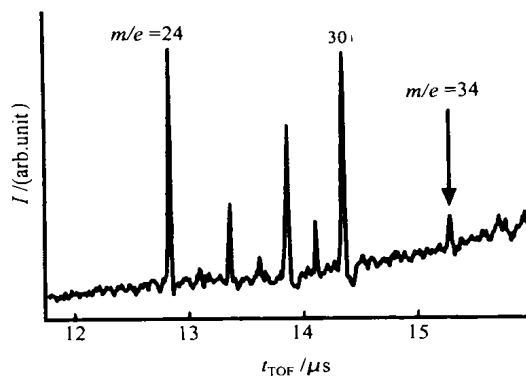


图 3 355 nm 激光作用下氘代丙酮分子质谱图

的存在, 在氘代丙酮质谱中, 它会对应为 30. 同时, 在氘代丙酮质谱中还有 $m/e=34$ 峰的存在. 所以不可作类似于 Majumder 文中的判断. 但对比图 2 和图 3 中各峰的相对强度可发现, 在丙酮的质谱图中的 $m/e=27$ 峰相对于其他峰很小, 而在氘代丙酮质谱中的 $m/e=30$ 峰相对其他峰则较强. 这说明 $m/e=30$ 峰除很少一部分来源于 C₂D₃⁺ 以外还有很大一部分来自 COD⁺. 从而说明在丙酮质谱中的 $m/e=29$ 峰来自丙酮的同份异构产物 CH₂(COH)CH₃, 即发生了图 4(a) 所示的异构化过程. 由上面的结论可知, 在氘代丙酮质谱中的 $m/e=34$ 峰在丙酮质谱中对应为 $m/e=31$ 峰, 即其基团内含有 3 个氢原子, 说明此 $m/e=31$ 质谱峰对应的基团离子结构为 CH₃O⁺.

在丙酮的所有可能同分异构体中, 在光解离过程中可以产生 CH₃O⁺ 基团的只有丙烯醇 (CH₂CHCH₂OH) 和乙烯甲基醚 (CH₂CHOCH₃). 考虑它们以及丙酮的结构, 丙酮无法直接一步异构化为这两种产物中的任何一种. 因此, 提出一种两步异构过程, 如图 4(b)、(c) 所示.

其他可能的异构过程都需要 3 步或以上, 其可能性很小, 不予考虑. 在图 4(b) 中, 第一步异构过程, 丙酮异构为环氧丙烷. 而在第二步中, 丙酮异

构为乙烯甲基醚(图 4(c1))或者异构为丙烯醇(图 4(c2)). 为进一步验证此一异构过程的可能性,使用

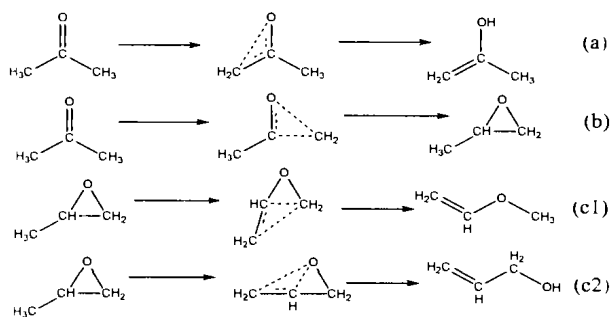


图 4 丙酮分子异构过程

环氧丙烷进行了 355 nm 激光光解离实验. 环氧丙烷分压 0.02 MPa, 总混合气压强为 0.1 MPa. 质谱图如图 5 所示. 其中, 可以看到很强的 $m/e = 31$ 峰, 说明图 4(c)过程极易发生. 另外, 对于 $m/e = 24, 25, 26, 27$ 几个峰, 从广为接受的丙酮分子逐步解离通道模型^[11]可知, 丙酮分子解离过程首先为 α 键断裂, 产生甲基和乙酰基. 然后, 乙酰基再解离为甲基和羰基. 所以这几个峰并非来自丙酮解离, 而是来自丙酮异构化产物丙烯醇或者乙烯甲基

醚中的 C_2H_3 基团. 比较图 2 和图 5 可看出, 两者 $m/e = 24-27$ 这几个峰上的相对强度比例非常相似, 更加说明 $m/e = 24, 25, 26, 27$ 几个峰是来自丙酮的同分异构体, 且其异构过程经过了中间产物环氧丙烷. 所以, 图 4(b)、(c)给出的两步异构过程是可行的.

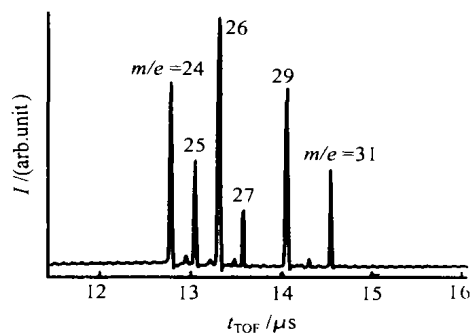


图 5 环氧丙烷在 355 nm 激光作用下的质谱图

本文使用 Gaussian 98W 程序对丙烯醇和乙烯甲基醚在 UB3LYP/6-31+G(d, 2p)水平上进行了从头计算, 得到了其优化构型和相应能量. 丙烯醇和乙烯甲基醚的构型数据分别列于表 1 和表 2.

表 1 丙烯醇构型数据

键长		键角		平面角	
C2—C1	1.335				
C3—C2	1.499	C3—C2—C1	124.387		
O4—C3	1.434	O4—C3—C2	108.504	O4—C3—C2—C1	127.945
H5—C1	1.085	H5—C1—C2	121.589	H5—C1—C2—C3	178.093
H6—C1	1.087	H6—C1—C2	121.615	H6—C1—C2—C3	-1.760
H7—C2	1.088	H7—C2—C1	120.316	H7—C2—C1—C3	-179.200
H8—C3	1.098	H8—C3—C2	110.159	H8—C3—C2—C1	6.242
H9—C3	1.101	H9—C3—C2	109.313	H9—C3—C2—C1	-112.277
H10—O4	0.965	H10—O4—C3	108.735	H10—O4—C3—C2	168.205

表 2 乙烯甲基醚构型数据

键长		键角		平面角	
C2—C1	1.335				
O3—C2	1.364	O3—C2—C1	122.511		
C4—O3	1.425	C4—O3—C2	115.648	C4—O3—C2—C1	177.772
H5—C1	1.082	H5—C1—C2	119.642	H5—C1—C2—O3	179.564
H6—C1	1.084	H6—C1—C2	121.556	H6—C1—C2—O3	-0.304
H7—C2	1.090	H7—C2—C1	122.109	H7—C2—C1—O3	-179.723
H8—C4	1.097	H8—C4—O3	111.151	H8—C4—O3—C2	60.011
H9—C4	1.097	H9—C4—O3	111.154	H9—C4—O3—C2	-62.222
H10—C4	1.090	H10—C4—O3	106.510	H10—C4—O3—C2	178.875

在此优化构型下计算得到的丙烯醇分子和乙烯甲基醚分子的能量列于表 3. 可见丙烯醇分子的能量

表 3 丙烯醇和乙烯甲基醚分子能

分子	能量 (Hartree ^a)
丙烯醇 (CH ₂ CHCH ₂ OH)	-193.138 349 648
乙烯甲基醚 (CH ₂ CHOCH ₃)	-193.131 517 975

a 1Hartree=27.211 4 eV.

量要比乙烯甲基醚分子低大约 0.19eV. 由于在图 4 (c1)和(c2)两种异构过程中都经过相同的中间态, 即原来在环氧丙烷的甲基上的一个氢原子与该碳原

子的成键断裂而从该碳原子附近游离开. 所以从该中间态到能量较低的终态丙烯醇的反应(图 4(c2))更容易发生. 这与在宏观体系中观测到的异构过程相一致^[10].

4 结论

综上所述, 超声分子束中的丙酮分子在 355 nm 激光作用下发生了两种异构化过程: 异构为 2-丙烯-1-羟基和丙烯醇, 分别如图 4(a), 图 4(b)和图 4(c2)所示. 第一种异构化反应为单步过程, 第二种为两步过程, 经过中间产物环氧丙烷.

参 考 文 献:

- [1] Green B H, Monger T G, Alfano R R, *et al.* Cis-trans Isomerisation in Rhodopsin Occurs in Picoseconds[J]. *Nature*, 1977, **269**: 179.
- [2] Courtney S H, Balk M W, Philips L A, *et al.* Unimolecular Reactions in Isolated and Collisional Systems; Deuterium isotope effect in the photoisomerization of stilbene[J]. *J Chem Phys*, 1988, **89**(11): 6 697.
- [3] Syage J A, Adel F A, Zewail A H. Jet-cooled Styrene, Spectra and isomerization[J]. *INT CHEM Eng*, 1983, **103**(1): 15.
- [4] Northrup F J, Sears T J. Photodissociation of RNCS and RSCN(R = H, CH₃, C₂H₅); Evidence for an excited state isomerization and energy deposition in the NCS product[J]. *J Chem Phys*, . 1990, **93**(4): 2 337.
- [5] Syage J A, Felker P M, Zewail A H. Picosecond Dynamics and Photoisomerization of Stilbene in Supersonic Beams. I. Spectra and Mode Assignments [J]. *J Chem Phys*, 1984, **81**(11): 4 685.
- [6] Syage J A, Felker P M, Zewail A H. Picosecond Dynamics and Photoisomerization of Stilbene in Supersonic Beams. II. Reaction rates and potential energy surface[J]. *J Chem Phys*, 1984, **81**(11): 4 706.
- [7] Zhang X K, Parnis J M, Lewars E G. FTIR Spectroscopic Investigation of Matrix-isolated Isomerization and Decomposition Products of Ionized Acetone; Generation and characterization of 1-propen-2-ol[J]. *Can J Chem*, 1997, **75**: 276.
- [8] Majumder C, Jayakumar O D, Vatsa R K. Multiphoton Ionization of Acetone at 355 nm; A time-of-flight mass spectrometry study[J]. *Chem Phys Lett*, 1999, **304**: 51.
- [9] Osterheld T H, Brauman J I. Infrared Multiple-photon Dissociation of the Acetone Enol Radical Cation; Dependence of non-statistical dissociation on internal energy[J]. *J Am Chem Soc*, 1993, **115**: 10 311.
- [10] Bobylev B N, Farberov M I, Mel'nik L V. Isomerization of Propylene Oxide to Ally Alcohol[J]. *INT. CHEM. Eng*, 1975, **15**(2): 207.
- [11] Buzza S A, Snyder E M, Castleman A W. Further Direct Evidence for Stepwise Dissociation of Acetone and Acetone Clusters[J]. *J Chem Phys*, 1996, **104**(13): 5 040.

Isomerization Processes of Acetone Induced by 355 nm Laser *

HU Zhan, JIN Ming-xing, LIU Hang, DING Da-jun

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130023, China*)

Abstract: Two isomerization processes of acetone molecule in supersonic beams induced by 355 nm laser are discussed. It is the first time to observe the isomerization from acetone to ally alcohol in this experimental condition. The isomerization process is suggested and verified by time of flight mass spectrum experiments of deuterated acetone and a transient product.

Key words: acetone; isomerization; reflectron time-of-flight mass spectrum

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(19925416, 10174026)