

液化惰性氣體化學

洪君如

國立臺灣師範大學物理系

爲了生成物的光譜術與化學反應，一系列理想溶劑正在被開發中。這些溶劑是液化惰性氣體。

◆ ◆ ◆ ◆

這是一篇新化學技術的故事。一如所有的科學故事，它還沒完成。其行動起始於蘇俄的列寧格勒（Leningrad），轉移到美國新墨西哥州北部洛塞勒摩斯（Los Alamos）鎮，然後再轉移到英格蘭中北部諾丁安郡（Nottingham）。其主題是爲了最不像化學元素的元素——惰性氣體——而開發新的化學用途。

惰性氣體包括氦、氖、氬、氪、氙、與氡。這一族是在1895年左右被發現，首先是英國物理學家雷利爵士（Lord Rayleigh，1842——1919，見圖1）因注意到大氣中的氮之密度有點矛盾而引起他的好奇心，他立刻去追蹤，找到未知的大氣中之氣體，再與英國化學家賴姆塞（Sir William Ramsay，1852——1916

）共同研究，證明它是一種新的化學元素，並且命名爲「氩（argon，係希臘字，「不活潑」之意）。進一步的研究顯示，大氣中還有三種微量氣體，氡（「新的」），氙（「隱藏」）與氙（「較怪」）。不久，氡——這是另外一篇戲劇性故事，它在地球上被發現以前，早已在太陽光譜中被確認出來——被認爲屬於同一族。後來，又加上氡——鐳衰變後的危險放射性生成物。這一族的名稱「惰性氣體」代表其最令人印象深刻的特性——不起化學作用。強迫使它們化合的一切努力，均告失敗。

在1920年代，簡單的化合價理論將這化學惰性說明得非常令人信服，所以要發現惰性氣體化學的一切努力終被放棄。後來，這種狀態一直保持不變，雖然化合價理論長足發展而脫離其原來的簡單性質。然後，1962年，加拿大英屬哥倫比亞大學（University of British Columbia

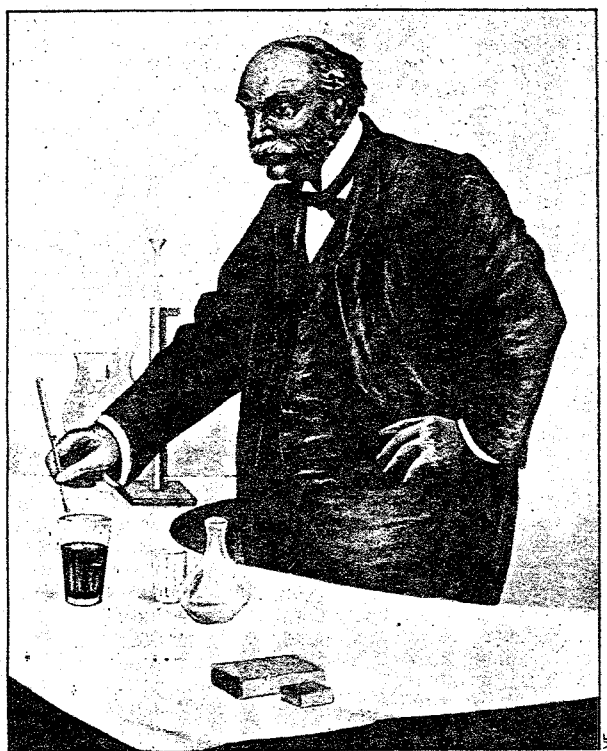


圖 1

) 的巴托列 (Neil Bartlett) 根據電離勢的簡單論據，再度着手解決這問題。他製備成功惰性氣體的第一個化合物，氙六氟鉑酸鹽 (Xenon Hexafluoroplatinate)，將本來主要與氟與氧化合的惰性氣體化學，打開其界限。雖然如此，自由惰性氣體依然非常不起化學作用。由於它們是交互作用極小的單獨原子之集合，它們沒有分子結構或化學結合。這種單純性的結果之一是，它們對紅外光完全是透明的。

這件事實對化學有重大的意義。現在，紅外光譜術是一種重要的化學工具。由於其化學鍵的振動，所有的化合物均吸收紅外光。物質的紅外光譜是其獨特的「指

紋」，並且可以提供重要資料，闡明原子結合成為分子的方法。

如圖 2 所示，紅外光分光計使紅外光通過樣品管，產生樣品吸收作用對紅外光頻率 (通常以 cm^{-1} 計量， $1 \text{ cm}^{-1} = 3 \times 10^{10}$ 赫) 的曲線圖。這光譜的每一高峯或每一譜帶相當於吸收分子的振動方式。例如，自由一氧化碳 CO，在 2143 cm^{-1} 具有「伸長」振動方式 (見圖 3)。

當 CO 被結合成為金屬配位化合物 (Coordination Compound) 時，一些 C—O 結合電子就與金屬形成新鍵。這樣會使 C—O 鍵消耗，鍵強變小，又減低其振動頻率。如果兩個 CO 單位結合在同一個金屬

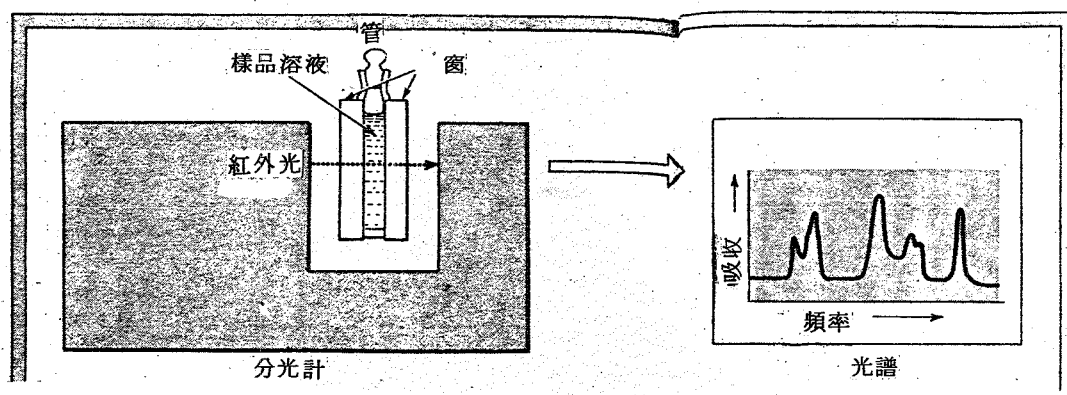


圖 2

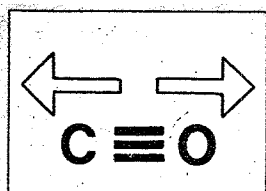


圖 3

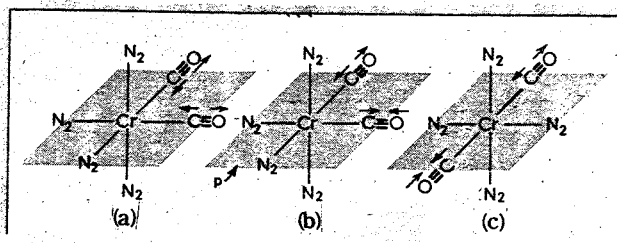


圖 4

化合物，它們的振動會偶合。例如， $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{N}_2)_4$ 中，有兩個 CO 的 1920 cm^{-1} 同相振動與 1955 cm^{-1} 反相振動〔見圖 4(a)(b)〕。由紅外光譜帶之間的頻率差，以及其相對強度，可知該分子中兩個 CO 群之間的夾角。例如，該分子的另外一種排列（同分異構物）是兩個 CO 在一條直線上〔見圖 4(c)〕，這時只有 1936 cm^{-1} 反相振動出現在光譜上。由於對稱抵消效果，同相振動的強度等於零。

這種分子可能還有很多其他的振動方式，每一種方式都有其自己的頻率。仔細分析整個紅外光譜，往往可以明瞭分子的詳細結構與結合情形。

然而，紅外光譜術很複雜，因為實際

上要獲得光譜的化學樣品有困難。有時樣品可以散布在對紅外光是透明的適當固體中。與本篇故事有重大關係的這種技術之一，就是像玻璃一樣冰凍氣體內的分子或分子碎片的「間架離析 (matrix isolation)」。

在間架離析技術中，先把一些氣流送入在真空中冷卻到幾近絕對零度的（對紅外光）透明板。其中一氣流是惰性氣體（代表性的是氦），將形成間架的本體。其他氣流以遠為較小的速率流入，其中含有待查的原子或分子。每一個原子或分子撞到冷平面時，便立刻凝結在面上。因此，間架聚集成為冷凍的無序「玻璃」，其主要成份是惰性氣體，但是試劑分子毫無規

則地分散在內部，猶如蛋糕內的葡萄乾。

某些試劑分子在間架內完全離析，但是其他的會並肩坐落，而可能彼此反應。其結果是反應生成物的混合物，生成物全部離析，往往包括不穩定的中間物，而如果這些中間物能夠互相接近，它們確實會進一步反應。利用可見光或紫外光的照射，在被捕集的分子中可能誘發進一步的反應。這種技術可以捕集很多分子來作紅外光分析。如果周遭是流體，這些分子可能在較高溫度時分解，或因進一步的反應而立刻遭到破壞。諾丁安大學光化學小組的專長是，金屬配位化合物或其成份的間架離析。該小組利用組合法來聚集分子，或利用光化學攻擊法來破壞分子，設法從間架的紅外光譜來查出該間架的成份生成物。

但是，製造光清樣品的最普通方法是，將樣品溶解在液態溶劑中。這時的普遍性障礙是，通常溶劑有其自身的光譜。如果樣品不大容易溶解，則因過量的溶劑之吸收而樣品的光譜將被擾亂得模糊不清。顯然，光譜術的理想溶劑應該是完全透明，完全不起反應的液體，例如液化惰性氣體。

對化學家來說，直覺上這似乎是希望不大。的確，液化惰性氣體可能因為太不活潑而連外來的分子也無法把它溶解。雖然如此，1950年代與1960年代，幾位研究人員開始探討使液化惰性氣體變成光譜術用溶劑的可能性。早期這些開拓者中

，最有名的是，列寧格勒物理學研究所的布拉寧（Mikhail Bulanin）。他證明，一些液化氣體——特別是氮、氧、與氫——是化學上與工業上的許多物質之有效溶劑，產生良好的紅外光譜。但是這些液化氣體遇到技術上的嚴重問題。尤其是惰性氣體，只是在極低溫與極小溫度範圍內，始能保持液態，因而需要細心控制溫度。一般言之，困難太大了。

1970年代末期，美國洛塞勒摩斯國立研究所的梅爾（William B. Maier II）與其同事比帝（Willard H. Beattie）發現他們自己竟然致力解決這種問題。就某些有關無機六氟化物的化合物，他們設法記錄及解釋其詳細紅外光譜。洛塞勒摩斯是核子武器的研究所，而該研究工作顯然是利用紅外光雷射來分離混合在六氟化鈾的同位素之計畫的一部分。然而，梅爾的光譜因溶劑吸收高峯以及樣品與溶劑間可能發生化學反應而變成非常複雜。於是，他利用液態惰性氣體溶劑，開始研究布拉寧在列寧格勒開發的技術。這種溶劑的不起化學作用性與透明度，對他的目的很合適，但其狹窄的液態範圍是令人煩惱的缺陷。他特別希望在廣泛與連續的溫度範圍內研究其化合物的光譜，溶解度以及化學特性。唯一的辦法是利用加壓樣品管。壓力可使每一種液體的沸點升高，擴大其液態範圍。在20大氣壓時，惰性氣體的液態範圍很廣，以致發生重疊現象（見圖5

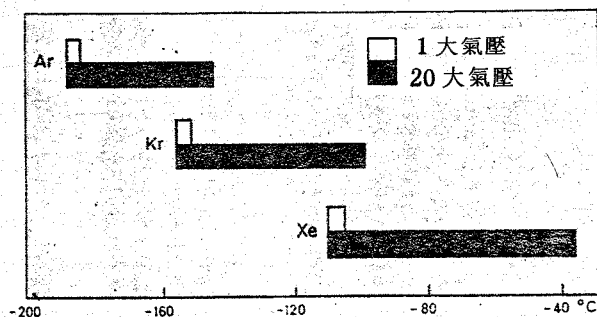


圖 5

）。因此，梅爾着手液態惰性氣體溶液光譜術的進一步研究——繼續提高壓力。

任何新技術，開始時都有麻煩的問題，其解決是需要技巧與眼光。例如，你不能把 -100°C 的液化氣體管暴露在大氣中，因為管上立即結霜，使分光鏡的窗戶變成不透明。同時，周圍的空氣將向管子導

熱，使其冷卻系統增加極大困難。因此，管子必須在真空中。現在，你的管子外面是真空，管內液態氣體的壓力大約 20 大氣壓，而對紅外光是透明的易碎窗戶在其中間！對紅外光是透明的物質，大多數都很脆，而可獲得的都是單晶平板，必須密封或填塞在管體上。在 20 大氣壓與 -100°C

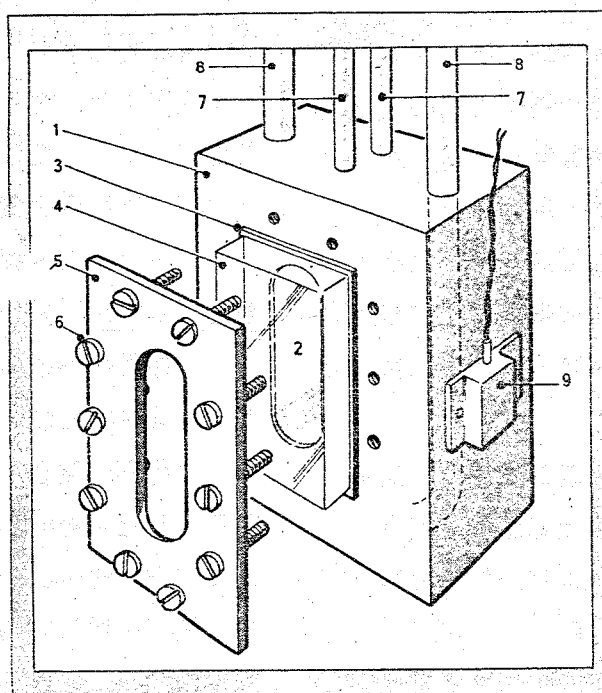


圖 6

的情況之下，這是很難辦到的事，因為洩漏是可怕的問題。除此而外，你需要正確的自動調溫與壓力控制，以及在液態惰性氣體溶解你的樣品與輸送溶液進去管子所需的設備。最後梅爾與其技工斯圖亞特（Bruce Stewart）所開發的模型，如圖 6 所示。圖中，①實心銅製管體，②樣品容積，③鉛填料，④對紅外光是透明的窗戶，⑤窗框，⑥螺釘，⑦樣品輸送用與加壓用管，⑧冷卻管，⑨自動調溫器。

由於液態惰性氣體的極高透明度，典型的紅外光管之光程長度大約 2.5 公分（比較起來，傳統的紅外光管，其光程長度受到一般溶劑不透明度的限制，大約只有 0.1 公釐左右。）

正如大多數原型設備，它需要技巧，耐心，以及一點運氣，始能發生作用，但它使梅爾與其同事們能把液態惰性氣體光譜術從 -190°C （液態氫的凝固點）一路提高到 -35°C （這時液態氫的蒸氣壓是 20 大氣壓）。概而言之，惰性氣體的沸點愈高，似乎是愈好的分光用溶液。雖然氫與氫在較低溫度範圍很有用，但是最好的一般性溶劑是所有惰性氣體中具有最高沸點的液態氫。

由於光程長度很長，即使微量的溶解物質，這種新的光譜術也能記錄其光譜。的確，微量雜質是嚴重的問題。五件美國製高度純質研究用氫之中，有四件是受到碳氫化合物（可能來自專門從大氣中分離

惰性氣體的低溫工廠）的污染，以致變成無用。事實上，在偵查氣體中的微量雜質方面，液態惰性氣體紅外光譜術能與氣液態色層分離法互相對抗——而且紅外光譜術另有一項優點，亦即，所得的光譜能明確地識別雜質。

不久，梅爾就再尋找新問題來向他的技術挑戰。1979 年，機會終於來臨了，當時他正好休假一年，在諾丁安大學研究。托爾諾（Jim Turner）與波列可夫（Martyn Poliakoff）邀請他參加他們在該大學新成立的光化學小組，而 SERC 依據其促進國際科學交流的部份政策，頒給他一年的高級訪問獎助金。

雙方對紅外光譜術都有濃厚興趣。托爾諾的小組，其專長是過度金屬配位化合物的研究。這種研究對化合理論與工業催化作用都是極其重要。諾丁安大學的化學家所開發的基本化學結構簡單得非常迷人。他們的每一個分子都包括一個位於中央的金屬原子（鉻、鎳、鐵、等等），以及一組外圍小分子（例如 CO 、 NO 、 N_2 、 H_2 ）結合在中央金屬原子，形成簡單的空間排列（見圖 4）。研究的目的是要看看，你能製造那一個化合物？它的穩定程度如何（某些只在絕對零度以上幾度就分解）？還有，利用可見光或紫外光照射時，你是否能把外圍分子擊出？或用其他分子來取代？對於這些分子與碎片的分析與識別，紅外光譜術很有效，尤其是諾丁安大學的化學家都是間架離析專家。把成分原子與分子噴入冷凍氣

體間架（往往是惰性氣體間架），他們就能夠「裝配分子，好像積木遊戲一樣」，這是波列可夫說的。然後，該固態間架的紅外光譜應該能夠告訴他們，他們製造的是什麼分子。

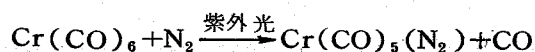
不幸的是，生成物通常都是各種分子的混合物，而其光譜可能是完全令人困惑的。因為凝結的氣體間架永遠不會真正均勻，所以它常常為外來的分子提供數種不同種類的「位置」，結果，其光譜通常是模稜兩可的。如果其光譜中有二譜帶彼此靠近，你就幾乎不能確定，究竟它們是同一個分子的不同二譜帶，抑或各譜帶屬於不同的各分子，或屬於不同二位置的同一個分子。的確，托諾爾的小組積存一大堆複雜間架的光譜，花了好幾年才把這些光譜解釋清楚。

液態惰性氣體光譜術，對托爾諾的一些問題之解決帶來了希望。液體中沒有特別的位置。所有的分子都在同一個平均環境中自由自在地到處運動。液體不能使活性碎片與中間物穩定下來；因為它們的固態間架之保護已被奪去，所以它們必然分解，或彼此相遇而發生反應。相反地，在液體中生存得足夠長，以致能夠呈現其光譜的任何化學個體，一定是真正穩定的分子，值得引起化學家的注意。液態溶液與固態間架的研究，証實二者是互補的。

在諾丁安大學的合作，起步很快。到了1979年11月，梅爾與新研究生辛普生

（Mike Simpson），已經在分析他們的第一件液態惰性氣體光譜。這是莫大的成就，因為三個月前，他們的一切設備還在貨箱內。他們的第一項重要結果，也是許多次大成功的先驅，就是液態氙中的Cr(CO)₅(N₂)分子之現象。

這個極吸引人的分子內，有惰性氮分子被勾引進去結合在一起。以前在固態間架中，曾經觀察到該分子，但是從未在溶液中製造過，並且其穩定性也未曾確定過。梅爾與辛普生利用非常簡單的反應，把它製造在他們的液態氙管內。他們在-80°C的溫度下，在氙中溶解氮氣與Cr(CO)₅——衆所周知的穩定化合物——再用紫外光來照射。這樣，引起了化合物成份的簡單交換：



新化合物則由其紅外光譜的分析來識別，而在液態氙中，沒有間架位置效應或溶劑的吸收作用。該光譜不隨時間改變，表示在-80°C，Cr(CO)₅(N₂)非常穩定。增加管壓，氙仍然保持液體狀態。化學家能提高其溶液的溫度，看看該化合物在較高溫度是否能夠生存。化學家分別把溫度與壓力提高到-35°C與20大氣壓，這時，「只要我們的神經持久下去」，該光譜依然保持不變。該化合物穩定得令人驚奇。

Cr(CO)₅的鉻核心，其周圍的一個

CO 順利被 N_2 來取代，這就暗示能夠進一步作取代。的確，在第一次實驗中，有一些證據顯示 $Cr(CO)_4(N_2)_2$ 的存在。於是梅爾與辛普生傾全力去研究，看看他們能否把幾個 N_2 分子裝在鉻核心的周圍。他們再度把 $Cr(CO)_6$ 與 N_2 溶解在液態氬中，用紫外光來照射溶液，這次延長照射時間，同時「拼命攪拌」，以便驅散所形成的生成物，再用紅外光來檢查新鮮的溶液。該溶液的一系列紅外光譜顯示，隨着生成物的聚積，光譜愈來愈複雜。現在，又一次能夠增加管壓，並且能夠讓液態氬的溫度上升，這是解釋實驗結果的重要依據。溫度上升時，光譜中的一些譜帶開始衰退。它們顯然屬於混合物的一些成份，超過臨界分解溫度，這些成份就不穩定，而且，一起衰退的譜帶，應該屬於同一個分子。化學家最後判斷，至少有八種新生成物在他們的溶液中，每一種生成物都有其特性光譜與分解溫度。它們是 1 個、2 個、3 個、4 個，與 5 個 CO 被 N_2 分子所取代的，而這五種之中的中間三種，又有兩種不同的同分異構物出現〔見圖 4(b)與(c)〕。只有最後一個取代生成物 $Cr(N_2)_6$ 逃避了。即使在液態氬所能達到的最低溫度 $-110^\circ C$ ， $Cr(N_2)_6$ 可能是不穩定的。然而，現在化學家有新光譜來引導，所以在以前的低溫間架光譜中，或許可以認出可能是這成份所產生的譜帶。

1980 年 8 月，梅爾回去洛塞勒摩斯

。大部分的 $Cr-CO-N_2$ 系統，他已經觀察完畢（雖然如此，其解釋以及其與從前的間架研究之關係尚未充分加以整理），而開始研究一些其他的羰絡金屬（metal-carbonyl）系統。

在諾丁安大學，他留下了液態惰性氣體光譜術的一個嶄新且富有希望的核心。但他帶走了很多他的實驗手法與「特殊能力」。因為他離開之後，諾丁安大學的液態惰性氣體化學研究工作被迫停頓下來。沒有人能像梅爾那樣來密封管上的窗戶。這些窗戶始終漏氣。

諾丁安大學的化學家，經過八個月的挫折，始能精通梅爾的封窗技術。同時，也有兩項突破，第一、他們用附帶螺帽的螺栓來代替螺釘（這螺釘需要特別的適應性來配合轉矩指示螺旋鑽），這樣就可以用簡單的螺旋鉗來旋緊。第二、波列可夫回想到尋找自行車輪胎漏氣的方法，於是另想一個辦法，把加壓管侵入液體（丙酮）中來找氣泡。然後，他就可以把該旋緊的地方旋緊，而不必去碰那些情況正常的填塞物。（圖 7 表示諾丁安大學為紅外光譜術所開發的液態惰性氣體管。）回顧起來，這種高級低溫及分光設備與粗糙而原始的手段之配合，似乎非常滑稽。但是，研究工作的實際情形就是這樣。從螺旋鉗和爆胎的修理工具得到靈感之後，液態惰性氣體光譜術恢復向前邁進。

托爾諾的小組從前在間架方面的發現

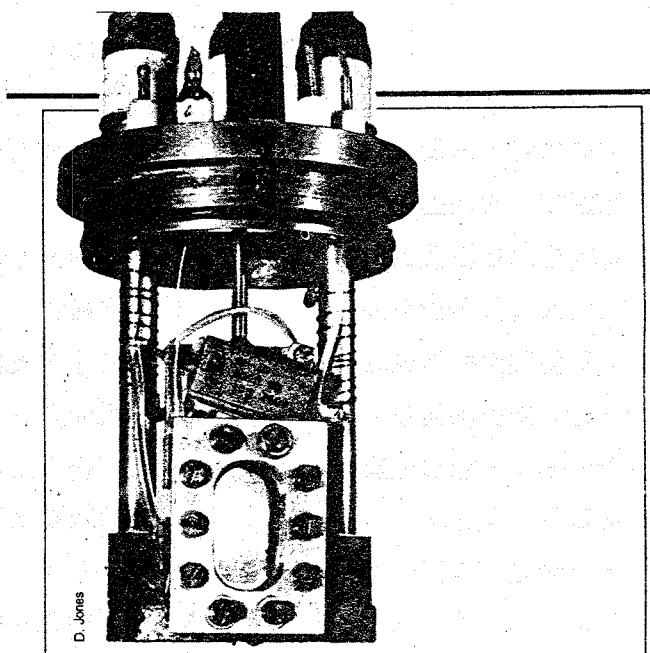


圖 7

包括，關於活性分子碎片 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 的一些奇怪的徵候。它在鉻原子上有空的位置，隨時隨刻可以把過來的任何合適的分子予以攫取；但 -25°C 時，它可以在固態惰性氣體間架中產生。奇怪的是，在純氖間架，它在可見光譜的紅色一端有吸收帶；但是，若有氙存在，則該帶在藍色區域。 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 似乎能用某種方法與氙結合，却不能與氖結合。同時，也有光化學上的證據可以支持這種看法，可是，因為有很多奇怪的位置效應在擾亂固態間架，所以沒有人敢聲稱它是氙的新化合物。

隨着液態惰性氣體溶劑的問世，這問題要重新探討了。想在 -100°C 的液態氬中製備 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 的企圖，已經遭受失敗。在這溫度，它大概很不穩定。然而，如果有一點點的氙共存，就出現新的譜帶，

且在幾秒內衰退。這些譜帶與舊間架光譜的譜帶相當符合，且與分子結構 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 完全一致。雖然這分子不夠穩定，不能在 -100°C 永遠持續，但在分子世界，1 秒鐘是漫長的時間。如果 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 在溶液中能持續這麼久，它大概可以被認為是真正的新分子了。很久沒人問津的惰性氣體化合物集團，現在增加了一個新血輪！

現在，液態惰性氣體化學含有許多成功事例，其未來似乎確實令人興奮。許多其他羰基金屬化合物已被製備，並已研究過，有機化學與有機金屬化學也受到影響，而紅外光譜術的新式儀器也開始作業，以加強諾丁安小組在光學上的精密度。新奇化學的新遠景，正在等着化學家從更寬闊的窗口來展望。

參考資料：

New Scientist, 13 December 1984