

真空下 X_2 ($X = Cl, Br$) 与 $AgOCN$ 气 - 固反应机理*毕慧敏 车会娟 郑世钧 孟令鹏 王殿勋¹(河北师范大学化学学院, 石家庄 050091; ¹中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要 在真空条件下完成了 X_2 ($X = Cl, Br$) 与 $AgOCN$ 间的气 - 固异相反应, 利用紫外光电子能谱 (PES) 仪, 探测与确定反应产物是 $XNCO$ ($X = Cl, Br$), 并推断其可能为一过渡态反应, 生成中间络合物, 新键产生与旧键断裂同时进行.

关键词: 气 - 固异相反应, 光电子能谱, $AgOCN$

中图分类号: O657

气 - 固异相反应是很有研究潜力的一大类反应^[1], 因为变化反应条件, 多种异构体能形成同类物质. $AgOCN$ 与卤素单质气体 X_2 ($X = Cl, Br$, 下同) 的反应正属于此类. 在真空条件下, 我们完成了 X_2 ($X = Cl, Br$) 与 $AgOCN$ 间的气 - 固反应, 通过紫外光电子能谱 (PES) 仪, 探测与确定反应产物物种, 推断其反应历程.

1 实验

$AgOCN$ 化合物为美国 Aldrich 公司商售产品, 纯度优于 99%. 将 $AgOCN$ 的粉末装入进样石英管中, 用石英棉封口, 石英管与 PES 谱仪相连. 在整个预备和实验过程中, 盛有 $AgOCN$ 的部分要尽量避光, 以防止光解. 实验时, 通过针阀控制 X_2 ($X = Cl, Br$) 气体的流量, 以控制反应进行. 所用的仪器为改进的双室双真空系统的 PES MachineII 型谱仪^[2-3], 真空度为 2.66×10^{-5} Pa. 谱仪对 Ar^+ 的 $^2P_{3/2}$ 峰的操作分辨为 25 meV, X - Y 记录仪给出单扫描的 PES 谱, 谱仪配有微机控制, 可给出数字化的时间平均化的连续扫描谱.

2 结果与讨论

图 1 给出 X_2 ($X = Cl, Br$) 与 $AgOCN$ 反应物种的 PES 谱, 图 2 给出上述反应物种的 500 s 宽扫描 PES 谱. 通过与已有分子及相关分子 PES 谱的比较, 谱图中各谱带的归属情况如下: 图 1 中的 A 是 $AgOCN$ 与 Cl_2 反应物种的 PES 谱. 电离能为 14.39

eV 处的宽峰是 Cl_2 分子 $^2\Pi_u$ 轨道电子的电离^[4-5]. 实验电离能为 10.86、13.87、16.32、17.59、18.61 eV 处的谱峰与文献上 $CINCO$ 的 PES 谱峰位置完全重合^[6], 被指认为 $CINCO$ 的 PES 谱峰; 而 11.60 eV 处的宽峰, 分析为 Cl_2 分子 $^2\Pi_g$ 轨道电子电离的 PES 谱峰与 $CINCO$ 的 PES 谱峰的叠加. 图 2 中 A 谱图是 $AgOCN$ 与 Cl_2 反应物种的 500 s 宽扫描 PES 谱. $CINCO$ 的第一个谱峰宽扫描谱带的振动

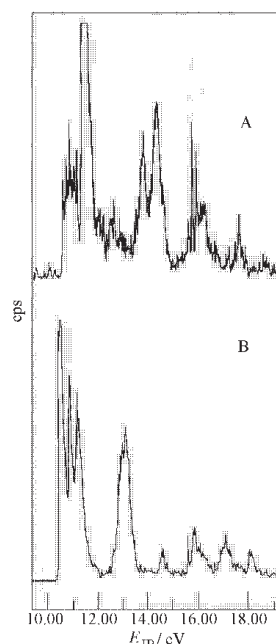


图 1 $XNCO$ ($X = Cl, Br$) 的 PES 谱
Fig. 1 HeI photoelectron spectra of $XNCO$ ($X = Cl, Br$)

A) chlorine isocyanate, B) bromine isocyanate

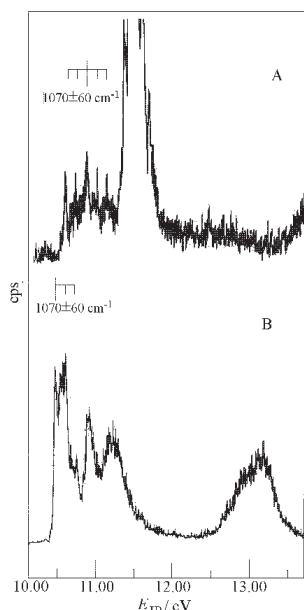


图2 XNCO ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) 的 PES 扩展谱
 Fig. 2 Expanded HeI photoelectron spectra of XNCO ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)
 A) chlorine isocyanate, B) bromine isocyanate

波数为 $1070 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$, 也与文献中 1100 cm^{-1} 的数据相吻合^[6]. 经过进一步验证, 在真空条件下 Cl_2 与 AgOCN 间的气 - 固反应生成 ClNCO .

图 1 中的 B 是 AgOCN 与 Br_2 反应物种的 PES 谱. 电离能为 10.55、10.99 与 14.62 eV 处的谱峰归属为 Br_2 分子的谱峰^[4-5]. 电离能为 10.46 与 11.20 eV 的两个峰是 BrNCO 分子的前两个峰, 因为它们与文献报导的 BrNCO 分子的 PES 峰相同^[6], 并且显示出与 Br_2 分子的前两个峰有叠加. 在 13.04 eV 处的较强的宽峰, 正是 Br_2 分子的第三个峰与 BrNCO 分子的第三个峰的位置. 通过与 Br_2 和 BrNCO 分子各自的其他 PES 峰相对强度的比例分析, 显然图中的宽峰单纯归属于 Br_2 分子的第三个峰或者 BrNCO 分子的第三个峰强度均太大, 所

以是 Br_2 分子的第三个峰与 BrNCO 分子的第三个峰的叠加峰. 而电离能为 15.98、17.12 与 18.15 eV 三处的宽峰, 也与文献中 BrNCO 分子的 PES 谱峰位置恰好吻合^[6]. 由此可知, 在真空条件下 Br_2 与 AgOCN 之间的气 - 固反应生成 BrNCO . 图 2 的 B 是 AgOCN 与 Br_2 反应物种的 500 s 宽扫描 PES 谱. 电离能为 10.46 eV 处的宽峰, 扣除 Br_2 分子位于 10.55 eV 处的振动峰后, 新生成的 BrNCO 分子的第一个 PES 峰的振动波数为 $1070 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$, 这也与文献[6]中 BrNCO 的振动波数 1100 cm^{-1} 相吻合.

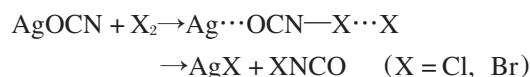
表 1 中给出 XNCO ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) 的实验电离能 (IP) 及其对应的文献值.

将 X_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) 与 AgOCN 气 - 固反应后残留的固体用 X- 衍射技术检验, 表明是 AgX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). 由此, X_2 与 AgOCN 气 - 固异相反应可写为



文献 [6-7] 报导, AgOCN 与 X_2 反应也生成相应的 ClNCO 和 BrNCO . 这表明, 在 AgOCN 与 X_2 反应中, XNCO 物种生成是首先由 AgOCN 分解, 即 Ag 和 OCN 间键断裂, 然后 X_2 与碎片 OCN 形成 XNCO 终态产物. 以上反应需要 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 似进一步支持上述先断裂再成键的推断.

本实验是在常温下进行, 却也生成各自相应的 ClNCO 和 BrNCO 新物种, 可认为反应机理应为



就是说它似应为一个过渡态反应. 因 N 外层有孤对电子, 易与 X_2 结合, 它们之间相互吸引的力拉长了 NCO 基团与 Ag 的键长, 最终导致 AgOCN 中 Ag 和 OCN 间键的断裂, 以及 OCN 与 X ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) 间键的生成. 这与过渡态反应实质便是生成过渡态, 使新键的产生与旧键的断裂同时进行相一致.

表 1 XNCO ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) 的实验电离能 (IP) 及其文献值比较

Table 1 Experimental data of ionization energies of XNCO ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) compared with the data in the literature [6]

No.	ClNCO		BrNCO	
	IP (eV)	IP* (eV)	IP (eV)	IP* (eV)
1	10.87	10.86	10.46	10.46
2	11.60	11.64	11.20	11.20
3	13.89	13.87	13.06	13.04
4	16.26	16.32	15.97	15.98
5	17.59	17.59	17.13	17.12
6	18.60	18.61	18.13	18.15

* ionization energies of XNCO ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) based on the reference [6]

致谢: 本工作在理论分析方面得到孙政博士的大力支持,在实验技术上与乔志敏博士进行了有益的交流,在此表示感谢.

References

- 1 Klapötke, T. M.; Schulz, A. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**: 7897
- 2 Wang, D.; Li, Y.; Li, S.; Zhao, H. *Chem. Phys. Letters*, **1994**, **222**: 167
- 3 Wang, J.; Sun, Z.; Zhu, X.; Yang, X.; Ge, M.; Wang, D. X. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**: 3055
- 4 Potts, A. W.; Price, W. C. *Trans. Faraday Soc.*, **1971**, **67**: 1242
- 5 Cornford, A. B.; Frost, D. C.; McDowell, C. A.; Ragle, J. L.; Stenhouse, I. A. *J. Chem. Phys.*, **1971**, **54**: 2651
- 6 Frost, D. C.; Macdonald, C. B. *Chem. Phys.*, **1980**, **47**: 111
- 7 Gottard, W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1971**, **10**: 416

Gas-Solid Reaction Mechanism of X_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) and AgOCN under the Condition of Super Vacuum*

Bi Hui-Min Che Hui-Juan Zheng Shi-Jun Meng Ling-Peng Wang Dian-Xun¹

(College of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050091; ¹Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 10080)

Abstract The gas-solid heterogeneous reaction between X_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) and AgOCN has been investigated under the condition of super vacuum, HeI photoelectron spectroscopy (PES) indicates that XNCO was produced, and we deduce that an inter mediate complex in this process was formed, i. e. the generation of new-bond and the broken of old-bond were going simultaneously.

Keywords: Gas-solid heterogeneous reaction, HeI photoelectron spectroscopy (PES), AgOCN