

NO 和 $C_2H(A^2A')$ 的反应: 中间体的观察

孔繁敦

(中国科学技术大学化学系, 合肥)

C. Wittig

(南加利福尼亚大学化学系)

我们检测了由 $C_2H(A^2A')$ 和 $NO(X^2\Pi)$ 反应产生的化学发光产物。 C_2H 的 A^2A' 态高于基态 $X^2\Sigma^+$ 0.37 电子伏, 并且是轨道对称的, 这样, 在进入反应的通道上 C_2H 的一个 π 电子和氮原子中未配对的电子相互作用。因此形成电子和振动激发的复杂形式导致一种四心跃迁态, 由此产生电子激发的 CN 。它由 $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Sigma^+$ 系统发出荧光是一种初始反应产物, 为了由实光实验确定它是观察到的 $C_2H(A^2A')$ 而不是 $C_2H(X^2\Sigma^+)$, 我们通过其红外发光监测了 $C_2H(A^2A')$ 的去除速率并比较 A^2A' 的去除速率与 $CN(A)$ 和 $CN(B)$ 的生成速率。虽然我们不能直接监视 $C_2H(X^2\Sigma^+)$, 但早先研究者已指明了它和 NO 不发生明显的反应, 考虑到这一系统中 HC_2NO 中间体的结构, 这是合理的。 $C_2H(A^2A')$ 和 NO 的反应过程包括有多个电子的同时重排。在跃迁态, 很难用一简单的 Mo 模型来描述这种反应。振转跃迁 ($V. R. T$) 自由度的无选择性, 以及明显地倾向于形成热动力学有利的产物, 而不管所要求的核重新排列如何偏离, 这些情况使人想到反应过程如同小型爆炸一样。