

取代芳基重氮盐及其冠醚 配合物的 XPS 研究

王当慈 刘世宏 徐广智*

(中国科学院化学研究所, 北京)

孙祥玉 赵瑶兴

(中国科技大学研究生院, 北京)

本文用 XPS 研究了十四种芳基重氮盐及其与 18-c-6(1) 和二苯并-24-c-8(2)的配合物。结果表明, 重氮盐中 α -N1s 和 β -N1s 结合能的化学位移大小与 R 有关。重氮盐与冠醚以 β -N 向醚氧提供电子(β -N \rightarrow O)而配位的, 而醚氧 O1s 结合能降低多少似可反映配合物的稳定性。

重氮盐和重氮化合物极易分解为自由基^[1], 并广泛作为引发剂而用于各种反应。与之有关的反应往往呈现化学诱导核极化现象^[2], 从而引起人们极大兴趣。曾用 ^1H NMR 研究了它与冠醚在溶液中的配合物^[3]。本文用 XPS 探讨十四种重氮盐中的电荷分布及其与冠醚(18-c-6, 1; 二苯并-24-c-8, 2)的固体配合物的成键情况。这方面的工作, 除对特丁基芳基重氮盐及其与二苯并-18-c-6 的配合物外, 迄今未见报道^[4, 5]。

实 验

XPS 用 KRATOS ES-300 型电子能谱仪测定, 以 $\text{MgK}_{\alpha 1,2}$ (1254 eV) X 射线为激发源, 测定误差 ± 0.2 eV。

测样方法 通常情况下, 有机化合物可用样品本身的 O1s(285 eV)谱线作为内标, 但为了使被标谱线的结合能更加准确, 本实验又采用经多种方法验证的在绝缘样品上可行的金丝内标法。将双面胶带的一面先粘在样品托上, 在另一面先粘金丝($\phi 0.07$ mm, 99.99%), 然后再粘样品。用 $\text{Au}4f_{7/2}$ (83.7 eV)谱线标定其他谱线的结合能, 与用样品本身 O1s 谱线标定的结果基本相同。两者结合能的差值均小于 0.2 eV。

谱峰解叠 将重叠谱峰的谱线按一定的间隔取若干点(因峰而定), 输入 Apple II 型微计算机, 用曲线拟合(curve fit)程序解叠。解叠后数据由打印机打出。同时, 平滑后的实验谱线和解叠谱线由绘图仪绘出。

样品制备及物理常数见文献[6]。

结 果 和 讨 论

重氮盐 所测十四种重氮盐的 XPS 结果示于表 1。从表 1 可见各种重氮盐的 C1s,

1984 年 1 月 5 日收到。

* 通讯联系人。

表1 四氟化硼取代芳基重氮盐($\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\equiv\text{N}_2\text{BF}_4^-$)的 XPS

R	结合能和化学位移 (eV)								
	摔激	$E_{\alpha-\text{N}1s}$	$\Delta E_{\alpha-\text{N}1s}^*$	$E_{\beta-\text{N}1s}$	$\Delta E_{\beta-\text{N}1s}^*$	$E_{\text{C}1s}$	$E_{\text{B}1s}$	$E_{\text{F}1s}$	$E_{1345.2, \text{Br}3d, \text{Cl}2p, \text{F}1s}$
H	406.5	402.0	0	400.6	0	285.0	193.1	685.0	
<i>p</i> -CH ₃	407.3	403.0	1.0	401.5	0.9	285.1	193.3	685.1	
<i>p</i> -NC ₂	407.1	403.6	1.6	402.0	1.4	285.0	193.3	685.2	
<i>p</i> -I	407.2	404.0	2.0	402.5	1.9	285.0	193.1	685.2	620.4
<i>p</i> -Cl	407.3	404.3	2.3	402.7	2.1	285.2	193.0	685.3	202.4
<i>p</i> -F	407.2	404.5	2.5	403.1	2.5	285.1	193.3	684.9	686.0
<i>m</i> -CH ₃	407.3	403.0	1.0	401.5	0.9	285.0	193.2	685.2	
<i>m</i> -Br	407.1	403.5	1.5	402.0	1.4	285.0	193.1	685.3	70.8
<i>m</i> -Cl	407.6	404.5	2.5	403.3	2.7	284.9	193.2	684.9	201.5
<i>o</i> -CH ₃	407.2	403.0	1.0	401.5	0.9	285.1	193.1	685.0	
<i>o</i> -OCH ₃	407.3	403.5	1.5	402.0	1.4	285.0	193.2	685.3	
<i>o</i> -NO ₂	407.7	404.8	2.8	403.4	2.8	285.2	193.1	684.9	
<i>o</i> -Br	408.5	405.2	3.2	403.7	3.1	285.0	193.0	685.1	70.2
<i>o</i> -Cl	408.5	405.5	3.5	404.0	3.4	285.2	193.2	685.3	200.5

* $\Delta E_{\alpha-\text{N}1s}$ 或 $\Delta E_{\beta-\text{N}1s}$ 系用相对于未取代芳基重氮盐值计算的。

B1s 和 F1s 的结合能(E_b)均基本保持不变。但 N1s 的结合能不仅各有差异,且其谱线由三个峰组成,如图 1(b)是 R 为对甲基芳基重氮盐的 N1s 谱,它的三个峰分别在 401.5, 403.0 和 407.3 eV,与文献值相符^[4,5]。据此,401.5 及 403.0 峰分别对应于重氮盐中的 β -N 及 α -N;而 407.3 eV 则为其摔激(Shake up)峰。摔激峰一般出现在 N1s 主峰的低动能端 2~4 eV 处,它主要来自电子的摔激效应^[7,8]。

表 1 数据还清楚地表明,不同的 R 基在重氮盐芳环的同一位置上,对重氮盐的 $E_{\alpha-\text{N}1s}$, $E_{\beta-\text{N}1s}$ 和摔激峰都有影响,但以 $E_{\alpha-\text{N}1s}$ 和 $E_{\beta-\text{N}1s}$ 为甚。若以 R=H 的 $E_{\alpha-\text{N}1s}$ (402.0 eV) 及 $E_{\beta-\text{N}1s}$ (400.6 eV)为基准,则可估计出不同 R 基使重氮盐的 $E_{\alpha-\text{N}1s}$ 及 $E_{\beta-\text{N}1s}$ 所产生的化学位移(ΔE)(表 1),且其顺序是:对位的 $\text{F}>\text{Cl}>\text{I}>\text{NO}_2>\text{CH}_3$; 间位的 $\text{Cl}>\text{Br}>\text{CH}_3$; 邻位的 $\text{Cl}>\text{Br}>\text{NO}_2>\text{OCH}_3>\text{CH}_3$ 。此外,同一 R 基在不同位置上,对 $E_{\alpha-\text{N}1s}$ 及 $E_{\beta-\text{N}1s}$ 的影响也不同,以 R=Cl 为例,其影响顺序为 $o\text{-Cl}>m\text{-Cl}>p\text{-Cl}$ 。

配合物 图 1(a)表明 2 的 O1s 由 287.0 和 285.0 eV 两个峰组成,它们分别对应于芳环中与醚氧相连与否的碳原子,而 18-c-6(1)则因只有与醚氧相连的碳原子,所以仅给出 287.0 eV 一个峰。冠醚 2 的 O1s 谱线仅有 533.6 eV 一个峰。

表 2 是十四种芳基重氮盐与冠醚 1 和 2 分别形成 1:1 固体配合物的 XPS 测定结果。很明显,无论 R 为何基及它在芳环的什么位置,重氮盐在配位前后, $E_{\alpha-\text{N}1s}$ 变化不大,而 $E_{\beta-\text{N}1s}$ 则有较强的增加,变化幅度为 0.4~1.2 eV。与此同时,冠醚在配位前后, $E_{\text{C}1s}$ 也变化不大,但 $E_{\text{O}1s}$ 却明显减少,减少范围为 0.4~1.0 eV。由此可知,在配位过程中,重氮盐的 β -N 向冠醚氧提供电子而与之配位,即发生了 $\beta\text{-N}\rightarrow\text{O}$ 的电荷转移。重氮盐与冠醚配合物的

表2 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\equiv\text{N}_2\text{BF}_4^-$ 与冠醚1和2配合物的XPS

R	冠配	结合能和化学位移 (eV)									
		猝激	$E_{\alpha-\text{N}1s}$	$\Delta E_{\alpha-\text{N}1s}^*$	$E_{\beta-\text{N}1s}$	$\Delta E_{\beta-\text{N}1s}^*$	$E_{\text{O}1s}$	$\Delta E_{\text{O}1s}^{**}$	$E_{\text{C}1s}^{***}$		$E_{\text{F}1s}$
	1, 2						533.6	0	287.0	285.0	
H	1	406.6	402.2	0.2	401.8	1.2	532.7	0.9	287.1		193.3 685.0
H	2	406.4	402.1	0.1	401.7	1.1	532.6	1.0	287.1	284.9	193.2 685.2
p-CH ₃	1	407.3	403.1	0.1	402.2	0.7	532.8	0.8	287.2		193.2 685.1
p-CH ₃	2	407.2	403.2	0.2	402.2	0.7	532.7	0.9	287.0	285.0	193.3 685.2
p-NO ₂	1	407.1	403.6	0	402.7	0.7	532.8	0.8	286.9		193.1 685.0
p-NO ₂	2	407.2	403.8	0.2	402.8	0.8	532.8	0.8	287.0	285.1	193.3 685.1
p-I	1	407.3	404.0	0	403.2	0.7	532.9	0.7	287.0		193.3 685.2
p-I	2	407.4	404.2	0.2	403.1	0.6	532.8	0.8	287.0	285.2	193.2 685.2
p-Cl	1	407.0	404.5	0.2	403.2	0.5	533.0	0.6	287.1		193.1 685.2
p-Cl	2	407.4	404.2	0.1	403.2	0.5	533.0	0.6	287.1	285.0	193.0 685.1
p-F	1	407.6	404.5	0	403.5	0.4	533.1	0.5	287.2		193.0 684.8
p-F	2	407.2	404.5	0	403.6	0.5	533.2	0.4	287.0	285.0	193.3 684.7
m-CH ₃	1	407.5	403.2	0.2	402.3	0.8	532.8	0.8	287.1		193.4 685.3
m-CH ₃	2	407.8	403.1	0.1	402.1	0.6	532.9	0.7	287.0	284.8	193.3 685.1
m-Br	1	407.1	403.5	0	402.5	0.5	532.9	0.7	287.1		193.4 685.3
m-Br	2	407.1	403.6	0.1	403.0	1.0	533.0	0.6	287.0	285.0	193.3 685.1
m-Cl	1	407.8	404.7	0.2	403.8	0.5	533.2	0.4	287.1		193.2 685.2
m-Cl	2	407.8	404.7	0.2	403.9	0.6	533.1	0.5	287.0	285.1	193.3 685.1
o-CH ₃	2	407.0	403.0	0	402.7	1.2	532.8	0.8	287.1	285.3	193.2 685.4
o-OCH ₃	2	407.3	403.5	0	402.8	0.8	532.8	0.8	287.2	285.0	193.4 685.3
o-NO ₂	2	407.7	404.9	0.1	404.0	0.6	532.9	0.7	287.0	285.1	193.3 684.7
o-Br	2	408.3	405.3	0.1	404.2	0.5	533.0	0.6	287.0	285.0	193.3 685.1
o-Cl	2	408.7	405.6	0.1	404.4	0.4	533.2	0.4	286.9	285.1	193.1 685.3

* $\Delta E_{\alpha-\text{N}1s}$ 或 $\Delta E_{\beta-\text{N}1s}$ 按相对于未配位前每一重氮盐值而计算。

** $\Delta E_{\text{O}1s}$ 按相对于冠醚值计算。

*** 表示冠醚2有两个C1s峰。

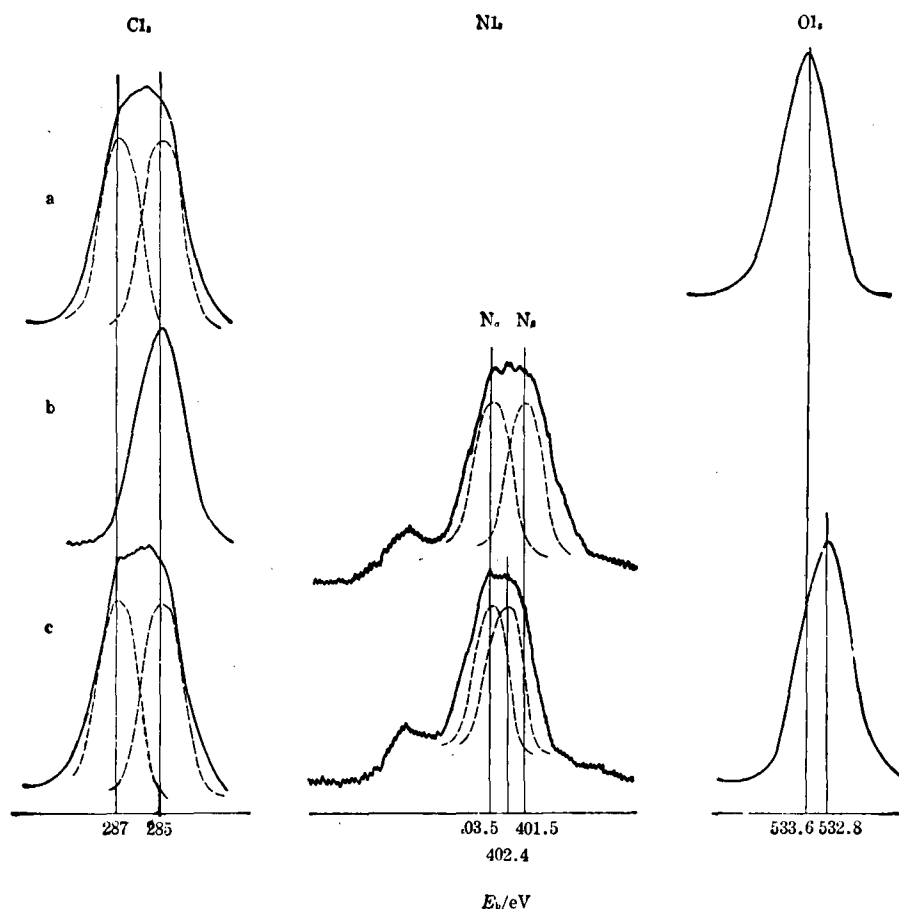


图 1

(a) 二苯并-24-c-8(2)的Cl1s和O1s; (b) $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ 的Cl1s和N1s; (c) 配合物2及 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ 的Cl1s, N1s和O1s的XPS, 虚线为按曲线拟合程序用计算机拟合实测谱峰的解叠峰

结构经 ^1H NMR 和 IR 等研究^[5,9,10]后认为, 重氮盐一般以其 $\text{N}^+\equiv\text{N}$ 穿入冠醚孔穴与之作用而形成配合物, 但究竟是 $\alpha\text{-N}$ 抑 $\beta\text{-N}$ 与冠醚氧作用则未提及. 本文的 XPS 结果对此给出了明确的回答.

考察 R 对重氮盐的 $E_{\beta\text{-N}1s}$ 在配位前后的变化幅度, 可以发现, 如 $E_{\beta\text{-N}1s}$ 在配位前较高, 则配位后升高幅度较小, 即在配位过程中向冠醚氧提供的电荷较少, 从而冠醚的 $E_{\text{O}1s}$ 降低也较少. 因此, 它们似可反映重氮盐与冠醚配合物中 $\beta\text{-N}\rightarrow\text{O}$ 配位键的强弱.

本工作得到本所计算机技术实验室陈稚芳和分析研究室徐梦山同志的帮助, 在此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] Walling, C., "Free Radical in Solution", John Wiley, New York, 1957, p. 518.
- [2] 徐广智, 史孝曾, 刘敏, 兰州大学学报, (自然科学版), 1983, 19, 112.
- [3] 王玉珍, 袁汉城, 史孝曾, 徐广智, 化学通报, 1983, 11, 16.
- [4] Bohman, O.; Ahlberg, P.; Nyholm, R.; Martensson, N.; Siegbahn, K.; Bartsch, R. A., *J. Chem. Res.*, (s), 1979, 292.
- [5] Bartsch, R. A., "Progress in Macrocyclic Chemistry", Vol. 2, ed. by Izatt, R. M.; Christensen, J. J.,

Wiley-Interscience, 1981, p. 1.

- [6] 赵瑶兴, 孙祥玉, 王玉珍, 徐广智, 中国科学院研究生院学报, 待发表.
[7] Ikemoto, I.; Thomas, J. M.; Kuroda, H., *Faraday Diss. Chem. Soc.*, 1972, 54, 208.
[8] 赵良仲, 刘世宏, 朱道本, 科学通报, 1983, 28, 28.
[9] Kyba, E. P.; Helgeson, R. C.; Madan, K.; Gokel, G. W.; Tarnowski, T. L.; Moore, S. S.; Cram, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 2564.
[10] Haymore, B. L.; Ibers, J. A.; Meek, D. W., *Inorg. Chem.*, 1975, 14, 541.

STUDY OF SUBSTITUTED ARYLDIAZONIUM SALTS AND THEIR CROWN ETHERS COMPLEXES BY XPS

WANG DANG-HAN LIU SHI-HONG XU GUANG-ZHI*

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

SUN XIANG-YU ZHAO YAO-XING

(*Graduate School, University of Science and Technology of China, Beijing*)

ABSTRACT

The complexes of fourteen substituted aryldiazonium salts $\text{RO}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ ($\text{R}=\text{H}$, $p\text{-CH}_3$, $p\text{-NO}_2$, $p\text{-I}$, $p\text{-Cl}$, $p\text{-F}$, $m\text{-Br}$, $m\text{-Cl}$, $m\text{-CH}_3$, $o\text{-CH}_3$, $o\text{-OCH}_3$, $o\text{-NO}_2$, $o\text{-Br}$, $o\text{-Cl}$) with crown ethers 18-c-6 (**1**) and dibenzo-24-c-8 (**2**) have been studied by XPS. The results show that the chemical shifts of $\alpha\text{-N}1s$ and $\beta\text{-N}1s$ of substituted aryldiazonium salts are closely related to the induction and conjugation effects of R groups. It is interesting to note that charge transfer ($\beta\text{-N}\rightarrow\text{O}$) take place upon complexation of substituted aryldiazonium salts with crown ethers. Therefore the decrease of binding energy of crown ether oxygen may be used as a measure of the stabilities of these complexes.