

邻硝基乙酰苯胺衍生物的 XPS 振起伴峰 及其价带谱的研究

王殿勋 笪有仙* 王立本 徐广智

(中国科学院化学研究所, 北京)

唐 有 祺

(北京大学化学系, 北京)

Pignataro 等^[1] 在硝基苯胺化合物的 X 射线光电子能谱(XPS)上, 观察到硝基的 N 1s 光电子谱有明显分裂, 并认为是硝基 N 1s 振起(shake up)伴峰的特征。

我们在一组邻硝基乙酰苯胺衍生物的 XPS 谱上, 同样观察到硝基的 N 1s 光电子谱有明显分裂, 可认为是 N 1s 振起伴峰的反映, 而且苯环上的取代基对该振起伴峰强度有影响。按照 Pignataro 等关于振起伴峰与主峰的能量分离以及分子内电荷转移有关的观点, 计算了振起伴峰与主峰的面积比。结果表明, 峰间距与面积比的趋势一致。因此两者都可作为分子内电荷转移的粗略估计。

实 验

表 1 所列合成的九种化合物, 均经升华提纯, 并经元素分析及核磁共振谱证实。在玛瑙钵中研成粉末的试样, 用双面胶纸粘在进样头上, 置于干燥器内。供 XPS 测试。

XPS 测定在 Kratos AEI ES 300 型仪上完成。以 Mg $K\alpha_{1,2}$ X 射线 ($E_x = 1253.6 \text{ eV}$) 作

表 1 邻硝基乙酰苯衍生物的 XPS 结果

化 合 物	结 合 能 (eV)			第一电离势(eV)
	N 1s	C 1s	O 1s	
2-甲基-6-硝基苯胺(1)	400.0, 407.9 405.7	285.0 289.1	533.5 531.6	6.0
6-硝基乙酰苯胺(2)	400.1, 407.5 405.8	285.0 289.3	533.0 531.6	4.5
2-甲基-6-硝基乙酰苯胺(3)	400.0, 407.2 405.7	285.0 288.1	533.5 531.8	4.6
3-甲基-6-硝基乙酰苯胺(4)	400.1, 407.3 406.0	285.0 288.0	533.5 531.8	4.7
4-氟基-6-硝基乙酰苯胺(5)	400.0, 407.8 406.0	285.0 288.1	533.5 531.6	4.6
4-甲氧基-6-硝基乙酰苯胺(6)	400.2, 407.9 405.9	285.0 288.2	533.5 531.8	4.8
3-氯-6-硝基乙酰苯胺(7)	400.0, 407.9 405.8	285.0 288.6	533.5 531.8	5.5
3-溴-6-硝基乙酰苯胺(8)	400.0, 407.6 405.7	285.0 288.5	533.8 532.0	5.0
4-溴-6-硝基乙酰苯胺(9)	400.0, 407.7 405.8	285.0 288.5	533.8 532.0	5.2

7 的 Cl 2p_{3/2} 为 201.5 eV; 8 和 9 的 Br 3d_{5/2} 分别为 71.0 和 70.8 eV。

1985 年 5 月 15 日收到。二修稿于 1986 年 3 月 8 日收到。

激发源。为防止样品在高真空条件下升华, 所测样品均用液氮冷却进样, 电离室的真空度为 3×10^{-7} Torr, 测定条件详见文献^[2, 3]。样品均以本体及污染碳氢 C 1s 的 285.0 eV 作结合能校准。XPS 价带谱也以该 C 1s (285.0 eV) 来校正 Fermi 能级 ($E_F = 0$)。

结果与讨论

硝基的 N 1s 振起伴峰 表 1 给出邻硝基乙酰苯胺衍生物的 XPS 结果, 它们的 N 1s 呈现三个光电子峰(图 1)。400.0 eV 左右的结合能可表征为乙酰氨基中的 N 1s, 而 406.0 eV 左右的结合能与 NO₂ 的 N 1s 结合能相近^[4], 可表征为本文所述化合物硝基的 N 1s。参照 Pignataro

表 2 邻硝基乙酰苯胺衍生物分子内电荷转移

化 合 物	取代基及其电负性	N 1s 振起伴峰与主峰间的间距 (eV) (NO ₂ 双重峰)	N 1s 振起伴峰与 N 1s 峰面积比
1	CH ₃ 2.0	2.2	0.55
2		1.7	0.29
3	CH ₃ 2.0	1.5	0.30
4	CH ₃ 2.0	1.3	0.32
5		1.8	0.25
6	CH ₃ O 3.5	2.0	0.40
7	Cl 3.6	2.1	0.50
8	Br 3.3	1.9	0.35
9	Br 3.3	1.9	0.34

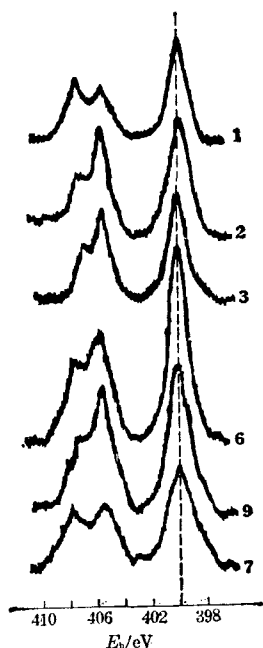


图 1 某些邻硝基乙酰苯胺衍生物的 N 1s 光电子谱

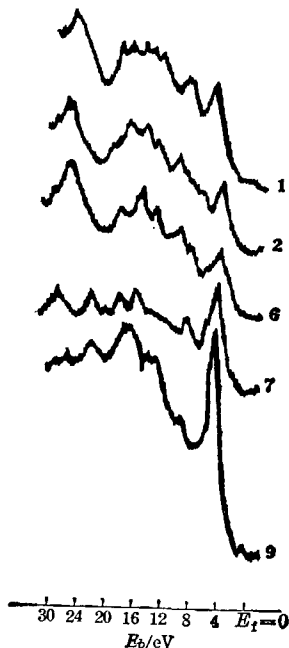


图 2 某些邻硝基乙酰苯胺衍生物的 XPS 价带谱

等^[1]的观点,约 407.8 eV 结合能光电子峰是硝基 N 1s 的振起伴峰。

分子内电荷转移量的粗略估算 Pignataro 等^[1]提出,振起伴峰与分子内电荷转移有关。我们认为图 1 中 407.8 eV 左右结合能峰与电荷转移有关,该峰与主峰的间距列于表 2。同时我们计算了 N 1s 振起伴峰与 N 1s 峰总面积之比(亦列于表 2)。由表 2 看出,无论峰间距还是其峰面积比,它们的趋势是一致的,都可用来粗略地估算电荷转移量。所有邻硝基乙酰苯胺衍生物分子内电荷转移均比邻甲基硝基苯胺的要小,这主要是乙酰基苯胺基中“羰基”诱导效应的结果,亦即氨基 α 位的“羰基”抑制其 N 原子电子密度的转移。从表 2 还可看到,电负性大的取代基^[5],会抵消乙酰苯胺基中“羰基”的诱导效应影响,从而导致 N 原子电子密度转移,所以取代基为氯时的邻硝基乙酰苯胺化合物分子内的电荷转移最大。此外,相同取代基处于苯环上不同位置时,对电荷转移大小亦有一些影响。

XPS 价带谱 当化合物的内壳谱结合能无明显变化时,其价带谱往往具有“指纹性”。一般地讲,价带谱中具最低结合能的峰可看作化合物的第一电离势大小的量度。从表 1 各化合物的第一电离势和图 2 的 XPS 价带谱可见,对于结合能最低的峰其相对强度明显不同,如卤代衍生物的强度最大,亦即能态密度较大。这就是说,具有此能量的分子轨道中卤素价壳层电子具有较大的集居数权重,其中以 Br 的能态密度为最大。

参 考 文 献

- [1] Pignataro, S.; Distefano, G., *J. Electron Spectrosc.*, **1973**, *2*, 171.
- [2] 王殿勋,李永军,江英彦, *高分子通讯*, **1984**, *4*, 318.
- [3] 王殿勋,吴治新,鲁开娟,吴观丽, *科学通报*, **1983**, *12*, 732.
- [4] 王殿勋,邱家白,丁瑞松,杜金环, *化学学报*, **1984**, *42*, 718.
- [5] Carlson, T. A., *"Photoelectron and Auger Spectroscopy"*, Plenum, N. Y., **1975**, p. 179.

Studies on XPS Shake-up and Valence Band Spectra of o-Nitro Acetanilide Derivatives

Wang Dian-Xun Da You-Xian* Wang Li-Ben Xu Guang-Zhi

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Tang You-Qi

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

Abstract

The studies on X-ray photoelectron spectroscopic shake-up and valence band spectra of o-nitro acetanilide derivatives have been reported. The results show that the splitting of N 1s photoelectron peaks of nitro group may be related to the intramolecular charge-transfer effect between donor and acceptor within the same molecule, and the magnitude of intramolecular charge-transfer can be estimated by the distance of splitting of N 1s of nitro group or by the relative area ratio of the splitting peaks.