

## 噻吩多烯基丙二酸二甲酯类化合物的气相研究\*

王殿勋 郑世钧 孟令鹏 蔡新华 戴萃辰 徐广智

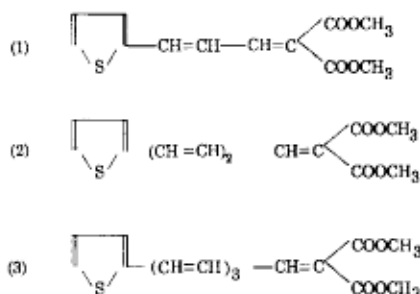
(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

J. B. Peel

(Department of Chemistry, La Trobe University, Bundoora Vic., Australia 3083)

关键词: HeI 紫外光电子能谱 (UPS), 噻吩多烯基丙二酸二甲酯, MNDO 分子轨道计算

气相 HeI 紫外光电子能谱 (UPS) 能从孤立分子的分子轨道特性给出研究分子的电子结构、构型、构象以及成键特性等的大量信息. 为此, 我们开展了分子体系中带有羧基为阻断基团的三岔共轭系列化合物的 UPS 研究<sup>[1-3]</sup>. 其各自分子轨道的特性提供了它们遵守同系线性规律的实验和理论依据. 本文报导噻吩多烯基丙二酸二甲酯类化合物 (1)、(2)、(3) 的 UPS 研究. 结果表明, 它们遵从同系线性规律; 同时从分子轨道的原子特性论证了文献 [4] 推证的  $-\text{COOCH}_3$  基团的结构效应. 这些尚未见文献报导.



### 1 实验和计算

文献 [4] 报导了这类化合物的合成. 研究化合物 (1)、(2)、(3) 的 UPS 谱在一个适于瞬变种 (Transient Species) 研究的双真空体系的双室 UPS-machine II 谱仪<sup>[5]</sup>上进行. 它配有用于固体样品加热升华及其热解的双加热进样器装置<sup>[6]</sup>, 能升至  $\sim 1000^\circ\text{C}$  的热解温度, 温度稳定在  $\pm 1^\circ\text{C}$ . X-Y 记录仪给出单扫描的 UPS 谱. 谱仪配有微机控制, 给出数字化的时间平均的多重连续扫描谱<sup>[7,8]</sup>. 谱仪对  $\text{Ar}^+ 2P_{3/2}$  峰的操作分辨为 25mV, 以氩  $2P$  和碘甲烷  $2E$  电子态的双重线作为每个研究样品 UPS 电离能 ( $I_p$ ) 的校准. 鉴于 MNDO 法能成功地解释系列化合物 UPS 谱, 本文对样品 UPS 谱的指认, 仍用 MNDO 计算法. 分子的几何参数采用 MNDO 计算法对每个研究分子的优化结果.

1992-07-23 收到初稿, 1993-02-15 收到修改稿. 联系人: 王殿勋. \* 国家自然科学基金资助项目

## 2 研究和讨论

图1给出噻吩多烯基丙二酸二甲酯化合物(1)、(2)、(3)在不同温度升华样品获得的时间平均化的连续扫描的UPS谱. 作为相关化合物, UPS谱间的相像也是明显的——低

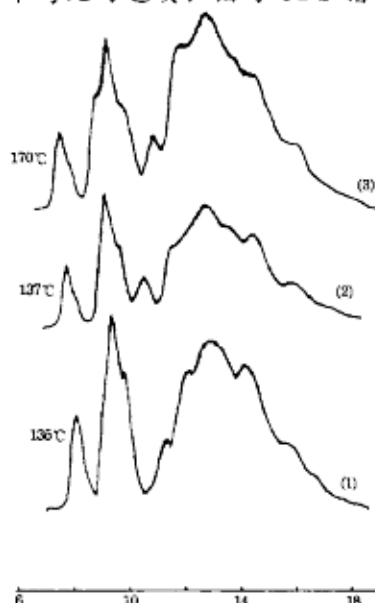


图1 噻吩多烯基丙二酸二甲酯化合物不同温度下的 HeI 紫外光电子能谱

Fig.1 HeI photoelectron Spectra of *w*-thienyl polyethylenic dimethyl malonates at different temperatures

(1)(2)(3) corresponding to compound (1)(2)(3)

电离能区的分离谱峰以及高电离能区域谱峰相互重叠, UPS谱本身的特性表明, 低电离能区的分离峰往往与被研究分子体系中共轭 $\pi$ 键和孤对( $n$ )轨道电子电离相关联. 这也为我们对众多共轭多烯基类化合物的UPS研究所证实, 并且具有反键特性的乙烯基 $\pi$ 轨道具有较低的电离能. 为此, 我们把化合物(1)具最低 $I_p$ 的8.07eV峰指认为包含乙烯基的共轭 $\pi$ 轨道电子电离的结果. 与此相应的峰在化合物(2)、(3)中移至7.72与7.42eV处. 这种明显地随分子体系中乙烯基基团的逐渐加入所导致的 $I_p$ 降低, 遵从共轭体系增长使最高占有轨道(HOMO)轨道能降低这一普遍规律. 就是说, 相关化合物间 $I_p$ 的关联研究, 也证实了对该类化合物最低电离能峰的指认. 化合物(1)中, 9.33eV峰较尖. 这应为分子体系中孤对( $n$ )轨道电离峰. 一般 $n_s$ (硫)孤对较 $n_o$ (氧)孤对的 $I_p$ 低, 所以, 它应是分子体系中的硫孤对 $\pi(n_s)$ 峰, 其中也包含有不同特性的分子体系共轭 $\pi$ 轨道电子电离的贡献, 并导致该分离峰高 $I_p$ 边的肩. 此外, 随着乙烯基基团的加入, 化合物(2)、(3)向较低电离能区域偏移. MNDO计算结果表明: 化合物(2)分别移至9.10eV( $\pi_{n_s}$ )和9.58eV( $\pi_{s=}$ )处; 化合物(3)主峰9.20eV( $\pi_{n_s}$ )两边的肩为8.82eV( $\pi_{s=}$ )和9.72eV( $\pi_{s=}$ ). 化合物(1)中11.22eV处的峰应与分子体系中氧孤对( $n_o$ )轨道电子电离相关联, 而化合物(2)、(3)则表现为10.40和10.74eV处的分离峰. 所研究化合物高电离能区的重叠谱带具有相

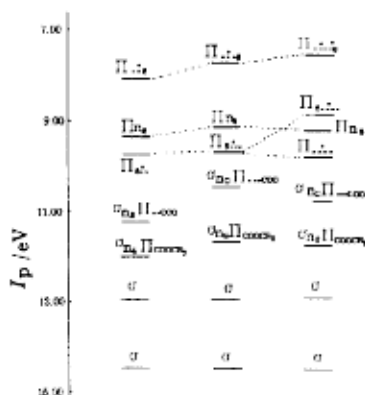


图2 噻吩多烯基丙二酸二甲酯化合物 UPS 实验电离能( $I_p$ )间的相关图

Fig.2 Correlation diagram for the experimentally determined vertical ionization potentials ( $I_p$ ) for *w*-thienyl polyethylenic dimethyl malonates

似的谱带形状与相对丰度, 其  $I_p$  数值变化不大, 均反映出该类分子的整体性质. 这种直观的指认也为我们对每个分子的 MNDO 分子轨道计算所证实. 表 1 给出本文研究化合物分子的 UPS 实验电离能 ( $I_p$ ) 及建筑在 Koopmans 定理基础上的 MNDO 优化几何计算电离能 ( $-\epsilon_i$ ) 结果. 与每个谱带相应的分子轨道, 按照它们的原子的和成键的特性来指认, 因为观察的谱带与不同数目的计算轨道电离能 ( $-\epsilon_i$ ) 相关联. 表 1 中给出的实验电离能 ( $I_p$ ) 与重选谱带最大峰位相对应, 从中可清楚地看出对每个被研究分子 UPS 谱带归属的指认.

表 1 研究化合物 UPS 实验的  $I_p$  和 MNDO 计算的电离能 ( $-\epsilon_i$ ) 及其分子轨道特性指认  
Table 1 UPS experimental  $I_p$  and MNDO calculated ( $-\epsilon_i$ ) ionization energies as well as orbital assignments for the compounds studied

	(1)			(2)			(3)		
	$-\epsilon_i$	MO	$I_p$	$-\epsilon_i$	MO	$I_p$	$-\epsilon_i$	MO	$I_p$
I <sub>1</sub>	8.22	$\pi_{\text{==s}}$	8.07	7.85	$\pi_{\text{==s}}$	7.72	7.59	$\pi_{\text{==s}}$	7.42
I <sub>2</sub>	8.99	$\pi_{n_s}$	9.38	8.98	$\pi_{n_s}$	9.10	8.92	$\pi_{\text{==s}}$	8.82
I <sub>3</sub>	10.01	$\pi_{\text{==}}$	9.68	9.39	$\pi_{\text{==s}}$	9.58	8.96	$\pi_{n_s}$	9.20
I <sub>4</sub>	10.35	$\sigma_{n_o}(\text{C=O})$	11.22	10.34	$\sigma_{n_o}(\text{C=O})$	10.40	10.15	$\pi_{\text{==s}}$	9.72
I <sub>5</sub>	11.08	$\sigma_{n_o}(\text{C=O})$	11.22	10.78	$\pi_{\text{==COO}}$	10.40	10.32	$\sigma_{n_o}(\text{C=O})$	9.72
I <sub>6</sub>	11.43	$\pi_{\text{==COO}}$	11.22	11.08	$\sigma_{n_o}(\text{C=O})$	10.40	11.07	$\pi_{\text{==COO}}$	9.72
I <sub>7</sub>	11.55	$\sigma_{n_s}$	12.98	11.48	$\sigma_{n_s}$	12.84	11.23	$\sigma_{n_o}(\text{C=O})$	9.72
I <sub>8</sub>	11.63	$\pi_{\text{COOCH}_3}$	12.98	11.53	$\pi_{\text{COOCH}_3}$	12.84	11.43	$\sigma_{n_s}$	10.72
I <sub>9</sub>	11.93	$\pi_{\text{COOCH}_3}$	12.98	11.69	$\sigma_{\text{COOH}_3}$	12.84	11.56	$\pi_{\text{COOH}_3}$	10.72
I <sub>10</sub>	12.37	$\sigma_{\text{==COO}}$	12.98	12.11	$\pi_{\text{COOH}_3}$	12.84	11.75	$\pi_{\text{COOH}_3}$	10.72
I <sub>11</sub>	12.51	$\sigma_{\text{==COO}}$	12.98	12.12	$\sigma$	12.84	11.93	$\sigma$	12.87
I <sub>12</sub>	12.70		14.45	12.44	$\sigma$	12.84	12.26	$\pi_{\text{==}}$	12.87
I <sub>13</sub>	12.98	$\sigma$	14.45	12.55		14.54	12.41		12.87
I <sub>14</sub>	13.20		14.45	12.93	$\sigma$	14.54	12.50	$\sigma$	14.50
I <sub>15</sub>	13.32	$\pi_{\text{==}}$	14.54	12.99		14.54	12.74		14.50
I <sub>16</sub>				13.32	$\pi_{\text{==}}$	14.54	12.91	$\sigma$	14.50
I <sub>17</sub>				13.34		14.54	12.99		14.50
I <sub>18</sub>				13.47	$\sigma$	14.54	13.13		14.50
I <sub>19</sub>				13.95		14.54	13.30	$\pi_{\text{==}}$	14.50

注:  $\pi_{\text{==s}}$  表示反键, s 表示噻吩环.

图 2 给出由 UPS 确定的本文所研究的分子实验电离能 ( $I_p$ ) 间的相关图, 与每个电离谱带相应的分子轨道的原子的和成键的特性也标示在图中. 从中可见, 随乙烯基数目的增加, 分子的 HOMO 电离能 ( $I_p$ ) 的降低是线性的, 这正是它们遵守同系线性规律的实验依据. 而由 MNDO 计算结果可知, HOMO 轨道主要体现了乙烯基基团的权重, 且随乙烯基数目增加而增大: 化合物 (1), HOMO 轨道中乙烯基权重为 50%, 而化合物 (2), (3) 分别为 68% 和 79%. 从而, 我们的 UPS 研究, 由分子轨道的特性, 提供了该类化合物也遵守同系线性规律的实验和理论依据. 对于分子体系中两个  $-\text{COOCH}_3$  基团在 HOMO 轨道中的权重分析表明, 它们的权重在化合物 (1) 中分别为 1.28% 和 2.73%, 在化合物 (2) 中分别为 0.86% 和 0.95%, 而在化合物 (3) 中变为 0.59% 和 0.63%, 呈减少的趋势. 这表明权重较小, 对系列化合物遵从同系线性规律不起大的作用; 而它们相互间的差别更小, 因而难以区分它们在遵守同系线性规律中何者是“端基”, 何者是“取代基”.

## 参 考 文 献

- 1 王殿勋, 郑世钧, 孟令鹏等. “三岔共轭体系化合物的 UPS 研究 —— 化合物分子轨道特性的实验和理论研究” 中国科学, 刊印中
- 2 王殿勋, 郑世钧, 孟令鹏等. 科学通报, 1993(19): 1954
- 3 王殿勋, 郑世钧, 孟令鹏等. 化学学报, 1993(10): 955
- 4 戴萃辰, 岳振洁, 蒋明谦. 中国科学, B 辑, 1982, 7: 577
- 5 王殿勋, 赵恒奇, 徐广智. 分析仪器, 1992 (2): 43
- 6 赵恒奇, 王殿勋, 徐广智. 分析仪器, 1991 (4): 45
- 7 Peel J B, Rothwell R G, Wang Dianxun. *Aust. J. Chem.*, 1987, 40: 803
- 8 Peel J B, Wang Dianxun. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988:1963

### HeI Ultraviolet Photoelectron Spectroscopic Studies of Thienyl Polyethylenic Dimethyl Malonates Comopunds

Wang Dianxun Zheng Shijun Meng Lingpeng Cai Xinhua Dai Cuichen Xu Guangzhi  
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080 China*)

J. B. Peel

(*Department of Chemistry, La Trobe University, Bundoora Vic. Australia 3080*)

**Abstract** HeI ultraviolet photoelectron spectra of some thienyl polyethylenic dimethyl malonates compounds:(1),(2),(3)(to see Fig.1)have been given in this paper. The assignment of the spectra are also done using the optimized MNDO molecular orbital calculation for each studied molecules. It is shown that the linear reduction of HOMO ionization energy ( $I_p$ ) which is mainly antibonding in character of ethylenic group with the increment of ethylenic group number is fortunately the basis of the homologous linear rule of this series of compounds. And it is also pointed out that weight of two  $-COOCH_3$  groups in the HOMO orbital is very small, that is to say, they can not be differentiated as the terminal or substituent.

**Keywords:** Gas phase UPS, Thienyl polyethylenic dimethyl malonates compounds, MNDO molecular orbital calculations