Walsh-及 π -轨道间的作用

——环丙基取代苯类的光电子谱研究

王 建 洪*

(北京工业学院)

爱菲·霍内格 爱德迦·海尔布鲁诺

安德烈斯·施迈尔兹

(瑞士巴塞尔大学物理化学研究所)

摘 要

本文对环丙基取代苯类系列化合物的光电子谱进行了分析和讨论。由于构象问题使得谱的解释变得复杂,但六环丙基苯(12)可能是个例外。现已证明在 π -体系和环丙基之间无论是平分交叉构象,还是垂直构象都有明显的作用。其交叉项比值 $B(e_A, 2p)/B(e_s, 2p) \approx 1.4$, 不象传统的 Walsh 轨道所预料的那么大。文中阐述的由 STO-3G 模型导出的定域键轨道是一个更为合用、更具有启发性的模型。

有关环丙烷及其衍生物的化学键的性质及其电子结构,特别是所谓的 Walsh 轨道的共轭性质^[1]一直是个饶有兴趣的课题。基于光电子谱所提供的新的实验证据近来出现了许多有关 Walsh 轨道与其它原子或分子轨道间作用的研究工作^[2-4]。这里我们提供了有关系列化合物的光电子谱,并利用定域化轨道概念^[5]做出定量讨论。我们的观点不同于传统的概念(如文献[2-4]),但与文献[6, 7]所提出的有一定的联系。有关细节将另行发表^[8]。

一、实 验 部 分

图 1—3 为下列烃类的 $\text{He}(I_\alpha)$ 光电子谱:

1 环丙基苯^[9,10]; 2 1, 3-二环丙基苯^[11]; 3 1, 2-二环丙基苯^[11]; 4 (1-甲基环丙基)苯^[10]; 5 1, 3-二(1-甲基环丙基)苯^[11]; 6 4, 5-苯并-螺[2.4]庚-4-烯^[11]; 7 4, 5-苯并-螺[2.5]辛-4-烯^[11]; 8 4, 5-苯并-螺[2.6]壬-4-烯^[11]; 9 2, 3-苯并-双环[3.1.0]己-2-烯^[11]; 10 2, 3-苯并-双环[5.1.0]辛-2-烯^[11]; 11 1, 2-苯并-1-环庚烯; 12 六环丙基苯^[12]

所用仪器是 Perkin-Elmer PS-16 光电子谱仪,采用半径为 10 厘米的 $\pi/\sqrt{2}$ 圆柱形分析器。典型的分辨率为 $E/\Delta E \approx 200$ 。利用混合稀有气体进行校正。图 1 至 3 中标以①的每个谱带皆指其最大值 I_p^m 。其数值与其相应的垂直电离位 I_p^v 很接近(列于表 1 中)。

本文 1981 年 2 月 11 日收到。

* 现在瑞士巴塞尔大学物理化学研究所工作。

图1 化合物 1 至 5 的 $\text{He}(I_s)$ 光电子谱

图2 化合物 6 至 11 的 $\text{He}(I_s)$ 光电子谱

图3 六环丙基苯的 $\text{He}(I_s)$ 光电子谱
(第一谱带以两种灵敏度示出)

二、理 论 背 景

1. 环丙烷

由环丙烷的光电子谱研究^[13]和各种不同近似程度的理论计算^[14]可得正则轨道顺序(依 D_{3h} 分类)如下^[13,15]:

$$\begin{array}{cccccccc} 3e' & 1e'' & 3a_1' & 1a_2'' & 2e' & 2a_1' & 1e' & 1a_1' \\ (10.7) & (13.0) & (15.7) & (16.6) & (19.5) & (26.5) & - & - \end{array} \quad (1)$$

括号内为 I_p°/eV 数值。依 Koopmans 近似上述数值分别接近于正则 Hartree-Fock 分子轨道的负轨道能,即 $I_p^\circ \approx -\varepsilon_j$, 正则轨道 (1) 的图形表示可见文献 [16]。

2. Walsh 轨道

继文献 [1] 的工作之后,一般用切向 $2p$ -及径向 sp^2 -原子轨道(分别以 τ_μ, ρ_μ 表示, $\mu =$

表 1 化合物 1 至 10 光电子谱中谱带位置的最大值 I_p° (单位为 eV)

(j 系指图 1 及 2 中示出的谱带标号。误差极限依下列粗略规定: 如为两位小数则为 $\pm 0.02\text{eV}$, 如第二位小数为小写下标则为 $\pm 0.05\text{eV}$, 如仅有一位小数则指 $\pm 0.1\text{eV}$)

谱 带 ①	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
①	8.74	8.26	8.40	8.75	8.50	8.18, 8.35	8.30	8.50	8.45	8.35
②	9.18	8.73	8.80	9.25	8.70	8.9	8.80	8.80	8.96	8.90
③	10.5 ₀	10.19	10.3 ₀	10.09	9.92	10.1	10.00	9.70	10.15	9.65
④	11.1	10.7	10.8 ₁	10.67	10.56				11.0	10.3
⑤	11.6	11.5 ₁	11.4 ₁	11.43	11.30				11.3	11.0
⑥	12.1	12.0 ₁	12.0 ₁	11.94	11.70				11.85	
⑦				12.77	12.60					

注: 图 1 中化合物 1 至 10; 图 2 中化合物 6 至 10。

1, 2, 3) 的线性组合表示环丙烷及环丙基的分子轨道:

$$\left. \begin{aligned} e_A &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\tau_1 - \tau_2 - \tau_3) \\ e_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-\tau_2 + \tau_3) \end{aligned} \right\} 3e' \quad (2)$$

$$a_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\rho_1 + \rho_2 + \rho_3) \quad 2a_1'$$

轨道 e_A 及 e_S 对应于 (1) 中的简并态 $3e'$, 而轨道 a_1 主要对正则轨道 $2a_1'$ 有贡献, 而对 $3a_1'$

贡献则较小。

当环丙基基团与 π -体系(如苯环)相联后对苯环 π -轨道能级的影响,在 Hückel 分子轨道模型中常可归咎于两个效应,即:

(1) 诱导效应 $\delta\alpha$, 即被取代原子 μ 的 $2p$ -轨道库仑积分 α_μ 的改变;

(2) $2p$ -轨道 ϕ_μ 与环丙基基团的 Walsh 轨道 e_A 之间的共轭作用, 这里假设 (2) 中标号为“1”的中心与 π -体系的中心 μ 相联。这一共轭作用可借矩阵元 $\beta_{\mu A} = \langle \phi_\mu | \mathcal{H} | e_A \rangle$ 加以描述, 其中 $\mathcal{H}$ 为 Hückel 近似中的 Hamilton 算子。

诱导效应 ($\delta\alpha$) 可看作常量, 即与构象无关, 而共轭作用则明显地取决于构象角 [见 (3)], 即 $\beta_{\mu A}(\vartheta) = \beta_{\mu A}(0^\circ) \cos \vartheta$ 。当为平分交叉构象 $\vartheta = 0^\circ$ 时为最大, 而在垂直构象 $\vartheta = 90^\circ$ 时此作用消失:

因 Walsh 轨道 e_s 的位置 1 处系数为零, 故无共轭作用, 同时由于对称性原因 [见 (2)] Walsh 轨道 a_1 亦无共轭作用。依此模型由环丙基取代基引起的 π -能量位移 $\delta\varepsilon_\pi$ 近似为:

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon_\pi &= c_\mu^2 \delta\alpha + \frac{\left(c_\mu \frac{2}{\sqrt{6}} \beta \cos \theta \right)^2}{\varepsilon_\pi - \varepsilon(e_A)} \\ &= c_\mu^2 \left(\delta\alpha + \frac{2\beta^2}{3(\varepsilon_\pi - \varepsilon(e_A))} \cdot \cos^2 \theta \right). \end{aligned} \quad (4)$$

这里 c_μ 指被取代 π -体系中心 μ 处原子轨道 ϕ_μ 的 π -轨道系数; ε_π , $\varepsilon(e_A)$ 分别为 π -轨道及 Walsh 轨道 e_A 的能量; $\beta = \langle \phi_\mu | \mathcal{H} | \tau_1 \rangle$ 为 ϕ_μ (π -体系) 与 τ_1 (Walsh 轨道) 之间的共振积分。重要的是 $\delta\varepsilon_\pi$ 正比于 c_μ^2 。尽管这一模型在解释环丙烷衍生物的光电子谱中很有用处^[2-4], 但确实存在着一些缺点。首先, 它过分地强调了 (4) 式中 β 项的重要性, 其次这一模型假设 Walsh 轨道 e_s 与 π -体系间没有共轭作用。正如文献 [7] 中所指出的, 这一模型是过于简单化了。

我们认为这一传统模型如不加以进一步改进则很容易对产生这种作用的真实原因发生混淆。而利用定域化轨道为基(来自从头计算 LCAO-SCF 计算)则可得到清晰透彻的直观描述。

3. 定域化轨道

由 Fock 方程的正则形式

$$\mathcal{F} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (5)$$

可得 N 个双重占据的正则轨道 (CMO's) φ_i 及其轨道能量 ε_i 。设 CMO 的集合 $\varphi = (\varphi_1, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_N)$ 为实的集合, 对其进行正交定域化变换 $T^{[7]}$:

$$\lambda = \varphi T. \quad (6)$$

即使得定域化轨道 (LMO) $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N)$ 中电子密度尽可能地集中, 而各轨道间彼此尽量远离. 最实用的变换矩阵是采用 Foster 和 Boys 定域化方法^[18]. 常用大写希腊字母表示定域化基中的 Fock 矩阵元: 自-能量 (对角项) $A(\lambda_i) = \langle \lambda_i | \mathcal{F} | \lambda_i \rangle$; 起源于同一原子的交叉项 $B(\lambda_i, \lambda_j) = \langle \lambda_i | \mathcal{F} | \lambda_j \rangle$; 起源于相邻原子间的交叉项 $\Gamma(\lambda_i, \lambda_j) = \langle \lambda_i | \mathcal{F} | \lambda_j \rangle$. 这些数值列于(7)式中, 其它张力烃数值可见文献 [19, 20]. (7)式中方括号内数值是非张力烃的^[22], 以供比较.

$$\begin{aligned} A(\lambda_{CC}) &= -16.9 \text{ eV} [-17.8 \text{ eV}] \\ A(\lambda_{CH}) &= -17.2 \text{ eV} [-16.9 \text{ eV}] \\ B(\lambda_{CC}, \lambda_{CC}) &= -4.8 \text{ eV} [-2.9 \text{ eV}] \\ B(\lambda_{CC}, \lambda_{CH}) &= -2.5 \text{ eV} [-2.9 \text{ eV}] \\ B(\lambda_{CH}, \lambda_{CH}) &= -3.0 \text{ eV} [-2.9 \text{ eV}] \\ \Gamma(\lambda_{CH}; \lambda_{CH}, \text{cis}) &= -0.7 \text{ eV} [\sim -1.1 \text{ eV}] \\ \Gamma(\lambda_{CH}, \lambda_{CH}, \text{trans}) &= +0.7 \text{ eV} [\sim +0.6 \text{ eV}] \end{aligned} \quad (7)$$

利用环丙烷的 LMO 以及矩阵元(7)式可逐步建立起 CMO φ_i 的集合 $\varphi = \lambda T^t$, 如图 4 所示.

图 4 由定域化轨道 λ_{CC} 及 λ_{CH} 逐步组成环丙烷的 Walsh 轨道

图 4 中第二列的 Walsh 基为以下线性组合:

$$e'(\text{CC}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} & (\lambda_{CC,2} - \lambda_{CC,3}), \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & (2\lambda_{CC,1} - \lambda_{CC,2} - \lambda_{CC,3}), \end{cases} \quad (8)$$

$$a'_i(\text{CC}) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\lambda_{\text{CC},1} + \lambda_{\text{CC},2} + \lambda_{\text{CC},3}).$$

左起第三列的 $3e'$ 及 $2a'_i$, 则是由 Walsh 基与具有相同对称性的 λ_{CH} 线性组合相互作用而得的严格的 Walsh 轨道.

4. Walsh-与 π -轨道作用的 LMO 模型

今取乙烯环丙烷为模型化物. 环丙基团对 π -电离能的影响是构象的函数, 后者由扭角 $\vartheta (0 \leq \vartheta \leq \pi)$ 定义(见下面 Newman 投影图).

实验指出反式构象 ($\vartheta = 0^\circ$) 是主要的, 其次是旁式构象 ($\vartheta \approx 115^\circ$)^[23]. 其间能量差很小, 约 4.6 KJ mol^{-1} 量级^[23].

对环丙基部分的 LMO λ_{CC} 及 λ_{CH} 编号如下:

Walsh 轨道接近于线性组合:

$$\begin{aligned} e_A &= 0.65(\lambda_2 - \lambda_3) - 0.20(\lambda_5 + \lambda_6 - \lambda_7 - \lambda_8), \\ e_S &= 0.75\lambda_1 - 0.36(\lambda_2 + \lambda_3) + 0.33\lambda_4 - 0.13(\lambda_5 + \lambda_6 + \lambda_7 + \lambda_8). \end{aligned} \quad (11)$$

其相应能量 $\langle e_A | \mathcal{H} | e_A \rangle = -10.7 \text{ eV}$, 及 $\langle e_S | \mathcal{H} | e_S \rangle = -10.8 \text{ eV}$; 其交叉项取决于扭角 ϑ :

$$\begin{aligned} \langle \pi | \mathcal{H} | e_A \rangle &\approx (-1.51 \cos \vartheta) \text{ eV}, \\ \langle \pi | \mathcal{H} | e_S \rangle &\approx (-1.08 \sin \vartheta) \text{ eV}. \end{aligned} \quad (12)$$

这里值得注意的是 π/e_S 间作用主要是由于线性组合 e_S 中 LMO λ_4 的存在. 详见文献 [8].

比较 $A(\pi)$ 与 $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ 可以计算出去稳定化作用 $\delta\varepsilon_{\text{HOMO}} = \varepsilon_{\text{HOMO}} - A(\pi)$ (eV), 即

ϑ	$A(\pi)$	$\varepsilon_{\text{HOMO}}$	$\delta\varepsilon_{\text{HOMO}}$
0°	-8.71	-7.89	+0.82
30°	-8.71	-7.95	+0.76
60°	-8.70	-8.13	+0.57
90°	-8.71	-8.25	+0.46
120°	-8.71	-8.15	+0.56
150°	-8.69	-7.95	+0.74
180°	-8.68	-7.86	+0.82

(13)

利用下列矩阵元可算出上述 $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ 值:

$$\begin{array}{ccc} & \lambda_{\pi} & e_A & e_S \\ \begin{array}{c} \lambda_{\pi} \\ e_A \\ e_S \end{array} & \begin{pmatrix} -8.7 & -1.5 \cos \vartheta & -1.1 \sin \vartheta \\ -1.5 \cos \vartheta & -10.7 & 0 \\ -1.1 \sin \vartheta & 0 & -10.8 \end{pmatrix} \end{array} \quad (14)$$

与(2)相对照,我们发现当 $\vartheta = 90^\circ$ 时其去稳定作用并不为零,而比 $\vartheta = 0^\circ$ 或 180° 时的数值的一半还大. 在我们的模型中 $\delta\varepsilon_{\text{HOMO}}(90^\circ)$ 以及 $\delta\varepsilon_{\text{HOMO}}(0^\circ)$, $\delta\varepsilon_{\text{HOMO}}(180^\circ)$ 都是由于共轭作用的结果.

矩阵(14)中交叉项 λ_{π}/e_S 为 $(-1.1\text{eV}) \cdot \sin \vartheta$, 从中可得 $\vartheta = 90^\circ$ 时 $\delta\varepsilon_{\text{HOMO}} = 0.46\text{eV}$ [见(13)]. 它是环丙烷及其它一切轨道的全部贡献的结果. 换言之, 后者约占 0.46eV 的 $1/3$. 至于 λ_{π}/e_A 之间, 则无需做此种调整, 因当 $\vartheta = 0^\circ$ 或 180° 时没有其它反对称性的环丙基轨道可与之发生明显作用. 基于上述讨论, 我们可以得出以下稍有不同的观点:

(i) 就交叉项(在 Hückel 处理中相当于 β)而论, 烷基(如甲基)的伪- π 轨道与环丙基的 Walsh 轨道 e_A 之间没有区别.

(ii) 与传统图象(2)对照, 对称性 Walsh 轨道 e_S 与 π -轨道之间有明显的共轭作用, 且与 ϑ 有关.

(iii) Walsh 轨道与烷基的伪- π 轨道间唯一的区别在于前者具有高的轨道能 $A(e_A) \approx A(e_S) \approx -10.7\text{eV}$, 居于甲基的伪- π 轨道 ($\sim -14\text{eV}$) 之上, 而接近于实际双键 π -轨道的能量 ($\sim -10.5\text{eV}$). 这是因为环丙基中 LMO λ_{CC} 之间具有大的交叉项 ($B_{\text{CC}, \text{CC}} = -4.8\text{eV}$) (7) 式所致.

(iv) 由(13)可见, 双键 π -轨道的基能量 $A(\pi)$ 并不太因 ϑ 而变, 实际上与乙烯中的相同. 如用 Hückel 术语来说就意味着可以忽略诱导效应 ($\delta\alpha \approx 0$).

三、谱 的 讨 论

下面我们将借用近似矩阵(14)中交叉项的比值, 以 LCMO 为基函数利用简单 Hückel 模型对图 1—3 及表 1 中的实验结果进行讨论.

由 X-射线结构分析^[24]及化学证据^[12]我们认为, 12 中的六个环丙基团是上下交替的 D_{3d} 构象. 即 $\vartheta = 90^\circ$. 由于对称性原因只有 e_S 能与苯环的 e_{1g} 及 a_{2u} π -轨道相互作用. 设苯的

e_{1g} 轨道能量为其第一电离能的负值, 即 $A(e_{1g}) = -9.25\text{eV}$ ^[25], 由(14)有 $A(e_S) = -10.8\text{eV}$. 12 的第一电离位为 7.75eV . 由此可得当 $\vartheta = 90^\circ$ 时轨道 e_S 与苯环上 $2p$ AO 间的交叉项 $B(e_S, 2p) = -2.14\text{eV}$. 此值稍大于基于(14)矩阵元导出的 $(-1.1\text{eV})\sqrt{2} \cong -1.6\text{eV}$ 也是

意料中的事. 假定在气相中 **12** 仍保持 D_{3d} 构象, 这就是 $B(e_s, 2p)$ 不受其它效应影响的直接校正.

如认为由 (14) 所得近似比值 $B(e_A, 2p)/B(e_s, 2p) = 1.5/1.1 = 1.4$ 是合适的话, 则 $B(e_A, 2p) = -3.0 \text{ eV}$. 我们认为这个数值是当 $\theta = 0^\circ$ 或 180° 平分交叉构象时 Walsh 轨道 e_A 与 $2p$ AO 间作用参数的上限. 环丙基乙炔光电子谱中前两个带的位置分别为 $I_1 = 9.58 \text{ eV}$ 及 $I_2 = 10.09 \text{ eV}^{[6]}$, 这个分子中环丙基 e_s 及 e_A 与叁键 π -轨道间没有构象的麻烦. 如从乙炔的光电子谱中^[25], 取 $A_\pi = -11.4 \text{ eV}$, 再配合 $A(e_s) = -10.8 \text{ eV}$, $A(e_A) = -10.7 \text{ eV}$, 则可算出 $B(e_A, 2p) = -2.0 \text{ eV}$, $B(e_s, 2p) = -1.3 \text{ eV}$, 后者明显地小于前面所得的数值. 但其比值 $B(e_A, 2p)/B(e_s, 2p) = 1.45$ 却在 STO-3G 模型预计的误差限度之内. 另两个电离位 $I_3 = 11.6 \text{ eV}$, $I_4 = 12.2 \text{ eV}$ 要比由上述参数计算出的值(分别为 12.1 eV 及 12.5 eV)稍小, 这是由于基轨道对儿与分子中其它更低的轨道相互作用的结果.

另一个例子是环丙基苯 **1** ($= \mathbf{13(H)}$) 以及其 p -氯, p -甲氧衍生物的烷基衍生物 **13(R)**, 其前两个电离能 I_1^m 及 I_2^m 如下, 分别对应于从 π -特性的轨道^[10]中打出的电子. 正如 Prins 等^[10]

取自文献[10]:

13(R)	I_1^m/eV	I_2^m/eV
R = H	8.7 ₅	9.2 ₀
Me	8.7 ₅	9.1 ₅
Et	8.7 ₀	9.1 ₅
iPr	8.6 ₅	9.1 ₀
tBu	8.6 ₅	9.1 ₅

(15)

a. 取自表 1. 文献 [10] 中的数值为 86.5 eV

指出的 I_1^m 及 I_2^m 几乎不随 R 的大小而改变. 烷基衍生物 **13(R)** ($R \approx \text{H}$) 的空间模型表明环丙基环主要是垂直构象, 此结论为文献[26]的工作(**13(Me)**)所支持. 而这似乎在 **1** ($= \mathbf{13(H)}$) 时也是如此. 这一结论与文献 [10] 的结果正相矛盾, 后者认为是平分交叉构象. 这可能是因为这个化合物的内旋转能栅很低以致在识别光电子谱谱带位置时, 产生模棱两可的情况. 这点可见文献 [27].

对于化合物 **1**, **2**, **3** 不管环丙基基团的局部构象如何, 由表 1 中的数据可以计算 Walsh 轨道 e_s 及/或 e_A 与 $2p$ AO 间交叉项 B 值如下: 对于 **1**, $B = -1.8 \text{ eV}$ (如采用文献 [10] 中的第一电离能数据, 得 $B = -2.0 \text{ eV}$), 对 **2**, **3** 其 B 值分别为 -2.2 eV 及 -2.0 eV . 其平均值 $\bar{B} = (-2.0 \pm 0.2) \text{ eV}$. 在误差范围内与从 **12** 的光电子谱所得 B 值相同. 如用 $\bar{B}$ 值再配合 $A_\pi = -9.25 \text{ eV}$, $A(e_A) \approx A(e_s) = -10.8 \text{ eV}$ 可计算出 **1**, **2**, **3** 及 **12** 的前两个电离能与观测数据一致:

	计算值		观测值	
	$-\varepsilon_1/\text{eV}$	$-\varepsilon_2/\text{eV}$	I_1^m	I_2^m
1	8.63	9.25	8.74 ¹⁾	9.18
2	8.41	8.90	8.26	8.73
3	8.41	8.90	8.40	8.80
12	7.88	7.88	7.75	7.75

(16)

由 Maier & Turner 的工作^[28]可知, **14**, **15** 光电子谱中 $I_1^m(\pi)$ 与 $I_3^m(\pi)$ 的相对位置反映出苯撑部分与挂-环双键间二面角随脂肪环加大而变大的情况:

14 **15**

$I_1^m(\pi)/\text{eV}$	8.00	8.45
$I_2^m(\pi)/\text{eV}$	8.86	8.90
$I_3^m(\pi)/\text{eV}$	9.91	9.55

(17)

类似效应在螺-衍生物 **6** 至 **8** 以及 **9**, **10** 中亦有发生. 由 Dreiding 模型可粗略得知其扭角如下: $\vartheta(\mathbf{7}) \approx 30^\circ(?)$, $\vartheta(\mathbf{8}) \approx 60^\circ(?)$, $\vartheta(\mathbf{9}) \approx 30^\circ$, $\vartheta(\mathbf{10}) \approx 80^\circ \sim 90^\circ$, 这个角度主要影响苯环的两个最高占有轨道 $e_{1g}(\pi)$ 电离能的分裂 $I_2^m(\pi) - I_1^m(\pi)$. 由于两个 Walsh 轨道的存在情况较(17)稍微复杂一些. 此外还应看到即使无环丙基基团存在, 例如苯并环庚烯 **11**^[29]亦有明显分裂.

为了能得到一个定性的了解, 我们可以利用简单化的 Hückel 模型. 所取矩阵元如下:

苯环 $\langle \phi_\mu | \mathcal{H} | \phi_\mu \rangle = -6.30\text{eV}$ 和 $\langle \phi_\mu | \mathcal{H} | \phi_{\mu \pm 1} \rangle = -2.95\text{eV}$; Walsh 轨道 $A(e_s) = -10.8\text{eV}$, $A(e_A) = -10.7\text{eV}$, $\langle \phi_1 | \mathcal{H} | e_s \rangle = (-2.0\text{eV}) \sin \vartheta$, $\langle \phi_1 | \mathcal{H} | e_A \rangle = (-3.0\text{eV}) \cos \vartheta$, 这里 ϕ_1 系与环丙基基团相联处的 $2p$ AO; 次甲基 $A(\text{CH}_2) = -14.0\text{eV}$, $\langle \phi_2 | \mathcal{H} | \phi_{\text{CH}_2} \rangle = -2.6\text{eV}$. 所得前两个电离能 $I_1^{\text{calc}}(\pi)$, $I_2^{\text{calc}}(\pi)$ 及其差值 ΔI^{calc} 列于 (18):

	0°	30°	60°	90°
$I_1^{\text{calc}}(\pi)/\text{eV}$	8.02	8.11	8.33	8.45
$I_2^{\text{calc}}(\pi)/\text{eV}$	8.99	8.99	9.01	9.02
$\Delta I^{\text{calc}}/\text{eV}$	0.97	0.88	0.68	0.57

(18)

如果考虑到 ϑ 值具有较大的不确定性, 那么 (18) 中的计算值 ΔI^{calc} 与图 2 中光电子谱第一个带系的分裂值间的一致性就很令人满意了.

四、结 论

1. 六环丙基苯 **12** 中轨道间的作用受 D_{3d} 对称性的制约. 在这一模型限度内, 如在气相中 **12** 仍保持 D_{3d} 构象, 则 $B(e_s, 2p) = -2.15\text{eV}$ 是正确的. 此值要比 Bruckmann 和 Klessinger 用同一模型从环丙基乙炔的谱中导出的 -1.35eV ^[6] 大得多. 特别是考虑到 STO-3G 计算结

1) 依文献 [10] 为 8.65

果^[8],这个不一致的原因还不清楚。

2. Prins 等^[10]的关于烷基取代环丙基苯 **13(R)** 实验数据支持了由 **12** 中得出大的 $B(e_s, 2p)$ 值的结论。但可能存在构象问题使得谱的分析比较麻烦。

3. 4, 5-苯并-螺[2.4]-庚-4-烯 **6** 中环丙基取平分交叉构象, 其 $B(e_A, 2p)$ 值 ≈ -2.5 eV 到 -3.0 eV。此值大于由环丙基乙炔的 -2.0 eV^[6]。其它三环体系 **7** 到 **10** 因构象的不确切性难以对其谱作出解释。这就引出另一个问题, 即用一系列相近的构象分析光电子谱是否完全合理。这个问题将另行讨论^[27]。

4. 无论如何上面结果清楚表明, 两个 Walsh 轨道 e_s, e_A 与 $2p$ AO 间的作用是相似的, 正如文献 [6] 指出的那样, $B(e_A, 2p)/B(e_s, 2p) = 1.4$ 。此时用定域化键轨道线性组合表示 Walsh 基及 Walsh 轨道 (如图 4) 要比传统的模型 (2) 更为满意, 更具有启发性。

感谢 S. Sarel 教授赠给的六环丙基苯样品。本工作为瑞士国家科研基金会规划 2.212—0.79 中第 140 项目 (项目 139 见文献 [30])。并感谢 Ciba-Geigy SA, F. Hoffmann-La Roche 和 Cie. SA 及 Sandoz SA (Basel) 的经济资助。

参 考 文 献

- [1] Walsh, A. D., *Nature*, **159**(1947), 167, 712; *Trans Faraday Soc.*, **45**(1949), 179; Sugden, T. M., *Nature*, **160**(1947), 367.
- [2] Gleiter, R., *Topics Current Chem.*, **86**(1979), 1971.
- [3] Meijere, A. de, *Angew. Chem.*, **91**(1979), 867; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **18**(1979), 809.
- [4] Klessinger, M. & Rademacher, P., *Angew. Chem.*, **91**(1979), 885; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **18**(1979), 826.
- [5] Chalvet, O., et al. (edits.), *Localization and Delocalization in Quantum Chemistry*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1976.
- [6] Bruckmann, P. & Klessinger, M., *J. Electron Spectrosc.*, **2**(1973), 341.
- [7] Dewar, M. J. S., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **88**(1979), 957; Dewar, M. J. S. & McKee, M. L., *Pure & Appl. Chem.*, **52**(1980), 1431.
- [8] Honegger, E., et al., to be published.
- [9] Bruckmann, P. & Klessinger, M., *Chem. Ber.*, **107**(1974), 1108.
- [10] Prins, I., et al., *Tetrahedron*, **33**(1977), 127.
- [11] Samples were provided by Prof. Effenberger, F. (University of Stuttgart) and Prof. Traylor, T. G. (University of California, San Diego), whose help is gratefully acknowledged.
- [12] Usiele, V., et al., *Tetrahedron Letters*, 1976, 2705; Victor, R., et al., *J. Organometallic Chem.*, 1977, 129, 387.
- [13] Basch, H., et al., *J. Chem. Phys.*, **57**(1969), 52; Lindholm, E., et al., *Faraday Disc.*, **54**(1972), 127; Potts, A. W. & Streets, D. G., *J. C. S. Faraday II*, **70**(1974), 875.
- [14] Lathan, W. A., et al., *Fortschr. Chem. Forsch.*, **40**(1970), 1.
- [15] Bieri, G. et al., *Helv. Chim. Acta.*, **60**(1977), 2213.
- [16] Jorgensen, W. L. & Salem, L., *The Organic Chemists Book of Orbitals*, Academic Press, New York, 1973.
- [17] Edmiston, C. & Ruedenberg, K., *Rev. Mod. Phys.*, **35**(1963), 457; England, W., et al., *Fortschr. Chem. Forsch.*, **23**(1971), 31.
- [18] Foster, J. M. & Boys, S. F., *Rev. mod. Phys.*, **32**(1960), 300.
- [19] Bischof, P., et al., *Helv. Chim. Acta.*, **61**(1978), 547.
- [20] Heilbronner, E., et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**(1980), 564.
- [21] Hehre, W. J., et al., *J. Chem. Phys.*, **51**(1969), 2657; Pople, J. A. & Beveridge, D. L., *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970.
- [22] Bieri, G., et al., *Helv. Chim. Acta.*, **60**(1977), 2234.
- [23] Meijere, A. de & Lüttke, W., *Tetrahedron*, **25**(1969), 2047; Günther, H., et al., *ibid.*, **25**(1969),

- 1531; Salares, V. R., et al., *J. Raman Spectrosc.*, **7**(1978), 147; Braun, H., et al., *J. Mol. Struct.*, **31**(1976), 97.
- [24] Bar, I., et al., *Tetrahedron*, **33**(1977), 3177.
- [25] Turner, D. W., et al., *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London, 1970.
- [26] Fischer, P., et al., *Chem. Ber.*, **106**(1973), 549.
- [27] Honegger, E. & Heilbronner, E., in preparation.
- [28] Maier, J. P. & Turner, D. W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1973, 196.
- [29] Brogli, F., et al., *Chem. Ber.*, **106**(1973), 961.
- [30] Kovač, B., et al., *J. Electron Spectrosc.*, in press.