

## 芳香化合物离子的电子自旋共振波譜\*

裘祖文 王文韻 張守信

### 提 要

本文报导在  $\Theta$ HP-2 975 千周高频調制波譜仪中得到的近30个芳香离子的电子自旋共振波譜。多数离子具有分辨良好的超精細結構。部分离子可以用 McConnell  $\sigma$ - $\pi$  构相互作用理論和 Hückel L.C.A.O.-M.O. 理論計算得理論图。比較理論图和实验結果,作者认为两者的符合程度是比較滿意的。

### 一、引 言

近年来,电子自旋共振波譜的重要成就之一,就是对大量芳香化合物离子的复杂波譜可以从  $\sigma$ - $\pi$  构相互作用理論获得初步統一的了解。应用  $\sigma$ - $\pi$  构相互作用理論, McConnell<sup>[1]</sup> 等得出:对于所有芳香离子來說,由于質子所引起的超精細分裂可以由下一綫性式子表示:

$$\Delta H = Q\rho_i,$$

式中  $Q$  是常数,  $\rho_i$  是質子所連接的第  $i$  个碳原子上的未成对  $\pi$  电子的自旋密度。后者可以近似地用 Hückel 的簡單 L.C.A.O.-M.O. 方法求得。自 1956 年以来,許多学者就已在实验上証实了萘、蒽、联苯等的波譜和上述理論有着惊人的符合。特别是以后的实验,又在下列三点事实上更信服地說明了 Hückel 的簡單理論确在一定程度上反映着客观真实: (1) 仔細考察 1958 年以前的实验結果就会发现,除萘、蒽外,其他結果和理論常常仅是輪廓性的符合。这就会使人怀疑,这种符合是否可能是巧合? 但 1959 年 Carrington 等<sup>[2]</sup> 得到的丁萘 (tetracene) 和二萘嵌苯 (perylene) 的波譜,不仅超精細綫的数目,而且各綫的裂距和相对強度都和理論图完全相符,再一次証实了理論預測的正确性。 (2) L.C.A.O.-M.O. 理論对于交互芳香化合物 (alternant hydrocarbons) 來說,能級有“对偶性質”,并且最高填充軌道的綫性組合系数和最低未填充軌道的系数的絕對值应彼此相同。由于

$$\rho_\mu = c_{i\mu}^2$$

(式中  $\rho_\mu$  为第  $\mu$  个碳原子上的未成对  $\pi$  电子云密度,  $c_{i\mu}$  为前綫电子軌道的綫性組合系数),必然会得出:芳香負离子的波譜和芳香正离子的波譜应当完全一致。自从 1956 年 Yokozawa 和 Miyashita 发现二萘嵌苯在浓硫酸中的正离子波譜后,实验証明,蒽、丁萘和二萘嵌苯等的波譜除了正离子的比例常数  $Q^+$  (31 高斯) 稍大于負离子的比例常数  $Q^-$  (28 高斯) 外,其他完全一致,充分說明了这一推論的正确性。 (3) 再从总分裂寬度来看, De Boer 等<sup>[3]</sup> 早就指出:联苯总分裂寬度之所以只有 21 高斯,是因为它有两个不带質子的碳

\* 1962 年 12 月 10 日收到。

原子,其自旋密度 ( $\rho = 0.123$ ) 对超精细分裂没有贡献,因此按公式  $H = \sum_i Q\rho_i$  计算所得  $28(1 - 0.123 \times 2) = 21$  高斯正和实验结果完全一致。最近 McDowell 等<sup>[4]</sup> 发现,二亚苯 (diphenylene) 负离子波谱总宽度只有 13 高斯,也和理论预测的 12.5 高斯相符。除此三点外,在理论上 Balk<sup>[5]</sup> 等也已初步作出结论,认为 Hückel 理论对芳香离子的可靠程度要比芳香分子大。这一系列有趣的事实自然会促使人们去找更多的实验证据,借以得出 Hückel 理论对芳香离子适用性的确切评价。这不仅对于了解自由基的电子结构有实际意义,而且也给考验化学键理论提供了一个新的实验方法。因此 1958 年以后许多学者做了大量工作,发现有一些化合物如晕苯 (coronene), 三亚苯 (triphenylene), 二亚苯和芘 (pyrene) 等负离子的实验结果和 Hückel 理论结果不相一致。即如葱正离子,除理论预测的 21 条线以外, Carrington 又得到另一更复杂的波谱。因此在今天看来,重新考察并积累更多芳香离子的波谱,尤其是多缩环芳香离子的波谱,仍是十分必要的。本文报导我们在 ЭПР-2 波谱仪上测得的 25 个负离子和 7 个正离子的波谱,并和 Hückel 理论相比较。下面将会看到,就理论本身的粗糙程度来看,它和实验结果的符合程度应当是令人满意的。

## 二、实验方法

**1. 芳香碳氢化合物** 除萘、葱、菲和联苯以外,其余都是从英国 Light 厂购得的,用红外光谱鉴定的纯度均在 98% 以上。

**2. 负离子的制备** 使用四氢呋喃为溶剂,为了除去其所含水分和氧化物杂质,将四氢呋喃在氮气保护下与钾钠合金回流 8 小时以上,蒸出收集在安瓿中,每个安瓿内溶剂的量供一次实验之用。负离子在图 1 所示样品管内制备。将试样自 A 端放入样品管后,注入

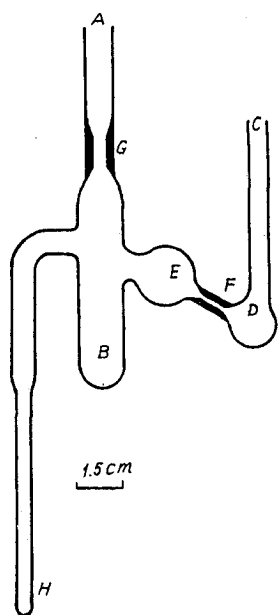


图 1

适量溶剂。随即把样品管 B 端浸入装有液氮的杜瓦瓶内,并将 A 端和高真空装置封接。然后把一段压入细玻璃管的金属钾自 C 投入,并封闭 C 端。抽真空片刻后以小火微微加热 C 端,使金属钾自玻璃蒸入球 D。这个手续目的在于赶出金属钾内所包住的空气。再抽真空片刻后继之熔化和冷冻溶剂三次,间隔以抽空,以赶走溶解在溶剂内的氧气。最后当管内为高真空时(真空度在  $1 \times 10^{-4}$  mm Hg 以上),将金属钾自 D 球蒸至 E 球表面做成钾镜,封断 F,然后再抽高真空片刻和封断 G。将样品管自液氮瓶中取出后倾侧之,使溶液流入 E 球和钾镜反应,立即显色。若反应缓慢,可以微火加热促进之。测试管 H 内溶液可借自 B 端蒸入溶剂而调节至适宜浓度。

**3. 正离子制法** 将芳香化合物溶入分析纯浓硫酸中即得。在我们的实验中,正离子很难用示波器观察,仅能用电子电位计记录下来。

**4. 顺磁讯号测定** 所有结果均在苏联 ЭПР-2 波谱仪上测得。975 千周高频调制幅度约在 0.2 高斯左右。为了减少自旋-自旋相互作用,以便得到良好的超精细结构,溶液尽可能稀释,直至谱线不再分裂为止。

磁场扫描用自制的电子扫描仪代替原有的机械扫描装置。时间常数一般为 0.5 秒, 部分结果用 0.05 秒记下。从记录结果可知, 仪器分辨率约为 0.4—0.5 高斯。

**5. 理论图的绘制** 除根据 De Boer 和 Weissman<sup>[3]</sup> 已发表的分子图以外, 其余未成对  $\pi$  电子云密度数据系根据 Hams, Rudenberg<sup>[6]</sup> 以及 Chalvet, Peltier<sup>[7]</sup> 的 L.C.A.O.-M.O. 数据, Fukui 前线电子密度数据<sup>[8]</sup>, 以及 Fukui 的若干致癌化合物的前线电子密度数据<sup>[9]</sup> 求得的。虽则 De Boer 等早已指出  $Q^+$  与  $Q^-$  值实际上并不恒定, 但为了理论的一致性, 我们在绘制理论图时仍假定  $Q$  值恒定, 采用萘负离子的总宽度 27.2 高斯作为  $Q^-$  值,  $Q^+$  采用 31 高斯。

### 三、实验结果

要考验  $\sigma$ - $\pi$  构相互作用理论以及 Hückel L.C.A.O.-M.O. 理论能否反映芳香离子波谱的主要方面, 我们认为可以根据下列几点来判断。最理想的情况是理论图的超精细线数目和各线间相对位置和强度都和实验图完全相符。但往往由于仪器分辨率有限, 在理论谱线很密的情况下, 实验谱线不能全部分开。此时可根据主要强线间的距离和相对强度, 波谱总宽度, 正负离子相似性和波谱轮廓等特征来判定。兹将实验结果分为两类论述如下。第一类 (1—7) 乃文献中已知波谱的芳香离子; 第二类 (8—16) 乃我们首先获得超精细结构的芳香离子。

**1. 萘负离子** 早在 1956 年 Tuttle 等已得到萘负离子的 17 条线。如果用  $\rho_a:\rho_b = 0.181:0.069 \approx 3:1$  作理论图, 即得等距的 17 条线, 各线的相对强度大致和实验结果符合。但如果严格按照  $\rho_a = 0.181$  和  $\rho_b = 0.069$  作图, 即得 25 条线。我们在得到 17 条线后进一步稀释溶液, 就记录出大致为 25 条线的波谱, 线的相对强度和理论图相符。由此可见, 只要离子浓度充分稀释后,  $\rho_i$  的 0.01 差别已经可以在实验上准确地反映出来 (图 2)。图

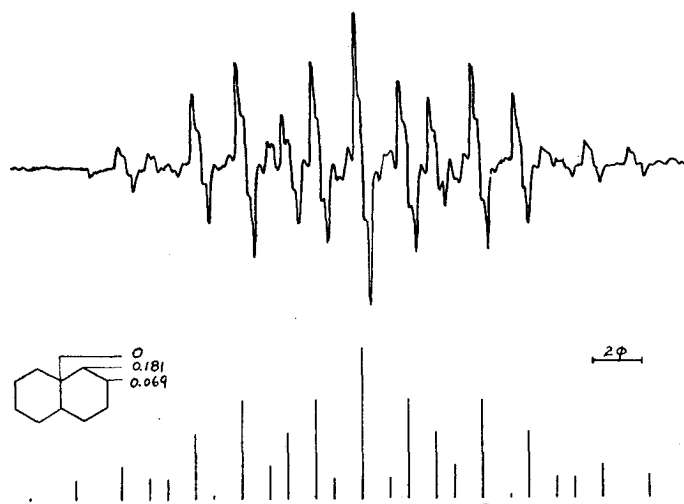


图 2 萘负离子

内除理论预测的 25 条线以外, 还有一些很弱的线, 这说明 Hückel 理论的近似性。同样情形也在茈负离子<sup>[10]</sup>中发现过。但应当看到这些差别是不大的, 就 Hückel 理论的近似程

度来说,实验与理论的符合是好的。

**2. 联苯负离子** De Boer 两次报导的联苯波谱都只有 9 条线。该作者认为是仪器分辨力限制的缘故。我们将记录得 9 条线的溶液再度稀释记录得图 3 的波谱。从图可知,

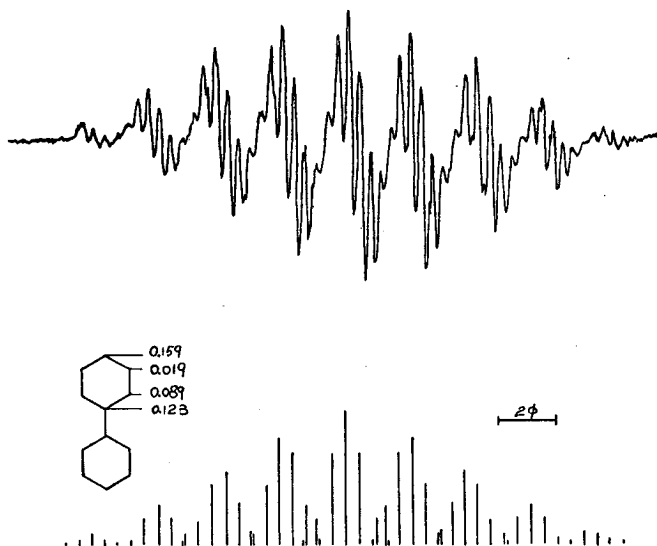


图 3 联苯负离子

不仅谱线数目,而且相对强度都和理论完全一致。值得注意的是,间位电子云密度  $\rho_3 = 0.019$  所引起的分裂宽度为  $0.019 \times 27.2 = 0.5$  高斯已在波谱内反映出来,这说明我们对负离子的分辨力已在 0.5 高斯以下 (De Boer 为 0.6 高斯)。最近看到 Carrington<sup>[11]</sup> 等亦已获得 45 条线的联苯波谱。

**3. 蒽正负离子** De Boer 等首先得到蒽正负离子的波谱。他们发现正负离子均为 21 条谱线,并且除正离子波谱的总宽度稍大于负离子外,二者完全一样;且 21 条线的相对强度和用  $\rho_r:\rho_\beta:\rho_a=4:1:2$  作的理论图一致。由此可以断言:对于蒽正负离子来说, Hückel 理论也是正确的。但 Carrington 却发现:当放置后无论正负离子都呈现另一更复杂的波谱,和理论图完全不符。我们得到的蒽负离子波谱和 De Boer 相同,蒽正离子波谱和 Carrington 相同。我们猜想蒽离子在放置后可能会伴随有其他复杂反应。

**4. 丁萘正负离子** 1958 年 De Boer 已得到丁萘正负离子的波谱,证明二者是相似的,但由于分裂尚未完全,因此很难考验理论。1959 年 Carrington 重新得到这两个离子的波谱,证明二者也基本相同。我们曾一再稀释负离子溶液,得到比 De Boer 稍佳但逊于 Carrington 的结果 (图 4),因此不足以准确地校核理论图。但我们的正离子证明,无论谱线数目和强度除个别弱线外均和理论一致。

**5. 二萘嵌苯正负离子** Carrington 得到的二萘嵌苯正负离子波谱和理论图相符。我们的实验结果 (图 5) 也是如此。比较正负离子波谱的总宽度得  $Q^+ \approx 30.5$  高斯,和前人的数据一致。

**6. 晕苯(coronene)正负离子** De Boer 等得到晕苯负离子的波谱为一条线,归结为 Jahn-Teller 效应。Bolton<sup>[12]</sup> 得到晕苯正离子为强度依二项式分布的 9 条线。我们的实

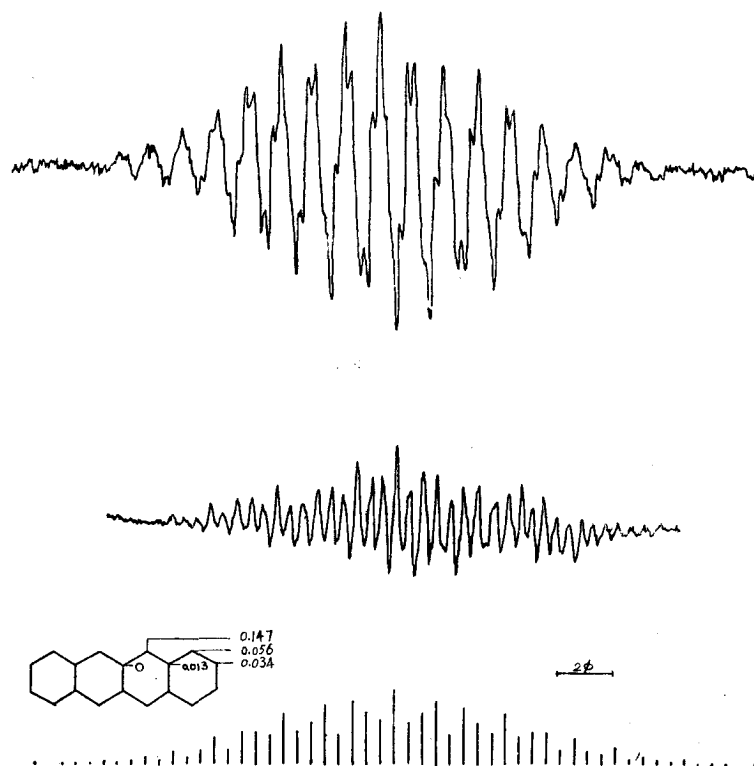


图4 丁萸负离子(上);丁萸正离子(下)

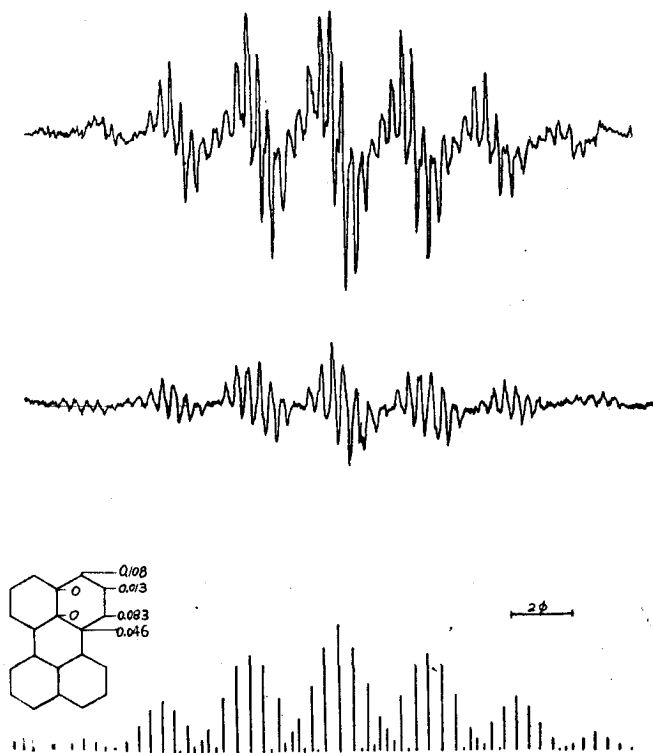


图5 二萸嵌苯负离子(上);正离子(下)

驗結果和上述报导完全一致。波譜总寬度 16 高斯和理論值 20.3 高斯符合。由于暈苯有 12 个未連質子的碳原子,因此总綫寬有較大幅度的下降。除暈苯外,二亞苯和对-三联苯有类似的情况。

**7. 螢蔥 (fluoranthene)** 这是非交互化合物, De Boer 等已得到 17 条綫。按照 Hückel 理論,非交互化合物正負离子的波譜应当迥异,遺憾的是我們未制成正离子。我們曾一再稀釋負离子溶液直至溶液几为无色,也只得分布匀称的 17 条綫(图 6)。和 De

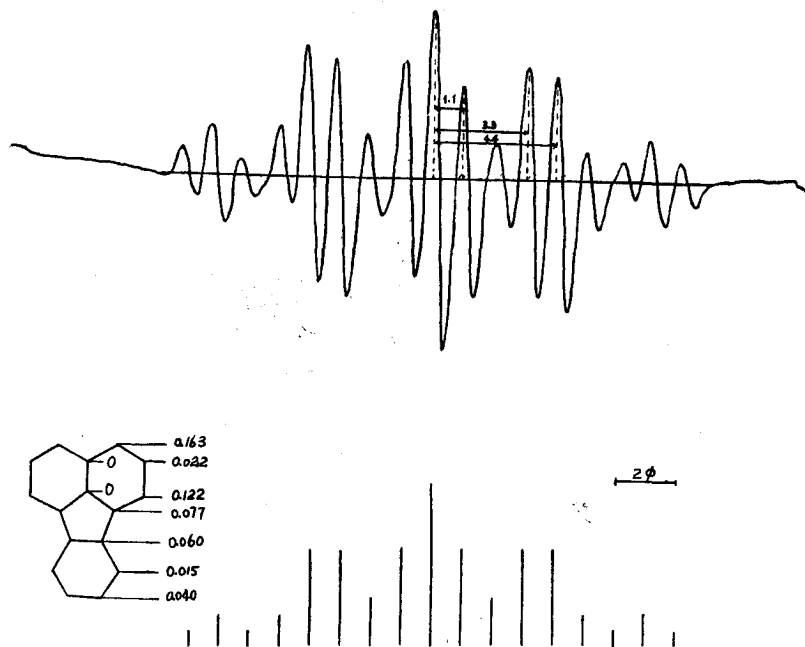


图 6 螢蔥負离子

Boer 的波譜不同,我們在极稀溶液中得到图紋完全对称。因此可以用 Fraenkel, Maki<sup>[13]</sup> 的方法从实验图求分裂常数。令人惊奇的是,它和用  $\rho = 0.163, 0.122$  和  $0.040$  所繪的完全一致,而  $\rho = 0.022$  和  $0.015$  电子云密度則根本未反映在波譜上。根据大量交互化合物的結果来看,这样大的  $\rho$  值应当在波譜上反映出来。我們企图作另一非交互化合物 藜 (azulene) 的正負离子,但均未成功。

从以上七个已知波譜的化合物来看,可以得到三点結論:(1)我們的实验方法是可靠的。起先我們曾顾虑加热促进負离子生成是否会引起复杂的副反应。我們的实验結果与其他作者的实验結果相符,說明加热反应无副作用。(2)在仪器分辨力固定的情况下,溶液浓度是影响超精细綫能否分裂得好的一个重要因素。(3) $\sigma$ - $\pi$  互作用理論及 Hückel 理論能反映实验事实的主要方面。

**8. 菲正离子** 菲的理論图<sup>1)</sup>十分复杂。由于菲正离子較难生成,它的波譜迄今未見报导。我們得到了菲正离子波譜(图 7)。可以看到,它和理論图的符合情形是十分良好的:譜綫位置及其相对强度均和理論完全一致。理論图上有些綫間距只有 0.1 高斯,已在仪

1) Fukui 求得菲的电子云密度数据和 Rudenberg 与 De Boer 的不同,我們用的是后二者的数据。另外 De Boer 的非理論图不正确。

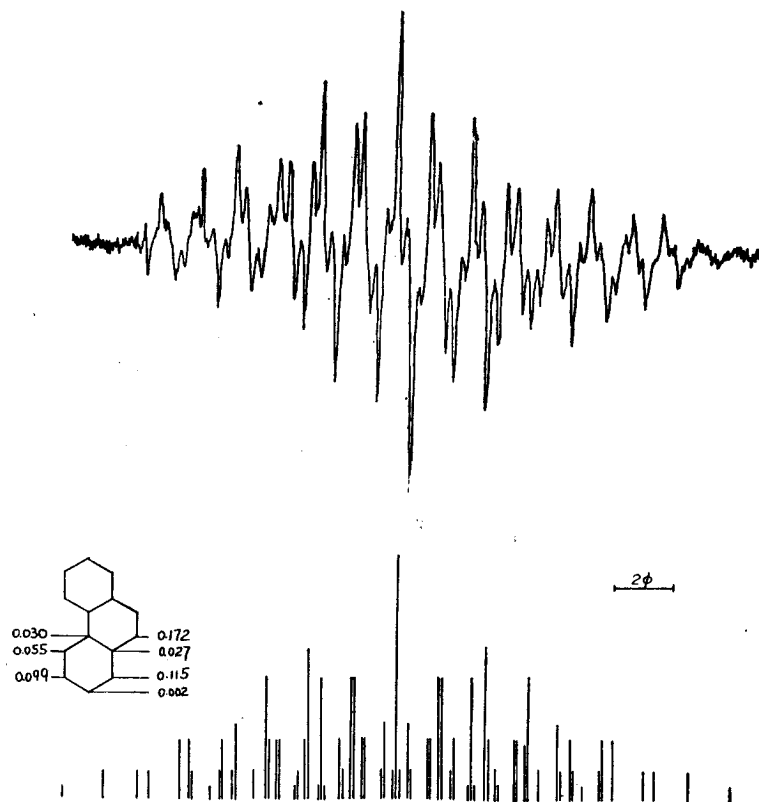


图7 非正离子

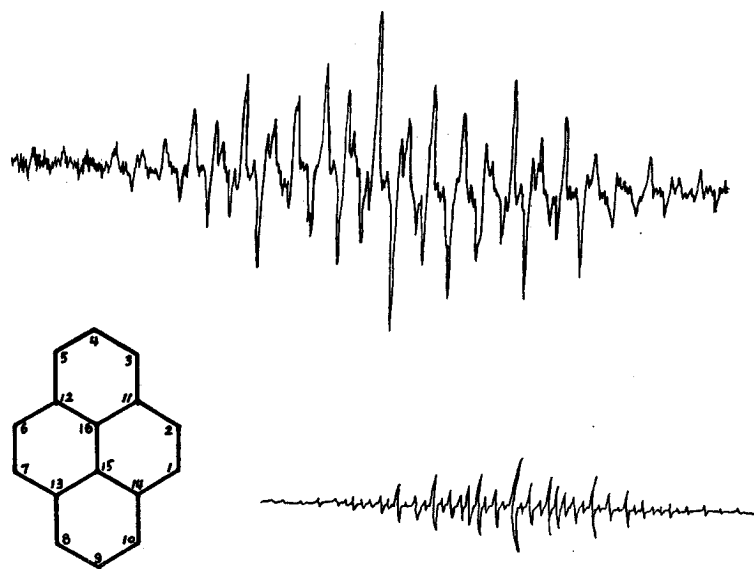


图8 芘正离子(上);芘负离子(文献[10]结果)(下)

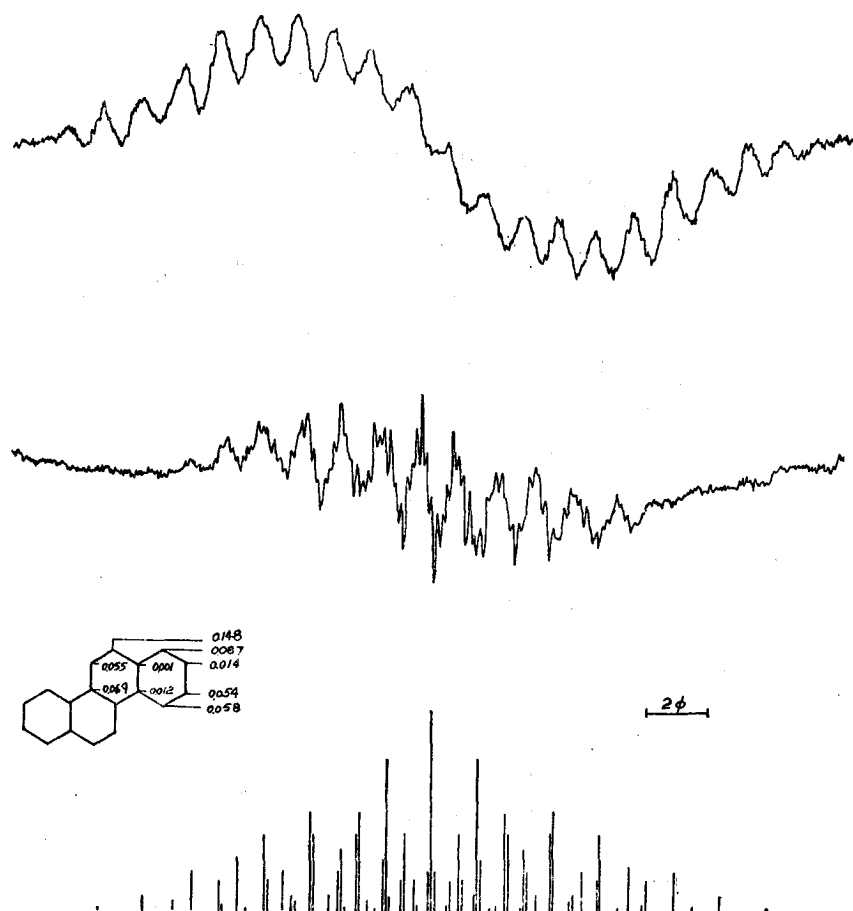


图9 蒽负离子(綠色)(下);蒽负离子在較長時間放置后(紫紅色)的 ESR 波譜(上)

器分辨力以下,如果把双綫看成一条綫,則这些綫亦和实验图一致。我們亦曾得到菲负离子的七堆譜綫,这和 De Boer 結果相同。

**9. 芘正离子** 芘负离子已由 De Boer 等得到,具有很复杂的超精細結構,总寬度为 32 高斯。按 Hückel 理論,由于 4, 16, 15, 9 位置上的軌道为反对称,芘离子的波譜至多能有 25 条綫。理論和实验因而完全不符。1961 年 Hoijsink<sup>[10]</sup> 等得到分辨得很好的芘负离子及 3, 5, 8, 10-四氘代芘, 3-氘代芘负离子,获知位置 3, 1 上的耦合常数应为 4.75 和 2.08 高斯,而位置 4 上的耦合常数应为負值 ( $-1.09$  高斯)。他們把芘负离子的基态构相  $\psi_N = |\phi_1\bar{\phi}_1 \cdots \phi_i\bar{\phi}_i \cdots|$  中混有激发态构相  $\psi_e = \sqrt{6} \{ 2|\phi_i\bar{\phi}_{n+1}\phi_k| - |\phi_i\bar{\phi}_k\phi_{n+1}| + |\phi_k\bar{\phi}_i\phi_{n+1}| \}$  以后,用微扰理論求得在位置 4 上的耦合常数为  $-1.05$  高斯,正和实验一致。关于芘正离子迄今未見报导,我們得到了芘正离子波譜(图 8),其主綫的相对位置和强度与 Hoijsink 的负离子波譜相同。

**10. 蒾 (chrysene) 负离子** 我們得到綠色负离子,測得 13 堆譜綫,总寬度約为 18 高斯(图 9 下)。从理論可知,边側二綫的强度仅为主峯强度的  $1/80$ ,已在噪音范围内,若忽略此二綫,則理論总寬度应为 20 高斯,主峯和边側主峯相对强度比为  $1/14$ ,正和实验一

致。諸強綫裂距和強度也都和理論相符。此外蒽負离子尚有一有趣事实，即当放置約 3 小时后，漸从綠色变为紫紅色，測定波譜发现和上述波譜完全不同，有 20 堆等距的譜綫，总寬度也增加到 27 高斯左右（图 9 上）。显然这是另一种自由基，关于它的結構尚无法推测。蒽正离子波譜我們也曾得到，但由于強度很弱，分裂不好，因此不拟討論。

**11. 对-三联苯和間-三联苯** 如果按自旋密度計算，对-三联苯应有 239 条綫，但实际上仪器分辨力有限，即使分辨力能达到 0.1 高斯也只有 75 条。De Boer 曾研究此負离子，只得一寬綫。他認為这是受仪器分辨力限制的緣故。我們制得对-三联苯离子为綠色，超精細分裂为 37 条綫（图 10 右）。从二端峯測量总寬度为 17 高斯，注意到理論图上边綫強度仅为主峯的  $1/72$ ，忽略边綫后理論总寬度即为 17 高斯，理論与实验甚为符合。如果仪器分辨力在 0.4 高斯，則計算得到的 43 条綫正和实验得到的 37 条綫相符。因此我們相信它确是对-三联苯单价負离子。但对-三联苯綠色溶液能逐漸經由紅茶色变为紫紅色，紅茶色时波譜尚未变，紫紅色溶液的波譜呈現 8 条綫（图 10 左），总寬度也增加到 20 高斯，此后不能再回复到原来 37 条綫的波譜。不仅如此，它还有一更有趣的現象，当測試

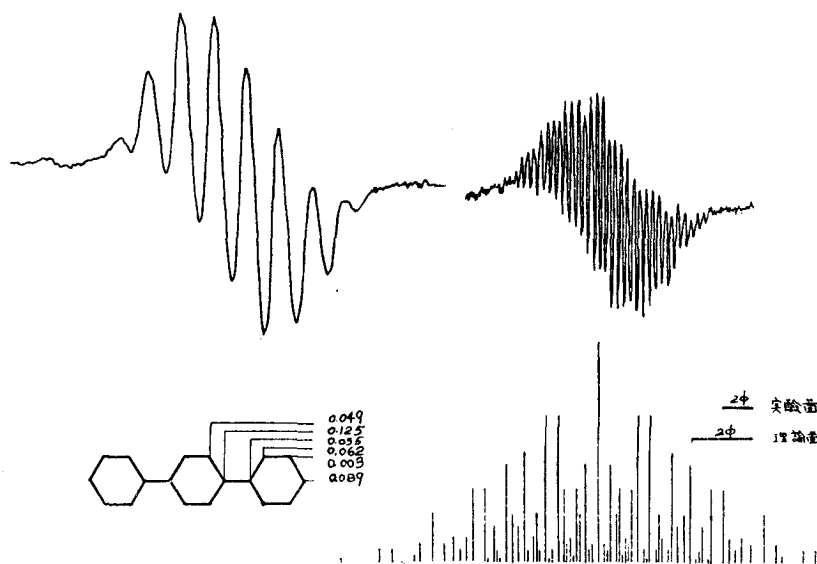


图 10 对-三联苯在較長時間放置后的 ESR 波譜(左);对-三联苯負离子(右)  
(注:此二图的紀錄帶速度較其他諸图慢一倍)

管中的溶液很稀时，将四氫呋喃繼續蒸入，稍置片刻就变成浅藍色，未測得 E. S. R. 訊号（文載对-三联苯单价离子为綠色，二价离子为藍色，它是逆磁性），但若微微加热測試管，則又回复到紫紅色，測定結果仍为 8 条綫。等冷却后再蒸些溶剂进去又变为藍色，且訊号消失。这种可逆現象可長時間进行下去。这显然說明对-三联苯自由基还伴随有其他复杂反应。Hirota<sup>[14]</sup> 等在研究苯乙烯負离子时也得到三种不同的波譜（但没有对-三联苯那种可逆情形）。他認為这是聚合所致。另外我們还得到間-三联苯的波譜为 17 堆綫，总寬度 19 高斯，每堆譜綫并有分裂（图 11），但由于我們缺乏間-三联苯的自旋密度数据，无法作理論图与之比較，这一計算正在进行中。

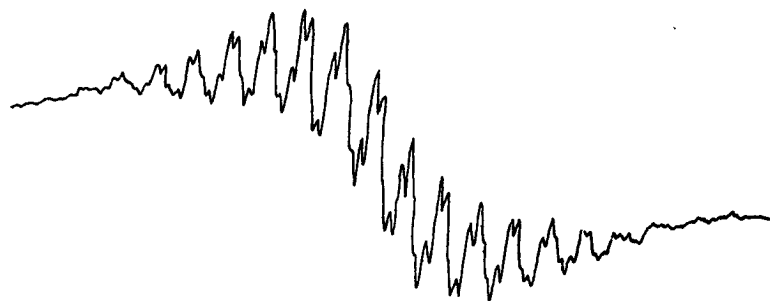


图 11 間-三聯苯負离子

**12. 戊萸 (pentacene) 負离子** 戊萸在四氫呋喃內溶解度很小, 加热反应后得綠色溶液, 实测总寬度为 24 高斯. 考虑到理論图上有許多边側弱綫, 如果从噪音仅能分辨的綫算起, 总綫寬恰为 25 高斯, 和实验一致. 此外实验图 (图 12) 各綫裂距已达仪器极限分辨力 (0.4 高斯), 而理論图谱綫細分到 0.1 高斯, 綫条十分稠密, 与实验譜綫不能一一对应. 从輪廓来看应当认为实验图与理論图是相符的. 戊萸正离子訊号很弱, 分裂不佳.

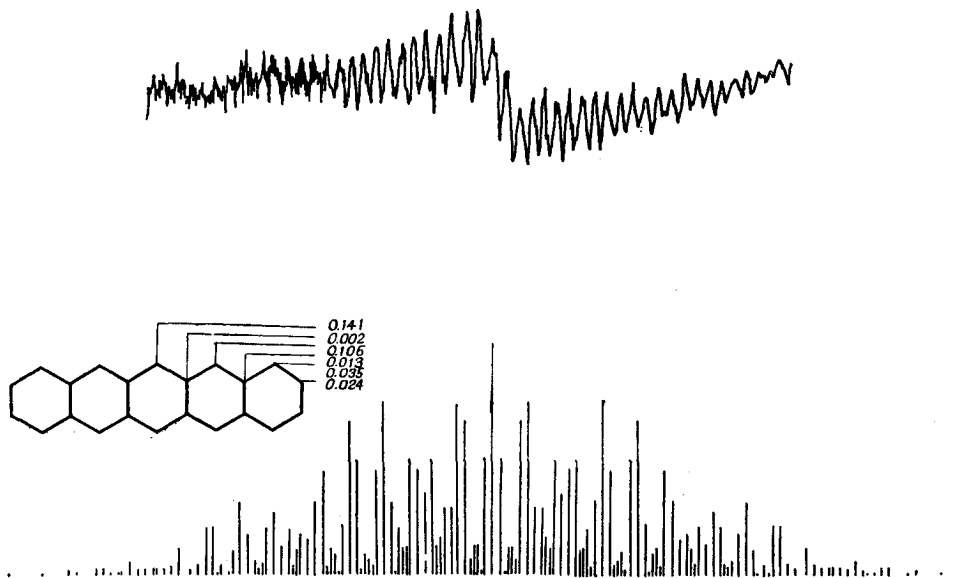


图 12 戊萸負离子

**13. 3, 4-苯駢芘負离子** 这是致癌化合物. 我們制得負离子訊号十分強烈, 放置二天后呈現超精細結構, 为分辨得极好的 55 条綫 (图 13), 各綫裂距約 0.4 高斯, 已达仪器极限分辨力, 与根据 Fukui 的前綫电子密度数据繪得的理論图比較, 可知相符性是好的. 特別值得注意的是, 理論图中央 11 高斯范围内譜綫強度都差別不大, 实验結果正是如此. 因此我們认为对于 3, 4-苯駢芘, L.C.A.O. 理論仍是适用的.

**14. 1, 2, 5, 6-二苯駢蒽** 这亦是一个致癌化合物, 它的波譜示于图 14. 实验图与理論图相符尚好.

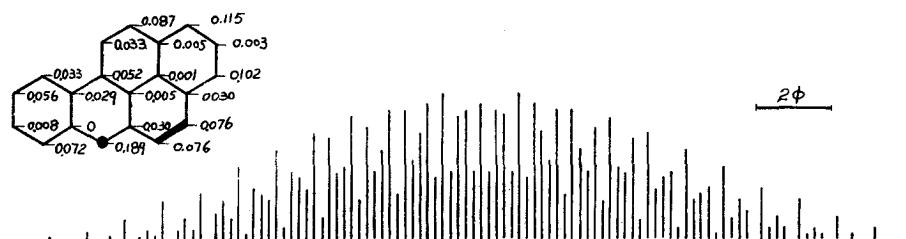
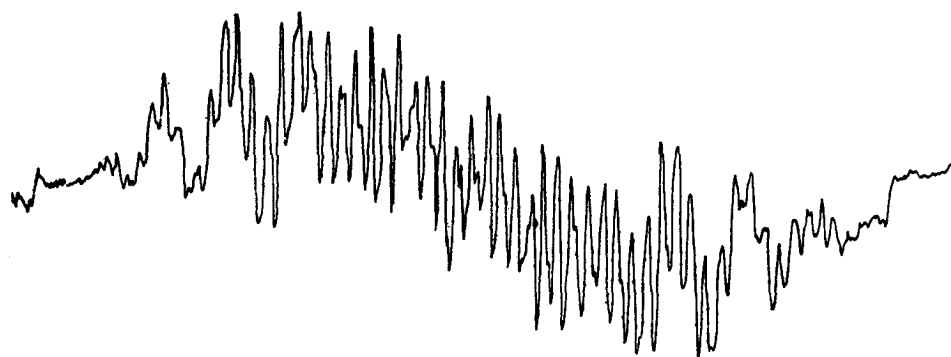


图 13 3,4-苯并芘离子

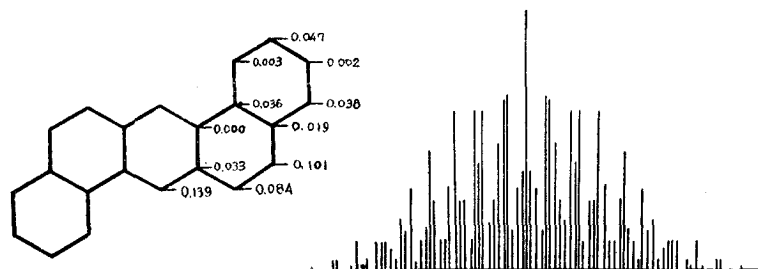
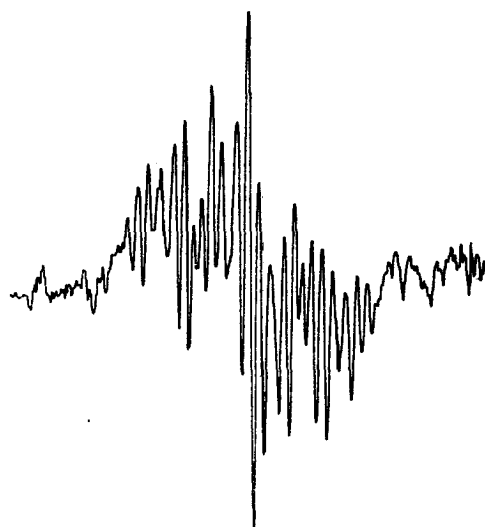


图14 1,2,5,6-二苯并芘离子

15. 1,2-苯駢蔥 这是一个致癌性較弱的化合物。我們得到的波譜(图 15)大致和理論图相符。

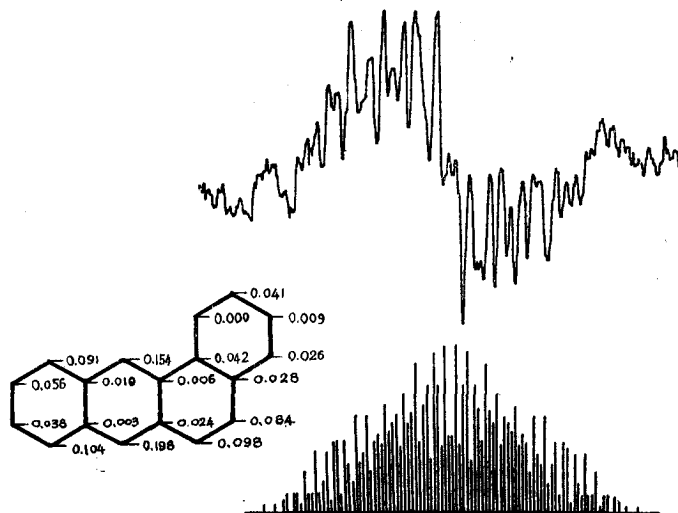


图 15 1,2-苯駢蔥負离子

大家知道,含菲环結構的多环化合物很多具有致癌性。很早 Pullman 等就企图把癌活性和  $\pi$  电子性格联系起来,提出了“K 域理論”。最近 Fukui 根据这些化合物的前綫电子密度提出了“生癌团理論”。他把多环化合物分成 A, B, C 三类: A 类是主生癌团 (principal carcinogenophore) 和助生癌团 (subsidiary carcinogenophore) 上的前綫电子密度都很大的化合物。实验証明:属于 A 类的一般都有癌活性,而以 3,4-苯駢芘和 1,2,5,6-二苯駢蔥为最强。这个理論目前还不够成熟,在很大程度上决定于 Hückel 理論的可信賴程度。因而如果将来能进一步提高波譜仪的分辨能力并精确計算电子密度数据,就可考驗“生癌团理論”是否能解释和預測癌活性。

16. 蒾 (stilbene) 負离子 蒾是二苯基以双鍵隔开的交互化合物。我們想看看 Hückel

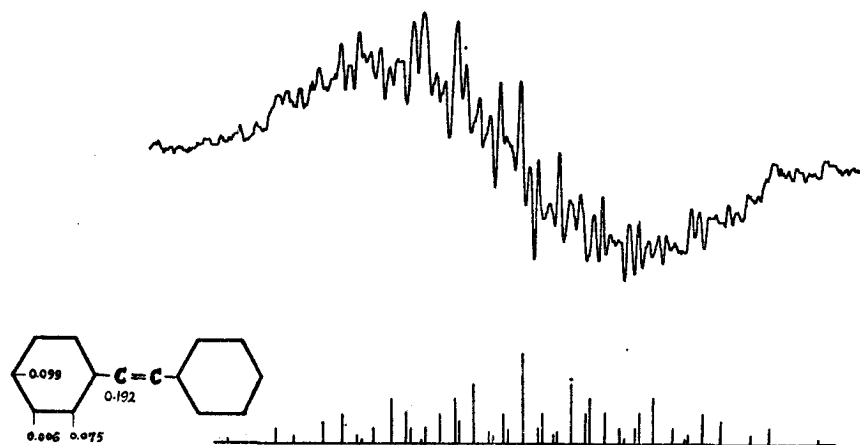


图 16 蒾負离子

ckel 理論是否对它适用。Morigaki 和 Hirota<sup>[14]</sup> 曾得到蒽负离子波谱为一条宽的单线。我們則得到了超精细结构(图 16), 但实验图与理論图不符。可能 Hückel 理論不能正确反映这类化合物的波谱, 但由于我們試驗的化合物尚太少, 不拟下此断語。

除了上面 16 个能和理論图校核的化合物以外, 我們还得到一些沒有电子云密度数据的化合物。9, 10-二苯基蒽的正负离子都已得到, 虽則负离子波谱分裂較正离子差些, 但二者是十分相似的(图 17)。20-甲基胆蒽(20-methylcholanthrene) 也是一个致癌化合物, 其负离子波谱(图 18)已达仪器极限分辨力。我們初步得到 9, 10-二甲基-1, 2-苯蒽的波谱具有 6 条分裂尚未完全的线。对于三亚苯, 1, 3, 5-三苯基苯及十环烯(Decacylene) 目前仅得到单线訊号。我們也試做了喹啉, 2, 2'-二联吡啶和 2, 2'-二联喹啉等含氮杂环化合物的负离子, 都获得具有超精细结构的波谱, 这些工作还在繼續。

最近 Rooney 等<sup>[15]</sup>发现: 当蒽的  $\text{CS}_2$  溶液中加入  $\text{AlCl}_3$  后可得到和蒽正离子<sup>2</sup>

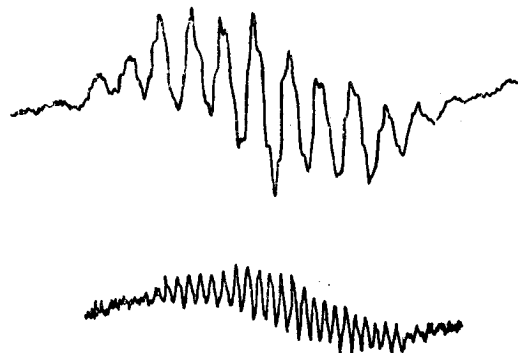


图 17 9,10-二苯基蒽负离子(上);正离子(下)

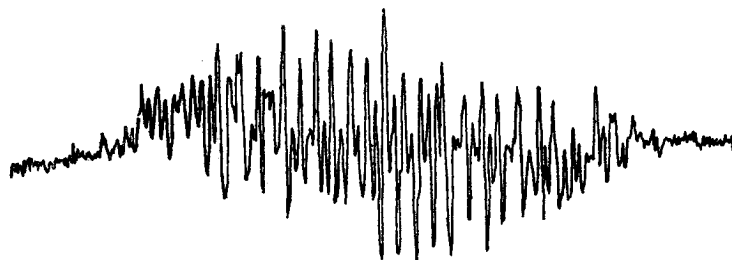


图 18 20-甲基胆蒽负离子

相似的波谱。由此可以断言: 蒽在  $\text{AlCl}_3$  表面上被吸附以后就失去一个  $\pi$  电子而变成了正离子。二萘嵌苯也同样与  $\text{AlCl}_3$  作用, 但波谱的超精细分裂較差。我們的实验重复了这些結果, 而且还发现菲、芘、暈苯、螢蒽等的  $\text{CS}_2$  溶液內加入  $\text{AlCl}_3$  后都出現 E.S.R. 訊号, 且略有超精细分裂。过去很多学者认为用  $\text{AlCl}_3$  作催化剂的化学反应, 例如 Friedel-Crafts 反应的历程內, 自由基反应很可能为第一步反应。E.S.R. 研究确証了这一推测。至于超精细分裂不全的原因, 則主要是自由基在空間定位性增加所致。

最后值得指出, 从以上各化合物的总寬度(表 1)来看, 尽管目前已經証明: (1)  $Q^-$  与  $Q^+$  值对不同化合物來說实际并不恆定; (2) 自旋密度可能是負值, 而严格說来应当用自旋密度算符  $\hat{\rho}$  的期望值来代替  $\Delta H = Q\rho_i$  公式中所用的 Hückel 电子云密度值; 以及 (3) 为了要获得分辨良好的波谱, 离子浓度往往极稀, 这时波谱强度往往很弱, 以致边侧线与噪音不能区分, 总寬度很难测量准确——Hückel 理論仍能在一定程度上反映出总寬度的变化規律, 即总寬度減少的主要原因仍然是由于  $\rho_i$  值較大的碳原子未連接質子的緣

故。

表 1 芳香离子波譜的总寬度

| 芳 香 离 子<br>名 称                      | 理 論 寬 度<br>(高斯) | De Boer<br>实驗寬度<br>(高斯) | 本 文 作 者<br>实驗寬度<br>(高斯)               |
|-------------------------------------|-----------------|-------------------------|---------------------------------------|
| (蔡) <sup>-</sup>                    | 27.2            | 27.2±0.3                | {27 (从 17 条綫量得)<br>25 (从 25 条綫量得)     |
| (葱) <sup>-</sup>                    | 26.8            | 26.4±0.2                | 26                                    |
| (丁薈) <sup>-</sup>                   | 25.8            | 24.7±0.1                | 25                                    |
| (二蔡嵌苯) <sup>-</sup>                 | 22.2            | 26.0±0.2                | 22                                    |
| (联苯) <sup>-</sup>                   | 20.6            | 21.0±0.2                | 21                                    |
| (菲) <sup>-</sup>                    | 24.1            | 23.1±0.1                |                                       |
| (蒽) <sup>-</sup>                    | 22.7            | —                       | {13 堆的綠色离子为 21 高斯<br>20 堆的紫色离子为 28 高斯 |
| (对-三联苯) <sup>-</sup>                | 17.5            | —                       | {紅色 35 条約 17 高斯<br>紫紅色 8 条約 20 高斯     |
| (間-三联苯) <sup>-</sup>                | —               | —                       | 19 高斯以上                               |
| (戊薈) <sup>-</sup>                   | 25.6            | —                       | 24                                    |
| (3,4-苯駢葱) <sup>-</sup>              | 23.0            | —                       | 24                                    |
| (1,2,5,6-二苯駢葱) <sup>-</sup>         | 22.4            | —                       | 22                                    |
| (1,2-苯駢葱) <sup>-</sup>              | 24.1            | —                       | 25                                    |
| (20-甲基胆葱) <sup>-</sup>              | —               | —                       | 19                                    |
| (9,10-二苯基葱) <sup>-</sup>            | —               | —                       | 18                                    |
| (暈苯) <sup>-</sup>                   | —               | —                       | —                                     |
| (螢葱) <sup>-</sup>                   | 19.7            | 20.9±0.1                | 19                                    |
| (蒾) <sup>-</sup>                    | —               | —                       | 30                                    |
| (9,10-二甲基-1,2-苯駢<br>葱) <sup>-</sup> | —               | —                       | 26                                    |
| (葱) <sup>+</sup>                    | 29.6            | 31.5±0.3                | 30                                    |
| (菲) <sup>+</sup>                    | 26.5            | —                       | 25                                    |
| (丁薈) <sup>+</sup>                   | 28.4            | 29.0±0.2                | 27                                    |
| (二蔡嵌苯) <sup>+</sup>                 | 24.5            | 28.7±0.1                | 26                                    |
| (芘) <sup>+</sup>                    | 26.8            | —                       | 25                                    |
| (暈苯) <sup>+</sup>                   | 20.3            | —                       | 16 (从 7 堆綫外推到 13 条估計之)                |

說明:

- (1) 理論寬度按  $Q^- = 27.2$ ,  $Q^+ = 30$  高斯,  $\rho_i$  用 Hückel 分子图上的电子云密度計算。
- (2) De Boer 实驗寬度采用从二端綫中心間的寬度, 因为較易識別, 故較可靠。
- (3) 我們的实驗寬度由于沒有核磁測場仪, 因而准确程度較差, 估計誤差可达  $\pm 1$  高斯甚至更大一些。但我們认为从趋势看, 仍有一定参考价值。

## 四、結 束 語

1. 从以上近 30 个化合物波譜的研究中可知: McConnell  $\sigma$ - $\pi$  构相互作用理論和 Hückel L.C.A.O.-M.O. 理論能在一定程度上近似地反映客观真实。

2. 多縮环离子的研究值得进一步深入。看来需要首先解决两个問題: (i) 仪器分辨力需提高到 0.1—0.2 高斯; (ii) 改进正負离子的制备方法, 特别是要澄清多环芳香离子生成或放置时有无副反应发生。

3. 非交互化合物和杂环化合物的工作有待开展, 需要建立一些电子云密度表格。

4. 用 L.C.A.O.-S.C.F.-M.O. 重新研究一些简单芳香离子的波谱, 也是非常有意义的工作。

本文作者对徐元植、李英儒同志在制备负离子方面的初步工作, 以及江宜进、徐正炎同志在维护 ЭПР-2 仪器方面所给予的经常性帮助表示深切谢意。

## 附 录

制理论图时所采用的质子分裂常数

| 化 合 物 | $\rho_i$ | $\Delta H_i = Q\rho_i$ | 制图时用的<br>$\Delta H_i$ | 化 合 物   | $\rho_i$ | $\Delta H_i = Q\rho_i$ | 制图时用的<br>$\Delta H_i$ |         |       |      |     |
|-------|----------|------------------------|-----------------------|---------|----------|------------------------|-----------------------|---------|-------|------|-----|
| 萘     | 0.181    | 4.92                   | 4.9                   | 戊 萘     | 0.141    | 3.82                   | 3.8                   |         |       |      |     |
|       | 0.069    | 1.88                   | 1.9                   |         | 0.106    | 2.88                   | 2.9                   |         |       |      |     |
| 蒽     | 0.193    | 5.25                   | 5.2                   |         | 0.035    | 0.95                   | 0.9                   |         |       |      |     |
|       | 0.096    | 2.62                   | 2.6                   |         | 0.024    | 0.66                   | 0.7                   |         |       |      |     |
|       | 0.048    | 1.31                   | 1.3                   | 3,4-苯駢芘 | 0.189    | 5.15                   | 5.0                   |         |       |      |     |
| 二萘嵌苯  | 0.108    | 2.94                   | 3.0                   |         | 0.115    | 3.13                   | 3.0                   |         |       |      |     |
|       | 0.083    | 2.26                   | 2.2                   |         | 0.102    | 2.77                   | 2.8                   |         |       |      |     |
|       | 0.013    | 0.35                   | 0.4                   |         | 0.087    | 2.36                   | 2.4                   |         |       |      |     |
|       | 丁萘       | 0.147                  | 4.00                  |         | 4.0      | 0.076                  | 2.07                  | 2.0     |       |      |     |
| 0.056 |          | 1.52                   | 1.5                   |         | 0.072    | 1.97                   | 1,2,5,6-二<br>苯駢蒽      |         | 0.139 | 3.78 | 3.8 |
| 0.034 |          | 0.93                   | 1.0                   |         | 0.056    | 1.52                   |                       | 1.6     | 0.101 | 2.74 | 2.7 |
| 联苯    | 0.159    | 4.32                   | 4.3                   |         | 0.033    | 0.90                   |                       | 1.0     | 0.084 | 2.24 | 2.2 |
|       | 0.089    | 2.42                   | 2.4                   |         | 0.008    | 0.20                   |                       | 0       | 0.047 | 1.28 | 1.3 |
|       | 0.019    | 0.52                   | 0.5                   |         | 0.003    | 0.08                   | 0                     | 0.038   | 1.03  | 1.0  |     |
| 对-三联苯 | 0.089    | 2.42                   | 2.4                   | 0.003   | 0.08     | 0                      | 0.003                 | 0.08    | 0     |      |     |
|       | 0.062    | 1.68                   | 1.7                   | 0.002   | 0.05     | 0                      | 0.192                 | 5.2     | 5.2   |      |     |
|       | 0.049    | 1.33                   | 1.3                   | 蒎       | 0.098    | 2.7                    | 2.7                   |         |       |      |     |
|       | 0.003    | 0.08                   | 0                     |         | 0.075    | 2.0                    | 2.0                   |         |       |      |     |
| 蒎     | 0.148    | 4.00                   | 4.0                   |         | 0.006    | 0.2                    | 0                     | 1,2-苯駢蒽 | 0.198 | 5.4  | 5.4 |
|       | 0.087    | 2.36                   | 2.4                   |         | 1,2-苯駢蒽  | 0.154                  | 4.2                   |         | 4.2   |      |     |
|       | 0.058    | 1.57                   | 1.5                   | 0.104   |          | 2.8                    | 2.8                   |         |       |      |     |
|       | 0.055    | 1.49                   |                       | 0.090   |          | 2.4                    | 2.4                   |         |       |      |     |
|       | 0.054    | 1.46                   | 0                     | 0.084   |          | 2.3                    | 2.4                   |         | 0.056 | 1.5  | 1.6 |
| 0.014 | 0.37     | 0                      | 0.041                 | 1.1     | 1.0      | 0.041                  | 1.1                   | 1.0     |       |      |     |
| 菲     | 0.172    | 4.68                   | 4.7                   | 0.038   | 1.0      | 1.0                    | 0.038                 | 1.0     | 1.0   |      |     |
|       | 0.115    | 3.14                   | 3.1                   | 0.026   | 0.7      | 0.8                    | 0.026                 | 0.7     | 0.8   |      |     |
|       | 0.099    | 2.69                   | 2.7                   | 0.009   | 0.2      | 0                      | 0.009                 | 0.2     | 0     |      |     |
|       | 0.055    | 1.50                   | 1.5                   | 螢 蒽     | 0.163    | 4.42                   | 4.4                   | 螢 蒽     | 0.122 | 3.32 | 3.3 |
|       | 0.002    | 0.05                   | 0                     |         | 0.040    | 1.09                   | 1.1                   |         | 0.040 | 1.09 | 1.1 |
| 螢 蒽   | 0.163    | 4.42                   | 4.4                   |         | 0.022    | 0.60                   | 0                     |         | 0.022 | 0.60 | 0   |
|       | 0.122    | 3.32                   | 3.3                   |         | 0.015    | 0.41                   | 0                     |         | 0.015 | 0.41 | 0   |
|       | 0.040    | 1.09                   | 1.1                   |         |          |                        |                       |         |       |      |     |
|       | 0.022    | 0.60                   | 0                     |         |          |                        |                       |         |       |      |     |
| 0.015 | 0.41     | 0                      |                       |         |          |                        |                       |         |       |      |     |

## 参 考 文 献

- [1] McConnell, H. M., Chestnut, D. B., *J. Chem. Phys.*, **27** (1957), 984; **28** (1958), 107.
- [2] Carrington, A., *J. Chem. Soc.*, (1959), 947.
- [3] De Boer, E., Weissman, S. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958), 4549.
- [4] McDowell, C. A., Rowlands, J. R., *Can. J. Chem.*, **38** (1960), 503.
- [5] Balk, P., de Bruin, S., Hoijtink, G. J., *Rec. Trav. Chim.*, **76** (1957), 907.
- [6] Hams, N. S., Rudenberg, K., *J. Chem. Phys.*, **29** (1958), 1199.
- [7] Chalvet, O., Peltier, J., *J. de Chim. Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **53** (1956), 402.
- [8] Fukui, K., Yonezawa, T., Shingu, H., *J. Chem. Phys.*, **20** (1952), 722, **22** (1954), 1433.
- [9] Fukui, K., Yonezawa, T., Tagashira, Y., *Cancer Research*, **15** (1955), 233.
- [10] Hoijtink, G. J., *J. Chem. Phys.*, **34** (1961), 507.
- [11] Carrington, A., Dos Santos-Veige, J., *Mol. Phys.*, **5** (1962), 21.
- [12] Bolton, J. R., *Mol. Phys.*, **4** (1961), 271.
- [13] Melchior, M. T., Maki, A. H., *J. Chem. Phys.*, **34** (1961), 471.
- [14] Hirota, K., Morigagi, K. 等, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31** (1958), 538; **32** (1959), 99; **33** (1960), 952; **33** (1960), 958.
- [15] Rooney, J. J., Pink, R. C., *Proc. Chem. Soc.*, **70** (1961), 142.

THE ELECTRON SPIN RESONANCE SPECTRA OF  
AROMATIC IONS

CHIU TSU-WEN WANG WEN-YUN CHANG SU-SHIN

## ABSTRACT

In this article, about 30 aromatic ions have been studied with the  $\text{ЭПР-2}$  975 Kc high frequency modulation spectrometer. Most of them show well resolved hyperfine patterns. Part of them is compared with the theoretical hyperfine patterns deduced from the McConnell's  $\sigma$ - $\pi$  configurational interaction theory and Hückel L.C.A.O.-M.O. theory. The coincidence between experimental and theoretical patterns is considered to be satisfactory.