

取代基和溶剂对二苯并富烯紫外吸收能量的影响

魏佰影, 曹晨忠

(湖南科技大学 化学化工学院, 理论化学与分子模拟省部共建教育部重点实验室,
分子构效关系湖南省普通高等学校重点实验室, 湖南 湘潭 411201)

摘要:取代基对二苯并富烯化合物紫外吸收光谱的影响可由取代基激发态参数 σ_{cc}^{ex} 和基态极性参数 σ_p 表达, 用以上两参数比用 $|\sigma_p^+|$ 单参数更准确. 10 多种性能不同的溶剂中对二苯并富烯化合物紫外吸收光谱的变化规律可以由 σ_{cc}^{ex} , σ_p 和溶剂显色参数 $E_T(30)$ 三参数共同表示, 并且 $E_T(30)$ 比正辛醇/水中的分配系数 $\log P$ 表达溶剂效应更好. 研究表明, 二硫化碳可能不宜于作为溶剂来测定二苯并富烯化合物的紫外吸收光谱.

关键词:二苯并富烯; 紫外吸收光谱; 取代基效应; 溶剂效应

中图分类号: O621.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-9102(2013)04-0111-07

有机化合物分子结构-性能之间定量关系的研究具有重要的理论意义和实用价值, 受到人们的广泛关注. 有机共轭体系的电子吸收光谱既与分子结构密切相关, 又受化学环境的影响^[1-5]. 就二苯并富烯紫外吸收能量而言, 主要受 2 个因素影响: 一是分子内部结构, 即取代基的性质; 二是分子所处的外部环境, 也就是分子周围的介质, 如溶剂等. 陆文兴等^[1]对二苯并富烯的紫外吸收光谱的取代基效应有了初步的研究, 提出以取代基常数 $|\sigma_p^+|$ 来关联图 1 所示的 7 个化合物的紫外吸收最大波长的能量(波数 ν_{max} , cm^{-1}), 得到良好的结果, 但未对不同溶剂中的 ν_{max} 的变化规律进行定量探索. 曹晨忠, 陈冠凡等^[6]提出了激发态取代基参数 σ_{cc}^{ex} 来定量化合物内部取代基的影响, 并且观察到不考虑溶剂效应的情况下, 紫外吸收能量与取代基激发态参数和基态参数 σ_p 可以进行良好的定量相关^[7-8], 那么对于二苯并富烯化合物是否也存在这种定量相关, 不同性质

的溶剂中, 其紫外吸收能量的变化规律如何. 对该课题进行了初步研究, 得到有意义的结果.

对于溶剂效应影响有机物的紫外吸收, 已有大量的研究^[9], 结果表明, 不同溶剂中, 有的吸收波长发生红移, 有的蓝移, 移动的方向与溶质分子基态和激发态的偶极矩状态有关, 但是目前还无法从理论上准确预测其移动的方向和大小. 同时表达溶剂的极性参数也有不少^[10-11], 然而, 这些参数能否用于定量标题化合物在不同溶剂中的紫外吸收能量的变化规律, 仍需深入研究.

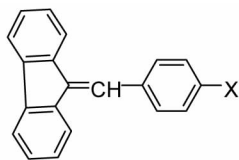
1 数据集的准备

以二苯并富烯(DPF)为模型化合物(见图 1), 将不同溶剂中测定的紫外最大吸收波长 λ_{max} (nm) 作为数据分析的样本^[1], 实际建立模型方程时将波长 λ_{max} (nm) 转化为波数 ν_{max} (cm^{-1}), 取代基参数及溶剂参数来自于不同文献, 有关数据经整理列于表 1.

收稿日期: 2013-07-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21272063, 21072053)

通信作者: 曹晨忠(1957-), 男, 湖南郴州人, 博士, 教授, 主要从事物理有机化学和分子定量构效关系的研究. E-mail: czcao@hnust.edu.cn



(X=F, Cl, Br, H, Me, MeO, Me₂N)

图1 二苯并富烯(DPF)的分子结构

Fig.1 Molecular structure of Diphenylfulvens (DPF)

表1 二苯并富烯(DPF)在不同溶剂中的紫外吸收最大波长、波数、取代基参数及溶剂参数

Tab.1 The absorption maximum wavelength, corresponding wavenumber of UV spectra of Diphenylfulvens in different solvents, substituent parameters and solvent parameters

编号	化合物	λ_{\max}^a / nm	ν_{\max} / cm^{-1}	$\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex. } b}$	σ_{p}^c	$\log P^d$	$E_{\text{T}}(30)^e$	溶剂
1	<i>p</i> -F	326.5	30 628	0.06	0.06	-0.27	36.0	1,4-二氧六环
2	<i>p</i> -Cl	329.3	30 367	-0.22	0.23	-0.27	36.0	1,4-二氧六环
3	<i>p</i> -Br	329.3	30 367	-0.33	0.23	-0.27	36.0	1,4-二氧六环
4	H	326.1	30 665	0.00	0.00	-0.27	36.0	1,4-二氧六环
5	<i>p</i> -CH ₃	333.3	30 003	-0.17	-0.17	-0.27	36.0	1,4-二氧六环
6	<i>p</i> -OCH ₃	346.7	28 843	-0.50	-0.27	-0.27	36.0	1,4-二氧六环
7	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	399.9	25 006	-1.81	-0.83	-0.27	36.0	1,4-二氧六环
8	<i>p</i> -F	323.7	30 893	0.06	0.06	3.44	30.9	环己烷
9	<i>p</i> -Cl	330.3	30 276	-0.22	0.23	3.44	30.9	环己烷
10	<i>p</i> -Br	330.3	30 276	-0.33	0.23	3.44	30.9	环己烷
11	H	323.7	30 893	0.00	0.00	3.44	30.9	环己烷
12	<i>p</i> -CH ₃	329.3	30 367	-0.17	-0.17	3.44	30.9	环己烷
13	<i>p</i> -OCH ₃	341.9	29 248	-0.50	-0.27	3.44	30.9	环己烷
14	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	389.9	25 648	-1.81	-0.83	3.44	30.9	环己烷
15	<i>p</i> -F	327.1	30 572	0.06	0.06	2.83	32.4	四氯化碳
16	<i>p</i> -Cl	329.3	30 367	-0.22	0.23	2.83	32.4	四氯化碳
17	<i>p</i> -Br	329.3	30 367	-0.33	0.23	2.83	32.4	四氯化碳
18	H	327.5	30 534	0.00	0.00	2.83	32.4	四氯化碳
19	<i>p</i> -CH ₃	333.7	29 967	-0.17	-0.17	2.83	32.4	四氯化碳
20	<i>p</i> -OCH ₃	346.3	28 877	-0.50	-0.27	2.83	32.4	四氯化碳
21	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	395.3	25 297	-1.81	-0.83	2.83	32.4	四氯化碳
22	<i>p</i> -F	333.5	29 985	0.06	0.06	2.13	34.3	苯
23	<i>p</i> -Cl	331.7	30 148	-0.22	0.23	2.13	34.3	苯
24	<i>p</i> -Br	331.7	30 148	-0.33	0.23	2.13	34.3	苯
25	H	327.7	30 516	0.00	0.00	2.13	34.3	苯
26	<i>p</i> -CH ₃	333.7	29 967	-0.17	-0.17	2.13	34.3	苯
27	<i>p</i> -OCH ₃	347.3	28 794	-0.50	-0.27	2.13	34.3	苯
28	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	402.9	24 820	-1.81	-0.83	2.13	34.3	苯
29	<i>p</i> -F	324.5	30 817	0.06	0.06	-0.66	55.4	甲醇
30	<i>p</i> -Cl	327.3	30 553	-0.22	0.23	-0.66	55.4	甲醇
31	<i>p</i> -Br	330.1	30 294	-0.33	0.23	-0.66	55.4	甲醇
32	H	324.5	30 817	0.00	0.00	-0.66	55.4	甲醇
33	<i>p</i> -CH ₃	330.7	30 239	-0.17	-0.17	-0.66	55.4	甲醇
34	<i>p</i> -OCH ₃	343.7	29 095	-0.50	-0.27	-0.66	55.4	甲醇
35	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	398.7	25 082	-1.81	-0.83	-0.66	55.4	甲醇
36	<i>p</i> -F	324.9	30 779	0.06	0.06	-0.34	45.6	乙腈
37	<i>p</i> -Cl	330.3	30 276	-0.22	0.23	-0.34	45.6	乙腈

编号	化合物	$\lambda_{\max}^a) / \text{nm}$	$\nu_{\max} / \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex. } b)}$	$\sigma_{\text{p}}^c)$	$\log P^d)$	$E_{\text{T}}(30)^e)$	溶剂
38	<i>p</i> -Br	329.3	30 367	-0.33	0.23	-0.34	45.6	乙腈
39	H	326.1	30 665	0.00	0.00	-0.34	45.6	乙腈
40	<i>p</i> -CH ₃	332.5	30 075	-0.17	-0.17	-0.34	45.6	乙腈
41	<i>p</i> -OCH ₃	345.3	28 960	-0.50	-0.27	-0.34	45.6	乙腈
42	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	404.9	24 697	-1.81	-0.83	-0.34	45.6	乙腈
43	<i>p</i> -F	320.5	31 201	0.06	0.06	-0.31	51.9	乙醇
44	<i>p</i> -Cl	325.5	30 722	-0.22	0.23	-0.31	51.9	乙醇
45	<i>p</i> -Br	327.3	30 553	-0.33	0.23	-0.31	51.9	乙醇
46	H	319.9	31 260	0.00	0.00	-0.31	51.9	乙醇
47	<i>p</i> -CH ₃	330.5	30 257	-0.17	-0.17	-0.31	51.9	乙醇
48	<i>p</i> -OCH ₃	343.5	29 112	-0.50	-0.27	-0.31	51.9	乙醇
49	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	397.9	25 132	-1.81	-0.83	-0.31	51.9	乙醇
50	<i>p</i> -F	324.3	30 836	0.06	0.06	0.65	48.6	异丁醇
51	<i>p</i> -Cl	326.9	30 590	-0.22	0.23	0.65	48.6	异丁醇
52	<i>p</i> -Br	330.3	30 276	-0.33	0.23	0.65	48.6	异丁醇
53	H	323.7	30 893	0.00	0.00	0.65	48.6	异丁醇
54	<i>p</i> -CH ₃	329.3	30 367	-0.17	-0.17	0.65	48.6	异丁醇
55	<i>p</i> -OCH ₃	341.9	29 248	-0.50	-0.27	0.65	48.6	异丁醇
56	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	394.7	25 336	-1.81	-0.83	0.65	48.6	异丁醇
57	<i>p</i> -F	326.1	30 665	0.06	0.06	0.88	49.7	正丁醇
58	<i>p</i> -Cl	330.3	30 276	-0.22	0.23	0.88	49.7	正丁醇
59	<i>p</i> -Br	330.5	30 257	-0.33	0.23	0.88	49.7	正丁醇
60	H	326.3	30 647	0.00	0.00	0.88	49.7	正丁醇
61	<i>p</i> -CH ₃	331.3	30 184	-0.17	-0.17	0.88	49.7	正丁醇
62	<i>p</i> -OCH ₃	344.3	29 044	-0.50	-0.27	0.88	49.7	正丁醇
63	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	398.5	25 094	-1.81	-0.83	0.88	49.7	正丁醇
64	<i>p</i> -F	326.7	30 609	0.06	0.06	0.41	37.4	THF
65	<i>p</i> -Cl	327.3	30 553	-0.22	0.23	0.41	37.4	THF
66	<i>p</i> -Br	328.7	30 423	-0.33	0.23	0.41	37.4	THF
67	H	326.3	30 647	0.00	0.00	0.41	37.4	THF
68	<i>p</i> -CH ₃	331.9	30 130	-0.17	-0.17	0.41	37.4	THF
69	<i>p</i> -OCH ₃	333.1	30 021	-0.50	-0.27	0.41	37.4	THF
70	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	403.7	24 771	-1.81	-0.83	0.41	37.4	THF
71	<i>p</i> -F	326.5	30 628	0.06	0.06	1.25	40.7	二氯甲烷
72	<i>p</i> -Cl	330.1	30 294	-0.22	0.23	1.25	40.7	二氯甲烷
73	<i>p</i> -Br	330.9	30 221	-0.33	0.23	1.25	40.7	二氯甲烷
74	H	329.3	30 367	0.00	0.00	1.25	40.7	二氯甲烷
75	<i>p</i> -CH ₃	334.3	29 913	-0.17	-0.17	1.25	40.7	二氯甲烷
76	<i>p</i> -OCH ₃	345.9	28 910	-0.50	-0.27	1.25	40.7	二氯甲烷
77	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	404.3	24 734	-1.81	-0.83	1.25	40.7	二氯甲烷
78	<i>p</i> -F	327.5	30 534	0.06	0.06	1.48	41.3	1,2-二氯乙烷
79	<i>p</i> -Cl	331.7	30 148	-0.22	0.23	1.48	41.3	1,2-二氯乙烷
80	<i>p</i> -Br	331.7	30 148	-0.33	0.23	1.48	41.3	1,2-二氯乙烷
81	H	329.1	30 386	0.00	0.00	1.48	41.3	1,2-二氯乙烷
82	<i>p</i> -CH ₃	336.5	29 718	-0.17	-0.17	1.48	41.3	1,2-二氯乙烷
83	<i>p</i> -OCH ₃	348.1	28 727	-0.50	-0.27	1.48	41.3	1,2-二氯乙烷
84	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	408.1	24 504	-1.81	-0.83	1.48	41.3	1,2-二氯乙烷
85	<i>p</i> -F	329.3	30 367	0.06	0.06	-1.35	45.1	DMSO

编号	化合物	$\lambda_{\max}^a) / \text{nm}$	$\nu_{\max} / \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}b)}$	$\sigma_p^c)$	$\log P^d)$	$E_T(30)^e)$	溶剂
86	<i>p</i> -Cl	333.5	29 985	-0.22	0.23	-1.35	45.1	DMSO
87	<i>p</i> -Br	334.1	29 931	-0.33	0.23	-1.35	45.1	DMSO
88	H	329.3	30 367	0.00	0.00	-1.35	45.1	DMSO
89	<i>p</i> -CH ₃	338.1	29 577	-0.17	-0.17	-1.35	45.1	DMSO
90	<i>p</i> -OCH ₃	350.1	28 563	-0.50	-0.27	-1.35	45.1	DMSO
91	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	414.5	24 125	-1.81	-0.83	-1.35	45.1	DMSO
92	<i>p</i> -F	328.9	30 404	0.06	0.06	2.69	33.9	甲苯
93	<i>p</i> -Cl	331.7	30 148	-0.22	0.23	2.69	33.9	甲苯
94	<i>p</i> -Br	332.3	30 093	-0.33	0.23	2.69	33.9	甲苯
95	H	327.7	30 516	0.00	0.00	2.69	33.9	甲苯
96	<i>p</i> -CH ₃	334.3	29 913	-0.17	-0.17	2.69	33.9	甲苯
97	<i>p</i> -OCH ₃	347.3	28 794	-0.50	-0.27	2.69	33.9	甲苯
98	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	401.3	24 919	-1.81	-0.83	2.69	33.9	甲苯
99	<i>p</i> -F	329.3	30 367	0.06	0.06	2.84	36.8	氯苯
100	<i>p</i> -Cl	333.7	29 967	-0.22	0.23	2.84	36.8	氯苯
101	<i>p</i> -Br	334.9	29 860	-0.33	0.23	2.84	36.8	氯苯
102	H	329.3	30 367	0.00	0.00	2.84	36.8	氯苯
103	<i>p</i> -CH ₃	336.9	29 682	-0.17	-0.17	2.84	36.8	氯苯
104	<i>p</i> -OCH ₃	350.5	28 531	-0.50	-0.27	2.84	36.8	氯苯
105	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	408.9	24 456	-1.81	-0.83	2.84	36.8	氯苯
106	<i>p</i> -F	328.3	30 460	0.06	0.06	-1.01	43.2	DMF
107	<i>p</i> -Cl	332.7	30 057	-0.22	0.23	-1.01	43.2	DMF
108	<i>p</i> -Br	332.5	30 075	-0.33	0.23	-1.01	43.2	DMF
109	H	329.3	30 367	0.00	0.00	-1.01	43.2	DMF
110	<i>p</i> -CH ₃	336.3	29 735	-0.17	-0.17	-1.01	43.2	DMF
111	<i>p</i> -OCH ₃	350.1	28 563	-0.50	-0.27	-1.01	43.2	DMF
112	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	409.7	24 408	-1.81	-0.83	-1.01	43.2	DMF
113	<i>p</i> -F	375.9	26 603	0.06	0.06	2.14	32.8	二硫化碳
114	<i>p</i> -Cl	377.3	26 504	-0.22	0.23	2.14	32.8	二硫化碳
115	<i>p</i> -Br	378.1	26 448	-0.33	0.23	2.14	32.8	二硫化碳
116	H	376.9	26 532	0.00	0.00	2.14	32.8	二硫化碳
117	<i>p</i> -CH ₃	377.9	26 462	-0.17	-0.17	2.14	32.8	二硫化碳
118	<i>p</i> -OCH ₃	378.7	26 406	-0.50	-0.27	2.14	32.8	二硫化碳
119	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	415.7	24 056	-1.81	-0.83	2.14	32.8	二硫化碳

注: a) 二苯并富烯在不同溶剂中的紫外吸收最大波长 λ_{\max} (nm) 和波数 ν_{\max} (cm^{-1}) 数值来自文献[1]; b) 取代基 F, Cl, Br, H, CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂ 的 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 值来自文献[6]; c) 取代基 F, Cl, Br, H, CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂ 的 σ_p 值来自文献[12]; d) 溶剂在正辛醇/水分配系数的对数, DMF 和二硫化碳的 $\log P$ 自文献[13], 其他的 $\log P$ 来自文献[14]; e) 溶剂的显色参数, 来自文献[9].

2 结果与讨论

表 1 中 7 个二苯并富烯类化合物在环己烷、四氯化碳、苯、氯苯、甲苯、二氯甲烷、乙腈、1,4-二氧六环、THF、DMSO、DMF、二硫化碳、醇(包括甲醇、乙醇、正丁醇、异丁醇)、1,2-二氯乙烷等 17 种溶剂中分别测定模型化合物的紫外吸收最大波长^[1]. 所采用的溶剂性能差异较大, 有极性的也有非极性的, 有质子性的也有非质子性的, 有有机溶剂也有无机溶剂. 例如环己烷是非极性的非质子性溶剂, 乙腈是极

性的非质子性溶剂, 甲醇是极性的质子性溶剂, 二硫化碳是无机溶剂.

2.1 同一溶剂中标题化合物的紫外吸收能量 ν_{\max} 变化规律

陆文兴等^[1]提出, 取代基常数 $|\sigma_p^+|$ 对化合物 (DPF) 的共轭效应起主要作用. 进一步深入研究表明, 无须采用 $|\sigma_p^+|$, 而以常用的 Hammett 常数 σ_p 和激发态取代基参数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 进行双参数回归, 即用式 (1) 回归, 得到的结果更好 (见表 2).

$$\nu_{\max} = a + b\sigma_p + c\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}. \quad (1)$$

表2 二苯并富烯在各种溶剂中的 v_{\max} 对参数 σ_p 与 σ_{CC}^{ex} 相关结果Tab. 2 Correlation results between the v_{\max} of Diphenylfulvens and parameters, σ_p and σ_{CC}^{ex} in different solvents

溶剂	$v_{\max} = a + b\sigma_p + c\sigma_{CC}^{ex}$			r	r'	s	F	n
	a	b	c					
1,4-二氧六环	30 552.80	2 232.33	1 814.07	0.998 0	-0.991	158.83	492.68	7
环己烷	30 805.90	2 529.14	707.98	0.998 0	-0.982	142.04	507.82	7
四氯化碳	30 475.75	2 002.78	1 867.99	0.998 2	-0.991	139.11	565.25	7
苯	30 322.36	2 234.27	1 656.95	0.989 5	-0.982	354.41	93.86	7
甲醇	30 762.56	2 488.16	1 401.43	0.998 9	-0.986	119.70	884.98	7
乙腈	30 654.90	2 555.15	1 568.70	0.998 2	-0.985	158.39	555.46	7
乙醇	31 000.90	2 558.91	1 559.07	0.997 9	-0.992	171.03	476.00	7
异丁醇	30 834.98	2 509.72	1 126.65	0.998 4	-0.984	138.50	610.91	7
正丁醇	30 633.31	2 466.10	1 255.82	0.997 8	-0.989	161.86	454.54	7
THF	30 836.41	2 593.42	1 331.19	0.980 7	-0.943	511.96	50.42	7
二氯甲烷	30 475.85	2 337.80	1 760.86	0.998 8	-0.983	127.33	803.38	7
1,2-二氯乙烷	30 374.73	2 383.04	1 840.63	0.999 1	-0.966	111.47	1 105.35	7
DMSO	30 272.04	2 595.37	1 708.09	0.998 9	-0.986	129.79	8 884.42	7
甲苯	30 408.93	2 349.07	1 465.05	0.997 6	-0.988	168.37	418.76	7
氯苯	30 266.27	2 538.68	1 462.64	0.998 9	-0.988	121.26	907.25	7
DMF	30 324.59	2 451.40	1 769.83	0.998 6	-0.989	138.81	725.27	7
二硫化碳	26 703.80	1 232.44	340.33	0.974 2	-0.925	254.98	37.32	7

注： r' 为文献[1]回归的相关系数

从表2中的结果可以看出,尽管这些溶剂的性能相差异大,但是在每种溶剂中二苯并富烯紫外吸收最大波长的能量 v_{\max} 与取代基参数 σ_p 和 σ_{CC}^{ex} 2个参数都存在很好的相关性. 只有二硫化碳中结果稍差(关于这一点的说明见3.2节的内容). 这说明,同种溶剂中二苯并富烯化合物紫外吸收最大波长的能量主要受分子内部结构的影响,即由取代基的激发态参数 σ_{CC}^{ex} 和基态的极性参数 σ_p 共同决定,并且式(1)的回归结果比文献[1]的结果更好.

2.2 溶剂效应对标题化合物的紫外吸收能量 v_{\max} 的影响

实际上,二苯并富烯化合物分子在溶剂中会发生溶质-溶剂分子间的相互作用,在不同溶剂中这种相互作用的大小也不同. 实验测定结果表明,即使同一溶质分子在不同溶剂中的紫外吸收能量也会发生变化. 例如, p -DPFOMe在THF和氯苯2种溶剂中,吸收波长相差17 nm以上,溶剂效应非常明显. 因此,如要考察二苯并富烯分子在各种溶剂中紫外吸收能量变化的共同规律,则必须考虑溶剂效应. 对于溶剂效应,已提出不少参数,其中以溶剂显色参数 $E_T(30)$ 和水溶解性参数 $\log P$ (溶剂在正辛醇/水中分配系数的对数)应用广泛. 文献[14]认为水溶解

性参数 $\log P$ 与紫外吸收能量 v_{\max} 的相关性更好. 因而,首先选用 $\log P$ 来度量溶剂效应,并结合 σ_p 与 σ_{CC}^{ex} ,一共3个参数,对表1的119个紫外吸收能量的实验值进行相关分析,结果见式(2).

$$v_{\max} = 30 437.17 + 2 356.484\sigma_{CC}^{ex} + 1 448.792\sigma_p - 102.638\log P. \quad (2)$$

$$r = 0.910 8; s = 851.81; F = 186.50; n = 119$$

式(2)有较好的相关性,但并不很理想. 我们想知道用溶剂显色参数 $E_T(30)$ 来代替水溶解性参数 $\log P$, 结果是否有所改善. 因此再选用溶剂显色参数 $E_T(30)$ 结合 σ_p 与 σ_{CC}^{ex} ,一共3个参数,对表1的119个紫外吸收能量的实验值进行相关分析,结果如式(3).

$$v_{\max} = 28 835.83 + 2 356.484\sigma_{CC}^{ex} + 1 448.792\sigma_p + 36.635 71E_T(30). \quad (3)$$

$$r = 0.917 2; s = 821.97; F = 203.12; n = 119$$

式(3)比式(2)相关结果稍有改善,因而本文选用溶剂显色参数 $E_T(30)$ 来度量溶剂效应. 仔细分析表1中的紫外吸收最大波长 λ_{\max} 发现,在无机溶剂二硫化碳中的二苯并富烯化合物的紫外吸收波长与其他有机溶剂中的最大吸收波长相差很多,7个模型化合物除 NMe_2 取代之外,其余6个化合物的紫外最大吸收波长 λ_{\max} 约在376 ~ 379 nm之间, $\Delta\lambda_{\max}$

不到 3 nm, 似乎没有什么变化, 而在其他溶剂中 $\Delta\lambda_{\max}$ 远远大于 3 nm. 另外, 母体化合物(二苯并富烯, X = H) 在二硫化碳中的紫外最大吸收波长 λ_{\max} 为 376.9 nm, 而在其他 16 种溶剂中的紫外吸收最大波长 λ_{\max} 却在 319.9 ~ 329.3 nm 之间, 也就是说在二硫化碳溶剂中比其他溶剂中的紫外最大吸收波长 329.3 nm 还红移了 47.6 nm. 以上现象都难于用溶剂效应理论进行解释. 用 Perkin - Lambda35 UV 光谱仪实验测定了二硫化碳纯溶剂的紫外吸收光谱, 发现它在 380 nm 以下有强烈吸收. 文献[15] 也报导二硫化碳的紫外 - 可见吸收光谱的末端吸收波长 λ_{end} 在 380 nm, 这说明二硫化碳不宜用作溶剂来测定标题化合物的紫外吸收光谱. 可能在二硫化碳溶剂中测定的 λ_{\max} 数据出现了某些错误. 因此, 尝试将二硫化碳溶剂中的紫外吸收最大波长的波数 ν_{\max} 去掉, 重新进行相关分析, 结果如式(4).

$$\nu_{\max} = 30\,232.32 + 2\,426.731\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}} + 1\,518.069\sigma_{\text{p}} + 7.97144E_{\text{T}}(30). \quad (4)$$

$$r = 0.9887; s = 293.76; F = 1\,569.79; n = 112$$

式(4)比式(3)的相关性有很大的提高, 标准误差 s 从 821.97 降至 293.76. 由式(4)计算 112 个模型化合物的 ν_{\max} , 再换算成紫外吸收最大波长 (λ_{\max}), 计算值与实验测定值之间的平均绝对误差为 2.6 nm. 用波数的预测值对实验值作图, 见图 2.

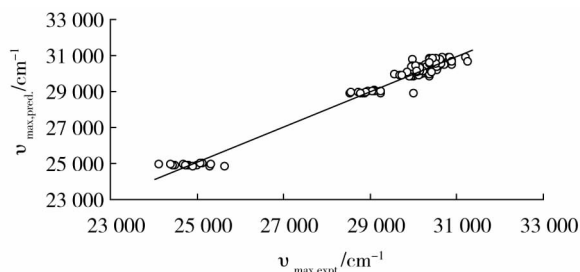


图 2 标题化合物紫外吸收最大波长能量(波数 ν_{\max}) 的预测值对实验值作图

Fig.2 Plot of predicted UV absorption maximum wavelength energy (wavenumber ν_{\max}) versus experimental ones for the title compounds

从图 2 中可以看出预测值与实验值比较吻合, 因此可以采用式(4)预测和估算二苯并富烯分子在不同溶剂中的紫外吸收最大波长的能量.

3 结论

同种溶剂中二苯并富烯化合物紫外吸收最大波

长的能量主要受其分子内部取代基的影响, 由取代基的激发态参数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 和基态极性参数 σ_{p} 共同决定. 在不同溶剂中, 溶剂效应也是影响二苯并富烯化合物紫外吸收能量的重要因素, 必须用取代基效应和溶剂效应共同关联其紫外吸收最大波长能量. 研究表明该体系的溶剂效应用 $E_{\text{T}}(30)$ 比 $\log P$ 稍好. 二硫化碳不宜用作溶剂来测定标题化合物的紫外吸收光谱. 本文的式(4)表达了二苯并富烯化合物紫外吸收能量受取代基电子效应和溶剂效应共同影响的变化规律, 可用于该类化合物紫外吸收能量的预测和光学材料分子设计的参考.

参考文献:

- [1] 陆文兴, 颜朝国, 刁国旺, 等. 二苯并富烯紫外光谱的取代基效应[J]. 有机化学, 1995, 15(5): 525 - 529.
Lu W X, Yan Z G, Diao G W, et al. Substituent effect on UV spectra of Diphenylfulvens [J]. Organic Chemistry, 1995, 15(5): 525 - 529.
- [2] 陆文兴, 颜朝国, 朱权. 噻吩查尔酮紫外光谱的取代基效应[J]. 化学研究与应用, 1997, 9(6): 615 - 618.
Lu W X, Yan Z G, Zhu Q. Substituent effect on the UV spectra of Thiophene Chalcones [J]. Chemical Research and Application, 1997, 9(6): 615 - 618.
- [3] 孙晶, 吴俊, 庄玉香. 5 - 取代苯亚甲基乙内酰脲的紫外光谱及其取代基效应[J]. 扬州大学学报(自然科学版), 2002, 5(1): 33 - 35.
Sun J, Wu J, Zhuang Y X. The substituent effect on UV spectra of 5 - Arylidenehydantoin [J]. Journal of Yanzhou University (Natural Science Edition), 2002, 5(1): 33 - 35.
- [4] Chen G F, Cao C Z. Effect of the excited - state substituent constant $\sigma_{\text{cc}}^{\text{ex}}$ on the UV spectra of some 1,4 - disubstituted Benzenes [J]. Chinese Journal of Chemistry Physical, 2009, 22(4): 366 - 370.
- [5] Cao C Z, Chen G F, Wu Y X. Effects of substituent and solvent on the UV absorption energy of 4,4' - disubstituent Stilbenes [J]. Science China: Chemistry, 2011, 54(7): 1 - 10.
- [6] Cao C Z, Chen G F, Yin Z Q. Excited - state substituent constants $\sigma_{\text{cc}}^{\text{ex}}$ from substituted benzenes [J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2008, 21(9): 808 - 815.
- [7] Chen G F, Cao C Z. Substituent effect on the UV spectra of p - disubstituted compounds XPh (CH = CHPh) nY (n = 0, 1, 2) [J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2010, 23(8): 776 - 782.
- [8] 王琳艳, 曹晨忠, 朱韵. 指定紫外吸收区间的 4,4' - 二取代二苯乙烯分子的设计与合成[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2012, 27(3): 96 - 101.
Wang L Y, Cao C Z, Zhu Y. Design and synthesis of 4,4' -

- disubstituted Stilbenes being in the specified section of UV absorption energy [J]. Journal of Hunan University of Science & Technology (Natural Science Edition), 2012, 27(3): 96 – 101.
- [9] Reichardt C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators [J]. Chemistry Review, 1994, 94(8): 2319 – 2358.
- [10] Katritzky A R, Fara D C, Yang H, et al. Quantitative measures of solvent polarity [J]. Chemistry Review, 2004, 104(1): 175 – 198.
- [11] Katritzky A R, Fara D C, Kuanar M, et al. The classification of solvents by combining classical QSPR methodology with principal component analysis [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109(45): 10323 – 10341.
- [12] Hansch C, Leo A, Taft R W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters [J]. Chemistry Review, 1991, 91(2): 165 – 195.
- [13] Carl L Y. 化合物性质手册 [M]. 北京: 世界图书出版公司北京公司, 1999.
Carl L Y. Chemical properties handbook [M]. Beijing: McGraw – Hill Book Co, 1999.
- [14] Klopman G, Li J Y, Wang S, et al. Computer automated logP calculation based on an extended group contribution approach [J]. Journal of Chemical Information Computer Science, 1994(34): 752 – 781.
- [15] Pretsch E, Buhlmann P, Affolter C. 波普数据表 – 有机化合物的结构解 [M]. 荣国斌, 译. 上海: 华东理工大学出版社, 2002.
Pretsch E, Buhlmann P, Affolter C. Structure retermination of organic compounds tables of spectral data [M]. translated by Rong G B. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2002.

Effect of substituents and solvents on the UV spectra of Diphenylfulvens

Wei Bai – ying, Cao Chen – zhong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation of Ministry of Education, Hunan University of Science and Technology, Hunan Provincial University Key Laboratory of QSAR/QSPR, Xiangtan, 411201, China)

Abstracts: The effect of substituents on the UV absorption spectra of Diphenylfulvens was expressed by the substituents excited state parameter σ_{CC}^{ex} and ground state polarity parameter σ_p , and the obtained result was more accurate from the above two parameters than from the single parameter $|\sigma_p^+|$. The change rule of UV absorption spectrum of Diphenylfulvens in more than 10 kinds of different solvents was expressed by using three parameters, σ_{CC}^{ex} , σ_p and the solvatochromic dye $E_T(30)$, and the $E_T(30)$ was better than the n – octanol/water partition coefficient $\log P$ in scaling the solvent effect. Research shows that carbon disulfide may be an unsuitable solvent for determining the UV absorption spectrum of Diphenylfulvens.

Key words: Diphenylfulvens; UV absorption spectra; substituents effect; solvents effect