

密度泛函理论研究取代基对 X-PhPhCH=NPh-Y 构型的影响

邬峰, 方正军, 谢鑫, 黄林杰

(湖南工程学院 化学化工学院, 湖南 湘潭 411104)

摘要:采用密度泛函方法在 B3LYP/6-31G* 水平上优化了 49 个模型化合物 X-PhPhCH=NPh-Y 的几何构型, 获得了化合物苯胺环与 C=N 的二面角 τ_2 。为了验证计算结果的可靠性, 合成并培养了 PhPhCH=NPh-OMe 化合物的单晶。研究表明, 二面角 τ_2 随着取代基 X 和 Y 的变化而显著地变化, τ_2 变化范围为 $142.42^\circ \sim 156.90^\circ$ 。计算结果和实验数据基本吻合, 表明该计算方法具有较好的可靠性; 在此基础上, 研究了模型化合物中取代基对二面角 τ_2 的影响, 同时还构建了一个能表达取代基和分子构型关系的定量模型。该研究为探讨芳基希夫碱分子中取代基对分子构型的影响提供了一种切实可行的方法。

关键词:取代基效应; 希夫碱; 密度泛函理论; 二面角

中图分类号: O621.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-9102(2017)02-0085-07

DFT study of the substituent cross-interaction effects on the conformation of X-PhPhCH=NPh-Y

Wu Feng, Fang Zhengjun, Xie Xin, Huang Linjie

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

Abstract: The conformations of N-benzylideneanilines X-PhPhCH=NPh-Y were studied by B3LYP (DFT) hybrid method in combination with the 6-31G* split valence basis set. It was observed that the twist angle of the benzylidene ring or aniline ring with respect to the rest of the molecule (τ_1 or τ_2) estimated by the DFT method are highly reliable, and τ_2 can be systematically regulated through X and Y substitution. The substituent effects on τ_2 obtained from DFT calculations were investigated. It is demonstrated that substituent cross-interaction has a certain influence on τ_2 , and a quantitative model was proposed to express such an effect. The findings of the present study illustrate a practical method for expressing the relationship between substituents and molecular conformation of the X-PhPhCH=NPh-Y compounds.

Keywords: substituent effects; schiff bases; density functional theory; dihedral angle

化合物结构与性能的关系是材料开发及应用中要解决的关键问题^[1-2]。随着经济的迅速发展, 各种材料, 特别是有机材料的需求量日益增加。因此, 有机化合物结构与性能之间的定量关系(QSPR)成为化学家倍感兴趣的研究领域之一^[3-6]。

希夫碱化合物含 C=N 桥键, 是一类基于结构不对称的分子。该类化合物在液晶和非线性光学材料方面有着巨大的应用潜力, 可望成为优良的液晶和非线性光学材料^[7-8]。光谱性能是合理利用和开发新的光学材料所必须考虑的因素, 基团对有机共轭分子的构型有重要的影响^[9-11], 而构型又是影响光谱性质的重

收稿日期: 2015-09-24

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2016JJ3050); 湖南省教育厅优秀青年资助项目(05B055)

通信作者: 方正军(1978-), 女, 湖南岳阳人, 博士, 副教授, 主要从事分子构效关系的研究。E-mail: fzj1001@163.com

要因素.因而,考察希夫碱分子中基团对构型的影响规律,对科学合理地设计和合成性能优异的材料具有十分重要的意义.

曹晨忠等^[12-14]初步探讨了对称双希夫碱的分子构型和光谱性能的关系,研究表明,对称的双希夫碱分子的二面角 τ 对其紫外吸收光谱有着不可忽视的影响,可以用 $\sin(\tau)$ 来衡量扭曲角对紫外最大吸收能量的影响.在对苯二胺类对称双希夫碱中,扭曲角对 ^{13}C NMR的化学位移值影响不显著,但是在对苯二甲醛类对称希夫碱中,扭曲角对 ^{13}C NMR的化学位移值有一定的影响,可以用 $\sin(\tau)$ 来校正扭曲角对取代基共轭效应和诱导效应的影响.因此,探讨希夫碱分子扭曲程度对其谱学性能的影响规律对于认识有机物分子结构与光学性能之间的关系显得十分必要.

研究化合物结构和性能的关系,就必须获得化合物分子结构的数据.然而,单晶培养难度较大,时间长,步骤也较为繁琐,成本较高,甚至某些化合物不能培养出单晶,因此依靠理论方法计算获得化合物结构数据仍有必要.

本文运用密度泛函理论(DFT)方法,在B3LYP/6-31G*水平上,对X-PhPhCH=NPh-Y中取代基对分子构型的影响进行研究,通过理论计算和实验数据的对比确定了该方法的可靠性,在结构数据可靠的基础上,进一步研究了模型化合物X-PhPhCH=NPh-Y分子构型中的取代基效应.

1 实验部分

1.1 理论计算方法

采用Gaussview 09系列程序进行计算,在6-31G*水平上对分子进行几何优化计算,获得其基态稳定结构(根据分子能量进行判断,能量最低的结构即为稳定结构),得到不同取代基X和Y对X-PhPhCH=NPh-Y中联苯环与C=N面的二面角 τ_1 ,苯胺环与C=N面的二面角 τ_2 的影响.

1.2 PhPhCH=NPh-OMe的合成

PhPhCH=NPh-OMe采用无溶剂法合成^[15].0.01 mol的4-联苯甲醛和0.01 mol对甲氧基苯胺混合,加热,搅拌至熔融后,冷却至室温.无水乙醇重结晶提纯得到产物.合成路线如图1所示.

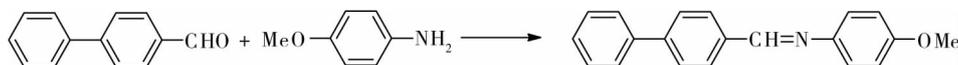


图1 模型化合物PhPhCH=NPh-OMe的合成路线

1.3 单晶培养及X-ray单晶衍射

将适量化合物溶于甲醇和三氯甲烷(3:1)的混合溶液中,在黑暗处静置一个星期左右,让溶剂自由挥发,得到无色透明单晶.

选取适合大小的单晶,在Gemini S Ultra,Oxford X-射线单晶衍射仪上收集晶体数据,在295(2) K的温度下,使用经石墨单色器单色化的Mo K α 射线为辐射光源,以 ω 扫描方式收集衍射点.化合物PhPhCH=NPh-OMe的晶体数据参数见表1.所有晶体强度数据用经验法校正,晶体结构由直接法解出,部分非氢原子坐标经多次差值Fourier合成得到.所有非氢原子的坐标和热参数由全矩阵最小二乘法修正.理论加氢,氢原子未参与结构修正.晶体结构解析和修正分别使用SHELXS-97^[16]和SHELXL-97程序^[17]完成.用Platon软件^[18]计算分子的二面角.所用的视图的专业软件有Mercury 2.3,CheXBAYD 12.0等.

表1 化合物PhPhCH=NPh-OMe的晶体数据

PhPhCH=NPh-OMe		
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₇ NO	
Formula weight	287.35	
Temperature	295(2) K	
Wavelength	0.710 73 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	$a = 6.019\ 3(3)\ \text{Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.533\ 6(4)\ \text{Å}$	$\beta = 92.767(4)^\circ$
	$c = 33.266\ 0(14)\ \text{Å}$	$\gamma = 90^\circ$

续表 1

	PhPhCH=NPh-OMe
Volume	1 506.75(13) Å ³
Z	4
Calculated density	1.267 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.607 mm ⁻¹
F(000)	608
Crystal size	0.36 mm×0.30 mm×0.28 mm
Theta range for data collection	5.33° to 59.99°
Limiting indices	-6≤h≤6, -8≤k≤8, -34≤l≤37
Reflections collected / unique	6 327 / 2 233 [R(int) = 0.036 4]
Completeness to theta	99.8%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
T _{max} and T _{min}	0.811 1 and 0.848 4
Data/restraints/ parameters	2 233 / 0 / 200
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.058 3, wR ₂ = 0.126 2
R indices (all data)	R ₁ = 0.082 0, wR ₂ = 0.140 1
Largest diff. peak and hole	0.254 and -0.170 e. Å ⁻³

2 计算结果与讨论

2.1 X-PhPhCH=NPh-Y 分子的结构式

X-PhPhCH=NPh-Y 分子结构式如图 2 所示,原子 C₂-C₁-C=N 构成二面角 τ_1 ,而 τ_2 则是由原子 C=N-C₃-C₄ 构成的.

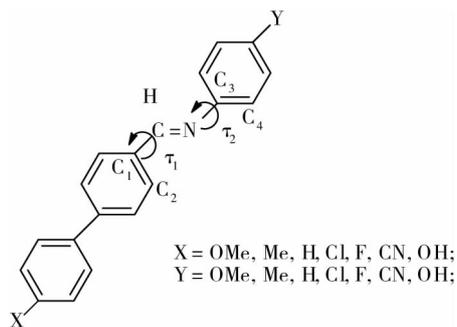


图 2 X-PhPhCH=NPh-Y 分子的结构式

2.2 X-PhPhCH=NPh-Y 分子的计算结果

X-PhPhCH=NPh-Y 分子的计算结果如表 2 所示.

2.3 计算结果的讨论

从表 2 知,联苯亚甲基环几乎是和 C=N 共平面的,尽管取代基 X 的供电子能力增加时,联苯亚甲基环偏离 C=N 平面的角度会略微的增加,但是取代基 X 和 Y 变化时,二面角 τ_1 的值变化很小.因此,本文在讨论取代基对分子构型影响时,忽略取代基 X 和 Y 对 τ_1 的影响,只讨论取代基对 τ_2 的影响,即苯胺环偏离 C=N 单元的角度.从计算结果可以看出,苯胺环与 C=N 平面形成的二面角 τ_2 随着 X 和 Y 的变化而显著的变化. τ_2 在 142.42°~156.90° 范围变化.当 X = OMe, Y = CN 时,二面角 τ_2 最小,为 142.42°,其结构优化图如图 3 所示.当 X = CN, Y = OMe 时,二面角 τ_2 最大,为 156.90°,其结构优化图如图 4 所示.

表2 模型化合物的取代基参数及计算结果

	X	Y	$\sigma_F(X)$	$\sigma_R(X)$	$\sigma_F(Y)$	$\sigma_R(Y)$	$\Delta\sigma^2$	$\tau_1(^{\circ})$	$\tau_2(^{\circ})$
1	OMe	OMe	0.29	-0.56	0.29	-0.56	0.00	0.59	155.09
2	OMe	Me	0.29	-0.56	0.01	-0.18	0.01	0.89	149.12
3	OMe	H	0.29	-0.56	0.00	0.00	0.07	1.02	147.17
4	OMe	Cl	0.29	-0.56	0.42	-0.19	0.25	1.10	147.09
5	OMe	F	0.29	-0.56	0.45	-0.39	0.11	1.76	148.47
6	OMe	CN	0.29	-0.56	0.51	0.15	0.87	1.56	142.42
7	OMe	OH	0.29	-0.56	0.33	-0.70	0.01	0.94	153.13
8	Me	OMe	0.01	-0.18	0.29	-0.56	0.01	0.69	154.24
9	Me	Me	0.01	-0.18	0.01	-0.18	0.00	0.89	149.32
10	Me	H	0.01	-0.18	0.00	0.00	0.03	0.86	147.41
11	Me	Cl	0.01	-0.18	0.42	-0.19	0.16	0.89	147.16
12	Me	F	0.01	-0.18	0.45	-0.39	0.05	0.87	148.90
13	Me	CN	0.01	-0.18	0.51	0.15	0.69	1.29	144.21
14	Me	OH	0.01	-0.18	0.33	-0.70	0.04	0.83	152.36
15	H	OMe	0.00	0.00	0.29	-0.56	0.07	1.51	155.98
16	H	Me	0.00	0.00	0.01	-0.18	0.03	0.79	149.44
17	H	H	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.84	147.57
18	H	Cl	0.00	0.00	0.42	-0.19	0.05	0.93	147.28
19	H	F	0.00	0.00	0.45	-0.39	0.01	0.93	148.47
20	H	CN	0.00	0.00	0.51	0.15	0.44	0.89	144.45
21	H	OH	0.00	0.00	0.33	-0.70	0.14	0.78	154.18
22	Cl	OMe	0.42	-0.19	0.29	-0.56	0.25	0.33	156.42
23	Cl	Me	0.42	-0.19	0.01	-0.18	0.16	0.73	150.10
24	Cl	H	0.42	-0.19	0.00	0.00	0.05	0.88	147.86
25	Cl	Cl	0.42	-0.19	0.42	-0.19	0.00	1.07	147.59
26	Cl	F	0.42	-0.19	0.45	-0.39	0.03	0.79	149.56
27	Cl	CN	0.42	-0.19	0.51	0.15	0.19	1.07	144.61
28	Cl	OH	0.42	-0.19	0.33	-0.70	0.36	0.69	155.09
29	F	OMe	0.45	-0.39	0.29	-0.56	0.11	0.51	155.81
30	F	Me	0.45	-0.39	0.01	-0.18	0.05	0.87	149.81
31	F	H	0.45	-0.39	0.00	0.00	0.01	0.88	147.73
32	F	Cl	0.45	-0.39	0.42	-0.19	0.03	1.06	147.50
33	F	F	0.45	-0.39	0.45	-0.39	0.00	0.80	149.28
34	F	CN	0.45	-0.39	0.51	0.15	0.36	1.07	144.54
35	F	OH	0.45	-0.39	0.33	-0.70	0.19	0.73	154.73
36	CN	OMe	0.51	0.15	0.29	-0.56	0.87	0.67	156.90
37	CN	Me	0.51	0.15	0.01	-0.18	0.69	0.77	150.68
38	CN	H	0.51	0.15	0.00	0.00	0.44	0.39	148.31
39	CN	Cl	0.51	0.15	0.42	-0.19	0.19	1.03	148.06
40	CN	F	0.51	0.15	0.45	-0.39	0.36	0.90	149.93
41	CN	CN	0.51	0.15	0.51	0.15	0.00	0.83	145.00
42	CN	OH	0.51	0.15	0.33	-0.70	1.06	0.65	156.01
43	OH	OMe	0.33	-0.70	0.29	-0.56	0.01	0.67	154.98
44	OH	Me	0.33	-0.70	0.01	-0.18	0.04	0.88	149.31
45	OH	H	0.33	-0.70	0.00	0.00	0.14	0.90	147.40
46	OH	Cl	0.33	-0.70	0.42	-0.19	0.36	1.03	147.21
47	OH	F	0.33	-0.70	0.45	-0.39	0.19	0.97	148.89
48	OH	CN	0.33	-0.70	0.51	0.15	1.06	1.04	144.43
49	OH	OH	0.33	-0.70	0.33	-0.70	0.00	0.77	153.98

注: σ_F 为诱导效应参数, σ_R 为共轭效应参数, $\Delta\sigma^2 = \{[\sigma_F(X) + \sigma_R(X)] - [\sigma_F(Y) + \sigma_R(Y)]\}^2$ 为取代基相互作用参数.

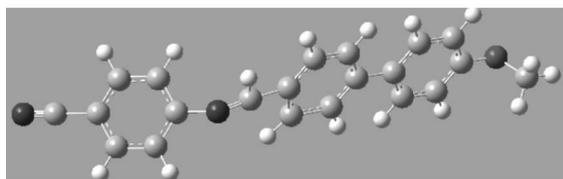


图3 MeO-PhPhCH=NPh-CN 的结构优化图

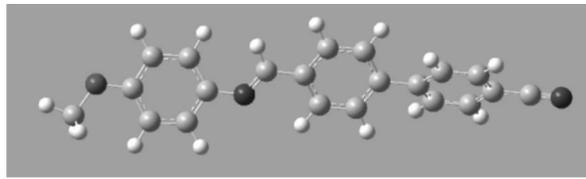


图4 CN-PhPhCH=NPh-OMe 的结构优化图

2.4 PhPhCH=NPh-OMe 分子的晶体结构

化合物 PhPhCH=NPh-OMe 的晶体结构如图 5 所示,从图 5 可以看到该化合物的分子构型相对于 C=N 来说是反式的,这与计算所得的优化构型一致.在该化合物中二面角 τ_1 为 1.99° ,二面角 τ_2 为 158.14° ,这也与采用 DFT 方法,在 6-31G * 水平上对 X-PhPhCH=NPh-Y 分子进行几何优化计算结果相差不大.这说明本研究的计算方法具有一定的可靠性.

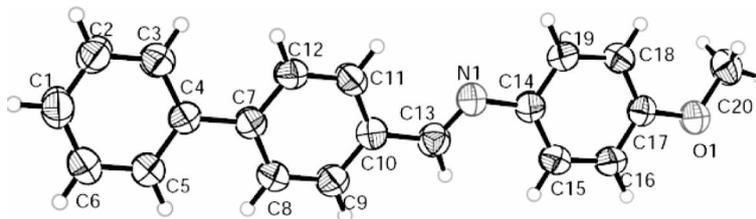


图 5 PhPhCH=NPh-OMe 的晶体结构图

2.5 取代基 Y 对 τ_2 的影响

表 3 为模型化合物 X-PhPhCH=NPh-Y 中取代基 X 固定, Y 变化时,苯胺环和 C=N 平面的二面角 τ_2 与取代基 Y 的诱导效应参数和共轭效应参数回归的结果.由表 3 可知, τ_2 对 $\sigma_F(Y)$ 和 $\sigma_R(Y)$ 回归的相关性较好,标准偏差在 $1.28^\circ \sim 1.64^\circ$ 范围内变化.表 3 中 $\rho_F(Y)$ 数值较 $\rho_R(Y)$ 数值小,这说明 Y 取代基的诱导效应对二面角 τ_2 的影响小于其共轭效应.

表 3 取代基 X 固定, Y 变化时, τ_2 对 $\sigma_F(Y)$ 和 $\sigma_R(Y)$ 的回归结果

X	$\rho_F(Y)$	$\rho_R(Y)$	n	R	R^2	S	F
OMe	-6.28 ± 2.87	-12.99 ± 1.96	7	0.959 5	0.920 6	1.44	23.19
Me	-4.65 ± 2.56	-10.39 ± 1.74	7	0.949 9	0.902 3	1.28	18.49
H	-4.89 ± 3.27	-12.12 ± 2.23	7	0.940 1	0.883 8	1.64	15.21
Cl	-4.93 ± 3.17	-13.18 ± 2.17	7	0.951 1	0.904 6	1.55	18.96
F	-4.75 ± 2.95	-12.61 ± 2.01	7	0.954 1	0.910 3	1.48	20.30
CN	-5.15 ± 3.13	-13.58 ± 2.13	7	0.955 1	0.912 2	1.57	20.76
OH	-4.36 ± 2.75	-11.88 ± 1.88	7	0.954 4	0.910 9	1.38	20.46

图 6 描述了模型化合物中 τ_2 与 Y 的取代基参数的相关性,从图 6 可看出,取代基 Y 对二面角 τ_2 的影响.它们之间的线性关系表明取代基 Y 对二面角 τ_2 有明显、系统的电子效应,即当 Y 的供电子能力增大时扭转角减小(τ_2 增加).反之取代基 Y 吸电子能力增加,扭转角增大(τ_2 减小).图 6 中公式 Slope = -7.12 ± 0.99 表示图中直线的斜率,其大小反映了模型化合物中取代基 Y 的取代参数 $\sigma(Y)$ 和 τ_2 的依赖性关系.

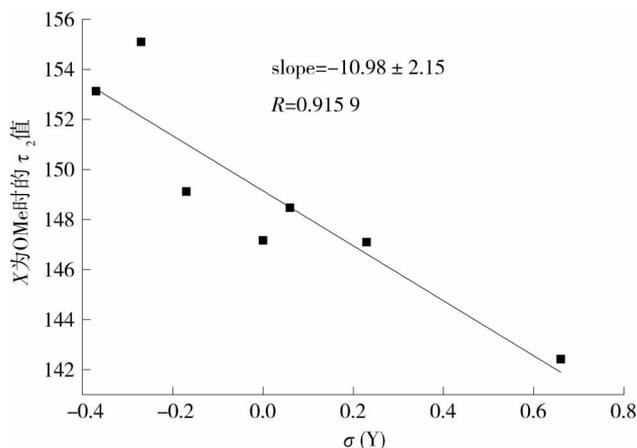


图 6 模型化合物中取代基 Y 的取代参数 $\sigma(Y)$ 和 τ_2 的相关性

2.6 取代基 X 对 τ_2 的影响

表 4 为模型化合物 X-PhPhCH=NPh-Y 中取代基 Y 固定, X 变化时, 苯胺环和 C=N 平面的二面角 τ_2 与取代基 X 的诱导效应参数和共轭效应参数回归的结果. 由表 4 可知, τ_2 对 $\sigma_F(X)$ 和 $\sigma_R(X)$ 回归, 相关性较好, 标准偏差在 $0.07^\circ \sim 0.63^\circ$ 范围内变化. 表 4 中 $\rho_F(X)$ 数值和 $\rho_R(X)$ 数值相差不大, 这说明 X 取代基的诱导效应和共轭效应对二面角 τ_2 的影响相当.

表 4 取代基 Y 固定, X 变化时, τ_2 对 $\sigma_F(X)$ 和 $\sigma_R(X)$ 的回归结果

Y	$\rho_F(X)$	$\rho_R(X)$	n	R	R^2	S	F
OMe	3.46 ± 0.75	1.78 ± 0.51	7	0.940 1	0.883 7	0.37	15.20
Me	1.96 ± 0.23	1.34 ± 0.16	7	0.984 8	0.954 8	0.12	64.29
H	1.18 ± 0.22	0.97 ± 0.16	7	0.967 9	0.936 9	0.12	29.69
Cl	1.21 ± 0.14	0.81 ± 0.10	7	0.984 5	0.969 2	0.07	63.01
F	2.10 ± 0.56	0.96 ± 0.38	7	0.907 7	0.823 9	0.28	9.36
CN	0.95 ± 0.19	0.48 ± 0.13	7	0.947 7	0.898 2	0.10	17.64
OH	4.67 ± 1.25	2.15 ± 0.86	7	0.906 7	0.822 1	0.63	9.24

图 7 描述了模型化合物中 τ_2 与 X 的取代基参数的相关性, 从图 7 可看出, 取代基 X 对二面角 τ_2 的影响. 它们之间的线性关系表明取代基 X 对二面角 τ_2 也有明显、系统的电子效应, 即当 X 的吸电子能力增大时扭转角减小 (τ_2 增加). 反之取代基 X 的供电子能力增加, 扭转角增大 (τ_2 减小).

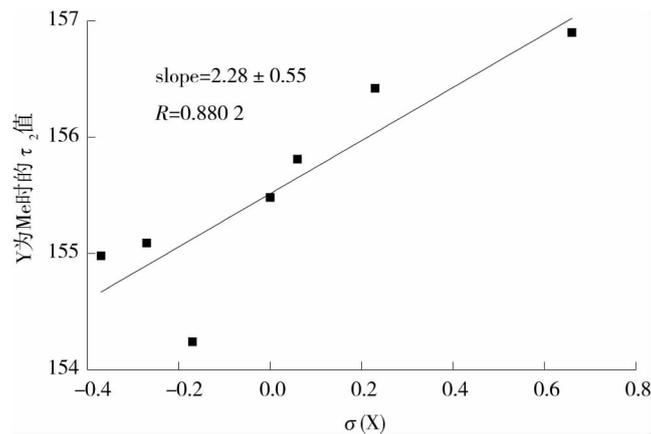


图 7 模型化合物取代基 X 的取代基参数 $\sigma(X)$ 和 τ_2 的相关性

2.7 取代基 X 和取代基 Y 对二面角 τ_2 的影响

为了更进一步探讨 X 和 Y 对二面角 τ_2 的作用, 本文还研究了取代基 X 和 Y 同时变化时, 二面角 τ_2 的变化规律. 将二面角 τ_2 值与取代基参数 σ_F 和 σ_R 关联, 得到式(1).

$$\tau_2 = 147.53 + 2.24\sigma_F(X) - 5.00\sigma_F(Y) + 1.36\sigma_R(X) - 12.40\sigma_R(Y); \quad (1)$$

$$R = 0.948 9, R^2 = 0.904 6, S = 1.24, n = 49, F = 99.51.$$

曹晨忠^[19]等在研究取代基 C=N 中碳的化学位移时, 提出用参数 $\Delta\sigma^2 = \{[\sigma_F(X) + \sigma_R(X)] - [\sigma_F(Y) + \sigma_R(Y)]\}^2$ 来衡量取代基 X 和 Y 同时变化的时候, X 和 Y 的相互作用. 本文也尝试用 $\Delta\sigma^2$ 来研究 X 和 Y 同时变化的时候, 取代基对 τ_2 的影响. 将 τ_2 值与取代基参数 σ_F , σ_R 和 $\Delta\sigma^2$ 关联, 得到式(2).

$$\tau_2 = 147.43 + 1.73\sigma_F(X) - 5.12\sigma_F(Y) + 1.13\sigma_R(X) - 12.64\sigma_R(Y) + 1.29\Delta\sigma^2; \quad (2)$$

$$R = 0.953 0, R^2 = 0.908 1, S = 1.20, n = 49, F = 85.00.$$

比较式(1)和式(2)发现, 后者较前者有较好的相关性, 相关系数由 0.948 9 上升到 0.953 0, 标准偏差由 1.24 降低到 1.20. 这说明在研究化合物 X-PhPhCH=NPh-Y 中取代基对二面角 τ_2 的影响时, 参数 $\Delta\sigma^2$ 能较好的衡量取代基 X 和 Y 同时变化时 X 和 Y 的相互作用.

3 结论

1) 通过 DFT 方法选择一定基组研究了不同取代基对 X-PhPhCH=NPh-Y 分子构型的影响,计算结果和实验数据基本吻合,该方法可为研究芳基希夫碱类化合物的分子构型提供借鉴。

2) 对位取代基 X 和 Y 对联苯亚甲基环偏离 C=N 平面的扭曲程度(即二面角 τ_1)的影响很小,但苯胺环与 C=N 平面形成的二面角 τ_2 随着 X 和 Y 变化而显著变化.当 Y 的供电子能力增加时,苯胺环和分子其余部分的扭曲程度就减少(二面角 τ_2 值增加).随着 X 的吸电子能力增强,二面角 τ_2 随之增大。

3) X-PhPhCH=NPh-Y 的分子构型是由取代基 X 和取代基 Y 共同影响的,参数 $\Delta\sigma^2$ 能较好的衡量取代基 X 和 Y 同时变化时 X 和 Y 的相互作用.通过改变取代基 X 和 Y 可以改变 X-PhPhCH=NPh-Y 分子的几何构型.因此,取代基效应引起的构型改变可以使 X-PhPhCH=NPh-Y 联苯亚胺类液晶材料具有一些特性.该研究结论有助于理解希夫碱分子构型中的取代基效应,为希夫碱类新型液晶和非线性光学材料的设计提供一定的理论基础。

参考文献:

- [1] 周其凤,王新久.液晶高分子[M].北京:科学出版社,1994.
- [2] 李帅,任培兵,仲锡军,等.液晶材料[J].河北化工,2008,31(9):28-30.
- [3] 唐斯甫,何可可,张淑媛,等.希夫碱型液晶冠醚的合成与性质[J].有机化学,2004,24(7):761-766.
- [4] 韩相恩.希夫碱液晶的研究与进展[D].兰州:兰州交通大学,2009.
- [5] 袁翠翠. Schiff 碱类化合物的合成及结构与性质研究[D].天津:天津师范大学,2007.
- [6] 郭峰.甘氨酸希夫碱配合物的合成、表征及生物活性研究[D].青岛:中国海洋大学,2007.
- [7] 郑允飞,陈文纳,李德昌,等.希夫碱及配合物的应用研究进展[J].化工技术与开发,2004,33(4):26-29.
- [8] Binnemans K, Galyametdinov Y G, Van D R, et al. Rare-earth-containing magnetic liquid crystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(18): 4335-4344.
- [9] Ha S T, Foo K L, Lin H C, et al. Mesomorphic behavior of new benzothiazole liquid having Schiff base linker and terminal methyl group[J]. Chinese Chemical Letters, 2012, 23(7): 761-764.
- [10] 朱斌,黄佩,胡兰萍,等.含希夫碱基团的不对称弯曲型液晶分子的合成和相变研究[J].液晶与显示,2010,25(3):305-310.
- [11] Das S, Nag A, Goswami D, et al. Zinc(II)- and copper(I)-mediated large two-photon absorption cross sections in a bis-cinnamaldiminato Schiff base[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(2): 402-403.
- [12] Fang Z J, Cao C Z, Chen J F, et al. An extending evidence of molecular conformation on spectroscopic properties of symmetrical bis-Schiff bases[J]. Journal of Molecular Structure, 2014(1063): 307-312.
- [13] Fang Z J, Cao C Z. Effect of molecular conformation on spectroscopic properties of symmetrical Schiff bases derived from 1,4-phenylenediamine[J]. Journal of Molecular Structure, 2013(1036): 447-451.
- [14] 方正军.共轭链延长的芳基希夫碱光谱中的取代基效应[D].长沙:中南大学,2013.
- [15] Schmeyers J, Toda F, Boy J, et al. Quantitative solid-solid synthesis of azomethines[J]. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1998(4): 989-994.
- [16] Sheldrick G M. SHELXS-97, program for crystal structure solution[M]. Germany: University of Göttingen, 1997.
- [17] Sheldrick G M. SHELXL-97, program for crystal structure refinement[M]. Germany: University of Göttingen, 1997.
- [18] Fang Z J, Cao C Z. Effect of molecular conformation on spectroscopic properties of symmetrical schiff bases derived from 1,4-phenylenediamine[J]. Journal of Molecular Structure, 2013(1036): 447-451.
- [19] Cao C Z, Lu B T, Chen G F. Investigation of the substituent specific cross-interaction effects on ^{13}C NMR of the C=N bridging group in substituted benzylidene anilines[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2011(24): 335-341.