

# 间位基团对二取代二苯乙烯还原电位的影响

曹朝瞰<sup>1,2,3</sup>, 朱倩<sup>1</sup>

(1. 湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201;

2. 湖南科技大学 理论有机化学与功能分子教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411201;

3. 湖南科技大学 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:**合成了 41 个模型化合物, 3,4'-二取代二苯乙烯(*m*-XSBY-*p*), 经<sup>1</sup>H NMR 和<sup>13</sup>C NMR 进行分子结构表征. 测得这些模型化合物在无水电腈中还原电位  $E_{\text{Red}}$ , 采用取代基 X, Y 的 Hammett 电子效应常数和激发态取代基常数, 对测定的  $E_{\text{Red}}$  进行定量相关分析, 得到定量方程的标准偏差只有 0.063 V, 落在实验误差范围内. 结果表明, 模型化合物的  $E_{\text{Red}}$  受到 Hammett 电子效应常数和激发态取代基常数的共同影响; 相比对位取代基团 Y, 间位取代基 X 的电子效应对  $E_{\text{Red}}$  有重要影响, 吸电子效应它使  $E_{\text{Red}}$  升高, 化合物易于还原; 而对位基团 Y 的电子效应对  $E_{\text{Red}}$  的影响很小, 可以忽略.

**关键词:**还原电位; 二苯乙烯; 间位基团; 取代基效应; 激发态取代基常数

中图分类号: O621.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2017)03-0075-05

## Effect of meta-group on the reduction potentials of disubstituted stilbenes

Cao Zhaotun<sup>1,2,3</sup>, Zhu Qian<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Function Molecule, Ministry of Education,

Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

3. Key Laboratory of QSAR/QSPR of Hunan Provincial University, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

**Abstract:** Forty-one samples of model compounds, 3,4'-disubstituted stilbenes (*m*-XSBY-*p*) were synthesized, and their molecular structures were characterized by <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR. The reduction potentials  $E_{\text{Red}}$  of these model compounds were measured in anhydrous acetonitrile. For these measured  $E_{\text{Red}}$  values, a quantitative correlation analysis was carried out by using the Hammett electronic effect constants and excited-state substituent constants of groups X and Y. A quantitative expression was obtained, in which the standard deviation is 0.063 V and is within the experimental error. The result indicates: the  $E_{\text{Red}}$  of the model compounds were affected by both Hammett electronic effect constant and excited-state substituent constant of groups X and Y. Compared with the group Y, the effect of meta-group X on the  $E_{\text{Red}}$  is important, and the electron-withdrawing effect of X makes a higher  $E_{\text{Red}}$  and an easier reduction of model molecule. While the effect of para-group Y on the  $E_{\text{Red}}$  is little and can be ignored.

**Keywords:** reduction potential; stilbene; meta-group; substituent effect; excited-state substituent constant

取代二苯乙烯一类重要的有机化合物,在临床医学上得到广泛地应用<sup>[1-6]</sup>,在光学材料、电磁材料和颜料染料等方面也有很好的应用前景<sup>[7-9]</sup>.光照下,二苯乙烯化合物会发生顺式-反式转化,因而常常被用作模型化合物进行顺/反异构体转换的理论研究<sup>[10-12]</sup>.有机合成中,二苯乙烯衍生物可以作为原料被还原成多种化合物.有机物在还原过程中,还原电位是一个重要的性能参数,它涉及化合物被还原的难易程度,也为还原剂的选择或电化学还原条件的控制提供依据.二苯乙烯的还原已被深入研究,Smith<sup>[13]</sup>曾经将二苯乙烯在碱金属作用下还原成双负离子,再与卤代烷进行烷基化合成一系列1,2-二苯基乙烷衍生物;Combellas<sup>[14]</sup>将二苯乙烯在液氨中还原,发现其还原电位受到Li<sup>+</sup>,Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>等阳离子的影响;最近,Szostak<sup>[15]</sup>则直接用SmI<sub>2</sub>在水溶液和室温条件下还原二苯乙烯,并研究其电子转移机理和还原电位.Abdul-Rahim<sup>[16]</sup>测定了3个含对位和1个含邻位基团的取代二苯乙烯在乙腈溶液和离子液体中的还原电位,该工作非常有新意,涉及到取代基效应对二苯乙烯化合物还原电位的影响.应该注意到,Abdul-Rahim<sup>[16]</sup>仍然没有系统研究取代基效应所起的作用,也没有涉及含间位基团的二苯乙烯化合物,由此无法总结出取代基的影响规律性.因而,我们设计一系列含间位基团的二苯乙烯化合物,测定它们的还原电位,探讨取代基效应对还原电位的影响规律,为二苯乙烯化合物还原时还原剂的选择和电化学还原条件的控制提供理论参考.

## 1 实验部分

### 1.1 目标化合物的合成

目标化合物按图1所示的Wittig-Horner<sup>[17]</sup>反应合成.取15 mmol 取代苄氯和15 mmol 亚磷酸三乙酯混合于100 mL 圆底烧瓶中,搅拌下加热回流4 h,得到中间产物取代苄基膦酸二乙酯,不进行分离.待反应器中的溶液冷却到室温,往里面依次加入12 mmol 取代苯甲醛和20 mL 四氢呋喃(如果取代苯甲醛是固体,则加入THF之后,搅拌,使其完全溶解),把圆底烧瓶置于冰水浴中,再缓慢加入45 mmol NaH.随着NaH的加入,反应越来越剧烈,溶液慢慢变粘稠并有颜色变化且放出气泡.待反应无气泡放出,将反应器从冰水浴中取出,擦干外壁上的水,转至油浴回流1 h.冷却到室温,将反应液倒入盛有150 mL 冰水的烧杯中,搅拌,静置,有固体生成(若无固体生成,则用乙酸乙酯萃取,旋蒸),抽滤,用无水乙醇或乙酸乙酯重结晶,干燥.在AV500 MHz 超导核磁共振波谱仪下进行<sup>1</sup>H NMR 和<sup>13</sup>C NMR 测定,进行分子结构表征.

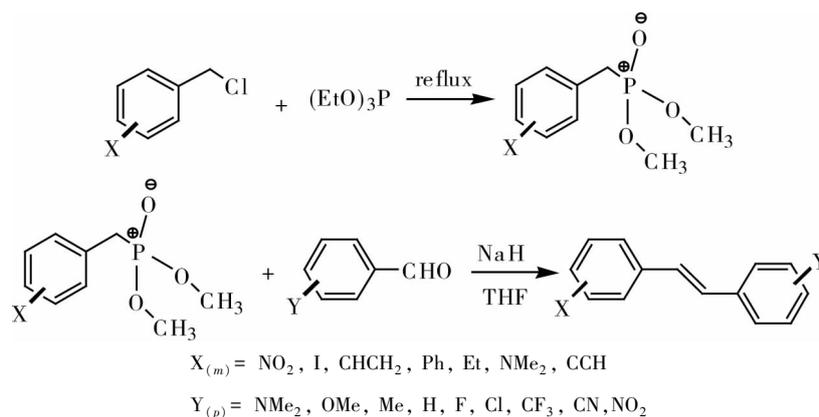


图1 3,4'-二取代二苯乙烯(*m*-XSBY-*p*)的合成路线

### 1.2 还原电位的测定

所有目标化合物 *m*-XSBY-*p* 的还原电位  $E_{\text{red}}$  均使用 CS300 电化学工作站进行测定,氮气保护下的无水无氧乙腈作溶剂.将0.1 M 的四丁基胺六氟磷酸盐(*n*-Bu)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>CN 溶液作为支持电解质,采用三电极的电极体系,工作电极为玻碳电极,助电极为铂电极,参比电极是自制的 Ag/Ag<sup>+</sup> 电极(0.1 M 支持电解质溶液包含 0.01 mol · L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub>).扫描速度为 100 mV · s<sup>-1</sup>,用二茂铁校正后先测空白样,再测待测样.

测得  $m$ -XSBY- $p$  的还原电位值  $E_{\text{red}}$  列于表 1.

表 1 基团  $X$  和  $Y$  的取代基常数和 3,4'-二取代二苯乙烯( $m$ -XSBY- $p$ ) 的还原电位  $E_{\text{Red}}(V)$

No	$m$ - $X$	$Y$ - $p$	$\sigma_{\text{cc}}^{\text{ex}}(X)^{\text{a}}$	$\sigma_{\text{cc}}^{\text{ex}}(Y)^{\text{a}}$	$\sigma(X)^{\text{b}}$	$\sigma(Y)^{\text{b}}$	$E_{\text{Red, exp}}^{\text{c}}$	$E_{\text{Red, cal}}^{\text{d}}$
1	$m$ -NO <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub> - $p$	0.66	-1.81	0.71	-0.83	-2.56	-2.52
2	$m$ -NO <sub>2</sub>	OMe- $p$	0.66	-0.50	0.71	-0.27	-2.50	-2.55
3	$m$ -NO <sub>2</sub>	Me- $p$	0.66	-0.17	0.71	-0.17	-2.48	-2.47
4	$m$ -NO <sub>2</sub>	H	0.66	0.00	0.71	0.00	-2.40	-2.42
5	$m$ -NO <sub>2</sub>	F- $p$	0.66	0.06	0.71	0.06	-2.38	-2.40
6	$m$ -NO <sub>2</sub>	Cl- $p$	0.66	-0.22	0.71	0.23	-2.43	-2.48
7	$m$ -NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> - $p$	0.66	-0.12	0.71	0.54	-2.50	-2.46
8	$m$ -NO <sub>2</sub>	CN- $p$	0.66	-0.70	0.71	0.66	-2.54	-2.58
9	$m$ -I	OMe- $p$	0.05	-0.50	0.35	-0.27	-2.44	-2.54
10	$m$ -I	Me- $p$	0.05	-0.17	0.35	-0.17	-2.66	-2.56
11	$m$ -I	H	0.05	0.00	0.35	0.00	-2.59	-2.56
12	$m$ -I	Cl- $p$	0.05	-0.22	0.35	0.23	-2.64	-2.56
13	$m$ -I	CF <sub>3</sub> - $p$	0.05	-0.12	0.35	0.54	-2.58	-2.56
14	$m$ -I	CN- $p$	0.05	-0.70	0.35	0.66	-2.49	-2.51
15	$m$ -CH=CH <sub>2</sub>	OMe- $p$	0.08	-0.50	0.06	-0.27	-2.62	-2.61
16	$m$ -CH=CH <sub>2</sub>	Me- $p$	0.08	-0.17	0.06	-0.17	-2.51	-2.63
17	$m$ -CH=CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> - $p$	0.08	-0.12	0.06	0.54	-2.54	-2.63
18	$m$ -CH=CH <sub>2</sub>	CN- $p$	0.08	-0.70	0.06	0.66	-2.64	-2.58
19	$m$ -Ph	OMe- $p$	0.01	-0.50	0.06	-0.27	-2.60	-2.59
20	$m$ -Ph	Me- $p$	0.01	-0.17	0.06	-0.17	-2.58	-2.62
21	$m$ -Ph	H	0.01	0.00	0.06	0.00	-2.56	-2.63
22	$m$ -Ph	Cl- $p$	0.01	-0.22	0.06	0.23	-2.57	-2.62
23	$m$ -Ph	CF <sub>3</sub> - $p$	0.01	-0.12	0.06	0.54	-2.61	-2.62
24	$m$ -Ph	CN- $p$	0.01	-0.70	0.06	0.66	-2.50	-2.55
25	$m$ -Et	OMe- $p$	-0.06	-0.50	-0.07	-0.27	-2.73	-2.60
26	$m$ -Et	Me- $p$	-0.06	-0.17	-0.07	-0.17	-2.72	-2.64
27	$m$ -Et	H	-0.06	0.00	-0.07	0.00	-2.65	-2.65
28	$m$ -Et	Cl- $p$	-0.06	-0.22	-0.07	0.23	-2.63	-2.64
29	$m$ -Et	CF <sub>3</sub> - $p$	-0.06	-0.12	-0.07	0.54	-2.69	-2.65
30	$m$ -Et	CN- $p$	-0.06	-0.70	-0.07	0.66	-2.52	-2.56
31	$m$ -NMe <sub>2</sub>	OMe- $p$	0.17	-0.50	-0.16	-0.27	-2.75	-2.67
32	$m$ -NMe <sub>2</sub>	H	0.17	0.00	-0.16	0.00	-2.66	-2.67
33	$m$ -NMe <sub>2</sub>	Cl- $p$	0.17	-0.22	-0.16	0.23	-2.62	-2.68
34	$m$ -NMe <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> - $p$	0.17	-0.12	-0.16	0.54	-2.71	-2.68
35	$m$ -NMe <sub>2</sub>	CN- $p$	0.17	-0.70	-0.16	0.66	-2.54	-2.65
36	$m$ -CCH	OMe- $p$	0.18	-0.50	0.21	-0.27	-2.62	-2.60
37	$m$ -CCH	Me- $p$	0.18	-0.17	0.21	-0.17	-2.65	-2.60
38	$m$ -CCH	H	0.18	0.00	0.21	0.00	-2.62	-2.59
39	$m$ -CCH	Cl- $p$	0.18	-0.22	0.21	0.23	-2.66	-2.60
40	$m$ -CCH	CF <sub>3</sub> - $p$	0.18	-0.12	0.21	0.54	-2.70	-2.60
41	$m$ -CCH	CN- $p$	0.18	-0.70	0.21	0.66	-2.51	-2.58

a 激发态取代基常数,来自文献[18]. b Hammett 电子效应常数,来自文献[19]. c 本文测定值. d 方程(1)计算值.

## 2 取代基效应对还原电位的影响

### 2.1 还原电位的定量相关

曹晨忠等<sup>[20-21]</sup>最近的研究表明,取代芳基希夫碱的还原电位受到 Hammett 电子效应常数和激发态取

取代基常数的共同影响.因而,我们也以这两种取代基常数为变量,对表1所列  $m$ -XSBY- $p$  的还原电位  $E_{\text{Red}}$  测定值进行定量相关分析.经过优化后得到方程(1).

$$E_{\text{Red}} = -2.639 + 0.2170\sigma(X) + 0.8135\sigma_{\text{cc}}^{\text{ex}}(X)\sigma_{\text{cc}}^{\text{ex}}(Y) + [\sigma_{\text{cc}}^{\text{ex}}(X) - \sigma_{\text{cc}}^{\text{ex}}(Y)]^2 \quad (1)$$

$$R=0.7464, S=0.063, n=41, F=15.52$$

方程(1)的标准偏差  $S$  只有  $0.063\text{V}$ ,落在实验误差范围之内;其相关系数  $R$  只有  $0.7464$ ,可能原因是表1的41个化合物的还原电位区间不大,处于  $-2.75$  到  $-2.38\text{V}$  之间,跨度只有  $0.37\text{V}$ .方程(1)计算的还原电位  $E_{\text{Red, cal}}$  与实验值  $E_{\text{Red, exp}}$  之间的平均绝对误差只有  $0.050\text{V}$ ,具有较好的精度,说明方程(1)表达了取代基效应对目标化合物还原电位的影响规律.

## 2.2 结果讨论

表1中所列3,4'-二取代二苯乙烯的还原电位测定值比 Abdul-Rahim<sup>[16]</sup> 报导的含对位和邻位基团的取代二苯乙烯的还原电位普遍高一些,说明间位取代基使分子更容易还原.从方程(1)的变量可以看出,影响3,4'-二取代二苯乙烯还原电位的因素与取代芳基希夫碱的类似,也受到 Hammett 电子效应常数和激发态取代基常数的共同影响.值得注意的是,处于3位(间位)基团  $X$  的电子效应  $\sigma(X)$  对  $E_{\text{Red}}$  有重要影响,并且  $X$  的吸电子效应使  $E_{\text{Red}}$  升高,易于还原,  $X$  的供电子效应使  $E_{\text{Red}}$  降低,难于还原;而处于4'位(对位)基团  $Y$  的电子效应  $\sigma(Y)$  对  $E_{\text{Red}}$  的影响很小,可以忽略.对于  $X, Y$  基团的激发态取代基常数  $\sigma_{\text{cc}}^{\text{ex}}(X)$  和  $\sigma_{\text{cc}}^{\text{ex}}(Y)$  对  $E_{\text{Red}}$  的影响同样重要.另外,方程(1)的截距表示达了没有被取代的二苯乙烯母体的还原电位,它与 Abdul-Rahim<sup>[16]</sup> 报导的结果一致.

## 3 结论

通过以上研究,我们可以得出:在二苯乙烯类化合物中,影响还原电位的主要因素有 Hammett 电子效应常数和激发态取代基常数,其中间位取代基对还原电位的影响要比对位取代基更大,说明发生还原反应的反应位点在双键位置,间位的取代基离反应位点比对位取代基更近.可以利用方程(1)预测二苯乙烯类化合物的还原电位.

## 参考文献:

- [1] 董立华, 郭盼盼, 闫文英. 顺式二苯乙烯苷与反式二苯乙烯苷降血脂作用的对比[J]. 沈阳药科大学学报, 2014, 31(12): 989-992.
- [2] Wang X M, Zhao L B, Han T Z. Protective effects of 2,3,5,4'-tetrahydroxystilbene-2-O-beta-glucoside, an active component of polygonum multiflorum Thunb, on experimental colitis in mice[J]. European Journal of Pharmacology, 2008, 578(2/3): 339-348.
- [3] Wang T, Gu J, Wu P F. Protection by tetrahydroxystilbene glucoside against cerebral ischemia: involvement of JNK, SIRT1, and NF- $\kappa$ B pathways and inhibition of intracellular ROS/RNS generation[J]. Free Radical Biology & Medicine, 2009, 47(3): 229-240.
- [4] 陈晓宇, 王栋, 刘晓利. 二苯乙烯苷通过调节组蛋白去乙酰化酶1水平拮抗沙鼠脑缺血/再灌注损伤[J]. 解剖学报, 2013, 44(1): 25-29.
- [5] 李彩蓉, 甘受益, 黄红霞. 二苯乙烯苷对糖尿病大鼠心肌损伤的保护作用[J]. 中国药理学通报, 2016, 32(3): 410-415.
- [6] 李彩莉, 李小凡, 王启民. 顺铂与三甲氧基二苯乙烯对胃癌 BGC823 细胞作用的研究[J]. 中国普通外科杂志, 2015, 24(10): 1471-1474.
- [7] Ma H, Jen A K Y, Dalton L R. Polymer-Based Optical Waveguides: Materials, Processing, and Devices[J]. Advanced Materials, 2002, 14(19): 1339-1365.
- [8] Gao J E, Osborn D J, Kodali N, et al. Synthesis of Twist-Twist  $\pi$ -Conjugated Di-sec-alkylstilbenes and Stilbene Polymers[J]. Journal of Organic Chemistry, 2003, 68(9): 3710-3713.

- [9] Meier H. ChemInform Abstract: The Photochemistry of Stilbenoid Compounds and Their Role in Materials Technology[J]. Cheminform, 1993, 24(8):1437-1456.
- [10] Ioffe I N, Granovsky A A. Photoisomerization of Stilbene: The Detailed XMCQDPT2 Treatment[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2013, 9(11): 4973-4990.
- [11] Fourati M A, Skene W G, Bazuin C G, et al. Photophysical and Electrochemical Investigations of the Fluorescent Probe, 4,4'-Bis(2-benzoxazolyl)stilbene[J]. The Journal Physical Chemistry A, 2013, 117(5): 836-844.
- [12] Egawa T, Shinashi K, Ueda T, et al. Vapor-Phase Raman Spectra, Theoretical Calculations, and the Vibrational and Structural Properties of cis- and trans-Stilbene[J]. The Journal Physical Chemistry A, 2014, 118(6):1103-1112.
- [13] Smith J G, Oliver E, Boettger T J. Alkylation of the Stilbene Dianion[J]. Organometallics 1983, 2: 1577-1582.
- [14] Combellas C, Kanoufi F, Stoytcheva M, et al. Cation Effects in the Reduction of Stilbenes in Liquid Ammonia[J]. The Journal Physical Chemistry B, 2004, 108(8): 2756-2763.
- [15] Szostak M, Spain M, Procter D J. Determination of the Effective Redox Potentials of SmI<sub>2</sub>, SmBr<sub>2</sub>, SmCl<sub>2</sub>, and their Complexes with Water by Reduction of Aromatic Hydrocarbons. Reduction of Anthracene and Stilbene by Samarium(II) Iodide-Water Complex[J]. Journal of Organic Chemistry, 2014, 79(6): 2522-2537.
- [16] Abdul-Rahim O, Simonov A N, Rütther T, et al. The Observation of Dianions Generated by Electrochemical Reduction of trans-Stilbenes in Ionic Liquids at Room Temperature[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(12):6113-6120.
- [17] Seus E J, Wilson C V. New Synthesis of Stilbene and Heterocyclic Stilbene Analogs[J]. Journal of Organic Chemistry, 1961, 26: 5243.
- [18] 朱倩,曹朝曦,曹晨忠. 间位基团激发态取代基常数的扩展及应用[J]. 物理化学学报, 2017, 33(4): 729-735.
- [19] Hansch C, Leo A, Taft R W. A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters[J]. Chemical Reviews, 1991, 91: 165-195.
- [20] 曹晨忠,毕亚坤,曹朝曦. 对位-二取代氮苄叉苯胺还原电位的取代基效应[J]. 有机化学, 2015, 35(6): 1302-1309.
- [21] 罗青青,曹朝曦,曹晨忠. 取代基效应对二取代二苯基硝酮还原电位的影响[J]. 物理化学学报, 2016, 32(7): 1691-1698.