

程时茂, 曹晨忠. 取代基立体效应对氮苄叉苯胺氢核磁共振化学位移的影响[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2019, 34(2): 96-101. doi: 10.13582/j.cnki.1672-9102.2019.02.013

Cheng S M, Cao C Z. Substituent Steric Effect on the  $^1\text{H}$  NMR Chemical Shifts of Benzylideneanilines[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2019, 34(2): 96-101. doi: 10.13582/j.cnki.1672-9102.2019.02.013

# 取代基立体效应对氮苄叉苯胺氢核磁共振化学位移的影响

程时茂, 曹晨忠\*

(湖南科技大学 化学化工学院, 理论有机化学与功能分子教育部重点实验室,  
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:** 合成了 44 个 2,4'-二取代氮苄叉苯胺,  $2\text{-XArCH=NArY-4}$  ( $o\text{-XBAY-p}$ ) 化合物, 以核磁共振(NMR)  $^1\text{H}$  氢谱和  $^{13}\text{C}$  碳谱确定其结构, 指出桥基  $\text{CH=N}$  上氢的化学位移  $\delta_{\text{H}}(\text{CH=N})$ . 定量研究取代基效应对  $\delta_{\text{H}}(\text{CH=N})$  的影响, 将  $o\text{-XBAY-p}$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH=N})$  与文献报道二芳基希夫碱  $p/m\text{-XBAY-p/m}$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH=N})$  进行了比较. 结果表明: 在  $o\text{-XBAY-p}$  中, 邻位基团的立体效应, 严重削弱了取代基 X 和 Y 电子效应对  $\delta_{\text{H}}(\text{CH=N})$  的影响, 使  $\delta_{\text{H}}(\text{CH=N})$  与取代基 X 和 Y 的电子效应常数之间没有良好的定量关系, 并且使  $o\text{-XBAY-p}$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH=N})$  比  $p/m\text{-XBAY-p/m}$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH=N})$  普遍增大. 本文观察到的这一新的实验现象, 以前未见报道, 它对于利用核磁共振  $^1\text{H}$  NMR 化学位移解析希夫碱化合物的分子结构有重要参考价值.

**关键词:** 核磁共振(NMR);  $^1\text{H}$  NMR 化学位移; 取代基电子效应; 取代基立体效应; 氮苄叉苯胺

中图分类号: O621.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-9102(2019)02-0096-06

## Substituent Steric Effect on the $^1\text{H}$ NMR Chemical Shifts of Benzylideneanilines

Cheng Shimaoy, Cao Chenzhong

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

**Abstract:** Forty-four samples of 2,4'-disubstituted benzylideneanilines,  $2\text{-XArCH=NArY-4}$  ( $o\text{-XBAY-p}$ ) were synthesized, and their molecular structures were characterized by the  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra. The  $^1\text{H}$  chemical shift values  $\delta_{\text{H}}(\text{CH=N})$  of  $\text{CH=N}$  bridge groups were determined. The effect of substituents X and Y on the  $\delta_{\text{H}}(\text{CH=N})$  were investigated quantitatively. Also the  $\delta_{\text{H}}(\text{CH=N})$  of  $o\text{-XBAY-p}$  were compared with that of bi-aryl Schiff bases  $p/m\text{-XBAY-p/m}$  reported by literature. The results show that, in the  $o\text{-XBAY-p}$  molecules, the steric effect of ortho-substituents seriously weakens the influence of the substituent electronic effect of X and Y on the  $\delta_{\text{H}}(\text{CH=N})$ , so that there is no good quantitative relationship between the  $\delta_{\text{H}}(\text{CH=N})$  and the substituent electronic effect constants of X and Y. Moreover, the steric effect of ortho-substituents generally increases the  $\delta_{\text{H}}(\text{CH=N})$  of  $o\text{-XBAY-p}$  compared to that of  $p/m\text{-XBAY-p/m}$ . The new experimental

收稿日期: 2018-12-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21672058)

\* 通信作者, E-mail: czcao@hnust.edu.cn

phenomenon observed was not reported before. It is an important reference for the molecular structure analysis of schiff base compounds by means of the chemical shift of  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

**Keywords:** nuclear magnetic resonance (NMR);  $^1\text{H}$  NMR chemical shift; substituent electronic effect; substituent steric effect; benzylideneaniline

核磁共振(NMR)谱在有机化合物分子结构鉴定中非常重要<sup>[1]</sup>.原子的 NMR 化学位移  $\delta$  直接反映所观察原子核周围的电子云分布.影响  $\delta$  值的因素包括原子价态,取代基效应(电子效应、立体效应),以及其他影响因素(包括溶剂、氢键和温度等)<sup>[2]</sup>.Neuvonen<sup>[3]</sup>曾测定了取代二芳基希夫碱  $\text{XArCH}=\text{NArY}$  (XBAY)的 $^{13}\text{C}$  NMR 中  $\text{C}=\text{N}$  桥基上 C 的化学位移  $\delta_{\text{C}}$ ,得到了取代基电子效应的影响结论:取代基 X 与取代基 Y 对  $\delta_{\text{C}}$  的作用正好相反,并且“取代基 X 和 Y 之间存在相互作用效应”.近年来,曹晨忠等<sup>[4]</sup>提出以  $\Delta\sigma^2$  定量表达取代基 X 和 Y 之间的特殊交叉作用,即  $\Delta\sigma^2 = \{[\sigma_{\text{F}}(\text{X}) + \sigma_{\text{R}}(\text{X})] - [\sigma_{\text{F}}(\text{Y}) + \sigma_{\text{R}}(\text{Y})]\}^2$ ,在多种芳基希夫碱  $\text{C}=\text{N}$  桥基中 $^{13}\text{C}$  的化学位移  $\delta_{\text{C}}$  定量相关中得到良好应用.例如,方正军等<sup>[5]</sup>对 6 类不同共轭链长度希夫碱( $p\text{-XArCH}=\text{NArCH}=\text{CHArY-p}$  等)的  $\delta_{\text{C}}$  的影响进行了系统研究,得出取代基 X 和 Y 之间的相互作用对  $\delta_{\text{C}}$  的影响随着共轭链的增长而减弱;曹重仲等<sup>[6]</sup>系统研究了 61 种二取代-氮(苯亚乙基)苯胺衍生物  $\text{XArC}(\text{Me})=\text{NArY}(\text{XPEAY})$  桥键  $\text{C}(\text{Me})=\text{N}$  的 $^{13}\text{C}$  NMR 化学位移  $\delta_{\text{C}}(\text{C}(\text{Me})=\text{N})$  受取代基效应的影响规律;刘军兰等<sup>[7]</sup>研究了取代基效应对  $N$ -(2-羟基苯亚乙基)苯胺化合物碳核磁共振化学位移的影响.上述报道的各类希夫碱化合物桥键  $\text{C}=\text{N}$  均处于共轭分子链的中间,因而其  $\delta_{\text{C}}(\text{C}=\text{N})$  对分子两端芳基上的取代基 X 和 Y 的电子效应较为敏感.

涉及桥键  $\text{CH}=\text{N}$  的 H,情况就有所不同,H 不可能处于共轭链的中间,只能作为端位原子连接在分子中.因而,桥键  $\text{CH}=\text{N}$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  受取代基 X 和 Y 的影响有差异.王琳艳等<sup>[8]</sup>曾经对 129 个 XBAY 分子的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  进行定量相关,发现取代基 X 和 Y 之间的特殊交叉作用对其  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  的影响非常小.最近,曹朝暉等<sup>[9]</sup>将 XBAY 扩展到多取代化合物,用 182 个化合物的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  进行定量相关,得到方程式(1),进一步证实了上述结论.然而,曹朝暉等<sup>[10]</sup>对二芳基硝酮  $\text{XArCH}=\text{N}(\text{O})\text{ArY}$  的  $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$  桥基  $^1\text{H}$  NMR 化学位移定量相关结果表明,取代基 X 和 Y 之间的特殊交叉作用对其  $\delta_{\text{H}}[\text{CH}=\text{N}(\text{O})]$  的影响又不能忽略.以上表明,希夫碱类化合物桥键的 $^{13}\text{C}$  NMR 化学位移  $\delta_{\text{C}}(\text{CH}=\text{N})$  和 $^1\text{H}$  NMR 化学位移  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  受取代基电子效应的影响是不相同的.

$$\delta_{\text{C}}(\text{CH}=\text{N}) = 8.44 - 0.08\sum\sigma_{\text{F}}(\text{X}_m) + 0.07\sigma_{\text{F}}(\text{X}_p) + 0.16\sigma_{\text{R}}(\text{X}_p) - 0.08\sum\sigma(\text{Y}); \quad (1)$$

$$R = 0.8633, S = 0.04, F = 129.49, n = 182.$$

式中: $\sigma_{\text{F}}$  和  $\sigma_{\text{R}}$  为取代基的诱导效应常数和共轭效应常数; $\sigma$  为取代基的电子效应常数;X, Y 为取代基;下标  $m$  和  $p$  为取代基处于间位和对位.

另外,取代基立体效应对 NMR 化学位移的影响也有报道.例如,Gupta 等<sup>[11]</sup>对邻位取代苯甲酸的羰基 $^{13}\text{C}$  NMR 化学位移  $\delta_{\text{C}=\text{O}}$  研究表明,邻位基团立体效应对  $\delta_{\text{C}=\text{O}}$  有重要影响.Nummert 等<sup>[12]</sup>研究甲苯磺酸苯酯中邻位基团立体效应对 $^{17}\text{O}$  NMR 化学位移  $\delta(^{17}\text{O})$  的影响,发现邻位基团的立体效应对  $\delta(^{17}\text{O})$  有去屏蔽作用.然而,通过查阅文献发现,取代基立体效应对 NMR 化学位移的影响的研究相对较少,这是一个值得关注的课题.

应该注意到, $^1\text{H}$  NMR 在分子结构解析中的应用最为广泛,因而对其研究也最为深入. $^1\text{H}$  NMR 化学位移与分子结构的定量关系是计算机利用 $^1\text{H}$  NMR 谱自动解析分子结构的基础.目前,各种化合物 $^1\text{H}$  NMR 化学位移与分子结构的定量关系还不是十分清楚,要解决这一问题仍然需要进行大量的工作.例如,希夫碱桥键  $\text{CH}=\text{N}$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  研究,目前还未涉及邻位取代希夫碱的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  定量结构相关.邻位取代与对/间位取代希夫碱的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  变化规律有何差异,很值得探索.因而,本文选取邻位取代的希夫碱 2,4'-二取代氮苄叉苯胺,2-XArCH=NArY-4' (缩写成  $o\text{-XBAY-p}$ ) 为模型化合物,研究邻位基团立体效应对桥键  $\text{CH}=\text{N}$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  影响,以期得到有意义的结果.

## 1 数据准备

本文所用的实验试剂均从百灵威公司购买得到,纯度为分析纯,使用之前不再提纯.模型化合物 2,4'-二取代氮苄叉苯胺(*o*-XBAY-*p*) 采用文献[13]报道的方法合成,即采用无溶剂法合成(见图1).粗产物用无水乙醇重结晶,提纯后的模型化合物以  $\text{CDCl}_3$  作溶剂,用 Bruker AV500 核磁共振仪测定其  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR谱,确定分子结构,并确认桥基  $\text{CH}=\text{N}$  上  $^1\text{H}$  的化学位移值  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$ .图2是一个代表化合物的  $^1\text{H}$  NMR谱.所有44个化合物的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$ 均列于表1.

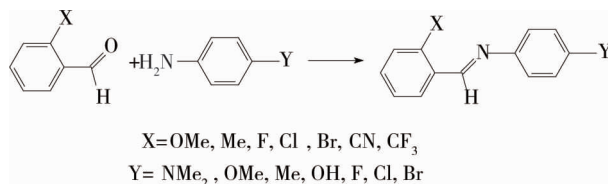


图1 化合物 *o*-XBAY-*p* 的合成路线

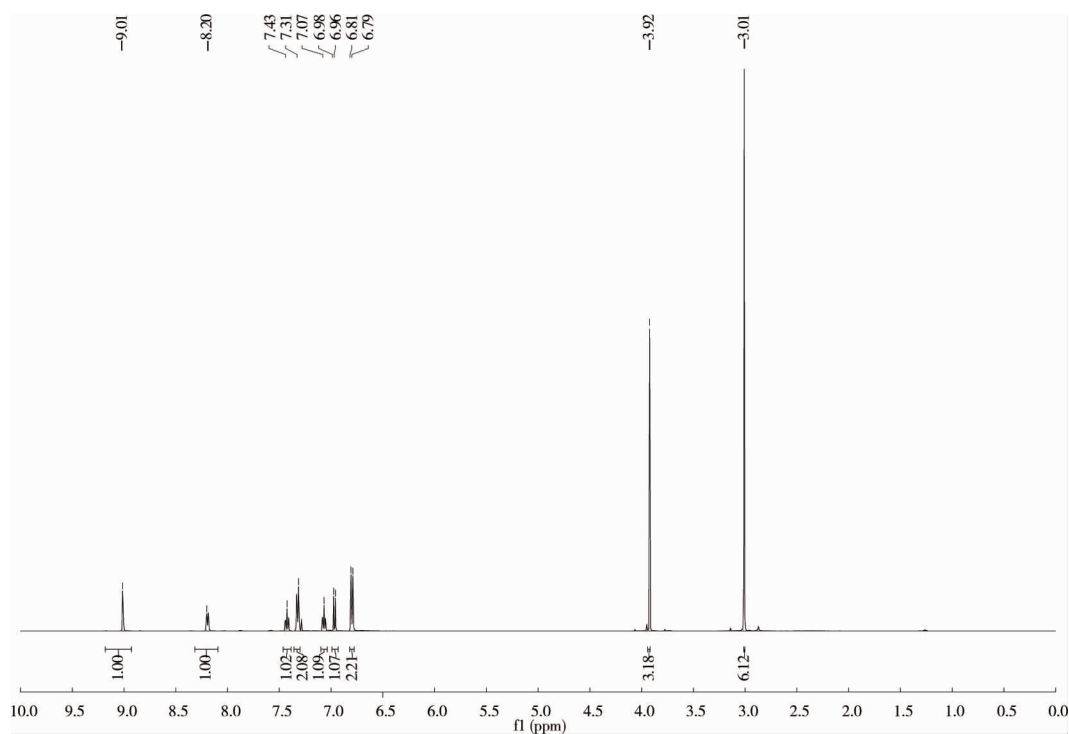


图2 *o*-OMeBANMe<sub>2</sub>-*p* 的  $^1\text{H}$  NMR

表1 取代基常数以及模型化合物(*o*-XBAY-*p*)桥基  $\text{CH}=\text{N}$  氢化学位移值  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$

No.	X	Y	$TSEI^a$	$\sigma_{\text{F}}(\text{X})^b$	$\sigma_{\text{R}}(\text{X})^b$	$\sigma_{\text{F}}(\text{Y})^b$	$\sigma_{\text{R}}(\text{Y})^b$	$\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})^c$	$\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})^d$
1	OMe	$\text{NMe}_2$	0.951 8	0.29	-0.56	0.15	-0.98	9.01	8.44
2	OMe	OH	0.951 8	0.29	-0.56	0.33	-0.7	8.96	
3	OMe	Cl	0.951 8	0.29	-0.56	0.42	-0.19	8.93	8.35
4	OMe	Br	0.951 8	0.29	-0.56	0.45	-0.22	8.92	
5	Me	$\text{NMe}_2$	1.046 3	0.01	-0.18	0.15	-0.98	8.84	8.48
6	Me	OMe	1.046 3	0.01	-0.18	0.29	-0.56	8.80	8.44
7	Me	Me	1.046 3	0.01	-0.18	0.01	-0.18	8.80	8.43
8	Me	OH	1.046 3	0.01	-0.18	0.33	-0.7	8.79	

续表 1

No.	X	Y	$TSEI^a$	$\sigma_F(X)^b$	$\sigma_R(X)^b$	$\sigma_F(Y)^b$	$\sigma_R(Y)^b$	$\delta_H(\text{CH}=\text{N})^c$	$\delta_H(\text{CH}=\text{N})^d$
9	Me	Cl	1.046 3	0.01	-0.18	0.42	-0.19	8.74	8.38
10	Me	Br	1.046 3	0.01	-0.18	0.45	-0.22	8.75	
11	F	NMe <sub>2</sub>	0.702 3	0.45	-0.39	0.15	-0.98	8.84	8.48
12	F	OMe	0.702 3	0.45	-0.39	0.29	-0.56	8.83	8.44
13	F	Me	0.702 3	0.45	-0.39	0.01	-0.18	8.83	8.42
14	F	F	0.702 3	0.45	-0.39	0.45	-0.39	8.79	8.41
15	F	Cl	0.702 3	0.45	-0.39	0.42	-0.19	8.79	8.39
16	F	Br	0.702 3	0.45	-0.39	0.45	-0.22	8.78	
17	F	OH	0.702 3	0.45	-0.39	0.33	-0.7	8.82	
18	Cl	NMe <sub>2</sub>	1.492 7	0.42	-0.19	0.15	-0.98	8.97	8.47
19	Cl	OMe	1.492 7	0.42	-0.19	0.29	-0.56	8.86	8.44
20	Cl	Me	1.492 7	0.42	-0.19	0.01	-0.18	8.85	8.42
21	Cl	OH	1.492 7	0.42	-0.19	0.33	-0.7	9.02	
22	Cl	F	1.492 7	0.42	-0.19	0.45	-0.39	8.93	8.41
23	Cl	Cl	1.492 7	0.42	-0.19	0.42	-0.19	8.91	8.40
24	Cl	Br	1.492 7	0.42	-0.19	0.45	-0.22	8.92	
25	Br	NMe <sub>2</sub>	1.810 3	0.45	-0.22	0.15	-0.98	8.92	
26	Br	OMe	1.810 3	0.45	-0.22	0.29	-0.56	8.87	
27	Br	Me	1.810 3	0.45	-0.22	0.01	-0.18	8.86	
28	Br	OH	1.810 3	0.45	-0.22	0.33	-0.7	8.89	
29	Br	F	1.810 3	0.45	-0.22	0.45	-0.39	8.77	
30	Br	Cl	1.810 3	0.45	-0.22	0.42	-0.19	8.85	
31	Br	Br	1.810 3	0.45	-0.22	0.45	-0.22	8.85	
32	CN	NMe <sub>2</sub>	1.029 3	0.51	0.15	0.15	-0.98	8.94	8.55
33	CN	OMe	1.029 3	0.51	0.15	0.29	-0.56	8.89	8.52
34	CN	Me	1.029 3	0.51	0.15	0.01	-0.18	8.88	8.51
35	CN	H	1.029 3	0.51	0.15	0	0	8.90	8.50
36	CN	F	1.029 3	0.51	0.15	0.45	-0.39	8.80	8.49
37	CN	Cl	1.029 3	0.51	0.15	0.42	-0.19	8.84	8.48
38	CN	Br	1.029 3	0.51	0.15	0.45	-0.22	8.86	
39	CF <sub>3</sub>	NMe <sub>2</sub>	1.223 9	0.48	0.16	0.15	-0.98	8.88	8.56
40	CF <sub>3</sub>	OMe	1.223 9	0.48	0.16	0.29	-0.56	8.87	8.54
41	CF <sub>3</sub>	Me	1.223 9	0.48	0.16	0.01	-0.18	8.76	8.52
42	CF <sub>3</sub>	F	1.223 9	0.48	0.16	0.45	-0.39	8.83	8.50
43	CF <sub>3</sub>	Cl	1.223 9	0.48	0.16	0.42	-0.19	8.85	8.49
44	CF <sub>3</sub>	Br	1.223 9	0.48	0.16	0.45	-0.22	8.71	8.44

注:a 基团的拓扑立体效应指数,按照文献[14-15]的方法计算;b 取代基 Hammett 常数来自文献[16-17];c 实验测定值;d 对位二取代芳基希夫碱(*p*-XBAY-*p*)桥基 CH=N 氢化学位移值  $\delta_H(\text{CH}=\text{N})$ ,来自文献[8]

## 2 结果与讨论

参照文献[9]报道的定量相关方法,我们采用基团 X 和 Y 的 Hammett 电子效应常数  $\sigma$ ,对表 1 中 44 个化合物的  $\delta_H(\text{CH}=\text{N})$  进行定量相关分析,得到方程式(2).应该说明的是,由于邻位基团的 Hammett 电

子效应常数  $\sigma_o$  比较缺乏,根据 Gupta<sup>[18]</sup>的方法,我们在回归时也采用相应基团的对位 Hammett 电子效应常数  $\sigma_p$  替代邻位基团的  $\sigma_o$ .

$$\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N}) = 8.77 + 0.146\sigma_{\text{F}}(\text{X}) - 0.0782\sigma_{\text{R}}(\text{X}) - 0.0557\sigma_{\text{F}}(\text{Y}) - 0.0865\sigma_{\text{R}}(\text{Y}); \quad (2)$$

$$R = 0.5471, S = 0.06, n = 44, F = 4.17.$$

从式(2)可以看出:虽然标准误差  $S$  在实验范围内,但方程的相关系数  $R$  很差,说明该方程表达的规律性不好.为了探索邻位基团的立体效应是否影响其  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  变化,我们采用文献[14]报道的方法,计算邻位基团  $X$  的拓扑立体效应指数  $TSEI$ (见表1),并将  $TSEI$  和方程式(2)中的参数一起,再次对  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  回归,得到方程式(3).

$$\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N}) = 8.77 + 0.0425TSEI + 0.133\sigma_{\text{F}}(\text{X}) - 0.0865\sigma_{\text{R}}(\text{X}) - 0.0593\sigma_{\text{F}}(\text{Y}) - 0.0843\sigma_{\text{R}}(\text{Y}); \quad (3)$$

$$R = 0.5875, S = 0.06, n = 44, F = 4.01.$$

将方程式(3)和方程式(2)进行比较可以看出,方程式(3)没有明显改进.这说明,化合物  $o\text{-XBAY-}p$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  与  $TSEI$  和  $\sigma$  没有良好的定量相关性,即  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  在化合物  $o\text{-XBAY-}p$  中比在化合物  $p/m\text{-XBAY-}p/m$  中的变化更复杂.那么,方程式(2)和方程式(3)能给我们提供有价值的信息吗?于是,我们将本文的结果与文献[11-12]报道的结果进行分析对比,发现取代苯甲酸的羰基化学位移  $\delta_{\text{CO}}$  和甲苯磺酸苯酯的  $^{17}\text{O}$  NMR 化学位移  $\delta(^{17}\text{O})$  对邻位基团的立体效应比较敏感,而希夫碱桥键上  $\text{CH}=\text{N}$  氢的化学位移值  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  对邻位基团的立体效应并不敏感.又将方程式(3)和方程式(2)与文献[9]报道的二芳基希夫碱  $p/m\text{-XBAY-}p/m$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  的变化规律(即方程式(1))进行了比较,可以观察到二芳基希夫碱中引入邻位基团后,严重削弱了取代基  $X$  和  $Y$  电子效应对  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  的影响,使  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  与取代基  $X$  和  $Y$  的电子效应常数之间没有良好的定量关系.方程式(3)和方程式(2)的截距相同,比方程式(1)的大,说明二芳基希夫碱中引入邻位基团后,  $o\text{-XBAY-}p$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  比  $p/m\text{-XBAY-}p/m$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  增大.这与实验事实一致,文献[9]报道的182个  $p/m\text{-XBAY-}p/m$  化合物的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  最大值为8.6,而本文测定化合物  $o\text{-XBAY-}p$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  最小值也超过8.7.表1最后一列是相应对位取代的二芳基希夫碱  $p\text{-XBAY-}p$  桥键  $\text{CH}=\text{N}$  的氢化学位移  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$ ,它们均比  $o\text{-XBAY-}p$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  值小,且两者之间没有线性关系.以上是本文观察到的一个有趣的新现象,值得关注.

### 3 结论

1) 二芳基希夫碱中邻位基团的立体效应,严重削弱了取代基  $X$  和  $Y$  电子效应对桥键  $\text{CH}=\text{N}$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  的影响,使得其  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  与取代基  $X$  和  $Y$  的电子效应常数之间没有良好的定量关系.

2)  $o\text{-XBAY-}p$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  变化对邻位基团的立体效应不敏感.

3)  $o\text{-XBAY-}p$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  比  $p/m\text{-XBAY-}p/m$  的  $\delta_{\text{H}}(\text{CH}=\text{N})$  普遍增大,这一实验现象,在利用核磁共振谱  $^1\text{H}$  NMR 化学位移解析希夫碱化合物分子结构时应予充分注意.

#### 参考文献:

- [1] 宁永成.有机化合物结构鉴定与有机波谱学(第二版)[M].北京:科学出版社,2000:1-223.
- [2] 孟令芝,龚淑玲,何永炳.有机波谱分析[M].武汉:武汉大学出版社,2009:171-175.
- [3] Neuvonen H, Neuvonen K, Fülöp F. Substituent cross-interaction effects on the electronic character of the C=N bridging group in substituted benzylidene anilines models for molecular cores of mesogenic compounds. A  $^{13}\text{C}$  NMR study and comparison with theoretical results[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2006, 71(8): 3141-3148.
- [4] Cao C Z, Lu B T, Chen G F. Investigation of the substituent specific cross-interaction effects on  $^{13}\text{C}$  NMR of the C=N bridging group in substituted benzylidene anilines [J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2011, 24(4): 335-341.
- [5] Fang Z J, Chen G F, Cao C Z. Substituent effects on the  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of the imine carbon in  $N-(4-X-$

- benzylidene)-4-(4-Y-styryl) anilines[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2012, 25(12): 1343-1350.
- [6] Cao Z Z, Cao C T, Cao C Z. Comparison of the  $^{13}\text{C}$  (C=N) chemical shifts of substituted N-(phenyl-ethylene)-anilines and substituted N-(benzylidene)-anilines[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2015, 28(8): 564-569.
- [7] 刘军兰,曹朝瞰.取代基效应对 N-(2-羟基苯亚乙基)苯胺碳核磁共振化学位移的影响[J]. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 2018, 33(2): 72-76.
- [8] Wang L Y, Cao C T, Cao C Z. Comparison of the substituent effects on the  $^{13}\text{C}$  NMR with the  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of CH=N in substituted benzylideneanilines[J]. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2015, 53(7): 520-525.
- [9] Cao C T, Wang L Y, Cao C Z. Substituent effects on the  $^{13}\text{C}$  NMR and  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of CH=N in multi-substituted benzylideneanilines[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2018, 31(1): 45-51.
- [10] 曹朝瞰,罗青青,曹晨忠.取代基效应对二芳基硝酮 CH=N(O)桥基 $^1\text{H}$ NMR 化学位移的影响[J]. *波谱学杂志*, 2017, 34(1): 69-77.
- [11] Gupta S K S, Shrivastava R. Solvent sensitivity of ortho substituent effect on  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift of the carboxyl carbon ( $\delta_{\text{CO}}$ ) in benzoic acid[J]. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2011, 49(11): 700-704.
- [12] Nummert V, Mäemets V, Piirsalu M, et al.  $^{17}\text{O}$  NMR studies of ortho-substituent effects in substituted phenyl tosylates[J]. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2012, 50(10): 696-704.
- [13] Cao C T, Bi Y K, Cao C Z. Effects of single bond-ion and single bond-diradical form on the stretching vibration of C=N bridging bond in 4, 4'-disubstituted benzylidene anilines[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 163: 96-101.
- [14] Cao C Z, Liu L. Topological steric effect index and its application[J]. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 2004, 44(2): 678-687.
- [15] 曹晨忠.有机化学中的拓扑量子方法[M].北京:科学出版社,2003:71-82.
- [16] Hansch C, Leo A, Taft R W. A survey of hammett substituent constants and resonance and field parameters[J]. *Chemical Reviews*, 1991, 91: 165-169.
- [17] 曹晨忠.有机化学中的取代基效应[M].北京:科学出版社,2010:11-15.
- [18] Gupta S K S, Mishra S. Kinetics of proton transfer between ortho substituted benzoic acids and the carbinol base of crystal violet in toluene. Ortho effect on the reactivity of benzoic acids in apolar aprotic solvents[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115: 4616-4623.