

晏露,曹晨忠,朱倩.取代基效应对 3,4'-二取代二苯乙烯还原电位的影响[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2021,36(2): 101-106. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2021.02.015

YAN L, CAO C Z, ZHU Q. Effect of Substituent on Reduction Potential of 3,4'-Disubstituted Stilbenes[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021,36(2): 101-106. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2021.02.015

取代基效应对 3,4'-二取代二苯乙烯还原电位的影响

晏露,曹晨忠*,朱倩

(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:为了探索取代基效应对取代二苯乙烯化合物还原电位的影响,合成了 38 个 3,4'-二取代二苯乙烯模型化合物 3-XSBY-4'。以无水乙腈为溶剂,在 CS300 电化学工作站上测定了化合物的还原电位 E_{Red} 。分别探讨了取代基 X, Y 对 3-XSBY-4' 还原电位 E_{Red} 的影响,以及 X 和 Y 共同对 E_{Red} 的影响。得到了表达 E_{Red} 变化规律的定量相关方程。结果表明:(1) 取代基 X, Y 的 Hammett 参数 σ 和激发态参数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 均对 E_{Red} 有重要影响。参数 $\sigma(X)$ 和 $\sigma(Y)$ 均与 E_{Red} 正相关,表明取代基 X 和 Y 的吸电子效应使化合物的 E_{Red} 升高。而取代基 X, Y 的激发态参数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(X)$ 、 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(Y)$ 对化合物 E_{Red} 的影响,则通过交叉相互作用形式表现。(2) 处于间位的取代基(3-X)比处于对位的取代基(Y-4')对于 E_{Red} 的影响更明显,同一个吸电子基团,处于 3-位比处于 4'-位时,使 E_{Red} 升高更多。(3) 取代二苯乙烯 XArCH=CHArY (XSBY) 与取代二芳基希夫碱 XArCH=NArY (XBAY) 的母体分子是等电子化合物,但由于前者含有无极性桥键 CH=CH,后者含有极性桥键 CH=N,因而前者母体分子的最低未占分子轨道 LUMO 能量更低,还原电位更小,化合物更难被还原。

关键词:取代二苯乙烯;还原电位;取代基效应;激发态取代基参数;二芳基希夫碱

中图分类号:O621.1 文献标志码:A 文章编号:1672-9102(2021)02-0101-06

Effect of Substituent on Reduction Potential of 3,4'-Disubstituted Stilbenes

YAN Lu, CAO Chenzhong, ZHU Qian

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

Abstract: In order to investigate the effect of substituent on the reduction potential of substituted stilbenes, 38 samples of model compounds, 3,4'-disubstituted stilbene (3-XSBY-4'), were synthesized. Their reduction potential E_{Red} were determined with electrochemical workstation (CS300), via using anhydrous acetonitrile as solvent. The effect of single substituent X or Y on the reduction potential of 3-XSBY-4', and also the effects of X combined with Y on the E_{Red} were discussed. A quantitative correlation equation was obtained to express the change regularity of the E_{Red} . The results show that: (1) Both the Hammett parameter σ and the excited-state substituent parameter $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ of substituent X and Y have important influences on the E_{Red} . The effects of the $\sigma(X)$

收稿日期:2020-07-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21672058);湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ1515)

*通信作者, E-mail: czcao@hnust.edu.cn

and $\sigma(Y)$ on the E_{Red} all are positive, indicating that the electron-withdrawing effect of substituents X and Y increase the E_{Red} . While, the E_{Red} are affected by the cross interaction effect of the excited-state substituent parameters $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(X)$ and $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(Y)$ of substituents X and Y. (2) As for the effect of substituent position on the E_{Red} , the group attached to the meta position (3-X) of the benzene ring is more than that attached to the para position (Y-4'). That is, for a same electron-withdrawing group, it will raise a larger E_{Red} value in case the group is in meta position than that is in para position. (3) The parent molecules of substituted stilbenes XArCH=CHArY (XSBY) and substituted bi-aryl Schiff bases XArCH=NArY (XBAY) are isoelectronic compounds. However, the former contains nonpolar bridge bond CH=CH, and the latter contains polar bridge bond CH=N. Therefore, the lowest unoccupied molecular orbital LUMO energy of the former parent molecule is lower, and its reduction potential is smaller. Thus the former parent molecule is more difficult to be reduced.

Keywords: substituted stilbene; reduction potential; substituent effect; excited-state substituent parameter; bi-aryl Schiff base

含二苯乙烯结构单元的化合物是一类重要的有机化合物,在诸多领域得到广泛的应用,例如,光异构化的动力学研究^[1]、光化学及光物理学研究^[2]和荧光性能研究^[3-6]等.取代二苯乙烯在光作用下的性能变化与分子的前线分子轨道(最高占据轨道 HOMO 和最低未占轨道 LUMO)能量有密切联系,而其前线分子轨道的能量又受到分子中取代基的影响.以往的研究表明^[7-13],取代二苯乙烯紫外吸收最大波长 λ (nm) 的波数 ν (cm^{-1}) 受到取代基的基态极性参数 (Hammett 常数 σ) 和激发态参数 ($\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$) 的共同影响,并可以建立定量相关方程.然而,化合物紫外吸收的波数 ν 反映的是分子中 HOMO 和 LUMO 之间的能量间隙,不能表示其 HOMO 或 LUMO 的真实能级.如果要得知 HOMO 或 LUMO 的真实能级,必须测得化合物的电离能或者氧化还原电位.一般认为,化合物的第一还原电位 E_{Red} (V) 由分子的 LUMO 接受一个电子产生,在相同测定条件下,同一母体分子的一系列化合物的 E_{Red} 大小就表达了它们 LUMO 能级的高低.这意味着,研究取代基效应对化合物 E_{Red} 的影响,就可以得出取代基效应对化合物分子 LUMO 的影响.

取代基效应如何定量影响化合物的 E_{Red} ,这方面的研究不是很多,原因是以往的研究主要采用 Hammett 常数 σ 对 E_{Red} 进行定量相关,并集中在含 C=N 桥键的化合物.最近的研究表明^[14-17],含桥键 C=N 的化合物,它们的还原电位 E_{Red} 不能简单地采用取代基的 Hammett 常数 σ 表达其变化规律,还必须采用激发态取代基参数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 一起表达其变化规律.二芳基希夫碱在银纳米作用下的紫外及荧光的变化规律也受到 Hammett 常数 σ 和激发态取代基参数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 的共同影响^[18-19].然而,取代基效应对取代二苯乙烯化合物 E_{Red} 的影响规律,迄今尚未见报道.考虑到取代二苯乙烯 XArCH=CHArY (XSBY) 与取代二芳基希夫碱 XArCH=NArY (XBAY) 的母体分子是等电子化合物,前者含无极性桥键 CH=CH,后者含极性桥键 CH=N.这 2 个体系的还原电位受到取代基效应的影响有什么差异,是一个有意义的研究课题.对该课题的研究,有利于我们理解取代基效应对取代二苯乙烯以及取代二芳基希夫碱的 LUMO 的影响,同时可以由取代基效应推断取代二苯乙烯衍生物 LUMO 的能级高低.本文选取 3,4'-二取代二苯乙烯为模型化合物,研究取代基效应对该类化合物还原电位的影响,期望得到有意义的结果.

1 实验部分

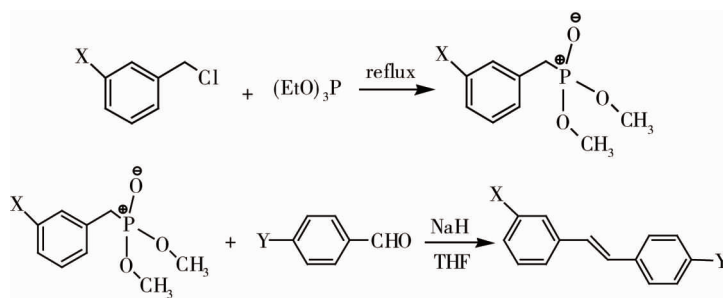
1.1 模型化合物的合成

合成中用到的试剂均为分析纯,购自百灵威公司,未经提纯直接使用.

模型化合物 3,4'-二取代二苯乙烯(3-XSBY-4')的合成,按照文献[20]报道的方法进行,见图 1.所有得到的化合物均用核磁共振谱(NMR)的¹H NMR 和¹³C NMR 进行分子结构表征.

1.2 模型化合物还原电位的测定

还原电位的测定按照文献[16]报道的方法进行.所用到的支持电解质为四丁基胺六氟磷酸盐/乙腈 [(n-Bu)₄NPF₆/CH₃CN]溶液,浓度 0.1 mol · L⁻¹.参比电极为 Ag/AgNO₃ 电极,由电极玻璃套管、置于包含 0.01 mol · L⁻¹ AgNO₃ 的支持电解质溶液中的 Ag 丝以及陶瓷芯 3 部分组接而成.



X = NO₂, I, CHCH₂, Ph, Et, NMe₂, CCH

Y = NMe₂, OMe, Me, H, F, Cl, CF₃, CN

图 1 3,4'-二取代二苯乙烯(3-XSBY-4')的合成路线

所有模型化合物 3-XSBY-4' 的还原电位 E_{Red} 的测定均在 CS300 电化学工作站上进行,测定条件为氮气保护下的无水无氧乙腈溶剂.电极体系采用三电极体系,工作电极为玻碳电极,电化学测量方法采取循环伏安法(CV).扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,以二茂铁进行校正后,先测定空白样,然后测定待测样.所测定 3-XSBY-4' 的还原电位值 E_{Red} 列于表 1.

表 1 化合物 XSBY 的还原电位 E_{red} (V) 及取代基 X 和 Y 的 σ 和 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 值

No.	compound	$\sigma(\text{X})^{\text{a}}$	$\sigma(\text{Y})^{\text{a}}$	$\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{X})^{\text{b}}$	$\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{Y})^{\text{b}}$	$E_{\text{Red,exp}}^{\text{c}}$	$E_{\text{Red,cal}}^{\text{d}}$	$\Delta E_{\text{Red}}^{\text{e}}$
1	3-NO ₂ SBNMe ₂ -4'	0.71	-0.83	0.66	-1.81	-2.56	-2.54	-0.02
2	3-NO ₂ SBOMe-4'	0.71	-0.27	0.66	-0.50	-2.50	-2.56	0.06
3	3-NO ₂ SBMe-4'	0.71	-0.17	0.66	-0.17	-2.48	-2.49	0.01
4	3-NO ₂ SBH-4'	0.71	0.00	0.66	0.00	-2.40	-2.44	0.04
5	3-NO ₂ SBF-4'	0.71	0.06	0.66	0.06	-2.38	-2.42	0.04
6	3-NO ₂ SBCl-4'	0.71	0.23	0.66	-0.22	-2.43	-2.48	0.05
7	3-NO ₂ SBCF ₃ -4'	0.71	0.54	0.66	-0.12	-2.50	-2.44	-0.06
8	3-NO ₂ SBCN-4'	0.71	0.66	0.66	-0.70	-2.54	-2.53	-0.01
9	3-ISBMe-4'	0.35	-0.17	0.05	-0.17	-2.66	-2.59	-0.07
10	3-ISBH-4'	0.35	0.00	0.05	0.00	-2.59	-2.58	-0.01
11	3-ISBCl-4'	0.35	0.23	0.05	-0.22	-2.64	-2.56	-0.08
12	3-ISBCF ₃ -4'	0.35	0.54	0.05	-0.12	-2.58	-2.54	-0.04
13	3-ISBCN-4'	0.35	0.66	0.05	-0.70	-2.49	-2.48	-0.01
14	3-CH ₂ =CHSBOMe-4'	0.06	-0.27	0.08	-0.50	-2.62	-2.64	0.02
15	3-CH ₂ =CHSBCF ₃ -4'	0.06	0.54	0.08	-0.12	-2.54	-2.61	0.07
16	3-CH ₂ =CHSBCN-4'	0.06	0.66	0.08	-0.70	-2.64	-2.55	-0.09
17	3-PhSBOMe-4'	0.06	-0.27	0.01	-0.50	-2.60	-2.63	0.03
18	3-PhSBMe-4'	0.06	-0.17	0.01	-0.17	-2.58	-2.65	0.07
19	3-PhSBH	0.06	0.00	0.01	0.00	-2.56	-2.64	0.08
20	3-PhSBCl-4'	0.06	0.23	0.01	-0.22	-2.57	-2.62	0.05
21	3-PhSBCF ₃ -4'	0.06	0.54	0.01	-0.12	-2.61	-2.61	0.00
22	3-PhSBCN-4'	0.06	0.66	0.01	-0.70	-2.50	-2.53	0.03
23	3-EtSBOMe-4'	-0.07	-0.27	-0.06	-0.50	-2.73	-2.64	-0.09
24	3-EtSBMe-4'	-0.07	-0.17	-0.06	-0.17	-2.72	-2.67	-0.05
25	3-EtSBH	-0.07	0.00	-0.06	0.00	-2.65	-2.67	0.02
26	3-EtSBCl-4'	-0.07	0.23	-0.06	-0.22	-2.63	-2.64	0.01
27	3-EtSBCF ₃ -4'	-0.07	0.54	-0.06	-0.12	-2.69	-2.63	-0.06
28	3-EtSBCN-4'	-0.07	0.66	-0.06	-0.70	-2.52	-2.54	0.02
29	3-NMe ₂ SBOMe-4'	-0.16	-0.27	0.17	-0.50	-2.75	-2.70	-0.05
30	3-NMe ₂ SBH	-0.16	0.00	0.17	0.00	-2.66	-2.69	0.03
31	3-NMe ₂ SBCl-4'	-0.16	0.23	0.17	-0.22	-2.62	-2.68	0.06
32	3-NMe ₂ SBCF ₃ -4'	-0.16	0.54	0.17	-0.12	-2.71	-2.66	-0.05

续表

No.	compound	$\sigma(X)^a$	$\sigma(Y)^a$	$\sigma_{CC}^{ex}(X)^b$	$\sigma_{CC}^{ex}(Y)^b$	$E_{Red,exp}^c$	$E_{Red,cal}^d$	ΔE_{Red}^e
33	3-NMe ₂ SBCN-4'	-0.16	0.66	0.17	-0.70	-2.54	-2.62	0.08
34	3-HC≡CSBOMe-4'	0.21	-0.27	0.18	-0.50	-2.62	-2.62	0.00
35	3-HC≡CSBMe-4'	0.21	-0.17	0.18	-0.17	-2.65	-2.62	-0.03
36	3-HC≡CSBH-4'	0.21	0.00	0.18	0.00	-2.62	-2.60	-0.02
37	3-HC≡CSBCl-4'	0.21	0.23	0.18	-0.22	-2.66	-2.60	-0.06
38	3-HC≡CSBCN-4'	0.21	0.66	0.18	-0.70	-2.51	-2.55	0.04

a 来自文献[21]; b 来自文献[7]; c 为本文测定值; d 为以方程(4)的计算值; e 为 $\Delta E_{Red} = E_{Red,exp} - E_{Red,cal}$

2 结果讨论

从表1所列的还原电位 E_{Red} 测定值来看,38个 XSBY 化合物中, E_{Red} 最大值为 -2.38 V(表1的 No. 5), 最小值为 -2.75 V(表1的 No. 29), 变化约 0.4 V. 表1中化合物母体分子结构相同, 其 E_{Red} 的变化是由取代基 X 和 Y 的变化引起的, 下面讨论取代基 X, Y 对 E_{Red} 的影响.

2.1 单取代基对还原电位的影响

为了考察取代基 X 对 XSBY 的 E_{Red} 的影响, 选择表1中化合物 3-XSBH 的 E_{Red} 对取代基的 $\sigma(X)$ 和 $\sigma_{CC}^{ex}(X)$ 进行定量相关, 得到方程(1).

$$E_{Red} = -2.64 + 0.1876\sigma(X) + 0.1278\sigma_{CC}^{ex}(X); \quad (1)$$

$$R = 0.9145, S = 0.05 \text{ V}, F = 7.67, N = 6.$$

式中: R 为方程的相关系数; S 为标准偏差; F 为 Fisher 检验值; N 为样本数.

由方程(1)可以看出: 化合物的 E_{Red} 与间位取代基 3-X 的 $\sigma(X)$ 和 $\sigma_{CC}^{ex}(X)$ 这2类参数有关, 且表现出正相关, 即取代基正的 $\sigma(X)$ 和 $\sigma_{CC}^{ex}(X)$ 参数值会使化合物的还原电位升高, 负值使化合物的还原电位降低. 截距 -2.64 可以认为是母体化合物二苯乙烯 HSBH 的还原电位.

对于取代基 Y 对 XSBY 的 E_{Red} 的影响, 原则上应采用 HSBY-4' 化合物的 E_{Red} 与对位取代基 Y 的 $\sigma(X)$ 和 $\sigma_{CC}^{ex}(X)$ 这2类参数定量相关才可以看出. 如果采用 3-XSBY-4' 化合物的 E_{Red} 进行讨论, 会受到 X 和 Y 基团之间的相互作用的干扰, 不能完全表达取代基 Y 对 E_{Red} 的影响. 但可以考察在特定 3-X 基团情况下, 4'-Y 基团对 E_{Red} 的影响. 例如, 方程(2)是 3-NO₂SBY-4' 的 E_{Red} 与取代基 4'-Y 的 $\sigma(Y)$ 和 $\sigma_{CC}^{ex}(Y)$ 参数的相关结果.

$$E_{Red} = -2.42 - 0.0588\sigma(Y) + 0.1092\sigma_{CC}^{ex}(Y); \quad (2)$$

$$R = 0.8527, S = 0.04 \text{ V}, F = 6.66, N = 8.$$

由方程(2)可以看出: 取代基 Y 对 3-NO₂SBY-4' 的 E_{Red} 影响, $\sigma(Y)$ 和 $\sigma_{CC}^{ex}(Y)$ 这2类参数的作用是相反的. 方程(2)的截距 -2.42 可以认为是 3-NO₂SBH 的还原电位, 它大于方程(1)的 -2.64, 说明 3-NO₂SBH 比 HSBH 更容易被还原, 这是硝基 NO₂ 吸电子效应作用的结果.

又如, 3-EtSBY-4' 的 E_{Red} 与取代基 Y 的 $\sigma(Y)$ 和 $\sigma_{CC}^{ex}(Y)$ 参数定量相关, 结果见方程(3).

$$E_{Red} = -2.71 + 0.1343\sigma(Y) - 0.0942\sigma_{CC}^{ex}(Y); \quad (3)$$

$$R = 0.8040, S = 0.06 \text{ V}, F = 2.74, N = 6.$$

由方程(3)可以看出: $\sigma(Y)$ 和 $\sigma_{CC}^{ex}(Y)$ 这2类参数对 3-EtSBY-4' 的 E_{Red} 的作用是相反的. 比较方程(2)和方程(3), 发现参数 $\sigma(Y)$ 前面的系数在2个方程中的符号是相反的, 参数 $\sigma_{CC}^{ex}(Y)$ 前面的系数在2个方程中的符号也是相反的, 这说明取代基 Y 对 3-XSBY-4' 化合物 E_{Red} 的影响与基团 X 的电子效应特性有关. 方程(3)的截距 -2.71, 可认为是 3-EtSBH 的还原电位, 它小于方程(2)的截距 -2.42, 说明 3-EtSBH 比 3-NO₂SBH 更难还原, 这是乙基 Et 为供电子基团的缘故. 综合比较方程(1)~方程(3)的截距可以看出: 还原电位 E_{Red} 的顺序为 3-NO₂SBH(-2.42) > HSBH(-2.64) > 3-EtSBH(-2.71), 它们与基团 NO₂, H 和 Et 的吸电子效应顺序一致.

2.2 取代基 X 和 Y 对还原电位的共同影响

从 2.1 节的讨论可以得出:取代基 X 和 Y 对 3-XSBY-4' 的 E_{Red} 都有明显作用,但是它们之间又存在相互影响.如果将基团 X 和 Y 对 E_{Red} 的影响进行综合考虑,3-XSBY-4' 的 E_{Red} 的变化规律能否用一个方程表达出来,这是一个很有吸引力的问题.经过试探和优化,得到含 4 个变量的相关方程(4).

$$E_{\text{Red}} = -2.65 + 0.2175\sigma(X) + 0.0644\sigma(Y) + 0.1428[\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(X) - \sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(Y)]^2 + 0.7189\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(X)\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(Y); \quad (4)$$

$$R = 0.8260, S = 0.05 \text{ V}, F = 17.72, N = 38.$$

由方程(4)可以看出:基团 X 和 Y 的 σ 和 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 这 2 类参数均对 E_{Red} 的变化起作用.虽然方程(4)的相关系数 R 不是很好,但它的标准误差 S 只有 0.05 V,计算值与实验值的平均绝对误差为 0.04 V,处于实验误差范围内.相关系数不大的原因,可能是表 1 中的 E_{Red} 的变化范围不够大(约 0.4 V)的缘故.图 2 是以方程(4)计算的还原电位对实验测定还原电位作图,可见计算值与实验值相符合.说明方程(4)表达了取代基 X 和 Y 对 3-XSBY-4' 的还原电位的共同影响规律.

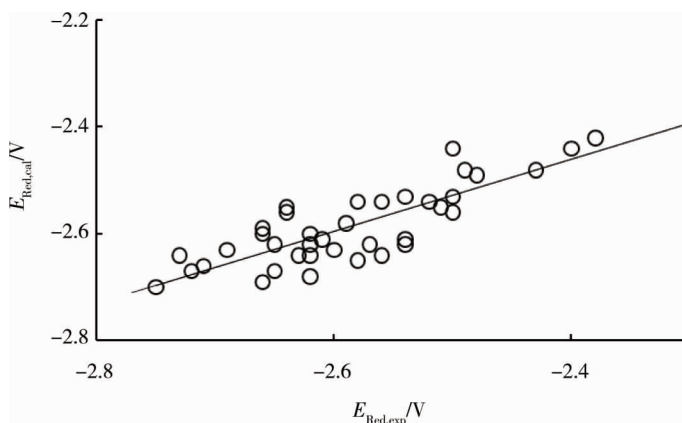


图 2 表 1 化合物还原电位的计算值 $E_{\text{Red,cal}}$ 对实验值 $E_{\text{Red,exp}}$ 作图

方程(4)中,参数 $\sigma(X)$ 和 $\sigma(Y)$ 前面的系数均为正值,说明取代基 X 和 Y 的吸电子效应使化合物 3-XSBY-4' 的 E_{Red} 升高,化合物更容易被还原.参数 $\sigma(X)$ 前面的系数远远大于 $\sigma(Y)$ 前面的系数,说明二苯乙烯化合物系列中,处于间位的取代基比处于对位的取代基对 E_{Red} 的影响更明显.取代基 X, Y 的激发态参数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(X)$, $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(Y)$ 对化合物 3-XSBY-4' 的 E_{Red} 的影响是通过交叉相互作用的形式表现的,而且差值的平方 $[\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(X) - \sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(Y)]^2$ 和乘积 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(X)\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(Y)$ 这 2 种作用形式,都与 E_{Red} 呈现正相关,其影响方式与罗青青等^[16]报道的激发态参数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(X)$, $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(Y)$ 对希夫碱(XBAY)的 E_{Red} 的影响方式有较大差异.这也说明,取代二苯乙烯 $\text{XArCH}=\text{CHArY}$ (XSBY) 与取代二芳基希夫碱 $\text{XArCH}=\text{NArY}$ (XBAY) 的母体分子虽然是等电子化合物,但由于前者含无极性桥键 $\text{CH}=\text{CH}$,后者含极性桥键 $\text{CH}=\text{N}$,它们的还原电位受到取代基的影响有较大差异.

罗青青等^[16]曾经研究了 $\text{XArCH}=\text{NArY}$ (XBAY), $\text{XArCH}=\text{N}(\text{O})\text{ArY}$ (简称 XPNY) 和 $\text{XArC}(\text{Me})=\text{NArY}$ (简称 XPEAY) 等 3 个系列化合物中,取代基效应对还原电位 E_{Red} 的影响,得出了定量相关方程.上述 3 类化合物 E_{Red} 的定量相关方程的截距分别为 -2.02, -2.06 和 -2.37 V,而本文化合物 3-XSBY-4' 的 E_{Red} 定量相关方程(4)的截距为 -2.65 V.从上述截距看,桥键为 $\text{CH}=\text{N}$, $\text{CH}=\text{N}(\text{O})$, $\text{C}(\text{Me})=\text{N}$ 和 $\text{CH}=\text{CH}$ 的二芳基系列化合物的母体化合物,它们分子中的 LUMO 能级依次降低,化合物还原电位依次减小,即母体化合物被还原的顺序为 $\text{HArCH}=\text{NArH} (-2.02) > \text{HArCH}=\text{N}(\text{O})\text{ArH} (-2.06) > \text{HArC}(\text{Me})=\text{NArH} (-2.37) > \text{HArCH}=\text{CHArH} (-2.65)$.其中,二苯乙烯的 LUMO 能级最低,化合物最难被还原.母体化合物 $\text{HArCH}=\text{CHArH}$ 与 $\text{HArCH}=\text{NArH}$ 相比,还原电位降低了约 0.6 V.

3 结论

1) 在 3,4'-二取代二苯乙烯(3-XSBY-4')中,取代基 X, Y 的 σ 和 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 这 2 类参数均对 E_{Red} 有重要影响.参数 $\sigma(X)$ 和 $\sigma(Y)$ 前面的系数均为正值,表明取代基 X 和 Y 的吸电子效应使 3-XSBY-4' 的 E_{Red} 升高.取代基 X, Y 的激发态参数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(X)$, $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(Y)$ 对化合物 3-XSBY-4' 的 E_{Red} 的影响是通过差值的平方 $[\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(X) - \sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(Y)]^2$ 和乘积 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(X)\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(Y)$ 这 2 种交叉相互作用形式表现的,都与 E_{Red} 呈现正相关.

2) 二苯乙烯化合物系列中,处于间位的取代基(3-X)比处于对位的取代基(Y-4')对 E_{Red} 的影响更明显,如果是同一个吸电子基团,处于 3-位比处于 4'-位时,使 E_{Red} 升高更多.

3) 取代二苯乙烯 $\text{XArCH}=\text{CHArY}$ (XSBY) 与取代二芳基希夫碱 $\text{XArCH}=\text{NArY}$ (XBAY) 的母体分子是等电子化合物,但由于前者含有无极性桥键 $\text{CH}=\text{CH}$,后者含有极性桥键 $\text{CH}=\text{N}$,因而前者母体分子的

LUMO 更低,还原电位更小,化合物更难被还原.

4)本文得到的实验结果对于取代二苯乙烯还原电位的估算,以及在有机合成实验过程中,选择还原剂用于还原取代二芳基希夫碱和取代二苯乙烯化合物,具有重要参考意义.

参考文献:

- [1] Waldeck D H. Photoisomerization Dynamics of Stilbenes[J]. Chemical Reviews, 1991, 91:415-436.
- [2] Whitten D. Photochemistry and photophysics of trans-stilbene and related alkenes in surfactant assemblies[J]. Accounts of Chemical Research, 1993, 26:502-509.
- [3] Gao F, Yang L F, Yang L, et al. Efficiently tuning the absorption and fluorescence spectroscopy of the novel branched p-nitro-stilbene derivatives with chemical strategy[J]. Journal of Fluorescence, 2010, 20:353-364.
- [4] Gao F, Liu J, Peng H, et al. Synthesis, Spectroscopy and Photochemistry of Novel Branched Fluorescent Nitro-Stilbene Derivatives with Benzophenone Groups[J]. Journal of Fluorescence, 2010, 20:703-712.
- [5] Mishra S, Awasthi P, Singh J, et al. White light induced E/Z-photoisomerization of diphenylamine-tethered fluorescent stilbene derivatives: synthesis, photophysical, and electrochemical investigation[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2018, 83:3669-3678.
- [6] Saraei M, Valizadeh N, Ebrahimi-asl H. Synthesis of novel trans-stilbene derivatives containing a 4H-pyran-4-one unit and spectroscopic studies of two of their malononitrile derivatives[J]. Monatshefte für Chemie Chemical Monthly, 2015, 146: 345-350.
- [7] Cao C T, Yuan H, Zhu Q, et al. Determining the excited-state substituent constants $\sigma_{CC(o)}^{ex}$ of ortho-substituents from 2,4'-disubstituted stilbenes[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2019, 32(8): e3962.
- [8] Qu J, Cao C T, Cao C. Determining the excited-state substituent constants of furyl and thienyl groups[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2018, 31(5): e3799.
- [9] Zhang Y, Cao C T, Zhang J, et al. Influence of the methyl group at C=C bridging bond of stilbene on the longest wavelength maximum in ultraviolet absorption spectra[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2017, 30(12): e3705.
- [10] 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.
- [11] Cao C, Sheng B, Chen G. Determining the excited-state substituent constants σ_{CC}^{ex} of meta-substituent from 3,4'-disubstituted stilbenes[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2012, 25(12): 1315-1320.
- [12] 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.
- [13] 曹晨忠,陈冠凡,武亚新.取代基和溶剂对4,4'-二取代二苯乙烯紫外吸收能量的影响[J].中国科学:化学,2012,42: 127-137.
- [14] Wang L Y, Cao C T, Cao C Z. Substituent Effects on Reduction Potentials of Meta-substituted and Para-substituted Benzyldeneanilines[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2016,29(2):260-264.
- [15] Yuan H, Cao C T, Cao Z, et al. The influence of the excited-state substituent effect on the reduction potentials of Schiff bases[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2016, 29(3): 145-151.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 冯娇娇,曹晨忠.二芳基硝酮-银纳米超分子体系的紫外光谱[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2020,35(2): 95-99.
- [19] 曹丽波,曹朝曦,张景远.羟基二芳基希夫碱及其在银纳米颗粒作用下的荧光性能[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2019,34(3):90-95.
- [20] 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.
- [21] 曹晨忠.有机化学中的取代基效应[M].2版.北京:科学出版社,2019.