对位-二取代氮苄叉苯胺还原电位的取代基效应

曹晨忠* 毕亚坤 曹朝瞰

(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校重点实验室 湘潭 411201)

摘要 合成 52 种 4,4'-二取代氮苄叉苯胺衍生物 $p\text{-XPhCH=NC}_6\text{H}_4\text{Y-p}$ 作为模型化合物, 系统地研究了取代基效应对其还原电位 E_{Red} 的影响规律. 通过研究表明该类化合物的 E_{Red} 与桥连键 $\text{C}=\text{N}$ 的 ^{13}C NMR 化学位移 $\delta_{\text{C}}(\text{C}=\text{N})$ 没有线性关系, E_{Red} 和 $\delta_{\text{C}}(\text{C}=\text{N})$ 两者的影响因素有较大差别, 仅用 Hammett 取代基常数不能很好地表达 E_{Red} 的变化规律. 影响 E_{Red} 的主要因素有: 取代基 X 的场/诱导效应、取代基 X 和 Y 的共轭效应, 此外取代基 X 的激发态取代基参数也有重要影响. 上述 4 个参数与 52 种化合物的 E_{Red} 有良好的相关性, 相关系数为 0.9756, 标准偏差为 0.052 V. 在这 4 个影响因素中, 基团 X 的场/诱导效应、共轭效应和激发态取代基效应对 E_{Red} 改变的贡献都比较大, 而基团 Y 的共轭效应对还原电位 E_{Red} 改变的贡献相对较小, 但不能忽略它.

关键词 取代氮苄叉苯胺; 还原电位; 取代基效应; 激发态取代基参数; 化学位移

Effect of Substituents on Reduction Potential of Para-disubstituted N-Benzylidenbenzenamine Derivatives

Cao, Chenzhong* Bi, Yakun Cao, Chaotun

(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)

Abstract 52 samples of 4,4'-disubstituted N-benzylidenbenzenamine ($p\text{-XPhCH=NC}_6\text{H}_4\text{Y-p}$) derivatives were synthesized, the effect of substituents on the reduction potential E_{Red} of these compounds was systematically investigated. The result shows that there is not linear relation between their E_{Red} and the chemical shift $\delta_{\text{C}}(\text{C}=\text{N})$ of the ^{13}C NMR of $\text{C}=\text{N}$ bridge bond in the molecules. The factors affecting E_{Red} are obvious different from that affecting on $\delta_{\text{C}}(\text{C}=\text{N})$, and the change regularity of E_{Red} can not be expressed well by only employing Hammett substituent constant. The main factors affecting the E_{Red} are the field/inductive effect of substituent X, the conjugative effects of substituents X and Y, and the excited-state substituent constant of substituent X plays an important role of influence on E_{Red} . Above four parameters have good correlations with the E_{Red} of the 52 samples of compounds, the correlation coefficient of the correlation equation is 0.9756, and the standard derivation is 0.052 V. Among the four factors, the contributions of the field/inductive effect, the conjugative effect and the excited-state substituent constant of group X to the changes of E_{Red} are relative large, while the contribution of the conjugative effect of group Y is relative small, and can not be ignored.

Keywords substituted N-benzylidenbenzenamine; reduction potential; substituent effect; excited-state substituent parameter; chemical shift

席夫碱是一类常见的有机化合物, 在多方面有重要的用途. 例如, 席夫碱的 $\text{C}=\text{N}$ 双键是一个极性键, 易于被还原成 CHNH 键, 该反应在有机合成中具有广泛的应用. 而取代氮苄叉苯胺衍生物 $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH=NC}_6\text{H}_4\text{Y}$

是一类含有 π 电子共轭体系的席夫碱类衍生物, 当两端苯环连接不同取代基时, 会改变整个分子内的电子云分布, 从而影响该化合物的物理化学性质. 近年来, 曹晨忠等^[1~4]研究了取代基效应对取代氮苄叉苯胺衍生物

* E-mail: czcao@hnust.edu.cn

Received November 25, 2014; revised December 16, 2014; published online February 2, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21272063), the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (No. 14C0466), and the Natural Science Foundation of Hunan Province (No. 14JJ3112).

国家自然科学基金(No. 21272063)、湖南省教育厅科研(No. 14C0466)及湖南省自然科学基金(No. 14JJ3112)资助项目.

$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{Y}$ (简称 XBAY) 在紫外(UV)吸收光谱和碳氮双键($\text{C}=\text{N}$) ^{13}C NMR 化学位移 $\delta_{\text{C}}(\text{C}=\text{N})$ 等的影响. 通过实验研究表明, 它们的 $\delta_{\text{C}}(\text{C}=\text{N})$ 受到取代基电子效应和基团交叉作用的共同影响; 其 UV 吸收光谱还受到激发态取代基参数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ [12] 的影响. 此外, 有研究者们通过实验研究发现席夫碱类衍生物的氧化还原电位与取代基的变化有关 [15~9], 对其还原电位与取代基参数定量相关进行了探索 [10~12]. 最近, Ucar 等 [13] 研究了 1-[(4-卤代苯)亚胺]甲基-2-萘酚在非质子溶剂中的电化学氧化还原, 并认为: (1) 该类化合物的电化学还原过程是不可逆的; (2) 该化合物还原电位的变化与卤素(取代基)有关. 我们知道, 通常 $\text{C}=\text{N}$ 键的碳原子带部分正电荷, 氢负离子或电子优先进攻碳原子. 朱晓晴等 [10] 以对位单取代亚胺化合物为模型化合物, 研究它们的负氢还原反应, 得出了反应能量的相对大小顺序, 同时测定了所研究化合物的还原电位. 其他研究者对类似化合物还原电位也进行研究, 认为其还原电位与 Hammett 常数 (σ_{P}) 有线性关系 [14~17]. 然而, 这些研究主要针对单个取代基变化时, 还原电位受取代基效应的影响. 相对而言, 席夫碱 $\text{C}=\text{N}$ 键某一端的苯环上单取代基变化, 其还原

电位变化规律简单一些; 当 $\text{C}=\text{N}$ 键两端苯环上取代基同时变化, 其还原电位变化规律要复杂得多. 因而, 我们合成一系列 XBAY 模型化合物, 测定其还原电位 E_{Red} , 系统研究该类化合物 E_{Red} 受取代基影响的规律.

1 取代基效应对 XBAY 还原电位 E_{Red} 的定量相关

为了深入系统地研究取代基对标题化合物还原电位 E_{Red} 的影响, 我们合成了 52 种目标化合物, 见图 1, 并测试了它们的还原电位 E_{Red} , 测试数据列于表 1.

图 1 XBAY 分子合成路线

Figure 1 The synthetic route of XBAY molecules

表 1 XBAY 分子的 E_{Red}/V , $\delta_{\text{C}}(\text{C}=\text{N})$ 值及取代基的 σ_{F} , σ_{R} 和 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 值

Table 1 The values of E_{Red}/V , $\delta_{\text{C}}(\text{C}=\text{N})$ of the molecules XBAY, and the σ_{F} , σ_{R} and $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ of substituents X and Y

Compd.	X	Y	$\sigma_{\text{F}}(\text{X})^a$	$\sigma_{\text{F}}(\text{Y})^a$	$\sigma_{\text{R}}(\text{X})^a$	$\sigma_{\text{R}}(\text{Y})^a$	$\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{X})$	$\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{Y})$	$\delta_{\text{C}}(\text{C}=\text{N})^b$	$E_{\text{Red,exp}}^c$	$E_{\text{Red,cal}}^d$
1	<i>p</i> -NMe ₂	<i>p</i> -NMe ₂	0.15	0.15	-0.98	-0.98	-1.81	-1.81	156.73	-2.50	-2.53
2	<i>p</i> -OMe	<i>p</i> -NMe ₂	0.29	0.15	-0.56	-0.98	-0.50	-1.81	155.69	-2.50	-2.46
3	<i>p</i> -Me	<i>p</i> -NMe ₂	0.01	0.15	-0.18	-0.98	-0.17	-1.81	156.15	-2.44	-2.41
4	<i>p</i> -H	<i>p</i> -NMe ₂	0.00	0.15	0.00	-0.98	0.00	-1.81	155.97	-2.28	-2.34
5	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -NMe ₂	0.42	0.15	-0.19	-0.98	-0.22	-1.81	154.07	-2.23	-2.26
6	<i>p</i> -F	<i>p</i> -NMe ₂	0.45	0.15	-0.39	-0.98	0.06	-1.81	154.37	-2.41	-2.40
7	<i>p</i> -CN	<i>p</i> -NMe ₂	0.51	0.15	0.15	-0.98	-0.70	-1.81	152.22	-1.97	-1.98
8	<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -NMe ₂	0.65	0.15	0.13	-0.98	-1.17	-1.81	151.51	-1.87	-1.87
9	<i>p</i> -NMe ₂	<i>p</i> -OMe	0.15	0.29	-0.98	-0.56	-1.81	-0.50	158.65	-2.50	-2.48
10	<i>p</i> -OMe	<i>p</i> -OMe	0.29	0.29	-0.56	-0.56	-0.50	-0.50	157.88	-2.47	-2.41
11	<i>p</i> -Me	<i>p</i> -OMe	0.01	0.29	-0.18	-0.56	-0.17	-0.50	158.46	-2.41	-2.36
12	<i>p</i> -H	<i>p</i> -OMe	0.00	0.29	0.00	-0.56	0.00	-0.50	158.41	-2.33	-2.30
13	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -OMe	0.42	0.29	-0.19	-0.56	-0.22	-0.50	156.68	-2.21	-2.22
14	<i>p</i> -F	<i>p</i> -OMe	0.45	0.29	-0.39	-0.56	0.06	-0.50	156.81	-2.37	-2.35
15	<i>p</i> -CN	<i>p</i> -OMe	0.51	0.29	0.15	-0.56	-0.70	-0.50	155.35	-1.90	-1.94
16	<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -OMe	0.65	0.29	0.13	-0.56	-1.17	-0.50	154.76	-1.84	-1.83
17	<i>p</i> -NMe ₂	<i>p</i> -Me	0.15	0.01	-0.98	-0.18	-1.81	-0.17	159.57	-2.50	-2.44
18	<i>p</i> -OMe	<i>p</i> -Me	0.29	0.01	-0.56	-0.18	-0.50	-0.17	158.94	-2.41	-2.37
19	<i>p</i> -Me	<i>p</i> -Me	0.01	0.01	-0.18	-0.18	-0.17	-0.17	159.58	-2.37	-2.32
20	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Me	0.42	0.01	-0.19	-0.18	-0.22	-0.17	157.94	-2.18	-2.18
21	<i>p</i> -F	<i>p</i> -Me	0.45	0.01	-0.39	-0.18	0.06	-0.17	158.00	-2.32	-2.31
22	<i>p</i> -CN	<i>p</i> -Me	0.51	0.01	0.15	-0.18	-0.70	-0.17	156.85	-1.90	-1.90
23	<i>p</i> -NMe ₂	H	0.15	0.00	-0.98	0.00	-1.81	0.00	160.21	-2.38	-2.42
24	<i>p</i> -OMe	H	0.29	0.00	-0.56	0.00	-0.50	0.00	159.64	-2.25	-2.35
25	<i>p</i> -Me	H	0.01	0.00	-0.18	0.00	-0.17	0.00	160.30	-2.32	-2.30
26	<i>p</i> -Cl	H	0.42	0.00	-0.19	0.00	-0.22	0.00	158.74	-2.23	-2.16

续表

Compd	X	Y	$\sigma_F(X)^a$	$\sigma_F(Y)^a$	$\sigma_R(X)^a$	$\sigma_R(Y)^a$	$\sigma_{CC}^{ex}(X)$	$\sigma_{CC}^{ex}(Y)$	$\delta_C(C=N)^b$	$E_{Red,exp}^c$	$E_{Red,cal}^d$
27	<i>p</i> -F	H	0.45	0.00	-0.39	0.00	0.06	0.00	158.76	-2.30	-2.29
28	<i>p</i> -CN	H	0.51	0.00	0.15	0.00	-0.70	0.00	157.82	-1.86	-1.88
29	<i>p</i> -NO ₂	H	0.65	0.00	0.13	0.00	-1.17	0.00	157.33	-1.80	-1.77
30	<i>p</i> -NMe ₂	<i>p</i> -Cl	0.15	0.42	-0.98	-0.19	-1.81	-0.22	160.51	-2.44	-2.44
31	<i>p</i> -OMe	<i>p</i> -Cl	0.29	0.42	-0.56	-0.19	-0.50	-0.22	159.99	-2.31	-2.37
32	<i>p</i> -Me	<i>p</i> -Cl	0.01	0.42	-0.18	-0.19	-0.17	-0.22	160.67	-2.25	-2.32
33	<i>p</i> -H	<i>p</i> -Cl	0.00	0.42	0.00	-0.19	0.00	-0.22	160.71	-2.18	-2.26
34	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Cl	0.42	0.42	-0.19	-0.19	-0.22	-0.22	159.11	-2.08	-2.18
35	<i>p</i> -CN	<i>p</i> -Cl	0.51	0.42	0.15	-0.19	-0.70	-0.22	158.14	-1.99	-1.90
36	<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -Cl	0.65	0.42	0.13	-0.19	-1.17	-0.22	157.64	-1.90	-1.79
37	<i>p</i> -NMe ₂	<i>p</i> -F	0.15	0.45	-0.98	-0.39	-1.81	0.06	160.08	-2.41	-2.47
38	<i>p</i> -OMe	<i>p</i> -F	0.29	0.45	-0.56	-0.39	-0.50	0.06	159.49	-2.41	-2.39
39	<i>p</i> -Me	<i>p</i> -F	0.01	0.45	-0.18	-0.39	-0.17	0.06	160.15	-2.34	-2.34
40	<i>p</i> -H	<i>p</i> -F	0.00	0.45	0.00	-0.39	0.00	0.06	160.16	-2.31	-2.28
41	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -F	0.42	0.45	-0.19	-0.39	-0.22	0.06	158.52	-2.29	-2.20
42	<i>p</i> -F	<i>p</i> -F	0.45	0.45	-0.39	-0.39	0.06	0.06	158.57	-2.28	-2.33
43	<i>p</i> -CN	<i>p</i> -F	0.51	0.45	0.15	-0.39	-0.70	0.06	157.48	-1.85	-1.92
44	<i>p</i> -NMe ₂	<i>p</i> -CN	0.15	0.51	-0.98	0.15	-1.81	-0.70	161.86	-2.47	-2.41
45	<i>p</i> -Me	<i>p</i> -CN	0.01	0.51	-0.18	0.15	-0.17	-0.70	162.29	-2.24	-2.28
46	<i>p</i> -CN	<i>p</i> -CN	0.51	0.51	0.15	0.15	-0.70	-0.70	160.21	-1.86	-1.86
47	<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -CN	0.65	0.51	0.13	0.15	-1.17	-0.70	159.75	-1.70	-1.75
48	<i>p</i> -NMe ₂	<i>p</i> -NO ₂	0.15	0.65	-0.98	0.13	-1.81	-1.17	162.10	-2.41	-2.41
49	<i>p</i> -OMe	<i>p</i> -NO ₂	0.29	0.65	-0.56	0.13	-0.50	-1.17	161.81	-2.33	-2.34
50	<i>p</i> -Me	<i>p</i> -NO ₂	0.01	0.65	-0.18	0.13	-0.17	-1.17	162.57	-2.37	-2.29
51	<i>p</i> -F	<i>p</i> -NO ₂	0.45	0.65	-0.39	0.13	0.06	-1.17	161.10	-2.28	-2.28
52	<i>p</i> -CN	<i>p</i> -NO ₂	0.51	0.65	0.15	0.13	-0.70	-1.17	160.55	-1.81	-1.86

^a 来自文献[18]. ^b 来自文献[19]. ^c 本文测定值. ^d 由方程(5)计算值.

一般认为, 在 XBAY 分子中 C=N 双键碳化学位移 $\delta_C(C=N)$ 与碳原子所带的电荷有关, 带部分正电荷多的碳则 $\delta_C(C=N)$ 增大. Neuvonen 等^[19]研究表明, 对于 C=N 双键, 由量子化学方法计算的碳原子电荷 $q_C(C=N)$ 与测定的碳原子化学位移 $\delta_C(C=N)$ 有良好的正相关. 另一方面, 席夫碱被还原时, 首先发生在极性 C=N 键上. 比如用 NaBH₄ 还原使 CH=N 变为 CH₂NH, 与朱晓晴^[10]报道的亚胺被负氢还原有类似机理. 由上面分析可以认为, XBAY 分子在电极的作用下被电子还原的能力, 即还原电位 E_{Red} 与极性 C=N 键中碳原子所带电荷 $q_C(C=N)$ 或 $\delta_C(C=N)$ 有关. 理论上, XBAY 化学位移 $\delta_C(C=N)$ 值越大, 表示碳原子上所带的正电荷越多, C=N 双键中碳原子就越容易得到电子, 还原电位 E_{Red} 越正. 为了观察 $\delta_C(C=N)$ 与 E_{Red} 之间的关系, 我们将实验测定的 E_{Red} 对相应的 $\delta_C(C=N)$ 作图, 得图 2.

从图 2 中可以看出, E_{Red} 与 $\delta_C(C=N)$ 并没有良好的相关性, 这与前面理论分析存在一定差距. 朱晓晴^[10]、Sauro^[11]和 Celik 等^[12]曾对含(*p*-XPh) C=N 结构的化合物还原电位进行研究, 认为 C=N 键的 E_{Red} 与取代基 X 的 Hammett 参数 σ_p 有线性关系. 沈涛等^[20]在酞菁染料的氧化还原电位研究中, 也发现其还原电位与取代基

图 2 XBAY 分子的还原电位 $E_{Red,exp}$ 与 C=N 双键 C 化学位移 $\delta_C(C=N)_{exp}$ 的关系

Figure 2 The relationship between the reduction potential $E_{Red,exp}$ and the chemical shift $\delta_C(C=N)_{exp}$ of C=N bond in XBAY molecules

Hammett 参数 σ_p 有线性关系. 考虑到化合物 XBAY 中 C=N 两端苯环上均连有取代基, 在取代基 X, Y 同时改变时, 都会对化合物 E_{Red} 产生影响. 因而我们试图采用方程(1)为模型, 关联其 E_{Red} .

$$E_{Red} = \text{constant} + \rho_p(X)\sigma_p(X) + \rho_p(Y)\sigma_p(Y) \quad (1)$$

在方程(1)中, $\sigma_p(X)$ 和 $\sigma_p(Y)$ 分别代表取代基 X, Y 的极性取代基参数(Hammett 常数), ρ 分别代表各自相应的系数.

用表 1 中的实验数据, 以方程(1)为模型, 对还原电位进行回归分析, 得到方程(2).

$$E_{\text{Red}} = -2.23 + 0.41\sigma_p(X) + 0.09\sigma_p(Y) \\ R = 0.9136, R^2 = 0.8347, S = 0.095, n = 52, F = 123.75 \quad (2)$$

从方程(2)中可以看出, 化合物的 E_{Red} 与取代基 X, Y 的 σ_p 参数确实存在一定相关性, 但不是很好. 由于极性取代基参数 σ_p 是场/诱导效应参数 σ_F 和共轭效应参数 σ_R 之和, 即 $\sigma_p = \sigma_F + \sigma_R$. 可能 σ_F 和 σ_R 两者对化合物 E_{Red} 的贡献并不相等, 于是我们将 σ_p 分成 σ_F 和 σ_R 两部分, 再进行相关分析, 得到方程(3).

$$E_{\text{Red}} = -2.24 + 0.49\sigma_F(X) + 0.04\sigma_F(Y) + 0.37\sigma_R(X) + \\ 0.12\sigma_R(Y) \\ R = 0.9193, R^2 = 0.8452, S = 0.094, n = 52, F = 63.94 \quad (3)$$

方程(3)的标准偏差与方程(2)相比没有明显改进, F 值反而减小了. 方程(3)和方程(2)共同表明仅仅用取代基的 Hammett 电子效应常数不能很好地表达 XBAY 化合物 E_{Red} 的变化规律.

我们知道, Hammett 常数表达的是基态下取代基的电子效应, 即取代基对分子的吸电子或供电子能力. 然而 XBAY 分子从电极中得到一个电子形成自由基负离子后, 使得分子的电子分布状态与基态不同, 类似于激发态, 见图 3.

图 3 XBAY 分子在得电子前后其前线轨道中的电子分布
Figure 3 The electron distribution in the frontier orbitals in XBAY molecules before and after gaining an electron
(a) The electron distribution of the neutral molecules (ground state); (b) The electron distribution of the molecular radical anion (similar to the excited state)

是否有这种可能, 化合物 XBAY 的 E_{Red} 还与分子自由基负离子的稳定性有关. 分子自由基负离子稳定则利于得到电子, 否则不利于得到电子. 曹晨忠等^[2]曾提出激发态取代基常数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 表达基团对分子 UV 光谱吸收最大波长能量的影响. 共轭分子吸收 UV 能量后, 就有一个电子从 HOMO 跃迁到 LUMO. 由此我们想到, 能否引入 X, Y 基团的 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 参数, 来表达它们对分子自由基负离子的稳定作用. 于是在方程(3)的基础上, 引入

$\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(X)$ 和 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(Y)$, 进一步回归, 得到方程(4).

$$E_{\text{Red}} = -2.24 + 0.35\sigma_F(X) + 0.02\sigma_F(Y) + 0.52\sigma_R(X) + \\ 0.10\sigma_R(Y) - 0.15\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(X) - 0.0009\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(Y) \\ R = 0.9757, R^2 = 0.9521, S = 0.053, n = 52, F = 149.24 \quad (4)$$

从方程(4)的标准偏差 S 和 F 值综合考虑, 它的相关性比方程(2)和(3)都有显著改进. 说明分子自由基负离子的稳定性对化合物 XBAY 的 E_{Red} 有重要影响. 同时也说明, 激发态取代基参数可以用来表示基团对分子自由基负离子的稳定作用. 仔细观察方程(4)右边各参数前面的系数, 发现相差很大. 回归统计中, 六项变量的 t 值依次为 8.63, 0.52, 19.66, 3.96, -10.03 和 -0.06, 其中第二项和六项的绝对值均小于 1, 相应的变量为 $\sigma_F(Y)$ 和 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(Y)$, 说明这两项的贡献很小, 可以忽略. 故我们去掉 $\sigma_F(Y)$ 和 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(Y)$ 两项, 采用四参数重新回归, 得到方程(5).

$$E_{\text{Red}} = -2.23 + 0.35\sigma_F(X) + 0.52\sigma_R(X) + \\ 0.11\sigma_R(Y) - 0.15\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(X) \\ R = 0.9756, R^2 = 0.9518, S = 0.052, n = 52, F = \\ 232.07, R_{\text{cv}} = 0.9708, R_{\text{cv}}^2 = 0.9425, S_{\text{cv}} = 0.054 \quad (5)$$

方程(5)和方程(4)有同样好的相关性, 说明化合物 XBAY 的 E_{Red} 主要受到 4 个因素的影响: 取代基 X 的场/诱导效应参数 $[\sigma_F(X)]$, 取代基 X 和 Y 的共轭效应参数 $[\sigma_R(X), \sigma_R(Y)]$, 以及取代基 X 的激发态取代基参数 $[\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(X)]$. 用方程(5)计算 XBAY 分子的 E_{Red} 列于表 1. 将 52 个化合物的计算值对实验值作图, 见图 4.

图 4 化合物 XBAY 的计算值 $E_{\text{Red,cal}}$ 对实验值 $E_{\text{Red,exp}}$ 作图
Figure 4 The plot of the calculated $E_{\text{Red,cal}}$ vs the experimental $E_{\text{Red,exp}}$ for the XBAY compounds

为了验证方程(5)的预测能力, 用留一法 (Leave-One-Out, 简称 LOO) 进行交叉验证, 其相关系数 R_{cv} 为 0.9708, 预测的标准误差 S_{cv} 为 0.054 V, 预测值与实验值之间的平均绝对误差为 0.044 V. 说明方程(5)是可靠的, 且具有良好的预测能力.

2 讨论

2.1 基团 X、Y 对 E_{Red} 的影响

从方程(5)中看出, $\sigma_{\text{F}}(\text{X})$, $\sigma_{\text{R}}(\text{X})$ 和 $\sigma_{\text{R}}(\text{Y})$ 前面系数为正值, $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{X})$ 前面系数为负值, 说明基态下基团 X、Y 的吸电子效应使 E_{Red} 增加, 使分子易于还原. 而激发态取代基参数为正值时减小 E_{Red} , 为负值时增加 E_{Red} . 通常基团的 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 为负值^[2], 说明大多数基团使分子自由基负离子稳定, 即基团的激发态取代基电子效应使分子易于还原. 就基团 X、Y 而言, 基团 X 的 $\sigma_{\text{F}}(\text{X})$, $\sigma_{\text{R}}(\text{X})$ 和 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{X})$ 三者对 E_{Red} 都有重要影响, 而基团 Y 只有 $\sigma_{\text{R}}(\text{Y})$ 对 E_{Red} 有一定影响. X 基团的三个参数的系数 $\rho_{\text{F}}(\text{X})$, $\rho_{\text{R}}(\text{X})$ 和 $\rho_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{X})$, 分别为 0.35, 0.52 和 -0.15, $|\rho_{\text{F}}(\text{X})/\rho_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{X})|$ 和 $|\rho_{\text{R}}(\text{X})/\rho_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{X})|$ 的比值分别是 2.33 和 3.47, 这说明基团 X 的场/诱导效应和共轭效应比激发态取代基效应对 E_{Red} 的作用更敏感.

3.2 取代基效应对 E_{Red} 的贡献

方程(5)中各个相应变量对还原电位 E_{Red} 的相对贡献(Ψ_r)或百分比贡献(Ψ_f)可用以下方程来估算^[21,22].

$$\Psi_r = m_i \bar{X}_i \quad (6)$$

$$\Psi_f(i) = \frac{R^2 |\Psi_r(i)|}{\sum_i |\Psi_r(i)|} \times 100\% \quad (7)$$

在方程(6)中 m_i 和 $\bar{X}_i$ 分别表示方程中各项的系数和平均值, 在方程(7)中 R 表示方程中的相关系数, 方程(5)中各个变量的贡献结果如表 2 所示.

表 2 $\sigma_{\text{F}}(\text{X})$, $\sigma_{\text{R}}(\text{X})$, $\sigma_{\text{R}}(\text{Y})$ 和 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{X})$ 对分子 XBAY 的 E_{Red} 的相对贡献和百分比贡献

Table 2 The relative and fraction contribution (Ψ_r and Ψ_f) of variants of $\sigma_{\text{F}}(\text{X})$, $\sigma_{\text{R}}(\text{X})$, $\sigma_{\text{R}}(\text{Y})$ and $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{X})$ to the E_{Red} of the molecules XBAY

Variant	$\sigma_{\text{F}}(\text{X})$	$\sigma_{\text{R}}(\text{X})$	$\sigma_{\text{R}}(\text{Y})$	$\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{X})$
Ψ_r	0.1068	0.1482	0.0343	0.0917
$\Psi_f(i)$	26.69	37.03	8.57	22.91

从表 2 的结果可以看出, 基团 X 的场/诱导效应、共轭效应和激发态取代基效应对 E_{Red} 改变的贡献都是比较大的. 基团 Y 的共轭效应对还原电位 E_{Red} 改变的贡献只有 8.57%, 相对贡献比较小, 但不能忽略它, 否则估算的标准误差会偏大. 总的来说, 化合物 XBAY 的 E_{Red} 主要受基团 X 的影响(占 86.63%), 受基团 Y 的影响较小.

以往的晶体结构研究表明^[23-25], C=N 键 C 端的苯环与 C=N 的 sp^2 杂化轨道形成的平面夹角较小, 而 N 端的苯环与 C=N 的 sp^2 杂化轨道形成的平面夹角较大,

约 40°左右. 说明 N 端的苯环更趋向与 N 原子上的孤对电子共轭, 而与 C=N 的 π 电子共轭程度不太好. 可能这种状况更利于 N 原子上的孤对电子通过共轭效应沿 N 端的苯环移动, 使得 N 端取代基通过共轭效应影响还原电位占主导地位, 相比之下通过诱导效应对还原电位的影响要小得多, 可以忽略.

3 结论

通过对化合物 XBAY 还原电位 E_{Red} 影响因素的系统研究, 可以得出如下结论: (1)化合物 XBAY 的 E_{Red} 与桥连键 C=N 的 ^{13}C NMR 化学位移 $\delta_{\text{C}}(\text{C}=\text{N})$ 不存在线性关系, 即 E_{Red} 不是由 C=N 键上碳原子的部分正电荷控制; 仅仅用取代基的基态极性参数不能很好地表达 E_{Red} 的变化规律. (2)化合物 XBAY 的 E_{Red} 不仅受到基团的基态极性参数(Hammett 常数 σ)的影响, 而且受到激发态取代基参数的影响. 这表明, E_{Red} 的大小可能还与分子自由基负离子(一个电子填充到 LUMO 分子轨道)的稳定性有关. (3)在 XBAY 分子中, 其 E_{Red} 主要受基团 X 的影响. 基团 X 的 $\sigma_{\text{F}}(\text{X})$, $\sigma_{\text{R}}(\text{X})$ 和 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{X})$ 三者对 E_{Red} 都有重要影响; 基团 Y 对 E_{Red} 的影响较小, 且只有 $\sigma_{\text{R}}(\text{Y})$ 存在一定影响, $\sigma_{\text{F}}(\text{Y})$ 和 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{Y})$ 的影响很小, 可以忽略.

本文的研究结果, 不仅有利于理解化合物 XBAY 的分子结构对其还原电位 E_{Red} 的影响, 也可以通过估算该类化合物的 E_{Red} , 在有机合成中还原 C=N 键形成 CHNH 键时, 为还原剂的选择提供理论参考. 对于含有间位、邻位取代基的氮苄叉苯胺还原电位, 是否有类似的变化规律, 值得进一步深入研究.

4 实验部分

4.1 合成

向 50 mL 的圆底烧瓶中先加入一定量的无水乙醇, 再加入 3 mmol 对位取代苯甲醛和 3 mmol 对位取代苯胺, 在室温条件下搅拌 30 min, 析出固体, 过滤, 用无水乙醇重结晶. 将目标产物进行核磁共振 ^1H NMR (AV500 MHz, CDCl_3)表征, 具体核磁数据如下.

p-Me₂NC₆H₄CH=NPh (1): ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.33 (s, 1H), 7.77 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.37 (dd, $J=8.3$, 7.3 Hz, 2H), 7.19 (d, $J=8.5$ Hz, 3H), 6.74 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 3.06 (s, 6H).

p-MeOC₆H₄CH=NPh (2): ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.39 (s, 1H), 7.85 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.39 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.20 (t, $J=6.5$ Hz, 3H), 6.99 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 3.88 (s, 3H).

p-MeC₆H₄CH=NPh (3): ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3)

δ : 8.43 (s, 1H), 7.80 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.40 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.33~7.15 (m, 5H), 2.43 (s, 3H).

p-ClC₆H₄CH=NPh (**4**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.43 (s, 1H), 7.85 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.43 (ddd, $J=15.6, 7.4, 4.7$ Hz, 4H), 7.34~7.15 (m, 3H).

p-FC₆H₄CH=NPh (**5**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.42 (s, 1H), 7.91 (dd, $J=8.7, 5.5$ Hz, 2H), 7.40 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.29~7.13 (m, 5H).

p-CNC₆H₄CH=NPh (**6**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.50 (s, 1H), 8.02 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.77 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.43 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.36~7.18 (m, 3H).

p-NO₂C₆H₄CH=NPh (**7**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.56 (s, 1H), 8.34 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.09 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.44 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.35~7.23 (m, 3H).

p-Me₂NC₆H₄CH=NC₆H₄NMe₂-*p* (**8**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.38 (s, 1H), 7.75 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 6.75 (dd, $J=15.9, 8.9$ Hz, 4H), 3.00 (d, $J=38.3$ Hz, 12H).

p-MeOC₆H₄CH=NC₆H₄NMe₂-*p* (**9**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.44 (s, 1H), 7.83 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 6.97 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.76 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 2.98 (s, 6H).

p-MeC₆H₄CH=NC₆H₄NMe₂-*p* (**10**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.48 (s, 1H), 7.77 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.28~7.24 (m, 4H), 6.76 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 2.98 (s, 6H), 2.41 (s, 3H).

PhCH=NC₆H₄NMe₂-*p* (**11**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.55 (s, 1H), 7.91 (dd, $J=7.6, 1.8$ Hz, 2H), 7.51~7.44 (m, 3H), 7.33~7.25 (m, 2H), 6.79 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 3.01 (s, 6H).

p-ClC₆H₄CH=NC₆H₄NMe₂-*p* (**12**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.48 (s, 1H), 7.81 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 6.75 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 2.99 (s, 6H).

p-FC₆H₄CH=NC₆H₄NMe₂-*p* (**13**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.61 (s, 1H), 8.30 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 8.03 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 6.76 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 3.02 (s, 6H).

p-CNC₆H₄CH=NC₆H₄NMe₂-*p* (**14**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.55 (s, 1H), 7.97 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.72 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 6.75 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 3.01 (s, 6H).

p-NO₂C₆H₄CH=NC₆H₄NMe₂-*p* (**15**): ¹H NMR (500

MHz, CDCl₃) δ : 8.61 (s, 1H), 8.30 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.03 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 6.76 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 3.02 (s, 6H).

p-Me₂NC₆H₄CH=NC₆H₄OMe-*p* (**16**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.38 (s, 1H), 7.82 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.51~7.15 (m, 2H), 6.96 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.78 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.10 (s, 6H).

p-MeOC₆H₄CH=NC₆H₄OMe-*p* (**17**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.41 (s, 1H), 7.83 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.98 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.85 (d, $J=19.9$ Hz, 6H).

p-MeC₆H₄CH=NC₆H₄OMe-*p* (**18**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.48 (s, 1H), 7.83 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.41~7.28 (m, 3H), 6.97 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 2.45 (s, 4H).

PhCH=NC₆H₄OMe-*p* (**19**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.51 (s, 1H), 8.06~7.75 (m, 2H), 7.49 (dd, $J=3.7, 2.7$ Hz, 3H), 7.29~7.25 (m, 2H), 6.96 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 3.86 (s, 3H).

p-ClC₆H₄CH=NC₆H₄OMe-*p* (**20**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.43 (s, 1H), 7.84 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 2.38 (s, 3H).

p-FC₆H₄CH=NC₆H₄OMe-*p* (**21**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.44 (s, 1H), 7.89 (dd, $J=8.7, 5.5$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.15 (t, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H).

p-CNC₆H₄CH=NC₆H₄OMe-*p* (**22**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.52 (s, 1H), 7.99 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.27 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 6.95 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.84 (s, 3H).

p-NO₂C₆H₄CH=NC₆H₄OMe-*p* (**23**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.59 (s, 1H), 8.32 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 8.07 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.45~7.18 (m, 2H), 6.97 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H).

p-Me₂NC₆H₄CH=NC₆H₄Me-*p* (**24**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.34 (s, 1H), 7.77 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 6.74 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.05 (s, 6H), 2.36 (s, 3H).

p-MeOC₆H₄CH=NC₆H₄Me-*p* (**25**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.40 (s, 1H), 7.85 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 6.98 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 2.37 (s, 3H).

p-MeC₆H₄CH=NC₆H₄Me-*p* (**26**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.44 (s, 1H), 7.79 (d, $J=8.0$ Hz, 2H),

7.28 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 2.40 (d, $J=22.7$ Hz, 6H).

p-ClC₆H₄CH=NC₆H₄Me-*p* (**27**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.43 (s, 1H), 7.83 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 2.38 (s, 3H).

p-FC₆H₄CH=NC₆H₄Me-*p* (**28**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.43 (s, 1H), 7.90 (dd, $J=8.7, 5.5$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.15 (dd, $J=16.1, 8.4$ Hz, 4H), 2.38 (s, 3H).

p-CNC₆H₄CH=NC₆H₄Me-*p* (**29**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.51 (s, 1H), 8.00 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 2.39 (s, 3H).

p-Me₂NC₆H₄CH=NC₆H₄Cl-*p* (**30**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.29 (s, 1H), 7.75 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.73 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 3.06 (s, 6H).

p-MeOC₆H₄CH=NC₆H₄Cl-*p* (**31**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.35 (s, 1H), 7.84 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.13 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.88 (s, 3H).

p-MeC₆H₄CH=NC₆H₄Cl-*p* (**32**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.39 (s, 1H), 7.78 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 2.42 (s, 3H).

PhCH=NC₆H₄Cl-*p* (**33**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.44 (s, 1H), 7.90 (dd, $J=7.6, 1.9$ Hz, 2H), 7.49 (dd, $J=5.3, 3.4$ Hz, 3H), 7.41~7.30 (m, 2H), 7.22~7.05 (m, 2H).

p-ClC₆H₄CH=NC₆H₄Cl-*p* (**34**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.40 (s, 1H), 7.83 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.15 (d, $J=8.6$ Hz, 2H).

p-CNC₆H₄CH=NC₆H₄Cl-*p* (**35**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.48 (s, 1H), 8.00 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.77 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J=8.7$ Hz, 2H).

p-NO₂C₆H₄CH=NC₆H₄Cl-*p* (**36**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.54 (s, 1H), 8.33 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.07 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J=8.7$ Hz, 2H).

p-Me₂NC₆H₄CH=NC₆H₄F-*p* (**37**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.36 (s, 1H), 7.84 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.34~7.22 (m, 2H), 7.12 (t, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.81 (d, $J=$

9.0 Hz, 2H), 3.13 (s, 6H).

p-MeOC₆H₄CH=NC₆H₄F-*p* (**38**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.37 (s, 1H), 7.84 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.17 (dd, $J=8.9, 5.0$ Hz, 2H), 7.07 (t, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.88 (s, 3H).

p-MeC₆H₄CH=NC₆H₄F-*p* (**39**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.40 (s, 1H), 7.78 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.22~7.15 (m, 2H), 7.08 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 2.42 (s, 3H).

PhCH=NC₆H₄F-*p* (**40**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.45 (s, 1H), 7.90 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.57~7.43 (m, 3H), 7.21 (dd, $J=8.8, 5.0$ Hz, 2H), 7.09 (t, $J=8.6$ Hz, 2H).

p-ClC₆H₄CH=NC₆H₄F-*p* (**41**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.41 (s, 1H), 7.95~7.67 (m, 2H), 7.60~7.36 (m, 2H), 7.34~7.15 (m, 2H), 7.09 (t, $J=8.6$ Hz, 2H).

p-FC₆H₄CH=NC₆H₄F-*p* (**42**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.41 (s, 1H), 7.90 (dd, $J=8.7, 5.5$ Hz, 2H), 7.24~7.12 (m, 4H), 7.08 (t, $J=8.6$ Hz, 2H).

p-CNC₆H₄CH=NC₆H₄F-*p* (**43**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.49 (s, 1H), 8.00 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.38~7.20 (m, 2H), 7.11 (t, $J=8.6$ Hz, 2H).

p-Me₂NC₆H₄CH=NC₆H₄CN-*p* (**44**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.25 (s, 1H), 7.76 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.22~7.17 (m, 2H), 6.73 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 3.08 (s, 6H).

p-MeC₆H₄CH=NC₆H₄CN-*p* (**45**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.36 (s, 1H), 7.79 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 2.44 (s, 3H).

p-CNC₆H₄CH=NC₆H₄CN-*p* (**46**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.45 (s, 1H), 8.02 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.78~7.60 (m, 2H), 7.37~7.13 (m, 2H).

p-NO₂C₆H₄CH=NC₆H₄CN-*p* (**47**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.51 (s, 1H), 8.36 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 8.10 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.72 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.35~7.22 (m, 2H).

p-Me₂NC₆H₄CH=NC₆H₄NO₂-*p* (**48**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.28 (s, 1H), 8.24 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.74 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.09 (s, 6H).

p-MeOC₆H₄CH=NC₆H₄NO₂-*p* (**49**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.32 (s, 1H), 7.85 (d, $J=8.7$ Hz, 2H),

7.66 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 3.89 (s, 3H).

p -MeC₆H₄CH=NC₆H₄NO₂- p (**50**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.38 (s, 1H), 8.27 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.27~7.21 (m, 2H), 2.44 (s, 3H).

p -FC₆H₄CH=NC₆H₄NO₂- p (**51**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.40 (s, 1H), 8.29 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 8.10~7.82 (m, 2H), 7.30~7.18 (m, 4H).

p -CNC₆H₄CH=NC₆H₄NO₂- p (**52**): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.47 (s, 1H), 8.30 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.35~7.24 (m, 2H).

4.2 循环伏安法(CS300)对目标物进行还原电位的测定

将 0.1 mol/L 的(n -Bu)₄NPF₆/CH₃CN 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⁺电极(0.1 mol/L 支持电解质溶液与 0.01 mol/L AgNO₃ 的混合溶液), 扫描图如图 5 所示。

图 5 CH₃BAH 循环伏安图

Figure 5 The cyclic voltammogram of CH₃BAH.

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物核磁共振谱氢谱图。这些材料可以免费从本刊网站

(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Fang, Z.-J.; Cao, C.-Z.; Wu, W. H.; Wang, L. *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, 26, 249.
- [2] Cao, C.-Z.; Chen, G.-F.; Yin, Z.-Q. *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, 21, 808.
- [3] Cao, C.-Z.; Lu, B.-T.; Chen, G.-F. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, 24, 335.
- [4] Chen, G.-F.; Cao, C.-Z.; Lu, B.-T.; Sheng, B. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, 25, 327.
- [5] Paspalae, E.; Pavlova, A.; Acad, C. R. *Acad. Bulg. Sci.* **1965**, 18, 533.
- [6] Dmitrieva, V. N.; Kononenko, L. V.; Bezuglyi, V. D. *Teor. Eksp. Khim.* **1965**, 1, 456.
- [7] Scott, J. M. V.; Jura, W. H. *Can. J. Chem.* **1967**, 45, 2375.
- [8] Bezuglyi, V. D.; Kononenko, L. V.; Forunova, A. F.; Dmitrieva, V. N.; Timan, B. L. *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, 39, 1680.
- [9] Dmitrieva, V. N.; Rozanelskaya, N. A.; Krasovitskii, B. M.; Stepanov, B. I.; Bezuglyi, V. D. *Zh. Obshch. Khim.* **1971**, 41, 60.
- [10] Zhu, X.-Q.; Liu, Q.-Y.; Chen, Q.; Lian, R.-M. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 789.
- [11] Sauro, V. A.; Workentin, M. S. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 831.
- [12] Celik, H.; Ekmekci, G.; Ludvik, J.; Picha, J.; Zuman, P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 6785.
- [13] Ucar, M.; Polat, K.; Aksu, M. L.; Unver, H. *Anal. Sci.* **2004**, 20, 1179.
- [14] Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96.
- [15] Hamer, G. K.; Peat, I. R.; Reynol, W. F. *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 897.
- [16] Inamoto, N.; Masuda, S. *Can. J. Chem.* **1967**, 45, 1185.
- [17] Charton, M. *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 1748.
- [18] Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165.
- [19] Neuvonen, H.; Neuvonen, K.; F. Fülöp. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3141~3148.
- [20] Shen, T.; Yuan, Z.-L.; Xu, H.-J. *Acta Chim. Sinica* **1985**, 43, 865 (in Chinese).
(沈涛, 袁振利, 许慧君, 化学学报, **1985**, 43, 865.)
- [21] Needham, D. E.; Wei, I. C.; Seybold, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4186.
- [22] Liu, F.-P.; Liang, Y.-Z.; Cao, C.-Z. *Talanta* **2007**, 72, 1307.
- [23] Banks, R. E.; DuBoisson, R. A.; Pritchard, R. G.; Tipping, A. E. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1995**, 51, 1470.
- [24] Herrera, R.; Nagarajan, A.; Morales, M. A.; Mendez, F.; Jimenez-Vazquez, H. A.; Zepeda, L.G.; Tamariz, J. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1252.
- [25] Vijayalakshmi, L.; Parthasarathi, V.; Manishanker, P. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1997**, 53, 1343.

(Lu, Y.)