

N-烃基吡啶满和 10, 10-二烃基-9, 9-联二吡啶烯电荷转移光谱的研究*

宋化灿 英柏宁 苏镜媛

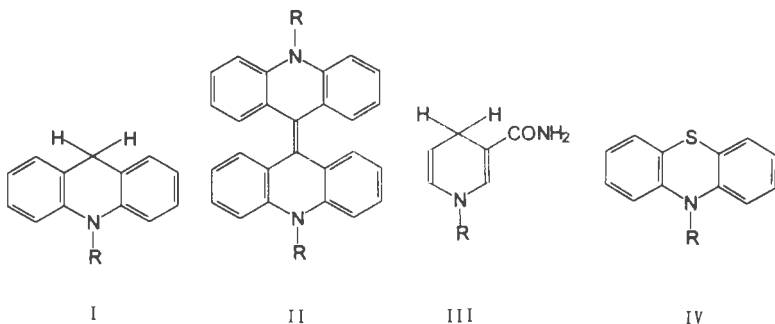
(中山大学 化学系, 广州 510275)

摘 要 用分光光度法测定了 N-烃基吡啶满和 10, 10-二烃基-9, 9-联二吡啶烯与 2, 3-二氯-5, 6-二氰基对苯醌 (DDQ) 所形成的电荷转移络合物的吸收光谱, 求得了它们的电离势值. 结果表明, N 原子上不同的取代基对于 N-烃基吡啶满系列和 10, 10-二烃基-9, 9-联二吡啶烯系列的电离势值影响不明显.

关键词 N-烃基吡啶满, 10, 10-二烃基-9, 9-联二吡啶烯, 电荷转移络合物, 电离势

分类号 O 626. 42

N-烃基吡啶满 (I) 和 10, 10-二烃基-9, 9-联二吡啶烯 (II) 的结构和生物体内参与氧化-还原反应活性部位-烟酰胺残基 (III) 的结构很相似. 在研究二者的氧化反应机理时发现, 它们不仅能被 TCNQ, TCNE, CA, DDQ (2, 3-二氯-5, 6-二氰基对苯醌) 等氧化, 而且能与 DDQ 形成电荷转移络合物 (CTC). 为了表征二者被氧化的难易, 测定了它们的电离势 (I_p) 值, 研究了它们与 DDQ 所形成的电荷转移络合物的吸收光谱.



1 实验部分

1.1 试剂 I 和 II 按文献 [1] 制备, 它们的 $\lambda_{\max}$ 见表 1, 2. DDQ 减压升华 2 次, 其环己烷溶液的 $\lambda_{\max}$ 为 386 nm.

1.2 CTC 最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 的测定 将受体 DDQ 的乙腈溶液 (约 10^{-4} mol/L) 和给体 I 与 II 的乙腈溶液 (约 10^{-5} mol/L) 混合, 溶液立即呈棕红色. 待摇匀后用 Shimadzu UV-240 分光光度计测定 2 种混合物的吸收波长.

* 国家自然科学基金 (29272088) 资助项目

收稿日期: 1996-10-07 宋化灿, 男, 38 岁, 博士, 讲师.

2 结果与讨论

2.1 CTC 的吸收光谱 从所测谱图中看出, I 和II 与 DDQ 溶液混合后在 580~ 595 nm 范围产生了新的吸收峰. 经验证该范围的吸收峰既不是I 和II 的氧化产物对应的吸收峰, 也不是 DDQ 的还原产物对应的吸收峰, 所以该范围的吸收峰是I 或II 与 DDQ 形成的 CTC 的吸收峰. I 和II 与 DDQ 所形成的 CTC 的吸收波长列于表 1, 2

表 1 I -DDQ CTC 的 $\lambda_{\max \text{ CT}}$, $h\nu_{\text{CT}}$ 值和I 的 $\lambda_{\max}$, I_{p} 值

Tab. 1 $\lambda_{\max \text{ CT}}$ and $h\nu_{\text{CT}}$ values of I -DDQ and $\lambda_{\max}$ and I_{p} values of I

<i>R</i>	$\lambda_{\max}$ /nm	$\lambda_{\max \text{ CT}}$	$h\nu_{\text{CT}}$ /eV	I_{p} /eV	I_{p}' /eV
H	286. 9	589. 5	2. 015	8. 318	8. 338
C H ₃	285. 3	587. 7	2. 112	8. 325	8. 346
C ₂ H ₅	292. 3	588. 9	2. 107	8. 320	8. 341
<i>n</i> -C ₃ H ₇	291. 3	590. 9	2. 100	8. 313	8. 332
<i>n</i> -C ₄ H ₉	289. 7	587. 7	2. 112	8. 325	8. 346
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	285. 3	587. 9	2. 111	8. 324	8. 346
C ₆ H ₅	288. 9	587. 9	2. 111	8. 324	8. 345
C H ₂ C ₆ H ₅	290. 3	587. 9	2. 111	8. 324	8. 345
(C H ₃) ₂ C= CHC H ₂	292. 1	588. 5	2. 109	8. 320	8. 343
2-Cyclohexenyl	286. 5	586. 3	2. 117	8. 330	8. 353
10-Acridanylmethyl	285. 1	590. 5	2. 102	8. 315	8. 334
Phenothiazine		634. 1	1. 957	8. 170	8. 157

表 2 II -DDQ CTC 的 $\lambda_{\max \text{ CT}}$, $h\nu_{\text{CT}}$ 值和II 的 $\lambda_{\max}$, I_{p} 值

Tab. 2 $\lambda_{\max \text{ CT}}$ and $h\nu_{\text{CT}}$ values of II -DDQ and $\lambda_{\max}$ and I_{p} values of II

<i>R</i>	$\lambda_{\max}$ /nm	$\lambda_{\max \text{ CT}}$ /nm	$h\nu_{\text{CT}}$ /eV	I_{p} /eV	I_{p}' /eV
C H ₃	418. 4	587. 1	2 113	8. 326	8. 348
C ₂ H ₅	422. 8	587. 5	2 112	8. 325	8. 347
<i>n</i> -C ₃ H ₇	422. 4	588. 3	2 019	8. 322	8. 347
<i>n</i> -C ₄ H ₉	422. 4	588. 5	2 019	8. 322	8. 347
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	423. 2	587. 9	2 111	8. 324	8. 345
<i>i</i> -C ₆ H ₁₃	422. 8	587. 2	2 113	8. 326	8. 349
C H ₂ C ₆ H ₅	416. 8	587. 5	2 112	8. 325	8. 347
C H ₂ CH= CH ₂	415. 2	588. 1	2 110	8. 324	8. 345
(C H ₃) ₂ C= CHC H ₂	422. 0	587. 9	2 111	8. 324	8. 345
2-Cyclohexenyl	382. 4	588. 1	2 111	8. 324	8. 325
Phenothiazine		634. 1	1. 957	8. 170	8. 157

2.2 I 和II 的 I_{p} 值 根据 Milliken^[2]理论, 给体的电离势 (I_{p}), 受体的电子亲合能 (E_{A}) 和 CTC 的电荷转移能之间关系式如下:

$h\nu_{\text{CT}}= I_{\text{p}}- E_{\text{A}}- C$, 式中, h 为布朗克常数, ν 为 CTC 的光吸收频率. 对于结构相似的一系列给体与同一受体作用时, C 为常数. 本工作以已知电离势值 ($I_{\text{p}}= 8. 170 \text{ eV}^{[3]}$) 的吩噻嗪 (IV) 和 (I) 与 (II) 在同样条件下一起测定, 因此有

$$h\nu_{\text{CT吩}}- h\nu_{\text{CT}}= I_{\text{p}}- I_{\text{p吩}}$$

(1)

将测定得到的I -DDQ和II -DDQ二者的电荷转移能 $h\nu_{\text{CT}}$ 与IV的 $I_{\text{p吩}}$ 值代入式 (1), 便可求得I 和II 的电离势值 (I_{p} , 表 1, 2). 由经验关系^[4]

$$I_{\text{p}}' = 5. 210- 1. 650\times 10^{-4}\nu_{\text{DDQ}}$$

(2)

也可求得 I 和 II 的电离势 (I_p') 值 (表 1, 2). 从表 1, 2 看出, 用式 (1) 和式 (2) 所得结果相当接近, 证实了测定方法和条件的合理性. 对于 N-烷基吡啶满系列, 它们的 I_p 值彼此相差不大, 同时, 10, 10-二烷基-9, 9-联二吡啶烯系列的 I_p 值之间也相当接近, 说明 N 原子上的取代基对 N-烷基吡啶满和 10, 10-二烷基-9, 9-联二吡啶烯就电离势而言, 影响不明显.

从表 1, 2 中看出, I 和 II 的电离势值 (包括 2 种计算方法所得数值) 均大于 IV 的电离势值, 这说明 IV 的给电子能力大于 I 和 II, 从此证明 IV 分子内 S 原子的共轭效应大于其诱导效应.

参 考 文 献

- 1 Charbit J J, Marle A. Preparation of some new N-substituted 9, 10-dihydroacridine derivatives. J Chem Eng Data, 1989, 34: 136
- 2 Abu-Eittah R H, Hilal R H, El-Shall M S. Electron-donating properties of some N-arylpyrroles (I) Charge-transfer complexes. Gazz Chim Ita, 1985, 115, 490
- 3 Rose J. Molecular Complexes. London: Pergamon Press, 1967. 97
- 4 Aloisi G G, Pignataro S. Molecular complexes of substituted thiophenes with σ and π acceptors. J Chem Soc Faraday Trans I, 1973, 69: 534

Study on the Charge-Transfer Spectra of N-Alkylacridans and 10, 10-Dialkyl-9, 9-biacridens

Song Huacan* Ying Baining Su Jingyu

Abstract The spectra of charge-transfer complexes (CTC) formed between DDQ and N-alkylacridans, and DDQ and 10, 10-dialkyl-9, 9-biacridens in acetonitrile were measured respectively. The ionization potential (I_p) values of N-alkylacridans and 10, 10-dialkyl-9, 9-biacridens were calculated. The results show that the different substituents on N atom cause a little difference in I_p value of N-alkylacridans or 10, 10-dialkyl-9, 9-biacridens.

Keywords N-alkylacridans, 10, 10-dialkyl-9, 9-biacridens, CTC, ionization potential

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275