

自由基杯芳烃化合物及其包合物

王 琪 李 勇* 吴国是

(清华大学化学系 北京 100084)

摘 要 杯芳烃及其衍生物由于特殊的分子结构和出众的主体分子性质, 在超分子领域得到广泛应用。近几年, 自由基的引入给杯芳烃化学带来了新的活力。本文对这一交叉领域的最新进展作一介绍。

关键词 杯芳烃 主客体化学 自由基 电子自旋共振

The New Development in Calixarene Radicals and Their Inclusion Chemistry

Wang Qi, Li Yong, Wu Guoshi

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Calixarenes and their derivatives have received considerable attention because of their peculiar molecular architecture and outstanding properties in host-guest chemistry. Now a new field of calixarenes concerned with radical chemistry is rapidly developing. It is expected that studies in detail should be helpful to exploring the complexation and inclusion theory as well as to designing calixarene-based sensing agents, organic magnetic materials etc. The advance in such a crossing field is reviewed.

Key words Calixarenes, Host-guest interaction, Free radicals, Electron spin resonance

杯芳烃是由苯酚和甲醛在碱性条件下缩合生成的环状化合物。它们作为一类新型的环形配体, 与许多离子型和非离子型客体均能形成稳定的络合物或包合物。近 20 年来, 有关杯芳烃的研究发展迅速, 杯芳烃及其衍生物已在金属离子的选择性萃取、中性有机分子的分离、酶模型催化反应、离子选择电极、L-B 膜、星型聚合物等研究领域得到了广泛应用, 被誉为是继环糊精和冠醚之后的第三类新型主体化合物^[1,2]。

杯芳烃研究的重要背景之一是它们在主客体化学中的应用。为了研究其作为主体分子的特性, 已设计、合成出大量不同结构的杯芳烃衍生物。但自由基型的杯芳烃衍生物却鲜见报道, 对它们的性质尚知之甚少。此外, 迄今的杯芳烃主客体化学所研究的客体分子绝大部分为金属离子和有机小分子, 对于自由基类客体化合物却少有涉及。因而这是一个值得关注的崭新课题。近年来, 自由基化学因在材料科学、生物医学等领域的应用而呈现前所未有的活力。有机磁性材料以及一些生命化学过程均与自由基密切相关, 从而越来越受到科学界的重视^[3]。因此, 开展杯芳烃和自由基化学交叉领域的研究具有深远意义。

目前, 这方面的研究属初步阶段, 主要包括三个方向: 自旋标记杯芳烃分子的制备及其性

李 勇 男, 40, 副教授, 博士, 主要从事顺磁共振的研究。 E-mail:liy@chem.tsinghua.edu.cn

2001-07-23 收稿, 2001-10-26 修回

质；具有杯芳烃骨架型的高自旋化合物及聚合物的性质；杯芳烃与自由基的包合作用及其反应特性。本文就此作一简要介绍和评述。

1 杯芳烃分子的结构特点

经取代基团修饰的杯 $[n]$ 芳烃分子的结构通式如图 1 所示。它的骨架是一个由若干苯环单元构成的大环状疏水腔，其上、下沿的取代基团分别用 R' 和 R 表示。

疏水腔的尺寸随组合单元数 n 的增加而增大。常见的杯芳烃化合物为 $n=4\sim 8$ 。因苯环及酚羟基容易发生取代，可通过化学修饰引入适当的官能团而获得具特殊功能的杯芳烃衍生物。

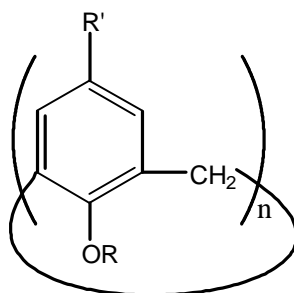


图 1 杯 $[n]$ 芳烃的一般表达式
Fig.1 The chemical structure of calix $[n]$ arenes
 R 和 R' 为取代基团; $n=4\sim 8$

杯芳烃的重要特性之一是其空间结构的多样性。与环糊精的刚性结构以及冠醚的平面二维结构不同，杯芳烃分子的杯环属柔性骨架，其亚甲基与苯环间以旋转势垒很小的 $C-C$ 单键相连接，分子内热运动会导致多种稳定构象并存。例如杯 $[4]$ 芳烃在溶液中可呈现锥型、部分锥型、1,2-交替型和 1,3-交替型四种构象。

上述结构特点使杯芳烃化合物作为主体分子比环糊精和冠醚类衍生物具有更多样化的官能团取代结构和更灵活的空间调控余地，从而可望在超分子化学领域获得更广阔的应用。

2 顺磁性杯芳烃的制备及其自旋相互作用的研究

2.1 制备方法

到目前为止，顺磁性杯芳烃可通过有机合成、自旋捕捉、辐射产生稳定自由基反应等途径产生。

Shinkai 等利用有机合成的方法分别在对叔丁基杯 $[4]$ 、杯 $[6]$ 芳烃的下沿酚羟基处引入了多个稳定的氮氧自由基团，最早合成了自旋标记的杯芳烃化合物(图 2,图 3)^[4,5]。

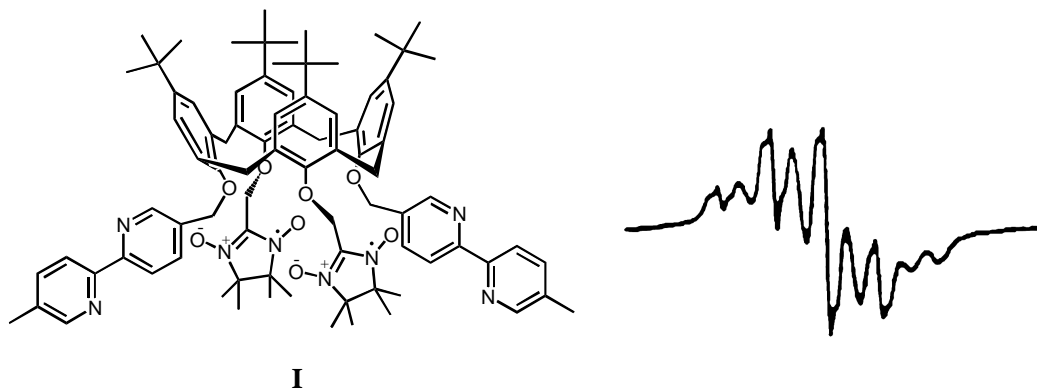
笔者曾分别采用 2-甲基-2-亚硝基丙烷(MNP)和 2,3,5,6-四甲基亚硝基苯(ND)对溴代甲氧基杯 $[4]$ 芳烃进行自旋捕捉，发现在紫外光照射下，在适当浓度的溶液中，ND 和杯芳烃发生了等分子自旋捕捉而生成了自旋加合物^[6]，此自由基的分离尚在进行中。

另外，杯芳烃作为一类特殊的环状位阻酚，能起到增强聚丙烯光、热稳定性的作用，其原因是，杯芳烃能与聚合物降解过程中形成的活泼过氧自由基反应，生成稳定的杯芳烃酚氧自由基，阻碍了继续降解^[7]。已有人利用 γ 射线辐照，得到对叔丁基杯 $[4]$ 芳烃酚氧自由基，此自由基较稳定，在室温下放置 50d 后仍能检测到较强 ESR 信号^[8]。

2.2 自旋标记杯芳烃分子中的自旋相互作用

Shinkai 等研究了系列自旋标记杯芳烃化合物的磁性质, 发现其分子内的自旋交换作用 (EI) 与体系环境有密切关系并可有效地进行调控。此发现对高灵敏度磁性分子开关的设计以及其它磁性功能分子器件的研制有重大参考价值。

室温下, 杯[4]芳烃分子中两个处于对位的苯环或全部四个苯环的下沿被含有氮氧自由基的基团取代时, 产物分子均呈现明显的分子内自旋交换作用。如图 2 所示, 化合物 I 的 ESR 谱为九重峰, 它们是由四个 N 核的超精细耦合裂分所产生, 证实了较强自旋交换作用的存在。杯[6]芳烃, 由于环径增大, 分处于两个对位苯环上的取代基相距较远, 在一般溶液环境下其自旋交换作用很弱。

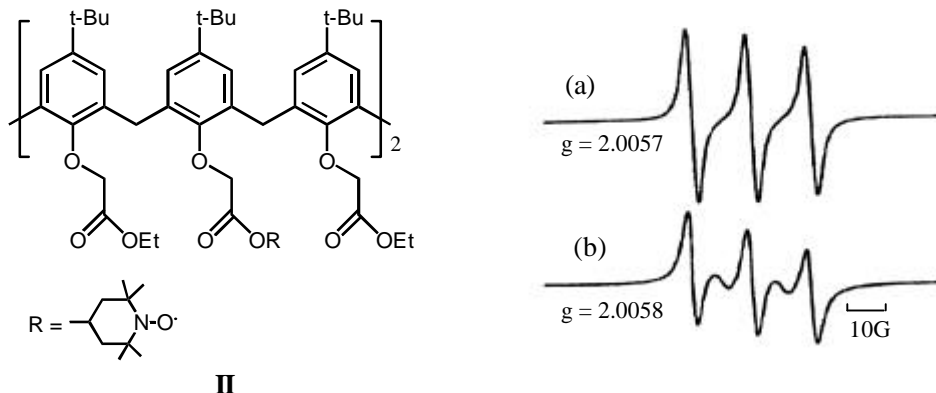


I

图 2 化合物 I 及室温下其在二氯甲烷/甲苯溶液中的 ESR 谱^[4]

Fig.2 Compound I and its ESR spectrum in dichloromethane/toluene solution at room temperature^[4]

金属离子的存在会强烈地影响自旋标记杯芳烃分子内的自旋交换作用。主要原因是这些金属离子与杯芳烃分子及其取代基发生络合作用而引起其构象的变化, 改变了分子内多个自由基基团间的距离。例如在化合物 II 的溶液中加入 Cs^+ , 由于形成络合物, 杯芳烃构象由 1,2,3-交替型转换成锥型, 两个自由基基团间的距离大大缩短, 原来很弱的分子内自旋交换得到明显的增强, ESR 谱从三重峰 (图 3 (a)) 变为不对称的五重峰 (图 3 (b))。



II

图 3 化合物 II 及其室温下的 ESR 谱^[5]

Fig.3 ESR spectra of II in THF at room temperature^[5]

(a) 在四氢呋喃中的 ESR 谱; (b) 加入 Cs^+ 后的 ESR 谱

3 杯芳烃和自由基的包合作用

作为一类重要的客体, 自由基化合物与杯芳烃的作用被研究得较少。

有人对 C_{60} 阴离子自由基及其杯芳烃包合过程进行了研究^[9,10]。通过电化学还原法在 C_{60} 的溶液中可生成 $C_{60}^{\cdot-}$, 在其 ESR 谱上可检测到相应的信号。加入超分子络合试剂对苄基杯[5]芳烃后, 很快形成包合物, 主客体之间强烈的 π - π 相互作用改变了 ESR 信号, 使其大大减弱。在相应的循环伏安试验中, C_{60} 的还原过程也发生了明显的变化。

笔者发现, 杯芳烃通过包合作用对一些短寿命的自由基有稳定作用^[11]。2,2-偶氮异丁腈(AIBN)是一种自由基聚合反应中常用的引发剂, 在紫外光照射下可产生自由基, 但因寿命很短而用通常 ESR 谱检测不到。然而, 向 AIBN 溶液中加入对叔丁基杯[4]芳烃后即出现了信号。其原因可能是杯芳烃和自由基发生了包合, 减少了它们彼此碰撞、反应淬灭的几率, 使其寿命增长。类似的效应对杯[6]和杯[8]芳烃则十分微弱。

由于水相中主客体作用达到动力学平衡速度通常高于 NMR 的时间分辨率, 故采用 NMR 只能检测到包合反应体系在平衡态下的平均谱, 而利用响应速度更快的 ESR 谱则可望得到更为丰富的信息。Lucarini 等选用 *N*-苄基-*N*-叔丁基氮氧自由基分别与两种水溶性杯[4]芳烃分子反应, 发现自由基与杯芳烃分子生成了 1:1 的包合物。他们根据现有的理论模型, 通过 ESR 谱与温度的关系首次计算了包合过程的若干热力学参数。利用这些数据可分析包合反应过渡态的状况, 为认识主客体作用动力学过程中各种非价键力的形成提供了可信的依据^[12]。

4 以杯芳烃环状结构为骨架构建的高自旋化合物的性质

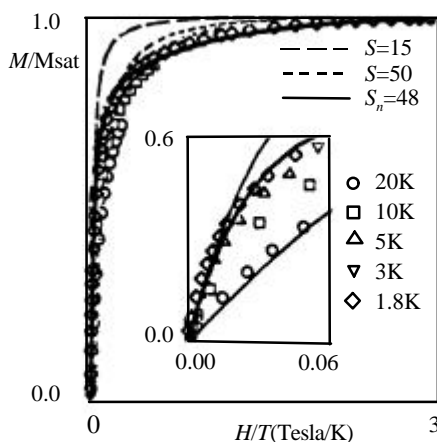
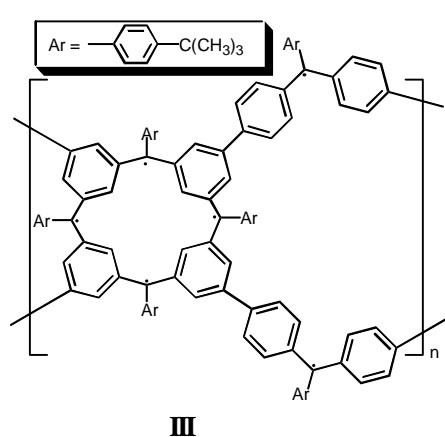


图 4 多自由基聚合物 III 的网状结构及低温下其在 THF- d_8 溶液中的 SQUID 谱^[17]

Fig.4 Polyradical network III and its SQUID magnetometry in THF- d_8 at low temperature^[17]

与有机导体、半导体、超导体的研究相比, 有机磁体的研究相对滞后。随着构造分子磁体的现实可行性及其应用前景近年来逐渐成为共识, 有机磁性材料的设计与研制成了新的热点^[13]。有机铁磁材料的设计合成中重要的一环是制备高自旋有机分子基片并构造出具有铁磁作用的一维链片段。国际上众多的研究小组正在朝着这一目标努力。一些日本学者对合成具有更高自旋

基态的有机化合物和聚合物表现出极大的兴趣, 并已取得了一定进展^[14]。但是, 一般多自由基化合物或聚合物的总自旋量子数往往比理论预测的低, 主要原因是分子中存在的自旋缺陷破坏了未偶电子间的铁磁性耦合作用。目前所报道具有确定结构聚合物的自旋量子数 S 通常不超过 5, 一些大的 π 共轭体系则可接近 10^[15]。

Rajca 等^[16,17]在研究中发现, 具有杯芳烃骨架的大环状化合物可以减弱聚合物分子内自旋缺陷带来的负面效应, 从而使分子总自旋较为接近理论预测值而明显优于一些树枝状非成环的体系。例如, 一种含 8 个未偶电子的杯芳烃自由基分子经磁化率实验测定, 其自旋量子数达到 3.8, 非常接近理论值 4.0。因此, 杯芳烃是构造高自旋化合物的一种大有希望的结构框架。在此基础上, Rajca 等进一步利用亚铁磁方法构造并合成了结构式如图 4 的网状多自由基聚合物Ⅲ, 平均分子量为 10^5 。由磁化率曲线(图 4 所示)可计算出, 温度为 1.8K 时, 该聚合物分子的平均自旋量子数 S 高达 48。以上结果为高自旋聚合物的设计及有机分子磁体的研究开拓了新途径。

5 展望

随着超分子化学这一分支学科的发展, 杯芳烃作为富有潜力的新型主体分子, 其地位日益重要。自由基的引入给杯芳烃类化合物带来了一系列引人注目的新性质, 也为杯芳烃化学和自由基化学提出了许多值得探讨的新课题。包括: 杯芳烃出色的主体分子性质在分子组装中的应用; 以磁性功能分子器件为目标的顺磁性杯芳烃化合物的设计与合成; 杯芳烃包含客体分子过程中的基础理论等。另外, 生命中的化学问题有许多均涉及自由基反应, 杯芳烃类化合物和自由基之间的相互作用, 以及其作为自由基稳定剂的特殊功能均有可能在这一领域的研究中发挥作用。随着研究的不断深入, 杯芳烃与自由基化学的交叉领域将会展现出更加广阔的前景。

参考文献

- [1] a) Gutsche C D. Calixarenes revisited, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1998; b) Gregg J L, Robin D R, Aravamudan S G. Calixarenes for Separations, Washington DC: American Chemical Society, 2000.
- [2] a) Taskeshita M, Shinkai S. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1995, 68(4):1088~1097; b) 李勇, 郭金梁, 宋心琦. 大学化学, 1994, 9(2):1~8.
- [3] a) Halliwell B, Gutteriae J M C. Free Radicals in Biology and Medicine, New York:Oxford Univ. Press, 1995; b) Itoh K, Kinoshita M. Molecular Magnetism, Tokyo: Kodansha, 2000.
- [4] Araki K, Nakamura R, Otsuka H et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, (20):2121~2122.
- [5] Ulrich G, Turek P, Ziessel R. Tetrahedron Lett., 1996, 37(48):8755~8758.
- [6] Wang Q, Li Y, Wu G S. Appl. Magn. Reson., 2000, 18(3):419~424.
- [7] Feng Y Q, Hong X C, Li X F et al. 高等学校化学学报, 2001, 22(3):485~488.
- [8] Feng W, Yuan L H, Zheng S Y et al. Radiation Physics and Chemistry, 2000, 57:425~429.
- [9] Atwood J L, Koutsantonis G A, Raston C L. Nature, 1994, 368(6468):229~231.
- [10] Olsen S A, Bond A M, Compton R G et al. J. Phys. Chem. A, 1998, 102(16):2641~2649.
- [11] Li Y, Wang Q, Guo J L et al. Mater. Sci. & Eng. C, 1999, 10(1):25~28.
- [12] Franchi P, Lucarini M, Pedulli G F et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39(1):263~266.
- [13] a) Yakhmi J V, Chavan S A. Proc. Indian Acad. Sci., 1996, 108(6):521~532; b) Veciana J, Cirujeda J. Adv. Mater., 1995, 7(2):221~225.
- [14] Iwamura H, Inoue K, Hayamizu T. Pure and Appl. Chem., 1996, 68(2):243~252.
- [15] Nishide H, Miyasaka M, Tsuchida E. Angew. Chem., Int. Ed., 1998, 37(17):2400~2402.
- [16] Rajca A, Lu K, Rajca S. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119(43):10335~10345.
- [17] Rajca A, Rajca S, Wongsriratanakul J. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121(26):6308~6309.