

小环环蕃化合物

高 勇 史 真*

(西北大学化学系 西安 710069)

摘 要 小环环蕃是一类重要的环蕃化合物,具有重要的理论和应用价值,本文对近 30 年来小环环蕃的研究进展进行了综述。主要介绍了小环环蕃化合物的结构特征、合成方法和性质研究的状况。

关键词 小环环蕃 合成 性质

Small Cyclophanes

Gao Yong, Shi Zhen*

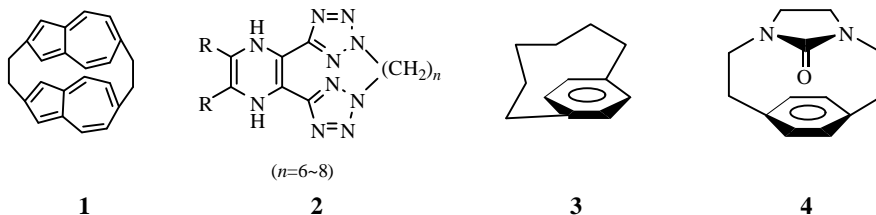
(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract Small cyclophanes which have great value in theory and application are a kind of important cyclophanes. The research on small cyclophanes in the latest thirty years has been reviewed in this article. The structural characteristics, synthesis methods and property research of small cyclophanes have been discussed in detail.

Key words Small cyclophanes, Synthesis, Property

1951 年由 Cram 领导的研究小组首次提出 Cyclophane 这一概念^[1], 标志着环蕃化学的创立。经过 50 年的发展, 环蕃化合物特殊的结构和性质已引起了许多学者的关注。

环蕃最初的定义是指桥联的苯环化合物^[2], 但是随着各种新型环蕃的出现, 环蕃的内涵和外延已发生了很大的变化, 原来的定义已不准确了。例如: 化合物 **1**^[3,4]、**2**^[5]、**3**^[6,7]、**4**^[8]。



通过对大量环蕃化合物的研究发现, 所有的环蕃化合物都具有以下两个特点: (1)至少有一个独立的芳香体系, (2)芳香体系通过桥联形成环状结构。所以将环蕃定义为一个或多个独立的芳香体系被桥联形成的环状化合物, 也许更准确。

环蕃化合物的分类目前尚无定论, 至少有两种分法, 一种是根据环蕃化合物分子空腔的大小, 分为小环环蕃和大环环蕃^[9]; 另一种是根据分子中是否含有杂原子, 分为碳环蕃和杂环蕃

高 勇 男, 25 岁, 博士生, 现从事有机合成研究。 *联系人

国家自然科学基金资助项目(20172041)

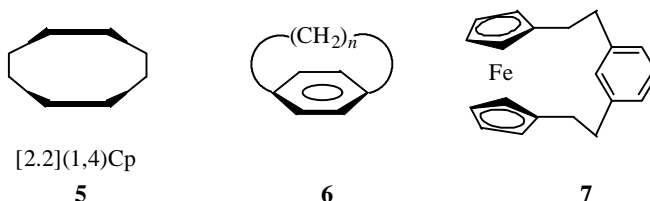
2003-06-17 收稿, 2003-09-25 接受

两类^[10]。

小环环蕃结构特殊, 具有特殊的理化性质, 有着重要的理论研究价值和巨大的应用潜力^[9]。鉴于近年来小环环蕃研究领域出现的大量研究成果和实验事实, 本文将对小环环蕃化合物的结构特征提出新的看法, 并对小环环蕃化合物的合成和性质研究方面的新进展作一简述。

1 小环环蕃化合物的结构特征

据报道^[2], 小环环蕃化合物的结构特征有两个: 其一, 若分子中有两个独立的芳香体系, 则两个体系的 π 电子云有一定程度的相互重叠, 这种电子云的交盖导致了一个新的、统一的电子体系的形成, 即存在跨环电子效应; 其二, 小环环蕃中的苯环不同程度地发生了变形。笔者认为此提法有待商榷, 如化合物 **5**^[2]、**6**^[11]、**7**^[12]:



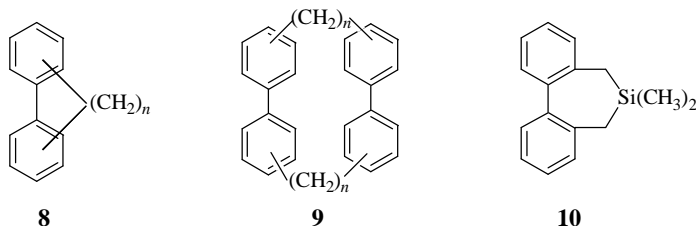
很明显三个化合物按空腔大小划分应属于小环环蕃化合物, 但是只有化合物 **5** 完全符合上述特征。化合物 **6** 苯环发生了形变, 但由于只有一个芳香体系, 故不存在跨环电子效应。化合物 **7** 两个特点无一符合。由此可见, 这两个特点对于[2.2](1.4)对环蕃型化合物是完全适用的, 对其它类型的小环环蕃则有些牵强。所以笔者认为小环环蕃的结构特征只能是含有芳香体系的环状结构。

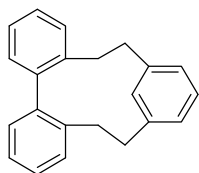
2 小环环蕃化合物的合成新方法

小环环蕃化合物的主要合成方法有: Wurtz 合成法、Hofmann 消除法、二硫杂 CP 脱硫法、Diels-Alder 法等, 这些方法已被详细的报道过了^[9]。随着环蕃化学研究的深入, 涌现出了许多新的合成方法, 它们思路独特, 产率较高, 对于某些特定环蕃目前还是唯一的方法。

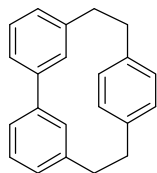
2.1 通过二价阴离子合成

将二甲苯的甲基脱氢形成的二价阴离子, 是一个很好的合成中间体, 它可以进一步与亲电试剂(主要是二卤代烷)反应得到 $[n]$ 环蕃、 $[n,n]$ 环蕃^[13]。Bates 等^[14]将此方法用于二甲基联苯, 提供了一条在大多数情况下为最佳的 $[0,n]$ 环蕃 **8**、 $[0,n,0,n]$ 环蕃 **9** 和混合环蕃 **10**、**11**、**12**、**13** 的合成路线。

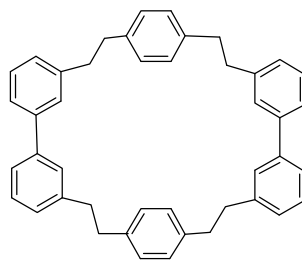




11

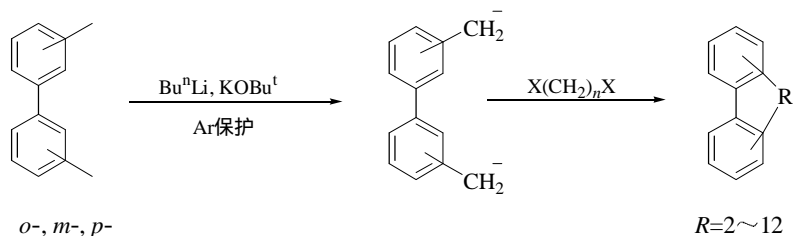


12



13

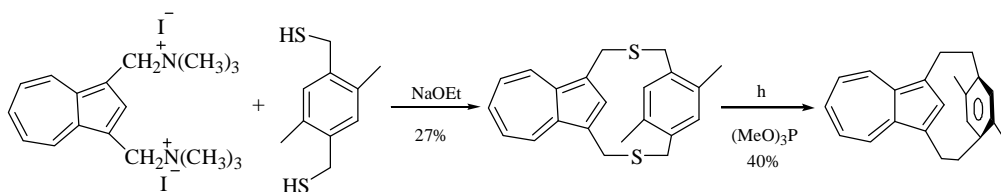
例如化合物 8 的合成路线为:



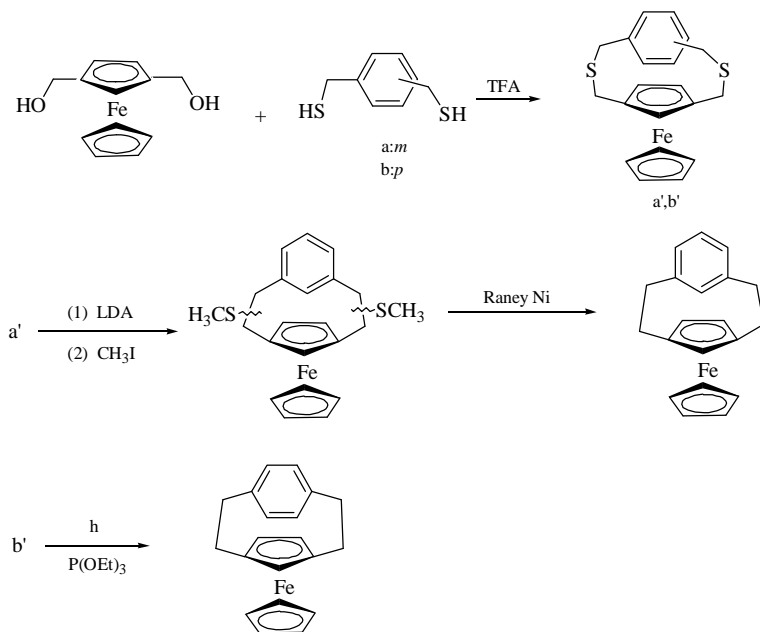
2.2 新型二硫杂 CP 脱硫法

通过二卤代烃与二硫醇偶合、脱硫的二硫杂 CP 脱硫法已被广泛报道^[2,9], 近年来还出现了一些合成二硫杂 CP 的新方法。

Grimme 等^[15]报道了用二季铵盐与二硫醇偶合, 然后光照脱硫得手性[2](1,3)萘[2]对环蕃。

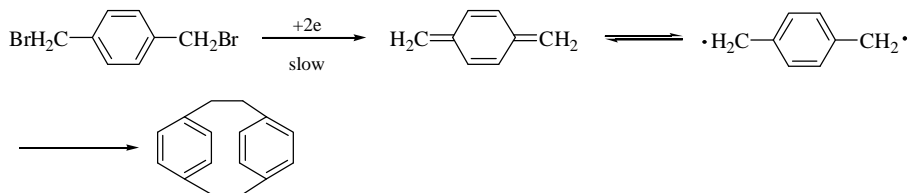


Hisatome 等^[16]报道了用二醇与二硫醇偶合, 脱硫合成小环环蕃。



2.3 电解还原法

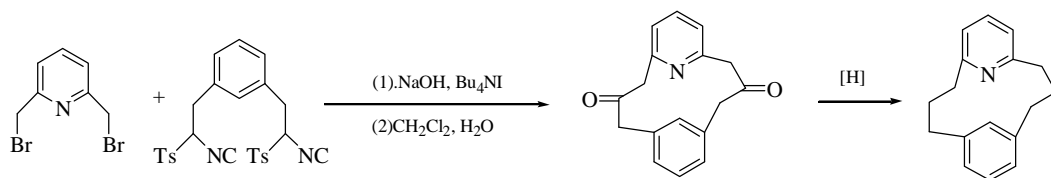
Covitz^[17]报道了用极谱电解还原 1,4-二溴甲基苯可得到[2.2]对环蕃。张春霞等^[18]应用电解还原法探索了合成[2.2]对环蕃的最佳条件,取得了较高的产率。反应机理如下:



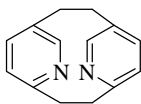
2.4 其它方法

近年来还出现了一些新颖的小环环蕃合成法,这些方法有一定的局限性,在此列举几例供参考。

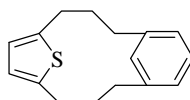
Shinmyozu 等^[19]报道了一种环蕃合成法:



此法还可以用于合成下列化合物:

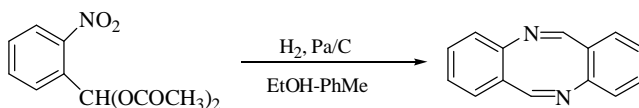


14



15

袁斌等^[20]报道了二苯并[1,5]二氮杂环辛间四烯的合成新方法:



利用模板效应进行环状化合物的合成是一种有效的方法, Pischel 等^[21]利用 Ce_2CO_3 成功合成了一系列手性二硫[n]对环蕃。

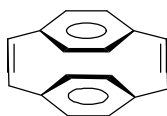
越来越多的环合方法被应用于环蕃的合成,从而出现了各种各样新型的有特殊结构及特殊性质的环蕃,极大地扩展了环蕃化学的研究领域和深度。

3 小环环蕃的研究热点

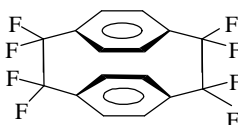
3.1 理论研究

对分子轨道通过空间相互作用(Through-space interaction, 简称 T-S)和分子轨道通过键相互作用(Through-bond interaction, 简称 T-B)的研究是一项基础研究课题,某些小环环蕃(例如 16, 17)是进行这项研究的最好对象。因为,该类分子同时具有 π 轨道通过空间的相互作用(T-S)和连接桥引起的通过键相互作用(T-B)^[22]。

在立体化学方面,由于某些小环环蕃具有手性,其结构与光手性的关系以及手性异构体的拆分也是一个研究重点^[15,21]。另外,某些小环环蕃或其配合物具有非常严谨的结构和拓扑学性质,使它们成为引人注目的构形、构象方面的研究对象^[23]。



16

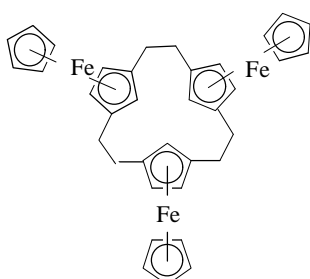


17

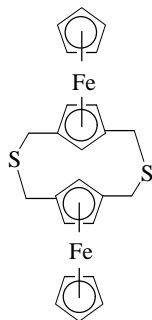
小环环蕃具有高张力或变形环结构。通过对不同结构小环环蕃的研究,可以帮助人们认识高张力或变形环结构对化合物的光、电、磁等性质的影响。这方面的报道很多,在此就不一一赘述。

3.2 作为新型的配体

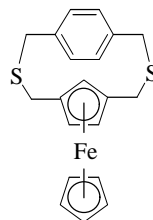
小环环蕃特别是[2.2]对环蕃由于 π 电子体系间存在着强排斥力,导致了苯环的形变并增加了环外部的给予效应,所以可以作为配体与金属离子形成配合物,这为配位化学增添了新的研究内容。例如,Hisatome 等^[24]首次合成了分子间(1,3)二茂铁环蕃 **18**~**20**:



18



19



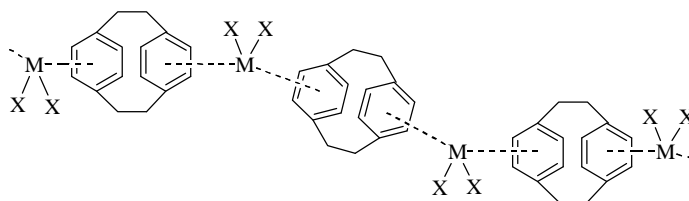
20

Johnson 等^[25]合成了一系列[2_n]环蕃过渡金属簇化合物,并指出此类化合物可进一步形成新型有机金属链状或网状聚合物。

对小环环蕃配合物的性质研究也相应展开。Bowyer 等^[26]通过循环伏安、极谱等方法对一系列茂铁环蕃进行了电化学研究。Mori 等^[27]对小环环蕃与过渡金属配合导致的芳基碳巨大的化学位移,进行了研究。

3.3 新型有机导体或半导体

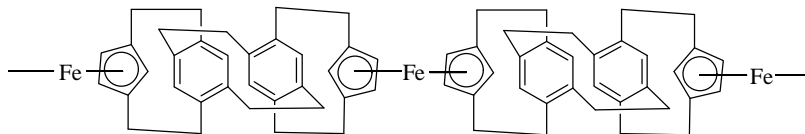
有机导体的概念出现于 20 世纪 70 年代,从体系组分来分,可大致分为电荷转移复合物、共轨高分子及其掺杂体系及混合价金属链体系三大类^[28]。环蕃类有机导体、半导体的出现为有机导体的发展指出了新的方向。Schmidbaur 等^[29]合成了链状有机金属高聚物 **21**,同时指出此类化合物经过部分氧化(或缩合)应该可以显示出半导体或导体的性质。随后的实验证明了这一点。



21

Otsubo 等^[30,31]报道合成了六个苯环桥联的环蕃化合物,并发现 π 电子发生了强烈的跨环作

用, 离域到包括六个苯环在内的整个分子之中。这一点已被本课题组注意到并提出了一系列新的有机导体模型, 例如 **22**^[9]。目前相关研究工作正在进行之中。



22

4 结语

目前, 小环环蕃的研究工作尚处于起步阶段, 还有许多空白, 但是越来越多的化学家已经开始关注这一领域^[32~34]。相信随着研究工作的深入, 小环环蕃的独特性质将会对理论化学、配位化学和材料化学产生深远的影响。

参考文献

- [1] D J Cram, H J Steinberg. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73: 5691~5704.
- [2] 史 真, 王建华. *有机化学*, 1993, 13(2): 113~121.
- [3] R Lohoway, P M Keen. *Tetrahed. Lett.*, 1976, 1043.
- [4] N Kato, Y Fukazawa, S Itô. *Tetrahed. Lett.*, 1976, 2045.
- [5] R Walter, T Geogios. *Chem. Ztg.*, 1988, 112(12): 385.
- [6] Y Tobe, T Sorori, K Kobiro. *Tetrahed. Lett.*, 1987, 28(25): 2861~2862.
- [7] V V Kane, W H De Wolf, F Bickelhaupt. *Tetrahedron*, 1994, 50(16): 4575~4622.
- [8] K K Ellis, B Wilke, Y G Zhang et al. *Org. Lett.*, 2000, 2(24): 3785~3788.
- [9] 史 真. *现代杂化学选论*. 西安: 陕西科学技术出版社, 1998: 131~189.
- [10] 白银娟, 苏玉婵, 史真. *大环化学和超分子化学研究进展*. 西安: 西北大学出版社, 2002: 143~146.
- [11] F Vögtle, P Neumann. *Tetrahedron*, 1970, 26(24): 5847~5873.
- [12] M Hisatome, M Yoshihashi, K Masuzoe et al. *Organometallics*, 1987, 6: 1498~1502.
- [13] R B Bates, C A Ogle. *J. Org. Chem.*, 1982, 47: 3949~3952.
- [14] R B Bates, F A Camou, V V Kane et al. *J. Org. Chem.*, 1989, 54: 311~317.
- [15] S Grimme, W Mennicke, F Vögtle et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1999, (2): 521~527.
- [16] M Hisatome, M Yoshihashi, K Yamakawa et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, 60: 2953~2962.
- [17] F H Covitz. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89(21): 5403~5409.
- [18] 张春霞, 薛红艳. *益阳师专学报*, 1997, 14(6): 55~58.
- [19] T Shinmyozu, Y Hirai, T Inazu. *J. Org. Chem.*, 1986, 51(9): 1551~1555.
- [20] 袁 斌, 吕 松, 尹 建. *化学试剂*, 2001, 23(4): 240~242.
- [21] I Pischel, M Nieger, A Archut et al. *Tetrahedron*, 1996, 52(30): 10043~10052.
- [22] 刘韩星, 孙家锤. *高等学校化学学报*, 1994, 15(10): 1500~1505.
- [23] M Benedikt, K Schlögl. *Monatshefte für Chemie*, 1978, 109: 805~822.
- [24] M Hisatome, O Tachikawa, M Sasho et al. *J. Organomet. Chem.*, 1981, 217: C17~C20.
- [25] B F G Johnson, C M Martin, P Schooler. *Chem. Commun.*, 1998, (12): 1239~1246.
- [26] W J Bowyer, W E Geiger, V Boekeiheid. *Organometallics*, 1984, 3: 1079~1086.
- [27] N Mori, M Takamori. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, (8): 1661~1664.
- [28] 叶 成. *化学通报*, 1981, (2): 10~17.
- [29] H Schmidbaur, W Bublak, B Huber et al. *Angew. Chem.*, 1986, 25(12): 1089~1090.
- [30] T Otsubo, S Mizogami, I Otsubo et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, 46: 3519.
- [31] T Otsubo, H Horita, S Misumi. *Synth. Commun.*, 1976, 6(8): 591~596.
- [32] G J Bodwell. *J. Organic Synthesis Highlights*, 2000, (IV): 289~300.
- [33] T Takashi, O Masakazu, K Hidetoshi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2002, 75(3): 415~433.
- [34] G P Bartholomew, G C Bazan. *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34(1): 30~39.