

三蝶烯及其衍生物的合成与应用研究进展

陈传峰 韩涛 江一

(中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 北京 100080. E-mail: cchen@iccas.ac.cn)

摘要 三蝶烯及其衍生物是一类具有独特的三维刚性结构的化合物, 它们在过去的 20 多年内受到了人们很大的关注, 并已在包括分子机器、材料化学以及超分子化学等许多领域内得到了广泛的应用. 本文将概述三蝶烯及其衍生物的主要应用研究成果, 重点介绍我们研究组于近年来在基于三蝶烯的新型受体分子合成及其在分子识别与组装中应用的研究进展.

关键词 三蝶烯 合成受体 超分子化学 分子识别 分子组装

1942 年, Bartlett 等人^[1]出于研究自由基活性的目的, 首次由葱出发通过多步反应低产率地合成了一个新的化合物, 它是由 3 个苯环组成的具有独特三维刚性结构的分子(图 1), 其中 3 个苯环之间的夹角均为 120° , 构成了 3 个开放式的富电子空腔. 由于它的结构很像中世纪的三折书牒(triptych), 因而被形象地称为三蝶烯(triptycene).

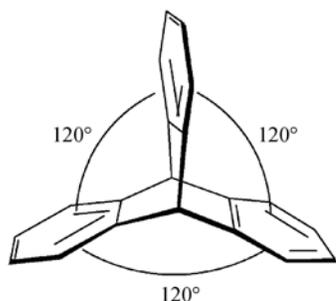


图 1 三蝶烯的结构

1956 年, Wittig 等人^[2]通过苯炔和葱的加成反应一步合成了三蝶烯, 随后不久, Stiles 等人^[3]进一步改进了苯炔的制备方法, 从而大大地提高了三蝶烯合成反应的产率, 方便地实现了三蝶烯的制备. 然而, 三蝶烯化学的发展初期实际上几乎仅停留在合成阶段, 直到 20 世纪 80 年代初, 人们才开始逐步地认识到三蝶烯类化合物所具有的潜在应用价值. 特别是近年来, 三蝶烯以其独特的结构特点和丰富的反应性能, 引起了人们越来越多的重视, 并在包括分子机器、材料化学以及超分子化学等许多领域内得到了广泛的应用. 本文将综述过去 20 多年来在三蝶烯及其衍生物研究领域的主要成果, 然后重点概述我们研究组于近年来在三蝶烯新型受体的合成与性能研究

方面的进展.

1 三蝶烯衍生物在分子机器研究中的应用

仔细观察三蝶烯, 不难发现, 三蝶烯的结构就如同宏观的三叶齿轮一样, 3 个苯环向 3 个方向对称地伸展, 可以绕三次对称轴旋转. 基于三蝶烯的这一结构特点, Ōki 研究小组^[4]设计合成了一系列三蝶烯衍生物, 并首次发现它们在发生分子内构象旋转变化过程中需要克服的能垒非常高, 以至于可以在室温下将不同的旋转异构体分离出来. 为了模拟宏观齿轮的运动, Mislow^[5]和 Iwamura 研究小组^[6]分别于 20 世纪 80 年代初设计合成了双三蝶烯甲烷 1(图 2)和双三蝶烯醚 2. 进一步地, Iwamura 研究小组^[7]还合成了一个双三蝶烯氧取代的三蝶烯衍生物 3, 发现当 3 中两端的三蝶烯片段发生旋转时, 其中一端三蝶烯的旋转信息可以通过中间桥联三蝶烯的扭曲而传递给处于另一端的三蝶烯片段, 从而由齿轮运动实现了分子内信息的传递. 最近, McGlinchey 研究组^[8]设计了一个新的三蝶烯分子闸 4, 该分子闸利用金属为踏板, 主要是通过酸调控金属在不同部位的络合来实现分子闸的开关, 然而, 由于合成上的困难, 该分子闸暂时还没有得到.

三蝶烯也可以用于叶轮(passle wheel) 分子模拟的研究. 1995 年 Gakh 等人^[9]合成了一个含有三蝶烯结构单元的冠醚化合物 5, 发现其中的三蝶烯可以发生相对于冠醚环的旋转. 他们^[10]进一步设计合成了含有两个三蝶烯结构单元的化合物 6a 和 6b, 通过核磁研究发现 6a 和 6b 中三蝶烯齿链在温度为 333 K 以上会加快旋转速度, 反之, 在低温(< 233 K)下, 仅显

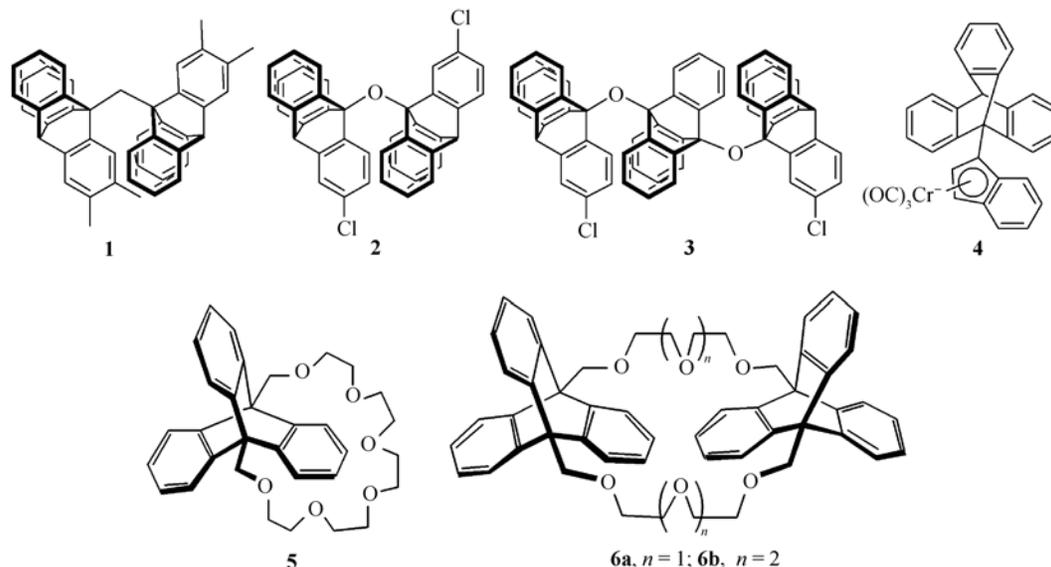


图2 化合物1~6的结构式

示出单一状态的核磁信号。

20世纪90年代, Kelly等人^[11]首次基于三蝶烯开展了分子马达(molecular motor)的研究工作. 他们首先通过在三蝶烯的9位引入2, 2'-联吡啶片段, 得到分子7, 研究发现由于7中联吡啶片段的两个芳香环采取相互垂直的构象, 对三蝶烯旋转的位阻较小, 因而三蝶烯片段可以自由旋转; 然而, 当金属汞离子加入时, 联吡啶片段同其络合, 两个芳香环共平面, 末端芳香环如同闸片一样嵌入三蝶烯两个苯环之间使三蝶烯片段旋转受阻. 这样他们便成功地通过9位取代基同金属离子的络合与解络合作用来控制三蝶烯片段的转动, 该体系也被形象地称为分子闸(图3).

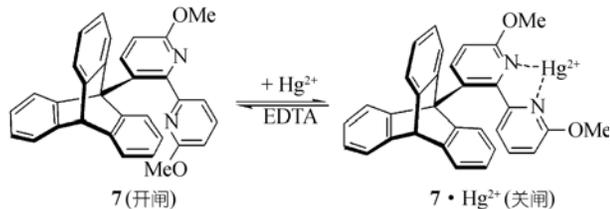


图3 分子闸

为了建立可控的定向旋转体系, Kelly等人^[11]设计合成了分子棘轮8和9(图4). 与分子闸不同的是, 他们将螺烯引入三蝶烯的9位, 希望通过螺烯的手性结构, 导致三蝶烯在顺时针旋转与逆时针旋转时受到不同大小的阻力, 从而实现单方向转动. 然而, 实验证明, 由于热力学第二定律的存在, 在433 K时, 三蝶烯可以向两个方向等同的旋转, 尽管如此, 该工

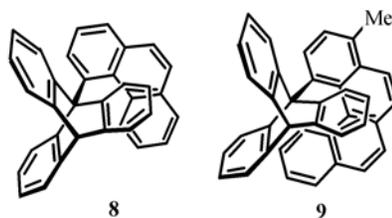


图4 化合物8和9的结构式

作对于基于三蝶烯的定向旋转分子机器的研究具有重要的意义.

在分子棘轮研究的基础上, Kelly等人^[11]进一步基于三蝶烯开展了化学能驱动的单向旋转的分子马达研究工作. 如图5所示, 用光气和三乙胺处理10a可以得到异氰酸酯11, 在三蝶烯顺时针旋转的瞬间, 异氰酸酯和羟基发生分子内反应生成一个以高度扭曲构象存在的氨基甲酸酯12, 这一张力的存在使三蝶烯继续顺时针旋转生成化合物13, 氨基甲酸酯的断裂使10a以10b的构象重生, 从而实现了单向120°的旋转. 为了完成360°的周期旋转, 最近他们^[12]又设计合成了分子14a和14b(图6), 但遗憾的是可能由于存在分子内氢键等因素的影响, 没有得到预期的研究结果.

2001年Garcia-Garibay研究组^[13]根据宏观陀螺仪设计了分子尺度的模拟结构, 并将其称为分子陀螺仪(molecular gyroscopes). 在设计分子陀螺仪时, 则将三蝶烯作为定子引入, 认为其三维拓展的结构特点可以为转子的转动提供足够的自由空间. 为此, 他

们设计合成了化合物 15, 其中三蝶烯的作用相当于陀螺仪的固定片, 为转动体提供自由转动的空间. 但研究发现 15 的晶体中由于芳环的堆积作用而导致旋

转受阻, 因而他们又进一步设计合成了分子陀螺仪 16, 正如预期的设想, 16 由于分子间被甲基隔离, 因而使旋转能垒仅为 13807 J/mol(图 7).

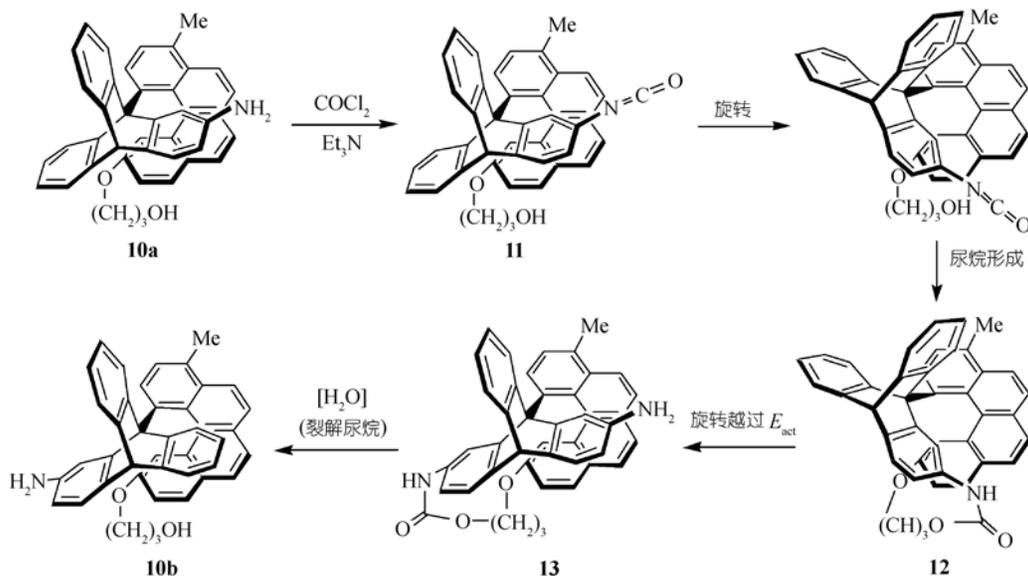


图 5 化学能驱动的 120°单向旋转的分子马达

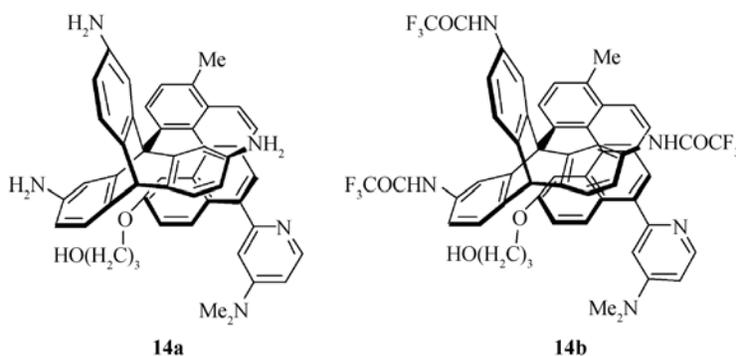


图 6 化合物 14a 和 14b 的结构式

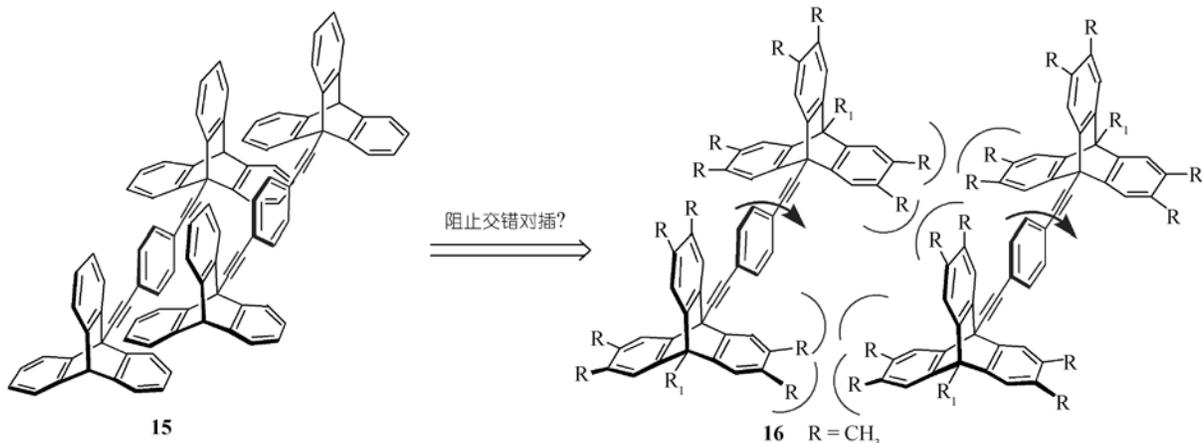


图 7 分子陀螺仪

前不久, Jimenez-Bueno和Rapenne^[14]根据宏观的手推车模型, 设计并合成了化合物 17, 他们把这种结构形象地称为分子手推车(molecular wheel barrow), 三蝶烯在这里充当了小车的两个轮子(图 8).

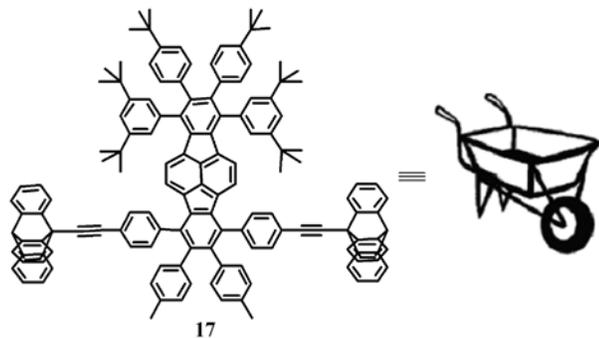


图 8 分子手推车

2 三蝶烯衍生物在材料化学中的应用

三蝶烯衍生物由于具有独特的三维刚性结构特征, 因而由此合成的材料可能显示有特殊的性能. 早在 1990 年, Norvez 等人^[15]便把三蝶烯衍生物应用于液晶材料的研究中, 为此, 他们设计合成了一系列长烷基链取代的三蝶烯衍生物(例如: 18^[16]), 发现它们具有良好的液晶性能. 18a(图 9)的单晶X射线衍射结果显示, 它是一个具有三蝶烯六角形堆积的层状排列结构.

2002 年Long和Swager^[17]合成了两类含有双炔三蝶烯结构的 19 和 20(图 10), 并发现它们也都具有良好的液晶性能. 三蝶烯与其两侧的炔基结构使它

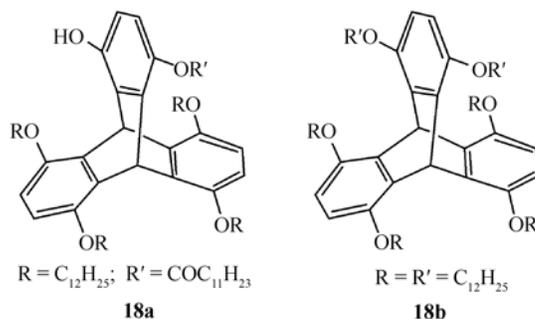


图 9 化合物 18a 和 18b 的结构式

们在液晶状态下排列的比较紧密但又留有合适的空隙, 有利于液晶的生成. 在冷却时它们没有明显的结晶峰, 通过快速冷却可以捕获它们在中间相的状态. 进一步地, Zhu和Swager^[18]基于三蝶烯设计合成了聚合物 21 和 22, 并发现 21 和 22 不仅具有很好的荧光性质, 同时也是一种共轭聚合物的液晶材料. 另外, 三蝶烯的三维刚性结构可以阻止聚合物内部的聚集, 从而使聚合物具有很好的溶解性, 并且三蝶烯结构的引入也可以提高液晶材料分子排列的有序性和空间上的延伸性.

Long和Swager^[19]基于三蝶烯还开展了低介电常数聚合物的研究工作, 为此, 他们设计合成了聚合物 23(图 11), 研究发现通过双点把三蝶烯结构单元连接到聚合物骨架上, 限制了三蝶烯的自由旋转, 从而降低聚合物的介电常数. 另外, 三蝶烯结构单元的引入还能够导致聚合物具有低的吸水性、高的热稳定性以及增强的机械性能. 最近, Hoogboom和

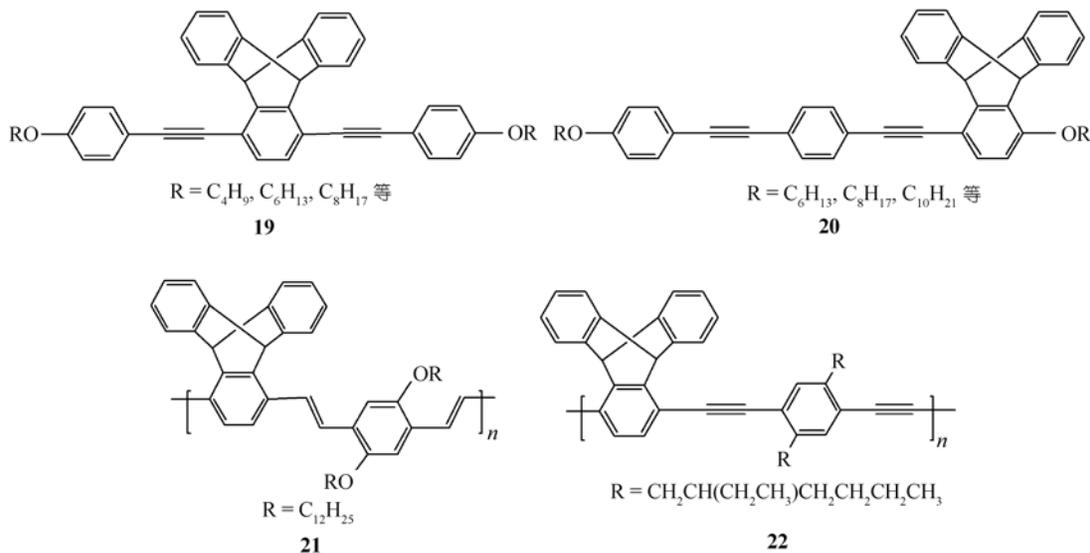


图 10 化合物 19 和 20、聚合物 21 和 22 的结构式

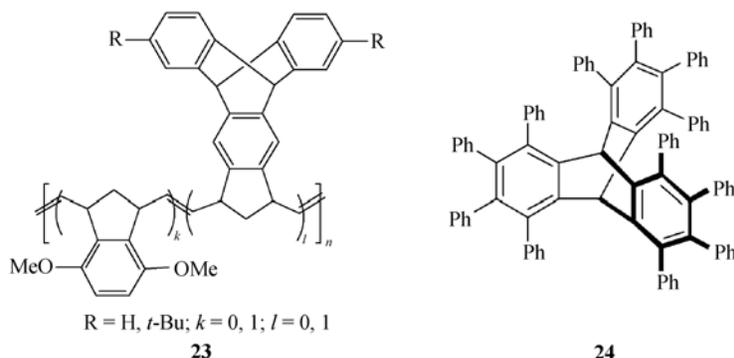


图 11 聚合物 23 和化合物 24 的结构式

Swager^[20]通过末端官能团的氢键组装实现了对基于三蝶烯聚合物链有序排列的加强,同时得到一类新型的超分子聚合物。

Lu等人^[21]利用 3,4,5,6-四苯基邻氨基苯甲酸和 1,2,3,4,5,6,7,8-八苯基蒽反应得到了一种最拥挤的三蝶烯衍生物 24,它在电子材料等方面具有潜在的应用前景。最近, Budd研究组^[22]报道一种基于三蝶烯的多孔聚合材料,它对于氢气具有良好的吸附能力,可用作潜在的储氢材料。

3 三蝶烯衍生物在超分子化学中的应用

基于三蝶烯三维开放式的富电子空腔的特点, Fujita研究组^[23]由三蝶烯和高氯酸银反应得到一个新的金属络合物,晶体结构结果显示该络合物在固态下能够组装形成多孔网络结构,并发现其中的空腔可以包含甲苯分子。最近, Chong和MacLachlan^[24]设计合成了三蝶烯喹啉衍生物 25a和 25b(图 12),发现它们可以同碘化亚铜组装形成网络状结构,这种多孔的网状结构具有很好的热稳定性,并且可以对溶剂分子进行可逆吸附。

三蝶烯和氮杂三蝶烯与 C_{60} 也能够形成主客体络合物,晶体结构结果显示主客体之间于固态下形成层状六边形的组装体^[25]。前不久, Yang等人^[26]将磺酰基与酰胺基团引入三蝶烯结构中,得到了一系列

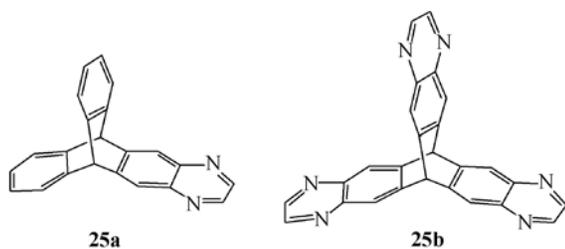


图 12 化合物 25a 和 25b 的结构式

三蝶烯衍生物 26a~26d(图 13),研究它们在固态下的组装行为,发现磺酰基的折叠结构、酰胺氢分子间的相互作用以及三蝶烯的边对面芳环间的 π - π 相互作用共同影响组装体的结构。

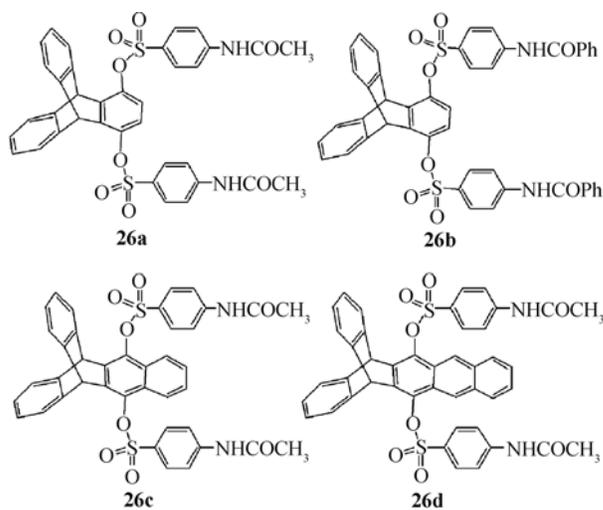


图 13 化合物 26a~d 的结构式

4 三蝶烯衍生物的其他应用

三蝶烯衍生物不仅已被应用于分子机器、材料化学以及超分子化学等研究中,在其他许多领域内也都有广泛的潜在用途。例如: Ōki^[27]研究发现 1,9-二取代三蝶烯可作为检测分子间作用力的探针。最近, Grossman等人^[28]设计合成了一种新型的基于三蝶烯双磷配体催化剂,发现它们在空气中可以稳定存在,对Suzuki交叉偶联反应有催化作用。

三蝶烯也是分子内电荷转移研究的优秀平台,因此, Yamamura等人^[29]合成了一系列同时含有电子给体和受体的三蝶烯衍生物(如 27, 图 14),并对它们的分子内电荷转移性质进行了详细研究。由于三蝶

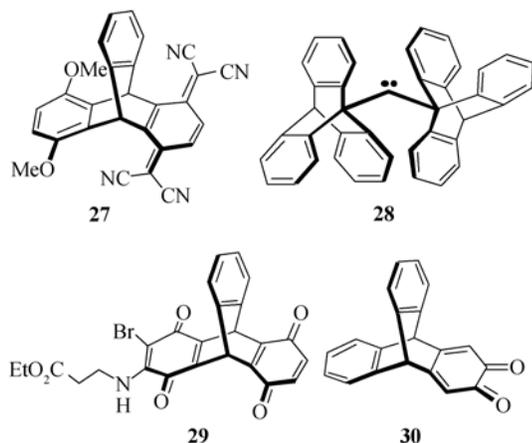


图 14 化合物 27~30 的结构式

烯具有不易发生重排反应的特点,并且当两个三蝶烯基团连在同一个碳原子上时,它们之间存在非共价排斥作用,因此, Iiba等人^[30]合成得到了一个三线态二(三蝶烯基)卡宾 **28**, 并发现它是已报道的三线态卡宾中最稳定的一个。

三蝶烯酮是一类重要的三蝶烯衍生物,它不仅具有三蝶烯的独特结构特征,而且酮单元还具有特殊的电化学和光化学性质,因此,三蝶烯酮可以作为卟啉和四硫富瓦烯的受体,被用于模拟光合作用的分子模型研究^[31]。另外,有些三蝶烯酮的衍生物(如 **29**)还被发现具有显著的抗癌和抗疟活性^[32]。最近, Mao和Chen研究组^[33]基于三蝶烯单邻酮 **30** 依附的碳纳米管,发展了一个可用于半胱氨酸、高半胱氨酸及谷胱甘肽等生物活性分子的电化学催化与高灵敏的电化学传感体系。

5 基于三蝶烯的新型受体分子合成及其在分子识别与组装中的应用

综观超分子化学的几十年发展过程,可以发现包括冠醚、穴醚、环糊精、杯芳烃、葫芦脲、卟啉、环肽等不同类型的受体分子,特别是合成受体分子在其中起着至关重要的作用^[34]。实际上,正是基于人们对于这些不同功能性受体分子的研究,才导致超分子化学概念的提出、超分子化学研究基础和范畴的确立以及超分子化学研究方法和手段的逐步建立。因此,可以说新型(合成)受体分子体系的发展始终是超分子化学创新研究的主题与重要源泉。

已知的(合成)受体分子实际上都是由具有特殊结构与反应性能分子基块通过适当的连接方式而

形成的。考虑到:(1)三蝶烯不仅是个具有独特三维刚性结构的分子,而且拥有丰富的反应位点与衍生位点,因而由其为分子基块能够通过多种键连方式形成丰富多彩且各具特色的新型合成受体分子;(2)由三蝶烯衍生的合成受体分子具有特殊的三维空腔结构,容易衍生化与功能化,在分子识别与组装等方面具有广泛的潜在用途。因此,为了发展具有结构与功能特色的超分子新体系,我们于近年来开展了基于三蝶烯新型合成受体分子的超分子化学研究工作。目前,我们已经设计合成了一些基于三蝶烯的新型合成受体分子,并且研究了其中一些受体分子在分子识别与组装等方面的应用。

5.1 基于三蝶烯的新型圆柱形大三环聚醚的合成与应用

圆柱形大三环聚醚(cylindrical macrotricyclic polyether)^[35]是穴醚的一种,它含有一个中心空腔和两个侧环的冠醚空腔。由于圆柱形大三环聚醚在结构和功能上的可塑性,因而在生物模拟和非生物受体分子的设计方面引起了人们很大的兴趣。然而,已报道的圆柱形大三环聚醚都是由两个冠醚环通过单点双桥联形成的,它们柔性的结构对于客体分子的识别作用具有不利的影响。最近,我们^[36]把三蝶烯和冠醚结构单元有机的结合起来,设计合成了以双点四桥连的新型柱状大三环主体分子 **34**(图 15)。 **34**的晶体结构结果显示,两个三蝶烯单元通过 4 条冠醚链桥连,形成了两个二苯并冠醚的侧链空腔和一个大约 $10.2 \text{ \AA} \times 13.9 \text{ \AA}$ 的带形富电子中心空腔,该结构特征使其能够与广泛的客体、特别是有机客体形成不同类型的络合物,从而进一步由此发展出具有特色的超分子新体系。

我们首先考察了大环化合物 **34** 对于 *N, N'*-二烷基-4, 4'-联吡啶盐衍生物的络合作用,结果表明它们之间能够于溶液中形成 1:1 稳定的络合物,其中 **34** 与 **35a**(图 16)形成的络合物于乙腈/氯仿(1:1)中的结合常数为 $4 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。ESI 质谱为这些 1:1 稳定络合物的形成提供了又一个证据。进一步地,我们得到了络合物 **34**·**35a** 和 **34**·**35d** 的单晶(图 17),晶体结构结果显示,在络合物 **34**·**35a** 中,联吡啶环位于主体 **34** 中心,同时两个甲基位于两个冠醚空腔中。对于络合物 **34**·**35d**,可以发现两个长的烷基链穿过两个侧链的冠醚空腔,形成一个新型的准轮烷结构。

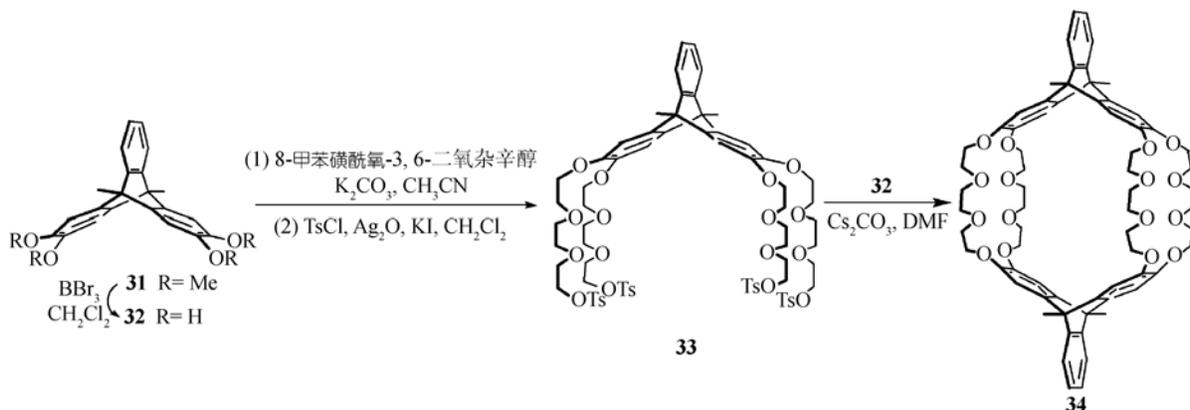


图 15 大环化合物 34 的合成

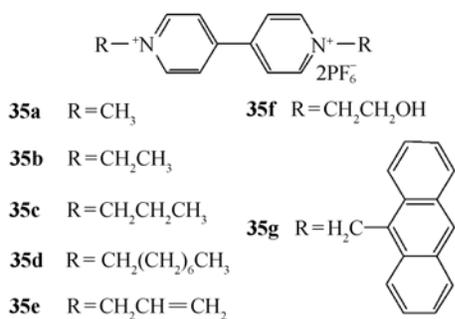


图 16 联吡啶盐 35a~g 的结构

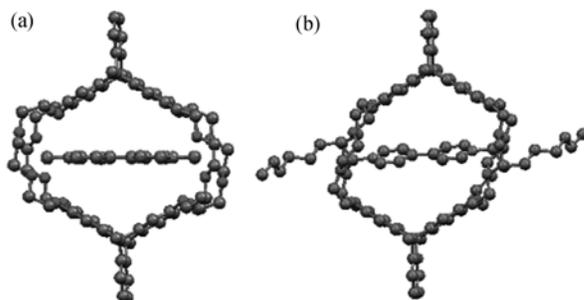


图 17 络合物 34·35a(a)和 34·35d(b)的晶体结构

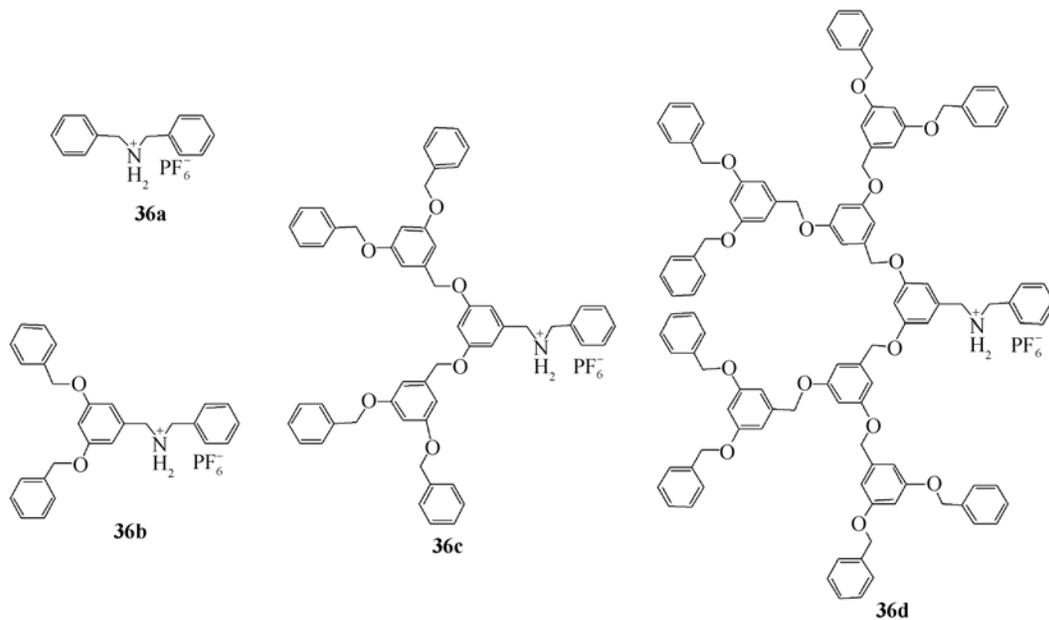


图 18 客体 36a~d 的结构

由于大环化合物 34 含有两个二苯并-24-冠-8 结构单元, 因此, 我们推测它能够与两个二苄铵盐 36a (图 18)形成 1:2 的络合物. 为此, 我们首先通过核磁方法研究了 34 与 36a 之间的络合行为, 结果发现客体

36a 位于大环化合物 34 笼中的质子信号全部移向低场, 同时位于笼外的苄基质子信号移向高场. 因此表明, 34 与 36a 之间于溶液中形成了新的络合物 34·(36a)₂^[37].

络合物 $34 \cdot (36a)_2$ 的 ESI 质谱在 $m/z = 722.8$ 处显示强的 $[34 \cdot (36a)_2 - 2PF_6]^{2+}$ 信号, 这也证明了 34 与 $36a$ 之间强的络合作用. 络合物 $34 \cdot (36a)_2$ 的形成进一步得到了其晶体结构的证明. 如图 19 所示, 两个铵盐对称地穿过 34 中的两个冠醚空腔, 形成一个类似于海鸥翅膀形的结构. 由于存在主客体之间多重氢键和 $C-H \cdots \pi$ 相互作用, 以及存在于主客体之间、甚至客体客体之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用, 因而导致该络合物呈现稳定的结构, 这与溶液中的结果一致. 有趣的是在固态下, 该络合物中大环单元能够堆积形成以芳环为内壁的管型通道, 而铵离子则穿过其中.

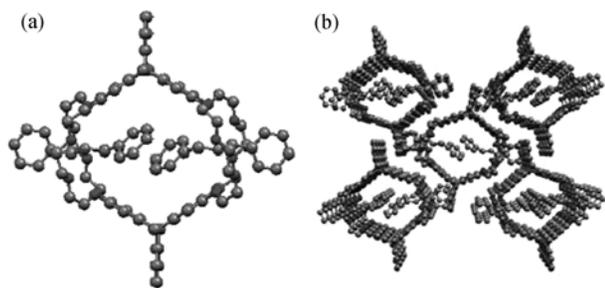


图 19 络合物 $34 \cdot (36a)_2$ 的单晶结构(a)和沿 a 轴方向的晶体堆积图(b)

基于稳定络合物 $34 \cdot (36a)_2$ 的形成, 我们进一步由二苄铵盐 $36b \sim 36d$ 与大环化合物 34 作用, 构筑得到了一系列树枝化的 [3]准轮烷型超分子组装体, 组装体的形成得到了相应的电喷雾电离(ESI)和基质辅助激光解吸电离-飞行时间(MALDI-TOF)质谱结果的证实 [37].

5.2 三蝶烯三冠醚的合成与应用

近年来, 包括轮烷、准轮烷、索烃等拓扑结构组装体的研究受到了人们很大关注, 这是由于这类组装体不仅具有优美且特殊的结构特征, 而且在分子器件、纳米材料等许多领域内有广泛的应用前景. 目前, 人们已发展了许多模板方法来构筑拓扑结构组装体, 然而在该领域内依然存在一些挑战性的问题, 例如: 高级内锁型组装体的合成, 新型内锁结构的模板合成新策略的发展, 内锁型分子反应性能的研究和内锁型组装体的功能化等.

已知二苄并-24-冠-8 与二级铵盐能够形成 1:1 准轮烷型的络合物 [38], 受其启发, 最近我们基于三蝶烯, 设计合成了一个含有 3 个二苄并-24-冠-8-醚结构单元的新型受体分子 37 (图 20). 研究发现 37 能够与 3 mol

的二苄铵盐形成稳定的三 [2]准轮烷型高级超分子组装体 38 . 由于 38 中二苄铵盐的两端含有双键, 因此, 我们进一步通过二代 Grubbs 催化剂对 38 进行三次金属复分解反应, 使其中的铵盐两端头尾相连, 结果高产率地得到一个新型的高级互锁结构 39 , 我们称之为假 [4]索烃. 化合物 39 再经过催化氢化则形成假 [4]索烃 40 , 40 显示比较简单的氢谱与碳谱, 这与其高对称性结构相一致. 假 [4]索烃 40 的结构还得到了其晶体结构的证实 [39].

利用类似的合成策略, 我们基于一个含有联萘酚基团的手性三蝶烯三冠醚 41 , 得到了手性假 [4]索烃 42 [40]. 进一步研究发现有机碱 DBU 在 DMF 中能够使 42 中的胺盐去质子化, 因此在该条件下, 我们研究了 42 的酰化反应性能, 结果得到了乙酰化产物 43 和氯乙酰化产物 44 . 44 中氯基团的存在为进一步发展具有特殊结构与功能的超分子组装体系提供了机会, 例如: 由 44 出发, 我们合成得到了一个电中性的具有类似轮船方向盘形状的高级拓扑结构组装体 46 , 并对其结构进行了详细的研究. 我们还研究了受体分子 41 、假 [4]索烃 42 及其衍生物 43 、 44 和 46 (图 21) 的 CD 光谱, 发现与 41 相比较, 假 [4]索烃 42 及其衍生物中 (*R*)-1, 1-联萘酚生色团在 241 nm 处 Cotton 效应明显减小, 同时发现组装体在 248 nm 处出现新的正的 Cotton 效应, 这可能缘于从联萘基团到位于 44 笼中大环的手性转移.

5.3 具有镊形结构的三蝶烯衍生物的合成与应用

分子镊或钳是一类具有开放式空腔结构的受体分子, 由于它们具有特殊结构和方便合成的特点、以及在分子识别等方面广泛的应用前景, 近年来受到了人们越来越多的关注 [41]. 三蝶烯是一类具有特殊三维刚性结构的分子, 它们可以作为有用的分子基块用于发展具有镊或钳形结构特征的新型受体分子体系, 因此, 我们于最近设计合成了镊型结构特征的三蝶烯双冠醚 47 [42] (图 22) 和双三蝶烯冠醚 48 [43], 并对它们的分子识别性能进行了初步的研究.

我们首先考察了受体分子 47 对于联吡啶盐 $35a$ 和 $35c$ 的络合性能, 发现它们之间都能够于溶液中形成稳定的 1:1 络合物. 络合物 $47 \cdot 35a$ 的晶体结构结果显示, 联吡啶盐被包在 47 的镊型结构中间, 其中两个甲基分别位于两个冠醚的空腔中, 另外还发现受体分子 47 与客体之间存在有多重的 $C-H \cdots O$ 氢键和堆积作用, 这对于该络合物的稳定性可能起着重要

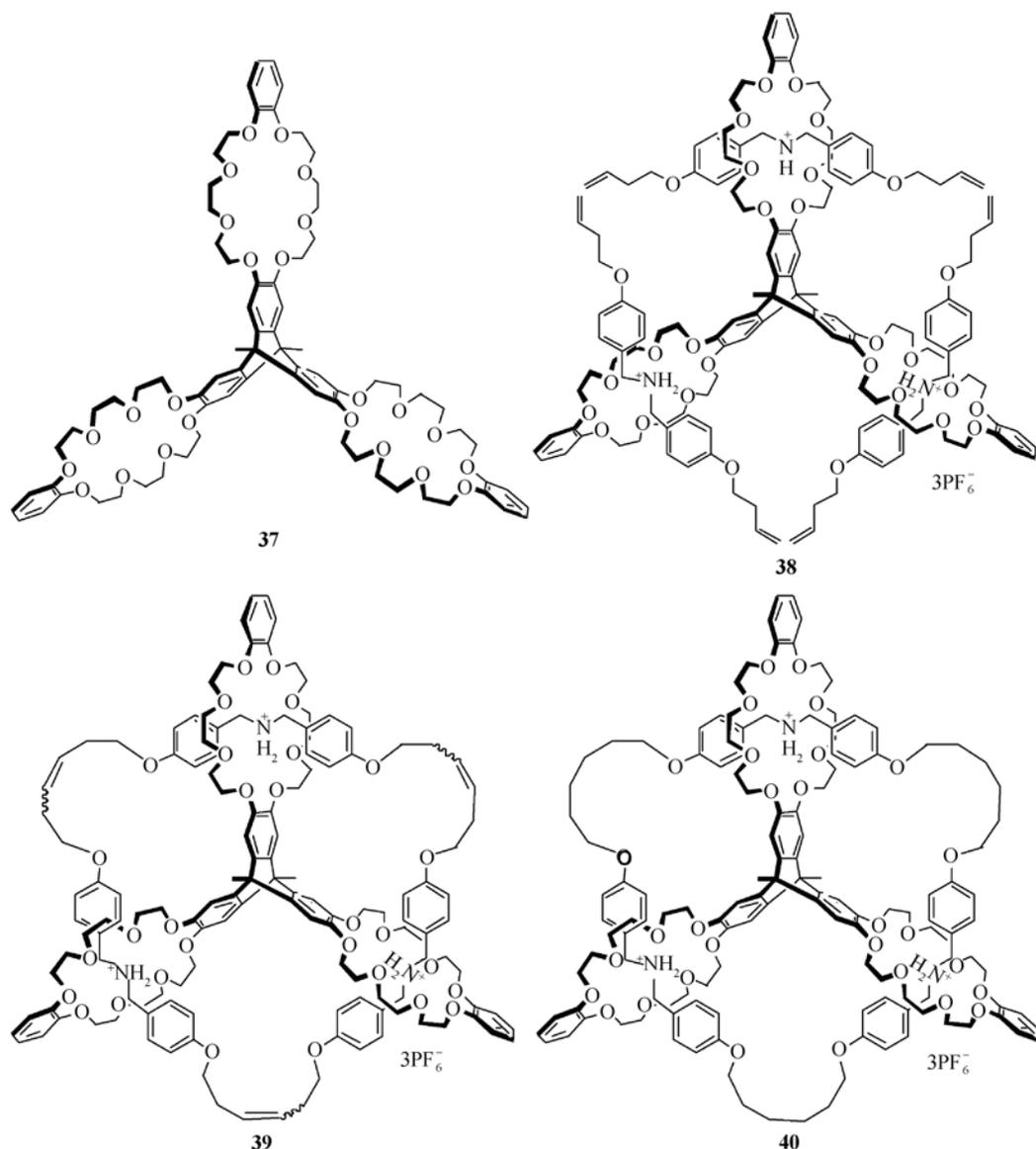


图 20 三蝶烯三冠醚 37 及其组装体 38-40 的结构式

作用。

由于受体分子 47 中含有两个二苯并-24-冠-8 结构单元, 因此, 我们进一步研究了它与二苄铵盐 36a 之间的络合作用, 结果表明 47 能够与 2 mol 的 36a 形成 1:2 的络合物 $47 \cdot (36a)_2$ 。

进一步地, 我们研究了 47 对于两个不同类型客体 35c 与 36a 之间的竞争性络合过程, 发现该过程可以通过三氟乙酸和三丁胺来进行有效的调控(图 23)。这一结果将为我们发展酸碱调控的分子机器提供机会。

最近, 我们方便地合成了一个具有镊型结构的

双三蝶烯冠醚新型合成受体分子 48, 并发现 48 能够与一系列联吡啶盐 35a~35f 于溶液中形成 1:1 稳定的络合物。由于客体分子都含有 4, 4'-联吡啶电活性基团, 因此我们进一步研究了它们在与分子镊络合前后的电化学行为, 结果表明联吡啶盐 35a~35f 与分子镊 48 之间络合物的形成由电荷转移相互作用引起, 络合物的解离经过联吡啶基团的两个单电子还原过程。我们还得到了络合物 48·35a 晶体, 其晶体结构结果显示联吡啶盐 35a 位于分子镊 48 的空腔内(图 24), 主客体之间存在有多重非共价相互作用, 这对于络合物的稳定性起着重要作用^[43]。

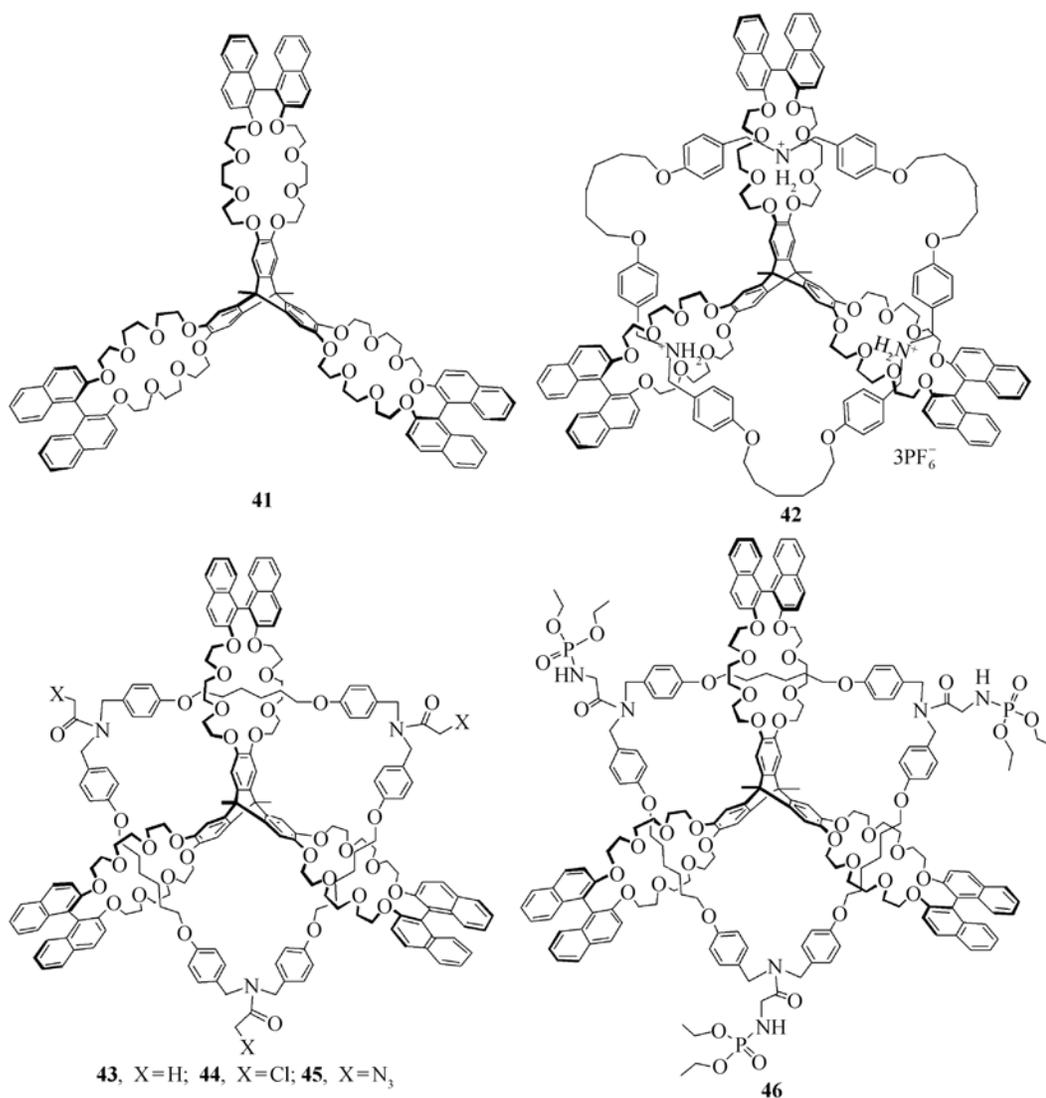


图 21 手性三蝶烯三冠醚 41 及其组装体 42~46 的结构式

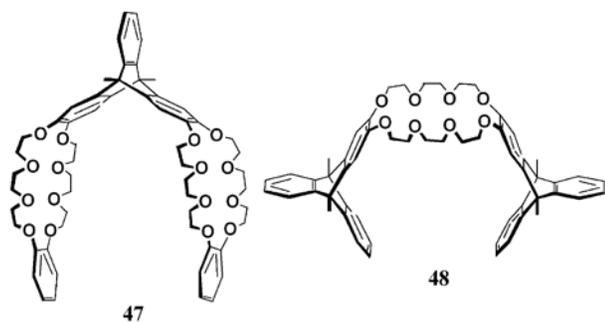


图 22 分子镊 47 和 48 的结构式

5.4 多蝶烯醌的合成

多蝶烯醌是一类含有一个以上三蝶烯醌结构单

元的多蝶烯类化合物，它们不仅具有独特的三维刚性空腔结构，而且醌的存在也使其具有特殊的光与电化学性质，以及容易进一步衍生化而调控空腔的性质(富电子 \leftrightarrow 缺电子)，因此，多蝶烯醌有可能在包括超分子化学等许多领域内显示广泛的潜在用途。然而，由于一直缺乏方便、有效地合成多蝶烯醌、尤其是高蝶烯醌的方法，因此很大程度上限制了多蝶烯醌化学的发展。

最近，我们通过研究发现在四氯苯醌存在下由适当的三蝶烯醌和蒽及其衍生物于醋酸中反应，能够“一锅煮”的方法合成一系列具有独特三维空腔结构的五蝶烯(多)醌、七蝶烯(多)醌和九蝶烯(多)

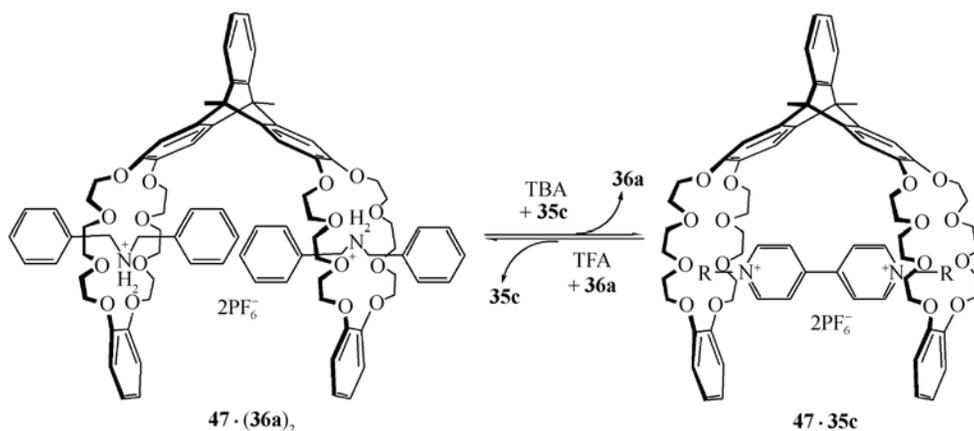


图 23 受体分子 47 与客体 35c 和 36a 之间的一个酸碱可控的竞争性络合过程

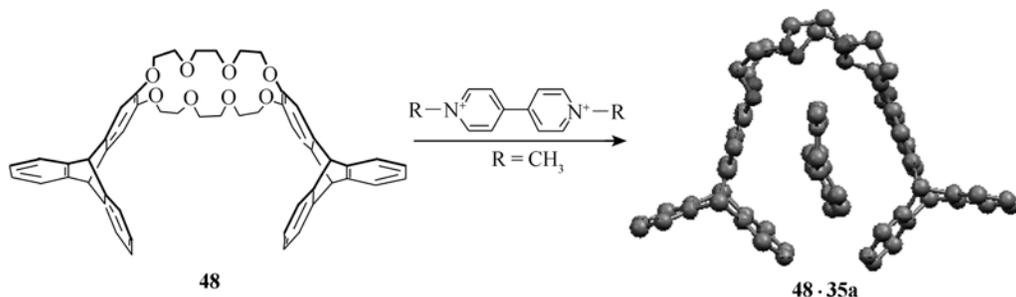


图 24 络合物 48·35a 的形成过程

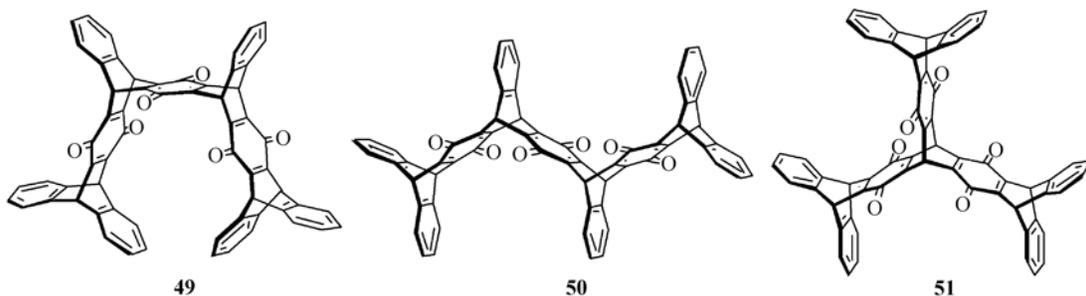


图 25 化合物 49~51 的结构式

醌化合物, 从而提供了一种方便、有效地合成多蝶烯(多)醌的方法^[44]。尤其是具有镊型结构和U型结构的九蝶烯醌 49~51(图 25)的合成, 为进一步发展新型刚性合成受体分子体系提供了机会。

5.5 三取代三蝶烯衍生物的合成

三蝶烯有着丰富的衍生化位点, 研究三蝶烯的衍生化反应可以为我们提供更多的构筑超分子结构的基块。最近, 我们^[45]发现三蝶烯与浓硝酸在75 条件下反应 24 h, 能够以 64%产率分离得到 2, 6, 13-三硝基三蝶烯 52, 同时还能够以 21%产率得到 2, 7, 13-三硝基三蝶烯 53(图 26)。化合物 52 和 53 可以定量地

被还原成相应的三芳胺化合物, 芳胺进一步通过偶氮化的亲电取代反应生成一系列三羟基、三溴代和三碘代三蝶烯衍生物。这些官能团化的新的三蝶烯衍生物为进一步发展新的合成受体分子体系提供了条件。

6 小结

总之, 在过去的 20 多年内, 特别是近年来三蝶烯及其衍生物以其独特的三维刚性结构特点, 受到了人们很大的重视, 并已在包括分子机器、材料化学等诸多研究领域内显示出了广阔的应用前景。近年来, 我们开展了基于三蝶烯新型合成受体分子的超

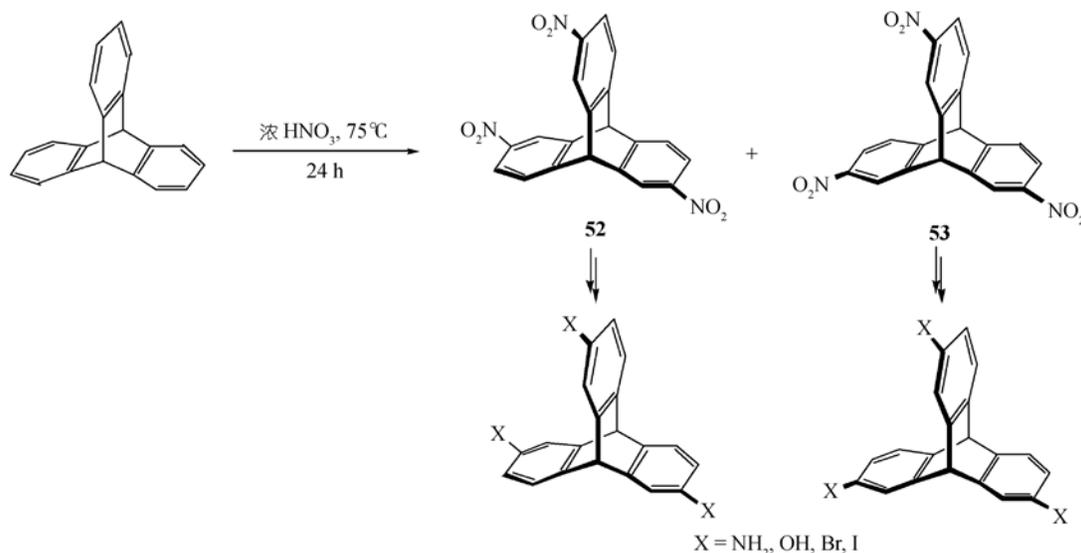


图 26 2, 6, 13-和 2, 7, 13-三取代三蝶烯衍生物的合成

分子化学研究工作, 目前已经在新型受体分子的合成及其在分子识别与组装的应用方面取得了一系列重要的研究结果, 显示出了良好的发展势头. 进一步地, 我们将一方面继续设计合成基于三蝶烯的新型受体分子, 尤其是具有多识别位点与(固有)手性的受体分子; 另一方面, 研究受体分子与广泛客体分子的络合性能, 探索它们在模板合成、分子机器、分子识别与组装等方面的应用, 由此发展具有结构与功能特色的超分子新体系. 我们有理由相信, 在不久的将来, 三蝶烯及其衍生物凭借其独特的结构特点会吸引人们越来越多的兴趣, 尤其是基于三蝶烯新型合成受体的超分子化学研究将成为该领域内一个新的研究热点.

参 考 文 献

- Bartlett P D, Ryan M J, Cohen S G. Triptycene (9,10-o-benzeno-anthracene). *J Am Chem Soc*, 1942, 64(11): 2649—2653
- Wittig G, Ludwig R. Triptycenen aus Anthracen und Dehydrobenzol. *Angew Chem*, 1956, 68: 40
- Stiles M, Miller R G. Decomposition of benzenediazonium-2-carboxylate. *J Am Chem Soc*, 1960, 82(14): 3802
- Yamamoto G, Suzuki M, Ōki M, et al. *peri*-Substituent effect on the rotational barrier of 9-(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)triptycene. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1981, 20: 607—608[DOI]
- Cozzi F, Guenzi A, Johnson C A, et al. Stereoisomerism and correlated rotation in molecular gear systems. Residual diastereomers of bis(2,3-dimethyl-9-triptycyl)-methane. *J Am Chem Soc*, 1981, 103(4): 957—958[DOI]
- Kawada Y, Iwamura H. Bis(4-chloro-1-triptycyl)ether. Separation of a pair of phase isomers of labeled gavel gears. *J Am Chem Soc*, 1981, 103(4): 958—960[DOI]
- Koga N, Kawada Y, Iwamura H, et al. Recognition of the phase relationship between remote substituents in 9,10-bis(3-chloro-9-triptycyloxy)triptycene molecules undergoing rapid internal rotation cooperatively. *J Am Chem Soc*, 1983, 105(16): 5498—5499[DOI]
- Harrington L, Cahill L S, McGlinchey M J. Toward an organometallic molecular brake with a metal foot pedal: Synthesis, dynamic behavior, and X-ray crystal structure of [(9-indenyl)triptycene]chromium tricarbonyl. *Organometallics*, 2004, 23(12): 2884—2891[DOI]
- Gakh A A, Sachleben R A, Bryan J C, et al. A facile synthesis and X-ray structure determination of the first triptycenocrown ethers. *Tetrahedron Lett*, 1995, 36: 8163—8166
- Bryan J C, Sachleben R A, Gakh A A, et al. Molecular gears: Structures of (9,10-triptyceno) crown ethers. *J Chem Cryst*, 1999, 29: 513—521[DOI]
- Kelly T R. Progress toward a rationally designed molecular motor. *Acc Chem Res*, 2001, 34(6): 514—522 [DOI]
- Kelly T R, Cai X, Damkaci F, et al. Progress toward a rationally designed, chemically powered rotary molecular motor. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(2): 376—386[DOI]
- Godinez C E, Zepeda G, Garcia-Garibay M A, et al. Molecular compasses and gyroscopes. . Synthesis and characterization of molecular rotors with axially substituted bis[2-(9-triptycyl)ethynyl]arenes. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(17): 4701—4707[DOI]
- Jimenez-Bueno G, Rapenne G. Technomimetic molecules: Synthesis of a molecular wheelbarrow. *Tetrahedron Lett*, 2003, 44: 6261—6263[DOI]
- Norvez S, Simon J. Epitaxygens: Mesophases based on the triptycene molecular subunit. *J Chem Soc Chem Commun*, 1990, 1398—1399
- Norvez S. Liquid crystalline triptycene derivatives. *J Org Chem*, 1993, 58(9): 2414—2418 [DOI]

- 17 Long T M, Swager T M. Triptycene-containing bis(phenylethynyl) benzene nematic liquid crystals. *J Mater Chem*, 2002, 12: 3407—3412[DOI]
- 18 Zhu Z, Swager T M. Conjugated polymer liquid crystal solutions: Control of conformation and alignment. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(33): 9670—9671[DOI]
- 19 Long T M, Swager T M. Molecular design of free volume as a route to low- κ dielectric materials. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(46): 14113—14119[DOI]
- 20 Hoogboom J, Swager T M. Increased alignment of electronic polymers in liquid crystals via hydrogen bonding extension. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(47): 15058—15059[DOI]
- 21 Lu J, Zhang J, Shen X, et al. Octaphenylbiphenylene and dodecaphenyltriptycene. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(27): 8035—8041[DOI]
- 22 Ghanem B S, Msayib K J, Mckeown N B, et al. A triptycene-based polymer of intrinsic microporosity surface area and hydrogen adsorption. *Chem Commun*, 2007, 67—69
- 23 Munakata M, Wu L P, Sugimoto K, et al. Silver () complex assemblies with nonplanar aromatic compounds. *Inorg Chem*, 1999, 38(25): 5674—5680[DOI]
- 24 Chong J H, MacLachlan M J. Robust non-interpenetrating coordination frameworks from new persistent building blocks. *Inorg Chem*, 2006, 45(4): 1442—1444[DOI]
- 25 Veen E M, Postma P M, Jonkmen H T, et al. Solid state organisation of C₆₀ inclusion crystallisation with triptycenes. *Chem Commun*, 1999, 1709—1710
- 26 Yang J S, Liu C P, Lin B C, et al. Solid-state molecular folding and supramolecular structures of triptycene-derived dicarboxamides. *J Org Chem*, 2002, 67(21): 7343—7354[DOI]
- 27 Ōki M. 1,9-Disubstituted triptycenes: An excellent probe for weak molecular interactions. *Acc Chem Res*, 1990, 23(11): 351—356[DOI]
- 28 Grossman O, Azerraf C, Gelman D. Palladium complexes bearing novel strongly bent trans-spanning diphosphine ligands: Synthesis, characterization, and catalytic activity. *Organometallics*, 2006, 25(2): 375—381[DOI]
- 29 Yamamura K, Nakazawa T, Murata I, et al. 1,4-Dihydro-1,4-bis(dicyanomethylene)-triptycenes. Synthesis and intermolecular charge-transfer interaction. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1980, 19: 543—545[DOI]
- 30 Iiba E, Hirai K, Tomioka H, et al. Di(triptycyl)carbene: A fairly persistent triplet dialkylcarbene. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(48): 14308—14309[DOI]
- 31 Wiehe A, Senge M O, Schäfer A, et al. Electron donor-acceptor compounds: Exploiting the triptycene geometry for the synthesis of porphyrin quinone diads, triads, and a tetrad. *Tetrahedron*, 2001, 57: 10089—10110[DOI]
- 32 Hua D H, Tamura M, Huang X, et al. Syntheses and bioactivities of substituted 9, 10-dihydro-9, 10-[1, 2]benzenoanthracene-1, 4, 5, 8-tetrones. Unusual reactivities with amines. *J Org Chem*, 2002, 67(9): 2907—2912[DOI]
- 33 Gong K P, Zhu X Z, Zhao R, et al. Rational attachment of synthetic triptycene orthoquinone onto carbon nanotubes for electrocatalysis and sensitive detection of thiols. *Anal Chem*, 2005, 77(24): 8158—8165[DOI]
- 34 刘育, 尤长城, 张衡益. 超分子化学——合成受体的分子识别与组装. 天津: 南开大学出版社, 2001
- 35 An H, Bradshaw J S, Izatt R M. Macropolycyclic polyethers (cages) and related compounds. *Chem Rev*, 1992, 92(4): 543—572[DOI]
- 36 Zong Q S, Chen C F. Novel triptycene-based cylindrical macrotricyclic host: Synthesis and complexation with paraquat derivatives. *Organic Letters*, 2006, 8(2): 211—214[DOI]
- 37 Zong Q S, Zhang Z, Chen C F. Self-assembly of triptycene-based cylindrical macrotricyclic host with dibenzylammonium ions: Construction of dendritic [3]pseudorotaxanes. *Organic Lett*, 2006, 8(9): 1859—1862[DOI]
- 38 Ashton P R, Campbell P J, Chrystal E J T, et al. Dialkylammonium ion crown ether complexes — the forerunners of a new family of interlocked molecules. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34: 1869—1871[DOI]
- 39 Zhu X Z, Chen C F. A highly efficient approach to [4] pseudocatenanes by threefold metathesis reactions of a triptycenebased tris[2] pseudorotaxane. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(38): 13158—13159[DOI]
- 40 Zhu X Z, Chen C F. Efficient synthesis of a chiral [4] pseudocatenane and its derivatives: A novel ship's wheel-like interlocked structure. *Chem Eur J*, 2006, 12(21): 5603—5609[DOI]
- 41 Klärner F, Kahlert B. Molecular tweezers and clips as synthetic receptors. Molecular recognition and dynamics in receptor-substrate complexes. *Acc Chem Res*, 2003, 36(12): 919—932[DOI]
- 42 Han T, Chen C F. A triptycene-based bis(crown ether) host: Complexation with both paraquat derivatives and dibenzylammonium salts. *Organic Letters*, 2006, 8(6): 1069—1072[DOI]
- 43 Peng X X, Lu H Y, Han T, et al. Synthesis of a novel triptycene-based molecular tweezer and its complexation with paraquat derivatives. *Organic Letters*, 2007, 9(5): 895—898[DOI]
- 44 Zhu X Z, Chen C F. Iptycene quinones: Synthesis and structure. *J Org Chem*, 2005, 70(3): 917—924[DOI]
- 45 Zhang C, Chen C F. Synthesis and structure of 2,6,14- and 2,7,14-trisubstituted triptycene derivatives. *J Org Chem*, 2006, 71(17): 6626—6629[DOI]