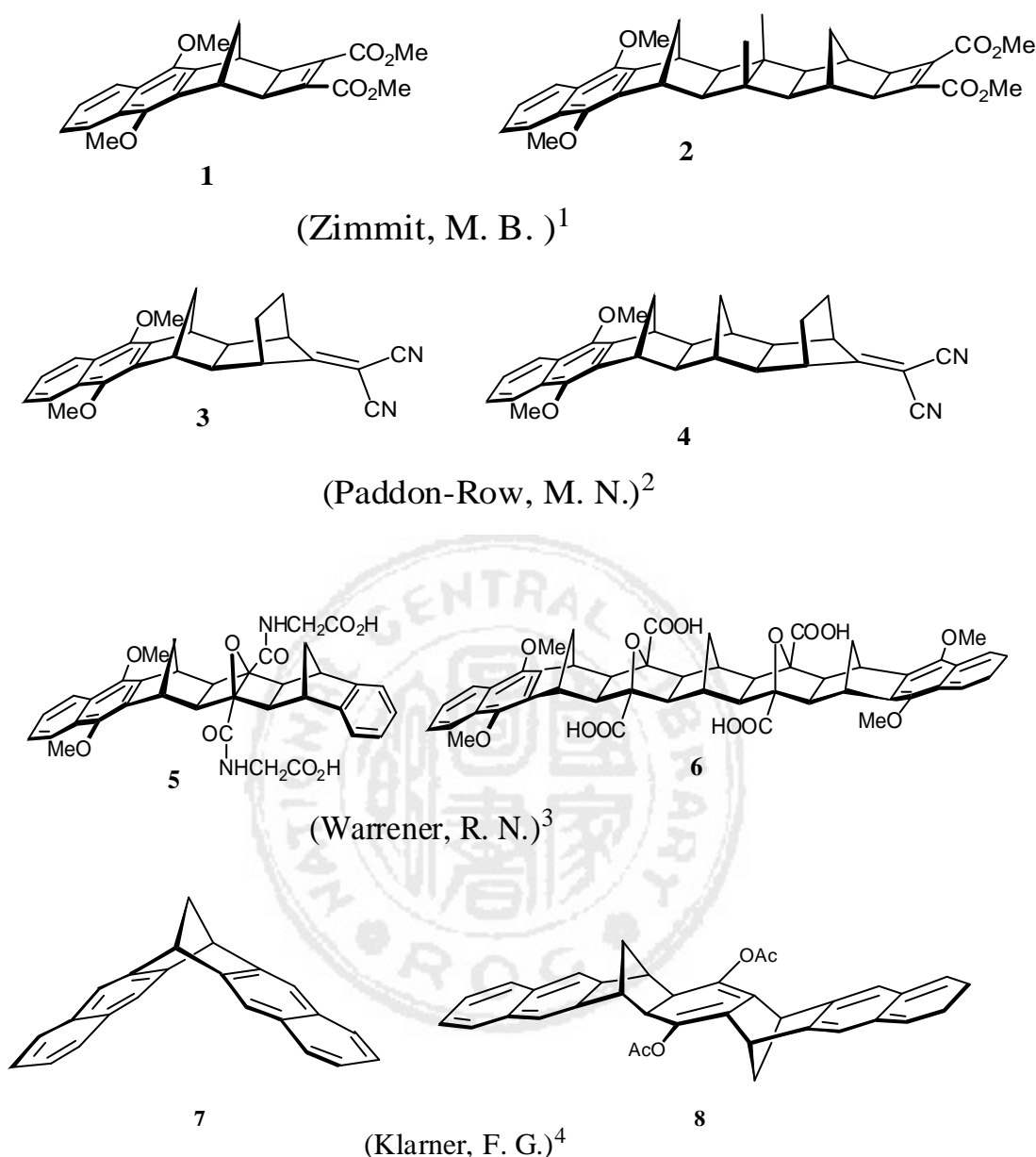


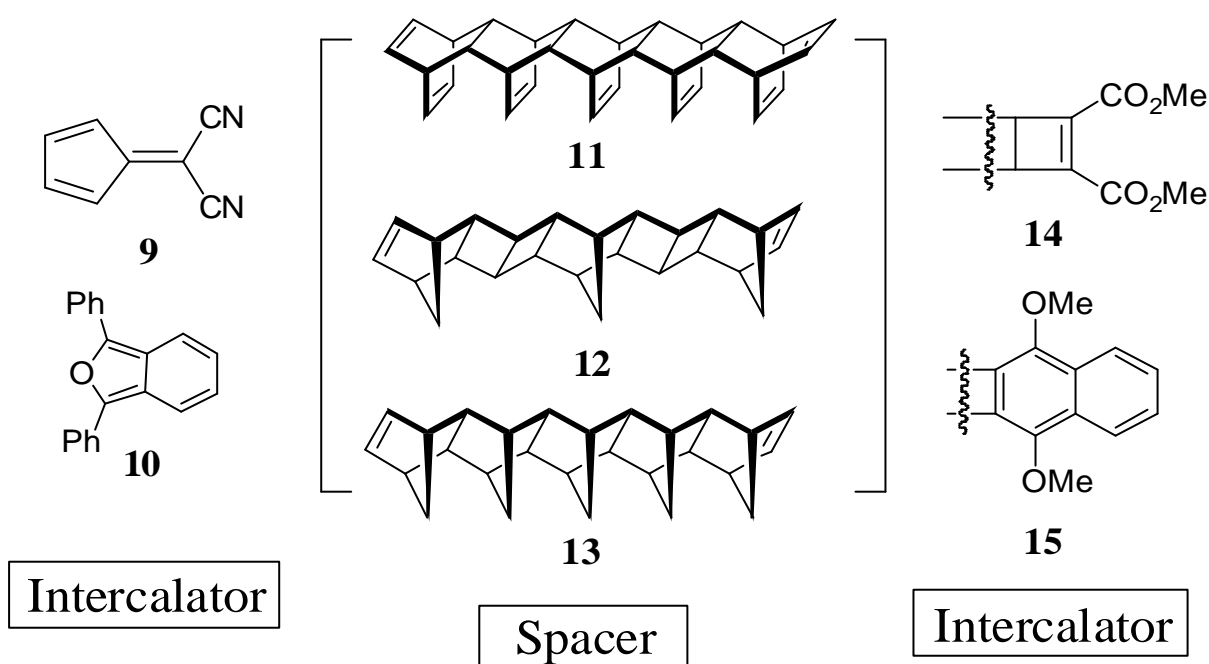
壹、緒論

近二十年來剛性多環的非天然物化學研究領域中，Zimmit¹、Paddon-Row²、Warrener³與 Klärner⁴等相繼藉由各種嵌合基(intercalator)的設計與合成出一系列以二環[2.2.1]庚烷(bicyclo[2.2.1]heptane)與環丁烷(cyclobutane)體系或衍生物為主體結構的間隔體分子(molecular spacer)，用以探討分子架構的排列、立體構造的對稱性，及物理與化學性質方面的研究。

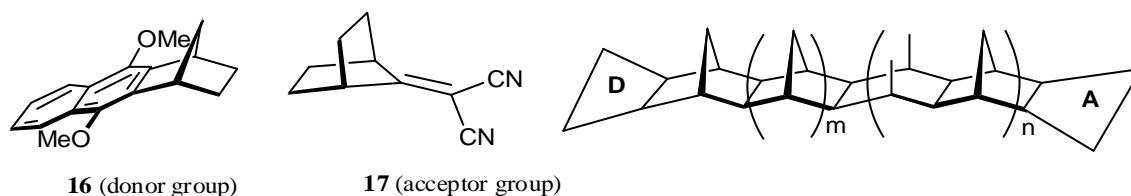


圖一、 Paddon-Row、Zimmit、Warrener 及 Klärner 以二環[2.2.1]庚烷及其衍生物作為間隔體分子的舉例

探討分子內電子傳遞的架構可分為媒介電子與能量傳遞的間隔體 (spacer) 和連結各分子間隔體的嵌合基。一般而言, 建構基(building unit)是藉由各種不同間隔體與嵌合基的組合與排列, 形成結構特殊且具有順序排列的特殊分子單位, 也因為間隔體分子大多是由一連串相似의建構基所組成(如圖二以 11、12 及 13 為例), 在合成時主要以重複進行多次相同的反應將建構基稠合 (fused) 在一起, 並設計在間隔體的兩端接上電子予體 (electron donor) 與(或)電子受體 (electron acceptor) 的官能基群 (functional groups), 使剛性多環非天然物達到電子與能量傳遞的目的。(圖三)

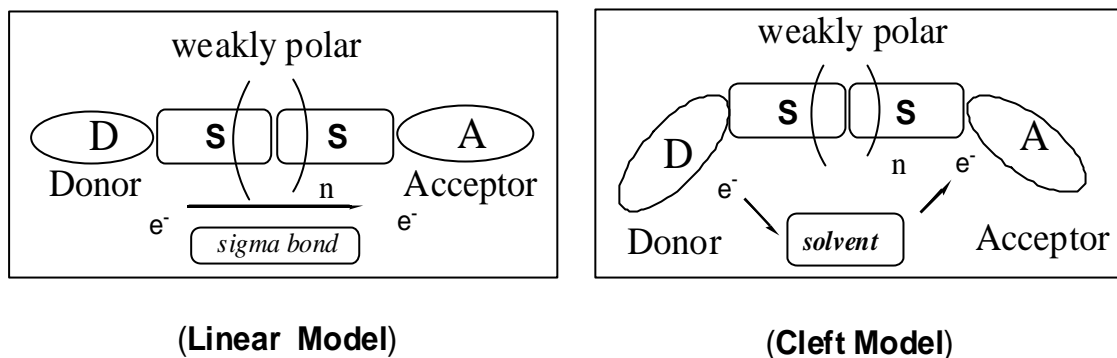


圖二、 建構基分類示意圖：以二環 [2.2.1] 庚烷及 [2.2.2.]辛烯為主體結構的間隔體分子^{5a}



圖三、 Paddon-Row 以電子予體(16) 與電子受體(17)研究及探討間隔體分子中電子循鍵及循空的傳遞作用(D: donor ; A: acceptor; m, n: 任意碳鏈數)^{5b}

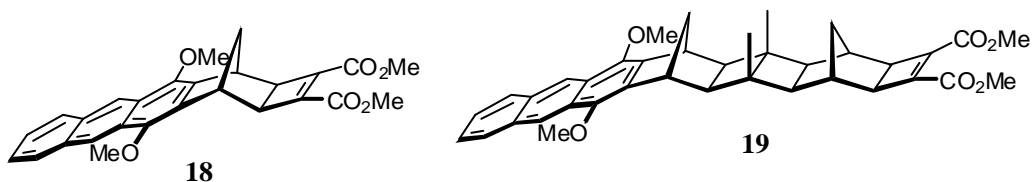
在間隔體分子的研究上, Paddon-Row 與 Zimmit 合成了一系列的間隔體, 並在間隔體分子的兩端分別置入電子予體基團與電子受體基團的官能基群, 用以研究電子循鍵或循空的傳遞作用,^{6a} 而間隔體部分, 則以非極性 (nonpolar) 或低極性 (weakly polar) 的建構基組成, 並將分子依照骨架形狀的不同而分類為直線(linear)形與分裂(cleft)形。^{6b}(圖四)



圖四、依建構基的組成與分子骨架形狀之模型分類示意圖: (1)直線形分子經由間隔體的 s 鍵 (sigma bond) 進行循鍵的電子傳遞產生非定域化的現象; (2)分裂形分子經由循空(溶劑)混成軌域的交互作用而產生非定域化的現象(s: spacer; n: 任意碳鏈數; 單箭頭表電子傳遞路徑方向)

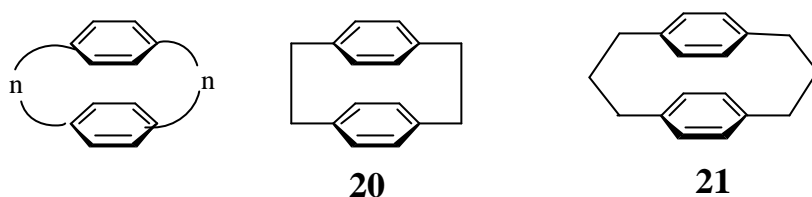
Zimmit 將化合物 18 及 19 以增加碳鏈方式利用紫外光吸收發射光譜儀 (UV-visible Spectrophotometer) 的吸收度量測實驗, 計算觀察電子傳遞的現象與溶劑的干擾效應, ^{6b} 並得到具體的結論:

一. 電子傳遞的能力會隨著間隔體的長度增加而遞減。



二. 分子骨架的彎曲會造成電子予體與電子受體之間的空間距離拉近, 使得電子會傾向藉由空間的傳遞 (through space) 產生非定域化的現象, 而電子傳遞的能力會因骨架的彎曲程度增加而加快, 如圖五所示化合物 20 內的苯

環間距離較 21 接近而有較強的循空作用。^{6c}

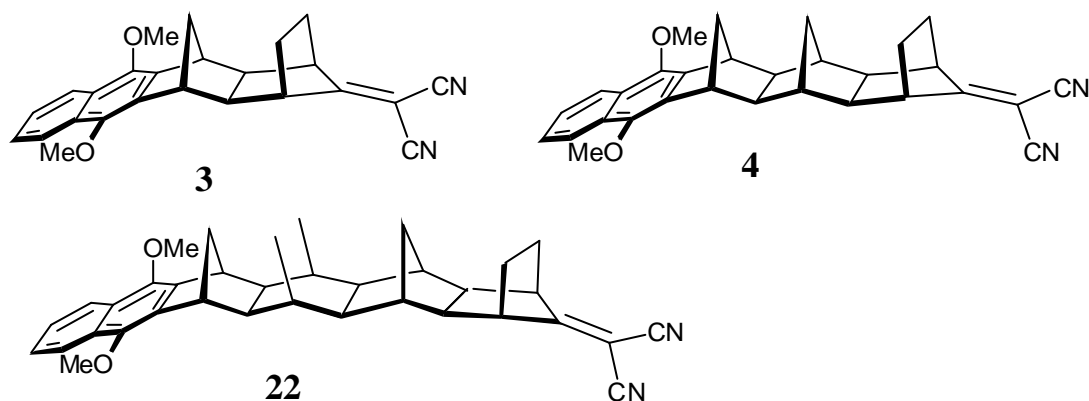


(Antonio, Frontera)^{6c}

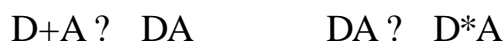
圖五、[n, n] 對環苐 (paracyclophanes) (n = 2, 3) 化合物 20 及 21

三. Paddon-Row 以紫外光吸收發射光譜儀的吸收度量測實驗證實：⁷

(一)以 cyclohexene 為溶劑並經由螢光發射光譜 (Fluorescence Emission and Absorption) 測得發射波長化合物 3 [475nm(ev, 電子伏特)]、4 [450nm(ev)]、22 [<430 nm(ev)]，證實電子傳遞的能力會隨著間隔體的長度增加而遞減。以螢光吸收發射光譜儀的吸收度量測實驗得到 3 之吸收值 (absorption) $h_{ct} = 3.87$ ev、發射值 (emission) $h_{ct} = 2.61$ ev、 $\tau_i = 0.5 \times (3.87 - 2.61) = 0.6$ ev； τ_i : intramolecular part； τ_s : inertial solvent reorganization; eq(當量) = 15.

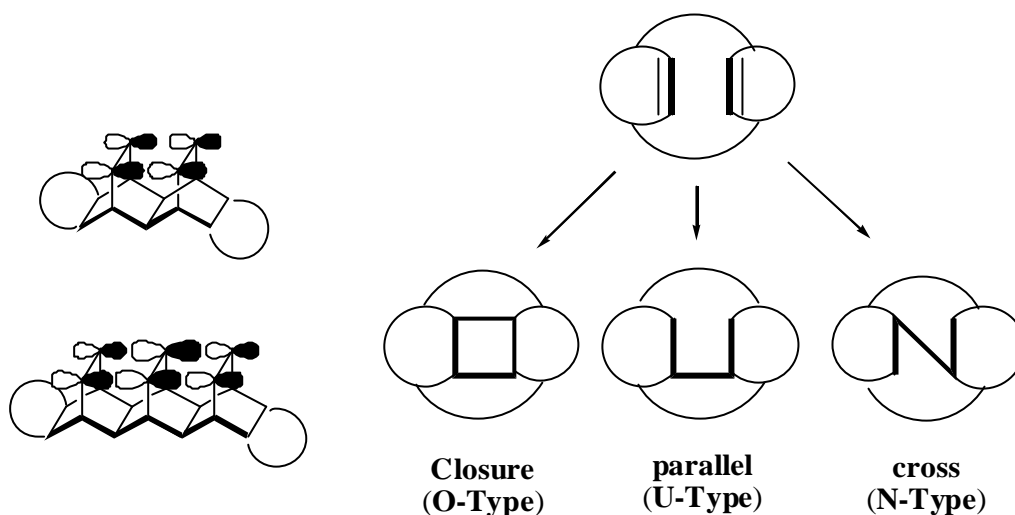


(二) Paddon-Row 以實驗證實間隔體的電子除了藉由 σ 鍵傳遞，電子亦可藉由空間傳遞，傳遞的能力則會隨著骨架彎曲度增加而遞增，化合物 3 經由飽合的碳氫架橋(bridge)能有效地影響到電荷的轉移，並以循鍵的混成軌域交互作用產生長距離的電荷轉移。(予體? 受體: D? A)



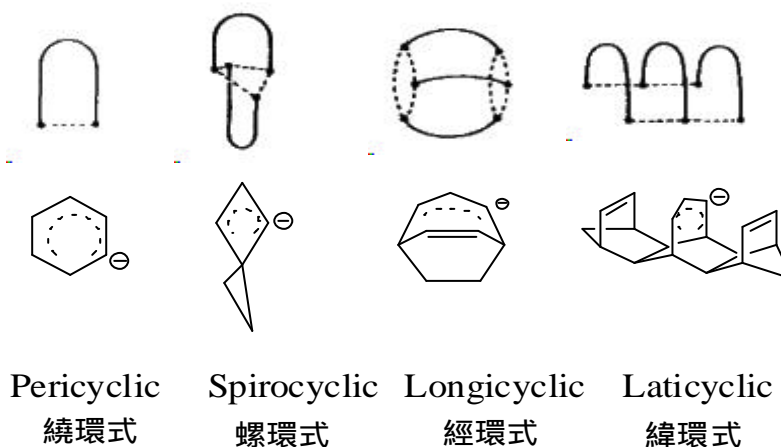
在 1971 年時，Hoffmann 與 Goldstein 對於軌域的跨環交互作用(orbital's interaction in transannular)及跨環反應(reaction in transannular)的高共軛(homoconjugate)現象分別提出解釋：^{8a}

一、間隔體傳遞電子與能量時，雙鍵之 電子軌域會因高共軛效應的循鍵或循空軌域交互作用而產生非定域化的現象，其結果為並列的緯環式雙鍵化合物進行跨環軌域交互作用時會產生封閉式(closure)、平行式(parallel)及斜跨式(cross)三種反應鍵結模式。(圖六)



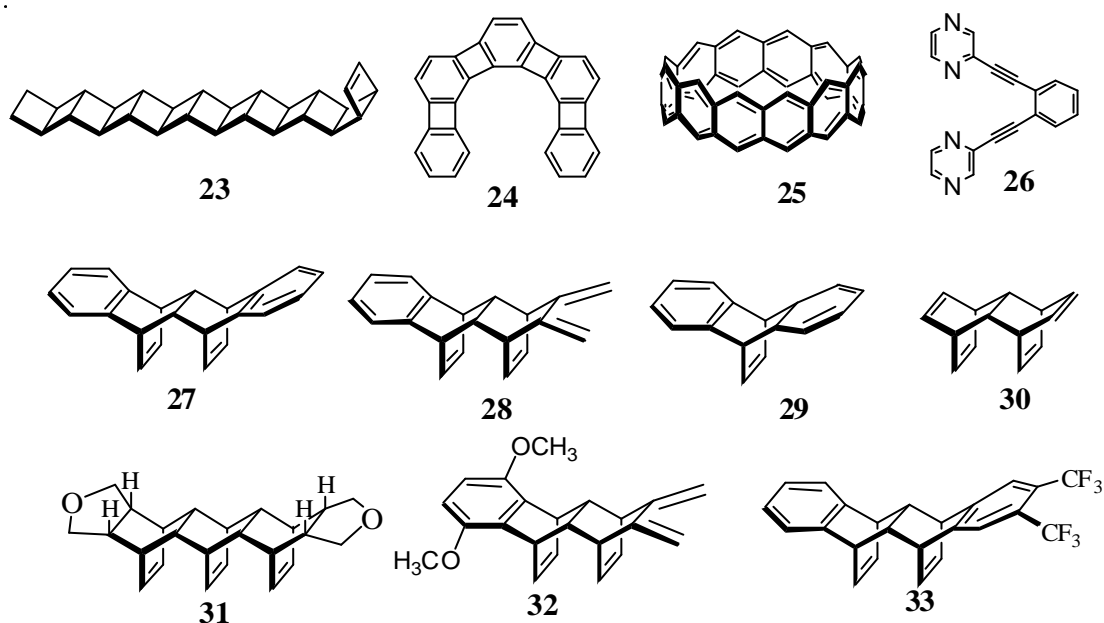
圖六、並列之緯環式雙鍵化合物進行跨環軌域交互作用產生封閉、平行及斜跨的三種鍵結模式^{8a}

二、具有多烯 電子軌域之分子因彼此鍵結方式及循鍵或循空的交互作用不同，可區分為繞環式(pericyclic)、螺環式(spirocyclic)、經環式(longicyclic)、緯環式(laticyclic)等四種基本架構模式。^{8b}



間隔體分子的設計與合成主要用來探討：一、電子與能量是否經由間隔體的傳遞；二、結構特殊的間隔體分子是否具有熱穩定性、電傳導性或機械性質；三、非共軛軌域的交互作用 (nonconjugated orbital interaction)；^{9a} 四、發色團是否經由循鍵 (through bond)、循空 (through space) 的方式進行電子或能量的傳遞；^{9b-c} 五、超分子化學 (supramolecular chemistry) 的研究。¹⁰

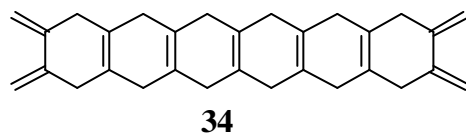
由於立體結構上的不同，間隔體分子又可分為：一、長直鏈分子 **23**；二、彎曲狀分子 **24**；三、環平面分子 **25**；四、共軛體系分子 (conjugate system molecular) **26**；五、對稱剛性多環分子 (rigid polycyclic molecular) 如 **27**^{11a}、**28**^{11b}、**29**、**30**^{11c}、**31**²⁶、**32**¹⁹、**33**¹⁹。(圖七)



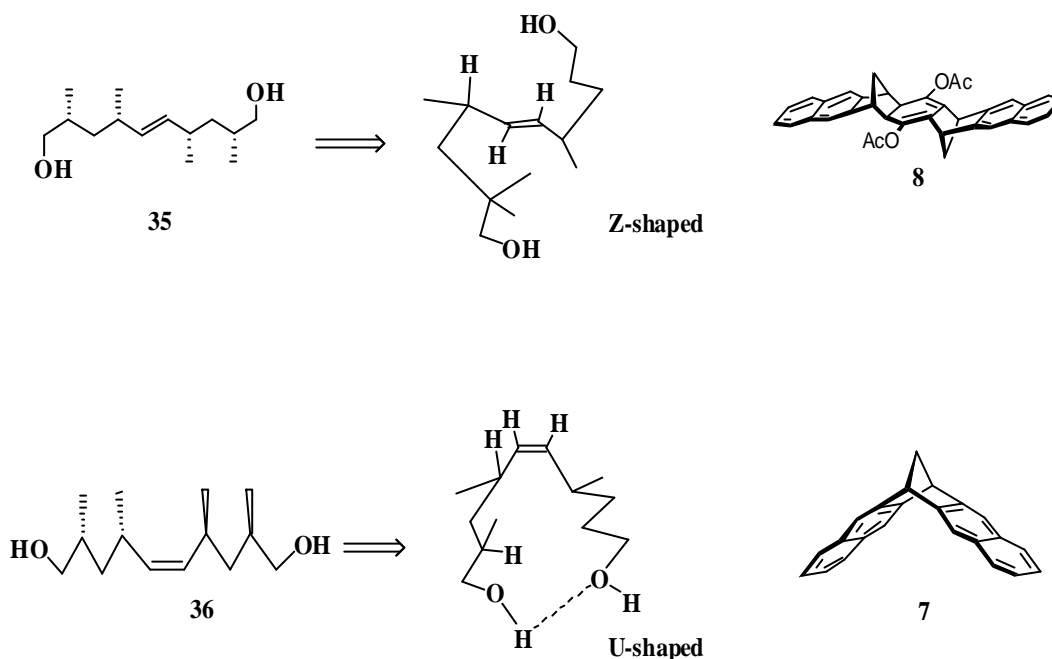
圖七、長直鏈分子、彎曲狀分子、環平面分子、共軛體系分子及對稱剛性多環分子等間隔體分子分類

建構基的間隔體分子一般可以分類為：

一、帶狀 (belt)型間隔體分子 (Rack-shaped spacer molecules)：¹⁴

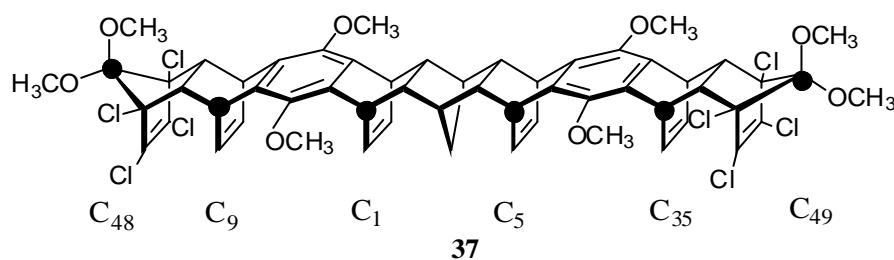


二、Z-型間隔體(Z-shaped spacer)：以烯醇類化合物 **35** 及 **36** 為例，¹⁵ 最大差別在於反式-化合物 **35** 並無氫鍵的產生，致使分子在立體空間上呈現 Z-shape type(如化合物 **8** 即為 Z-型間隔體)，而順式-化合物 **36** 則因氫鍵作用力呈現 U-shape type(如化合物 **7** 即為 U-型間隔體)。



三、U-型間隔體(U-shaped spacer)：

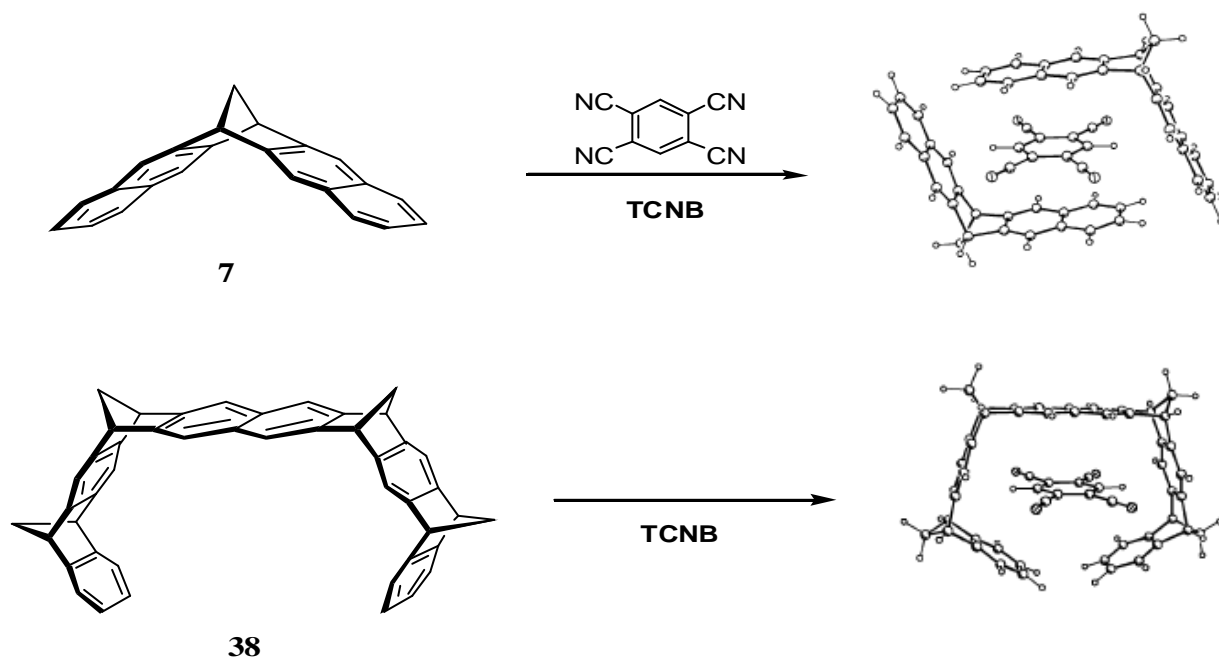
U-型間隔體分子又可稱為分子夾 (tweezers) 或分子鑷 (clips)，主要用作主客體化學與分子自組的研究方面。以化合物 **37** 為例，^{13a} 分子骨架呈現 U-Shaped (horseshoe-like)，而且所有乙烯橋基都在同向 (*syn-facially*)，經由 X-ray 單晶解析，C₄₈-C₄₉ (10.39 Å)、C₉-C₃₅ (11.86 Å)、C₁-C₅ (5.31 Å)，證實其構型為 U-型間隔體分子。



分子夾的研究方向主要是如何表現其電子與能量傳遞現象，而這些研究範疇，涵蓋了主客化學、配位化學等領域，並且都是藉由分子間的作用力來表現，而隨著分子夾結構的設計，所憑藉的作用力也不盡相同，包括分子間氫鍵、芳香環間的 $p-p$ 作用力 ($p-p$ interaction)等方式。

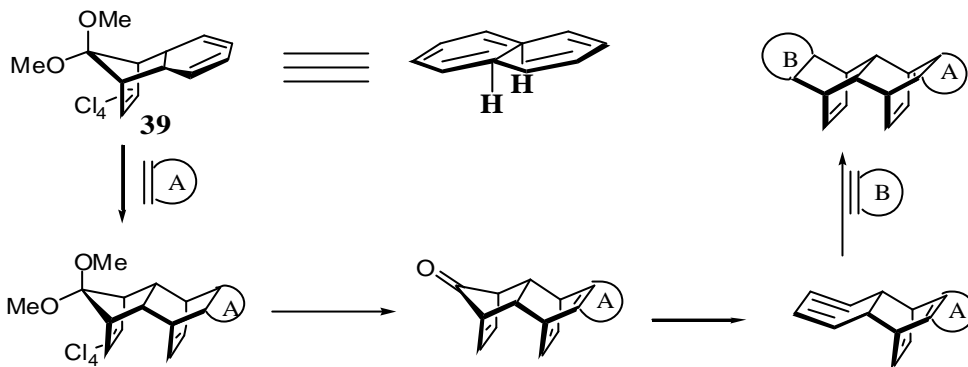
如 Klärner¹⁶ 合成一系列分子夾用在芳香環間的 $p-p$ 作用力探討及影響分子夾傳遞電子的研究上，這些分子都是由二環[2.2.1]庚烷與苯、 $?$ 、 $?$ 等芳香環所組成，將這些芳香環分子夾與具有多個拉電子基團 (electron-withdrawing group) 的芳香小分子，如客體分子 1,2,4,5-四氰苯 (1,2,4,5-tetracyanobenzene, TCNB) 經由 p -堆疊的方式使其共同進行結晶，這些客體分子會被分子夾所包覆，隨著夾子形狀的不同，與客體間的 p -堆疊 (p -stacking) 形式也有所不同。

如圖八中，客體分子(TCNB)與分子夾 7、38 共同進行結晶的 X-ray 圖。



圖八、客體分子(TCNB)與分子夾 7、38 的結晶

不同於 Zimmit、Paddon-Row 等人所使用的二環 [2.2.1] 庚烷體系，本實驗室所合成間隔體分子的建構基以二環 [2.2.2] 辛烯 (bicyclo[2.2.2]octene) 緯環式剛性多環的分子架構為主。建構基間之組合經由狄爾斯-阿爾德反應加成及嵌入各種不同的嵌合基連接，藉此改變間隔體分子的形狀與骨架結構。(圖九)

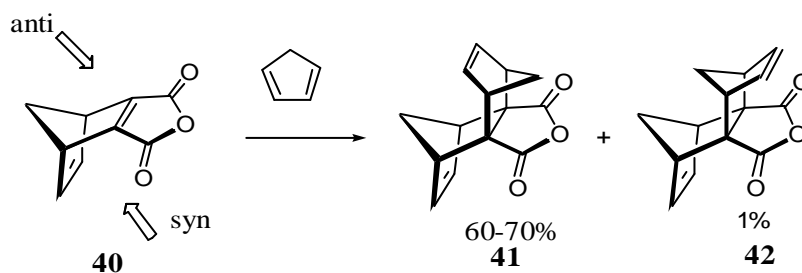


圖九、以 1, 8, 9, 10-四氯-11, 11-二甲氧基三氯 [6. 2. 1. 0^{2.7}] 十一烷-3, 5, 9-三烯 39 作為合成緯環式化合物 (具有面對面 軌域) 起始物之示意圖

分子內跨環軌域的交互作用，由於牽涉到電子的混成軌域是否經由循空及循鍵的傳遞產生高共軛的現象，這個問題在過去的文獻中已有相關的報導：

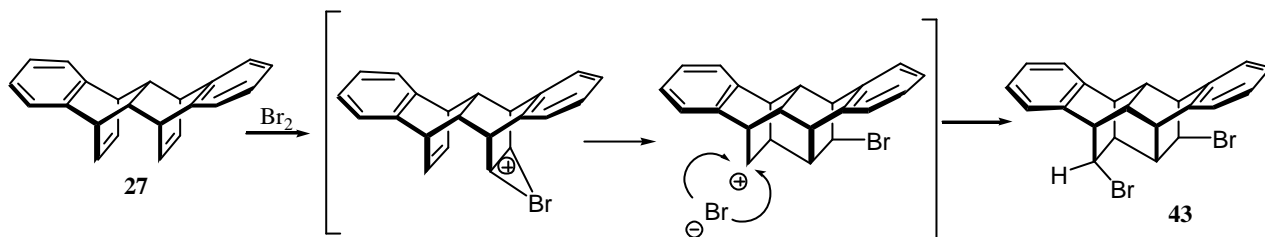
一、多環稠合烯酸酐環化加成(cycloaddition)的 面選擇性：¹⁷

狄爾斯-阿爾德反應中，親雙烯物之雙鍵不論接拉電子基或推電子基，產物皆符合一般前緣分子軌域理論(frontier molecular orbital theory)的預測，其反應性與雙烯物或親雙烯物的取代基有關，且因為拉(推)電子取代基會降低(升高)環化加成的 HOMO 與 LUMO 能階，所以具有推電子取代基之雙烯物或有拉電子取代基之親雙烯物都可因此而增加環化加成的反應性，且由分子間或分子內環加成反應可分別有效地控制產物取代基的位置和立體化學，而其環化加成反應性的差異決定於雙烯的 HOMO 與親雙烯的 LUMO 彼此之間的能階差大小，如 Edman 與 Simmons 所合成之雙烯物與親雙烯在加成時會傾向 anti 面加成，¹⁸以立體障礙小的面進行 [4 + 2] 環化加成反應。



二、平行乙烷基橋多環烴之溴化加成跨環(transannular)反應：

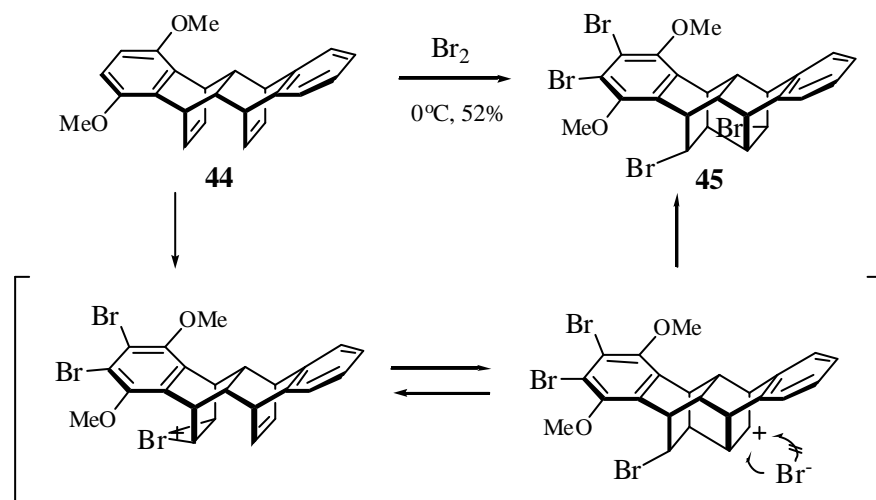
理論上溴化加成反應機構為一反式加成之機制(*anti*-addition)，即兩個溴離子加成至雙鍵之不同面，因此兩個溴基的位置互為 *trans* 的方位，但由於苯環上有 電子雲所造成之空間阻礙，使得溴離子會從空間障礙較小一端進行五圓環及六圓環之跨環加成反應。¹⁹



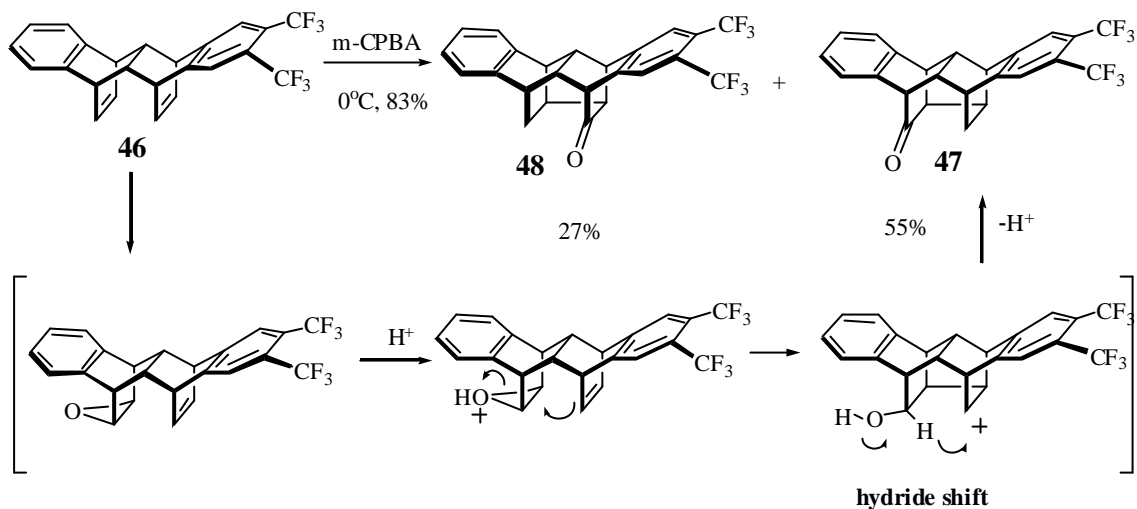
三、雙苯稠六環化合物 44、46 與親電性反應物之 面選擇性探討：^{11b}

雙苯稠六環化合物 44 與化合物 46 進行溴化加成反應時所探討的面選擇性中，具有推電子基的雙苯稠化合物 44 與具有拉電子基的雙苯稠化合物 46，因為電子感應的推拉電子效應不同而擁有不同的 面選擇性，例如：

(一) 雙苯稠化合物 44 進行溴化加成反應時，溴陽離子完全由電子雲密度較大的二甲氧苯環進入乙烷基橋，隨後因為靜電效應和立體障礙，溴陰離子會偏向從 *anti* 方向攻擊，得到單一溴化產物 45。

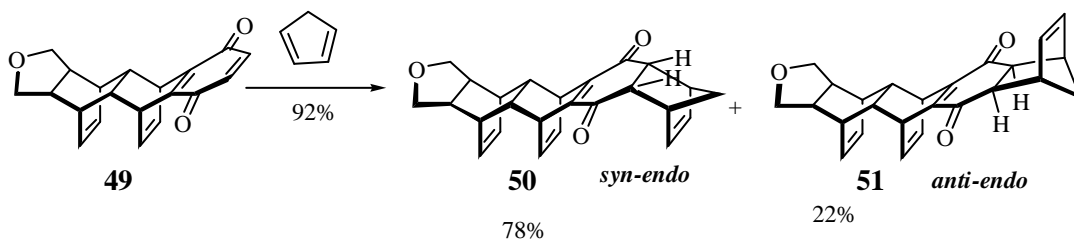


(二). 雙苯稠六環化合物 **46** 進行親電性氧化反應時，氧原子大部分亦由電子雲密度較大的苯環接上乙烯基橋面，接著在酸性反應條件下會有跨環重排反應，得到含有酮基的 **47** 及 **48**。



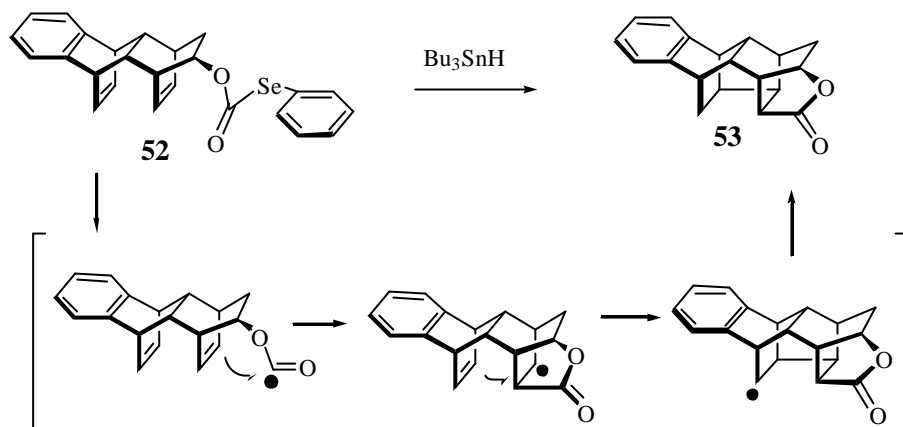
四、六環烴稠苯？ **49** 的面選擇性[4+2]環化反應：²⁰

六環烴稠苯？ **49** 與環戊二烯進行環化加成反應可得到化合物 **50** (*syn* addition)及 **51** (*anti* addition)之加成物，反應從烯雙酮六環化合物 **49** 與乙烯橋基為同側的面位相選擇性進行環化加成。



五、苯稠四環化合物 52 自由基 面選擇性環化反應：²¹

以苯硒羰基化合物 52 作為羰基自由基的起始物，進行自由基環化加成反應，結果只形成 U-型跨環結構的內酯(lactone)化合物 53，反應為自由基與未飽合雙鍵之加成反應，由於緯環式未飽合雙鍵上的混成軌域與羰基上之未共用電子的混成軌域產生鍵結。



此現象與具並列平行雙鍵之緯環式化合物與溴進行親電性跨環加成反應後，可能生成具 N-型跨環產物與 U-型跨環產物的結果相比較，化合物 52 進行分子內自由基環化反應時具有較高跨環碳-碳鍵形成的位置選擇性。

因此，我們知道依據上述 Paddon-Row 以紫外光吸收光譜儀的吸收度量測實驗的方式，現在我們合成化合物 64 及化合物 68，同樣以 cyclohexene 為溶劑並再經由紫外光吸收發射光譜儀，嚐試測量發射波長化合物 64 及化合物 68，藉此目標來證明或加以研究電子傳遞的能力是否會隨著間隔體分子具有的緯環式雙鍵數目不同而有增加或遞減的可能。

