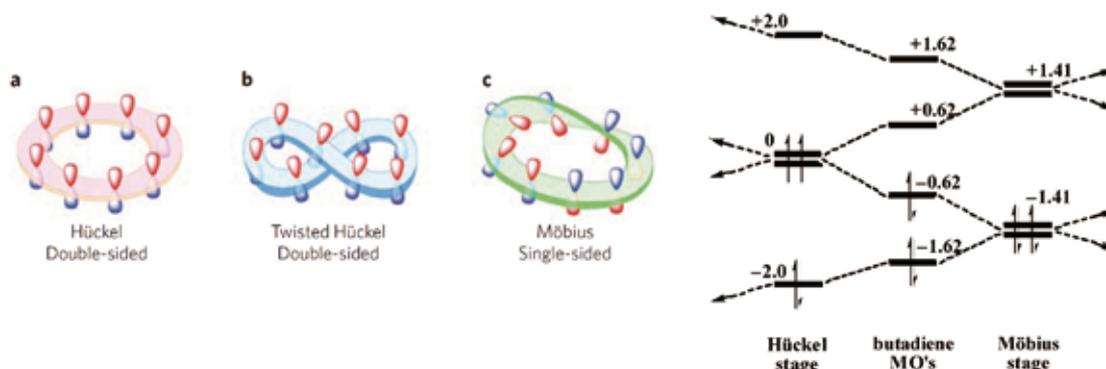


知識天地

穩定的莫比斯帶(Möbius Strip)環狀大環紫質分子

莊川弘、洪政雄研究員(化學研究所)

芳香性(aromaticity)是穩定環狀化學分子的一個重要因子。最著名的例子是:苯(benzene)；該分子的環狀結構遠較直鏈狀結構的己三烯(1,3,5-hexatriene)穩定。苯環穩定最重要的原因是：當 C_6H_6 形成六圓環結構時比其直鏈狀結構多增加了芳香性的穩定能量。德國物理化學家Eric Hückel從量子力學的角度進一步探討苯環分子芳香性穩定能量的形成，並且在1931年以分子軌域理論(Hückel molecular orbital theory)針對平面 π -共軛型分子的芳香性提出說明。簡言之：當一個具有 $[4n + 2]$ π -電子數目的平面 π -共軛型環狀分子，其相互平行的p軌域所形成的 π -鍵結分子軌域(π -bonding molecular orbital)可讓所有 π -電子填入形成一完全成對的封閉型電子組態(closed electronic configuration)，且其基態環狀分子的最高填滿軌域(highest-occupied molecular orbital, HOMO)能量低於相同 π -電子數的直鏈型分子的HOMO，該分子即具有芳香性。反之，若一個具有 $[4n]$ π -電子的平面 π -共軛型環形分子，其 π -電子最後必須填入相等能階簡併(degenerate)的未鍵結分子軌域(non-bonding molecular orbital)中形成一具有未成對電子的開放式電子結構(open electronic configuration)，且基態環狀分子的HOMO能量高於直鏈型分子的HOMO，則該分子不具有芳香性的穩定能量，為反芳香性(antiaromatic)分子。



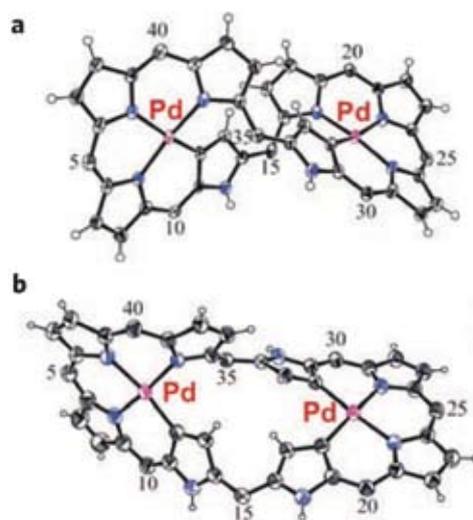
圖一：(左圖) a. 標準型 Hückel 分子結構；b. 扭轉型 Hückel 分子結構；c. Möbius 分子結構。^[1](右圖) butadiene 與 cyclobutadiene 的 π -分子軌域能階圖。^[2]

當環狀分子的共軛環愈大時，分子的剛性會降低且易造成分子共軛環結構的扭曲，導致芳香性的必要條件—平面性—消失，則大環分子是否還存在如同Hückel分子軌域理論所預測一樣的芳香性呢？在1964年，化學家Edgar Heilbronner (1921–2006) 提出^[3]：具有 $[4n]$ 個 π -電子數目的 π -共軛環狀分子在經過結構扭轉成莫比斯帶(Möbius Strip)^[註1]環狀結構時(圖一、左圖c)，其 π -電子可填入一完全成對的封閉型電子組態且可獲得穩定能量，符合芳香環分子的特性。在Heilbronner的分子軌域模型中 $[4n + 2]$ 個 π -電子數目的 π -共軛型環狀分子經過扭曲成莫比斯帶環狀結構時，最後兩個 π -電子將填入簡併的未鍵結分子軌域，因此造成一開放式的電子結構。雖然在Heilbronner所發表的原始文章中並未提及芳香性—“aromaticity”，但是Heilbronner所闡述的結果已明顯與Hückel的預測相反；簡而言之，具Hückel電子結構的芳香環分子($[4n + 2]$ 個 π -電子)扭曲成莫比斯帶環狀分子會喪失芳香性成為反芳香性分子。反之，Hückel電子結構的反芳香性分子($[4n]$ 個 π -電子)扭曲成莫比斯帶環狀分子則會轉變成芳香環分子。隨後，在1966年，化學家Howard E. Zimmerman將Hückel與Möbius分子軌域建構的差異透過同碳數直鏈狀共軛分子的分子軌域做比較^[2]：如圖一(右圖)，以四個碳的共軛分子為例，當直鏈狀的丁二烯(butadiene)形成環丁二烯(cyclobutadiene)時，若其兩末端相互平行的p軌域以相同相位形成鍵結軌域，此時所形成的即是Hückel分子結構(為四個 π -電子的反芳香性分子)；反之，若是兩個p軌域以相反相位形成反鍵結軌域，即形成Möbius分子結構(亦是四個 π -電子，但為芳香性分子)。雖然，Hückel分子結構中的最低能量分子軌域是一個不具有節面同相位重疊的 π 系統，而Möbius分子結構的最低能量分子軌域卻是具有一個節面的 π 系統，但是，當所有 π -電子由最低能量填到HOMO之後，同樣 $[4n]$ 個 π -電子數的Hückel、Möbius以及直鏈分子結構，基態的Möbius分子結構會比基態Hückel或直鏈分子結構具有較低的HOMO；由此可知，以

同樣具有 $[4n]$ 個 π -電子數的環狀分子與直鍊分子而言，Möbius分子結構比Hückel或直鍊分子結構來得穩定；即證明 $[4n]$ 個 π -電子數的分子在形成Möbius分子結構可獲得芳香性的穩定能量。

上述的結果多是由理論化學的角度來闡述芳香性。然而這些理論基礎激發了合成化學家對理論化學家預測結果的挑戰與懷疑，因此，合成化學家便投入芳香性分子的合成與鑑定的工作。由低碳數的六圓環 C_6H_6 往高碳數的 C_nH_n 發展而研發出了僅以碳原子和氫原子所構成的不飽和 π -共軛環形分子—annulenes。但是，該系列分子並非每個碳數的annulene都可以被合成並且單離出來鑑定，亦或是在溶液狀態下可以存在，但是無法得到單晶結構來提供最重要的分子構形資訊。因此，在沒有單晶結構的狀況下，光譜資料(例如：核磁共振光譜^[註2]、紫外-可見光譜^[註3])和理論計算指標數據(例如：NICS^[註4]、HOMA^[註5])就成為判斷分子芳香性的重要依據。雖然光譜資料提供了判斷芳香性的依據，但是，溶液狀態下的分子行為仍可能與固態結構不同，即便以低溫輔助降低分子在溶液狀態下的互變速度，這樣的光譜資料仍不足以提供分子的結構扭曲狀態，也無法確認莫比斯環扭曲結構的存在。此古老的化學問題在近年終於有重大突破。藉由具有高度 π -共軛的分子系統—大環紫質(expanded porphyrin):由四個以上的吡咯(pyrrole)或噻吩(thiophene)經縮合而成的類紫質分子—在紫質化學家的努力下，經過詳細的光譜鑑定以及單晶結構解析，成功建構了Hückel及Möbius芳香性分子。雖然大環紫質的發展歷史並沒有比annulene分子來得久，但是其環的大小變化可以經由適當的合成步驟獲得控制，而且能夠被詳細結構鑑定的樣品個數要比annulene系列的分子多；如此一來，可以提供給化學家研究芳香性分子的樣品以及改變分子芳香性因子的例子就更豐富了。

大環紫質的發展大多著重在分子的合成，其芳香性與反芳香性在一開始並未被受到重視。直到2001年波蘭紫質化學家Latos-Grazyński在Chem. Eur. J.^[4]發表了誘導環電流(induced ring current)效應對分子化學位移的影響，大環紫質的芳香性特質才漸漸受到重視。另外，同樣活躍的日本紫質化學家Osuka也在2001年^[5]發表了36個 π -電子的八吡咯紫質([36]octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1))的研究成果，當時對大環分子的芳香性了解僅從Hückel最基本的理論去了解，因此把該分子定位為非芳香性(non-aromaticity)。該鹼基分子具「8」字形扭曲的單晶結構激發Osuka研究團隊將大環紫質分子與annulene分子的結構柔性做聯想，認為藉由大環紫質進行金屬配位的螯合反應可將紫質分子的扭曲結構固定，再藉由大環紫質容易結晶的特性，可完整探討大環芳香族的光譜性質及晶體結構。金屬化反應在紫質研究中是常見的課題，而且這個反應也正是大環紫質較annulene分子容易進行芳香性研究的重要條件之一。因為在進行金屬配位之後可形成N-M或C-M (M為金屬離子，C及N分別為碳及氮原子)鍵結，將結構鎖定。雖然金屬配位後的大環紫質在溶液狀態下無法呈現動態變化，但是金屬配位鎖定結構卻更有利於固態結構與液相性質的一致性。2008年，Osuka研究團隊發表了成功把八吡咯紫質鈰金屬化的成果^[6]；而且，該成果中還獲得兩種不同結構的雙鈰金屬錯合物。其中一個錯合物兩個鈰金屬共鍵結六個氮原子及兩個碳原子。該結構與無金屬配位的八吡咯紫質分子一樣具有「8」字形扭曲紫質共軛環結構(圖二、a)，其所表現的環電流效應對環內質子在核磁共振光譜上產生去遮蔽效應，使其化學位移在 $\delta = 17.14$ ppm的低磁場區，與芳香環應有的化學位移相反，符合其 $[4n]$ 個 π -電子數反芳香環的特性，而且，該分子的可見及紫外光吸收光譜並沒有明顯的芳香環吸收峰特徵，理論計算的結果也顯示該分子的NICS = +38.4 ppm，在反芳香環範圍內。因此，由光譜數據可知，此雙鈰金屬錯合物雖然有分子扭曲，但是，其扭曲只是平面的Hückel分子結構扭轉(圖一、左圖b)，而未發生如莫比斯帶的扭轉，因此該錯合物為反芳香性Hückel分子結構。另一個雙鈰金屬化錯合物兩個鈰金屬共鍵結五個氮原子及三個碳原子，此分子的單晶結構僅呈現單邊扭轉(圖二、b)，但是，從各方面的證據—環電流對環內質子造成核磁共振上遮蔽效應，而對於環外質子造成去遮蔽效應；紫外及可見光吸收光譜具有芳香性分子特徵吸收峰；及NICS = -14.6 ppm—顯示該分子是

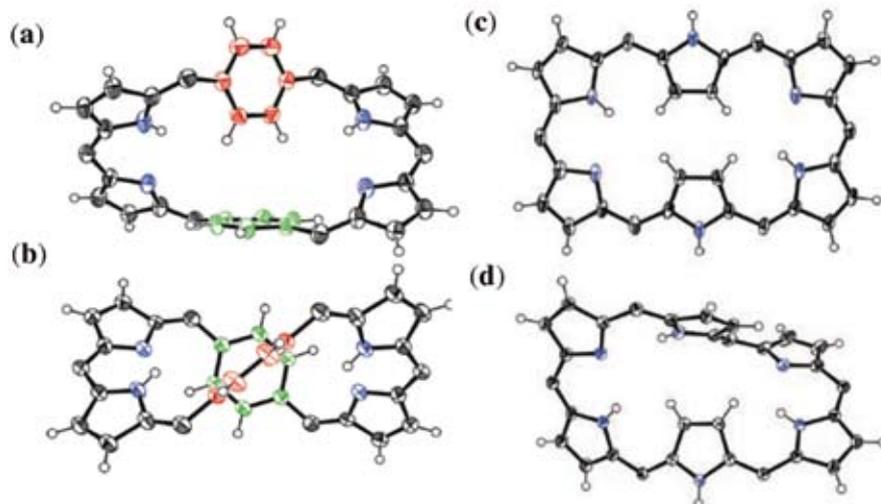


圖二：八吡咯紫質[36]octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1)進行鈰金屬化後的錯合物 a. 反芳香性扭轉型 Hückel 分子結構；b. 芳香性 Möbius 分子結構。^[6]

具有 $[4n]$ 個 π -電子數的芳香性Möbius分子結構。也就是，在同樣含 $[4n]$ 個 π -電子數共軛系統的八吡咯紫質雙鉍金屬錯合物中，圖二、a分子雖經「8」字形共軛系統結構扭曲分子仍保有反芳香性Hückel分子特性，但是，在圖二、b分子中p-軌域重疊位相扭轉，造成莫比斯帶環狀共軛系統，呈現芳香性Möbius分子性質。

上述金屬化錯合物的氫核核磁共振光譜皆呈現單一產物的訊號，而且不受溫度與溶劑的影響。但是其無金屬配位八吡咯紫質因為結構未受金屬化固定而呈現高度的彈性，在溶液中的芳香性及結構就容易受到溫度與溶劑效應的影響。在溫度與溶劑影響大環分子結構的研究主題中，Latos-Grażyński用合成的策略來產生彈性較大的大環紫質分子，並且在2007年^[7]發表了另一個具有高度彈性的大環紫質分子—di-p-benzi[28]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) (圖三、a及b)。在這篇重要的報導中，Hückel反芳香性—Möbius芳香性轉變的過程成功地被呈現出來。研究證實溫度或溶劑極性的改變可以調控芳香性性質的轉變。單晶結構的證據顯示di-p-benzi[28]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)分子共軛系統中兩個苯基環(phenylene)互相垂直交錯，由於苯基環與大環共軛平面垂直，預期該部分分子應因發生結構扭轉造成p-軌域相反相位重疊，產生結點，而具備Möbius分子結構。但是，將該分子溶於293 K的氘取代氯仿溶劑量測核磁共振光譜時僅可看到一組苯基環訊號以及吡咯環上位於大環內的NH訊號位於低磁場化學位移(~12 ppm)；由此可知，該分子在293 K溫度下會進行快速翻轉造成兩個phenylene具有相同的化學位移，而且該分子在此狀態下具有反芳香性存在，亦即該分子具28個 π -電子的反芳香性Hückel分子結構。但是，若將核磁共振光譜量測溫度降低則發現環內氫的訊號皆往芳香性應有的高磁場的範圍移動，而且兩組不同的phenylene訊號也可清楚分辨；因此，在越低溫的狀態下該分子的翻轉變慢而且轉換成具芳香性性質的分子，亦即該分子在室溫呈現Hückel反芳香性性質，在低溫則趨向Möbius分子結構的芳香性。除此之外，當該大環紫質分子溶於二甲基甲醯胺(DMF)時，Möbius分子結構是主要存在的狀態；若是溶於己烷下，則Hückel分子結構是主要存在的狀態。另一方面，Osuka研究團隊也注意到1999年發表的六吡咯紫質(meso-aryl[28]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1))^[8]，其中吡咯環上的氫在核磁共振光譜中出現在不尋常的化學位移範圍。如果將28個 π -電子的共軛系統以Hückel分子結構來考慮，該分子在核磁共振光譜上理應呈現環內氫位於低磁場區、環外氫位於高磁場區的結果，但是，該分子的實際光譜卻呈現環內氫位於高磁場區(2.46和4.11 ppm)而環外氫位於低磁場區(7.88、7.95和9.55 ppm)，即相反的結果；由此可知，該

分子在溶劑下可能具有Möbius分子結構扭曲所導致的芳香性。Osuka研究團隊在2008年發表的論文^[9]指出：經過變溫實驗的研究顯示，當溫度慢慢降低至-100°C的過程中環內氫的訊號會延伸至更高磁場範圍、環外氫的訊號會延伸至更低磁場範圍；因此，該分子在低溫狀態下更明顯呈現其芳香性的特質。而且從理論計算所得到的HOMA及NICS數值也支持了該分子傾向Möbius分子結構的芳香性(圖三、d)。這個結果是大環紫質鹼基分子中最明顯呈現Möbius分子結構的芳香性



圖三：di-p-benzi[28]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) 單晶結構 (a) 側視及 (b) 上視圖；^[7] meso-aryl[28]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) 的 Hückel 分子結構 (c) 及 Möbius 分子結構 (d)。^[9]

的例子。另外，Osuka研究團隊也嘗試利用對 $[4n]$ π -電子數系統大環紫質分子進行質子化的反應來誘導Möbius分子結構芳香性的產生。七吡咯紫質(meso-aryl[32]heptaphyrins(1.1.1.1.1.1.1))於室溫下以氘取代甲苯為溶劑，所呈現的核磁共振光譜是環內氫位於低磁場區(11.27和8.50 ppm)，而環外氫則是位於高磁場區，這樣的分佈狀況是符合Hückel分子結構的反芳香性特質，而且在低溫時的傾向更是明顯。不過，當該分子加入一當量的酸進行質子化後整個氫核核磁共振光譜的分佈恰好與未進行質子化的光譜相反，即環內氫位於高磁場區、環外氫則是低磁場區。而且，未進行質子化的紫外可見光吸收光譜並沒有明顯芳香性的特徵，但是進行質子化後的吸收光譜在653 nm表現出明顯的芳香性特徵；因此，該分子在質子化驅動下可以進行Hückel反芳香性—Möbius芳香性轉變。同時，七吡咯紫質也可以在溶劑極性的驅

動下進行Hückel反芳香性—Möbius芳香性轉變。^[10]

由上述可以了解從Hückel分子軌域理論對芳香性的探討到Möbius分子結構芳香性的發展過程。雖然大環紫質的發展歷史與芳香性的研究相比還算是個非常年輕的領域，但是在紫質合成技術的成熟發展下，並且搭配了核磁共振光譜、紫外可見光吸收光譜、單晶結構解析、理論計算的輔助，讓化學家不僅真正了解芳香性的特質，更進一步了解利用溫度效應、金屬化、溶劑極性、質子化的方式來控制Möbius分子結構芳香性或是驅動Hückel反芳香性—Möbius芳香性轉變。未來這些調控因子搭配芳香性的改變將能在官能性材料上有實質上的應用。

[註 1] 莫比斯帶 (Möbius Strip)：是拓撲學上一種特殊的結構，它只有一個面 (表面)，和一個邊界；可以用一條紙帶旋轉半圈再把兩端粘上之後而製作完成。

[註 2] 核磁共振光譜：此光譜在芳香性與反芳香性研究的表現是：在芳香性分子內所形成的誘導環電流效應會造成位於環內氫的化學位移因為遮蔽效應而位於高磁場區，位於環外氫的化學位移會因為去遮蔽效應而位於低磁場區。反芳香性的環內、外氫的化學位移表現恰好與芳香性分子相反。

[註 3] 紫外 - 可見光譜：芳香性紫質分子在紫外 - 可見光譜特徵吸收為較強的 Soret band 及吸收強度較弱的 Q-band，但是反芳香性的紫質分子不會有明顯的 Soret 及 Q-band。

[註 4] NICS：Nucleus-Independent Chemical Shift 的縮寫；是一個由理論計算所獲得的化學位移，其所代表的意義是分子所處空間任一位置因為分子誘導環電流所造成的磁場效應。其正、負號趨向分別表示：愈趨於負值即遮蔽愈強，且愈具芳香性；愈趨於正值即去遮蔽愈強，且愈具反芳香性。

[註 5] HOMA：Harmonic Oscillator Model of Aromaticity 的縮寫；HOMA 值愈接近 1 表示分子內參與共振結構的每一鍵長愈接近。反之若 HOMA 值愈接近 0 表示共軛環境具有明顯長、短間隔的鍵長。

參考文獻：

[1] Yoon, Z. S.; Osuka, A.; Kim, D. *Nat. Chem.* 2009, 1, 113.

[2] Zimmerman, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 1564.

[3] Heilbronner, E. *Tetrahedron Lett.* 1964, 5, 1923.

[4] Sprutta, N.; Latos-Grażyński, L. *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 5099.

[5] Shin, J.-Y.; Furuta, H.; Yoza, K.; Igarashi, S.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 7190.

[6] Tanaka, Y.; Saito, S.; Mori, S.; Aratani, N.; Shinokubo, H.; Shibata, N.; Higuchi, Y.; Yoon, Z. S.; Kim, K. S.; Noh, S. B.; Park, J. K.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 681.

[7] Stepień, M.; Latos-Grażyński, L.; Sprutta, N.; Chwalisz, P.; Szterenber, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007 46, 7869.

[8] Neves, M. G. P. M. S.; Martins, R. M.; Tomé, A. C.; Silvestre, A. J. D.; Silva, A. M. S.; Félix, V.; Cavaleiro, J. A. S.; Drew, M. G. B. *Chem. Commun.* 1999, 385.

[9] Sankar, J.; Mori, S.; Saito, S.; Rath, H.; Suzuki, M.; Inokuma, Y.; Shinokubo, H.; Kim, K. S.; Yoon, Z. S.; Shin, J.-Y.; Lim, J. M.; Matsuzaki, Y.; Matsushita, O.; Muranaka, A.; Kobayashi, N.; Kim, D.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 13568.

[10] Saito, S.; Shin, J.-Y.; Lim, J. M.; Kim, K. S.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008 47, 9657.