

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

計劃名稱： 雙醚化 Calix[4]diquinones 的合成及其組構異構物
相互轉換的動力研究

計劃編號： NSC 96-2113-M-034-001

執行期限： 96年 8月 1日至 97年 7月 31日

主持人： 林立錦

執行機構： 中國文化大學 化學系

一. 中文摘要

酚-甲醛環狀聚合物 (Calixarenes) 含有分子內中空，因此，有機小分子或金屬離子可能會進入此一分子內中空，而形成所謂的”主客化合物”。這一個特殊的現象在化學界上，已被廣泛的應用於酵素模擬、金屬離子分離、和微量檢驗的研究之上。尤其最近對於具有對位偶氮發色官能基團之 calixarenes 的合成，有較完整的成果，進而間接的使得這一方面的研究，可以利用簡單的可見光譜分析儀的技術，來了解鍵結的過程及進一步量測鍵結的數據。

本實驗室在製備具有對位偶氮發色官能基團之 calixarenes 的過程中，發現利用層析法可分離出兩種不同構形的 1,3- 對位 雙 乙 基 醚 化 calix[4]diquinones，但這兩種 *anti*- 和

syn- 組構異構物，卻可在室溫下進行相互的轉換而到達平衡。因此，這一個計劃，除將延續以往的合成研究，以發展出新的合成途徑來製備 1,2-鄰位雙烷基醚化的 calix[4]arenes 外；更要將重點放置在 1,2-鄰位及 1,3-對位雙乙基醚化之 calix[4]diquinone 的動力研究上，並希望能利用本計劃及以往國科會研究計畫的成果，去解析 calixarenes 與溶劑之間的可能作用情形。

Abstract:

A class of cavity-containing phenol-formaldehyde cyclic oligomers, also known as calixarenes, is able to occlude a small molecule and/or metal ion to form a “host-guest” complex. Several chromogenic calix[4]arenes were synthesized in past few years, and

those compounds greatly enhanced the research ability in the area of calixarenes-ions binding phenomena. During the preparation of those color *p*-arylazocalix[4]arene alkyl ethers, this laboratory observed an interesting interconversion phenomena between the *anti*- and *syn*-conformers of the 1,3-calix[4]diquinone diethyl ether. Therefore, the purpose of this proposal is to study the kinetic interconversion rate between *anti*- and *syn*-conformers of interconvertible calix[4]diquinone systems. Since the 1,2-calix[4]arene dialkyl ethers were not reported in literature, it is a great challenge to prepare 1,2-calix[4]diquinone dialkyl ethers. A new synthetic pathway would be developed for a whole series of 1,2-calix[4]diquinone dialkyl ethers.

In the first phase of this research project, we will focus on developing a synthetic strategy for the preparation of a whole series of calix[4]arene 1,2-dialkyl ethers. It is a good chance that a major chemical journal would accept the positive results for the preparation of calix[4]arene 1,2-dialkyl ethers. In the second phase, a chlorine dioxide oxidation would then convert the calix[4]arene 1,2-dialkyl ethers into the 1,2-calix[4]diquinone dialkyl ethers, respectively.

In the final phase, we will measure the interconversion rate between *anti*- and *syn*-conformers at various NMR solvents. It was known that the 1,3-calix[4]diquinone diethyl ether,

interconversion kinetic rate was affected by solvents, and a further research data would provide more information for the solvent effect on the conformers interconversion. We will also measure the interconversion rate at mixed solvent system, and the research data would shed light on the binding ability of calix[4]diquinone dialkyl ethers toward different solvents.

二. 緣由與目的

Calixarenes¹ 之分子結構含有一個上寬下窄厭水性的杯形中空，而且這種杯形中空會因環數增大而變廣，亦會因酚的對位取代不同而造成杯形深淺的不同，更可因環狀物的組態差異而產生不同大小和形狀的中空，如利用這些分子內不同大小的中空，對不同大小之分子或離子做選擇性結合的特性，便可進行微量分析、金屬離子分離、主客化合物、和酵素模擬之研究。

文獻中曾報導，calixarenes 對於不同大小之陽離子，具有形成錯合物的選擇性；因此，全球有相當多的研究單位，便在 calix[4]arenes 的基本結構上引入特定之嵌合基，然後讓這類 calixarenes 的衍生物，對核廢料中之金屬離子進行選

擇性的結合，如果這類含有特定嵌合基之 calix[4]arenes 能夠與核廢料中之具有放射性的物質形成選擇性的鍵結，則這類含有特定嵌合基之 calix[4]arenes 便可用於核廢料中之放射物質的回收和處理，這亦即是 calixarenes 應用於金屬離子分離的一個主要的研究方向。但在研究這一類 calixarenes 的衍生物，對核廢料中之金屬離子進行選擇性的結合時，卻沒有一個簡易且安全的檢驗方式。

文獻中曾報導具有對位偶氮發色官能基團之 calixarenes 在對金屬離子進行鍵結時，其發色官能團之吸收光譜會有所改變^{2,3}，因此這一類的衍生物，將可利用簡單的可見光光譜分析儀，來檢驗並分析 calixarenes 對於核廢料中之金屬離子的鍵結選擇性。

本研究室最近在對於具有對位偶氮發色官能基團之 calixarenes 的合成，有較完整的成果；而其合成的方式為將 calix[4]arene 的醚類衍生物，利用二氧化氯的氧化反應，氧化成 calixquinone 的醚類衍生物，接著再利用 *p*-nitrophenylhydrazine 和這些 calixquinones 作

用，便可合成出具有對位偶氮發色官能基取代之 calixarene 醚類衍生物。

但在製備具有對位偶氮發色官能基團之 calixarenes 的過程中，發現 1,3- 對位雙乙基醚化的 calix[4]diquinones 存有，可在室溫下進行相互轉換的兩種不同組構異構物。因此，這一個計劃希望能研究，更具烷基轉動性之 1,2- 鄰位雙乙基醚化 calix[4]diquinone 的組構異構物之相互轉換的速率，並希望能利用本計劃及以往國科會研究計畫的成果，去解析 calixarenes 與溶劑之間的可能作用情形。

三. 結果與討論

這一個的國科會計畫，本實驗室必須要先行設計出一有效的合成途徑，以製備出在文獻中尚未有完整報導之下緣鄰位雙乙基取代的 calix[4]arene 衍生物，然後再利用二氧化氯的氧化反應，以得到 1,2- 鄰位雙乙基醚化的 calix[4]diquinone 以供動力學上之研究。

本實驗室在合成的過程中發現，單烷基醚化的 calix[4]arenes 在進行酯化反應時，會因取用之醯氯類的不同、用量的不同、以及反應時間長短的不

同，而會得到下緣有不同程度酯化的產物。在這些酯化的反應中，僅有在使用乙醯氯的反應條件下，才會因為單烷基醚化 calix[4]arenes 之分子本身立體障礙的因素，而易於生成下緣雙酯化的產物。

本實驗室認為，如果能善於利用不同酯化反應的結果，應可以設計出一系列不同構形、不同位置醚化取代之 calix[4]arenes 的合成，這其中當然包括下緣鄰位雙醚化取代之 calix[4]arenes 的合成。因此，對於下緣鄰位醚化雙取代的 calix[4]arenes，本計劃所提出之四個步驟的合成途徑，如附圖所示。而本實驗室認為在完成 1,2-鄰位雙醚化之 calix[4]arenes 的合成後，其研究成果可立即送交國際期刊審議。

在製備出下緣鄰位雙乙基取代的 calix[4]arene 衍生物之後，本實驗室將再利用二氧化氯的氧化反應，將其氧化成 1,2-鄰位雙乙基醚化的 calix[4]diquinone，以供下一階段的動力學研究之用。

四. 計劃結果自評

此一計劃在合成的前幾個步驟，所得到的結果一如預期。但在最後一步進行酯類官能團的水解時，卻發現所分離出來的卻是 1,3-鄰位雙醚化之 calix[4]arenes。為了尋求這一個奇異現象的原因，因此本實驗室便重新規畫研究方針。

首先本實驗室必須要確定在酯化反應後，產物的確定組構，原則上希望能以 NMR-NOSEY 的方式，來決定酯化產物的三個羥基取代之相對組構；接著本實驗室必須要確認在第四個羥基醚化時，乙醯酯基不會有轉移的現象發生，同時亦要確認最終產物中四個羥基取代之相對位置。由於最後一步的水解反應的結果和預期的目標有極大的差距，因此在合成及製備方面遭遇到了瓶頸。本實驗室現已針對原先計畫內的合成步驟，做更進一步的探討及規劃，希望在九十七年度的國科會計畫中能順利完成對位 1,2-雙偶氮基取代之 calixarenes 的合成。

五. 參考文獻

1. Gutsche, C. D., *Acc. Chem. Res.*, **1983**, *16*, 161.
2. Nomura, E.; Taniguchi, H.; Tamura, S., *Chem. Lett.*, **1989**, 1125.
3. Shimizu, H.; Iwamoto, K; Fujimoto, K; Shinkai, S., *Chem. Lett*, **1991**, 2147.

附圖：本計劃中對於合成下緣鄰位雙醚化取代的 calix[4]arene 之計劃構想

