

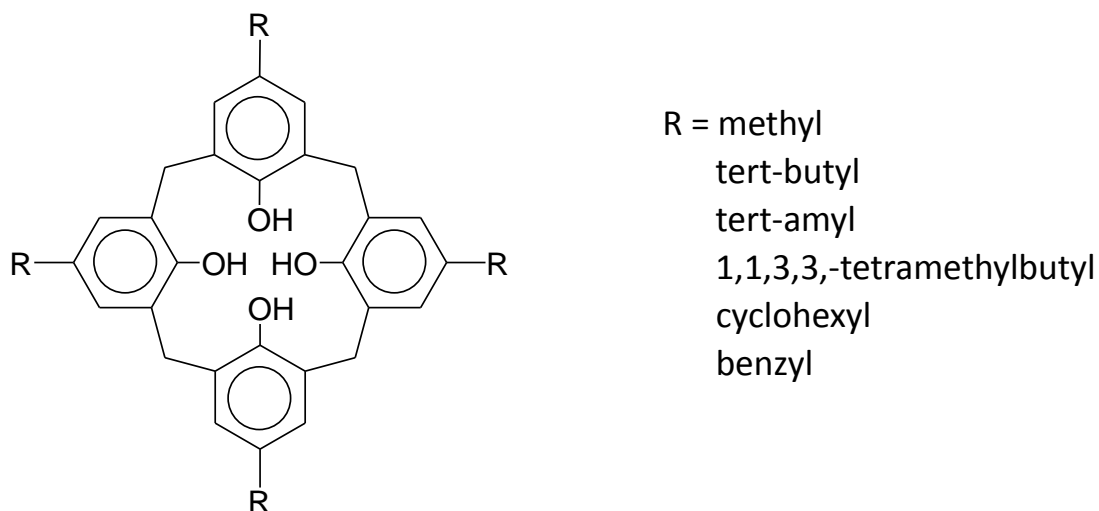
第一章 Calixarenes 的簡介

酚與甲醛的水溶液在鹼性環境下進行聚合反應時，會生成一種堅硬的網狀聚合物，而這類堅硬的網狀聚合物即為第一種人為合成的非天然性材料。經過進一步的研究發現，對位取代酚與甲醛於不同的反應條件下進行聚合反應時，會生成鏈狀聚合物及環狀聚合物兩種，其中環狀的聚合物，則稱為 Calixarenes。這些環狀聚合物與鏈狀聚合物，在物理性質上與化學性質上皆有很大的差異，而在這些差異中，最令學術界感興趣的是 Calixarenes 分子內具有杯狀的中空結構，因此，某些小型的有機分子或是特定金屬離子便能進入分子內的中空結構中形成主客化合物（host-guest complexes）。針對這種具有主客化合物的行程和特性進行更深入的研究，不但可以研究在體外（*in vitro*）進行酵素模擬的催化情形，並有助於設計出一種非蛋白質的人工酵素。

1-1 Calixarenes 的歷史

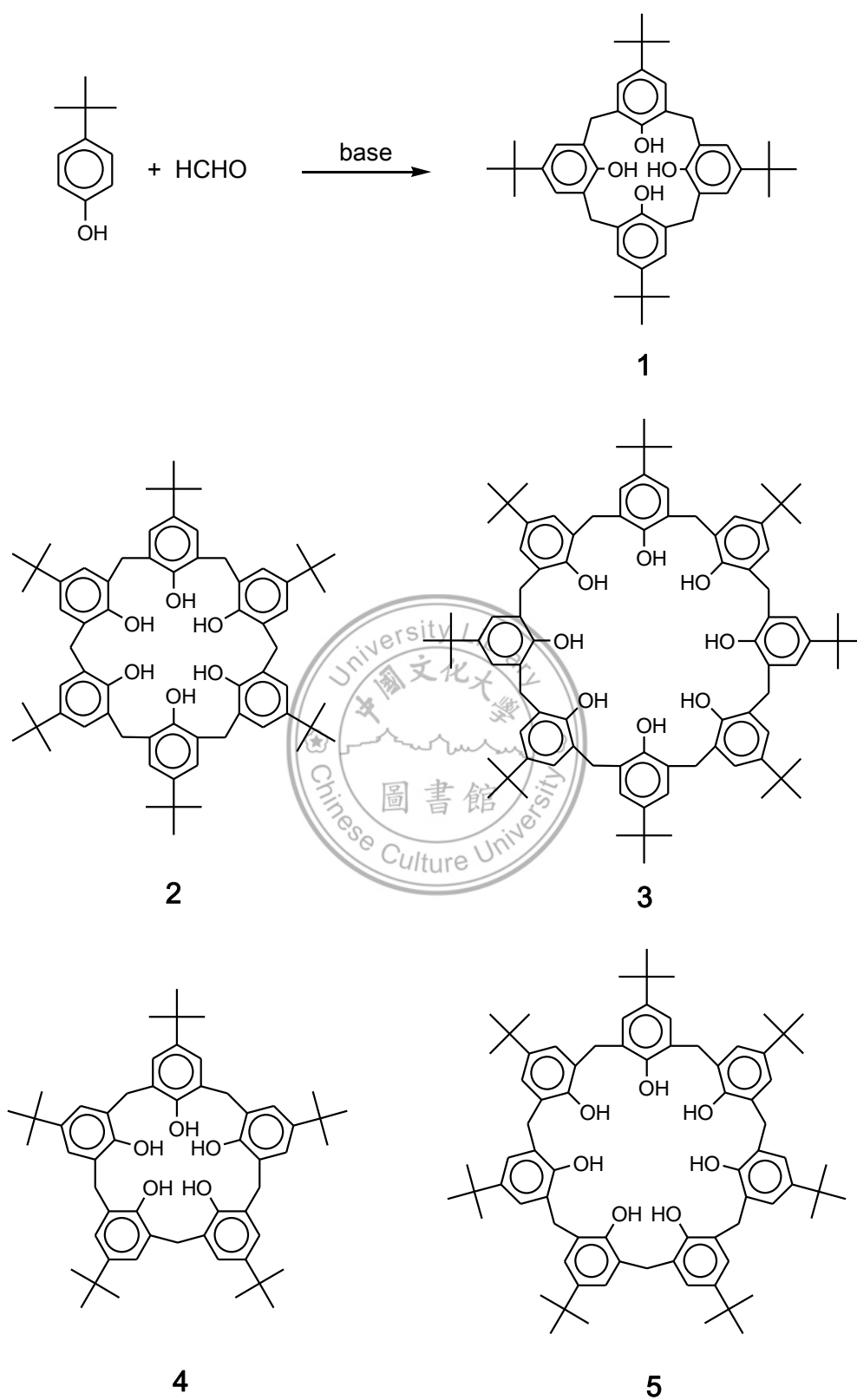
西元 1872 年時，A. Baeyer¹ 在文獻上提出，當酚與甲醛水溶液在鹼性環境下加熱後，可聚合生成一種堅硬的非晶型樹脂性產物，但在當時所具有的知識與設備下，並無法對此種物質的結構做更進一步的鑑定，也因此，此聚合物並未能進行更深入的研究和探討。一直到西元 1905-1909 年間，L. H. Baekeland² 利用相同的甲醛與酚的聚合反應，製造出一種堅韌的人工合成樹脂，並以電木 (Bakelite) 定為商業名，而在材料界和市場上獲得極大的成功。這一項新的發現，不但讓人類在材料科學上邁進了一大步，也因而引起了工業界與學術界對於酚與甲醛聚合反應的研究新風潮。

西元 1940-1950 年間，A. Zinke³ 與工作夥伴利用了數種 *p*-alkylphenols 和甲醛水溶液，在氫氧化鈉的催化下聚合，然後經過一系列的處理，得到一些熔點極高且溶解度極低的化合物。Zinke 並經由其中一個化合物乙酸酯化後之衍生物的分子量測定資訊中，推論這些高熔點、低溶解度的化合物是一種環狀的四合物，如圖一所示。



圖一：Zinke 利用的不同對位取代基的合成 calix[4]arenes

但是 J. W. Cornforth⁴ 在重複進行 Zinke 所提出的聚合方法時，卻分離出兩種光譜相同，但熔點卻不同的化合物，在有限的資訊下，他們便假設那是環狀四合物的一對組構異構物；後來，H. Kammerer⁵ 和 J. Munch⁶ 分別對這些環狀化合物進行 ¹H-NMR 的動力研究時，卻發現這些環狀四合物都能在室溫下做組構上的迅速轉換，這一個發現立刻推翻 J. W. Cornforth 的假設。最後由 C. D. Gutsche⁷ 和其工作夥伴的研究下，才明確的指出 *p*-tert-butylphenol 和甲醛在鹼的催化反應下，會生成許多不同大小的環狀聚合物；其中包含環狀四合物 1、環狀六合物 2、環狀八合物 3、以及少量的環狀五合物 4 與環狀七合物 5，如圖二所示；而 Cornforth 所分離出的兩種熔點不同的化合物則分別為環狀四合物和環狀八合物。

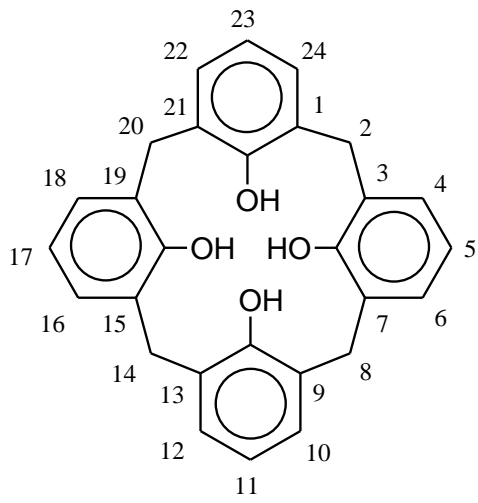


圖二： *p*-*tert*-butylphenol 和 甲醛 在 鹼 的 催化 反應 下 之 產 物

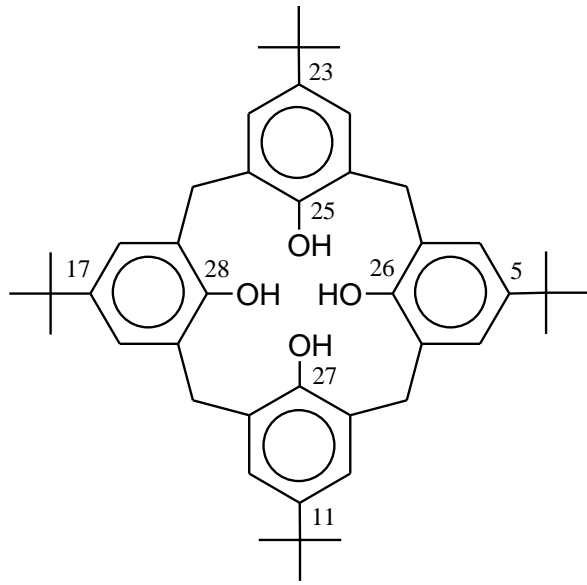
西元 1979 年，G. D. Andreetti 和 R. Ungaro⁸ 利用 X-ray 單晶繞射的研究，證實了 Zinke 所提出的環狀化合物之明確結構，再加上 Gutsche 及其工作夥伴對此種環狀化合物所做的研究，以及水溶性 calixarenes⁹ 的合成，使得這一類環狀之酚和甲醛的聚合物從二十世紀末期起，演變成爲化學界上被重視的一個研究新領域。

1-2 Calixarenes 的命名

在 I. U. P. A. C. 的正式命名法中，結構 **6** 之環狀四合物應命名爲 pentacycle-[19,3,1,1^{3,7},1^{9,13},1^{15,19}]-octacos-1(25),3,5,7(26),-9,11,13(27),-15,17,19(28),21,23-dodecaene-25,26,27,28-tetraol。但由於這種化合物之結構外型類似杯狀，為了求便於討論起見，Gutsche 便將所有由酚和甲醛聚合而成之環狀聚合物命名爲 calixarene（希臘文中 calix 爲酒杯之意，而 arene 則表示由芳香環排列而成的巨環結構），並在 calix 和 arene 之間插入一數字，以表示該環的數目。例如結構 **6** 之環狀四合物可命名爲 25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene，通常我們將此化合物簡稱爲 calix[4]arene。相同的，結構 **1** 之化合物可命名爲 5,11,17,23-tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene，簡稱 *p-tert*-butyl-calix[4]arene。



6



1

