

第一章 序論

1-1 前言

自從1967年 Pederson 合成並發現冠狀醚(crown ethers)以來，人們對分子識別現象的興趣便與日俱增，之後C. Pederson、D J .Cram 和 J M .Lehn 三人更以提出主客體化學 (Host-guest chemistry)、超分子化學 (supramolecule chemistry)、嵌合化學 (inclusion chemistry) 等理論，共同獲得1987年諾貝爾化學獎。

所謂的主客體化學、超分子化學或嵌合化學，係泛指兩個或多個化學物質(分子、離子等)，藉由分子間相互的作用力而形成之超分子實體或聚集體的化學；在一般的化學中，鍵結的方式主要為共價鍵或離子鍵，但在超分子化學中，其結合方式則是建立在分子識別的基礎之上。目前，分子識別的研究已成為化學領域中快速發展的獨立分支，其範圍涉及無機化學、配位化學、有機化學、高分子化學、生物化學和物理化學，並且因其能夠模仿自然界物質的許多特殊功能，因此亦構成奈米科技、材料科學和生命科學中重要的一部分。除了冠狀醚(crown ethers)之外，環糊精(cyclodextrin)、環芳烴(calixarene)、索烴(catenane)、旋環烴(rotaxane)等亦

都屬於超分子化合物的一部份，而 Calixarenes 是繼環糊精、冠醚之後出現的“第三代超分子”。

1-2 Calixarenes 的簡介

當酚和甲醛於鹼性催化的環境下，可依照反應條件的不同，而分別聚合得到線狀、環狀及網狀等三種構型不同的聚合物，其中具有分子內杯形中空結構的環狀化合物通稱為 calixarenes。環狀聚合的 calixarenes 之物性和化性與直鏈狀的聚合物有很大的差異，同時 calixarenes 尚具有如下特點：(1) 分子內中空孔徑之大小可調節：可改變反應條件來控制苯酚的個數以獲得不同尺寸的孔徑、(2) 易修飾：利用環上不同官能基團的轉換及苯酚環對位的活性，透過置換、取代的化學反應導入具有特殊功能的官能團，來增強 calixarenes 的選擇性、(3) 構型可變：透過化學反應條件的修飾以引入適當的取代基來確立所需的構型。

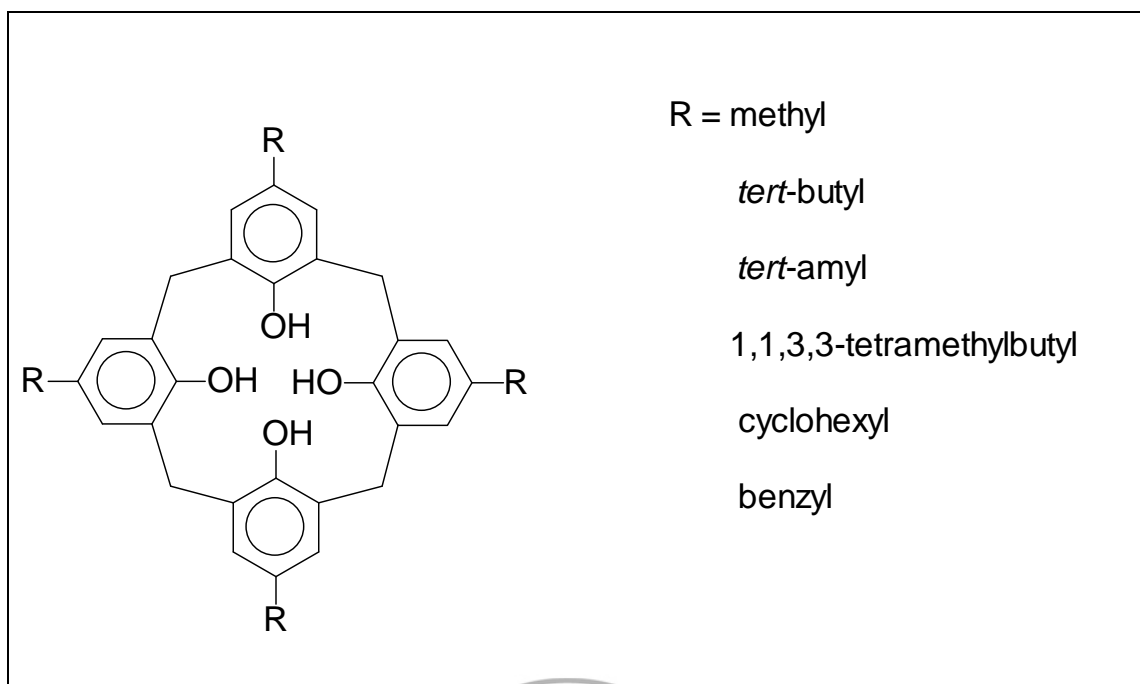
正因為 Calixarenes 具有上述特性，因此一些小型的有機分子或金屬離子會進入其分子內的杯形中空裡，形成所謂的“主客化合物”(host-guest complexes)。而這些特性伴隨著主客化學(host-guest chemistry)的迅速發展，引起學術界高度矚目；另外針對其形成與特性

做更進一步研究，不但可了解在體外 (*in vitro*) 進行酵素模擬的催化研究，更有助於設計出非蛋白質的人工酵素之目標。

1-3 Calixarenes 的歷史

1872 年間，A. Baeyer¹ 在文獻上發表，當酚和甲醛在鹼性水溶液中加熱後，會聚合生成一種堅硬的非晶形樹脂性產物，但以當時的知識與設備，並無法對此種物質的結構做更進一步的確認，因此這一種酚甲醛的反應便沒有做更進一步的研究與探討；直至 1905-1909 年間，L. H. Baekeland² 利用相同的酚和甲醛聚合反應，製造出一種新的具有堅韌特性之人工合成樹脂，並且以“電木”(Bakelite) 的商業名進行行銷，這一個成功的商業成果，不僅使人類在材料科學上邁進了一大步，更引發了工業界及學術界對酚和甲醛的聚合反應進行研究的風潮。

在這些眾多酚甲醛聚合的研究中，最具代表性的是 A. Zinke³ 和其工作伙伴在 1940-1950 年間，將數種 *p*-alkylphenols 和甲醛水溶液，在氫氧化鈉的鹼性條件下進行催化聚合；他們在經過處理後，分離出一些熔點極高且只溶於少數有機溶劑的化合物；同時並藉由測定其乙酸乙酯之衍生物的分子量，而推論出這些高融點、低溶解度的化合物是一種環狀四化合物，如圖一所示。



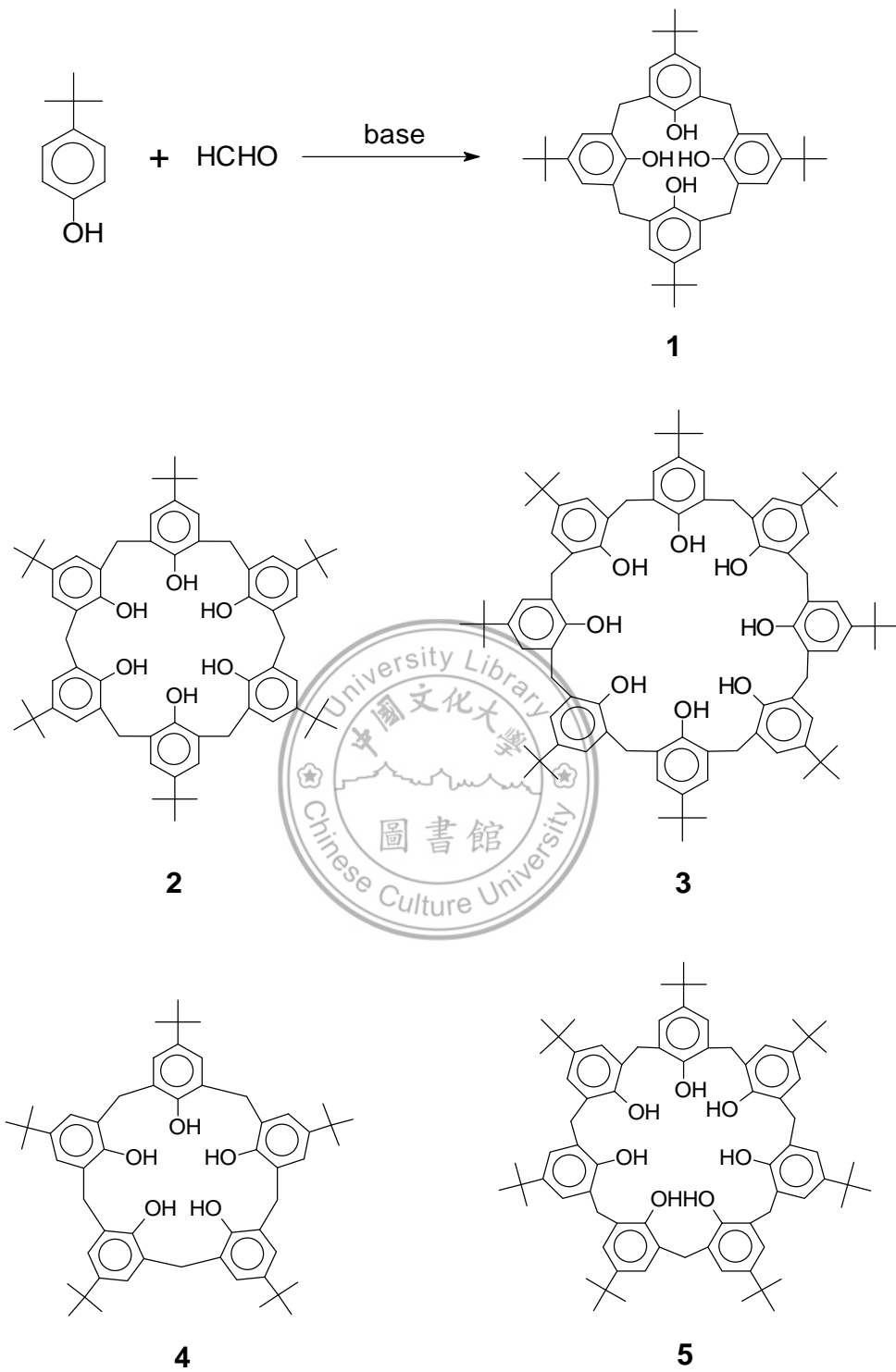
圖一：Zinke 所合成的不同對位取代基的 calix[4]arenes

但 J. W. Cornforth⁴ 在重複 Zinke 的合成步驟時，卻分離出兩種光譜相同，但融點卻不同的化合物，當時 Cornforth 認為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做 ¹H-NMR 的動力研究時，卻發現這些環狀化合物在室溫下，皆可做結構上的迅速轉換，此一結果立刻推翻了 Cornforth 的假設；最後 C. D. Gutsche⁷ 和其工作伙伴才明確的指出 *p-tert*-butylphenol 和甲醛在不同的反應條件下，會分別生成數種不同大小的環狀聚合物，其中包括環狀四合物 **1**，環狀六合物 **2**，環狀八合物 **3**，而且少量的環狀五合物 **4** 和環狀七

合物 **5** 亦可被合成出，如圖二所示；而 Cornforth 所分離出的兩種熔點不同的化合物，則是環狀四合物和環狀八合物。

到了 1979 年，G. D. Andreetti 和 R. Ungaro⁸ 利用 X-ray 單晶繞射證實了 Zinke 所提出的環狀化合物之結構，再加上 Gutsche 和其工作伙伴對此類環狀化合物的研究，以及水溶性 calixarenes⁹ 的合成，使得這一類酚和甲醛的環狀聚合物(calixarenes)，從二十世紀八十年代起便成為化學界上相當被重視的一個新研究領域。

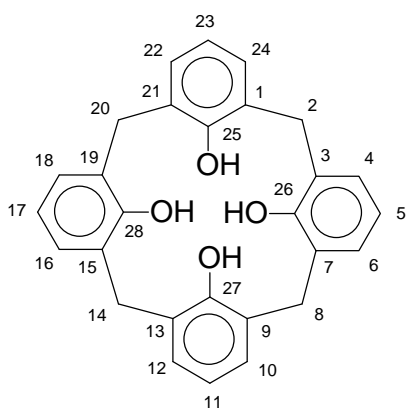




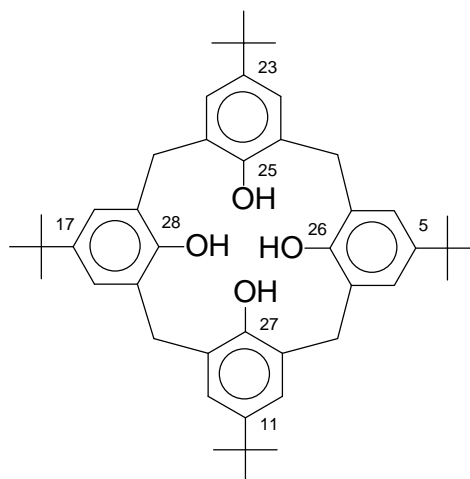
圖二：*p*-*tert*-Butylphenol 和 甲醛在鹼的催化下的產物

1-4 Calixarenes 的命名

在 I.U.P.A.C. 的正式命名法中，具 calixarenes 結構之化合物 **6** 應命名 pentacyclo-[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。但由於這類化合物的結構外形類似於杯狀，為求討論上方便，Gutsche 便將所有由酚和甲醛所聚合成的環狀聚合物，命名為 calixarene (在希臘文中 calix 為酒杯之意，而 arene 則表示由芳香環排列成的巨環結構)，並在 calix 和 arene 之間插入數字以表示環的大小。因此，結構 **6** 之環狀四合物可命名為 25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene，通常簡稱為 calix[4]arene；同理，結構 **1** 化合物命名為 5,11,17,23-tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene，簡稱為 *p-tert*-butylcalix[4]arene。



6



1