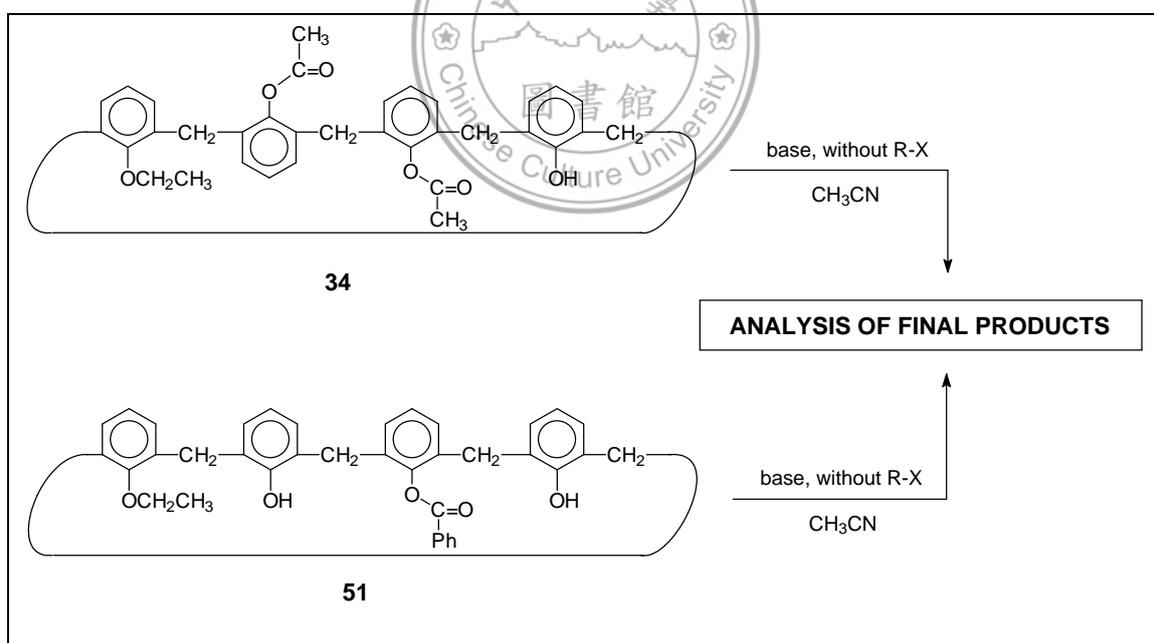


第五章 酯基官能基轉換的探討

本實驗室在檢視一系列的反應結果後，發現無論是以單烷基醚化雙乙醯基酯化之 calix[4]arenes 或單烷基醚化單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 進行第二烷基醚化時，都會生成位置轉換後的化合物。因此，本實驗室便針對化合物 **34** 及 **51** 在不含鹵烷類的條件下，以不同強度及性質的鹼，來模擬第二烷基醚化的反應。並以 $^1\text{H-NMR}$ 來對反應後的產物進行光譜解析，以推定其位置變換的過程，如圖四十七所示。



圖四十七：化合物 **34**、**51** 在鹼中迴流的反應流程

5-1 化合物 34、51 在鹼中迴流後產物的光譜分析

針對雙乙醯酯化化合物 **34** 及單苯甲酸酯化化合物 **51** 進行不加鹵烷類的第二醚化反應研究時，係先將化合物 **34** 及 **51** 分別溶於 CH_3CN 中，並分別加入不同強度及性質的鹼，反應在經過 16-20 小時候，先利用減壓濃縮去除溶劑，然後再加入氯仿溶出產物，經稀鹽酸及清水洗滌後，產物再以丙酮和甲醇做再結晶，純化後的產物以 $^1\text{H-NMR}$ 進行光譜的解析來判斷反應產物。在研究一系列不加鹵烷類的第二醚化反應後，發現其產物經 $^1\text{H-NMR}$ 的分析，可得到如下表的結果。

表十二: 化合物 **34**、**51** 於鹼性條件迴流之結果

鹼 化合物	LiOH	NaOH	KOH	NaH	K_2CO_3
34	Acetyl 水解	Acetyl 水解	Acetyl 水解	Acetyl 水解	Acetyl 不變
51	Benzoyl 水解	Benzoyl 水解	Benzoyl 水解	Benzoyl 水解	Benzoyl 轉移

由表十二可觀察到單乙基醚化單苯甲酸酯化產物 **51**，在進行不含鹵烷類的第二醚化反應時，如反應條件所使用的鹼，為 LiOH、NaOH 或 KOH，則化合物 **51** 都被水解為單乙基醚化之 calix[4]arene **29**；但若使用 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 做為反應條件的鹼，可發現產物的乙基醚取代訊號

原本位於 $\delta 1.85$ 之甲基氫 (OCH_2CH_3) 的訊號會位移至 $\delta 1.21$ ，而其亞甲基的氫訊號 (OCH_2CH_3) 亦會分裂為 $\delta 3.83\text{-}3.88$ 和 $\delta 4.07\text{-}4.13$ 兩組 multiplet；至於 calix[4]arene 之次甲基氫 (ArCH_2Ar) 的訊號，則由原本四組雙峰訊號分裂為在 $\delta 3.29\text{-}4.39$ 有一組重疊的八組 doublets，再加上 ArOH 原有之單峰訊號亦分裂成 $\delta 9.70$ 及 $\delta 9.14$ 的兩個單峰訊號；而苯環上之氫數沒有任何改變，顯現出產物並沒有苯甲酸酯基水解的現象。由這些資訊，可推斷出在使用 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 作為鹼的反應條件下，產物已由原先 C_v 對稱的 1-乙基醚化-3-苯甲酸酯化的結構，轉換成完全不具任何對稱性的 1-乙基醚化-2-苯甲酸酯化的結構，亦即是在此一反應條件下，反應物已進行了分子內苯甲酸酯基的轉移，而生成了 25-ethyloxy-26-benzoyloxy-27,28-dihydroxycalix[4]arene (**60**)。

至於在單乙基醚化雙乙醯酯化的化合物 **34**，在進行不含鹵烷類的第二醚化反應時，可發現無論是使用 LiOH、NaOH、KOH 或 NaH 等幾種鹼，其產物均被水解成為單乙基醚化之 calix[4]arene **29**；唯有在使用 K_2CO_3 時，產物維持不變。

5-2 結果與討論

本論文最主要目的為合成出一系列 1,2-雙烷基醚化之 calix[4]arenes

的化合物，合成的步驟首先為將 calix[4]arene (6) 和乙基、丙基、丁基、丙烯基或苯甲基等五種不同的鹵化烷類和 NaOCH₃ 在 CH₃CN 中迴流以進行醚化反應，並得到單烷基醚化之 calix[4]arenes 29-33。接著，再將這些單烷基醚化之 calix[4]arenes 29-33 和 acetyl chloride 在 pyridine 中進行酯化反應，則可得到 1-單烷基醚化-2,3-雙乙醯酯化之化合物 34-38，然後利用 NaH 和鹵烷類，讓 1-單烷基醚化-2,3-雙乙醯酯化之 calix[4]arenes 的第四個羥基，在 CH₃CN 溶液中進行醚類官能基化，以得到 1,2-雙烷基醚化-3,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arenes；最後對 1,2-雙烷基醚化-3,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arenes 進行鹼性水解反應，便可得到 1,2-雙烷基醚化的 calix[4]arenes。

本論文發現在使用 NaH 作為反應條件的鹼時，苯甲基可得到含有較多量的 1,2-雙烷基醚化-3,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arene 及少量的 1,3-雙烷基醚化-2,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arene；但乙基、丙基、丁基則只能得到少量的 1,2-雙烷基醚化-3,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arene 和多量的 1,3-雙烷基醚化-2,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arene；若使用 K₂CO₃ 作為鹼時，則發現所有化合物都轉換為 1,3-雙烷基醚化-2,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arenes。

本論文同時將單烷基醚化之 calix[4]arenes **29-33** 和 benzoyl chloride 在 pyridine 中進行酯化反應，以得到 1-單烷基醚化-3-單苯甲酸酯化之化合物 **51-55**，接著控制第二醚化的反應條件，使得 1-單烷基醚化-3-單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 和 NaH 及鹵烷類，在 CH₃CN 的迴流中僅能得到第二個醚官能基化的產物，1,2-雙烷基醚化-3-單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes；最後在鹼性條件下對 1,2-雙烷基醚化-3-單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 進行水解，便可得到相同的 1,2-雙烷基醚化的 calix[4]-arenes。

若以單苯甲酸酯的衍生物做為起始物，本論文發現在使用 NaH 作為鹼時，其結果與使用雙乙醯酯基的結果類同，在苯甲基醚的例子中亦同樣可得到含有較多量的 1,2-雙苯甲基醚化-3-單苯甲酸酯化之 calix[4]arene 及少量的 1,3-雙苯甲基醚化-2-單苯甲酸酯化之 calix[4]arene；但若使用 K₂CO₃，其結果則是得到苯甲酸酯基轉移的 1,3-雙烷基醚化-2-單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes。

結 論

由一系列反應的研究結果可發現，若以 K_2CO_3 做為鹼時，不論鹵烷類的活性大小，1-烷基醚化-2,3-雙乙醯酯化之 calix[4]arenes 在進行第二醚化反應時，均會先進行乙醯酯基的轉移而生成 1,3-雙烷基醚化-2,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arenes；但若改以 KOH 為鹼時，除了得到乙醯酯基轉移的 1,3-雙烷基醚化-2,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arenes 外，另亦會得到乙醯基水解後的 1,3-雙烷基醚化之 calix[4]arenes；但如果以 NaH 及 LiOH 做反應條件的鹼時，第二醚化的形成和分子內乙醯酯基的轉移，會因鹵烷類活性大小的不同而有所差異，其中活性較小的乙基碘、丙基碘和丁基碘，分子內的乙醯酯基的轉換會快於第二醚化的生成，因此，只能取得少量的 1,2-雙烷基 3,4-雙醚化之 calix[4]arenes，至於苯甲基溴及丙烯溴則因活性較大，可得到產率較高的 1,2-雙烷基-3,4-雙醚化之 calix[4]arenes。而如以單烷基醚化單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 作為起始物時，其結果與單烷基醚化雙乙醯酯化之 calix[4]arenes 相當類同；其中在 K_2CO_3 的條件下，乙醯酯基和苯甲酸酯基均會進行完全的分子內轉移。