

# 第一章 Calixarenes 的簡介

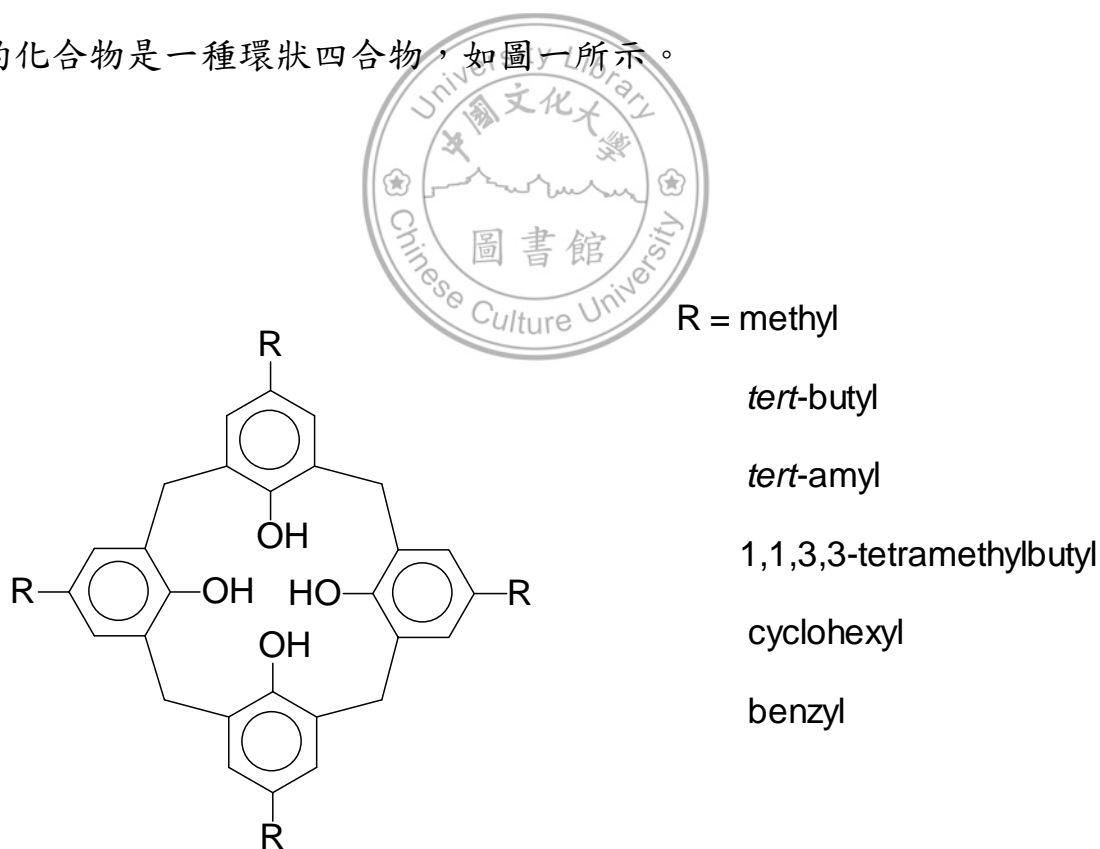
在鹼性的條件之下，酚和甲醛進行聚合反應時，會因為聚合反應的條件不同，而可得到線狀、網狀或環狀等三種不同的聚合物，其中網狀的聚合物便是人為合成出來的第一種非天然性的聚合材料，而酚與甲醛聚合生成的環狀聚合物，則統稱為 calixarenes。這一類的環狀聚合物與直鏈狀的聚合物在物性與化性有很大的差異，尤其是環狀聚合物的分子結構具有一杯形中空的構型，所以一些小型的有機分子或金屬離子，可以進入 calixarenes 的杯形中空內，進而形成所謂的 "主客化合物" (host-guest complexes)。如果針對主客化合物的形成與特性做更進一步研究，不但可了解在體外 (*in vitro*) 進行酵素模擬的催化情形，並且可助於設計出一些非蛋白質的人工酵素。

## 1-1 Calixarenes 的歷史

在 1872 年的時候，A. Baeyer<sup>1</sup> 在文獻中報導，當酚和甲醛在鹼性水溶液裡加熱以後，會生成一種堅硬的非晶形樹脂性的聚合物，但以當時的知識及設備，對此種聚合物的特性與構型無法做更進一步的確認，因此，Baeyer 便沒有對此類化合物做更深入的研究與探討；直到 1905-1909 年間，L. H. Baekeland<sup>2</sup> 利用相同的酚和甲醛聚合反

應，而製造出一種新的既堅韌且又具有熱凝特性之人工合成樹脂 ”  
 電木” (Bakelite)，這個發現不僅讓人們在聚合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 1940-1950 年間，A. Zinke<sup>3</sup> 與工作伙伴，將數種 *p*-alkylphenols  
 和甲醛的水溶液，在氫氧化鈉的催化條件下進行聚合，經過處理後，  
 分離出一些熔點極高且溶解度極低的化合物；Zinke 藉由其中一種化  
 合物之乙酸乙酯衍生物的分子量測定，推論出這些高融點、低溶解度  
 的化合物是一種環狀四合物，如圖一所示。



圖一：Zinke 所合成的不同對位取代基的 calix[4]arenes

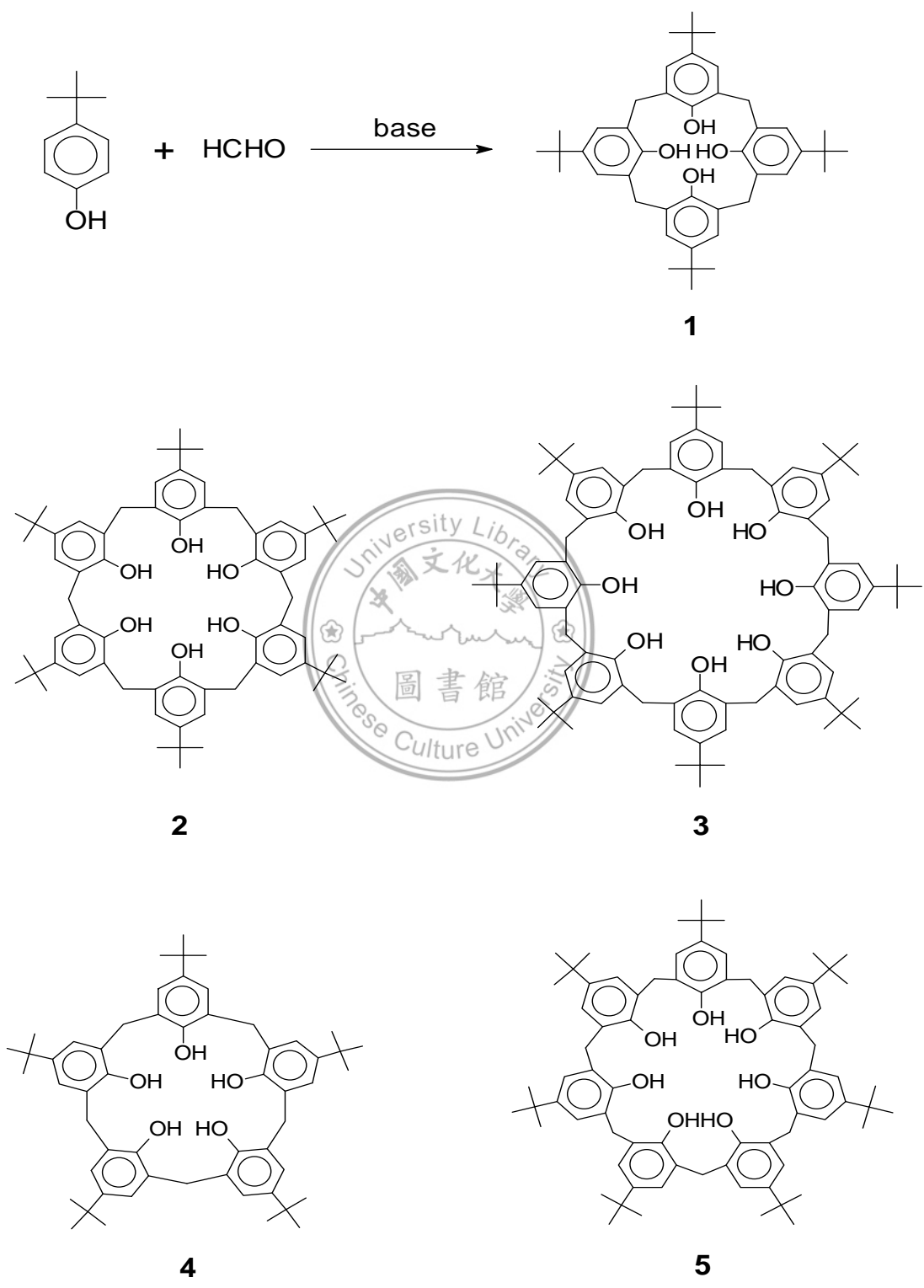
但 J. W. Cornforth<sup>4</sup> 在重複 Zinke 所提出的合成反應時，卻分離出兩種同光譜但不同融點的化合物，因此他們便假設那是環狀四合物的一對組構異構物；後來，H. Kammerer<sup>5</sup> 和 J. Munch<sup>6</sup> 分別對這些環狀化合物做 <sup>1</sup>H-NMR 的動力研究時，發現這些環狀的化合物在室溫下，皆可在結構上做快速的轉換，這一個結果立即推翻了 Cornforth 的假設；最後 C. D. Gutsche<sup>7</sup> 和工作伙伴才明確的指出 *p-tert-butylphenol* 和甲醛在鹼性的催化下，在不同聚合的反應條件下會分別生成許多大小不同的環狀聚合物，其中包括環狀四合物 **1**，環狀六合物 **2**，環狀八合物 **3**，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，則分別是環狀四合物和環狀八合物。

在 1979 年，G. D. Andreotti 和 R. Ungaro<sup>8</sup> 利用 X-ray 單晶繞射證實了 Zinke 所提出的環狀化合物的明確結構，再加上 Gutsche 和工作伙伴對此類環狀化合物的進行研究，以及水溶性 calixarenes<sup>9</sup> 的合成，使得這一類酚和甲醛的環狀聚合物(calixarenes)，從二十世紀末期起便成為化學界上相當被重視的新研究領域。

## 1-2 Calixarenes 的命名

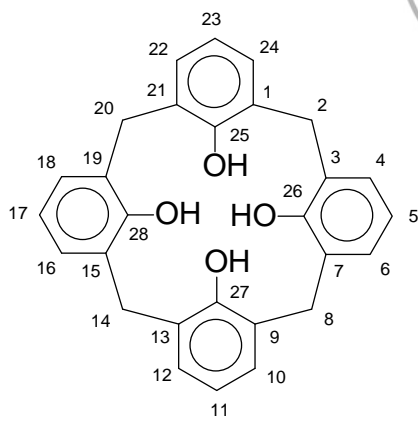
在 I.U.P.A.C. 的正式命名法中，具有 calixarenes 結構之化合物 **6**

為 pentacyclo-[19,3,1,13.7,19.13,115.19]-octacos-1(25),3,5,7(26),9,11,13-(27),15, 17,19(28),21,23-dodecaene-25,26,27,28-tetraol。

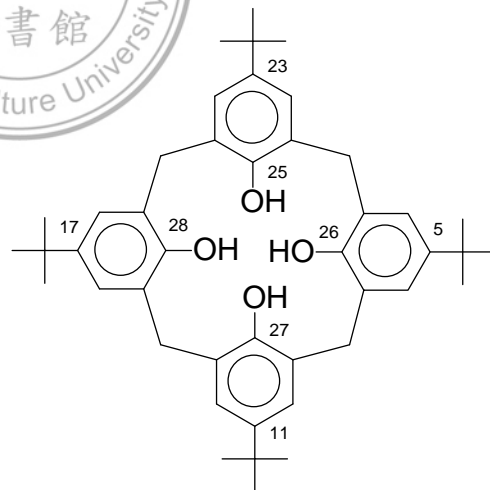


圖二：*p*-*tert*-Butylphenol 和甲醛在鹼的催化下的產物

但由於這類化合物的結構外形類似於杯狀，因此為求討論方便，Gutsche 便將所有由酚和甲醛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數目。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**

