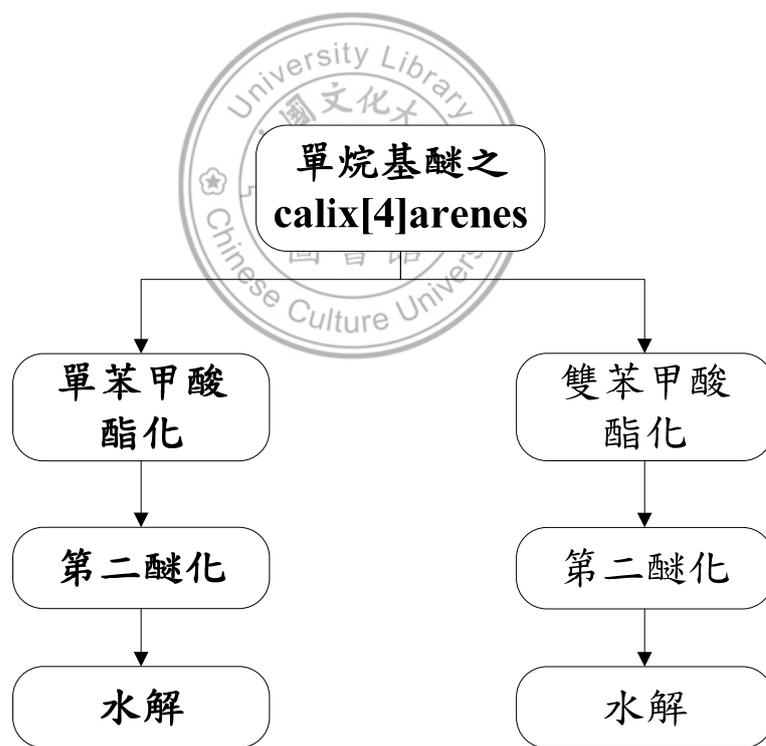


第五章 雙烷基醚化之 Calix[4]arenes 合成 研究

本論文合成 1,2-雙烷基醚化之 calix[4]arenes 的方式，系先以單烷基醚化之 calix[4]arenes 經由苯甲酸的酯化反應，以得到下緣的單酯化合物或是雙酯的化合物，然後再由此酯化產物來進行第二醚化，最後再於鹼性條件下水解移除所有的苯甲酸酯基以得到所需求的產物，此反應流程如圖十六。



圖十六：雙烷基醚化之 calix[4]arenes 合成途徑

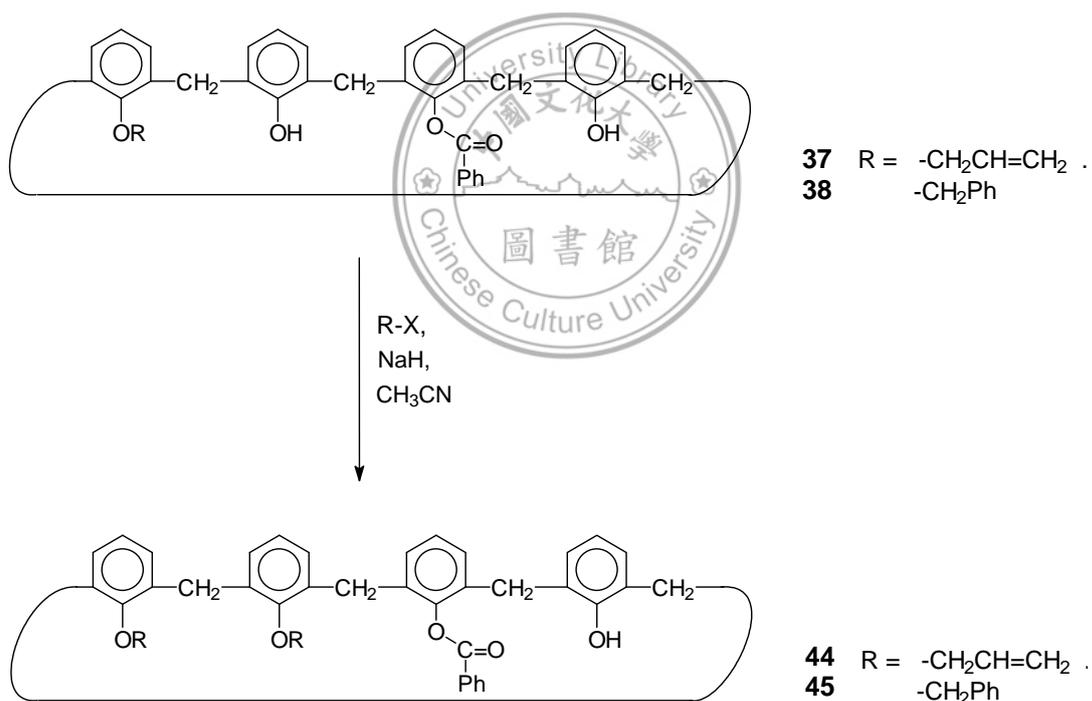
5-1 1,2-雙烷基醚化-3,4-雙苯甲酸之 calix[4]arenes 的合成研究

利用 NaH 及鹵烷類來對單烷基醚化雙苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 的第四個苯酚羥基進行第二醚化反應時，因另三個苯酚羥基均已被取代，所以此反應理論上只會得到 1,2-雙烷基醚化-3,4-雙苯甲酸酯化之化合物。實際上，在進行第二醚化反應後，反應物先以減壓濃縮去除多餘的溶劑，然後再利用稀鹽酸及水中和洗滌，有機產物經氯仿萃取分離，再以氯仿和甲醇做再結晶；在利用大量的 NaH 及鹵烷類的反應條件下，本論文發現其產物在 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的分析中，其光譜相當雜亂而無法辨識，同時，再結晶似乎無法有效的進行產物的分離與純化。因此將第二醚化後的產物直接進行水解反應，以判定其第二醚化反應的結果。水解後的產物經由 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的分析中可發現，水解產物中同時具有 1,2-鄰位雙烷基醚化之 calix[4]arenes 及 1,3-雙烷基醚化之 calix[4]arenes 兩種不同的產物。

5-2 1,2-雙烷基醚化-3-單苯甲酸之 calix[4]arenes 的合成研究

如利用 NaH 及鹵烷類來對單烷基醚化單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 進行第二醚化時，因起始物中仍具有兩個尚未取代的苯

酚羥基，所以在過量的 NaH 及鹵烷類的反應條件下，會有生成三烷基醚化單苯甲酸之 calix[4]arenes 的可能性；因此在進行此反應時，僅能加入過量約 2 倍至 3 倍的鹼以及鹵烷類，以避免三烷基醚化之 calix[4]arenes 的生成。第二醚化反應後，先利用減壓濃縮去除多餘的溶劑，然後再利用稀鹽酸及蒸餾水洗滌，有機產物可經氯仿萃取分離，將有機溶劑濃縮後再以氯仿和甲醇做再結晶，便可得到 1,2-雙烷基-3-單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 之產物，如流程十六。



流程十六：單烷基醚化單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 的醚化合成

5-3 1,2-雙丙烯基醚化-3-單苯甲酸酯化之 calix[4]arene 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜分析

在檢視雙丙烯基單苯甲酸酯化的 calix[4]arene (44) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，可觀察到 calix[4]arene 之次甲基氫 (ArCH_2Ar) 的訊號，因產物中對稱面 (C_v) 的消失，因此使得原來位於 $\delta 3.34-3.56$ 與 $\delta 4.04-4.33$ 的四組 doublets，分裂成 $1:1:1:1:1:2:1$ 的 8 組 doublets 在 $\delta 3.29-4.41$ ；而苯環上於 $\delta 6.65-8.51$ 則同樣維持 17 個氫，另外，丙烯基 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 的訊號，亦是因為對稱性完全消失的關係而出現分裂，位於 $\delta 6.09-6.33$ 的 2 組 multiplet、 $\delta 4.83-5.57$ 的 4 組 doublet、及 $\delta 4.50-4.60$ 的 2 組 multiplet，由這些 $^1\text{H-NMR}$ 的訊號資訊可推測出此化合物應為 25,26-diallyloxy-27-benzoyloxy-28-dihydroxy-calix[4]arene (44)。

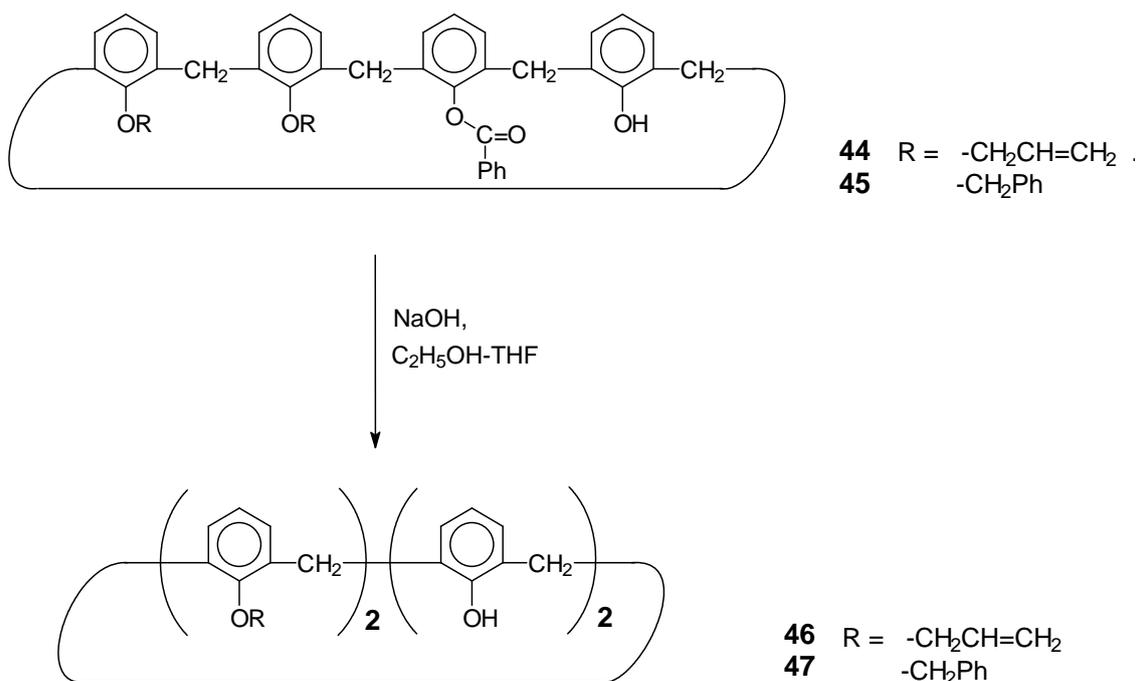
5-4 1,2-雙苯甲基醚化-3-單苯甲酸酯化之 calix[4]arene 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜分析

在檢視雙苯甲基醚化單苯甲酸酯化的 calix[4]arene (45) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜時，可以看到在 $\delta 4.83-5.08$ 的位置上的訊號，因為第二個苯甲基接上非對稱之苯酚羥基的位置，所以使得原來對稱之苯甲基的訊號由單峰 (singlet) 訊號改變成 4 組雙峰 (doublet) 訊號，並且積分值亦由

二個氫增加為四個氫，這個氫積分值的增加，明確表示產物中具有兩個苯甲基醚化的取代；而原本的苯甲酸酯化的化學位移，因為受到新接上苯甲基的影響，而轉移至 δ 7.53-8.56；至於calix[4]arene 的亞甲基(ArCH₂Ar) 因對稱性完全被破壞而產生8組在 δ 2.95-4.29 的雙峰訊號，由 ¹H-NMR 的訊號資料可推測出此化合物應為 25,26-dibenzyloxy-27-benzoyloxy-28-dihydroxycalix[4]arene(45)。

5-5 1,2-雙烷基醚化之 calix[4]arenes 的合成研究

如將合成出之雙烷基醚化單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes (44、45) 溶於 THF 中，並以適量鹼液 (0.5 g NaOH 與 10 ml C₂H₅OH) 進行水解反應。反應後，先利用減壓濃縮去除多餘溶劑，再加入氯仿溶出產物，以稀鹽酸洗滌以中和 NaOH，並利用飽和的碳酸氫鈉水溶液移除水解後多餘的苯甲酸，產物再經濃縮後，以氯仿和甲醇做再結晶，便可得到白色粉狀晶體的 1,2-雙烷基醚化之 calix[4]arenes (46、47)，如流程十七所示。



流程十七：雙烷基醚化苯甲酸酯化的水解流程

5-6 1,2-雙丙烯基醚化之 calix[4]arene 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜分析

在檢視 1,2-雙丙烯基醚化之 calix[4]arene (46) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，可以發現在 $\delta 7.52-8.50$ 單苯甲酸酯基的訊號，因水解而完全消失；苯酚羥基上的 2 個 ArOH 的氫，亦在 $\delta 8.72$ 的位置上出現一個單峰訊號，因為酯基的水解後，使得 1,2-雙丙烯基醚化之 calix[4]arene 分子具有對稱面 (C_v)，而丙烯基 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 亦因對稱的關係，而簡化成位在 $\delta 6.37-6.39$ 的 multiplet, $\delta 5.39-5.60$ 的 2 組 doublet, $\delta 4.50-4.67$ 的 2 組 multiplet；另外苯環上亞甲基 (ArCH_2Ar) 的訊號在 $\delta 3.34-3.43$, $4.32-4.36$, $4.42-4.49$ 出現 4:3:1 的 8 個氫之積分比，所以由此判定水解後的產物應為 1,2-雙丙烯基醚化之 calix[4]arene。

5-7 1,2-雙苯甲基醚化之 calix[4]arene 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜分析

而 1,2-雙苯甲基醚化之 calix[4]arene (47) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜時，可以發現原本在 $\delta 7.53-8.56$ 單苯甲酸酯基的訊號，因水解而完全消失；同時，亦因為水解的關係，苯酚羥基上的 2 個 ArOH 的氫，亦在 $\delta 8.92$ 的位置上重新出現一個單峰訊號，另外因為苯甲酸酯基的水解移除後，在 1,2-雙苯甲基醚化之 calix[4]arene 的分子中重新出現對稱面 (C_v)，這使得苯甲基上的次甲基氫 (OCH_2Ph) 因為對稱面的關係，而簡化成 2 組雙峰訊號；再加上苯環上的亞甲基 (ArCH_2Ar) 的雙峰訊號亦在 $\delta 3.22-4.49$ 簡化出現了積分值為 1:1:2:2:2 的 5 組雙峰訊號，所以由此判定水解後的產物應為 1,2-雙苯甲基醚化之 calix[4]arene。



結 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，合成的方式為：先將 calix[4]arene (6) 與 NaOCH₃ 及乙基、丙基、丁基、丙烯基、苯甲基等五種不同的鹵化烷類於 CH₃CN 中迴流來進行醚化反應，而得到單烷基醚化之 calix[4]arenes 29-33。

其次，將單烷基醚化之 calix[4]arenes 29-33 和 benzoyl chloride 在 pyridine 中進行酯化反應，則可分別得到 1-單烷基醚化-3-單苯甲酸酯化之化合物 34-38 及 1-單烷基醚化-2,3-雙苯甲酸酯化之化合物 39-43；接著於 CH₃CN 溶液中利用 NaH 及鹵烷類對 1-單烷基醚化-3-單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 進行第二醚類的官能基化，以得到 1,2-雙烷基醚化-3-單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 44、45。

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 44、45 進行水解之後，產物經由光譜比對後，可判定為 1,2-雙烷基醚化之 calix[4]arenes。

在合成過程中，一開始利用雙苯甲酸酯化化合物進行再醚化時，其產物經由 ¹H-NMR 的光譜分析，發現產物過於複雜，

且無法辨識。故因此本論文便對第二醚化的產物直接進行水解，但水解後發現產物中含有無法分離的 1,2-雙烷基醚化以及 1,3-雙烷基醚化兩種化合物，因此合成途徑改用單烷基醚化單苯甲酸酯化的化合物，經第二醚化及鹼性水解後可得到 1,2-雙烷基醚化之最終產物。

