

第一章 Calixarenes 的簡介

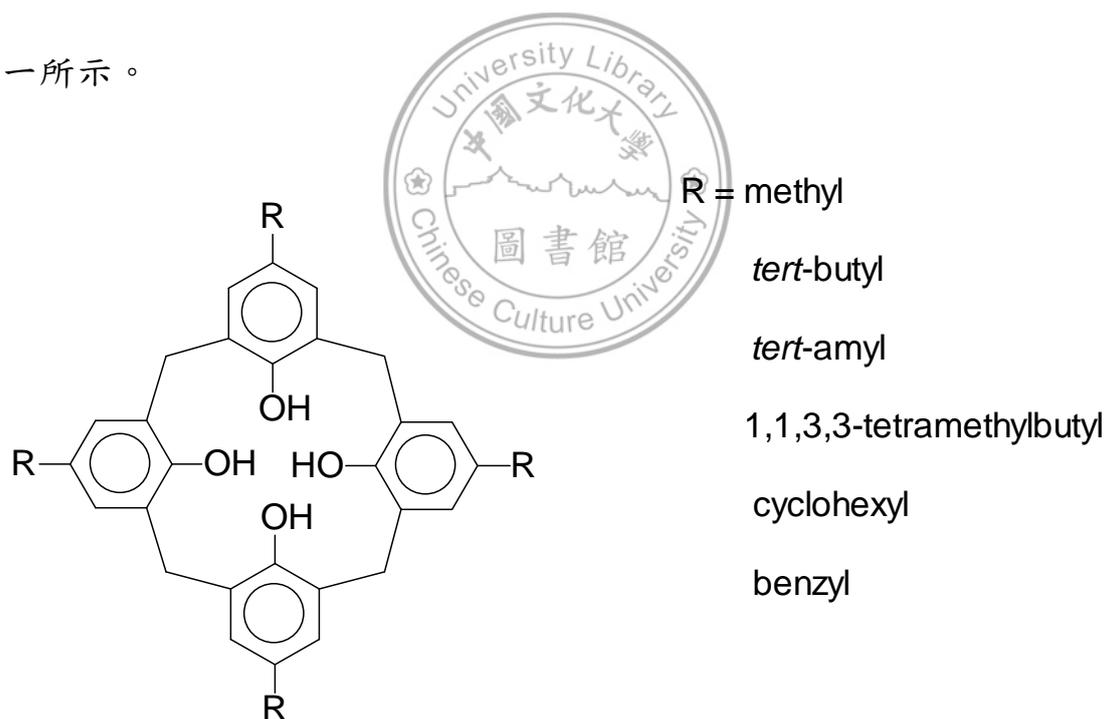
當酚和甲醛在鹼性的催化下進行聚合反應時，會生成一種堅硬樹脂性的網狀聚合物，而這亦是第一種人為合成出來俗稱電木之非天然性材料。但當此聚合反應使用了對位取代酚時，在不同的反應條件下聚合，則會生成不論在物性或是化性方面都具有極大的差異性之直鏈狀與環狀兩種不同聚合產物。其中環狀聚合物(亦通稱為 calixarenes) 的分子結構中具有一個杯狀的空間，能夠容納小型的有機分子或金屬離子，而形成主客化合物(host-guest complexes)。如果針對這種主客化合物的形成與特性做更進一步的研究，應可模擬酵素在體外(in vitro)進行催化的情況，更可進一步了解到設計出人工酵素所需的資訊。

1-1 Calixarenes 的歷史

在西元 1872 年 A. Baeyer¹ 曾在文獻中提到，當酚與甲醛在鹼性的溶液下加熱進行聚合反應後，會生成一種堅硬的非晶形樹脂性產物，但在那時的知識與環境設備的條件下，無法對此化合物做更進一步的鑑定，使得酚與甲醛的聚合反應未能進行更進一步的研究與探討。直到 1905-1909 年期間，L. H. Baekeland² 利用相同的酚與甲醛聚合反應，成功的發展出一種堅韌又有彈性的人工合成樹脂，

並在市場上以”電木”(Bakelite)的商品名稱來行銷。這一個成果不但讓人類在材料科學上邁進了一大步，也引起學術界與工業界對酚與甲醛聚合反應的一股研究風潮。

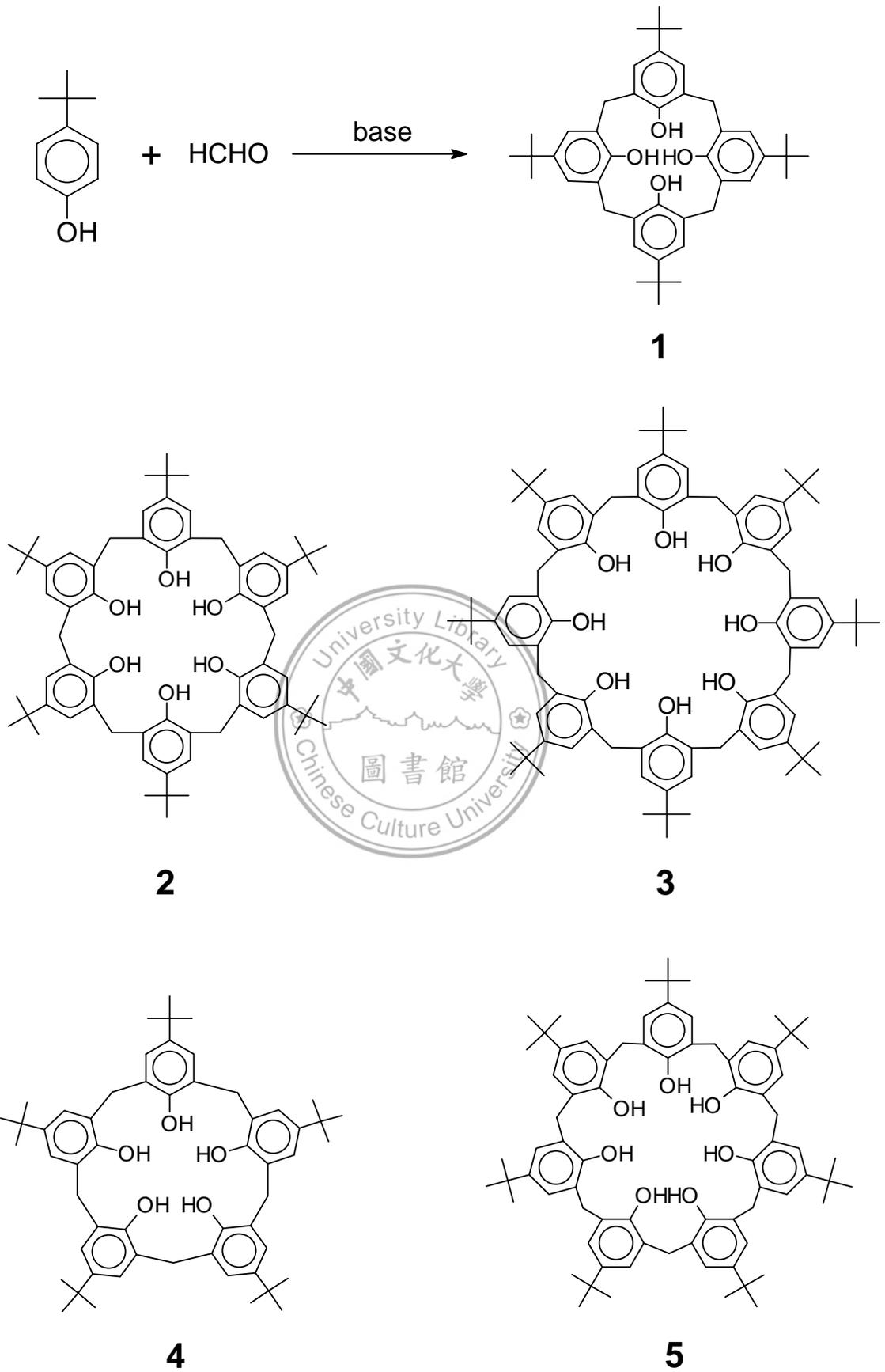
1940-1950 年期間，A. Zinke³ 和研究夥伴利用 *p*-alkylphenols 與甲醛水溶液，在氫氧化鈉的鹼性催化條件下進行聚合反應，在經過一系列的處理之後，分離出一些融點極高且溶解度極低的化合物。而其中的一化合物經乙酸酯化後的衍生物，Zinke 由分子量測定的資訊中，推斷出這種高融點低溶解度的化合物應為一種環狀四合物，如圖一所示。



圖一： Zinke 所合成的不同對位取代基的 calix[4]arenes

但在 J. W. Cornforth⁴ 在重複 Zinke 的聚合反應時，卻分離出光譜相同而融點不同的二種化合物，當時他們便推論產物應為環狀四合物的兩種組構異構物。但當 H. Kammerer⁵ 和 J. Munch⁶ 分別對這些環狀化合物做 ¹H-NMR 的動力學研究，他們卻發現到這些環狀化合物在室溫下會做組構上迅速的轉換，此結果推翻了 Cornforth 的假設。最後 C. D. Gutsche⁷ 和其工作夥伴指出，當 *p*-tert-butylphenol 和甲醛在鹼的催化下，會因為反應條件的不同，而生成許多大小不同的環狀聚合物，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；而當時 Cornforth 所分離出來的二種不同融點的化合物分別為環狀四合物與環狀八合物。

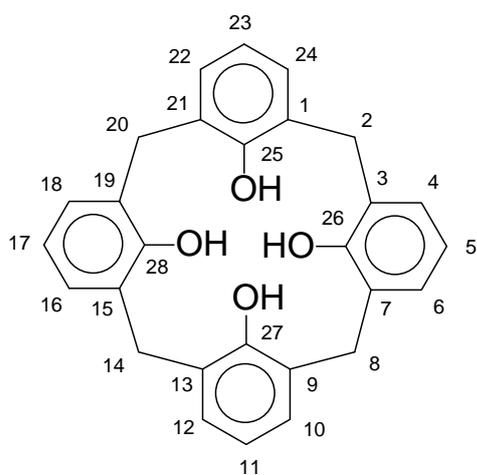
在 1979 年時，G. D. Andreotti 和 R. Ungaro⁸ 利用 X-Ray 的單晶繞射，清楚的確認了 Zinke 所提出的環狀化合物的結構；而後 Gutsche 與其工作同仁對此環狀化合物進行更深入的研究，以及水溶性的 calixarenes⁹ 的合成，使得此種酚與甲醛的環狀聚合物從 20 世紀末起，便在化學界上形成一股相當重要的科學領域。



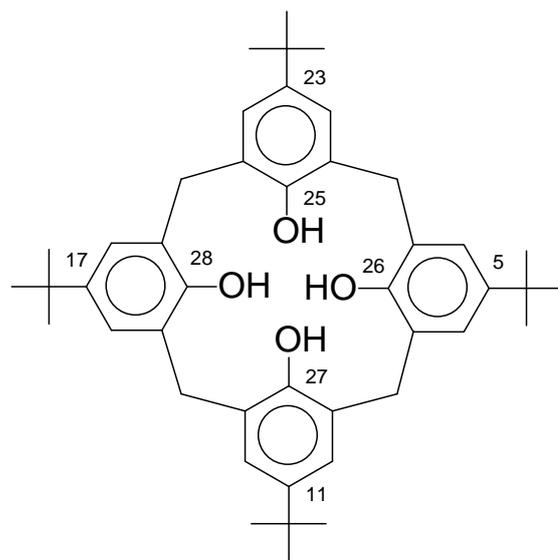
圖二： *p*-*tert*-Butylphenol 和甲醛在鹼的催化下的產物

1-2 Calixarenes 的命名

在 I.U.P.A.C. 的正式命名法中，結構 6 的化合物應命名為 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。但為了方便討論，Gutsche 藉著這類化合物杯狀的外形結構，將這些由酚與甲醛所聚合而成的環狀化合物命名為 calixarene (希臘文中 calix 為酒杯的意思，而 arene 則表示由芳香環排列成的巨環結構)，並在 calix 和 arene 之間插入數字來表示環的數目。舉例來說結構 1 的環狀化合物可命名 25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene，可簡稱為 calix[4]arene。按照相同方法來命名時，結構 6 的化合物就命名為 5,11,17,23-tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene，亦可簡稱為 *p-tert*-butylcalix[4]arene。



6



1