

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

計畫名稱: Synthesis of Azulene Rotaxane

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：90-PH-11

執行期間：90 年 1 月 1 日至 90 年 12 月 31 日

計畫主持人：李得饗

共同主持人：

計畫參與人員：

執行單位：藥學系

中華民國 91 年 2 月 15 日

SYNTHESIS OF AZULENOROTAXANES

簡介

兩個不同性質的組成，可以經由適當設計，嵌入化學組成，組合成一個具有兩個線頭般的巨分子系統(supramolecular system)，大分子孔洞 (macrocyclic cavity) 則可以在線頭兩端間，做來回運動，即所謂 molecular-level machines. 如圖 1. 所示，macrocycle M 可以因為酸鹼或金屬離子濃度或光的改變，而在 A-B 間來回運動。這種分子狀態的改變，可以使用核磁共振儀或 UV 檢視。

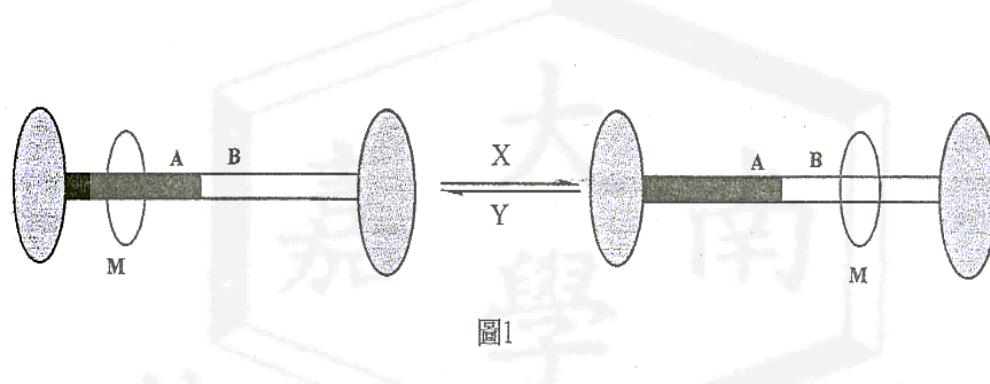


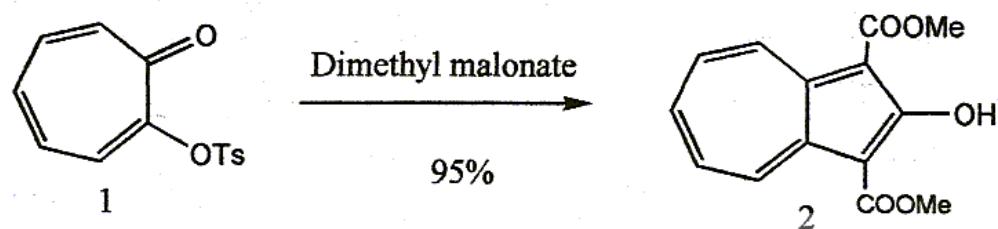
圖1

本計畫利用~~換~~環 (azulene ring) 為大環分子的組成，期待具有 10 個共軛 π 電子的~~換~~環，在形成 π -complex 的過程，可以看到因為電子狀態改變而產生顏色變化。因為~~換~~環本身為一個具有深顏色的發色團，當有微小的電子狀態改變時，即會發生明顯顏色改變。此種改變可以是一種 molecular level 的電子開關。

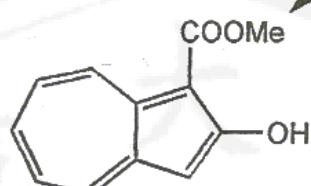
~~換~~(azulene)為深藍色化合物，而具有取代基的~~換~~卻有紅到藍紫色的變化，而~~換~~五七員環的特殊結構-同時具有 electron rich-electron poor ring 及剛性結構 (rigid) 等其他 rotaxanes 分子所沒有的性質，讓~~換~~類 rotaxanes 成為值得研究的族群。

實驗及結果

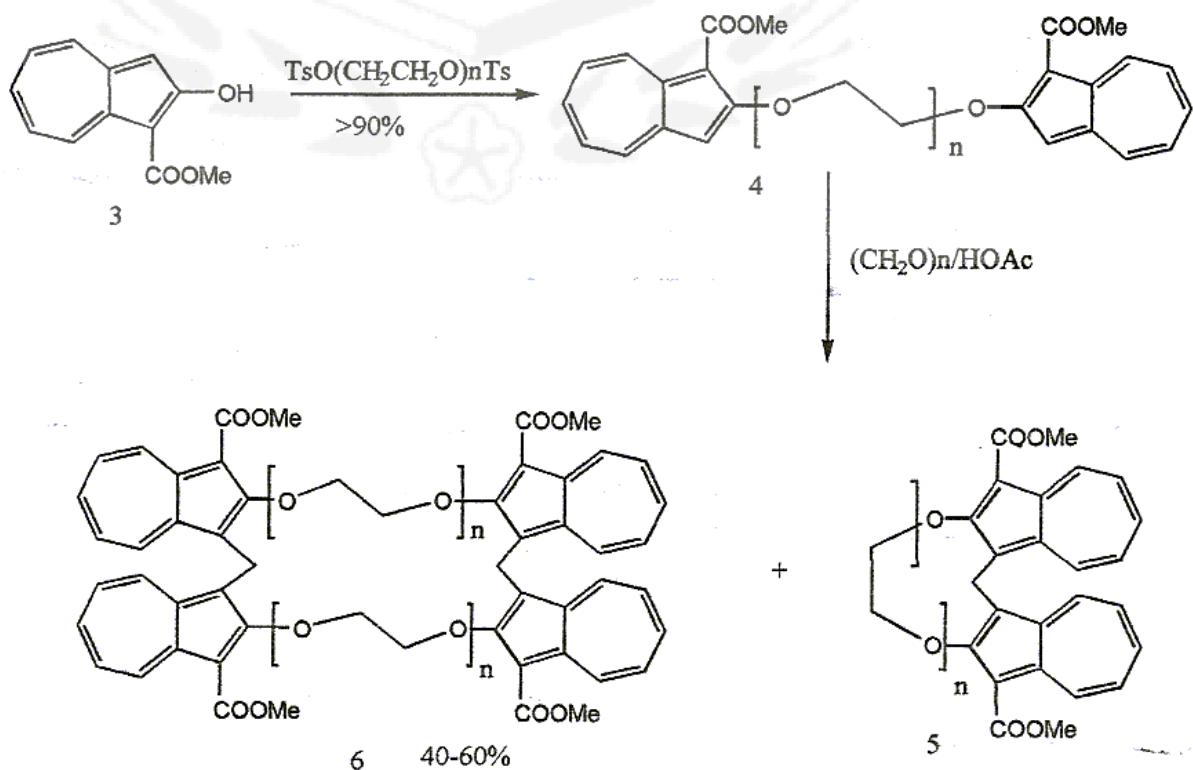
1. 萘類化合物之合成



100% PPA



2. 萘類環狀醚之合成



3. Rotaxanes 分子的形成 - 待續

Spectra data:

Bis[di(2-hydroxy-3-methoxy-carbonylazulene-1-yl)methanediethyleneglycoldiether] (compound 6, n=2) C₅₈H₅₂O₁₄, violet crystal, mp 154-50°C. ¹H NMR(CDCl₃) δ 9.08(4H, d, J= 9.8Hz, H-4), 8.62(4H, d, J= 9.9Hz, H-8), 7.41(4H, t, J= 9.7Hz, H-6), 7.24(4H, t, J= 9.8Hz, H-5), 7.14(4H, t, J= 9.7Hz, H-7), 4.76(4H, s, 2 x -CH₂-), 4.52-4.49, 4.03-4.01(16H, m, -OCH₂-), 3.90(12H, s, 4 x COOMe); ¹³C NMR(CDCl₃) δ 166.2, 165.6, 140.0, 138.8, 136.1, 134.7, 134.5, 127.7, 127.0, 120.1, 104.4, 75.0, 71.0, 51.0, 17.6; FAB-MS m/z 995(M+23, 12), 972(M, 42), 487(65), 307(100); IR(KBr) 1680, 1211, 1110, 1038 cm⁻¹

Bis[di(2-hydroxy-3-methoxycarbonylazulene-1-yl)methanetriethyleneglycoldiether] (compound 6, n=3) C₆₂H₆₀O₁₆, violet crystal, mp 82-50°C; ¹H NMR(CDCl₃) δ 9.23(4H, d, J= 10Hz, H-4), 8.59(4H, d, J= 10Hz, H-8), 7.48(4H, t, J= 10Hz, H-6), 7.36-7.22(8H, m, H-5, 7), 4.68(4H, s, 2 x CH₂), 4.21-4.18, 3.73-3.70(16H, m, 8 x OCH₂), 3.85(12H, s, 4 x COOMe), 3.69(8H, s, 2 x -OCH₂CH₂); ¹³C NMR(CDCl₃) δ 166.3, 164.9, 140.2, 138.8, 136.2, 134.9, 134.7, 127.8, 126.9, 120.3, 104.6, 74.4, 70.8, 70.6, 50.9, 17.5; FAB-MS m/z 1083(M+23, 10), 1060(M, 26), 1029(11), 499(22), 307(100); IR(KBr) 1681, 1212, 1111, 1040 cm⁻¹

Bis[di(2-hydroxy-3-methoxycarbonylazulene-1-yl)methanetetraethylene glycoldiether] (compound 6, n=4) C₆₆H₆₈O₁₈, violet prism, mp 160-10°C; ¹H NMR(CDCl₃) δ 9.23(4H, d, J= 10Hz, H-4), 8.61(4H, d, J= 10Hz, H-8), 7.49(4H, t, J= 10Hz, H-6), 7.33(4H, t, J= 10Hz, H-5), 7.28(4H, t, J= 10Hz, H-7), 4.64(4H, s, 2 x CH₂), 4.39-4.36, 3.72-3.69(16H, m, 8 x OCH₂), 3.92(12H, s, 4 x COOMe), 3.50(16H, s, 2 x OCH₂CH₂); ¹³C NMR(CDCl₃) δ 166, 165, 140, 139, 136, 135, 128, 127, 120, 104, 75, 71, 51, 17; FAB-MS m/z 1171(M+23, 46), 1148(M, 40), 1117(16), 307(100); IR(KBr) 1672, 1205, 1103, 1034 cm⁻¹.

Bis[di(2-hydroxy-3-methoxycarbonylazulene-1-yl)methanepentaethylene glycoldiether] (compound 6, n=5) C₇₀H₇₆O₂₀; ¹H NMR(CDCl₃) δ 9.24(4H, d, J=

10Hz, H-4), 8.59(4H, d, $J=10$ Hz, H-8), 7.51(4H, t, $J=10$ Hz, H-6), 7.37-7.25(8H, m, H-5,7), 4.63(4H, s, 2 x CH₂), 4.44-4.41, 3.80-3.77, 3.61-3.58, 3.51-3.49(32H, m, 16 x OCH₂), 3.93(12H, s, 4 x COOMe), 3.39(8H, s, 2 x OCH₂CH₂); ¹³CNMR(CDCl₃) δ 166.4, 165.1, 140.2, 138.6, 136.2, 134.7, 134.5, 127.8, 127.0, 119.9, 104.5, 74.5, 70.0, 51.0, 17.8; IR(KBr) 1680, 1211 cm⁻¹.

References:

1. A. P. de Silva and C. P. McCoy, *Chem. Ind.*, 1994, 992.
2. D. B. Amabilino and J. F. Stoddart, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2725.
3. V. Balzani, M. Gomez-Lopez and J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 405.
4. M.-V. Martinez-Diaz, N. Spencer and J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1904.
5. R. Deans, A. Niemz, E. C. Breinlinger and V. M. Roteollo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10863.
6. R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer and J. F. Stoddart, *Nature(London)*, 1994, **369**, 133.