

第五章 雙乙基醚化之 calix[4]diquinone 之組構 轉換的動力研究

本實驗室在進行雙乙基醚化之 calix[4]arene **27** 的氧化時，經過了分離以及純化後，發現產物具有 *anti*-**32** 及 *syn*-**33** 兩種組態異構物的存在；因此推論雙乙基醚化的 calix[4]arene **27** 在進行氧化反應時，其下緣的羥基因氧化而形成立體障礙較小的羰基，再加上氫鍵的消失，因此，下緣的乙基醚官能團，便可經由亞甲基的單鍵翻轉，而使得 *anti*- 組態和 *syn*- 組態異構物能夠同時生成。

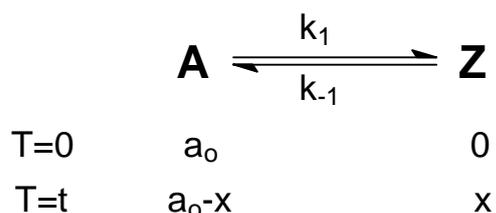
5-1 1,3-Diethoxycalix[4]diquinone 的動力研究

當雙乙基醚化的 calix[4]arene **27** 被 ClO₂ 氧化後，其產物經過管柱層析法分離，可得到 *anti*-**32** 及 *syn*-**33** 的兩種組態的異構物；由於這兩種組構異構物有不同的立體結構，所以在 ¹H-NMR 的光譜中，可看到 *anti*-**32** 及 *syn*-**33** 的乙基醚上之 OCH₂CH₃ 的化學位移有明顯的不同；因此，我們可以藉由 ¹H-NMR 光譜上乙基醚訊號中之 OCH₂CH₃ 的積分值，來觀察兩種組構異構物相互轉換的變化，並進而計算出 *anti*-**32** 與 *syn*-**33** 所佔的百分比。

5-2 First Order 動力學公式的推導

關於本論文的動力學研究方面，是屬於動力學的可逆型一級反應，相關的公式推導如下：

假設實驗一開始使用濃度 a_0 的純化合物 **A**，經過時間 t 後，產物 **Z** 的濃度為 x ，此時 **A** 的濃度則為 a_0-x ：



A 轉換成 **Z** 的速率為 $k_1(a_0-x)$ ，而 **Z** 轉換成 **A** 的速率為 $k_{-1}x$ ，所以 **Z** 濃度的淨改變速率為：

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a_0-x) - k_{-1}x$$

假設 x_e 為 **Z** 達到平衡時的濃度，則此時濃度的淨改變速率為 0：

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a_0-x_e) - k_{-1}x_e = 0$$

由於平衡常數 $K_f = k_1/k_{-1} = x_e/(a_0-x_e)$ ；消去 k_{-1} 後，可得到：

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1(a_0-x_e)}{x_e} (x_e-x)$$

當時間 $t=0$ 的時候，**Z** 的濃度 $x=0$ ；所以積分後，可得到：

$$k_1 t = \frac{x_e}{a_0} \ln \frac{x_e}{x_e-x}$$

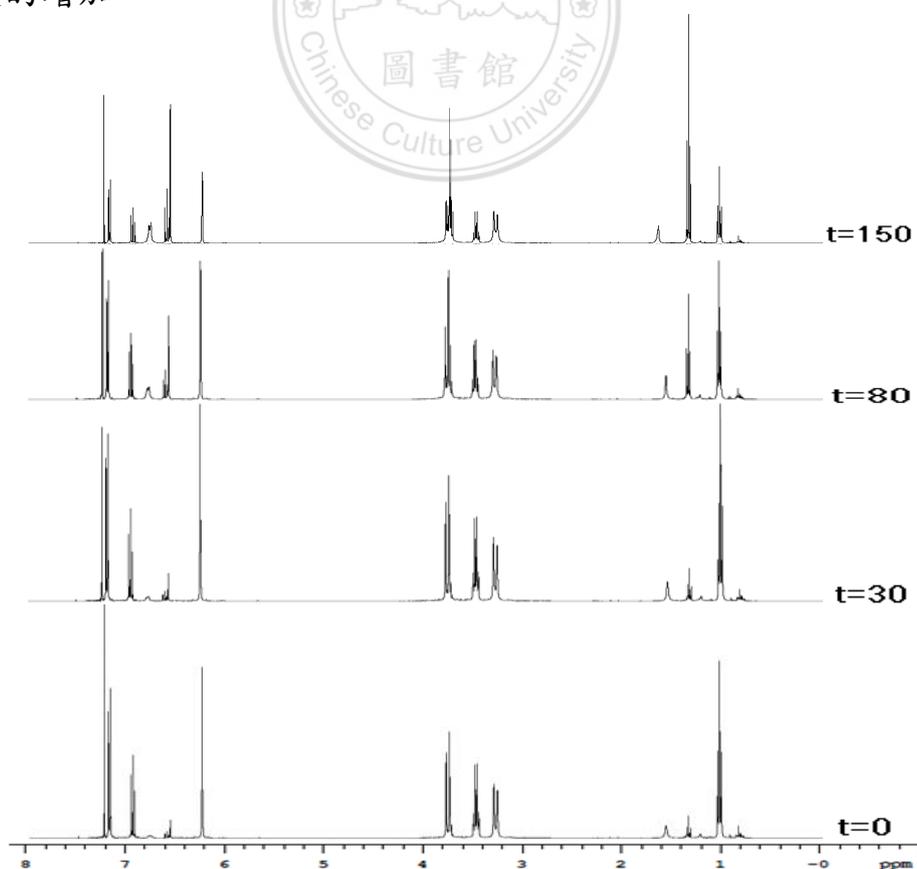
5-3 *anti*-1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (32) 在 CDCl₃ 的測量

anti-32 可利用管柱層析法從氧化反應的產物中分離純化出，經再結晶後將產物溶於 CDCl₃ 中，並利用 ¹H-NMR 進行動力學的研究。

¹H-NMR 動力學量測的溫度固定在 NMR 儀器室內之溫度(18°C)，從一系列量測的光譜訊號中，可觀察到 *anti*-32 隨著時間慢慢轉換成

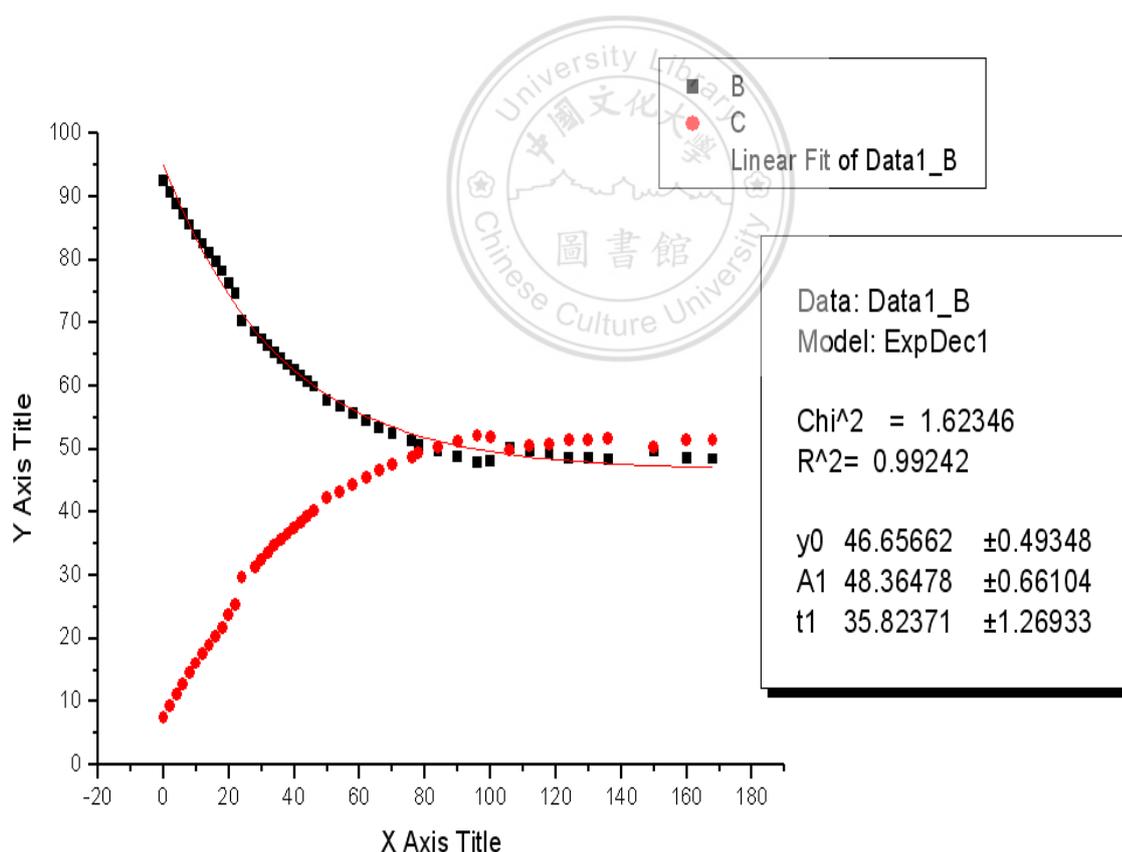
syn-33，如圖十七所示。其中從光譜中可以看到 *anti*-32 乙基醚上的 OCH₂CH₃ 訊號 (δ 1.1)，隨著時間增長而明顯的慢慢減少，而另一個

組態異構物 *syn*-33 的乙基醚上之 OCH₂CH₃ 訊號 (δ 1.4)，則隨著時間慢慢的增加。



圖十七: *anti*-32 隨時間改變的變化圖 in CDCl₃

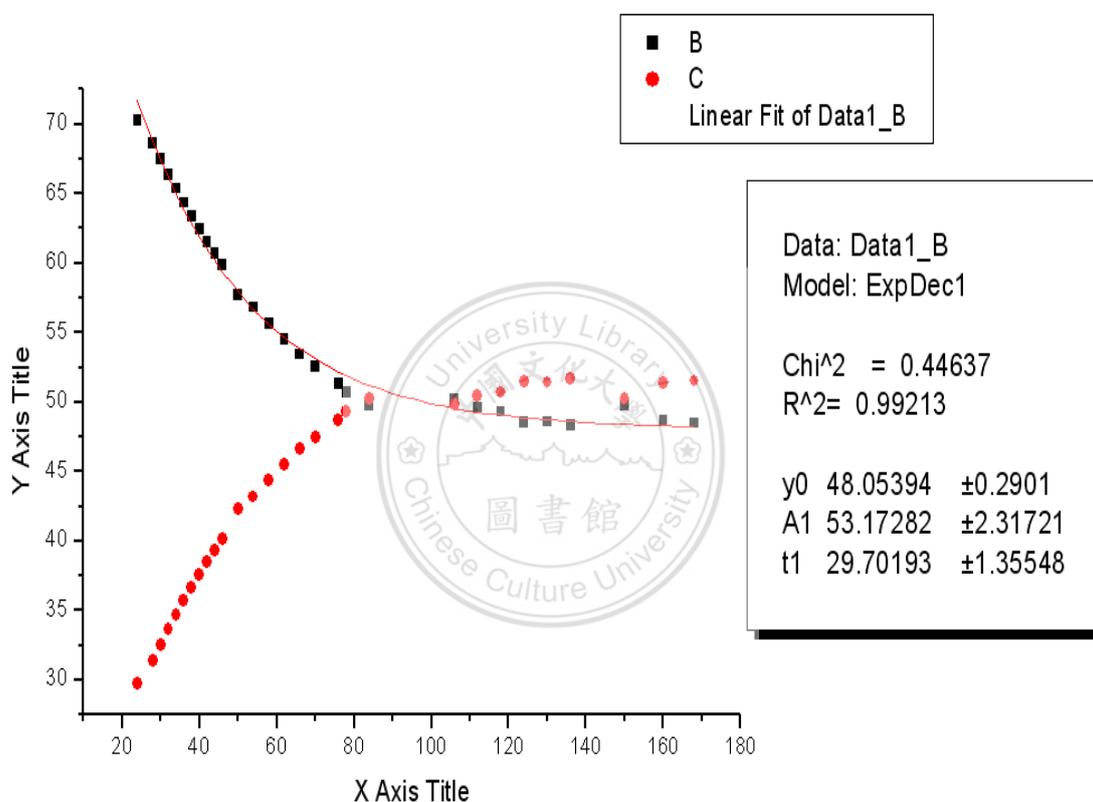
由於在 *anti*-和 *syn*-的 1,3-diethoxycalix[4]diquinones 分子內，所有乙基醚之 OCH_2CH_3 的氫總共是六個，因此利用 $^1\text{H-NMR}$ 積分值的比例，可推算出 *anti*-**32** 與 *syn*-**33** 的相對含量，其結果如表十所示；表十中的時間 0 定為分離純化後，進行第一次測量光譜的時間。由表十的數據中，可看到 *anti*-**32** 和 *syn*-**33** 的相對含量變化，再將這些數據利用電腦軟體 origin 轉換成含量百分比和時間的對照圖，可得圖十八；如再利用電腦軟體內之 first order decay 的推計，可找出平衡時 x_e 的數值為 0.534



圖十八：在 CDCl_3 由 *anti*-**32** 轉換成 *syn*-**33** 之成分百分比

B: *anti*-隨時間減少的曲線 C: *syn*-隨時間增加的曲線

由於這個實驗在進行到第 22 小時後，因溫控系統上出現問題，造成在圖十八中明顯出現圖形驟然的不連續性因此為了使誤差降至最低，所以本論文將拋棄前 22 個的量測數據，而僅將之後的數據輸入電腦軟體 origin 內轉換成圖型，如圖十九。

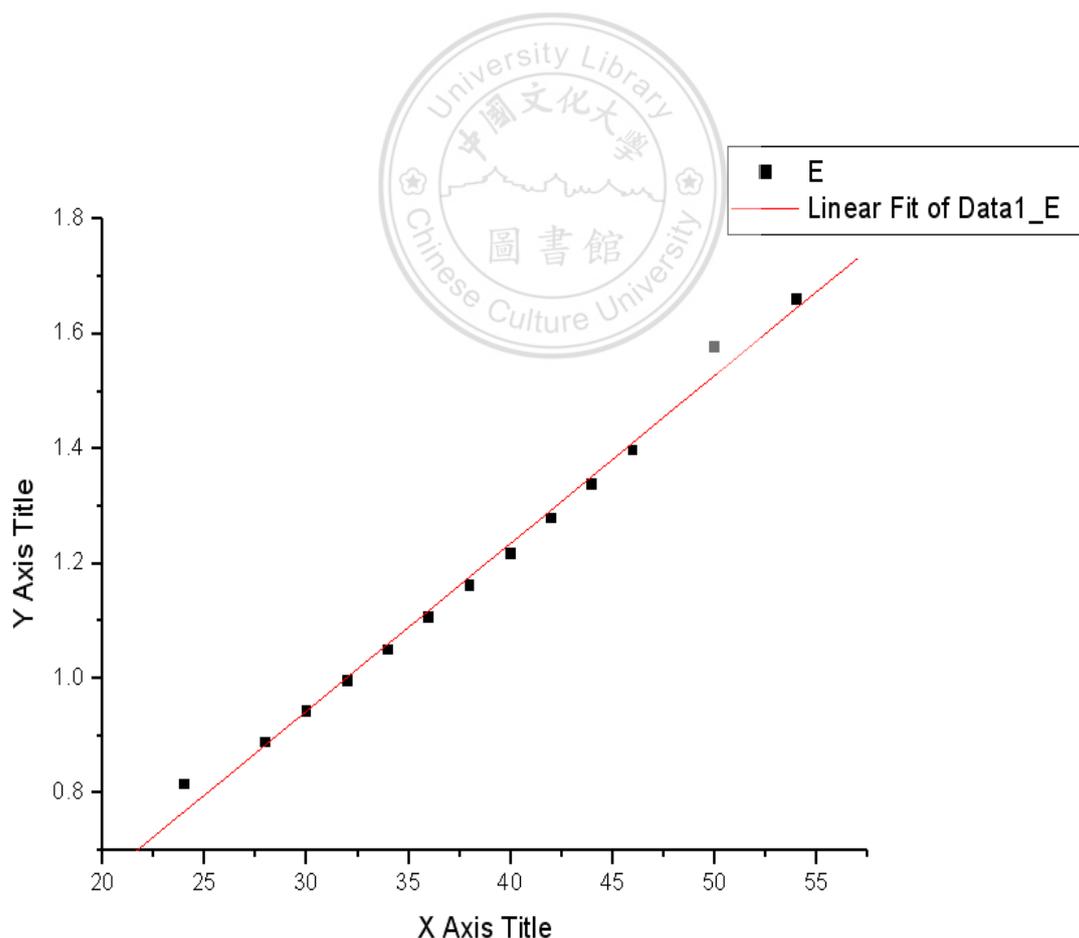


圖十九：在 CDCl₃ 由 *anti*-轉換成 *syn*-之成分百分比
 B: *anti*-隨時間減少的曲線 C: *syn*-隨時間增加的曲線

| 時間 | anti δ =1.1 | syn δ =1.4 | H=1.0% | H=1.4% | 時間 | anti δ =1.1 | syn δ =1.4 | H=1.0% | H=1.4% |
|----|-----------------------|----------------------|--------|--------|----------|-----------------------|----------------------|----------|----------|
| 0 | 18.8 | 1.52 | 92.52 | 7.48 | 50 | 12.58 | 9.22 | 57.71 | 42.29 |
| 2 | 18.28 | 1.89 | 90.63 | 9.37 | 54 | 12.56 | 9.54 | 56.83 | 43.17 |
| 4 | 18.07 | 2.27 | 88.84 | 11.16 | 58 | 12.31 | 9.82 | 55.63 | 44.37 |
| 6 | 17.74 | 2.6 | 87.22 | 12.78 | 62 | 12.1 | 10.09 | 54.53 | 45.47 |
| 8 | 17.38 | 2.94 | 85.53 | 14.47 | 66 | 11.89 | 10.37 | 53.41 | 46.59 |
| 10 | 17.11 | 3.27 | 83.95 | 16.05 | 70 | 11.73 | 10.6 | 52.53 | 47.47 |
| 12 | 16.79 | 3.55 | 82.55 | 17.45 | 76 | 12.02 | 11.39 | 51.35 | 48.65 |
| 14 | 16.53 | 3.84 | 81.15 | 18.85 | 78 | 11.41 | 11.09 | 50.71 | 49.29 |
| 16 | 16.25 | 4.12 | 79.77 | 20.23 | 84 | 11.24 | 11.35 | 49.76 | 50.24 |
| 18 | 16 | 4.45 | 78.24 | 21.76 | 90 | 11.09 | 11.61 | 48.85 | 51.15 |
| 20 | 15.78 | 4.91 | 76.27 | 23.73 | 96 | 10.87 | 11.85 | 47.84 | 52.16 |
| 22 | 15.52 | 5.25 | 74.72 | 25.28 | 100 | 10.69 | 11.51 | 48.15 | 51.85 |
| 24 | 15.38 | 6.5 | 70.29 | 29.71 | 106 | 10.5 | 10.43 | 50.17 | 49.83 |
| 28 | 14.77 | 6.75 | 68.63 | 31.37 | 112 | 10.38 | 10.56 | 49.57 | 50.43 |
| 30 | 14.59 | 7.03 | 67.48 | 32.52 | 118 | 10.28 | 10.57 | 49.30 | 50.70 |
| 32 | 14.38 | 7.28 | 66.39 | 33.61 | 124 | 10.18 | 10.81 | 48.50 | 51.50 |
| 34 | 14.25 | 7.55 | 65.37 | 34.63 | 130 | 10.13 | 10.72 | 48.59 | 51.41 |
| 36 | 13.98 | 7.75 | 64.34 | 35.66 | 136 | 10.07 | 10.77 | 48.32 | 51.68 |
| 38 | 13.81 | 7.98 | 63.38 | 36.62 | 150 | 10.16 | 10.26 | 49.76 | 50.24 |
| 40 | 13.72 | 8.24 | 62.48 | 37.52 | 160 | 10.06 | 10.63 | 48.62 | 51.38 |
| 42 | 13.38 | 8.36 | 61.55 | 38.45 | 168 | 10.02 | 10.65 | 48.48 | 51.52 |
| 44 | 13.29 | 8.61 | 60.68 | 39.32 | 熱 195 | 10.44 | 13.34 | 43.90244 | 56.09756 |
| 46 | 13.09 | 8.77 | 59.88 | 40.12 | | | | | |

表十 :anti-32 與 syn-33 隨時間變化表 in CDCl₃

依據一級反應動力學的公式，我們可以取 $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間 t 做圖，而得到如圖二十；由於在趨近平衡時 x 值將非常接近 x_e ，而儀器可能存在的誤差將嚴重影響到 $\ln(x_e/x_e-x)$ 的實際值，因此本論文僅取三個半衰期內的數據進行線性的分析，而推計出其斜率為 0.0292h^{-1} ，因此 k_1 值為 $4.218 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ ；又由於在到達平衡時 $k_1(a_0-x_e) = k_{-1}x_e$ ，因此 $k_{-1} = k_1(a_0-x_e) / x_e$ 。而在此系統中 $a_0 - x_e$ 大約為 0.48 ，所以可計算推論 k_{-1} 應為 $3.893 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ 。此一數值將與下一節進行 *syn-33* 轉換到 *anti-32* 之動力研究所觀察的值做一比較。



Linear Regression for Data1_E:

$$Y = A + B * X$$

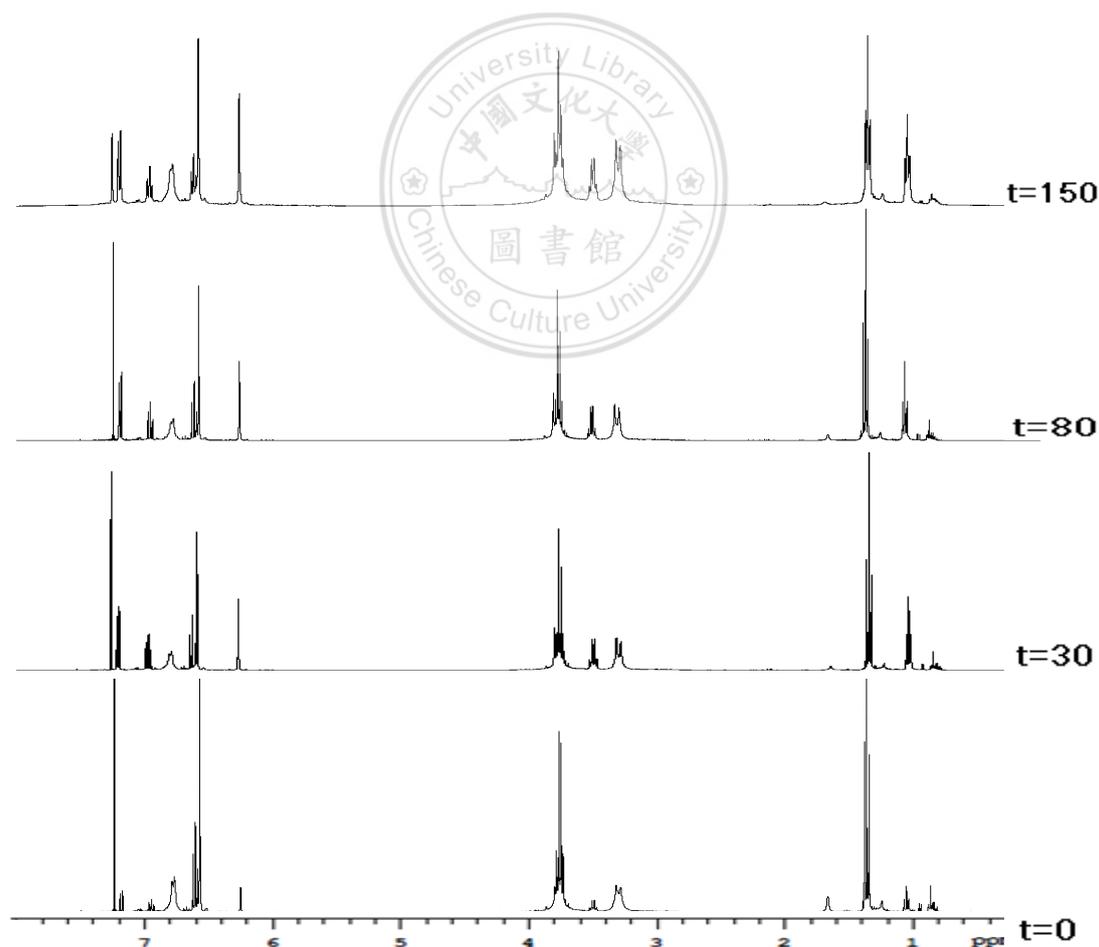
| Parameter | Value | Error | |
|----------------|---------|------------|---------|
| A | 0.06818 | 0.03108 | |
| B | 0.0292 | 7.92168E-4 | |
| R | SD | N | P |
| 0.99598 | 0.02422 | 13 | <0.0001 |

圖二十： $\ln(x_e/x_e-x)$ 對 t 做圖， $\text{slop}=k_1(a_0/x_e)$



5-4 *syn*-1,3-Diethoxycalix[4]diquinone(33) 在 CDCl₃ 的測量

同樣的，經由色層層析分離出之 *syn*-33 的產物後，以 CDCl₃ 為溶劑並固定進行研究時之溫度，來進行 ¹H-NMR 的動力學測量。在光譜的資訊中，亦可明顯的觀察到 *syn*-33 轉換成 *anti*-32，如圖二十一所示，其中可看到 *syn*-33 的乙基醚上之 OCH₂CH₃ 訊號 (δ 1.4) 慢慢減少，而 *anti*-32 的乙基醚上之 OCH₂CH₃ 訊號 (δ 1.1) 則隨著時間慢慢增加。

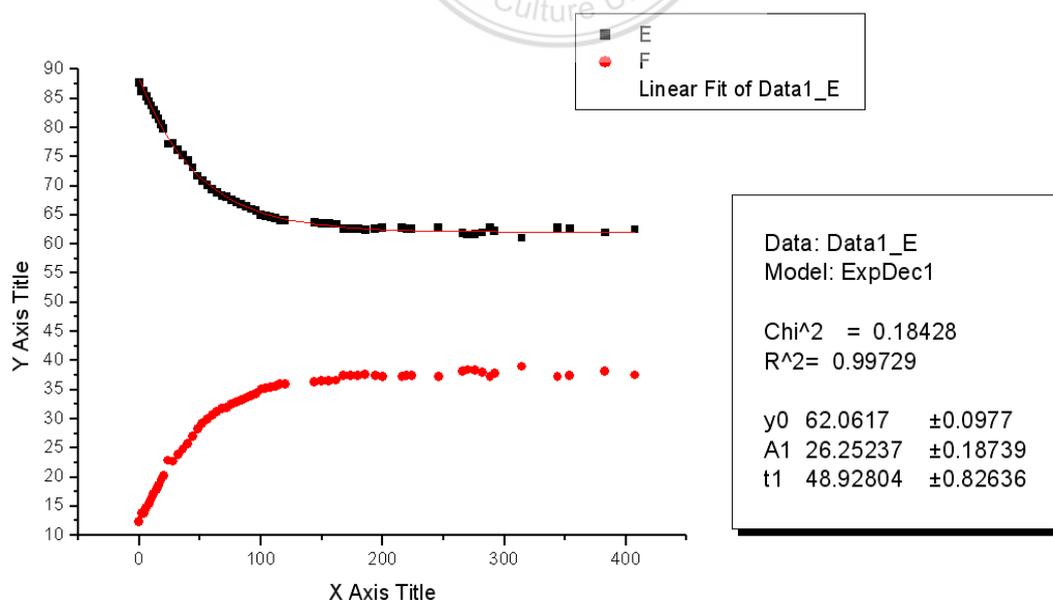


圖二十一：*syn*-33 隨時間改變的變化圖 in CDCl₃

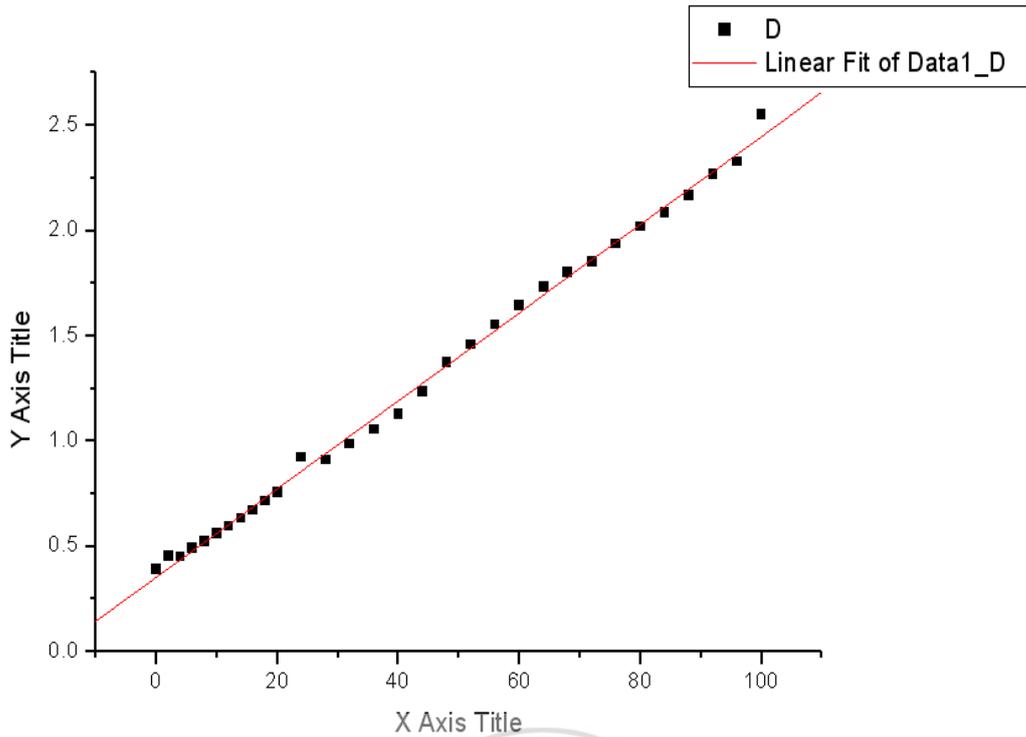
| 時間 | anti δ =1.0 | syn δ =1.4 | H=1.0% | H=1.4% | 時間 | anti δ =1.0 | syn δ =1.4 | H=1.0% | H=1.4% |
|----|-----------------------|----------------------|--------|--------|-----|-----------------------|----------------------|--------|--------|
| 0 | 2.79 | 19.88 | 12.31 | 87.69 | 100 | 8.9 | 16.55 | 34.97 | 65.03 |
| 2 | 3.19 | 19.94 | 13.79 | 86.21 | 104 | 8.95 | 16.48 | 35.19 | 64.81 |
| 4 | 3.19 | 20.01 | 13.75 | 86.25 | 108 | 9.04 | 16.5 | 35.40 | 64.60 |
| 6 | 3.42 | 19.8 | 14.73 | 85.27 | 112 | 9.11 | 16.46 | 35.63 | 64.37 |
| 8 | 3.6 | 19.63 | 15.50 | 84.50 | 116 | 9.13 | 16.3 | 35.90 | 64.10 |
| 10 | 3.77 | 19.42 | 16.26 | 83.74 | 120 | 9.09 | 16.2 | 35.94 | 64.06 |
| 12 | 3.95 | 19.23 | 17.04 | 82.96 | 144 | 8.8 | 15.43 | 36.32 | 63.68 |
| 14 | 4.12 | 19.03 | 17.80 | 82.20 | 150 | 8.87 | 15.44 | 36.49 | 63.51 |
| 16 | 4.3 | 18.88 | 18.55 | 81.45 | 156 | 8.87 | 15.42 | 36.52 | 63.48 |
| 18 | 4.52 | 18.78 | 19.40 | 80.60 | 162 | 8.93 | 15.48 | 36.58 | 63.42 |
| 20 | 4.71 | 18.67 | 20.15 | 79.85 | 168 | 8.98 | 15.07 | 37.34 | 62.66 |
| 24 | 5.33 | 17.99 | 22.86 | 77.14 | 174 | 8.98 | 15.01 | 37.43 | 62.57 |
| 28 | 5.89 | 20.09 | 22.67 | 77.33 | 180 | 8.96 | 14.99 | 37.41 | 62.59 |
| 32 | 6.18 | 19.8 | 23.79 | 76.21 | 186 | 8.96 | 14.91 | 37.54 | 62.46 |
| 36 | 6.44 | 19.61 | 24.72 | 75.28 | 194 | 8.45 | 14.17 | 37.36 | 62.64 |
| 40 | 6.7 | 19.43 | 25.64 | 74.36 | 200 | 8.4 | 14.18 | 37.20 | 62.80 |
| 44 | 7.02 | 19.08 | 26.90 | 73.10 | 216 | 8.48 | 14.29 | 37.24 | 62.76 |
| 48 | 6.47 | 16.38 | 28.32 | 71.68 | 220 | 9.06 | 15.13 | 37.45 | 62.55 |
| 52 | 6.64 | 16.17 | 29.11 | 70.89 | 224 | 8.93 | 14.97 | 37.36 | 62.64 |
| 56 | 6.85 | 16.06 | 29.90 | 70.10 | 246 | 8.71 | 14.69 | 37.22 | 62.78 |
| 60 | 7.05 | 15.98 | 30.61 | 69.39 | 266 | 9.09 | 14.75 | 38.13 | 61.87 |
| 64 | 7.18 | 15.81 | 31.23 | 68.77 | 270 | 9.21 | 14.77 | 38.41 | 61.59 |
| 68 | 7.23 | 15.6 | 31.67 | 68.33 | 276 | 9.17 | 14.76 | 38.32 | 61.68 |
| 72 | 7.74 | 16.47 | 31.97 | 68.03 | 282 | 9.1 | 14.83 | 38.03 | 61.97 |
| 76 | 7.85 | 16.33 | 32.47 | 67.54 | 288 | 8.83 | 14.88 | 37.24 | 62.76 |
| 80 | 7.96 | 16.24 | 32.89 | 67.11 | 292 | 9.02 | 14.9 | 37.71 | 62.29 |
| 84 | 8.06 | 16.21 | 33.21 | 66.79 | 314 | 8.9 | 13.94 | 38.97 | 61.03 |
| 88 | 8.17 | 16.15 | 33.59 | 66.41 | 344 | 9.83 | 16.55 | 37.26 | 62.74 |
| 92 | 8.23 | 15.98 | 33.99 | 66.01 | 354 | 9.83 | 16.5 | 37.33 | 62.67 |
| 96 | 8.28 | 15.91 | 34.23 | 65.77 | 383 | 9.25 | 15.05 | 38.07 | 61.93 |

表十一：syn-33 與 anti-32 隨時間變化表 in CDCl₃

同樣的，以 1,3-diethoxycalix[4]diquinone 結構中的乙基醚上 (OCH₂CH₃) 之六個氫為標準，推算出 *syn*-33 與 *anti*-32 所含的量，如表十一所示；表中的時間 0 亦定為分離純化後，第一次所測量光譜的時間。由表十一的數據中，可看到 *anti*-32 和 *syn*-33 的變化數據；再把這些數據利用電腦軟體轉換成圖型，如圖二十二所示；接著利用相同的 first order decay 的解析，可得到當達到平衡時 x_e 的數值為 0.38。進一步，我們亦僅取三個半衰期內的數據，來取 $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間 t 做圖，而得到斜率 0.02092 h^{-1} ，如圖二十三所示；並進而計算出 $k_1=2.208 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。在上一節中，我們計算出 *anti*-32 的 k_1 值(也就是 *syn*-33 的 k_1 值) 為 $3.893 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ，將這兩個計算出的反應速率作一比較，發現其誤差值為 %。



圖二十二: 在 CDCl₃ 中由 *syn*-32 轉換成 *anti*-33 之成分百分比
E:*syn*-隨時間減少的曲線 F:*anti*-隨時間增加的曲線



Linear Regression for Data1_E:

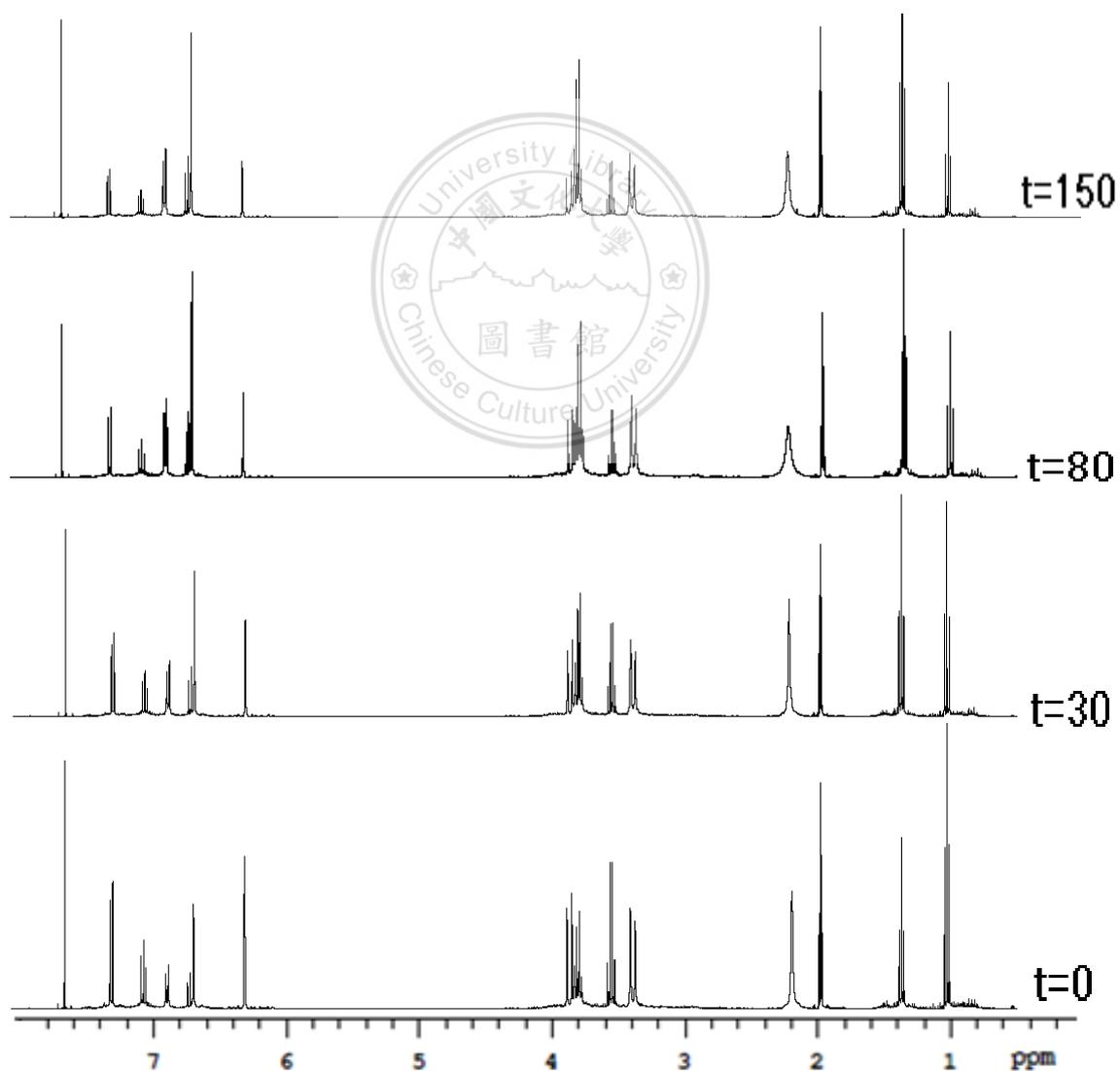
$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error | |
|---------------|---------|------------|---------|
| A | 0.35507 | 0.01141 | |
| B | 0.02092 | 2.12794E-4 | |
| R | SD | N | P |
| 0.9985 | 0.03702 | 31 | <0.0001 |

圖二十三：ln(x_e/x_e-x) 對 t 做圖，slop=k₁(a₀/x_e)

5-5 *anti*-1,3-Diethoxycalix[4]diquinone(32) 在 CD₃CN 的 測量

根據上述方法，將 *anti*-32 的產物溶入 CD₃CN 的溶劑中，並觀察其乙基醚上之 OCH₂CH₃ 隨時間的變化，將所測得的數據列在表十二中。

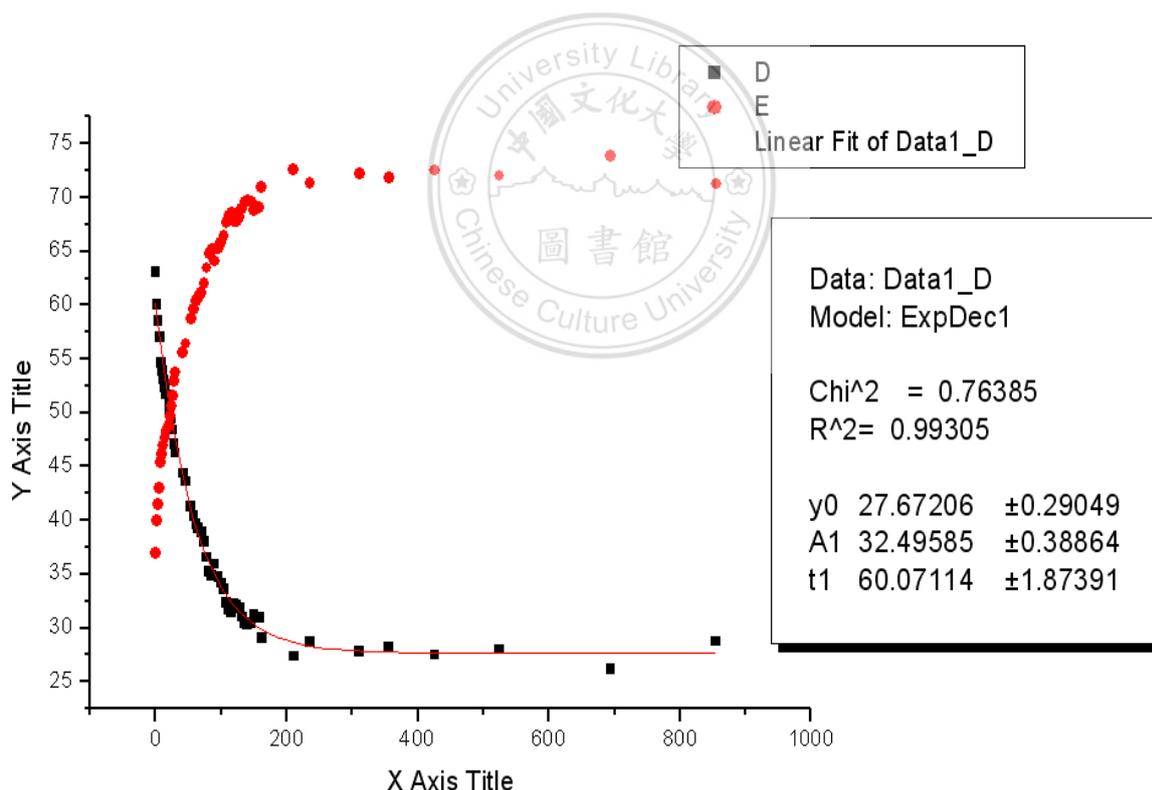


圖二十四：*anti*-32 隨時間改變的變化圖 in CD₃CN

| 時間 | anti δ =1.0 | syn δ =1.4 | H=1.0% | H=1.4% | 時間 | anti δ =1.0 | syn δ =1.4 | H=0.8% | H=1.2% |
|------|-----------------------|----------------------|--------|--------|-----|-----------------------|----------------------|--------|--------|
| 0 | 10.28 | 6.03 | 63.03 | 36.97 | 90 | 7.02 | 12.52 | 35.93 | 64.07 |
| 2 | 9.98 | 6.63 | 60.08 | 39.92 | 96 | 7.22 | 13.59 | 34.69 | 65.31 |
| 4 | 9.7 | 6.88 | 58.50 | 41.50 | 100 | 7.17 | 13.81 | 34.18 | 65.82 |
| 6 | 9.44 | 7.12 | 57.00 | 43.00 | 104 | 7.02 | 13.9 | 33.56 | 66.44 |
| 8 | 8.66 | 7.19 | 54.64 | 45.36 | 108 | 6.58 | 13.75 | 32.37 | 67.63 |
| 10 | 9.14 | 7.82 | 53.89 | 46.11 | 112 | 6.36 | 13.69 | 31.72 | 68.28 |
| 12 | 8.8 | 7.79 | 53.04 | 46.96 | 116 | 6.27 | 13.68 | 31.43 | 68.57 |
| 14 | 8.69 | 7.91 | 52.35 | 47.65 | 120 | 6.78 | 14.26 | 32.22 | 67.78 |
| 16 | 8.6 | 8.04 | 51.68 | 48.32 | 124 | 6.87 | 14.49 | 32.16 | 67.84 |
| 21.5 | 8.33 | 7.92 | 51.26 | 48.74 | 128 | 6.8 | 14.58 | 31.81 | 68.19 |
| 22 | 8.72 | 8.59 | 50.38 | 49.62 | 132 | 6.55 | 14.56 | 31.03 | 68.97 |
| 24 | 8.51 | 8.72 | 49.39 | 50.61 | 136 | 6.36 | 14.5 | 30.49 | 69.51 |
| 26 | 8.36 | 8.91 | 48.41 | 51.59 | 140 | 6.28 | 14.46 | 30.28 | 69.72 |
| 28 | 8.05 | 9.05 | 47.08 | 52.92 | 146 | 6.27 | 14.36 | 30.39 | 69.61 |
| 30 | 7.86 | 9.13 | 46.26 | 53.74 | 150 | 6.43 | 14.18 | 31.20 | 68.80 |
| 42 | 6.98 | 8.75 | 44.37 | 55.63 | 154 | 6.36 | 14.2 | 30.93 | 69.07 |
| 46 | 7.47 | 9.66 | 43.61 | 56.39 | 158 | 6.41 | 14.29 | 30.97 | 69.03 |
| 54 | 7.06 | 10.03 | 41.31 | 58.69 | 162 | 5.99 | 14.63 | 29.05 | 70.95 |
| 58 | 6.81 | 10.05 | 40.39 | 59.61 | 210 | 5.19 | 13.77 | 27.37 | 72.63 |
| 62 | 6.67 | 10.14 | 39.68 | 60.32 | 235 | 5.68 | 14.15 | 28.64 | 71.36 |
| 65 | 6.49 | 10.02 | 39.31 | 60.69 | 311 | 6.04 | 15.67 | 27.82 | 72.18 |
| 70 | 6.66 | 10.47 | 38.88 | 61.12 | 356 | 5.46 | 13.89 | 28.22 | 71.78 |
| 74 | 6.46 | 10.55 | 37.98 | 62.02 | 426 | 5.55 | 14.64 | 27.49 | 72.51 |
| 78 | 6.13 | 10.64 | 36.55 | 63.45 | 524 | 5.75 | 14.79 | 27.99 | 72.01 |
| 82 | 5.89 | 10.81 | 35.27 | 64.73 | 694 | 5.51 | 15.56 | 26.15 | 73.85 |
| 86 | 5.83 | 10.91 | 34.83 | 65.17 | 855 | 5.76 | 14.27 | 28.76 | 71.24 |

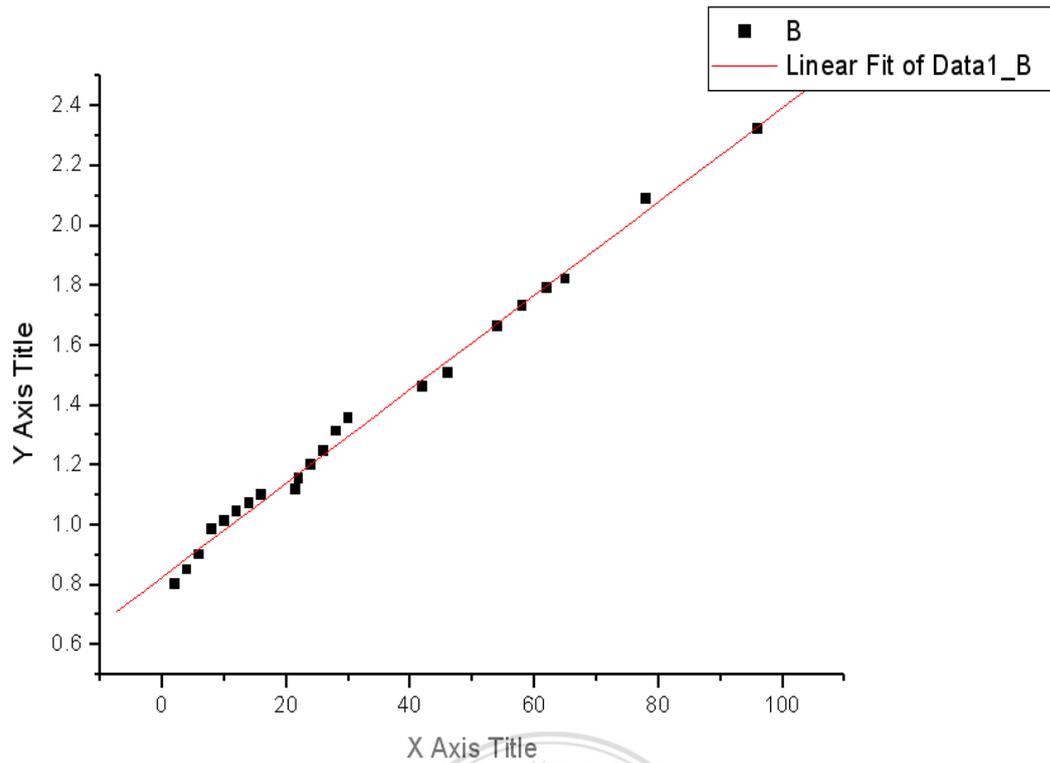
表十二 : *anti*-32 與 *syn*-33 隨時間變化表 in CD₃CN

可發現其轉換速率比在 CDCl_3 中來的快，將數據轉換成圖二十五，接著再進行 first order decay 的推算，可以藉此找出平衡時 x_e 的逼近值為 0.724，相同的僅取三個半衰期內的數據做線性的分析，可推計出其斜率為 0.01567h^{-1} ，因此 k_1 值為 $3.151 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ ；又由於在到達平衡時 $k_1(a_0 - x_e) = k_{-1}x_e$ ，因此 $k_{-1} = k_1(a_0 - x_e) / x_e$ 。而在此系統中 $a_0 - x_e$ 大約為 0.276，所以可計算推論 k_{-1} 應為 $1.201 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ 。此一數值將與下一節進行 *syn-33* 轉換到 *anti-32* 之動力研究所觀察的值做一比較。



圖二十五：在 CD_3CN 中由 *anti-32* 轉換成 *syn-33* 之成分百分比

D: *anti*-隨時間減少的曲線 E: *syn*-隨時間增加的曲線



Linear Regression for Data1_E:

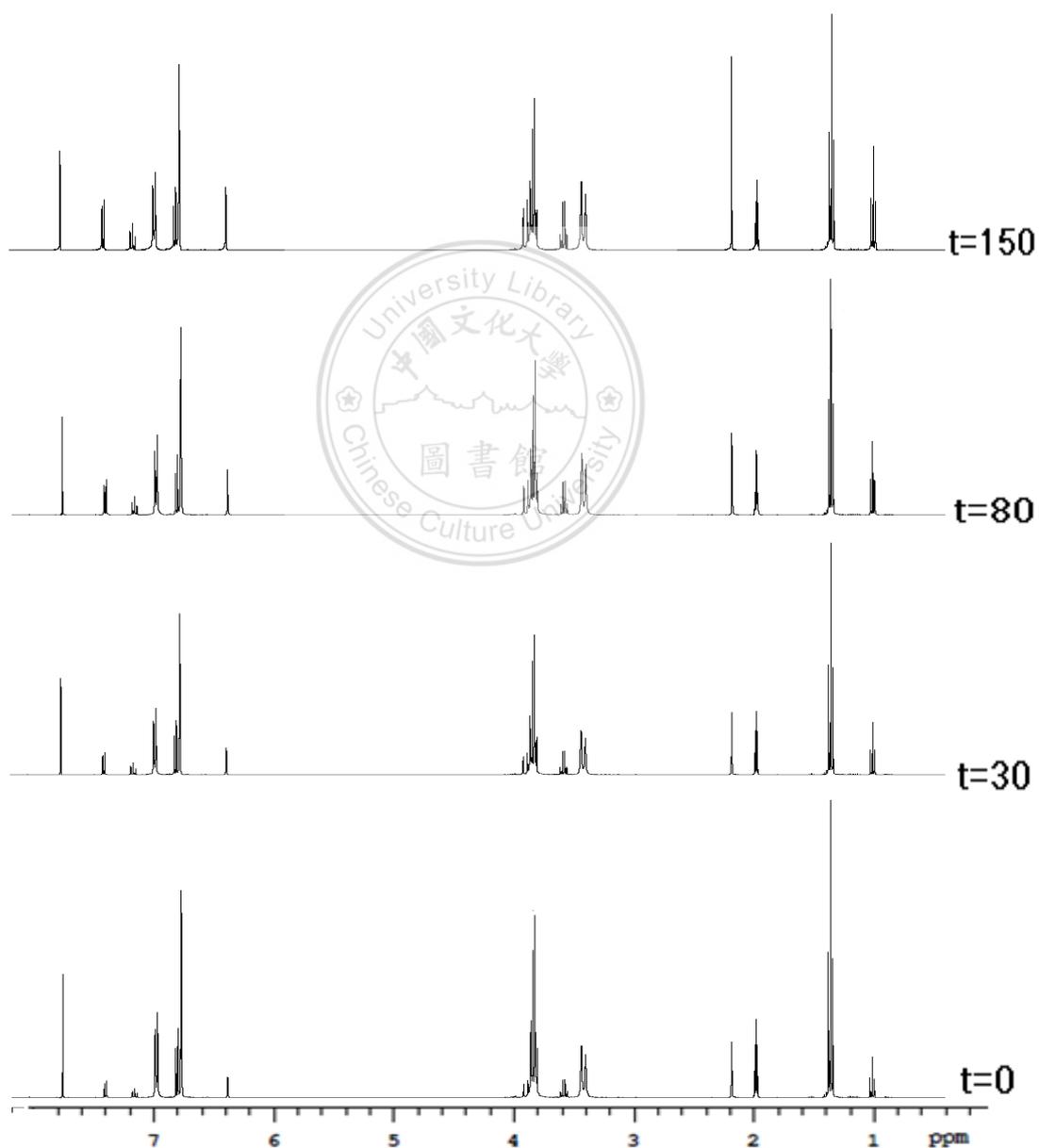
$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error | |
|---------------|---------|------------|---------|
| A | 0.82758 | 0.01149 | |
| B | 0.01567 | 2.75633E-4 | |
| R | SD | N | P |
| 0.9985 | 0.03304 | 22 | <0.0001 |

圖二十六：ln(x_e/x_e-x) 對 t 做圖，slop=k₁(a₀/x_e)

5-6 *syn*-1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (33) 在 CD₃CN 的 測量

同樣按照上述方法，將 *syn*-33 的產物溶入 CD₃CN 的溶劑中，並觀察其乙基醚上之 OCH₂CH₃ 隨時間的變化，如圖二十七所示。

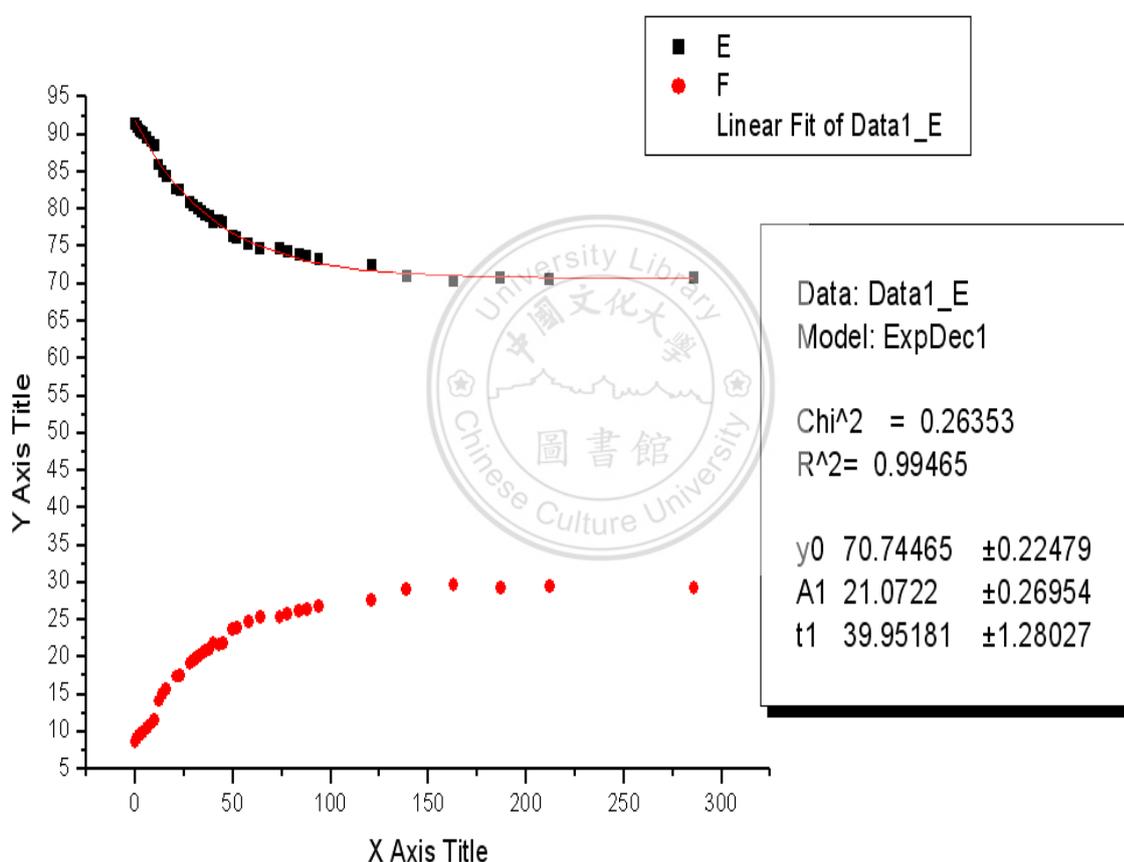


圖二十七：*syn*-33 隨時間改變的變化圖 in CD₃CN

| 時間 | anti δ =0.8 | syn δ =1.2 | H=0.8% | H=1.2% | 時間 | anti δ =0.8 | syn δ =1.2 | H=0.8% | H=1.2 % |
|----|-----------------------|----------------------|--------|--------|-----|-----------------------|----------------------|--------|------------|
| 0 | 1.73 | 18.44 | 8.58 | 91.42 | 40 | 4.26 | 15.21 | 21.88 | 78.12 |
| 1 | 1.79 | 18.06 | 9.02 | 90.98 | 43 | 4.27 | 15.5 | 21.60 | 78.40 |
| 2 | 1.87 | 17.93 | 9.44 | 90.56 | 45 | 4.33 | 15.55 | 21.78 | 78.22 |
| 3 | 1.9 | 17.87 | 9.61 | 90.39 | 50 | 4.52 | 14.55 | 23.70 | 76.30 |
| 4 | 1.96 | 17.8 | 9.92 | 90.08 | 52 | 4.56 | 14.54 | 23.87 | 76.13 |
| 6 | 2.07 | 17.65 | 10.50 | 89.50 | 58 | 4.7 | 14.36 | 24.66 | 75.34 |
| 8 | 2.17 | 17.53 | 11.02 | 88.98 | 64 | 4.84 | 14.3 | 25.29 | 74.71 |
| 10 | 2.27 | 17.41 | 11.53 | 88.47 | 74 | 4.96 | 14.6 | 25.36 | 74.64 |
| 12 | 2.82 | 17.18 | 14.1 | 85.9 | 78 | 5.03 | 14.51 | 25.74 | 74.26 |
| 14 | 3.02 | 17.1 | 15.01 | 84.99 | 84 | 5.11 | 14.42 | 26.16 | 73.84 |
| 16 | 3.19 | 17.13 | 15.70 | 84.30 | 88 | 5.16 | 14.37 | 26.42 | 73.58 |
| 21 | 3.46 | 16.44 | 17.39 | 82.61 | 94 | 5.3 | 14.49 | 26.78 | 73.22 |
| 23 | 3.51 | 16.51 | 17.53 | 82.47 | 121 | 5.45 | 14.31 | 27.58 | 72.42 |
| 28 | 3.83 | 16.12 | 19.20 | 80.80 | 139 | 5.77 | 14.11 | 29.02 | 70.98 |
| 30 | 3.9 | 16 | 19.60 | 80.40 | 163 | 5.8 | 13.78 | 29.62 | 70.38 |
| 32 | 3.97 | 15.92 | 19.96 | 80.04 | 187 | 5.81 | 14.04 | 29.27 | 70.73 |
| 34 | 4.05 | 15.83 | 20.37 | 79.63 | 212 | 5.79 | 13.87 | 29.45 | 70.55 |
| 36 | 4.12 | 15.76 | 20.72 | 79.28 | 286 | 5.76 | 13.92 | 29.27 | 70.73 |
| 38 | 4.18 | 15.68 | 21.05 | 78.95 | | | | | |

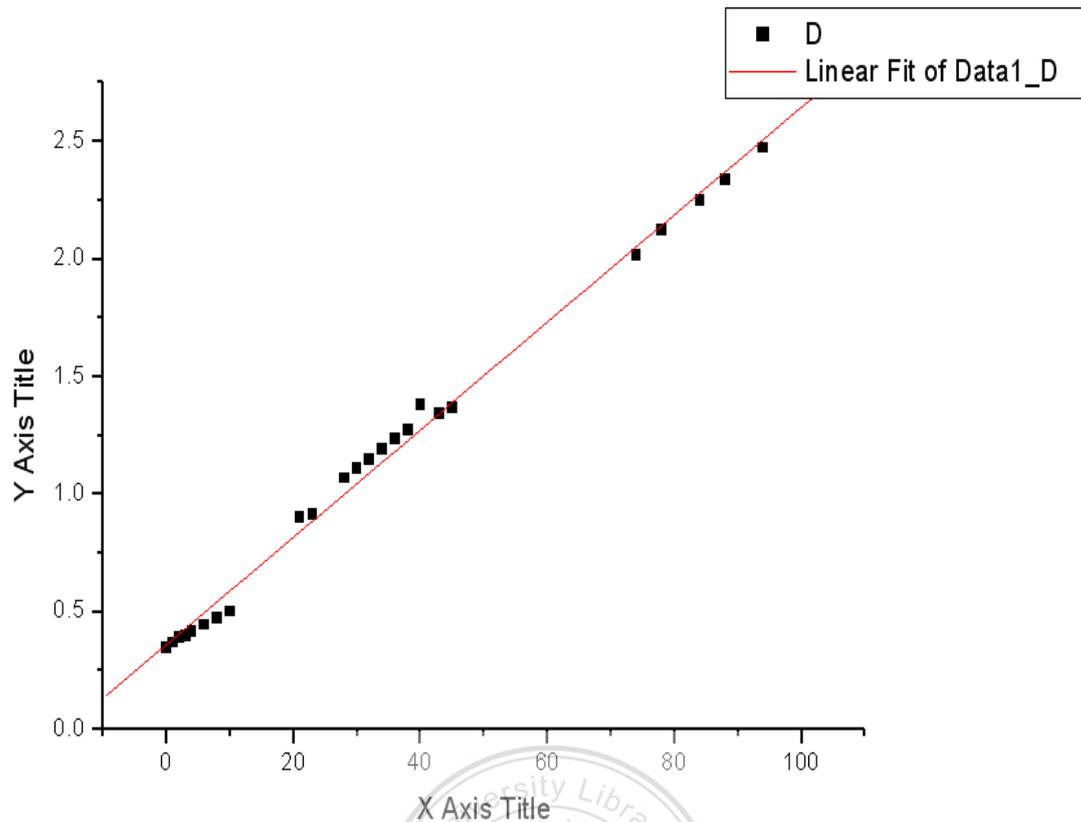
表十三：*anti*-**32** 與 *syn*-**33** 隨時間變化表 in CD₃CN

將上列數據利用電腦軟體轉換成圖二十八；接著再進行 first order decay 的推算，可以找出平衡時 x_e 的逼近值為 0.293，從 $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間 t 做圖，如圖二十九所示，斜率為 $k_1(a_0/x_e)=0.02284 \text{ h}^{-1}$ ， $k_1=1.859 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。在上一節中，我們計算出 *anti-32* 的 k_1 值(也就是 *syn-33* 的 k_1 值) 為 $1.201 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。



圖二十八:在 CD_3CN 由 *syn-33* 轉換成 *anti-32* 之成分百分比

E: *syn*-隨時間減少的曲線 F: *anti*-隨時間增加的曲線



Linear Regression for Data1_E:

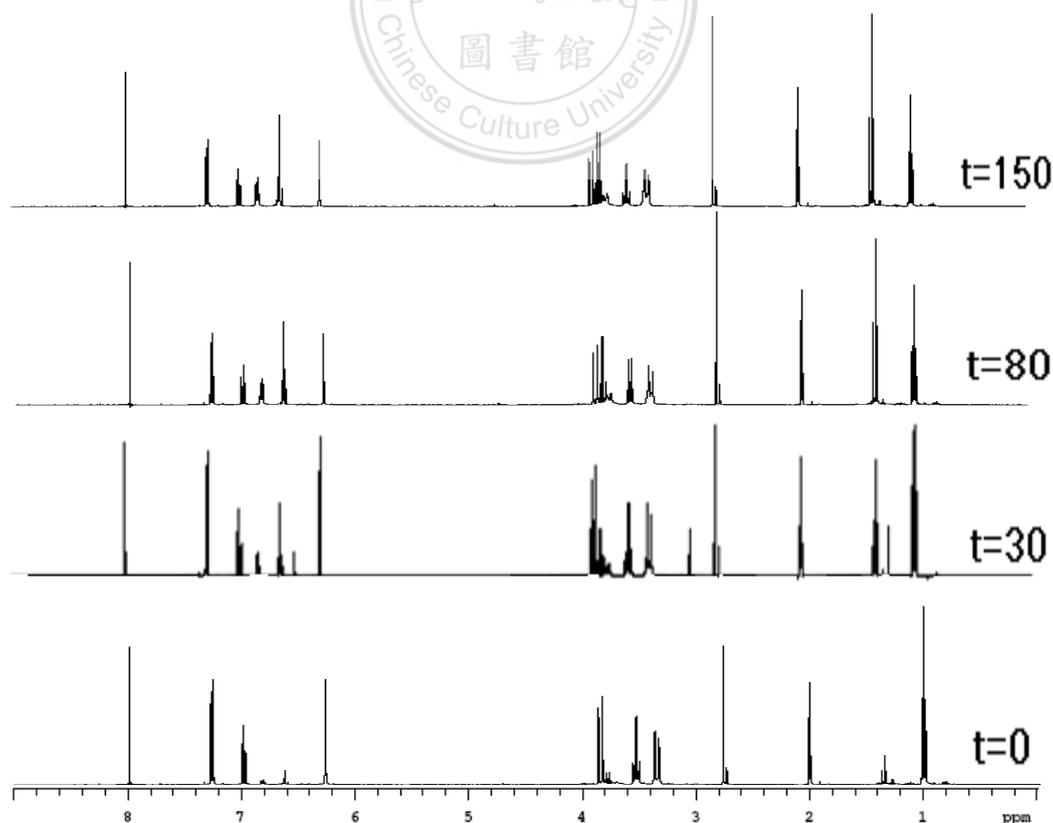
$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error | |
|----------------|---------|------------|---------|
| A | 0.36174 | 0.01627 | |
| B | 0.02284 | 3.62076E-4 | |
| R | SD | N | P |
| 0.99725 | 0.05161 | 24 | <0.0001 |

圖二十九：ln(x_e/x_e-x)對時間做圖 slop= k₁(a₀/x_e)

5-7 *anti*-1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (32) 在 acetone-d₆ 的測量

接著我們將層析分離純化後的產物 *anti*-32，以 acetone-d₆ 做為溶劑，並同樣的將溫度固定在 NMR 儀器室內之溫度，進行 ¹H-NMR 的動力研究測量；經過一系列的測量，發現乙基醚上之 OCH₂CH₃ 同樣會隨時間而有所變化，如圖三十所示。從光譜中可以看到 *anti*-32 乙基醚上之 OCH₂CH₃ 訊號 (δ 1.1) 隨著時間增長而減少，而另一個組態異構物 *syn*-33 的乙基醚上之 OCH₂CH₃ 訊號 (δ 1.4) 則隨著時間增長而增加。



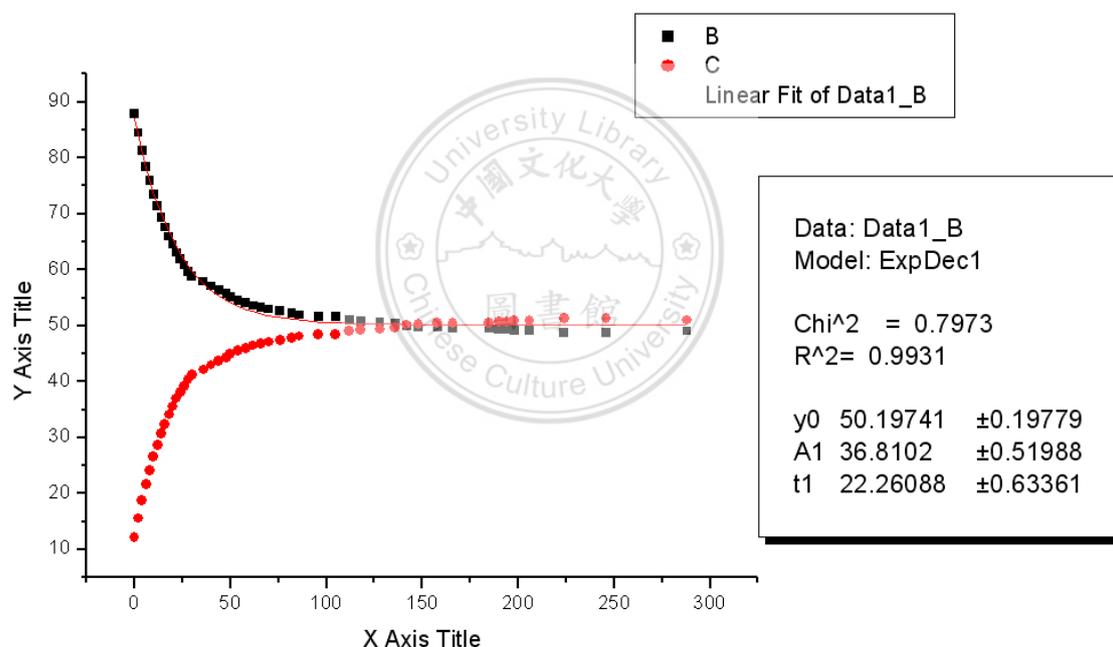
圖三十：*anti*-32 隨時間改變的變化圖 in acetone-d₆

將所測得的數據列在表十四中;表中的時間0定為分離純化後第一次測量光譜的時間，表中的數據顯現出其轉換的速率比在 CDCl_3 的溶劑中快，但卻類似於在 CD_3CN 的速率，而整個轉換過程約在 150 小時後達到平衡。

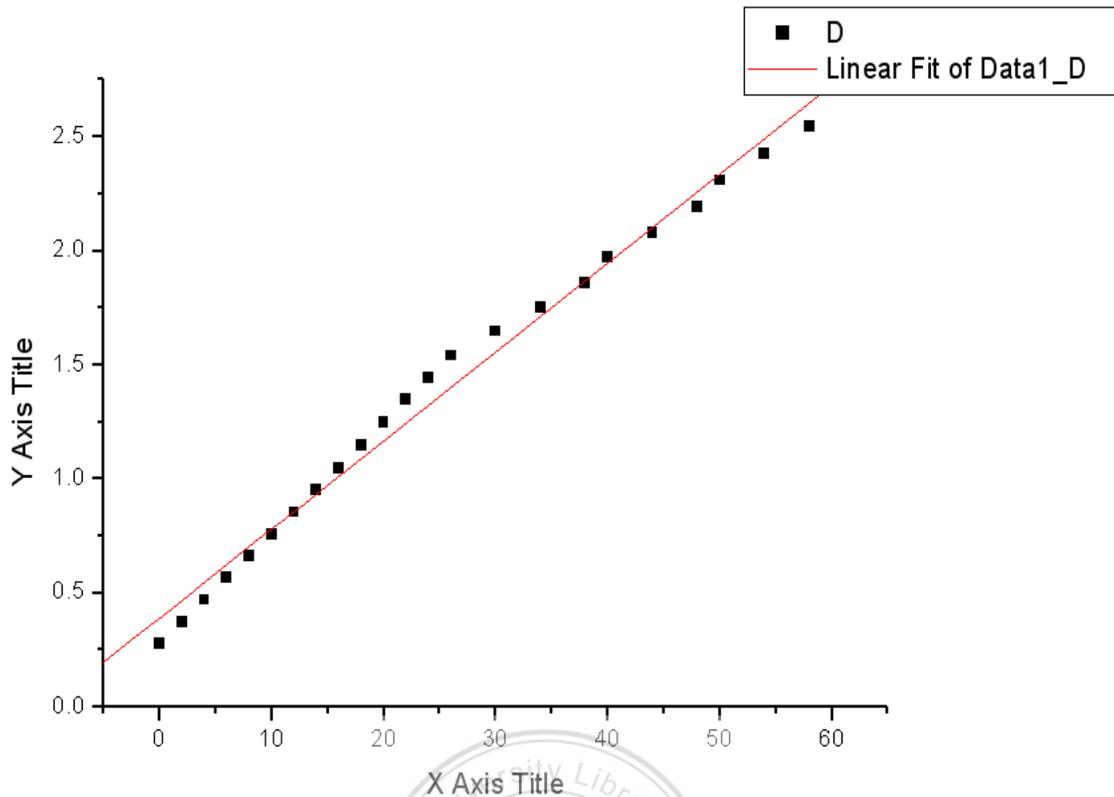
| 時間 | anti δ =1.0 | syn δ =1.4 | H=1.0% | H=1.4% | 時間 | anti δ =1.0 | syn δ =1.4 | H=1.0% | H=1.4% |
|----|-----------------------|----------------------|--------|--------|-----|-----------------------|----------------------|--------|--------|
| 0 | 16.49 | 2.27 | 87.90 | 12.10 | 66 | 10.48 | 9.22 | 53.20 | 46.80 |
| 2 | 16.3 | 3 | 84.46 | 15.54 | 70 | 10.5 | 9.33 | 52.95 | 47.05 |
| 4 | 15.7 | 3.61 | 81.31 | 18.69 | 76 | 10.4 | 9.38 | 52.58 | 47.42 |
| 6 | 15.21 | 4.18 | 78.44 | 21.56 | 82 | 10.34 | 9.46 | 52.22 | 47.78 |
| 8 | 14.76 | 4.7 | 75.85 | 24.15 | 86 | 10.28 | 9.53 | 51.89 | 48.11 |
| 10 | 14.33 | 5.17 | 73.49 | 26.51 | 96 | 10.22 | 9.58 | 51.62 | 48.38 |
| 12 | 13.98 | 5.62 | 71.33 | 28.67 | 105 | 10.17 | 9.55 | 51.57 | 48.43 |
| 14 | 13.7 | 6.06 | 69.33 | 30.67 | 112 | 10.12 | 9.7 | 51.06 | 48.94 |
| 16 | 13.41 | 6.43 | 67.59 | 32.41 | 118 | 10.08 | 9.75 | 50.83 | 49.17 |
| 18 | 13.19 | 6.82 | 65.92 | 34.08 | 128 | 10.05 | 9.79 | 50.66 | 49.34 |
| 20 | 12.95 | 7.14 | 64.46 | 35.54 | 136 | 10.03 | 9.89 | 50.35 | 49.65 |
| 22 | 12.71 | 7.45 | 63.05 | 36.95 | 142 | 9.82 | 9.88 | 49.85 | 50.15 |
| 24 | 12.02 | 7.41 | 61.86 | 38.14 | 148 | 9.77 | 9.88 | 49.72 | 50.28 |
| 26 | 11.78 | 7.6 | 60.78 | 39.22 | 158 | 9.75 | 9.9 | 49.62 | 50.38 |
| 28 | 11.59 | 7.82 | 59.71 | 40.29 | 166 | 9.73 | 9.9 | 49.57 | 50.43 |
| 30 | 11.42 | 8.02 | 58.74 | 41.26 | 185 | 9.71 | 9.92 | 49.47 | 50.53 |
| 36 | 11.27 | 8.2 | 57.88 | 42.12 | 190 | 9.69 | 9.94 | 49.36 | 50.64 |
| 40 | 11.12 | 8.37 | 57.05 | 42.95 | 194 | 9.69 | 9.98 | 49.26 | 50.74 |
| 44 | 11 | 8.52 | 56.35 | 43.65 | 198 | 9.68 | 10 | 49.19 | 50.81 |
| 48 | 10.88 | 8.66 | 55.68 | 44.32 | 206 | 9.5 | 9.84 | 49.12 | 50.88 |
| 50 | 10.77 | 8.79 | 55.06 | 44.94 | 224 | 9.1 | 9.59 | 48.69 | 51.31 |
| 54 | 10.67 | 8.9 | 54.52 | 45.48 | 246 | 9 | 9.48 | 48.70 | 51.30 |
| 58 | 10.57 | 9 | 54.01 | 45.99 | 288 | 8.92 | 9.27 | 49.04 | 50.96 |
| 62 | 10.49 | 9.09 | 53.58 | 46.42 | | . | | | |

表十四：*anti-32* 與 *syn-33* 隨時間變化表 in acetone-d_6

利用電腦軟體將這些數據轉換成圖型，如圖三十一所示。接著再用電腦軟體進行 first order decay 的推算，可以找出平衡時 x_e 的逼近值為 0.499，取 $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間 t 做圖，如圖三十二所示，可估算出斜率為 $k_1(a_0/x_e) = 0.03893 \text{ h}^{-1}$ ，進一步計算可得 $k_1 = 5.396 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。又由於在到達平衡時 $k_1(a_0 - x_e) = k_{-1}x_e$ ，因此 $k_{-1} = k_1(a_0 - x_e) / x_e$ ；所以可計算推論 k_{-1} 應為 $5.418 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。此一數值將與下一節進行 *syn-33* 轉換到 *anti-32* 之動力研究所觀察的值做一比較。



圖三十一：在 acetone-d_6 由 *syn-33* 轉換成 *anti-32* 之成分百分比
 E: *syn*-隨時間減少的曲線 F: *anti*-隨時間增加的曲線



Linear Regression for Data1_E:

$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error | |
|-----------|---------|------------|---------|
| A | 0.38977 | 0.02776 | |
| B | 0.03893 | 9.10179E-4 | |
| R | SD | N | P |
| 0.99431 | 0.07544 | 23 | <0.0001 |

圖三十二：ln(x_e/x_e-x)對時間做圖 slope= k₁(a₀/x_e)

5-8 *syn*-1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (33) 在 acetone-d₆ 的測量

同樣的將純化之後的 *syn*-33 溶入 acetone-d₆ 溶劑中，並固定在 NMR 室的溫度下，進行 ¹H NMR 的動力研究測量，一樣的可發現乙基醚上之 OCH₂CH₃ 會隨著時間而有所變化，如圖三十三所示，其中看到 *syn*-33 的乙基醚上之 OCH₂CH₃ 訊號 (δ 1.4) 慢慢減少，而 *anti*-32 的乙基醚上之 OCH₂CH₃ 訊號 (δ 1.1) 隨著時間慢慢增加。



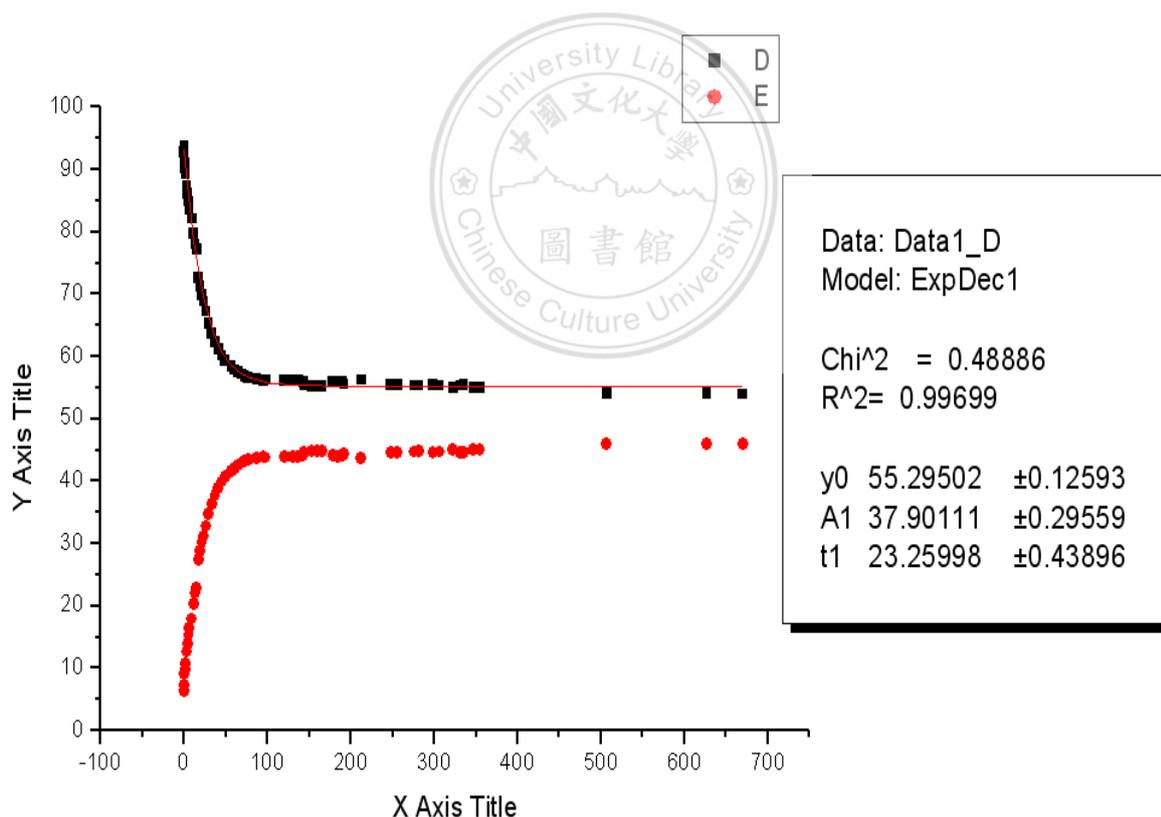
圖三十三：*syn*-33 隨時間改變的變化圖 in acetone-d₆

| 時間 | anti δ =1.0 | syn δ =1.4 | H=1.0% | H=1.4% | 時間 | anti δ =1.0 | syn δ =1.4 | H=1.0% | H=1.4% |
|------|-----------------------|----------------------|--------|--------|-------|-----------------------|----------------------|--------|--------|
| 0 | 1.47 | 19.01 | 7.18 | 92.82 | 87.5 | 9.3 | 12.03 | 43.60 | 56.40 |
| 0.5 | 1.29 | 18.91 | 6.39 | 93.61 | 95.5 | 9.32 | 11.94 | 43.84 | 56.16 |
| 1 | 1.86 | 18.65 | 9.07 | 90.93 | 98 | 12.42 | 15.96 | 43.76 | 56.24 |
| 1.5 | 2.02 | 18.58 | 9.81 | 90.19 | 120.5 | 10.67 | 13.63 | 43.91 | 56.09 |
| 2 | 2.19 | 18.29 | 10.69 | 89.31 | 131 | 9.03 | 11.53 | 43.92 | 56.08 |
| 3.5 | 2.65 | 18.32 | 12.64 | 87.36 | 137 | 9.04 | 11.54 | 43.93 | 56.07 |
| 4.5 | 2.89 | 17.98 | 13.85 | 86.15 | 143 | 9.07 | 11.47 | 44.16 | 55.84 |
| 5.5 | 3.17 | 17.74 | 15.16 | 84.84 | 144 | 8.69 | 10.77 | 44.66 | 55.34 |
| 6.5 | 3.45 | 17.56 | 16.42 | 83.58 | 153.5 | 8.9 | 10.96 | 44.81 | 55.19 |
| 9.5 | 3.79 | 17.42 | 17.87 | 82.13 | 159.5 | 8.93 | 11.01 | 44.78 | 55.22 |
| 11.5 | 4.33 | 16.98 | 20.32 | 79.68 | 165.5 | 8.95 | 11.01 | 44.84 | 55.16 |
| 13.5 | 4.78 | 16.92 | 22.03 | 77.97 | 178.5 | 9.17 | 11.62 | 44.11 | 55.89 |
| 15.5 | 4.94 | 16.7 | 22.83 | 77.17 | 184.5 | 9.14 | 11.65 | 43.96 | 56.04 |
| 17.5 | 6.05 | 16.11 | 27.30 | 72.70 | 190.5 | 9.17 | 11.62 | 44.11 | 55.89 |
| 19.5 | 6.44 | 15.97 | 28.74 | 71.26 | 192 | 8.91 | 11.15 | 44.42 | 55.58 |
| 21.5 | 6.8 | 15.73 | 30.18 | 69.82 | 212.5 | 9.8 | 12.61 | 43.73 | 56.27 |
| 23.5 | 7.09 | 15.66 | 31.16 | 68.84 | 248 | 8.55 | 10.64 | 44.55 | 55.45 |
| 26.5 | 7.46 | 15.32 | 32.75 | 67.25 | 256 | 8.56 | 10.62 | 44.63 | 55.37 |
| 29.5 | 6.71 | 12.63 | 34.69 | 65.31 | 276 | 9.14 | 11.32 | 44.67 | 55.33 |
| 33.5 | 7.01 | 12.26 | 36.38 | 63.62 | 282 | 9.15 | 11.32 | 44.70 | 55.30 |
| 37.5 | 7.28 | 12.01 | 37.74 | 62.26 | 298.5 | 8.81 | 10.99 | 44.49 | 55.51 |
| 41.5 | 7.49 | 11.78 | 38.87 | 61.13 | 306.5 | 8.86 | 10.97 | 44.68 | 55.32 |
| 45.5 | 7.68 | 11.58 | 39.88 | 60.12 | 323 | 9.04 | 11.05 | 45.00 | 55.00 |
| 49.5 | 7.84 | 11.41 | 40.73 | 59.27 | 331 | 9.01 | 11.17 | 44.65 | 55.35 |
| 57 | 8.13 | 11.42 | 41.59 | 58.41 | 335.5 | 9.23 | 11.51 | 44.50 | 55.50 |
| 61 | 8.21 | 11.28 | 42.12 | 57.88 | 347 | 9.42 | 11.5 | 45.03 | 54.97 |
| 65 | 8.28 | 11.21 | 42.48 | 57.52 | 355 | 9.43 | 11.53 | 45.00 | 55.01 |
| 69 | 8.35 | 11.13 | 42.86 | 57.14 | 507 | 8.72 | 10.3 | 45.85 | 54.15 |
| 73 | 8.39 | 11.07 | 43.11 | 56.89 | 627 | 8.38 | 9.86 | 45.94 | 54.06 |
| 77 | 8.45 | 11.03 | 43.38 | 56.62 | 670 | 8.83 | 10.36 | 46.01 | 53.99 |

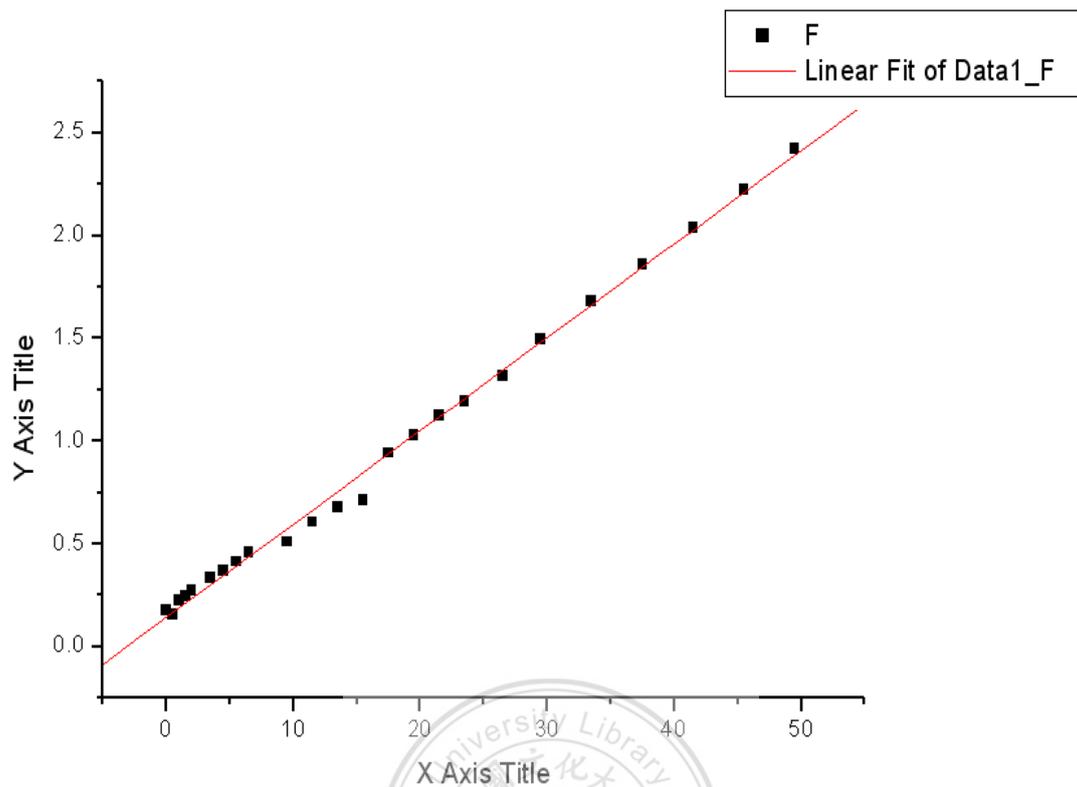
表十五 : *anti-32* 與 *syn-33* 隨時間變化表 in acetone-d₆

(時間 0 亦定為分離純化後第一次測量光譜的時間)

接著用電腦軟體將數據轉換成圖三十四，接著再進行 first order decay 的推算，可以藉此找出平衡時 x_e 的逼近值為 0.448，而在達到平衡時 *anti* 組態與 *syn* 組態的百分比約為 4:5;從一級反應動力學的公式中取 $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間 t 做圖，如圖三十五所示，斜率為 $k_1(a_0/x_e) = 0.04543h^{-1}$ ，並計算出 $k_1=5.654 \times 10^{-6} s^{-1}$ 。在上一節中，我們計算出 *anti-32* 的 k_1 值 (也就是 *syn-33* 的 k_1 值) 為 $5.418 \times 10^{-6} s^{-1}$ ，將這兩個反應速率作比較，所得到的誤差值為 4.2 %。



圖三十四：在 acetone- d_6 由 *syn-33* 轉換成 *anti-32* 之成分百分比
D: *syn*-隨時間減少的曲線 E: *anti*-隨時間增加的曲線



Linear Regression for Data1_E:

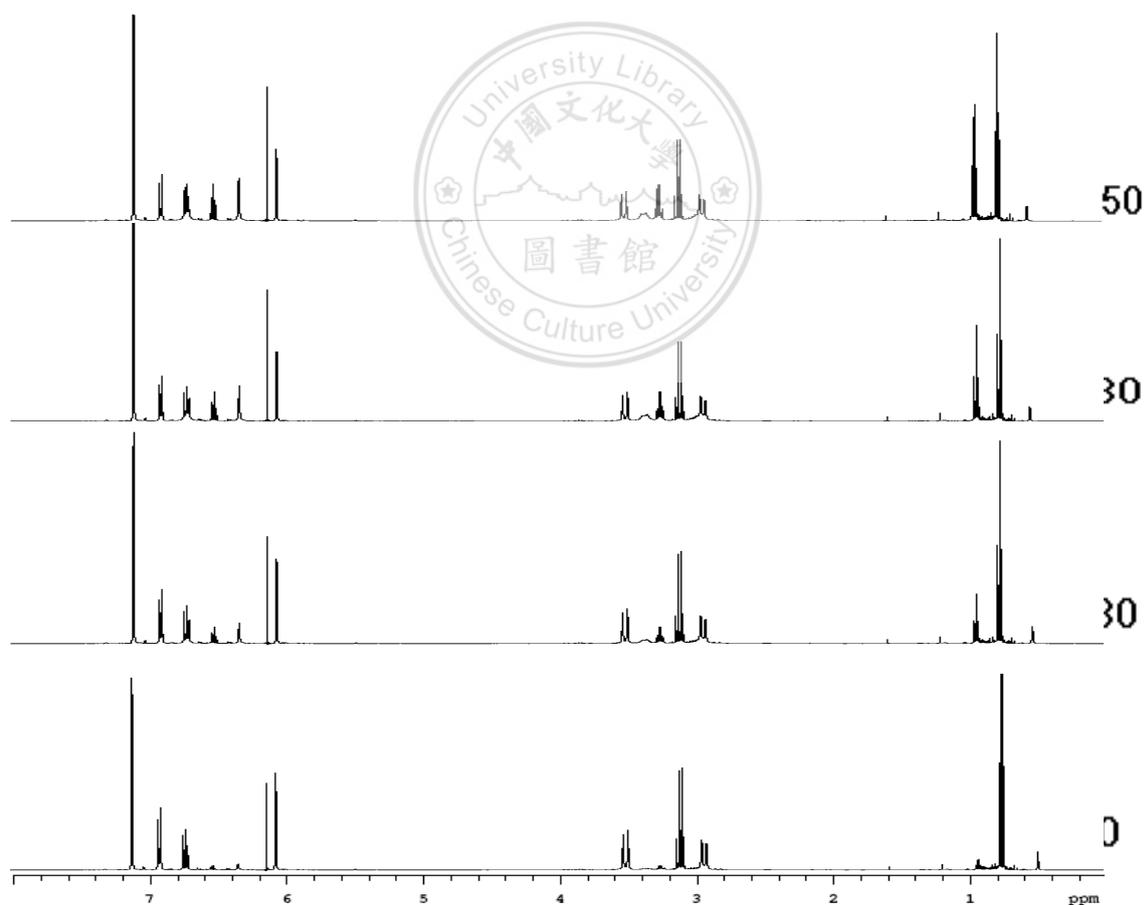
$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error | |
|-----------|---------|------------|---------|
| A | 0.14137 | 0.01365 | |
| B | 0.04543 | 5.91139E-4 | |
| R | SD | N | P |
| 0.99814 | 0.04358 | 24 | <0.0001 |

圖三十五：ln(x_e/x_e-x)對時間做圖 slop= k₁(a₀/x_e)

5-9 *anti*-1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (32) 在 benzene-d₆ 的測量

接著按照上述的標準方法，將 *anti*-32 溶入 benzene-d₆ 的溶劑中，亦可觀察到乙基醚上之 OCH₂CH₃ 隨時間的增加而有改變，如圖三十六所示。由於中 *anti*-33 的 OCH₂CH₃ (δ 0.8) 和 *syn*-的 OCH₂CH₃ (δ 1.0) 之訊號。

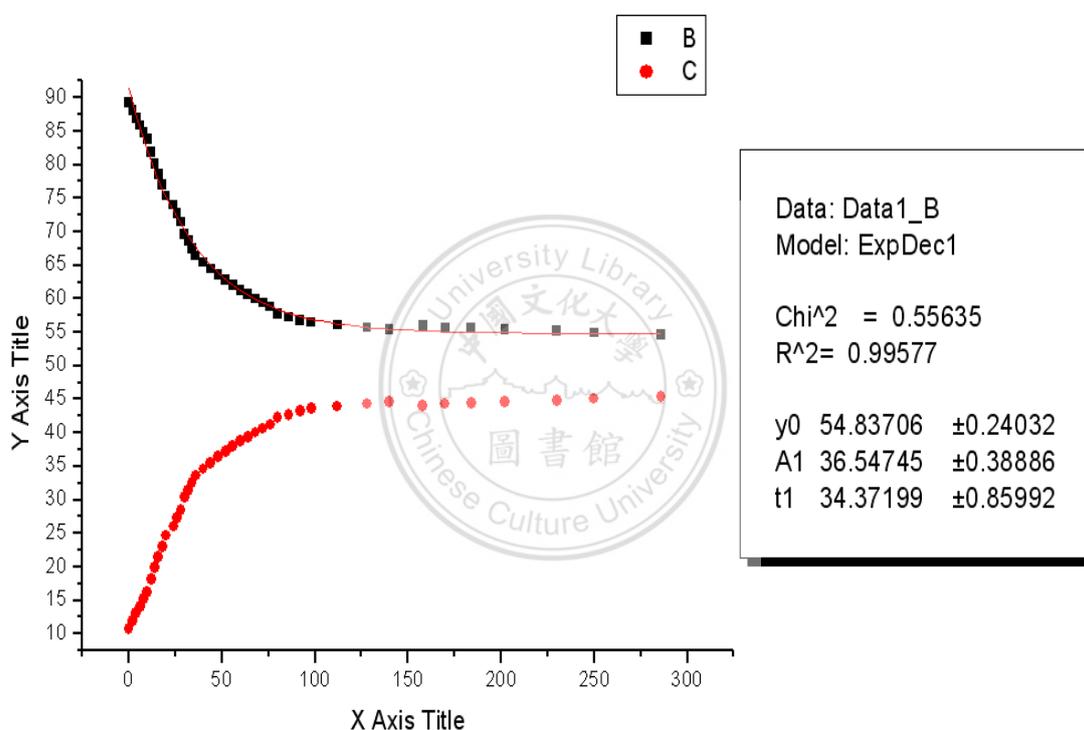


圖三十六：*anti*-32 隨時間改變的變化圖 in benzene-d₆

| 時間 | anti | syn | H=1.0 % | H=1.4 % | 時間 | anti | syn | H=1.0 % | H=1.4 % |
|----|------------------|------------------|------------|------------|-----|------------------|------------------|------------|------------|
| | δ =1.0 | δ =1.4 | | | | δ =1.0 | δ =1.4 | | |
| 0 | 15.49 | 1.86 | 89.28 | 10.72 | 60 | 11.03 | 6.96 | 61.31 | 38.69 |
| 2 | 15.17 | 2.05 | 88.10 | 11.90 | 64 | 10.93 | 7.1 | 60.62 | 39.38 |
| 4 | 14.94 | 2.25 | 86.91 | 13.09 | 68 | 10.82 | 7.22 | 59.98 | 40.02 |
| 6 | 14.79 | 2.43 | 85.89 | 14.11 | 72 | 10.73 | 7.34 | 59.38 | 40.62 |
| 8 | 14.63 | 2.63 | 84.76 | 15.24 | 76 | 10.65 | 7.46 | 58.81 | 41.19 |
| 10 | 14.5 | 2.81 | 83.77 | 16.23 | 80 | 10.5 | 7.67 | 57.79 | 42.21 |
| 12 | 14.23 | 3.16 | 81.83 | 18.17 | 86 | 10.43 | 7.78 | 57.28 | 42.72 |
| 14 | 13.99 | 3.48 | 80.08 | 19.92 | 92 | 10.37 | 7.88 | 56.82 | 43.18 |
| 16 | 13.81 | 3.78 | 78.51 | 21.49 | 98 | 10.32 | 7.96 | 56.46 | 43.54 |
| 18 | 13.65 | 4.09 | 76.94 | 23.06 | 104 | 10.26 | 8.04 | 56.07 | 43.93 |
| 20 | 13.43 | 4.39 | 75.36 | 24.64 | 110 | 10.22 | 8.13 | 55.69 | 44.31 |
| 24 | 13.26 | 4.66 | 74.00 | 26.00 | 116 | 10.15 | 8.17 | 55.40 | 44.60 |
| 26 | 13.1 | 4.91 | 72.74 | 27.26 | 128 | 9.87 | 7.77 | 55.95 | 44.05 |
| 28 | 12.68 | 5.06 | 71.48 | 28.52 | 138 | 9.78 | 7.78 | 55.69 | 44.31 |
| 30 | 12.24 | 5.35 | 69.58 | 30.42 | 150 | 9.79 | 7.82 | 55.59 | 44.41 |
| 32 | 12.09 | 5.54 | 68.58 | 31.42 | 158 | 9.76 | 7.87 | 55.36 | 44.64 |
| 34 | 11.93 | 5.75 | 67.48 | 32.52 | 166 | 9.73 | 7.9 | 55.19 | 44.81 |
| 36 | 11.78 | 5.96 | 66.40 | 33.60 | 172 | 9.71 | 7.97 | 54.92 | 45.08 |
| 40 | 11.63 | 6.15 | 65.41 | 34.59 | 176 | 9.66 | 8 | 54.70 | 45.30 |
| 44 | 11.49 | 6.33 | 64.48 | 35.52 | 188 | 10.04 | 8.73 | 53.49 | 46.51 |
| 48 | 11.36 | 6.51 | 63.57 | 36.43 | 206 | 9.66 | 8.68 | 52.67 | 47.33 |
| 52 | 11.25 | 6.67 | 62.78 | 37.22 | 258 | 9.55 | 8.73 | 52.24 | 47.76 |
| 56 | 11.13 | 6.82 | 62.01 | 37.99 | | | | | |

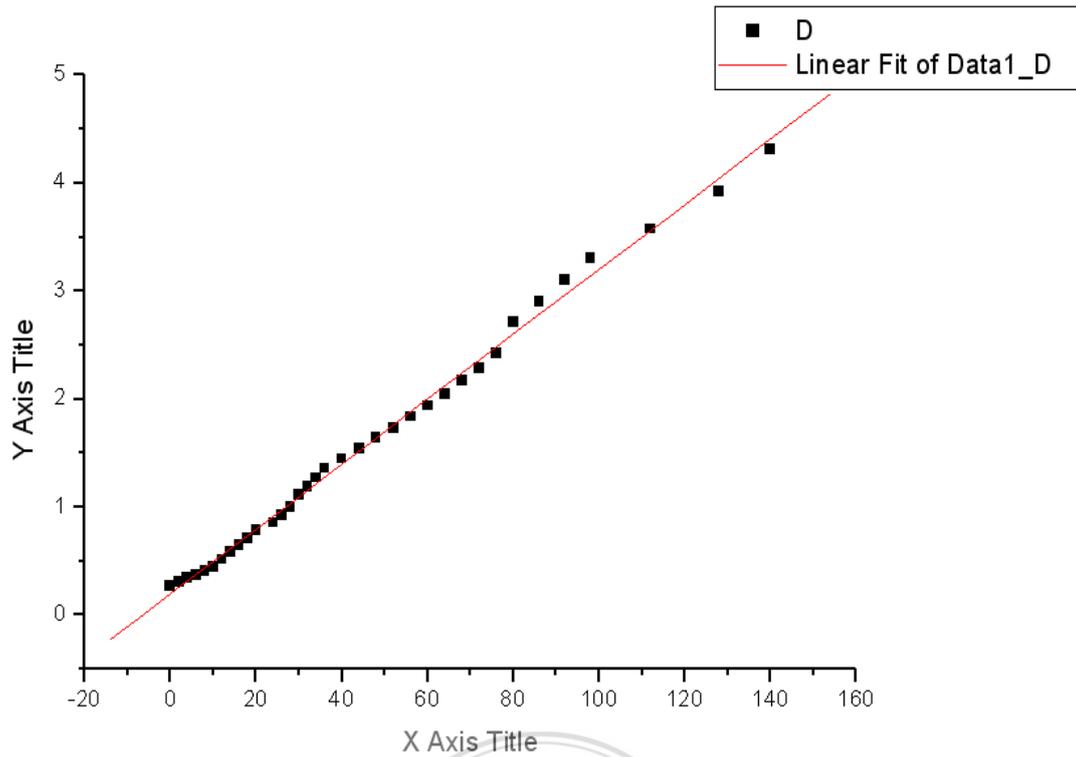
表十六 : *anti*-32 與 *syn*-33 隨時間變化表 in **benzene-d₆**

把數據利用電腦軟體轉換成圖三十七。接著再進行 first order decay 的推算，藉此找出平衡時 x_e 的逼近值為 0.452 從 $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間 t 做圖，如圖三十八所示，斜率為 $k_1(a_0/x_e)=0.03006 \text{ h}^{-1}$ ， $k_1=3.774 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。另外藉由平衡時 $k_1(a_0-x_e) = k_{-1}x_e$ ，而求得 $k_{-1}=4.576 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。所得到的 k_{-1} 將會在下一節中拿來做比較。



圖三十七:在 **benzene-d₆** 由 **syn-33** 轉換成 **anti-32** 之成分百分比

B: *syn*-隨時間減少的曲線 C: *anti*-隨時間增加的曲線



Linear Regression for Data1_E:

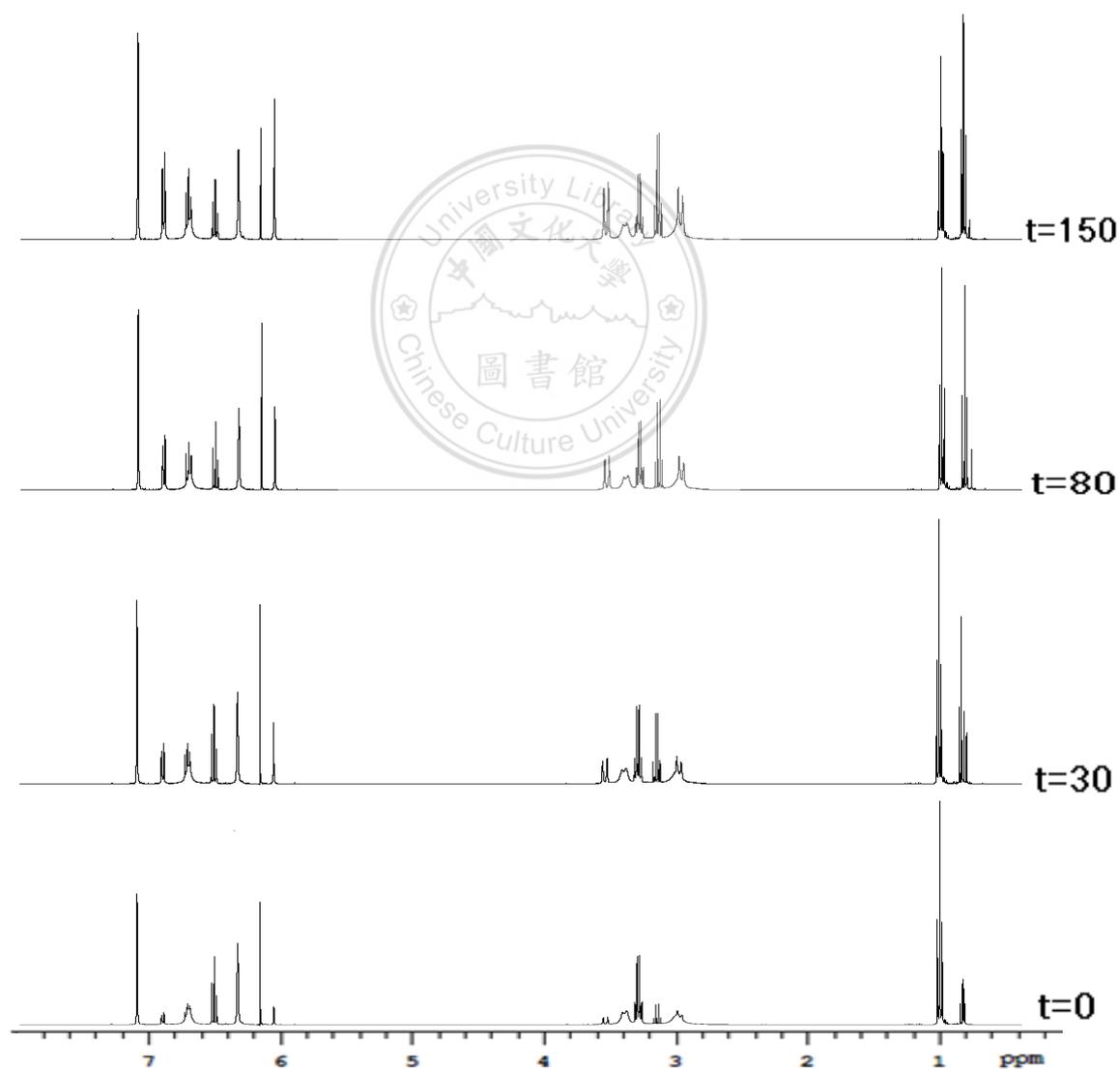
$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error | |
|-----------|---------|------------|---------|
| A | 0.19542 | 0.01932 | |
| B | 0.03006 | 3.25571E-4 | |
| R | SD | N | P |
| 0.99807 | 0.07046 | 35 | <0.0001 |

圖三十八：ln(x_e/x_e-x)對時間做圖 slop= k₁(a₀/x_e)

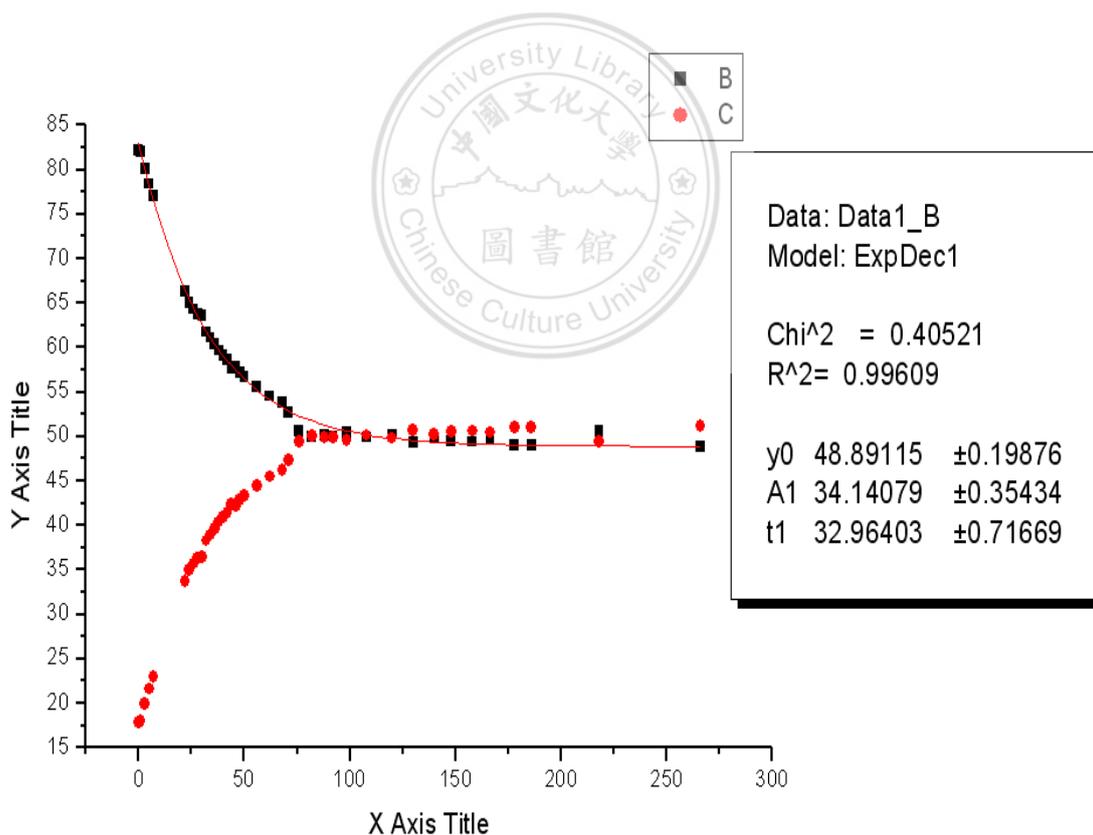
5-10 *syn*-1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (33) 在 benzene-d₆ 的測量

同樣按照上述方法，將 *syn*-33 的產物溶入 benzene-d₆ 的溶劑中，並觀察其乙基醚上之 OCH₂CH₃ 隨時間的變化，如圖三十九所示。



圖三十九：*syn*-33 隨時間改變的變化圖 in benzene-d₆

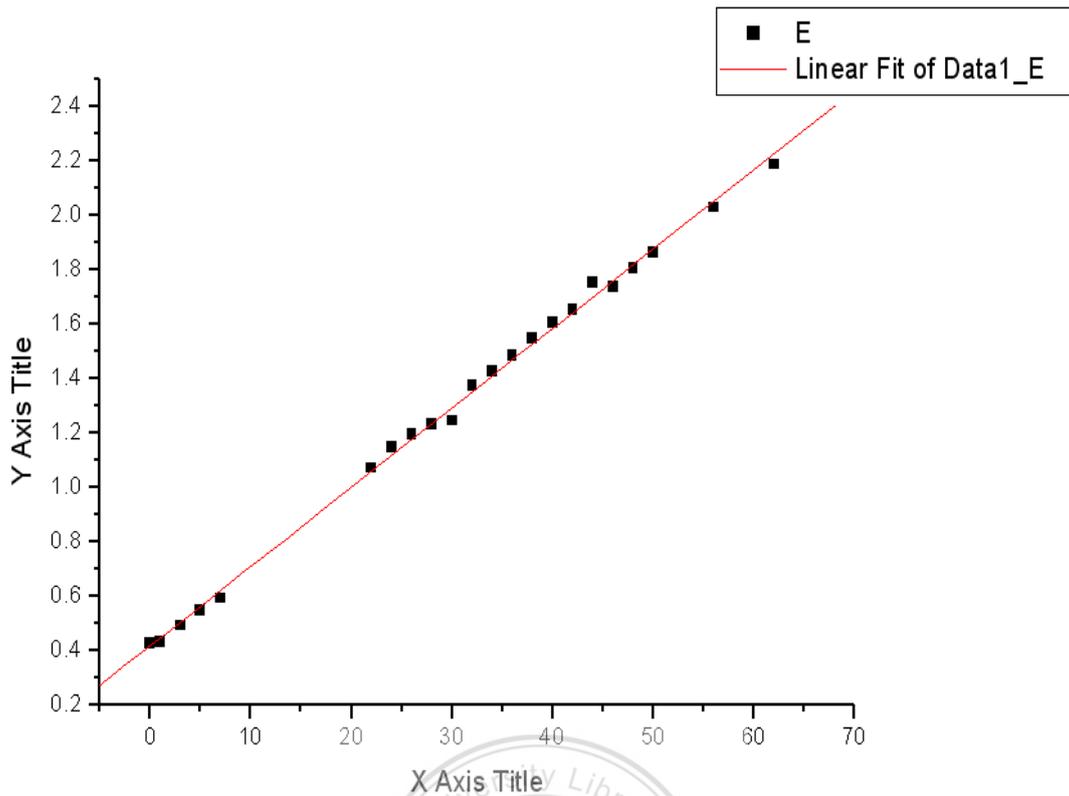
將所測得的數據列在表十七中，將這些數據經轉換，可得到圖四十。接著再進行 first order decay 的推算，可以找出平衡時 x_e 的逼近值為 0.512。從一級反應動力學的公式中取 $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間 t 做圖，如圖四十一所示，斜率為 $k_1(a_0/x_e) = 0.02919h^{-1}$ ，並計算出 $k_1=4.151 \times 10^{-6} s^{-1}$ 。在上一節中，我們計算出 *anti-32* 的 k_1 值(也就是 *syn-33* 的 k_1 值) 為 $4.576 \times 10^{-6} s^{-1}$ ，將這兩個反應速率作比較，所得到的誤差值達 9.3 %



圖四十：在 benzene-d₆ 由 *syn-33* 轉換成 *anti-32* 之成分百分比
 B: *syn*-隨時間減少的曲線 C: *anti*-隨時間增加的曲線

| 時間 | anti δ | | syn δ | | 時間 | anti δ | | syn δ | |
|----|---------------|-------|--------------|-------|-------|---------------|-------|--------------|-------|
| | =0.8 | =1.0 | H=0.8 | H=1.0 | | =0.8 | =1.0 | H=0.8 | H=1.0 |
| 0 | 4.31 | 19.88 | 17.82 | 82.18 | 48 | 10.9 | 14.57 | 42.80 | 57.20 |
| 1 | 4.57 | 20.8 | 18.01 | 81.99 | 50 | 11.05 | 14.48 | 43.28 | 56.72 |
| 3 | 5.07 | 20.4 | 19.91 | 80.09 | 56 | 11.32 | 14.13 | 44.48 | 55.52 |
| 5 | 5.52 | 20.05 | 21.59 | 78.41 | 62 | 11.57 | 13.88 | 45.46 | 54.54 |
| 7 | 5.86 | 19.72 | 22.91 | 77.09 | 68 | 11.79 | 13.71 | 46.24 | 53.76 |
| 11 | 5.5 | 19.36 | 22.12 | 77.88 | 71 | 12.48 | 13.91 | 47.29 | 52.71 |
| 13 | 5.85 | 19.08 | 23.47 | 76.53 | 76 | 12.49 | 12.79 | 49.41 | 50.59 |
| 15 | 6.16 | 18.89 | 24.59 | 75.41 | 82 | 12.63 | 12.63 | 50 | 50 |
| 17 | 6.47 | 18.64 | 25.77 | 74.23 | 88 | 12.69 | 12.75 | 49.88 | 50.12 |
| 19 | 6.79 | 18.38 | 26.98 | 73.02 | 92 | 12.77 | 12.8 | 49.94 | 50.06 |
| 22 | 8.61 | 16.95 | 33.69 | 66.31 | 98.5 | 13.19 | 13.44 | 49.53 | 50.47 |
| 24 | 9.04 | 16.83 | 34.94 | 65.06 | 108 | 13.21 | 13.15 | 50.11 | 49.89 |
| 26 | 9.03 | 16.26 | 35.71 | 64.29 | 120 | 13.32 | 13.43 | 49.79 | 50.21 |
| 28 | 9.31 | 16.35 | 36.28 | 63.72 | 130 | 13.61 | 13.26 | 50.65 | 49.35 |
| 30 | 9.27 | 16.15 | 36.47 | 63.53 | 140 | 13.67 | 13.55 | 50.22 | 49.78 |
| 32 | 9.8 | 15.81 | 38.27 | 61.73 | 148 | 13.57 | 13.3 | 50.50 | 49.50 |
| 34 | 9.98 | 15.67 | 38.91 | 61.09 | 158 | 13.65 | 13.32 | 50.61 | 49.39 |
| 36 | 10.18 | 15.53 | 39.60 | 60.40 | 166.5 | 13.64 | 13.4 | 50.44 | 49.56 |
| 38 | 10.39 | 15.37 | 40.33 | 59.67 | 178 | 13.69 | 13.14 | 51.02 | 48.98 |
| 40 | 10.56 | 15.24 | 40.93 | 59.07 | 186 | 13.72 | 13.16 | 51.04 | 48.96 |
| 42 | 10.72 | 15.16 | 41.42 | 58.58 | 218 | 13.42 | 13.77 | 49.36 | 50.64 |
| 44 | 11 | 14.99 | 42.32 | 57.68 | 266 | 14.15 | 13.54 | 51.10 | 48.90 |
| 46 | 10.8 | 14.79 | 42.20 | 57.80 | 405 | 13.32 | 13.93 | 48.88 | 51.12 |

表十七 : *anti*-32 與 *syn*-33 隨時間變化表 in benzene-d₆



Linear Regression for Data1_E:

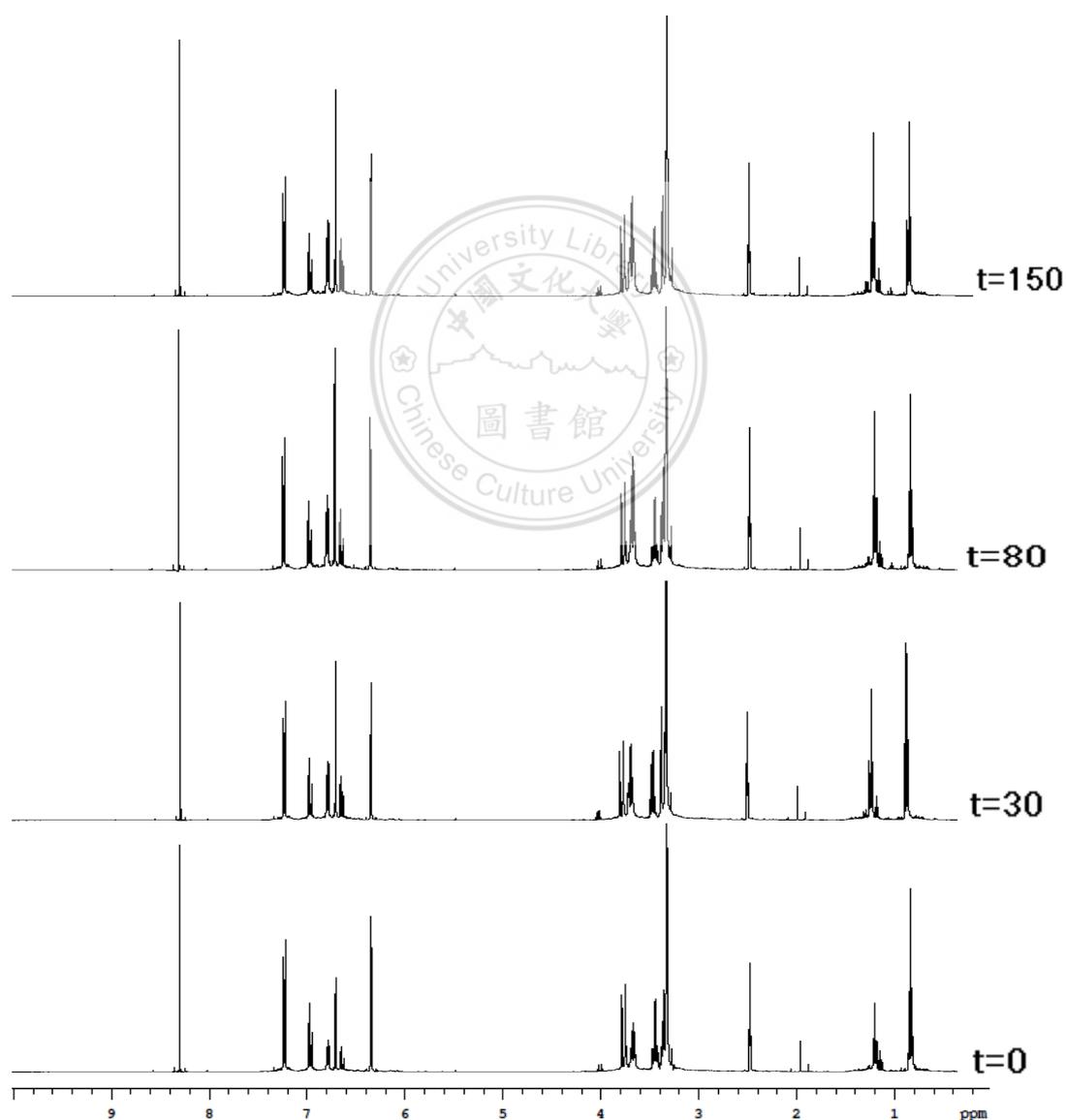
$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error | |
|-----------|---------|------------|---------|
| A | 0.41797 | 0.01067 | |
| B | 0.02919 | 3.01024E-4 | |
| R | SD | N | P |
| 0.99894 | 0.02514 | 22 | <0.0001 |

圖四十一：ln(x_e/x_e-x)對時間做圖 slop= k₁(a₀/x_e)

5-11 *anti*-1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (32) 在 DMSO-d₆ 的測量

按照上述方法，將 *anti*-32 的產物溶入 DMSO-d₆ 的溶劑中，並觀察其乙基醚上之 OCH₂CH₃ 隨時間的變化，如圖四十二所示。



圖四十二：*anti*-32 隨時間改變的變化圖 in DMSO-d₆

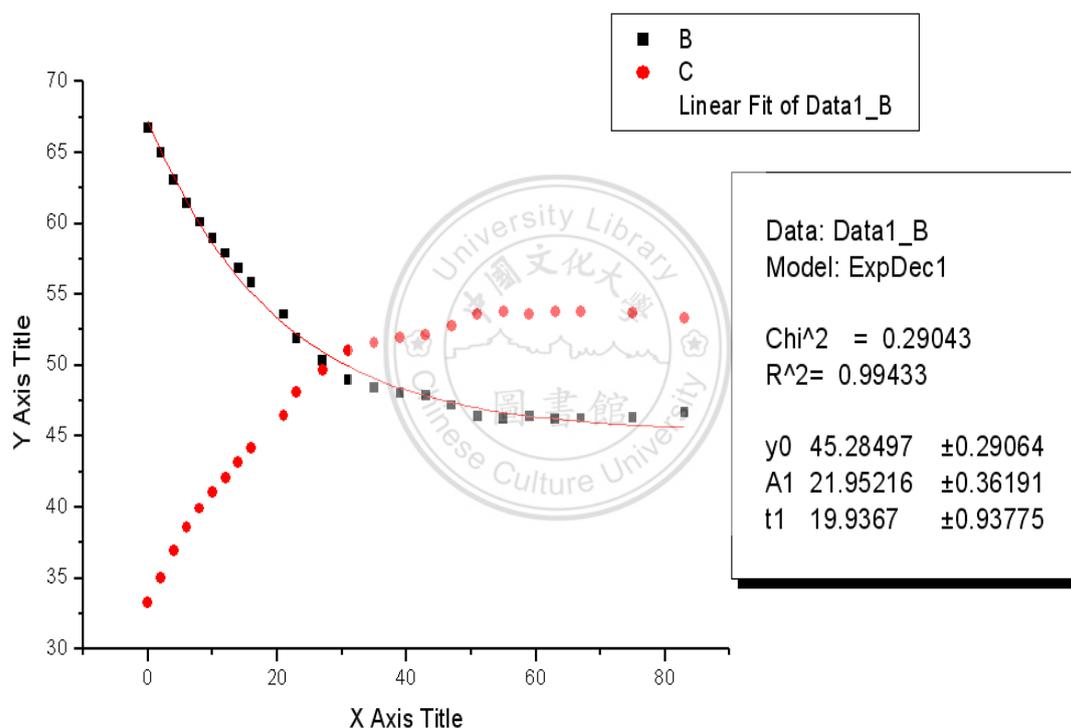
將所測得的數據列在表十八中，發現其轉換速度非常快，不但比在 CDCl_3 的溶劑中快，甚至也比在 acetone-d_6 的溶劑中還要快；

把數據轉換成圖四十三，接著再進行 first order decay 的推算。

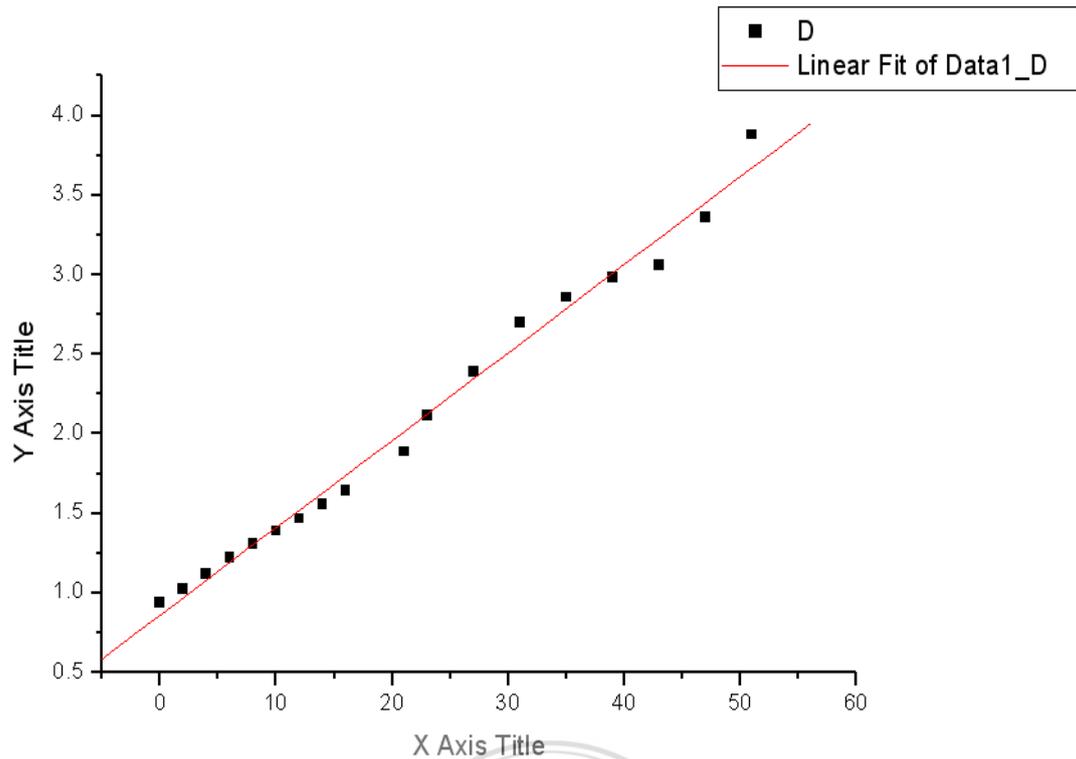
| 時間 | anti δ =1.0 | syn δ =1.4 | H=1.0% | H=1.4% | 時間 | anti δ =1.0 | syn δ =1.4 | H=1.0% | H=1.4% |
|----|-----------------------|----------------------|--------|--------|-----|-----------------------|----------------------|--------|--------|
| 0 | 8.24 | 4.11 | 66.72 | 33.28 | 47 | 6.06 | 6.78 | 47.20 | 52.80 |
| 2 | 8.09 | 4.36 | 64.98 | 35.02 | 51 | 5.98 | 6.9 | 46.43 | 53.57 |
| 4 | 7.8 | 4.56 | 63.11 | 36.89 | 55 | 5.94 | 6.91 | 46.23 | 53.77 |
| 6 | 7.51 | 4.71 | 61.46 | 38.54 | 59 | 5.8 | 6.7 | 46.40 | 53.6 |
| 8 | 7.26 | 4.82 | 60.10 | 39.90 | 63 | 5.81 | 6.76 | 46.22 | 53.78 |
| 10 | 7.06 | 4.92 | 58.93 | 41.07 | 67 | 5.75 | 6.68 | 46.26 | 53.74 |
| 12 | 7.03 | 5.11 | 57.91 | 42.09 | 75 | 6.02 | 6.97 | 46.34 | 53.66 |
| 14 | 6.95 | 5.28 | 56.83 | 43.17 | 83 | 5.74 | 6.56 | 46.67 | 53.33 |
| 16 | 6.91 | 5.46 | 55.86 | 44.14 | 95 | 5.87 | 6.55 | 47.26 | 52.74 |
| 21 | 6.73 | 5.83 | 53.58 | 46.42 | 99 | 5.96 | 6.63 | 47.34 | 52.66 |
| 23 | 6.5 | 6.03 | 51.88 | 48.12 | 107 | 5.94 | 6.62 | 47.29 | 52.71 |
| 27 | 6.31 | 6.23 | 50.32 | 49.68 | 137 | 5.76 | 6.13 | 48.44 | 51.56 |
| 31 | 5.97 | 6.22 | 48.97 | 51.03 | 163 | 6.13 | 6.61 | 48.12 | 51.88 |
| 35 | 5.75 | 6.12 | 48.44 | 51.56 | 187 | 5.79 | 6.45 | 47.30 | 52.70 |
| 39 | 5.73 | 6.19 | 48.07 | 51.93 | 213 | 5.64 | 6.11 | 48 | 52 |
| 43 | 5.72 | 6.23 | 47.87 | 52.13 | 263 | 5.52 | 6.04 | 47.75 | 52.25 |

表十八 : *anti-32* 與 *syn-33* 隨時間變化表 in DMSO-d_6

由於儀器可能存在的誤差，因此僅取三個半衰期內的數據做線性的分析，推計出其斜率為 0.05515h^{-1} ，如圖四十四所示。因此 k_1 值為 $8.395 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ ；又由於在到達平衡時 $k_1(a_0 - x_e) = k_{-1}x_e$ ，因此 $k_{-1} = k_1(a_0 - x_e) / x_e$ 。而在此系統中 $a_0 - x_e$ 大約為 0.452，所以可計算推論 k_{-1} 應為 $6.924 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ 。此一數值將與下一節進行 *syn-33* 轉換到 *anti-32* 之動力研究所觀察的值做一比較。



圖四十三：在 **DMSO-d₆** 由 *syn-33* 轉換成 *anti-32* 之成分百分比
 B: *anti*-隨時間減少的曲線 C: *syn*-隨時間增加的曲線



Linear Regression for Data1_E:

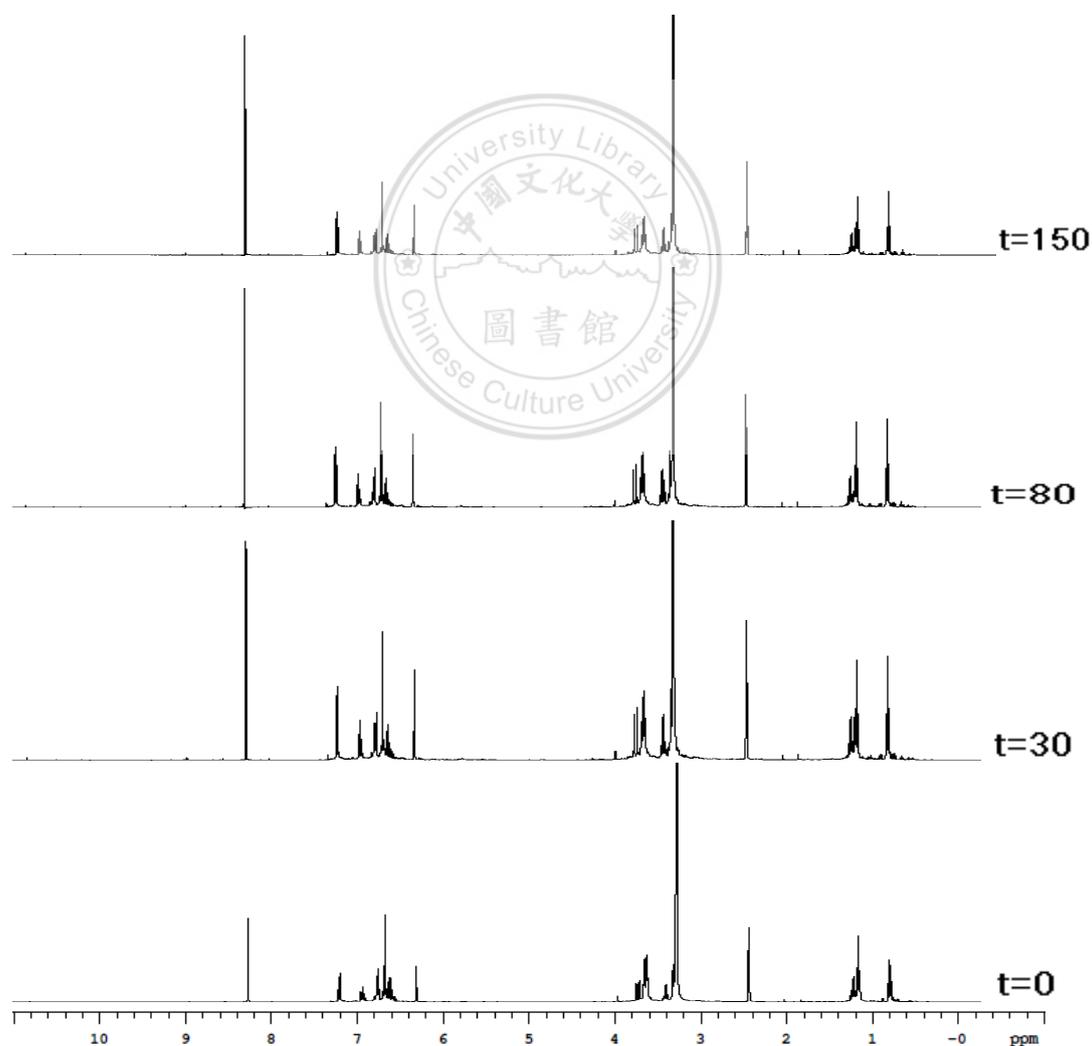
$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error | |
|-----------|---------|---------|---------|
| A | 0.8584 | 0.03898 | |
| B | 0.05515 | 0.00146 | |
| R | SD | N | P |
| 0.99446 | 0.09746 | 18 | <0.0001 |

圖四十四: $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間做圖 $\text{slop} = k_1(a_0/x_e)$

5-12 *syn*-1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (33) 在 DMSO-d₆ 的測量

按照上述方法，將 *syn*-33 的產物溶入 DMSO-d₆ 的溶劑中，並觀察其乙基醚上之 OCH₂CH₃ 隨時間的變化，如圖四十五所示。由於 *syn*-33 在 DMSO-d₆ 的溶解度並不佳，因此其所測量得出之數據的誤差也會比較明顯。



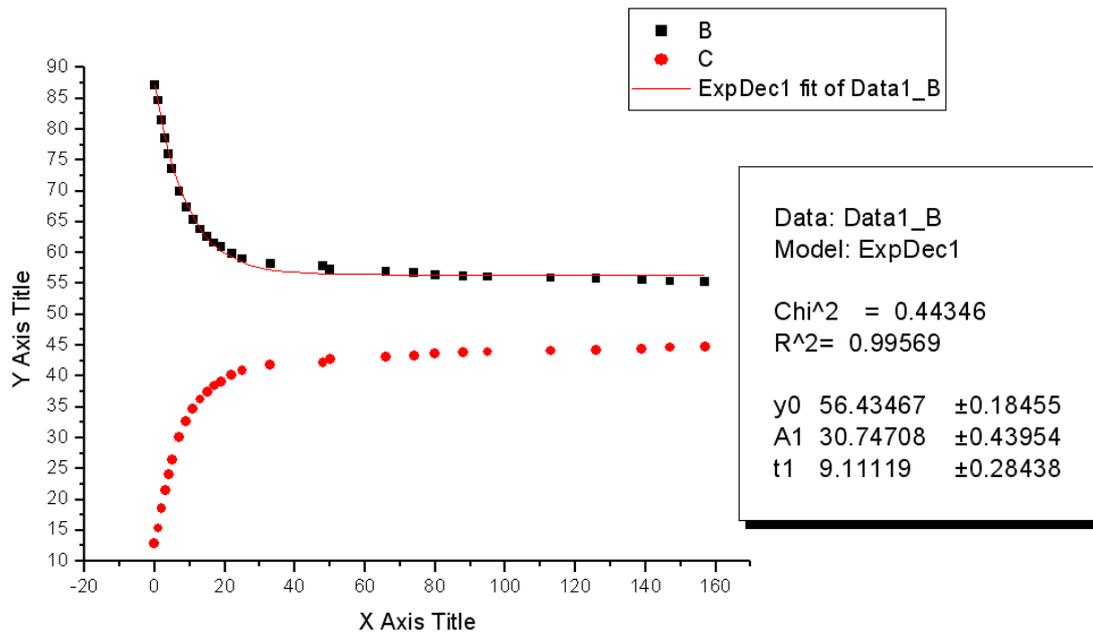
圖四十五：*syn*-33 隨時間改變的變化圖 in DMSO-d₆

將所測得的數據列在表十九中，發現約在 100 小時後達到平衡，把數據轉換成圖四十六，接著再進行 first order decay 的推算，可以藉此找出平衡時 x_e 的逼近值為 0.436，取 $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間 t 做圖，如圖四十七所示，斜率為 $k_1(a_0/x_e) = 0.05955 \text{ h}^{-1}$ ， $k_1=7.212 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。

在上一節中，我們計算出 *anti-32* 的 k_1 值(也就是 *syn-33* 的 k_1 值) 為 $6.924 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ，將這兩個的反應速率作比較，所得到的誤差值達 4.2 %。

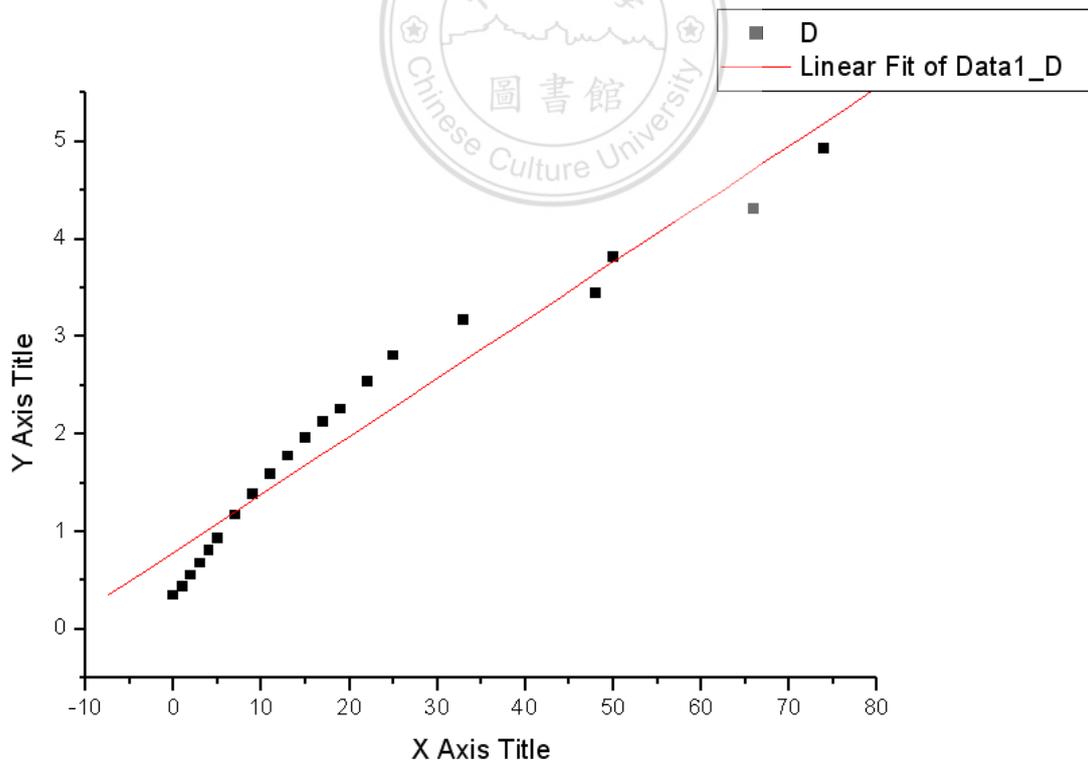
| 時間 | anti δ =1.0 | syn δ =1.4 | H=1.0% | H=1.4% | 時間 | anti δ =1.0 | syn δ =1.4 | H=1.0% | H=1.4% |
|----|-----------------------|----------------------|--------|--------|-----|-----------------------|----------------------|--------|--------|
| 0 | 1.82 | 12.38 | 12.82 | 87.18 | 25 | 5.46 | 7.87 | 40.96 | 59.04 |
| 1 | 2.18 | 12.04 | 15.33 | 84.67 | 33 | 5.6 | 7.81 | 41.76 | 58.24 |
| 2 | 2.59 | 11.41 | 18.5 | 81.5 | 48 | 5.64 | 7.72 | 42.22 | 57.78 |
| 3 | 2.95 | 10.83 | 21.41 | 78.59 | 50 | 5.71 | 7.68 | 42.64 | 57.36 |
| 4 | 3.28 | 10.33 | 24.10 | 75.90 | 66 | 5.76 | 7.63 | 43.02 | 56.98 |
| 5 | 3.57 | 9.92 | 26.46 | 73.54 | 74 | 5.8 | 7.6 | 43.28 | 56.72 |
| 7 | 4.01 | 9.33 | 30.06 | 69.94 | 80 | 5.84 | 7.56 | 43.58 | 56.42 |
| 9 | 4.33 | 8.93 | 32.65 | 67.35 | 88 | 5.87 | 7.54 | 43.77 | 56.22 |
| 11 | 4.58 | 8.62 | 34.70 | 65.30 | 95 | 5.89 | 7.52 | 43.92 | 56.08 |
| 13 | 4.78 | 8.42 | 36.21 | 63.79 | 113 | 5.92 | 7.5 | 44.11 | 55.89 |
| 15 | 4.94 | 8.25 | 37.45 | 62.55 | 126 | 5.93 | 7.51 | 44.12 | 55.88 |
| 17 | 5.07 | 8.13 | 38.41 | 61.59 | 139 | 5.9 | 7.38 | 44.43 | 55.57 |
| 19 | 5.16 | 8.06 | 39.03 | 60.97 | 147 | 6.11 | 7.57 | 44.66 | 55.34 |
| 22 | 5.42 | 8.08 | 40.15 | 59.85 | 157 | 6.08 | 7.52 | 44.71 | 55.29 |

表十九 : *syn-33* 與 *anti-32* 隨時間變化表 in **DMSO-d₆**



圖四十六：在 **DMSO-d₆** 由 *syn*-33 轉換成 *anti*-32 之成分百分比

B: *syn*-隨時間減少的曲線 C: *anti*-隨時間增加的曲線



Linear Regression for Data1_E:

$$Y = A + B * X$$

| Parameter | Value | Error | |
|-----------|---------|---------|---------|
| A | 0.78853 | 0.10307 | |
| B | 0.05955 | 0.00342 | |
| R | SD | N | P |
| 0.97161 | 0.32778 | 20 | <0.0001 |

圖四十七: $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間做圖 $\text{slop} = k_1(a_0/x_e)$



結 論

當雙乙基醚化之 calix[4]arene 在 ClO_2 中進行氧化反應時，可分離純化出 *anti*-**32** 和 *syn*-**33** 兩種組態異構物的 diethoxycalix[4]diquinone，而且這兩種組態異構物在室溫之下會進行相互的轉換；利用 $^1\text{H-NMR}$ 進行動力學上的研究，並配合可逆型一級反應的公式 first order decay，計算出在不同溶劑中其轉換之速率如表二十所示

| solvent K1 值 | CDCl_3 | CD_3CN | acetone | benzene | DMSO |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| <i>anti</i> \rightleftharpoons <i>syn</i> | $4.22 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ | $3.15 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ | $5.40 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ | $3.77 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ | $8.40 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ |
| <i>syn</i> \rightleftharpoons <i>anti</i> | $2.21 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ | $1.86 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ | $5.65 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ | $4.15 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ | $7.21 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ |
| <i>anti</i> \rightleftharpoons <i>syn</i> (組態比例) | 45 : 55 | 30 : 70 | 50 : 50 | 52 : 48 | 48 : 52 |
| <i>syn</i> \rightleftharpoons <i>anti</i> (組態比例) | 60 : 44 | 70 : 30 | 55 : 45 | 48 : 52 | 55 : 45 |

表二十：*anti*-**32** 與 *syn*-**33** 在不同溶劑之比較

從表二十，我們可以發現到化合物 diethoxycalix[4]diquinone 在於 DMSO 溶劑中轉換速率為最快，而轉換速度最慢的則是在 CH_3CN 中，但溶劑的類別和化合物轉換的速率之間的關聯性，仍未明瞭。未來應再尋找更多有關溶劑相關方面的資訊，來判定在化合物轉換中溶劑的效應。

