

## 摘要

在液相反應中，我們以 benzene sulfinic acid sodium salt 為起始物，經歷三個反應步驟，以三烷基鋁為切割試劑，成功的合成出 1-(4-Bromophenyl)-2-(4-vinylphenyl)propane 與 1-(4-Bromophenyl)-2-(4-vinylphenyl)butane；接著，在實驗室中我們成功的製備以砒基為連結元件之樹脂，且應用此砒基樹酯為固相有機合成之載體，並開發三烷基鋁為固相有機合成之切割試劑，順利的合成出 21 個衍生物的化合物庫。

另外，我們也以砒基樹酯，引進環狀雙烷基取代，並應用三烷基鋁為切割試劑，成功的合成出兩個四環之化合物 3-methyl-3-(4-vinylphenyl)cyclobutan-1-ol 和 3-ethyl-3-(4-vinylphenyl)-cyclobutan-1-ol。

## Abstract

Using sulfinate functionalized resin as a solid support, we have developed a new cleavage reagent,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  and  $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ . In monoalkylation successfully synthesized 1-(4-Bromophenyl)-2-(4-vinylphenyl) propane and 1-(4-Bromophenyl)-2-(4-vinylphenyl) butane; In dialkylation successfully synthesized 3-methyl-3-(4-vinylphenyl) cyclobutan-1-ol and 3-ethyl-3-(4-vinylphenyl) cyclobutan-1-ol

First of all, benzene sulfinic acid sodium salt was used as starting material in liquid phase experiment. Through three reaction steps, we obtained compound **4** and **5**, which demonstrated that cleavage reagent can be successfully

Then, we successfully prepared resin **6** which has sulfone linker. Using resin **6** as solid support in SPOS, similar reaction conditions in liquid phase and  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  and  $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  as cleavage reagent, we obtained the products from solid support. Application of SPOS technique, we synthesized compounds which includes **4**、**5**、**10**、**11**、**13**、**14**、**16**、**17**、**19**、**21**、**22**、**25**、**26**、**28**、**29**、**31**、**32**、**34**、**35**、**37**、**38**、**41**、**42**.

## 謝 誌

誠摯感謝指導教授 吳獻仁老師. 鍾文聖老師和林助強學長在知識領域及研究生活中的諄諄教誨和教導，使我在這二年期間得以增長不少知識和實驗技術。

由衷的感謝口試委黃國柱教授在百忙之中撥空對本論文提出指導及建議，使本論文更完整。

在實驗間感謝李蘊明小姐和張秋景小姐代測 MS 和 NMR 光譜及指導；在此一併謝誌。

感謝實驗室中的學長. 學姐和同學志豪等人在實驗上的教導和包容，並感謝隆昇學長和明誠學弟陪伴我和我打球，朋友斐絢. 信宏及耿碧在心情沮喪時陪伴我，讓我學業上劃下快樂的句點。

致上無盡的感恩與感激給予我一生中最偉大的父母親，感謝你們給我最好的學習環境讓我能專心於學業上的學習，讓我無後顧之憂的成長與茁壯，也感謝妹妹政婷總在我回家時給我歡笑，在此也感謝女友湘婷和他的家人對我的關心. 包容及鼓勵，使我能讓我在這二年的過程中可以順利畢業。

感謝以上所有的師長及親朋好友，因為有你們的指導與關愛，讓我學習的過程更加充實穩固，因為有你們的加入，讓我體驗到更精彩的人生歷程。謹將本論文獻給以上所有的人。

# 目 錄

	頁次
中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
謝 誌.....	III
目 錄.....	IV
圖 目 錄.....	VII
表 目 錄.....	VIII
附圖目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 組合化學.....	1
1-3 固相有機合成化學.....	3
1-4 固體載體.....	5
1-5 連結元件和連結方式.....	7
1-5-1 連結元件的種類.....	7
1-5-2 間接連接和直接連接.....	9
1-5-3 連結元件之連接.....	10
1-5-4 延伸元件.....	12

1-6	切割策略.....	13
1-6-1	常見的切割方法.....	13
1-6-2	無蹤跡的連結元件之切割方式.....	16
1-7	以二氧化硫為連接元件的合成反應和切除技術	18
第二章	研究構想.....	22
第三章	結果與討論.....	25
3-1	液相之反應步驟.....	25
3-2	sulfinate functionalized resin 的製備及固 相反應之步驟.....	27
3-3	液相之雙烷化反應步驟.....	33
3-4	固相之雙烷化反應步驟.....	38
第四章	結論.....	40
第五章	實驗.....	43
5-1	一般敘述.....	43
5-2	合成步驟及光譜數據.....	45
第六章	參考文獻.....	74
附圖	.....	78
縮寫	.....	127
簡歷	.....	128

## 圖目錄

	頁次
圖 1 組合化學之概念圖.....	3
圖 2 各種常用的樹脂.....	7
圖 3 整合型連結元件及非整合型連結元件.....	8
圖 4 以官能基分類之連結元件.....	9
圖 5 間接負載與直接負載示意圖.....	9
圖 6 不同之連結方式.....	10
圖 7 核心結構與連結元件之特定切割條件.....	11
圖 8 延伸元件.....	12
圖 9 化合物組合的方式.....	31
圖 10 所以化合物.....	32
圖 11 化合物 40a 的 NOE 光譜圖.....	35
圖 12 化合物 40b 的 NOE 光譜圖.....	36

## 表目錄

頁次

以添加 1% 二乙烯基苯進行交聯反應之聚苯乙烯於各種有機 溶劑膨脹倍數.....	6
---	---



## 附圖目錄

附圖 1	化合物 2 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	79
附圖 2	化合物 2 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	79
附圖 3	化合物 2 之 MS 光譜圖.....	80
附圖 4	化合物 3 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	80
附圖 5	化合物 3 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	81
附圖 6	化合物 3 之 MS 光譜圖.....	81
附圖 7	化合物 4 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	82
附圖 8	化合物 4 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	82
附圖 9	化合物 4 之 MS 光譜圖.....	83
附圖 10	化合物 5 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	83
附圖 11	化合物 5 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	84
附圖 12	化合物 5 之 MS 光譜圖.....	84
附圖 13	化合物 6 之 IR 光譜圖.....	85
附圖 14	化合物 7 之 IR 光譜圖.....	85
附圖 15	化合物 8 之 IR 光譜圖.....	86
附圖 16	化合物 9 之 IR 光譜圖.....	86
附圖 17	化合物 10 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	87
附圖 18	化合物 10 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	87

附圖 19	化合物 10 之 $^{13}\text{C}$ -NMR DEPT 光譜圖.....	88
附圖 20	化合物 10 之 MS 光譜圖.....	88
附圖 21	化合物 11 之 $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖.....	89
附圖 22	化合物 11 之 $^{13}\text{C}$ -NMR DEPT 光譜圖.....	89
附圖 23	化合物 11 之 MS 光譜圖.....	90
附圖 24	化合物 12 之 IR 光譜圖.....	90
附圖 25	化合物 13 之 $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖.....	91
附圖 26	化合物 13 之 $^{13}\text{C}$ -NMR DEPT 光譜圖.....	91
附圖 27	化合物 13 之 MS 光譜圖.....	92
附圖 28	化合物 14 之 $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖.....	92
附圖 29	化合物 14 之 $^{13}\text{C}$ -NMR DEPT 光譜圖.....	93
附圖 30	化合物 14 之 MS 光譜圖.....	93
附圖 31	化合物 15 之 IR 光譜圖.....	94
附圖 32	化合物 16 之 $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖.....	94
附圖 33	化合物 16 之 $^{13}\text{C}$ -NMR DEPT 光譜圖.....	95
附圖 34	化合物 16 之 MS 光譜圖.....	95
附圖 35	化合物 17 之 $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖.....	96
附圖 36	化合物 17 之 $^{13}\text{C}$ -NMR DEPT 光譜圖.....	96
附圖 37	化合物 17 之 MS 光譜圖.....	97

附圖 38	化合物 18 之 IR 光譜圖.....	97
附圖 39	化合物 19 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	98
附圖 40	化合物 19 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	98
附圖 41	化合物 19 之 MS 光譜圖.....	99
附圖 42	化合物 20 之 IR 光譜圖.....	99
附圖 43	化合物 21 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	100
附圖 44	化合物 21 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	100
附圖 45	化合物 21 之 MS 光譜圖.....	101
附圖 46	化合物 22 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	101
附圖 47	化合物 22 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	102
附圖 48	化合物 22 之 MS 光譜圖.....	102
附圖 49	化合物 23 之 IR 光譜圖.....	103
附圖 50	化合物 24 之 IR 光譜圖.....	103
附圖 51	化合物 25 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	104
附圖 52	化合物 25 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	104
附圖 53	化合物 25 之 MS 光譜圖.....	105
附圖 54	化合物 26 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	105
附圖 55	化合物 26 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	106
附圖 56	化合物 26 之 MS 光譜圖.....	106

附圖 57	化合物 27 之 IR 光譜圖.....	107
附圖 58	化合物 28 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	107
附圖 59	化合物 28 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	108
附圖 60	化合物 29 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	108
附圖 61	化合物 28 之 MS 光譜圖.....	109
附圖 62	化合物 29 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	109
附圖 63	化合物 29 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	110
附圖 64	化合物 29 之 MS 光譜圖.....	110
附圖 65	化合物 30 之 IR 光譜圖.....	111
附圖 66	化合物 31 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	111
附圖 67	化合物 31 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	112
附圖 68	化合物 29 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	112
附圖 69	化合物 31 之 MS 光譜圖.....	113
附圖 70	化合物 32 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	113
附圖 71	化合物 32 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	114
附圖 72	化合物 32 之 MS 光譜圖.....	114
附圖 73	化合物 33 之 IR 光譜圖.....	115
附圖 74	化合物 34 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	115
附圖 75	化合物 34 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	116

附圖 76	化合物 34 之 MS 光譜圖.....	116
附圖 77	化合物 35 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	117
附圖 78	化合物 35 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	117
附圖 79	化合物 35 之 MS 光譜圖.....	118
附圖 80	化合物 36 之 IR 光譜圖.....	118
附圖 81	化合物 37 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	119
附圖 82	化合物 37 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	119
附圖 83	化合物 37 之 MS 光譜圖.....	120
附圖 84	化合物 38 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	120
附圖 85	化合物 38 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	121
附圖 86	化合物 38 之 MS 光譜圖.....	121
附圖 87	化合物 39 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	122
附圖 88	化合物 39 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	122
附圖 89	化合物 39 之 MS 光譜圖.....	123
附圖 90	化合物 40 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	123
附圖 91	化合物 40 之 $^{13}\text{C-NMR DEPT}$ 光譜圖.....	124
附圖 92	化合物 40 之 MS 光譜圖.....	124
附圖 93	化合物 41 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	125
附圖 94	化合物 41 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	125

附圖 95	化合物 41 之 MS 光譜圖.....	126
附圖 96	化合物 42 之 IR 光譜圖.....	126

