

附件：封面格式

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

雜環籠狀化合物之合成及應用(九)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2113-M-009-024

執行期間：90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

計畫主持人：吳獻仁

共同主持人：

計畫參與人員：

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：交通大学 应用化学生系

中華民國 九十二 年 八 月 二十五 日

雜環籠狀化合物之合成及應用(九)

研究報告

計劃編號: NSC90-2113-M009-04

執行期間: 90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

計劃主持人: 吳獻仁 交通大學應用化學系教授

摘要

本研究計劃目前已完成之研究報告如下:

- (1) dioxo-cage 化合物之親核性加成反應之面向選擇性
- (2) dioxo-cage 化合物之親電子性加成反應之面向選擇性
- (3) trioxa-cage 化合物之親核性加成反應之面向選擇性
- (4) trioxa-cage 化合物之親電子性加成反應之面向選擇性
- (5) tetraoxa-cage 化合物之親核性加成反應之面向選擇性

關鍵字: Oxa-cage 化合物之合成及應用

Abstract

The following subjects of this project have been achieved.

- (1) π -facial selectivity of nucleophilic addition on dioxo-cage compounds
- (2) π -facial selectivity of electrophilic addition on dioxo-cage compounds
- (3) π -facial selectivity of nucleophilic addition on trioxa-cage compounds
- (4) π -facial selectivity of electrophilic addition on trioxa-cage compounds
- (5) π -facial selectivity of nucleophilic addition on tetraoxa -cage compounds

(一) 緒論

籠狀化合物的合成及其化學性質之研究很受到理論有機化學家及有機合成化學家的重視。⁽¹⁾相對地，雜環籠狀化合物的合成，化學性質及其應用，則較少被研究，不過，在文獻報導上，有一些關於 Oxa-cage 化合物的合成及化學性質之研究報告。⁽²⁾本實驗室在幾年前曾以臭氧裂解反應方法合成出骨架上何有四個氧原子的新型 Oxa-cage 化合物，⁽³⁾並接著進行了一系列系統之研究，⁽⁴⁾上述結果已發表了二十多篇論文。⁽⁵⁾本研究計劃是繼續進行合成各種不同骨架之 Oxa-cage 化合物，並用還這些化合物來研究親核性加成反應及親電子性加成反應之面向選擇問題之研究。本研究計劃已按進度完成，今將之報告如下：

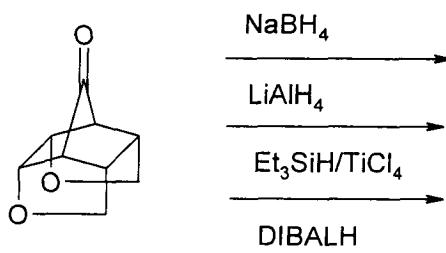
(二) 結果與討論

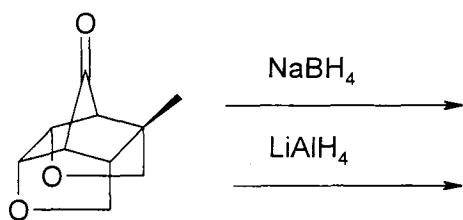
今將本研究計劃所完成之各研究子題之結果報告如下：

- (1) dioxo-cage 化合物之親核性加成反應之面向選擇性研究

我們已順利地利用 Scheme 1 來完成 dioxo-cage 化合物之親核性加成反應之面向選擇性研究

Scheme 1

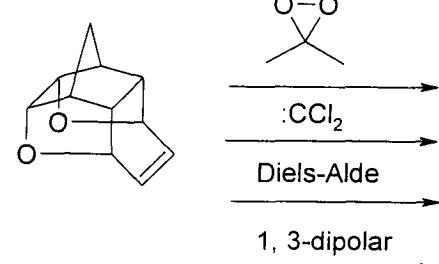
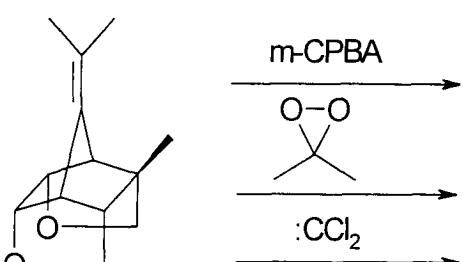
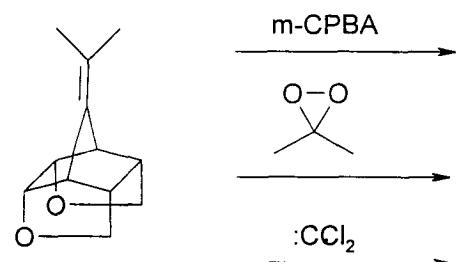




(2) dioxane cage 化合物之親電子性加成反應之面向選擇性研究

我們已順利地利用 **Scheme 2** 來完成 dioxane cage 化合物之親電子加成反應之面向選擇性之研究。

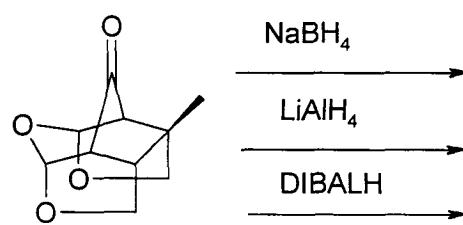
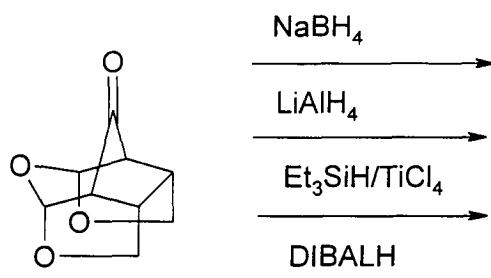
Scheme 2



(3) Trioxa-cage 化合物之親核性加成反應之面向選擇性研究

我們已順利地利用 **Scheme 3** 來完成 trioxa-cage 化合物之親核性加成反應之面向選擇性研究。

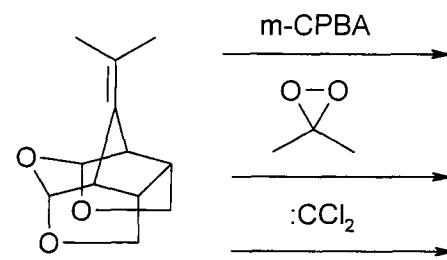
Scheme 3

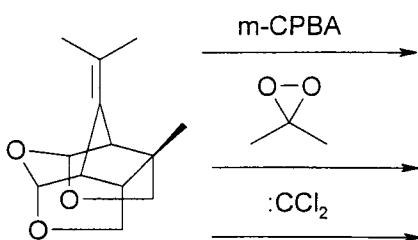


(4) Trioxa-cage 化合物之親電子性加成反應之面向選擇性研究

我們已順利地利用 **Scheme 4** 來完成 trioxa-cage 化合物之親電子性加成反應之面向選擇性研究。

Scheme 4

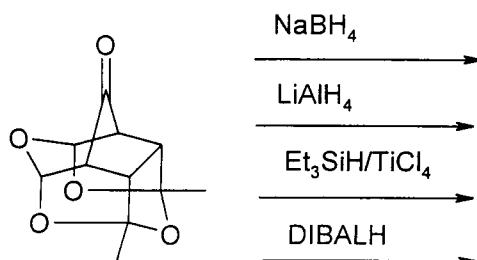




(5) Trioxa-cage 化合物之親核性加成反應之面向選擇性研究

我們已順利地利用 **Scheme 5** 來完成 trioxa-cage 化合物之親核性加成反應之面向選擇性研究。

Scheme 5



參考文獻:

- (1) Reviews: (a) Eaton, P.E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1421. (b) Griffin, G. W.; Marchand, A. P. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 997.
- (2) (a) Mehta, G.; Nair, M. S. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 472. (b) Marchand, A. P.; Chou, T. C. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2665. (c) Suri, S. C. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4153.
- (3) 林助強博士論文，交大應化所(1998)
- (4) (a) 林助強博士論文，交大應化所(1996) (b) 蔡世華博士論文，交大應化所(1996) (c) 陳志豪博士論文，交大應化所(1997)
- (5) (a) Wu, H. J. Huang, F. J.; Lin, C. C. *J. Chin. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 770.

(b) Wu, J. J.; Lin, C. C. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7558. (c) Lin, C. C.; Huang, F. J.; Lin, H. C.; Wu, H. J. *J. Chin. Chem. Soc.* **1996**, *43*, 177. (d) Lin, J. C.; Wu, H. J. *J. Chin. Chem. Soc.* **1995**, *4*, 815. (e) Wu, H. J.; Lin, C. C. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3820. (f) Lin, C. C.; Wu, H. J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9353. (g) Lin, C. C.; Wu, H. J. *Synthesis* **1996**, 715. (h) Wu, C. Y.; Lin, C. C.; Lai, M. C.; Wu, H. J. *J. Chin. Chem. Soc.* **1996**, *43*, 187. (i) Wu, H. J.; Wu, C. Y. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 2401. (k) Lin, R. L.; Wu, C. Y.; Chen, J. H.; Wu, H. J. *J. Chin. Chem. Soc.* **1996**, *43*, 289. (l) Wu, H. J.; Tsai, S. H.; Chung, W. S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 375. (m) Wu, H. J.; Chao, C. S.; Lin, C. C. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7687. (n) Tsai, S. H.; Wu, H. J.; Chung, W. S. *J. Chin. Chem. Soc.* **1996**, *43*, 445. (o) Wu, H. J.; Tsai, S. H.; Chern, J. H. Lin, H. C. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6367 (p) Wu, H. J.; Tsai, S. H.; Chung, W. S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8209. (q) Lin, H. C.; Wu, C. Y.; Wu, H. J. *J. Chin. Chem. Soc.* **1997**, *44*, 609. ® Wu, H. J.; Chern, J. H. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3208. (S) Wu, H. J.; Chren, J. H. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2887. (t) Wu, H. J.; Chern, J. H. *J. Chin. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 547. (u) Chern, H. J.; Wu, H. J. *J. Chin. Chem. Soc.* **1997**, *44*, 71. (v) Chern, H. J.; Wu, H. H. J. *Tetrahedron* **1998**, *53*, 5687.

本計畫研究成果所發表之論文:

- (1) Wu, H. J.; Wu, C. Y. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1576
- (2) Lin, H. C.; Wu, H. J. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 341.
- (3) Chao, I.; Shih, J. H.; Wu, H. J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7523.

- (4) Wu, C. Y.; Lin, H. C.; Wang, Z. Y.; Wu, H.
J. J. Org. Chem. **2001**, in press.
- (5) Wu, C. Y.; Lin, H. C.; Wang, Z. Y.; Wu, C.
L.; Lin, Y. C.; Wu, H. J. submitted.

出席國際學術會議心得報告

會議名稱：第十八屆國際雜環化學研討會

會議時間：2001年7月29日至8月3日

會議地點：日本 橫濱

參加者：吳獻仁 交通大學應用化學系

參加會議心報告：

本人參加2001年7月29日至8月3日在日本橫濱舉行之第十八屆國際雜環化學研討會，本人之論文並被選為口頭報告，題目是”Synthesis, chemistry and applications of heterocyclic cage compounds(V)”。

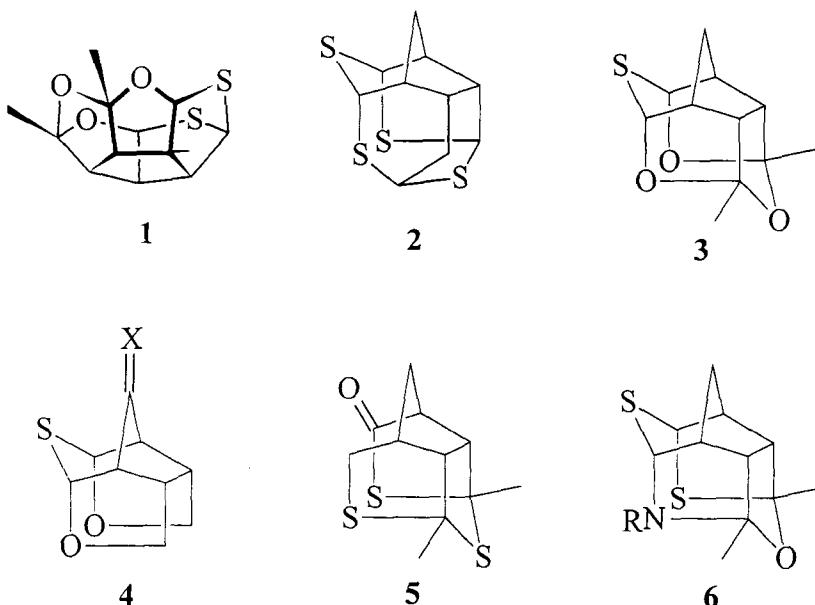
參加此次研討會，可以向許多國際上同行學習到許多最新之研究知識，增進本人之見聞，對提昇個人的研究水平有很大幫助，對今後指導研究生之論文研究以及在教導學生方面均會有不小的幫助。同時借由口頭論文報告，把自己的研究成果介紹給國際，對於提昇我國在這方面的國際水準會有所幫助。

Synthesis, Chemistry, and Applications of Heterocyclic Cage Compounds(V)

Hsien-Jen Wu, Hui-Chang Lin, Zhongyi Wang, and Chung-Yi Wu

Department of Applied Chemistry, Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan, China

The synthesis and chemistry of polycyclic cage compounds have attracted considerable attention in recent years. The vast majority of the work reported in this area has dealt with carbocyclic cage compounds. On the other hand, the synthesis and chemistry of heterocyclic cage compounds have received less attention. Recently, we envisioned that studies on the synthesis and chemistry of heterocyclic cage compounds can greatly expand the scopes and utilities of cage compounds.¹ As part of a program that involves the synthesis, chemistry, and application of heterocyclic cage compounds, we report here the synthesis of new thia-oxa-cage compounds and the chemical nature of these thia-cages.



1. (a) Wu, H. J.; Huang, F. J.; Lin, C. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 770. (b) Wu, H. J.; Lin, C. C. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7558. (c) Wu, H. J.; Chern, J. H. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6367. (d) Wu, H. J.; Chao, C. S.; Lin, C. C. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7687. (e) Wu, H. J.; Lin, C. C. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3820. (f) Wu, H. J.; Wu, C. Y. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1576. (g) Wu, H. J.; Wu, C. Y. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2493. (h) Wu, H. J.; Chern, J. H. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2887. (i) Chao, I.; Shih, J. H.; Wu, H. J. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7523.