

國立交通大學

應用化學系博士班

博士論文

下緣三唑基取代芳杯對金屬陽離子及陰離子之化學感測

Chemosensors for Metal Cations and Anions Based on  
Calix[4]arene with Lower-rim Triazoles



研究生：王乃珍

指導教授：鍾文聖 博士

中華民國 一〇一 年 八 月

下緣三唑基取代芳杯對金屬陽離子及陰離子之化學感測

**Chemosensors for Metal Cations and Anions Based on**

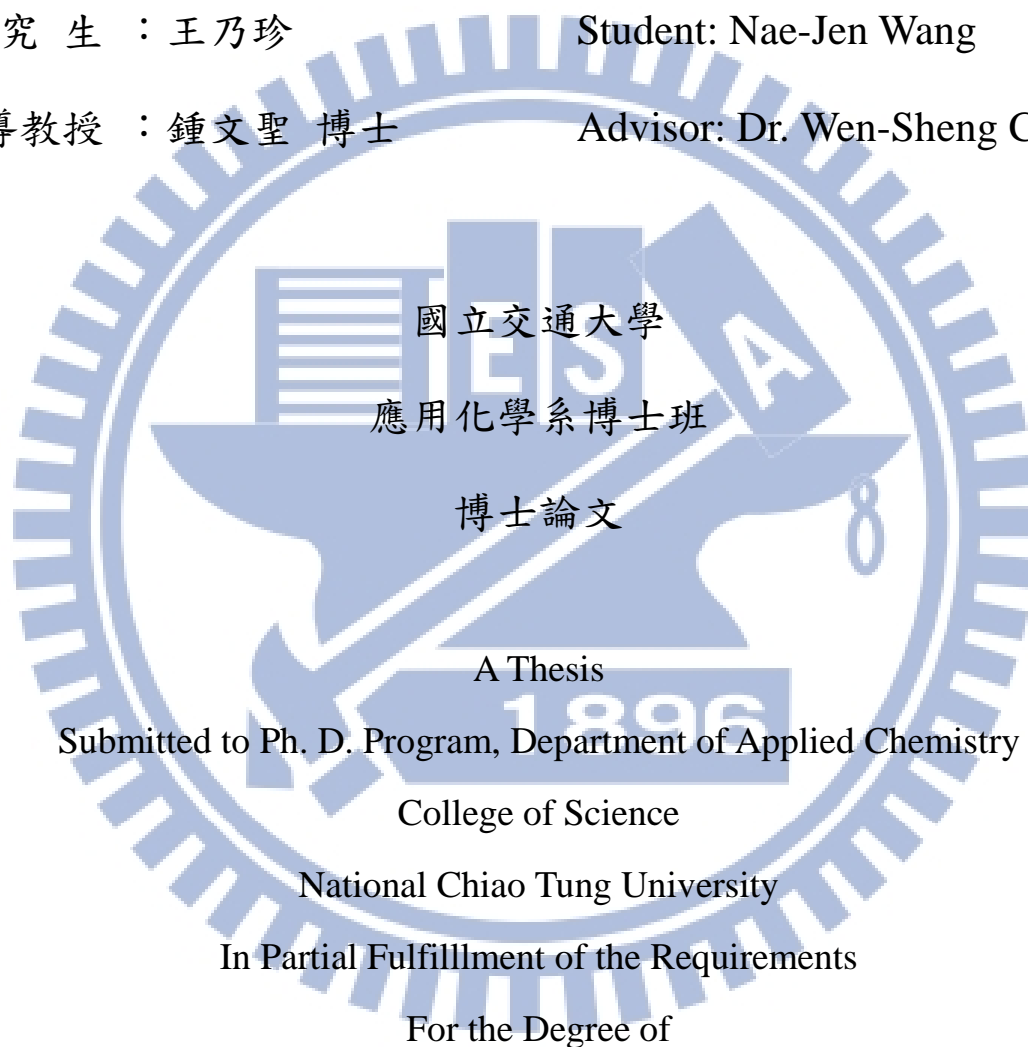
**Calix[4]arene with Lower-rim Triazoles**

研究生：王乃珍

Student: Nae-Jen Wang

指導教授：鍾文聖 博士

Advisor: Dr. Wen-Sheng Chung



國立交通大學

應用化學系博士班

博士論文

A Thesis

Submitted to Ph. D. Program, Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Doctor of Philosophy

August 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一〇一 年 八 月

# 下緣三唑基取代芳杯對金屬陽離子及陰離子之化學感測

學生：王乃珍

指導教授：鍾文聖 博士

交通大學應用化學研究系博士班

## 中文摘要

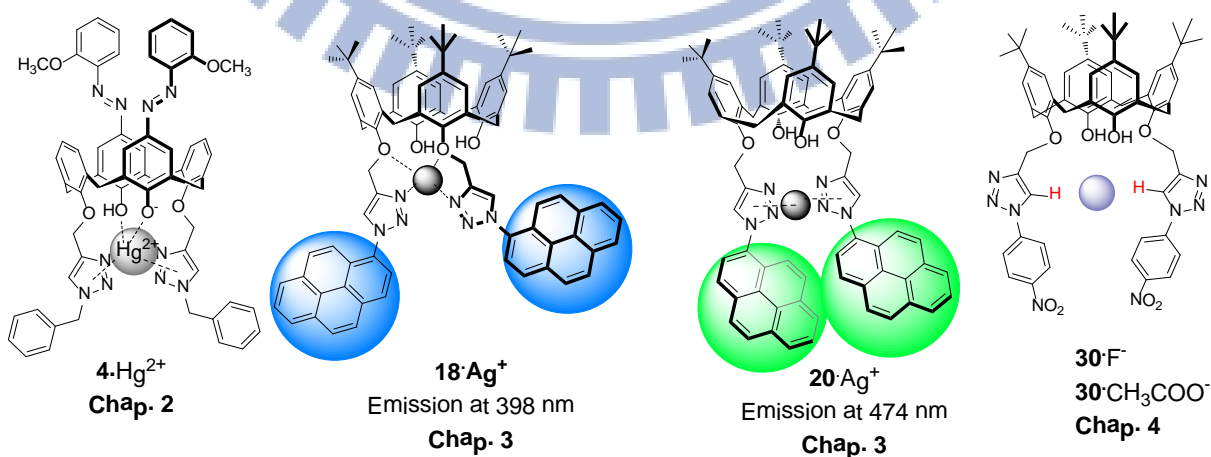
本論文主題以芳杯為感應分子平台，下緣以三唑基為辨識基，訊號基分別以具變色效果的偶氮基或具螢光性質的芘基進行金屬離子辨識探討。完成不同光學的訊號基討論後，進而探討三唑基辨識陰離子及自身變色的可能性。

在第二章的計畫中，開發具偶氮變色基的感應分子 **4**，並發現其在具質子的極性混溶劑中，對 15 種過氯酸鹽金屬離子中的  $\text{Hg}^{2+}$  有專一性且比例性的辨識效果，以 1:1 錯合，結合常數為  $1.07(\pm 0.32) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ，可由溶液顏色由黃色變淡橘色判斷之。再者，利用化合物 **4** 以及相關的衍生物完成化合物 **4** 結構中各個官能基在金屬離子辨識中的功能探討。

在第三章的計畫中，成功開發共軛「三唑-芘」官能基，同時具有辨識及發送訊號功能。將其以對位或鄰位兩種方位置於芳杯下緣，發現鄰位「三唑-芘」**18** 對  $\text{Ag}^+$  的訊號強度大於對位「三唑-芘」**20**，及傳統非共軛「三唑-亞甲基-芘」與芳杯組成的金屬離子感應分子。在極性質子溶劑中，具

對位共軛「三唑-芘」芳杯 **20** 對  $\text{Ag}^+$  以 CHEF (chelation-enhanced fluorescence) 螢光機制產生辨識，雖是 1:1 錯合，結合常數為  $1.83(\pm 0.33) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ，但訊號不具比例化特性。然而，具鄰位共軛「三唑-芘」芳杯 **18** 對  $\text{Ag}^+$  以單體/激發雙體 (monomer/excimer) 螢光機制產生辨識，具訊號比例化地 1:1 錯合，結合常數為  $7.11(\pm 0.80) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ；即使在 10% 水的甲醇溶液中對  $\text{Ag}^+$  仍保有單體/激發雙體的螢光偵測效果。

在第四章的計畫中，成功開發具不同電性之共軛「三唑-苯」基。當芳杯下緣對位具有拉電子性的「三唑-硝基苯」基 (化合物 **30**) 時，三唑基在 395 nm 產生一新的微弱吸收峰。其可對 9 種陰離子中的  $\text{F}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  及  $\text{HO}^-$  產生辨識，在 UV-vis 吸收光譜中 502 nm 產生新的吸收峰，溶液顏色從無色變淡粉紅。即使在具質子性的乙腈/甲醇 (v/v, 95:5) 混溶劑中，此效果仍存在，只是錯合物 502 nm 的吸收峰紅位移至 545 nm。



# Chemosensors for Metal Cations and Anions Based on Calix[4]arene with Lower-rim Triazoles

Student: Nae-Jen Wang

Adviser: Dr. Wen-Sheng Chung

Ph. D. Program, Department of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

## Abstract

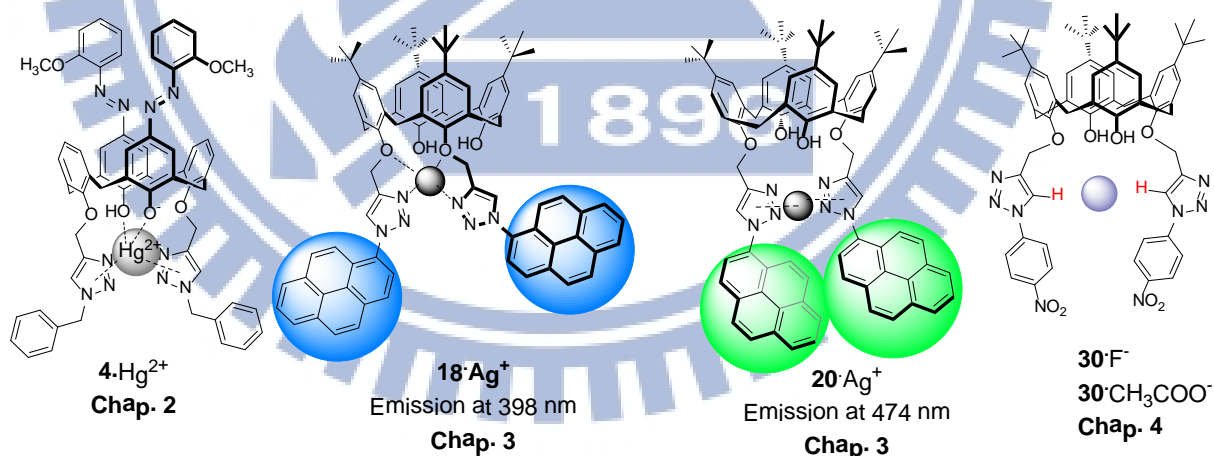
In this thesis, chromogenic and fluorogenic calix[4]arenes bearing lower-rim triazoles as chemosensors for metal cations in polar protic cosolvents were synthesized and studied. Besides, the lower-rim distal triazoles of calix[4]arene as an anionic recognition site and chromogenic group were also explored.

In chapter 2, a specific and ratiometric chemosensor for  $\text{Hg}^{2+}$  based on triazole coupled *ortho*-methoxyphenylazocalix[4]arene **4** was synthesized. The complex  $\mathbf{4}\cdot\text{Hg}^{2+}$  was determined to be 1:1 stoichiometry and its association constant was determined to be  $1.07(\pm 0.32) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  in a MeOH/ $\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) cosolvent. The functions of azo, hydroxyl, and triazole groups on ligand **4** for sensing  $\text{Hg}^{2+}$  were distinguished by the studies of ligands **4** and its derivatives.

In chapter 3, a novel fluoroionophore, triazolylpyrene, was developed. Furthermore, a calix[4]arene with lower-rim *proximal* triazolylpyrenes **18** is a ratiometric fluorescent chemosensor for  $\text{Ag}^+$  with higher sensitivity compared to that of a calix[4]arene with lower-rim *distal* triazolylpyrenes **20**, and the

conventional fluoroionophore with “triazole- $CH_2$ -pyrene”. In a MeOH/ $CHCl_3$  (v/v, 98:2) cosolvent, the complex  $20 \cdot Ag^+$  was determined to be 1:1 stoichiometry and its association constant was determined to be  $1.83(\pm 0.33) \times 10^4 M^{-1}$ ; however, the complex  $18 \cdot Ag^+$  was determined to be 1:1 stoichiometry and its association constant was determined to be  $7.11(\pm 0.80) \times 10^3 M^{-1}$ . Even the detection of  $Ag^+$  by ligand **18** works in 10% aqueous methanol solution.

In chapter 4, calix[4]arenes bearing lower-rim distal *p*-substituted phenyltriazoles were developed where the electronegativity of triazoles are controlled by its conjugated *p*-substituted benzene. Especially, a calix[4]arene with lower-rim distal *p*-nitrophenyltriazoles **30** was explored to be a novel ratiometric and chromogenic chemosensor toward  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $H_2PO_4^-$ , and  $HO^-$  in polar solvent as well as in polar protic cosolvents.



## 謝誌

感謝 神讓我在中年時回校園當學生，得以再年輕一次。這段旅程感謝指導教授 鍾文聖 教授的包容與教導，實驗室夥伴們的提攜與陪伴，好友的鼓勵及家人全力的支持，亦感謝任職的銖德科技公司給予機會讓我享受這旅程。

願將此喜悅獻給 神、家人及所有幫助過我、關心我的人。



# 目錄

中文摘要 .....	i
Abstract .....	iii
謝誌 .....	v
圖目錄 .....	x
式圖目錄 .....	xvii
表目錄 .....	xvii
附圖目錄 .....	xviii
附表目錄 .....	xx
化合物對照表 .....	xxi
<b>第一章、緒論</b> .....	<b>1</b>
1.1 超分子化學 .....	1
1.1.1 主客分子之作用力 .....	2
1.1.2 主客分子可能的包覆型式 .....	4
1.1.3 離子辨識系統之化學感應分子 .....	5
1.2 芳杯 .....	7
1.2.1 芳杯可能之構形 .....	9
1.3 三唑基的介紹 .....	10



第二章、上緣對位甲氧苯偶氮基取代、下緣對位三唑基取代之芳杯及衍生	
物對汞離子偵測研究.....	12
2.1 偶氮功能及文獻介紹 .....	12
2.2 雙位接受器(ditopic receptor)的簡介 .....	16
2.3 研究動機.....	16
2.4 偶氮芳杯 4-6、8 及 10 的合成.....	17
2.5 具鄰位甲氧苯偶氮基取代之芳杯 4-6、8 及控制化合物 10 對金屬陽	
離子之篩選實驗.....	19
2.6 化合物 4 對 $Hg^{2+}$ 錯合比例探討 .....	22
2.7 化合物 4 與 $Hg^{2+}$ 之結合常數探討 .....	23
2.8 化合物 4 與 $Hg^{2+}$ 之氫核磁共振光譜滴定實驗 .....	24
2.9 理論計算模擬化合物 4 與 11 之最佳構形 .....	27
2.10 結論 .....	28
第三章、下緣具對位或鄰位之「三唑-苊」之芳杯對 $Ag^+$ 偵測探討偵測研究	
.....	29
3.1 螢光訊號機制的介紹 .....	29
3.1.1 PET (photoinduced electron transfer) 機制 .....	29
3.1.2 PCT (photoinduced charge transfer) 機制 .....	31
3.1.3 激發雙體/單體 (Excimer/Monomer) 之金屬離子感應分子 ..	32

3.1.4 混合型螢光金屬感應器 (Miscellaneous).....	32
3.2 三唑基與芘基在芳杯螢光感應分子的應用.....	32
3.3 研究動機.....	35
3.4 芳杯下緣之對位與鄰位含有共軛「三唑-芘」基及其控制化合物之 合成.....	36
3.5 具共軛「三唑-芘」化合物 <b>18</b> 、 <b>20</b> 及 <b>22</b> 之吸收與放射光譜探討	38
3.6 具雙「三唑-芘」之芳杯化合物 <b>18</b> 、 <b>20</b> 及控制化合物 <b>22</b> 對金屬陽 離子之篩選實驗.....	39
3.7 化合物 <b>18</b> 及 <b>20</b> 與 $\text{Ag}^+$ 錯合比例之探討.....	43
3.8 化合物 <b>18</b> 和 <b>20</b> 對 $\text{Ag}^+$ 之結合常數探討.....	44
3.9 錯合物 $\text{18}\cdot\text{Ag}^+$ 和 $\text{20}\cdot\text{Ag}^+$ 之光學特性探討.....	48
3.9.1 相對螢光量子產率的比較.....	48
3.9.2 感應分子之激發雙體放射光屬性的探討.....	49
3.10 錯合物 $\text{18}\cdot\text{Ag}^+$ 與 $\text{20}\cdot\text{Ag}^+$ 之錯合模式探討.....	51
3.10.1 化合物 <b>18</b> 與 $\text{Ag}^+$ 之 $^1\text{H}$ NMR 滴定實驗探討.....	51
3.10.2 化合物 <b>20</b> 與 $\text{Ag}^+$ 之 $^1\text{H}$ NMR 滴定實驗探討.....	55
3.11 理論計算模擬化合物 <b>18</b> 與 <b>20</b> 之最佳構形.....	59
3.12 化合物 <b>18</b> 與 <b>20</b> 對 $\text{Ag}^+$ 的偵測機制探討.....	62
3.13 化合物 <b>18</b> 對 $\text{Ag}^+$ 感應之特性探討.....	63

3.13.1 錯合物 $18 \cdot Ag^+$ 的可逆反應證明.....	63
3.13.2 錯合物 $18 \cdot Ag^+$ 與其他金屬離子的競爭性探討 .....	64
3.13.3 化合物 <b>18</b> 在水溶液中對 $Ag^+$ 的感應探討 .....	65
3.14 結論 .....	67
<b>第四章、芳杯下緣具對位共軛「三唑-硝基苯」對陰離子辨識研究 .....</b>	<b>69</b>
4.1 三唑基與陰離子辨識的介紹 .....	69
4.2 研究動機.....	73
4.3 化合物 <b>30-32</b> 及控制化合物 <b>33</b> 的合成.....	73
4.4 化合物 <b>30</b> 、 <b>32</b> 及控制化合物 <b>33</b> 之 UV-vis 吸收光譜特性.....	75
4.5 化合物 <b>30-32</b> 及控制化合物 <b>33</b> 對 9 種陰離子初篩實驗 .....	76
4.7 化合物 <b>30</b> 對 $F^-$ 及 $CH_3COO^-$ 的錯合比例探討 .....	78
4.8 化合物 <b>30</b> 對 $F^-$ 及 $CH_3COO^-$ 的 UV-vis 吸收光譜滴定.....	79
4.9 結論 .....	80
<b>第五章、結論及展望.....</b>	<b>81</b>
<b>第六章、實驗部分 .....</b>	<b>84</b>
<b>第七章、參考文獻.....</b>	<b>97</b>
<b>第八章 附圖 .....</b>	<b>102</b>

## 圖目錄

圖一、	分子化學與超分子化學比較圖。 .....	2
圖二、	主客分子錯合時可能的排列方式。 .....	4
圖三、	「鉗合效應」及「鉗合效應與巨環效應」示意圖。 .....	5
圖四、	Chemodosimeter 辨識機制。 .....	6
圖五、	Chemosensor 辨識機制：(a) conjugated or non-conjugated binding site-signal subunit; (b) displacement approach。 .....	6
圖六、	Calix[4]arene 之 IUPAC 命名示意圖。 .....	8
圖七、	Calix[4]arene 可能之構形及架橋亞甲基之氫與碳核磁共振光譜圖。 .....	9
圖八、	Sharpless 等人推論 Cu(I)在疊氮基與終端炔基之 Click chemistry 中的催化機制。 .....	11
圖九、	化合物 <b>11</b> 於 CH <sub>3</sub> CN/CHCl <sub>3</sub> (1000:4, v/v)混溶劑中金屬離子初篩實驗之吸收光譜變化圖。 .....	12
圖十、	偶氮芳杯感應分子與 Hg <sup>2+</sup> 錯合物圖式及其吸收光譜滴定變化圖。 .....	14
圖十一、	具鄰位取代基之偶氮化合物與金屬離子形成錯合物。 .....	14
圖十二、	化合物 <b>1</b> 與金屬離子可能的錯合模式及化合物 <b>1</b> 在乙腈中對 <b>15</b> 種金屬離子變色的結果。 .....	15

圖十三、	目標化合物 <b>4</b> 及其衍生物結構示意圖。 .....	17
圖十四、	在 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，化合物 (a) <b>4</b> ；(b) <b>5</b> ；(c) <b>6</b> ；(d) <b>8</b> ；(e) <b>10</b> 及(f) <b>11</b> 與 15 種各為 10 當量之金屬過氯酸鹽混合之 UV-vis 吸收光譜變化。 .....	20
圖十五、	化合物 <b>4</b> 與 15 種金屬過氯酸鹽在 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中的顏色變化。 .....	21
圖十六、	化合物 <b>4</b> 與 Hg <sup>2+</sup> 在 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中之 Job plot 圖。 .....	22
圖十七、	(a)在 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，化合物 <b>4</b> 與不同當量數之 Hg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 滴定的吸收光譜變化圖；(b) 由 nonlinear least-square curve-fitting method 求得之結合常數。 .....	23
圖十八、	化合物 <b>4</b> 在 methanol- <i>d</i> <sub>4</sub> /CDCl <sub>3</sub> (v/v = 1/1) 混溶劑中滴加不同當量 Hg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 之區域放大氫核磁共振光譜圖：Hg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (a) 0 mM (0 equiv); (b) 1.5 mM (0.6 equiv); (c) 2 mM (0.8 equiv); (d) 2.5 mM (1 equiv)。 .....	25
圖十九、	化合物 <b>4</b> 與 Hg <sup>2+</sup> 之錯合模式。 .....	25
圖二十、	DMol3 理論計算在 MeOH 溶劑中，化合物(a) <b>4</b> ；(b) <b>11</b> 之最適構形。 .....	27
圖二十一、	光誘導電子轉移之螢光變化機制。 .....	30

圖二十二、光誘導電荷轉移機制：(a) 藍位移 (b) 紅位移變化示意圖。 .31	
圖二十三、化合物 <b>12</b> 在乙腈中對 100 當量金屬離子辨識造成的螢光光譜變化。 .....	33
圖二十四、化合物 <b>13</b> 在 CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O/DMSO (v/v, 1000:50:1)中，對 30 當量金屬離子辨識造成的螢光光譜變化。 .....	34
圖二十五、化合物 <b>14</b> 在 CH <sub>3</sub> CN/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (v/v, 1000:1)中，對 20 當量金屬離子辨識造成的螢光光譜變化。 .....	35
圖二十六、在室溫之 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，化合物 <b>18</b> 、 <b>20</b> 及 <b>22</b> 之(a) 吸收光譜；(b) 放射光譜。 .....	38
圖二十七、在室溫之 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2)混溶劑中，15 種各為 10 當量之過氯酸鹽金屬離子分別與化合物 (a) <b>18</b> ；(b) <b>20</b> 及(c) <b>22</b> 之 UV-vis 吸收光譜變化。 .....	40
圖二十八、在室溫之 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2)混溶劑中，15 種各為 10 當量之過氯酸鹽金屬離子分別與化合物 (a) <b>18</b> ；(b) <b>20</b> 及(c) <b>22</b> 之螢光光譜變化。(d)–(f)為對照(a)–(c)之螢光強度變化率。 .....	41
圖二十九、化合物 (a) <b>18</b> 與 (b) <b>20</b> 分別與 Ag <sup>+</sup> 在 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中之 Job plot 圖。 .....	43
圖三十、室溫下在 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，分別滴加不同當量之 AgClO <sub>4</sub> 至化合物 (a) <b>18</b> 及 (b) <b>20</b> 之 UV-vis 吸收光譜變	

化。	44
圖三十一、室溫下在 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，分別滴加不同當量之 AgClO <sub>4</sub> 至化合物 (a) <b>18</b> 及(b) <b>20</b> 之螢光光譜變化。插圖為螢光強度變化率(I/I <sub>0</sub> )相對於滴加之 Ag <sup>+</sup> 當量數圖。	45
圖三十二、不同當量之 AgClO <sub>4</sub> 與化合物 (a) <b>18</b> 及(b) <b>20</b> 由 nonlinear least-square curve-fitting method 求得之結合常數。	46
圖三十三、在 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2)混溶劑中，(a)化合物 <b>18</b> ；(b)化合物 <b>20</b> ；(c)錯合物 <b>18·Ag<sup>+</sup></b> (d)錯合物 <b>20·Ag<sup>+</sup></b> 分別在 398 nm (實線) 及約 475 nm (虛線) 測得之歸一化激發光譜。	50
圖三十四、化合物 <b>18</b> 在 methanol- <i>d</i> <sub>4</sub> /CDCl <sub>3</sub> (v/v, 3:2) 混合溶劑中，滴加不同當量的 AgClO <sub>4</sub> 之氫核磁共振光譜：AgClO <sub>4</sub> (a) 0 mM；(b) 1.25 mM (0.5 equiv)；(c) 2 mM (0.8 equiv)；(d) 2.5 mM (1 equiv)。	53
圖三十五、化合物 <b>18</b> 在 methanol- <i>d</i> <sub>3</sub> /CDCl <sub>3</sub> (v/v, 3:2) 混合溶劑中，滴加不同當量的 AgClO <sub>4</sub> 之氫核磁共振光譜：AgClO <sub>4</sub> (a) 0 mM；(b) 1.25 mM (0.5 equiv)；(c) 2.5 mM (1 equiv)。	54
圖三十六、錯合物 <b>18·Ag<sup>+</sup></b> 可能的結合模式。	54
圖三十七、化合物 <b>20</b> 在 methanol- <i>d</i> <sub>4</sub> /CDCl <sub>3</sub> (v/v, 3:2) 混合溶劑中，滴加不同當量 AgClO <sub>4</sub> 之氫核磁共振光譜圖：AgClO <sub>4</sub> (a) 0 mM (0	

equiv); (b) 1.25 mM; (c) 2 mM (0.8 equiv); (d) 2.5 mM (1 equiv)。	57
圖三十八、化合物 <b>20</b> 在 methanol- $d_3$ /CDCl <sub>3</sub> (v/v, 3:2) 混合溶劑中，滴加不同當量 AgClO <sub>4</sub> 之氫核磁共振光譜圖：AgClO <sub>4</sub> (a) 0 mM (0 equiv); (b) 1.25 mM (0.5 equiv); (c) 2.5 mM (1 equiv)。	58
圖三十九、錯合物 <b>20</b> ·Ag <sup>+</sup> 可能的結合模式。	58
圖四十、由 DMol3 模擬在甲醇中化合物：(a) <b>18</b> ; (b) <b>18</b> ·Ag <sup>+</sup> (N2); (c) <b>18</b> ·Ag <sup>+</sup> (N3); (d) <b>20</b> ; (e) <b>20</b> ·Ag <sup>+</sup> (N2); (f) <b>20</b> ·Ag <sup>+</sup> (N3) 的最佳結構。	60
圖四十一、在 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，化合物 <b>18</b> 與 Ag <sup>+</sup> 錯合前後溶液螢光變化圖及螢光放射光譜。	62
圖四十二、在 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，錯合物 <b>18</b> ·Ag <sup>+</sup> 可逆實驗之螢光光譜圖。	63
圖四十三、在 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，混有 10 當量 AgClO <sub>4</sub> 的化合物 <b>18</b> 與其他 14 種各為 10 當量的過氧酸鹽金屬離子之單體放射 (398 nm) 強度變化比例(I/I <sub>0</sub> )。	64
圖四十四、在 H <sub>2</sub> O/MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 10:88:2) 混溶劑中，化合物 <b>18</b> 與 15 種過氧酸鹽金屬離子之 (a) 螢光光譜圖; (b) 螢光強度變化比例圖及 (c) UV-vis 吸收光譜圖。	66



圖四十五、中性分子之亞甲醚基、苯環之氫與陰離子之氫鍵作用力。 ....	69
圖四十六、(a)錯合物 <b>25·Cl<sup>-</sup></b> 可能錯合模式及(b)化合物 <b>25</b> 與不同當量 TBACl 吸收光譜滴定。 .....	70
圖四十七、化合物 <b>26</b> 在乙腈中對 8 種陰離子進行初篩實驗的螢光光譜。 .....	71
圖四十八、在 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，化合物 (a) <b>18</b> 與(b) <b>20</b> 對 9 種各為 10 當量之四丁基胺鹽陰離子初篩實驗之 UV-vis 吸收光 譜圖。 .....	72
圖四十九、在 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，化合物(a) <b>18</b> 與(b) <b>20</b> 對 9 種各為 10 當量之四丁基胺鹽陰離子初篩實驗之螢光光譜圖。 .....	72
圖五十、 化合物 <b>30</b> 、 <b>32</b> 及 <b>33</b> 於 CH <sub>3</sub> CN/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 99:1) 極性混溶劑中 之 UV-vis 吸收光譜圖。 .....	75
圖五十一、在 CH <sub>3</sub> CN/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 99:1) 極性混溶劑中，化合物(a) <b>30</b> ；(b) <b>31</b> ；(c) <b>32</b> 及(d) <b>33</b> 對 9 種各為 10 當量之四丁基胺鹽陰離子初 篩實驗之 UV-vis 吸收光譜圖。 .....	76
圖五十二、化合物 <b>30</b> 在 CH <sub>3</sub> CN/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 99:1) 極性混溶劑中分別加入 9 種各為 100 當量之四丁基胺鹽陰離子之溶液顏色。 .....	77
圖五十三、化合物 <b>30</b> 在 CH <sub>3</sub> CN/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 99:1) 極性混溶劑中對 (a) N(Bu) <sub>4</sub> F 及 (b) N(Bu) <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> COO) 之 Job plot。 .....	78

- 圖五十四、化合物 30 在  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MeOH}$  (v/v, 95:5) 極性混溶劑中，分別對不同當量之 (a)  $\text{N}(\text{Bu})_4\text{F}$  及(b)  $\text{N}(\text{Bu})_4(\text{CH}_3\text{COO})$  進行 UV-vis 吸收光譜滴定實驗。..... 79
- 圖五十五、未來可衍生具「三唑-偶氮基」之陰離子感應分子。..... 83



## 式圖目錄

式圖一、 <i>p-tert</i> -Butylcalix[4]arene 之合成步驟。.....	8
式圖二、三唑基(1,2,3-triazole) 的合成方法。.....	10
式圖三、偶氮苯酚與苯脲醌間之互變異構作用。.....	13
式圖四、化合物 3-10 合成流程圖.....	18
式圖五、化合物 18、20 與控制化合物 22 之合成流程。.....	36
式圖六、目標化合物 30-32 及控制化合物 33 之合成流程。.....	74

## 表目錄

表一、在 MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，化合物 18、20 及錯合物 18·Ag <sup>+</sup> 、 20·Ag <sup>+</sup> 之相對螢光量子產率。.....	48
--	----

## 附圖目錄

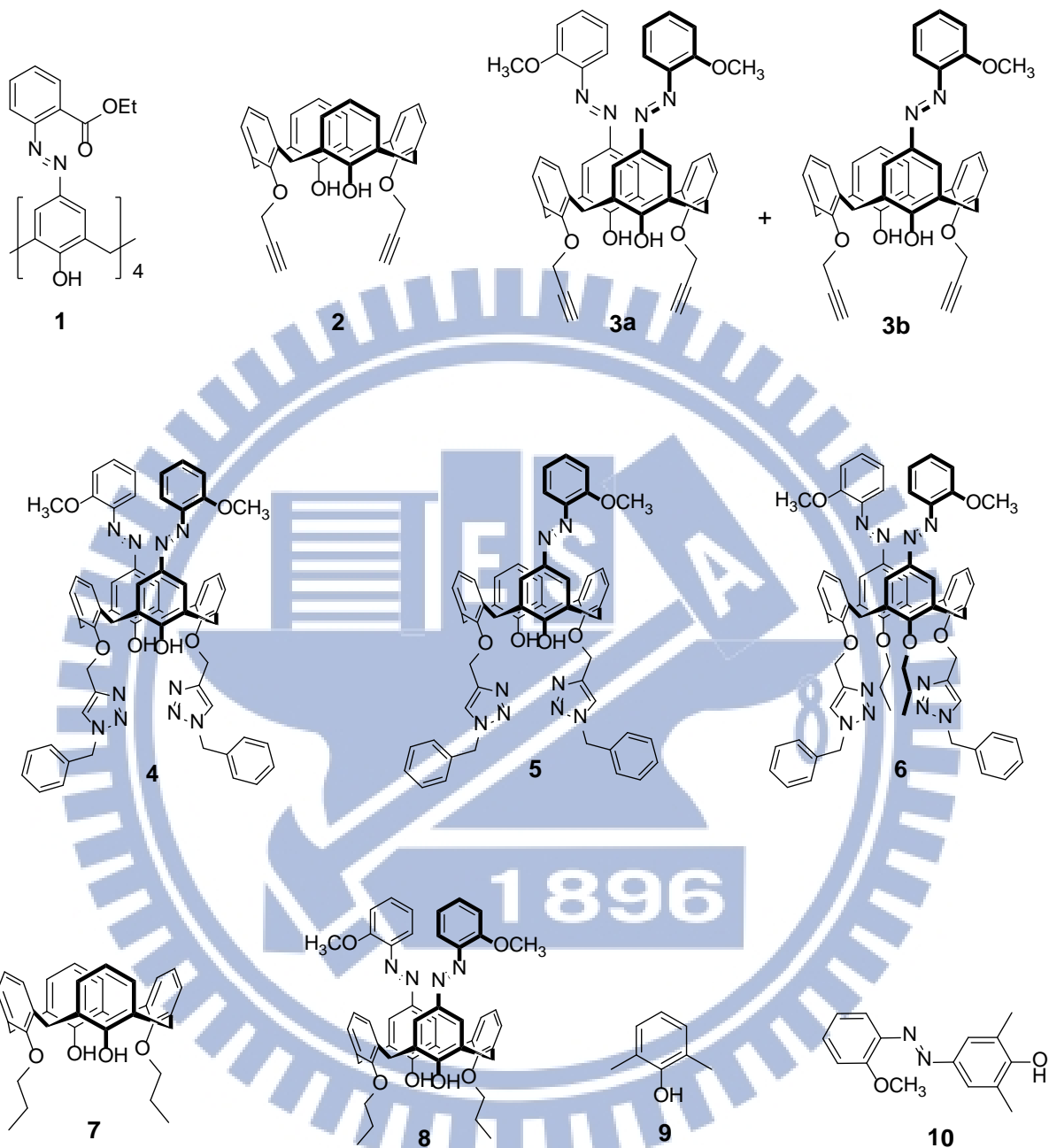
附圖一、	錯合物 <b>4</b> · $\text{Hg}^{2+}$ 之低解析電灑質譜( $\text{ESI}^+$ )	103
附圖二、	錯合物 <b>18</b> · $\text{Ag}^+$ 之低解析電灑質譜( $\text{ESI}^+$ )	104
附圖三、	錯合物 <b>20</b> · $\text{Ag}^+$ 之低解析電灑質譜( $\text{ESI}^+$ )	105
附圖四、	化合物 <b>3a</b> 之 $^1\text{H}$ NMR 光譜圖	106
附圖五、	化合物 <b>3a</b> 之 $^{13}\text{C}$ 和 DEPT-NMR 光譜圖	107
附圖六、	化合物 <b>3b</b> 之 $^1\text{H}$ NMR 光譜圖	108
附圖七、	化合物 <b>3b</b> 之 $^{13}\text{C}$ 和 DEPT-NMR 光譜圖	109
附圖八、	化合物 <b>4</b> 之 $^1\text{H}$ NMR 光譜圖	110
附圖九、	化合物 <b>4</b> 之 $^{13}\text{C}$ 和 DEPT-NMR 光譜圖	111
附圖十、	化合物 <b>5</b> 之 $^1\text{H}$ NMR 光譜圖	112
附圖十一、	化合物 <b>5</b> 之 $^{13}\text{C}$ 和 DEPT-NMR 光譜圖	113
附圖十二、	化合物 <b>6</b> 之 $^1\text{H}$ NMR 光譜圖	114
附圖十三、	化合物 <b>6</b> 之 $^{13}\text{C}$ 和 DEPT-NMR 光譜圖	115
附圖十四、	化合物 <b>8</b> 之 $^1\text{H}$ NMR 光譜圖	116
附圖十五、	化合物 <b>8</b> 之 $^{13}\text{C}$ 和 DEPT-NMR 光譜圖	117
附圖十六、	化合物 <b>10</b> 之 $^1\text{H}$ NMR 光譜圖	118
附圖十七、	化合物 <b>10</b> 之 $^{13}\text{C}$ 和 DEPT-NMR 光譜圖	119
附圖十八、	化合物 <b>17</b> 之 $^1\text{H}$ NMR 光譜圖	120

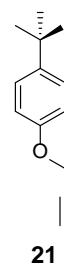
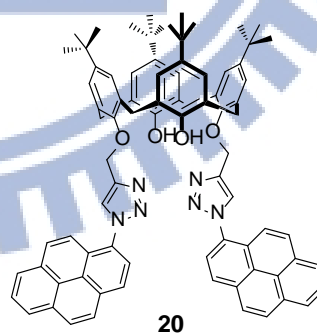
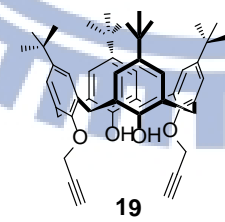
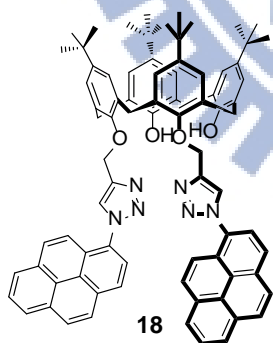
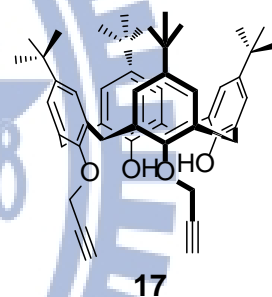
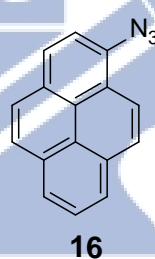
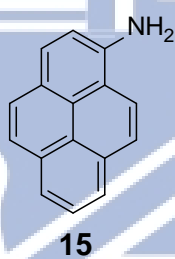
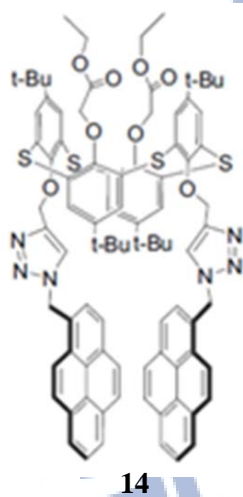
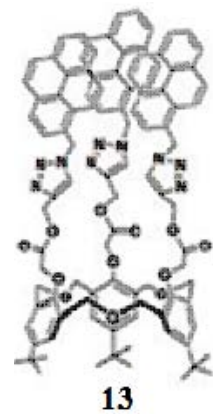
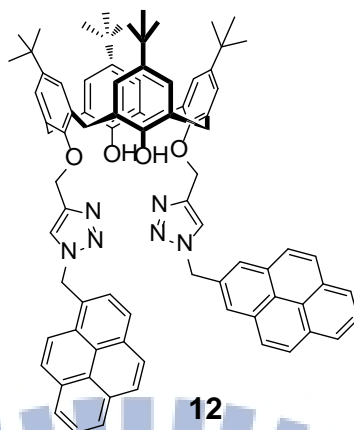
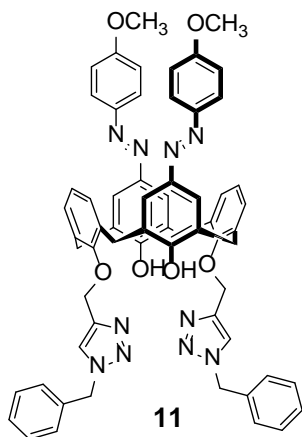
附圖十九、 化合物 17 之 $^{13}\text{C}$ 和 DEPT-NMR 光譜圖 .....	121
附圖二十、 化合物 18 之 $^1\text{H}$ NMR 光譜圖 .....	122
附圖二十一、 化合物 18 之 $^{13}\text{C}$ 和 DEPT-NMR 光譜圖 .....	123
附圖二十二、 化合物 20 之 $^1\text{H}$ NMR 光譜圖 .....	124
附圖二十三、 化合物 20 之 $^{13}\text{C}$ 和 DEPT-NMR 光譜圖 .....	125
附圖二十四、 化合物 22 之 $^1\text{H}$ NMR 光譜圖 .....	126
附圖二十五、 化合物 22 之 $^{13}\text{C}$ 和 DEPT-NMR 光譜圖 .....	127
附圖二十六、 化合物 30 之 $^1\text{H}$ NMR 光譜圖 .....	128
附圖二十七、 化合物 30 之 $^{13}\text{C}$ 和 DEPT-NMR 光譜圖 .....	129
附圖二十八、 化合物 31 之 $^1\text{H}$ NMR 光譜圖 .....	130
附圖二十九、 化合物 31 之 $^{13}\text{C}$ 和 DEPT-NMR 光譜圖 .....	131
附圖三十、 化合物 32 之 $^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) 光譜圖 .....	132
附圖三十一、 化合物 32 之 $^1\text{H}$ NMR 光譜圖 .....	133
附圖三十二、 化合物 33 之 $^1\text{H}$ NMR 光譜圖 .....	134
附圖三十三、 化合物 33 之 $^{13}\text{C}$ 和 DEPT-NMR 光譜圖 .....	135

## 附表目錄

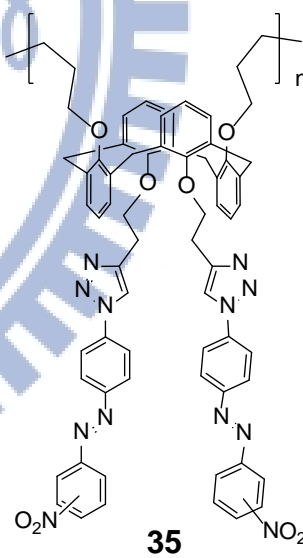
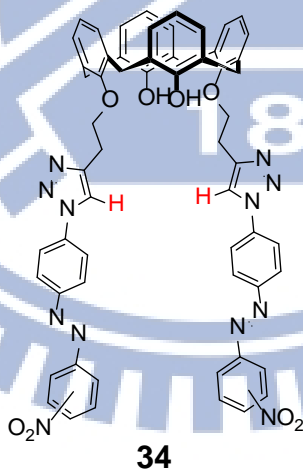
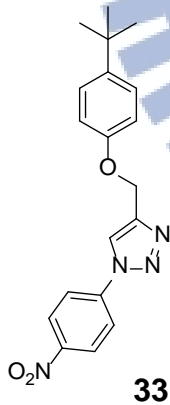
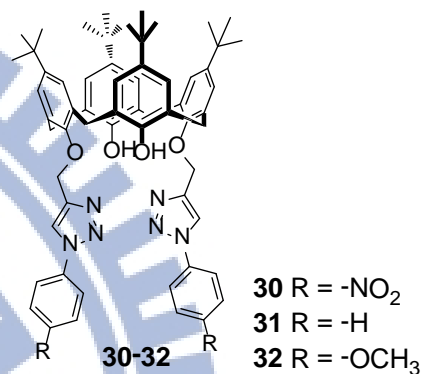
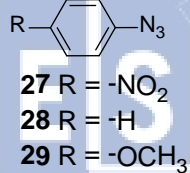
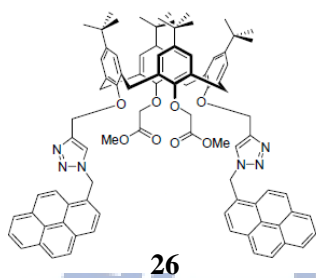
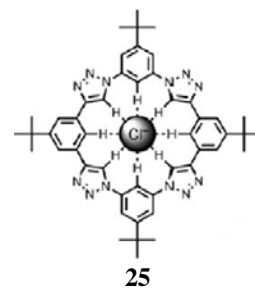
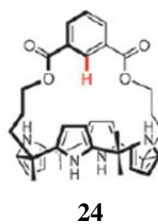
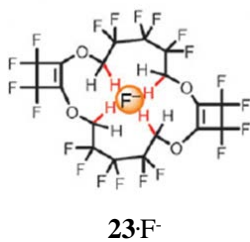
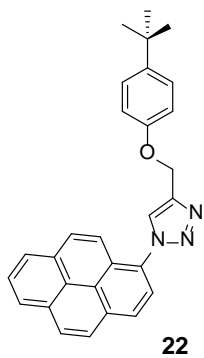
<b>Table S1.</b> The data for the quantum yield measurement of pyrene in EtOH or a MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) cosolvent (excitation wavelength = 319 nm). .....	95
<b>Table S2.</b> The data for the quantum yield measurement of ligand <b>18</b> and complex <b>18·Ag<sup>+</sup></b> in a MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) cosolvent using pyrene as the standard (excitation wavelength = 322 nm). .....	95
<b>Table S3.</b> The data for the quantum yield measurement of ligand <b>20</b> and complex <b>20·Ag<sup>+</sup></b> in a MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) cosolvent using pyrene as the standard (excitation wavelength = 320 nm). .....	95
<b>Table S4.</b> Relative fluorescent quantum yield of ligands <b>18</b> and <b>20</b> in the absence and presence of 40 equiv of AgClO <sub>4</sub> in a MeOH/CHCl <sub>3</sub> (v/v, 98:2) cosolvent, where pyrene was used as a standard (excitation wavelength = 319–322 nm). .....	96

# 化合物對照表







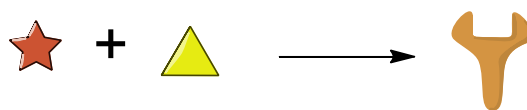


# 第一章、緒論

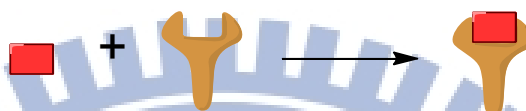
## 1.1 超分子化學

超分子化學 (Supramolecular chemistry) 基礎觀念源自 19 世紀。1891 年，Villiers 與 Hebd 發現第一個可作為主體分子 (host) 之環糊精 (cyclodextrin)；<sup>1a,b</sup> 1937 年，Wolf 等人第一次以德文提出 "Supramolecule" 於其發表的文獻中，主要是描述含羧酸根的兩個分子，彼此間以氫鍵形成雙分子。至此，主客化學仍維持在靜態的 (static) 配位結合描述概念。<sup>1c</sup> 直到 1958 年，Koshland 提出動態 (dynamic) 的誘導配合 (induced fit) 概念，亦即主客分子間的鍵結可由客體分子誘導主體分子的構形發生改變，形成與客體分子適合鍵結的構形，進而達成主客分子的鍵結，此概念與分子化學中兩分子相遇發生化學變化產生新產物不同 (圖一)。<sup>1c</sup> 1987 年，Jean-Marie Lehn 提出超分子化學是一種分子組合及分子間鍵結的化學，<sup>1d</sup> 至此，超分子化學正式被定義且開始成為一門研究領域。如今，超分子化學已發展出如下學門：離子的辨識 (ion recognition)、分子的辨識 (molecule recognition)、模板或自組裝效應 (templates and self-assembly)、分子裝置 (molecular devices)、模仿生物 (biological mimics)。<sup>1e</sup>

## Molecular Chemistry



## Supramolecular Chemistry



圖一、分子化學與超分子化學比較圖。<sup>1e</sup>

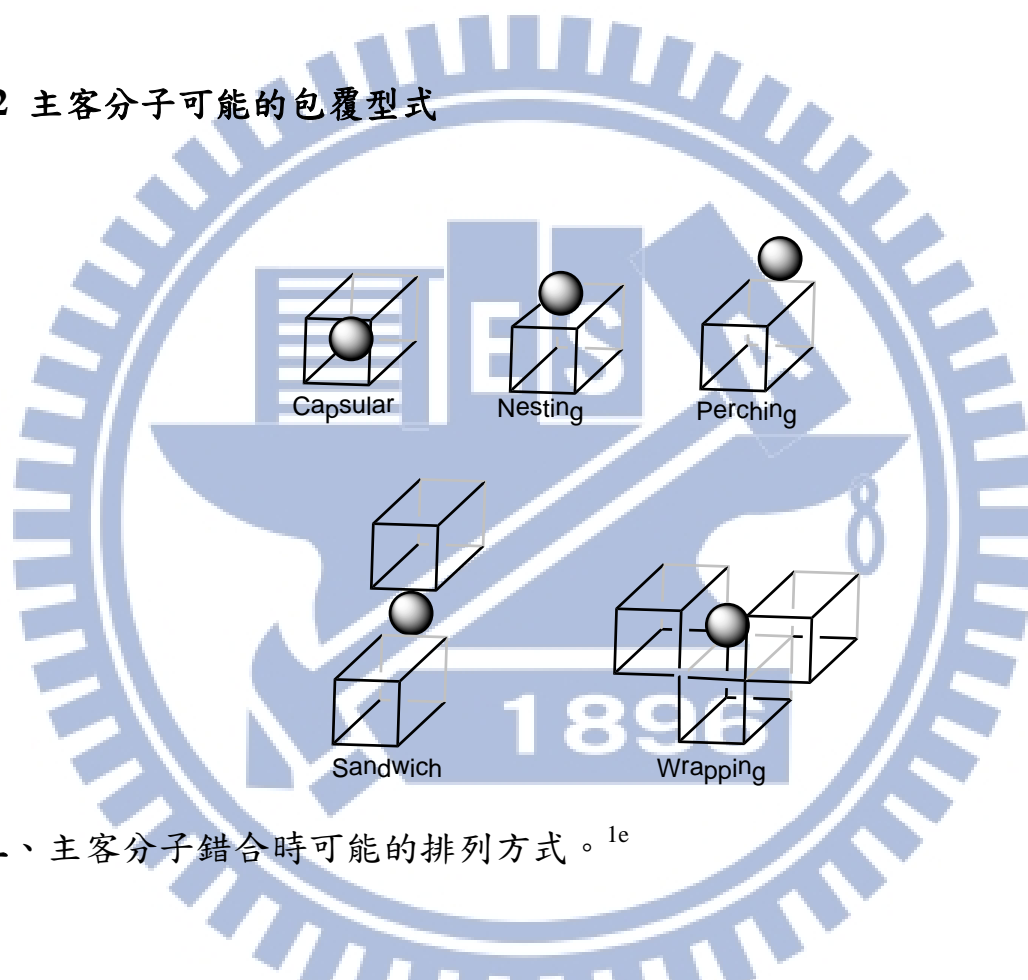
### 1.1.1 主客分子之作用力

超分子化學中，主客分子間的作用力可能是吸引力，也可能是斥力。此作用力除了來自於主客分子間，也有可能來自於主客分子與環境分子，如溶劑、晶格等。此類作用力包含：(1) ion-ion interactions (bond energy = 100–350 kJ mol<sup>-1</sup>)，鍵能強度可媲美共價鍵強度，通常發生於主客分子皆為離子（如 NaCl 晶格），或客體為離子、主體為帶電荷分子；(2) ion-dipole interactions (bond energy = 50–200 kJ mole<sup>-1</sup>)，發生於客體為離子、主體為具極性分子，例如主體分子中具有孤對電子的氧或氮原子等，這些孤對電子與客體離子發生 ion-dipole 鍵結形成錯合物；(3) dipole-dipole interactions (bond energy = 5–50 kJ mole<sup>-1</sup>)，發生於主客分子皆為極性分子時，此類型作用力於溶液態時相對於固態時弱；(4) hydrogen bonding (bond energy = 4–120 kJ mole<sup>-1</sup>)，此可歸屬於 dipole-dipole interactions 之一類，只是此類主客分子

不但為極性分子，且具有可產生氫鍵的氫原子，使分子間可藉由氫鍵形成雙分子；(5) cation- $\pi$  interactions (bond energy = 5–80 kJ mole<sup>-1</sup>)，指金屬離子與烯或苯環發生鍵結之作用力。當金屬離子為過渡金屬離子時，過渡金屬離子可能利用空的 d 軌域與富電子之烯基或苯環產生鍵結，所以此鍵結可算是共價鍵的一種。相對於過渡金屬離子，當金屬離子為鹼金或鹼土族離子時，其與烯基或苯環間的 cation- $\pi$  interactions 則屬弱鍵結的非共價鍵。此外，非金屬離子如 RNH<sub>3</sub><sup>+</sup> 與烯或苯環也可能發生此類作用力，但因形式為 X-H... $\pi$ ，所以歸屬於氫鍵作用力；(6)  $\pi$ - $\pi$  stacking (bond energy = 0–50 kJ mole<sup>-1</sup>)，發生於兩個芳香族間，其中一個屬拉電子性，其中一個屬富電子性。其作用力方向可分為面對面 (face to face)及面對邊 (face to edge)，前者是兩個芳香環面對面重疊，後者是拉電子性芳香環的氫垂直於多電性芳香環的平面。二者的排列決定於此二芳香環間的靜電作用力 (electrostatic interaction)或 London dispersion force.<sup>2</sup> (7) Van der Waals forces (<5 kJ mole<sup>-1</sup>; variable)，此作用力發生原因在於一原子核將鄰近分子之電子雲偶極化產生的微弱靜電吸引力，此作用力隨著此二分子間的距離增加而減弱。在超分子化學中，此作用力常見於客體有機分子被併入主體分子孔洞中，例如有機分子被併入芳杯的苯環孔洞中；(8) hydrophobic effects：此效應常見於有機主客分子溶於極性溶劑中，尤其是水，或是不溶的礦物油中。由於有機主體分子的孔洞併入極性溶劑時的穩定性較併入有機客體分子時低；且當

客體分子與主體分子散布於極性溶劑時，極性溶劑分別圍繞主體與客體分子時的穩定性較低，但當客體分子併入主體分子孔洞中，極性溶劑圍繞主體分子外圍的系統穩定性較高。因此在極性溶劑中，有機主體分子的孔洞容易排出極性溶劑，併入有機客體分子。

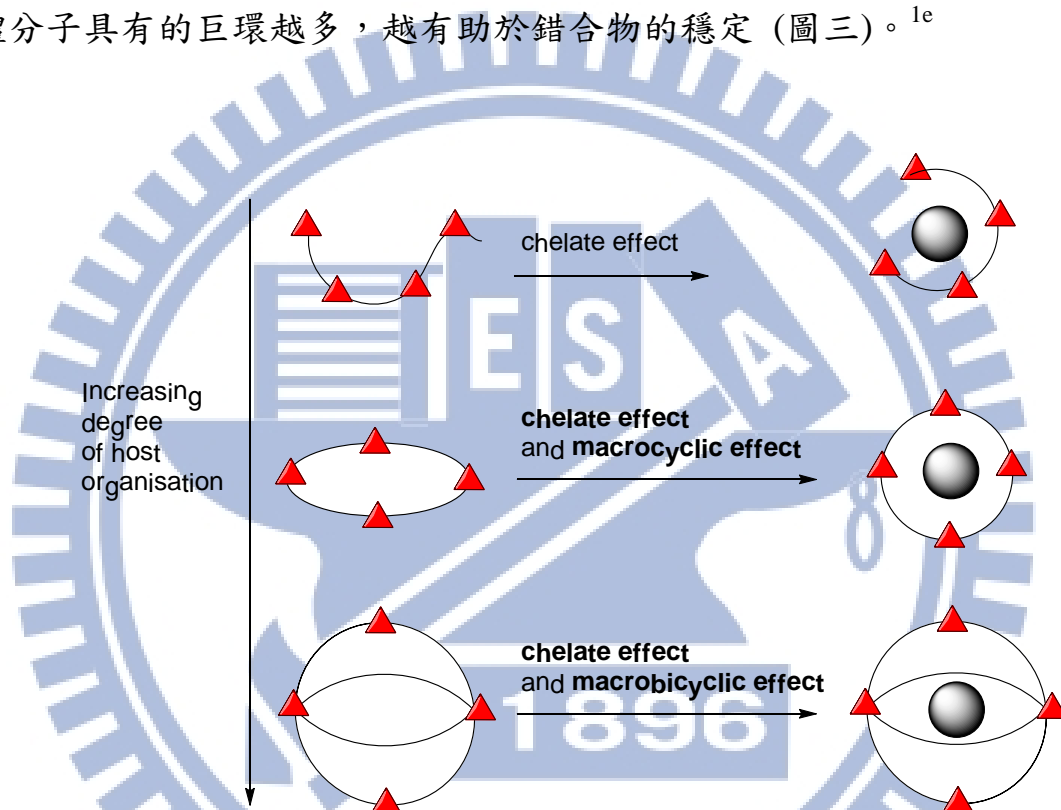
### 1.1.2 主客分子可能的包覆型式



圖二、主客分子錯合時可能的排列方式。<sup>1e</sup>

主客分子形成錯合物時，客體分子與主體分子相對位置可能有幾種排列方式：膠囊狀 (capsular)、巢狀 (nesting)、棲息狀 (perching)、三明治狀 (sandwich)、包裹型 (wrapping) (圖二)，這些錯合效應 (chelating effect) 多數取決於主體分子的孔洞大小而決定可能的錯合模式。然而，錯合物的穩定性除了依靠錯合效應之外，巨環效應 (macrocyclic effect) 也是一個穩定

錯合物的重要因子。巨環效應於 1970 年由 Cabbiness 與 Margerum 提出，<sup>1e</sup> 他們發現主體分子與  $\text{Cu}^{2+}$  形成錯合物時，具有封閉巨環的構形的錯合物穩定性大於具非封閉巨環的錯合物，這是因為前者錯合物多了巨環效應，後者則缺巨環效應。後續研究則發現，一旦客體分子被包裹於主體分子中時，主體分子具有的巨環越多，越有助於錯合物的穩定（圖三）。<sup>1e</sup>

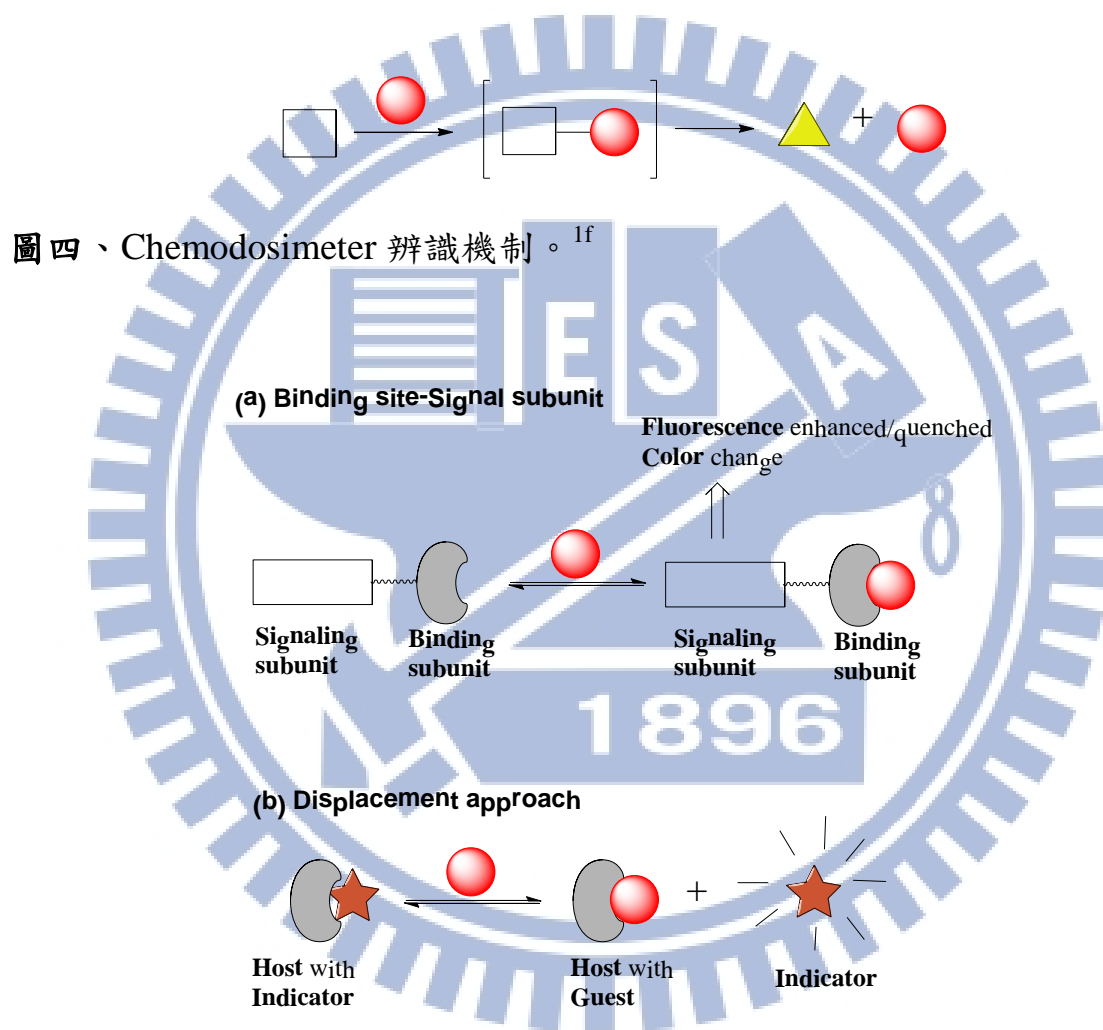


圖三、「鉗合效應」及「鉗合效應與巨環效應」示意圖。<sup>1e</sup>

### 1.1.3 離子辨識系統之化學感應分子

離子辨識系統之化學感應分子通常具備結合位置 (binding site) 的辨識端與訊號端 (signaling site)，種類有兩種：(1) chemodosimeter：化學感應分子辨識離子後，系統分子發生不可逆改變，因而造成光學特性發生變化（圖四）；(2) chemosensor：化學感應分子辨識離子前後，系統中所有分子單位

相同 (圖五)。後者訊號產生機制有兩種：(i) 被辨識物與辨識端產生錯合，造成訊號基團光學性質改變，如顏色或螢光變化 (圖五 a)；(ii) 被辨識物與訊號基發生交換，當被辨識物靠近時，訊號基同時脫離感應分子，因而產生訊號基團的光學變化 (圖五 b)。<sup>1f</sup>



圖五、Chemosensor 辨識機制：(a) conjugated or non-conjugated binding site-signal subunit; (b) displacement approach。<sup>1f</sup>

如何設計感應分子具辨識專一性？或是如何使訊號端更靈敏？這都是

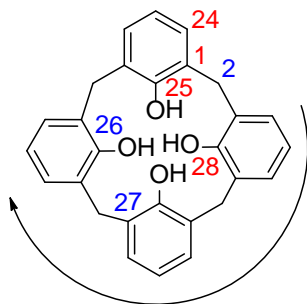
化學感應分子被挑戰與研究的問題。

常見的中性主體分子有冠醚(crown ether)、環糊精(cyclodextrin)、水(water)、芳杯(calixarene)。<sup>1e, 3f</sup> 本論文將以芳杯為骨架，三唑基為辨識基，搭配變色或螢光基為訊號基形成具孔洞之感應分子，利用主客化學模式進行對金屬離子選擇性的探討。

## 1.2 芳杯

芳杯是由芳香環組成的巨環結構，屬 cyclophane 的一種，由 Gutsche 命名為芳杯 (calixarene)，表示由芳香環 (arene) 組成的聖杯 (calix)。名詞中標入的數字，如 calix[4]arene，則表示組成芳杯的苯環數目有四個。本論文研究的主體分子平台，calix[4]arene，為四個苯酚 (phenol) 的鄰位各由四個亞甲基間隔串連而成的孔洞化合物，孔洞上寬下窄，上緣直徑約 7Å，孔洞深約 4Å。<sup>3a</sup> Calix[4]arene 的 IUPAC 命名為 pentacyclo[19.3.1.1<sup>3,7</sup>1<sup>9,13</sup>1<sup>15,19</sup>]octacosane-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaene-25,26,27,28-tetraol，亦可簡化稱 25,26,27,28-tetraol-calix[4]arene 或 calix[4]arene 稱之 (圖六)。<sup>3b</sup>

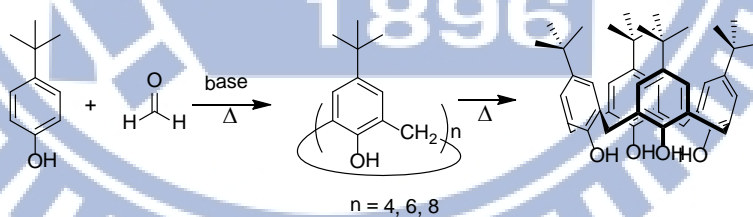




pentacyclo[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]octacosane-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaene-25,26,27,28-tetraol = **calix[4]arene**

圖六、Calix[4]arene 之 IUPAC 命名示意圖。

目前 calix[4]arene 最佳合成條件是由 Cornforth 和 Gutsche 改良早期 Zinke 的製程而來，將對三級丁基苯酚 (*p*-*tert*-butylphenol) 與 37% 甲醛水溶液在氫氧化鈉的鹼性條件下進行聚合反應，之後再將聚合物於二苯醚中加熱，冷卻後即可得到 calix[4]arene 的粗產物 (式圖一)。<sup>3b</sup>

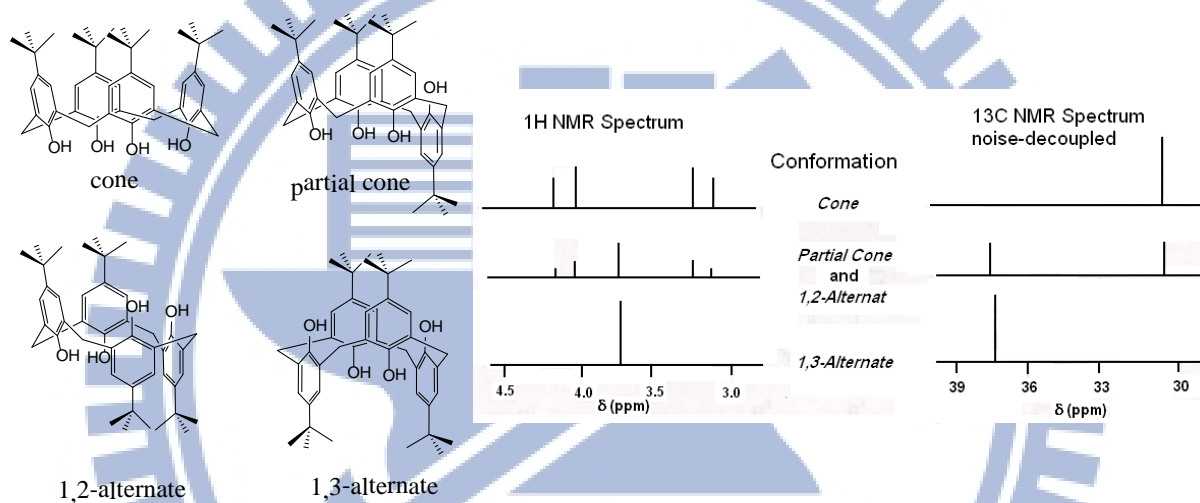


式圖一、*p*-*tert*-Butylcalix[4]arene 之合成步驟。<sup>3b</sup>

利用芳杯為平台，將離子或分子的辨識基、訊號基修飾上芳杯的上緣或下緣，即可造就芳杯成為可用的離子或分子感應分子。<sup>3c-f</sup>

### 1.2.1 芳杯可能之構形

Calix[4]arene 有四種可能的構形，分別為 cone、partial cone、1,2-alternate 及 1,3-alternate，在上緣與下緣修飾相同官能基的情況下，上述結構的偶極距 (dipole moment) 順序為 cone > partial cone > 1,2-alternate > 1,3-alternate。<sup>4</sup> 此四種結構可利用氫與碳核磁共振光譜區分之 (圖七)。<sup>3b</sup>



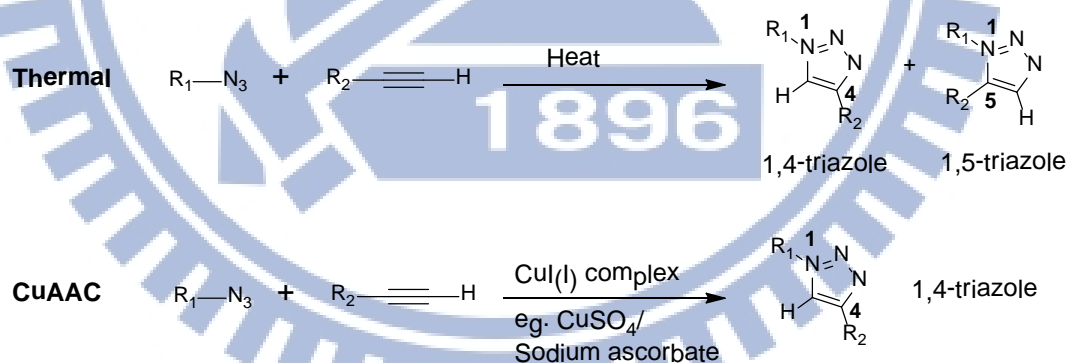
圖七、Calix[4]arene 可能之構形及架橋亞甲基之氫與碳核磁共振光譜圖。<sup>3b</sup>

當 calix[4]arene 具 cone 構形時，其架橋亞甲基在氫核磁共振光譜中，化學位移在 3.0–4.5 ppm 會顯示兩組雙峰 (doublet)；在碳核磁共振光譜中，此亞甲基的碳只有一個訊號，化學位移約在 31 ppm 左右。當 calix[4]arene 為 partial cone 或 1,2-alternate 時，架橋亞甲基在氫核磁共振光譜中，化學位移在 3.0–4.5 ppm 會顯示兩組雙峰及一個單峰 (singlet)；在碳核磁共振光譜中，此亞甲基的碳有兩個碳訊號，化學位移分別約在 31 及 37 ppm 左右，因此

欲進一步區分 partial cone 與 1,2-alternate 構形，須藉由芳杯苯環上的氫來區分之。至於 1,3-alternate 構形，其亞甲基在氫與碳的核磁共振光譜中皆僅有一個訊號，在氫核磁共振光譜中，化學位移在 3.0–4.5 ppm 僅有一個單峰；在碳核磁共振光譜中，此二級碳化學位移約在 37 ppm 左右。

### 1.3 三唑基的介紹

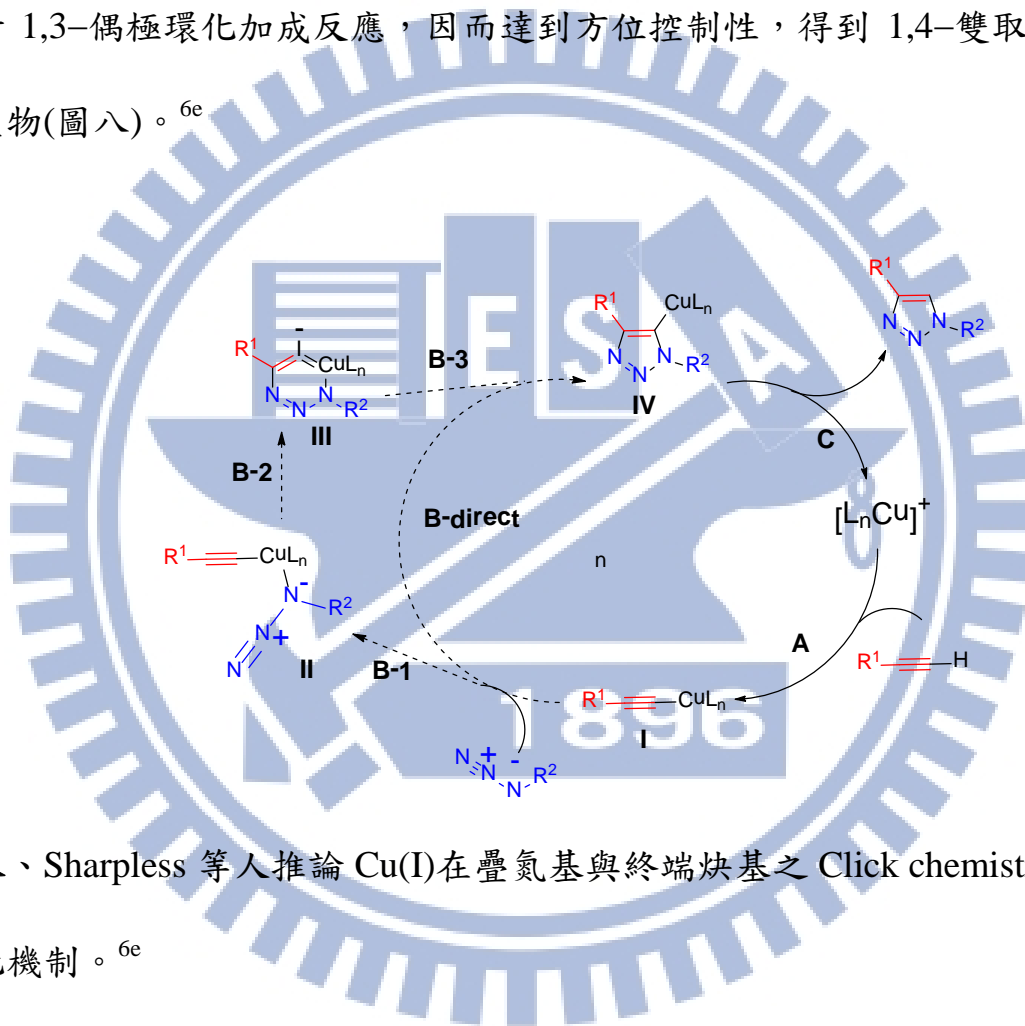
在化學感應器的設計中，三唑基常被作為陽離子、陰離子或分子的辨識基團。<sup>5</sup> 三唑基 (triazole) 是 Huisgen 1,3-偶極環化加成反應常被討論的一類，主要是利用疊氮基 (azide) 與終端炔基 (alkyne) 進行 1,3-偶極環化加成反應，產物可能有 1,4- 與 1,5- 雙取代兩種方位異構物 (式圖二)。



式圖二、三唑基(1,2,3-triazole) 的合成方法。

2001 年，Sharpless 與 Meldal 等人發現，疊氮基與終端炔基以 Cu(I)作催化劑進行 1,3-偶極環化加成反應時，可得高產率且具方位專一性的 1,4-雙取代三唑基產物，並稱此類高效率催化反應為 “click chemistry” (式圖二)。<sup>6</sup> 再

者, Sharpless 等人也發現, 除了 Cu(I) 之外, Cu(II) 的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  與 ascorbic acid 或 sodium ascorbate 共同混合試劑亦可作為合成 1,4-雙取代之三唑產物的催化劑, 因為 ascorbic acid 或 sodium ascorbate 可當還原劑, 將 Cu(II) 還原為 Cu(I)。<sup>6c</sup> 其催化機制為, Cu(I) 與終端炔基形成錯合物後, 再與疊氮基進行 1,3-偶極環化加成反應, 因而達到方位控制性, 得到 1,4-雙取代三唑基產物(圖八)。<sup>6e</sup>

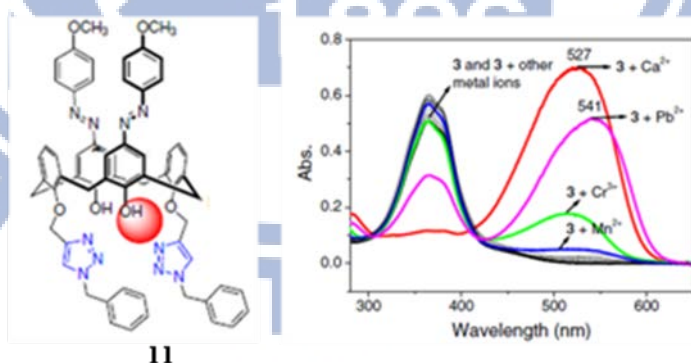


圖八、Sharpless 等人推論 Cu(I) 在疊氮基與終端炔基之 Click chemistry 中的催化機制。<sup>6e</sup>

## 第二章、上緣對位甲氧基偶氮基取代、下緣對位三唑基取代之芳杯及衍生物對汞離子偵測研究

### 2.1 偶氮功能及文獻介紹

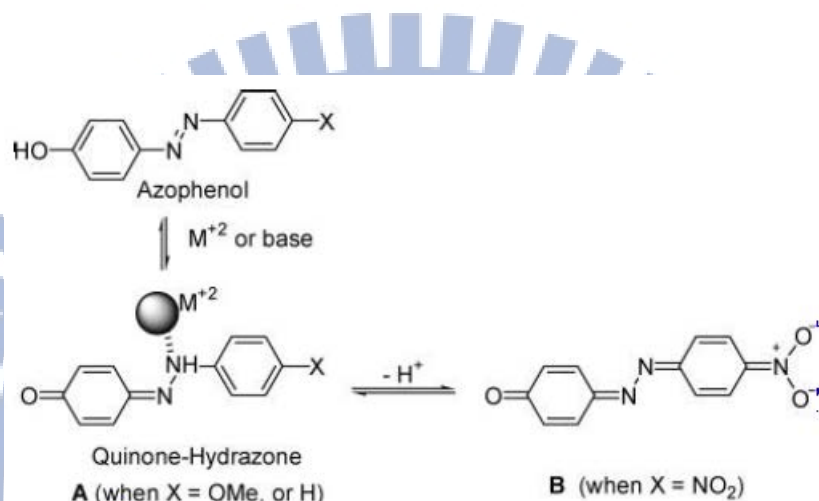
利用偶氮具有肉眼可見的顏色變化特質，文獻中常見將其於芳杯上緣做為訊號基，芳杯下緣有富電子基做為金屬辨識基，如：酯基、羧酸基、雜環、冠醚環等，組成化學感應分子。<sup>7</sup> 本實驗室被報導是第一個將三唑基團引入芳杯做為金屬辨識基，<sup>5f</sup> 利用芳杯上緣對位取代基之雙苯環偶氮化合物為訊號基，組成化學感應分子。例如：在  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$  (1000:4, v/v) 混溶劑中，當芳杯上緣偶氮之對位取代基為推電子基的甲氧基時，下緣的三唑基可辨識  $\text{Ca}^{2+}$  與  $\text{Pb}^{2+}$ ，溶液顏色由黃色變粉紅色 (圖九)。<sup>7a</sup>



圖九、化合物 11 於  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$  (1000:4, v/v) 混溶劑中金屬離子初篩實驗之吸收光譜變化圖。<sup>7a</sup>

此外，文獻中關於偶氮化合物之芳杯兼具辨識金屬離子與訊號產生基

團之例子也不少。<sup>3f, 8</sup> 其原理在於此類偶氮基多位於芳杯上緣，形成一端為苯酚之偶氮單位結構，利用金屬離子靠近時會加速誘發偶氮苯酚與醌苯脒間之互變異構作用(azophenol to quinone-hydrazone tautomerism)，使得偶氮基參與金屬離子錯合並產生變色效果(式圖三)。<sup>8a, c-d</sup>

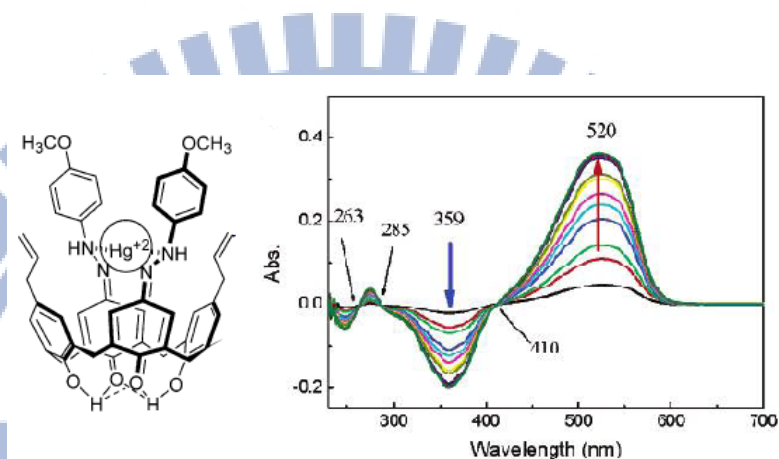


式圖三、偶氮苯酚 (azophenol) 與苯脒醌 (quinone-hydrazone) 間之互變異構作用。<sup>8b</sup>

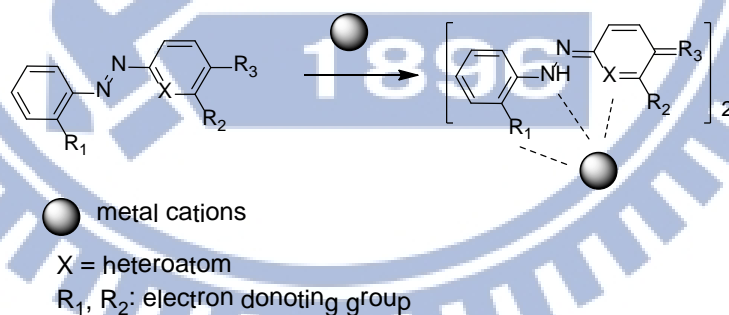
例如，本實驗室在 2005 年發表研究成果顯示，芳杯上緣由乙烯基與對位甲氧基取代之偶氮基組成的感應分子對 Hg<sup>2+</sup> 有明顯的辨識效果 (圖十)。

<sup>8c</sup> 在 UV-vis 吸收光譜中，偶氮芳杯原本最大吸收峰為 359 nm，加入金屬離子 (Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 及 Pb<sup>2+</sup>) 後在 520 nm 左右會產生新的吸收峰，此新吸收峰強度以加入 Hg<sup>2+</sup> 最強時最強，溶液顏色由淡黃色變粉紅色。此錯合模式經由 <sup>1</sup>H NMR 滴定實驗推論，Hg<sup>2+</sup> 被錯合於芳杯上緣脒基與乙烯基之間 (圖十)。有趣的是，若將偶氮基對位之甲氧

基改為硝基，則此芳杯感應分子對上述九種金屬離子沒有任何紅位移現象。因為偶氮基對位若為拉電子基（硝基）時，苯酚偶氮易脫去苯酚之質子，形成完整的共振系統（B，式圖三），無法產生苯胺醌（A，式圖三），因此無法錯合金屬離子。



圖十、偶氮芳杯感應分子與  $\text{Hg}^{2+}$  錯合物圖式及其吸收光譜滴定變化圖。<sup>8c</sup>

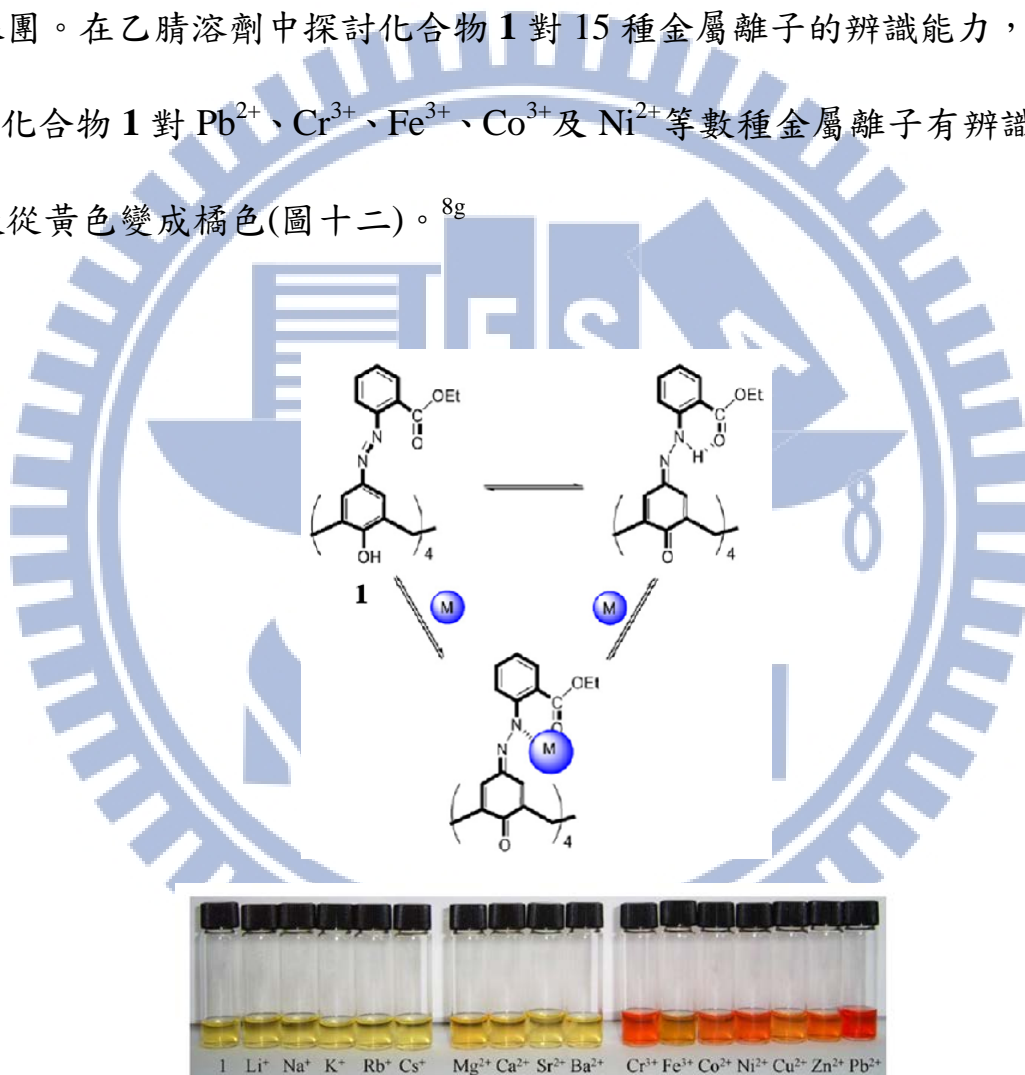


圖十一、具鄰位取代基之偶氮化合物與金屬離子形成錯合物。<sup>9</sup>

鄰位具有多電子基取代的偶氮化合物有利於錯合金屬陽離子。例如：2004 年 RiTek 公司專利，<sup>9</sup> 為鄰位帶有甲氧基之苯環與吡啶 (pyridine) 組成之偶氮化合物，利用偶氮基鄰位之甲氧基與吡啶中之氮原子鉗合金屬陽離

子，形成兩個偶氮化合物抓一個金屬離子之錯合物（圖十一）；未鉗合金屬前偶氮化合物溶液顏色為黃色，鉗合後吸收波長變長，轉變為紅色溶液。

2007 年韓國學者 Kim 等人曾在芳杯上緣接上四個偶氮，形成四個偶氮鄰位帶有酯基取代的苯酚偶氮芳杯 **1**，可以同時當作金屬離子的結合基及變色基團。在乙腈溶劑中探討化合物 **1** 對 15 種金屬離子的辨識能力，結果發現，化合物 **1** 對  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$  及  $\text{Ni}^{2+}$  等數種金屬離子有辨識能力，溶液從黃色變成橘色（圖十二）。<sup>8g</sup>



圖十二、化合物 **1** 與金屬離子可能的錯合模式及化合物 **1** ( $2 \times 10^{-3}$  M) 在乙腈中對 15 種金屬離子 (100 equiv) 變色的結果。<sup>8g</sup>

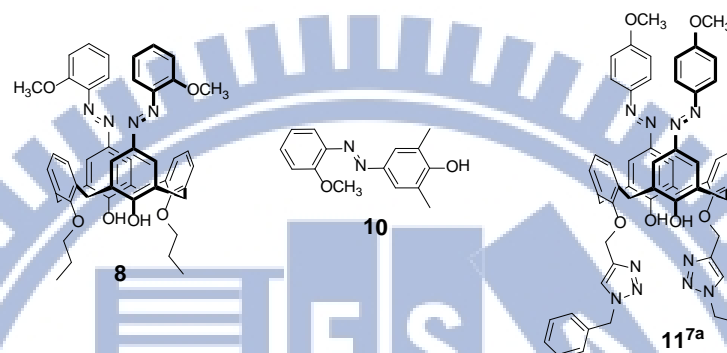
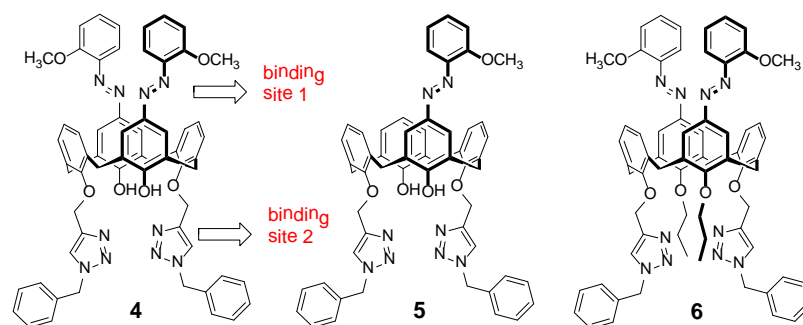


## 2.2 雙位接受器(ditopic receptor)的簡介

當一個感應分子具有兩個以上辨識基，可錯合兩個被辨識物即稱為「雙位接受器」。若此兩種被辨識物為相同物種時，則此感應分子可稱為「同種雙位接受器」(homoditopic receptor)；反之，則此感應分子可稱為「異種雙位接受器」(heteroditopic receptor) 或離子對接受器 (ion-pair receptor)。此類感應分子與被辨識物的錯合機制特性若為 positive allosterism，表示一旦第一個被辨識物與感應分子錯合後，將有助於協助第二個被辨識物的錯合。反之，若第一個被辨識物與感應分子錯合後，反而阻止第二個被辨識物與感應分子的錯合，則為 negative allosterism。<sup>10a,b</sup> 在配位化學領域中，許多科學家對於設計具有雙重錯合基的化學感應分子相當感興趣。<sup>10</sup>

## 2.3 研究動機

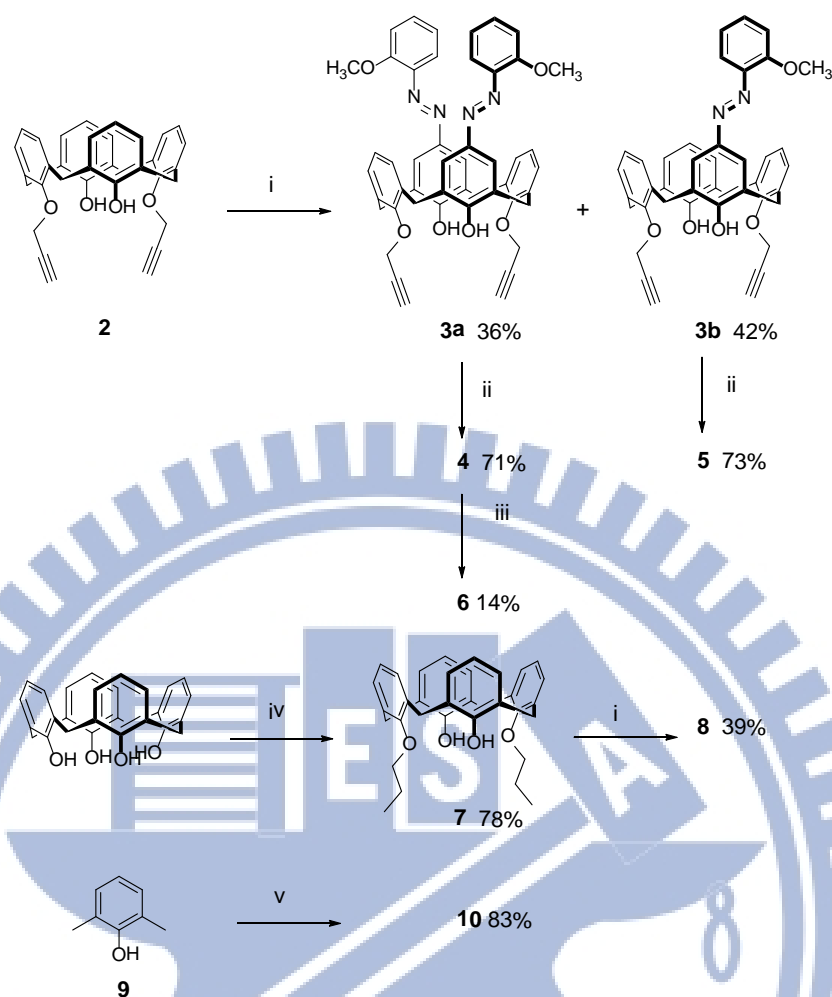
本計畫擬於芳杯上緣接上具鄰位甲氧基 (*o*-methoxy) 取代之雙苯環偶氮基團，下緣載有對位三唑基之一系列衍生物(圖十三)，討論此結構成為金屬離子雙位接受器 (ditopic receptor) 的可能性，及此二種官能基在金屬離子辨識中扮演的角色。



圖十三、目標化合物 4 及其衍生物結構示意圖。

## 2.4 偶氮芳杯 4-6、8 及 10 的合成

自製化學感應分子 (化合物 4-6、8 及 10) 其合成路徑如式圖四所示。*o*-Anisidine 於冰浴鹽酸中經亞硝酸鈉氧化產生重氮中間體，再與化合物 2，<sup>11a</sup> 室溫下攪拌 3 天，進行偶合反應取得雙偶氮取代及單偶氮取代之芳杯 3a 及 3b，產率分別為 36% 及 42%。化合物 3a 與 3b 的結構可根據氫核磁共振儀光譜 (<sup>1</sup>H NMR) 區分。在氫核磁共振儀光譜中，二者的架橋亞甲基有明顯差異。化合物 3a 之亞甲基顯示兩組雙峰分裂，分別位於 4.4 及 3.6 ppm (附圖四); 然而化合物 3b 之亞甲基顯示四組雙峰分裂，位置落於 4.5-3.3 ppm 範圍內 (附圖六)。



式圖四、化合物 3-10 合成流程圖：(i) *o*-anisidine/acetone, NaNO<sub>2</sub>/concd HCl, pyridine, 0 °C, 3 days; (ii) 1-(azidomethyl)benzene, CuI, THF/H<sub>2</sub>O, 50 °C, 18 h; (iii) 1-iodopropane, NaH/DMF, 80 °C, 18 h; (iv) 1-iodopropane, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN, reflux 1 day; (v) *o*-anisidine/acetone, NaNO<sub>2</sub>/concd HCl, pyridine, 0 °C, 12 h.

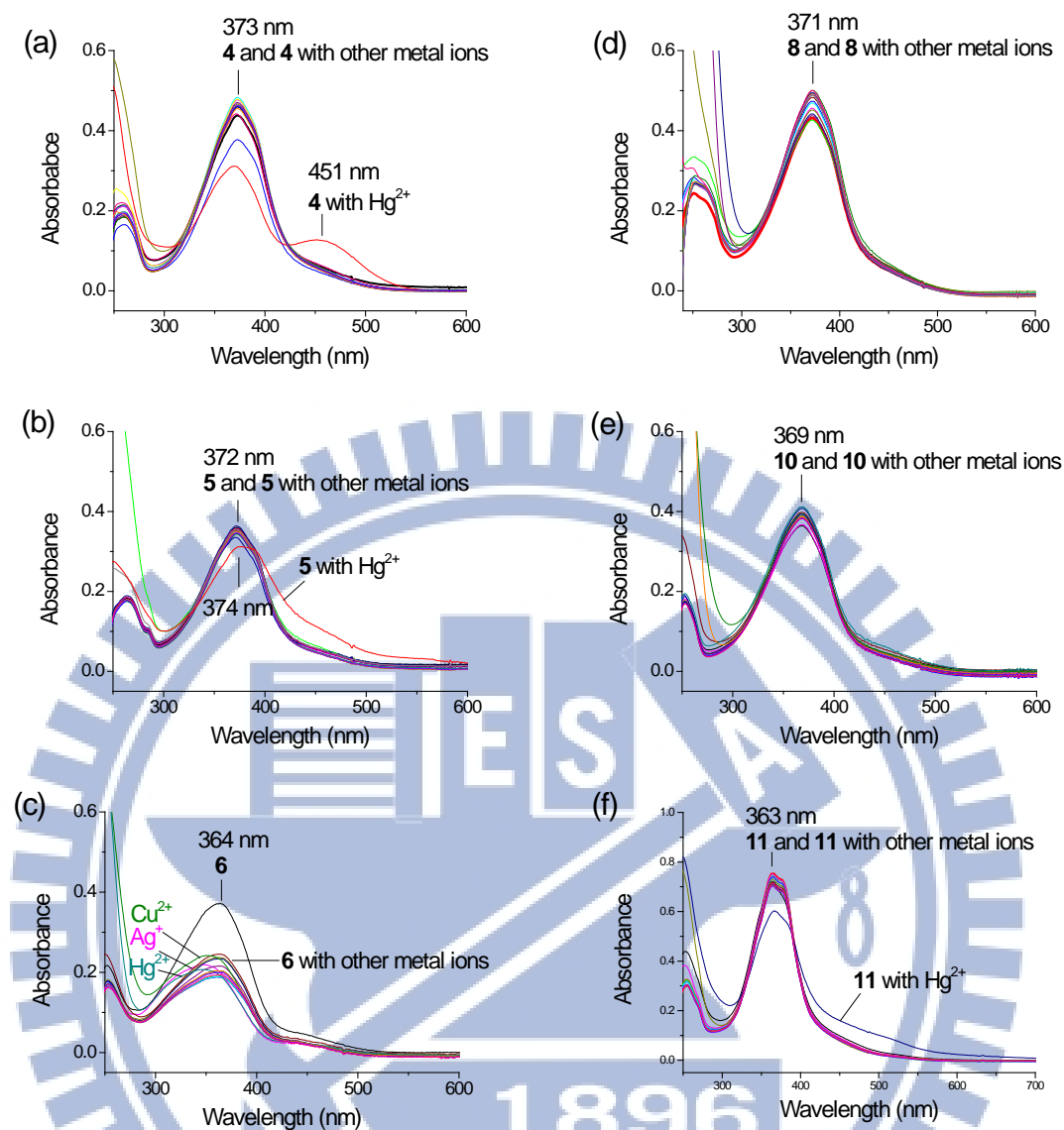
完成建立芳杯上緣雙偶氮及單偶氮取代基後，化合物 3a 及 3b 之芳杯下緣丙炔醚基分別與 1-(azidomethyl)benzene，利用 click 反應條件進行 1,3-偶極環化加成反應，<sup>6</sup> 純化後可取得最終之化學感應分子 4 與 5，產率分別為 71% 及 73%。化合物 6 則是化合物 4 以過量氫化鈉 (sodium hydride) 為鹼取走苯酚的質子後，再與 1-碘丙烷進行 S<sub>N</sub>2 取代反應得之，產率僅 14%，

而 86% 為回收之化合物 **4**。相對於上述低產率的烷基取代反應，化合物 **8** 則是由完全未取代之芳杯以碳酸鉀為鹼，拔掉芳杯中苯酚之質子後，再與 1-碘丙烷進行 S<sub>N</sub>2 取代反應得化合物 **7**，產率 78%；<sup>11b</sup> 之後，再依前述之偶氮反應方法，與 *o*-anisidine 進行芳杯上緣偶氮化反應，得芳杯上緣對位雙偶氮取代之化合物 **8**，產率 39%。控制化合物 **10**，則是取 2,6-dimethylphenol 依前述之偶氮反應方法，與 *o*-anisidine 進行偶氮反應而得，產率 83%。上述化學感應分子 **4-6**、**8** 及 **10** 之結構皆可由氫核磁共振光譜 (<sup>1</sup>H NMR)、碳核磁共振光譜 (<sup>13</sup>C NMR) 及高解析質譜區分並確認之。

其中化合物 **4-6** 及 **8** 芳杯的架橋亞甲基氫的化學位移在氫核磁共振光譜中落在 4.4–4.1 ppm 及 3.6–3.0 ppm 之間，其碳的化學位移在碳核磁共振光譜中多落在 32 ppm 左右，說明這些芳杯結構為 cone 構形。<sup>3b</sup>

## 2.5 具鄰位甲氧基偶氮基取代之芳杯 **4-6**、**8** 及控制化合物 **10** 對金屬陽離子之篩選實驗

金屬陽離子篩選實驗，是將自製化合物 **4-6**、**8** 及 **10** 與文獻報導之偶氮化合物 **11**<sup>7a</sup> 依其吸光係數不同配成 10–20 μM，分別與 15 種各為 10 當量的金屬過氧酸鹽 (Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 及 Cr<sup>3+</sup>) 在 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中進行吸收光譜量測，結果如圖十四所示。



圖十四、在 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，化合物 (a) **4** (10 μM)；(b) **5** (15 μM)；(c) **6** (10 μM)；(d) **8** (10 μM)；(e) **10** (20 μM) 及(f) **11** (10 μM)與 15 種各為 10 當量之金屬過氯酸鹽(Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>及 Cr<sup>3+</sup>) 混合之 UV-vis 吸收光譜變化。

UV-vis 吸收光譜顯示，Hg<sup>2+</sup>造成化合物 **4** (芳杯上緣具雙偶氮、下緣具

對位三唑基)、**5** (芳杯上緣具單偶氮、下緣具對位三唑基) 之吸收光譜變化。其中， $\text{Hg}^{2+}$  造成化合物 **4** 之最大吸收波長 373 nm 強度減弱，另在 451 nm 產生一吸收峰 (圖十四 a)，溶液的顏色瞬間由淡黃色變橘紅色 (圖十五)；然而，化合物 **5** 之最大吸收波長由 372 nm 紅位移至 374 nm，沒有新的吸收波峰產生 (圖十四 b)，溶液的顏色維持淡黃色。此結果說明，偶氮數目影響感應分子對  $\text{Hg}^{2+}$  的變色效果。



圖十五、化合物 **4** 與 15 種金屬過氯酸鹽在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中的顏色變化。

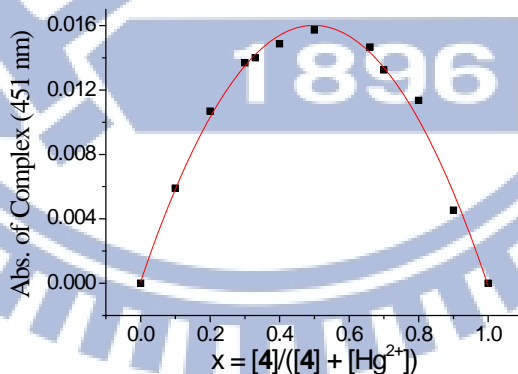
化合物 **8** (芳杯上緣具雙偶氮、下緣具對位丙醚基) 與控制化合物 **10** (偶氮苯酚)，加入 15 種金屬離子並沒有造成其吸收光譜變化 (圖十四 d 與 e)。此結果說明，三唑基較偶氮苯酚對金屬陽離子的結合能力強。

化合物 **6** (化合物 **4** 中苯酚之羥基置換為丙醚基)，在 15 種金屬離子分別作用下，其吸收強度明顯下降 (hypochromic effect)，但吸收峰之波型並沒有顯著差異，其中僅  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  及  $\text{Ag}^{+}$  分別造成 14–17 nm 之藍位移 (hypsochromic shift) (圖十四 c)。相較於化合物 **4** (圖十四 a)，這結果說明，雖然芳杯中之偶氮苯酚對於金屬離子之結合能力不如三唑基，但偶氮苯酚

之羥基在化合物 4 結構中，對於錯合  $\text{Hg}^{2+}$  所產生的顏色訊號扮演重要角色。

已知物 11 (圖十三) 為化合物 4 之同分異構物，在乙腈中對  $\text{Ca}^{2+}$  與  $\text{Pb}^{2+}$  兩種金屬離子有辨識性 (圖九)，<sup>7a</sup> 但在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中，雖然對  $\text{Hg}^{2+}$  也有專一性的辨識效果 (圖十四 f)，但其吸收光譜變化與化合物 5 (圖十四 b) 相似，僅是吸收峰略有紅位移變化，不如化合物 4 對  $\text{Hg}^{2+}$  有顯著新的吸收峰生成 (圖十四 a)。這可能是偶氮的甲氧基位置不同，當  $\text{Hg}^{2+}$  靠近羥基時造成偶氮的互變異構共振效果不同導致；另一方面也證明，溶劑效應對化學感應分子之金屬選擇性有其影響力。

## 2.6 化合物 4 對 $\text{Hg}^{2+}$ 錯合比例探討

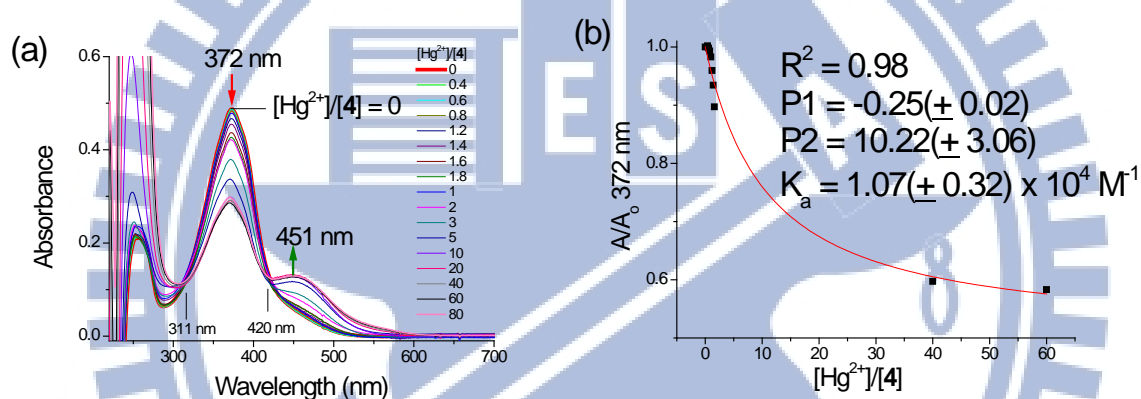


圖十六、化合物 4 與  $\text{Hg}^{2+}$  在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中之 Job plot 圖，總濃度  $10 \mu\text{M}$ ， $\lambda_{\text{max}} = 451 \text{ nm}$ 。

在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中進行化合物 4 與  $\text{Hg}^{2+}$  的 Job plot

實驗,<sup>12</sup> 探討其錯合比例。結果顯示, y 軸最大值落於 x 軸 0.5 時 (圖十六), 表示化合物 **4** 對  $\text{Hg}^{2+}$  為 1:1 錯合。此外, 錯合物  $\mathbf{4}\cdot\text{Hg}^{2+}$  之電灑質譜中出現  $[\mathbf{4} - \text{H} + \text{Hg}]^+$  之訊號 ( $m/z$ ) 為 1235.4 (附圖一), 亦證明化合物 **4** 與  $\text{Hg}^{2+}$  為 1:1 錯合。

## 2.7 化合物 **4** 與 $\text{Hg}^{2+}$ 之結合常數探討



圖十七、(a)在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中,  $10 \mu\text{M}$  的化合物 **4** 與不同當量數之  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  滴定的吸收光譜變化圖; (b) 由 nonlinear least-square curve-fitting method 求得之結合常數。

化合物 **4** 與  $\text{Hg}^{2+}$  之結合常數可由不同當量之  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  對化合物 **4** 的吸收光譜滴定實驗測量得之 (圖十七)。在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中, 隨著  $\text{Hg}^{2+}$  當量數增加, 化合物 **4** 原本兩個主要的吸收峰: 苯環吸收峰 (254 nm) 強度逐漸增強、偶氮吸收峰 (373 nm) 強度逐漸減弱、而新產生之吸收峰 451 nm 強度則逐漸增加, 產生兩個等吸收點 (isosbestic point) 分別位於

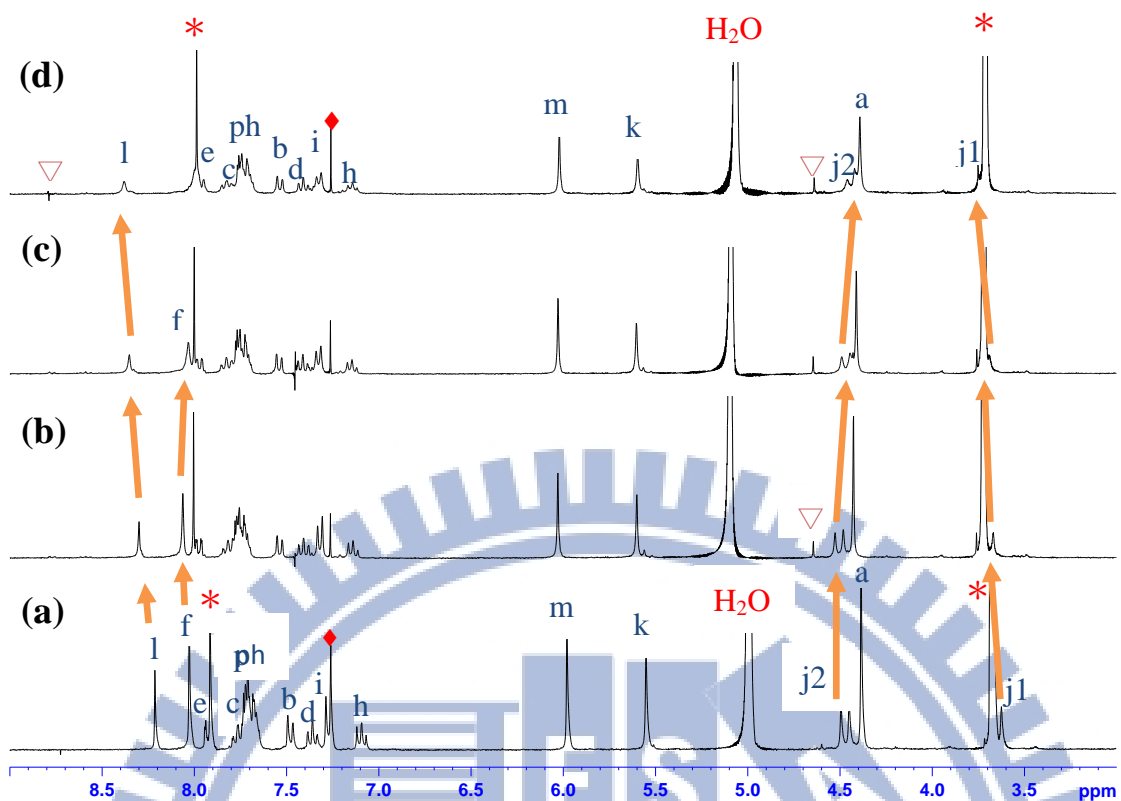


311 nm 及 420 nm，印證化合物 **4** 與  $\text{Hg}^{2+}$  為 1:1 的錯合模式，且訊號為可比例化 (ratiometric)。將上述滴定的吸收光譜數據依利用 nonlinear least-square curve-fitting method (式一)<sup>22</sup>，以滴定過程中測得之 UV-vis 吸收度與最初化合物 **4** 的吸收度相對比值 ( $I/I_0$ ) 為 y 軸，滴加的  $\text{Hg}^{2+}$  濃度與化合物 **4** 濃度的相對比值 ( $C_G/C_H$ ) 為 x 軸，( $I_{\text{lim}}/2I_0$ ) 為參數 P1， $1/(C_H K_{\text{ass}})$  為參數 P2，藉由 Origin 軟體將上式作圖得 P1 與 P2 參數值，經由 P2 值即可求得化合物 **4** 與  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中之結合常數為  $1.07 (\pm 0.32) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ，(圖十七 b)。

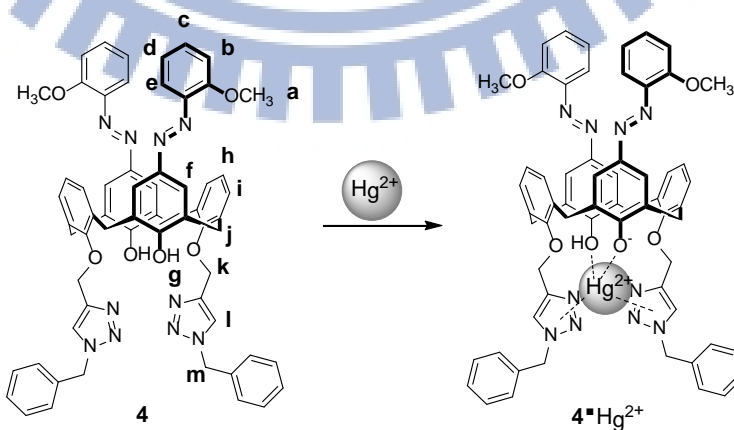
$$I/I_0 = 1 + [(I_{\text{lim}}/2I_0) - 1/2] \times \{1 + C_G/C_H + 1/(C_H K_{\text{ass}}) - [(1 + C_G/C_H + 1/C_H K_{\text{ass}})^2 - 4C_G/C_H]^{1/2}\} \dots \text{(式一)}^{22}$$

## 2.8 化合物 **4** 與 $\text{Hg}^{2+}$ 之氫核磁共振光譜滴定實驗

為了更進一步了解錯合物  $\mathbf{4} \cdot \text{Hg}^{2+}$  之結構，在  $\text{methanol-}d_4/\text{CDCl}_3$  (v/v = 1/1) 混溶劑中，化合物 **4** (2.5 mM) 與不同當量的  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  進行氫核磁共振光譜滴定實驗 (圖十八)。但由於當  $\text{Hg}^{2+}$  濃度為 1.5 mM (0.6 equiv) 開始會與化合物 **4** 產生沉澱物，導致光譜訊號減弱 (圖十八 b-d)。



圖十八、化合物 4 (2.5 mM) 在 methanol- $d_4$ /CDCl<sub>3</sub> (v/v = 1/1) 混溶劑中滴加不同當量 Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 之區域放大氫核磁共振光譜圖：Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (a) 0 mM (0 equiv); (b) 1.5 mM (0.6 equiv); (c) 2 mM (0.8 equiv); (d) 2.5 mM (1 equiv)；其中，\* 表示氬溶劑中之 MeOH 和 CHCl<sub>3</sub>；◆ 表示外插標準溶劑 CHCl<sub>3</sub>；▽ 表示儀器產生之雜訊。



圖十九、化合物 4 與 Hg<sup>2+</sup> 之錯合模式。

隨著  $\text{Hg}^{2+}$  的濃度增加，化合物 **4** 下緣三唑基中的氫  $\text{H}_1$  化學位移變化最大，由未加  $\text{Hg}^{2+}$  時的化學位移 8.22 ppm (圖十八 a)，到加入 2.5 mM (1 equiv) 的  $\text{Hg}^{2+}$  時， $\text{H}_1$  的化學位移為 8.38 ppm，往低磁區共移動了 0.16 ppm (圖十八 d)，這證明  $\text{Hg}^{2+}$  與三唑基較化合物 **4** 中的其它基團有最強的結合關係。

隨著  $\text{Hg}^{2+}$  的加入，化合物 **4** 中化學位移變化第二大的是芳杯的兩組架橋亞甲基之氫 ( $\text{H}_{j1}$  與  $\text{H}_{j2}$ )。未加  $\text{Hg}^{2+}$  時，這兩組架橋亞甲基之氫彼此間的化學位移相距 ( $\Delta\delta$ ) 0.85 ppm (圖十八 a)；當加入 2.5 mM (1 equiv) 的  $\text{Hg}^{2+}$  時，兩組架橋亞甲基之氫彼此間的化學位移相距 0.68 ppm (圖十八 d)。隨著  $\text{Hg}^{2+}$  的加入，兩組架橋氫逐漸靠近，此特徵顯示化合物 **4** 併入  $\text{Hg}^{2+}$  後形成 flattened cone 構形。<sup>3g</sup>

化合物 **4** 上緣偶氮之氫 ( $\text{H}_{a-f}$ ) 之化學位移隨著  $\text{Hg}^{2+}$  濃度增加有些微變化。這表示化合物 **4** 中兩個對位偶氮苯酚之羥基有參與  $\text{Hg}^{2+}$  之鉗合，但作用力弱。

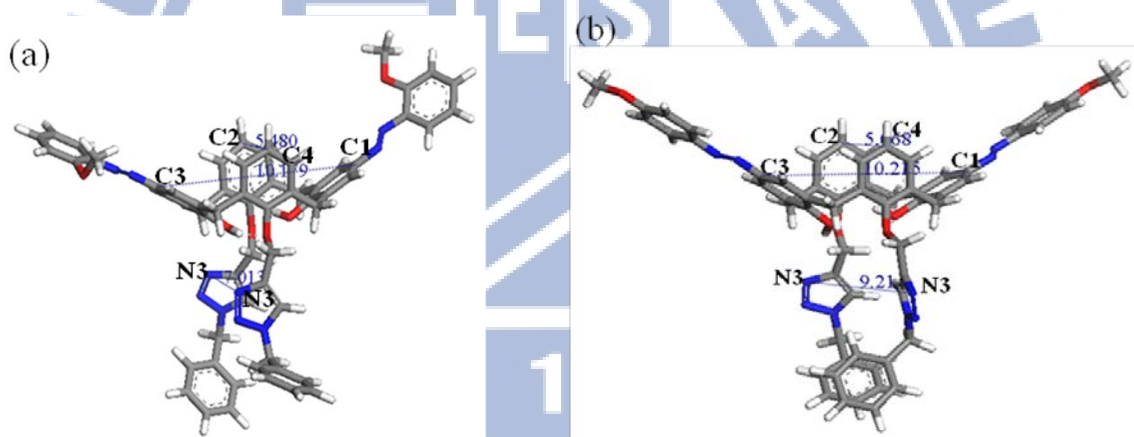
化合物 **4** 中所有的氫訊號分裂並沒有隨著  $\text{Hg}^{2+}$  的加入而有所改變，此光譜特徵表示錯合物  $\mathbf{4}\cdot\text{Hg}^{2+}$  之結構如化合物 **4** 具對稱性。

綜合上述化合物 **4** 與  $\text{Hg}^{2+}$  之氫共振光譜滴定實驗結果得知，錯合物  $\mathbf{4}\cdot\text{Hg}^{2+}$  中的  $\text{Hg}^{2+}$  主要是由化合物 **4** 下緣三唑基中具孤對電子之氮原子鉗合之，苯酚偶氮中之羥基也參與  $\text{Hg}^{2+}$  之鉗合，因此造成偶氮之變色機制。整體而言，錯合物  $\mathbf{4}\cdot\text{Hg}^{2+}$  是一個具有對稱之 flattened cone 構形 (圖十九)。

## 2.9 理論計算模擬化合物 4 與 11 之最佳構形

為了瞭解同分異構物 4 與 11<sup>7a</sup> 結構上的差異，我們嘗試利用分子模擬軟體 DMol3<sup>14</sup> 推算其在甲醇中之最適構形。在 DMol3 的數位基板中，我們選擇 polarization functions (DNP) 為計算函數，可達小數兩位的準確度，其正確性與 Gaussian 6-31G\*\*相當。<sup>15a</sup> 在此計算含模組中， $10^{-3}$  Bohr radius 相當於 0.529177 Å； $10^{-3}$  Hartree/Bohr radius 相當具有  $10^{-5}$  Hartree 之能量。

15b



圖二十、DMol3 理論計算在 MeOH 溶劑中，化合物(a) 4；(b) 11 之最適構形。

化合物 4 和 11 由 DMol3 理論計算其在甲醇溶劑中之最適構形如圖二十所示。計算結果顯示，二者在甲醇溶劑中的最低能量構形的確是 cone 構形。其中，兩個下緣載有三唑基之芳杯苯環幾乎互相平行；而另外的兩個對位之偶氮苯酚則有向外傾斜之趨勢。

比較化合物 4 和 11 結構之差異如下：(1) 結構中下緣載有三唑基團之芳

杯對位苯環 C2 與 C4 距離，化合物 **4** 為 5.480 Å，化合物 **11** 為 5.068 Å；(2) 結構中兩個互為對面苯酚偶氮之芳杯苯環 C1 與 C3 距離，化合物 **4** 為 10.179 Å，化合物 **11** 為 10.215 Å；(3) 比較特別的是芳杯下緣互為對位之三唑基團中氮原子 N3 距離，化合物 **4** 為 7.013 Å，化合物 **11** 為 9.211 Å。上述比較結果顯示，當偶氮之取代基甲氧基位於鄰位時 (化合物 **4**)，其與鄰旁苯環 C2 及 C4 間立體障礙較大，為減少這股空間排斥力，C2 及 C4 會較化合物 **11** 更向外傾斜，導致化合物 **4** 之下緣兩個三唑基較化合物 **11** 靠近，更適合穩固  $\text{Hg}^{2+}$  的鉗合 (附註： $\text{Hg}^{2+}$  半徑  $1.02\text{\AA}^{16}$ )。

## 2.10 結論

本計畫合成一系列具鄰位甲氧基取代之偶氮芳杯衍生物 (**4-6**、**8** 及 **10**)，探究結構中偶氮基、三唑基及羥基在金屬離子辨識中扮演的角色；並與對位甲氧基取代之偶氮芳杯 **11**<sup>7a</sup> 在極性質子溶劑下進行金屬陽離子鉗合比較，探討偶氮之取代基 (甲氧基) 方位對金屬離子辨識的影響。結果證實：(1) 三唑基對金屬離子鉗合能力遠大於偶氮苯酚，因此化合物 **4** 無法如預期作金屬離子雙位接受器；(2) 雙偶氮對  $\text{Hg}^{2+}$  的訊號表現強於單偶氮 (比較化合物 **4** 及 **5**)；(3) 芳杯上緣偶氮甲氧基取代之位置會影響芳杯下緣對位三唑基的距離，具鄰位甲氧基偶氮之芳杯 **4**，其下緣對位三唑基距離較小，此孔洞大小有助於對  $\text{Hg}^{2+}$  的鉗合，產生比例化的訊號 (比較化合物 **4**、**11**)。

## 第三章、下緣具對位或鄰位之「三唑-芘」之芳杯對 $\text{Ag}^+$ 偵測探討 偵測研究

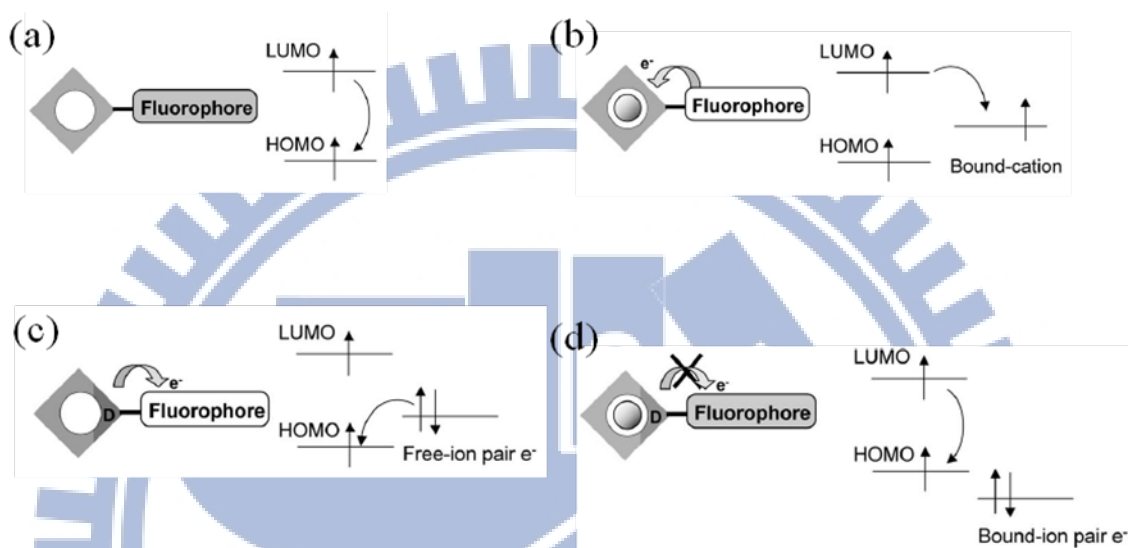
### 3.1 螢光訊號機制的介紹

以螢光基為辨識離子訊號的化學感應分子，結構中不論辨識基與螢光基是否共軛串連，皆稱為親離子螢光團 (fluoroionophore)。離子辨識基對離子的選擇性及錯合物穩定性，可能受辨識基的種類形狀、離子本身特質、或溶劑的性質與 pH 值影響。一旦錯合物形成，結構中的螢光基可能發生 photoinduced electron transfer (PET)、inversed PET、photoinduced charge transfer (PCT)、energy transfer、excimer 的形成或消失等機制，<sup>17</sup> 造成其光物理特性，如螢光放射光譜、螢光生命期、螢光量子產率等的改變，達到偵測的目的。常見的螢光團 (fluorophore)，如芘(pyrene)、蔥(anthracene)及萘(naphthalene)。

#### 3.1.1 PET (photoinduced electron transfer) 機制<sup>17</sup>

若螢光基鄰近的離子辨識基不具富電子性或拉電子性等性質，螢光基在 HOMO (highest occupied molecular orbital) 的成對電子受光激發後，一個電子躍遷至 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)，回復 HOMO 軌域時放出螢光(圖二十一 a)。然而，當離子辨識基接上金屬離子後成為電子受體 (electron acceptor)，螢光基反成為電子予體 (electron donor)，受光激發

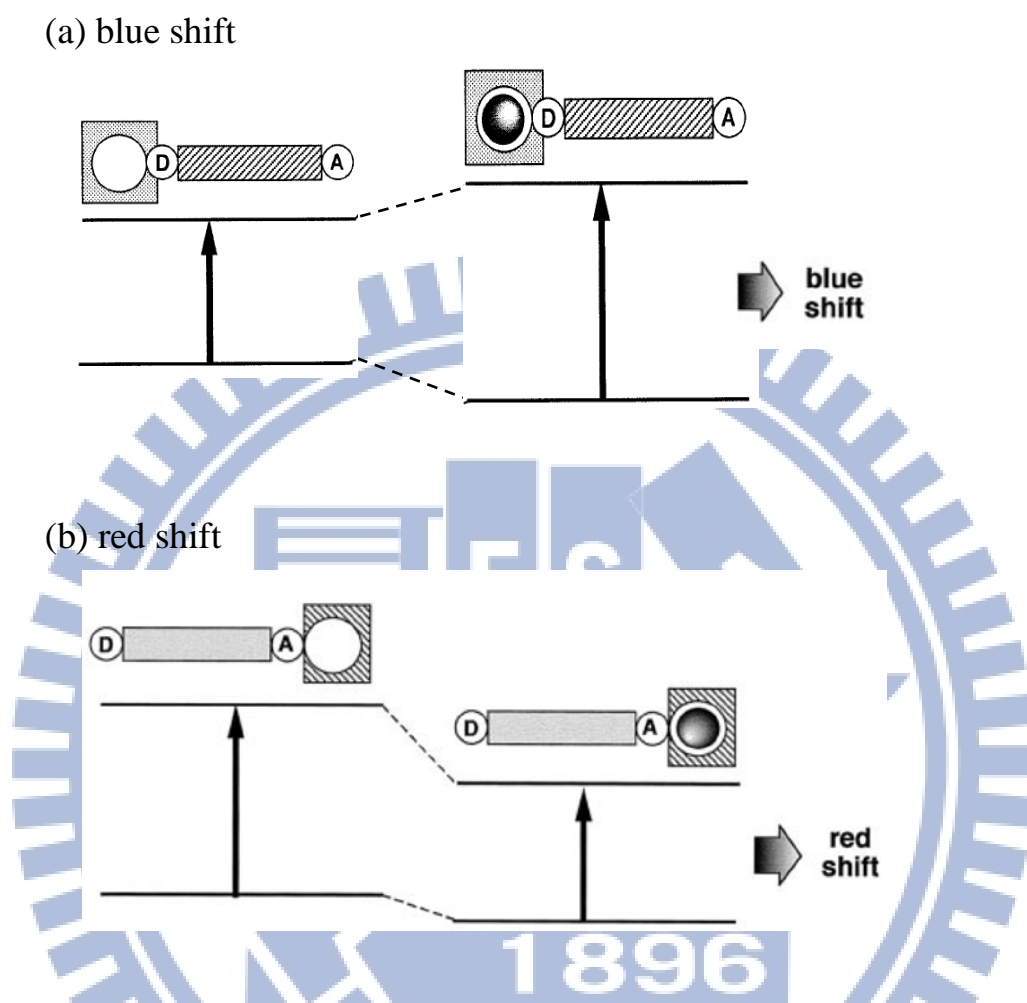
後，螢光基的激態電子沒有回 HOMO 軌域，反而跑至錯合基（離子辨識基與金屬離子錯合）的電子軌域，造成螢光淬息，此現象則稱為 *inversed photoinduced electron transfer (inversed PET)* (圖二十一 b)。



圖二十一、光誘導電子轉移之螢光變化機制。<sup>17</sup>

另一種情況，若螢光基鄰近的離子辨識基為電子予體，螢光基為電子受體，當受光激發後，離子辨識基電子可躍遷至螢光基團的 HOMO 軌域，阻礙螢光基激發態的 LUMO 電子回至 HOMO 軌域，因而造成螢光淬息，此現象稱為 *photoinduced electron transfer (PET)* (圖二十一 c)。但是，當離子辨識基接上金屬離子後，沒有多餘電子躍遷至螢光基的 HOMO 軌域時，螢光基在 LUMO 激發態電子又可順利回至 HOMO 軌域產生螢光，此現象則稱為 *chelating enhanced fluorescence (CHEF)* (圖二十一 d)。

### 3.1.2 PCT (photoinduced charge transfer) 機制<sup>17</sup>



圖二十二、光誘導電荷轉移機制：(a) 藍位移 (b) 紅位移變化示意圖。<sup>17</sup>

若金屬離子感應分子具有共軛連結的離子辨識基與螢光基，接上金屬離子後將造成分子內的電荷轉移，導致分子偶極矩改變，致使感應分子的光學物理性質產生變化，此現象稱為 photoinduced charge transfer (PCT)。

當辨識基相對於螢光基為電子豐穎者時，一旦辨識基接上金屬離子，將減弱離子辨識基的提供電子能力，造成放射光譜與吸收光譜中最大波長



藍位移現象 (圖二十二 a)。反之，當離子辨識基相對於螢光基為電子接受者時，一旦離子辨識基接上金屬離子，將增強離子辨識基的拉電性，造成放射光譜與吸收光譜中最大波長紅位移現象 (圖二十二 b)。

### 3.1.3 激發雙體/單體 (Excimer/Monomer) 之金屬離子感應分子<sup>17</sup>

螢光金屬離子感應分子中的螢光基 (例如：芘) 可能具有兩種放射波長，當螢光基團彼此的距離夠近時 (可能控制因子如：感應分子之濃度或被辨識物與感應分子產生錯合，拉近溶液中之螢光分子或感應分子結構中之雙螢光基)，會產生激發雙體放射 (excimer)；反之，則產生單體 (monomer) 放射。利用此特性，遇到可辨識的金屬離子時，可能造成感應分子螢光基間的距離增加或減少，因而螢光基之放光種類發生改變，可利用激發雙體/單體之比例變化判斷之。

### 3.1.4 混合型螢光金屬感應器 (Miscellaneous)<sup>17</sup>

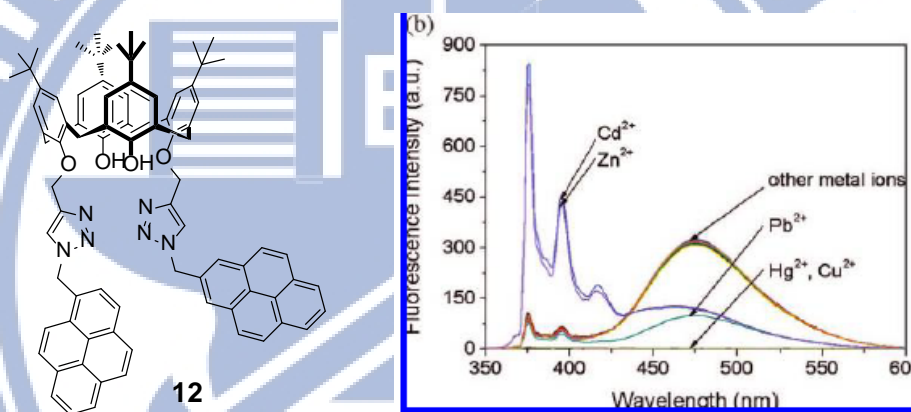
有些螢光感應分子辨識金屬離子的過程，可能造成螢光消失或增強、光物理現象 (如：quantum yield、及 lifetime 等) 發生改變。而此些現象可能混有上述多種機制在內，因而稱之混合型螢光金屬離子感應分子。

## 3.2 三唑基與芘基在芳杯螢光感應分子的應用

芘基遇到周遭環境改變時，其單體與激發雙體放射光比例會靈敏地發

生改變且容易觀察量化，因此常被利用做為螢光感應分子的光學訊號基團。

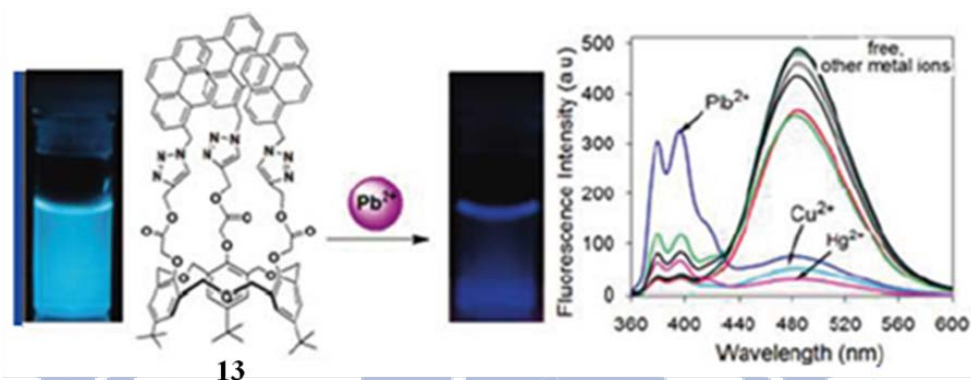
2008 年兩個研究團隊，中國 Yang<sup>18a</sup> 與韓國 Vicens<sup>18b</sup> 不約而同地在乙腈溶液中研究下緣載有對位「三唑-亞甲基-芘」(triazole-CH<sub>2</sub>-pyrene) 芳杯對金屬離子的辨識 (化合物 **12**，圖二十三)。結果顯示，Pb<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 對感應分子 **12** 造成螢光淬息；然而，Zn<sup>2+</sup> 與 Cd<sup>2+</sup> 則造成芘基激發雙體放射光減弱，但單體放射光增強。



圖二十三、化合物 **12** (6  $\mu$ M) 在乙腈中對 100 當量金屬離子辨識造成的螢光光譜變化。<sup>18b</sup>

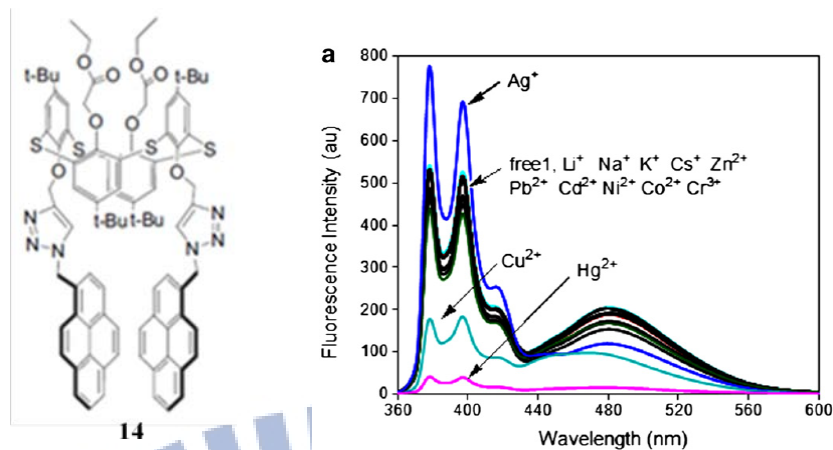
2010 及 2011 年，Yamato 研究團隊分別在 homooxalix[3]arene<sup>18c</sup> 及 thiocalix[4]arene<sup>18d</sup> 下緣接上「三唑-亞甲基-芘」，探討此些結構之感應分子對金屬離子辨識能力。結果顯示，當 homooxalix[3]arene 下緣接上三個帶有「酯基-三唑-亞甲基-芘」時 (化合物 **13**，圖二十四)，在 CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O/DMSO (v/v, 1000:50:1) 極性混溶劑中，Cu<sup>2+</sup> 與 Hg<sup>2+</sup> 對其造成螢光淬息；但是，

$\text{Pb}^{2+}$  則使其激發雙體放射光減弱、單體放射光增強，可由螢光顏色變化觀察之，可謂  $\text{Pb}^{2+}$  之感應分子(圖二十四)。<sup>18c</sup>



圖二十四、化合物 **13** ( $1 \mu\text{M}$ ) 在  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$  (v/v, 1000:50:1) 中，對 30 當量金屬離子辨識造成的螢光光譜變化。<sup>18c</sup>

而當 thiacalix[4]arene 下緣接上對位「三唑-亞甲基-芘」(化合物 **14**，圖二十五)，在  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (v/v, 1000:1) 極性混溶劑中，對 20 當量金屬離子進行辨識能力探討。結果發現， $\text{Cu}^{2+}$  與  $\text{Hg}^{2+}$  對化合物 **14** 造成螢光淬息；但是  $\text{Ag}^+$  則造成化合物 **14** 之激發雙體放射光減弱、單體放射光增強(圖二十五)。<sup>18d</sup>



圖二十五、化合物 14 (5  $\mu\text{M}$ ) 在  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (v/v, 1000:1) 中，對 20 當量金屬離子辨識造成的螢光光譜變化。<sup>18d</sup>

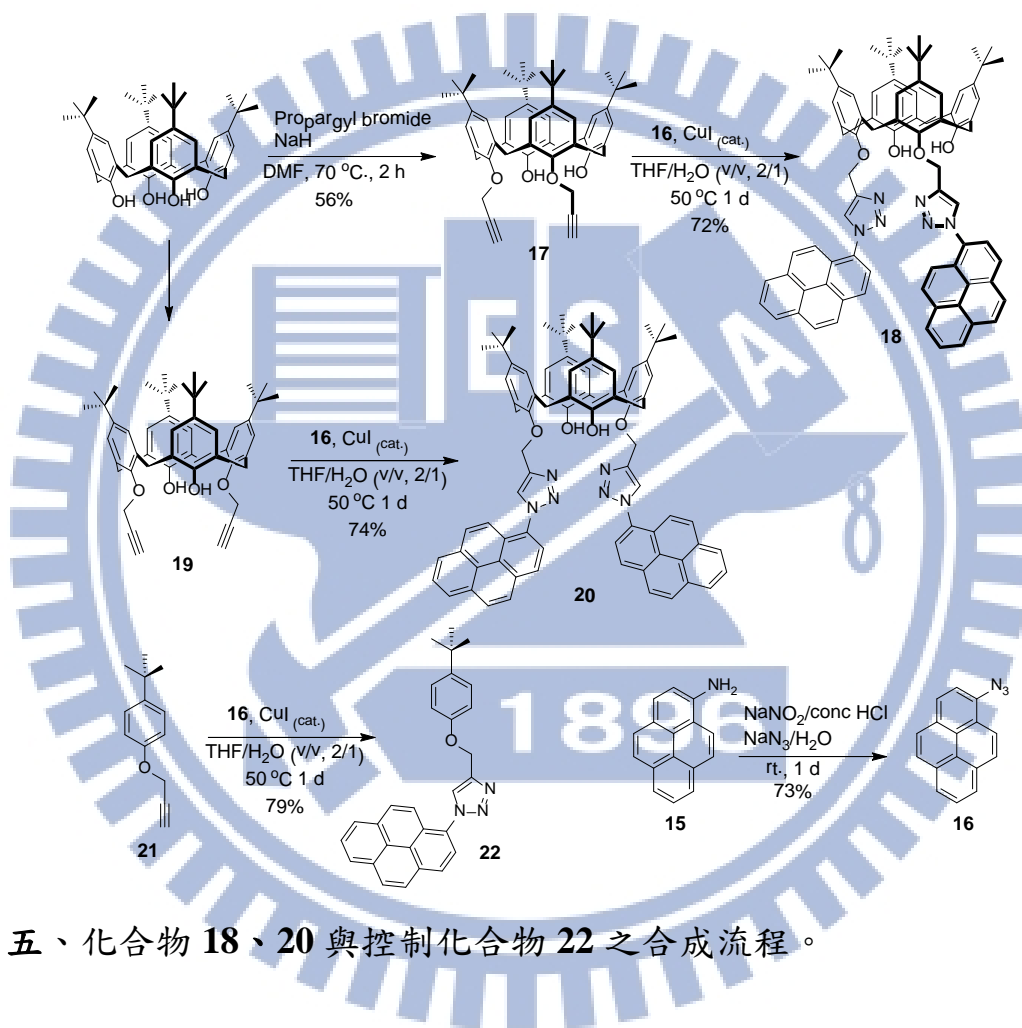
### 3.3 研究動機

在上述文獻搜尋中可發現：(1) 當芳杯下緣以三唑基為辨識基而芘為訊號基時，通常以一亞甲基 (methylene group) 連接此二官能基，形成非共軛之「三唑-亞甲基-芘」基。當其與被感應金屬離子鉗合時，感應器螢光僅增強 0.5–9 倍。(2) 這些感應分子多在非質子性或少量質子性之極性混溶劑中探討金屬離子選擇性。<sup>18</sup>

本計畫將開發具共軛「三唑-芘」基 (conjugated triazolylpyrene group)，使其同時兼具辨識與訊號功能；並以上緣帶有三級丁基的芳杯 (tetra-*t*-butylcalix[4]arene) 為平台，在其下緣分別於鄰位 (proximal) 及對位 (distal) 接上此共軛「三唑-芘」基，形成兩種同分異構物。目的有二：(1) 探討此新共軛「三唑-芘」基對金屬陽離子的辨識及訊號強度效果；(2) 探討

「三唑-芘」基在芳杯下緣之鄰位或對位等方位時 (proximal and distal orientations) 對於金屬陽離子辨識及訊號的影響。

### 3.4 芳杯下緣之對位與鄰位含有共軛「三唑-芘」基及其控制化合物之合成



式圖五、化合物 18、20 與控制化合物 22 之合成流程。

化合物 18、20 與控制化合物 22 之合成流程如式圖五所示。其中，共軛「三唑-芘」基是由 1-aminopyrene 15 中的胺基先與氧化劑 NaNO<sub>2</sub> 在鹽酸中進行重氮反應，之後再與 NaN<sub>3</sub> 在室溫下攪拌 1 天，進行取代反應得疊氮芘 16，<sup>19c</sup> 產率約 73%。此疊氮芘再與炔基，利用 click 反應條件<sup>6</sup> 進行 1,3-

偶極環化加成反應即可得共軛「三唑-芘」基。依此策略，芳杯下緣鄰位取代之三唑-芘 **18**，其合成路徑主要由芳杯下緣鄰位羥基與氫化鈉及溴化炔，在 70 °C 下反應 2 小時，進行親核取代反應得下緣鄰位丙炔醚基取代之芳杯 **17**，產率約 56%；之後再與疊氮芘 **16** 在碘化銅催化下，於 50 °C 攪拌 1 天，進行 1,3-偶極環化加成反應，得芳杯 **18**，產率約 72%。同理，芳杯下緣對位取代之三唑-芘 **20** 與控制化合物 **22** 是由文獻已報導之化合物 **19**<sup>19a</sup> 與 **21**<sup>19b</sup> 分別與疊氮芘 **16**<sup>19c</sup> 進行 click 反應得之，產率分別為 72% 與 79%。

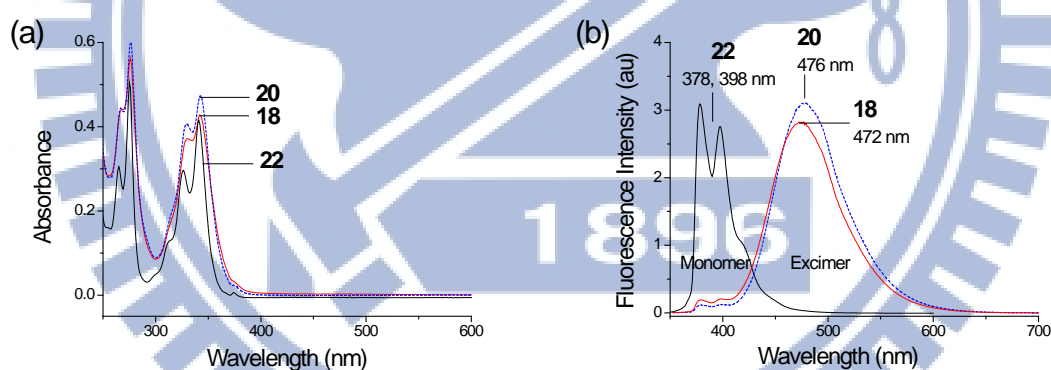
最終產物，化合物 **18**、**20** 及 **22** 經由 NMR 及高解析質譜光譜可確定其結構與預期相同。其中，立體異構物 **18** 與 **20** 之結構可藉由氫或碳核磁共振光譜區分之。在氫核磁共振光譜中，化合物 **18** 屬 C<sub>s</sub> 對稱性，其芳杯架橋之亞甲基氫在化學位移 3–5 ppm 中有 6 組雙峰 (doublet) 訊號 (附圖二十)；相對的，化合物 **20** 屬 C<sub>2v</sub> 對稱性，其芳杯架橋之亞甲基氫在化學位移 3–5 ppm 中僅有 2 組雙峰訊號 (附圖二十二)。在碳核磁共振光譜中，鄰位「三唑-芘」基取代 **18** 之芳杯架橋亞甲基有三個二級碳訊號，分別位於 30.1、31.9 及 32.2 ppm (附圖二十一)；但較具對稱性的對位「三唑-芘」基取代 **20** 之芳杯架橋亞甲基只有一個二級碳訊號，在 32.4 ppm (附圖二十三)。不論是化合物 **18** 或 **20**，其芳杯架橋之亞甲基碳的化學位移皆落在 31 ppm 左右，表示這組立體異構物皆具有 cone 構形。<sup>3b</sup>

比較特殊的是，在氫核磁共振光譜中，化合物 **18** 下緣醚亞甲基

(*O*-methylene) 之兩個氫在 5–6 ppm 具兩組雙峰 (附圖二十)，但在碳核磁共振光譜中僅在 69.1 ppm 出現一個二級碳訊號 (附圖二十一)。此光譜特性表示，化合物 **18** 下緣醚亞甲基之兩個氫雖屬同一個碳，但兩個氫互為非鏡像異構化 (diastereotopic protons)。

### 3.5 具共軛「三唑-芘」化合物 **18**、**20** 及 **22** 之吸收與放射光譜探討

將具共軛三唑-芘化合物 **18**、**20** 及 **22** 之濃度固定為 10  $\mu\text{M}$ ，測量其在 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 極性質子混溶液中之 UV-vis 吸收光譜及放射光譜 (圖二十六)。



圖二十六、在室溫之 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，10  $\mu\text{M}$  化合物 **18**、**20** 及 **22** 之(a) 吸收光譜；(b) 放射光譜 ( $\lambda_{\text{ex}} = 342 \text{ nm}$ )。

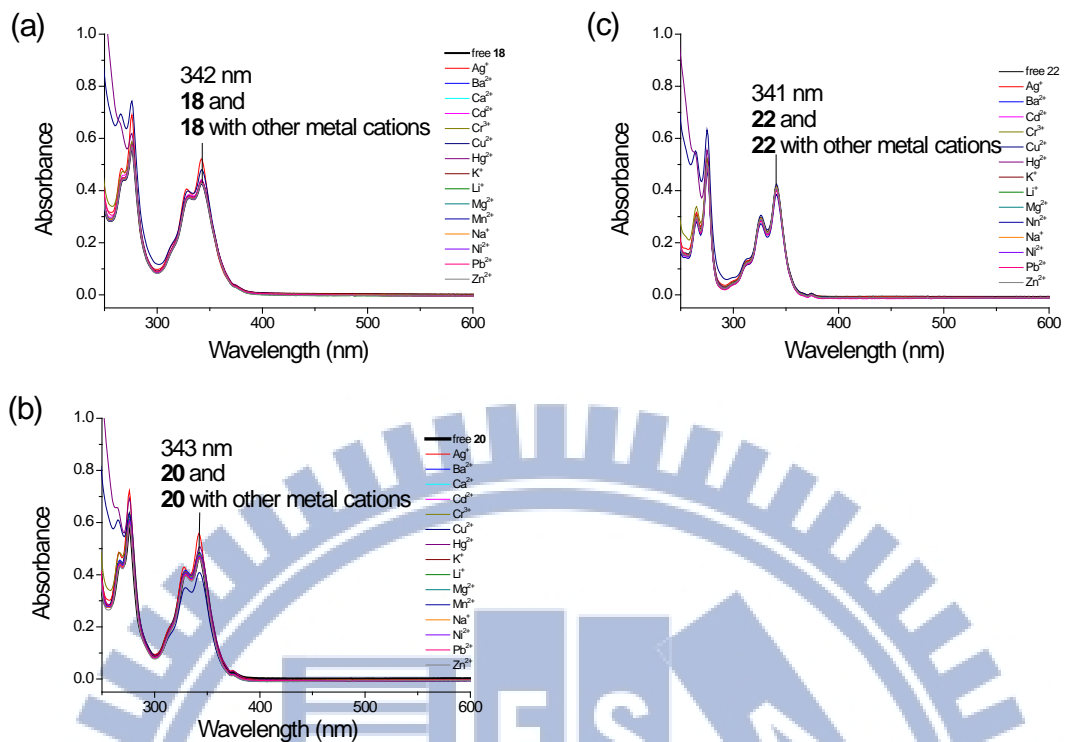
在 UV-vis 吸收光譜中(圖二十六 a)，化合物 **18**、**20** 及 **22** 皆具有 3 個主要吸收峰，分別為：242–243 nm，屬苯環吸收峰；276 nm 與 341–343 nm 屬芘環之吸收峰。<sup>20</sup>

以芘環之吸收波長 342 nm 為激發波長，室溫下測量化合物 **18**、**20** 及 **22** 之放射光譜(圖二十六 b)，結果發現：具單支三唑-芘之化合物 **22** 只有單體螢光放射在 378 nm 與 398 nm，幾乎不見激發雙體之放射；然而，芳杯下緣具雙支「三唑-芘」之立體異構物 **18** 和 **20**，其激發雙體 (excimer) 放射光 (472~476 nm) 遠強於單體 (monomer) 放射光 (378~398 nm)。此放射光譜比較結果顯示在濃度 10  $\mu\text{M}$  時，單支「三唑-芘」之化合物 **22** 無法發生分子間芘環之  $\pi$ - $\pi$  作用力，形成激發雙體放射；但是化合物 **18** 與 **20**，不論是鄰位或對位「三唑-芘」取代，藉著芳杯平台將兩個「三唑-芘」基距離拉近，足以產生分子內的芘環之  $\pi$ - $\pi$  作用力，形成激發雙體放射。

### 3.6 具雙「三唑-芘」之芳杯化合物 **18**、**20** 及控制化合物 **22** 對金屬陽離子之篩選實驗

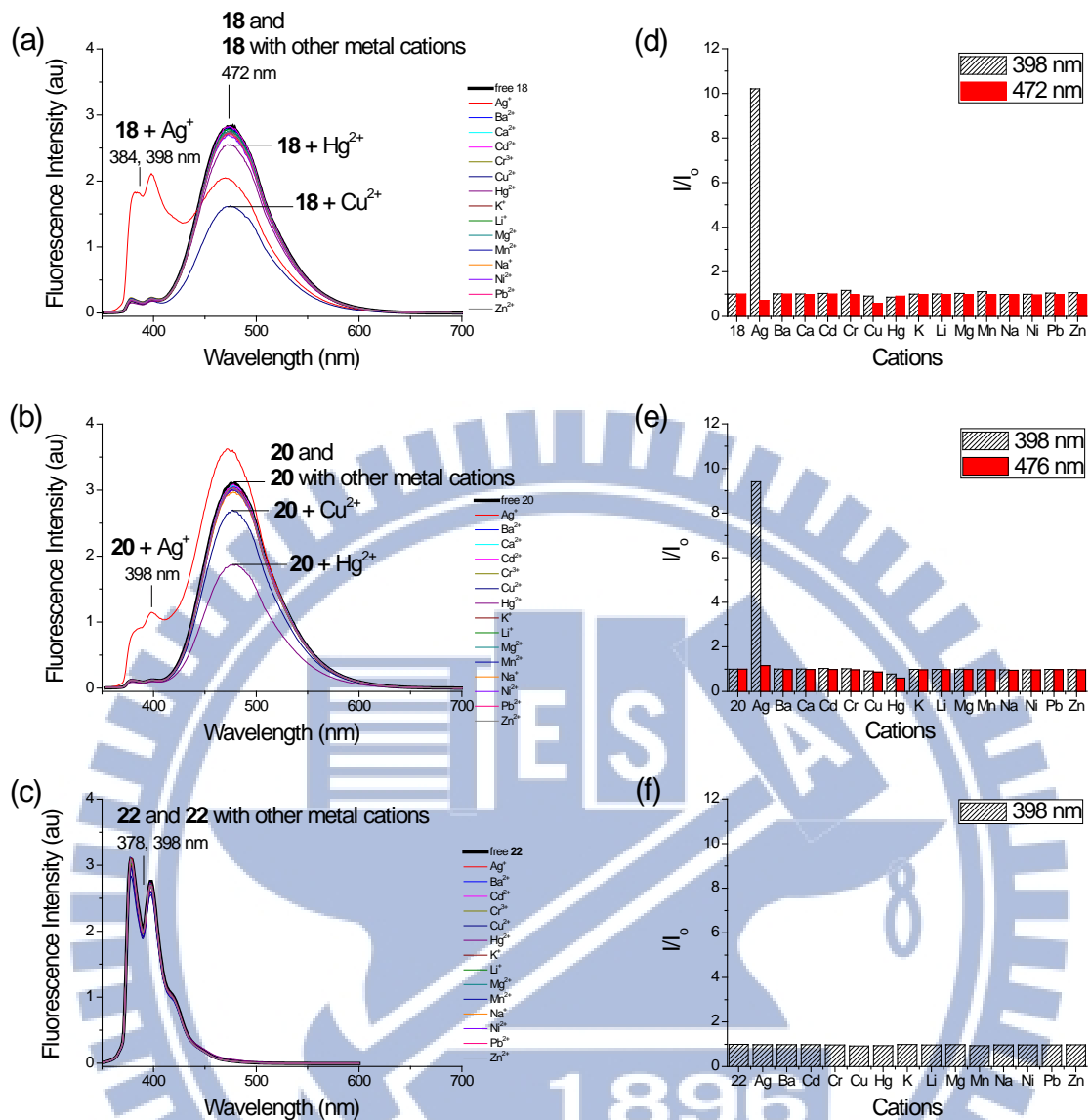
利用化合物 **18**、**20** 及 **22** 結構之差異，探討新製共軛之螢光辨識基「三唑-芘」的數目與方位對金屬離子選擇性的差異。探討之溶劑仍選擇較具挑戰性的極性質子 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑，將化合物 **18**、**20** 及 **22** 固定為 10  $\mu\text{M}$  分別與 15 種各為 10 當量之過氯酸鹽金屬離子 (Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 及 Cr<sup>3+</sup>)，利用 UV-vis 吸收光譜及以 342 nm 為激發波長之放射光譜觀察其變化，進行感應分子對金屬離子選擇性探討。





圖二十七、在室溫之 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，15 種各為 10 當量之過氧酸鹽金屬離子 (Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 及 Cr<sup>3+</sup>) 分別與 10 μM 之化合物 (a) **18**；(b) **20** 及(c) **22** 之 UV-vis 吸收光譜變化。

在 UV-vis 吸收光譜中 (圖二十七)，加入 15 種各為 10 當量之過氧酸鹽金屬離子對化合物 **18**、**20** 及 **22** 皆沒有造成明顯的變化，主要吸收峰仍為苯環之 243 nm、萘環之 276 nm 與 342 nm 等三個主要吸收峰，與未加金屬離子前之吸收光譜幾乎相同。



圖二十八、在室溫之 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，15 種各為 10 當量之過氯酸鹽金屬離子 (Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 及 Cr<sup>3+</sup>) 分別與 10 mM 之化合物 (a) **18** ; (b) **20** 及 (c) **22** 之螢光光譜變化 ( $\lambda_{ex} = 342$  nm)。(d)–(f) 為對照 (a)–(c) 之螢光強度變化率。

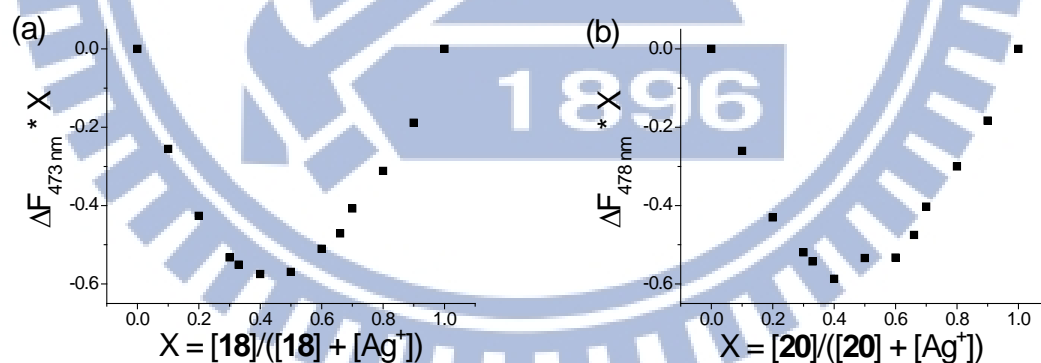
在螢光光譜中可以發現，於 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中加入 15

種各為 10 當量之金屬離子，對具單支三唑-芘 **22** 並沒有造成螢光光譜變化，主要單體放射波長為 378 nm 與 398 nm，與未加金屬離子前相同，表示控制化合物 **22** 對 15 種金屬離子無特殊之選擇性 (圖二十八 c 與 f)。然而，螢光光譜變化顯示，具雙支「三唑-芘」之化合物 **18** 和 **20** 對  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  及  $\text{Hg}^{2+}$  具辨識能力 (圖二十八 a-b 與 d-e)。其中， $\text{Cu}^{2+}$  與  $\text{Hg}^{2+}$  皆造成化合物 **18** 與 **20** 之螢光淬息。然而， $\text{Ag}^+$  對化合物 **20** 之單體放射及激發雙體放射光皆造成增強效果 (圖二十八 b 與 e)；但是， $\text{Ag}^+$  造成化合物 **18** 之激發雙體放射光淬息、單體放射光增強 (圖二十八 a 與 d)。相較於化合物 **22**，化合物 **18** 和 **20** 的螢光光譜變化顯示，芳杯下緣的雙支「三唑-芘」基對  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  及  $\text{Cu}^{2+}$  的鉗合是必要的。

重金屬離子靠近螢光基時，因有利於 spin-orbital coupling<sup>21a</sup>、電子或能量轉移<sup>21b</sup> 等效應、或「反 PET」(inversed photoinduced electron transfer) 機制，<sup>17, 21c</sup> 使螢光基之放射光產生淬息現象。在本研究中的確也看到這現象， $\text{Hg}^{2+}$  與  $\text{Cu}^{2+}$  對化合物 **18** 和 **20** 之激發雙體放射皆造成淬息現象。其中，「反 PET」機制是指，原本芳杯下緣之共軛「三唑-芘」基在激發態時，三唑環會將電子傳遞至芘環，屬 PET (photoinduced electron transfer) 機制 (圖二十一 c)；當  $\text{Hg}^{2+}$  或  $\text{Cu}^{2+}$  與三唑環中具孤對電子之氮原子鉗合後，造成共軛之三唑-芘基團在激發態時，反由芘環將電子傳遞至三唑環，因而造成芘環之放射光減弱，稱此為「反 PET」機制 (圖二十 b)。

不同於  $\text{Cu}^{2+}$  與  $\text{Hg}^{2+}$  的螢光淬息， $\text{Ag}^+$  造成具雙支「三唑-芘」基之 **18** 和 **20** 產生不同的螢光變化。在 10 當量  $\text{Ag}^+$  的作用下，具鄰位「三唑-芘」**18** 的激發雙體放射光強度減為原來的 0.7 倍，但同時造成單體放射強度增為原來之 10.2 倍 (圖二十八 a 與 d)。而  $\text{Ag}^+$  造成具對位三唑-芘 **20** 的單體與激發雙體放射皆同時增強，其中，雙體放射光增強為原來的 1.2 倍，單體放射光增強為原來之 9.4 倍 (圖二十八 b 與 e)。根據上述之螢光變化可知，共軛「三唑-芘」在芳杯下緣之方位 (對位、鄰位) 造成其對  $\text{Ag}^+$  的辨識螢光光譜有不同的效應。

### 3.7 化合物 **18** 及 **20** 與 $\text{Ag}^+$ 錯合比例之探討

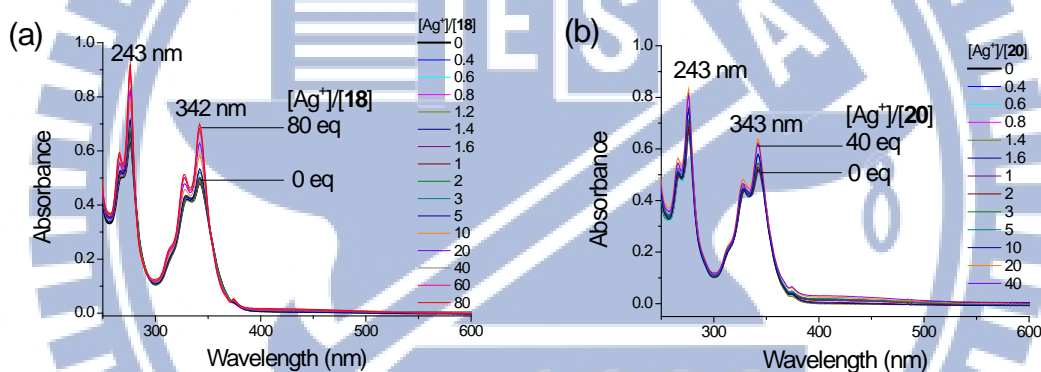


圖二十九、化合物 (a) **18** 與 (b) **20** 分別與  $\text{Ag}^+$  在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中之 Job plot 圖，總濃度  $10 \mu\text{M}$ ， $\lambda_{\text{ex}} = 342 \text{ nm}$ 。

在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中，分別進行化合物 **18**、**20** 與  $\text{Ag}^+$  總濃度為  $10 \mu\text{M}$  的 Job plot 實驗，探討其錯合比例。<sup>12</sup> 結果顯示，雖然二

者錯合之 Job plot 之 y 軸最小值落於 x 軸 0.4 附近，非 0.5 (圖二十九)，無法明確證明化合物 **18** 與 **20** 對  $\text{Ag}^+$  為 1:1 錯合。然而，錯合物  $\mathbf{18}\cdot\text{Ag}^+$  與  $\mathbf{20}\cdot\text{Ag}^+$  之電灑質譜中分別出現  $m/z = 1317.5$  (附圖二) 與  $m/z = 1317.6$  (附圖三) 訊號，分別屬於  $[\mathbf{18} + \text{Ag}^+]$  與  $[\mathbf{20} + \text{Ag}^+]$  之質量訊號，再次證實化合物 **18** 或 **20** 與  $\text{Ag}^+$  為 1:1 之錯合。

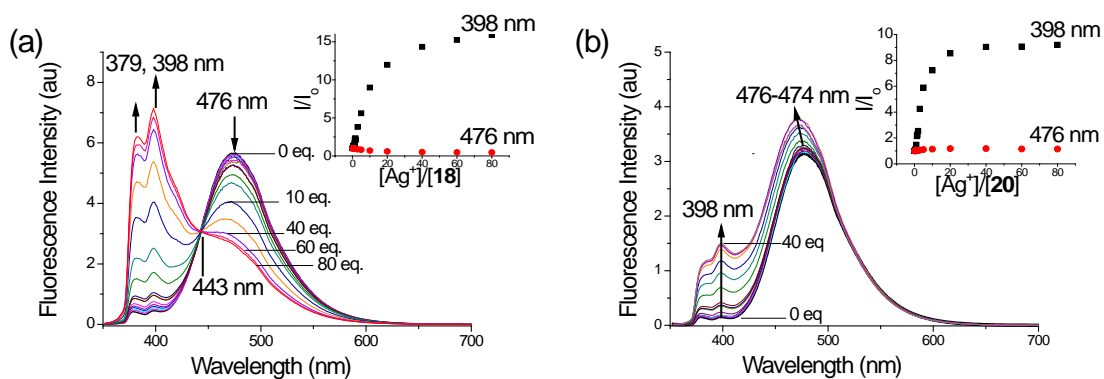
### 3.8 化合物 **18** 和 **20** 對 $\text{Ag}^+$ 之結合常數探討



圖三十、室溫下在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中，分別滴加不同當量之  $\text{AgClO}_4$  至  $10 \mu\text{M}$  化合物 (a) **18** 及 (b) **20** 之 UV-vis 吸收光譜變化。

滴加不同當量  $\text{AgClO}_4$  至化合物 **18** 或 **20**，對二者之 UV-vis 吸收光譜沒有產生明顯變化 (圖三十)，但對二者之螢光光譜卻有顯著的變化 (圖三十一)。因此，由螢光光譜滴定實驗測得  $\text{Ag}^+$  與化合物 **18**、**20** 之結合常數。

在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中，將化合物 **18** 與 **20** 之濃度固定為  $10 \mu\text{M}$ ，分別滴加不同濃度之  $\text{AgClO}_4$ ，紀錄其螢光光譜變化。

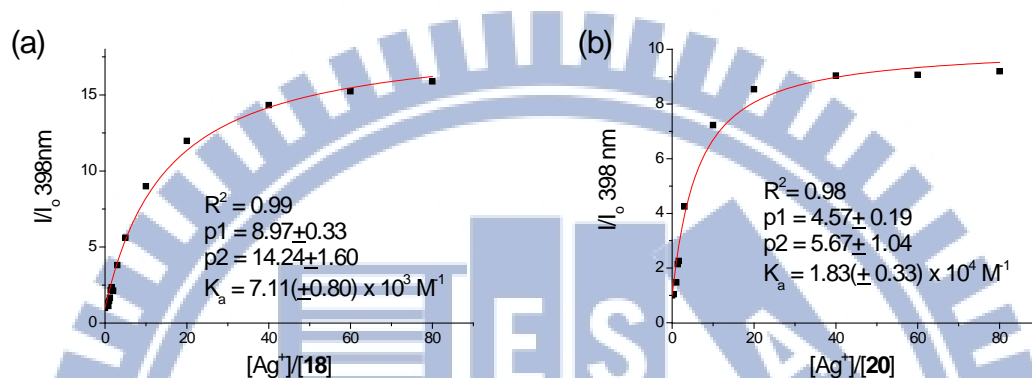


圖三十一、室溫下在 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，分別滴加不同當量之 AgClO<sub>4</sub> 至 10 μM 化合物 (a) **18** 及 (b) **20** 之螢光光譜變化 ( $\lambda_{\text{ex}} = 342 \text{ nm}$ )。插圖為螢光強度變化率 ( $I/I_0$ ) 相對於滴加之 Ag<sup>+</sup> 當量數圖。

在化合物 **18** 之螢光滴定光譜中(圖三十一 a)，Ag<sup>+</sup> 的加入造成化合物 **18** 之單體放射 (379、398 nm) 強度增加、激發雙體放射 (476 nm) 強度減弱，並且隨著 Ag<sup>+</sup> 的當量增加，單體放射光與激發雙體放射光於 443 nm 產生「等放射點」(isoemissive point)。此光譜特徵證明，化合物 **18** 與 Ag<sup>+</sup> 為 1:1 錯合比例而且是比例化 (ratiometric) 的結合模式。由此螢光光譜滴定實驗，紀錄單體放射光 (398 nm) 的強度變化，利用 nonlinear least-square curve-fitting method (式一)<sup>22</sup>，以滴定過程中測得之螢光放射強度與最初化合物 **18** 的螢光放射強度相對比值 ( $I/I_0$ ) 為 y 軸，滴加的 Ag<sup>+</sup> 濃度與化合物 **18** 濃度的相對比值 ( $C_G/C_H$ ) 為 x 軸， $(I_{\text{lim}}/2I_0)$  為參數 P1， $1/(C_H K_{\text{ass}})$  為參數 P2，藉由 Origin 軟體將上式作圖得 P1 與 P2 參數值，經由 P2 值求得化合物 **18** 與 AgClO<sub>4</sub> 在 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中之結合常數為 7.11

$(\pm 0.80) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ , (圖三十二 a)。

$$I/I_0 = 1 + [(I_{\text{lim}}/2I_0) - 1/2] \times \{1 + C_G/C_H + 1/C_H K_{\text{ass}} - [(1 + C_G/C_H + 1/C_H K_{\text{ass}})^2 - 4C_G/C_H]^{1/2}\} \dots \text{(式一)}^{22}$$



圖三十二、不同當量之  $\text{AgClO}_4$  與  $10 \mu\text{M}$  的化合物 (a) **18** 及 (b) **20** 由 nonlinear least-square curve-fitting method 求得之結合常數。

在化合物 **20** 之螢光滴定光譜中(圖三十一 b),  $\text{Ag}^+$  的加入造成化合物 **20** 之單體放射 (379 與 398 nm) 與激發雙體放射 (476 nm) 的強度皆增強, 但隨著  $\text{Ag}^+$  的當量數增加至 80 當量, 化合物 **20** 之激發雙體放射光波長由 476 nm 漸漸移往 474 nm, 略有藍位移現象產生。相對於化合物 **20** 之 UV-vis 吸收光譜並不會因  $\text{Ag}^+$  的當量數增加而有變化 (圖三十 b), 卻在螢光光譜滴定中發現激發雙體的藍位移現象, 可能是因為化合物 **20** 芳杯下緣對位「三唑-芘」的距離, 隨  $\text{Ag}^+$  的併入而略有變動的緣故。此外, 隨著  $\text{Ag}^+$  當量數增加, 化合物 **20** 之單體與激發雙體放射光之間並沒有「等放射點」出現, 但

基於前述化合物 **20** 與  $\text{AgClO}_4$  之 Job plot 實驗結果 (圖二十九 b) 與錯合物  $\text{20}\cdot\text{Ag}^+$  之電灑質譜結果 (附圖三) 皆證實其為 1:1, 因此, 沒有等放射點出現說明化合物 **20** 與  $\text{Ag}^+$  錯合訊號不是可比例化的。隨  $\text{Ag}^+$  當量數增加, 紀錄化合物 **20** 之單體放射光 (398 nm) 強度變化, 利用 nonlinear least-square curve-fitting method (式一)<sup>22</sup>, 同上述轉換程序(參見本論文第 45 頁說明) 求得化合物 **20** 與  $\text{AgClO}_4$  在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中之結合常數為  $1.83 (\pm 0.33) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  (圖三十二 b)。

在  $\text{AgClO}_4$  之螢光光譜滴定實驗中, 當加入 40 當量之  $\text{AgClO}_4$  時, 化合物 **18** 之單體放射光 (398 nm) 強度增為原來的 14.3 倍, 同時激發雙體放射光 (476 nm) 強度減為原來的 0.5 倍 (圖三十一 a 插圖); 而化合物 **20** 之單體放射光 (398 nm) 強度增為原來的 9.0 倍, 激發雙體放射光 (476 nm) 強度同時增為原來的 1.2 倍 (圖三十一 b 插圖)。文獻中, 芳杯系列 (如: calix[4]arene<sup>18a,b</sup>、homooxacalix[3]arene<sup>18c</sup>、thiocalix[4]arene<sup>18d</sup>) 下緣具有「三唑-亞甲基-芘」基之化學感應分子, 其在非質子性的極性溶劑中, 被辨識之金屬離子當量數同為 40 當量時, 化學感應分子之螢光強度最多僅為原來 9 倍多, 皆比上述  $\text{Ag}^+$  對化合物 **18** 造成的螢光強度變化小, 或僅與  $\text{Ag}^+$  對化合物 **20** 造成的螢光強度相當。由此證實, 共軛之「三唑-芘」基比「三唑-亞甲基-芘」基對金屬辨識之訊號強度更強。



### 3.9 錯合物 $18 \cdot \text{Ag}^+$ 和 $20 \cdot \text{Ag}^+$ 之光學特性探討

#### 3.9.1 相對螢光量子產率的比較

在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中，化合物 **18**、**20** 及錯合物  $18 \cdot \text{Ag}^+$ 、 $20 \cdot \text{Ag}^+$  之相對螢光量子產率 ( $\Phi_F$ , relative fluorescent quantum yield) 將以乙醇中芘之螢光量子產率值為標準 ( $\Phi_F = 0.59$ )<sup>23a</sup>，藉由公式二轉換決定。<sup>23</sup>

$$\Phi_F = (F/F_o) \times (A_o/A) \times (n/n_o)^2 \times \Phi_F^o \quad (\text{式二})^{23}$$

其中， $F$ 、 $F_o$  表示標準物及待測物之放射區域面積； $A$ 、 $A_o$  表示激發波長下標準物及待測物之吸收光譜強度； $n$ 、 $n_o$  表示所在溶液之折射率。公式轉換量測結果總結如表一，實驗量測數據分別列於本論文實驗部分中的 Table S1–S4。

表一、在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中，化合物 **18**、**20** 及錯合物  $18 \cdot \text{Ag}^+$ 、 $20 \cdot \text{Ag}^+$  之相對螢光量子產率，以芘為標準物 ( $\lambda_{\text{ex}} = 319\text{--}322 \text{ nm}$ )。

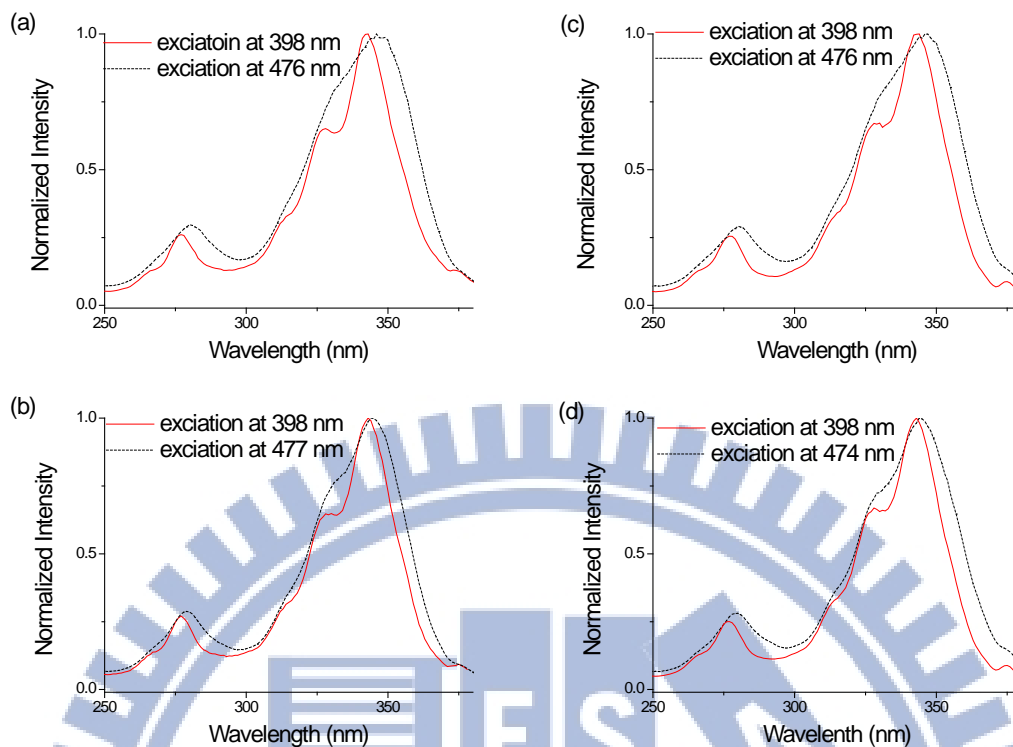
	芘	<b>18</b>	$18 \cdot \text{Ag}^+$	<b>20</b>	$20 \cdot \text{Ag}^+$
$\Phi_F$	0.29	0.40	0.40	0.67	0.75

表一結果顯示，分子結構中具有兩個芘環者（如：**18**、 $18 \cdot \text{Ag}^+$ 、**20** 及  $20 \cdot \text{Ag}^+$ ）的相對螢光量子產率 ( $\Phi_F$ ) 大於單一芘環。同樣具有兩個芘環的化合物 **18** 與 **20** 而言，具鄰位「三唑-芘」**18** ( $\Phi_F = 0.40$ ) 的相對螢光量子產率

小於具對位「三唑-芘」**20** ( $\Phi_F = 0.67$ )。再者，鄰位「三唑-芘」**18** 與  $\text{Ag}^+$  鉗合前後，螢光量子產率幾乎不變 (錯合物  $\mathbf{18}\cdot\text{Ag}^+$ :  $\Phi_F = 0.40$ )；而對位「三唑-芘」**20** 與  $\text{Ag}^+$  鉗合後，錯合物  $\mathbf{20}\cdot\text{Ag}^+$  之相對螢光產率變更大 ( $\Phi_F = 0.75$ )。

### 3.9.2 感應分子之激發雙體放射光屬性的探討

一般而言，芘之激發雙體的種類可區分為兩種：動態激發雙體 (dynamic excimer) 與靜態激發雙體 (static excimer)。<sup>24</sup> 前者指芘之二聚物 (dimer) 形成於激發態 (excited state)，後者則指芘之二聚物形成於基態 (ground state)。本計畫中所見到的芘之激發雙體放射屬於何種？螢光激發光譜 (fluorescence excitation spectrum) 是一種有力的辨識工具，因此我們將分別量測化合物 **18**、**20** 與錯合物  $\mathbf{18}\cdot\text{Ag}^+$ 、 $\mathbf{20}\cdot\text{Ag}^+$  在激發波長為 398 nm (monomer) 與 476 nm (excimer) 之放射光譜，結果如圖三十三所示。



圖三十三、在 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，(a) 化合物 **18** (10 μM)；(b) 化合物 **20** (10 μM)；(c) 錯合物 **18·Ag<sup>+</sup>** (d) 錯合物 **20·Ag<sup>+</sup>** 分別在 398 nm (實線) 及約 475 nm (虛線) 測得之歸一化激發光譜。(錯合物皆由化合物 10 μM 加入 10 當量之 AgClO<sub>4</sub> 配製而得)

量測結果顯示，不論是鄰位或對位「三唑-芘」取代之化合物 **18**、**20** 及其與 Ag<sup>+</sup> 之錯合物，以激發雙體放射波長 (~475±1 nm) 為激發波長的歸一化激發光譜，皆比由單體放射波長 (398 nm) 為激發波長的歸一化激發光譜之波型紅位移 1-5 nm，無法重疊。由此推論，化合物 **18**、**20** 及其與 Ag<sup>+</sup> 之錯合物在螢光光譜中所見到的激發雙體屬於靜態激發雙體，其芘二聚物在基態便形成。<sup>24</sup>

### 3.10 錯合物 18·Ag<sup>+</sup>與 20·Ag<sup>+</sup>之錯合模式探討

為了瞭解化合物 **18** 及 **20** 與 Ag<sup>+</sup> 的鍵結位置，因此利用 <sup>1</sup>H NMR 滴定實驗探討之。滴定實驗做法是各別於 methanol-*d*<sub>4</sub>/CDCl<sub>3</sub> (圖三十四與圖三十七) 或 methanol-*d*<sub>3</sub>/CDCl<sub>3</sub> (圖三十五與圖三十八) 混合氘溶劑系統中，將 2.5 mM 化合物 **18** 及 **20** 分別加入不同當量數的 AgClO<sub>4</sub>，利用 <sup>1</sup>H NMR 觀察其化學位移的變化。其中，在 methanol-*d*<sub>3</sub>/CDCl<sub>3</sub> 混合氘溶劑的滴定實驗，是為了觀察化合物結構中芳杯之苯酚的羥基變化。

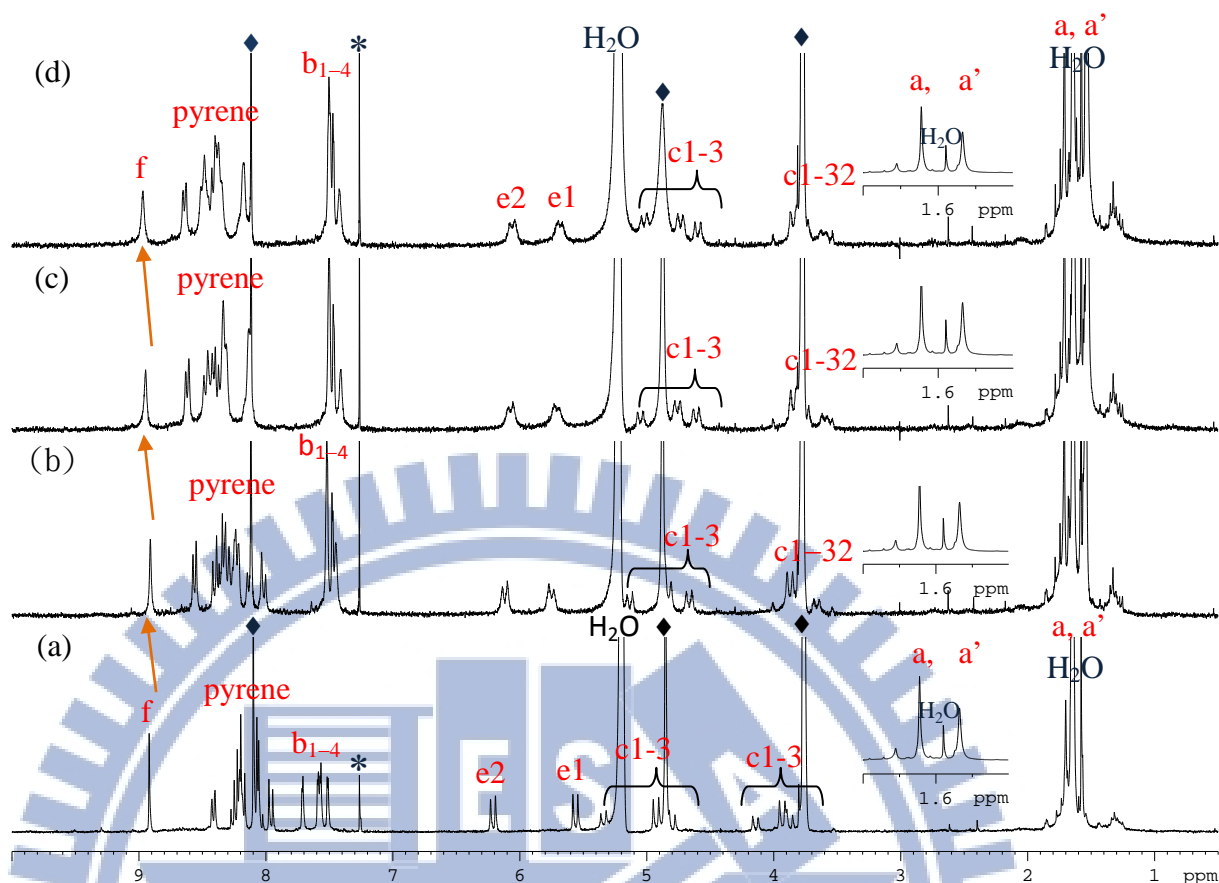
實驗結果顯示，Ag<sup>+</sup> 的加入造成化合物 **18** 與 **20** 的苯酚羥基、芳杯下緣亞甲醚基-三唑環 (OCH<sub>2</sub>-triazole) 及兩個芘環等氫原子的化學位移變化相當不同，以下分別探討之。

#### 3.10.1 化合物 18 與 Ag<sup>+</sup> 之 <sup>1</sup>H NMR 滴定實驗探討

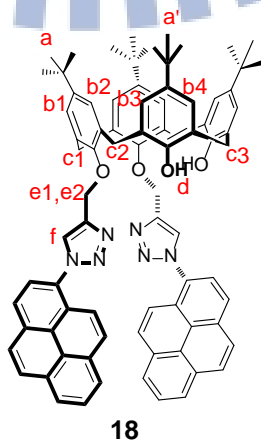
在 methanol-*d*<sub>4</sub>/CDCl<sub>3</sub> (v/v, 3:2) 混合氘溶劑中的 <sup>1</sup>H NMR 滴定實驗中，隨著 Ag<sup>+</sup> 的濃度增加，化合物 **18** 下緣芘基氫(pyrene)與芳杯下緣兩組亞甲醚基氫(H<sub>e</sub>)的化學位移變化最明顯(圖三十四)。由未加 Ag<sup>+</sup> 到加入 2.5 mM (1 equiv) 的 Ag<sup>+</sup>(圖三十四 a 與 d)，芘基的氫往低磁場明顯移動 0.2 ppm；同時，芳杯下緣亞甲醚基之氫 (H<sub>e</sub>) 的兩組化學位移差距 (Δδ) 由未加入 Ag<sup>+</sup> 時的 0.65 ppm 縮小至 0.38 ppm。由此可知，因為 Ag<sup>+</sup> 的加入化合物 **18** 鄰位芘基構形有明顯的變化，由原本面對面的構形變成彼此錯開的構形。雖然化合

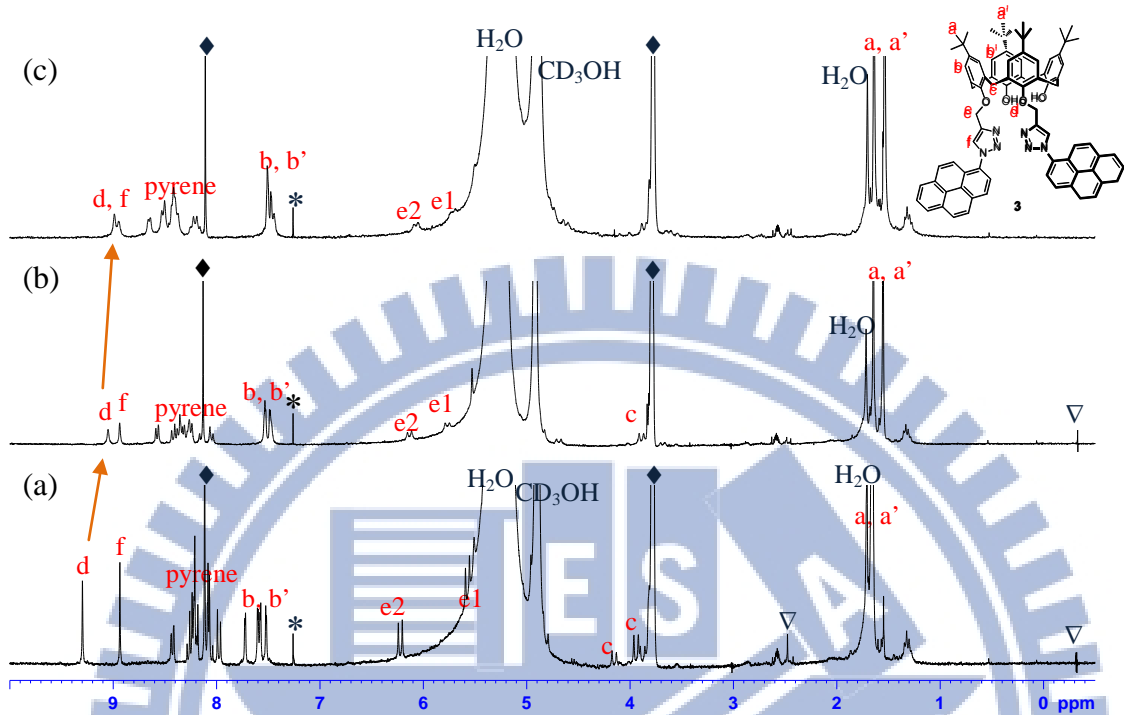
物 **18** 鄰位三唑基氫( $H_f$ )隨著  $Ag^+$ 當量數增加，理應有明顯的化學位移變化，但在此，其化學位移僅往低磁場些微移動(圖三十四 d)，這可能是受到相鄰錯開芘基的磁異相性效應 (magnetic anisotropy effect) 導致。另外，在 methanol- $d_3$ /CDCl<sub>3</sub> (v/v, 3:2) 混合氬溶劑進行  $Ag^+$ 的 <sup>1</sup>H NMR 滴定實驗中發現(圖三十五)，化合物 **18** 之芳杯苯環羥基氫 ( $H_d$ ) 隨著  $Ag^+$ 的當量數增加往高磁場移動。當加入 1 當量的  $Ag^+$ 時(圖三十五 c)，羥基氫 ( $H_d$ ) 較未加  $Ag^+$ 時往高磁場移動了 0.31 ppm。此光譜變化証實化合物 **18** 芳杯的苯酚羥基參與  $Ag^+$ 的錯合。因此推論， $Ag^+$ 應該錯合在化合物 **18** 鄰位三唑基偏上之氮原子(N3)，且芳杯苯環羥基也參與  $Ag^+$ 的錯合。

此外，在 methanol- $d_4$ /CDCl<sub>3</sub> (v/v, 3:2) 混合氬溶劑中的 <sup>1</sup>H NMR 滴定實驗中(圖三十四)， $Ag^+$ 的當量數增加，化合物 **18** 對位三唑基氫( $H_f$ )及芳杯上緣兩組三級丁基氫( $H_a$ )的光譜訊號分裂狀態與未加  $Ag^+$ 時相同，皆維持單峰，顯示錯合物 **18**· $Ag^+$ 仍維持對稱的 cone 構形。

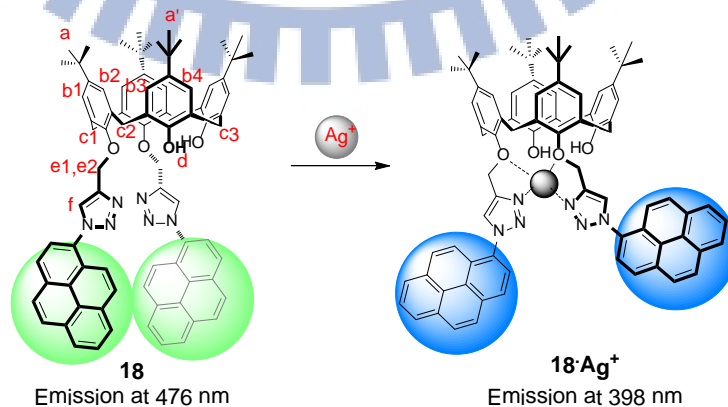


圖三十四、化合物 **18** (2.5 mM) 在 methanol- $d_4$ /CDCl $_3$  (v/v, 3:2) 混合溶劑中，滴加不同當量的 AgClO $_4$  之氫核磁共振光譜：AgClO $_4$  (a) 0 mM；(b) 1.25 mM (0.5 equiv)；(c) 2 mM (0.8 equiv)；(d) 2.5 mM (1 equiv)。其中，◆ 表示 MeOH (3.76 ppm), CD $_3$ OH (4.85 ppm), and CHCl $_3$  (8.10 ppm)；\* 表示外插標準溶劑 CHCl $_3$ ；▽ 表示機器雜訊。





圖三十五、化合物 **18** (2.5 mM) 在 methanol-*d*<sub>3</sub>/CDCl<sub>3</sub> (v/v, 3:2) 混合溶劑中，滴加不同當量的 AgClO<sub>4</sub> 之氫核磁共振光譜：AgClO<sub>4</sub> (a) 0 mM；(b) 1.25 mM (0.5 equiv)；(c) 2.5 mM (1 equiv)。其中，◆：CD<sub>2</sub>HOD (4.90 ppm)，◆：internal CHCl<sub>3</sub> (8.11 ppm)，\*：external CHCl<sub>3</sub> 及▽表示儀器雜訊。



圖三十六、錯合物 **18·Ag<sup>+</sup>** 可能的結合模式。

綜和上述兩種  $^1\text{H NMR}$  滴定的結果推論(圖三十四與圖三十五), 錯合物  $18 \cdot \text{Ag}^+$  中  $\text{Ag}^+$  鍵結於化合物 **18** 鄰位三唑基偏上之氮原子(N3), 鄰近苯酚羥基, 所以芳杯苯酚之羥基也參與  $\text{Ag}^+$  之錯合; 此時, 鄰位兩個芘環則是相互錯開, 但此錯合物構造仍維持對稱的 cone 構形, 錯合模型如圖三十六所示, 此構形亦符合前述螢光滴定的結果(圖三十一 a)。

### 3.10.2 化合物 **20** 與 $\text{Ag}^+$ 之 $^1\text{H NMR}$ 滴定實驗探討

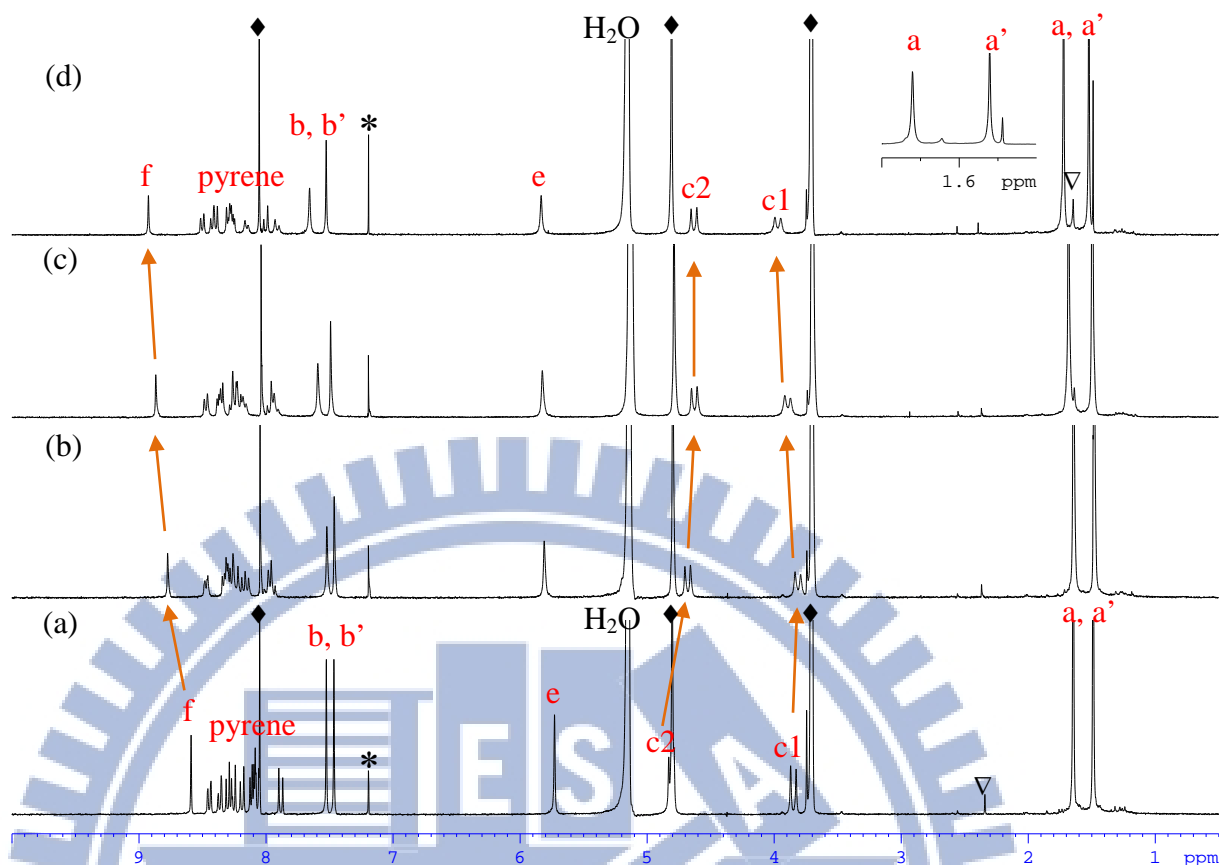
相對於化合物 **18**, 在  $\text{methanol-}d_4/\text{CDCl}_3$  (v/v, 3:2) 混合氬溶劑中, 隨著  $\text{Ag}^+$  的濃度增加, 化合物 **20** 對位之亞甲醚基的氫 ( $\text{H}_e$ ) 與芘環氫(pyrene)之化學位移沒有明顯移動(圖三十七), 表示  $\text{Ag}^+$  的加入並沒有大幅改變化合物 **20** 之對位芘基原本面對面的構形。然而, 化合物 **20** 對位三唑基的氫( $\text{H}_f$ )化學位移變化最大, 由未加  $\text{Ag}^+$  時到加入 2.5 mM (1 equiv) 的  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}_f$  往低磁場明顯移動 0.34 ppm (圖三十七 a 與 d), 證實此為  $\text{Ag}^+$  的錯合處。另外, 在  $\text{methanol-}d_3/\text{CDCl}_3$  (v/v, 3:2) 混合氬溶劑中(圖三十八), 化合物 **20** 芳杯的苯酚羥基 ( $\text{H}_d$ ) 埋在芘環的氫訊號中,  $\text{Ag}^+$  的當量數增加時, 不見此區芘環及苯酚羥基的氫訊號有明顯位移現象, 表示芳杯苯酚的羥基幾乎沒有參與  $\text{Ag}^+$  的錯合。因此推論,  $\text{Ag}^+$  應該錯合在化合物 **20** 對位三唑基偏下方之氮原子(N2), 由於距離苯酚羥基較遠, 因此苯酚羥基協助錯合的能力變小。

此外, 在  $\text{methanol-}d_4/\text{CDCl}_3$  (v/v, 3:2) 混氬溶劑中, 化合物 **20** 加入 1

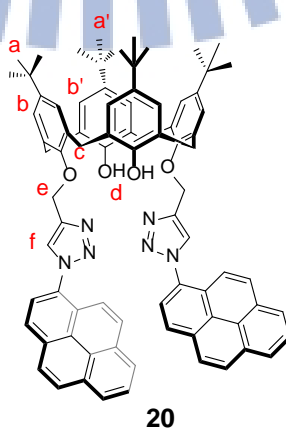


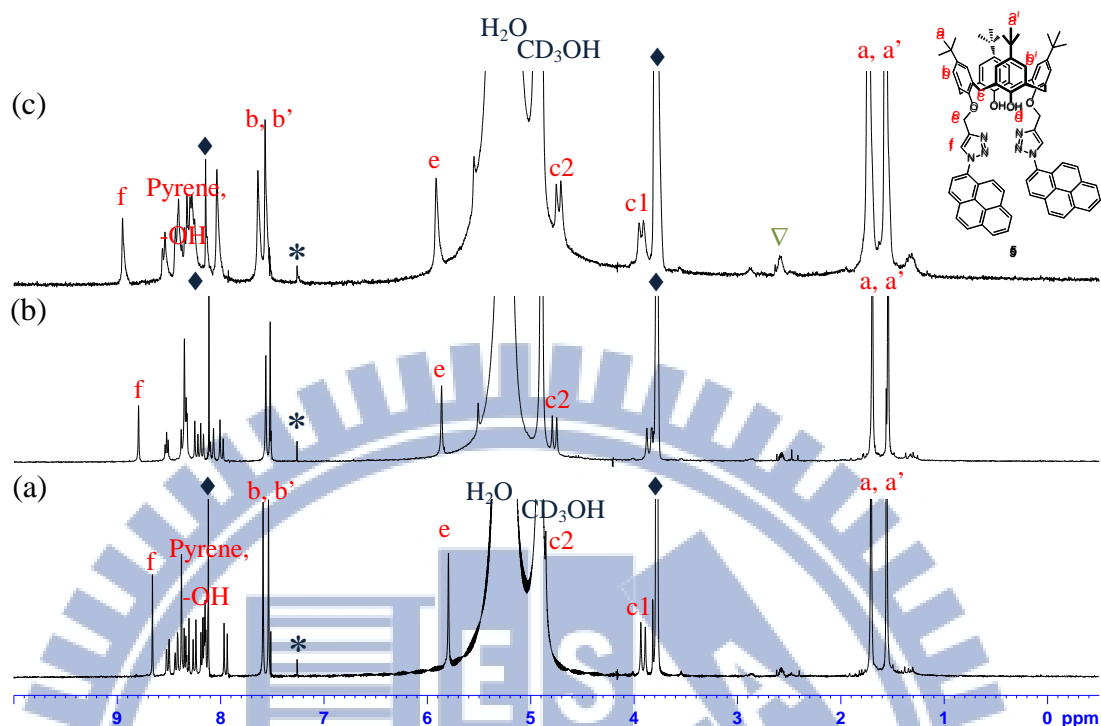
當量  $\text{Ag}^+$  時 (圖三十七 d)，芳杯架橋的兩組亞甲基氫 ( $\text{H}_{c1}$ 、 $\text{H}_{c2}$ ) 的化學位移差 ( $\Delta\delta$ )，由未加  $\text{Ag}^+$  時的 0.97 ppm 減少為 0.66 ppm，顯示錯合物  $20 \cdot \text{Ag}^+$  的芳杯屬 flattened cone 構型。<sup>3g</sup> 再者，隨著  $\text{Ag}^+$  當量數的增加，化合物 20 芳杯上緣的兩組三級丁基的氫 ( $\text{H}_a$  與  $\text{H}_a'$ ) 及芳杯中兩種苯環氫 ( $\text{H}_b$  與  $\text{H}_b'$ ) 的訊號分裂與未加  $\text{Ag}^+$  時相同，皆維持兩個單峰訊號。因此證實，錯合物  $20 \cdot \text{Ag}^+$  結構為對稱的 cone 構形。

基於上述  $^1\text{H NMR}$  滴定結果推論，錯合物  $20 \cdot \text{Ag}^+$  結構中， $\text{Ag}^+$  鍵結於三唑基偏下之氮原子(N3)，鎖住對位芘基位置，維持與未加  $\text{Ag}^+$  時一樣面對面重疊狀態。整體錯合物  $20 \cdot \text{Ag}^+$  結構屬對稱的 flattened cone 構形，結構模型如圖三十九所示。此構形亦符合前述螢光滴定的結果(圖三十一 b)。

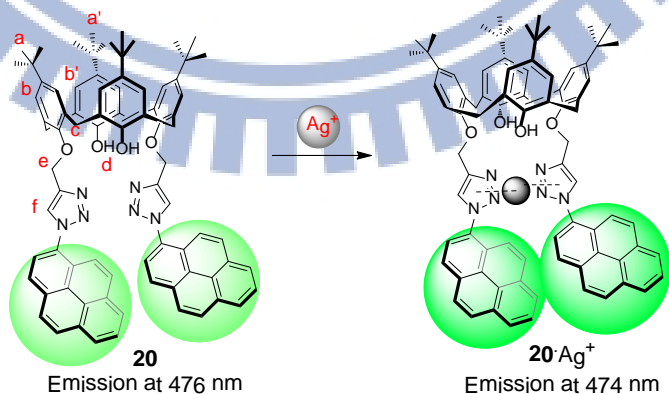


圖三十七、化合物 **20** (2.5 mM) 在 methanol- $d_4$ /CDCl $_3$  (v/v, 3:2) 混合溶劑中，滴加不同當量 AgClO $_4$  之氫核磁共振光譜圖：AgClO $_4$  (a) 0 mM (0 equiv)；(b) 1.25 mM；(c) 2 mM (0.8 equiv)；(d) 2.5 mM (1 equiv)。其中，◆ 表示氫溶劑中之 MeOH (3.78 ppm)、CD $_3$ OH (4.87 ppm) 和 CHCl $_3$  (8.12 ppm)；\* 表示外插標準溶劑 CHCl $_3$ ；▽ 表示儀器產生之雜訊。





圖三十八、化合物 **20** (2.5 mM) 在 methanol-*d*<sub>3</sub>/CDCl<sub>3</sub> (v/v, 3:2) 混合溶劑中，滴加不同當量 AgClO<sub>4</sub> 之氫核磁共振光譜圖：AgClO<sub>4</sub> (a) 0 mM (0 equiv)；(b) 1.25 mM (0.5 equiv)；(c) 2.5 mM (1 equiv)。其中，◆ (3.77 ppm): CD<sub>2</sub>HOD，◆ (8.11 ppm): internal CHCl<sub>3</sub>，\*: external CHCl<sub>3</sub> 及▽ 表儀器雜訊。



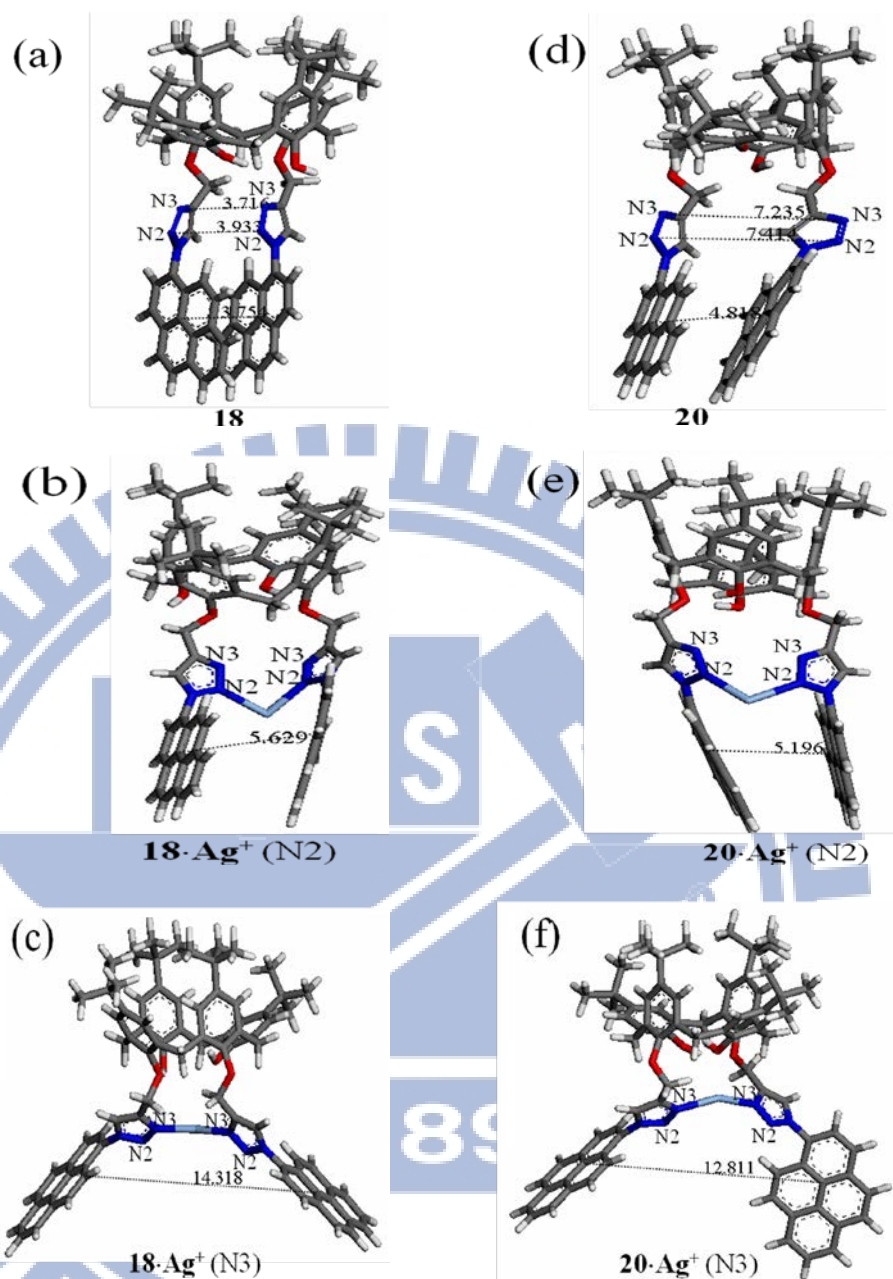
圖三十九、錯合物 **20·Ag<sup>+</sup>** 可能的結合模式。

### 3.11 理論計算模擬化合物 18 與 20 之最佳構形

為了進一步闡述證明  $^1\text{H}$  NMR 滴定推論的錯合物鍵結模型正確性，將利用分子模擬計算軟體 DMol3 模擬化合物 18 與 20 在甲醇中與  $\text{Ag}^+$  錯合的最佳結構模型。

DMol3 是由 Accelrys Inc. 所發展，<sup>14</sup> 我們利用 DMol3 中的 B3LYP 函數加上 dnd (the double numeric plus d-functions)<sup>25</sup> 為數位基礎，其中，dnd 的模板相當於 Gaussian 6-31+G\*\*。<sup>25a</sup> 以此為基礎計算出的化合物 18、20 與錯合物  $18 \cdot \text{Ag}^+$ 、 $20 \cdot \text{Ag}^+$  的可能最佳結構如圖四十所示。

由 DMol3 分子模擬計算得知，最適化的化合物 18 與 20 結構中，下緣兩個三唑-芘環皆是面對面排列。其中，化合物 18 之鄰位三唑環偏上之氮原子 (N3) 相距 3.7 Å，而三唑環偏下之氮原子 (N2) 相距 3.9 Å，鄰位兩個芘環相距 3.754 Å (圖四十 a)；而化合物 20 之對位的三唑環偏上之氮原子 (N3) 則相距 7.2 Å，而三唑環偏下之氮原子 (N2) 相距 7.4 Å，對位兩個芘環相距 4.818 Å (圖四十 d)，顯示鄰位之三唑基距離小於對位之三唑基，但兩種方位中的兩個芘環相距夠近，皆有可能發生面對面的  $\pi$ - $\pi$  作用力，產生激發雙體放射。<sup>24</sup>



圖四十、由 DMol3 模擬在甲醇中化合物：(a) **18**；(b) **18·Ag<sup>+</sup> (N2)**；(c) **18·Ag<sup>+</sup> (N3)**；(d) **20**；(e) **20·Ag<sup>+</sup> (N2)**；(f) **20·Ag<sup>+</sup> (N3)** 的最佳結構。其中，N3 表示 Ag<sup>+</sup> 鍵結於三唑基偏上之氮原子；N2 表示 Ag<sup>+</sup> 鍵結於三唑環偏下之氮原子。

此外，在錯合物 **18·Ag<sup>+</sup>** 與 **20·Ag<sup>+</sup>** 結構中，三唑基與 Ag<sup>+</sup> 鍵結位置究竟是偏上方之氮原子 (N3) 還是偏下方之氮原子 (N2)？為此，利用 DMol3 分

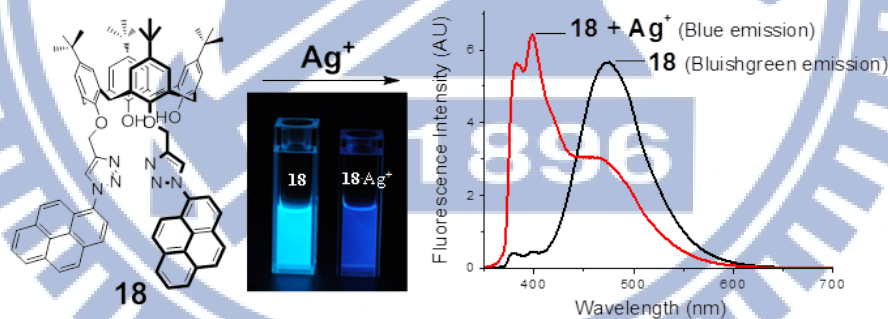
別計算錯合物  $18 \cdot Ag^+$  與  $20 \cdot Ag^+$  中， $Ag^+$  鍵結於 N3 或 N2 的可能性。結果顯示，三唑基的兩個氮原子(N2 或 N3)皆有可能與  $Ag^+$  進行鍵結，其最低能量相近。當  $Ag^+$  鍵結於三唑基偏下之氮原子 (N2) 時，造成錯合物  $18 \cdot Ag^+$  與  $20 \cdot Ag^+$  結構中兩個芘環仍維持面對面重疊態 (圖四十 b 與 e)；當  $Ag^+$  鍵結於三唑環偏上之氮原子 (N3)時，造成錯合物  $18 \cdot Ag^+$  與  $20 \cdot Ag^+$  結構中兩個芘環間距離變大 (圖四十 c 與 f)。

就錯合物  $18 \cdot Ag^+$  而言，前述  $Ag^+$  對化合物 **18** 的螢光光譜滴定實驗結果可知，與  $Ag^+$  的鉗合會造成化合物 **18** 的激發雙體放射減弱與單體放射增強 (圖三十一 a)；而在  $^1H$  NMR 滴定實驗也顯示，錯合物  $18 \cdot Ag^+$  結構中的鄰位芘基彼此是分開的(圖三十四)。因此分子模擬計算結果中，只有圖四十(c)符合上述實驗結果，其中  $Ag^+$  鉗合在三唑基偏上之氮原子(N3)，相鄰兩個芘環距離增大為  $14.318 \text{ \AA}$ ，與  $^1H$  NMR 滴定實驗推論的模型相符(圖三十六)。

就錯合物  $20 \cdot Ag^+$  而言，基於前述  $Ag^+$  對化合物 **20** 的螢光光譜滴定實驗結果可知，與  $Ag^+$  的鉗合會造成化合物 **20** 的激發雙體及單體放射皆增強 (圖三十一 b)；而在  $^1H$  NMR 滴定實驗顯示，錯合物  $20 \cdot Ag^+$  結構中的對位芘基是維持面對面構形(圖三十七)。因此分子模擬計算結果中，只有圖四十(e)符合上述實驗結果，其中  $Ag^+$  鉗合在三唑基偏上之氮原子(N2)，而其對位兩個芘環仍維持面對面構形，相距  $5.196 \text{ \AA}$ ，與  $^1H$  NMR 滴定實驗推論的模型相符(圖三十九)。

### 3.12 化合物 18 與 20 對 Ag<sup>+</sup> 的偵測機制探討

螢光滴定實驗的結果顯示，加入 Ag<sup>+</sup> 造成化合物 18 的激發雙體放射光強度減弱，但是單體放射光強度增強 (圖三十一 a)。而且由 <sup>1</sup>H NMR 滴定實驗結果推論錯合物 18·Ag<sup>+</sup> 的結構可知，化合物 18 鄰位三唑基與 Ag<sup>+</sup> 鉗合後，造成與三唑環共軛的鄰位兩個芘環彼此間距離變大或錯開 (圖三十六)，導致芘環的單體放射增強而激發雙體放射減弱。再者，化合物 18 的相對螢光量子產率與錯合物 18·Ag<sup>+</sup> 幾乎相同 ( $\Phi_F = 0.40$ ，表一)。綜和上述實驗結果可知，鄰位「三唑-芘」18 對 Ag<sup>+</sup> 的偵測屬單體/激發雙體辨識機制 (圖四十一)。<sup>17</sup>



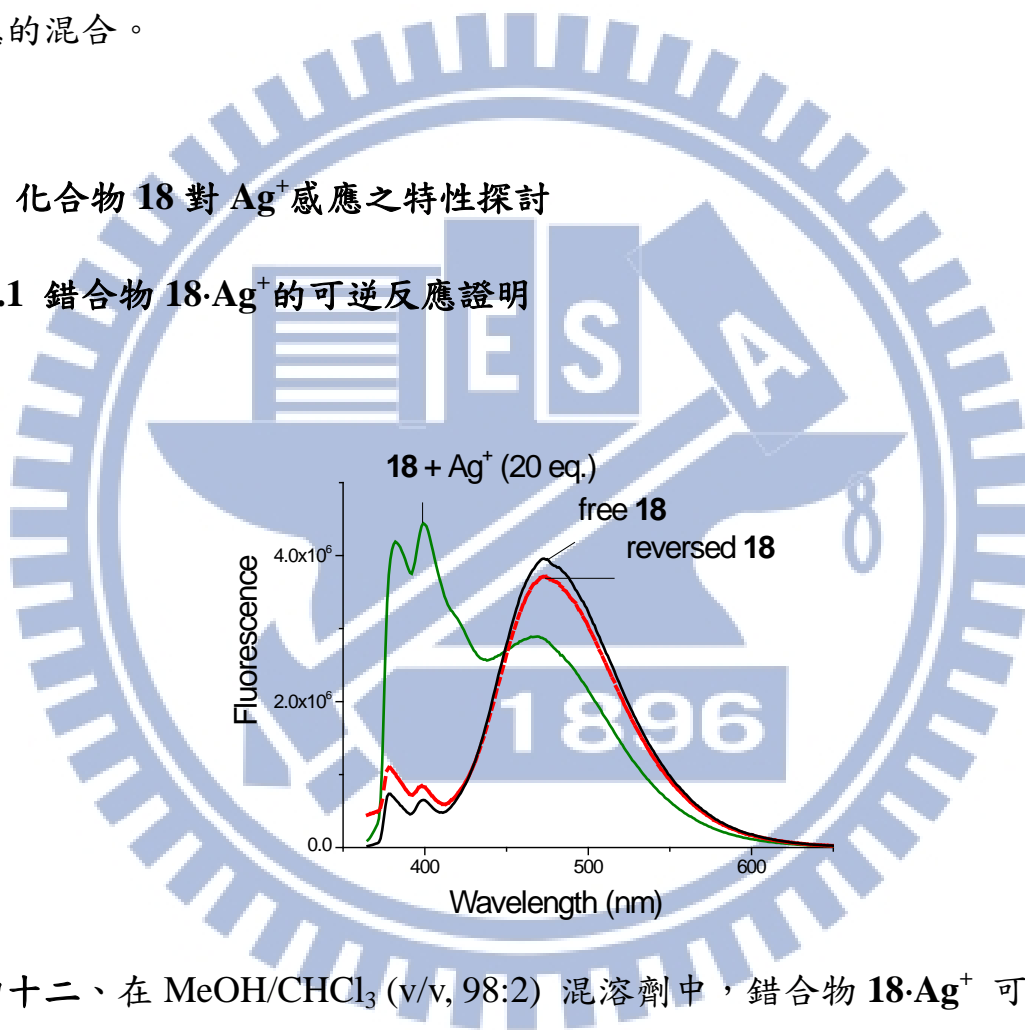
圖四十一、在 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，化合物 18 與 Ag<sup>+</sup> 錯合前後溶液螢光變化圖及螢光放射光譜。

而化合物 20 與 Ag<sup>+</sup> 的螢光滴定實驗顯示，Ag<sup>+</sup> 的加入造成化合物 20 的激發雙體與單體放射皆增強 (圖三十一 b)。而且由 <sup>1</sup>H NMR 滴定實驗結果推論錯合物 20·Ag<sup>+</sup> 的結構可知，Ag<sup>+</sup> 與化合物 20 的三唑環鉗合後，與三唑

基共軛的兩個對位芘環仍維持面對面 $\pi$ - $\pi$ 堆疊狀態，意即  $\text{Ag}^+$  幫忙鎖住化合物 **20** 下緣對位三唑基-芘環面對面的結構，因而造成螢光放射增強，及相對螢光量子產率變大 (表一)。所以，對位「三唑-芘」**20** 對  $\text{Ag}^+$  的螢光辨識為 CHEF (chelation-enhanced fluorescence) 效應<sup>17</sup> 和對位兩個芘環  $\pi$ - $\pi$  堆疊效應的混合。

### 3.13 化合物 **18** 對 $\text{Ag}^+$ 感應之特性探討

#### 3.13.1 錯合物 $\text{18}\cdot\text{Ag}^+$ 的可逆反應證明



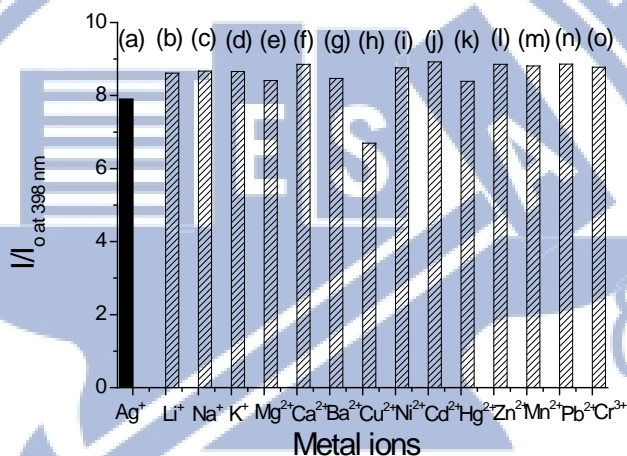
圖四十二、在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中，錯合物  $\text{18}\cdot\text{Ag}^+$  可逆實驗之螢光光譜圖。

化合物 **18** 選擇性地與  $\text{Ag}^+$  發生錯合，形成錯合物  $\text{18}\cdot\text{Ag}^+$ 。此錯合物可經由加入  $\text{H}_2\text{O}$  攪拌後由二氯甲烷萃取，還原回化合物 **18**。這過程可由螢光



光譜的變化證明之。在 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，錯合物 **18**·Ag<sup>+</sup> 的螢光光譜顯示單體放射強於激發雙體放射 (圖四十二)；經過還原過程取得的化合物 **18** (reversed **18**, 圖四十二) 之螢光光譜則為激發雙體放射強於單體放射，與原本化合物 **18** (free **18**, 圖四十二) 的螢光光譜幾乎一樣。

### 3.13.2 錯合物 **18**·Ag<sup>+</sup> 與其他金屬離子的競爭性探討



圖四十三、在 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，混有 10 當量 AgClO<sub>4</sub> 的化合物 **18** (10 μM) 與其他 14 種各為 10 當量的過氯酸鹽金屬離子 (Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 及 Cr<sup>3+</sup>) 之單體放射 (398 nm) 強度變化比例(I/I<sub>0</sub>) (λ<sub>ex</sub> = 342 nm)。

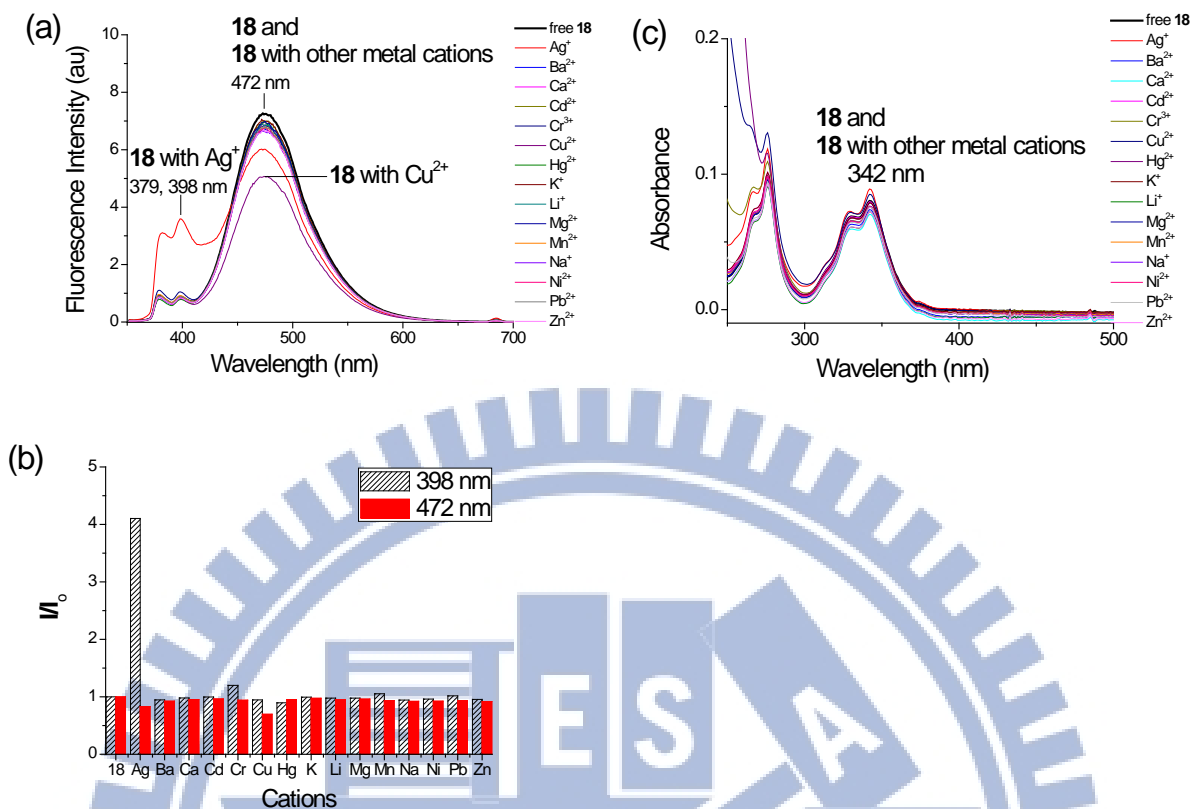
此實驗的目的在探討於其他 14 種金屬離子存在下，化合物 **18** 對 Ag<sup>+</sup> 的感應錯合能力是否存在？實驗方法是在 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，將 10 μM 的化合物 **18** 加入 10 當量的 Ag<sup>+</sup> 後，再分別加入其他 14 種各

為 10 當量之金屬離子 ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  及  $\text{Cr}^{3+}$ ) 相混，分別測量其螢光光譜的變化 (圖四十三)。

結果顯示，除了  $\text{Cu}^{2+}$  與  $\text{Ag}^+$  相混時的單體放射強度較錯合物  $\mathbf{18} \cdot \text{Ag}^+$  減弱約 20% (圖四十三 a 與 h)；大致而言，當  $\text{Ag}^+$  混有其他金屬離子時，螢光光譜仍顯示單體螢光放射增強的現象 (圖四十三)，表示混合金屬離子中化合物  $\mathbf{18}$  仍對  $\text{Ag}^+$  有高度的偵測選擇性。

### 3.13.3 化合物 $\mathbf{18}$ 在水溶液中對 $\text{Ag}^+$ 的感應探討

將溶液由  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑，改為  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 10:88:2) 混溶劑，進行 10  $\mu\text{M}$  的化合物  $\mathbf{18}$  對 15 種各為 10 當量之金屬離子 ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  及  $\text{Cr}^{3+}$ ) 偵測能力的探討。



圖四十四、在  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 10:88:2) 混溶劑中，化合物 **18** ( $10 \mu\text{M}$ ) 與 15 種過氧酸鹽金屬離子 ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  及  $\text{Cr}^{3+}$ ) 之 (a) 螢光光譜圖；(b) 螢光強度變化比例圖 ( $\lambda_{\text{ex}} = 342 \text{ nm}$ ) 及 (c) UV-vis 吸收光譜圖。

在 10% 水的甲醇溶液之 UV-vis 吸收光譜中 (圖四十四 c)，15 種各為 10 當量之金屬離子對化合物 **18** 沒有新的吸收峰產生，僅是吸收強度的變化。但是相較於在  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中的 UV-vis 吸收光譜 (圖三十一 a)，化合物 **18** 的吸收峰強度明顯減弱，由 0.5–0.8 減弱至 0–0.15。

在 10% 水的甲醇溶液之螢光光譜 (圖四十四 a)，相較於其他 14 種金屬離子，化合物 **18** 對  $\text{Ag}^+$  仍保有最大訊號變化，單體放射光 (398 nm) 增加 3

倍，激發雙體放射光 (472 nm) 減少 0.17 倍 (圖四十四 b)。然而，前述無水的 Methanol/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98/2) 混溶液中，10 當量的 Ag<sup>+</sup>對化合物 **18** 造成單體放射光增加 9.2 倍，雙體放射光減少 0.27 倍 (圖二十八 d)。由此比較可知，水溶液會造成螢光變化減弱。

### 3.14 結論

本計畫成功開發一個新的共軛「三唑-芘」基，同時具有辨識與發送訊號功能，較文獻報導的「三唑-CH<sub>2</sub>-芘」基的訊號表現強度大。然而，單支的共軛「三唑-芘」基並沒有結合金屬離子的能力；以芳杯為平台，在其下緣接上兩支共軛三唑-芘基團，不論是鄰位 (proximal) 或對位 (distal)，對金屬離子 Ag<sup>+</sup>、Hg<sup>2+</sup> 及 Cu<sup>2+</sup> 方有辨識能力。但是，不同方位之共軛「三唑-芘」基會影響感應分子對 Ag<sup>+</sup> 的訊號表現：芳杯下緣具有鄰位取代之共軛「三唑-芘」基 (化合物 **18**)，對 Ag<sup>+</sup> 具有比例性螢光表現，屬激發雙體/單體之感應機制；芳杯下緣具有對位取代之共軛「三唑-芘」基 (化合物 **20**)，對 Ag<sup>+</sup> 則不具比例性螢光表現，其感應機制屬 CHEF 效應。此兩種感應分子與 Ag<sup>+</sup> 的錯合位置差異經由 <sup>1</sup>H NMR 滴定及分子模擬計算 DMol3 相互印證，合理解釋之。二者與 Ag<sup>+</sup> 結合時的螢光物理特性，如相對螢光量子產率、靜態激發態雙體在本文中也已量測證實。

鄰位「三唑-芘」**18** 對 Ag<sup>+</sup> 的比例化辨識性，不論是在其他金屬離子的

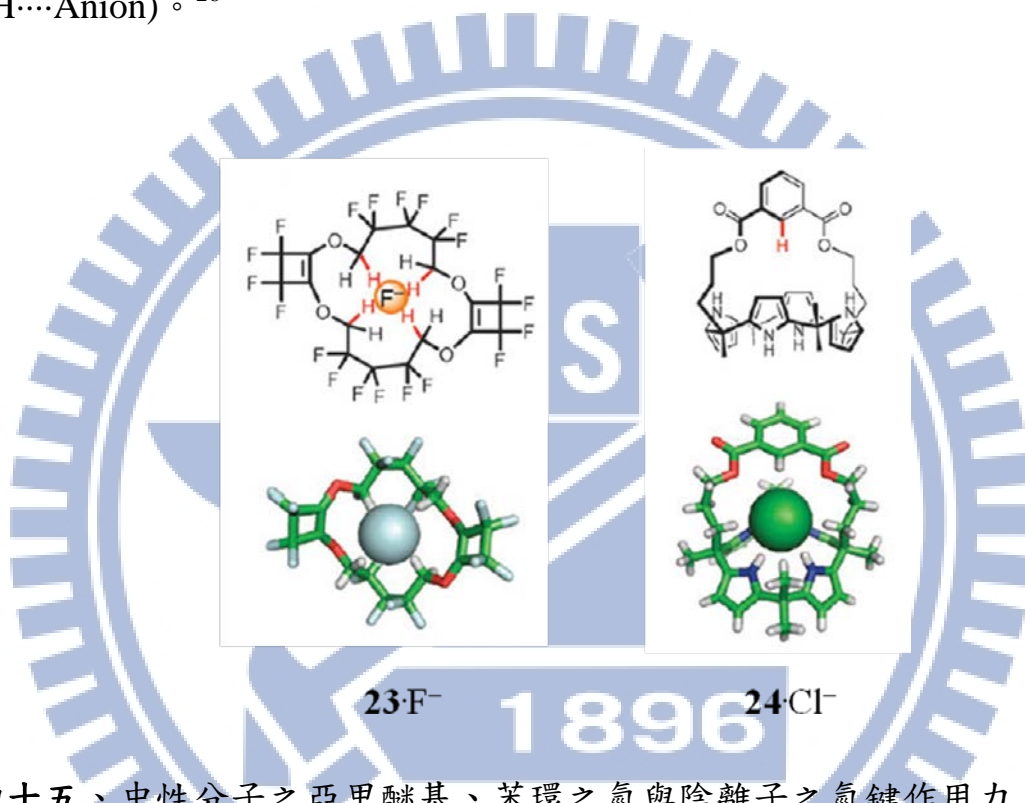
干擾實驗或換成 10% 水的甲醇溶液中，對  $\text{Ag}^+$  皆保有獨特的劑量性辨識能力。



## 第四章、芳杯下緣具對位共軛「三唑-硝基苯」對陰離子辨識研究

### 4.1 三唑基與陰離子辨識的介紹

三唑基除了可做為金屬陽離子辨識基外，亦可做為陰離子辨識基 (C-H...Anion)。<sup>26</sup>

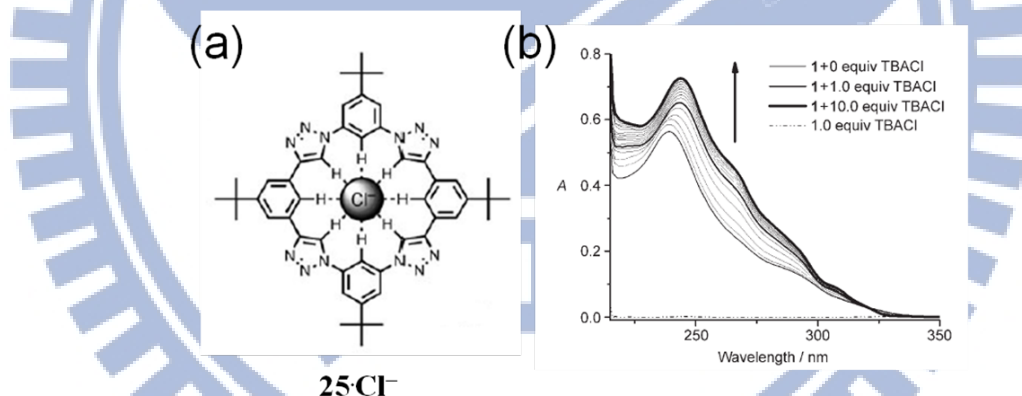


圖四十五、中性分子之亞甲醚基、苯環之氫與陰離子之氫鍵作用力。<sup>26b, c</sup>

中性分子，不論是亞甲基、芳香族、三唑基，當其是孔洞結構的組成分子之一，或其周圍有電負度大的原子或官能基時，能使其C-H電子密度降低，可與外來陰離子間產生氫鍵作用力。<sup>26a</sup> 例如，1990年Farnham合成第一個具中性C-H對F<sup>-</sup>的感應分子**23**，孔洞內的亞甲醚基氫因為孔洞結構的環張力及其周圍具電負度大的氧原子及-CF<sub>2</sub>-等，使亞甲醚基氫具拉電子性，能

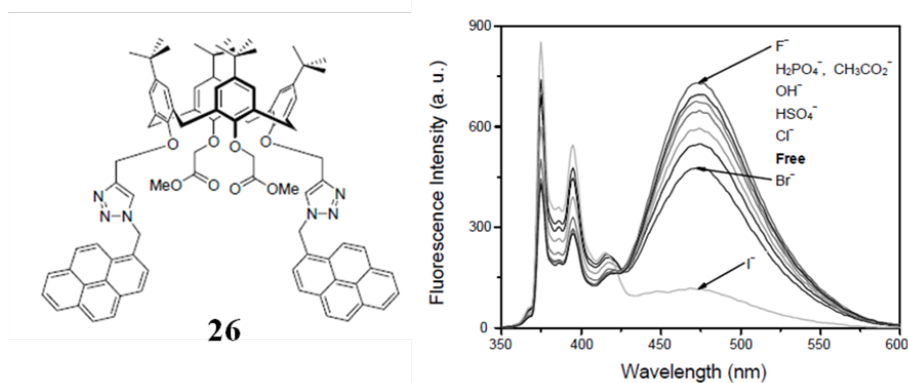
與外來 $F^-$ 產生氫鍵作用力(圖四十五)。<sup>26b</sup> 同理,2008年Sessler等人合成化合物**24**,孔洞結構中的苯環氫亦可協同孔洞下緣之 calix[4]pyrroles 中的 N-H 對外來 $Cl^-$ 產生氫鍵作用力,達到辨識效果(圖四十五)。<sup>26c</sup>

此概念亦可用在三唑基。2008年Flood等人合成三唑基與苯環組成近乎平面結構的triazolephane,孔洞化合物**25**,因為環角張力造成結構中苯環及三唑基之C-H皆可跟 $Cl^-$ 產生氫鍵作用力(圖四十六a)。而其與不同當量之 $Cl^-$ 進行UV-vis吸收光譜滴定實驗,僅造成吸收峰強度增加,並無新的吸收峰產生,因此化合物**25**對 $Cl^-$ 的錯合主要是藉由 $^1H$  NMR觀察之(圖四十六b)。<sup>26d</sup>



圖四十六、(a)錯合物**25**· $Cl^-$  可能錯合模式及(b)化合物**25**與不同當量TBACl 吸收光譜滴定。<sup>26d</sup>

此外,2010年Kim等人亦發現在芳杯下緣25,27與26,28 由「三唑- $CH_2$ - 芘」與酯基形成的非密閉式孔洞結構,以芘基為螢光基團的感應分子**26**(圖四十七),其中的三唑基可對8種陰離子中的 $I^-$ 產生辨識效果,造成明顯的螢



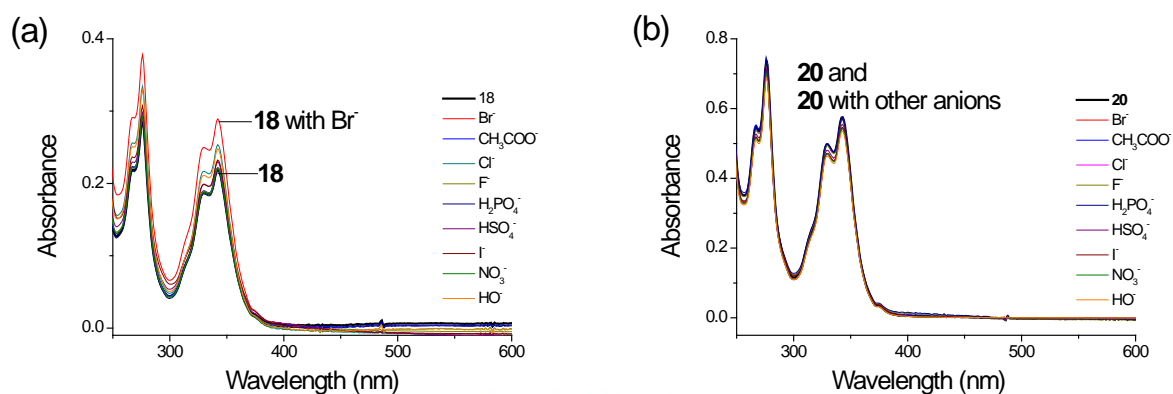
圖四十七、化合物**26** (6  $\mu\text{M}$ )在乙腈中對8種陰離子(200當量)進行初篩實驗的螢光光譜。<sup>26e</sup>

光淬息效應 (圖四十七)。<sup>26e</sup>

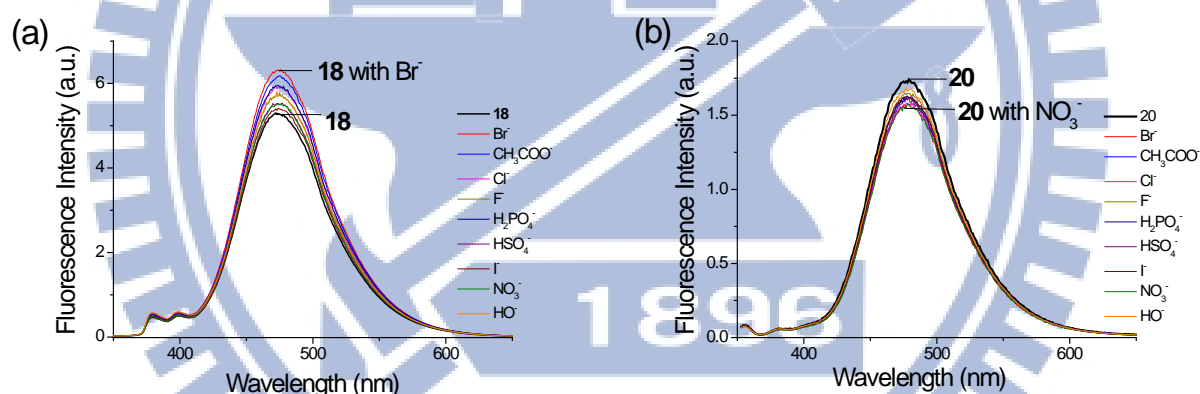
本論文第三章，芳杯下緣具雙支共軛「三唑-芘」之化學感應分子也嘗試做過對陰離子辨識的探討。化合物**18**與**20** (式圖五) 在MeOH/ $\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) 混溶劑中，對9種各為10當量之四丁基胺鹽陰離子 ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 及 $\text{HO}^-$ ) 進行初篩實驗，利用UV-vis光譜及螢光光譜觀測，結果分別如圖四十八及四十九所示。

利用UV-vis吸收光譜偵測結果，9種陰離子對化合物**18**與**20**都沒有產生新的吸收峰，只是造成原來吸收峰的吸收強度增強(圖四十八)。鄰位「三唑-芘」**18**吸收強度增強比對位「三唑-芘」明顯。前者以 $\text{Br}^-$ 增強最多(圖四十八a)，在342 nm吸收峰增強0.07；後者以 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 增強最多，但在343 nm的吸收度也僅增大0.005，增強效應不明顯 (圖四十八b)。





圖四十八、在MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，25 μM 的化合物 (a)**18**與 (b)**20** 對9種各為10當量之四丁基胺鹽陰離子 (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>及HO<sup>-</sup>) 初篩實驗之UV-vis吸收光譜圖。



圖四十九、在MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，化合物(25 μM) (a) **18**與 (b) **20** 對9種各為10當量之四丁基胺鹽陰離子 (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>及HO<sup>-</sup>) 初篩實驗之螢光光譜圖。(λ<sub>ex</sub> = 342 nm)

利用螢光放射光譜偵測結果，9種陰離子對化合物**18**與**20**的激發雙體放射光影響大於單體放射光，但是影響幅度並不大(圖四十九)。9種陰離子對鄰位「三唑-芘」**18**的激發雙體放射造成增強效果(圖四十九a)，但對於對位

「三唑-芘」**20**的激發雙體放射則造成淬息(圖四十九b)。前者增強雙體放射光以Br<sup>-</sup>最明顯，增加0.2倍；後者減弱雙體放射則以NO<sub>3</sub><sup>-</sup>較其他陰離子多，但也僅減少0.1倍。

因此，以本論文第三章所探討芳杯下緣以雙支共軛「三唑-芘」構成的感應分子**18**與**20**，對陰離子的辨識能力不如化合物**26**靈敏(圖四十七)。<sup>26e</sup>這可能是芳杯下緣雙支共軛「三唑-芘」構成的孔洞不適合目前所篩選的9種陰離子，也可能是具質子性的混溶劑系統會與感應分子競爭，造成感應分子不容易與陰離子發生錯合。

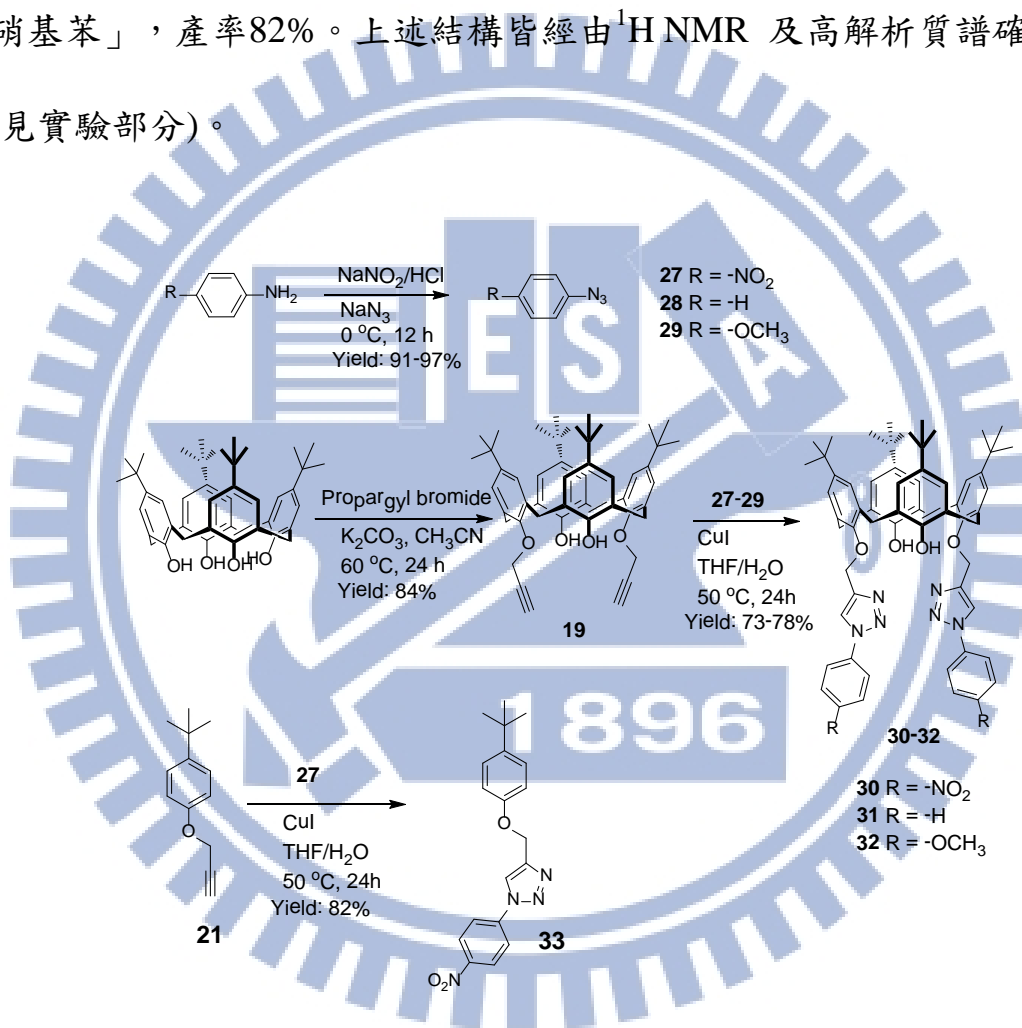
## 4.2 研究動機

由於前兩個計畫完成三唑基對金屬離子辨識探討，因此本計畫希望探索三唑基對陰離子辨識功能。本計畫預計在芳杯下緣之對位接上共軛「三唑-苯」基，將帶有不同電性取代基的苯環與三唑基共軛，利用苯環上取代基之電性調控三唑基之電子密度，探討富電子性、中性、拉電子性之三唑基對陰離子辨識能力，及三唑基能否有如偶氮變色功能的探討(式圖六)。

## 4.3 化合物**30-32**及控制化合物 **33** 的合成

具不同電負度之疊氮苯環(化合物**27-29**<sup>19c</sup>)分別是由 *p*-nitroaniline、aniline、*p*-anisidine 經由亞硝酸鈉在鹽酸中進行重氮化反應，之後再與疊氮鈉進行取代反應得之，產率91-97%。化合物**19**<sup>19a</sup> 為芳杯下緣具對位丙炔醚

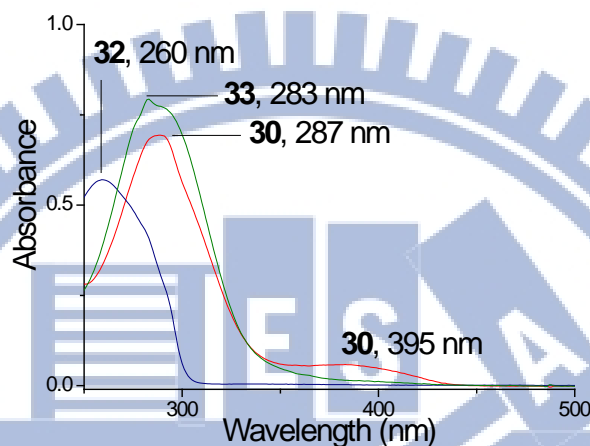
基，是按文獻方法由芳杯製得，產率84%。將疊氮化合物**27-29**<sup>19c</sup>分別與化合物**19**<sup>19a</sup>，在 CuI 催化下進行 click 反應，<sup>6</sup> 得芳杯下緣對位不同電性之對位共軛「三唑-苯」**30-32**，產率73-78%。同理，控制化合物 **33** 則是取化合物**21**<sup>19b</sup>與**27** 在CuI催化下進行 click 反應<sup>6</sup> 得到具拉電子性的共軛「三唑-硝基苯」，產率82%。上述結構皆經由<sup>1</sup>H NMR 及高解析質譜確認其結構（見實驗部分）。



式圖六、目標化合物**30-32**及控制化合物**33**之合成流程。

#### 4.4 化合物 30、32及控制化合物 33 之UV-vis吸收光譜特性

將化合物**30**、**32**及控制化合物**33** 溶於CH<sub>3</sub>CN/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 99:1) 極性混溶劑中，配製成濃度 25 μM，測量其UV-vis 吸收光譜 (圖五十)。

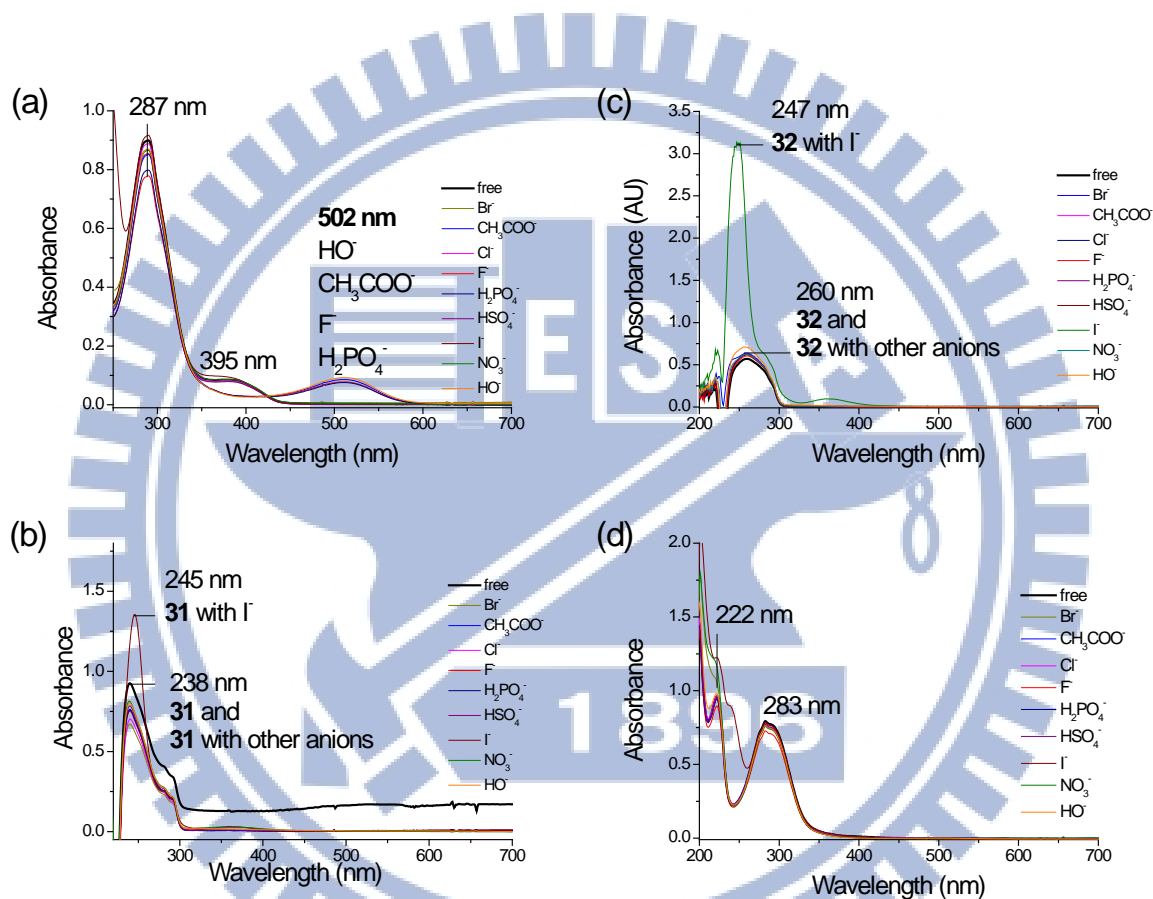


圖五十、25 μM的化合物**30**、**32** 及 **33** 於 CH<sub>3</sub>CN/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 99:1) 極性混溶劑中之UV-vis吸收光譜圖。

結果發現，具拉電子性「三唑-硝基苯」**30**與**33** 之最大吸收波長 (283~287 nm) 大於具富電子性「三唑-甲氧基苯」**32** 的最大吸收波長 (260 nm)。此外，具雙支拉電子性「三唑-硝基苯」**30** 在395 nm 有一類似偶氮吸收峰，而單支拉電子性「三唑-硝基苯」**33** 則沒有此吸收峰。表示此類似偶氮吸收峰跟分子結構中「三唑-硝基苯」的數目有關。

#### 4.5 化合物30-32及控制化合物33對9種陰離子初篩實驗

在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 99:1) 極性混溶劑中，將 $25\ \mu\text{M}$ 的化合物**30-32**及控制化合物**33**與9種各為10當量之四丁基胺鹽陰離子 ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 及 $\text{HO}^-$ ) 進行初篩實驗 (圖五十一)。



圖五十一、在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 99:1) 極性混溶劑中，化合物( $25\ \mu\text{M}$ ) (a) **30**；(b) **31**；(c) **32**及(d) **33** 對9種各為10當量之四丁基胺鹽陰離子 ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{HO}^-$ ) 初篩實驗之 UV-vis吸收光譜圖。

結果發現，芳杯下緣對位之「三唑-苯」為電中性 (化合物**31**) 或富電

子性 (化合物**32**) 時，對9種陰離子對其並沒有明顯的 UV-vis 吸收光譜變化 (圖五十一b與c)。然而，芳杯下緣具拉電子性之對位「三唑-硝基苯」**30**，對四種強鹼陰離子 ( $\text{HO}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 及 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) 有辨識效果，造成化合物**30**在395 nm的吸收強度降低，同時在502 nm產生新的吸收峰 (圖五十一a)，溶液顏色從無色變淡粉紅色 (圖五十二)，證明此結構的「三唑-硝基苯」同時是辨識基也是變色訊號基。有趣的是，具單支「三唑-硝基苯」的化合物**33**並無上述現象產生，9種陰離子對其吸收光譜並沒有造成明顯變化 (圖五十一d)。

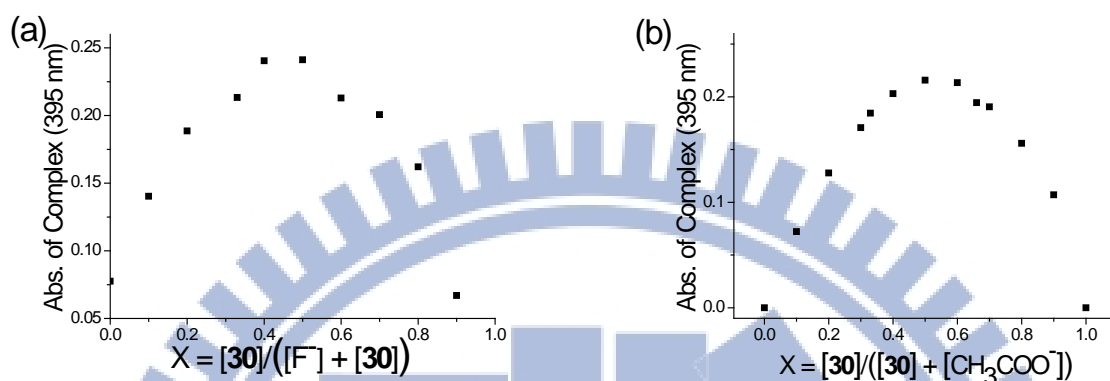


圖五十二、化合物**30** (25  $\mu\text{M}$ ) 在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 99:1) 極性混溶劑中分別加入9種各為100當量之四丁基胺鹽陰離子( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{HO}^-$ )之溶液顏色。

由此可知，「三唑-苯」的電性會影響感應分子對陰離子的辨識能力，拉電子性的三唑基有利陰離子辨識。再者，拉電子性的「三唑-硝基苯」數目也會影響感應分子對陰離子的辨識能力，單支「三唑-硝基苯」對陰離子的結合能力可能不夠，須藉由芳杯下緣對位取代形成的孔洞及雙支「三唑-硝

基苯」產生對陰離子的辨識功能。

#### 4.7 化合物 30 對 $F^-$ 及 $CH_3COO^-$ 的錯合比例探討



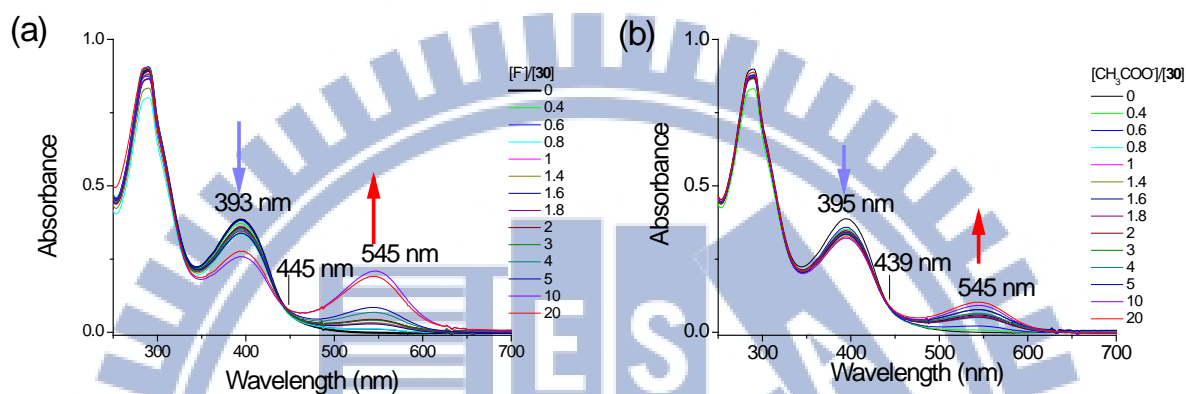
圖五十三、化合物 30 在  $CH_3CN/CHCl_3$  (v/v, 99:1) 極性混溶劑中對 (a)  $N(Bu)_4F$  及 (b)  $N(Bu)_4(CH_3COO)$  之 Job plot, 總濃度  $25 \mu M$ ,  $\lambda_{max} = 395 \text{ nm}$ 。

在  $CH_3CN/CHCl_3$  (v/v, 99:1) 極性混溶劑中, 化合物 30 分別對  $F^-$  及  $CH_3COO^-$  進行 Job plot 實驗, 總濃度為  $25 \mu M$ , 觀察 UV-vis 吸收光譜中 395 nm 的強度變化。<sup>12</sup>

結果顯示, 不論是錯合物  $30 \cdot F^-$  (圖五十三 a) 或  $30 \cdot CH_3COO^-$  (圖五十三 b) 的 Job plot 圖, y 軸最大值皆落在 x 軸等於 0.5 時, 表示化合物 30 對  $F^-$  或  $CH_3COO^-$  的錯合模式應為 1:1 錯合。

#### 4.8 化合物 30 對 $F^-$ 及 $CH_3COO^-$ 的 UV-vis 吸收光譜滴定

在  $CH_3CN/MeOH$  (v/v, 95:5) 混溶劑中， $25\ \mu M$  的化合物 30 分別與不同當量之  $N(Bu)_4F$  與  $N(Bu)_4(CH_3COO)$  進行 UV-vis 吸收光譜滴定實驗 (圖五十四)。



圖五十四、化合物 30 ( $25\ \mu M$ ) 在  $CH_3CN/MeOH$  (v/v, 95:5) 極性混溶劑中，分別對不同當量之 (a)  $N(Bu)_4F$  及 (b)  $N(Bu)_4(CH_3COO)$  進行 UV-vis 吸收光譜滴定實驗。

結果顯示，隨  $F^-$  或  $CH_3COO^-$  之當量數增加，化合物 30 在 395 nm 之吸收強度隨之降低，但新產生之 545 nm 吸收峰強度則隨之增加。UV-vis 吸收滴定光譜中  $F^-$  的等吸收點在 445 nm (圖五十四 a)，而  $CH_3COO^-$  的滴定光譜圖等吸收點在 439 nm (圖五十四 b)，說明化合物 30 對  $F^-$  或  $CH_3COO^-$  皆為可比例化變色機制且為 1:1 錯合模式。



## 4.9 結論

本計畫未完全完成，例如化合物**30**對 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 的錯合比例及結合常數的探討，及化合物**30**對三種強鹼陰離子 ( $\text{F}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 及 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) 的錯合位置等皆未經  $^1\text{H}$  NMR 滴定實驗證明之。再者，如同探討偶氮性質，化合物**30**的對光、熱性質探討，也值得一試。

但依據目前所得的結果仍可證實，利用與三唑基共軛之苯環取代基的電性，可有效調控三唑基之電荷密度。在芳杯下緣對位取代基為「三唑-硝基苯」時(化合物 **30**)，苯環上具拉電性的硝基取代使與其共軛之三唑基電荷密度降低，有利於對強鹼陰離子的辨識，溶液將從無色變紅色，此結構之三唑基同時是辨識基也是變色訊號基；當三唑基電性為中性或富電子性時，反喪失其對陰離子的辨識功能。另外，僅具單支「三唑-硝基苯」的控制化合物 **33** 並不像具雙支之「三唑-硝基苯」**30** 有陰離子辨識效果，證明芳杯下緣對位取代的孔洞結構有助對陰離子的辨識。

## 第五章、結論及展望

本論文主題以芳杯為感應分子平台，下緣以三唑基為辨識基，訊號基分別以具變色效果的偶氮基或具螢光性質的芘基，在具質子性的極性溶劑中進行金屬離子辨識探討。完成不同光學的訊號基討論後，進而探討三唑基辨識陰離子及自身變色的可能性。

在第二章的計畫中，開發具偶氮變色基之感應分子 **4**，其在 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中對 15 種過氯酸鹽金屬離子中的 Hg<sup>2+</sup> 有專一性且訊號比例化的辨識效果，結合常數為  $1.07(\pm 0.32) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ，肉眼即可觀察溶液顏色瞬間從黃色變橘色。再者，利用化合物 **4** 的衍生物完成化合物 **4** 結構中各個官能基，如偶氮基、偶氮基數目、羥基及三唑基等，在金屬離子辨識中功能的探討。由此計畫可知，三唑基對金屬陽離子的錯合能力大於偶氮基；而且，偶氮基上取代基的位置及偶氮數目會影響變色感應分子與被辨識物的辨識能力。

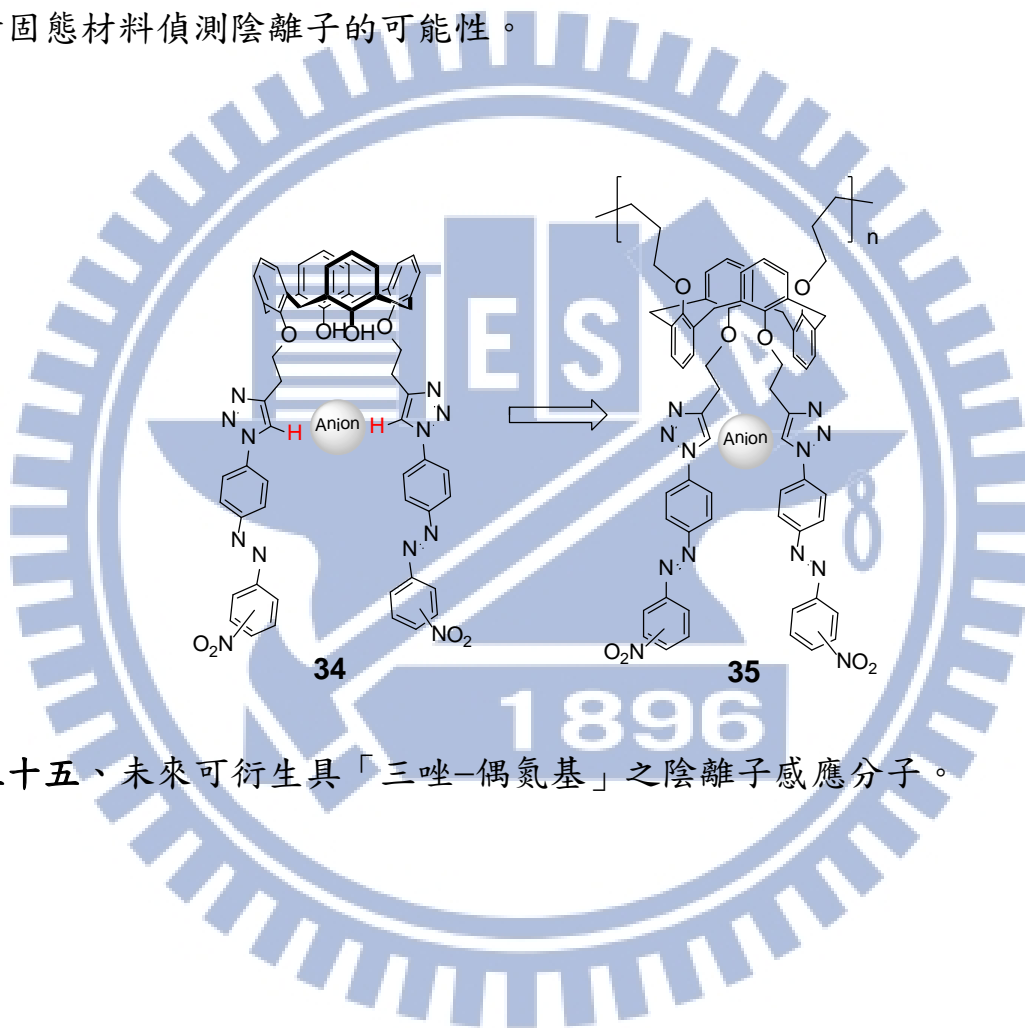
在第三章的計畫中，成功開發共軛「三唑-芘」為一個同時具有辨識及訊號功能；並在 MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) 混溶劑中，完成探討辨識基在芳杯下緣之方位對金屬陽離子選擇性的比較。將共軛「三唑-芘」以對位或鄰位等方位分別置於芳杯下緣，發現二者以不同螢光機制及錯合模式對 Ag<sup>+</sup> 的產生辨識。其中，Ag<sup>+</sup> 對具對位共軛「三唑-芘」芳杯 **20** 造成 CHEF 機制，雖

為 1:1 錯合但不具比例化訊號變化，結合常數為  $1.83(\pm 0.33) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ 。而具鄰位共軛「三唑-芘」芳杯 **18** 對  $\text{Ag}^+$  以激發雙體/單體的螢光機制產生辨識，且為 1:1 錯合且訊號變化具比例化，結合常數為  $7.11(\pm 0.80) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ；即使在 10% 水的甲醇溶液中仍保有此辨識特性。再者，鄰位「三唑-芘」基組成的芳杯感應分子 **18**，對其感應之金屬陽離子的訊號強度大於傳統「三唑-亞甲基-芘」或對位「三唑-芘」基組成的芳杯感應分子。由此可知，感應分子結構中，辨識基與訊號基共軛，有助於感應訊號強度的增加；而芳杯下緣辨識基的方位會影響辨識機制與訊號強度。

在第四章的計畫中，芳杯下緣對位置入不同電性之共軛「三唑-苯」，在  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 99:1) 混溶劑中探討陰離子辨識。結果發現，芳杯下緣對位具拉電子性的「三唑-硝基苯」基 (化合物 **30**)，其三唑基在 395 nm 產生一新的微弱吸收峰，然而單支「三唑-硝基苯」基的控制化合物 **33** 則無此吸收峰。化合物 **30** 為一具變色機制陰離子感應分子，其對  $\text{F}^-$  與  $\text{H}_3\text{COO}^-$  為 1:1 錯合且變色訊號具比例化，溶液顏色從無色變淡粉紅。由此計畫目前進度得知，控制三唑基的電荷密度可調控其對陰離子辨識能力。再者，雙支「三唑-硝基苯」基在適當的距離內可以成為具有變色效果的陰離子辨識兼訊號基。

然而鑑於第四章計畫中，芳杯下緣對位「三唑-硝基苯」之感應分子對陰離子雖有辨識能力，但是變色能力並不明顯，很容易受溶液中水分的影

響。為了提高變色訊號強度，未來可將硝基偶氮直接與三唑基共軛，形成芳杯下緣具對位「三唑-硝基偶氮」**34** (圖五十五)，完成其對陰離子辨識篩選之後，將此共軛「三唑-硝基偶氮」引入 1,3-alternate calix[4]arene 下緣，上緣則接上對位烯基或炔基進行聚合反應，成為薄膜高分子(圖五十五 **35**)，探討固態材料偵測陰離子的可能性。



圖五十五、未來可衍生具「三唑-偶氮基」之陰離子感應分子。

## 第六章、實驗部分

All reported yields were isolated yields. Flash column chromatography was performed using silica gel (70–230 mesh).  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded in a 300 MHz NMR spectrometer, using the  $\text{CDCl}_3$  solvent peak as an internal standard.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded at 75.4 MHz. The following abbreviations are used: singlet (s), doublet (d), triplet (t), quartet (q), and multiplet (m). High resolution mass spectra were measured at FAB mode or Electron Impact by JMS-700 HRMS. Melting points were measured with a Yanaco MP500D apparatus and were uncorrected. UV-vis spectra were measured with an HP-8453 spectrophotometer and solvents were of HPLC grades. Fluorescence spectra were measured with an AMINCO–Bowman Series 2 or FluoroMax–3 luminescence spectrometer and solvents were of HPLC grades.

### **General procedures for the synthesis of 3a, 3b, 3, and 10**

To an ice cold solution of *o*-anisidine 0.18 g (1.50 mmol) in 4 N HCl (4 mL) and acetone (5 mL) was added a solution of  $\text{NaNO}_2$  (0.20 g, 3.00 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL), and the mixture was stirred for 3 h in ice-water bath. The combined solution was added, respectively to another ice cold solution of **2**, **7**, or **9** (0.60 mmol) in pyridine (10 mL) to produce a colored solution. The reaction mixture was stirred for 1–3 days at 0 °C and then treated with 4 N HCl (50 mL) to give a colored precipitate. The solid residue was purified by column chromatography with ethyl acetate/hexane as an eluent and gave the corresponding products in 20–83% yield.

**5,17-bis(o-Methoxyphenyl)azo-25,27-dipropargyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene (3a).** The solid was eluted with ethyl acetate/hexane (v/v, 1:1) and gave 0.17 g (36%) of an orange powder; mp 213–214 °C;  $R_f = 0.65$  (EtOAc/hexane, 1:1);  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  7.77 (4H, s, Ph-H), 7.63 (2H, s, OH), 7.60 (2H, dd,  $J = 8.0, 1.6$  Hz, Ph-H), 7.43–7.37 (2H, m, Ph-H), 7.09–6.94 (8H, m, Ph-H), 6.76 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, Ph-H), 4.83 (4H, d,  $J = 2.4$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.44 (4H, d,  $J = 13.2$  Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-Ph), 4.03 (6H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.58 (4H, d,  $J = 13.2$  Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-Ph), 2.63 (2H, t,  $J = 2.4$  Hz, OCH<sub>2</sub>CCH);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz)  $\delta$  156.7 (Cq), 156.6 (Cq), 151.2 (Cq), 146.7 (Cq), 143.1 (Cq), 133.0 (Cq), 131.8 (CH), 129.6 (Cq), 129.6 (CH), 128.9 (Cq), 126.3 (CH), 124.4 (CH), 121.3 (CH), 117.6 (CH), 112.8 (CH), 78.4 (Cq), 77.6 (CH), 64.0 (CH<sub>2</sub>), 56.7 (CH<sub>3</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>); MS (FAB, m/z) 769 [ $\text{M} + \text{H}^+$ ]; HRMS m/z calcd for  $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{O}_6$  769.3026, found 769.3028.

**5-(o-Methoxyphenyl)azo-25,27-dipropargyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene (3b).** The solid was eluted with ethyl acetate/hexane (v/v, 1:2) and gave 0.16 g (42%) of an orange powder; mp 207–209 °C;  $R_f = 0.73$  (EtOAc/hexane, 1:1);  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  7.76 (2H, s, Ph-H), 7.63 (1H, s, OH), 7.62–7.58 (1H, m, OH), 7.42–7.37 (1H, m, Ph-H), 7.11–6.99 (5H, m, Ph-H), 6.93 (2H, dd,  $J = 7.5, 1.5$  Hz, Ph-H), 6.86 (2H, dd,  $J = 7.7, 1.3$  Hz, Ph-H), 6.76–6.69 (3H, m, Ph-H), 4.81 (4H, d,  $J = 2.4$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.44 (2H, d,  $J = 13.2$  Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-Ph), 4.41 (2H, d,  $J = 13.2$  Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-Ph), 4.03 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.56 (2H, d,  $J = 13.2$  Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-Ph), 3.43 (2H, d,  $J = 13.2$  Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-Ph), 2.60 (2H, t,  $J = 2.4$  Hz, OCH<sub>2</sub>CCH);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz)  $\delta$  156.8(Cq), 156.6 (Cq), 153.4 (Cq), 151.7 (Cq), 146.6 (Cq), 143.1 (Cq), 133.7 (Cq), 133.1 (Cq), 131.7 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (Cq), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (Cq),

126.2 (CH), 124.4 (CH), 121.3 (CH), 119.6 (CH), 117.6 (CH), 112.8 (CH), 78.6 (Cq), 77.6 (CH), 63.9 (CH<sub>2</sub>), 56.7 (CH<sub>3</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>); MS (FAB, m/z) 635 [M + H<sup>+</sup>]; HRMS m/z calcd for C<sub>41</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 635.2546, found 635.2532.

**5,17-bis(*o*-Methoxyphenyl)azo-25,27-bis(1-benzyl-1H-1,2,3-triazolyl-methoxy)-26,28-dihydroxycalix[4]arene (4).** To a mixture of **3a** 0.20 g (0.26 mmol) and 1-(azidomethyl)benzene 0.12 g (0.92 mmol) in THF/H<sub>2</sub>O 30 mL (v/v, 6:1) was added CuI 2.50 mg (0.01 mmol) and then reflux for 18 h. After evaporation of solvent, the residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and washed thrice with H<sub>2</sub>O. The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and the filtrate was concentrated under reduce pressure. The crude product was purified by column chromatography with ethyl acetate/hexane (v/v, 3:1) to afford pure compound **4** 0.19 g (71%); mp 256–257 °C; R<sub>f</sub> = 0.18 (EtOAc/hexane, 1:1); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 8.08 (2H, s, OH), 7.78 (2H, s, CCHN), 7.70 (4H, s, Ph-H), 7.60 (2H, dd, *J* = 8.0, 1.62 Hz, Ph-H), 7.43–7.25 (12H, m, Ph-H), 7.09–6.99 (4H, m, Ph-H), 6.94 (4H, d, *J* = 7.6 Hz, Ph-H), 6.75 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, Ph-H), 5.62 (4H, s, NCH<sub>2</sub>Ph), 5.21 (4H, s, OCH<sub>2</sub>), 4.17 (4H, d, *J* = 13.2 Hz, PhCH<sub>2</sub>Ph), 4.14 (6H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.37 (4H, d, *J* = 13.2 Hz, PhCH<sub>2</sub>Ph); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.4 MHz) δ 156.8 (Cq), 156.6 (Cq), 151.7 (Cq), 133.0 (Cq), 131.8 (CH), 130.0 (Cq), 129.5 (CH), 129.3 (CH), 128.6 (Cq), 128.5 (CH), 126.3 (CH), 124.4 (CH), 124.0 (CH), 121.3 (CH), 117.6 (CH), 112.8 (CH), 70.0 (CH<sub>2</sub>), 56.7 (CH<sub>3</sub>), 54.8 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>); MS (FAB, m/z) 1036 [M + H<sup>+</sup>]; HRMS m/z calcd for C<sub>62</sub>H<sub>54</sub>N<sub>10</sub>O<sub>6</sub> 1034.4228, found 1034.4235.

**5-(*o*-Methoxyphenyl)azo-25,27-bis(1-benzyl-1H-1,2,3-triazolylmethoxy)-26,28-dihydroxycalix[4]arene (5).** To a mixture of **3b** 0.20 g (0.32 mmol) and 1-(azidomethyl)benzene 0.15 g (1.10 mmol) in THF/H<sub>2</sub>O 30 mL (v/v, 6:1) was added CuI 6.00 mg (0.03 mmol) and then reflux for 18 h. After evaporation of solvent, the residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and washed thrice with H<sub>2</sub>O. The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and the filtrate was concentrated under reduce pressure. The crude product was purified by column chromatography with ethyl acetate/hexane (v/v, 3:1) to afford pure compound **5** 0.21 g (73%); mp 146–147 °C; R<sub>f</sub> = 0.25 (EtOAc/hexane, 1:1); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 8.16 (1H, s, OH), 7.77 (2H, s, CCHN), 7.68 (2H, s, Ph-H), 7.60 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, Ph-H), 7.55 (1H, s, OH), 7.41–7.26 (10H, m, Ph-H), 7.09–6.98 (4H, m, Ph-H), 6.91 (2H, dd, *J* = 7.5, 1.4 Hz, Ph-H), 6.84 (2H, dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, Ph-H), 6.73–6.64 (3H, m, Ph-H), 5.58 (4H, s, NCH<sub>2</sub>Ph), 5.17 (4H, s, OCH<sub>2</sub>C), 4.17 (2H, d, *J* = 13.1 Hz, PhCH<sub>2</sub>Ph), 4.16 (2H, d, *J* = 13.2 Hz, PhCH<sub>2</sub>Ph), 4.03 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.35 (2H, d, *J* = 13.2 Hz, PhCH<sub>2</sub>Ph), 3.26 (2H, d, *J* = 13.1 Hz, PhCH<sub>2</sub>Ph); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.4 MHz) δ 156.8 (Cq), 156.6 (Cq), 153.4 (Cq), 151.8 (Cq), 146.6 (Cq), 144.3 (Cq), 143.1 (Cq), 135.3 (Cq), 133.6 (Cq), 133.0 (Cq), 131.7 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 129.5 (CH), 129.1 (Cq), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 126.2 (CH), 124.3 (CH), 123.9 (CH), 121.3 (CH), 119.6 (CH), 117.5 (CH), 112.8 (CH), 70.2 (CH<sub>2</sub>), 56.7 (CH<sub>3</sub>), 54.6 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>); MS (FAB, *m/z*) 901 [M + H<sup>+</sup>]; HRMS *m/z* calcd for C<sub>55</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub>O<sub>5</sub> 900.3748, found 900.3737.

**5,17-bis(*o*-Methoxyphenyl)azo-25,27-bis(1-benzyl-1H-1,2,3-triazolyl-methoxy)-26,28-dipropylloxycalix[4]arene (6).** To a well stirred solution of **4** 0.20 g (0.19 mmol) and NaH 0.14 g (5.78 mmol) in dry DMF (20 mL) was



added 1-iodopropane 0.66 g (3.86 mmol) and then stirred at 80 °C for 18 h. After quenching the NaH by adding MeOH in an ice-water bath, the reaction solution was extracted thrice with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL). The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and the filtrate was evaporated to give the crude product. The crude product was purified by column chromatography with acetone/hexane (v/v, 1:1) to afford pure compound **6** 0.03 g (14%); mp 82–84 °C; R<sub>f</sub> = 0.28 (EtOAc/hexane, 1:1); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 7.57–7.55 (2H, m, Ph–H), 7.51 (4H, s, C=CHN), 7.42–7.36 (10H, m, Ph), 7.30–7.28 (3H, m, Ph–H), 7.07 (3H, d, *J* = 8.2 Hz, Ph–H), 6.96 (2H, t, *J* = 15.2 Hz, Ph–H), 6.32 (6H, d, *J* = 7.6 Hz, Ph–H), 5.52 (4H, s, NCH<sub>2</sub>Ph), 5.01 (4H, s, OCH<sub>2</sub>), 4.29 (4H, d, *J* = 13.2 Hz, PhCH<sub>2</sub>Ph), 4.01 (6H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.85 (4H, t, *J* = 7.9 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.00 (4H, d, *J* = 13.5 Hz, PhCH<sub>2</sub>Ph), 1.75–1.67 (4H, m, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.69 (6H, t, *J* = 7.41 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.4 MHz) δ 161.0 (Cq), 156.9 (Cq), 154.3 (Cq), 148.6 (Cq), 144.9 (Cq), 143.0 (Cq), 137.2 (Cq), 135.1 (Cq), 133.8 (Cq), 132.0 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 124.0 (CH), 123.4 (CH), 123.3 (CH), 121.3 (CH), 117.4 (CH), 113.0 (CH), 77.2 (CH<sub>2</sub>), 67.7 (CH<sub>2</sub>), 56.8 (CH<sub>3</sub>), 54.6 (CH<sub>2</sub>), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 23.4 (CH<sub>2</sub>), 10.4 (CH<sub>3</sub>); MS (FAB, *m/z*) 1121 [M + H<sup>+</sup>]; HRMS *m/z* calcd for C<sub>68</sub>H<sub>66</sub>N<sub>10</sub>O<sub>6</sub> 1118.5167, found 1118.5168.

**5,17-bis(*o*-Methoxyphenyl)azo-25,27-dipropyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]-arene (8).** The solid was eluted with ethyl acetate/hexane (v/v, 1:3) and gave 0.09 g (39%) of an orange powder; mp 332–334 °C; R<sub>f</sub> = 0.9 (EtOAc/hexane, 1:1); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 8.84 (2H, s, OH), 7.75 (4H, s, Ph–H), 7.59 (2H, dd, *J* = 8.0, 1.68 Hz, Ph–H), 7.41–7.36 (2H, m, Ph–H), 7.08–6.98 (8H, m, Ph–H), 6.78 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, Ph–H), 4.34 (4H, d, *J* = 13.1 Hz, PhCH<sub>2</sub>Ph),

4.05–4.01 (10H, m, 2OCH<sub>3</sub> and 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.55 (4H, d,  $J = 13.1$  Hz, PhCH<sub>2</sub>Ph), 2.13–2.07 (4H, m, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.35 (6H, t,  $J = 7.4$  Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.4 MHz)  $\delta$  157.4 (Cq), 156.6 (Cq), 152.2 (Cq), 146.4 (Cq), 143.2 (Cq), 133.1 (Cq), 131.7 (CH), 129.8 (CH), 128.7 (Cq), 125.8 (CH), 124.4 (CH), 121.7 (CH), 117.6 (CH), (CH), 78.8 (CH<sub>2</sub>), 56.7 (CH<sub>3</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 32.9 (CH<sub>2</sub>), 11.3 (CH<sub>3</sub>); MS (FAB,  $m/z$ ) 778 [M + H<sup>+</sup>]; HRMS  $m/z$  calcd for C<sub>48</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 776.3574, found 776.3576.

**4-(*o*-Methoxyphenyl)azo-2,6-dimethylphenol (10).** The solid was eluted with ethyl acetate/hexane (v/v, 1:1) and gave 0.52 g (83%) of an orange powder, mp 47–48 °C; R<sub>f</sub> = 0.15 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane, 1:1); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  7.65–7.61 (3H, m, Ph–H), 7.40–7.35 (1H, m, Ph–H), 7.08–6.98 (2H, m, Ph–H), 4.01 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.31 (6H, s, 2CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.4 MHz)  $\delta$  156.2 (Cq), 146.4 (Cq), 142.0 (Cq), 131.4 (CH), 124.9 (CH), 124.5 (CH), 121.3 (CH), 117.2 (CH), 112.7 (CH), 56.7 (CH<sub>3</sub>), 16.4 (CH<sub>3</sub>); MS (EI,  $m/z$ ) 256 [M<sup>+</sup>]; HRMS  $m/z$  calcd for C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 256.1212, found 256.1207.

**5,11,17,23-tetra-*t*-Butyl-25,26-bis(*O*-propargyl)calix[4]arene (17)** A solution of 5,11,17,23-tetra-*t*-butylcalix[4]arene (0.5 g, 0.77 mmol), propargyl bromide (0.20 g, 1.70 mmol) in DMF (20 mL) and sodium hydride (0.27 g, 1.92 mmol) was stirred at 70 °C for 2 h. The reaction mixture was extracted twice with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and the organic solution was dried over MgSO<sub>4</sub> and then evaporated to give the sticky crude products. Purification by column chromatography on silica gel eluting with ethyl acetate/hexane (v/v, 2:3) gave pale yellow solid compound **17** (0.31 g, 56%); R<sub>f</sub> = 0.9; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane (v/v, 1:1); mp 120–130 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  8.33 (s, 2H, -OH),

7.04–7.00 (m, 8H, ph-H), 4.99–4.81 (m, 4H), 4.59 (d,  $J = 12.8$  Hz, 1H), 4.52 (d,  $J = 13.1$  Hz, 2H), 4.37 (d,  $J = 13.4$  Hz, 1H), 3.40 (d,  $J = 13.2$  Hz, 2H), 3.38 (d,  $J = 13.5$  Hz, 2H), 2.67 (t,  $J = 2.4$  Hz, 2H, alkynyl-H), 1.24 (s, 18H, *t*-Bu), 1.17 (s, 18H, *t*-Bu);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz)  $\delta$  151.2 (Cq), 149.3 (Cq), 147.8 (Cq), 143.1 (Cq), 134.3 (Cq), 134.1 (Cq), 129.1 (Cq), 128.9 (Cq), 126.5 (CH), 126.4 (CH), 125.8 (CH), 125.6 (CH), 79.9 (Cq), 76.5 (CH), 62.9 ( $\text{CH}_2$ ), 53.7 ( $\text{CH}_2$ ), 34.5 (Cq), 34.3 (Cq), 33.1 ( $\text{CH}_2$ ), 32.8 ( $\text{CH}_2$ ), 32.0 ( $\text{CH}_3$ ), 31.7 ( $\text{CH}_3$ ); EI-MS  $m/z$  724 ( $\text{M}^+$ ); HRMS  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{O}_4$  724.4492, found 724.4498.

**General procedures for the synthesis of 18, 20, and 22.** A solution of 1-azidopyrene (0.25 g, 1.03 mmol) and CuI 1 mg (0.005 mmol) was added to **17** (0.37 g, 0.52 mmol), **19** (0.37 g, 0.52 mmol), and **21** (0.19 g, 1.03 mmol) in THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (v/v, 2:1, 30 mL), respectively, and the heterogeneous mixture were stirred at 50 °C for 1 d. The mixture was extracted twice with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and all the organic layers were combined, dried over  $\text{MgSO}_4$ , and then evaporated to give the solid crude products. Column chromatography on silica gel eluting with ethyl acetate and hexane gave white solid compounds **18**, **20**, and **22** in 74%, 72%, and 79% yield, respectively.

**5,11,17,23-tetra-*t*-Butyl-25,26-bis[(*O*-methyl)-2*H*-triazole-1-pyrene]calix[4]-arene (18)** The solid was eluted with ethyl acetate/hexane (v/v, 1:1) and gave **18** (0.45 g, 72%) as a white solid, mp 201–202 °C;  $R_f = 0.3$ , ethyl acetate/hexane (v/v, 1:3);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  9.17 (s, 2H), 8.39 (s, 2H), 8.02–7.52 (m, 18H), 7.14 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 7.09 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 7.04 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 7.00 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 5.74 (d,  $J = 11.5$  Hz, 2H), 5.16 (d,  $J = 11.5$  Hz, 2H), 4.85 (d,  $J = 12.7$  Hz, 1H), 4.54 (d,  $J = 12.9$  Hz, 2H), 4.29 (d,  $J = 13.5$  Hz, 1H),

3.61 (d,  $J = 12.7$  Hz, 1H), 3.45 (d,  $J = 12.9$  Hz, 2H), 3.38 (d,  $J = 13.5$  Hz, 1H), 1.23 (s, 18H), 1.19 (s, 18H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz)  $\delta$  151.8 (Cq), 149.5 (Cq), 147.8 (Cq), 144.6 (Cq), 143.1 (Cq), 134.4 (Cq), 133.6 (Cq), 131.8 (Cq), 131.0 (Cq), 130.4 (Cq), 130.1 (Cq), 129.7 (Cq), 129.4 (Cq), 128.7 (CH), 128.4 (Cq), 127.4 (CH), 126.8 (CH), 126.7 (CH), 126.7 (CH), 126.6 (CH), 126.3 (CH), 126.0 (CH), 126.0 (CH), 125.9 (CH), 125.1 (CH), 124.6 (Cq), 124.5 (CH), 123.8 (Cq), 122.9 (CH), 121.0 (CH), 69.6 ( $\text{CH}_2$ ), 34.6 (Cq), 34.3 (Cq), 33.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_3$ ), 31.7 ( $\text{CH}_3$ ), 30.1 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ); MS (FAB,  $m/z$ ) 1211 [ $\text{M}^+$ ]; HRMS  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{82}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_4$  1210.6085, found 1210.6100.

**5,11,17,23-tetra-*t*-Butyl-25,27-bis[(*O*-methyl)-2*H*-triazole-1-pyrene]calix[4]-arene (20)** The solid was eluted with ethyl acetate/hexane (v/v, 1:1) and gave **20** (0.47 g, 74%) as a white solid, mp 196–197 °C;  $R_f = 0.3$ , ethyl acetate/hexane (v/v, 1:3);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  8.08 (s, 2H), 8.05–7.62 (m, 18H), 7.30 (s, 2H), 7.11 (s, 4H), 6.87 (s, 4H), 5.32 (s, 4H), 4.40 (d,  $J = 13.1$  Hz, 4H), 3.40 (d,  $J = 13.1$  Hz, 4H), 1.31 (s, 18H), 0.99 (s, 18H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz)  $\delta$  150.9 (Cq), 150.2 (Cq), 147.9 (Cq), 144.6 (Cq), 142.3 (Cq), 133.0 (Cq), 132.1 (Cq), 131.2 (Cq), 130.7 (Cq), 130.3 (Cq), 129.7 (CH), 128.9 (CH), 127.3 (Cq), 127.1 (CH), 126.9 (CH), 126.5 (CH), 126.4 (CH), 126.2 (CH), 125.8 (CH), 125.7 (CH), 124.9 (CH), 124.1 (Cq), 123.1 (CH), 121.3 (CH), 70.1 ( $\text{CH}_2$ ), 34.4 (Cq), 34.3 (Cq), 32.4 ( $\text{CH}_2$ ), 32.2 ( $\text{CH}_3$ ), 31.5 ( $\text{CH}_3$ ); MS (FAB,  $m/z$ ) 1211 ( $\text{M}^+$ , 0.45), 1234 ([ $\text{M} + \text{Na}^+$ ], 0.27); HRMS  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{82}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_4$  1210.6085, found 1210.6089.

***t*-Butylphenyl-(*O*-methyl)-2*H*-triazole-1-pyrene (22)** The solid was eluted with ethyl acetate/hexane (v/v, 1:1) and gave **7** (0.35 g, 79%) as a white solid,

mp 170–171 °C;  $R_f = 0.6$ , ethyl acetate/hexane (v/v, 1:3),  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  8.32–8.06 (m, 9H), 7.88 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1H), 7.38–7.35 (m, 2H), 7.05–7.02 (m, 2H), 5.43 (s, 2H), 1.32 (s, 9H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz)  $\delta$  156.5 (Cq), 145.1 (Cq), 144.5 (Cq), 132.7 (Cq), 131.5 (Cq), 131.1 (Cq), 130.8 (Cq), 130.2 (CH), 129.4 (CH), 127.4 (CH), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 126.8 (CH), 126.6 (Cq), 126.5 (CH), 126.2 (CH), 125.5 (Cq), 125.1 (CH), 124.6 (Cq), 123.8 (CH), 121.5 (CH), 114.7 (CH), 62.7 ( $\text{CH}_2$ ), 34.1 (Cq), 31.5 ( $\text{CH}_3$ ); MS (EI,  $m/z$ ) 431 [ $\text{M}^+$ ]; HRMS  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$  431.1998, found 431.1999.

**General procedures for the synthesis of 30–33.** A solution of *p*-substituted-1-azidobenzene **27–29** (1.03 mmol) and CuI about (1 mg, 0.005 mmol) was added to **19** (0.37 g, 0.52 mmol), and **21** (0.19 g, 1.03 mmol) in THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (v/v, 2:1, 30 mL), respectively, and the heterogeneous mixture were stirred at 50 °C for 1 day. The mixture was extracted twice with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and all the organic layers were combined, dried over  $\text{MgSO}_4$ , and then evaporated to give the solid crude products. Column chromatography on silica gel eluting with ethyl acetate and hexane gave white solid compounds **30–33** in 73–85% yield.

**5,11,17,23-tetra-*t*-Butyl-25,27-bis[(*O*-methyl)-2*H*-triazole-1-(*p*-nitrobenzene)] calix[4]arene (30)** The solid was eluted with ethyl acetate/hexane (v/v, 1:3) and gave **30** (0.40 g, 73%) as a yellow solid; mp 199–200 °C;  $R_f = 0.6$ , ethyl acetate/hexane (v/v, 1:3);  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  8.84 (s, 2H), 8.37 (d,  $J = 9.12$  Hz, 4H), 7.71 (d,  $J = 9.12$  Hz, 4H), 7.62 (s, 2H), 7.11 (s, 4H), 6.91 (s, 4H), 5.31 (s, 4H), 4.31 (d,  $J = 13.1$  Hz, 4H), 3.41 (d,  $J = 13.1$  Hz, 4H), 1.29 (s, 18H), 1.02 (s, 18H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.4 MHz)  $\delta$  150.5 (Cq), 149.6 (Cq), 148.5 (Cq), 147.5 (Cq), 146.8 (Cq), 143.1 (Cq), 140.9 (Cq), 133.0 (Cq), 128.4 (Cq),

126.4 (CH), 126.2 (CH), 126.0 (CH), 125.8 (CH), 121.2 (CH), 119.9 (CH), 70.5 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (Cq), 34.3 (Cq), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>3</sub>), 31.4 (CH<sub>3</sub>); MS (FAB, *m/z*) 1053 (M<sup>+</sup>); HRMS *m/z* calcd for C<sub>62</sub>H<sub>68</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> 1052.5160, found 1052.5173.

**5,11,17,23-tetra-*t*-Butyl-25,27-bis[(*O*-methyl)-2*H*-triazole-1-*l*benzene]calix[4]**

**arene (31)** The solid was eluted with ethyl acetate/hexane (v/v, 3:5) and gave **31** (0.38 g, 76%) as a white solid; mp 156–157 °C; *R<sub>f</sub>* = 0.5, ethyl acetate/hexane (v/v, 1:3); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 8.66 (s, 2H), 7.51 (s, 3H), 7.39 (s, 8H), 7.09 (s, 3H), 6.86 (s, 3H), 5.32 (s, 4H), 4.32 (d, *J* = 13.1 Hz, 4H), 3.38 (d, *J* = 13.1 Hz, 4H), 1.29 (s, 18H), 0.97 (s, 18H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.4 MHz) δ 150.7 (Cq), 149.6 (Cq), 148.2 (Cq), 145.9 (Cq), 142.7 (Cq), 136.8 (Cq), 133.0 (Cq), 130.1 (CH), 129.1 (CH), 128.1 (Cq), 126.2 (CH), 125.7 (CH), 121.0 (CH), 119.8 (CH), 70.8 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (Cq), 34.3 (Cq), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>3</sub>), 31.4 (CH<sub>3</sub>); MS (FAB, *m/z*) 963 (M<sup>+</sup>); HRMS *m/z* calcd for C<sub>62</sub>H<sub>70</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 962.5459, found 963.5450.

**5,11,17,23-tetra-*t*-Butyl-25,27-bis[(*O*-methyl)-2*H*-triazole-1-(*p*-methoxy-**

**benzene)]calix[4]arene (32)** The solid was eluted with ethyl acetate/hexane (v/v, 2:3) and gave **32** (0.43 g, 80%) as a white solid; mp 159–160 °C; *R<sub>f</sub>* = 0.3, ethyl acetate/hexane (v/v, 1:3); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 8.51 (s, 2H), 7.42 (s, 2H), 7.34 (d, *J* = 9.1, 4H), 7.09 (s, 4H), 6.87 (d, *J* = 9.1, 4H), 6.85 (s, 4H), 5.30 (s, 4H), 4.31 (d, *J* = 13.1 Hz, 4H), 3.36 (d, *J* = 13.1 Hz, 4H), 1.29 (s, 18H), 0.96 (s, 18H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.4 MHz) δ 160.1 (Cq), 150.7 (Cq), 149.7 (Cq), 148.1 (Cq), 145.6 (Cq), 142.6 (Cq), 132.9 (Cq), 130.3 (Cq), 128.1 (Cq), 126.2 (CH), 125.7 (CH), 121.5 (CH), 121.2 (CH), 115.2 (CH), 70.7 (CH<sub>2</sub>), 56.1 (CH<sub>3</sub>), 34.4 (Cq), 34.3 (Cq), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>3</sub>), 31.4 (CH<sub>3</sub>); MS (FAB, *m/z*) 1023

(M<sup>+</sup>); HRMS  $m/z$  calcd for C<sub>64</sub>H<sub>74</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> 1022.5670, found 1022.5670.

***t*-Butylphenyl-(*O*-methyl)-2*H*-triazole-1-(*p*-nitrobenzene) (33)** The solid was eluted with ethyl acetate/hexane (v/v, 3:5) and gave **33** (0.31 g, 85%) as a pale yellow solid; mp 197–198 °C;  $R_f = 0.5$ , ethyl acetate/hexane (v/v, 1:3), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  8.43–8.40 (m, 2H), 8.18 (s, 1H), 8.01–7.97 (m, 2H), 7.35–7.32 (m, 2H), 7.00–6.94 (m, 2H), 5.30 (s, 2H), 1.30 (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.4 MHz)  $\delta$  156.1 (Cq), 147.7 (Cq), 146.7 (Cq), 144.7 (Cq), 141.5 (Cq), 126.9 (CH), 126.0 (CH), 121.1 (CH), 120.9 (CH), 114.5 (CH), 62.3 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (Cq), 31.9 (CH<sub>3</sub>); MS (EI,  $m/z$ ) 352 [M<sup>+</sup>]; HRMS  $m/z$  calcd for C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> 352.1535, found 352.1534.

**General procedures for measurements of the relative quantum yields of ligands 18, and 20 as well as complexes 18·Ag<sup>+</sup>, and 20·Ag<sup>+</sup>.** Firstly, the relative quantum yield of pyrene in MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) cosolvent was measured (Table S1) ( $\Phi_F$  of pyrene in EtOH = 0.53 was used)<sup>23a</sup> based on eqn 2.<sup>23</sup>

$$\Phi_F = (F/F_o) \times (A_o/A) \times (n/n_o)^2 \times \Phi_F^o \quad (\text{eqn 2})$$

Where  $A$  and  $A_o$  are the absorbance of the sample and the standard at the excitation wavelength, respectively;  $F$  and  $F_o$  are the integrated fluorescence emissions of the sample and the standard, respectively; and  $n$  and  $n_o$  are solvent refractive indexes of the sample and the standard, respectively.

**Table S1.** The data for the quantum yield measurement of pyrene in EtOH or a MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) cosolvent (excitation wavelength = 319 nm).

	A <sub>(319 nm)</sub>	F <sub>(350-640 nm)</sub>	F/F <sub>o</sub>	A/A <sub>o</sub>	Quantum yield
pyrene <sup>1</sup>	0.49	50990000	1.00	1.00	0.53
pyrene	0.49	28940000	0.57	0.99	0.29

<sup>1</sup>. The data of pyrenes was measured in ethanol.

Secondly, the relative fluorescent quantum yields ( $\Phi_F$ ) of ligands **18** and **20**, and complexes **18**·Ag<sup>+</sup> and **20**·Ag<sup>+</sup> in MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) polar protic cosolvent were determined using pyrene as a standard ( $\Phi_F$  of pyrene in a MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) cosolvent = 0.29 was used) based on eqn 2,<sup>23</sup> speratively (Table S2 and S3).

**Table S2.** The data for the quantum yield measurement of ligand **18** and complex **18**·Ag<sup>+</sup> in a MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) cosolvent using pyrene as the standard (excitation wavelength = 322 nm).

	A <sub>(322 nm)</sub>	F <sub>(350-640 nm)</sub>	F/F <sub>o</sub>	A/A <sub>o</sub>	Quantum yield
<b>18</b>	0.31	35070000	1.41	1.00	0.40
<b>18</b> ·Ag <sup>+</sup>	0.39	44360000	1.78	0.79	0.40
pyrene	0.31	24950000	1.00	1.00	0.29

**Table S3.** The data for the quantum yield measurement of ligand **20** and complex **20**·Ag<sup>+</sup> in a MeOH/CHCl<sub>3</sub> (v/v, 98:2) cosolvent using pyrene as the standard (excitation wavelength = 320 nm).

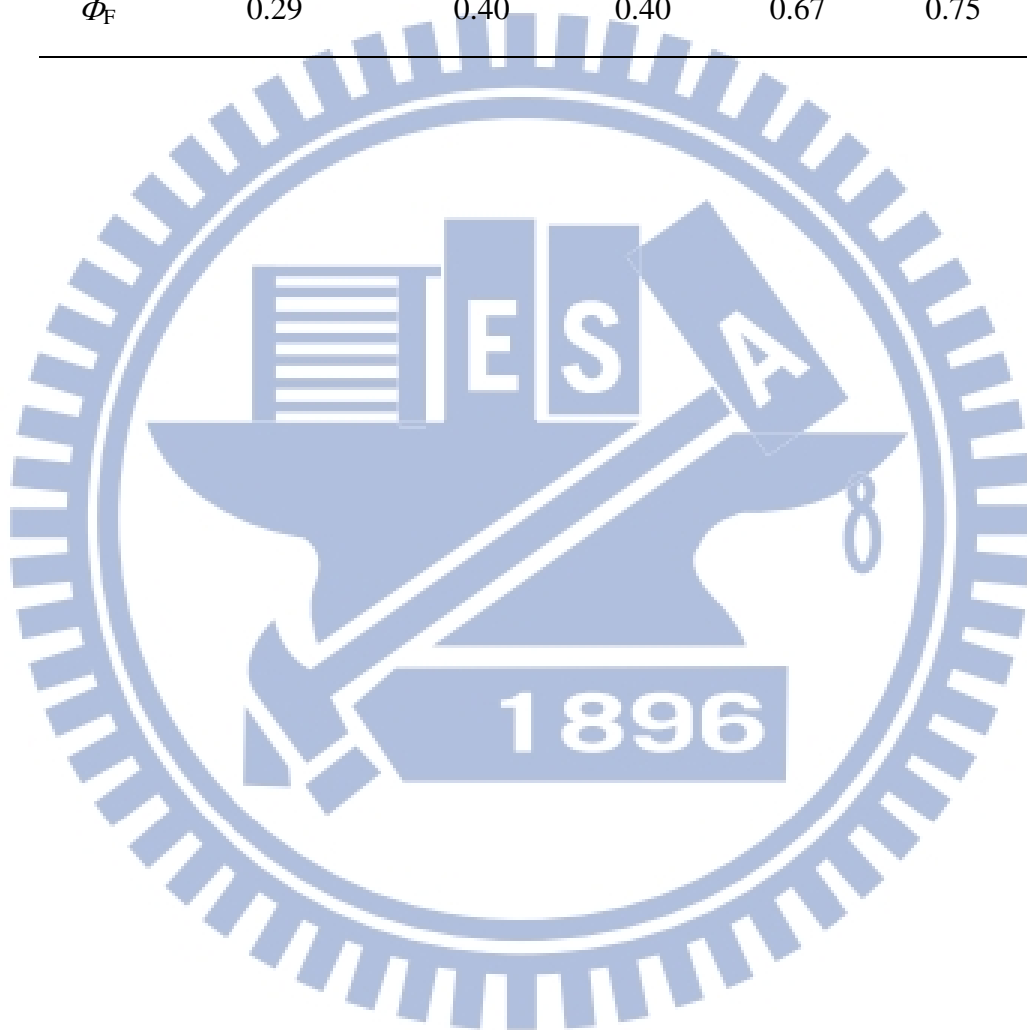
	A <sub>(320 nm)</sub>	F <sub>(350-640 nm)</sub>	F/F <sub>o</sub>	A/A <sub>o</sub>	Quantum yield
<b>20</b>	0.39	54760000	2.11	1.13	0.67
<b>20</b> ·Ag <sup>+</sup>	0.42	65910000	2.54	1.04	0.75
pyrene	0.44	25920000	1.00	1.00	0.28

Finally, all the results are summarized in Table S4.



**Table S4.** Relative fluorescent quantum yield ( $\Phi_F$ ) of ligands **18** and **20** (10  $\mu$ M) in the absence and presence of 40 equiv of  $\text{AgClO}_4$  in a  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (v/v, 98:2) cosolvent, where pyrene was used as a standard (excitation wavelength = 319–322 nm).

	pyrene	ligand <b>18</b>	<b>18</b> · $\text{Ag}^+$	ligand <b>20</b>	<b>20</b> · $\text{Ag}^+$
$\Phi_F$	0.29	0.40	0.40	0.67	0.75



## 第七章、参考文献

1. (a) Villiers, A.; Hebd, C. R. *Seances Acad. Sci.* **1891**, *112*, 435; (b) Villiers, A.; Hebd, C. R. *Seances Acad. Sci.* **1891**, *112*, 536; (c) Koshland, D. E. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1958**, *44*, 98; (d) Lehn, J.-M. *Pure Appl. Chem.* **1979**, *50*, 871. (e) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, England, 2000. (f) Martínez-Máñez, R.; Sancenón, F. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419.
2. Hunter, C. A.; Sanders, J. M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
3. (a) Zyryanov, G. V.; Kang, Y.; Rudkevich, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2997. (b) Gutsche, C. D. *Calixarenes*; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992. (c) Kim, J. S.; Quang, D. T. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3780. (d) Joseph, R.; Rao, C. P. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4658. (e) Asfari, Z.; Böhmer, V.; Harrowfield, J.; Vicens, J. *Calixarenes 2001*; Kluwer Academic Publishers, 2001. (f) Mandolini, L.; Ungaro, R. *Calixarenes in Action*; Imperial College Press: London, 2000. (g) Gutsche, C. D. *Calixarenes Revisited*; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998, p. 51.
4. (a) de Mendoza, J.; Prados, P.; Campillo, N.; Nieto, P. M.; Sánchez, C.; Fayet, J. -P.; Vertut, M. C.; Jaime, C.; Elguero, J. *Recl. Trav. Chim. Pays. Bas* **1993**, *112*, 367. (b) Kelderman, E.; Derhaeg, L.; Heesink, G. J. T.; Verboom, W.; Engbersen, J. F. J.; vanHulst, N. F.; Persoons, A.; Reinhoudt, D. N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1075.
5. (a) Liu, X.; Yang, X.; Peng, H.; Zhu, C.; Cheng, Y. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2295. (b) Zhang, J.; Luo, J.; Zhu, X. X.; Junk, M. J. N.; Hinderberger,

- D. *Langmuir* **2010**, *26*, 2958. (c) Huang, S.; Ronald, J.; Clark, R. J.; Zhu, L. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4999. (d) Hua, Y.; Flood, A. H. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1262. (e) Droumaguet, C. L.; Wang, C.; Wang, Q. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1233. (f) Lau, Y. H.; Rutledge, P. J.; Watkinson, M.; Todd, M. H. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 2848.
6. (a) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004. (b) Lewis, W. G.; Green, L. G.; Grynszpan, F.; Radic, Z.; Carlier, P. R.; Taylor, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1053. (c) Lewis, W. G.; Green, L. G.; Grynszpan, F.; Radic, Z.; Carlier, P. R.; Taylor, P.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1095. (d) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057. (e) Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. *J. Am. Chem.* **2005**, *127*, 210.
7. (a) Chang, K.-C.; Su, I.-H.; Lee, G.-H.; Chung, W.-S. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7274. (b) Chen, Y.-J.; Chung, W.-S. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4770. (c) Chang, K.-C.; Su, I.-H.; Wang, Y.-Y.; Chung, W.-S. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4700. (d) Kim, J. S.; Quang, D. T. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3780. (e) Rouis, A.; Mlika, R.; Davenas, J.; Ben Ouada, H.; Bonnamour, I.; Jaffrezic, N. J. *Electroanal. Chem.* **2007**, *601*, 29. (f) Parka, J. M.; Shona, O. J.; Honga, H. G.; Kim, J. S.; Kim, Y.; Lim, H. B. *Microchem. J.* **2005**, *80*, 139. (g) Kim, N. Y.; Chang, S. K. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2362. (h) Karakuş, Ö. Ö.; Deligöz, H. J. *Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2010**, *47*, 1111.
8. (a) Kishimoto, S.; Kitahara, S.; Manabe, O.; Hiyama, H. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3882. (b) Shimizu, H.; Iwamoto, K.; Fujimoto, K. Shinkai, S. *Chem. Lett.* **1991**, 2147. (c) Kao, T.-L.; Wang, C.-C.; Pan, Y.-T.; Shiao,

- Y.-J.; Yen, J.-Y.; Shu, C.-M.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Chung, W.-S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2912. (d) Ho, I.-T.; Lee, G.-H.; Chung, W.-S. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2434. (e) Deligöz, H.; Erdem, E. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1997**, *15*, 811. (f) Ma, Q.; Ma, H.; Su, M.; Wang, Z.; Nie, L.; Liang, S. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *439*, 73. (g) Kim, T. H.; Kim, S. H.; Tan, L. V.; Seo, Y. J.; Park, S. Y.; Kim, H.; Kim, J. S. *Talanta*, **2007**, *71*, 1294.
9. Wang, N.-J.; Chen, C.-H.; Lin, L.-L.; Kuo, C.-N.; Liu, W.-D.; Chen, W.-C.; Wang, S.-Y. U.S. Patent 6689872B2, 2004.
10. (a) Shinkai, S.; Ikeda, M.; Sugasaki, A.; Takeuchi, M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 494. (b) Takeuchi, M.; Ikeda, M.; Sugasaki, A.; Shinkai, S. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 865. (c) Beer, P. D.; Drew, M. G. B.; Knubley, R. J.; Ogden, M. I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3117. (d) Evans, A. J.; Beer, P. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 4451. (e) Lankshear, M. D.; Dudley, I. M.; Chan, K.-M.; Cowley, A. R.; Santos, S. M.; Felix, V.; Beer, P. D. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2248. (f) Shokova, E. A.; Kovalev, V. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, 1275.
11. (a) Xu, W.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 766. (b) van Loon, J. D.; Arduini, A.; Coppi, L.; Verboom, W.; Pochini, A.; Ungaro, R.; Harkema, S.; Reinhoudt, D. N. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5639.
12. (a) Job, P. *Ann. Chim. Appl.* **1928**, *9*, 113; (b) Connors, K. A. *Binding Constants*; Wiley: New York, NY, 1987.
13. Benesi, H. A.; Hildebrand, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703.
14. (a) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508; (b) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7756.
15. (a) Benedek, N. A.; Snook, I. K.; Latham, K.; Yarovsky, I. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 144102. (b) Kusama, H.; Orita, H.; Sugihara, H. *Langmuir* **2008**,

24, 4411.

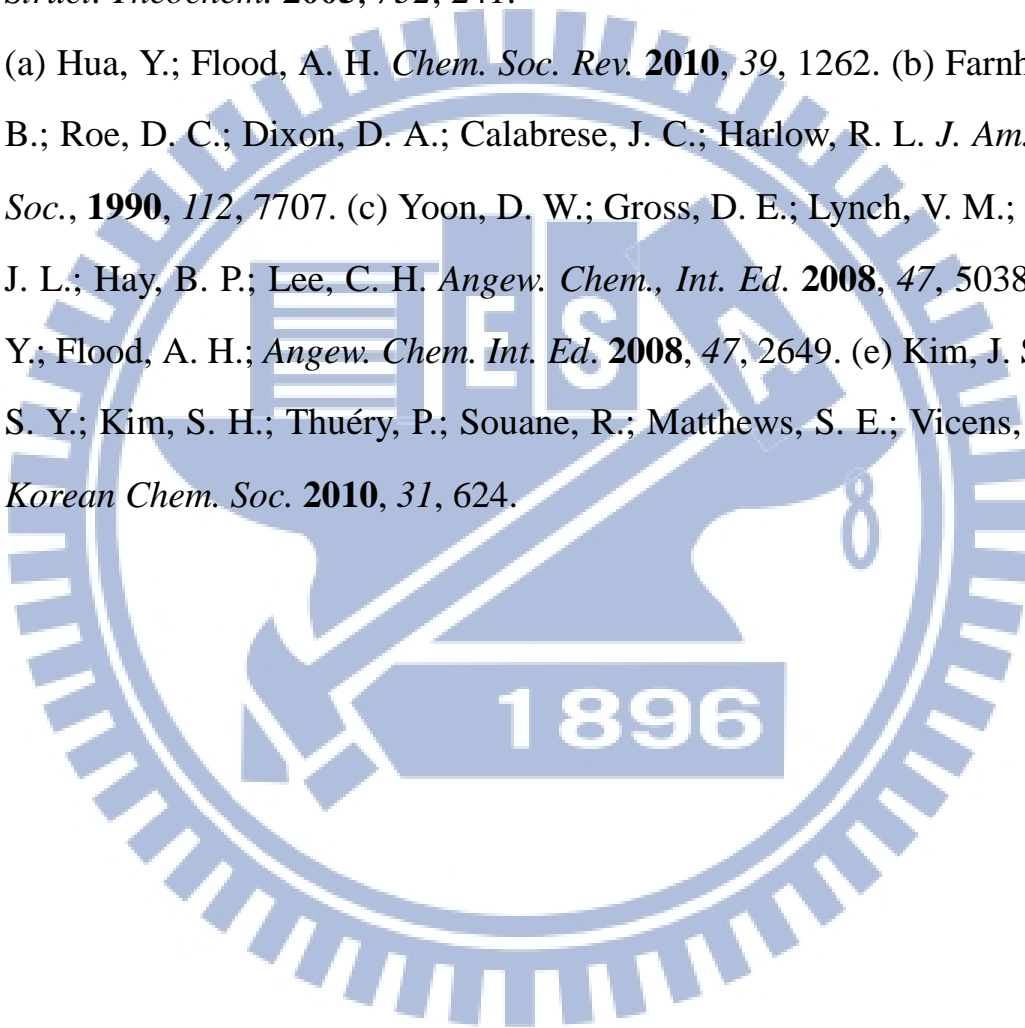
16. Shannon, R.D. *Acta. Cryst. A* **1976**, *32*, 751.
17. (a) Valeur, B.; Leray, I. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 3. (b) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, chapter 10. (c) Leray, I.; Valeur, B. *Eur. J. Chem.* **2009**, 3525.
18. (a) Zhu, L.-N.; Gong, S.-L.; Gong, S.-L.; Yang, C.-L.; Qin, J.-G. *Chin. J. Chem.* **2008**, *26*, 1424. (b) Park, S. Y.; Yoon, J. H.; Hong, C. S.; Souane, R.; Kim, J. S.; Matthews, S. E.; Vicens, J. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8212. (c) Ni, X.-L.; Wang, S.; Zeng, X.; Tao, Z.; Yamato, T. *Org. Lett.* **2010**, *13*, 552. (d) Ni, X.-L.; Zeng, X.; Redshaw, C.; Yamato, T. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3248.
19. (a) Asfari, Z.; Bilyk, A.; Bond, C.; Harrowfield, J. M.; Koutsantonis, G. A.; Lengkeek, N.; Mocerino, M.; Skelton, B. W.; Sobolev, A. N.; Strano, S.; Vicens, J.; White, A. H. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 387. (b) Chang, K.-C.; Luo, L.-Y.; Diao, W.-G.; Chung, W.-S. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5013. (c) Bag, S. S.; Kundu, R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3348.
20. Illescas, J.; Caicedo, C.; Zaragoza-Galán, G.; Ramírez-Fuentes, Y. S.; Gelover-Santiago, A.; Rivera, E. *Synt. Met.* **2011**, *161*, 775.
21. (a) McClure, D. S. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 682. (b) Varnes, A. W.; Dodson, R. B.; Wehry, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 946. (c) Ojida, A.; Mito-oka, Y.; Inoue, M.-A.; Hamachi, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6256.
22. Valeur, B.; Pouget, J.; Bouson, J.; Kaschke, M.; Ernsting, N. P. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6545.
23. (a) Dawson, W. R.; Windsor, M. W. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 3251. (b) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin Cummings,

Menlo Park, 1978. (c) Eaton, D. F *Pure & Appl. Chem.* 1988, 60, 1107. (d) El-Dossoki, F. I. *J. Chin. Chem. Soc.* **2007**, 54, 1129.

24. Winnik, F. M. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 587.

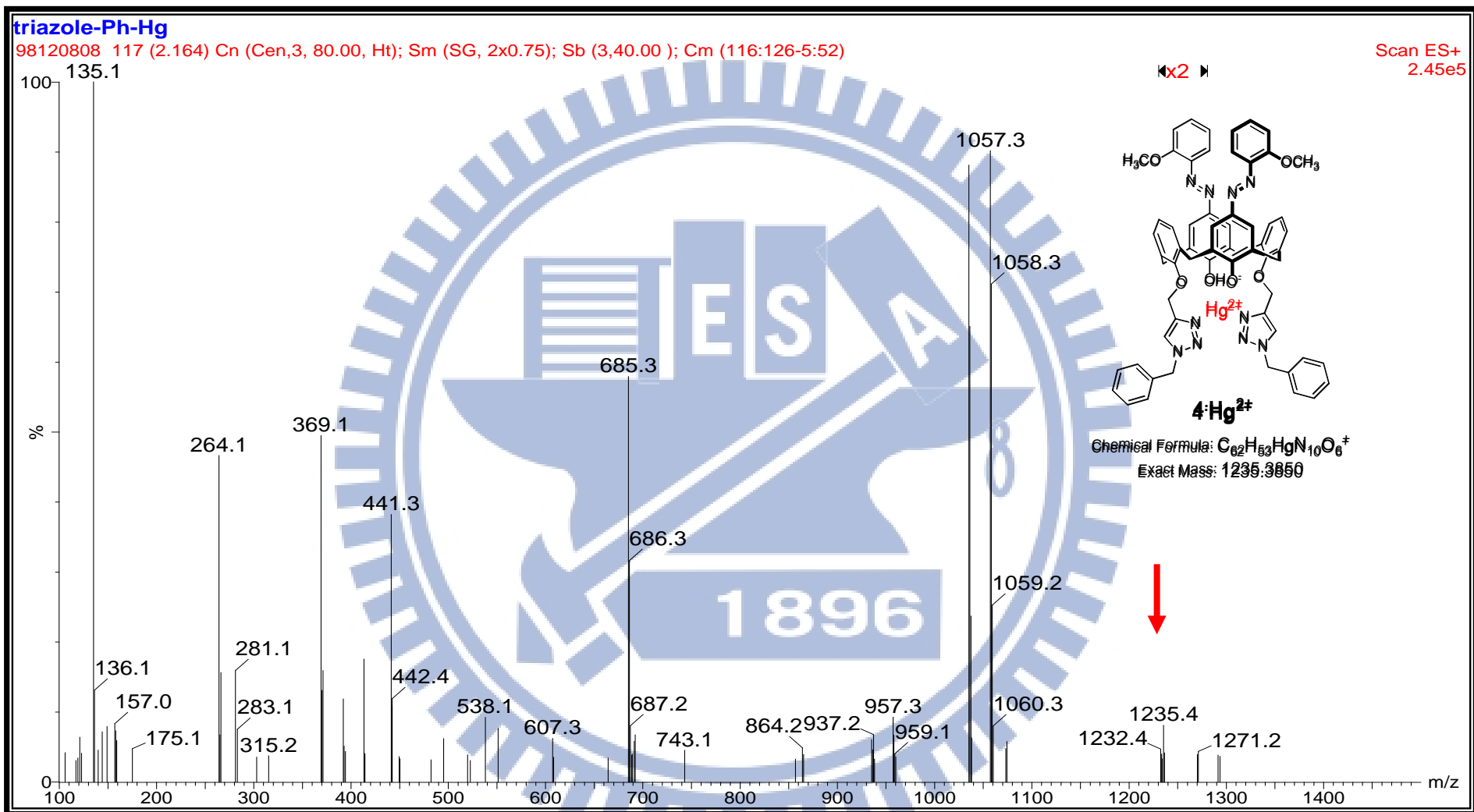
25. (a) Thanikaivelan, P.; Padmanabhan, J.; Subramanian, V.; Ramasami, T. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, 107, 326. (b) Ciezak, J. A.; Trevino, S. F. *J. Mol. Struct. Theochem.* **2005**, 732, 241.

26. (a) Hua, Y.; Flood, A. H. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1262. (b) Farnham, W. B.; Roe, D. C.; Dixon, D. A.; Calabrese, J. C.; Harlow, R. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7707. (c) Yoon, D. W.; Gross, D. E.; Lynch, V. M.; Sessler, J. L.; Hay, B. P.; Lee, C. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 5038. (d) Li Y.; Flood, A. H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2649. (e) Kim, J. S.; Park, S. Y.; Kim, S. H.; Thuéry, P.; Souane, R.; Matthews, S. E.; Vicens, J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, 31, 624.



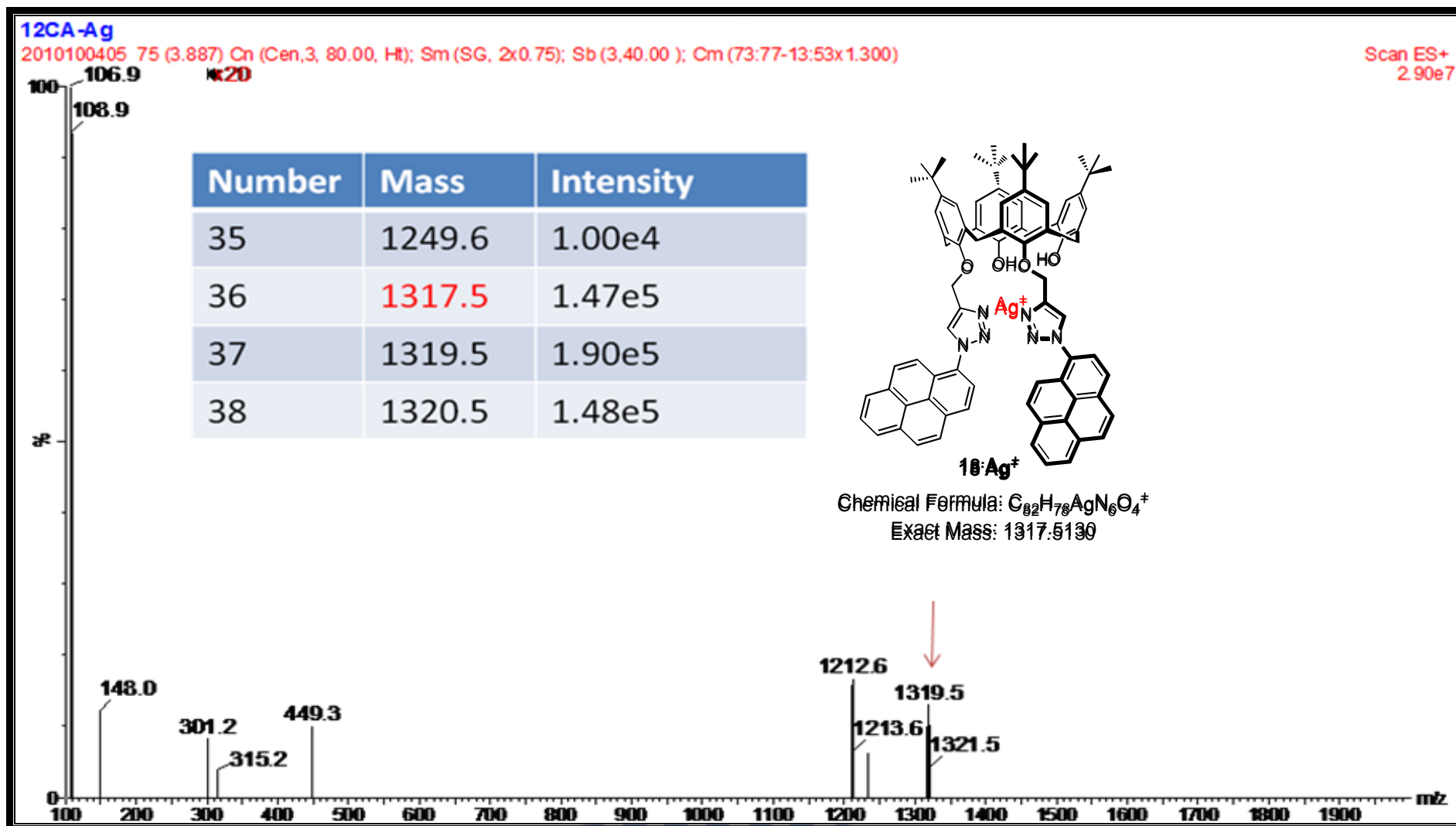
第八章 附圖



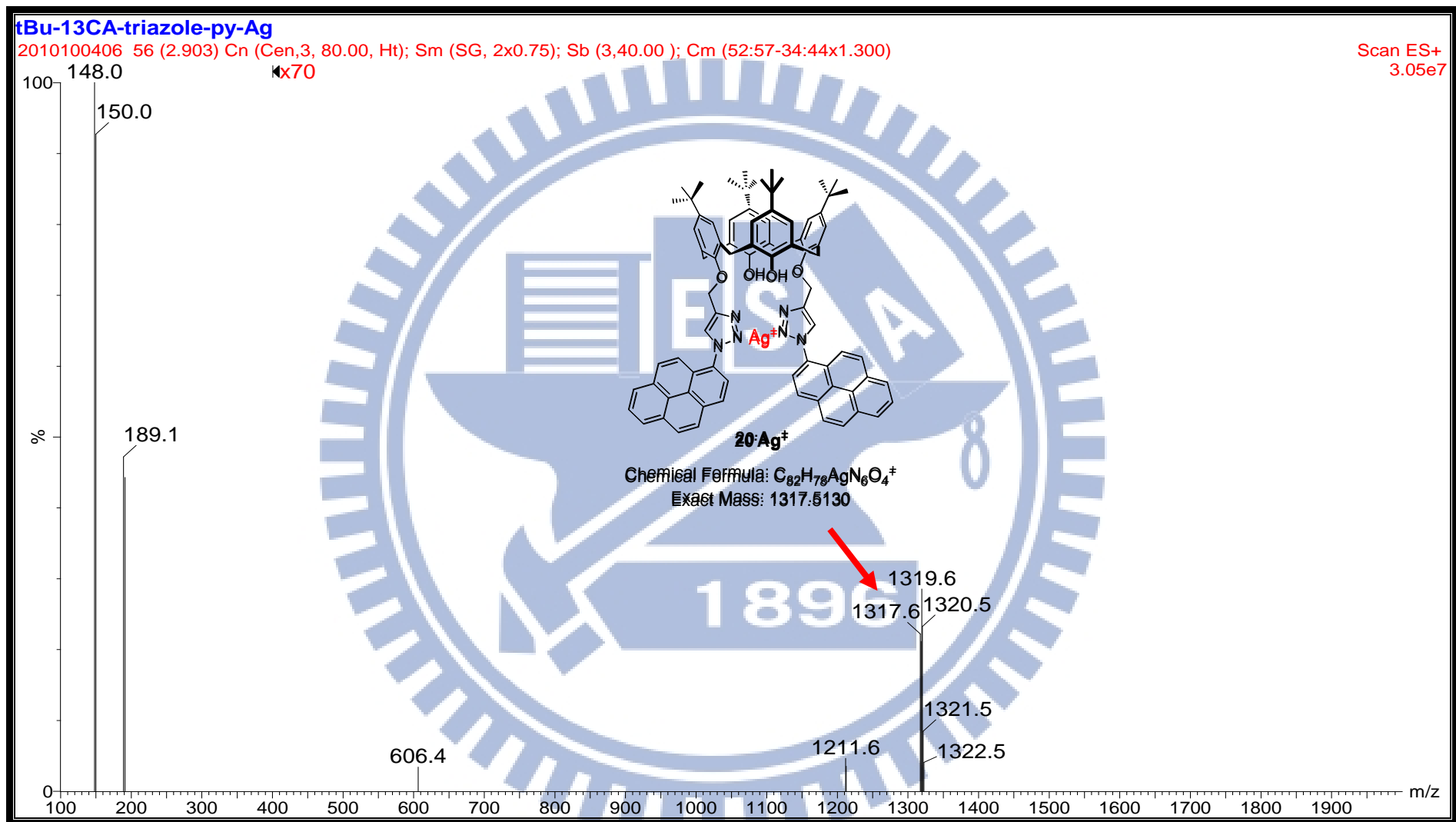


附圖一、錯合物  $4 \cdot Hg^{2+}$  之低解析電灑質譜(ESI<sup>+</sup>)：[M<sup>+</sup> - H] cald. 1235.39, found 1235.4

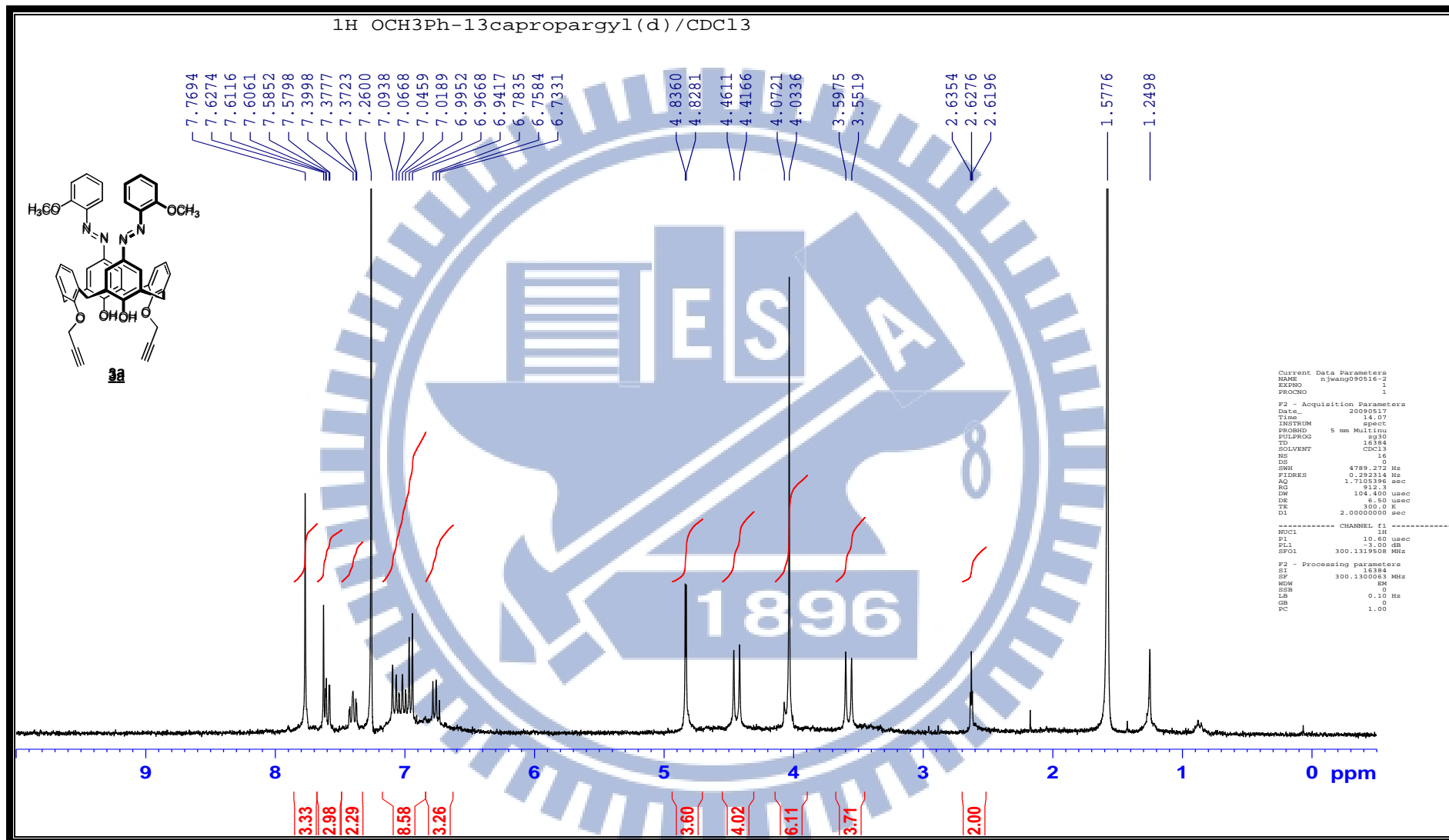




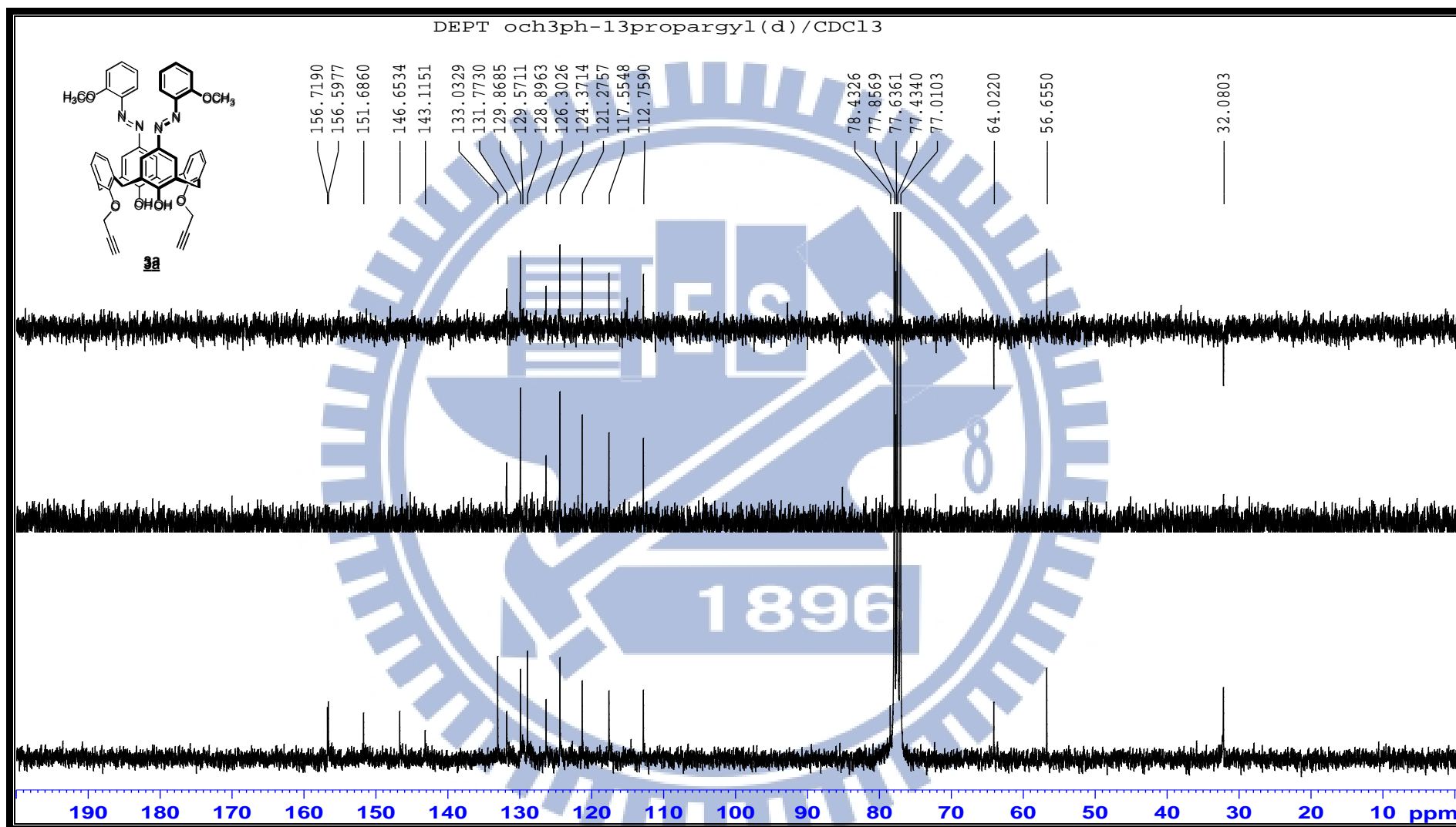
附圖二、錯合物  $18 \cdot Ag^+$  之低解析電灑質譜( $ESI^+$ ) : calcd for  $[18 + Ag^+]$  1317.5130, found 1317.5.



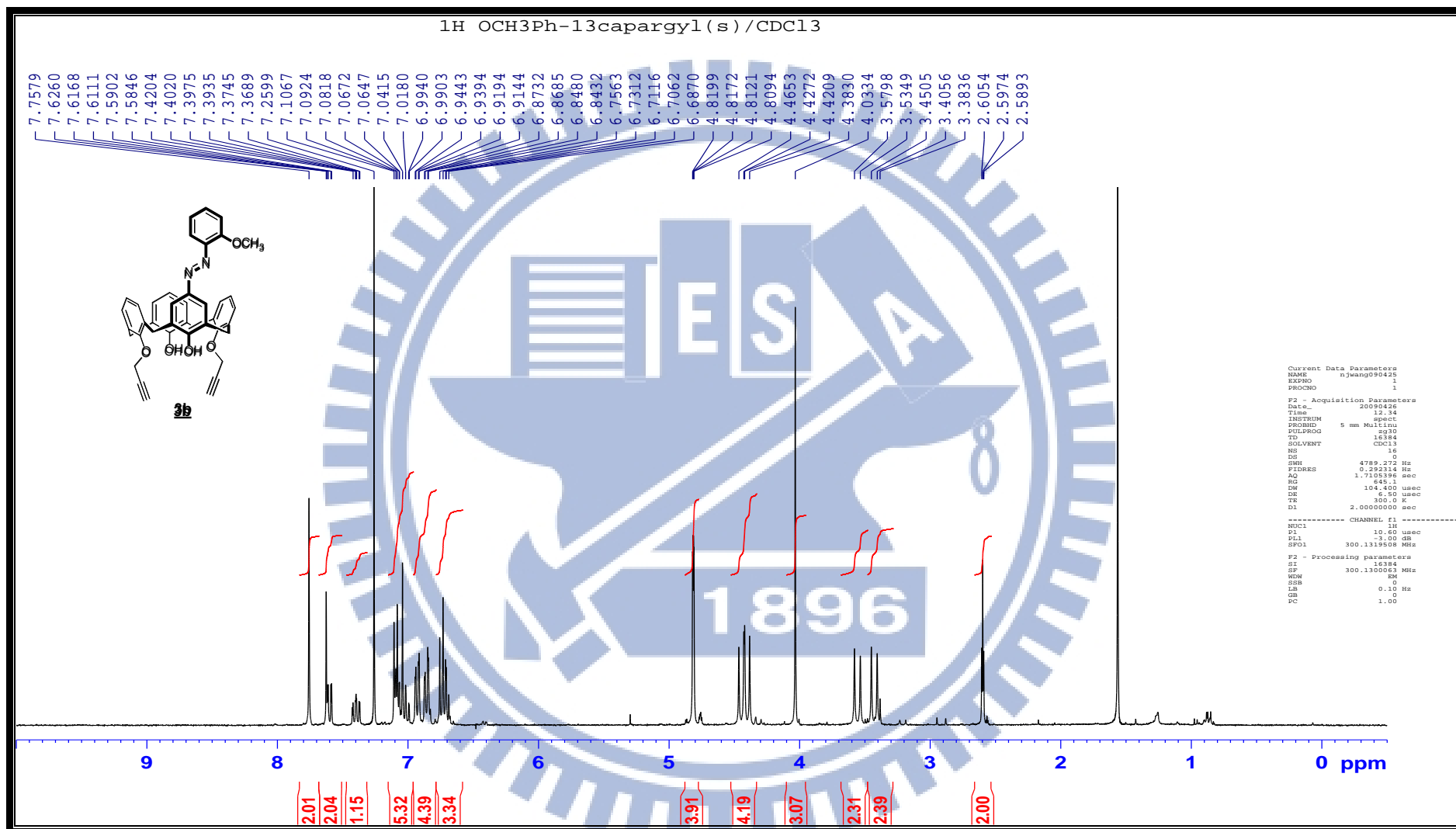
附圖三、錯合物  $20 \cdot Ag^+$  之低解析電灑質譜 (ESI<sup>+</sup>) : calcd for  $[20 + Ag^+]$  1317.5130, found 1317.6.



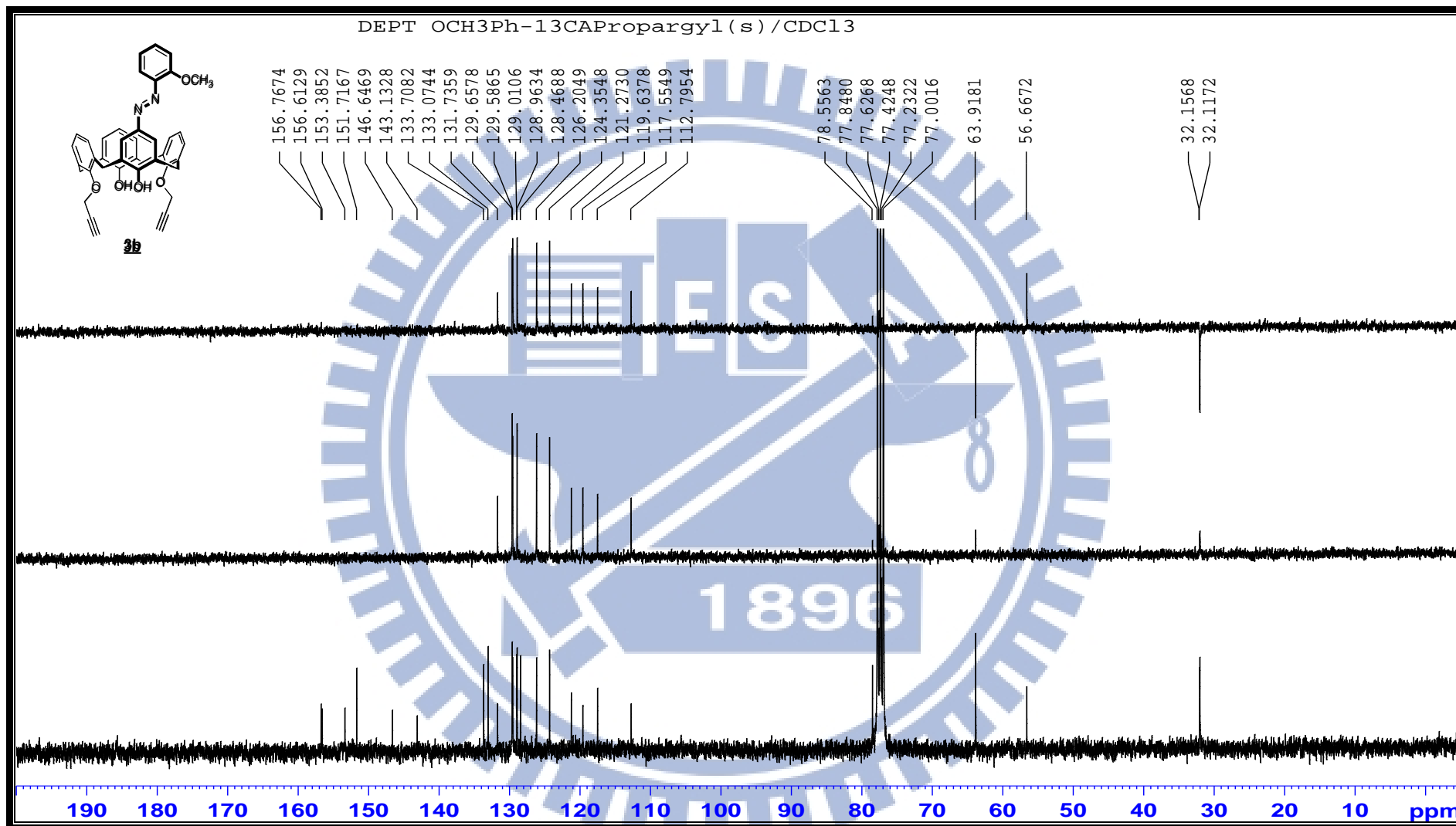
附圖四、化合物 3a 之 <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖



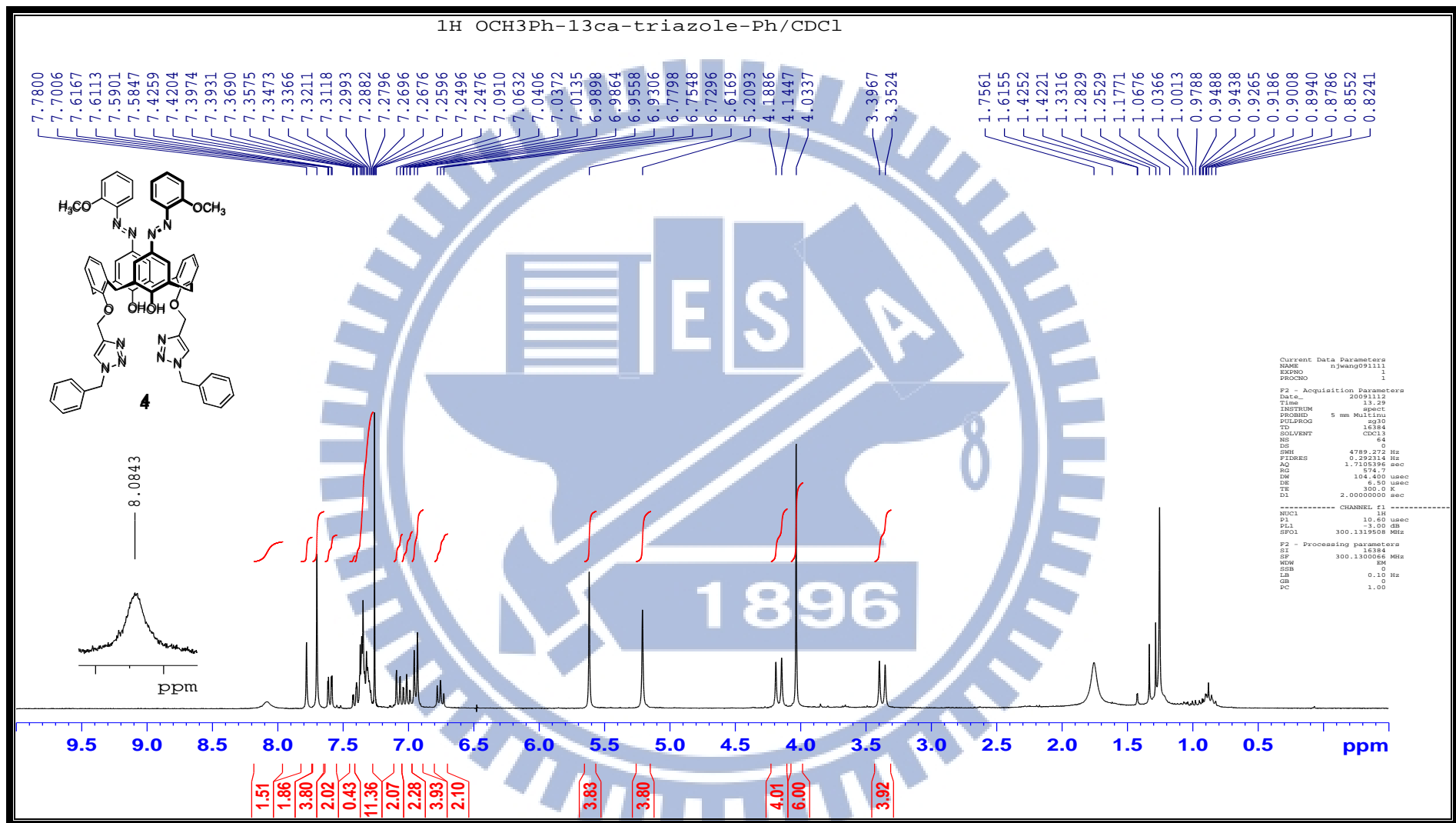
附圖五、化合物 3a 之 <sup>13</sup>C 和 DEPT-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖



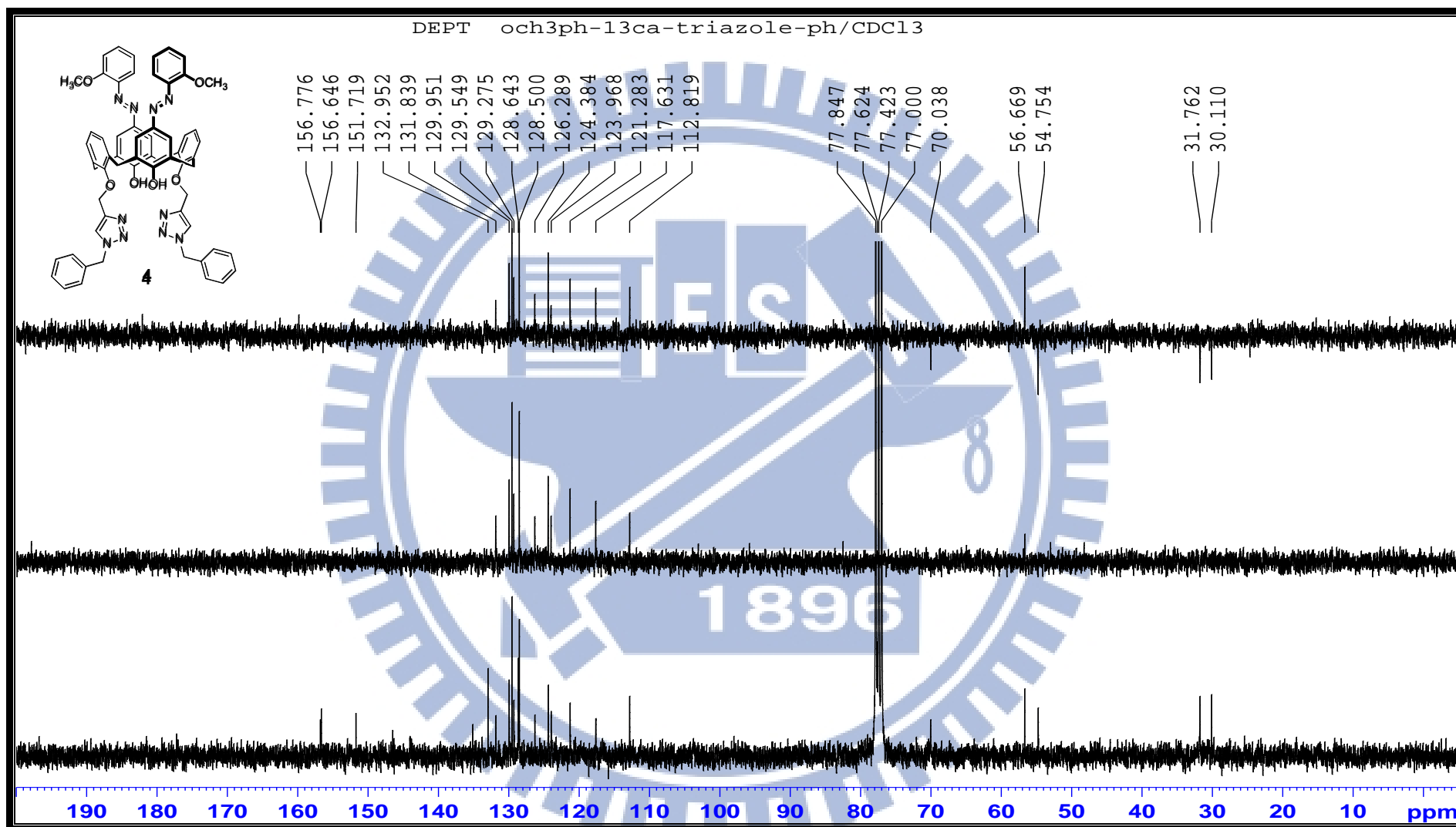
附圖六、化合物 3b 之 <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖



附圖七、化合物 **3b** 之 <sup>13</sup>C 和 DEPT-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖

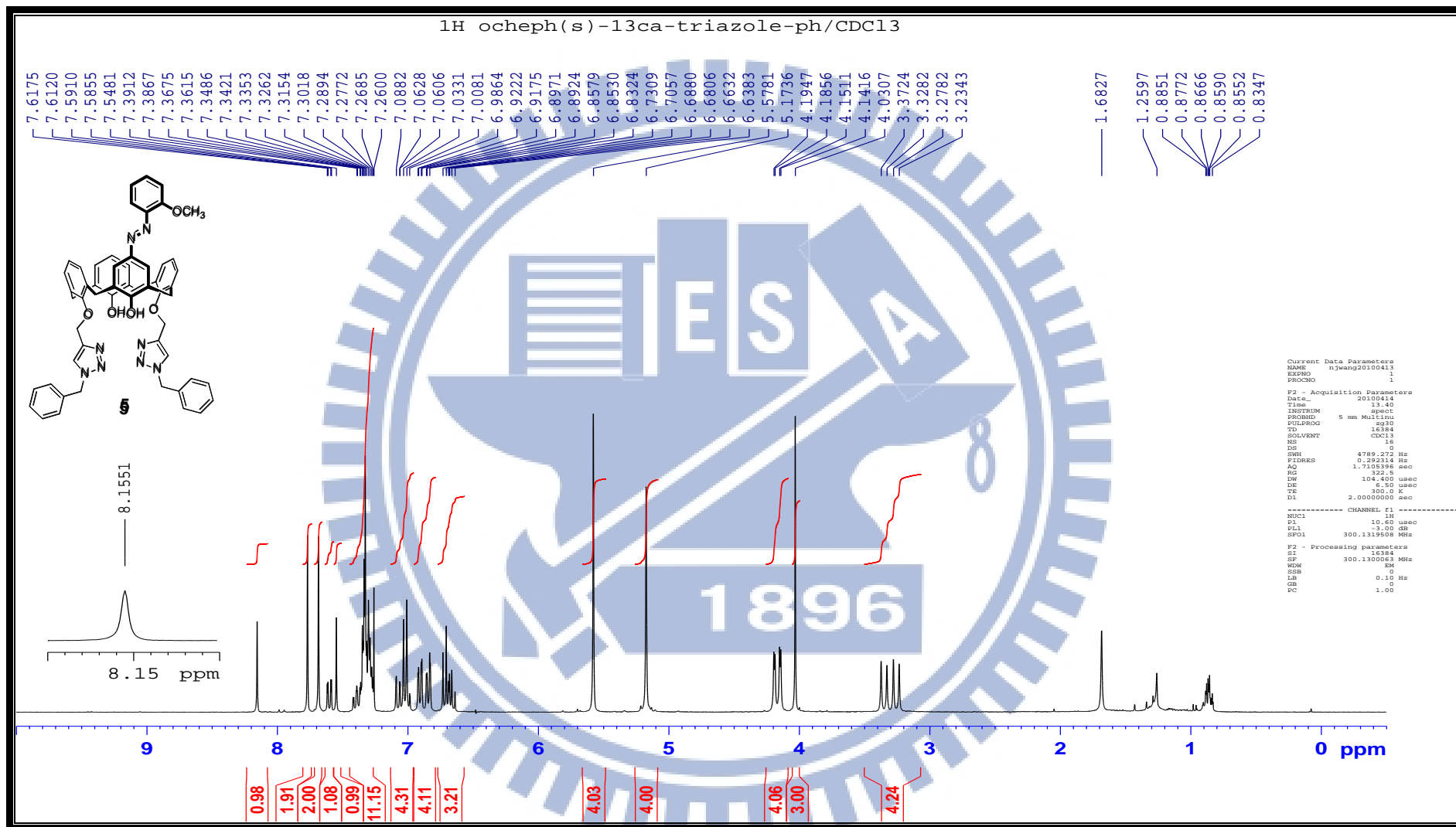


附圖八、化合物 4 之 <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖

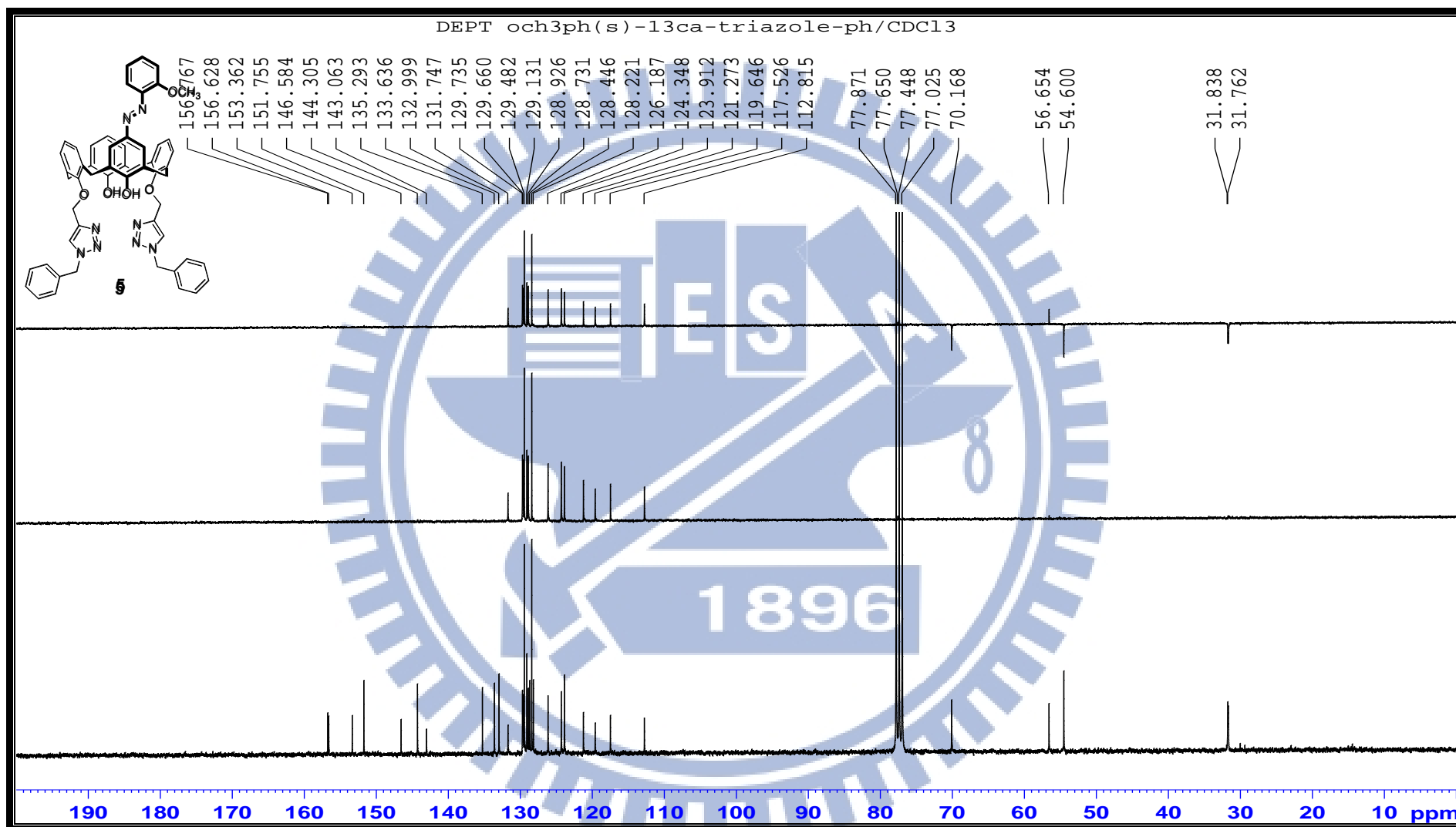


附圖九、化合物 4 之  $^{13}\text{C}$  和 DEPT-NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 光譜圖

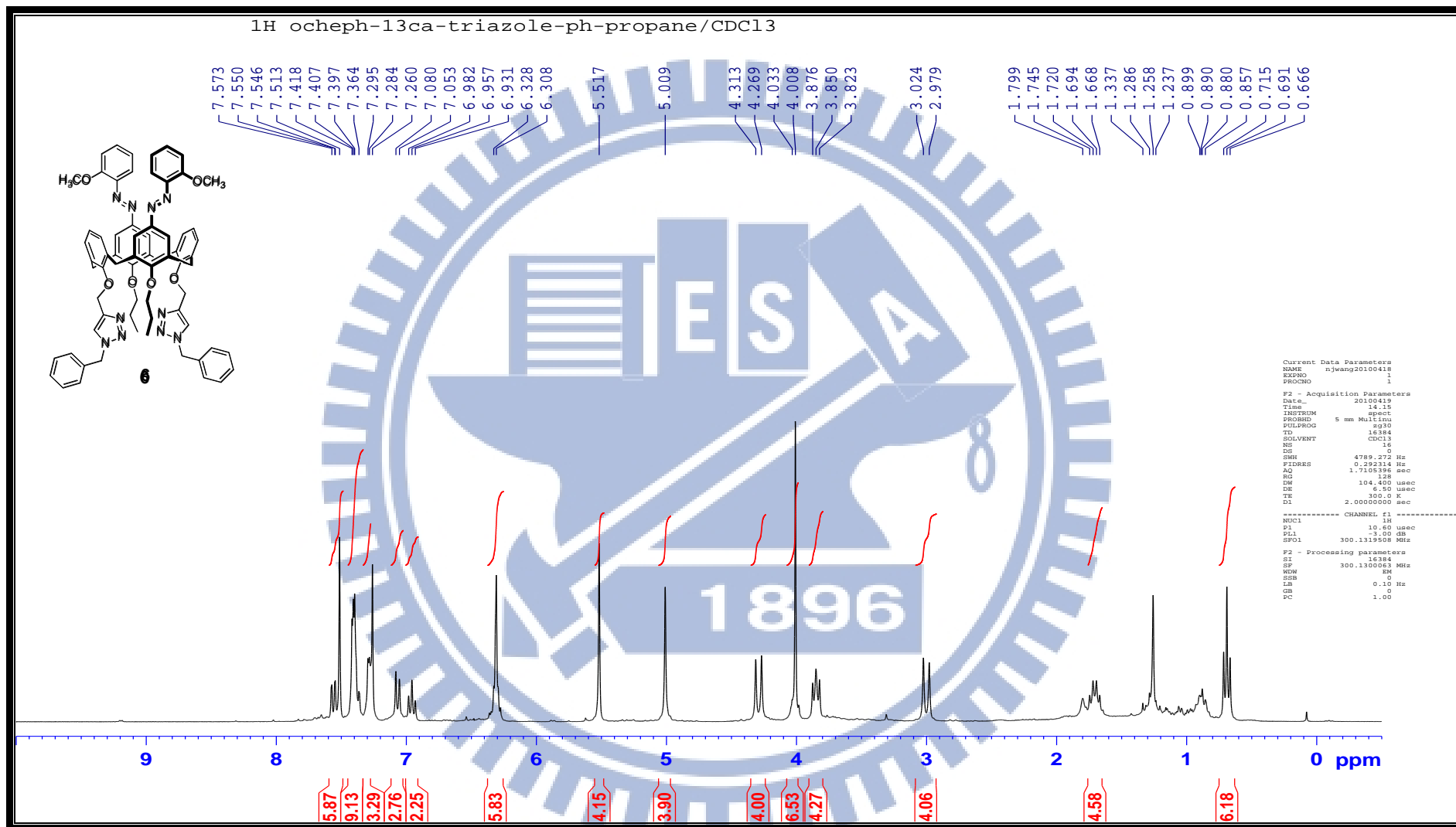




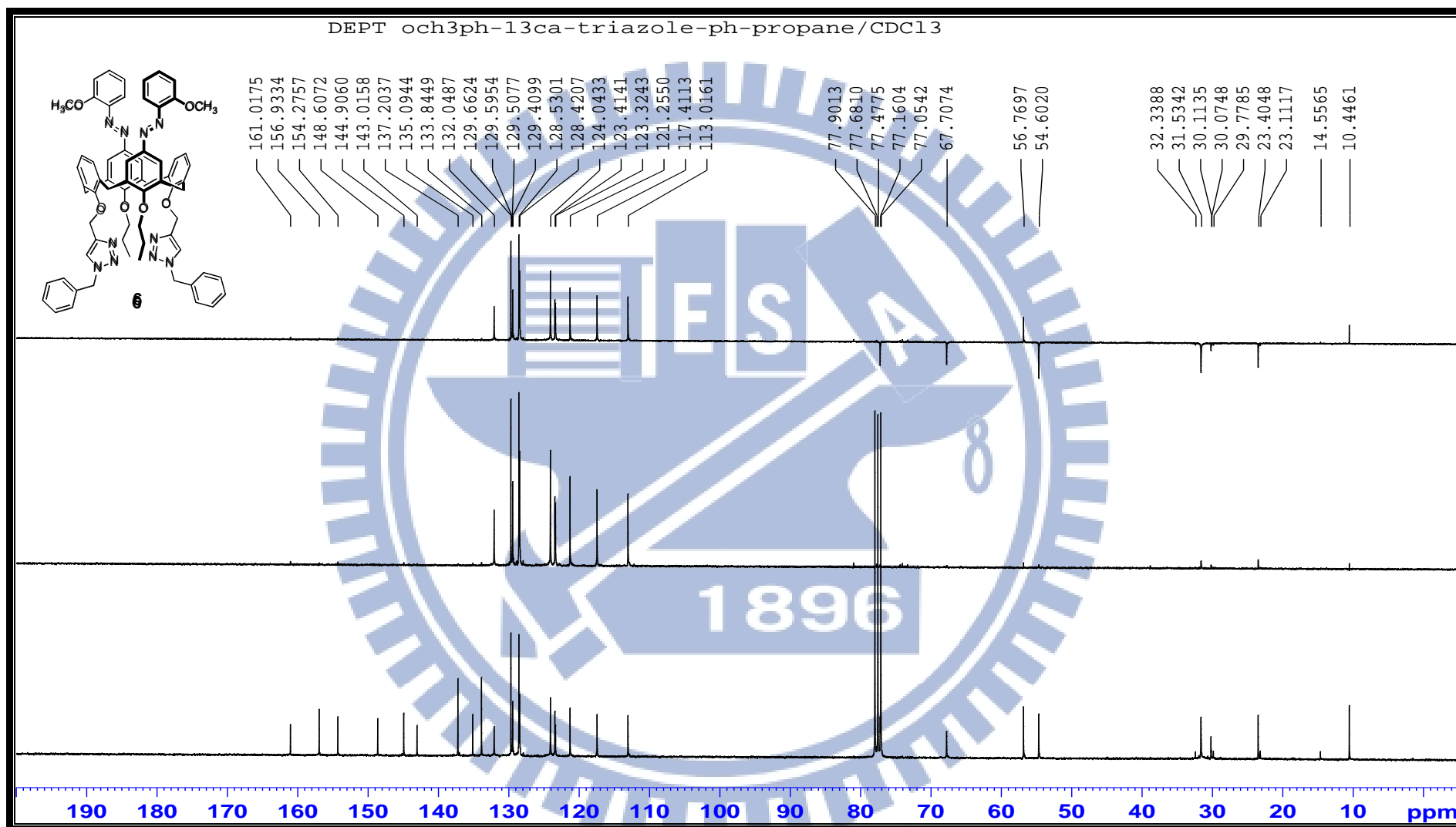
附圖十、化合物 5 之 <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖



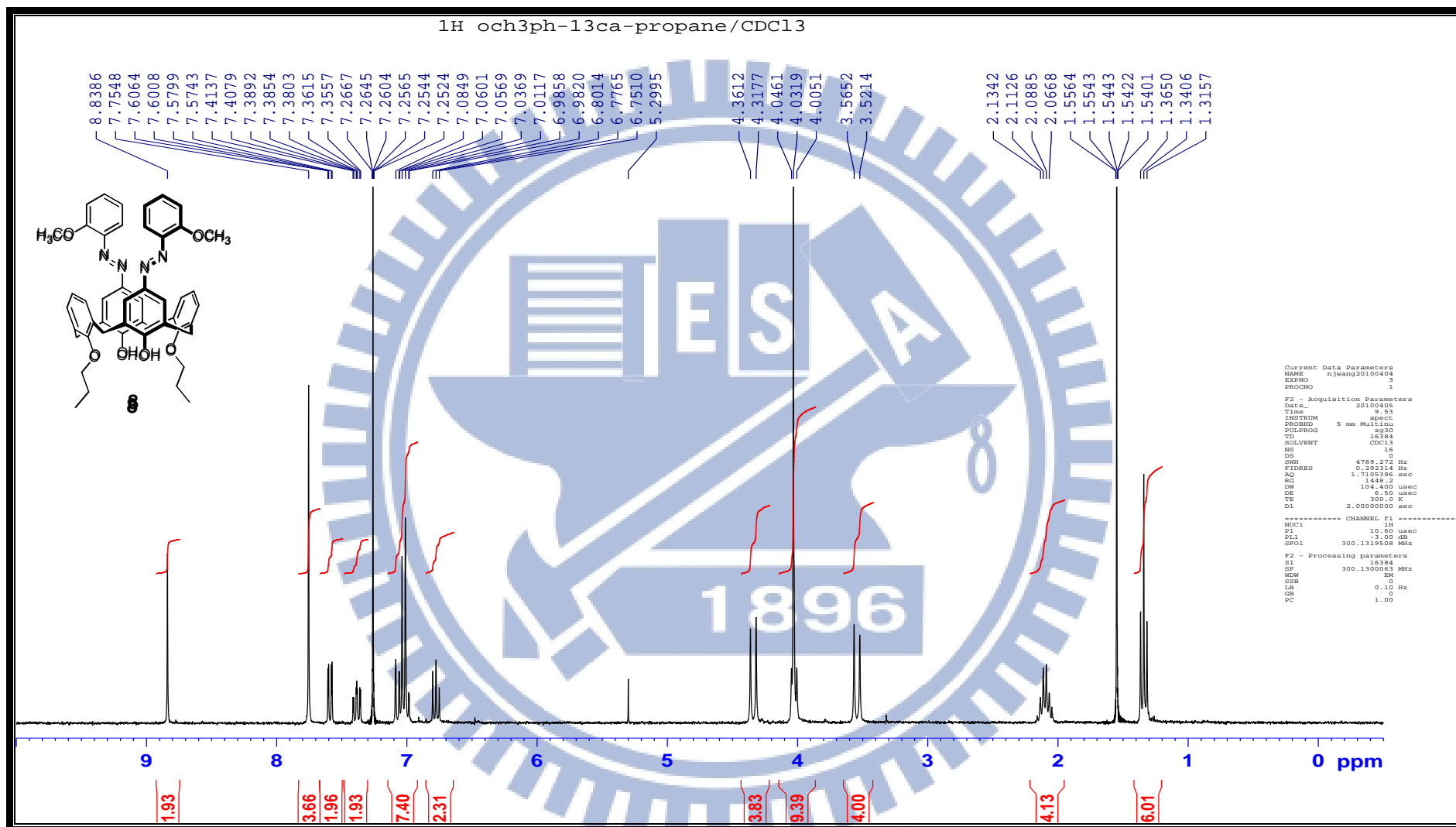
附圖十一、化合物 5 之  $^{13}\text{C}$  和 DEPT-NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 光譜圖



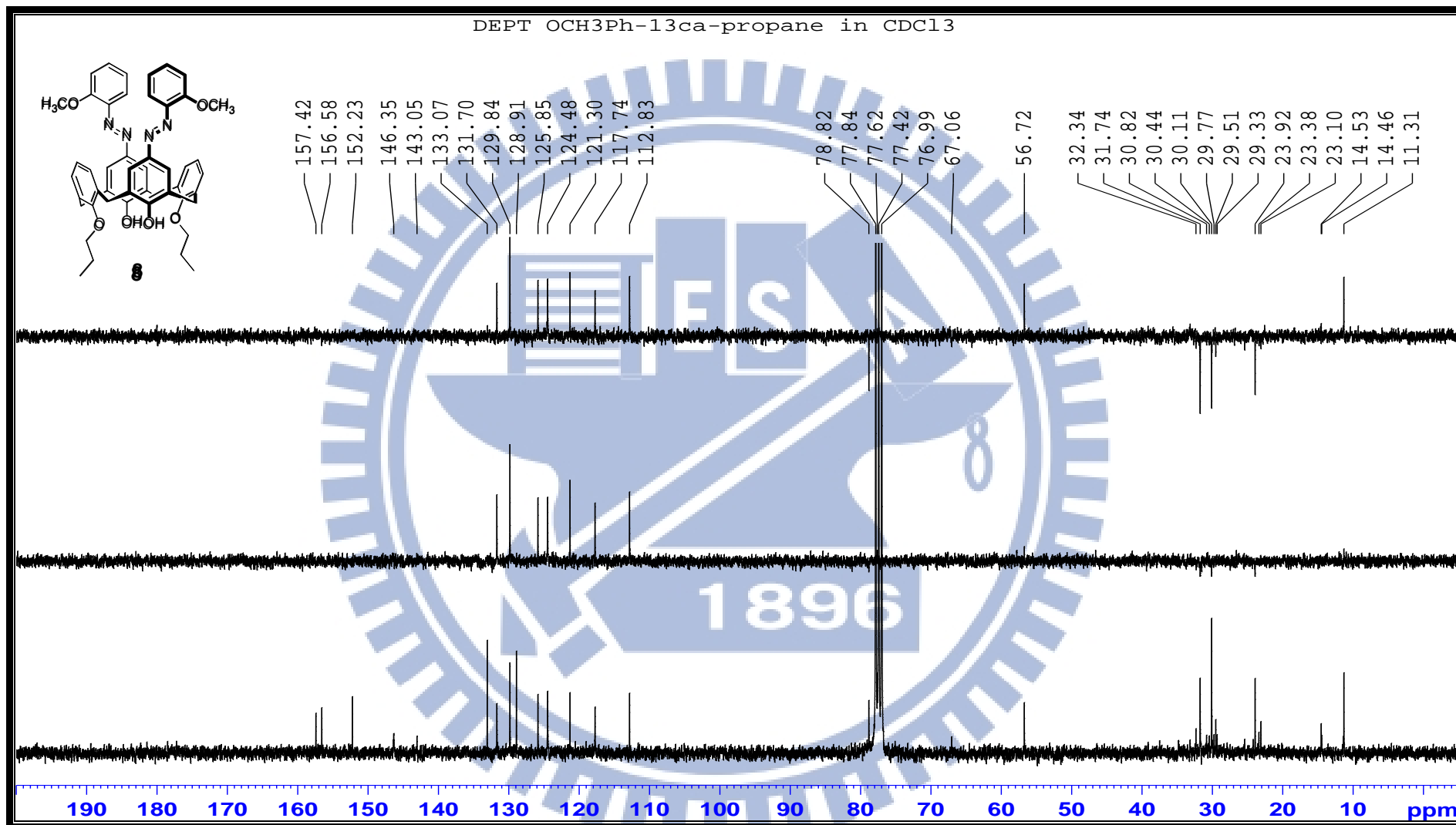
附圖十二、化合物 6 之  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 光譜圖



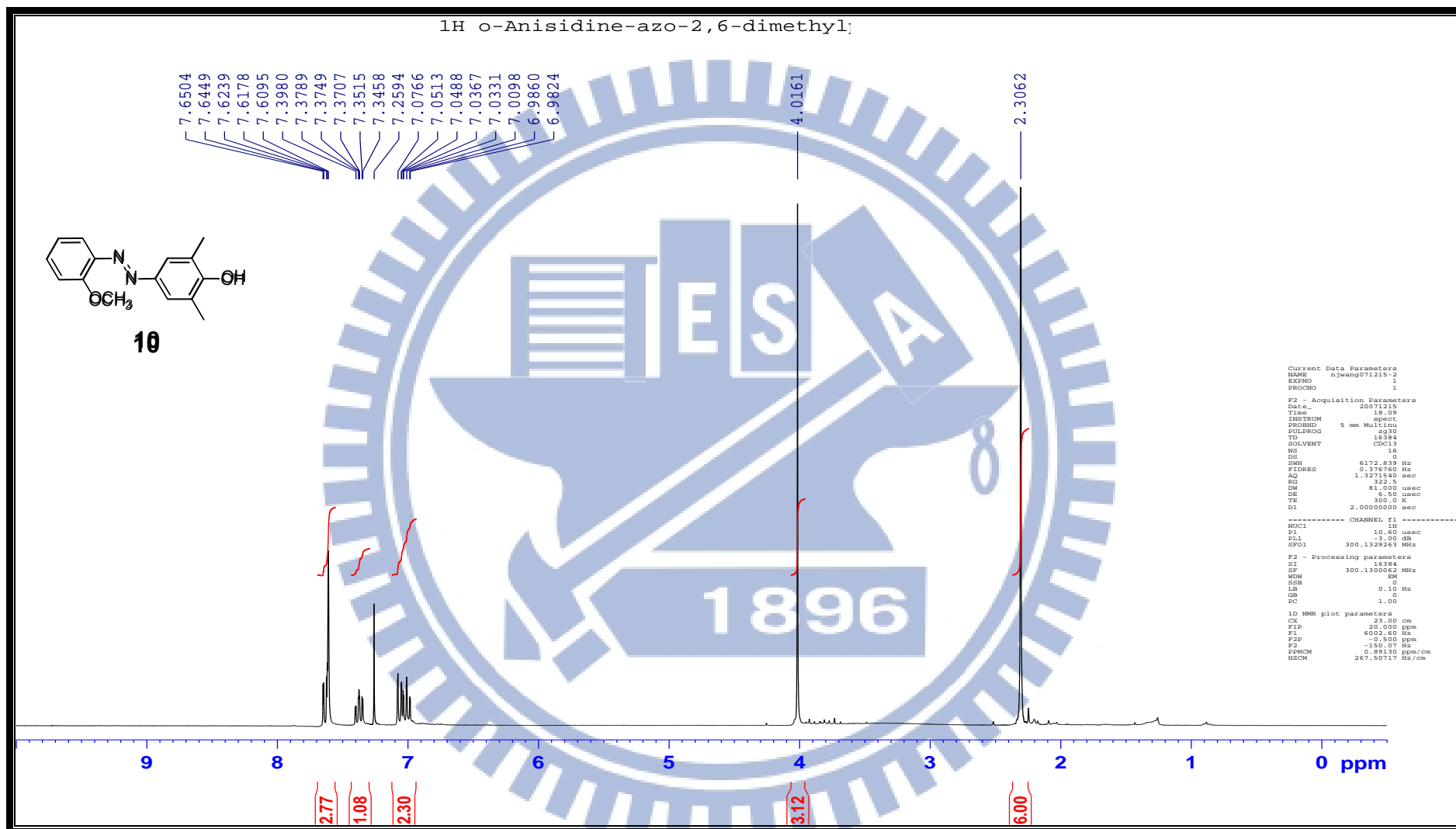
附圖十三、化合物 **6** 之 <sup>13</sup>C 和 DEPT-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖



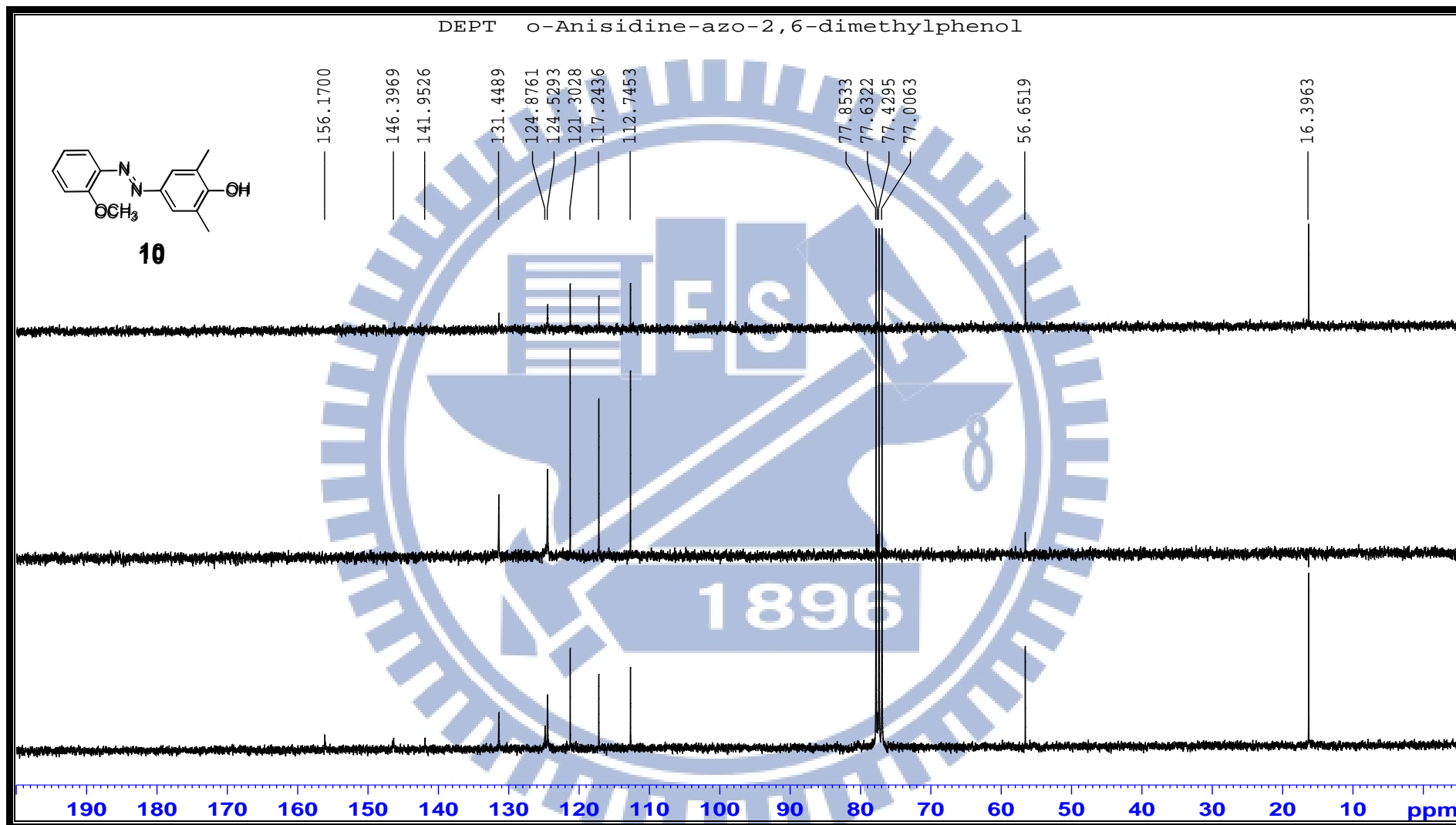
附圖十四、化合物 8 之  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 光譜圖



附圖十五、化合物 **8** 之  $^{13}\text{C}$  和 DEPT-NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 光譜圖

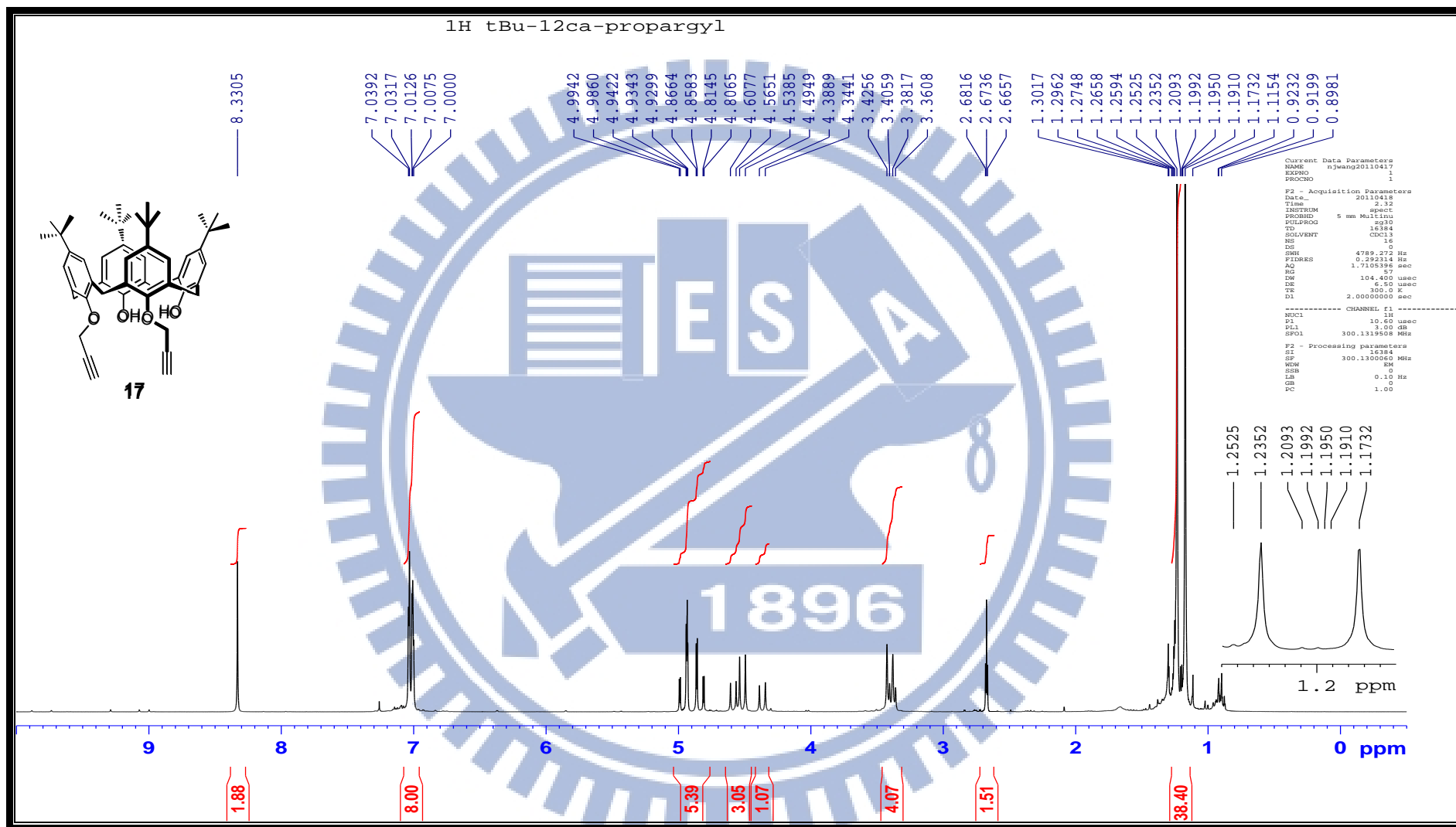


附圖十六、化合物 10 之 <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖

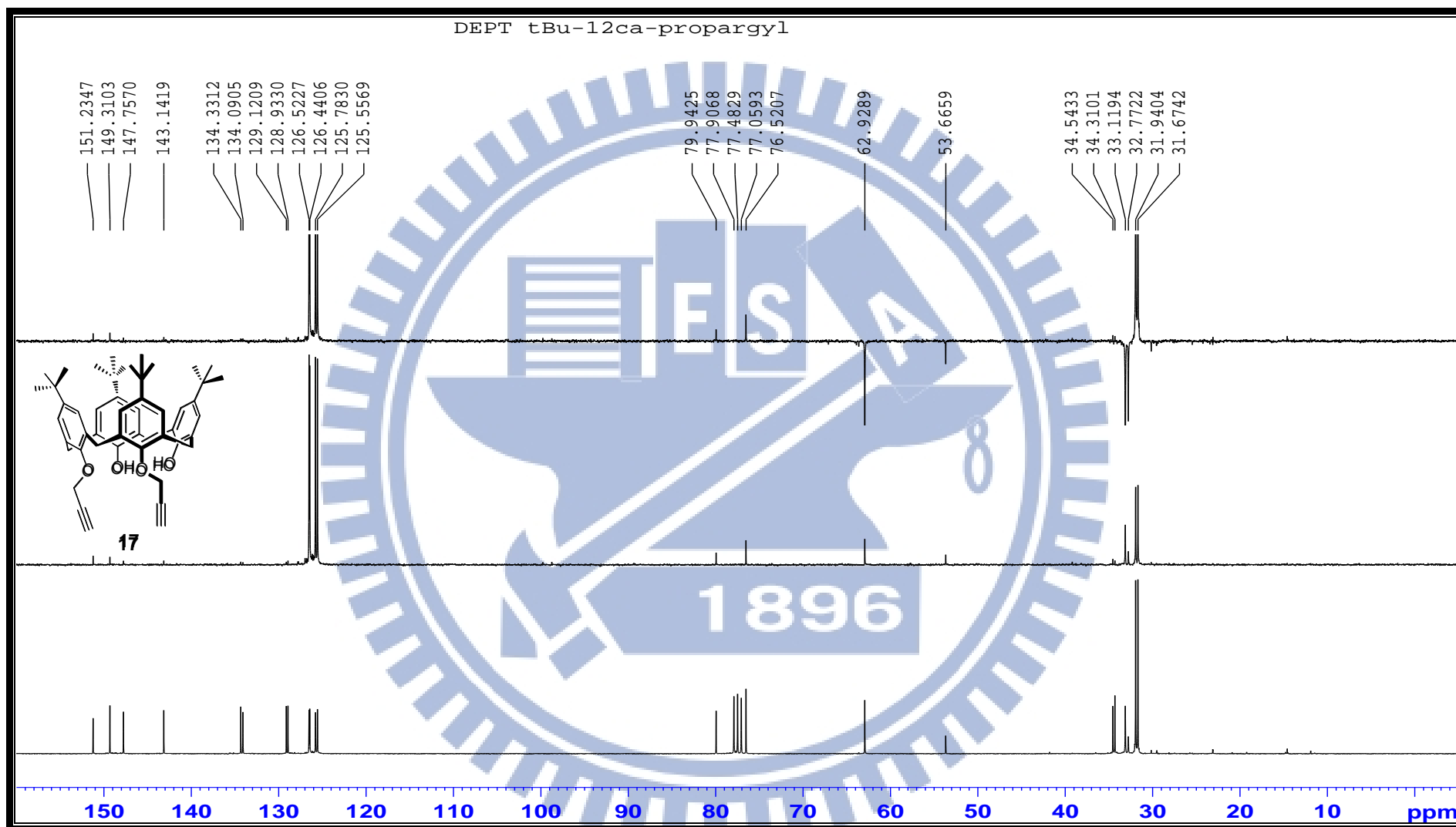


附圖十七、化合物 10 之  $^{13}\text{C}$  和 DEPT-NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 光譜圖

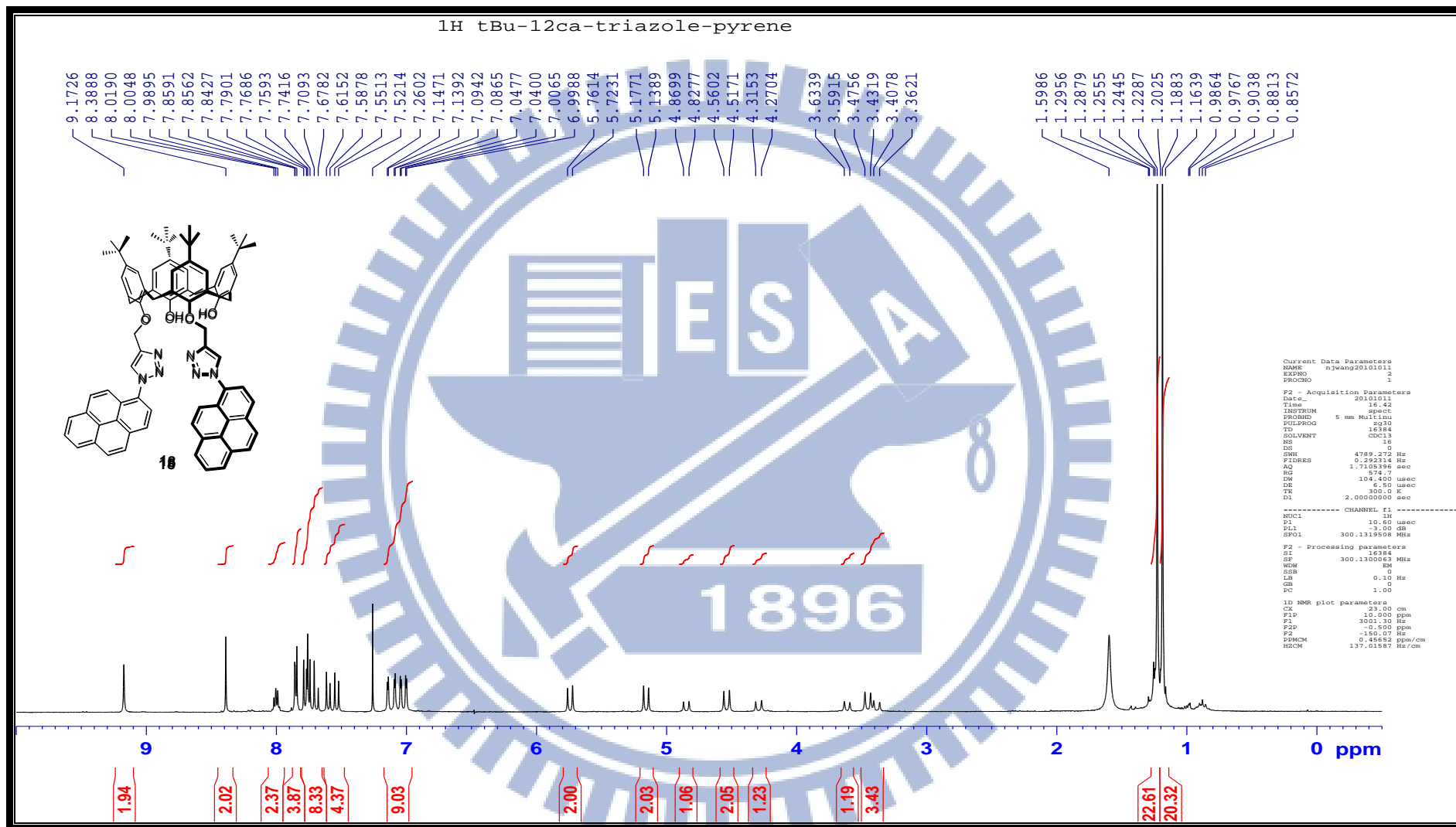




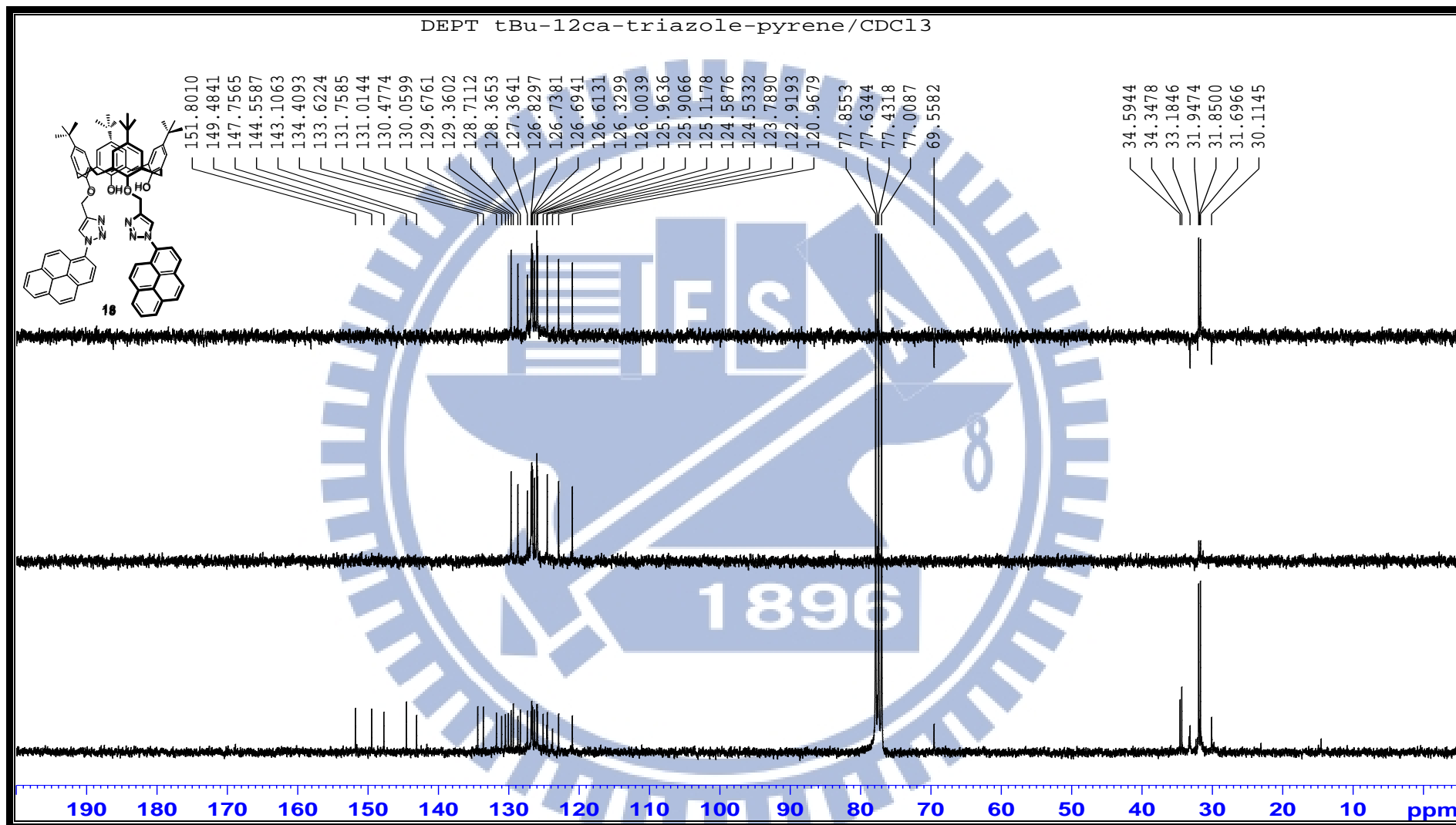
附圖十八、化合物 17 之 <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖



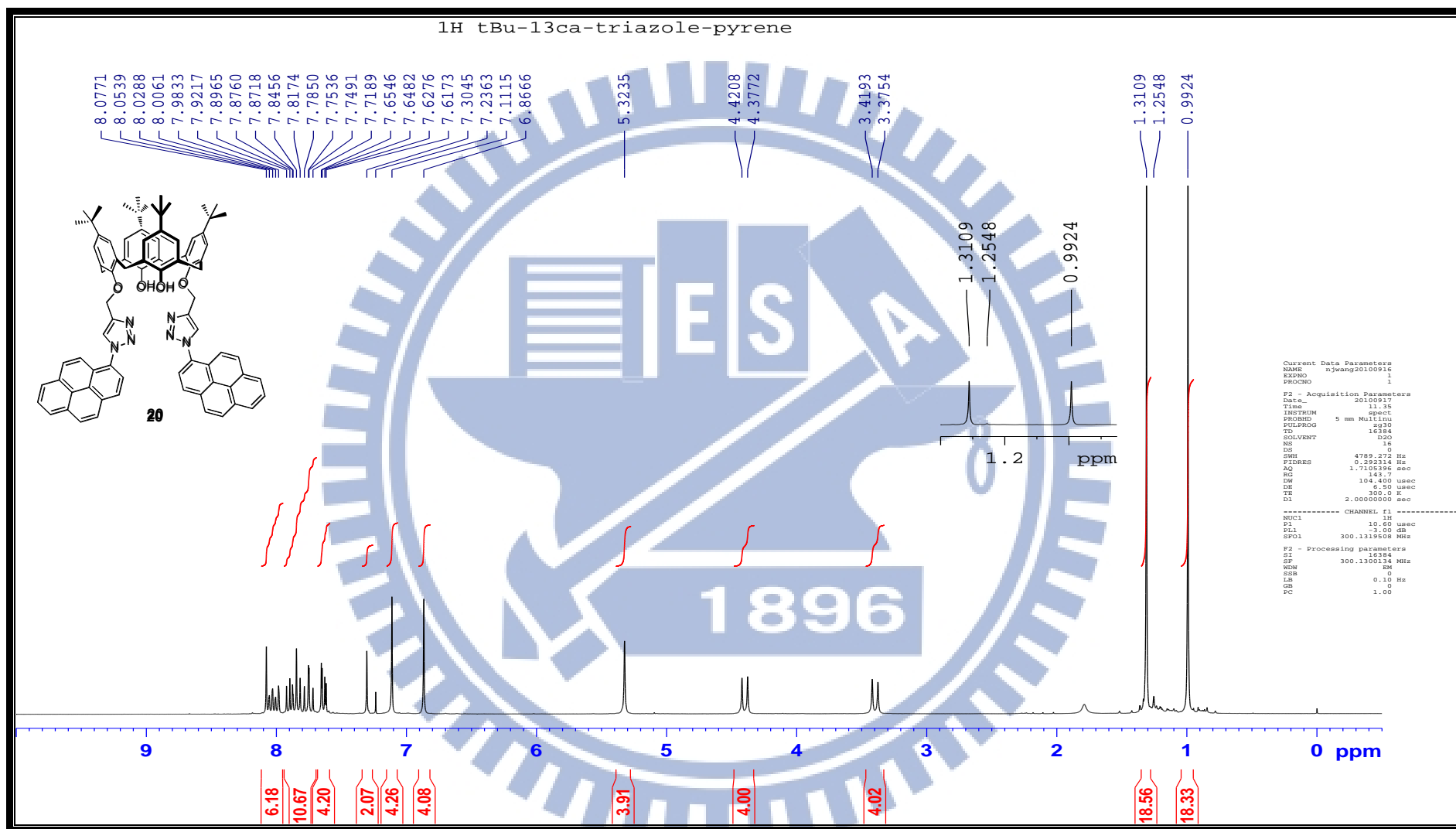
附圖十九、化合物 17 之  $^{13}\text{C}$  和 DEPT-NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 光譜圖



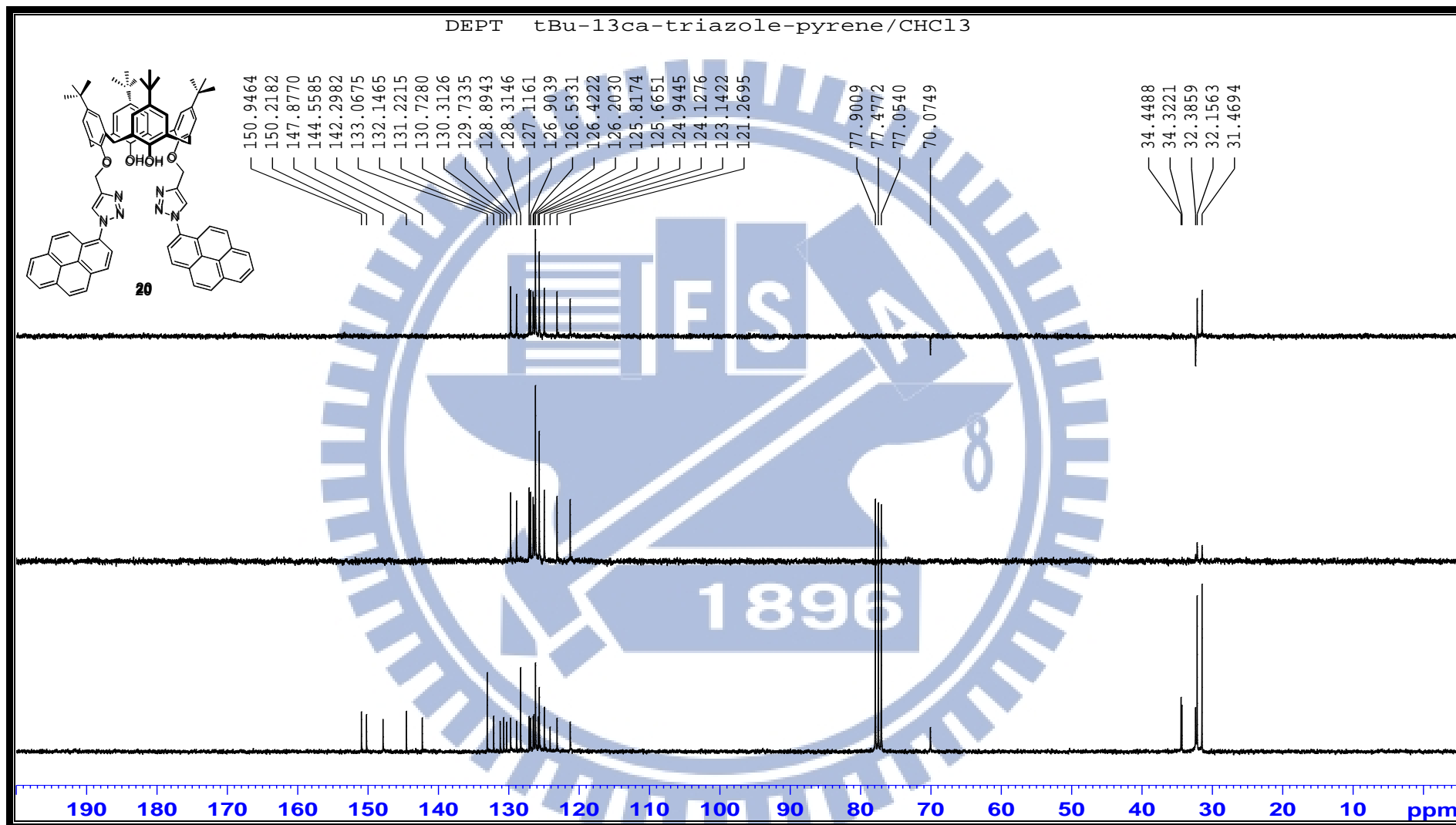
附圖二十、化合物 18 之 <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖



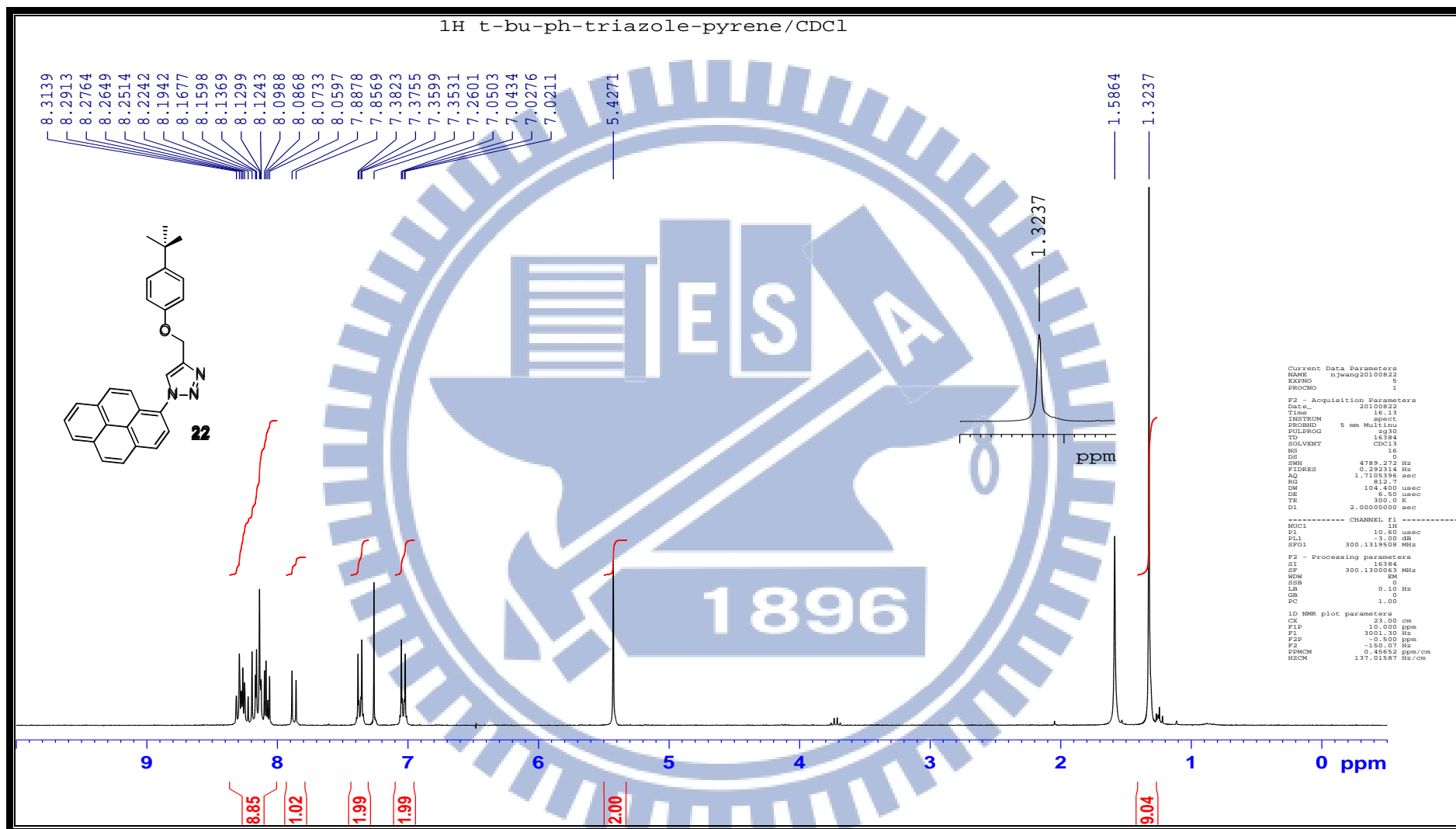
附圖二十一、化合物 **18** 之 <sup>13</sup>C 和 DEPT-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖



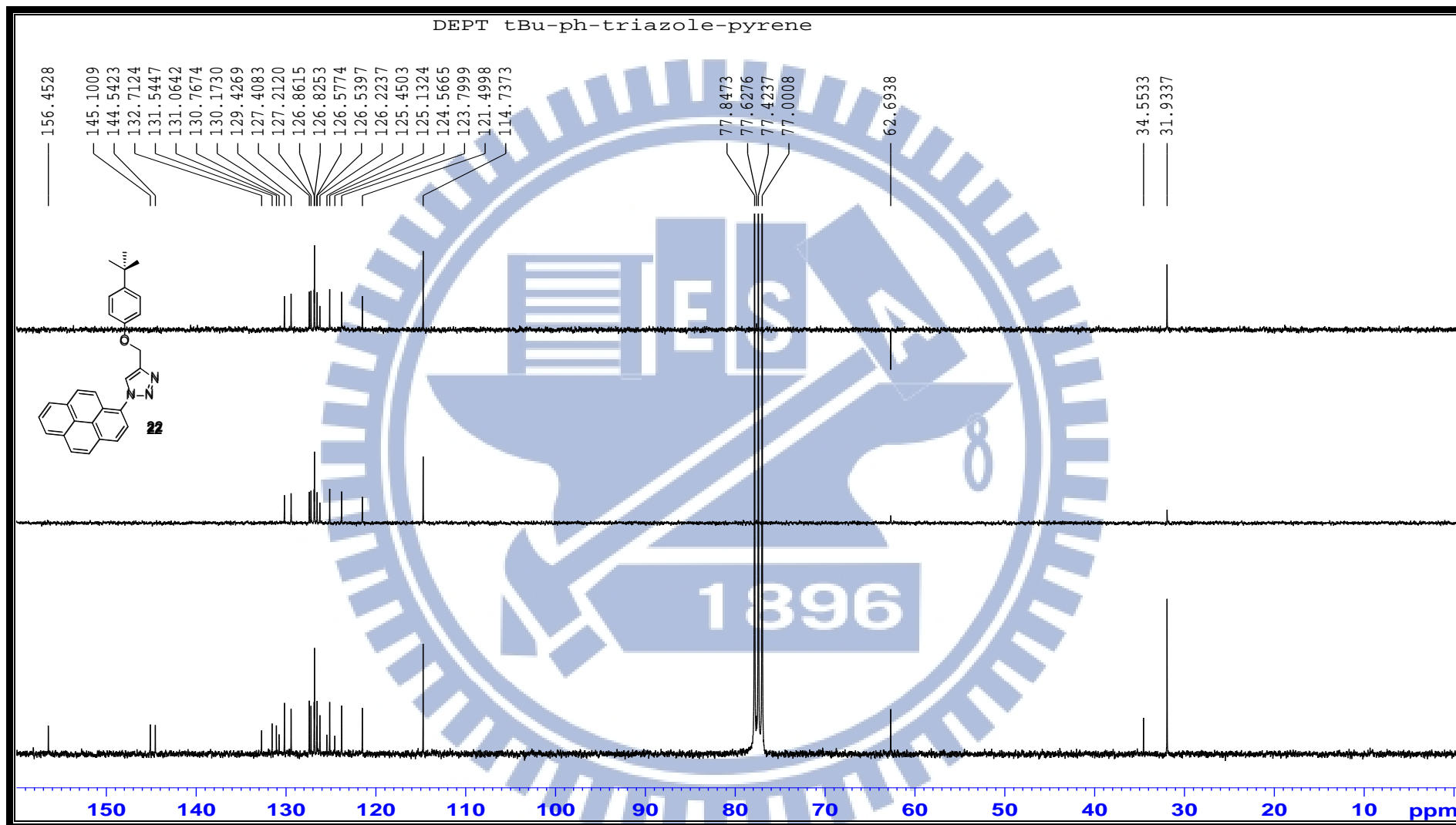
附圖二十二、化合物 **20** 之 <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖



附圖二十三、化合物 **20** 之 <sup>13</sup>C 和 DEPT-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖

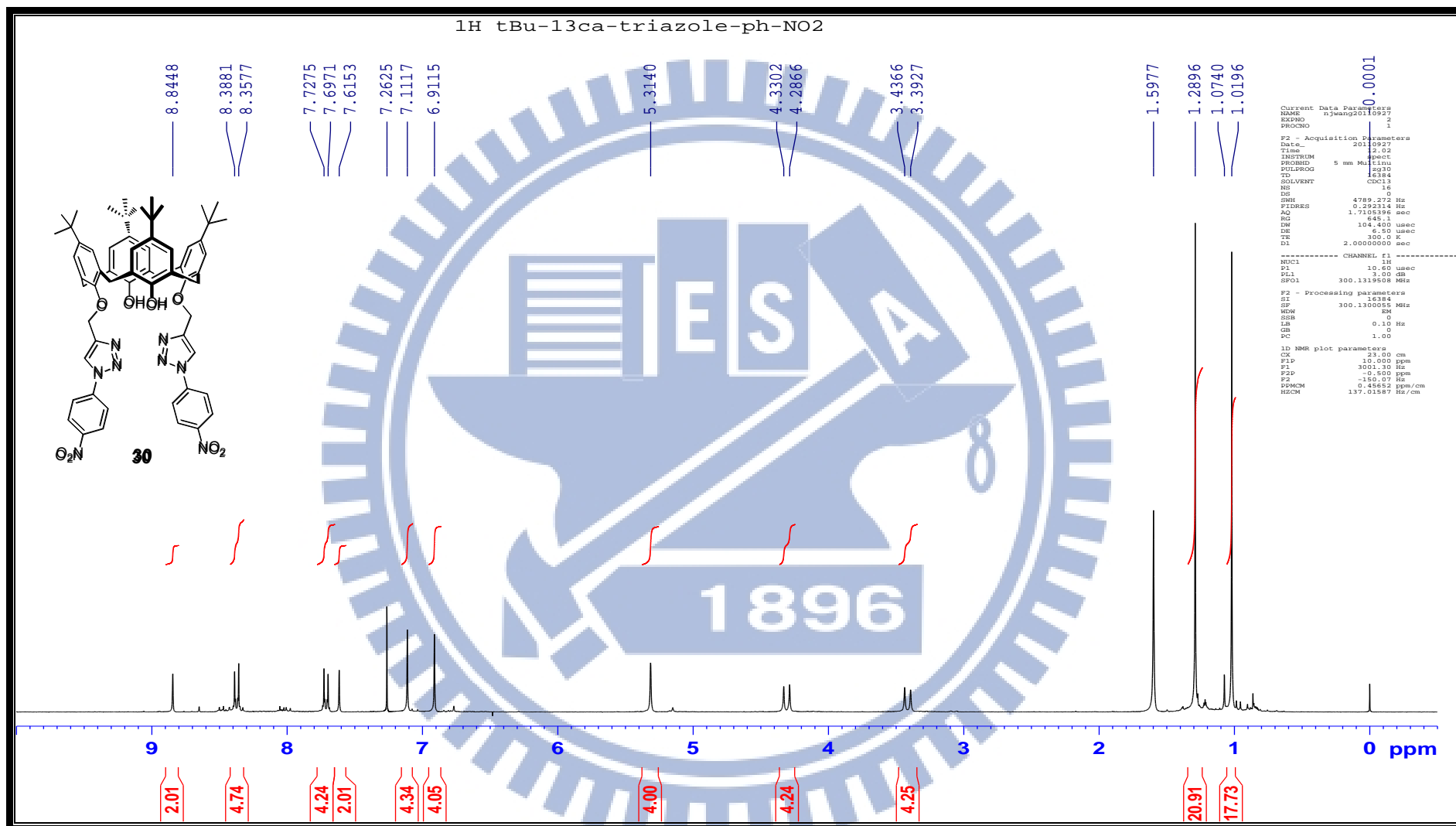


附圖二十四、化合物 22 之 <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖

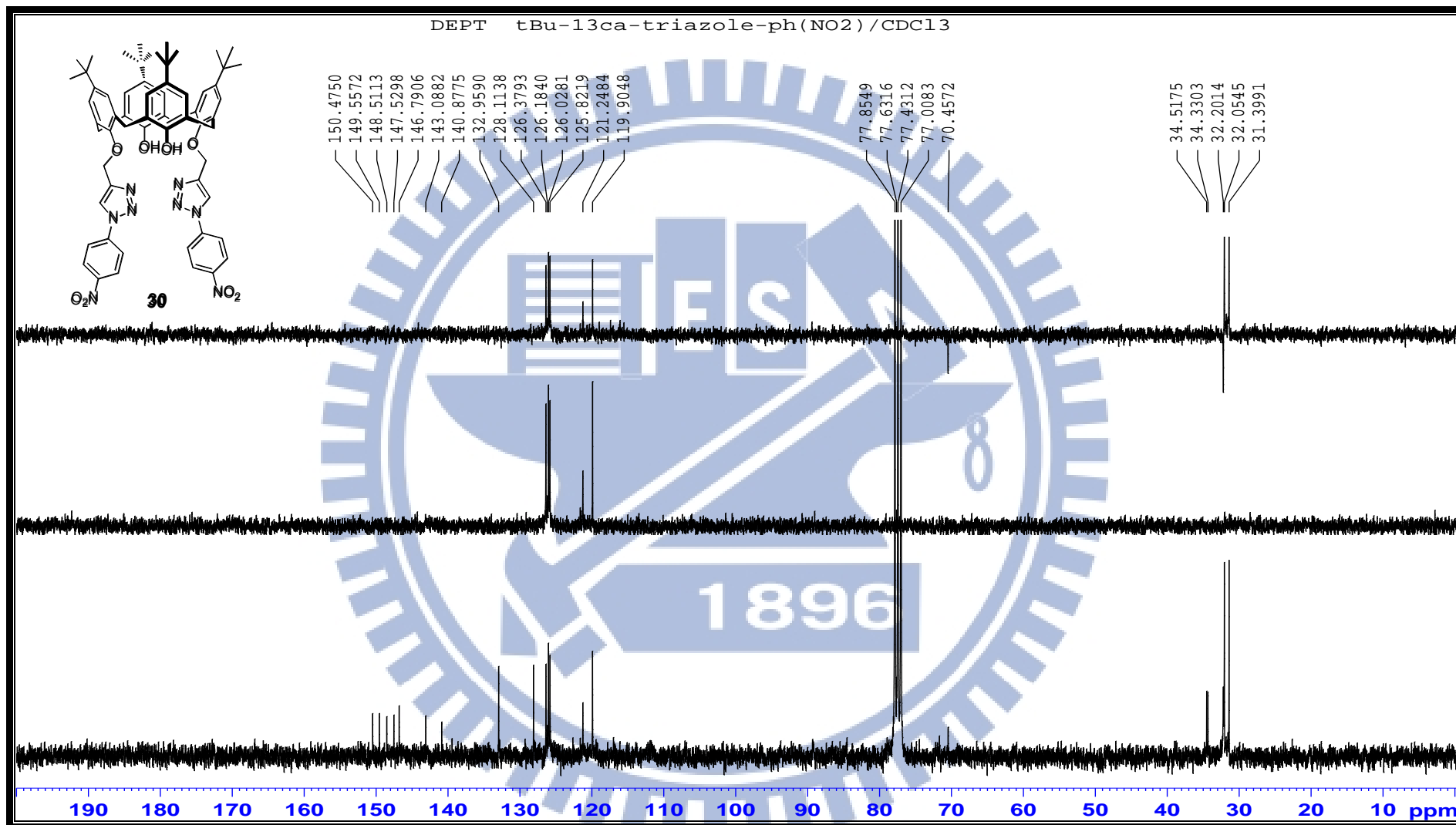


附圖二十五、化合物 22 之  $^{13}\text{C}$  和 DEPT-NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 光譜圖

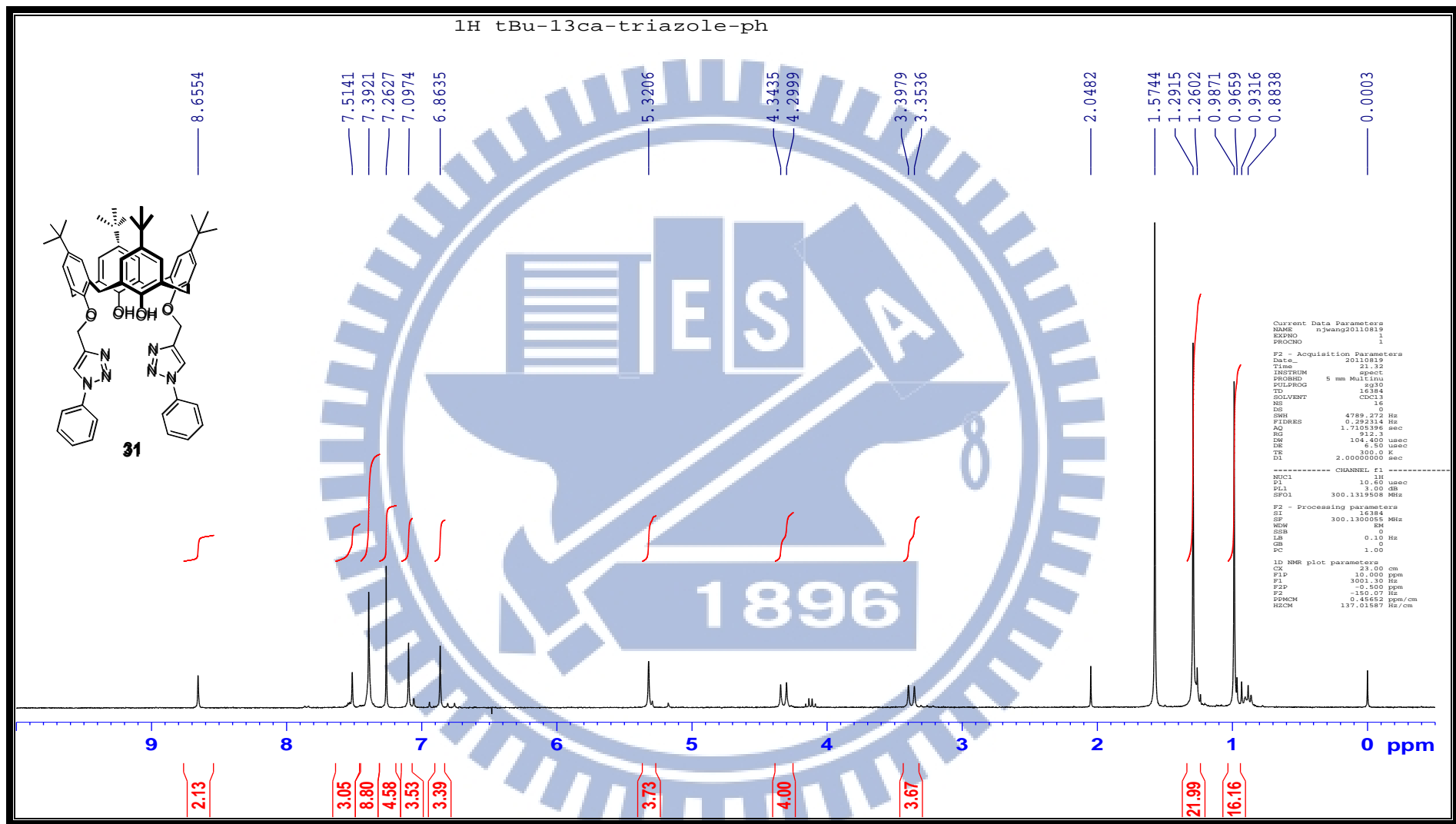




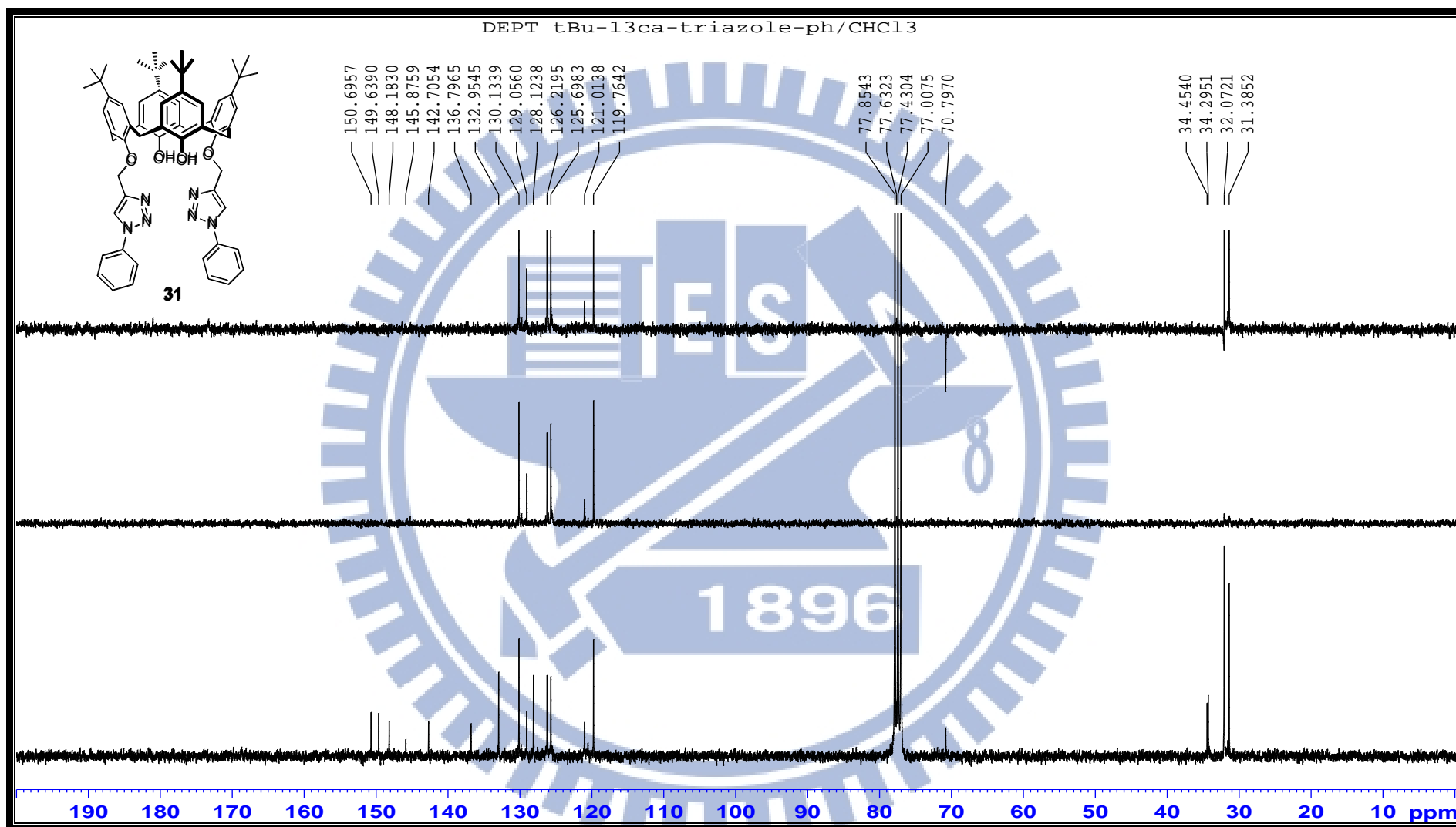
附圖二十六、化合物 30 之  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 光譜圖



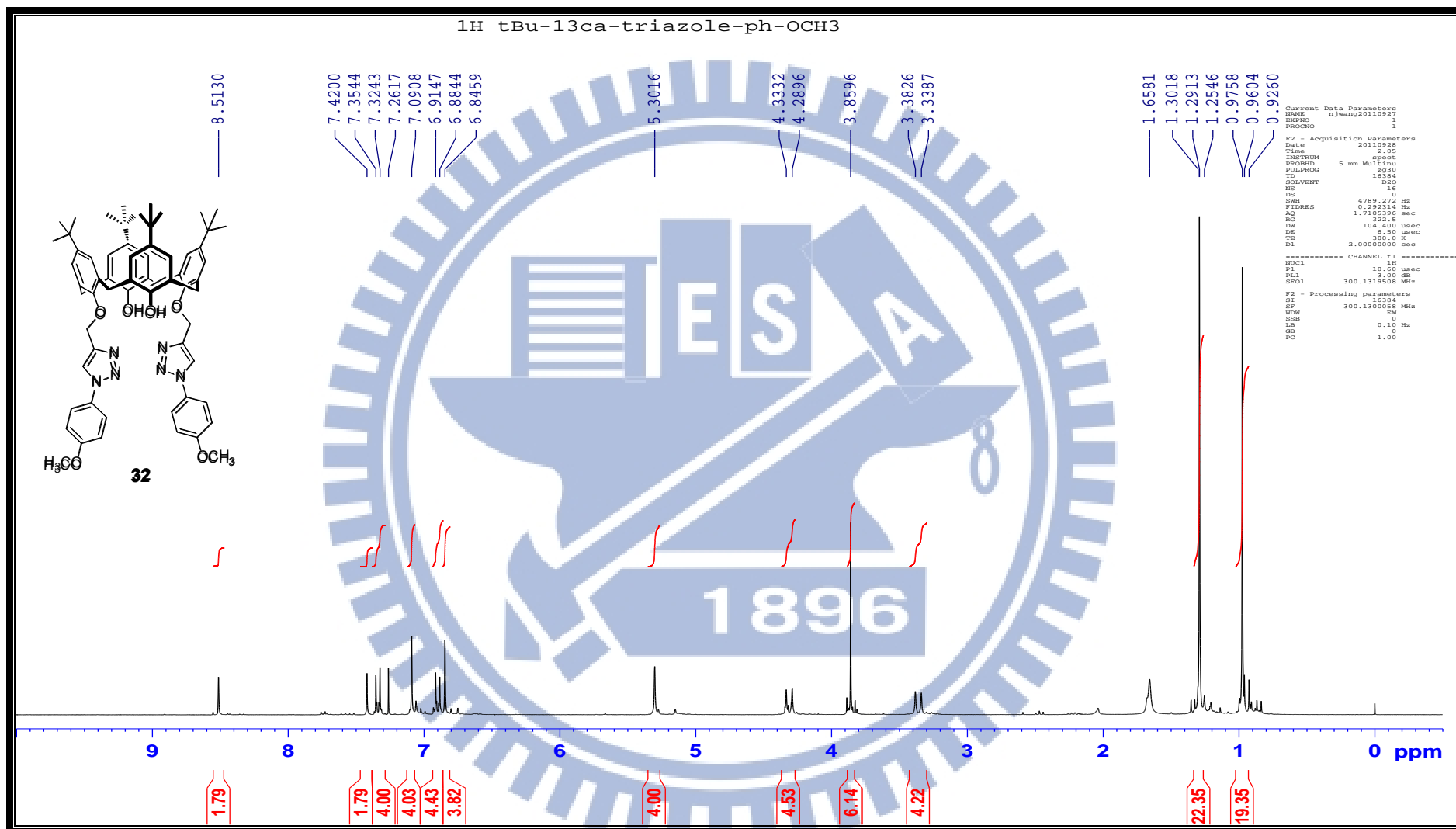
附圖二十七、化合物 30 之 <sup>13</sup>C 和 DEPT-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖



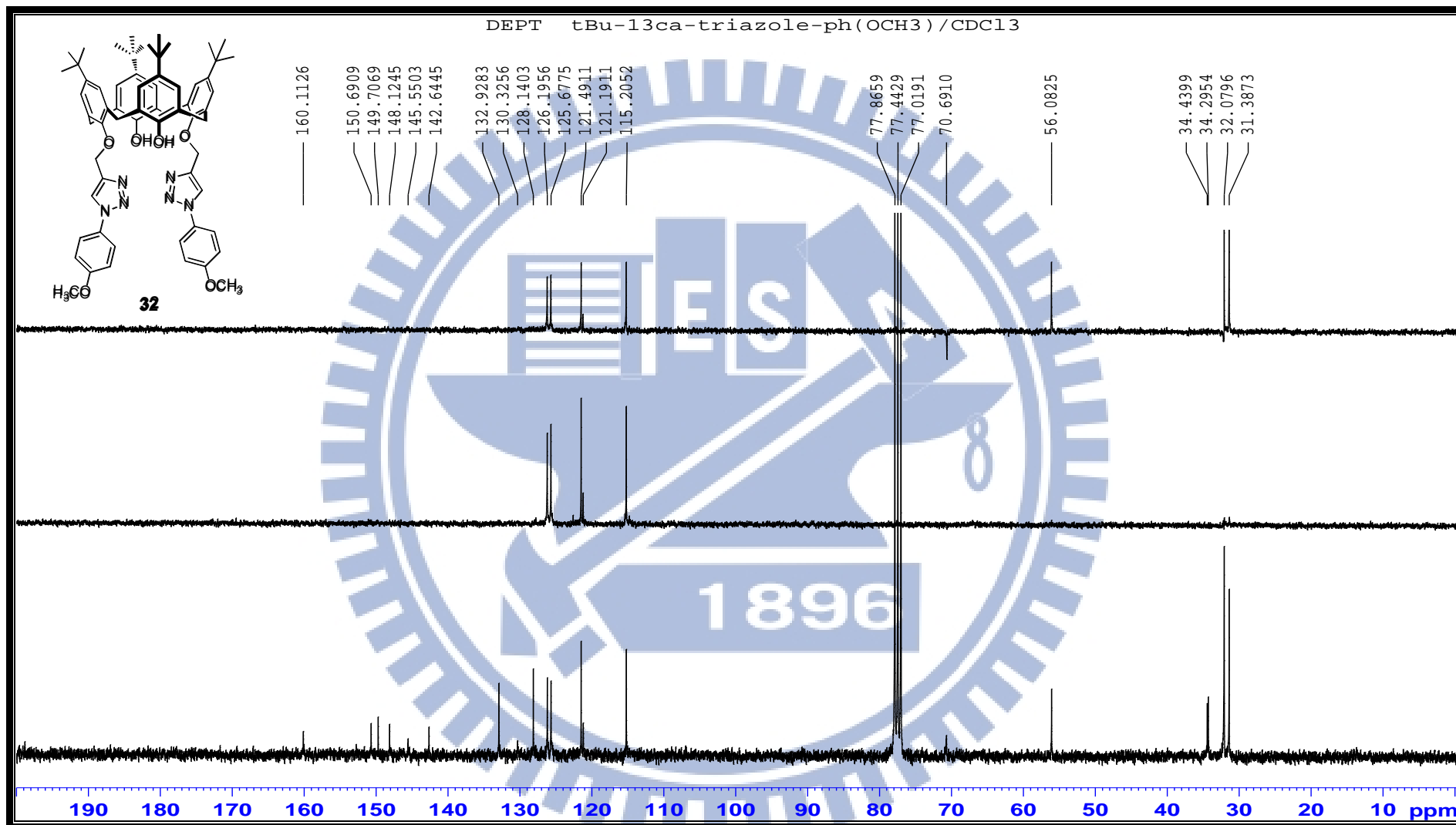
附圖二十八、化合物 31 之  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 光譜圖



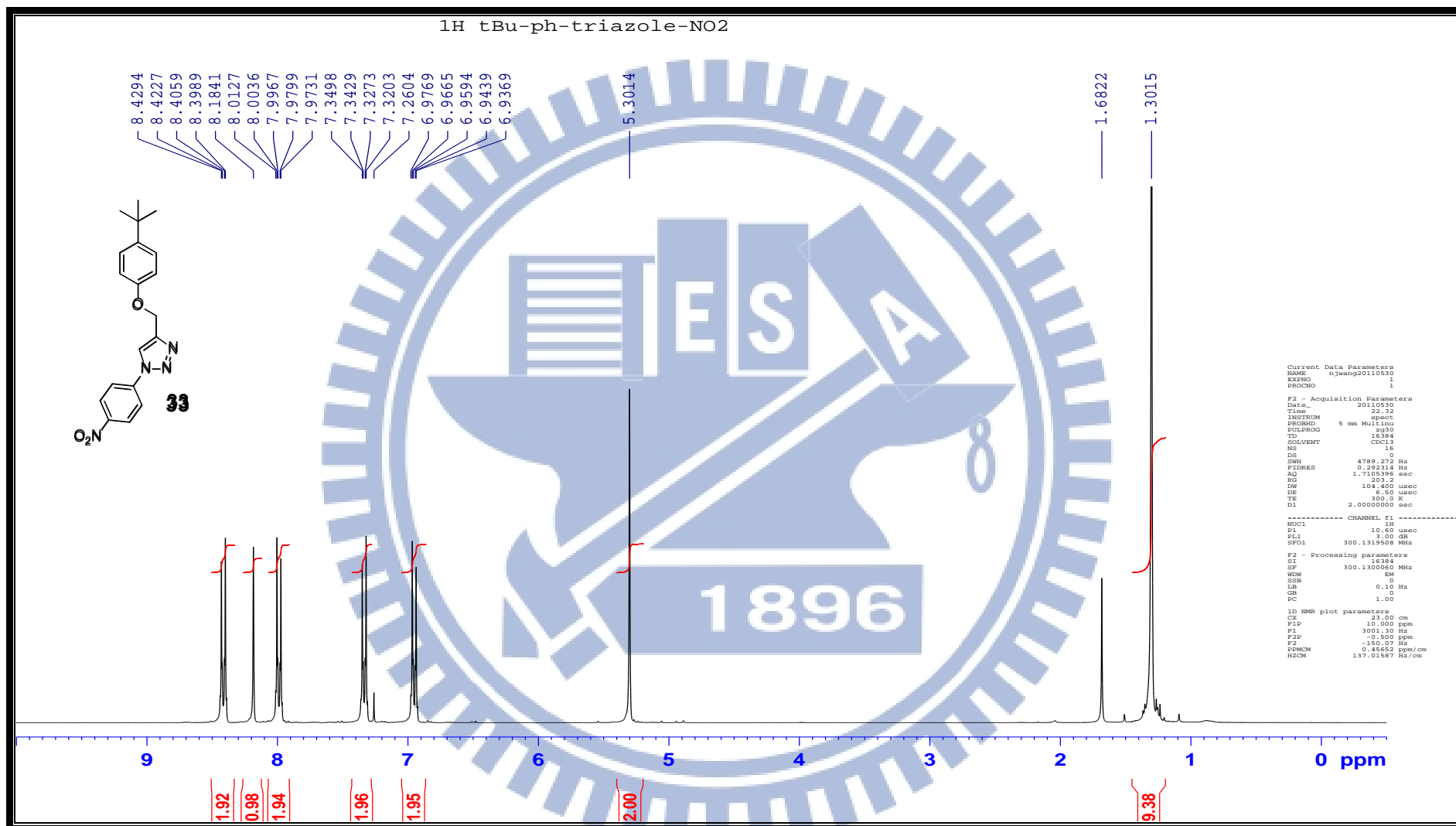
附圖二十九、化合物 **31** 之 <sup>13</sup>C 和 DEPT-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖



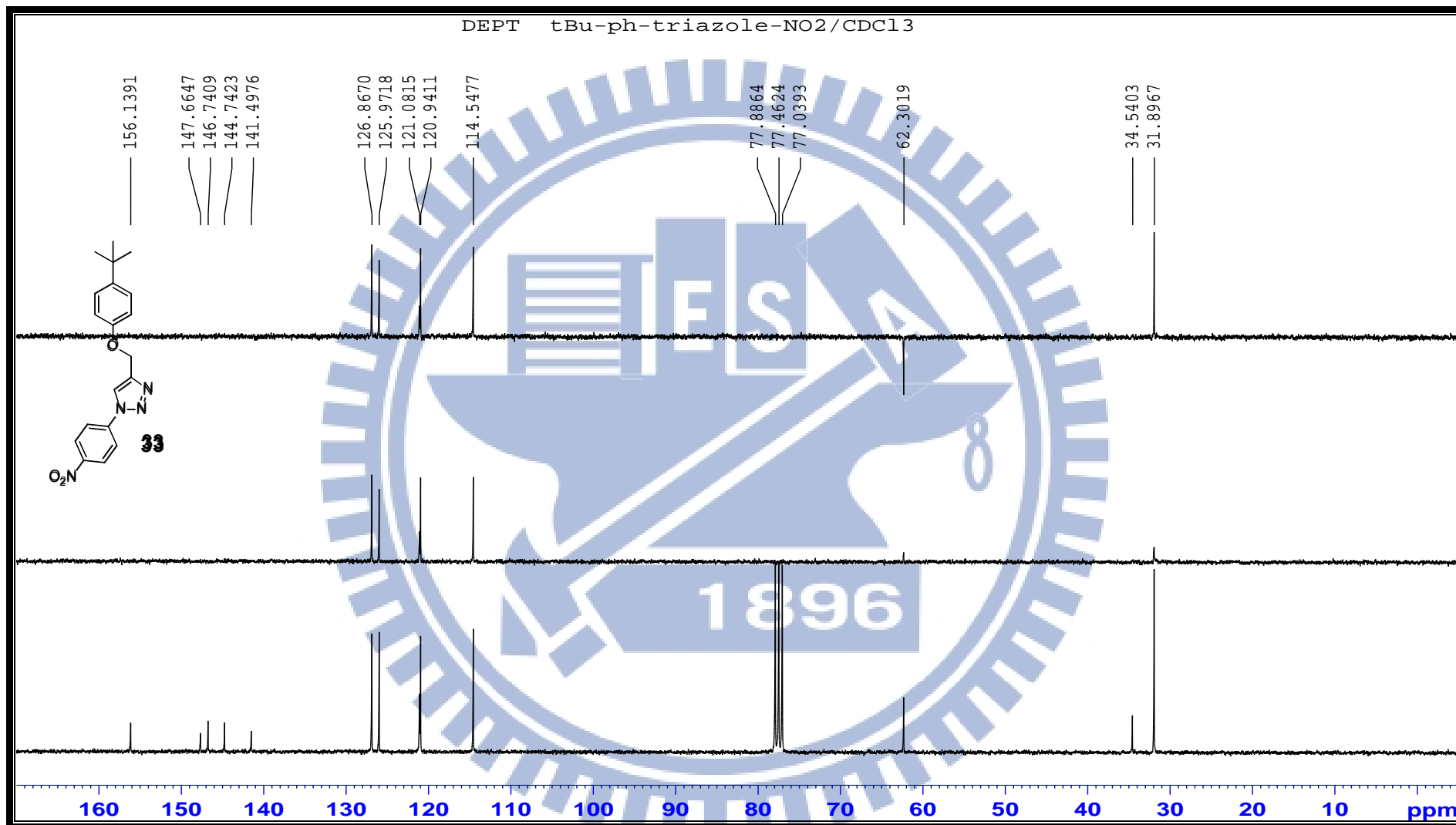
附圖三十、化合物 32 之 <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖



附圖三十一、化合物 **32** 之 <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖



附圖三十二、化合物 33 之 <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜圖



附圖三十三、化合物 **33** 之 <sup>13</sup>C 和 DEPT-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 光譜



## 簡 歷

姓名： 王乃珍

籍貫： 中華民國 台灣 高雄市

學歷： 交通大學應用化學所 博士班

交通大學應用化學所 碩士班

東海大學 化學系

