

目錄

	頁次
中文摘要	i
英文摘要	iii
致謝	iv
目錄	vi
圖目錄	viii
式圖目錄	x
表目錄	xii
第一章 緒論.....	1
1.1 芳杯簡介.....	1
1.2 芳杯的命名規則.....	4
1.3 芳杯的性質及衍生化.....	5
1.4 發色基團在芳杯上的應用.....	10
1.5 主客化學在 Sol-gel 上的應用.....	14
1.6 QCM 在主客化學上的應用.....	17
第二章 研究動機.....	23
第三章 結果與討論.....	25
3.1 <i>p</i> -tert-Butylcalix[4]arene 之合成.....	25



3.2	Calix[4]arene ⁷ 之合成.....	26
3.3	下緣三酯基芳杯 26 之合成研究.....	27
3.4	上緣單丙烯基下緣三酯基芳杯 28 之合成研究.....	30
3.5	含發色團的下緣三酯基芳杯之合成研究.....	33
3.6	下緣三酯 calix[4]arene 結合在金表面並以 QCM 作為感測 之研究.....	43
3.7	下緣三酯芳杯以 Sol-gel 聚合反應生成有機-無機複合材 料.....	56
第四章	結論.....	60
第五章	實驗部份.....	61
5.1	試藥及測試方法.....	61
5.2	實驗步驟及光譜資料.....	63
第六章	參考文獻.....	83
附圖	88
附錄	118



圖目錄

	頁次
圖一	芳杯之結構..... 1
圖二	芳杯的的四種構形示意圖..... 3
圖三	對-三級丁酚與甲醛在鹼的催化條件下所得之產物..... 4
圖四	芳杯之立體示意圖..... 5
圖五	Calix[4]arenene 亞甲基架橋之氫與碳核磁共振光譜..... 6
圖六	芳杯陰離子形成氫鍵的穩定性..... 7
圖七	化合物 8 與碳六十進行錯合..... 8
圖八	化合物 9 加入不同金屬離子的 UV/Vis 光譜..... 11
圖九	化合物 12 和 13 與金屬離子錯合之 UV/Vis 光譜..... 12
圖十	化合物 15 和掌性分子錯合的 Stern-Volmer plots..... 14
圖十一	化合物 16 及 17 之示意圖..... 15
圖十二	萃取 Sr ²⁺ 及 gel 再生的循環圖..... 16
圖十三	<i>p-tert</i> -Butylcalix[4]arenetetrathiolate 鍵結在金表面..... 18
圖十四	將化合物 22 鍵結在金表面上..... 21
圖十五	化合物 22 之石英晶片在 QCM 中所測得頻率的變化量..... 22
圖十六	化合物 26 之簡單示意圖..... 29
圖十七	26, 27, 28 之 ¹ H-NMR 光譜圖比較..... 32
圖十八	化合物 29 在添加 10 當量的鹼金族、鹼土族金屬之過氧酸..... 36
圖十九	化合物 29 在添加 10 當量的過渡金屬之過氧酸鹽類後的..... 37
圖二十	化合物 32a-c 之 ¹ H-NMR 光譜圖比較..... 41
圖二十一	化合物 26 和 32b 之 ¹³ C-NMR 光譜圖比較..... 43

圖二十二	化合物 34 的 H,H-COSY 圖.....	47
圖二十三	化合物 34 和添加不同當量的 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 後之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖比較.....	48
圖二十四	化合物 34 和不同當量數之鉛離子錯合與化學位移改變量作圖.....	49
圖二十五	化合物 34 和添加 1 當量的 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 後之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖比較.....	50
圖二十六	化合物 34 和金屬錯合的假想圖.....	50
圖二十七	化合物 34 和不同當量的 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 結合 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖比	52
圖二十八	化合物 34 添加 0.6 當量 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 之 H,H-COSY 光譜圖...	53
圖二十九	化合物 34 自行鍵結於晶片表面上之示意圖.....	54
圖三十	化合物 34 之石英晶片以 QCM 在注入 10^{-3} M $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 所測得頻率的變化圖.....	55
圖三十一	化合物 34 之石英晶片飽和後注入 10^{-3} M EDTA 之水溶液所測得頻率的變化圖.....	56
圖三十二	化合物 28 和化合物 35 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖比較.....	58

式圖目錄

	頁次
式圖一	<i>p-tert</i> -Butylcalix[4]arene 之環化合成..... 2
式圖二	芳杯上緣官能基化示意圖..... 9
式圖三	芳杯下緣官能基化示意圖..... 10
式圖四	化合物 14 之淬熄現象與錯合金屬離子後的螢光現象... 13
式圖五	<i>p-tert</i> -Butylcalixarene 1 之合成..... 25
式圖六	Retro Friedel-Crafts alkylation 之反應機制..... 26
式圖七	下緣三酯基芳杯 26 之合成..... 27
式圖八	腈氧化物之合成方法..... 28
式圖九	上緣單丙烯基下緣三酯基芳杯 28 之合成..... 31
式圖十	<i>para</i> -Claisen rearrangement 的反應機制..... 31
式圖十一	含偶氮基團之下緣三酯基芳杯 29 之合成..... 34
式圖十二	化合物 29 以氯仿為溶劑在 25°C 下的金屬篩選反應式..... 36
式圖十三	單取代 hydroximoyl chloride 31a-c 之合成..... 38
式圖十四	nitrile oxides 和烯基進行 1,3-偶極環化加成反應..... 39
式圖十五	含 isoxazoline 取代之下緣三酯基芳杯 32a-c 之合成..... 40
式圖十六	上緣含硫醇取代之下緣三酯基芳杯 34 之合成..... 45

式圖十七	上緣含 3-(triethoxysilyl)propyl 基團的下緣三酯芳杯之合成.....	57
式圖十八	Sol-gel 聚合反應之反應機制.....	59



表目錄

頁次

表一	以 <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arenetetrathiolate 晶片感測有機化合物 在 QCM 中所呈現的頻率變化量.....	19
表二	Sample A-F 在 QCM 和原子光譜下所測得的結果之比較.....	20
表三	化合物 26 之 $^1\text{H-NMR}$ 與 $^{13}\text{C-NMR}$ 圖譜資料.....	29
表四	26, 27, 28 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜訊號比較.....	33



附圖目錄

	頁次
附圖 1 26,27,28- <i>tris</i> [(Ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 26 之 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 光譜圖.....	88
附圖 2 26,27,28- <i>tris</i> [(Ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 26 之 DEPT- $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) 光譜圖.....	89
附圖 3 26,27,28- <i>tris</i> [(Ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 26 之 FAB 質譜圖.....	90
附圖 4 25-Allyloxy-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 27 之 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 光譜圖.....	91
附圖 5 25-Allyloxy-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 27 之 DEPT- $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) 光譜圖.....	92
附圖 6 25-Allyloxy-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 27 之 FAB 質譜圖.....	93
附圖 7 5-Allyl-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 28 之 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 光譜圖.....	94
附圖 8 5-Allyl-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 28 之 DEPT- $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) 光譜.....	95
附圖 9 5-Allyl-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 28 之 FAB 質譜圖.....	96
附圖 10 5-(4-Methoxyphenylazo)-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy] calix[4]arene 29 之 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 光譜圖.....	97

附圖 11	5-(4-Methoxyphenylazo)-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy] calix[4]arene 29 之 DEPT- ¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃) 光譜圖....	98
附圖 12	5-(4-Methoxyphenylazo)-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy] calix[4]arene 29 之 FAB 質譜圖.....	99
附圖 13	5-[3'-(4-Nitro-phenyl)-4',5'-dihydro- Δ^2 -isoxazolylmethyl]-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy] -calix[4]arene 32a 之 ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	100
附圖 14	5-[3'-(4-Nitro-phenyl)-4',5'-dihydro- Δ^2 -isoxazolylmethyl]-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy] -calix[4]arene 32a 之 DEPT- ¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	101
附圖 15	5-[3'-(4-Nitro-phenyl)-4',5'-dihydro- Δ^2 -isoxazolylmethyl]-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy] -calix[4]arene 32a 之 FAB 質譜圖.....	102
附圖 16	5-[3'-(1-Naphtho)-4',5'-dihydro- Δ^2 -isoxazolylmethyl]-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 32b 之 ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	103
附圖 17	5-[3'-(1-Naphtho)-4',5'-dihydro- Δ^2 -isoxazolylmethyl]-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 32b 之 DEPT- ¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	104
附圖 18	5-[3'-(1-Naphtho)-4',5'-dihydro- Δ^2 -isoxazolylmethyl]-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 32b 之 FAB 質譜圖...	105

附圖 19	5-[3'-(2-Naphtho)-4',5'-dihydro- Δ^2 -isoxazolylmethyl]-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 32c 之 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 光譜圖.....	106
附圖 20	5-[3'-(2-Naphtho)-4',5'-dihydro- Δ^2 -isoxazolylmethyl]-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 32c 之 DEPT- $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) 光譜圖.....	107
附圖 21	5-[3'-(2-Naphtho)-4',5'-dihydro- Δ^2 -isoxazolylmethyl]-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 32c 之 FAB 質譜圖...	108
附圖 22	5-[3-(acetylthiol)propyl]-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 33 之 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 光譜圖.....	109
附圖 23	5-[3-(acetylthiol)propyl]-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 33 之 DEPT- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 光譜圖.....	110
附圖 24	5-[3-(acetylthiol)propyl]-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 33 之 FAB 質譜圖.....	111
附圖 25	5-(3-propylthiol)-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 34 之 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 光譜圖.....	112
附圖 26	5-(3-propylthiol)-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 34 之 DEPT- $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 光譜圖.....	113
附圖 27	5-(3-propylthiol)-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 34 之 FAB 質譜圖.....	114

附圖 28 5-[3-(triethoxysilyl)propyl]-26,27,28- <i>tris</i> [(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 35 之 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 光譜圖.....	115
附圖 29 以三酯芳杯為基礎之高分子化合物 36 之 Solide states $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	116
附圖 30 以三酯芳杯為基礎之高分子化合物 36 之 Solide states $^{29}\text{Si-NMR}$ 光譜圖.....	117



附錄目錄

	頁次
附錄一 5-(4-Methoxyphenylazo)-26,27,28-tris[(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 29 之 X 光繞射光譜.....	118

