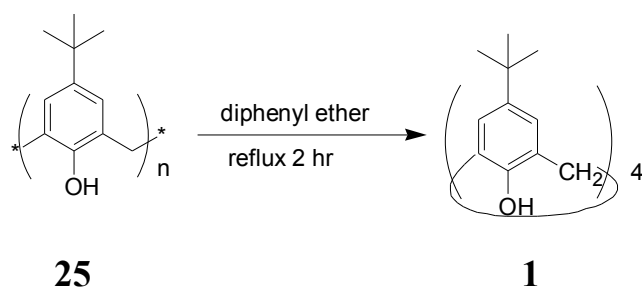


第三章 結果與討論

3.1 *p*-*tert*-Butylcalix[4]arene 之合成^{5, 39}

p-*tert*-Butylcalix[4]arene **1** 為化合物 calix[4]arene **7** 之起始物，其合成方法如式圖五所示。將化合物 **25** 置入適量的二苯醚 (diphenyl ether) 溶解後加熱迴流約 2 小時，即可得到四聚物 *p*-*tert*-butylcalix[4]arene **1**，產率約為 20-30%。

由於八聚物為動力學產物，而四聚物為熱力學產物，⁴⁰ 因此當反應溫度未達迴流溫度時，會得到部分的八聚物 *p*-*tert*-Butylcalix[8]arene，所以，必須有足夠的溫度和時間才能完全轉換成四聚物。反應所使用二苯醚的量以完全能溶解化合物為標準，太多會使產率降低，太少則會有燒焦的危險。

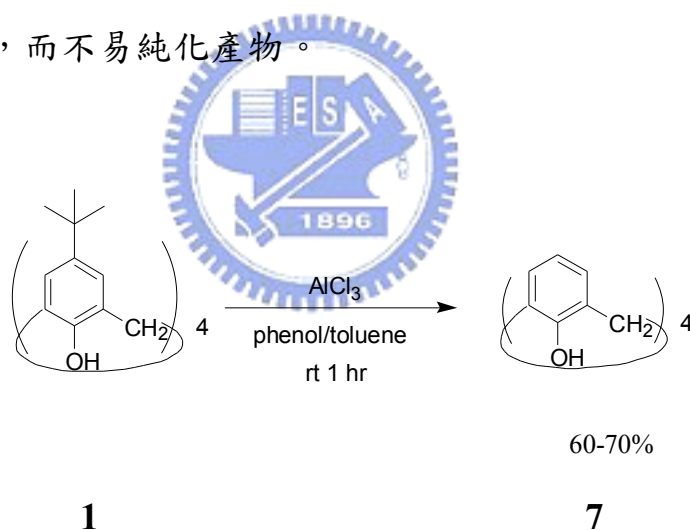


式圖五 *p*-*tert*-Butylcalixarene **1** 之合成

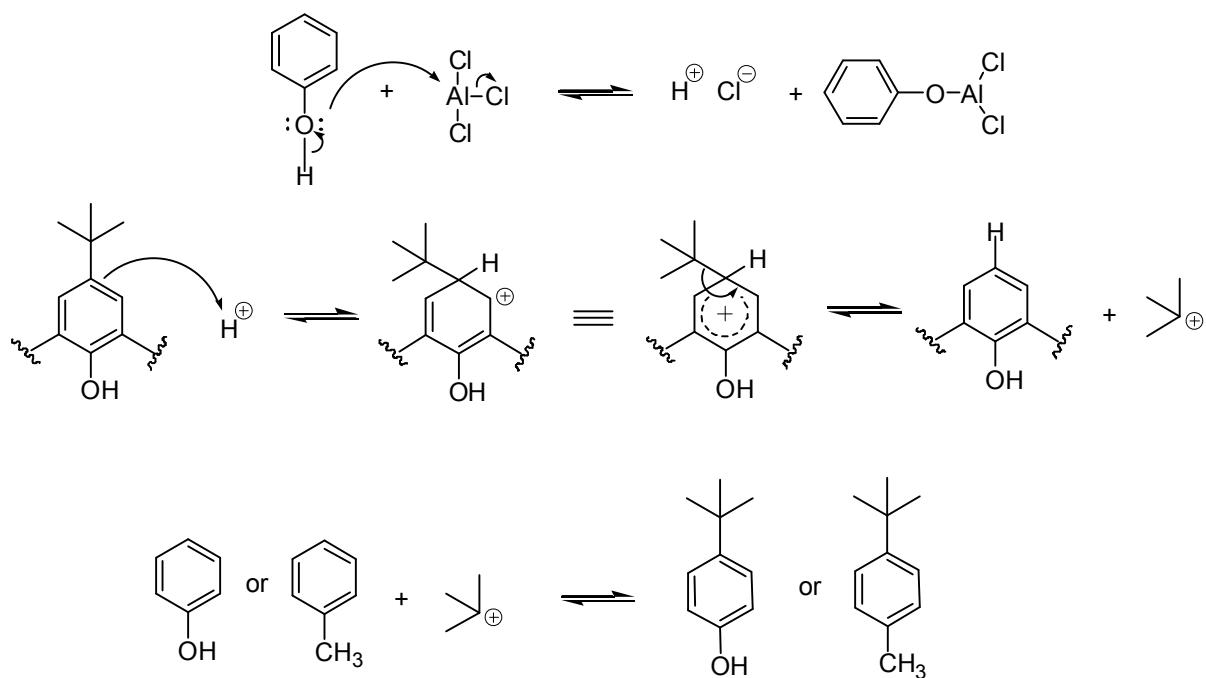
3.2 Calix[4]arene 7 之合成⁵

將 *p*-*tert*-Butylcalixarene 1 溶於含酚的甲苯溶液中，冰浴下加入三氯化鋁當作催化劑，於室溫下反應一小時，即可得到 calix[4]arene 7，產率約 60-70%，如式圖六所示。此反應稱為 dealkylation 或 retro Friedel-Crafts alkylation，推測其反應機制如式圖七所示。

由於加入三氯化鋁時會大量放熱，因此需要在冰浴下進行，待放熱趨緩後，才將反應瓶移出，在室溫下進行反應。此外，在反應時，加入催化量之三氯化鋁即可，以免大量的氫氧化鋁的產生，造成萃取時乳化現象，而不易純化產物。



式圖六 化合物 7 之合成



式圖七 Retro Friedel-Crafts alkylation 之反應機制

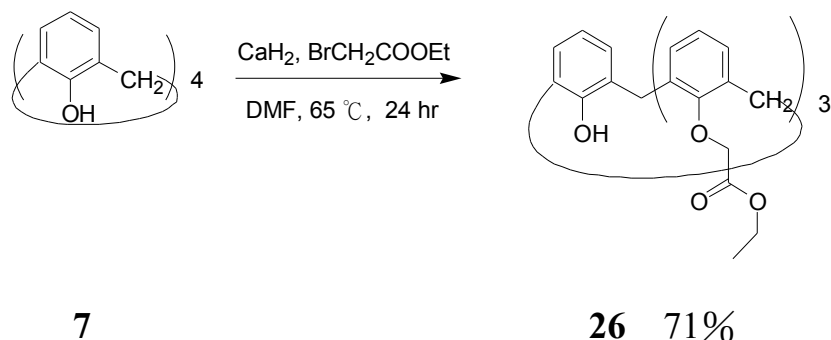
3.3 下緣三酯基芳杯 26 之合成研究

3.3.1 下緣三酯基芳杯 26 之合成

文獻中以報導芳杯下緣酯基對於金屬有很好的錯合能力，²⁶ 而雙取代與四取代酯基較易合成且產率較高，因此被廣泛利用，反之，下緣三酯基則較少文獻記載，發展相對不如前兩者。自 1991 年 S. Shinkai 等人發現芳杯下緣為三個 ethoxycarbonylmethyl ether 取代基，對於鋰離子有很好的選擇性，才開啟三醚酯基發展之門。²⁶ 由於 S. Shinkai 在下緣三酯基芳杯的合成及光譜資料，無詳細記載及說明，因此，之後亦有許多相關的合成被發表。^{41, 42, 43}

本研究中使用的合成方式乃是參考本實驗室蕭雅君學姐合成下

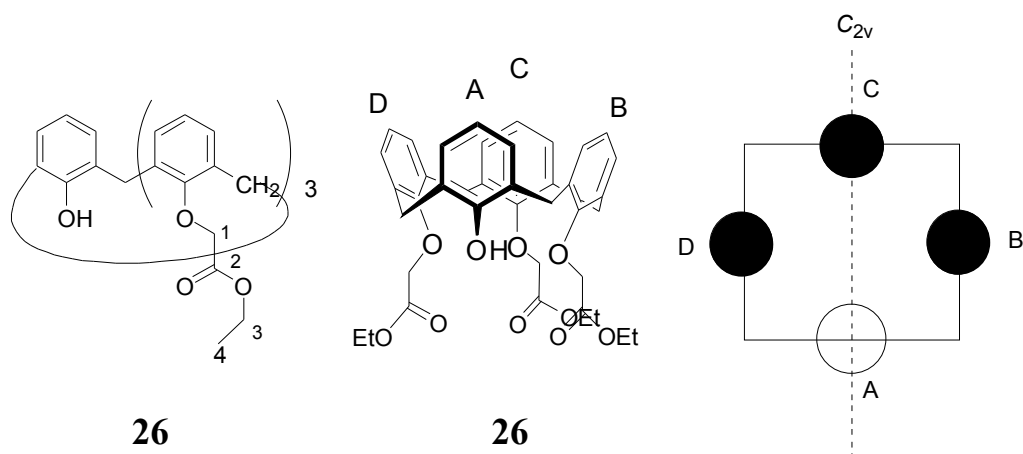
緣三酯基芳杯的方法，⁴⁵如式圖八所示。將化合物 **7** 與氫化鈣及溴乙酸乙酯以當量數 1:3:3，在二甲基甲醯胺 (DMF) 中，加熱至 65 °C，反應 24 小時，可得化合物 **26**。



式圖八 下緣三酯基芳杯 **26** 之合成

3.3.2 下緣三酯基芳杯 **26** 之光譜分析

化合物 **26** 為下緣具有三個 ethoxycarbonylmethyl ether，整個構形有一個 C_{2v} 對稱面，從 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜上由架橋亞甲基上的氫呈現兩組雙重峰，其 δ 4.95、3.31 為一組(d, $J = 13.5$ Hz), δ 4.37、3.32 為一組(d, $J = 13.7$ Hz)。另外，下緣的三個 ethoxycarbonylmethyl ether 可分成兩組來加以比較，如圖十六所示，B、D 為同組訊號，C 為單獨的訊號，在氫譜上氫數比為 2:1，從碳譜上亦可發現高度呈現 2:1，如表三所示。



圖十六 化合物 26 之簡單示意圖，將 26 下緣三酯基的碳分別編號為 1、2、3、4，其苯環分別編號為 A、B、C、D，以苯酚訂為 A，相鄰苯酚的苯環為 B、D，相對苯酚的為 C。B 苯環上的 1 號碳命為 B1，以此類推。

並從表三中看出一個特別的現象，1 號碳上的氫分為兩組訊號，一為單峰，一為四重峰 (AB quartet)，單峰是 C₁ 碳上的氫所呈現的訊號，AB quartet 則為 B₁、D₁ 上的氫之訊號，由於 C₁ 碳在 C_{2v} 的對稱面上，因此，其上的兩個氫環境相同，指出現一單峰的訊號，B₁、D₁ 位於 C_{2v} 對稱面的兩側，B₁ 及 D₁ 上的兩個氫原子環境就有所不同，並且互相耦合而呈現 AB quartet 的訊號。

表三 化合物 **26** 下緣三個 ethoxycarbonylmethyl ether 取代之 $^1\text{H-NMR}$ (300 Hz, CDCl_3) 與 $^{13}\text{C-NMR}$ 圖譜 (75Hz, CDCl_3) 資料

碳編號	$^1\text{H-NMR}$ (ppm)		$^{13}\text{C-NMR}$ (ppm)
1	B、D	δ 4.62, 4.51 (ABq, $J = 15.6$ Hz, 4H)	δ 71.99 (CH_2), 70.07 (CH_2)
	C	δ 5.10 (s, 2H),	
3	B、D	δ 4.31-4.23 (m, 4H)	δ 61.02 (CH_2), 60.22 (CH_2)
	C	δ 4.14 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H)	
4	B、D	δ 1.33 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H)	δ 14.14 (CH_3)
	C	δ 1.25 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H)	

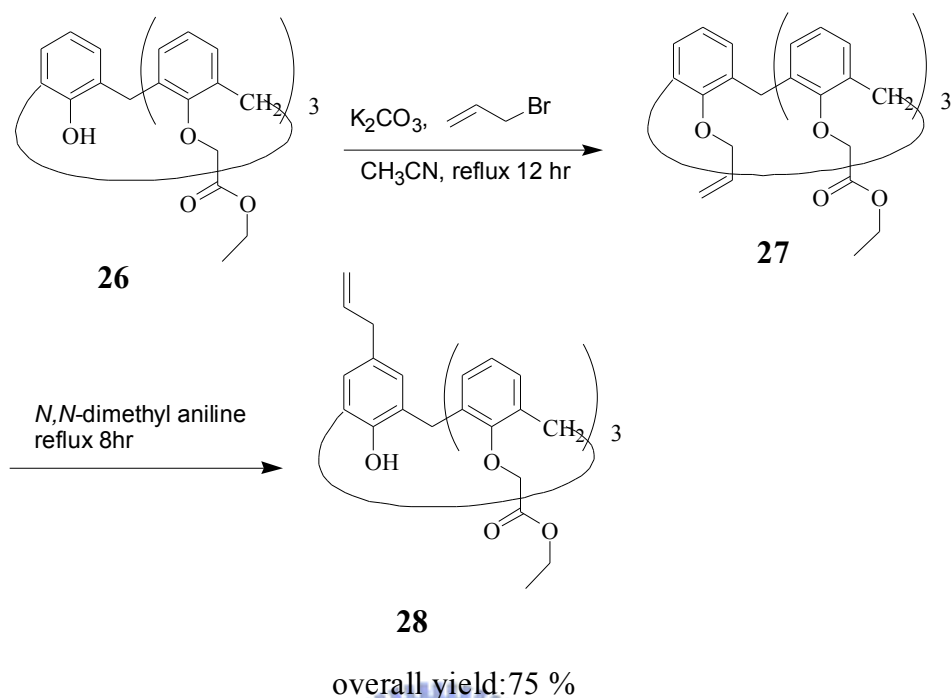
3.4 上緣單丙烯基下緣三酯基芳杯 **28** 之合成研究

3.4.1 上緣單丙烯基下緣三酯基芳杯 **28** 之合成

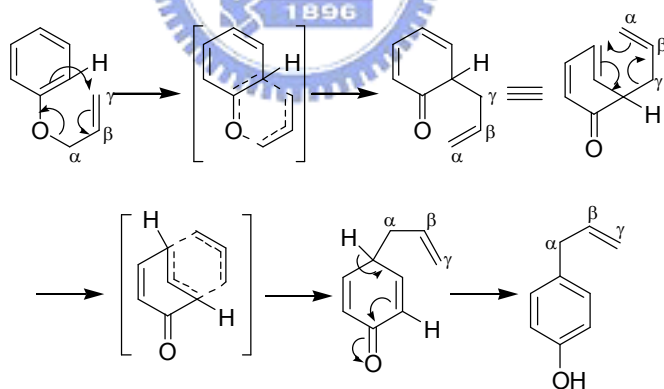
取化合物 **26** 和碳酸鉀、溴丙烯，以當量比為 1 : 4 : 5 在乙腈溶液中加熱迴流 12 小時可得到下緣單丙烯基醚化的化合物 **27**，如式圖九所示。

將化合物 **27** 置入 *N,N*-二甲基苯胺溶液中，加熱迴流 8 小時，進行重排反應 (*para*-Claisen Rearrangement)，可得到化合物 **28**，從化合物 **26** 到化合物 **28** 產率為 75%。*para*-Claisen Rearrangement 的反

應機制，如式圖十所示。



式圖九 上緣單丙烯基下緣三酯基芳杯 **28** 之合成

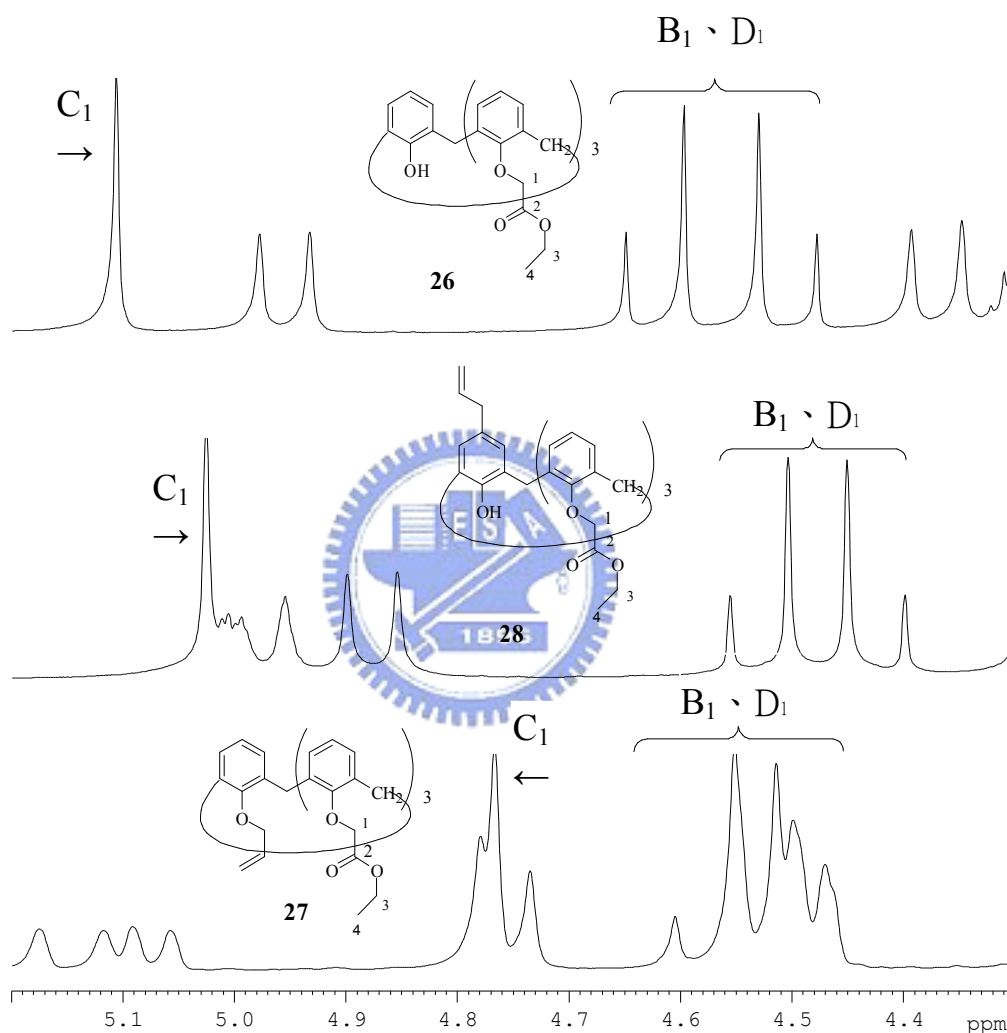


式圖十 *para*-Claisen rearrangement 的反應機制

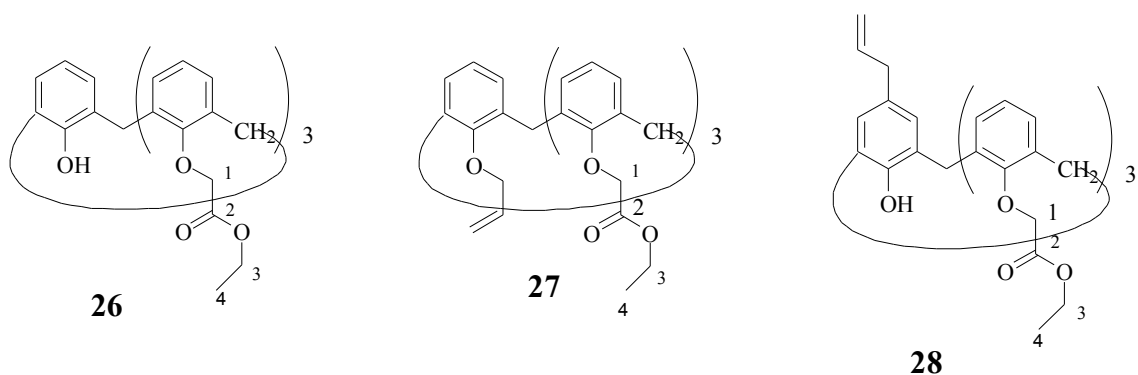
3.4.2 化合物 27 和 28 之光譜分析

化合物 27、28 和化合物 26 相同，下緣三個 ethoxycarbonylmethyl ether 上的亞甲基在 1H -NMR 光譜中分成兩組訊號，一為單峰，一為

四重峰，如圖十七所示。其原因此三化合物都有 C_{2v} 的對稱面，在對稱面上的 C1 碳，和在對稱面兩側的 B1、D1 碳上的氫環境不同，而出現兩組不同的訊號，整理見表四所示。



圖十七 26, 27, 28 下緣之 ethoxycarbonylmethyl ether 上的亞甲基 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 光譜圖之比較。碳編號和圖十六相同，含有羥基及丙烯基的苯環訂為 A，相鄰 A 的苯環為 B、D，相對 A 的為 C。B 苯環上的 1 號碳稱之 B_1 ，以此類推。



表四 26, 27, 28 下緣之 ethoxycarbonylmethyl ether 上的亞甲基 $^1\text{H-NMR}$ (300 Hz, CDCl_3) 光譜訊號之比較，碳編號和圖十六相同，含有羥基及丙烯基的苯環訂為 A，相鄰 A 的苯環為 B、D，相對 A 的為 C。B 苯環上的 1 號碳稱之 B_1 ，以此類推。

化合物		26	27	28
碳編號				
1	B、D	δ 4.62, 4.51 (ABq, $J = 15.6$ Hz, 4H)	δ 4.57, 4.50 (ABq, $J = 16.0$ Hz, 4H)	4.53, 4.42 (ABq, $J = 15.6$ Hz, 4H)
	C	δ 5.10 (s, 2H)	δ 4.77 (s, 2H)	δ 5.02 (s, 2H)

3.5 含發色團的下緣三酯基芳杯之合成研究

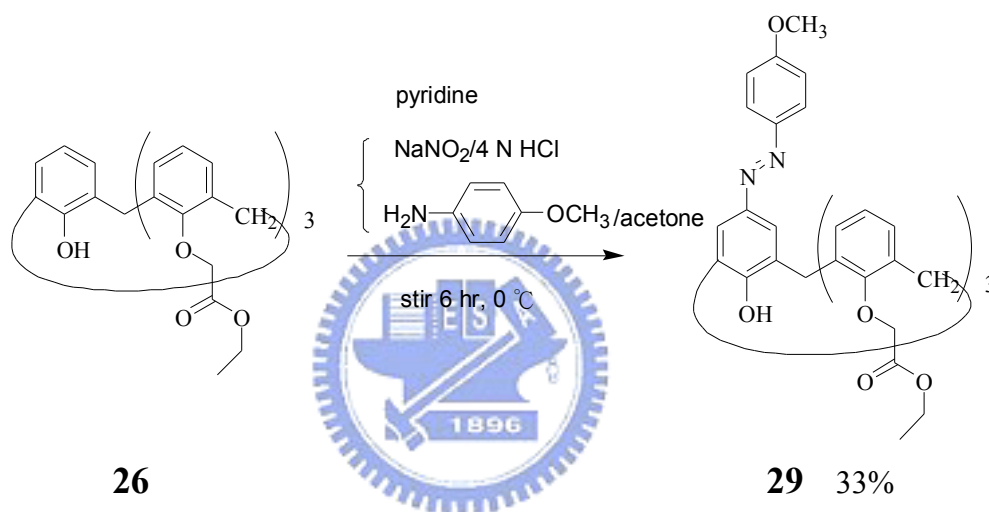
3.5.1 含偶氮基團之下緣三酯基芳杯 29 之合成研究

1991 年，S. Shinkai 等人合成出含偶氮基團之芳杯衍生物 10，²⁶ 其對於鋰離子有很好的選擇性，然而 S. Shinkai 只對鹼金族金屬 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+) 進行篩選，因此我們引用了 S. Shinkai 架構，並在上緣換上不同的偶氮基團。在實驗室的高翠蓮學姐的論文中，³⁸

化合物 **11** 對多種金屬都有錯合的效應，其中對 Pb^{2+} 尤其理想，甚至超越對 Li^+ 錯合能力。因此，將化合物 **11** 置換了上緣不同的偶氮取代基團，觀察研究是否有不同的錯合結果。

3.5.1.1 含偶氮基團之下緣三酯基芳杯 **29** 之合成

取化合物 **26** 與 NaNO_2 、4-methoxyaniline 當量比為 1:2:1，在冰浴下攪拌六小時，產率 33%，如式圖十一所示。



式圖十一 含偶氮基團之下緣三酯基芳杯 **29** 之合成

3.5.1.2 含偶氮基團之下緣三酯基芳杯 **29** 之光譜分析

化合物 **26** 和化合物 **29** 下緣皆為三個 ethoxycarbonylmethyl ether，因此兩者的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖大致相似，差別在於 **29** 有偶氮發色團的訊號，**26** 則無。不過有一點特別的是化合物 **26** 苯酚的羥基在 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖上為 δ 6.17 (s, 1H)，當在苯酚羥基對位接上一個偶氮基團，而形成 **29** 時，羥基的化學位移則為 δ 7.70 (s, 1H)，由於羥

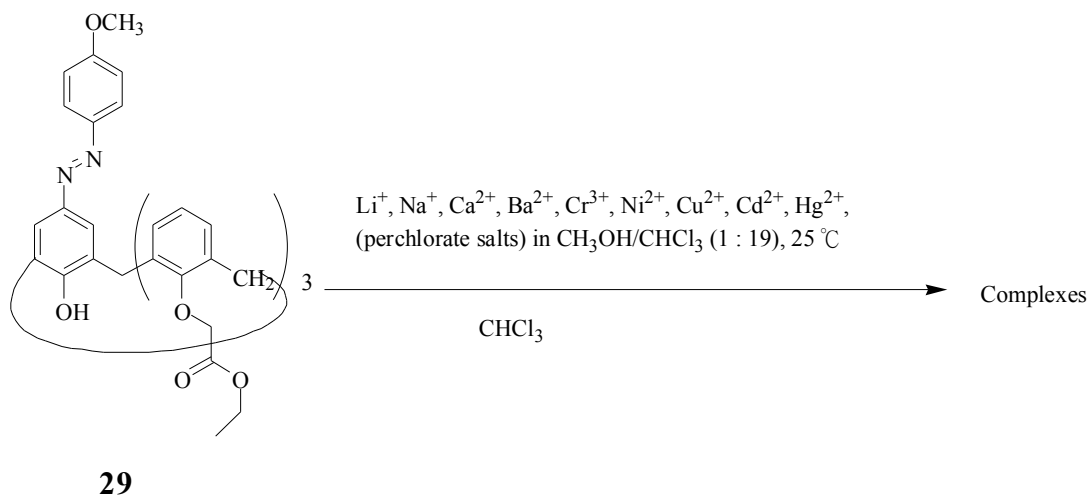
基的化學位移大幅度地往低磁場區位移，可見對苯酚而言，偶氮基團為一強拉電子基。

3.5.1.3 含偶氮基團之下緣三酯基芳杯 29 對金屬辨識能力之研究

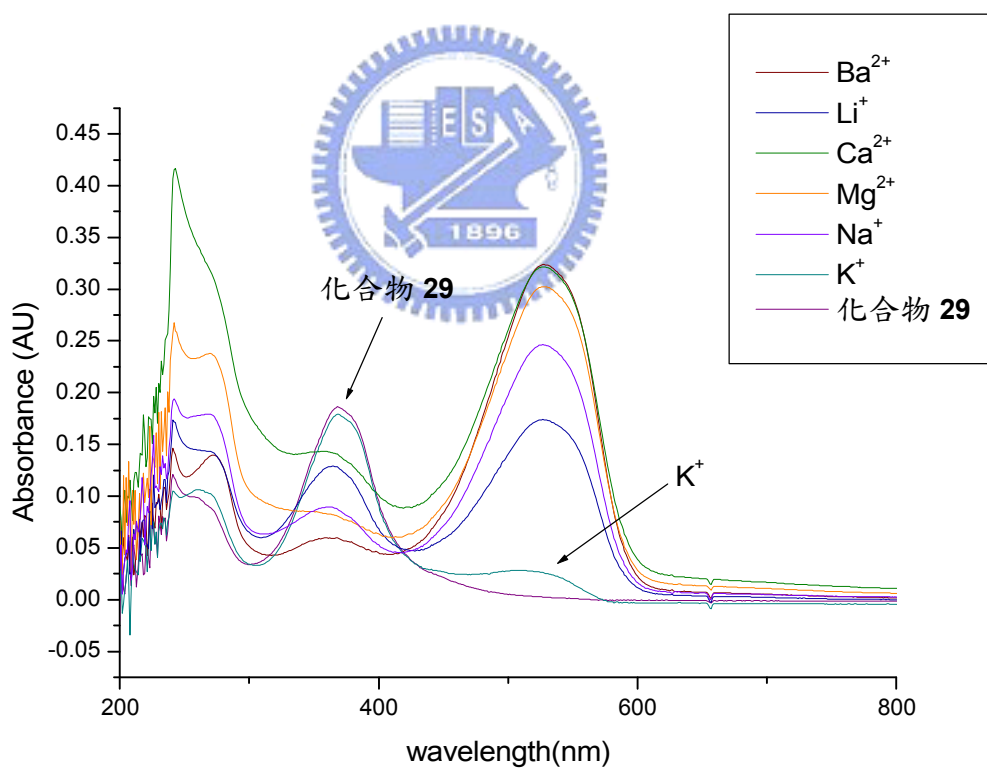
我們將 calix[4]arene 29 進行金屬離子的篩選工作，在氯仿中溶液中與金屬錯合的 UV/Vis 吸收光譜圖變化，其溶液配製如式圖十二所示。

篩選鹼金族、鹼土族陽離子方面，在氯仿中化合物 29 對鋰、鈉、鈣、鋇、鎂之過氯酸鹽類的金屬離子皆有錯合效應，於 UV/Vis 吸收光譜圖有明顯的紅位移現象，對鉀離子則無明顯的效應，見圖十八所示。

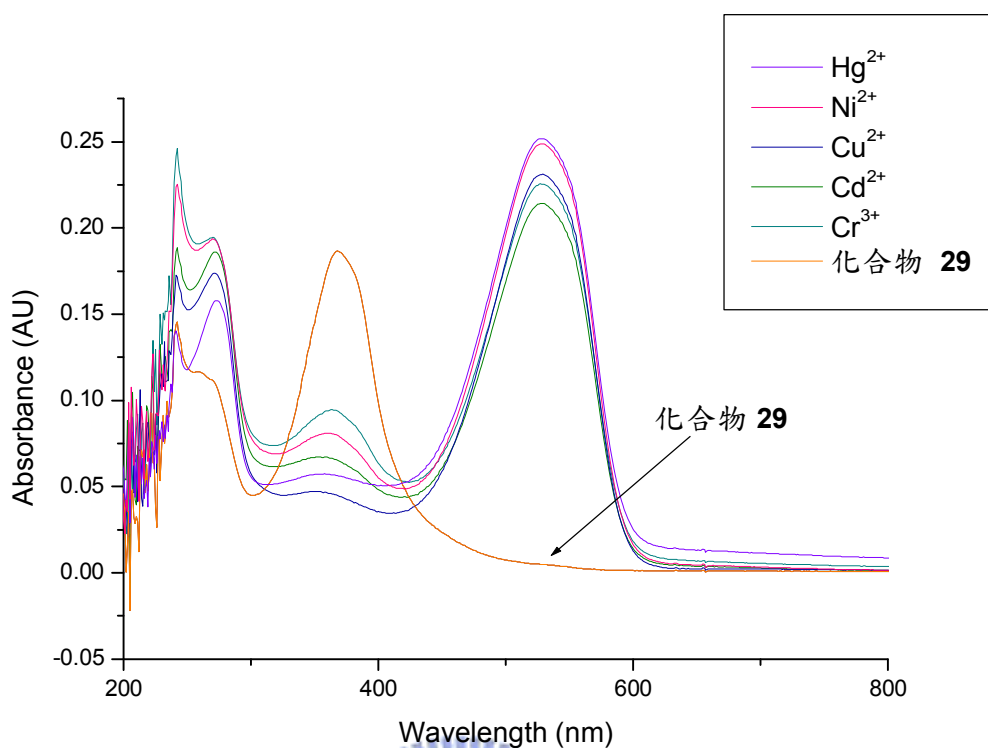
而在過渡金屬方面，芳杯 29 對銅、汞(II)、鉻、鎳、鎘之過氯酸鹽類的金屬離子亦同樣具有明顯錯合效應，在 UV/Vis 吸收光譜圖有明顯的紅位移現象，見圖十九所示。



式圖十二 29 以氯仿為溶劑在 25°C 下的金屬篩選反應式



圖十八 化合物 29 在添加 10 當量的鹼金族、鹼土族金屬之過氯酸鹽類後的 UV/Vis 吸收光譜圖變化



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 UV/Vis 吸收光譜圖變化

由圖十八、十九可看出溶於氯仿中的化合物 **29** 在添加過當量的金屬離子後，對多種鹼金族、鹼土族及過渡金屬離子都有感測能力，而且在錯合金屬後，可以很容易從溶液的顏色辨別出來，UV/Vis 吸收光譜圖在錯合金屬後也紅位移了 200 nm 左右，靈敏度極高。

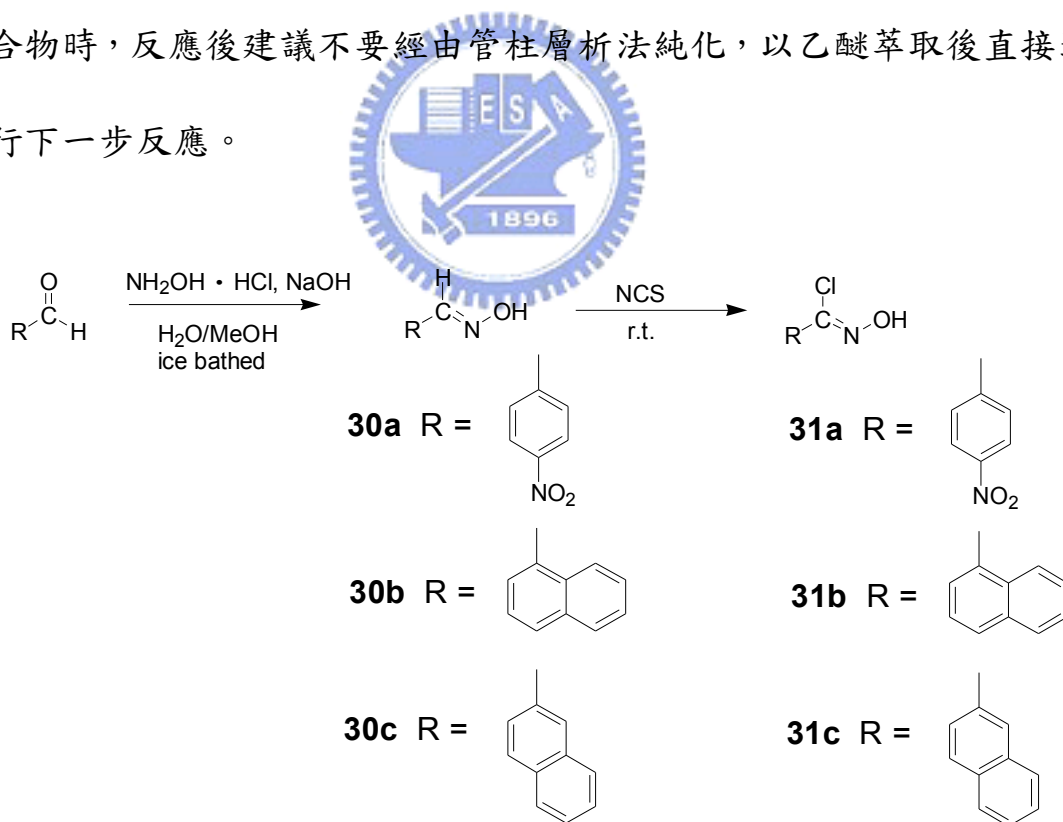
3.5.2 含螢光 isoxazoline 取代之下緣三酯基芳杯 32a-c 之合成研究

3.5.2.1 單取代 hydroximoyl chloride 31a-c 之合成

根據文獻整理可得知有關腈氧化物 (nitrile oxides) 的合成方法有

許多種，而在此的合成方法則是參考 1980 年 Liu 等人所發表的合成方法。⁴⁴

首先，取單取代的醛基化合物與 hydroxylamine hydrochloride 在氫氧化鈉的甲醇溶液中，以當量比為 1:1:5:1，進行脫水反應，生成 oxime (**30a-c**)。再利用 *N*-chlorosuccinimide 將其氯化，即可得到 nitrile oxides 的前驅物 hydroximoyl chloride **31a-c**。文獻中也曾報導 hydroximoyl chloride 衍生物不安定，容易二聚化(dimerize)為 furoxans，而我們在實驗中也發現的確有這種現象，因此製備此類化合物時，反應後建議不要經由管柱層析法純化，以乙醚萃取後直接進行下一步反應。

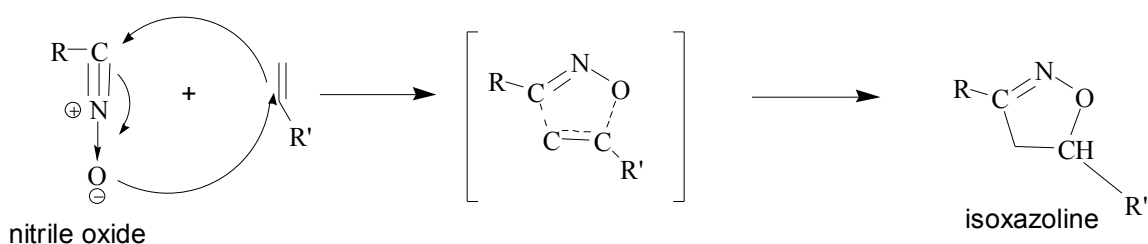


式圖十三 單取代 hydroximoyl chloride **31a-c** 之合成

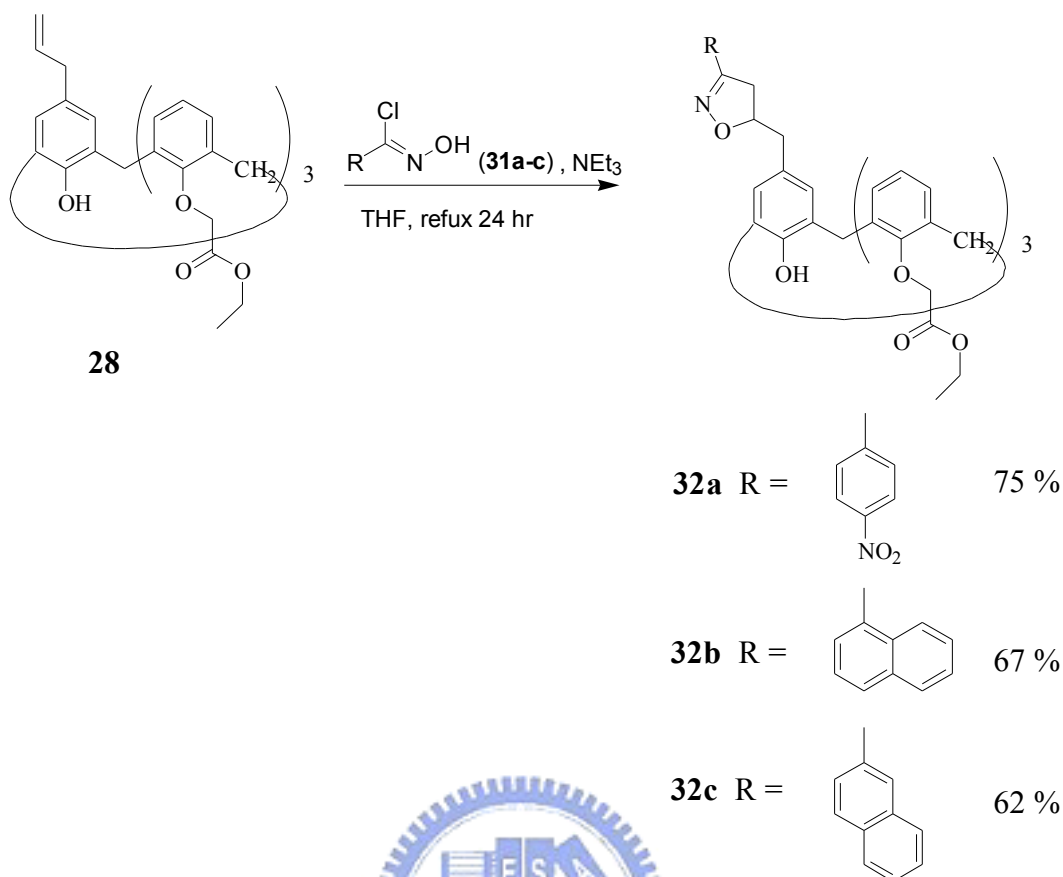
3.5.2.2 含螢光 isoxazoline 取代之下緣三酯基芳杯 32a-c 之合成

我們利用 1,3-偶極環化加成反應 (1,3-dipolar cycloaddition) 在下緣三酯基芳杯之上緣修飾含 isoxazoline 的螢光基團。

先將化合物 **28** 和單取代的 hydroximoyl chloride **31a-c** 溶於四氫呋喃 (THF) 中，再慢慢滴入三乙胺和 THF 的混合溶液，化合物 **28** 和 hydroximoyl chloride **31a-c**:三乙胺 (NEt₃) 之當量比為 1:1.2:40，加熱迴流 24 小時，由 **28** 的丙烯基和 hydroximoyl chloride **31a-c** 生成的 nitrile oxides 進行 1,3-偶極環化加成反應，如式圖十五所示，其反應機制如式圖十四所示。但此類反應在選擇溶劑時，必須避免含有雙鍵或參鍵的溶劑，如:乙腈等，因為乙腈會和 nitrile oxides 進行環化加成反應，消耗 nitrile oxides 的量，將導致產率降低。



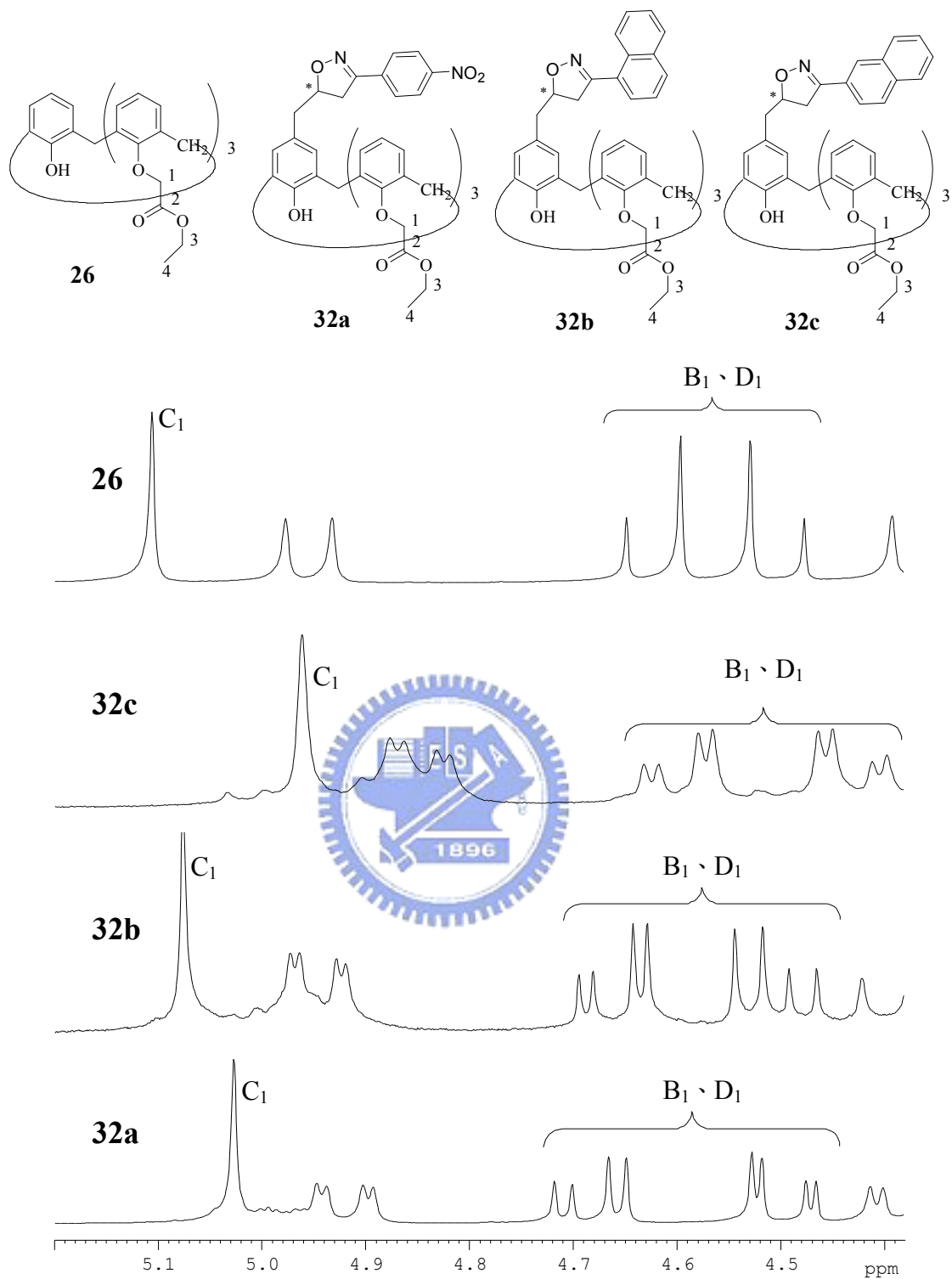
式圖十四 Nitrile oxides 和烯基進行 1,3-偶極環化加成反應



式圖十五 含 isoxazoline 取代之下緣三酯基芳杯 **32a-c** 之合成

3.5.2.3 含 isoxazoline 取代之下緣三酯基芳杯 **32a-c** 之光譜分析

在 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖中，可發現化合物 **32a** 由於上緣的 isoxazoline 基團有一掌性中心 (chiral center)，使得下緣 ethoxycarbonylmethyl ether 上的亞甲基訊號會有分裂的情形發生，見圖二十所示，以下化合物中的碳編號和圖十六相同，以含有羥基的苯環訂為 A，相鄰 A 的苯環為 B、D，相對 A 的為 C。B 苯環上的 1 號碳稱之 B_1 ，以此類推。

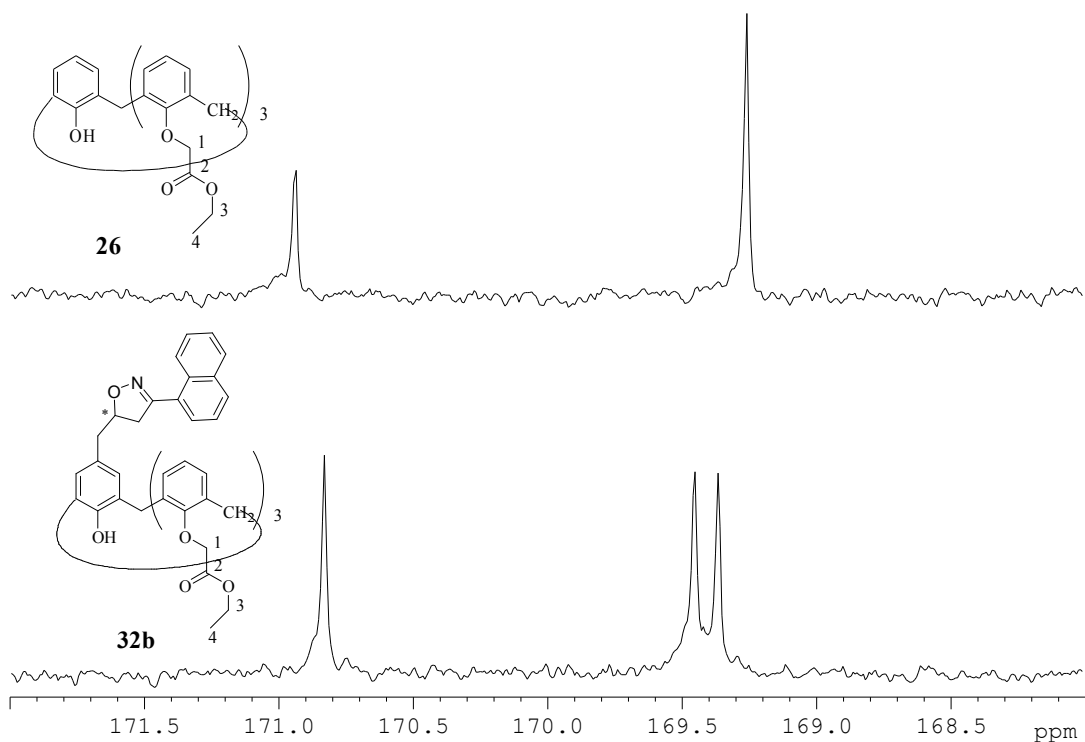


圖二十 化合物 **32a-c** 中 1 號碳上的氫之 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 光譜圖之比較

原本化合物 **26** 的 1 號碳的兩組訊號為一四重峰 (ABq)，另一為

單峰，由圖二十中可看出，化合物 **32a-c** 的 1 號碳訊號也相類似，但是四重峰上的每個峰都分裂為二，形成兩組四重峰，單峰卻沒有，原因在於上緣的 isoxazoline 基團上有一個掌性中心，使得原本形成四重峰 B_1 、 C_1 碳上的氫，構形因為有 R-form 和 S-form 的差異，讓此兩個碳上的氫環境不盡相同，而使得四重峰有分裂為二的情形發生。而原本形成單峰的 C_1 碳上的氫，由於 isoxazoline 基團上的掌性中心和 C_1 碳都在原本的 C_{2v} 對稱面上，因此掌性中心對其上的氫沒有影響。

在 ^{13}C -NMR 光譜圖方面，原本在 **26** 的 2 號碳會呈現兩個峰，高度比為 2:1，分別為兩個對位皆為 ethoxycarboxymethyl ether 的 2 號碳 (也就是 B_2 、 D_2)，一為和苯酚相對的 ethoxycarboxymethyl ether 的 2 號碳 (C_2)。但在 **32b** 方面，由於上緣 isoxazoline 有掌性中心，使得下緣三個 2 號碳環境都變得不同，使得 2 號位置的三個碳分裂成三個峰，如圖二十一所示。



圖二十一 化合物 **26** 和 **32b** 上的 2 號碳之 ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3)

光譜圖比較



3.6 下緣三酯芳杯結合在金表面並以 QCM 作為金屬感測之研究

1999 年，M. T. Cygan 和 C. D. Gutsche 等人利用 SAMs (self-assembled monolayer) 的方式將 *p*-*tert*-butylcalix[4]arenetetrathiolate 連結在壓電晶體之金電極表面上，進行有機化合物的感測。³⁵ 在上述的實驗中，可發覺下緣三酯的芳杯對多種金屬都有錯合能力，是一個非常獨特的化合物，因此我們構想在下緣三酯芳杯 **26** 的上緣修飾上一含有硫醇基團，以用來結合在金表面上，而進行 QCM 的感測。

3.6.1 上緣含硫醇取代之下緣三酯基 calix[4]arene 34 之合成

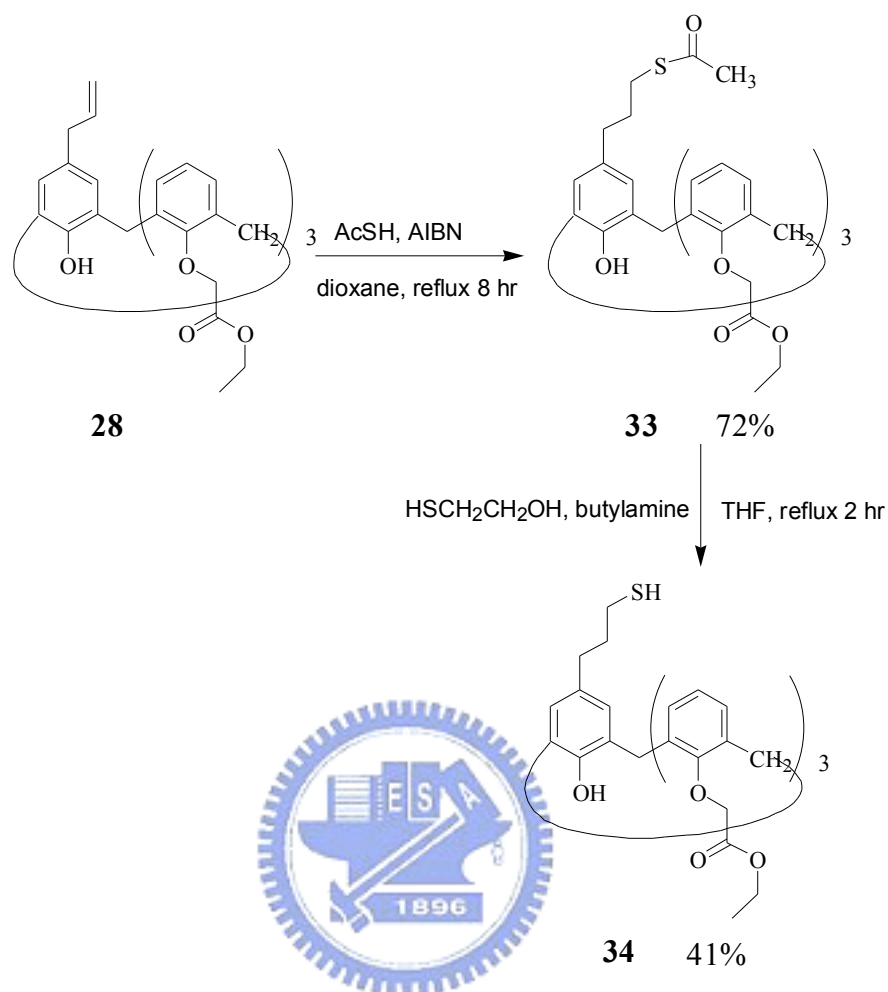
我們合成上緣含有硫醇基團的構想是參考 2002 年林俊成博士所發表的方法。⁴⁶

取化合物 **28** 和 thioacetic acid、2,2'-azobis(2-methyl propionitrile) (AIBN) 當量比為 1:1.2:0.1，溶於 1,4-dioxane 中，將氮氣通入溶液中除氧 30 分鐘，再將溶劑加熱迴流 8 小時，之後加入環己烯 (cyclohexene) 終止反應，最後利用管柱層析法純化，得化合物 **33**，產率 72%。

接下來，取 **33** 加入含有 4.5% (v/v) 2-mercaptoethanol、10% (v/v) *n*-butylamine 的 THF 混溶液中，加熱迴流 2 小時，以 TLC 片追蹤，以 1 N 的 HCl 終止反應中和 *n*-butylamine，以免過度反應，以管柱層析純化，得化合物 **34**，產率 41%。如式圖十六所示。

在合成化合物 **34** 必須特別注意，不得用太強的鹼，如： K_2CO_3 、 $NaOCH_3$ ，或是用甲醇當質子來源 (proton source)，因為甲醇被鹼去氫化後，成為親核性 (nucleophilic) 試劑，會破壞化合物 **33** 下緣三酯的羰基，使得無法形成 **34**。另外，在終止反應時，一定要先加入 1 N 的 HCl 中和，再用氯仿和水萃取出有機層，再進行減壓濃縮。若在未加入酸中和萃取前就進行減壓濃縮，在濃縮的過程中，鹼和 proton source 的濃度不斷提高，會使得下緣三酯基被破壞，而無法達到反應

目的。



式圖十六 上緣含硫醇取代之下緣三酯基芳杯 **34** 之合成

3.6.2 上緣含硫醇取代之下緣三酯基芳杯 **33**、**34** 之光譜分析

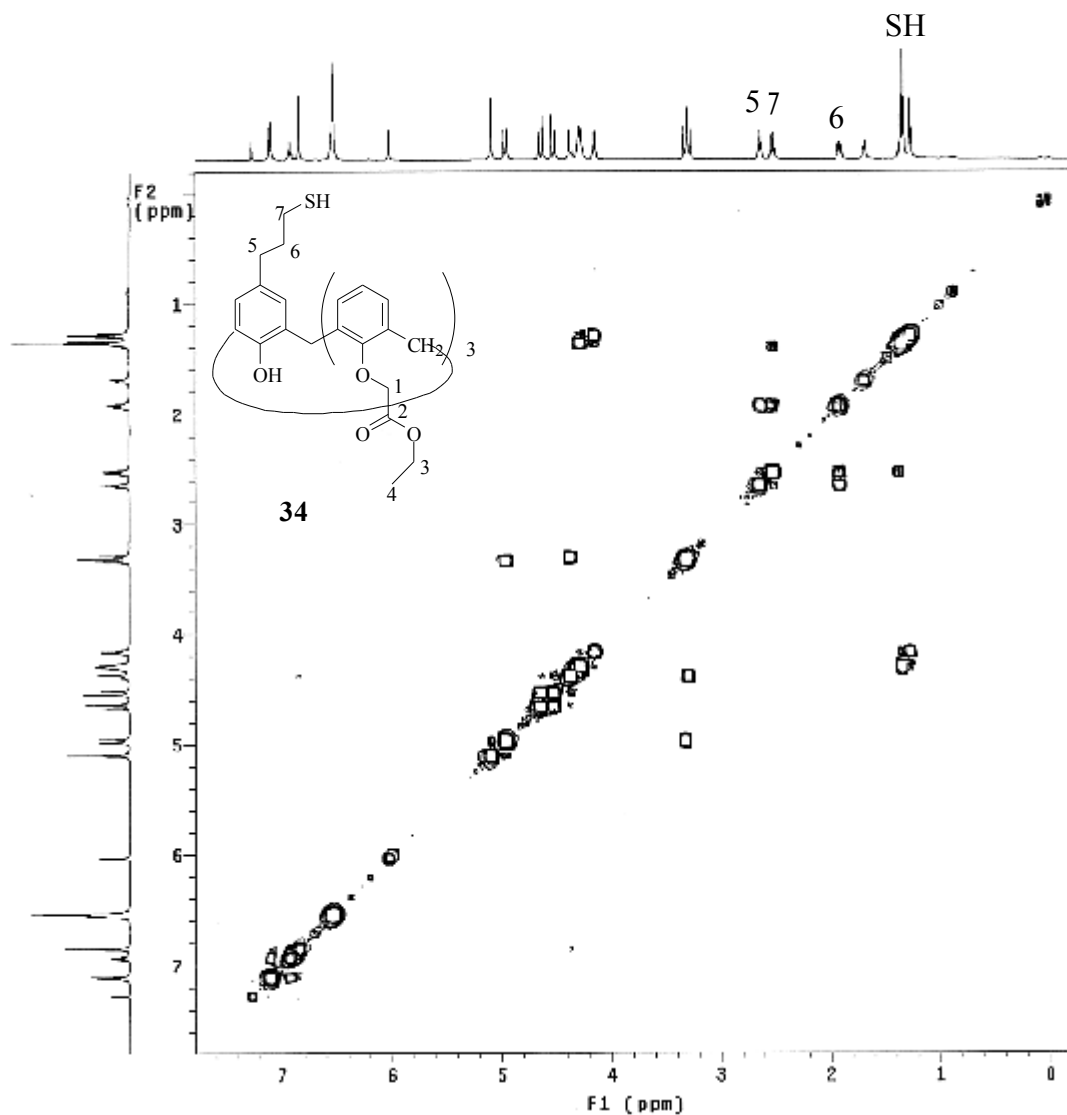
Calix[4]arene **33**、**34** 在光譜上和 calix[4]arene **26** 大致相同，只是多出上緣修飾基團的訊號，在 calix[4]arene **33** 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖方面，在 δ 2.34 出現一個很高的單峰，是上緣末端基團 acyl group 的甲基，由於特別突出，因此是我們初步來判定合成是否成功的關鍵。且接下來若成功合成出化合物 **34**，則此特徵峰會消失，可利用此特

徵峰來當作合成此類化合物是否成功的指標。

34 上的硫醇訊號理論上是一個三重峰，但是我們在 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖不易看出，是因為此訊號參雜在下緣三酯基末端甲基的訊號中，可由圖二十二中的 H,H-COSY 圖可看出。7 號碳上的氫除了和相鄰 6 號碳上的氫有關聯以外，和 4 號碳上的氫也有關聯的訊號產生，理論上，在空間中兩者相距甚遠，其關聯性甚小，原因在於和 7 號碳相鄰的硫醇之訊號也在 4 號碳上的氫訊號附近，因此才有令人容易誤解的訊號產生，而且，在 δ 1.22-1.40 此段的積分數剛好為 10 H，所以可推測硫醇的氫和 4 號碳上的氫訊號參雜在一起。

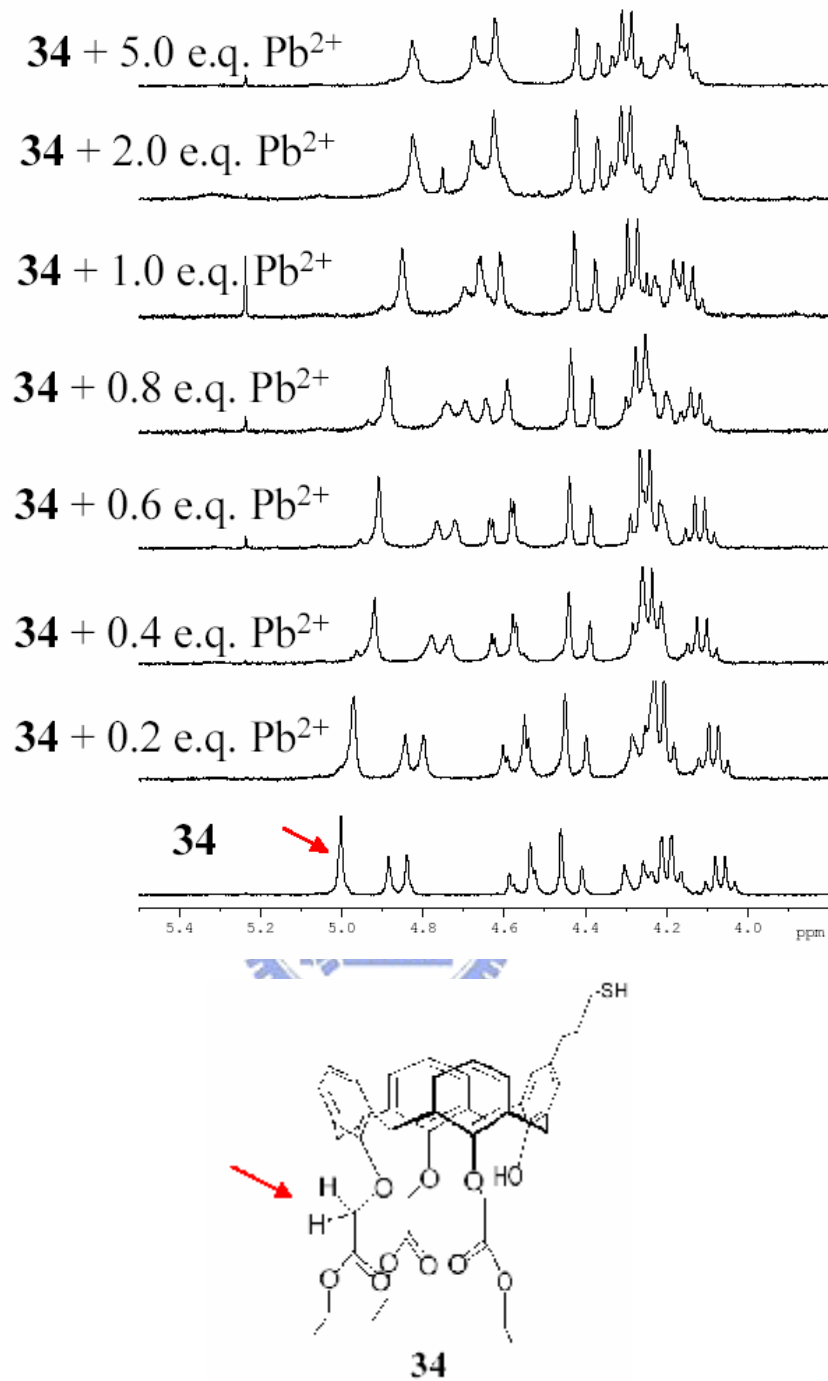
3.6.3 上緣含硫醇取代之下緣三酯基芳杯 **34** 與金屬錯合之研究

在進行 QCM 篩選之前，我們先利用 NMR 滴定實驗來測試化合物 **34** 是否能和金屬離子進行錯合，也可瞭解 **34** 實際和金屬的錯合狀況。由於，本實驗室高翠蓮學姐的論文中，發現下緣三酯的偶氮芳杯 **10** 對 Pb^{2+} 的錯合效應最佳，因此，在此部分的研究中，則先利用鉛離子來做測試。

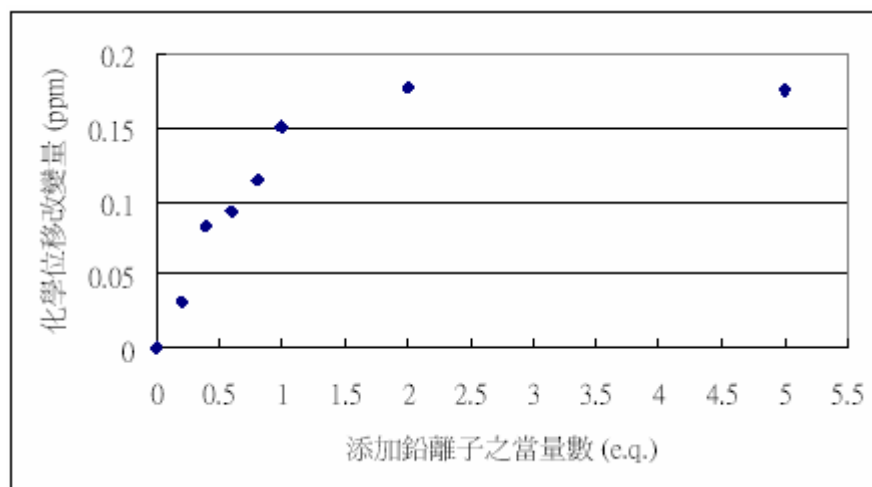


圖二十二 化合物 **34** 的 H,H-COSY 圖 (500 MHz, CDCl₃)

從圖二十三中，可看出隨著添加鉛離子的當量數的增加，箭頭所指探上的氫，在 ¹H-NMR 光譜上的訊號會越往 high field 移動。若將添加的鉛離子當量數和化學位移改變量作圖，如圖二十四所示，可發現在添加一當量鉛離子前，圖形呈線性關係，而過當量後，化學位移的改變量趨於飽和，因此推測化合物 **34** 和鉛離子的錯合關係為 1:1。

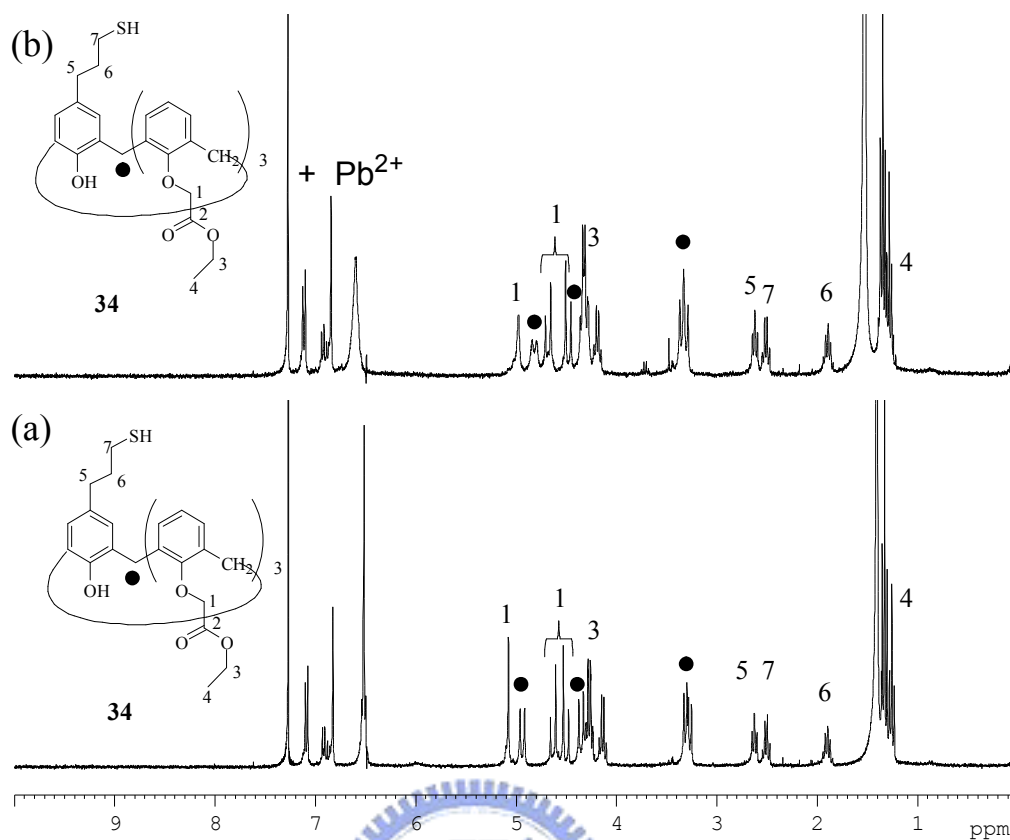


圖二十三 化合物 **34** 和添加不同當量的 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 後之 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3 = 1/50$) 之光譜圖比較

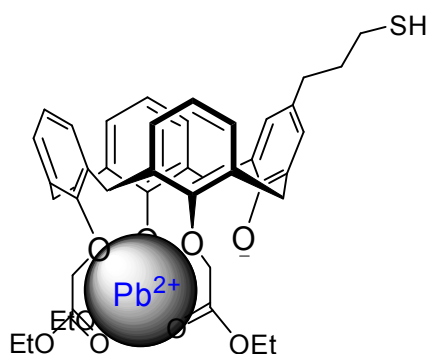


圖二十四 化合物 **34** 和不同當量數之鉛離子錯合與化學位移改變量作圖

圖二十五是化合物 **34** 和添加 1 當量的 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 後的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜比較圖，從圖二十五中可看出 1 號碳和架橋亞甲基上的氫之化學位移和峰形改變最明顯，而 5、6、7 號碳上的氫在光譜上完全沒有改變，因此，推斷化合物 **34** 和金屬錯合在下緣部分，所以上緣官能基的訊號沒有受到影響，因此化合物 **34** 和 Pb^{2+} 錯合的形式可能如圖二十六所示。



圖二十五 (a)化合物 34 和(b)添加 1 當量的 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 後之 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3 = 1/50$) 光譜圖之比較

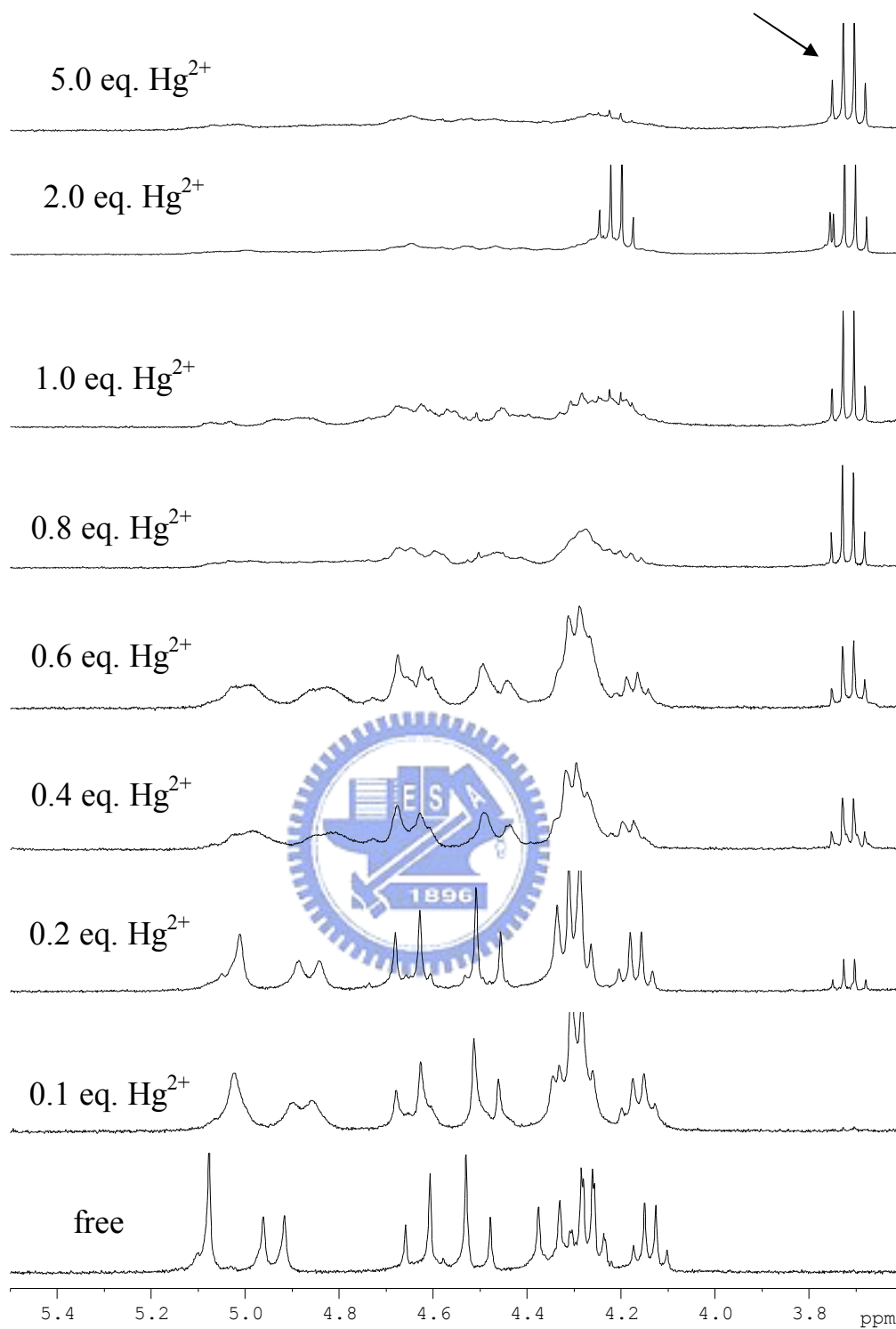


圖二十六 化合物 34 和金屬錯合的假想圖

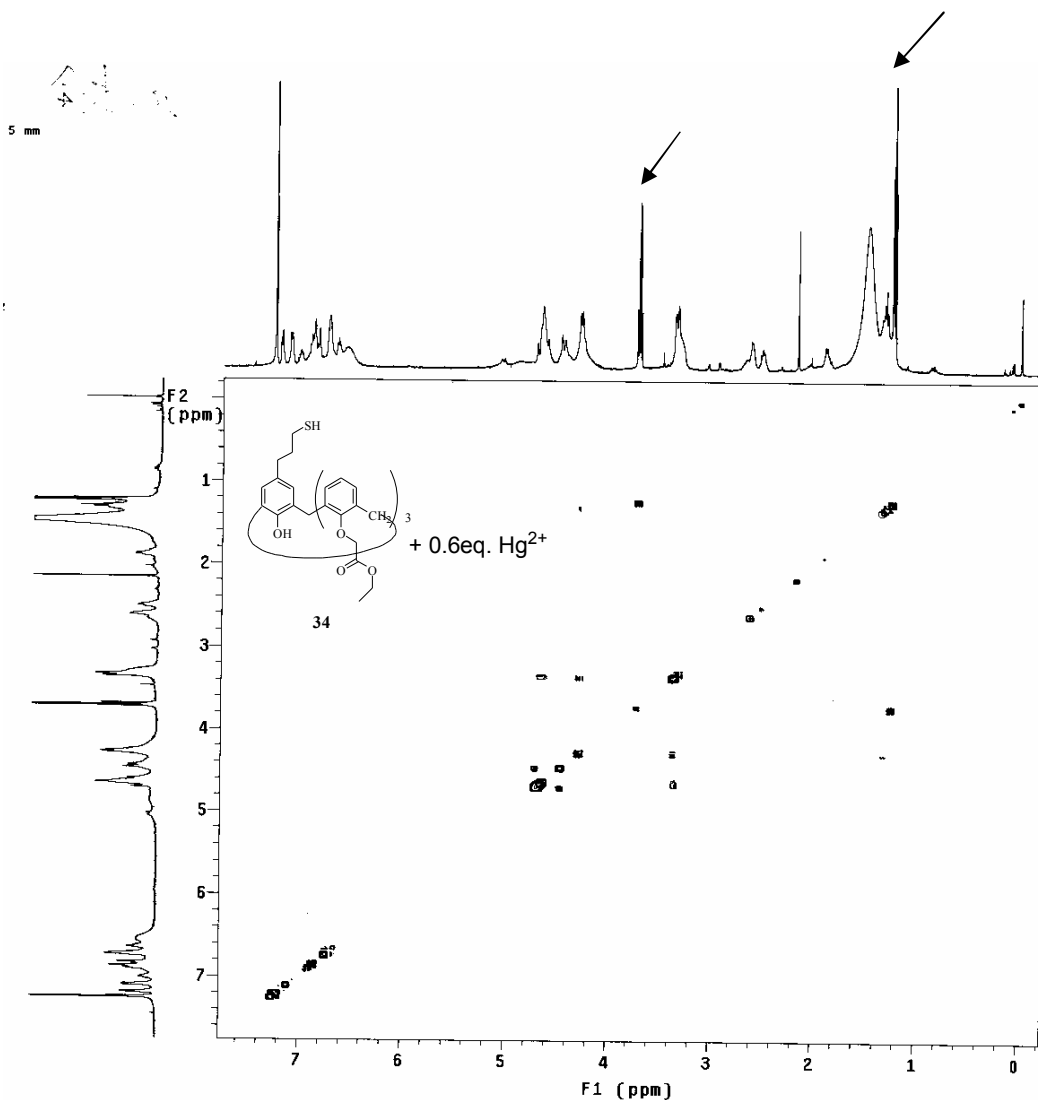
在化合物 34 和 Hg^{2+} 錯合方面，如果所用離子來源為 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ， $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 為一催化劑，可能會催化化合物 34 下緣的

ethoxycarbonylmethyl ether 進行酯的轉化反應。在圖二十七中，以化合物 **34** 於 $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ (1/50) 混溶劑中，和不同當量的 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 作結合，可發現隨著 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 的增加，在 δ 3.71 所新生成的四重峰也隨之增長，且整個 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖也和 **34** 原本的光譜圖有所不同，因此，可能再添加 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 後，已生成新的化合物。

接著為了瞭解實際情況，則將 **34** 添加 0.6 當量 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 進行 $\text{H}_2\text{H-COSY}$ 實驗，見圖二十八所示，在此實驗中發現 δ 3.71 新生成的四重峰只和 δ 1.24 的三重峰有關係，表示 δ 3.71 的訊號以和原來的化合物 **34** 沒有關係了，為一新產物的訊號，而且 δ 3.71 及 δ 1.24 這組訊號和乙醇溶於 $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ (1/50) 混溶劑中的訊號相當類似，有可能 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 將 **34** 下緣的 ethoxycarbonylmethyl ether 進行 transesterification 得到乙醇。



圖二十七 化合物 **34** 於 $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ (1/50) 混溶劑中，和不同當量的 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 結合 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3 = 1/50$) 光譜圖比較



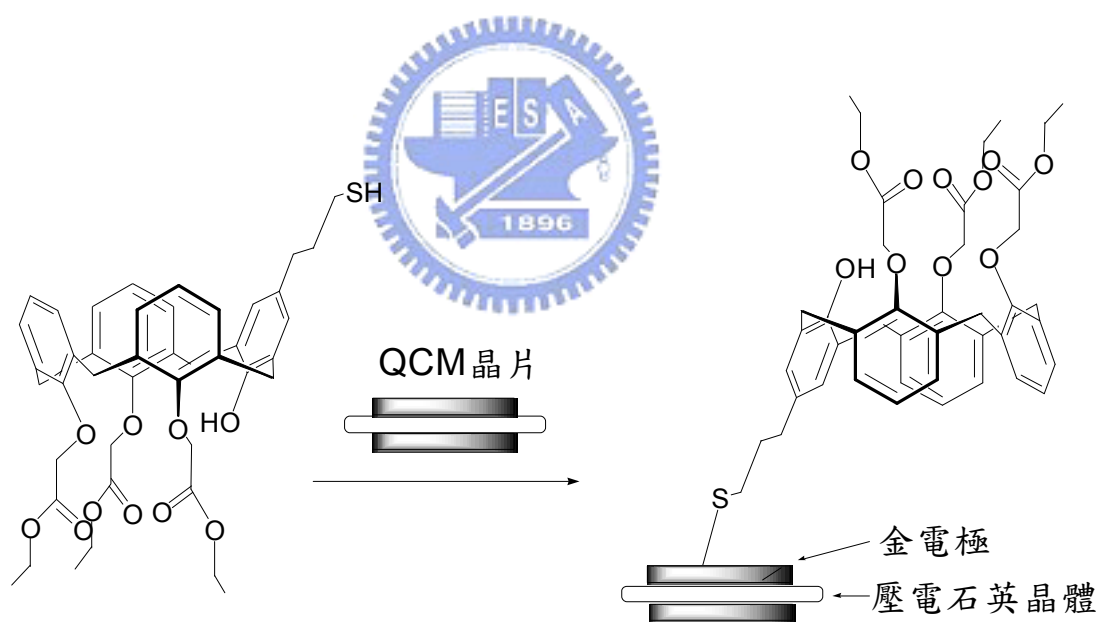
圖二十八 化合物 **34** 添加 0.6 當量 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 之 H,H-COSY 光譜圖
(500 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3 = 1/50$)

3.6.4 下緣三酯芳杯 **34** 結合在金表面並以 QCM 做為金屬感測之研究

QCM 儀器的原理是利用晶片中的壓電石英晶體，在其上下各披覆一層金電極，透過金電極沿晶片表面的垂直方向導入一震盪電場 (oscillating field)，使晶體內部因反壓電效應產生一機械震盪，若晶片上所承載的質量增加，晶片的震盪頻率會隨之降低，反之，晶片上

的質量若減少，震盪頻率也會增加。³⁵⁻³⁷ 因此利用此概念，將三酯芳杯結合在 QCM 晶片上，當芳杯錯合金屬後，晶片所承載的重量會增加，即可藉由觀察晶片的震盪頻率，得知金屬是否錯合其上，做為金屬感測的用途。

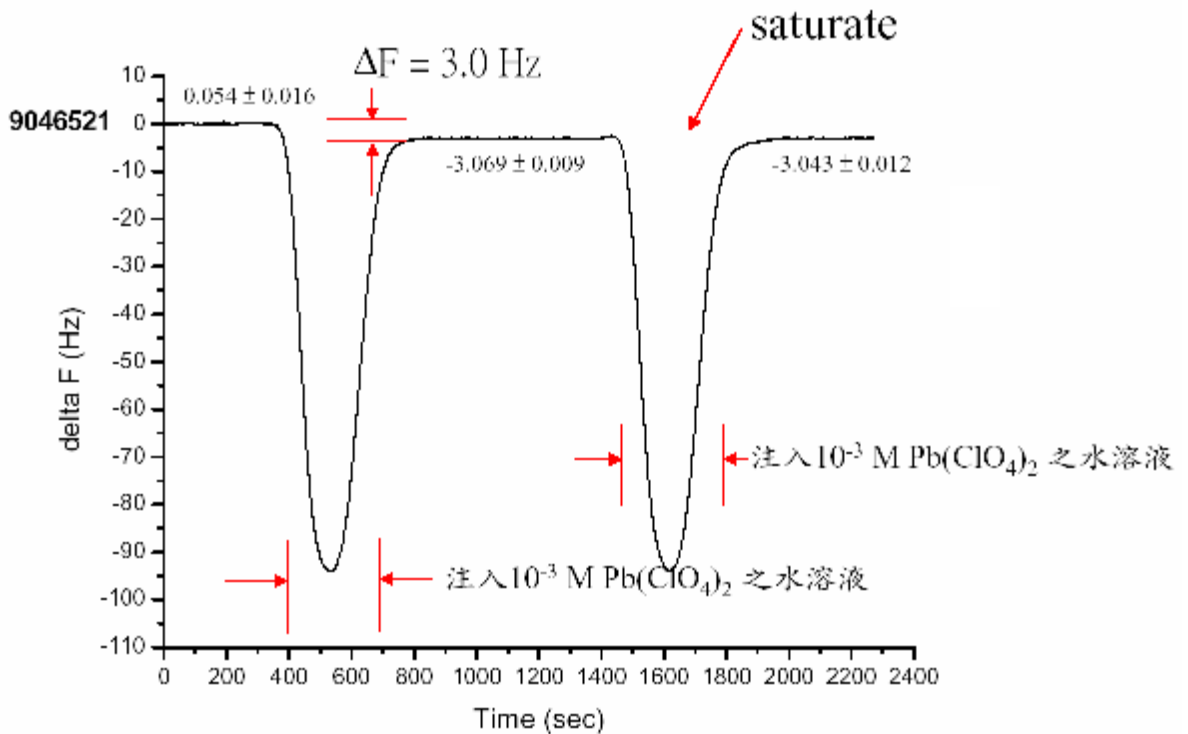
在經由 NMR 證實化合物 **34** 確實可和鉛離子錯合後，將 QCM 晶片浸泡於化合物 **34** 之甲苯溶液 (0.5 mM) 四天，利用化合物 **34** 其上緣的基團自行鍵結於晶片表面上，如圖二十九所示，以去離子水做為沖提液，經由 QCM 做為金屬離子的感測工作。



圖二十九 化合物 **34** 自行鍵結於晶片表面上之示意圖

我們也初步證實上述的方法具有可行性，由圖三十可看出，在注入 10^{-3} M 的鉛離子水溶液後，晶片的震盪頻率降低了 3.1 Hz，而第二次再注入 10^{-3} M 的鉛離子水溶液，晶片的頻率已無改變，由此現象可

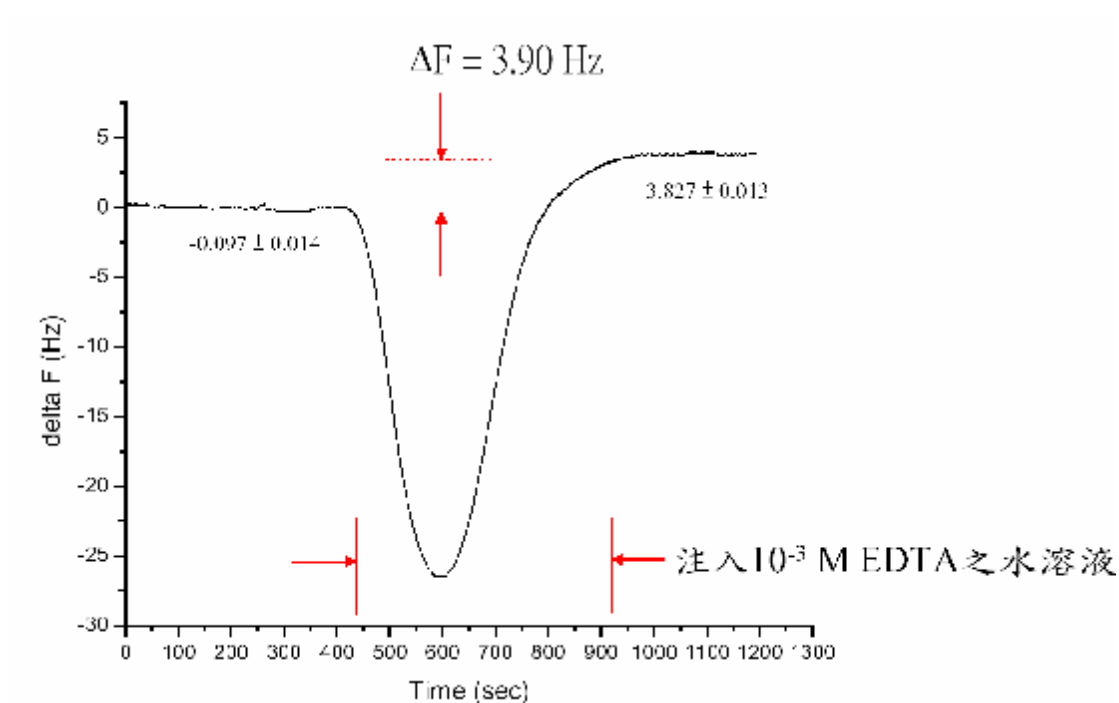
推測當第一次注入鉛離子水溶液，鉛離子錯合在芳杯中，使得晶片上的質量增加導致晶片的震盪頻率下降，而第二次再注入鉛離子水溶液，晶片上的芳杯已全部錯合金屬離子，使得晶片無法再吸收鉛離子，因此震盪頻率沒有減少。



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 (沖提液為水溶液, 流速 = 0.038 mL/min)

為了讓此晶片能有再利用性，我們在注入 10^{-3} M 的 ethylenediamine tetra-acetic acid (EDTA) 水溶液，設法脫去晶片上的鉛離子，結果如圖三十一所示，在注入 EDTA 水溶液後，晶片的震盪頻率增加了 3.9Hz，推測晶片上的鉛離子已脫去，而為何注入鉛離子晶

片的震盪頻率下降了 3.1 Hz，注入 EDTA 水溶液脫去鉛離子，晶片的震盪頻率反而上升 3.9 Hz，可能原因為在合成化合物 **34** 的過程中，已有金屬離子錯合在化合物 **34** 中，才會使得脫去的金屬離子質量比錯合進晶片的金屬離子還多。另一種可能為化合物 **34** 在沖提過程中自晶片表面脫去。



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 (沖提液為水溶液, 流速 = 0.038 mL/min)

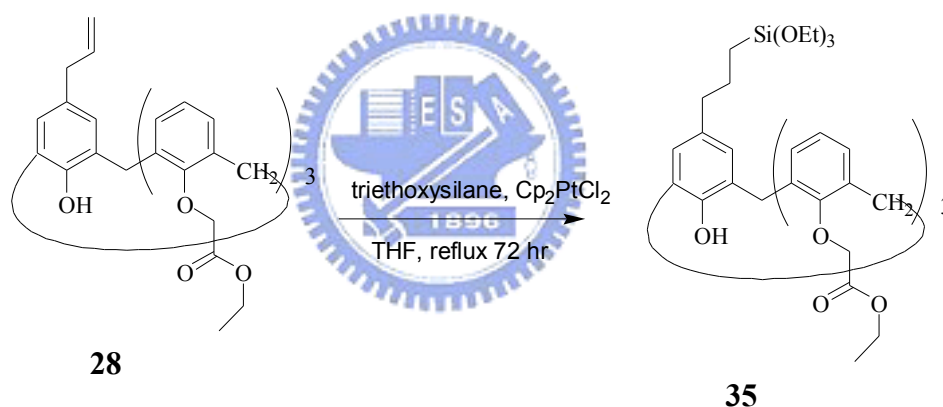
3.7 下緣三酯芳杯以 Sol-gel 聚合反應生成有機-無機複合材料

2003 年 J. B. Lambert 等人將芳杯和環糊精利用 Sol-gel 反應聚合而成的高分子化合物，對硝基苯酚和 Fe^{3+} 在水溶液中有較高的萃取率，並利用無機矽氧化合物不溶於水的特性，藉由簡單的過濾動作即

可達到純化的效果。³⁴ 因此，或許可利用芳杯下緣三酯基當作多用途的金屬螯合基團，上緣接上 triethoxysilyl group 進行聚合反應，而形成一 polysilsesquioxane 材料。

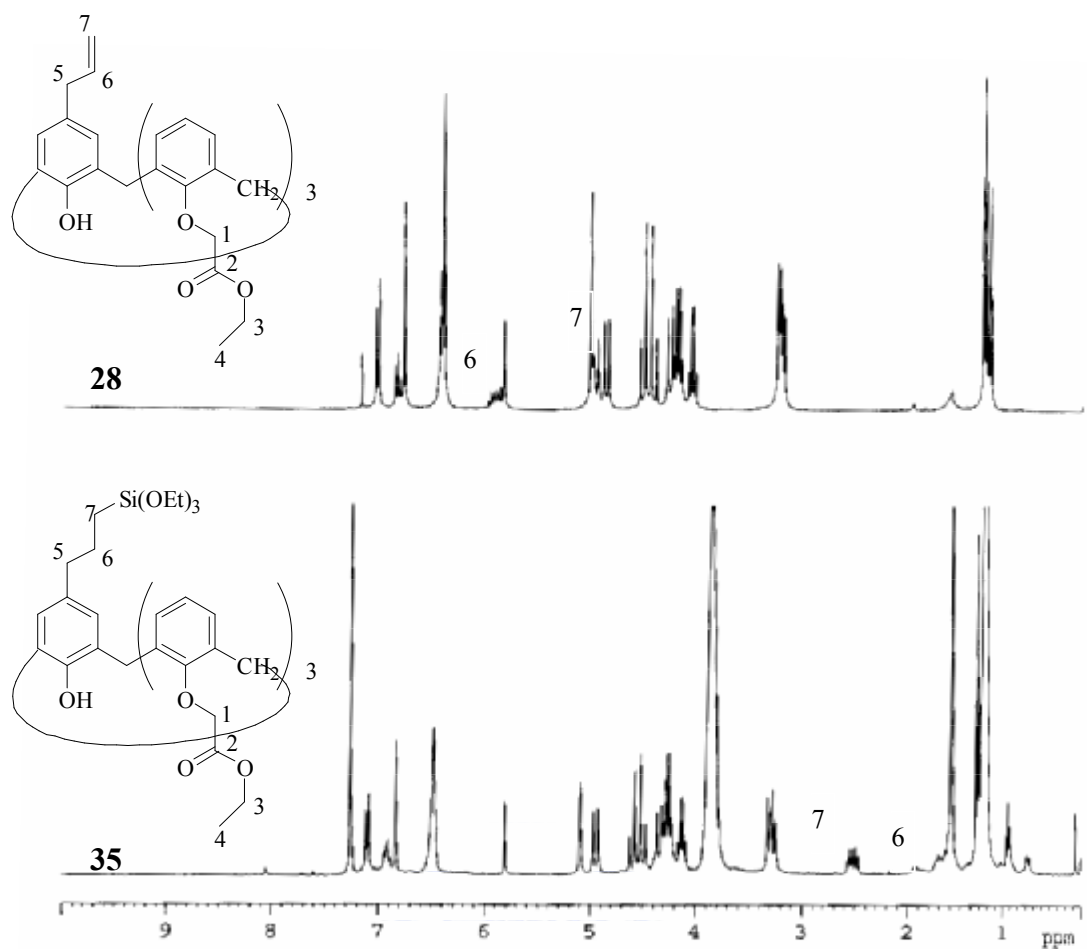
3.7.1 上緣含 3-(triethoxysilyl)propyl 基團的下緣三酯芳杯之合成研究

取芳杯 **28** 和 4 當量的 triethoxysilane 加入含催化劑 Cp_2PtCl_2 (1 mg/mL) 的 THF 溶液，加熱迴流 72 小時後，減壓濃縮，得化合物 **35**，見式圖十七所示。



式圖十七 上緣含 3-(triethoxysilyl)propyl 基團的下緣三酯芳杯之合成

在 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖中，可以利用化合物 **28** 上緣丙烯基訊號的消失，來判別反應轉換的比例，由圖三十二中，可以看出此反應幾乎 100% 轉換成產物。



圖三十二 化合物 **28**和化合物 **35**之¹H-NMR 光譜圖 (300 Hz, CDCl₃)

比較

3.7.2 下緣三酯基芳杯聚合而成 polysilsesquioxane 之合成研究

先將化合物 **35** 溶於 THF 中，再和 THF 與 1N 鹽酸之混合溶液一起攪拌 10 分鐘，之後在室溫中靜置此溶液 7 天，進行聚合反應，此溶液會慢慢結成塊狀，再將其研磨成粉狀，用氯仿、甲醇、THF 和水反覆洗之，可得聚合物化合物 **36**。其聚合反應之反應機制如式圖十八。

