

目錄

	頁次
中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
目錄	iv
圖目錄	vi
式圖目錄	viii
表目錄	ix
第一章 緒論.....	1
1.1 芳杯簡介.....	1
1.2 芳杯的命名.....	4
1.3 芳杯的性質.....	5
1.4 芳杯的構形.....	6
1.5 芳杯的構形控制.....	9
1.6 芳杯的合成與衍生化.....	10
1.7 芳杯的應用.....	21
1.8 1,3 偶極環化加成反應.....	40
第二章 研究目的與動機.....	45
第三章 結果與討論.....	46
3.1 <i>p-tert</i> -Butylcalix[4]arene 之合成.....	46
3.2 Calix[4]arene 之合成.....	47
3.3 丙烯基 calix[4]arene 之合成.....	48
3.4 Hydroximoyl chloride 衍生物之合成.....	51
3.5 下緣單取代 isoxazoline calix[4]arene 衍生物之合成.....	52
3.6 丙炔基 calix[4]arene 之合成.....	57
3.7 下緣單取代 isoxazole calix[4]arene 衍生物之合成.....	60
3.8 下緣雙取代 isoxazole calix[4]arene 衍生物之合成.....	63
3.9 芳杯與金屬離子之篩選研究.....	66
第四章 結論.....	69



第五章	實驗部份.....	70
5.1	試藥及測試方法.....	70
5.2	實驗步驟及光譜資料.....	71
第六章	參考文獻.....	93



圖目錄

	頁次
圖一	芳杯示圖..... 1
圖二	芳杯之 CPK 分子模型與芳杯的四種構形示意圖..... 3
圖三	對-三級丁酚與甲醛在鹼的催化條件下所得之產物..... 3
圖四	芳杯陰離子形成氫鍵的穩定性..... 6
圖五	芳杯之立體圖..... 7
圖六	芳杯之四種構形..... 7
圖七	Calix[4]arene 亞甲基架橋之氫與碳核磁共振光譜..... 8
圖八	芳杯之環翻轉..... 9
圖九	<i>p-tert-Butylcalix[4]arene</i> 變溫之氫核磁共振光譜..... 9
圖十	鹼的當量數與產物關係圖..... 11
圖十一	下緣分子內架橋芳杯..... 16
圖十二	上緣分子內架橋芳杯..... 17
圖十三	下緣分子間架橋芳杯..... 18
圖十四	上緣分子間架橋芳杯..... 19
圖十五	螢光感測器之基本架構..... 22
圖十六	發光團於 PCT 基態受溶劑效應影響之吸收光譜能階圖..... 24
圖十七	發光團於 PCT 激態受溶劑效應影響之吸收光譜能階圖..... 24
圖十八	發光團於 PCT 激態受陽離子影響之吸收光譜能階圖..... 25
圖十九	發光團於 PCT 激態抑制陽離子效應影響之吸收光譜能階..... 26
圖二十	化合物 22 和金屬離子錯合後之紫外-可見吸收光譜圖..... 27
圖二十一	PET 及 BET 電子能階圖..... 27
圖二十二	感測器分子發生光誘導電子轉移..... 28
圖二十三	待測物進入辨識單元抑制 PET 而放出螢光之電子能階圖... 28
圖二十四	化合物 23 之淬熄現象與錯合金屬離子後之螢光現象..... 29
圖二十五	單體與激態複體螢光放射光譜之波長比較..... 30
圖二十六	Na ²⁺ 與化合物 24 錯合之螢光放射光譜..... 31
圖二十七	Na ²⁺ 與化合物 25 錯合之螢光放射光譜..... 32
圖二十八	含萘基之芳杯與掌性分子錯合的 Stern-Volmer plots..... 34

圖二十九	鹼基對形成的分子膠囊.....	38
圖三十	利用金屬配位鍵所形成的分子籠.....	39
圖三十一	化合物 31 之結構、可能構形之側面圖、與分子籠模型.....	39
圖三十二	化合物 39b 之 H,H-COSY (500 MHz) 圖譜.....	55
圖三十三	化合物 39b 之 X-ray 繞射光譜圖.....	56
圖三十四	化合物 41 之 X-ray 繞射光譜圖.....	59
圖三十五	化合物 42b 之 X-ray 繞射光譜圖.....	62
圖三十六	化合物 43a 之 X-ray 繞射光譜圖.....	65
圖三十七	化合物 39b 與金屬篩選之螢光放射光譜圖.....	67
圖三十八	化合物 39b 與銅金屬離子滴定之螢光放射光譜圖.....	67
圖三十九	化合物 42b 與金屬篩選之螢光放射光譜圖.....	68
圖四十	化合物 43b 與金屬篩選之螢光放射光譜圖.....	68



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	合成芳杯的通式.....	10
式圖三	分子分裂的反應機制.....	12
式圖四	上緣官能基化示意圖.....	14
式圖五	下緣官能基化示意圖.....	15
式圖六	化合物 26 之開放式與關閉式的構形互變.....	33
式圖七	芳杯和冠醚、含氮冠醚形成的分子跆拳道.....	37
式圖八	isoxazolines 衍生之產物類型.....	40
式圖九	脞氧化物之共振式.....	41
式圖十	脞氧化物之合成方法.....	41
式圖十一	脞氧化物進行 1,3-偶極環化加成反應機制.....	42
式圖十二	1,3-偶極環化加成反應之產物.....	43
式圖十三	<i>p-tert</i> -Butylcalix[4]arene 1 之合成.....	46
式圖十四	Calix[4]arene 8 之合成.....	47
式圖十五	Retro Friedel-Crafts Alkylation 之反應機制.....	48
式圖十六	單丙烯基醚化 calix[4]arene 之合成.....	49
式圖十七	<i>para</i> -Claisen Rearrangement 反應機制.....	49
式圖十八	雙丙烯基醚化 calix[4]arene 之合成.....	50
式圖十九	hydroxylamine hydrochloride 衍生物 38a-d 之合成.....	51
式圖二十	下緣單取代 isoxazoline calix[4]arene 衍生物 39a-d 之合成.....	52
式圖二十一	化合物 34 和化合物 39a-d 構造的差異.....	54
式圖二十二	25-丙炔基醚化 calix[4]arene 40	57
式圖二十三	25,27-雙丙炔基醚化 calix[4]arene 41	58
式圖二十四	下緣單取代 isoxazole calix[4]arene 衍生物 42a-c 之合成... ..	60
式圖二十五	化合物 40 和化合物 42a-d 構造的差異.....	61
式圖二十六	下緣雙取代 isoxazole calix[4]arene 衍生物 43a-c 之合成... ..	63
式圖二十七	化合物 41 和化合物 43a-d 構造的差異.....	64

表目錄

	頁次
表一	酚醛數目與相對分子量對於芳杯孔洞大小的影響..... 13
表二	硫架橋 calix[4]arene 1-21 對金屬離子的萃取率..... 20

