

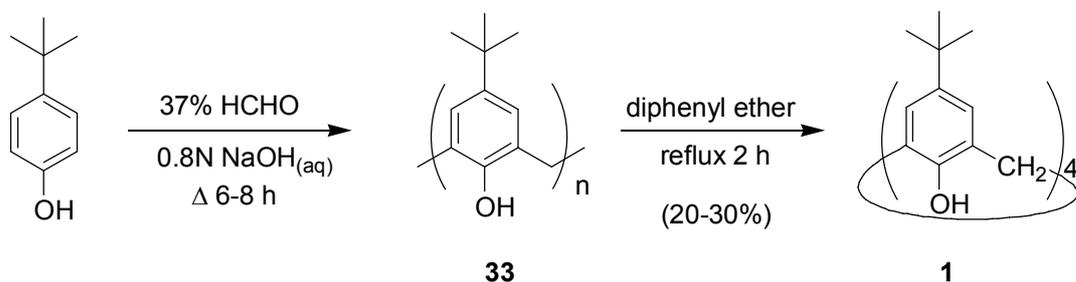
### 第三章 結果與討論

#### 3.1 *p*-*tert*-Butylcalix[4]arene 1 之合成<sup>73</sup>

合成芳杯的方式有許多種類，目前最常被採用的方式為 C. D. Gutsche 所發展的一鍋式合成法 (one-pot synthesis)，可有效的合成對-三級丁基取代的芳杯。

*p*-*tert*-Butylcalix[4]arene 1 為化合物 calix[4]arene 8 之起始物，其合成方法如式圖十三所示。取磨成粉狀的對-三級丁酚 (*p*-*tert*-butylphenol) 和 37% 甲醛水溶液，在 0.8 N 的氫氧化鈉溶液催化下，加熱使溶液逐漸黏稠至固體為止 (溫度約為 160 °C，反應時間約為 6 小時)，最後可得黃色 (或黃綠色) 固體 33。將化合物 33 研磨至粉狀並且放置室溫下乾燥數天之後，置入適量的二苯醚 (diphenyl ether) 溶解後加熱迴流 (溫度約為 260 °C)，此前驅物會由黃綠色的溶液變成深褐色濃稠狀液體，最後再變成黑褐色的液體，反應時間約 6 小時，當變成黑褐色的液體之後，加熱迴流 2 小時即可得到四聚物 *p*-*tert*-butylcalix[4]arene 1，產率約為 20–30%。

當反應溫度未到達迴流溫度時，會得到部份的八聚物 *p*-*tert*-butylcalix[8]arene，由式圖三可知，四聚物是由八聚物分裂而來，所以，必須有足夠的溫度和時間才能完全轉換成四聚物。反應所使用的二苯醚的量以能完全溶解化合物即可，量過多會使產率降低，過少會有燒焦的危險。



式圖十三 *p*-*tert*-Butylcalix[4]arene 1 之合成

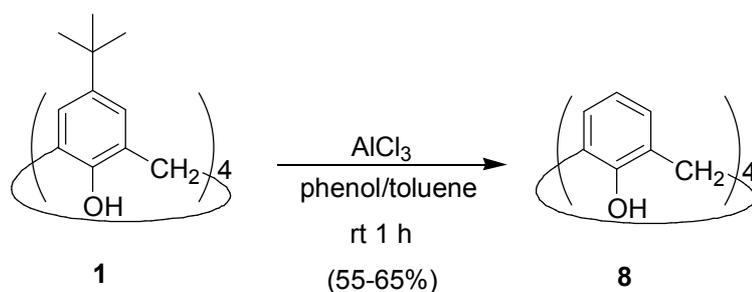
### 3.2 Calix[4]arene 8 之合成<sup>74</sup>

C. D. Gutsche 所發展的對-三級丁酚合成芳杯的方法，之所以被廣為使用，最主要的原因在於對-三級丁基可以利用甲苯與酚在三氯化鋁催化下將之除去，此反應對於芳杯的發展扮演決定性的關鍵角色，因為接下來可利用一系列親電子取代反應來修飾芳杯的上緣，使其具有更高的應用性。

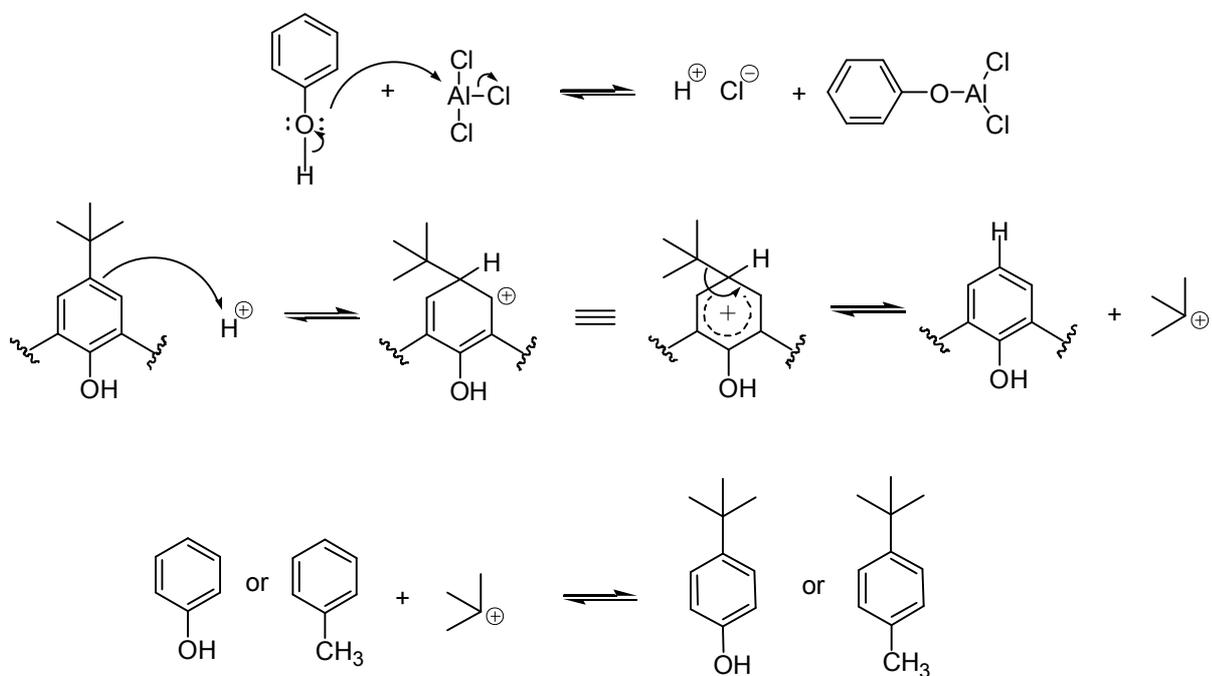
將 *p*-tert-butylcalix[4]arene **1** 溶於含酚的甲苯溶液中，冰浴下加入三氯化鋁當作催化劑，於室溫下反應 1 小時後即可得到 calix[4]arene **8**，產率約 60–70%，如式圖十四所示。

此反應稱為轉換烷基反應或脫烷基化反應 (dealkylation, 亦可稱為 retro Friedel-Crafts Alkylation)，推測其反應機制如式圖十五所示。<sup>75</sup>

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，才將反應瓶移出置於室溫下進行反應。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。



式圖十四 Calix[4]arene **8** 之合成



式圖十五 Retro Friedel-Crafts Alkylation 之反應機制

### 3.3 丙烯基 calix[4]arene 之合成

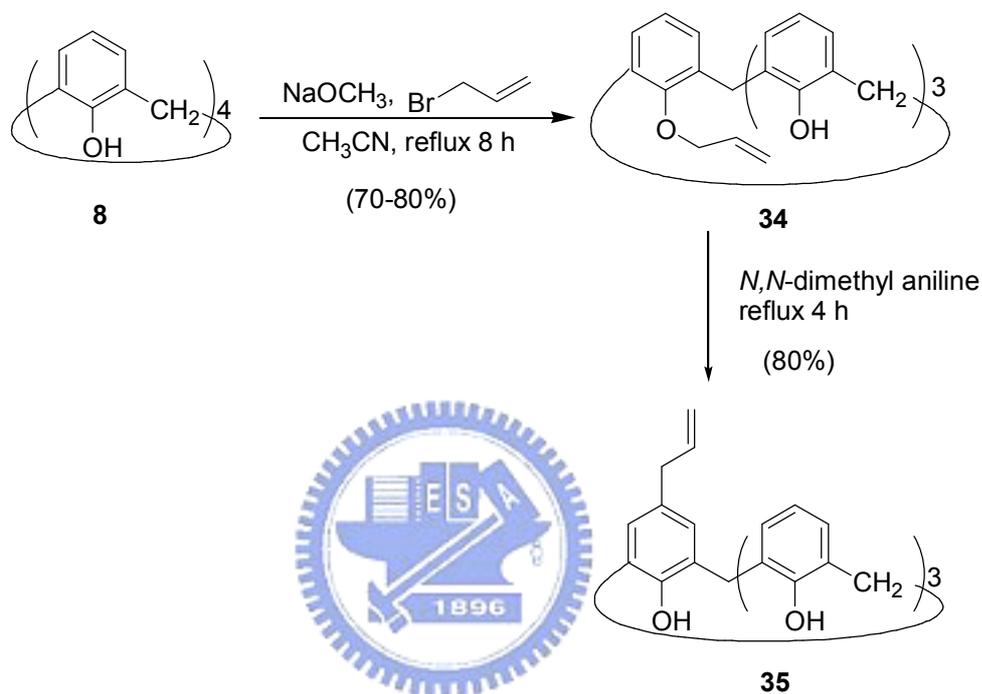
為了進行 1,3-偶極環化加成反應之研究，必須先合成含有不飽和鍵取代基的芳杯，故根據文獻和實驗室發展的方式合成一系列具有較佳反應性之丙烯基取代的芳杯，以利進行後續之合成與探討。

#### 3.3.1 單丙烯基醚化 calix[4]arene 之合成<sup>76</sup>

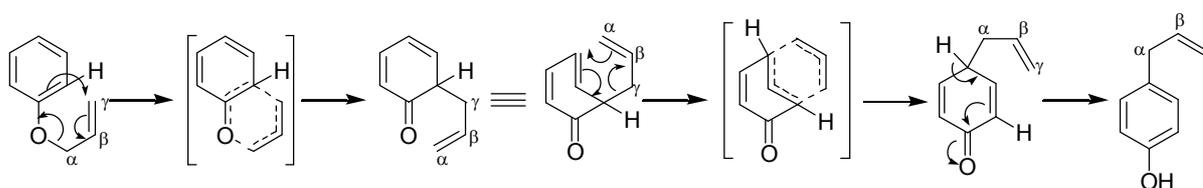
取 calix[4]arene **8** 與甲醇鈉、溴丙烯，以當量比為 1 : 1.2 : 2.3 在乙腈溶液中加熱迴流 8 小時，可得到 25-丙烯基醚化之 calix[4]arene **34**，產率約 70—80%。反應時必須控制加熱迴流的時間，若反應時間過久，則會有重排產物 5-丙烯基醚化之 calix[4]arene **35** 及 25,27-雙丙烯基醚化之 calix[4]arene **36**；而反應時間不足或是溴丙烯太少，則導致反應不完全將回收大量原料。

將 25-丙烯基醚化之 calix[4]arene **34** 置於 *N,N*-二甲基苯胺的溶液中加

熱迴流 4 小時，進行重排反應 (*para*-Claisen Rearrangement)，可得到 5-丙烯基醚化之 calix[4]arene **35**，產率約 80%，如式圖十六所示，而此重排反應只發生於下緣取代基為丙烯基，*para*-Claisen Rearrangement 之反應機制，如式圖十七所示。<sup>77</sup>



式圖十六 單丙烯基醚化 calix[4]arene 之合成

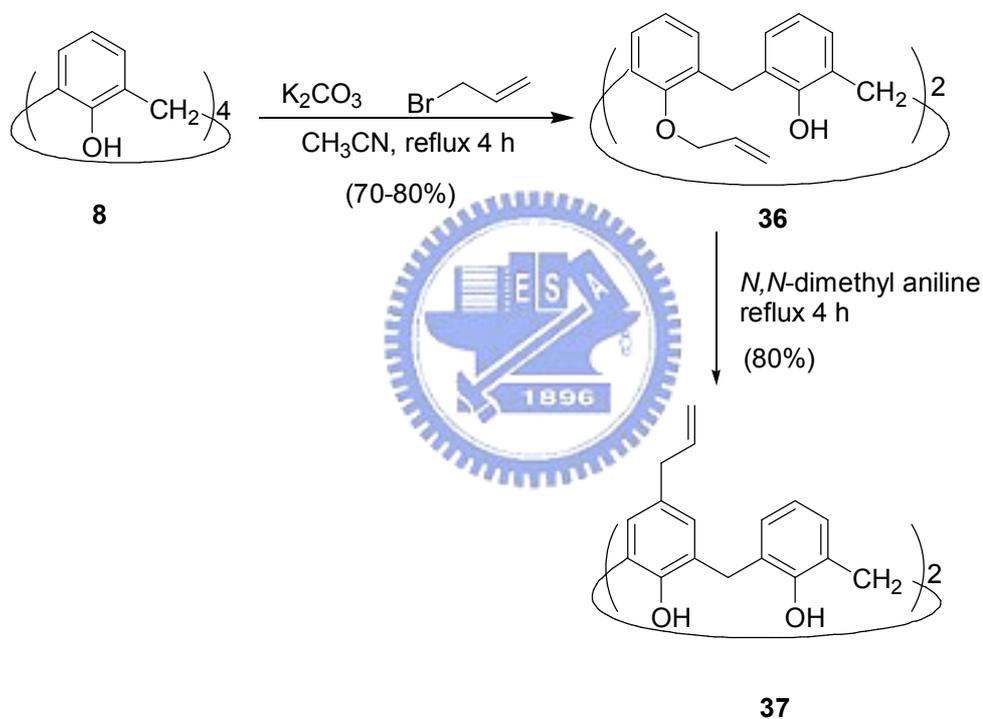


式圖十七 *para*-Claisen Rearrangement 反應機制

### 3.3.2 雙丙烯基醚化 calix[4]arene 之合成<sup>78</sup>

取 calix[4]arene **8** 與碳酸鉀、溴丙烯，以當量比為 1 : 2.2 : 2.5 在乙腈溶液中加熱迴流 4 小時，可得到 25,27-雙丙烯基醚化之 calix[4]arene **36**，產率約 70–80%。

將 25,27-雙丙烯基醚化之 calix[4]arene **36** 置於 *N,N*-二甲基苯胺溶液中加熱迴流 4 小時，進行重排反應，可得到 5,17-雙丙烯基醚化之 calix[4]arene **37**，產率約 80%，如式圖十八所示。



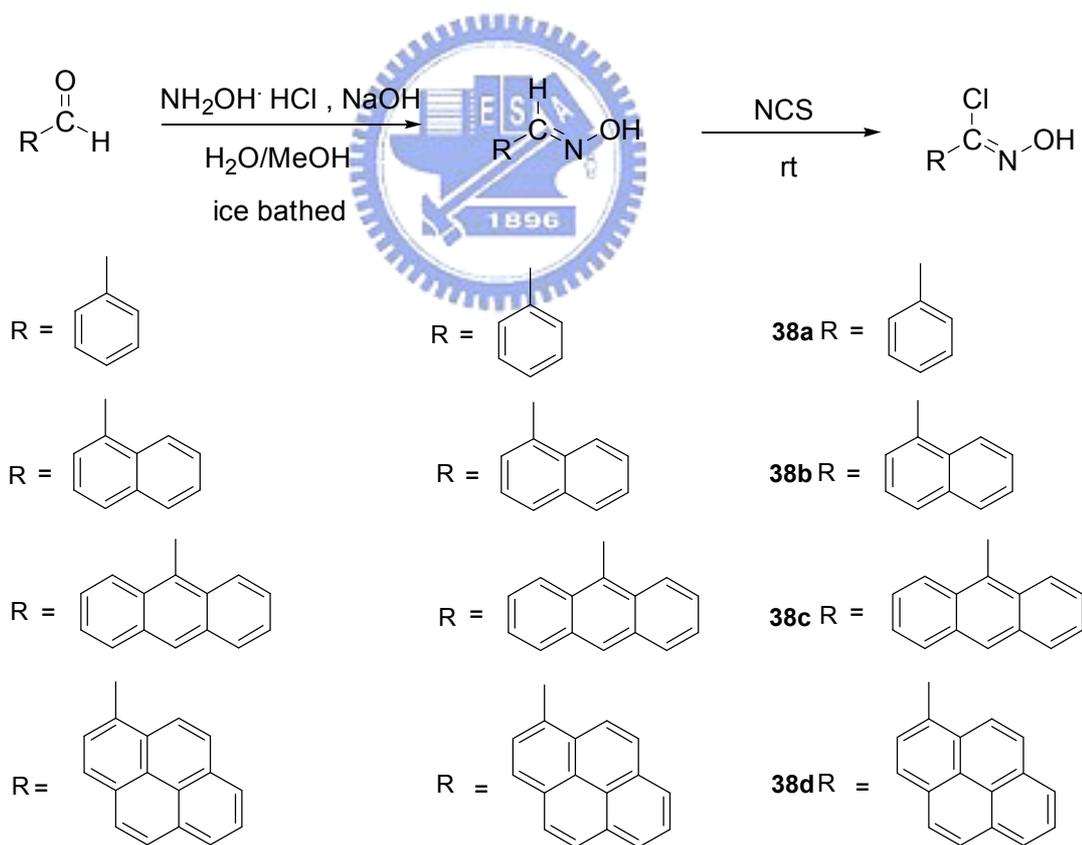
式圖十八 雙丙烯基醚化 calix[4]arene 之合成

### 3.4 Hydroximoyl chloride 衍生物 38a-c 之合成

根據過去的文獻我們得知有關脞氧化物<sup>64</sup>的合成方法有許多種，此處我們參照 1980 年 Liu<sup>79</sup> 等人所發表的合成方法。

首先，取醛基化合物與 hydroxylamine hydrochloride 溶於氫氧化鈉的甲醇溶液下，其當量比為 1 : 1.5 : 1，進行脫水反應，生成脞 (oxime)。再利用 *N*-氯代丁二醯亞胺 (NCS, *N*-chlorosuccinimide) 將之氯化，即可得脞氧化物的前驅物 hydroximoyl chloride **38a-d**，如式圖十九所示。

文獻上曾報導 hydroximoyl chloride 衍生物非常不安定，容易自行二聚化生成 furoxans，我們的合成過程中的確也發現確實有此現象，所以在製備 hydroximoyl chloride 衍生物時，反應後無需純化，隨即進行下一步反應。



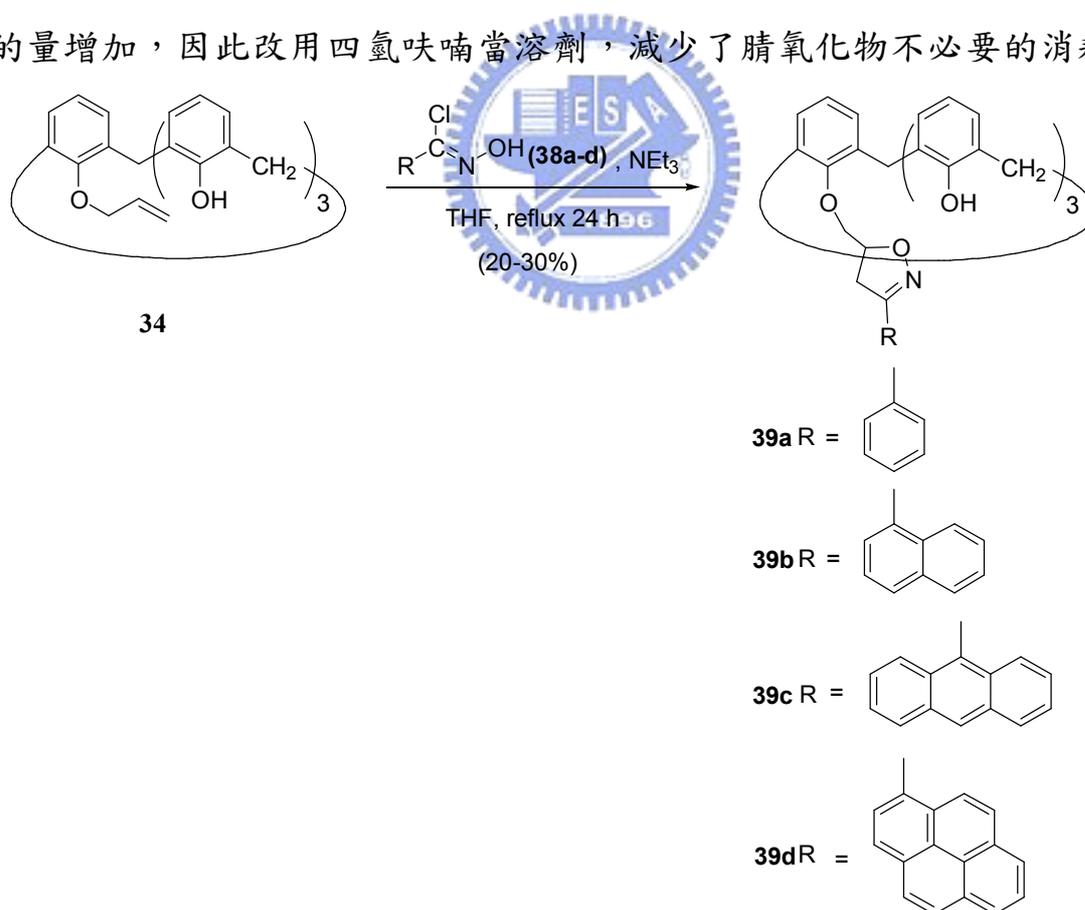
式圖十九 hydroximoyl chloride 衍生物 **38a-d** 之合成

### 3.5 下緣單取代 isoxazoline calix[4]arene 衍生物 39a-d 之合成研究

#### 3.5.1 下緣單取代 isoxazoline calix[4]arene 衍生物 39a-d 之合成<sup>80</sup>

首先，將 25-丙烯基醚化 calix[4]arene **34** 和 hydroximoyl chloride **38a-d** 溶於四氫呋喃中，再逐滴慢慢滴入三乙胺和 20 mL 四氫呋喃的混溶液，其當量比為 1 : 5 : 30，加熱迴流 24 小時，進行 1,3 偶極環化加成反應，可得下緣單取代 isoxazoline calix[4]arene 的衍生物 **39a-d**，如式圖二十所示。

進行此反應時需注意三乙胺加入的方式與溶劑的選擇，首先三乙胺必須逐滴慢慢地加入，以避免腈氧化物自身二聚化；在溶劑選擇方面，應避免選擇構造含有雙鍵或參鍵的溶劑，如乙腈，故最初選用的溶劑就是乙腈，發現乙腈會和腈氧化物進行環化加成反應，相對的造成反應中腈氧化物所需的量增加，因此改用四氫呋喃當溶劑，減少了腈氧化物不必要的消耗。



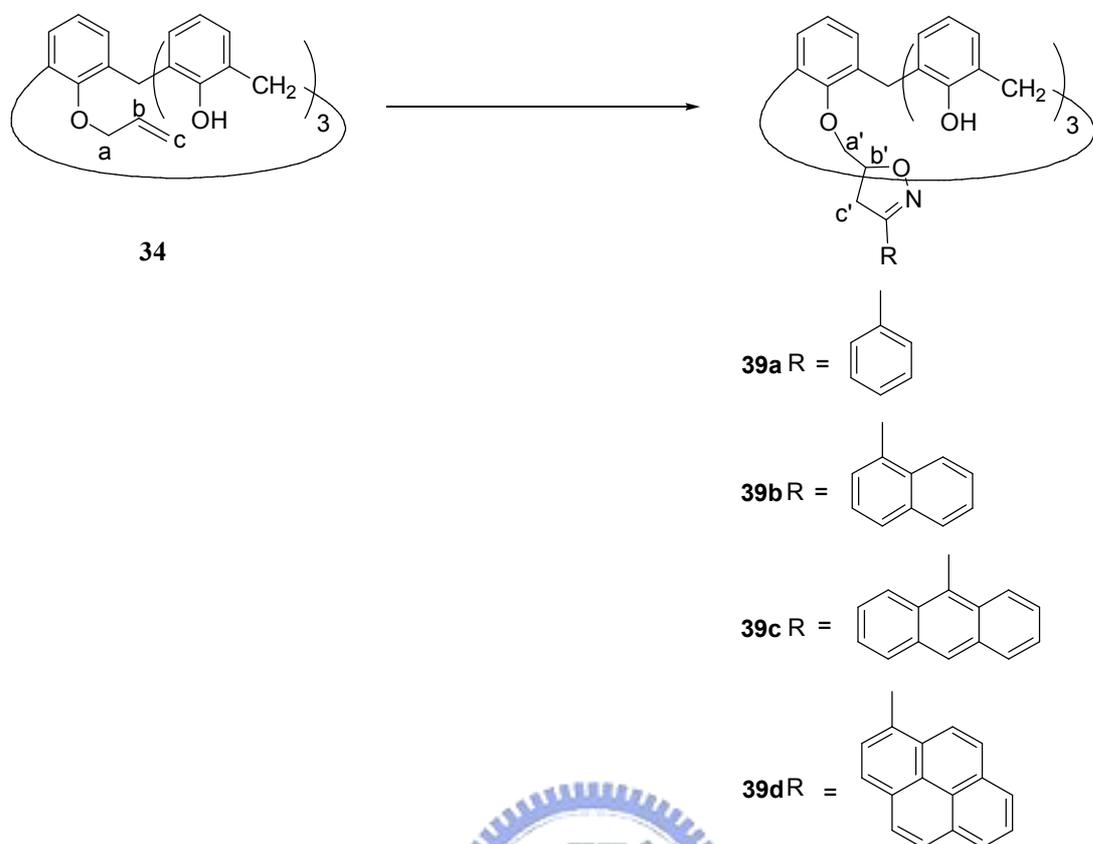
式圖二十 下緣單取代 isoxazoline calix[4]arene 衍生物 39a-d 之合成

### 3.5.2 下緣單取代 isoxazoline calix[4]arene 衍生物 39a-d 之光譜分析

下緣單取代 isoxazoline 的 calix[4]arene 因具有 isoxazoline 基團，導致其磁場環境與起始物有明顯的差異。

在比較兩者的  $^1\text{H}$  NMR 光譜之後可發現，單丙烯基醚化 calix[4]arene 羥基的氫有兩個吸收峰訊號，表示有一  $C_v$  對稱面，但在下緣單取代 isoxazoline 的 calix[4]arene，羥基氫卻有三個吸收峰訊號，原因可能是受到 isoxazoline 基團的影響，使整個環境變成不對稱，導致三個羥基環境不同而有明顯的位移差異，如式圖二十一所示。

起始物丙烯基上的氫之吸收峰訊號，分別為碳-a 上的氫  $\delta$  4.7 (d,  $J=6.1$  Hz, 2H)，碳-b 上的氫  $\delta$  6.5-6.4 (m, 1H)，c 號碳上的氫  $\delta$  5.7-5.5 (m, 2H)，然而在產物中則因雙鍵分別被轉為 isoxazoline 基團中之亞甲基 (碳-c') 及次亞甲基 (碳-b')，導致化學位移有明顯的改變。其中由於碳-a' 及碳-c' 上的氫，均有朝上和朝下兩種可能位置，由光譜中我們可發現碳-a' 及碳-c' 上的氫除了受到自身碳上另一個氫分裂外，也會受到碳-b' 上的氫而分裂，而形成 doublet of doublet (dd) 的分裂峰，此外，我們亦推測碳-a' 上的氫會受到鄰近氧原子的影響，使其光譜訊號峰出現在比碳-c' 上的氫較低磁場。

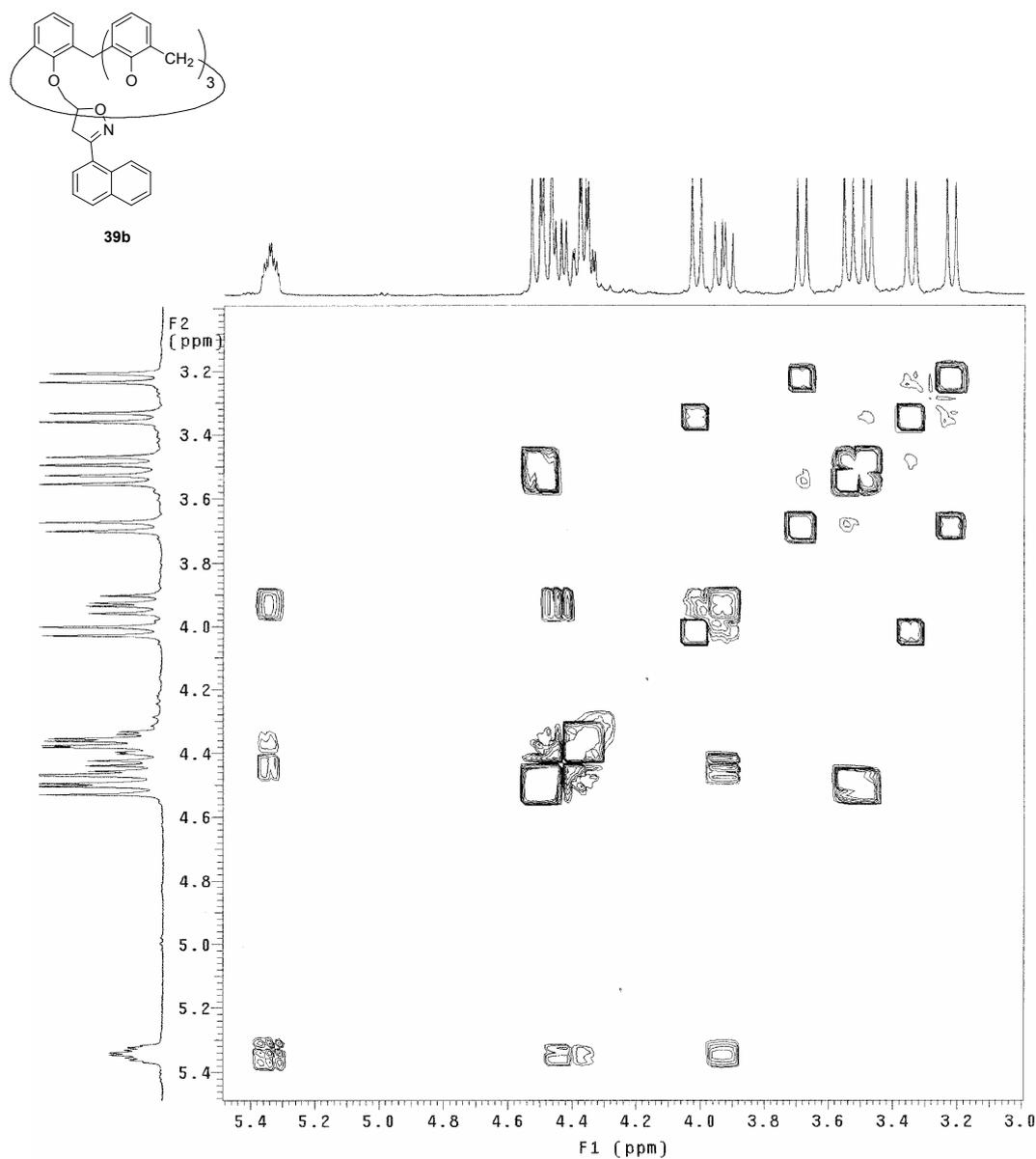


式圖二十一 化合物 34 和化合物 39a-d 構造的差異

由於產物下緣的取代基團變大，使得整個 calix[4]arene 構形固定且不易翻轉，又受到 isoxazoline 基團的影響，使得分子本身環境變得不對稱，由  $^1\text{H-NMR}$  圖譜中我們可以發現，產物架橋上的氫出現了 4 組雙重峰。綜合上述，我們可以進一步判定化合物 39a-d 是為掌性化合物，往後可以應用於掌性分子的辨識。而化合物 39a-d 在  $^1\text{H-NMR}$  圖譜上很複雜，尤其是碳-a'及碳-c'上的氫與 calix[4]arene 架橋上的氫皆分佈在  $\delta$  4.5-3.0 ppm 間，非常不易判斷，因此我們必須進一步由 H,H-COSY 圖譜才能詳加辨別該氫的訊號位置，此處以化合物 39b 為例子來作說明。

化合物 39b 由 H,H-COSY (500 MHz) 圖譜中我們得知碳-a'上的氫分別為  $\delta$  4.4 (dd,  $J = 10.6$  Hz,  $J = 2.6$  Hz, 1H) 和  $\delta$  4.3 (dd,  $J = 10.6$  Hz,  $J = 4.0$  Hz, 1H)，碳-c'上的氫分別為  $\delta$  4.4 (dd,  $J = 16.4$  Hz,  $J = 7.6$  Hz, 1H) 和  $\delta$  3.9

(dd,  $J = 16.4$  Hz,  $J = 11.4$  Hz, 1H) 而 calix[4]arene 架橋上的氫出現了 4 組雙重峰，分別是  $\delta 4.5$  和  $\delta 3.4$  (ABq,  $J = 12.7$  Hz, 2H) 為一組， $\delta 4.4$  和  $\delta 3.5$  (ABq,  $J = 13.4$  Hz, 2H) 為一組， $\delta 4.0$  和  $\delta 3.4$  (ABq,  $J = 13.7$  Hz, 2H) 為一組， $\delta 3.7$  和  $\delta 3.2$  (ABq,  $J = 13.8$  Hz, 2H) 為一組。如圖三十三所示。



圖三十二 化合物 **39b** 之 H,H COSY (500 MHz) 圖譜

另外，我們利用氯仿和甲醇以擴散法來養單晶得到 X-ray 光譜，使我們更加確定化合物 **39b** 的構形，由 X-ray 光譜可看出化合物 **39b** 為一 cone 構形，如圖三十三所示。

最後，我們將含螢光 isoxazoline 取代的 calix[4]arene 衍生物 **39a-d**，進行金屬離子的篩選及掌性化合物的辨識，並利用螢光高靈敏度的特性來偵測，期望有好的效應。

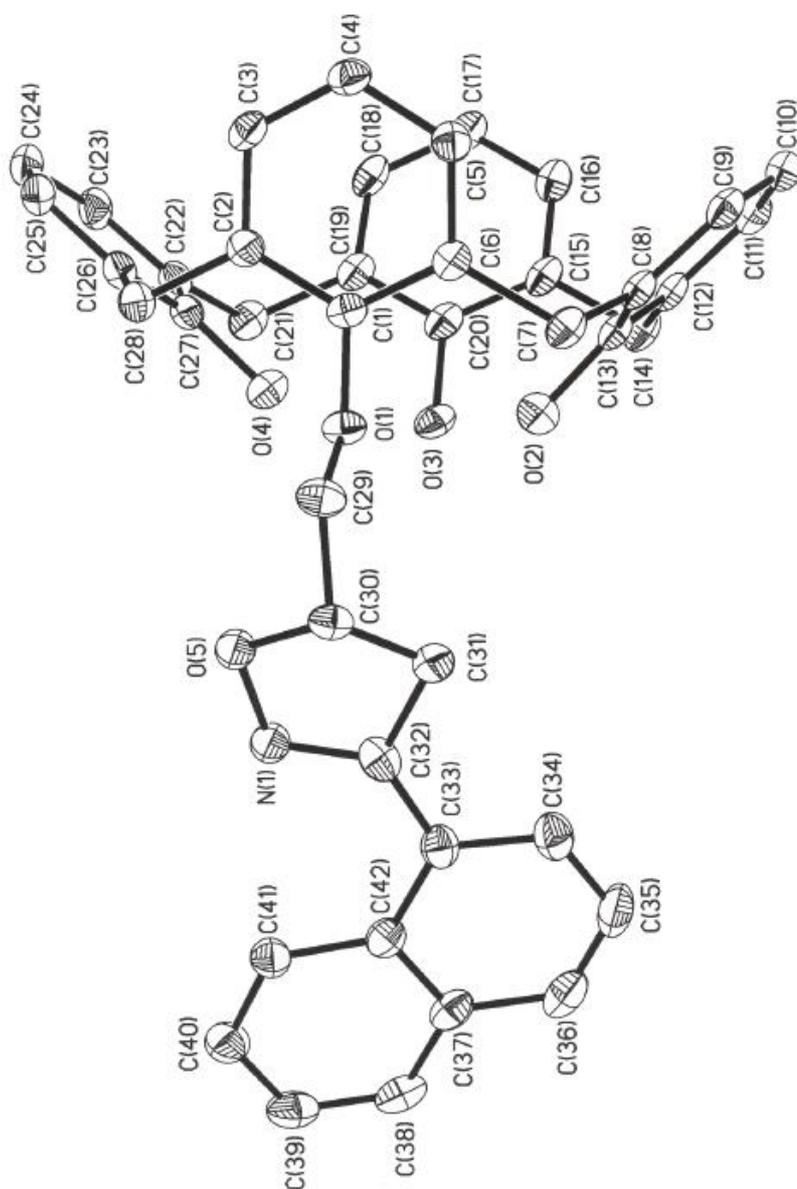


Fig. : The molecular structure of IC10026, thermal ellipsoids drawn at the 30% probability level.

圖三十三 化合物 **39b** 之 X-ray 繞射光譜圖

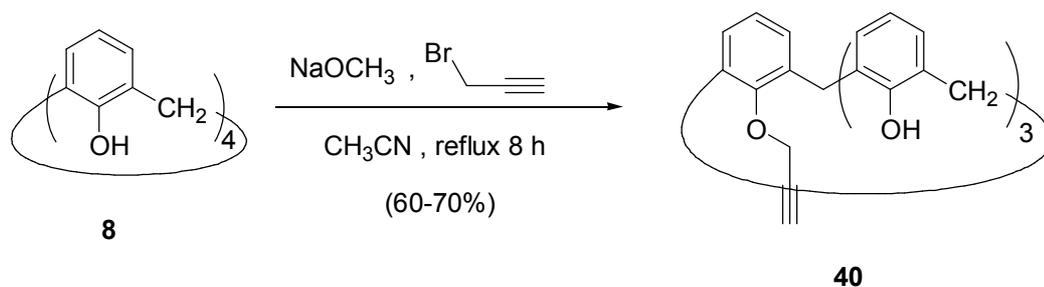
### 3.6 丙炔基 calix[4]arene 之合成

進行 1,3-偶極環化加成反應之研究，除了合成含有 C=C 不飽和鍵取代基的芳杯之外，也可合成含有 C≡C 不飽和鍵取代基的芳杯，不但可以解決含有掌性中心，可使得化合物容易純化，還可以合成出具有雙取代的螢光基團，增加其錯合金屬離子的能力，深入探討光化學反應中一些有趣的現象，例如單體-激態複體等。

#### 3.6.1 單丙炔基醚化 calix[4]arene 之合成<sup>76, 81</sup>

將 calix[4]arene **8** 與甲醇鈉和溴丙炔，以當量比為 1 : 1.2 : 2.3 在乙腈溶液中加熱迴流 8 小時，即可得到 25-丙炔基醚化 calix[4]arene **40**，產率約 60-70%，如式圖二十二所示。

此反應的條件和 25-丙烯基醚化 calix[4]arene **34** 之合成類似。利用化合物 25-丙炔基醚化 calix[4]arene **40** 與 hydroximoyl chloride 衍生物 **38a-d** 反應，進行 1,3-偶極環化加成反應，得到單取代 isoxazole 的 calix[4]arene 衍生物，期望利用此類化合物以螢光放射光譜的方法來進行金屬篩選。

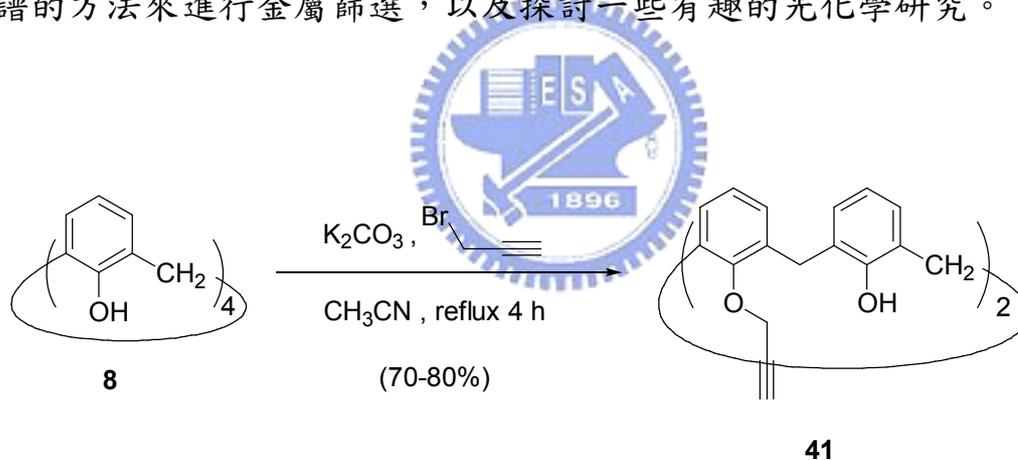


式圖二十二 25-丙炔基醚化 calix[4]arene **40** 之合成

### 3.6.2 雙丙炔基醚化 calix[4]arene 之合成<sup>78,81</sup>

將 calix[4]arene **8** 與碳酸鉀和溴丙炔，以當量比為 1 : 2.2 : 2.5 在乙腈溶液中加熱迴流 4 小時 (約 100 °C)，即可得到 25,27-雙丙炔基醚化 calix[4]arene **41**，產率約 70-80%，如式圖二十三所示。

此反應的條件和 25,27-丙烯基醚化 calix[4]arene **36** 之合成類似。由於先前實驗室在合成下緣雙取代 isoxazoline calix[4]arene 衍生物時，因為有兩個掌性中心的關係，使得產物很難純化，所以我們將利用 25,27-雙丙炔基醚化 calix[4]arene **41** 與 hydroximoyl chloride 衍生物 **38a-d** 反應，進行 1,3-偶極環化加成反應，得到雙取代 isoxazole 的 calix[4]arene 衍生物，此化合物並無掌性中心，可望將純化問題解決，並利用此類化合物以螢光放射光譜的方法來進行金屬篩選，以及探討一些有趣的光化學研究。



式圖二十三 25,27-雙丙炔基醚化 calix[4]arene **41** 之合成

另外，我們利用氯仿與正己烷以擴散法得到 X-ray 單晶，由 X-ray 光譜可看出化合物 **41** 為一 cone 構形，且下緣的羥基會互相產生氫鍵，如圖三十四所示。

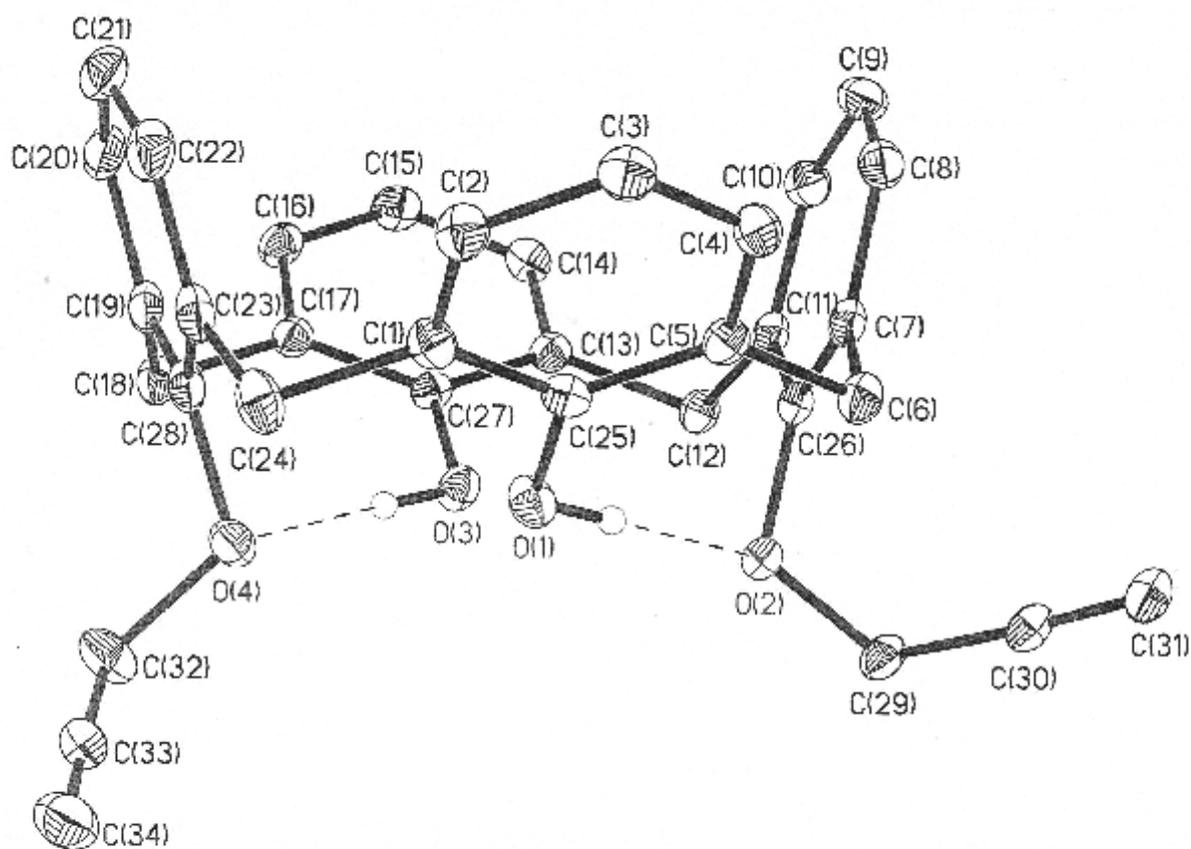


Fig. : The molecular structure of IC10357, thermal ellipsoids drawn at the 30% probability.

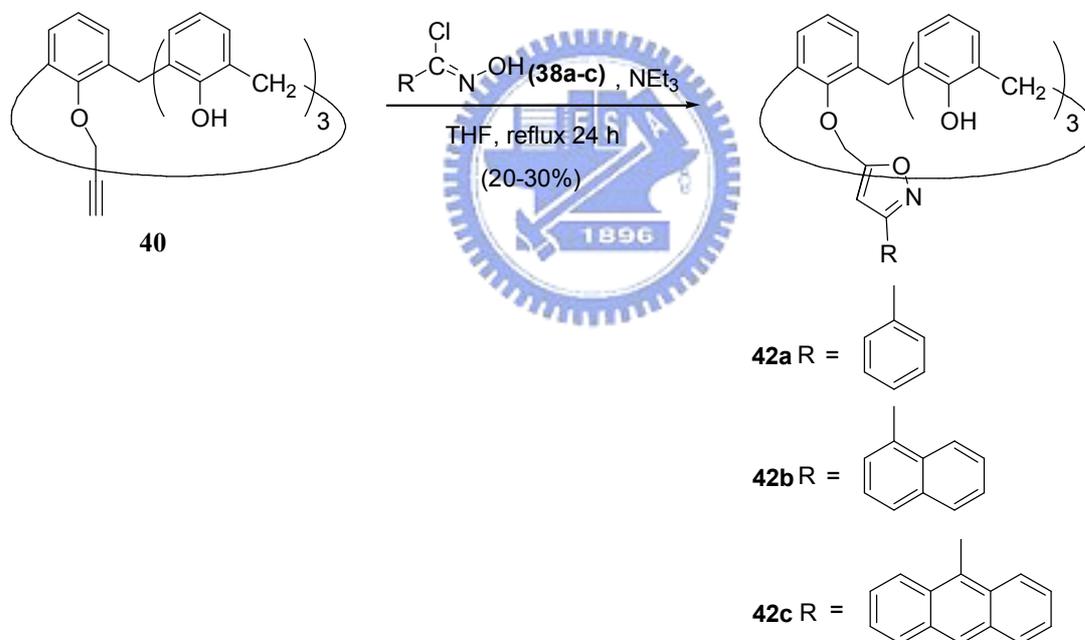
圖三十四 化合物 **41** 之 X-ray 繞射光譜圖

### 3.7 下緣單取代 isoxazole calix[4]arene 衍生物 42a-c 之合成研究

#### 3.7.1 下緣單取代 isoxazole calix[4]arene 衍生物 42a-c 之合成

首先，將 25-丙炔基醚化 calix[4]arene **40** 和 hydroximoyl chloride **38a-c** 溶於四氫呋喃中，再逐滴慢慢滴入三乙胺和 20 mL 四氫呋喃的混溶液，其當量比為 1 : 5 : 30，加熱迴流 24 小時，進行 1,3 偶極環化加成反應，可得下緣單取代 isoxazoline calix[4]arene 的衍生物 **42a-c**，如式圖二十四所示。

進行此反應，所需注意之事項與合成下緣單取代 isoxazoline calix[4]arene 衍生物 **39a-d** 的反應相似，即是三乙胺需逐滴緩慢加入，以及選擇不含未飽和鍵之溶劑。

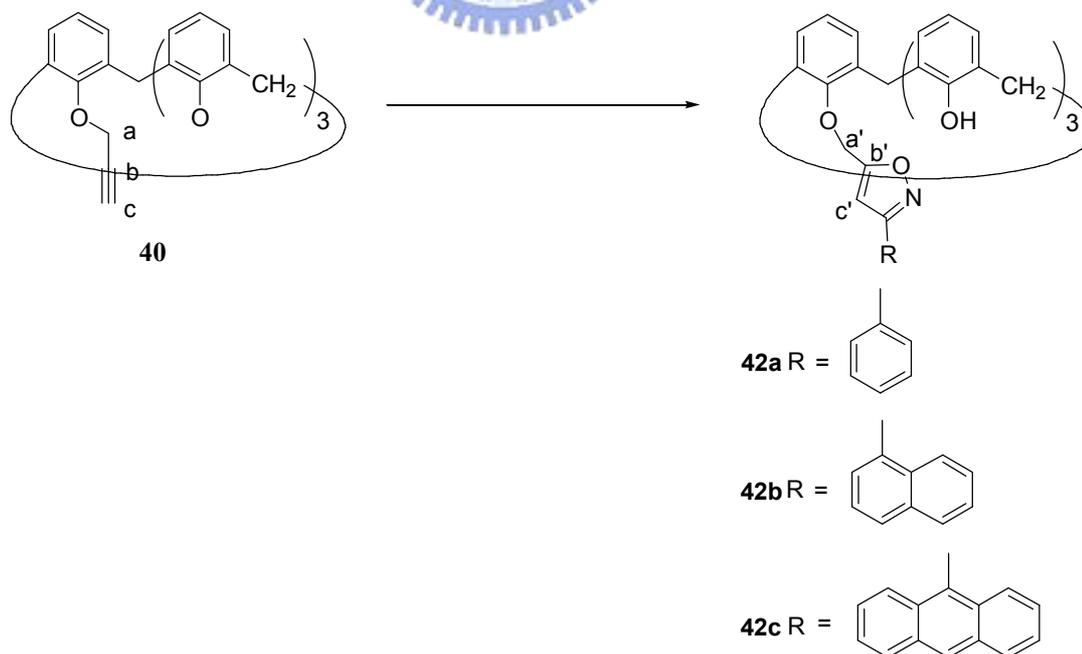


式圖二十四 下緣單取代 isoxazole calix[4]arene 衍生物 **42a-c** 之合成

### 3.7.2 下緣單取代 isoxazole calix[4]arene 衍生物 42a-c 之光譜分析

下緣單取代 isoxazole 的 calix[4]arene，因 isoxazole 基團不具有掌性中心，故其磁場環境與起始物並無明顯差異。

起始物丙炔基上的氫之吸收訊號，分別為碳-a 上的氫  $\delta$  4.9 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H)，碳-c 上的氫  $\delta$  2.7 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H)，而產物 **42a-c** 下緣的取代基團變大，使得整個 calix[4]arene 構形固定且不易翻轉，受到 isoxazole 基團的影響，使得原本碳-a 及碳-c 上的氫轉變為碳-a' 及碳-c' 上的氫，如式圖二十五所示，其兩者  $^1\text{H-NMR}$  之化學位移有明顯的變化，以化合物 **42a** 為例，a' 號碳上的氫移動至較低磁場的位置  $\delta$  5.4 (s, 2H)，且氫分裂由雙重峰變成單重峰，碳-c' 上的氫，因 isoxazole 基團的影響變成了一個具有芳香性的氫，化學位移從原本的  $\delta$  2.7 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H) 移至低磁場的  $\delta$  7.2-6.6 左右之間，氫分裂應該為 singlet，但由於芳杯苯環上氫的訊號和碳-c' 上的氫嚴重重疊，嘗試利用 H,H-COSY 找出碳-c' 上的氫的訊號，但是效果不彰，而架橋上的氫改變不大。



式圖二十五 化合物 **40** 和化合物 **42a-c** 構造的差異

另外，我們利用氯仿和正己烷以擴散法得到單晶 X-ray 光譜，可確定化合物 **42b** 的構形，由 X-ray 光譜可看出化合物 **42b** 為一 cone 構形，如圖三十五所示。

最後，我們將含螢光 isoxazoe 取代的 calix[4]arene 衍生物 **42a-c**，進行金屬離子的篩選。

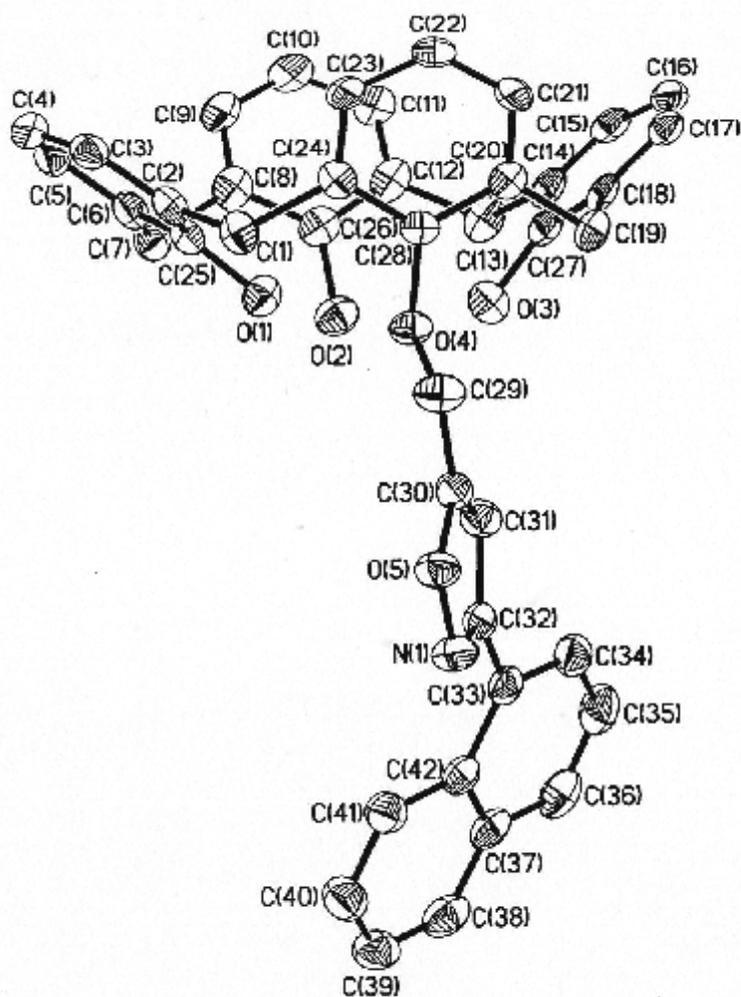


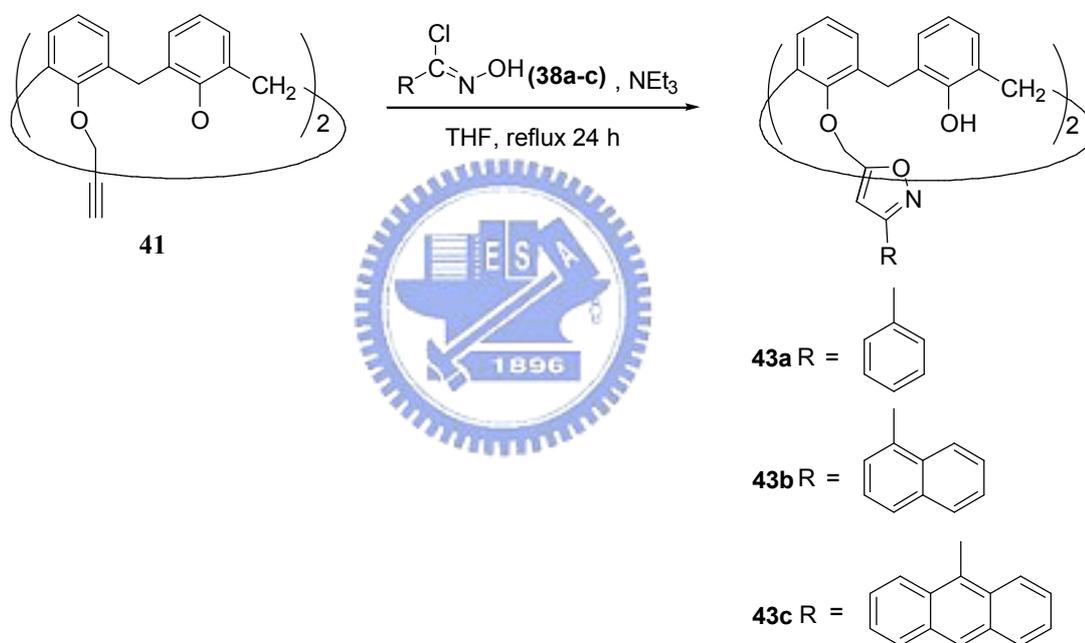
Fig : The molecular structure of IC10531, thermal ellipsoids drawn at the 50% probability.

圖三十五 化合物 **42b** 之 X-ray 繞射光譜圖

### 3.8 下緣雙取代 isoxazole calix[4]arene 衍生物 43a-c 之合成研究

#### 3.8.1 下緣雙取代 isoxazole calix[4]arene 衍生物 43a-c 之合成

首先，將 25,27-丙炔基醚化 calix[4]arene **41** 和 hydroximoyl chloride **38a-c** 溶於四氫呋喃中，再逐滴慢慢滴入三乙胺和 20 mL 四氫呋喃的混溶液，其當量比為 1 : 10 : 30，加熱迴流 24 小時，進行 1,3 偶極環化加成反應，可得下緣單取代 isoxazoline calix[4]arene 的衍生物 **43a-c**，如式圖二十六所示。

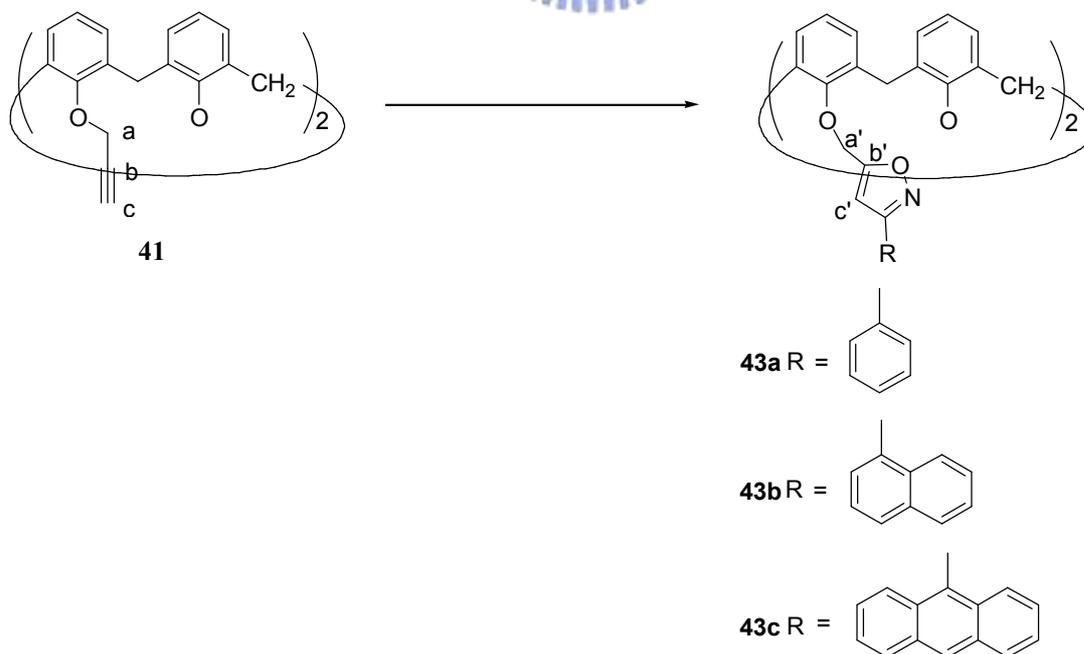


式圖二十六 下緣雙取代 isoxazole calix[4]arene 衍生物 **43a-c** 之合成

### 3.8.2 下緣雙取代 isoxazole calix[4]arene 衍生物 43a-c 之光譜分析

下緣雙取代 isoxazole 的 calix[4]arene，如同下緣單取代 isoxazole 的 calix[4]arene 一樣，因 isoxazole 基團不具有掌性中心，故其磁場環境與起始物並無明顯差異。

起始物丙炔基上的氫之吸收訊號，分別為碳-a 上的氫  $\delta$  4.8 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H)，碳-c 上的氫  $\delta$  2.6 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H)，而產物 **43a-c** 下緣的取代基團變大，使得整個 calix[4]arene 構形固定且不易翻轉，受到 isoxazole 基團的影響，使得原本碳-a 及碳-c 上的氫轉變為碳-a' 及碳-c' 上的氫，如式圖二十七所示，其兩者  $^1\text{H-NMR}$  之化學位移有明顯的變化，以化合物 **43a** 為例，碳-a' 上的氫移動至較低磁場的位置  $\delta$  5.2 (s, 4H)，且氫分裂由雙重峰變成單重峰，碳-c' 上的氫，因 isoxazole 基團的影響變成了一個具有芳香性的氫，化學位移從原本的  $\delta$  2.6 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H) 移至低磁場的  $\delta$  7.2-6.6 左右之間，氫分裂應該為單重峰，而架橋上的氫改變不大。



式圖二十七 化合物 41 和化合物 43a-c 構造的差異

另外，我們利用氯仿和正己烷以擴散法得到單晶 X-ray 光譜，確定化合物 **43a** 為一 cone 構形，如圖三十六所示。

最後，我們將含螢光 isoxazoe 取代的 calix[4]arene 衍生物 **43a-c**，進行金屬離子的篩選，希望利用具有雙取代螢光基團的特性，探討光化學反應。

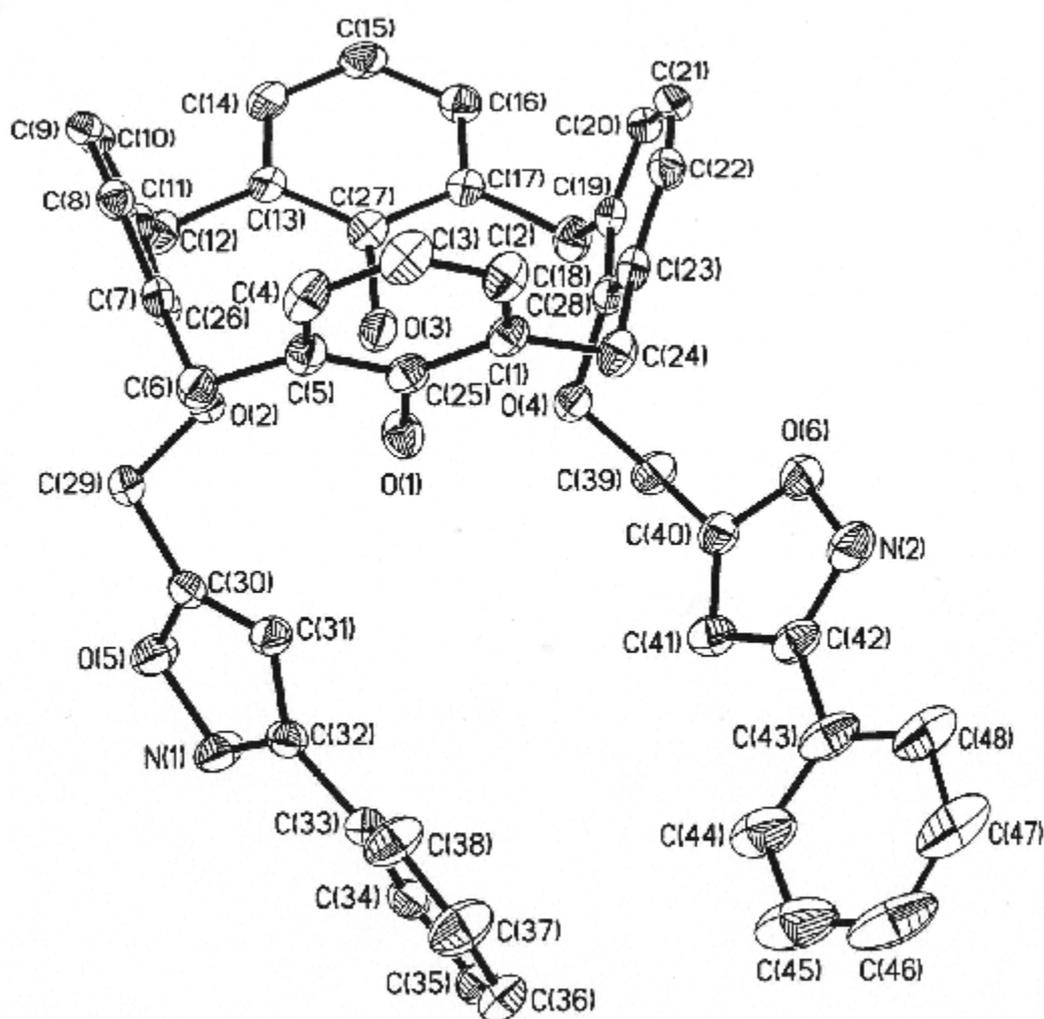


Fig : The molecular structure of IC10479, thermal ellipsoids drawn at the 50% probability

圖三十六 化合物 **43a** 之 X-ray 繞射光譜圖

### 3.9 芳杯與金屬離子之篩選研究

合成出一系列含螢光 isoxazoline 及 isoxazole 取代的 calixarene 衍生物之後，緊接著探討所設計的分是否會與特定金屬離子產生作用。

我們首先選擇含有下緣單 1-naphtho isoxazoline 取代的 calixarene **39b**，下緣單 1-naphtho isoxazole 取代的 calixarene **42b** 及下緣雙 1-naphtho isoxazole 取代的 calixarene **43b** 來做為主客化學研究的主體。由於此三個化合物都具有 1-naphthalene 此一螢光基團，以下我們就分別以紫外光/可見光吸收光譜、螢光放射光譜及氫核磁共振光譜等變化來探討此三個化合物分別與金屬離子的作用。

#### 3.9.1 金屬離子的偵測

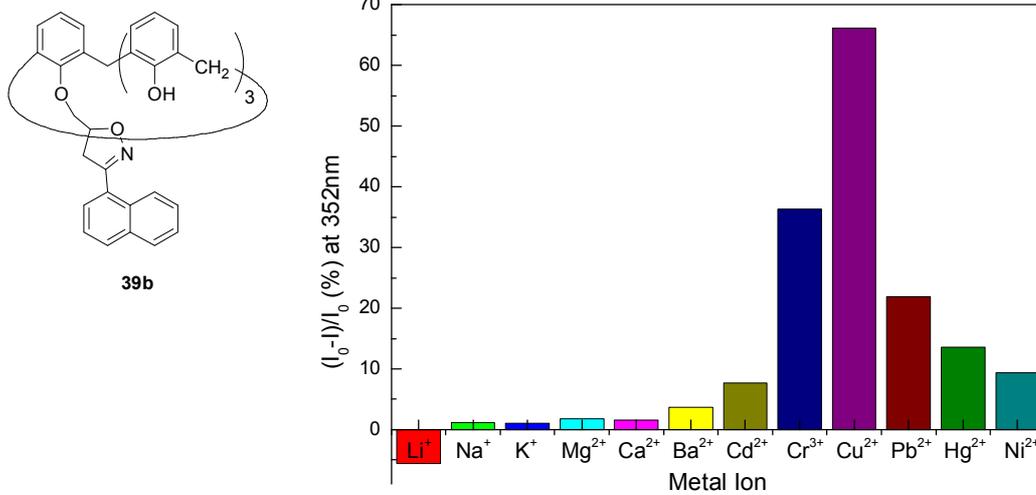
我們將使用篩選的方式，選擇出可使化合物 **39b**、**42b** 及 **43b** 產生明顯螢光變化的金屬離子後，接下來作更深入的探討。

首先將化合物 **39b**、**42b** 及 **43b** 以乙腈為溶劑，分別配置成濃度為  $10^{-5}$  M 的溶液，而被篩選的 12 種過氯酸鹽金屬離子則是配置成  $10^{-2}$  M 的乙腈溶液。篩選的方法是將每種金屬離子溶液取化合物的十倍當量，分別加入化合物溶液中，再以螢光光譜儀觀測其光譜變化。

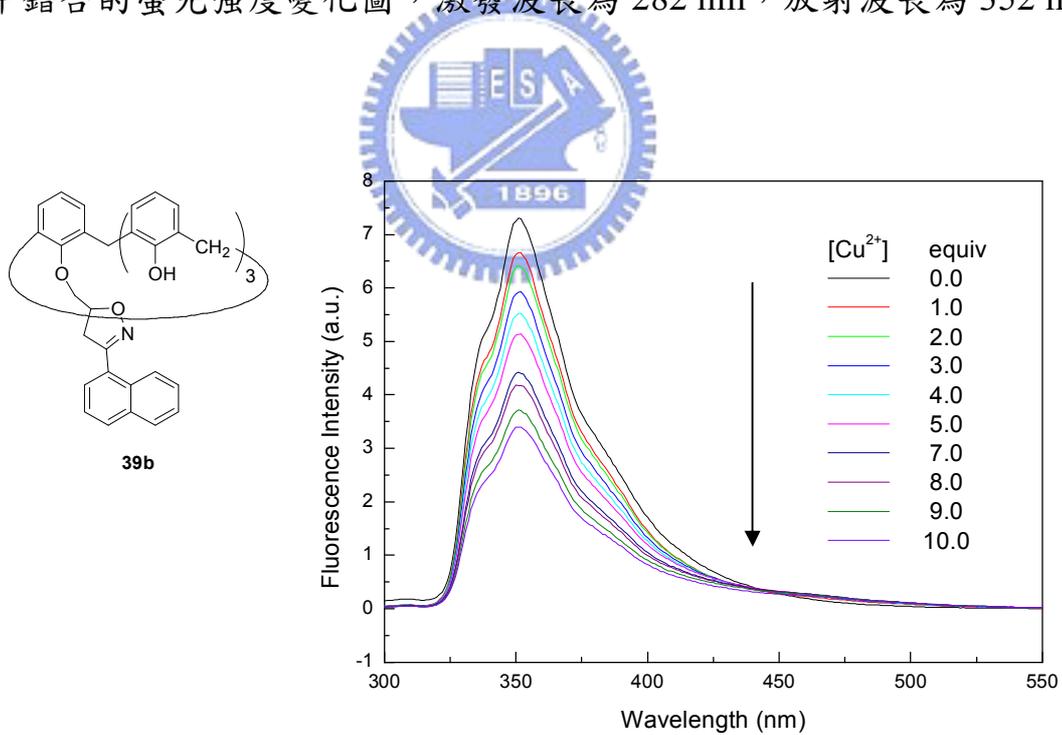
由圖三十七的金屬離子篩選實驗中，可以看見化合物 **39b** 對鉻、銅兩種金屬離子有較佳的選擇性。其中  $I_0$  為無金屬離子時之螢光強度， $I$  則為加入金屬離子後的螢光強度，所以  $(I_0-I)/I_0$  就表示加入金屬離子前後的螢光強度減弱的倍數。

於是我們針對銅金屬離子做滴定實驗，如圖三十八所示。並利用 Stern-Volmer plot 的方法，<sup>82</sup> 計算其結合常數為  $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ，公式如下：

$$\text{Stern-Volmer plot : } I_0 / I = 1 + K_s \times [Q]$$

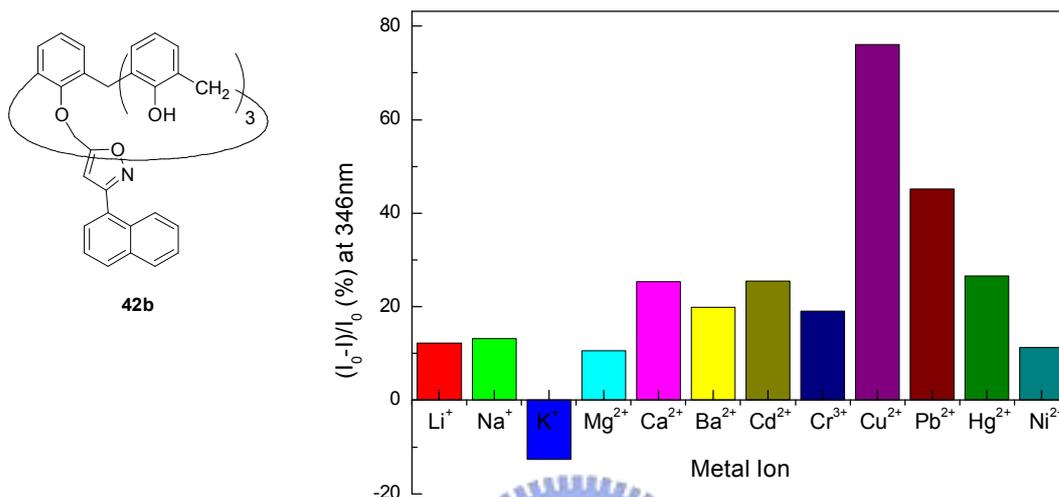


圖三十七 化合物 **39b** 與 12 種過氯酸鹽金屬離子 10 倍當量在乙腈溶液中錯合的螢光強度變化圖，激發波長為 282 nm，放射波長為 352 nm。

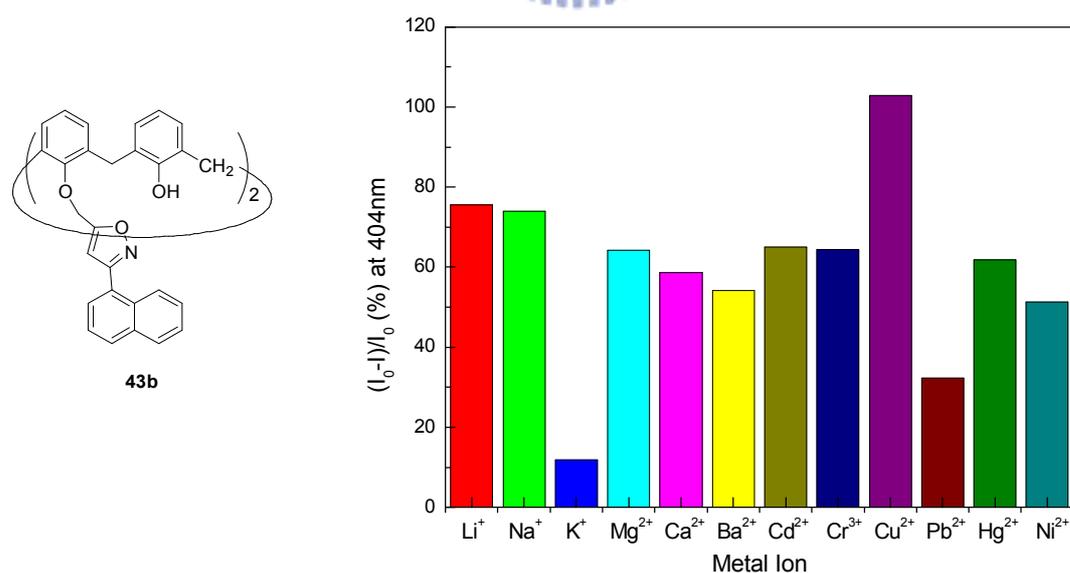


圖三十八 化合物 **39b** 與銅金屬離子在乙腈溶液中滴定實驗的螢光放射光譜圖，激發波長為 282 nm，放射波長為 352 nm。

由圖三十九的金屬離子篩選實驗中，可以看見化合物 **42b** 對銅、鉛兩個離子有較佳的選擇性。而圖四十的金屬離子篩選實驗中，可以看見化合物 **43b** 除了對鉀及鉛兩個金屬離子外，其他金屬離子都有效應。



圖三十九 化合物 **42b** 與 12 種過氯酸鹽金屬離子 10 倍當量在乙腈溶液中錯合的螢光強度變化圖，激發波長為 282 nm，放射波長為 364 nm。



圖四十 化合物 **43b** 與 12 種過氯酸鹽金屬離子 10 倍當量在乙腈溶液中錯合的螢光強度變化圖，激發波長為 285 nm，放射波長為 404 nm。