

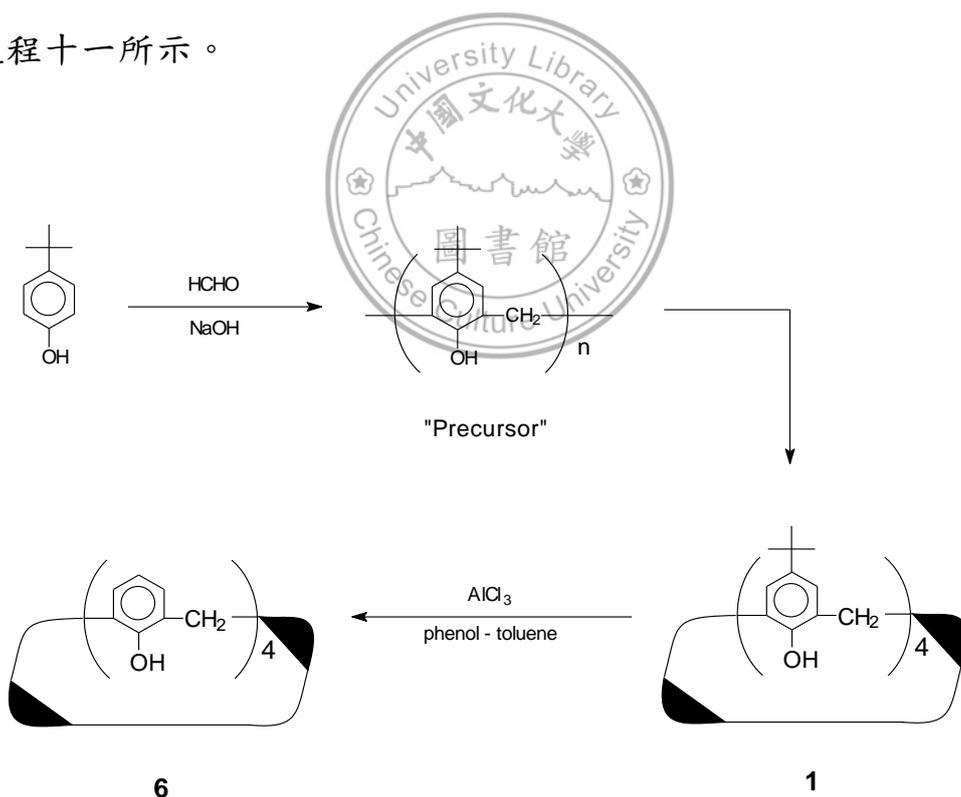
第四章 Calix[4]arene grafted silica gel 的合成研究

本論文的主要目的，是將 calix[4]arene 鍵結到矽膠上，以製備出 calix[4]arene grafted silica gel；然後進一步的研究其對金屬離子的鍵結選擇性，並希望能發展出可進行金屬分離的固定相物質。J. M. Hill⁵⁰ 在 1973 年時，報導利用偶氮偶合反應將 8-hydroxyquinoline 鍵結到矽膠上，而製備出 8-hydroxyquinoline substituted silica gel 以做為金屬離子的濃縮試劑，本論文將遵循 Hill 的合成步驟，將 calix[4]arene 鍵結至 silica gel 上，然後再利用製備出的 calix[4]arene grafted silica gel 做為萃取金屬離子之固定相物質。本論文並將對所製備出之 calix[4]arene grafted silica gel，進行熱重量分析來分析並計算出在矽膠上 calix[4]arene 所鍵結的數量，然後再利用火焰式原子吸收光譜儀來量測並鑑定出 calix[4]arene grafted silica gel 對金屬離子的結合現象。

4-1 Calix[4]arene 的製備

本論文所採用製備 calix[4]arene 的合成法，為一標準的三步驟合

成法；首先將 *p*-*tert*-butylphenol 和 37 % 甲醛 (formaldehyde) 的水溶液在氫氧化鈉的催化下，置於油浴中加熱四小時，以聚合得到黃綠色的前驅物；由於此前驅物為一硬塊狀物體，所以須先行磨碎乾燥後，再置入二苯醚中加熱迴流，以得到產率在 45–50 % 之 *p*-*tert*-butylcalix[4]arene (**1**)；此時，如再利用三氯化鋁 (AlCl₃) 為催化劑來對 *p*-*tert*-butylcalix[4]arene 進行反向的 Friedel-Crafts 反應，便可除去對位上之三級丁基，而得到產率約在 72 % 之 calix[4]arene (**6**)，如流程十一所示。

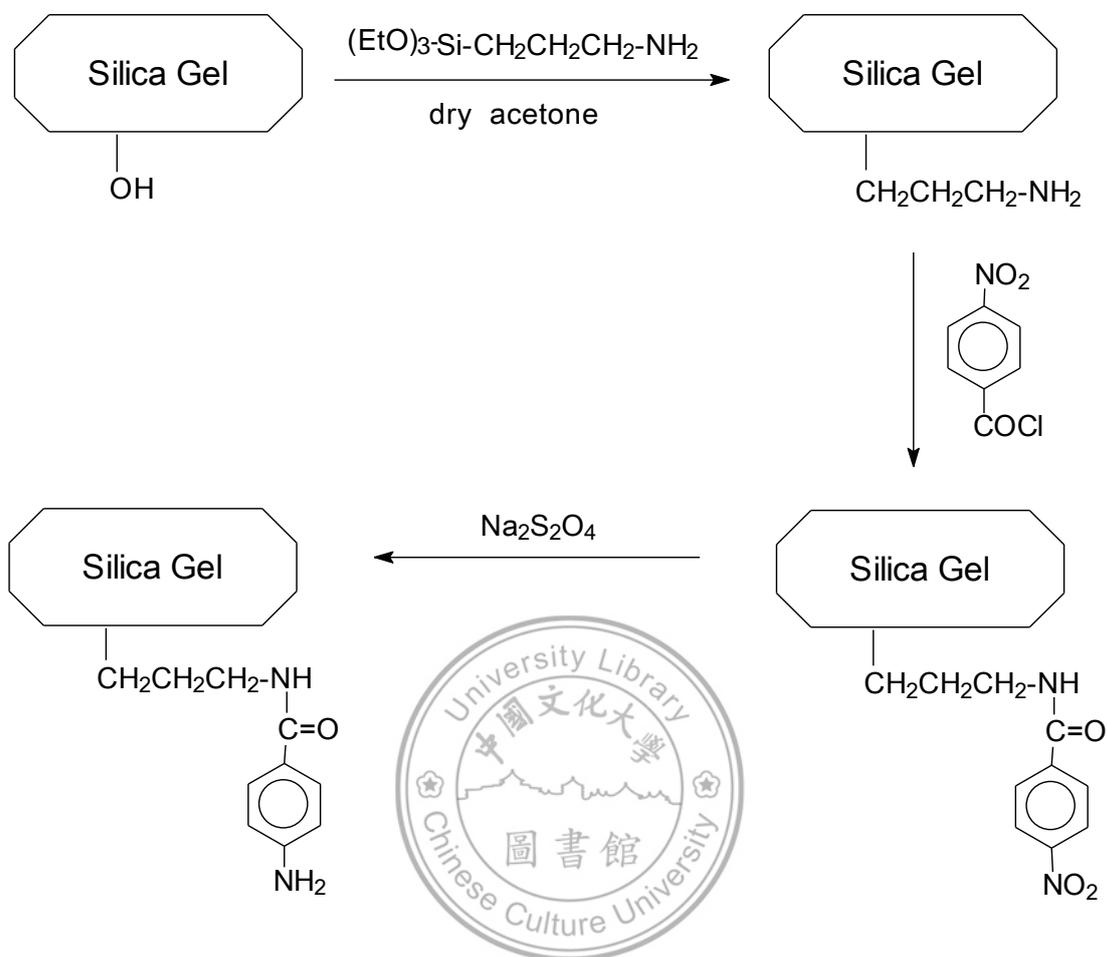


流程十一： Calix[4]arene 的合成

此一標準的合成法，有三大特點：第一，在進行反應時，每一反應步驟的量均可高達數百公克；第二，每一步驟的反應時間，均能在四小時內完成；第三，環化反應後的產物純度甚高，因此，該產物 *p-tert-butylcalix[4]arene* 可以不須經由甲苯來做再結晶，便可直接進行 *de-tert-butylation* 的反應，而得到 *calix[4]arene* 的最終產物。經由此三步驟合成的總產率大約在 30-36 % 左右；亦即是本實驗室在依據此一流程下，可於兩天內將一百克低廉的 *p-tert-butylphenol* (ACROS 價格：1Kg，US \$ 18.6) 轉換成三十多公克高價位的 *calix[4]arene* (ACROS 價格：1g，US \$ 59.6)。

4-2 *N*-(*p*-Aminobenzoyl)-aminopropyl silica gel 的合成

根據文獻⁵¹ 上的報導，*silica gel* (70 ~ 230 mesh) 需先在高溫爐中利用 450 °C 烘乾除去矽膠內的水份，然後在室溫下於丙酮中 (利用無水硫酸鎂進行除水處理) 中與 3-aminopropyl triethoxy silane 作用，經攪拌二十四小時後，利用抽氣過濾的方式可得到外觀如膚色般的矽膠粉末 *aminopropyl silica gel* (APSG)。如流程十二所示：



流程十二： *N*-(*p*-Aminobenzoyl)-aminopropyl silica gel 的合成

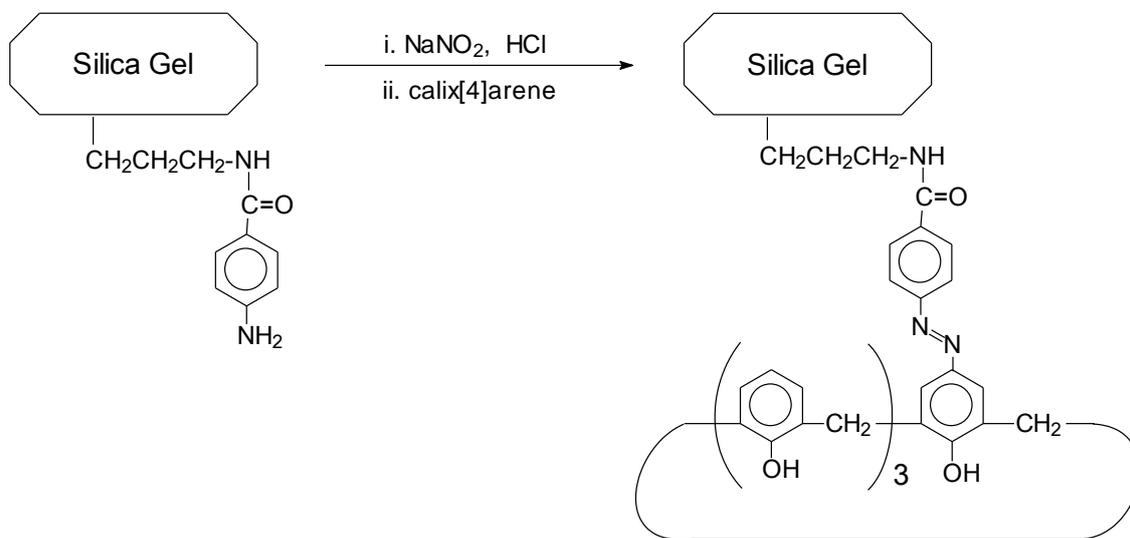
接著在 CHCl_3 中利用 *p*-nitrobenzoyl chloride 與 APSG 上的胺基進行醯化反應，此一醯胺化的反應需在室溫中攪拌四十八小時，然後再以抽氣過濾法收集，而得到淡黃色的固體粉末產物 *N*-(*p*-nitrobenzoyl)-aminopropyl silica gel。

N-(*p*-nitrobenzoyl)-aminopropyl silica gel 上的硝基官能團，可以在

室溫下利用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的水溶液還原成苯胺基；還原後的產物先以去離子水進行洗滌，以移除過量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ，然後再以抽氣過濾方式收集，便可得到外觀呈現出深黃色之固體粉末產物 *N*-(*p*-aminobenzoyl)-aminopropyl silica gel。本流程所製備之產物須盡速進行下一步驟的偶氮偶合反應，以避免結構上的苯胺基官能團，因為接觸到空氣而被氧化成無法進行偶氮偶合的產物。

4-3 Calix[4]arene grafted silica gel 的合成

將接有苯胺基的矽膠產物置於丙酮中，然後在冰浴條件下加入適量的 NaNO_2 和 4N HCl 水溶液以進行苯胺基的偶氮化，維持在冰浴條件下，再加入溶有 calix[4]arene 的 pyridine 溶液，則矽膠的顏色會因偶氮偶合反應的進行而立刻轉變為深紅色。待偶氮偶合反應完成後，以抽氣過濾法收集深紅色固體產物，並利用氯仿 (CHCl_3) 洗滌以移除未鍵結至矽膠之 calix[4]arene，再以 200 毫升 4N HCl 水溶液進行洗滌；經靜置乾燥後，並以分子篩篩除粒徑 60 mesh 以上之粒子，便可得到紅色固態的 calix[4]arene grafted silica gel 最終產物；如流程十三所示：



Calix[4]arene grafted Silica Gel

流程十三： calix[4]arene grafted silica gel 的合成

