

## 實驗步驟

本實驗所使用之藥品及溶劑購自 Acros Organic Chemical Co. , Aldrich Chemical Co. , Mallinckrodt Chemical Co. 及 Merck Chemical Co. , 使用前皆不再純化。

TGA 分析圖譜，由中國文化大學儀器室 SETARM LABSYS TG-DTA/DSC 熱重量分析儀測定。AA 分析數據圖譜，由環境化學分析實驗室 HITACHI Z-2000 Series 火燄原子吸收光譜儀測定。

進行薄層層析 (TEC) 檢驗時，本實驗所用的矽膠片為 Macherey-Nagel aluminum sheets silica gel 60 F<sub>254</sub> plates (absorbant thickness 0.2 mm)。

### Calix[4]arene 的前驅物

取 100.00 克的 *p*-*tert*-butylphenol，62 毫升 37 % 的甲醛水溶液和 38 毫升 0.8 N 的 NaOH 水溶液，置於 500 毫升的三角錐形瓶內，在油浴中加熱 (油浴溫度約 155 °C)，持續攪拌加熱約 4 小時 (加熱過程中，溶液會逐漸膨脹並有泡沫生成，此時需小心操作)，以產生黃綠色塊狀固體；將此固體磨碎並在室溫下乾燥後，可得到 104.72 克黃綠

色的粉末狀前驅物。

### **5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene (1)**

取 60.00 克的前驅物置於 1000 毫升的圓底燒瓶內，並加入 diphenyl ether 220 毫升，然後利用加熱包加熱攪拌（加熱時，溶液會逐漸變成棕黑色且有大量氣泡產生），當溫度達到迴流溫度後（約 255 °C），持續加熱迴流 90 分鐘。加熱結束後持續攪拌至溶液冷卻，然後加入 200 毫升的工業級 *n*-hexane，經攪拌數分鐘後便有淺灰色粉狀固體產生，再持續攪拌 1 小時後，以抽氣過濾收集此固體，並以 200 毫升的工業級 *n*-hexane 洗滌，便可以得到淺灰色的粉末 30.25 克（未再結晶前之粗產率 50.4 %）；熔點 344-346 °C。

### **25,26,27,28-Tetrahydroxycalix[4]arene (6)**

取 16.20 克 (25.0 mmole) 的 *p-tert*-butylcalix[4]arene (1)，14.10 克 (150 mmole) 的 phenol 置於 150 毫升的甲苯中，然後加入 20.50 克 (154 mmole) 的 AlCl<sub>3</sub>，反應混合物在室溫下攪拌 1 小時；反應完成後，將反應混合物倒入 250 毫升的冰水中攪拌，並以分液漏斗分離出有機層，減壓濃縮除去甲苯後，再加入甲醇則有固體產物生成，此固體以氯仿和甲醇做再結晶，可得 7.63 克的白色晶體（產率 72 %）；

熔點 304-305 °C ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 10.21 (s, 4H, ArOH), 7.06-7.07 (d,  $J=7.55$ , 8H, ArH), 6.73-6.76 (t,  $J=7.55$ , 4H, ArH), 4.28 (bs, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.55 (bs, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar)。

### ***N*-(*p*-Aminobenzoyl)-aminopropyl silica gel**

取經由高溫爐以 450°C 烘乾一小時後之 Merck 70~230 mesh silica gel 5.00 克和 5 毫升 (9.48 克, 0.043 mmole) 的 3-aminopropyl triethoxy silane 置於 150 毫升的無水丙酮(先以無水硫酸鎂先行處理過)中, 於室溫下攪拌反應 24 小時; 反應完成後, 以抽氣過濾出產物, 產物經靜置乾燥後可得一膚色固體。將此膚色固體產物置於 500 毫升三角錐形瓶中, 並依序加入 150 毫升的  $\text{CHCl}_3$ , 6.03 毫升(4.34 克, 0.043 mmol) 的 triethylamine, 及 8.00 克 (0.043 mmole) 的 *p*-nitrobenzoyl chloride, 反應混合物於室溫中攪拌 24 小時, 反應完成後以抽氣過濾法, 可收集得到一淡黃色固體產物。接著將產物置於 1000 毫升的三角錐形瓶中, 並加入 750 毫升 5% 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  的水溶液, 並在室溫下進行還原反應 24 小時, 反應完成後抽氣過濾出固體, 並以 200 毫升去離子水洗滌一次, 以得到一深黃色固體產物。此產物無需靜置乾燥, 且必須儘快進行下一步驟, 避免產物因接觸空氣而被氧化。

### **Calix[4]arene grafted silica gel**

將化合物 *N*-(*p*-aminobenzoyl)-aminopropyl silica gel 置於 250 毫升的丙酮溶液中，在冰浴的條件下，加入 26 毫升溶有 2.50 克  $\text{NaNO}_2$  的水溶液及 32 毫升 4N 的鹽酸，以生成偶氮鹽類。接著在 3-4 分鐘內，將溶有 2.00 克 calix[4]arene 之 20 毫升 pyridine 溶液（先以 pyridine 完全溶解 calix[4]arene 後，再置於冰浴中 5 至 10 分鐘），此時顏色立即由淡黃色轉變為深紅色，在冰浴下持續攪拌 2 小時後，再以抽氣過濾得一深紅色固體。將此固體置於 250 毫升三角錐形瓶中，再加入 150 毫升的  $\text{CHCl}_3$  進行洗滌，以移除未以偶氮方式鍵結至矽膠上之 calix[4]arene，抽氣過濾後，固體產物再以 200 毫升 10% 的 HCl 進行洗滌，然後在室溫下乾燥一日後，以  $150^\circ\text{C}$  烘乾一小時，最後再以 60 mesh 的分子篩篩出粒徑較小之深紅色固體產物。

### **鹼化 Calix[4]arene grafted silica gel 上苯酚羥基之處理**

將 calix[4]arene grafted silica gel 取出 4g 置於溶有 0.2g NaOH 之 500 毫升的水溶液中攪拌十分鐘以鹼化 calix[4]arene grafted silica gel 上之苯酚羥基，固體物質先以抽氣過濾收集，再以 400 毫升蒸餾水進行洗滌，然後在室溫下乾燥一日，最後再以 60 mesh 的分子篩篩出粒徑較小之深紅色固體產物

## Calix[4]arene grafted silica gel 熱重量分析

首先將 TGA 分析用的小坩鍋，置於電子天平上稱重，然後歸零；然後加入待分析之 calix[4]arene grafted silica gel 樣品約八分滿，再稱取樣品重量並記錄。將 TGA 爐體升起，以小鑷子將夾起裝有樣品之小坩鍋，放置於 rod 上，再將爐體降下，靜置並按下 Tare 使 rod 達到平衡，接著打開氣體鋼瓶（本實驗所使用的氣體為一般的壓縮空氣），設定氣體壓力為  $1.5\text{kg/cm}^2$ ，打開冷卻水，並設定電腦程序為一程序兩段升溫方式燒結。起始溫度設為  $25^\circ\text{C}$ ，升溫速率設為每分鐘  $10^\circ\text{C}$ ，第一段升溫由  $25^\circ\text{C}$  升溫至  $120^\circ\text{C}$ ，到達  $120^\circ\text{C}$  後維持 30 分鐘，進行樣品除水；接著以相同升溫速率到達燒結完成溫度  $800^\circ\text{C}$ ，並在  $800^\circ\text{C}$  時持續進行燒結 300 秒後，才開始以每分鐘  $25^\circ\text{C}$  進行降溫，並設定降溫終點溫度為  $25^\circ\text{C}$ ，到達此溫度後 TGA 燒結程序即告完成。將分析數據圖以減損重量 % 表示，並列印分析結果，而後升起爐體，以小鑷子將分析完成之小坩鍋夾起，倒出剩餘樣品，接著將爐體降下，關閉反應氣鋼瓶及冷卻水，關閉 TGA 儀器控制電腦，完成分析實驗。實驗用之小坩鍋先以王水清洗，最後以清水清洗，再以丙酮清洗後，靜置乾燥。

## Calix[4]arene grafted silica gel 與銅金屬離子吸附之酸性分析溶液配製

首先取 1000ppm 標準銅金屬離子溶液，配製濃度為 1 ppm、2 ppm、4 ppm 及 5 ppm 四個不同濃度的標準品溶液（任意配製四個不同濃度，為繪製檢量線所使用之標準品）及 Blank 的溶液；並分別各以 1：100 的方式加入 16N 的濃硝酸，保持溶液為酸性，以防止金屬離子產生變化。吸附分析溶液則是取蒸餾水 50 毫升，並以 1：100 的方式加入 16N 的濃硝酸後，再利用微量吸管加入 100 微升，1000 ppm 標準銅金屬離子溶液配置成 2 ppm 吸附分析溶液，並稱取 1.00g 之 calix[4]arene grafted silica gel 樣品與 silica gel 對照樣品，將樣品及對照樣品分別加入裝有 40 毫升之 2 ppm 吸附分析溶液的三角錐型瓶中，然後將三角錐型瓶以均勻搖晃 30 秒靜置一分鐘的方式重複三次，並利用簡單過濾法將溶液過濾收集，抽取 20 毫升濾液用以提供火燄吸收光譜儀分析使用。

## **Calix[4]arene grafted silica gel 與銅金屬離子吸附之中性分析溶液配製**

首先取 1000ppm 標準銅金屬離子溶液，配製濃度為 1 ppm、2 ppm、4 ppm 及 5 ppm 四個不同濃度的標準品溶液（任意配製四個不同濃度，為繪製檢量線所使用之標準品）及 Blank 的溶液；並分別各以 1：100 的方式加入 16N 的濃硝酸，保持溶液為酸性，以防止金屬離子產生變化。吸附分析溶液則是取蒸餾水 50 毫升，加入 100 微升，1000 ppm 標準銅金屬離子溶液配置成 2 ppm 吸附分析溶液，並分別稱取 1.00g 之 calix[4]arene grafted silica gel 樣品與 silica gel 的對照樣品，將樣品及對照樣品分別加入裝有 40 毫升之 2 ppm 吸附分析溶液的三角錐型瓶中，然後將三角錐型瓶以均勻搖晃 30 秒靜置一分鐘的方式重複三次，並利用簡單過濾法將溶液過濾收集，取 20 毫升濾液，各別以 1：100 的方式加入 16N 的濃硝酸來提供火燄吸收光譜儀分析使用。

## **Calix[4]arene grafted silica gel 與銅金屬離子吸附之鹼性分析溶液配製**

首先取 1000 ppm 標準銅金屬離子溶液，配製濃度為 1 ppm、2 ppm、4 ppm 及 5 ppm 四個不同濃度的標準品溶液（任意配製四個不同濃度，為繪製檢量線所使用之標準品）及 Blank 的溶液；並分別各

以 1:100 的方式加入 16N 的濃硝酸，保持溶液為酸性，以防止金屬離子產生變化。吸附分析溶液則是配置 50 毫升，pH 10 的 NaOH 水溶液，加入 100 微升 1000 ppm 標準銅金屬離子溶液配置成 2 ppm 吸附分析溶液，並分別稱取 1.00g 之 calix[4]arene grafted silica gel 樣品與 silica gel 的對照樣品，將樣品及對照樣品分別加入裝有 40 毫升之 2 ppm 吸附分析溶液的三角錐型瓶中，然後將三角錐型瓶以均勻搖晃 30 秒靜置一分鐘的方式重複三次，並利用簡單過濾法將溶液過濾收集，取 20 毫升濾液，各別以 1:100 的方式加入 16N 的濃硝酸來提供火燄吸收光譜儀分析使用。

### 經驗化後之 Calix[4]arene grafted silica gel 與銅金屬離子吸附之鹼性分析溶液配製

首先取 1000 ppm 標準銅金屬離子溶液，配製濃度為 1 ppm、2 ppm、4 ppm 及 5 ppm 四個不同濃度的標準品溶液（任意配製四個不同濃度，為繪製檢量線所使用之標準品）及 Blank 的溶液；並分別各以 1:100 的方式加入 16N 的濃硝酸，保持溶液為酸性，以防止金屬離子產生變化。吸附分析溶液則是配置 50 毫升，pH 10 的 NaOH 水溶液，加入 200 微升 1000 ppm 標準銅金屬離子溶液配置成 4 ppm 吸附分析溶液，並稱取 0.08g、0.10g、0.12g、0.15g、0.18g、0.20g、0.23g、

0.25g，及 0.27g 之 calix[4]arene grafted silica gel 樣品與 silica gel 對照樣品，將樣品及對照樣品分別加入裝有 40 毫升之 4 ppm 吸附分析溶液的三角錐型瓶中，然後將三角錐型瓶以均勻搖晃 30 秒靜置一分鐘的方式重複三次，並利用簡單過濾法將溶液過濾收集，取 20 毫升濾液，各別以 1:100 的方式加入 16N 的濃硝酸來提供火燄吸收光譜儀分析使用。

