

# 目 錄

	頁 碼
摘 要.....	I
Abstract.....	III
目 錄.....	V
圖 目 錄.....	IX
表 目 錄.....	XIV
<b>第一章 序論</b>	
<b>1-1 前言</b> .....	1
<b>1-2 Calixarenes 的簡介</b> .....	2
<b>1-3 Calixarenes 的歷史</b> .....	3
<b>1-4 Calixarenes 的命名</b> .....	7
<b>第二章 Calixarenes 的理論及應用</b>	
<b>2-1 Calixarenes 的定義</b> .....	8
<b>2-2 Calixarenes 的組構異構物</b> .....	9
<b>2-3 主客化合物的嵌合與分子識別</b> .....	14



2-4	Calixarenes 的應用.....	15
2-5	新型本體的合成.....	36
<b>第三章 Calixarenes 的合成</b>		
3-1	一步合成法.....	40
3-2	多步合成法.....	42
3-3	官能基化法.....	47
3-4	研究目的.....	52
<b>第四章 鄰位雙烷基醚化雙乙醯酯化 Calix[4]arenes 的合成</b>		
4-1	Calix[4]arene 的製備.....	55
4-2	合成單烷基醚化 calix[4]arenes 之文獻與資料.....	56
4-3-1	單烷基醚化 calix[4]arene 的製備.....	59
4-3-2	單烷基醚化 calix[4]arene 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜分析.....	61
4-4-1	單烷基醚化雙乙醯酯化 calix[4]arenes 的製備.....	63
4-4-2	單烷基醚化雙乙醯酯化 calix[4]arenes 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜分析.....	64
4-5-1	雙烷基醚化雙乙醯酯化 calix[4]arenes 的製備之一.....	68
4-5-2	雙烷基醚化雙乙醯酯化 calix[4]arenes 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜分析之一.....	70

<b>4-6</b>	化合物 <b>39-43</b> 的水解研究.....	71
<b>4-7-1</b>	雙烷基醚化雙乙醯酯化 calix[4]arenes 的製備之二.....	72
<b>4-7-2</b>	1,2-雙烷基醚化-3,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arenes 的 <sup>1</sup> H-NMR 光譜分析.....	75
<b>4-8-1</b>	1,2-雙苯甲基醚化之 calix[4]arenes 的合成之一.....	76
<b>4-8-2</b>	1,2-雙苯甲基醚化之 calix[4]arenes <sup>1</sup> H-NMR 光譜分析.....	77
<b>4-9-1</b>	單烷基醚化對位單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 的製備.....	78
<b>4-9-2</b>	單烷基醚化對位單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 的 <sup>1</sup> H-NMR 光譜分析.....	79
<b>4-10-1</b>	雙烷基醚化對位單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 的製備.....	80
<b>4-10-2</b>	雙烷基醚化對位單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 的 <sup>1</sup> H-NMR 光譜分析.....	82
<b>4-11-1</b>	1,2-雙苯甲基醚化之 calix[4]arenes 的第二種合成 及 <sup>1</sup> H-NMR 光譜分析.....	83
<b>4-11-2</b>	1,2-雙乙基醚化之 calix[4]arenes 的合成及 <sup>1</sup> H-NMR 光譜分析.....	84

## 第五章 酯基官能基轉換的探討

<b>5-1</b>	化合物 <b>34</b> 、 <b>51</b> 在鹼中迴流後產物的 <sup>1</sup> H-NMR 光譜分析.....	87
<b>5-2</b>	結果與討論.....	88

結論.....	91
實驗步驟.....	92
參考資料.....	122
光譜圖.....	130



# 圖 目 錄

圖一：Zinke 所合成的不同對位取代基的 calix[4]arenes.....	4
圖二： <i>p-tert</i> -Butylphenol 和甲醛在鹼的催化下的產物.....	6
圖三：Calix[4]arene 之四種組態異構物.....	9
圖四：Calix[8]arenes 之 pinched 現象圖.....	12
圖五：Calix[6]arenes 之 winged 組態圖.....	13
圖六：X-ray 結晶圖.....	16
圖七：Calix[4]arene 對金屬離子的配位之示意圖.....	17
圖八：25,27-Bis(2-propyloxy)-calix[4]arene-crowns-6 和 Cs <sup>+</sup> 離子複合物的 X-ray 結構.....	18

圖九：1,3-dimethylcalix[4]arenes 與 Al 的兩種配位異構物.....	19
圖十：1,3-di(trimethylsilane) calix[4]arenes 和 Ge 的配位異構物.....	19
圖十一： <i>p</i> -Allylcalix[4]arene 和三級丁基胺形成複合物之過程.....	22
圖十二：BNAH 酸性水合之反應機構之流程.....	23
圖十三：Calixarenes 與 HPNP 及 EPNP 反應機制.....	25
圖十四：下緣含有類似冠狀醚官能團之 <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]arenes.....	26
圖十五：螢光檢測鹼金族陽離子之散射面積.....	28
圖十六：Calix[4]arene 與二氧化鈾離子形成錯化合物之流程.....	30
圖十七：單偶氮化的 calix[4]arenes 在二氯乙烷中的 UV 吸收光譜.....	33
圖十八：偶氮化的 calix[4]arenes 在 pH=7 中萃取 金屬氯化物水溶液的 UV 吸收光譜.....	34

圖十九：偶氮化的 calix[4]arenes 加入各金屬氧化物水溶液後的 UV 光譜改變.....	35
圖二十：推測加入 $Hg^{2+}$ 偶氮化 calix[4]arenes 其構型.....	35
圖二十一：calixnaphthalene、calix2pyridine 及其衍生物.....	37
圖二十二：Calix(4,6,8)arene and silicon-bridged calixarenes.....	38
圖二十三：硫代橋類-杯芳烴及其衍生物結構.....	39
圖二十四：Hayes 和 Hunter 的多步合成法之流程.....	45
圖二十五：Kammerer 利用 Hayes 和 Hunter 的多步合成法所合成之 calixarenes.....	46
圖二十六：Bohmer, Chhim 和 Kammerer 的多步合成法之流程.....	47
圖二十七：No 和 Gutshe 之多步合成法流程.....	48
圖二十八：官能基化法中親電子取代反應之流程.....	49

圖二十九：Shinkai 等所提出之多官能基化法流程.....	50
圖三十：Gutsche 和其工作伙伴所提出之官能基化法之一.....	51
圖三十一：Gutsche 和其工作伙伴所提出之官能基化法之二.....	52
圖三十二：1,2-鄰位雙烷基醚化 calix[4]arenes 的合成流程.....	55
圖三十三：Calix[4]arene 的合成.....	57
圖三十四：Monoallyloxy-calix[4]arene 之合成.....	58
圖三十五：單烷基醚化 calix[4]arenes 的合成之一.....	58
圖三十六：單烷基醚化 calix[4]arenes 的合成之二.....	59
圖三十七：單烷基醚化 calix[4]arenes 的雙乙酸酯化合成.....	64
圖三十八：單乙基醚化對位單乙醯酯化之 calix[4]arene.....	66



圖三十九：單乙基醚化雙乙酸酯化之 calix[4]arene 的二維 NOESY 光譜.....	68
圖四十：雙烷基醚化雙乙醯酯化之 calix[4]arenes 的醚化合成之一.....	69
圖四十一：雙烷基醚化雙乙醯酯化的水解合成之一.....	72
圖四十二：雙烷基醚化雙乙醯酯化之 calix[4]arenes 的醚化合成之二.....	73
圖四十三：雙苯甲基醚化雙乙醯酯化的水解合成.....	77
圖四十四：單烷基醚化對位單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 合成.....	79
圖四十五：雙烷基醚化對位單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 的合成.....	81
圖四十六：雙烷基醚化對位單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 的水解合成.....	84
圖四十七：化合物 <b>34</b> 、 <b>51</b> 在鹼中迴流的反應流程.....	86

# 表 目 錄

表一： <i>p-tert</i> -Butylcalix[4]arene 各種組構異構物之 <sup>1</sup> H-NMR.....	10
表二：水溶性 calixarenes 和各種芳香族分子之結合係數 (Ka) .....	20
表三：Calixarenes 之複合物的 pKa 差值及鍵結常數 ( $k^+$ ).....	21
表四：以 calixarenes 為催化劑對 BNAH 之酸性水合係數.....	24
表五：鹼性溶液中 <i>p-tert-butylcalixarenes</i> 對陽離子的 轉移常數.....	26
表六：Calixarene crown ethers 與金屬離子之結合能力 (Association Constants, Ka) .....	27
表七：水溶性 calixarenes 對金屬離子之穩定常數.....	29
表八：Diammoniumcalix[4]arenes 在不同的 pH 值對 Se(VI) 之萃取能力.....	29

表九：Extraction of metal picrates with ligands (%).....	32
表十：不同鹼類對 1-單烷基醚化-2,3-雙乙醯酯化之 calix[4]arenes 的影響.....	74
表十一：不同鹼類對 1-乙基醚化-3-苯甲酸酯化之化合物的影響.....	82
表十二：化合物 <b>34</b> 、 <b>51</b> 於鹼性條件迴流之結果.....	87

