

# 目 錄

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 摘要.....                     | I   |
| Abstract.....               | III |
| 第一章 Calixarenes 的簡介 .....   | 1   |
| 1-1 Calixarenes 的歷史.....    | 1   |
| 1-2 Calixarenes 的命名.....    | 3   |
| 第二章 Calixarenes 的應用.....    | 6   |
| 2-1 Calixarenes 的組構異構物..... | 6   |
| 2-2 Calixarenes 的應用.....    | 12  |
| 第三章 Calixarenes 的合成.....    | 29  |
| 3-1 一步合成法.....              | 29  |
| 3-2 多步合成法.....              | 31  |
| 3-3 官能基化法.....              | 36  |



|   |    |
|---|----|
| 第四章 苯甲酸酯化單烷基醚化 Calix[4]arenes 的合成研究.....                          | 42 |
| 4-1 Calix[4]arene 的製備.....  | 42 |
| 4-2 合成單烷基醚化 calix[4]arenes 之文獻與資料.....                            | 43 |
| 4-3 單烷基醚化 calix[4]arene 的製備.....                                  | 46 |
| 4-4 單烷基醚化 calix[4]arenes 的 <sup>1</sup> H-NMR 光譜分析.....           | 48 |
| 4-5 單烷基醚化單苯甲酸酯化 calix[4]arenes 的製備.....                           | 49 |
| 4-6 單烷基醚化單苯甲酸酯化 calix[4]arenes 的 <sup>1</sup> H-NMR 光譜<br>分析..... | 50 |
| 4-7 單烷基醚化雙苯甲酸酯化 calix[4]arenes 的製備.....                           | 51 |
| 4-8 單烷基醚化雙苯甲酸酯化 calix[4]arenes 的 <sup>1</sup> H-NMR 光譜<br>分析..... | 52 |
| 第五章 雙烷基醚化之 Calix[4]arenes 合成研究.....                               | 54 |
| 5-1 1,2-雙烷基醚化-3,4-雙苯甲酸醯酯化 calix[4]arenes 的合成<br>研究.....           | 55 |
| 5-2 1,2-雙烷基醚化-3-單苯甲酸醯酯化之 calix[4]arenes 的合成                       |    |

|  |    |
|--|----|
| 研究.....  | 55 |
| 5-3 1,2-雙丙烯基醚化-3-單苯甲酸酯化之 calix[4]arene 的<br><sup>1</sup> H-NMR 光譜分析..... | 57 |
| 5-4 1,2-雙苯甲基醚化-3-單苯甲酸酯化之 calix[4]arene 的<br><sup>1</sup> H-NMR 光譜分析..... | 57 |
| 5-5 1,2-雙烷基醚化之 calix[4]arenes 的合成研究.....                                 | 58 |
| 5-6 1,2-雙丙烯基醚化之 calix[4]arene 的 <sup>1</sup> H-NMR 光譜分<br>析 .....        | 59 |
| 5-7 1,2-雙苯甲基醚化之 calix[4]arenes 的 <sup>1</sup> H-NMR 光譜分<br>析 .....       | 60 |
| 結 論 .....  | 61 |
| 實 驗 步 驟.....   | 63 |
| 參 考 資 料.....   | 83 |
| 光 譜 圖 .....  | 92 |



# 圖 目 錄

|      |  |    |
|------|--|----|
| 圖 1  | Zinke 所合成的不同對位取代基的 calix[4]arenes.....   | 2  |
| 圖 2  | <i>p-tert</i> -Butylphenol 和甲醛在鹼的催化下的產物.....   | 4  |
| 圖 3  | Calix[4]arene 的四種組態異構物.....  | 7  |
| 圖 4  | Calix[8]arenes 的 pinched 現象圖.....  | 11 |
| 圖 5  | Calix[6]arenes 之 winged 組態圖.....   | 11 |
| 圖 6  | X-ray 結晶圖 (左為 1:1 的 <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene 和甲苯之<br>複合物；右為 1:2 的 calix[5]arene 和丙酮之複合物)..... | 12 |
| 圖 7  | <i>p</i> -Allylcalix[4]arene 和三級丁基胺形成複合物之過程.....   | 13 |
| 圖 8  | Calixarenes 與 HPNP 及 EPNP 反應機制.....  | 17 |
| 圖 9  | Calix[4]arene 和鹼金屬陽離子 Li(o) , Na(△) , K(◆) ,<br>Rb(■) , Cs(×) 在不同濃度下之發光強度.....                         | 20 |
| 圖 10 | 25,27-Bis(2-propyloxy)-calix[4]arene-crowns-6 和 Cs 離子複<br>合物的 X-ray 結構.....                            | 22 |
| 圖 11 | 單偶氮化的 calix[4]arenes 在二氯乙烷中的 UV 吸收光譜<br>.....  | 26 |
| 圖 12 | 偶氮化的 calix[4]arenes 在 pH=7 中萃取金屬氯化物水溶液<br>的 UV 吸收光譜.....   | 26 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 圖 13 | 偶氮化的 calix[4]arenes 加入各金屬氧化物水溶液後的 UV<br>光譜改變.....          | 27 |
| 圖 14 | 推測加入 $Hg^{2+}$ 偶氮化 calix[4]arenes 其構型.....                 | 27 |
| 圖 15 | Kammerer 利用 Hayes 和 Hunter 的多步合成法所合成之<br>Calixarenes ..... | 34 |
| 圖 16 | 雙烷基醚化之 calix[4]arenes 合成途徑 .....                           | 54 |



# 流 程 目 錄

|       |                                       |    |
|-------|---------------------------------------|----|
| 流程 1  | BNAH 之酸性水合反應之反應機構.....                | 16 |
| 流程 2  | Calix[4]arene 與二氧化鈾離子形成錯化合物.....      | 23 |
| 流程 3  | Hayes 和 Hunter 的多步合成法.....            | 33 |
| 流程 4  | Bohmer, Chhim 和 Kammerer 的多步合成法.....  | 35 |
| 流程 5  | No 和 Gutshe 之多步合成法.....               | 36 |
| 流程 6  | 官能基化法中親電子取代反應.....                    | 37 |
| 流程 7  | Shinkai 等所提出之多官能基化法.....              | 38 |
| 流程 8  | Gutsche 和其工作伙伴所提出之官能基化法之一.....        | 39 |
| 流程 9  | Gutsche 和其工作伙伴所提出之官能基化法之二.....        | 40 |
| 流程 10 | Calix[4]arene 的合成.....                | 43 |
| 流程 11 | Monoallyloxy-calix[4]arene 之合成.....   | 44 |
| 流程 12 | 單烷基醚化 calix[4]arenes 的合成之一 .....      | 45 |
| 流程 13 | 單烷基醚化 calix[4]arenes 的合成之二 .....      | 46 |
| 流程 14 | 單烷基醚化 calix[4]arenes 的單苯甲酸酯化合成.....   | 50 |
| 流程 15 | 單烷基醚化 calix[4]arenes 的雙苯甲酸酯化合成.....   | 52 |
| 流程 16 | 單烷基醚化單苯甲酸酯化之 calix[4]arenes 的醚化合成.... | 56 |
| 流程 17 | 雙烷基醚化苯甲酸酯化的水解流程.....                  | 59 |

# 表 目 錄

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 表 1 | p-tert-Butylcalix[4]arene 各種組構異構物之 $^1\text{H-NMR}$ .....  | 8  |
| 表 2 | 水溶性 calixarenes 和各種芳香族分子之結合係數 ( $K_a$ ).....   | 14 |
| 表 3 | Calixarenes 之複合物的 pKa 差值及鍵結常數 ( $k^+$ ).....   | 15 |
| 表 4 | 以 calixarenes 為催化劑對 BNAH 之酸性水合係數.....  | 16 |
| 表 5 | 鹼性溶液中 p-tert-butylcalixarenes 對陽離子的轉移常數<br>(單位: $10^8 \text{ moles/sec} \cdot \text{m}^2$ )..... | 18 |
| 表 6 | Calixarene crown ethers 與金屬離子之結合能力.....  | 19 |
| 表 7 | 水溶性 calixarenes 對金屬離子之穩定常數(stability<br>constant, $\log k$ ).....                                | 21 |
| 表 8 | Diammoniumcalix[4]arenes 在不同的 pH 值對 Se(VI) 之萃<br>取能力 (%).....                                    | 22 |
| 表 9 | Extraction of metal picrates with ligands (%).....   | 25 |