

目 錄

	頁 碼
摘 要	I
Abstract	III
目 錄	V
圖 目 錄	IX
流程目錄	XIV
表 目 錄	XVI
第一章 Calixarenes 的簡介	
1-1 Calixarenes 的歷史	1
1-2 Calixarenes 的命名	4
第二章 Calixarenes 的應用	
2-1 Calixarenes 的組構異構物	6



2-2	Calixarenes 的應用	11
第三章 Calixarenes 的合成		
3-1	一步合成法	30
3-2	多步合成法	32
3-3	官能基化法	37
第四章 雙烷基醚化 Calix[4]diquinones 的合成		
4-1	Calix[4]arenes 的製備	43
4-2	1,3-Dialkyloxycalix[4]arenes 的合成	44
4-3	1,3-Dialkyloxycalix[4]arenes 的 ¹ H-NMR 光譜 的光譜分析.....	45
4-4	1,3-Dialkoxycalix[4]diquinone 的合成.....	46
4-5	1,3-Dialkoxycalix[4]diquinones 的 ¹ H-NMR 光譜分析.....	48
第五章 對位乙醯雙取代之 calix[4]arene 的合成研究		
5-1	1,3-Diethoxycalix[4]diquinone 的動力研究.....	49
5-2	First Order 動力學公式的推導.....	50
5-3	<i>anti</i> -1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (32) 在 CDCl ₃ 的測量	51
5-4	<i>syn</i> -1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (33) 在 CDCl ₃ 的測量	57

5-5	<i>anti</i> -1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (32) 在 CD ₃ CN 的測量	61
5-6	<i>syn</i> -1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (32) 在 CD ₃ CN 的測量	65
5-7	<i>anti</i> -1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (32) 在 acetone-d ₆ 的測量	69
5-8	<i>syn</i> -1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (33) 在 acetone-d ₆ 的測量	73
5-9	<i>anti</i> -1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (32) 在 benzene-d ₆ 的測量	77
5-10	<i>syn</i> -1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (33) 在 benzene-d ₆ 的測量	81
5-11	<i>anti</i> -1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (32) 在 DMSO-d ₆ 的測量	85
5-12	<i>syn</i> -1,3-Diethoxycalix[4]diquinone (33) 在 DMSO-d ₆ 的測量	89
結 論		93
實驗步驟		95
參考資料		103

光 譜 圖.....110



圖 目 錄

	頁碼
圖 一. Zinke 所合成的不同對位取代基的 calix[4]arenes	2
圖 二. <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylphenol 和甲醛在鹼的催化下之產物	4
圖 三. Calix[4]arenes 之四種組構異物	7
圖 四. Calix[8]arenes 之 "pinched" 現象圖	10
圖 五. Calix[6]arenes 之 "winged" 組態圖	11
圖 六. X-ray 結晶圖	12
圖 七. <i>p</i> -Allylcalix[4]arene 和三級丁基胺形成複合物之過程.....	13
圖 八. Calixarenes 與 HPNP 及 EPNP 反應機制.....	17
圖 九. Calixarenes 在酵素模擬上之應用.....	18

圖 十. Calix[4]arene 和鹼金屬陽離子在不同濃度下之吸收能力.....	21
圖十一. 25,27-Bis(2-propyloxy)-calix[4]arene 和 Cs ⁺ 複合物的 X-ray 結構.....	23
圖十二. 單偶氮化的 calix[4]arenes 在二氯乙烷中的 UV 吸收光譜.....	26
圖十三. 偶氮化的 calix[4]arenes 在 pH7 中萃取金屬氯化 物水溶液的 UV 吸收光譜.....	27
圖十四. 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.....	28
圖十五. 推測加入 Hg ²⁺ 偶氮化 calix[4]arenes 其構型.....	29
圖十六. Kammerer 利用 Hayes 和 Hunter 的多步合成 法所合成之 calixarenes.....	34
圖十七. <i>anti</i> -isomer 32 隨時間改變的變化圖 in CDCl ₃	51
圖十八. 在 CDCl ₃ 由 <i>anti</i> - 32 轉換成 <i>syn</i> - 33 之成分百分比.....	52

圖十九. 在 CDCl_3 由 <i>anti</i> - 32 轉換成 <i>syn</i> - 33 之成分百分比.....	53
圖二十. $\ln(x_e/x_e-x)$ 對 t 做圖, $\text{slop}=k_1(a_0/x_e)$	55
圖二十一. <i>syn</i> -isomer 33 隨時間改變的變化圖 in CDCl_3	57
圖二十二. 在 CDCl_3 中由 <i>syn</i> - 33 轉換成 <i>anti</i> - 32 之成分百分比.....	59
圖二十三. $\ln(x_e/x_e-x)$ 對 t 做圖, $\text{slop}=k_1(a_0/x_e)$	60
圖二十四. <i>anti</i> -isomer 32 隨時間改變的變化圖 in CD_3CN	61
圖二十五. 在 CD_3CN 由 <i>anti</i> - 32 轉換成 <i>syn</i> - 33 之成分百分比.....	63
圖二十六. $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間做圖 $\text{slop}=k_1(a_0/x_e)$	64
圖二十七. <i>syn</i> -isomer 33 隨時間改變的變化圖 in CD_3CN	65
圖二十八. 在 CD_3CN 由 <i>syn</i> - 33 轉換成 <i>anti</i> - 32 之成分百分比.....	67
圖二十九. $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間做圖 $\text{slop}=k_1(a_0/x_e)$	68
圖三十. <i>anti</i> -isomer 32 隨時間改變的變化圖 in acetone- d_6	69
圖三十一. 在 acetone- d_6 中由 <i>anti</i> - 32 轉換成 <i>syn</i> - 33 之成分百分比.....	71

圖三十二. $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間做圖 $\text{slop} = k_1(a_0/x_e)$	72
圖三十三. <i>syn</i> -isomer 33 隨時間改變的變化圖 in acetone- d_6	73
圖三十四. 在 acetone- d_6 由 <i>syn</i> - 33 轉換成 <i>anti</i> - 32 之成分百分比.....	75
圖三十五. $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間做圖 $\text{slop} = k_1(a_0/x_e)$	76
圖三十六. <i>anti</i> -isomer 32 隨時間改變的變化圖 in benzene- d_6	77
圖三十七. 在 benzene- d_6 由 <i>anti</i> - 32 轉換成 <i>syn</i> - 33 之成分百分比.....	79
圖三十八. $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間做圖 $\text{slop} = k_1(a_0/x_e)$	80
圖三十九. <i>syn</i> -isomer 33 隨時間改變的變化圖 in benzene- d_6	81
圖四十. 在 benzene- d_6 由 <i>syn</i> - 33 轉換成 <i>anti</i> - 32 之成分百分比.....	83
圖四十一. $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間做圖 $\text{slop} = k_1(a_0/x_e)$	83
圖四十二. <i>anti</i> -isomer 32 隨時間改變的變化圖 in DMSO.....	85
圖四十三. 在 DMSO 由 <i>anti</i> - 32 轉換成 <i>syn</i> - 33 之成分百分比.....	87

圖四十四. $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間做圖 $\text{slop} = k_1(a_0/x_e)$87

圖四十五. *syn*-isomer **33** 隨時間改變的變化圖 in DMSO.....89

圖四十六. 在 DMSO 由 *syn*-**33** 轉換成 *anti*-**32** 之成分百分比.....90

圖四十七. $\ln(x_e/x_e-x)$ 對時間做圖 $\text{slop} = k_1(a_0/x_e)$91



流程目錄

	頁碼
流程一. BNAH 之酸性水合反應之反應機構	15
流程二. Calix[4]arene 與二氧化鈾離子形成錯合之反應	24
流程三. Hayes 和 Hunter 的多步合成法	33
流程四. Bohmer, Chhim 和 Kammerer 的多步合成法	35
流程五. No 和 Gutsche 之多步合成法.....	36
流程六. Gutsche 和其工作伙伴所提出之芳香族親和電子 的取代反應.....	38
流程七. Shinkai 等所提出之多官能基化法	38
流程八. Gutsche 和其工作伙伴所提出之官能基化法之一	39
流程九. Gutsche 和其工作伙伴所提出之官能基化法之二.....	40

流程十.	Calix[4]arene 的合成.....	44
流程十一.	1,3-Dialkyloxy-calix[4]arenes 的合成	45
流程十二.	1,3-Diethoxy-calix[4]diquione 的合成	47



表 目 錄

	頁碼
表 一. <i>p-tert</i> -Butylcalix[4]arene 各種組構異構物之 ¹ H-NMR 共振光譜特性	8
表 二. 水溶性 calixarenes 和各種芳香族分子之結合係數	14
表 三. Calixarenes 之複合物的 pK _a 差值及鍵結常數	14
表 四. 以 calixarenes 為催化劑對 BNAH 之酸性水合係數	16
表 五. 鹼性溶液中 <i>p-tert</i> -butylcalixarenes 對陽離子 的轉移常數.....	19
表 六. Calixarene crown ethers 與金屬離子之結合能力	20
表 七. 水溶性 calixarenes 對金屬離子之穩定常數	22

表 八.	Diammonium-calix[4]arenes 在不同的 pH 值 對 Se(VI) 之萃取能力.....	23
表 九.	Extraction of metal picrates with ligands	25
表 十.	<i>anti</i> -32 與 <i>syn</i> -33 隨時間變化表 in CDCl ₃	54
表十一.	<i>anti</i> -32 與 <i>syn</i> -33 隨時間變化表 in CDCl ₃	58
表十二.	<i>anti</i> -32 與 <i>syn</i> -33 隨時間變化表 in CD ₃ CN.....	62
表十三.	<i>anti</i> -32 與 <i>syn</i> -33 隨時間變化表 in CD ₃ CN.....	66
表十四.	<i>anti</i> -32 與 <i>syn</i> -33 隨時間變化表 in acetone-d ₆	70
表十五.	<i>anti</i> -32 與 <i>syn</i> -33 隨時間變化表 in acetone-d ₆	74
表十六.	<i>anti</i> -32 與 <i>syn</i> -33 隨時間變化表 in benzene-d ₆	78
表十七.	<i>anti</i> -32 與 <i>syn</i> -33 隨時間變化表 in benzene-d ₆	83
表十八 .	<i>anti</i> -32 與 <i>syn</i> -33 隨時間變化表 in DMSO.....	86

表十九 . *anti-32* 與 *syn-33* 隨時間變化表 in DMSO.....90

表二十 . *anti-32* 與 *syn-33* 在不同溶劑之比較.....93

