

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

Calix[4]arene 衍生物的合成與其應用的研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2113-M-034-002-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：中國文化大學化學系

計畫主持人：林立錦

計畫參與人員：陳冠志、李國璋、廖亞龍

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 21 日

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

計劃名稱： Calix[4]arene 衍生物的合成與其應用的研究
計劃編號： NSC 93-2113-M-034-002

執行期限： 93 年 8 月 1 日 至 94 年 7 月 31 日
主持人： 林立錦
執行機構： 中國文化大學 化學系

一. 中文摘要

本計劃的主要目標，在於延續本研究室多年來從事國科會的研究成果，除進一步的合成出新類型的 calixarenes 衍生物之外，更期望能發展 calix[4]arenes 之衍生物在其他學門上的應用。文獻上報導，特定的 calixarenes 對於金屬離子有鍵結的選擇性；因此，本計劃將取 calix[4]arenes 或其衍生物，鍵結至矽膠之固定相上；然後，將再對這些鍵結有 calix[4]arenes 的矽膠，以熱重分析儀進行物性上的探討，並以原子吸收光譜儀，對混有金屬離子的溶液進行離子分離的研究。

Abstract:

The main goal of this proposal is to prepare a calix[4]arene-grafted silica gel for the ion extraction studies. In the literature reported, the calixarenes was shown to be able to bond to the metal cation selectively. It is suggested that the calixarene-grafted silica gel may serve as an ion separation material. In this work,

we would like to report a standard method to graft calixarene onto silica gel by chemical bonding, and the physical properties of the calixarene grafted silica gel will be examine by TGA.

二. 緣由與目的

Calixarenes¹ 之分子結構含有一個上寬下窄厭水性的杯形中空，而且這種杯形中空會因環數增大而變廣，亦會因酚的對位取代不同而造成杯形深淺的不同，更可因環狀物的組態差異而產生不同大小和形狀的中空，如利用這些分子內不同大小的中空，對不同大小之分子或離子做選擇性結合的特性，便可進行微量分析、金屬離子分離、主客化合物、和酵素模擬之研究。

文獻中曾報導，calixarenes 對於不同大小之陽離子，具有形成錯合物的選擇性；因此，便有相當多的研究單位，在 calix[4]arenes 的

基本結構上引入特定之嵌合基，然後讓這類 calixarenes 的衍生物，對核廢料中之金屬離子進行選擇性的結合，如果這類含有特定嵌合基之 calix[4]arenes 能夠與核廢料中之具有放射性的物質形成選擇性的鍵結，則這類含有特定嵌合基之 calix[4]arenes 便可用於核廢料中之放射物質的回收和處理，這亦即是 calixarenes 應用於金屬離子分離的一個主要的研究方向。但這一類處理的方式，雖顯示其可對核廢料進行減量的處理，但卻無法有效的在回收上繼續使用。

本計畫希望能將這類含有特定之嵌合基之 calix[4]arenes 鍵結至矽膠固定相上，進一步的將此一陽離子分離技巧，改進至更益操作且亦可重複使用的固體式之異相 (Heterogeneous Phase) 分離方式上。

在文獻中，有利用偶氮偶合反應，而將 8-hydroxyquinoline (8-HQ) 有效的鍵結至矽膠固定相上的報導²，如圖所示。本實驗室認為如引用相同的製備法，而在偶氮偶合的步驟中改用 calix[4]arene 的衍生物，則在矽膠固定相上鍵結有各種不同特定嵌合基之 calix[4]arenes 應可合理的被製備出，而此一鍵結有 calix[4]arene 衍生物之矽膠固定相的合成，便為本實驗室對於 "金屬離子分離之

應用計劃" 的初期目標。

至於本實驗室對於 "金屬離子分離之應用計劃" 的中期目標，將以石墨式原子吸收光譜 (AA)，來對含有個別之單一金屬離子的標準溶液進行萃取的研究，並以改變矽膠固相的量或金屬離子的濃度，來求取鍵結有 calix[4]arene 衍生物的矽膠固定相對於個別之單一金屬離子的結合能力及穩定常數。

三. 結果與討論

本實驗室文獻報導的製程，先行製備出 calix[4]arene grafted silica gel，其製備法為一標準的四步驟製程；先利用 3-aminopropyl triethoxy silane 將 3-aminopropyl 官能團引進矽膠之上，而得到 aminopropyl silica gel (APSG)，APSG 可進一步的和 *p*-nitrobenzoyl chloride 作用，而鍵結上硝基苯官能團，如再以 sodium dithionite 進行還原，便可得到 *N*-(*p*-aminobenzoyl)aminopropyl silica gel，最後經偶氮化後，再和 calix[4]arene 進行偶氮偶合反應，即可得到一暗紅色的 calix[4]arene grafted silica gel 產物。

然後再針對製備出的 calix[4]arene grafted silica gel，進行熱重量分析儀的相關分析，並以

分析出來的數據，計算出 calix[4]arene 在矽膠上所鍵結的數量。當使用 TGA對calix[4]arene grafted silica gel進行分析時，燒結後減損之重量百分比平均約為 26.7%，由此可推算出 1.00 克的 calix[4]arene grafted silica gel 產物上，應鍵結有 0.267 克的有機化合物，由於該矽膠上鍵結有 calix[4]arene 之有機分子團的分子量為 612 克/莫耳，因此燒結後減損的有機分子團之莫耳數應為 $0.267/612 = 4.36 \times 10^{-4}$ mole。這亦是 calix[4]arene 以偶氮基鍵結至矽膠上之最大莫耳量。

最後再以原子吸收光譜儀來量測並鑑定出 calix[4]arene grafted silica gel 對特定金屬離子的特殊嵌合現象。根據文獻上的報導^{3,4}，偶氮後之 calixarene 的杯狀中空可與鹼土金屬離子相結合，因此我們便先以 calix[4]arene grafted

silica gel 與鎂金屬離子進行吸附的研究。在初期的研究結果中顯示，在鹼性環境下，可觀察到 calix[4]arene grafted silica gel可吸附鎂金屬離子的量，優於相對應之矽膠對照品。

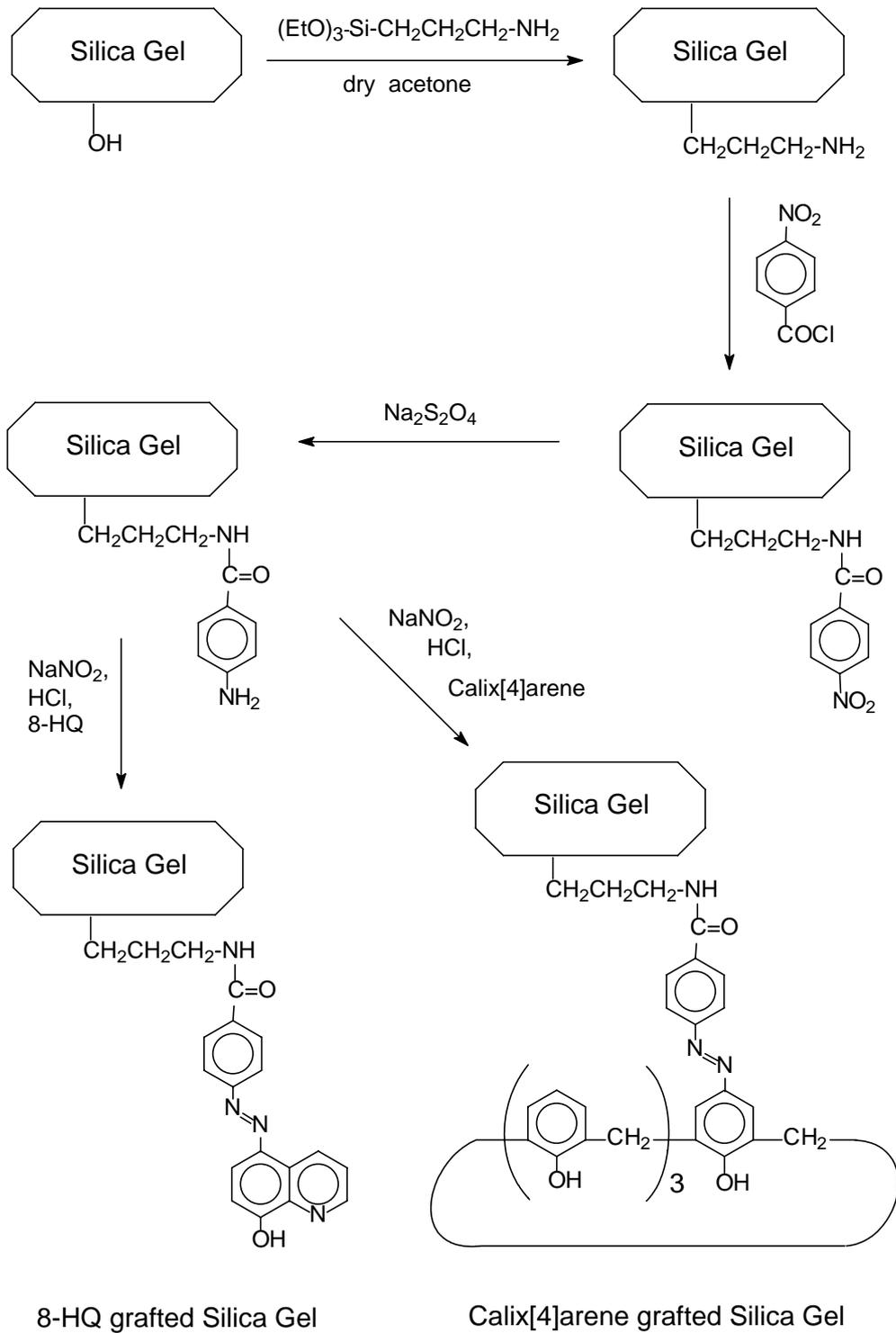
四. 計劃結果自評

此一計劃由於本校儀器設備上配合的困難，致使原計劃中之求取鍵結有 calix[4]arene 衍生物的矽膠固定相對於個別之單一金屬離子的結合能力及穩定常數的成果，與預期的目標有一段差距，由於新的 原子吸收光譜儀將於今年十二月購入，相信本實驗室將有效的計算出鍵結有 calix[4]arene 衍生物的矽膠固定，相對於個別之單一金屬離子的結合能力及穩定常數。

五. 參考文獻

1. Gutsche, C. D., *Acc. Chem. Res.*, **1983**, *16*, 161.
2. J. M. Hill, *Journal of Chromatography*, 1973, 455.
3. Nomura, E.; Taniguchi, H.; Tamura, S., *Chem. Lett.*, **1989**, 1125.
4. Shimizu, H.; Iwamoto, K; Fujimoto, K; Shinkai, S., *Chem. Lett*, **1991**, 2147.

(附件一)



圖：calix[4]arene grafted silica gel 之標準四步驟製程