

2009 年臺灣國際科學展覽會

優勝作品專輯

編號： 030012

作品名稱

當無機遇上有機——中孔洞非均勻相對掌催化劑合成與反應性之探討

得獎獎項

化學科大會獎第二名

加拿大正選代表： 2009 年加拿大科學展覽會

學校名稱： 臺北市立中山女子高級中學

作者姓名： 吳沛芩 林亞蓁

指導老師： 陳焜銘 蘇芳儀

關 鍵 字： 對掌催化劑、中孔洞、aldol 反應

作者簡介



吳沛苓

中山數理班於高一、二時會分組做專題研究，從小就對化學倒來倒去還會變色的實驗充滿著憧憬，促使我選擇了化學組、並以不對稱催化及中孔洞分子篩的應用作為題目，有幸獲師大化學系教授及學校專題老師的指導，才做出了目前的成果。在做研究的過程中，為求實驗的精準度及正確性，常須連續重複相同的實驗，因此磨練了自己的耐心及細心；接觸許多深澀的論文、難懂的反應機制及考慮種種變因，也培養了我思考、邏輯推演的能力，實獲益良多！



林亞蓁

我是林亞蓁，就讀中山女高數理資優班。父母親給我很大的自主空間與學習獨立的機會，讓我能夠尋找屬於自己的小宇宙。在研究化學專題時，教授、老師和學長姐教導我很多高中所不會學到的知識、獲益匪淺，讓我對化學的興趣又更加濃厚。加入中山旗隊是不可多得的社團經驗，專題與旗隊讓我的高中充滿了特別的回憶與美麗的火花。

摘要

對掌中孔洞催化劑是將無機中孔洞固體以有機對掌試劑修飾而成。利用對掌中孔洞分子篩與反應物及產物不互溶的特性，催化完反應後可回收再利用。此研究在探討合成對掌中孔洞催化劑，及利用其催化 aldol 反應，於不同溶劑系統的反應性及選擇性。

我們所選定的對掌試劑為 trans-4-hydroxy-L-proline，將胺基以 Boc₂O 保護後與 3-aminopropyl-trimethoxysilane 作用後，再修飾中孔洞分子篩；經過酸洗、中和後可得對掌中孔洞催化劑，並以此催化 aldol 反應。aldol 反應使用的溶劑中，有機溶劑以甲苯為佳，鏡像超越值大於 99%ee，轉換率為 82%。若改以不同濃度的氯化鈉水溶液，鏡像超越值無規律變化，但其中以 15%的氯化鈉水溶液有最佳反應性及選擇性，其鏡像超越值為 97%，轉換率為 22%。我們添加不同濃度的酸及鹼於 15%的氯化鈉水溶液，期望提高其轉換率；在酸性環境下，此 aldol 反應幾乎不進行；而在鹼性條件下，轉換率會隨鹼的濃度降低而減少，鏡像超越值則升高，但無法於不降低鏡像超越值情況下有效提高其轉換率。對掌中孔洞催化劑二次回收後再次催化 aldol 反應，於有機溶劑甲苯中，鏡像超越值為 97%，轉換率為 64%；於 15%氯化鈉水溶液中得鏡像超越值 91%，轉換率為 14%。

Abstract

Chiral-mesoporous-catalyst was prepared from the mesoporous-molecular sieve modified with chiral molecule. With the quality that inorganic substances do not dissolve in the organic solvents, we can retrieve the catalyst and reuse it after the reaction.

Firstly, we have to prepare chiral-mesoporous-catalyst. The chiral organic compound we choose is trans-4-hydroxy-L-proline. We use the co-condensation method for the synthesis of the hybrid compound. Secondly, the catalyst was used in aldol reactions under various reaction conditions. We study different organic solvents, water, and saturated $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ to test the effects of the catalyst. The best result of the organic solvent system is toluene (>99% ee, conversion = 82%). However, we decide to focus on $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$, since the aqueous medium (H_2O , brine) are good for the environment. At different concentrations of $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ system, 15% $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ is the best solvent (97% ee, conversion = 22%). Then we change the acidity and basicity of 15% $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ by adding $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ or $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ in the hope to increase the reactivity. But the best result (% ee = 67, conversion = 12%) of this system isn't as good as 15% $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$, which is neutral conditions. Finally, we use 15% $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ and toluene as the solvents for the reactions, which were used to test if the catalyst can be recycled to catalyze the same reactions. We get 98% ee, conversion = 79% in the toluene reaction and 90% ee, conversion = 18% in the 15% $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ reaction when using the recycled catalyst. Conclusionly, the chiral-mesoporous-catalyst we prepared has good effects in the aldol reactions. Further studies remained to be explored.

當無機遇上有機

中孔洞非均勻相對掌催化劑合成與反應性之探討

壹、研究動機

在專題課聽老師提到1960年代沙利竇邁(thalidomide)所引起的孕婦生出畸形兒事件，R型沙利竇邁具有鎮靜作用，但其對掌的S型沙利竇邁卻會導致基因突變。我們開始對「對掌分子²」產生興趣，查了資料後發現：在有機反應中，加入適當的對掌試劑可使互為鏡像關係的產物中，其中一產物產出比例提高，相對另一產物比例便減少。但許多對掌試劑合成繁複，於是，我們希望合成出方便回收的對掌催化劑，且應用於有機合成反應中，能有好的反應性及鏡像選擇性。

我們選定合成對掌催化劑的方式為：將有機催化劑接上無機中孔洞分子篩，利用其與有機溶劑不互溶的特性，期望能達到有效回收催化劑的目的。其相關簡介如下：

一、中孔洞分子篩

分子篩(molecular sieve)為一多孔洞材料，具高表面積和規則孔洞，IUPAC將多孔性材料依照孔洞直徑大小分為三種，如表1³所示：

表1 多孔性材料孔洞大小分類

名稱	孔洞直徑 (d)
微孔洞 (microporous)	< 2 nm
中孔洞 (mesoporous)	2 ~ 50 nm
巨孔洞 (macroporous)	> 50 nm

1992 年，Mobil oil 公司在 Nature 雜誌上發表成功地合成出容易調整孔洞大小(1.5 ~ 10 nm)、擁有高表面積(~ 1000 m²/g)、高穩定性等優點的新型中孔徑分子篩 MCM-41^{4,5}。此機制是以界面活性劑為模板試劑，因本身分子特性，在水溶液中自行生成微胞結構，當微胞濃度到達臨界微胞生成濃度(Critical Micelle Concentration, CMC)時，這些微胞會聚集成棍狀，再以六角柱堆積的方式排列。此時加入在鹼性條件下會水解成帶負電的矽源，與帶正電的親水基結合(如圖1所示)形成有機-無機中孔結構(organic-inorganic mesostructure)物質，再堆積成六角堆積排列的中孔結構物質。最後利用高溫鍛燒或酸洗方式將界面活性劑模板移除，即得以二氧化矽為骨架的中孔洞分子篩，形成路徑如圖2⁶所示。此類中孔洞分子篩可應用於催化反應、奈米導線製作之模板、光電材料等多方面的發展。

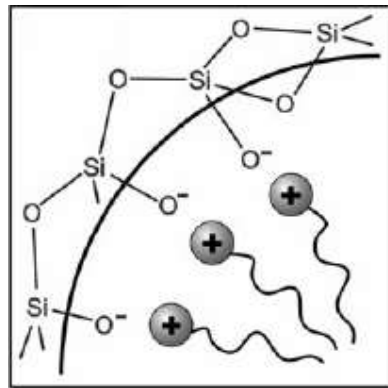


圖 1 帶負電的矽源與帶正電的親水基結合

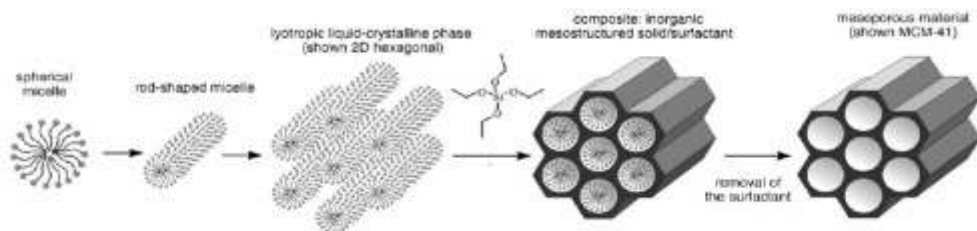


圖 2 中孔洞分子篩形成路徑

二、有機修飾中孔洞分子篩之合成方法

通常是將對掌試劑修飾成矽烷類，再與 MCM-41 孔壁上的矽源分子產生共價鍵結。其產生鍵結方式大致可分為三種：共聚合成法(co-condensation)、後合成接嫁法(grafting)、週期性中孔有機氧化矽合成法(periodic mesoporous organosilica-PMO)。其中共聚合成法不但簡便快速又可調整修飾分子的密度，故我們擇其作為此研究有機修飾中孔洞分子篩的合成方法。共聚合成法大致與上述中孔洞分子篩形成機制相同，惟在加入矽源的同時加入接上矽烷類的有機物一起反應，最後利用酸洗將作用力較弱的界面活性劑移除。

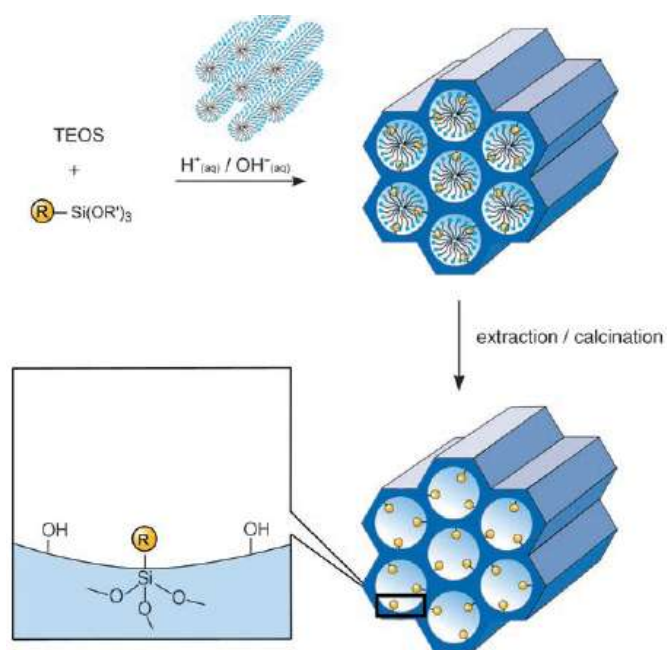


圖 3 共聚合成法(co-condensation)

接著我們選定測試此對掌中孔洞催化劑反應性及選擇性的反應為 aldol 反應。aldol 反應是兩個醛分子或酮分子之間發生的反應。以醛為例，aldol 反應的第一步是醛分子在催化劑的作用下生成親核性的碳-碳雙鍵，然後與另一個醛分子親電子的羰基上的碳，進而反應生成一個新的碳-碳單鍵。aldol 反應在有機合成當中是生成新碳-碳鍵的重要反應之一，不對稱合成上更具有重要意義。故我們利用對硝基苯甲醛和環己酮，加入我們自行合成的對掌中孔洞催化劑進行 aldol 反應，於不同溶劑系統中探討該對掌中孔洞催化劑催化 aldol 反應的反應性及選擇性，期望對掌中孔洞催化劑能有效回收重複使用，並且有好的反應性及選擇性⁷。

貳、研究目的

一、製作對掌中孔洞催化劑

二、以對掌中孔洞催化劑催化 aldol 反應，找尋有最佳反應性及選擇性的反應條件

三、回收對掌中孔洞催化劑，並探討其再催化 aldol 反應的反應性及選擇性

參、研究設備及器材

一、實驗藥品

(一) 溴化十六烷三甲基銨 (Hexadecyltrimethyl-Sodium hydroxide, CTAB)

(二) 四乙基氧矽 (Tetraethoxy silane, TEOS)

(三) trans-4-Hydroxy-L-proline

(四) Di-tert-butyl-dicarbonate (Boc₂O)

(五) 氯甲酸乙酯 (Ethyl chloroformate, C₄H₈ClO₂)

(六) 3-Aminopropyl-trimethoxysilane (H₂N(CH₂)₃Si(OMe)₃)

- (七) 無水硫酸鎂 (MgSO_4)
- (八) 環己酮 (Cyclohexanone)
- (九) 對硝基苯甲醛 (4-Nitrobenzaldehyde)
- (十) $2\text{M NaOH}_{(\text{aq})}$
- (十一) $12\text{M HCl}_{(\text{aq})}$
- (十二) 三乙基胺 (Triethylamine, Et_3N)

二、實驗溶劑

- (一) 去離子水 (H_2O)
- (二) 甲醇 (MeOH)
- (三) 乙腈 (CH_3CN)
- (四) 乙酸乙酯 (Ethyl acetate, EA)
- (五) 氯仿 (Chloroform, CHCl_3)
- (六) 二氯甲烷 (Dichloromethane, CH_2Cl_2)
- (七) 四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF)
- (八) 二惡烷 (Dioxane)
- (九) 乙醚 (Ether)
- (十) 正己烷 (Hexane)
- (十一) 二甲基硫酸 (Dimethyl sulfoxide, DMSO)

三、檢測儀器

- (一) 核磁共振儀 (NMR)
- (二) 分析用之薄層色層分析片 (TLC)
- (三) 管柱色層層析
- (四) 高效能液相層析儀 (HPLC)
- (五) 掃描式電子顯微鏡 (SEM)
- (六) 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

肆、研究過程及方法

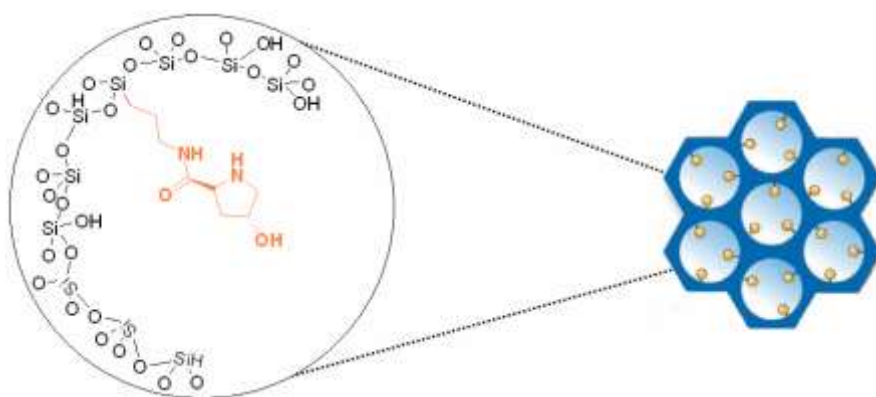
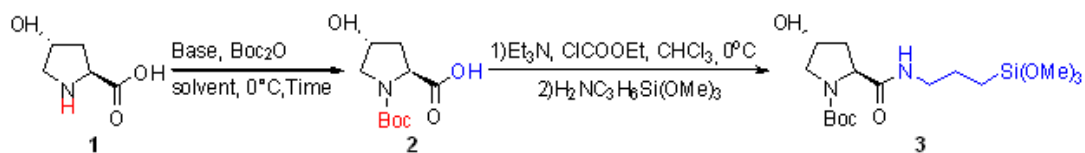


圖 4 預計完成之對掌中孔洞催化劑

一、製作對掌中孔洞催化劑

(一)修飾有機對掌試劑



1. 化合物 1 接 Boc 保護基

方法一 (Base= Et_3N , solvent= CH_3CN)

(1) 取化合物 1、 CH_3CN 、 Et_3N 加入一 100 ml 圓肚瓶，在 0°C 下攪拌五分鐘後，加入 Boc_2O ，得白色混濁溶液。(化合物 1： Et_3N ： Boc_2O 當量數比=1：1.2：1.2)

(2) 待完全澄清後(約 9 小時)，減壓濃縮，以乙酸乙酯與去離子水萃取，取有機層，並以無水硫酸鎂除水、過濾，減壓濃縮，得透明黏稠狀粗產物 2。

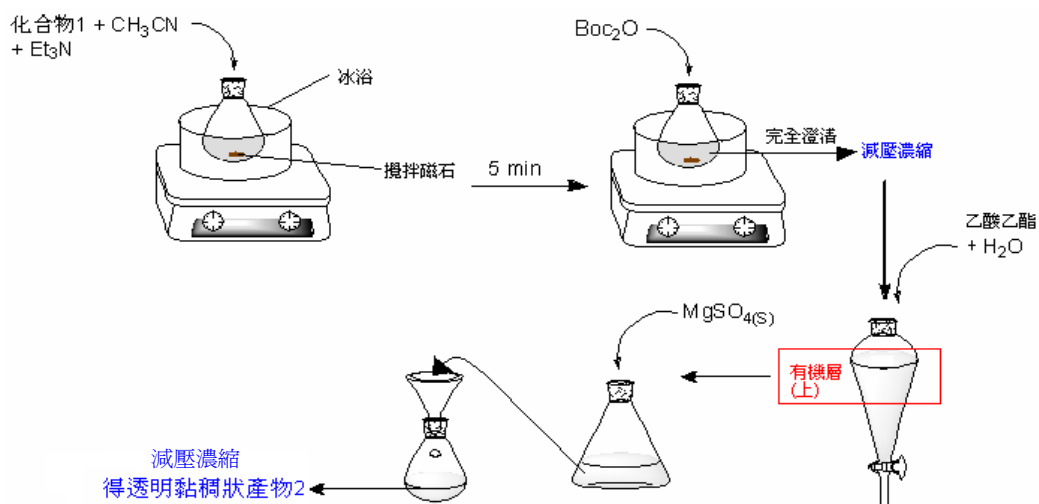


圖 5 化合物 1 上 Boc 保護方法一之步驟

方法二(Base= Na_2CO_3 , co-solvent=THF/ dioxane)

(1) 取化合物 1、THF 與 dioxane 以 10 : 1 混合之溶劑(化合物 1 : 混合溶劑 = 1 g : 4ml)及 Na_2CO_3 加入一 100 ml 圓肚瓶， 0°C 攪拌五分鐘，加入 Boc_2O 。

(化合物 1 : Na_2CO_3 : Boc_2O 當量數比 = 1 : 1 : 1)

(2) 持續攪拌 24 小時後，減壓濃縮至乾，以 0°C 乙醚與去離子水涮洗，取水層，再以乙酸乙酯萃取，取有機層，並以無水硫酸鎂除水、過濾，減壓濃縮，得透明黏稠狀粗產物 2。

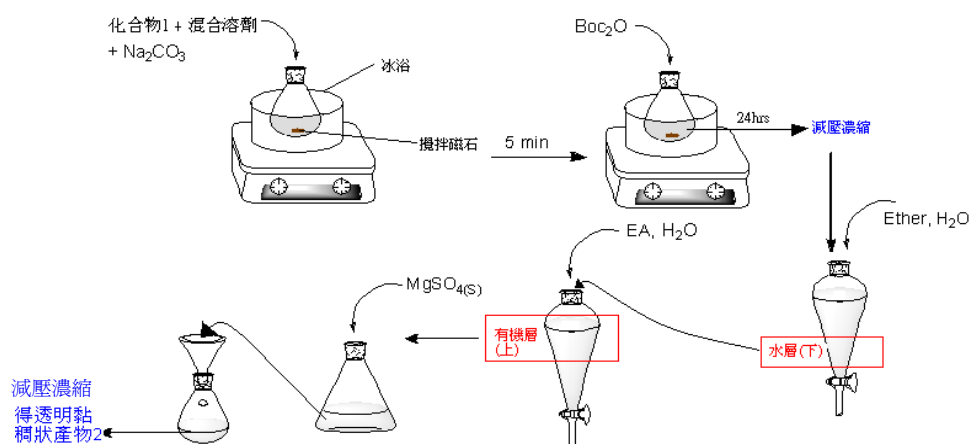


圖 6 化合物 1 上 Boc 保護方法二之步驟

2. 粗產物 2 接矽烷基

(1) 將粗產物 2 置於 100 ml 圓肚瓶，加入 CHCl_3 攪拌至全溶。

(2) 0°C 恆溫，加入 Et_3N 及 ClCOOEt 。

(3) 利用 TLC 片追蹤起始物 2 確定完全反應為中間產物後，加入 3-Aminopropyl-trimethoxysilane(後面均簡稱 silane)，反應 20 分鐘。

(粗產物 2 : Et₃N : ethyl chloroformate : silane 當量數比 = 1 : 2.2 : 1 : 1)

(4) 以 CH₂Cl₂ 與去離子水萃取，取有機層，並以無水硫酸鎂除水、過濾，減壓濃縮，得黃色黏稠狀液體產物 3。

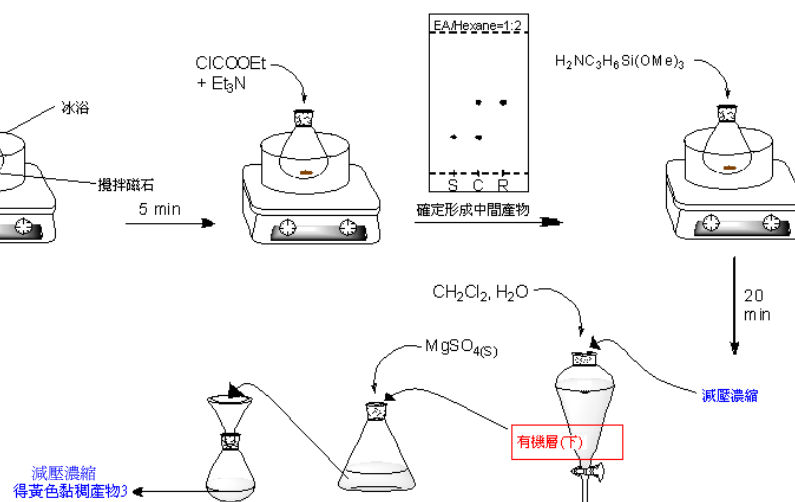
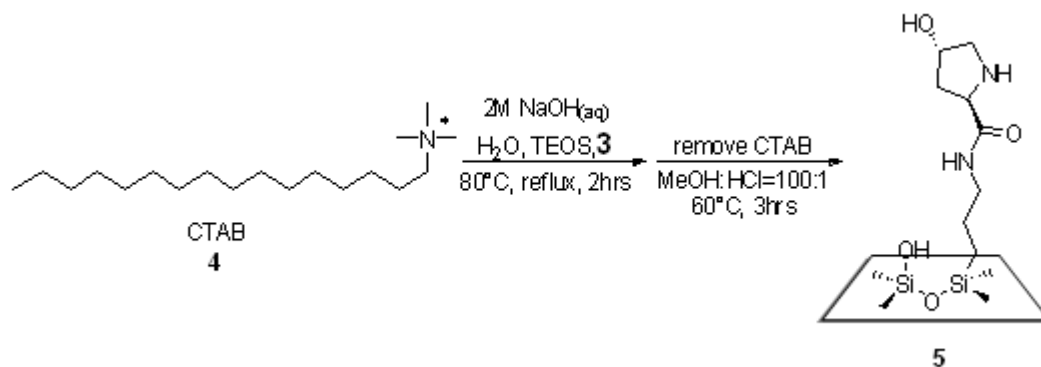


圖 7 粗產物 2 接矽烷基之步驟

(二)製作對掌中孔洞催化劑



(1) 取界面活性劑 4、2M NaOH 水溶液及去離子水置於一 1 L 雙頸瓶，在 80°C 下迴流攪拌 1 小時，得澄清溶液。

- (2) 取 TEOS 與對掌試劑 3 混合均勻迅速倒入反應瓶內，約 40 秒後，澄清溶液轉為白色混濁溶液，持續於 80°C 下攪拌 2 小時。(界面活性劑 4 : NaOH : H₂O : TEOS : 對掌試劑 3 當量數比 = 1 : 2.55 : 4857 : 8.16 : 1.05)
- (3) 抽氣過濾，以去離子水及甲醇沖洗，放入烘箱烘乾得白色粉末狀粗產物。
- (4) 將粗產物與 12M HCl 及甲醇以 1g : 1 ml : 100 ml 比例置於一 1 L 單頸瓶。
- (5) 在 60°C 下迴流攪拌 3 小時，可除去界面活性劑(CTAB)及對掌試劑上的保護基(Boc)。
- (6) 抽氣過濾，以去離子水、甲醇沖洗，放入烘箱烘乾得白色粉末。
- (7) 利用甲醇及 NaHCO₃ 將微酸性白色粉末中和至中性。
- (8) 在中性環境下攪拌 3 小時後，用抽濾裝置過濾，並以去離子水及甲醇沖洗，放入烘箱烘乾後，得最終產物 5 為白色粉末狀。

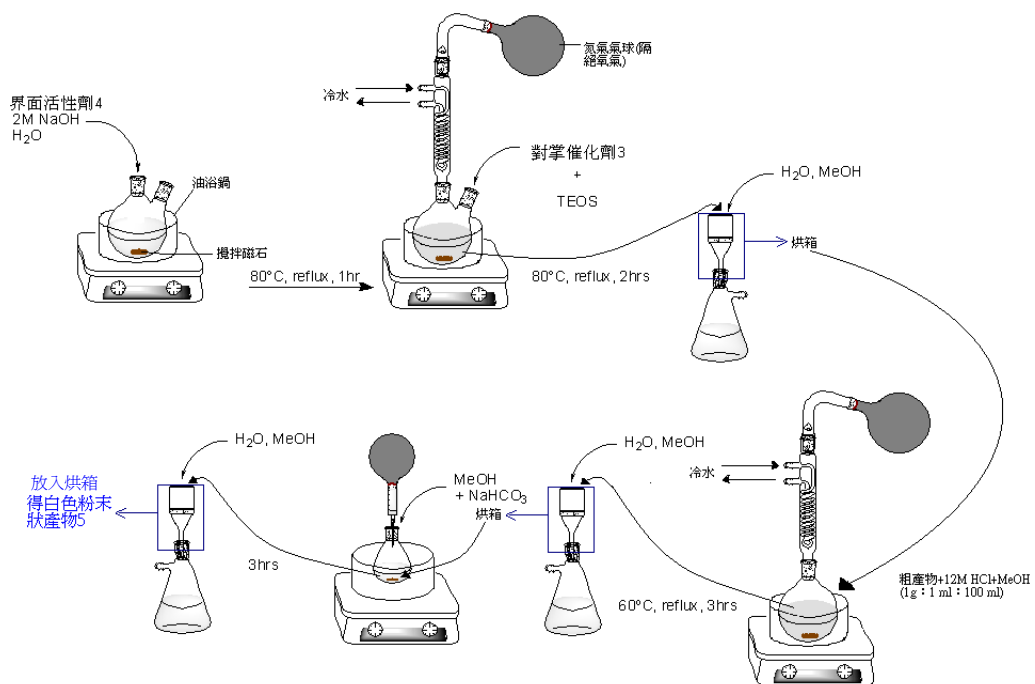
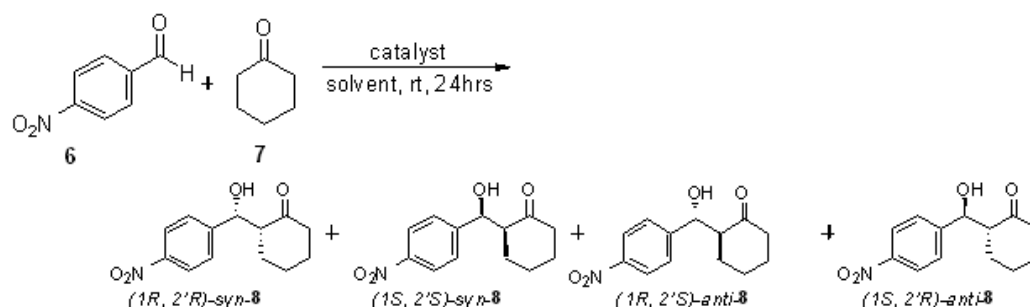


圖 8 製作對掌中孔洞材料之步驟

二、室溫下改變溶劑種類(THF、CH₂Cl₂、DMSO、toluene、brine、去離子水...), 探討不同溶劑中, 對掌中孔洞催化劑催化 aldol 反應的反應性及選擇性



(一) 將化合物 6、對掌中孔洞催化劑 5、溶劑、化合物 7 依序加入一 5 ml 樣品瓶反應。(化合物 7: 對掌中孔洞催化劑 5: 溶劑: 化合物 6=2 mol: 0.086 mol: 1 ml: 1 ml)

(二) 反應 24 小時後加入乙酸乙酯中止反應, 利用抽濾裝置過濾催化劑, 取其濾液以乙酸 乙酯和水萃取, 取有機層, 並以無水硫酸鎂除水、過濾, 減壓濃縮至乾後, 以 ¹H-NMR 測其非鏡像選擇性(anti: syn)及轉換率^a。

(三) 再利用管柱層析(EA:hexane=1:4)純化得 aldol 產物並測

HPLC(chiralcel AD-H, IPA:Hex = 5:95, rate: 1.0 mL/min)計算產物的鏡像超越值(%ee)^b。

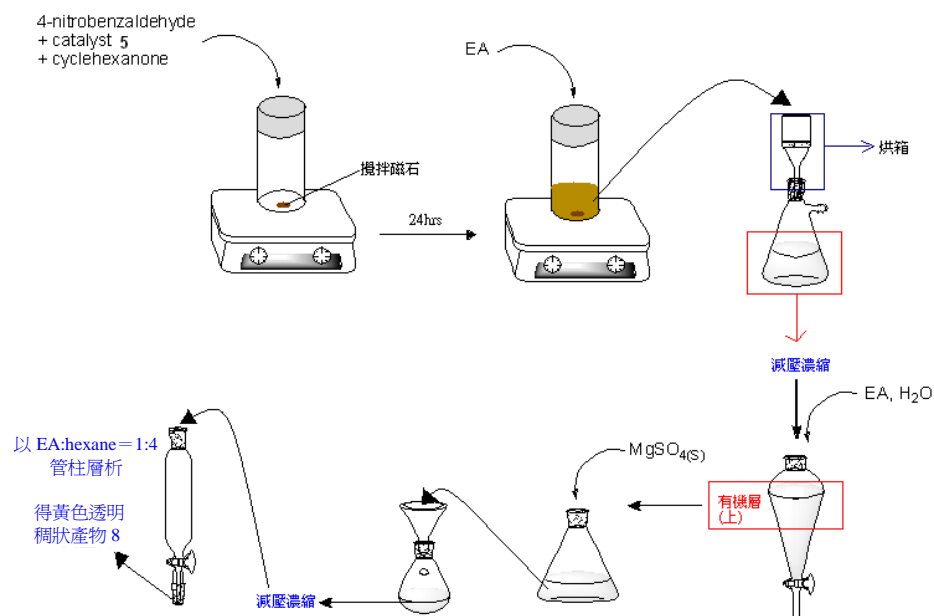


圖 9 aldol 反應之步驟

a. 轉換率計算方式

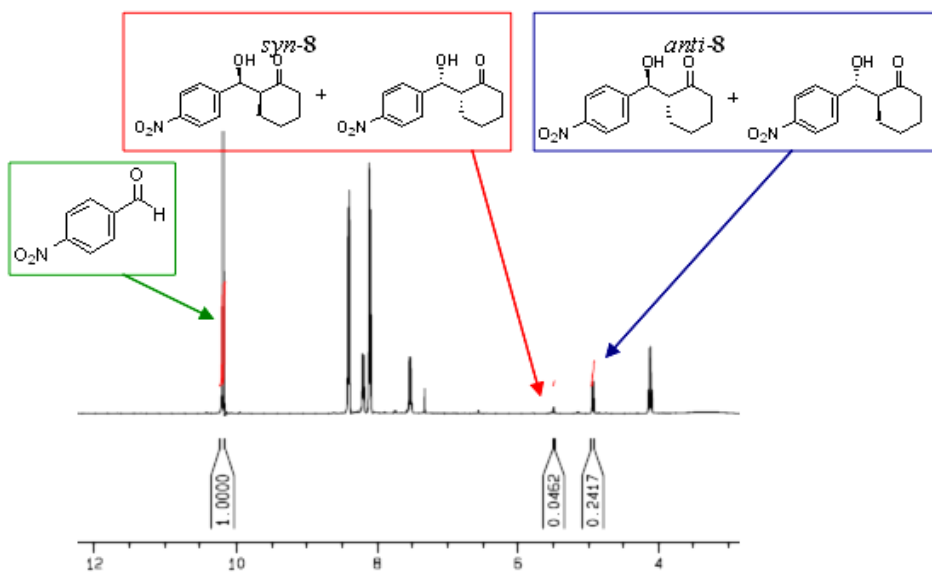


圖 10 產物 8 (solvent=15% NaCl 水溶液) ^1H -NMR 光譜圖

$$\begin{aligned}
 \text{轉換率}(\text{conversion}\%) &= \frac{\text{生成物}}{\text{起始物} + \text{生成物}} \times 100\% \\
 &= (1+0.476)/(1+0.476+0.683) \times 100\% \\
 &= 68\%
 \end{aligned}$$

b. 鏡像超越值(%ee)計算方式

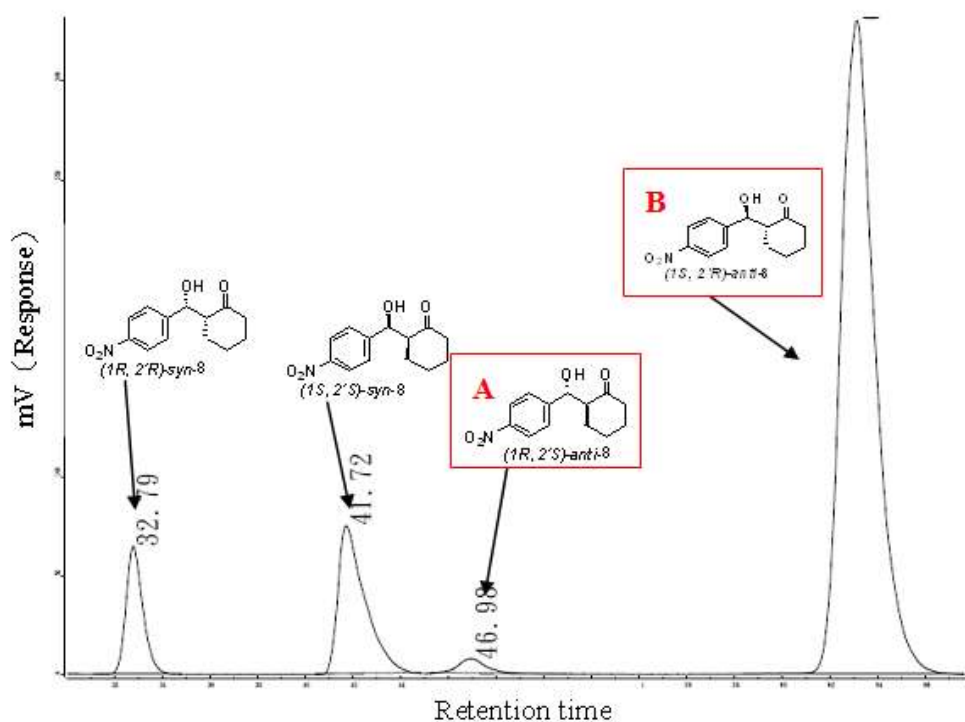


圖 11 產物 8 (solvent=15% NaCl 水溶液) HPLC 光譜圖

$$\%ee(\text{anti}) = \frac{A-B}{A+B} \times 100\%$$

A, B 各代表該鏡像異構物在 HPLC 中的 peak 積分值

三、探討對掌中孔洞催化劑回收後，再次催化 aldol 反應的反應性及選擇性

(一) 回收對掌中孔洞催化劑

利用乙酸乙酯沖洗留在濾板上已催化完 aldol 反應的催化劑，以 $^1\text{H-NMR}$ 追蹤直至沖洗液不再含前次反應殘留之起始物及生成物。

(二)將回收的對掌中孔洞催化劑催化 aldol 反應

- 1.將化合物 6、烘乾之對掌中孔洞催化劑 5、溶劑、化合物 7 依序加入一 5 ml 樣品瓶反應。(化合物 7：對掌中孔洞催化劑 5：溶劑：化合物 6=2 mol：0.086 mol：1 ml：1 mol)
- 2.反應 24 小時後加入乙酸乙酯中止反應，利用抽濾裝置過濾催化劑，取其濾液以乙酸乙酯和水萃取，取有機層，並以無水硫酸鎂除水、過濾，減壓濃縮至乾後，以 $^1\text{H-NMR}$ 測其非鏡像選擇性(anti：syn)及轉換率。
- 3.再利用管柱層析(EA:hexane=1:4)純化得 aldol 產物並測 HPLC(chiralcel AD-H, IPA:Hex = 5:95, rate: 1.0 mL/min)計算產物的鏡像超越值(%ee)。

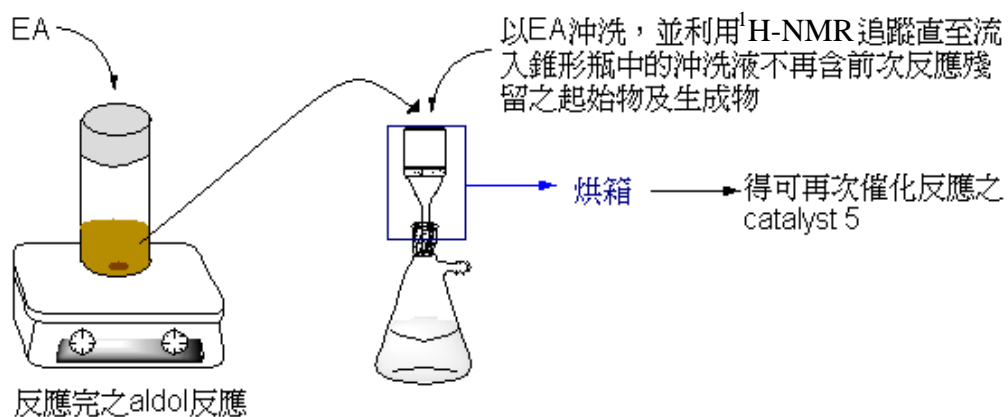


圖 12 對掌中孔洞材料回收之步驟

伍、研究結果

一、製作對掌中孔洞催化劑

(一)修飾有機對掌試劑

1. 化合物 1 接 Boc 保護

表 2 化合物 1 上 Boc 保護方法之比較

entry	base	solvent	time(hr)	crude yield(%)
1	Et ₃ N	CH ₃ CN	9	53
2	Na ₂ CO ₃	THF/dioxane	24	57

由表 2 及圖 11、圖 12 所示可看出：第二種方法(base：Na₂CO₃，solvent：THF/dioxane)所得產率較高，產物也較純，故我們選擇使用第二種方法。

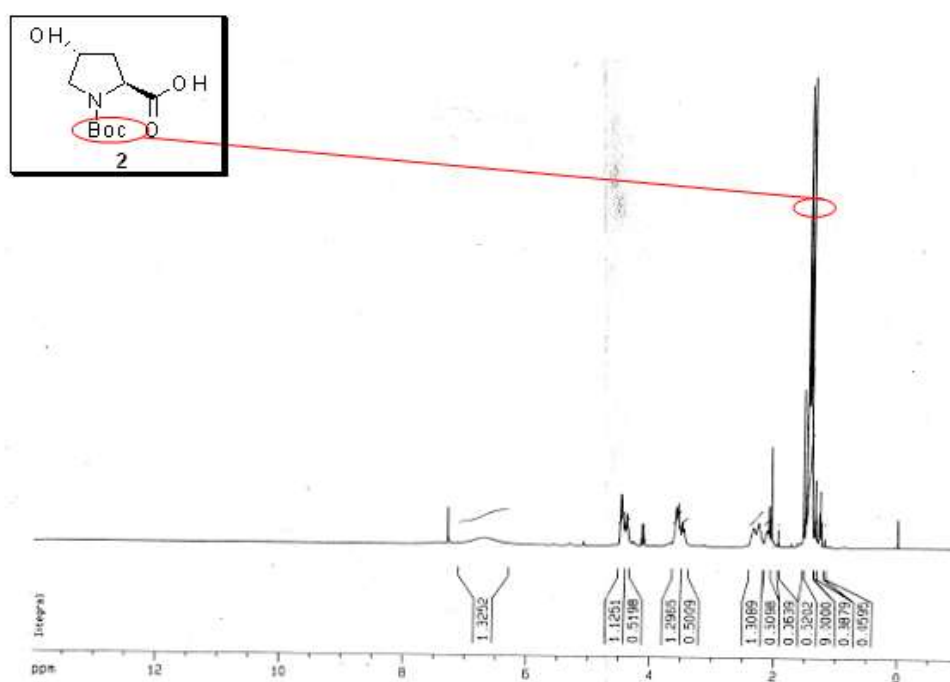


圖 13 化合物 2(方法一) ¹H-NMR 光譜圖

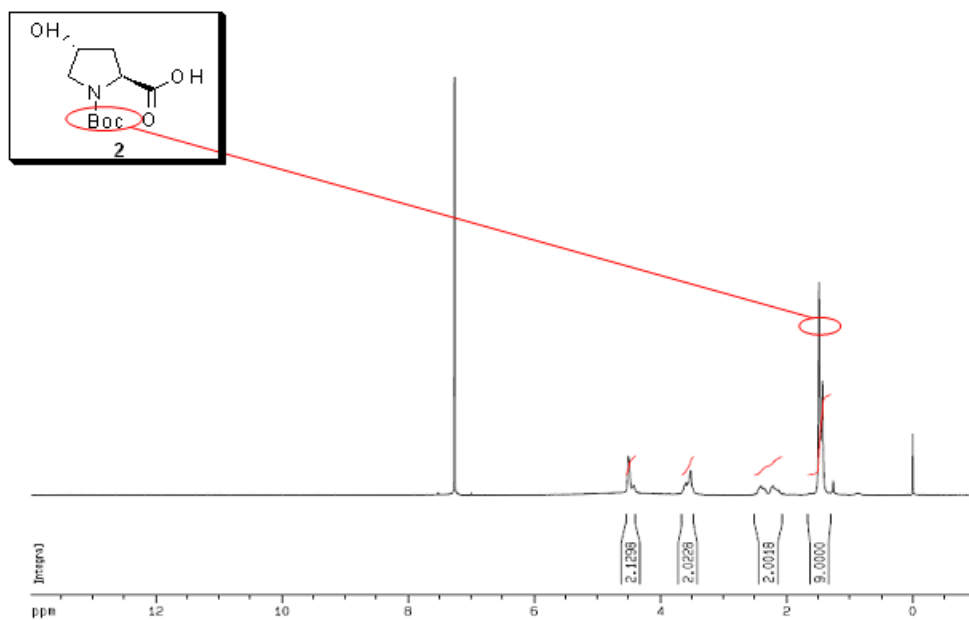


圖 14 化合物 2(方法二) ^1H -NMR 光譜圖

2.粗產物 2 接矽烷基

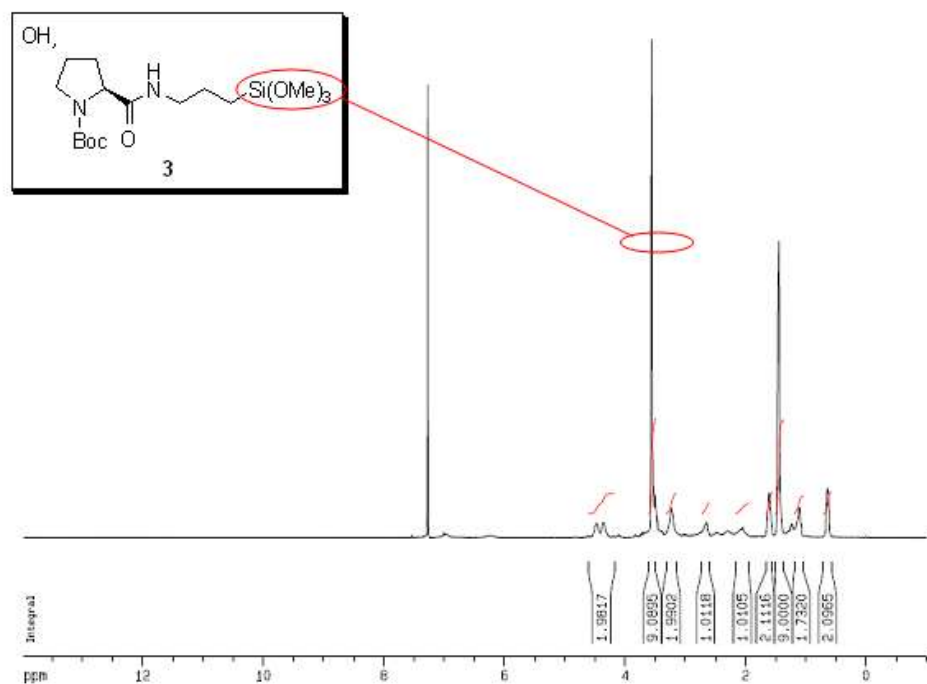


圖 15 化合物 3 ^1H -NMR 光譜圖

(二)製作對掌中孔洞催化劑

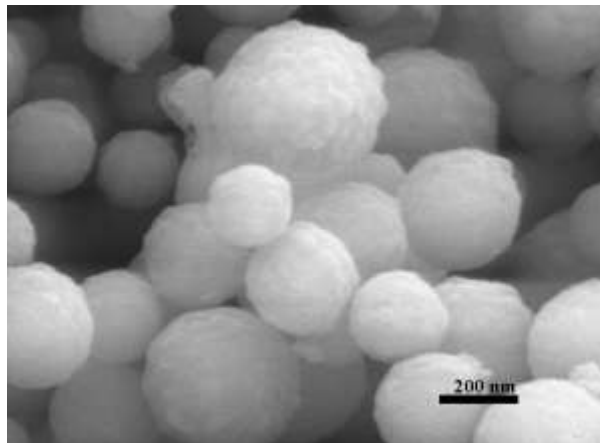


圖 16 未經對掌試劑修飾之 MCM-41 SEM 圖

球形



豌豆形

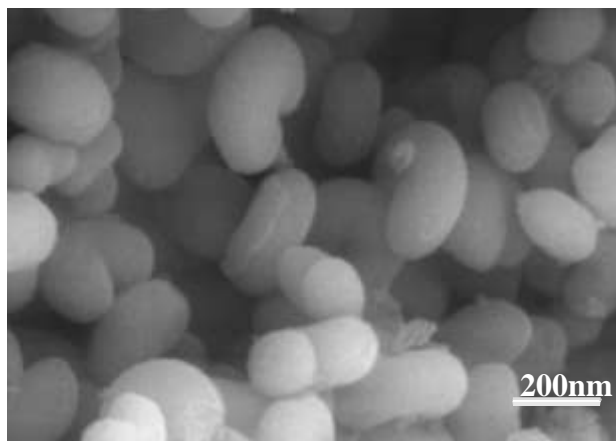


圖 17 經對掌試劑修飾後之 MCM-41 (cat. 5) SEM 圖

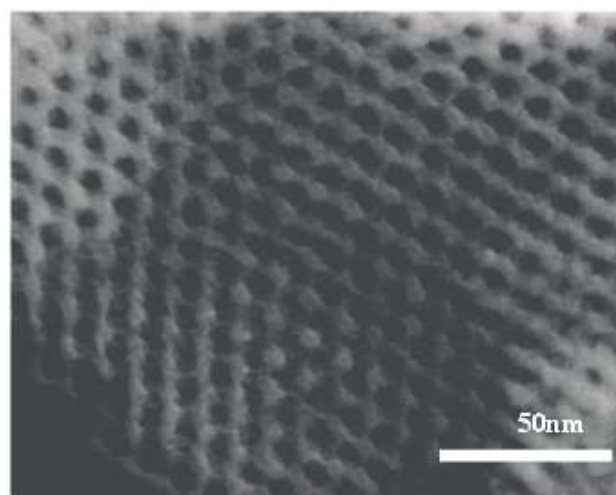


圖 18 經對掌試劑修飾後之 MCM-41(cat. 5)TEM 圖

二、室溫下改變溶劑種類，探討對掌中孔洞催化劑催化 aldol 反應的反應性及選擇性

(一)室溫下改變溶劑

表 3 對掌中孔洞催化劑催化 aldol 反應於不同溶劑之反應性比較

entry	solvent	<i>anti</i> : <i>syn</i>	%ee(<i>anti</i>)	conversion (%)
1	toluene	80 : 20	>99	82
2	THF	71 : 19	76	51
3	CH ₂ Cl ₂	90 : 10	82	54
4	DMSO	73 : 27	54	5
5	H ₂ O	82 : 18	67	11
6	brine	72 : 28	64	56

(二)室溫下改變食鹽水濃度

表 4 對掌中孔洞催化劑催化 aldol 反應於不同濃度食鹽水之反應性比較

entry	solvent	<i>anti</i> : <i>syn</i>	%ee(<i>anti</i>)	conversion (%)
1	H ₂ O	82 : 18	69	11
2	5% NaCl _(aq)	82 : 18	70	8
3	10% NaCl _(aq)	86 : 14	44	33
4	15% NaCl _(aq)	84 : 16	97	22
5	20% NaCl _(aq)	85 : 15	52	34
6	25% NaCl _(aq)	71 : 29	67	28
7	brine	72 : 28	64	56

(三)室溫下改變 15%NaCl 水溶液的酸鹼度

表 5 對掌中孔洞催化劑催化 aldol 反應於不同酸鹼度 15% NaCl 水溶液之反應性比較

entry	solvent	<i>anti</i> : <i>syn</i>	%ee(<i>anti</i>)	Conversion(%)
1	0.1M HCl (15% NaCl(aq))	33 : 67	- ^a	2
2	0.1M NaOH (15% NaCl(aq))	63 : 37	1	100
3	0.01M NaOH (15% NaCl(aq))	85 : 15	53	29
4	0.001M NaOH (15% NaCl(aq))	85 : 15	67	12
5	15%NaCl _(aq)	84 : 16	97	22

^a- : 因轉換率過低，故無法透過管柱層析得純 aldol 產物送測 HPLC 得其%ee(*anti*)。

三、探討對掌中孔洞催化劑回收後，再次催化 aldol 反應的反應性及選擇性

(一)以 15% NaCl 水溶液為溶劑

表 6 比較以 15% NaCl 水溶液為溶劑，初次使用及回收對掌中孔洞催化劑進行 aldol 反應之差異

entry	cat. 5	<i>anti</i> : <i>syn</i>	%ee(<i>anti</i>)	conversion (%)
1	初次使用	84 : 16	97	22
2	第二次使用	62 : 38	90	18
3	第三次使用	85 : 15	91	14

(二)以 toluene 為溶劑

表 7 比較以 toluene 為溶劑，初次使用及回收對掌中孔洞催化劑進行 aldol 反應之差異

entry	cat. 5	<i>anti</i> : <i>syn</i>	%ee(<i>anti</i>)	conversion (%)
1	初次使用	80 : 20	>99	82
2	第二次使用	73 : 27	98	79
3	第三次使用	83 : 17	97	64

陸、討論

一、製作對掌中孔洞催化劑

由表 2 及圖 11、圖 12 所示 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖可看出：第二種方法(base: Na_2CO_3 , solvent: THF/dioxane)使化合物 1 的反應性較高，產物也較純，故我們選擇使用第二種方法。

二、室溫下改變溶劑種類，探討對掌中孔洞催化劑催化 aldol 反應的反應性及選擇性

(一)改變不同溶劑

由表 3 所示不同溶劑測試得知，有機溶劑中，以極性較低的 toluene 為溶劑其 aldol 產物有最佳反應性，轉換率為 82%，鏡像超越值大於 99%，而純水與飽和食鹽水溶液中，雖其轉換率及選擇性不如 toluene，但因水溶液(H_2O 、brine)較符合綠色化學，故我們將探討改變食鹽水濃度，對對掌中孔洞催化劑催化 aldol 反應的反應性及選擇性之影響。

(二)改變食鹽水濃度

由表 4 所示得知，改變食鹽水濃度進行 aldol 反應時，純水與重量百分濃度分別為 5%、10%、15%、20% NaCl 水溶液的非鏡像異構物的比例(anti : syn)相當接近，改變食鹽水濃度對 aldol 產物的選擇性並無明顯規律，但其中以 15% NaCl 水溶液為溶劑時，有最佳鏡像超越值 97%，但轉換率卻只有 22%，固接下來我們嘗試改變水溶液酸鹼度，期望能有較高的轉換率。

(三)改變 15% NaCl 水溶液的酸鹼度

由表 5 所示得知，在酸性環境下(entry 1)，此 aldol 反應幾乎不反應；而在鹼性條件下(entry 2-4)，轉換率會隨 NaOH_(aq)濃度降低而減少，鏡像超越值則升高，在 0.1M NaOH_{(15% NaCl(aq))}環境下，轉換率高達 100%，但鏡像超越值卻只有 1%；而在 0.001M NaOH_{(15% NaCl(aq))}環境下，鏡像超越值 67%，轉換率 12%，皆不如未添加鹼的 15% NaCl 水溶液，由此推測，NaOH 和對掌中孔洞催化劑(cat. 5)互相競爭催化 aldol 反應，NaOH 催化反應速較快，導致我們無法在不降低選擇性的情況下，同時提升反應性。故接下來探討回收對掌中孔洞催化劑再次催化 aldol 反應時，我們仍以中性 15% NaCl 水溶液溶劑進行反應。

三、探討對掌中孔洞催化劑回收後，再次催化 aldol 反應的反應性及選擇性

由表 6、表 7 所示可看出，同樣是在 15% NaCl 水溶液環境下，對掌中孔洞催化劑回收後再次催化 aldol 反應時，產物 8 的鏡像超越值均大於 90%，在 toluene 環境下甚至皆在 97% 以上，故得知此對掌中孔洞催化劑為可有效回收之 aldol 反應催化劑。

柒、結論

一、成功製作出對掌中孔洞催化劑。

二、以對掌中孔洞催化劑催化 aldol 反應，有機溶劑中有最佳選性為 toluene(鏡像超越值大於 99%，轉換率 82%)；而食鹽水溶液中最佳選擇性的為未添加酸或鹼的 15% NaCl 水溶液(鏡像超越值為 97%，轉換率 22%)。

三、以 15% NaCl 水溶液為溶劑，二次回收對掌中孔洞催化劑並再次催化 aldol 反應，其產物鏡像超越值為 91%，轉換率 14%；以 toluene 為溶劑時，二次回收對掌中孔洞催化劑並再次催化 aldol 反應，其產物鏡像超越值為 97%，轉換率 64%。得知此對掌中孔洞催化劑為可有效回收之 aldol 反應催化劑。

捌、參考資料

1. Benjamin List, Proline-Catalyzed Direct Asymmetric Aldol Reactions, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 2395-2396
2. 莊治平。2001年諾貝爾化學獎與有機不對稱合成。科學發展 2003, 351, 63 – 64.
3. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem. 1972, 31, 578.
4. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Eck, J. S. Nature. 1992, 359, 710.
5. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; Higgins, S. B.; Schlenker, J. L. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 10834.

6. Michael Froba, Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3216 – 3251

7. 醇醛反應。wiki維客。取自：

<http://www.wiki.cn/wiki/%E9%86%87%E9%86%9B%E5%8F%8D%E5%BA%94>

評語

此作品是將具光學活性的分子稼接於中孔洞材料，並研究其應用於催化 Aldol 反應。研究結果顯示此新穎催化材料具有非常好的反應轉化率，同時有非常傑出的產物光學選擇性（近乎 100% 的 e.e.），成果非常傑出。

建議用 Toluene 為溶劑測試比較沒有中孔洞時，反應的轉化率及光學選擇性。