

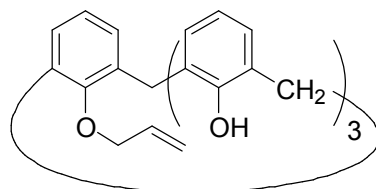
第五章 實驗部分

5.1. 試藥及測試方法

- ¹H-NMR、¹³C-NMR 及 DEPT 光譜使用本校的 Varian Unity 300 型、500 型與 Bruker DRX-300 型核磁共振光譜儀。H,H COSY 光譜使用本校 Bruker DRX-500 型核磁共振光譜儀。
- 氫核磁共振光譜以四甲基矽 (tetramethyl silane, 簡稱為 TMS) 化學位移為 0 ppm、氘-氯仿 (CDCl₃) 化學位移 7.26 ppm。碳核磁共振光譜以氘-氯仿 (CDCl₃) 化學位移 77.0 ppm。化學位移單位為 ppm, 耦合常數單位為 Hz。¹H-NMR 光譜分析: s 表示單峰 (singlet)、d 表示二重峰 (doublet)、t 表示三重峰 (triplet)、q 表示四重峰 (quartet)、m 表示多重峰 (multiplet)、br 表示寬峰 (broad peak)、ABq 表示一組二重峰 (AB quartet)。¹³C-NMR 光譜 (BB-decoupling) 以 DEPT (90) 和 DEPT (135) 區分碳的級數, CH₃ 表示一級碳、CH₂ 表示二級碳、CH 表示三級碳、Cq 表示四級碳。
- 低解析 EI、FAB 質譜儀使用 TRIO-2000 型測定, 僅列出強度與重要的解離峰。高解析 FAB 質譜儀使用 JMS-700 型測定。
- X-ray 繞射光譜由 Siemens SMART CCD XRD 型測定。
- 色層分析法 (a) 薄層分析法 (Thin-Layer Chromatography, 簡稱 TLC), 使用 Merck Art. 10554 PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ 矽膠片。
- 熔點測定使用 Yanaco MP-500D, 溫度未經校正。
- 使用藥品為 Merck、Aldrich、Fluka 及 Lancaster 公司出品。
- 反應用溶劑為 Merck 出品; 反應用水為去離子水; 沖提液、展開液及萃取液為景明公司所出品工業級溶劑, 經蒸餾後使用。

5.2. 實驗步驟及光譜資料

25-Allyloxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene **34** 的合成



34

取 2.12 克 (5.0 mmol) 的 calix[4]arene **8**，0.32 克(5.9 mmol)的甲醇鈉與 1.00 mL (1.40 g, 11.6 mmol) 的溴丙烯，在 120 mL 乙腈中加熱迴流八小時，反應後以減壓濃縮機將溶劑抽乾，加入適量的氯仿 (約 60 mL) 溶解產物，以無水硫酸鎂乾燥，由於甲醇鈉不溶於氯仿，因此可利用抽氣過濾的方法將甲醇鈉濾掉，再將濾液以減壓濃縮機將溶劑抽乾，以管柱層析法分離，可得 1.74 克的白色固體，產率 75%。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 1)

δ 9.7 (s, 1H), 9.3 (s, 2H), 7.1-6.6 (m, 12H), 6.5-6.4 (m, 1H), 5.7 (dd, $J = 15.0$ Hz, 1.2 Hz, 1H), 5.5 (dd, $J = 10.3$ Hz, 1.2 Hz, 1H), 4.7 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H), 4.3, 3.5 (ABq, $J = 13.0$ Hz, 4H), 4.3 and 3.5 (Abq, $J = 13.7$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 2)

δ 151.1 (Cq), 150.7 (Cq), 149.2 (Cq), 134.3 (Cq), 132.2 (CH), 129.3 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (2CH), 128.4 (3CH), 126.2 (CH), 121.9 (CH), 120.9 (CH), 120.3 (CH_2), 77.7 (CH_2), 31.9 (CH_2), 31.6 (CH_2).

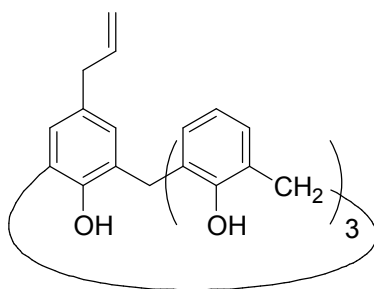
FAB-MS m/z : (見附圖 3)

464 (M^+)

熔點：待測中

$R_f = 0.63$ (Ethyl acetate/Hexane = 1/4)

5-allyl-25,26,27,28-tetrahydrocalix[4]arene 35 的合成



35

取 1.40 克 (3.0 mmol) 的 25-allyloxy-26,27,28-trihydroxycalix[4] arene 34，在通氮氣下加入 10 mL 的 *N,N*-dimethylaniline，加熱迴流 4 小時，反應後加入 200 mL 2N 的 HCl 加以攪拌，即有固體析出，抽氣過濾取出固體，將固體溶於適量的氯仿中(約 50 mL)，以無水硫酸鎂乾燥，再以抽氣過濾的方法將無水硫酸鎂濾掉，濾液以減壓濃縮機將溶劑抽乾，以管柱層析法分離，可得 1.06 克的白色固體，產率 76%。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 4)

δ 10.2 (s, 4H), 7.1 (d, $J = 7.8$ Hz, 6H), 6.9 (s, 2H), 6.8-6.7 (m, 3H), 5.9-5.8 (m, 1H), 5.1-5.0 (m, 2H), 4.2 (br, 4H), 3.5 (br, 4H), 3.2 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 5)

δ 148.8 (Cq), 148.7 (Cq), 146.9 (Cq), 137.5 (CH), 128.9 (2CH), 128.2 (2Cq), 128.1 (Cq), 122.2 (2CH), 115.7 (CH₂), 39.3 (CH₂), 31.7 (2CH₂).

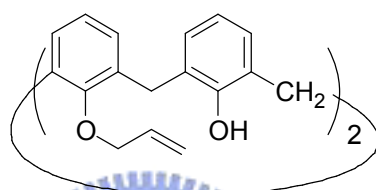
FAB-MS m/z : (見附圖 6)

464 (M^+)

熔點：待測中

$R_f = 0.73$ (Ethyl acetate/Hexane = 1/4)

25,27-Diallyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene 36 的合成



取 2.50 克 (5.90 mmol) 的 calix[4]arene **8**，1.79 克 (13.0 mmol) 的碳酸鉀與 1.28 mL (1.78 g, 14.8 mmol) 的溴丙烯，在 60 mL 乙腈中加熱迴流 4 小時，反應後以減壓濃縮機將溶劑抽乾，加入適量的氯仿 (約 60 mL) 溶解產物，以無水硫酸鎂乾燥，由於碳酸鉀不溶於氯仿，因此可利用抽氣過濾的方法將碳酸鉀濾掉，再將濾液以減壓濃縮機將溶劑抽乾，以管柱層析法分離，可得 2.38 克的白色固體，產率 80%。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 7)

δ 8.0 (s, 2H), 7.1 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H), 6.9 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H), 6.7-6.6 (m, 4H), 6.3 (m, 2H), 5.8 (dd, $J = 17.2, 1.5$ Hz, 2H), 5.4 (dd, $J = 10.5, 1.5$ Hz, 2H), 4.6 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H), 4.4, 3.4 (ABq, $J = 13.0$ Hz, 8H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 8)

δ 153.2 (Cq), 151.67 (Cq), 133.4 (Cq), 132.7 (Cq), 128.9 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (Cq), 125.4 (CH), 119.0 (CH), 117.9 (CH_2), 76.8 (CH_2), 31.4 (CH_2).

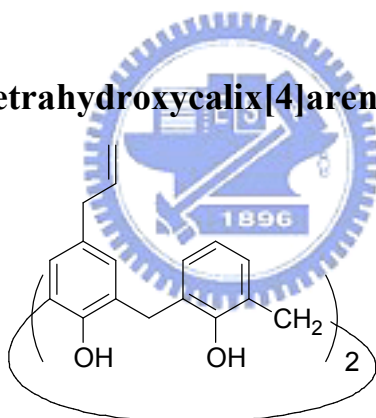
FAB-MS m/z : (見附圖 9)

504 (M^+)

熔點：待測中

$R_f = 0.66$ (Ethyl acetate/Hexane = 1/4)

5,17-Diallyl-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene 37 的合成



37

取 1.50 克 (3.0 mmol) 的 25,27-diallyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene 36，在通氮氣下加入 10 mL 的 *N,N*-dimethylaniline，加熱迴流 4 小時，反應後加入 200 mL (2N) 的 HCl 加以攪拌，即有固體析出，抽氣過濾取出固體，將固體溶於適量的氯仿中 (約 50 mL)，以無水硫酸鎂乾燥，再以抽氣過濾的方法將無水硫酸鎂濾掉，濾液以減壓濃縮機將溶劑抽乾，以管柱層析法分離，可得 1.05 克的白色固體，產率 70%。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 10)

δ 10.2 (s, 4H), 7.0 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 6.8 (s, 4H), 6.7 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H),
5.9-5.8 (m, 2H), 5.1-5.0 (m, 4H), 4.2 (br, 4H), 3.5 (br, 4H), 3.2 (d, $J = 6.6$ Hz,
4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 11)

δ 148.8 (Cq), 147.0 (Cq), 137.5 (CH), 133.5 (Cq), 129.0 (CH), 128.9 (CH),
128.3 (Cq), 128(Cq), 122.1 (CH), 115.7 (CH_2), 39.3 (CH_2), 31.7 (CH_2).

FAB-MS m/z : (見附圖 12)

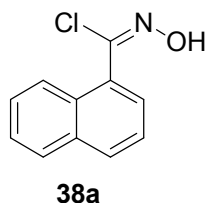
504 (M^+)

熔點：待測中



$R_f = 0.80$ (Ethyl acetate/Hexane = 1/4)

Hydroximoyl chloride 衍生物 38a 的合成



取 1.5 克 (8.8 mmol) 的 1-naphthaldehyde oxime，加入 10 mL 的 DMF，再分次加入 NCS (*N*-chlorosuccinimide)，1.17 克 (8.8 mmol)，室溫下攪拌約一小時，以水和二氯甲烷萃取，並加入水萃取多次，以除去 DMF，取有機層以無水硫酸鎂乾燥，抽氣過濾，將濾液以減壓濃縮機將溶劑抽乾，可得黃色透明油狀物。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 13)

δ 9.6 (s, 1H), 8.2-7.4 (m, 7H).



$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 14)

δ 138.7 (Cq), 133.5 (Cq), 131.0 (CH), 130.6 (Cq), 130.4 (Cq), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 127.2 (CH), 126.4 (CH), 124.8 (CH).

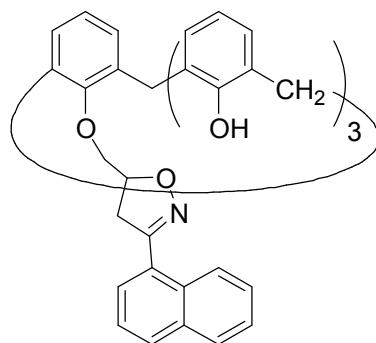
EI-MS m/z : (見附圖 15)

205 (M^+), 169 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$)

熔點：待測中

$R_f = 0.50$ (Ethyl acetate/Hexane = 1/4)

25-[3'-(1-Naphtho)-4',5'-dihydro- Δ^2 -isoxazolylmethoxyl]-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene **39a** 的合成



39b

取 0.20 克 (0.43 mmol) 的 25-allyloxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene **33** 溶於 80 mL 的 THF 中，加入 0.45 克 (2.19 mmol) 的 hydroximoyl chloride 加以攪拌，慢慢滴入 2.40 mL (1.74 g, 17.20 mmol) 的三乙胺 和 20 mL 的 THF 的混溶液，加熱迴流 24 小時，反應後以減壓濃縮機將溶劑抽乾，以管柱層析分離，可得黃色固體 0.08 克，產率 20-30 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 16)

δ 9.3 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 9.0 (m, 2H), 8.7 (s, 1H), 7.9-7.8 (m, 3H), 7.6-7.5 (m, 3H), 7.1-6.5 (m, 12H), 5.3-5.2 (m, 1H), 4.5-4.3 (m, 5H), 4.0 (d, $J = 13.7$ Hz, 1H), 3.9 (dd, $J = 11.4$ Hz, 16.5 Hz, 1H), 3.7 (d, $J = 13.8$ Hz, 1H), 3.5 (d, $J = 13.4$ Hz, 1H), 3.5 (d, $J = 12.7$ Hz, 1H), 3.3 (d, $J = 13.7$ Hz, 1H), 3.2 (d, $J = 13.8$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 17)

δ 157.7 (Cq), 151.3 (Cq), 150.7 (Cq), 150.5 (Cq), 148.7 (Cq), 134.2 (Cq), 134.1 (Cq), 133.6 (Cq), 131.3 (CH), 130.8 (Cq), 129.7 (CH), 129.3 (CH), 128.9 (CH),

128.7 (CH), 128.6 (2CH), 128.5 (Cq), 128.4 (CH), 128.3 (Cq), 128.2 (CH),
128.1 (Cq), 128.0 (2Cq), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 126.4 (CH), 126.3 (CH),
125.9 (Cq), 124.8 (CH), 121.7 (CH), 120.9 (CH), 120.4 (CH), 78.0 (CH), 76.9
(CH₂), 39.2 (CH₂), 31.7 (CH₂), 31.4 (CH₂), 31.1 (CH₂), 31.0 (CH₂).

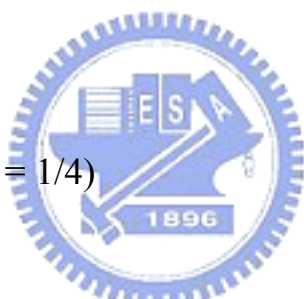
FAB-MS m/z : (見附圖 18)

634 (M⁺)

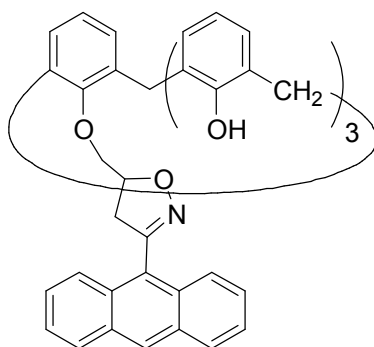
HR FAB-MS m/z : Calcd for C₄₂H₃₅NO₅ 633.2515, found 633.2513

熔點：待測中

R_f = 0.26 (Ethyl acetate/Hexane = 1/4)



**25-[3'-(1-Anthraceno)-4',5'-dihydro- Δ^2 -isoxazolylmethoxyl]-26,27,28-
trihydroxycalix[4]arene 39b 的合成**



39c

取 0.20 克 (0.43 mmol) 的 25-allyloxy-26,27,28- trihydroxycalix[4]-
arene **33** 溶於 80 mL 的 THF 中，加入 0.55 克 (2.15 mmol) 的 hydroximoyl
chloride 加以攪拌，慢慢滴入 2.40 mL (1.74 g, 17.20 mmol) 的三乙胺和 20

mL 的 THF 的混溶液，加熱迴流 24 小時，反應後以減壓濃縮機將溶劑抽乾，以管柱層析分離，可得黃色固體 0.09 克，產率 20-30 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 19)

δ 9.8 (s, 1H), 9.3 (s, 1H), 9.1 (s, 1H), 8.5 (s, 1H), 8.1-8.0 (m, 4H), 7.6-7.5 (m, 4H), 7.1-6.7 (m, 12H), 5.7 (m, 1H), 4.6-4.5 (m, 4H), 4.3 (d, $J = 13.7$ Hz, 2H), 3.8 (d, $J = 9.8$ Hz, 2H), 3.6 (d, $J = 13.1$ Hz, 1H), 3.5 (d, $J = 13.0$ Hz, 1H), 3.5 (d, $J = 13.7$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 20)

δ 157.1 (Cq), 151.0 (Cq), 150.9 (Cq), 150.6 (Cq), 149.1 (Cq), 134.3 (Cq), 133.9 (Cq), 131.2 (Cq), 129.8 (Cq), 129.7 (CH), 129.5 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (2CH), 128.8 (2CH), 128.7 (CH), 128.5 (Cq), 128.5 (CH), 128.4 (Cq), 128.3 (CH), 128.1 (Cq), 127.9 (Cq), 127.0 (CH), 126.5 (CH), 125.5 (CH), 124.7 (CH), 122.8 (Cq), 121.9 (CH), 121.0 (CH), 120.9 (CH), 79.3 (CH), 76.5 (CH_2), 42.7 (CH_2), 31.9 (2 CH_2), 31.4 (CH_2), 31.2 (CH_2).

FAB-MS m/z : (見附圖 21)

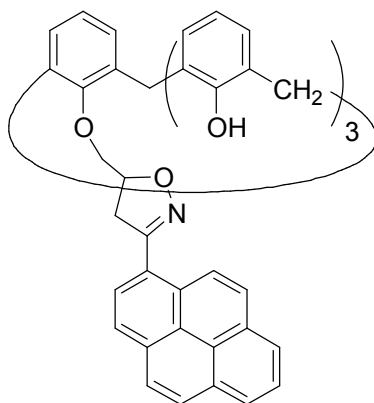
684 (M^+)

HR FAB-MS m/z : Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{37}\text{NO}_5$ 683.2672, found 683.2704

熔點：待測中

$R_f = 0.28$ (Ethyl acetate/Hexane = 1/4)

25-[3'-(1-Pyreno)-4',5'-dihydro- Δ^2 -isoxazolylmethoxy]-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene 39c 的合成



39d

取 0.20 克(0.43 mmol) 的 25-allyloxy-26,27,28- trihydroxycalix[4]arene 33 溶於 80 mL 的 THF 中，加入 0.60 克(2.15 mmol)的 hydroximoyl chloride 加以攪拌，慢慢滴入 2.40 mL (1.74 g, 17.20 mmol) 的三乙胺和 20 mL 的 THF 的混溶液，加熱迴流 24 小時，反應後以減壓濃縮機將溶劑抽乾，以管柱層析分離，可得黃色固體 0.09 克，產率 20-30 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 22)

δ 9.5 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 9.2-9.1 (m, 2H), 8.9 (s, 1H), 8.2-8.0 (m, 8H), 7.1-6.5 (m, 12H), 5.4 (m, 1H), 4.6-4.4 (m, 5H), 4.0-3.9 (m, 2H), 3.8 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 3.6-3.5 (m, 2H), 3.3 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 3.2 (d, $J = 8$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 23)

待測中

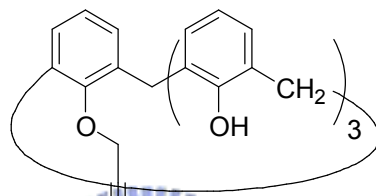
FAB-MS m/z : (見附圖 24)

708 ($M^+ + H$)

熔點：待測中

$R_f = 0.28$ (Ethyl acetate/Hexane = 1/4)

25-Propargyloxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene 40 的合成



取 2.12 克 (5.0 mmol) 的 calix[4]arene **8**, 0.32 克 (5.9 mmol) 的甲醇鈉與 1.00 mL (1.34 g, 11.2 mmol) 的溴丙炔, 在 120 mL 乙腈中加熱迴流八小時, 反應後以減壓濃縮機將溶劑抽乾, 加入適量的氯仿 (約 60 mL) 溶解產物, 以無水硫酸鎂乾燥, 由於甲醇鈉不溶於氯仿, 因此可利用抽氣過濾的方法將甲醇鈉濾掉, 再將濾液以減壓濃縮機將溶劑抽乾, 以管柱層析法分離, 可得 1.20 克的白色固體, 產率 52%。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 25)

δ 9.6 (s, 1H), 9.1 (s, 2H), 7.1-6.6 (m, 12H), 4.9 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 4.5 (ABq, $J = 28.6$ Hz, 2H), 4.3 (ABq, $J = 28.6$ Hz, 2H), 3.5 (ABq, $J = 6.3$ Hz, 2H), 3.4 (ABq, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.7 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 26)

δ 151.0 (Cq), 150.6 (Cq), 149.2 (Cq), 134.4 (Cq), 129.4 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 126.6 (CH), 121.9 (CH), 121.0 (CH), 77.6 (Cq), 77.5 (Cq), 63.6 (CH_2), 31.8 (CH_2).

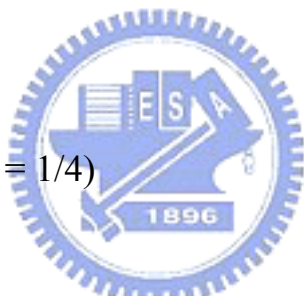
FAB-MS m/z : (見附圖 27)

462 (M^+)

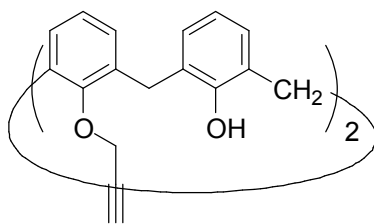
HR FAB-MS m/z : Calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_4$ 462.1831, found 462.1847

熔點：待測中

$R_f = 0.43$ (Ethyl acetate/Hexane = 1/4)



25,27-Dipropargyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene 41 的合成



41

取 2.50 克 (5.90 mmol) 的 calix[4]arene **8**，1.79 克 (13.0 mmol) 的碳酸鉀與 1.33 mL (1.77 g, 14.9 mmol) 的溴丙炔，在 60 mL 乙腈中加熱迴流 4 小時，反應後以減壓濃縮機將溶劑抽乾，加入適量的氯仿 (約 60 mL) 溶解產物，以無水硫酸鎂乾燥，由於碳酸鉀不溶於氯仿，因此可利用抽氣過濾的方法將碳酸鉀濾掉，再將濾液以減壓濃縮機將溶劑抽乾，以管柱層析法分離，可得 2.10 克的白色固體，產率 71%。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 28)

δ 7.1-7.0 (m, 6H), 6.9-6.7 (m, 8H), 4.8 (d, $J = 2.4$ Hz, 4H), 4.4 (ABq, $J = 13.3$ Hz, 4H), 3.4 (ABq, $J = 13.3$ Hz, 4H), 2.6 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 29)

δ 153.0 (Cq), 151.3 (Cq), 133.4 (Cq), 129.0 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (Cq), 125.7 (CH), 119.2 (CH), 78.3 (Cq), 76.6 (Cq), 63.4 (CH_2), 31.8 (CH_2).

FAB-MS m/z : 502 (M^+) : (見附圖 30)

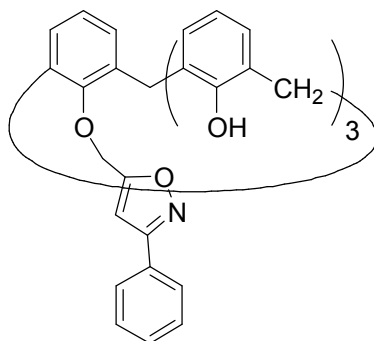
HR FAB-MS m/z : Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_4$ 500.1988, found 500.2017

熔點：待測中



R_f = (Ethyl acetate/Hexane = 1/4)

25-[3'-Phenyl-4',5'-dihydro-1,2-isoxazolylmethoxyl]-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene 42a 的合成



42a

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 31)

δ 9.5 (s, 1H), 9.0 (s, 2H), 7.9-7.4 (m, 5H), 7.0-6.6 (m, 13H), 5.4 (s, 2H), 4.5, 3.3 (ABq, $J = 13.1$ Hz, 4H), 4.4, 3.3 (ABq, $J = 13.8$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 32)

δ 167.0 (Cq), 162.8 (Cq), 150.8 (Cq), 150.7 (Cq), 148.9 (Cq), 133.9 (Cq), 130.3 (CH), 129.6 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.5 (Cq), 128.4 (CH), 128.2 (Cq), 127.9 (Cq), 126.9 (CH), 126.8 (CH), 122.0 (CH), 120.9 (CH), 102.8 (CH), 68.2 (CH_2), 31.8 (CH_2), 31.3 (CH_2).

FAB-MS m/z : (見附圖 33)

582 (M^+)

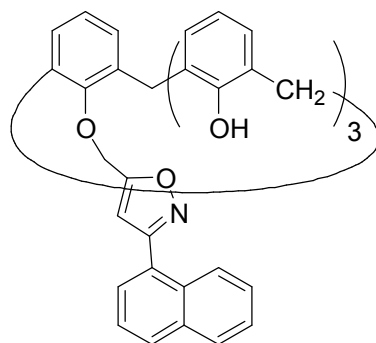


HR FAB-MS m/z : Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{NO}_5$ 581.2202, found 581.2205

熔點：待測中

$R_f = (\text{Ethyl acetate/Hexane} = 1/4)$

25-[3'-(1-Naphtho)-4',5'-dihydro-1,2-isoxazolymethoxy]-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene 42b 的合成



42b

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 34)

δ 9.6 (s, 1H), 9.0 (s, 2H), 8.4-7.6 (m, 7H), 7.1-6.7 (m, 13H), 5.5 (s, 2H), 4.6, 3.3 (ABq, $J = 13.1$ Hz, 4H), 4.4, 3.3 (ABq, $J = 13.6$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 35)

δ 166.3 (Cq), 150.7 (Cq), 150.7 (Cq), 149.0 (Cq), 134.0 (Cq), 133.8 (Cq), 131.0 (Cq), 130.5 (CH), 129.7 (CH), 129.0 (CH), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 128.2 (Cq), 127.9 (CH), 127.3 (CH), 126.9 (CH), 126.4 (CH), 126.3 (CH), 125.4 (CH), 125.2 (CH), 122.0 (CH), 121.0 (CH), 106.3 (CH), 68.2 (CH₂), 31.8 (CH₂), 31.4 (CH₂).

FAB-MS m/z : (見附圖 36)

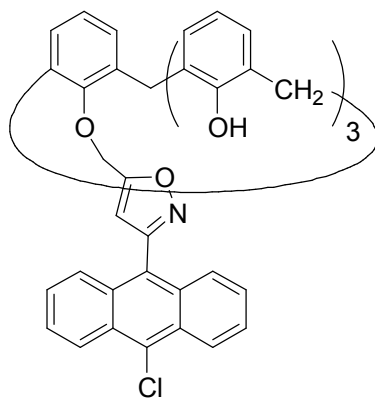
633 (M^+)

HR FAB-MS m/z : Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{NO}_5$ 631.2359, found 631.2364

熔點：待測中

$R_f = (\text{Ethyl acetate/Hexane} = 1/4)$

25-[3'-(1-Anthraceno)-4',5'-dihydro-1,2-isoxazolymethoxyl]-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene 42c 的合成



42c

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 37)

δ 9.6 (s, 1H), 9.0 (s, 2H), 8.6 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 7.9 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 7.6-7.5 (m, 4H), 7.2-6.6 (m, 13H), 5.6 (s, 2H), 4.4, 3.6 (ABq, $J = 13.2$ Hz, 4H), 4.2, 3.5 (ABq, $J = 13.8$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 38)

δ 167.0 (Cq), 161.2 (Cq), 150.6 (Cq), 149.1 (Cq), 134.2 (Cq), 131.6 (Cq), 131.1 (Cq), 129.7 (CH), 129.0 (CH), 128.8 (CH), 128.6 (Cq), 128.5 (Cq), 128.5 (CH), 128.4 (Cq), 128.0 (CH), 127.0 (Cq), 126.9 (2CH), 126.0 (CH), 125.2 (CH), 122.4 (Cq), 122.0 (CH), 121.1 (CH), 108.8 (CH), 67.7 (CH_2), 31.8 (CH_2), 31.6 (CH_2).

FAB-MS m/z : (見附圖 39)

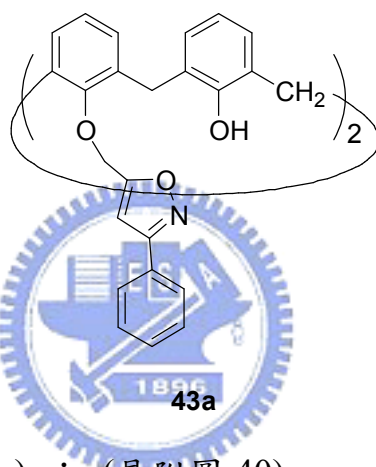
716 (M^+)

HR FAB-MS m/z : Calcd for $C_{46}H_{34}^{35}ClNO_5$ 715.2126, found 715.2131

熔點：待測中

R_f = (Ethyl acetate/Hexane = 1/4)

25,27-di-[3'-Phenyl-4',5'-dihydro-1,2-isoxazolylmethoxyl]-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene 43a 的合成



1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : (見附圖 40)

δ 7.8-7.4 (m, 12H), 7.2-6.7 (m, 14H), 5.2 (s, 4H), 4.2 (ABq, $J = 13.2$ Hz, 4H), 3.5 (ABq, $J = 13.2$ Hz, 4H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : (見附圖 41)

δ 167.7 (Cq), 162.5 (Cq), 152.9 (Cq), 151.3 (Cq), 132.9 (Cq), 130.1 (CH), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (Cq), 127.9 (Cq), 126.8 (CH), 126.0 (CH), 119.4 (CH), 102.2 (CH), 68.4 (CH_2), 31.2 (CH_2).

FAB-MS m/z : (見附圖 42)

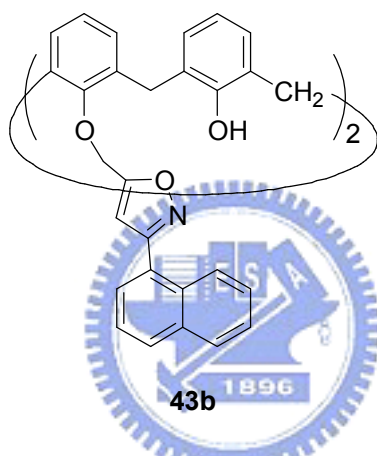
740 (M^+)

HR FAB-MS m/z : Calcd for $C_{48}H_{38}N_2O_6$ 738.2730, found 738.2747

熔點：待測中

R_f = (Ethyl acetate/Hexane = 1/4)

25,27-di-[3'-(1-Naphtho)-4',5'-dihydro-1,2-isoxazolylmethoxyl]-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene 43b 的合成



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 43)

δ 8.3-7.3 (m, 16H), 7.2-6.6 (m, 14H), 5.2 (s, 4H), 4.3 (ABq, $J = 13.2$ Hz, 4H), 3.5 (ABq, $J = 13.2$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 44)

δ 166.9 (Cq), 162.6 (Cq), 152.9 (Cq), 151.2 (Cq), 133.7 (Cq), 133.0 (Cq), 130.8 (Cq), 130.3 (CH), 129.2 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 127.9 (Cq), 127.8 (CH), 127.0 (CH), 126.2 (Cq), 126.2 (CH), 126.0 (CH), 125.5 (CH), 125.2 (CH), 119.3 (CH), 105.8 (CH), 68.1 (CH_2), 31.2 (CH_2).

FAB-MS m/z : (見附圖 45)

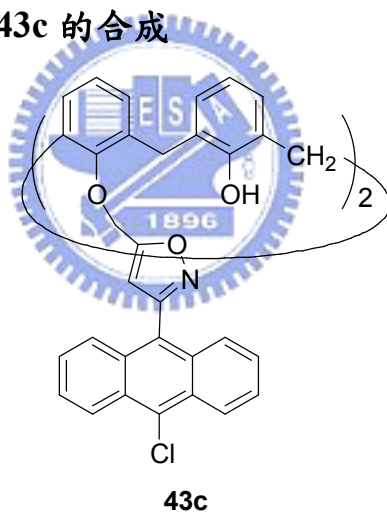
840 (M^+)

HR FAB-MS m/z : Calcd for $C_{56}H_{42}N_2O_6$ 838.3045, found 838.3056

熔點：待側中

R_f = (Ethyl acetate/Hexane = 1/4)

25,27-di-[3'-(1-Anthraceno)-4',5'-dihydro-1,2-isoxazolymethoxy]-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene 43c 的合成



1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : (見附圖 46)

δ 8.5 (d, $J = 9$ Hz, 4H), 7.7 (d, $J = 9$ Hz, 4H), 7.5-7.3 (m, 8H), 7.2 (s, 2H),

7.1-6.7 (m, 12H), 6.4 (s, 2H), 5.3 (s, 4H), 4.3 (ABq, $J = 13.2$ Hz, 4H), 3.5 (ABq, $J = 13.2$ Hz, 4H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 47)

δ 167.6 (Cq), 160.7 (Cq), 152.9 (Cq), 151.3 (Cq), 133.2 (Cq), 131.3 (Cq), 130.8 (Cq), 129.3 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (Cq), 128.0 (Cq), 126.7 (2CH), 126.1 (CH), 125.8 (CH), 125.0 (CH), 122.3 (Cq), 119.5 (CH), 108.3 (CH), 67.7 (CH_2), 31.5 (CH_2).

FAB-MS m/z : (見附圖 48)

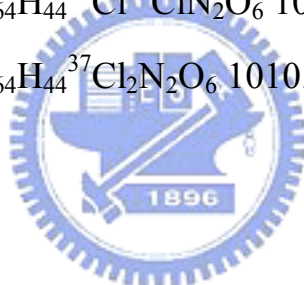
1009 (M^+)

HR FAB-MS m/z : Calcd for $\text{C}_{64}\text{H}_{44}^{35}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$ 1006.2576, found 1006.2532

Calcd for $\text{C}_{64}\text{H}_{44}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClN}_2\text{O}_6$ 1008.2546, found 1008.2547

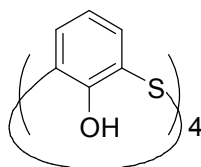
Calcd for $\text{C}_{64}\text{H}_{44}^{37}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$ 1010.2516, found 1010.2487

熔點：待測中



R_f = (Ethyl acetate/Hexane = 1/4)

Thiacalix[4]arene 45 的合成



45

取 1.0 克(1.39 mmol) 的 *tert*-butylthiacalix[4]arene 44，溶於 30 mL 的甲苯加熱溶解固體，冷卻至室溫後，加入 1.3 克(13.83 mmol)的 phenol，再慢慢加入 6.67 克(49.96 mmol) 的 AlCl_3 ，加熱迴流 5 小時，反應後冷卻至

室溫，加入 88 mL (2N) 的 HCl 攪拌 18 小時，有固體析出，利用抽氣過濾的方法取出固體，並用 acetone 和 氯仿 交互清洗，之後利用昇華的方法除去雜質(真空為 0.01 mmHg 及 220°C)，可得 0.45 克的白色固體，產率 65 % 。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 49)

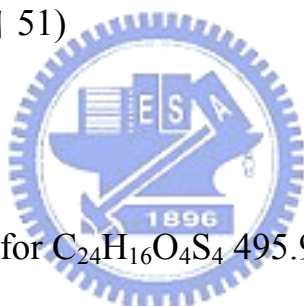
δ 9.5 (s, 4H), 7.6 (d, $J = 7.7$ Hz, 8H), 6.8 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 50)

δ 158.6 (Cq), 140.0 (CH), 122.4 (CH), 121.6 (Cq).

FAB-MS m/z : (見附圖 51)

496 (M^+)



HR FAB-MS m/z : Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_4$ 495.9931, found 495.9939

熔點：待測中

R_f = (Ethyl acetate/Hexane = 1/4)