

## 第五章 實驗部分

### 5.1 試藥及測試方法

#### 1. 核磁共振光譜分析法

- (1)  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、DEPT、H,H-COSY、H,C-COSY 光譜使用交通大學Varian Unity 300 型、500 型與Bruker DRX-300型核磁共振光譜儀。
- (2) 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( $\text{CDCl}_3$ ) 化學位移7.26 ppm、或以氘-丙酮 ( $\text{d}_6\text{-Acetone}$ ) 化學位移2.05 ppm。碳核磁共振光譜以氘-氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 化學位移77.0 ppm、或以氘-丙酮 ( $\text{d}_6\text{-Acetone}$ ) 化學位移29.84 ppm。化學位移單位為ppm，耦合常數單位為Hz。
- (3)  $^1\text{H-NMR}$  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)。
- (4)  $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜 (BB-decoupling) 以DEPT (90) 和DEPT (135) 區分碳的級數， $\text{CH}_3$ 表示一級碳、 $\text{CH}_2$ 表示二級碳、CH 表示三級碳、Cq 表示四級碳。

(5) 固態<sup>29</sup>Si-NMR、<sup>13</sup>C-NMR光譜使用清華大學BRUKER

DSX400WB型核磁共振光譜儀。

## 2. 質譜分析法

(1) 低解析EI、FAB質譜使用交通大學Micromass Trio-2000 型氣相層析質譜儀。

(2) 高解析FAB 質譜使用中央大學JMS-700 型高解析質譜儀。

## 3. 色層分析法

(1) 薄層分析法 (Thin-Layer Chromatography, 簡稱TLC) 使用 Merck 87 Art. 10554 PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F254矽膠片。

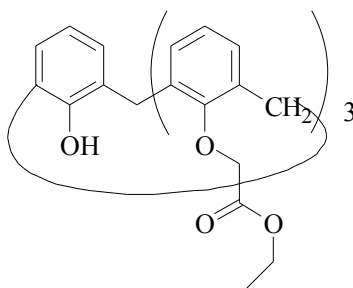
(2) 重力式管柱色層分析使用Merck Art. 9358 Kieselgel 60 之矽膠 (230-400 mesh ASTM)。

4. 使用試藥為Merck、Aldrich、Fluka、Lancaster、TCI、聯工公司出品。反應用溶劑為Merck、Tedia 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出品工業級溶劑，經蒸餾後使用。

5. 以下化合物熔點測定皆以CHCl<sub>3</sub>/MeOH再結晶後所測定。

## 5.2 實驗步驟及光譜資料

### 26,27,28-*tris*[(Ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 26 之合成



26

取 1.06 克 (2.5 mmol) 的化合物 7，0.32 克 (7.5 mmol) 的氫化鈣(CaH<sub>2</sub>) 和 0.84 mL (1.25 克, 7.5 mmol) 的溴乙酸乙酯 (ethyl bromoacetate)，在 12 mL 的二甲基甲醯胺 (DMF) 中加熱 24 小時 (溫度控制在 60-70°C)，反應後利用重力過濾將 CaH<sub>2</sub> 濾掉，再利用真空幫浦抽氣將 DMF 溶劑抽掉，以管柱層析法分離純化，可得 1.15 克的白色固體，產率 71%。

$R_f = 0.25$  (EA/hexane = 1/4)

熔點: 127-129°C

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):(見附圖 1)

$\delta$  7.10 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.04 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 6.92 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1H), 6.70 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 6.55-6.46 (m, 6H), 6.18 (s, 1H), 5.10 (s, 1H), 4.95 (d,  $J = 13.5$  Hz, 2H), 4.62, 4.51 (ABq,  $J = 15.6$  Hz, 4H), 4.37 (d,  $J = 13.6$  Hz, 2H), 4.27 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4H), 4.13 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.32

(d,  $J = 13.7$  Hz, 2H), 3.31 (d,  $J = 13.5$  Hz, 2H), 1.33 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H), 1.25 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H)。

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):(見附圖 2)

$\delta$  170.9 ( $\text{C}_q$ ), 169.3 ( $\text{C}_q$ ), 155.6 ( $\text{C}_q$ ), 153.9 ( $\text{C}_q$ ), 153.3 ( $\text{C}_q$ ), 135.9 ( $\text{C}_q$ ), 133.1 ( $\text{C}_q$ ), 132.7 ( $\text{C}_q$ ), 129.4 (CH), 129.2 ( $\text{C}_q$ ), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 123.9 (CH), 123.2 (CH), 118.7 (CH), 72.0 ( $\text{CH}_2$ ), 70.1 ( $\text{CH}_2$ ), 61.0 ( $\text{CH}_2$ ), 60.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ).

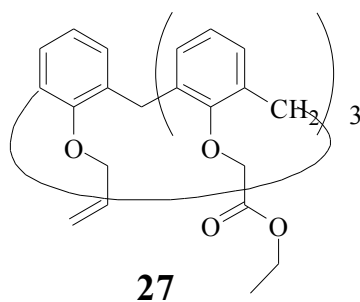
FAB-MS  $m/z$  : (見附圖 3)

706 ( $\text{M}^+ + 23$ ), 683 ( $\text{M}^+$ , 100).



### 25-Allyloxy-26,27,28-tris[(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 27

之合成



取 1.0 克 (1.46 mmol) 的化合物 **26**，0.82 克 (5.84 mmol) 的碳酸鉀和 0.63 mL (0.88 克, 7.3 mmol) 的溴丙烯 (allyl bromide)，在 25 mL 的乙腈中加熱迴流 24 小時，反應後以減壓濃縮機將溶劑抽除，再以氯仿溶解後，用水萃取三次，萃取後將有機層以硫酸鎂乾燥之，抽

氣過濾，將濾液以減壓濃縮機除去溶劑，得透明油狀物。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):(見附圖 4)

$\delta$  6.74-6.57 (m, 6H), 6.43 (s, 6H), 6.38-6.26 (m, 1H), 5.15 (d,  $J = 17.2$  Hz, 1H), 5.07 (d,  $J = 10.1$  Hz, 1H), 4.77 (s, 2H), 4.76 (d,  $J = 13.5$  Hz, 2H), 4.61-4.46 (m, 8H), 4.21-4.08 (m, 6H), 3.17 (d,  $J = 13.8$  Hz, 2H), 3.11 (d,  $J = 13.6$  Hz, 2H), 1.40-1.10 (m, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):(見附圖 5)

$\delta$  170.3 ( $\text{C}_q$ ), 169.8 ( $\text{C}_q$ ), 156.2 ( $\text{C}_q$ ), 156.1 ( $\text{C}_q$ ), 155.4 ( $\text{C}_q$ ), 135.8 ( $\text{C}_q$ ), 135.7 (CH), 135.1 ( $\text{C}_q$ ), 134.3 ( $\text{C}_q$ ), 133.9 ( $\text{C}_q$ ), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 122.8 (CH), 122.4 (CH), 117.0 ( $\text{CH}_2$ ), 76.0 ( $\text{CH}_2$ ), 71.4 ( $\text{CH}_2$ ), 71.0 ( $\text{CH}_2$ ), 60.6 ( $\text{CH}_2$ ), 60.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 14.2 ( $\text{CH}_3$ ).

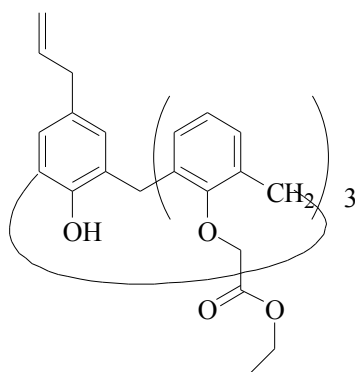
FAB-MS  $m/z$  : (見附圖 6)

723 ( $\text{MH}^+$ , 100), 649 ( $\text{M}^+-74$ , 37), 608 ( $\text{M}^+-115$ , 45), 403 ( $\text{M}^+-320$ , 37), 402 ( $\text{M}^+-321$ , 45), 401 ( $\text{M}^+-322$ , 42), 400 ( $\text{M}^+-323$ , 39), 388 ( $\text{M}^+-345$ , 93), 387 ( $\text{M}^+-346$ , 93), 340 ( $\text{M}^+-383$ , 41), 339 ( $\text{M}^+-384$ , 42), 338 ( $\text{M}^+-385$ , 46), 327 ( $\text{M}^+-396$ , 63), 326 ( $\text{M}^+-397$ , 65), 315 ( $\text{M}^+-405$ , 41), 314 ( $\text{M}^+-406$ , 70), 312 ( $\text{M}^+-411$ , 55), 311 ( $\text{M}^+-412$ , 55), 310 ( $\text{M}^+-413$ , 52).

HR FAB-MS  $m/z$  : Calcd for  $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{O}_{10}$  722.3091, found 722.3120

## 5-Allyl-26,27,28-*tris*[(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene **28** 之合

成



**28**

取 2.17 克 (3.0 mmol) 的化合物 **27**，在通氮氣下加入 15 mL 的 *N,N*-二甲基苯胺 (*N,N*-dimethylaniline)，加熱迴流八小時，反應後將反應物加入 300 mL 1N 的鹽酸中攪拌五小時，抽氣過濾取出固體，將固體溶於 60 mL 的氯仿中，以硫酸鎂乾燥，再將硫酸鎂過濾掉，以管柱層析法分離純化，可得白色固體，從化合物 **26** 合成至化合物 **28** 產率為 75%。

熔點: 109-111°C

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):(見附圖 7)

$\delta$  7.03 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 6.84 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 6.78 (s, 1H), 6.50-6.39 (m, 6H), 6.00-5.87 (m, 1H), 5.85 (s, 1H), 5.03 (s, 2H), 5.01-4.93 (m, 2H), 4.88 (d,  $J = 13.5$  Hz, 2H), 4.52, 4.43 (ABq,  $J = 15.6$  Hz, 4H), 4.27 (d,  $J = 13.6$  Hz, 2H), 4.19 (q,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 4.06 (q,  $J =$

7.1 Hz, 2H), 3.23 (d,  $J = 13.2$  Hz, 2H), 3.21 (d,  $J = 13.4$  Hz, 2H), 1.33 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H), 1.25 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):(見附圖 8)

$\delta$  170.9 ( $\text{C}_q$ ), 169.2 ( $\text{C}_q$ ), 155.6 ( $\text{C}_q$ ), 154.0 ( $\text{C}_q$ ), 151.5 ( $\text{C}_q$ ), 138.4 (CH), 136.0 ( $\text{C}_q$ ), 133.1 ( $\text{C}_q$ ), 132.8 ( $\text{C}_q$ ), 129.4 (CH), 129.9 ( $\text{C}_q$ ), 129.4 (CH), 129.3 ( $\text{C}_q$ ), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 123.9 (CH), 123.2 (CH), 115.1 ( $\text{CH}_2$ ), 72.0 ( $\text{CH}_2$ ), 70.1 ( $\text{CH}_2$ ), 61.0 ( $\text{CH}_2$ ), 60.2 ( $\text{CH}_2$ ), 39.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 14.2 ( $\text{CH}_3$ ).

FAB-MS  $m/z$  : (見附圖 9)

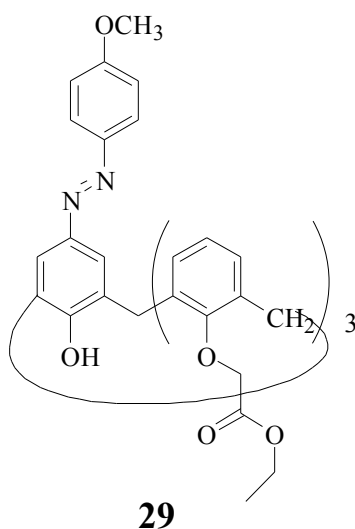
723 ( $\text{MH}^+$ , 100).



HR FAB-MS  $m/z$  : Calcd for  $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{O}_{10}$  722.3092, found 722.3098

### 5-(4-Methoxyphenylazo)-26,27,28-*tris*[(ethoxycarbonyl)methoxy]calix

#### [4]arene 29 之合成



29

配製溶液(一):取 0.20 克 (0.29 mmol) 的化合物 **26** 溶於 5 mL 的吡啶 (pyridine) 中,配製溶液(二):取 0.07 克 (1.01 mmol) 的亞硝酸鈉溶於 3 mL (4N) 的 HCl 中,配製溶液(三):取 0.11 克 (0.89 mmol) 的 4-甲氧基苯胺 (4-methoxyaniline) 溶於 3 mL 的丙酮中。

冰浴下將配製好的溶液(二)倒入溶液(三)中,攪拌約 2 分鐘,再將此混合溶液慢慢滴入溶液(一)中,冰浴下攪拌六小時後,加入 40 mL (4N) 的 HCl 以終止反應,抽氣過濾得到固體,將固體溶於氯仿中,以硫酸鎂乾燥,再將硫酸鎂濾掉,將濾液以減壓濃縮機將溶劑抽除,以管柱層析法分離,可得 0.078 克的紅色固體,產率 33%。

$R_f = 0.64$  (EA/hexane = 1/1)



熔點: 170-172°C

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):(見附圖 10)

$\delta$  7.88 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.12-6.49 (m, 12H), 5.14 (s, 2H), 4.97 (d,  $J = 13.4$  Hz, 2H), 4.64, 4.52 (ABq,  $J = 15.6$  Hz, 4H), 4.40 (d,  $J = 13.6$  Hz, 2H), 4.33-4.25 (m, 4H), 4.14 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.46 (d,  $J = 13.7$  Hz, 2H), 3.32 (d,  $J = 13.5$  Hz, 2H), 1.34 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H), 1.26 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H).



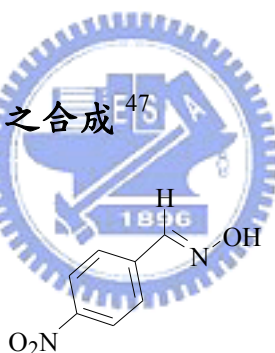
$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):(見附圖 11)

$\delta$  171.00 ( $\text{C}_q$ ), 169.14 ( $\text{C}_q$ ), 161.18 ( $\text{C}_q$ ), 156.29 ( $\text{C}_q$ ), 155.73 ( $\text{C}_q$ ), 153.67 ( $\text{C}_q$ ), 147.27 ( $\text{C}_q$ ), 145.29 ( $\text{C}_q$ ), 135.83 ( $\text{C}_q$ ), 133.13 ( $\text{C}_q$ ), 132.03 ( $\text{C}_q$ ), 129.44 (CH), 129.28 ( $\text{C}_q$ ), 128.62 (CH), 128.40 (CH), 124.13 (CH), 124.03 (CH), 123.36 (CH), 123.34 (CH), 114.13 (CH), 72.02 ( $\text{CH}_2$ ), 72.02 ( $\text{CH}_2$ ), 61.08 ( $\text{CH}_2$ ), 61.23 ( $\text{CH}_2$ ), 55.48 ( $\text{CH}_3$ ), 31.71 ( $\text{CH}_2$ ), 30.01 ( $\text{CH}_2$ ), 14.13 ( $\text{CH}_3$ ).

FAB-MS  $m/z$  : (見附圖 12)

817 ( $\text{MH}^+$ , 100), 840 ( $\text{M} + \text{Na}^+$ , 9).

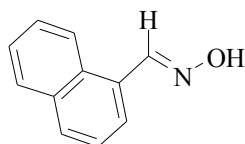
*p*-Nitro-benzaldoxime 30a 之合成<sup>47</sup>



**30a**

取對-硝基苯醛 (*p*-nitrobenzaldehyde) 1.22 克 (8 mmol) 溶於 20 mL 的甲醇/水 (v/v) = 1/1 的混溶劑中，在冰浴下分別加入 0.56 克 (8.1 mmol) 的鹽酸羧胺 ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ) 和 0.80 克 (20 mmol) 的氫氧化鈉，冰浴下攪拌 30 分鐘後，加入濃鹽酸至中性為止，以 50 毫升的乙醚萃取三次，以無水硫酸鎂乾燥，重力過濾除去硫酸鎂，取出濾液以減壓濃縮機將溶劑抽乾得到固體，產率約 90%。

## 1-Naphthaldehyde oxime 30b 之合成<sup>45</sup>

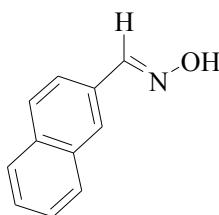


### 30b

取 2.50 克 (16.0mmol) 的 1-萘醛 (1-naphthaldehyde) 溶於 140 mL 的甲醇/水 (v/v) = 1/1 的混溶劑中，在冰浴下分別加入 1.67 克 (24.0 mmol) 的鹽酸羧胺 ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ) 和 0.65 克 (16.3 mmol) 的氫氧化鈉，冰浴下攪拌 40 分鐘後，加入濃鹽酸至中性為止，以乙醚萃取三次，以無水硫酸鎂乾燥，重力過濾除去硫酸鎂，取出濾液以減壓濃縮機將溶劑抽乾得到黃色油狀物。



## 2-Naphthaldehyde oxime 30c 之合成<sup>48</sup>

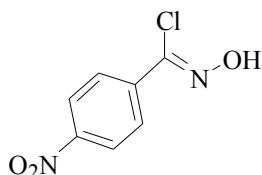


### 30c

取 2.50 克 (16.0mmol) 的 2-萘醛 (2-naphthaldehyde) 溶於 140 mL 的甲醇/水 (v/v) = 1/1 的混溶劑中，在冰浴下分別加入 1.67 克 (24.0 mmol) 的鹽酸羧胺 ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ) 和 0.65 克 (16.3 mmol) 的氫氧化鈉，冰浴下攪拌 40 分鐘後，加入濃鹽酸至中性為止，以乙醚

萃取三次，以無水硫酸鎂乾燥，重力過濾除去硫酸鎂，取出濾液以減壓濃縮機將溶劑抽乾得到白色固體。

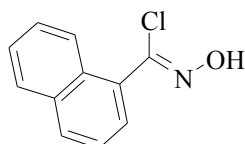
### Hydroximoyl chloride 衍生物 31a 之合成<sup>47</sup>



**31a**

取 oxime 衍生物 **31a** 約 0.23 克 (1.6 mmol)，溶於 5.0 毫升的二甲基甲醯胺 (DMF) 中，加入 0.23 克 (1.74 mmol) 的 *N*-氯代丁二醯亞胺 (N-chlorosuccinimide)，室溫下反應 15-30 分鐘後，以 TLC 片追蹤，反應結束後加入相當於反應溶劑 4 倍量的水，立即以 100 mL 的乙醚萃取五次，再以去離子水清洗有機層數次，以期完全除去殘留的二甲基甲醯胺 (DMF)，以無水硫酸鎂乾燥，重力過濾，取出濾液以減壓濃縮機將溶劑抽乾得到淡黃色固體。

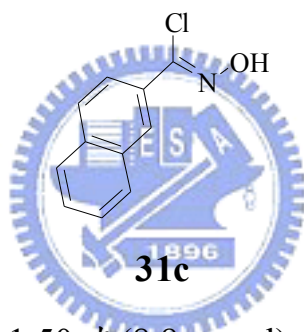
### Hydroximoyl chloride 衍生物 31b 之合成<sup>45</sup>



**31b**

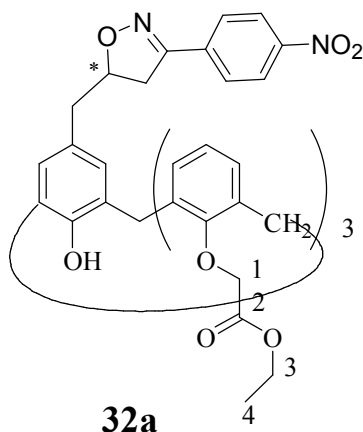
取 oxime 衍生物 **31b** 1.50 (8.8 mmol)，溶於 10 mL 的 DMF 中，加入 1.17 克 (8.8 mmol) 的 *N*-chlorosuccinimide，室溫下反應一小時後，以 TLC 追蹤，反應結束後加入相當於反應溶劑 4 倍量的水，立即以乙醚萃取五次，再以去離子水清洗有機層數次，以期完全除去殘留的 DMF，以硫酸鎂乾燥，重力過濾，取出濾液以減壓濃縮機將溶劑抽乾得到黃色油狀物。

#### Hydroximoyl chloride 衍生物 **31c** 之合成<sup>48</sup>



取 Oxim 衍生物 **31c** 1.50 克(8.8 mmol)，溶於 10 mL 的 DMF 中，加入 1.17 克 (8.8 mmol) 的 *N*-chlorosuccinimide，室溫下反應一小時後，以 TLC 片追蹤，反應結束後加入相當於反應溶劑 4 倍量的水，立即以乙醚萃取五次，再以去離子水清洗有機層數次，以期完全除去殘留的 DMF，以硫酸鎂乾燥，重力過濾，取出濾液以減壓濃縮機將溶劑抽乾得到白色固體。

**5-[3'-(4-Nitro-phenyl)-4',5'-dihydro- $\Delta^2$ -isoxazolylmethyl]-26,27,28-tris[(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 32a 之合成**



取 0.80 克 (1.1mmol) 的化合物 **28** 和化合物 **31a** 0.26 克 (1.32 mmol) 溶於 100 mL 的 THF 中, 在反應溫度為 40-50°C 之間時, 慢慢滴入 4.60 mL (3.31 克, 32.7 mmol) 的三乙胺和 20 mL THF 的混溶液, 滴完混溶液後加熱迴流 24 小時, 反應後以減壓濃縮機將溶劑抽除, 以管柱層析法分離純化, 可得白色固體, 產率 75%。

熔點: 185-187°C

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):(見附圖 13)

$\delta$  8.22 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 7.75 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 7.07-7.03 (m, 2H), 6.92-6.82 (m, 3H), 6.57-6.51 (m, 4H), 6.47-6.41 (m, 2H), 6.30 (s, 1H), 5.03 (s, 2H), 5.01-4.96 (m, 1H), 4.92 (d,  $J = 13.5$  Hz, 1H), 4.91 (d,  $J = 13.5$  Hz, 1H), 4.69, 4.51 (ABq,  $J = 15.8$  Hz, 2H), 4.67, 4.49 (ABq,  $J = 15.8$  Hz, 2H), 4.39 (d,  $J = 13.5$  Hz, 1H), 4.38 (d,  $J = 13.5$  Hz, 1H), 4.27 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4H), 4.14 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.30 (d,  $J = 13.5$  Hz, 2H), 3.29 (d,  $J = 13.9$  Hz, 2H), 3.23-3.15 (m, 1H), 3.08-2.96 (m, 2H), 2.88-2.80 (m, 1H), 1.33 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H), 1.25 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):(見附圖 14)

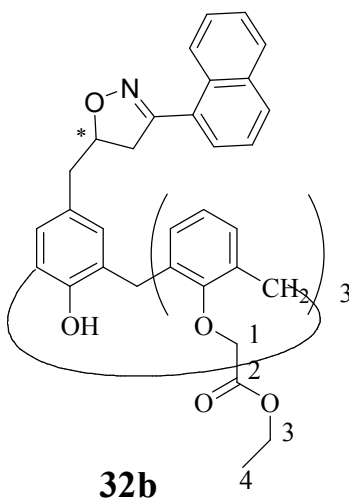
$\delta$  171.5 ( $\text{C}_q$ ), 170.2 ( $\text{C}_q$ ), 170.1 ( $\text{C}_q$ ), 156.2 ( $\text{C}_q$ ), 155.6 ( $\text{C}_q$ ), 154.8 ( $\text{C}_q$ ), 152.8 ( $\text{C}_q$ ), 149.0 ( $\text{C}_q$ ), 136.6 ( $\text{C}_q$ ), 136.3 ( $\text{C}_q$ ), 134.2 ( $\text{C}_q$ ), 134.1 ( $\text{C}_q$ ), 133.6 ( $\text{C}_q$ ), 133.5 ( $\text{C}_q$ ), 130.2 ( $\text{C}_q$ ), 130.1 ( $\text{CH}$ ), 130.1 ( $\text{CH}$ ), 130.0 ( $\text{CH}$ ), 129.2 ( $\text{CH}$ ), 129.2 ( $\text{CH}$ ), 128.9 ( $\text{CH}$ ), 128.8 ( $\text{CH}$ ), 127.9 ( $\text{CH}$ ), 126.7 ( $\text{C}_q$ ), 124.6 ( $\text{CH}$ ), 124.6 ( $\text{CH}$ ), 124.0 ( $\text{CH}$ ), 84.1 ( $\text{CH}$ ), 72.7 ( $\text{CH}_2$ ), 72.6 ( $\text{CH}_2$ ), 71.0 ( $\text{CH}_2$ ), 61.8 ( $\text{CH}_2$ ), 61.0 ( $\text{CH}_2$ ), 40.6 ( $\text{CH}_2$ ), 39.0 ( $\text{CH}_2$ ), 32.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 14.9 ( $\text{CH}_3$ ).

FAB-MS  $m/z$  : (見附圖 15)

888 ( $\text{MH}^+$ , 100), 887 ( $\text{M}^+$ , 78).

HR FAB-MS  $m/z$  : Calcd for  $\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_{13}$  886.3314, found 886.3316

**5-[3'-(1-Naphtho)-4',5'-dihydro- $\Delta^2$ -isoxazolylmethyl]-26,27,28-tris-[(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 32b 之合成**



取 0.30 克 (0.41 mmol) 的化合物 **28** 和化合物 **31b** 0.13 克 (0.63

mmol) 溶於 60 mL 的 THF 中，在反應溫度為 40-50°C 之間時，慢慢滴入 2.34 mL (1.68 克, 16.6 mmol) 的三乙胺和 30 mL THF 的混溶液，滴完混溶液後加熱迴流 24 小時，反應後以減壓濃縮機將溶劑抽除，以管柱層析法分離純化，可得白色固體，產率 67%。

熔點: 93-95°C

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):(見附圖 16)

δ 8.54 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.79 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 7.37-7.17 (m, 4H), 7.12-7.01 (m, 3H), 6.92-6.85 (m, 2H), 6.58-6.51 (m, 3H), 6.47-6.35 (m, 3H), 6.14 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 5.08 (s, 2H), 5.06-4.98 (m, 1H), 4.95 (d, *J* = 13.3 Hz, 1H), 4.94 (d, *J* = 13.3 Hz, 1H), 4.66, 4.52 (ABq, *J* = 15.6 Hz, 2H), 4.65, 4.50 (ABq, *J* = 15.6 Hz, 2H), 4.40 (d, *J* = 13.7 Hz, 1H), 4.35 (d, *J* = 13.8 Hz, 1H), 4.27 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 4.15 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.50-3.10 (m, 6H), 3.09-2.90 (m, 2H), 1.33 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H), 1.26 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):(見附圖 17)

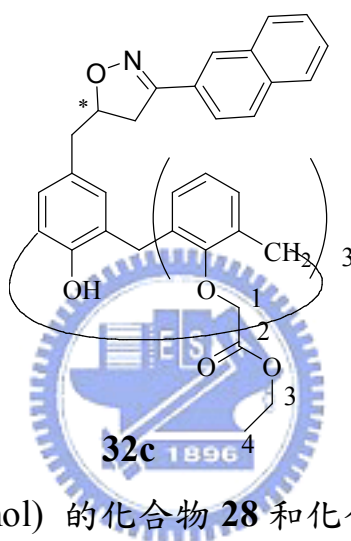
δ 170.8 (C<sub>q</sub>), 169.5 (C<sub>q</sub>), 169.4 (C<sub>q</sub>), 158.0 (C<sub>q</sub>), 155.6 (C<sub>q</sub>), 154.1 (C<sub>q</sub>), 153.8 (C<sub>q</sub>), 152.1 (C<sub>q</sub>), 135.7 (C<sub>q</sub>), 135.7 (C<sub>q</sub>), 133.7 (C<sub>q</sub>), 133.3 (C<sub>q</sub>), 133.1 (C<sub>q</sub>), 132.9 (C<sub>q</sub>), 132.7 (C<sub>q</sub>), 130.5 (C<sub>q</sub>), 130.2 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 129.4 (CH), 129.3 (C<sub>q</sub>), 129.0 (C<sub>q</sub>), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (CH), 127.4 (CH), 127.3 (CH), 126.8 (C<sub>q</sub>), 126.7 (CH), 126.5 (C<sub>q</sub>), 126.3 (CH), 124.7 (CH), 124.7 (CH), 124.0 (CH), 123.3 (CH), 81.0 (CH), 72.0 (CH<sub>2</sub>), 72.0 (CH<sub>2</sub>), 70.3 (CH<sub>2</sub>), 61.0 (CH<sub>2</sub>), 60.3 (CH<sub>2</sub>), 42.1 (CH<sub>2</sub>), 39.9 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 31.1 (CH<sub>2</sub>), 31.1 (CH<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>).

FAB-MS  $m/z$  : (見附圖 18)

915 ( $M + Na^+$ ), 893 ( $MH^+$ , 40), 892 ( $M^+$ , 36).

HR FAB-MS  $m/z$  : 送測中

**5-[3'-(2-Naphtho)-4',5'-dihydro- $\Delta^2$ -isoxazolylmethyl]-26,27,28-tris-[(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene 32c 之合成**



取 0.30 克 (0.41 mmol) 的化合物 **28** 和化合物 **31c** 0.13 克 (0.63 mmol) 溶於 60 mL 的 THF 中，在反應溫度為 40-50°C 之間時，慢慢滴入 2.34 mL (1.68 克, 16.6 mmol) 的三乙胺和 30 mL THF 的混溶液，滴完混溶液後加熱迴流 24 小時，反應後以減壓濃縮機將溶劑抽除，以管柱層析法分離純化，可得白色固體，產率 62%。

熔點: 93-95°C

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

$\delta$  8.00-7.20 (m, 4H), 7.59-7.39 (m, 2H), 6.98 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 6.88 (s, 1H), 6.85-6.75 (m, 2H), 6.52-6.35 (m, 4H), 6.30 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 6.11 (s,



1H), 4.96 (s, 2H), 5.05-4.89 (m, 1H), 4.85 (d,  $J = 13.5$  Hz, 2H), 4.84 (d,  $J = 13.2$  Hz, 1H), 4.60, 4.44 (ABq,  $J = 15.7$  Hz, 2H), 4.58, 4.42 (ABq,  $J = 15.7$  Hz, 2H), 4.32 (d,  $J = 13.7$  Hz, 1H), 4.31 (d,  $J = 13.7$  Hz, 1H), 4.19 (q,  $J = 7.0$  Hz, 4H), 4.07 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.40-3.16 (m, 4H), 3.15-2.90 (m, 2H), 2.85-2.65 (m, 1H), 2.35-1.90 (m, 2H), 1.25 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H), 1.18 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):(見附圖 20)

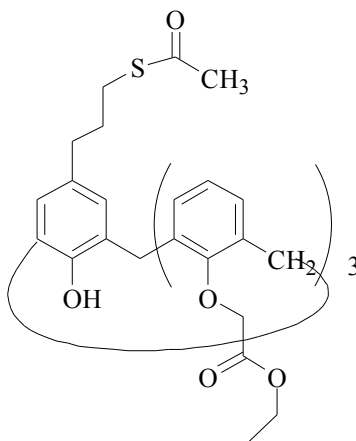
$\delta$  170.8 ( $\text{C}_q$ ), 169.5 ( $\text{C}_q$ ), 169.4 ( $\text{C}_q$ ), 156.6 ( $\text{C}_q$ ), 155.5 ( $\text{C}_q$ ), 154.2 ( $\text{C}_q$ ), 152.0 ( $\text{C}_q$ ), 135.7 ( $\text{C}_q$ ), 133.9 ( $\text{C}_q$ ), 133.4 ( $\text{C}_q$ ), 133.3 ( $\text{C}_q$ ), 133.0 ( $\text{C}_q$ ), 132.9 ( $\text{C}_q$ ), 132.9 ( $\text{C}_q$ ), 129.51 ( $\text{C}_q$ ), 129.5(CH), 129.3 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 127.8 (CH), 127.4 ( $\text{C}_q$ ), 127.0 (CH), 126.7 (CH), 126.7 ( $\text{C}_q$ ), 126.6 (CH), 123.9 (CH), 123.5 (CH), 123.2 (CH), 82.5 (CH), 72.0 ( $\text{CH}_2$ ), 70.2 ( $\text{CH}_2$ ), 61.0 ( $\text{CH}_2$ ), 60.3 ( $\text{CH}_2$ ), 40.1 ( $\text{CH}_2$ ), 39.0 ( $\text{CH}_2$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 14.2 ( $\text{CH}_3$ ).

FAB-MS  $m/z$  : (見附圖 21)

915 ( $\text{M} + \text{Na}^+$ , 40), 893 ( $\text{MH}^+$ , 15).

HR FAB-MS  $m/z$  : Calcd for  $\text{C}_{54}\text{H}_{53}\text{NO}_{11}$  891.3619, found 891.3619

**5-[3-(acetylthio)propyl]-26,27,28-tris[(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene **33** 之合成**



**33**

取化合物 **33** 0.2 克 (0.28 mmol) 和 0.023 mL (0.025 克, 0.33 mmol) 的 thiolacetic acid ( $\text{CH}_3\text{COSH}$ )、4.9 毫克 (0.03 mmol) 的 AIBN (2,2'-azobisisobutyronitrile) 加入 10 mL 的 THF 中，通入氮氣除氧 30 分鐘，加熱迴流八小時，反應後加入環己烯終止反應，以減壓濃縮機除去溶劑後，加入 20 mL 的甲苯再以減壓濃縮機除去溶劑，重複此步驟三次，以管柱層析法分離純化，得白色固體 0.16 克，產率 72%。

熔點: 92-94°C

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):(見附圖 22)

$\delta$  7.09 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 6.90 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 6.82 (s, 2H), 6.60-6.45 (m, 6H), 5.94 (br, 1H), 5.08 (s, 2H), 4.94 (d,  $J = 13.5$  Hz, 2H), 4.61, 4.51 (ABq,  $J = 15.6$  Hz, 4H), 4.34 (d,  $J = 13.6$  Hz, 2H), 4.26 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4H), 4.13 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.32 (d,  $J = 13.7$  Hz, 2H), 3.31 (d,  $J = 13.5$  Hz, 2H), 2.87 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 2.59 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.00-1.80 (m,

2H), 1.25 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H), 1.18 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H).

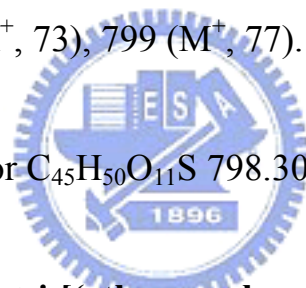
$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):(見附圖 23)

$\delta$  196.69 ( $\text{C}_q$ ), 171.58 ( $\text{C}_q$ ), 170.03 ( $\text{C}_q$ ), 156.31 ( $\text{C}_q$ ), 154.70 ( $\text{C}_q$ ), 152.11 ( $\text{C}_q$ ), 136.61 ( $\text{C}_q$ ), 133.88 ( $\text{C}_q$ ), 133.54 ( $\text{C}_q$ ), 131.78 ( $\text{C}_q$ ), 130.09 (CH), 129.92 ( $\text{C}_q$ ), 129.06 (CH), 129.02 (CH), 128.96 (CH), 124.65 (CH), 123.94 (CH), 72.70 ( $\text{CH}_2$ ), 70.78 ( $\text{CH}_2$ ), 61.72 ( $\text{CH}_2$ ), 60.95 ( $\text{CH}_2$ ), 34.72 ( $\text{CH}_2$ ), 32.47 ( $\text{CH}_2$ ), 32.12 ( $\text{CH}_2$ ), 31.80 ( $\text{CH}_2$ ), 31.38 ( $\text{CH}_3$ ), 29.34 ( $\text{CH}_2$ ), 14.86 ( $\text{CH}_3$ ).

FAB-MS  $m/z$  : (見附圖 24)

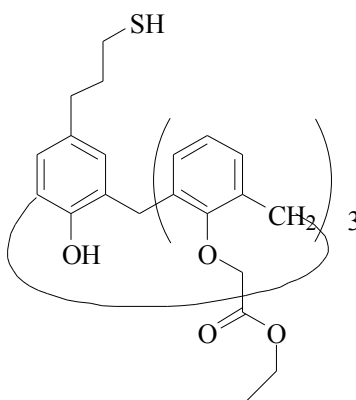
822 ( $\text{M} + \text{Na}^+$ , 5), 800 ( $\text{MH}^+$ , 73), 799 ( $\text{M}^+$ , 77).

HR FAB-MS  $m/z$  : Calcd for  $\text{C}_{45}\text{H}_{50}\text{O}_{11}\text{S}$  798.3075, found 798.3088



**5-(3-propylthiol)-26,27,28-tris[(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene**

**34 之合成**



**34**

取 0.1 克 (0.13mmol) 的化合物 **33** 與 0.45 mL (0.5 克, 6.4 mmol) 的 2-mercaptoethanol ( $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )、1 mL (0.74 克, 0.01 mol) 的丁胺

(butylamine) 加入 10 mL 的 THF 中，迴流兩小時，以 TLC 片追蹤反應，反應結束後，加入 10 mL 的 1N HCl 溶液，以水和氯仿萃取三次，取有機層以硫酸鎂乾燥，以重力過濾除去硫酸鎂，以減壓濃縮機抽除溶劑，利用管柱層析法分離純化，得到 0.04 克的白色固體，產率 41%。

熔點: 137-139°C

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):(見附圖 25)

$\delta$  7.08 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 6.90 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H), 6.82 (s, 2H), 6.60-6.45 (m, 6H), 5.98 (s, 1H), 5.07 (s, 2H), 4.94 (d,  $J = 13.5$  Hz, 2H), 4.62, 4.51 (ABq,  $J = 15.6$  Hz, 4H), 4.36 (d,  $J = 13.6$  Hz, 2H), 4.27 (q,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 4.14 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 3.30 (d,  $J = 13.5$  Hz, 2H), 3.27 (d,  $J = 13.6$  Hz, 2H), 2.62 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.50 (q,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 2.00-1.80 (m, 2H), 1.39-1.29 (m, 7H), 1.25 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):(見附圖 26)

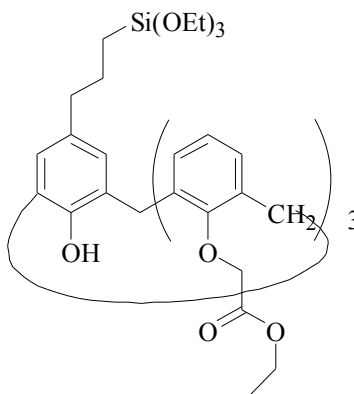
$\delta$  171.57 ( $\text{C}_q$ ), 170.05 ( $\text{C}_q$ ), 156.27 ( $\text{C}_q$ ), 154.71 ( $\text{C}_q$ ), 152.03 ( $\text{C}_q$ ), 136.53 ( $\text{C}_q$ ), 133.91 ( $\text{C}_q$ ), 133.56 ( $\text{C}_q$ ), 131.86 ( $\text{C}_q$ ), 130.07 (CH), 129.86 ( $\text{C}_q$ ), 129.06 (CH), 129.03 (CH), 128.92 (CH), 124.63 (CH), 123.94 (CH), 72.68 ( $\text{CH}_2$ ), 70.79 ( $\text{CH}_2$ ), 61.71 ( $\text{CH}_2$ ), 60.94 ( $\text{CH}_2$ ), 36.52 ( $\text{CH}_2$ ), 34.18 ( $\text{CH}_2$ ), 32.44 ( $\text{CH}_2$ ), 31.80 ( $\text{CH}_2$ ), 24.69 ( $\text{CH}_2$ ), 14.85 ( $\text{CH}_3$ ).

FAB-MS  $m/z$  : (見附圖 27)

757 ( $\text{MH}^+$ , 100).

HR FAB-MS  $m/z$  : Calcd for  $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{O}_{10}\text{S}$  756.2969, found 756.2978

## 5-[3-(triethoxysilyl)propyl]-26,27,28-*tris*[(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene **35** 之合成

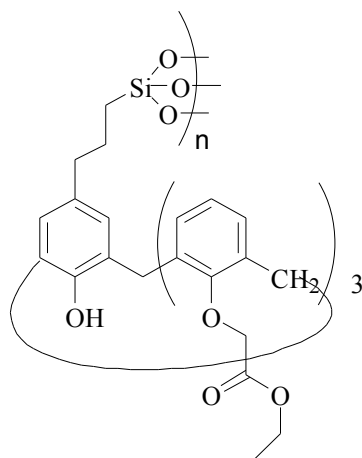


**35**

取化合物 **33** 0.1 克 (0.14mmol) 和 8 毫克的  $\text{Cp}_2\text{PtCl}_2$  加入 8 mL 的 THF 中，在室溫中攪拌 30 分鐘，再加入 0.3 mL (0.27 克, 1.66mmol) 的 triethoxysilane ( $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiH}$ )，加熱至  $60^\circ\text{C}$ ，反應 72 小時，反應後，以減壓濃縮機將溶劑抽除，再利用真空幫浦抽氣盡可能將 triethoxysilane 抽掉，由於此化合物對水及矽膠皆有反應，因此，不須純化直接進行下一步反應，產率 >95%。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):(見附圖 28)

## 以三酯芳杯為基礎之高分子化合物 36 之合成



**36**

配製溶液(一)：將由 0.1 克 (0.14mmol) 化合物 **33** 所形成的化合物 **35** 溶於 0.35 mL 的 THF 中。

配製溶液(二)：將 0.35 mL 的 THF 溶液和 0.1 mL 的 1N HCl 溶液混和。

將溶液(一)和溶液(二)混和，攪拌 10 分鐘後，在室溫中靜置 7 天，使之聚合完全，當完全形成塊狀物時，以研鉢將化合物磨成粉狀，在分別以 50 mL 的氯仿、THF、甲醇、水依序清洗之，得灰白色固體。

Solide states  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖：(見附圖 29)

Solide states  $^{29}\text{Si}$ -NMR 光譜圖：(見附圖 30)