

## 實驗步驟

本實驗所使用之藥品及溶劑購自 Acros Organic Chemical Co., Aldrich Chemical Co., Mallinckrodt Chemical Co., 及 Merck Chemical Co. 使用前皆不再加以純化。

化合物的融點皆以融點測定儀 (Mel-Temp, Laboratory Device, Cambridge, MA.) 測定，其溫度計範圍由 0-300 °C，且溫度計未經過校正。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  及 COSY 光譜則是由私立中國文化大學 VARIAN-400 MHz 核磁共振光譜儀測定。FAB-MS 光譜由國科會中興大學貴儀中心 Finnigan/Thermo Quest MAT 95XL 質譜儀測定，量測時之介質為 NBA。

薄層層析 (T.L.C) 檢驗所用之矽膠片為 Macherey-Nagel aluminum sheets silica gel 60 F<sub>254</sub> plates (absorbant thickness 0.2 mm。管柱層析法 (column chromatography) 使用之矽膠為 Merck silica 60 (mesh 230-400)，而管柱填充高度則約為 15-20 公分。

## 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]arene 的前驅物

取 100 克的 *p-tert*-butylphenol 置入 500 毫升的三角錐形瓶中，加入 62 毫升 37 % 的甲醛水溶液和 38 毫升 0.8 N 的 NaOH 水溶液混合，於油浴鍋中 (約 155 °C) 加熱 4 小時後，可生成黃綠色固體，將此固體磨碎，並於室溫下使之充份乾燥後，即可得到約 104.89 克的黃綠色粉末。

## 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]arene (1)

取 60.00 克的前驅物置於圓底燒瓶內，加入 220 毫升的 diphenyl ether，利用加熱包加熱 (加熱時，溶液會逐漸變深呈棕黑色且有大量氣泡產生)，待溫度到達迴流溫度後 (約 255 °C)，再繼續加熱迴流 90 分鐘。溶液冷卻後倒入 200 毫升的正己烷攪拌，數分鐘後即有淺灰色粉狀固體產生，持續攪拌 1 小時，再經抽氣過濾收集此固體，並以 200 毫升的正己烷洗滌產物，可得到淺灰色的片狀粉末 29.99 克 (產率 50 %)；融點 344-346 °C。

## 25,26,27,28-Tetrahydroxycalix[4]arene (6)

取 16.20 克 (25.0 mmol) 的 *p*-*tert*-butylcalix[4]arene (1) 置入錐形瓶中，並加入 20.50 克 (154 mmol) 的  $\text{AlCl}_3$  作為催化劑，然後將 14.10 克 (150 mmol) 的 phenol 與 150ml 的甲苯混合，攪拌均勻後倒入錐形瓶中，於室溫下持續攪拌 1 小時，加入 250 毫升的冰水，再以分液漏斗分離出有機層，並減壓濃縮除去溶劑後，再加入 MeOH 析出，將此固體以丙酮做再結晶，可得 7.23 克的白色晶體 (產率 68 %)；融點 304-305 °C； $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.19 (s, 4H, ArOH), 7.05-7.07 (d, 8H, ArH), 6.70-6.78 (t, 4H, ArH), 4.26 (bs, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.49-3.55 (bs, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar)。



## 25-Ethoxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene (29)

取 1.60 克 (3.77 mmol) 的 calix[4]arene (6) 與 0.40 克 (7.41 mmol) 的  $\text{NaOCH}_3$ ，加入 3.0 毫升 (5.85 克，37.51 mmol) 的 iodoethane，於 150 毫升的  $\text{CH}_3\text{CN}$  中迴流 20 小時。反應後，先利用減壓濃縮法除去溶劑，然後以丙酮溶出產物，再加入大量的水，會有白色固體沈澱產生，過濾收集此固體，乾燥後可得到 1.53 克的白色晶體 (產率 90 %)；融點 286-288 °C； $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.81 (s, 1H, ArOH),

9.47 (s, 2H, ArOH), 7.03-7.13(m, 8H, ArH) 6.88-6.92 (t, 1H, ArH), 6.68-6.72 (m, 3H, ArH), 4.39-4.42 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.24-4.34 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar, and q, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.50-3.53 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 1.78-1.80 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。

### 25-Propoxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene (30)

首先取 1.60 克 (3.77 mmol) 的 calix[4]arene (6) 與 0.40 克 (7.41 mmol) 的 NaOCH<sub>3</sub>，並加入 3.5 毫升 (6.09 克, 35.8 mmol) 的 1-iodopropane, 於 150 毫升的 CH<sub>3</sub>CN 中迴流 24 小時。反應後，先利用減壓濃縮法除去溶劑，然後加入丙酮將產物溶出，並以丙酮和甲醇做再結晶，得到 1.29 克的白色晶體 (產率 73 %)；融點 260-261 °C；<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 9.73 (s, 1H, ArOH), 9.54 (s, 2H, ArOH), 6.64-7.11 (m, 12H, ArH), 4.35-4.38 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.25-4.28 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.10-4.13 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.41-3.44 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 2.15-2.22 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.23-1.26 (t, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。

### 25-Butoxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene (31)

首先取 1.60 克 (3.77 mmol) 的 calix[4]arene (6) 與 0.38 克 (7.03 mmol) 的 NaOCH<sub>3</sub>，並加入 3.5 毫升 (5.64 克, 30.62 mmol) 的

1-iodobutane，於 150 毫升的  $\text{CH}_3\text{CN}$  中迴流 24 小時。反應後，先利用減壓濃縮法除去溶劑，然後加入丙酮將產物溶出，並以丙酮和甲醇做再結晶，得到 1.5 克的白色晶體 (產率 83 %)；融點  $232-234\text{ }^\circ\text{C}$ ； $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.68 (s, 1H, ArOH), 9.37 (s, 2H, ArOH), 6.63-7.06 (m, 12H, ArH), 4.35-4.38 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.26-4.29 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.14-4.17 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.45- 3.48 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar and d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar ), 2.13-2.19 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.71-1.77 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.13-1.16 (t, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。

### 25-Allyloxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene (32)

首先取 1.60 克 (3.77 mmol) 的 calix[4]arene (6) 與 0.35 克 (6.48 mmol) 的  $\text{NaOCH}_3$  並加入 2.5 毫升 (3.45 克，28.7 mmol) 的 allyl bromide，於 150 毫升的  $\text{CH}_3\text{CN}$  中迴流 4 小時。反應後，先利用減壓濃縮法除去溶劑，然後加入氯仿將產物溶出，並以氯仿和甲醇做再結晶，得到 1.17 克的白色晶體 (產率 67 %)；融點  $208-210\text{ }^\circ\text{C}$ ； $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.65 (s, 1H, ArOH), 9.25 (s, 2H, ArOH), 6.63-7.08 (m, 12H, ArH), 6.38-6.45 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.64-5.69 (d, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.51-5.53 (d, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.67-4.69 (d, 2H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>),

4.36-4.39 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.25-4.29 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.47-3.49 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar)。

### 25-Benzyloxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene (33)

首先取 2.00 克 (4.72 mmol) 的 calix[4]arene (6) 與 0.40 克 (7.41 mmol) 的 NaOCH<sub>3</sub> 並加入 2.0 毫升 (2.86 克, 16.73 mmol) 的 benzyl bromide, 於 100 毫升的 CH<sub>3</sub>CN 中迴流 2 小時。反應後, 先利用減壓濃縮法除去溶劑, 再加入 50 毫升正己烷, 以去除殘餘的 benzyl bromide, 然後加入氯仿將產物溶出, 並以氯仿和甲醇做再結晶, 得到 1.4 克的白色晶體 (產率 58 %)。融點 232-234 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 9.51 (s, 1H, ArOH), 9.17 (s, 2H, ArOH), 6.62-7.72 (m, 17H, ArH and ArH), 5.19 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.33-4.37 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.21-4.24 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.42-3.46 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar)。

### 25-Ethoxy-26,27-diacetoxy-28-hydroxycalix[4]arene (34)

取 0.50 克 (1.11 mmol) 的單乙基醚化之 calix[4]arene 29, 溶於 20 毫升的 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 中, 然後慢慢滴入 1.5 毫升 (1.65 克, 21.02 mmol) CH<sub>3</sub>COCl 溶液並在冰浴下攪拌, 當溶液一經混合顏色立即由無色變為

乳白色，持續在冰浴下攪拌 2 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的  $\text{CHCl}_3$  將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌，並以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.40 克的透明針狀晶體 (產率 57 %)；融點 257-259 °C； $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 (s, 1H, ArOH), 6.68-7.28 (m, 12H, ArH), 3.69-4.14 (m, 6H, ArCH<sub>2</sub>Ar and m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.45-3.49 (d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.24-3.28 (d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 2.11 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.30-1.33 (t, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.13 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.4, 168.4, 152.9, 152.5, 148.2, 146.8, 133.7, 133.7, 133.1, 132.9, 132.7, 131.8, 129.5, 129.5, 129.4, 129.2, 128.9, 128.2, 127.9, 127.8, 126.5, 125.2, 125.1, 125.1, 119.3, 69.0, 37.8, 37.8, 31.8, 31.4, 20.6, 19.8, 14.6; FAB-MS *m/e*: 537 ( $\text{M}^+ + 1$ ), HRMS(FAB) *m/e*: Calc. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_6 + \text{H}^+$ : 537.2278; Found: 537.2279。

### 25-propoxy-26,27-diacetoxy-28-hydroxycalix[4]arene (35)

取 0.50 克 (1.07 mmol) 的單丙基醚化之 calix[4]arene **30**，溶於 20 毫升的  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  中，然後慢慢滴入 1.5 毫升 (1.65 克, 21.02 mmol)  $\text{CH}_3\text{COCl}$  溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為乳白色，持續在冰浴下攪拌 2 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的  $\text{CHCl}_3$  將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次後，再以 100

毫升的去離子水洗滌，再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.25 克的白色粉狀晶體 (產率 42 %)；融點 257-259 °C；<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.65 (s, 1H, ArOH), 6.68-7.26 (m, 12H, ArH), 3.67-4.10 (m, 6H, ArCH<sub>2</sub>Ar and m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.44-3.48 (d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.23-3.27 (d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 2.11 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.74-1.79 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.14 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 0.97-1.01(t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 168.4, 153.0, 152.7, 148.2, 146.8, 133.6, 133.4, 133.2, 133.0, 132.8, 131.8, 129.7, 129.5, 129.4, 129.3, 129.3, 129.1, 128.3, 128.0, 127.8, 126.3, 125.2, 125.1, 125.0, 119.1, 75.3, 37.9, 37.8, 31.7, 31.3, 22.8, 20.6, 20.0, 10.3; FAB-MS *m/e*: 551 (M<sup>+</sup>+1); HRMS(FAB) Calc. for C<sub>35</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>+H<sup>+</sup>: 551.2435; Found: 551.2432。

### 25-Butoxy-26,27-diacetoxy-28-hydroxycalix[4]arene (36)

取 0.50 克 (1.04 mmol) 的單丁基醚化之 calix[4]arene **31**，溶於 20 毫升的 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 中，然後慢慢滴入 2.0 毫升 (2.20 克, 28.02 mmol) CH<sub>3</sub>COCl 溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為乳白色，持續在冰浴下攪拌 2 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl<sub>3</sub> 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌，再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.36 克的白色粉狀晶體 (產率 61 %)；融點 201-203 °C；<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.65 (s, 1H,



ArOH), 6.70-7.27 (m, 12H, ArH), 3.69-4.11 (m, 6H, ArCH<sub>2</sub>Ar and m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.45-3.48 (d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.24-3.27 (d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 2.11 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.65-1.74 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.41-1.45 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.14 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 0.95-0.98 (t, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 168.4, 153.0, 152.8, 148.2, 146.8, 133.6, 133.5, 133.2, 132.9, 132.7, 131.8, 129.7, 129.5, 129.4, 129.3, 129.3, 129.1, 128.3, 128.0, 127.8, 126.3, 125.2, 125.1, 125.0, 119.1, 73.7, 37.9, 31.8, 31.6, 31.3, 20.5, 20.0, 19.0, 14.0; FAB-MS *m/e*: 565 (M<sup>+</sup>+1); HRMS(FAB) *m/e*: Calc. for C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>+H<sup>+</sup>; 565.2591; Found: 565.2599。

### 25-Allyloxy-26,27-diacetoxy-28-hydroxycalix[4]arene (37)

取 0.50 克 (1.07 mmol) 的單丙烯基醚化之 calix[4]arene **32**，溶於 20 毫升的 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 中，然後慢慢滴入 2.0 毫升 (2.20 克, 28.02 mmol) CH<sub>3</sub>COCl 溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為乳白色，持續在冰浴下攪拌 2 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl<sub>3</sub> 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌，再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.20 克的白色粉狀晶體 (產率 34 %)；融點 206-208 °C；<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.43 (s, 1H, ArOH), 6.69-7.23 (m, 12H, ArH), 5.85-5.94 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>),

5.21-5.24 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.59-4.60 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.25-4.29 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 3.69-4.02 (m, 6H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.45-3.49 (d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.25-3.28 (d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 2.14 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.22 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 168.4, 152.9, 152.3, 148.1, 146.8, 133.6, 133.6, 133.1, 132.7, 131.8, 131.6, 129.7, 129.5, 129.4, 129.4, 129.3, 129.3, 128.3, 128.0, 127.9, 126.2, 125.3, 125.2, 125.1, 119.2, 118.0, 73.8, 37.8, 37.8, 31.6, 31.3, 20.6, 20.0; FAB-MS *m/e*: 549 (M<sup>+</sup>+1) ; HRMS(FAB) *m/e*: Calc. for C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>+H<sup>+</sup>: 549.2278; Found: 549.2274。

### 25-Benzyloxy-26,27-diacetoxy-28-hydroxycalix[4]arene (38)

取 0.50 克 (0.97 mmol) 的單苯甲基醚化之 calix[4]arene **33**，溶於 20 毫升的 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 中，然後慢慢滴入 1.5 毫升 (1.65 克, 21.02 mmol) CH<sub>3</sub>COCl 溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為乳白色，持續在冰浴下攪拌 2 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl<sub>3</sub> 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌，氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.26 克的白色粉狀晶體 (產率 45 %)；融點 225-227 °C；<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 6.65-7.31 (m, 18H, ArOH and ArH), 5.15-5.18 (d, 1H, ArOCH<sub>2</sub>Ar), 4.75-4.78 (d, 1H, ArOCH<sub>2</sub>Ar), 4.01 (d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.81-3.88 (m, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.70 (d,

1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.39-3.43 (d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.19-3.22 (d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 2.03 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.17 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 169.4, 168.4, 153.0, 152.7, 148.1, 146.8, 135.6, 133.6, 133.5, 133.2, 132.8, 131.8, 129.9, 129.5, 129.4, 129.4, 129.0, 128.6, 128.4, 128.3, 128.3, 128.0, 127.9, 127.5, 126.1, 125.3, 125.1, 119.1, 75.5, 37.9, 37.8, 31.8, 31.3, 20.5, 20.1; FAB-MS *m/e*: 599 (M<sup>+</sup>+1); HRMS(FAB) *m/e*: Calc. for C<sub>39</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>+H<sup>+</sup>: 599.2435; Found: 599.2436。

### 25,27-Diethoxy-26,28-diacetoxycalix[4]arene (39)

取 0.5 克 (0.93 mmol) 的單乙基醚化-2,3-雙乙醯酯化之 calix[4]arene **34**，1.00 克 (7.24 mmol) 的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 及 2.0 毫升 (3.90 克，25.0 mmol) 的 iodoethane，在 50 毫升的 CH<sub>3</sub>CN 中迴流 24 小時。反應後，先利用減壓濃縮法除去溶劑，並加入 50 毫升的 CHCl<sub>3</sub> 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次，再以 100 毫升的去離子水洗滌，並以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.37 克的白色片狀晶體(產率 71 %)；融點 300 °C；<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 6.62-7.29 (m, 12H, ArH), 3.52-3.89 (m, 6H, ArCH<sub>2</sub>Ar and m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.18-3.21 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 1.91 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.56(s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.35-1.37 (t, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 171.9, 168.7, 155.2, 148.8, 148.1, 135.5, 134.0, 133.3, 132.4, 130.4,

129.4, 129.3, 128.5, 125.5, 125.0, 122.3, 69.9, 37.6, 30.6, 21.8, 21.4, 15.77 ;

FAB-MS  $m/e$ : 565 ( $M^+ + 1$ ); HRMS(FAB)  $m/e$ : Calc. for  $C_{36}H_{37}O_6 + H^+$ :  
565.2580; Found: 565.2588。

### 25,27-Dipropoxy-26,28-diacetoxycalix[4]arene (40)

秤取 0.5 克 (0.91 mmol) 的單丙基醚化-2,3-雙乙醯酯化之 calix[4]arene **35** 與 1.00 克 (7.24 mmol) 的  $K_2CO_3$  及 2.0 毫升 (3.48 克, 20.5 mmol) 的 1-iodopropane, 在 50 毫升的  $CH_3CN$  中迴流 24 小時。反應後, 先利用減壓濃縮法除去溶劑, 並加入 50 毫升的  $CHCl_3$  將產物溶出, 然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次, 再以 100 毫升的去離子水洗滌, 並以氯仿與甲醇做再結晶, 可得到 0.37 克的白色片晶體(產率 69 %) ; 融點 216-218 °C ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  6.63-7.31 (m, 12H, ArH), 3.49-3.91 (m, 6H, ArCH<sub>2</sub>Ar and m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.19-3.23 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 1.94 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.79-1.85(m,  $J=7.2$ , 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.56(s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 0.95-1.02 (t, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  171.9, 168.7, 155.4, 148.9, 148.1, 135.5, 134.0, 133.2, 132.2, 130.4, 129.5, 129.4, 128.5, 125.5, 125.0, 122.2, 77.3, 77.0, 76.7, 76.6, 37.5, 30.6, 23.4, 21.5, 21.5, 10.6;

FAB-MS  $m/e$ : 593 ( $M^+ + 1$ ); HRMS(FAB)  $m/e$ : Calc. for  $C_{38}H_{41}O_6 + H^+$ : 593.2892; Found: 593.2906。

### 25,27-Dibutoxy-26,28-diacetoxycalix[4]arene (41)

秤取 0.5 克 (0.88 mmol) 的單丁基醚化-2,3-雙乙醯酯化之 calix[4]arene **36**，1.00 克 (7.24 mmol) 的  $K_2CO_3$  及 2.0 毫升 (3.22 克，17.5 mmol) 的 1-iodobutane，在 50 毫升的  $CH_3CN$  中迴流 24 小時。反應後，先利用減壓濃縮法除去溶劑，並加入 50 毫升的  $CHCl_3$  將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次，再以 100 毫升的去離子水洗滌，並以氯仿與甲醇做再結晶，並以氯仿和甲醇做再結晶，可得到 0.25 克的白色晶體(產率 45 %)；融點 178-180 °C； $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  6.64-7.29 (m, 12H, ArH), 3.53-3.90 (m, 6H, ArCH<sub>2</sub>Ar and m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.19-3.22 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 1.93 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.75-1.78(m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.54 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.38-1.44 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.94-0.98 (t, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)； $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  172.9, 168.7, 155.4, 148.8, 148.1, 135.5, 134.0, 133.2, 132.2, 130.4, 129.5, 129.4, 128.5, 125.5, 125.0, 122.2, 74.7, 37.5, 32.2, 30.6, 21.5, 19.3, 13.9。

### 25,27-Diallyloxy-26,28-diacetoxycalix[4]arene (42)

秤取 0.50 克 (0.91 mmol) 的單丙烯基醚化-2,3-雙乙醯酯化之 calix[4]arene **37**，與 1.00 克 (7.24 mmol) 的  $K_2CO_3$  及 2.0 毫升 (2.78 克, 23.0 mmol) 的 allyl bromide，在 50 毫升的  $CH_3CN$  中迴流 24 小時。反應後，先利用減壓濃縮法除去溶劑，並加入 50 毫升的  $CHCl_3$  將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次，再以 100 毫升的去離子水洗滌，並以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.29 克的白色晶體(產率 54 %)；融點 210-212 °C； $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  6.64-7.29 (m, 12H, ArH), 6.05-6.15 (m, 2H,  $OCH_2CH=CH_2$ ), 5.24-5.32 (dd, 4H,  $OCH_2CH=CH_2$ ), 4.26-4.30 (m, 2H,  $OCH_2CH=CH_2$ ), 4.12-4.16 (m, 2H,  $OCH_2CH=CH_2$ ), 3.87-3.91(d, 4H,  $ArCH_2Ar$ ), 3.54-3.59 (d, 2H,  $ArCH_2Ar$ ), 3.19-3.23 (d, 2H,  $ArCH_2Ar$ ), 1.89 (s, 3H,  $COCH_3$ ), 1.52 (s, 3H,  $COCH_3$ );  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  171.8, 168.6, 154.9, 148.7, 148.1, 135.4, 133.9, 133.8, 133.3, 132.5, 130.5, 129.5, 129.3, 128.5, 125.5, 125.0, 122.6, 118.8, 75.7, 37.6, 30.8, 21.9, 21.4; ; FAB-MS  $m/e$ : 589 ( $M^++1$ ); HRMS(FAB)  $m/e$ : Calc. for  $C_{38}H_{37}O_6+H^+$ : 589.2580; Found: 589.2597。

### 25,27-Dibenzyloxy-26,28-diacetoxycalix[4]arene (43)

取 0.50 克 (0.83 mmol) 的單苯甲基醚化-2,3-雙乙醯酯化之 calix[4]arene **38**，1.00 克 (7.24 mmol) 的  $K_2CO_3$  及 2.0 毫升 (2.86 克，16.7 mmol) 的 benzyl bromide，在 50 毫升的  $CH_3CN$  中迴流 24 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的  $CHCl_3$  將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次，再以 100 毫升的去離子水洗滌，並以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.34 克的白色晶體(產率 59 %)；融點 222-224 °C； $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  6.66-7.36 (m, 22H, ArH), 4.62-4.72 (m, 4H, ArOCH<sub>2</sub>Ar), 3.75-3.86 (dd, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.49-3.52 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.08-3.12 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 1.93 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.09 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>)； $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  171.72, 168.6, 154.8, 148.7, 148.1, 136.4, 135.4, 133.7, 133.5, 132.5, 130.4, 129.6, 129.6, 129.5, 129.4, 128.5, 128.4, 125.4, 124.8, 122.5, 76.6, 38.8, 37.5, 34.6, 30.7, 21.4, 21.7；FAB-MS  $m/e$ : 689 ( $M^+ + 1$ ); HRMS(FAB)  $m/e$ : Calc. for  $C_{46}H_{41}O_6 + H^+$ : 689.2892; Found: 689.2901。

### **25,27-Diethoxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene (44)**

取 0.47 克 (0.83 mmol) 的 1,3-雙乙基醚化-2,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arene **39**，和 2.00 克(0.05 mol)的 NaOH 與 10ml  $C_2H_5OH$ ，在 50ml 的 THF 中迴流 24 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的  $CHCl_3$

將產物溶出，並以 1N 稀鹽酸和去離子水洗滌中和，再以氯仿和甲醇做再結晶，便可得到 0.15 克的白色晶體(產率 38 %)；融點 254-256 °C；<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 8.08 (s, 2H, ArOH), 6.96-6.98 (d, 4H, ArH), 6.92-6.93 (d, 4H, ArH), 6.60-6.64 (t, 2H, ArH), 6.52-6.56 (t, 2H, ArH), 4.21-4.24 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.99-4.04 (q, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.27-3.30 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 1.56-1.60 (t, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。

### 25,27-Dipropoxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene (45)

秤取 0.22 克 (0.37 mmol) 的 1,3-雙丙基醚化-2,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arene **40**，和 2.00 克(0.05 mol)的 NaOH 與 10ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH，在 50ml 的 THF 中迴流 24 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl<sub>3</sub> 將產物溶出，並以 1N 稀鹽酸和去離子水洗滌中和，再以氯仿和甲醇做再結晶，即可得到 0.14 克的白色晶體(產率 75%)；融點 256-258 °C；<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 8.27 (s, 2H, ArOH), 7.02-7.04 (d, 4H, ArH), 6.89-6.91 (d, 4H, ArH), 6.71-6.75 (t, 2H, ArH), 6.60-6.64 (t, 2H, ArH), 4.29-4.32 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.95-3.98(t, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.34-3.38 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>-Ar), 2.01-2.10 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.28-1.32 (t, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。



### 25,27-Dibutoxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene (46)

秤取 0.18 克 (0.29 mmol) 的 1,3-雙丁基醚化-2,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arene **41**，和 2.00 克(0.05 mol)的 NaOH 與 10ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH，在 50ml 的 THF 中迴流 24 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl<sub>3</sub> 將產物溶出，並以 1N 稀鹽酸和去離子水洗滌中和，再以氯仿和甲醇做再結晶，便可得到 0.10 克的白色晶體(產率 64 %)；融點 212-216 °C；<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 8.24 (s, 2H, ArOH)，7.03-7.05 (d, 4H, ArH)，6.89-6.91 (d, 4H, ArH)，6.71-6.74 (t, 2H, ArH)，6.61-6.65 (t, 2H, ArH)，4.29-4.32 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar)，3.98-4.01(t, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)，3.35-3.38 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar)，2.01-2.07 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)，1.74-1.82 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)，1.06-1.10 (t, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。

### 25,27-Diallyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene (47)

秤取 0.34 克 (0.58 mmol) 的 1,3-雙丙烯基醚化-2,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arene **42**，和 2.00 克(0.05 mol)的 NaOH 與 10ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH，在 50ml 的 THF 中迴流 24 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl<sub>3</sub> 將產物溶出，並以 1N 稀鹽酸和去離子水洗滌中和，再以氯仿和甲醇做再結晶，便可得到 0.22 克的白色晶體(產率 76 %)；融點 208-210 °C；

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.93 (s, 2H, ArOH), 7.03-7.05 (d, 4H, ArH), 6.87-6.89 (d, 4H, ArH), 6.70-6.74 (t, 2H, ArH), 6.62-6.66 (t, 2H, ArH), 6.20-6.29 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.73-5.79 (d, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.41-5.42 (d, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.52-4.54 (q, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.29-3.32 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.35-3.38 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar)。

### **25,27-Dibenzyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene (48)**

取 0.38 克 (0.55 mmol) 的 1,3-雙苯甲基醚化-2,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arene **43**，和 2.00 克 (0.05 mol) 的 NaOH 與 10ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，在 50ml 的 THF 中迴流 24 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的  $\text{CHCl}_3$  將產物溶出，並以 1N 稀鹽酸和去離子水洗滌中和，再以氯仿和甲醇做再結晶，便可得到 0.15 克的白色晶體(產率 45%)；融點 230-232 °C；

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.78 (s, 2H, ArOH), 7.62-7.64 (d, 4H,  $\text{OCH}_2\text{ArH}$ ), 7.35-7.37 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{ArH}$ ), 7.03-7.05 (d, 4H, ArH), 6.86-6.88 (d, 4H, ArH), 6.73-6.75 (t, 2H, ArH), 6.64-6.6 (t, 2H, ArH), 5.05 (s, 4H,  $\text{OCH}_2\text{Ar}$ ), 4.29-4.32 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.31-3.34 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar)。

### **25,26-Dibenzyloxy-27,28-diacetoxycalix[4]arene (49)**

取 0.5 克 (0.83 mmol) 的單苯甲基醚化-2,3-雙乙醯酯化之

calix[4]arene **38**，與 0.05 克 (2.08 mmol) 的 NaH，然後加入30毫升的 CH<sub>3</sub>CN，然後將先前取的單苯甲基醚化-2,3-雙乙醯酯化之 calix[4]arene **38** 與 0.28克，1.67 mmol) 的 benzyl bromide，加入瓶中迴流14小時。反應後經減壓濃縮，並加入50毫升的 CHCl<sub>3</sub> 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次後，再的去離子水洗滌，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，經第一次結晶後先經簡單過濾，將剩餘濾液繼續靜置結晶，可得到 0.22 克的白色晶體(產率28%)；融點234-238 °C；<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 6.89-7.30 (m, 22H, OCH<sub>2</sub>ArH and ArH), 4.58-4.65 (q, 4H, OCH<sub>2</sub>ArH), 4.03-4.06 (d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.82-3.85 (d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.59-3.63(m, 3H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.47-3.51(d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.14-3.17(d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 2.96-2.99(d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 1.50(s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.23(s, 3H, COCH<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 170.2, 168.5, 155.2, 155.0, 148.6, 146.3, 137.5, 137.0, 135.8, 135.0, 134.9, 134.3, 133.7, 132.7, 132.4, 131.6, 130.1, 129.4, 129.3, 129.1, 128.9, 128.8, 128.6, 128.5, 128.5, 128.1, 128.1, 128.0, 127.3, 125.0, 124.8, 123.6, 122.7, 76.1, 37.9, 37.6, 30.6, 30.1, 20.2, 20.0；FAB-MS *m/e*: 689 (M<sup>+</sup>+1); HRMS(FAB) *m/e*: Calc. for C<sub>46</sub>H<sub>41</sub>O<sub>6</sub>+H<sup>+</sup>: 689.2890; Found: 689.2904。

## 25,26-Dibenzyloxy-27,28-dihydroxycalix[4]arene (50)

取 0.38 克 (0.69 mmol) 的 1,2-雙苯甲基醚化-3,4-雙乙醯酯化之 calix[4]arene **49**，2.00 克 (0.05 mol) 的 NaOH 溶於 6ml H<sub>2</sub>O 與 10ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH，在 50ml 的 THF 中迴流 24 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl<sub>3</sub> 將產物溶出，並以 1N 稀鹽酸洗滌中和 NaOH，產物再經濃縮後，以氯仿和甲醇做再結晶，便可得到 0.22 克的白色晶體(產率 65%)；融點 230-232 °C；<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 8.93 (s, 2H, ArOH), 6.56-7.50 (m, 22H, OCH<sub>2</sub>ArH and ArH), 5.05-5.08(d, 2H, OCH<sub>2</sub>ArH), 4.87-4.90(d, 2H, OCH<sub>2</sub>ArH), 4.46-4.49(d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.23-4.26(d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.10-4.13(d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.32-3.35 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.22-3.25(d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 153.1, 151.0, 136.5, 134.6, 134.4, 129.2, 129.1, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.0, 124.9, 120.4, 78.4, 31.8, 30.5；FAB-MS *m/e*: 605 (M<sup>+</sup>+1); HRMS(FAB) *m/e*: Calc. for C<sub>42</sub>H<sub>37</sub>O<sub>4</sub>+H<sup>+</sup>: 605.2708; Found: 605.2688。

## 25-Ethoxy-27-benzoyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene (51)

取 0.50 克(1.11 mmol) 的單乙基醚化之 calix[4]arene **29**，溶於 10 毫升的 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 中，然後慢慢滴入 0.31 克(2.20 mmol) PhCOCl 溶液並

在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為透明黃色，在冰浴下持續攪拌 25 分鐘。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的  $\text{CHCl}_3$  將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌兩次，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.42 克的白色粉狀晶體(產率 68 %)；融點 302-304 °C； $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 8.47-8.50 (d, 2H, ArH), 7.62-7.64 (t, 1H, ArH), 7.49-7.53 (t, 2H, ArH), 7.17 (s, 2H, ArOH), 6.68-7.06 (m, 12H, ArH), 4.19-4.22 (q, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.07-4.13 (m, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.53-3.57 (d, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.38-3.42 (d, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 1.81-1.85 (t, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )； $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 165.6, 152.9, 150.7, 145.4, 133.4, 132.8, 132.5, 130.7, 129.8, 129.6, 128.9, 128.9, 128.6, 128.4, 128.4, 126.5, 126.3, 126.0, 119.5, 72.6, 32.0, 31.9, 15.2。

### **25-Propoxy-27-benzoyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene (52)**

取 0.50 克(1.07 mmol) 的單丙基醚化之 calix[4]arene **30**，溶於 10 毫升的  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  中，然後慢慢滴入 0.30 克 (2.13 mmol)  $\text{PhCOCl}$  溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為透明黃色，在冰浴下持續攪拌 25 分鐘。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的  $\text{CHCl}_3$  將產

物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌兩次，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.48 克的白色粉狀晶體(產率 78 %)；融點 256-258 °C；<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 8.47-8.50 (d, 2H, ArH), 7.63-7.65 (t, 1H, ArH), 7.50-7.54 (t, 2H, ArH), 6.75-7.09 (m, 12H, ArH and m, 2H, ArOH), 4.08-4.14 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>3</sub> and m, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.51-3.55 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.38-3.41 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 2.17-2.23 (m, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.35-1.39 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)；<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 165.5, 152.9, 152.9, 150.8, 145.3, 133.4, 132.7, 132.7, 132.4, 132.3, 130.7, 130.6, 129.7, 129.6, 129.5, 128.9, 128.9, 128.6, 128.6, 128.4, 126.6, 126.6, 126.2, 126.0, 119.4, 78.9, 31.8, 23.4, 10.9。

### **25-Butoxy-27-benzoyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene (53)**

取 0.50 克(1.04 mmol) 的單丁基醚化之 calix[4]arene **31**，溶於 10 毫升的 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 中，然後慢慢滴入 0.43 克, (3.05 mmol) PhCOCl 溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為透明黃色，在冰浴下持續攪拌 25 分鐘。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl<sub>3</sub> 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌兩次，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結

晶，可得到 0.32 克的白色粉狀晶體(產率 53 %)；融點 243-245 °C；  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 8.46-8.49 (d, 2H, ArH), 7.63-7.64 (m, 1H, ArH), 7.51-7.55 (m, 2H, ArH), 6.65-7.07 (m, 12H, ArH and m, 2H, ArOH), 4.10-4.13 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H}_3$  and m, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.51-3.55 (d, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.37-3.41 (d, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 2.17-2.21 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H}_3$ ), 1.74-1.76 (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H}_3$ ), 1.13-1.16 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H}_3$ )； $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 165.5, 152.9, 150.9, 145.4, 133.4, 132.6, 132.3, 132.2, 130.6, 130.5, 129.8, 129.6, 129.2, 129.1, 128.9, 128.9, 128.5, 128.5, 128.4, 128.1, 126.6, 126.2, 125.9, 119.4, 77.2, 32.5, 31.8, 19.2, 14.1。

### 25-Allyloxy-27-benzoyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene (54)

取 0.50 克(1.08 mmol) 的單丙烯基醚化之 calix[4]arene **32**，溶於 10 毫升的  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  中，然後慢慢滴入 0.37 克, (2.63 mmol)  $\text{PhCOCl}$  溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為透明黃色，在冰浴下持續攪拌 25 分鐘。反應後，經減壓濃縮，加入 50 毫升的  $\text{CHCl}_3$  將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌兩次，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.37 克的白色粉狀晶體(產率 60 %)；融點 212-214 °C；  
 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) 8.45 -8.47 (d, 2H, ArH), 7.64 -7.66 (t, 1H, ArH), 7.52 -7.56

(t, 2H, ArH), 6.67-7.07(m, 12H, ArH and m, 2H, ArOH), 6.31-6.35 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.75-5.80(d, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.53-5.56-(d, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.62-4.64 (d, 2H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.12-4.17-(dd, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.52-3.55 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.40-3.43 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 165.4, 152.9, 151.0, 145.3, 133.5, 132.7, 132.3, 132.1, 130.7, 130.6, 129.6, 129.5, 128.9, 128.7, 128.6, 128.5, 128.5, 126.8, 126.2, 126.1, 119.5, 119.2, 31.9, 31.9。

### 25-Benzoyloxy-27-benzoyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene (55)

取 0.50 克(0.97 mmol) 的單苯甲基醚化之 calix[4]arene **33**，溶於 10 毫升的 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 中，然後慢慢滴入 0.22 克, (1.28mmol) PhCOCl 溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為透明黃色，持續在冰浴下攪拌 25 分鐘。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl<sub>3</sub> 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌兩次，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.39 克的白色粉狀晶體(產率 66 %)；融點 238-240 °C；<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 8.35-8.38 (d, 2H, ArH), 7.41-7.66 (m, 3H, ArH and m, 5H, OCH<sub>2</sub>ArH), 6.72-7.08 (m, 12H, ArH and m, 2H, ArOH), 5.12 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.22-4.25 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.06-4.09 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar),



3.47-3.51 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.39-3.42 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 165.4, 153.0, 151.4, 145.1, 136.0, 133.4, 132.7, 132.2, 130.5, 129.5, 129.3, 129.0, 128.9, 128.7, 128.6, 128.5, 127.9, 127.2, 126.1, 126.0, 119.4, 79.0, 31.7 ; FAB-MS *m/e* : 619 (M<sup>+</sup>+1) ; Calc. for C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> + H<sup>+</sup> : 619.2486 ; HR-FAB-MS *m/e* : 619.2488 。

### 25,26-Diallyloxy-27-benzoyloxy-28-dihydroxycalix[4]arene (56)

取 0.5 克 (0.88 mmol) 的單丙烯基醚化對位單苯甲酸酯化之 calix[4]arene **54**，與 (0.21 克，1.75 mmol) 的 allyl bromide，並加入 0.05 克 (2.08 mmol) 的 NaH，於 15 毫升的 CH<sub>3</sub>CN 中迴流 3.5 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 30 毫升的 CHCl<sub>3</sub> 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸 洗滌數次後，再以去離子水洗滌，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.21 克的白色晶體(產率 39 %)；融點 166-172 °C；<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 8.48-8.50(d, 2H, ArH), 7.62-7.65(t, 1H, ArH), 7.52-7.55(t, 2H, ArH), 6.55-7.15(m, 12H, ArH), 6.26-6.33(m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.10-6.16(m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.86(s, 1H, ArOH), 5.53-5.57(d, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.38-5.41(d, 1H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.83-4.93(dd, 2H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.41-4.63(m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> and d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.23-4.30(t, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.08-4.12(d,

1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.26-3.47 (m, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar) ; <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 166.0, 155.1, 153.3, 152.6, 146.0, 136.8, 136.3, 134.7, 134.1, 133.5, 133.3, 132.9, 132.6, 132.1, 131.1, 130.6, 130.0, 129.1, 129.0, 128.9, 128.9, 128.8, 128.5, 128.5, 128.4, 128.0, 127.8, 127.6, 125.0, 124.6, 123.5, 119.5, 118.4, 117.9, 75.2, 31.9, 31.4 ; FAB-MS *m/e*: 609 (M<sup>+</sup>+1); HRMS(FAB) *m/e*: Calc. for C<sub>41</sub>H<sub>37</sub>O<sub>5</sub>+H<sup>+</sup>: 609.2645; Found: 609.2641 .

### 25,26-Dibenzyloxy-27-benzoyloxy-28-dihydroxycalix[4]arene (57)

取 0.5 克 (0.81 mmol) 的單苯甲基醚化對位單苯甲酸酯化之 calix[4]arene **55**，與 (0.42 克, 2.46 mmol) 的 benzyl bromide，另外在加入 0.06 克, 1.5 mmol 的 NaH，並加入 15 毫升的 CH<sub>3</sub>CN，於瓶中迴流 3 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 30 毫升的 CHCl<sub>3</sub> 將產物溶出，先以 1N 的稀鹽酸洗滌數次後，再以去離子水洗滌，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.36 克的白色晶體(產率 62 %)；融點 244-246 °C；<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 8.54-8.56(d, 2H, ArH), 7.64-7.66(t, 1H, ArH), 7.53-7.57(t, 2H, ArH), 6.52-7.48(m, 12H, ArH and m, 10H, OCH<sub>2</sub>ArH), 5.94(s, 1H, ArOH), 5.05-5.08(d, 1H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.94-4.97(d, 1H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.83-4.87(dd, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.25-4.29(d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.16-4.19(d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.02-4.05(d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar),

3.84-3.88(d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.23-3.28(dd, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.18-3.20(d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 2.95-2.98(d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar) ; <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 166.0, 154.2, 153.3, 152.4, 146.0, 136.8, 136.6, 136.4, 134.3, 133.4, 133.0, 132.6, 132.3, 131.5, 130.7, 130.3, 130.1, 129.2, 129.1, 128.9, 128.7, 128.7, 128.6, 128.6, 128.4, 127.9, 127.8, 127.6, 127.6, 126.4, 125.0, 124.6, 123.4, 119.6, 78.1, 31.7, 31.4, 31.3, 31.0 ; FAB-MS *m/e*: 709 (M<sup>+</sup>+1); HRMS(FAB) *m/e*: Calc. for C<sub>49</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>: 708.2867; Found: 708.2877。

### 25,26-Diallyloxy-27,28-dihydroxycalix[4]arene (58)

取 0.22 克 (0.33 mmol) 的 1,2-雙丙烯基醚化-3-苯甲酸酯化之 calix[4]arene **56**，0.5 克 (0.01 mol) 的 NaOH 與 10ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH，在 30ml 的 THF 中迴流 16 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 CHCl<sub>3</sub> 將產物溶出，並以 1N 稀鹽酸洗滌中和 NaOH，再以去離子水洗滌數次，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，便可得到 0.09 克的白色晶體(產率 49 %)；融點 155-160 °C；<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)8.72(s, 2H, ArOH), 6.59-7.05(m, 12H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 6.37-6.39(m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.55-5.60(d, 2H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.39-5.42(d, 2H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.66-4.67(m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.49-4.53(m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> and d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.32-4.36(d, 3H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.34-3.43(m, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar) ;

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  153.1, 151.0, 134.6, 134.3, 133.5, 129.2, 129.1, 129.0, 128.7, 128.7, 128.0, 124.9, 120.6, 119.1, 77.3, 31.9, 31.7, 30.4。

### 25,26-Diethoxy-27,28-dihydroxycalix[4]arene (59)

將 0.50 克(1.11 mmol) 的單乙基醚化單苯甲酸之 calix[4]arene **51**，與 0.04 克 (1.66 mmol) 的 NaH 及 0.04 克，(1.69 mmol) 的 iodoethane，加入 30 毫升的  $\text{CH}_3\text{CN}$ ，加入瓶中迴流 16 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的  $\text{CHCl}_3$  將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌，再以去離子水洗滌，有機溶液部分先行減壓濃縮，然後，直接將固體殘留物溶於 30ml 的 THF 中，並加入 0.3 克的 NaOH(7.5 mmol)與 10ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  迴流 24 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的  $\text{CHCl}_3$  將產物溶出，並以 1N 稀鹽酸洗滌中和，產物在經濃縮後，以氯仿和甲醇做再結晶；第一次結晶時，先進行簡單過濾，將濾液靜置，以進行第二次結晶，結晶後即可得到 0.11 克的白色晶體(產率 25%)；融點 185-190 °C； $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )8.85(s, 2H, ArOH), 6.59-7.04(m, 12H, ArH), 4.50-4.53(d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.35-4.38(d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.31-4.34(d, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.19-4.23(m, 2H OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.04-4.10(m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.38-3.42(d, 3H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.33-3.37(d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 1.68-1.72(t, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)；

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  153.2, 151.1, 134.7, 134.3, 129.4, 129.2, 129.0, 128.7, 127.9, 124.7, 120.5, 71.7, 31.9, 31.7, 30.1, 15.5 ; FAB-MS  $m/e$ : 480 ( $\text{M}^+$ ); HRMS(FAB)  $m/e$ : Calc. for  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_4$ : 480.2293; Found:480.2301。

## 25-Ethoxy-26-benzoyloxy-27,28-dihydroxycalix[4]arene (60)

取 0.50 克(1.11 mmol) 的單乙基醚化單苯甲酸之 calix[4]arene **51**，1.24 克 (8.99 mmol) 的  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ，在 50 毫升的  $\text{CH}_3\text{CN}$  中迴流 16 小時。反應後，先利用減壓濃縮法除去溶劑，並加入 50 毫升的  $\text{CHCl}_3$  將產物溶出，，並以氯仿和甲醇做再結晶，可得到 0.28 克的白色晶體(產率 56%)；融點 266-268  $^\circ\text{C}$ ； $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  9.70(s, 1H, ArOH), 9.14(s, 1H, ArOH), 8.62-8.64(d, 2H, ArH), 7.59-7.70 (t, 1H, ArH and t, 2H, ArH), 6.59-7.28(m, 12H, ArH), 4.29-4.39(dd, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.01-4.16(dd, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar and m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.83-3.88(m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.45-3.55(dd, 3H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.29-3.33(d, 1H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 1.21-1.25(t, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ;  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  166.4, 152.2, 152.0, 149.5, 144.9, 135.6, 133.7, 133.4, 133.3, 133.3, 130.8, 130.2, 130.1, 129.7, 129.5, 129.3, 129.1, 129.0, 128.6, 128.5, 128.4, 128.0, 127.7, 127.4, 127.4, 126.2, 126.0, 121.7, 119.8, 72.9, 32.7, 31.9, 31.7, 30.4, 14.8 ; FAB-MS  $m/e$ : 557 ( $\text{M}^++1$ ); HRMS(FAB)  $m/e$ : Calc. for  $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{O}_5+\text{H}^+$ : 557.2333; Found:557.2328。

## 25,26-Dibenzyloxy-27,28-dihydroxycalix[4]arene (61)

將 0.35 克的化合物 **57**，0.2 克 (5 mmol) 的 NaOH 與 10ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH，在 30ml 的 THF 中迴流 16 小時，反應後經減壓濃縮，並加入 CHCl<sub>3</sub> 將產物溶出，並以 1N 稀鹽酸洗滌中和 NaOH，再的去離子水洗滌，有機部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以丙酮與甲醇做再結晶，便可得到 0.25 克的白色晶體(產率 83%)，其 <sup>1</sup>H-NMR 光譜與化合物 **50** 完全一致。

