

私立東海大學應用化學研究所碩士論文

指導教授：楊定亞 博士

4-羥基香豆素與 1-甲基喹啉碘鹽衍生物之反應  
及其潛在應用

Reactions of 4-hydroxycoumarins with 1-methyl  
quinolinium derivatives and their potential

applications



研究生：張景富 撰

中華民國九十九年六月

私立東海大學碩士班研究生  
論文口試委員審定書

化學系碩士班 張景富君所提之論文

4-羥基香豆素與 1-甲基喹啉碘鹽衍生物之反應  
及其潛在應用

Reactions of 4-hydroxycoumarins and 1-methyl quinolinium  
derivatives and their potential applications

論文口試委員會 召集人 張耀平 (簽章)  
委員 梁作明  
楊定廷

中華民國 99 年 6 月 29 日

私立東海大學碩士班研究生

論文指導教授推薦書

化學系碩士班 張景富 君所提之論文

4-羥基香豆素與 1-甲基喹啉碘鹽衍生物之反應

及其潛在應用

Reactions of 4-hydroxycoumarins and 1-methyl quinolinium  
derivatives and their potential applications

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 楊金基 (簽章)

99 年 6 月 29 日

# 目錄

誌謝.....	II
摘要.....	III
Abstract.....	IV
圖表目錄.....	V
圖譜目錄.....	VIII
壹、緒論.....	1
1.1 螢光氧化還原開關.....	1
1.2 光致變色性.....	11
1.3 4-羥基香豆素簡介.....	23
貳、研究動機.....	26
參、結果與討論.....	32
肆、結論.....	47
伍、實驗部份.....	48
5.1 儀器儀器設備及試藥來源.....	48
5.2 化合物的合成.....	50
陸、參考資料.....	59
柒、光譜資料.....	62

## 誌謝

首先我要感謝我的指導教授楊定亞老師在這學習期間細心指導，無論是知識、研究亦或者是生活上各方面都給予我們最大的鼓勵與幫助，感謝您一直以來對我們的付出與關心。再來，我要感謝我的另外二位口試委員—顏耀平老師及梁偉明老師能在繁忙中抽空來指導口試事宜，使我受惠良多。研究生涯中佩玉、詩倫、天嵐、佑昇、振彬、志能、俊廷、雅惠、其輝、榮仁、智榮、俊嘉、藝銓、君翰、巧文、永柏、緯哲、是勳、志宇等學長姐、同學及學弟妹在實驗上的幫助這段時間的陪伴與相處。最後感謝我的家人對於我的愛護與支持，使我無後顧之憂地完成我的學業，一路來要感謝的人太多，無法一一列出；未來，我會盡我最大努力來報答你們。總之，謝謝你們！

## 摘要

### 4-羥基香豆素與 1-甲基喹啉碘鹽衍生物之反應及其潛在應用

使用 4-羥基香豆素衍生物 **10** 和 1-甲基喹啉碘鹽 **18** 有效合成一個氧氮二環化合物 **5a**，並探討其螢光氧化還原開關性質，結果顯示開環的化合物 **5b** 螢光強度明顯減少，而經氧化開環化合物可以迅速恢復到原來的合環形式 **5a**，此開環與閉環之轉換可視為一種潛在雙穩態系統螢光氧化還原開關。

另，2-甲醛基-4-羥基香豆素 **19** 與喹啉碘鹽 **15** 反應，接著使用硼氫化鈉還原亦可快速得到香豆素與啡啶耦合雜環化合物及螺吡喃衍生物 **6a**，前者具有氧化還原開關性質，後者若經適當修飾，有機會成為潛在之光致變色物。

## Abstract

### Reactions of 4-hydroxycoumarins with *N*-methylquinolinium derivatives and their potential applications

An oxazabicyclic derivative **5a** was efficiently synthesized by coupling of 7-dimethylamino-4-hydroxycoumarin **10** with *N*-methyl-2-phenylquinolinium iodide **18** and to investigate its fluorescence redox-switching properties. Chemical reduction of this strongly fluorescent oxazabicyclic derivative results in the ring-opened product with a distinct decrease in emission intensity. The resulting ring-opened species can be swiftly reverted to the original ring-closed form by DDQ oxidation.

A novel coumarin and phenanthridine-fused heterocycle and an oxazaspiropyran derivative **6a** were also prepared by first base-mediated condensation of coumarins **19** and *N*-methylquinolinium salts **15**, and followed by sodium borohydride reduction. The former was found to possess redox switching properties; the latter, with suitable modifications, may have the potential to function as a photochromic colorant.

## 圖表目錄

圖一、含金屬之氧化還原開關 .....	2
圖二、全有機螢光氧化還原開關設計原理 .....	3
圖三、chloro-naphthoquinone 氧化還原開關 .....	4
圖四、以 2-chloro-1,4-naphthoquinone 為主體氧化還原開關 .....	4
圖五、以 carbazoloquinone 為主體氧化還原開關 .....	5
圖六、以 anthraquinone 為主體氧化還原開關 .....	7
圖七、TTF 類型電子捐贈形成螢光氧化還原開關的圖示 .....	7
圖八、TTF 之氧化還原開關 .....	9
圖九、化合物於二種狀態 (A 和 B) 下吸收不同電磁輻射之可逆變化 .....	11
圖十、被吸收之波長與顏色之關係圖 .....	12
圖十一、光致變色性質的化合物 .....	13
圖十二、Spirooxazines 的照光平衡 .....	17
圖十三、有機光致變色化合物的應用 .....	17
圖十四、有機光致變色物(a) spiropyrans、(b) spirooxazines 和(c) chromenes (d) fulgides (e) diarylethenes 的光化學反應 .....	19
圖十五、diarylethenes 衍生物照光反應其顏色變化 .....	20



圖十六、Fulgide 及 1,2-dithienylcyclopentene 衍生物之照光平衡 .....	21
圖十七、dithienylcyclopentene 衍生物其顏色變化 .....	21
圖十八、Tonka beans、coumarin 及 4-hydroxycoumarin .....	23
圖十九、香豆素反應位置標示 .....	25
圖二十、化合物 <b>2a</b> 和化合物 <b>2b</b> 照光前後之結構變化示意圖 .....	26
圖二十一、氧氮三環化合物之氧化還原開關結構 .....	27
圖二十二、oxazabicyclic 衍生物之製備 .....	29
圖二十三、合成二環化合物之組成 .....	30
圖二十四、潛在螢光氧化還原開關 .....	30
圖二十五、合成以化合物 spiropyran 為主體化合物的主要組成分子 .....	31
圖二十六、潛在 spiropyran 光致變色化合物 .....	31
圖二十七、氧氮二環化合物 <b>7a</b> 之合成流程 .....	33
圖二十八、合成氧氮二環化合物 <b>7a</b> 之反應機構 .....	34
圖二十九、氧氮二環化合物 <b>7a</b> 的氧化還原反應示意圖 .....	34
圖三十、氧氮二環化合物 <b>5a</b> 之合成流程 .....	35
圖三十一、化合物 <b>5a</b> 的氧化還原反應示意圖 .....	36
圖三十二、化合物 <b>5a</b> 及 <b>5b</b> 之 X-ray 晶體繞射結構圖 .....	37
圖三十三、化合物 <b>5a</b> 及 <b>5b</b> 之不同溶劑下之螢光量子產率 .....	38

圖三十四、氧氮二環化合物 <b>8a</b> 與 <b>9a</b> 預期之合成流程 .....	39
圖三十五、香豆素衍生物 <b>23a</b> 之合成流程 .....	41
圖三十六、合成以香豆素衍生物 <b>23a</b> 為主體之反應機構 .....	42
圖三十七、香豆素衍生物 <b>23a</b> 、 <b>23b</b> 氧化還原反應示意圖及可見光與 長波長 365nm 顏色變化測試圖片 .....	43
圖三十八、合成以螺吡喃為主體化合物 <b>6a</b> 之合成流程 .....	44
圖三十九、化合物 <b>6a</b> 之 X-ray 晶體繞射結構圖 .....	45
圖四十、合成以螺吡喃為主體化合物 <b>6a</b> 之可能的反應機構 .....	46
圖四十一、化合物 <b>6a</b> 之性質測試 .....	46
表一、顏色改變的現象及其應用 .....	16
表二、試劑加料方式改變影響氧氮二環化合物 <b>7a</b> 產率變化 .....	33
表三、化合物 <b>5a</b> 、 <b>5b</b> 在不同溶劑下之螢光量子產率 .....	38

## 圖譜目錄

圖譜一、化合物 <b>15</b> 氫核磁共振光譜圖 .....	62
圖譜二、化合物 <b>16</b> 氫核磁共振光譜圖 .....	63
圖譜三、化合物 <b>17</b> 氫核磁共振光譜圖 .....	64
圖譜四、化合物 <b>18</b> 氫核磁共振光譜圖 .....	65
圖譜五、化合物 <b>19</b> 氫核磁共振光譜圖 .....	66
圖譜六、化合物 <b>19</b> 碳核磁共振光譜圖 .....	67
圖譜七、化合物 <b>7a</b> 氫核磁共振光譜圖 .....	68
圖譜八、化合物 <b>7a</b> 碳核磁共振光譜圖 .....	69
圖譜九、化合物 <b>7b</b> 氫核磁共振光譜圖 .....	70
圖譜十、化合物 <b>7b</b> 碳核磁共振光譜圖 .....	71
圖譜十一、化合物 <b>5a</b> 氫核磁共振光譜圖 .....	72
圖譜十二、化合物 <b>5a</b> 碳核磁共振光譜圖 .....	73
圖譜十三、化合物 <b>5b</b> 氫核磁共振光譜圖 .....	74
圖譜十四、化合物 <b>5b</b> 碳核磁共振光譜圖 .....	75
圖譜十五、化合物 <b>23a</b> 氫核磁共振光譜圖 .....	76
圖譜十六、化合物 <b>23a</b> 碳核磁共振光譜圖 .....	77
圖譜十七、化合物 <b>6a</b> 氫核磁共振光譜圖 .....	78
圖譜十八、化合物 <b>6a</b> 碳核磁共振光譜圖 .....	79

圖譜十九、化合物 <b>6a</b> 質譜圖 .....	80
圖譜二十、化合物 <b>5a</b> X-ray 晶體分析圖 .....	83
圖譜二十一、化合物 <b>5b</b> X-ray 晶體分析圖 .....	92
圖譜二十二、化合物 <b>6a</b> X-ray 晶體分析圖 .....	101

4-羥基香豆素與 1-甲基喹啉碘鹽衍生物之反應  
及其潛在應用

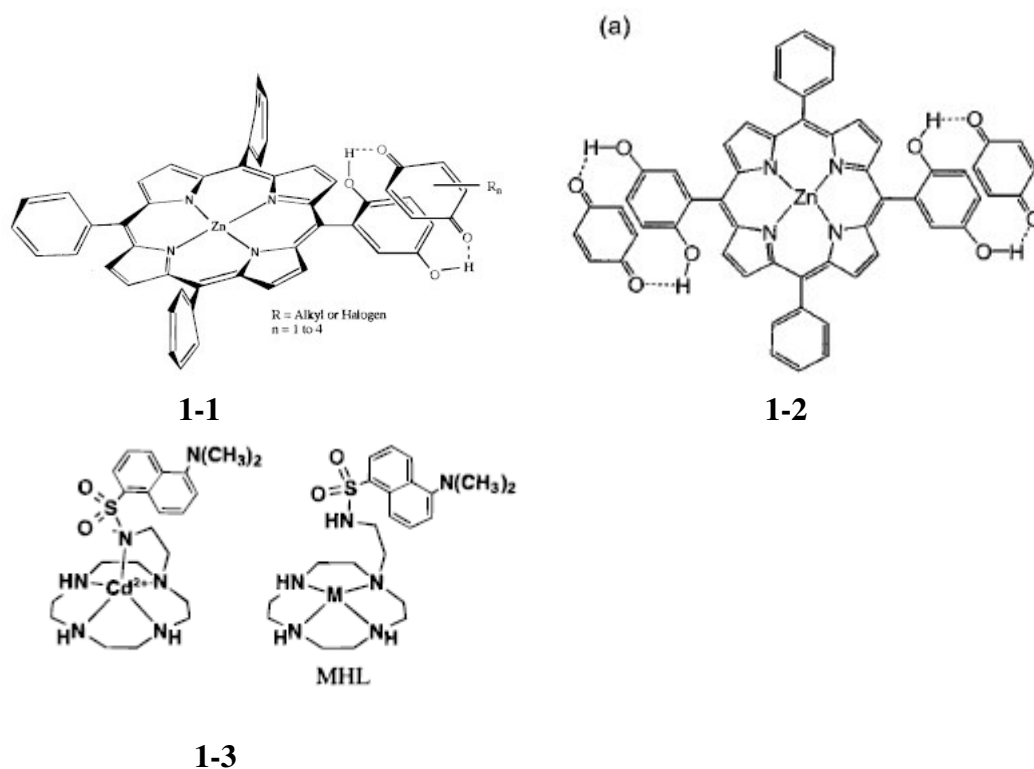
Reactions of 4-hydroxycoumarins with 1-methyl  
quinolinium derivatives and their potential  
applications

# 壹、緒論

## 1.1 螢光氧化還原開關

分子開關(molecular switch)是指因外界環境的擾動而造成分子光學或電子特性之可逆改變，<sup>1</sup>由於對它們電位的應用有興趣，如分子記憶體、分子開關和化學(生物)的感測器，以及分子電子學和光子學，<sup>7</sup>已被廣泛地研究和發展。很多例子是由一個分子以上所組成的裝置，並以它們的光學特性為基礎(例如：光致變色、發光、非線性光學)，藉由外部的刺激像是化學的、電化學的和光的輸入能夠被轉換或被控制。現今氧化還原開關，利用氧化還原控制化學結構變化，未來可與影像技術、生物學和生物化學連接在一起。像是氧化還原電位與螢光強度大小連結在一起，對研究內部和外部的氧化還原態是實用的。

一個螢光氧化還原開關的設計是集合一個氧化還原活化的子單位 [控制單位(control unit)]，它能夠存在於兩個不同且較穩定的氧化態 [例如：雙穩態系統 (bistable system)]；以及螢光發光團 [活化單位 (active unit)]，它能夠藉由控制單位的氧化態放射。<sup>2</sup> 控制單位分子開關的系統經由氧化還原轉換，具有代表性的組成像是，中間是金屬藉由多環受體環繞的氧化還原對 (例如  $M^{(n+1)+}/Mn^{+}$ )，<sup>3,4</sup> 如圖一所示的。



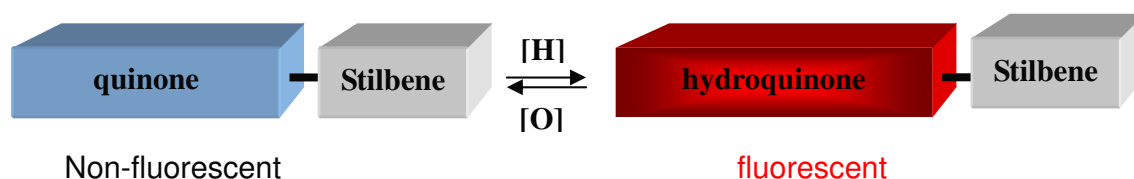
Goulle, V.; Harriman, A.; Lehn, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1034

圖一、含金屬之氧化還原開關

這些含金屬的分子開關系統有很多缺點，包含(1)分子結構複雜、(2)組成錯合物之間的關係，以及各種不穩定的介質。<sup>5</sup> 因此對於發展純有機化學 (all organic) 和電化學的螢光分子開關有很大的期待。這裡我們探討很多最近發表的純有機分子開關，以及他們的設計原理，可以用來當作未來我們發展新的螢光氧化還原開關的參考資料。

由於純有機氧化還原開關在功用上還有些侷限，因此目前被研究發展的類型並不多，其中被研究最廣的類型為 quinone。

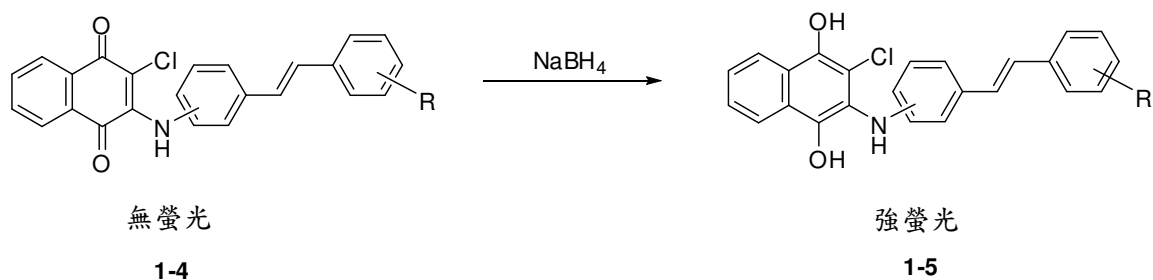
在 2003 年，Bittner 和他的同事證明 quinone 受體直接與 stilbene 共價連接，<sup>6</sup> 產生新型的施-受體系統，即有一效率高的螢光團連結至另一個活化的氧化還原螢光消光團。<sup>7,8</sup> quinone 是很好的電子受體，在單態可抑制螢光團釋於螢光；<sup>9,10</sup> 而且抑制的效率藉由氧化還原的電位，形成一符合 quinone-hydroquinone 的系統。stilbene 激發態造成內部的螢光放射，分子內電子轉移是經由 stilbene 被激發至鄰近的 quinone 受體。如此一來，發現 stilbene 被還原連接到 quinone 上，形成一符合 stilbene-linked hydroquinones，便可以減少或是移去這個抑制的效應。這個動力學的系統可以以下列圖二表示：



圖二、全有機螢光氧化還原開關設計原理

依據這個方法，有機的氧化還原對 quinone/hydroquinone 已經可以用來控制含有 stilbene 群的發光化合物開關之元件，即當作動作元件。引用 chloro-naphthoquinone 為取代基用來轉移 amino stilbenes，造成螢光完全被抑制，之後 quinonic moiety 被還原成 hydroquinonic moiety，產生強的螢光，如圖三所表示的。

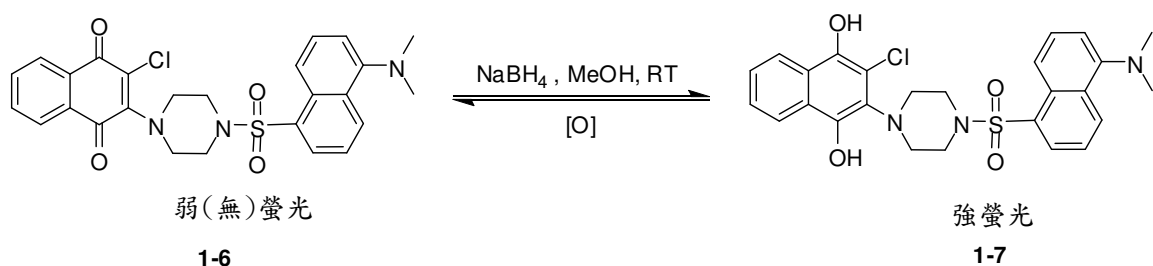




Sutovsky, Y.; Likhtenshtein, G. I.; Bittner, S. *Tetrahedron* **2003**, 59, 2939.

圖三、chloro-naphthoquinone 氧化還原開關

在 2005 年，Bittner 和他的同事發表以 2-chloro-1,4-naphthoquinone 為主體的新型純有機分子系統作為一氧化還原開關，在結構上含有一螢光基團 5-dimethylaminonaphthalene (dansyl) 通過非共軛的 piperazine (間隔體)。在室溫下當以化合物 **1-6** 形式存在時，螢光會被完全抑制。由於分子內電子調動到毗鄰對苯二酮接受器，使得在 dansyl 激發態內的螢光放射被抑制。當加入硼氫化鈉 (sodium borohydride) 後，將其還原成 naphthohydroquinone **1-7** 使強螢光出現，如圖四：



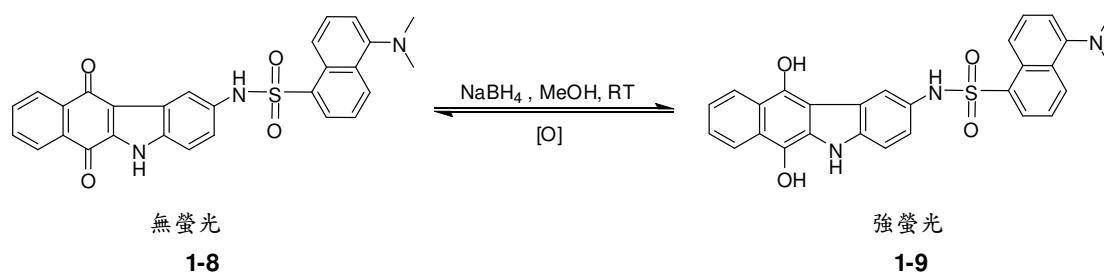
Bittner, S. et al. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8427–8430.

圖四、以 2-chloro-1,4-naphthoquinone 為主體氧化還原開關

在 2006 年時，Bittner 和他的同事進一步合成一新型三種成分純

有機的氧化還原開關，<sup>11</sup> 以沒有共軛的 piperazine 為間隔，在 2-chloronaphthoquinone 與 5-dimethylaminonaphthalene (dansyl) 之間形成共價的橋樑所構成的；藉由改變共軛的間隔體，探討這些結構的改變將會如何影響其氧化還原轉換的特性。

新分子開關由穩定的、平面的 carbazoloquinone moiety 構成，經由 NH 為間隔，與 5-dimethylaminonaphthalene (螢光分子) 形成共價的橋樑，dansyl 的激發態本身可以發出螢光，但在化合物 **1-8**(圖五) 時完全被限制住 (OFF)，可能是由於從激態的 dansyl 分子內電子轉移至鄰近的 carbazoloquinone 受體。然而加入氫硼化鈉後，quinone 會立刻進行還原反應，形成 hydroquinone 後即釋放出螢光。化合物 **1-8** 的螢光可以完全地被限制住，不論是在質子性溶劑或是在極性非質子性溶劑下，如 DMSO、氰甲烷/水、乙醇或是甲醇，由此可見，其螢光抑制與溶劑無關。

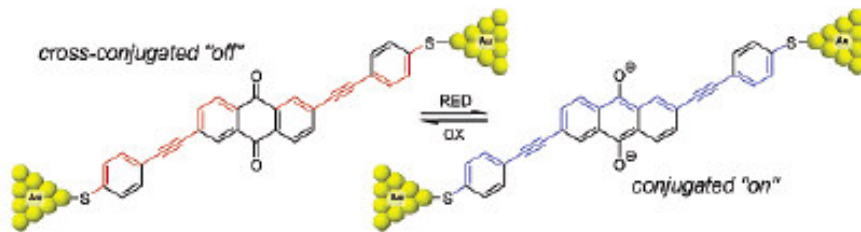


圖五、以 carbazoloquinone 為主體氧化還原開關

在以上的系統中，藉由控制氧化還原反應或改變間隔物及螢光的

子單位，可使新分子的開關系統的形成有多種變化，尤其在分子電子學和分子辨識的領域之應用上有很大的興趣。所以表示改變間隔物的本質，即從沒有共軛的環變為穩定共軛的結構，導致結構改變，不但可以對電子的吸收及放射過程直接影響，也可以改變開關的特性。

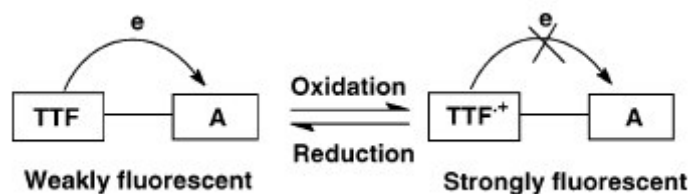
在 2006 年時，Hummelen 和他的同事敘述有關以分子的金屬絲具有 anthraquinone 為中心和末端為 thioacetyl 基之合成，<sup>12</sup> 接著與金電極綁在一起，以 anthraquinone 系統為模型，*tert*-butylthio 群為取代基，能夠形成可逆的電化學開關，經由兩個電子的氧化和還原反應，從非線性的共軛（傳導性低，開關為關）變為線性的共軛（傳導性高，開關為開）。這項特性運用在分子的電子裝置上，以 anthraquinone 為基礎的金屬絲，能夠用來當作控制氧化還原的開關。長遠的目標是利用將此分子應用在電子裝置，藉由其導電性為一可逆的氧化還原開關，從低電位（關）到高電位（開），反之亦然。作者以 anthraquinone 為基礎的分子金屬絲，此為可逆的開關，從非線性的共軛（傳導性低，開關為關）變為線性的共軛（傳導性高，開關為開），以圖六表示。在這例子當中，anthraquinone 是被用來當作氧化還原活化的子單位（控制單位）。



Van Dijk, Elisabeth H.; Myles, Daniel J. T.; Van der Veen, Marleen H.; Hummelen, Jan C. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 333.

圖六、以 anthraquinone 為主體氧化還原開關

自從 tetrathiafulvalene (TTF) 合成出來後，<sup>13</sup> TTF 及其衍生物為有機導體的最小組成單位，甚至是超導體已經積極地被研究。<sup>14</sup> 最近這幾年來，電子的施體-受體 (D-A) 以 TTF 為單體的化合物，已經受到很多的注意。舉例來說，D-A 包含 TTF 為單體的化合物，以被用來當做電子轉移作用和分子整流器的研究基礎之模型。<sup>15</sup> 在 2004 年時，Zhu 和他的同事以 TTF 和 anthracene 之單體為基礎，<sup>16</sup> 描述一新的氧化還原螢光開關，以圖七表示。

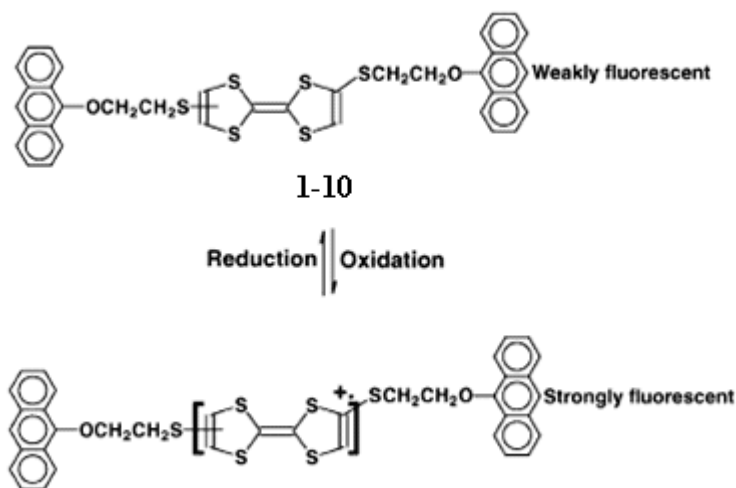


圖七、TTF 類型電子捐贈形成螢光氧化還原開關的圖示

TTF 型電子施體的一明顯特性是，他們可以被氧化成陽離子自由基和兩個陽離子的類型，而且在一非常靠近的電位範圍下是可逆地。因此，這些 TTF 型電子施體的電子施體之能力，其可以藉由化學或電化學的氧化還原反應被調整，此調整是可逆的。利用 TTF 型電子施體這項特性之優點，即可能以 D-A 化合物為基礎，作出一新的氧化還原螢光開關，從本質上來講，D 是 TTF 的單體，而 A 是受體的單體。此一氧化還原螢光開關之工作機制以下列來表示 (圖七)：(1) 由於光激發後所造成的電子轉移反應，即 photoinduced electron transfer (PET)，使得從 TTF 的單體成為 acceptor 單體的激發態，這些 D-A 化合物在氧化前呈現出微弱的螢光；(2) 在氧化之後，TTF 的單體之電子施體的能力減弱，因此 PET 反應將被制止，導致螢光增強；(3) 將 TTF 的陽離子自由基還原成中性的 TTF 單體會導致螢光減弱。TTF 和 TTF 的陽離子自由基之間的轉換是可逆的，所以此類的螢光開關的作用亦是可逆的。

化學的氧化反應能夠造成螢光增強可用來解釋化合物 **1-10**(圖八)的現象，更重要地，藉由連續的電化學氧化和還原反應，可以解釋化合物 **1-10** 的螢光強度能夠可逆地被控制。因此一新的氧化還原螢光開關能夠以化合物 **1-10** 為基礎開發。化合物 **1-10** 如此獨特的特性能夠被認定為特別的光譜和 TTF 及 anthracene 單體皆具有氧化還原的特

性。



Zhang, G.; Zhang, D.; Guo, X.; Zhu, D. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1209.

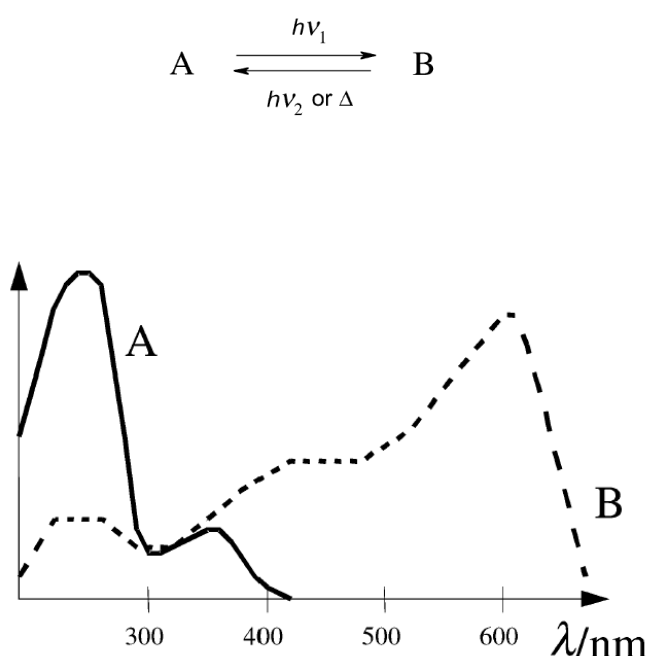
圖八、TTF 之氧化還原開關

總結來說，以上所提到的螢光氧化還原開關是利用 naphthoquinone、anthraquinone 和 TTF 當作控制單元；stilbene、aminonaphthalene 和 anthracence 當作活化單元，藉由共軛的間隔或是非共軛的共價間隔，使兩種單體能夠被連接。由於目前已發表的純有機氧化還原開關大多以 quinone 系列為主體，其缺點為螢光交換系統遭受缺乏一個穩定的形式，也就是說，他們傾向於慢慢恢復到氧化形式，這大大限制了它們的實際應用。例如，常見的氧化還原活性單位對苯二酚在給受體氧化後，放置空氣中幾個小時會逐漸還原回醌，也許是因為這個空氣敏感的性质，很少有 X-射線晶體結構的形式有機氧化還原螢光開關的文獻報導。因此，發展氧化還原活性亞基（控

制單元)，它可以存在於兩個不同的氧化態具有同等的穩定性（雙穩態系統）仍然是一個重大的挑戰在該領域的分子開關，我們希望可以設計開發新穎的構型，使之具有氧化還原開關的功能。

## 1.2 光致變色性

對於光致變色簡單來說是指化合物受光誘導而產生可逆的顏色變化，<sup>17</sup> 而近幾年來，第一個利用這種現象並且實際應用在商業用品上，便是以無機鹽(主要是矽)製備的眼鏡鏡片。如果我們進而更詳細地定義光致變色物則為化合物在二種狀態(A 和 B) 下吸收不同電磁輻射的可逆變化，而得到不同的吸收光譜；如圖九所示：

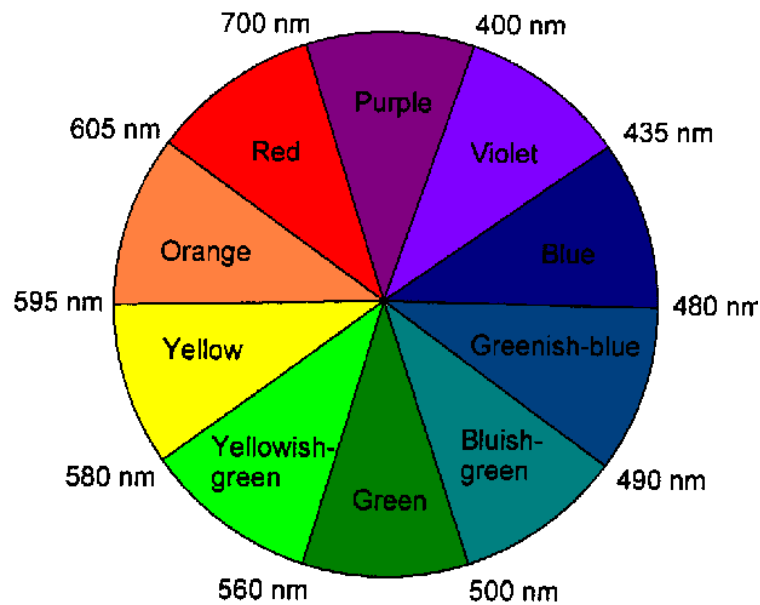


圖九、化合物於二種狀態(A 和 B) 下吸收不同電磁輻射之可逆變化

有機變色物發色原理當物質受到光線照射時就會吸收一部份的光，<sup>18</sup> 並將剩下的光線反射、折射進入人的眼睛，再由人的腦神經將落在視網膜上不同性質的光分辨出來而產生顏色的感覺。所以物質的顏色不但與物質分子結構有關，同時也跟照射在物質上的光性質有關。光是一種電磁波，但在整個電磁波中只有一小部份是可見光(波長 400~800 nm 範圍)，也只有這部份的光進入人的眼睛中時才會產生



顏色的感覺。可見光波長與顏色之關係一般可用色環表示(圖十)。



圖十、被吸收之波長與顏色之關係圖

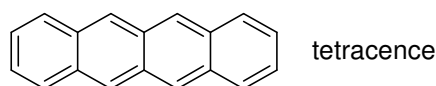
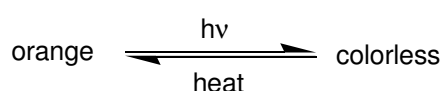
實際上，人的視覺所感覺到的顏色是物質吸收可見光某一部分波長後剩餘光波的顏色，也就是該物質吸收光譜的補色。例如某一色素的最大吸收波長 $\lambda_{\max}=520\text{nm}$ ，表示此色素吸收了綠光而呈現出紫紅色。

色素的結構不同則其最大吸收波長也不相同。如果 $\lambda_{\max}$ 移向波長較長的一端則此現象稱為紅位移 (bathochromic shift)，其顏色變深，也就是由藍色變成綠色到紅色。故又稱為深色效應。反之如果 $\lambda_{\max}$ 移向波長較短的一端則稱為藍位移 (hypsochromic shift)，其顏色變淺，由紅色變黃色再變成紫色，又稱為淺色效應。若色素對某一固定波長的吸收強度增加稱為濃色效應 (hyperchromic effect)，反之吸收強度降低稱為淡色效應 (hypochromic effect)。

光變色機能性色素受到光線照射能量激發後，化學鍵的斷裂造成分子結構的改變，且 $\pi$ 電子的共振區能將各區結合而使其吸收波長移

向長波，改變原始化學物質的特性。新的化學型態物質由於在可見光範圍內有特定的吸收波長，因此而產生其顏色的變化。

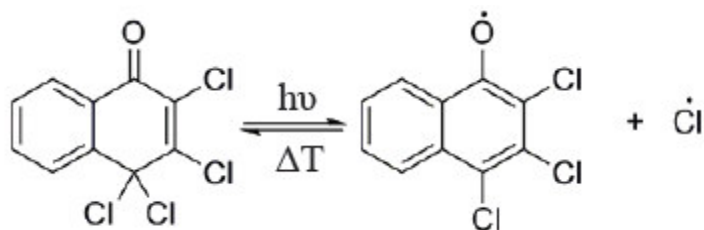
在 1867 年，Fritzsche 發現了 tetracene 這個化合物在溶液下是呈現橘色，<sup>19</sup> 在經由日光照射下，會從橘色溶液漸漸變為無色溶液，並且在避光情況下，顏色在從無色再變回橘色。這是第一個發現具有光致變色性質的化合物(圖十一)。



Fritzsche, J.; *C. R. Acad. Sci. Paris*. **1867**, 69, 1035–1041.

圖十一、光致變色性質的化合物

接著 ter Meer 也發表 potassium salt of dinitroethane 在固態下也具有光致變色的性質表現，<sup>20</sup> 而後 Phipson 也陸續發表了許多其它的光致變色物，<sup>21</sup> 在 1899 年，Markwald 則著重研究化合物 2,3,4,4-tetrachloronaphthalen-1(4H)-one **1-11** 在固態的可逆顏色變化，<sup>22</sup> 他當時認為這些肉眼可見的變化是純粹的物理現象。



1-11

在 1960 年間，光致變色現象是由物理方法（紅外線、核磁共振、X-ray、紫外光光譜）和有機合成同時發展的，在當時期光致變色眼鏡變得很有用途並且激勵著未來的研究趨勢。這些應用在光致變色微電腦影像（photochromic micro image；PCMI）處理過程中，它所吸引人注意的是能將 1245 頁的聖經縮小在約  $6\text{ cm}^2$  上。但在 1971 年時，發現到因為光的衰褪性質會導致有機光致變色物在應用方面受到限制。

物質在顏色上的任何改變，不管從白色到黑色，或由一種顏色到另一種顏色的轉變，皆能容易地由人類的眼睛或是藉由使用分光光度計儀而測得，對於這類顏色的改變則能提供很重要視覺訊息，最明顯的被使用在交通控制訊號。此外，藉由一個能選擇光的吸收或放射，而限制光能量穿透的材料，其中最常見的是以無機鹽（主要是矽）製備的眼鏡鏡片；因此在 1980 年間發展出抗衰褪的 spirooxazine 和 chromene 衍生物，並發展應用在最常見的眼鏡鏡片上，但是近年來有機的光致變色的隱形眼鏡，因較透光及舒適已被廣泛使用。事實上，一些化學物質可經由可逆的光化學反應而進行多種的光學傳送及可逆的物理現象。如光學記憶體、開關，可變的電流，離子穿透膜的傳輸等等，這些光致變色化合物通常和聚合物、液晶材料及其它材料有關。

當一個外來的變數被引進時，不論是化學性的或物理性的外來刺激物，都會引起顏色上的改變或限制光的放射，尤其是當顏色的改變是可逆時，這個潛在的應用性就會變得更大。因此，研究一個外來的刺激物可以被廣泛地應用在可逆性的化學顏色變化上，而且發現此產品無論在一般或高科技的地區，在不同的商業上都能廣泛的使用。一個好的有機光致變色物應具備特有的性質如下所示。

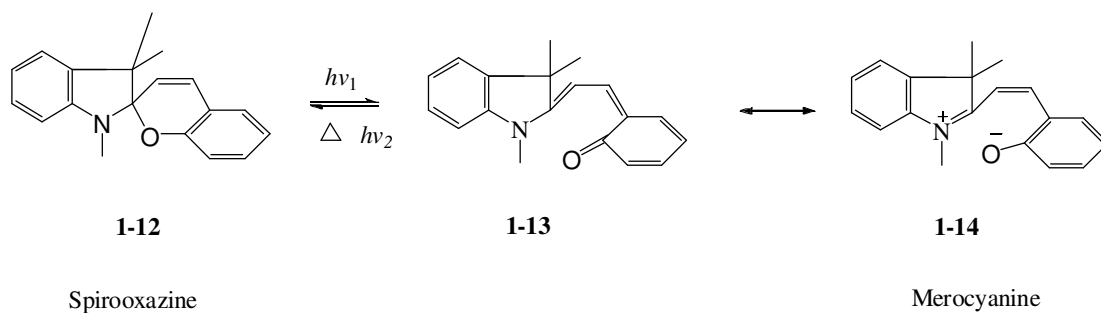
1. 顏色的改變：這個材料經過紫外光的照射會快速產生顏色的改變。
2. 控制回到無色的狀態：褪色的速率必須是可控制的。
3. 較寬的顏色範圍：顏色範圍必須是可見光之內。
4. 較長的半生期：經過多次的顏色循環後此反應仍是不變的。
5. 無色靜止狀態：此無色靜止狀態必須為僅存一點點顏色，最好是無色。

光致變色性的化合物 (photochromic compounds) 是指化學物質具有光致變色的性質；“photochromics”是生活用語；“photochromes”指的是照相術的樣本；“photochromics”在早期表示照相術的技術。“chromism”在字尾是指“顏色的可逆變化”並延伸到其它物理性質的可逆變化；而字首是表示引起顏色改變的現象是以某種外在刺激所引起而被分類及命名。例如：光致變色 (photochromism) 是指顏色的改變是經由一般的紫外光的照射而產生的。熱致變色 (thermochromism) 是物質經過熱產生顏色的改變。電致變色 (electrochromism) 是給予電流或電位的刺激而發生氧化或還原，產生可逆的顏色變化。溶劑致變色 (solvatochromism) 是指經由溶劑產生顏色的變化。離子致變色 (ionochromism) 是經由離子產生顏色的變化等。這一系列顏色改變的現象及應用列示在表一。<sup>23</sup>

表一、顏色改變的現象及其應用

現象	刺激物	應用
光致變色物	光	眼鏡、印刷、化妝品、光學資料 儲存、記憶體和開關、偵測器
熱致變色物	熱(直接或間接)	熱致變顏料、溫度計、溫度指示 劑、印刷
電致變色物	電流	視窗、鏡子、顯示器
溶劑致變色物	溶劑極性	分析、偵測器、監測聚合物、聚 合作用
離子致變色物	離子	顏色的形成、熱的傳真紙、指示 器、金屬測定
摩擦致變色物	機械的摩擦	
壓致變色物	機械的壓力	複寫紙

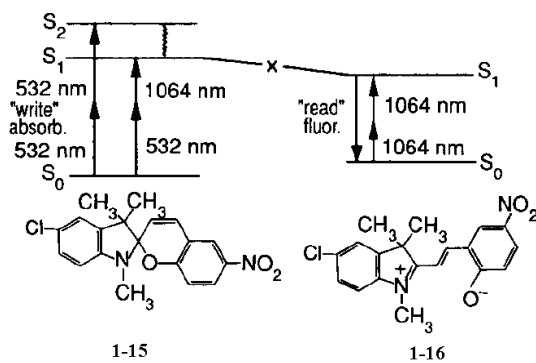
在 1952 年，Fischer 和 Hirshberg 發現 spiropyrans 這類化合物具有顏色變化，<sup>24</sup>當此類化合物 **1-12** 在溶液下，低於 50°C 時以波長 365 nm 照射時，出現的顏色變化為紫紅色在共振的 quinoid **1-13** 和 **1-14** bipolar，而在加熱(25~135°C) 照射波長為 600 nm 時，會出現的顏色變化為粉紅色；如圖十二所示，但此現象若為固體狀態，則是不會發生的。



Fischer, E.; Hirshberg, Y. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4522.

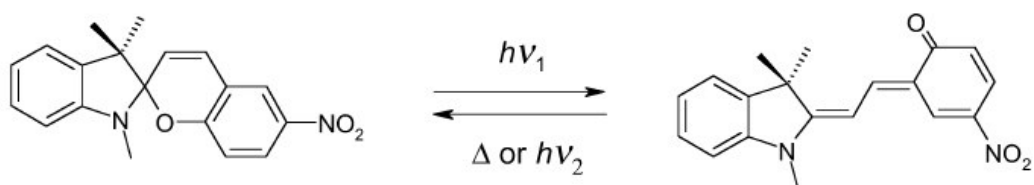
圖十二、Spirooxazines 的照光平衡

近年來光致變色物(photochromic colorant)在學術及工業界引起相當大的注意。事實上，有機的光致變色化合物已廣泛的應用在不同的光學裝置，<sup>25</sup>如光學的記憶體和開關（optical switching）、光學異構物的酵素抑制、3-D 的光料資料儲存；如圖十三所示等等。當 spirobenzopyran 化合物 **1-15** 吸收兩個能量 (532 nm) 產生化合物 **1-16** 而寫的動作或者吸收兩個能量 (1064 nm) 回復成化合物 **1-15** 而產生讀的動作。<sup>26</sup>

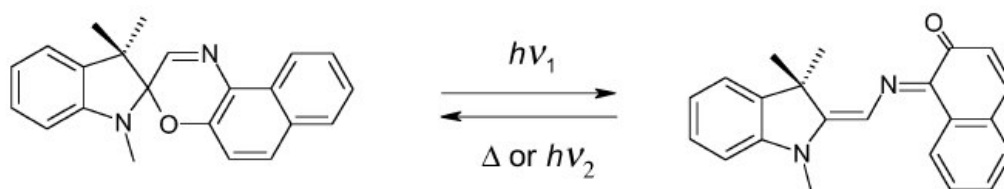


圖十三、有機光致變色化合物的應用

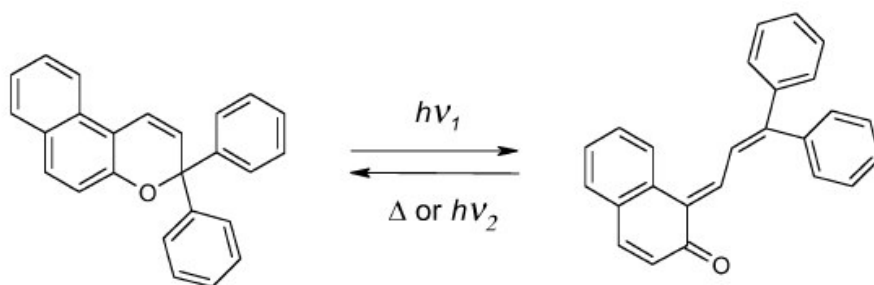
然而我們所熟知的有機光致變色物大致包含了 spiropyrans、spirooxazines、chromenes、fulgides 和 diarylethenes 如圖十四。



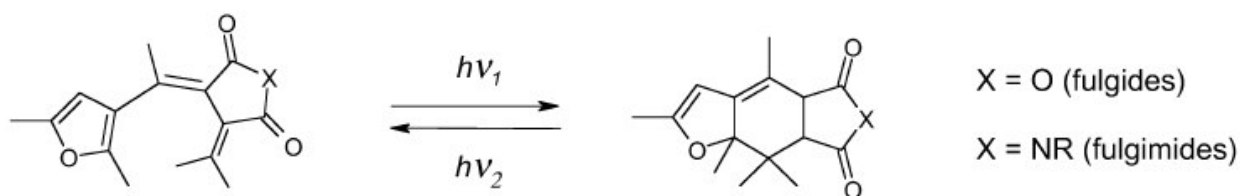
(a) spiropyrans



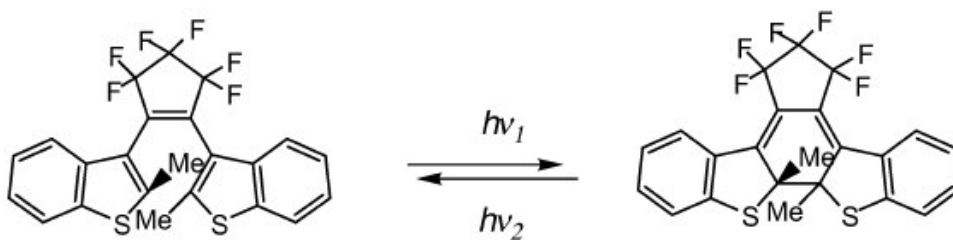
(b) spirooxazines



(c) chromenes



(d) fulgides



(e) diarylethenes

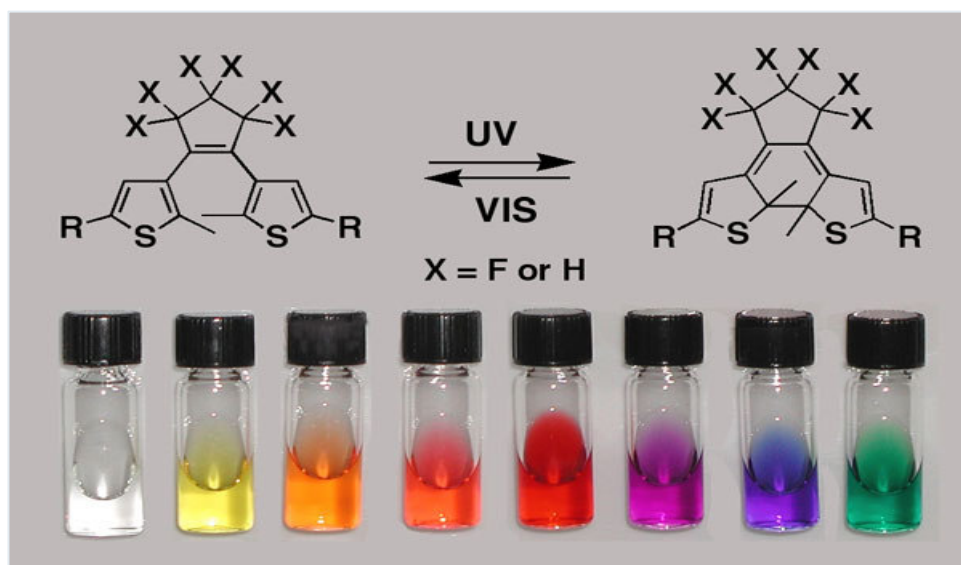
Boüas-Laurent, H.; Durr, H. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 639–665.

圖十四、有機光致變色物(a) spiropyrans、(b) spirooxazines 和(c) chromenes (d) fulgides (e) diarylethenes 的光化學反應

由於 spiropyran (a)、spirooxazine (b)，對熱具有不可逆性 (thermal irreversibility) 及光疲乏 (photo-fatigue resistance) 的現象，使得化學家須找尋發展其它穩定的新結構。

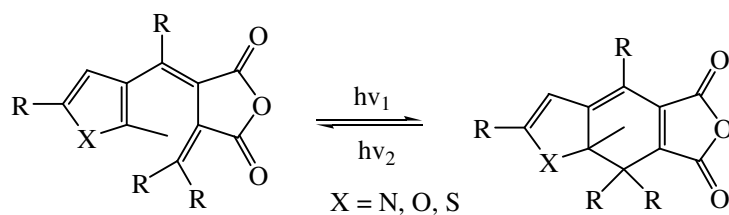
然而，在近年的文獻中，<sup>27,28</sup> 已報導了不同骨架的 diarylethenes 的衍生物做為光致變色物；如圖十五所示，則是 diarylethenes 衍生物照光反應一系列顏色變化，由於反應過程是經過一個 6- $\pi$  電子的環化反應，其結構更為穩定。





圖十五、diarylethenes 衍生物照光反應其顏色變化

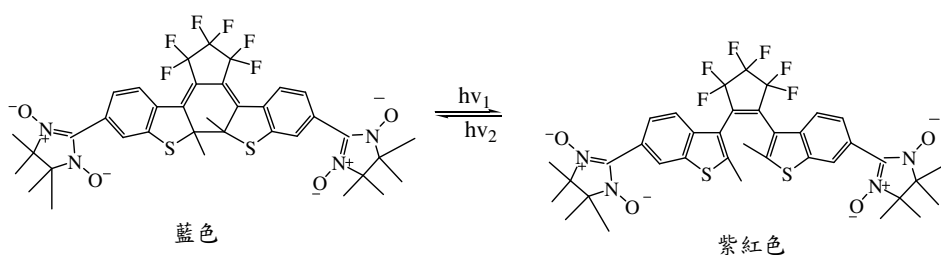
再者這類化合物具有熱的不可逆性、抗光的疲乏及高效率的變光過程，為目前最為廣泛合成其衍生物的主流。Fulgide(1) and 1,2-dithienylcyclopentene (2) 衍生物的照光平衡；<sup>29</sup> 如圖十六所示；而 dithienylcyclopentene 衍生物，其顏色變化可由淡綠色到深藍色；<sup>30</sup> 如圖十七所示。



if  $X=O, R=Me$

$\lambda_{1\max} = 366\text{ nm} ; \lambda_{2\max} = 490\text{ nm}$

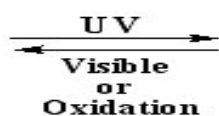
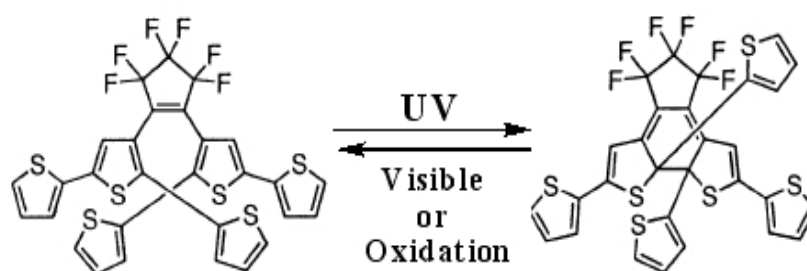
(1) Fulgide



$\lambda_{1\max} = 313\text{ nm} ; \lambda_{2\max} = 578\text{ nm}$

(2) 1,2-dithienylcyclopentene 衍生物

圖十六、Fulgide 及 1,2-dithienylcyclopentene 衍生物之照光平衡



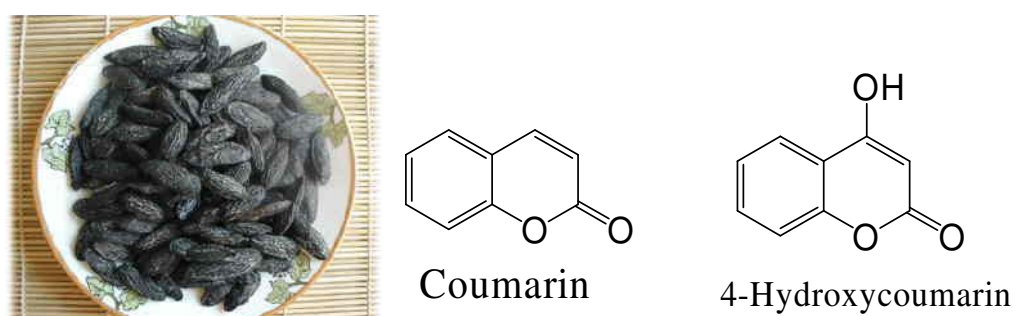
圖十七、dithienylcyclopentene 衍生物其顏色變化

因此，為了改善類似 spirooxazine 和 spiropyran 衍生物對熱不穩定性的缺點並有別於 diarylethene 的架構。引用新型的分子骨架作為適當的光學記憶體、光學開關等應用之研究，乃是一個新穎的課題與目標。

### 1.3 4-羥基香豆素簡介

香豆素 (Coumarin) 氣味新鮮似乾草、略帶甜郁，口味芳香似香草。香豆素之化學結構屬乳酸類，分子式為  $C_9H_6O_2$ 。銷售形式可為無色結晶、粉末、或薄片。

香豆素最初於 1820 年自香豆 (Tonka beans) (圖十八) 中提煉而得，香豆所含香豆素至多 1.5%。之後，以人工合成方式取代天然提煉。



圖十八、Tonka beans、coumarin 及 4-hydroxycoumarin

香豆素之主要用途為許多消費產品及工業產品之主要香料成分，例如嬰兒爽身粉、家用肥皂、清潔劑、化妝品及其他身體保養產品。

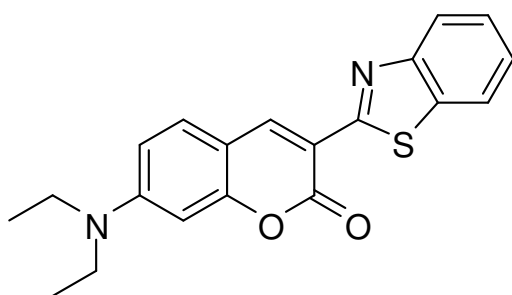
香豆素衍生物由於其本身能夠吸收光，然後又以光轉變成輻射方式放射出來，故大多具有強螢光的特性。香豆素的衍生物因具有此特性而廣泛用於傳統染料的用途上，如日光螢光顏料及螢光增白劑。<sup>31,</sup>

32

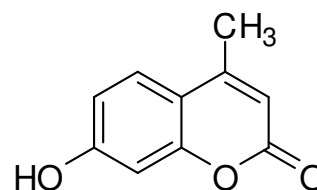
另一方面，可用於高科技或醫療用途，如非線性光學材料、雷射染料、<sup>33</sup>有機電激發光顯示器 (OLED)、非破壞性瑕疵檢測、太陽能電池、抗凝血、抗過敏、抗菌、抗癌等藥物、生物活性機構之研究及

生化或病理檢測試劑方面。<sup>34</sup>

香豆素 6 (Coumarin 6)：用途為雷射染料。此外在顯示器的應用方面，由於有機電激發光顯示器 (OLED)有低功率，高發光效率，重量輕和能夠從可見光區激發多種色彩的功能，所以目前正被廣泛應用在彩色螢幕顯示器，其中 guest-host doped emitter 中有約 1%組成為螢光化合物被運用在有機薄膜上，而 Coumarin 6 因其具有高量子產率 (high quantum yield)，所以被廣泛的使用為發綠光的材質。



香豆素6

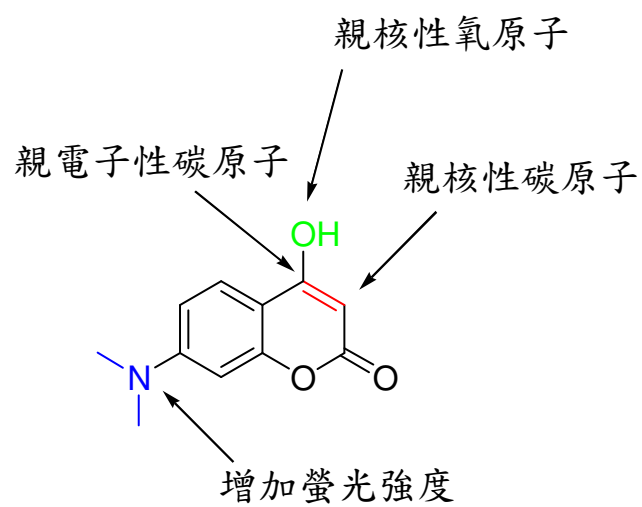


香豆素4

香豆素 4 (Coumarin 4)：全名 4-methylumbelliferone 在 Merck Index 上登錄為 hymecromone、methylumbelliferone 及 4-MU，其用途為雷射染料。

香豆素類衍生物運用非常廣，我們實驗室選用此為主結構片段的原因為香豆素含有 3 個反應中心，如圖十九所示，可進行較多反應類型的研究。如在碳七位置加上二甲基胺取代基可增加其螢光的效果，因此使用此衍生物設計新型的分子骨架，進行螢光氧化還原開關應用

之研究為其目標。

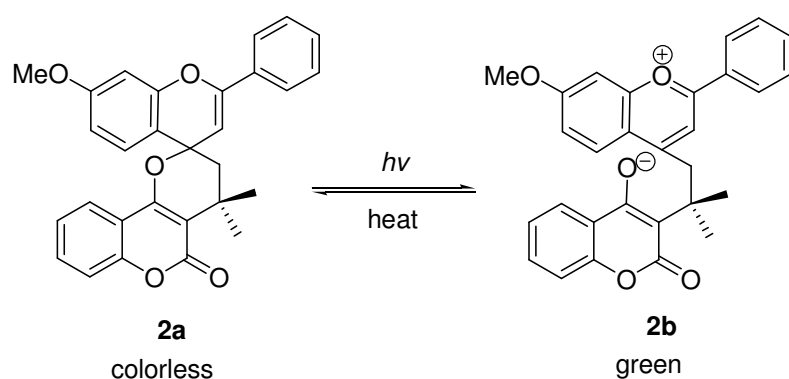


圖十九、香豆素反應位置標示

## 貳、研究動機

本實驗室對於 4-羥基香豆素衍生物研究多年，除發展其新的反應與結構外，並應用於新的光致變色材料或氧化還原開關的開發。

例如本實驗室曾使用 4-羥基香豆素與 flavylum salt 反應可得到以 4-羥基香豆素為主體的螺吡喃(spiropyran) 化合物，<sup>35</sup> 我們發現化合物在紫外光(352 nm) 照射後，會破壞原本閉環的螺吡喃結構產生開環的兩性離子對鹽類，進而有顏色的變化。當加熱提供能量給開環的兩性離子對，此離子對會再閉環形成原本的螺吡喃化合物。除了有不同的顏色變化外，更有高敏感度的螢光變化，照光前後之結構變化如圖二十所示。



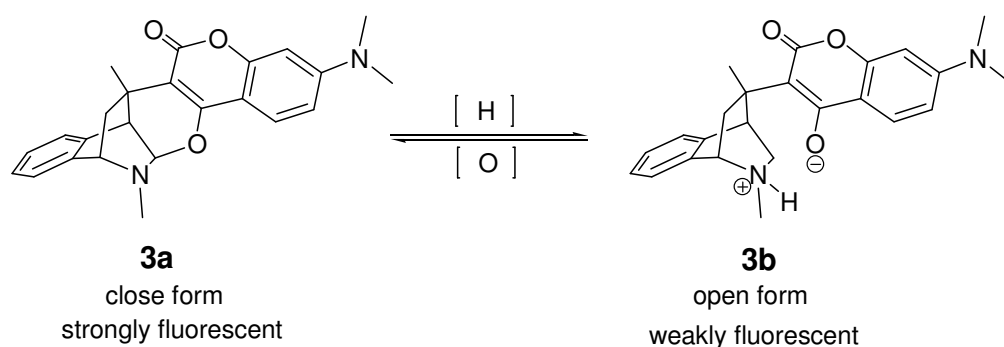
*Org. Lett.* **2008**, *10*, 4823-4826.

圖二十、化合物 **2a** 和化合物 **2b** 照光前後之結構變化示意圖

使用 7-二甲基胺-4-羥基香豆素 **10**，可應用於螢光氧化還原開關，為古典氧化還原開關，發現雙環化合物上橋頭取代基扮演重要性

的角色，改變雙環橋頭上的取代基，使每個化合物皆具有不同的特性。譬如，在橋頭上取代基為氮原子，我們發現這類化合物具有潛在光致變色性質；如果橋頭取代基為氧原子，則這類化合物具有潛在熱、光致變色性質。

本實驗室亦有開發以香豆素為主體之螢光氧化還原開關，<sup>36</sup> 為一種新型態之氧化還原開關，以一種新的反應方法，多組成反應(MCRs)來提高合成的效率與總產率，不同抑制螢光原理的螢光氧化還原開關，使氧化態與還原態之雙態穩定，以 7-二甲基胺-4-羥基香豆素 **10** 與 isoquinolinium derivatives 可得到目標物氧氮三環化合物 (oxazatricycles) 作為潛在螢光氧化還原開關。當氧化時為閉環的形式，反之，還原時為開環且為離子對形式如圖二十一、氧氮三環化合物之氧化還原開關結構所示。



*Org. Lett.* **2009**, *11*, 4064-4067

圖二十一、氧氮三環化合物之氧化還原開關結構

此化合物，具有螢光發光團 7-二甲基胺-4-羥基香豆素 **10**，為主

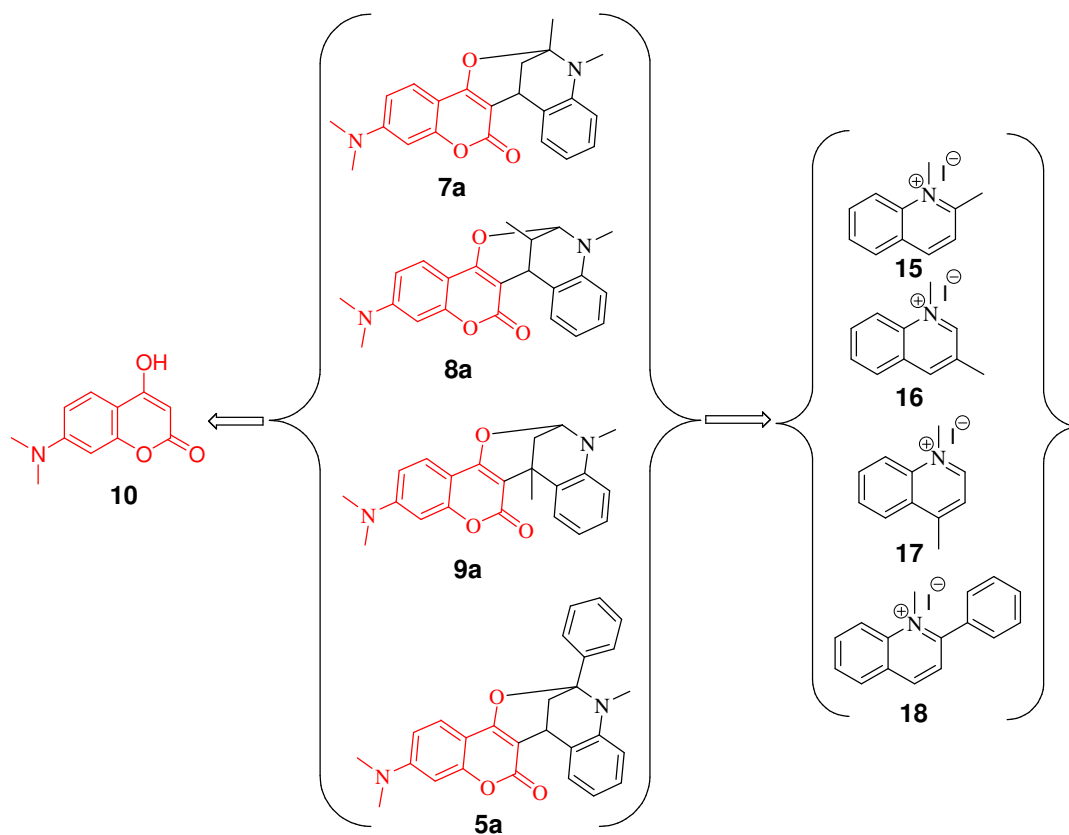


要螢光發光團，在閉環，具有強螢光性質；反之，在開環，其螢光強度大大的下降。氧化態時利用氫硼化鈉來還原成還原態化合物，當還原後變為離子對(zwitterion)，香豆素 4 號位置氧原子帶負電，有多餘的電子會經由內部電荷轉移機制(ICT)，使化合物 **3b** 的螢光消弱，開環化合物亦可藉由氧化劑(如 DDQ 或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)，回復到閉環化合物 **3a**，故可以用來作為螢光分子開關。這些化合物的優點在於合成容易、純化簡單、高產率，還原態與氧化態都處於非常穩定的狀態，還原後不受空氣中的氧氣的影響而氧化。

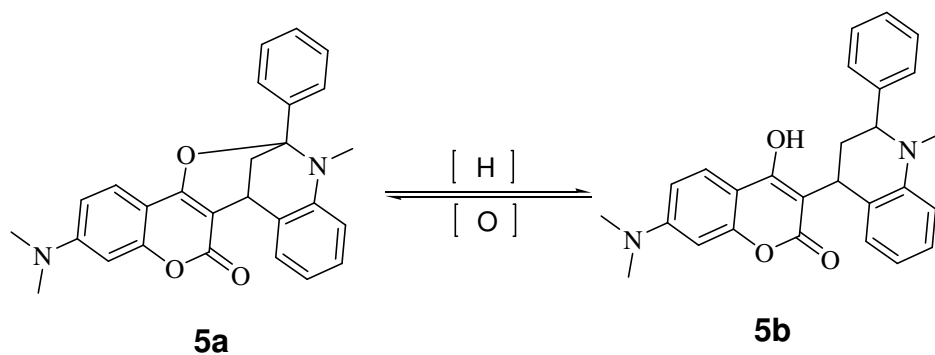
本實驗室另以香豆素為主體有別於 diarylethenes 的架構，研究新的分子骨架作為適當的光學記憶體、光學開關；我們以 8-azo-8-methyl-2-oxa-1-phenylbicyclo[3.3.1]nona-3,6-diene 為骨架合成一個潛在有機光化學變色化合物，<sup>37</sup> 此化合物經過紫外光照射後有相同的光化學變色的性質。我們從易取得的化合物，如 2-胺基苯乙酮、苯甲醛為起始物經過一系列反應後再與 4-羥基香豆素結合而成新的 8-azo-8-methyl-2-oxa-1-phenylbicyclo[3.3.1]nona-3,6-diene 衍生物，oxazabicyclo 光致變色化合物之製備步驟如圖二十二。



螢光氧化還原開關)。



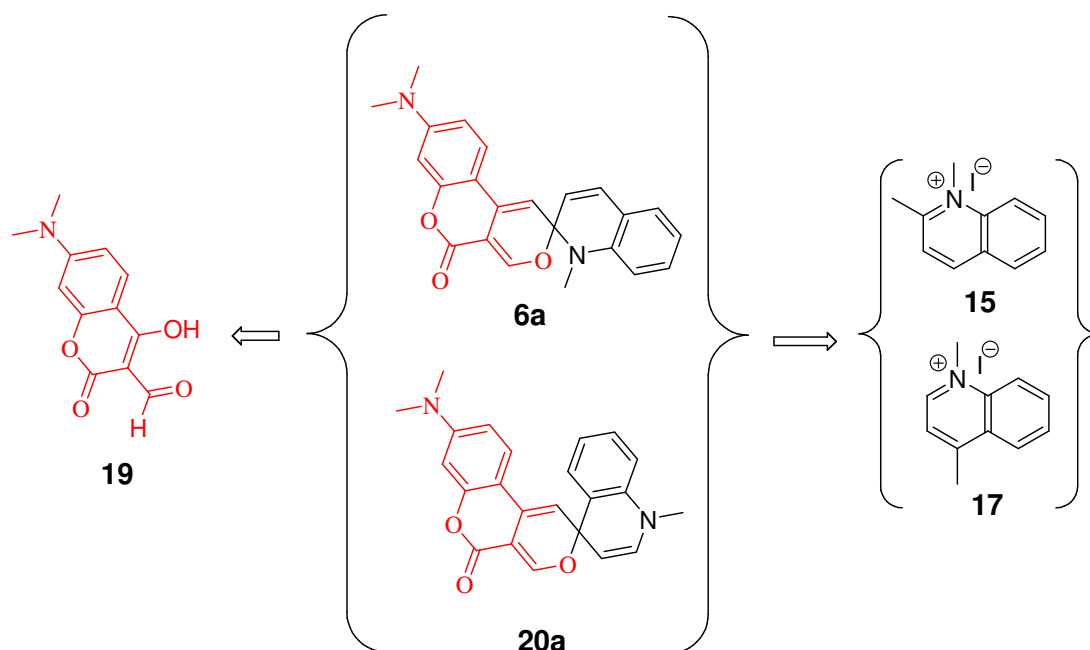
圖二十三、合成二環化合物之組成



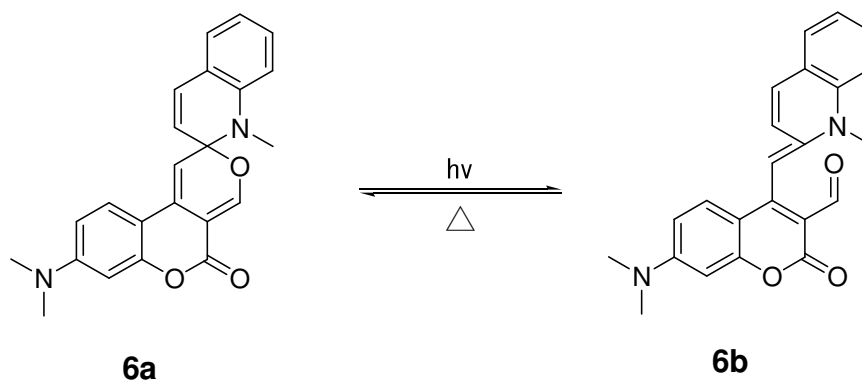
圖二十四、潛在螢光氧化還原開關

類型二我們也設計以 4-羥基香豆素衍生物 **19** 來與 1-甲基喹啉碘鹽衍生物進行反應，其目的在於開發 spiropyran 類潛在光致變色化合物。

圖二十五說明主體化合物的主要組成分子、圖二十六說明潛在光致變色開關。



圖二十五、合成以化合物 spiropyran 為主體化合物的主要組成分子



圖二十六、潛在 spiropyran 光致變色化合物

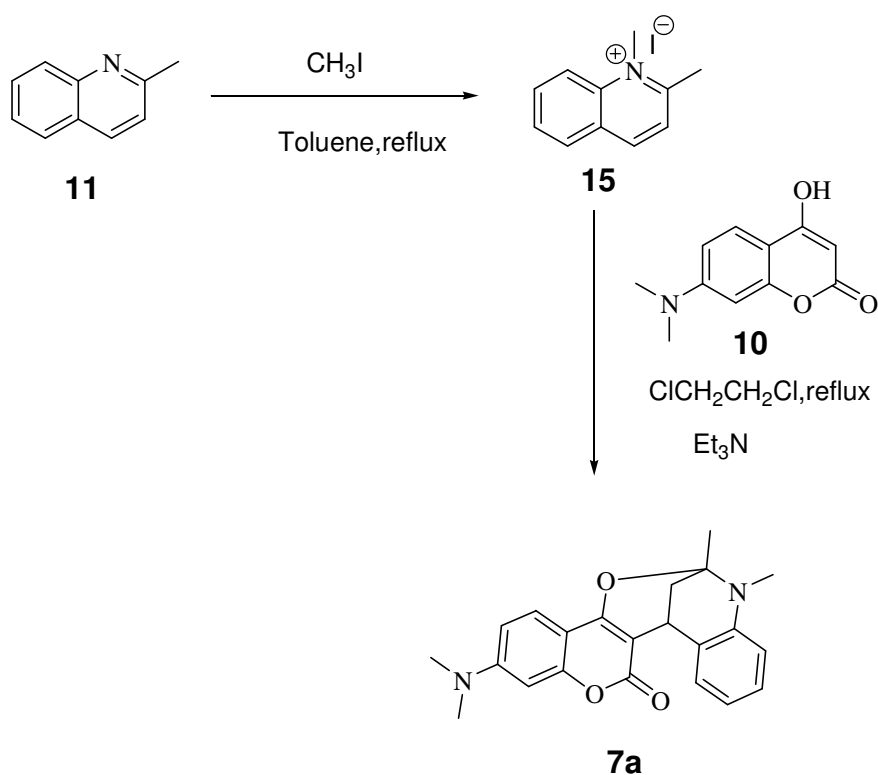
## 參、結果與討論

我們設計與合成氧氮二環化合物主體的螢光氧化還原開關，氧氮二環化合物主要由二類組成物：1-甲基喹啉碘鹽 **15** 與 7-二甲基胺-4-羥基香豆素 **10**。首先將 1-甲基喹啉碘鹽 **15** 與 7-二甲基胺-4-羥基香豆素 **10** 以丙酮當溶劑加熱至迴流後加入三乙基胺做為鹼性催化，加熱迴流 4 小時即可得到氧氮二環化合物 **7a**，如圖二十七、氧氮二環化合物之合成流程所示。

此反應雖得到化合物，但反應產率低(7%)不是良好的實驗設計，因此改變實驗設計為簡單的反應流程、有良好的產率及在單一的反應槽可完成反應，期望結果能符合上述之優點，使用相同之反應試劑再經反覆測試合成條件，反應溶劑二氯乙烷，反應溫度提升可使反應產率相對提升為 45%，反應時間為也縮短為 2 小時。

以目前之製程再經改變滴加鹼性催化劑的溫度，經由將 1-甲基喹啉碘鹽 **15** 與 7-二甲基胺-4-羥基香豆素 **10** 以二氯乙烷當溶劑加熱至迴流後，在此狀態滴加三乙基胺做為鹼性催化劑，反應於滴加完後 5 分鐘已完成反應，產率由原來 7%提升為 60%。因此經由加料方式改變影響產率變化，主要差異在於溫度競爭反應在高溫下易生成合環化合物，在低溫下不會生成產物如表二。此製程較符合我們實驗設計期望結果為簡單的反應流程、有良好的產率及在單一的反應槽可完成等

特性。

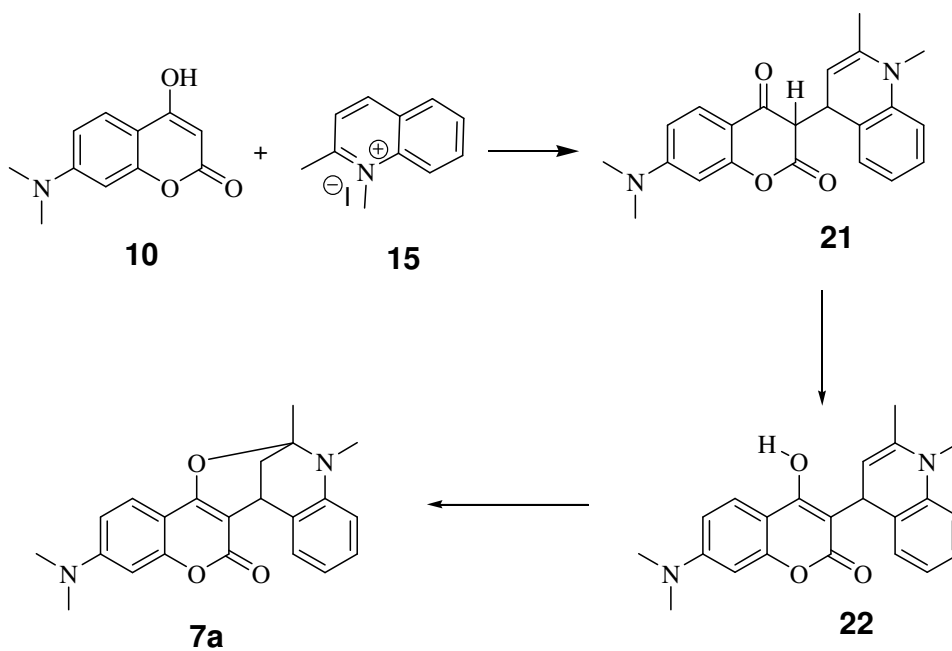


圖二十七、氧氮二環化合物 **7a** 之合成流程

表二、試劑加料方式改變影響氧氮二環化合物 **7a** 產率變化

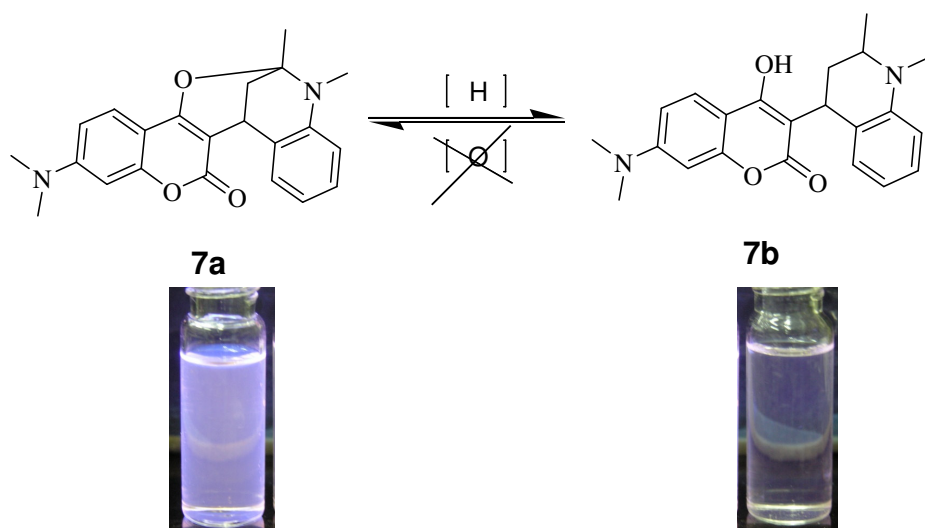
項次	溶劑	反應溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	加鹼溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	反應時間 (小時)	產率(%)
1	1,2-dichloroethane	83	25	2	45
2	acetone	56	56	4	7
3	1,2-dichloroethane	83	83	0.08	60

依合成路徑推測其反應機構，由鹼先將抓走-OH 基上之 H 離子，再經電子轉移後攻擊 2-甲基喹啉碘鹽 4 號位置，使兩結構化合物結合，再經內部電子轉移後形成化合物，如圖二十八所示。



圖二十八、合成氧氮二環化合物 **7a** 之反應機構

我們預期所設計的化合物 **7a** 可以成為潛在之螢光氧化還原開關，如圖二十九所示。

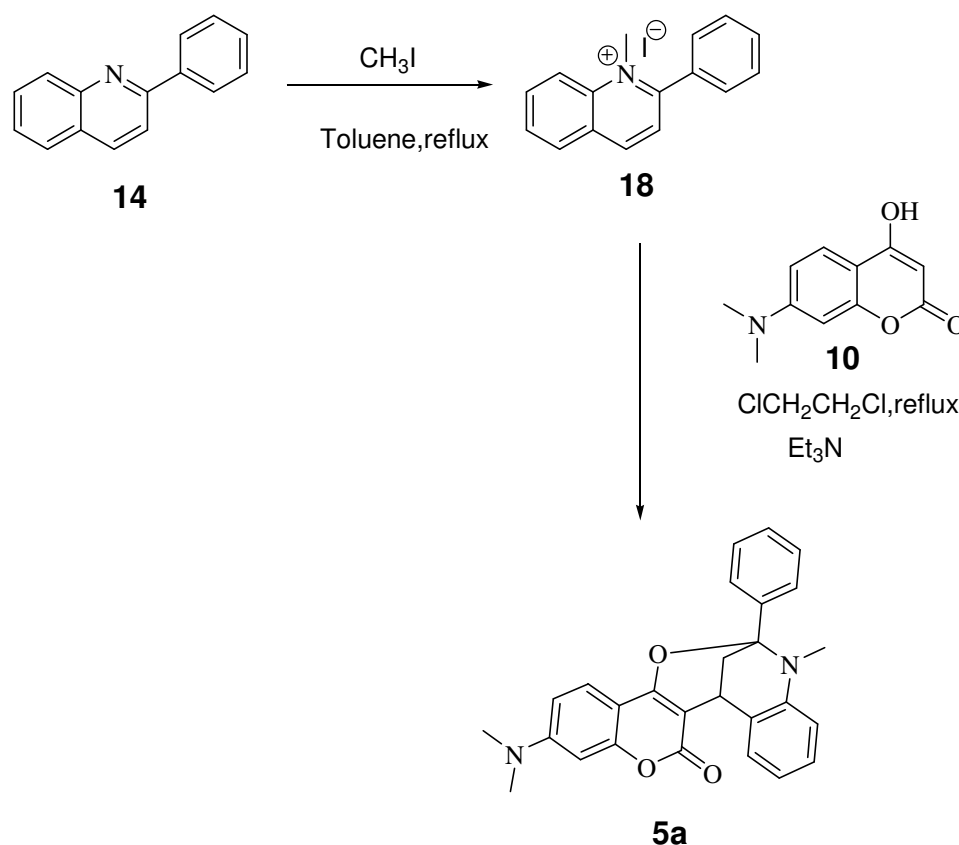


圖二十九、氧氮二環化合物 **7a** 的氧化還原反應示意圖

化合物 **7a** 經以甲醇為溶劑與氫硼化鈉進行還原反應後，得到預

期的產物 **7b**。但 **7b** 經以二氯甲烷為溶劑與 DDQ 進行氧化反應後，無法得到預期產物 **7a**。因此另設計含有可共振官能基化合物，使結構穩定有助於氧化還原進行，主要具備二類組成物：2-苯基喹啉碘鹽 **18** 與 7-二甲基胺-4-羥基香豆素 **10**。

首先 2-苯基喹啉碘鹽 **18** 與 7-二甲基胺-4-羥基香豆素 **10** 及二氯乙烷加熱迴流後，滴加三乙胺進行環化反應，即得氧氮二環化合物 **5a**，產率為 60%。合成的反應途徑以圖三十說明。

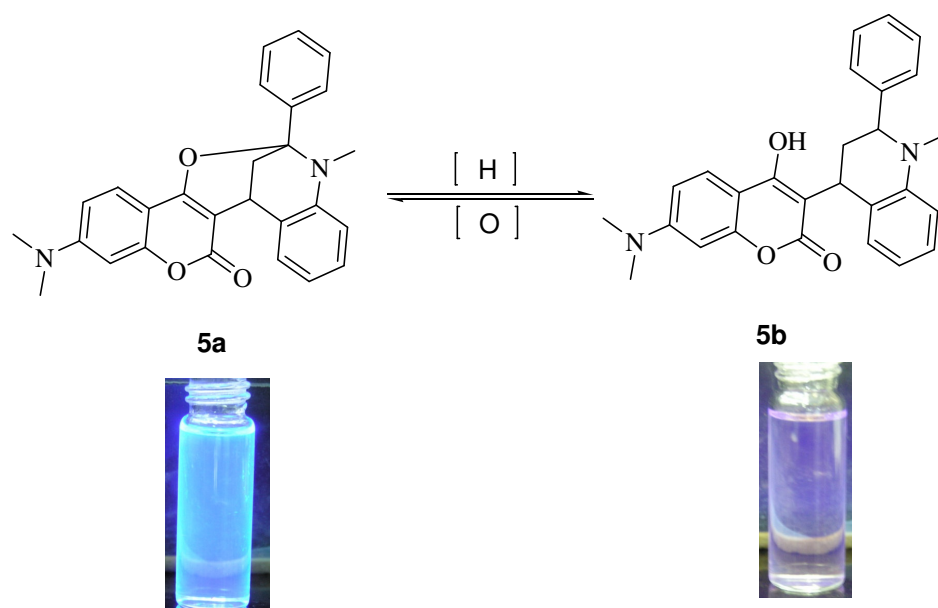


圖三十、氧氮二環化合物 **5a** 之合成流程

此系列化合物中 **5a** 可以得到較好的產率，因化合物 **5a** 含苯基較 **7a** 的甲基為穩定。我們預期所設計的化合物 **5a** 可以成為潛在之螢光氧

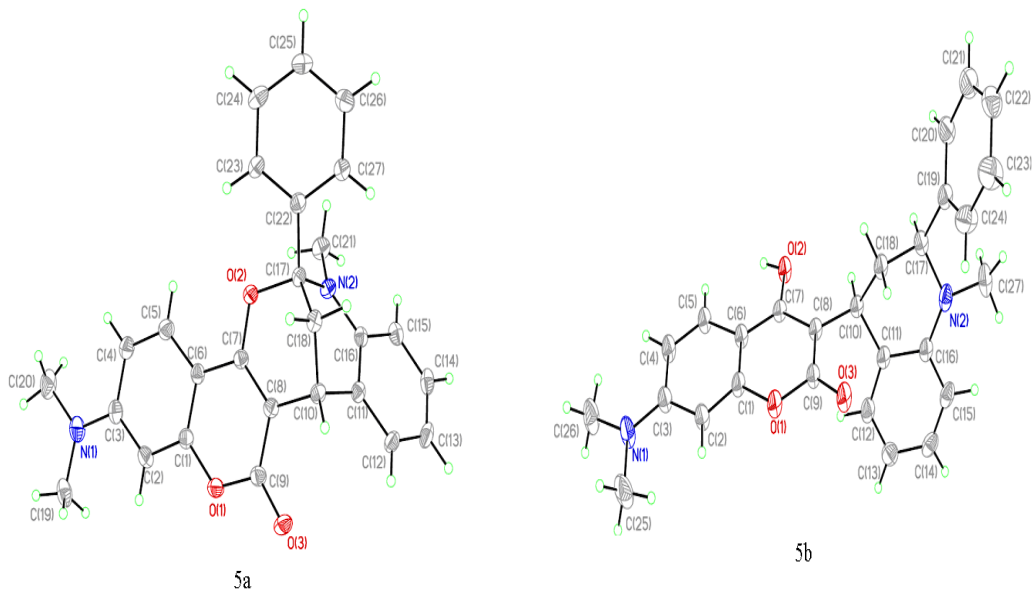


化還原開關，如圖三十一所示。



圖三十一、化合物 **5a** 的氧化還原反應示意圖

化合物 **5a** 經以甲醇為溶劑與氫硼化鈉進行還原反應後，得到預期產物 **5b**。且 **5b** 經以二氯甲烷為溶劑與 DDQ 進行氧化反應後，得到預期產物 **5a**。因此設計含有可共振官能基化合物使結構活潑有助於氧化還原進行，化合物 **5a**、**5b** 經由 X-ray 晶體繞射證實結構(如圖三十二)，這清楚地顯示剛性氧氮二環化合物骨架，該化合物的形成大概涉及親核攻擊香豆素耦合產生過渡產物，其次過渡產物進行分子內的環化反應，最後得到氧氮二環化合物。



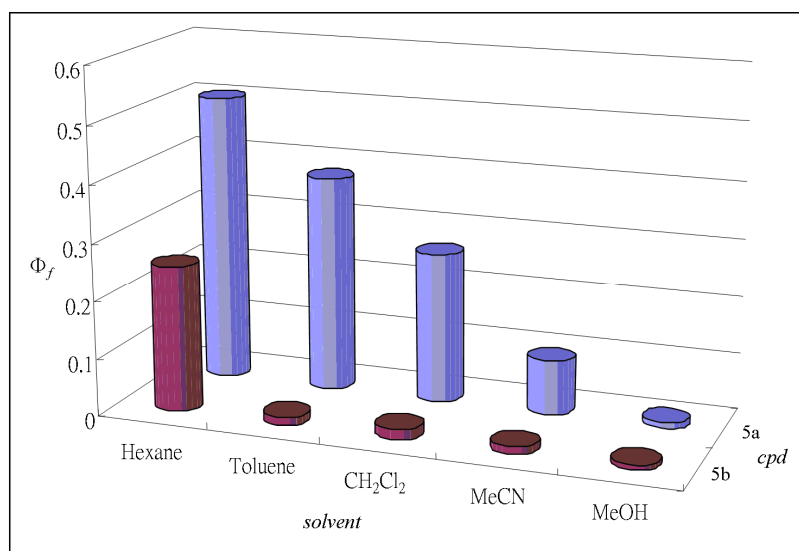
圖三十二、化合物 **5a** 及 **5b** 之 X-ray 晶體繞射結構圖

以螢光儀來測定化合物 **5a** 氧化(close form)與化合物 **5b** 還原 (open form)之螢光光譜，檢測數據如表三。

表三、化合物 **5a**、**5b** 在不同溶劑下之螢光量子產率

Compound	Solvent	ex (nm)	em (nm)	Stoke's shift (cm <sup>-1</sup> )	( $\Phi_f$ )
<b>5a</b>	MeOH	356	415	3994	0.010
<b>5a</b>	MeCN	352	408	3899	0.095
<b>5a</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	353	381	2082	0.263
<b>5a</b>	toluene	345	391	3410	0.378
<b>5a</b>	hexane	336	381	3515	0.504
<b>5b</b>	MeOH	343	403	4341	0.008
<b>5b</b>	MeCN	349	407	4083	0.013
<b>5b</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	343	399	4092	0.017
<b>5b</b>	toluene	345	394	3605	0.014
<b>5b</b>	hexane	337	380	3358	0.255

此數據不易進行判讀相關含意，因此將此數據進行繪圖，可更清楚進行數據觀察及比較，如圖三十三所示。



圖三十三、化合物 **5a** 及 **5b** 之不同溶劑下之螢光量子產率

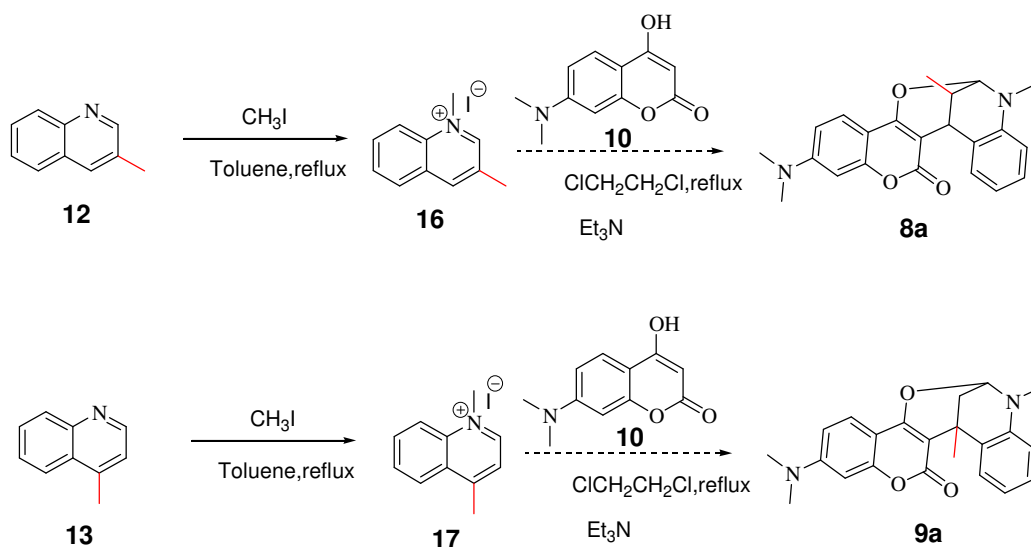
氧氮二環化合物 **5a** 在己烷和甲苯溶劑發出強烈的螢光，但螢光強度隨溶劑極性增加而下降，加入還原劑硼氫化鈉甲醇溶液時，發生

氧氮二環化合物 **5a** 的開環，並得到弱螢光氧氮二環化合物 **5b**。

氧氮二環化合物 **5b** 在多數有機溶劑中呈弱螢光，但在正己烷中螢光量子產率卻為 0.255。在室溫 DDQ 存在下，**5b** 可迅速恢復到 **5a**，但反覆氧化還原 **5a** 和 **5b** 之間切換，會導致形成一個小的紅色的副產品。

化合物 **5a** 與 **5b** 在不同溶劑中有不同的螢光量子產率，意即在合環或開環的狀態下皆受到溶劑極性的影響，但 **5b** 在非質子性溶劑比質子性溶劑的量子產率來的高，特別在於正己烷最為明顯，而在合環狀態下也是相同狀態。

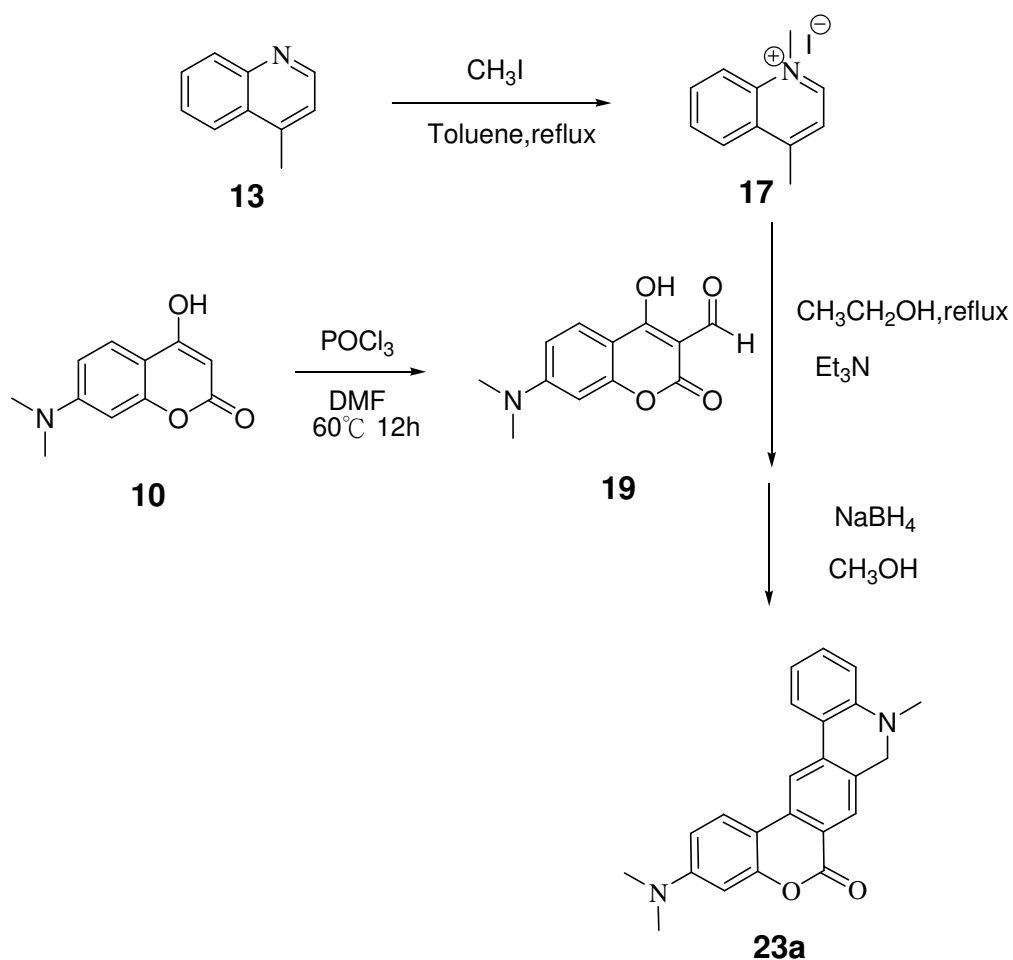
我們再以前述之反應條件將由 2-甲基喹啉碘鹽 **15** 改變為 3-甲基喹啉碘鹽 **16** 及 4-甲基喹啉碘鹽 **17** 來探討其反應性及預期可得產物結構，如圖三十四所示。



圖三十四、氧氮二環化合物 **8a** 與 **9a** 預期之合成流程

經數次試驗後，發現無法得到預期產物，推估其原因可能是因為喹啉碘鹽 3 號位置及 4 號位置上之甲基立體障礙大，導致親核性的香豆素無法攻擊 4 號碳。

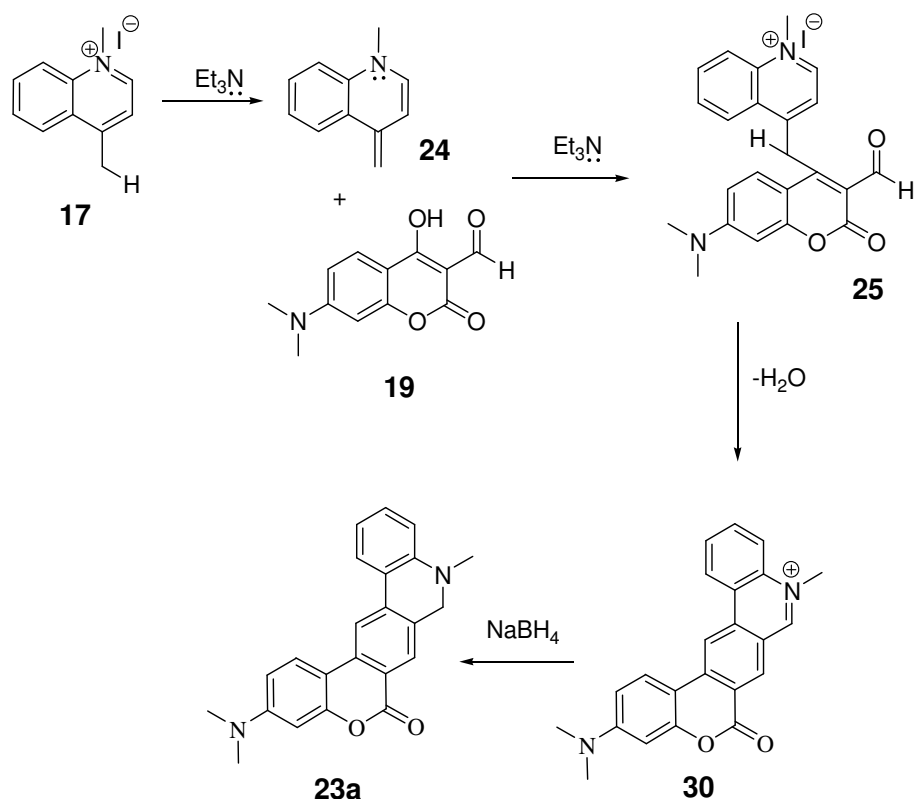
其次，我們想延伸此反應進而探討 3-醯基香豆素與喹啉碘鹽之反應性，首先將 7-二甲基胺-4-羥基香豆素 **10** 與  $\text{POCl}_3$  在 DMF 中反應，得到 3-醯基香豆素衍生物 **19**。接著將 7-二甲基胺-4-羥基香豆素衍生物 **19** 和 4-甲基喹啉碘鹽 **17**，以乙醇當溶劑，藉由三乙胺的脫水環化反應後形成紅色的鹽類化合物，接著，藉由氫硼化鈉還原合環化合物，得到我們的目標化合物 **23a**。合成流程如圖三十五所示。



圖三十五、香豆素衍生物 **23a** 之合成流程

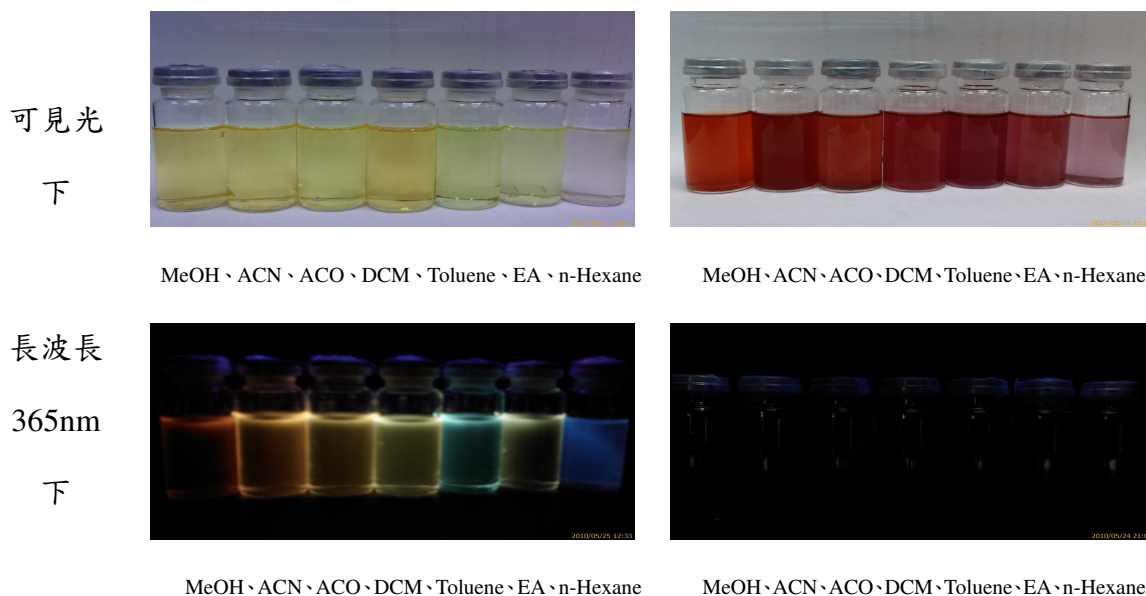
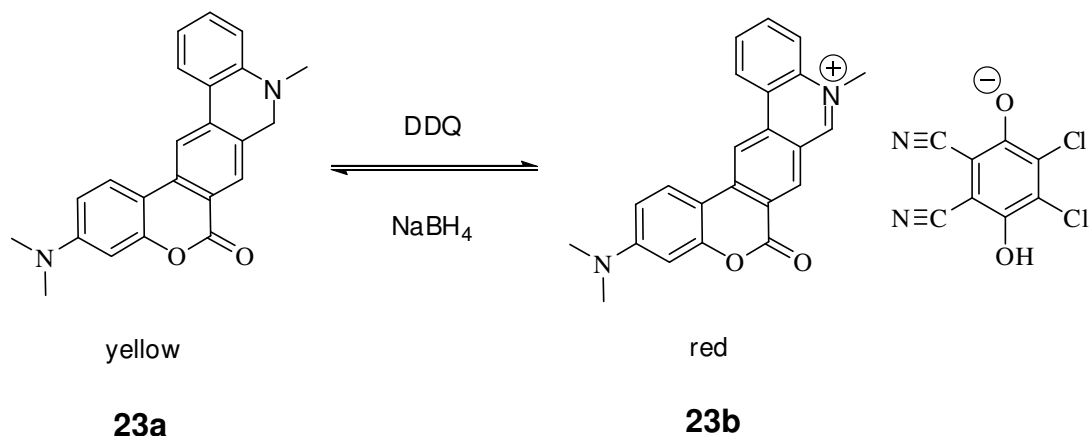
藉由二個合成步驟反應而得的開環化合物經氫硼化鈉還原反應，形成可能的一個閉環離子對化合物，推測其可能的反應機構，鹼性試劑  $\text{Et}_3\text{N}$  抓取 4-甲基喹啉碘鹽(**17**) 4 號位置甲基上的氫，形成親核試劑 **24**，與香豆素衍生物 **19** 進行 1,4-加成反應，因此脫去一分子水形成中間產物 **25**；再進行分子內環化反應脫去一分子水形成穩定六圓環 **30**；再以  $\text{NaBH}_4$  甲醇溶液反應形成產物 **23a**。如圖三十六、

合成以香豆素衍生物 **23a** 為主體之反應機構所示。



圖三十六、合成以香豆素衍生物 **23a** 為主體之反應機構

**23a** 在可見光下為黃色溶液，但經 DDQ 氧化後形成紅色溶液 **23b**，可再經由  $\text{NaBH}_4$  甲醇溶液還原後可得黃色產物 **23a**，另在長波下 365 nm 狀態下觀察 **23a** 在不同溶劑中有不一樣之顏色變化，於 **23b** 無此現象發生可能因為形成鹽類導致螢光消失，因此經由觀察得知，此化合物在可見光下明顯的顏色變化，由還原態黃色轉為氧化態紅色，為具有氧化還原開關潛在的應用性，圖三十七、化合物氧化還原反應示意圖。

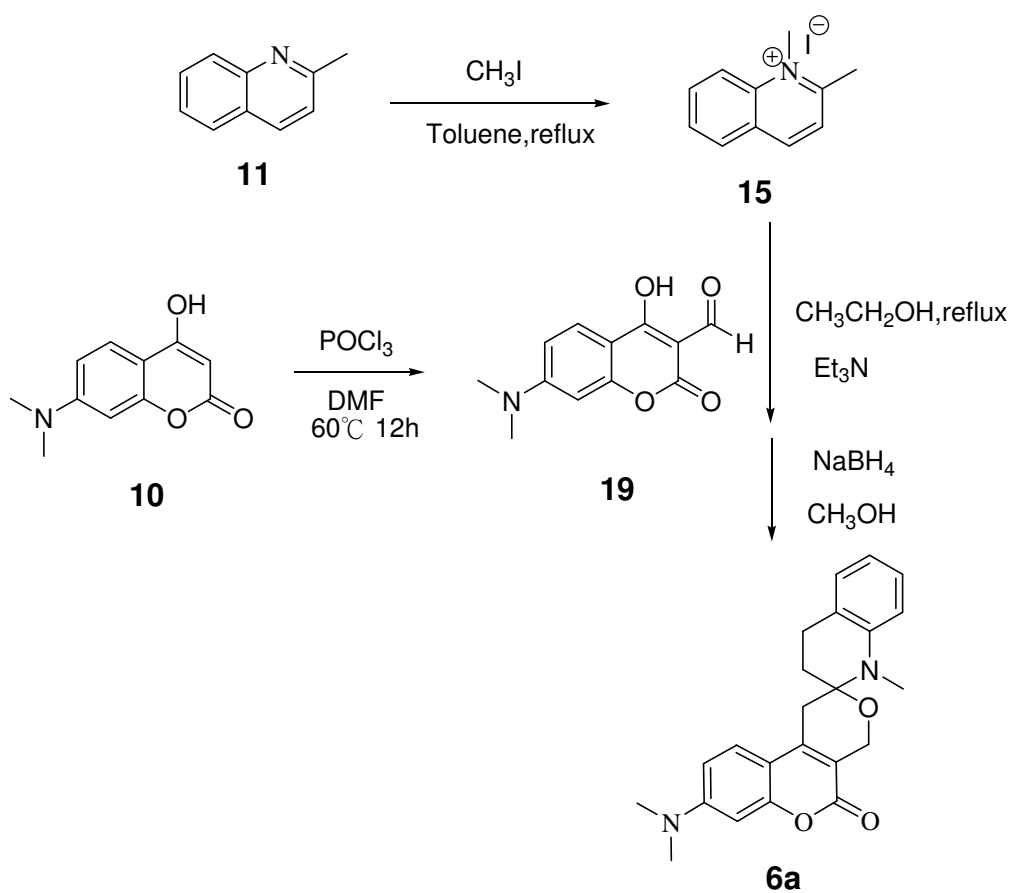


圖三十七、香豆素衍生物 **23a**、**23b** 氧化還原反應示意圖及可見光與長波長 365nm 顏色變化測試圖片

我們再進行取代基之改變將 7-二甲基胺-4-羥基香豆素衍生物 **19** 和 2-甲基甲基咪唑碘鹽 **15** 以乙醇當溶劑，藉由三乙胺下的脫水環化反應後形成紅色的鹽類化合物，接著，藉由氫硼化鈉形成合環化合物，得到我們的目標物螺吡喃化合物 **6a**。合成流程以圖三十八做說

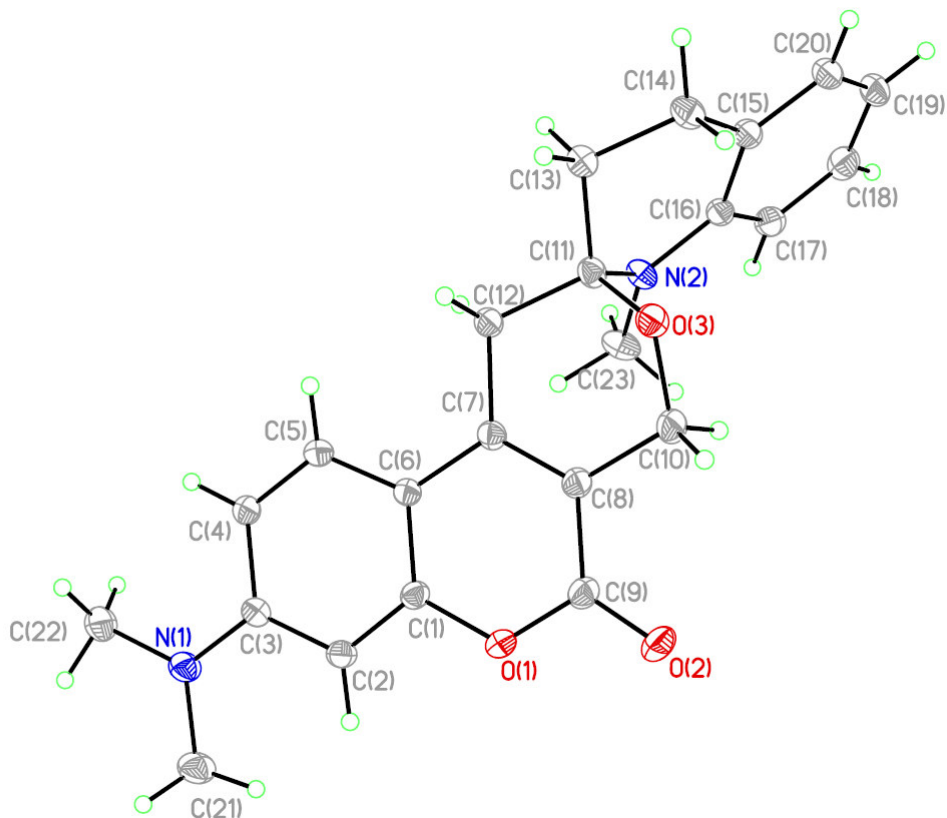


明。



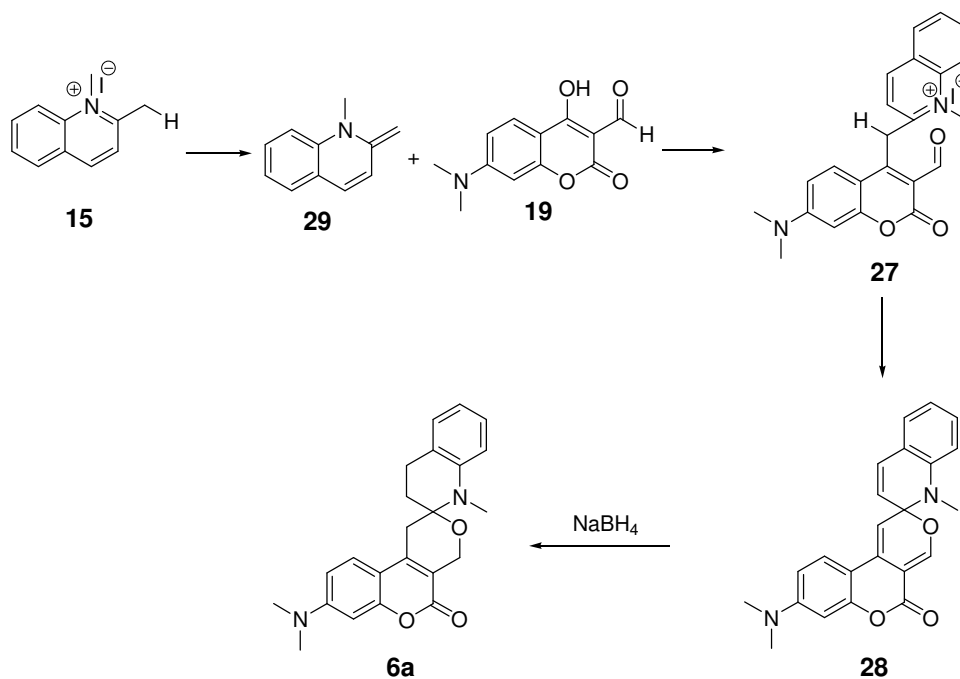
圖三十八、合成以螺吡喃為主體化合物 **6a** 之合成流程

化合物 **6a** 的結構已經由 <sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMR 圖譜及 X-ray 晶體繞射證實(如圖三十九)，在圖裡我們可以清楚看到一個螺吡喃的架構。



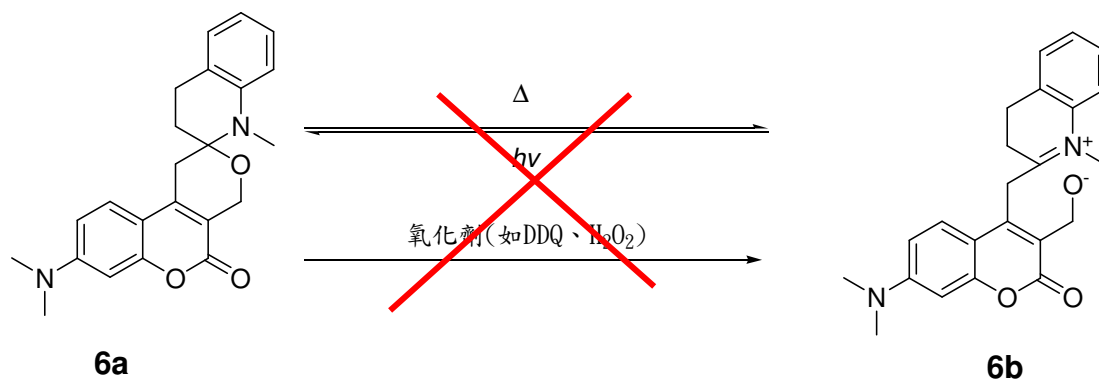
圖三十九、化合物 **6a** 之 X-ray 晶體繞射結構圖

而令我們感興趣的是化合物 **6a** 形成之反應機構，於是我們推導了其可能的反應機構，如圖四十所示。首先藉三乙基胺當鹼使鹽類化合物去質子化形成一個中性分子，接著與 7-二甲基胺-4-羥基香豆素衍生物 **19** 反應脫水，最後氫硼化鈉還原而得到香豆素為主體的螺吡喃化合物 **6a**。



圖四十、合成以螺吡喃為主體化合物 **6a** 之可能的反應機構

於化合物 **6a** 進行氧化反應預期得到開環化合物但經試驗後無法得到開環化合物(圖四十一)。



圖四十一、化合物 **6a** 之性質測試

## 肆、結論

- 4.1 我們成功的僅一步驟即可得到 oxazabicyclic 化合物 **5a**、**5b**、**7a**、**7b**。化合物在開環，具有強螢光性質，反之在閉環，其螢光強度大大的下降。
- 4.2 化合物 **5a** 還原成化合物 **5b**，開環化合物 **5b** 亦可藉由氧化劑(如 DDQ、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)來使開環化合物，回復到閉環化合物 **5a**，故可以用來作為螢光分子開關。
- 4.3 **5a**、**5b** 化合物的優點在於合成容易、純化簡單、高產率，還原態與氧化態都處於非常穩定的狀態，還原後不受空氣中的氧氣的影響而氧化。
- 4.4 另一類型生成螺吡喃化合物開發新的簡易合成方法，使用喹啉碘鹽與香豆素衍生物能快速合成，得到類似螺吡喃化合物，潛在運用於氧化還原開關中，並做為合成路徑參考。

## 伍、實驗部份

### 5.1 儀器儀器設備及試藥來源

- 5.1.1 測定使用 MEL-TEMP II 熔點測定儀，溫度未經校正。
- 5.1.2 紅外線光譜使用 1725XFT-IR (Fourier Transform Infrared) 紅外線光譜儀。純液體樣品塗抹於溴化鉀 (KBr) 鹽片測定，固體樣品使用溴化鉀混合打片測定，光譜單位為波數 ( $\text{cm}^{-1}$ )，僅列出特定吸收峰。
- 5.1.3 低解析質譜 (Low resolution mass spectroscopy) 及高解析質譜 (High resolution mass, HRMS) 委託國科會北部貴重儀器中心代測，使用 JOEL JMS-SX/SX 102A 質譜儀。
- 5.1.4 X 光單晶繞射，委託國科會中部貴重儀器中心代測，使用 Bruker AXS SMART-1000 單晶繞射儀在化學分子的三維結構鑑定其鍵長及鍵角的結構分析。
- 5.1.5 氫核磁共振光譜使用 Varian Unity 300 (300 MHz solars system)，碳核磁共振光譜使用 Varian Unity 300 (75 MHz solars system)。測試樣品用氘氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ )、甲醇(methanol- $\text{d}_6$ ) 為溶劑，以四甲基矽烷 (tetramethylsilane) 為內部基準 (internal standard)。化學位移以 ppm 為單位， $J$  代表偶合常數 (coupling constant)，單位為 Hz。分裂形式 (splitting pattern) 定義如下：s 表單峰 (singlet)；d 表雙重峰 (doublet)；t 表三重峰 (triplet)；m 表多重峰 (multiplet)。
- 5.1.6 色層管柱分離 (Column chromatography) 使用德國默克藥廠 (E. Merck) Silica gel 60 (230-400 mesh) 型矽膠。
- 5.1.7 薄層色層分離 (Thin layer chromatography) 使用德國默克藥

廠 Silica gel 60 F<sub>254</sub> 型薄層色層分離片。利用紫外光燈 (UV light) 直接觀察或以 5% 磷鉬酸 (phosphomolybdic acid) 之乙醇溶液均勻噴灑在薄層色層分離片上後，加熱使之顯色。

5.1.8 減壓濃縮使用 BÜCHI R114 迴旋蒸發儀和 SIBATA WJ-20 循環水流抽氣機，室溫下真空度約為 25 mmHg。

5.1.9 有機合成所使用的一般試藥均購自日本東京化成工業株式會社 (TCI)、美國 Fisher、英國 Lancaster、美國 Aldrich 及 Janssen 藥廠。反應、萃取及沖提用的溶劑如三乙基胺、甲醇、乙醇、正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷均為層析級，購自美國 Tedia 藥廠。試劑及溶劑除經特別註明外，均購入後直接使用。

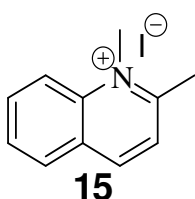
5.1.10 購買之化學反應器裝置 (Photochemical Reactor PR-2000，泛群科技有限公司)，內設有 16 支紫外光燈管，本實驗室購入波長為 254 nm、306 nm、352 nm、419 nm 之燈管。

## 5.2 化合物的合成

### 典型的喹啉衍生物甲基化反應

將化合物 **11** 或 **12** 或 **13** 或 **14** (5 mmol) 溶於 25 mL 甲苯，加入甲基碘 (10 mmol)，加熱迴流下反應 4 小時~4 天，降溫過濾，即可得到目標化合物。

#### **N-Methyl-2-methylquinolinium iodide (15)**



將購買的 2-methylquinoline **11** (716 mg; 5 mmol)

加入溶劑甲苯 25 mL，再加入甲基碘 (1419 mg; 10

mmol) 加熱迴流 4 小時，溶液中逐漸有固體生成降溫

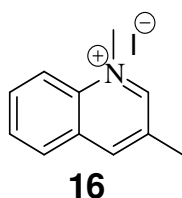
過濾，得到黃色固體，產率 80%; mp 195-196°C (lit.<sup>38</sup> 195-196°C). <sup>1</sup>H

NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) δ 9.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.55 (d, *J* = 9.2

Hz, 1H), 8.36 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 1H), 8.24 (td, *J* = 7.2, 1.6 Hz, 1H),

8.05-7.97 (m, 2H), 4.54 (s, 3H), 3.15 (s, 3H).

#### **N-Methyl-3-methylquinolinium iodide (16)**



將購買的 3-methylquinoline **12** (716 mg; 5 mmol) 加

入溶劑甲苯 25 mL，再加入甲基碘 (1419 mg; 10 mmol)

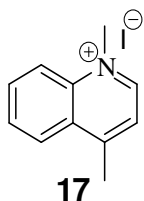
加熱迴流 4 小時，溶液中逐漸有固體生成降溫過濾，得

到黃色固體，產率 78%; mp 183-185°C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

δ 10.37 (s, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.29 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.18-8.11 (m,

2H), 7.94 (td,  $J = 9.0, 0.9$  Hz, 1H), 4.86 (s, 3H), 2.84 (s, 3H).

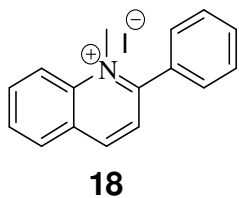
### ***N*-Methyl-4-methylquinolinium iodide (17)**



將購買的 4-methylquinoline **13** (716 mg; 5 mmol) 加入溶劑甲苯 25 mL，再加入甲基碘 (1419 mg; 10 mmol) 加熱迴流 4 小時，溶液中逐漸有固體生成降溫過濾，得

到黃色固體，產率 85%；mp 174-175°C (lit.<sup>39</sup> 174-175°C)；<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  10.22 (d,  $J = 6.0$  Hz, 1H), 8.36 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 8.21 (td,  $J = 8.7, 1.5$  Hz, 1H), 8.03-7.97 (m, 2H), 4.87 (s, 3H), 3.02 (s, 3H).

### ***N*-Methyl-2-phenylquinolinium iodide (18)**



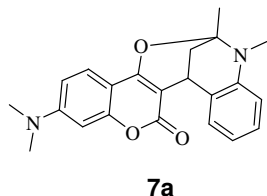
將購買的 2-phenylquinoline **14** (1026 mg; 5 mmol) 加入溶劑甲苯 25 mL，再加入甲基碘 (2838 mg; 20 mmol) 加熱迴流 4 天，溶液中逐漸

有固體生成降溫過濾，得到黃色固體，產率 84%；mp 196-198°C (lit.<sup>40</sup> 196-198°C)；<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz)  $\delta$  9.18 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 8.59 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H), 8.46 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 8.33 (td,  $J = 8.7, 1.5$  Hz, 1H), 8.09-8.05 (m, 2H), 7.79-7.70 (m, 5H), 4.50 (s, 3H).



**4-Dimethylamino-8,9-dimethyl-9,14-dihydro-1H,8H-8,14-methano  
chromeno[4,3-d][3,1]benzoxazocin-1-one (7a)**

合成方式一：



將 2-甲基喹啉碘鹽 **15** (285 mg; 1 mmol) 與 7-二甲基胺-4-羥基香豆素 **10** (205 mg; 1 mmol) 以丙酮 20 mL 作為溶劑，加入三乙基胺 (202 mg; 2

mmol)，加熱迴流 4 小時，利用管柱色層分離 (10% EtOAc/hexanes)

得淡黃色固體，產率 7%； $R_f = 0.35$  (25% EtOAc/hexanes)

合成方式二：

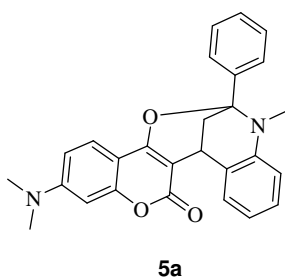
將 2-甲基喹啉碘鹽 **15** (285 mg; 1 mmol) 與 7-二甲基胺-4-羥基香豆素 **10** 以二氯乙烷 20 mL 作為溶劑，加入三乙基胺 (202 mg; 2 mmol)，加熱迴流 2 小時，利用管柱色層分離 (10% EtOAc/hexanes) 得淡黃色固體，產率 45%； $R_f = 0.35$  (25% EtOAc/hexanes)

合成方式三：

將 2-甲基甲基喹啉碘鹽 **15** (285 mg; 1 mmol) 與 7-二甲基胺-4-羥基香豆素 **10** (205 mg; 1 mmol) 以二氯乙烷 20 mL 作為溶劑，加熱迴流，加入三乙基胺 (202 mg; 2 mmol)，反應 5 分鐘，利用管柱色層分離 (100%  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$ ) 得淡黃色固體，產率 60%； $R_f = 0.35$  (25% EtOAc/hexanes)；mp 163–165°C.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  7.57 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H), 7.44 (dd,  $J = 7.5, 1.5$  Hz, 1H), 7.08 (td,  $J = 7.8,$

1.8 Hz, 1H), 6.72 (td,  $J = 7.2, 0.9$  Hz, 1H), 6.65 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 6.54 (dd,  $J = 9.0, 2.4$  Hz, 1H), 6.39 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 4.09 (t,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 3.07 (s, 3H), 2.95 (s, 6H), 2.17 (d,  $J = 3.0$  Hz, 2H), 1.90 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  162.9, 159.8, 154.1, 152.6, 142.8, 127.3, 127.1, 123.0, 117.9, 111.2, 108.3, 104.6, 100.1, 97.6, 88.4, 40.0, 34.3, 31.7, 29.1, 25.6.

**4-Dimethylamino-9-methyl-8-phenyl-9,14-dihydro-1H,8H-8,14-methanochromeno[4,3-d][3,1]benzoxazocin-1-one (5a)**



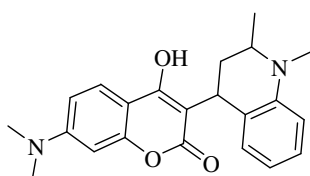
將2-苯基喹啉碘鹽**18** (347 mg; 1 mmol)與7-二甲基胺-4-羥基香豆素**10** (205 mg; 1 mmol)，以二氯乙烷 40 mL作為溶劑，加熱迴流加入三乙基胺(202 mg; 2 mmol)，反應5分鐘，利用管柱色層分離 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 得淡黃色固體，產率 70% ；  $R_f = 0.80$ (40% EtOAc/hexanes); mp 170–172°C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  7.76 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.63 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.53–7.37 (m, 4H), 7.16 (td,  $J = 7.5, 1.5$  Hz, 1H), 6.83–6.79 (m, 2H), 6.63 (dd,  $J = 9.0, 2.7$  Hz, 1H), 6.48 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 4.19 (t,  $J = 3.0$  Hz, 1H), 3.03 (s, 6H), 2.84 (s, 3H), 2.36, 2.25 (ABdq,  $J = 13.5, 3.0$  Hz, 1H each);  $^{13}\text{C}$  NMR

(CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  162.8, 159.7, 154.2, 152.8, 143.3, 141.5, 128.71, 128.68, 128.66, 128.2, 127.5, 127.4, 126.1, 123.1, 118.5, 111.7, 108.5, 104.7, 100.8, 97.8, 92.0, 43.4, 40.1, 37.1, 34.4, 29.6; IR  $\nu$  (KBr) 1694, 1605, 1491, 1403, 1028 cm<sup>-1</sup>. HRMS (FAB) calcd for C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H<sup>+</sup>] 425.1865, found 425.1866.

### 典型的氫硼化鈉還原反應

將化合物 **7a** (100 mg; 0.28 mmol) 或 **5a** (100 mg; 0.23 mmol) 溶於 25 mL 甲醇，加入硼氫化鈉(100 mg; 0.12 mmol)，室溫下反應 30 分鐘，待反應結束後，抽乾甲醇，以食鹽水和二氯甲烷進行萃取，有機層以無水硫酸鎂除水，再以二氯甲烷與正己烷作再結晶，即可得到化合物 **7b** 或 **5b**。

### 3-(1,2-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-4-yl)-7-(dimethylamino)-4-hydroxy-2H-chromen-2-one (7b)



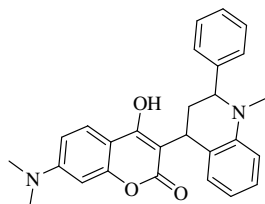
淡黃色固體，產率 90%; R<sub>f</sub> = 0.52 (100% EtOAc/hexanes); mp 156-158 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  7.58 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H),

7.41 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.21 (td, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 6.99 (t, *J* = 7.5

Hz, 2H), 6.54 (dd,  $J = 8.7, 2.4$  Hz, 1H), 6.43 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 4.95 (dd,  $J = 11.1, 3.6$  Hz, 1H), 3.00 (s, 6H), 3.00-2.92 (m, 1H), 2.92 (s, 3H), 2.62-2.52 (m, 1H), 2.04-1.94 (m, 1H), 1.38 (d,  $J = 6.3$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  165.5, 162.1, 153.9, 152.6, 147.4, 131.4, 129.1, 127.2, 124.2, 123.2, 114.2, 108.4, 106.4, 105.8, 97.3, 57.8, 40.0, 37.6, 33.8, 30.7, 20.0.

**7-Dimethylamino-4-hydroxy-3-(1-methyl-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-4-yl)-2H-chromen-2-one (5b)**

淡黃色固體，產率85%； $R_f = 0.75$  (40% EtOAc

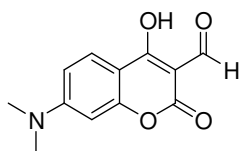


/hexanes); mp 183–185°C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  7.60 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H), 7.38–7.26 (m, 8H),

6.70–6.88 (m, 2H), 6.58 (dd,  $J = 9.0, 2.4$  Hz, 1H), 6.45 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 4.97 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 4.09 (dd,  $J = 11.1, 5.4$  Hz, 1H), 3.02 (s, 6H), 2.67 (ddd,  $J = 14.4, 7.8, 5.4$  Hz, 1H), 2.66 (s, 3H), 2.41 (ddd,  $J = 14.4, 11.1, 7.2$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  165.2, 161.7, 154.3, 152.9, 148.0, 141.6, 128.83, 128.80, 128.78, 128.7, 128.2, 127.9, 127.74, 127.71, 124.1, 121.2, 114.3, 108.6, 105.8, 104.7, 97.4, 66.9, 40.1, 38.4, 36.6, 32.4; IR  $\nu$  (KBr) 1653, 1595, 1524, 1403, 1107  $\text{cm}^{-1}$ ;

HRMS (FAB) calcd for  $C_{27}H_{27}N_2O_3$   $[M+H^+]$  427.2022, found 427.2019.

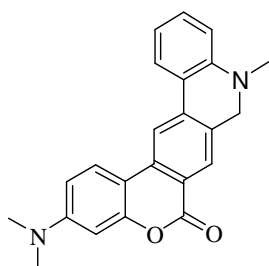
### 7-Dimethylamino-4-hydroxy-2-oxo-2H-chromene-3-carbaldehyde (19)



19

將  $POCl_3$  (3 mL ; 32 mmol) 在 DMF (2.5 mL ; 32 mmol) 中反應 30 分鐘後溶液呈現紅色溶液，再將 7-二甲基胺-4-羥基香豆素 **10** 溶於 DMF 30 mL 中再加入上述紅色溶液中，於  $60^\circ C$  反應 12 小時後，加入大量冰水中破壞後萃取濃縮，得紅色固體，產率 74% ;  $R_f = 0.55$  (40% EtOAc/hexanes);  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$  10.30 (s, 1H), 7.86 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1H), 6.71 (dd,  $J = 2.7, 2.4$  Hz, 1H), 6.44 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 3.17 (s, 6H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz)  $\delta$  187.1, 159.9, 156.1, 155.6, 154.4, 129.1, 111.3, 110.9, 107.9, 97.0, 40.6.

### 3-(Dimethylamino)-9-methyl-8,9-dihydro-6H-chromeno[3,4-j]phenanthridin-6-one (23a)

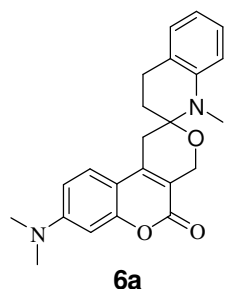


23a

將 4-甲基喹啉碘鹽 **17** (285 mg; 1 mmol) 與化合物 **19** (233 mg; 1 mmol) 以乙醇 20 mL 作為溶劑，加入三乙基胺 (101 mg; 1 mmol)，加熱迴流 3 小時後形成深紅色溶液，降溫後加入氫硼化鈉 (38 mg; 1 mmol) 後萃取濃縮，得淡黃色固體，產率 60% ;  $R_f = 0.65$  (40% EtOAc/hexanes); mp  $300-301^\circ C$  ;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$  8.01 (s,

1H), 7.93 (s, 1H), 7.80-7.76 (m, 2H), 7.31-7.25 (m, 1H), 6.88 (td,  $J = 7.8$ , 1.2 Hz, 1H), 6.73 (dd,  $J = 8.1$ , 0.6 Hz, 1H), 6.60 (dd,  $J = 8.7$ , 2.4 Hz, 1H), 6.45 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 4.17 (s, 2H), 2.98 (s, 6H), 2.90 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  161.8, 152.7, 151.6, 148.1, 138.2, 135.2, 131.5, 130.7, 127.0, 124.5, 123.2, 121.7, 118.5, 117.3, 113.4, 112.7, 109.0, 106.7, 99.0, 54.3, 40.0, 38.4; HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  [M] 356.1525, found 356.1517.

**8-Dimethylamino-1'-methyl-3',4'-dihydro-1H,1'H-spiro[pyrano[3,4-c]chromene-2,2'-quinolin]-5(4H)-one (6a)**



將 2-甲基喹啉碘鹽 **15** (285 mg; 1 mmol) 與化合物 **19** (233 mg; 1 mmol) 以乙醇 20 mL 作為溶劑，加入三乙基胺 (101 mg; 1 mmol)，加熱迴流 3 小時後形成深紅色溶液，降溫加入氫硼化鈉 (38 mg; 1 mmol) 後萃

取濃縮，得淡黃色固體，產率 55%;  $R_f = 0.60$  (40% EtOAc/hexanes);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.36 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 7.16 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.03 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 6.77-6.72 (m, 2H), 6.65 (dd,  $J = 8.8$ , 2.4 Hz, 1H), 6.56 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 4.66 (s, 2H), 3.27-3.21 (m, 1H), 3.06 (s, 6H), 3.02 (s, 3H), 3.00-2.83 (m, 2H), 2.67-2.61 (m, 1H), 2.27-2.21 (m, 1H), 1.91-1.83 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  160.0, 154.8, 152.4, 145.2, 144.6, 128.0, 127.2, 123.8, 123.5, 117.7, 114.3, 112.7, 109.0,

108.5, 98.3, 84.3, 60.2, 40.2, 33.0, 32.2, 30.8, 23.3; HRMS (EI)  $m/z$  calcd

for  $C_{23}H_{24}N_2O_3$  376.1787, found 376.1794 ( $M^+$ ).

## 陸、參考資料

1. *Molecular Switches*; Feringa, B. L., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2001**.
2. Illos, R. A.; Harlev, E.; Bittner, S. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8427.
3. Bergonzi, R.; Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Mangano, C. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *170*, 31.
4. D'Souza, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 923.
5. D'Souza, F.; Deviprasad, G. R. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4601.
6. Sutovsky, Y.; Linkhtenshtein, G. I.; Bittner, S. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2939.
7. Mecklenburg, S. L.; McCafferty, D. G.; Schoonover, J. R.; Peek, B. M.; Erickson, B. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2974.
8. Opperman, K. A.; Mecklenburg, S. L.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5295.
9. Ghosh, H. N.; Pal, H.; Palit, D. K.; Mukherjee, T.; Mittal, J. P. *J. Photochem. Photobiol. A.* **1993**, *73*, 17.
10. Higashida, S.; Tsue, H.; Sugaira, K.; Kaheda, T.; Sakata, Y.; Tanaka, Y.; Taniguchi, S.; Okada, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1329.
11. Illos, R. A.; Shamir, D.; Shimon, L. J. W.; Zilbermann, I.; Bittner, S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5543.
12. He, X.; Hu, S.; Liu, K.; Guo, Y.; Xu, J.; Shao, S. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 333.
13. (a) Wudl, F.; Smith, G. M.; Hufnagel, E. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1453. (b) Coffen, D. L.; Chambers, J. Q.; Williams, D. R.; Garret, P. E.; Canfield, N. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2258.



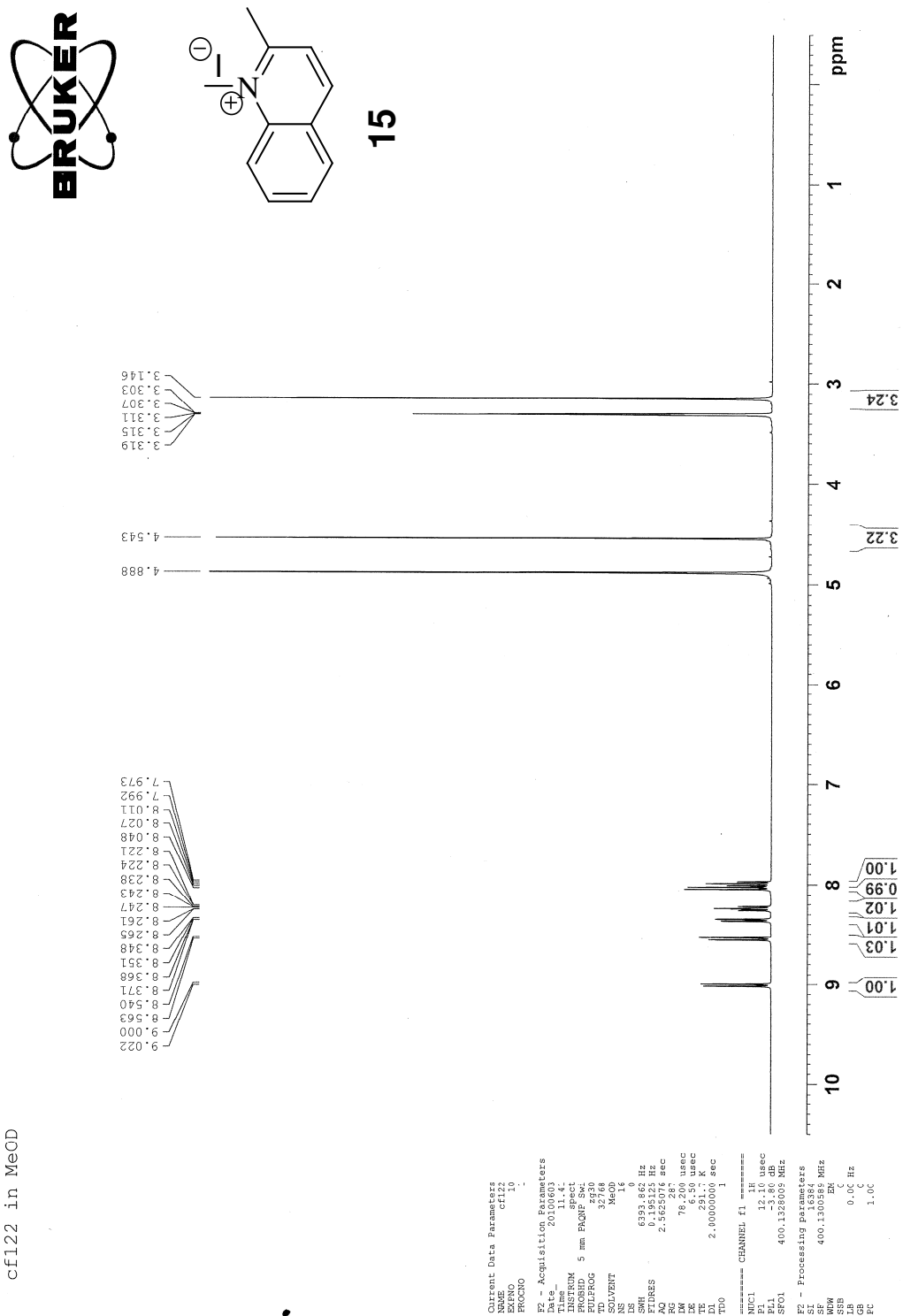
- (c) Hiinig, S.; Kiesslich, G.; Quast, H.; Scheutzow, D. *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 310.
14. Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo, M. H. *Organic Superconductors (Including Fullerenes)*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, **1992**.
15. (a) Perepichka, D. F.; Bryce, M. R.; McInnes, E. J. L.; Zhao, J. P. *Org. Lett.* **2001**, 3, 1431. (b) Metzger, R. M. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 950. (c) Metzger, R. M.; Chen, B.; Höpfner, U.; Lakshmikantham, M. V.; Vuillaume, D.; Kawai, T.; Wu, X.; Tachibana, H.; Hughes, T. V.; Sakurai, H.; Baldwin, J. W.; Hosch, C.; Cava, M. P.; Brehmer, L.; Shwell, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10455.
16. Zhang, G.; Zhang, D.; Guo, X.; Zhu, D. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1209.
17. Bouas-Laurent, H.; Dürr, H. "Organic Photochromism", *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 639.
18. Schreiber, S. L.; Claus, R. E.; Reagan, J. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 3867.
19. Fritzsche, J. *C. R. Acad. Sci. Paris.* **1867**, 69, 1035.
20. ter Meer, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1876**, 181, 1.
21. Phipson, T. L. *Chem. News.* **1881**, 43, 283.
22. Narkwald, W. *Phys. Chem.* **1899**, 30, 140.
23. Bamfield, P. "Phenomena Involving a Reversible Colour Change" in *Chromic Phenomena*. Ch. 1, **2002**, 1.
24. Fischer, E.; Hirshberg, Y. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4522.
25. Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1741.
26. Parthenopoulos, D. A.; Rentzepis, P. M. *Science* **1989**, 245, 843.

27. Peters, A.; Vitols, C.; McDonald, R.; Branda, N. R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1183.
28. Chen, Y.; Zeng, D. X.; Fan, M. G. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1435.
29. Yokoyama, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717.
30. Peters, A.; Branda, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3404.
31. O'kenndy, R.; Thornes, R. D. *Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action*, Wiley & Sons, Chichester, **1997**.
32. Krasovitschii, B. M.; Bolotin, B. M. *Organic Luminescent Materials*, Weinheim: VCH, **1988**.
33. Zahradnik, M. *The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents*, Wiley & Sons, **1992**.
34. Maeda, M. *Laser Dyes*, Academic Press: New York, **1984**.
35. Chen, J. R.; Wong, J. B.; Kuo, P. Y.; Yang, D. Y. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4823.
36. Lin, C. H.; Jhang, J. F.; Yang, D. Y. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4064.
37. 廖苑秀，中華民國九十年，東海大學應用化學研究所碩士論文
38. Leonard, N. J.; Foster, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2110.
39. Leonard, N. J.; Dewalt Jr, H. A.; Leubner, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3325.
40. Mardenborough, L. G.; Zhu, X. Y.; Fan, P.; Jacob, M. R.; Khan, S. I.; Walker, L. A.; Ablordeppey, S. Y. *Biomed. Chem.* **2005**, *13*, 3955.

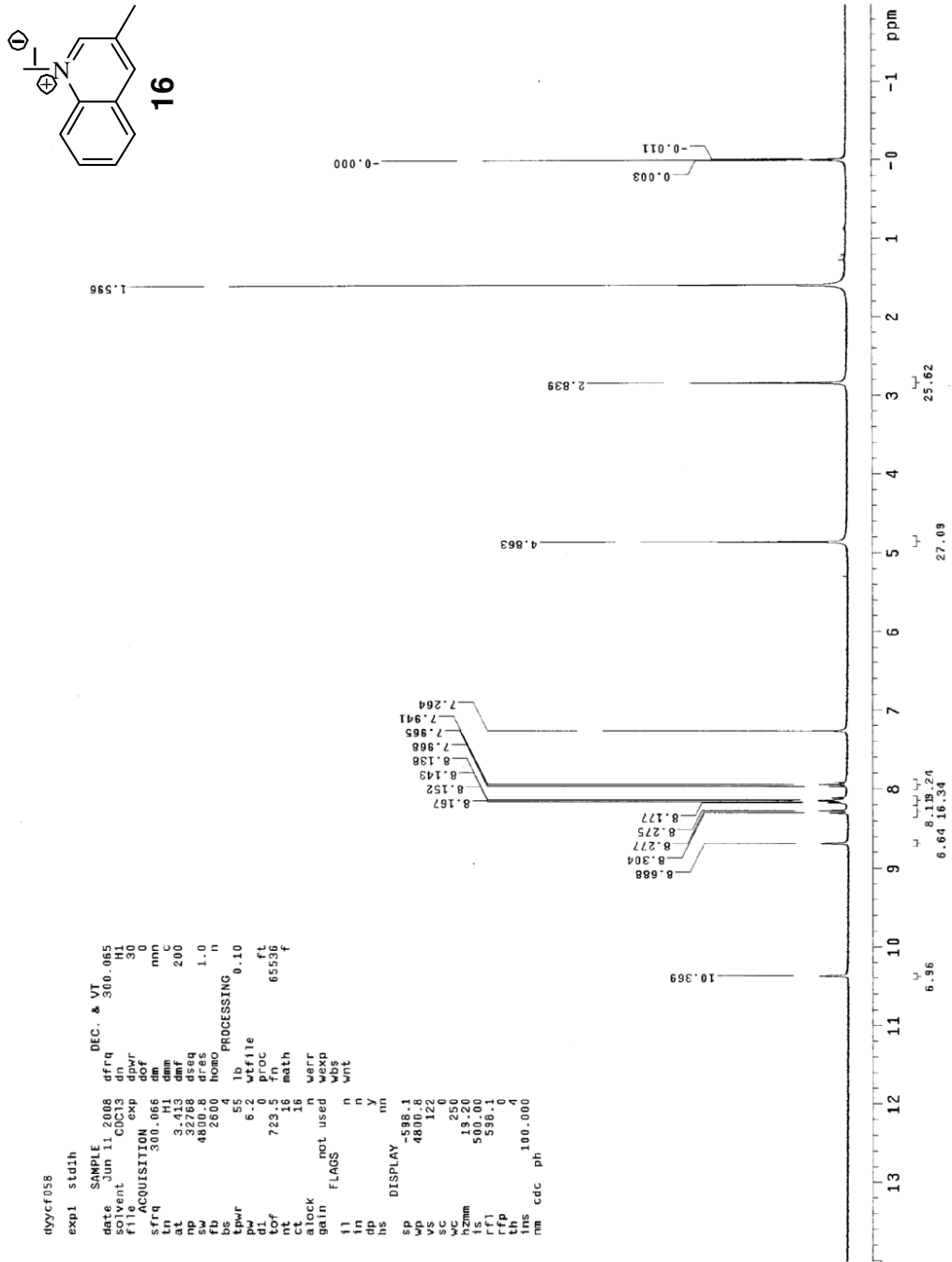
# 染、光譜資料

圖譜一、化合物 15 氫核磁共振光譜圖

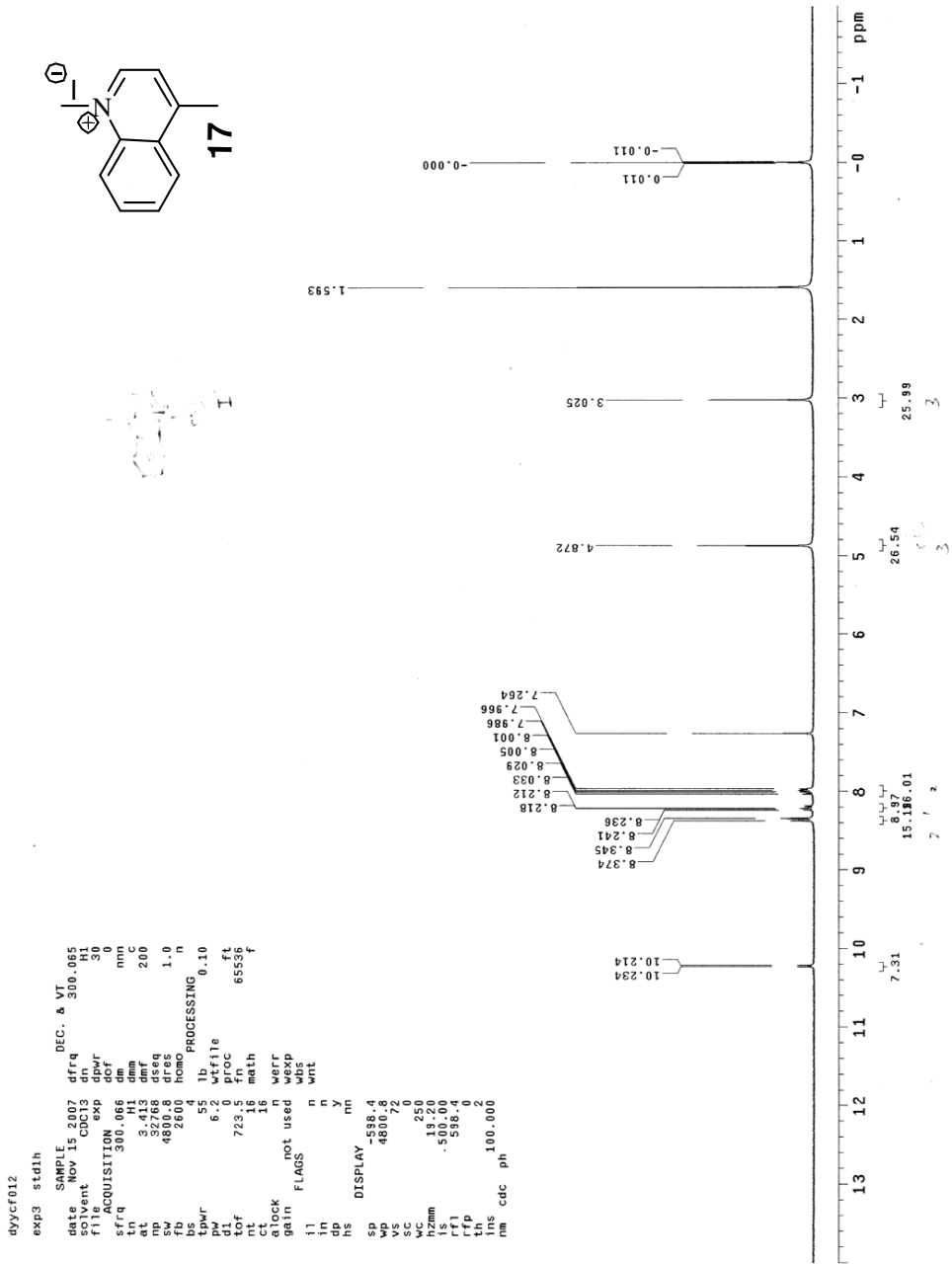
cf122 in MeOD



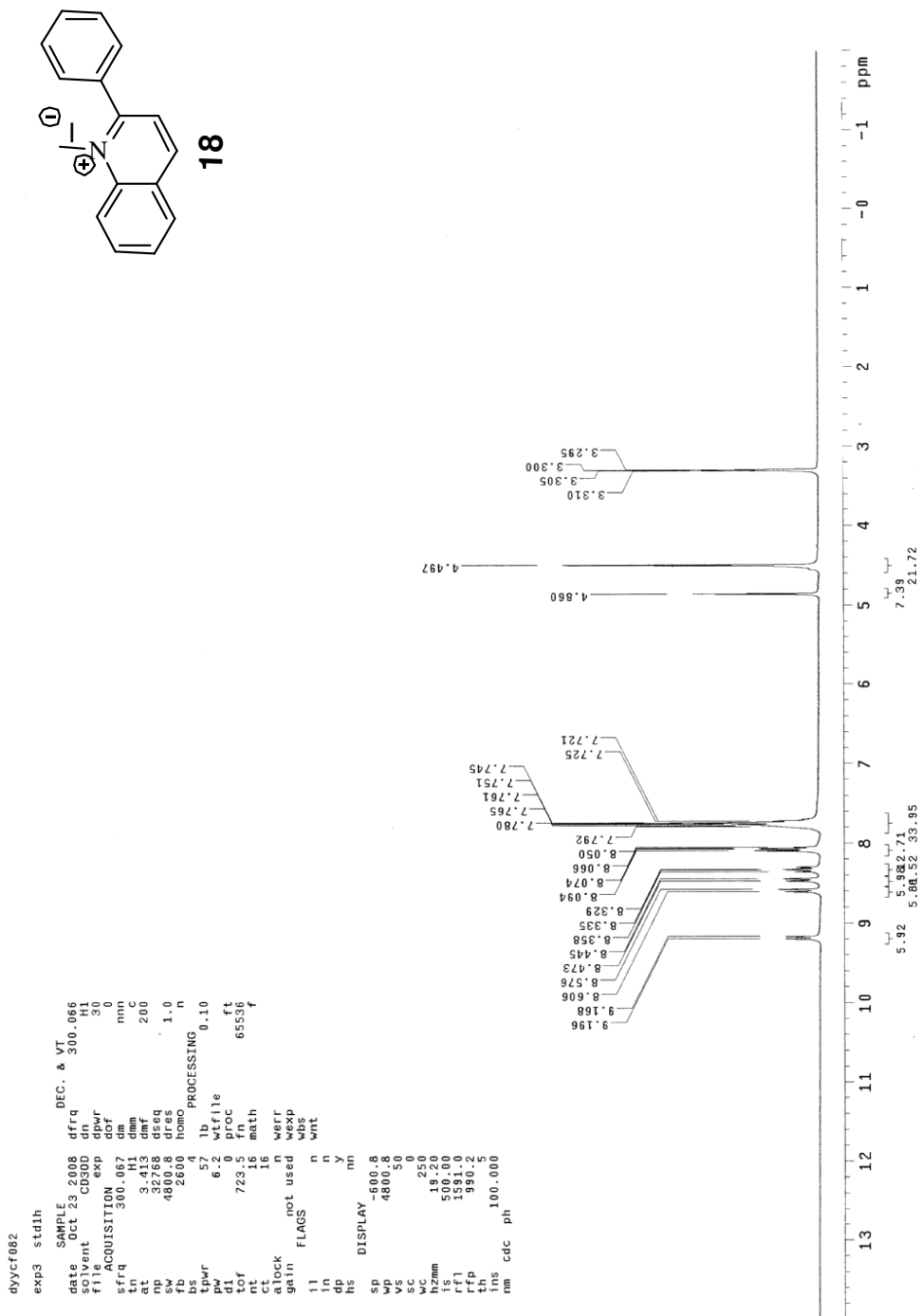
圖譜二、化合物 16 氫核磁共振光譜圖



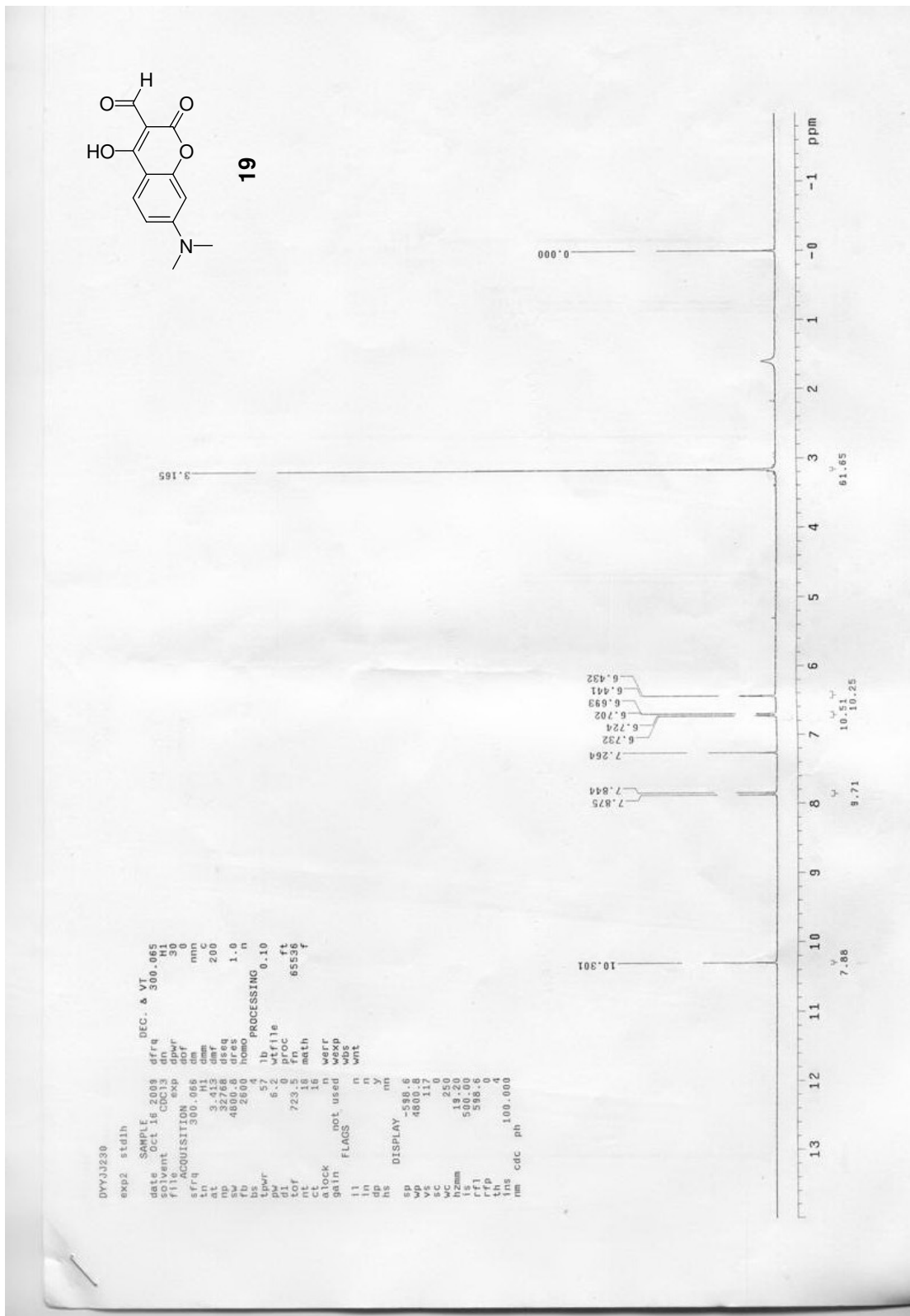
圖譜三、化合物 17 氫核磁共振光譜圖



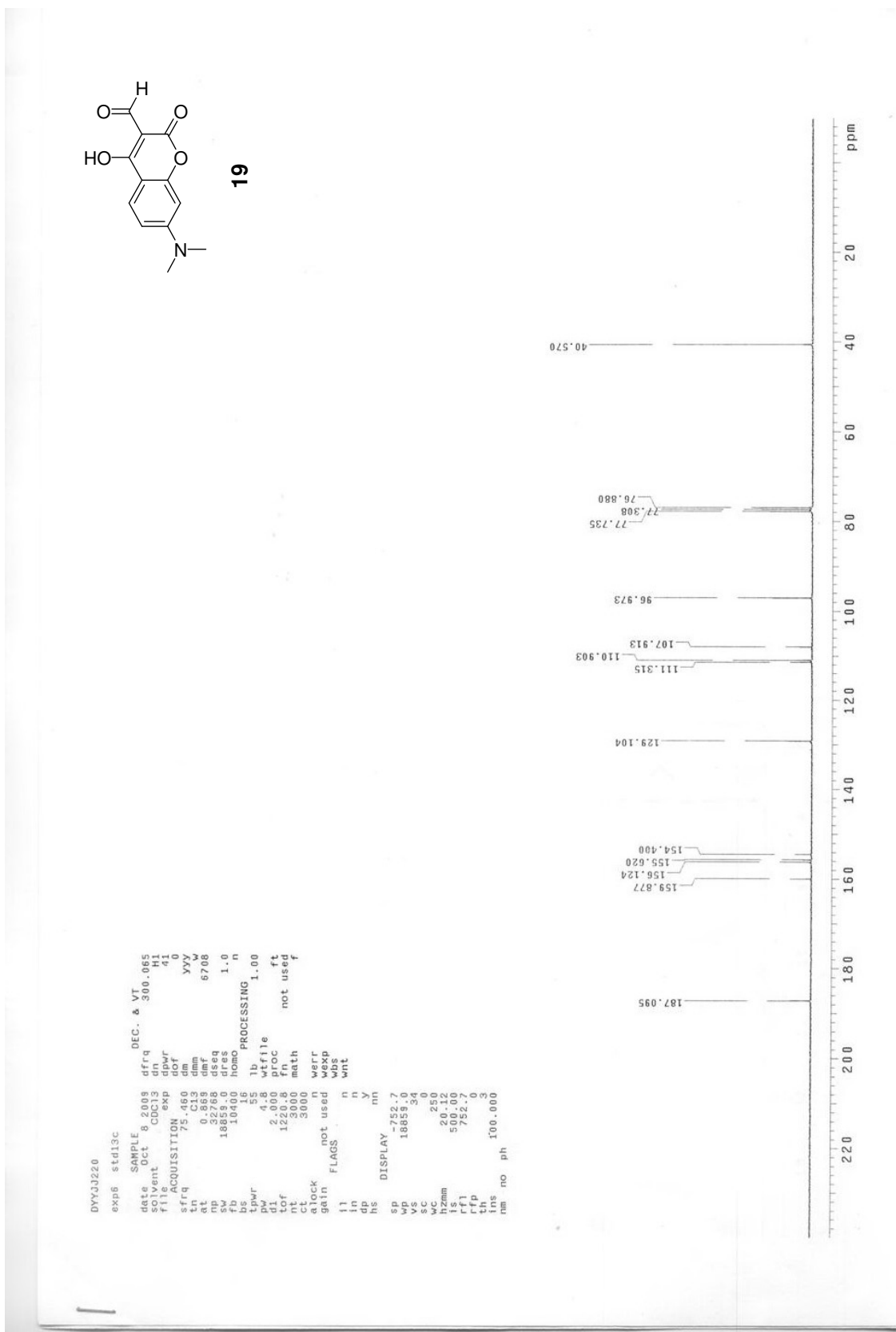
圖譜四、化合物 18 氫核磁共振光譜圖



圖譜五、化合物 19 氫核磁共振光譜圖

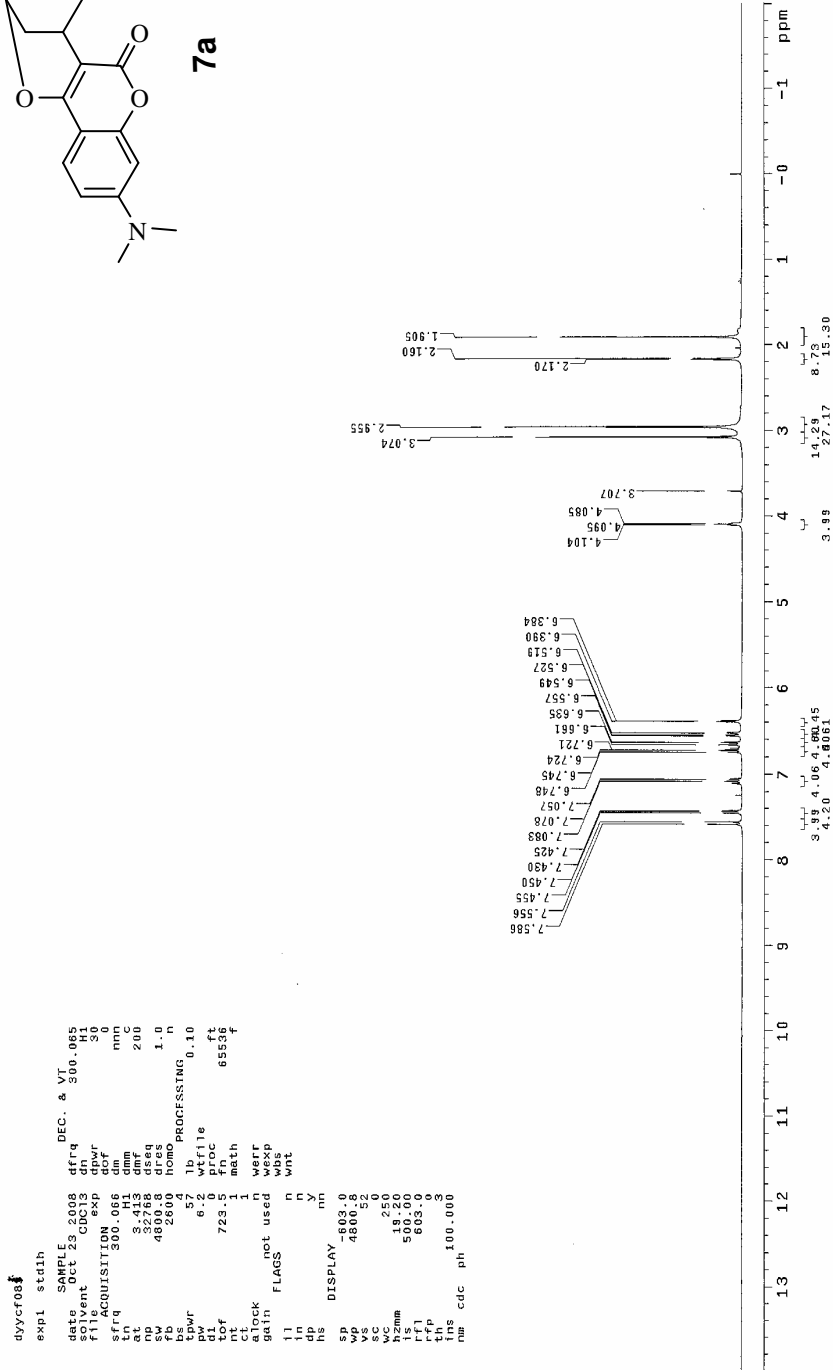
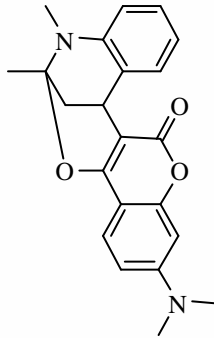


圖譜六、化合物 19 碳核磁共振光譜圖

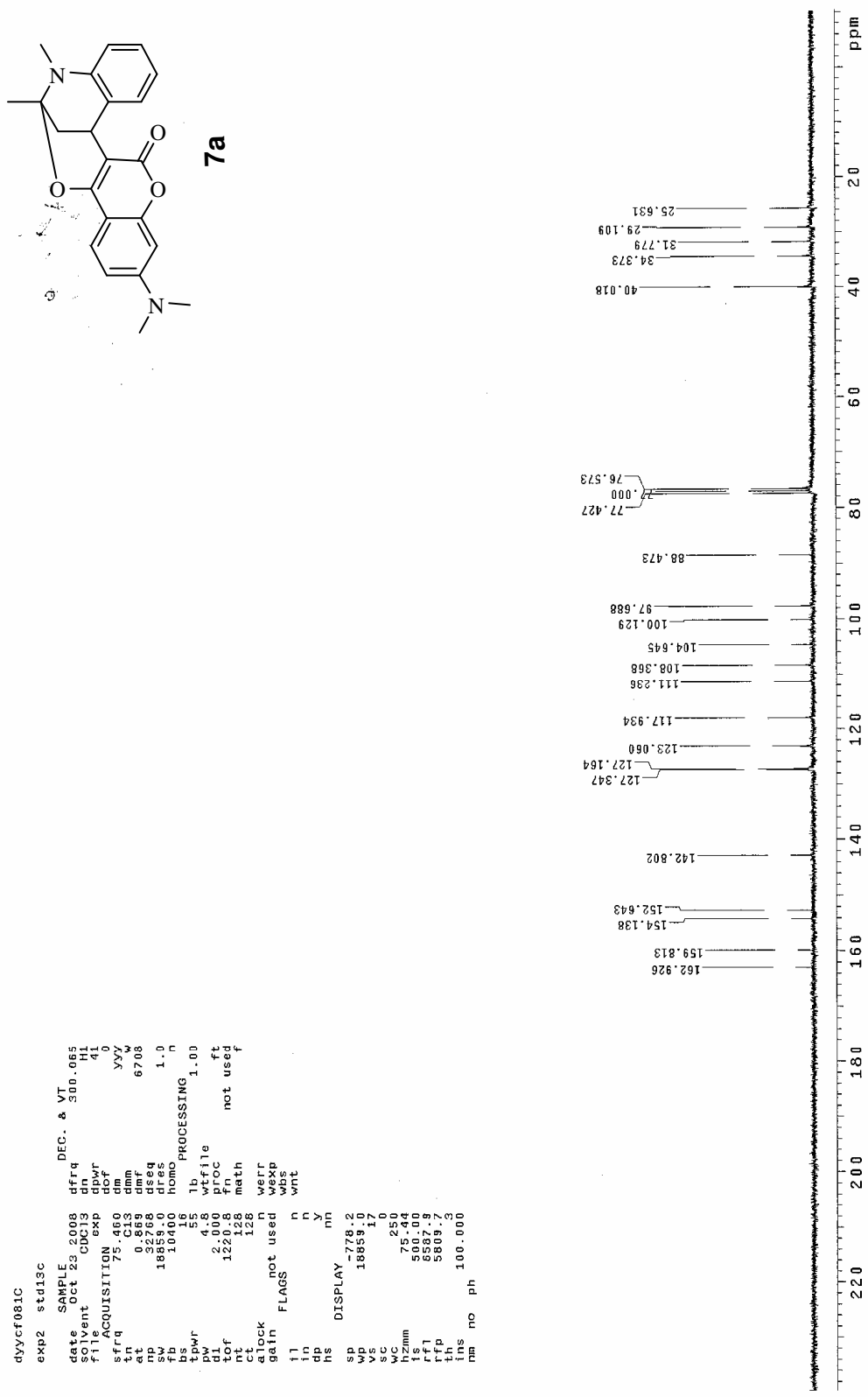




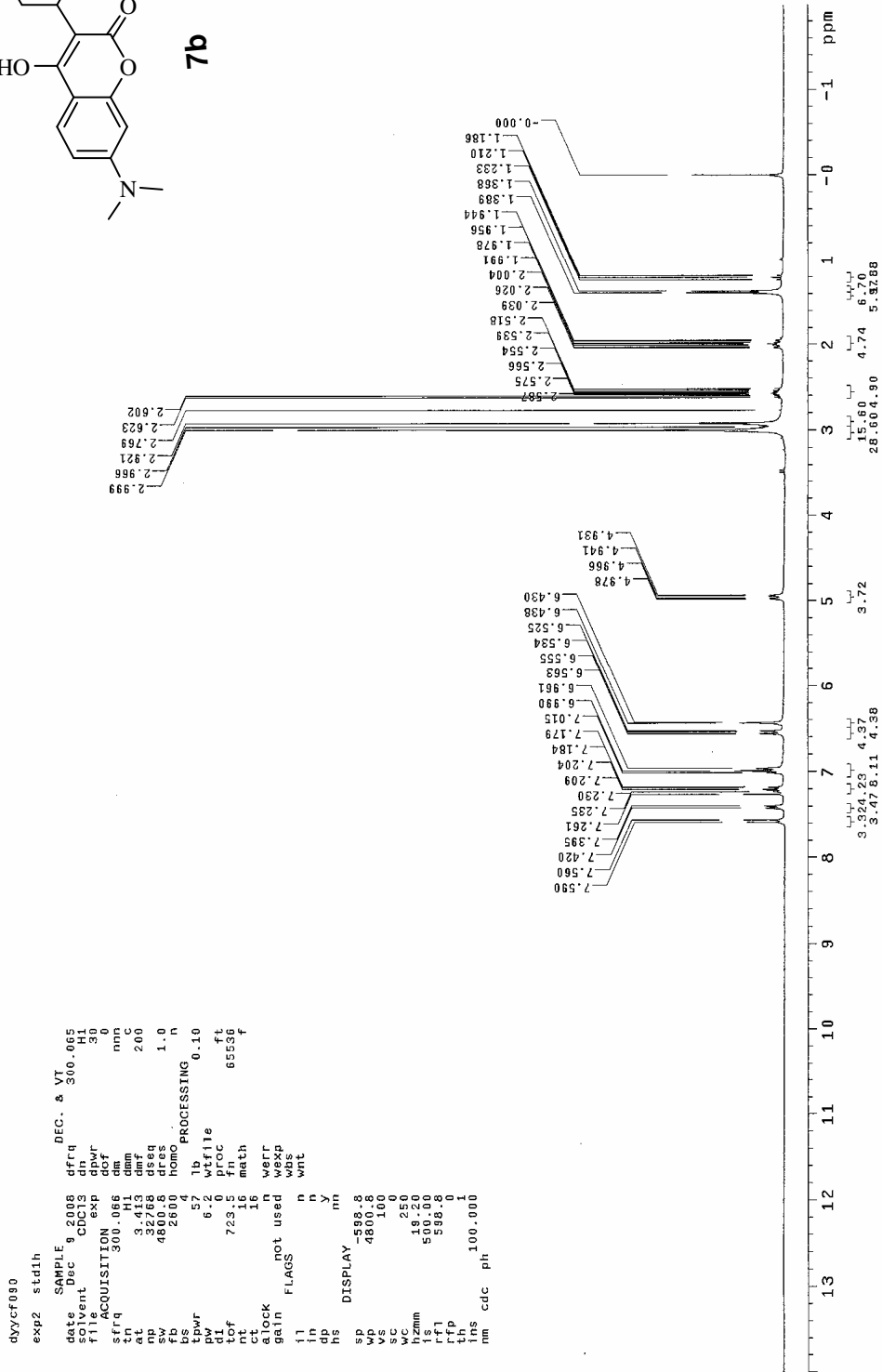
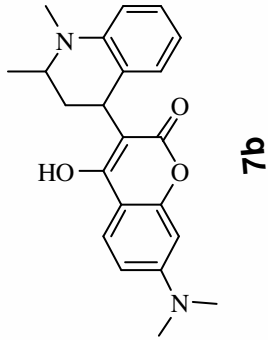
圖譜七、化合物 7a 氫核磁共振光譜圖



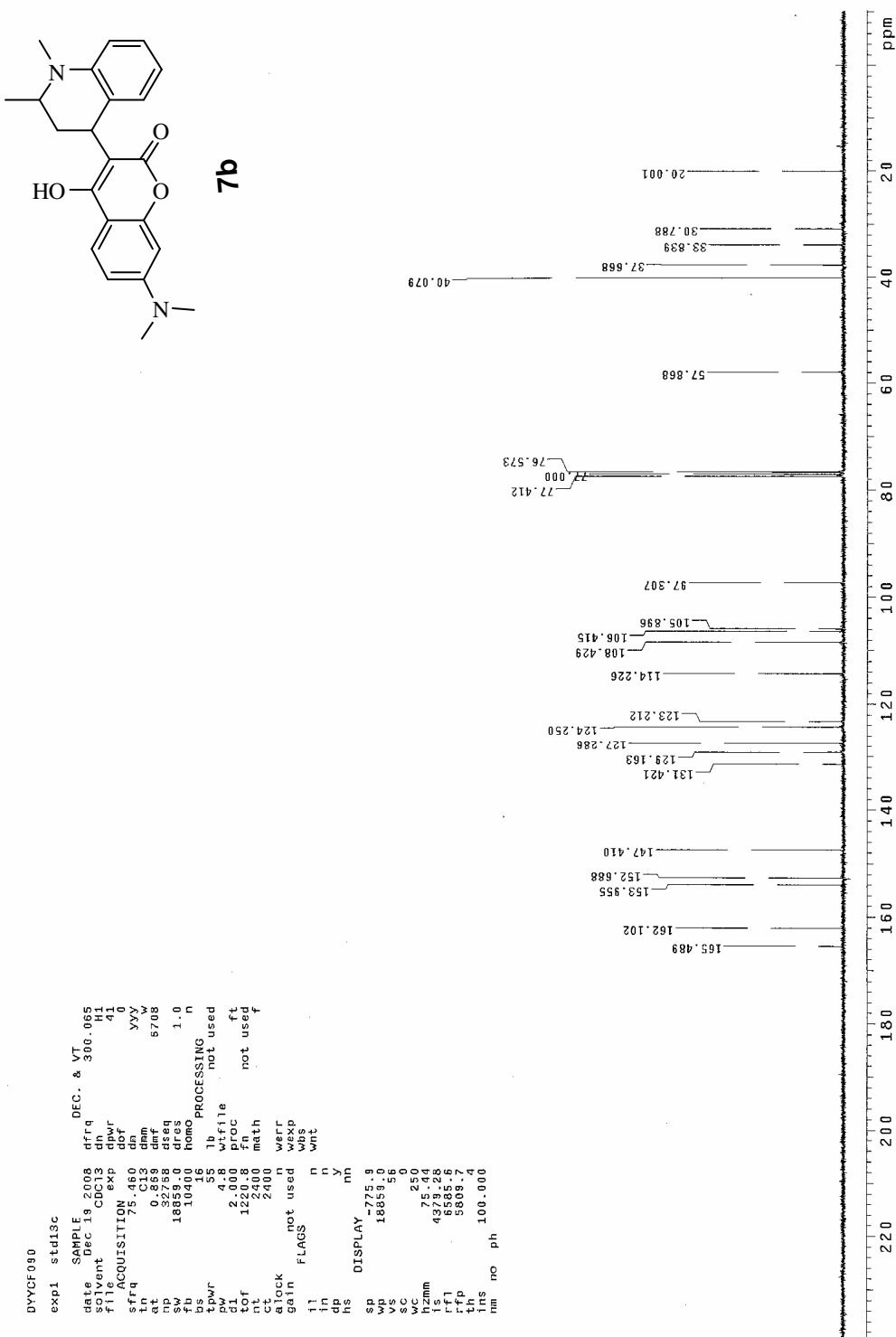
圖譜八、化合物 **7a** 碳核磁共振光譜圖



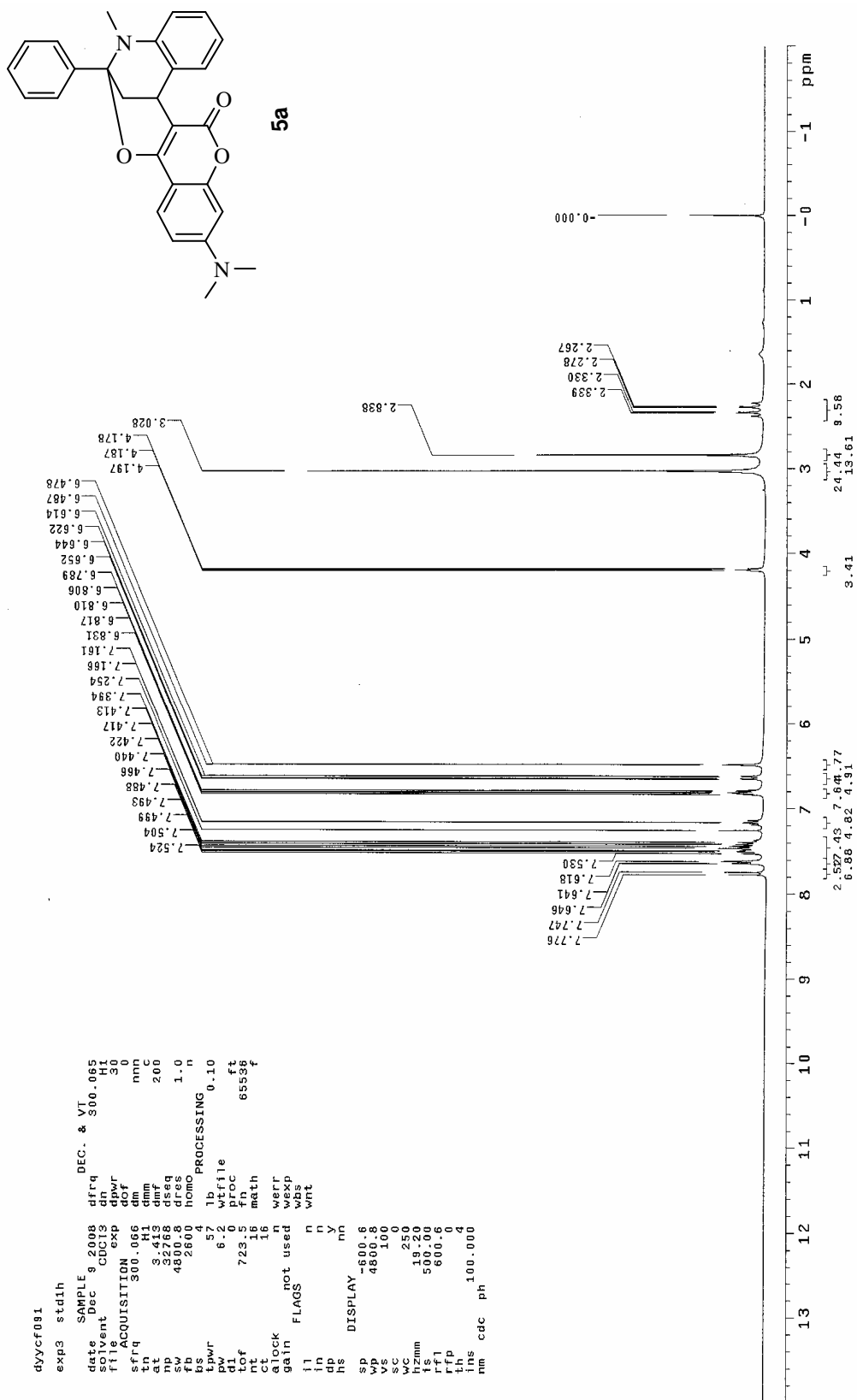
圖譜九、化合物 7b 氫核磁共振光譜圖



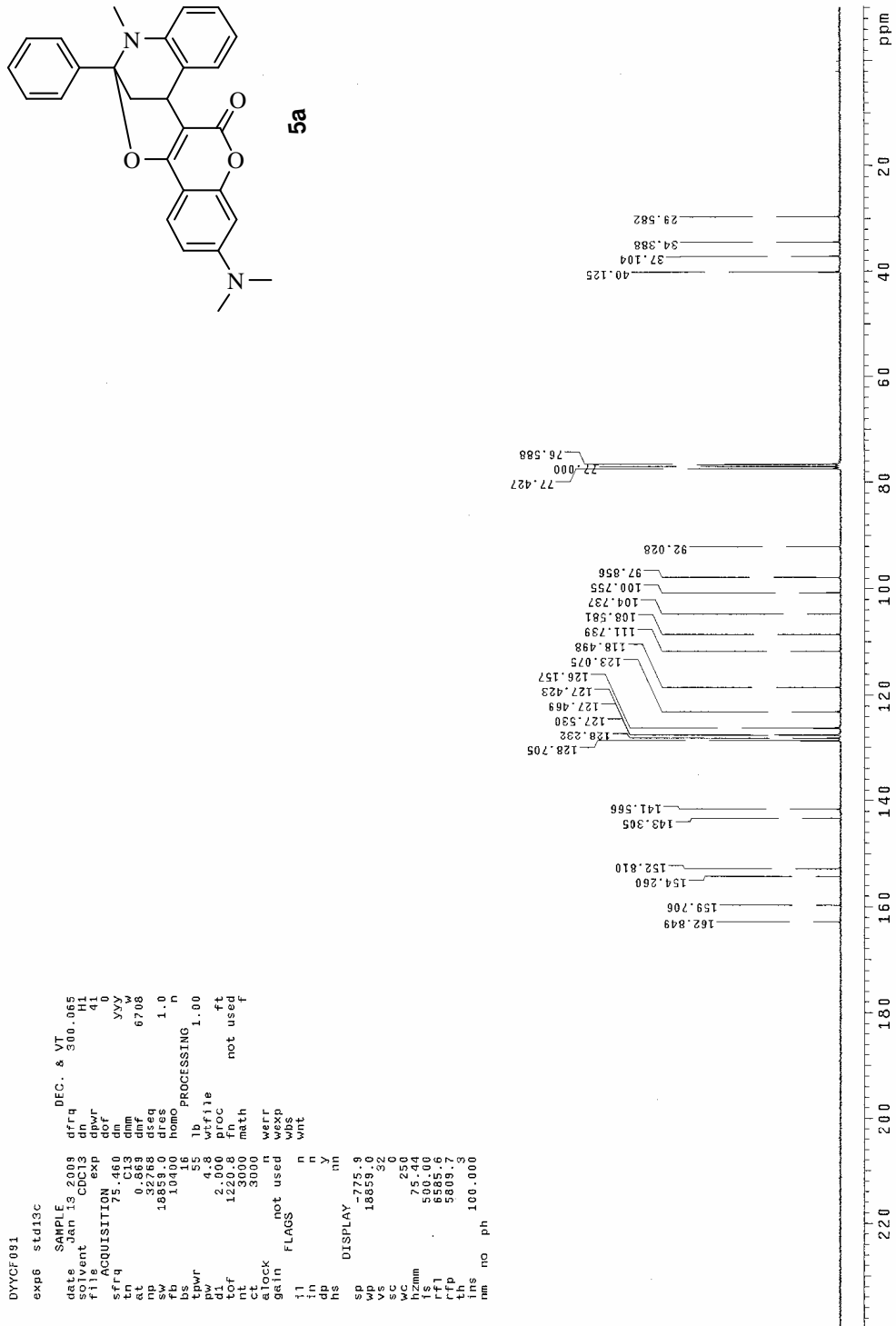
圖譜十、化合物 7b 碳核磁共振光譜圖



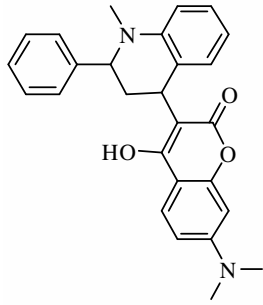
圖譜十一、化合物 5a 氫核磁共振光譜圖



圖譜十二、化合物 5a 碳核磁共振光譜圖

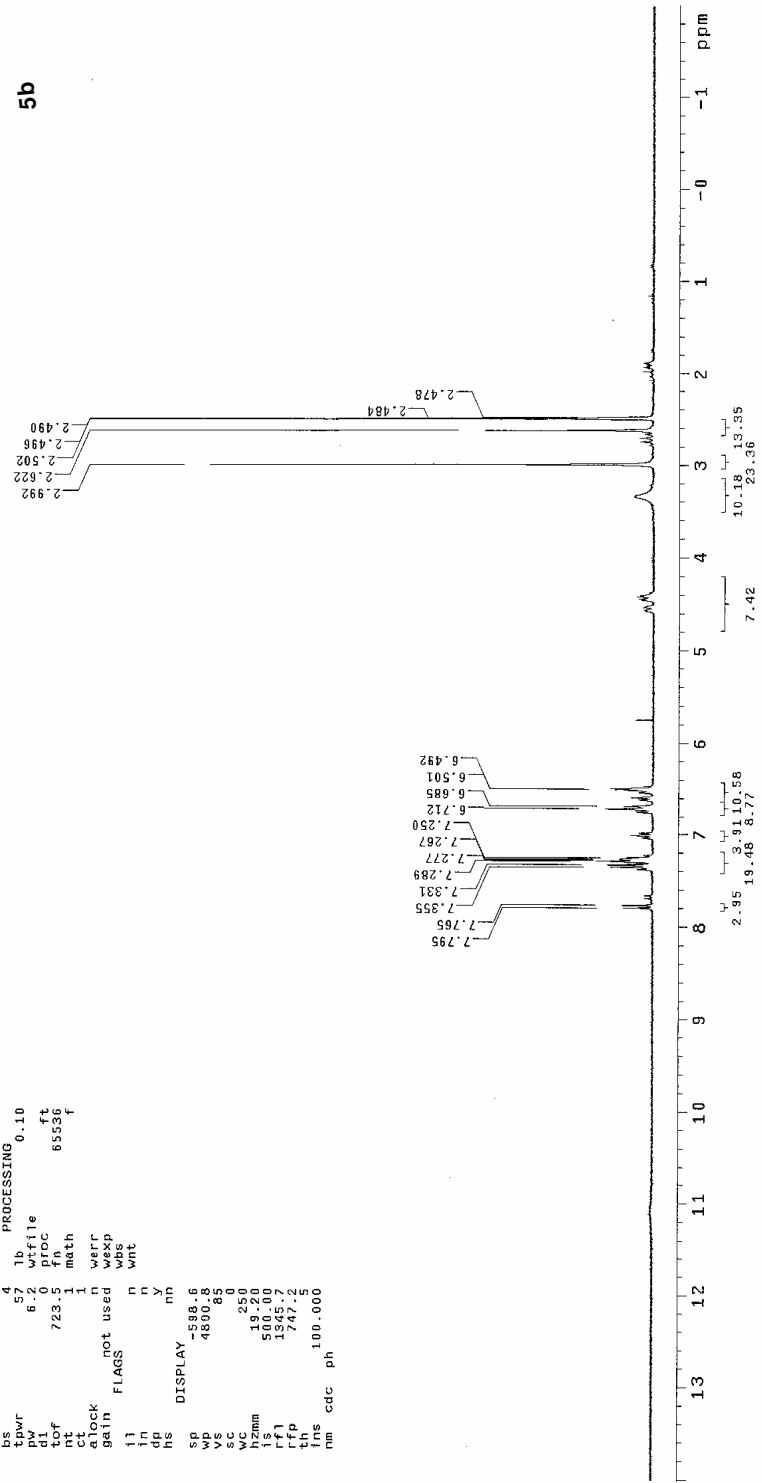


圖譜十三、化合物 5b 氫核磁共振光譜圖

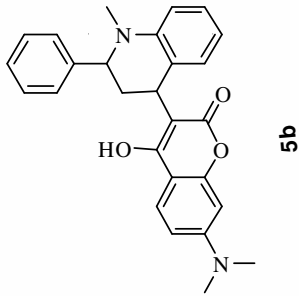


```

DYYCF095
exp2 stdih
SAMPLE DEC. & VT
date Jan 10 2009 dfrq 300.067
solvent DMSO d1 H1
f1 file dpr S0
a1 acq dpr nnn
sfrq 300.067 d1 nnn
t1 H1 dnm C
at 2.413 dmf 200
sw 4800.8 dres
sb 2800 homo 1.0
bs 54 lb PROCESSING
tpwr 57 lb file 0.10
d1 6.7 w file
tbf 723.5 fn 85336
nt 1 math
clock n werr
gain not used wexp
f1 n wbs
l1 n wnt
d1 n
dp n
hs n
DISPLAY
sp 588.6
wp 4800.8
vs 85
sc 0
wc 250
ls mm
f1 500.00
rf1 1345.7
rff 747.2
f1s
f1s nm cdc ph
    
```



圖譜十四、化合物 5b 碳核磁共振光譜圖



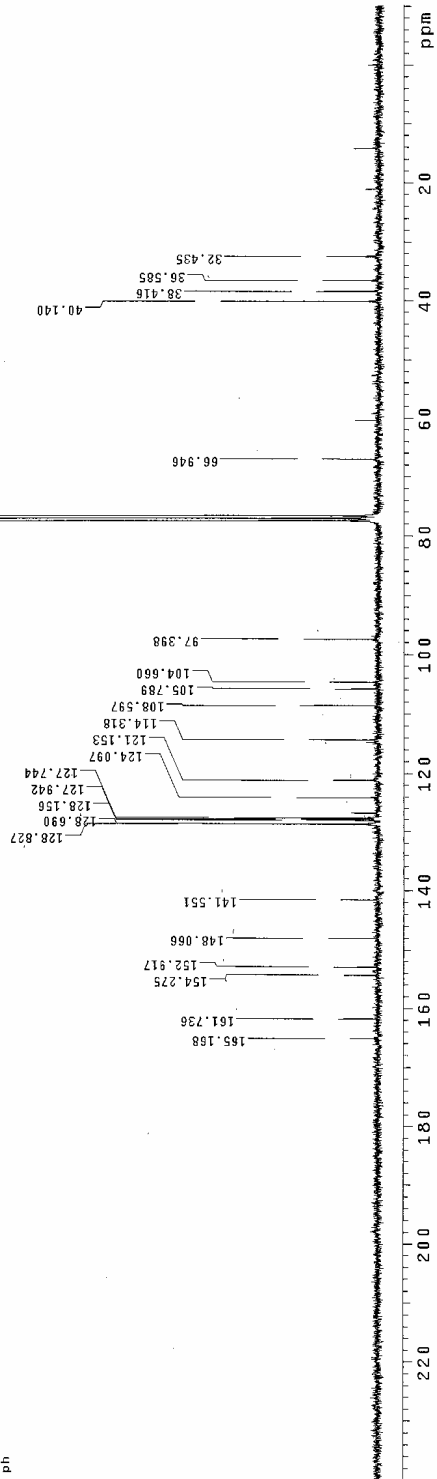
DYCF997  
13C OBSERVE

```

exp1 std13c
date SAMPLE 6 2009
solvent Mar CDC13
fil ACQUISITION exp
sfrq 75.480
tn 0.13
at 32.58
sv 18859.0
bs 10400
pwvr 55
d1 2.000
tor 1220.8
ct 3072
alock not used
gain not used
werr n
flags n
in n
ip n
hs n
sp DISPLAY-772.4
wp 18859.0
vs 18
vc 250
hzmm 75.44
ls 500.00
rfp 8805.7
th 1
ins no
nm no
ph 100.000
    
```

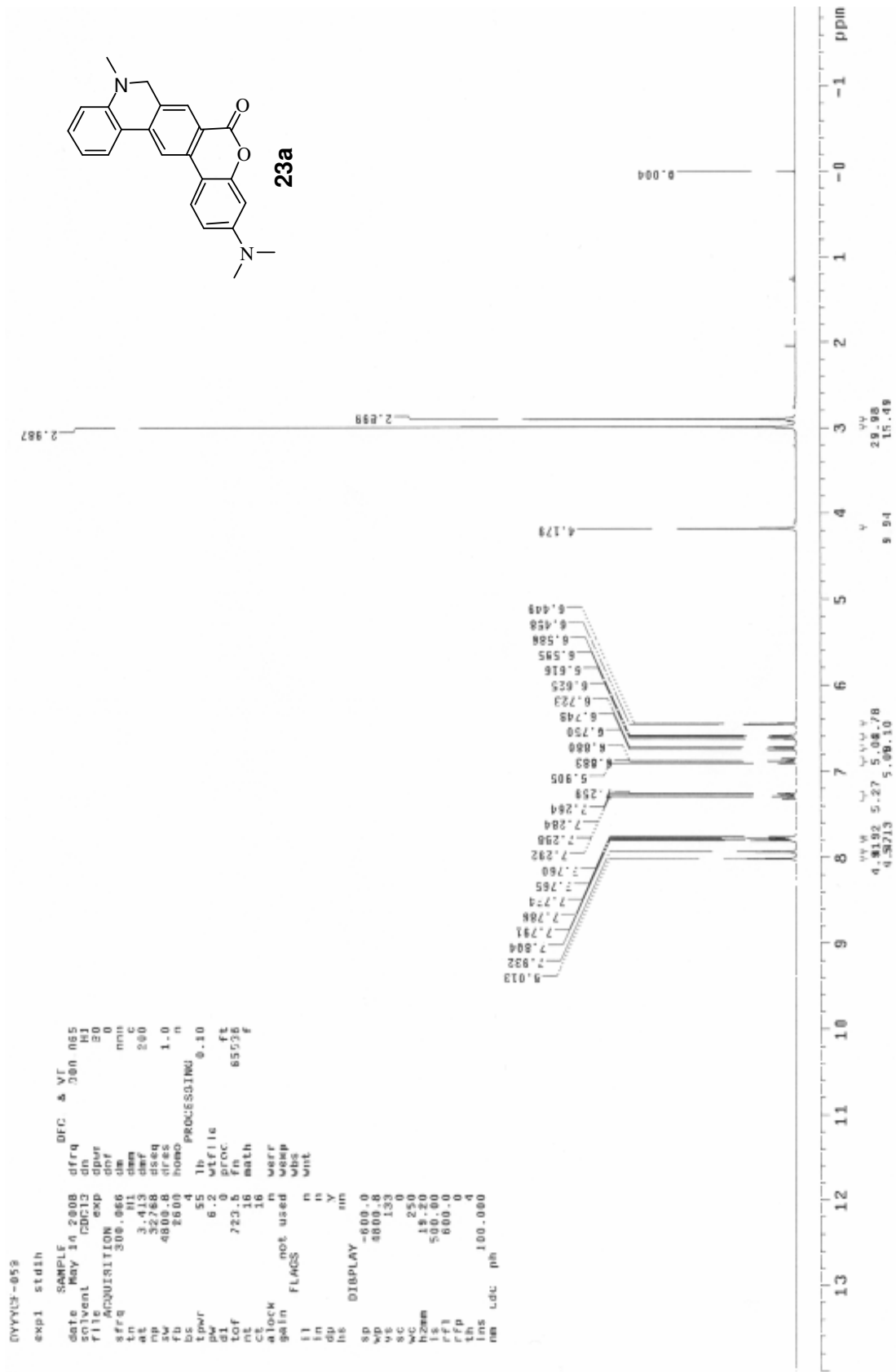
```

DEC. & VT
dfrq 300.065
dn H1
dpr 41
dmr 41
dm 41
dmc 41
dms 6708
dres 1.0
homo n
lb PROCESSING
lbr 1.00
wtf file
proc ft
fn not used
math f
werr n
wexp n
wbs n
wnt n
    
```

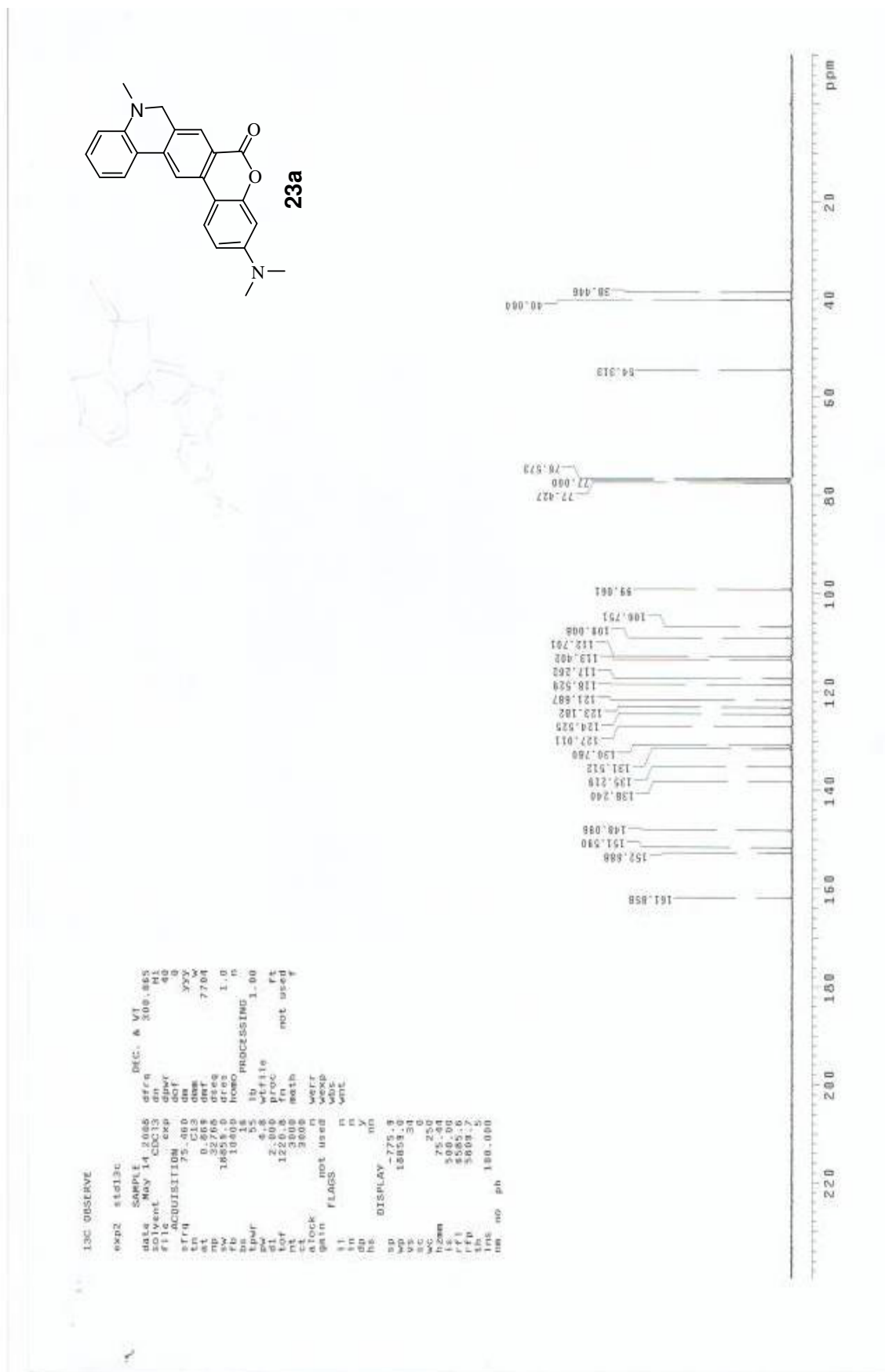




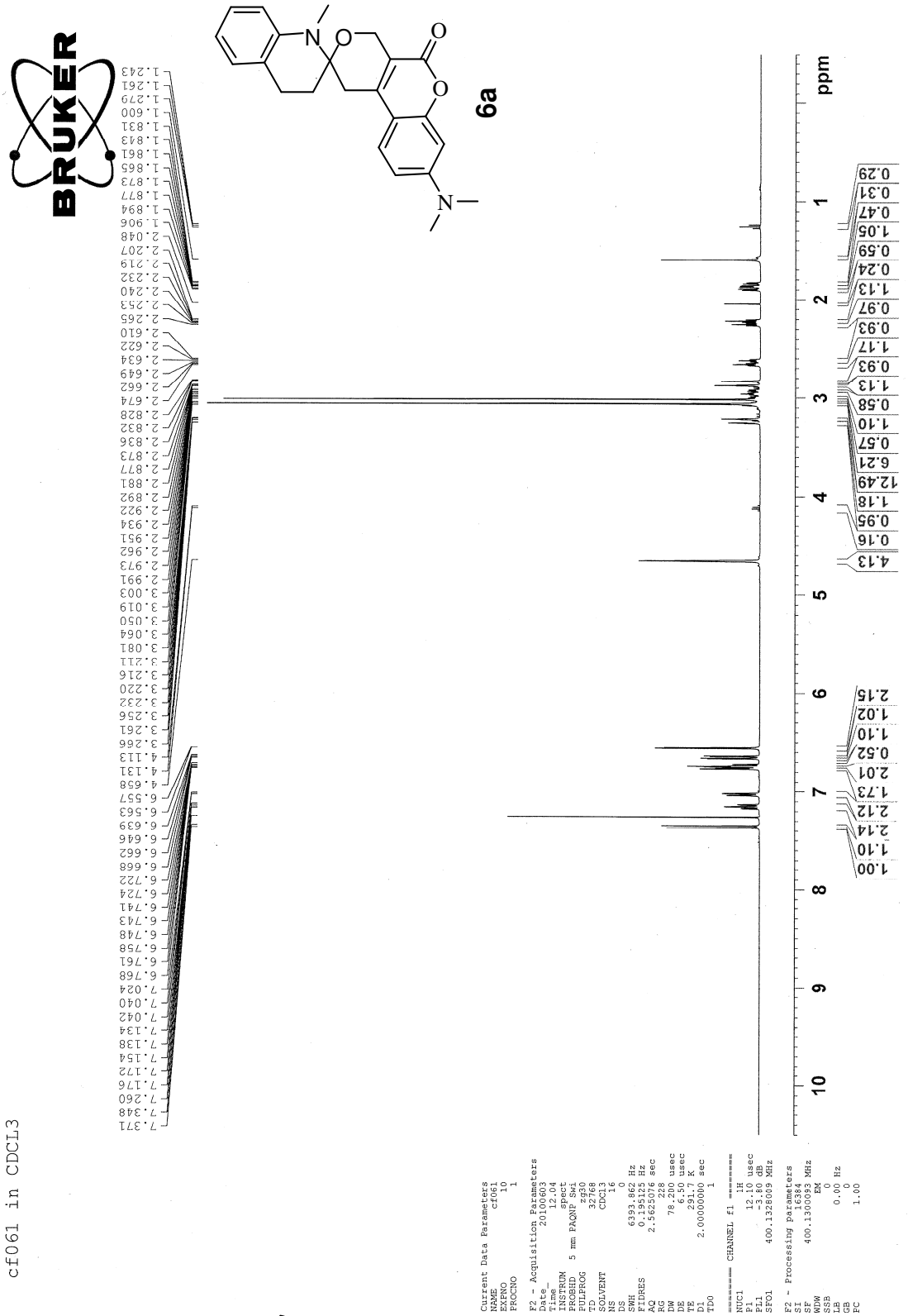
圖譜十五、化合物 **23a** 氫核磁共振光譜圖



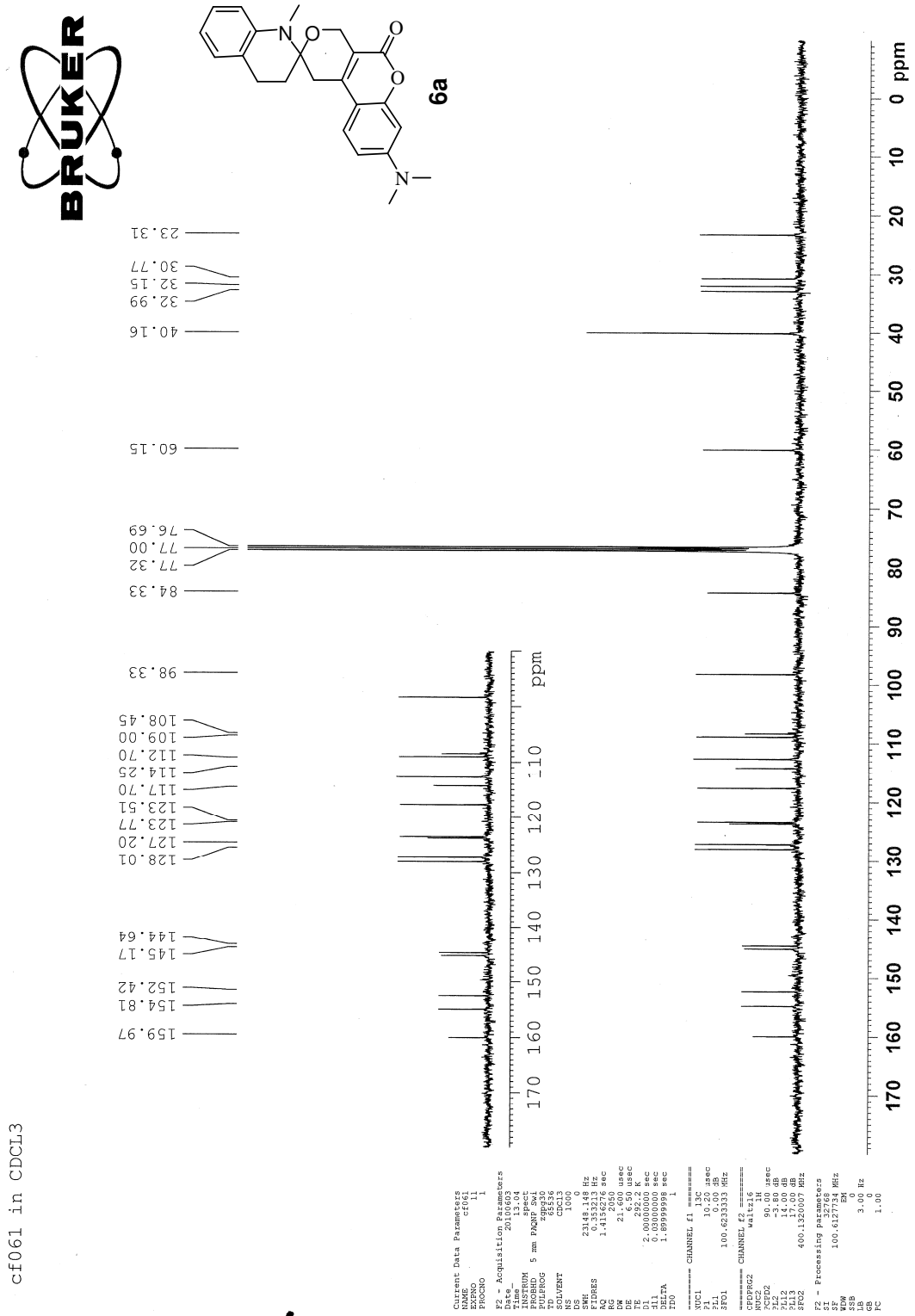
圖譜十六、化合物 **23a** 碳核磁共振光譜圖



圖譜十七、化合物 6a 氫核磁共振光譜圖



圖譜十八、化合物 6a 碳核磁共振光譜圖

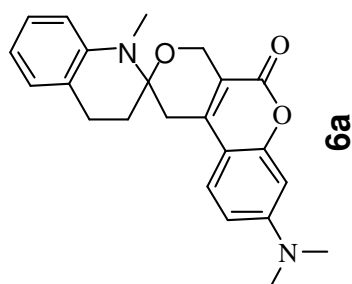


cf061 in CDCl3

圖譜十九、化合物 **6a** 質譜圖

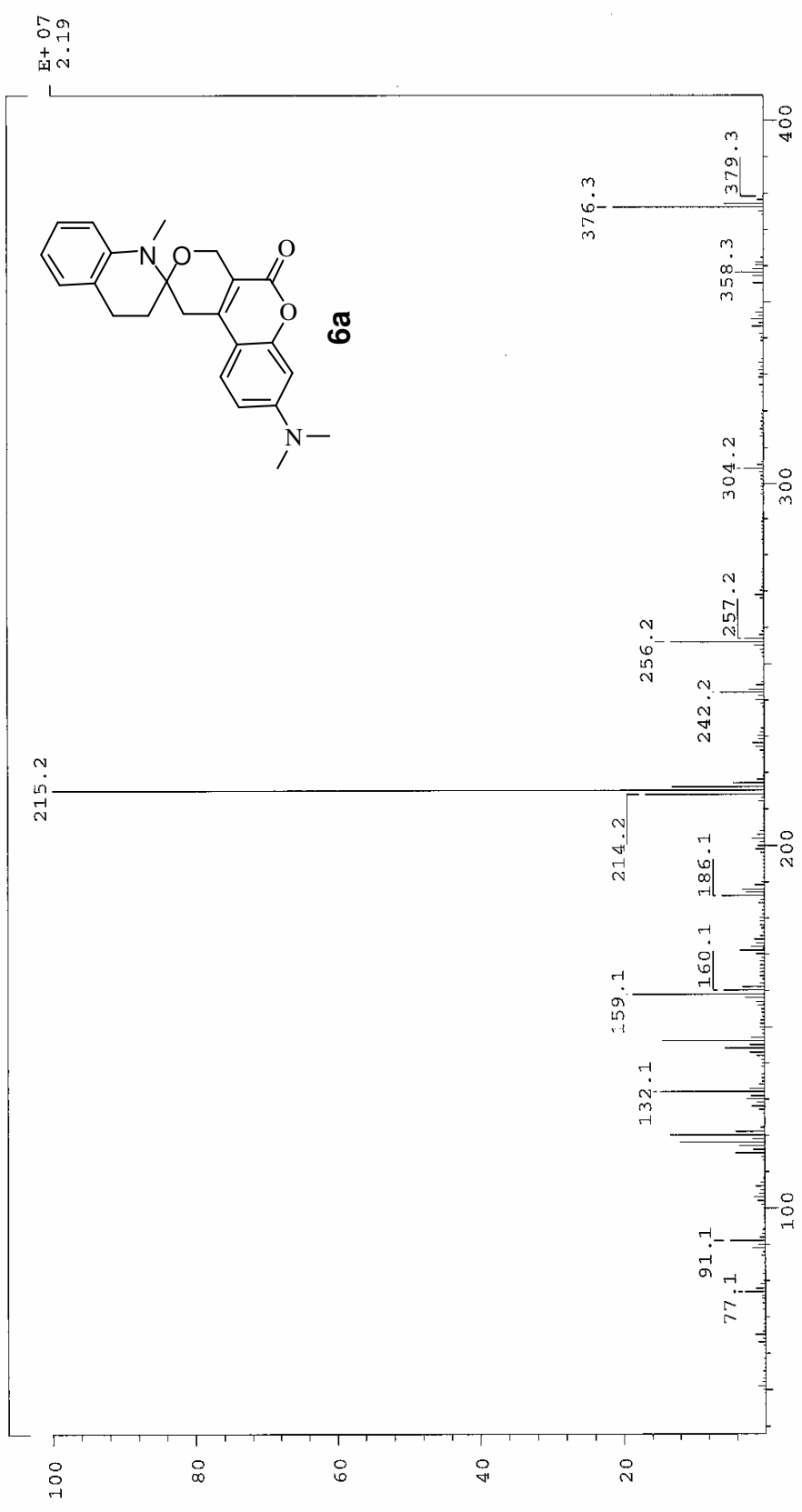
LIST: hei6310-c2 16-Sep-00 REG : 02:42.1 #9  
Samp: DYYCF0061 Start : 15:28:03 1025  
Mode: EI +VE +LMR ESCAN (EXP) UP HR NRM  
Oper: Inlet :  
Limt: ( 0)  
: (414) C26.H26.N2.O3  
Peak: 1000.00 mmu R+D: -2.0 > 60.0  
Data: +/345>495 (CMASS : converted; CMASS : converted |CMASS : conve

Mass	Intensity	%RA	Flags	Delta	R+D	Composition
376.1794	3402	72.99	#	(mmu) -0.7	13.0	C23.H24.N2.O3



SPEC: lei7422  
 Samp: DYCF0061  
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM  
 Oper: 16-Sep-00  
 Base: 215.2 Inten: 21933066  
 Norm: 1000.00 mmu  
 Peak: +/126>171  
 Data:

RG : 04:25.0 #9  
 Start : 00:05:39 518  
 Inlet :  
 Masses: 45 > 400  
 #peaks: 314



LIST: lei7422 16-Sep-00 REG : 04:25.0 #9  
 Samp: DYYCF0061 Start : 00:05:39 518  
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM  
 Oper: Inlet :  
 Base: 215.2 Inten : 21933066 Masses: 45 > 400  
 Norm: 215.2 RIC : 97120661 #peaks: 314  
 Peak: 1000.00 mmu  
 Data: +/126>171

No.	Mass	Intensity	%RA	%RIC	Flags
		657992			
1	91.1	1085944	4.95	1.12	#
2	115.1	908342	4.14	0.94	#
3	117.1	765852	3.49	0.79	#
4	118.1	2634680	12.01	2.71	#
5	120.1	2940707	13.41	3.03	#
6	121.1	882974	4.03	0.91	#
7	132.1	3250027	14.82	3.35	#
8	144.1	1206580	5.50	1.24	#
9	146.1	3169863	14.45	3.26	#
10	159.1	4082164	18.61	4.20	#
11	160.1	1248586	5.69	1.29	#
12	161.1	683559	3.12	0.70	#
13	171.1	756339	3.45	0.78	#
14	186.1	1312259	5.98	1.35	#
15	188.1	678374	3.09	0.70	#
16	214.2	3681510	16.79	3.79	#
17	215.2	21933056	100.00	22.58	#
18	216.2	2865184	13.06	2.95	#
19	217.2	964479	4.40	0.99	#
20	242.2	1349253	6.15	1.39	#
21	256.2	2900077	13.22	2.99	#
22	376.3	4665497	21.27	4.80	#
23	377.3	1207358	5.50	1.24	#

圖譜二十、化合物 **5a** X-ray 晶體分析圖

Table 1. Crystal data and structure refinement for cf091.

Identification code	cf091	
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Formula weight	424.48	
Temperature	297(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P b c n	
Unit cell dimensions	a = 33.2133(14) Å	α = 90°.
	b = 7.9061(3) Å	β = 90°.
	c = 17.9377(6) Å	γ = 90°.
Volume	4710.2(3) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.197 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.078 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1792	
Crystal size	0.52 x 0.48 x 0.23 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.23 to 25.02°.	
Index ranges	-39 ≤ h ≤ 38, -9 ≤ k ≤ 6, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	10473	
Independent reflections	4028 [R(int) = 0.0832]	
Completeness to theta = 25.02°	96.7 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4028 / 0 / 292	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.174	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0773, wR2 = 0.2230	
R indices (all data)	R1 = 0.0957, wR2 = 0.2430	
Extinction coefficient	0.0084(18)	
Largest diff. peak and hole	0.370 and -0.332 e.Å <sup>-3</sup>	



Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for cf091.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	4467(1)	3429(3)	-691(1)	55(1)
O(2)	3886(1)	2073(3)	1246(1)	45(1)
O(3)	3894(1)	4048(3)	-1248(1)	62(1)
N(1)	5743(1)	2020(4)	327(2)	70(1)
N(2)	3382(1)	4160(3)	1427(1)	43(1)
C(1)	4682(1)	2859(4)	-85(2)	45(1)
C(2)	5092(1)	2720(4)	-179(2)	55(1)
C(3)	5334(1)	2162(4)	409(2)	54(1)
C(4)	5141(1)	1735(5)	1087(2)	59(1)
C(5)	4732(1)	1872(4)	1162(2)	54(1)
C(6)	4488(1)	2423(3)	579(2)	42(1)
C(7)	4060(1)	2535(3)	595(1)	40(1)
C(8)	3845(1)	3043(3)	-14(1)	41(1)
C(9)	4055(1)	3537(4)	-682(2)	47(1)
C(10)	3392(1)	3008(4)	-28(1)	42(1)
C(11)	3204(1)	4684(3)	142(2)	42(1)
C(12)	3026(1)	5720(4)	-387(2)	52(1)
C(13)	2846(1)	7245(4)	-184(2)	60(1)
C(14)	2844(1)	7722(4)	545(2)	57(1)
C(15)	3019(1)	6733(4)	1090(2)	50(1)
C(16)	3201(1)	5184(3)	892(2)	39(1)
C(17)	3451(1)	2380(3)	1307(1)	39(1)
C(18)	3256(1)	1795(3)	585(1)	42(1)
C(19)	5931(1)	2311(5)	-377(2)	73(1)
C(20)	5992(1)	1466(6)	937(3)	83(1)
C(21)	3512(1)	4862(4)	2138(2)	59(1)
C(22)	3305(1)	1327(4)	1961(2)	44(1)
C(23)	3533(1)	84(4)	2299(2)	48(1)
C(24)	3373(1)	-851(4)	2881(2)	60(1)
C(25)	2987(1)	-589(5)	3123(2)	62(1)
C(26)	2756(1)	649(5)	2788(2)	69(1)
C(27)	2916(1)	1608(4)	2219(2)	58(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for cf091.

---

O(1)-C(9)	1.371(3)
O(1)-C(1)	1.377(3)
O(2)-C(7)	1.354(3)
O(2)-C(17)	1.470(3)
O(3)-C(9)	1.215(3)
N(1)-C(3)	1.373(4)
N(1)-C(19)	1.427(5)
N(1)-C(20)	1.439(5)
N(2)-C(16)	1.390(3)
N(2)-C(17)	1.442(3)
N(2)-C(21)	1.456(3)
C(1)-C(2)	1.377(4)
C(1)-C(6)	1.399(4)
C(2)-C(3)	1.394(5)
C(2)-H(2A)	0.9300
C(3)-C(4)	1.416(5)
C(4)-C(5)	1.368(4)
C(4)-H(4A)	0.9300
C(5)-C(6)	1.394(4)
C(5)-H(5A)	0.9300
C(6)-C(7)	1.424(4)
C(7)-C(8)	1.365(4)
C(8)-C(9)	1.440(4)
C(8)-C(10)	1.505(4)
C(10)-C(11)	1.497(4)
C(10)-C(18)	1.527(4)
C(10)-H(10A)	0.9800
C(11)-C(12)	1.386(4)
C(11)-C(16)	1.403(4)
C(12)-C(13)	1.393(5)
C(12)-H(12A)	0.9300
C(13)-C(14)	1.361(5)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(15)	1.380(4)
C(14)-H(14A)	0.9300
C(15)-C(16)	1.411(4)

C(15)-H(15A)	0.9300
C(17)-C(22)	1.520(4)
C(17)-C(18)	1.519(3)
C(18)-H(18A)	0.9700
C(18)-H(18B)	0.9700
C(19)-H(19A)	0.9600
C(19)-H(19B)	0.9600
C(19)-H(19C)	0.9600
C(20)-H(20A)	0.9600
C(20)-H(20B)	0.9600
C(20)-H(20C)	0.9600
C(21)-H(21A)	0.9600
C(21)-H(21B)	0.9600
C(21)-H(21C)	0.9600
C(22)-C(23)	1.380(4)
C(22)-C(27)	1.389(4)
C(23)-C(24)	1.384(4)
C(23)-H(23A)	0.9300
C(24)-C(25)	1.368(5)
C(24)-H(24A)	0.9300
C(25)-C(26)	1.382(5)
C(25)-H(25A)	0.9300
C(26)-C(27)	1.378(5)
C(26)-H(26A)	0.9300
C(27)-H(27A)	0.9300
C(9)-O(1)-C(1)	122.0(2)
C(7)-O(2)-C(17)	116.00(19)
C(3)-N(1)-C(19)	120.9(3)
C(3)-N(1)-C(20)	120.9(3)
C(19)-N(1)-C(20)	118.1(3)
C(16)-N(2)-C(17)	122.2(2)
C(16)-N(2)-C(21)	120.7(2)
C(17)-N(2)-C(21)	117.1(2)
O(1)-C(1)-C(2)	116.4(3)
O(1)-C(1)-C(6)	120.8(2)
C(2)-C(1)-C(6)	122.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)	120.1(3)

C(1)-C(2)-H(2A)	119.9
C(3)-C(2)-H(2A)	119.9
N(1)-C(3)-C(2)	121.0(3)
N(1)-C(3)-C(4)	121.4(3)
C(2)-C(3)-C(4)	117.6(3)
C(5)-C(4)-C(3)	121.0(3)
C(5)-C(4)-H(4A)	119.5
C(3)-C(4)-H(4A)	119.5
C(4)-C(5)-C(6)	121.9(3)
C(4)-C(5)-H(5A)	119.1
C(6)-C(5)-H(5A)	119.1
C(1)-C(6)-C(5)	116.6(3)
C(1)-C(6)-C(7)	117.5(2)
C(5)-C(6)-C(7)	125.8(3)
O(2)-C(7)-C(8)	123.1(2)
O(2)-C(7)-C(6)	115.2(2)
C(8)-C(7)-C(6)	121.6(2)
C(7)-C(8)-C(9)	119.5(3)
C(7)-C(8)-C(10)	122.1(2)
C(9)-C(8)-C(10)	118.4(2)
O(3)-C(9)-O(1)	116.7(2)
O(3)-C(9)-C(8)	124.9(3)
O(1)-C(9)-C(8)	118.4(2)
C(11)-C(10)-C(8)	113.5(2)
C(11)-C(10)-C(18)	106.6(2)
C(8)-C(10)-C(18)	107.2(2)
C(11)-C(10)-H(10A)	109.8
C(8)-C(10)-H(10A)	109.8
C(18)-C(10)-H(10A)	109.8
C(12)-C(11)-C(16)	119.2(3)
C(12)-C(11)-C(10)	124.2(3)
C(16)-C(11)-C(10)	116.5(2)
C(11)-C(12)-C(13)	121.0(3)
C(11)-C(12)-H(12A)	119.5
C(13)-C(12)-H(12A)	119.5
C(14)-C(13)-C(12)	119.6(3)
C(14)-C(13)-H(13A)	120.2
C(12)-C(13)-H(13A)	120.2

C(13)-C(14)-C(15)	121.4(3)
C(13)-C(14)-H(14A)	119.3
C(15)-C(14)-H(14A)	119.3
C(14)-C(15)-C(16)	119.7(3)
C(14)-C(15)-H(15A)	120.2
C(16)-C(15)-H(15A)	120.2
N(2)-C(16)-C(11)	119.7(2)
N(2)-C(16)-C(15)	121.1(2)
C(11)-C(16)-C(15)	119.2(3)
N(2)-C(17)-O(2)	109.2(2)
N(2)-C(17)-C(22)	111.6(2)
O(2)-C(17)-C(22)	106.3(2)
N(2)-C(17)-C(18)	110.9(2)
O(2)-C(17)-C(18)	107.8(2)
C(22)-C(17)-C(18)	110.8(2)
C(10)-C(18)-C(17)	107.2(2)
C(10)-C(18)-H(18A)	110.3
C(17)-C(18)-H(18A)	110.3
C(10)-C(18)-H(18B)	110.3
C(17)-C(18)-H(18B)	110.3
H(18A)-C(18)-H(18B)	108.5
N(1)-C(19)-H(19A)	109.5
N(1)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
N(1)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
N(1)-C(20)-H(20A)	109.5
N(1)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
N(1)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
N(2)-C(21)-H(21A)	109.5
N(2)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
N(2)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5

H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(23)-C(22)-C(27)	118.5(3)
C(23)-C(22)-C(17)	123.7(2)
C(27)-C(22)-C(17)	117.8(2)
C(22)-C(23)-C(24)	120.0(3)
C(22)-C(23)-H(23A)	120.0
C(24)-C(23)-H(23A)	120.0
C(25)-C(24)-C(23)	121.2(3)
C(25)-C(24)-H(24A)	119.4
C(23)-C(24)-H(24A)	119.4
C(24)-C(25)-C(26)	119.4(3)
C(24)-C(25)-H(25A)	120.3
C(26)-C(25)-H(25A)	120.3
C(27)-C(26)-C(25)	119.7(3)
C(27)-C(26)-H(26A)	120.1
C(25)-C(26)-H(26A)	120.1
C(26)-C(27)-C(22)	121.2(3)
C(26)-C(27)-H(27A)	119.4
C(22)-C(27)-H(27A)	119.4

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for cf091. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	48(1)	76(2)	40(1)	6(1)	1(1)	0(1)
O(2)	41(1)	57(1)	37(1)	5(1)	-3(1)	2(1)
O(3)	62(1)	86(2)	38(1)	7(1)	-10(1)	1(1)
N(1)	40(1)	89(2)	79(2)	2(2)	-2(1)	5(1)
N(2)	51(1)	41(1)	36(1)	-3(1)	-8(1)	-4(1)
C(1)	45(2)	47(2)	43(1)	-4(1)	-2(1)	1(1)
C(2)	46(2)	63(2)	55(2)	-2(2)	9(1)	-1(1)
C(3)	45(2)	54(2)	63(2)	-5(2)	-3(1)	2(1)
C(4)	46(2)	72(2)	60(2)	9(2)	-7(1)	6(2)
C(5)	50(2)	64(2)	48(2)	6(1)	-3(1)	-2(2)
C(6)	41(1)	43(1)	43(1)	-4(1)	-2(1)	2(1)
C(7)	45(2)	40(1)	36(1)	-3(1)	-1(1)	-1(1)
C(8)	46(2)	42(1)	36(1)	-6(1)	-3(1)	-1(1)
C(9)	51(2)	53(2)	38(1)	-4(1)	-1(1)	0(1)
C(10)	44(1)	48(2)	34(1)	-4(1)	-8(1)	-2(1)
C(11)	34(1)	44(1)	48(1)	4(1)	-6(1)	-6(1)
C(12)	42(1)	64(2)	50(2)	16(1)	-10(1)	-4(1)
C(13)	45(2)	53(2)	83(2)	25(2)	-13(2)	2(1)
C(14)	42(1)	38(2)	90(2)	8(2)	0(2)	0(1)
C(15)	44(1)	40(2)	67(2)	-2(1)	7(1)	-5(1)
C(16)	33(1)	35(1)	49(1)	2(1)	2(1)	-5(1)
C(17)	39(1)	39(1)	38(1)	0(1)	-4(1)	1(1)
C(18)	44(1)	38(1)	45(1)	-4(1)	-5(1)	-1(1)
C(19)	46(2)	70(2)	104(3)	-3(2)	17(2)	1(2)
C(20)	43(2)	93(3)	113(3)	11(2)	-12(2)	3(2)
C(21)	73(2)	59(2)	45(2)	-12(1)	-10(2)	-6(2)
C(22)	47(2)	43(1)	40(1)	0(1)	-4(1)	-3(1)
C(23)	57(2)	44(2)	43(1)	2(1)	-8(1)	5(1)
C(24)	87(2)	49(2)	43(2)	6(1)	-14(2)	1(2)
C(25)	73(2)	66(2)	46(2)	12(2)	2(2)	-13(2)
C(26)	60(2)	87(3)	59(2)	13(2)	8(2)	-4(2)
C(27)	52(2)	62(2)	59(2)	16(2)	3(1)	4(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for cf091.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	5209	2998	-634	65
H(4A)	5294	1355	1487	71
H(5A)	4614	1589	1615	65
H(10A)	3298	2600	-514	50
H(12A)	3026	5393	-885	63
H(13A)	2729	7932	-544	72
H(14A)	2722	8736	679	68
H(15A)	3017	7086	1584	60
H(18A)	3339	649	468	51
H(18B)	2965	1814	632	51
H(19A)	5804	1620	-750	110
H(19B)	6211	2028	-346	110
H(19C)	5903	3482	-510	110
H(20A)	5977	2274	1335	125
H(20B)	6266	1371	771	125
H(20C)	5900	385	1110	125
H(21A)	3451	6049	2152	88
H(21B)	3797	4701	2194	88
H(21C)	3373	4298	2536	88
H(23A)	3794	-124	2137	58
H(24A)	3530	-1672	3111	71
H(25A)	2882	-1238	3509	74
H(26A)	2493	834	2946	82
H(27A)	2762	2458	2004	69



圖譜二十一、化合物 **5b** X-ray 晶體分析圖

Table 1. Crystal data and structure refinement for cf999m.

Identification code	cf999m	
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Formula weight	426.50	
Temperature	297(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 10.824(5) Å	α = 90°.
	b = 14.282(6) Å	β = 101.355(9)°.
	c = 16.681(7) Å	γ = 90°.
Volume	2528.3(18) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.120 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.073 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	904	
Crystal size	0.67 x 0.17 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.89 to 26.05°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	13740	
Independent reflections	4967 [R(int) = 0.1038]	
Completeness to theta = 26.05°	99.3 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.532507	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4967 / 0 / 290	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.977	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0908, wR2 = 0.2069	
R indices (all data)	R1 = 0.1763, wR2 = 0.2281	
Extinction coefficient	0.0052(10)	
Largest diff. peak and hole	0.325 and -0.315 e.Å <sup>-3</sup>	

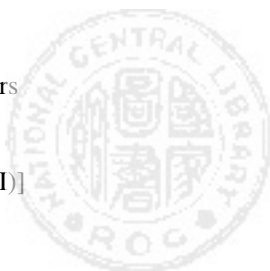


Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

for cf999m.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	2823(3)	3523(1)	3425(2)	67(1)
O(2)	2398(3)	6027(1)	2185(1)	65(1)
O(3)	2440(3)	2761(2)	2269(2)	75(1)
N(1)	3691(4)	4932(2)	6035(2)	87(1)
N(2)	1213(4)	3499(2)	-325(2)	65(1)
C(1)	2991(4)	4348(2)	3879(2)	57(1)
C(2)	3237(4)	4233(3)	4697(2)	66(1)
C(3)	3458(4)	5025(2)	5213(2)	63(1)
C(4)	3423(4)	5913(3)	4826(2)	67(1)
C(5)	3152(4)	5991(2)	4004(2)	61(1)
C(6)	2898(4)	5214(2)	3482(2)	52(1)
C(7)	2572(4)	5222(2)	2626(2)	49(1)
C(8)	2367(4)	4406(2)	2170(2)	49(1)
C(9)	2539(4)	3538(2)	2591(2)	55(1)
C(10)	1944(4)	4383(2)	1262(2)	50(1)
C(11)	662(4)	3955(2)	971(2)	52(1)
C(12)	-245(5)	3949(3)	1451(3)	66(1)
C(13)	-1459(5)	3616(3)	1198(3)	73(1)
C(14)	-1792(5)	3288(3)	403(3)	74(1)
C(15)	-930(5)	3273(3)	-83(3)	69(1)
C(16)	314(4)	3580(2)	172(2)	53(1)
C(17)	2415(4)	3988(3)	-103(2)	61(1)
C(18)	2881(4)	3946(2)	812(2)	61(1)
C(19)	3407(4)	3616(3)	-538(2)	62(1)
C(20)	4084(5)	4191(3)	-936(3)	77(1)
C(21)	5005(6)	3875(4)	-1323(3)	98(2)
C(22)	5284(6)	2940(4)	-1312(3)	102(2)
C(23)	4637(6)	2335(4)	-895(4)	118(2)
C(24)	3714(5)	2670(3)	-507(4)	99(2)
C(25)	3647(6)	4018(3)	6418(3)	122(2)
C(26)	3859(5)	5739(3)	6573(3)	101(2)
C(27)	706(5)	3457(3)	-1214(2)	89(2)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for cf999m.

---

O(1)-C(9)	1.364(4)
O(1)-C(1)	1.393(4)
O(2)-C(7)	1.358(4)
O(2)-H(2A)	0.8200
O(3)-C(9)	1.229(4)
N(1)-C(3)	1.351(5)
N(1)-C(26)	1.450(5)
N(1)-C(25)	1.458(5)
N(2)-C(16)	1.403(5)
N(2)-C(17)	1.458(5)
N(2)-C(27)	1.477(5)
C(1)-C(2)	1.348(5)
C(1)-C(6)	1.396(5)
C(2)-C(3)	1.413(5)
C(2)-H(2B)	0.9300
C(3)-C(4)	1.420(5)
C(4)-C(5)	1.348(5)
C(4)-H(4A)	0.9300
C(5)-C(6)	1.404(5)
C(5)-H(5A)	0.9300
C(6)-C(7)	1.402(5)
C(7)-C(8)	1.386(4)
C(8)-C(9)	1.419(4)
C(8)-C(10)	1.493(5)
C(10)-C(18)	1.510(5)
C(10)-C(11)	1.507(5)
C(10)-H(10A)	0.9800
C(11)-C(12)	1.383(6)
C(11)-C(16)	1.416(5)
C(12)-C(13)	1.383(6)
C(12)-H(12A)	0.9300
C(13)-C(14)	1.386(6)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(15)	1.351(6)
C(14)-H(14A)	0.9300
C(15)-C(16)	1.400(6)

C(15)-H(15A)	0.9300
C(17)-C(19)	1.507(5)
C(17)-C(18)	1.512(5)
C(17)-H(17A)	0.9800
C(18)-H(18A)	0.9700
C(18)-H(18B)	0.9700
C(19)-C(20)	1.358(5)
C(19)-C(24)	1.391(6)
C(20)-C(21)	1.365(6)
C(20)-H(20A)	0.9300
C(21)-C(22)	1.369(7)
C(21)-H(21A)	0.9300
C(22)-C(23)	1.383(6)
C(22)-H(22A)	0.9300
C(23)-C(24)	1.378(6)
C(23)-H(23A)	0.9300
C(24)-H(24A)	0.9300
C(25)-H(25A)	0.9600
C(25)-H(25B)	0.9600
C(25)-H(25C)	0.9600
C(26)-H(26A)	0.9600
C(26)-H(26B)	0.9600
C(26)-H(26C)	0.9600
C(27)-H(27A)	0.9600
C(27)-H(27B)	0.9600
C(27)-H(27C)	0.9600
C(9)-O(1)-C(1)	121.4(3)
C(7)-O(2)-H(2A)	109.5
C(3)-N(1)-C(26)	121.7(3)
C(3)-N(1)-C(25)	121.2(3)
C(26)-N(1)-C(25)	116.8(4)
C(16)-N(2)-C(17)	119.9(3)
C(16)-N(2)-C(27)	115.7(4)
C(17)-N(2)-C(27)	114.3(4)
C(2)-C(1)-O(1)	115.2(3)
C(2)-C(1)-C(6)	124.7(3)
O(1)-C(1)-C(6)	120.1(3)

C(1)-C(2)-C(3)	119.7(3)
C(1)-C(2)-H(2B)	120.2
C(3)-C(2)-H(2B)	120.2
N(1)-C(3)-C(2)	121.0(3)
N(1)-C(3)-C(4)	122.2(3)
C(2)-C(3)-C(4)	116.8(4)
C(5)-C(4)-C(3)	121.1(4)
C(5)-C(4)-H(4A)	119.4
C(3)-C(4)-H(4A)	119.4
C(4)-C(5)-C(6)	122.8(3)
C(4)-C(5)-H(5A)	118.6
C(6)-C(5)-H(5A)	118.6
C(1)-C(6)-C(7)	118.1(3)
C(1)-C(6)-C(5)	114.7(3)
C(7)-C(6)-C(5)	127.2(3)
O(2)-C(7)-C(8)	115.1(3)
O(2)-C(7)-C(6)	122.6(3)
C(8)-C(7)-C(6)	122.3(3)
C(7)-C(8)-C(9)	118.1(3)
C(7)-C(8)-C(10)	124.0(3)
C(9)-C(8)-C(10)	117.9(3)
O(3)-C(9)-O(1)	114.5(3)
O(3)-C(9)-C(8)	125.5(3)
O(1)-C(9)-C(8)	120.0(3)
C(8)-C(10)-C(18)	114.3(3)
C(8)-C(10)-C(11)	114.5(3)
C(18)-C(10)-C(11)	109.7(3)
C(8)-C(10)-H(10A)	105.8
C(18)-C(10)-H(10A)	105.8
C(11)-C(10)-H(10A)	105.8
C(12)-C(11)-C(16)	117.0(4)
C(12)-C(11)-C(10)	122.0(4)
C(16)-C(11)-C(10)	120.9(4)
C(11)-C(12)-C(13)	124.5(4)
C(11)-C(12)-H(12A)	117.8
C(13)-C(12)-H(12A)	117.8
C(14)-C(13)-C(12)	117.4(4)
C(14)-C(13)-H(13A)	121.3

C(12)-C(13)-H(13A)	121.3
C(15)-C(14)-C(13)	120.0(5)
C(15)-C(14)-H(14A)	120.0
C(13)-C(14)-H(14A)	120.0
C(14)-C(15)-C(16)	123.3(4)
C(14)-C(15)-H(15A)	118.4
C(16)-C(15)-H(15A)	118.4
N(2)-C(16)-C(15)	122.1(4)
N(2)-C(16)-C(11)	120.0(4)
C(15)-C(16)-C(11)	117.8(4)
N(2)-C(17)-C(19)	113.2(3)
N(2)-C(17)-C(18)	110.0(3)
C(19)-C(17)-C(18)	110.2(4)
N(2)-C(17)-H(17A)	107.8
C(19)-C(17)-H(17A)	107.8
C(18)-C(17)-H(17A)	107.8
C(10)-C(18)-C(17)	111.2(3)
C(10)-C(18)-H(18A)	109.4
C(17)-C(18)-H(18A)	109.4
C(10)-C(18)-H(18B)	109.4
C(17)-C(18)-H(18B)	109.4
H(18A)-C(18)-H(18B)	108.0
C(20)-C(19)-C(24)	117.3(4)
C(20)-C(19)-C(17)	121.8(4)
C(24)-C(19)-C(17)	120.8(4)
C(19)-C(20)-C(21)	123.0(4)
C(19)-C(20)-H(20A)	118.5
C(21)-C(20)-H(20A)	118.5
C(20)-C(21)-C(22)	119.8(5)
C(20)-C(21)-H(21A)	120.1
C(22)-C(21)-H(21A)	120.1
C(21)-C(22)-C(23)	118.9(5)
C(21)-C(22)-H(22A)	120.5
C(23)-C(22)-H(22A)	120.5
C(24)-C(23)-C(22)	120.3(5)
C(24)-C(23)-H(23A)	119.9
C(22)-C(23)-H(23A)	119.9
C(23)-C(24)-C(19)	120.7(5)

C(23)-C(24)-H(24A)	119.7
C(19)-C(24)-H(24A)	119.7
N(1)-C(25)-H(25A)	109.5
N(1)-C(25)-H(25B)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
N(1)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
N(1)-C(26)-H(26A)	109.5
N(1)-C(26)-H(26B)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
N(1)-C(26)-H(26C)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
N(2)-C(27)-H(27A)	109.5
N(2)-C(27)-H(27B)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
N(2)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for cf999m. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
O(1)	125(3)	16(1)	54(2)	1(1)	7(2)	1(1)
O(2)	122(3)	17(1)	50(2)	1(1)	7(2)	-1(1)
O(3)	148(3)	16(1)	59(2)	-3(1)	13(2)	-2(1)
N(1)	161(4)	47(2)	46(2)	0(2)	6(2)	-1(2)
N(2)	87(3)	44(2)	57(2)	-8(2)	1(2)	-1(2)
C(1)	91(3)	23(2)	52(3)	-4(2)	5(2)	-3(2)
C(2)	113(4)	34(2)	48(3)	2(2)	10(2)	-2(2)
C(3)	97(4)	39(2)	50(3)	-1(2)	7(2)	1(2)
C(4)	110(4)	34(2)	54(3)	-7(2)	8(2)	3(2)
C(5)	111(4)	21(2)	50(3)	-4(2)	8(2)	1(2)
C(6)	82(3)	25(2)	48(2)	0(2)	8(2)	5(2)
C(7)	79(3)	14(2)	52(2)	5(2)	7(2)	1(2)
C(8)	85(3)	13(2)	48(2)	3(2)	10(2)	1(2)
C(9)	93(3)	27(2)	42(2)	3(2)	4(2)	-1(2)
C(10)	80(3)	22(2)	48(2)	4(2)	9(2)	0(2)
C(11)	82(3)	20(2)	53(3)	4(2)	9(2)	3(2)
C(12)	94(4)	38(2)	63(3)	-7(2)	10(3)	-1(2)
C(13)	89(4)	54(3)	78(3)	2(2)	22(3)	-1(3)
C(14)	82(4)	43(2)	92(4)	3(2)	2(3)	-9(2)
C(15)	89(4)	34(2)	78(3)	-4(2)	1(3)	-4(2)
C(16)	79(3)	22(2)	55(3)	3(2)	7(2)	6(2)
C(17)	102(4)	31(2)	52(3)	4(2)	19(3)	3(2)
C(18)	102(4)	28(2)	51(3)	1(2)	12(2)	-7(2)
C(19)	94(4)	30(2)	63(3)	-2(2)	17(2)	-4(2)
C(20)	110(4)	53(3)	75(3)	-4(2)	33(3)	-1(3)
C(21)	144(6)	64(3)	93(4)	-6(3)	40(4)	-17(3)
C(22)	126(5)	85(4)	108(4)	-18(3)	54(4)	-6(4)
C(23)	150(6)	60(3)	164(6)	-3(4)	81(5)	10(4)
C(24)	123(5)	47(3)	146(5)	-6(3)	68(4)	1(3)
C(25)	226(7)	70(3)	63(3)	21(3)	13(4)	-14(4)
C(26)	170(6)	66(3)	62(3)	-17(2)	10(3)	11(3)
C(27)	132(5)	75(3)	54(3)	-12(2)	3(3)	15(3)



Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for cf999m.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	2505	6477	2497	97
H(2B)	3261	3636	4921	79
H(4A)	3591	6450	5144	80
H(5A)	3132	6585	3774	74
H(10A)	1867	5039	1087	60
H(12A)	-23	4185	1979	79
H(13A)	-2030	3612	1548	88
H(14A)	-2609	3079	203	89
H(15A)	-1175	3048	-614	83
H(17A)	2270	4647	-256	73
H(18A)	3020	3298	981	73
H(18B)	3679	4273	955	73
H(20A)	3914	4830	-947	93
H(21A)	5440	4293	-1592	118
H(22A)	5899	2715	-1580	123
H(23A)	4825	1699	-876	141
H(24A)	3292	2259	-223	119
H(25A)	3530	3540	6005	182
H(25B)	2960	4002	6704	182
H(25C)	4424	3909	6797	182
H(26A)	3866	6298	6255	152
H(26B)	4644	5684	6956	152
H(26C)	3179	5768	6865	152
H(27A)	-77	3119	-1312	133
H(27B)	1298	3143	-1480	133
H(27C)	566	4081	-1427	133

圖譜二十二、化合物 **6a** X-ray 晶體分析圖

Table 1. Crystal data and structure refinement for cf061m.

Identification code	cf061m	
Empirical formula	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Formula weight	376.44	
Temperature	297(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.0120(8) Å b = 10.2490(8) Å c = 11.3549(9) Å	α = 111.014(2)°. β = 91.339(2)°. γ =
		117.6240(10)°.
Volume	938.01(13) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.333 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.089 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	400	
Crystal size	0.69 x 0.45 x 0.22 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.36 to 26.02°.	
Index ranges	-8<=h<=12, -12<=k<=11, -14<=l<=12	
Reflections collected	5290	
Independent reflections	3613 [R(int) = 0.0152]	
Completeness to theta = 26.02°	98.0 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.9807 and 0.9413	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3613 / 0 / 277	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.054	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0537, wR2 = 0.1802	
R indices (all data)	R1 = 0.0628, wR2 = 0.1952	
Largest diff. peak and hole	0.348 and -0.288 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

for cf061m.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	1315(1)	1333(1)	4147(1)	45(1)
O(2)	1397(2)	-804(2)	2846(1)	63(1)
O(3)	4829(1)	1934(1)	1276(1)	46(1)
N(1)	932(2)	5736(2)	7114(2)	50(1)
N(2)	3453(2)	2594(2)	41(1)	42(1)
C(1)	1785(2)	2955(2)	4614(2)	38(1)
C(2)	1145(2)	3508(2)	5600(2)	41(1)
C(3)	1540(2)	5138(2)	6129(2)	40(1)
C(4)	2631(2)	6169(2)	5626(2)	43(1)
C(5)	3248(2)	5583(2)	4653(2)	42(1)
C(6)	2844(2)	3946(2)	4098(1)	36(1)
C(7)	3411(2)	3222(2)	3051(1)	37(1)
C(8)	2956(2)	1634(2)	2620(2)	41(1)
C(9)	1872(2)	624(2)	3177(2)	45(1)
C(10)	3509(2)	814(2)	1539(2)	49(1)
C(11)	4692(2)	3212(2)	1136(2)	39(1)
C(12)	4506(2)	4225(2)	2424(2)	42(1)
C(13)	6242(2)	4221(2)	863(2)	42(1)
C(14)	6504(2)	3179(2)	-336(2)	48(1)
C(15)	5125(2)	2270(2)	-1454(2)	41(1)
C(16)	3662(2)	2026(2)	-1225(2)	38(1)
C(17)	2433(2)	1253(2)	-2296(2)	48(1)
C(18)	2619(2)	700(2)	-3544(2)	56(1)
C(19)	4026(2)	894(2)	-3776(2)	55(1)
C(20)	5266(2)	1680(2)	-2728(2)	48(1)
C(21)	-246(2)	4677(3)	7570(2)	61(1)
C(22)	1361(3)	7421(3)	7660(2)	58(1)
C(23)	1926(2)	2322(3)	190(2)	55(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for cf061m.

---

O(1)-C(9)	1.372(2)
O(1)-C(1)	1.3776(18)
O(2)-C(9)	1.209(2)
O(3)-C(10)	1.417(2)
O(3)-C(11)	1.4401(18)
N(1)-C(3)	1.373(2)
N(1)-C(22)	1.444(3)
N(1)-C(21)	1.443(2)
N(2)-C(16)	1.4058(19)
N(2)-C(23)	1.447(2)
N(2)-C(11)	1.456(2)
C(1)-C(2)	1.379(2)
C(1)-C(6)	1.399(2)
C(2)-C(3)	1.401(2)
C(2)-H(2A)	0.9300
C(3)-C(4)	1.424(2)
C(4)-C(5)	1.366(2)
C(4)-H(4A)	0.9300
C(5)-C(6)	1.405(2)
C(5)-H(5A)	0.9300
C(6)-C(7)	1.441(2)
C(7)-C(8)	1.351(2)
C(7)-C(12)	1.510(2)
C(8)-C(9)	1.452(2)
C(8)-C(10)	1.498(2)
C(10)-H(10A)	0.9700
C(10)-H(10B)	0.9700
C(11)-C(13)	1.530(2)
C(11)-C(12)	1.534(2)
C(12)-H(12A)	0.9700
C(12)-H(12B)	0.9700
C(13)-C(14)	1.516(2)
C(13)-H(13A)	0.9700
C(13)-H(13B)	0.9700
C(14)-C(15)	1.505(2)
C(14)-H(14A)	0.9700

C(14)-H(14B)	0.9700
C(15)-C(20)	1.392(2)
C(15)-C(16)	1.414(2)
C(16)-C(17)	1.399(2)
C(17)-C(18)	1.378(2)
C(17)-H(17A)	0.9300
C(18)-C(19)	1.375(3)
C(18)-H(18A)	0.9300
C(19)-C(20)	1.386(3)
C(19)-H(19A)	0.9300
C(20)-H(20A)	0.9300
C(21)-H(21A)	0.9600
C(21)-H(21B)	0.9600
C(21)-H(21C)	0.9600
C(22)-H(22A)	0.96(3)
C(22)-H(22B)	0.99(4)
C(22)-H(22C)	0.98(4)
C(23)-H(23A)	1.07(2)
C(23)-H(23B)	1.04(2)
C(23)-H(23C)	1.01(2)
C(9)-O(1)-C(1)	121.96(12)
C(10)-O(3)-C(11)	114.57(12)
C(3)-N(1)-C(22)	121.16(16)
C(3)-N(1)-C(21)	121.02(16)
C(22)-N(1)-C(21)	117.65(16)
C(16)-N(2)-C(23)	117.76(14)
C(16)-N(2)-C(11)	119.32(13)
C(23)-N(2)-C(11)	122.32(13)
C(2)-C(1)-O(1)	115.74(13)
C(2)-C(1)-C(6)	123.41(15)
O(1)-C(1)-C(6)	120.84(14)
C(1)-C(2)-C(3)	119.92(14)
C(1)-C(2)-H(2A)	120.0
C(3)-C(2)-H(2A)	120.0
N(1)-C(3)-C(2)	121.67(15)
N(1)-C(3)-C(4)	120.84(15)
C(2)-C(3)-C(4)	117.47(15)

C(5)-C(4)-C(3)	121.07(15)
C(5)-C(4)-H(4A)	119.5
C(3)-C(4)-H(4A)	119.5
C(4)-C(5)-C(6)	122.12(14)
C(4)-C(5)-H(5A)	118.9
C(6)-C(5)-H(5A)	118.9
C(1)-C(6)-C(5)	115.99(14)
C(1)-C(6)-C(7)	118.35(14)
C(5)-C(6)-C(7)	125.66(14)
C(8)-C(7)-C(6)	119.94(14)
C(8)-C(7)-C(12)	119.65(14)
C(6)-C(7)-C(12)	120.41(14)
C(7)-C(8)-C(9)	121.11(15)
C(7)-C(8)-C(10)	122.42(15)
C(9)-C(8)-C(10)	116.46(15)
O(2)-C(9)-O(1)	116.77(15)
O(2)-C(9)-C(8)	125.47(16)
O(1)-C(9)-C(8)	117.75(14)
O(3)-C(10)-C(8)	112.45(14)
O(3)-C(10)-H(10A)	109.1
C(8)-C(10)-H(10A)	109.1
O(3)-C(10)-H(10B)	109.1
C(8)-C(10)-H(10B)	109.1
H(10A)-C(10)-H(10B)	107.8
O(3)-C(11)-N(2)	112.15(13)
O(3)-C(11)-C(13)	103.76(12)
N(2)-C(11)-C(13)	108.77(12)
O(3)-C(11)-C(12)	108.68(12)
N(2)-C(11)-C(12)	112.95(13)
C(13)-C(11)-C(12)	110.14(13)
C(7)-C(12)-C(11)	113.70(13)
C(7)-C(12)-H(12A)	108.8
C(11)-C(12)-H(12A)	108.8
C(7)-C(12)-H(12B)	108.8
C(11)-C(12)-H(12B)	108.8
H(12A)-C(12)-H(12B)	107.7
C(14)-C(13)-C(11)	110.31(14)
C(14)-C(13)-H(13A)	109.6

C(11)-C(13)-H(13A)	109.6
C(14)-C(13)-H(13B)	109.6
C(11)-C(13)-H(13B)	109.6
H(13A)-C(13)-H(13B)	108.1
C(15)-C(14)-C(13)	110.89(13)
C(15)-C(14)-H(14A)	109.5
C(13)-C(14)-H(14A)	109.5
C(15)-C(14)-H(14B)	109.5
C(13)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	108.1
C(20)-C(15)-C(16)	118.87(16)
C(20)-C(15)-C(14)	120.91(15)
C(16)-C(15)-C(14)	120.21(14)
C(17)-C(16)-N(2)	120.54(14)
C(17)-C(16)-C(15)	118.18(14)
N(2)-C(16)-C(15)	121.24(14)
C(18)-C(17)-C(16)	121.36(17)
C(18)-C(17)-H(17A)	119.3
C(16)-C(17)-H(17A)	119.3
C(19)-C(18)-C(17)	120.84(17)
C(19)-C(18)-H(18A)	119.6
C(17)-C(18)-H(18A)	119.6
C(18)-C(19)-C(20)	118.72(16)
C(18)-C(19)-H(19A)	120.6
C(20)-C(19)-H(19A)	120.6
C(15)-C(20)-C(19)	121.99(17)
C(15)-C(20)-H(20A)	119.0
C(19)-C(20)-H(20A)	119.0
N(1)-C(21)-H(21A)	109.5
N(1)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
N(1)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
N(1)-C(22)-H(22A)	114.7(15)
N(1)-C(22)-H(22B)	112(2)
H(22A)-C(22)-H(22B)	109(3)
N(1)-C(22)-H(22C)	101(2)

H(22A)-C(22)-H(22C)	110(3)
H(22B)-C(22)-H(22C)	111(3)
N(2)-C(23)-H(23A)	111.0(12)
N(2)-C(23)-H(23B)	110.7(12)
H(23A)-C(23)-H(23B)	106.3(16)
N(2)-C(23)-H(23C)	106.5(13)
H(23A)-C(23)-H(23C)	106.7(17)
H(23B)-C(23)-H(23C)	115.7(19)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:



Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for cf061m. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	51(1)	34(1)	48(1)	20(1)	16(1)	18(1)
O(2)	76(1)	35(1)	80(1)	27(1)	29(1)	27(1)
O(3)	59(1)	47(1)	49(1)	25(1)	20(1)	35(1)
N(1)	56(1)	51(1)	53(1)	24(1)	27(1)	32(1)
N(2)	42(1)	52(1)	38(1)	19(1)	15(1)	29(1)
C(1)	41(1)	34(1)	37(1)	17(1)	6(1)	17(1)
C(2)	39(1)	42(1)	39(1)	20(1)	11(1)	17(1)
C(3)	42(1)	43(1)	37(1)	17(1)	10(1)	22(1)
C(4)	55(1)	36(1)	41(1)	16(1)	15(1)	23(1)
C(5)	49(1)	38(1)	40(1)	20(1)	15(1)	20(1)
C(6)	41(1)	35(1)	33(1)	15(1)	10(1)	19(1)
C(7)	45(1)	38(1)	32(1)	16(1)	8(1)	22(1)
C(8)	51(1)	37(1)	39(1)	18(1)	11(1)	23(1)
C(9)	51(1)	36(1)	48(1)	19(1)	11(1)	22(1)
C(10)	70(1)	40(1)	49(1)	20(1)	20(1)	34(1)
C(11)	48(1)	41(1)	38(1)	18(1)	14(1)	28(1)
C(12)	55(1)	38(1)	39(1)	19(1)	17(1)	26(1)
C(13)	43(1)	46(1)	39(1)	17(1)	11(1)	24(1)
C(14)	46(1)	57(1)	50(1)	24(1)	19(1)	32(1)
C(15)	49(1)	39(1)	42(1)	20(1)	16(1)	25(1)
C(16)	47(1)	36(1)	40(1)	20(1)	16(1)	24(1)
C(17)	47(1)	46(1)	49(1)	21(1)	11(1)	21(1)
C(18)	65(1)	49(1)	42(1)	18(1)	4(1)	21(1)
C(19)	76(1)	52(1)	37(1)	18(1)	21(1)	32(1)
C(20)	59(1)	48(1)	48(1)	23(1)	24(1)	31(1)
C(21)	61(1)	69(1)	69(1)	36(1)	35(1)	38(1)
C(22)	66(1)	55(1)	58(1)	20(1)	24(1)	37(1)
C(23)	48(1)	81(2)	54(1)	38(1)	22(1)	38(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for cf061m.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	451	2800	5913	49
H(4A)	2928	7261	5967	52
H(5A)	3960	6289	4348	50
H(10A)	3760	114	1764	59
H(10B)	2681	141	762	59
H(12A)	5514	4953	3020	50
H(12B)	4130	4882	2273	50
H(13A)	6247	5110	735	50
H(13B)	7075	4676	1601	50
H(14A)	7415	3859	-568	57
H(14B)	6688	2414	-152	57
H(17A)	1470	1109	-2163	58
H(18A)	1781	188	-4239	67
H(19A)	4145	506	-4619	66
H(20A)	6222	1817	-2880	58
H(21A)	-423	3598	7135	92
H(21B)	-1189	4674	7390	92
H(21C)	89	5054	8487	92
H(22A)	2440(40)	8170(30)	8010(30)	90(8)
H(22B)	990(40)	7710(40)	7030(40)	128(12)
H(22C)	810(40)	7470(40)	8360(40)	135(12)
H(23A)	1930(30)	2890(30)	1190(20)	66(6)
H(23B)	1570(30)	2840(30)	-290(20)	65(6)
H(23C)	1230(30)	1110(30)	-100(20)	68(6)