

私立東海大學化學所碩士論文

指導教授：楊定亞 博士

第一部份、嘗試合成以羅丹明為主體之潛在熱致變色
物

Part I、Attempted Synthesis of Potential Rhodamine-Based
Thermochromic Colorants

第二部份、合成以香豆素與啡啶稠合雜環化合物作為
潛在之分子開關

Part II、Synthesis of Coumarin/Phenanthridine-Fused
Heterocycles as Potential Molecular Switches

研究生：蘇是勳撰

中華民國一百年四月

誌謝

首先感謝指導教授—楊定亞老師在碩士班期間的指導與提攜，不論在化學領域或是生活歷練給予我們最大的鼓勵與幫助，讓我不斷成長。也感謝家人的支持，讓我無後顧之憂的學習。感謝二位口試委員—顏耀平老師及吳雨珊老師能在繁忙中抽空來指導口試事宜，使我受惠良多。在碩士班期間遇到許多貴人與朋友，包含實驗室佩玉、其輝、文中、智榮、榮仁、俊廷、君翰、俊嘉、藝銓、巧文學長姐在實驗上的幫助與指導；同學志宇、緯哲、永柏；學弟妹冠廷、湘煒、豪毅、喻茹、湘婷、昕銓、家芸、芃儀、若維、佩珊，感謝你們對我的照顧與包容，另外感謝一起打球的又誠、靖傑學長和銘軒，在努力做實驗時也需要運動抒發壓力、鍛鍊身體。謝謝你們這三年時間的陪伴與相處。

摘要

第一部份、嘗試合成以羅丹明為主體之潛在熱致變色物

設計並合成數個以羅丹明為主體的潛在熱致變色物。合成方法是利用 3-溴酚和酞酐藉由酸催化後再與 2-羥基苯硼酸進行 Suzuki coupling 得到類似羅丹明結構之化合物。不幸的是，所合成的化合物在高溫時或在加入催化量的咪唑下，皆無預期之熱致變色性質。

摘要

第二部份、合成以香豆素與啡啶稠合雜環化合物作為 潛在之分子開關

利用鹼催化使 *N*-烷基喹啉碘鹽和香豆素進行環化反應，並有效的合成出多個香豆素與啡啶稠合雜環化合物。大多數製備的化合物對光敏感且在紫外光照射下會改變顏色，有些化合物對 pH 值敏感且具有酸致變色性質。這類雜環化合物可結合 pH 值和氧化還原為外在刺激物，當做潛在的螢光分子開關。在此分子開關系統中化合物除了可藉由 pH 值調控而互相轉換，並且可由氧化與還原反應進一步鎖定為對 pH 值不敏感的形式。

Abstract

Part I 、 Attempted Synthesis of Potential Rhodamine-Based Thermochromic Colorants

Several rhodamine-based derivatives were designed, synthesized, and subsequently evaluated their potentials to function as thermochromic colorants. The synthesis involved the acid-catalyzed condensation of 3-bromophenol and phthalic anhydride and followed by Suzuki coupling with 2-hydroxy benzenboronic acid. Unfortunately, none of the prepared compounds exhibited the desired thermochromism even under high temperature or in the presence of a catalytic amount of imidazole.

Abstract

Part II 、 Synthesis of Coumarin/Phenanthridine-Fused Heterocycles as Potential Molecular Switches

A number of coumarin/phenanthridine-fused heterocycles were efficiently synthesized using base-mediated annulation of *N*-alkylquinolinium iodide and coumarin as a key step. Most prepared compounds were found to be sensitive to light and changes color upon UV irradiation, some are sensitive to pH and possess acidichromic properties. The properties of these heterocycles were applied to design of a fluorescent molecular switch using of pH and redox chemistry as external stimuli. The compounds in this particular lockable switching system are interchangeable via pH control and can also be further converted to their “pH-inert” forms by chemical oxidation and reduction.

目錄

誌謝.....	I
第一部份中文摘要	II
第二部份中文摘要.....	III
第一部份英文摘要	IV
第二部份英文摘要.....	V
目錄	VI
圖表目錄	IX
圖譜目錄.....	XIV

第一部份、嘗試合成以羅丹明為主體之潛在熱致變色 物

壹、緒論.....	2
貳、研究動機.....	8
參、結果與討論	12
肆、結論	21
伍、實驗部份	
一、儀器設備及試藥來源	22
二、化合物的合成	24
陸、參考文獻	29
柒、光譜資料	32

第二部份、合成以香豆素與啡啶稠合雜環化合物作為 潛在之分子開關

壹、緒論	62
貳、研究動機	69
參、結果與討論	74
肆、結論	94
伍、實驗部份	
一、儀器設備及試藥來源	95
二、化合物的合成	97
陸、參考文獻	105
柒、光譜資料	107

圖表目錄

第一部份、嘗試合成以羅丹明為主體之潛在熱致變色物

表一、嘗試進行 Suzuki coupling 之反應條件	13
圖一、poly(NIPAM-co-SP) 聚合物結構與熱致變色之機制	3
圖二、spiropyran 對熱誘導產生可逆之結構變化圖	4
圖三、salicyl-Schiff base 結構與不同溫度下的顏色變化	4
圖四、bianthrone 熱誘導產生可逆之立體結構變化圖及顏色變化	5
圖五、結合螺吡喃與希夫鹼之新型熱致變色物	8
圖六、化合物 a 的熱致變色之結構變化	9
圖七、化合物 e 在咪唑(imidazole)催化下的熱致變色現象	10
圖八、化合物 e 的熱致變色機制	11
圖九、預期化合物 2 熱致變色之結構變化	11
圖十、化合物 2 的合成路徑	12
圖十一、化合物 2 熱致變色變化	14
圖十二、化合物 4 之合成路徑	15
圖十三、化合物 i 之熱致變色機制	15

圖十四、化合物 6 之合成路徑.....	16
圖十五、預期化合物 6 熱致變色之結構變化.....	16
圖十六、預期化合物 11 熱致變色之結構變化	17
圖十七、化合物 11 的合成路徑	17
圖十八、生成化合物 8 之反應機構.....	18
圖十九、生成化合物 9 之反應機構.....	19
圖二十、化合物 9 之 X-ray 晶體繞射圖.....	20

圖表目錄

第二部份、合成以香豆素與啡啶稠合雜環化合物作為 潛在之分子開關

圖一、pH 值調控且可鎖定之分子開關	63
圖二、RNA 和 DNA 之分子開關對熱可逆的反應.....	63
圖三、fulgides 和 fulgimides 為主體之光致變色系統.....	64
圖四、含金屬之氧化還原開關.....	64
圖五、quinone-stilbene systems 設計原理	65
圖六、 <i>N</i> -hydroquinonyl aminostilbene 之還原現象.....	66
圖七、氧化還原電位之分子開關(左)，化合物 6 被氧化後之紫外光譜 變化(右)	67
圖八、pH 值調控之螢光氧化還原開關(左)，螢光放射光譜(右)	68
圖九、結合香豆素與啡啶雜環分子之光化學反應.....	69
圖十、結合香豆素與啡啶雜環分子之熱致變色性質.....	69
圖十一、化合物 12 、 13 之結構	70
圖十二、化合物 14 、 15 、 16 、 17 之分子開關	71
圖十三、可鎖定分子開關之吸收(左)放射(右)光譜	72

圖十四、預期合成化合物 18-21 之可鎖定的分子開關·····	73
圖十五、化合物 12 和 13 的合成路徑·····	74
圖十六、Wang 報導化合物 26 之合成路徑·····	75
圖十七、推測化合物 26 之反應機構 ·····	76
圖十八、化合物 26 之 X-ray 晶體繞射結構圖·····	76
圖十九、推測生成化合物 28 之反應機構 ·····	77
圖二十、化合物 12 之 X-ray 晶體繞射結構圖·····	78
圖二十一、化合物 13 之 X-ray 晶體繞射結構圖·····	78
圖二十二、預期化合物 12 、 13 氧化還原開關變化·····	79
圖二十三、化合物 12 照光前後的顏色變化(左)及螢光變化(右) ·····	79
圖二十四、化合物 13 照光前後的顏色變化(左)及螢光變化(右) ·····	80
圖二十五、化合物 12 照光(352 nm)前後 uv-vis 吸收光譜·····	81
圖二十六、化合物 12 (5×10^{-5} M 溶於二氯甲烷) 每間隔二十秒的紫外 光(352 nm)照射時間之吸收光譜與波長 383 nm 的吸收值對 照光時間之線性關係圖(右上) ·····	81
圖二十七、化合物 13 照光(352 nm)前後 uv-vis 吸收光譜·····	82
圖二十八、化合物 13 (5×10^{-5} M 溶於二氯甲烷) 每間隔兩分鐘的紫外 光(352 nm)照射時間之 uv-vis 吸收光譜 ·····	82
圖二十九、化合物 13 (5×10^{-5} M 溶於二氯甲烷)隨著照光時間增加之	

紫外-可見光吸收光譜和波長 524 nm 的吸收值對照光時間 之線性關係圖(右上)	83
圖三十、化合物 12 每間隔二十秒的紫外光(352 nm)照射時間之螢光 放射光譜	84
圖三十一、化合物 13 每間隔兩分鐘的紫外光(352 nm)照射時間之螢 光放射光譜	84
圖三十二、化合物 12 、 13 之結構比較	85
圖三十三、化合物 18 的合成路徑	86
圖三十四、推測生成化合物 18 之反應機構	87
圖三十五、化合物 19-21 的合成路徑	88
圖三十六、化合物 18 、 19 、 20 、 21 之顏色差異	89
圖三十七、化合物 18-21 (1×10^{-5} M 溶於氘甲烷)的 uv-vis 吸收光 譜	90
圖三十八、化合物 18-21 的螢光放射光譜.....	90
圖三十九、化合物 18 、 20 pH cycle uv-vis 吸收光譜.....	91
圖四十、化合物 18 、 20 在波長 383 nm 和 490 nm 之 pH cycles.....	92
圖四十一、化合物 19 加酸前後與化合物 21 加鹼前後之 uv-vis 吸收光 譜	93

圖譜目錄

第一部份、嘗試合成以羅丹明為主體之潛在熱致變色 物

化合物 1 的氫核磁共振光譜圖	32
化合物 2 的氫核磁共振光譜圖	33
化合物 2 的碳核磁共振光譜圖	34
化合物 2 的紅外線光譜圖	35
化合物 2 的質譜圖	36
化合物 4 的氫核磁共振光譜圖	38
化合物 4 的碳核磁共振光譜圖	39
化合物 4 的紅外線光譜圖	40
化合物 4 的質譜圖	41
化合物 6 的氫核磁共振光譜圖	43
化合物 6 的碳核磁共振光譜圖	44
化合物 6 的紅外線光譜圖	45
化合物 6 的質譜圖	46
化合物 8 的氫核磁共振光譜圖	48

化合物 8 的碳核磁共振光譜圖	49
化合物 8 的紅外線光譜圖	50
化合物 8 的質譜圖	51
化合物 9 的氫核磁共振光譜圖	53
化合物 9 的 X-ray 單晶繞射數據.....	54

圖譜目錄

第二部份、合成以香豆素與啡啶稠合雜環化合物作為 潛在之分子開關

化合物 26 的氫核磁共振光譜圖	107
化合物 26 的質譜圖	108
化合物 26 的 X-ray 單晶繞射數據	110
化合物 27 的氫核磁共振光譜圖	121
化合物 12 的氫核磁共振光譜圖	122
化合物 12 的碳核磁共振光譜圖	123
化合物 12 的紅外線光譜圖	124
化合物 12 的質譜圖	125
化合物 12 的 X-ray 單晶繞射數據	127
化合物 13 的氫核磁共振光譜圖	136
化合物 13 的紅外線光譜圖	137
化合物 13 的質譜圖	138
化合物 13 的 X-ray 單晶繞射數據	140
化合物 41 的氫核磁共振光譜圖	151

化合物 18 的氫核磁共振光譜圖	152
化合物 18 的紅外線光譜圖	155
化合物 18 的質譜圖	156
化合物 19 的氫核磁共振光譜圖	158
化合物 19 的碳核磁共振光譜圖	159
化合物 19 的紅外線光譜圖	163
化合物 19 的質譜圖	164
化合物 20 的氫核磁共振光譜圖	166
化合物 20 的碳核磁共振光譜圖	167
化合物 20 的紅外線光譜圖	170
化合物 21 的氫核磁共振光譜圖	171
化合物 21 的碳核磁共振光譜圖	172
化合物 21 的紅外線光譜圖	173
化合物 21 的質譜圖	174

第一部份、嘗試合成以羅丹明為主體之潛在熱致變色
物

Part I、Attempted Synthesis of Potential Rhodamine-Based
Thermochromic Colorants

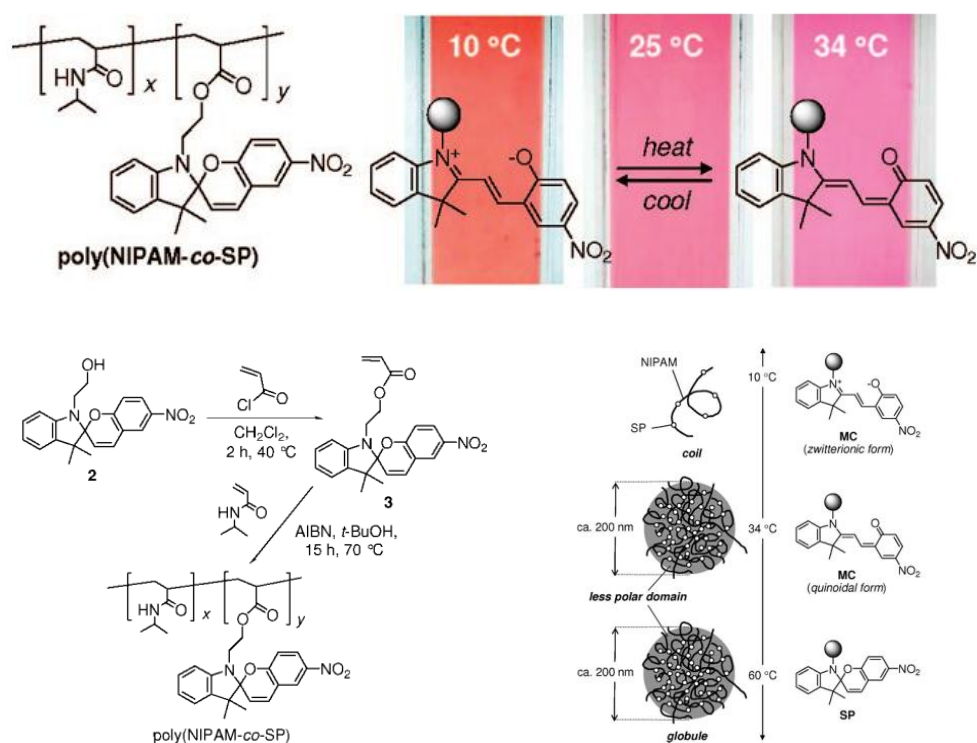
壹、緒論

熱致變色(thermochromism)，從字面上“chromism”在字尾是代表“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“thermo”是表示物質所受到的外在刺激物為熱。簡單來說，化合物隨著溫度改變，可以觀察到可逆的顏色變化¹⁻⁴。

熱致變色物(thermochromic colorant)大體可分為兩類，當溫度升高時化合物的顏色逐漸改變者，稱為連續性熱致變色；當化合物顏色的改變只發生於某一特定溫度或在一很小的溫度範圍時，則稱為不連續性熱致變色。熱致變色的類型可分為正熱致變色(positive thermochromism)和負熱致變色(negative thermochromism)，若溫度升高時，uv-vis 吸收光譜產生紅位移的現象稱為正熱致變色；若溫度升高時，從 uv-vis 吸收光譜產生藍位移的現象稱為負熱致變色。一個好的熱致變色物通常要具備有三種特性，分別為容易偵測觀察、顏色變化差異大及發生顏色變化時在較小的溫度範圍。

熱致變色系統之種類主要分為，有機¹、無機²⁻³、有機金屬²⁻³、巨分子系統(macromolecular systems)⁴⁻⁵等熱致變色物，在無機與有機金屬熱致變色物方面，其主要的變色的原因多是由於在中心金屬四周的配位幾何形狀、配位數或配位子的改變或晶場強度的變化所造成。

例如在四氯銅雙二乙基銨鹽 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$ ，室溫下此化合物為亮綠色，當溫度稍升高時，會轉變為黃褐色。在巨分子的熱致變色系統方面，主要的變色的原因多是化合物單體受到溫度改變而造成鍵的斷裂，例如白石(Shiraishi)⁶在2009年合成出 poly(NIPAM-co-SP)，該化合物是由 *N*-isopropylacrylamide 以及 spiropyran 所組成，並發現 poly(NIPAM-co-SP) 會隨著溫度改變而產生結構變化之特性(圖一)。



圖四、poly(NIPAM-co-SP) 聚合物結構與熱致變色之機制

常見的有機熱致變色物分別為螺雜環化合物(spiroheterocyclic compounds)⁷、柳基希夫鹼(salicyl Schiff bases)⁸和二蔥酮衍生物

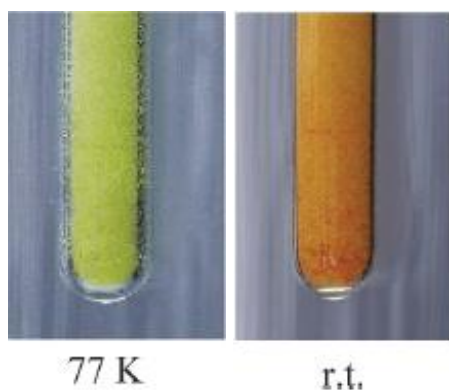


圖 六、salicyl-Schiff base 結構與不同溫度下的顏色變化

第三類，bianthrone derivatives 的熱致變色機制與它立體結構上的變化有關，在圖四中，反摺疊型(anti-folded form)的立體構型是以折疊方式來避免兩個 anthrone moiety 之間的排斥力，並由氫核磁共振光譜及 X-ray 晶體繞射結構來證明其構形^{9C}。而另一個假設的扭型 (twisted form)也已經被證實，經由熱誘導後可從黃色的反摺疊型變成另一個綠色或藍色的扭型。

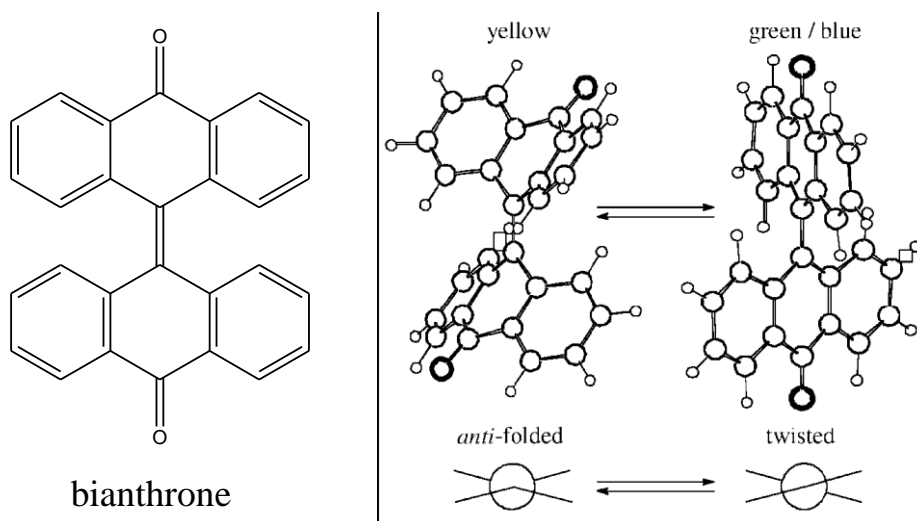


圖 四、bianthrone 熱誘導產生可逆之立體結構變化圖及顏色變化

經過數十年來的研究發展，熱致變色物的應用已經拓展到日常生活中各個領域，其主要的應用在於下列幾種方面。

(1) 熱儲存材料——主要用於這類材料的是二氯化鈷，它與特定溶液混合後，當受到太陽光照射時通過物理性的轉變來達到儲存熱量的目的。這種轉變儲熱的過程是伴隨顏色變化的等溫過程，因此它能自動控溫及調節光度。適用於氣候複雜地區的溫室建造。

(2) 變色墨水(筆)——熱致變色物質在書寫材料上的應用是人們研究得較早也是較為成熟的技術，有一些技術已成功地變成了產品，例如，變色的打印機墨水、圓珠筆油、指甲油等等，統稱為變色墨水類產品。但由於這類墨水對溫度變化的反應較慢，往往需要數十秒到幾分鐘的時間，於是，一種以固態顏料製成的變色鉛筆便悄然問世了。這種鉛筆鉛芯含有耐曬青蓮色澱等染料，書寫的字跡用橡皮擦不掉，適用於繕寫長期保存的重要文件，記載賬目，對溫度的反應時間不到一秒鐘，而且對溫度的變化十分敏感。

(3) 測溫材料

對於用在測溫的熱致變色材料，要求相對的比其他方面的應用要高。除了對溫度變化更為敏感，顏色的變化也必須相當顯著

且與溫度變化成線性關係。有機磷化物、 CoCl_2 的甲醇溶液的液晶這兩種熱變色材料的光強及波峰的變化與溫度變化呈現線性關係，即可能被應用為測溫材料。

(4) 紡織纖維材料

目前成功應用於紡織上的熱變色材料只有液晶類及分子重排類，兩者皆必須經過微膠囊化處理後才能應用及生產。液晶類的變色是由其本身物理變化引起；分子重排類目前仍未能夠了解顯色因子為何。目前這些纖維僅用於洋娃娃衣服的製造，目前的研究期望能應用於服裝、桌布、窗簾的新型變色紡織品之生產。

熱致變色物因為其具潛在的應用性，驅使大家不斷的去研究並發展新穎的分子結構期望能夠實際應用在日常生活和儲存材料方面。有機熱致變色物較無機、有機金屬較環保且原料較易取得，但現在大部份的有機熱致變色物仍然是朝著上述三種常見的系統去設計或者改變取代基去合成並探討其性質。由於目前已發展的新穎的熱致變色系統太過稀少，因此，開發新型的熱致變色系統是目前化學家們所致力追求的目標之一。

貳、研究動機

本實驗室於 2009 年¹⁰發表了以結合螺吡喃(spiropyran)與柳基希夫鹼(salicyl-Schiff base)分子結構之新型熱致變色物，其變色機制首先是熱誘導螺吡喃開環，再經由兩次的分子內質子接力(intramolecular proton relay)轉移，進而產生結構和顏色的變化。當加熱溫度到 50 °C 時，化合物 **a** 顏色會從無色漸漸變成紫色的化合物 **b**，當降低溫度到零下 20 °C 時，顏色會從紫色變回無色(圖五)，且具有可逆性。

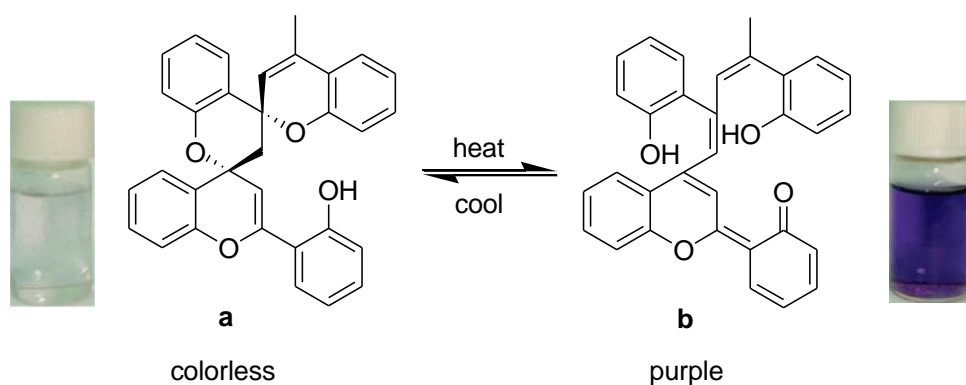
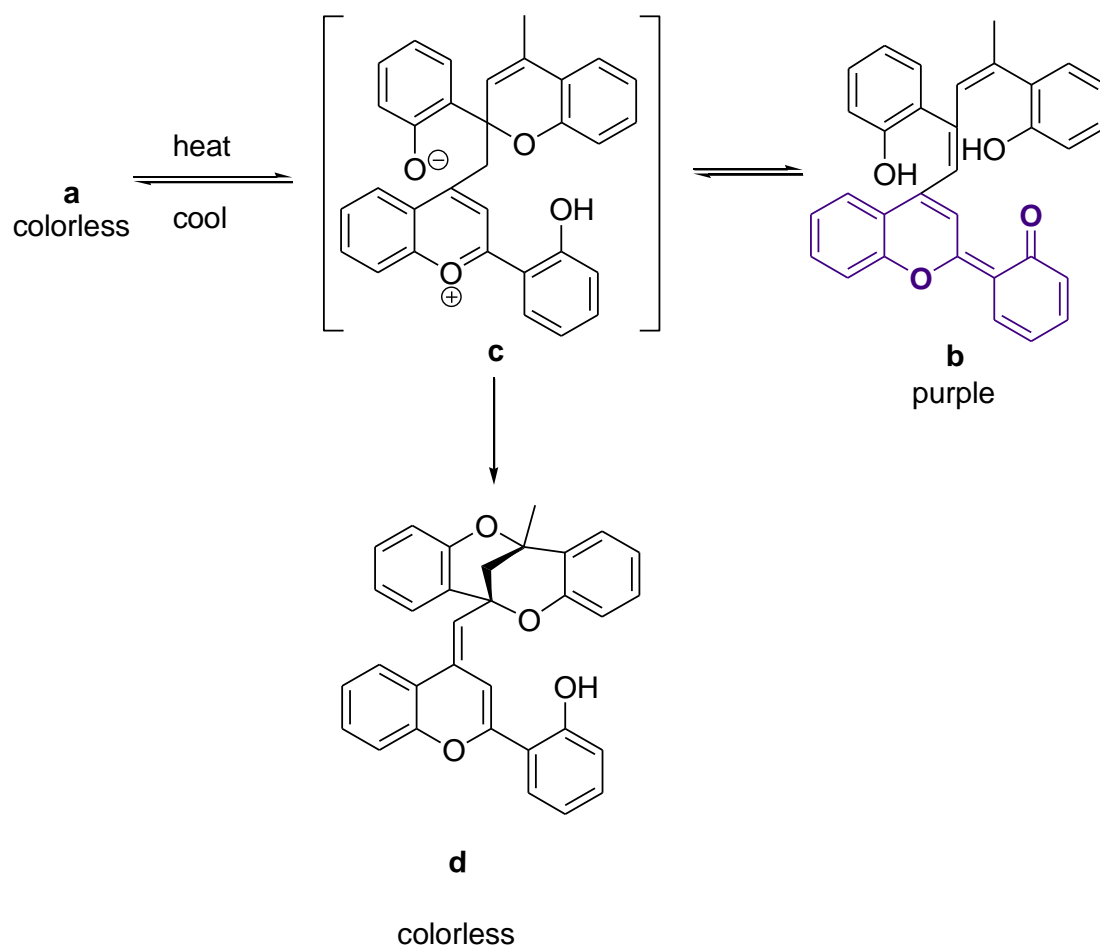


圖 五、結合螺吡喃與希夫鹼之新型熱致變色物

這個分子結構的合成方法有著高度地原子經濟效應(atom economy)，且具有較小的變色溫度範圍，但也存在一些缺點。其中之一是在於經過多次的加熱及降溫後，該分子會轉變成另一個相對穩定的化合物 **d** 型態(圖六)，且不再具有熱致變色的性質。而顏色的變化來自於圖六中，化合物 **b** 的發色團(*E*)-6-(4-methyl-2*H*-chromen-2-ylidene)-cyclohexa-2,4-dienone 結構紫色的架構。



圖六、化合物 **a** 的熱致變色之結構變化

為此，我們著手探討化合物 **a** 的結構與變色性質關係(structure and property relationships)研究。在 2010 年¹¹ 本實驗室方藝銓同學的研究發現，結合發色團與香豆素(coumarin)做為分子結構，設計了一個多組成反應(multi-component reaction)來合成具有 spirocyan 結構的化合物 **e**，在咪唑(imidazole)催化下此化合物具有熱致變色現象且有再現性，如圖七所示。

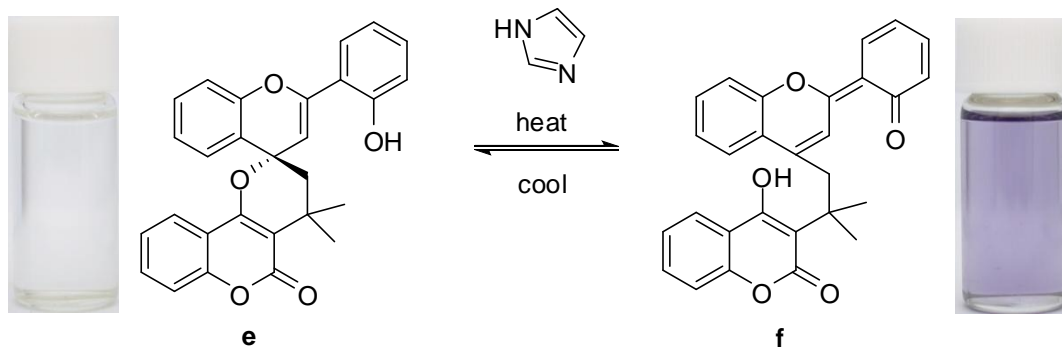


圖 七、化合物 **e** 在咪唑(imidazole)催化下的熱致變色現象

鄰位上的 OH 藉由咪唑的幫助來達到分子間的質子轉移，使 enol form 轉變成 keto form。推測其反應機構首先化合物 **e** 因為熱誘導使 spiroopyran 上的 C-O 鍵斷裂形成一個開環的 zwitterionic 結構 **g**，接著氧上的負電藉由抓取咪唑上的質子而形成另一個 zwitterionic 結構 **h**，而咪唑因為被抓質子後由電子轉移抓取 *o*-hydroxyphenyl 上 OH 的氫回到中性分子，最後結構 **h** 上的氧負電經由互變異構化而變成中性的紫色分子化合物 **f**，如圖八所示。

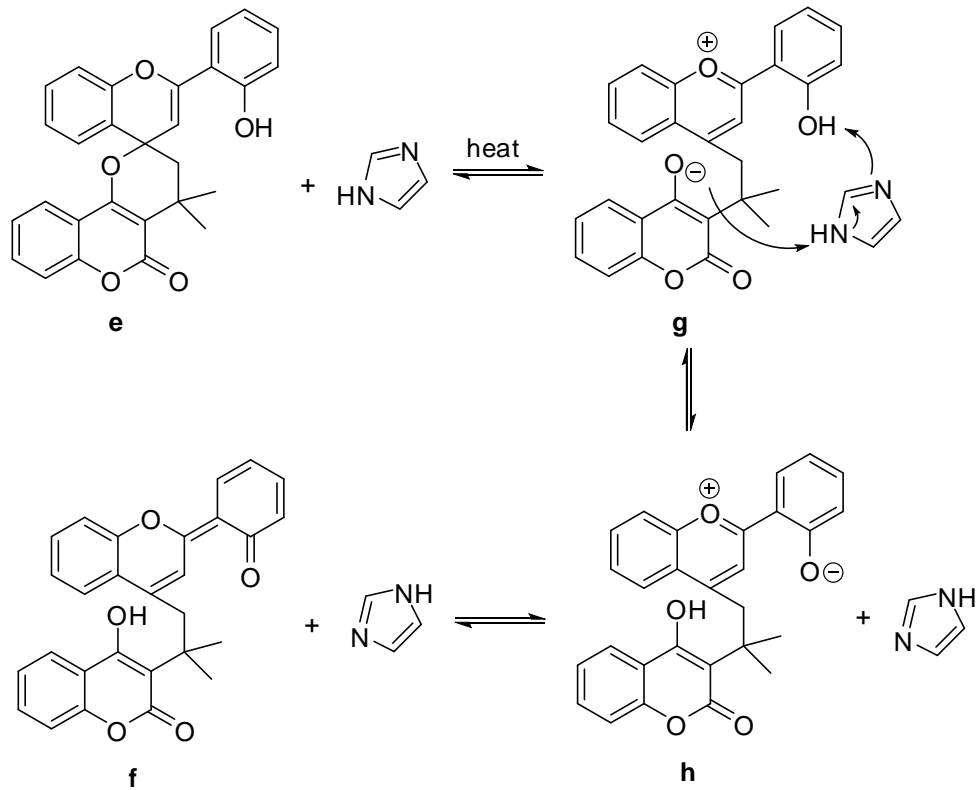


圖 八、化合物 **e** 的熱致變色機制

為了探討此熱致變色性質是否可應用於其他分子骨架上，我們設計合成類似於 rhodamine¹² 結構之衍生物 **2**。預期化合物 **2** 從螺內酯的架構(spirolactone)，藉由加入咪唑，溫度慢慢上升後產生分子間質子的轉移，具有熱致變色的性質，如圖九所示。

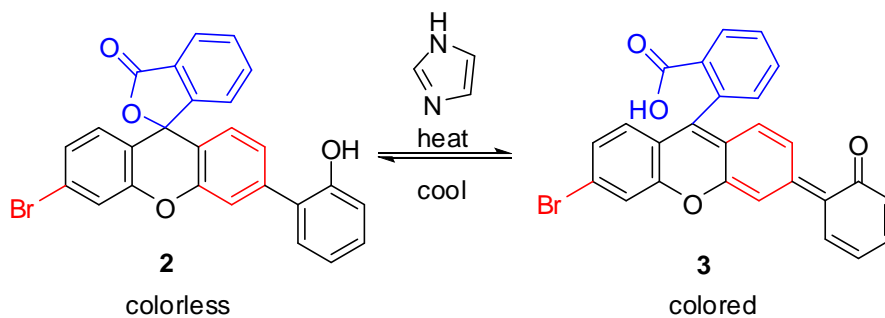
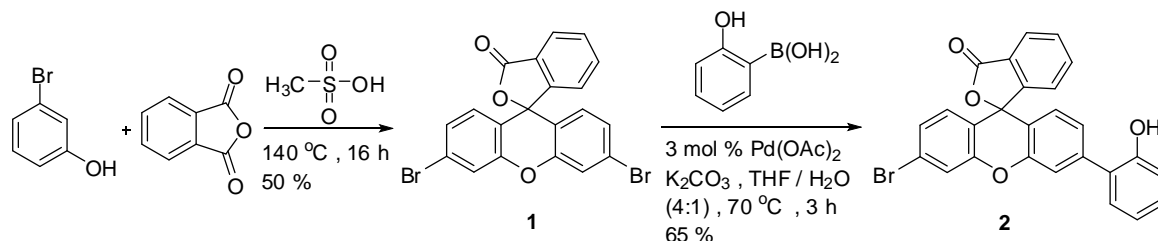


圖 九、預期化合物 **2** 熱致變色之結構變化

參、結果與討論

設計以兩個合成步驟去製備類似於 rhodamine 結構之熱致變色物

2，如圖十所示。



圖十、化合物 2 的合成路徑

首先我們希望利用 Dean-Stark trap 的方法進行脫水反應得到化合物 1，先將 3-溴酚(3-bromophenol)和酞酸酐(phthalic anhydride)溶於甲苯中，加入催化量之 *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (*p*-TsOH·H₂O)，加熱至 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 迴流 3 天，發現無法反應完全且產生許多副產物。所以改用文獻報導¹³的方法進行反應，首先將起始物 3-溴酚和酞酸酐溶於過量之甲烷磺酸(methanesulfonic acid)中加熱至 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 迴流 16 小時，回室溫後倒入冰水中，過濾固體，快速管柱層析分離，得到化合物 1，從 TLC 片比較起來反應完全且副產物少。化合物 1 可利用 Suzuki coupling¹⁴ 與 2-hydroxy benzeneboronic acid 反應得到我們的目標化合物 2。因為根據文獻 Suzuki coupling 反應已廣泛應用已久，有不同的試劑與反應條件，所以為了找到以實驗室現有的試劑與一種比較適合

的反應條件，嘗試在三種鈀金屬、鹼的當量數與溶劑做改變，如表一所示。

Pd catalyst	Base	Solvent
Pd(OAc) ₂	3eq K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O(4 : 1)
Pd(OAc) ₂	3eq K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O(3 : 1)
Pd(OAc) ₂	3eq K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O(2 : 1)
Pd(OAc) ₂	3eq K ₂ CO ₃	MeOH/H ₂ O(4 : 1)
Pd(OAc) ₂	3eq Cs ₂ CO ₃	THF/H ₂ O(4 : 1)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	3 eq K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O (4 : 1)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	2 eq K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O (4 : 1)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	1.5 eq K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O (4 : 1)
Pd(PPh ₃) ₄	3 eq K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O (10 : 1)
Pd(PPh ₃) ₄	3 eq K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O (4 : 1)
Pd(PPh ₃) ₄	3 eq K ₂ CO ₃	THF

表一、嘗試進行 Suzuki coupling 之反應條件

結果發現較佳的反應條件在 3 mol% Pd (OAc)₂，3 當量之碳酸鉀 (K₂CO₃)，溶劑 THF/H₂O 比值為 4 : 1，反應 3 小時得到化合物 **2**。

將化合物 **2** 溶於 1,2-二氯乙烷(1,2-dichloroethane, DCE)中，溫度範圍 80 °C ~ -10 °C，做熱致變色性質測試。室溫下為無色透明的溶液，加熱及降溫皆不變色。當加 0.5 當量的 imidazole 後，顏色會隨著溫度的上升從無色變成淡黃色，降溫時顏色仍是淡黃色，並無預期有熱致變色性質，如圖十一所示。

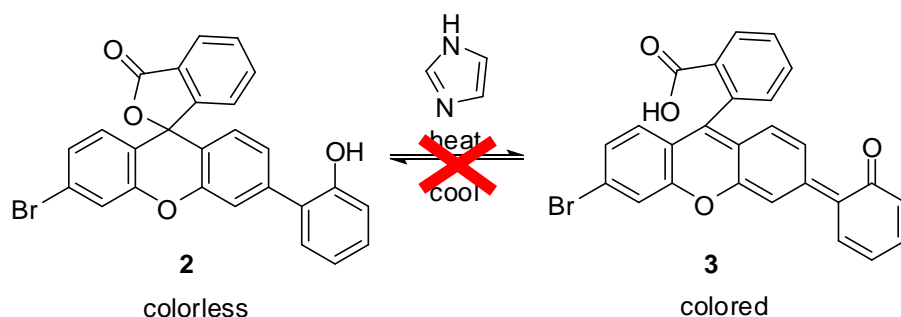


圖 十一、化合物 2 熱致變色變化

也嘗試將咪唑換成吡啶(pyridine)、醋酸(acetic acid)、苯甲酸(benzoic acid)是否有不同的結果有熱致變色性質，其目的是希望加入吡啶後，吡啶抓取 *o*-hydroxyphenyl 上的氫並藉由提高溫度能讓電子轉移進而使 spiro lactone 開環，另外加入醋酸或苯甲酸是希望能先質子化 spiro lactone 的羰基後，藉由提高溫度能讓電子轉移進而使 spiro lactone 開環，但實驗結果發現顏色無明顯變化，加熱無色變成淡黃色，並且降溫無法變回原來的顏色。

接著想將化合物 2 結構上具拉電子性的鹵素取代基溴(Br)，置換成推電子性取代基，探討是否具有熱致變色性質，最容易的方法就是化合物 2 再次利用 Suzuki coupling 與 2-hydroxybenzeneboronic acid 反應得到化合物 4，如圖十二所示。

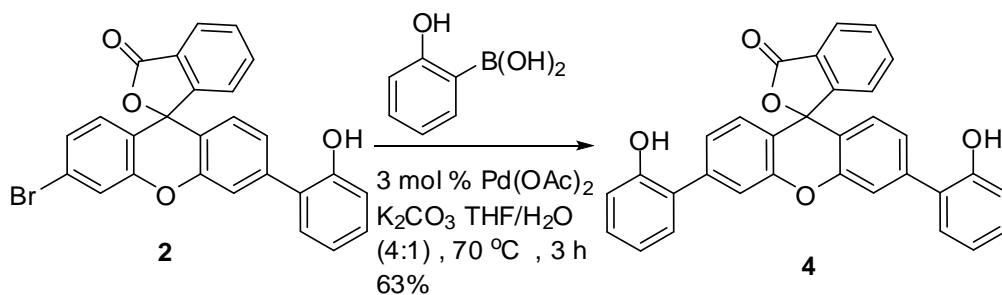


圖 十二、化合物 **4** 之合成路徑

得到化合物 **4** 後測試其熱致變色性質，在相同條件下進行測試 (溶於 1,2-二氯乙烷中，溫度範圍 $80^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$)，發現同樣的無熱致變色性質。

由於實驗室研究發現化合物 **i** 溶於氯仿中並提高溫度，可進行乙醯基的轉移，並且有可逆性，具有熱致變色性質，如圖十三。

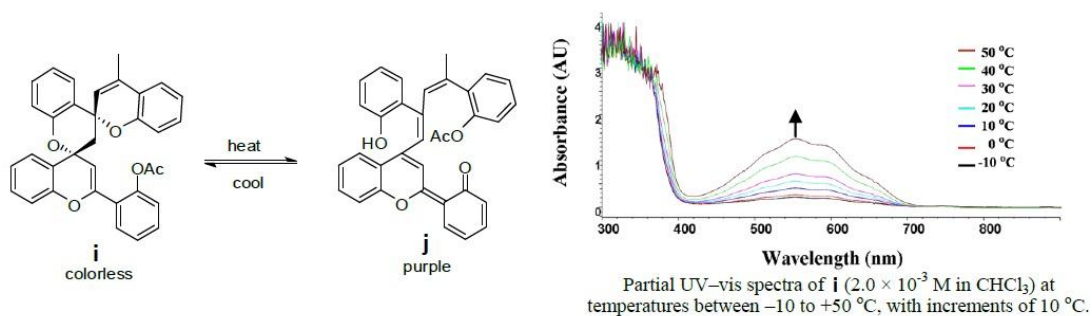


圖 十三、化合物 **i** 之熱致變色機制

故想將化合物 **2** 結構上 *o*-hydroxyphenyl 的 OH 改成 OAc，其合成路徑如圖十四所示。

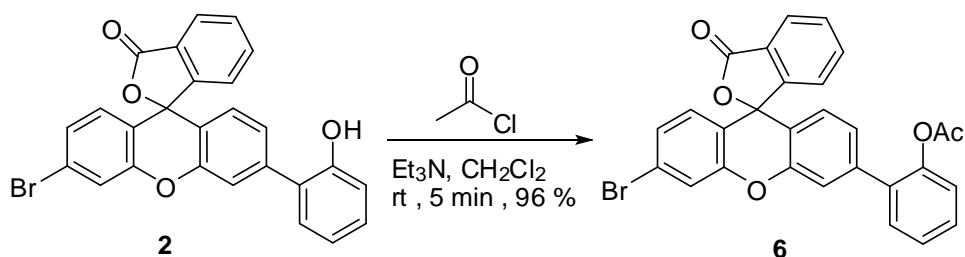


圖 十四、化合物 6 之合成路徑

取化合物 2 溶於二氯甲烷中，在室溫下加入乙醯氯與緩慢加入三乙基胺反應 5 分鐘可得化合物 6，接著測試是否能進行乙醯基的轉移，而有熱致變色性質，如圖十五所示。

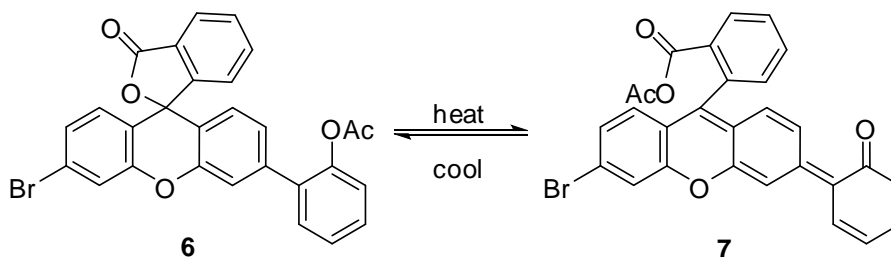


圖 十五、預期化合物 6 熱致變色之結構變化

化合物 6 溶於 1,2-二氯乙烷中，溫度範圍 80 °C ~ -10 °C，加入 0.5 當量之醋酸酐進行測試，實驗結果發現無顏色變化，加熱及降溫顏色皆為無色。

很遺憾的，化合物 2、4、6 皆沒有達到原先預期的熱致變色性質，證明了無法應用於類似 rhodamine 的結構上。我們推測可能是發色團多一個苯環使結構較為穩定，因此 spirocyan 沒有開環。為了改善上述的缺點，我們設計合成一個有發色團與螺內酯架構(spirolactone)的分子結構化合物 11(圖十六)，其合成路徑如圖十七所示。

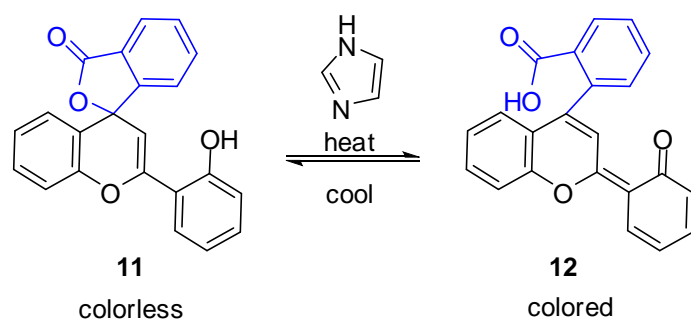


圖 十六、預期化合物 **11** 熱致變色之結構變化

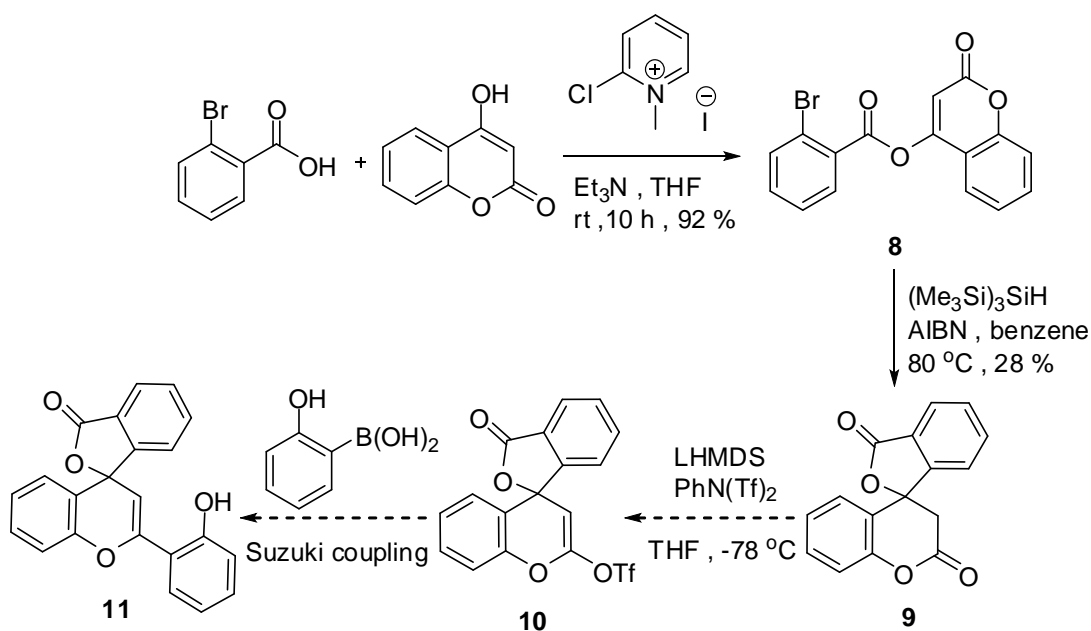


圖 十七、化合物 **11** 的合成路徑

將 2-溴苯甲酸(2-bromobenzoic acid)、4-羥基香豆素(4-hydroxycoumarin)和 1.5 當量之 Mukaiyama coupling agent (2-chloro-*N*-methylpyridinium iodide)溶於除水過之四氫呋喃(THF)，加入三乙基胺，室溫反應 10 小時，進行酯化反應(Mukaiyama's esterification)¹⁵⁻¹⁶得到化合物 **8**，反應機構如圖十八所示。首先 2-溴苯甲酸上的氧攻打到

2-chloro-*N*-methyl-pyridinium iodide 的二號碳位，經由電子轉移到氮上形成中性份子 **13**，氮上孤對電子再經由電子轉移脫去氯離子形成化合物 **14**，4-羥基香豆素上的氧攻打到化合物 **14** 羰基上的碳再經由電子轉移得到化合物 **8**。

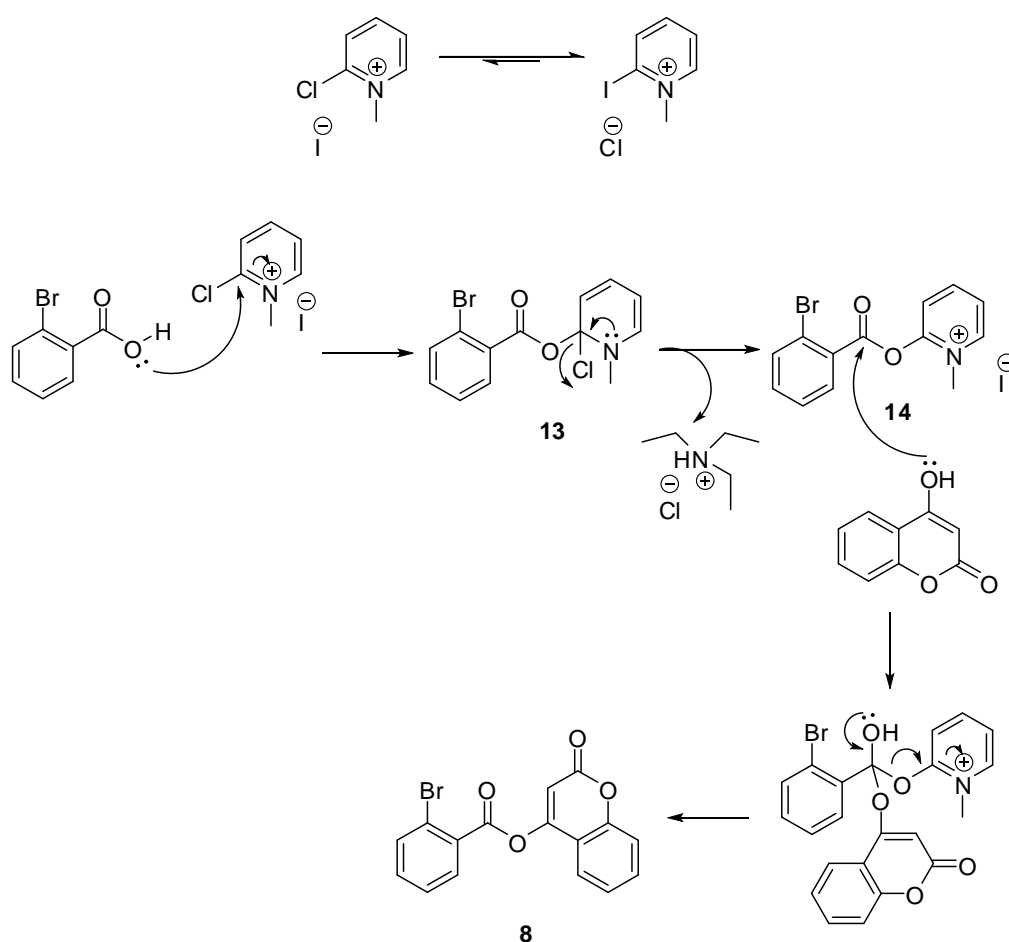


圖 十八、生成化合物 **8** 之反應機構

化合物 **8** 溶於苯(benzene)中加入自由基引發劑(free radical initiator)，2,2'-偶氮雙異丁腈(azobisisobutyronitrile, AIBN) 和 Tris(trimethylsilyl)silane (TTMSS)進行自由基螺合環反應(free radical

spirocyclization)得到化合物 **9**，其反應機構如圖十九所示，AIBN 經由加熱產生異丁腈自由基與氮氣，TTMSS 產生 TTMSS 自由基與氫自由基，化合物 **8** 上的溴原子進行單電子轉移與 TTMSS 自由基結合，而化合物 **8** 形成化合物 **15**，化合物 **15** 進行分子內自由基螺合環反應形成化合物 **16**，化合物 **16** 再抓取氫自由基得到化合物 **9**。

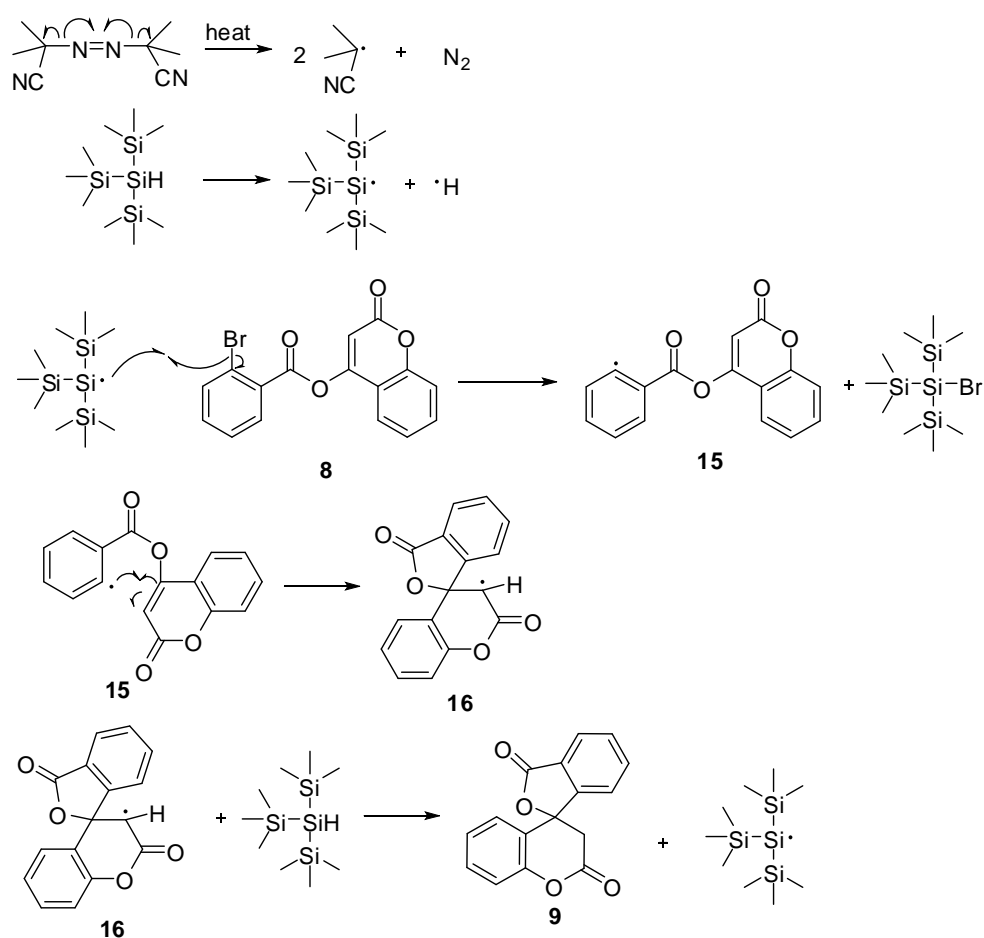


圖 十九、生成化合物 **9** 之反應機構

也得到化合物 **9** 的 X-ray 晶體繞射圖證明其結構，如圖二十所

示。

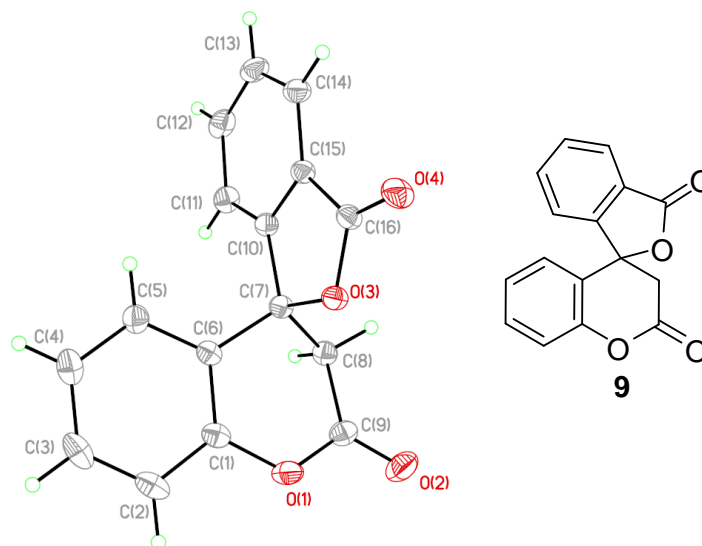


圖 二十、化合物 **9** 之 X-ray 晶體繞射圖

化合物 **9** 溶於四氫呋喃(THF)中降溫至 -78°C 並在氮氣環境下，加入 lithium bis(trimethylsilyl)amide (LHMDS)反應 2 小時後，再加入 *N*-phenyl bis-trifluoromethane sulfonimide ($\text{PhN}(\text{Tf})_2$)反應 1 小時¹⁷，萃取、管柱層析分離希望能得到化合物 **10**，再將化合物 **10** 與 2-hydroxy benzenboronic acid 進行 Suzuki coupling 反應希望能得到化合物 **11**，並且觀察化合物 **11** 是否有熱致變色性質。

肆、結論

我們順利合成出類似 rhodamine 結構的化合物 **2**、**4**，預期化合物 **2**、**4** 從螺內酯(spirolactone)的架構，藉由加入 imidazole，溫度改變後產生分子間質子的轉移，進而有熱致變色性質，但實驗證明無熱致變色性質，推測可能是發色團多一個苯環使結構較為穩定，因此加熱時 spiropyran 並沒有開環。為此，我們保留原有的發色團而設計合成化合物 **11**，預期化合物 **11** 加入 imidazole，溫度改變後，會有熱致變色性質，此部份只合成至化合物 **9**，希望未來能將此部份完成，以觀察是否有熱致變色性質。

伍、實驗部份

一、儀器設備及試藥來源

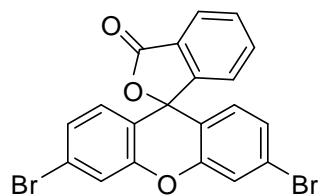
1. 熔點測定使用 MEL-TEMP II 熔點測定儀，溫度未經校正。
2. 紅外線光譜使用 1725XFT-IR (Fourier Transform Infrared) 紅外線光譜儀。純液體樣品塗抹於溴化鉀 (KBr) 鹽片測定，固體樣品使用溴化鉀混合打片測定，光譜單位為波數 (cm^{-1})，僅列出特定吸收峰。
3. 低解析質譜 (Low resolution mass spectroscopy) 及高解析質譜 (High resolution mass, HRMS) 委託國科會北部貴重儀器中心代測，使用 JOEL JMS-SX/SX 102A 質譜儀。
4. X 光單晶繞射，委託國科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. 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 (CDCl_3)、甲醇(methanol- 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)。
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。
7. 薄層色層分離 (thin layer chromatography) 使用德國默克藥廠

Silica gel 60 F₂₅₄ 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。

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。
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。

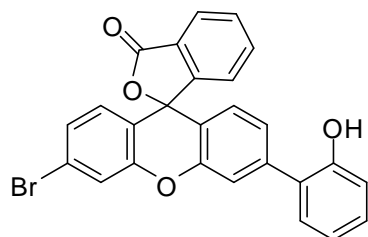
二、化合物的合成

3',6'-Dibromofluoran (1)



取 3-Bromophenol (1.73 g, 10 mmol)和 phthalic anhydride (740 mg, 5 mmol)溶於 5 mL 的 methanesulfonic acid 並加熱至 160 °C迴流 16 小時，反應結束後回室溫，再倒入 120 mL 的冰水中攪拌 20 分鐘後過濾固體，再用 CHCl₃ 快速管柱色層分離，利用 CH₂Cl₂ 和 MeOH 再結晶即得到白色固體，產率 50%; R_f = 0.38 (15% EtOAc/hexanes); mp 279–281 °C (lit¹³ 277–280 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.06–8.03 (m, 1H), 7.69 (td, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.64 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 7.18 (dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 2H), 7.14–7.11 (m, 1H), 6.70 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H).

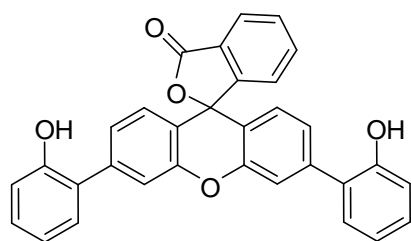
Compound 2



取化合物 1 (200 mg, 0.44 mmol)、2-Hydroxybenzeneboronic acid (72 mg, 5.25 mmol)和催化劑Palladium (II) acetate (8.8 mg,

0.01 mmol)溶於10 mL的THF，將 K_2CO_3 (181 mg, 1.31 mmol)溶於5 mL水中再加至反應瓶中升溫至70 °C迴流6小時，反應結束後回室溫，減壓旋轉濃縮機將溶劑抽除掉，EtOAc和水萃取，取有機層並用無水硫酸鎂除水，再以減壓旋轉濃縮機將溶劑抽除掉，利用管柱色層分離，得白色固體，產率65%； $R_f = 0.23$ (15% EtOAc/hexanes)；mp 226–228 °C； 1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ 9.77 (s, 1H), 8.07 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.83 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.77 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.41 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.34 (t, $J = 8.0$ Hz, 3H), 7.21 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.97 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.90 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.83 (t, $J = 8.5$ Hz, 2H)； ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ 168.5, 154.5, 152.3, 151.2, 149.7, 141.5, 136.0, 130.5, 130.2, 130.0, 129.4, 127.4, 127.2, 125.7, 125.5, 125.3, 125.0, 124.1, 123.4, 119.9, 119.6, 118.1, 117.1, 116.4, 116.2, 81.1；IR ν (KBr) 3410, 1735, 1597, 1405, 1228, 1116, 947, 758, 668 cm^{-1} ；HRMS (EI) m/z calcd for $C_{26}H_{15}BrO_4$ [M^+] 470.0154, found 470.0161.

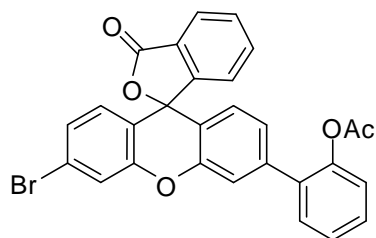
Compound 4



取化合物 **2** (300 mg, 0.64 mmol)、2-Hydroxybenzeneboronic acid (105 mg, 0.76 mmol)和催化劑 Palladium (II) acetate，

(21 mg, 0.02 mmol) 溶於 10 mL 的 THF 中， K_2CO_3 (264 mg, 1.91 mmol) 溶於 2.5 mL 水中再加至反應瓶中升溫至 70 °C 迴流 6 小時，反應結束後回室溫，減壓旋轉濃縮機將溶劑抽除掉，EtOAc 和水萃取，取有機層並用無水硫酸鎂除水，再以減壓旋轉濃縮機將溶劑抽除掉，利用管柱色層分離，得白色固體，產率 63%; $R_f = 0.28$ (40% EtOAc/hexanes); mp 178–180 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 8.08 (dd, $J = 7.2, 0.9$ Hz, 1H), 7.73 (td, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H), 7.67 (td, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H), 7.49 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H), 7.31–7.25 (m, 5H), 7.21 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 2H), 7.04–6.94 (m, 6H); ^{13}C NMR ($DMSO-d_6$, 75 MHz) δ 168.7, 154.5, 152.6, 150.2, 141.4, 135.9, 130.4, 130.3, 129.3, 127.4, 126.0, 125.6, 125.1, 124.9, 124.2, 119.6, 117.2, 116.6, 116.2, 81.8; IR ν (KBr) 3393, 1735, 1612, 1551, 1404, 1108, 755; HRMS (EI) m/z calcd for $C_{32}H_{20}O_5$ [M^+] 484.1311, found 484.1302.

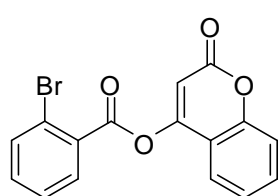
Compound 6



取化合物 **2** (150 mg, 0.32 mmol) 溶於 10 mL 的 CH_2Cl_2 中，加 Acetyl chloride (0.11 mL, 1.60 mmol)， Et_3N (0.04 mL, 0.32 mmol)，在室溫下反應 5 分鐘，EtOAc 和水萃取並將 pH 值調至中性，取有機層並用無水硫酸鎂除水，再以減壓旋轉濃縮機將溶劑抽除掉，得白色固

體，產率 96%； $R_f = 0.31$ (25% EtOAc/hexanes)；mp 110–112 °C； ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.08–8.05 (m, 1H), 7.71 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1H), 7.65 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 7.44–7.30 (m, 4H), 7.21–7.11 (m, 4H), 6.86 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 6.72 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 2.13 (s, 3H)； ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 75 MHz) δ 169.1, 168.4, 152.2, 151.0, 150.0, 147.4, 140.0, 136.0, 132.3, 130.586, 130.556, 129.9, 129.5, 128.1, 127.4, 126.6, 125.2, 125.1, 124.9, 124.1, 123.5, 123.4, 119.9, 118.1, 117.6, 116.7, 80.8, 20.7；IR ν (KBr) 3064, 2926, 1769, 1597, 1478, 1405, 1192, 946, 759 cm^{-1} ；HRMS (EI) m/z calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{BrO}_5$ [M^+] 512.0259, found 512.0271.

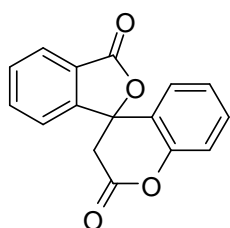
Compound 8



取 2-Bromobenzoic acid (1.5 g, 7.46 mmol)、4-Hydroxycoumarin (1.33 g, 8.21 mmol) 和 2-chloro-1-methylpyridinium iodide (2.29 g, 8.95 mmol)，溶於150 mL除水過的THF，加入 Et_3N (2.8 mL, 20.14 mmol)，室溫反應10小時，反應結束後以減壓旋轉濃縮機將溶劑抽除掉，EtOAc和水萃取，取有機層並用無水硫酸鎂除水，再以減壓旋轉濃縮機將溶劑抽除掉，利用快速管柱色層分離，得白色固體，產率 92%； $R_f = 0.27$ (30% EtOAc/hexanes)；mp 150–152 °C； ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 8.09 (dd, $J = 8.5, 3.5$ Hz, 1H), 7.81 (dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, 1H),

7.74 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 7.61 (t, $J = 10.0$ Hz, 1H), 7.54–7.48 (m, 2H), 7.41 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H), 7.32 (dd, $J = 10, 9.0$ Hz 1H), 6.68 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 161.6, 161.2, 158.5, 153.6, 135.1, 134.2, 132.8, 132.1, 129.4, 127.6, 124.4, 122.9, 122.8, 117.0, 115.3, 105.3; IR ν (KBr) 3076, 1749, 1713, 1633, 1382, 1232, 1089, 1008, 933, 765, 740 cm^{-1} ; HRMS (EI) m/z calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{BrO}_4$ [M^+] 343.9684, found 343.9679.

Compound 9



取化合物 **26** (400 mg, 1.16 mmol) 溶於除水後之 Benzene (23 mL, 1.16 mmol) 加熱至 80 °C 迴流，加入 $(\text{CH}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ (0.54 mL, 1.74 mmol) 和 AIBN (19 mg, 0.12 mmol)，2 小時後再加入 AIBN (9.5 mg, 0.06 mmol)，再繼續反應 3 小時，反應結束後回室溫，以減壓旋轉濃縮機將溶劑抽除掉，加入 CH_2Cl_2 結晶可得到白色晶體，產率 28%； $R_f = 0.23$ (30% EtOAc/hexanes)；mp 188–190 °C； ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.01 (td, $J = 7.5, 0.9$ Hz, 1H), 7.77 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1H), 7.68 (td, $J = 7.5, 0.9$ Hz, 1H), 7.47–7.42 (m, 2H), 7.25 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 1H), 7.10 (td, $J = 7.5, 0.9$ Hz, 1H), 6.85 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1H), 3.03 (s, 2H).

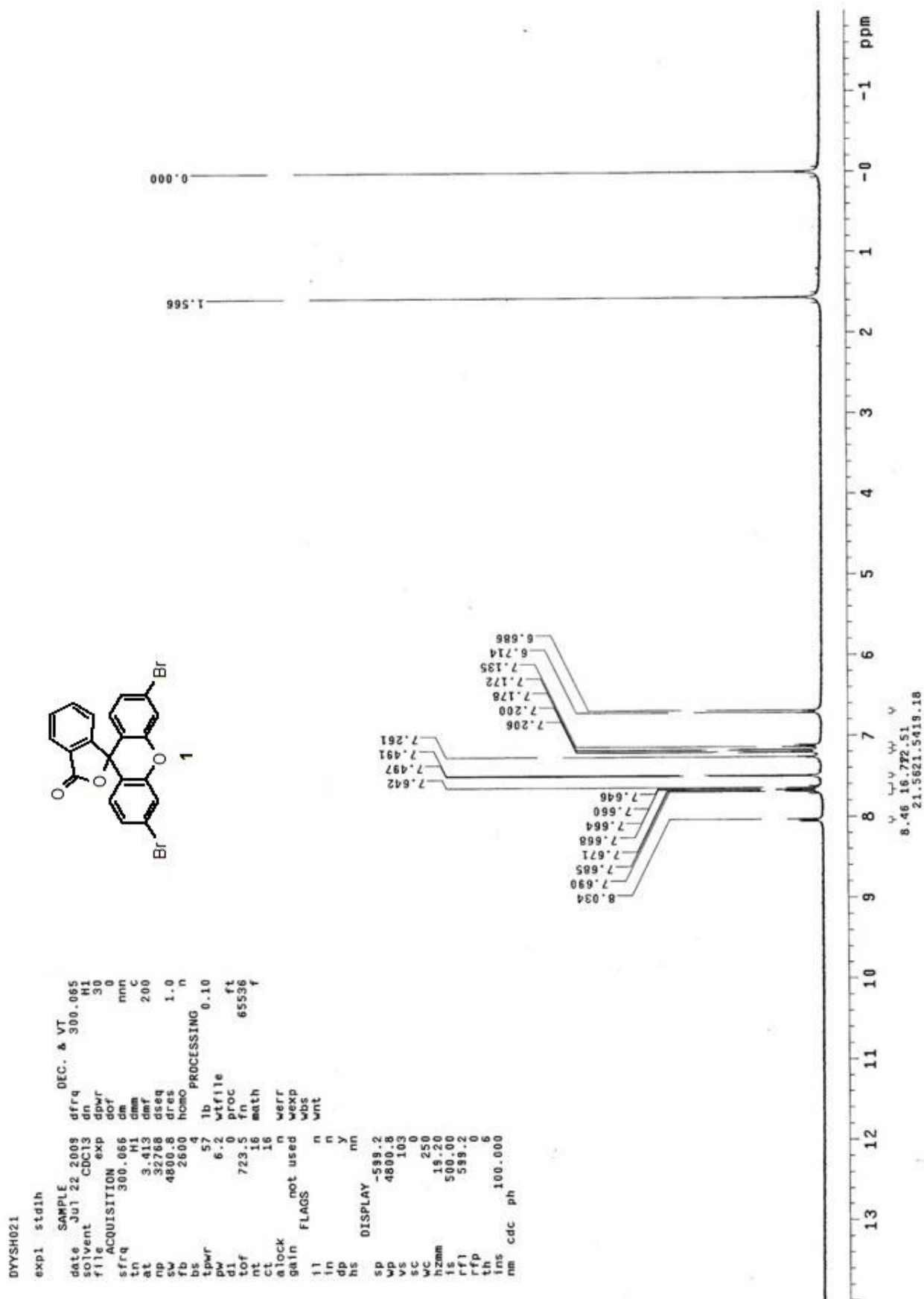
陸、參考文獻

1. Day, J. H. *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 649–657.
2. Day, J. H. *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 65–80.
3. (a) Ferraro, J. R.; Basile, L. J.; Garcia-Iniguez, L. R.; Paoletti, P.; Fabbrizzi, L. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2342–2345. (b) Bloomquist, D. R.; Willett, R. D. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 125–164. (c) Koel, M. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* **1997**, *46*, 186–190. (d) Fukuda, Y., *Ed. Inorganic Chromotropism*; Springer: New York, 2007.
4. (a) Eckhardt, H.; Eckhardt, C. J.; Yee, K. C. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 5498–5502. (b) Chance, R. R. *Macromolecules* **1980**, *13*, 396–398. (c) Patel, G. N.; Witt, J. D.; Khanna, Y. P. *J. Polym. Sci.* **1980**, *18*, 1383–1391. (d) Beckham, H. W.; Rubner, M. F. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2130–2138.
5. (a) Guzman, G.; Beteille, F.; Morineau, R.; Livage, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1995**, *32*, 851–861. (b) Renteria, V. M.; Campero, A.; Garcia, M. J. *J. Sol–Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 663–666. (c) Takahashi, I.; Hibino, M.; Kudo, T. *J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 1391–1395.
6. Shiraishi, Y.; Miyamoto, R.; Hirai, T. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1571–1574.
7. (a) Zerbetto, F.; Monti, S.; Orlandi, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1984**, *80*, 1513–1527. (b) Makarov, S. P.; Simkin, B. Ya.; Minkin, V. I. *Khim. Get. Soed.* **1988**, 172–177. (c) Castaldi, G.; Allegrini, P.; Fusco, R.; Longo, L.; Malatesta, V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, *18*, 1257–1258. (d) Day, P. N.; Wang, Z.; Pachter, R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9730–9738. (e) Suh, H. J.; Lim, W. T.; Cui, J. Z.;

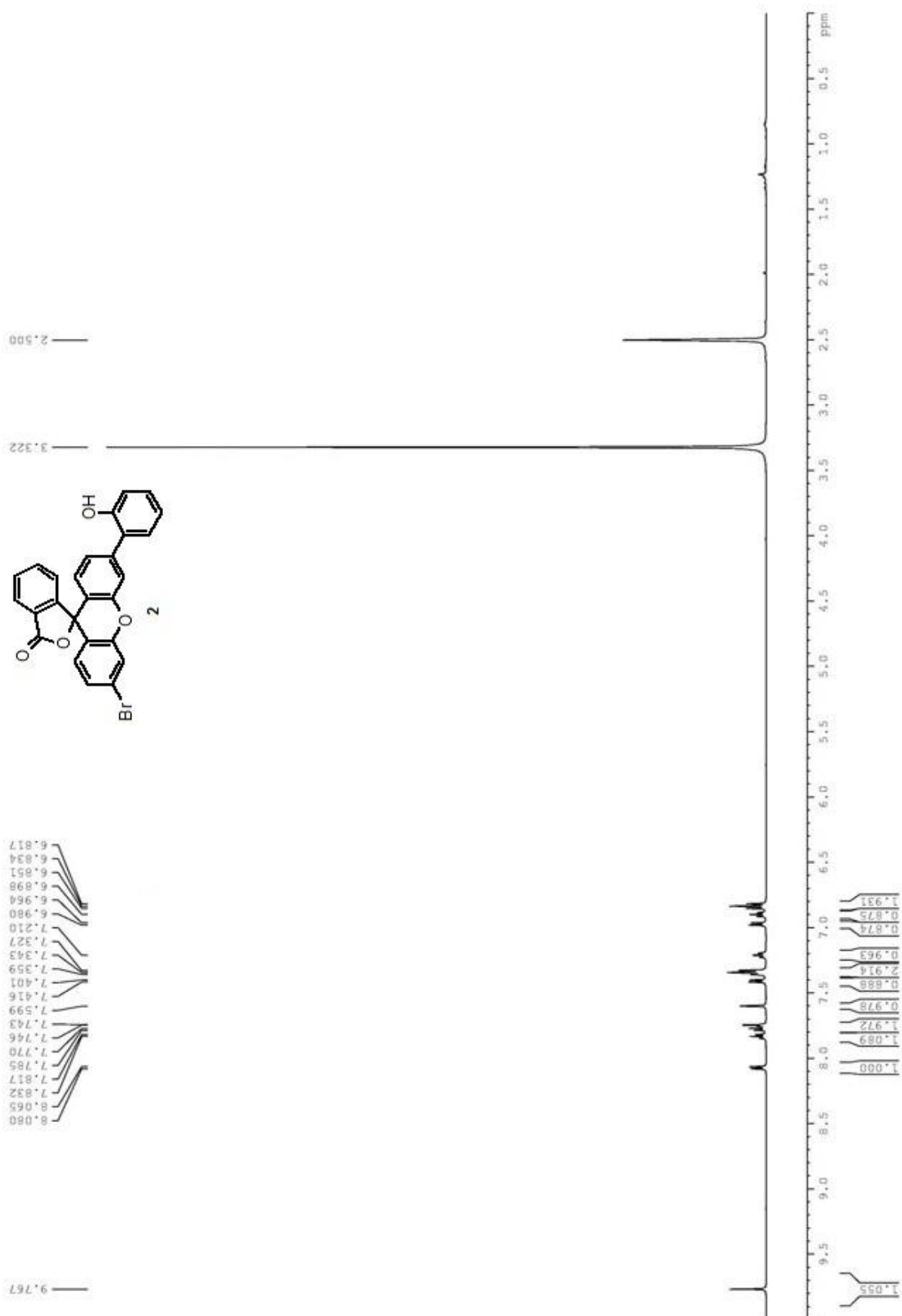
- Lee, H. S.; Kim, G. H.; Heo, N. H.; Kim, S. H. *Dyes Pigm.* **2002**, *57*, 149–159.
8. (a) Cohen, M. D.; Schmidt, G. M. J. *J. Chem. Phys.* **1962**, *66*, 2442–2445. (b) Cohen, M. D.; Schmidt, G. M. J.; Flavian, S. *J. Chem. Soc.* **1964**, 2041–2051. (c) Hadjoudis, E.; Vittorakis, M.; Moustakali-Mavridis, I. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1345–1360. (d) Hoshino, N.; Inabe, T.; Mitani, T.; Maruyama, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 4207–4214. (e) Inabe, T.; Gautier-Luneau, S.; Hoshino, N.; Okaniwa, K.; Okamoto, H.; Mitani, T.; Nagashima, U.; Maruyama, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 801–810. (f) Aldoshin, S. M.; Chuev, I. I. *Crystal Chemical Design of Phototropic Systems with Intra- and Inter-molecular Transfer of Protons: Results and Prospects for Practical Application*; International Union of Crystallography/Oxford University Press: Oxford, **1992**, Vol. 6.
9. (a) Korenstein, R.; Muszkat, K. A.; Sharafy-Ozeri, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6177–6181. (b) Tapuhi, Y.; Kalisky, O.; Agranat, I. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1949–1952. (c) Biedermann, P. U.; Stezowsky, J. J.; Agranat, I. *Chem. Commun.* **2001**, 954–955.
10. Chen, J. R.; Yang, D. Y. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1769–1772.
11. 2010 年，私立東海大學應用化學研究所碩士論文，方藝銓。
12. Fölling, J.; Belov, V.; Kunetsky, R.; Medda, R.; Schönle, A.; Egner, A.; Eggeling, C.; Bossi, M.; Hell, S. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6266–6270.
13. Woodroffe, C. C.; Lim, M. H.; Bu, W.; Lippard, S. J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 3097–3105.

14. (a) A. Suzuki *Organometallic* **1999**, *576*, 147–168. (b) Molander G. A.; Felix L. A. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3950–3956. (c) Molander, G. A.; Yokoyama, Y. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2493–2498.
15. (a) Zhang, W.; Pugh, G. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4237–4247. (b) Zhang, W.; Pugh, G. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 5617–5620. (c) Zhang, W.; Pugh, G. *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 7595–7598.
16. Mukaiyama, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 707–721, (b) Zhao, H.; Song, Z.; Cowins, J. V. ; Olubajo, O. *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9*, 33–44.
17. (a) Milne, J. E.; Jarowicki, K.; Kocienski, P. J. *Synlett* **2002**, *4*, 607–609. (b) Clive, D. L. J.; Minaruzzaman *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5315–5317. (c) Prandi, C.; Ferrali, A.; Guarna, A.; Venturello, P.; Occhiato, E. G. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7705–7709.

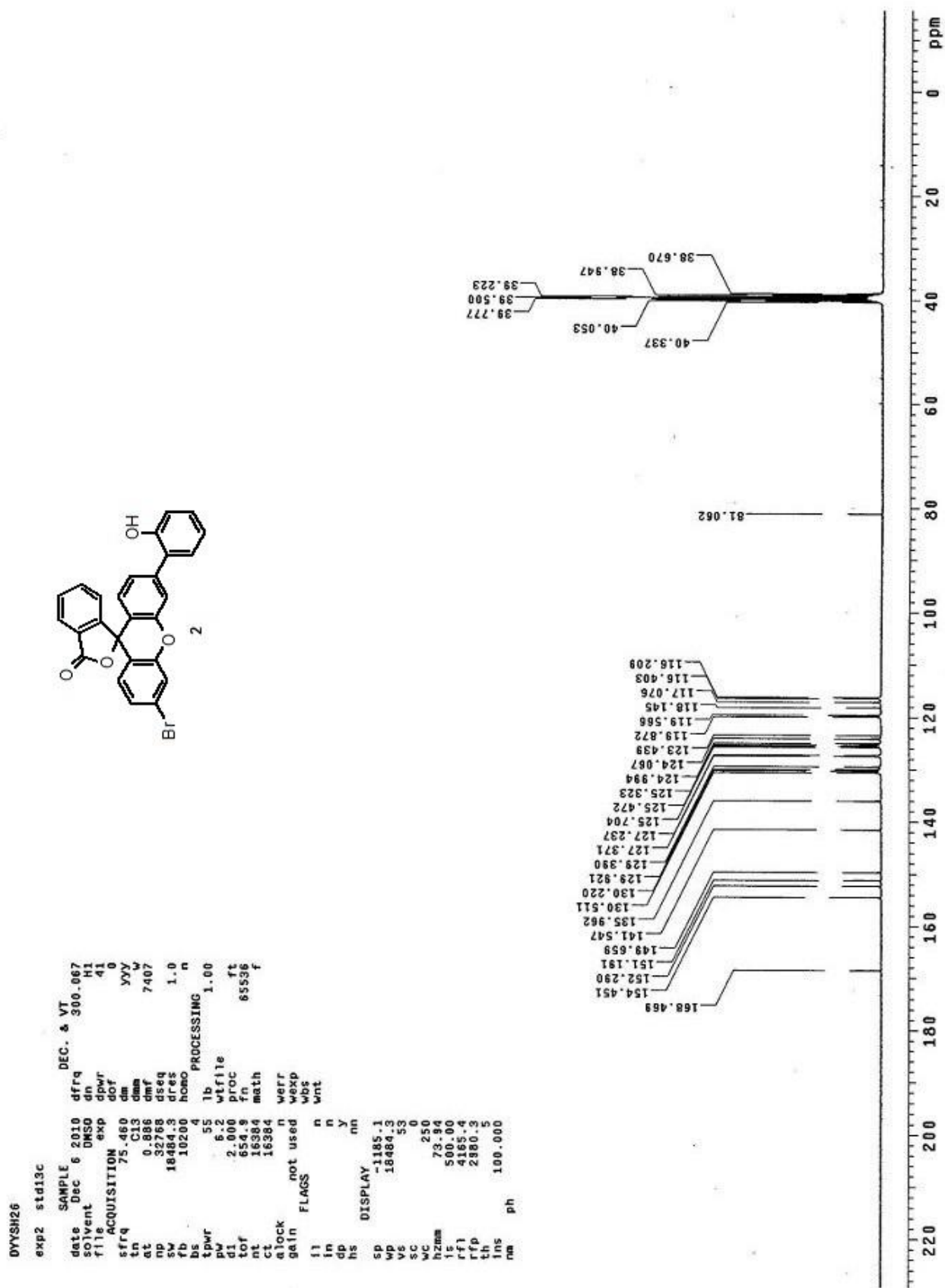
圖表：化合物 1 的氫核磁共振光譜圖



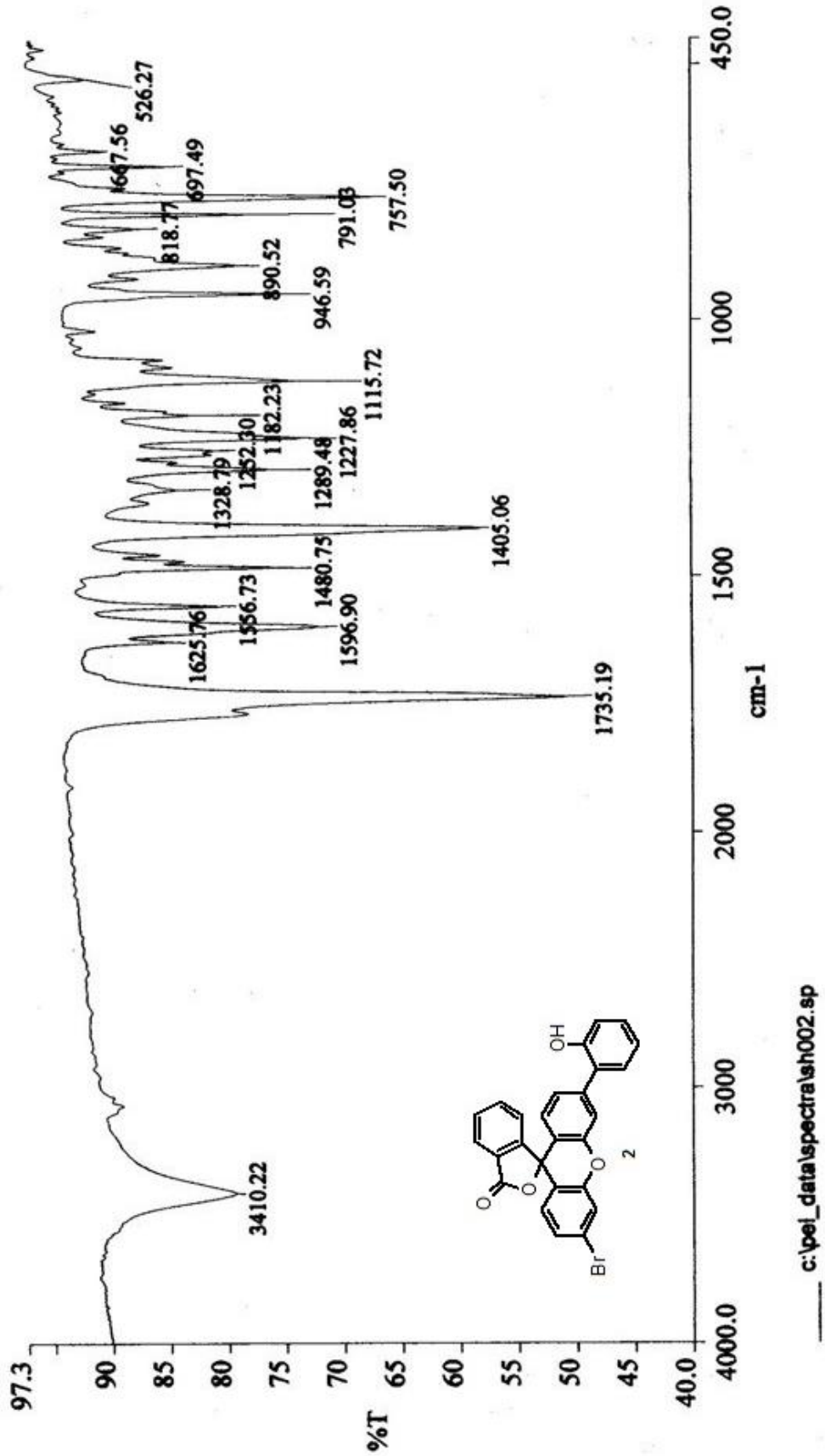
圖表：化合物 2 的氫核磁共振光譜圖



圖表：化合物 2 的碳核磁共振光譜圖

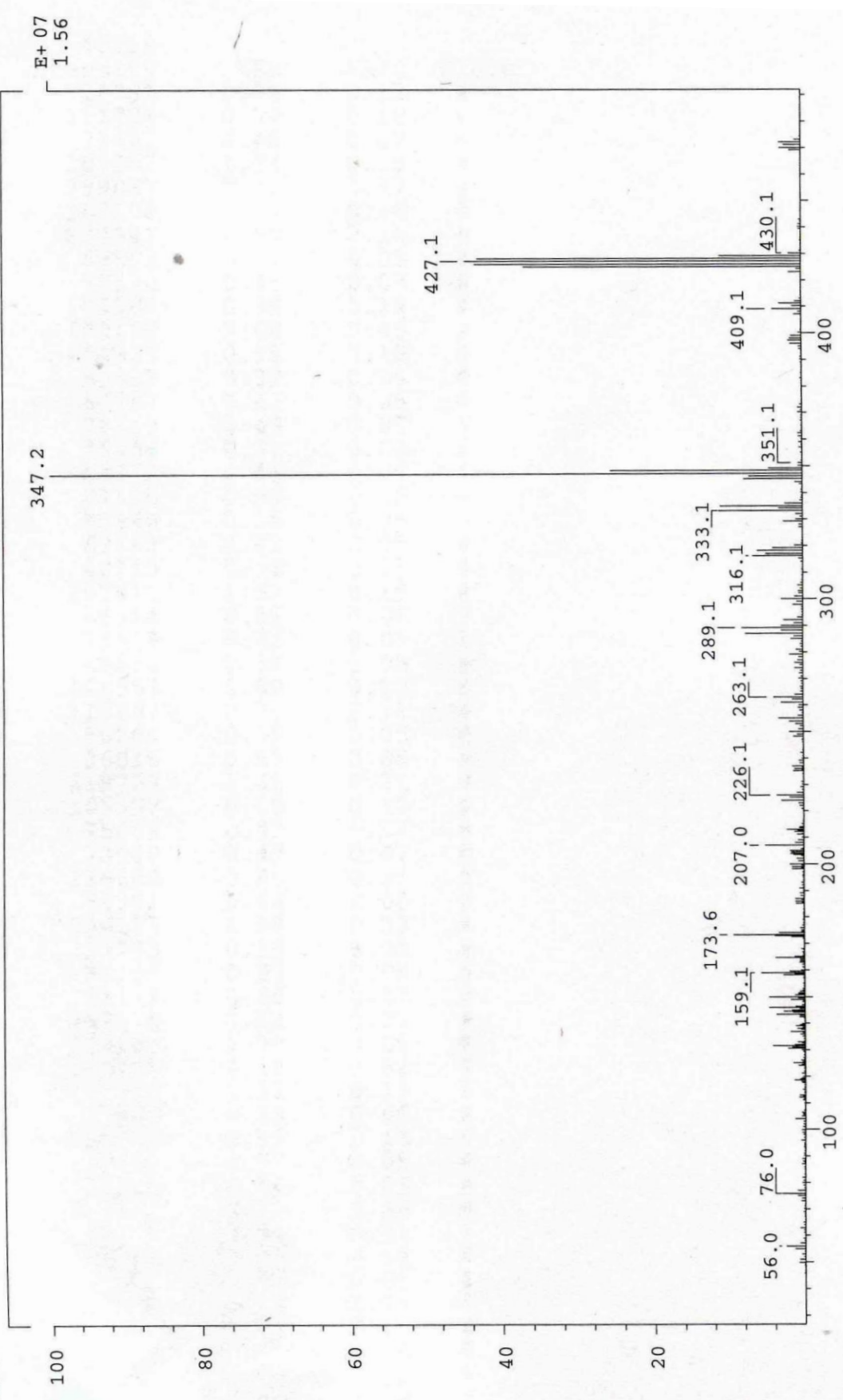


圖表：化合物 2 的紅外線光譜圖

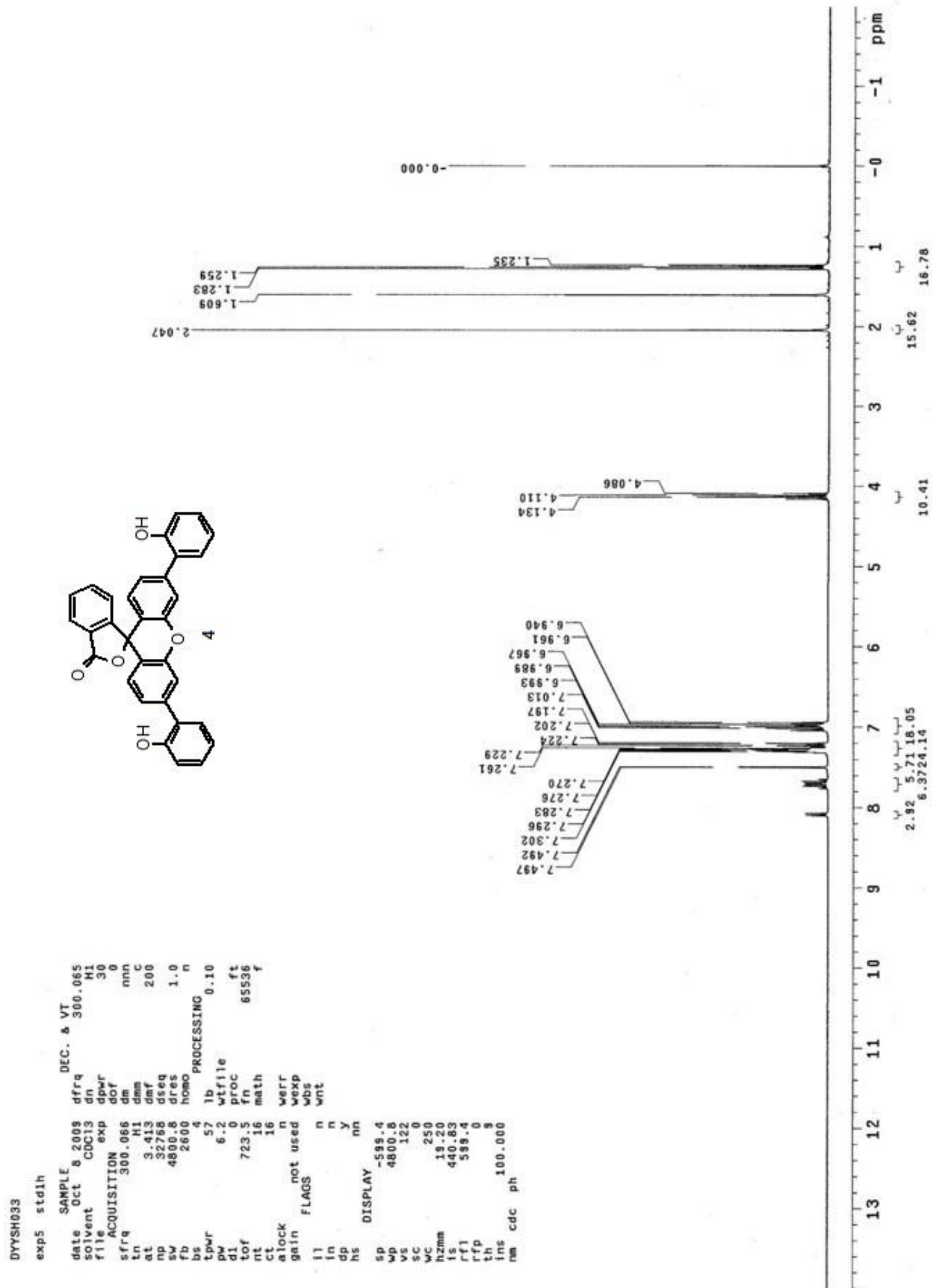


SPEC: lei2022
 Samp: gyysh026
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper: 347.2 Inten: 15573263
 Base: 347.2 RIC: 106724061
 Norm: 1000.00 mmu
 Peak: +/37>80
 Data:

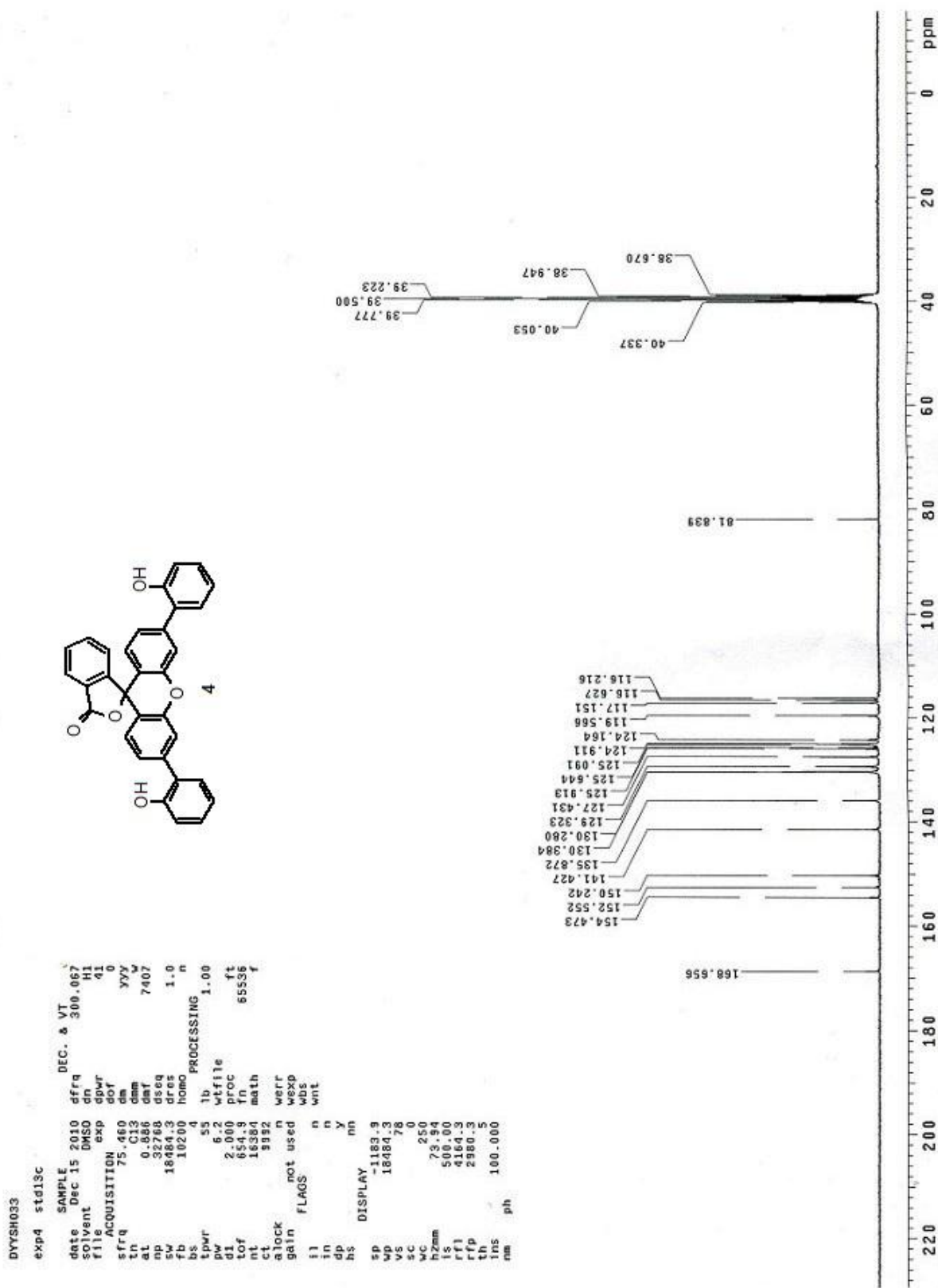
22-Nov-10 REG: 02:52.9 #9
 Start: 16:07:43 771
 Inlet: 45 > 530
 Masses: 637
 #peaks:



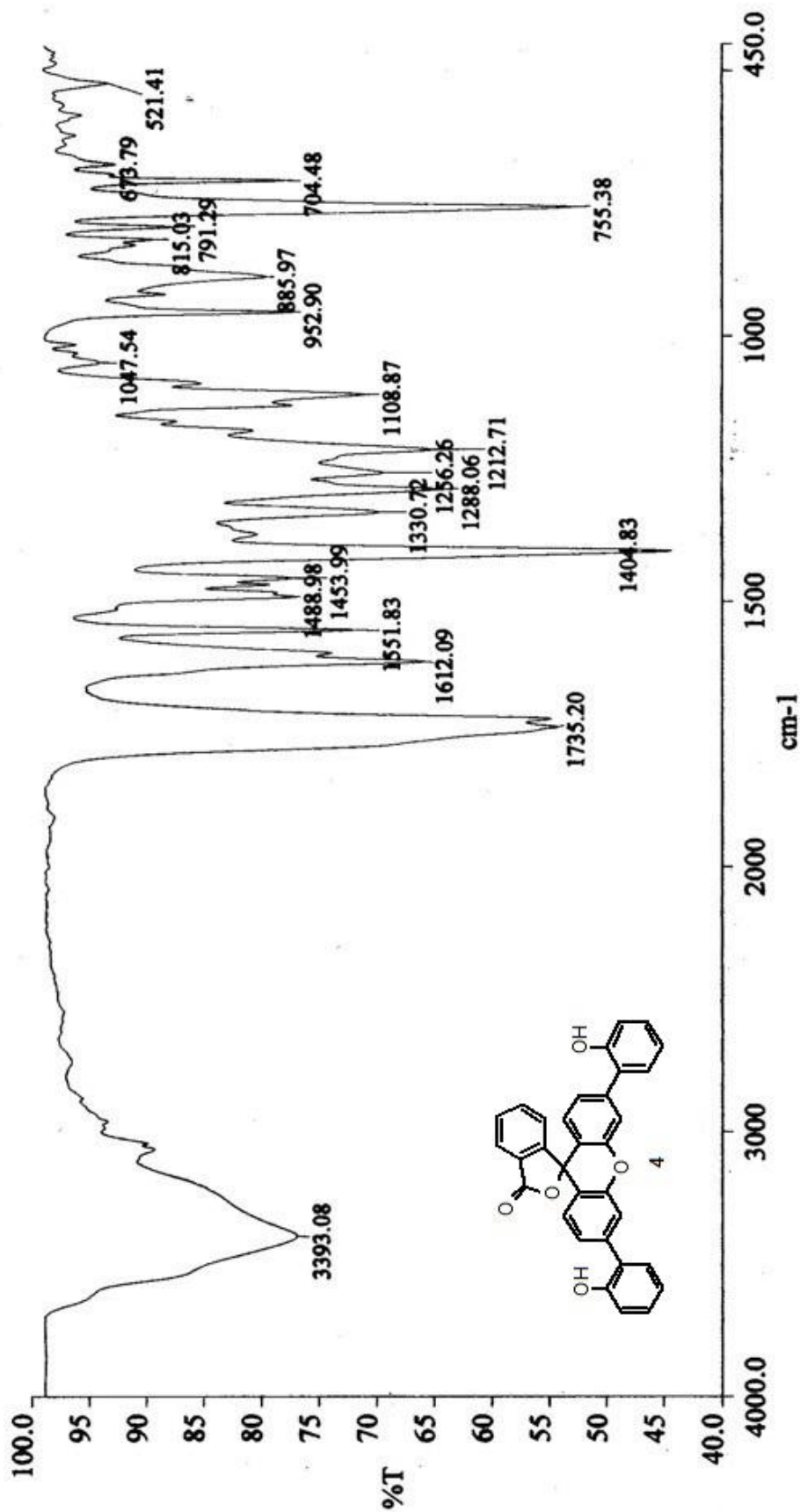
圖表：化合物 4 的氫核磁共振光譜圖



圖表：化合物 4 的碳核磁共振光譜圖



圖表：化合物 4 的紅外線光譜圖



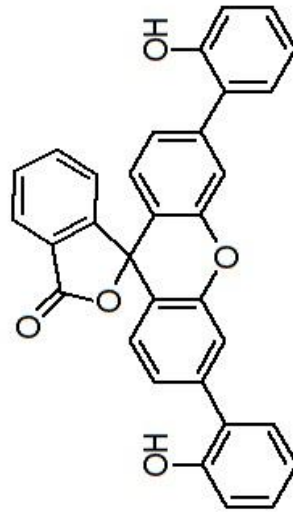
c:\pel_data\spectra\sh004.001

圖表：化合物 4 的質譜圖

LIST: hei912-c2
 Samp: DYysh033
 Mode: EI +VE +LMR ESCAN (EXP) UP HR NRM
 Oper: (0)
 Limit: (638) C40.H30.O8
 Peak: 1000.00 mmu R+D: -2.0 > 60.0
 Data: +/602>734 (CMASS : converted | CMASS : converted | CMASS : conve

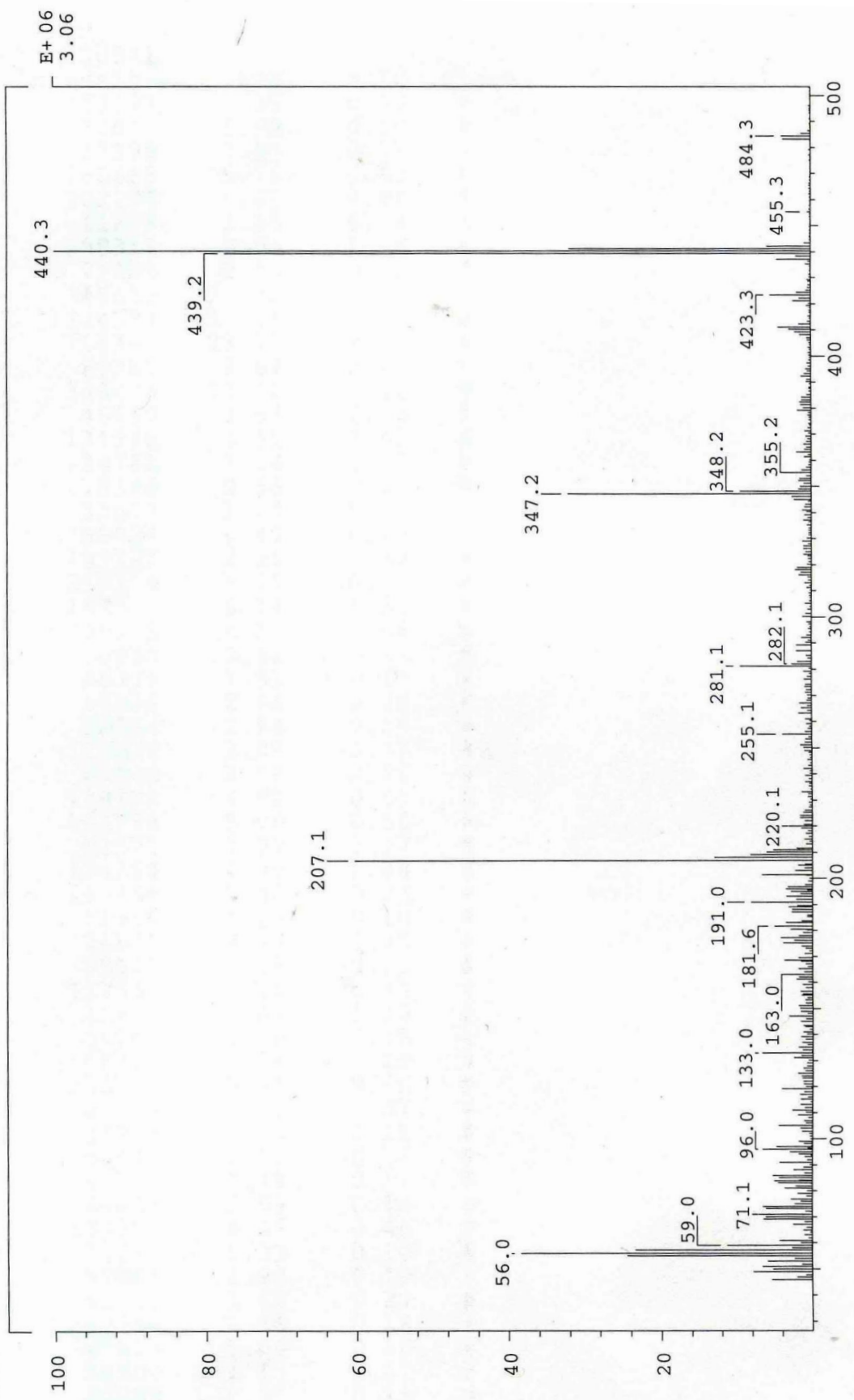
25-Nov-10 REG : 02:54.9 #9
 Start : 17:42:16 2745
 Inlet :

Mass	Intensity	%RA	Flags	Delta	R+D	Composition
484.1302	5872	16.29	#	0.8	23.0	C32.H20.O5

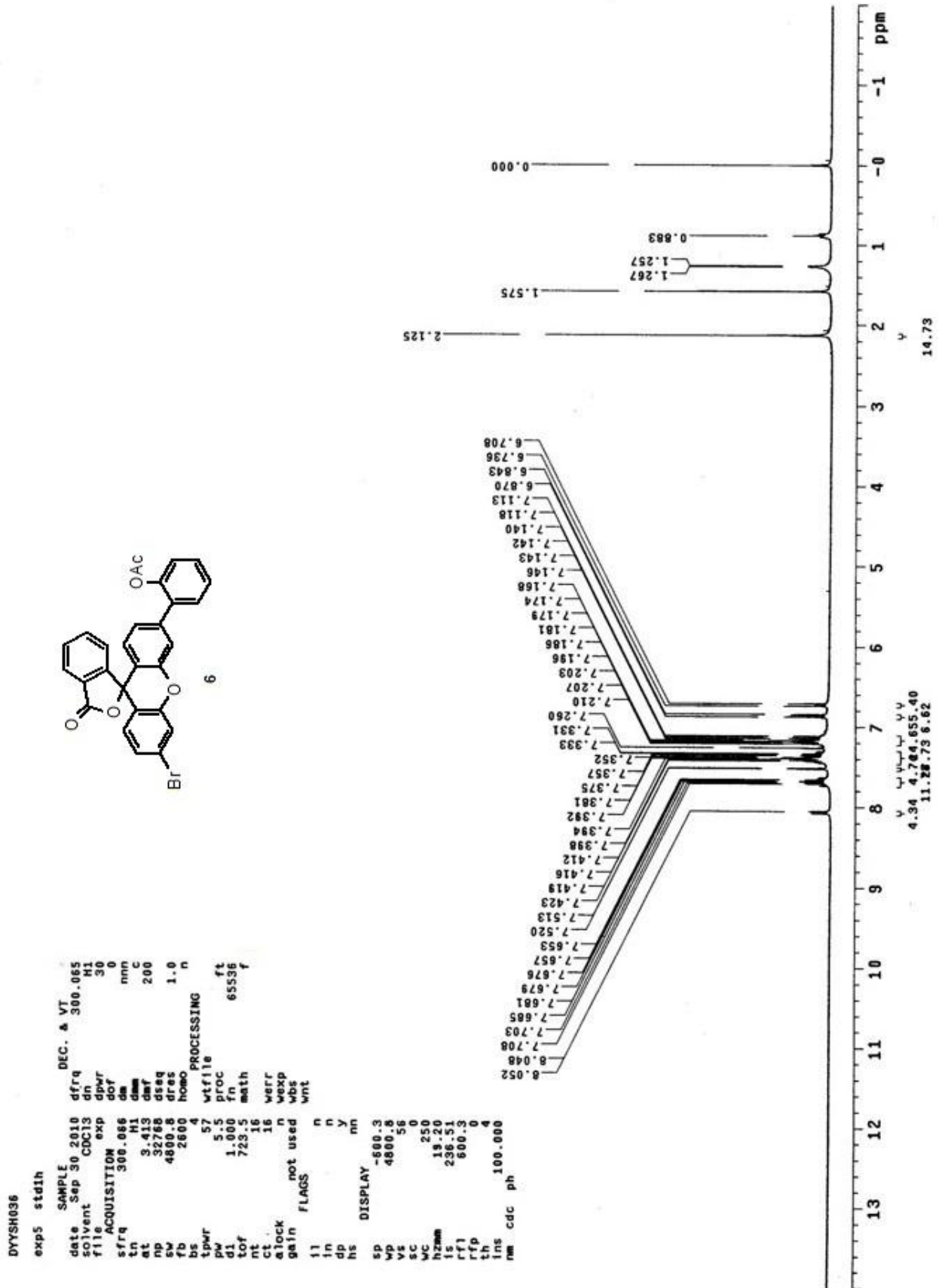


4

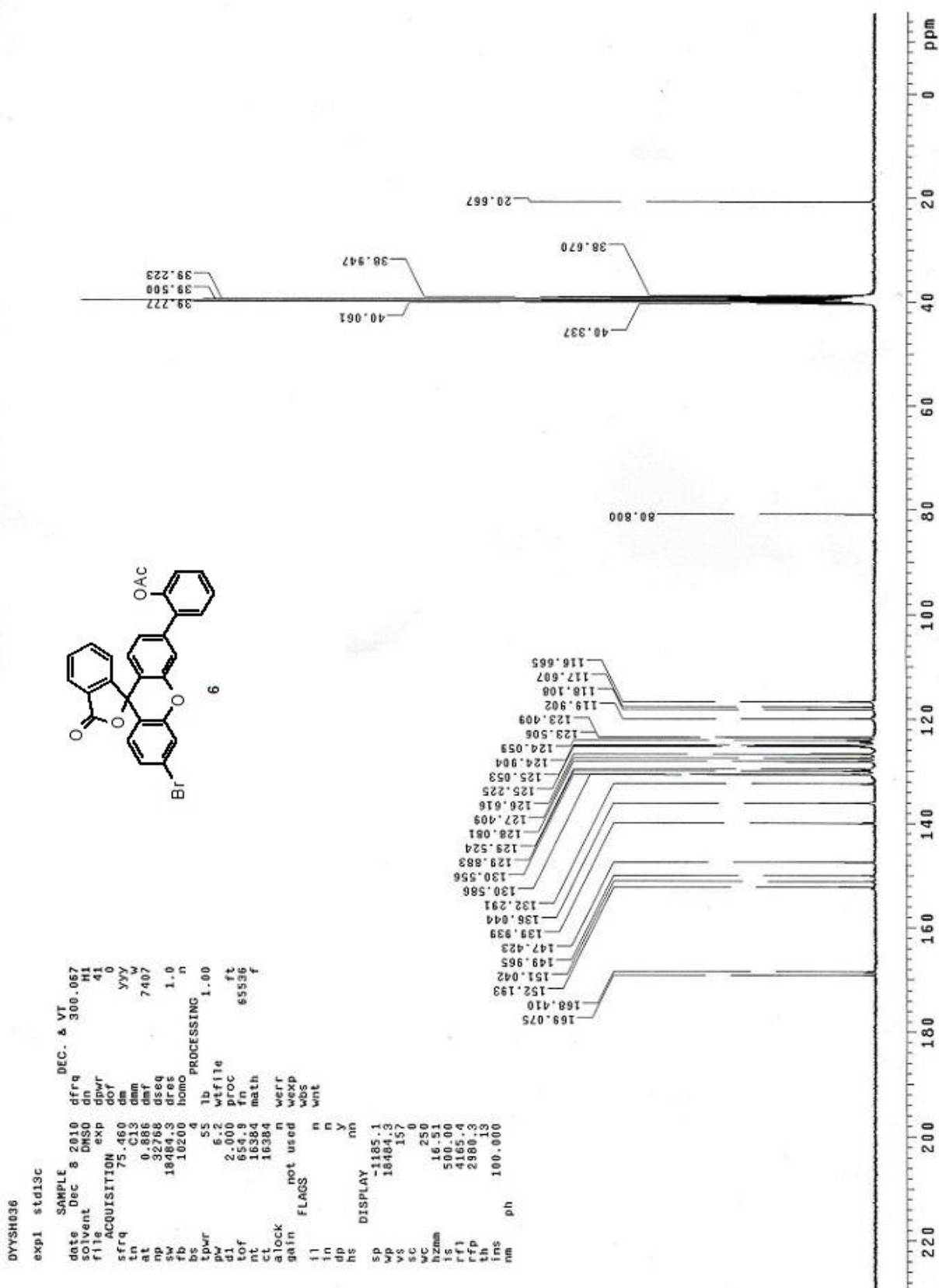
SPEC: lei2020
 Samp: dyysh033
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper: 22-Nov-10 REG : 03:00.2 #9
 Base: 440.3 Inten : 3057117 Masses: 45 > 530
 Norm: 440.3 RIC : 30552852 #peaks: 502
 Peak: 1000.00 mmu
 Data: +/40>111



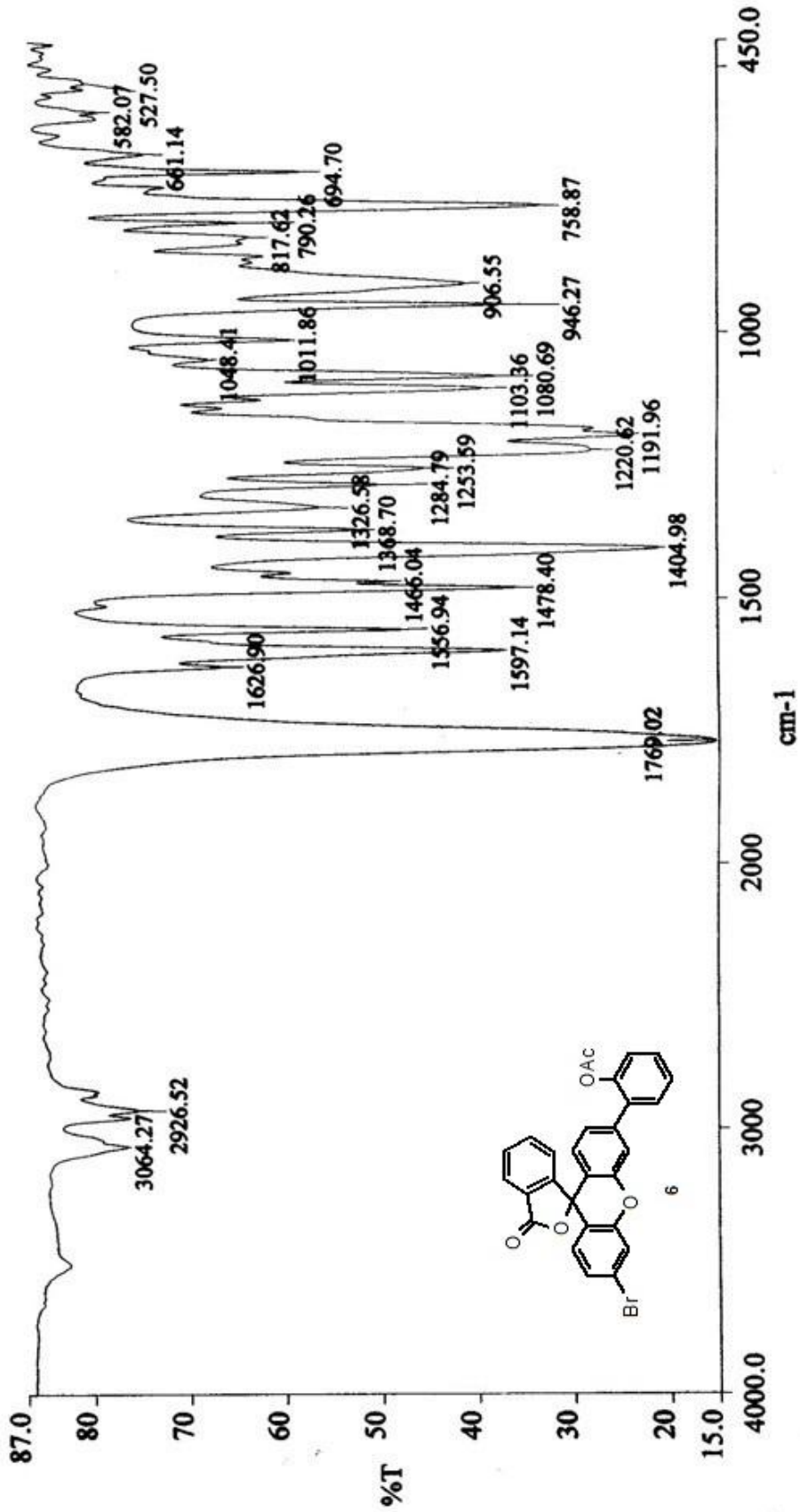
圖表：化合物 6 的氫核磁共振光譜圖



圖表：化合物 6 的碳核磁共振光譜圖



圖表：化合物 6 的紅外線光譜圖

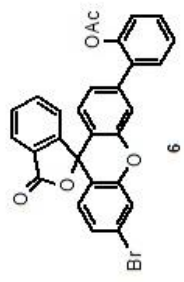


c:\pel_data\spectra\sh003.001

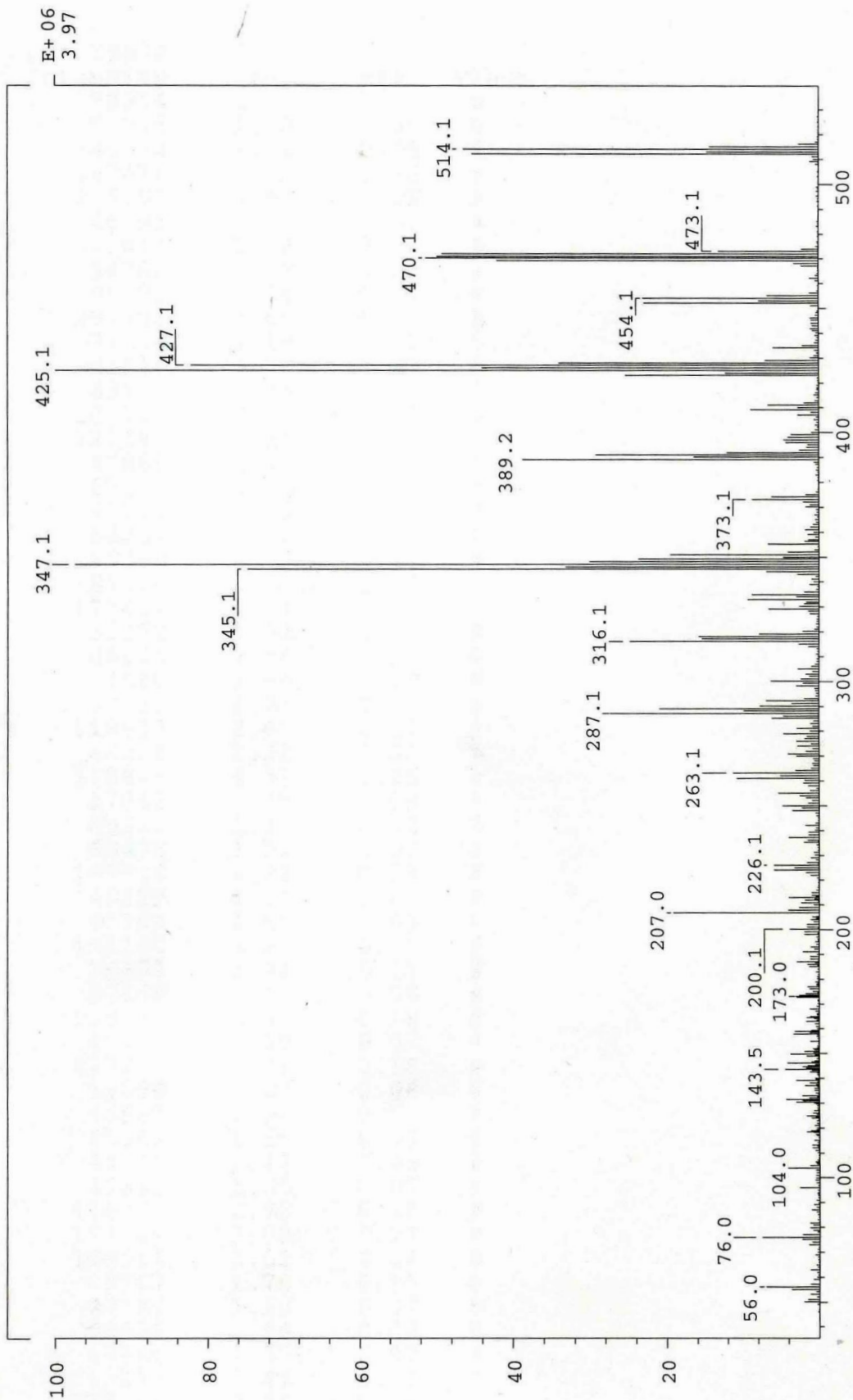
圖表：化合物 6 的質譜圖

LIST: hei914-cl 25-Nov-10 REG : 01:24.1 #9
 Samp: Dyysh036 Start : 18:28:48 763
 Mode: EI +VE +LMR ESCAN (EXP) UP HR NRM
 Oper: Inlet :
 Limit: (.79) .Br.
 : (562) C31.H31.Br.05
 Peak: 1000.00 mmu R+D: -2.0 > 60.0
 Data: +/292>483 (CMASS : converted | CMASS : converted | CMASS : conve

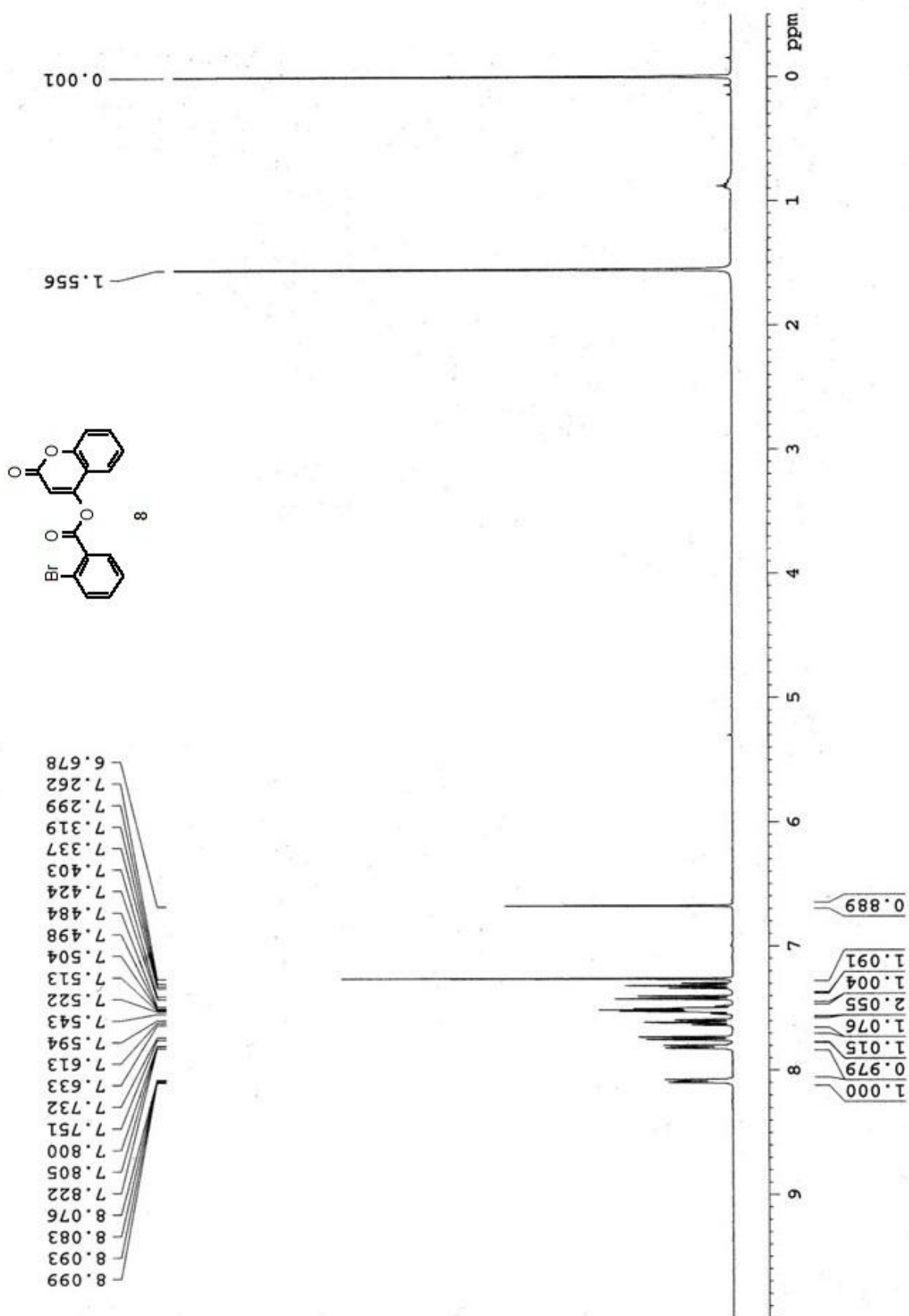
Mass	Intensity	%RA	Flags	Delta	R+D	Composition
512.0271	5548	29.15	#	-1.2	20.0	C28.H17.Br.05
	380					



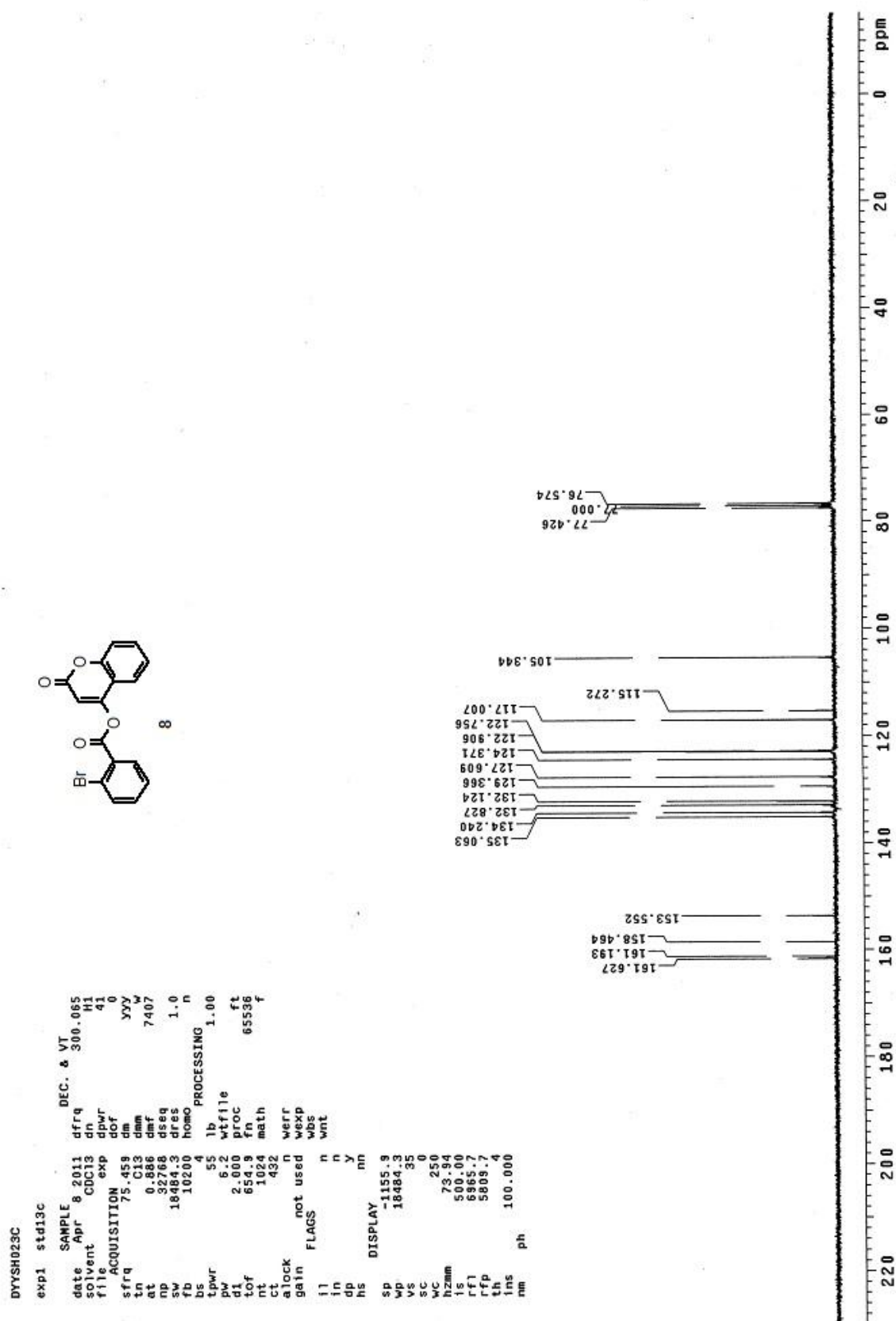
SPEC: lei2024
 Samp: dyysh036
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper: 22-Nov-10 REG : 04:55.6 #9
 Base: 425.1 Inten : 3967287 Start : 18:13:44 351
 Norm: 425.1 RIC : 72058226
 Peak: 1000.00 mmu
 Data: +/64>86
 Inlet :
 Masses: 45 > 530
 #peaks: 576



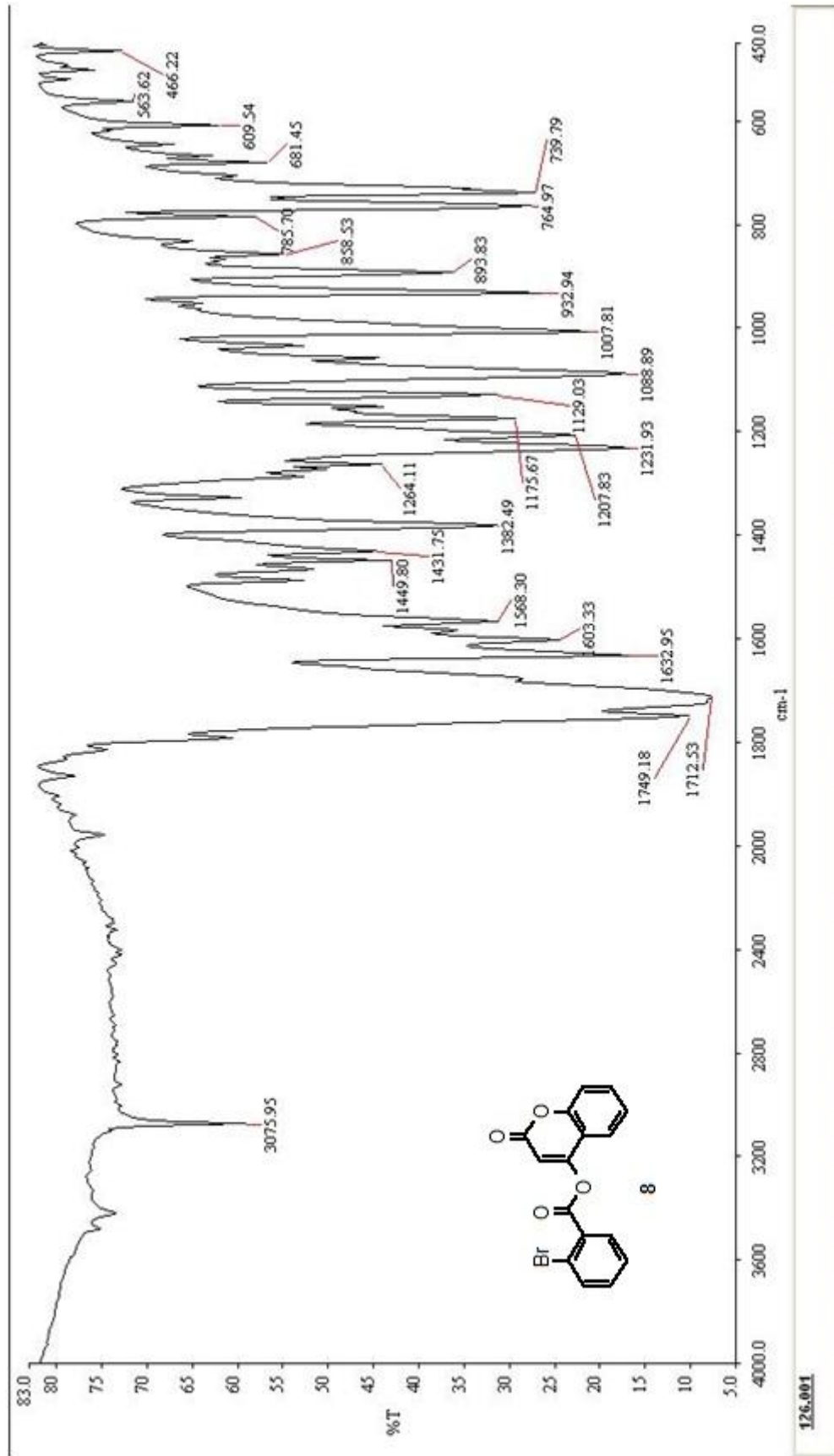
圖表：化合物 8 的氫核磁共振光譜圖



圖表：化合物 8 的碳核磁共振光譜圖



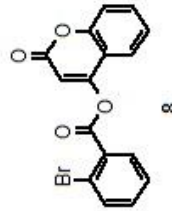
圖表：化合物 8 的紅外線光譜圖



圖表：化合物 8 的質譜圖

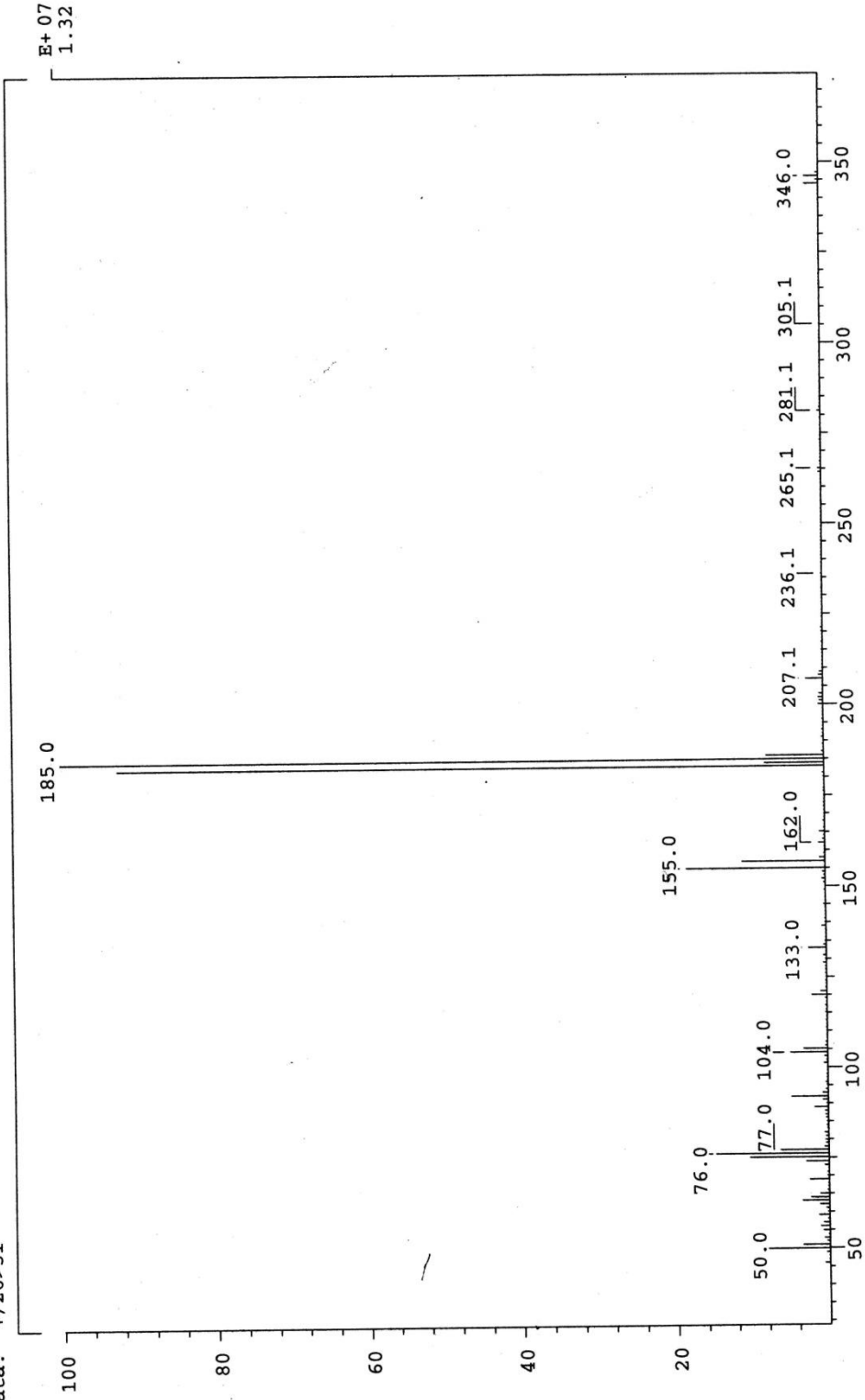
LIST: hei902-c1
 Samp: dyysh023
 Mode: EI +VE +LMR ESCAN (EXP) UP HR NRM
 Oper: Inlet :
 Limit: (79) .Br.
 : (458) C23.H23.Br.05
 Peak: 1000.00 mmu R+D: -2.0 > 60.0
 Data: +/406>533 (CMASS : converted | CMASS : converted | CMASS : conve

Mass	Intensity	%RA	Flags	Delta	R+D	Composition
343.9679	55633	39.86	#	0.6	12.0	C16.H9.Br.O4
	2093					

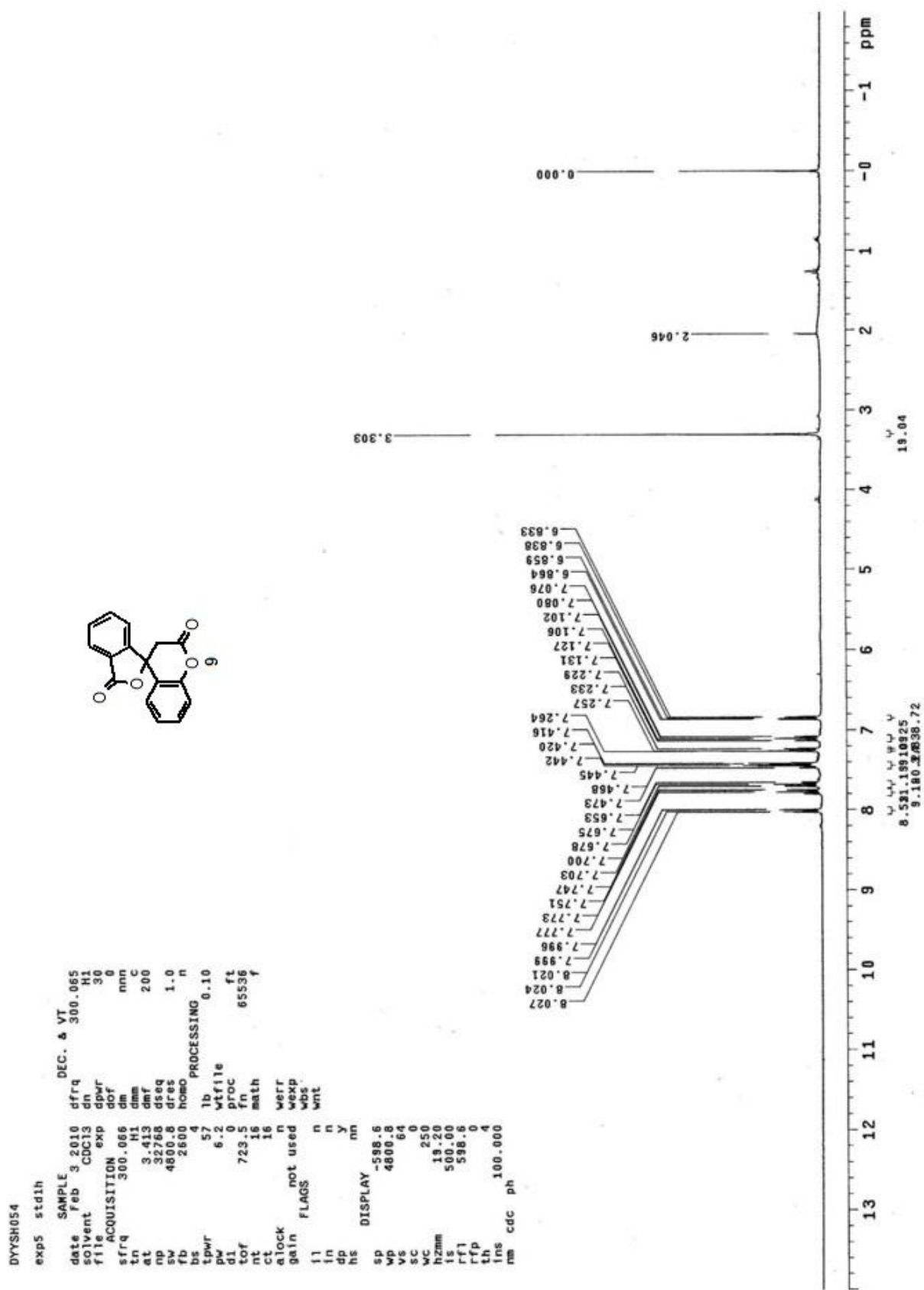


SPEC: lei2021
 Samp: dyysh023
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper: 185.0 Inten: 13229836
 Base: 185.0 RIC: 49590879
 Norm: 1000.00 mmu
 Peak: +/26>51
 Data:

22-Nov-10 REG: 02:04.4 #9
 Start: 15:32:09 420
 Inlet: Masses: 45 > 530
 #peaks: 399



圖表：化合物 9 的氫核磁共振光譜圖



圖表：化合物9的X-ray單晶繞射數據

Table 1. Crystal data and structure refinement for sh003m.		
Identification code	sh003m	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₀ O ₄	
Formula weight	266.24	
Temperature	297(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 7.3696(5) Å	α = 90°.
	b = 12.1073(9) Å	β = 91.3770(10)°.
	c = 14.2843(10) Å	γ = 90°.
Volume	1274.16(16) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.388 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.101 mm ⁻¹	
F(000)	552	
Crystal size	0.68 x 0.60 x 0.52 mm ³	
Theta range for data collection	2.21 to 26.01°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 14, -11 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	7018	
Independent reflections	2495 [R(int) = 0.0180]	
Completeness to theta = 26.01°	99.8 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.795050	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2495 / 0 / 181	
Goodness-of-fit on F ²	1.047	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0962	
R indices (all data)	R1 = 0.0414, wR2 = 0.1027	
Largest diff. peak and hole	0.176 and -0.175 e.Å ⁻³	

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

for sh003m. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	6720(1)	6268(1)	3517(1)	59(1)
O(2)	7646(2)	7432(1)	4605(1)	79(1)
O(3)	8122(1)	8120(1)	2116(1)	43(1)
O(4)	8173(1)	9678(1)	1281(1)	62(1)
C(1)	6994(2)	5744(1)	2662(1)	47(1)
C(2)	5895(2)	4843(1)	2462(1)	60(1)
C(3)	6065(2)	4320(1)	1611(1)	70(1)
C(4)	7301(2)	4690(1)	973(1)	67(1)
C(5)	8385(2)	5594(1)	1182(1)	52(1)
C(6)	8243(2)	6136(1)	2032(1)	40(1)
C(7)	9307(1)	7156(1)	2303(1)	38(1)
C(8)	9686(2)	7136(1)	3350(1)	46(1)
C(9)	7980(2)	6984(1)	3884(1)	52(1)
C(10)	10941(1)	7393(1)	1724(1)	39(1)
C(11)	12532(2)	6799(1)	1631(1)	51(1)
C(12)	13802(2)	7208(1)	1022(1)	58(1)
C(13)	13497(2)	8172(1)	516(1)	59(1)
C(14)	11917(2)	8768(1)	618(1)	51(1)
C(15)	10659(2)	8362(1)	1235(1)	40(1)
C(16)	8902(2)	8827(1)	1502(1)	43(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for sh003m.

O(1)-C(9)	1.3649(17)
O(1)-C(1)	1.3962(16)
O(2)-C(9)	1.1952(16)
O(3)-C(16)	1.3621(13)
O(3)-C(7)	1.4780(12)
O(4)-C(16)	1.2010(14)
C(1)-C(2)	1.3840(18)
C(1)-C(6)	1.3864(16)
C(2)-C(3)	1.378(2)
C(2)-H(2A)	0.9300
C(3)-C(4)	1.378(2)
C(3)-H(3A)	0.9300
C(4)-C(5)	1.3835(19)
C(4)-H(4A)	0.9300
C(5)-C(6)	1.3874(18)
C(5)-H(5A)	0.9300
C(6)-C(7)	1.5085(16)
C(7)-C(10)	1.5047(15)
C(7)-C(8)	1.5147(16)
C(8)-C(9)	1.4973(18)
C(8)-H(8A)	0.9700
C(8)-H(8B)	0.9700
C(10)-C(15)	1.3778(16)
C(10)-C(11)	1.3851(16)
C(11)-C(12)	1.3844(19)
C(11)-H(11A)	0.9300
C(12)-C(13)	1.389(2)
C(12)-H(12A)	0.9300
C(13)-C(14)	1.380(2)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(15)	1.3854(16)
C(14)-H(14A)	0.9300
C(15)-C(16)	1.4704(16)
C(9)-O(1)-C(1)	120.86(10)
C(16)-O(3)-C(7)	110.84(8)

C(2)-C(1)-O(1)	116.31(11)
C(2)-C(1)-C(6)	122.02(13)
O(1)-C(1)-C(6)	121.61(11)
C(1)-C(2)-C(3)	118.61(13)
C(1)-C(2)-H(2A)	120.7
C(3)-C(2)-H(2A)	120.7
C(4)-C(3)-C(2)	120.64(13)
C(4)-C(3)-H(3A)	119.7
C(2)-C(3)-H(3A)	119.7
C(3)-C(4)-C(5)	120.09(15)
C(3)-C(4)-H(4A)	120.0
C(5)-C(4)-H(4A)	120.0
C(6)-C(5)-C(4)	120.53(13)
C(6)-C(5)-H(5A)	119.7
C(4)-C(5)-H(5A)	119.7
C(5)-C(6)-C(1)	118.11(11)
C(5)-C(6)-C(7)	124.23(11)
C(1)-C(6)-C(7)	117.61(11)
O(3)-C(7)-C(10)	103.13(8)
O(3)-C(7)-C(6)	107.37(8)
C(10)-C(7)-C(6)	115.65(10)
O(3)-C(7)-C(8)	106.59(9)
C(10)-C(7)-C(8)	114.54(9)
C(6)-C(7)-C(8)	108.79(9)
C(9)-C(8)-C(7)	111.60(10)
C(9)-C(8)-H(8A)	109.3
C(7)-C(8)-H(8A)	109.3
C(9)-C(8)-H(8B)	109.3
C(7)-C(8)-H(8B)	109.3
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.0
O(2)-C(9)-O(1)	117.82(12)
O(2)-C(9)-C(8)	125.15(13)
O(1)-C(9)-C(8)	117.02(11)
C(15)-C(10)-C(11)	120.76(11)
C(15)-C(10)-C(7)	109.13(9)
C(11)-C(10)-C(7)	130.11(11)
C(10)-C(11)-C(12)	117.45(13)
C(10)-C(11)-H(11A)	121.3

C(12)-C(11)-H(11A)	121.3
C(11)-C(12)-C(13)	121.65(12)
C(11)-C(12)-H(12A)	119.2
C(13)-C(12)-H(12A)	119.2
C(14)-C(13)-C(12)	120.68(13)
C(14)-C(13)-H(13A)	119.7
C(12)-C(13)-H(13A)	119.7
C(13)-C(14)-C(15)	117.47(13)
C(13)-C(14)-H(14A)	121.3
C(15)-C(14)-H(14A)	121.3
C(10)-C(15)-C(14)	121.97(11)
C(10)-C(15)-C(16)	108.53(10)
C(14)-C(15)-C(16)	129.49(11)
O(4)-C(16)-O(3)	120.98(11)
O(4)-C(16)-C(15)	130.70(11)
O(3)-C(16)-C(15)	108.30(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh003m. 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)	51(1)	71(1)	54(1)	6(1)	12(1)	-10(1)
O(2)	79(1)	103(1)	55(1)	-13(1)	18(1)	-1(1)
O(3)	38(1)	38(1)	54(1)	7(1)	9(1)	6(1)
O(4)	65(1)	44(1)	79(1)	18(1)	11(1)	13(1)
C(1)	41(1)	46(1)	54(1)	11(1)	-1(1)	0(1)
C(2)	45(1)	55(1)	80(1)	20(1)	-7(1)	-11(1)
C(3)	61(1)	48(1)	100(1)	0(1)	-20(1)	-12(1)
C(4)	67(1)	56(1)	79(1)	-17(1)	-10(1)	-1(1)
C(5)	51(1)	50(1)	56(1)	-5(1)	0(1)	1(1)
C(6)	35(1)	37(1)	49(1)	5(1)	-2(1)	2(1)
C(7)	34(1)	36(1)	46(1)	4(1)	3(1)	4(1)
C(8)	44(1)	48(1)	46(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
C(9)	54(1)	60(1)	44(1)	6(1)	5(1)	3(1)
C(10)	33(1)	42(1)	43(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
C(11)	38(1)	54(1)	61(1)	-2(1)	1(1)	8(1)
C(12)	35(1)	75(1)	65(1)	-15(1)	6(1)	4(1)
C(13)	46(1)	80(1)	52(1)	-10(1)	14(1)	-15(1)
C(14)	50(1)	56(1)	46(1)	2(1)	6(1)	-11(1)
C(15)	38(1)	42(1)	41(1)	0(1)	2(1)	-4(1)
C(16)	44(1)	37(1)	48(1)	4(1)	3(1)	0(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) for sh003m.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	5059	4596	2892	73
H(3A)	5340	3712	1466	84
H(4A)	7405	4331	401	81
H(5A)	9216	5840	748	63
H(8A)	10519	6538	3500	55
H(8B)	10262	7823	3540	55
H(11A)	12740	6149	1965	61
H(12A)	14887	6828	951	70
H(13A)	14367	8420	103	71
H(14A)	11704	9416	284	61

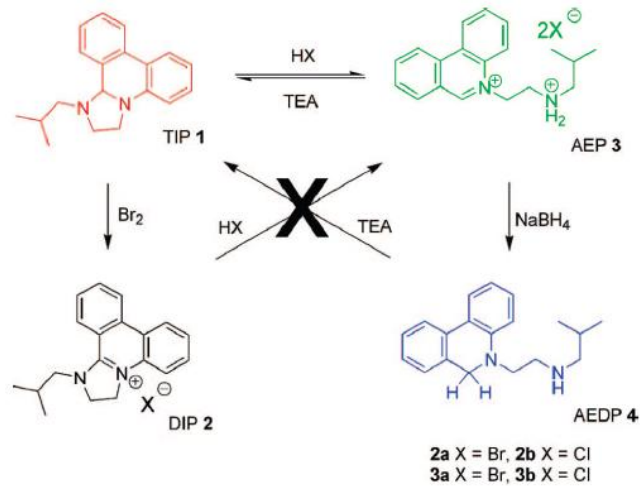
第二部份、合成以香豆素與啡啶稠合雜環化合物作為
潛在之分子開關

Part II、Synthesis of Coumarin/Phenanthridine-Fused
Heterocycles as Potential Molecular Switches

壹、緒論

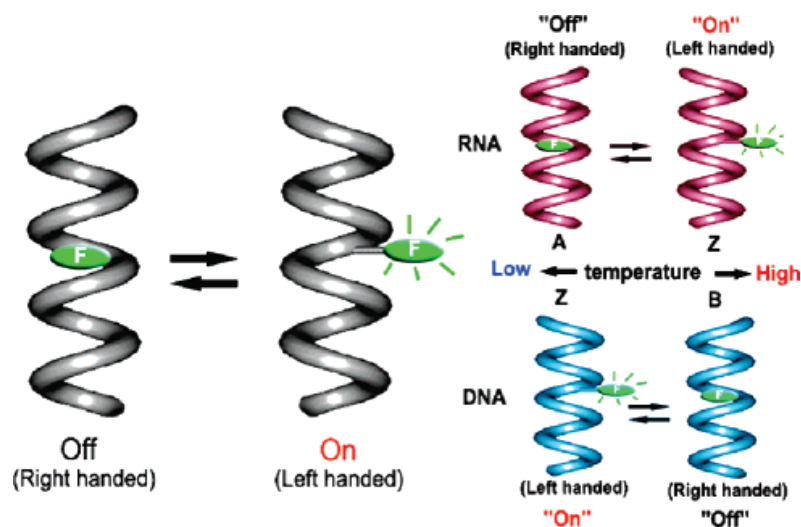
分子開關¹(molecular switch)即環境的擾動造成分子光學或電子特性之可逆改變，大多數的例子是由兩個穩定狀態的分子，藉由物理或化學性質(反應)，通過可控參數(刺激)，如 pH 值、溫度、光照、氧化還原電位、和金屬離子²⁻⁸，可進行互相轉換的分子稱為分子開關。

許多例子的系統，利用外在刺激提供了一個 ON / OFF 的反應，在 pH 值為外在調控參數，例如在 2008 年，Cronin⁶和他的同事描述啡啶衍生物 TIP 1 可藉由 pH 值調控下進行開環與閉環反應，TIP 1 加入酸後開環得到 AEP 3，而 AEP 3 加入三乙基胺後閉環回到 TIP 1 (圖一)，此外 TIP 1 與 AEP 3 可分別進行氧化與還原反應，進一步選擇“鎖定”前述之 pH 值調控開環與閉環反應化合物，如 TIP 1 氧化得到 DIP 2，DIP 2 加入酸則不能轉換成 AEP 3，AEP 3 還原得到 AEDP 4，AEDP 4 亦不能再藉由加入三乙基胺而回到 TIP 1，引起系統有可能為讀-寫和只讀的程序，但缺點為無法從肉眼觀察之輸出性質(output property)。



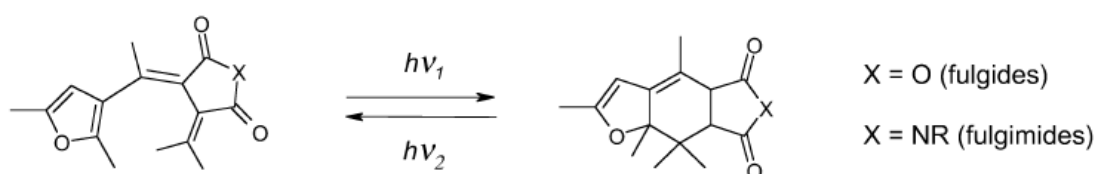
圖一、pH 值調控且可鎖定之分子開關

在溫度為外在調控參數³之螢光分子開關如圖二，RNA 和 DNA 之分子開關對熱可逆的反應成反比。當這些開關有左旋(Z 型)，螢光強度增加，這狀態表示開關“開”。與此相反，當這些開關有一個右旋(表格 A 和 B 的形式)，螢光強度降低，這開關狀態表示“關閉”，鴨綠色橢圓表示螢光團，其結構為 2-aminopurine(Ap)。



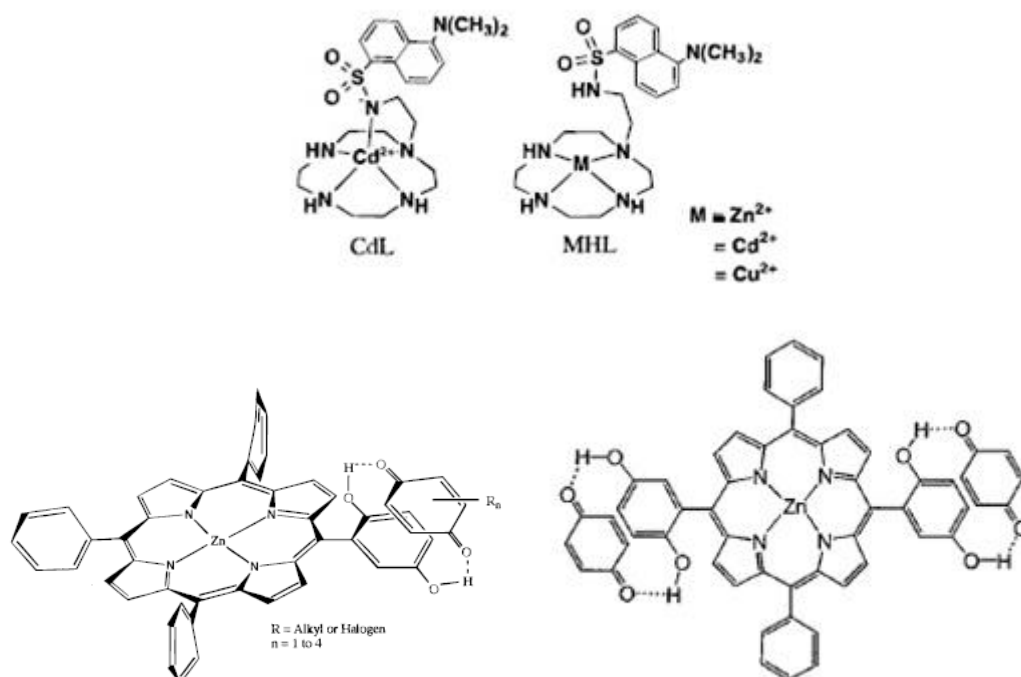
圖二、RNA 和 DNA 之分子開關對熱可逆的反應

第三類外在參數(刺激)光照方面，如紫外光控制螢光反應的 fulgides 和 fulgimides⁷(圖三)、以及光照異構化的偶氮受體，大多為化合物受光誘導而產生可逆的顏色變化。



圖三、fulgides 和 fulgimides 為主體之光致變色系統

金屬離子⁸為外在參數之分子開關組成為中間是金屬藉由多環受體通常為 porphine 環繞的氧化還原對 (例如 $M^{(n+1)+}/M^{n+}$)，如圖四所示。



圖四、含金屬之氧化還原開關

這些包含金屬的分子開關系統有很多缺點，包含分子結構複雜、組成錯合物之間的關係，以及各種不穩定的媒介物。

一個理想的氧化還原開關應具備下列條件：(1) 良好的固有記憶效應，當元件變成開路(ON)時，顏色能保持、(2) 良好的顏色對比度、(3) 低開關電壓、(4) 低耗電量、(5) 快速反應時間、(6) 耐久性好。

螢光氧化還原開關的設計之典型的方法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)]；以及一個冷光的碎片 [活化單位(active unit)]，它能夠藉由控制單位的氧化態散發。

而螢光氧化還原開關被研究最廣的類型為 quinone-hydroquinone 的系統，例如 2003 年，Bittner⁹ 等人以 quinone 及 stilbene 合成出一個予體-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的抑制物，設計架構如圖五所示。

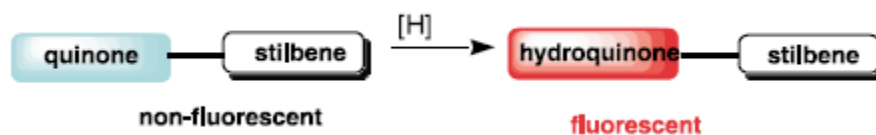
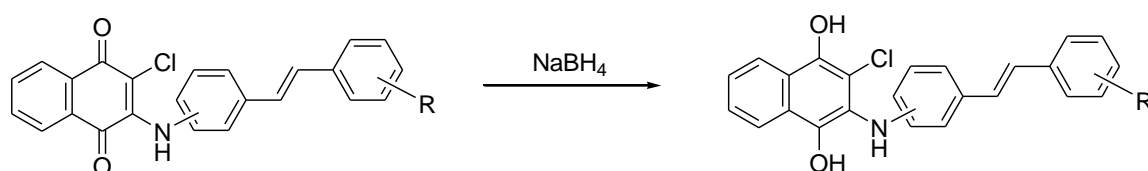


圖 五、quinone-stilbene systems 設計原理

其設計原理為 quinone 是很好的電子受體，會使螢光消光¹⁰⁻¹²，抑制的效率是藉由氧化還原的電位，而形成 quinone-hydroquinone 的系統，stilbene 激發態造成內部的螢光放射，分子內電子轉移不是藉由碰撞產生，而是經由 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 stilbene-linked hydroquinones，便可以減少或是移去這個抑制的效應。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，產生強烈的螢光，如圖六所示。



圖六、*N*-hydroquinonyl aminostilbene 之還原現象

而其他非 quinone-hydroquinone 系統的例子如圖七、圖八，在圖七(左)中，為 2003 年由 Suzuki¹³ 及其同事研究發現化合物 **6** 有一個很長的碳-碳鍵(1.635(2)Å)，給予一恆定電壓後容易進行氧化裂解，而形成 dication 化合物 **7**，含有兩個 10-methylacridinium 發色團。無色的

化合物 **6** ($E^{\text{OX}} = +0.18 \text{ V}$) 是無螢光，而橙色的 dication 化合物 **7** ($E^{\text{red}} = -0.27 \text{ V}$) 發出強烈的綠色螢光，如圖七(右)中，化合物 **6** 在每 2 分鐘間隔恆定電壓為 $30 \mu\text{A}$ 被氧化後之紫外光譜變化(溶於氘甲烷濃度為 $2.15 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) 到得到化合物 **7**，因此，這對可成為一種新的螢光雙穩定態分子且為高電化學氧化還原開關。

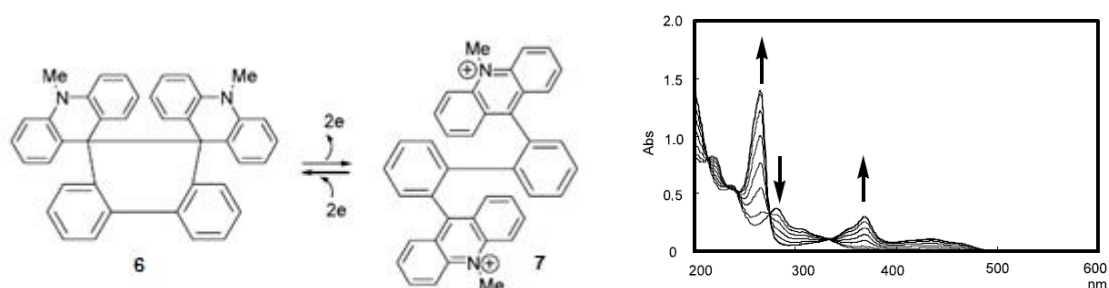


圖 七、氧化還原電位之分子開關(左)，化合物**6**被氧化後之紫外光譜變化(右)

在2010年，Li¹⁴等人合成出由pH值調控之螢光氧化還原開關(圖八)，化合物**NDI-DBU**在鹼性時為弱螢光性，而在酸性時則為強螢光性，且從螢光放射光譜可看出pH值下降時對螢光強度的變化，化合物**NDI-DBU**溶於氘甲烷濃度為 $20 \mu\text{M}$ ，加入不同濃度的TFA，慢慢改變TFA濃度比率，最後得到強螢光性的化合物**NDI-DBU+H⁺**。

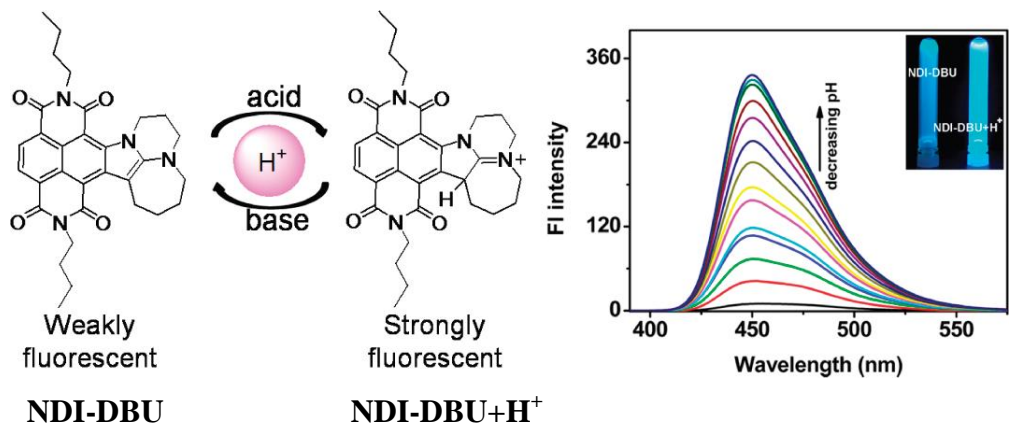


圖 八、pH 值調控之螢光氧化還原開關(左)，螢光放射光譜(右)

貳、研究動機

由於本實驗室對於香豆素(coumarin)衍生物研究多年，對於香豆素的特性有相當了解，且香豆素衍生物本身能夠吸收光能，將光能轉變成輻射方式放射出來，故大多具有強螢光的特性，故想設計合成結合與香豆素(coumarin)與啡啶(phenanthridine)稠合之雜環分子結構，開發出新穎的分子骨架，使之兼具顏色及螢光變化之分子開關。

本實驗室在於 2011 年¹⁵發表了結合香豆素(coumarin)與啡啶(phenanthridine)稠合之雜環分子結構具有光敏感性質(化合物 **8** 圖九)與熱致變色性質(化合物 **10** 圖十)。

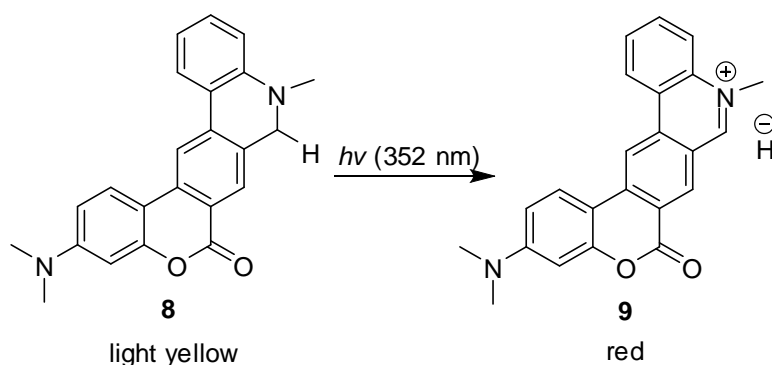


圖 九、結合香豆素與啡啶雜環分子之光化學反應

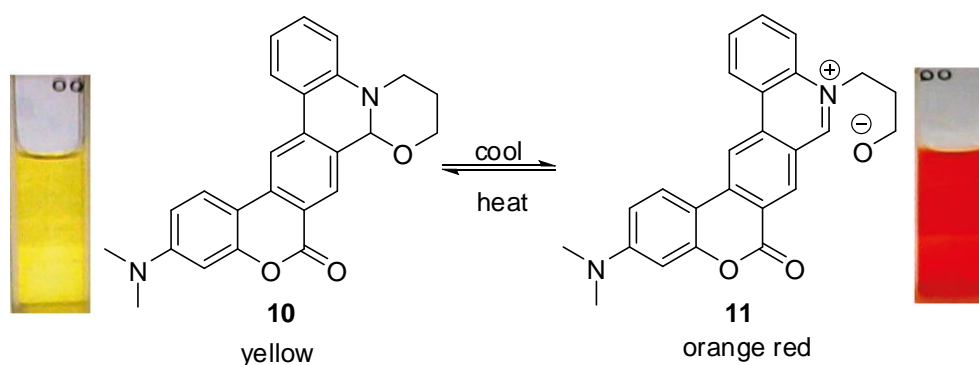


圖 十、結合香豆素與啡啶雜環分子之熱致變色性質

化合物 **8** 之變色機制首先是受到紫外光(波長 352 nm)的照射下，接 N 之 C-H 鍵會均勻裂解(homolytic cleavage)形成不穩定 benzylic radical 及氮自由基之的雙自由基中間產物，接著前者供給一個電子給後者，最後就形成一個 iminium hydride 的離子化合物 **9**。

化合物 **10** 之變色機制推測是受溫度下降影響導致 C-O 鍵斷裂形成高度共軛的兩性離子化合物 **11**，當溫度上升時回到原來的結構。例如，當降低溫度到 0 °C 時，化合物 **10** 顏色會從黃色漸漸變成橘紅色的化合物 **11**，當溫度上升到 50 °C 時，顏色會從橘紅色變回黃色，此為負(negative)熱致變色性質，且具有再現性。

根據上述研究，我們推論是否能應用此新型分子骨架於螢光氧化還原開關(fluorescence redox switch)上。所以設計合成化合物 **12**、**13**，預期有螢光氧化還原開關性質，如圖十一所示。

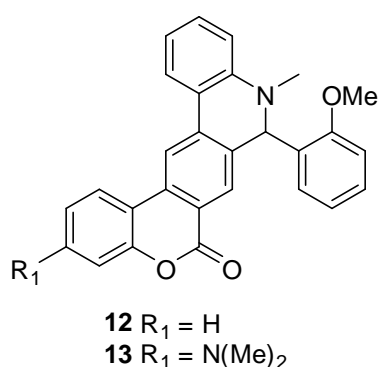


圖 十一、化合物 **12**、**13** 之結構

另外，在 2008 年時，Cronin⁶ 和他的同事描述啡啉衍生物 **14** 與 **16**，為可由 pH 值調控有機分子開關，此分子開關可利用氧化劑與還原劑加以鎖定如圖十二所示。

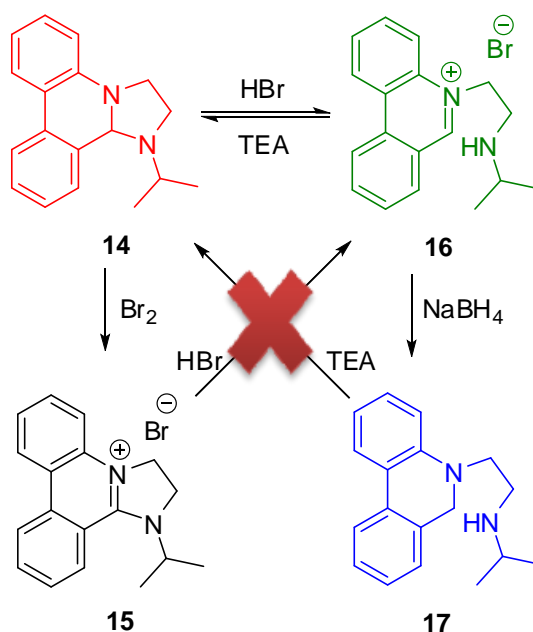


圖 十二、化合物 **14**、**15**、**16**、**17** 之分子開關

化合物 **14** 加入氫溴酸(hydrobromic acid, HBr)開環得到化合物 **16**，化合物 **16** 加入三乙基胺可以回到閉環的化合物 **14**，化合物 **14** 與化合物 **16** 可經由 pH 值控制而互相轉換。化合物 **14** 加入氧化劑溴水而氧化得到化合物 **15** 時，同樣地再加入氫溴酸則不能轉換成化合物 **16**。化合物 **16** 加入還原劑 NaBH₄ (sodium borohydride) 得到化合物 **17**，此時再加入三乙基胺亦不能變回化合物 **14**，化合物 **14** 與化合物 **16** 藉由加入氧化劑與還原劑可個別進行鎖定分子開關。從紫外-可見

光吸收和放射光譜圖(圖十二)，發現四個化合物 **14**、**15**、**16**、**17** 吸收波長在 400 nm 以下無法從肉眼觀察到顏色上的差異。如圖十三所示，濃度為 4×10^{-3} M 溶於氘甲烷中，**14**-紅；**15**-黑；**16**-綠；**17**-藍。因此，此分子開關僅能用 uv-vis 光譜偵測其輸出性質(output property) 而無法用肉眼觀差顏色變化。

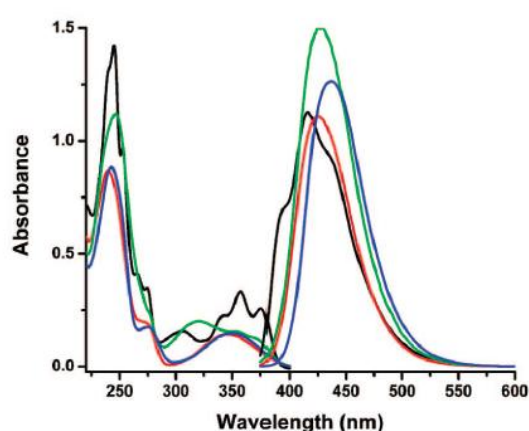


圖 十三、可鎖定分子開關之吸收(左)放射(右)光譜

由於化合物 **14**、**15**、**16**、**17** 本身的共軛系統不長，在 uv-vis 吸收光譜上沒有明顯的顏色變化，為希望增加顏色上的差異度，所以我們設計在結構上增加 7-二甲基胺-香豆素分子骨架，期望藉由增加 uv-vis 吸收光譜 λ_{\max} 的吸收波長，改變開與關顏色及螢光變化，預期合成化合物 **18-21**，如圖十四所示。

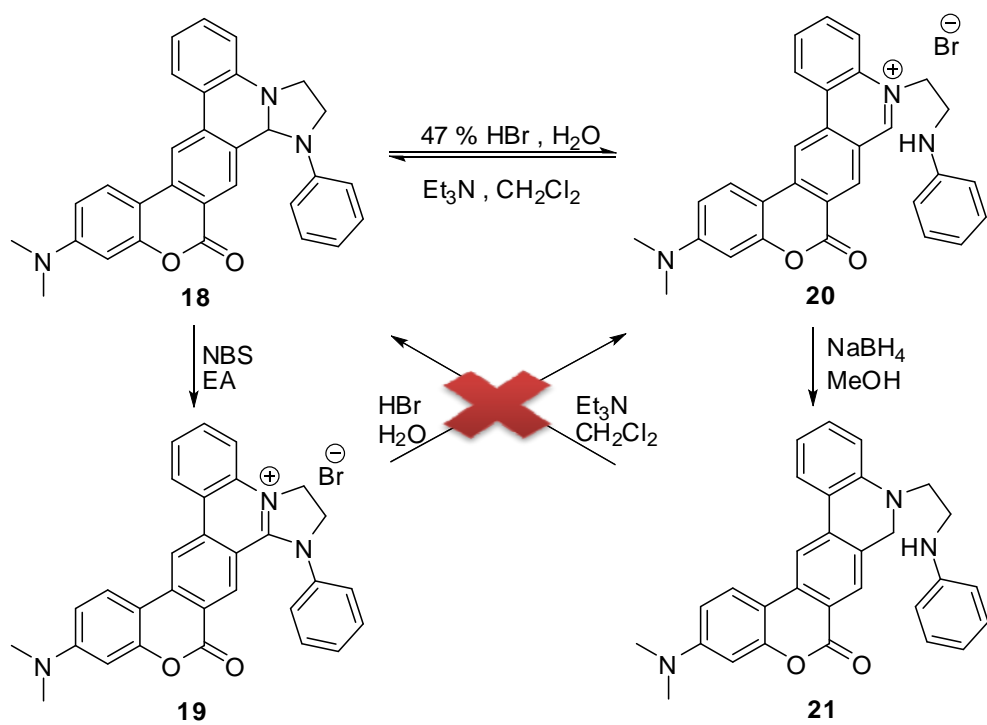


圖 十四、預期合成化合物 18-21 之可鎖定的分子開關

參、結果與討論

我們設計合成潛在性的氧化還原開關之化合物 **12**、**13**，其合成方法如圖十五所示。

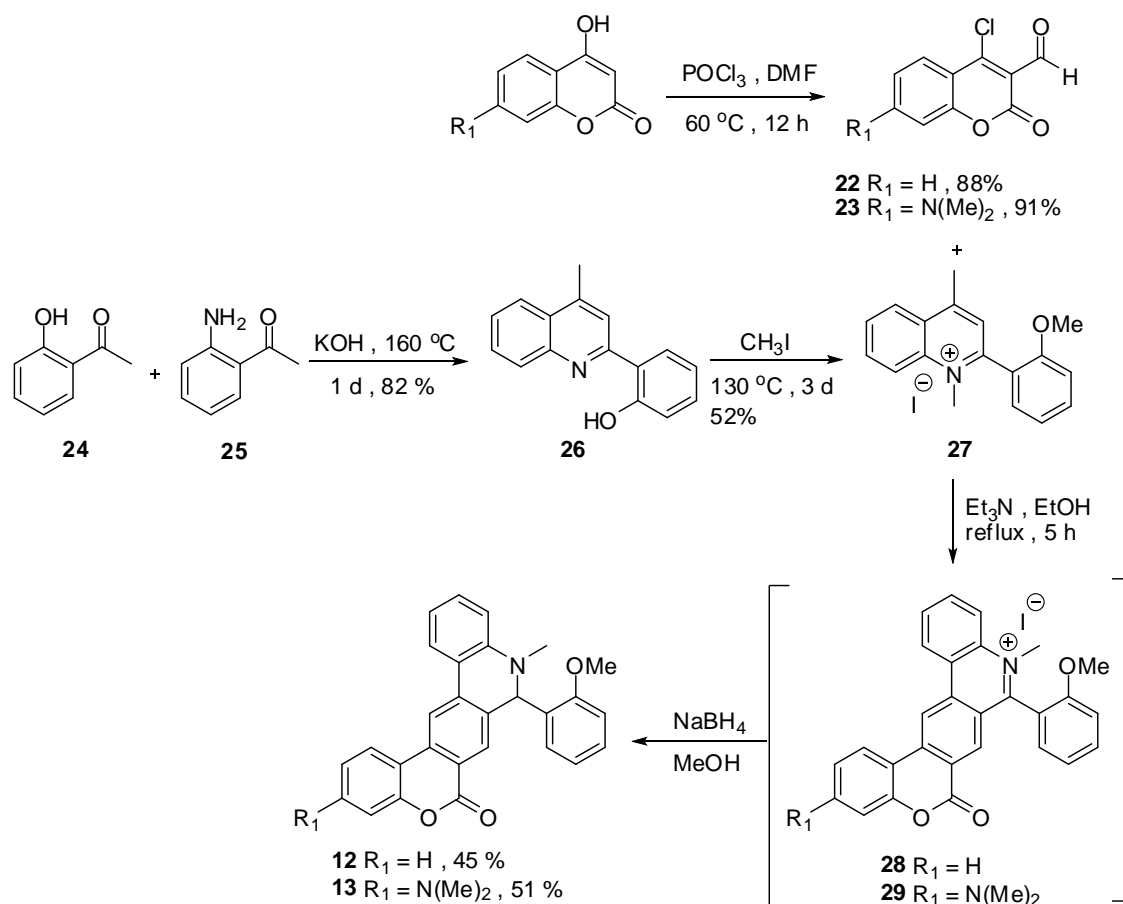


圖 十五、化合物 **12** 和 **13** 的合成路徑

首先將 DMF 和 POCl_3 冰浴下反應三十分鐘，再倒入溶於 DMF 中的 4-羥基香豆素或 7-二甲基胺-4-羥基香豆素，加熱至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 反應 12 小時，反應結束後靜置室溫，加入至冰水中，過濾固體，得到化合物 **22**¹⁶ 和 **23**。

在 2000 年，Wang¹⁷ 等人報導了化合物 **26** 之合成，共需要三步，首先將 2-bromo anisole (**30**) 引入硼酸基得到化合物 **31**，接著與 2-chloro-4-methyl quinoline (**32**) 進行 Suzuki coupling 反應得到化合物 **33**，最後再用 tribromo boron 將甲氧基去保護(deprotection)得到化合物 **26**，且總產率 33%，如圖十六所示。

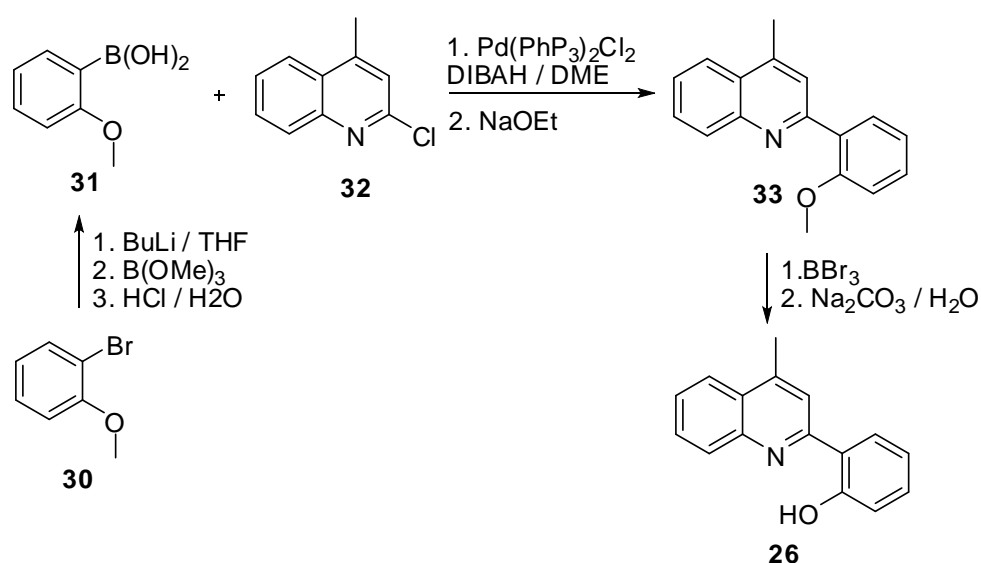


圖 十六、Wang 報導化合物 **26** 之合成路徑

我們想縮短化合物 **26** 之合成步驟並提升產率。所以我們嘗試將 2'-羥基苯乙酮(2'-hydroxyacetophenone)和 2'-胺基苯乙酮(2'-aminoacetophenone)在 Dean-Stark trap、酸性條件下脫水得到化合物 **26**，雖然產率低並且有許多副產物，但可利用 Friedländer 反應¹⁸ 提升產率，將 2'-羥基苯乙酮和 2'-胺基苯乙酮溶於封管中加入氫氧化鉀加熱 160 °C 迴流一天得到化合物 **26**，只需一步即可得到產物且產率有

82 %，推測化合物 **26** 之反應機構(圖十七)，將 2'-羥基苯乙酮(**24**)先與 2'-胺基苯乙酮(**25**)進行縮合反應，脫去一分子的水形成亞胺(**34**)，然後再形成化合物 **35**，最後脫水生成化合物 **26**，並經由 X-ray 晶體繞射證實結構，如圖十八所示。

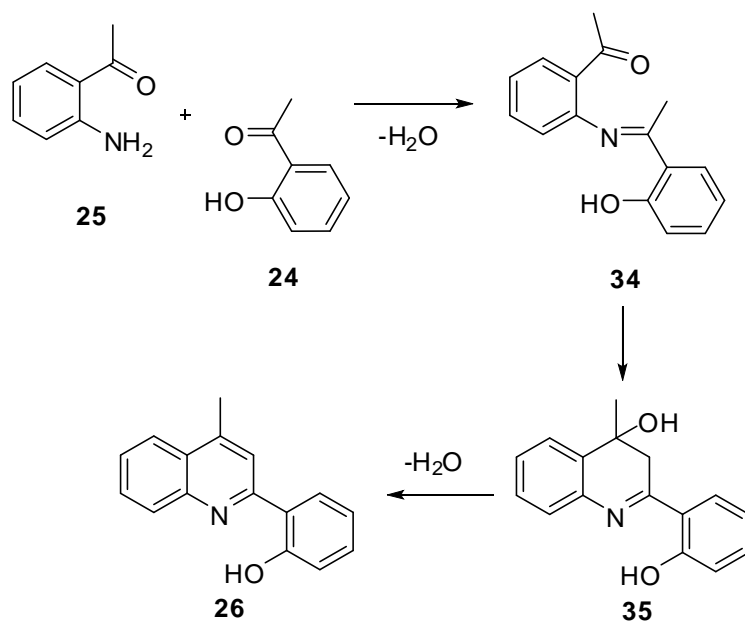


圖 十七、推測化合物 **26** 之反應機構

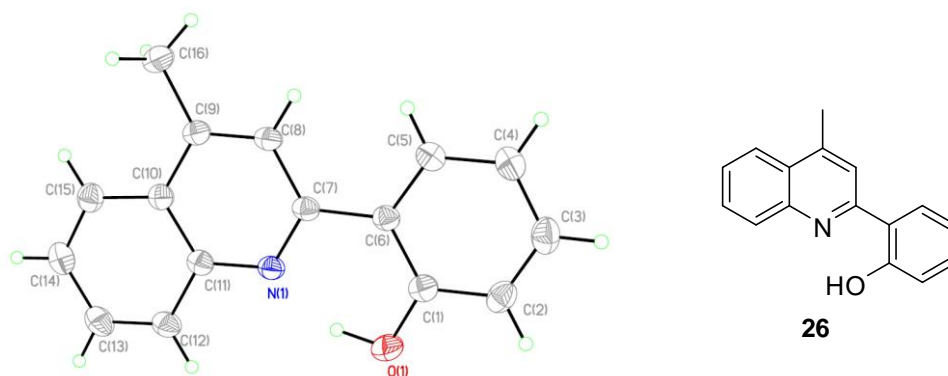


圖 十八、化合物 **26** 之 X-ray 晶體繞射結構圖

化合物 **26** 加入過量的碘甲烷溶於封管中，加熱 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 迴流三天，過濾固體得到混合物，透過管柱色層分離即可得到化合物 **27**，化合物 **22** 與化合物 **27** 溶於乙醇中加入三乙基胺並加熱至迴流五小時，過濾固體可得到化合物 **28**，使用相同方法可得到化合物 **29**。推測化合物 **28** 之反應機構(圖十九)，首先三乙基胺將鹽類化合物 **27** 去質子化形成化合物 **36**，接著與 4-氯-3-醯基香豆素反應得到中間體 **37**，之後經由分子內環化反應得到化合物 **38**，最後再進行脫水反應得到芳香化的離子化合物 **28**。

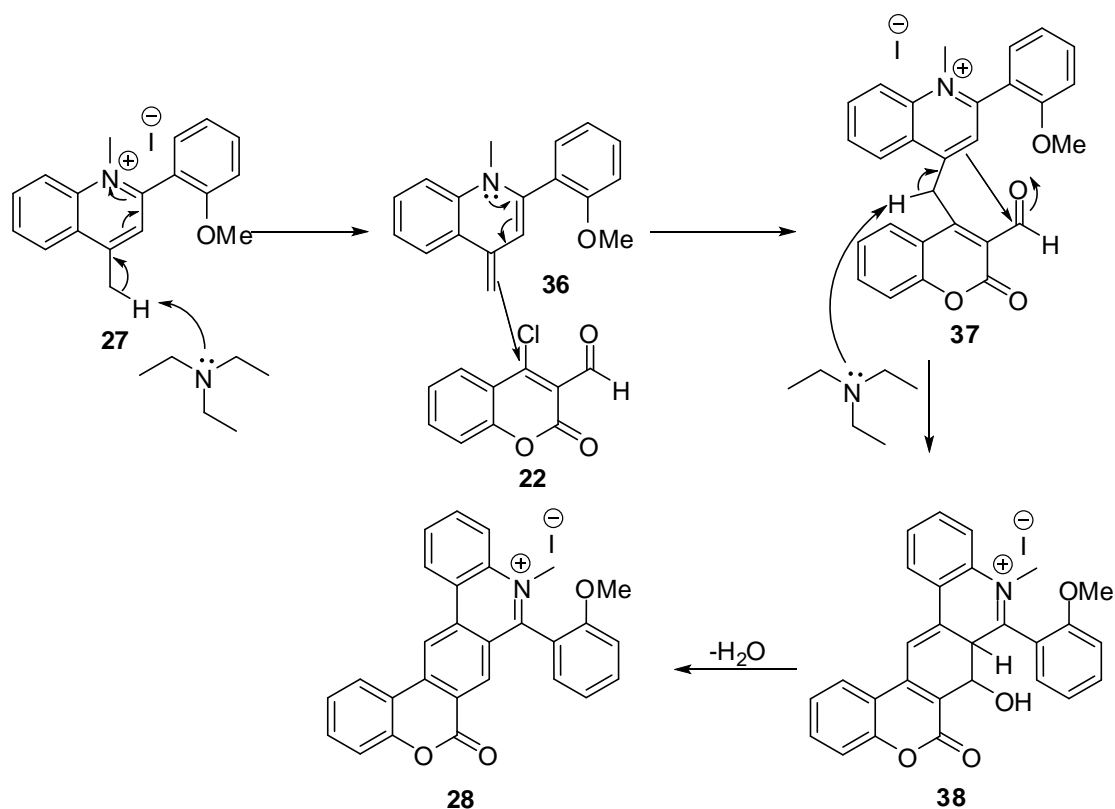


圖 十九、推測生成化合物 **28** 之反應機構

化合物 **28** 溶於甲醇中加入還原劑氫硼化鈉，在均勻搖晃數秒後

得到化合物 **12**，同樣的方法可得到化合物 **13**。其中化合物 **12**、**13** 經由 X-ray 晶體繞射證實結構，如圖二十、圖二十一所示。

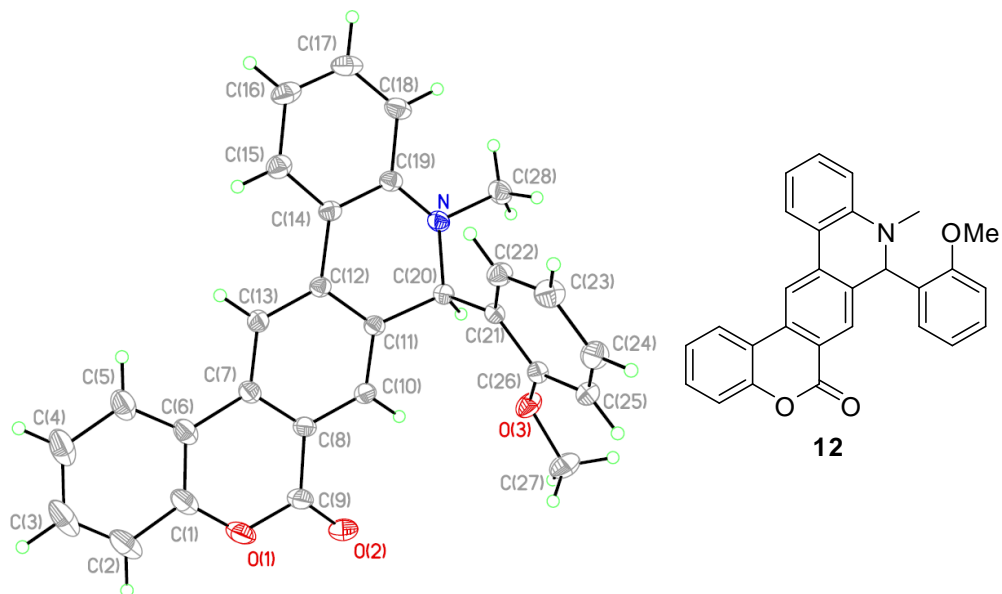


圖 二十、化合物 **12** 之 X-ray 晶體繞射結構圖

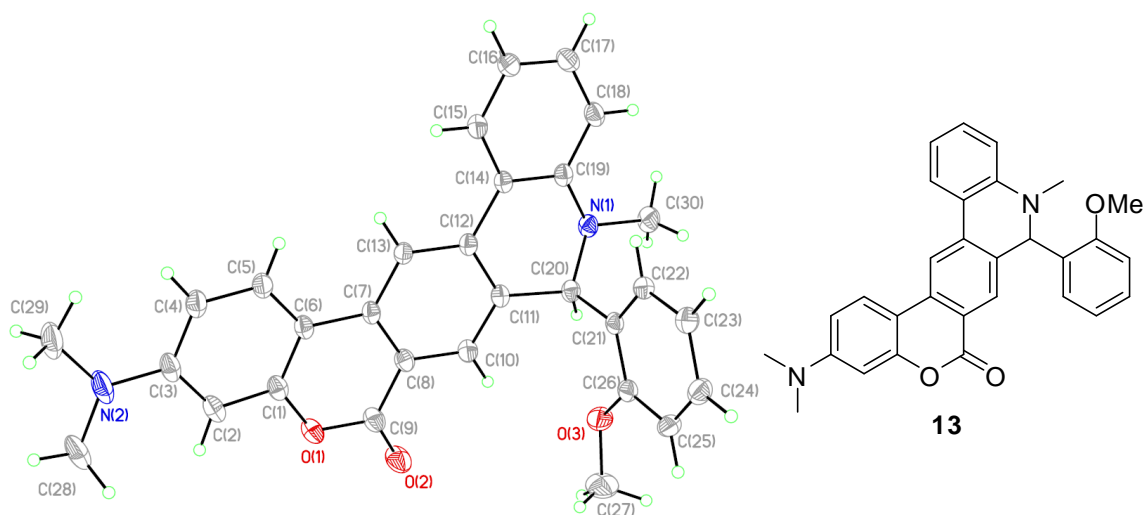


圖 二十一、化合物 **13** 之 X-ray 晶體繞射結構圖

預期設計的化合物 **12**、**13** 可以成為潛在之氧化還原開關，如圖二十二所示。化合物 **12**、**13** 可藉由照光或加入氧化劑 DDQ 進行氧

化得到化合物 **39**、**40**；化合物 **39**、**40** 在甲醇溶劑下加入氫硼化鈉可進行還原回到化合物 **12**、**13**。

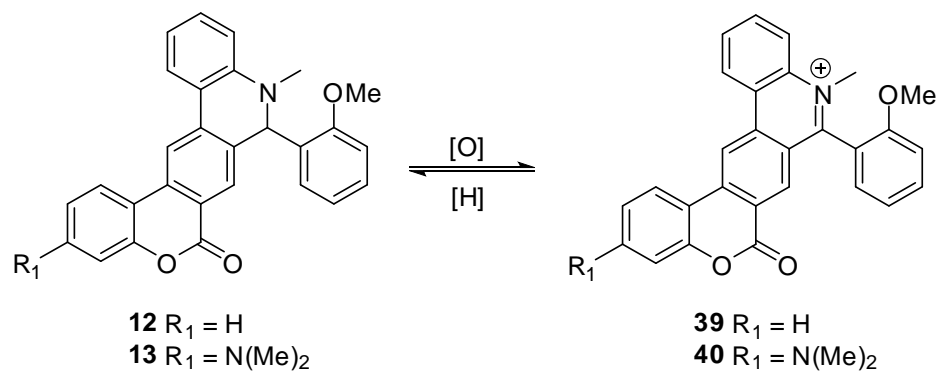


圖 二十二、預期化合物 **12**、**13** 氧化還原開關變化

我們取化合物 **12** 溶於二氯甲烷下，照光前為亮黃色，照光後得到化合物 **39** 為無色(圖二十三 左)，照光波長為 352 nm 之光源，而化合物 **12** 照光前為強螢光，照光後之化合物 **39** 為弱螢光(圖二十三 右)。

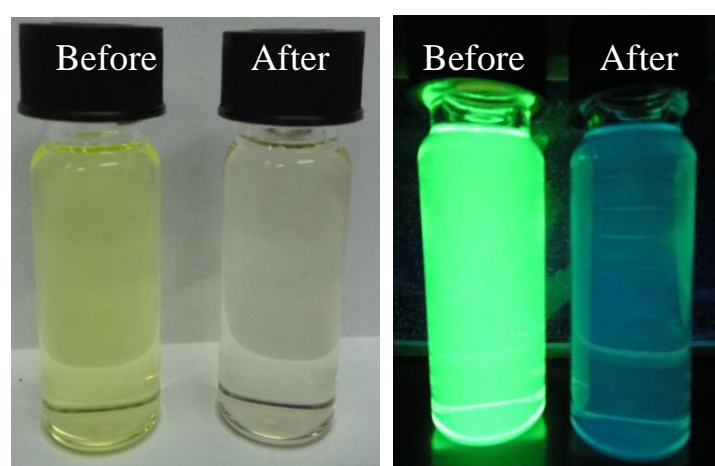


圖 二十三、化合物 **12** 照光前後的顏色變化(左)及螢光變化(右)

同樣地，我們取化合物 **13** 溶於二氯甲烷下照光前為亮黃色，照光後得到化合物 **40** 為紅色(圖二十四 左)，而化合物 **13** 照光前為強螢光，照光後之化合物 **40** 為弱螢光(圖二十四 右)。



圖 二十四、化合物 **13** 照光前後的顏色變化(左)及螢光變化(右)

由紫外-可見光吸收光譜發現，化合物 **12** 溶於二氯甲烷中濃度為 $5 \times 10^{-5} \text{M}$ ，照射波長 352 nm 之光源，每間隔二十秒的紫外光(352 nm)照射時間(圖)，照光前最大吸收波峰 $\lambda_{\text{max}} = 423 \text{ nm}$ ，顏色為亮黃色；照光後波長 423 nm 的位置有明顯下降而出現另一吸收峰，其波長為 383nm，得到化合物 **39**，顏色為無色，產生藍位移的現象且有兩個等吸收點(isosbestic point)在 275、415 nm，證明結構確實產生變化，如圖二十五、圖二十六所示。

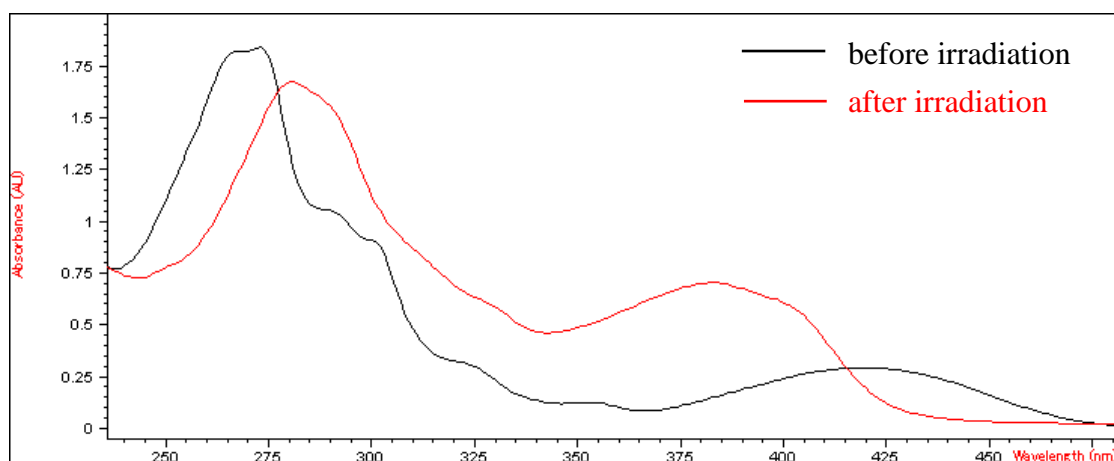


圖 二十五、化合物 **12** 照光(352 nm)前後 uv-vis 吸收光譜

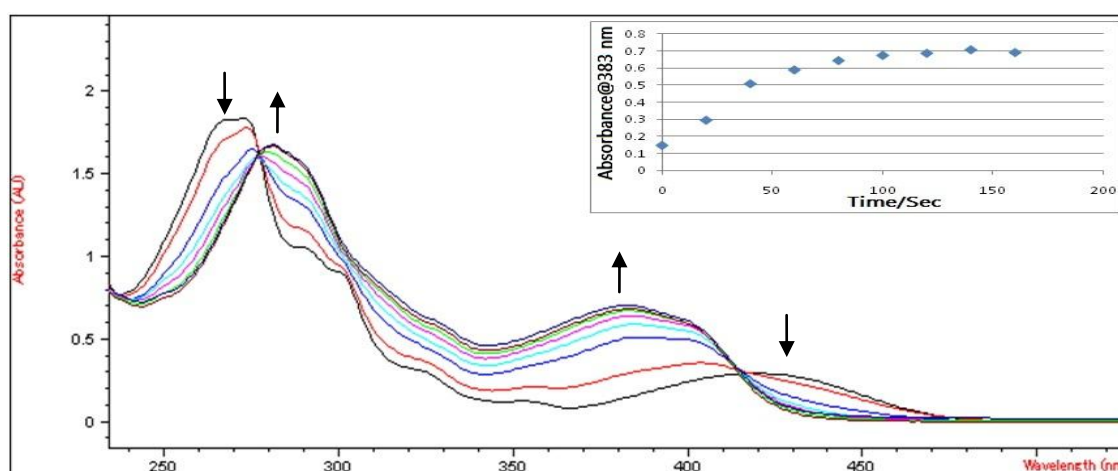


圖 二十六、化合物 **12** (5×10^{-5} M 溶於二氯甲烷) 每間隔二十秒的紫外光(352 nm)照射時間之吸收光譜與波長 383 nm 的吸收值對照時間之線性關係圖(右上)

由紫外-可見光吸收光譜發現，化合物 **13** 溶於二氯甲烷中濃度為 5×10^{-5} M，照射波長 352 nm 光源，每間隔兩分鐘秒的紫外光(352 nm)照射時間(圖)，照光前最大吸收波峰 $\lambda_{\max} = 400$ nm，顏色為亮黃色；照光後波長 400 nm 的位置有明顯下降而出現另一吸收鋒，其波長 524

nm，得到化合物 **40**，顏色為紅色，產生紅位移的現象且有五個等吸收點(isosbestic point)在 260、294、363、371、435 nm，證明結構確實產生變化，如圖二十七、圖二十八、圖二十九所示。

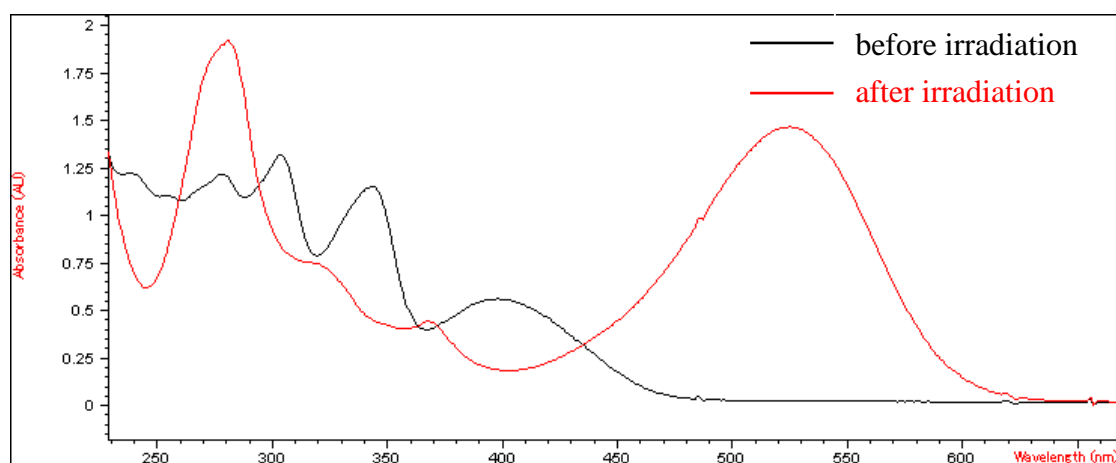


圖 二十七、化合物 **13** 照光(352 nm)前後 uv-vis 吸收光譜

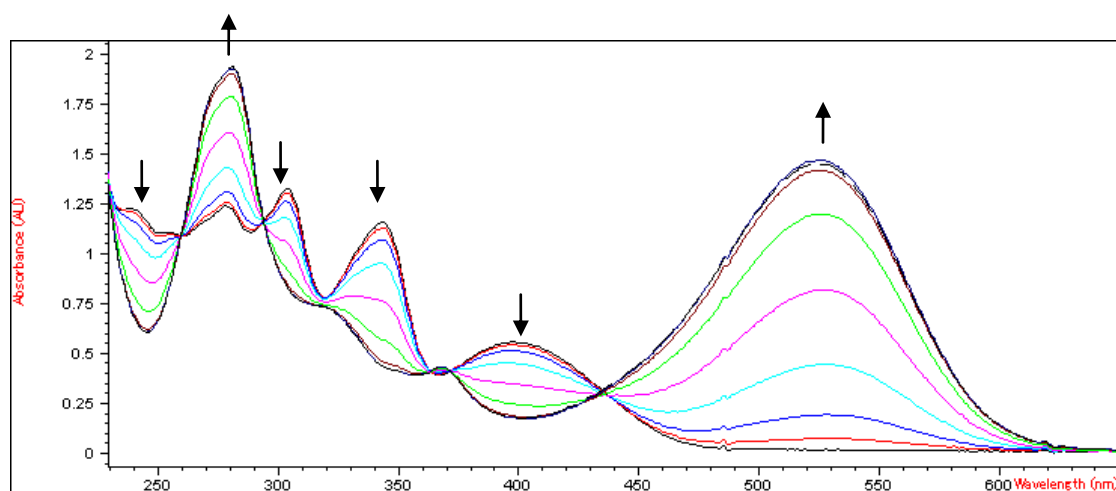


圖 二十八、化合物 **13** (5×10^{-5} M 溶於二氯甲烷) 每間隔兩分鐘的紫外光 (352 nm)照射時間之 uv-vis 吸收光譜

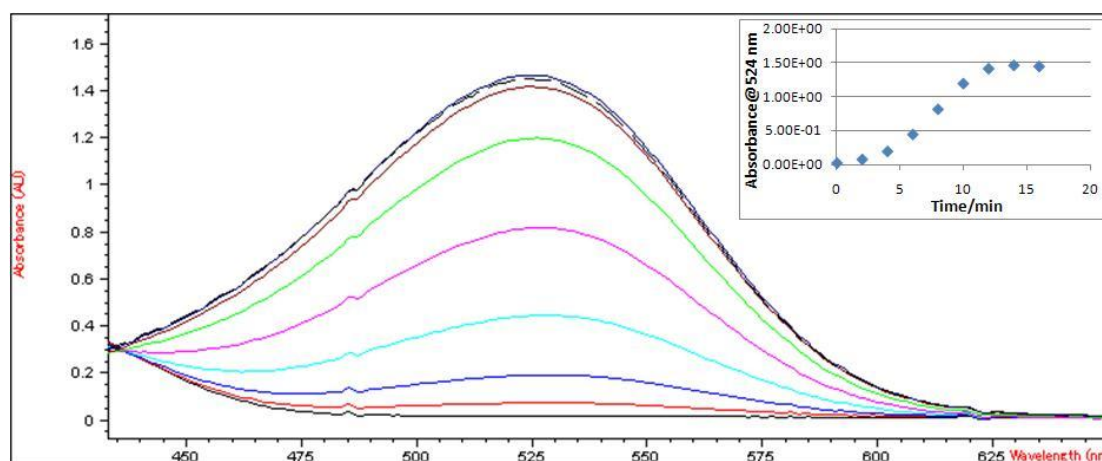


圖 二十九、化合物 **13** (5×10^{-5} M 溶於二氯甲烷) 隨著照光時間增加之紫外-可見光吸收光譜和波長 524 nm 的吸收值對照光時間之線性關係

圖(右上)

從圖二十三、圖二十四中，在經由紫外光(352 nm)照射後，化合物 **12**、化合物 **13** 從強螢光性變成弱螢光性。於是，我們去將化合物 **12** 溶於二氯甲烷下隨著逐漸增加照光時間去做螢光放射光譜分析，化合物 **12** 從螢光放射光譜放射性質，其放射強度的確隨著照光時間的增加而減弱且有藍位移的現象(圖三十)。化合物 **13** 從螢光放射光譜發現，從強螢光性經由照紫外光(352 nm)後，漸漸的螢光明顯減弱(圖三十一)。

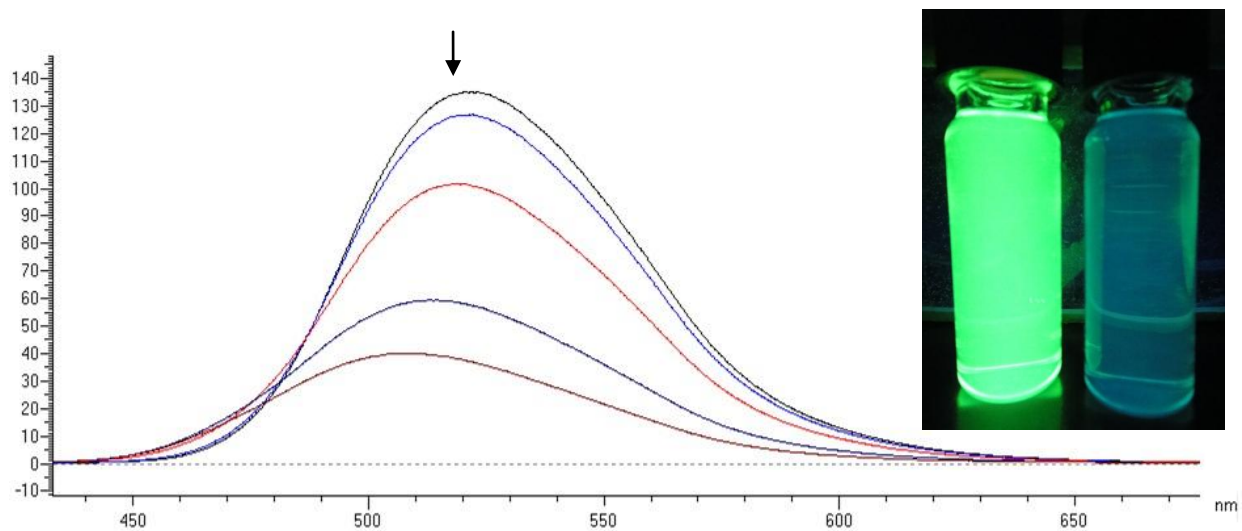


圖 三十、化合物 **12** 每間隔二十秒的紫外光(352 nm)照射時間之螢光
放射光譜

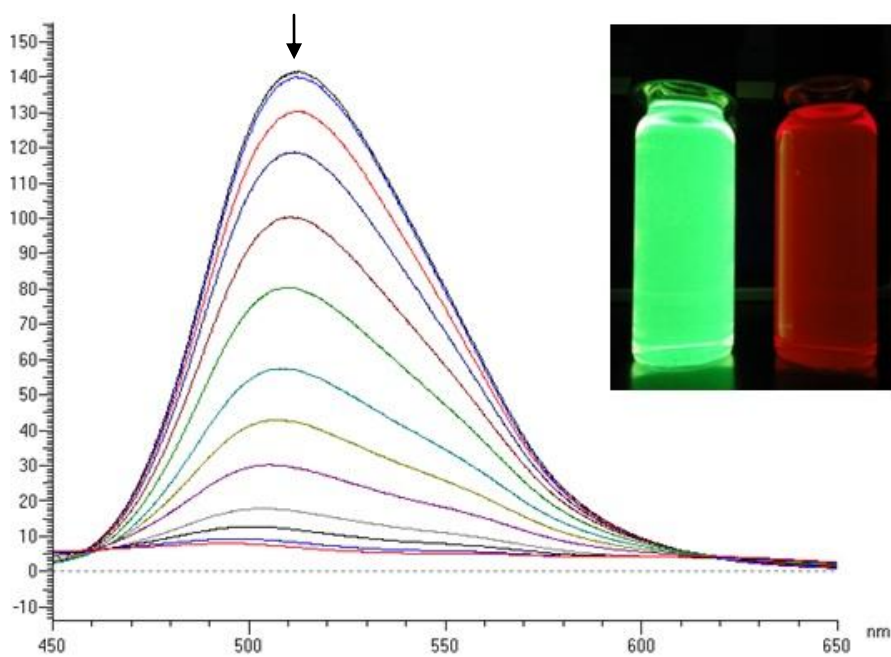


圖 三十一、化合物 **13** 每間隔兩分鐘的紫外光(352 nm)照射時間之螢
光放射光譜

使化合物 **12** 照光後產生藍位移，而化合物 **13** 照光後產生紅位移，原因可能是結構上的差異造成。化合物 **12** 與化合物 **13** 在結構上相差個 *N,N*-二甲基氮取代基，如圖化合物 **12** 在照光前 N_1 上的孤對電子能共振至環內可增加 uv-vis 之 λ_{max} ，所以化合物 **12** 照光後 N_1 形成 iminium，沒有了共軛系統使得顏色變淺為藍位移，從亮黃色變成無色的化合物 **39**；化合物 **13** 照光後 N_1 也形成 iminium，但不同的是因有電子予體 *N,N*-二甲基氮取代基，使得顏色變深則為紅位移，從亮黃色變成紅色的化合物 **40**，如圖三十二所示。

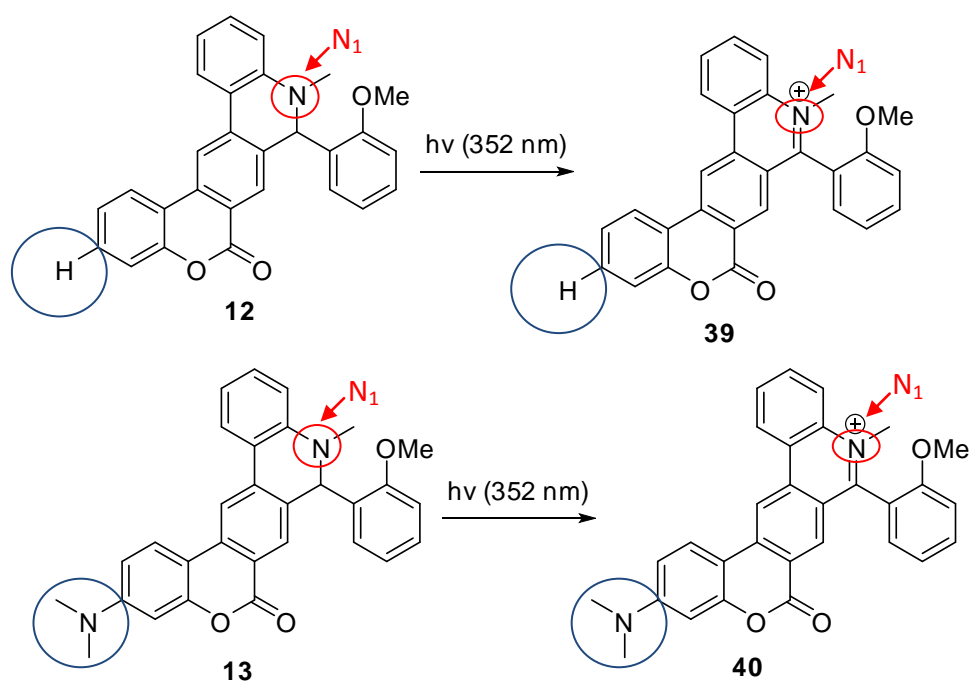


圖 三十二、化合物 **12**、**13** 之結構比較

另外我們設計合成分子開關之化合物 **18**，其合成方法如圖三十三所示。

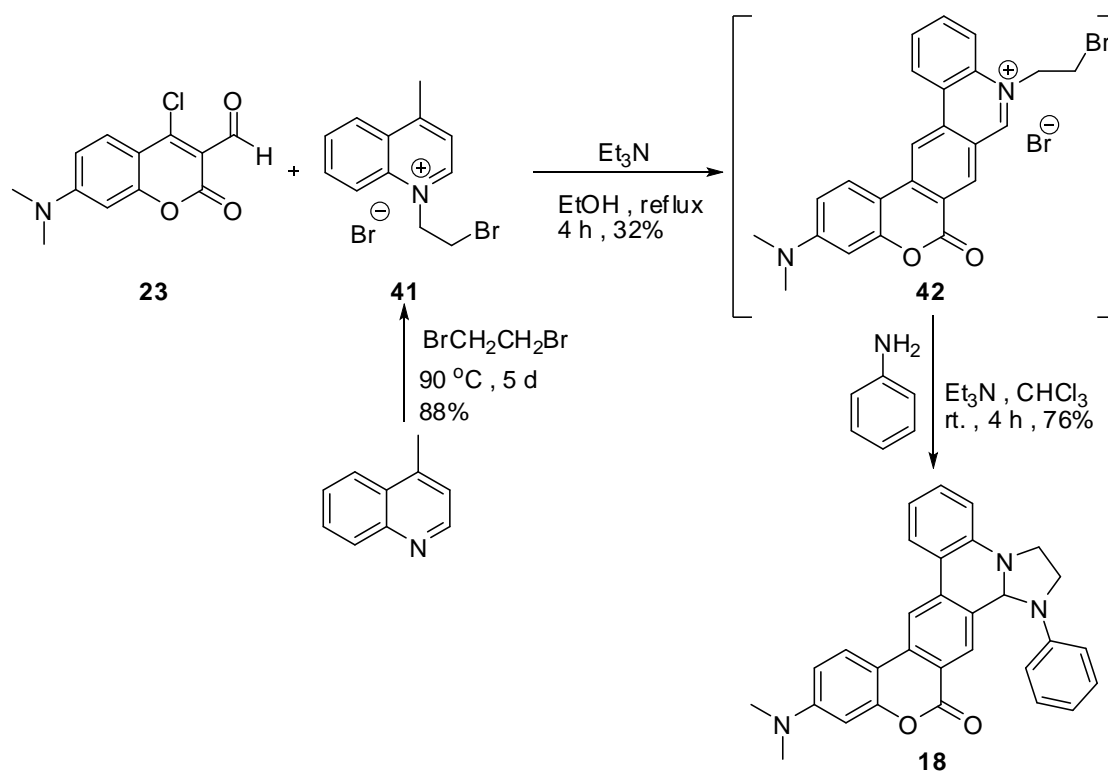


圖 三十三、化合物 **18** 的合成路徑

首先將 4-甲基喹啉(4-methylquinoline)與 1,2-二溴乙烷 (1,2-dibromoethane)在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下反應五天，若有固體即可過濾固體得到化合物 **41**¹⁹，若溫度超過 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 容易得到雙取代的副產物，所以溫度必須控制精準。將化合物 **23** 與化合物 **41** 溶於乙醇下加入三乙基胺迴流反應 4 小時，回室溫後過濾固體，得到化合物 **42**，化合物 **42** 溶於氯仿中加入苯胺與三乙基胺室溫反應 4 小時²⁰，可得到化合物 **18**，其反應機構如圖三十四所示。苯胺氮上孤電子對攻打到化合物 **42** 結

構上 iminium 接氮之碳，接著電子轉移至氮上形成化合物 **43**，接著三乙基胺當鹼將化合物 **43** 去質子化形成中性分子(**44**)，化合物 **44** 氮上孤電子對攻打到接溴之碳上形成化合物 **45**，三乙基胺再次抓取氮質子得到化合物 **18**。

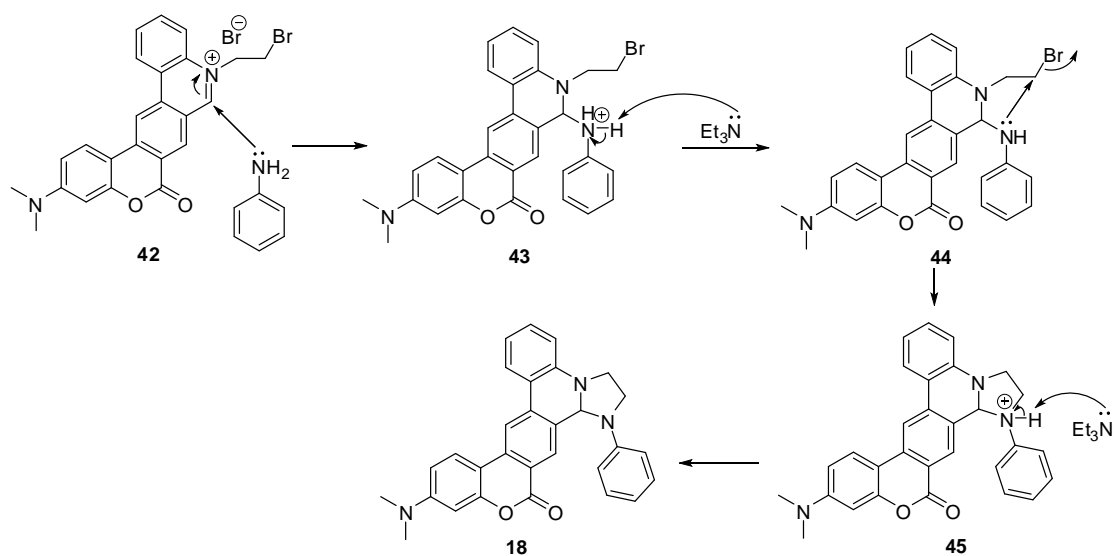


圖 三十四、推測生成化合物 **18** 之反應機構

接著合成 pH 值調控與可鎖定的分子，化合物 **19-21** 之合成路徑，如圖三十五所示。

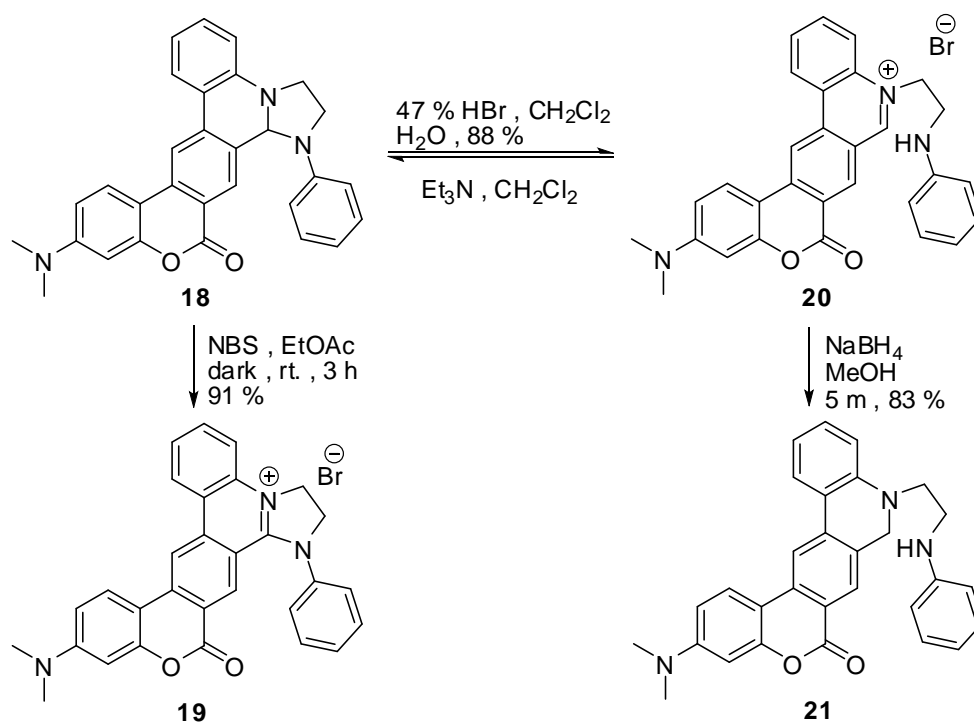


圖 三十五、化合物 19-21 的合成路徑

化合物 18 溶於乙酸乙酯中加入 *N*-溴琥珀醯亞胺 (*N*-bromosuccinimide, NBS) 避光室溫反應 3 小時²¹，過濾固體得到化合物 19，化合物 18 溶於二氯甲烷中加入水和 47 % 氫溴酸 (hydrobromic acid, HBr) 過濾固體得到化合物 20，化合物 20 溶於甲醇中加入氫硼化鈉進行還原反應得到化合物 21。

化合物 18、19、20、21 各別溶於氯甲烷中之顏色差異，如圖三十六。化合物 18 為無色，化合物 19 為深黃色，化合物 20 為紅色，化合物 21 為無色。

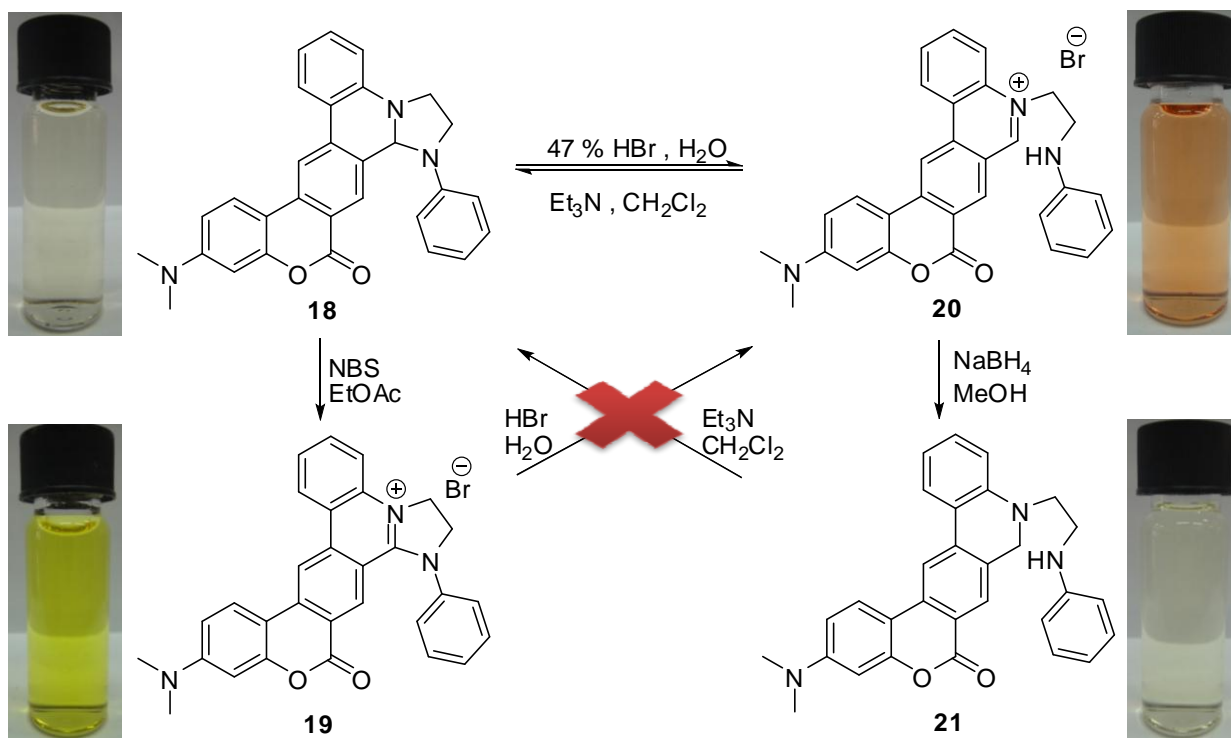


圖 三十六、化合物 **18**、**19**、**20**、**21** 之顏色差異

並且由紫外-可見光吸收光譜證明其顏色差異，如圖三十七所示。化合物 **18-21** 溶於氘甲烷中，濃度為 1×10^{-5} M，可看出化合物 **18** 之最大吸收波峰 $\lambda_{\max} = 375$ nm，顏色為無色，化合物 **19** 之最大吸收波峰 $\lambda_{\max} = 426$ nm，顏色為深黃色，化合物 **20** 之最大吸收波峰 $\lambda_{\max} = 494$ nm，顏色為紅色，化合物 **21** 之最大吸收波峰 $\lambda_{\max} = 387$ nm，顏色為無色。

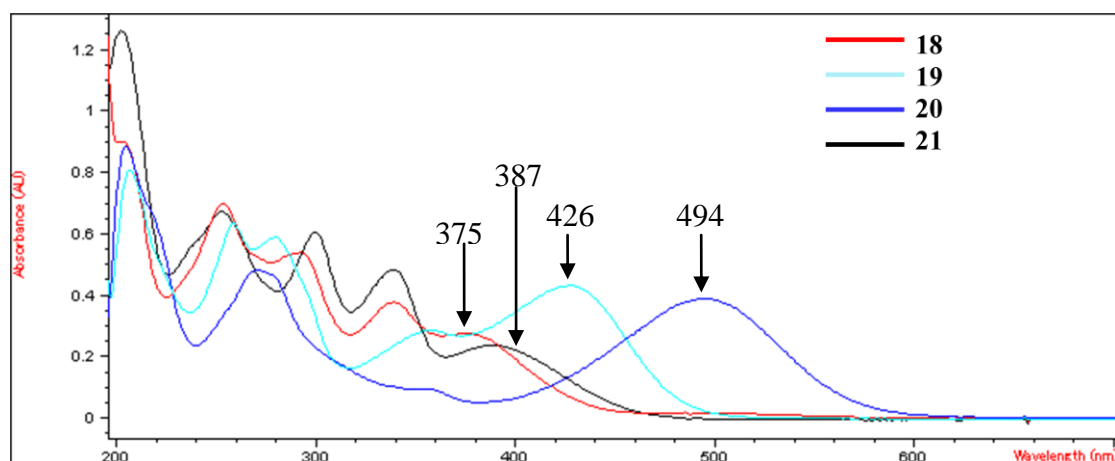


圖 三十七、化合物 **18-21** (1×10^{-5} M 溶於氯甲烷) 的 uv-vis 吸收光譜

由螢光放射光譜發現，化合物 **18** 螢光強度為 6.6，化合物 **19** 為弱螢光，而化合物 **20** 螢光強度為 0.6，化合物 **21** 為強螢光，如圖三十八。

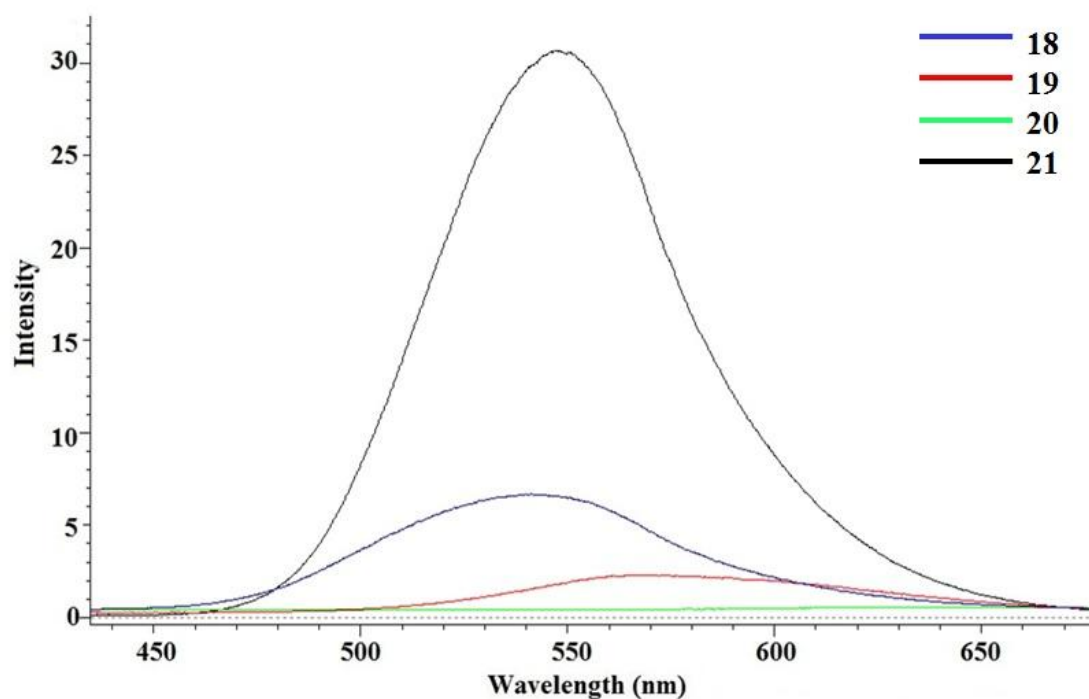


圖 三十八、化合物 **18-21** 的螢光放射光譜

為了證明化合物 **18** 和 **20** 藉由 pH 值調控可互相轉換，所以取化合物 **18** 藉由加入酸或取化合物 **20** 加入鹼的方法測其 uv-vis 吸收光譜。首先配置 50mL 氰甲烷與 50mL 水之混合溶液，取化合物 **18** (1.35 mg, 2.94×10^{-3} mmol) 溶於 30 mL 之 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中，滴入 47% 氫溴酸至 pH 值為 3 時，反應 2 分鐘以上，取一些測 uv-vis 吸收光譜，再到回母液瓶中，接著滴入三乙基胺至 pH 值為 9 時，反應 2 分鐘以上，取一些測 uv-vis 吸收光譜，同樣的方法來回 8 次測得，如圖三十九所示，並將波長為 375 nm 和 494 nm 與吸收值做圖(圖四十)，可看出化合物 **18** 加入酸後可轉變成化合物 **20** 且化合物 **20** 加入鹼後可回到化合物 **18**，證明了化合物 **18**、**20** 可藉由 pH 值調控互相轉換。

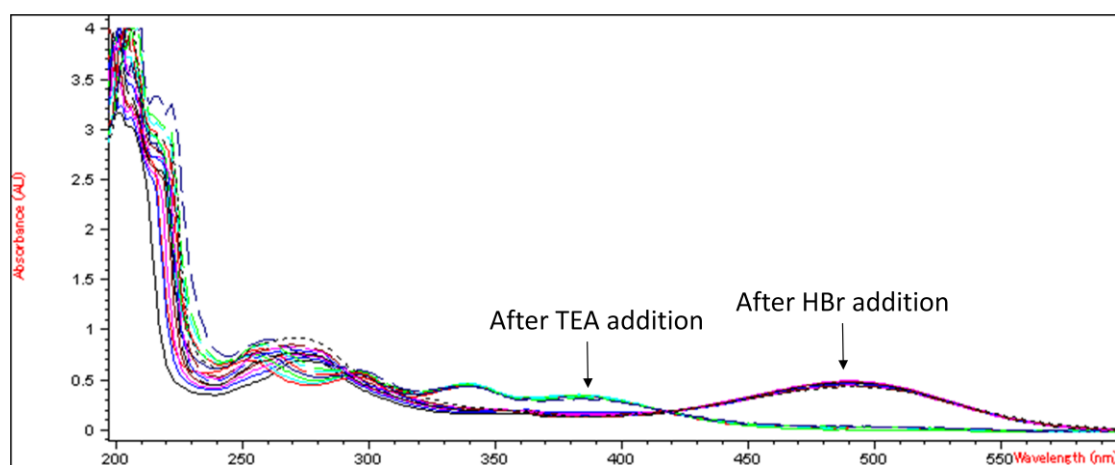


圖 三十九、化合物 **18**、**20** pH cycle uv-vis 吸收光譜

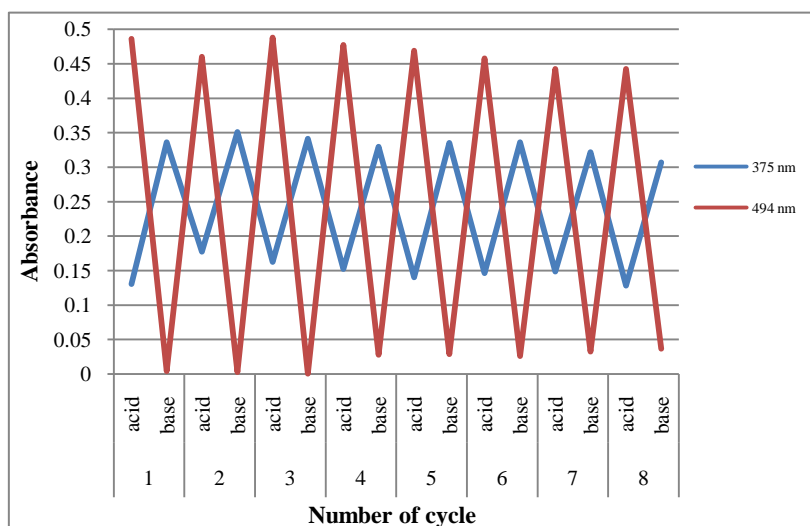


圖 四十、化合物 **18**、**20** 在波長 375 nm 和 494 nm 之 pH cycle

接下來測試化合物 **18** 加入 NBS 與化合物 **20** 加入 NaBH_4 鎖定分子後之化合物 **19** 與 **21**，看看是否能將化合物 **19** 加入氫溴酸後轉換成化合物 **20**，而化合物 **21** 加入三乙基胺後是否能轉換成化合物 **18**，並由 uv-vis 吸收光譜觀察其變化。首先取化合物 **19** 溶於 CH_2Cl_2 中當母液，取母液 10 mL 與 10 mL H_2O 混合形成雙相溶液($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$)後，取有機層測得未加氫溴酸前之吸收光譜，再取母液 10 mL 與 10 mL H_2O 混合後滴入氫溴酸至 pH 值為 3，取有機層測得吸收光譜發現，只在濃度上有些許差異，吸收波峰無明顯改變並且無法轉變成化合物 **20**，利用同樣的方法取化合物 **21** 溶於 CH_2Cl_2 中當母液，取母液 10 mL 與 10 mL H_2O 混合形成雙相溶液($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$)後，取有機層測得未加入三乙基胺前之吸收光譜，再取母液 10 mL 與 10 mL H_2O 混合後滴入三乙基胺至 pH 值為 9，取有機層測得吸收光譜，同樣的只在濃度

上有些許差異，吸收波峰無明顯改變並且無法轉變成化合物 **18**，而在 250 nm 附近吸收值上升許多，在此可能是受到加入三乙基胺後的三乙基胺的吸收波峰干擾所致，如圖四十一所示。

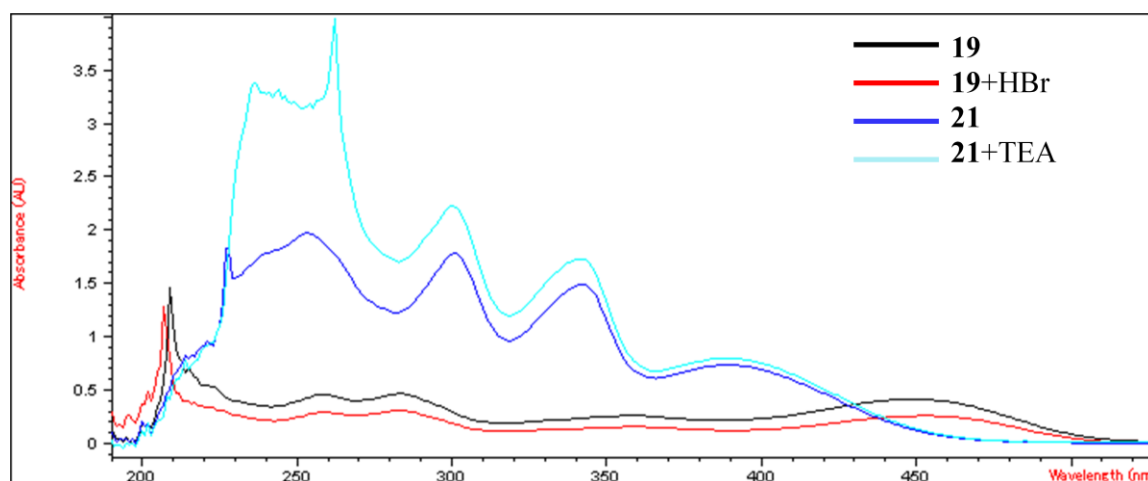


圖 四十一、化合物 **19** 加酸前後與化合物 **21** 加鹼前後之 uv-vis 吸收光譜

肆、結論

我們縮短了化合物 **26** 的合成步驟並且提升了產率，產率為 82%，接著順利合成出化合物 **12**、**13**，實驗結果可從 uv-vis 吸收光譜與螢光光譜證明化合物 **12**、**13** 對光敏感，可藉由照光或加入氧化劑兩種方式進行氧化，形成化合物 **39**、**40**，且化合物 **12**、**13** 螢光強度由照光前從強螢光變成照光後為弱螢光，可做為螢光氧化還原分子開關，而使化合物 **12** 照光後產生藍位移，而化合物 **13** 照光後產生紅位移，原因可能是結構上的差異造成。另外也合成出化合物 **18**、**19**、**20**、**21**，可從 uv-vis 吸收光譜與螢光光譜證明我們增加了化合物之顏色的差異度與螢光的變化兩種輸出性質(output property)，同樣地，化合物 **18**、**19** 可藉由 pH 值調控並且可進一步鎖定形成化合物 **20**、**21** 之分子開關。

伍、實驗部份

一、儀器設備及試藥來源

10. 熔點測定使用 MEL-TEMP II 熔點測定儀，溫度未經校正。
11. 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 (cm^{-1})，僅列出特定吸收峰。
12. 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。
13. 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。
14. 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 (CDCl_3)、甲醇(methanol- 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)。
15. 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。
16. 薄層色層分離 (thin layer chromatography) 使用德國默克藥廠 Silica gel 60 F₂₅₄ 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。

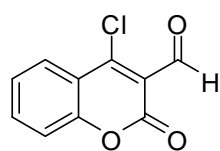
17. 減壓濃縮使用 BüCHI R114 迴旋蒸發儀和 SIBATA WJ-20 循環水流抽氣機，室溫下真空度約為 25 mmHg。
18. 有機合成所使用的一般試藥均購自日本東京化成工業株式會社 (TCI)、美國 Fisher、英國 Lancaster、美國 Aldrich 及 Janssen 藥廠。反應、萃取及沖提用的溶劑如三乙基胺、甲醇、乙醇、正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷均為層析級，購自美國 Tedia 藥廠。試劑及溶劑除經特別註明外，均購入後直接使用。
19. 吸收度測定使用美國安捷倫公司 HP 8453 型紫外光譜儀，且使用 1 cm 徑長的石英 cell，再以所要測的溶劑進行背景校正。
20. 螢光放射光譜是由 HITACHI F-4500 fluorescence spectrophotometer 所測定，且使用 1 cm 徑長的石英 cell.

二、化合物的合成

化合物 22、23 的合成

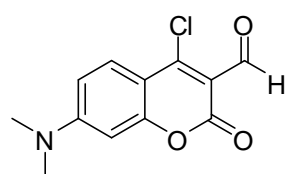
將 DMF (2 mL) 和 POCl₃ (2 mL) 冰浴下反應 30 分鐘，再倒入溶於 DMF (10 mL) 中的 4-羥基香豆素或 7-二甲基胺-4-羥基香豆素 (1.42 g)，加熱至 60°C 反應 12 小時，反應結束後靜置室溫，加入至冰水中，過濾固體，再以二氯甲烷和水萃取，取有機層並利用減壓旋轉濃縮器移除溶劑，即可得到產物。

Compound 22



產率 88%; $R_f = 0.42$ (40% EtOAc/hexanes); mp 119–122 °C (lit¹⁶ 120–122 °C).

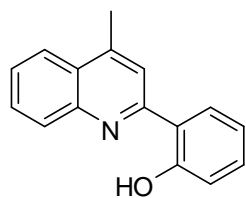
Compound 23



產率 91%; $R_f = 0.45$ (40% EtOAc/hexanes); mp 184–186 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 10.30 (s, 1H), 7.86 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H), 6.71 (dd, $J = 9.3, 2.7$ Hz, 1H), 6.44 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H), 3.17 (s, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 187.1, 159.9, 156.1, 155.6, 154.4, 129.1, 111.3, 110.9, 107.9, 97.0, 40.6; IR ν (KBr) 1718, 1681, 1615, 1555, 1504, 1384, 1146, 822

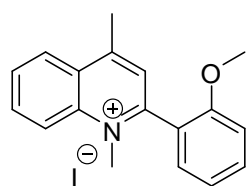
cm⁻¹; HRMS (EI) calcd for C₁₂H₁₀ClNO₃ [M⁺] 251.0349, found 251.0350.

2-(4'-methylquinolinyl)-2-phenol (26)



取 2'-hydroxyacetophenone (1.5 g, 11.0 mmol) 和 2'-aminoacetophenone (1.5 g, 11.0 mmol) 溶於 5 mL 的 EtOH，加入 KOH (618 mg, 11.0 mmol)，於封管中並加熱至 160 °C 下反應 24 小時，反應結束後靜置回室溫，以減壓旋轉濃縮機將溶劑抽除掉，CH₂Cl₂ 和水萃取，取有機層並用無水硫酸鎂除水，再以減壓旋轉濃縮機將溶劑抽除掉，利用管柱色層分離或再結晶，即可得黃色固體，產率 82%；R_f = 0.52 (10% EtOAc/hexanes)；mp 79–81 °C (lit¹⁷ 79–81 °C)；¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.04–7.94 (m, 3H), 7.88 (s, 1H), 7.73 (ddd, *J* = 8.4, 6.9, 1.5 Hz, 1H), 7.57 (ddd, *J* = 8.4, 6.9, 1.5 Hz, 1H), 7.36 (ddd, *J* = 8.4, 7.2, 1.8 Hz, 1H), 7.08 (dd, *J* = 8.1, 1.2 Hz, 1H), 6.95 (ddd, *J* = 8.1, 6.9, 1.2 Hz, 1H), 2.80 (d, *J* = 0.9 Hz, 3H).

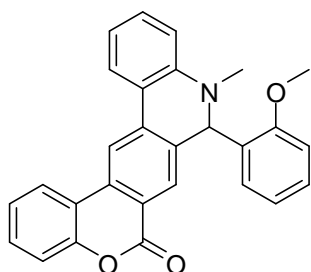
Compound 27



取化合物 **26** (300 mg, 1.3 mmol)，和 iodomethane (6 mL) 於封管中，加熱至 160 °C 下反應 3 天，靜置到室溫後，利用抽氣過濾及 EtOAc 沖洗數次後得到固體，再利用管柱色層分離，即可得到產物。黃色固體，產率 52%；R_f = 0.33

(5% MeOH/CH₂Cl₂); mp 203–205 °C; ¹H NMR (CD₃OD, 300 MHz) δ 8.57 (dd, *J* = 8.4, 1.2 Hz, 1H), 8.56 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 8.29 (ddd, *J* = 9.0, 7.2, 1.5 Hz, 1H), 8.08 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.74 (ddd, *J* = 9.0, 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.59 (dd, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.28 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 4.35 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 3.06 (s, 3H).

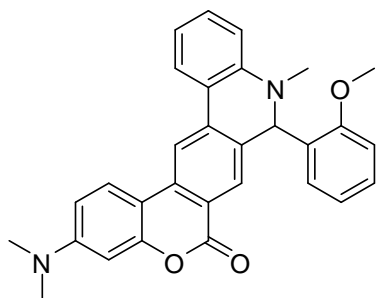
Compound 12



取化合物 **22** (200 mg, 0.96 mmol)和化合物 **27** (375 mg, 0.96 mmol)溶於 10 mL 的 EtOH 中，再加入三乙基胺(0.20 mL, 1.44 mmol)，加熱至 90 °C 下反應 3 小時，反應結束後靜置至回室溫，過濾固體得到化合物 **28**，再取化合物 **28** 溶於 MeOH 中加入還原劑 NaBH₄，利用管柱色層分離，即可得到亮黃色固體，產率 45%; R_f = 0.41 (20% EtOAc/hexanes); mp 209–212 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.44 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.16 (dd, *J* = 8.7, 1.8 Hz, 1H), 7.93 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 7.43 (td, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.36–7.25 (m, 3H), 7.15 (ddd, *J* = 8.4, 7.5, 1.8 Hz, 1H), 6.99 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 6.93–6.63 (m, 2H), 6.68 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.65 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 6.24 (s, 1H), 3.94 (s, 3H), 2.92 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 161.0, 155.3, 151.2, 146.6, 137.4, 136.7, 133.5, 131.5, 130.0, 129.8, 129.1, 128.9, 127.5, 124.3, 124.2, 122.5, 120.7, 119.8, 119.4, 118.2, 117.7, 117.4, 114.6, 112.4, 110.8, 58.6, 55.4, 36.8; IR ν (KBr) 3064, 2882, 1717, 1603,

1410, 1238, 1160, 752 cm^{-1} ; HRMS (EI) m/z calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ [M^+] 419.1521, found 419.1518.

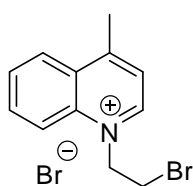
Compound 13



取化合物 **23** (200 mg, 0.80 mmol) 和化合物 **27** (311 mg, 0.80 mmol) 溶於 10 mL 的 EtOH 中，再加入三乙基胺(0.17 mL, 1.20 mmol)，加熱至 90 $^{\circ}\text{C}$ 下反應 3 小時，反應結束後靜

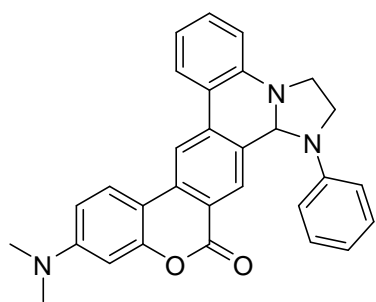
置至回室溫，過濾固體得到化合物 **29**，再取化合物 **29** 溶於 MeOH 中加入還原劑 NaBH_4 ，利用管柱色層分離，即可得到亮黃色固體，產率 51%; $R_f = 0.26$ (15% EtOAc/hexanes); mp 187–190 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.19 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 7.87 (t, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.28 (td, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 1H), 7.12 (td, $J = 8.7, 1.8$ Hz, 1H), 6.98 (dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 6.66–6.59 (m, 3H), 6.48 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H), 6.17 (s, 1H), 3.92 (s, 3H), 2.96 (s, 6H), 2.89 (s, 3H); IR ν (KBr) 2924, 2854, 1712, 1614, 1242, 1134, 755 cm^{-1} ; HRMS (EI) m/z calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ [M^+] 462.1943, found 462.1935.

2-bromo-ethyl-4-methyl-quinolinium bromide (41)



取 4-methylquinoline (5 g) 溶於 30 mL 的 1,2-dibromoethane 中，並加熱至 90 °C，反應 5 天，反應中若有固體析出，即過濾固體，濾液再加入 5 mL 的 1,2-dibromoethane 繼續反應，得米黃色固體，產率 88%; mp 198–200 °C (lit¹⁹ 271–272 °C); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ 9.45 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 8.64 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 8.57 (dd, *J* = 5.7, 1.2 Hz, 1H), 8.26 (ddd, *J* = 8.4, 7.2, 1.5 Hz, 1H), 8.14 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 8.06 (td, *J* = 7.5, 0.9 Hz, 1H), 5.49 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 4.13 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 3.03 (s, 3H).

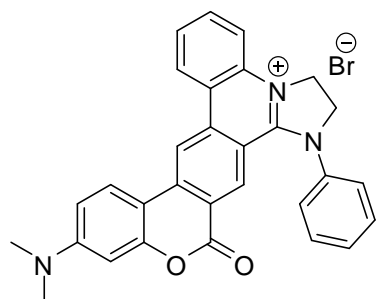
Compound 18



取化合物 **23** (205 mg, 0.81 mmol)，溶於 12 mL 乙醇中，再取化合物 **41** (268 mg, 0.81 mmol) 和三乙基胺 (169 μL, 1.21 mmol) 室溫下加入，迴流反應 4 小時可得中間產物 **42**，接著再取 **42** (200 mg, 0.38 mmol) 和苯胺 (0.034 mL, 0.38 mmol)，溶於 10 mL 的氯仿中，加入三乙基胺 (0.16 mL, 1.14 mmol)，室溫反應 4 小時，反應結束後加入 20 mL 的水與 10 mL 的鹼水萃取，利用管柱色層分離，最後用甲醇再結晶，即可得到土黃色固體，產率 76%; *R*_f = 0.22

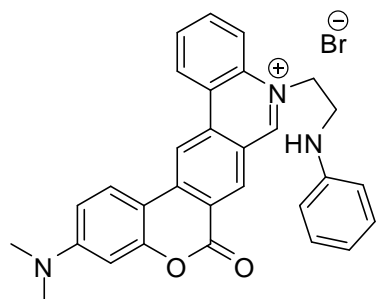
(50% EtOAc/hexanes); mp 238–240 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.24 (s, 1H), 8.05 (s, 1H), 8.03 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H), 7.41 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1H), 7.31–7.25 (m, 2H), 7.08 (td, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 1H), 6.86 (td, $J = 6.3, 0.9$ Hz, 2H), 6.74 (m, 3H), 6.59 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 5.37 (s, 1H), 4.12–4.04 (m, 1H), 3.97–3.92 (m, 1H), 3.70–3.65 (m, 1H), 3.40–3.36 (m, 1H), 3.60 (s, 6H); IR ν (KBr) 2924, 2853, 1721, 1617, 1362, 1244, 1133, 750 cm^{-1} ; HRMS (EI) m/z calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ [M^+] 459.1947, found 459.1936.

Compound 19



取化合物 **18** (70 mg, 0.15 mmol) 溶於 15 mL 的 EtOAc 中，加入 NBS (30 mg, 0.17 mmol)，室溫下反應 3 小時，過濾固體，得褐色固體，產率 91%；mp 330 °C (dec.); ^1H NMR (CD_3OD , 300 MHz) δ 8.91 (s, 1H), 8.78 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.89 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.76–7.62 (m, 7H), 6.73 (dd, $J = 9.0, 2.7$ Hz, 1H), 6.36 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H), 4.98–4.80 (m, 2H), 4.70–4.60 (m, 2H), 3.05 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ 160.9, 155.0, 154.9, 153.7, 141.2, 140.2, 139.9, 134.8, 133.8, 132.8, 132.6, 132.0, 127.9, 127.1, 126.8, 126.4, 121.3, 119.2, 117.0, 115.8, 113.1, 110.9, 105.4, 99.0, 55.7, 48.0, 40.2; IR ν (KBr) 3403, 1733, 1610, 1570, 1545, 1388, 1269, 1131, 775 cm^{-1} ; HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{BrN}_3\text{O}_2$ [$\text{M} + \text{H}^+$] 538.1130, found 538.1131.

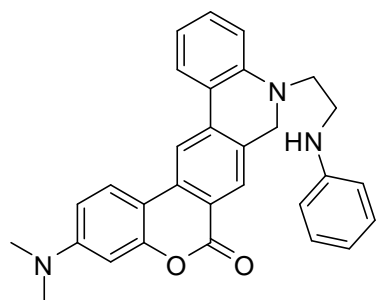
Compound 20



取化合物 **18** (100 mg, 0.22 mmol) 溶於二氯甲烷 5 mL 中，加入水 5 mL 再加入 1 mL 之 47% HBr，反應 1 小時，取水層並過濾固體即得紅色固體，產率 88%；mp 230 °C (dec.)；¹H

NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ 10.01 (s, 1H), 9.43 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 9.39 (s, 1H), 9.17 (s, 1H), 8.60 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H), 8.57 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.14 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 8.09 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.05 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.83 (dd, *J* = 9.6, 1.8 Hz, 1H), 6.59–6.54 (m, 4H), 5.86 (s, 1H), 5.10–5.09 (m, 2H), 3.83–3.70 (m, 2H), 3.09 (s, 6H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ 159.6, 155.4, 153.9, 153.8, 147.4, 141.9, 137.2, 137.1, 133.9, 132.9, 130.0, 129.1, 127.1, 126.4, 125.2, 120.8, 120.3, 119.7, 116.7, 114.0, 112.3, 109.8, 104.9, 98.2, 56.7, 41.6, 39.6; IR ν (KBr) 3391, 3016, 2566, 1745, 1598, 1377, 1119, 761, 616 cm⁻¹.

Compound 21



取化合物 **19** (100 mg, 0.19 mmol) 溶於 25 mL 之 MeOH 中加入還原劑 NaBH₄ (21 mg, 0.56 mmol)，利用管柱色層分離，即可得到橘色固體，產率 83%；R_f = 0.23 (20%

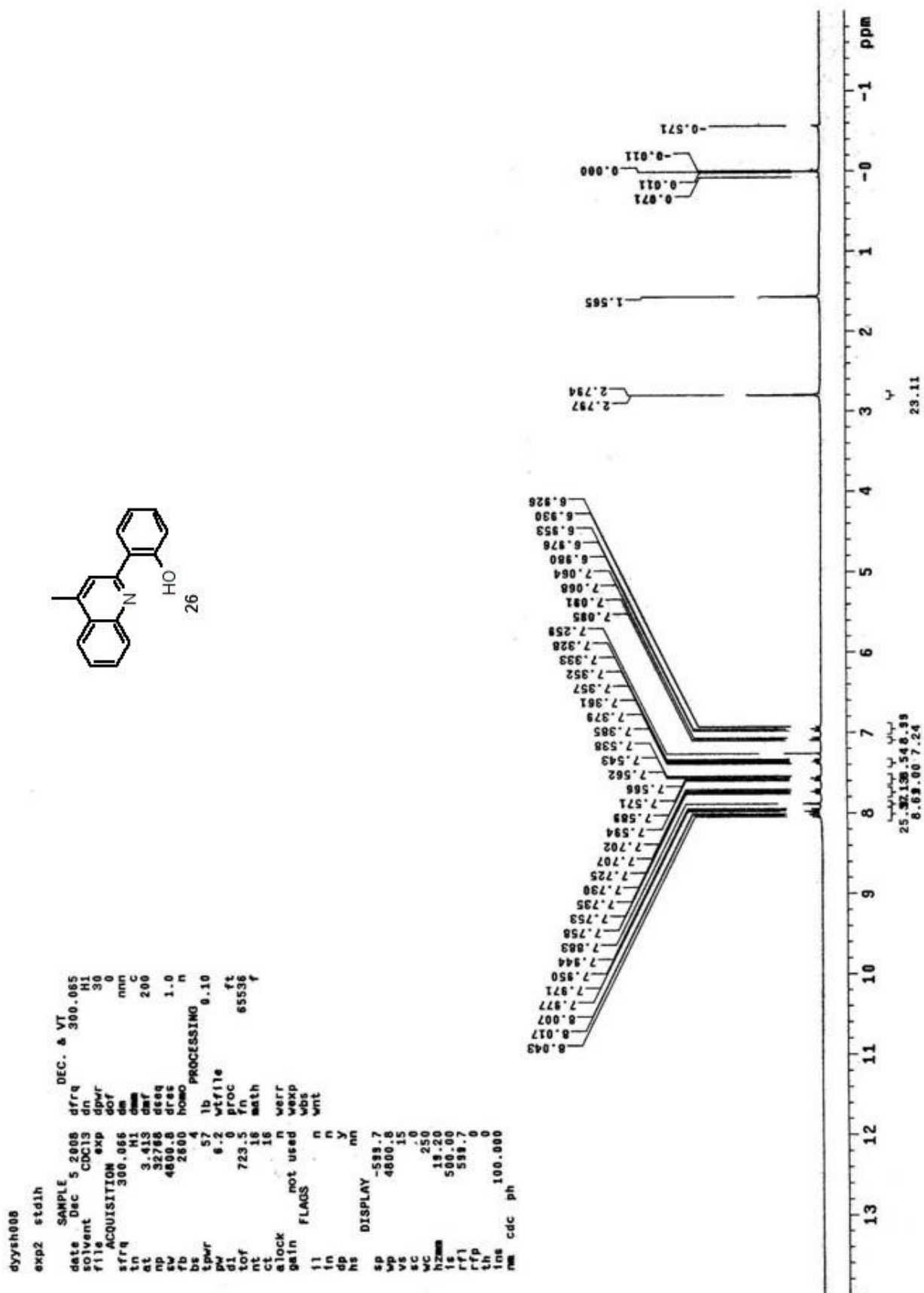
EtOAc/hexanes); mp 185–187 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.18 (s, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.95 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.91 (dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.31 (td, *J* = 8.4, 1.5 Hz, 1H), 7.19 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 2H), 6.93 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.73 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.72 (dd, *J* = 9.0, 2.7 Hz, 1H), 6.63 (dd, *J* = 8.7, 1.2 Hz, 2H), 6.60 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 4.38 (s, 2H), 3.86 (s, 1H), 3.47 (t, *J* = 5.7 Hz, 2H), 3.06 (t, *J* = 5.7 Hz, 2H), 3.07 (s, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 161.8, 152.8, 151.7, 147.7, 146.9, 138.2, 135.3, 131.1, 130.8, 129.3, 127.0, 125.0, 123.2, 121.9, 118.5, 117.8, 117.4, 113.5, 113.0, 112.9, 109.1, 106.8, 99.2, 52.4, 49.7, 40.4, 40.1; IR ν (KBr) 3372, 1706, 1620, 1604, 1497, 1283, 1131, 745 cm⁻¹; HRMS (EI) *m/z* calcd for C₃₀H₂₇N₃O₂ [M⁺] 461.2103, found 461.2115.

陸、參考文獻

1. *Molecular Switches*; Feringa, B. L., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2001.
2. Shiraishi, Y.; Tokitoh, Y.; Nishimura, G.; Hirai, T. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2611–2614.
3. Tashiro, R.; Sugiyama, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2094–2097.
4. de Silva, S. A.; Loo, K. C.; Amorelli, B.; Pathirana, S. L.; Nyakirang'ani, M.; Dharmasena, M.; Demarais, S.; Dorcley, B.; Pullay, P.; Salih, Y. A. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2791–2795.
5. D'Souza, F.; Chitta, R.; Gadde, S.; Zandler, M. E.; McCarty, A. L.; Sandanayaka, A. S. D.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4338–4347.
6. Richmond, C. J.; Parenty, A. D. C.; Song, Y. F.; Cooke, G.; Cronin, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13059–13065.
7. (a) Fan, M. G.; Yu, L.; Zhao, W. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Crano, J. C., Gugliemetti, R. J., Eds.; Plenum: New York, 1999; Vol. 1, pp 141–206. (b) Yokoyama, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717–1740. (c) Yokoyama, Y. In *Molecular Switches*; Feringa, B. L., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2001; pp 107–121.
8. (a) D'Souza, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 923–924. (b) D'Souza, F.; Deviprasad, G. R. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4601–4609.
9. Domling, A.; Ugi, I.; *Angew. Chem. Int. Ed* **2000**, *39*, 3168–3210.
10. Waldeck, D. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415–436.

11. Saltiel, J.; Waller, A. S.; Sears, D. F. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2453–2465.
12. Papper, V.; Likhtenshtein, G. I.; Medvedeva, N.; Khoudyakov, D. V. *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, *122*, 79–85.
13. Suzuki, T.; Migita, A.; Higuchi, H.; Kawai, H.; Fujiwara, K.; Tsuji, T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6837–6840.
14. Zhou, C.; Zhao, Y.; Zhang, J.; Yang, W.; Li, Y. *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 292–295.
15. Chen, J. J.; Li, K. T.; Yang, D. Y. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1658–1661.
16. Strakova, I.; Petrova, M.; Belyakov, S.; Strakovs, A. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2003**, *39*, 1608–1616.
17. Liu, S.F.; Seward, C.; Aziz, H.; Hu, N.X.; Popovic', Z.; Wang, S. *Organometallics*, **2000**, *19*, 5709–5714.
18. Jose' Marco-Contelles,; Elena Pe'rez-Mayoral,; Abdelouahid Samadi,; Mari'a do Carmo Carreiras,; Elena Soriano *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2652–2671.
19. Parenty, A. D. C.; Song, Y. F.; Richmond, C. J.; Cronin, L. *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 2253–2256.
20. Richmond, C. J.; Eadie, R. M.; Parenty, A. D. C.; Cronin, L. *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 8196–8202.
21. Parenty, A. D. C.; Smith, L. V.; Pickering, A. L.; Long, D. L.; Leroy Cronin *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5934–5946.

圖表：化合物 26 的氫核磁共振光譜圖



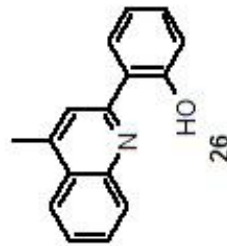
圖表：化合物 26 的質譜圖

```

LIST: hei9923-c3          05-May-10 REG : 05:17.8 #9
Samp: sh001              Start : 10:05:05 780
Mode: EI +VE +LMR       ESCAN (EXP) UP HR NRM
Oper:
Limit: ( 0)
      (441) C29.H47.N.O2
Peak: 1000.00 mmu      R+D: -2.0 > 60.0
Data: +/-557>674      (CMASS : converted; CMASS : converted | CMASS : conve

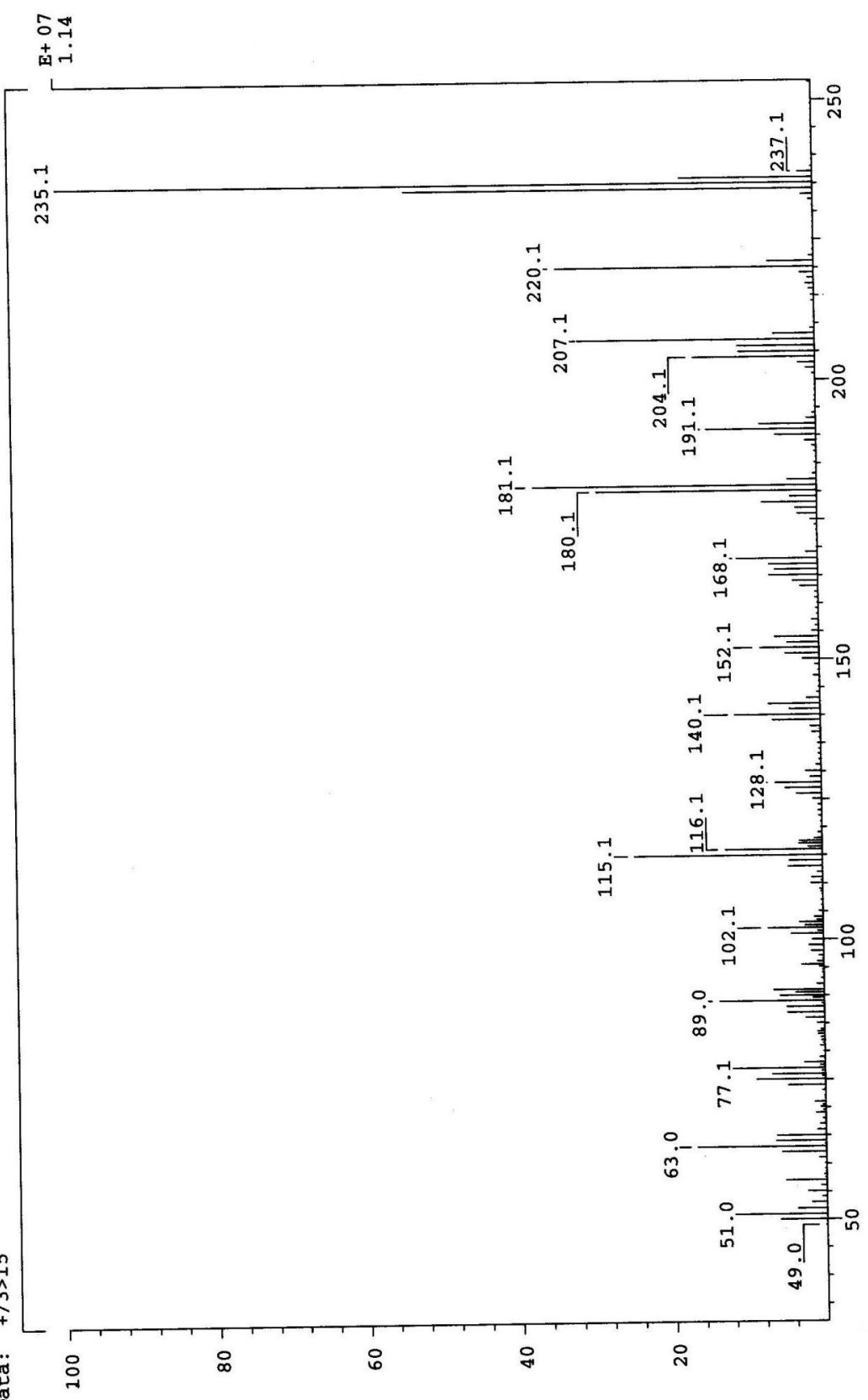
```

Mass	Intensity	%RA	Flags	Delta	R+D	Composition
13908				(mmu)		
235.0990	13908480	100.00	#	0.7	11.0	C16.H13.N.O



SPEC: lei0119
 Samp: shool
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper: 235.1 Inten: 11423477
 Base: 235.1 RIC: 93573873
 Peak: 1000.00 mmu
 Data: +/3>15

26-Apr-10 REG: 00:27.7 #9
 Start: 21:21:45 66
 Inlet: 45 > 500
 Masses: 502
 #peaks: 502



圖表：化合物 **26** 的 X-ray 單晶繞射數據

Table 1. Crystal data and structure refinement for sh01m.		
Identification code	sh01m	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₃ N O	
Formula weight	235.27	
Temperature	297(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 29.9868(17) Å	α = 90°.
	b = 9.3286(5) Å	β = 130.4040(10)°.
	c = 22.7246(13) Å	γ = 90°.
Volume	4840.7(5) Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	1.291 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.081 mm ⁻¹	
F(000)	1984	
Crystal size	0.69 x 0.53 x 0.38 mm ³	
Theta range for data collection	1.78 to 26.04°.	
Index ranges	-33 ≤ h ≤ 36, -11 ≤ k ≤ 11, -28 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	13399	
Independent reflections	4774 [R(int) = 0.0209]	
Completeness to theta = 26.04°	99.7 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.874463	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4774 / 0 / 333	
Goodness-of-fit on F ²	1.019	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0401, wR2 = 0.1160	
R indices (all data)	R1 = 0.0686, wR2 = 0.1355	
Largest diff. peak and hole	0.136 and -0.137 e.Å ⁻³	

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

for sh01m. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	191(1)	4190(1)	-844(1)	77(1)
N(1)	520(1)	2411(1)	220(1)	54(1)
C(1)	-326(1)	4253(2)	-1000(1)	59(1)
C(2)	-750(1)	5179(2)	-1581(1)	70(1)
C(3)	-1283(1)	5294(2)	-1768(1)	78(1)
C(4)	-1409(1)	4499(2)	-1384(1)	82(1)
C(5)	-993(1)	3583(2)	-809(1)	71(1)
C(6)	-442(1)	3420(2)	-596(1)	53(1)
C(7)	2(1)	2446(1)	37(1)	51(1)
C(8)	-111(1)	1581(2)	442(1)	55(1)
C(9)	306(1)	709(2)	1032(1)	55(1)
C(10)	869(1)	687(2)	1243(1)	53(1)
C(11)	955(1)	1564(2)	815(1)	54(1)
C(12)	1510(1)	1593(2)	1018(1)	67(1)
C(13)	1957(1)	783(2)	1611(1)	77(1)
C(14)	1874(1)	-100(2)	2030(1)	76(1)
C(15)	1343(1)	-153(2)	1849(1)	66(1)
C(16)	176(1)	-207(2)	1449(1)	72(1)
O(2)	2467(1)	8260(1)	3955(1)	80(1)
N(2)	2823(1)	9928(1)	5067(1)	57(1)
C(17)	1966(1)	8126(2)	3838(1)	62(1)
C(18)	1533(1)	7232(2)	3241(1)	73(1)
C(19)	1016(1)	7038(2)	3090(1)	76(1)
C(20)	915(1)	7719(2)	3535(1)	78(1)
C(21)	1340(1)	8610(2)	4121(1)	70(1)
C(22)	1872(1)	8852(2)	4293(1)	56(1)
C(23)	2316(1)	9840(2)	4916(1)	54(1)
C(24)	2212(1)	10698(2)	5335(1)	57(1)
C(25)	2621(1)	11627(2)	5892(1)	55(1)
C(26)	3168(1)	11715(2)	6064(1)	55(1)
C(27)	3249(1)	10840(2)	5630(1)	57(1)
C(28)	3781(1)	10893(2)	5774(1)	71(1)

C(29)	4217(1)	11785(2)	6324(1)	83(1)
C(30)	4140(1)	12667(2)	6752(1)	83(1)
C(31)	3631(1)	12637(2)	6626(1)	70(1)
C(32)	2487(1)	12562(2)	6303(1)	68(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for sh01m.

O(1)-C(1)	1.3485(18)
O(1)-H(1A)	0.97(2)
N(1)-C(7)	1.3239(16)
N(1)-C(11)	1.3660(18)
C(1)-C(2)	1.389(2)
C(1)-C(6)	1.4090(19)
C(2)-C(3)	1.365(2)
C(2)-H(2B)	0.9300
C(3)-C(4)	1.372(2)
C(3)-H(3A)	0.9300
C(4)-C(5)	1.371(2)
C(4)-H(4A)	0.9300
C(5)-C(6)	1.397(2)
C(5)-H(5A)	0.9300
C(6)-C(7)	1.4780(19)
C(7)-C(8)	1.4210(18)
C(8)-C(9)	1.360(2)
C(8)-H(8A)	0.9300
C(9)-C(10)	1.4245(19)
C(9)-C(16)	1.5027(19)
C(10)-C(11)	1.4171(19)
C(10)-C(15)	1.411(2)
C(11)-C(12)	1.4101(19)
C(12)-C(13)	1.358(2)
C(12)-H(12A)	0.9300
C(13)-C(14)	1.396(2)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(15)	1.364(2)
C(14)-H(14A)	0.9300
C(15)-H(15A)	0.9300
C(16)-H(16A)	0.9600
C(16)-H(16B)	0.9600
C(16)-H(16C)	0.9600
O(2)-C(17)	1.3508(18)
O(2)-H(2A)	0.95(2)
N(2)-C(23)	1.3265(17)

N(2)-C(27)	1.3681(19)
C(17)-C(18)	1.392(2)
C(17)-C(22)	1.4096(19)
C(18)-C(19)	1.363(2)
C(18)-H(18A)	0.9300
C(19)-C(20)	1.384(2)
C(19)-H(19A)	0.9300
C(20)-C(21)	1.374(2)
C(20)-H(20A)	0.9300
C(21)-C(22)	1.394(2)
C(21)-H(21A)	0.9300
C(22)-C(23)	1.477(2)
C(23)-C(24)	1.4246(18)
C(24)-C(25)	1.359(2)
C(24)-H(24A)	0.9300
C(25)-C(26)	1.4212(19)
C(25)-C(32)	1.5096(18)
C(26)-C(27)	1.4181(19)
C(26)-C(31)	1.413(2)
C(27)-C(28)	1.407(2)
C(28)-C(29)	1.359(2)
C(28)-H(28A)	0.9300
C(29)-C(30)	1.402(2)
C(29)-H(29A)	0.9300
C(30)-C(31)	1.361(2)
C(30)-H(30A)	0.9300
C(31)-H(31A)	0.9300
C(32)-H(32A)	0.9600
C(32)-H(32B)	0.9600
C(32)-H(32C)	0.9600
C(1)-O(1)-H(1A)	103.2(12)
C(7)-N(1)-C(11)	119.81(12)
O(1)-C(1)-C(2)	117.74(14)
O(1)-C(1)-C(6)	122.24(14)
C(2)-C(1)-C(6)	120.02(15)
C(3)-C(2)-C(1)	120.78(15)
C(3)-C(2)-H(2B)	119.6

C(1)-C(2)-H(2B)	119.6
C(2)-C(3)-C(4)	120.57(16)
C(2)-C(3)-H(3A)	119.7
C(4)-C(3)-H(3A)	119.7
C(3)-C(4)-C(5)	119.24(17)
C(3)-C(4)-H(4A)	120.4
C(5)-C(4)-H(4A)	120.4
C(4)-C(5)-C(6)	122.51(16)
C(4)-C(5)-H(5A)	118.7
C(6)-C(5)-H(5A)	118.7
C(5)-C(6)-C(1)	116.88(14)
C(5)-C(6)-C(7)	121.43(13)
C(1)-C(6)-C(7)	121.68(13)
N(1)-C(7)-C(8)	120.46(13)
N(1)-C(7)-C(6)	117.06(12)
C(8)-C(7)-C(6)	122.48(12)
C(9)-C(8)-C(7)	121.72(13)
C(9)-C(8)-H(8A)	119.1
C(7)-C(8)-H(8A)	119.1
C(8)-C(9)-C(10)	118.18(12)
C(8)-C(9)-C(16)	120.89(13)
C(10)-C(9)-C(16)	120.93(14)
C(11)-C(10)-C(15)	118.30(14)
C(11)-C(10)-C(9)	117.60(13)
C(15)-C(10)-C(9)	124.10(14)
N(1)-C(11)-C(10)	122.21(13)
N(1)-C(11)-C(12)	118.60(13)
C(10)-C(11)-C(12)	119.17(14)
C(13)-C(12)-C(11)	120.70(15)
C(13)-C(12)-H(12A)	119.6
C(11)-C(12)-H(12A)	119.6
C(12)-C(13)-C(14)	120.52(16)
C(12)-C(13)-H(13A)	119.7
C(14)-C(13)-H(13A)	119.7
C(15)-C(14)-C(13)	120.30(16)
C(15)-C(14)-H(14A)	119.8
C(13)-C(14)-H(14A)	119.8
C(14)-C(15)-C(10)	120.98(15)

C(14)-C(15)-H(15A)	119.5
C(10)-C(15)-H(15A)	119.5
C(9)-C(16)-H(16A)	109.5
C(9)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(9)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(17)-O(2)-H(2A)	105.8(11)
C(23)-N(2)-C(27)	119.95(12)
O(2)-C(17)-C(18)	117.68(14)
O(2)-C(17)-C(22)	122.47(15)
C(18)-C(17)-C(22)	119.85(15)
C(19)-C(18)-C(17)	121.06(15)
C(19)-C(18)-H(18A)	119.5
C(17)-C(18)-H(18A)	119.5
C(18)-C(19)-C(20)	120.38(17)
C(18)-C(19)-H(19A)	119.8
C(20)-C(19)-H(19A)	119.8
C(19)-C(20)-C(21)	118.80(17)
C(19)-C(20)-H(20A)	120.6
C(21)-C(20)-H(20A)	120.6
C(22)-C(21)-C(20)	122.90(15)
C(22)-C(21)-H(21A)	118.6
C(20)-C(21)-H(21A)	118.6
C(21)-C(22)-C(17)	116.99(15)
C(21)-C(22)-C(23)	121.79(13)
C(17)-C(22)-C(23)	121.21(14)
N(2)-C(23)-C(24)	120.16(14)
N(2)-C(23)-C(22)	117.18(12)
C(24)-C(23)-C(22)	122.64(13)
C(25)-C(24)-C(23)	121.71(14)
C(25)-C(24)-H(24A)	119.1
C(23)-C(24)-H(24A)	119.1
C(24)-C(25)-C(26)	118.46(13)
C(24)-C(25)-C(32)	120.26(13)
C(26)-C(25)-C(32)	121.26(14)
C(27)-C(26)-C(31)	117.96(14)

C(27)-C(26)-C(25)	117.56(14)
C(31)-C(26)-C(25)	124.46(14)
N(2)-C(27)-C(26)	122.14(13)
N(2)-C(27)-C(28)	118.01(13)
C(26)-C(27)-C(28)	119.85(15)
C(29)-C(28)-C(27)	120.32(15)
C(29)-C(28)-H(28A)	119.8
C(27)-C(28)-H(28A)	119.8
C(28)-C(29)-C(30)	120.40(16)
C(28)-C(29)-H(29A)	119.8
C(30)-C(29)-H(29A)	119.8
C(29)-C(30)-C(31)	120.55(17)
C(29)-C(30)-H(30A)	119.7
C(31)-C(30)-H(30A)	119.7
C(30)-C(31)-C(26)	120.92(15)
C(30)-C(31)-H(31A)	119.5
C(26)-C(31)-H(31A)	119.5
C(25)-C(32)-H(32A)	109.5
C(25)-C(32)-H(32B)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(25)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh01m. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

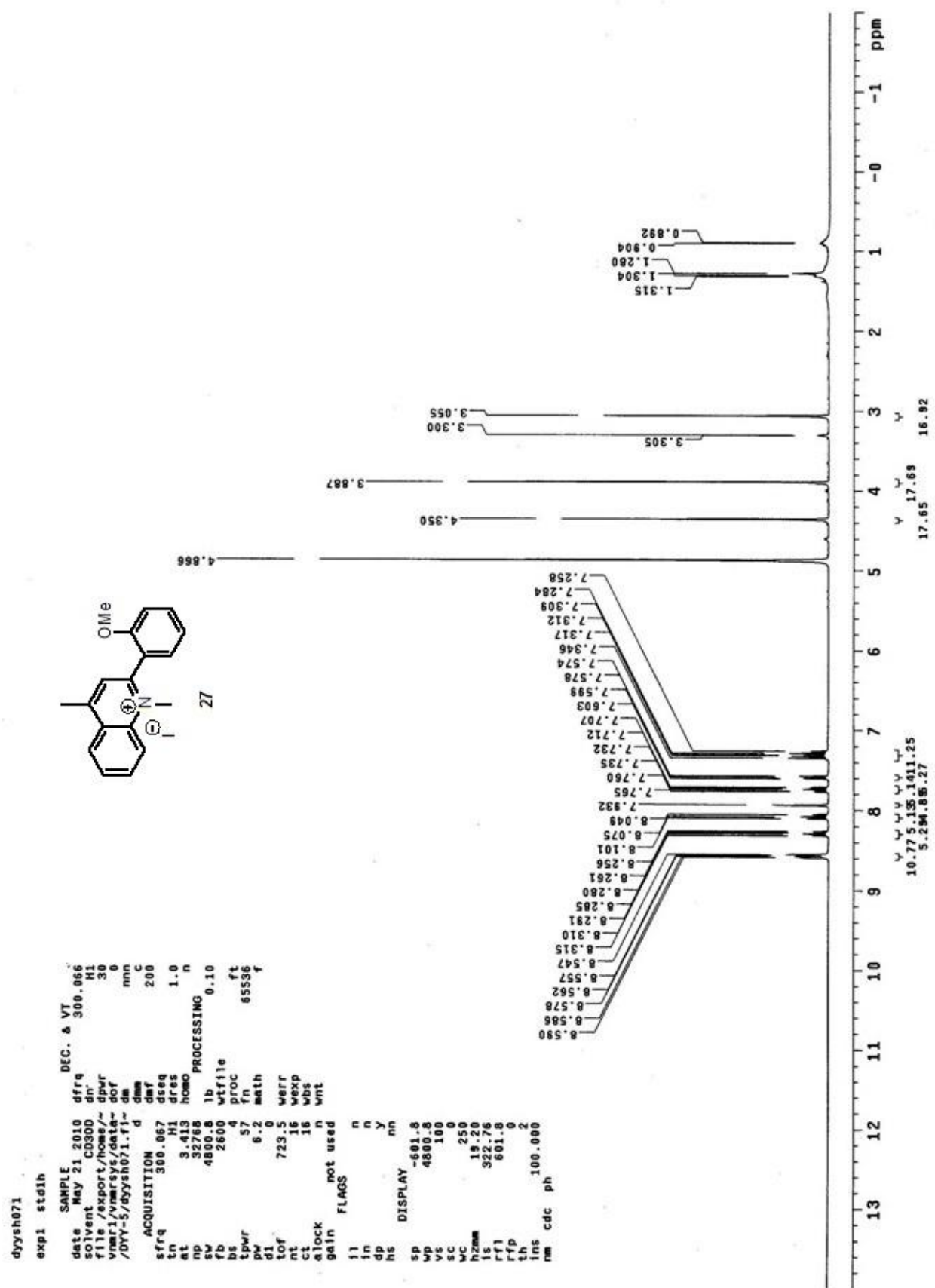
	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(1)	81(1)	87(1)	84(1)	13(1)	63(1)	-2(1)
N(1)	51(1)	62(1)	55(1)	-4(1)	37(1)	-7(1)
C(1)	66(1)	58(1)	54(1)	-10(1)	40(1)	-11(1)
C(2)	86(1)	61(1)	56(1)	-1(1)	43(1)	-7(1)
C(3)	73(1)	69(1)	59(1)	1(1)	28(1)	3(1)
C(4)	58(1)	92(1)	78(1)	9(1)	35(1)	4(1)
C(5)	56(1)	81(1)	69(1)	6(1)	37(1)	-4(1)
C(6)	52(1)	55(1)	49(1)	-8(1)	32(1)	-10(1)
C(7)	52(1)	54(1)	51(1)	-10(1)	35(1)	-10(1)
C(8)	52(1)	61(1)	59(1)	-7(1)	40(1)	-10(1)
C(9)	62(1)	54(1)	54(1)	-9(1)	40(1)	-11(1)
C(10)	57(1)	54(1)	49(1)	-10(1)	34(1)	-7(1)
C(11)	54(1)	57(1)	54(1)	-11(1)	36(1)	-7(1)
C(12)	60(1)	77(1)	73(1)	-7(1)	47(1)	-6(1)
C(13)	56(1)	92(1)	79(1)	-8(1)	42(1)	3(1)
C(14)	62(1)	81(1)	66(1)	-2(1)	33(1)	8(1)
C(15)	69(1)	66(1)	58(1)	-2(1)	38(1)	-1(1)
C(16)	84(1)	72(1)	74(1)	1(1)	58(1)	-9(1)
O(2)	93(1)	86(1)	91(1)	-14(1)	73(1)	1(1)
N(2)	67(1)	54(1)	66(1)	9(1)	50(1)	14(1)
C(17)	80(1)	55(1)	64(1)	9(1)	53(1)	14(1)
C(18)	97(1)	64(1)	68(1)	-1(1)	58(1)	7(1)
C(19)	86(1)	68(1)	69(1)	-2(1)	47(1)	1(1)
C(20)	75(1)	83(1)	80(1)	-7(1)	52(1)	-1(1)
C(21)	74(1)	74(1)	72(1)	-4(1)	52(1)	7(1)
C(22)	68(1)	50(1)	56(1)	10(1)	44(1)	14(1)
C(23)	65(1)	52(1)	56(1)	14(1)	44(1)	18(1)
C(24)	62(1)	60(1)	59(1)	9(1)	44(1)	14(1)
C(25)	65(1)	54(1)	53(1)	12(1)	41(1)	16(1)
C(26)	65(1)	51(1)	55(1)	12(1)	41(1)	13(1)
C(27)	66(1)	52(1)	62(1)	13(1)	46(1)	14(1)
C(28)	76(1)	70(1)	86(1)	8(1)	62(1)	12(1)
C(29)	71(1)	90(1)	97(1)	4(1)	59(1)	1(1)

C(30)	74(1)	87(1)	85(1)	-7(1)	51(1)	-7(1)
C(31)	77(1)	68(1)	68(1)	2(1)	48(1)	6(1)
C(32)	79(1)	71(1)	66(1)	2(1)	52(1)	14(1)

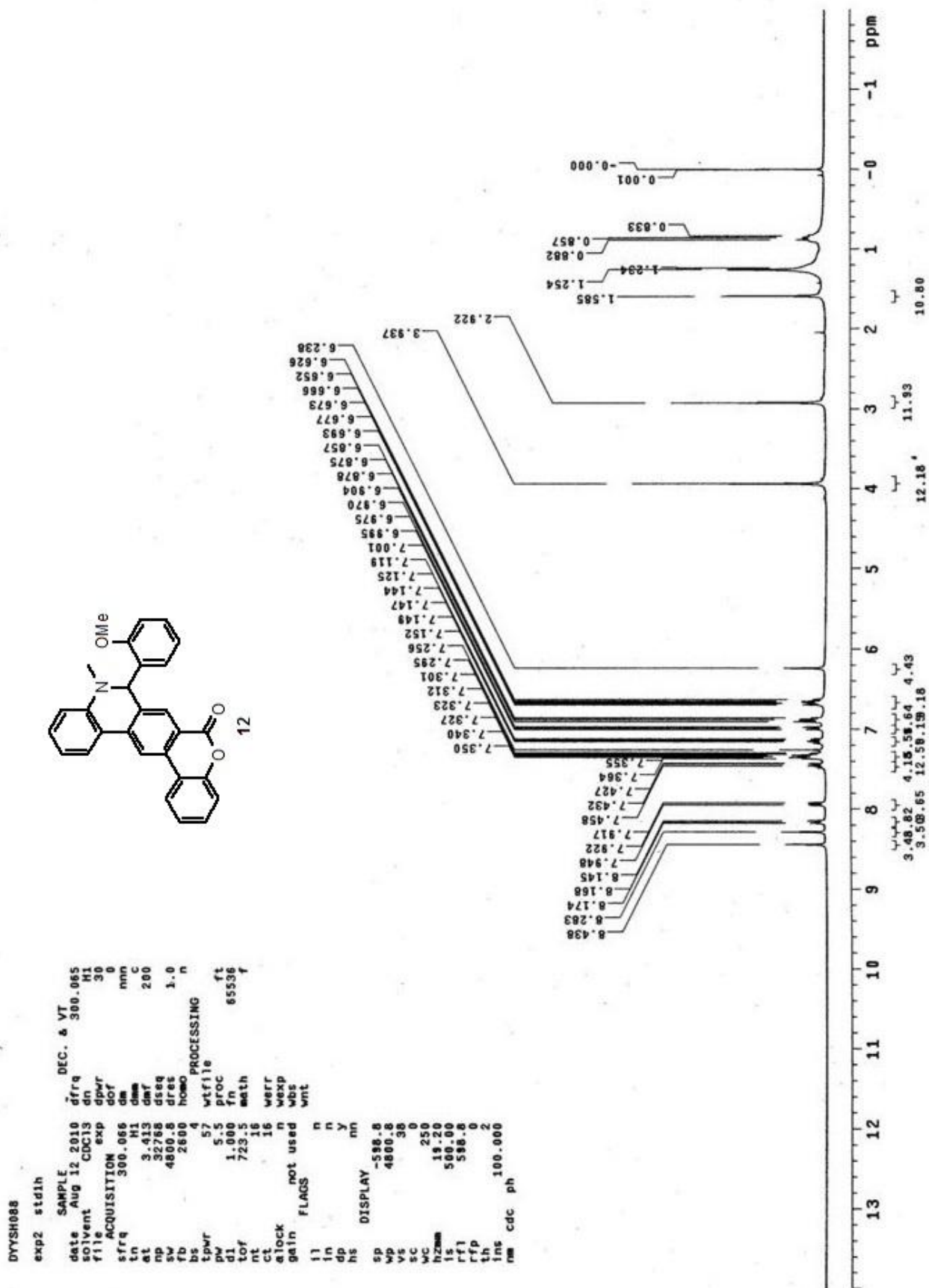
Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) for sh01m.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	419(9)	3540(20)	-410(12)	124(8)
H(2B)	-670	5726	-1845	84
H(3A)	-1562	5917	-2159	94
H(4A)	-1772	4581	-1513	99
H(5A)	-1082	3049	-551	85
H(8A)	-479	1612	301	66
H(12A)	1570	2173	742	80
H(13A)	2321	817	1741	92
H(14A)	2183	-654	2434	92
H(15A)	1292	-751	2129	80
H(16A)	-221	-56	1231	108
H(16B)	436	47	1987	108
H(16C)	231	-1198	1396	108
H(2A)	2712(8)	8870(20)	4389(12)	109(7)
H(18A)	1597	6758	2941	87
H(19A)	730	6446	2685	92
H(20A)	566	7575	3439	94
H(21A)	1269	9073	4416	84
H(24A)	1855	10620	5224	68
H(28A)	3835	10314	5491	85
H(29A)	4568	11812	6417	99
H(30A)	4441	13278	7126	99
H(31A)	3586	13232	6913	84
H(32A)	2098	12360	6109	102
H(32B)	2513	13552	6214	102
H(32C)	2764	12368	6848	102

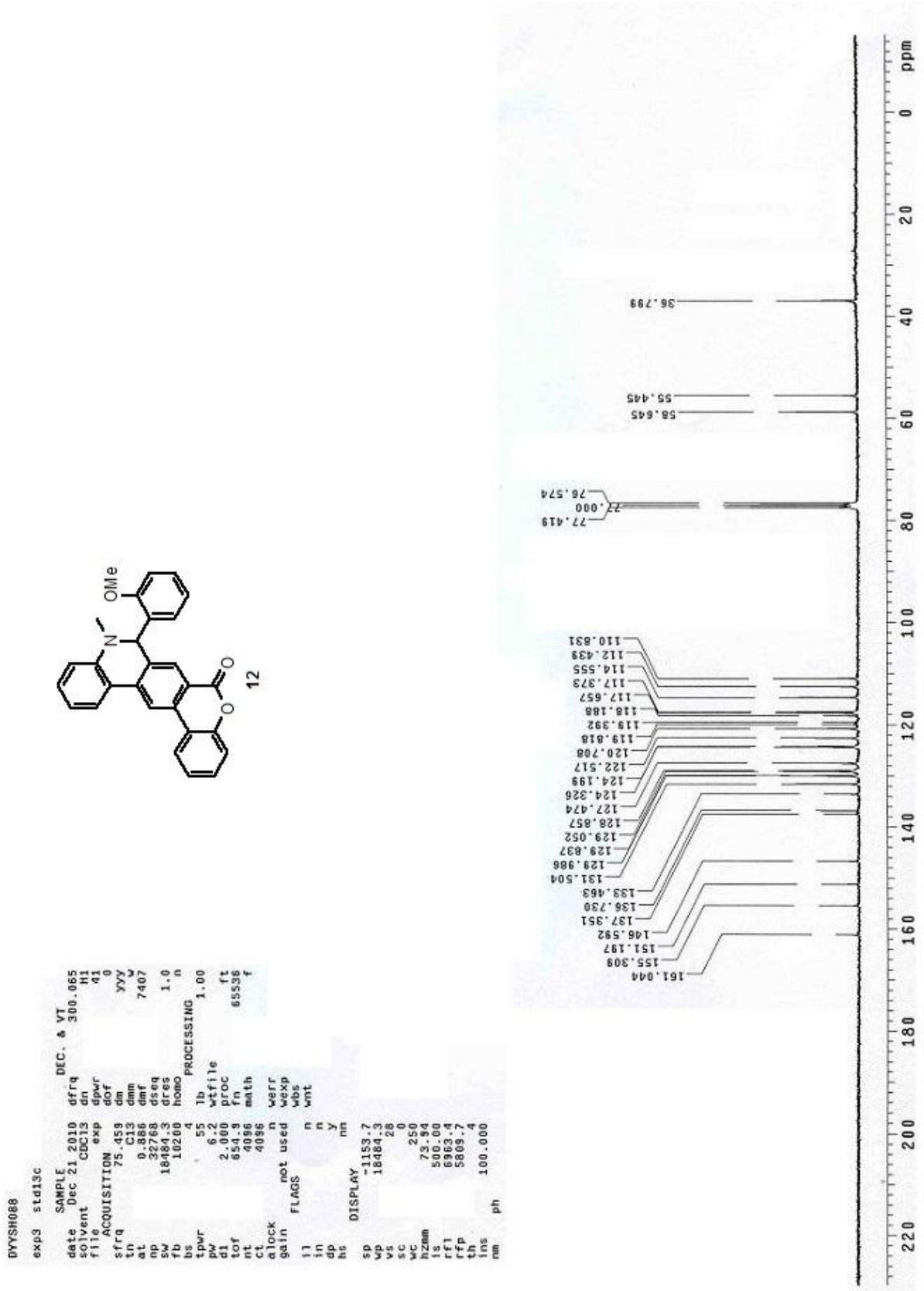
圖表：化合物 27 的氫核磁共振光譜圖



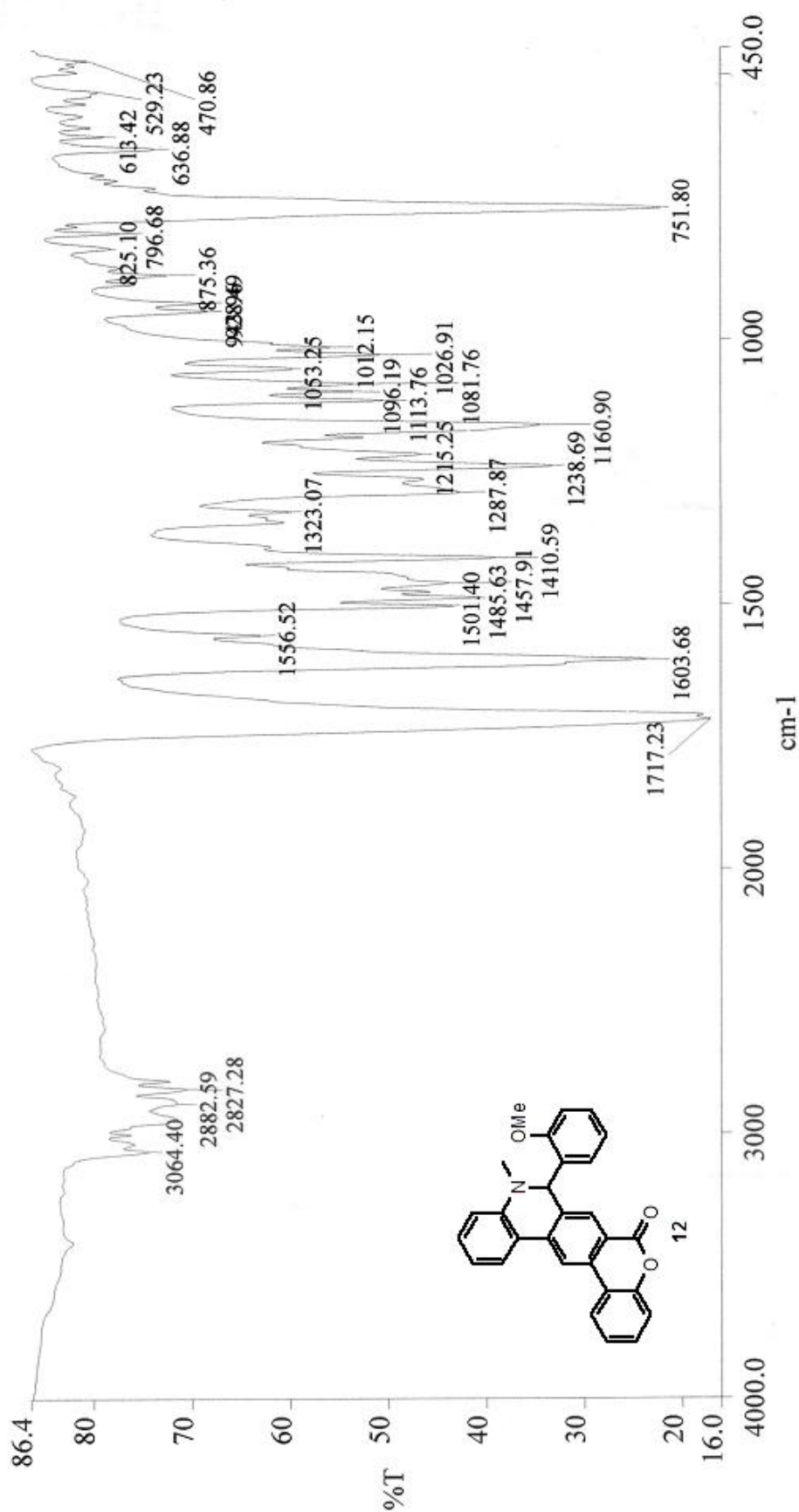
圖表：化合物 12 的氫核磁共振光譜圖



圖表：化合物 12 的碳核磁共振光譜圖



圖表：化合物 12 的紅外線光譜圖



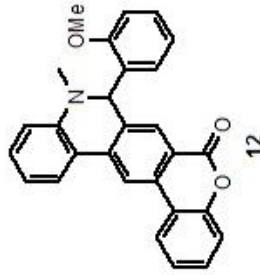
c:\pel_data\spectra\dyysh009.001

圖表：化合物 12 的質譜圖

```

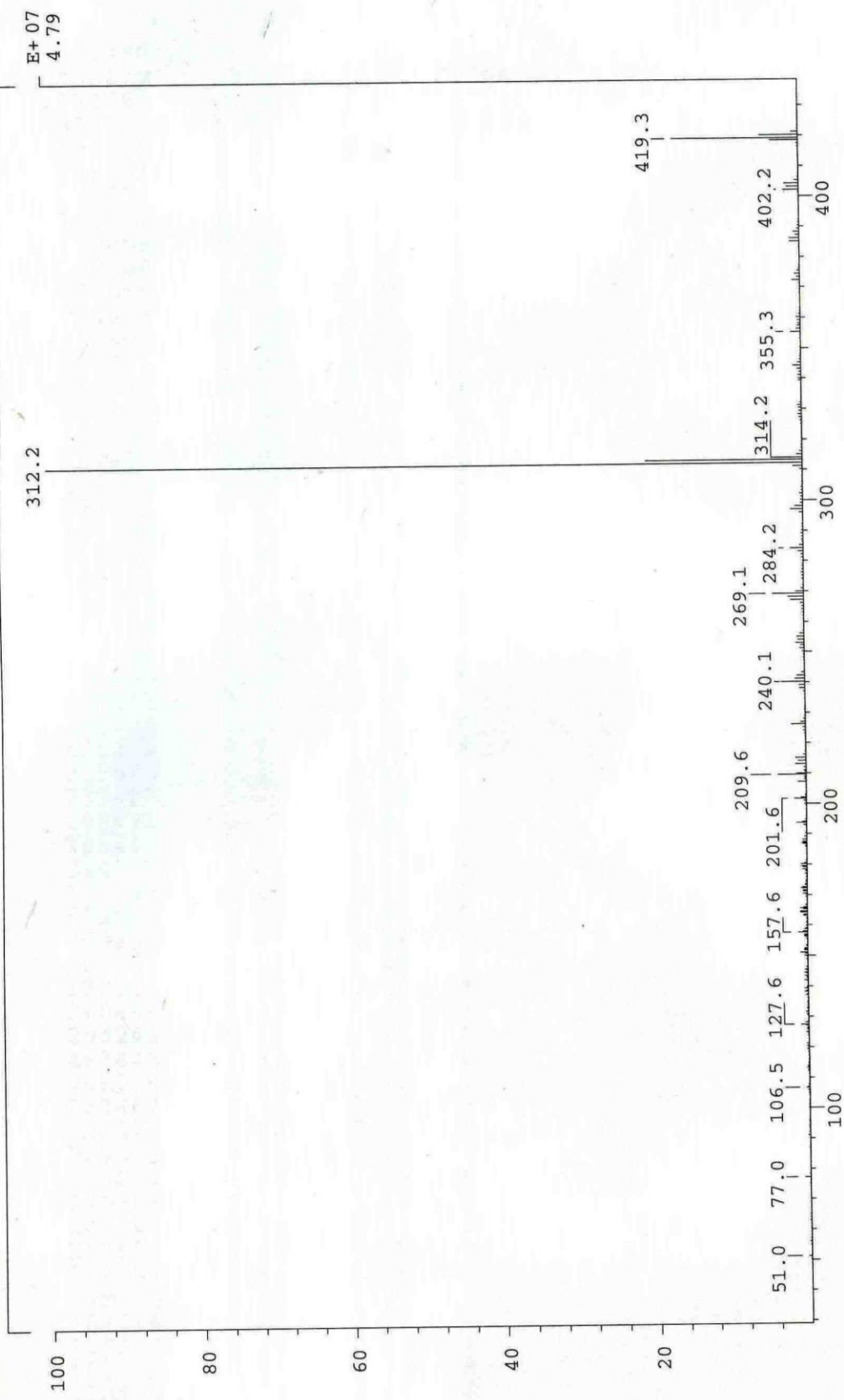
LIST: hei917-c2                26-Nov-10 REG : 03:28.2 #9
Samp: dyysh088                Start : 08:36:15 2337
Mode: EI +VE +LMR ESCAN (EXP) UP HR NRM      Inlet :
Oper:
Limit: ( 0)
      (458) C28.H30.N2.O4
Peak: 1000.00 mmu R+D: -2.0 > 60.0
Data: +/652>800 (CMASS : converted | CMASS : converted | CMASS : conve

      71257
Mass Intensity %RA Flags Delta R+D Composition
419.1518 1116220 31.33 # 0.3 19.0 C28.H21.N.O3
  
```



SPEC: lei2028
 Samp: dyysh088
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper: Inlet :
 Base: 312.2 Inten : 47890136
 Norm: 312.2 RIC : 132580887
 Peak: 1000.00 mmu
 Data: +/57>91

REG : 04:15.7 #9
 Start : 22:01:53 226



圖表：化合物12的X-ray單晶繞射數據

Table 1. Crystal data and structure refinement for sh005m.		
Identification code	sh005m	
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₁ N O ₃	
Formula weight	419.46	
Temperature	297(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 6.8972(5) Å	α = 101.087(2)°.
	b = 8.4899(6) Å	β = 91.8150(10)°.
	c = 18.4163(13) Å	γ = 102.334(2)°.
Volume	1030.86(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.351 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.088 mm ⁻¹	
F(000)	440	
Crystal size	0.51 x 0.22 x 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	2.26 to 26.01°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -10 ≤ k ≤ 6, -21 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	5928	
Independent reflections	4003 [R(int) = 0.0181]	
Completeness to theta = 26.01°	98.6 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.779820	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4003 / 0 / 289	
Goodness-of-fit on F ²	1.024	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1365	
R indices (all data)	R1 = 0.0783, wR2 = 0.1593	
Largest diff. peak and hole	0.252 and -0.249 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh005m. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	-1163(2)	5375(2)	3917(1)	80(1)
O(2)	450(3)	6942(3)	3218(1)	100(1)
O(3)	3996(2)	6026(2)	1253(1)	62(1)
N	7194(2)	3126(2)	2007(1)	45(1)
C(1)	-1479(3)	3982(3)	4221(1)	67(1)
C(2)	-3016(4)	3830(4)	4682(2)	90(1)
C(3)	-3450(4)	2497(5)	5008(2)	99(1)
C(4)	-2377(4)	1281(4)	4860(2)	92(1)
C(5)	-845(3)	1436(3)	4397(1)	73(1)
C(6)	-338(3)	2803(3)	4069(1)	57(1)
C(7)	1270(3)	3081(3)	3577(1)	47(1)
C(8)	1544(3)	4499(3)	3277(1)	49(1)
C(9)	299(3)	5703(3)	3451(1)	66(1)
C(10)	2989(3)	4787(2)	2781(1)	46(1)
C(11)	4161(2)	3676(2)	2569(1)	40(1)
C(12)	3976(2)	2272(2)	2886(1)	39(1)
C(13)	2533(3)	2013(2)	3387(1)	45(1)
C(14)	5356(3)	1171(2)	2688(1)	41(1)
C(15)	5219(3)	-280(2)	2947(1)	54(1)
C(16)	6606(4)	-1239(3)	2808(1)	63(1)
C(17)	8144(4)	-755(3)	2386(1)	65(1)
C(18)	8309(3)	642(3)	2102(1)	56(1)
C(19)	6942(3)	1656(2)	2250(1)	43(1)
C(20)	5522(2)	3913(2)	1952(1)	40(1)
C(21)	4310(2)	3322(2)	1199(1)	39(1)
C(22)	3885(3)	1690(2)	839(1)	51(1)
C(23)	2756(3)	1154(3)	166(1)	63(1)
C(24)	2041(3)	2270(3)	-155(1)	63(1)
C(25)	2444(3)	3913(3)	189(1)	55(1)
C(26)	3554(3)	4436(2)	866(1)	43(1)
C(27)	3164(4)	7210(3)	989(2)	78(1)
C(28)	8716(3)	3553(3)	1508(1)	59(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for sh005m.

O(1)-C(9)	1.362(3)
O(1)-C(1)	1.383(3)
O(2)-C(9)	1.197(3)
O(3)-C(26)	1.365(2)
O(3)-C(27)	1.412(2)
N-C(19)	1.384(2)
N-C(28)	1.451(2)
N-C(20)	1.461(2)
C(1)-C(2)	1.379(3)
C(1)-C(6)	1.394(3)
C(2)-C(3)	1.363(4)
C(2)-H(2A)	0.9300
C(3)-C(4)	1.386(5)
C(3)-H(3A)	0.9300
C(4)-C(5)	1.379(3)
C(4)-H(4A)	0.9300
C(5)-C(6)	1.395(3)
C(5)-H(5A)	0.9300
C(6)-C(7)	1.462(3)
C(7)-C(13)	1.393(3)
C(7)-C(8)	1.398(3)
C(8)-C(10)	1.387(3)
C(8)-C(9)	1.467(3)
C(10)-C(11)	1.379(3)
C(10)-H(10A)	0.9300
C(11)-C(12)	1.408(2)
C(11)-C(20)	1.512(2)
C(12)-C(13)	1.391(2)
C(12)-C(14)	1.478(2)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(19)	1.418(3)
C(14)-C(15)	1.390(3)
C(15)-C(16)	1.383(3)
C(15)-H(15A)	0.9300
C(16)-C(17)	1.373(3)
C(16)-H(16A)	0.9300

C(17)-C(18)	1.371(3)
C(17)-H(17A)	0.9300
C(18)-C(19)	1.406(3)
C(18)-H(18A)	0.9300
C(20)-C(21)	1.534(2)
C(20)-H(20A)	0.9800
C(21)-C(26)	1.399(2)
C(21)-C(22)	1.381(3)
C(22)-C(23)	1.385(3)
C(22)-H(22A)	0.9300
C(23)-C(24)	1.374(3)
C(23)-H(23A)	0.9300
C(24)-C(25)	1.381(3)
C(24)-H(24A)	0.9300
C(25)-C(26)	1.384(3)
C(25)-H(25A)	0.9300
C(27)-H(27A)	0.9600
C(27)-H(27B)	0.9600
C(27)-H(27C)	0.9600
C(28)-H(28A)	0.9600
C(28)-H(28B)	0.9600
C(28)-H(28C)	0.9600
C(9)-O(1)-C(1)	122.45(19)
C(26)-O(3)-C(27)	119.23(17)
C(19)-N-C(28)	120.69(16)
C(19)-N-C(20)	120.52(15)
C(28)-N-C(20)	113.35(15)
O(1)-C(1)-C(2)	115.4(3)
O(1)-C(1)-C(6)	122.5(2)
C(2)-C(1)-C(6)	122.2(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.9(3)
C(3)-C(2)-H(2A)	120.1
C(1)-C(2)-H(2A)	120.1
C(2)-C(3)-C(4)	119.9(3)
C(2)-C(3)-H(3A)	120.1
C(4)-C(3)-H(3A)	120.1
C(5)-C(4)-C(3)	120.1(3)

C(5)-C(4)-H(4A)	120.0
C(3)-C(4)-H(4A)	120.0
C(4)-C(5)-C(6)	121.4(3)
C(4)-C(5)-H(5A)	119.3
C(6)-C(5)-H(5A)	119.3
C(1)-C(6)-C(5)	116.7(2)
C(1)-C(6)-C(7)	118.1(2)
C(5)-C(6)-C(7)	125.3(2)
C(13)-C(7)-C(8)	118.17(17)
C(13)-C(7)-C(6)	123.83(19)
C(8)-C(7)-C(6)	118.00(18)
C(10)-C(8)-C(7)	120.42(17)
C(10)-C(8)-C(9)	117.5(2)
C(7)-C(8)-C(9)	122.01(19)
O(2)-C(9)-O(1)	117.3(2)
O(2)-C(9)-C(8)	125.7(2)
O(1)-C(9)-C(8)	117.0(2)
C(8)-C(10)-C(11)	120.77(18)
C(8)-C(10)-H(10A)	119.6
C(11)-C(10)-H(10A)	119.6
C(10)-C(11)-C(12)	120.03(17)
C(10)-C(11)-C(20)	119.19(16)
C(12)-C(11)-C(20)	120.61(15)
C(13)-C(12)-C(11)	118.29(16)
C(13)-C(12)-C(14)	123.02(17)
C(11)-C(12)-C(14)	118.67(16)
C(12)-C(13)-C(7)	122.18(18)
C(12)-C(13)-H(13A)	118.9
C(7)-C(13)-H(13A)	118.9
C(19)-C(14)-C(15)	118.71(17)
C(19)-C(14)-C(12)	118.69(16)
C(15)-C(14)-C(12)	122.52(17)
C(16)-C(15)-C(14)	122.2(2)
C(16)-C(15)-H(15A)	118.9
C(14)-C(15)-H(15A)	118.9
C(15)-C(16)-C(17)	118.7(2)
C(15)-C(16)-H(16A)	120.7
C(17)-C(16)-H(16A)	120.7

C(18)-C(17)-C(16)	121.2(2)
C(18)-C(17)-H(17A)	119.4
C(16)-C(17)-H(17A)	119.4
C(17)-C(18)-C(19)	121.1(2)
C(17)-C(18)-H(18A)	119.4
C(19)-C(18)-H(18A)	119.4
N-C(19)-C(18)	120.98(18)
N-C(19)-C(14)	120.90(16)
C(18)-C(19)-C(14)	118.04(18)
N-C(20)-C(11)	111.36(14)
N-C(20)-C(21)	113.12(15)
C(11)-C(20)-C(21)	109.74(13)
N-C(20)-H(20A)	107.5
C(11)-C(20)-H(20A)	107.5
C(21)-C(20)-H(20A)	107.5
C(26)-C(21)-C(22)	117.98(16)
C(26)-C(21)-C(20)	120.19(15)
C(22)-C(21)-C(20)	121.80(16)
C(23)-C(22)-C(21)	121.67(19)
C(23)-C(22)-H(22A)	119.2
C(21)-C(22)-H(22A)	119.2
C(22)-C(23)-C(24)	119.5(2)
C(22)-C(23)-H(23A)	120.3
C(24)-C(23)-H(23A)	120.3
C(25)-C(24)-C(23)	120.27(19)
C(25)-C(24)-H(24A)	119.9
C(23)-C(24)-H(24A)	119.9
C(24)-C(25)-C(26)	119.95(19)
C(24)-C(25)-H(25A)	120.0
C(26)-C(25)-H(25A)	120.0
O(3)-C(26)-C(21)	115.31(15)
O(3)-C(26)-C(25)	124.06(17)
C(21)-C(26)-C(25)	120.63(18)
O(3)-C(27)-H(27A)	109.5
O(3)-C(27)-H(27B)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
O(3)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5

H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
N-C(28)-H(28A)	109.5
N-C(28)-H(28B)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
N-C(28)-H(28C)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

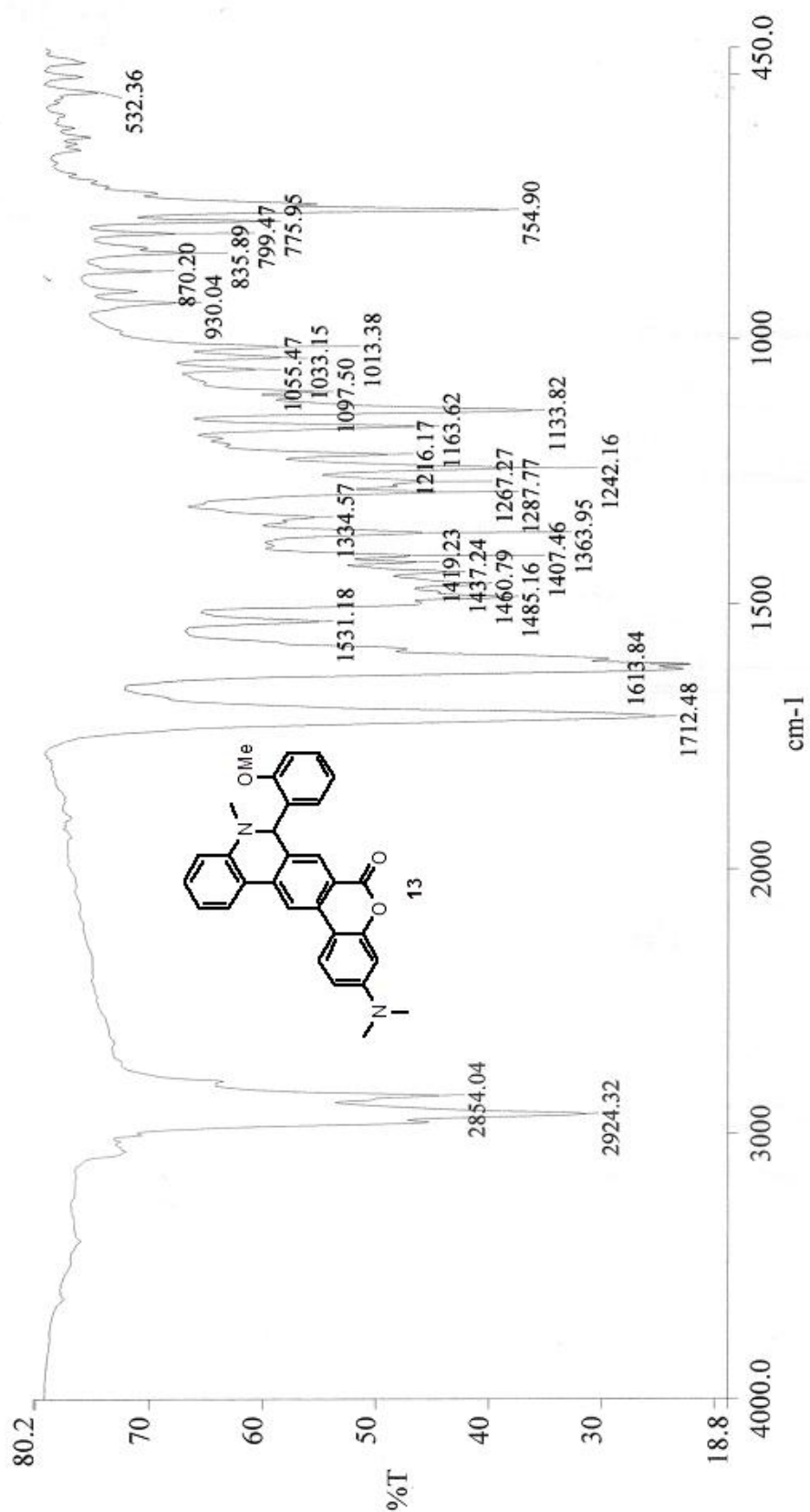
Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh005m. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(1)	66(1)	108(1)	77(1)	12(1)	22(1)	49(1)
O(2)	121(2)	112(2)	108(2)	49(1)	43(1)	87(1)
O(3)	86(1)	43(1)	61(1)	14(1)	-6(1)	22(1)
N	34(1)	56(1)	48(1)	12(1)	6(1)	13(1)
C(1)	46(1)	98(2)	52(1)	1(1)	9(1)	21(1)
C(2)	56(2)	130(3)	77(2)	-1(2)	22(1)	26(2)
C(3)	57(2)	157(3)	70(2)	7(2)	27(1)	7(2)
C(4)	64(2)	135(3)	71(2)	29(2)	21(1)	2(2)
C(5)	53(1)	102(2)	63(1)	22(1)	14(1)	10(1)
C(6)	41(1)	86(2)	42(1)	7(1)	4(1)	13(1)
C(7)	39(1)	64(1)	38(1)	7(1)	2(1)	15(1)
C(8)	48(1)	64(1)	40(1)	7(1)	2(1)	27(1)
C(9)	65(1)	89(2)	57(1)	14(1)	12(1)	46(1)
C(10)	51(1)	50(1)	43(1)	10(1)	3(1)	20(1)
C(11)	37(1)	45(1)	36(1)	5(1)	0(1)	12(1)
C(12)	36(1)	42(1)	38(1)	6(1)	-2(1)	10(1)
C(13)	42(1)	52(1)	43(1)	14(1)	3(1)	12(1)
C(14)	40(1)	42(1)	43(1)	5(1)	-2(1)	13(1)
C(15)	60(1)	48(1)	55(1)	10(1)	1(1)	16(1)
C(16)	78(2)	47(1)	69(1)	7(1)	-6(1)	29(1)
C(17)	66(2)	64(2)	68(1)	-4(1)	-8(1)	38(1)
C(18)	47(1)	69(1)	54(1)	1(1)	2(1)	26(1)
C(19)	38(1)	48(1)	40(1)	2(1)	-4(1)	14(1)
C(20)	38(1)	38(1)	42(1)	8(1)	4(1)	9(1)
C(21)	35(1)	43(1)	40(1)	10(1)	7(1)	10(1)
C(22)	57(1)	46(1)	50(1)	6(1)	-2(1)	16(1)
C(23)	69(1)	55(1)	58(1)	-7(1)	-9(1)	15(1)
C(24)	61(1)	77(2)	47(1)	0(1)	-10(1)	20(1)
C(25)	54(1)	70(1)	49(1)	19(1)	4(1)	25(1)
C(26)	45(1)	45(1)	43(1)	12(1)	8(1)	13(1)
C(27)	94(2)	55(1)	94(2)	27(1)	-2(2)	31(1)
C(28)	39(1)	81(2)	58(1)	18(1)	9(1)	14(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) for sh005m.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	-3754	4636	4771	107
H(3A)	-4465	2404	5328	119
H(4A)	-2690	359	5074	110
H(5A)	-135	612	4302	87
H(10A)	3168	5741	2590	56
H(13A)	2407	1095	3603	54
H(15A)	4158	-617	3222	65
H(16A)	6500	-2192	2996	76
H(17A)	9089	-1388	2291	78
H(18A)	9344	925	1806	67
H(20A)	6070	5098	2010	47
H(22A)	4369	930	1053	61
H(23A)	2485	48	-66	76
H(24A)	1281	1918	-607	76
H(25A)	1971	4666	-33	66
H(27A)	3608	8261	1318	116
H(27B)	1739	6887	966	116
H(27C)	3580	7288	502	116
H(28A)	9768	2999	1568	88
H(28B)	9241	4722	1620	88
H(28C)	8145	3222	1005	88

圖表：化合物 13 的紅外線光譜圖



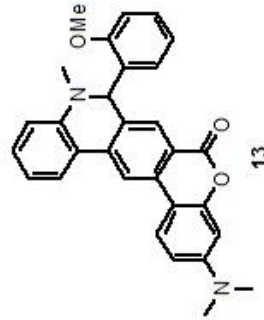
c:\pel_data\spectra\dyysh011.001

圖表：化合物 13 的質譜圖

```

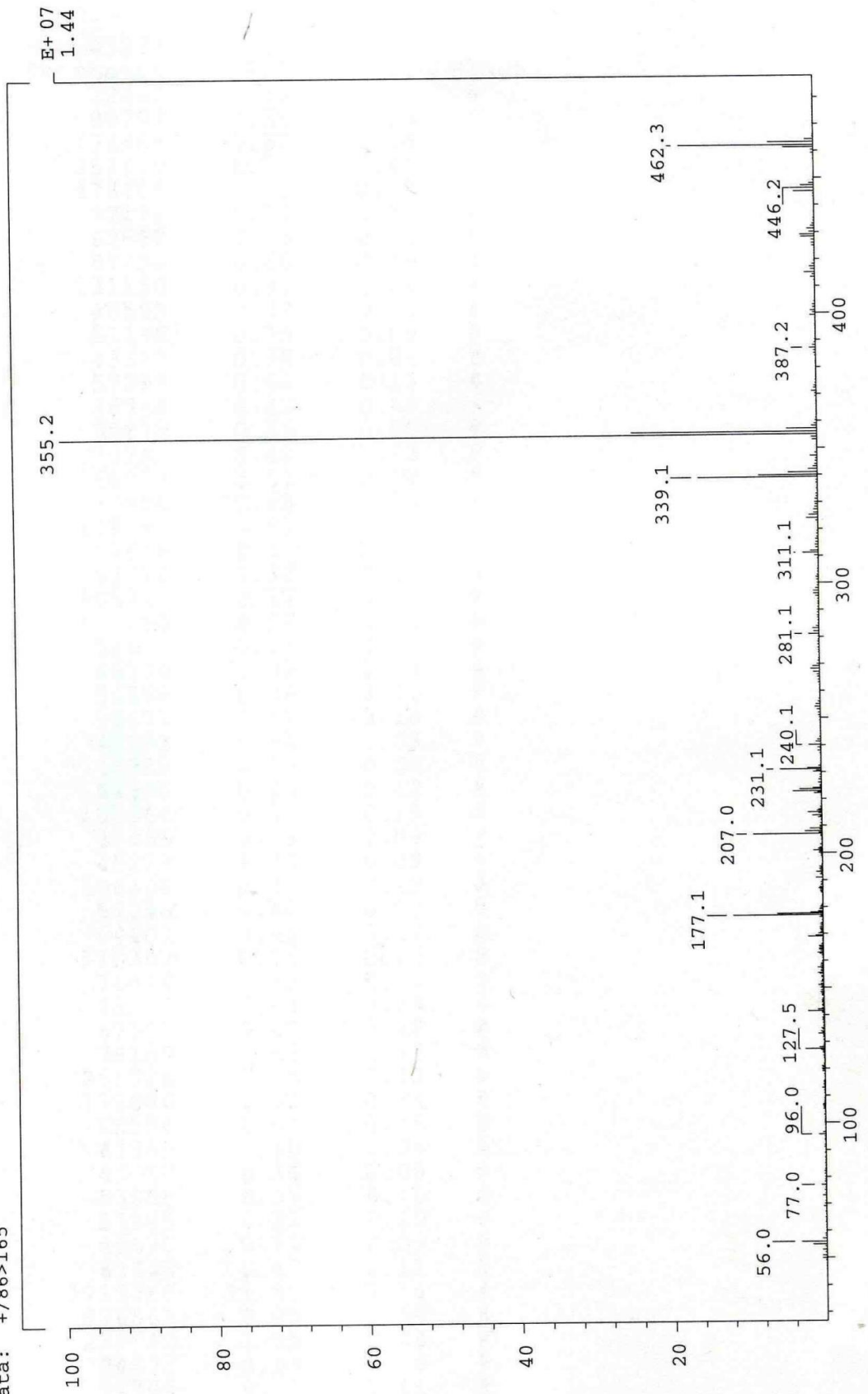
LIST: hei910-c2                25-Nov-10 REG : 04:06.7 #9
Samp: DYYsh082                Start : 16:16:06 4796
Mode: EI +VE +LMR ESCAN (EXP) UP HR NRM      Inlet :
Oper:
Limit: ( 0)
      (492) C31.H30.N3.O3
Peak: 1000.00 mmu R+D: -2.0 > 60.0 /
Data: +/836>1061 (CMASS : converted | CMASS : converted | CMASS : conv

      7651
Mass Intensity %RA Flags Delta R+D Composition
462.1935 130727 34.17 # 0.8 19.0 C30.H26.N2.O3
  
```



SPEC: lei2023
 Samp: dyysh082
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper: 355.2 Inten: 14424552
 Base: 355.2 RIC: 54698462
 Peak: 1000.00 mmu
 Data: +/86>165

22-Nov-10 REG: 06:32.6 #9
 Start: 17:37:32 448
 Inlet: 45 > 530
 Masses: 634
 #peaks: 634



圖表：化合物**13**的X-ray單晶繞射數據

Table 1. Crystal data and structure refinement for sh006m.

Identification code	sh006m	
Empirical formula	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ O ₃	
Formula weight	462.53	
Temperature	297(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 12.7543(7) Å	α = 90°.
	b = 7.9086(4) Å	β = 104.7700(10)°.
	c = 23.7718(13) Å	γ = 90°.
Volume	2318.6(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.325 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.086 mm ⁻¹	
F(000)	976	
Crystal size	0.63 x 0.53 x 0.44 mm ³	
Theta range for data collection	1.77 to 26.00°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 13, -7 ≤ k ≤ 9, -28 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	12606	
Independent reflections	4538 [R(int) = 0.0203]	
Completeness to theta = 26.00°	99.7 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.860070	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4538 / 0 / 329	
Goodness-of-fit on F ²	1.063	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0466, wR2 = 0.1397	
R indices (all data)	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1514	
Extinction coefficient	0.0056(11)	
Largest diff. peak and hole	0.332 and -0.216 e.Å ⁻³	

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

for sh006m. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	1363(1)	3126(2)	205(1)	60(1)
O(2)	1977(2)	4940(2)	-335(1)	86(1)
O(3)	2967(1)	4121(2)	-1954(1)	71(1)
N(1)	5249(1)	463(2)	-1382(1)	49(1)
N(2)	-262(2)	-435(3)	1348(1)	85(1)
C(1)	1294(1)	1505(2)	414(1)	50(1)
C(2)	568(1)	1324(3)	753(1)	58(1)
C(3)	437(1)	-244(3)	995(1)	60(1)
C(4)	1037(1)	-1615(3)	863(1)	59(1)
C(5)	1743(1)	-1400(3)	516(1)	53(1)
C(6)	1914(1)	174(2)	288(1)	46(1)
C(7)	2621(1)	496(2)	-97(1)	43(1)
C(8)	2617(1)	2116(2)	-332(1)	47(1)
C(9)	1992(2)	3497(2)	-167(1)	58(1)
C(10)	3202(1)	2447(2)	-743(1)	48(1)
C(11)	3787(1)	1191(2)	-926(1)	43(1)
C(12)	3862(1)	-422(2)	-668(1)	42(1)
C(13)	3280(1)	-736(2)	-254(1)	44(1)
C(14)	4571(1)	-1695(2)	-835(1)	42(1)
C(15)	4622(1)	-3362(2)	-641(1)	50(1)
C(16)	5347(2)	-4511(2)	-762(1)	56(1)
C(17)	6031(2)	-4008(3)	-1094(1)	59(1)
C(18)	5990(1)	-2387(2)	-1309(1)	54(1)
C(19)	5266(1)	-1193(2)	-1184(1)	44(1)
C(20)	4284(1)	1505(2)	-1433(1)	45(1)
C(21)	3429(1)	1273(2)	-2013(1)	43(1)
C(22)	3277(1)	-252(2)	-2305(1)	46(1)
C(23)	2482(2)	-449(2)	-2823(1)	55(1)
C(24)	1838(2)	905(3)	-3054(1)	61(1)
C(25)	1977(2)	2448(2)	-2776(1)	58(1)
C(26)	2770(1)	2629(2)	-2257(1)	49(1)
C(27)	2242(2)	5478(3)	-2119(1)	96(1)

C(28)	-901(2)	953(5)	1464(1)	90(1)
C(29)	-355(2)	-2036(4)	1624(1)	95(1)
C(30)	5900(2)	932(3)	-1778(1)	66(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for sh006m.

O(1)-C(9)	1.370(2)
O(1)-C(1)	1.385(2)
O(2)-C(9)	1.207(2)
O(3)-C(26)	1.372(2)
O(3)-C(27)	1.406(3)
N(1)-C(19)	1.389(2)
N(1)-C(30)	1.453(2)
N(1)-C(20)	1.461(2)
N(2)-C(3)	1.381(2)
N(2)-C(28)	1.435(4)
N(2)-C(29)	1.444(3)
C(1)-C(2)	1.383(2)
C(1)-C(6)	1.393(2)
C(2)-C(3)	1.394(3)
C(2)-H(2A)	0.9300
C(3)-C(4)	1.408(3)
C(4)-C(5)	1.379(2)
C(4)-H(4A)	0.9300
C(5)-C(6)	1.397(3)
C(5)-H(5A)	0.9300
C(6)-C(7)	1.461(2)
C(7)-C(8)	1.397(2)
C(7)-C(13)	1.398(2)
C(8)-C(10)	1.397(2)
C(8)-C(9)	1.463(2)
C(10)-C(11)	1.377(2)
C(10)-H(10A)	0.9300
C(11)-C(12)	1.408(2)
C(11)-C(20)	1.519(2)
C(12)-C(13)	1.398(2)
C(12)-C(14)	1.474(2)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(15)	1.393(2)
C(14)-C(19)	1.418(2)
C(15)-C(16)	1.379(2)
C(15)-H(15A)	0.9300

C(16)-C(17)	1.376(3)
C(16)-H(16A)	0.9300
C(17)-C(18)	1.376(3)
C(17)-H(17A)	0.9300
C(18)-C(19)	1.404(2)
C(18)-H(18A)	0.9300
C(20)-C(21)	1.534(2)
C(20)-H(20A)	0.9800
C(21)-C(22)	1.381(2)
C(21)-C(26)	1.395(2)
C(22)-C(23)	1.389(2)
C(22)-H(22A)	0.9300
C(23)-C(24)	1.376(3)
C(23)-H(23A)	0.9300
C(24)-C(25)	1.378(3)
C(24)-H(24A)	0.9300
C(25)-C(26)	1.388(3)
C(25)-H(25A)	0.9300
C(27)-H(27A)	0.9600
C(27)-H(27B)	0.9600
C(27)-H(27C)	0.9600
C(28)-H(28A)	0.98(3)
C(28)-H(28B)	0.90(3)
C(28)-H(28C)	1.03(3)
C(29)-H(29A)	0.9600
C(29)-H(29B)	0.9600
C(29)-H(29C)	0.9600
C(30)-H(30A)	0.9600
C(30)-H(30B)	0.9600
C(30)-H(30C)	0.9600
C(9)-O(1)-C(1)	122.00(14)
C(26)-O(3)-C(27)	119.38(18)
C(19)-N(1)-C(30)	119.84(15)
C(19)-N(1)-C(20)	119.97(12)
C(30)-N(1)-C(20)	114.23(14)
C(3)-N(2)-C(28)	121.3(2)
C(3)-N(2)-C(29)	120.9(2)

C(28)-N(2)-C(29)	117.8(2)
C(2)-C(1)-O(1)	114.68(16)
C(2)-C(1)-C(6)	123.21(18)
O(1)-C(1)-C(6)	122.11(15)
C(1)-C(2)-C(3)	120.07(18)
C(1)-C(2)-H(2A)	120.0
C(3)-C(2)-H(2A)	120.0
N(2)-C(3)-C(2)	120.80(19)
N(2)-C(3)-C(4)	121.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)	117.72(16)
C(5)-C(4)-C(3)	120.82(19)
C(5)-C(4)-H(4A)	119.6
C(3)-C(4)-H(4A)	119.6
C(4)-C(5)-C(6)	122.20(18)
C(4)-C(5)-H(5A)	118.9
C(6)-C(5)-H(5A)	118.9
C(1)-C(6)-C(5)	115.92(15)
C(1)-C(6)-C(7)	118.45(16)
C(5)-C(6)-C(7)	125.48(16)
C(8)-C(7)-C(13)	118.27(14)
C(8)-C(7)-C(6)	118.08(15)
C(13)-C(7)-C(6)	123.63(15)
C(10)-C(8)-C(7)	120.25(15)
C(10)-C(8)-C(9)	118.14(16)
C(7)-C(8)-C(9)	121.60(15)
O(2)-C(9)-O(1)	116.91(17)
O(2)-C(9)-C(8)	125.57(18)
O(1)-C(9)-C(8)	117.53(16)
C(11)-C(10)-C(8)	120.95(16)
C(11)-C(10)-H(10A)	119.5
C(8)-C(10)-H(10A)	119.5
C(10)-C(11)-C(12)	119.88(14)
C(10)-C(11)-C(20)	120.12(15)
C(12)-C(11)-C(20)	119.86(14)
C(13)-C(12)-C(11)	118.58(15)
C(13)-C(12)-C(14)	122.72(15)
C(11)-C(12)-C(14)	118.69(13)
C(12)-C(13)-C(7)	121.78(15)

C(12)-C(13)-H(13A)	119.1
C(7)-C(13)-H(13A)	119.1
C(15)-C(14)-C(19)	118.40(15)
C(15)-C(14)-C(12)	122.55(14)
C(19)-C(14)-C(12)	118.99(14)
C(16)-C(15)-C(14)	122.13(16)
C(16)-C(15)-H(15A)	118.9
C(14)-C(15)-H(15A)	118.9
C(17)-C(16)-C(15)	119.14(18)
C(17)-C(16)-H(16A)	120.4
C(15)-C(16)-H(16A)	120.4
C(18)-C(17)-C(16)	120.82(17)
C(18)-C(17)-H(17A)	119.6
C(16)-C(17)-H(17A)	119.6
C(17)-C(18)-C(19)	120.89(16)
C(17)-C(18)-H(18A)	119.6
C(19)-C(18)-H(18A)	119.6
N(1)-C(19)-C(18)	121.10(15)
N(1)-C(19)-C(14)	120.28(14)
C(18)-C(19)-C(14)	118.59(16)
N(1)-C(20)-C(11)	110.79(13)
N(1)-C(20)-C(21)	113.46(13)
C(11)-C(20)-C(21)	110.45(12)
N(1)-C(20)-H(20A)	107.3
C(11)-C(20)-H(20A)	107.3
C(21)-C(20)-H(20A)	107.3
C(22)-C(21)-C(26)	117.95(15)
C(22)-C(21)-C(20)	122.24(14)
C(26)-C(21)-C(20)	119.80(15)
C(21)-C(22)-C(23)	121.44(16)
C(21)-C(22)-H(22A)	119.3
C(23)-C(22)-H(22A)	119.3
C(24)-C(23)-C(22)	119.56(17)
C(24)-C(23)-H(23A)	120.2
C(22)-C(23)-H(23A)	120.2
C(23)-C(24)-C(25)	120.42(17)
C(23)-C(24)-H(24A)	119.8
C(25)-C(24)-H(24A)	119.8

C(24)-C(25)-C(26)	119.55(17)
C(24)-C(25)-H(25A)	120.2
C(26)-C(25)-H(25A)	120.2
O(3)-C(26)-C(25)	123.33(16)
O(3)-C(26)-C(21)	115.59(15)
C(25)-C(26)-C(21)	121.07(16)
O(3)-C(27)-H(27A)	109.5
O(3)-C(27)-H(27B)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
O(3)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
N(2)-C(28)-H(28A)	115.9(17)
N(2)-C(28)-H(28B)	108(2)
H(28A)-C(28)-H(28B)	112(3)
N(2)-C(28)-H(28C)	111.8(16)
H(28A)-C(28)-H(28C)	101(2)
H(28B)-C(28)-H(28C)	109(3)
N(2)-C(29)-H(29A)	109.5
N(2)-C(29)-H(29B)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
N(2)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5
N(1)-C(30)-H(30A)	109.5
N(1)-C(30)-H(30B)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
N(1)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh006m. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

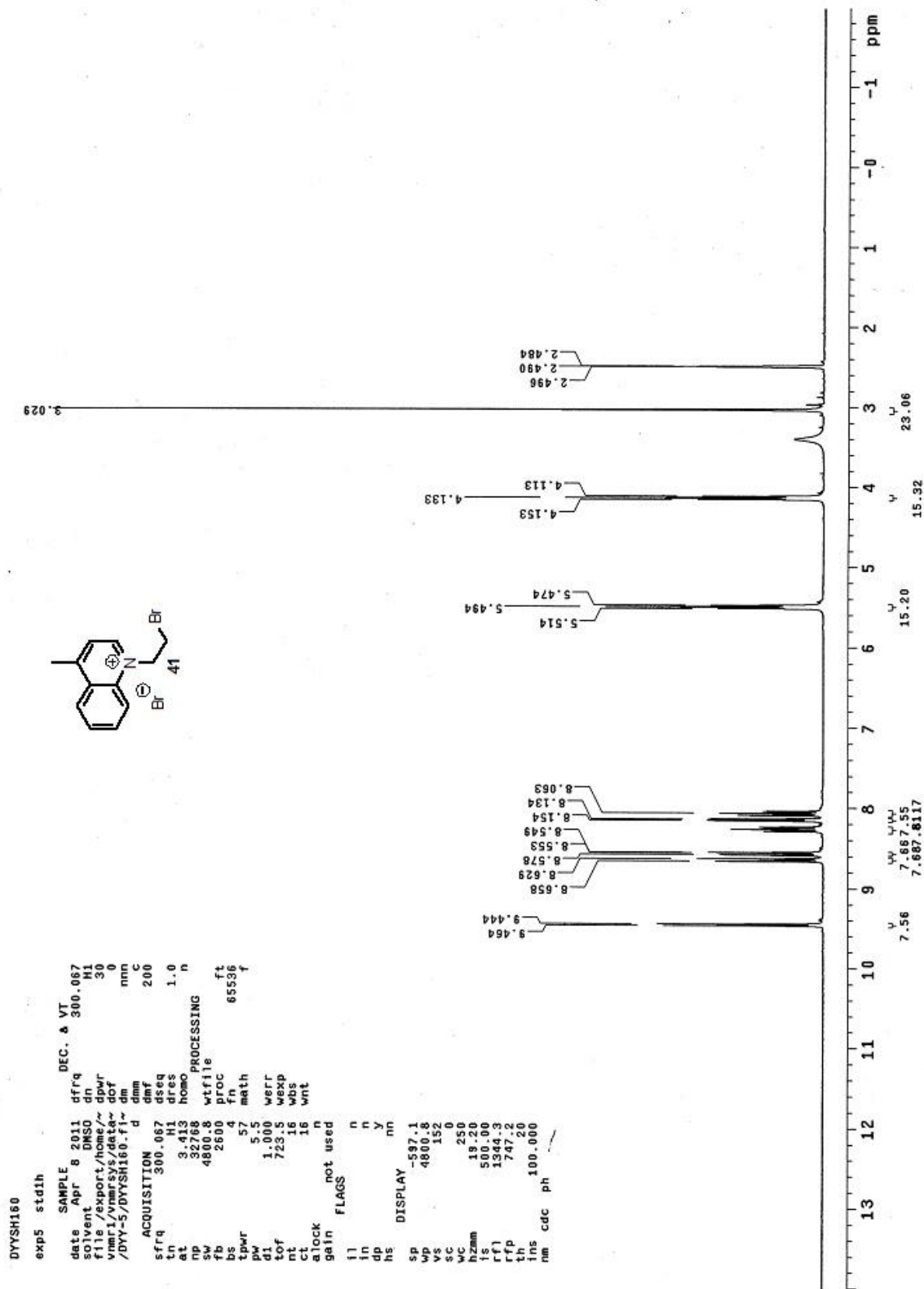
	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(1)	62(1)	59(1)	68(1)	-13(1)	31(1)	0(1)
O(2)	114(1)	51(1)	111(1)	-2(1)	63(1)	9(1)
O(3)	94(1)	47(1)	72(1)	3(1)	23(1)	11(1)
N(1)	40(1)	63(1)	49(1)	6(1)	17(1)	-5(1)
N(2)	66(1)	118(2)	90(1)	1(1)	52(1)	-5(1)
C(1)	44(1)	65(1)	42(1)	-12(1)	12(1)	-8(1)
C(2)	43(1)	81(1)	51(1)	-20(1)	17(1)	-6(1)
C(3)	40(1)	96(2)	45(1)	-8(1)	15(1)	-10(1)
C(4)	49(1)	82(1)	48(1)	6(1)	17(1)	-7(1)
C(5)	48(1)	70(1)	44(1)	3(1)	17(1)	0(1)
C(6)	41(1)	62(1)	37(1)	-6(1)	12(1)	-4(1)
C(7)	42(1)	55(1)	34(1)	-5(1)	12(1)	-5(1)
C(8)	49(1)	50(1)	45(1)	-9(1)	15(1)	-5(1)
C(9)	65(1)	52(1)	63(1)	-11(1)	28(1)	-4(1)
C(10)	57(1)	43(1)	47(1)	-3(1)	19(1)	-6(1)
C(11)	44(1)	48(1)	39(1)	-4(1)	14(1)	-8(1)
C(12)	40(1)	50(1)	35(1)	-2(1)	10(1)	-5(1)
C(13)	46(1)	49(1)	38(1)	2(1)	14(1)	-1(1)
C(14)	40(1)	49(1)	36(1)	-4(1)	11(1)	-3(1)
C(15)	57(1)	52(1)	44(1)	-3(1)	18(1)	-4(1)
C(16)	66(1)	52(1)	50(1)	-5(1)	16(1)	3(1)
C(17)	58(1)	66(1)	56(1)	-9(1)	18(1)	9(1)
C(18)	46(1)	72(1)	50(1)	-3(1)	20(1)	1(1)
C(19)	38(1)	57(1)	37(1)	-1(1)	9(1)	-5(1)
C(20)	50(1)	44(1)	45(1)	1(1)	19(1)	-8(1)
C(21)	44(1)	47(1)	41(1)	4(1)	21(1)	-3(1)
C(22)	48(1)	49(1)	44(1)	3(1)	15(1)	2(1)
C(23)	57(1)	58(1)	49(1)	-2(1)	13(1)	-4(1)
C(24)	55(1)	75(1)	51(1)	8(1)	9(1)	2(1)
C(25)	56(1)	63(1)	58(1)	18(1)	18(1)	12(1)
C(26)	56(1)	48(1)	50(1)	8(1)	25(1)	2(1)
C(27)	119(2)	49(1)	127(2)	11(1)	40(2)	20(1)
C(28)	51(1)	144(3)	84(2)	-23(2)	37(1)	-9(2)

C(29)	66(1)	151(3)	80(2)	17(2)	40(1)	-11(2)
C(30)	51(1)	86(1)	70(1)	14(1)	30(1)	-7(1)

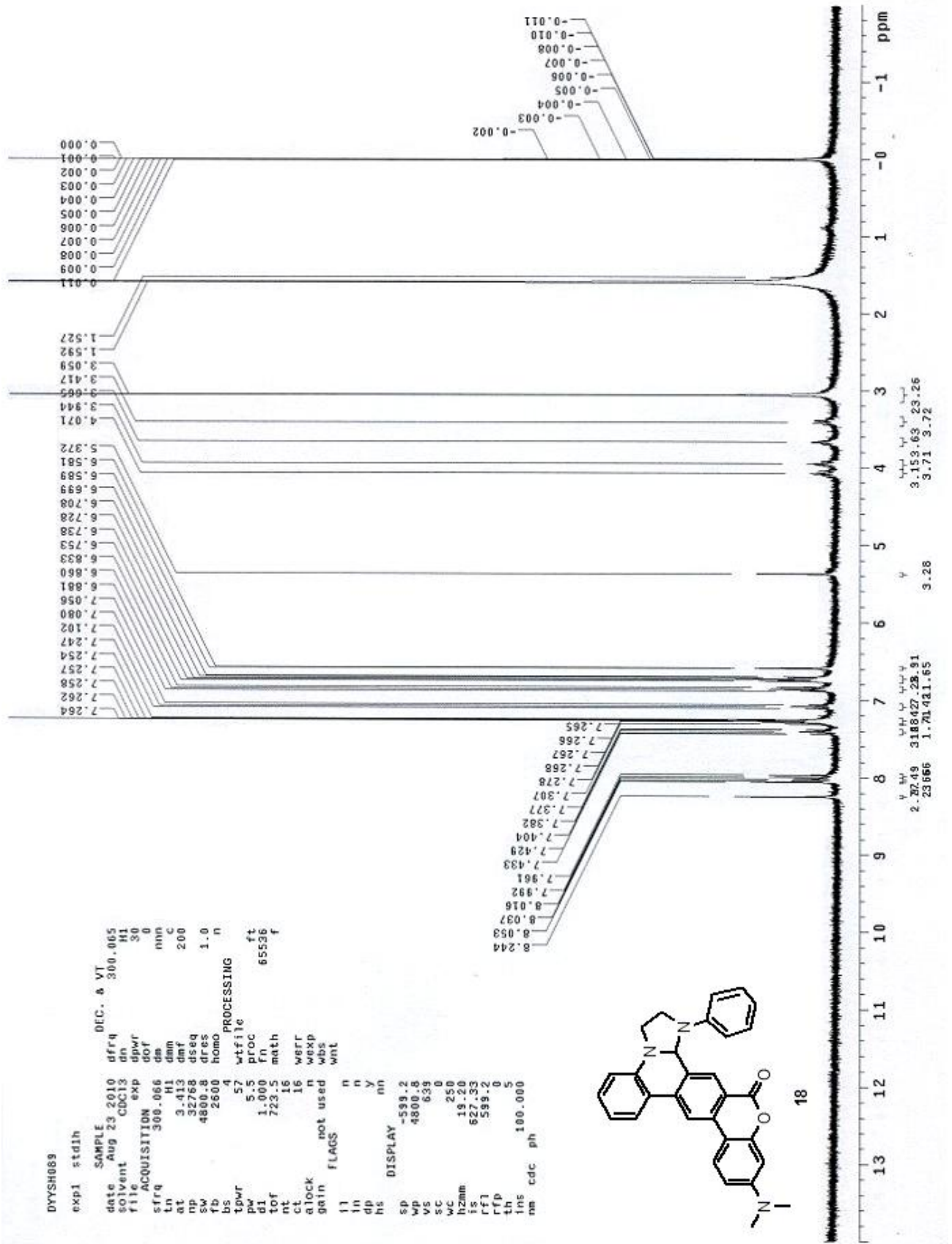
Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) for sh006m.

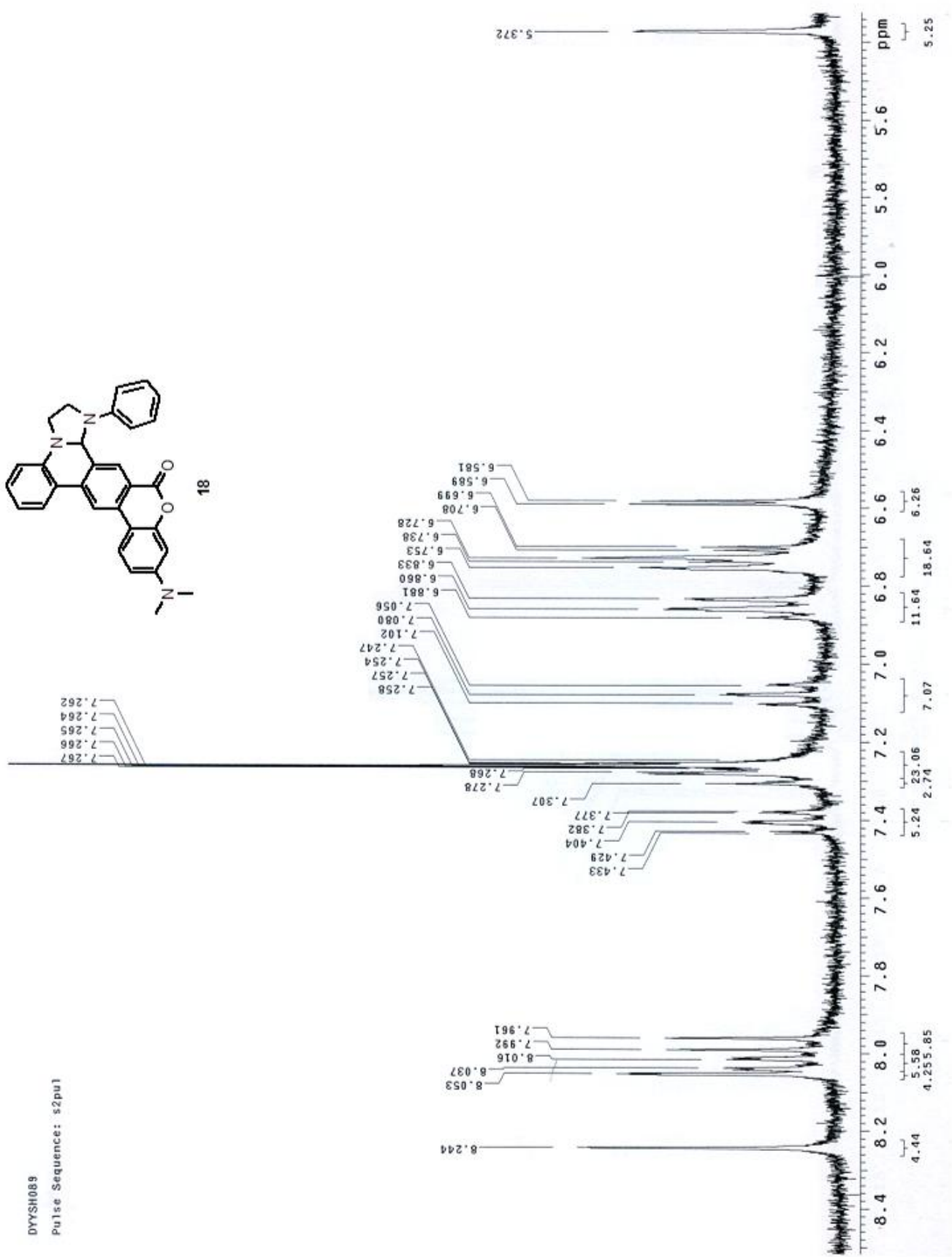
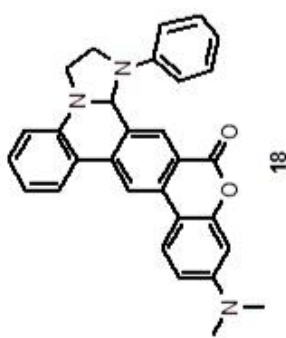
	x	y	z	U(eq)
H(2A)	167	2250	821	69
H(4A)	956	-2680	1013	71
H(5A)	2117	-2334	430	64
H(10A)	3197	3531	-895	58
H(13A)	3332	-1794	-78	53
H(15A)	4152	-3712	-422	60
H(16A)	5373	-5612	-622	67
H(17A)	6528	-4772	-1174	71
H(18A)	6447	-2078	-1540	65
H(20A)	4516	2689	-1412	54
H(22A)	3715	-1167	-2153	56
H(23A)	2387	-1489	-3012	66
H(24A)	1305	777	-3401	73
H(25A)	1543	3362	-2934	70
H(27A)	2489	6424	-1867	145
H(27B)	1534	5143	-2089	145
H(27C)	2207	5792	-2513	145
H(28A)	-500(20)	1910(40)	1679(13)	115(10)
H(28B)	-1390(30)	530(40)	1644(14)	130(11)
H(28C)	-1310(20)	1550(40)	1086(14)	114(10)
H(29A)	111	-2851	1511	142
H(29B)	-1093	-2422	1504	142
H(29C)	-147	-1899	2038	142
H(30A)	6514	191	-1721	99
H(30B)	6146	2077	-1702	99
H(30C)	5469	838	-2172	99

圖表：化合物 41 的氫核磁共振光譜圖

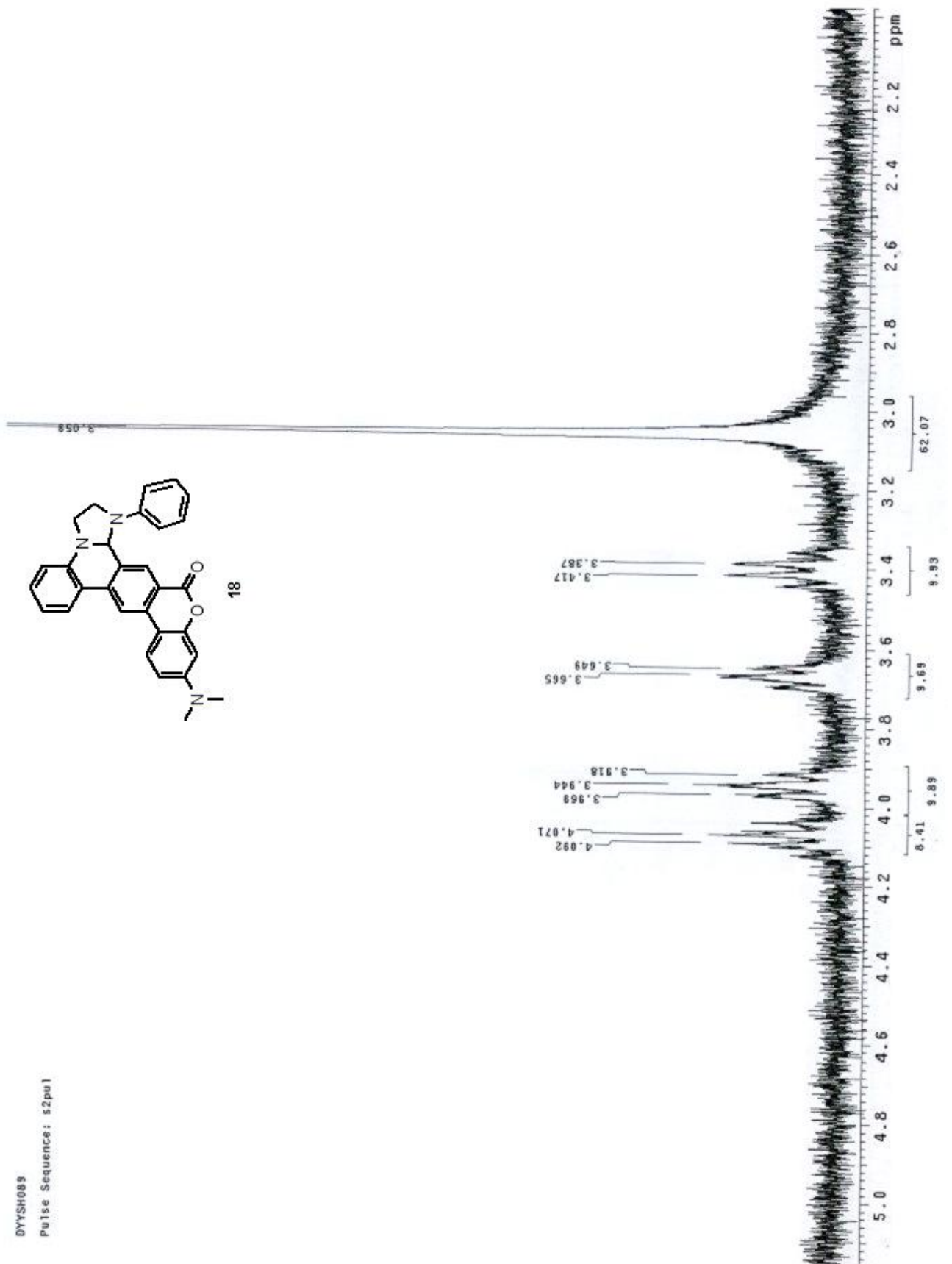
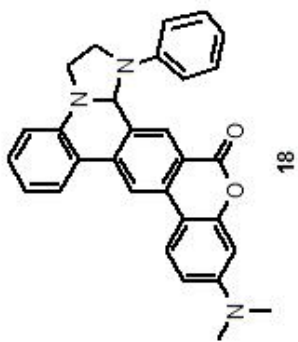


圖表：化合物 18 的氫核磁共振光譜圖

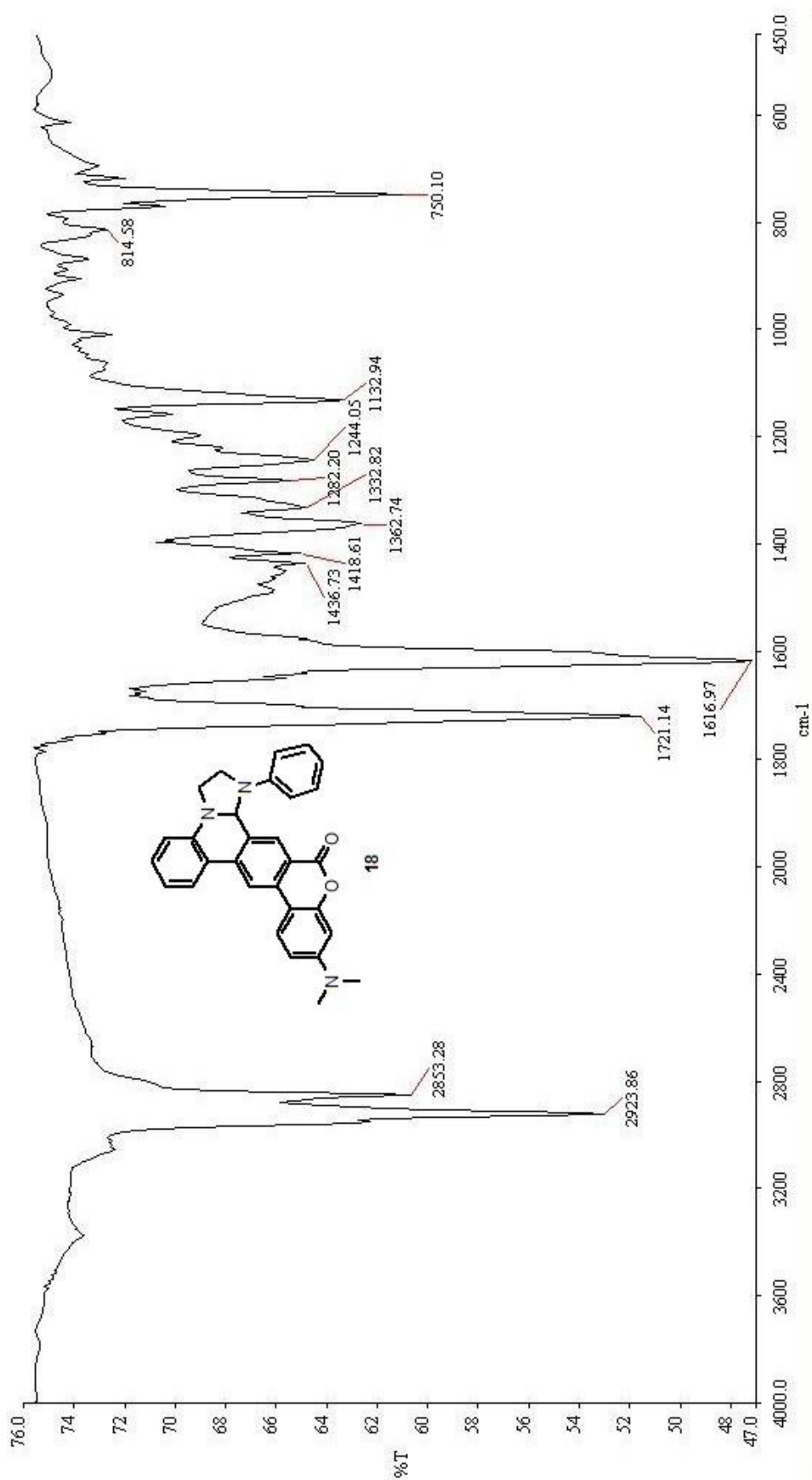




DYVSH089
Pulse Sequence: s2pu1

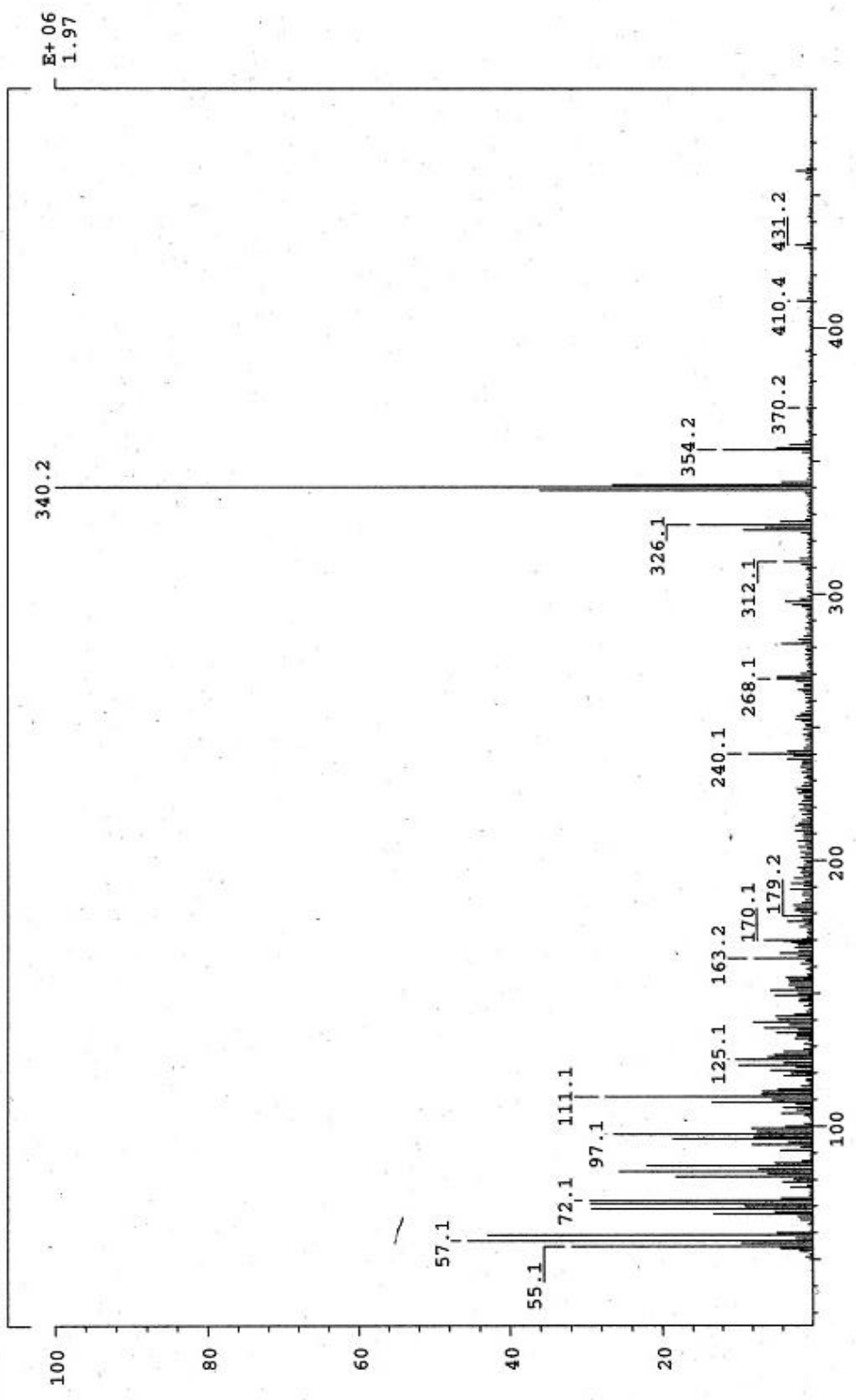


圖表：化合物 18 的紅外線光譜圖

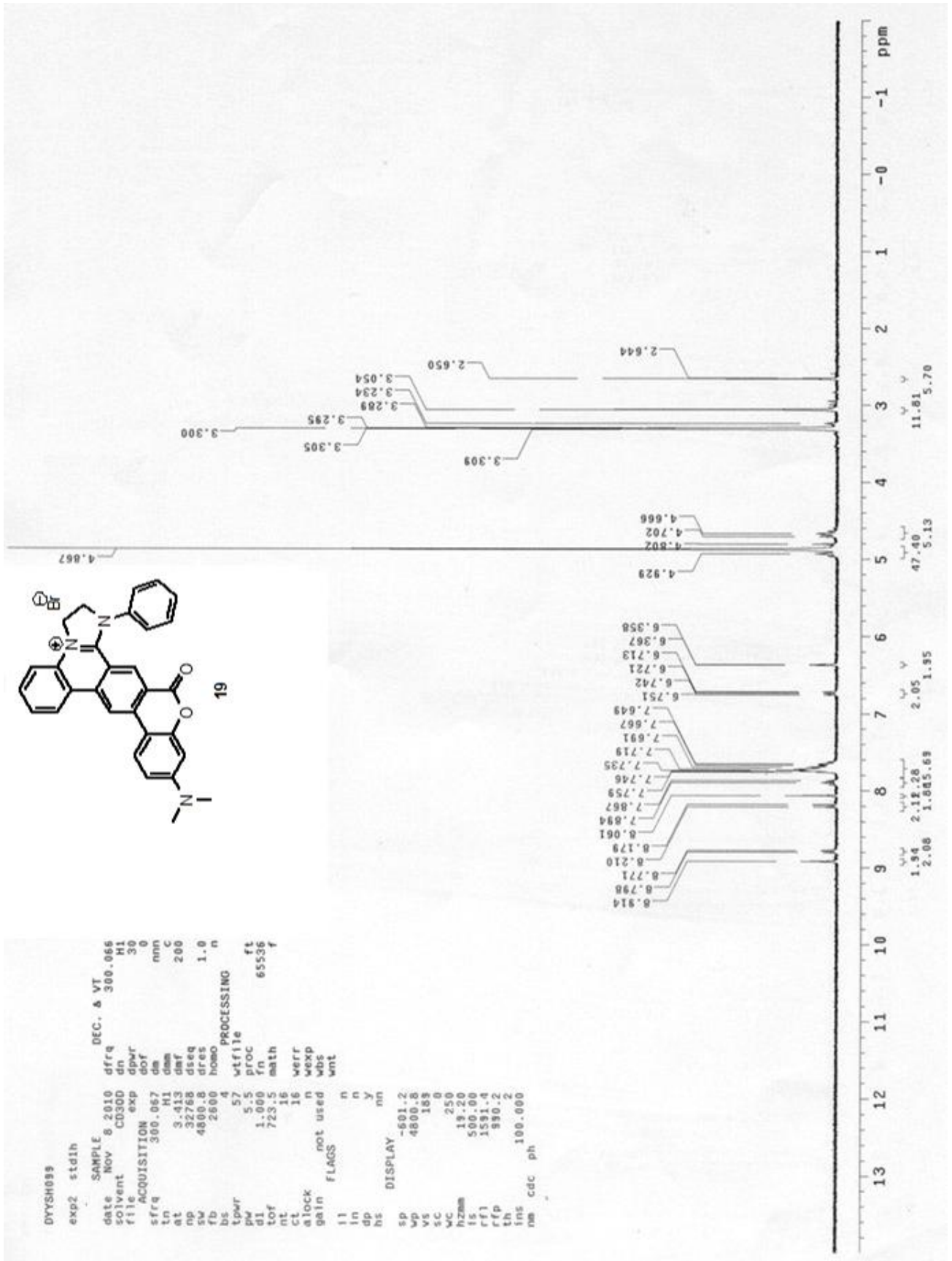


sh089.sp

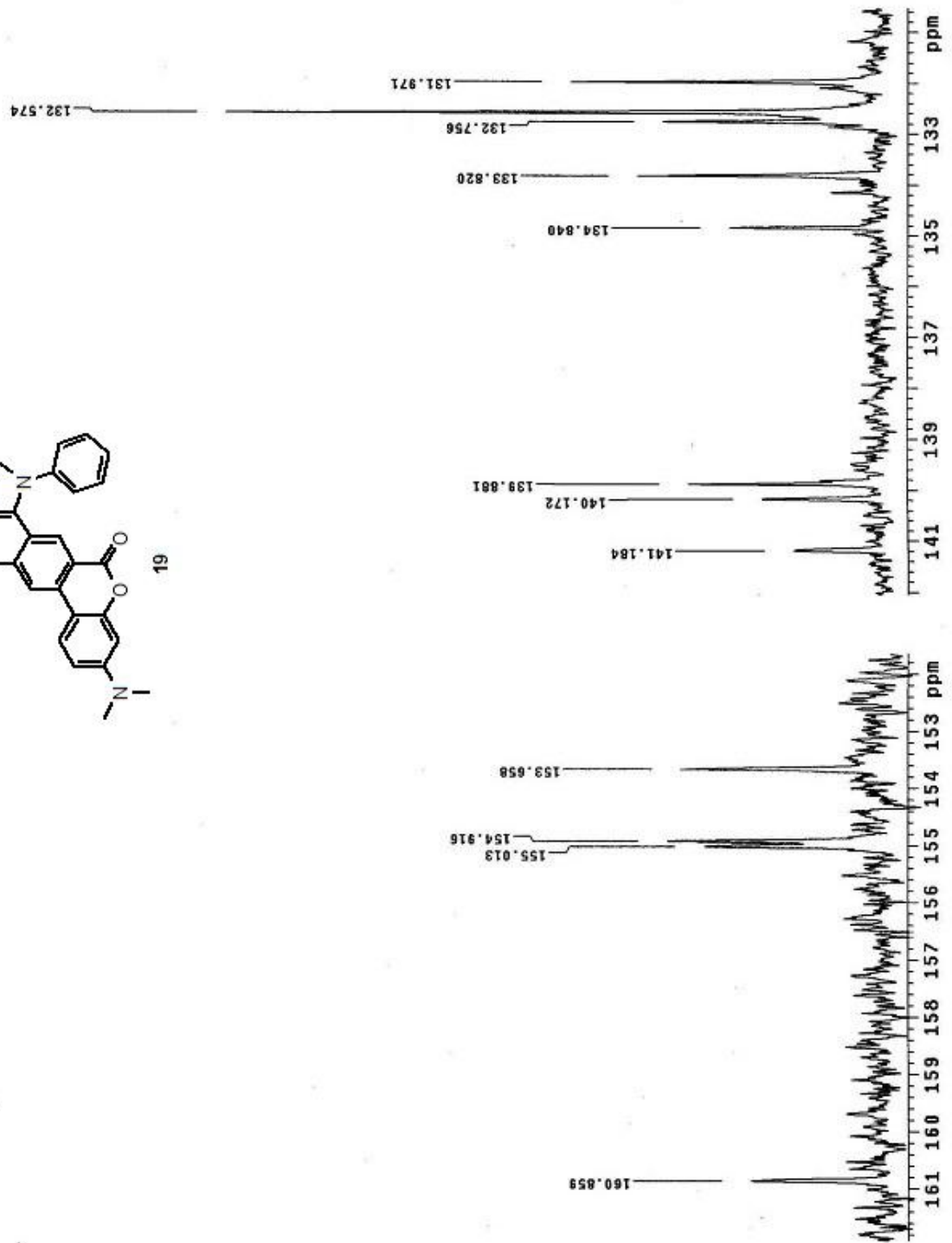
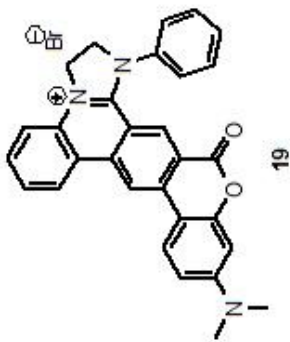
SPEC: lei3549(dyysh089) 16-May-11 REG : 04:35.8 #9
 Samp: Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM Start : 15:38:57 100
 Oper: Inlet :
 Base: 340.2 Inten : 1966381 Masses: 45 > 600
 Norm: 340.2 RIC : 23673491 #peaks: 611
 Peak: 1000.00 mmu
 Data: +/-46>53



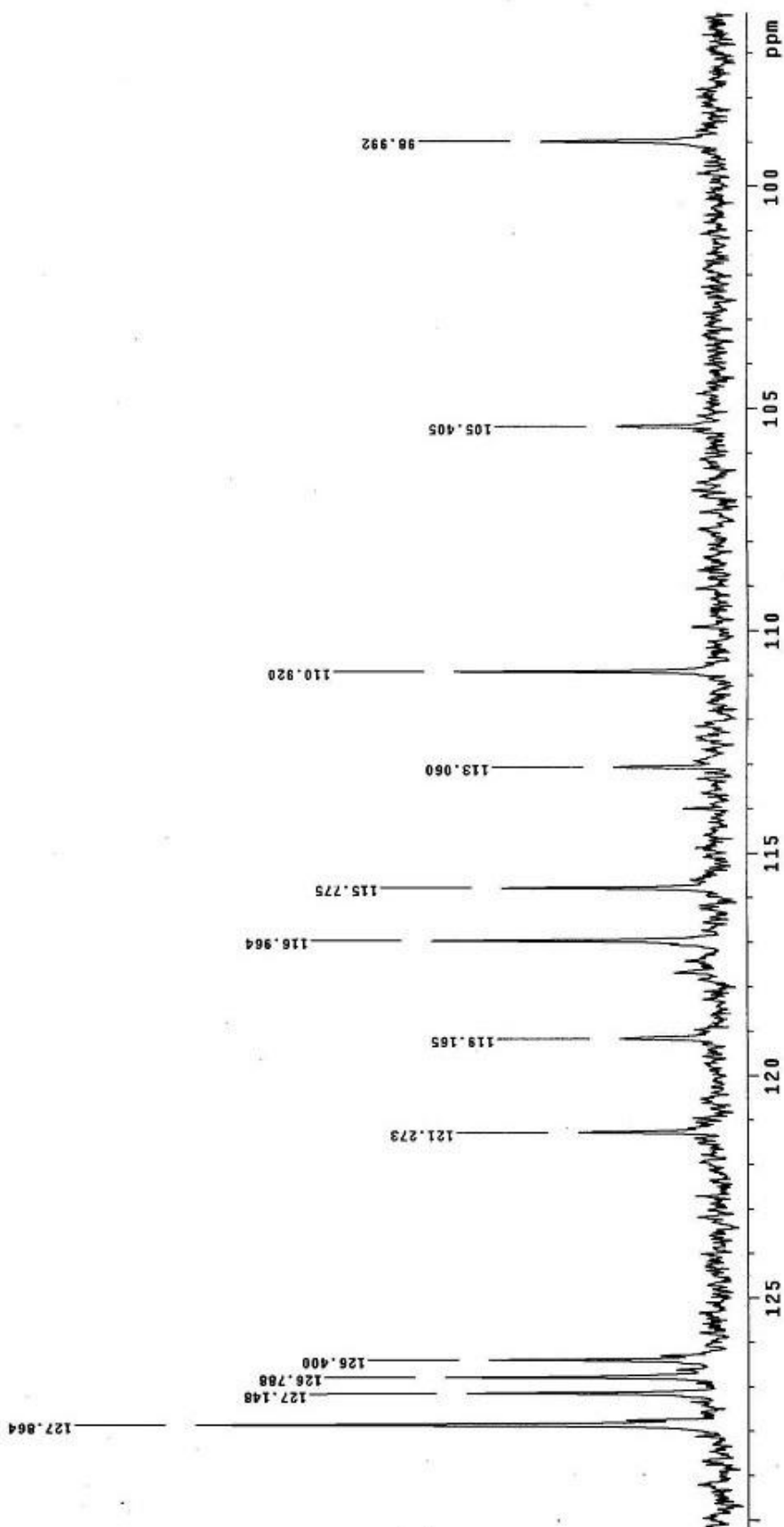
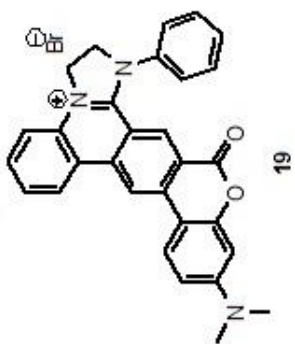
圖表：化合物 19 的氫核磁共振光譜圖



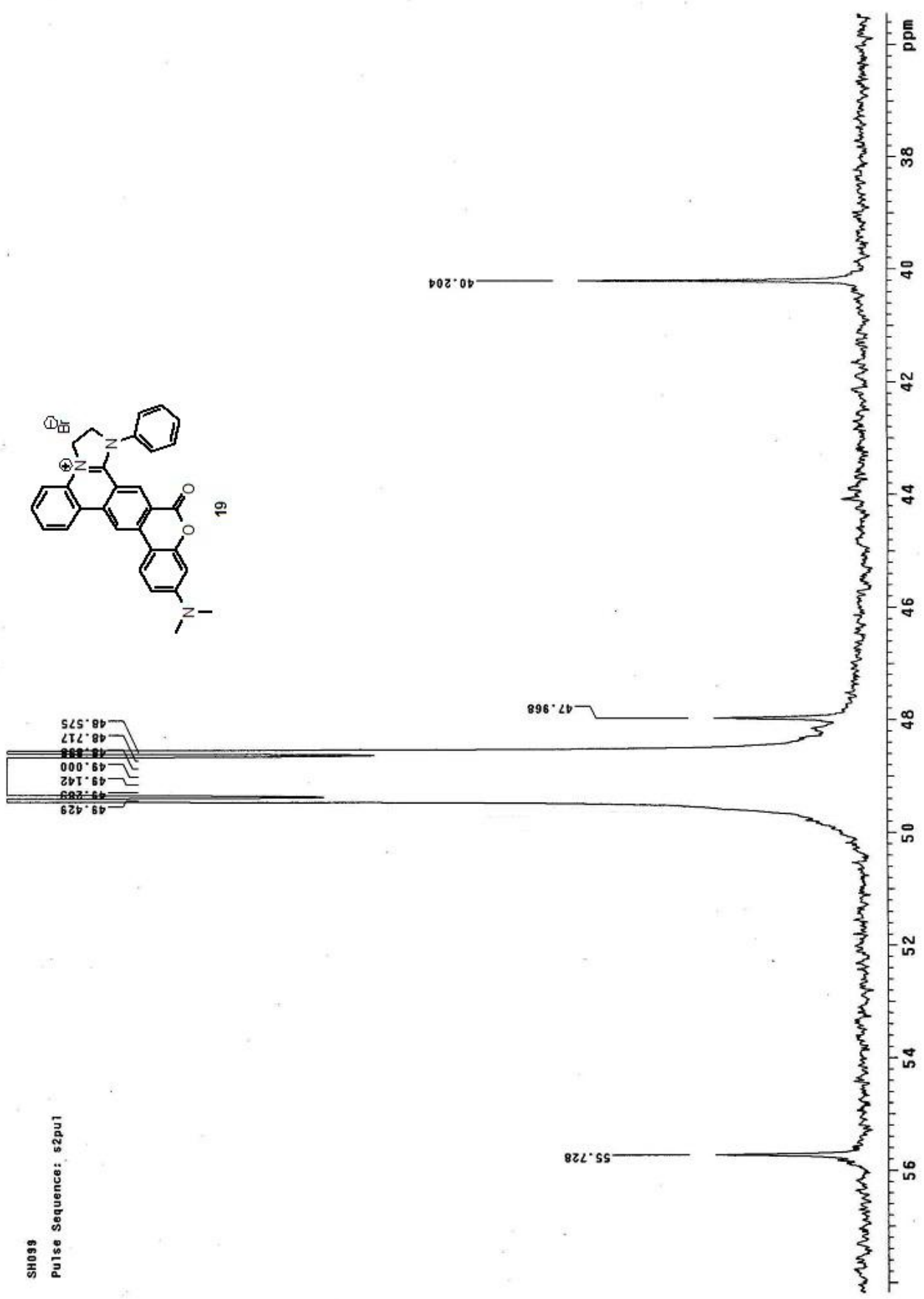
SH099
Pulse Sequence: s2pu1



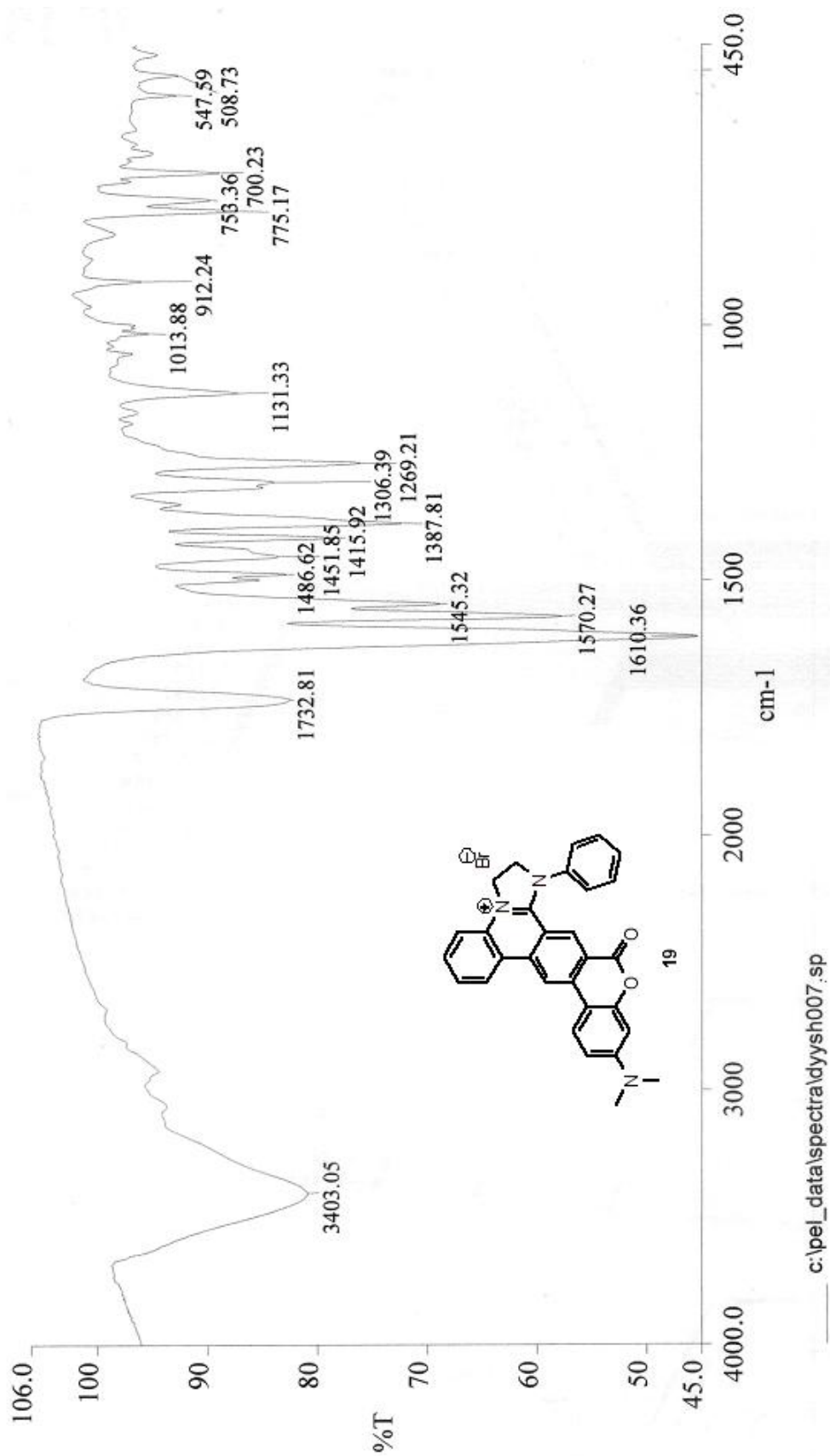
SH099
Pulse Sequence: s2pu1



SH099
Pulse Sequence: s2pu1



圖表：化合物 19 的紅外線光譜圖



圖表：化合物 19 的質譜圖

Page: 1

[Elemental Composition]

Date : 23-Apr-100 13:32

Data : FAB-H1897

Sample: sh099 (NBA)

Note : *

Inlet : Direct

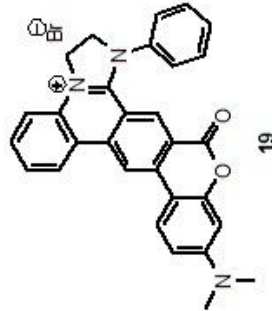
RT : 0.75 min

Elements : C 40/0, 1H 80/0, D 0/0, O 4/1, N 3/1, Br 1/0

Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000

Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 30.0

Observed m/z	Int%	Err [ppm / mmu]	U.S.	Composition
538.1131	25.6	+0.2 / +0.1	19.5	C 30 1H 25 O 2 N 3 Br



[Mass Spectrum]
Data : FAB-2790
Sample: sh099(NBA)
Note : *

Date : 15-Apr-10 15:00

Inlet : Direct

Ion Mode : FAB+

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

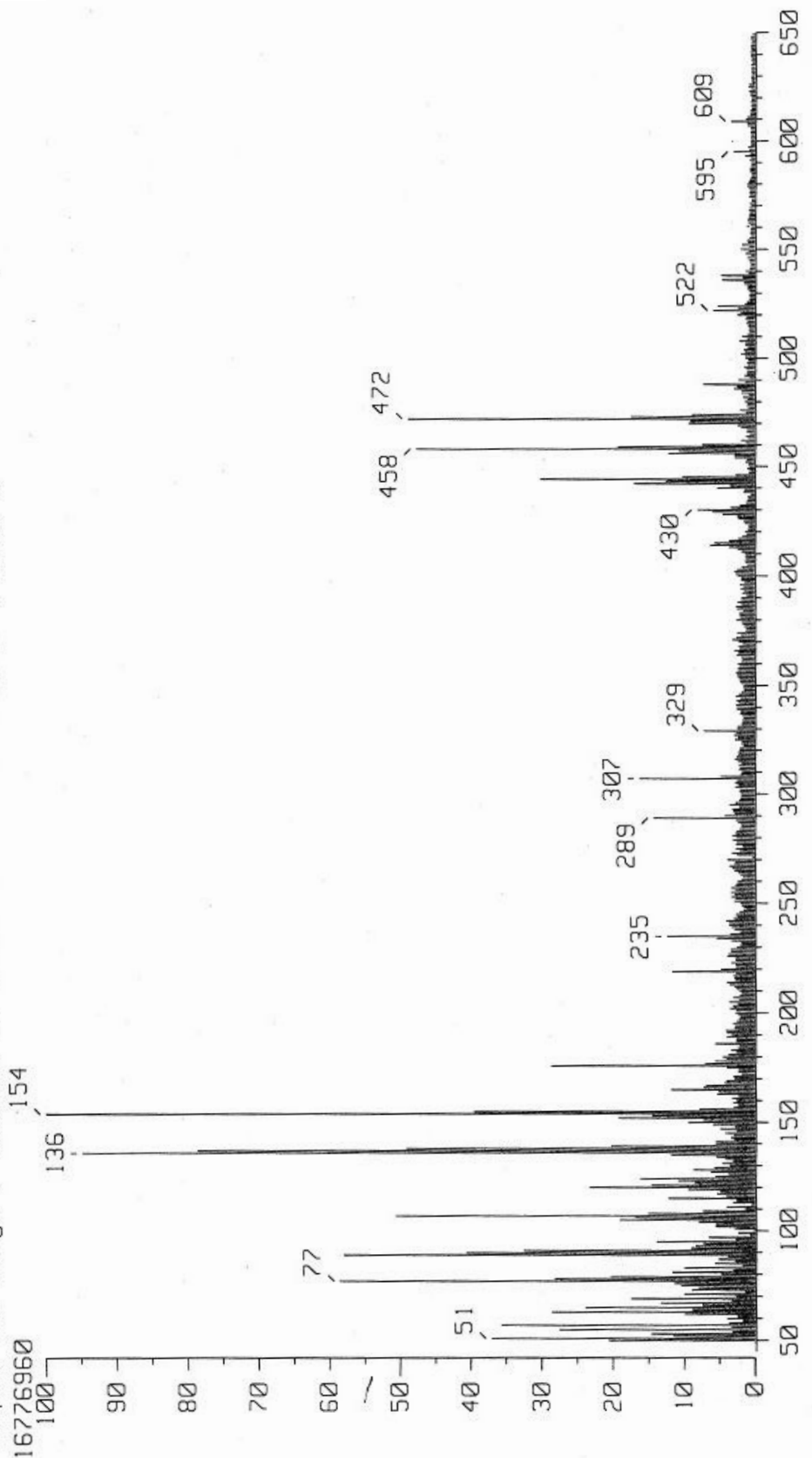
RT : 0.84 min Scan# : (2,11)

Temp : 12.8 deg.C

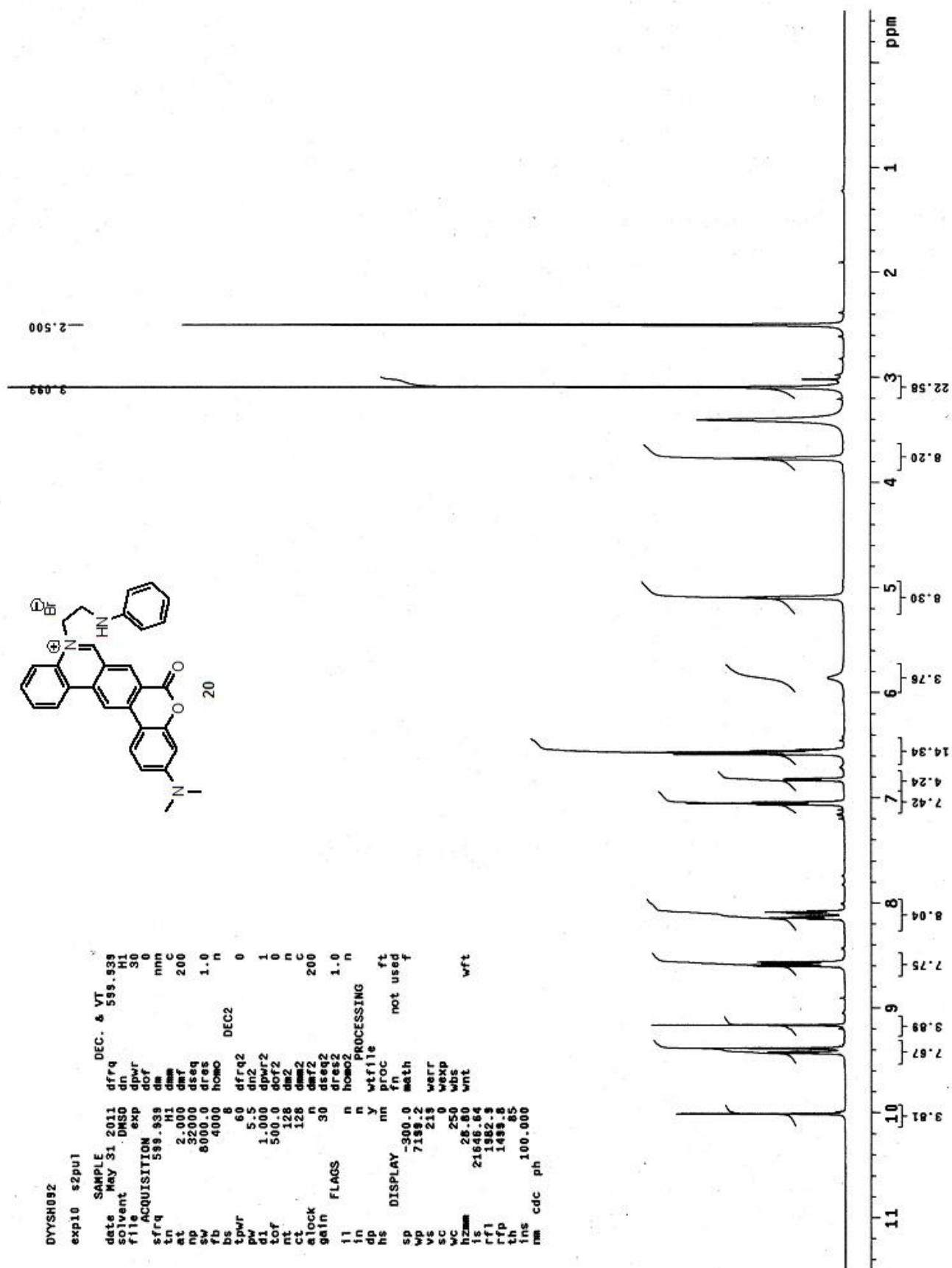
BP : m/z 154.0000 Int. : 1599.98

Cut Level : 0.00 %

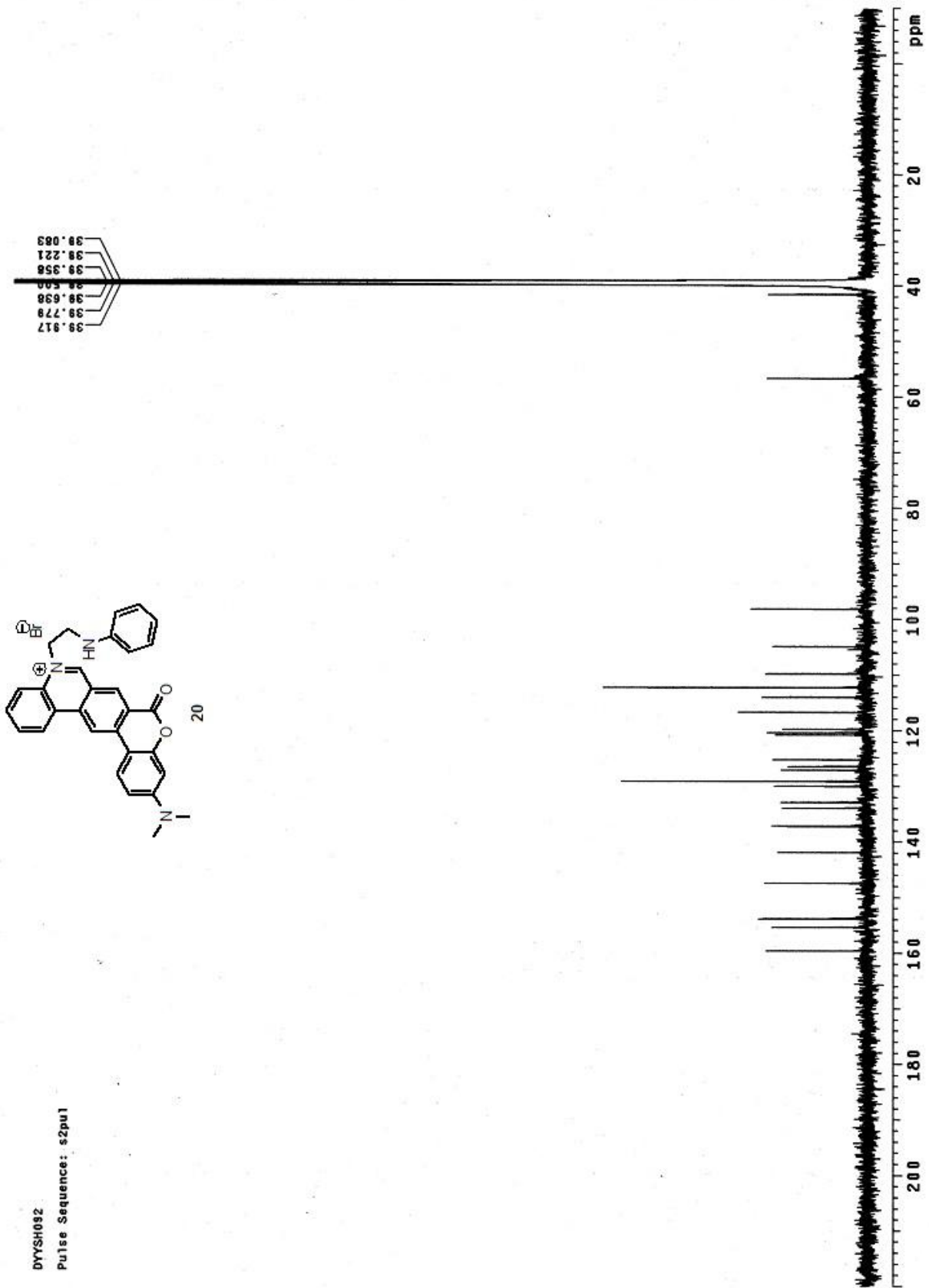
Output m/z range : 45.0000 to 650.0000



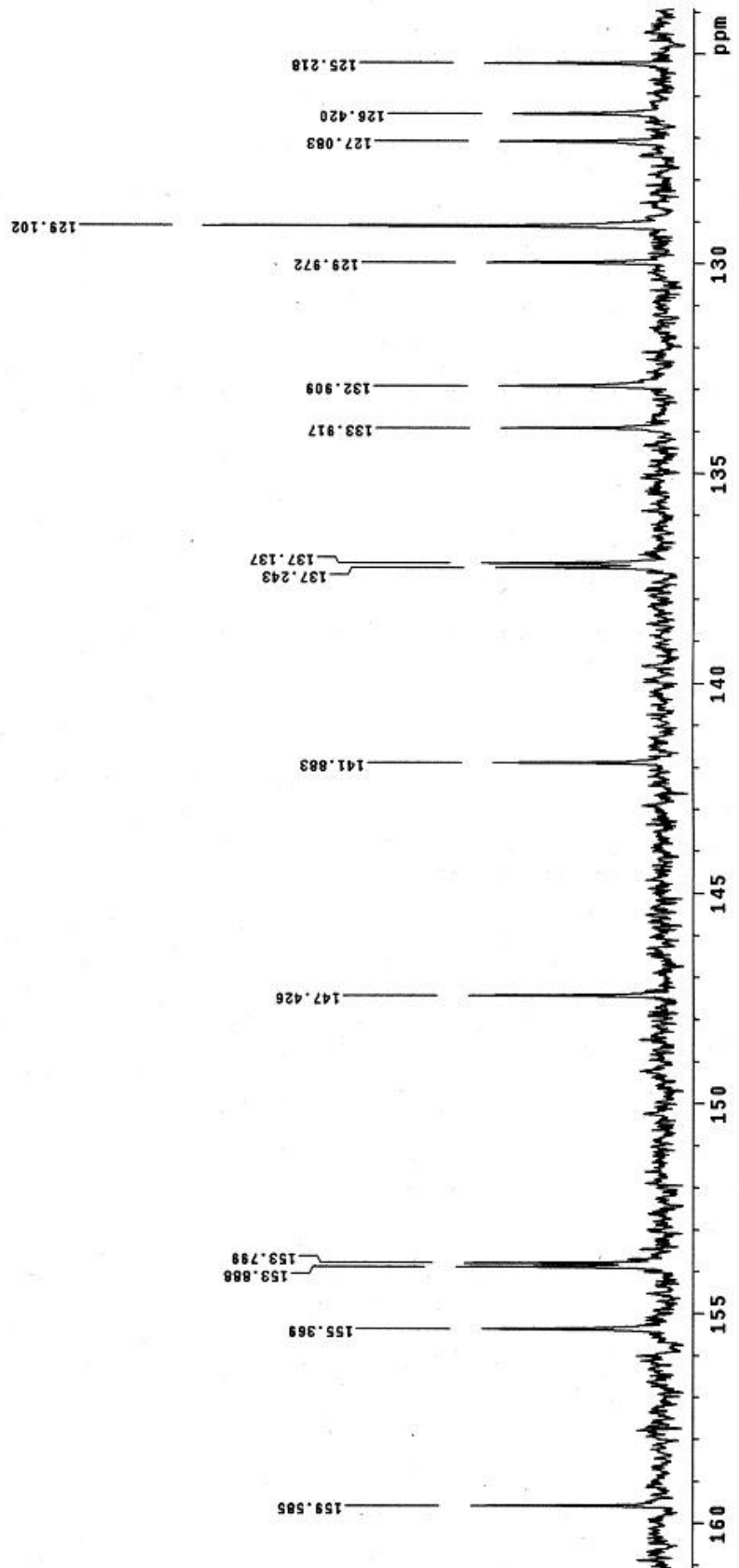
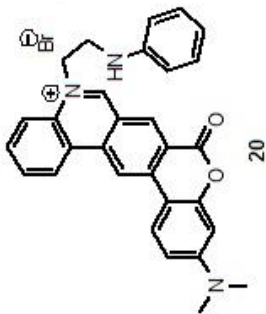
圖表：化合物 20 的氫核磁共振光譜圖



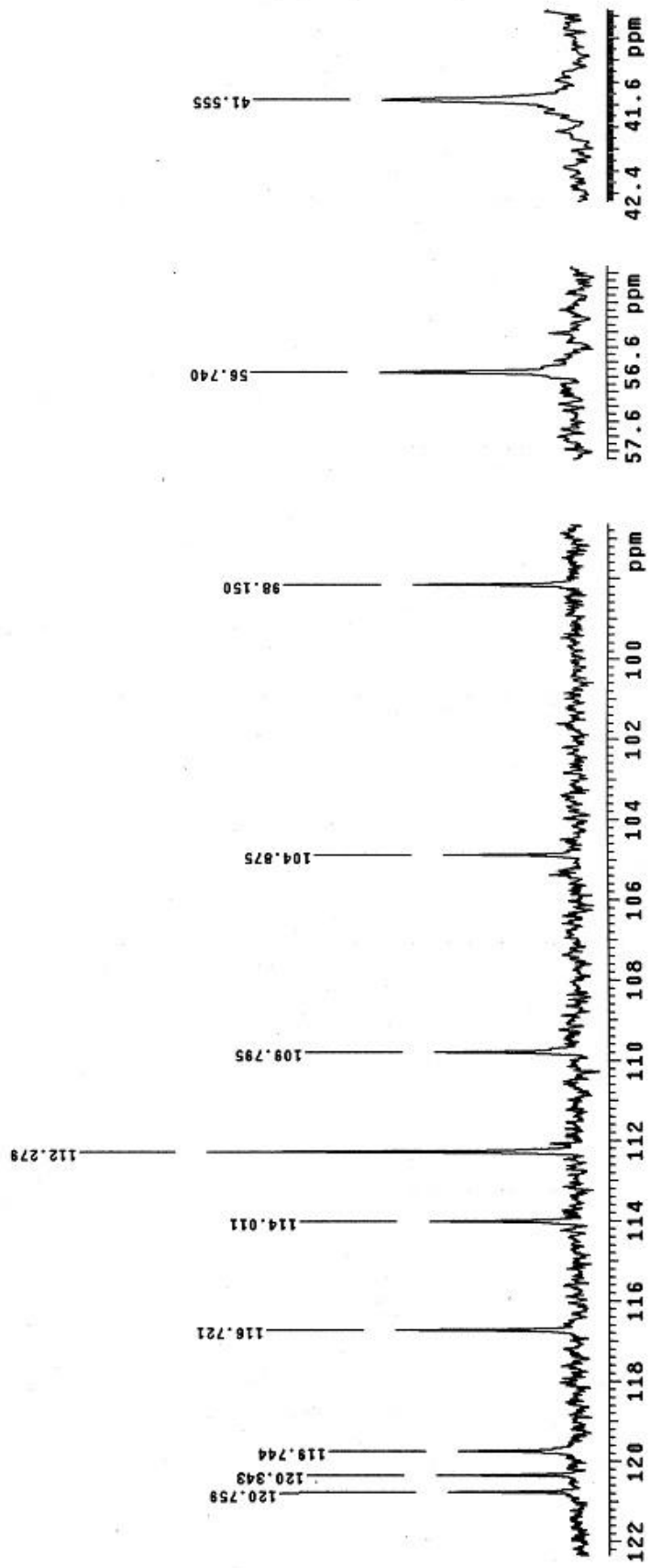
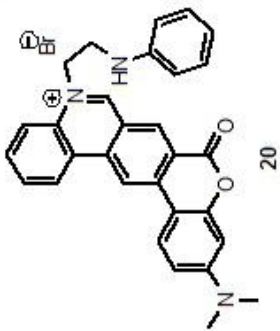
圖表：化合物 20 的碳核磁共振光譜圖



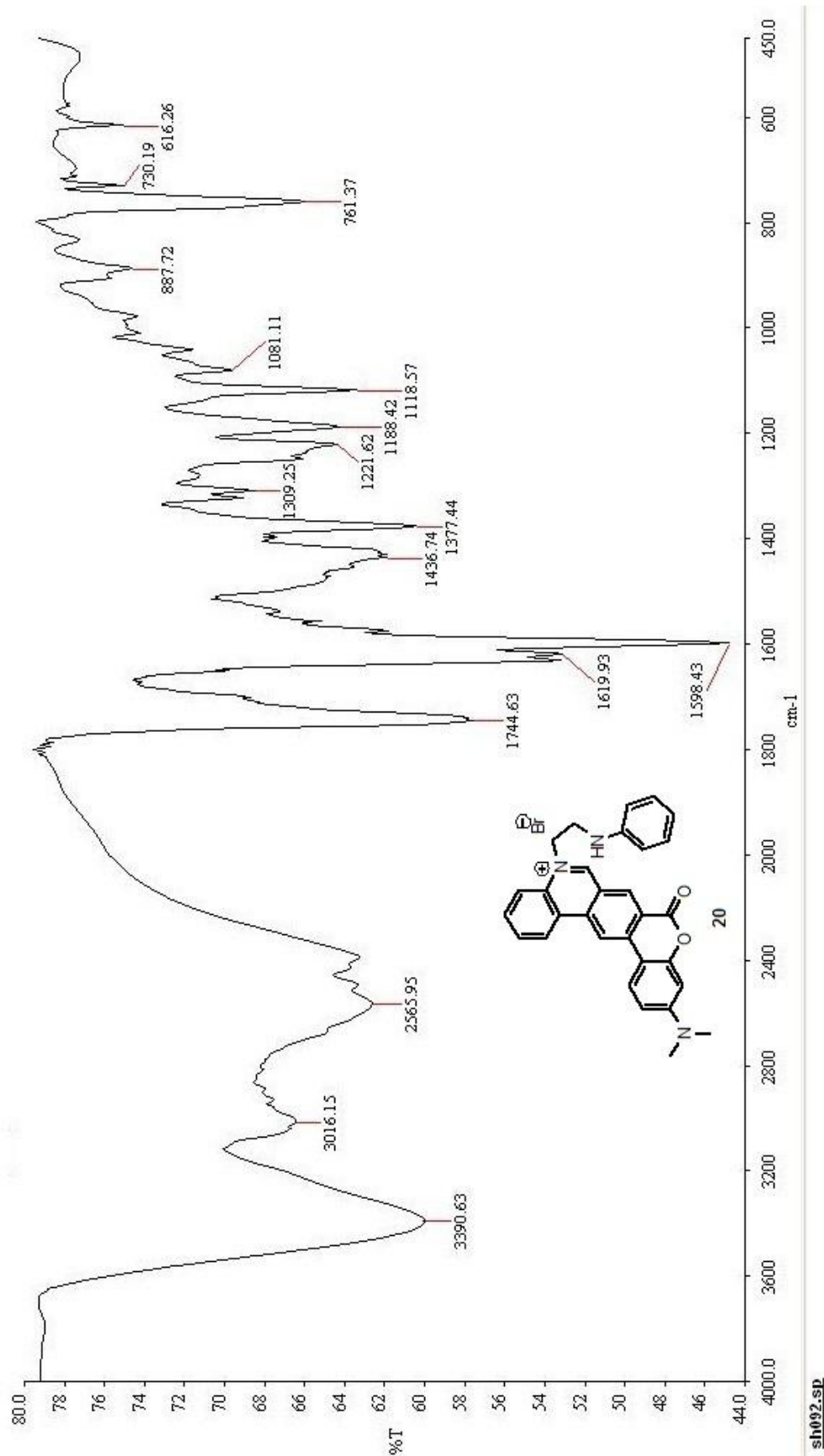
DYSH092
Pulse Sequence: s2pu1



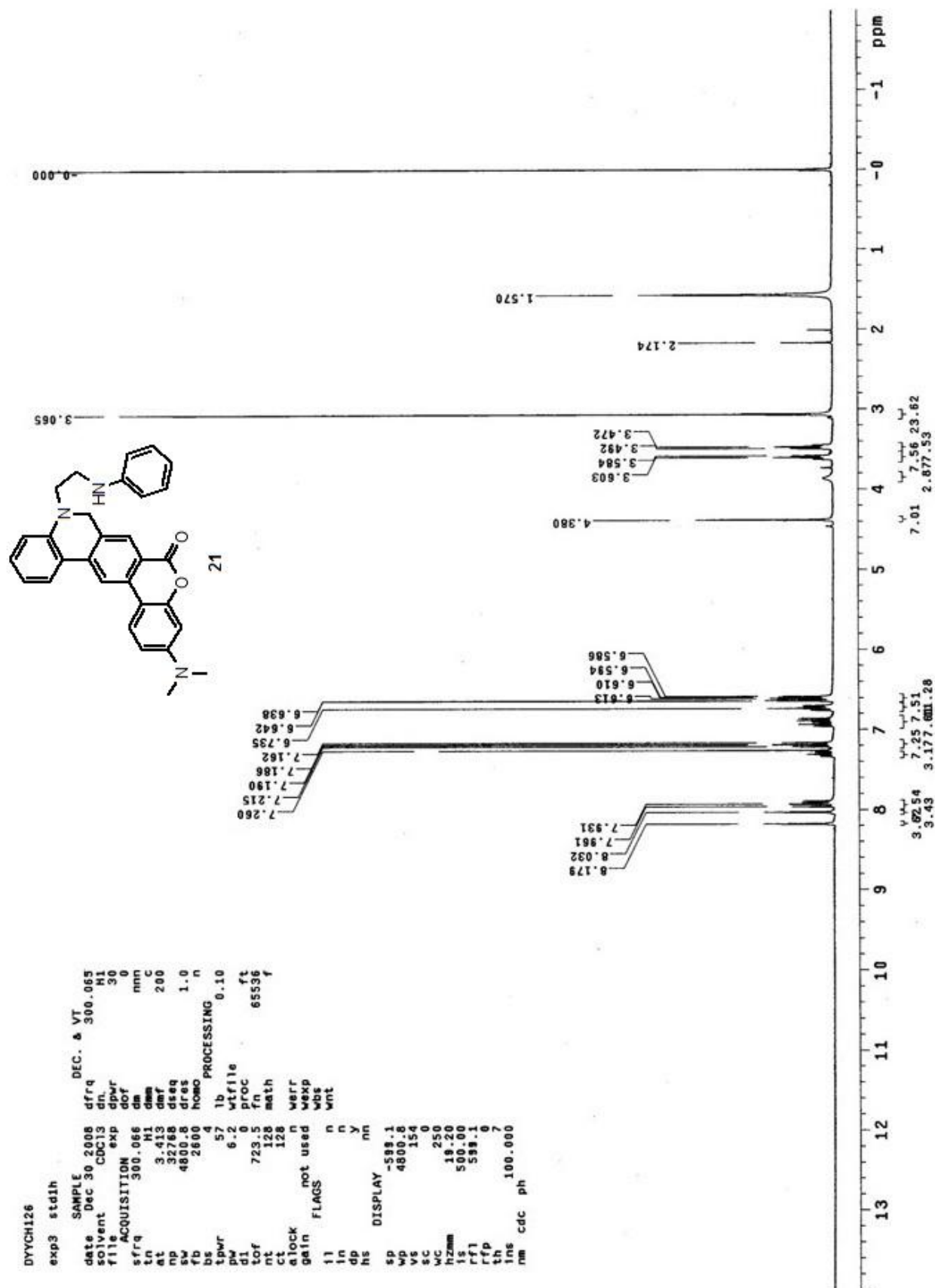
DVYSH092
Pulse Sequence: s2pu1



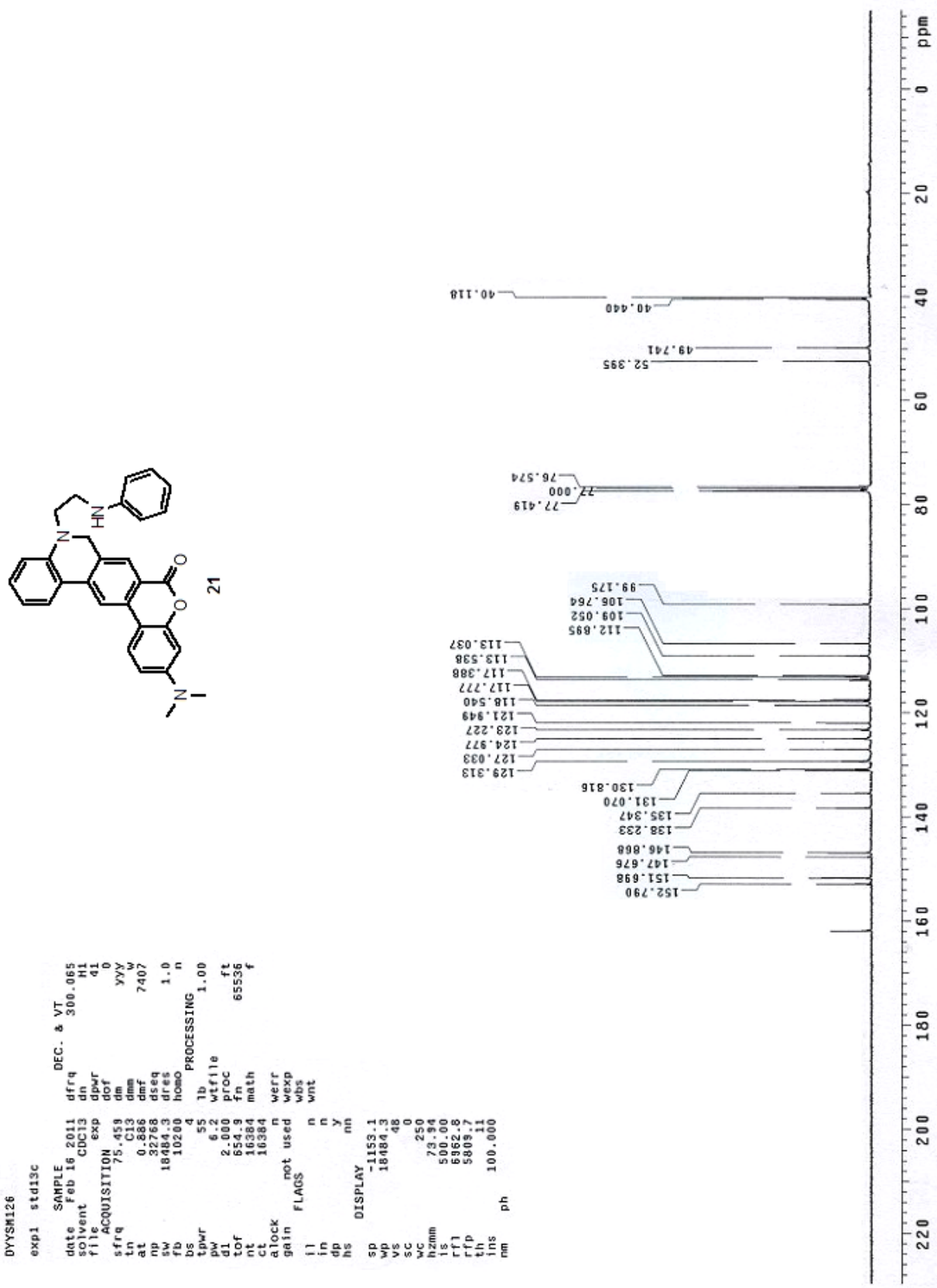
圖表：化合物 20 的紅外線光譜圖



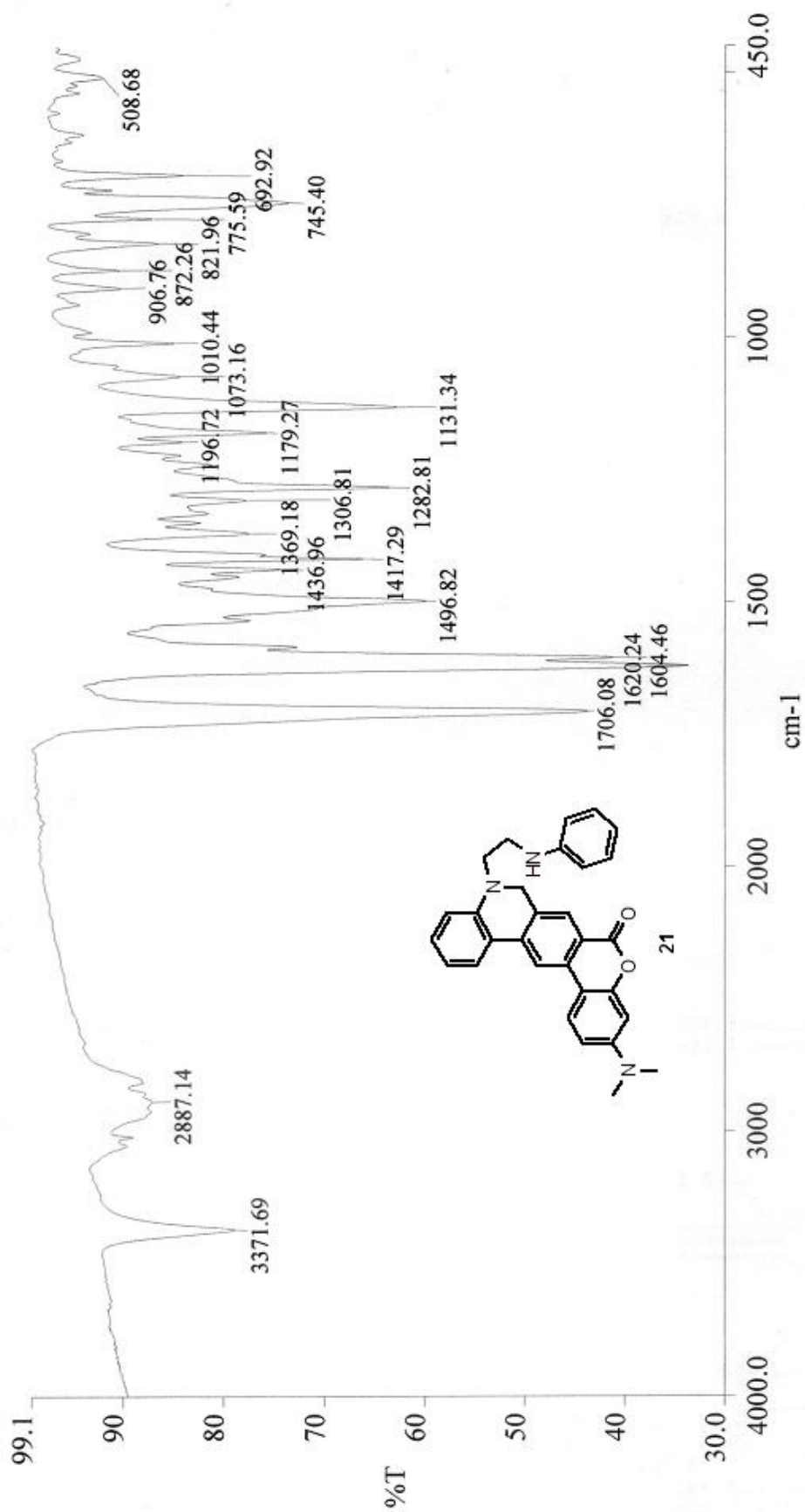
圖表：化合物 21 的氫核磁共振光譜圖



圖表：化合物 **21** 的碳核磁共振光譜圖



圖表：化合物 21 的紅外線光譜圖



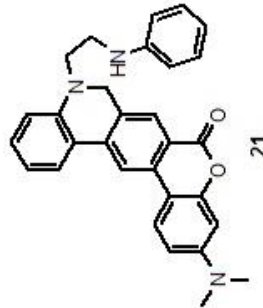
圖表：化合物 21 的質譜圖

```

LIST:  hei916-c4                25-Nov-10  REG   : 08:52.4   #9
Samp:  dyysh080
Mode:  EI +VE +LMR  ESCAN (EXP) UP HR NRM  Start : 19:40:30  4513
Oper:
Limit:  ( 0)
      :  (536) C31.H30.O4.N5
Peak:  1000.00 mmu  R+D: -2.0 > 60.0
Data:  +/-1794>2421 (CMASS : converted | CMASS : converted | CMASS : con

```

Mass	Intensity	%RA	Flags	Delta	R+D	Composition
461.2115	34429	100.00	#	-1.2	19.0	C30.H27.O2.N3
	688					(mmu)



SPEC: lei2027
 Samp: dvysh080
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper: 355.2
 Base: 355.2
 Norm: 1000.00 mmu
 Peak: +/44>85
 Data:

22-Nov-10
 REG : 03:13.7 #9
 Start : 19:14:12 191
 Inlet :
 Masses: 45 > 500
 #peaks: 517

Inten : 2105688
 RIC : 21361515

