

## 誌謝

首先我要感謝我的指導教授楊定亞老師在這二年半的細心指導，無論是知識、研究亦或者是生活上各方面都給予我們最大的鼓勵與幫助，感謝您一直以來對我們的付出與關心。再來，我要感謝我的另外二位口試委員——顏耀平老師及陳香惠老師能在繁忙中抽空來指導口試事宜，使我受惠良多。另外，我也要感謝春梅姐在儀器方面的協助以及研究生涯中有志能、俊廷、文中、景富學長及佩玉、詩倫、雅惠學姐在實驗上的幫助及其輝、品龍、榮仁同學和藝銓、巧文、君翰、俊嘉、志宇、永柏、緯哲、是勳、盈蓁、美娟、佩珊、祥佑、益宇、緬煒、建宏、瑋豪、喻茹、怡伶學弟妹們在我研究所這段時間的陪伴與相處。還有一起打球的好朋友在這兩年讓我的體力保持在最好的狀態。最後感謝我的家人對於我的愛護與支持，使我無後顧之憂地完成我的學業！謝謝這兩年的一切的一切。

## 摘要

### 第一部份、設計合成以香豆素為主體之螺？喃化合物及其光致變色性質研究

我們設計以兩步驟合成出一系列以香豆素為主體之螺？喃衍生物並且研究其光致變色的性質表現。在我們所製備出的化合物是具有對紫外光敏感之特性，會隨紫外光的照射而有顏色的變化。經由光反應產生兩性離子化合物會藉著提高溫度而再度回到原本的化合物。我們在此報導了一個全新的有機光致變色物。

## 摘要

### 第二部份、設計合成以結合螺？喃與希夫鹼為主體之 熱致變色物及其熱致變色性質研究

我們設計一個以兩步驟合成出結合螺？喃與希夫鹼變色機制之分子結構並且初步研究其熱致變色的性質表現。在我們所製備的化合物是對溫度有相當的敏感特性，且會隨著不同溫度而產生可逆的顏色變化。當化合物 6 加熱時，顏色會從無色漸漸變成紫色。在降低溫度後，紫色化合物 7 會再度回到無色的化合物 6。此變色機制結合了碳-氧鍵的斷裂及分子內質子轉移，我們報導一個結合兩種不同變色機制之新型熱致變色物。

## **Abstract**

### **Part 、 Synthesis and Characterization of Coumarin-Based Spiropyran Photochromic Colorants**

A series of coumarin-based spiropyran derivatives were synthesized and characterized in two steps to explore their photochromic properties. The prepared compounds are sensitive to UV light and change colors upon irradiation. The resulting photogenerated zwitterions revert to the original compounds while being heated. A new family of organic photochromic colorants is introduced.

## Abstract

### Part 、 Design and Synthesis of a Spiropyran-Shiff base Hybrid Thermochromic Colorant

A spiropyran-Shiff base hybrid mechanism is designed and synthesized in two step. The prepared compound **6** is sensitive to temperature and has a reversible color change with temperature variation. As the temperature is increased, it turns from colorless to purple. The resulting purple compound **7** reverts to original color when it is cooled. The proposed thermochromic mechanism involves the combination of the spiropyran ring opening via the C–O bond breaking, and an intramolecular hydrogen transfer. A novel spiropyran-Shiff base hybrid thermochromic colorant is introduced.

# 目錄

誌謝.....	
第一部份中文摘要.....	
第二部份中文摘要.....	
第一部份英文摘要.....	
第二部份英文摘要.....	
目錄.....	
圖譜目錄.....	
圖表目錄.....	

第一部份、設計合成以香豆素為主體之螺？喃化合物及其光  
致變色性質研究

壹、緒論.....	2
貳、研究動機.....	11
參、結果與討論.....	14
肆、結論.....	30
伍、實驗部份	
一、儀器設備及試藥來源.....	31
二、化合物的合成.....	33
陸、參考資料.....	43
柒、光譜資料.....	47

第二部份、設計合成以結合螺？喃與希夫鹼為主體之熱致變  
色物及其熱致變色性質研究

壹、緒論.....	133
貳、研究動機.....	143
參、結果與討論.....	146
肆、結論.....	154
伍、實驗部份	
一、儀器設備及試藥來源.....	155
二、化合物的合成.....	157
陸、參考資料.....	160
柒、光譜資料.....	163



## 圖譜目錄

### 第一部份、設計合成以香豆素為主體之螺？喃化合物及其光致變色性質研究

化合物 3 的氫核磁共振光譜圖.....	48
化合物 4a 的氫核磁共振光譜圖.....	49
化合物 4a 的碳核磁共振光譜圖.....	50
化合物 4a 的紅外線光譜圖.....	51
化合物 4a 的質譜圖.....	52
化合物 4a 的 X-ray 晶體分析圖.....	54
化合物 4e 的氫核磁共振光譜圖.....	63
化合物 4e 的碳核磁共振光譜圖.....	64
化合物 4e 的紅外線光譜圖.....	65
化合物 4e 的質譜圖.....	66
化合物 4e 的 X-ray 晶體分析圖.....	68
化合物 4i 的氫核磁共振光譜圖.....	78
化合物 4i 的碳核磁共振光譜圖.....	79
化合物 4i 的紅外線光譜圖.....	80
化合物 4i 的質譜圖.....	81
化合物 9 的氫核磁共振光譜圖.....	83
化合物 4d 的氫核磁共振光譜圖.....	84
化合物 4d 的碳核磁共振光譜圖.....	85
化合物 4d 的紅外線光譜圖.....	86
化合物 4d 的質譜圖.....	87

化合物 4d 的 X-ray 晶體分析圖.....	89
化合物 4h 的氫核磁共振光譜圖.....	99
化合物 4h 的碳核磁共振光譜圖.....	100
化合物 4h 的紅外線光譜圖.....	101
化合物 4h 的質譜圖.....	102
化合物 10 的氫核磁共振光譜圖.....	104
化合物 4b 的氫核磁共振光譜圖.....	105
化合物 4b 的碳核磁共振光譜圖.....	106
化合物 4d 的紅外線光譜圖.....	107
化合物 4d 的質譜圖.....	108
化合物 4f 的氫核磁共振光譜圖.....	110
化合物 4f 的碳核磁共振光譜圖.....	111
化合物 4f 的紅外線光譜圖.....	112
化合物 4j 的氫核磁共振光譜圖.....	113
化合物 4j 的碳核磁共振光譜圖.....	114
化合物 4j 的紅外線光譜圖.....	115
化合物 11 的氫核磁共振光譜圖.....	116
化合物 4c 的氫核磁共振光譜圖.....	117
化合物 4c 的碳核磁共振光譜圖.....	118
化合物 4c 的紅外線光譜圖.....	119
化合物 4c 的質譜圖.....	120
化合物 4g 的氫核磁共振光譜圖.....	122
化合物 4g 的碳核磁共振光譜圖.....	123
化合物 4g 的紅外線光譜圖.....	124
化合物 4g 的質譜圖.....	125
化合物 4k 的氫核磁共振光譜圖.....	127
化合物 4k 的碳核磁共振光譜圖.....	128

化合物 4k 的紅外線光譜圖.....	129
化合物 4k 的質譜圖.....	130

## 第二部份、設計合成以結合螺？喃與希夫鹼為主體之熱致變 色物及其熱致變色性質研究

化合物 5 的氫核磁共振光譜圖.....	164
化合物 6 的氫核磁共振光譜圖.....	165
化合物 6 的碳核磁共振光譜圖.....	166
化合物 6 的紅外線光譜圖.....	167
化合物 6 的 X-ray 晶體分析圖.....	168
化合物 11 的氫核磁共振光譜圖.....	178
化合物 11 的碳核磁共振光譜圖.....	179
化合物 11 的紅外線光譜圖.....	180
化合物 11 的質譜圖.....	181
化合物 11 的 X-ray 晶體分析圖.....	183
化合物 12 的氫核磁共振光譜圖.....	193
化合物 12 的碳核磁共振光譜圖.....	194
化合物 12 的紅外線光譜圖.....	195

## 圖表目錄

### 第一部份、設計合成以香豆素為主體之螺？喃化合物及其光致變色性質研究

圖一、化合物二種狀態 (A 和 B) 下吸收不同電磁輻射之可逆變化.....	3
圖二、有機光致變色化合物的應用.....	5
圖三、有機光致變色物(a) spiropyrans、(b) spirooxazines、(c) chromenes (d) fulgides 和(e) diarylethenes 的光化學反應.....	6
圖四、螢光氧化還原開關的反應前後結構變化.....	7
圖五、Rhodaminm 衍生物的照光前後的結構變化及分別的吸收光譜與照光 後的放射光譜圖.....	8
圖六、Fluorone, Rhodamine B (hydrochloride), Rhodamine 6G (hydrochloride) 結構示意圖.....	9
圖七、Rhodamine 之化學感測器與其加入銅二價離子前後結構變化.....	10
圖八、化合物 1 的照光反應.....	11
圖九、合成以 4-羥基香豆素為主體螺？喃化合物的三主要組成分子.....	12
圖十、預期化合物 4a 和化合物 8a 照光前後之結構變化示意圖.....	13
圖十一、結合具螢光光致變色材料和預期照光前後之結構變化示意圖.....	13
圖十二、以香豆素為主體的螺？喃化合物 4a 之合成流程.....	14
圖十三、以香豆素為主體的螺？喃化合物 4a 之反應機構.....	15
圖十四、化合物 4a 之 X-ray 晶體繞射結構圖.....	16
圖十五、化合物 4a 間隔五分鐘的紫外光照射時間之吸收光譜.....	17
圖十六、化合物 4a 和預期照光後產物 8a 結構示意圖.....	18
圖十七、化合物 4a 隨著照光時間變化與導電度之線性關係圖.....	18

圖十八、以香豆素為主體的螺？喃化合物 <b>4d</b> 之合成流程 .....	19
圖十九、化合物 <b>4d</b> 之 X-ray 晶體繞射結構圖 .....	20
圖二十、化合物 <b>4d</b> 每間隔五分鐘的紫外光照射時間之吸收光譜 .....	21
圖二十一、化合物 <b>4d</b> 隨著照光時間增加之紫外-可見光吸收光譜和波長 520 nm 的吸收值對照光時間之線性關係圖 .....	22
圖二十二、化合物 <b>4d</b> 和預期照光後產物 <b>8b</b> 結構與肉眼可見之顏色和 螢光變化圖 .....	22
圖二十三、化合物 <b>8b</b> 間隔五分鐘的紫外光 (352 nm) 照射時間至五十 分鐘之螢光放射光譜與肉眼可見之照光前後螢光變化 .....	23
圖二十四、照光後產物 <b>8b</b> 在避光下隨加熱時間增加之紫外-可見光吸收光 譜變化圖 .....	24
圖二十五、化合物 <b>8b</b> 波長 520 nm 的吸收值取指數函數對加熱時間之線性 關係圖 .....	25
圖二十六、螺？喃化合物之三個組成 .....	26
圖二十七、螺？喃化合物 <b>4a~4k</b> 的結構及產率 .....	27
圖二十八、化合物 <b>4e</b> 之 X-ray 晶體繞射結構圖 .....	28
圖二十九、化合物 <b>4d</b> 之 HOMO / LUMO 圖 .....	28

## 第二部份、設計合成以結合螺？喃與希夫鹼為主體之熱致變色物及其熱致變色性質研究

圖一、 $\text{CuCl}_4^{2-}$ 在低溫與高溫下的幾何結構.....	135
圖二、Poly(NIPAM <sub>x</sub> -co-RD <sub>y</sub> ) 聚合物結構、熱致變色之機制和螢光變化示意圖.....	135
圖三、螺雜環化合物對光、熱誘導產生可逆之結構變化圖.....	139
圖四、bridged spiropyran、bis-spiropyran 和 [2H]-pyran 化合物結構.....	139
圖五、希夫鹼 (Schiff bases) 經熱誘導產生可逆之結構變化圖與在固態下不同溫度之顏色變化.....	140
圖六、希夫鹼 (Schiff bases) 不同溫度之 X-ray 晶體繞射結構圖.....	140
圖七、二？酮 (bianthrone) 熱誘導產生可逆之立體結構變化圖及顏色變化.....	141
圖八、化合物 1 與化合物 2 對熱誘導產生可逆之結構變化圖.....	143
圖九、化合物 3 與化合物 4 對光、熱誘導產生可逆之結構變化圖.....	144
圖十、結合螺？喃和希夫鹼衍生物的主體之設計原理.....	144
圖十一、合成類似以 2-羥基苯乙酮為單體的四聚體化合物.....	145
圖十二、化合物 6 和化合物 11 之合成流程.....	146
圖十三、螺？喃-希夫鹼的混合架構化合物 6 之可能的反應機構.....	147
圖十四、化合物 6 之 X-ray 晶體繞射結構圖.....	147
圖十五、預期化合物 6 和化合物 7 熱誘導產生可逆之結構變化圖和在不同溫度下顏色變化圖.....	148
圖十六、化合物 6 ( $1.9 \times 10^{-5}$ M 溶於氯仿) 隨著不同溫度之吸收光譜.....	149
圖十七、化合物 6 ( $1.5 \times 10^{-3}$ M 溶於氯仿) 隨著不同溫度之吸收光譜...	150
圖十八、化合物 6、化合物 7 和化合物 11 彼此之轉換機制.....	151

圖十九、化合物 <b>4d</b> 之 X-ray 晶體繞射結構圖 .....	152
圖二十、化合物 <b>11</b> 之 X-ray 晶體繞射結構圖 .....	153
圖二十一、化合物 <b>6</b> 之可逆性質測試.....	153