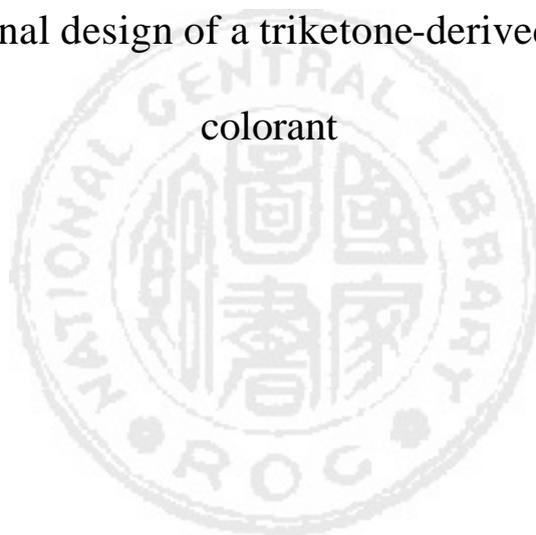


第一部分、設計合成以三酮為主體之有機酸致變 色材料

Part 、 Rational design of a triketone-derived acidichromic
colorant



壹、緒論

“ Chromism ” 在字尾是指 “ 顏色的可逆變化 ” 並延伸到其它物理性質的可逆變化；許多材料都具有顏色的可逆變化性，包括有機、無機及高分子材料都具有如此的特性；而字首是表示引起顏色改變的現象是以某種外在刺激所引起而被分類及命名。如：酸致變色物 (acidichromism)¹ 是指顏色的改變是經由溶液 pH 值改變而產生的。光致變色物 (photochromism)² 是指顏色的改變是經由一般的紫外光的照射而產生的。熱致變色物 (thermochromism)³ 是物質經過熱產生顏色的改變。電致變色物 (electrochromism)⁴ 是給予電流或電位的刺激而發生氧化或還原，產生可逆的顏色變化。溶劑致變色物 (solvatochromism)⁵ 是指經由溶劑產生顏色的變化。離子致變色物 (ionochromism)¹ 是經由給予離子，而產生顏色的變化等。壓致變色物 (piezochromism) 是指經由物理性的壓力變化產生顏色的改變。掌性致變色 (chirochromism) 是指經由對掌性異構物的變化而產生顏色的改變。這一系列顏色改變的現象及應用列示在表一⁶。

現象	刺激物	應用
酸致變色物	溶劑 pH 值	pH 感應器、光化學開關、滴定試劑
溶劑致變色物	溶劑極性	分析、偵測器、監測聚合物、聚合作用
光致變色物	光	眼鏡、印刷、化妝品、光學資料儲存、記憶體和開關、偵測器
熱致變色物	熱(直接或間接)	熱致變顏料、溫度計、溫度指示劑、印刷
電致變色物	電流	窗戶、鏡子、顯示器
離子致變色物	離子	顏色的形成、熱的傳真紙、指示器、金屬測定
壓致變色物	機械的壓力	複寫紙

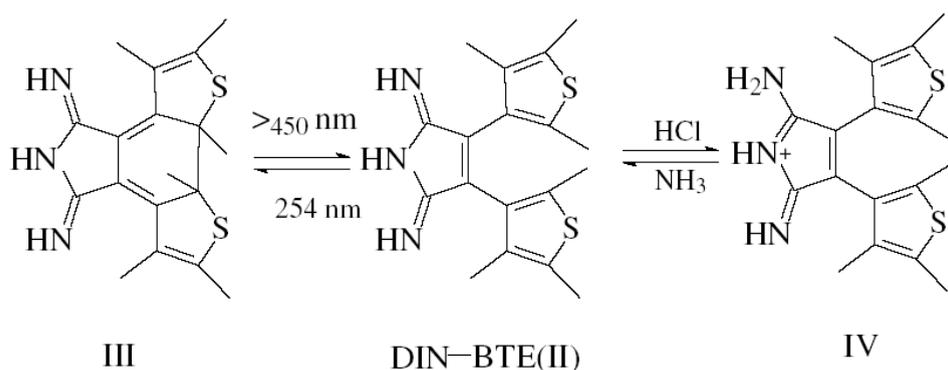
表一、常見致變色物之應用範圍

本篇論文則將焦點鎖定在“酸致變色物”，更仔細的定義“酸致變色物”⁷，將分子溶在溶劑中給予酸或鹼，或將分子製成薄膜，曝露在酸或鹼性氣體中，產生可逆且可重複性的顏色變化即稱此具酸致變色性質的化合物為酸致變色物。

一般酸致變色物在溶劑中才能改變 pH 值，則其應用價值就不高，因此有許多化學家，將具有酸至變色性質的化合物與聚合物（如 polycarbonate film, PC film⁷；Langmuir-Blodgett film, LB film⁸）製作成薄膜，藉由曝露在氯化氫氣體和氨氣環境下，觀察酸致變色性質及增

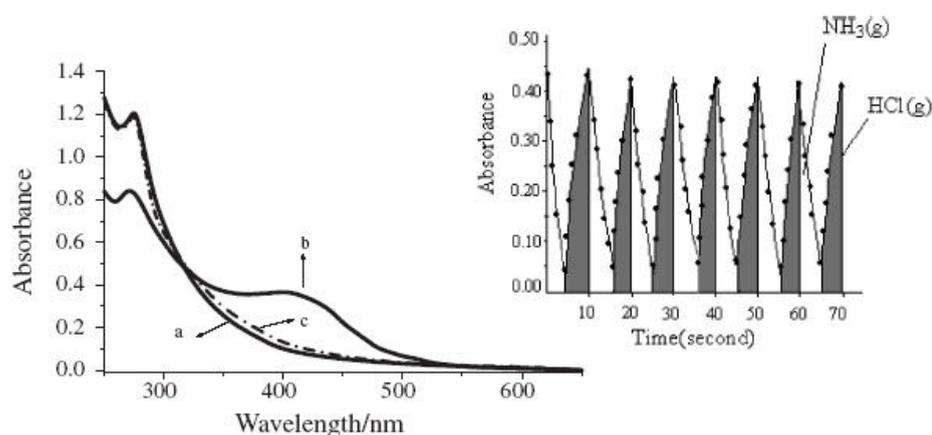
加其應用性。

在 2003 年 Tian 等人所發表的 Bisthiénylene (BTE)⁷ 衍生物 (如圖一所示), 論文中作者提到 BTE 衍生物進行光化學反應, 具有好的熱穩定性 抗疲乏性及量子產率 因此, 將無色的化合物 DIN-BTE () 進行光化學反應, 得到黃色的化合物 , 由 UV 吸收光譜及螢光放射光譜證明 DIN-BTE () 為光致變色材料。另外發現, 將化合物 DIN-BTE () 與聚碳酸鹽 (polycarbonate) 製作成 PC 薄膜, 曝露在氯化氫氣體中, 發現薄膜顏色由無色變為黃色, 即質子化在 sp^2 混成的氮上再進行電子轉移, 得到化合物 , 接著再將化合物 曝露在氨氣中, 發現薄膜顏色又由黃色變為無色, 即捉走質子又得到化合物 DIN-BTE ()。



圖一、具光致變色及酸致變色之化合物 DIN-BTE ()

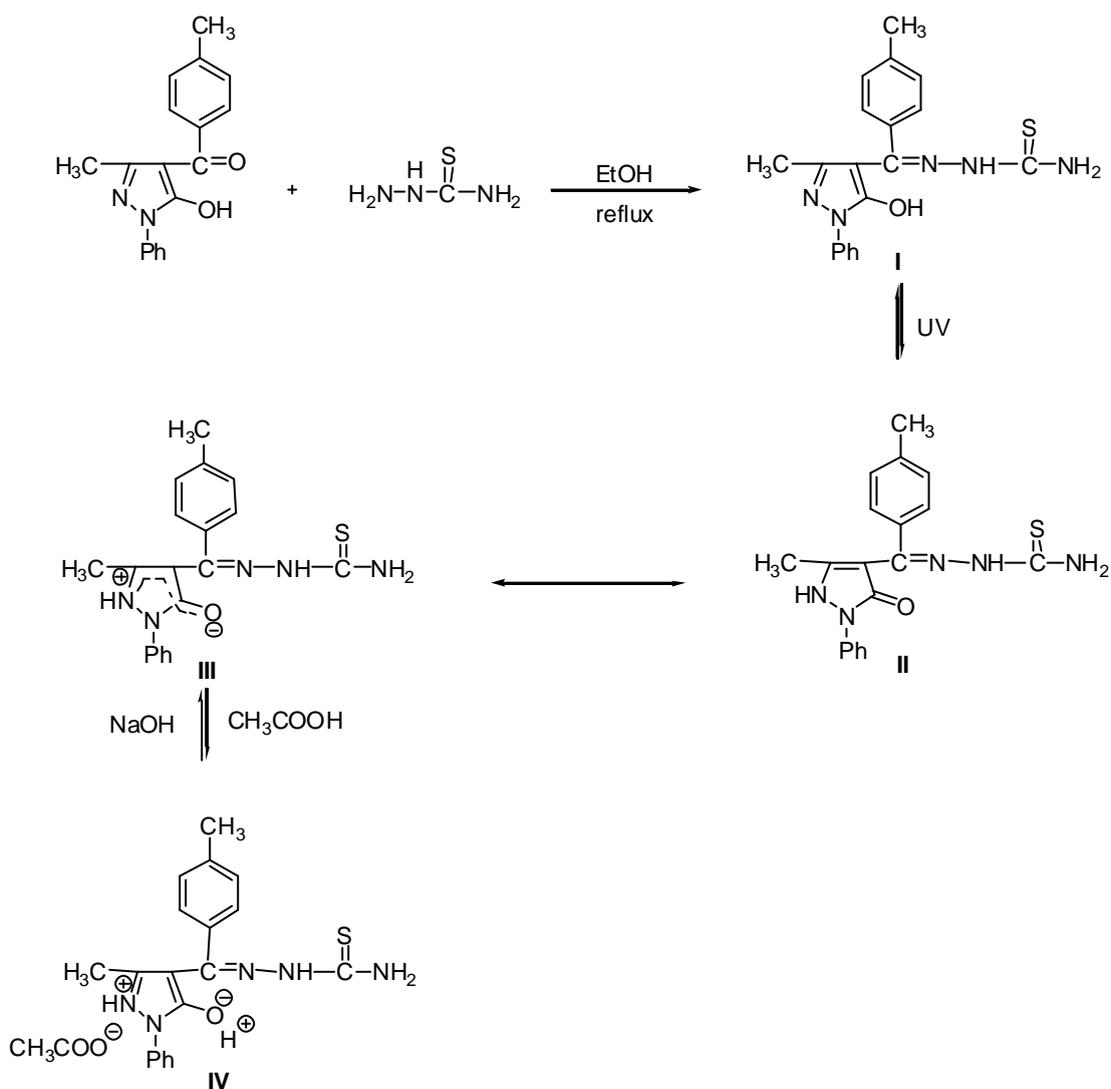
由 UV 吸收光譜在 $\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2.7 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; a = 中性, b = 酸性, c = 鹼性) 時, 有明顯的變化, 且酸鹼變化的時間為 5 秒 (如圖二所示), 證明 DIN-BTE () 具有酸致變色性質。



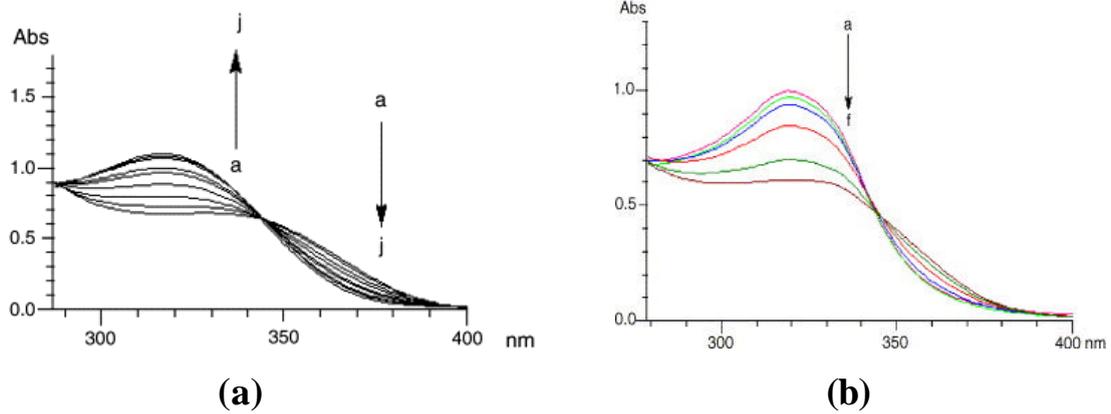
圖二、酸致變色物 DIN-BTE () 之 UV 吸收光譜

另外, 在 2005 年 Jia⁹ 等人所發表以 Thiosemicarbazone 為主體的衍生物 (如圖三所示), 發現 1-phenyl-3-methyl- 4-(4'-methylbenzal)-pyrazolone-5-thiosemicarbazone (PM4MBP-TSC) I 照射 365 nm UV 燈可由白色固體變為黃色固體 II, 可做為光致變色物, 由 UV 吸收光譜證明 PM4MBP-TSC 為光致變色材料。另外發現, PM4MBP-TSC III 對 pH 十分敏感, 由研究結果發現藉由改變 pH, 得到新的 UV 吸收光譜如圖四所示, 將醋酸(a. pH =7.92, b. pH=5.74, c. pH=5.28, d. pH=5.09, e. pH=4.97, f. pH=4.76, g. pH=4.56, h. pH=4.35, i. pH=4.04, j. pH=3.66)及氫氧化鈉水溶液(a. pH =3.30, b. pH=3.73, c. pH=4.15, d.

pH=4.58, e. pH=4.87, f. pH=5.18)加入化合物 PM4MBP-TSC III 中與探討其酸致變色性質，且有可逆性，證明 PM4MBP-TSC III 有酸致變色性質。



圖三、PM4MBP-TSC 及酸致變色現象

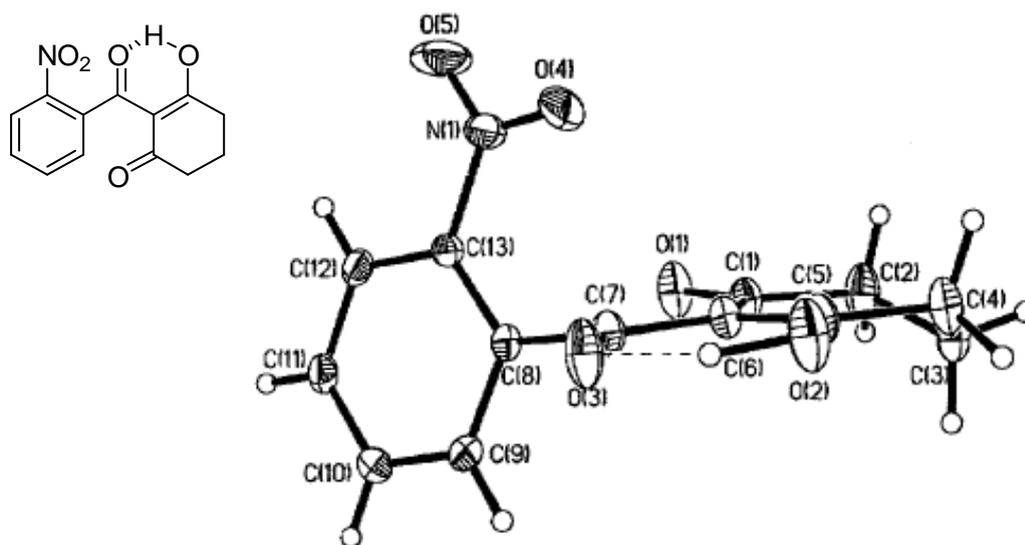


圖四、改變不同 pH 值的 UV 光譜圖

上述例子，可將酸致變色材料應用^{7,10}於 pH 或酸、鹼偵測器¹¹，
化學開關和氣體控制顏色變化裝置等。

貳、研究動機

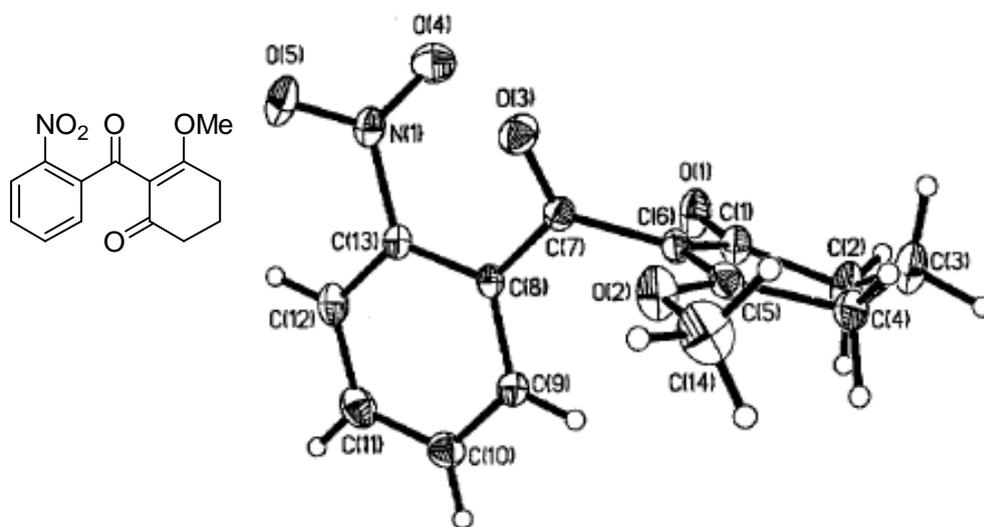
根據本實驗室之前以 2-醯基-1,3-環己雙酮 (2-acyl-1,3-diketone ; 即 triketone) 為主體的研究結果，由 X-ray 晶體繞射結構¹²得知，化合物 3-hydroxy-2-(2-nitrobenzoyl)-2-cyclohexenone 因有分子內氫鍵所以化合物左半部上的 C-2 羰基與右半部環己烯的環狀部份 (ring system) 是成共平面而且共軛的，因為 C-3 上氫氧基的氫與 C-2 羰基團上的氧原子行成分子內氫鍵，如圖五所示。



圖五、化合物 3-hydroxy-2-(2-nitrobenzoyl)-2-cyclohexenone 的 X-ray 晶體繞射結構

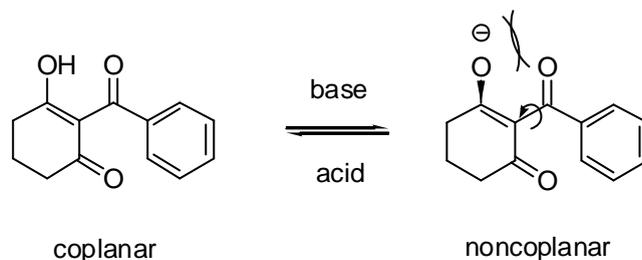
再當上述化合物，C-3 上氫氧基被酯化或甲基化後，原本與 C-2 羰基團上氧原子行成的分子內氫鍵發生崩解，而且內部的 2-醯基氧原

子與 1,3-雙酮的兩個氧原子發生靜電排斥，使得化合物左半部上的 C-2 羰基與右半部環己烯的環狀部分不再是共平面，化合物的吸收波長就會改變，於是我們藉由加入鹼破壞分子內氫鍵減少共軛進而使顏色改變，並研究其酸致變色性質，如圖六所示。



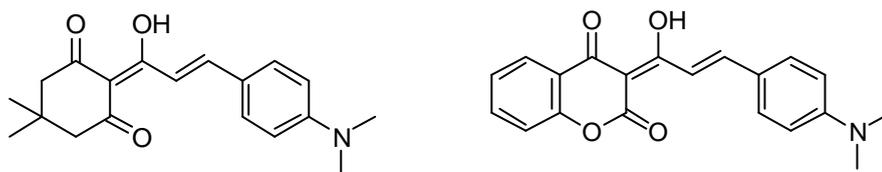
圖六、化合物 3-Methoxy-2-(2-nitrobenzoyl)-2-cyclohexenone 的 X-ray 晶體繞射結構

經由圖五、圖六的 X-ray 晶體分析，證明 triketone 構形可藉由分子內氫鍵來控制結構的平面性，利用鹼破壞結構中的分子內氫鍵，使結構由平面轉為非平面，在加酸質子化回到平面的結構，如圖七所示。



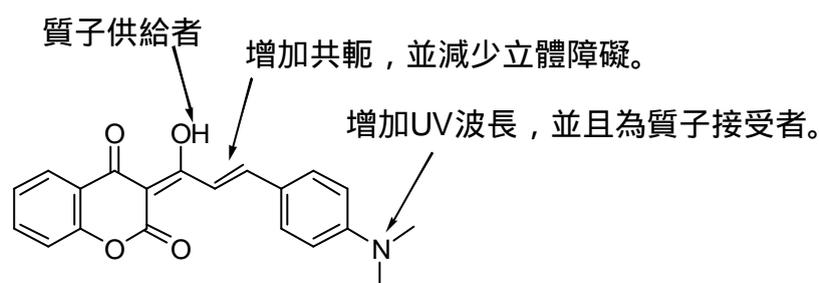
圖七、以 triketone 為主體的結構，在酸鹼中結構的變化

故本實驗室先前利用此性質著手設計圖八的二個化合物¹³。此二個化合物經測試結果得知，皆具有酸致變色的特性，在強酸中(HCl)呈現無色，在鹼中呈現黃色，不過需在強鹼中(NaOMe)才能產生顏色變化，且顏色變化有再現性，可重覆操作。由於此二個化合物皆須在強鹼下(NaOMe)才有較明顯的顏色變化，而我們期望能設計出在弱鹼(NH₃)下能有明顯的顏色變化，且希望可以製成固態薄膜進行測試，期望有明顯的顏色變化。



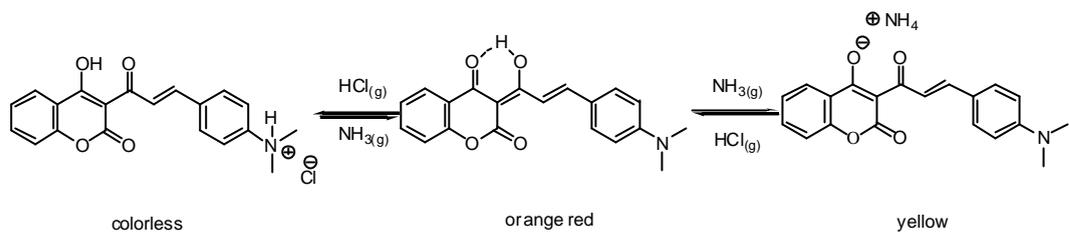
圖八、本實驗室先前以 triketone 為設計主體的化合物結構

因此，本實驗室利用此性質著手設計酸致變色材料，此化合物之結構如圖九所示。中性時為平面的結構可以共軛，加入鹼後，破壞分子內氫鍵，又因為靜電排斥力會旋轉一個角度使結構穩定，形成非平面結構。藉由 triketone 對 pH 值敏感的性質來改變分子的結構，減少共軛使顏色發生變化。設計一個碳碳雙鍵，主要是增加共軛以及防止立體障礙的產生；在苯環上設計 *N,N*-二甲基胺取代基，是增加 λ_{\max} 的吸收且作為質子接受位置，在酸性下會質子化在氮上。



圖九、以 triketone 為主體，循理性設計酸致變色物

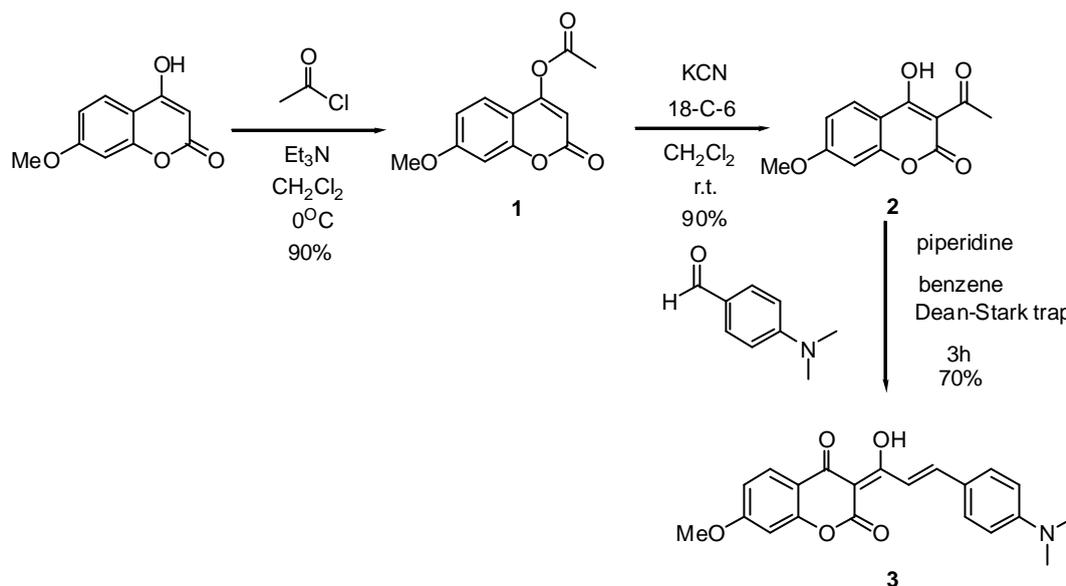
預期上的酸致變色性質是將化合物製作成薄膜，曝露在氯化氫氣體下，會質子化在氮上，使化合物最大吸收波長 (λ_{\max}) 約減少 100 nm，形成無色的薄膜；曝露在氨氣下，因為鹼捉走醇基上的質子，先進行互變異構化 (tautomerization)，造成氧、氧間的靜電排斥，再轉一個角度，使氧、氧間不是共平面，少了醇基和碳、碳雙鍵的共軛，使最大吸收波長約減少 60 nm，顏色產生變化，如圖十所示。



圖十、化合物酸致變色的預期反應

參、結果與討論

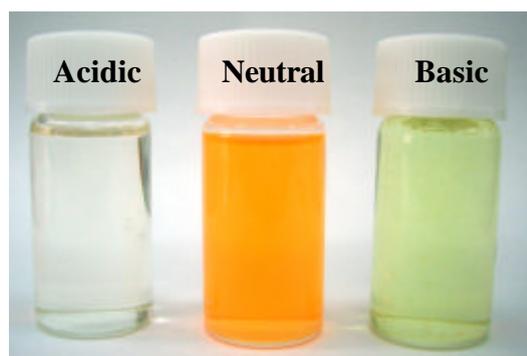
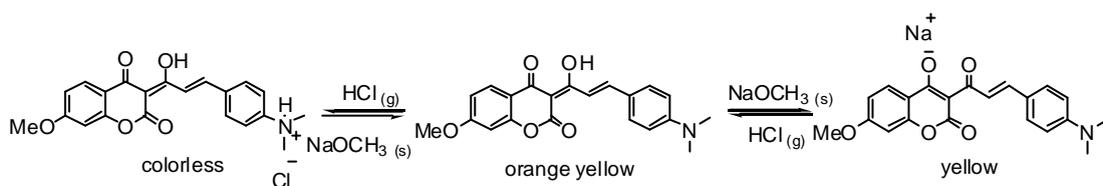
本實驗室是以探討 triketone 為主體之酸致變色材料，我們將 C-7 加入推、拉電子基去探討其酸致變色性質之合成方法如圖十一所示。



圖十一、化合物 3 之合成

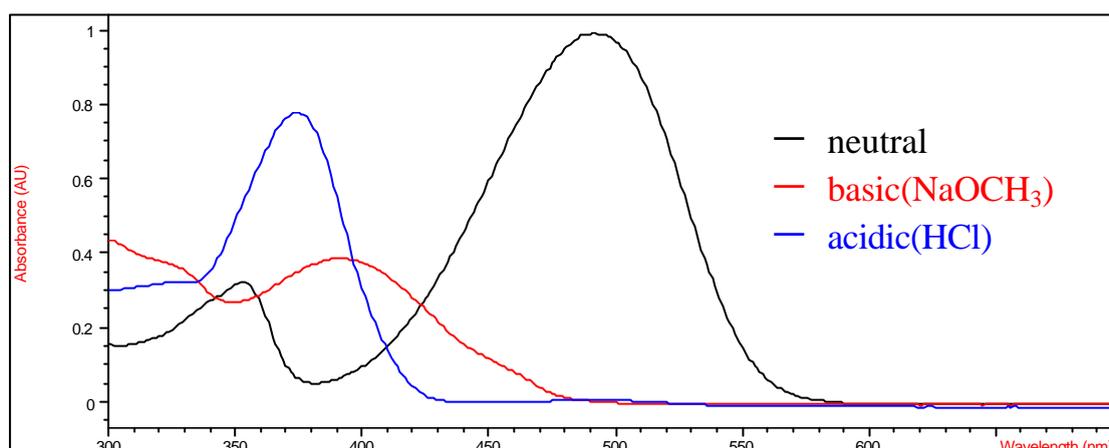
首先我們拿 4-hydroxy-7-methoxycoumarin，以三乙基胺為鹼，與乙醯氯進行酯化反應，得到化合物 1。化合物 1 再加入氰酸鉀、三乙基胺及催化量的 18-crown-6，使其進行重排反應，得到化合物 2。化合物 2 再與對-二甲基胺苯甲醛，加入 piperidine，在 Dean-Stark trap 裝置反應下進行縮合反應，得到化合物 3。

我們測試化合物 3 的酸致變色特性，首先將化合物 3 溶在二氯甲烷中，加入甲醇鈉攪拌，溶液會由橘黃色變成黃色，在通入 HCl 之後，不到 0.5 秒的時間內，馬上由橘黃色變成無色液體，我們探討化合物 3 的反應機制及顏色變化如下圖十二，化合物 3 中性時，在二氯甲烷或固體中均為 exocyclic，因為氮上的未共用電子對會共振到苯環，使顏色為橘紅色；在鹼性時，因為抓走質子後，化合物 3 互變異構化破壞了共軛的長度，使顏色變為黃色；在酸性時，因為質子化在氮上沒有未共用電子對會共振到苯環，使顏色變為無色。



圖十二 化合物 3 的酸致變色反應及在酸性(HCl) 中性 鹼性(NaOMe) 的顏色變化

另外，我們分別測化合物 3 在中性、酸性、鹼性的狀態下的 UV 吸收光譜圖十三，我們可以了解，化合物 3 在通入 HCl 氣體之後， λ_{\max} 變成 373nm，溶液變成無色。而加入 NaOMe 固體之後， λ_{\max} 變成 393nm，溶液變成黃色。顯示化合物 3 有明顯的酸致變色性質。



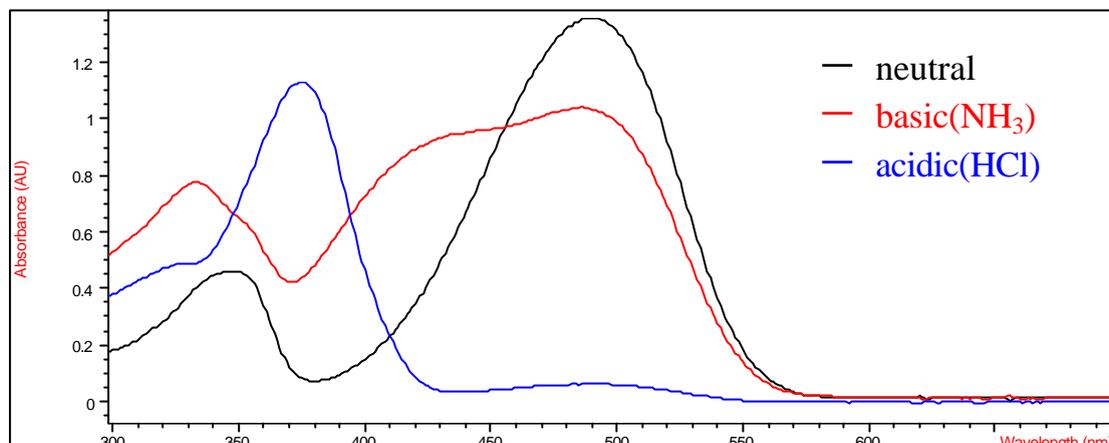
圖十三、化合物 3 在不同酸鹼性下的 UV 光譜圖

在中性時 $\lambda_{\max} = 490 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2.35 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 在鹼性時 $\lambda_{\max} = 393 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9.15 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 在酸性時 $\lambda_{\max} = 373 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1.84 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。

我們再將化合物 3 溶在二氯甲烷中，通入氨氣之後，發現顏色依然是橘黃色液體，表示化合物 3 對弱鹼反應不強；在通入 HCl 之後，不到 0.5 秒的時間內，馬上由橘黃色變成無色液體。

之後，我們分別測化合物 3 在中性、酸性、鹼性的狀態下的 UV 吸收光譜圖。由圖十四中，紅色的曲線表示在通入 NH₃ 氣體之後，

波長 490nm 的吸收值稍微下降，顯示通入氨氣後，並沒有抓走化合物 3 上的質子，造成沒有明顯的顏色變化，如圖十四所示。

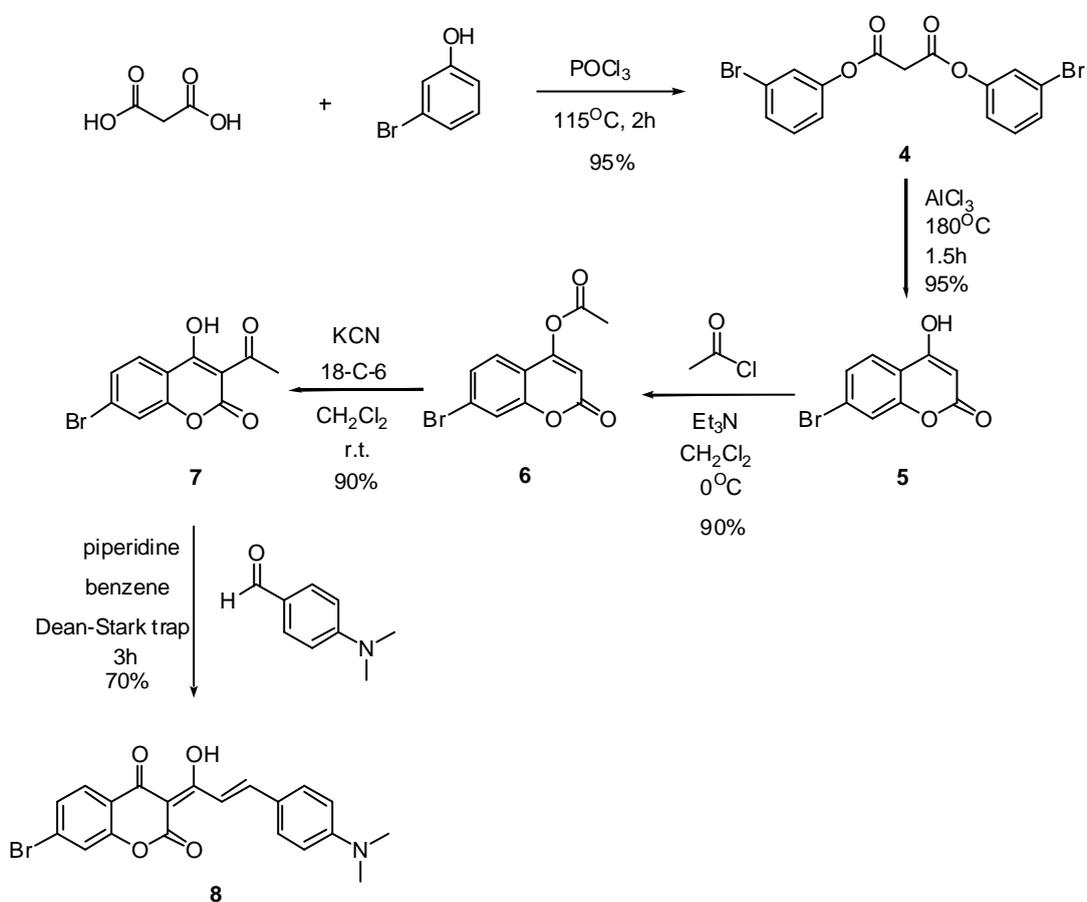


圖十四、化合物 3 在不同酸鹼性下的 UV 光圖譜

在中性時 $\lambda_{\max} = 490 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4.96 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon = 3.78 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 在鹼性時 $\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3.27 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 在酸性時 $\lambda_{\max} = 375 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4.14 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。

由上述的兩種現象我們可以得知，化合物 3 對弱鹼反應不強，這對一酸致變色材料來說實在是一個很大的缺點，所以我們改進化合物 3 的結構，我們將 C-7 改為拉電子基 (-Br) 作為起始物，合成化合物 8，如圖十五所示；首先我們拿馬來酸 (malonic acid)，加入 3-溴酚 (3-bromophenol) 及 phosphoryl chloride，在 115 下進行酯化反應，待反應完成後，抽乾萃取，就可得到白色固體化合物 4¹⁴，產率高達 95%；接著將化合物 4 與氯化鋁加熱至 180，反應完成後，直接抽

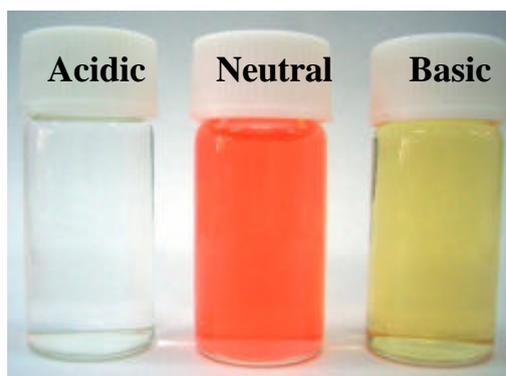
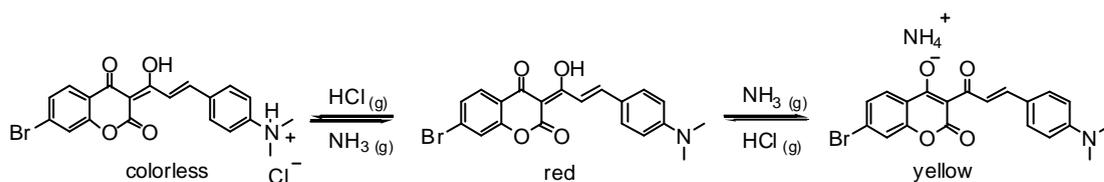
氣過濾就可得到黃色固體化合物 **5**¹⁴；接著將化合物 **5**，以三乙基胺為鹼，與乙醯氯進行酯化反應，得到化合物 **6**。化合物 **6** 再加入氰酸鉀、三乙基胺及催化量的 18-crown-6，使其進行重排反應，得到化合物 **7**。化合物 **7** 再與對-二甲基胺苯甲醛，加入 piperidine，在 Dean-Stark trap 裝置反應下進行縮合反應，得到化合物 **8**。



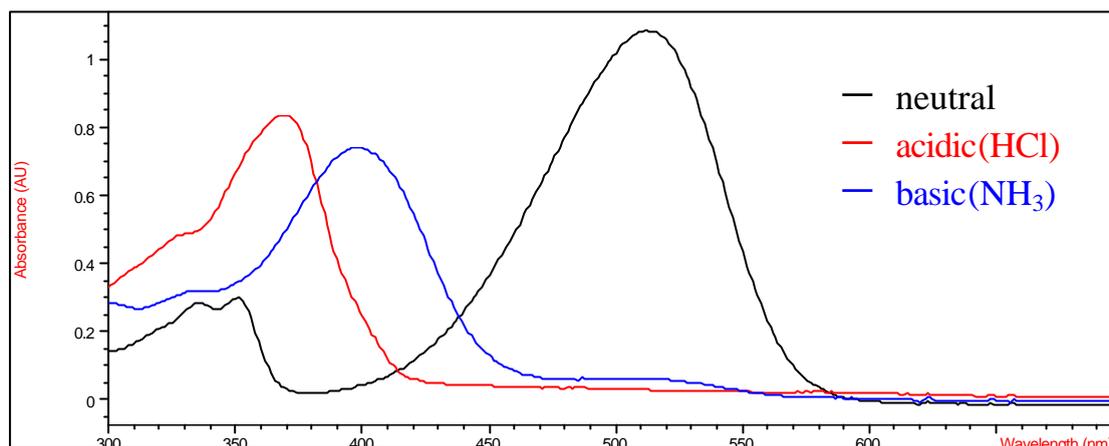
圖十五、化合物 **8** 之合成

接著我們測試化合物 **8** 的酸致變色特性，將化合物 **8** 溶在二氯甲烷中，通入 HCl 之後，不到 0.5 秒的時間內，馬上由紅色變成無色液

體，再通入氨氣，經過約 1 秒鐘後，我們發現顏色變淺，並形成黃色液體，我們探討化合物 8 的反應機制及顏色變化如下圖十六化合物 8 中性時，在二氯甲烷或固體中均為 exocyclic，因為氮上的未共用電子對會共振到苯環，使顏色為紅色；在鹼性時，因為捉走質子後，化合物 8 互變異構化破壞了共軛的長度，使顏色變為黃色；在酸性時，因為質子化在氮上沒有未共用電子對會共振到苯環，使顏色變為無色。於是我們分別測化合物 8 在中性、酸性、鹼性的狀態下的 UV 吸收光譜圖，圖十七。



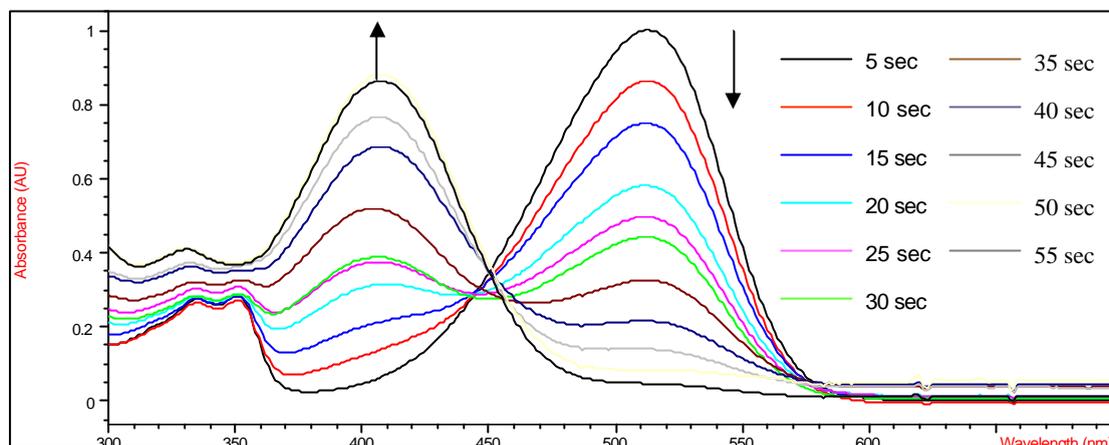
圖十六 化合物 8 的酸致變色反應在酸性(HCl)、中性、鹼性(NH₃)下的顏色變化



圖十七、化合物 8 在不同酸鹼性下的 UV 光譜圖

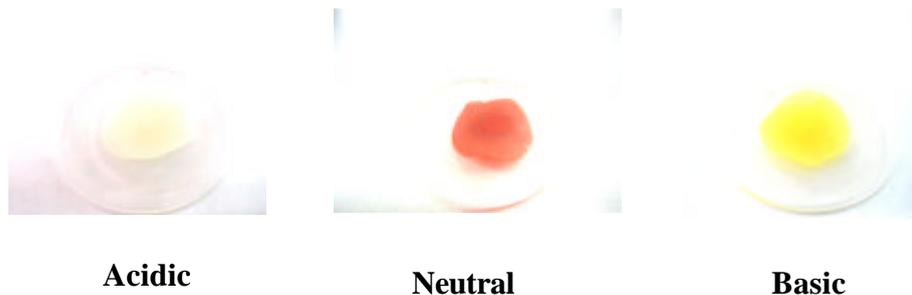
在中性時 $\lambda_{max} = 515 \text{ nm}$ ($\epsilon = 5.06 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 在鹼性時 $\lambda_{max} = 400 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3.46 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 在酸性時 $\lambda_{max} = 370 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3.90 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。根據圖十七，我們可以了解，化合物 8 在通入 HCl 氣體之後， λ_{max} 變成 370nm，溶液變成無色。紅色的曲線表示在通入 NH₃ 氣體之後，波長 515nm 的吸收值下降，波長 400nm 的吸收值上昇，顯示通入氨氣後，有捉走化合物 8 上的質子，造成顏色變化變成黃色。故我們將化合物 8 測試每 5 秒通入 NH₃ 氣體所得的 UV 圖，如圖十八；從圖十八得知在通入 NH₃ 氣體之後，波長 515nm 的吸收值隨著通 NH₃ 時間之增長而漸漸下降，波長 400nm 的吸收值漸漸上昇，証實通入氨氣後，有捉走化合物 8 上的質子，造成顏色變成黃色。

化合物 8 對氨氣有顏色反應，表示化合物 8 適合作為酸致變色材料，顏色的變化已經可以由肉眼明顯看出。



圖十八、化合物 8 在鹼性(NH₃)下的 UV 光譜圖

我們已知化合物 8 最適合用來做為酸致變色材料，於是我們將它做成 polycarbonate (PC) 薄膜¹³，首先我們拿分子量 80000 a.m.u 的 PC 塑膠粒子 10 mg，再將化合物 8 (0.5 mg) 一起溶在二氯甲烷中，再用垂直滴落法 (vertical dipping method) 將混合物滴在石英玻璃上，使其形成薄膜狀，放至室溫使其自然乾燥後，即形成 PC 薄膜(圖十九中瓶)，顏色呈紅色。



圖十九、化合物 8 在 PC 薄膜中的顏色變化

接下來我們進行酸致變色的測試，將 PC 薄膜通入 HCl 氣體之後，PC 薄膜隨即變成白色(1 秒鐘內)(圖十九左瓶)，而通入氨氣後約 3 秒，PC 薄膜隨即變成黃色(圖十九右瓶)，效果非常明顯。

最後我們測試化合物 8 酸致變色的再現性，我們將化合物 8 製成 PC 薄膜反覆通入 HCl 氣體，NH₃ 氣體十次，所得圖片如圖二十右邊，顏色一樣為紅色，只是稍為有一點暗淡，我們推測是在通入氣體的過程中，HCl 氣體，NH₃ 氣體會形成 NH₄Cl 固體附著在上面。

由圖二十可知，化合物經由十次的反覆操作之後，並無發生分解現象，且保持有酸致變色的性質。



圖二十、化合物 8 在 PC 薄膜中反覆操作十次後的圖片

肆、結論

我們成功的合成出化合物 3 及化合物 8，化合物 3 因在 C-7 位置上有推電子基的關係，影響其酸致變色性質，導致在弱鹼 (NH_3) 僅有部分質子被抓走；而化合物 8 因在 C-7 位置上有拉電子基的關係，使其具有酸致變色的特性，在強酸中 (HCl) 呈現無色，在弱鹼 (NH_3) 中可全部除去質子化，故呈現黃色，且顏色變化有再現性，可重覆操作。接著成功的將化合物 8 製成 PC 薄膜，在強酸中 (HCl) 呈現無色在弱鹼 (NH_3) 中呈現黃色，且顏色變化有再現性，可重覆操作。

伍、實驗部分

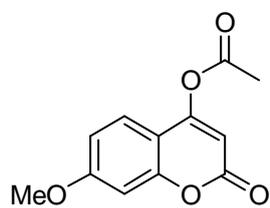
一、儀器設備及試藥來源

1. 熔點測定使用 MEL-TEMP 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) 委託國科會中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，是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) 及 Varian mercury 400 (400 MHz) 核磁共振光譜儀測定，碳核磁共振光譜使用 Varian Unity 300 (75 MHz solars system) 及 Varian mercury 400 (100 MHz solars system)。測試樣品用氘氯仿 (CDCl_3)、六氘丙酮 (Acetone-d_6)，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)；q 表四重峰 (quartet)；quintet 表五重峰；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 EYELA AS-3S 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。
10. 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。

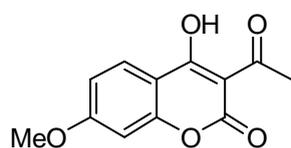
二、化合物之合成

7-Methoxyl-2-oxo-2H-chromen-4-yl acetate (1)



首先先將 4-Hydroxy-7-methoxycoumarin (50 mg , 0.3 mmol) 溶於 5 mL 二氯甲烷，冰浴下慢慢滴入 乙醯氯 (30.6 mg , 0.4 mmol) 和三乙基胺 (39.5 mg , 0.4 mmol) ，加完後於室溫下反應 20 分鐘，當反應結束後，濃縮抽乾後即得白色固體，可直接進行下一步反應。產率約 90% , $R_f = 0.40$ (30% EtOAc/hexanes) , mp 128-130 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) d 7.51 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, ArH), 6.88-6.84 (m, 2H, ArH), 6.34 (s, 1H, CH), 3.89 (s, 3H, COCH_3), 2.43 (s, 3H, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) d 166.6, 163.5, 162.0, 158.7, 155.5, 123.7, 112.7, 108.6, 102.0, 100.8, 55.8, 21.2; IR (KBr) ? 3143, 2979, 2942, 1716, 1560, 1300, 1100, 895, 751 cm^{-1} ; HRMS (EI) : calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (M^+), 234.0528, found 234.0520.

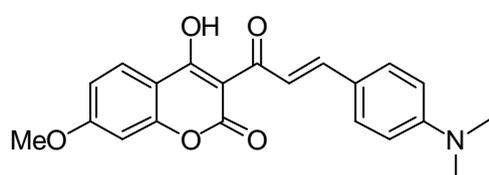
3-Acetyl-4-hydroxy-7-methoxycoumarin (2)



濃縮抽乾所得之化合物 1 溶於 5 mL 二氯甲烷中，再分別加入三乙基胺 (21.6 mg , 0.2 mmol) 和氰化鉀 (13.9 mg , 0.2 mmol) 及催化量之 18 環冠醚 (18-crown-6) ，於室溫下反應 3 天，加水及 0.2N 鹽酸水溶液中止反應並調整 pH 值到 7.0 ，以二氯甲烷萃取有機層，有機層以無水硫酸鎂乾燥、濃縮後，

以乙醇做再結晶可得白色固體，產率 90%， $R_f = 0.60$ (30% EtOAc/hexanes)，mp 183-184； $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ，300 MHz) δ 17.77 (s, 1H, -OH), 7.95 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, ArH), 6.89 (dd, $J = 9.0, 2.1$ Hz, 1H, ArH), 6.74 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, ArH), 3.91 (s, 3H, OCH_3), 2.75 (s, 3H, COCH_3)； $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ，75 MHz) δ 205.7, 178.7, 166.6, 160.6, 157.2, 127.2, 113.6, 108.5, 100.4, 100.1, 56.2, 30.2；IR (KBr) ν 3445, 3080, 2991, 2946, 1731, 1618, 1544, 1421, 1109, 829, 548 cm^{-1} ；HRMS (EI) : calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (M^+), 234.0528, found 234.0526.

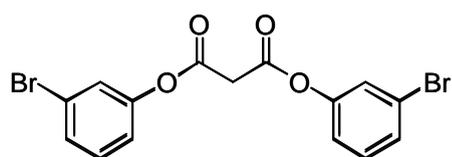
3-((*E*)-3-(4-(Dimethylamino)phenyl)acryloyl)-4-hydroxy-7-methoxy-2*H*-chromen-2-one (3)



將化合物 2 (49.6 mg, 0.2 mmol)，溶在苯中，然後加入 4-dimethylaminobenzaldehyde (31.6 mg, 0.2 mmol)，piperidine (18.0 mg, 0.2 mmol)，放入 Dean - Stark trap 中進行脫水反應，反應約經三小時結束，加水及 0.2N 鹽酸水溶液中止反應並調整 pH 值到 7.0，以二氯甲烷萃取有機層，有機層以無水硫酸鎂乾燥、濃縮後，以做二氯甲烷再結晶可得黑色固體，產率 70%， $R_f = 0.5$ (30% EtOAc/hexanes)，mp 267-268； $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ，300 MHz) δ 19.25 (s, 1H, OH), 8.23 (d, $J = 14.7$ Hz, 1H, CH), 8.08 (d, $J = 14.7$ Hz, 1H, CH), 7.98 (d, $J = 9.0$ Hz,

2H, ArH), 7.64 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, ArH), 6.86 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H, ArH), 6.71 (m, 2H, ArH), 3.90 (s, 3H, CH₃), 3.09 (s, 6H, 2NH₃) ; ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) d 190.4, 181.8, 165.8, 161.0, 156.6, 152.8, 148.8, 132.0, 127.2, 125.2, 122.6, 118.5, 116.0, 112.8, 111.7, 100.1, 55.9, 40.1; IR (KBr) ? 1712, 814 cm⁻¹ ; HRMS (EI) : calcd for C₂₁H₁₉NO₅ (M⁺), 365.1263, found 365.1270.

Bis(3-bromophenyl) malonate (4)¹⁴

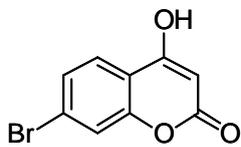


首先先將 malonic acid (5.0 g, 48.1 mmol)

在冰浴下加入 phosphorus oxychloride

(14.8g, 96.2 mmol) 攪拌五分鐘，再加入 3-bromophenol (9g, 96.2 mmol) ，之後加熱迴流反應 1.5 小時，當反應結束後，濃縮抽乾加水及二氯甲烷萃取有機層並調整 pH 值到 7.0，有機層以無水硫酸鎂乾燥、濃縮後，以乙酸乙酯再結晶可得白色固體 產率約 95 %， $R_f = 0.50$ (30% EtOAc/hexanes)，mp 65-67 °C ; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) d 7.44-7.10 (m, 8H, ArH), 3.85 (s, 2H, CH₂) ; ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) d 164.1, 150.6, 130.6, 129.6, 124.8, 122.5, 120.1, 41.4; IR (KBr) ? 3071, 1741, 542 cm⁻¹ ; HRMS (EI) : calcd for C₁₅H₁₀Br₂O₄ (M⁺), 411.8946, found 411.8943.

7-Bromo-4-hydroxycoumarin (5)¹⁴

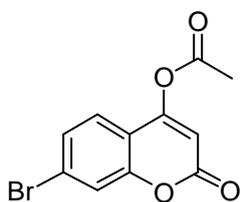


首先將化合物 4 (50.0 mg , 0.2 mmol) 及氯化鋁 (96.6mg , 0.7 mmol) 迴流 1.5 小時，反應結束冷卻至室溫，之後加入水過濾，以水沖洗即得黃色

固體。產率約 80 % , $R_f = 0.50$ (100% EtOAc/hexanes) , mp 242-243

(lit., ¹⁵ mp 243) ; ¹H-NMR (Acetone-d₆, 300 MHz) d 7.80 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.53 (dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, 1H, ArH), 7.50 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, ArH), 5.7 (s, 1H, CH).

7-Bromo-2-oxo-2H-chromen-4-yl acetate (6)



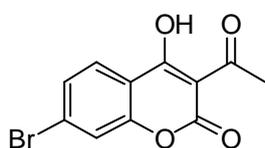
首先將化合物 5 (26.0 mg , 0.1 mmol) 溶於 3 mL 二氯甲烷，冰浴下慢慢滴入乙酐氯 (12.7 mg , 0.2 mmol) 和三乙基胺 (16.39 mg , 0.2 mmol) ，加完

後於室溫下反應 20 分鐘，當反應結束後，濃縮抽乾後即得白色固體，

可直接進行下一步反應。產率約 90 % , $R_f = 0.50$ (30% EtOAc/hexanes) , mp 128-130 ; ¹H-NMR (CDCl₃ , 300 MHz) d 7.53 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, ArH), 7.50 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.43 (dd, $J = 8.4, 1.5$ Hz, 2H, ArH), 6.55 (s, 1H, CH), 2.45 (s, 3H, COCH₃) ; ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) d 166.3, 160.7, 157.7, 153.7, 127.7, 126.8, 123.8, 120.3, 114.3, 105.1, 21.3; IR (KBr) ? 3084, 1745, 1599, 1196, 1157, 1085, 561

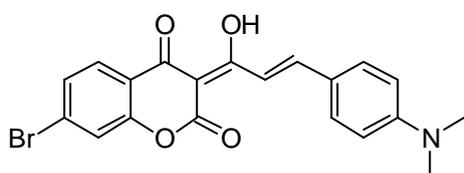
cm⁻¹; HRMS (EI) : calcd for C₁₁H₇BrO₄(M⁺), 281.9558, found 281.9528.

3-Acetyl-4-hydroxy-7-bromocoumarin (7)



將化合物 **6** (87.4 mg, 0.3 mmol) 溶於 5 mL 二氯
甲烷中，再分別加入三乙基胺 (31.2 mg, 0.3
mmol) 和氰化鉀 (24.1 mg, 0.4 mmol) 及催化量之 18 環冠醚
(18-crown-6)，於室溫下反應 3 天，加水及 0.2N 鹽酸水溶液中止反應
並調整 pH 值到 7.0，以二氯甲烷萃取有機層，有機層以無水硫酸鎂
乾燥、濃縮後，以乙醇做再結晶可得白色固體，產率 90%，R_f = 0.35
(25% EtOAc/hexanes)，mp 188-190 ; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) d
17.83 (s, 1H, OH), 7.91 (d, J = 8.1 Hz, 1H, ArH), 7.49-7.46 (m, 2H, ArH),
2.78 (s, 3H, COCH₃) ; ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) d 205.9, 178.2, 159.4,
154.7, 130.8, 128.1, 126.7, 120.3, 114.2, 101.3, 30.0; IR (KBr) ? 3445,
3082, 1729, 1600, 1031, 779 cm⁻¹; HRMS (EI) : calcd for C₁₁H₇BrO₄
(M⁺), 281.9528, found 281.9532.

(3E)-7-Bromo-3-((E)-3-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-hydroxyallylidene)-3H-chromene-2,4-dione (8)



將化合物 **7** (52.7 mg, 0.2 mmol)，溶
在苯中，然後加入

4-dimethylaminobenzaldehyde (27.7 mg, 0.2 mmol), piperidine (15.8 mg, 0.2 mmol), 放入 Dean - Stark trap 中進行脫水反應, 反應約經三小時結束, 加水及 0.2N 鹽酸水溶液中止反應並調整 pH 值到 7.0, 以二氯甲烷萃取有機層, 有機層以無水硫酸鎂乾燥、濃縮後, 以做二氯甲烷再結晶可得黑色固體, 產率 70%, $R_f = 0.4$ (25% EtOAc/hexanes), mp 251-252 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) d 19.15 (s, 1H, OH), 8.20 (d, $J = 15.3$ Hz, 1H, CH), 8.13 (d, $J = 15.3$ Hz, 1H, CH), 7.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, ArH), 7.65 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, ArH), 7.44 (m, 2H, ArH), 6.69 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, ArH), 3.10 (s, 6H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) d 190.0, 181.9, 160.1, 154.6, 153.1, 150.1, 132.4, 129.7, 127.6, 126.9, 122.5, 120.1, 116.5, 115.1, 111.8, 99.7, 40.1; IR (KBr) ? 3447, 1713, 1477, 1165, 814 cm^{-1} ; HRMS (EI) : calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BrNO}_4$ (M^+), 413.0263, found 413.0262.

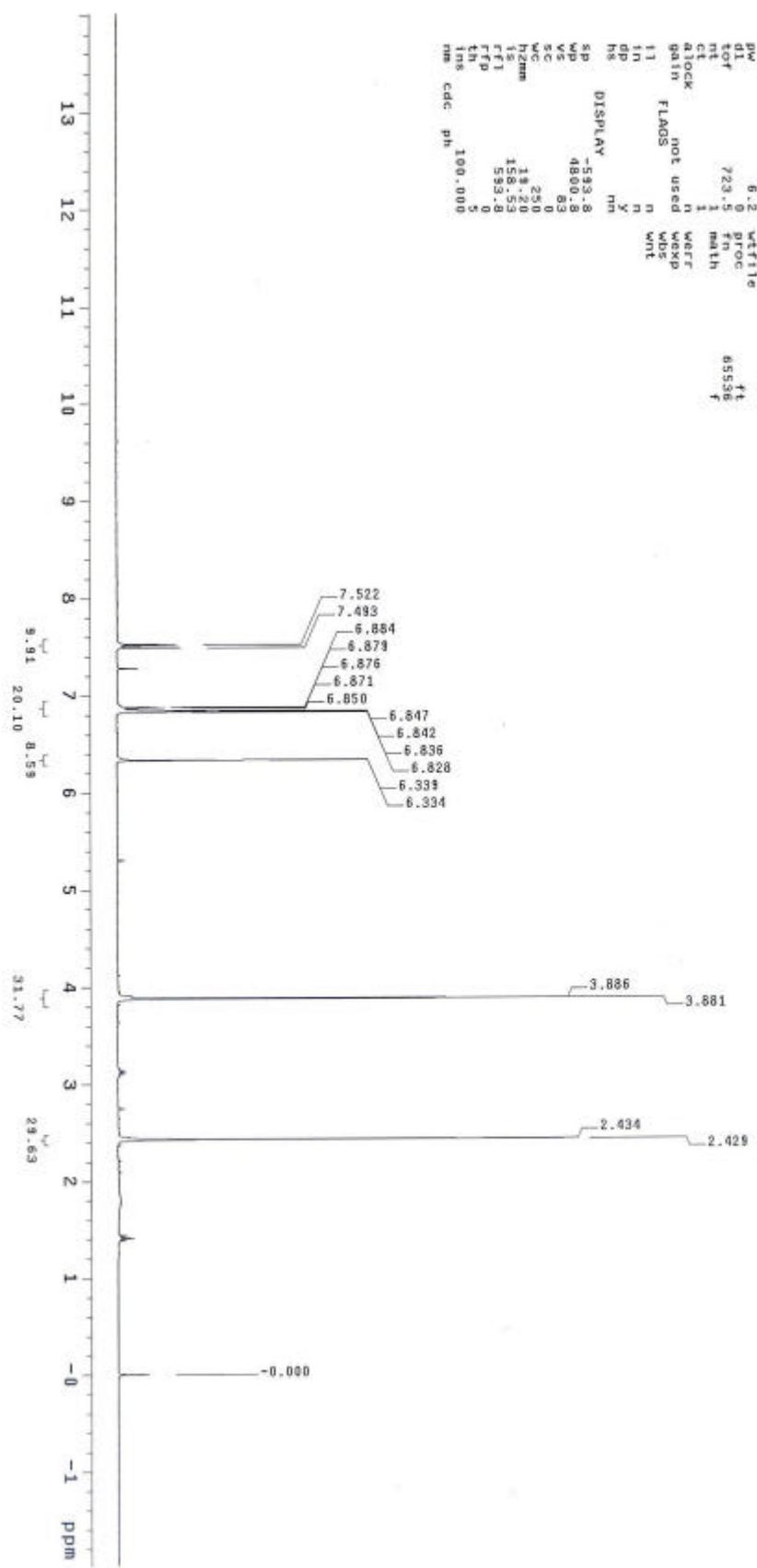
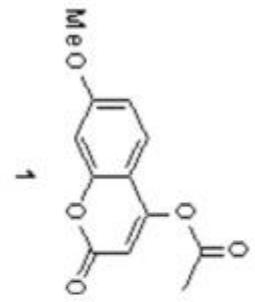
陸、參考文獻

1. Yokoyama, Y. ; Yamane, T. ; Kurita, Y. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 34, 1722-1725.
2. Brown, G. H. *Photochromism*, John Wiley & Sons Inc. **1971**, 1-25.
3. Murray, K. A. ; Holmes, A. B. ; Moratti, S. C. ; Rumbles, G. *J. Mater. Chem.* **1985**, 26, 463-471.
4. Jasinski, R, J. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 637-638.
5. Ihn, K. ; Moulton, J. ; Smith, P. *J. Polym. Sci. Part B, Polym Phys.* **1993**, 31, 735-742.
6. Bamfield, P. “Phenomena Involving a Reversible Colour Change”. *Chromic Phenomena.* **2002**, Ch. 1, 1-32.
7. Tian, H.; Luo, Q.; Li, X.; Jing, S.; Zhu, W. *Chem. Lett.* **2003**, 32, 1116-1117.
8. Liu, Y. ; Liu, M. *Thin Solid Films* **2002**, 415, 248-252.
9. Jia, D. Z.; Yu, K. B.; Peng, B. H.; Liu, G. F.; Liu, L. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2005**, 171, 243-249.
10. Sun, X. D. ; Fan, M. G. ; Meng, X. J. ; Knobbe, E. T. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **1997**, 102, 213-216.
11. Wen, T. C.; Tsai, Y. T.; Gopalan, A. *Sensors and Actuators B* **2003**, 96, 646-657.
12. Yang, D. Y.; Wu, C. S.; Huang, J. L.; Sun, Y. S. *J. Med. Chem.* **2002**, 45, 2222-2228.
13. Tian, H.; Zhu, W. ; Jing, S.; Li, X, C.; Luo, Q. F. *Chemistry Lett.* **2003**, 12, 32-33.
14. Li, H. Y. ; Boswell, G. A. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 18, 1551-1554.

15. Smith, H.; Buckle, D. R.; Cantello, B. C. C. ; Li, X. C. ; Spicer, B. A.
J. Med. Chem. **1975**, *18*, 391-394.
16. Yang, D. Y.; Li, C. T.; Shih, J. H.; Chen, C. L. *Tetrahedron Lett.* **2005**,
46, 5033-5037.

```

DVSXL45B
expt stath
      SAMPLE          REC. & VT
date   Jan  3 2007   dfrq   300.065
solvent CDCl3      dn      H1
f1file ACQUISITION exp  dppw  30
f2file ACQUISITION exp  dppw  30
f3file ACQUISITION exp  dppw  30
f4file ACQUISITION exp  dppw  30
f5file ACQUISITION exp  dppw  30
f6file ACQUISITION exp  dppw  30
f7file ACQUISITION exp  dppw  30
f8file ACQUISITION exp  dppw  30
f9file ACQUISITION exp  dppw  30
f10file ACQUISITION exp dppw  30
f11file ACQUISITION exp dppw  30
f12file ACQUISITION exp dppw  30
f13file ACQUISITION exp dppw  30
f14file ACQUISITION exp dppw  30
f15file ACQUISITION exp dppw  30
f16file ACQUISITION exp dppw  30
f17file ACQUISITION exp dppw  30
f18file ACQUISITION exp dppw  30
f19file ACQUISITION exp dppw  30
f20file ACQUISITION exp dppw  30
f21file ACQUISITION exp dppw  30
f22file ACQUISITION exp dppw  30
f23file ACQUISITION exp dppw  30
f24file ACQUISITION exp dppw  30
f25file ACQUISITION exp dppw  30
f26file ACQUISITION exp dppw  30
f27file ACQUISITION exp dppw  30
f28file ACQUISITION exp dppw  30
f29file ACQUISITION exp dppw  30
f30file ACQUISITION exp dppw  30
f31file ACQUISITION exp dppw  30
f32file ACQUISITION exp dppw  30
f33file ACQUISITION exp dppw  30
f34file ACQUISITION exp dppw  30
f35file ACQUISITION exp dppw  30
f36file ACQUISITION exp dppw  30
f37file ACQUISITION exp dppw  30
f38file ACQUISITION exp dppw  30
f39file ACQUISITION exp dppw  30
f40file ACQUISITION exp dppw  30
f41file ACQUISITION exp dppw  30
f42file ACQUISITION exp dppw  30
f43file ACQUISITION exp dppw  30
f44file ACQUISITION exp dppw  30
f45file ACQUISITION exp dppw  30
f46file ACQUISITION exp dppw  30
f47file ACQUISITION exp dppw  30
f48file ACQUISITION exp dppw  30
f49file ACQUISITION exp dppw  30
f50file ACQUISITION exp dppw  30
f51file ACQUISITION exp dppw  30
f52file ACQUISITION exp dppw  30
f53file ACQUISITION exp dppw  30
f54file ACQUISITION exp dppw  30
f55file ACQUISITION exp dppw  30
f56file ACQUISITION exp dppw  30
f57file ACQUISITION exp dppw  30
f58file ACQUISITION exp dppw  30
f59file ACQUISITION exp dppw  30
f60file ACQUISITION exp dppw  30
f61file ACQUISITION exp dppw  30
f62file ACQUISITION exp dppw  30
f63file ACQUISITION exp dppw  30
f64file ACQUISITION exp dppw  30
f65file ACQUISITION exp dppw  30
f66file ACQUISITION exp dppw  30
f67file ACQUISITION exp dppw  30
f68file ACQUISITION exp dppw  30
f69file ACQUISITION exp dppw  30
f70file ACQUISITION exp dppw  30
f71file ACQUISITION exp dppw  30
f72file ACQUISITION exp dppw  30
f73file ACQUISITION exp dppw  30
f74file ACQUISITION exp dppw  30
f75file ACQUISITION exp dppw  30
f76file ACQUISITION exp dppw  30
f77file ACQUISITION exp dppw  30
f78file ACQUISITION exp dppw  30
f79file ACQUISITION exp dppw  30
f80file ACQUISITION exp dppw  30
f81file ACQUISITION exp dppw  30
f82file ACQUISITION exp dppw  30
f83file ACQUISITION exp dppw  30
f84file ACQUISITION exp dppw  30
f85file ACQUISITION exp dppw  30
f86file ACQUISITION exp dppw  30
f87file ACQUISITION exp dppw  30
f88file ACQUISITION exp dppw  30
f89file ACQUISITION exp dppw  30
f90file ACQUISITION exp dppw  30
f91file ACQUISITION exp dppw  30
f92file ACQUISITION exp dppw  30
f93file ACQUISITION exp dppw  30
f94file ACQUISITION exp dppw  30
f95file ACQUISITION exp dppw  30
f96file ACQUISITION exp dppw  30
f97file ACQUISITION exp dppw  30
f98file ACQUISITION exp dppw  30
f99file ACQUISITION exp dppw  30
f100file ACQUISITION exp dppw 30
  
```



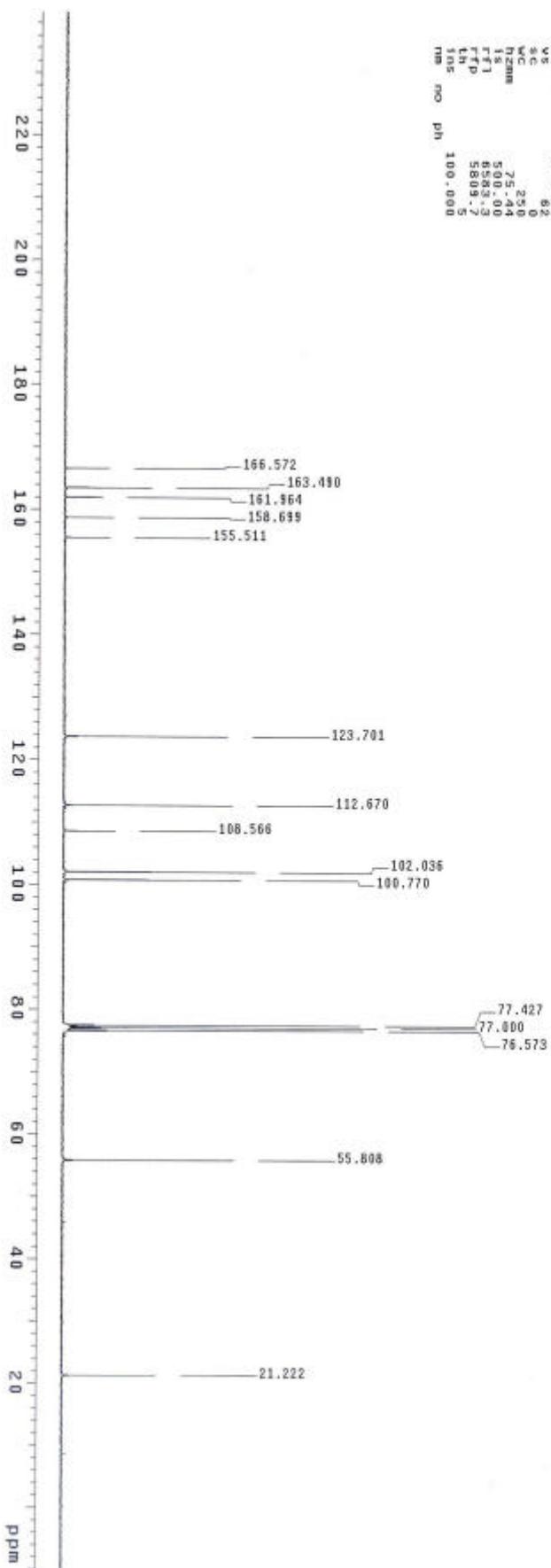
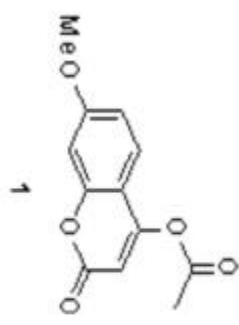
```

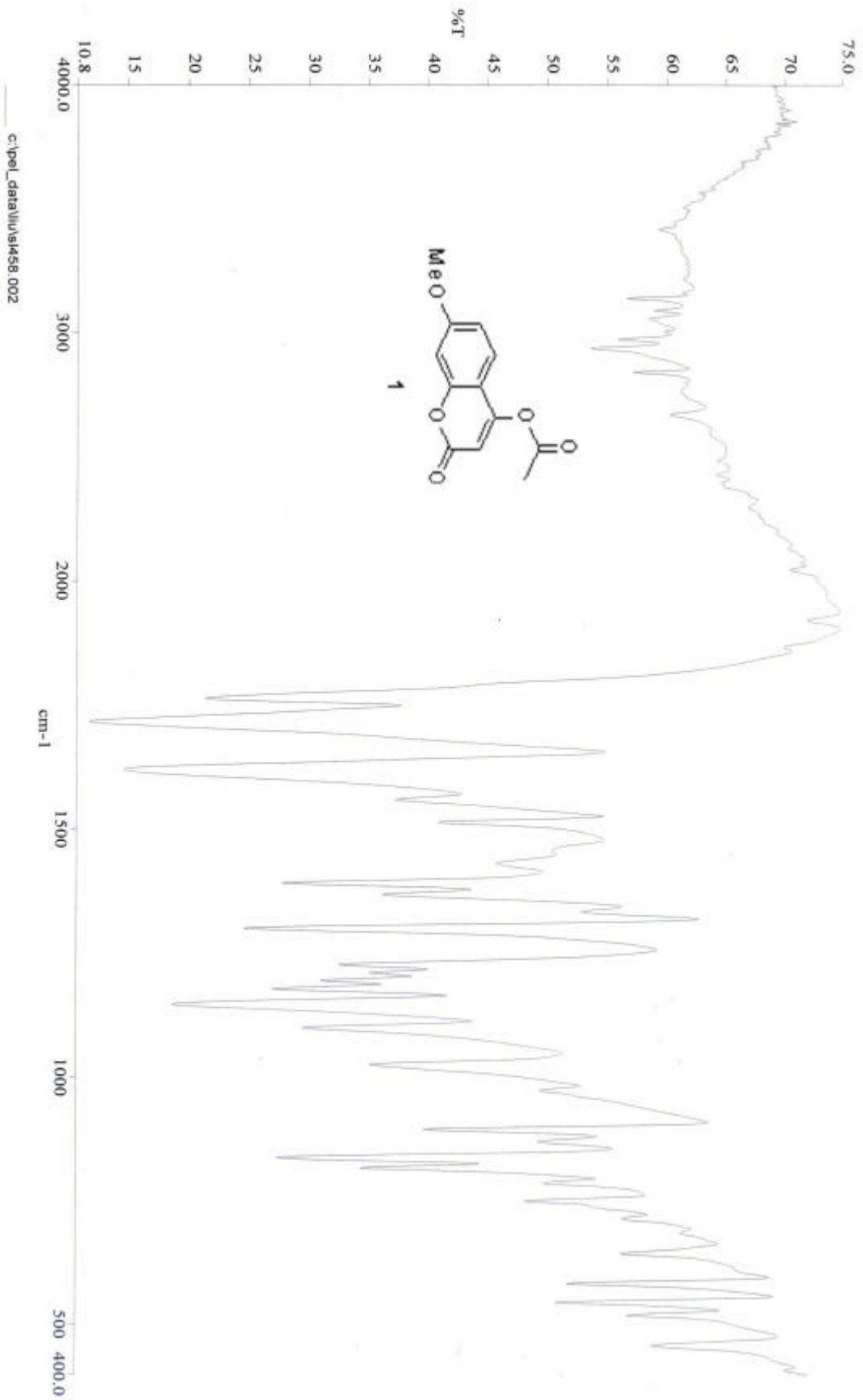
DVYSL 458
EXP2 SED3C

SAMPLE 3 2007
date JAN CDC13
solvent exp
file ACQUISITION 75.480
sfrq 75.480
n1 16384
n2 4
np 0.503
sw 32768
fb 18859.0
DB 10400
DSW 10
pw 4.8
tof 2.000
dl 1220.8
nt 16384
CTGC 16384
SALN not used
IN 11
ln n
bp n
ms Y
DISPLAY -773.6
SP 75.480
wp 16384
vs 62
sc 0
vcnm 75.480
ls 16384
FFI 6283.3
FFP 5809.7
lh 5
ms no pH 100.000

DEC. & VT 300.065
dn H1
dpu 40
dot 0
yyy 7704
w 1.0
dscg 1.0
HOMO n
PROCESSING 1.00
lh
wf file
dl 2.000
fn not used
math
wf 1
wfc n
wbc n
wnt

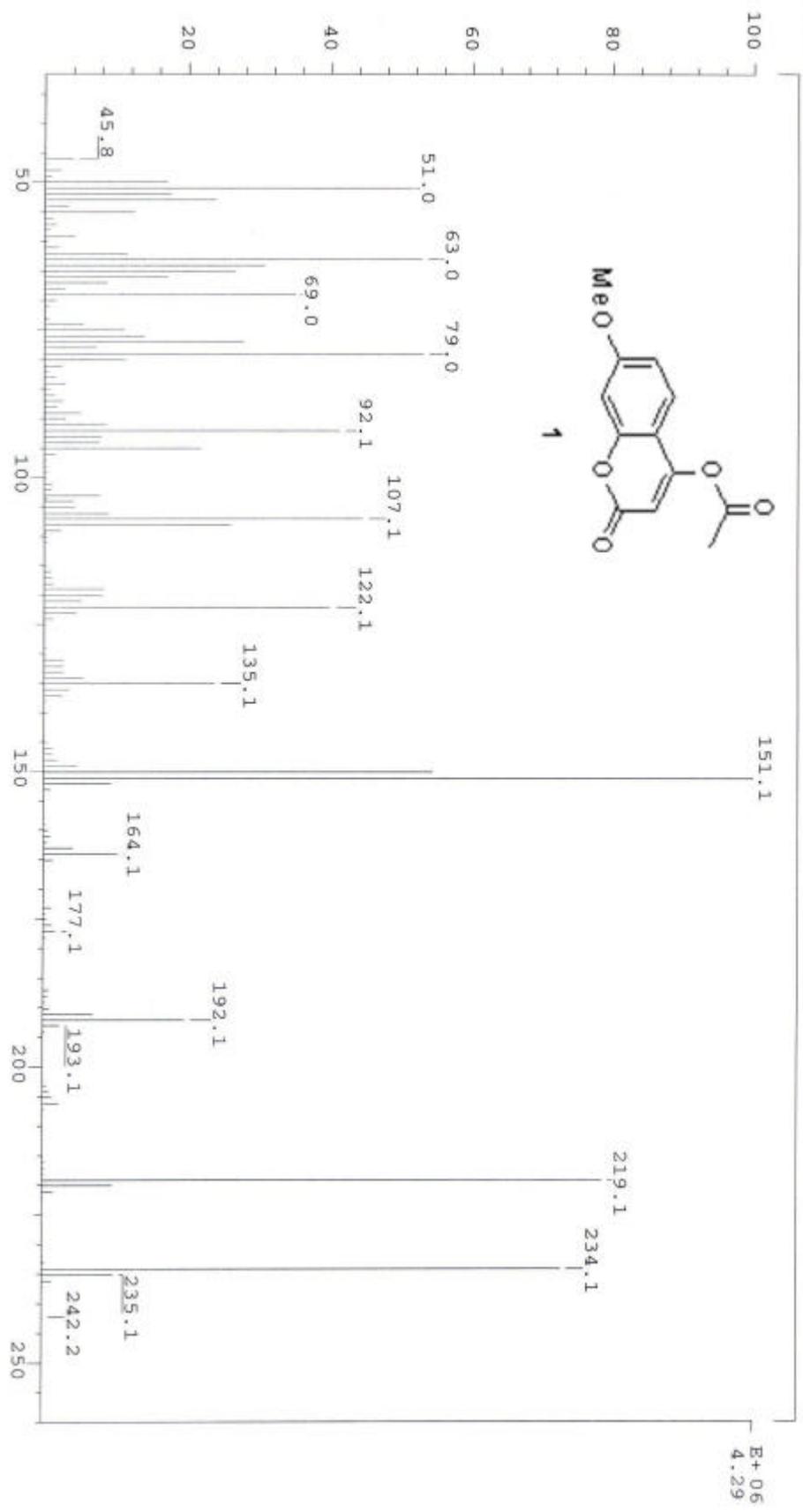
```





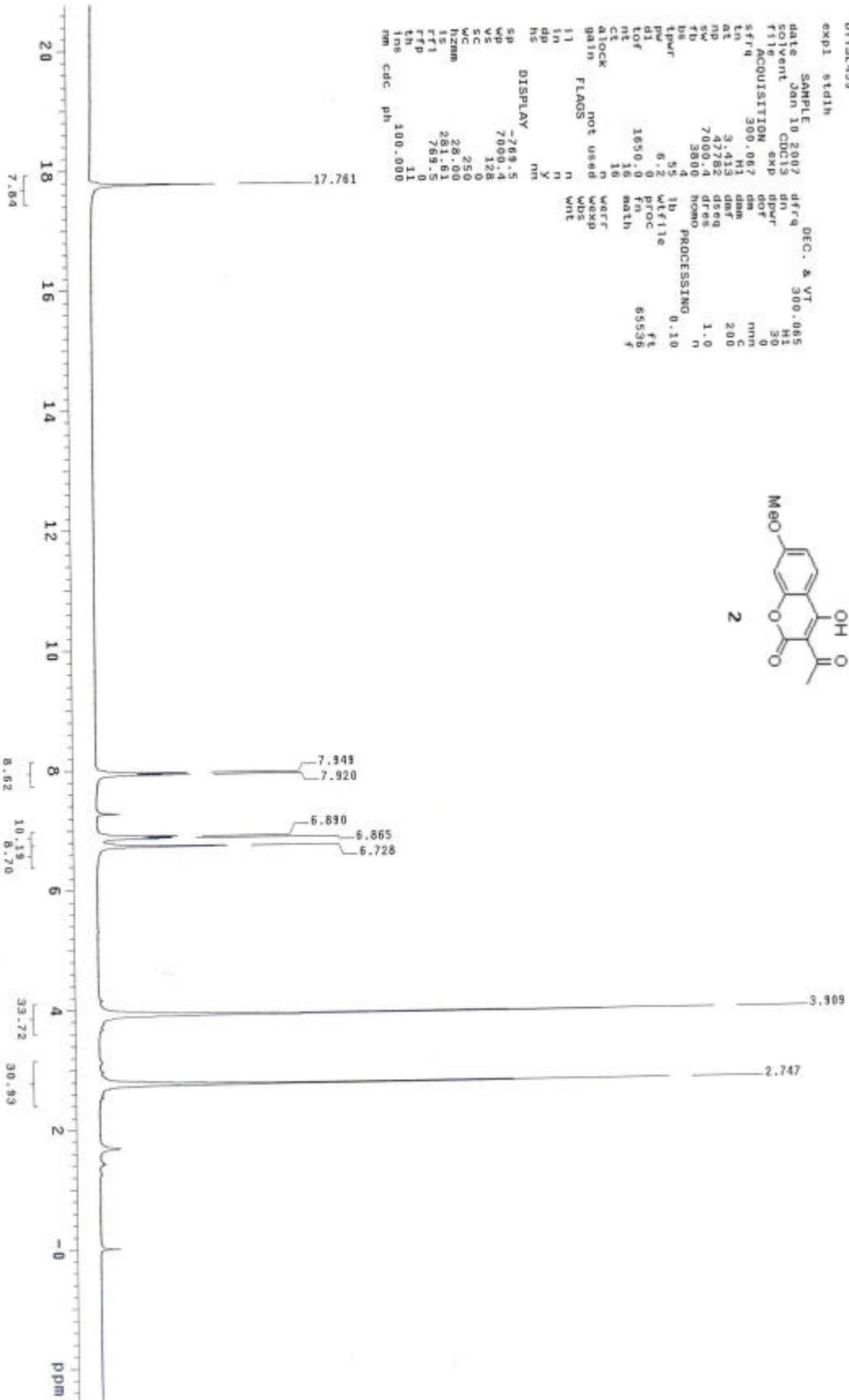
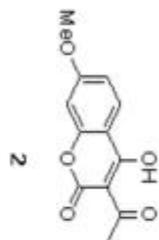
SPC: 1e14611
 Sample: DYVE1458
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Operator:
 Base: 151.1
 Norm: 151.1
 Peak: 633.00
 Data: +/30>44

07-Feb-07
 REG : 01:12.4
 Start : 11:07:39
 #9
 Inlet :
 Masses: 45 > 510
 #peaks: 186



DYVEL458
exptl std:ih

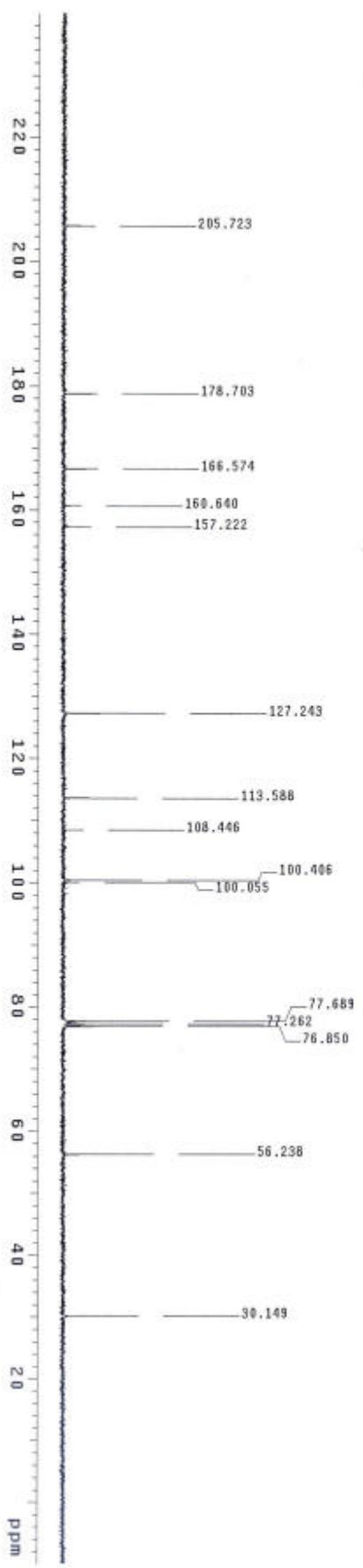
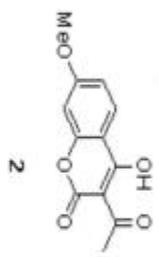
SAMPLE Jan 10 2007 dfrq DEC: 8 VT 300.085
solvent CDCl3 dfrq 300.138
F1 ACQUISITION exp dfrq 300.138
sfrq 300.067 dm 30
ln H1 dm 30
at 3.413 dmf 200
np 47782 dseg 1.0
sw 7000.4 dres 1.0
ns 2004 Homo PROCESSING 0.10
tprf 55 lb wifile
pw 5.2 wifile
d1 0 fn ft
tof 1650.0 fn 65536
nt 16 math
ct 16 wof
alock not used wds
gain FLAGS n n
l1 n n
in n n
dp n n
hs y nm
SP DISPLAY -788.5
wp 7000.4
vp 128
sc 0
wc 250
hzmm 281.90
fs 281.81
fft 789.5
ft 11
tms 100.000
nm cdc ph

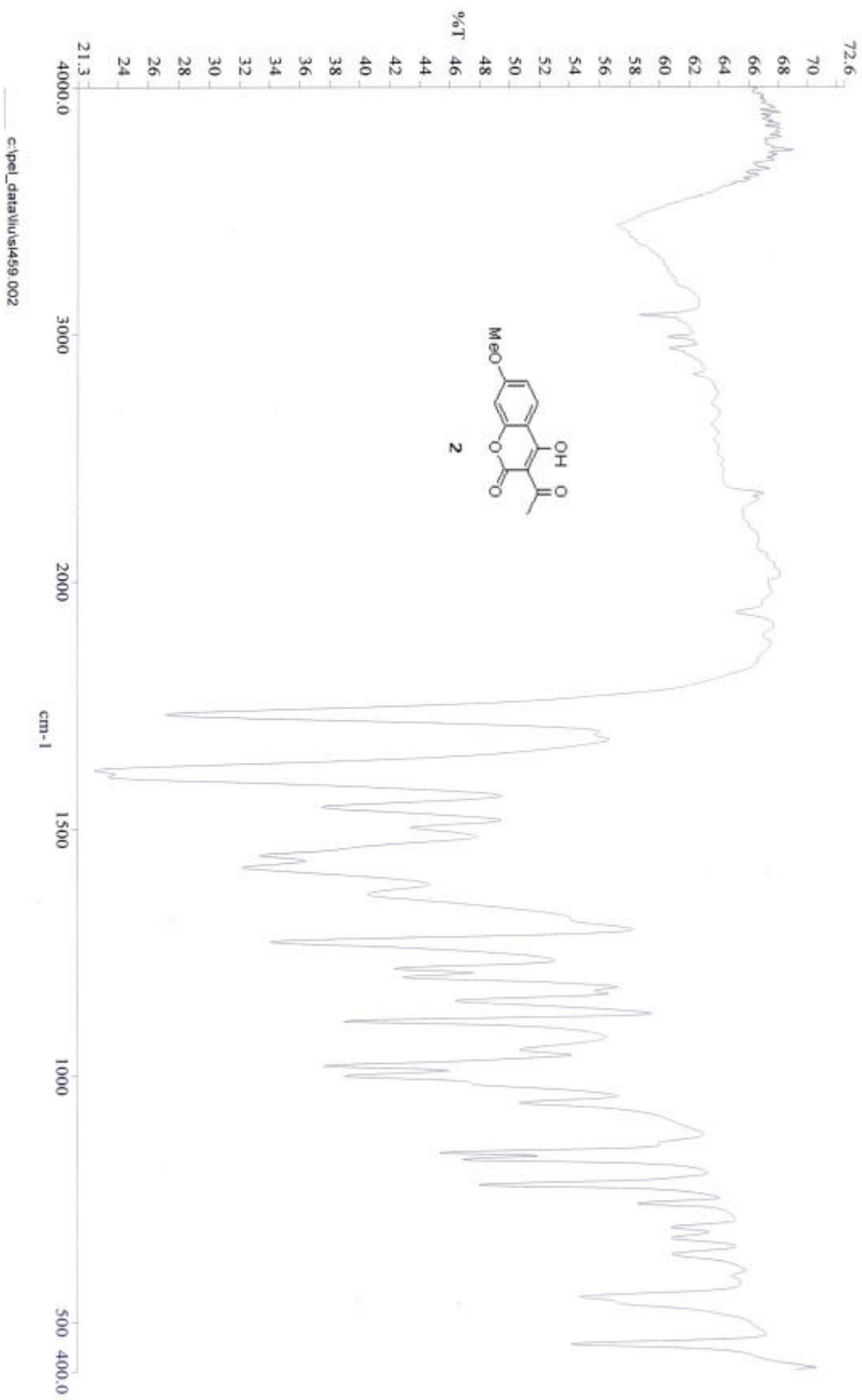


```

DVTSL459
exp2 std13c
SAMPLE date      DEC.  6  VT
solvent Jan 10 2007  dfrq  300.065
T1 ACQUISITION  CDC13  dnm  41
T1 ACQUISITION  exp  dnmr  4
T1 ACQUISITION  75.460  ds  0
T1 ACQUISITION  C13  dsam  YYY
at  0.989  dsf  W
nd  52.4  dsfg  7704
fb  182.4  dsfg  1.0
bs  10400  homo  1.0
tpwr  16  PROCESSING  1.00
pw  4.8  wfl1e
d1  2.000  PROC  ft
not  122.512  P1M  not used
ct  512  meth
atlock  gain  not used
gain  not used
flags  not used
i1  n
i2  n
dp  y
hs  Y
DISPLAY mm
sp  -752.7
wp  1889.0
vs  2.1
vc  2.1
wc  7.250
hzmm  500.00
ft1  752.7
ft2  0
ft3  2
nm  no  ph  100.000

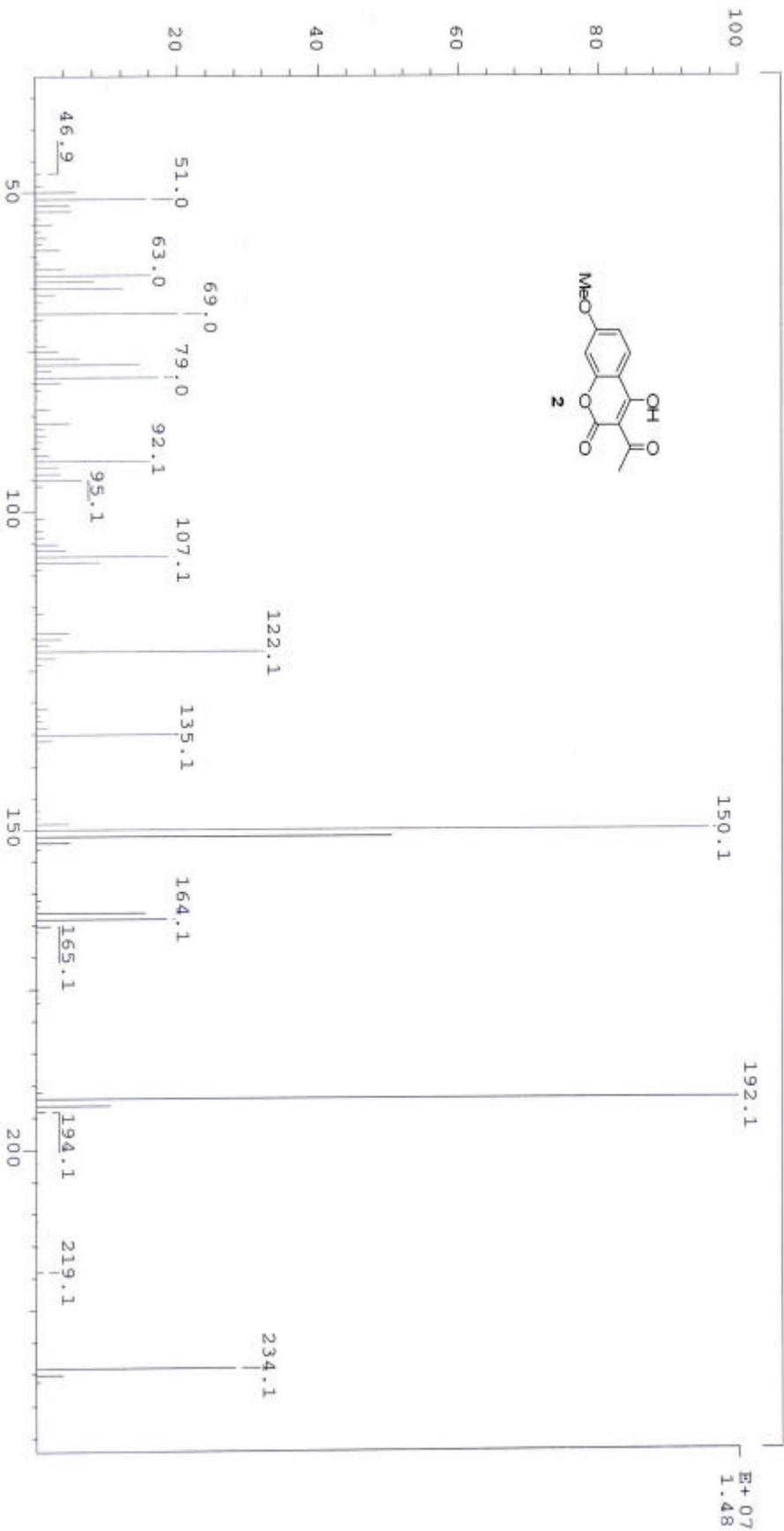
```





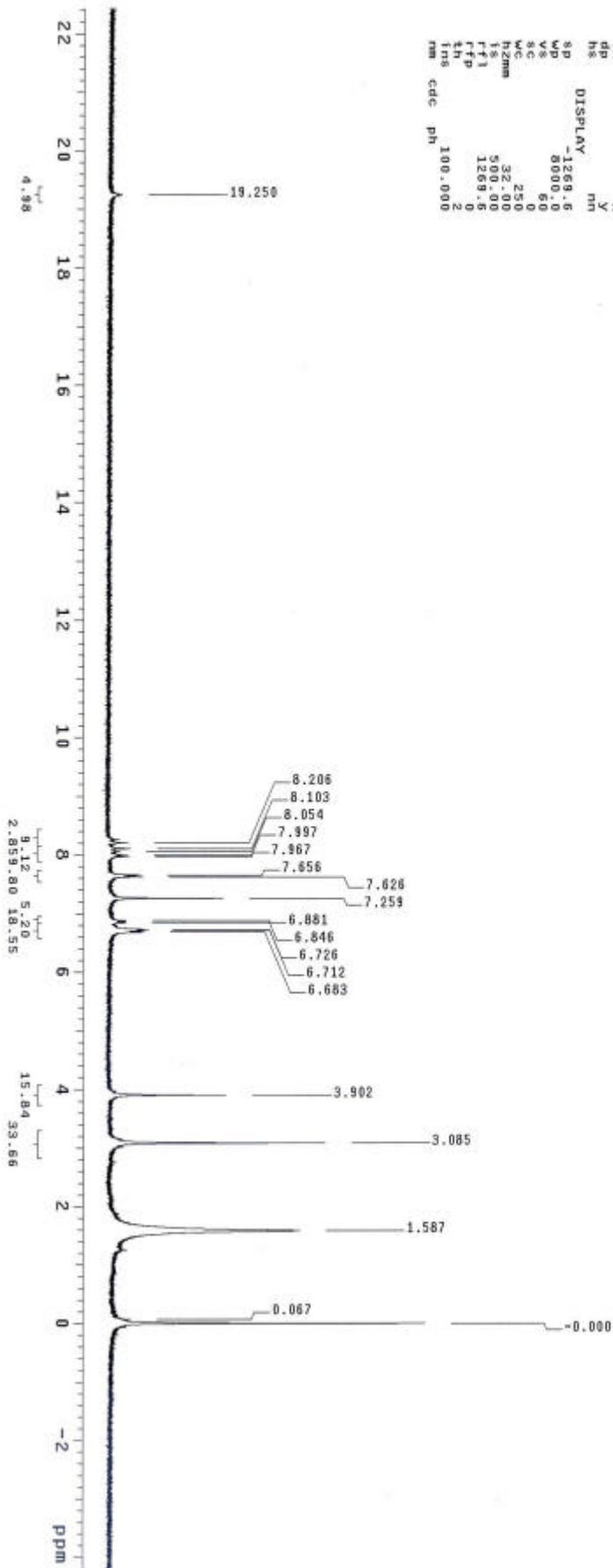
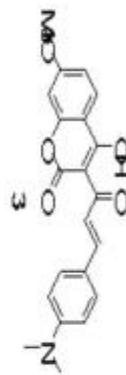
SPEC: 1e14612
 Samp: DYT5149
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper:
 Base: 192.1 Inten: 14807761
 Norm: 192.1 RIC: 98055232
 Peak: 633.00 mmu
 Data: +/112>133

07-Feb-07 REG: 04:22.1 #9
 Start: 11:55:30 469
 Inlet:
 Masses: 45 > 510
 #peaks: 244

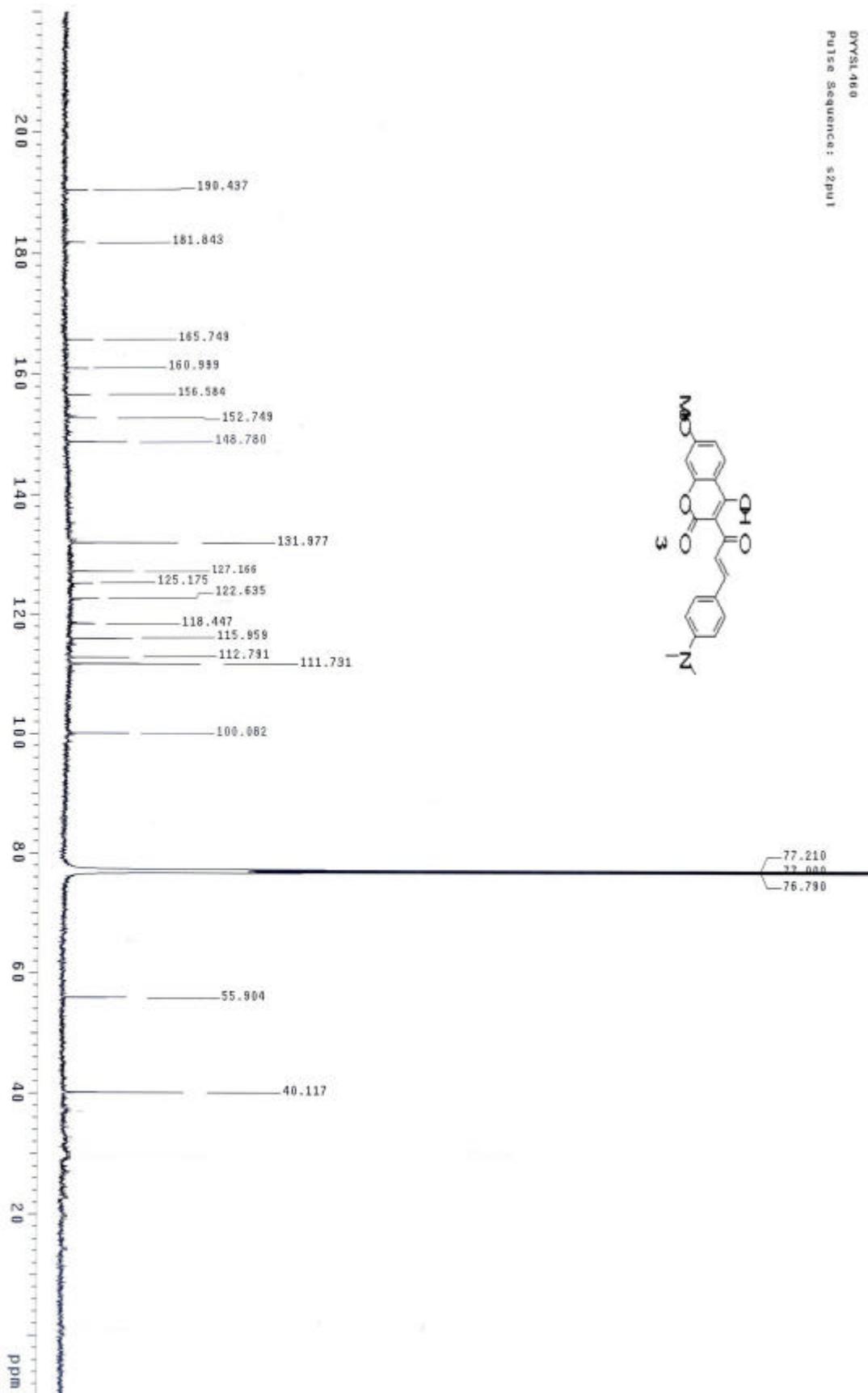


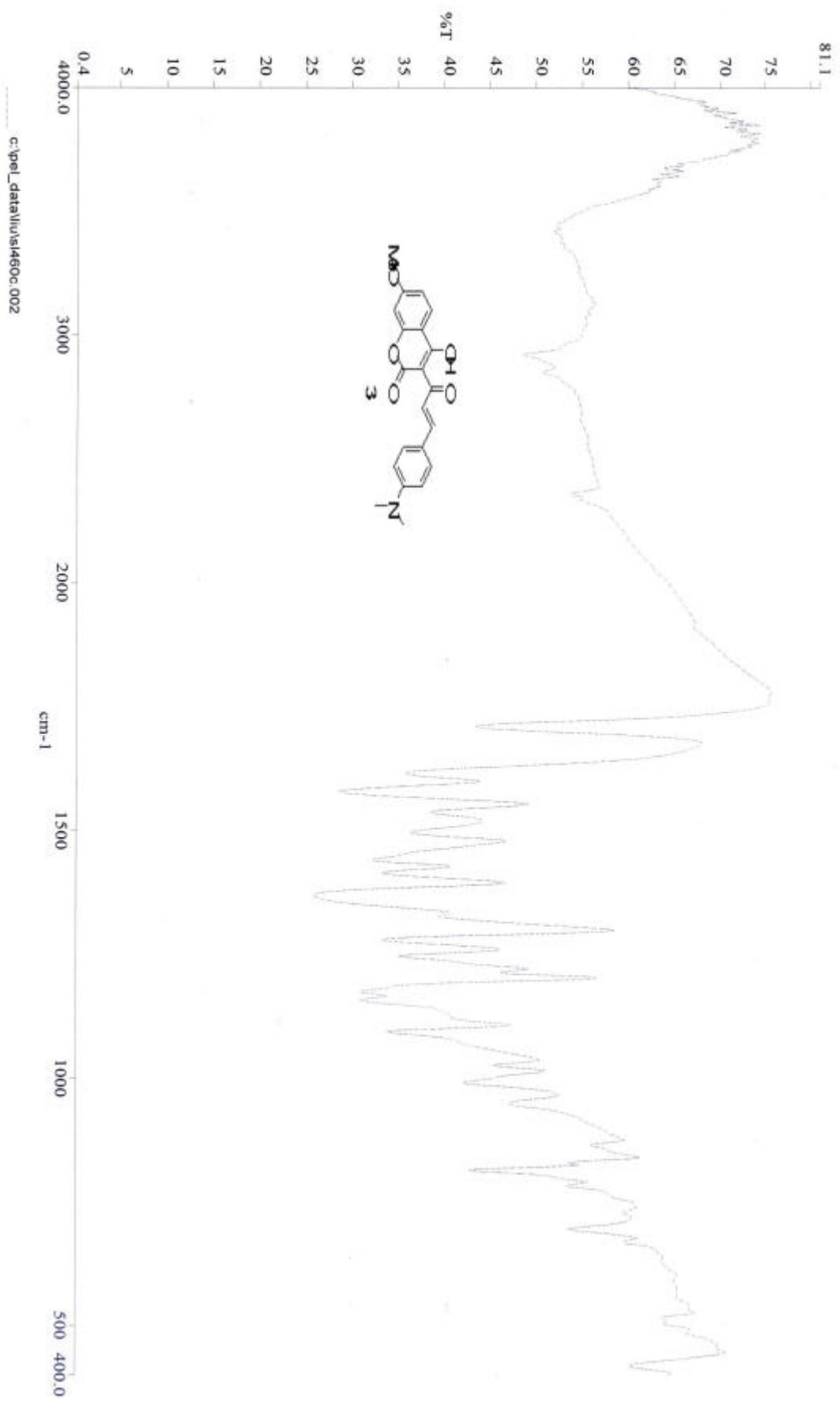
dlyz1457
expt sidin

SAMPLE Jul 26 2008 dfrq DEC. & VT 300.065
solvent CDC13 dn H1
F1 ACQUISITION exp dprf 30
f1 rfc 300.067 dm nm
f1 rfc 300.067 H1 dmm nm
at 3.413 dmf 200
np 54608 dres
sw 8000.0 dres 1.0
f1 rfc 4400 homo
f1 rfc 55 1b PROCESSING 0.10
pw 6.2 wfile
d1 0 proc
tof 1850.0 fn 65536
nt 16 math
ct 18
atlock n werr
gain not used wexp
f1 n wds
f1 n wnt
hs Y
DISPLAY
sp -1269.6
wp 8000.0
vc 0
wc 0
h2mm 32.250
ls 500.00
fft 1269.6
ft 0
f1 100.000
mm cdc ph



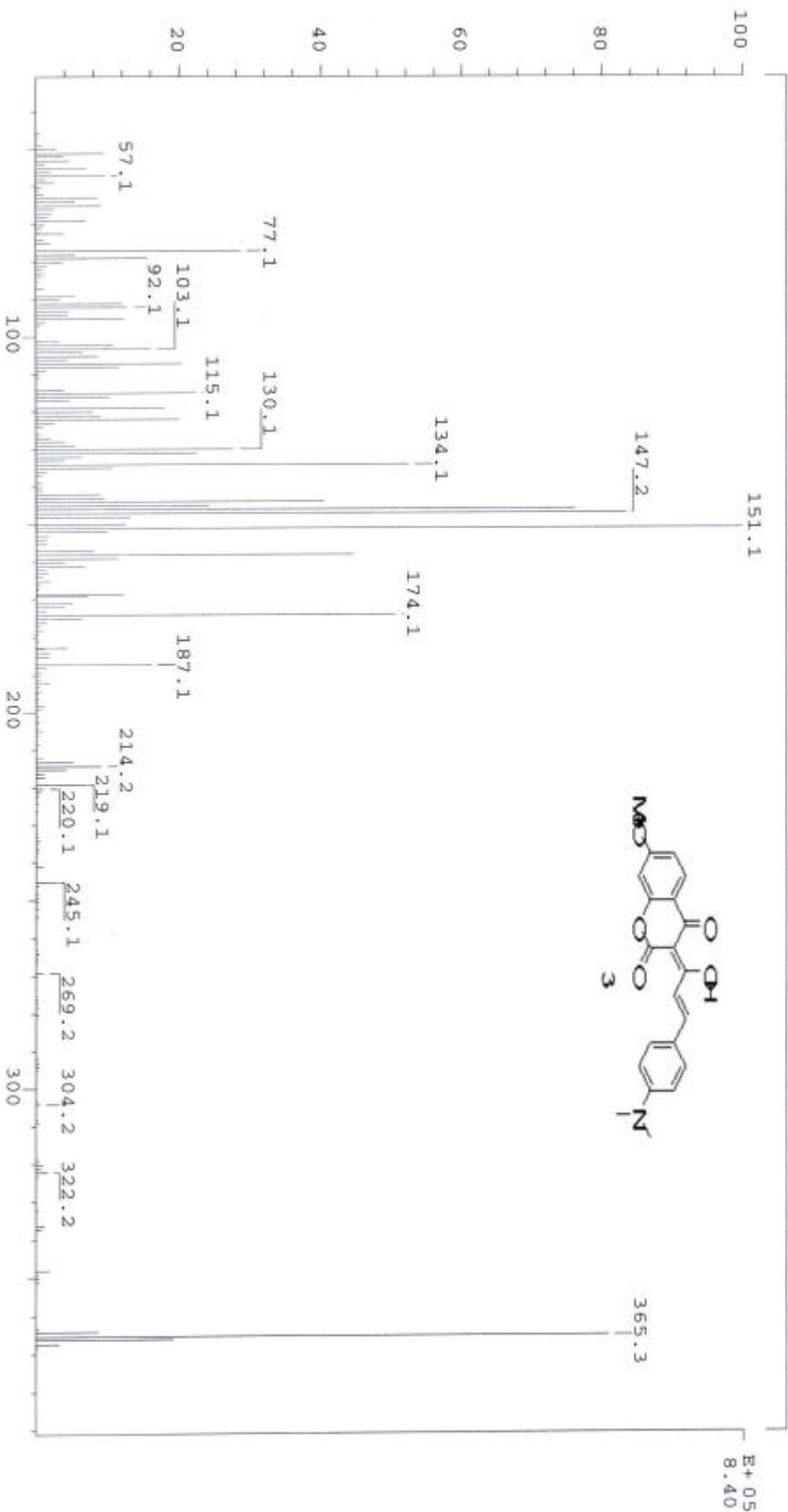
DVYSL160
Pulse Sequence: zgpg30





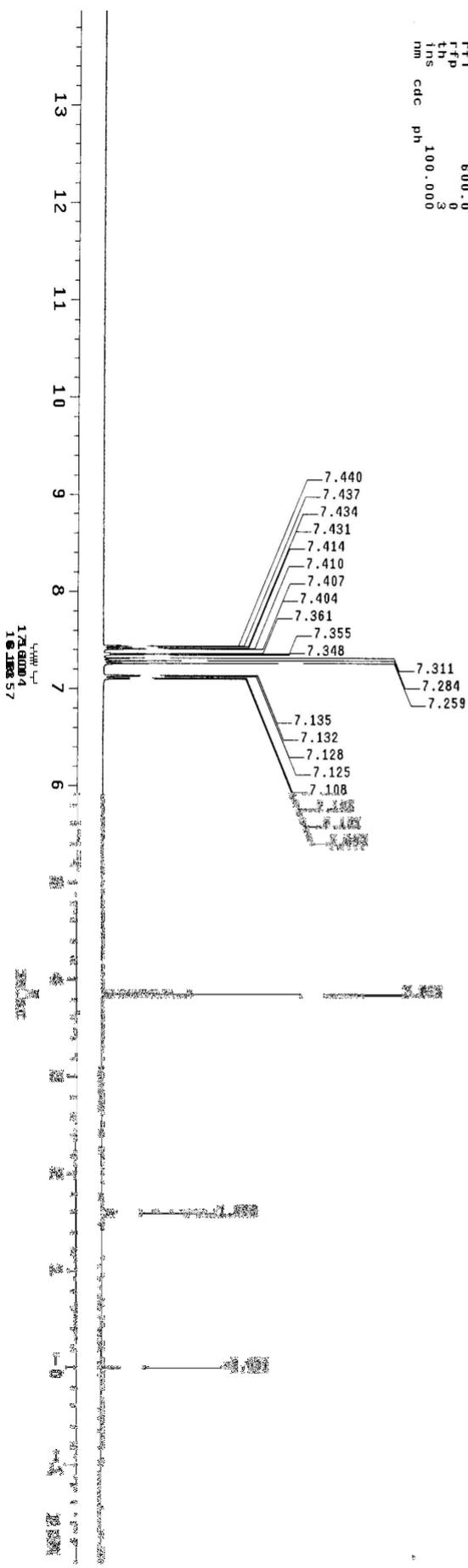
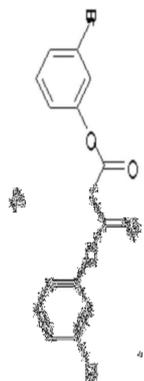
SPEC: 1e14613
 Samp: DYYS460
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper:
 Base: 151.1
 Norm: 151.1
 Peak: 633.00 mmu
 Data: +/124>174

06-Feb-07 REG : 04:47.9 #9
 Start : 13:40:06 417
 Inlet :
 Masses: 45 > 510
 #peaks: 249



DVYSL411
exp2 std1h

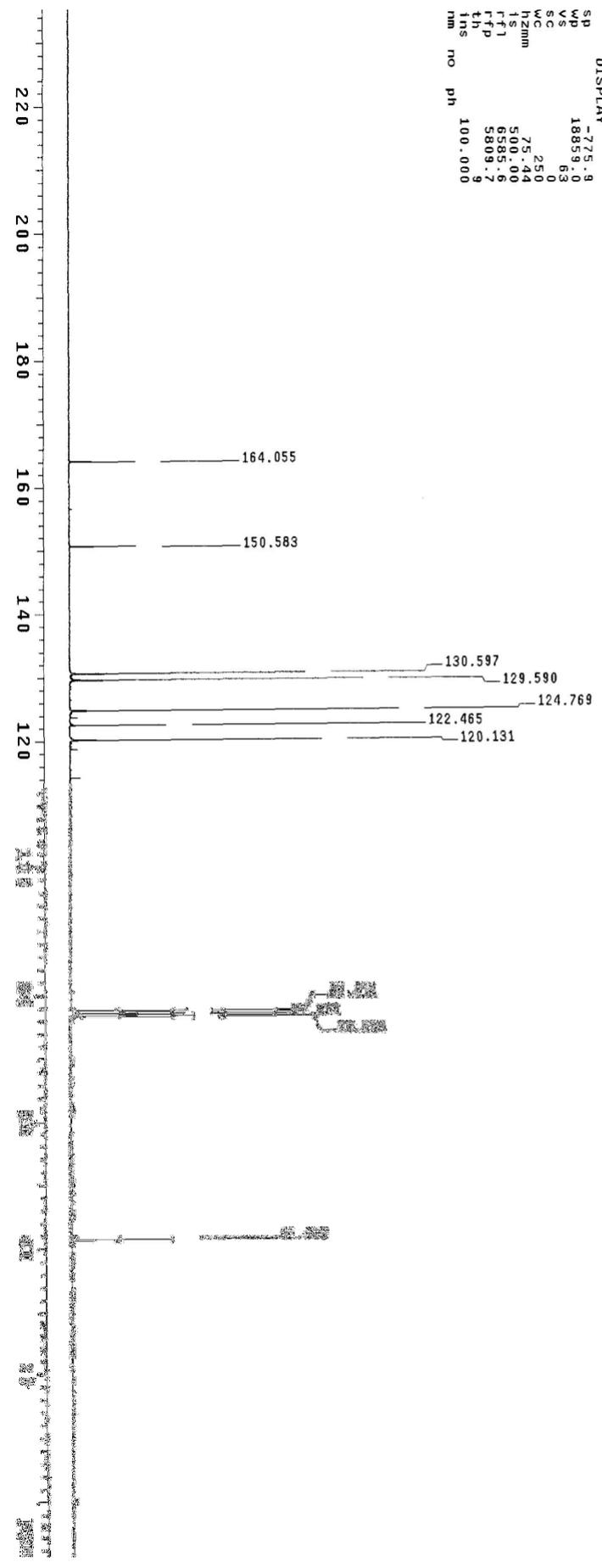
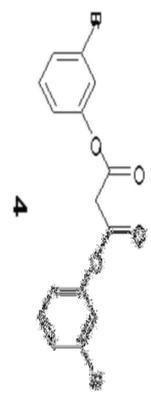
SAMPLE Dec 10 2004 dfreq DEC. & VT 300.065
solvent CDC13 dn H1
file exp dbwr H1
ACQUISITION 300.066 dm 30
sfrq H1 dof 0
in H1 dnm nnn
du 3.413 dnr 200
sw 32713 dpeq
fb 48008 dpeq 1.0
bs 2600 homo
tdw 4 PROCESSING 0.10
pw 6.2 wffile ft
dl 0 proc 65536
tof 723.5 fn math
nt 16 math
atlock gain not used wexp
flags n n wbs
in n n wnt
dp y
hs DISPLAY -600.0
sp wp 4800.8
vs 4800.39
sc 0
wc hzmm 250
ls 19.20
fft 239.25
tft 600.0
tth 0
ins 3
nm cdc ph 100.000

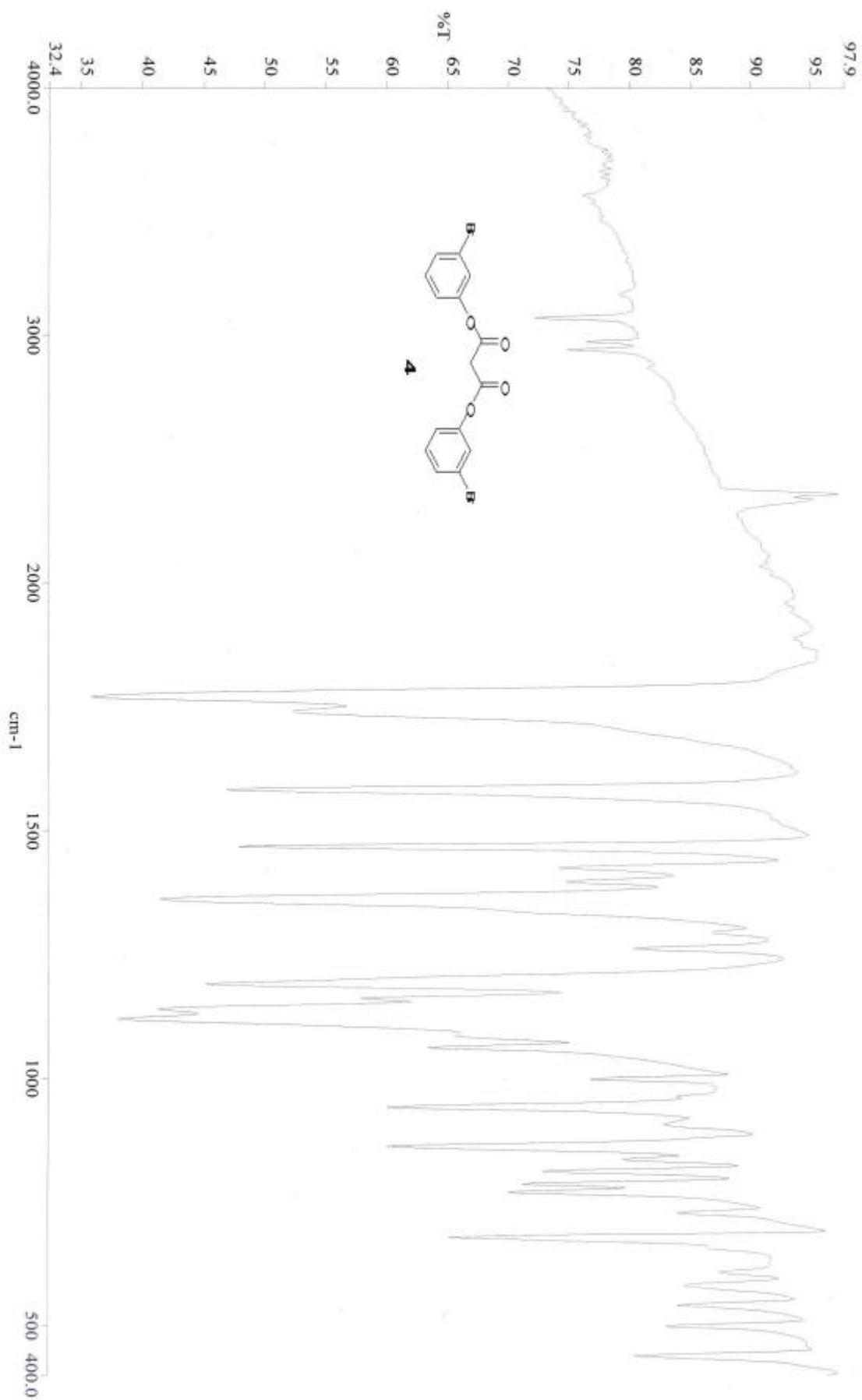


exp2 std13c

SAMPLE 3 2005 DEC. & VT 300.065
date Nov CDC13 dn H1
solvent exp CDC13 dpwr 49
file ACQUISITION 75.480 dof 0
sfrq 75.480 dm YYY
ln C13 dmm
at 0.928 dmf 9259
mp 3.928 dseg
np 1885.0 dseg 1.0
fb not used home
bs 16 PROCESSING 1.00
tpwr 55 lb wtfile
pw 4.8 Wtfile
dl 2.000 proc
tof 1220.8 fn not used
nt 16384 math
ct 16384
alock not used
gain not used
fl n WERR
in n WBS
dp Y Wnt
hs n

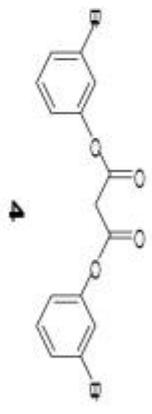
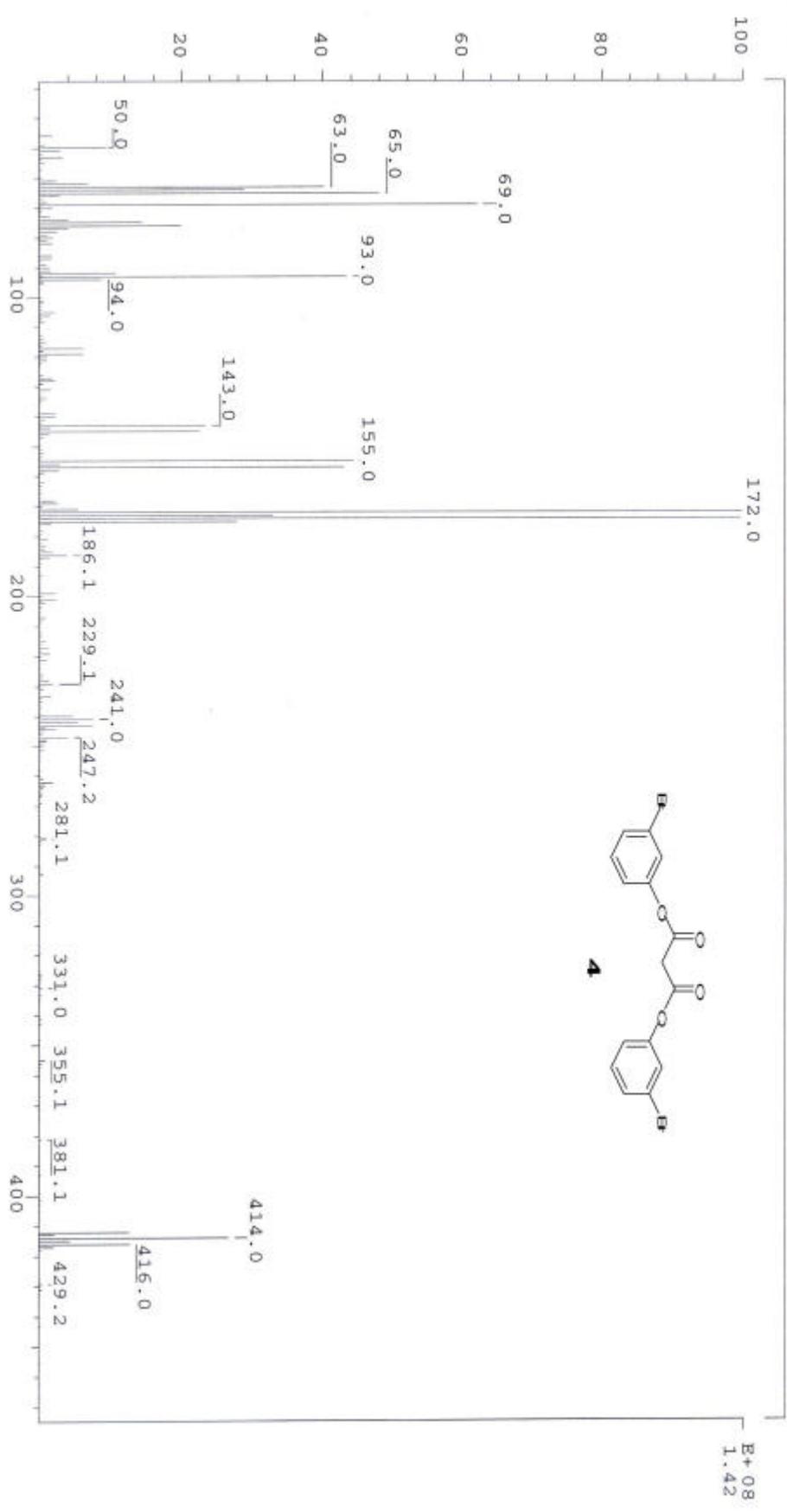
DISPLAY -775.9
sp -775.9
wp 18859.0
vs 63
sc 0
wc 250
hzm 75.44
ls 570.00
f 698.00
rfd 5803.2
th 5803.9
ins no ph 100.000





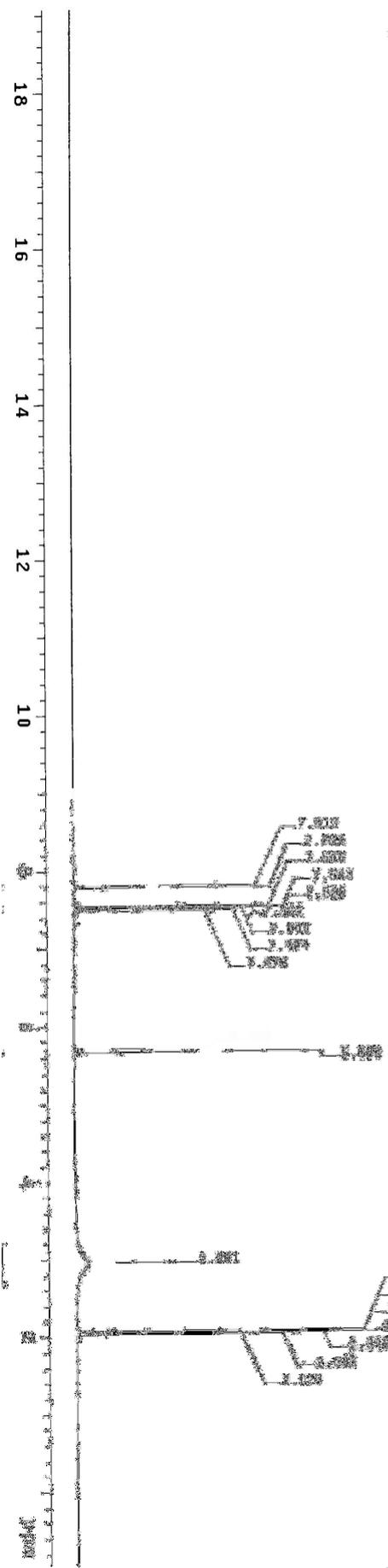
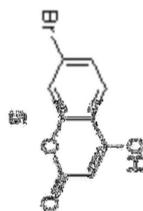
SPEC: 1e14614
 Samp: DYYS411
 Mode: EI +VE +IMR
 Oper: BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Base: 172.0
 Norm: 172.0
 Peak: 3374.00

06-Feb-07
 Elapse: 01:34.8
 Start: 14:12:38
 Inlet: 41
 Masses: 45 > 500
 #peaks: 677



dyy51428
exp4 std1h

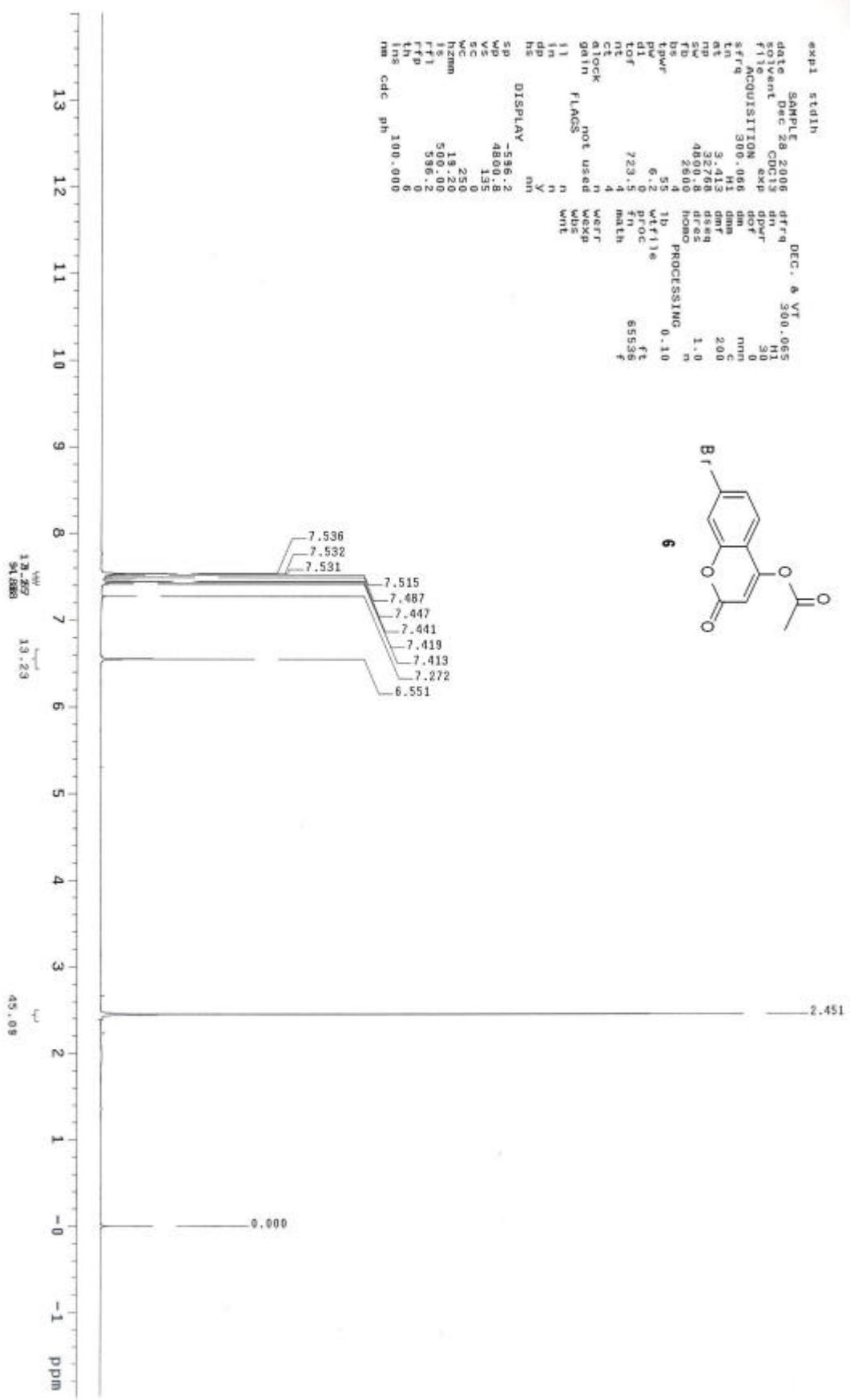
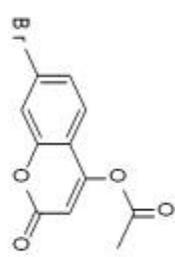
SAMPLE DEC. 8 VT 300.067
date Aug 30 2005 dfrq 300.067
solvent Acetone dn H1
file exp dpwr 30
ACQUISITION dof 0
sfrq 300.068 dm nnn
tn H1 dnm C
at 3.412 dmf 200
np 40952 dseq
sw 6000.6 dres 1.0
fb not used homo n
BS 4
tpwr 55 1p PROCESSING 0.10
pw 6.2 wffile ft
dl 1650.0 Proc 65536
nof 16 math
ct 16
atlock n weff
gain not used wexp
FLAGS n wbs
ii n wnt
in y
dp y
hs nn
DISPLAY -277.7
sp WP 6000.6
VS 30
SC 0
WC 2.50
Hzmm 125.00
rf 889.8
rfp 612.1
th 100.000
ins cdc ph

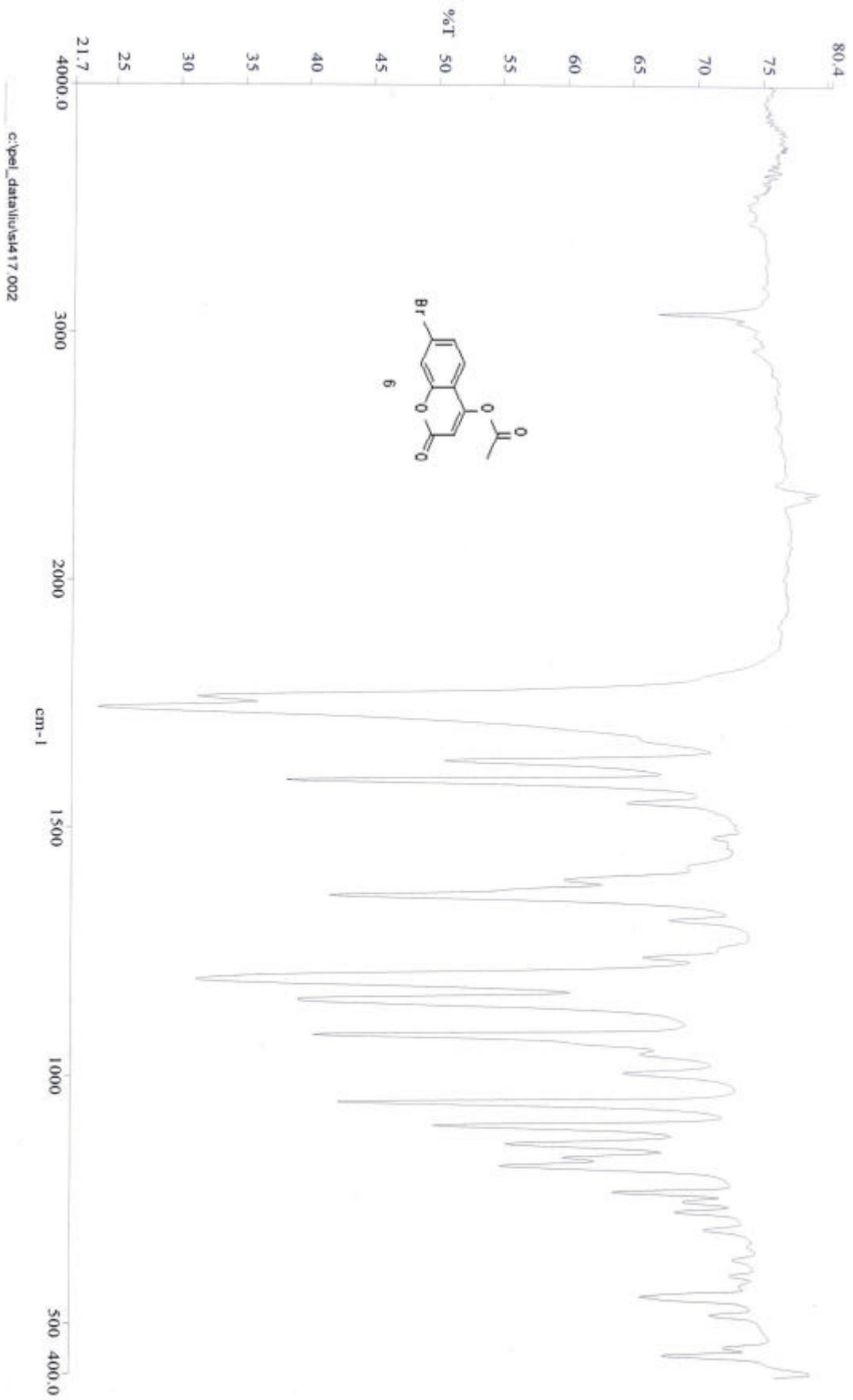


```

expt std1h
SAMPLE 58 2006 DEC. 6 VT 300.065
date Dec 58 2006 dfrq dn H1
solvent CDCl3 exp H1
f10 ACQUISITION exp 30
2frq 300.066 dm mni
3frq 300.066 dm 0
4frq 300.066 dm 0
5frq 300.066 dm 0
6frq 300.066 dm 0
7frq 300.066 dm 0
8frq 300.066 dm 0
9frq 300.066 dm 0
10frq 300.066 dm 0
11frq 300.066 dm 0
12frq 300.066 dm 0
13frq 300.066 dm 0
14frq 300.066 dm 0
15frq 300.066 dm 0
16frq 300.066 dm 0
17frq 300.066 dm 0
18frq 300.066 dm 0
19frq 300.066 dm 0
20frq 300.066 dm 0
21frq 300.066 dm 0
22frq 300.066 dm 0
23frq 300.066 dm 0
24frq 300.066 dm 0
25frq 300.066 dm 0
26frq 300.066 dm 0
27frq 300.066 dm 0
28frq 300.066 dm 0
29frq 300.066 dm 0
30frq 300.066 dm 0
31frq 300.066 dm 0
32frq 300.066 dm 0
33frq 300.066 dm 0
34frq 300.066 dm 0
35frq 300.066 dm 0
36frq 300.066 dm 0
37frq 300.066 dm 0
38frq 300.066 dm 0
39frq 300.066 dm 0
40frq 300.066 dm 0
41frq 300.066 dm 0
42frq 300.066 dm 0
43frq 300.066 dm 0
44frq 300.066 dm 0
45frq 300.066 dm 0
46frq 300.066 dm 0
47frq 300.066 dm 0
48frq 300.066 dm 0
49frq 300.066 dm 0
50frq 300.066 dm 0
51frq 300.066 dm 0
52frq 300.066 dm 0
53frq 300.066 dm 0
54frq 300.066 dm 0
55frq 300.066 dm 0
56frq 300.066 dm 0
57frq 300.066 dm 0
58frq 300.066 dm 0
59frq 300.066 dm 0
60frq 300.066 dm 0
61frq 300.066 dm 0
62frq 300.066 dm 0
63frq 300.066 dm 0
64frq 300.066 dm 0
65frq 300.066 dm 0
66frq 300.066 dm 0
67frq 300.066 dm 0
68frq 300.066 dm 0
69frq 300.066 dm 0
70frq 300.066 dm 0
71frq 300.066 dm 0
72frq 300.066 dm 0
73frq 300.066 dm 0
74frq 300.066 dm 0
75frq 300.066 dm 0
76frq 300.066 dm 0
77frq 300.066 dm 0
78frq 300.066 dm 0
79frq 300.066 dm 0
80frq 300.066 dm 0
81frq 300.066 dm 0
82frq 300.066 dm 0
83frq 300.066 dm 0
84frq 300.066 dm 0
85frq 300.066 dm 0
86frq 300.066 dm 0
87frq 300.066 dm 0
88frq 300.066 dm 0
89frq 300.066 dm 0
90frq 300.066 dm 0
91frq 300.066 dm 0
92frq 300.066 dm 0
93frq 300.066 dm 0
94frq 300.066 dm 0
95frq 300.066 dm 0
96frq 300.066 dm 0
97frq 300.066 dm 0
98frq 300.066 dm 0
99frq 300.066 dm 0
100frq 300.066 dm 0
101frq 300.066 dm 0
102frq 300.066 dm 0
103frq 300.066 dm 0
104frq 300.066 dm 0
105frq 300.066 dm 0
106frq 300.066 dm 0
107frq 300.066 dm 0
108frq 300.066 dm 0
109frq 300.066 dm 0
110frq 300.066 dm 0
111frq 300.066 dm 0
112frq 300.066 dm 0
113frq 300.066 dm 0
114frq 300.066 dm 0
115frq 300.066 dm 0
116frq 300.066 dm 0
117frq 300.066 dm 0
118frq 300.066 dm 0
119frq 300.066 dm 0
120frq 300.066 dm 0
121frq 300.066 dm 0
122frq 300.066 dm 0
123frq 300.066 dm 0
124frq 300.066 dm 0
125frq 300.066 dm 0
126frq 300.066 dm 0
127frq 300.066 dm 0
128frq 300.066 dm 0
129frq 300.066 dm 0
130frq 300.066 dm 0
131frq 300.066 dm 0
132frq 300.066 dm 0
133frq 300.066 dm 0
134frq 300.066 dm 0
135frq 300.066 dm 0
136frq 300.066 dm 0
137frq 300.066 dm 0
138frq 300.066 dm 0
139frq 300.066 dm 0
140frq 300.066 dm 0
141frq 300.066 dm 0
142frq 300.066 dm 0
143frq 300.066 dm 0
144frq 300.066 dm 0
145frq 300.066 dm 0
146frq 300.066 dm 0
147frq 300.066 dm 0
148frq 300.066 dm 0
149frq 300.066 dm 0
150frq 300.066 dm 0
151frq 300.066 dm 0
152frq 300.066 dm 0
153frq 300.066 dm 0
154frq 300.066 dm 0
155frq 300.066 dm 0
156frq 300.066 dm 0
157frq 300.066 dm 0
158frq 300.066 dm 0
159frq 300.066 dm 0
160frq 300.066 dm 0
161frq 300.066 dm 0
162frq 300.066 dm 0
163frq 300.066 dm 0
164frq 300.066 dm 0
165frq 300.066 dm 0
166frq 300.066 dm 0
167frq 300.066 dm 0
168frq 300.066 dm 0
169frq 300.066 dm 0
170frq 300.066 dm 0
171frq 300.066 dm 0
172frq 300.066 dm 0
173frq 300.066 dm 0
174frq 300.066 dm 0
175frq 300.066 dm 0
176frq 300.066 dm 0
177frq 300.066 dm 0
178frq 300.066 dm 0
179frq 300.066 dm 0
180frq 300.066 dm 0
181frq 300.066 dm 0
182frq 300.066 dm 0
183frq 300.066 dm 0
184frq 300.066 dm 0
185frq 300.066 dm 0
186frq 300.066 dm 0
187frq 300.066 dm 0
188frq 300.066 dm 0
189frq 300.066 dm 0
190frq 300.066 dm 0
191frq 300.066 dm 0
192frq 300.066 dm 0
193frq 300.066 dm 0
194frq 300.066 dm 0
195frq 300.066 dm 0
196frq 300.066 dm 0
197frq 300.066 dm 0
198frq 300.066 dm 0
199frq 300.066 dm 0
200frq 300.066 dm 0

```

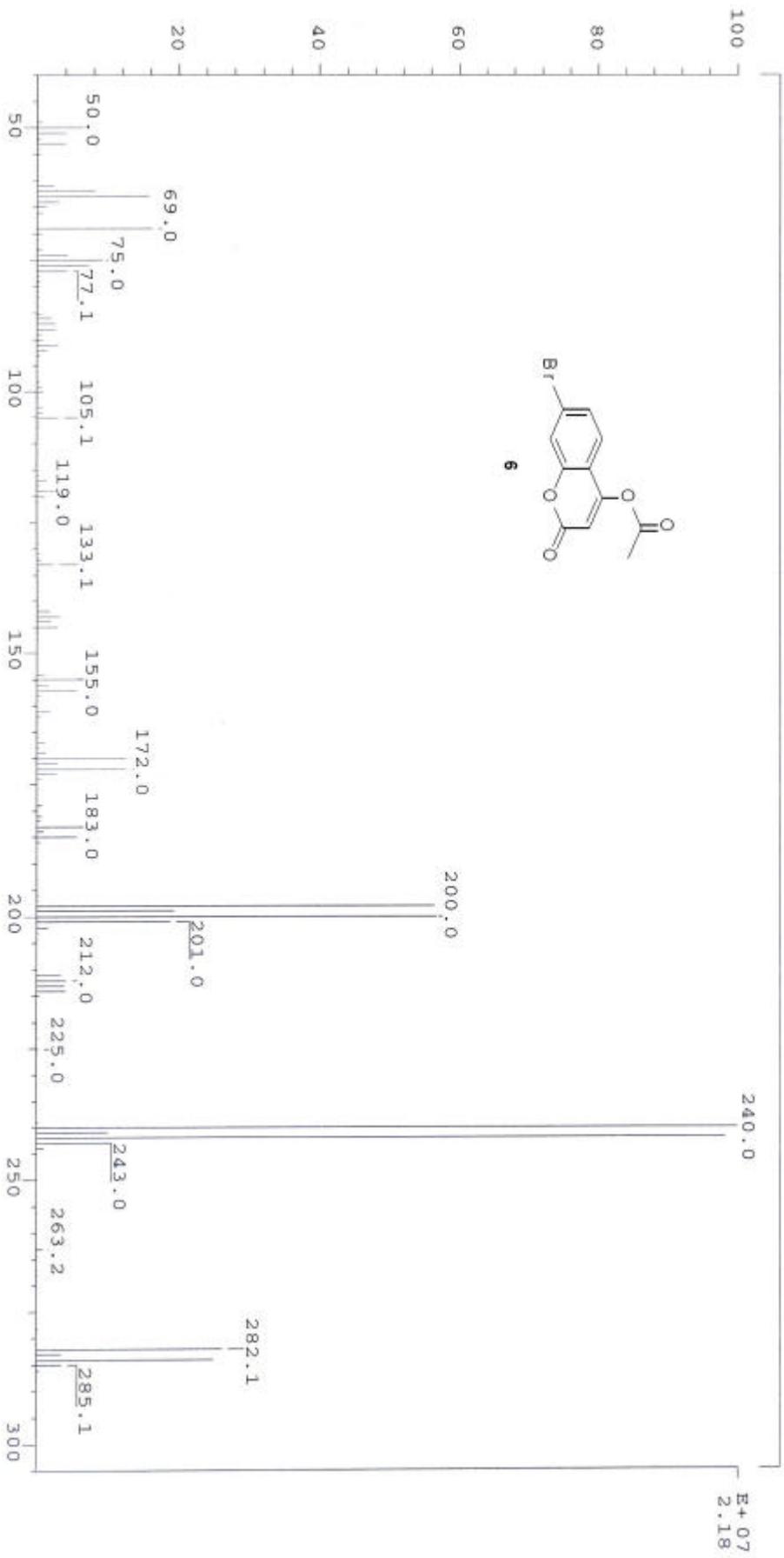
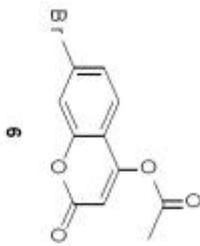




SPEC: 1e14608
 Samp: DYYs1417
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper:
 Base: 240.0
 Norm: 240.0
 Peak: 3645.00 nmol

06-Feb-07
 Elapse: 03:18.5
 Start: 10:50:36
 Inlet:
 Masses: 45 > 300
 #peaks: 339

Inten: 21781504
 RIC: 142756273

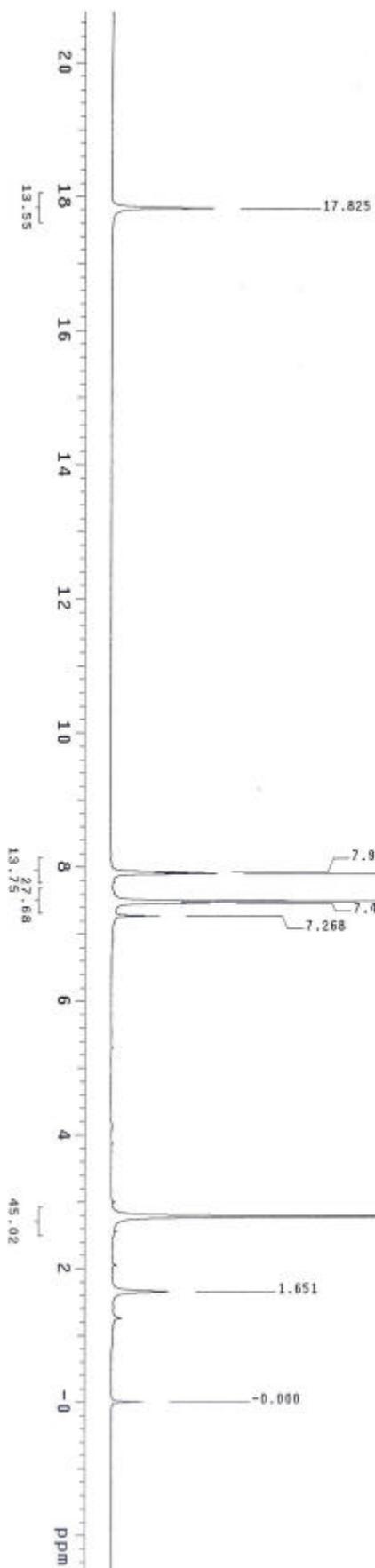
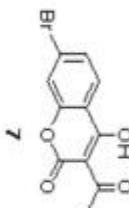


DVYSL 416

expt1 sid1h

date	Dec 12 2006	dfreq	DEC. & VT	300.065
solvent	CDCl3	dn	dm	H
file	CDCl3	dpwr	dof	30
ACQUISITION	exp	dm	nnn	0
dfreq	300.067	dm	nnn	0
tn	M1	dmm	200	C
at	3.743	dmr	1.0	n
nd	200.0	dmr	1.0	n
fd	3800	homo	0.10	ft
bs	4	PROC	65536	f
tdwr	55	1b		
pw	6.2	wtfl1e		
d1	0	PROC		
tdf	1850.0	fn		
tdc	54	math		
ct	54			
atlock	n	werr		
gain	not used	wexp		
flags	n	wbc		
11	n	wnt		
1n	y			
dp	n			
hs	nm			

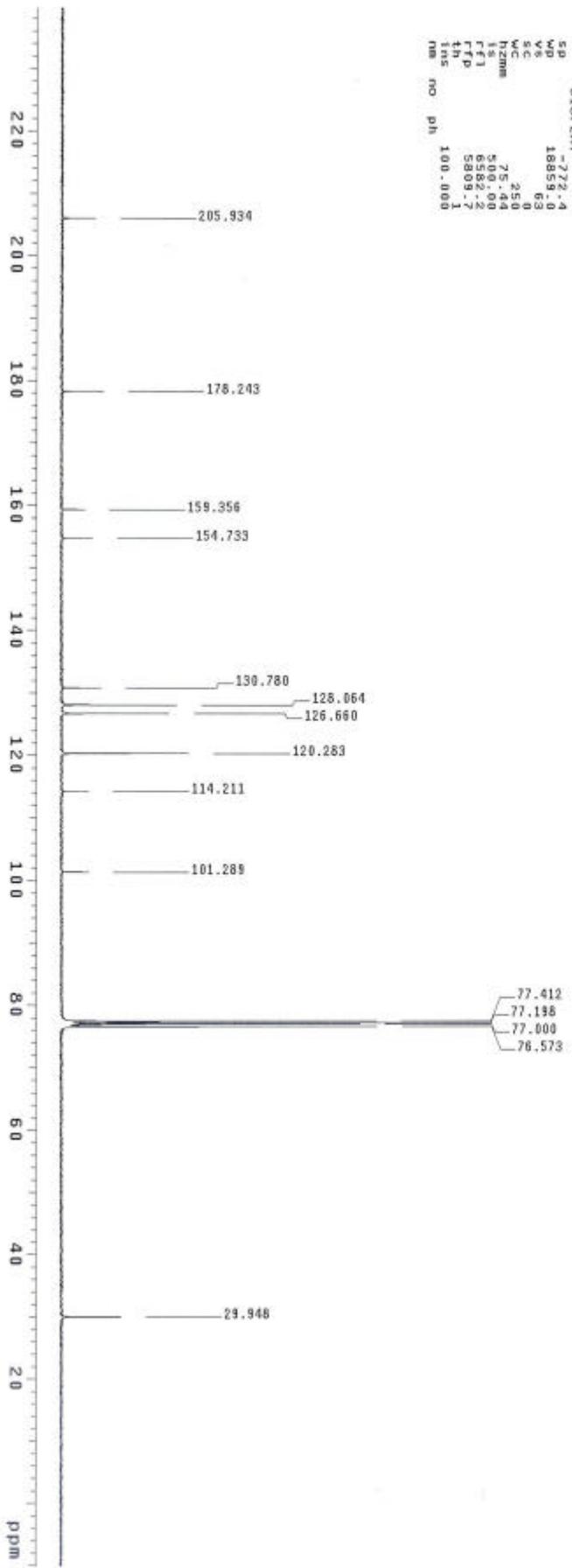
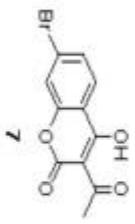
SD	DISPLAY	-770.8
WD		7000.4
VS		121
SC		0
WC		250
NZMM		28.00
F1		139.10
F2		770.0
TH		5
INS		100.000
nm	cdc	ph

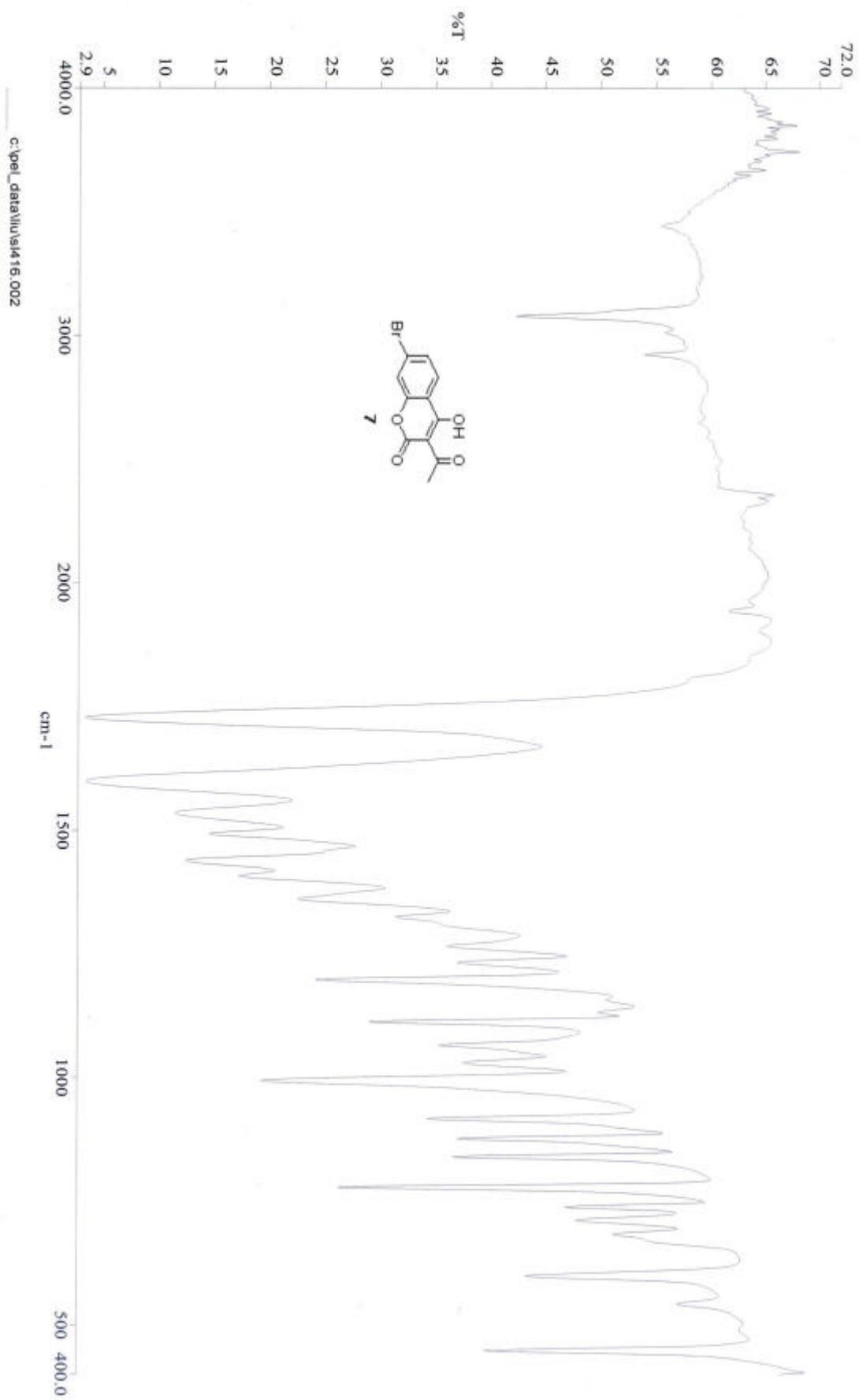


```

DYEVL416
EXP2  STD13C
SAMPLE Dec 12 2008 8:19:43 DEC. 4 VT
DATE 2008 8:19:43
VENT CD03
F1 ACQUISITION EXP 40
SFRQ 75.460 dm 40
IN C13 dm 40
AC 0.268 dm 40
SU 18854.0 dm 40
FB 10400 homo 1.0
BS 16 PROCESSING 1.00
LPWR 55 1b
PW 4.8 WFLTE
TOF 1320.8 F1
NT 16384 math
CT 16384
GLOCK not used
GAIN not used
WARR WARR
WEXP WEXP
WDS WDS
WHT WHT
11 n
IN n
DP n
HS n
DISPLAY nn
SP -272.4
WP 18854.0
WC 0.0
SC 0.0
WC 2.50
b2mm 75.44
IS 500.00
F1 6384.2
F2 5808.7
TH 100.000
NS no pH 100.000

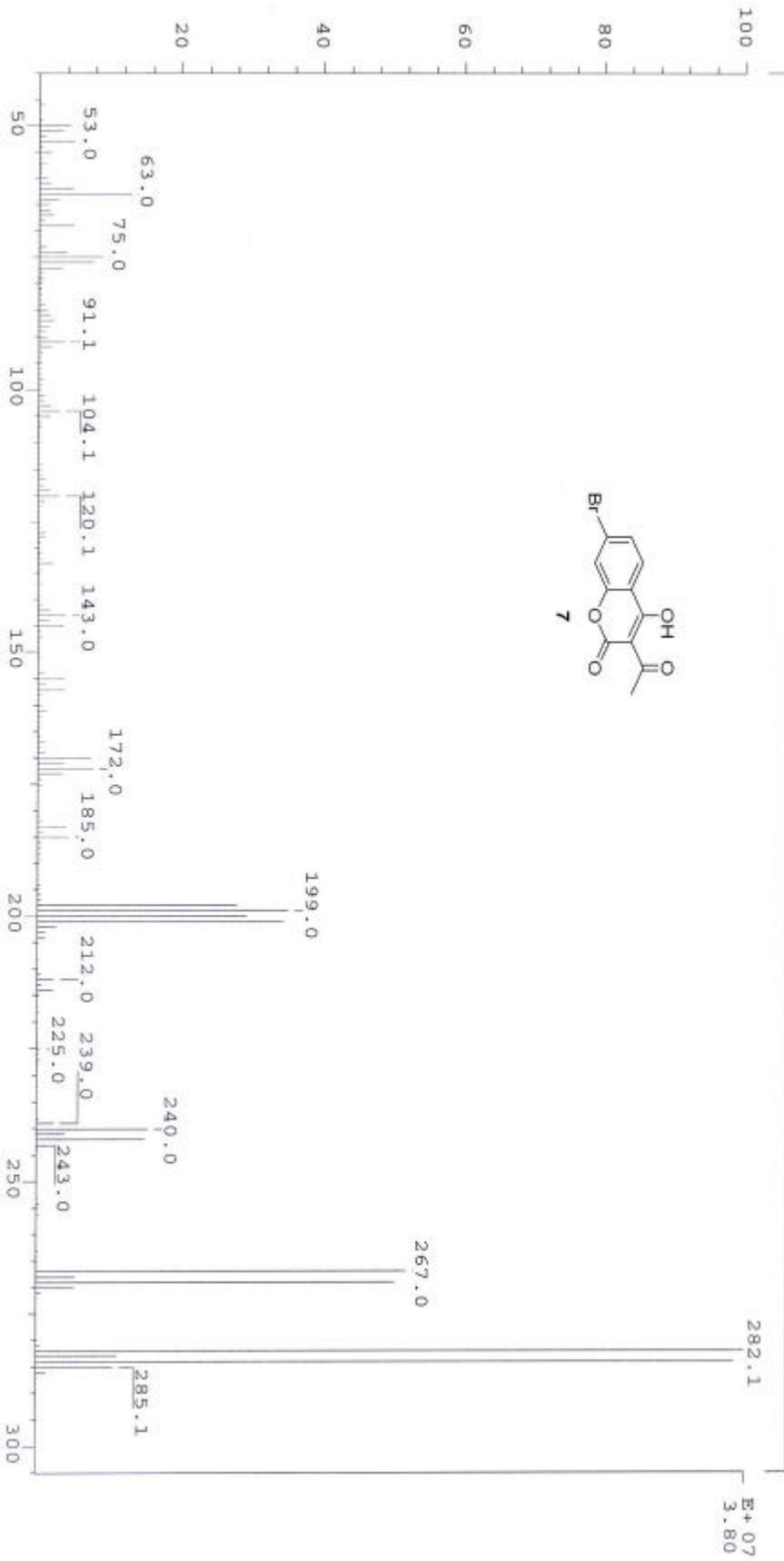
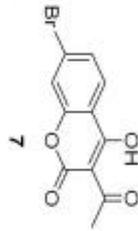
```





SPEC: 1e14609
 Samp: DYYs1416
 Mode: EI +VE +LMR
 Operator: BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Base: 282.1
 Norm: 282.1
 Peak: 3645.00 mmu

06-Feb-07
 Elapse: 03:44.8
 Start: 11:12:16
 Inlet: 120
 Masses: 45 > 300
 #peaks: 372



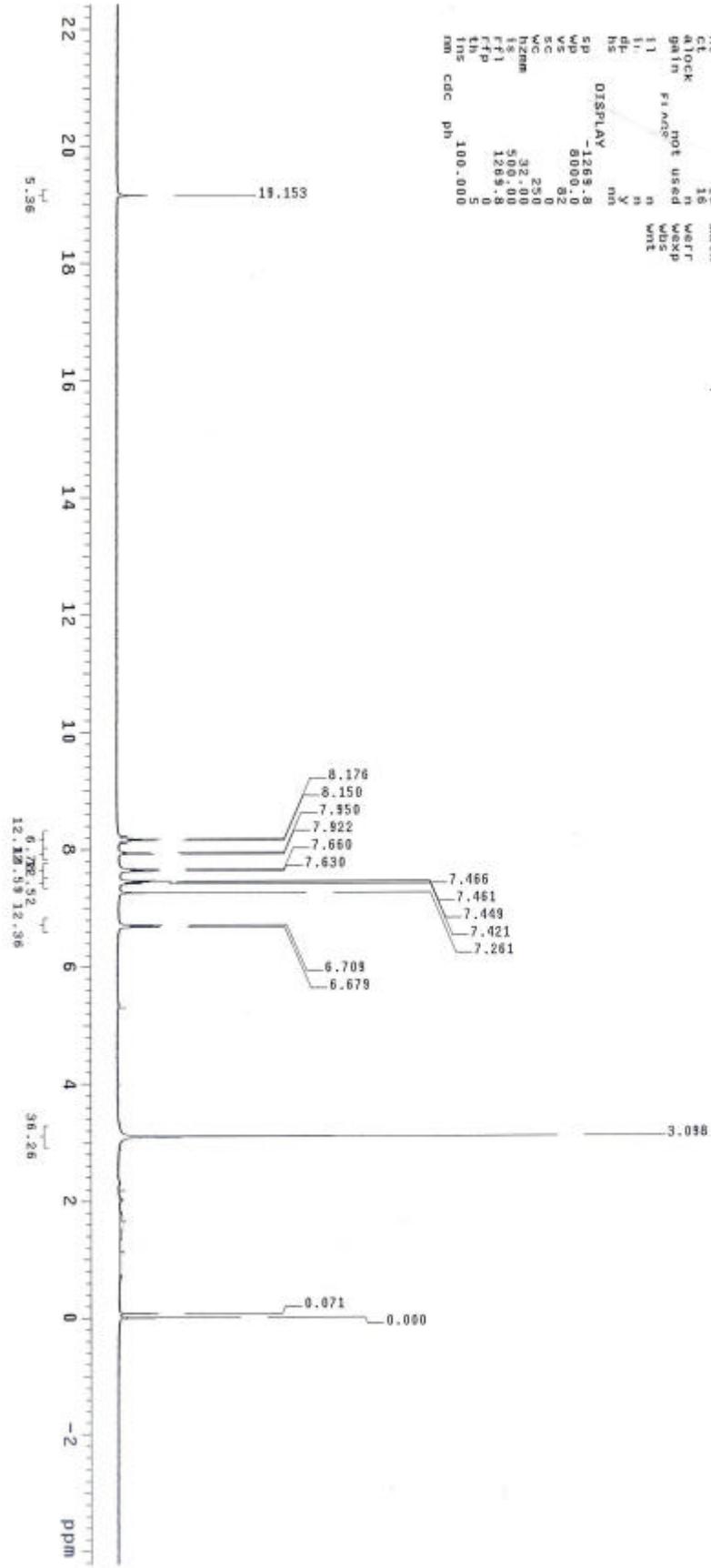
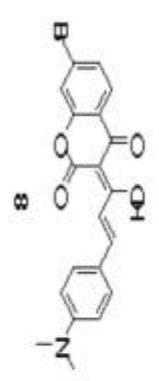
DVYSL418

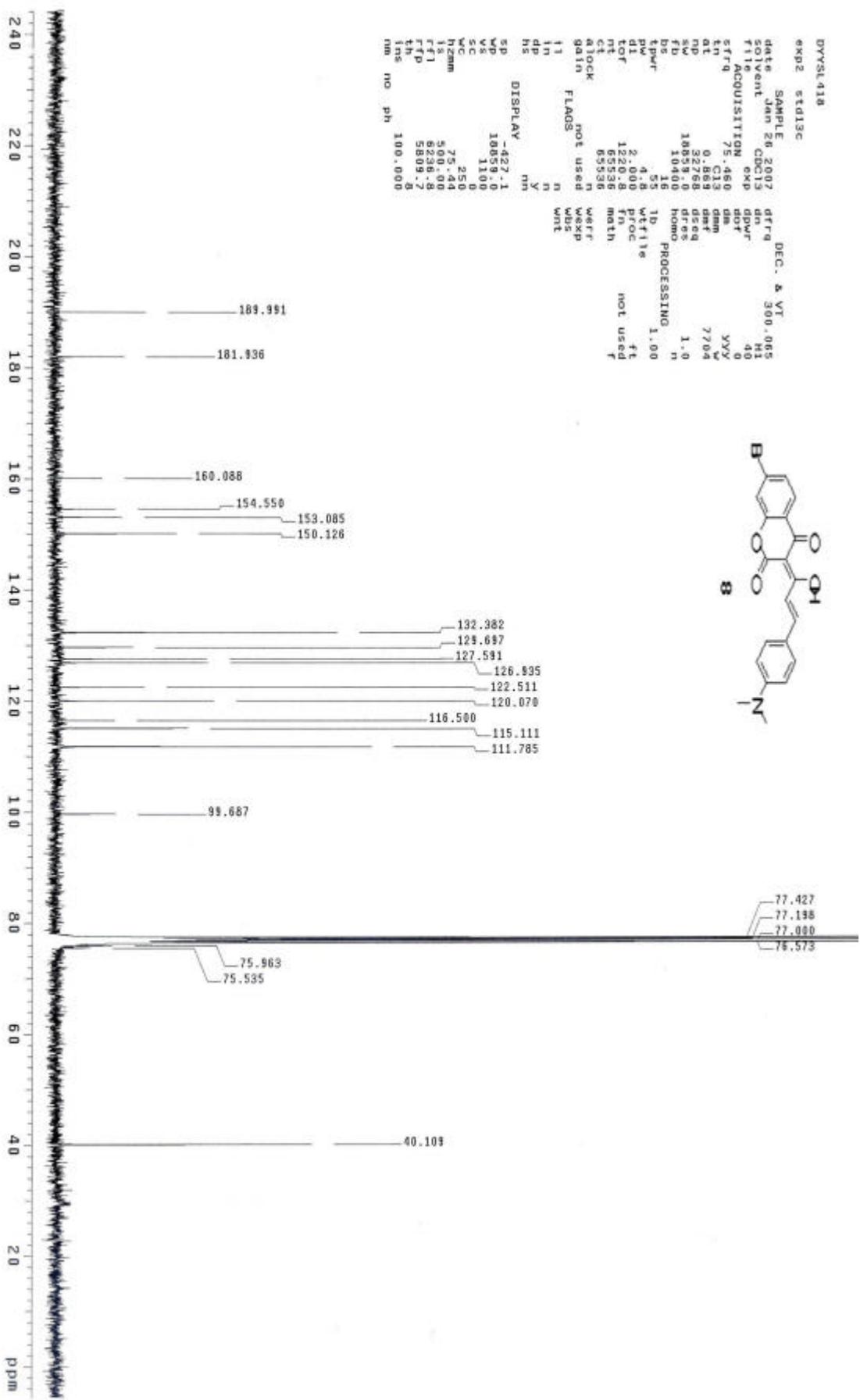
exp3 std1h

```

SAMPLE 23 2007 DEC. 3 300.063
date Jan 23 CDC13 dn HI
solvent exp 30
file ACQUISITION 0
sfrq 300.067 dm
IN 3.411 gmm
AC 2.4603 gmm 200
SW 8000.0 gres 1.0
FB 4400 homo
bs 4 1b PROCESSING 0.10
tpr 6.2 wfl16
pw 1650.0 f1
srf 16 math 65536
nt 16
ct 16 weff
atock n wepp
gain not used wds
f1 n wnt
f2 n
f3 n
f4 n
f5 n
f6 n
f7 n
f8 n
f9 n
f10 n
f11 n
f12 n
f13 n
f14 n
f15 n
f16 n
f17 n
f18 n
f19 n
f20 n
f21 n
f22 n
f23 n
f24 n
f25 n
f26 n
f27 n
f28 n
f29 n
f30 n
f31 n
f32 n
f33 n
f34 n
f35 n
f36 n
f37 n
f38 n
f39 n
f40 n
f41 n
f42 n
f43 n
f44 n
f45 n
f46 n
f47 n
f48 n
f49 n
f50 n
f51 n
f52 n
f53 n
f54 n
f55 n
f56 n
f57 n
f58 n
f59 n
f60 n
f61 n
f62 n
f63 n
f64 n
f65 n
f66 n
f67 n
f68 n
f69 n
f70 n
f71 n
f72 n
f73 n
f74 n
f75 n
f76 n
f77 n
f78 n
f79 n
f80 n
f81 n
f82 n
f83 n
f84 n
f85 n
f86 n
f87 n
f88 n
f89 n
f90 n
f91 n
f92 n
f93 n
f94 n
f95 n
f96 n
f97 n
f98 n
f99 n
f100 n
f101 n
f102 n
f103 n
f104 n
f105 n
f106 n
f107 n
f108 n
f109 n
f110 n
f111 n
f112 n
f113 n
f114 n
f115 n
f116 n
f117 n
f118 n
f119 n
f120 n
f121 n
f122 n
f123 n
f124 n
f125 n
f126 n
f127 n
f128 n
f129 n
f130 n
f131 n
f132 n
f133 n
f134 n
f135 n
f136 n
f137 n
f138 n
f139 n
f140 n
f141 n
f142 n
f143 n
f144 n
f145 n
f146 n
f147 n
f148 n
f149 n
f150 n
f151 n
f152 n
f153 n
f154 n
f155 n
f156 n
f157 n
f158 n
f159 n
f160 n
f161 n
f162 n
f163 n
f164 n
f165 n
f166 n
f167 n
f168 n
f169 n
f170 n
f171 n
f172 n
f173 n
f174 n
f175 n
f176 n
f177 n
f178 n
f179 n
f180 n
f181 n
f182 n
f183 n
f184 n
f185 n
f186 n
f187 n
f188 n
f189 n
f190 n
f191 n
f192 n
f193 n
f194 n
f195 n
f196 n
f197 n
f198 n
f199 n
f200 n
f201 n
f202 n
f203 n
f204 n
f205 n
f206 n
f207 n
f208 n
f209 n
f210 n
f211 n
f212 n
f213 n
f214 n
f215 n
f216 n
f217 n
f218 n
f219 n
f220 n
f221 n
f222 n
f223 n
f224 n
f225 n
f226 n
f227 n
f228 n
f229 n
f230 n
f231 n
f232 n
f233 n
f234 n
f235 n
f236 n
f237 n
f238 n
f239 n
f240 n
f241 n
f242 n
f243 n
f244 n
f245 n
f246 n
f247 n
f248 n
f249 n
f250 n
f251 n
f252 n
f253 n
f254 n
f255 n
f256 n
f257 n
f258 n
f259 n
f260 n
f261 n
f262 n
f263 n
f264 n
f265 n
f266 n
f267 n
f268 n
f269 n
f270 n
f271 n
f272 n
f273 n
f274 n
f275 n
f276 n
f277 n
f278 n
f279 n
f280 n
f281 n
f282 n
f283 n
f284 n
f285 n
f286 n
f287 n
f288 n
f289 n
f290 n
f291 n
f292 n
f293 n
f294 n
f295 n
f296 n
f297 n
f298 n
f299 n
f300 n
f301 n
f302 n
f303 n
f304 n
f305 n
f306 n
f307 n
f308 n
f309 n
f310 n
f311 n
f312 n
f313 n
f314 n
f315 n
f316 n
f317 n
f318 n
f319 n
f320 n
f321 n
f322 n
f323 n
f324 n
f325 n
f326 n
f327 n
f328 n
f329 n
f330 n
f331 n
f332 n
f333 n
f334 n
f335 n
f336 n
f337 n
f338 n
f339 n
f340 n
f341 n
f342 n
f343 n
f344 n
f345 n
f346 n
f347 n
f348 n
f349 n
f350 n
f351 n
f352 n
f353 n
f354 n
f355 n
f356 n
f357 n
f358 n
f359 n
f360 n
f361 n
f362 n
f363 n
f364 n
f365 n
f366 n
f367 n
f368 n
f369 n
f370 n
f371 n
f372 n
f373 n
f374 n
f375 n
f376 n
f377 n
f378 n
f379 n
f380 n
f381 n
f382 n
f383 n
f384 n
f385 n
f386 n
f387 n
f388 n
f389 n
f390 n
f391 n
f392 n
f393 n
f394 n
f395 n
f396 n
f397 n
f398 n
f399 n
f400 n
f401 n
f402 n
f403 n
f404 n
f405 n
f406 n
f407 n
f408 n
f409 n
f410 n
f411 n
f412 n
f413 n
f414 n
f415 n
f416 n
f417 n
f418 n
f419 n
f420 n
f421 n
f422 n
f423 n
f424 n
f425 n
f426 n
f427 n
f428 n
f429 n
f430 n
f431 n
f432 n
f433 n
f434 n
f435 n
f436 n
f437 n
f438 n
f439 n
f440 n
f441 n
f442 n
f443 n
f444 n
f445 n
f446 n
f447 n
f448 n
f449 n
f450 n
f451 n
f452 n
f453 n
f454 n
f455 n
f456 n
f457 n
f458 n
f459 n
f460 n
f461 n
f462 n
f463 n
f464 n
f465 n
f466 n
f467 n
f468 n
f469 n
f470 n
f471 n
f472 n
f473 n
f474 n
f475 n
f476 n
f477 n
f478 n
f479 n
f480 n
f481 n
f482 n
f483 n
f484 n
f485 n
f486 n
f487 n
f488 n
f489 n
f490 n
f491 n
f492 n
f493 n
f494 n
f495 n
f496 n
f497 n
f498 n
f499 n
f500 n
f501 n
f502 n
f503 n
f504 n
f505 n
f506 n
f507 n
f508 n
f509 n
f510 n
f511 n
f512 n
f513 n
f514 n
f515 n
f516 n
f517 n
f518 n
f519 n
f520 n
f521 n
f522 n
f523 n
f524 n
f525 n
f526 n
f527 n
f528 n
f529 n
f530 n
f531 n
f532 n
f533 n
f534 n
f535 n
f536 n
f537 n
f538 n
f539 n
f540 n
f541 n
f542 n
f543 n
f544 n
f545 n
f546 n
f547 n
f548 n
f549 n
f550 n
f551 n
f552 n
f553 n
f554 n
f555 n
f556 n
f557 n
f558 n
f559 n
f560 n
f561 n
f562 n
f563 n
f564 n
f565 n
f566 n
f567 n
f568 n
f569 n
f570 n
f571 n
f572 n
f573 n
f574 n
f575 n
f576 n
f577 n
f578 n
f579 n
f580 n
f581 n
f582 n
f583 n
f584 n
f585 n
f586 n
f587 n
f588 n
f589 n
f590 n
f591 n
f592 n
f593 n
f594 n
f595 n
f596 n
f597 n
f598 n
f599 n
f600 n
f601 n
f602 n
f603 n
f604 n
f605 n
f606 n
f607 n
f608 n
f609 n
f610 n
f611 n
f612 n
f613 n
f614 n
f615 n
f616 n
f617 n
f618 n
f619 n
f620 n
f621 n
f622 n
f623 n
f624 n
f625 n
f626 n
f627 n
f628 n
f629 n
f630 n
f631 n
f632 n
f633 n
f634 n
f635 n
f636 n
f637 n
f638 n
f639 n
f640 n
f641 n
f642 n
f643 n
f644 n
f645 n
f646 n
f647 n
f648 n
f649 n
f650 n
f651 n
f652 n
f653 n
f654 n
f655 n
f656 n
f657 n
f658 n
f659 n
f660 n
f661 n
f662 n
f663 n
f664 n
f665 n
f666 n
f667 n
f668 n
f669 n
f670 n
f671 n
f672 n
f673 n
f674 n
f675 n
f676 n
f677 n
f678 n
f679 n
f680 n
f681 n
f682 n
f683 n
f684 n
f685 n
f686 n
f687 n
f688 n
f689 n
f690 n
f691 n
f692 n
f693 n
f694 n
f695 n
f696 n
f697 n
f698 n
f699 n
f700 n
f701 n
f702 n
f703 n
f704 n
f705 n
f706 n
f707 n
f708 n
f709 n
f710 n
f711 n
f712 n
f713 n
f714 n
f715 n
f716 n
f717 n
f718 n
f719 n
f720 n
f721 n
f722 n
f723 n
f724 n
f725 n
f726 n
f727 n
f728 n
f729 n
f730 n
f731 n
f732 n
f733 n
f734 n
f735 n
f736 n
f737 n
f738 n
f739 n
f740 n
f741 n
f742 n
f743 n
f744 n
f745 n
f746 n
f747 n
f748 n
f749 n
f750 n
f751 n
f752 n
f753 n
f754 n
f755 n
f756 n
f757 n
f758 n
f759 n
f760 n
f761 n
f762 n
f763 n
f764 n
f765 n
f766 n
f767 n
f768 n
f769 n
f770 n
f771 n
f772 n
f773 n
f774 n
f775 n
f776 n
f777 n
f778 n
f779 n
f780 n
f781 n
f782 n
f783 n
f784 n
f785 n
f786 n
f787 n
f788 n
f789 n
f790 n
f791 n
f792 n
f793 n
f794 n
f795 n
f796 n
f797 n
f798 n
f799 n
f800 n
f801 n
f802 n
f803 n
f804 n
f805 n
f806 n
f807 n
f808 n
f809 n
f810 n
f811 n
f812 n
f813 n
f814 n
f815 n
f816 n
f817 n
f818 n
f819 n
f820 n
f821 n
f822 n
f823 n
f824 n
f825 n
f826 n
f827 n
f828 n
f829 n
f830 n
f831 n
f832 n
f833 n
f834 n
f835 n
f836 n
f837 n
f838 n
f839 n
f840 n
f841 n
f842 n
f843 n
f844 n
f845 n
f846 n
f847 n
f848 n
f849 n
f850 n
f851 n
f852 n
f853 n
f854 n
f855 n
f856 n
f857 n
f858 n
f859 n
f860 n
f861 n
f862 n
f863 n
f864 n
f865 n
f866 n
f867 n
f868 n
f869 n
f870 n
f871 n
f872 n
f873 n
f874 n
f875 n
f876 n
f877 n
f878 n
f879 n
f880 n
f881 n
f882 n
f883 n
f884 n
f885 n
f886 n
f887 n
f888 n
f889 n
f890 n
f891 n
f892 n
f893 n
f894 n
f895 n
f896 n
f897 n
f898 n
f899 n
f900 n
f901 n
f902 n
f903 n
f904 n
f905 n
f906 n
f907 n
f908 n
f909 n
f910 n
f911 n
f912 n
f913 n
f914 n
f915 n
f916 n
f917 n
f918 n
f919 n
f920 n
f921 n
f922 n
f923 n
f924 n
f925 n
f926 n
f927 n
f928 n
f929 n
f930 n
f931 n
f932 n
f933 n
f934 n
f935 n
f936 n
f937 n
f938 n
f939 n
f940 n
f941 n
f942 n
f943 n
f944 n
f945 n
f946 n
f947 n
f948 n
f949 n
f950 n
f951 n
f952 n
f953 n
f954 n
f955 n
f956 n
f957 n
f958 n
f959 n
f960 n
f961 n
f962 n
f963 n
f964 n
f965 n
f966 n
f967 n
f968 n
f969 n
f970 n
f971 n
f972 n
f973 n
f974 n
f975 n
f976 n
f977 n
f978 n
f979 n
f980 n
f981 n
f982 n
f983 n
f984 n
f985 n
f986 n
f987 n
f988 n
f989 n
f990 n
f991 n
f992 n
f993 n
f994 n
f995 n
f996 n
f997 n
f998 n
f999 n
f1000 n

```

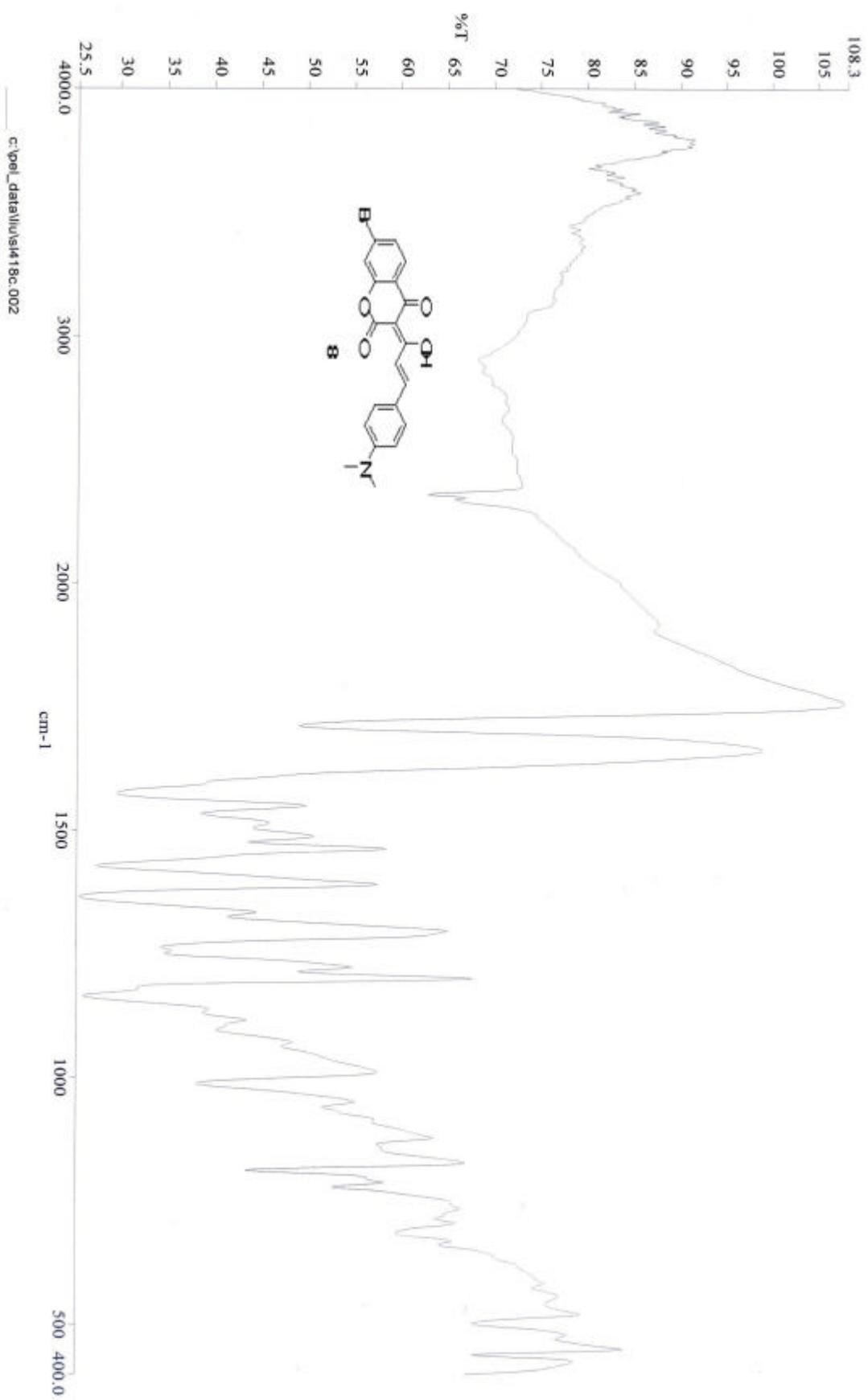




```

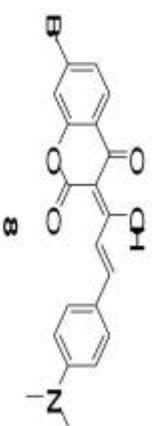
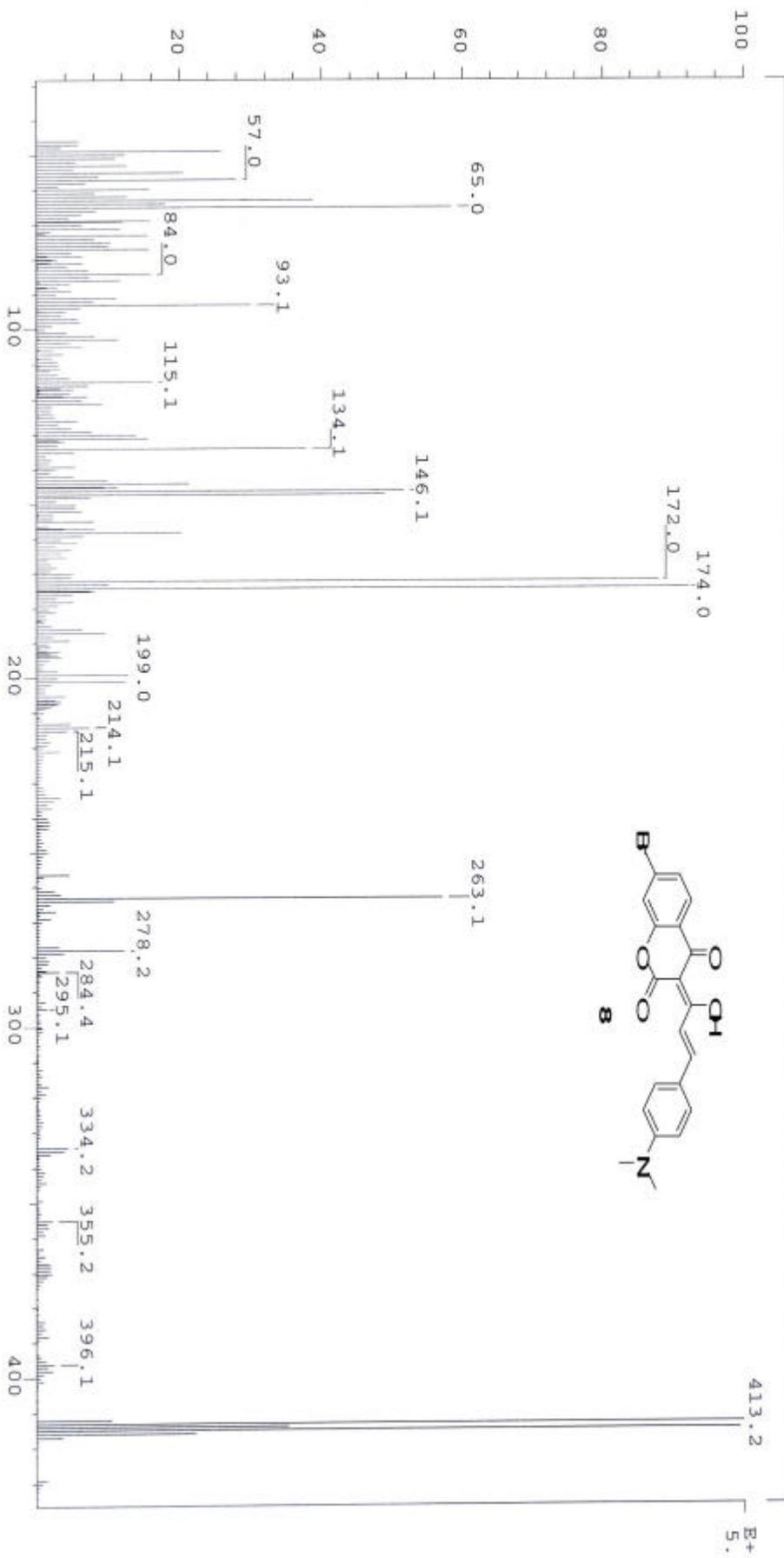
DVPYSL418
EXP2 STD13C
SAMPLE Jan 26 2007 DEC. & VT 300.005
SOLVENT CDCl3 dn dn H1
F1 ACQUISITION exp d1 d1 40
SFRQ 75.450 da da YXX
EN C13 dam 7704
AT 0.869 det
NP 32768 dseq 1.0
FW 100040 Hres
BS 10940 Homo
ts 55 1b wt11e
pw 9.8 proc
d1 2.000 f1
LOF 120.8 fn not used f
CT 8536 math
ALOCK not used weff
gain not used wbs
FLAGS n Wnt
11 n
1n n
1p n
1s Y
1t Y
1u n
1v n
1w n
1x n
1y n
1z n
DISPLAY -427.1 nm
SP 10059.0
VP 1100
VC 250
VSC 250
VSCM 75.44
IS 500.00
FFI 6236.8
FFP 5809.7
fh 8
ns no ph 100.000
nm

```



SPEC: 1e14618
 Samp: DYYSI418
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper:
 Base: 413.2
 Norm: 413.2
 Peak: 3645.00 mmu

07-Feb-07
 Elapse: 03:33.8
 Start: 17:40:06
 Inlet: 93
 Masses: 117
 #peaks: 45 > 500



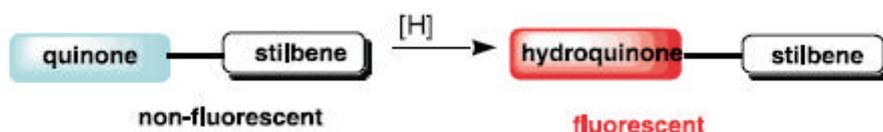
第二部分、?? 衍生物應用於氧化還原開關之研究

Part II、 Rational Design of Naphthoquinone-based Derivatives
as Potential Redox Switches.

壹、緒論

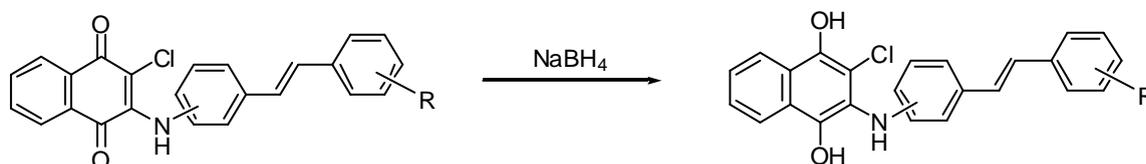
根據廣義氧化還原理論，衍生出溶液中部份有機酸鹼的電極電勢，利用這些電勢，定量地比較酸鹼的氧化性和還原性的強弱；定量地判斷反應的方向和計算反應的平衡常數，使化學反應得到進一步系統化。一般化合物的氧化態與還原態具有不同的顏色時，我們便可透過電壓的控制，而獲得物體顏色的改變。一個理想的氧化還原開關應具備下列條件：(1) 良好的固有記憶效應，當元件變成開路(ON)時，顏色能保持、(2) 良好的顏色對比度、(3) 低開關電壓、(4) 低耗電量、(5) 快速反應時間、(6) 耐久性好。

一個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。根據文獻報導，我們知道 naphthoquinone 與 dihydroxynaphthalene 之間容易發生氧化還原反應的特性¹，過去也有數個例子的研究，例如 2003 年，Bittner² 等人以 quinone 及 stilbene 合成一個新型態的施體-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，設計架構如圖一。



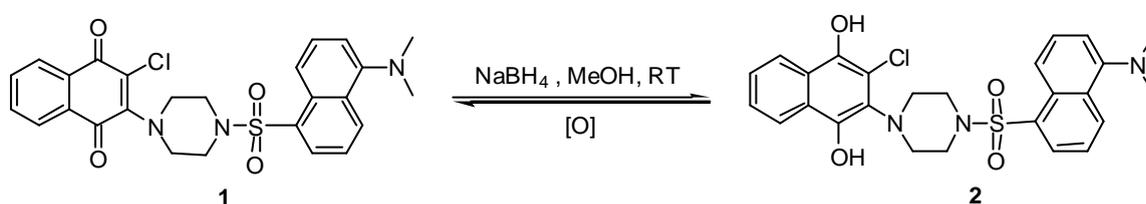
圖一、*N*-hydroquinone-stilbene systems 設計原理

Quinone 是很好的電子受體，會使螢光消光³⁻⁵，在電流的資料當中，與電子的轉移機制一致^{6,7}，而且抑制的效率藉由氧化還原的電位，形成一符合 quinone-hydroquinone 的系統。Stilbene 激發態造成內部的螢光放射，分子內電子轉移不是藉由碰撞產生，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，形成一符合 stilbene-linked hydroquinones，便可以減少或是移去這個抑制的效應。chloro-naphthoquinone 化合物螢光完全被抑制，當 quinonic 部份被還原成 hydroquinonic 部分即重現強烈的螢光，如圖二所表示的。



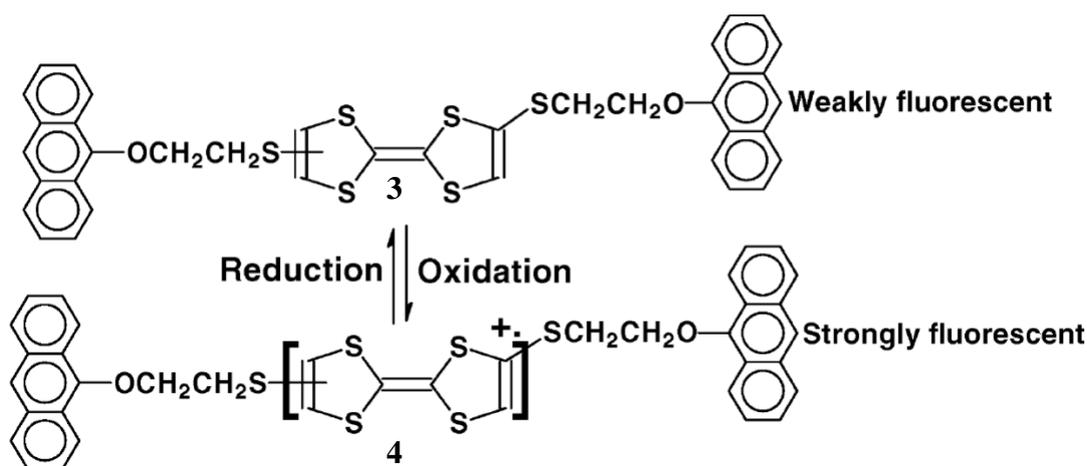
圖二、*N*-hydroquinonyl aminostilbene 之還原現象

2005 年，Bittner⁸ 等人進一步合成以 2-chloro-1,4-naphthoquinone 為主體的新有機分子系統作為一氧化還原開關，在結構上含有一螢光基團 5-dimethylaminonaphthalene 連非共軛的 piperazine。在室溫下以化合物 1 形式存在時，螢光會被完全抑制。當加入還原劑硼氫化鈉後，將其還原成 hydroquinone 使強烈螢光出現，如圖三：

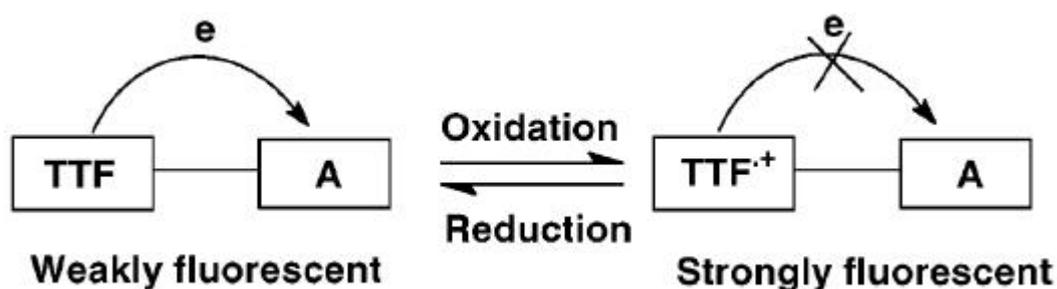


圖三、以2-chloro-1,4-naphthoquinone 為主體的氧化還原開關

2004 年，Zhu⁹ 等人合成出具有 tetrathiafulvalene (TTF) 和 anthracene 之主體的氧化還原開關，如圖四所示。其氧化還原開關之工作機制以圖五表示：(1)光激發後造成的電子轉移反應(photoinduced electron transfer (PET))，使得從 TTF 的單體成為 A 單體的激發態，這些 D-A 化合物在氧化前呈現出微弱的螢光；(2) 在氧化之後，TTF 的單體之電子施體的能力減弱，如此 PET 反應將被制止，導致螢光增強；(3) 將 TTF 的陽離子還原成中性的 TTF 單體會導致螢光減弱。TTF 和 TTF 的陽離子自由基之間的轉換是可逆的，所以此類的氧化還原開關的作用是可逆的。



圖四、TTF 和 anthracene 之主體的氧化還原開關

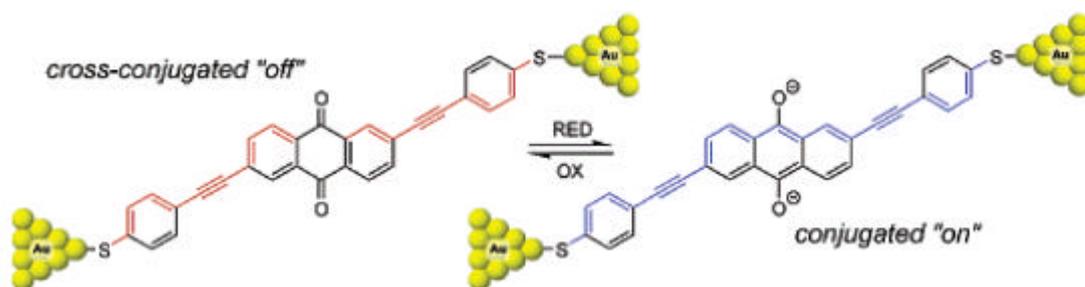


圖五、TTF 形式電子施體的氧化還原開關

化合物 3 藉由化學的氧化反應能夠增強螢光，更重要地，化合物 3 的螢光強度可藉由連續的電化學氧化和還原反應可逆地被控制。

2006 年，Hummelen¹⁰ 等人合成具有 anthraquinone 為中心和末端為 thioacetyl 群的分子金屬絲，形成可逆的電化學開關，經由兩個電子的氧化和還原反應，從交錯的共軛變為線性的共軛。這項特性運用在分子的電子裝置上，以 anthraquinone 為基礎的金屬絲，能夠用來

當作控制氧化還原的開關。長遠的目標是利用此分子應用在電子裝置，藉由導電性為一可逆的氧化還原開關，如圖六所示。

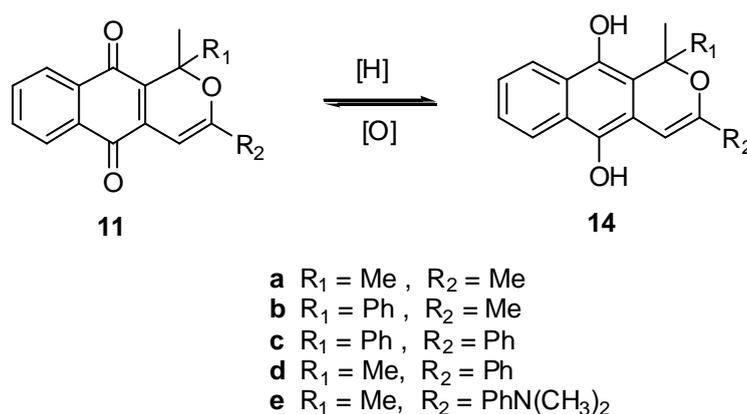


圖六、具有 anthraquinone 為中心和末端為 thioacetyl 群的分子金屬絲之氧化還原開關

由上述四個例子得知大部分氧化還原開關皆由 naphthoquinone、anthraquinone 和 tetrathiafulvalene 為主體，藉由共軛的間隔，使兩種單體能夠被連接，形成氧化還原開關化合物。故我們利用 naphthoquinone 與 dihydroxynaphthalene 之間容易發生氧化還原反應的特性，設計合成以 naphthoquinone 為基本架構的潛在性之氧化還原開關，希望增加其螢光的強度及顏色的變化。

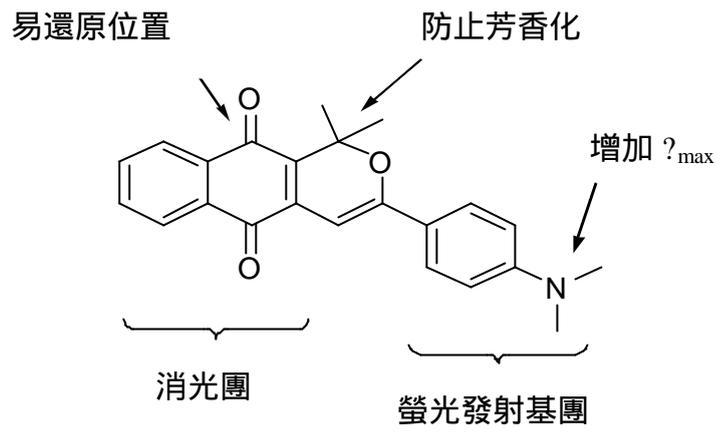
貳、研究動機

我們藉由 naphthoquinone 與 dihydroxynaphthalene 之間容易發生氧化還原反應的特性，設計合成以 naphthoquinone 為基本架構的潛在性之氧化還原開關，如圖七所示。



圖七、潛在性氧化還原開關之示意圖¹¹

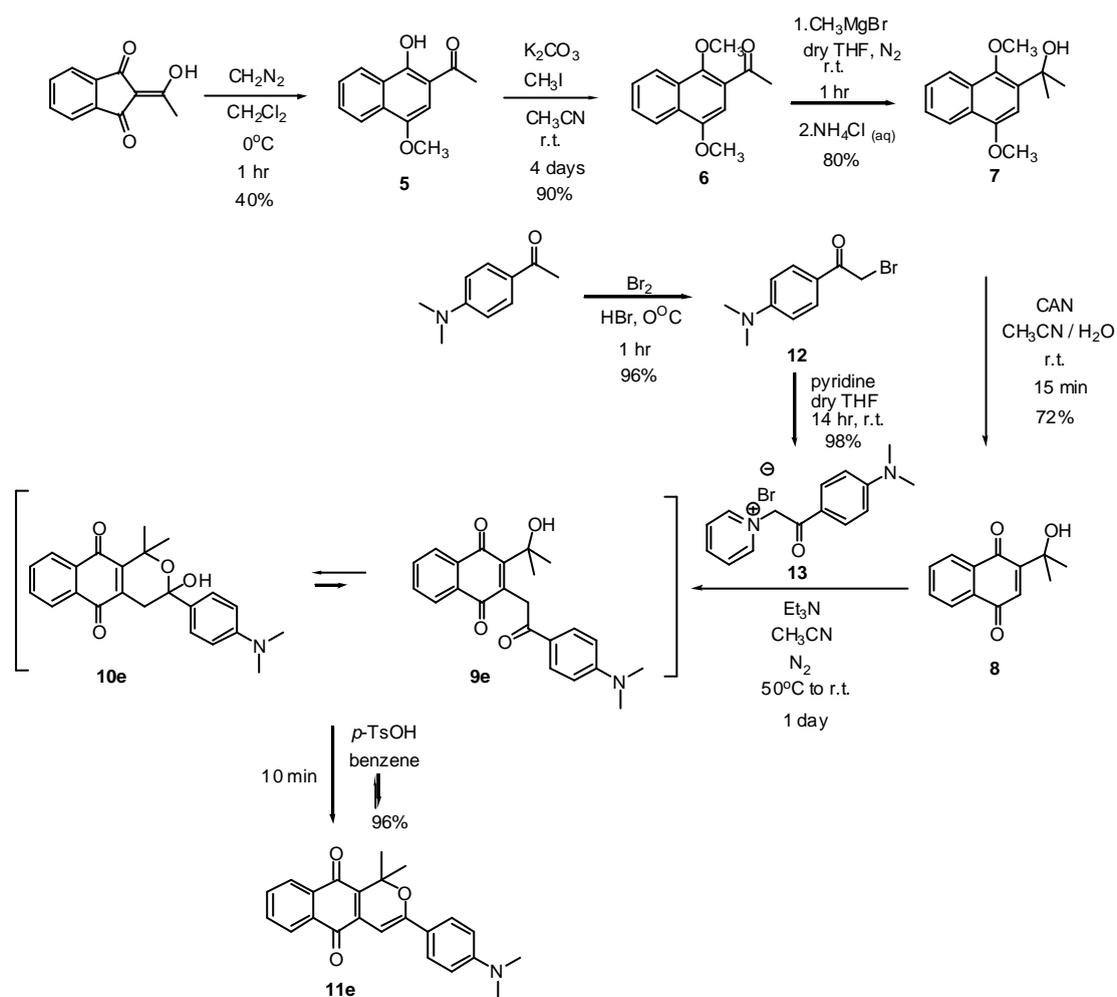
另外我們希望增加還原前後螢光的強度及顏色的變化，故我們設計化合物**11e**，如圖八所示。?? 會抑制螢光，故我們在苯環對位位置設計*N,N*-二甲基氮取代基為螢光發射基團，是並予增加UV_{max}的吸收波長，使改變其顏色變化。



圖八、設計包含??及氨基苯的氧化還原開關系統

?、結果與討論

在應用於材料方面，我們設計合成潛在性的氧化還原開關之化合物 **11e**，其合成方法如圖九所示。

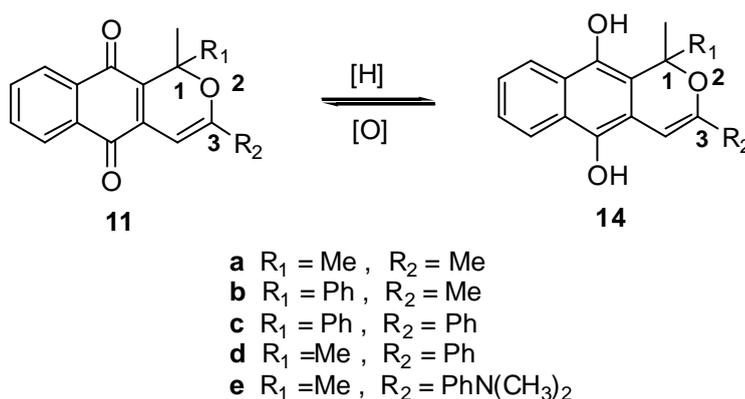


圖九、化合物 **11e** 之合成途徑

我們將購得 2-acetyl-1,3-indanedione 溶入二氯甲烷中，在冰浴下加入溶於乙醚的重氮甲烷 (diazomethane) (由 *N*-甲基-*N*-亞硝基對甲苯磺醯胺 (diazald) 產生)，慢慢地回到室溫，反應約1小時，濃縮抽乾，利用管柱色層分離得到化合物5。再將純化過的化合物5溶於氘甲烷中並加入乾燥過的碳酸鉀攪拌，再加入過量甲基碘，於室溫下反應 4 天，便可得到化合物 6。化合物 6 在室溫下加入乾燥過 tetrahydrofuran (THF) 並通入氮氣攪拌約 15 分鐘，始滴入 methylmagnesium bromide solution，待反應結束後加入飽和氯化氨水溶液中止反應，透過管柱色層分離即可得到產物7。接下來將化合物7溶於氘甲烷和水 (1 : 1) 中，在室溫下加入 cerium(IV) ammonium nitrate (CAN) 攪拌，反應約15分鐘後即可得到化合物8。另外將購得的 4'-*N,N*-dimethylaminoacetophenone 溶於 48% 溴化氫水溶液中，在冰浴中慢慢加入溴，反應約1小時，加水及二氯甲烷萃取，調pH值至中性，有機層以無水硫酸鎂乾燥、濃縮後，過濾得黃色固體化合物12。再將化合物12溶於丙酮中，在加入吡啶攪拌迴流6小時，將反應回於室溫中，過濾得黃色固體化合物13。最後，把化合物8溶於氘甲烷中加入化合物13，通N₂氣體約15分鐘，在 50 °C 下慢慢滴入三乙基胺，反應約1-2小時後回到室溫，反應約1天，就可以得到混合物9e和10e，只要將混合物溶於苯中，加催化量的 *p*-toluenesulfonic acid

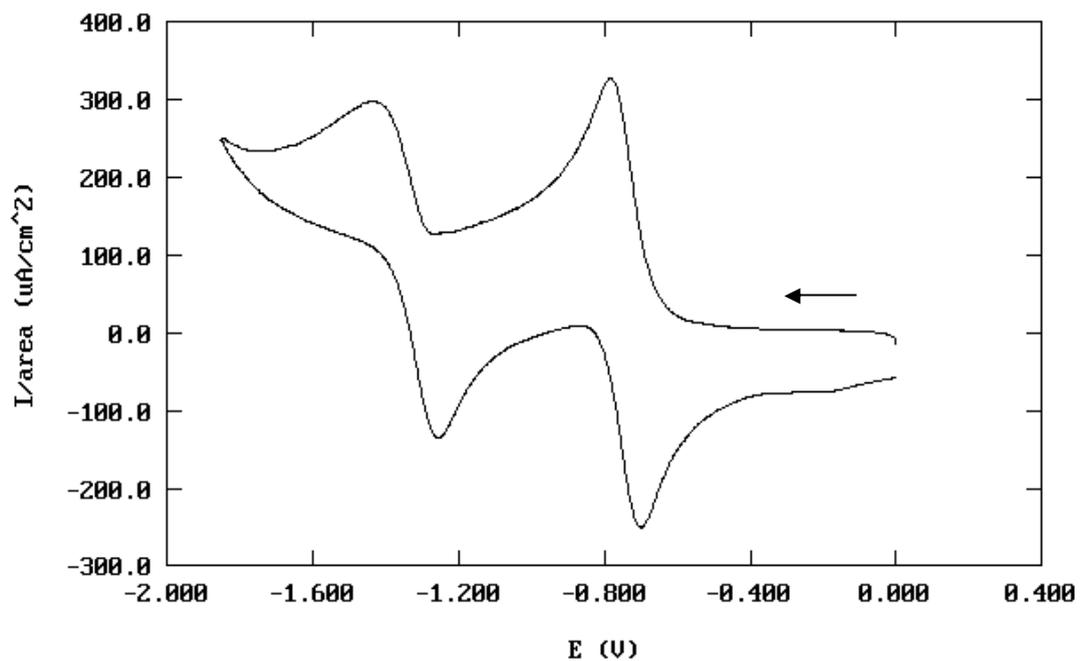
monohydrate (*p*-TsOH · H₂O) 加熱迴流，反應約5-10分鐘，即可得到化合物**11e**。

我們預期所設計的化合物 **11a-e** 可以成為潛在之氧化還原開關，如圖十所示。

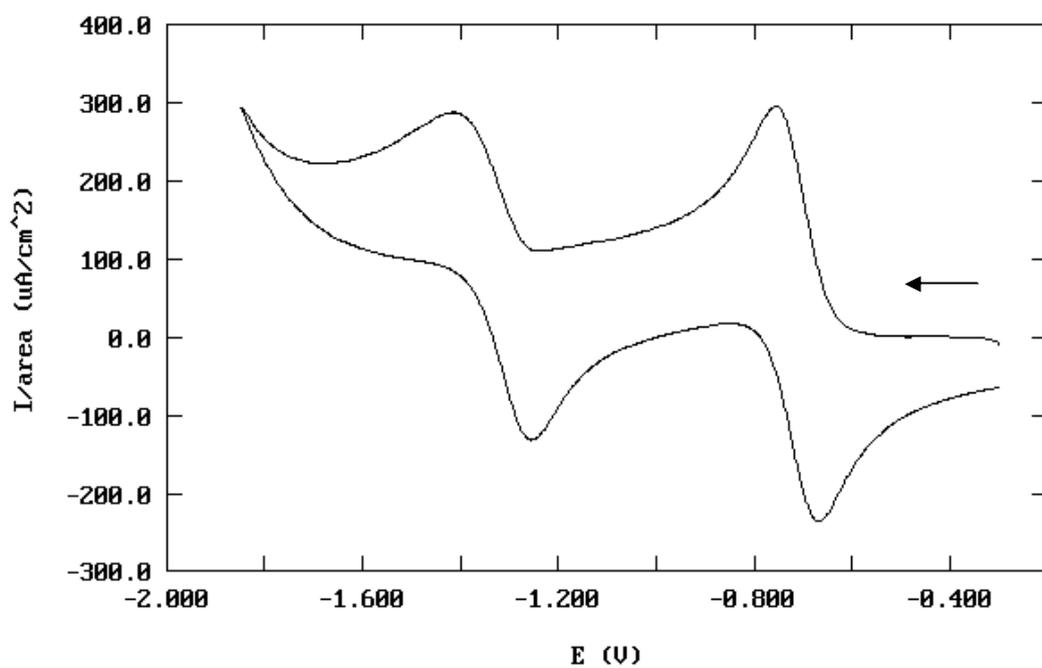


圖十、化合物 **11a-e** 的氧化還原反應示意圖 ¹¹

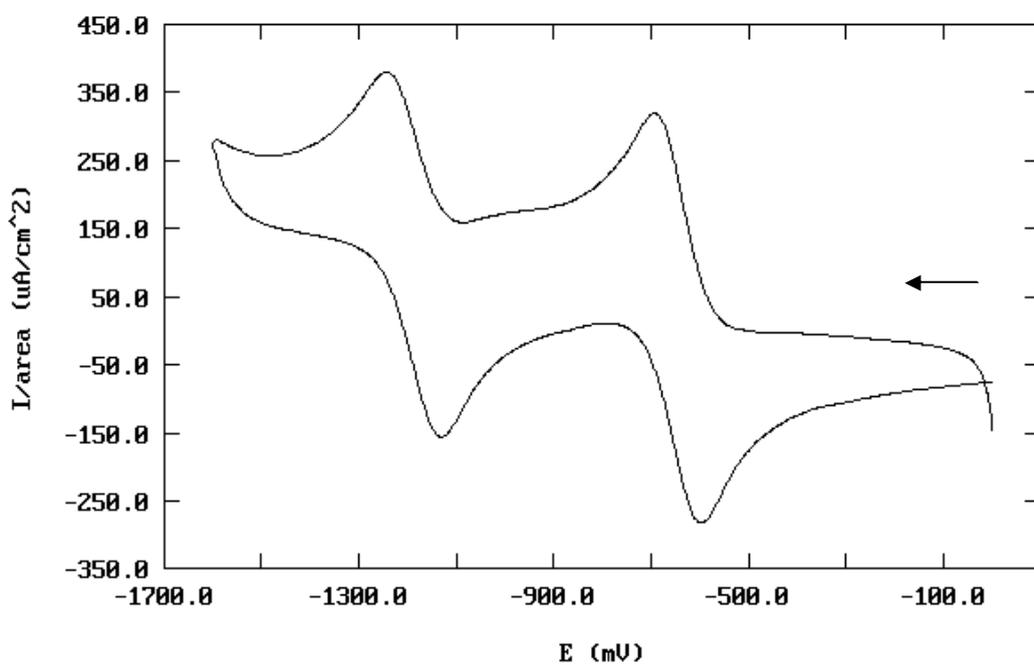
所以我們利用循環伏安法偵測化合物 **11a-e** 是否有氧化還原性質，所得的循環伏安圖譜 (cyclic voltammograms, CV) 顯示於圖十一至圖十五。測得的化合物 **11a-e** 發現都有二對明顯的氧化還原吸收峰，其還原電位分別為 **11a** -0.74V、-1.34V；**11b** -0.71V、-1.34V；**11c** -0.65V、-1.19V；**11d** -0.69V、-1.31V；**11e** -0.76V、-1.34V，我們由 CV 圖(表一)得知在 C-1 及 C-3 位置取代基若改為苯基，則氧化還原性質明顯且電位朝向正電位偏移；而化合物 **11e** 將 C-3 位置取代基改為 *N,N*-dimethylaminobenzene，會較取代基為苯基不易被氧化還原。



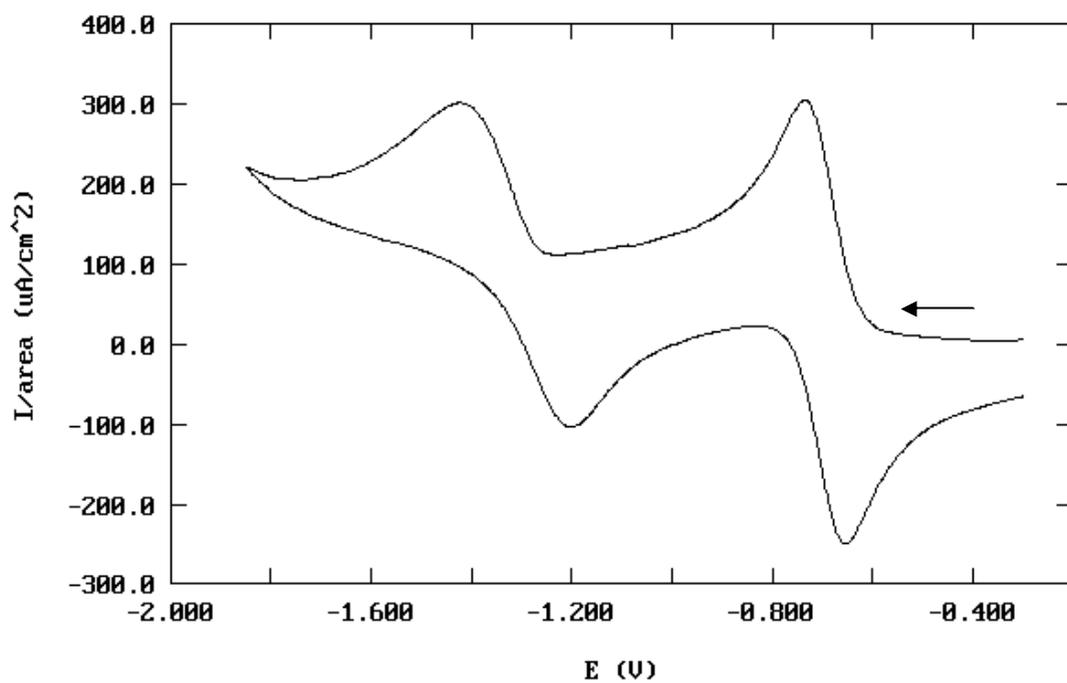
圖十一、化合物 11a 在 氫 甲 烷 以 tetrabutylammonium hexafluorophosphate 作為電解質；掃描速率為 100 Mv/s 之 CV 圖譜



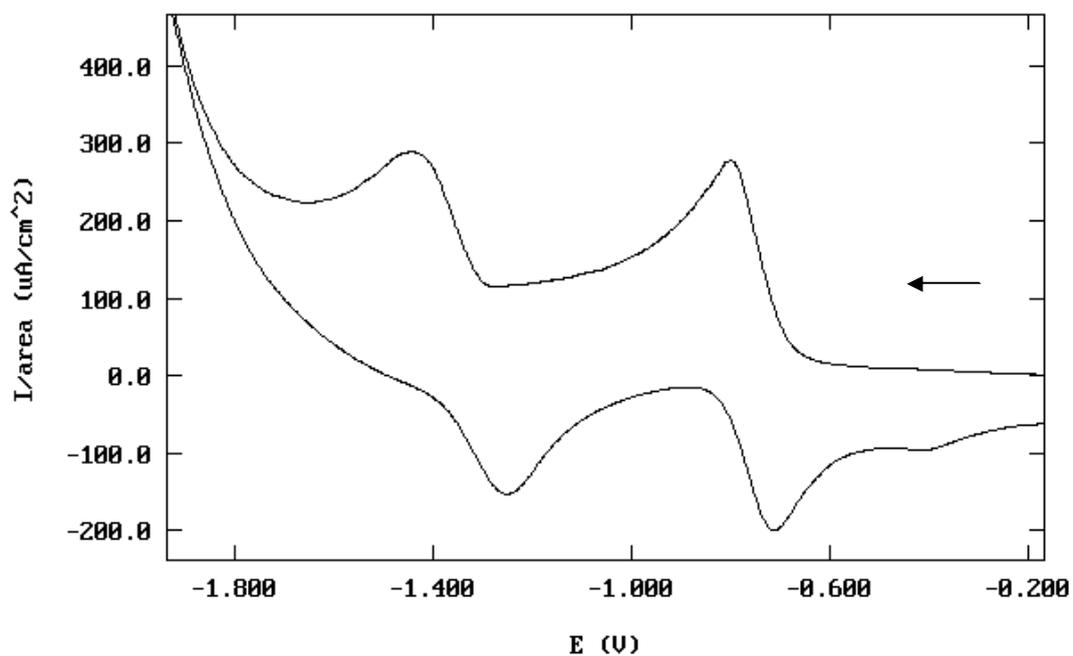
圖十二、化合物 11b 之 CV 圖譜



圖十三、化合物 11c 之 CV 圖譜



圖十四、化合物 11d 之 CV 圖譜

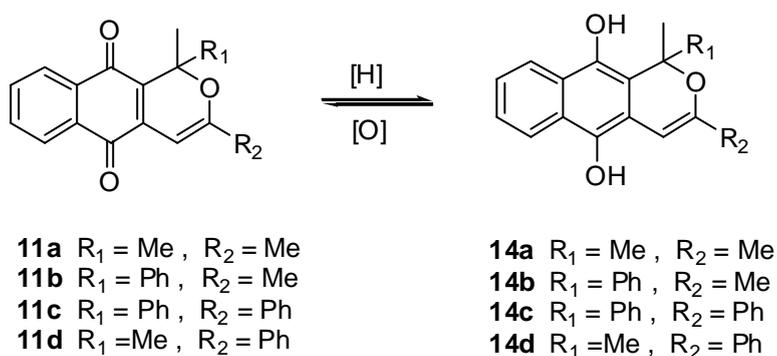


圖十五、化合物 11e 之 CV 圖譜

表一、11a-e 的還原電位對照表

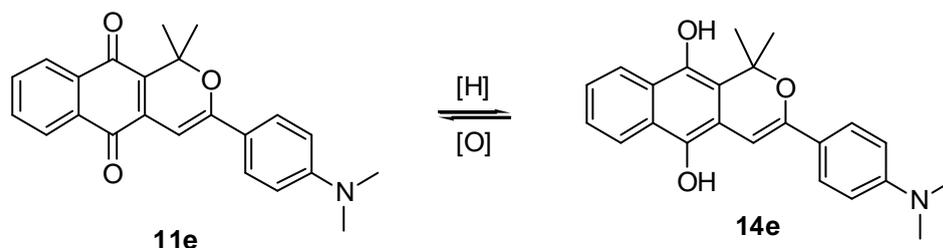
化合物	$E^{0.1}$ (V)	$E^{0.2}$ (V)
11a	-0.74	-1.34
11b	-0.71	-1.34
11c	-0.65	-1.19
11d	-0.69	-1.31
11e	-0.76	-1.34

根據文獻報導，我們利用甲醇當溶液與硼氫化鈉為電子提供者來表現還原反應，預期希望將化合物 11a-d 還原成化合物 14a-d，而化合物 14a-d 仍會再氧化成化合物 11a-d。在實驗過程中也正如我們所預期，化合物溶於甲醇並加入硼氫化鈉，在均勻搖晃數秒後起始物在溶劑下迅速由紅色變為黃色如圖十六所示。



圖十六、化合物 11a-d 與 14a-d 之間氧化還原的顏色變化

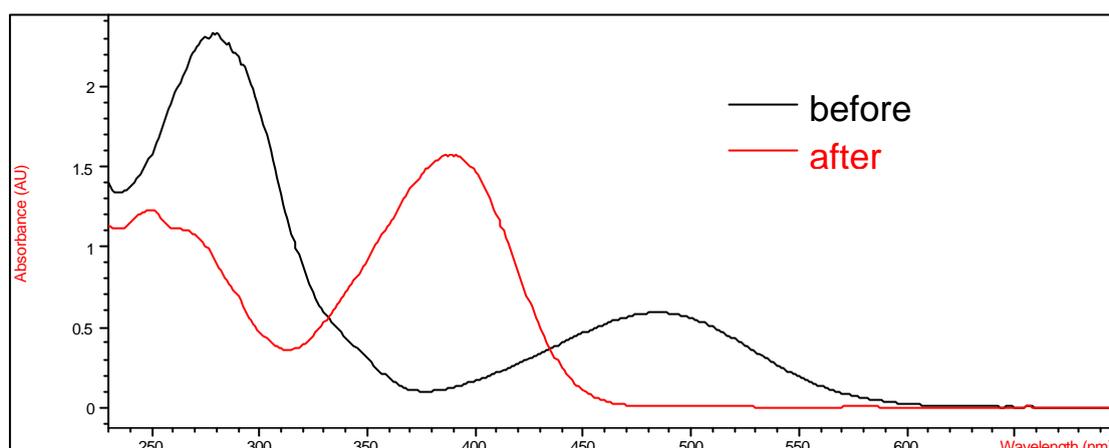
將化合物 11e 一樣以甲醇當溶劑，加入硼氫化鈉，在溶劑下迅速由藍色變為橘紅色如圖十七（左）所示。我們將化合物 11e 及化合物 14e 在 UV 長波下照射可知化合物 11e 沒有螢光，因?? 會抑制螢光，而化合物 14e 有紅色的螢光，是因為 naphthoquinone 還原至 dihydroxynaphthalene 使產生共軛，且 C-3 有 *N,N*-二甲基氨基為螢光發色基團所致，如圖十七（右）。



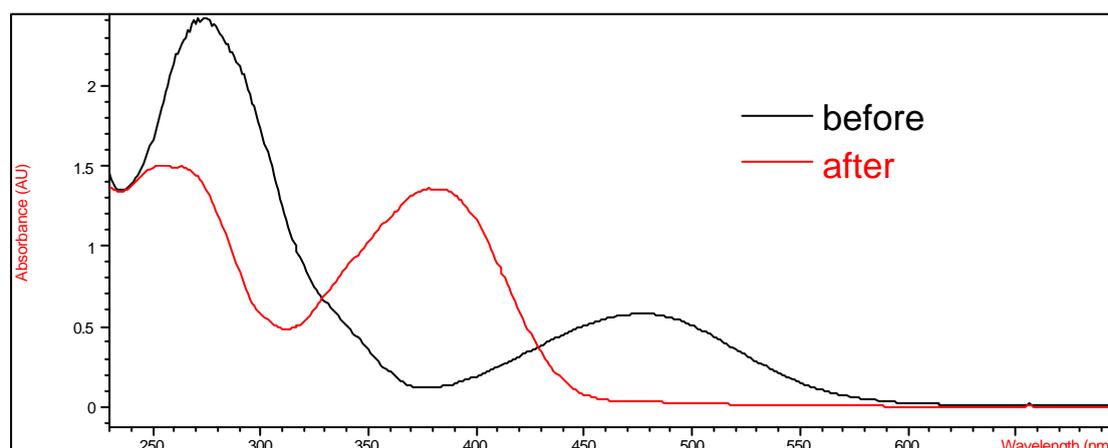
圖十七、化合物 11e 與 14e 之間氧化還原的顏色變化（左）及螢光變化（右）

由 UV 吸收光譜證明，化合物 11a 在甲醇中有無硼氫化鈉下有不同的結構產生。在無硼氫化鈉參與反應時， $\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}$ ，顏色為

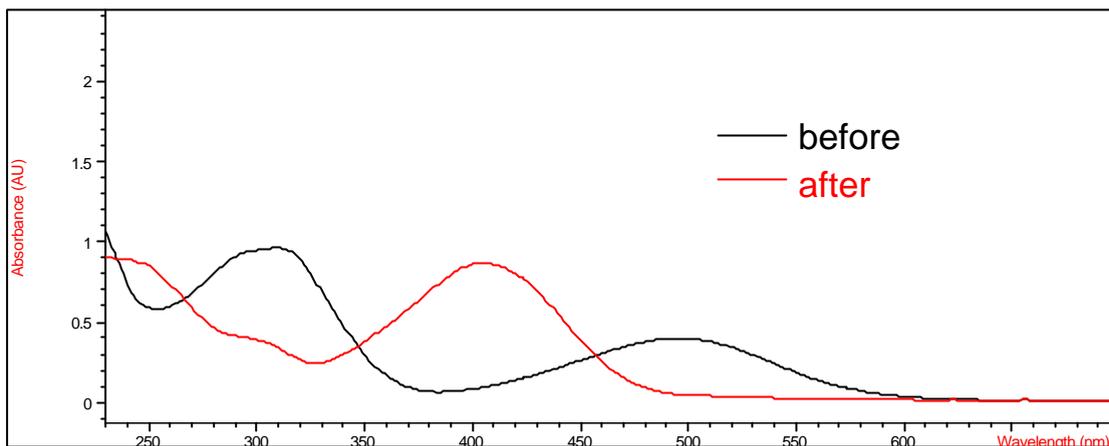
紅色；在硼氫化鈉參與反應後，波長 485 nm 吸收位置有明顯消失而出現另一吸收峰，其波長 389 nm，顏色為黃色，證明結構確實產生變化。其他化合物 **11a-e** 也都有氧化還原變化如圖十八至二十二所示，其吸收波長分別表示於表二。



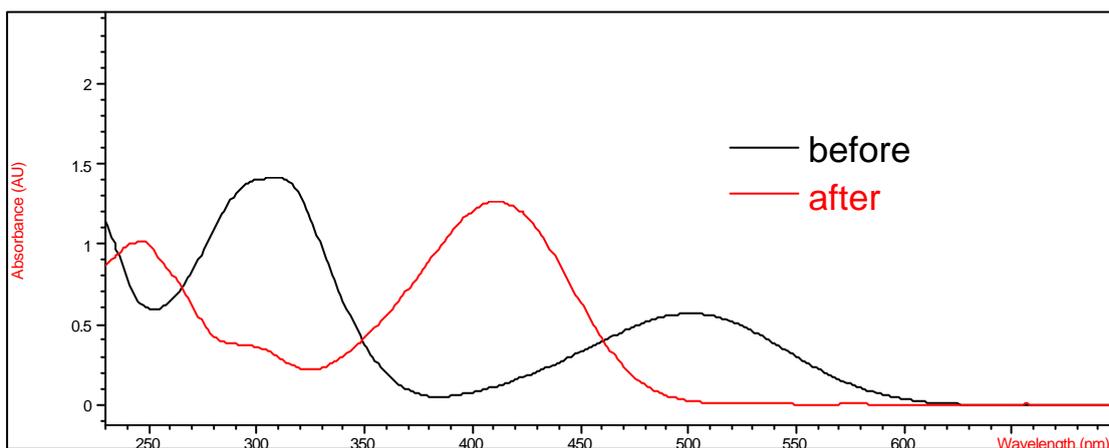
圖十八、化合物 **11a** 還原前後時的 UV 吸收光譜圖



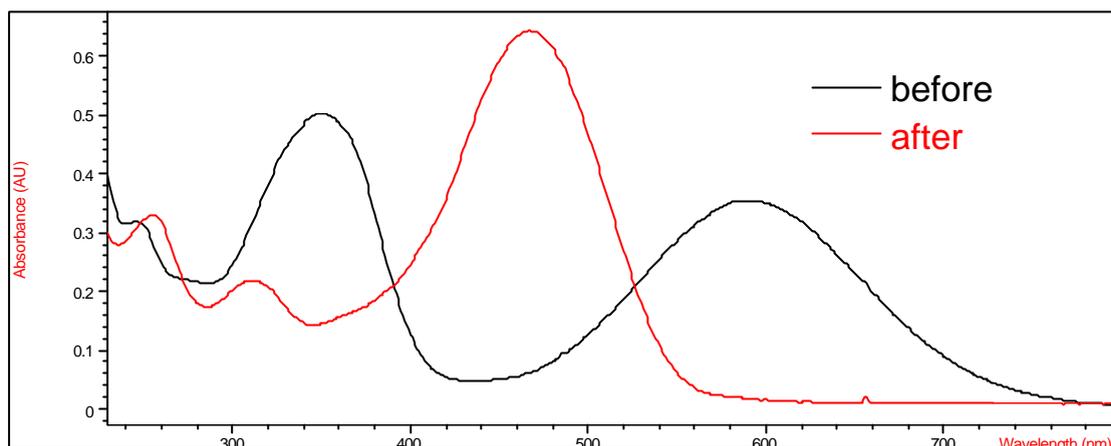
圖十九、化合物 **11b** 還原前後時的 UV 吸收光譜圖



圖二十、化合物 11c 還原前後時的 UV 吸收光譜圖



圖二十一、化合物 11d 還原前後時的 UV 吸收光譜圖



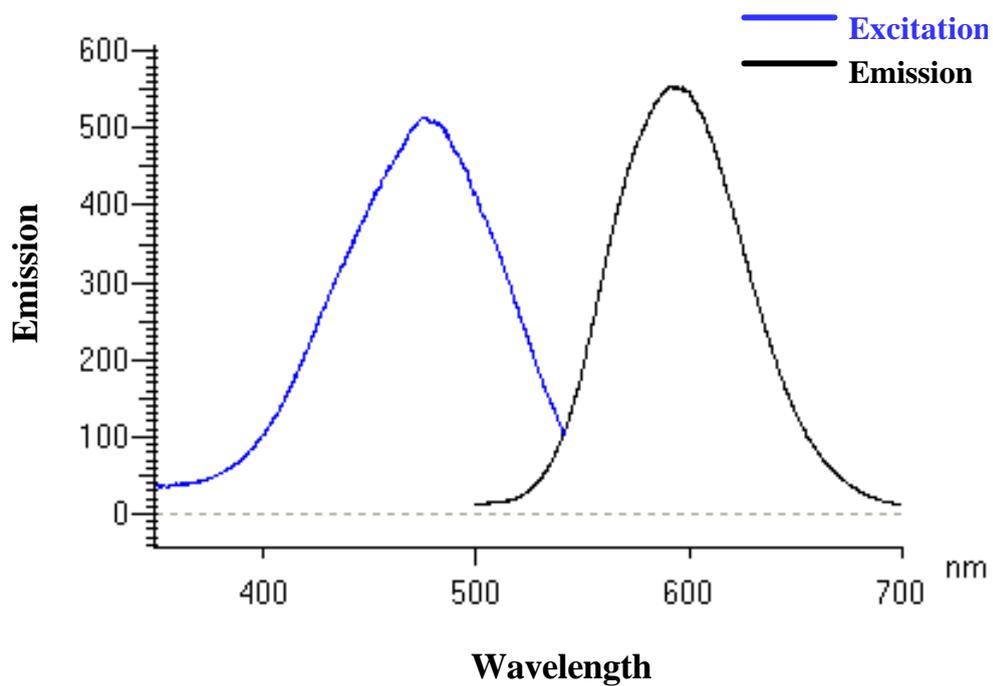
圖二十二、化合物 11e 還原前後時的 UV 吸收光譜圖

表二、化合物 11a-e 及 14a-e 氧化還原時的 UV 吸收波長及 ϵ 值

Cpd	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$	Cpd	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$
11a	280, 485	4.07, 3.48	14a	389	3.90
11b	274, 475	3.32, 3.45	14b	252, 378	3.87, 3.83
11c	309, 495	3.67, 3.29	14c	405	3.63
11d	311, 502	4.01, 3.62	14d	247, 413	3.87, 3.96
11e	350, 592	3.19, 3.04	14e	255, 311, 467	3.01, 2.83, 3.30

由 UV 吸收光譜得知，化合物 11a-e 結構確實改變，且顏色由紅色變為黃色及藍色變為橘紅色，證實了化合物 11a-e 有氧化還原開關性質。另外我們測試化合物 14e 的螢光吸收及量子產率 (F_f)，如圖二十三所示。螢光量子產率定義為螢光物質吸光後所發射的螢光光子數與所吸收的光子之比值。我們測得化合物 14e 在甲醇下螢光放射光譜的激發波長為 478 nm，放射波長為 594 nm，其量子產率為 0.07，

證實了化合物 14e 確實有紅色的螢光吸收。



圖二十三、化合物 14e 的螢光光譜

參、結論

在應用於氧化還原開關方面，我們利用 naphthoquinone 設計合成出具有潛在性氧化還原開關性質的化合物 11，且有螢光的變化。透過實驗了解到化合物 11 有氧化還原可逆性質，以及 styrene 部分共軛延長為外表顏色來源，而且透過 CV 圖得知在 C-1 及 C-3 位置上加上苯基，可使化合物 11 容易被還原，而 C-3 位置改為 *N,N*-dimethylaminobenzene，則使得化合物 11 較苯基不易被還原。另外，我們由 UV 吸收光譜得知化合物 11 有重複性。

肆、實驗部份

一、儀器設備及試藥來源

1. 熔點測定使用 MEL-TEMP 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 Bruder 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($\text{metho}l\text{-d}_6$) 為溶劑，以四甲基矽烷 (tetramethylsilane) 為內部基準 (internal standard)。化學位移以 ppm 為單位， J 代表偶合常數 (coupling constant)，單位為 Hz。分裂形式 (splitting pattern) 定義如下：s 表單峰 (singlet)；d 表雙重峰 (doublet)；t 表三重峰 (triplet)；m 表多重峰 (multiplet)。
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。
10. 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。
11. 螢光放射光譜測量及螢光量子產率的計算

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；化合物 14e 的螢光量子產率標準物是選用 Coumarin 6 ($F_f = 0.82$, $\lambda_{\max} = 458 \text{ nm}$ in EtOH)，螢光量子產率是由比較化合物 14e 跟 Coumarin 6 在相同吸收度，相同的激發波長的螢光曲線下的積分，所有的螢光量子產率都校正過溶劑折射率，計算公式如下所示。

$$\Phi_f = \frac{\frac{F_a}{A_a} \times n_{\text{solvent-1}}^2}{\frac{F_s}{A_s} \times n_{\text{solvent-2}}^2} \times \Phi_{fs}$$

F：螢光光譜的積分

A：吸收光譜的吸收度

n：溶劑的折射率

F_f ：螢光量子產率

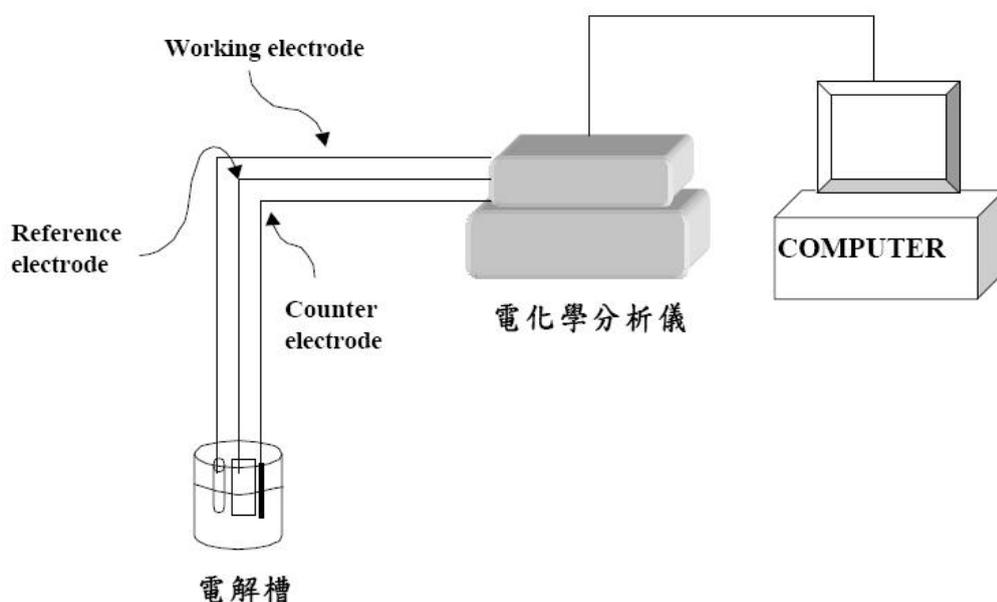
solvent-1：待測物的溶劑

solvent-2：標準物的溶劑

a：待測物

s：標準物

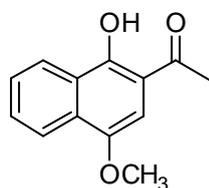
12. 循環伏安分析是利用 PAR Model 273A 電化學分析儀器來完成，所使用的三極反應槽是由參考電極（Ag/AgCl 於飽和 KCl 溶液中）與以白金為工作電極、輔助電極所組成。以 0.1M 的 TBAPF₆ (tetrabutylammonium hexafluorophosphate) 作為電解質的電解槽中分別測量化合物 11a-e 之循環伏安圖譜。掃描電位範圍控制在 -1.85 ~ 0.0 V 之間，掃描速率控制為 100 mV/sec，所有結果都以二茂鐵（ferrocene）為背景參考，循環伏安分析儀器裝置顯示於圖二十四。



圖二十四、循環伏安圖譜測量裝置圖

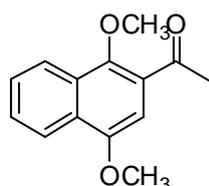
二、化合物的合成

2-Acetyl-4-methoxy-1-naphthol (5)



取 2-Acetyl-1,3-indanedione (100 mg, 0.53 mmol) 溶於 10 mL 二氯甲烷中，在冰浴中慢慢加入重氮甲烷 (Diazomethane)，將反應回於室溫中，反應約 1 小時後濃縮抽乾，利用管柱色層分離 (2% EtOAc/hexanes) 得淡黃色固體，產率 40% ; $R_f = 0.42$ (10% EtOAc/hexanes) ; mp 116-117 (lit.,¹³ mp 115-116) ; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 13.75 (s, 1H, OH), 8.45 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz, ArH), 8.19 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz, ArH), 7.69-7.55 (m, 2H, ArH), 6.80 (s, 1H, ArH), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 2.67 (s, 3H, CH_3).

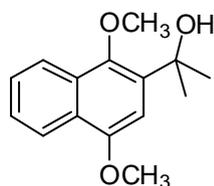
2-Acetyl-1,4-dimethoxynaphthalene (6)¹³



將化合物 5 (1 g, 4.62 mmol) 溶於氘甲烷 100 mL 中，加入乾燥過的碳酸鉀 (1.6 g, 11.56 mmol) 攪拌，再加入過量的甲基碘 (約 2 mL)，室溫下反應 4 天，待反應結束後抽掉溶劑，加水及二氯甲烷萃取，調 pH 值至中性，有機層以無水硫酸鎂乾燥、濃縮後，利用管柱色層分離 (4% EtOAc/hexanes) 得黃色液體，產率約 90% ; $R_f = 0.28$ (10% EtOAc/hexanes); ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.26-8.21 (m, 1H, ArH), 8.18-8.12 (m, 1H, ArH), 7.60-7.55 (m, 2H, ArH), 7.08 (s, 1H, ArH), 3.99 (s, 3H, OCH_3), 3.94 (s, 3H, OCH_3),

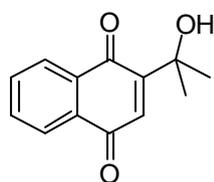
2.80 (s, 3H, CH₃).

3-(1-Hydroxy-1,1-dimethyl)-1,4-dimethoxynaphthalene (7)



將化合物 **6** (100 mg, 0.43 mmol) 溶於乾燥過的 tetrahydrofuran (THF) 中攪拌，通入 N₂ 約 15 分鐘，在室溫下慢慢滴入約過量的 methylmagnesium bromide solution (1 mL)，待反應結束後加入飽和的氯化氨水溶液中止反應，抽掉 THF，加水及二氯甲烷萃取，調 pH 值至中性，有機層以無水硫酸鎂乾燥、濃縮後，利用管柱色層分離 (8% EtOAc/hexanes) 得淡黃色液體，產率 80%；R_f = 0.44 (30% EtOAc/hexanes)；¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.24-8.21 (m, 1H, ArH), 8.01-7.98 (m, 1H, ArH), 7.55-7.46 (m, 2H, ArH), 6.78 (s, 1H, ArH), 4.92 (s, 1H, -OH), 4.01 (s, 3H, OCH₃), 3.99 (s, 3H, OCH₃), 1.72 (s, 6H, CH₃).

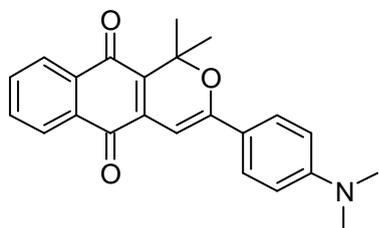
3-(1-Hydroxy-1,1-dimethyl)-1,4-naphthoquinone (8)



將化合物 **7** (100 mg) 溶於氘甲烷和水 (1 : 1) 中，在室溫下攪拌加入 Cerium(IV) ammonium nitrate (CAN) (710 mg, 1.29 mmol)，待反應結束後抽掉溶劑，加水及乙醚萃取，調 pH 值至中性，有機層以無水硫酸鎂乾燥、濃縮後，利用管柱色層分離 (8% EtOAc/hexanes) 得淡黃色固體，產率約 72%；R_f = 0.40 (15%

EtOAc/hexanes) ; mp 84-85 ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.13-8.05 (m, 2H, ArH), 7.80-7.73 (m, 2H, ArH), 6.97 (s, 1H, CH), 3.37 (s, 1H, OH), 1.61 (s, 6H, CH_3).

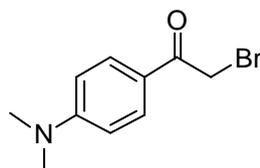
1,1-Dimethyl-3-(4-*N,N*-dimethylamino)-1*H*-naphtho[2,3-*c*]pyran-5,10-dione (11e)



化合物 **8** (100 mg , 0.46 mmol) 溶於 10 mL 氘甲烷中攪拌，加入化合物 **13** (148.6 mg , 0.46 mmol) , 通 N_2 氣體約 15 分鐘，在 50 下慢慢滴入三乙基胺 (46.8mg , 0.46 mmol) , 反應約 1-2 小時後回到室溫，反應約 1 天，待反應結束後抽掉溶劑，加水及二氯甲烷萃取，用 0.2 N 鹽酸水溶液調 pH 值至約 2.0，有機層以無水硫酸鎂乾燥、濃縮。再將所得到的產物溶於苯 (10 mL) 中，然後加催化量的 *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (*p*-TsOH · H_2O) 加熱迴流，反應約 5-10 分鐘，待反應結束後抽掉溶劑，加水及二氯甲烷萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥 濃縮後，利用管柱色層分離 (2% EtOAc/hexanes) 得藍色固體，產率約 96% ; R_f = 0.54 (15% EtOAc/hexanes) ; mp 199-200 ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.09–8.04 (m, 2H, ArH), 7.75–7.61 (m, 4H, ArH), 6.71 (d, J = 9.0 Hz, 2H, ArH), 6.58 (s, 1H, CH), 3.05 (s, 6H,

2CH₃), 1.82 (s, 6H, 2CH₃). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 183.8, 181.1, 160.7, 152.1, 138.3, 133.9, 132.2, 131.5, 127.8, 125.8, 120.7, 111.4, 89.7, 79.9, 40.1, 26.3. IR (KBr) ν 1665, 1615, 1519, 1440, 1376, 1334, 1309, 1021 cm⁻¹. HRMS (EI) : calcd for C₂₃H₂₁NO₃ (M⁺), 359.1521, found 359.1523.

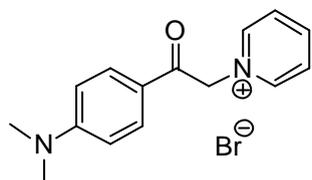
2-Bromo-4'-*N,N*-dimethylaminoacetophenone (12)¹⁴



取 4'-*N,N*-dimethylaminoacetophenone (500 mg, 3.06 mmol) 溶於 10 mL 48% 溴化氫水溶液中，在冰浴中慢慢加入溴 (490 mg, 3.06 mmol)，反應約 1 小時，加水及二氯甲烷萃取，調 pH 值至中性，有機層以無水硫酸鎂乾燥、濃縮後，過濾得黃色固體，產率 96%；*R*_f = 0.45 (20% EtOAc/hexanes)；mp 87-88 (lit.,¹⁴ mp 91-92)；¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.89 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, ArH), 6.66 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, ArH), 4.36 (s, 2H, CH₂), 3.08 (s, 6H, 2CH₃).

1-(4'-*N,N*-Dimethylaminophenacyl)pyridinium

Bromide(13)¹⁵



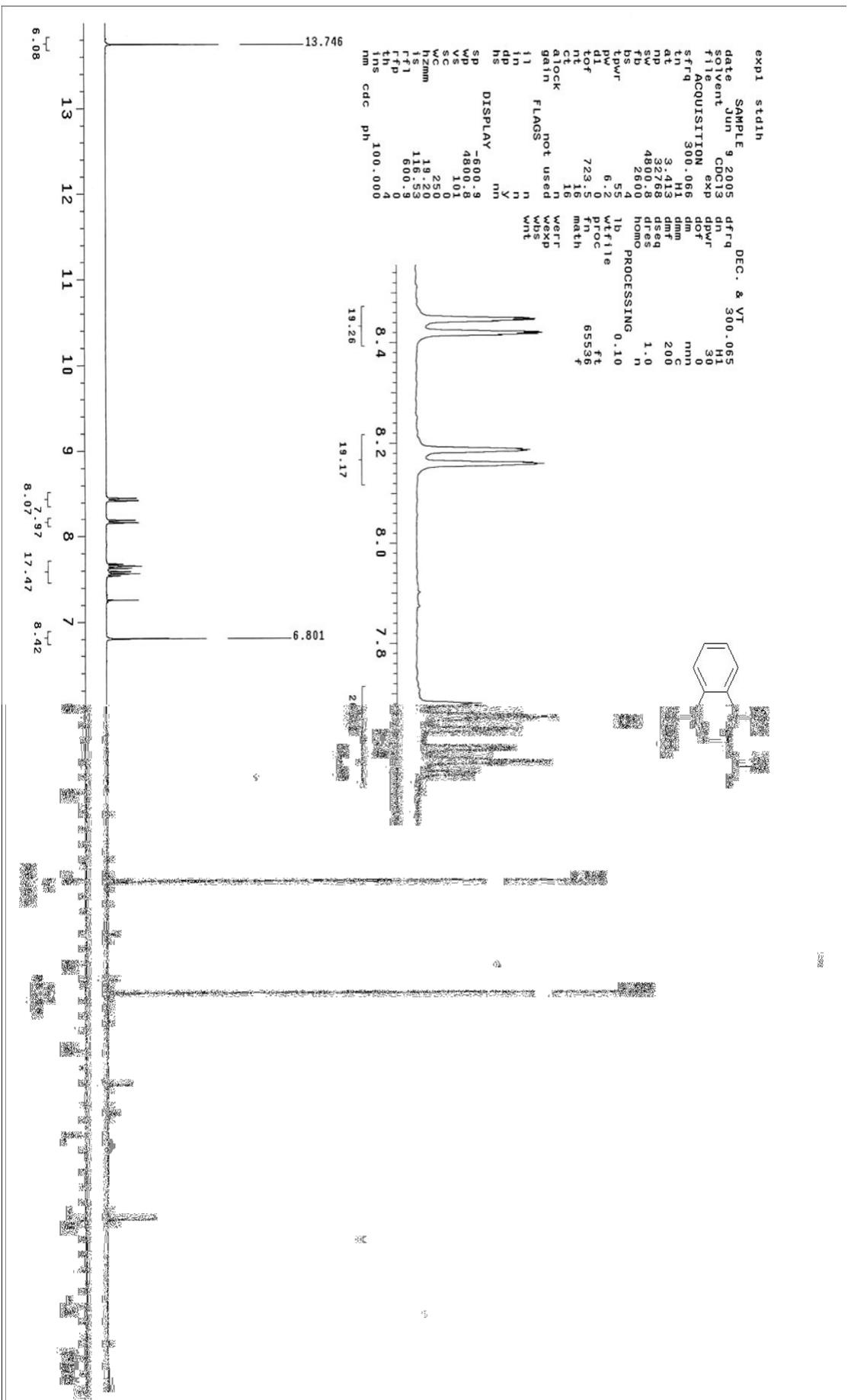
取化合物 12 (500 mg, 2.07 mmol) 溶於 5 mL 丙酮中，在加入吡啶(163 mg, 2.07 mmol) 攪拌迴流 6 小時，將反應回於室溫中，過濾得黃色固體，產

率 98% ; $R_f = 0.15$ (20% EtOAc/hexanes) ; mp 250-251 ; $^1\text{H NMR}$ (CD₃OD, 300 MHz) δ 8.90 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, ArH), 8.67 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H, ArH), 8.16 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, ArH), 7.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, ArH), 6.81 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, ArH), 6.32 (s, 2H, CH₂), 3.11 (s, 6H, 2CH₃). $^{13}\text{C NMR}$ (CD₃OD, 75 MHz) δ 188.0, 156.2, 147.6, 147.3, 131.8, 128.9, 121.8, 112.1, 66.9, 40.1. IR (KBr) ν 3514, 3037, 1652, 1343, 1006, 682 cm^{-1} . HRMS (EI) : calcd for C₁₅H₁₇BrN₂O (M⁺), 320.0524, found 320.0527.

伍、參考文獻

1. Marchand, A. P.; Reddy, G. M. *Synthesis* **1991**, 3, 198.
2. Sutovsky, Y.; Likhtenshtein, G. I.; Bittner, S. *Tetrahedron* **2003**, 59, 2939-2945.
3. Waldeck, D. H. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 415-436.
4. Saltiel, J.; Waller, A. S.; Sears, D. F. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2453-2465
5. Papper, V.; Likhtenshtein, G. I.; Medvedeva, N.; Khoudyakov, D. V. *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, 122, 79-85.
6. Ghosh, H. N.; Pal, H.; Palit, D. K.; Mukherjee, T.; Mittal, J. P. *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, 73, 17-22.
7. Higashida, S.; Tsue, H.; Sugaira, K.; Kaheda, T.; Sakata, Y.; Tanaka, Y.; Taniguchi, S.; Okada, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 1329-1335.
8. Bittner, S.; Illos, R. A.; Harlev, E. *Tetrahedron lett.* **2005**, 46, 8427-8430.
9. Zhu, D.; Zhang, D.; Zhang, G.; Guo, X. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1209-1212.
10. Van Dijk, E. H.; Myles, D. J. T.; Van der Veen, M. H.; Hummelen, J. *C. Org. Lett.* **2006**, 8, 2333-2336.
11. **11a-c**由本實驗室謝天嵐同學所合成；**11d**為林其輝同學所合成。
12. 謝天嵐, 中華民國九十五年, 東海大學應用化學研究所碩士論文。
13. 陳佑昇, 中華民國九十五年, 東海大學應用化學研究所碩士論文。
14. Van, T. N.; Kesteleyn, B.; Kimpe, N. D. *Tetrahedron* **2001**, 57, 4213-4219.

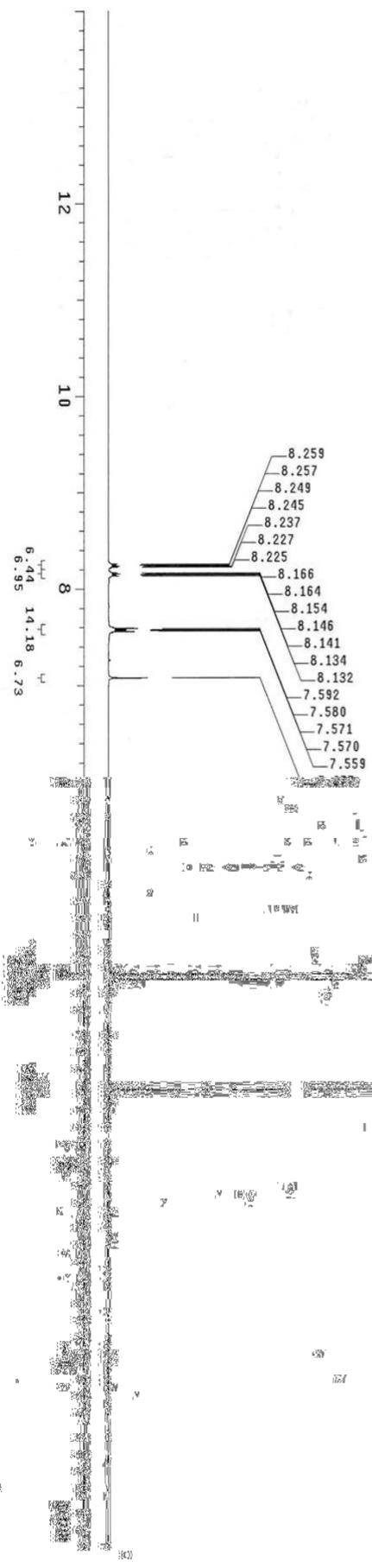
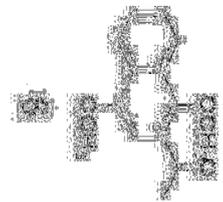
15. Suzuki, M.; Nagawa, M. *J. Pharm. Soc. Jpn.* **1955**, *75*, 54–56.
16. Janda, K. D.; Wirsching, P.; Fujimori, T. *J. Comb. Chem.* **2003**, *5*, 625-631.



```

exp6 stdlh
date SAMPLE Dec 28 2005
ent GDC13
file exp
ACQUISITION 300.066
tn H1
at 3.442
sp 4321.69
fb not used
bs 4
tpwr 55
pw 6.2
qlf 723.0
nt 16
ct 16
atlock n
gain not used
ll n
in n
dp Y
hs nm
DISPLAY
sp -598.9
wp 4801.3
sc 0
wc 250
hzmm 19.21
ts 500.00
rfp 598.9
th 1
ins 100.000
nm cdc ph

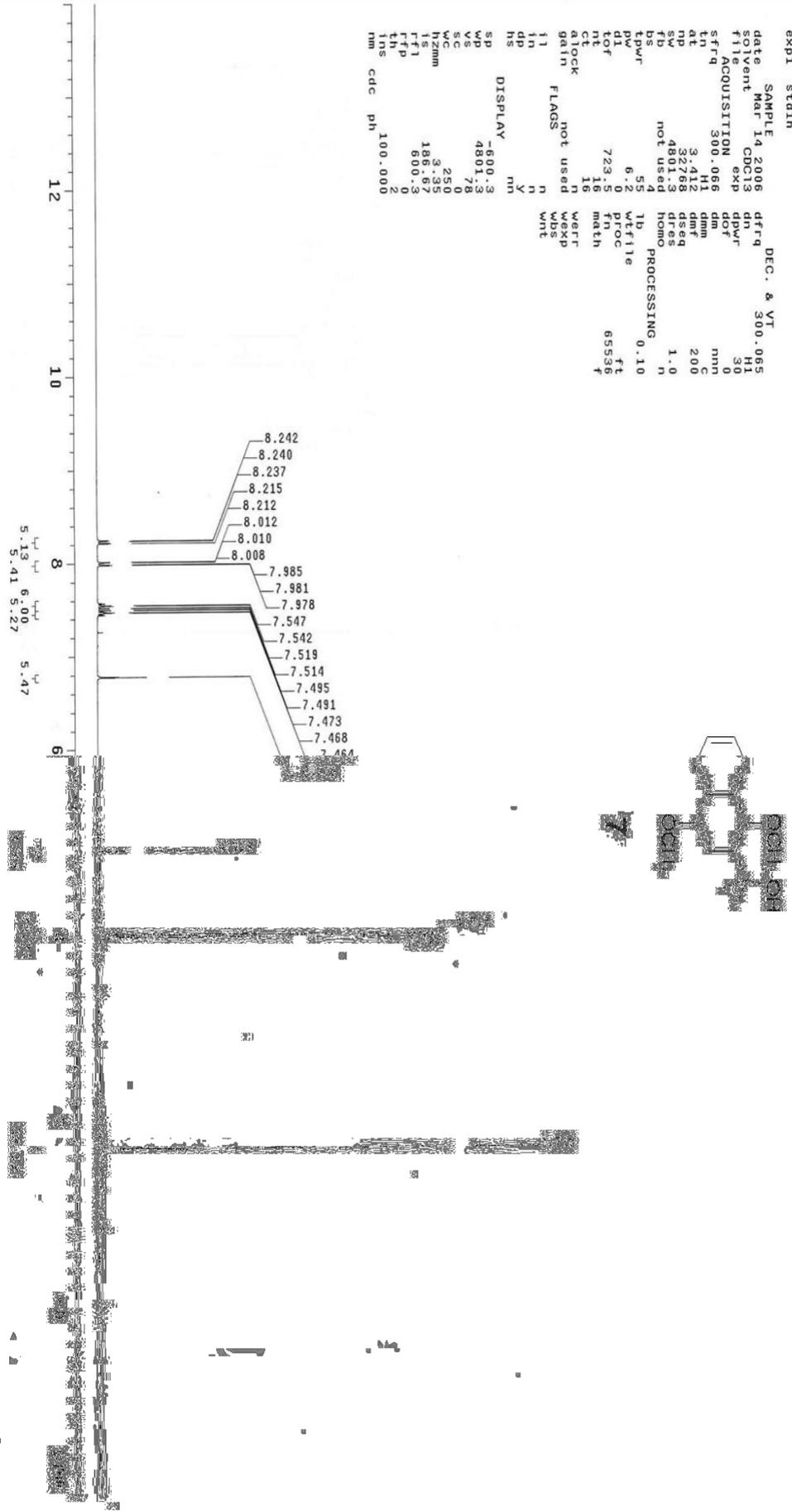
```



```

expi stdin
SAMPLE Mar 14 2006 DEC. & VT 300.065
date Mar 14 2006 CDC13 H1
solvent CDC13 exp dn
file ACQUISITION exp dpvr 30
sfrq 300.066 dm 300
at 3.412 H1 dmm nm
np 32768 dseq 200
sw 4801.3 dres 1.0
bs not used HOMO PROCESSING 0.10
tpwr 55 1b wtf1le
pw 6.2 wtf1le
dof 72315 proc ft
n 16 mth 65534
ct 16 mth
atlock not used werr
gain not used wexp
ll n WDS
in n WTS
dp y
hs n
DISPLAY nm
SP -600.3
WP 4801.3
VS 78
SC 0
WC 250
N2mm 12mm
RFI 186.82
RFP 600.3
TH 0
INS 100.000
nm cdc ph

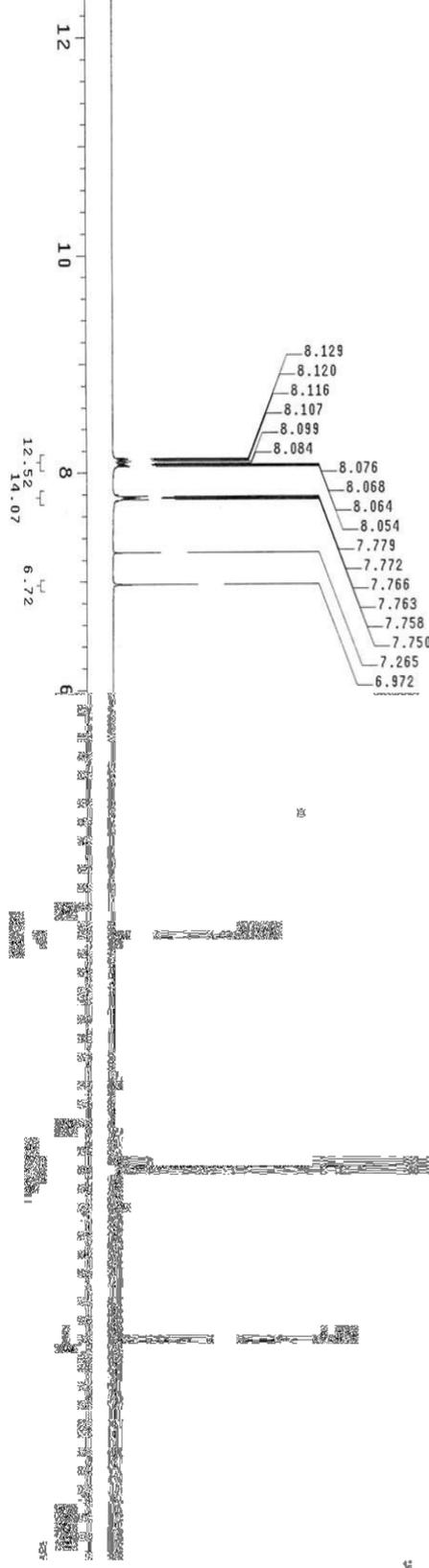
```



```

exp2 stdjh
SAMPLE Feb 13 2006 DEC. & VI 300.065
date Feb 13 2006 CDCJ3 dn H1
solvent CDCJ3 exp dm H1
f1 ACQUISITION 300.066 dm nnn
sfrq 300.066 H1 dmm nnn
tn 3.412 dmf 200
at 4801.08 dseq 1.0
np not used homo
fb not used
bs tpwr 4 55 1b
pw 6.2 WtFile
nt 723.5 fn math 65536f
ct 16
atlock not used
gain not used
fl n WtFr
in n WtSp
dp y WtP
hs nm DISPLAY -598.3
sp -598.3 4801.3
wp 100
vs 100
sc 0
h2mm 19.21
ts 500.00
f1f1 598.3
f1f2 0
f1f3 0
f1f4 0
f1f5 0
f1f6 100.000
nm cdc ph

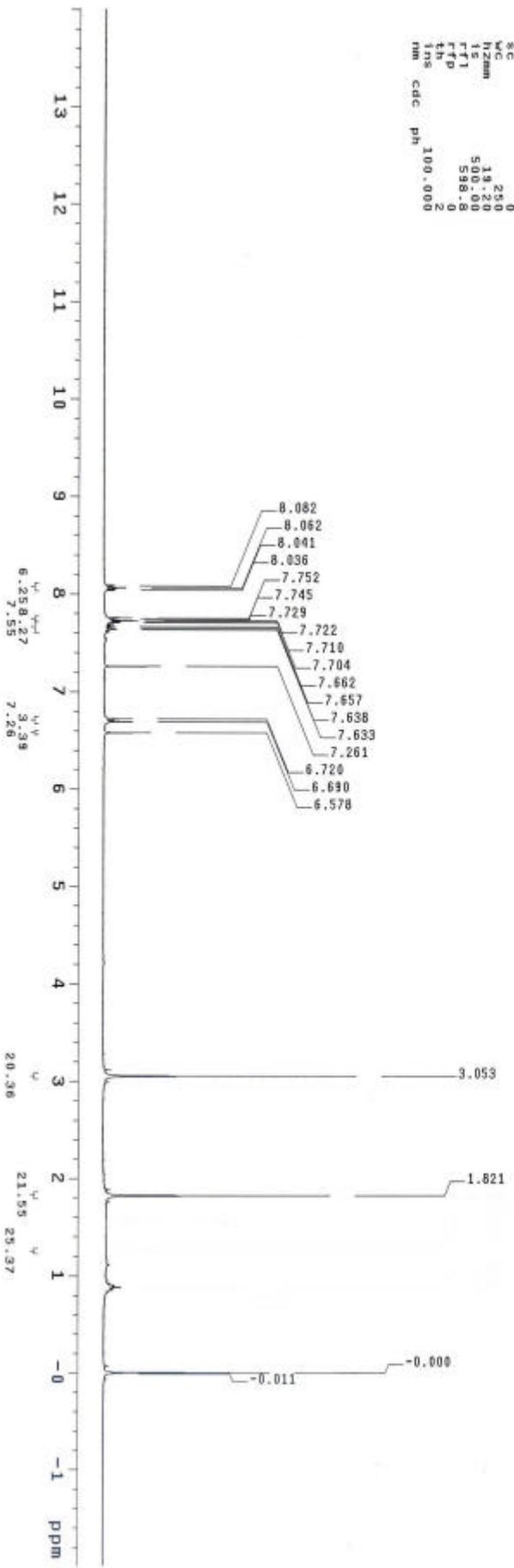
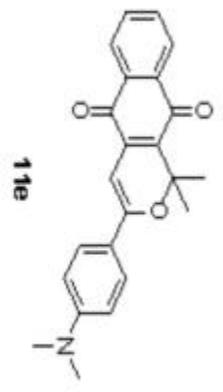
```



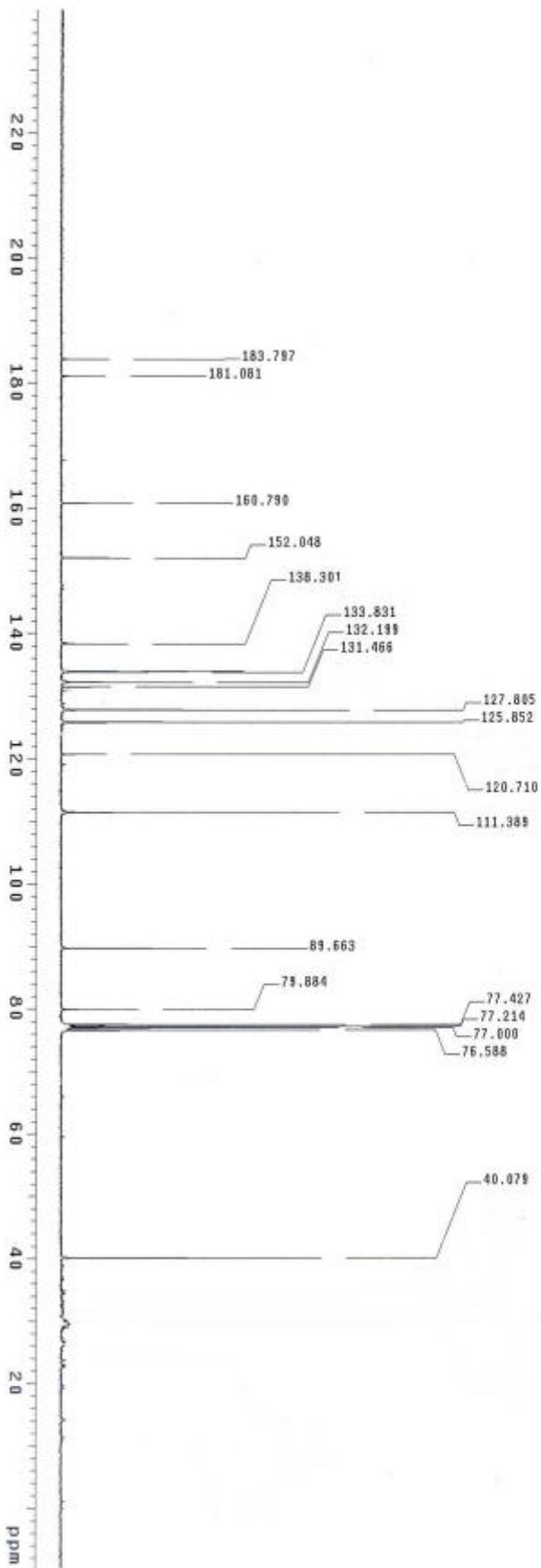
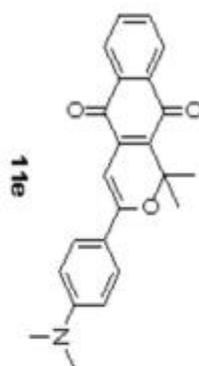
```

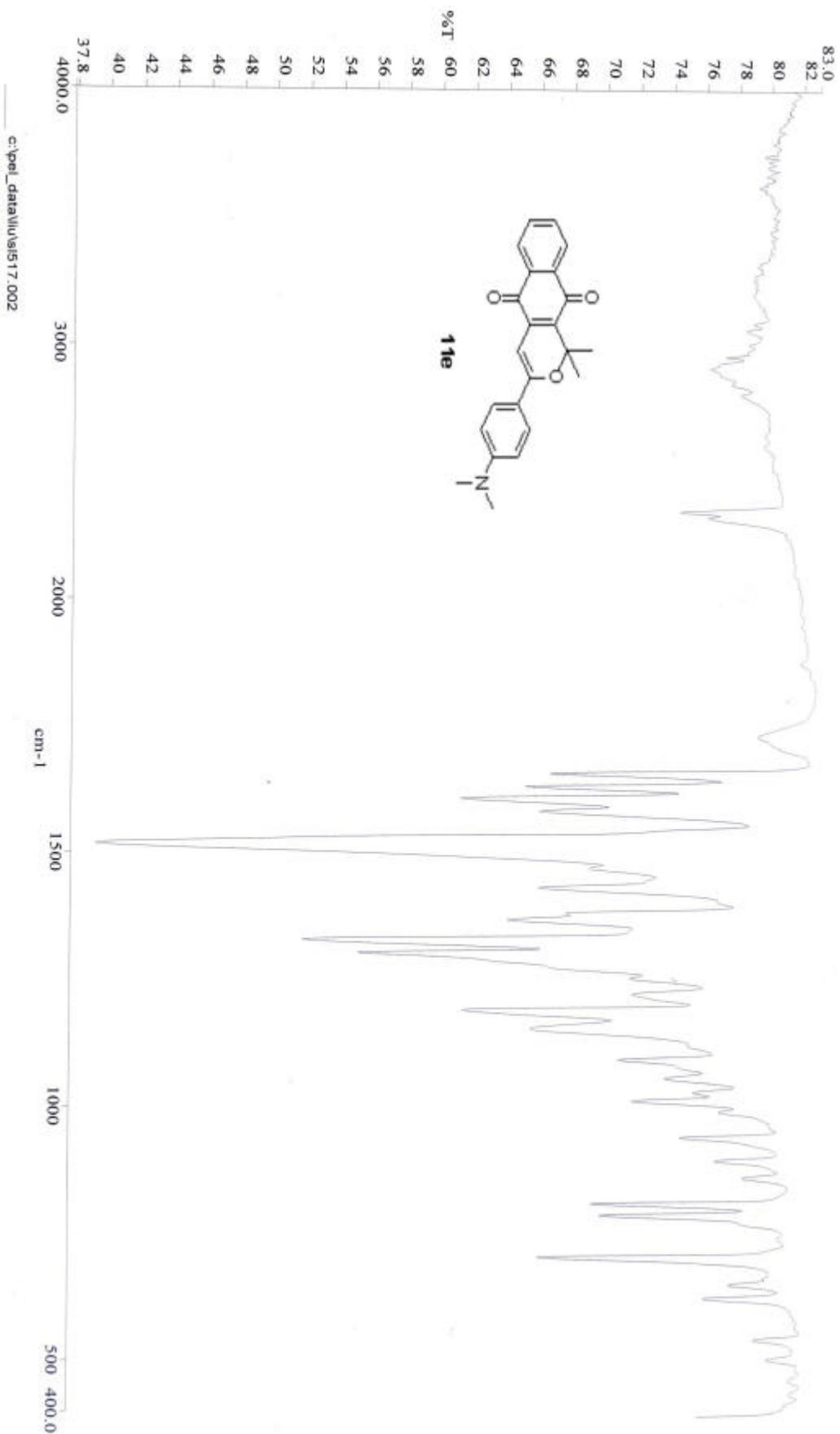
09515127
expt std1h
SAMPLE DEC. & VT 300.085
date Jul 26 2006
solvent CDCl3
f1 FID
ACQUISITION 300.088
f2 FID
f3 FID
at 3.413
np 32758
sw 4800.8
fd 2600
bs 4
bpmf 53
di 6.0
tof 723.5
ct 16
a1ock not used
gain not used
ll 1
in n
dp n
hs Y
DISPLAY nm
cp -598.8
wp 4800.8
sc 50
wc 250
hzmm 19.20
ls 500.00
fft 598.8
ftf 9
ins 100.000
nm cdc ph

```

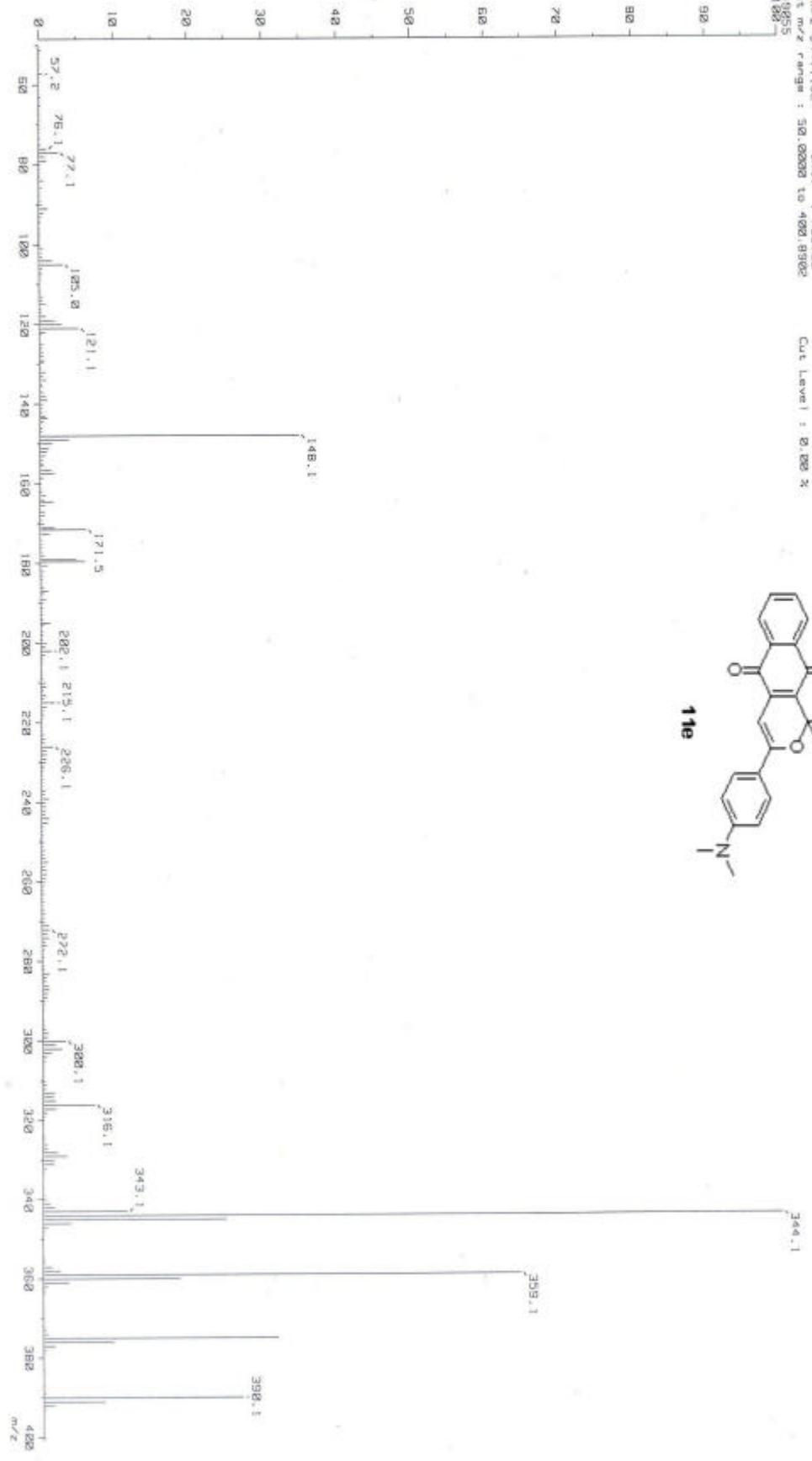
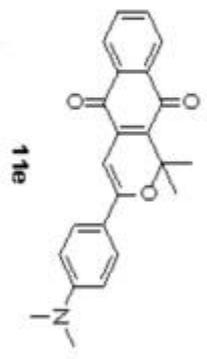


DVYSL520
Pulse Sequence: szpu1

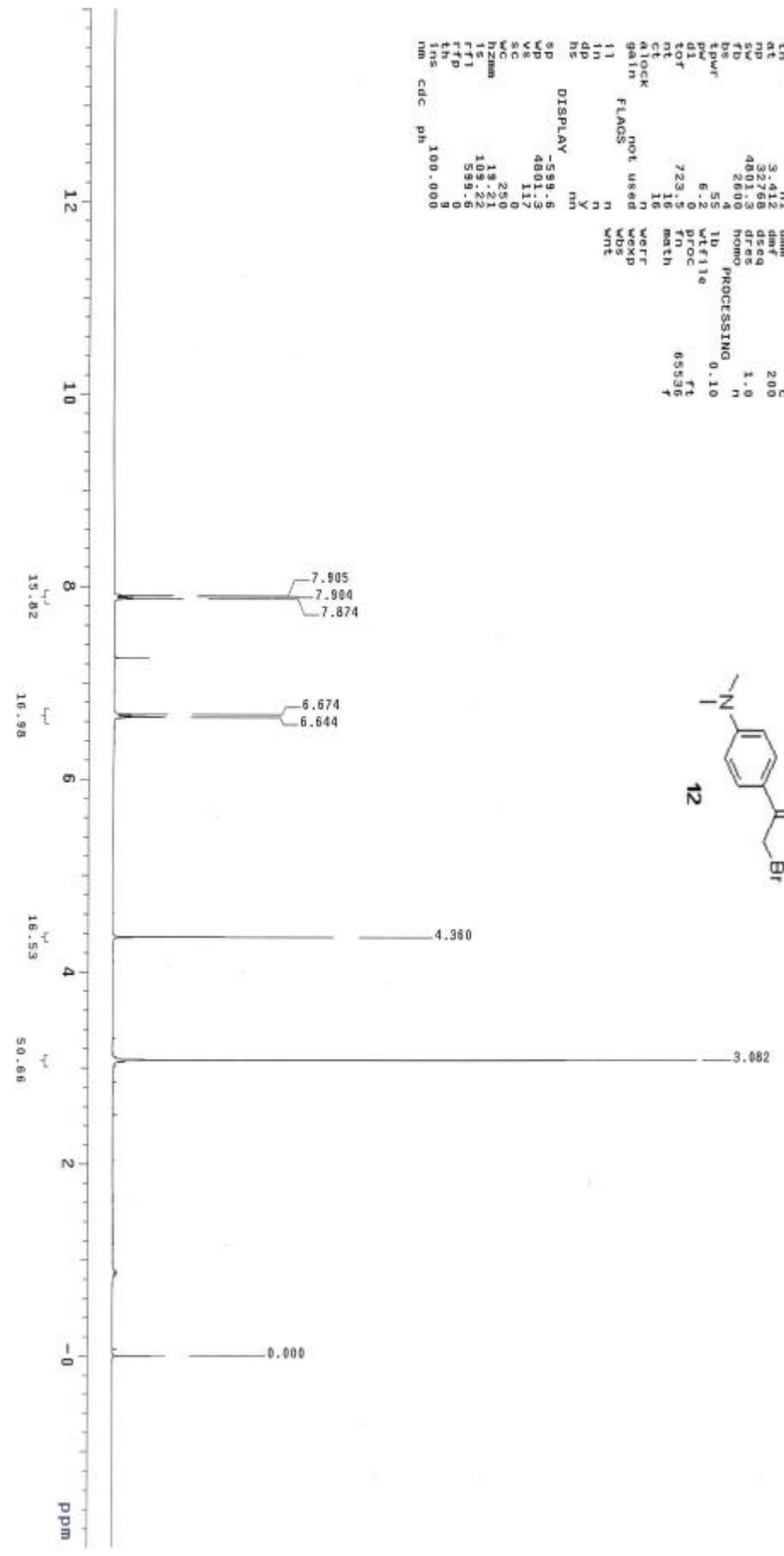
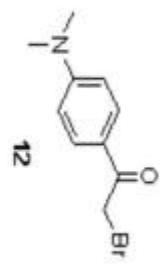




[Mass Spectrum]
 Date : 04-Oct-2006 17:42
 Sample: DYES.S12
 Note: LRI-359.4172
 Inlet: Direct
 Ion Mode: EI+
 Spectrum Type: Normal Ion [CF-Linear]
 RT: 0.62 min Scan#: 22
 BP: m/z 349.1152 Int.: 739.09
 Output m/z range: 50.0000 to 400.0100
 739.0955
 180



DVYSL514
 exp6 std1h
 SAMPLE 14 2006 DEC. 8 VT
 date 04/01/06 dn 300.065
 solvent CDC13 exp H1
 file ACQUISITION 300.066
 f1e
 f2e
 f3e
 f4e
 f5e
 f6e
 f7e
 f8e
 f9e
 f10e
 f11e
 f12e
 f13e
 f14e
 f15e
 f16e
 f17e
 f18e
 f19e
 f20e
 f21e
 f22e
 f23e
 f24e
 f25e
 f26e
 f27e
 f28e
 f29e
 f30e
 f31e
 f32e
 f33e
 f34e
 f35e
 f36e
 f37e
 f38e
 f39e
 f40e
 f41e
 f42e
 f43e
 f44e
 f45e
 f46e
 f47e
 f48e
 f49e
 f50e
 f51e
 f52e
 f53e
 f54e
 f55e
 f56e
 f57e
 f58e
 f59e
 f60e
 f61e
 f62e
 f63e
 f64e
 f65e
 f66e
 f67e
 f68e
 f69e
 f70e
 f71e
 f72e
 f73e
 f74e
 f75e
 f76e
 f77e
 f78e
 f79e
 f80e
 f81e
 f82e
 f83e
 f84e
 f85e
 f86e
 f87e
 f88e
 f89e
 f90e
 f91e
 f92e
 f93e
 f94e
 f95e
 f96e
 f97e
 f98e
 f99e
 f100e
 nm cdc ph 100.000



```

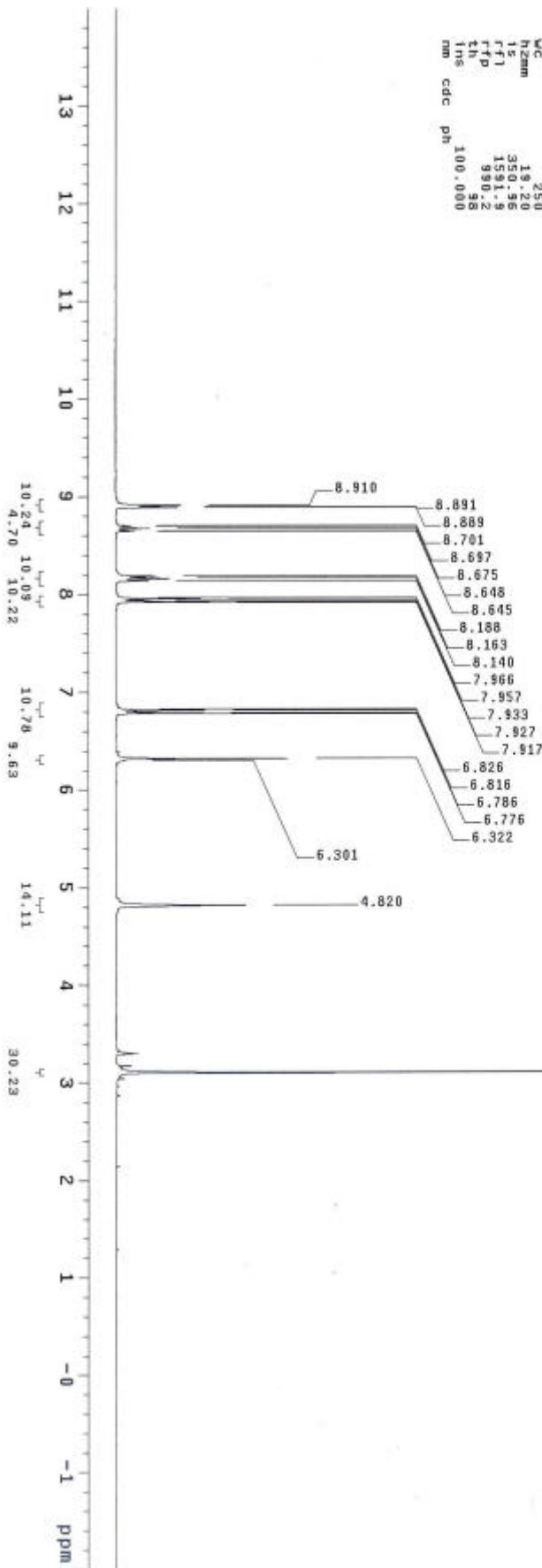
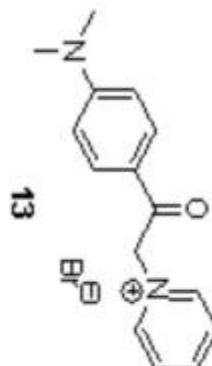
expt statth
SAMPLE
date JUN 13 2006
solvent JH1 CD3OD
f1file CD3OD
f2file
ACQUISITION
sfrq 300.067
in H1
at 3.413
np 32768
sw 4800.0
fd 2600
bs 4
tdwr 55
pw 6.2
tof 723.5
nt 64
ct 64
atlock n
gain not used
flags n
i1 n
in n
dp y
hs n
DISPLAY
sp -601.6
wp 4800.08
v2 139
uc 250
h2am 18.220
f1 350.96
rf1 1591.9
tfd 990.2
th 98
ins 100.000
nm cdc ph

```

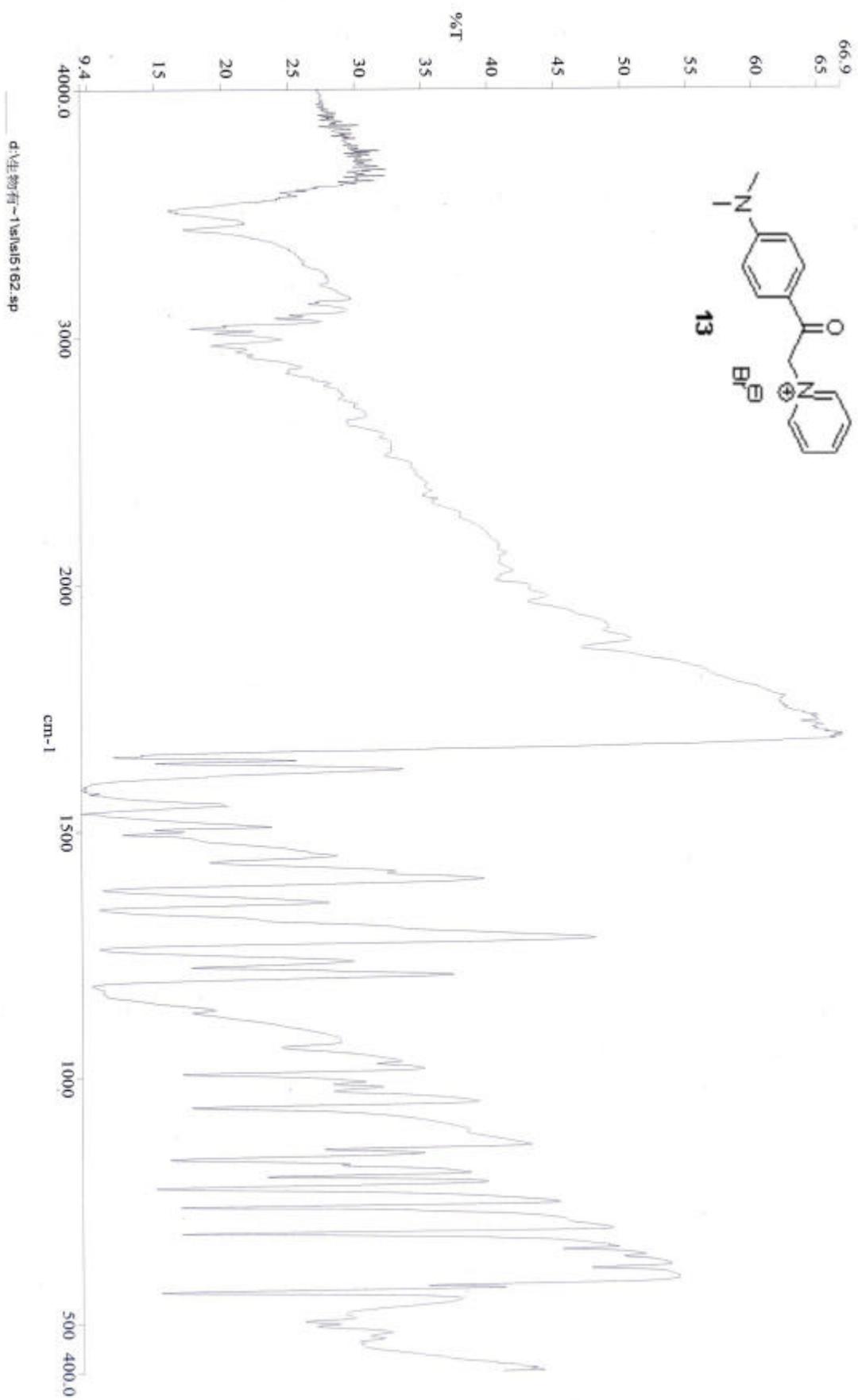
```

DEC. & VT
dfrq 300.066
dn H1
dwr 30
dof 0
dm mm
dmm 200
daf 200
dsef 1.0
dres n
homo n
PROCESSING
lb 0.10
uf1file ft
proc FN
fn 65536
math f

```



3.105



[Mass Spectrum]
 Date : 04-Oct-2005 17:24
 Sample: DYSLS16
 Note: LRI-321.2128
 Inlet: Direct
 Ion Mode: EI+
 Spectrum Type: Normal Ion (PE-Linear)
 Scan#: 72
 RT: 2.05 min
 Int.: 313.28
 BP: m/z 148.0712
 Output m/z range: 50.0000 to 339.3175
 320-931
 100
 Cut Level: 0.00 %

