

誌謝

首先我要感謝我的指導教授— 楊定亞老師在我研究所的這段日子裡耐心的指導，無論是在課業研究上或是生活上各方面都給予我最大的鼓勵與幫助；謝謝您這兩年多來對我的付出與關心，您對我的教導我會銘記在心，老師，辛苦您了，謝謝您。再來非常感謝二位口試委員—顏耀平老師和 梁偉明老師在論文上的悉心指導，使我受惠良多。另外，感謝春梅姐在儀器方面的協助；以及研究所生涯中有宋杰、文中、天嵐、志能、俊廷學長及佩玉、詩倫、雅惠學姐在實驗上的提攜及智榮、榮仁、品龍、俊嘉、藝銓、巧文、君翰、永柏、志宇、緯哲、盈蓁、美娟、佩珊、建宏、瑋豪、祥祐、益宇、喻茹等學弟妹們的協助與生活上所帶予我的歡樂，最後感謝我的家人對我的支持愛護與照顧，使我能無後顧之憂的完成學業，還有一些關心疼愛我的親朋好友們，對於我的祝福，一路來要感謝的人太多，無法一一列出；未來，我會盡我最大努力來報答你們。總之，謝謝你們！

摘要

第一部分、萘醌衍生物應用於氧化還原開關之研究

我們設計合成以 naphtho[2,3-c]pyran-5,10-dione 為主體之潛在氧化還原開關衍生物，化合物 **11a-d** 還原前皆為紅色，可透過硼氫化鈉還原為黃色產物，當接觸空氣中的氧氣時，產物就很快地變回原來紅色。另外，我們設計化合物 **11e**，希望改變氧化還原的顏色變化。化合物 **11e** 還原前為藍色，且無螢光，還原後呈橘紅色，且有螢光，根據這些結果顯示化合物 **11a-e** 可成為潛在之氧化還原開關。

Abstract

Part I, Rational design of naphthoquinone-based derivatives as potential redox switches

Naphtho[2,3-*c*]pyran-5,10-dione-based derivatives were designed and synthesized in six steps with an overall yield of 20 - 50%. Compounds **11a-e** are red or blue before reduction, and change to yellow when reduced by sodium borohydride in methanol. They can revert to original red color within seconds when the reducing agent is removed. These results suggested that compounds **11a-e** may have the potential to function as redox switches.

摘要

第二部份、應用多組成反應(MCRs)合成氧氮四環化合物及其 應用於螢光氧化還原開關

利用多組成反應在鹼性催化條件下，可得到我們所設計以 4-羥基香豆素為主體之氧氮三環化合物 **10a-j**。此類化合物具有潛在性的氧化還原開關，再溶液下氧氮三環化合物經由橋體連結使分子剛性增加進而放射出強螢光，但經由氫硼化鈉還原後，雜三環的一部份形成開環之結構，使得螢光的強度減弱，開環結構 **11a** 可以經由雙氧水或 DDQ 氧化回原始具有強螢光的閉環結構 **10a**。

Abstract

Part II 、 MCRs synthesis of oxazatetracycles as potential fluorescence redox switches

Compound-base **10a-j** were obtained in moderate to good yields by a base-catalyzed one-pot tandem reaction. While the rigid ring-closed oxazatricycle **10a** emits strongly fluorescent in solution, the sodium borohydride-induced ring opening of the heterobicyclic **11a** moiety results a distinct decrease in fluorescence. The resulting non-fluorescence ring-opened form can be reverted to the original fluorescence ring-closed form via DDQ or H₂O₂ oxidation. A reversible donor-acceptor fluorescence redox switch connected by a rigid yet redox-adjustable spacer that can be chemically turned ON and OFF through the ring-opening and ring-closing of a heterobicyclic moiety is demonstrated.

目錄

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

第一部份、萘醌衍生物應用於氧化還原開關之研究

壹、緒論.....	2
貳、研究動機.....	7
參、結果與討論.....	9
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.....	25
陸、參考文獻.....	29
柒、光譜資料.....	31

第二部份、應用多組成反應(MCRs)合成氧氮四環化合物及其應用於螢光氧化還原開關

壹、緒論.....	35
貳、研究動機.....	38
參、結果與討論.....	41
肆、結論.....	52
伍、實驗部份	
化合物的合成.....	53
陸、參考文獻.....	62
柒、光譜資料.....	63

第一部份、萘醌衍生物應用於氧化還原開關之研究

圖譜目錄

化合物 11d 的氫核磁共振光譜圖.....	31
化合物 11d 的碳核磁共振光譜圖.....	32
化合物 11d 的質譜圖.....	33

第二部份、應用多組成反應(MCRs)合成氧氮四環化合物及其應用於螢光氧化還原開關

圖譜目錄

化合物 10a 的氫核磁共振光譜圖.....	63
化合物 10a 的碳核磁共振光譜圖.....	64
化合物 10b 的氫核磁共振光譜圖.....	65
化合物 10b 的碳核磁共振光譜圖.....	66
化合物 10c 的氫核磁共振光譜圖.....	67
化合物 10c 的碳核磁共振光譜圖.....	68
化合物 10d 的氫核磁共振光譜圖.....	69
化合物 10d 的碳核磁共振光譜圖.....	70
化合物 10e 的氫核磁共振光譜圖.....	71
化合物 10e 的碳核磁共振光譜圖.....	72
化合物 10e 的 X-ray 晶體分析圖.....	73
化合物 10f 的氫核磁共振光譜圖.....	82
化合物 10f 的碳核磁共振光譜圖.....	83
化合物 10g 的氫核磁共振光譜圖.....	84
化合物 10g 的碳核磁共振光譜圖.....	85
化合物 10h 的氫核磁共振光譜圖.....	86
化合物 10h 的碳核磁共振光譜圖.....	87
化合物 10i 的氫核磁共振光譜圖.....	88
化合物 10i 的碳核磁共振光譜圖.....	89
化合物 10j 的氫核磁共振光譜圖.....	90

化合物 10j 的碳核磁共振光譜圖.....	91
化合物 10j 的 X-ray 晶體分析圖.....	92
化合物 11a 的氫核磁共振光譜圖.....	101
化合物 11a 的碳核磁共振光譜圖.....	102
化合物 11j 的氫核磁共振光譜圖.....	103
化合物 11j 的碳核磁共振光譜圖.....	104
化合物 11j 的 X-ray 晶體分析圖.....	105

圖表目錄

第一部份、萘醌衍生物應用於氧化還原開關之研究

圖一、 <i>N</i> -hydronaphthoquinone-stilbene systems 設計原理.....	3
圖二、 <i>N</i> -hydroquinonyl aminostilbene之還原現象.....	3
圖三、以2-chloro-1,4-naphthoquinone 為主體的氧化還原開關.....	4
圖四、TTF 和 anthracene 之主體的氧化還原開關.....	5
圖五、TTF 形式電子施體的氧化還原開關.....	5
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.....	6
圖七、潛在性氧化還原開關之示意圖.....	7
圖八、設計包含萘醌及氨基苯的氧化還原開關系統.....	8
圖九、化合物 11d 之合成途徑.....	9
圖十、化合物 11 的氧化還原反應示意圖.....	11
圖十一、化合物 11a CV 圖譜.....	12
圖十二、化合物 11b 之 CV 圖譜.....	13
圖十三、化合物 11c 之 CV 圖譜.....	13
圖十四、化合物 11d 之 CV 圖譜.....	14

圖十五、化合物 11e 之 CV 圖譜.....	14
圖十六、化合物 11 與 14 之間氧化還原的顏色變化.....	15
圖十七、化合物 11e 與 14e 之間氧化還原的顏色變化及螢光變化.....	16
圖十八、化合物 11a 還原前後時的 UV 吸收光譜圖.....	17
圖十九、化合物 11b 還原前後時的 UV 吸收光譜圖.....	17
圖二十、化合物 11c 還原前後時的 UV 吸收光譜圖.....	18
圖二十一、化合物 11d 還原前後時的 UV 吸收光譜圖.....	18
圖二十二、化合物 11e 還原前後時的 UV 吸收光譜圖.....	19
圖二十三、化合物 14e 的螢光光譜.....	20
圖二十四、循環伏安圖譜測量裝置圖.....	24
表一、 11a-e 的還原電位對照表.....	15
表二、化合物 11a-e 及 14a-e 氧化還原時的 UV 吸收波長及 ϵ 值.....	19

圖表目錄

第二部份、應用多組成反應(MCRs)合成氧氮四環化合物及其應用於螢光氧化還原開關

圖一、理想合成所具備之條件.....	35
圖二、MCR 的反應形式.....	36
圖三、以 MCRs 合成 1,3-oxathiolan-2-ones.....	36
圖四、以 MCRs 合成 α, α -difluoro- β -aminoacids.....	37
圖五、螢光探針化合物 4 之設計原理.....	37
圖六、螢光化合物 5 之合成流程與螢光性質.....	37
圖七、化合物 6 還原前後結構變化.....	38
圖八、香豆素為主體設計三環化合物為潛在氧化還原開關化合物.....	39
圖九、螢光發光團與消光機制.....	39
圖十、合成三環化合物之組成.....	40
圖十一、氧氮三環化合物之合成流程.....	41
圖十二、合成氧氮三環化合物之反應途徑.....	41
圖十三、化合物 10e 之 X-ray 晶體繞射結構圖.....	43
圖十四、化合物 10a 的氧化還原反應示意圖.....	44
圖十五、化合物 10j 之 X-ray 晶體繞射結構圖.....	44

圖十六、化合物 11j 之 X-ray 晶體繞射結構圖.....	45
圖十七、化合物 11j 之氧化反應機構.....	45
圖十八、化合物 10a 之 CV 圖譜.....	46
圖十九、化合物 10g 之 CV 圖譜.....	47
圖二十、化合物 10j 之 CV 圖譜.....	47
圖二十一、化合物 10a 與 11a 之間氧化還原的螢光變化 $4.5 \times 10^{-4} \text{M}$	48
圖二十二、 10a 與 11a 之 UV-Vis 吸收光譜.....	49
圖二十三、化合物 10a 與 11a 之螢光光譜圖.....	50
圖二十四、化合物 10a 與 11a 在不同溶劑中螢光量子產率圖.....	51
表一、化合物 10a~10j 之組合合成.....	42
表二、化合物 10a 、 10d 、 10g 和 10j 之氧化還原電位表.....	48
表三、化合物化合物 10a 在不同溶劑下的量子產率.....	50
表四、化合物化合物 11a 在不同溶劑下的量子產率.....	51