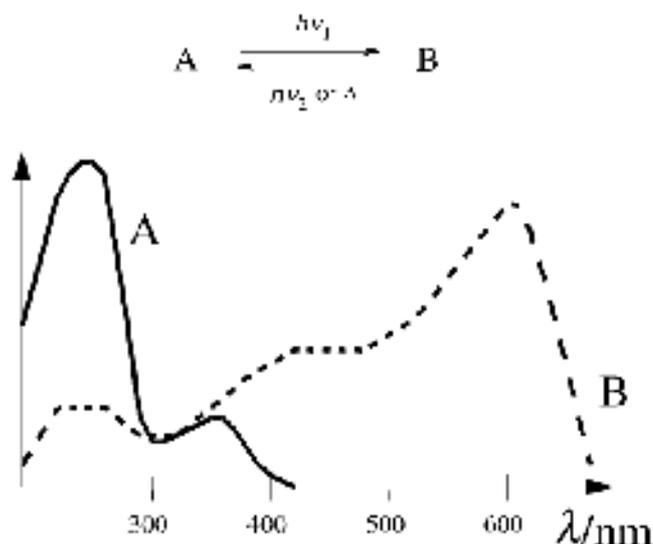


壹、緒論

光致變色物 (Photochromism) 簡單的定義¹是化合物在二種狀態 (A 和 B) 吸收不同波長電磁輻射的可逆變化，擁有不同的吸收光譜。(如下圖示)



物質在顏色的任何改變，不管從白色到黑色，或由一種顏色到另一種顏色，都很容易由人類的眼睛或使用分光光度計儀測得，像這類顏色的改變提供很重要視覺訊息，最明顯的被使用在交通控制訊號。另外，藉由材料可選擇光的吸收或放射，限制光能量的穿透，而最常見的是以無機鹽(主要是矽)製備的眼鏡鏡片；但是近年來有機的光致變色的隱形眼鏡，因較透光及舒適已廣泛使用。事實上，一些化學物質可經由可逆的光化學反應進行多種的光學傳送及可逆的物理現象。如光學記憶體、開關，可變的電流，離子穿透膜的傳輸等等，這些光致變色化合物通常和聚合物、液晶材料及其它材料有關¹。當一個外來的變數被引進時，不管是化學的或物理的外在刺激物，都會引起顏色的改變或限制光的放射，尤其是當顏色的改變是可逆時，這個潛在的應用更大。因此，研究一個外在的刺激可以被廣泛的應用在可逆性的化學顏色變化，而且此產品不管在低或高科技的地區可

廣泛的使用在不同的商業上。而有機光致變色物所特有的性質如下示²。

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

光致變色性的化合物（photochromic compounds）是化學物質有光致變色的性質，下面有些術語有時被使用在同義詞。

“Photochromics”是生活用語；“Photochromes”是指照相術的樣本；

“Photochromics”在早期表示照相術的技術¹。“Chromism”在字尾是指“顏色的可逆變化”並延伸到其它物理性質的可逆變化；而字首是表示引起顏色改變的現象是以某種外在刺激所引起而被分類及命名¹。如：光致變色物（photochromism）是指顏色的改變是經由一般的紫外光的照射而產生的。熱致變色物（thermochromism）是物質經過熱產生顏色的改變。電致變色物（electrochromism）是給予電流或電位的刺激而發生氧化或還原，產生可逆的顏色變化。溶劑致變色物（solvatochromism）是指經由溶劑產生顏色的變化。離子致變色物（ionochromism）是經由離子產生顏色的變化等。這一系列顏色改變的現象及應用列示在表一²。

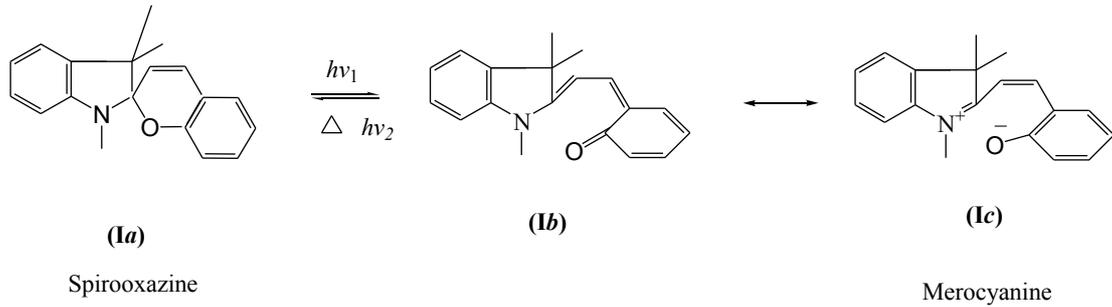
表一、顏色改變的現象及其應用²

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

而熱致變色物 (Thermochromism) 簡單的定義—是一類當溫度達到某一特定的範圍時，材料的顏色會發生改變，而當溫度恢復到初溫後，顏色也會隨之復原的智慧型材料。經過近幾十年的研究與發展，人們已開發出了無機、有機、液晶、聚合物以及生物大分子等各類具有這種特性的材料。其應用範圍也從最初的室溫材料拓展到現在日常生活的各個領域，並隨著新型材料的開發逐步發展到了分析、傳感等高新科技領域。

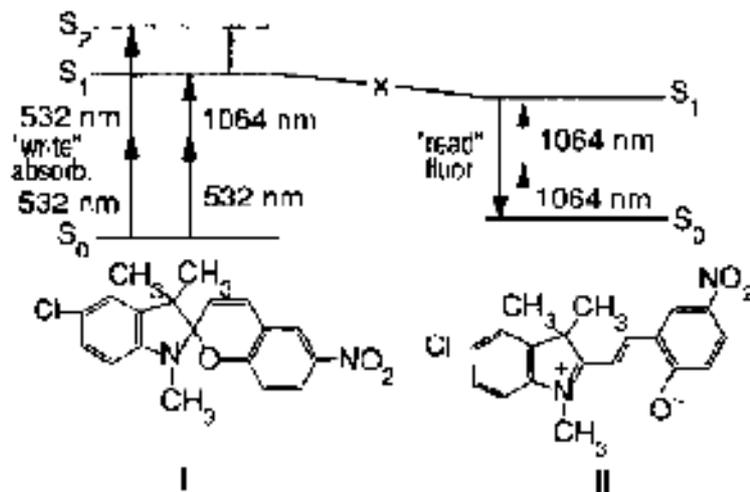
貳、研究動機

在 1952 年發現 Spiropyrans 這類的化合物有顏色變化的是 Fischer 和 Hirshberg³，他們發現此化合物 (Ia) 在溶液中，低於 50°C 以波長為 365 nm 照射時，出現顏色為紫紅色在共振的 quinoid (Ib) 和 bipolar (Ic) 型式，而在加熱(25-135°C) 中照射波長為 600 nm 時會出現粉紅色的顏色(如圖一)。；而此現象在固體並不會發生。



圖一、Spirooxazines 的照光平衡

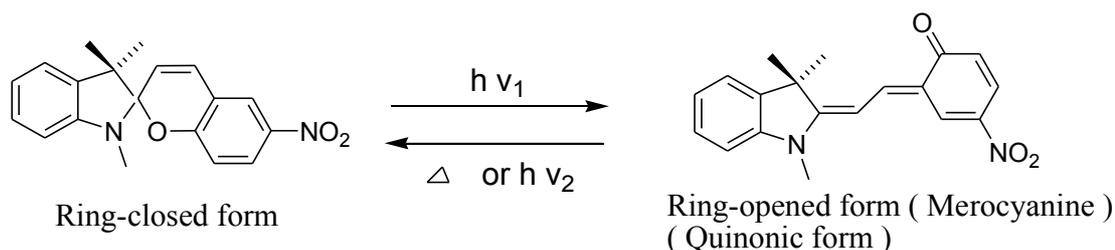
在近年來光致變色物 (photochromic colorant) 在學術及工業界引起相當大的注意。事實上，有機的光致變色化合物已廣泛的應用在不同的光學裝置⁴⁻⁷，如光學的記憶體和開關⁴⁻⁷ (optical switching)、光學異構物的酵素抑制^{8,9}、3-D 的光料資料儲存(如圖二)等。當 spirobenzopyran 化合物 I 吸收兩個光子(532 nm)產生化合物 II 而寫的動作而或者吸收兩個光子(1064 nm)回復成化合物 I 而產生讀的動作。



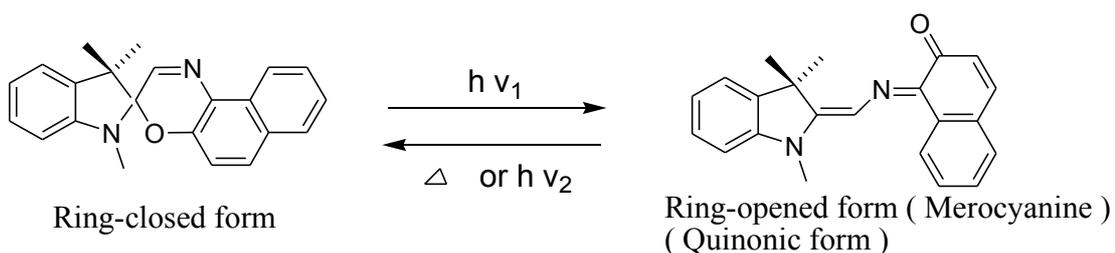
圖二、化合物 spirobenzopyran 照光反應圖

由於 spiroopyrans (a)及 spirooxazine (b)⁴(如圖三)，具有對熱不穩

定及光衰褪的現象，使得研究團體找尋發展穩定的結構。



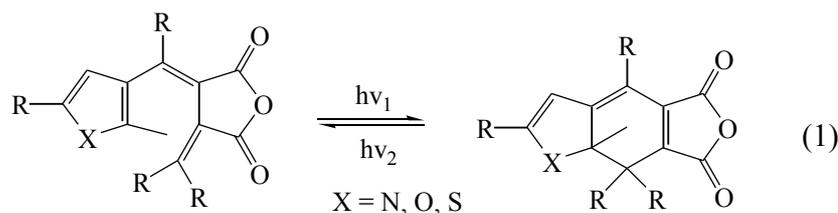
(a). Spiropyrans



(b). Spirooxazines

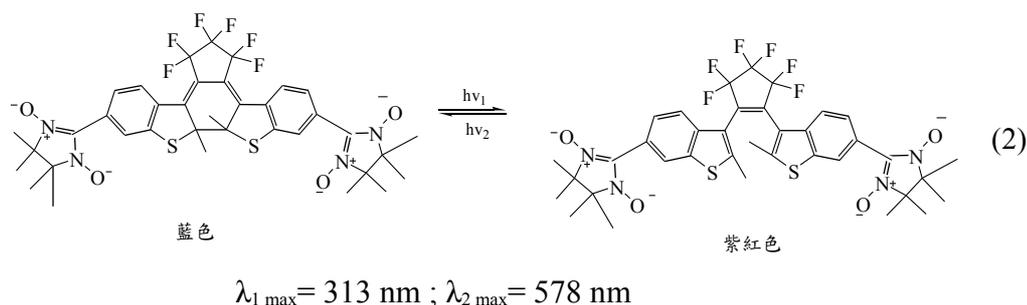
圖三、化合物 spiropyrans 與 spirooxazines 衰褪圖

然而在近年的文獻^{12,13}中，已報導了不同骨架的光致變色物 diarylethenes 的衍生物，其結構更為穩定，由於反應過程是經過一個 6- π 電子的環化反應¹⁰。再者這類化合物具有熱的不可逆性 (thermal irreversibility)、抗光的疲乏 (photo-fatigue resistance) 及高效率的變光過程，為目前最為廣泛合成其衍生物的主流。如圖四，fulgide. (eq 1) and 1,2-dithienylcyclopentene 衍生物⁶(eq 2)；而圖五也是 dithienylcyclopentene 衍生物，其顏色變化可從淡綠色到深藍色¹⁴。

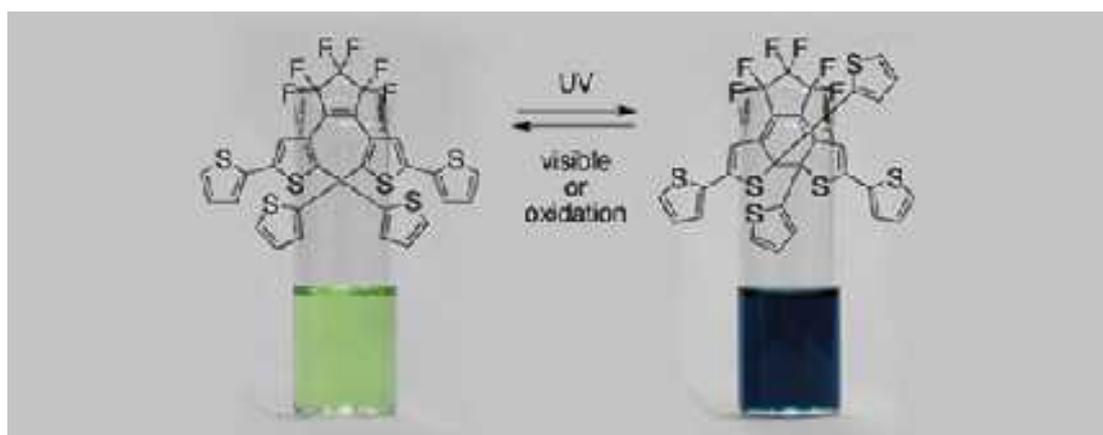


if X=O, R=Me

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



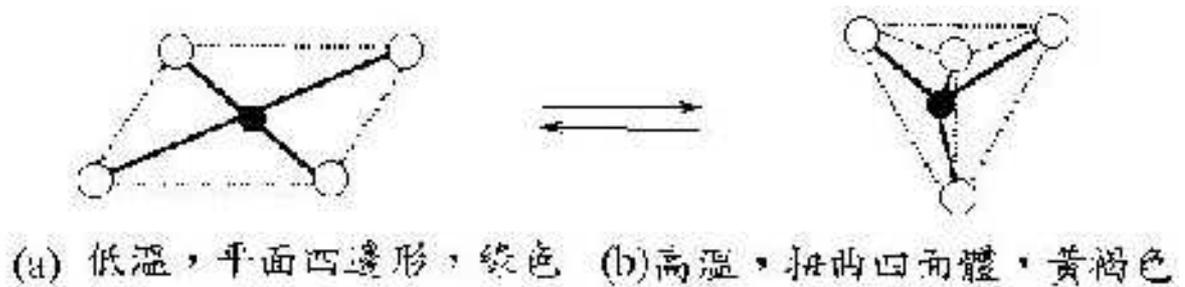
圖四、Fulgide (1)及 1,2-dithienylcyclopentene 衍生物(2)的照光平衡



圖五、Dithienylcyclopentene 衍生物

而熱致變色化合物可分為兩類：當溫度升高時化合物的顏色逐漸改變者，稱為連續性熱變色；當化合物顏色的改變只發生於某一特定溫度或在一很小的溫度範圍，則稱為不連續性熱變色。在無機固體中，不連續性熱變色常常涉及固相—固相之間的相轉變；而變色的原因可能是由於在中心金屬四周的配位幾何形狀、配位數或配位子的改變，晶場強度的變化所造成。例如¹⁵：有些銅離子的錯合物具有熱變色性，在合成之四氯銅雙二乙基銨鹽， $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$ ，在室溫下此化合物為亮綠色，當溫度稍升高時，會轉變為黃褐色。其熱變色的發生是由於中心金屬四周的配位幾何形狀改變所造成。室溫下此錯合物的結構是由四個氯離子圍繞一個

銅離子形成平面四邊形（如圖六(a)），有機銨陽離子則位於 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 錯離子的外圍；當溫度升高時，由於有機銨陽離子的熱振動，使得 $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ 的氫鍵發生改變，這作用力使得原來的平面四邊形結構轉變成扭曲的四面體結構（如圖六(b)），而呈現不同的顏色。



圖六、 CuCl_4^{2-} 在低溫與高溫下的幾何結構

在變色顏料上的應用

(1) 熱儲存材料—現在主要用於這類材料的是二氯化鈷，它與特定溶液混合後，當受到太陽光照射時通過物相的轉變來達到儲存熱量的目的。這種轉變儲熱的過程是一個等溫過程，同時伴有顏色的變化，因此它能自動控溫和調節光度。一般地，人們藉由調節 CoCl_2 在混合物中的濃度來使其顏色變化的溫度範圍與吸收太陽能發生相變的溫度範圍一致，將熱量的吸收與顏色的變化與有機巧妙的結合到一起。因此，這種材料很適用於氣候複雜地區的溫室建造。

(2) 智慧窗材料—這類材料與上述熱儲存材料有相似性。它們均能通過光照的強弱來改變自身的顏色，從而調節光照的強度和改變入射光的顏色。但由於不須通過轉變來儲存熱量，所以組成相對簡單，

適用的熱變色材料也較多，包括聚合物、液晶等多種物質。這種智慧窗與一般含無機離子的光變色玻璃不同，它是通過在兩層無色透明的載體中夾入一層變色物質制成的。對於中間變色材料，人們正不斷研究以改善其性能和拓寬其變色波長範圍。由於這類智慧窗材料能夠自動地調節光線的透過性，而且成本也不高，因此在建築物、交通工具等的窗玻璃上都具有較好的應用前景。

(3)變色墨水(筆)——熱質變色物質在書寫材料上的應用是人們研究得較早也是較為成熟的，有一些技術已成功地變成了產品，例如，變色的打印機墨水、圓珠筆油、指甲油等等。由於這些產品的結構類似，只是用於分散變色材料的液相介質不同，可以將它們統稱為變色墨水類產品。但由於這類墨水對溫度變化的反應較慢，往往需要數十秒到幾分鐘的時間，於是，一種以固態顏料製成的變色鉛筆便悄然問世了。這種鉛筆對溫度的反應時間不到一秒鐘，而且對溫度的變化十分敏感，例如，握筆者手的溫度即可使鉛筆顏色發生變化，這種鉛筆還將變幻出多種色彩，深受消費者的喜愛。

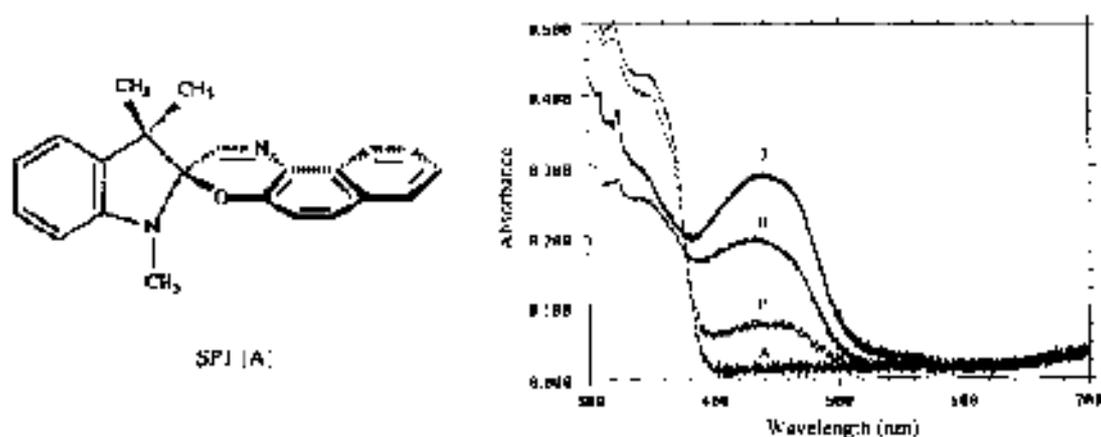
(4)紡織纖維材料——目前成功應用於紡織上的熱變色材料只有兩種，即液晶類和分子重排類，而且它們都必須經過微膠囊化處理後才能應用及生產。液晶類的變色是由其本身物理變化引起的，對此人們早已熟知；但對於分子重排類變色材料，人們仍然無法能夠認清影響其顯色與無色間平衡的因素何在，這也為這類材料的開發應用帶來了障礙。目前，這些纖維還僅僅只用於洋娃娃衣服的製造，不過，隨著人們的研究深入，它必將成功運用於服裝、桌布、窗簾等新型變色紡織品的生產。

(5)測溫材料——對於用在測溫的熱致變色材料，其要求要遠比用於其他方面高得多，不但要對溫度的變化十分敏感，而且顏色變化的程度還要與溫度變化成線性關係。如有機磷化合物 CoCl_2 的甲醇溶液的液晶這二種熱變色材料的光強及波峰的變化與溫度變化呈線性關係，從而有可能被應用為測溫材料。但是，一般的熱變色材料感溫範圍都比較窄，為了改善感溫帶較寬的測溫材料，多種具有不同溫度變化範圍的變色液晶製成多層熱變色塗料，各層之間有惰性物質隔開，這樣就能隨著溫度的變化表現出一系列的顏色變化，從而大大拓寬了這種方法的測溫範圍。

(6)指示材料——這類材料實際上是熱變色顏料在智慧器材方面的應用。如嬰兒用的湯匙或奶瓶等智慧餐具，是將某種熱變色顏料加入勺柄或瓶口處，如果食物很燙，則會發生變色以示食物不宜食用。又如智能輪胎，通過在輪胎邊緣加入合適的熱變色顏料，當外界或內

部溫度超過輪胎的正常使用溫度時，輪胎將會變色以示警告。需要溫度指示的器具還有很多，關鍵就是要找到溫度變化範圍與其正常使用的溫度範圍相應的熱變色材料。隨著人們研究的深入，這類智慧型材料必將越來越豐富

酸致變色物的簡單定義¹⁶，是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。“酸致變色 (acidichromism)”第一次出現在 1997 年由 Knobbe¹⁷ 等人所發表的論文中，在探討 spirooxazines 化合物的光致變色性質時，發現 spiro (1,3,3- trimethylindolo - 2,3' -naphth(1,2-*b*)-1,4-oxazine ; SP1) 化合物，雖然具有對熱不穩定及光衰退的現象，但是對 pH 值十分的敏感，由研究結果發現藉由改變 pH 值，得到新的 UV 吸收光譜，並且有助於光致變色反應 (如圖七所示，A. pH=7, H. pH=6, B. pH=4, J. pH=3)。

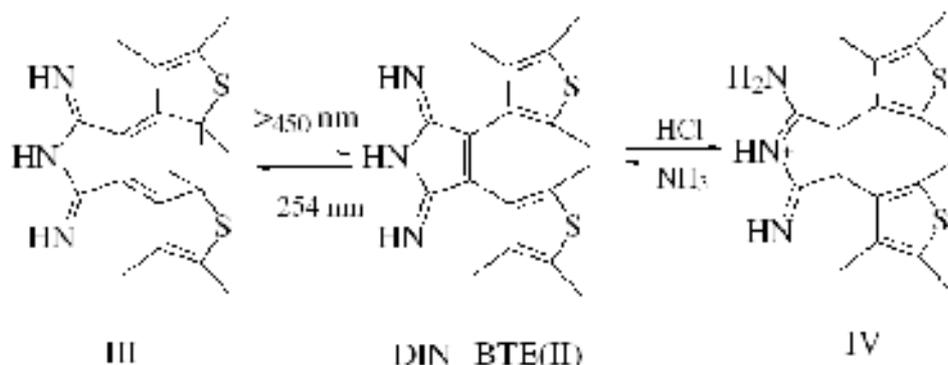


圖七、酸致變色物 spirooxazine 衍生物及其 UV 吸收光譜圖

之後，就不斷的出現以“酸致變色”為主題的論文，但是若只能在溶劑中才能改變 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 film³ ; Langmuir-Blodgett film, LB film) 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。

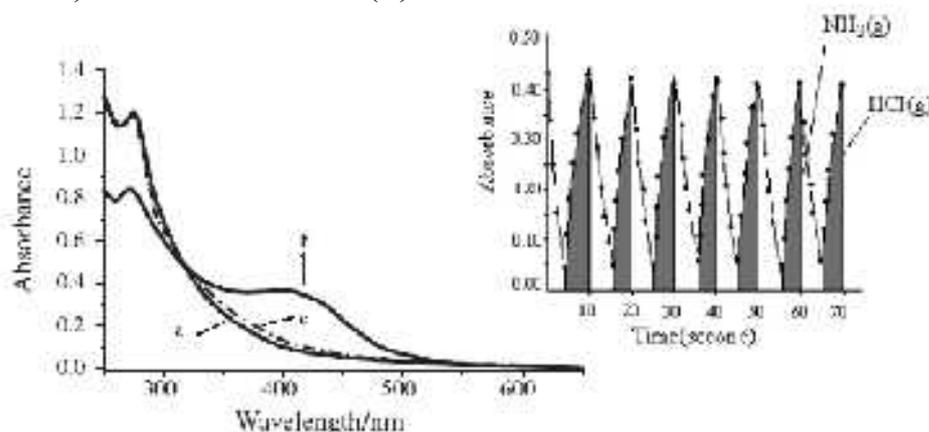
在 2003 年 Tian¹⁶ 等人所發表的 Bisthiethylene (BTE) 衍生物 (如圖八所示)，論文中作者提到 BTE 衍生物進行光化學反應，具有好的熱穩定性、抗疲乏性及量子產率。因此，將無色的化合物 DIN-BTE (II) 進行光化學反應，得到黃色的化合物 III，由 UV 吸收光譜及螢光放射光譜證明 DIN-BTE (II) 為光致變色材料。另外發現，將化合物 DIN-BTE (II) 與聚碳酸鹽 (polycarbonate) 製作成 PC 薄膜，曝露在氯化氫氣體中，發現薄膜顏色由無色變為黃色，即質子化在 sp² 混成的

氮上再進行電子轉移，得到化合物IV，接著再將化合物IV曝露在氫氣中，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 (II)。



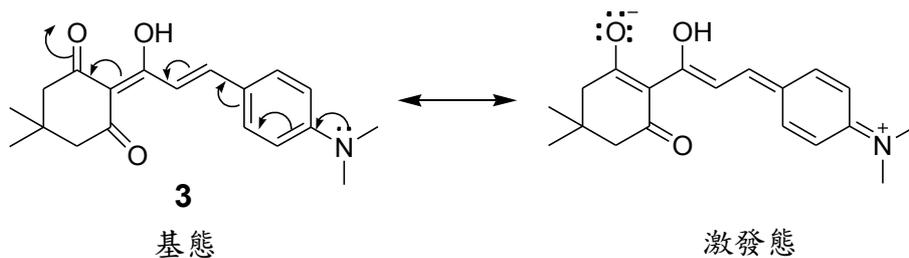
圖八、具光致變色及酸致變色之化合物 DIN-BTE (II)

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 (如圖九所示)，證明 DIN-BTE (II) 具有酸致變色性質。



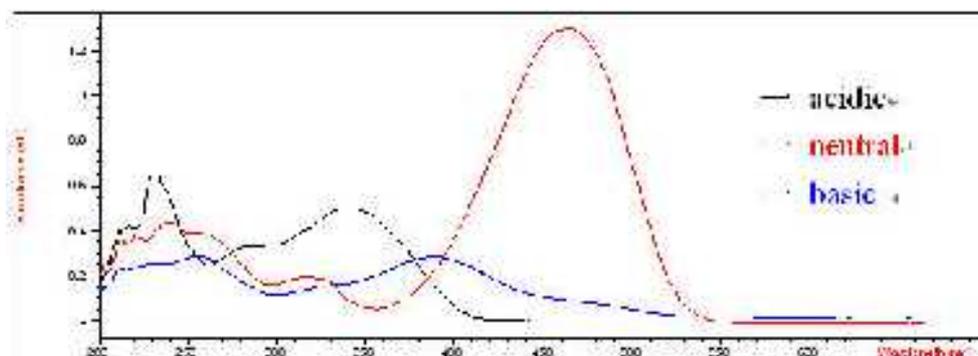
圖九、酸致變色物 DIN-BTE (II) 之 UV 吸收光譜

另外，在 2005 年本實驗室¹⁹發表以 triketone 為主體 (如圖十所示) 之酸致變色性質的化合物 **3**，在溶劑中改變 pH 值可呈現二段變色範圍。另外，由 UV 吸收光譜，證明化合物 **3** 有酸致變色性質中的可逆性及可重複性之外，還有正的溶劑致變色性質 (positive solvatochromism)。



圖十、酸致變色物的實際反應機制

將酸致變色物溶在二氯甲烷中中性時，為橘紅色液體；加入過量的甲醇鈉攪拌，變為黃色液體；之後，通入氯化氫氣體，顏色由黃變橘再變為無色。中性時氮上的未共用電子對會共振到苯環，再到碳-碳雙鍵上，共軛很長使顏色為橘紅色；在鹼性時，捉走質子後，破壞了共軛的長度，即 exocyclic enol 之構形不存在，使顏色變為黃色；在酸性時，因為質子化在氮上，使得酸致變色物沒有未共用電子對會共振到苯環，使顏色變為無色，在中性時， $\lambda_{\max} = 463 \text{ nm}$ ($\epsilon = 48809 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)；在鹼性時， $\lambda_{\max} = 390 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10604 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)；在酸性時， $\lambda_{\max} = 340 \text{ nm}$ ($\epsilon = 18795 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)，(如圖十一所示)。



圖十一、酸致變色物 **3** 在不同的 pH 值時的 UV 吸收光譜圖



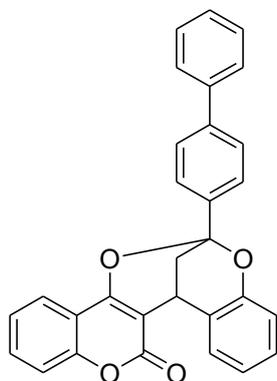
圖十二、酸致變色物 **3** 在二氯甲烷中酸性、中性、鹼性時的顏色變化

上述舉了三個例子，可將酸致變色材料應用於 pH 或酸、鹼偵測劑¹⁹，化學開關和氣體控制顏色變化裝置等。

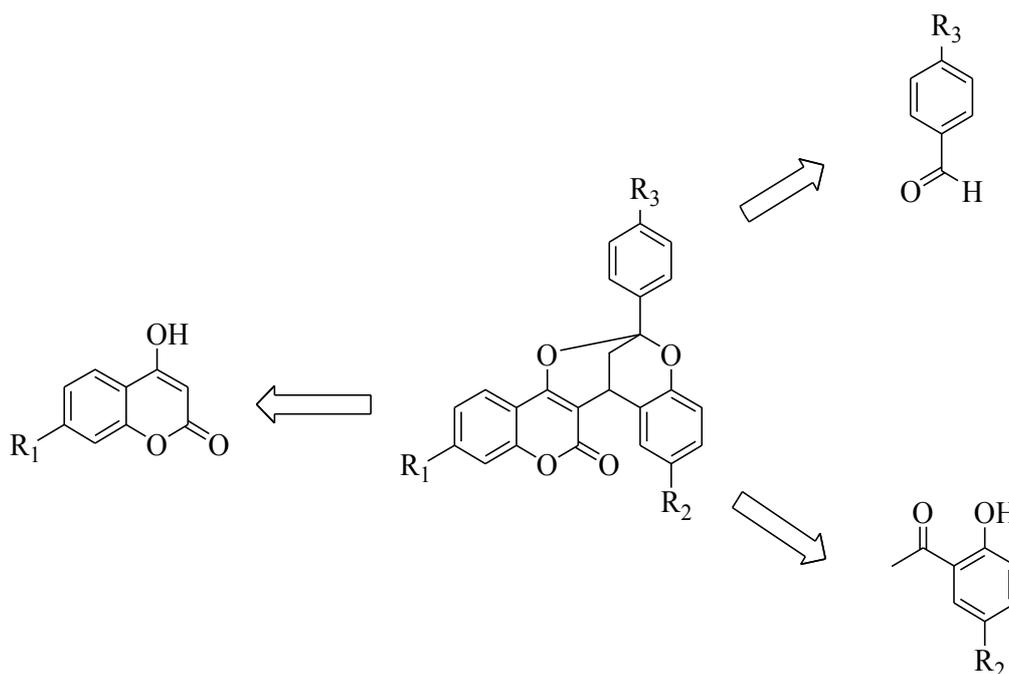
參、結果與討論

我們以本實驗室在 2005 年 *Bioorg. Med. Chem. Lett* 發表的文章中，以 vitamin K 2,3-epoxide reductase (VKOR) 抑制劑 6-biphenyl-6,12-methano-6H,12H,13-[1]benzopyrano[4,3-D][1,3]-benzodioxocin-13-one 為骨架²⁰，如圖十三所示，來設計並合成一個新的潛在有機光化學變色化合物，期望此化合物經過紫外光照射後有相同的光化學變色的性質。我們從易得的化合物，如苯丙酮、苯甲醛為起始物經過一系列反應後再與 4-羥基香豆素結合而成新的 dioxabicyclic 之衍

生物，如圖十四所示。



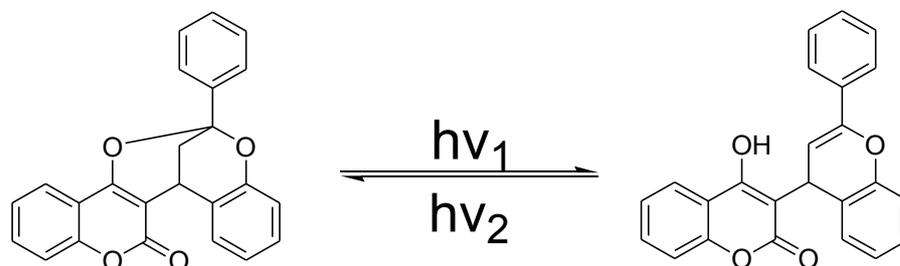
圖十三、Vitamin K 2,3-epoxide reductase (VKOR)抑制劑之結構



圖十四、潛在的 dioxabicyclic 光致變色化合物之三種主要組成

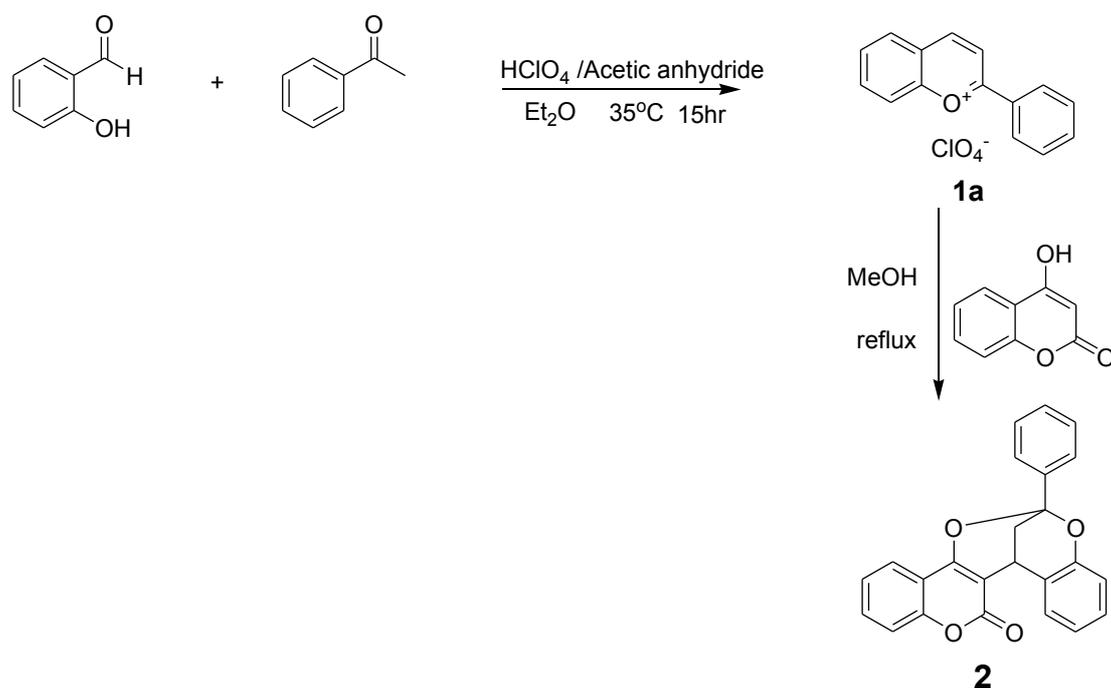
此合成的 dioxabicyclic 化合物經紫外光照射後，由於在雙環骨架上的碳-氧鍵的斷裂，推測其具有光學致變色性質，如圖十五所示。

因此，設計並合成一個新的潛在有機光致化學變色化合物，期望此化合物經過照射不同波長的紫外光後，能有明顯的顏色變化，並且具有可逆性。



圖十五、預期光致變色化合物 dioxabicyclic 照光之平衡反應

而我們所設計合成之潛在光學變色化合物的製備，如圖十六所示。

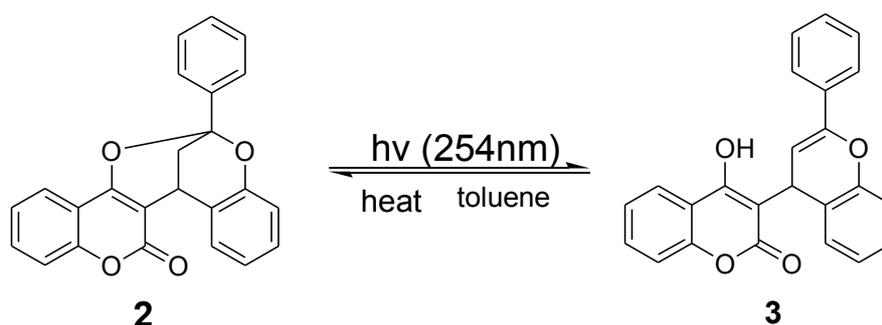


圖十六、Dioxabicyclic 2 的製備

首先以苯丙酮(acetophenone)與 2-羥基苯甲醛(salicylaldehyde)在過氯酸與醋酸酐的催化，在室溫下經過醛酮環化反應即得 2-phenyl-chromenylium perchlorate **1a**，接著再將化合物 **1a** 溶於甲醇，加入 4-

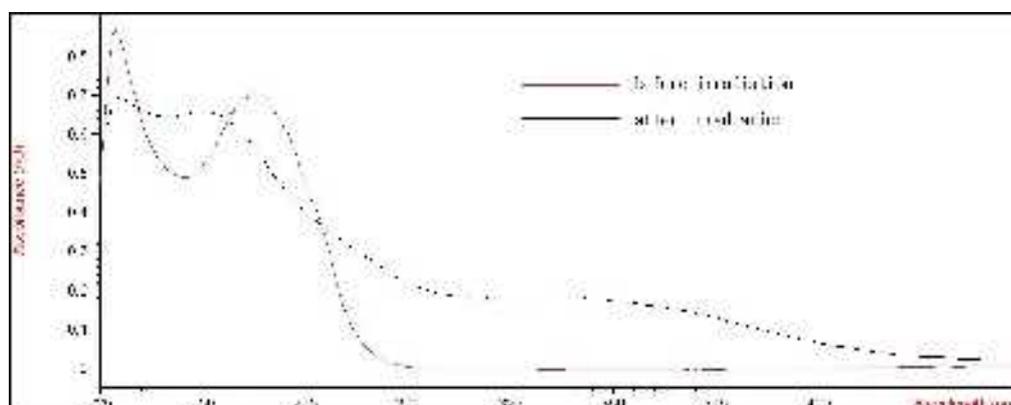
羥基香豆素(4-hydroxycoumarin)，加熱回流3小時的環化反應得到化合物**2**。

再將閉環化合物**2**溶於二氯甲烷中，經由紫外光(波長254 nm)照射4小時，得到開環化合物**3**，如圖十七所示。

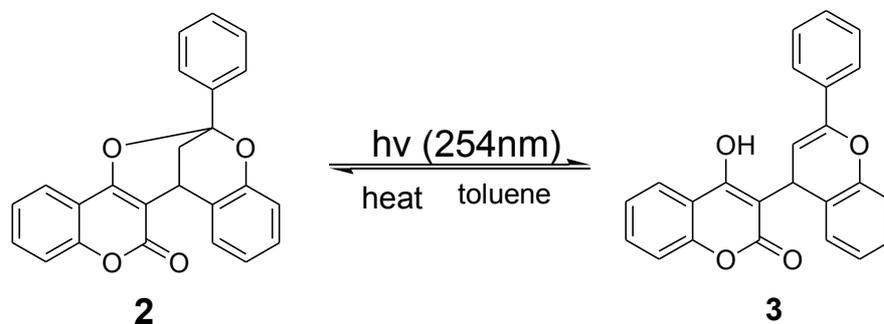


圖十七、化合物**2**照射紫外光示意圖

此結果如預期的是經過開環及環化的一連串碳-氧鍵斷裂，與碳-氧鍵生成，但是，所需要的照射波長太短，能量太強，時間太長，並且由化合物**2**與化合物**3**的UV-vis光譜得知，**2**、**3**的顏色變化並不是太明顯，如圖十八、圖十九所示。

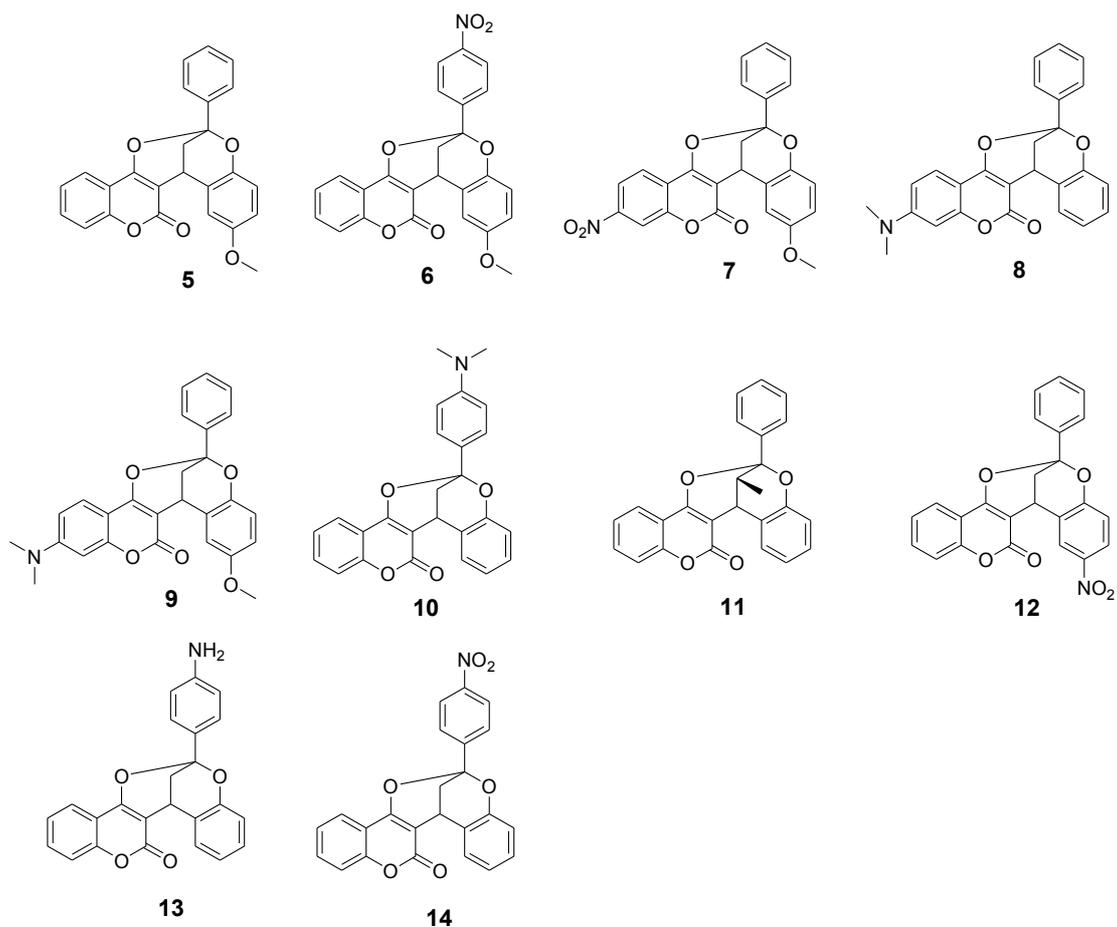


圖十八、化合物**2**照光前與照光後之UV-vis光譜

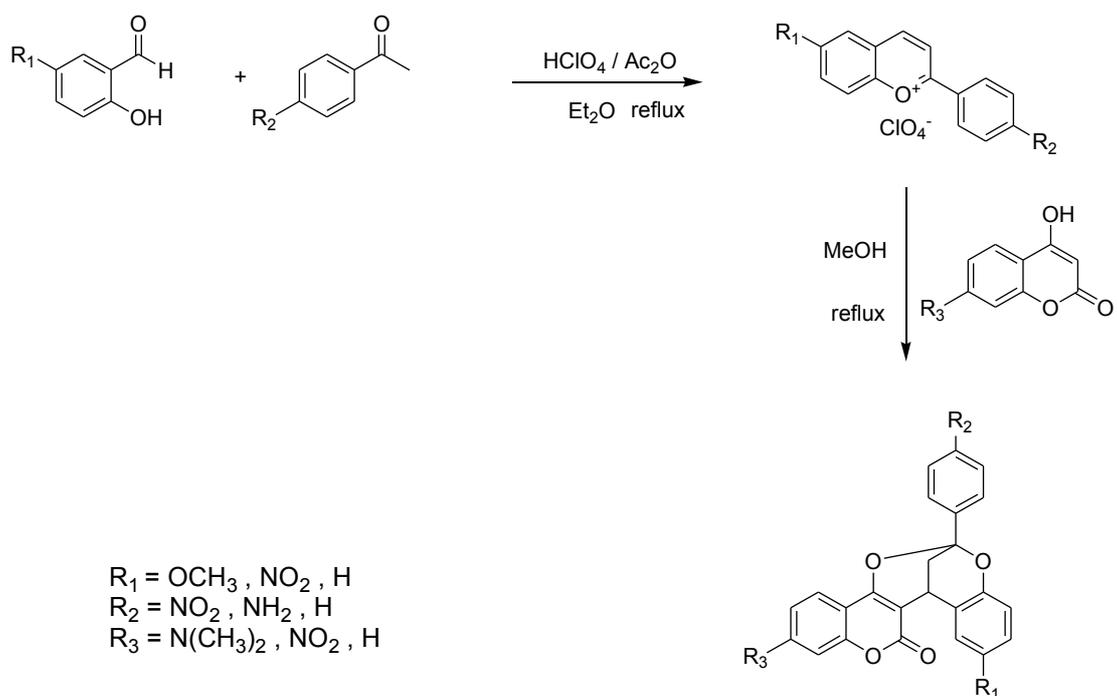


圖十九、化合物 2 與化合物 3 在可見光下顏色變化

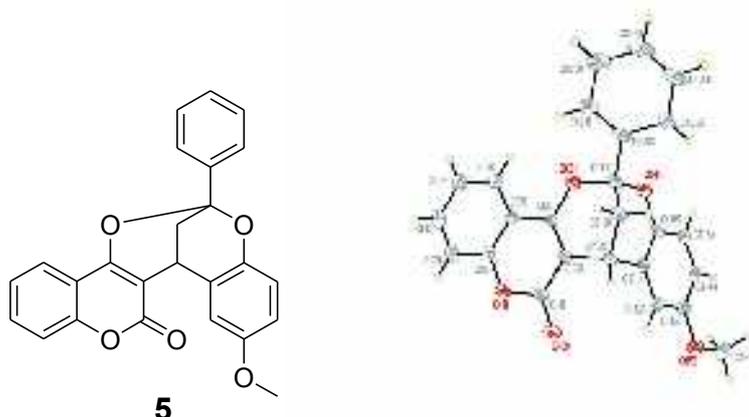
而為了改善這個結果，於是我們在 dioxabicyclic 化合物上增加共軛，希望藉由增加共軛後，有明顯的顏色變化，因此我們設計合成了化合物 5、6、7、8、9、10、11、12、13、14，如圖二十、圖二十一所示。



圖二十、合成之 dioxabicyclic 衍生物結構

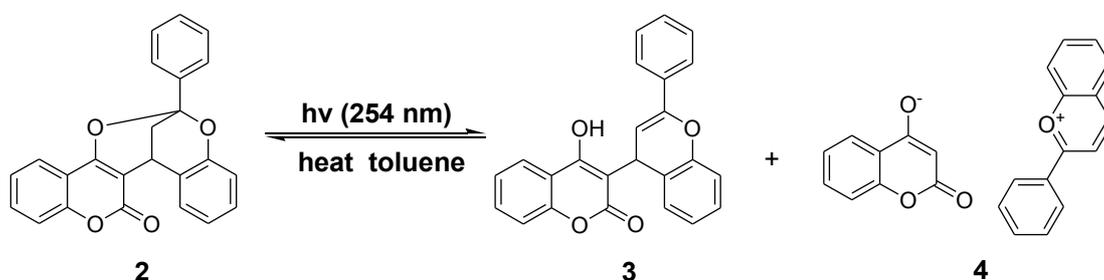


圖二十一、dioxabicyclic 衍生物之製備

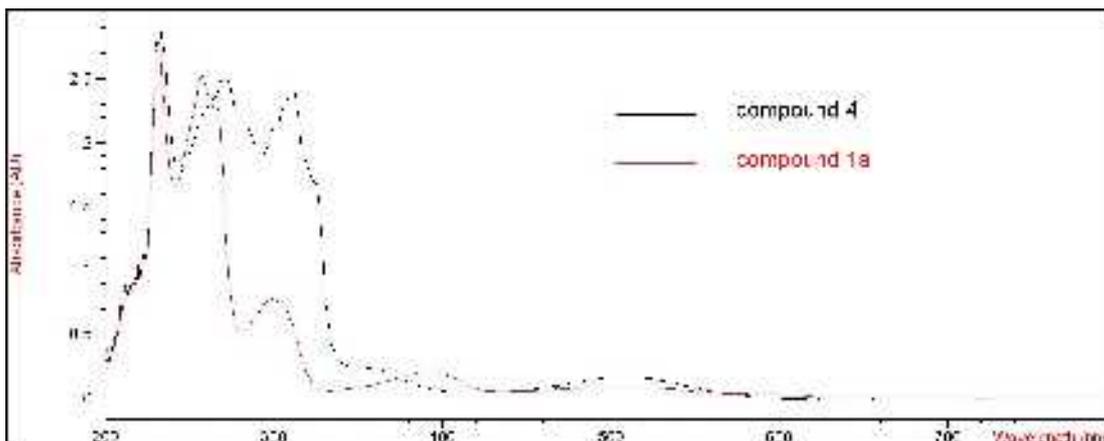


圖二十二、化合物 5 之 X-ray 結構圖

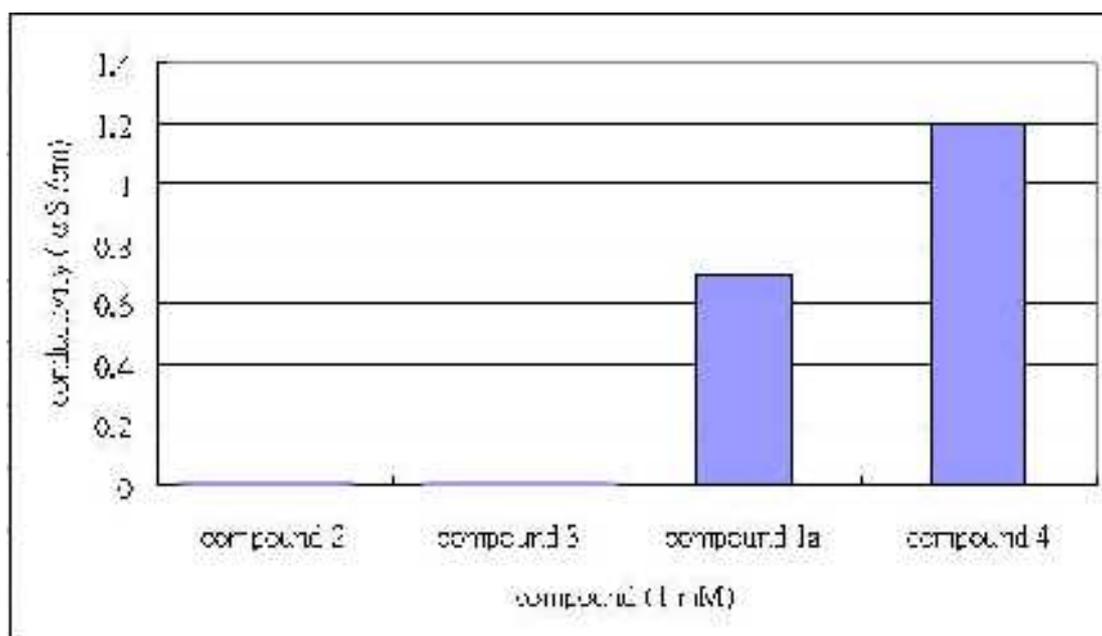
我們成功地合成出一系列的衍生物，但是大部分經由照射紫外光反應後，都會因為再進行開環反應時，還接受強光的照射，而吸收能量進行碳-碳鍵的斷裂，而產生紅色的副產物，如圖二十三所示，並且，在室溫下化合物 4 會因為本身的不穩定性，而進行碳-碳鍵的生成，產生化合物 3，當產生化合物 3 的同時，再因為碳-氧鍵的生成，而產生較穩定的化合物 2，因此，我們利用 UV-vis 圖與導電度圖來證明化合物 4 是與化合物 1a 都是以離子對的形式存在，如圖二十四、圖二十五所示，並且，顏色變化並不是很明顯，所需要的波長能量要很強。因此效果不如預期的好，如圖二十六所示。



圖二十三、化合物 2 之照光開環結果



圖二十四、化合物 4 與化合物 1a 的 UV-vis 圖比較圖



圖二十五、化合物 2、3、4、1a 導電度圖 (solvent : MeOH, conductivity : 2.0μS /cm)其中化合物 2、3 導電度值為 0μS /cm

化合物	照射時間 (hr)	開環化合物產率
-----	-----------	---------

5	4	50 %
6	6	48 %
7	6	~1 %
8	6	0 %
9	8	0 %
10	10	~5 %
11	12	0 %
12	12	~1 %
13	6	~5 %
14	6	~1 %

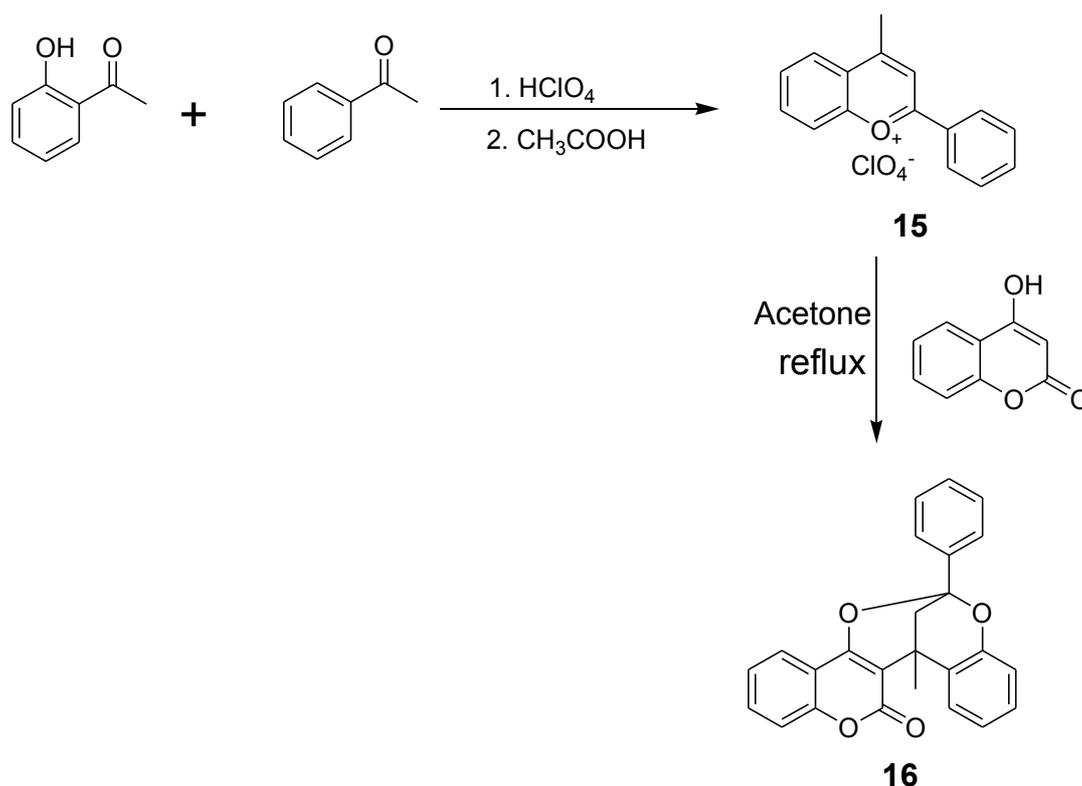
圖二十六、dioxabicycle 之衍生物所照射 UV254 nm 波長需要的時間

在此，我們已經把所有 dioxabicycle 之衍生物，都經紫外光 254 nm 波長照射，但是，其中 **8**、**9**、**11** 經由照射後都沒有顏色變化，並且沒有產生新的化合物，所以，這些衍生物非光致變色化合物。

而 **7**、**10**、**12**、**13**、**14** 雖然照射紫外光後，有產生碳-氧鍵斷裂的開環化合物，但是都非常的微量，並且顏色變化不是很明顯，因此，這些衍生物也不適合做為光致變色化合物。

最後，**5**、**6** 經由照射紫外光 6 個小時，也會產生碳-氧鍵斷裂之開環化合物，雖然所需要照射的波長能量很強，並且時間也要很久，但是我們已經可以由可見光下觀察到，其中化合物 **6** 顏色有很明顯的變化了，如圖二十七所示。

因此，我們改變了設計原理，以化合物 **2** 為骨架，在雙環之橋頭中加入甲基，而其目的是，使得結構不是太為剛硬，進而當照射紫外光時，波長能量不需要太強就可以開環，而且藉由結構的不穩定性，使得開環時間縮短，並且可以避免再開環後，因為結構的不穩定，而又一次進行開環反應，所以，我們設計合成化合物 **16**，如圖二十九所示。

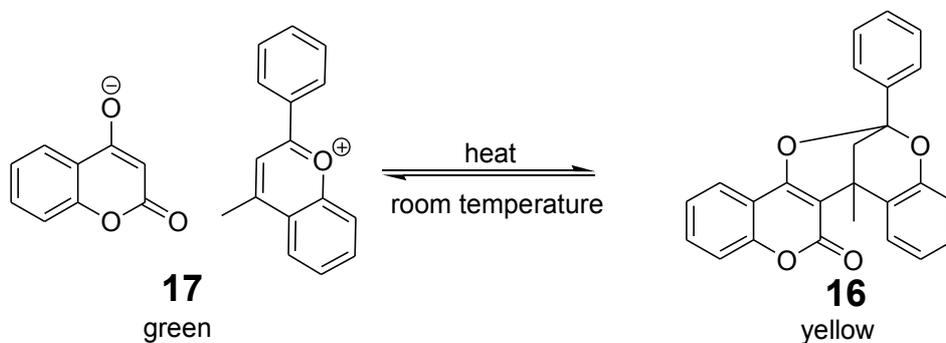


圖二十九、化合物 **16** 的製備

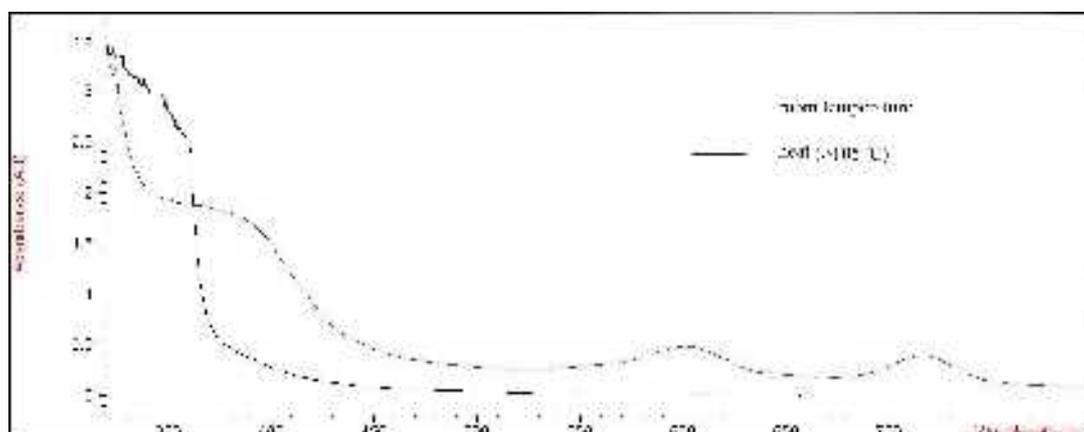
在此我們已經成功的合成出化合物 **16**，但我們合成出化合物 **16** 時，發現它在室溫下十分的不穩定，在 3 分鐘以內顏色會由原來的淡黃色變為綠色，由此現象我們合理的懷疑，化合物 **16** 並非為我們之前所預期的為光致變色物，而是熱致變色物，因此，我們以化合物 **16** 為熱致變色物來作一系列的測試與研究。

首先，取化合物 **16** (10 mg)，靜置於室溫下，如我們所預期的，化合物 **16** 在室溫下不穩定，因此，它會因為碳-氧鍵與碳-碳鍵的斷裂，而以化合物 **17** 的形式存在於室溫中，接著，再以乙二醇為溶劑，

加熱至 110°C 的方式於化合物 17，而化合物 17 會因為得到足夠的能量，而進行碳-氧鍵與碳-碳鍵的生成，因此，又得到化合物 16，而且，顏色也由原本化合物 16 (淡黃色) 變為化合物 17 (綠色) 的顏色，如圖三十所示。

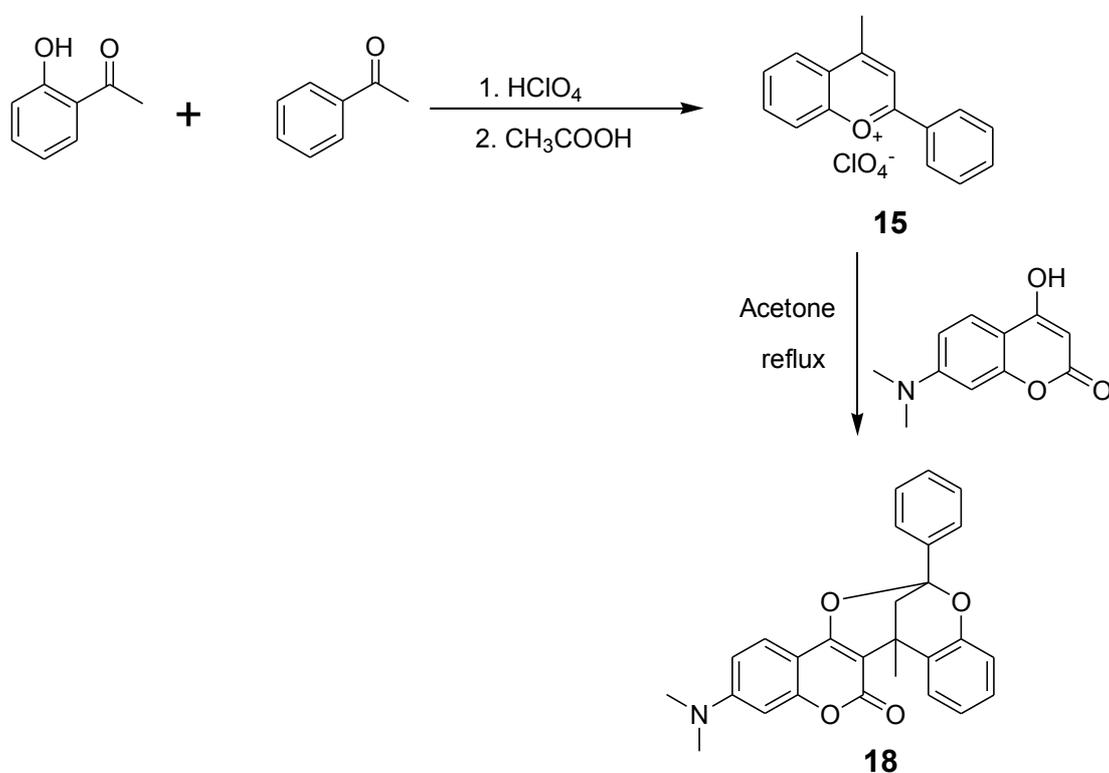


圖三十、化合物 16 與化合物 17 在可見光下顏色變化



圖三十一、化合物 **16** 在室溫下與在高溫下的 UV-vis 圖

我們已經成功合成出熱致變色化合物，接著，我們藉由之前所報導的化合物 **8** 照光的結果，我們推測，若將化合物 **15** 與 7-*N,N*-dimethylamino-4-hydroxycoumarin 反應，那不僅可以改善我們之前所希望化合物 **16** 在室溫下不穩定，而且，可以如我們之前所預期的一樣，結構不是太為剛硬，進而當照射紫外光時，波長不需要太強就可以開環，而且藉由結構的不穩定性，使得開環時間縮短，並且可以避免再開環後，因為結構的不穩定，而進行開環反應，所以，我們設計合成化合物 **18**，如圖三十二所示。

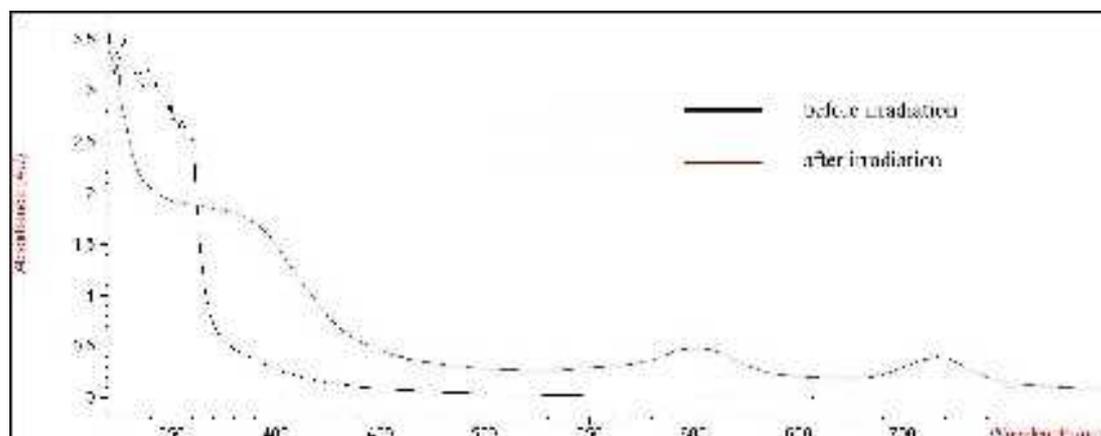


圖三十二、化合物 **18** 的製備

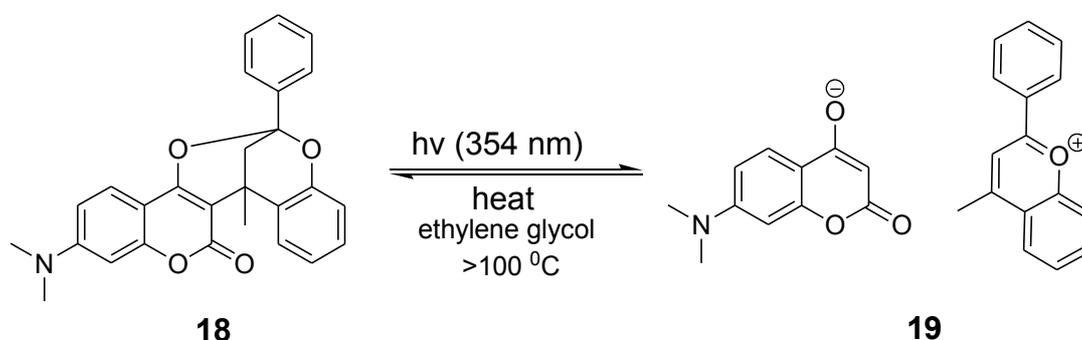
當我們成功的合成出化合物 **18**，就如我們之前所預期的一樣，化合物 **18** 在室溫下非常的穩定，因此，我們可以大膽的假設，此化合物 **18** 應該為我們之前所要合成的光致變色化合物。因此，利用紫外光反應器選用波長 354 nm 的燈管，將化合物 **18** (15 mg) 溶在 CH₃CN 中，通氮氣 5 分鐘，進行照光反應 3 分鐘，化合物 **19** 可以由照光得到，而且顏色也由原來的淡黃色變為綠色，如圖三十四所示，

而由導電度計可以證明，當固定化合物 **18** 濃度(5 mM)，而導電度值會隨者照射時間增長而增加，因此，可以證明化合物 **19** 是以離子狀態存在的，如圖三十五。

順利的得到化合物 **19** 之後，我們預期當化合物 **19** 在開環的結構下，會因為在加熱的反應下或紫外光反應下，而得到足夠的能量，重新的藉由 C-C 鍵與 C-O 鍵的環化反應，進而得到化合物 **18**，因此，我們拿化合物 **19** (10 mg) 溶於乙二醇中，加熱至 105°C 時，顏色由綠色變為淡黃色，而由 UV-vis 吸收圖我們發現，吸收峰會由原本化合物 **19** (730 nm) 會慢慢的降低，而化合物 **18** (330 nm) 會慢慢的增高，若將化合物 **18** 再一次照射紫外光選用波長 354 nm 的燈管，而吸收峰會慢慢的降低，而化合物 **19** 的吸收峰會慢慢的增加，由此，我們可以證明本實驗是具有可逆性的。

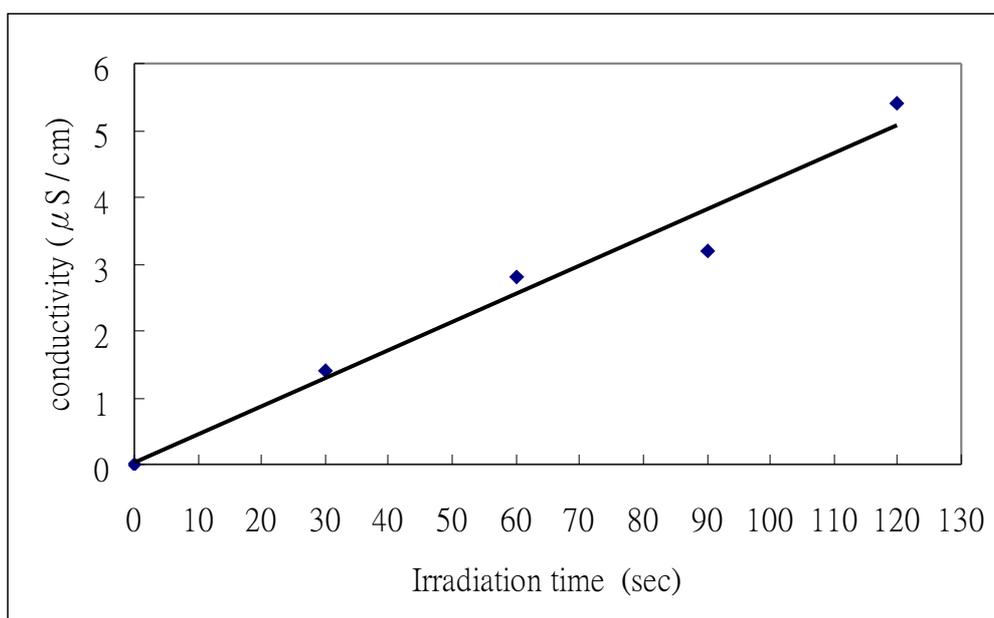


圖三十三、化合物 **18** 照光前與照光後的 UV-vis 變化圖

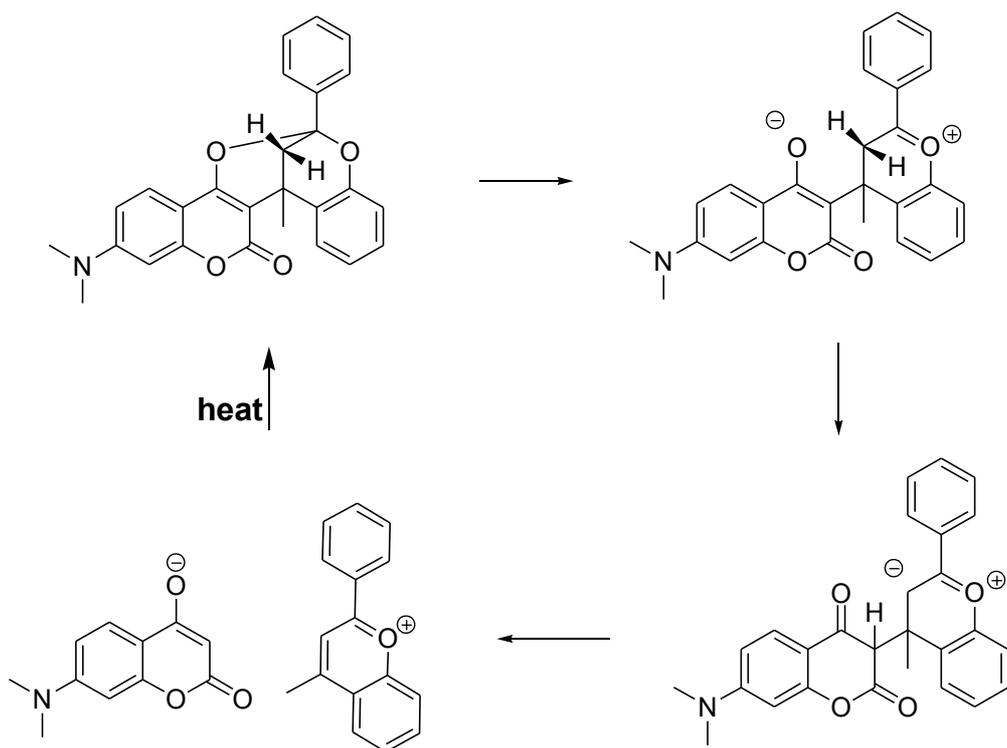




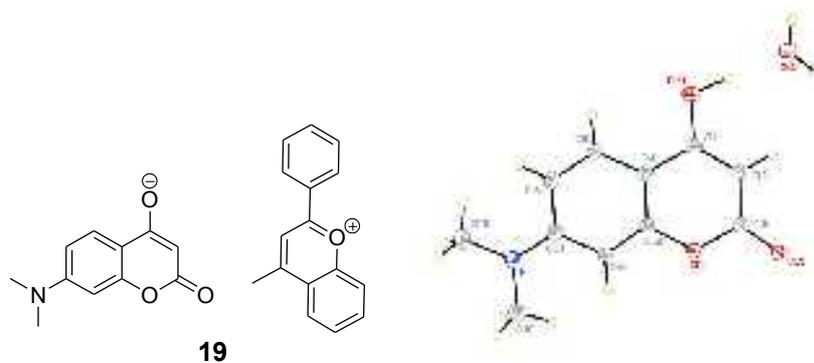
圖三十四、化合物 18 與化合物 19 在可見光下的顏色變化



圖三十五、化合物 19 導電度圖 (solvent : CH_3CN , conductivity : $0.7\mu\text{S/cm}$)

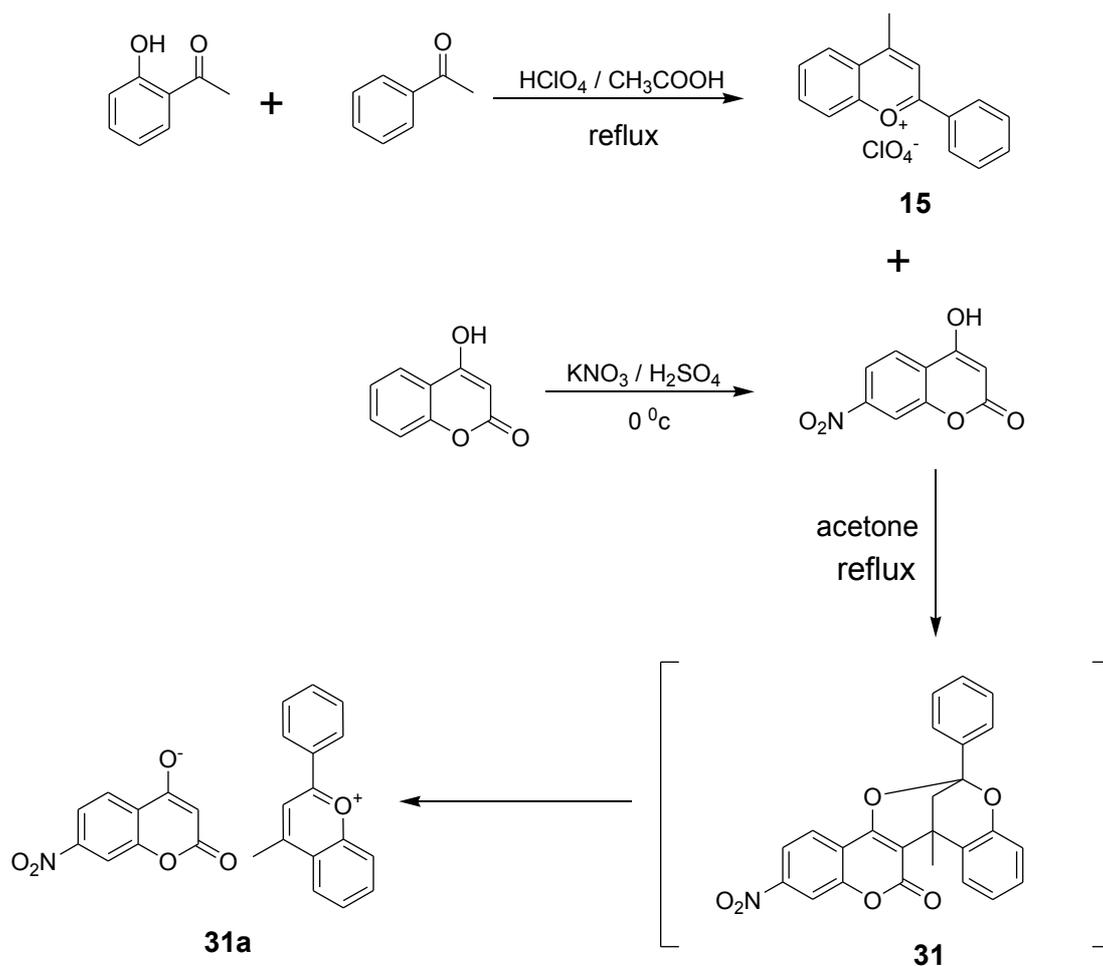


圖三十六、化合物 **18** 照光開環之可能反應機構



圖三十七、化合物 **19** 之部分 X-ray 結構圖

再此，我們已經成功的合成出光致與熱致變色化合物，因此，我們想藉由在 4-羥基香豆素 7 號位置上加上拉電子基硝基後，來探討是否有光致及熱致變色物的性質，所以，我們設計合成化合物 **31**，如圖三十八所示。

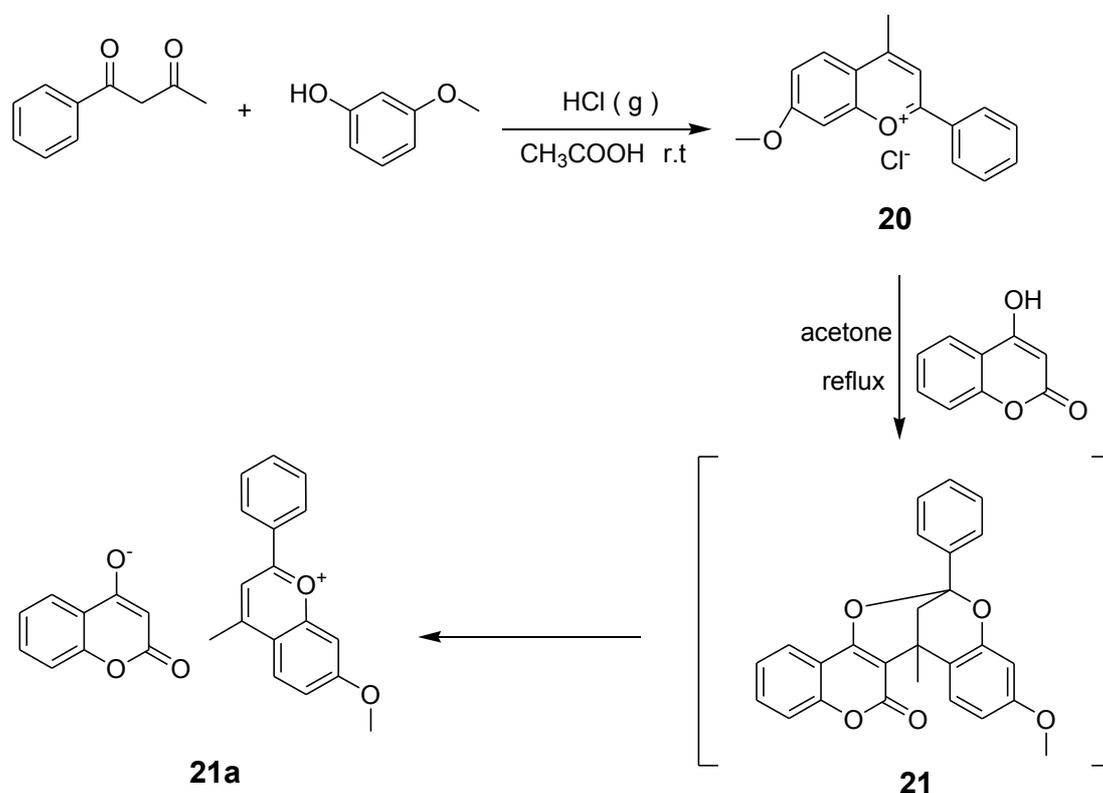


圖三十八、化合物 **31** 的製備

反應結果，我們並沒有發現當初所預期的合成出化合物 **31**，而是得到化合物 **31a**，由這個結果我們推測，若是想要合成出光致變色化合物時，必須要在 4-羥基香豆素 7 號位置上加上推電子基，因為，當在行環化反應時，推電子基團可以穩定 4-羥基香豆素上氧原子的負電荷，因此在加熱的條件下會較容易環化，相反的，拉電子基團便無法穩定氧原子上的負電荷，所以比推電子基團更不容易環化，因此，想要合成出熱致變色化合物，則要在 4-羥基香豆素 7 號位置上加上拉電子基。

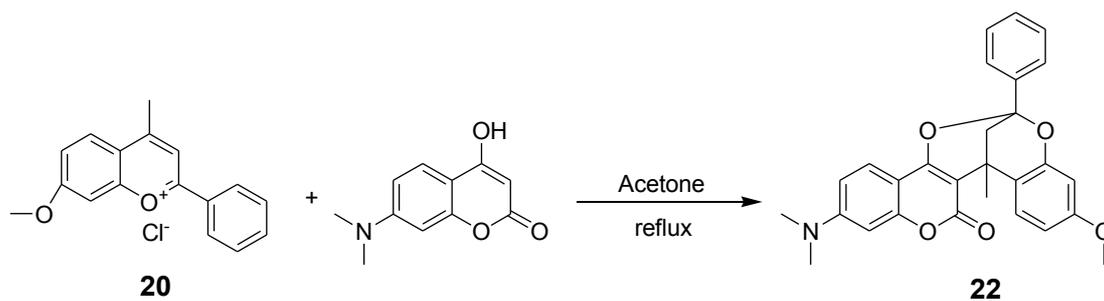
雖然我們已經成功的合成出光致與熱致變色化合物，但是，可

逆溫度太高(105°C~110°C)，因此，我們想藉由改變改變取代基的方式來降低可逆的溫度及顏色的變化，所以，我們便設計合成化合物 **21**，如圖三十九所示。



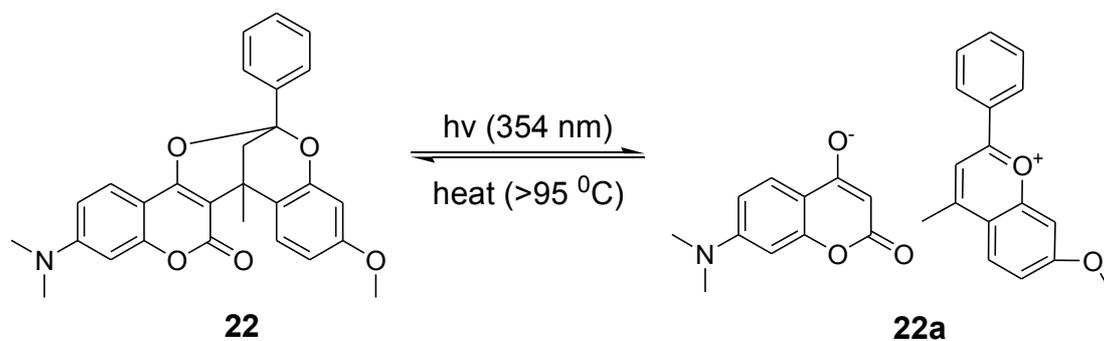
圖三十九、化合物 **21** 的製備

在反應結束後，我們想藉由管柱色層分離的方式來純化單離出化合物 **21**，但是，化合物 **21** 在室溫下不穩定性比化合物 **16** 還要高，因此，我們無法順利的單離出來，所以無法探討化合物 **21** 之性質，為了改善其缺點，我們又設計合成化合物 **22**，如圖四十所示。



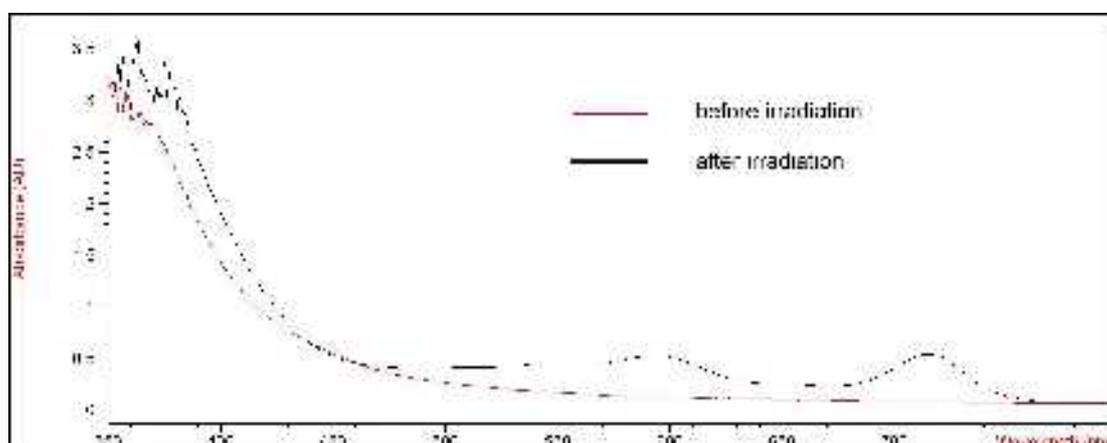
圖四十、化合物 **22** 的製備

我們成功的合成出化合物 **22**，就如我們之前所報導過的性質一樣，化合物 **22** 在室溫下非常的穩定，因此，我們藉由管柱色層分離的方式來純化單離出化合物 **22**，之後，再利用紫外光反應器選用波長 354 nm 的燈管，將化合物 **22** (15 mg) 溶在 CH₃CN 中，通氮氣 5 分鐘，進行照光反應 2 分鐘，顏色也由原來的淡黃色變為綠色，如圖四十一、圖四十二所示。





圖四十一、化合物 **22** 與化合物 **22a** 在可見光下的顏色變化

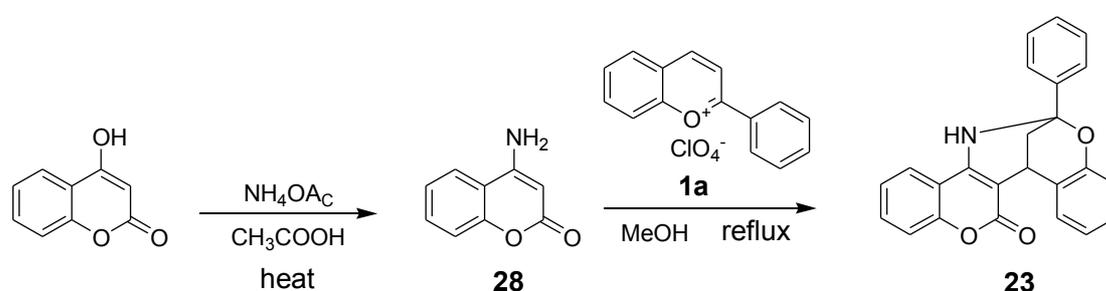


圖四十二、化合物 **22** 照光前與照光後的 UV-vis 變化圖

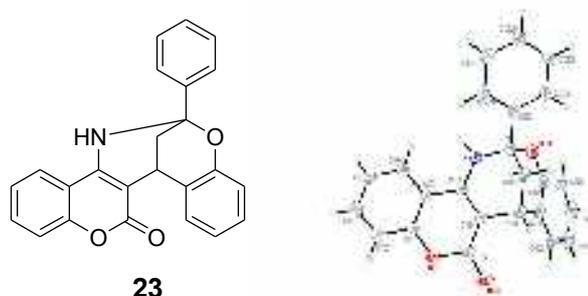
我們成功的合成出化合物 **22**，發現化合物 **22** 跟化合物 **18** 其性質相同，當照射紫外光反應器，波長 354 nm 的燈管時，都會因為藉由 C-C 鍵與 C-O 鍵的斷鍵，而形成離子狀態的開環結構，再加熱後，也會因為 C-C 鍵與 C-O 鍵的生成，進而發生環化反應，而又得到雙環化合物，但是，不同的是，化合物 **22** 在照射紫外光反應器，形成

離子狀態的開環結構，再經過加熱至 95°C 後，就能因為 C-C 鍵與 C-O 鍵的生成，進而發生環化反應，而得到雙環化合物，因此，我們可以藉由改變取代基的方式，來降低可逆的溫度，並且，往後可以增加或降低共軛性，來控制顏色的變化。

現在我們已經成功的合成出光致與熱致變色化合物，因此，我們想藉由改變 4-羥基香豆素上的氧原子，來探討是否有相同的性質與應用，所以，我們便設計合成化合物 **23**，如圖四十三，圖四十四所示。



圖四十三、化合物 **23** 的製備

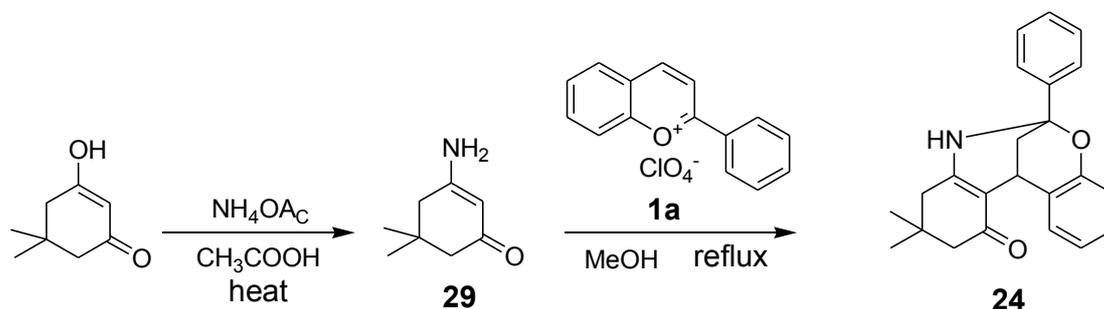


圖四十四、化合物 **23** 之 X-ray 結構圖

成功的合成出化合物 **23**，我們利用紫外光反應器選用波長 254 nm 的燈管來照射，照射了 14 個小時後，不僅沒有開環化合物的產生，並且在可見光下觀察顏色的變化也沒有任何的改變，因此，此化合物比之前所報導的化合物更為穩定。

因此，我們若只改變 4-羥基香豆素上的氧原子是不夠成為光致

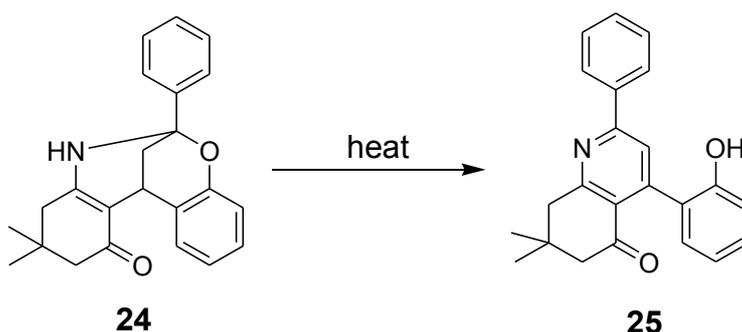
變色化合物的，所以我們又設計合成了化合物 **24**，如圖四十五所示。我們推測，若改變了環的大小是有助於化合物 **24** 的開環。



圖四十五、化合物 **24** 的製備

反應結束後順利得到化合物 **24**，接著我們利用紫外光反應器選用波長 254 nm 的燈管來照射，照射了 14 個小時後，跟化合物 **23** 一樣，不僅沒有開環化合物的產生，並且在可見光下觀察顏色的變化也沒有任何的改變，因此，化合物 **23** 與化合物 **24** 均不適合做為光致變色化合物。

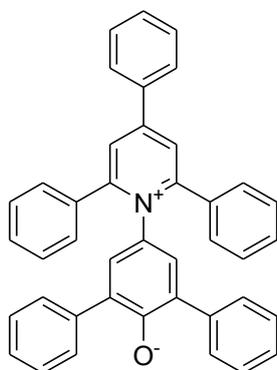
但是我們在合成化合物 **24** 時，卻發現有微量的化合物 **25**，因此我們推測，氮原子會因為在高溫反應下會容易的開環，並且有氧化的反應，如圖四十六所示。



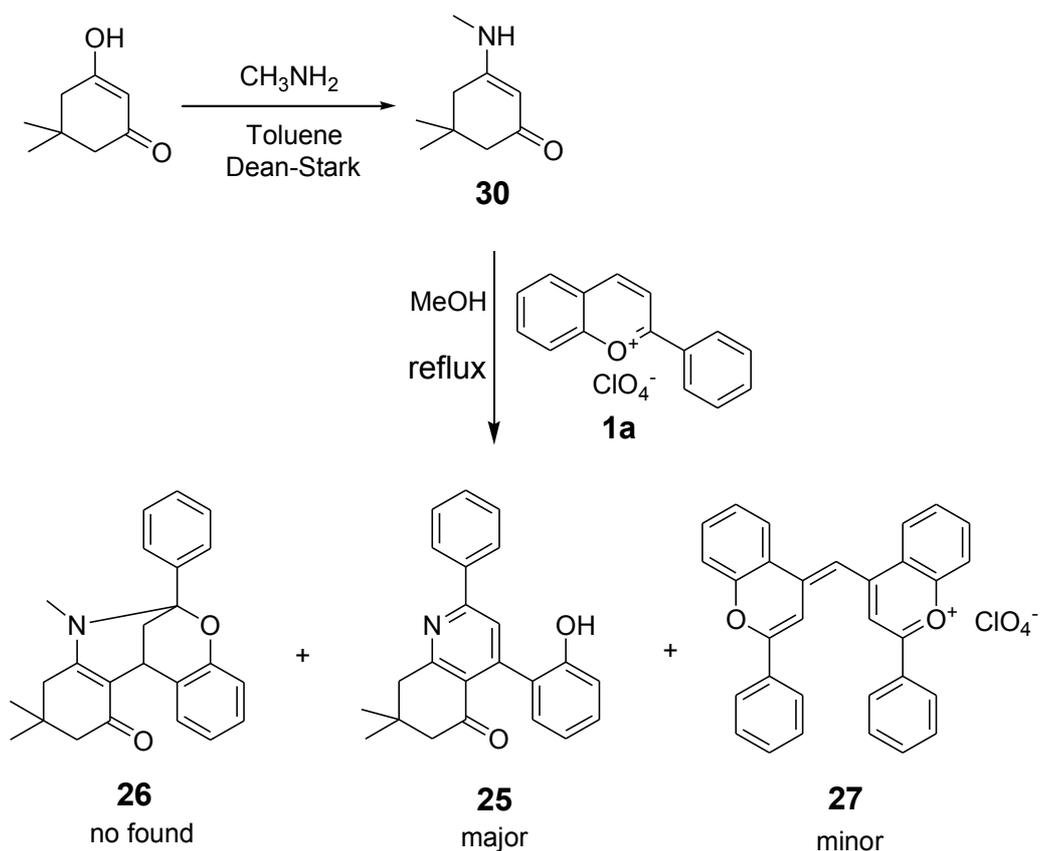
圖四十六、化合物 **24** 開環氧化示意圖

再此，我們發現此結構與在 1999 年由 Feringa 等人^{21,22}所發表的溶劑致變色化合物相當類似，如圖四十七所示，所以，我們設計合成了化合物 **26**，如圖四十八所示。我們預測，將化合物 **25** 的氮原子上加

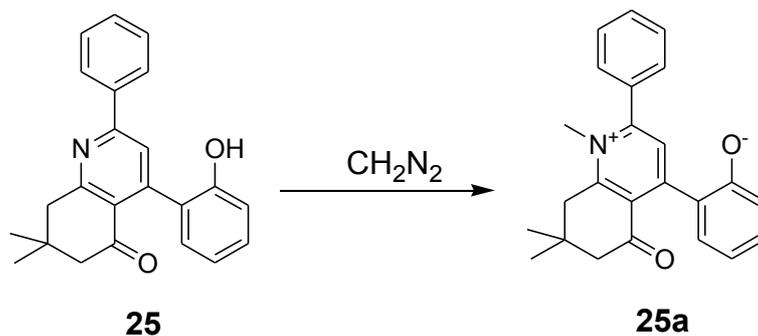
上一個甲基後，會因為氮上帶一個正電荷，氧原子帶一個負電荷，如圖四十九所示，而形成對溶劑極性敏感的溶劑致變色物。



圖四十七、dye E_T(30)之結構

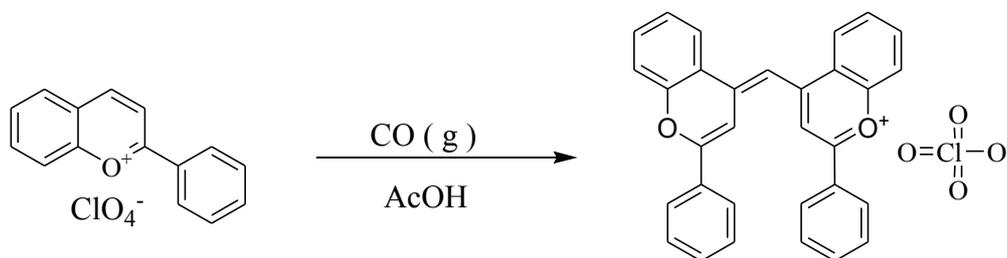


圖四十八、化合物 26 的製備



圖四十九、預測之溶劑致變色化合物 **25a**

我們經由反應結果得知，並沒有發現化合物 **26** 的產生，而得到化合物 **25** 與化合物 **27**，如圖五十所示，再此，當我們得到化合物 **27** 與文獻報導的合成方式²⁵是不同的，因此，這反應機構我們並不是非常清楚，但是，我們比之前文獻²⁵所報導的合成方式更為簡單，如圖五十一所示。

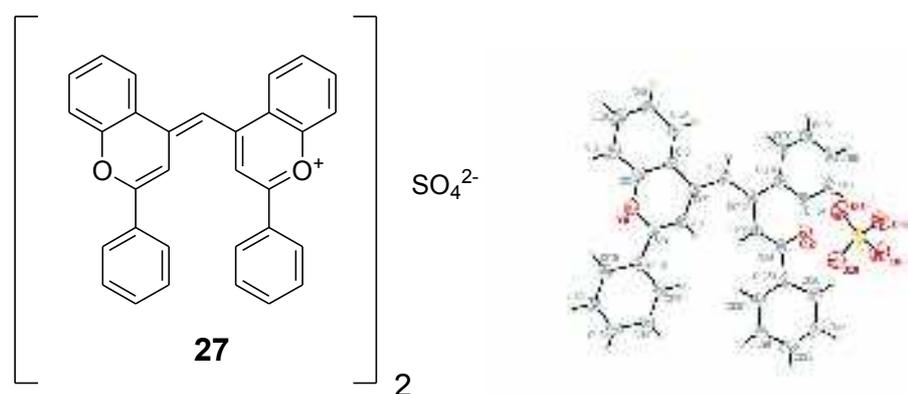


圖五十一、化合物 **27** 的合成方式²⁵

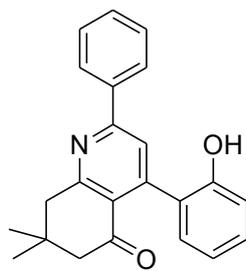
而化合物 **25** 我們利用溶劑的極性，來探討並測試是否為溶劑致變色物，接著我們由溶劑極性測試化合物 **25**，我們發現化合物 **25** 並非我們之前所預測的為溶劑致變色物，而是，對特定的溶劑有相當高的辨別力與敏感性，當化合物 **25** 溶於二氯甲烷、甲醇、四氯化碳等極性高的溶劑中時，顏色為藍色，將化合物 **25** 溶於乙酸乙酯中，顏色卻為綠色，如圖五十二所示，而若將乙酸乙酯利用濃縮機移除後，

加入二氯甲烷中，顏色會由原本溶於乙酸乙酯的綠色又變為藍色，因此，化合物 **25** 並非溶劑致變色物，而是對特定溶劑有專一性之偵測化合物。

最後化合物 **27**，雖然溶於任何溶劑中都為藍色，但我們認為此結構是因為具有很高的共軛性質，所以顏色才會有所謂的紅位移的顏色(藍色)，因此，若我們可以利用控制酸性與鹼性的大小，進而破壞結構的高共軛性，使得顏色在可見光下有明顯的變化，所以，取化合物 **27** (10 mg) 溶於二氯甲烷中，通入氨氣直到顏色由藍色變為黃色，如圖五十五所示。而結構會因為與氨氣反應後，而破壞了本身結構之高共軛性，因此顏色成為黃色，若將此黃色溶液通入氯化氫氣體後，因為氯化氫氣體與氨氣反應而形成 NH_4Cl 的固體沉澱，而使得結構又恢復原來的高共軛性，因此，又由原來的黃色變為藍色，如圖五十六所示，到此，我們預測此化合物為酸致變色化合物的假設是正確而且合理的。



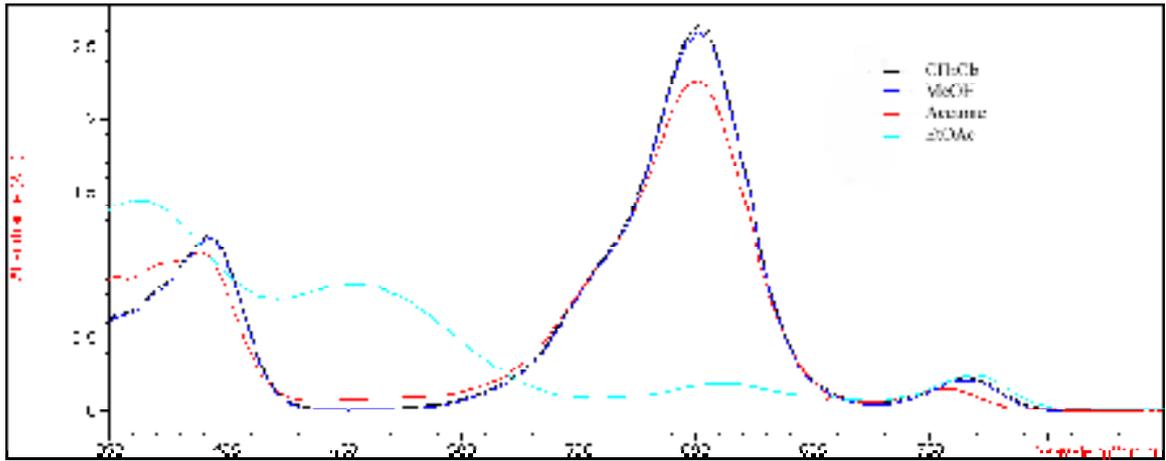
圖五十、化合物 **27** 之 X-ray 結構圖



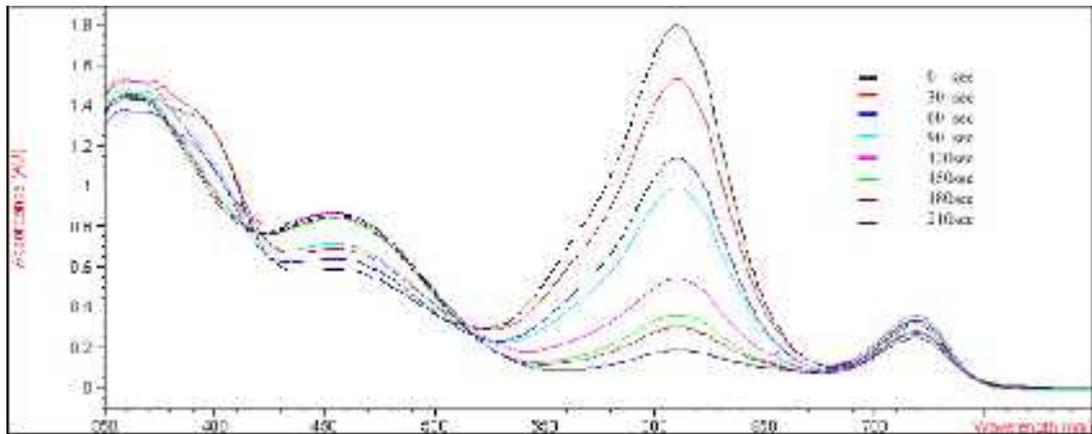
25



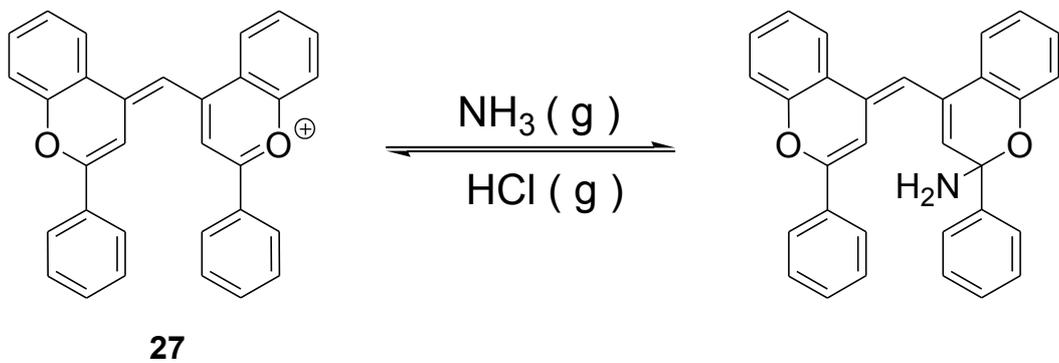
圖五十二、化合物 25 在不同溶劑下的顏色變化



圖五十三、化合物 **25** 在各種不同溶劑中之 UV-vis 圖

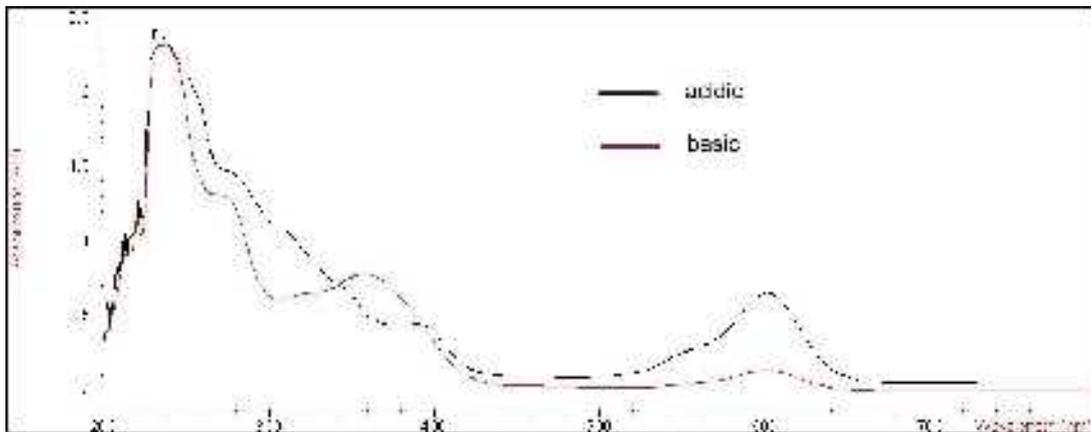


圖五十四、化合物 **25** 在乙酸乙酯中隨時間變化之 UV-vis 圖





圖五十五、化合物 27 在不同 pH 值下的顏色變化



圖五十六、化合物 27 在不同 pH 下之 UV-vis 圖

肆、結論

我們已成功地完成我們所設計基本架構為 dioxabicyclic 化合物 **2**，由這一系列新型的潛在有機光致變色材料的衍生物初步所得到的結果，表示了我們所提出的這一系列的合成方法步驟是合理且易進行的；並且在雙環化合物橋頭中間加入甲基後，不僅改變了雙環的穩定性，而且也改善了照光波長的強度與開環速度，而在 4-羥基香豆素的 7 號位置加上 *N,N*-dimethylamino group 後，具有光致變色的特性，若在 7 號位置加上拉電子基卻具有熱致變色的性質，並且可以藉由改變取代基，來改變這一系列化合物的顏色，進一步的降低可逆的溫度，而其中化合物 **22**，是這一系列衍生物中照光所需要的時間最短(1 mg, 10-15 sec)、可逆速度最好(>95 °C)的一個，所需要照射波長能量最小(354 nm)，而且我們也發現，若以化合物 **15** 與 4-羥基香豆素反應，則會因為結構的不穩定性，加上對溫度變化的敏感性，會成為潛在的熱致變色化合物，最後，若將 4-羥基香豆素的環變小並且改變氧原子的話，則會因為氮原子因為高溫下，進行開環反應與氧化反應，而得到對溶劑有高度的偵測之專一性，而且藉由碳陰離子的產生，而得到對酸性與鹼性非常敏感的酸致變色化合物，此結果可提供作為未來發展光、熱、酸感測偵測器，和探討及發展光致熱致酸致變色化學試劑的一項重要指標。

伍、實驗部分

一、儀器設備及試藥來源

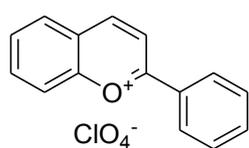
1. 熔點測定使用 MEL-TEMP II 熔點測定儀，溫度未經校正。
2. 氫、碳核磁共振光譜使用 Varian Unity 300 (300 MHz solars system) 及 Varian Unity 400 (400 MHz solars system) 核磁共振光

譜儀測定。測試樣品用氘氣仿 (CDCl_3) 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)；q 表四重峰 (quartet)；m 表多重峰 (multiplet)；ABdq 表 AB doublet quartet。

3. 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。
4. 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。
5. 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。
6. 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正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、乙醇、氘甲烷及丙酮均為層析級，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。
7. 化合物之低解析質譜 (Low resolution Mass spectroscopy) 及高解析質譜 (High resolution mass, HRMS) 委託國科會中部貴重儀中心代測，使用 JOEL JMS-SX/SX 102A 質譜儀。
8. 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。

二、化合物的合成

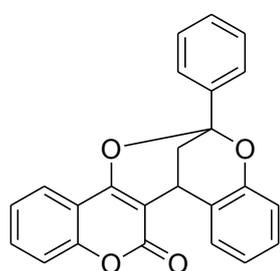
2-Phenyl-chromenylium perchlorate (1a)



取 acetophenone (50.0 mg , 0.416 mmol) 與 salicylaldehyde (50.8 mg , 0.416 mmol) , 在冰浴下加入過氯酸5 mL與醋酸酐15 mL , 將反應瓶移至室溫下攪拌1小時 , 之後再加入適量的Et₂O當溶劑 , 加熱至45 °C下反應13小時 , 將產物利

用抽氣過濾抽乾，最後再利用乙酸乙酯沖洗數次，可得到棕色固體，產率70%； $R_f = 0.48$ (25% EtOAc / hexanes)；mp 185-187 °C (lit.²⁶ 186-187 °C)； $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{d}_4]$ methanol DCl , 300 MHz) δ 9.63 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar H), 8.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar H), 8.61-8.59 (m, 2H, Ar H), 8.42 (dd, $J = 8.7, 1.2$ Hz, 2H, Ar H), 8.36-8.30 (m, 1H, Ar H), 7.97 (td, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 1H, 8.42 Ar H), 7.89-7.67 (m, 3H, Ar H)； $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{d}_4]$ methanol DCl , 75 MHz) δ 175.7, 157.6, 156.6, 140.2, 137.9, 130.8, 130.7, 130.6, 130.3, 128.7, 124.9, 119.6, 118.2.

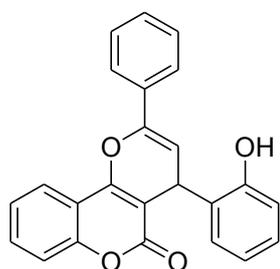
[1]Benzopyrano[4,3-*d*][1,3]-benzooxazocin (2)



取化合物 **1a** (50.0 mg, 0.241 mmol) 與 4-羥基香豆素 (39.1 mg, 0.241 mmol)，加入適量的甲醇當溶劑，之後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應 3 小時，反應結束後，放置至室溫後，靜置 10 分鐘，利用抽氣過濾及正己烷沖洗數次，最後加水用二氯甲烷 (30 mL X 2) 萃取，並且調整 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

離可得白色固體，產率 65 % ; $R_f = 0.5$ (25 % EtOAc / hexanes) ; mp 235-236 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.89 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1H, Ar H), 7.78-7.75 (m, 2H, Ar H), 7.57-7.48 (m, 5H, Ar H), 7.34-7.27 (m, 2H, Ar H), 7.23-7.18 (m, 1H, Ar H), 7.06 (dd, $J = 8.1, 1.2$ Hz, 1H, Ar H), 6.99 (td, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H, Ar H), 4.40 (t, $J = 3.0$ Hz, 1H, C_1H), 2.48, 2.42 (ABdq, $J = 13.5, 3.3$ Hz, 1H each, CH_2) ; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 161.5, 158.2, 152.4, 151.3, 139.7, 132.0, 130.4, 129.4, 128.6, 128.5, 128.3, 128.2, 27.9, 127.3, 126.2, 125.6, 125.1, 124.0, 122.7, 122.1, 121.0, 116.7, 116.3, 115.1, 106.1, 100.3, 33.0, 27.2 ; MS (EI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (M^+), 368.4, found 368.6.

4-Hydroxy-3-(6-phenyl-2,3-dihydro-furo-4-yl)-chromen-2-one (3)

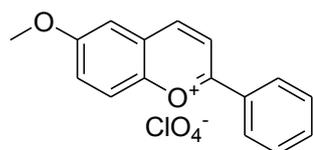


取化合物 2 (50.0 mg , 0.136 mmol) , 放入石英管中 , 加入 20 mL 的二氯甲烷當溶劑 , 利用紫外光反應器選用波長 254 nm 的燈管 , 通氮氣 15 分鐘 , 進行照光反應 4 小時 , 顏色由原來的無色變為淡黃色 , 最後 , 濃縮後利用管柱色層分離可得淡黃色固體 , 產率 45 % ; $R_f = 0.5$ (25 % EtOAc / hexanes) ; mp 237-239 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.53

(s, 1H, -OH), 8.04 (dd, $J= 8.1, 1.5$ Hz, 1H, Ar H), 7.89 (dd, $J= 8.1, 1.5$ Hz, 1H, Ar H), 7.80-6.90 (m, 11H, Ar H), 5.82 (d, $J= 5.1$ Hz, 1H, -CH), 5.03 (d, $J= 5.1$ Hz, 1H, -CH); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 165.0, 156.7, 153.9, 151.9, 148.6, 132.4, 132.2, 131.9, 129.7, 129.3, 128.7, 128.3, 124.7, 124.6, 122.6, 121.5, 119.3, 116.9, 114.5, 103.8, 102.7, 32.9, 29.1.

6-methoxy-2-phenyl-chromenylium (1b)

取 acetophenone (50.0 mg , 0.416 mmol) 與 2-hydroxy-4-



methoxybenzaldehyde (69.1 mg , 0.416 mmol) ,

在冰浴下加入過氯酸 5 mL 與醋酸酐 15 mL , 將

反應瓶移至室溫下攪拌 1 小時 , 之後再加入適量的 Et_2O 當溶劑 , 加

熱至 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下反應 13 小時 , 將產物利用抽氣過濾抽乾 , 最後再利用

乙酸乙酯沖洗數次 , 可得到黃色固體 , 產率 68 % ; $R_f= 0.52$ (25 %

EtOAc / hexanes) ; mp $93\text{-}95\text{ }^\circ\text{C}$ (lit.²⁷ $95\text{-}96\text{ }^\circ\text{C}$); ^1H -NMR ($[\text{d}_4]$ methanol

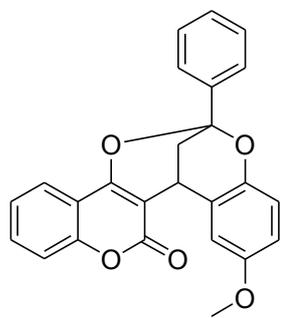
DCl , 300 MHz) δ 9.33 (d, $J= 9.0$ Hz, 1H, Ar H), 8.72 (d, $J= 9.0$ Hz, 1H,

Ar H), 8.39 (dd, $J= 7.5, 1.2$ Hz, 1H, Ar H), 8.20 (d, $J= 9.6$ Hz, 1H, Ar H),

7.81 (dd, $J= 9.3, 3.0$ Hz, 1H, Ar H), 7.75-7.68 (m, 3H, Ar H), 7.58 (td, $J=$

7.5, 1.8 Hz, 2H, Ar H), 3.84 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$).

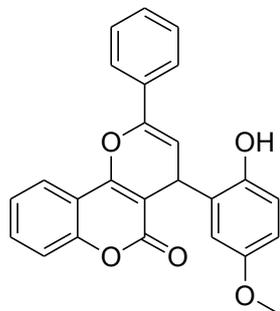
10-Methoxy-6-phenyl-[1]Benzopyrano[4,3-*d*][1,3]-benzooxazocin-13-one (5)



取化合物 **1b** (50.0 mg , 0.211 mmol) 與 4-羥基香豆素 (34.2 mg , 0.211 mmol) , 加入適量的甲醇當溶劑 , 之後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應 3 小時 , 反應結束後 , 放置至室溫後 , 靜置 10 分

鐘 , 利用抽氣過濾及正己烷沖洗數次 , 最後加水用二氯甲烷 (30 mL X 2) 萃取 , 並且調整 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可得到黃色固體 , 產率 67 % ; $R_f = 0.5$ (25 % EtOAc / hexanes) ; mp 223-225 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.88 (dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, 1H, Ar H), 7.77-7.26 (m, 8H, Ar H), 7.08 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H, Ar H), 6.98 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar H), 6.75 (dd, $J = 9.0, 3.0$ Hz, 1H, Ar H), 4.36 (t, $J = 3.0$ Hz, 1H, -CH), 3.80 (s, 3H, -OCH₃), 2.45, 2.40 (ABdq, $J = 13.5, 3.0$ Hz, 2H, -CH₂); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 161.5, 158.4, 154.4, 152.3, 145.0, 139.7, 131.9, 129.3, 128.5, 125.6, 124.0, 122.7, 117.0, 116.6, 115.1, 114.7, 114.6, 112.2, 105.8, 100.3, 55.8, 32.9, 27.5; HRMS (EI) calcd for C₂₅H₁₈O₅ (M⁺), 398.1154, found 399.1152.

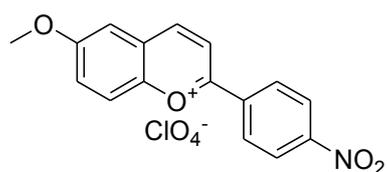
10-Methoxy-4-Hydroxy-3-(6-phenyl-2,3-dihydro-furo-4-yl)-chromen-2-one (5a)



取化合物 **2b** (50.0 mg , 0.126 mmol) , 放入石英管中 , 加入 20 mL 的二氯甲烷當溶劑 , 利用紫外光反應器選用波長 254 nm 的燈管 , 通氮氣 15 分鐘 , 進行照光反應 4 小時 , 顏色由原來的無色變

為淡黃色 , 最後 , 濃縮後利用管柱色層分離可得淡黃色固體 , 產率 50 % ; $R_f = 0.5$ (25 % EtOAc / hexanes) ; mp 236-238 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.11 (s, 1H, -OH), 8.04 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 1H, Ar H), 7.79-6.81 (m, 11H, Ar H), 5.80 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, -CH), 5.03 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, -CH), 3.68 (s, 3H, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 161.4, 158.0, 152.2, 151.2, 139.5, 131.8, 131.9, 129.3, 128.5, 128.2, 128.1, 125.5, 125.0, 123.9, 122.6, 122.0, 116.5, 116.2, 114.9, 105.9, 100.1, 32.8, 27.1.

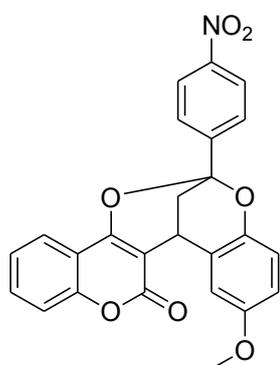
7-Methoxyl-2-(6-nitro)phenyl-chromenylium perchlorate (1c)



取 4-nitrobenzophenone (50.0 mg , 0.416 mmol) 與 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde (69.1 mg , 0.416 mmol) , 在冰浴下加入過氯

酸 5 mL 與醋酸酐 15 mL，將反應瓶移至室溫下攪拌 1 小時，之後再加入適量的 Et₂O 當溶劑，加熱至 45 °C 下反應 13 小時，將產物利用抽氣過濾抽乾，最後再利用乙酸乙酯沖洗數次，可得到棕色固體，產率 62 % ; R_f= 0.52 (30 % EtOAc / hexanes) ; mp 124-126 °C.

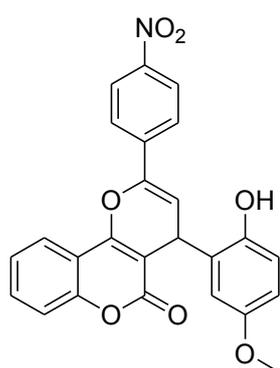
10-Methoxy-6-phenyl-[1]Benzopyrano[4,3-*d*][1,3]-6-nitrobenzobenzooxazocin-13-one (6)



取化合物 **1c** (50.0 mg , 0.177 mmol) 與 4-羥基香豆素 (28.7 mg , 0.177 mmol)，加入適量的甲醇當溶劑，之後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應 3 小時，反應結束後，放置至室溫後，靜置 10 分鐘，利用抽氣過濾及正己烷沖洗數次，最後加水用二氯甲烷 (30 mL X 2) 萃取，並且調整 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可得到紅色固體，產率 60 % ; R_f= 0.5 (25 % EtOAc / hexanes) ; mp 235-237 °C ; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.35 (d, *J*= 2.7Hz, 1H, Ar H), 7.96-7.82 (m, 3H, Ar H), 7.55 (td, *J*= 9.0, 3.0 Hz, 1H, Ar H), 7.32-7.26 (m, 1H, Ar H), 7.08 (d, *J*= 8.7 Hz, 1H, Ar H), 6.97 (d *J*= 3.0 Hz, 1H, Ar H), 6.75 (dd, *J*= 9.0, 3.0 Hz, 1H, Ar H), 4.40 (t, *J*= 3.0 Hz, 1H, -CH), 3.80 (s, 3H, -OCH₃), 2.46, 2.44 (ABdq, *J*= 3.6, 3.0 Hz, 2H, -CH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 160.8, 157.9, 152.3, 148.2,

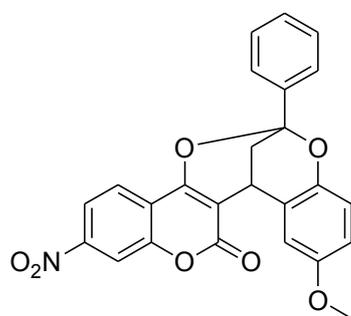
148.0, 147.5, 145.5, 144.2, 144.1, 132.3, 127.9, 127.4, 124.8, 114.3, 114.1, 113.0, 112.7, 112.4, 107.3, 102.1, 101.9, 101.7, 55.9, 55.6, 36.4.

10-Methoxy-4-Hydroxy-3-(6-phenyl-2,3-dihydro-furo-4-yl)-6-nitrobenz-chromen-2-one (6a)



取化合物 **2c** (50.0 mg , 0.113 mmol) , 放入石英管中 , 加入 20 mL 的二氯甲烷當溶劑 , 利用紫外光反應器選用波長 254 nm 的燈管 , 通氮氣 15 分鐘 , 進行照光反應 4 小時 , 顏色由原來的無色變為淡黃色 , 最後 , 濃縮後利用管柱色層分離可得淡黃色固體 , 產率 48 % ; $R_f = 0.5$ (25 % EtOAc / hexanes) ; mp 239-241 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.15 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar H), 8.11 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar H), 7.58 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1H, Ar H), 7.50 (td, $J = 7.2, 1.5$ Hz, 1H, Ar H), 7.33 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar H), 7.18-7.06 (m, 3H, Ar H), 6.88 (dd, $J = 9.0, 3.0$ Hz, 1H, Ar H), 6.67 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, Ar H), 6.29 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, -CH), 4.73 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, -CH), 3.73 (s, 3H, -OCH₃).

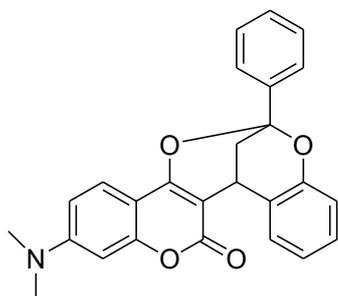
10-Methoxy-7-nitro-6-phenyl-[1]Benzopyrano[4,3-*d*][1,3]-benzooxazocin-13-one (7)



取化合物 **1b** (50.0 mg , 0.211 mmol) 與 7-

nitro-4-hydroxycoumarin (43.7 mg , 0.211 mmol) , 加入適量的甲醇當溶劑 , 之後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應 3 小時 , 反應結束後 , 放置至室溫後 , 靜置 10 分鐘 , 利用抽氣過濾及正己烷沖洗數次 , 最後加水用二氯甲烷 (30 mL X 2) 萃取 , 並且調整 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可得到淡黃色固體 , 產率 62 % ; $R_f = 0.5$ (25 % EtOAc / hexanes) ; mp 236-238°C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.73 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H, Ar H), 8.38 (dd, $J = 11.7, 2.4$ Hz, 1H, Ar H), 7.77-7.52 (m, 3H, Ar H), 7.44 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar H), 7.05 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H, Ar H), 7.01 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar H), 6.77 (dd, $J = 9.0, 3.0$ Hz, 1H, Ar H), 6.77 (dd, $J = 6.9, 1.8$ Hz, 2H, Ar H), 4.36 (t, $J = 3.0$ Hz, 1H, -CH), 3.80 (s, 3H, -OCH₃), 2.49 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H, -CH₂); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 160.1, 157.5, 155.7, 154.6, 144.9, 143.9, 138.9, 129.6, 128.7, 126.6, 125.5, 124.9, 119.3, 117.8, 117.2, 115.6, 114.8, 112.3, 107.4, 101.1, 55.8, 32.7, 27.6.

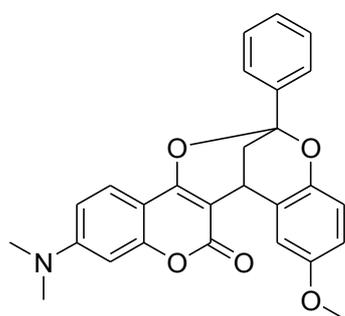
7-Dimethylamino-6-phenyl-[1]Benzopyrano[4,3-*d*][1,3]-benzooxazocin-13-one (8)



取化合物 **1a** (50.0 mg , 0.241 mmol) 與 7-*N,N*-dimethylamino-4-hydroxycoumarin(49.5 mg , 0.241 mmol) , 加入適量的甲醇當溶劑 ,

之後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應 5 小時，反應結束後，放置至室溫後，靜置 10 分鐘，利用抽氣過濾及正己烷沖洗數次，最後加水用二氯甲烷 (30 mL X 2) 萃取，並且調整 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可得到淡灰色固體，產率 62 % ; $R_f = 0.5$ (30 % EtOAc / hexanes) ; mp 232-234 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.75 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 2H, Ar H), 7.64 (dd, $J = 9.0, 1.5$ Hz, 1H, Ar H), 7.52-7.45 (m, 3H, Ar H), 7.18 (td, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H, Ar H), 7.04 (dd, $J = 8.1, 1.2$ Hz, 1H, Ar H), 6.55 (dd, $J = 8.7, 2.4$ Hz, 1H, Ar H), 6.45 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, Ar H), 4.33 (t, $J = 3.0$ Hz, 1H, -CH), 2.99 (s, 6H, -NCH₃), 2.42, 2.35 (ABdq, $J = 13.2, 3.0$ Hz, 2H, -CH₂); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 162.4, 158.9, 154.4, 152.9, 151.2, 140.1, 129.1, 128.4, 127.9, 125.8, 125.6, 123.3, 121.8, 116.1, 108.7, 103.8, 101.4, 99.8, 97.7, 77.4, 76.9, 76.5, 40.1, 33.3, 27.1; HRMS (EI) calcd for C₂₆H₂₁NO₄ (M⁺), 411.1471, found 411.1471.

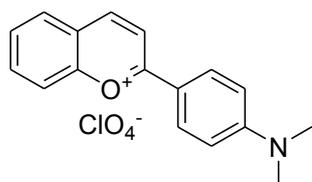
10-Methoxy-7-dimethylamino-6-phenyl-[1]Benzopyrano[4,3-*d*][1,3]-benzooxazocin-13-one (9)



取化合物 **1b** (50.0 mg , 0.211 mmol) 與 7-*N,N*-dimethylamino-4-hydroxycoumarin (43.3

mg, 0.211 mmol), 加入適量的甲醇當溶劑, 之後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應 3 小時, 反應結束後, 放置至室溫後, 靜置 10 分鐘, 利用抽氣過濾及正己烷沖洗數次, 最後加水用二氯甲烷 (30 mL X 2) 萃取, 並且調整 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可得到淡灰色固體, 產率 56 %; $R_f = 0.5$ (25 % EtOAc / hexanes); mp 224-226 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.74 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 2H, Ar H), 7.63 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar H), 7.51-7.45 (m, 3H, Ar H), 7.08 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H, Ar H), 6.96 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar H), 6.73 (dd, $J = 8.7, 3.0$ Hz, 1H, Ar H), 6.56 (dd, $J = 9.0, 2.4$ Hz, 1H, Ar H), 6.45 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, Ar H), 4.29 (t, $J = 3.0$ Hz, 1H, -CH), 3.79 (s, 3H, -OCH₃), 3.01 (s, 6H, -NCH₃), 2.42, 2.35 (ABdq, $J = 13.2, 3.0$ Hz, 2H, -CH₂); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 162.5, 159.3, 154.5, 154.3, 153.0, 145.0, 140.2, 129.1, 128.4, 126.47, 125.6, 123.3, 116.8, 114.3, 112.1, 108.7, 103.8, 100.8, 99.9, 97.7, 77.4, 55.8, 40.1, 33.3, 27.4.

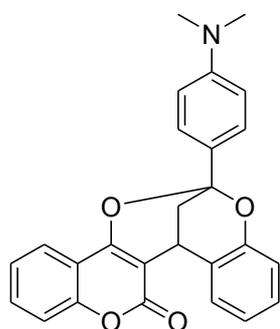
2-(4-Dimethylaminophenyl)chromenylium perchlorate (1d)



取 *p*-dimethylaminoacetophenone (50.0 mg, 0.307 mmol) 與 salicylaldehyde (37.5 mg, 0.307 mmol), 在冰浴下加入過氧酸 5 mL

與醋酸酐15 mL，將反應瓶移至室溫下攪拌1小時，之後再加入適量的Et₂O當溶劑，加熱至45 °C下反應13小時，將產物利用抽氣過濾抽乾，最後再利用乙酸乙酯沖洗數次，可得到紫紅色固體，產率70%；R_f= 0.5 (25 % EtOAc / hexanes); mp 216-218 °C (lit.²⁸ 216-220 °C); ¹³C-NMR ([d₄]methanol DCl, 75 MHz) δ 172.7, 157.3, 156.5, 149.2, 140.3, 132.6, 130.6, 128.4, 124.9, 121.9, 119.3, 118.2, 45.5.

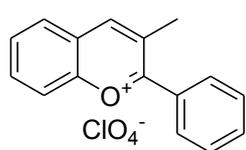
6-Phenyl-[1]Benzopyrano[4,3-*d*][1,3]-benzooxazocin-13-one (10)



取化合物 **1d** (50.0 mg, 0.199 mmol) 與 4-hydroxycoumarin (40.8 mg, 0.199 mmol)，加入適量的甲醇當溶劑，之後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應5小時，反應結束後，放置至室溫後，靜置10分鐘，利用抽氣過濾及正己烷沖洗數次，最後加水用二氯甲烷 (30 mL X 2) 萃取，並且調整 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可得到淡紅色固體，產率49%；R_f= 0.5 (40 % EtOAc / hexanes)；mp 233-235 °C；¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.88 (dd, *J*= 8.1, 1.2 Hz, 1H, Ar H), 7.61 (dd, *J*= 6.9, 2.4 Hz, 2H, Ar H), 7.50 (m, 7H, Ar H), 6.81 (d, *J*= 9.0 Hz, 2H, Ar H), 4.38 (t, *J*= 3.0

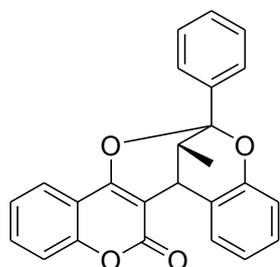
Hz, 1H, -CH), 3.02 (s, 6H, -CH₃), 2.45, 2.42 (ABdq, *J*= 5.1, 3.0 Hz, 2H, -CH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 166.8, 164.8, 153.7, 152.2, 132.3, 127.8, 125.3, 124.7, 123.8, 123.6, 123.1, 116.5, 116.2, 91.7, 60.4, 57.6, 33.0, 21.0, 16.7, 14.2; HRMS (EI) calcd for C₂₆H₂₁NO₄ (M⁺), 411.1471, found 411.1478.

3-methylflavylium perchlorate (1e)



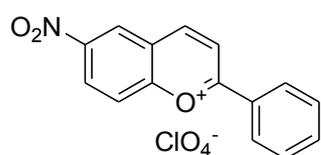
取 propiophenone (50.0 mg, 0.373 mmol) 與 salicylaldehyde (45.6 mg, 0.416 mmol), 在冰浴下加入過氯酸5 mL與醋酸酐15 mL, 將反應瓶移至室溫下攪拌1小時, 之後再加入適量的Et₂O當溶劑, 加熱至45 °C下反應15小時, 將產物利用抽氣過濾抽乾, 最後再利用乙酸乙酯沖洗數次, 可得到粉綠色固體, 產率72%; R_f= 0.48 (20 % EtOAc / hexanes); mp 130-132 °C (lit.²⁹ 132-133 °C); ¹H-NMR ([d₄]methanol DCl, 300 MHz) δ 8.37 (d, *J*= 8.1 Hz, 1H, -CH), 8.32 (d, *J*= 3.6 Hz, 2H, Ar H), 8.19 (dd, *J*= 7.2, 1.5 Hz, 2H, Ar H), 8.01-7.66 (m, 5H, Ar H), 2.79 (s, 3H, -CH₃); ¹³C-NMR ([d₄]methanol DCl, 75 MHz) δ 177.2, 160.4, 157.3, 140.3, 135.7, 132.1, 131.7, 131.3, 130.7, 130.0, 125.6, 119.9, 20.0.

6-Methyl-6-phenyl-[1]Benzopyrano[4,3-*d*][1,3]-benzooxazocin-13-one (11)



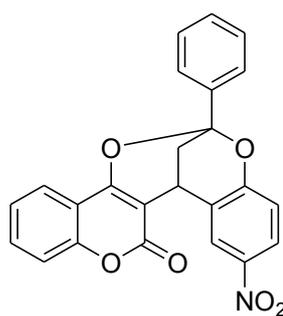
取化合物 **1e** (50.0 mg, 0.226 mmol) 與 4-羥基香豆素 (36.6 mg, 0.226 mmol), 加入適量的甲醇當溶劑, 之後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應 5 小時, 反應結束後, 放置至室溫後, 靜置 10 分鐘, 利用抽氣過濾及正己烷沖洗數次, 最後加水用二氯甲烷 (30 mL X 2) 萃取, 並且調整 pH 值至中性, 有機層以無水硫酸鎂乾燥, 濃縮後利用管柱色層分離可得到淡橘色固體, 產率 51%; $R_f = 0.5$ (20% EtOAc / hexanes); mp 222-224 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.97 (dd, $J = 8.1, 1.2$ Hz, 1H, Ar H), 7.73-7.25 (m, 9H, Ar H), 7.18 (td, $J = 7.2, 1.5$ Hz, 1H, Ar H), 6.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar H), 4.12 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, -CH), 2.56 (dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, 1H, -CH), 0.86 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H, -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 162.1, 157.1, 152.3, 151.3, 138.3, 131.9, 129.2, 128.4, 128.2, 127.7, 126.9, 126.2, 124.0, 122.6, 121.8, 116.7, 115.9, 77.4, 77.0, 76.6, 34.4, 33.5, 13.4; HRMS (EI) calcd for C₂₅H₁₈O₄ (M⁺), 382.1205, found 382.1200.

7-Nitro-2-phenylchromenylium perchlorate (1f)



取 acetophenone (50.0 mg , 0.416 mmol) 與 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde (69.5 mg , 0.416 mmol) , 在冰浴下加入過氯酸 5 mL 與醋酸酐 15 mL , 將反應瓶移至室溫下攪拌 1 小時 , 之後再加入適量的 Et₂O 當溶劑 , 加熱至 45 °C 下反應 13 小時 , 將產物利用抽氣過濾抽乾 , 最後再利用乙酸乙酯沖洗數次 , 可得到紅棕色固體 , 產率 70 % ; R_f = 0.52 (20 % EtOAc / hexanes) ; mp 196-198 °C ; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.89 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, Ar H), 8.87 (s, 1H, Ar H), 8.38 (dd, *J* = 9.0, 2.4 Hz, 1H, Ar H), 8.07-7.50 (m, 6H, Ar H), 7.23 (s, 1H, Ar H).

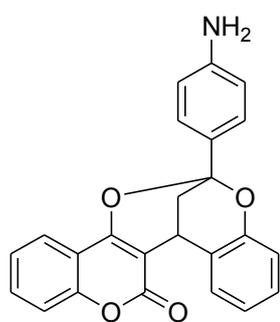
10-Nitro-6-phenyl-[1]Benzopyrano[4,3-*d*][1,3]-benzooxazocin-13-one (12)



取化合物 **1f** (50.0 mg , 0.198 mmol) 與 4-羥基香豆素 (32.1 mg , 0.198 mmol) , 加入適量的甲醇當溶劑 , 之後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應 4 小時 , 反應結束後 , 放置至室溫後 , 靜置 10 分鐘 , 利用抽氣過濾及正己烷沖洗數次 , 最後加水用二氯甲烷 (30 mL X 2) 萃取 , 並且調整 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可得到棕色固體 , 產率 55 % ; R_f = 0.5 (25

% EtOAc / hexanes) ; mp 238-240 °C; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.46 (d, *J*= 2.7 Hz, 1H, Ar H), 8.11 (dd, *J*= 9.0, 2.7 Hz, 1H, Ar H), 7.89 (dd, *J*= 8.1, 1.8 Hz, 1H, Ar H), 7.81 (dd, *J*= 8.1, 1.8 Hz, 1H, Ar H), 7.77-7.25 (m, 7H, Ar H), 7.14 (d, *J*= 8.7 Hz, 1H, Ar H), 4.51 (t, *J*= 3.0 Hz, 1H, -CH), 2.55, 2.48 (ABdq, *J*= 13.8, 3.0 Hz, 2H, -CH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 157.9, 157.3, 155.6, 152.4, 151.0, 132.6, 131.9, 130.2, 129.4, 129.1, 125.4, 124.9, 124.5, 124.4, 124.2, 124.1, 123.5, 117.4, 116.7, 116.6, 106.6, 99.0, 34.8, 30.4.

6-Amino-6-phenyl-[1]Benzopyrano[4,3-*d*][1,3]-benzooxazocin-13-one (13)

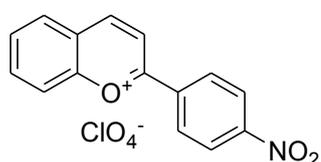


取化合物 **14** (50.0 mg , 0.121 mmol) 與 鋅粉 (79.1 mg , 1.21 mmol) 以及氯化銨 (19.4 mg , 0.363 mmol) , 加入適量的甲醇當溶劑 , 之後將反應瓶移置至室溫下反應 30 分鐘 , 利用抽氣過濾 ,

最後取出濾液 , 濃縮後利用管柱色層分離可得到白色固體 , 產率 87 % ; *R_f* = 0.4 (25 % EtOAc / hexanes) ; mp 235-237 °C ; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.88 (dd, *J*= 8.1, 1.2 Hz, 1H, Ar H), 7.55-7.47 (m, 4H, Ar H), 7.30 (td, *J*= 8.1, 1.2 Hz, 1H, Ar H), 7.25-7.15 (m, 2H, Ar H), 7.03 (dd, *J*= 8.1, 1.2 Hz, 1H, Ar H), 6.96 (td, *J*= 7.5, 1.2 Hz, 1H, Ar H), 6.77 (dd, *J*=

6.9, 1.8 Hz, 2H, Ar H), 4.37 (t, $J= 3.0$ Hz, 1H, -CH), 3.85 (bs, 2H, -NH₂), 2.44, 2.35 (ABdq, $J= 13.5, 3.0$ Hz, 2H, -CH₂).

2-(6-Dimethylamino)phenylchromenylium perchlorate (1g)



取 *p*-nitroacetophenone (50.0 mg , 0.303 mmol)

與 salicylaldehyde (36.9 mg , 0.303 mmol) , 在冰

浴下加入過氧酸5 mL與醋酸酐15 mL , 將反應瓶移至室溫下攪拌1小

時 , 之後再加入適量的Et₂O當溶劑 , 加熱至45 °C下反應13小時 , 將

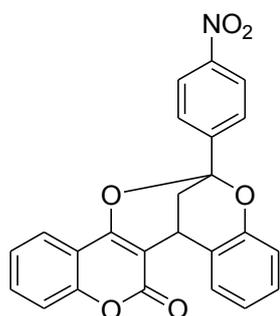
產物利用抽氣過濾抽乾 , 最後再利用乙酸乙酯沖洗數次 , 可得到紅

棕色固體 , 產率70 % ; R_f= 0.52 (20 % EtOAc / hexanes) ; mp 116-118

°C; ¹³C-NMR ([d₄]methanol DCl, 75 MHz) δ 172.8, 159.2, 157.2, 151.7,

141.3, 133.6, 131.5, 131.1, 130.9, 125.5, 124.59, 119.6, 119.0.

6-Nitro-6-phenyl-[1]Benzopyrano[4,3-*d*][1,3]-benzooxazocin-13-one (14)



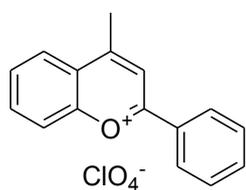
取化合物 1g (50.0 mg , 0.198 mmol) 與 4-羥基

香豆素 (32.1 mg , 0.198 mmol) , 加入適量的甲醇

當溶劑 , 之後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應

4 小時，反應結束後，放置至室溫後，靜置 10 分鐘，利用抽氣過濾及正己烷沖洗數次，最後加水用二氯甲烷 (30 mL X 2) 萃取，並且調整 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可得到棕色固體，產率 55 % ; $R_f = 0.5$ (25 % EtOAc / hexanes) ; mp 236-238 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.37 (dd, $J = 7.2, 1.8$ Hz, 2H, Ar H), 7.96 (dd, $J = 6.9, 2.1$ Hz, 1H, Ar H), 7.84 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 1H, Ar H), 7.55 (td, $J = 8.4, 6.9$ Hz, 2H, Ar H), 7.35-7.17 (m, 4H, Ar H), 7.03 (td, $J = 8.4, 6.3$ Hz, 2H, Ar H), 4.45 (t, $J = 3.0$ Hz, 1H, -CH), 2.46, 2.45 (ABdq, $J = 3.0, 2.1$ Hz, 2H, -CH₂); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 157.6, 150.7, 148.4, 146.0, 132.1, 128.5, 128.2, 127.9, 127.0, 124.7, 124.2, 124.1, 124.0, 123.4, 123.0, 122.9, 122.5, 122.4, 116.7, 116.6, 106.0, 99.4, 32.6, 26.9.

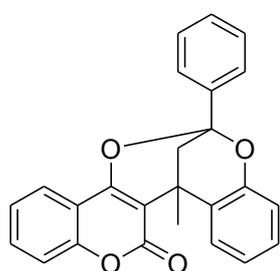
4-Methyl-2-phenylchromenylium perchlorate (15)



取 2-hydroxyacetophenone (50.0 mg, 0.367 mmol) 與 acetophenone (44.1 mg, 0.367 mmol)，在過氧酸 5 mL 與醋酸酐 15 mL 的催化下，加熱至迴流溫度，反應 17 小時，靜置到室溫後，利用抽氣過濾及正己烷沖洗數次可得到黃色固體，產率 78 % ; $R_f = 0.5$ (10 % EtOAc / hexanes) ; mp 211-213 °C

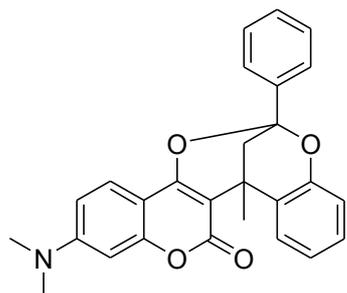
(lit.²³ 212-213 °C) ; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.92 (s, 1H, Ar H), 8.57 (d, *J*= 7.5 Hz, 1H, Ar H), 8.38 (d, *J*= 8.4 Hz, 1H, Ar H), 8.24 (dd, *J*= 6.0, 1.5 Hz, 2H, Ar H), 8.00-7.71 (m, 5H, Ar H), 3.28 (s, 3H, -CH₃).

7-Methyl-6-phenyl-[1]Benzopyrano[4,3-*d*][1,3]-benzooxazocin-13-one (16)



取化合物 **15** (50.0 mg , 0.226 mmol) 與 4-羥基香豆素 (46.4 mg , 0.226 mmol) , 加入適量的丙酮當溶劑 , 之後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應 1.5 小時 , 反應結束後 , 放置至室溫後 , 靜置 10 分鐘 , 濃縮後利用管柱色層分離可得到淡黃色固體 , 產率 40 % ; *R_f* = 0.5 (12 % EtOAc / hexanes) ; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.71-7.23 (m, 10H, Ar H), 6.51 (dd, *J*=8.4, 2.4 Hz, 2H, Ar H), 5.91 (s, 1H, Ar H), 3.56 (d, *J*=16.5 Hz, 1H, -CH₂), 3.40 (d, *J*=16.5 Hz, 1H, -CH₂), 0.602 (s, 3H, -CH₃).

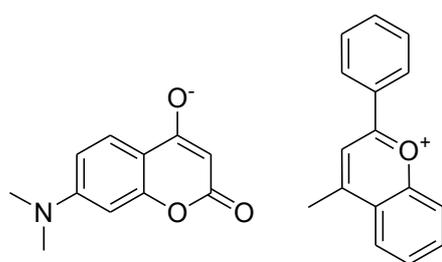
7-Methyl-7-dimethylamino-6-phenyl-[1]Benzopyrano[4,3-*d*][1,3]-benzooxazocin-13-one (18)



取化合物 **15** (50.0 mg , 0.226 mmol) 與 7-*N,N*-dimethylamino-4-hydroxycoumarin (46.4 mg , 0.226 mmol) , 加入適量的丙酮當溶劑 , 之

後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應 1.5 小時，反應結束後，放置至室溫後，靜置 10 分鐘，濃縮後利用管柱色層分離可得到淡黃色固體，產率 45 % ; $R_f = 0.5$ (12 % EtOAc / hexanes) ; mp 216-218 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.71-7.23 (m, 9H, Ar H), 6.51 (dd, $J=8.4, 2.4$ Hz, 2H, Ar H), 5.91 (s, 1H, Ar H), 3.01 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.40 (d, $J=14.4$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2$), 2.16 (d, $J=14.4$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2$), 1.70 (s, 3H, $-\text{NCH}_3$), 1.47 (s, 3H, $-\text{NCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 162.2, 159.1, 154.4, 152.8, 150.4, 148.6, 133.2, 129.3, 128.4, 126.9, 125.1, 124.1, 124.0, 123.6, 116.6, 108.4, 105.1, 103.9, 98.4, 97.4, 73.9, 53.9, 40.1, 31.2, 29.9, 28.0.

Ion pair (19)

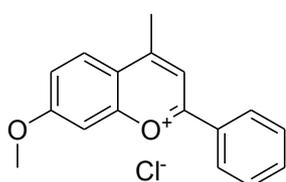


取化合物 **18** (10.0 mg , 0.024 mmol) , 放入石英管中，加入 20 mL 的二氯甲烷當溶劑，利用紫外光反應器選用波長

254 nm 的燈管，通氮氣 15 分鐘，進行照光反應 3 分鐘，顏色由原來的無色變為綠色，最後，濃縮後利用管柱色層分離可得綠色固體，產率 98 % ; $R_f = 0.5$ (100 % EtOAc) ; mp 252-254 °C ; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{d}_4]\text{methanol DCl}$, 300 MHz) δ 8.92 (s, 1H, Ar H), 8.53 (dd, $J= 8.7, 1.2$ Hz, 2H, Ar H), 8.44 (d, $J= 8.7$ Hz, 1H, Ar H), 8.34-7.78 (m, 8H, Ar H),

7.68 (q, $J= 8.1$ Hz, 3H, -CH), 5.78 (s, 1H, -CH); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{d}_4]$ methanol DCl, 75 MHz) δ 174.2, 166.9, 166.9, 164.0, 156.5, 154.2, 154.1, 146.3, 146.3, 146.2, 140.4, 138.1, 131.3, 131.2, 131.1, 129.6, 128.2, 126.6, 126.5, 125.9, 120.7, 119.8, 118.0, 117.9, 111.0, 91.7, 47.3.

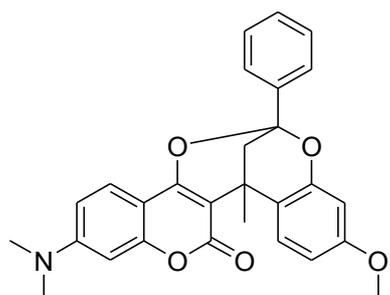
4-Methyl-8-methoxy-2-phenylchromenylium chlorate (20)



取 1-benzoylacetone (50.0 mg, 0.308 mmol) 與 resorcinol (33.9 mg, 0.308 mmol)，在醋酸當溶劑下，與 HCl 氣體中催化，加熱至 35-40 °C，反應

8 小時，靜置到室溫後，攪拌 12 小時，再放入 6-8 °C 中靜置 12 小時，最後利用抽氣過濾及乙酸乙酯沖洗數次可得到深黃色固體，產率 85 % ; $R_f= 0.5$ (12 % EtOAc / hexanes) ; mp 242-244 °C (lit.³⁰ 242-243 °C); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{d}_4]$ methanol DCl, 300 MHz) δ 8.68 (s, 1H, Ar H), 8.55 (dd, $J= 8.7, 1.2$ Hz, 2H, Ar H), 8.43 (d, $J= 9.0$ Hz, 1H, Ar H), 7.94 (d, $J= 2.4$ Hz, 1H, Ar H), 7.78 (d, $J= 7.2$ Hz, 1H, Ar H), 7.69 (dd, $J= 8.1, 6.6$ Hz, 1H, Ar H), 7.53 (dd, $J= 9.3, 2.4$ Hz, 1H, Ar H), 7.44-7.30 (m, 1H, Ar H), 4.14 (s, 3H, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{d}_4]$ methanol DCl, 75 MHz) δ 171.8, 171.2, 170.3, 159.9, 136.7, 130.7, 130.2, 129.7, 122.7, 121.2, 116.8, 101.6, 58.2.

10-Methoxy-7-dimethylamino-6-phenyl-[1]Benzopyrano[4,3-d][1,3]-7-methyl-benzooxazocin-13-one (22)

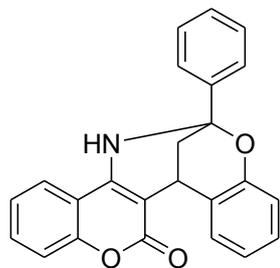


取化合物 **20** (50.0 mg , 0.199 mmol) 與 7-N,N-dimethylamino)-4-hydroxycoumarin (49.8 mg , 0.199 mmol) , 加入適量的丙酮當溶劑 , 之後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應

1.5 小時 , 反應結束後 , 放置至室溫 , 濃縮後利用管柱色層分離可得到淡黃色固體 , 產率 42 % ; $R_f = 0.5$ (15 % EtOAc / hexanes) ; mp 219-221 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.68 (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 2H, Ar H), 7.55 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 1H, Ar H), 7.50 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar H), 7.40 (dd, $J = 6.0, 1.5$ Hz, 2H, Ar H), 6.84 (dd, $J = 9.0, 2.7$ Hz, 1H, Ar H), 6.77 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, Ar H), 6.52-6.45 (m, 2H, Ar H), 5.93 (s, 1H, Ar H), 3.89 (s, 1H, OMe), 3.01 (s, 6H, -NCH₃), 2.42 (d, $J = 14.4$ Hz, 1H, CH₂), 2.14 (d, $J = 14.4$ Hz, 1H, CH₂), 1.70 (s, 1H, -CH₃).

Oxazobicyclic (23)

取化合物 **1a** (50.0 mg, 0.226 mmol) 與 4-amino coumarin (46.4 mg



, 0.226 mmol), 加入適量的甲醇當溶劑, 之後將

反應瓶移置油浴下加熱迴流反應 3 小時, 反應結

束後, 放置至室溫後, 靜置 10 分鐘, 利用抽氣過

濾及正己烷沖洗數次, 最後加水用二氯甲烷 (30 mL X 2) 萃取, 並

且調整 pH 值至中性, 有機層以無水硫酸鎂乾燥, 濃縮後利用管柱色

層分離可得到白色固體, 產率 65 %; $R_f = 0.5$ (25 % EtOAc /

hexanes); mp 229-231 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.78 (dd, $J =$

2.4, 1.5 Hz, 2H, Ar H), 7.57-6.89 (m, 11H, Ar H), 6.10 (s, 1H, -NH), 4.52

(t, $J = 3.0$ Hz, 1H, -CH), 2.40, 2.32 (ABdq, $J = 13.2, 3.0$ Hz, 2H, -CH₂);

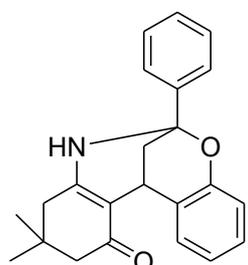
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 152.5, 151.6, 145.9, 141.5, 131.5, 129.1,

128.8, 128.8, 127.8, 126.0, 125.7, 123.5, 121.3, 119.7, 117.7, 116.5,

113.3, 101.1, 83.5, 33.7, 28.6; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (M^+),

367.1208, found 367.1203.

5,5-Dimethyl-2-(methyl-phenyl-amino)-2-phenyl-3,4,6-hexahydro-chromen-5-one (24)



取化合物 **1a** (50.0 mg , 0.226 mmol) 與 化合物 **29**

(46.4 mg , 0.226 mmol) , 加入適量的甲醇當溶劑 ,

之後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應 3 小時 , 反

應結束後 , 放置至室溫後 , 靜置 10 分鐘 , 利用抽氣過濾及正己烷沖

洗數次 , 最後加水用二氯甲烷 (30 mL X 2) 萃取 , 並且調整 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可得到

白色固體 , 產率 65 % ; $R_f = 0.5$ (25 % EtOAc / hexanes) ; mp 226-228

°C ; $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 300 MHz) δ 8.23 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, Ar H), 8.04

(d, $J = 7.2$ Hz, 1H, Ar H), 7.53-7.18 (m, 11H, Ar H), 4.86 (s, 2H, $-\text{CH}_2$),

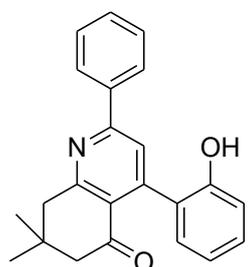
2.65 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.18 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.01 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); ^{13}C -

NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 195.6, 167.5, 151.4, 140.1, 129.0, 128.3, 128.0,

127.5, 126.4, 125.5, 121.5, 115.9, 115.3, 99.8, 122.0, 50.4, 41.6, 33.0,

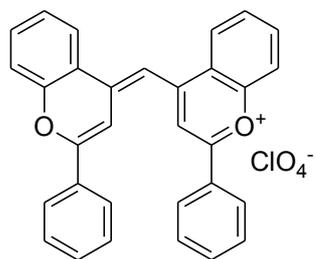
32.4, 28.8, 27.8, 25.1.

Compound (25)



取化合物 **1a** (50.0 mg , 0.226 mmol) 與 化合物 **30** (46.4 mg , 0.226 mmol) , 加入適量的甲醇當溶劑 , 之後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應 3 小時 , 反應結束後 , 放置至室溫後 , 靜置 10 分鐘 , 利用抽氣過濾及正己烷沖洗數次 , 最後加水用二氯甲烷 (30 mL X 2) 萃取 , 並且調整 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可得到綠色固體 , 產率 54 % ; $R_f = 0.4$ (70 % EtOAc / hexanes) ; mp 225-227 °C ; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300 MHz) δ 8.23 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, Ar H), 8.04 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, Ar H), 7.53-7.18 (m, 11H, Ar H), 4.86 (s, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.65 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.18 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.01 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 150.9, 150.3, 148.3, 132.8, 132.6, 130.9, 129.1, 128.5, 124.7, 124.5, 124.2, 123.3, 122.6, 117.2, 111.1, 101.2, 94.6, 92.9, 49.2, 41.9, 32.2, 29.0, 27.8.

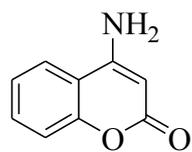
Flavylmonomethinecyanine (27)



取化合物 **1a** (50.0 mg , 0.226 mmol) 與 化合物 **30** (46.4 mg , 0.226 mmol) , 加入適量的甲醇當溶劑 , 之後將反應瓶移置油浴下加熱迴流反應 3 小時 , 反應結束後 , 放置至室溫後 , 靜置 10 分鐘 , 利用抽氣過濾及正己烷沖洗數次 , 最後加水用二氯甲烷 (30 mL X 2) 萃取 , 並且調整 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可得到綠色固體 , 產率 46 % ; $R_f = 0.4$ (100 % EtOAc) ; mp 252-254 °C .

4-Amino-2H-1-benzopyran-2-one (28)

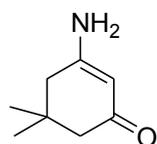
將 4-羥基香豆素(4-hydroxycoumarin) (8.10 g , 50.0 mmol) 和醋酸銨



(38.7 g , 500.0 mmol) 混合後 , 溶於 50 mL 的醋酸中 ,

之後將反應瓶移至油浴下加熱迴流 1 小時 , 待反應結束且回至室溫後 , 倒入 300 mL 的冰水中 , 並靜置 1-2 小時 , 最後將沉澱下來的固體以水及乙酸乙酯過濾 , 抽乾後可得黃色固體 , 產率 58 % ; $R_f = 0.4$ (80 % EtOAc / hexanes) ; mp 232-234 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.91 (dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, 1H, Ar H), 7.58 (td, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 1H, Ar H), 7.31 (m, 2H, Ar H), 5.87 (s, 1H, -CH).

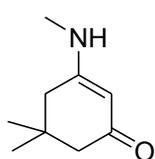
3-Amino-5,5-dimethylcyclohex-2-enone (29)



取 5,5-雙甲基-1,3-環己雙酮 (5.0 g , 0.04 mmol) 和醋酸銨 (4.5 g , 0.06 mmol) 混合後 , 溶於 50 mL 的醋酸中 , 之

後將反應瓶移至油浴下加熱迴流 1 小時，待反應結束且回至室溫後，倒入 300 mL 的冰水中，並靜置 1-2 小時，最後再以二氯甲烷再結晶，將沉澱下來的固體以水及乙酸乙酯過濾，抽乾後可得黃色固體，產率 55 % ; $R_f = 0.5$ (60 % EtOAc / hexanes) ; mp 160-161 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.24 (s, 1H, -CH), 4.53 (bs, 2H, -NH₂), 2.19 (s, 2H, -CH₂), 2.16 (s, 2H, -CH₂), 1.08 (s, 6H, -CH₃).

5,5-Dimethyl-3-(methylamino)cyclohex-2-enone (30)



取 5,5-雙甲基-1,3-環己雙酮 (50.0 mg , 0.303 mmol) 與 salicylaldehyde (36.9 mg , 0.303 mmol) ，在室溫下加入醋酸 (0.051 mg , 0.832 mmol) ，加熱至 110 °C 下反應 1 小時，將產物加入 50 ml 的冰水中，靜置至室溫候，利用抽氣過濾抽乾，最後再利用乙酸乙酯沖洗數次，可得到淡黃色固體，產率 65 % ; $R_f = 0.5$ (80 % EtOAc / hexanes) ; mp 168-170 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.59 (bs, 1H, -NH), 5.04 (s, 1H, -CH), 2.79 (d, $J = 5.1$ Hz, 3H, -NH₃), 2.63 (s, 2H, -CH₂), 2.16 (s, 2H, -CH₂), 1.06 (s, 6H, -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 196.3, 164.9, 93.9, 50.2, 42.8, 32.6, 29.3, 28.1.

陸、參考文獻

1. Bouas-Laurent, H.; Dürr, H. “Organic Photochromism”, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 639.

2. Bamfield, P. "Phenomena Involving a Reversible Colour Change" in *Chromic Phenomena*. Ch. 1, 2002, 1.
3. Fischer, E.; Hirshberg, Y. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4522.
4. Berkovic, G.; Krongauz; Weiss, V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741.
5. Matsuda, K.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7195.
6. Yokoyama, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717.
7. Irie, M. (Guest Editor) *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1683.
8. Gorner, H. *Chem. Physics.* **1997**, *222*, 315.
9. Wilner, I. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 347.
10. Kawata, S.; Kawata, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1777.
11. Parthenopoulos, D. A.; Rentzepis, P. M. *Science* **1989**, *245*, 843.
12. Peters, A.; Vitols, C.; McDonald, R.; Branda, N. R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1183.
13. Chen, Y.; Zeng, D. X.; Fan, M. G. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1435.
14. Peters, A.; and Branda, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3404.
15. Van Oort, M. J. M. *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 84.
16. Tian, H.; Luo, Q.; Li, X.; Jing, S.; Zhu, W. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 1116.
17. Glennon, R. A.; Rahman, A. A.; Daoud, M. K.; Dukat, M.; Amaral, A. T.; Malvezzi, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 1119.
18. Melchiorre, C.; Bolognesi, M. L.; Bartolini, M.; Cavalli, A.; Andrisano, V.; Rosini, M. Minarini, A. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 5945.
19. Lin, C. T.; Shih J. H.; Chen, C. L.; Yang, D. Y. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5033.
20. Chen, D. U.; Kuo, P. Y.; Yang, D. Y. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 2665.
21. Feringa, B. L.; Wiel, M. K. J.; Delden, R. V.; Meetsma, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15076.
22. Feringa, B. L.; Harada, N.; Zijistra, R. J.; Delden, R. V.; Koumura, N.

- Nature* **1999**, *401*, 152.
23. Reynolds, G. A.; Van Allan, J. A.; Daniel, D. *J. Heterocyclic Chem.* **1970**, *7*, 1395.
24. Ana, C.; Romao, C. C.; Rosa, C. P.; Vera, P.; Lopes, A.; Silva, P. F.; Macanita, A. L. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *23*, 4877.
25. Gavriilyuk, I. M. *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii* **1986**, *1*, 126
26. Matsushima, R.; Murakami, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 2215.
27. Irvine, F. M.; Robinson, R. *J. Chem. Soc.* **1927**, 2086.
28. Michaelidis, C.; Wizinger, R. *Helv. Chim. Acta.* **1951**, *34*, 1761.
29. Heilbron, I. M.; Hill, D.W.; Walls, H. N. *J. Chem. Soc.* **1931**, 1701.
30. Gavriilyuk, I. M.; Ishchenko, A. A.; Kudinova, M. A.; Tolmachev, A. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1983**, *19*, 243.





