


國立交通大學
分子科學研究所
碩士論文

胜肽螢光兩性分子及含醣類液晶矽氧烷之合成與自
組裝研究



Synthesis and Self-assembled Superstructures of
Peptide Fluorescent Amphiphiles and sugar-containing
Liquid Crystalline disiloxane

研 究 生：李天心

Tien-Hsin Lee

指 導 教 授：許千樹 博士

Dr. Chain-Shu Hsu

中華民國九十八年八月

胜肽螢光兩性分子及含醣類液晶矽氧烷之合成與自組裝研究

研究生：李天心

指導教授：許千樹 博士

國立交通大學

分子科學研究所碩士班



本研究第一部份成功合成出螢光胜肽兩性小分子 PCN1 和 PCN2，分子結構一端是親水端胜肽，另一端是疏水端長碳鏈，中間以發光基團連接。我們將化合物溶解在四氫呋喃(THF)中，逐漸增加蒸餾水在溶劑中的比例，當分子在溶液中的堆疊情形越來越明顯時，觀察其光學性質的變化。PCN1 的放光不明顯，螢光量子效率也普遍偏低；另外，從紫外光可見光光譜中得知，PCN2 隨著蒸餾水在溶劑中比例的增加，最大吸收波峰出現藍位移的現象，推測是因為分子間產生 H 型堆疊(H- aggregates)，一般而言 H 型堆疊會使分子螢光放光

減弱，但是 PCN2 卻隨著 H 型堆疊的波峰逐漸明顯而放光增強。自組裝部分，我們利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察到 PCN1 和 PCN2 在甲醇與水的混合溶液中，可以形成具有左旋紋路的管柱狀結構，我們推測此構型的形成是因為分子結構往平面伸展的驅動力量大於捲曲的驅動力量；而左旋的螺旋紋路證實光學活性官能基的旋性的確會影響超分子螺旋結構的旋性。

本研究第二部份中成功合成出一個醣類液晶矽氧烷，在 60°C 到 130°C 之間有一個層列型液晶相，130°C 到 150°C 之間又有另一個層列型液晶相。在自組裝的研究方面，雖然目前觀察到構型以球型為主，但是考慮到醣類 *-D-Galactone* 的親水性，和文獻中醣類 *-D-Galactone* 的自組裝表現，相信在這方面還有很大的發展空間。

Synthesis and Self-assembled Superstructures of Peptide Fluorescent Amphiphiles and sugar-containing Liquid Crystalline disiloxane

Student : Tien-Hsin Lee

Advisor : Dr. Chain-Shu Hsu

Institute of Molecular Science
National Chiao Tung University



Abstract

In the first part of this study, we synthesized the peptide fluorescent amphiphile molecules, PCN1 and PCN2, which contained a peptide as the hydrophilic head and a hydrophobic carbon chain as the hydrophobic end, the linkage between them is a chromophore. We dissolved PCN1 and PCN2 in tetrahydrofuran(THF), and water was added into it gradually, to study their self-assembly nanostructure. PCN1 has very weak fluorescence due to its short conjugation length, on the other hand, PCN2,

whose conjugated length is longer, emits higher photoluminescent intensity. As the water ratio of the solvent increased, the maximum absorption peak of PCN2 blue shifted from 374 to 325 nm, which is caused by the H-aggregates of the molecules. We observed the morphologies of the self-assembled molecules PCN1 and PCN2 by scanning electron microscope (SEM). PCN1 and PCN2 form the tubular structure with left-handed veins, which is related to the left-handed peptide Boc-L-valine building moiety.

In the second part of this research, we synthesized a sugar-containing liquid crystal disiloxane which contains a hydrophilic galactone chiral group. This liquid crystal shows a T_g at 53.7°C and smectic phases between 137.7°C and 146.7°C. The morphology of the self-assembled molecules is micelle or vesicle, however, considering this molecule contains a -D-Galactone hydrophilic part, we believe that it can form a helical structure in future research.

誌謝

從一進到研究所的懵懵懂懂，到現在可以坐著寫一篇論文謝誌，一路走來，真的受到很多人的幫忙。

首先，非常感謝我的指導教授許千樹博士，老師除了在研究上給了我許多幫助，也提供我一個畢業後的工作機會，讓我可以留在這個研究資源相當豐富的實驗室繼續努力。

特別感謝鄭彥如教授、楊勝雄教授撥冗參加我的口試。謝謝鄭老師總是在我實驗卡關的時候，提供有效又及時的幫助，每每與你討論實驗，總是覺得受益良多；謝謝勝雄學長，從我剛進碩士班甚麼都不懂的時候，學長就不斷教導我很多事情，不論是實驗、研究的態度或是生活上，都從學長身上學到很多。

特別感謝晉彥學長和敏碩學長，謝謝你們帶領我了解自組裝的世界，真的非常感激你們總是耐心地教導我，我能從完全不了解這個領域到完成這本論文，你們兩位功不可沒，謝謝你們，辛苦了。永明學長雖然身為學長，卻也是實驗室的開心果，這兩年有很多瑣事麻煩你，謝謝你總是笑容滿面地幫忙我。謝謝奎百學長教我光學性質的概念，雖然比較少向你請教實驗，但是每次跟你聊天都超開心的啦。有小毛學長在的地方，總是充滿笑聲，謝謝你一直很努力帶動實驗室氣

氛。謝謝小施學長一直溫柔地關心我，你真的讓我感覺好像是我的大哥哥一樣，超溫馨的。能在升上碩士班之後，終於跟或群學長熟起來，真的是太好了，不論你是以直屬學長或是實驗室學長的身分，都是一個超好的學長，謝謝你這六年來的照顧，常常麻煩你開車載我，真是不好意思呀。也很感謝已經畢業的林芳學姊，謝謝她在我剛進實驗室的時候，非常仔細地教我有機實驗的操作與原理，也很謝謝她對我生活的關心。

與我同屆的秋翔、承叡、光輝和大砲是我學習上的好夥伴。秋翔積極的實驗精神和技巧令我相當佩服，謝謝你總是耐心聽我分享實驗上、生活中的事情。承叡對實驗的投入也是令我自嘆不如的，謝謝你在實驗上總是盡力幫助我、給我意見。光輝對實驗的認真是有目共睹的，除了謝謝你在實驗上的鼎力相助之外，也很謝謝你常常跟我分享電影和日劇的新消息。大砲是我在第五組的最佳搭擋，第五組在你來了之後整個煥然一新，做實驗變得有效率多了，也很謝謝你常常聽我吐苦水，或是講笑話娛樂大家，第五組有你在真是太好了。

亭芝、佩蓉，謝謝你們在我壓力很大的那段時間裡面一直陪伴我，當我實驗卡關、生活不順遂的時候，謝謝你們總是很有活力地幫我打氣加油，並且積極幫我想辦法，真的很感激你們。憲哥、昌哥、

鴻爺，你們對實驗的熱誠真的是我學習的榜樣，請繼續加油，相信你們在研究上都會有很好的成果。小誠，很謝謝你常借我電腦用，所以這本論文的完成其實你也有出一份力，超感激你的啦，希望你接下來的一年實驗順利，想要甚麼都合的出來喔。士榮，你對每個人的關心展現出你的體貼，謝謝你對我的加油打氣，祝福你實驗順利。謝謝逸芄總是為我加油，有時候聽了你的加油，真的會精神百倍呢。新進的碩一是我們的生力軍，你們不但在研究方面為實驗室注入一股新血，實驗室也因你們而更加熱絡，育如、佑勳、小安、鉸哥、修哥、緯撰、佩璇、小白、美美、曹格，希望你們也能在這個實驗室留下充實的回憶。



謝謝助理小燕、似婷，因為有你們的專業，我們才能專心於實驗上，謝謝你們的辛勞。

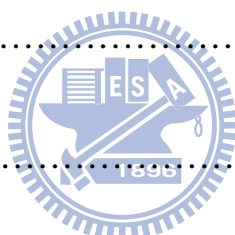
謝謝大學以來的好友，宛瑩和瓊緯，這兩年多虧有你們與我分享實驗與生活中的點點滴滴，相互扶持地走完這個旅程。祝福你們未來工作和實驗都很有收穫。

謝謝奕安總是在我失意時為我打氣，在我高興時與我分享我的喜悅，有你的陪伴，讓這幾年的日子相當充實。

最後，感謝我的家人，你們一直以來的支持是我心中重要的力量，謝謝你們的辛勞，有你們真好。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
目錄.....	VIII
圖目錄.....	X
表目錄.....	XIV
合成目錄.....	XV
第一章 序論.....	1
1-1 分子自組裝(Self-Assembly of Molecules).....	1
1-1.1 分子自組裝簡介.....	1
1-1.2 分子自組裝行為.....	1
1-1.3 影響分子自組裝形成的因素.....	3
1-2 分子的掌性效應(Effect of Molecular Chirality).....	9
1-2.1 掌性效應(Chiral Effect)簡介.....	9
1-3 典型的兩性化合物.....	12
1-4 胜肽兩性分子之自組裝.....	13
1-5 醣脂質(Glycolipids)兩性化合物的分子自組裝.....	17
1-6 液晶.....	23
1-6.1 液晶簡介.....	23
1-6.2 液晶分類.....	24



1-6.3 棒狀液晶分子.....	27
1-7 螢光有機奈米分子.....	29
1-8 矽氧烷基.....	31
1-9 研究動機.....	33
第二章 實驗部份.....	34
2-1 試藥.....	34
2-2 測試儀器及方法.....	34
2-3 合成步驟.....	37
2-4 分子自組裝製程.....	48
第三章 結果與討論.....	49
3-1 胜肽螢光分子之合成.....	49
3-2 光學性質.....	51
3-2.1 紫外可見光(UV-vis)吸收光譜與螢光放射(PL)光譜.....	51
3-2.2 螢光量子效率.....	53
3-2.3 光學性質討論.....	56
3-3 自組裝研究.....	59
3-4 化合物之合成.....	63
3-1.1 Hydrosilylation Reaction.....	63
3-5 化合物之熱性質.....	64
3-6 自組裝研究.....	65
第四章 結論.....	67
第五章 參考資料.....	68
第六章 附圖.....	73

圖目錄

- Figure 1-1** The primary, secondary, and tertiary structure of self-assembled morphologies.....2
- Figure 1-2** Schematic illustrations of possible morphology of amphiphilic molecules in aqueous solution. The arrows represent possible interconversion pathways, dependent on concentration and other solution variables (pH, ionic strength, etc.).....3
- Figure 1-3** Self-organization structures of block copolymers and surfactants: spherical micelles, cylindrical micelles, vesicles, fcc- and bcc-packed spheres (FCC, BCC), hexagonally packed cylinders (HEX), various minimal surfaces (gyroid, F surface, P surface), simple lamellae (LAM), as well as modulated and perforated lamellae (MLAM, PLAM).....4
- Figure 1-4** Model of the hierarchical self-assembly of chiral rodlike monomers. (a) The monomer with complementary functionality and chemically different faces. The local arrangements (c-f) and the corresponding global equilibrium conformations (c'-f') of the structures formed in solutions of the monomer with increasing concentration.....6
- Figure 1-5** Impact on supramolecular structures of solvents.....7
- Figure 1-6** Schematic drawing of four levels of chiralities and their transferring process. The four levels of chiralities are configuration (a), conformation (b), phase (c), and object (d). The packing mechanism is the key for the higher-level chirality formation. Parallel packing of the helical chain could lead to a flat morphology while twist-packing will lead to a helical morphology. The handedness of the helicity depends on how the molecules pack together.....10
- Figure 1-7** Schematic illustration that shows chiral molecular assembly, in which molecules packed at a nonzero angle with respect to the nearest neighbors.....11
- Figure 1-8** Possible formation mechanism of lipid ribbons based on chiral molecular self-assembly. The illustration of the spherical vesicle was provided courtesy of Dr. Yoko Takiguchi of Nagoya University.....12
- Figure 1-9** 兩性分子設計示意圖.....13

- Figure 1-10** Self-assembly of (4-3,4-3,5)12G2-CH2-Boc-L-Tyr-L-Ala-OMe into helical pores. (a and b) Top (a) and side (b) views of the dendritic dipeptide. (c) Top view of the porous column. (d) Tilted view of the pore without dendron. For simplicity all structures are shown with –CH3 as alkyl groups.....14
- Figure 1-11** Principles of helical pore assembly from dendritic dipeptides.....14
- Figure 1-12** (a) TEM and (b) AFM images of **1** annealed at 80 °C at a concentration of 7.4×10^{-4} M in pH 11 water containing NH₄OH for 30 min and slowly cooled to 25 °C over 90 min followed by air-drying on the substrate. (c) TEM image of a quadruple fiber; the yellow arrow points to the quadruple strand which uncoils into double helices (blue arrows) and further into single fibers (red arrows). Additional fibers are seen in the micrograph (black arrows). (d) TEM image of an air-dried pH 11 water solution of photoirradiated (350 nm, 250 W, 5 min) **1** after annealing.....15
- Figure 1-13** SFM images of samples of **2c–e** spin-coated onto a monolayer of octadecylamine on HOPG; only in the case of **2e** with its (3+3) hydrogen-bonding sites, high aspect ratio fibrillar aggregates with helical superstructures were observed.....16
- Figure 1-14** TEM images of one-dimensional, twisted (top), coiled (middle), and tubular morphologies (bottom) self-assembled from glycolipids **1** (middle and bottom) and glycolipids **2** (top).....18
- Figure 1-15** a) A polarized light microscopy image of nanotubes of glycolipids **1**. b-d) EF-TEM images of nanotubes. e) Schematic illustrations of the self-assembled morphologies of helical solid bilayers in high-axial-ratio nanostructures. f) Schematic representation of interdigitated lamellar layers in the nanotubes.....18
- Figure 1-16** FE-TEM and SEM images of the self-assembled morphologies from (a) **G**, (b and c) **F**, and (d and e) **E**.....19
- Figure 1-17** CD spectra of the self-assembled (a) **G**, (b) **F**, (c) **E** at 25.0 °C, (d) **F**, and (e) **E** at 70.0 °C, respectively.....20
- Figure 1-18.** (A and B) FE-SEM images of the xerogel prepared from the

<p>mixed gel of M and N ($M/N = 1:1$ w/w) in water-methanol (10:1 v/v). (C) A possible self-assembling model in the bilayered chiral fiber from the mixed gel of M and N : the powder XRD experiment indicated that hydrogel M+N maintained an interdigitated bilayer structure with the alky chain tilted. Arrows indicate the double-helical structures (parts A and B).....21</p> <p>Figure 1-19. (A and B) FE-SEM and (C and D) TEM images of the double-helical silica nanotube obtained from the mixed gel of M and N (1:1 w/w) after calcination, and (E) schematic representation of the double-helical structure of the silica nanotubes through SEM and TEM observations. a and b indicate two silica nanotubes from which the double helices are constructed (parts B and D).....22</p> <p>Figure 1-20. Schematic representation for the creation of silica structures from the organogel state of M+N by sol-gel polymerization: (a)gelators; (b) sol-gel polymerization of TEOS and adsorption onto the gelators; (c and d) double- helical structure of the silica materials formed after calcinations.....22</p> <p>Figure 1-21 向列型液晶排列示意圖.....25</p> <p>Figure 1-22 層列型液晶排列示意圖.....25</p> <p>Figure 1-23 膽固醇型液晶排列示意圖.....26</p> <p>Figure 1-24 碟狀液晶示意圖.....26</p> <p>Figure 1-25 Relationship between the excitonic absorption peak position and the crystal size of microcrystals.....29</p> <p>Figure 1-26 (a) UV/vis absorption spectra of CN-TFMBE (2×10^{-5} mol L⁻¹) in THF and its nanoparticle suspension (THF/water (1:4) mixture).(b) PL spectra of CN-TFMBE (2×10^{-5} mol L⁻¹) in THF and its nanoparticle suspension. The PL intensities were normalized by the corresponding UV absorbance. Inset photograph shows the fluorescence emission of CN-TFMBE (2×10^{-5} mol L⁻¹) in different solvents and in the solid state (B, benzene; C, chloroform; D, 1,2-dichloroethane; T, THF; A, acetonitrile; N, nanoparticle suspension; P, powder) under 365 nm UV light illumination.....30</p> <p>Figure 1-27 Harry J. Cole合成的兩系列矽氧烷分子.....31</p> <p>Figure 1-28 本實驗室呂嘉興學長合成的矽氧烷分子.....32</p>	
---	--

Figure 3-1 (a)PCN1(b)PCN2的UV吸收光譜圖；(c)PCN1(d)PCN2的PL光譜圖.....	53
Figure 3-2 PCN1與PCN2的螢光量子效率.....	55
Figure 3-3 (a)J-aggregates (b)H-aggregate示意圖.....	57
Figure 3-4. (a) UV absorption spectra changes of CN-MBE (2×10^{-5} mol L ⁻¹) depending on the water fractions in THF. The calculated absorption maximum peaks of twisted (dot line) and planar form (solid line) of CN-MBE are shown at the bottom. Inset shows peak separation of CN-MBE nanoparticles in the case of 80% water addition. (b) PL spectra changes of CN-MBE (2×10^{-5} mol L ⁻¹) depending on the water fractions in THF. Inset shows the change in the emission maximum peak of CN-MBE.....	59
Figure 3-5 化合物PCN1之SEM顯微照相圖.....	61
Figure 3-6 化合物PCN2之SEM顯微照相圖.....	62
Figure 3-7 hydrosilylation 反應途徑.....	64
Figure 3-8 GS1 的 DSC 圖.....	64
Figure 3-9 130 ^o C 到 146 ^o C 間的液晶相.....	65

表目錄

Table 1-1 Four Levels of Chirality in Different Length Scales.....11

Table 3-1 胜肽螢光分子PCN1的光學性質數值表.....55

Table 3-2 胜肽螢光分子PCN2的光學性質數值表.....56



合成目錄

Scheme 1 胜肽螢光兩性分子PCN1之合成.....	38
Scheme 2 胜肽螢光兩性分子PCN2之合成.....	39
Scheme 3 化合物GS1之合成途徑.....	47



第一章 序論

1-1 分子自組裝(Self-Assembly of Molecules)

1-1.1 分子自組裝簡介

自組裝(self-assembly)為系統之構成元素，在不受人為外力介入下，自行聚集而組織成規則結構的現象^[1]，如分子的結晶及液晶分子藉由棒狀分子的排斥體積效應排列成各種液晶相，都屬於自組裝現象。自組裝的發生通常會將系統從一個無序(disordered)的狀態轉化成一個有序(ordered)的狀態，可以發生在不同的尺度，例如分子首先聚集成奈米尺度的單元(如界面活性劑分子自組裝成微胞)，這些單元間的作用力進而促使其在空間上做規則的排列，而使系統具有一種有層次的超分子(supramolecular)結構。

自組裝普遍存在於自然界中，如生物體的細胞即是由各種生物分子自組裝而成，分子自組裝的概念即是基於仿生學而發展出來。運用各種分子的自組裝亦是建構奈米材料非常重要的方法，這種所謂的「由下至上」(bottom-up)方法目前被廣泛應用在生物醫學、材料化學和光電等相關奈米尺度的新科學領域^[2]。

1-1.2 分子自組裝行為^[3]

將蛋白質自組裝後的超分子結構，由小到大(nano- to micrometer)做細部的探討可知：分子自組裝主要可以分為一級(primary)、二級

(secondary)和三級(tertiary)三種結構(Figure 1-1)^[4]。

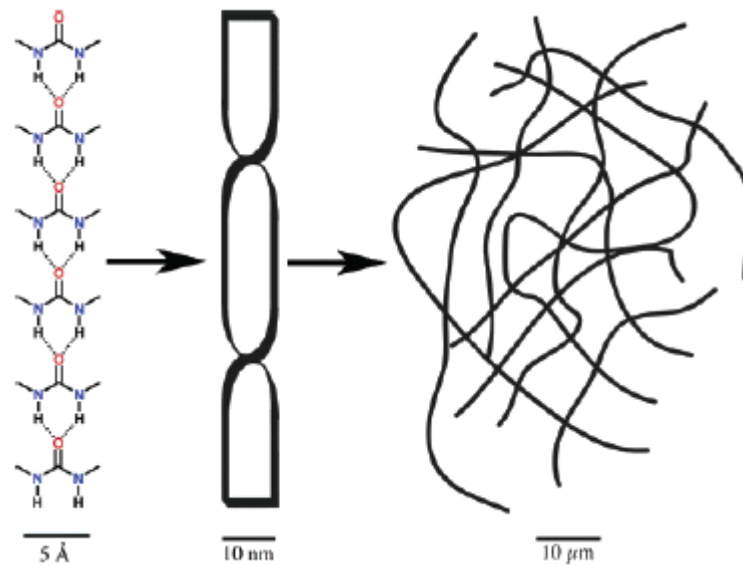


Figure 1-1. The primary, secondary, and tertiary structure of a self-assembled morphology.

一級結構(尺度為 angstrom 到 nanometer 之間)定義為分子層級的彼此辨識提升，非等方向性之一維或二維尺度的聚集。分子間經由氫鍵引力、庫倫靜電力、凡得瓦力、離子鍵、兩性作用力(amphiphilic effects)、分子極性或掌性(chirality)等非共價鍵的協同作用吸引聚集。氫鍵引力在分子聚集的過程中原本是一種很普通的作用力，但是在水溶液的情況下，它會失去其強度，除非分子間能以夠緊密的方式連結^[5]。相反地在此時，分子溶解或聚集平衡的趨勢即兩性作用力(親疏水效應)則會在環境中扮演較重要的角色^[6]。

二級結構(尺度為 nano-到 micrometer 等級)定義為受分子結構直接影響所聚集後的型態(morphology)，包括：纖維(fibers)、微胞(micelles)、囊胞(vesicles)、緞帶(ribbons)、片狀(sheets)或螺旋結

構(helical structure)等型態。

三級結構(尺度為micro-到millimeter等級)是以獨立聚集作為基本的結構單位，經過多次重複自組裝過程所生成的型態。從二級結構到三級結構的過程主要是由這些二級結構間彼此的作用力所決定。

1-1.3 影響分子自組裝形成的因素

由生物分子的自組裝分析可知：自組裝是由較弱且可逆的非共價鍵相互作用力所驅動，如氫鍵、 π - π 相互作用力等。而且自組裝之後結構的穩定性和完整性，也是靠這些非共價鍵相互作用力來維持的。因此，人為自組裝形成的關鍵是要理解和控制分子間非共價的連接，以及克服自組裝過程中熱力學上的不利因素。下面概要介紹影響分子自組裝形成的幾個主要因素。

(a) 分子識別(molecular recognition)

分子自組裝的中心是分子識別。分子識別可定義為供體及受體(donor - acceptor) 選擇性結合並產生某種特定功能的過程。它包含兩種識別：一是分子間幾何尺寸、形狀上的相互識別；二是分子對氫鍵、 π - π 相互作用力等非共價鍵相互作用的識別。分子的結晶過程被認為是分子識別中最準確和典型的實例，分子晶體是上百萬個分子通過極準確的相互識別自我建構之自組裝結果。

(b) 分子建構單元(molecular building blocks)

在分子中設置功能基團(functional groups)，可使不同的功能基團像磁鐵一樣相互吸引或排斥，整個過程就像搭積木一樣。分子的結構對自組裝超分子聚集的結構有很大的影響，分子結構的微小變化可能導致其參與形成自組裝結構上的重大變化，可以藉由改變分子的設計，構造出形形色色的有序超分子自組裝結構。

兩性化合物(amphiphiles)因為其分子在化學上的可變化性，所以提供在控制超分子結構生成上的許多條件。兩性分子的自組裝已大量的被研究^[7-8]，各式各樣的型態也被觀察出來，包括微胞(micelles)、囊胞(vesicles)、層狀(lamellae)等形態(Figure 1-2)。

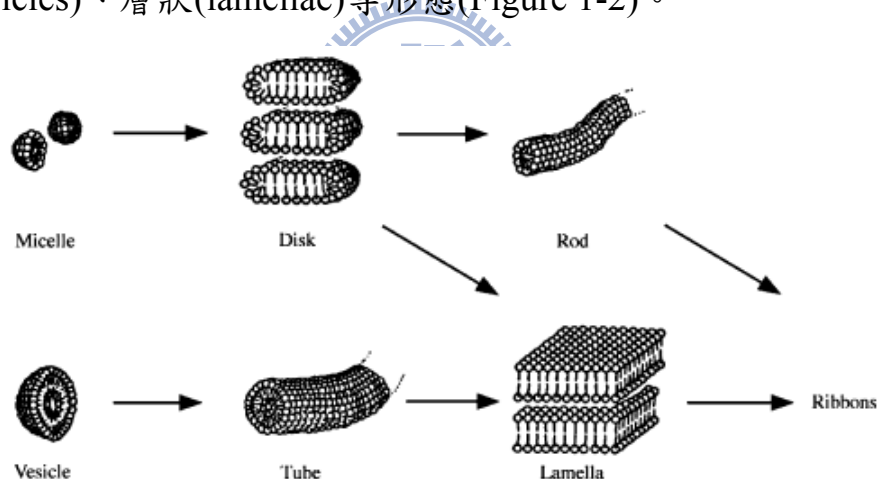


Figure 1-2. Schematic illustrations of possible morphology of amphiphilic molecules in aqueous solution. The arrows represent possible interconversion pathways, dependent on concentration and other solution variables (pH, ionic strength, etc.).

Kunitake 等人研究可生成雙層結構(bilayer)的化合物與自組裝後型態之間的相對關係發現，化合物的自組裝行為是依據分子上形成自組裝所必要的官能基與其位置及位向來決定^[9-10]。此外，對於以氫鍵

為驅動力的自組裝過程，若分子帶有質子 donor - acceptor，則所形成的自組裝結構最穩定。

高分子鏈的尺寸約在數奈米至數十奈米之間，因此高分子相當適合用作奈米材料的建構單元。高分子自組裝包含高分子結晶和團聯式共聚高分子(block copolymers)。高分子結晶產生規則堆疊的奈米尺寸晶體，而聯式共聚高分子則產生各種長程規則性(long-range order)的型態(Figure 1-3)，如層狀排列結構(lamellae)、體心立方堆積之圓球(body-centered cubic packed spheres) 及六角堆積之圓柱(hexagonally packed cylinder)等^[11-12]。

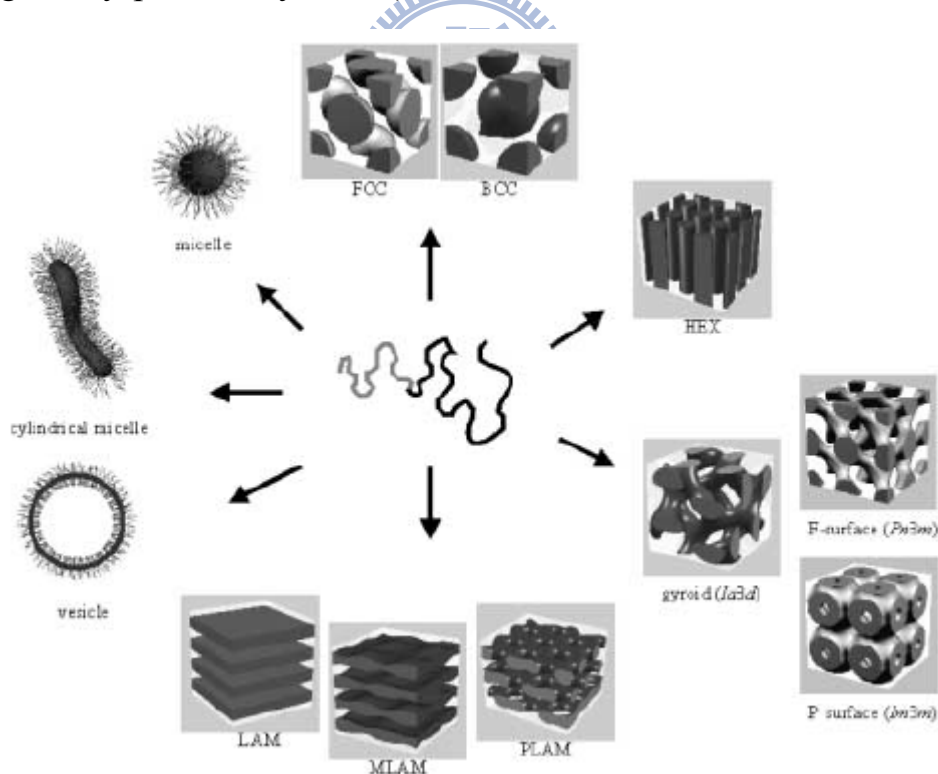


Figure 1-3. Self-organization structures of block copolymers and surfactants: spherical micelles, cylindrical micelles, vesicles, fcc- and bcc-packed spheres (FCC, BCC), hexagonally packed cylinders (HEX), various minimal surfaces (gyroid, F surface, P surface), simple lamellae (LAM), as well as modulated and perforated lamellae (MLAM, PLAM).

掌性效應(chiral effects)已經被論證為產生螺旋型態的重要驅動力^[13-19]，至目前為止已經有許許多多不同的螺旋型態被觀察到^[20-27]。

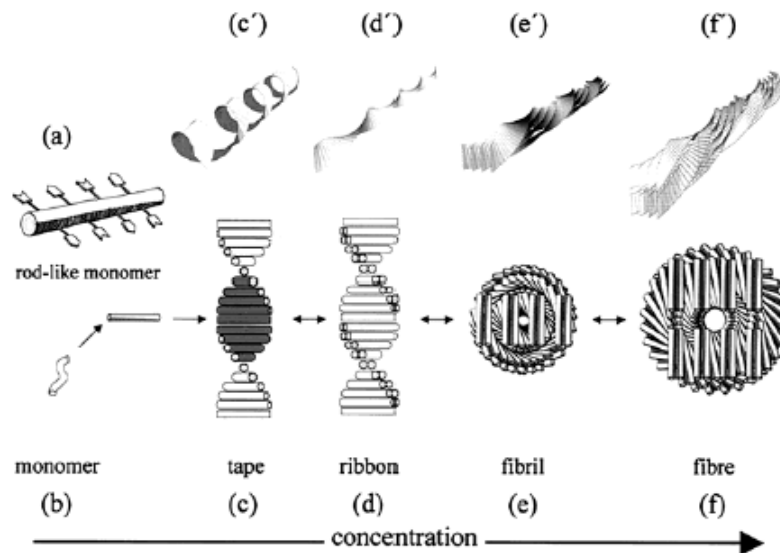


Figure 1-4. Model of the hierarchical self-assembly of chiral rodlike monomers. (a) The monomer with complementary functionality and chemically different faces. The local arrangements (c-f) and the corresponding global equilibrium conformations (c'-f') of the structures formed in solutions of the monomer with increasing concentration.

Boden 等人以具對掌性的棒狀(chiral rodlike)兩性化合物(Figure 1-4(a)，黑色是疏水基，白色是親水基)來探討其形成螺旋型態的過程^[28]：在溶液中，棒狀分子首先經由分子識別(donor-acceptor)自組裝成一維的絲帶(tapes)型態(Figure 1-4(c))，而分子的chirality導致tape產生扭轉(twist)，使得絲帶變成螺旋彎曲(helical curvature) (Figure 1-4(c'))。同時由於tape的兩邊具有不同的化學特性，對於不同溶劑會有不同的喜好表現。這些tapes會因為疏水基的彼此吸引力進一步自組裝成緞帶(ribbons) (Figure 1-4(d))，此時ribbon的兩邊具有相同的化學特性，導致產生類似馬鞍彎曲(saddlelike curvature)的型態(Figure

1-4(d))。隨著濃度的增加，伴隨自組裝成纖絲(fibrils)然後纖維(fibers) (Figure 1-4(e、f))，其寬度由相互作用引力和扭曲的變形能(distortion energies)兩者所共同決定。

(c) 溶劑

絕大多數對分子自組裝的研究都是在溶液中進行的，因此溶劑對自組裝的形成有著關鍵作用。溶劑的性質及結構上的微小變化可能會導致自組裝結構重大改變，如 Wuest 等人發現^[29]，若分子自組裝以氫鍵為主要驅動力，則任何破壞氫鍵作用的溶劑同樣會破壞分子自組裝能力。如 Figure 1-5，化合物 dipyrindones 在甲醇中僅以單體形式存在，因為甲醇是一種質子活性溶劑，而在氯仿中，化合物 dipyrindones 則靠氫鍵作用形成高分子長鏈。

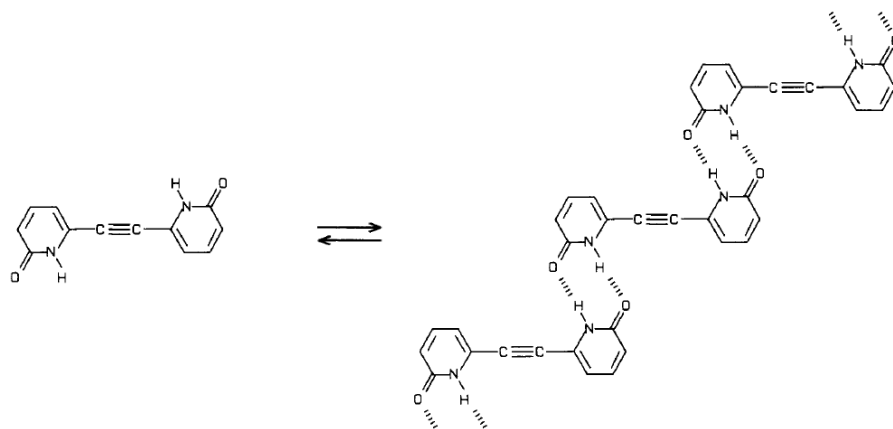


Figure 1-5. Impact on supramolecular structures of solvents

(d) 熱力學平衡^[30]

和所有自發過程一樣，自組裝的發生會使系統達到最低 Gibbs free energy 的狀態，自由能(G)與系統的能量(H)和熵(S)有關，即 $G =$

H - TS：系統能量越低或熵越大，該狀態的自由能就越低。系統能量與分子間作用力有關，當分子因引力而進行規則排列，則系統能量降低。而熵跟系統亂度有關，亂度越高，其熵越大。由於自組裝會將系統轉成一個低亂度的有序排列，所以熵會下降。加上非共價鍵相互作用力比共價鍵相互作用小的多，因而自組裝在多數情況下很不穩定。因此，對於人為誘發的分子自組裝，為了達到依靠大量的非共價鍵相互作用把超分子結構穩定下來的目的，科學家提出了一些促進自組裝超分子穩定化的方法。

1.提高非共價鍵相互作用的強度。這可通過選擇合適的溶劑來達到，例如，若分子間主要是疏水相互作用，那麼自組裝過程最好在水溶液中進行。反之，氫鍵和靜電相互作用力在非質子溶劑(apolar aprotic solvent) 中最強，如 CH_3Cl 。但特定相互作用的大小並不僅僅依賴於溶劑等環境條件，如氫鍵的強度還直接與質子 donor-acceptor 的結構及其空間相對取向有關。

2.把自組裝所形成的超分子聚集從溶劑中分離出來，避免它在溶劑中解離為單獨的分子。

3.增加自組裝分子濃度，促使自組裝過程進行到底。但過量的分子不能擾亂或破壞自組裝的功能活性。

1-2 分子的掌性效應(Effect of Molecular Chirality)

1-2.1 掌性效應(Chiral Effect)簡介

分子藉由分子間的二次作用力，如立體障礙性(steric)、親疏水性(amphiphilic)、靜電力(electrostatic)或氫鍵(hydrogen bonding)等相互作用力，進而自組裝成不同尺寸層次等級之型態結構^[31]。其中螺旋超結構(helical superstructures)為生物體中最普遍也是最令人感興趣的結構^[32-34]。掌性(chirality)是形成螺旋體結構主要原因之一，也是一種分子間二次作用力。具有掌性之分子或高分子利用此二次作用力，自組裝成較大尺寸之螺旋體結構^[35-36]。掌性分子(chiral molecule)就像手掌以及腳一樣，不論如何旋轉，也無法使左右兩手掌重疊而使之完全相同，這類型的分子互為具有不同的三維立體結構鏡像異構物(enantiomer)。掌性分子可以進一步自組裝成不同尺寸等級之螺旋體型態，主要可以分為四種等級結構^[37-40] (Figure 1-6)。Table 1-1 摘要這四種等級的掌性及其尺度典型例子與研究方法。

第一級(1st level)：configurational chirality(組態的掌性)，與原子層級的掌性中心(chiral center)有關，起源於不同化學基團利用化學鍵連接在一個沒有鏡像對稱的原子上。

第二級(2nd level)：conformational chirality(構形的掌性)，歸因於不同的分子螺旋構形的掌性。

第三級(3rd level)：phase chirality(相的掌性)，與螺旋狀的結構 (helical phase structures) 有關，例如：wisted lamellar crystals 和 monodomains of chiral liquid crystalline (LC) phases 等

第四級(4th level)：object chirality(物體的掌性)，為最高級掌性。由第三級phase chirality所形成之螺旋狀結構聚集而成，為肉眼可見的掌性物體，如同環帶球晶(banded spherulites)一般。

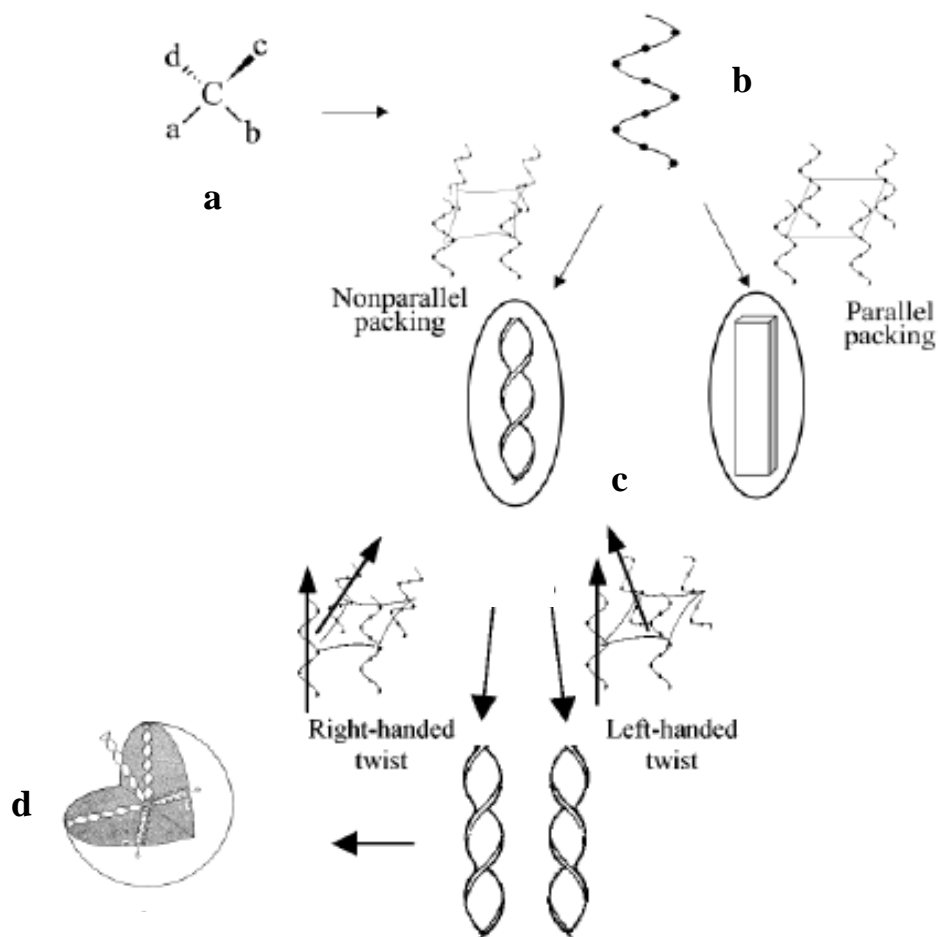
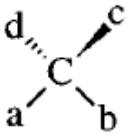





Figure 1-6. Schematic drawing of four levels of chiralities and their transferring process. The four levels of chiralities are configuration (a), conformation (b), phase (c), and object (d). The packing mechanism is the key for the higher-level chirality formation. Parallel packing of the helical chain could lead to a flat morphology while twist-packing will lead to a helical morphology. The handedness of the helicity depends on how the molecules pack together.

Table 1-1. Four Levels of Chirality in Different Length Scales.

Hierarchies	1 st Level Configuration	2 nd Level Conformation	3 rd Level Phase	4 th Level Object
Scale	0.1 - 1 nm	nm - μ m	50nm - 100 μ m	> 1 μ m
Schematic Representations				
Examples	Atom Sites	Polymer Chains	Helical Assembly, LC Monodomains	Aggregates of 3 rd Chiral Phase
Studying Methods	Polarimetry...	CD, X-ray...	Microscopy, X-ray, Light Scattering...	Microscopy, X-ray, Light Scattering...

分子的掌性可以用來解釋分子堆疊(molecular packing)的情形。掌性作用力(chiral interactions)會導致掌性分子與其鄰近分子以非零角度(nonzero angle)的方式緊密堆疊^[41]。分子的掌性會誘導整體自組裝分子具一個特別的方向性，在這種狀態下會使其扭轉而產生螺旋的結構。(Figure 1-7)

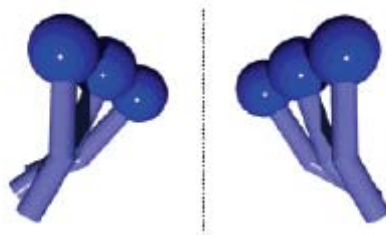


Figure 1-7. Schematic illustration that shows chiral molecular assembly, in which molecules packed at a nonzero angle with respect to the nearest neighbors.

掌性自組裝(Chiral self-assembly)會形成helically coiled ribbon，而helical ribbon以兩種形式形成：一是螺距(pitch)變短而絲帶寬度不變^[42-43](Figure 1-8(a))；另一種是絲帶寬度變寬而螺距不變^[44](Figure 1-8

(b))。而文獻中以後者較常出現。

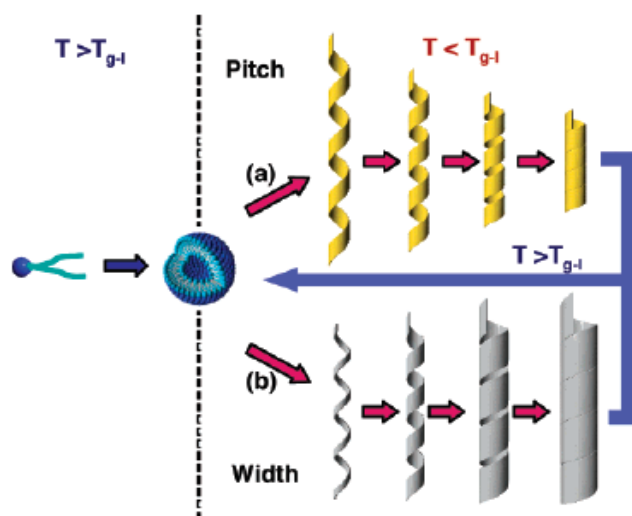


Figure 1-8. Possible formation mechanism of lipid ribbons based on chiral molecular self-assembly. The illustration of the spherical vesicle was provided courtesy of Dr. Yoko Takiguchi of Nagoya University.

1-3 典型的兩性化合物

傳統的兩性化合物包含一個親水端的頭(hydrophilic head)通常還具有旋光性，與一支或兩支的疏水端尾(hydrophobic tail)，親水端頭可以有很多的選擇，例如：有機酸、胺基酸、醣類、硫酸鹽或四級胺鹽等，相同的在尾端疏水端部分也有許許多多例如碳鏈數目、長度或柔軟度(有無不飽和碳鏈)的變化。在早期的一些文獻，Kunitake等人嘗試定義聚集成自組裝的結構與其兩性化合物結構的相對關係，他們將兩性化合物分成四部份，而可以在合成上自由的單獨控制其中的變化，包含了柔軟彈性的尾、剛性區域、親水端頭與柔軟連接基部分。藉由瀏覽許多的文獻資料，他們對60多種的兩性化

合物歸類，定出許多自組裝後的形態，藉由改變尾端長度或柔軟的連接基，最後的自組裝結構有可能被改變，他們也定出柔軟彈性尾端、剛性部分與親水端頭是可以穩定自組裝結構的重要部份，另外表面的彎曲度(ex: rods、vesicles vs. bilayers and sheets)發現可以經由彎曲剛性部分來增強。



Figure 1-9. 兩性分子設計示意圖

1-4 胜肽兩性分子之自組裝

胜肽的兩性小分子可藉由自組裝，模仿生物細胞中蛋白質的奈米結構，應用在藥物輸送、生物細胞工程等，而受到化學家和生物學家的矚目。V. Percec團隊設計一系列樹枝狀的兩性胜肽小分子，可以在溶液中形成螺旋狀的排列，並進一步形成中空管子；藉由改變親水端胜肽的結構或是改變疏水端長碳鏈的碳數，可以決定中空管狀結構的半徑。^[42]

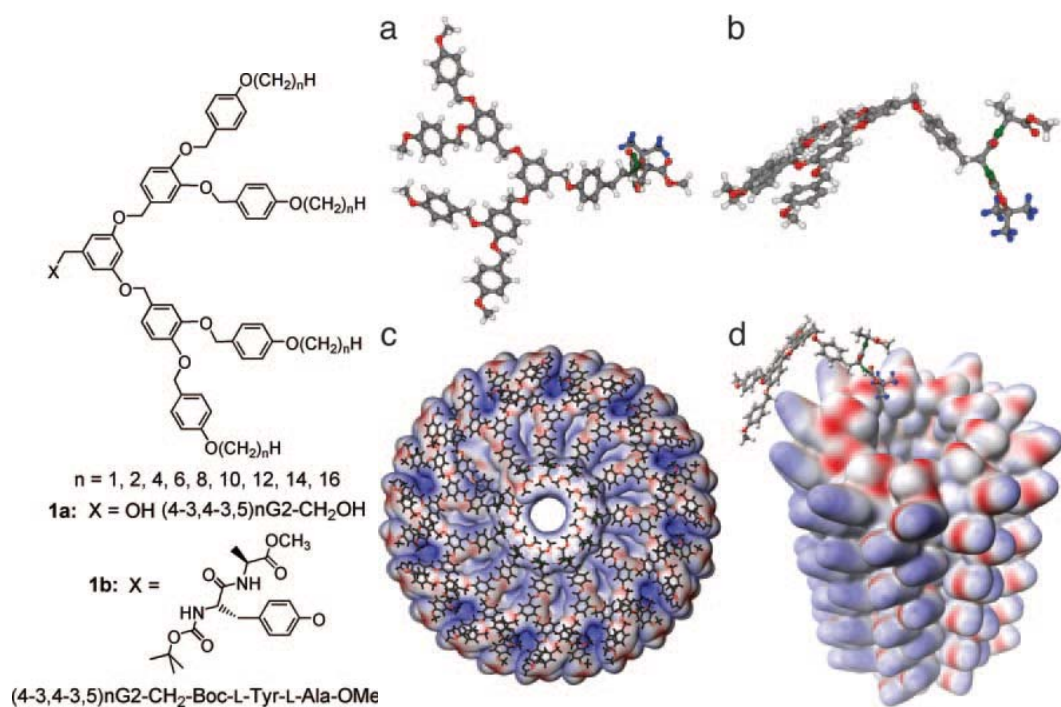


Figure 1-10. Self-assembly of (4-3,4-3,5)12G2-CH₂-Boc-L-Tyr-L-Ala-OMe into helical pores. (a and b) Top (a) and side (b) views of the dendritic dipeptide. (c) Top view of the porous column. (d) Tilted view of the pore without dendron. For simplicity all structures are shown with -CH₃ as alkyl groups

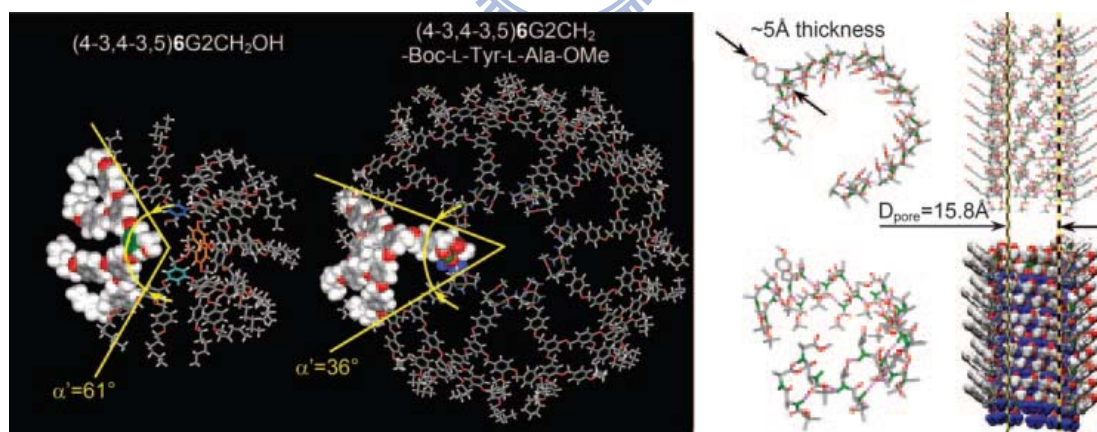


Figure 1-11. Principles of helical pore assembly from dendritic dipeptides. (Left) Models of supramolecular column strata self-assembled from (4-3,4-3,5)6G2-CH₂OH and (4-3,4-3,5)6G2-CH₂-Boc-L-Tyr-L-Ala-OMe. All models were constructed by molecular modeling of the XRD data together with experimental density. (Right) The supramolecular pore assembled from (4-3,4-3,5)6G2-Boc-L-Tyr-L-Ala-OMe. Only its dipeptide part is shown..

S, Stupp團隊設計了一端是寡肽鏈，另一端是長碳鏈的兩性胜肽棒狀小分子，做了一系列自組裝後的構型研究；他們藉由改變胜肽的種類、長碳鏈的碳數和溶液中的酸鹼值可以得到各種不同的構型^[43]。

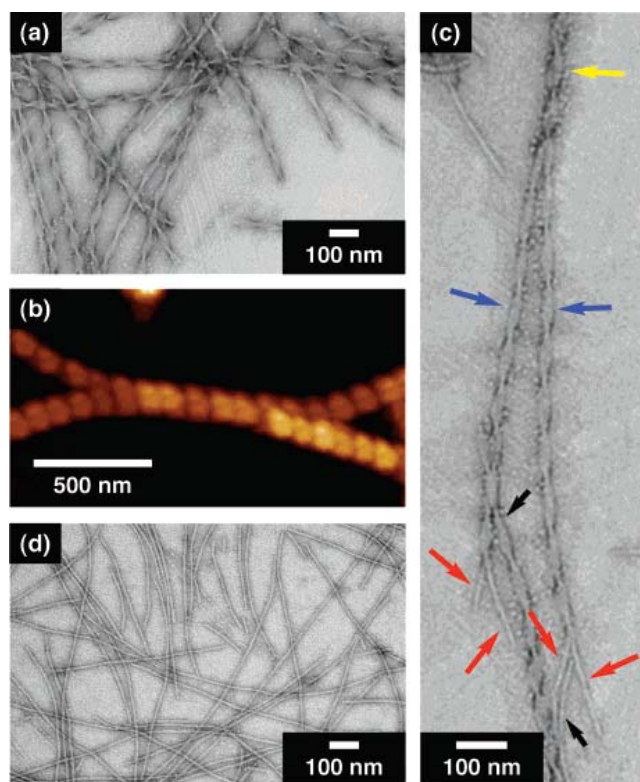
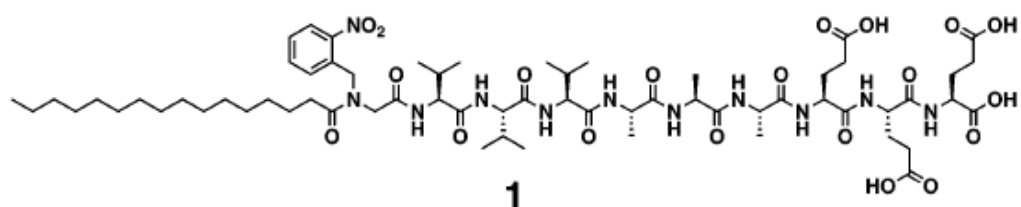


Figure 1-12. (a) TEM and (b) AFM images of **1** annealed at 80 °C at a concentration of 7.4×10^{-4} M in pH 11 water containing NH_4OH for 30 min and slowly cooled to 25 °C over 90 min followed by air-drying on the substrate. (c) TEM image of a quadruple fiber; the yellow arrow points to the quadruple strand which uncoils into double helices (blue arrows) and further into single fibers (red arrows). Additional fibers are seen in the micrograph (black arrows). (d) TEM image of an air-dried pH 11 water solution of photoirradiated (350 nm, 250 W, 5 min) **1** after annealing.

Frauenrath 團隊也利用合成兩性胜肽棒狀小分子自組裝後，得到螺旋狀的結構^[44]。

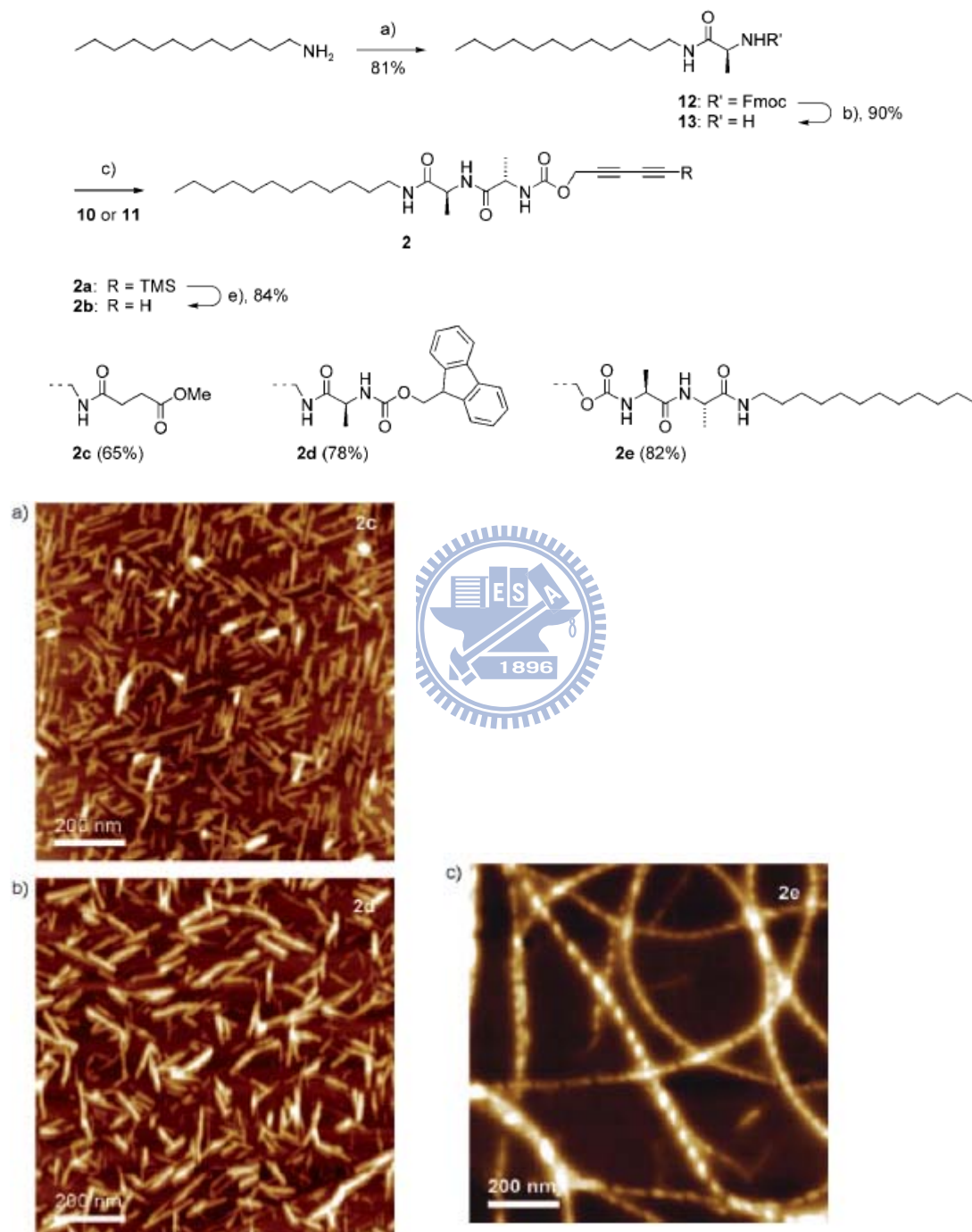
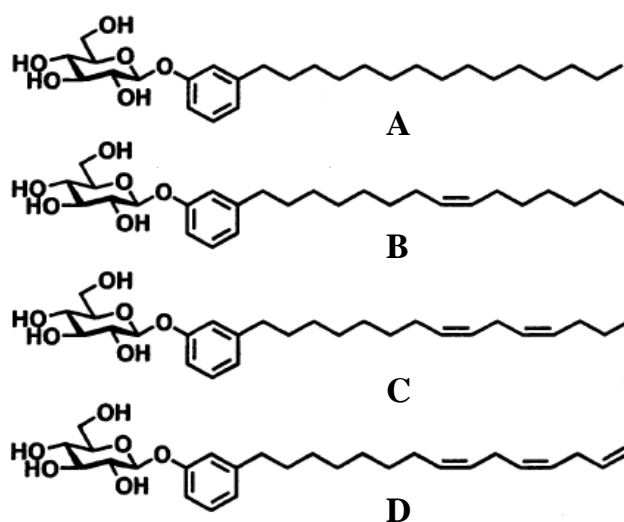


Figure 1-13. SFM images of samples of 2c–e spin-coated onto a monolayer of octadecylamine on HOPG; only in the case of 2e with its (3+3) hydrogen-bonding sites, high aspect ratio fibrillar aggregates with helical superstructures were observed.

1-5 醣脂質 (Glycolipids) 兩性化合物的分子自組裝

醣脂質 (glycolipids) 兩性化合物的醣基分子 (如 glucose 、 galactose 或 cyclic / noncyclic sugars 等) ， 富有旋光性質且相容於生物體的親水端，其分子自組裝後所形成的特殊型態結構一直被廣泛地研究^[45-47]。其中以環狀糖 (cyclic sugars) 為親水端的兩性化合物已被證實可以在水溶液中，形成具旋光性 fibers 或 ribbons 的超分子結構^[48-50]。 Shimizu 等人合成一系列醣脂質兩性化合物^[51-52]，藉由改變疏水端尾鏈的不飽和雙鍵數目和變換不同自組裝溶液比例，來探討其對自組裝後所生成之形態結構的影響。研究發現當改變疏水端尾鏈的不飽和雙鍵數目或混合不同分子比例，可以改變自組裝後所形成螺旋形態的螺距。同時也發現 glycolipid 1 自組裝後的高度螺旋結構，隨著自組裝時間的增長，慢慢變成管狀結構 (Figure 1-14, 1-15) 。



glycolipid 1 : a(5%) / b(50%) / c(16%) / d(29%)
glycolipid 2 : a

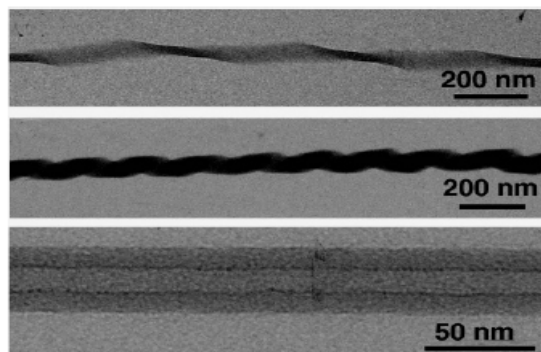


Figure 1-14. TEM images of one-dimensional, twisted (top), coiled (middle), and tubular morphologies (bottom) self-assembled from glycolipids **1** (middle and bottom) and glycolipids **2** (top).

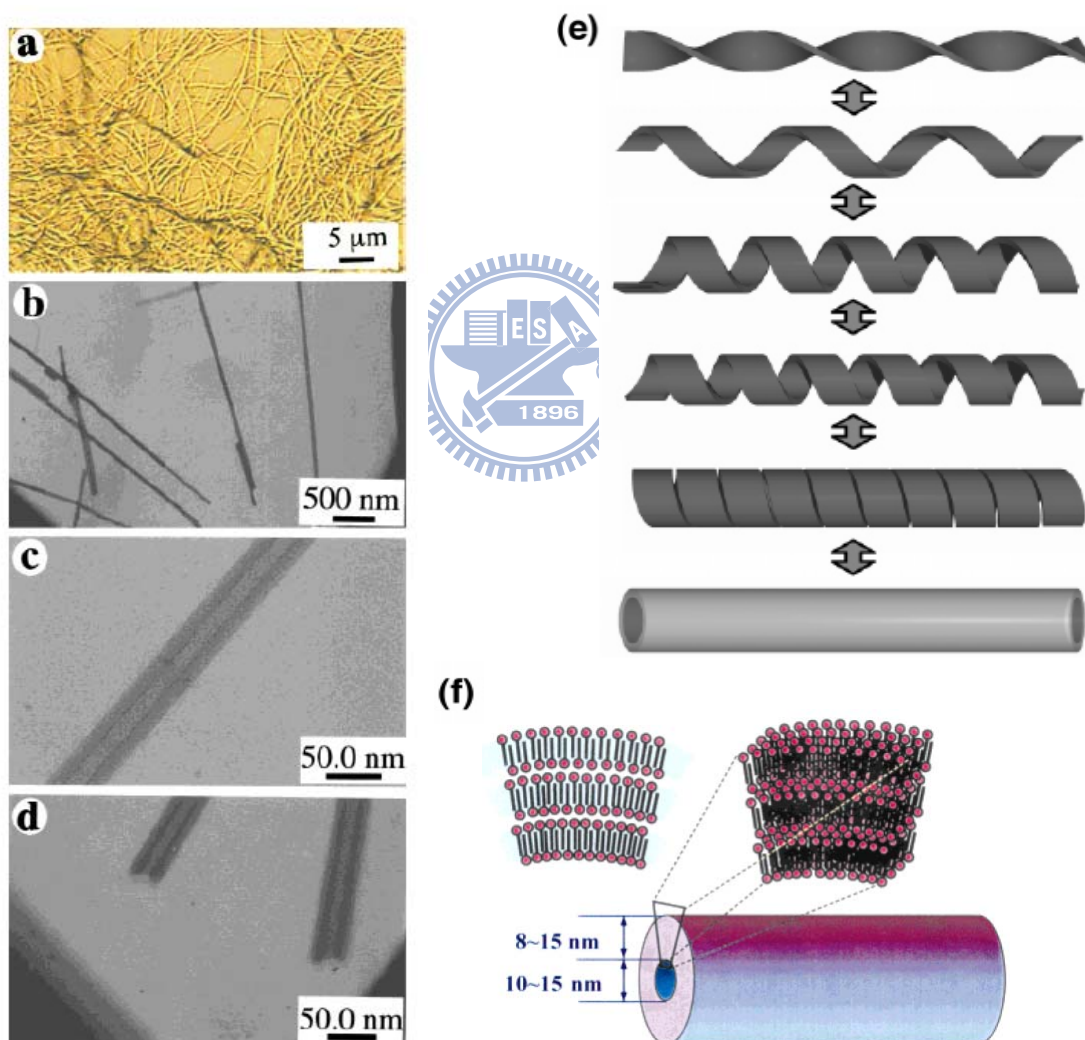


Figure 1-15. a) A polarized light microscopy image of nanotubes of glycolipids **1**. b-d) FE-TEM images of nanotubes. e) Schematic illustrations of the self-assembled morphologies of helical solid bilayers in high-axial-ratio nanostructures. f) Schematic representation of interdigitated lamellar layers in the nanotubes.

Shimizu 等人亦發表具不同數目的反式雙鍵之苯基配糖體(phenyl glucosides)兩性化合物^[53]。由TEM / SEM可證實隨著反式雙鍵數目的增加，自組裝後所生成的形態可由twisted nanofibers (G)到helical ribbons (F)至nanotubular結構(E) (Figure 1-16)。此外，經由CD光譜可發現，當自組裝溫度超過其相轉移溫度時，其原來吸收峰強度會減弱且往長波長移動，此時分子自組裝成micelles或vesicles。然而，數小時之後，隨著自組成nanotubular結構，CD訊號再一次變強(Figure 1-17)。

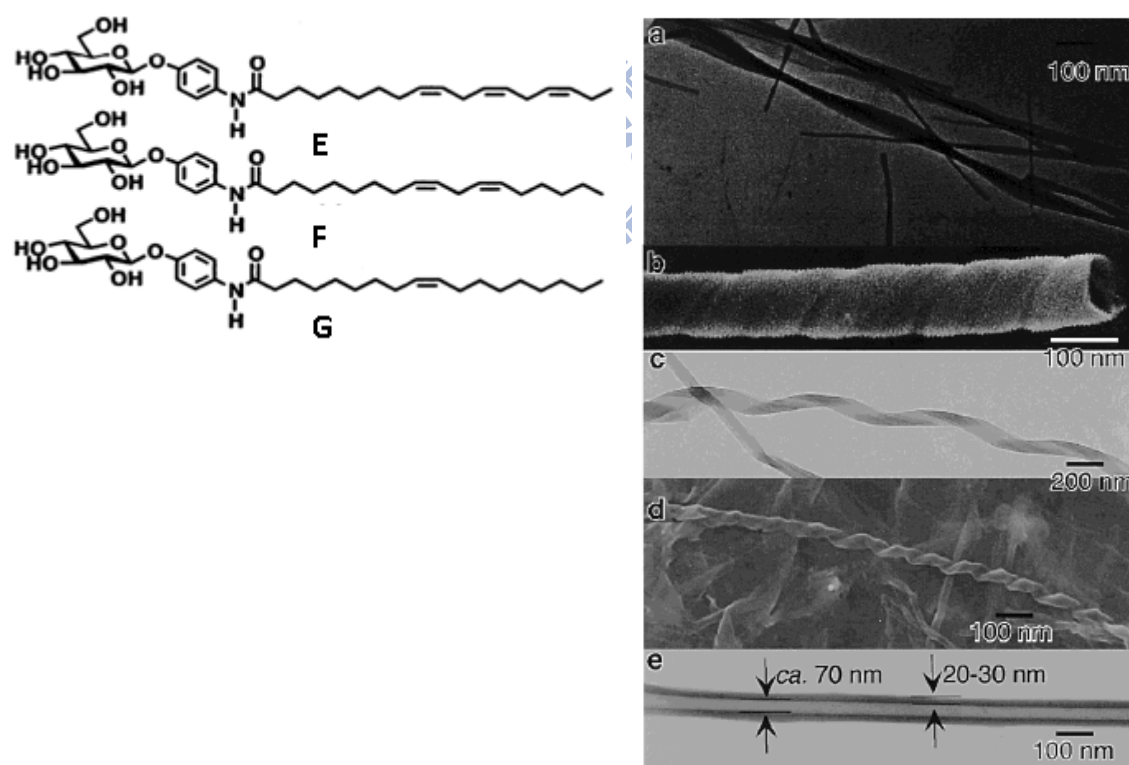


Figure 1-16. EF-TEM and SEM images of the self-assembled morphologies from (a) G, (b and c) F, and (d and e) E.

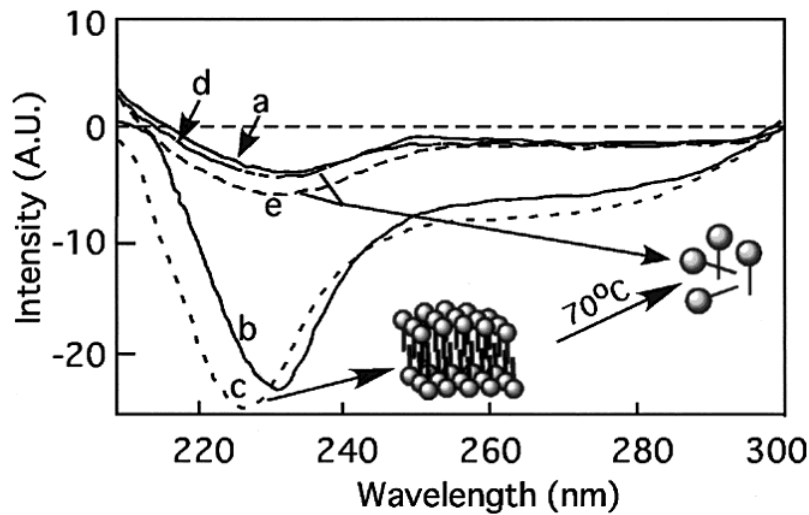
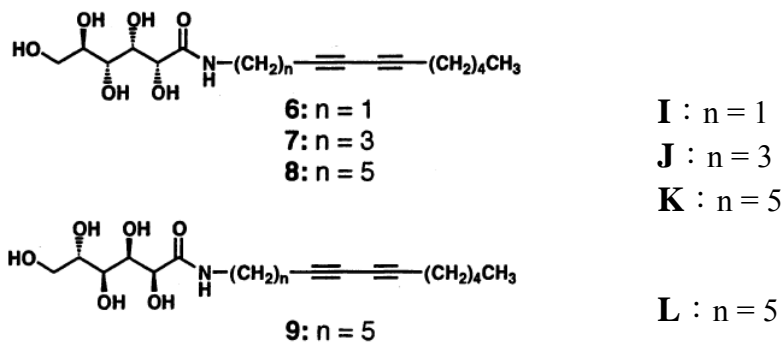


Figure 1-17. CD spectra of the self-assembled (a) **G**, (b) **F**, (c) **E** at 25.0 °C, (d) **F**, and (e) **E** at 70.0 °C, respectively.

Fuhrhop 等人以鏈狀的 *N*-gluconamides 為親水基，在疏水基的碳鏈上導入 diyne，研究其對自組裝後所生成之形態結構的影響。化合物 **I** 和 **K** 自組裝形成 nanotube 結構，而 **J** 和 **L** 則形成 micellar rods^[54]。



在自組裝應用方面，Shimizu 等人利用 *p*-dodecanoyl-aminophenyl- β -D-glucopyranoside 醣類化合物 **M** 在 *p*-aminophenyl glucopyranoside (**N**) 的存在下，可以自組裝產生溶膠凝膠態，而形成直徑 3-25 nm 的雙股螺旋纖維，而長度可以達微米 (Figure 1-18)。因為結構中混有化合物

M，其尾端的amino group是一個可以和tetraethoxysilane (TEOS)反應的官能基，當加入TEOS於此一自組裝後的雙股螺旋形態上，可以將有機分子自組裝後的雙股螺旋結構轉譯成silica nanotubes^[55] (Figure 1-19,1-20)。

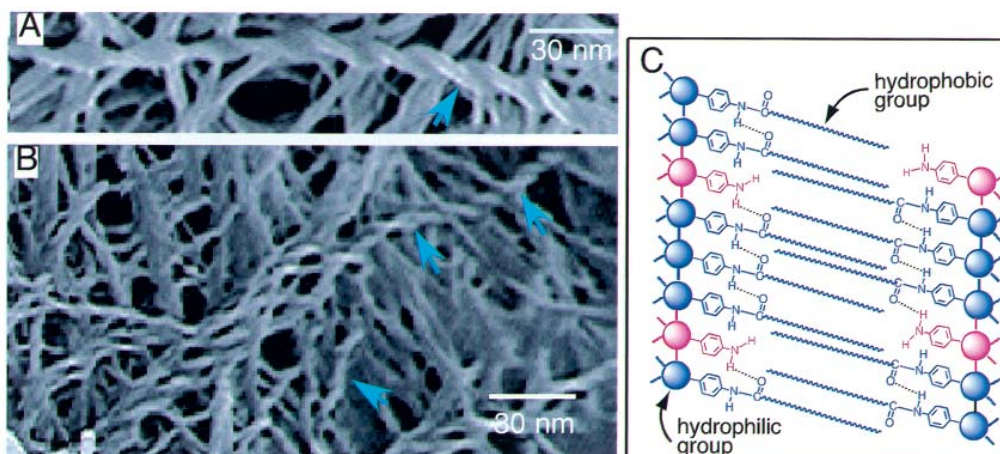
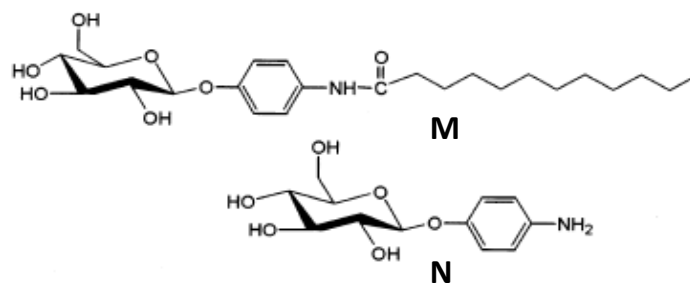


Figure 1-18. (A and B) FE-SEM images of the xerogel prepared from the mixed gel of **M** and **N** ($M/N = 1:1$ w/w) in water-methanol (10:1 v/v). (C) A possible self-assembling model in the bilayered chiral fiber from the mixed gel of **M** and **N** : the powder XRD experiment indicated that hydrogel **M+N** maintained an interdigitated bilayer structure with the alky chain tilted. Arrows indicate the double-helical structures (parts A and B).

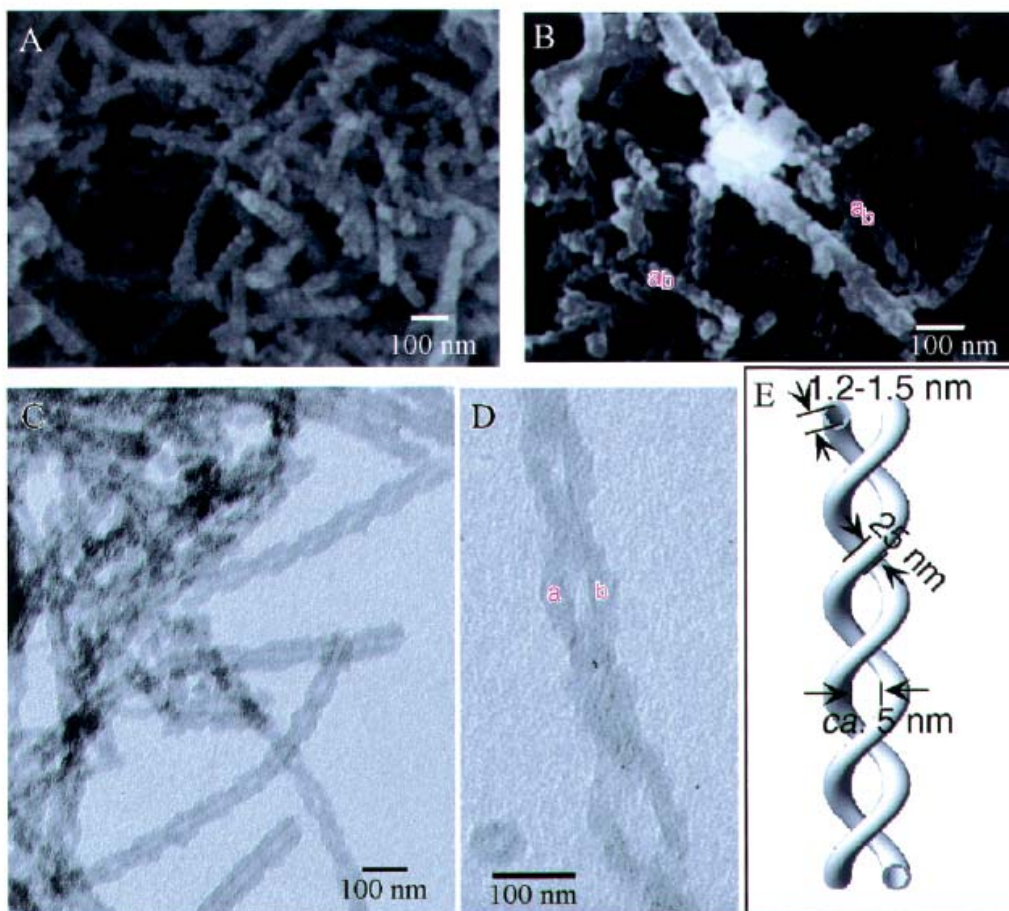


Figure 1-19. (A and B) FE-SEM and (C and D) TEM images of the double-helical silica nanotube obtained from the mixed gel of **M** and **N** (1:1 w/w) after calcination, and (E) schematic representation of the double-helical structure of the silica nanotubes through SEM and TEM observations. a and b indicate two silica nanotubes from which the double helices are constructed (parts B and D).

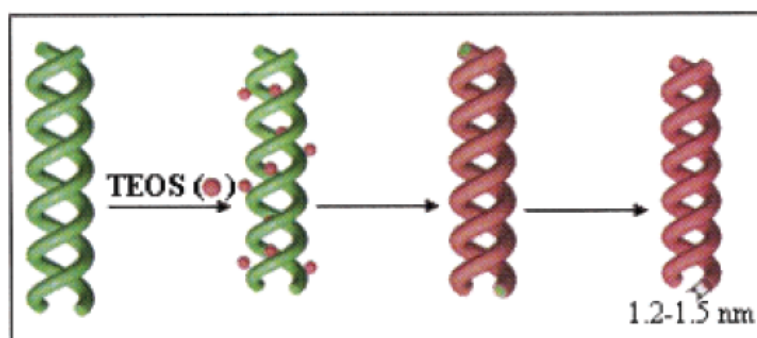
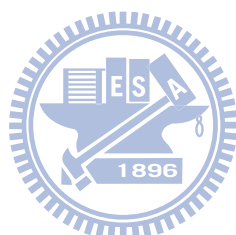


Figure 1-20. Schematic representation for the creation of silica structures from the organogel state of **M+N** by sol-gel polymerization: (a) gelators; (b) sol-gel polymerization of TEOS and adsorption onto the gelators; (c and d) double-helical structure of the silica materials formed after calcinations.

1-6 液晶

「液晶」被發現至今約一百多年，初期人們對於液晶的研究純屬學術上的興趣，在這期間有無數的液晶被合成出來，但未發現此物質有實際的用途。然而至近二十多年來才成為科學研究和應用發展的主題，獲得了迅速的發展，這是因為液晶材料的光電效應被發現，而被廣泛地應用在需低電壓和輕薄短小的顯示元件上。目前廣泛使用於電子錶，電子計算機和電腦顯示螢幕上，液晶已成為平面顯示器工業上不可或缺的重要材料。



1-6.1 液晶簡介

液晶最早是在 1888 年被奧地利的植物學家 Friedrich Reinitzer 所發現，其在觀察安息香酸膽固醇酯（cholesteryl benzoate）的融解行為時發現此化合物在加熱至 145°C 時，雖然會溶解，卻呈現白濁狀液體，繼續加熱至 179°C 才變成透明的液體。

隔年，德國的物理學家 Otto Lehmann，以偏光顯微鏡觀察此白濁液體，發現其具有異方性結晶所特有的雙折射率（birefringence），遂將此狀態命名為 liquid crystal，原意為結晶性液體，今稱為液晶。液晶是一介於等向性液體與固體之間的狀態，亦被稱為中間相（mesophase）。例如在偏光顯微鏡下觀察到類似晶體的雙折射率所形

成的顏色干涉現象，當施以外力，如重力或壓力時，則有類似液體的流動特性。

1-6.2 液晶分類

液晶就其形成的原因可分為液向性液晶 (lyotropic liquid crystal) 與熱向性液晶 (thermotropic liquid crystal) 兩大類。前者是液晶溶於適當的溶劑中，因達到某一臨界濃度而形成液晶狀態，此類液晶普遍存在於自然界中，特別是生物體組織中非常豐富。而熱向性液晶則是由於溫度的變化而呈現出各種不同的液晶狀態。本論文所研究的液晶分子屬熱向性液晶。熱向性液晶分子會隨溫度上升而伴隨一連串的相轉移，即由固體變成液晶狀態，最後變成等向性液體。在這些相變化的過程當中，液晶分子的物理性質會隨之改變，如折射率、介電異方性、彈性系數和黏度等。

就液晶分子排列及結構而言，熱向性液晶大致可細分為向列型液晶、層列型液晶、膽固醇型液晶及碟狀液晶共四大類，詳述如下：

(1) 向列型液晶 (nematic liquid crystal)：

“Nematic” 來源於希臘文，為絲狀或線形的意思。此類液晶分子在空間上具有一維的規則性排列。所有分子長軸會選擇某一特定方向作為主軸並相互平行排列 (Figure 1-21)。目前商業上生產的液晶

顯示器大都使用此類液晶分子。

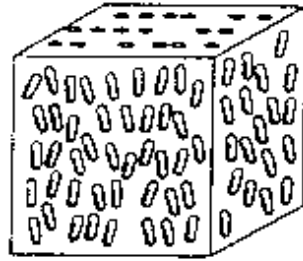


Figure 1-21 向列型液晶排列示意圖

(2)層列型液晶 (smectic liquid crystal) :

“Smectic”為希臘字，原為肥皂之意。層列型液晶在空間排列上比向列型液晶多了一維的規則性，使得層列型液晶為一種分層結構，即分子分層排列，而且分子的長軸垂直於層平面 (Figure 1-2)。而此類液晶又因其各層的分層排列的方式不同而將之更細分為 $S_A \sim S_K$ 等 11 種以上不同的層列型液晶，其中以 S_A 最常見。

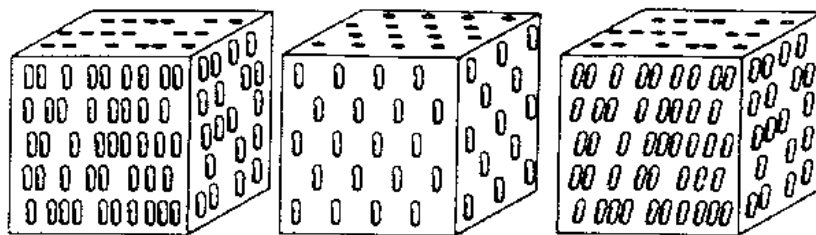


Figure 1-22 層列型液晶排列示意圖

(3)膽固醇型液晶 (cholesteric liquid crystal) :

其名來源於它們大部份是由膽固醇的衍生物生成的，但有些沒有膽固醇結構的液晶也具有此液晶相。在排列上，此類液晶是由多層向

列型液晶相堆積而成，各層分子的長軸方向漸次相差某一角度而使整體呈現螺旋狀構造 (Figure 1-3)。若分子軸方向轉 360° 時，其間之分子層的厚度稱之為螺距 (pitch)，此螺距為溫度、壓力及濃度之函數。

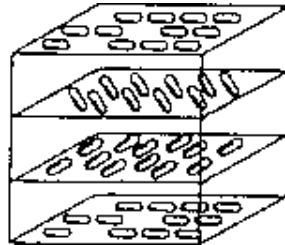


Figure 1-23 膽固醇型液晶排列示意圖

(4) 碟狀液晶 (discotic liquid crystal) :

此類化合物的分子幾何結構類似碟狀圓盤物。在排列上，可形成僅一維有序的碟狀向列型液晶 (discotic nematic LC)，或有二維以上有序的碟狀層柱型 (discotic cloumnar LC)。

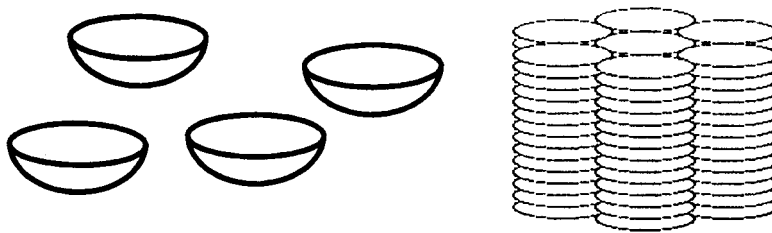


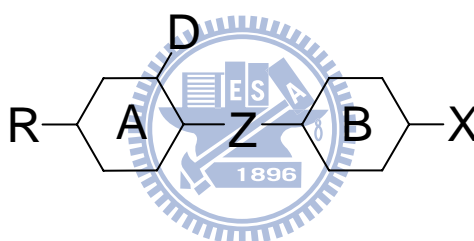
Figure 1-24 碟狀液晶示意圖

一般說來，向列型和層列型液晶的分子幾何結構類似棒狀物，因此又稱棒狀 (calamitic liquid crystal) 液晶分子。由於本研究以棒狀液晶為主，因此 1-6.3 節再對棒狀液晶提出較詳細的介紹。

1-6.3 棒狀液晶分子

液晶化合物的分子結構，對於此化合物呈何種液晶相、相轉移溫度、光學性質、光電性質及熱力學性質等的影響扮演極重要的角色。以下將說明組成棒狀液晶分子的主要結構，常使用的官能基，及其所造成的影響的物理性質，如熔點、熔解熱、雙折射率（birefringence Δn ）、介電異方性（dielectric anisotropy $\Delta\epsilon$ ）與黏度（viscosity, η ）等。

一般棒狀液晶分子的結構可被描述如下^[56,57]：



由一個連接基 Z（linking group）連接兩個或兩個以上飽和或不飽和的環 A、B，通常稱核心基（core），此三部份稱為主幹（或稱主軸）。而 R、X 為末端基（terminal group），D 為側向取代基（lateral substitution）。

- (1) A、B 通常由環狀物所組成，環愈多愈長其形成液晶相的溫度愈高。而整個主幹，或稱主軸上的共振結構愈長，其雙折射性也會愈高。
- (2) 末端基 R 常見的大致有下列幾種：

- a. 烷基， C_nH_{2n+1}

b. 烷氧基， $O C_n H_{2n+1}$

c. 烯基， $C_n H_{2n-1}$

d. 烯氧基， $O C_n H_{2n-1}$

末端基的長度及彈性（彎曲性），對液晶分子的相轉移溫度及液晶相的種類有很大的影響；隨著碳鏈的增加會漸漸由向列型液晶相趨向於層列型液晶相。

(3) 連接基 Z 常見的有：

a. 飽和的碳鏈，如亞乙基($-C_2H_4-$)

b. 酯基 ($-COO-$)

c. 含雙鍵之不飽和基，如 $-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$

d. 含參鍵之不飽和基，如 $-C\equiv C-$ 、 $-C\equiv C-C\equiv C-$

(4) 末端基 X 常見的是放上一些極性基，如 F、 CF_3 、CN、 NO_2 等，它主要決定液晶分子的介電常數（dielectric constant， ϵ ）及介電異方性（dielectric anisotropy， $\Delta\epsilon$ ），而此兩項物性對驅動電壓有決定性的影響，其關係式如下^[57,58]：

$$V_{th} = \pi [K_{11} / \epsilon_0 \cdot \Delta\epsilon]^{1/2}$$

其中 V_{th} 為驅動液晶盒所需之電壓（threshold voltage）， K_{11} 為彈性係數（splay elastic constant）， ϵ_0 為真空中之介電常數（permittivity）， $\Delta\epsilon$ 為液晶材料之介電異方性（dielectric anisotropy）。由此可知介電異

方性越大，驅動電壓越低，這才愈能符合液晶顯示器的需要。

(5)側向取代基 D 的作用在於破壞分子的側向作用，使排列的規則性下降，降低液晶分子的熔點，使液晶溫度範圍加寬。

1-7 螢光有機奈米分子

螢光無機半導體和金屬奈米分子已經被廣泛地研究，並應用在太陽能電池、有機發光二極體和光學感測器上。近來，學者們發現螢光有機奈米分子在材料合成與奈米分子的製備上，較螢光無機半導體和金屬奈米分子更加多元性的變化。Nakanishi 團隊在1997年開始對螢光有機奈米分子做系統化的研究，他們發現 perylene 和 phthalocyanine 的奈米分子的大小決定了螢光性質；Yao 團隊在2001年針對 pyrazoline 的奈米分子也有非常類似的結果。^[59]

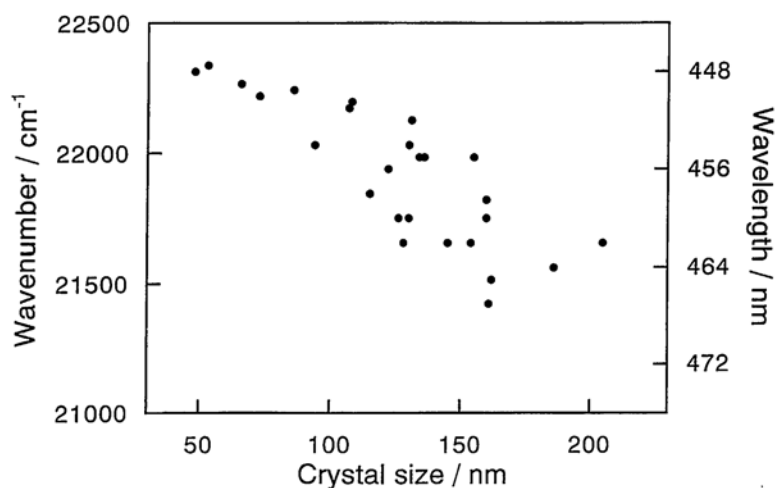


Figure 1-25. Relationship between the excitonic absorption peak position and the crystal size of microcrystals.

螢光有機奈米分子在奈米尺寸的光電元件應用潛力，吸引了韓國教授Soo Young Park團隊，他們合成一系列的有機分子與一般有機螢光基團的發光性質完全相反，一般有機螢光基團即使在溶液中有很強烈的螢光放射，但是會在固態時由於分子間振動交互作用造成的自我淬熄(self-quenching)而大幅減弱發光現象。但是此系列的分子本身在稀溶液中並不會發出螢光，而當分子自組裝成穩定的奈米結構後，在溶液中將發出強烈的螢光。Soo Young Park團隊推測這是因為分子內平面排列或是特殊的堆疊(H-或是J-堆疊)造成的結果^[60]。

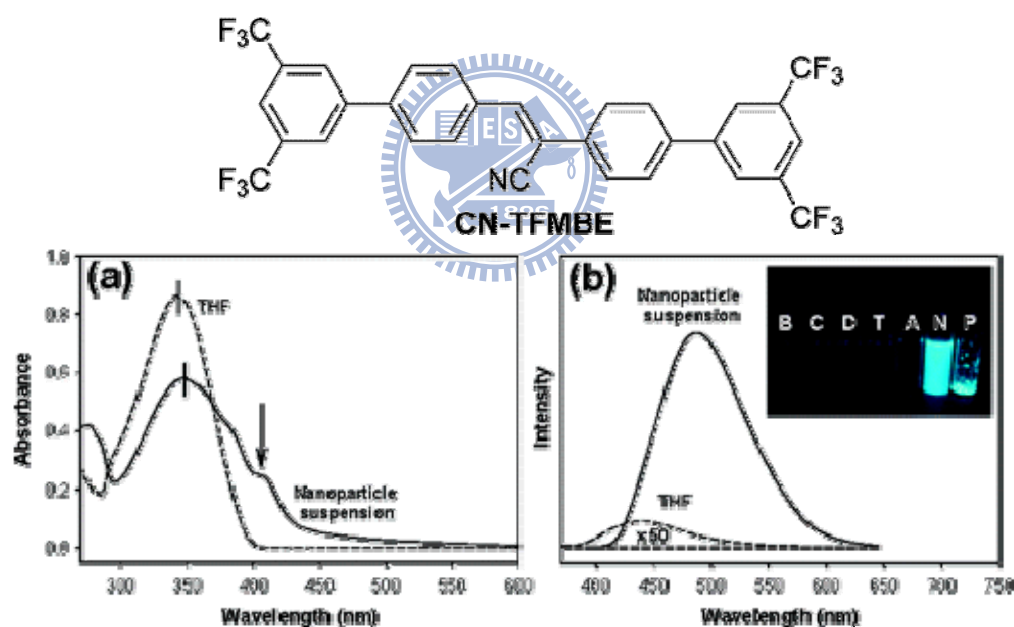


Figure 1-26. (a) UV/vis absorption spectra of CN-TFMBE ($2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) in THF and its nanoparticle suspension (THF/water (1:4) mixture). (b) PL spectra of CN-TFMBE ($2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) in THF and its nanoparticle suspension. The PL intensities were normalized by the corresponding UV absorbance. Inset photograph shows the fluorescence emission of CN-TFMBE ($2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) in different solvents and in the solid state (B, benzene; C, chloroform; D, 1,2-dichloroethane; T, THF; A, acetonitrile; N, nanoparticle suspension; P, powder) under 365 nm UV light illumination.

1-8 矽氧烷基

小分子液晶與側鏈高分子液晶相較之下，具有低黏度，光電應答速率比較快的優點，但是高分子液晶的高分子主幹(backbone)有助於穩定液晶相，並且增加液晶相的溫度範圍，其中以polysiloxane的矽氧烷分子鏈柔軟性最佳，容易增加液晶相溫度範圍。

1994年，英國教授Harry J. Cole 企圖保留小分子低黏度的特性，又想要結合側鏈高分子的相穩定性，他設計了兩個系列的小分子，並在其側鏈基的位置接上雙矽氧烷分子，期待化合物可以同時擁有小分子和高分子的優點。^[61]

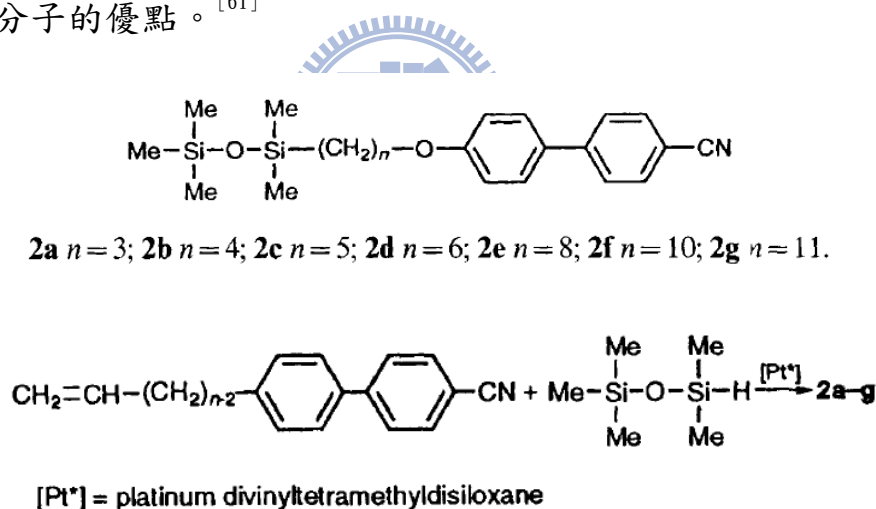


Figure 1-27 Harry J. Cole合成的兩系列矽氧烷分子

這兩個系列的化合物皆具有smectic相，同時兼具小分子液晶之快速應答速度和類似高分子液晶之排列特性，是很有潛力的液晶化合物。

本實驗室呂嘉興學長合成六個系列含雙矽氧烷及三矽氧烷的液

晶化合物，也證實矽氧烷分子促使smectic相生成。^[62]

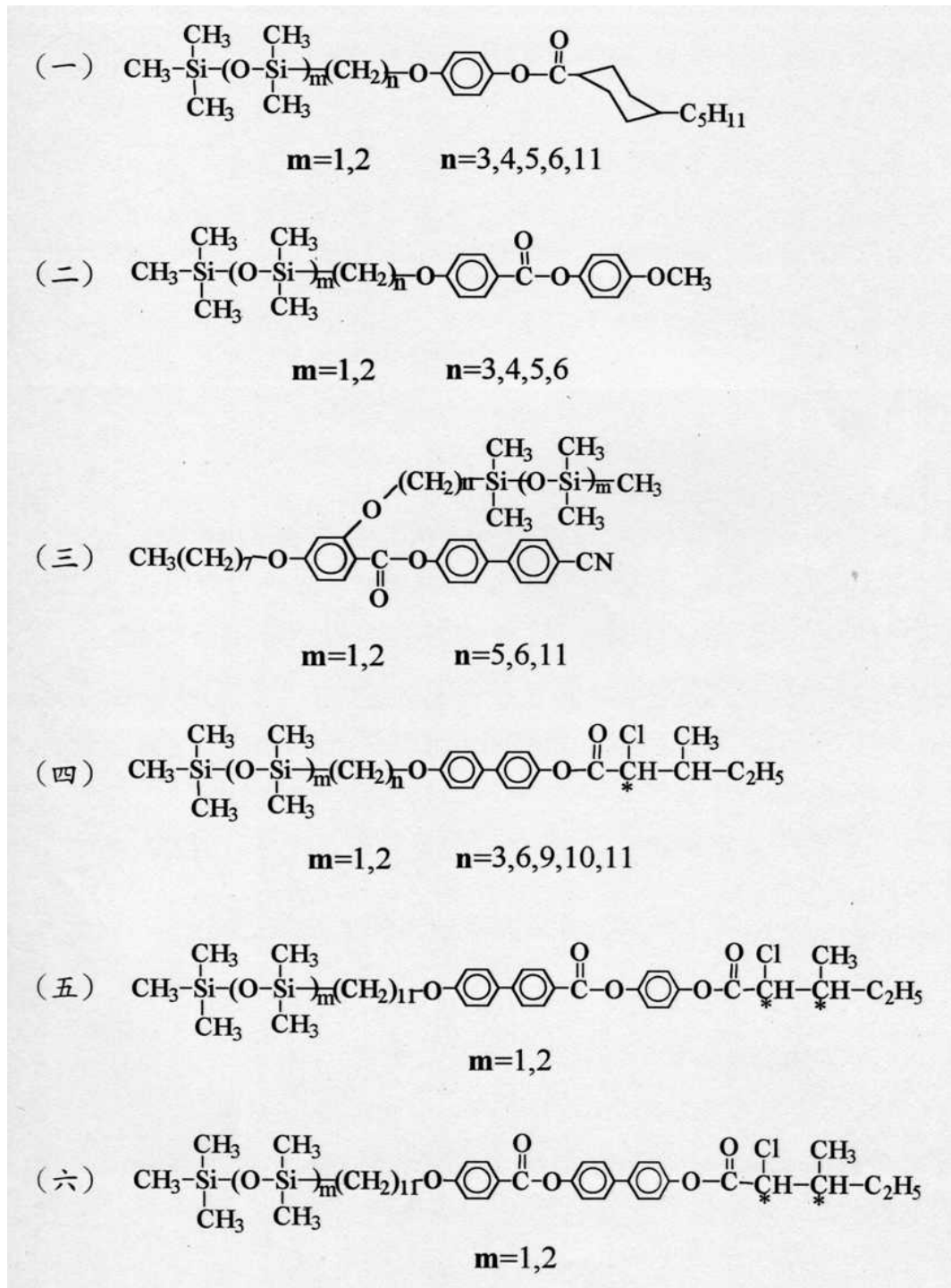


Figure 1-28 本實驗室呂嘉興學長合成的矽氧烷分子

1-9 研究動機

自組裝普遍存在於自然界中，如生物體的細胞即是由各種生物分子自組裝而成，分子自組裝的概念即是基於仿生學而發展出來。運用各種分子的自組裝亦是建構奈米材料非常重要的方法。

韓國的 Soo Yang Park 教授對於螢光小分子的一系列研究讓我們想到，若是能成功結合自組裝和螢光的特性，想必可以被廣泛應用在生物醫學、材料化學和光電等相關奈米尺度的新科學領域。

基於以上理由，我們在本研究的第一部分中，設計的兩性分子為一端是長碳鏈的疏水端，一端是胜肽的親水端，中間則是以類似 Soo Yang Park 研究的結構做為此分子的發光基團，期待分子在自組裝後仍保有螢光的性質。

本研究的第二部分中設計一個連接基為酯基，末端基一端是三氮唑(triazole)與醣類 β -D-galactone，另一端是矽氧烷基，由文獻得知三氮唑(triazole)和矽氧烷基可以穩定液晶 smectic 相，而醣類分子的加入，不但使此分子成為一個兩性分子，更為此分子增加了光學活性，讓我們可以期待其在自組裝上面的表現。

第二章 實驗部份

2-1 試藥

所有使用之試藥均購自Aldrich、Lancaster、TCI、Acros 公司試藥級產品，一般皆未經純化直接使用。所有使用之溶劑均購自景明化工和聯工化學公司，其中工業級溶劑（正己烷，乙酸乙酯）作為沖提液。THF 以金屬鈉乾燥之。

2-2 測試儀器及方法

2-2.1 微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimeter ; DSC)

使用Seiko SSC 6000 DSC 以及Computer/Thermal Analyzer，另使用液態氮冷卻系統。溫度以銻與錫作校正，取樣品2至5毫克，加熱及冷卻掃描速率為5-10°C/min，測試試樣之相轉移溫度、焓值 (ΔH)；溫度取其極值。

2-2.2 偏光顯微鏡 (Optical Polarizing Microscope)

使用Ziess Axiophot 型光學顯微鏡，放大倍率為50到300倍，另使用Mettler FP82 型加熱器和Mettler FP90 型控溫器。

2-2.3 色層分析 (Chromatography)

薄膜色層分析 (Thin Layer Chromatography, TLC) 係使用 Merck 105554 Silica gel 60 F254 型鋁箔薄片。管柱色層分析 (Column Chromatography) 係使用 Merck 7734 Kiesel gel 60 (70, 230 mesh) 型矽膠，溶劑以重力方式沖提，分瓶收集，再用 TLC 片，以紫外光 (ENF-240C 型) 或高錳酸鉀溶液顯色。

2-2.4 核磁共振光譜儀 (NMR)

係使用 Varian Unity-300 MHz 核磁共振光譜儀。使用 D-氯仿 (CDCl_3) 為溶劑，化學位移單位為 ppm，偶合常數單位為 Hz，並以四甲基矽烷 (tetramethylsilane) $\delta = 0.00$ ppm 做為內部基準。光譜資料中：s 代表單峰 (singlet)；d 代表二重峰 (doublet)；t 代表三重峰 (triplet)；q 代表四重峰 (quartet)；m 代表多重峰 (multiplet)，br 表示寬帶的吸收峰。

2-2.5 螢光光譜儀 (Photoluminescence Spectrophotometer)

使用 ARC SpectraPro-150 型螢光光譜儀。用以偵測樣品之放射光譜，儀器使用之激發光源為 450W 之 Xenon 燈，量測時激發波長根據個別樣品之吸收光譜而有所不同，所得數據即為光激發光 (photoluminescence, PL) 光譜。光譜單位為 nm。

2-2.6 掃描式電子顯微 (Field Emission Scanning Electron

Microscope, SEM)

SEM 是使用JEOL 公司之型號為JSM-7401F 掃描式電子顯微鏡。將測試材料滴在玻璃試片上，並於室溫乾燥。並於真空下垂直濺鍍Pd 金屬於試片上。使用電壓25kV 驅動電子槍觀測。

2-2.7 紫外光光譜儀 (Ultraviolet-Visible Spectrum UV-Vis)

使用Hewlett Packard (HP)公司型號為Agilent 8453 之紫外光光譜儀。將樣品配置於10 mm 之石英樣品槽中，用於量測化合物之吸收光譜，量測光譜範圍200 nm-800 nm。



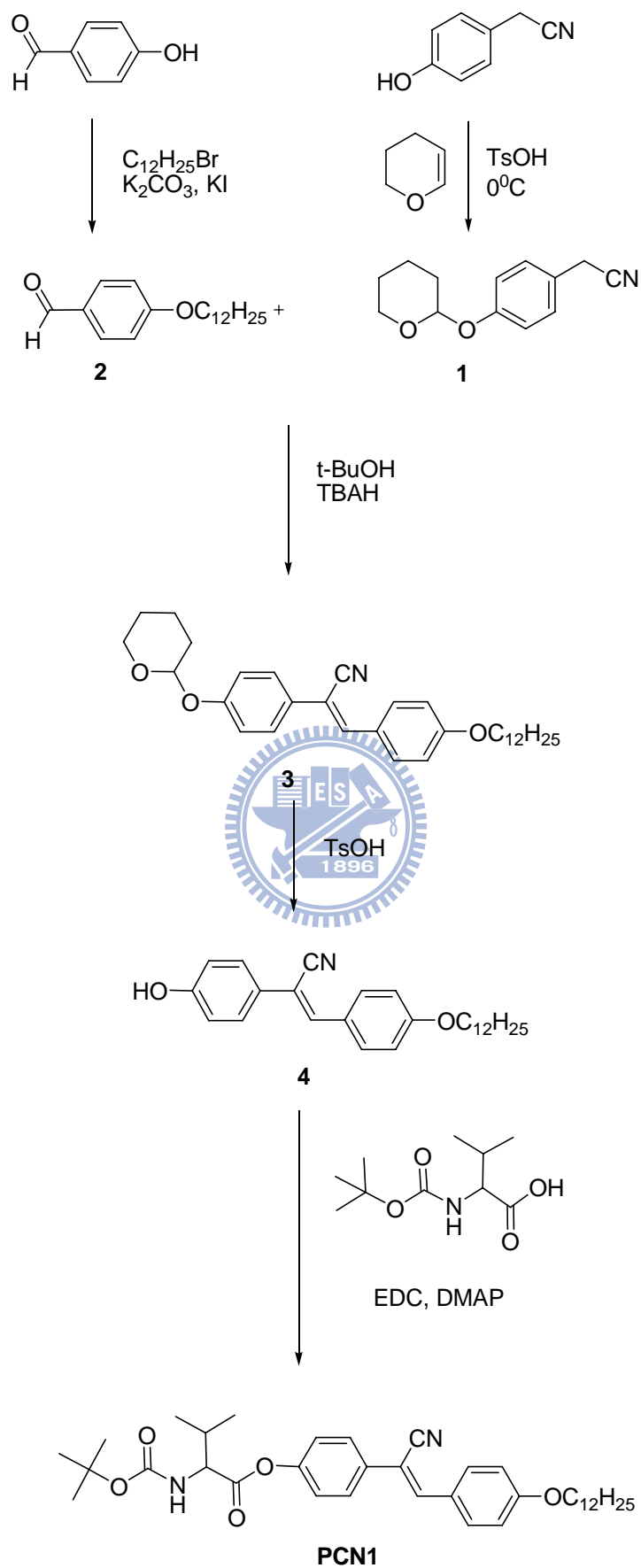
2-2.8 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

熱重分析儀使用Perkin Elmer 公司型號為Pyris 1 TGA 之儀器。測量方式為秤取5-10 mg 之樣品於白金盤中，於氮氣流速100 mL/min 以每分鐘20 oC 升溫速率下由45 °C 升溫至750 °C 量測化合物之熱穩定及裂解溫度。

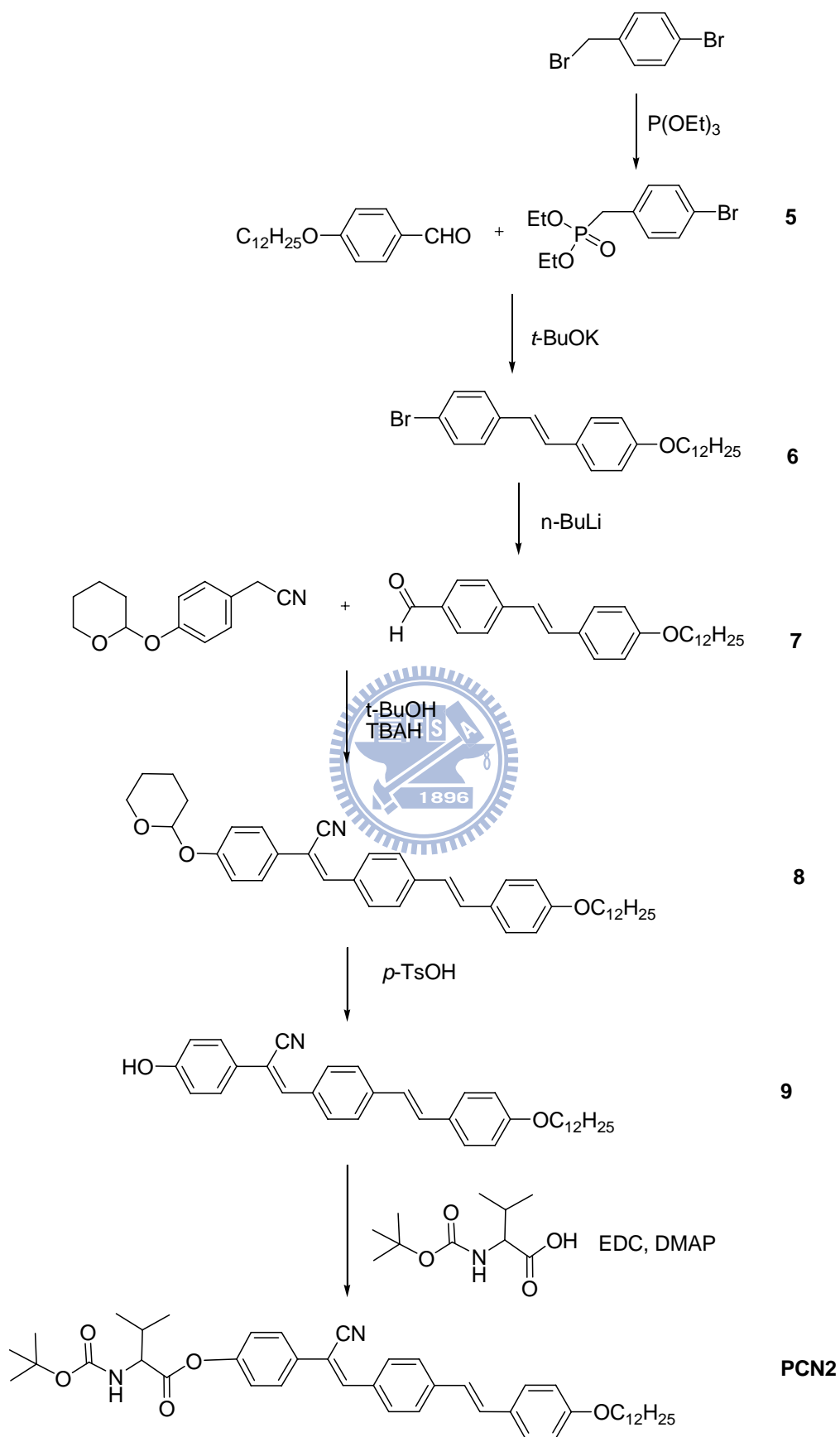
2-3 合成步驟

本研究第一部份以螢光胜肽兩性分子為目標，合成兩個化合物，此二者的差別在於中間發光基團的共軛長度不同，藉以觀察其螢光性，合成路徑如下頁所示：



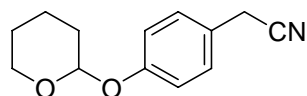


Scheme 1. 胜肽荧光两性分子PCN1之合成



Scheme 2. 胜肽荧光两性分子PCN2之合成

1. 化合物2-(4-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)phenyl) acetonitrile (1)之合成。

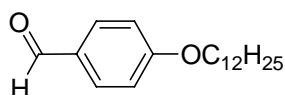


將 1 g (7.5 mmol) 的 2-(4-hydroxyphenyl)acetonitrile 與少量的 *p*-toluenesulfonic acid 置於圓底瓶中，在冰浴下用玻璃針筒緩慢打入 3,4-dihydro-2*H*-pyran (6.7 mL)，在冰浴下攪拌3小時。反應完成後，用飽和食鹽水和乙酸乙酯萃取，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以管柱層析法(以乙酸乙酯：正己烷=1：5為沖提液)純化。

得到褐色液體1.13 g 產率69%。

化合物1：¹H NMR (CDCl₃, TMS, 300 MHz): δ = 1.65-2.00 (m, 6H, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 3.57-3.63 (m, 1H, -O-CH₂-), 3.68 (s, 2H, Ph-CH₂-CN), 3.83 (m, 1H, -O-CH₂-), 5.40-5.42 (t, *J* = 3.0 Hz, 1H, Ph-OCH), 7.03-7.07 (d, *J* = 3.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 7.21-7.25 (d, *J* = 3.0 Hz, 2H, 2 arom. H); ¹³C NMR (CDCl₃, TMS, 75 MHz): δ = 18.65, 22.87, 25.11, 30.23, 62.01, 96.32, 117.04, 122.61, 128.98, 156.79; MS *m/z* [M⁺] 217。

2. 化合物4-(dodecyloxy)benzaldehyde (2)之合成。



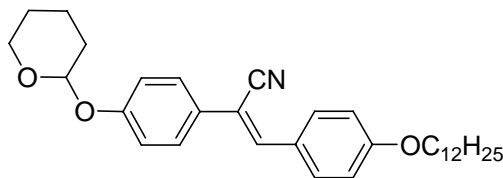
將 5 g (40.94 mmol) 的 4-hydroxybenzaldehyde, 與 17.03 g (122.82 mmol) 的 potassium carbonate 溶於 acetone (50 mL) 中, 並加入 1.4 g (8.4 mmol) potassium iodide, 攪拌加熱至迴流後, 用針筒打入 11.88 mL (49.13 mmol) 的 1-bromododecane, 攪拌下持續迴流, 反應 12 小時。反應完成後降溫到室溫並過濾掉 K_2CO_3 。以旋轉濃縮機除去丙酮後, 加入乙酸乙酯及飽和碳酸氫鈉水溶液萃取再以飽和食鹽水清洗, 所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥, 過濾, 濃縮後以管柱層析法(以乙酸乙酯:正己烷=1:5為沖提液)純化。得到黃色固體 5.7 g 產率 47%。

化合物 2: 1H NMR ($CDCl_3$, TMS, 300 MHz): δ = 0.86-0.90 (t, 3H, J = 6.3 Hz, $-CH_2-CH_3$), 1.27 (s, 16H, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-(CH_2)_8-CH_3$), 1.44-1.47 (m, 2H, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-$), 1.81-1.84 (m, 2H, $-O-CH_2-CH_2-$), 4.01-4.06 (t, J = 6.6 Hz, 2H, Ph-O- CH_2), 6.97-7.00 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 2 arom. H), 7.81-7.84 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 2 arom. H), 9.88 (s, 1H, Ph-COH); (^{13}C NMR, $CDCl_3$, TMS, 300 MHz): δ = 14.36, 22.92, 26.18, 29.28, 29.57, 59.81, 29.87, 32.15, 68.66, 114.975, 129.95, 132.22, 164.51, 191.07。

3. 化合物 (Z)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2-(4-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)phenyl)acrylonitrile (3), 化合物 (2Z)-3-(4-(4-(dodecyloxy)styryl)phenyl)-2-(4-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)phenyl)acrylonitrile

(8)之合成。

以化合物(3)為例：

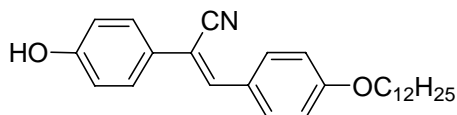


將0.51 g (1)，與0.6 g (2)溶解於*tert*-butanol中，在50^oC下攪拌一小時後，用針筒打入0.2 mL的TBAH，持續在50^oC下攪拌12小時。反應完成後，以旋轉濃縮機除去*tert*-butanol，以管柱層析法(以乙酸乙酯：正己烷=1：6為沖提液)純化。得到黃色固體0.7 g 產率71 %。

化合物3：¹H NMR (CDCl₃, TMS, 300 MHz): δ = 0.87-0.91 (t, 3H, J = 6.3 Hz, -CH₂-CH₃), 1.28 (s, 16H, -O-(CH₂)₃-(CH₂)₈-CH₃), 1.42-1.47 (m, 2H, -O-(CH₂)₂-CH₂-), 1.58-1.72(m, 3H, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH-), 1.75-1.82 (m, 2H, -O-CH₂-CH₂- (CH₂)₄-CH₃), 1.85-1.90(m, 2H, -O-(CH₂)₂-CH₂-CH₂-CH-), 1.98-2.04(m, 1H, -O-(CH₂)₃ -CH₂-CH-), 3.60-3.64(m, 1H, -O-CH₂-(CH₂)₃-CH-), 3.85-3.92(m, 1H, -O-CH₂-(CH₂)₃-CH-), 3.93-4.02 (t, J = 6.6 Hz, 2H, Ph-O-CH₂), 5.45-5.50(t, J = 3.0 Hz, 1H, -O-(CH₂)₄-CH-), 6.93-6.96(d, J = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 7.11-7.84 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 7.34(s, 1H, Ph-C(CN)=CH-Ph), 7.55-7.58(d, J = 8.7 Hz, 2H, 2 arom. H), 7.82-7.85 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 2 arom. H)。

4. 化 合 物 (Z)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)acrylonitrile (4) , (2Z)-3-(4-(4-(dodecyloxy)styryl)phenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)acrylonitrile (9)之合成。

以化合物(4)為例：

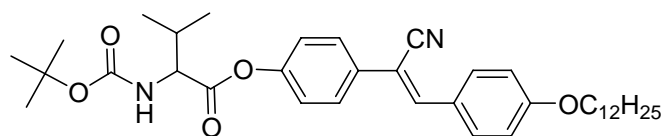


將0.3 g (0.6 mmol)的(3)與*p*-TsOH 0.2 g (1.2 mmol)溶解於5 mL的 tetrahydrofuran/methanol 溶液中 (tetrahydrofuran: methanol= 9 mL:1 mL)，在室溫下攪拌2小時。反應完成後，用旋轉濃縮儀除去溶劑，得到黃色粗產物，再用甲醇、蒸餾水清洗。得到黃色固體0.1 g，產率44%。

化合物4: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 300 MHz): $\delta = 0.85\text{-}0.90$ (t, 3H, $J = 6.6$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.29 (s, 16H, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_8\text{-CH}_3$), 1.50 (m, 2H, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2-$), 1.79-1.83 (m, 2H, $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2-$ (CH₂)₄-CH₃), 4.07-4.11 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, Ph-O-CH₂), 6.93-6.96 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 2 arom. H), 7.05-7.08 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 2 arom. H), 7.64 (s, 1H, Ph-C(CN)=CH-Ph), 7.57-7.60 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), 7.91-7.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H)。

5. 合成物PCN1, 化合物PCN2之合成。

以化合物PCN1為例：



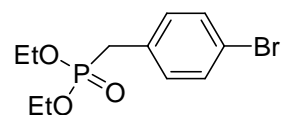
秤取 0.5 g (1.2 mmol) 的化合物 (4)，0.4 g (1.9 mmol) 的 Boc-L-Valine，0.35 g (1.9 mmol) 的 1-ethyl-3-(3-dimethylamino propyl) carbodiimide (EDC) 以及 0.03 g (0.3 mmol) 的 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 溶於 20 mL 的 CH_2Cl_2 和 10 mL 的 THF 中。室溫下攪拌 10 小時後，以旋轉濃縮機除去溶劑，加入乙酸乙酯及飽合食鹽水萃取，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以管柱層析法(以乙酸乙酯：正己烷=1：6為沖提液)純化。得到淡黃色固體 0.31 g，產率 42%。

化合物 PCN1: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 300 MHz): δ = 0.79-0.83 (t, 3H, J = 6.6 Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 0.96-0.98 (d, 3H, J = 6 Hz, $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{COO}-$), 1.02-1.04 (d, 3H, J = 6 Hz, $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{COO}-$), 1.20 (s, 16H, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$), 1.40 (s, 9H, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.71-1.76 (m, 2H, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-$), 2.26 (m, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.93-3.97 (t, J = 6.6 Hz, 2H, $\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2$), 4.38-4.42 (m, 1H, $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), 4.99-5.02 (d, J = 9 Hz, 1H, $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), 6.01-6.88 (d, 2H, J = 9 Hz, 2 arom. H), 7.08-7.11 (d, 2H, J = 9 Hz, 2 arom. H), 7.39 (s, 1H, $\text{Ph}-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}-\text{Ph}$), 7.57-7.60 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 7.78-7.81 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 2

arom. H)。

6. 化合物 diethyl (4-bromophenyl)methylphosphonate (5)之合成。

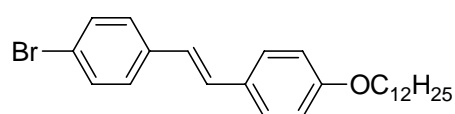
以化合物(6)為例：



將5 g (20 mmol)的1-bromo-4-(bromomethyl)benzene攪拌後加熱迴流到160°C，再用針筒打入4 mL (23 mmol)的triethyl phosphite，持續攪拌並在160°C迴流12小時。反應完成後，使其回到室溫，加入乙酸乙酯及飽合食鹽水萃取，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，用旋轉濃縮儀除去溶劑，得到淡褐色液體4.8 g，產率78%。

化合物5: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 300 MHz): $\delta = 1.12-1.17$ (t, 6H, $J = 6.9\text{Hz}$, -O-CH₂-CH₃), 2.96(s, 1H, -P-CH₂-Ph-), 3.02(s, 1H, P-CH₂-Ph-), 3.90-3.94(m, 4H, -O-CH₂-CH₃), 7.06-7.09(d, $J = 8.1$ Hz, 2H, 2 arom. H), 7.30-7.33(d, $J = 8.1$ Hz, 2H, 2 arom. H) ; $^{13}\text{C NMR}$, CDCl_3 , TMS, 75 MHz): $\delta = 16.16, 32.00, 33.84, 61.89, 120.58, 130.56, 131.14, 131.30$; MS m/z [M^+] 307。

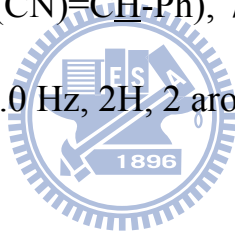
7.化合物1-(4-bromostyryl)-4-(dodecyloxy)benzene (6)之合成。



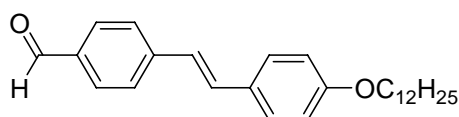
將10.6 g (34.7 mmol)的 (5) 與8.89 g (30.6mmol)的 (2)溶解在 20mL

的THF中，在冰浴下加入4.7 g (33 mmol)的*t*-BuOK，並攪拌兩小時。
反應完成後，以旋轉濃縮機除去溶劑，加入CH₂Cl₂及稀鹽酸萃取，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後甲醇再結晶。得到淡黃色固體6.6 g，產率52 %。

化合物6: $\delta = 0.85-0.90$ (t, 3H, $J = 6.6$ Hz, -CH₂-CH₃), 1.29 (s, 16H, -O-(CH₂)₃-(CH₂)₈-CH₃), 1.50 (m, 2H, -O-(CH₂)₂-CH₂-), 1.79-1.83 (m, 2H, -O-CH₂-CH₂- (CH₂)₄-CH₃), 4.07-4.11 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, Ph-O-CH₂), 6.93-6.96 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 2 arom. H), 7.05-7.08 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 2 arom. H), 7.64 (s, 1H, Ph-C(CN)=CH-Ph), 7.57-7.60 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), 7.91-7.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H)。



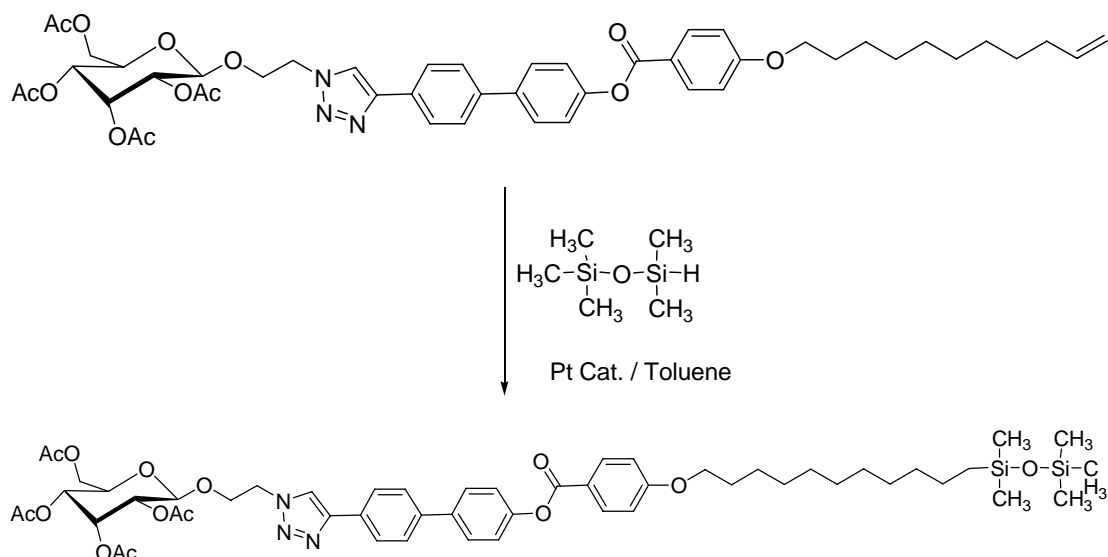
8. 化合物4-(4-(dodecyloxy)styryl)benzaldehyde (7)之合成。



在乾燥的雙頸瓶中置入0.5 g的(6)，用20 mL的無水THF溶解後，在低溫下(用乙酸乙酯與液態氮混合)用玻璃針筒注入0.9 mL (2.3 mmol)的*n*-butyllithium，卸除冰浴，回到室溫後用針筒注入0.26 mL (3.4 mmol)的dimethylformamide。反應完成後，為了避免此化合物裂解，以旋轉濃縮機除去溶劑後直接與(1)反應，以製備化合物(8)。

本研究第二部分以含矽氧烷分子的醣類液晶為目標化合物，合成

途徑如下：



Scheme 3. 化合物GS1之合成途徑

化合物GS1之合成：

將0.4g的pentamethyldisiloxane (2.7 mmol)與末端烯基前驅化合物0.52 g (0.59 mmol)置入雙頸瓶中，接上迴流管，加入無水甲苯為溶劑攪拌溶解，將少量的platinum divinyltetramethyldisiloxane complex催化劑溶入無水甲苯，配成稀薄溶液，以微量針筒抽取0.25 mL打入反應瓶中，加熱至80°C，反應48小時。反應完全後，以旋轉濃縮儀除去溶劑，利用管柱層析法(以乙酸乙酯：正己烷 = 1：5為沖提液)純化。得到黃色膏狀固體0.1 g，產率16%。

化合物 GS1: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = -0.02-0.04$ (s, d, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$),

0.48 (m, 2H), 1.24-1.27 (m, 10H), 1.74-1.85 (m, 5H), 1.93-1.97 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 3.92 (m, 2H), 4.09 (m, 2H), 4.16 (m, 2H), 4.31 (m, 1H), 4.46 (d, 1H, $J = 8.10$), 4.58 (m, 1H), 4.70 (m, 1H), 4.98 (dd, 1H, $J = 10.50$ Hz, $J = 3.30$ Hz), 5.24 (m, 1H), 5.40 (d, 1H, $J = 3.00$ Hz), 6.99 (d, 2H, $J = 9.00$ Hz, aromatic protons), 7.30 (d, 2H, $J = 8.40$ Hz, aromatic protons), 7.68 (d, 4H, $J = 8.10$ Hz, aromatic protons), 7.92 (s, 1H, $-\text{C}_2\text{N}_3\text{H}-$), 7.98 (d, 2H, $J = 8.10$ Hz, aromatic protons), 8.17 (d, 2H, $J = 9.00$ Hz, aromatic protons),

2-4 分子自組裝製程



秤取0.5 mg之化合物PCN1置於20 mL的樣品瓶中，加入4 mL的甲醇後密閉，用吹風機均勻加熱樣品瓶並使用超音波震盪儀幫助化合物完全溶解於甲醇中，待五分鐘後樣品瓶已回到室溫，即注入0.5 mL蒸餾水然後將樣品瓶靜置在室溫下。化合物PCN2的最佳配方為2 mL的甲醇和0.2 mL的蒸餾水，以同上方式製備。

SEM試樣製備：以滴管取樣滴於乾淨的玻璃片上，並置於抽風櫥中風乾再以真空設備抽乾，最後於高真空下垂直濺鍍金屬Pt於玻璃片表面後，即可以SEM觀察樣品。

第三章 結果與討論

第一部份

3-1 胜肽螢光分子之合成

本實驗中 PCN1 是一個胜肽兩性分子，一端是胜肽 Boc-L-Valine，另一端是疏水端含有十二個碳的長碳鏈，中間的發光基團為苯環-雙鍵-苯環的結構，並在雙鍵上接上一個 cyano group。PCN1 的命名中 P 代表 peptide，CN 代表中間發光基團的結構。

首先，2-(4-hydroxyphenyl)acetonitrile 在低溫下用 3,4-dihydro-2H-pyran 將苯環上的氫氧基上的氫置換掉，得到 2-(4-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)phenyl)acetonitrile (1) 以利於之後和醛類的結合。4-hydroxybenzaldehyde 與 1-bromododecane 在 K_2CO_3/KI 的環境下進行 Williamson Reaction 得到 4-(dodecyloxy)benzaldehyde (2)，此化合物在異丁醇的環境下，用 TBAH 當作催化劑得到物 (Z)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2-(4-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)phenyl)acrylonitrile (3)，再用 TsOH 拔掉末端上的 pyran 恢復成氫氧基得到 (Z)-3-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)acrylonitrile (4)，並且利用這個氫氧基跟 Boc-L-Valine 以 EDC 為催化劑做酯化反應得到 PCN1。PCN2 的合成部份則是先以 triethyl phosphite 跟

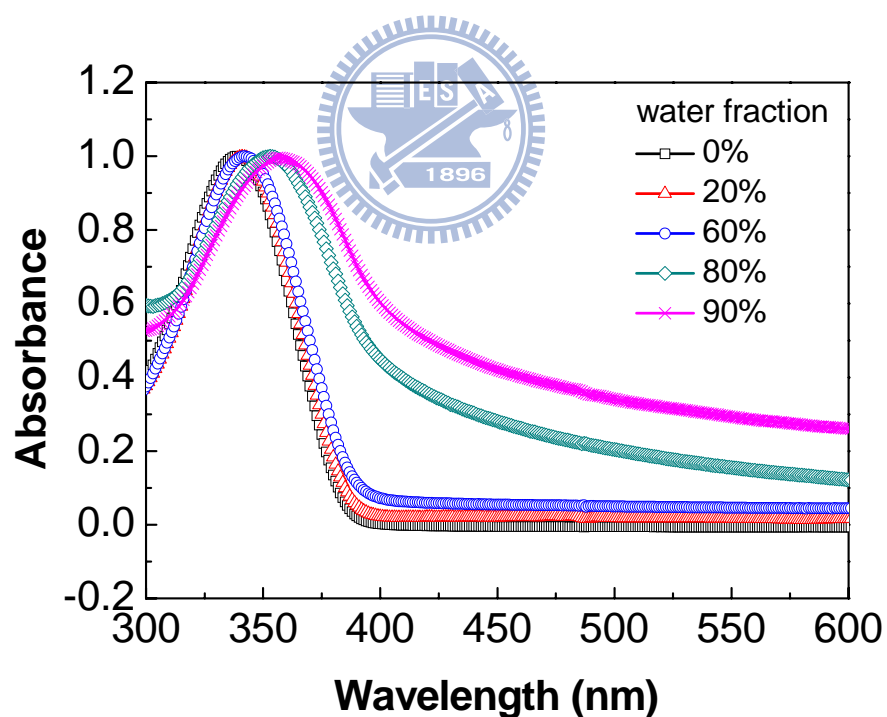
1-bromo-4-(bromomethyl)benzene反應，取代掉bromomethyl上面的溴，變成diethyl (4-bromophenyl)methylphosphonate (5)，再接著與4-(dodecyloxy) benzaldehyde (2)反應，形成1-(4-bromostyryl)-4-(dodecyloxy)benzene (6)，再利用n-BuLi和無水DMF與上述化合物反應，形成4-(4-(dodecyloxy)styryl)benzaldehyde (7)，接下來的反應途徑與PCN1相同。



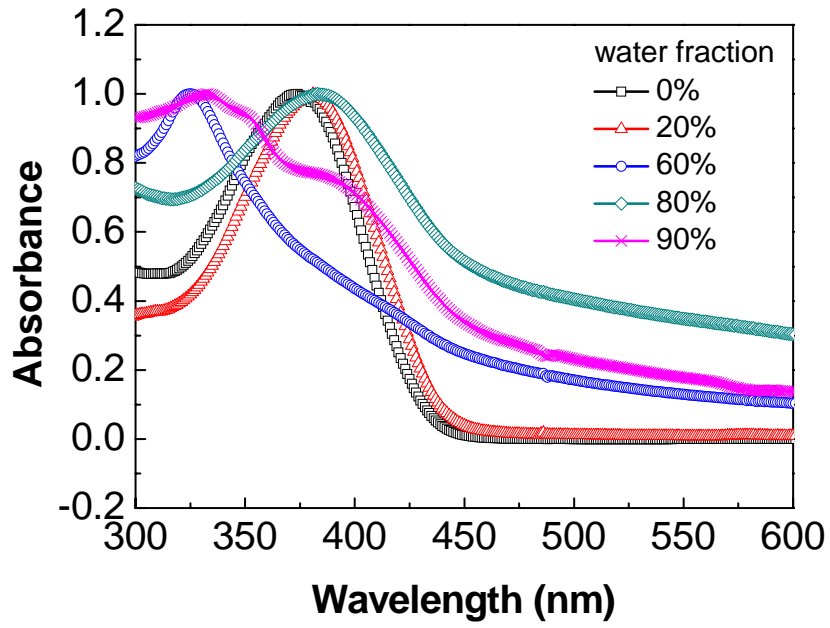
3-2 光學性質

3-2.1 紫外可見光(UV-vis)吸收光譜與螢光放射(PL)光譜

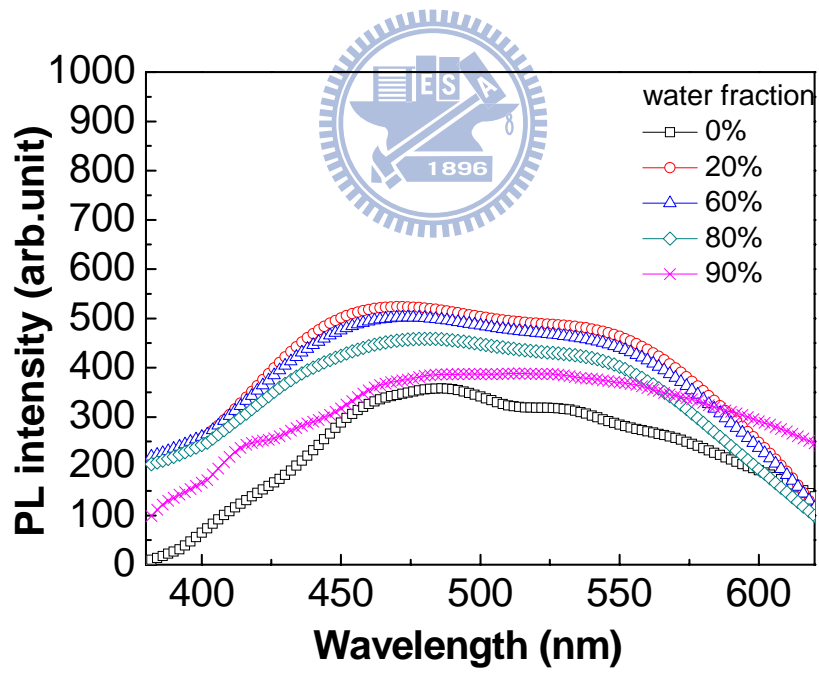
本研究所合成的PCN1和PCN2為具有螢光性的胜肽兩性分子，兩化合物的差別在於中間發光基團的共軛長度不同，螢光強度也隨之改變。因為PCN1和PCN2有自組裝的特性，所以我們改變蒸餾水在溶劑中的比例，藉由紫外可見光譜與螢光光譜觀察化合物自組裝後吸收與放光光譜的改變。



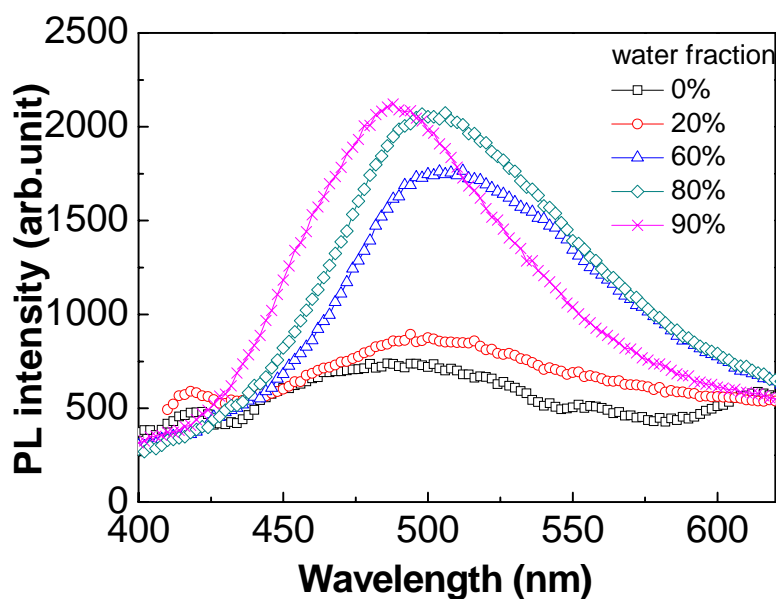
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3-1 (a)PCN1(b)PCN2 的 UV 吸收光譜圖；(c)PCN1(d)PCN2 的 PL 光譜圖

本實驗中製備待測樣品的的方法為先將化合物完全溶解於THF中，再慢慢滴入蒸餾水，將樣品濃度控制在 $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ，調配出蒸餾水在溶液中的比例分別為0%、20%、60%、80%、90%的五種樣品。

3-2.2 螢光量子效率

所謂的量子效率(quantum yield, Φ)，為發光物質放出光子數與吸收光子數之比，一般表示為：

$$\Phi = (\text{number of emitting photons}) / (\text{number of absorbed photons})$$

量子效率的量測大約分為兩種，一種是絕對量子效率(absolute quantum yield)，即發光材料真正的量子效率，方式為利用積分球儀器

之精密量測來求得；另一種為相對量子效率(relative quantum yield)，方式為選定一已知量子效率值之參考標準品後，再選擇待測物及參考標準品的光學密度(optical density)，並在儀器各項參數皆相同的情況下，測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得光譜的積分面積及激發波長代入公式如下，即可求出未知物之相對量子效率。

$$\Phi_{un} = (I_{sta} / I_{un})(A_{un} / A_{sta})(\eta_{un} / \eta_{sta})^2 \Phi_{sta}$$

Φ_{un} = quantum yield of sample

Φ_{sta} = quantum yield of standard

I_{sta} = the absorbance of standard

I_{un} = the absorbance of sample

A_{un} = the PL area of sample

A_{sta} = the PL area of standard

本實驗採用積分球量測絕對量子效率，量測方式為：(1) 溶液態時，調整分子溶液之 UV 吸收值為 0.95~1 後，先以該 UV 吸收波長做為激發光，量測純溶劑時之 PL 圖譜激發光區域積分面積(A1)，而後以相同激發波長量測螢光樣品，可得激發光區域積分面積(A2) 與放射光區域積分面積(A3)，計算方式如下所述：

$$\text{量子效率}(\Phi) = A3 / (A1 - A2)$$

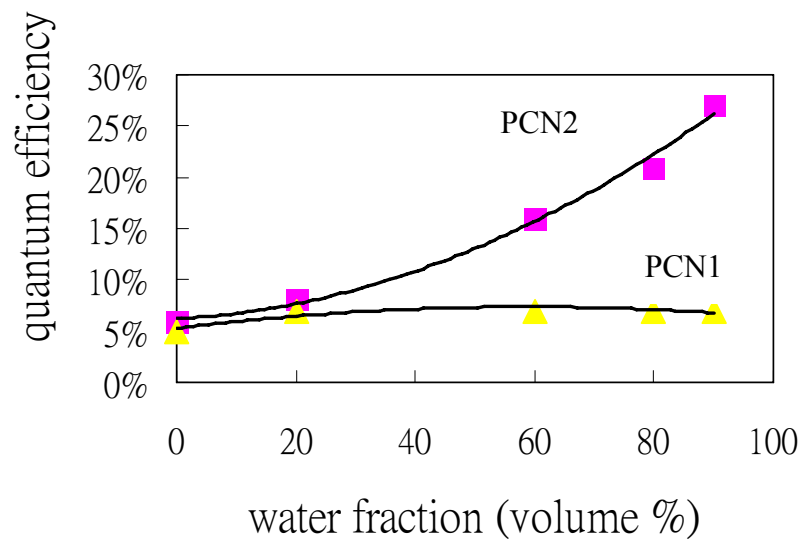


Figure 3-2 PCN1與PCN2的螢光量子效率

Table 3-1 胜肽螢光分子PCN1的光學性質數值表

No.	Water vol. fraction (%)	UV Absorption λ_{\max} (nm)	PL λ_{\max} (nm)	Φ_{PL} (%)
1	0	340	454~500	5
2	20	340	454~500	7
3	60	342	454~500	7
4	80	356	454~500	7
5	90	358	454~500	7

Table 3-2 胜肽螢光分子PCN2的光學性質數值表

No.	Water vol. fraction (%)	UV Absorption λ_{\max} (nm)	PL λ_{\max} (nm)	Φ_{PL} (%)
6	0	374	495	6
7	20	381	495	8
8	60	383	515	12
9	80	332, 395	495	21
10	90	325	515	27

3-2.3 光學性質討論

從PCN1的吸收UV光譜(Figure 3.1a)上可以觀察到當蒸餾水在溶液的比例增加時，樣品的最大吸收峰有漸漸紅位移的現象，這是因為分子之間開始堆疊，整體的共軛長度增加，使得吸收峰往長波長端移動，當我們從巨觀上觀察時，也可以發現，在UV光譜上紅位移最嚴重的樣品就是堆疊現象最顯著的樣品4和樣品5；一般來說J型堆疊(J-aggregates)的吸收峰會在比主峰更長波長的地方出現一個明顯的峰，但是在Figure 3.1a上並沒有觀察到表示J型堆疊(J-aggregates)的吸收峰。

所謂J型堆疊(J-aggregates)指的是分子在堆疊的過程中，以頭接尾(head-to-tail)的方式排列，通常最大吸收峰會出現一個很明顯的紅位移。與之相對的是H型堆疊(H-aggregate)，代表分子以平行排列為主，我們可以從UV吸收光譜上強烈的藍位移判斷這種堆疊方式

的形成。

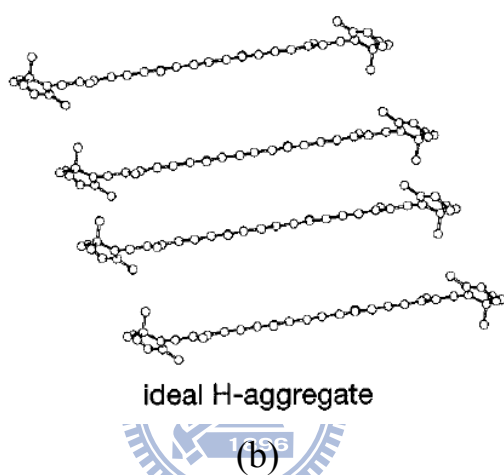
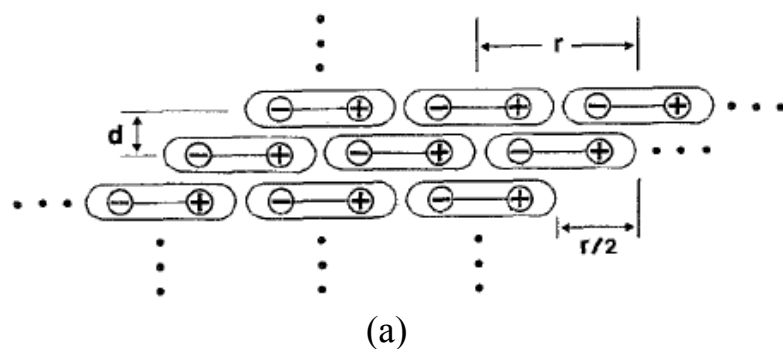


Figure 3-3 (a)J-aggregates (b)H-aggregate示意圖^[63]

PCN2的吸收UV光譜(Figure 3.1b)跟PCN1有顯著的不同，光譜中觀察到蒸餾水比例0%、20%與60%的樣品的主吸收峰有紅位移的現象，這部份與PCN1一樣，是因為分子堆疊使得共軛長度變長，但是當溶液中的蒸餾水比例增加到80%和90%，385nm到395nm之間的峰值變小，甚至消失，而在330nm左右逐漸產生一個新的主吸收峰，這可能是分子之間的H型堆疊(H-aggregate)所造成的，H型堆疊(H-aggregate)是指分子間強烈的 π -stacking所形成的堆疊方式，我們可

以發現當溶劑中的蒸餾水比例增加，代表H型堆疊(H-aggregate)的325nm附近的波峰也隨之上升，表示分子之間的H型堆疊(H-aggregate)越來越完整。

PCN1化合物本身的放光很弱，幾乎沒有明顯的波峰，在螢光量子效率的表現上，以蒸餾水和THF混合為溶劑的樣品($\Phi_{PL} = 7\%$)雖然比純THF當做溶劑的樣品($\Phi_{PL} = 5\%$)表現為佳，但是趨勢不明顯，整體的螢光量子效率也偏低；PCN2的共軛長度比PCN1為長，可以期待會有比較強的放光，的確在PL光譜中我們可以得到印證，雖然PL光譜仍然受到背景值的影響，但是已經出現明顯的波峰，隨著溶劑中蒸餾水的比例增加，放光強度也略為增加，螢光量子效率更是隨著溶劑中蒸餾水的比例而有明顯的增強，樣品10(蒸餾水比例90%)比樣品6(蒸餾水比例0%)的螢光量子效率增加了四倍多。

本研究的分子結構雖然有一部分與Soo Yang Park教授的雷同，但是在UV吸收光譜上的表現卻完全不一樣，Soo Yang Park教授設計的CN-MBE在UV吸收光譜上420 nm的位置有一個吸收峰，表示分子在non-solvent中以J-aggregates的方式堆疊。雖然堆疊方式不同，但是在PL螢光光譜上，都有隨著蒸餾水在溶液中增加而放光強度增加的趨勢。

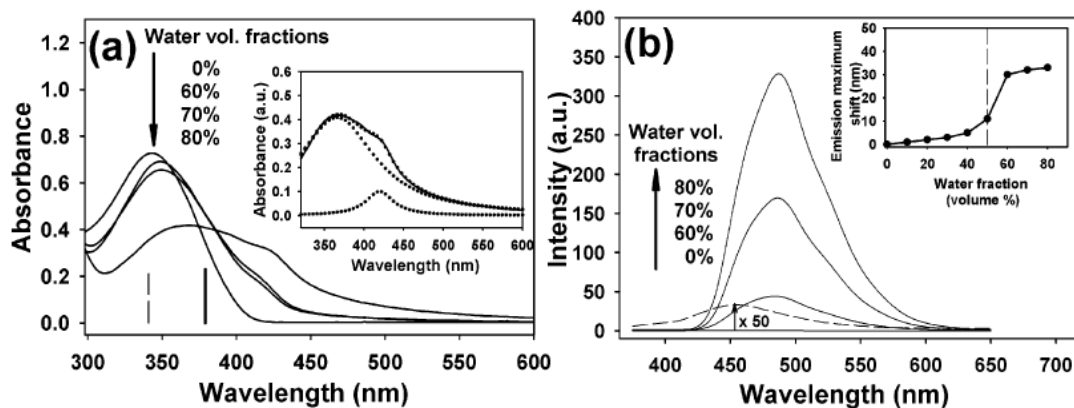
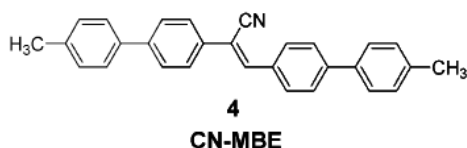
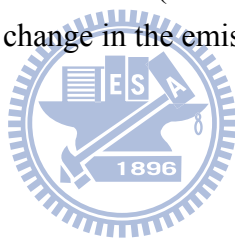


Figure 3-4. (a) UV absorption spectra changes of CN-MBE (2×10^{-5} mol L⁻¹) depending on the water fractions in THF. The calculated absorption maximum peaks of twisted (dot line) and planar form (solid line) of CN-MBE are shown at the bottom. Inset shows peak separation of CN-MBE nanoparticles in the case of 80% water addition. (b) PL spectra changes of CN-MBE (2×10^{-5} mol L⁻¹) depending on the water fractions in THF. Inset shows the change in the emission maximum peak of CN-MBE.^[63]



3-3 自組裝研究

在溶液下要達到分子自組裝的目的，最重要的是在於自組裝溶液的尋找與調配。一般說來通常是選擇極性與非極性有機溶劑，或是有機溶劑與水所配成的co-solvent system，而在co-solvent system中，其中一種對欲自組裝的分子而言是solvent，另一種則是non-solvent，如此一來，在co-solvent中的自組裝分子便不再那麼喜好均勻的分散在溶液之中，而傾向於開始找尋相同的分子以適當的位向彼此堆疊，以減少對溶液的排斥，進而慢慢的組裝成超分子結構。本實驗中嘗試不同的溶劑比例，找到最佳的自組裝配方；PCN1的試片製作法為先將

0.5mg化合物溶於4mL甲醇中，再緩緩滴入0.5mL蒸餾水，靜置4小時待自組裝完成後，將溶液滴在玻璃片上，待其自然風乾形成薄膜，再抽真空確定溶劑已經被完全除去；PCN2的試片製作方法和PCN1一樣，但最佳溶液比例為甲醇:水 = 2 : 0.2，混合後靜置4小時，再滴在玻璃片上。之後以掃描式電子顯微鏡(SEM)在高真空下觀察並拍攝其所形成的結構。

由Figure 3-5、Figure 3-6中我們可以觀察到本實驗化合物主要形成管柱狀的結構，但是仍然可以看出螺旋紋路，推測這是因為分子在堆疊時，平面的牽引力量大於立體捲曲的牽引力量，所以大部份分子會先往平面方向堆疊，再慢慢堆疊成捲曲狀，形成SEM下觀察到的結構；管柱結構上明顯的左旋紋路也證明胜肽的掌性的確會影響結構的形成。

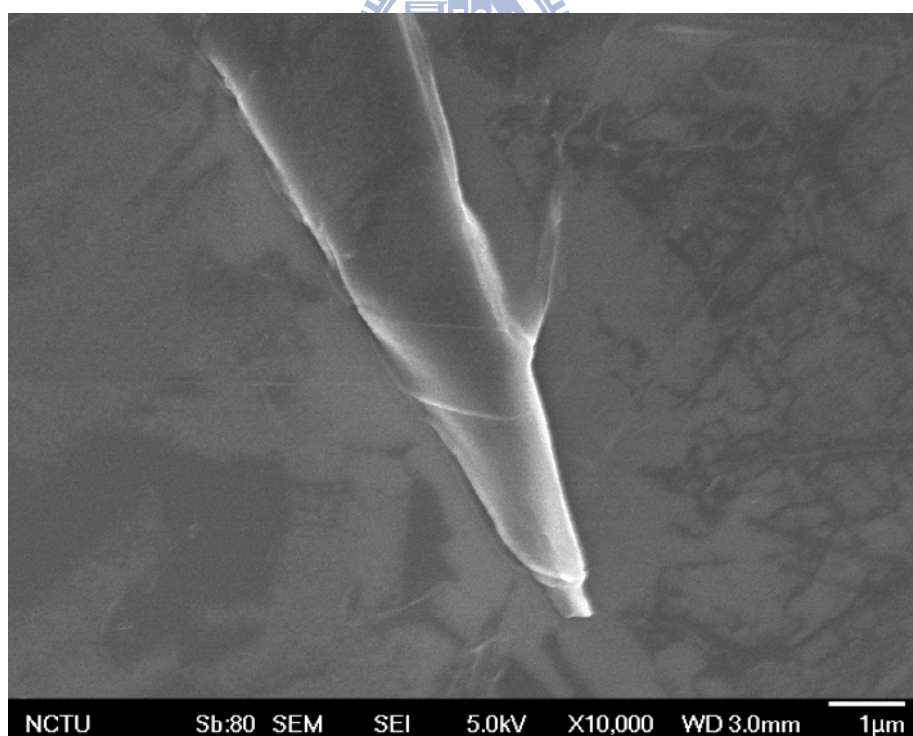
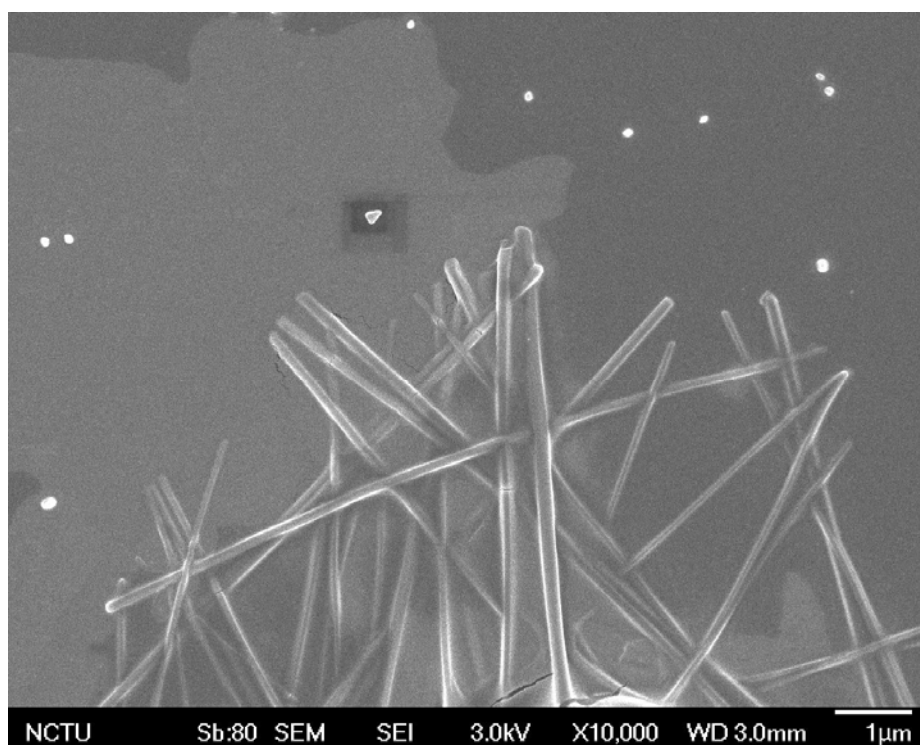


Figure 3-5 化合物PCN1之SEM顯微照相圖

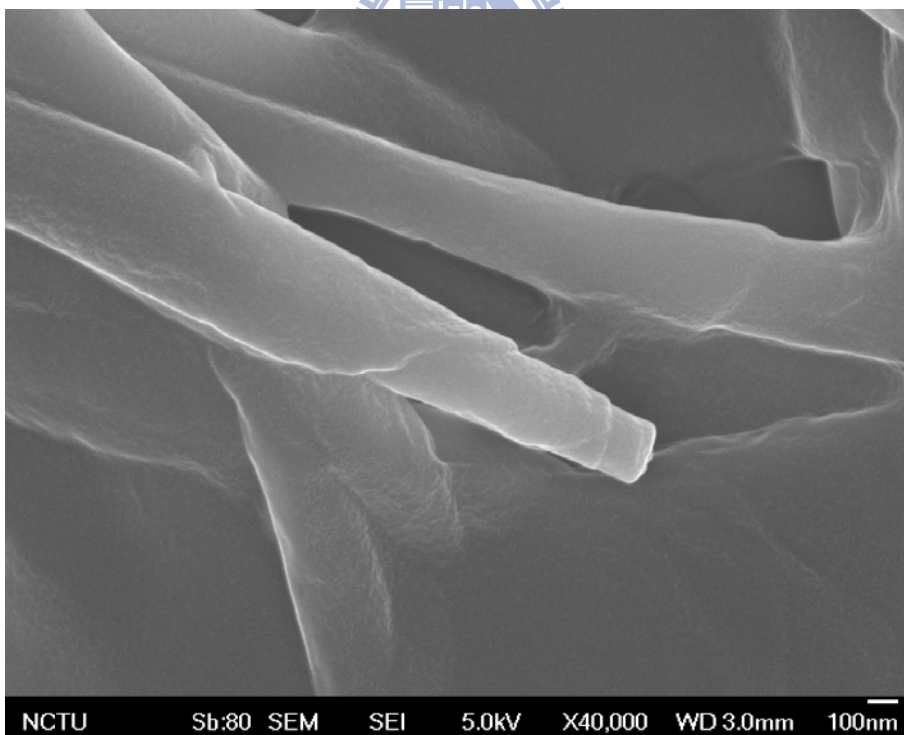
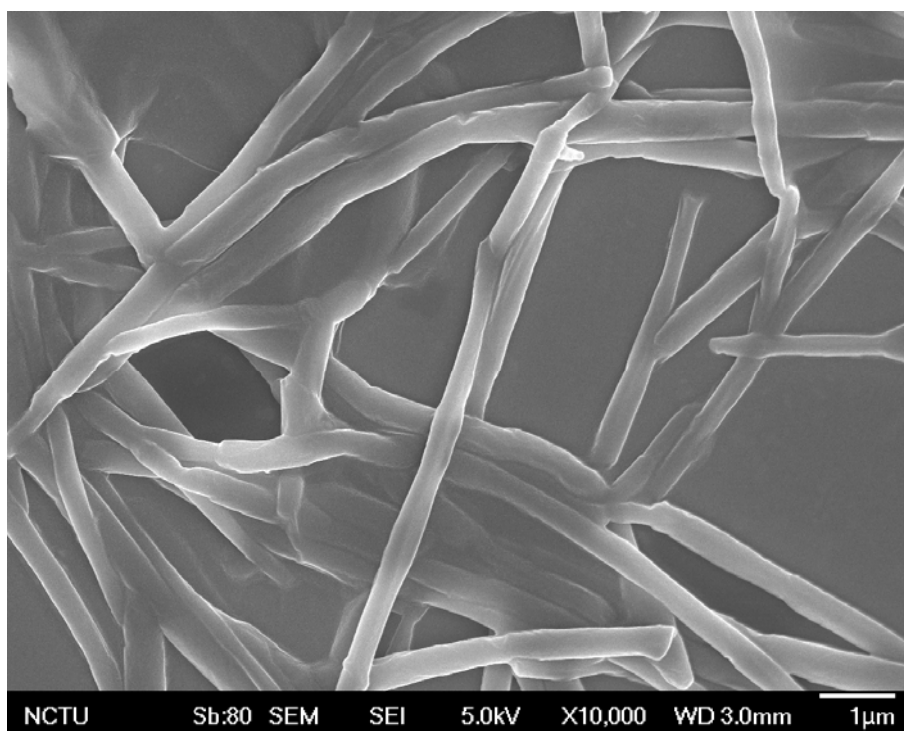


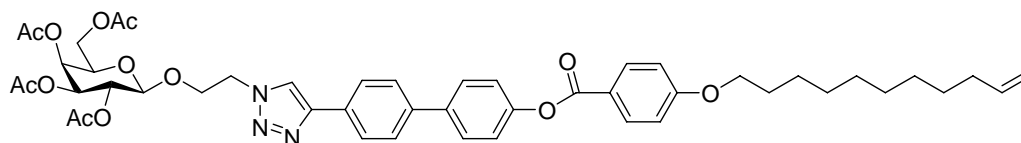
Figure 3-6 化合物PCN2之SEM顯微照相圖

第二部份

3-4 化合物之合成

本實驗中設計一個連接基為酯基，末端基一端是三氮唑(triazole)與醣類 β -D-Galactone，另一端是矽氧烷基。

何敏碩學長成功合成出末端烯基前驅化合物：



本實驗即利用以上化合物，經過 hydroxylation 反應，在末端烯基的地方接上 pentamethylsiloxane。我們命名此化合物為 GS1，G 代表末端的 galactone，S 代表另一端的 siloxane。

3-1.1 Hydroxylation Reaction

hydroxylation 反應是指利用 Si-H 鍵與不飽和鍵加成的反應，通常反應物都是含有不飽和鍵的有機化合物，烯基和炔基會經由此反應形成矽烷類(alkyl silanes)或是矽乙烯(vinyl silanes)，醛類和酮類經由此反應則可生成矽酯類(silyl esters)。

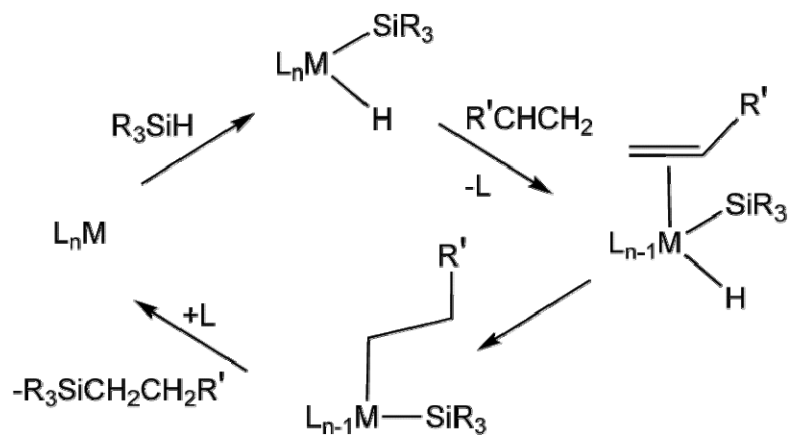


Figure 3-7 hydrosilylation 反應途徑

3-2 化合物之熱性質

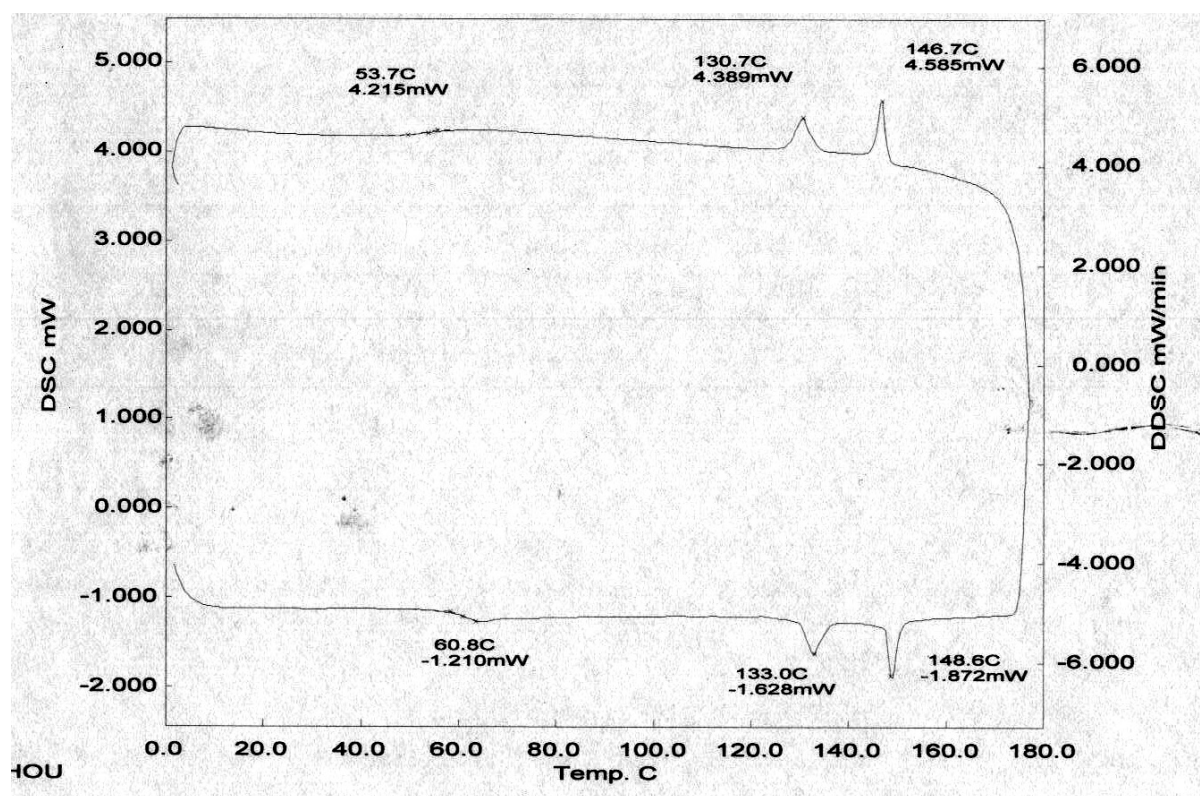


Figure 3-8 GS1 的 DSC 圖

我們利用微差掃描卡計 (DSC) 可以得知，本化合物在 50°C 左右

有一個 Tg 點，在 130^oC 到 146^oC 之間有一個液晶相的產生。搭配偏光顯微鏡（Optical Polarizing Microscope）我們可以判斷液晶相為 Semectic A。這和當初設計分子結構的立意相吻合，因為 triazole 和 siloxane 都具有穩定 Semectic 相的功能。

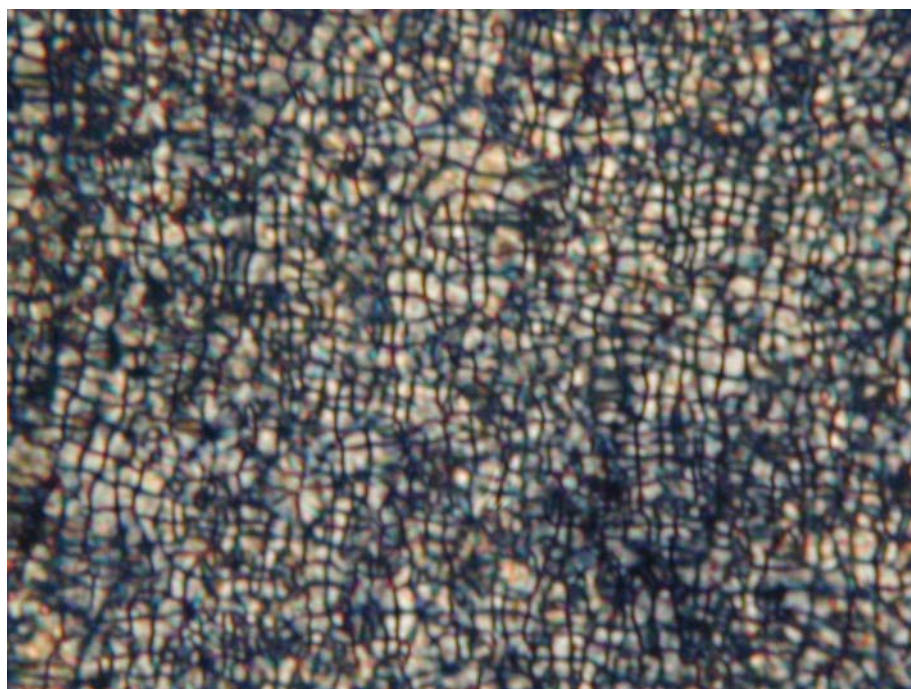
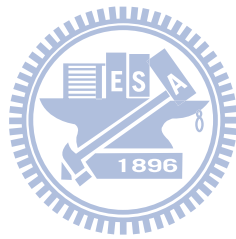


Figure 3-9 130^oC 到 146^oC 間的液晶相

3-3 自組裝研究

本研究中，利用 THF：蒸餾水 = 0.5mL：9.5mL、1mL：9mL、2mL：8mL、3mL：7mL、1mL：1mL、1mL：4mL、；THF：甲醇 = 0.5mL：9.5mL、1mL：9mL；丙酮：蒸餾水 = 1mL：1mL、3mL：7mL；DMSO (dimethyl sulfoxide)：H₂O = 3mL：7mL；乙醇：蒸餾水 = 1mL：1mL 等比例進行分子自組裝，目前嘗試的結果以球型居多。推測結構為可

能為微胞(micelle)，或是囊胞(vesicle)的結構。因為我們在本化合物一端加入了強親水基 β -D-Galactone，成為分子自組裝成為右旋螺旋狀的主要驅動因素，雖然目前還沒有找到最佳溶劑配方，但是相信這方面還有很大的發展空間。



第四章 結論

本研究第一部份成功合成出胜肽螢光兩性小分子 PCN1 和 PCN2，分子結構一端是親水端胜肽，另一端是疏水端長碳鏈，中間以發光基團連接。我們先證實了，此結構的發光基團在分子堆積後，量子效率會從 6% 增加到 27%，雖然目前仍沒有極高的亮度，但是相信這是一個可以發展的方向。另外，此分子在甲醇與水的混合溶液中，受到左旋胜肽分子的影響，可以自組裝成含有左旋螺旋紋路的管柱狀結構。結合此分子堆積後會增強發光，並且可以自組裝成螺紋管柱狀的兩種特性，可以期待更深入的研究後，可以應用在生化醫學或是奈米材料上面。

本研究第二部份成功合成出含有醣類、三氮唑和矽氧烷的液晶化合物，微差掃描卡計顯示此化合物有液晶相，且在偏光顯微鏡下觀察到 Smectic 液晶相。自組裝方面，嘗試過多種溶劑組合和比例後，目前仍只能在掃描式電子顯微鏡下觀察到球狀的構型，但是相信持續研究下，可以找到最佳的溶劑比例讓分子自組裝成右旋的螺旋。

第五章 參考文獻

- [1] Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Science* **2002**, *295*, 2418.
- [2] Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T. *Science* **1991**, *254*, 1312.
- [3] Estroff, L. A.; Hamilton, A. D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201.
- [4] Simmons, B. A.; Taylor, C. E.; Landis, F. A.; John, V. T.; Moore, R.; McPherson, G. L.; Schwartz, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2414.
- [5] Fenniri, H.; Mathivanan, P.; Vidale, K. L.; Sherman, D. M.; Hallenga, K.; Wood, K. V.; Stowell, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3854.
- [6] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed.; Academic Press: New York, 1991.
- [7] Fuhrhop, J. H.; Helfrich, W. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1565.
- [8] Fuhrhop, J. H.; Koning, J. *Membranes and Molecular Assemblies: The Synkinetic Approach*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., 1994.
- [9] Kunitake, T.; Okahata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 549.
- [10] Kunitake, T.; Okahata, Y.; Shimomura, M.; Yasunami, S.; Takarabe, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5401.
- [11] Förster, S.; Plantenberg, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 688.
- [12] Förster, S.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195.
- [13] Zhang, J.; Wang, Z. L.; Liu, J.; Chen, S.; Liu, G. Y. *Self-Assembled Nanostructures*; Kluwer Academic : New York, 2003
- [14] Estroff, L. A.; Hamilton, A. D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201.
- [15] Li, C. Y.; Cheng, S. Z. D.; Ge, J. J.; Bai, F.; Zhang, J. Z.; Mann, I. K.; Harris, F. W.; Chien, L. -C.; Yan, D.; He, T.; Lotz, B. *Phys. Rev.*

- Lett.* **1999**, 83, 4558.
- [16] Tachibana, T.; Kambara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3015.
- [17] Vriezema, D. M.; Hoogboom, J.; Velonia, K.; Takazawa, K.;
Christianen, P. C. M.; Maan, J. C.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M.
Angew. Chem, Int. Ed. **2003**, 42, 772.
- [18] Li, B. S.; Cheuk, K. L.; Salhi, F.; Lam, J. W.; Cha, J. A. K.; Xiao,
X.; Bai, C.; Tang, B. Z. *Nano Lett.* **2001**, 1, 323.
- [19] Goodby, J. W.; Waugh, M. A.; Stein, S. M.; Chin, E.; Pindak, R.;
Patel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8119.
- [20] Nakashima, N.; Asakuma, S.; Kunitake, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**,
107, 509.
- [21] Fuhrhop, J. H.; Helfrich, W. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1565.
- [22] Boettcher, C.; Schade, B.; Fuhrhop, J. H. *Langmuir* **2001**, 17, 873.
- [23] Brunsveld, L.; Vekemans, J. A. J. M.; Hirschberg, J. H. K. K.;
Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2001**, 99,
4977.
- [24] Petitjean, A.; Nierengarten, H.; Dorsselaer, A. V.; Lehn, J. M.
Angew. Chem, Int. Ed. **2004**, 43, 3695.
- [25] Nelson, J. C.; Saven, J. G.; Moore, J. S.; Wolynes, P. G. *Science*
1997, 277, 1793.
- [26] Hill, D. J.; Mio, M. J.; Prince, R. B.; Hughes, T. S.; Moore, J. S.
Chem. Rev. **2001**, 101, 3893.
- [27] Cornelissen, J. J. L. M.; Fischer, M.; Sommerdijk, N. A. J. M.;
Nolte, R. J. M. *Science* **1998**, 280, 1427.
- [28] Aggeli, A.; Nyrkova, I. A.; Bell, M.; Harding, R.; Carrick, L.;
McLeish, T. C. B.; Semenov, A. N.; Boden, N. *Proc. Natl. Acad. Sci.*,

U.S.A. **2001**, 98, 11857.

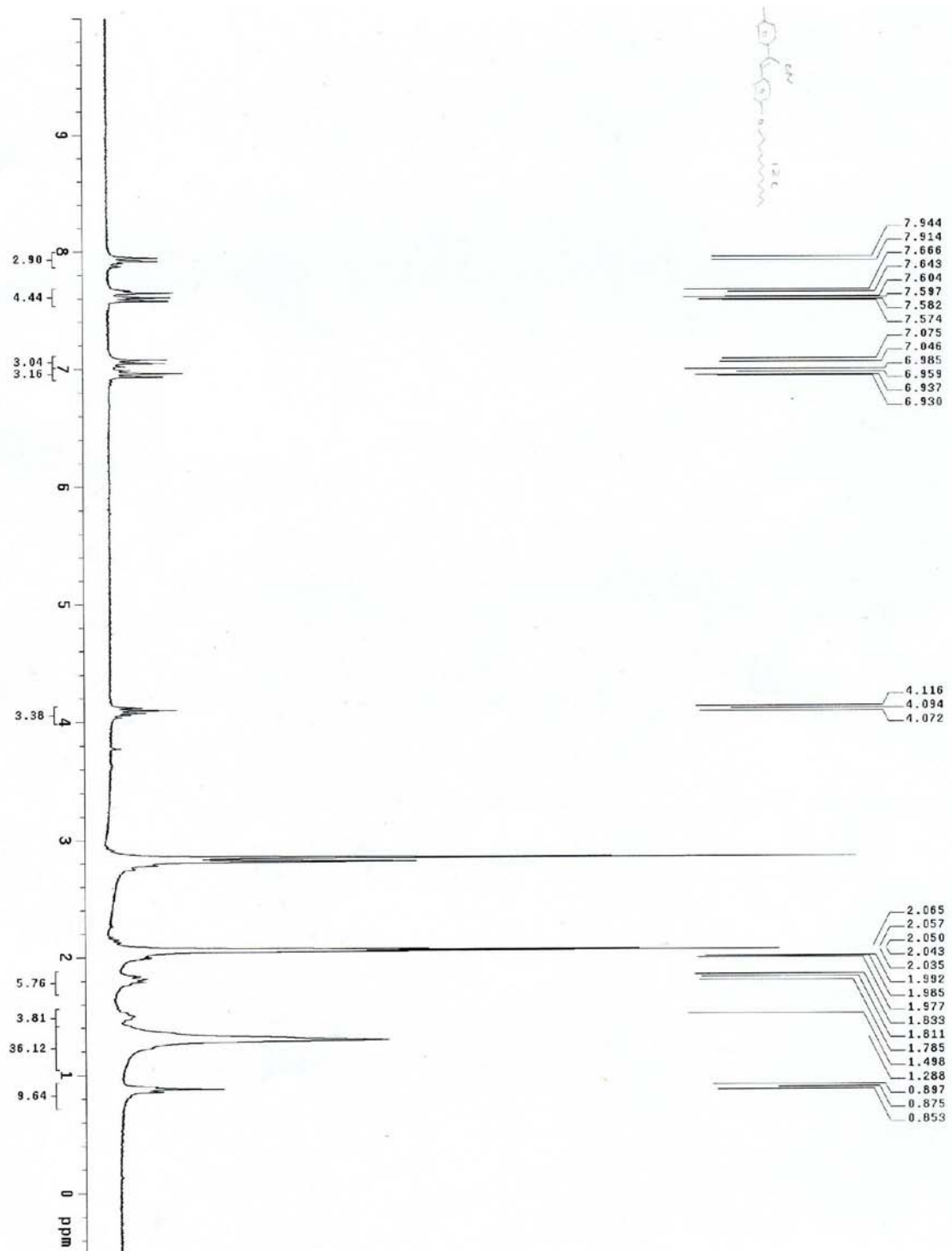
- [29] Ducharme, Y.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5787.
- [30] Lawrence, D. S.; Jiang, T.; Levett, M. *Chem.Rev.* **1995**, 95, 2229.
- [31] Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Science* **2002**, 295, 2418.
- [32] Engelkamp, H., Middelbeek, S. & Nolte, R. J. M. *Science* **1999**, 284, 785.
- [33] Hafkamp, R. J. H. *et al. Chem. Commun.* **1997**, 545.
- [34] Tachibana, T. & Kambara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3015.
- [35] Li, C. Y.; Cheng, S. Z. D.; Ge, J. J.; Bai, F.; Zhang, J. Z.; Mann, I. K.; Chien, L. C.; Harris, F. W.; Lotz, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 72.
- [36] Li, C. Y.; Ge, J. J.; Bai, F.; Calhoun, B. H.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; Chien, L. C.; Lotz, B.; Keith, H. D. *Macromolecules* **2001**, 34, 3634.
- [37] Li, C. Y.; Cheng, S. Z. D.; Ge, J. J.; Bai, F.; Zhang, J. Z.; Mann, I. K.; Harris, F. W.; Chien, L.-C.; Lotz, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2462.
- [38] Li, C. Y.; Jin, S.; Weng, X.; Ge, J. J.; Zhang, D.; Bai, F.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; Yan, D.; He, T.; Lotz, B.; Chien, L.-C. *Macromolecules* **2002**, 35, 5475.
- [39] Spector, M. S.; Selinger, J. V.; Singh, A.; Rodriguez, J. M.; Price, R. R.; Schnur, J. M. *Langmuir* **1998**, 14, 3493 and references therein.
- [40] Chung, D. S.; Benedek, G. B.; Konikoff, F. M.; Donovan, J. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1993**, 90, 11341.
- [41] Shimizu, T.; Hato, M. *Biochim. Biophys. Acta* **1993**, 1147, 50.
- [42] Percec, V.; Dulcey, A. *Nature* **2004**, 430, 764.

- [43] Takahiro, M.; Cui, H.; Stupp, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2946.
- [44] Jahnke, E.; Weiss, J.; Neuhaus, S.; Hoheisel, T.; Frauenrath, H. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 388.
- [45] Kasai, H.; Kamatani, H.; Okada, S.; Matsuda, H.; Nakanashi, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *34*, L221.
- [46] Fuhrhop, J.H.; Schnieder, P.; Boekema, E.; Helfrich, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2861.
- [47] Boettcher, C.; Schade, B.; Fuhrhop, J.-H. *Langmuir* **2001**, *17*, 873.
- [48] Masuda, M.; Shimizu, T. *Carbohydr. Res.* **2000**, *326*, 56.
- [49] Shimizu, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 311.
- [50] John, G.; Masuda, M.; Okada, Y.; Yase, K.; Shimizu, T. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 715.
- [51] John, G.; Jung, J. H.; Masuda, M.; Shimizu, T. *Langmuir* **2004**, *20*, 2060.
- [52] Jung, J. H.; John, G.; Yoshida, K.; Shimizu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10674.
- [53] Fuhrhop, J.-H.; Blumtritt, P.; Lehmann, C.; Luger, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7437.
- [54] Frankel, D. A.; O'Brien, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7436.
- [55] Hamley, I. W. *J. Phys: Condes. Matter.* **2001**, *13*, R643.
- [56] P. J. Collings and M. Hird "Introduction to Liquid Crystals", Taylor & Francis, London, 1997, P.46-50, P.68.
- [57] K. J. Toyne "Thermotropic Liquid Crystals", 22, edit by G. W. Gray, Wiley, New York, 1987, P.28.
- [58] V. Fredericksz and A. Molsley, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 213(1976)

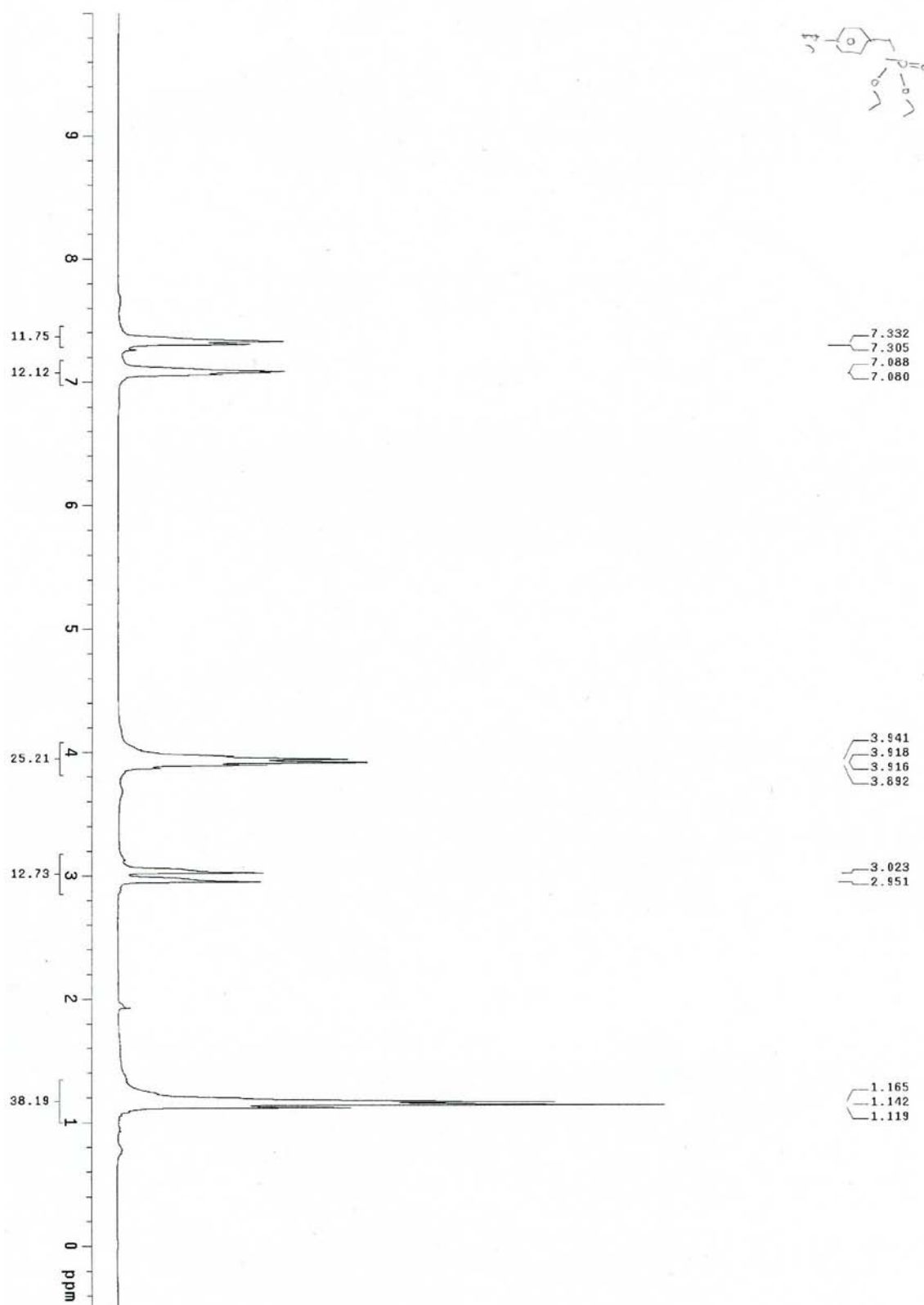
- [59] An, B-K., Lee, D-S., Lee, J-S., Park, Y-S., Song H-S., Park, S.Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10232
- [60] Coles, H. J. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 869.
- [61] 呂嘉興，”含矽氧烷液晶化合物之合成”，國立交通大學應用化學研究所碩士論文，民國八十五年六月
- [62] Auweter, H.; Haberkorn, H.; Heckmann, W.; Horn, D.; Lüddecke, E.; Rieger, J.; Weiss, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2188-2191.
- [63] An, B-K., Lee, D-S., Lee, J-S., Park, Y-S., Song H-S., Park, S.Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410



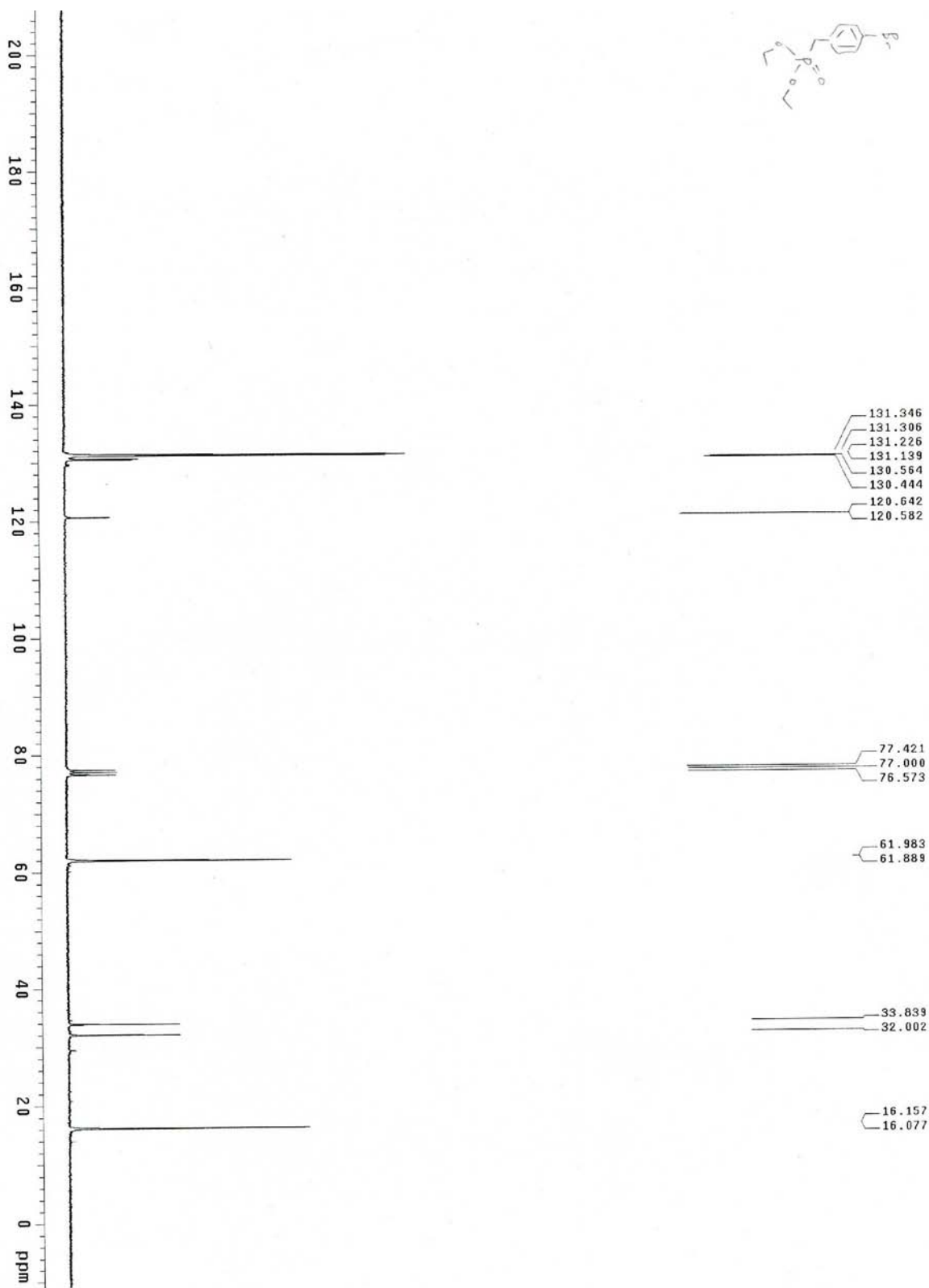
第六章 附圖



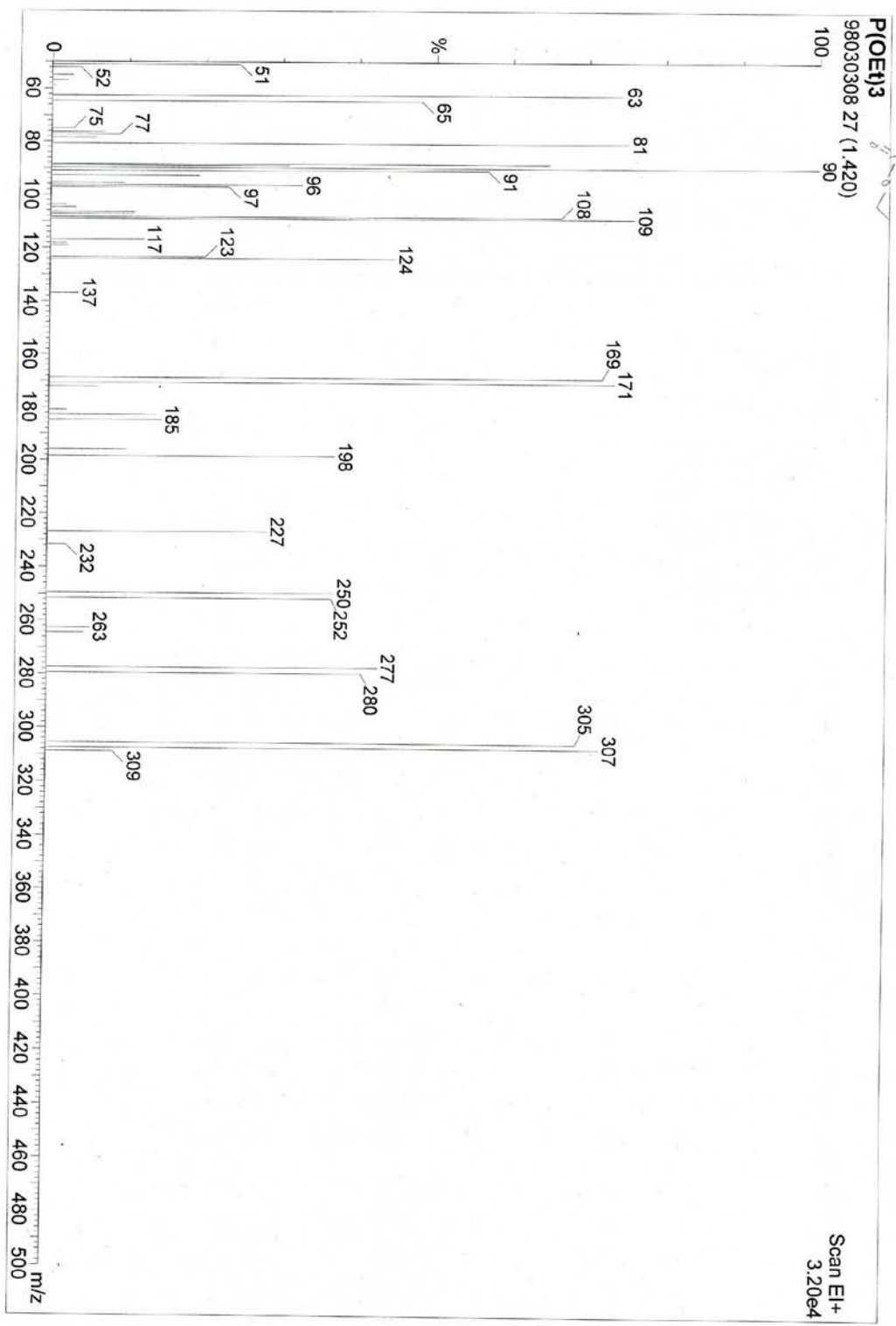
$^1\text{H-NMR}$ Spectrum of Compound 4



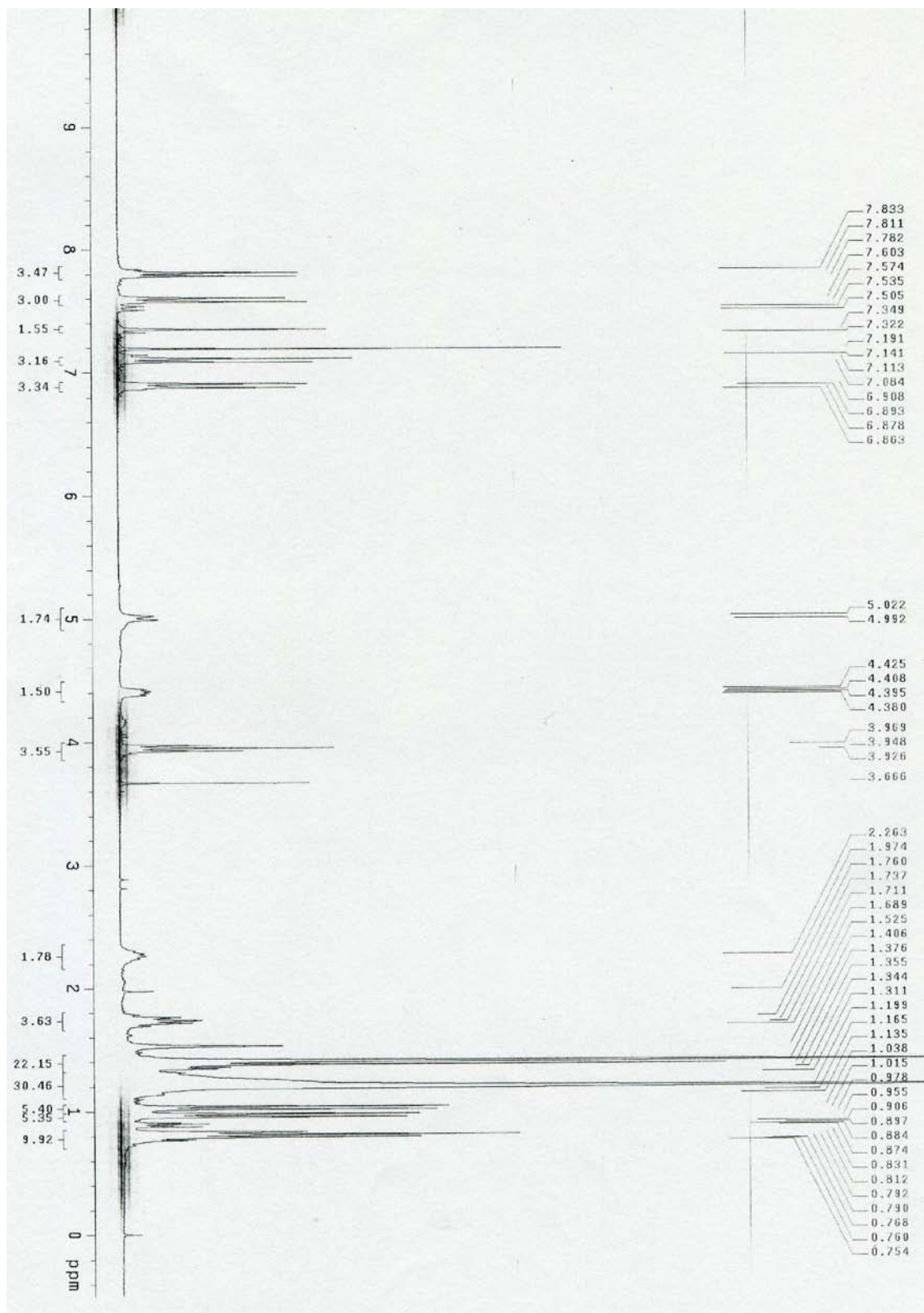
$^1\text{H-NMR}$ Spectrum of Compound 5



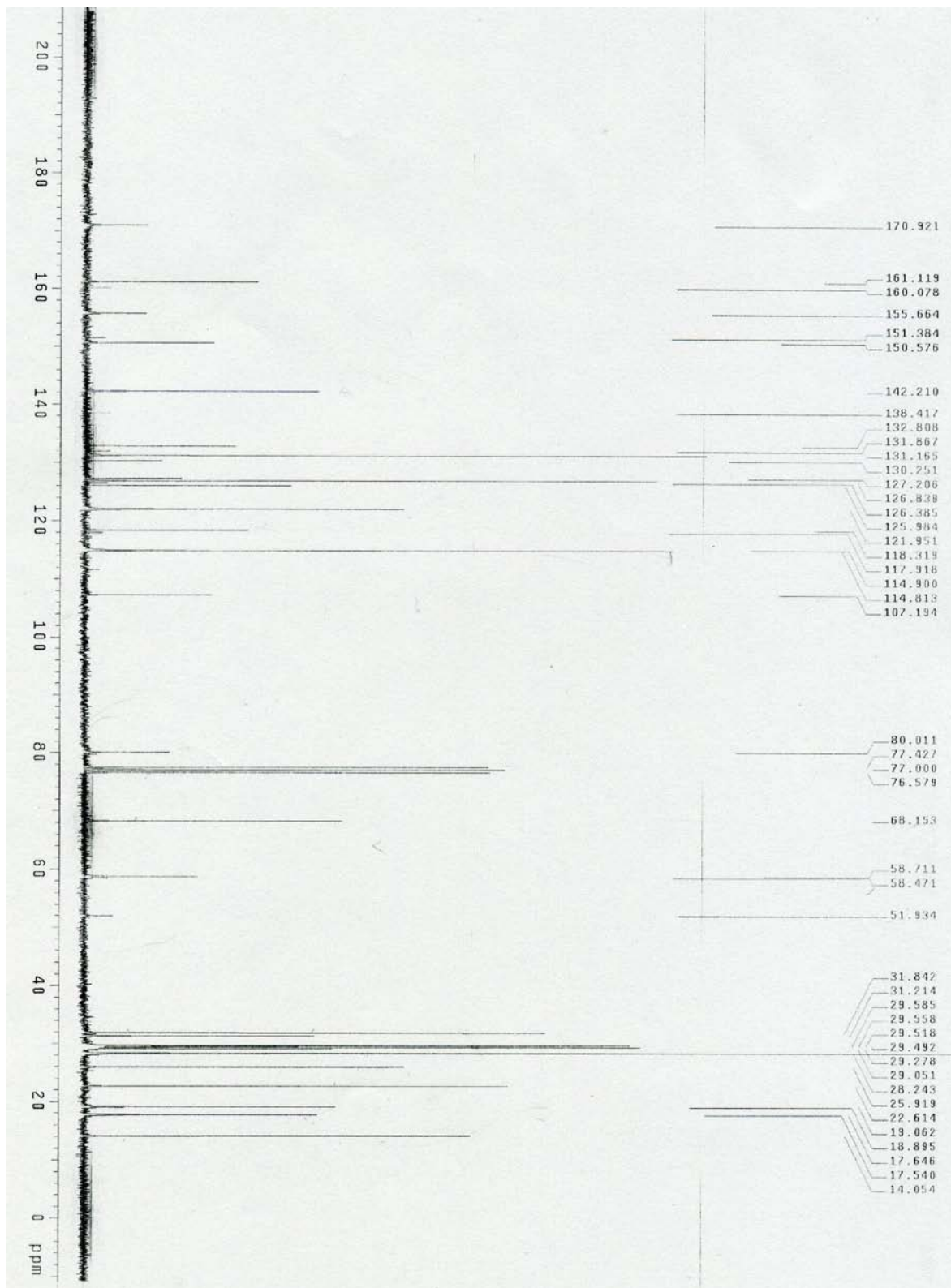
¹³C-NMR Spectrum of Compound 5



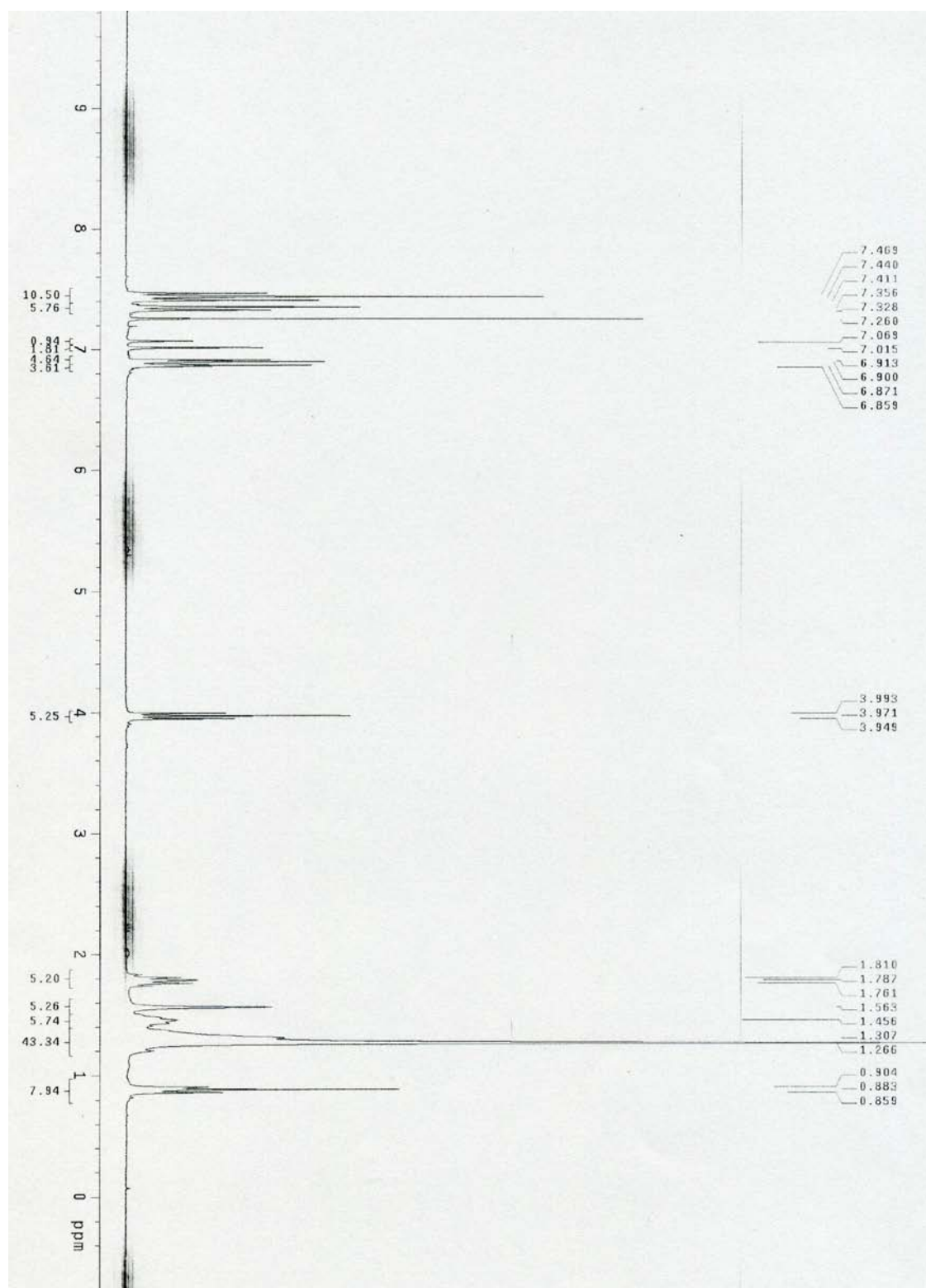
EI Spectrum of Compound 5



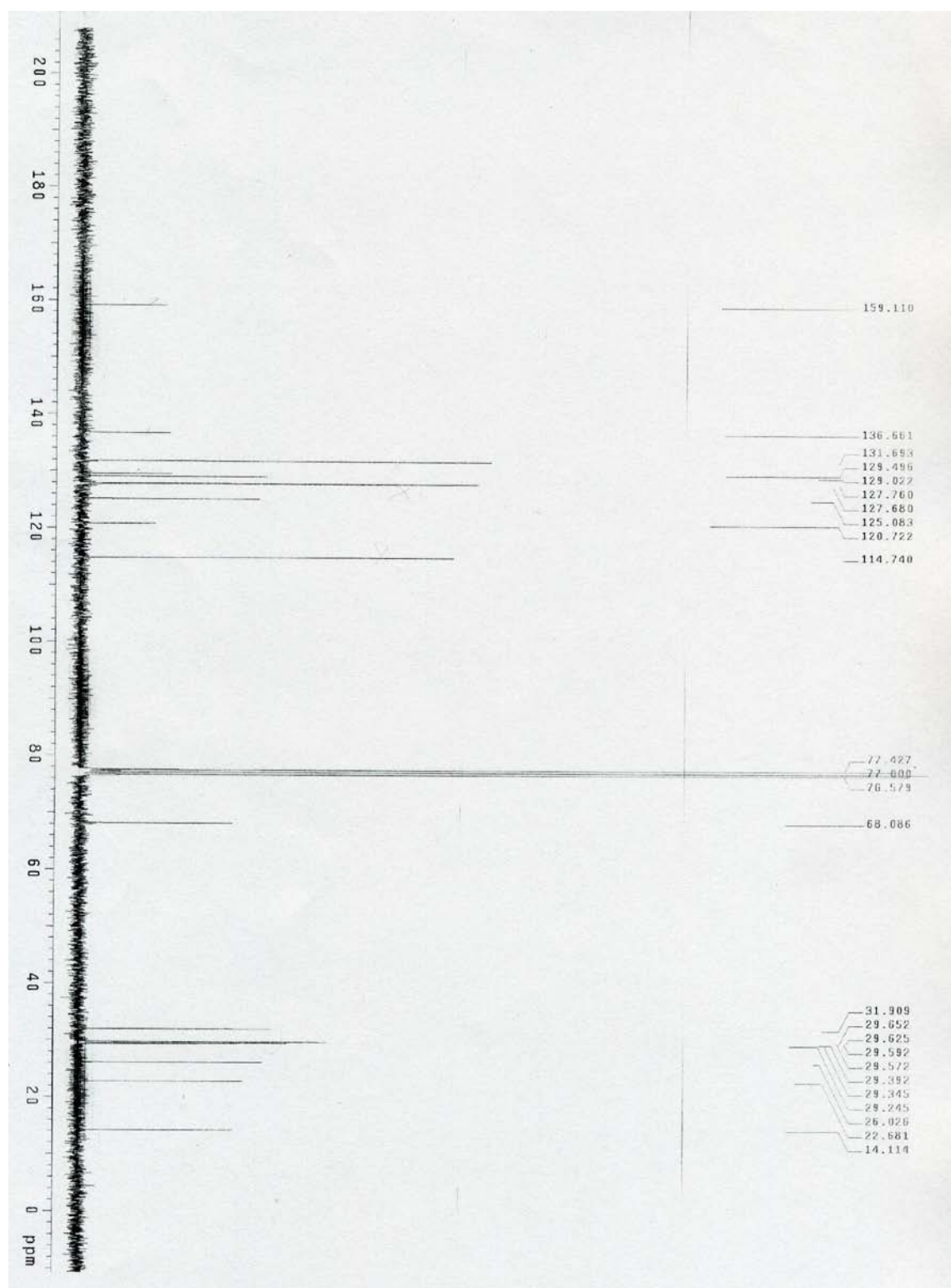
¹H-NMR Spectrum of Compound PCN1



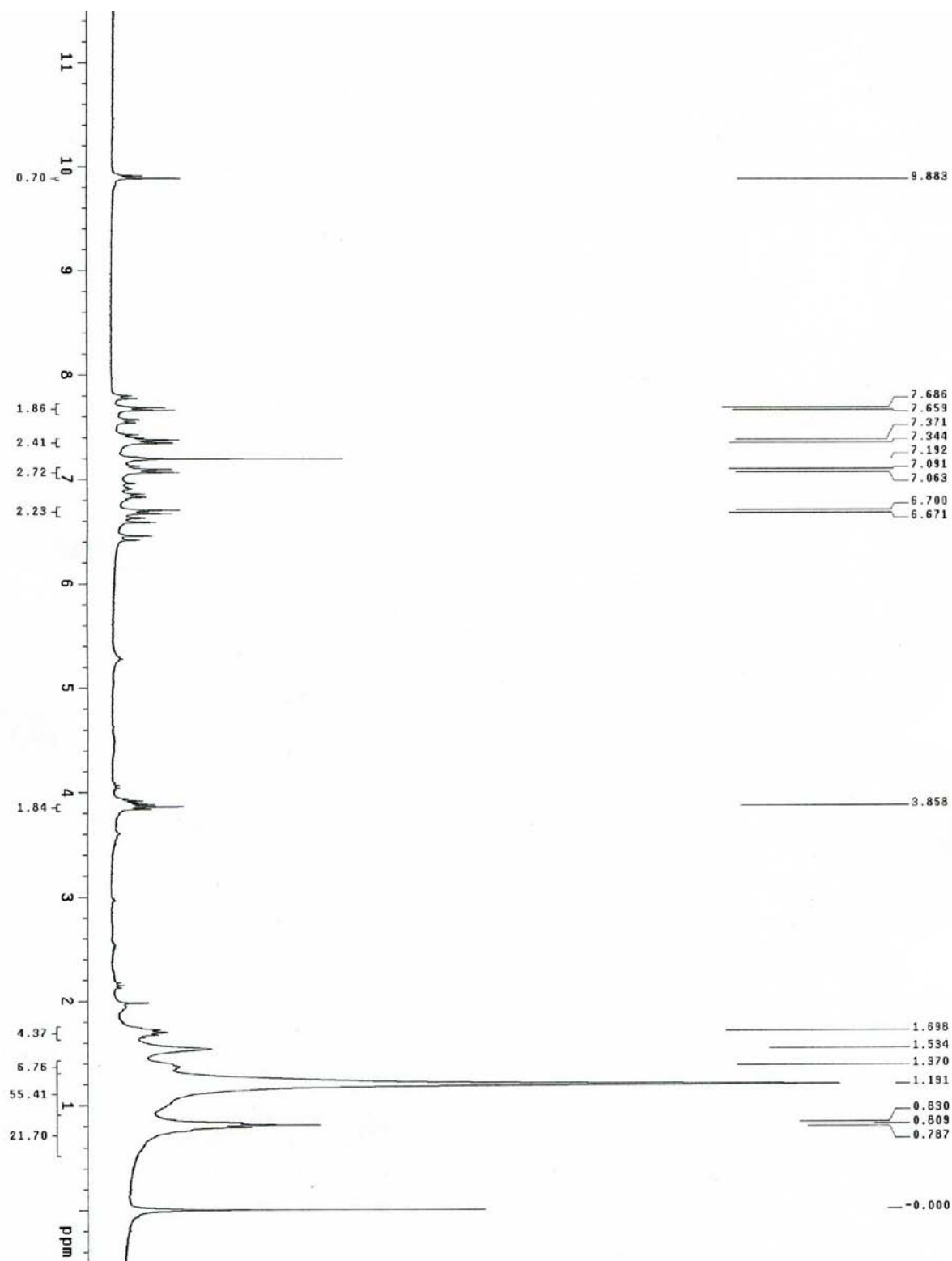
^{13}C -NMR Spectrum of Compound PCN1



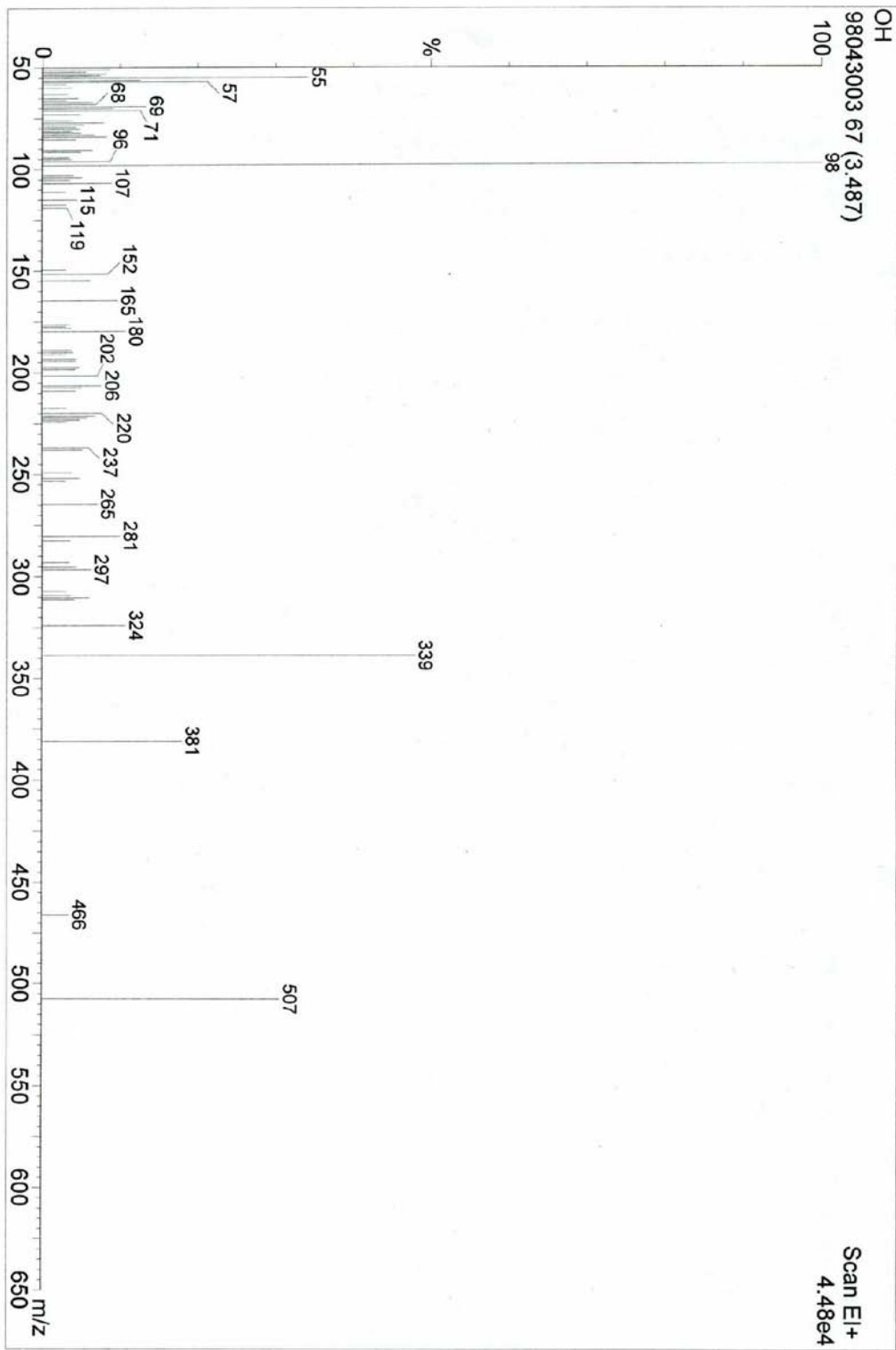
¹H-NMR Spectrum of Compound 6



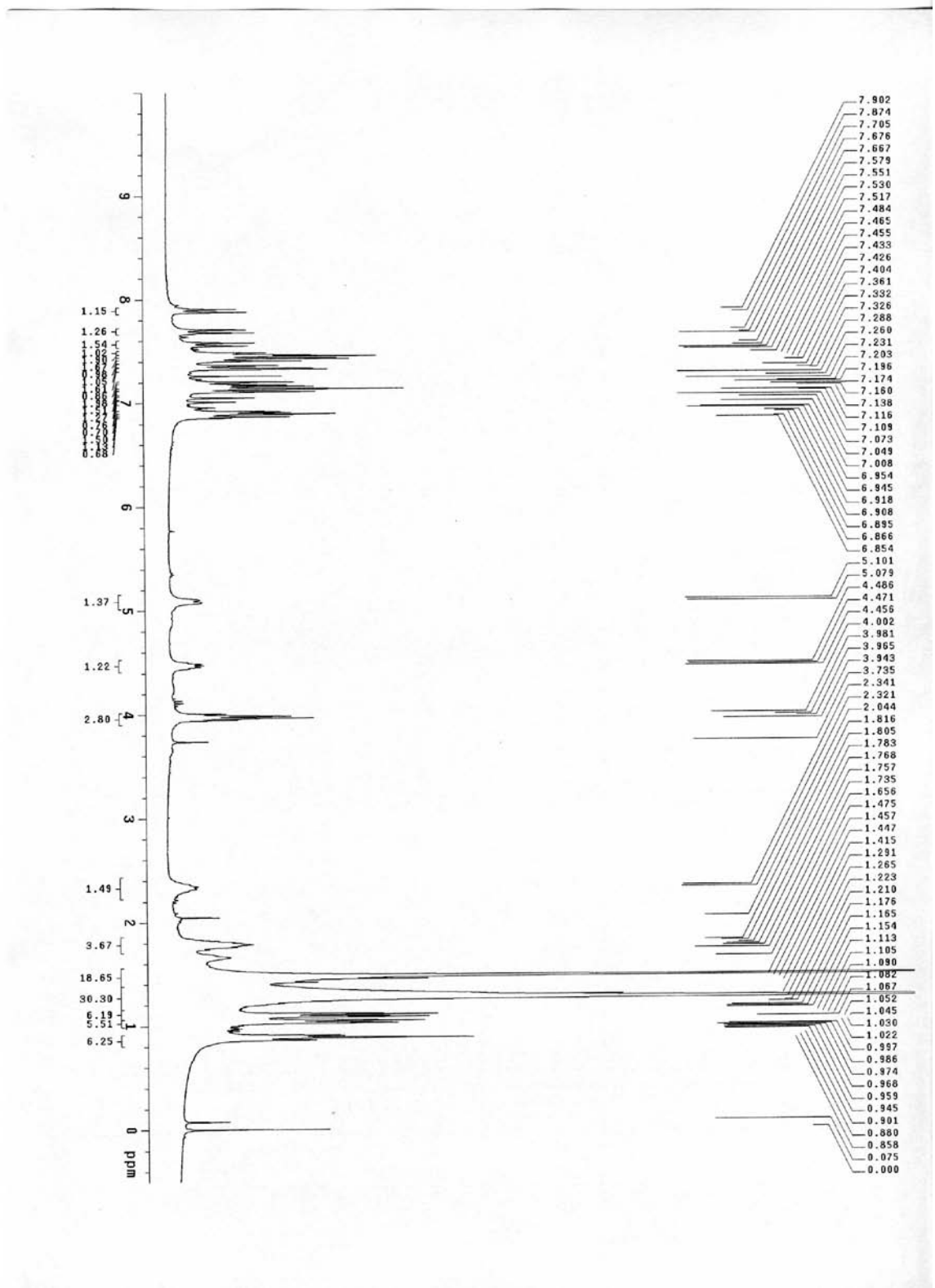
¹³C-NMR Spectrum of Compound 6



H-NMR Spectrum of Compound 7



EI Spectrum of Compound 9



H-NMR Spectrum of Compound 7