

# 第一章 緒論

## 1.1 分子自組裝的簡介

自然界中生物體常以簡便的方法規則且有組織性的巧妙排列小分子或高分子[1-3]，形成許多非共價鍵結方式組合的超分子結構，近年來由於高解析度電子顯微鏡技術的成熟(例:TEM, SEM 等)許多具有特定迷人形狀的超分子結構逐漸被發現，這些結構事實上是為了可以功能化的達到許多特定目的而形成，例如形成特定構形以有效的保護並儲存訊息(DNA, RNA)、依不同特性組成特定功能之器官或組織(膠原蛋白，肌肉纖維等等)或是組成各種具有選擇性穿透的組織薄膜(器官薄膜、細胞膜)等等。這些分子級的行為不論在動物或植物界早在生命起源時便已巧妙的被生物體所運用進而達到複雜分工的目的，隨著生命科學與生物化學近十多年來的高度發展，這些具有類似建築積木的分子(building blocks)被廣泛地發現於生命體中。

對化學家而言，在發現了一連串現象與結果後，最想做的還是藉由化學合成的方法合成這些特殊分子，模仿還原這些生物體內分子聚集之模式，一步一步的去論證各種特異化構形產生的方式與過程，再由許多研究結果匯集成基礎的論點，最後建立一種由下而上穩固的基礎理論，以貫穿解釋所有現象，而這也就是近年來“**分子自組裝**”(molecules self-assembling)被廣泛研究的原因。有了這些理論基礎與對自組裝過程的了解，人們便可以藉由人為的方法運用分子自組裝，達到生醫上組織修復、藥物傳遞或甚至工業上應用的目的。

要了解分子自組裝的機制，我們可以試著將自組裝後的超分子結構由小到大細部的探討。在自組裝行為發生之初分子間經由兩性作用力(amphiphilic effects)、分子極性、氫鍵引力、庫倫靜電力、

凡得瓦耳力、離子鍵或旋光性質(chirality)等等吸引聚集，形成一級結構，所謂一及結構一般定義為分子層級的彼此辨識提升非等方向性的聚集。在此時親疏水效應會在環境中扮演讓散亂分子間彼此產生聚集的重要角色，直到分子彼此逐漸靠近，接著氫鍵引力在欲產生聚集的分子間生成，穩固聚集後的結構。二級結構定義為聚集後的形態(morphology)，包括了：球殼狀(vesicles)、纖維狀(fibers)、緞帶狀(ribbons)或片狀(sheets)型態等，直接由分子結構所影響。

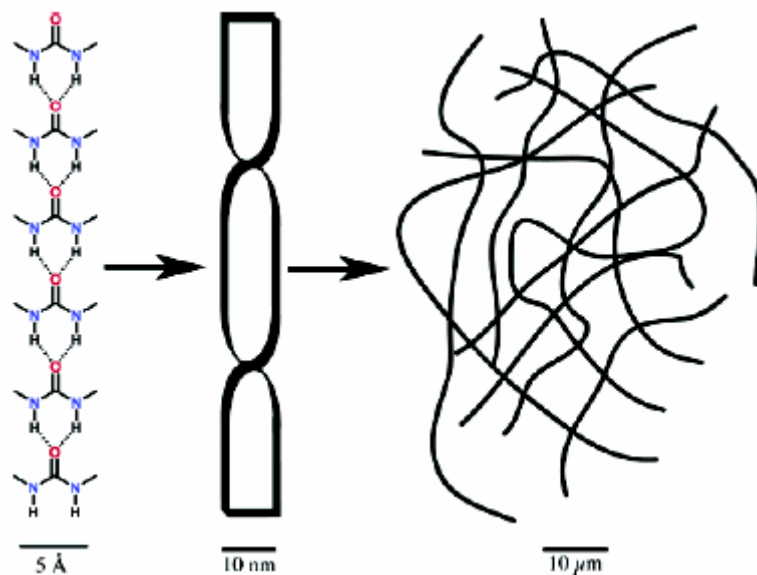


Figure 1. The primary, secondary, and tertiary structure of a self-assembled morphology.

兩性化合物在水溶液中的聚集已是廣為研究的領域[4,5]，其過程是先形成微胞(micelles)，微胞是一種不固定型態的物質經由超過關鍵微胞濃度(CMC)所形成，微胞可以轉變成盤狀(disk like)的微胞再進一步轉變成桶狀(rods)微胞，最後形成緞帶狀等的形態。

最後形成三級結構，其包括了許多獨立聚集的形態(morphology)，從二級結構到三級結構的過程決定於在這些二級結構間彼此的作用力。

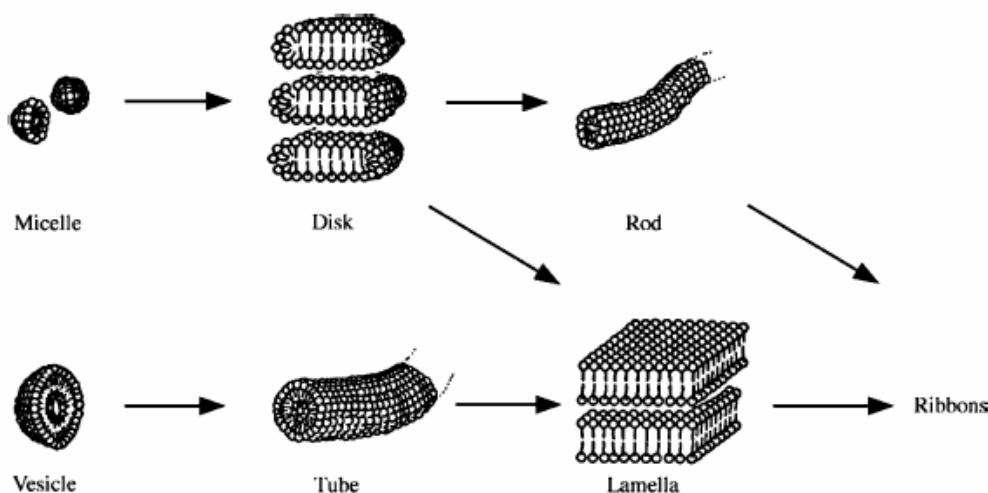


Figure 2. Schematic illustrations of possible aggregate of amphiphilic molecules in aqueous solution.

基於許多實驗結果的基礎，Kunitake 等人報導了可以生成雙層結構(bilayer)化合物與自組裝結果後形態(morphology)之間的相對關係[6-8]，這些合成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]。在這些可以形成分子自組裝的要素中，旋光性效應(chiral effects)已經被論證為產生螺旋形態的重要驅動力[11-17]，至目前為止已有許多不同的螺旋形態被觀察到[18-25]。Nelson 等人提出螺旋形態寡聚物的設計與特性，而這些規則的組態可以經由“nonspecific force”來穩定[23]，接下來 Moore 等人成功的提出“foldamer”的理論[24](任何的寡聚物可以在溶液中藉由未經修飾過的單體中以非共價鍵的作用力摺疊成組態上具有規則度的狀態)，而最近具有旋光性的 block copolymer 研究結果發現在緩衝溶液下或 bulk state 也可經由自組裝得到螺旋狀之奈米結構[26,27]，在 block copolymer 中是否會形成螺旋結構最主要的關鍵是含有旋光性團基。相似於上述的 coil-coil 高分子，對 rod-coil 分子或是寡聚物分子而言，因為它們有著長且連續的棒狀部分，也可以產生分子自組裝形成具有周期性的紋路。

兩性分子因為在化學結構上的可變化性因此提供了許多在調控

最後自組裝超分子結構形成的條件，這些許多類似於脂質雙層物(i. e, amphiphiles)的分子自組裝已經大量的被研究，對應於這些分子在液晶行為(流體)上許多動力學上的表現乃至於對分子自組裝形態上的影響也有部分文獻研究與發表[27-30]。

## 1.2 觀察與測量

### 1.2.1 光譜分析

在分析分子自組裝的過程與結構中，有許多常用的儀器被借重來得到分子組織的資訊，例如：核磁共振光譜(NMR)、螢光光譜、紫外-可見光光譜(UV-vis)、橢圓偏光光譜儀(CD)與紅外光光譜儀(IR)等等。UV-vis 光譜在分子自組裝過程中可以偵測在自組裝環境中分子疏水性部分的訊號變化，例如在聚集過程中由於苯環區堆疊而產生明顯的  $\pi$ - $\pi$  interaction，此外通常具有旋光團基之兩性化合物在 UV-vis 光譜中的訊號，在 CD spectra 中會有明顯被放大增強的效果，因此合併 UV-vis 與 CD spectra 對研究旋光性兩性化合物的自組裝行為是很有幫助的。紅外光光譜(IR)則是一項在自組裝過程前後確認分子中氫鍵的存在與變化很有幫助的利器，例如特定關能基 -N-H 或 -O-H 在不同環境下其 stretching peak 的變化也可以提供分子在堆疊狀態或在溶液中分散狀態下的證明。

### 1.2.2 顯微鏡影像

顯微鏡技術可提供我們檢視微米或奈米構造的內部，掃描式探針顯微鏡(AFM,STM 等)擁有高解析度並且有能力可以在未經除水乾燥的樣品下做探測，然而為了得到較佳的影像一般而言樣品仍會先做乾燥，或加入人工試劑。SPM 則是另一很有用的工具，它可以提供達到分子等級的掃描，可以觀察兩性化合物在排列堆疊時頭部區域與尾端長碳鏈部分的堆疊影像。電子顯微鏡部分包括了掃描式

電子顯微鏡(SEM)與穿透式電子顯微鏡(TEM)，其中 TEM 可以達到最高 0.2nm 的高解析度，因此在研究分子自組裝後聚集的形態是一項常用且有利的工具，不過在 SEM 與 TEM 顯微鏡下做影像分析需要相當高的真空度條件，因此樣品必須先乾燥過，難免會破會原本分子自組裝後真實的形態，此外 TEM 顯微鏡觀察前樣品大多須先做前處理，例如進行超薄切片、染色或模型複製等。

### 1.2.3 散射分析

小角度 X-ray 散射(SAXS)常用來對排列規則的樣品做分析，其解析度大約與 TEM 相同，藉由設定預測的超分子結構，例如 rod-like、micelles，搭配適合的參數輸入經由分析後的結果可以推測對應預想的模型結果。大角度 X-ray 粉末繞射(XRD)在對分子結構上分析上是很有用的工具，其中一項能獲得之最有用的資訊便是 d-spacing，相對應於結晶結構中最長的重複單位(repeating unit)長度。藉由比較 d-spacing 與分子空間上的大小，此一因素可以用來判斷分子排列堆疊時是彎曲的或是舒展開來的，或是對尾端碳鏈的堆疊是否為互相內插的情形做判斷，由 d-spacing 的訊號序列則可以用來區分是否為層狀排列(lamellar, 1:1/2:1/3)或是六角柱狀排列(hexagonal, 1:  $1/\sqrt{2}$ : $1/\sqrt{3}$ )。

### 1.2.4 模擬

因為最真實的原子影像很難由儀器直接得到，所以藉由電腦分子模擬的方法還原在自組裝形態中分子在空間中的相對關係，此對於研究自組裝行為是非常有用的，藉由上述儀器分析結果資料的收集設定成既有參數，最低化分子空間上的能量與分子動力學的計算，我們可以得到分子在空間上的一級或二級自主裝的模型。

### 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选择，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(rods、vesicles vs. bilayers and sheets)發現可以經由彎曲剛性部分來增強。

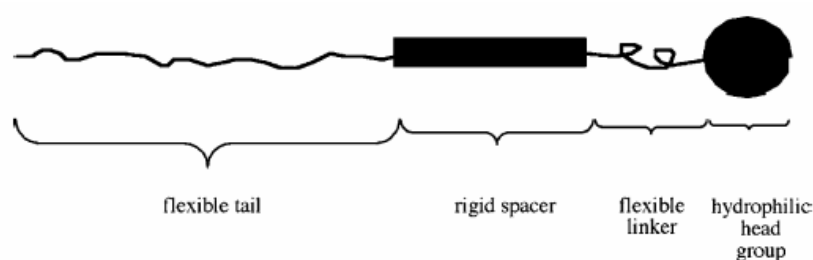
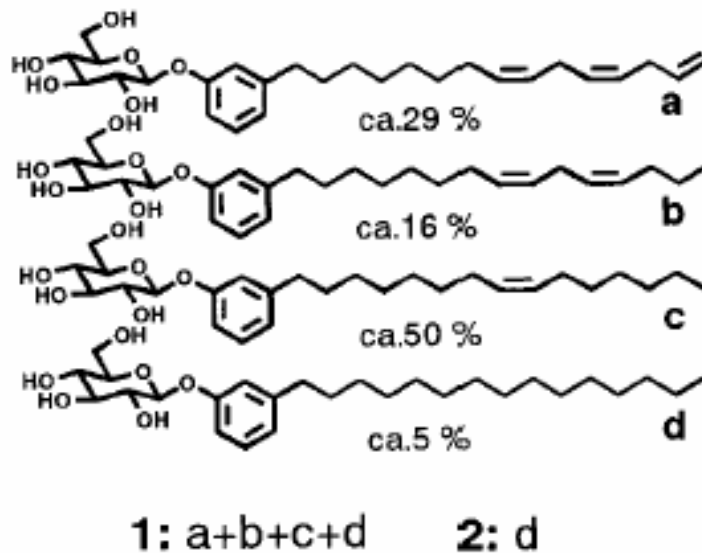


Figure 3. The divisions of an amphiphilic structure that Kunitake used to synthesize a library of 60 molecules through systematic variation of the four components.

## 1.4 醣類兩性化合物之分子自組裝

本論文研究主要著重在醣類小分子之分子自組裝，醣類分子本身的醣基即為一富有旋光性性質的親水性端，且相容於生物體，因此一些醣類兩性物質在分子自組裝後所形成的特殊形態結構一直吸引著許多的研究探討，欲了解各種醣類兩性化合物在分子自組裝過程中的行為表現。在這之中又以 Shimizu 等人的研究團對在這個領域有最豐富的研究成果[31]。在 2001 年的 *Advanced Materials*[32] 他們發表了一系列尾端 14 個碳長度  $\beta$ -D-glucopyranoside 兩性化合物，藉由改變尾端碳鏈中不飽和雙鍵的數目與變換不同自組裝溶液的比例以探討對最後生成之形態結構的影響。結果證實經由改變此一醣類分子尾端不飽和碳的數目或調配混合這些不同醣類分子的比例可以改變最後自組裝所形成的螺旋形態之螺旋度，同時他們也發現下列混合物 1 自組裝後的高度螺旋狀結構在增長自組裝時間後由 TEM 下發現會慢慢轉變成管狀結構。



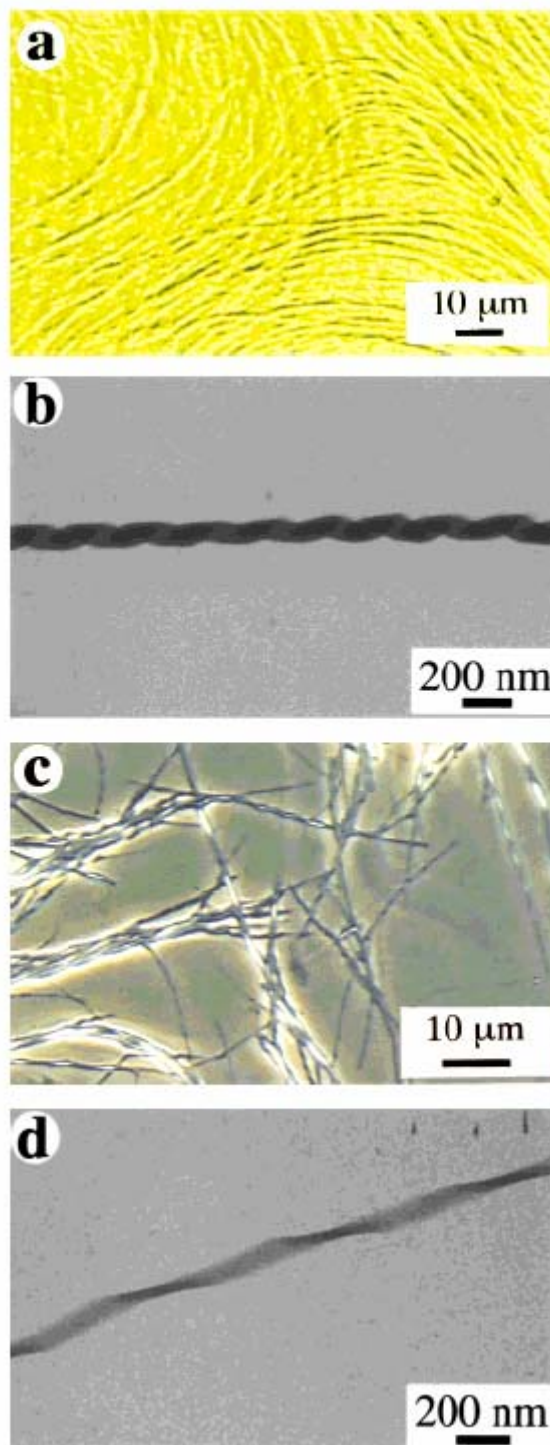


Figure 4. a) A polarized light microscopy image of self-assembled fibers from compound 1. b) FE-TEM image of an individual coiled nanofiber of 1. c) A phase-contrast light microscopy image of self-assembled fibers of 2. d) EF-TEM image of an individual coiled twisted nanofiber of 2.



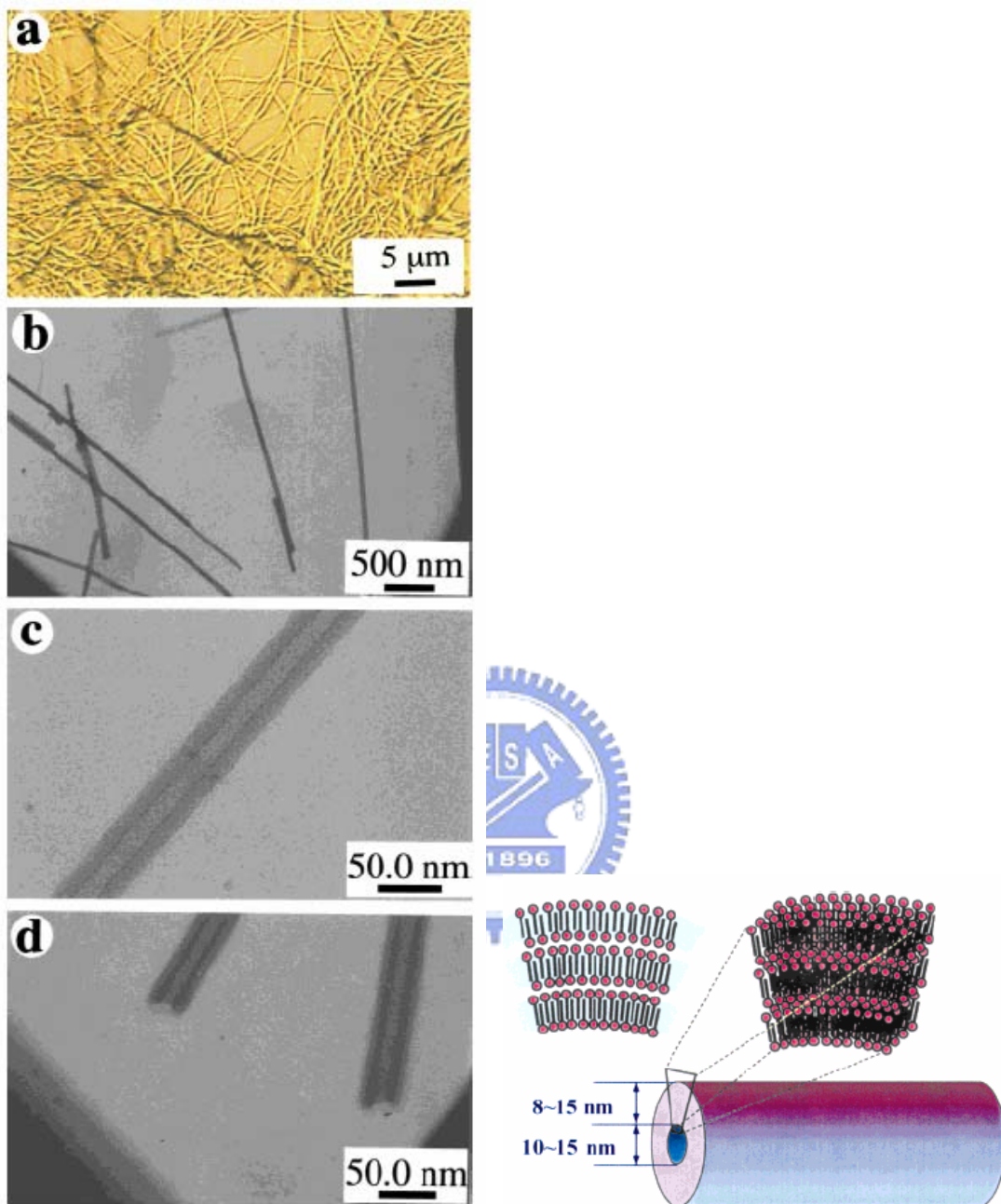
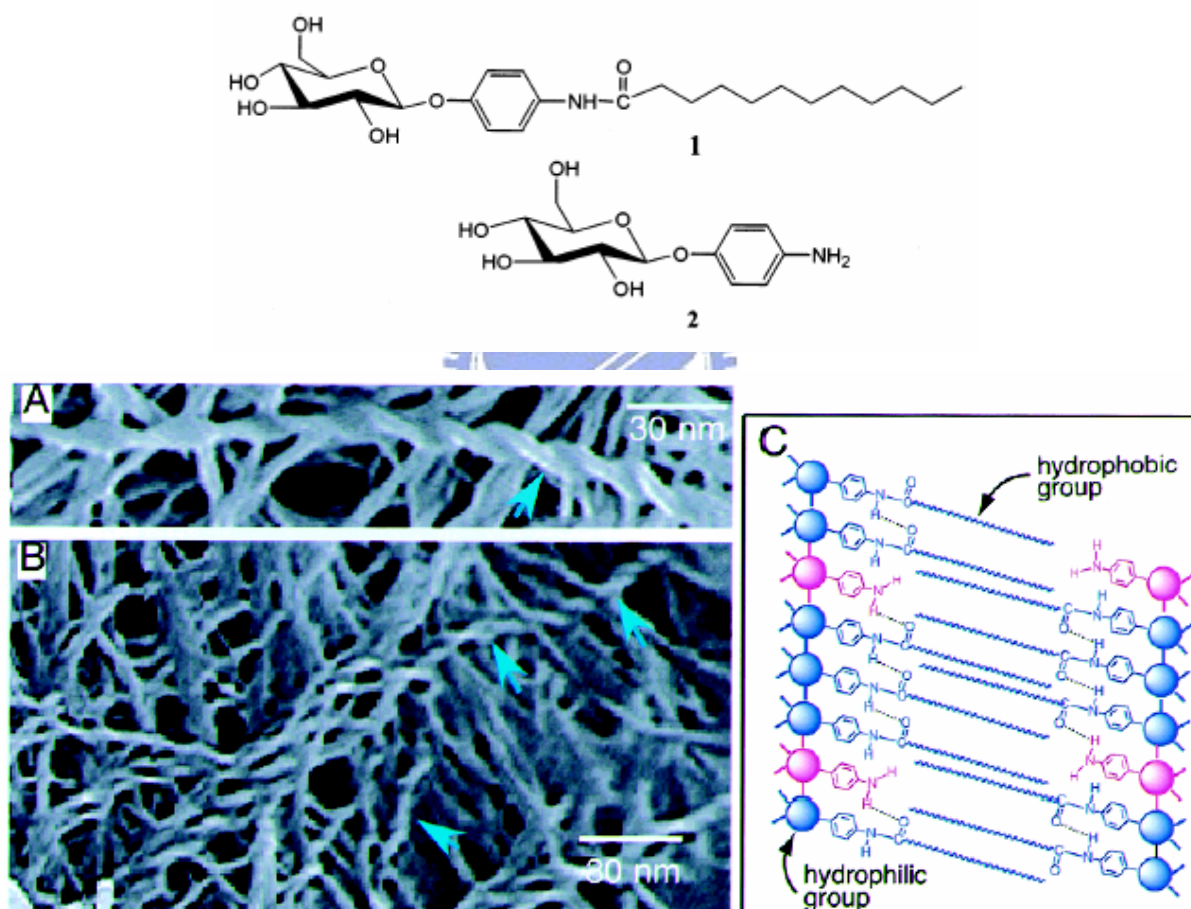


Figure 5. a) A polarized light microscopy image of nanotubes of 1. b-d) FE-TEM images of nanotubes.

另外其發表於2002年Langmuir之論文[33]，他們以醣類化合物 p-dodecanoyl - aminophenyl glucopyranoside 在有 p - aminophenyl glucopyranoside 的存在下發現可以自組裝產生溶膠凝膠態而形成直徑3-25nm的雙股螺旋的纖維，長度約數微米長，此外因為結構中混有 p - aminophenyl glucopyranoside，其尾端的amino group是一個可以與tetraethoxysilane(TEOS)反應的官能基，經由加入TEOS於此一自組裝後的雙股螺旋形態上，最後可以將有機分子自組裝後的雙股螺旋結構覆製到矽基材上。



**Figure 6.** (A and B) FE-SEM images of the xerogel prepared from the mixed gel of **1** and **2** (**1/2**) 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 **1** and **2**: the powder XRD experiment indicated that hydrogel **1** + **2** maintained an interdigitated bilayer structure with the alkyl chain titled. Arrows indicate the double-helical structures (parts A and B).

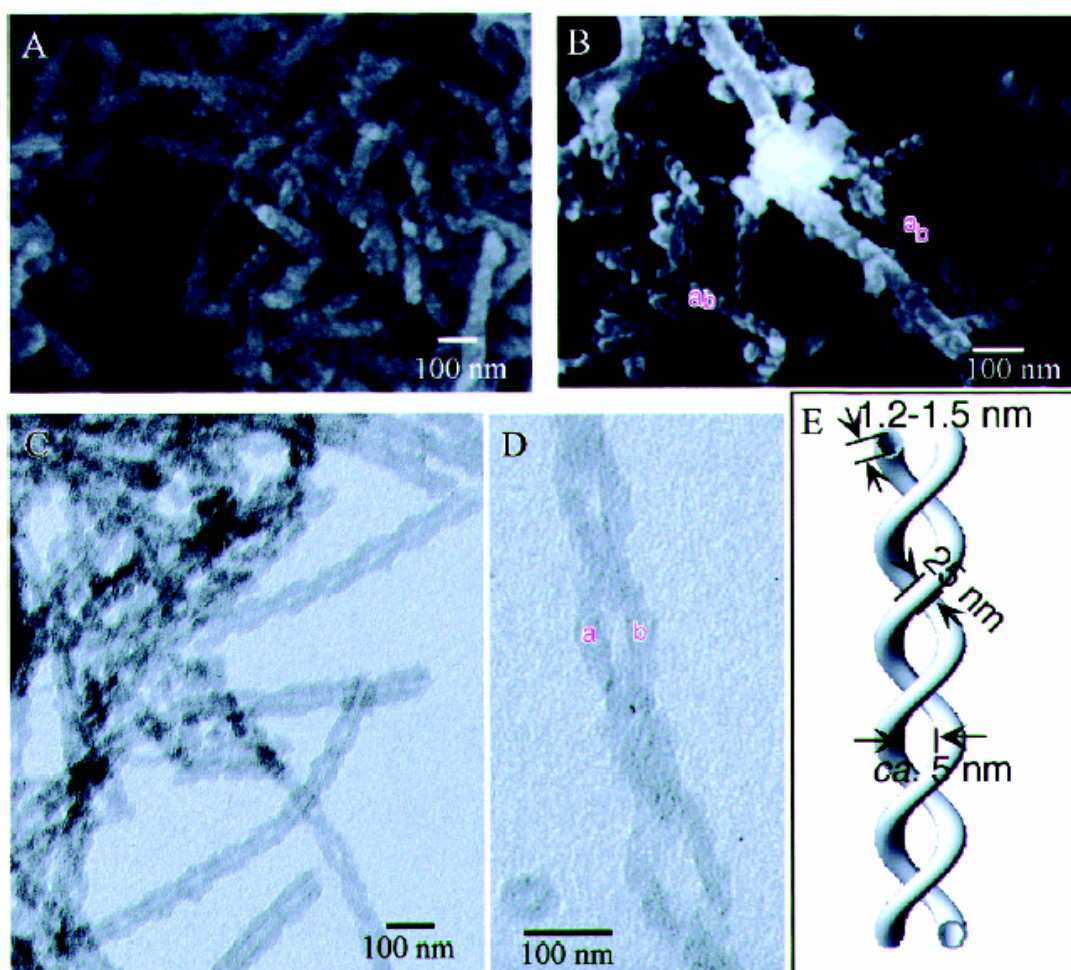
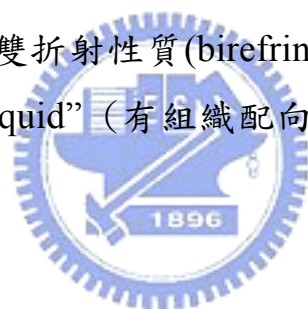


Figure 7. (A and B) FE-SEM and (C and D) TEM images of the double-helical silica nanotube obtained from the mixed gel of **1** and **2** (1:1 w/w) after calcination, and (E) schematic representation of the double-helical structure of the silica nanotubes through SEM and TEM observations. a and b indicate two silica nanotubes from which the double helixes are constructed (parts B and D).

## 1.5 液晶的簡介

### 1.5.1 液晶之發現與形成

西元 1888 年奧地利植物學家 Reinitzer [34]觀察他所精製的安息香酸膽固醇時，發現此物質在  $145^{\circ}\text{C}$  溶解後卻成為混濁狀，當溫度上升至  $179^{\circ}\text{C}$  時又突然變回透明之液體，若將溫度往下降低，則同樣在  $179^{\circ}\text{C}$  時，再次看到混濁不透明的液體，降至  $145^{\circ}\text{C}$  時，又會形成固體的結晶。由於 Reinitzer 不認為上述現象為樣品不純所致，因此隔年(1889 年) Reinitzer 就將樣品交給當時對相轉移及熱力學相當有研究的德國物理學家 O. Lehman [35]作分析研究後認為，此物質呈混濁不透明狀時具流動性，且在直交的透鏡下呈光學異向性，即具有雙折折性質(birefringence)。於是液晶最早的代名詞 ”crystalline liquid” (有組織配向性的液體)，首度出現於世。



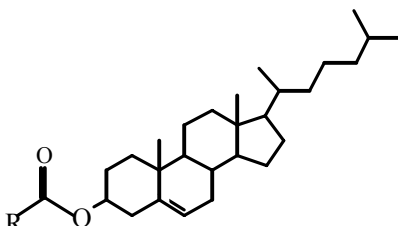
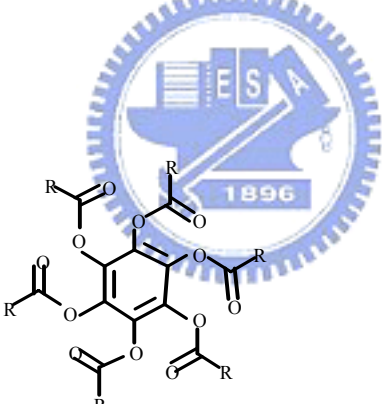
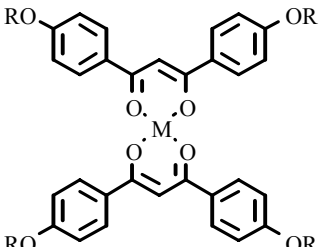
1888		F. Reninzier
1889		O. Lehmann
1910	$R(CH_2)_nCOONa$	D. Vorlander
1964	$Cu_3(u-O_2CC_{17}H_{35})_4$	R. F. Grant
1977		S. Chandrasekhar
1981		A.-M. Giroud-Godquin

Figure 8. 液晶發現之歷史

## 1.5.2 液晶形成的條件

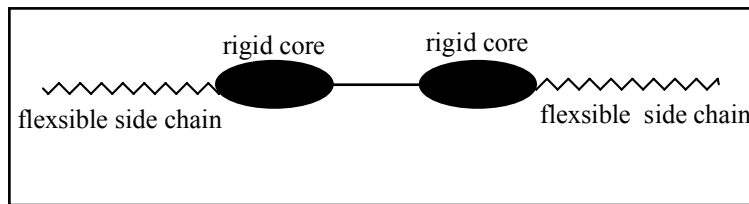


Figure 9. 液晶分子之基本架構

液晶的形成條件，從許多的例子與經驗歸納而言，一般形成液晶分子一般需具備下列之特性[36]:

1. 基本的結構中，存在堅硬的核心部份(rigid core) 和具有一柔軟之長鏈結構(flexible side chain)；此部份通常為 alkyl 或 alkoxy group 與核心連接。
2. 柔軟基的部份與堅硬之核心通常存在某一適當之長寬比 (aspect ratio)，較為有利於形成液晶相，但目前尚無法預估其值。
3. 分子間作用力，如：氫鍵、偶極作用力、瞬間分散力、凡得瓦爾力或配位作用力等等。藉此微弱吸引力，使分子間容易以某種規則性排列而導致液晶相之產生。

## 1.5.3 液晶的種類

### 1.5.3.1 以液晶相形成之方式分類

一般以液晶形成原因不同，將液晶區分為二：熱向性液晶 (thermotropic liquid crystal) 及液向性液晶 (lyotropic liquid crystal)。液向型液晶係指一物質當其在一適當溶劑中，藉著濃度的逐漸增加，而由等方向性溶液，變成非等方向性之液晶。此類液晶分子之

結構常具備一端疏水基(hydrophobic group)及另一端親水基(hydrophilic group)，而存在一臨界濃度，當濃度很低時，桿狀分子雜亂分布於溶液中而形成等相性溶液，當溶液大於一臨界濃度時，桿狀分子已無足夠空間形成雜亂的分佈，部分桿狀分子聚集排列在一起以減少空間阻礙，因此形成液晶相。常見之聚集方式有兩種，如圖 3 所示。至於熱向性液晶則是藉由溫度不同所導致，液晶分子隨著溫度的上升，吸收能量造成液晶分子結構中之柔軟側鏈基能擺動而有流動的性質，而從固態進入液晶態，因而具有液晶的性質。我們所研究之液晶分子即屬於此類液晶，其形成方式如 Figure 11 所示。

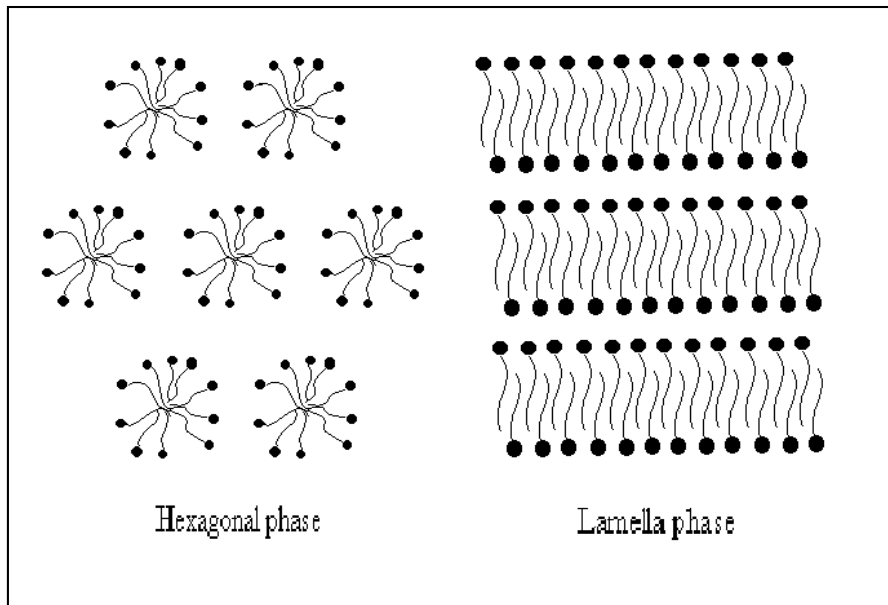


Figure 10. 液向型液晶之聚集方式

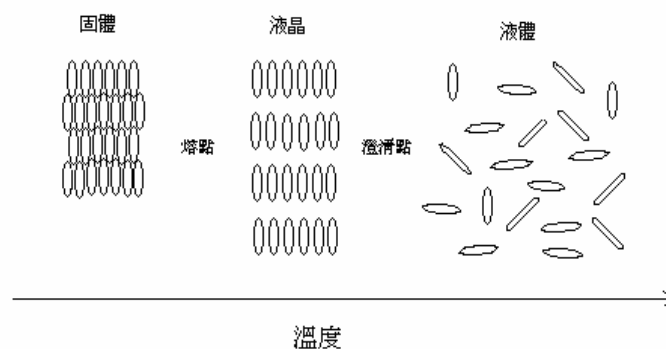


Figure 11. 熱向型液晶形成方式

### 1.5.3.2 以液晶分子形狀分類

依照液晶原 (mesogen) 排列之不同，可將液晶區分為：桿狀 (rod like) 液晶、盤狀 (disc like) 液晶及筒狀 (tubular like) 液晶三種。

#### (a) 桿狀 (rod like) 液晶

依桿狀液晶分子排列形式之不同可分(1)向列相液晶 (nematic)，(2)層列相液晶 (smectic) 及(3)膽固醇相液晶 (cholesteric)。這些名稱皆由 Friedel 在偏光顯微鏡下觀察後再以希臘文命名。圖 5 簡述分子於不同相中之排列情況。

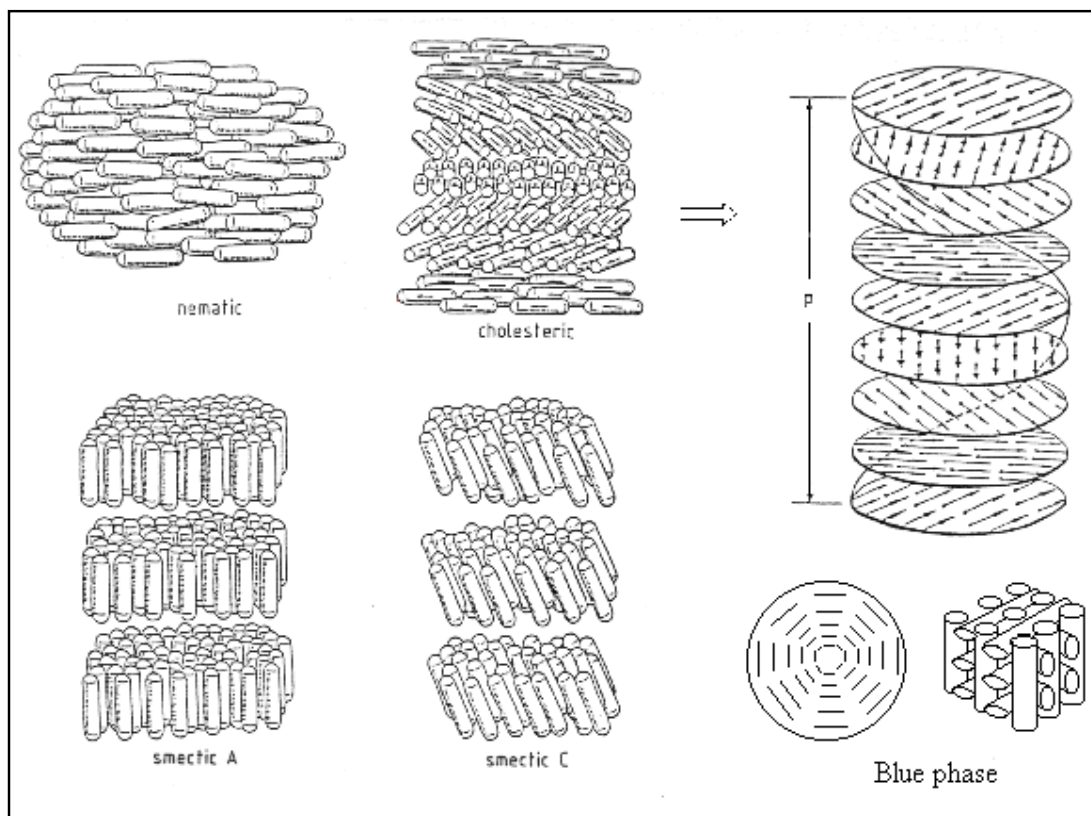


Figure 12. 桿狀型分子排列形式

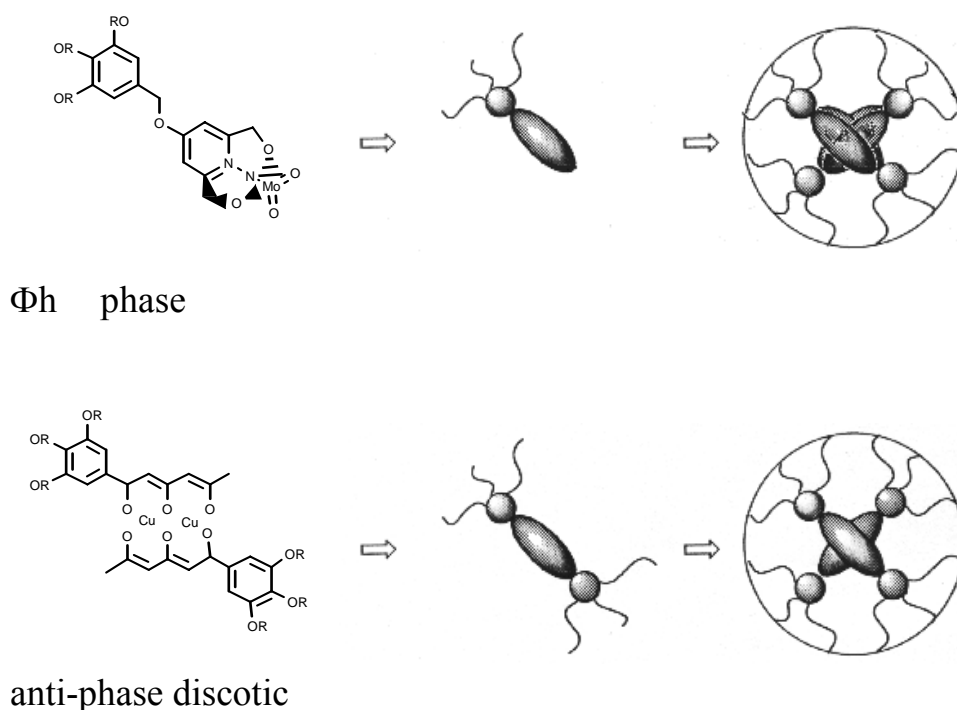
在這三種相中，向列相液晶 (nematic) 為最接近等方向性液體之中間相，亦即規律度最小，亂度最大的中間相，具有一度空間的規則

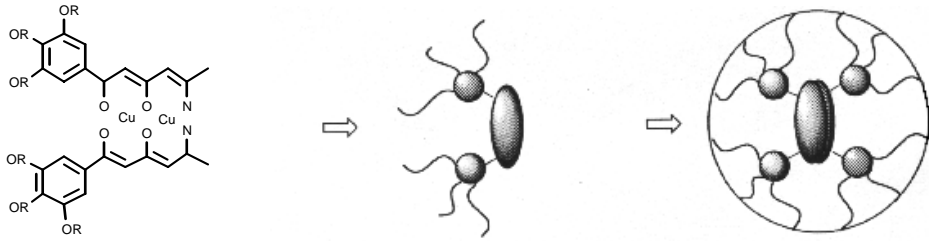


排列分子，主軸大致平行，分子間並無任何位置上的關係。由於配向容易，多數的顯示器元件都採用此類型液晶，是目前應用最為廣泛之一種液晶。層列相液晶 (smectic) 為一具有二度空間之層狀規則排列，分子除長軸大致平行外，更有著側邊的吸引力存在，導致形成分子並列為層。目前依基本結構可細分為  $S_A \sim S_K$  共 11 種層列相液晶；而字母順序則代表此液晶發現的先後順序。其中以  $S_A$  及  $S_c$  最為常見。膽固醇相液晶 (cholesteric) 此種液晶相是由多層且含有旋光性分子之向列型液晶所形成，各層分子漸次相差一角度而呈螺旋狀排列，分子軸方向轉  $360^\circ$  時之分子層厚度稱為螺距 (pitch)，其螺距會因溫度、壓力、電場與磁場之改變而作變化，具有儲存及溫度測定等應用，已可商品化。

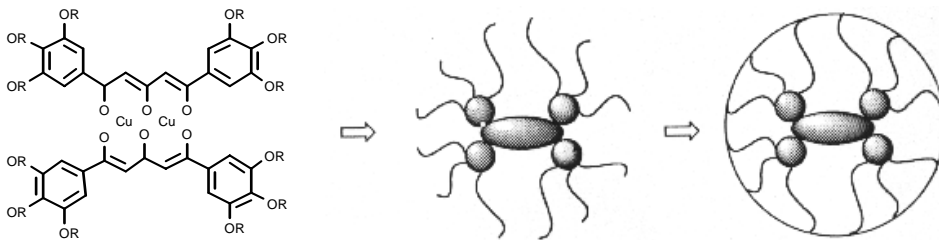
### (b) 盤狀 (disc kile) 液晶

西元 1977 年，第一個被合成即以 X-ray 粉末繞射鑑定出之有機盤狀液晶報導誕生，之後數年才陸續合成出無機盤狀液晶。由分析發現，無機盤狀液晶之基本化學結構可簡單表示成三種形式。(Fig. 13)





anti-phase discotic



discotic phase

Figure 13. 盤狀液晶之三種基本化學結構

Columnar  $\Phi_h$  phase; 分子單體形狀成角錐狀而非圓盤狀，利用不等數目分子與分子間之微弱之吸引力與排斥力旋轉排列成盤狀後，堆疊成筒狀。Anti-phase discotic; 分子單體形狀成半盤狀，利用分子與分子間之微弱吸引力與排斥力旋轉  $180^\circ$  形成圓盤狀後，二分子上下交錯互相堆疊成類似筒狀。Discotic phase; 分子單體形狀本身即成圓盤狀，利用分子與分子間之微弱吸引力，上下互相堆疊成筒狀 (Columnar)。其中有機分子之設計多為 discotic 形式，而 anti-phase discotic 及 columnar  $\Phi_h$  phase 形式，由於分子間吸引力需較強，因此無機盤狀液晶分子較有可能形成。

無機盤狀液晶所形成之筒狀堆疊，由筒和筒之間之排列方式可區分出三種不同之筒狀形式排列方式：(1)  $D_h$  : hexagonal phase (2) :  $D_r$  : rectangular phase 及 (3)  $N_D$  : nematic discotic phase。其分子排列如 Figure 14。

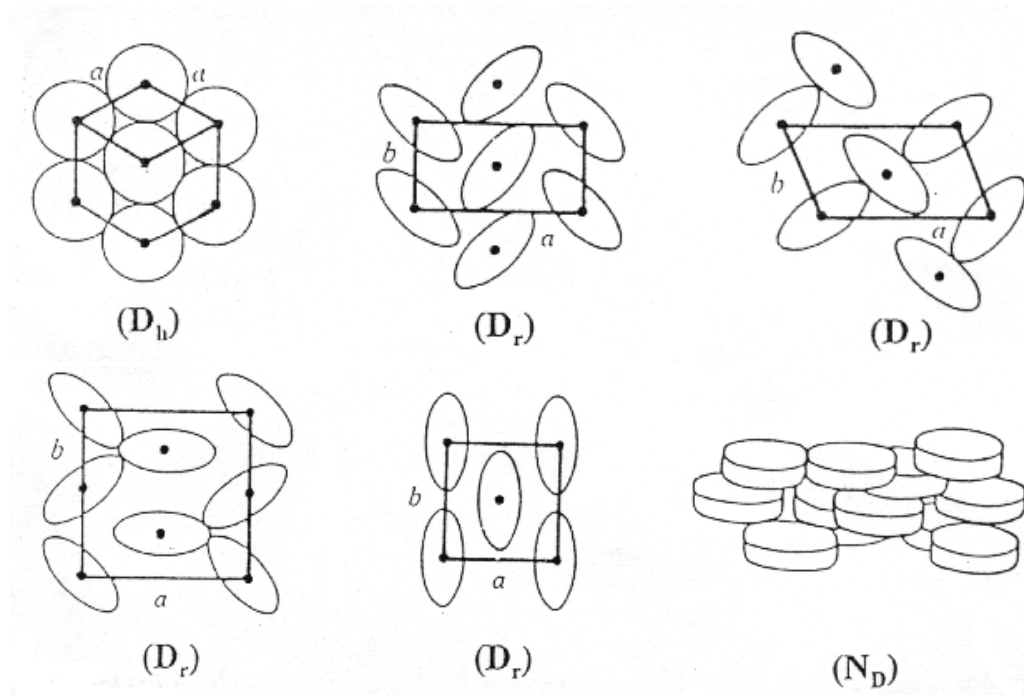


Figure 14. 盤狀液晶分子之筒狀排列

$D_h$ : 分子上下堆疊排列成筒狀，筒跟筒之間以六角形排列 (hexagonal)，而又層與層間堆疊距離不同，可細分為  $D_{ho}$  (ordered hexagonal phase) 和  $D_{hd}$  (disordered hexagonal phase) 如 Figure 14。 $D_{ho}$  指分子軸垂直方向形成層與層之堆疊間距相等者柱狀結構； $D_{hd}$  指分子軸垂直方向形成層與層之間堆積間距不相等之柱狀結構者稱之。 $D_r$  指分子軸以傾斜方向之柱狀結構，而柱狀結構彼此間依四邊形排列。 $N_D$  是指分子軸無法排列成為柱狀結構，以類似向列型般雜亂排列。

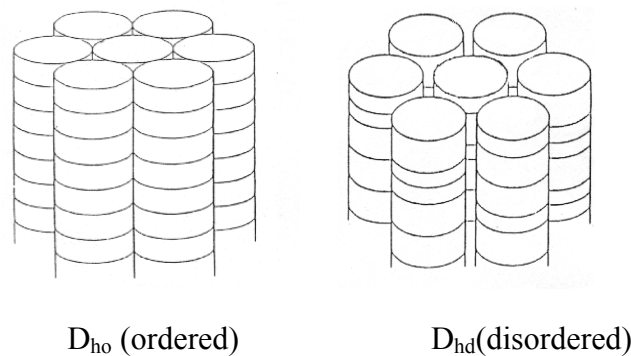


Figure 15. 盤狀液晶分子之細部排列形式

## 1.6 液晶之光電特性

依據液晶分子結構之特性及液晶相時所具有之基本現象，液晶具有以下數種特性。

1. 介電異向性 (dielectric anisotropy)：液晶分子中一般皆含有極性較大之末端基部份 (如：CN,F,Cl)，加上液晶分子的電子結構上，都是 $\sigma$ 鍵 ( $\sigma$ -bond)和 $\pi$ 鍵 ( $\pi$ -bond)互相兼間，使分子之電子有高效率及長距離移動能力，故分子在外加電場下會受誘導而產生感應偶極矩 (induced dipole)。表示方法為： $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ 。意即液晶分子之介電異向性定義為平行與垂直方向介電常數之差。 $\Delta\epsilon$ 對起始電壓有決定性影響。 $\Delta\epsilon$ 越大，起始電壓就越低。液晶之特點之一就是所需之操作電壓低。 $\Delta\epsilon$ 的正負號也決定該分子排列之方向； $\Delta\epsilon > 0$ 的液晶，分子主軸會與感應偶極矩平行，可用在平行配向； $\Delta\epsilon < 0$ 的，就只能用做垂直配向才能收到光電效應。目前發現之強介電性液晶 (FLC) 材料，分子具有強自發極化率 (spontaneous polarization)，因此分子排列方向能在電場控制下迅速改變，而達到快速顯示明暗效果。此外亦發現，金屬離子與配位基所產生偶極矩要比一般有機分子高出許多，就此觀點，無機液晶在強介電性液晶材料研究領域上，不失為一嶄新研發方向。
2. 電磁場效應：液晶排列之方向除受電場影響外，亦受磁場影響。在電場或磁場除去後，液晶會漸漸回復原有之排列方向，此段時間稱為應答時間 (response time)，而此時間之長短會影響顯示器明暗對比之程度，而此數值亦與液晶本性及液晶之厚度有關，故一般 LCD 中液晶之厚度皆控制在 5-10 $\mu\text{m}$  左右。
3. 黏滯性：液晶分子在外加作用力下分子轉動的反應速度與黏滯性之大小有關；黏度小，應答速度快。黏滯性取決於分子活化能、溫度及分子間的吸引力。一般而言，液晶分子長、胖、重黏滯性就大。故此亦是判斷液晶利用價值之重要指標，由於盤狀液晶分

子於形狀上的限制，其黏滯性相當大。

4. 曲彈性 (curvature elastic property)：彈性係數對液晶顯像之主要影響有二：(1) 起始電壓 (2) 反應時間。彈性係數大，則起始電壓也大，不過反應時間也加快。液晶之彈性常數取決於分子之結構、形狀及溫度；溫度增加，彈性常數迅速降低。
5. 折射率 (refractive index)：當一束非極化光通過一單軸晶體時，會形成兩束折射光，此種現象稱為雙折射 (birefringence)。極化方向與主平面垂直之光，稱之為正常光，其折射率為  $n_o$ ；極化方向與主平面平行之光，稱之為異常光，其折射率為  $n_e$ 。其定義由以下說明：

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = n_e - n_o$$

$$\Delta n = 0 \Rightarrow \text{liquid}; \Delta n \neq 0 \Rightarrow \text{crystal or liquid crystal (birefringence)}$$

液晶所以會有光學異向性，乃因分子具有極化異向性 (anisotropic polarizability) 所造成，與介電異向性之原因類似。而液晶之雙折射性質便是使液晶在液晶相時具有鮮明色澤之原因。

6. 流變性質：此乃針對 L.C Polymer 而言之性質。由於在液晶相時分子具有規則性之排列，可減少分子間之糾纏，故 L.C Polymer 較一般高分子材料黏度低，流變性質較高有利於模型之製成。

## 1.7 研究動機

在許多已被研究的旋光性兩性化合物中，醣類兩性化合物因為具有豐富的旋光基團且為生物可相容性所以一直為小分子之分子自組裝研究的題材。然而至目前為止，雖然已有許多對醣類小分子自組裝行為的研究被發表，但這些研究的方向均在探討改變醣類基團或尾端疏水端碳鏈未飽和碳數對最後自組裝所造成的影響，此外在其最基礎的分子自組裝過程機制的探討，雖都有所著墨卻大多為個別例子的討論，尚缺更多有系統的實驗論證。在此，我們有別於以往合成醣類兩性化合物的嚴苛反應條件，利用簡單的 Schiff-base 反應連接起具葡萄糖基的親水端與具有 alkoxyl group 的疏水端，形成一 rod-coil 分子，並藉由此一簡單的反應條件變化一系列不同碳鏈長度與碳鏈數目的疏水端，探討這許多未被發現過的疏水端變化對分子自組裝效應的影響，希望系統性的了解自組裝過程中分子的行為機制，期望能對分子自組裝科學領域提供更多有用的貢獻，並能更進一步的達到應用的目的。

因此，在合成出系列一的化合物後，在系列二中我們嘗試在分子中導入無機金屬材料，欲使分子呈現兼具親水、疏水、無機金屬等等的特質，使分子仍能保有分子自組裝的效應，形成特殊奈米結構，此時無機金屬被帶到奈米結構中，便很有可能可以進一步的運用這些無機材料的特性讓自組裝後的奈米結構更具應用的價值。

## 第二章 實驗部份

### 2.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Janssen、Lancaster、TCI 以及聯工公司，不經純化而直接使用。所有溶劑係購自六和或景明公司。無水無水四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF) 以鈉金屬乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。無水二氯甲烷(dichloromethane)則以氫化鈣乾燥，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。

### 2.2 儀器

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體或聚合物化學結構及物理特性，採用下列測試儀器：

#### 2.2.1 核磁共振光譜儀 ( Nuclear Magnetic Resonance , NMR )

使用 Varian-300 MHz 核磁共振儀。其中以 d-chloroform 為溶劑，氫譜以 tetramethylsilane 作為  $\delta = 0.00$  ppm 為內部基準，化學位移單位為 ppm。光譜資料中：符號 s 表示單峰 (singlet)，d 表示二重峰 (doublet)，t 表示三重峰 (triplet)，q 表示四重峰 (quartet)，m 表示多重峰 (multiplet)。

#### 2.2.2 偏光顯微鏡系統 (Polarizing Optical Microscope , POM)

使用 Zeiss Axiophot 型光學顯微鏡。放大倍率為 200 倍，配備照相系統，並使用 Mettler FP82 型控溫器及 FP90 型控溫系統。在使用上

必須配合熱工作臺使用，其原理為將樣品置於上下垂直的偏光板中，當樣品雙折射性(如固相及液晶相)，其能將入射光之光軸偏折，而顯示出紋理圖，由此可知其具有雙折射性質。再加上在此溫度的樣品如果具有流動性則此樣品可能就具有液晶性質。我們也可利用 POM 中所得的紋理圖來判別何種形式的液晶。

### 2.2.3 微差掃描卡計( Differential Scanning Calorimeter , DSC )

使用 Perkin-Elmer Pyris Diamond DSC 及內建冷卻系統提供低溫環境。實驗時秤取樣品 2~5 mg，加熱及冷卻掃描速率分別為 20 °C/min 及 40 °C/min，其原理乃紀錄樣品發生相變化時所產生之吸熱或放熱的溫度及熱焓之變化。熱向性液晶其液晶相是界於固、液相間，所以不論是吸熱或放熱過程中，在 DSC 圖譜中會有至少兩根訊號出現，這表示固相-液相間的轉換。所以我們可以由 DSC 圖譜中得知液晶相的範圍及其熱焓的變化。

### 2.2.4 熱重分析儀( Thermal Gravimetric Analyzer , TGA )

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 2~10 mg，樣品之加熱速率為 10 °C/min，範圍從 50 °C ~ 750 °C，並在氮氣流量 100 mL/min 下測量其熱裂解情形。

### 2.2.5 傅立業紅外光光譜儀鑑定

使用 Perkin Elmer instruments Spectrum One 光譜儀。固體樣品與



溴化鉀粉末混合壓片；或者將樣品溶於溶劑中，滴到溴化鉀 (KBr) 鹽片上，等溶劑揮發後即可掃描光譜。解析度：32 波數( $\text{cm}^{-1}$ )，範圍 400 ~ 4000 波數( $\text{cm}^{-1}$ )。

## 2.2.6 紫外線與可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

使用 HP 8453 型 UV-Visible 光譜儀。用以偵測樣品之吸收光譜，量測時樣品以溶劑溶解後置於石英盒內，或直接旋轉塗佈成膜於石英玻璃表面上量測。光譜單位為 nm。

## 2.2.7 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)

係使用 JEOL 2000-EX 型電子顯微鏡，於 120.0 KV 的加速電壓，放大倍率為 100 K 下，配合鍍碳銅網做 holder，觀察樣品自組裝後的形態。



## 2.2.8 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field-emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)

使用 JEOL JSM-6700F 型電子顯微鏡，加速電壓 0.5-1 KeV，sample 滴於蓋玻片上乾燥，配合 Pd sputtering，觀察自組裝後表面的影像。

## 2.3 合成部分

本研究總共合成三個系列之兩性含醣液晶化合物，其合成步驟如 scheme1-scheme3 所示。第一系列包含有末端 7-16,18,22 與 30 個碳鏈之化合物 3a-3m 以及苯環含雙烷氧基( $n=11$ )及三烷氧基取代之化合物 5a 和 5b。第二系列則是末端含 ferrocene 錯合物之化合物 8。第三系列則是含有紫外光可交聯之桂皮酸酯(cinnamate)團基之化合物 10，

目的是希望能在此類兩性化合物自組裝生成奈米螺旋結構後，藉由簡單的 UV 光照聚合使這些特殊的奈米結構具有更強的機械性質以達到可以應用的目的。

### 2.3.1 化合物 1a~1m 的合成

化合物 1a-1m 之合成係由 4-hydroxybenzaldehyde 與 alkyl bromide 經醚化而得，以化合物 1e 為例說明如下：

#### 4-(Undecanyl-1-oxy)benzaldehyde (1e)

於乾燥的 250ml 雙頸瓶中置入 4-hydroxybenzaldehyde (3 g, 24.6 mmol),  $K_2CO_3$  (8.4 g, 61.5 mmol) 與 KI (0.05 g, 0.3 mmol) 再加入 150 ml 丙酮，此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流，半小時後再以加液漏斗緩慢加入 11-bromoundecane (6.36 g, 27.1 mmol) 並繼續通氮氣加熱迴流反應 12 小時。將反應鍋冷卻至室溫，過濾分離固態鹽類得到澄清溶液，經濃縮後得到油狀粗產物，再以管柱層析 (silica gel, EtOAc/n-hexane 1:5) 為沖提液純化後得到澄清淡黃色油狀物，6.1g，產率 90%。

Yield 90%,  $^1H$  NMR(d-Chloroform):  $\delta$  9.83(s, 1H), 7.77(d, 2H,  $J$  6.3 Hz), 6.95(d, 2H,  $J$  8.4 Hz), 3.99(t, 2H, 6.6Hz), 1.77(m, 2H), 1.41(m, 16H), 0.85(t, 3H, 6.6Hz).  $^{13}C$  NMR(d-Chloroform):  $\delta$  190.80, 163.18, 132.95, 130.92, 114.90, 68.45, 31.79, 29.72, 29.55, 28.90, 28.72, 26.57, 25.87, 22.65, 14.16

#### 3,4-Di(undecanyl-1-oxy)benzaldehyde(4a)

3,4 雙取代的醚化過程與 1e 相似，反應當量如下 3,4-dihydroxybenzaldehyde (2 g, 14.49 mmol),  $K_2CO_3$  (8.8 g, 65.2 mmol) 與 KI (0.05 g, 0.3 mmol) 以丙酮為溶劑在氮氣系統下加熱迴流半小時

之後加入 11-bromoundecane(8.17 g, 34.77 mmol)並繼續通氮氣加熱迴流 48 小時。反應冷卻後，溶液經抽濾與濃縮後可以得到粗固體產物，之後再以乙酸乙酯與甲醇 3:1 混合溶劑做再結晶可得到白色純化後的產物。 Yield 90%,  $^1\text{H}$  NMR(d-Chloroform):  $\delta$  9.92(s, 1H), 7.42(d, 1H,  $J$  7.5 Hz), 7.39(s, 1H), 6.95(d, 1H,  $J$  7.8 Hz), 4.07(m, 4H), 1.85(m, 4H), 1.42(m, 32H), 0.87(t, 6H, 6.9Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR(d- Chloroform):  $\delta$  190.82, 163.18, 132.95, 130.91, 123.82, 112.57, 111.42, 68.43, 31.79, 29.72, 29.55, 28.90, 28.72, 26.57, 25.87, 22.65, 14.16

### **3,4,5-Tri(undecanyl-1-oxy)benzaldehyde(4b)**

反應過程如上述，2,3,4-trihydroxybenzaldehyde (1g, 6.49mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (5.7g, 42.2mmol) 與 KI (0.05g, 0.3 mmol)置於 500ml 雙頸瓶並以丙酮做溶液加熱攪拌充分混合，氮氣系統下反應迴流半小時，之後再緩慢加入 11-bromoundecane(5.33g, 22.71mmol) 並繼續於氮氣系統加熱迴流 72 小時。反應冷卻後，抽濾除去固體鹽類，收濾液再以旋轉濃縮抽乾溶劑，得固體粗產物，純化過程以乙酸乙酯與甲醇 5:1 之混合溶劑做再結晶得白色固體。

Yield 80%,  $^1\text{H}$  NMR(d-Chloroform):  $\delta$  9.88(s, 1H), 7.45(s, 2H), 4.03(m, 6H), 1.87(m, 6H), 1.42(m, 48H), 0.87(t, 9H, 6.9Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR(d-Chloroform):  $\delta$  190.83, 154.11, 143.27, 128.20, 106.25, 68.50, 68.15, 31.79, 29.72, 29.55, 28.90, 28.72, 26.57, 25.87, 22.65, 14.16

## **2.3.2 化合物 2 之合成**

### **(4-Aminophenyl)- $\alpha$ -D-glucopyranoside(2)**

將(4-nitrophenyl)- $\alpha$ -D-glucopyranoside(0.5 g, 1.66 mmol)置於 100ml 雙頸瓶中並加入催化量之 Pd/C(10%) (1mg)，配製 THF/水(9:1) 25ml 當作溶劑，於室溫下攪拌，灌高濃度(90%)之氫氣球(約

1.5L)以玻璃閘接頭接於雙頸瓶之一口控制氫氣導入的量，雙頸瓶另一瓶口以血清塞封住並插上一小針頭做氫氣出口用，控制氫氣流出速度約 1mL/s，反應時間約為 3 小時，反應過程以 TLC 片追蹤產物生成度，TLC 片沖提液為 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH(3:1)，新生的產物點會在起始物點下方隨著反應時間增加而越來越濃，此一反應為高產率且乾淨的反應，當反應完成後以濾紙過濾 Pd/C 兩次，得澄清濾液，旋轉濃縮抽乾並於真空系統下續抽 2 小時得白色產物。

<sup>1</sup>H NMR(d-DMSO):  $\delta$  6.76(d, 2H, *J* 6.3), 6.44(d, 2H, *J* 4.5 Hz), 5.04(m, 1H), 4.90(m, 2H), 4.82(d, 1H, *J* 4.8Hz), 4.67(s, 2H), 4.44(m, 1H), 3.57(m, 4H), 3.23(m, 1H), 3.10(m, 1H). <sup>13</sup>C NMR(d-DMSO):  $\delta$  149.06, 144.48, 119.45, 115.22, 100.23, 74.00, 73.85, 72.49, 70.82, 61.47.

### 2.3.3 化合物 3a~3m, 5a 與 5b 之合成

化合物 3a-3m, 5a 與 5b 之合成步驟相同，以 compound 3e 之合成為例，說明如下：將氫化完成之(4-amino-phenyl)- $\alpha$ -D-glucoopyranoside (2) (0.27 g, 1 mmol)與 4-(undecanyl-1-oxy)benzaldehyde (1e) (0.27 g, 1 mmol)置於 100ml 雙頸瓶中，以乾燥過之無水 THF 30ml 作為溶劑，在氫氣下加熱攪拌迴流，因醣類化合物在純 THF 溶劑下溶解度很差，故為使其溶解得勻相反應，必須加入數滴 DMSO 以幫助溶解，但因 DMSO 含許多的水並且乾燥不易，而 Schiff-base 反應在有水條件下為可逆反應，故需控制在能達到完全溶解之最少量，反應溫度 70°C 反應時間約一天，並以 TLC 片追蹤反應完成度，新生成的產物點會落於兩反應物點的中間，若一天後反應物仍未完全反應，則將反應鍋冷卻後以旋轉濃縮儀抽乾溶液，並以真空系統續抽 3 小時以除去過多的水，之後再加入純的 THF 溶液再通以高氮繼續反應半天可得較高的產率。收反應時先將反應鍋冷卻至室溫，再以旋轉濃縮儀將鍋內溶劑抽至剩約 5ml 後在室溫下以磁石快速攪拌並加入大量的冰去離子

水( 50ml)，此時 Schiff-base 粗產物會懸浮在水中，以抽氣過濾可以除去 DMSO 與未反應之醣類，收集固體產物後置於真空系統下抽乾得粗產物，純化過程是將粗產物收集置於 50ml 錐形瓶中，並以純的 EA 25ml 為溶劑加熱攪拌至沸騰，在接近 EA 沸點時產物會完全溶解，此時須以濾紙趁熱過濾除去不溶物得澄清濾液，將熱濾液靜置於室溫下再結晶可得白色沉澱物，再次抽氣移除溶於 EA 之未反應醣類，過濾收集白色固體可得純化後之產物。

#### **4-(Heptyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside(3a)**

$^1\text{H}$  NMR(d-DMSO):  $\delta$  8.51(s, 1H), 7.82(d, 2H,  $J$  8.7 Hz), 7.22(d, 2H,  $J$  9 Hz), 7.11(d, 2H,  $J$  8.7Hz), 7.03(d, 2H,  $J$  8.7Hz), 5.36(d, 1H,  $J$  3.3Hz), 5.09(d, 1H,  $J$  6.3Hz), 4.99(d, 1H,  $J$  5.7Hz), 4.95(d, 1H,  $J$  5.1Hz), 4.50(t, 1H,  $J$  5.1Hz), 3.99(t, 2H,  $J$  6.6Hz), 3.58-3.54(m, 2H), 3.47(d, 1H,  $J$  8.4Hz), 3.18(m, 1H), 1.70(q, 2H,  $J$  6.9), 1.37(m, 8H), 0.84 (t, 3H,  $J$  6.9Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR(d-DMSO):  $\delta$  160.66, 157.83, 154.96, 145.28, 129.74, 128.49, 121.54, 117.14, 114.16, 97.80, 73.24, 72.59, 71.15, 69.45, 67.20, 60.22, 30.82, 28.51, 28.31, 28.20, 28.13, 25.01, 21.64, 13.50. ESI mass: 473.24 ; elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NO}_7$  (473.24): C 65.94, H 7.45, N 2.96; found: C 64.51, H 7.91, N 2.99.

#### **4-(Octyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside(3b)**

$^1\text{H}$  NMR(d-DMSO):  $\delta$  8.51(s, 1H), 7.83(d, 2H,  $J$  9 Hz), 7.22(d, 2H,  $J$  9 Hz), 7.11(d, 2H,  $J$  8.7Hz), 7.03(d, 2H,  $J$  8.7Hz), 5.35(d, 1H,  $J$  3.9Hz), 5.06(d, 1H,  $J$  6.3Hz), 4.98(d, 1H,  $J$  5.7Hz), 4.96(d, 1H,  $J$  5.1Hz), 4.48(t, 1H,  $J$  5.1Hz), 3.99(t, 2H,  $J$  6.6Hz), 3.58-3.54(m, 2H), 3.47(d, 1H,  $J$  8.4Hz), 3.18(m, 1H), 1.71(m, 2H), 1.27(m, 10H), 0.84(t, 3H,  $J$  6.9Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR(d-DMSO):  $\delta$  161.83, 158.99, 156.12, 146.45, 130.90, 129.66,

122.69, 118.32, 115.34, 98.99, 74.41, 73.76, 72.32, 70.65, 68.37, 61.39, 31.92, 29.42, 29.35, 29.28, 26.18, 22.78, 14.66. ; elemental analysis calcd (%) for C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>7</sub> (487.26): C 66.51, H 7.65, N 2.87; found: C 66.29, H 7.66, N 2.70.

#### **4-(Nonyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside(3c)**

<sup>1</sup>H NMR(d-DMSO):  $\delta$  8.51(s, 1H), 7.82(d, 2H, *J* 9 Hz), 7.22(d, 2H, *J* 9 Hz), 7.08(d, 2H, *J* 6.6Hz), 7.01(d, 2H, *J* 8.7Hz), 5.35(d, 1H, *J* 3.6Hz), 5.07(d, 1H, *J* 6.3Hz), 4.99(d, 1H, *J* 5.7Hz), 4.95(d, 1H, *J* 4.8Hz), 4.49(t, 1H, *J* 5.1Hz), 4.01(t, 2H, *J* 6.3Hz), 3.58-3.53(m, 2H), 3.47(d, 1H, *J* 8.4Hz), 3.19(m, 1H), 1.70(q, 2H, *J* 7.2), 1.37(m, 12H), 0.83(t, 3H, *J* 6.9Hz). <sup>13</sup>C NMR(d-DMSO):  $\delta$  160.66, 157.82, 154.96, 145.28, 129.74, 128.49, 121.54, 117.15, 114.15, 97.81, 73.24, 72.60, 71.15, 69.46, 67.20, 60.22, 30.78, 28.14, 27.99, 24.99, 21.61, 13.50. ESI mass: 501.27; elemental analysis calcd (%) for C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>7</sub>: C 67.04, H 7.84, N 2.79; found: C 67.07, H 7.69, N 2.9.

#### **4-(Decyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside(3d)**

<sup>1</sup>H NMR(d-DMSO):  $\delta$  8.51(s, 1H), 7.83(d, 2H, *J* 8.7 Hz), 7.22(d, 2H, *J* 9 Hz), 7.11(d, 2H, *J* 8.7Hz), 7.03(d, 2H, *J* 8.7Hz), 5.35(d, 1H, *J* 3.9Hz), 5.06(d, 1H, *J* 6.3Hz), 4.98(d, 1H, *J* 5.7Hz), 4.96(d, 1H, *J* 5.1Hz), 4.49(t, 1H, *J* 5.4Hz), 4.01(t, 2H, *J* 6.6Hz), 3.60-3.54(m, 2H), 3.48(d, 1H, *J* 8.4Hz), 3.18(m, 1H), 1.71(m, 2H), 1.27(m, 14H), 0.84(t, 3H, *J* 6.9Hz). <sup>13</sup>C NMR(d-DMSO):  $\delta$  161.82, 158.98, 156.12, 146.45, 130.89, 129.66, 122.69, 118.31, 115.34, 98.99, 74.41, 73.76, 72.32, 70.64, 68.37, 61.39, 31.99, 29.69, 29.65, 29.45, 29.40, 29.27, 26.16, 22.79, 14.66. elemental analysis calcd (%) for C<sub>29</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>7</sub> (515.29): C 67.55, H 8.01, N 2.72;

found: C 67.37, H 8.01, N 2.49.

**4-(Undecyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside(3e)**

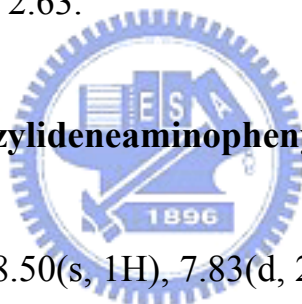
$^1\text{H}$  NMR(d-DMSO):  $\delta$  8.49(s, 1H), 7.82(d, 2H,  $J$  9 Hz), 7.20(d, 2H,  $J$  9 Hz), 7.10(d, 2H,  $J$  6.9Hz), 7.02(d, 2H,  $J$  8.1Hz), 5.33(d, 1H,  $J$  3.6Hz), 5.05(d, 1H,  $J$  6.3Hz), 4.97(d, 1H,  $J$  5.7Hz), 4.92(d, 1H,  $J$  4.8Hz), 4.48(t, 1H,  $J$  5.1Hz), 4.00(t, 2H,  $J$  6.0Hz), 3.59-3.53(m, 2H), 3.45(d, 1H,  $J$  8.4Hz), 3.18(m, 1H), 1.69(q, 2H,  $J$  7.2), 1.38(m, 16H), 0.82(t, 3H,  $J$  6.3Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR(d-DMSO):  $\delta$  160.66, 157.82, 154.96, 145.28, 129.74, 128.48, 121.54, 117.15, 114.16, 97.81, 73.24, 72.60, 71.15, 69.46, 67.20, 60.22, 30.78, 28.14, 27.99, 24.99, 21.61, 13.50. ESI mass: 529.30; elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{NO}_7$ : C 68.03, H 8.18, N 2.64; found: C 67.85, H 8.11, N 2.75.

**4-(Dodecy-1-loxy)benzylideneaminophenyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside(3f)**

$^1\text{H}$  NMR(d-DMSO):  $\delta$  8.51(s, 1H), 7.84(d, 2H,  $J$  8.4 Hz), 7.22(d, 2H,  $J$  5.4 Hz), 7.11(d, 2H,  $J$  8.7Hz), 7.03(d, 2H,  $J$  8.7Hz), 5.36(d, 1H,  $J$  3.9Hz), 5.06(d, 1H,  $J$  6.3Hz), 4.98(d, 1H,  $J$  5.4Hz), 4.96(d, 1H,  $J$  7.8Hz), 4.50(t, 1H,  $J$  5.4Hz), 3.99(t, 2H,  $J$  6.6Hz), 3.62-3.57(m, 2H), 3.48(d, 1H,  $J$  8.4Hz), 3.21(m, 1H), 1.70(m, 2H), 1.22(m, 18H), 0.84(t, 3H,  $J$  6.9Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR(d-DMSO):  $\delta$  161.82, 158.96, 156.13, 146.45, 130.89, 129.66, 122.67, 118.31, 115.32, 98.98, 74.40, 73.76, 72.32, 70.63, 68.35, 61.38, 31.99, 29.70, 29.67, 29.41, 29.26, 29.14, 22.79, 14.65. elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{NO}_7$ : C 68.48, H 8.34, N 2.58; found: C 68.65, H 8.30, N 2.43.

**4-(Tridecyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl-  $\alpha$  -D-glucopyranoside (3g)**

$^1\text{H}$  NMR(d-DMSO):  $\delta$  8.51(s, 1H), 7.84(d, 2H,  $J$  8.7 Hz), 7.22(d, 2H,  $J$  6.6 Hz), 7.11(d, 2H,  $J$  6.6Hz), 7.03(d, 2H,  $J$  9Hz), 5.36(d, 1H,  $J$  3.9Hz), 5.06(d, 1H,  $J$  6.0Hz), 4.98(d, 1H,  $J$  5.7Hz), 4.96(d, 1H,  $J$  7.8Hz), 4.48(t, 1H,  $J$  5.4Hz), 4.00(t, 2H,  $J$  6.6Hz), 3.62-3.54(m, 2H), 3.48(d, 1H,  $J$  8.4Hz), 3.20 (m, 1H), 1.73(m, 2H), 1.22(m, 20H), 0.84(t, 3H,  $J$  6.9Hz).  
 $^{13}\text{C}$  NMR(d-DMSO):  $\delta$  161.82, 158.96, 156.13, 146.45, 130.89, 129.66, 122.68, 118.31, 115.32, 98.99, 74.40, 73.76, 72.32, 70.64, 68.35, 61.38, 31.99, 29.75, 29.71, 29.67, 29.41, 29.27, 26.15, 22.79, 19.38, 14.65.  
elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{NO}_7$ : C 68.91, H 8.49, N 2.51; found: C 68.89, H 8.96, N 2.63.



**4-(Tetradecyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl-  $\alpha$  -D-glucopyranoside (3h)**

$^1\text{H}$  NMR(d-DMSO):  $\delta$  8.50(s, 1H), 7.83(d, 2H,  $J$  8.7 Hz), 7.21(d, 2H,  $J$  6.6 Hz), 7.11(d, 2H,  $J$  6.6Hz), 7.02(d, 2H,  $J$  9Hz), 5.35(d, 1H,  $J$  3.9Hz), 5.05(d, 1H,  $J$  6.0Hz), 4.97(d, 1H,  $J$  5.7Hz), 4.96(d, 1H,  $J$  7.8Hz), 4.47(t, 1H,  $J$  5.4Hz), 3.99(t, 2H,  $J$  6.6Hz), 3.62-3.53(m, 2H), 3.47(d, 1H,  $J$  8.4Hz), 3.19 (m, 1H), 1.73(m, 2H), 1.21(m, 22H), 0.84(t, 3H,  $J$  6.9Hz).  
 $^{13}\text{C}$  NMR(d-DMSO):  $\delta$  161.82, 158.96, 156.13, 146.45, 130.89, 129.67, 122.68, 118.31, 115.32, 98.99, 74.40, 73.75, 72.32, 70.64, 68.35, 61.38, 31.99, 29.75, 29.70, 29.67, 29.41, 29.33, 29.27, 26.15, 22.79, 19.38, 14.65. elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{NO}_7$ : C 69.32, H 8.64, N 2.45; found: C 69.49, H 8.46, N 2.30.

**4-(Pentadecyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl-  $\alpha$  -D-glucopyranoside**



**(3i)**

<sup>1</sup>H NMR(d-DMSO):  $\delta$  8.51(s, 1H), 7.83(d, 2H, *J* 8.7 Hz), 7.21(d, 2H, *J* 6.6 Hz), 7.11(d, 2H, *J* 6.6Hz), 7.03(d, 2H, *J* 9Hz), 5.34(d, 1H, *J* 3.9Hz), 5.07(d, 1H, *J* 6.0Hz), 4.98(d, 1H, *J* 5.7Hz), 4.96(d, 1H, *J* 7.8Hz), 4.48(t, 1H, *J* 5.4Hz), 4.00(t, 2H, *J* 6.6Hz), 3.60-3.52(m, 2H), 3.46(d, 1H, *J* 8.4Hz), 3.20 (m, 1H), 1.73(m, 2H), 1.20(m, 24H), 0.84(t, 3H, *J* 6.9Hz).  
<sup>13</sup>C NMR(d-DMSO):  $\delta$  161.82, 158.96, 156.13, 146.45, 130.89, 129.66, 122.68, 118.31, 115.32, 98.99, 74.41, 73.76, 72.32, 70.64, 68.35, 61.38, 31.99, 29.75, 29.71, 29.67, 29.54, 29.41, 29.33, 29.28, 26.15, 22.79, 19.38, 14.65. elemental analysis calcd (%) for C<sub>34</sub>H<sub>51</sub>NO<sub>7</sub> : C 69.71, H 8.78, N 2.39; found: C 69.66, H 8.67, N 2.30.

**4-(Hexadecyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl-  $\alpha$  -D-glucopyranoside**

**(3j)**

<sup>1</sup>H NMR(d-DMSO):  $\delta$  8.49(s, 1H), 7.83(d, 2H, *J* 8.7 Hz), 7.21(d, 2H, *J* 6.6 Hz), 7.10(d, 2H, *J* 6.6Hz), 7.02(d, 2H, *J* 9Hz), 5.35(d, 1H, *J* 3.9Hz), 5.05(d, 1H, *J* 6.0Hz), 4.98(d, 1H, *J* 5.7Hz), 4.95(d, 1H, *J* 7.8Hz), 4.47(t, 1H, *J* 5.4Hz), 3.98(t, 2H, *J* 6.6Hz), 3.60-3.52(m, 2H), 3.48(d, 1H, *J* 8.4Hz), 3.20 (m, 1H), 1.73(m, 2H), 1.20(m, 26H), 0.84(t, 3H, *J* 6.9Hz).  
<sup>13</sup>C NMR(d-DMSO):  $\delta$  161.82, 158.96, 156.13, 146.44, 130.89, 129.66, 122.68, 118.31, 115.33, 98.99, 74.40, 73.77, 72.32, 70.64, 68.35, 61.38, 31.99, 29.75, 29.71, 29.67, 29.54, 29.47, 29.41, 29.33, 29.27, 26.15, 22.79, 19.38, 14.65. elemental analysis calcd (%) for C<sub>33</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>7</sub>: C 70.09, H 8.91, N 2.34; found: C 69.95, H 8.78, N 2.21.

**4-(Octadecyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl-  $\alpha$  -D-glucopyranoside**

**(3k)**

<sup>1</sup>H NMR(d-DMSO):  $\delta$  8.51(s, 1H), 7.85(d, 2H, *J* 8.7 Hz), 7.22(d, 2H, *J* 6.6 Hz), 7.12(d, 2H, *J* 6.6Hz), 7.03(d, 2H, *J* 9Hz), 5.36(d, 1H, *J* 3.9Hz), 5.06(d, 1H, *J* 6.0Hz), 4.98(d, 1H, *J* 5.7Hz), 4.97(d, 1H, *J* 7.8Hz), 4.48(t, 1H, *J* 5.4Hz), 4.00(t, 2H, *J* 6.6Hz), 3.61-3.52(m, 2H), 3.48(d, 1H, *J* 8.4Hz), 3.20 (m, 1H), 1.73(m, 2H), 1.22(m, 30H), 0.84(t, 3H, *J* 6.9Hz).  
<sup>13</sup>C NMR(d-DMSO):  $\delta$  161.82, 158.96, 156.13, 146.45, 130.89, 129.66, 122.68, 118.31, 115.32, 98.99, 74.40, 73.77, 72.32, 70.64, 68.35, 61.38, 31.99, 29.75, 29.72, 29.67, 29.54, 29.47, 29.41, 29.32, 29.27, 29.23, 26.15, 22.79, 19.38, 14.65. elemental analysis calcd (%) for C<sub>37</sub>H<sub>57</sub>NO<sub>7</sub>: C 70.78, H 9.15, N 2.23; found: C 70.62, H 9.01, N 2.01.

**4-(Dcosdecyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl-  $\alpha$  -D-glucopyranoside (3l)**

<sup>1</sup>H NMR(d-DMSO):  $\delta$  8.51(s, 1H), 7.84(d, 2H, *J* 8.7 Hz), 7.23(d, 2H, *J* 6.6 Hz), 7.11(d, 2H, *J* 6.6Hz), 7.03(d, 2H, *J* 9Hz), 5.35(d, 1H, *J* 3.9Hz), 5.06(d, 1H, *J* 6.0Hz), 4.99(d, 1H, *J* 5.7Hz), 4.96(d, 1H, *J* 7.8Hz), 4.48(t, 1H, *J* 5.4Hz), 4.02(t, 2H, *J* 6.6Hz), 3.62-3.53(m, 2H), 3.48(d, 1H, *J* 8.4Hz), 3.20 (m, 1H), 1.73(m, 2H), 1.20(m, 38H), 0.84(t, 3H, *J* 6.9Hz).  
<sup>13</sup>C NMR(d-DMSO):  $\delta$  161.82, 158.96, 156.13, 146.45, 130.89, 129.66, 122.68, 118.31, 115.32, 98.99, 74.40, 73.76, 72.32, 70.64, 68.35, 61.38, 31.99, 29.75, 29.72, 29.67, 29.63, 29.54, 29.47, 29.41, 29.32, 29.27, 29.23, 26.15, 22.79, 19.38, 14.65. elemental analysis calcd (%) for C<sub>41</sub>H<sub>65</sub>NO<sub>7</sub>: C 72.00, H 9.58, N 2.05; found: C 72.32, H 9.48, N 1.92.

**4-(Triacontandecyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl-  $\alpha$  -D-glucopyranoside (3m)**

<sup>1</sup>H NMR(d-DMSO):  $\delta$  8.51(s, 1H), 7.83(d, 2H, *J* 8.7 Hz), 7.22(d, 2H, *J*

6.6 Hz), 7.12(d, 2H, *J* 6.6Hz), 7.02(d, 2H, *J* 9Hz), 5.36(d, 1H, *J* 3.9Hz), 5.06(d, 1H, *J* 6.0Hz), 4.98(d, 1H, *J* 5.7Hz), 4.95(d, 1H, *J* 7.8Hz), 4.48(t, 1H, *J* 5.4Hz), 4.00(t, 2H, *J* 6.6Hz), 3.62-3.53(m, 2H), 3.48(d, 1H, *J* 8.4Hz), 3.20 (m, 1H), 1.73(m, 2H), 1.22(m, 36H), 0.84(t, 3H, *J* 6.9Hz). <sup>13</sup>C NMR(d-DMSO): δ 161.82, 158.96, 156.13, 146.45, 130.89, 129.66, 122.68, 118.31, 115.32, 98.99, 74.40, 73.76, 72.32, 70.64, 68.35, 61.38, 31.99, 29.75, 29.72, 29.67, 29.63, 29.59, 29.54, 29.50, 29.45, 29.41, 29.32, 29.27, 29.23, 29.20, 29.17, 29.10, 26.15, 22.79, 19.38, 14.65.

**3,4-Di-(undecanyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl- α -D- gluco-  
-pyranoside (5a)**

<sup>1</sup>H NMR(d-DMSO): δ 8.45(s, 1 H), 7.48(s, 1H), 7.37(d, 1H, *J* 8.1 Hz), 7.20(d, 2H, *J* 9 Hz), 7.10(d, 2H, *J* 6.6Hz), 6.99(d, 1H, *J* 8.4Hz), 5.35(d, 1H, *J* 3.6Hz), 5.06(d, 1H, *J* 6.3Hz), 4.99(d, 1H, *J* 5.7Hz), 4.94(d, 1H, *J* 5.1Hz), 4.48(t, 1H, *J* 5.7Hz), 3.95(t, 4H, *J* 6.0Hz), 3.59-3.53(m, 2H), 3.45(d, 1H, *J* 8.4Hz), 1.66(m, 4H), 1.40(m, 4H), 1.20(m, 28H), 0.81(t, 6H, *J* 6.3Hz). <sup>13</sup>C NMR(d-DMSO): δ 158.45, 156.22, 151.46, 145.72, 129.25, 123.65, 121.75, 117.65, 112.65, 111.31, 98.33, 73.70, 73.07, 71.64, 69.92, 68.31, 60.69, 40.33, 40.06, 39.78, 39.50, 39.22, 38.94, 38.66, 35.15, 30.44, 29.18, 29.15, 29.11, 28.91, 28.83, 28.75, 27.22, 25.65, 22.14, 21.81, 6.84. ESI mass: 699.47; elemental analysis calcd (%) for C<sub>41</sub>H<sub>65</sub>NO<sub>8</sub> (699.47): C 70.35, H 9.36, N 2.0; found: C 70.33, H 9.32, N 2.35.

**3,4,5-Tri-(undecyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl-α-D-gluco-  
pyranoside (5b)**

<sup>1</sup>H NMR(d-CDCl<sub>3</sub>): δ 8.14(s, 1 H), 7.06(m, 2H), 7.04(m, 2H), 6.98(s,

2H), 5.45(s, 1H), 4.03(m, 6H), 4.00-3.82(m, 6H), 3.82-3.63(m, 4H), 1.73(m, 6H), 1.43(m, 6H), 1.24(m, 42H), 0.84(m, 9H).  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  159.76, 155.06, 153.74, 153.60, 147.09, 141.39, 131.65, 131.31, 122.37, 117.92, 108.06, 107.16, 98.82, 73.87, 73.73, 72.58, 69.45, 69.34, 32.16, 30.66, 30.16, 29.91, 29.74, 29.64, 29.61, 29.47, 26.42, 26.29, 22.92, 14.33

### 2.3.4 含 ferrocene 化合物 8 的合成

此部分的合成步驟大致與系列一相同，不同的是我們在此先以 4-hydroxybenzoaldehyde 與 11-bromo-1-undecanol 醚化形成 4-undecanoloxylbenzoaldehyde，之後再與 ferrocene carboxylic acid 酯化形成 compound 7，最後再與 compound 2 進行 Schiff base 反應得具有 ferrocene 的兩性化合物 compound 8。



#### 4-(11-Ferrocenoyloxy-undecanyl-1-oxy)-benzoaldehyde(7)

取 ferrocene carboxylic acid (2.26g, 9.8mmol)，4-(11hydroxyundecanyl-1-oxy)-benzoaldehyde (4.49g, 8.9mmol)，dimethylamino pteridine (DMAP) (0.22g, 1.8mmol) 置於一乾燥過 250ml 雙頸瓶中，以 100ml 無水 THF 溶解後室溫下攪拌並通以高純度氮氣半小時，之後加入溶於 20ml 無水 THF 之 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (4.23g, 20.9mmol)，持續通氮氣並室溫攪拌一天。反應過程以 TLC 片追蹤反應完成度，收反應時先將 THF 旋轉濃縮至乾，之後加入 ethyl acetate 攪拌後重力過濾以除去不溶鹽類，收濾液再度濃縮後以管柱層析(EA/hexane 1:10)純化，得油狀橘紅色產物。

$^1\text{H}$  NMR( $d$ -DMSO):  $\delta$  9.85(s, 1H), 7.82(d, 2H,  $J$  8.7 Hz), 6.98(d, 2H,

$J$  8.7Hz), 4.79(d, 2H,  $J$  1.5Hz), 4.37(d, 2H,  $J$  2.1Hz), 4.19(t, 2H,  $J$  3.0Hz), 4.01(t, 2H,  $J$  6.6Hz), 1.71(m, 2H), 1.23(m, 10H), 0.84(t, 4H,  $J$  6.9).

#### **4-(11-Ferrocenyloxy-undecanyl-1-oxy)-benzylideneaminophenyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside(8)**

取 4-(Undecylcarboxylate-ferrocenoxy)-benzaldehyde (0.5g, 0.9mmol), (4-amino-phenyl)- $\alpha$ -D-glucopyranoside (2) (1 mmol) 置於 100ml 雙頸瓶中，以乾燥過之無水 THF 30ml 作為溶劑，在高純度氮氣系統下加熱攪拌迴流，並加入數滴 DMSO 以幫助溶解，反應溫度 70°C 反應時間約一天，並以 TLC 片追蹤反應完成度，新生成的產物點會落於兩反應物的點中間，若一天後反應物仍未完全反應，則將反應鍋冷卻後以旋轉濃縮機抽乾溶液，並以真空系統續抽 3 小時以除去過多的水，之後再加入純的 THF 溶液再以高氮繼續反應半天可得較高的產率。收反應時先將反應鍋冷卻至室溫，再以旋轉濃縮儀將鍋內溶劑抽至剩約 5ml 後，在室溫下以磁石快速攪拌並加入大量的冰去離子水(50ml)，此時粗產物呈現黏稠狀懸浮在水中，將整個混合水溶液靜置於冰箱中冷卻半天使粗產物凝固並快速過濾，收集固體產物後置於真空系統下抽乾得粗產物，純化過程是將粗產物收集置於 50ml 錐形瓶中，並以 EA/hexane(1:9) 為溶劑加熱攪拌並重力過濾，將熱濾液靜置於室溫冷卻後置於冰箱再沉澱，再次抽氣移除溶液，反覆純化步驟得橘紅色固體，此一 compound 純化不易，需多次反覆純化步驟可得較純之產物，產率 30%。

$^1\text{H NMR}$ (d-DMSO):  $\delta$  8.52(s, 1H), 7.84(d, 2H,  $J$  8.7 Hz), 7.22(d, 2H,  $J$  8.7Hz), 7.12(d, 2H,  $J$  8.7 Hz), 7.04(d, 2H,  $J$  8.7 Hz), 5.33(d, 1H,  $J$  3.6Hz), 5.05(d, 1H,  $J$  6.3Hz), 4.97(d, 1H,  $J$  5.7Hz), 4.92(d, 1H,  $J$  4.8Hz), 4.73(d, 2H,  $J$  1.5Hz), 4.47(d, 2H,  $J$  2.1Hz), 4.19(t, 2H,  $J$  3.0Hz), 4.01(t,

2H, *J* 6.6Hz), 3.59-3.53(m, 2H), 1.73(m, 2H), 1.21(m, 10H), 0.84(t, 4H, *J* 6.9). ESI mass: 759, elemental analysis calcd (%) for C<sub>43</sub>H<sub>51</sub>NO<sub>9</sub> (675.34): C 69.31, H 7.31, N 2.07; found: C 69.25, H 7.17, N 1.95.

### 2.3.5 含 cinnamate group 化合物 10 的合成

在此先以 4-hydroxybenzoaldehyde 與 11-bromo-1-undecanol 醚化形成 4-(undecany-1-oxy)-benzaldehyde，之後再與 cinnamyl chloride 酯化形成 compound 9，最後再與 compound 2 進行 Schiff base 反應得具有 cinnamate group 的兩性化合物 compound 10。

#### 4-(11-Cinnamoyloxy-undecanyl-1-oxy) benzaldehyde(9)

取 4-(undecany-1-oxy)-benzaldehyde (4.49 g, 8.9 mmol) 置於一乾燥過 250ml 雙頸瓶中，cinnamyl chloride (1.63 g, 9.8 mmol) 以 100ml 無水 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 稀釋後室溫下注入含 4-undecanoloxy-benzaldehyde 之雙頸瓶中，攪拌並通以高純度氮氣半小時，室溫攪拌一天。反應過程以 TLC 片追蹤反應完成度，收反應時先將溶液旋轉濃縮至乾，之後以管柱層析(EA/Hexane 1:5)純化，得白色產物。

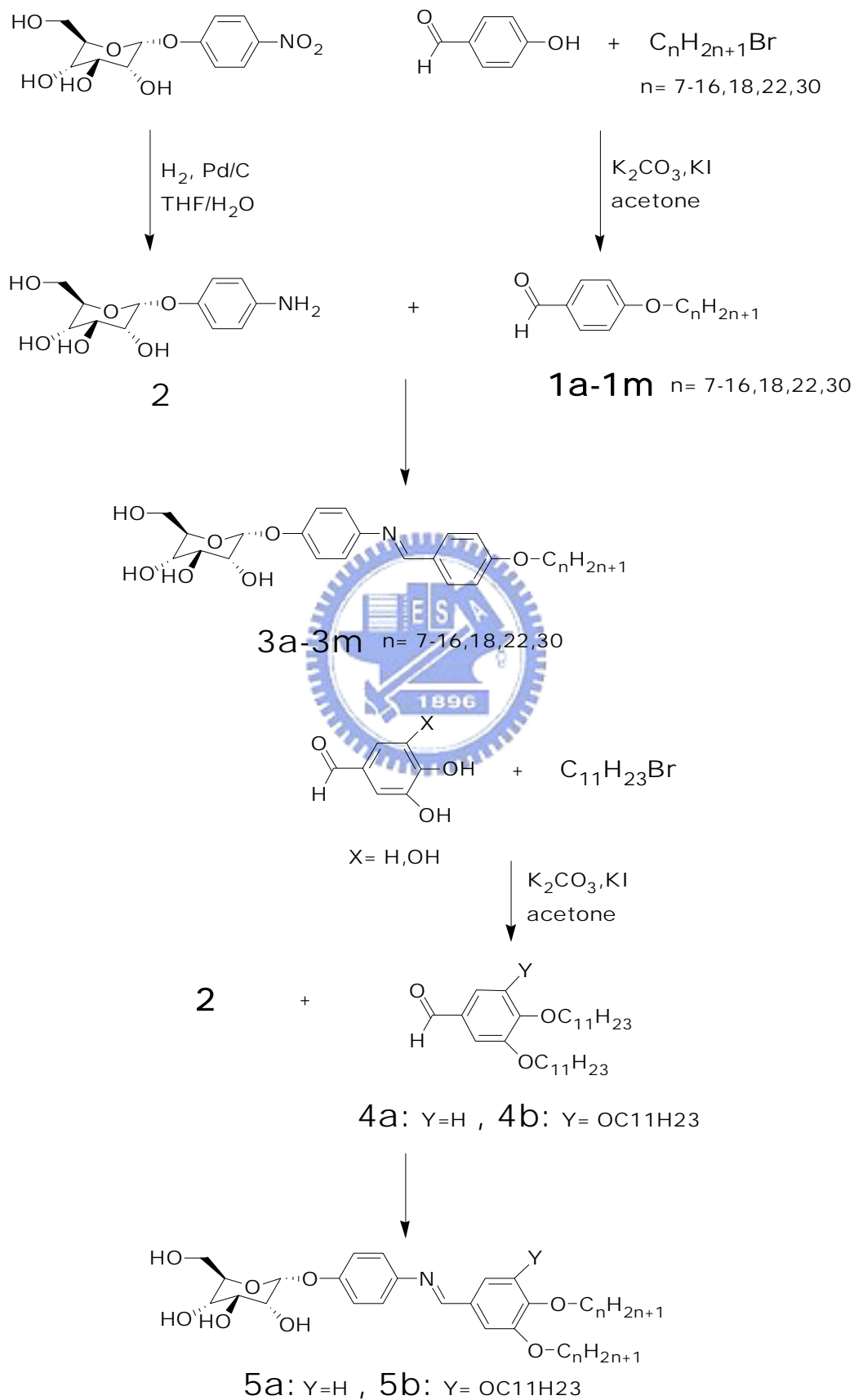
<sup>1</sup>H NMR(d-CDCl<sub>3</sub>): δ 9.85(s, 1H), 7.81(d, 2H, *J* 8.7 Hz), 7.78, 7.68(cis-trans, 1H), 7.50(d, 2H, *J* 0.9Hz), 7.36(t, 1H, *J* 0.9Hz), 6.95(d, 2H, *J* 4.8Hz), 6.45, 6.39(cis-trans, 1H), 4.18(t, 2H, *J* 6.9Hz), 4.01(t, 2H, *J* 6.6Hz), 1.78(m, 2H), 1.70(m, 2H), 1.39(m, 14H). <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 190.01, 165.02, 164.63, 142.88, 134.95, 130.32, 128.45, 128.31, 127.71, 126.25, 117.61, 114.73, 72.33, 66.81, 73.87, 30.66, 30.61, 30.37, 30.33, 30.32, 30.31, 30.05, 30.02, 30.16, 26.65, 26.62

#### 4-(11-Cinnamoyloxyundecanyl-1-oxy)-benzylideneaminophenyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside(10)

取 4-(11-cinnamoyloxy-undecanyl-1-oxy) benzaldehyde (0.5 g, 0.9 mmol), (4-amino-phenyl)- $\alpha$ -D-glucopyranoside (2) (0.27 g, 1 mmol) 置於 100ml 雙頸瓶中，以乾燥過之無水 THF 30ml 作為溶劑，在高純度氮氣系統下加熱攪拌迴流，並加入數滴 DMSO 以幫助溶解，反應溫度 70°C 反應時間約一天，並以 TLC 片追蹤反應完成度，新生成的產物點會落於兩反應物的點中間。收反應時先將反應鍋冷卻至室溫，再以旋轉濃縮儀將鍋內溶劑抽至剩約 5ml 後，在室溫下以磁石快速攪拌並加入大量的冰去離子水(50ml)，此時粗產物呈現白色固狀懸浮在水中，將整個混合水溶液靜置於冰箱中冷卻半天使粗產物凝固並快速過濾，收集固體產物後置於真空系統下抽乾得粗產物，純化過程是將粗產物收集置於 50ml 錐形瓶中，並以純 EA 為溶劑加熱攪拌並重力過濾，將熱濾液靜置於室溫冷卻後置於冰箱再沉澱，再次抽氣移除溶液，反覆純化步驟得白色固體，產率 75%。

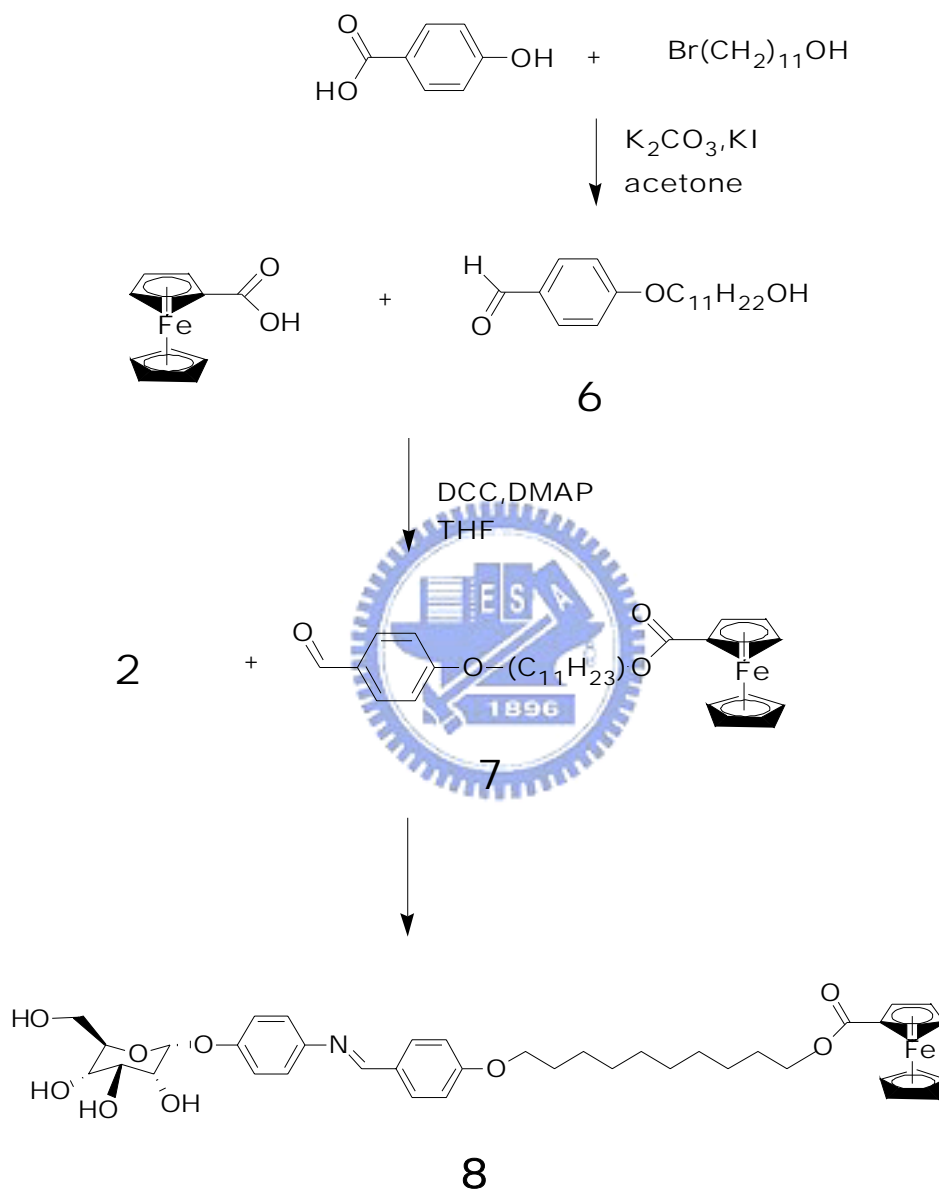
$^1\text{H}$  NMR(d-DMSO):  $\delta$  8.51(s, 1H), 7.84(d, 2H,  $J$  8.7 Hz), 7.71(d, 2H,  $J$  3 Hz), 7.66, 7.61(cis-trans, 1H), 7.41(t, 1H,  $J$  0.9Hz), 7.11(d, 1H,  $J$  6.9Hz), 7.03(d, 1H,  $J$  7.2Hz), 7.01(d, 1H,  $J$  7.2Hz), 6.66, 6.01(cis-trans, 1H), 5.33(d, 1H,  $J$  3.6Hz), 5.05(d, 1H,  $J$  6.3Hz), 4.97(d, 1H,  $J$  5.7Hz), 4.92(d, 1H,  $J$  4.8Hz), 4.45(t, 1H,  $J$  5.1Hz), 4.12(t, 2H,  $J$  5.7Hz), 3.99 (t, 2H,  $J$  6.0Hz), 3.61-3.52(m, 2H), 3.45(d, 1H,  $J$  8.4Hz), 3.18(m, 1H), 1.71(m, 2H), 1.69(m, 2H), 1.37(m, 14H).  $^{13}\text{C}$  NMR(d-DMSO):  $\delta$  165.02, 162.72, 161.13, 157.35, 144.84, 142.87, 134.93, 129.65, 128.47, 127.71, 126.35, 122.61, 117.68, 115.55, 114.39, 104.25, 75.18, 73.42, 73.06, 72.31, 69.11, 66.86, 65.57, 30.63, 30.61, 30.37, 30.34, 30.32, 30.31, 30.04, 30.02, 30.16, 26.65, 26.62. elemental analysis calcd (%) for C<sub>39</sub>H<sub>49</sub>N<sub>9</sub>O<sub>9</sub> (675.34): C 69.31, H 7.31, N 2.07; found: C 69.25, H 7.17, N 1.95.

### Scheme 1 Synthesis of compounds 3a-3m, 5a and 5b

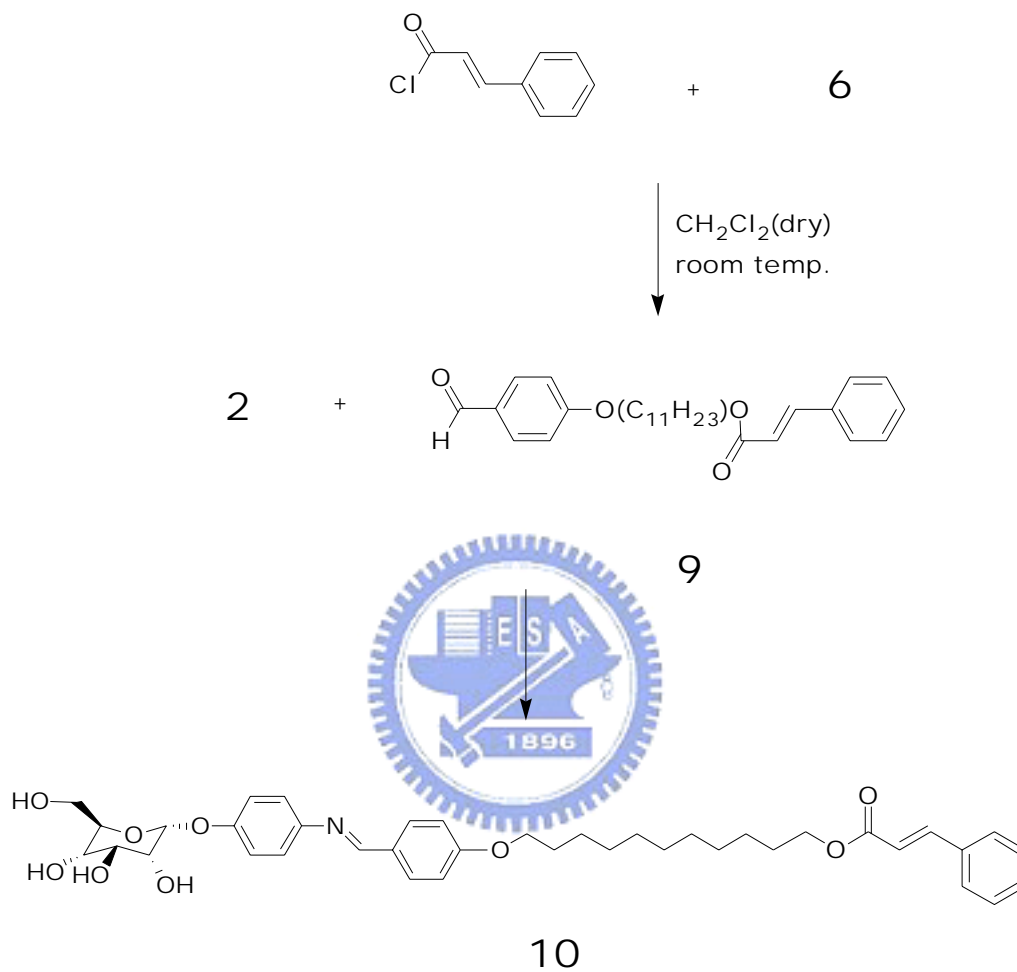




## Scheme 2 Synthesis of compounds 8



### Scheme 3 Synthesis of compounds 10



## 2.5 分子自組裝實驗過程

### (a) compound 3a~3m 與 5a 自組裝溶液的配製

此系列兩性化合物之分子自組裝溶液的配製均以下列方法獲得：將此類兩性化合物 1mg 溶於 1ml 之 THF 中並加入 9ml 之去離子水混合後並靜置於室溫下，分子自組裝的時間約數小時至一天完成(隨不同碳鏈長度時間跟著不同)。

TEM sample 製備:將這些分子自組裝完成後之水溶液，以塑膠滴管吸取一滴低於在鍍碳銅網上(200 mesh)，置於通風櫥內風乾後再滴入一滴溶液，反覆 3 次後將乾燥試片置於真空系統下抽乾一天後觀察。

SEM sample 製備:將各分子自組裝完成之水溶液以塑膠滴管吸取數滴滴於蓋玻片玻璃上並室溫風乾，將此蓋玻片於真空系統下抽乾一天後備用，上 SEM 觀察時必須先以 Pd 做 sputtering 30 秒，可得較佳之解析度。

### (b) compound 8 自組裝溶液的配製

此一化合物之分子製組裝是以 1mg 之 compound 8 溶於 1ml THF 中，之後加入 9ml 之 hexane 混合，並於室溫下靜置一天後獲得。

TEM sample 製備: TEM sample 製備是將鍍碳銅網再自組裝溶液剛配製好時同時浸入，並放置一天，此一兩性化合物自組裝完成後之結構會附著於鍍碳銅網上，欲觀察時將銅網撈起並風乾，再以真空系統稍抽半小時後即可觀察。

SEM sample 製備:同 TEM 試片製備方法，將蓋玻片浸於自組裝溶液得之。

## 第三章 結果與討論

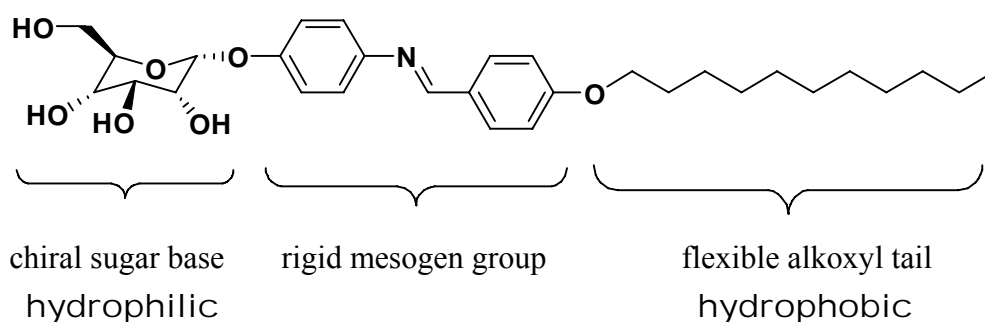
此一章節將分成三個主題探討各實驗的結果，包括系列一 **Chiral Schiff-base Rod-Coil** 兩性化合物之分子自組裝，此一系列又分為三部分(1)含醣類兩性分子之分子自組裝效應(2)旋光效應對螺旋結構之螺旋度與碳鏈長度的相對關係(remote control) (3) 熱向性液晶之液晶相行為;系列二為 含 **ferrocene** 之兩性化合物自組裝與磁場控制自組裝排列 ;系列三為含 **cinnamate group** 之兩性化合物之自組裝與 UV 光聚交聯之效果。

### 3.1 Chiral Schiff-base Rod-Coil Amphiphiles 化合物之分子自組裝

#### 3.1.1 含醣類雙向性分子之分子自組裝效應

醣類兩性化合物的分子自組裝在近年來是一個被廣泛注意與研究的題材，因為其分子可以在有機與水的混合溶液或兩極性與非極性有機的混合溶液中，彼此因為分子親水端與親油端的互斥性與相同端互相吸引的效應而產生固定方向的分子堆疊，彼此聚集，在聚集現象發生之初，混合的兩性溶液中分散均勻的分子間由於上述之兩異相端彼此相吸相斥的效應合併分子間特定關能機產生的氫鍵引力與分子間  $\pi$  電子雲  $\pi-\pi$  交互作用力等互相吸引，產生了第一級一維線性的排列，接著這些線性的分子串再彼此聚集形成第二級二維的面，最後面與面再堆疊生成所謂的三級結構也就是我們所知的“形態”。這些醣類雙向性化合物其自組裝後的形態可因最初分子設計上的不同與自組裝條件的改變而生成不同的形態，包含了 *twisted fibers*, *coiled tubes* 與 *helical ribbons* 等等，而這些螺旋狀的超分子結構其螺旋的產生則是由含有旋光性結構的醣類來決定。

### 3.1.1.1 分子設計與合成



此一系列的分子設計之初我們選擇葡萄糖 glucose 作為親水端的頭，除了因為在相對於其他醣類其價格較低廉外，環狀葡萄糖上富含旋光性的碳，由許多先前研究的文獻可知，這對最後分子自組裝所形成的螺旋結構之螺旋度有決定性的影響，此外所購得的醣類結構為 (4-nitrophenyl)- $\alpha$ -D-glucopyranoside，醣類另一端的 nitro group 方便我們以簡單的氫化步驟得到 amino group 可以接著進行 Schiff base 反應。Schiff base 反應是將 amino group 與 aldehyde 脫去一分子水生成 imine group 的步驟，反應過程溫和且不需添加其他試劑，相對於先前的許多期刊在合成類似醣類兩性化合物時採取以 amino group 與醯氯生成 amide group 作為連接基，反應條件較為嚴苛(極怕水，反應劇烈須在低溫下操作)，Schiff base reaction 有著合成簡單與產物容易純化等優點，這在要將親水與親油性質相異的兩端相連結，無疑的是一個很便利的方法。

經由 Schiff base reaction 所生成的兩性物質(amphiphiles) 分子結構包含了親水葡萄糖端、兩剛硬苯環以 imine group 所連結之液晶基(mesogene group)與尾端疏水性長碳鏈(alkoxy chain)，整個分子結構類似桿狀的液晶分子，而的確此一系列所合成的化合物除了能在溶液中有著類似 lyotropic liquid crystal 分子聚集排列的特性進而生成自組裝後的結構外，並且也表現出 thermotropic 熱向型液晶的性質，此一類熱向型液晶的行為將在之後會有完整的探討。

### 3.1.1.2 分子自組裝過程的研究與探討

#### (a) 自組裝溶液的配製：

在以溶液條件下要達到分子自組裝的目的最重要的便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 cosolvent system，而這些由兩種溶劑所組成的 cosolvent system 中，其中一種對欲自組裝的分子而言是 solvent 另一種則會是 nonsolvent，並且一般 nonsolvent 的比例會佔大較大部分，如此一來，在 cosolvent 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，懸浮在溶液中。以本實驗所合成的醣類分子而言，在嘗試過許多 cosolvent system 後我們發現此類分子可以在 acetone/水、THF/水、與 DMSO/水等的混合溶液中產生分子自組裝，而其中又以 THF/水的結果最好 (ratio 1:9)，可以自組裝達到最均勻細緻的 helical morphology。本實驗的醣類分子上因含有許多旋光性的碳，因此在溶液中自組裝後絕大部分均產生不同程度的螺旋狀自組裝結構 (from twisted plates to helical ribbons)，此結果吻合並驗證了之前 Shimizu 團隊之研究成果，至目前為止大量的研究均指出螺旋狀結構的產生原因與分子內是否有旋光性碳的存在有很大的關係。

#### (b) Chiral schiff-base amphiphiles 之自組裝過程

為了探討在溶液中分子自組裝發生之初之行為機制，首先我們利用紫外-可見光光譜儀 (UV-vis) 與 Circular Dichroism (CD) 研究在有機-水溶液下的醣類分子其中醣上的旋光性特性，為了比較，我們先以起始物質，也就是 4-nitrophenyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside (4-NADG)，99% 的純旋光組態，將其以 1mg/10ml 的比例分別溶於 THF 與水的溶液中，做 CD 與 UV-vis 的光學量測，結

果如 Figure 16，在純的 THF

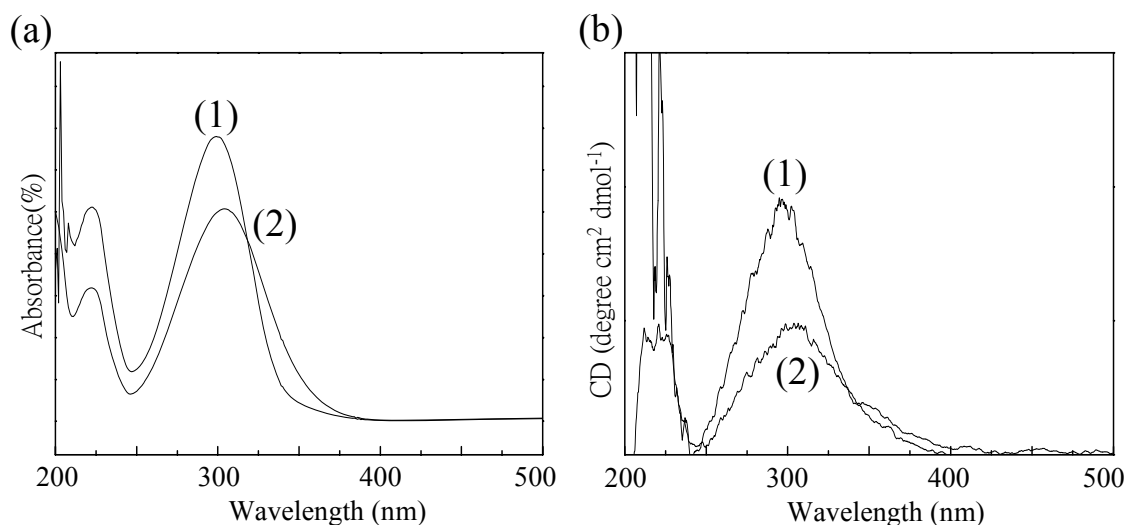


Figure 16. Corresponding (a) UV-vis spectra and (b) CD results of 4-NADG in THF (1) or water (2), respectively.

solution 中，其  $\pi-\pi$  transition 的最大吸收峰在 UV-vis 光譜中出現在 299nm (Figure 16 (a)-(1))，然而，當溶在水中時其最大吸收峰產生了一 red-shift 到 304nm 的現象，這個現象可以被確定是由於含有許多氫氧基的葡萄糖結構在水中與水分子產生氫鍵效應的結果。相對應的結果也可以在 CD spectra 中發現，不論在水中或在 THF 中都顯現出典型的 positive Cotton effect (Figure 16 (b)-(1), (2))，這也是 4-NADG 具有純旋光性在光譜中表現的結果。

當我們將直鏈型 Schiff-base amphiphiles 尾端的 alkyl chain 碳數逐漸增長時( $n= 7\sim 13$ )，我們在以相同的方法比較其一系列在溶於 THF 中之 UV-vis 與 CD spectra，結果如 Figure 17。兩吸收峰位於 280nm 與 330nm 處顯現的分別是  $\pi$  電子與未鍵結電子的  $\pi-\pi^*$  與  $n-\pi^*$  transition 之吸收峰，在 280nm 的  $\pi-\pi^*$  transition 提供了分子間的 phenyl group 具有  $\pi-\pi$  interaction 的證明，另外在 330nm 的  $n-\pi^*$  transition 則可以推測為分子間氫鍵的貢獻。就如同起始材料 4-NADG 所表現，在此 CD spectra 的實驗中同樣也可以觀察到

positive Cotton effect, 由此一 CD spectra 的實驗證據,

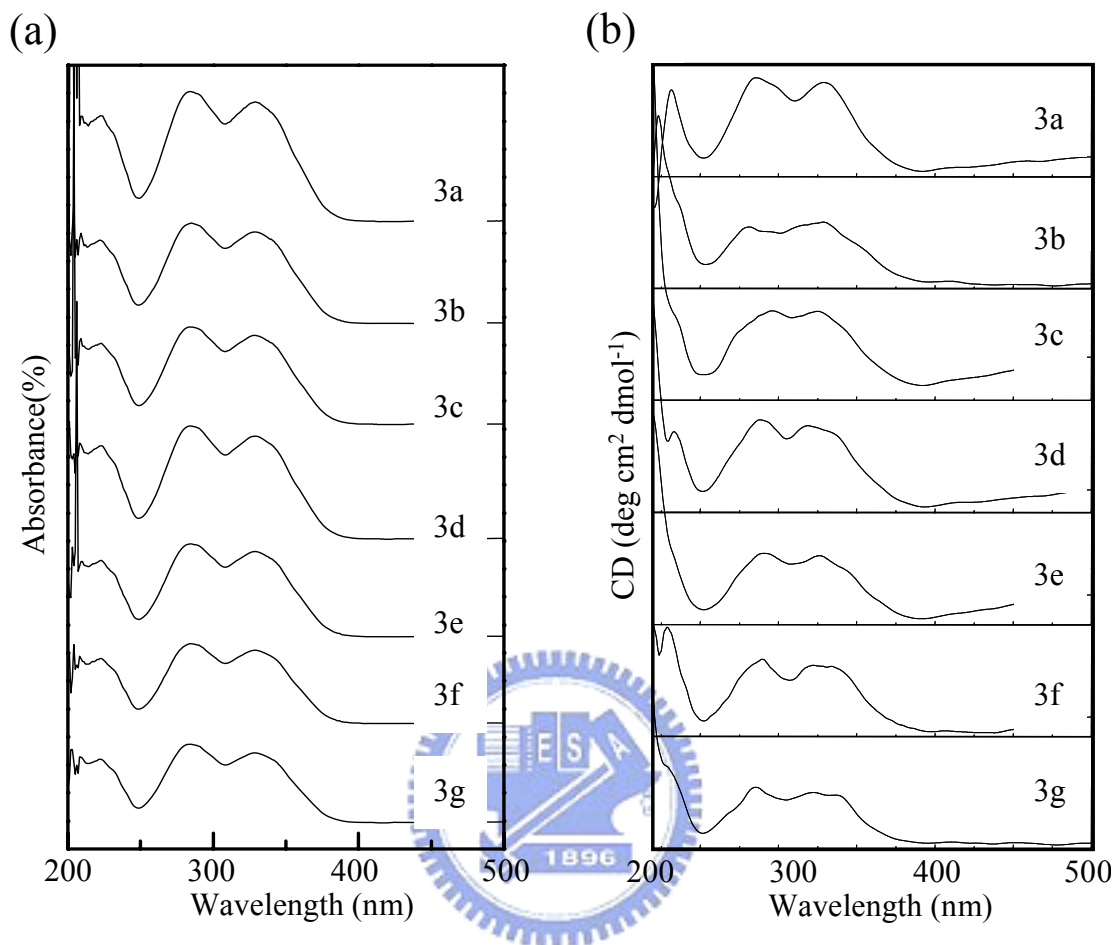


Figure 17. (a) UV-vis spectra of compound 3a ~ 3g in THF. (b) The CD results of compound 3a ~ 3g in THF.

我們可以推知在這些溶液下的 Schiff-based rod-coil amphiphiles 仍然可以保存著醣類結構上純旋光特性的表現。由 Figure 17 可知，不論我們如何改變尾端碳鏈長度，相同的結果均一致性表現在 UV-vis 與 CD spectra 上，高度相似的圖譜顯示出其再現性，此一實驗結果非常重要，有了此一實驗我們才可以貫穿以下所有在溶液中分子自組裝的行為，並提供了“自組裝後的超分子結構中，醣類部份旋光特性主導了堆疊分子間之彎曲與扭轉效應之驅動力”的理論基礎。

為了監控自組裝過程中分子間彼此行為的變化，我們接著做了



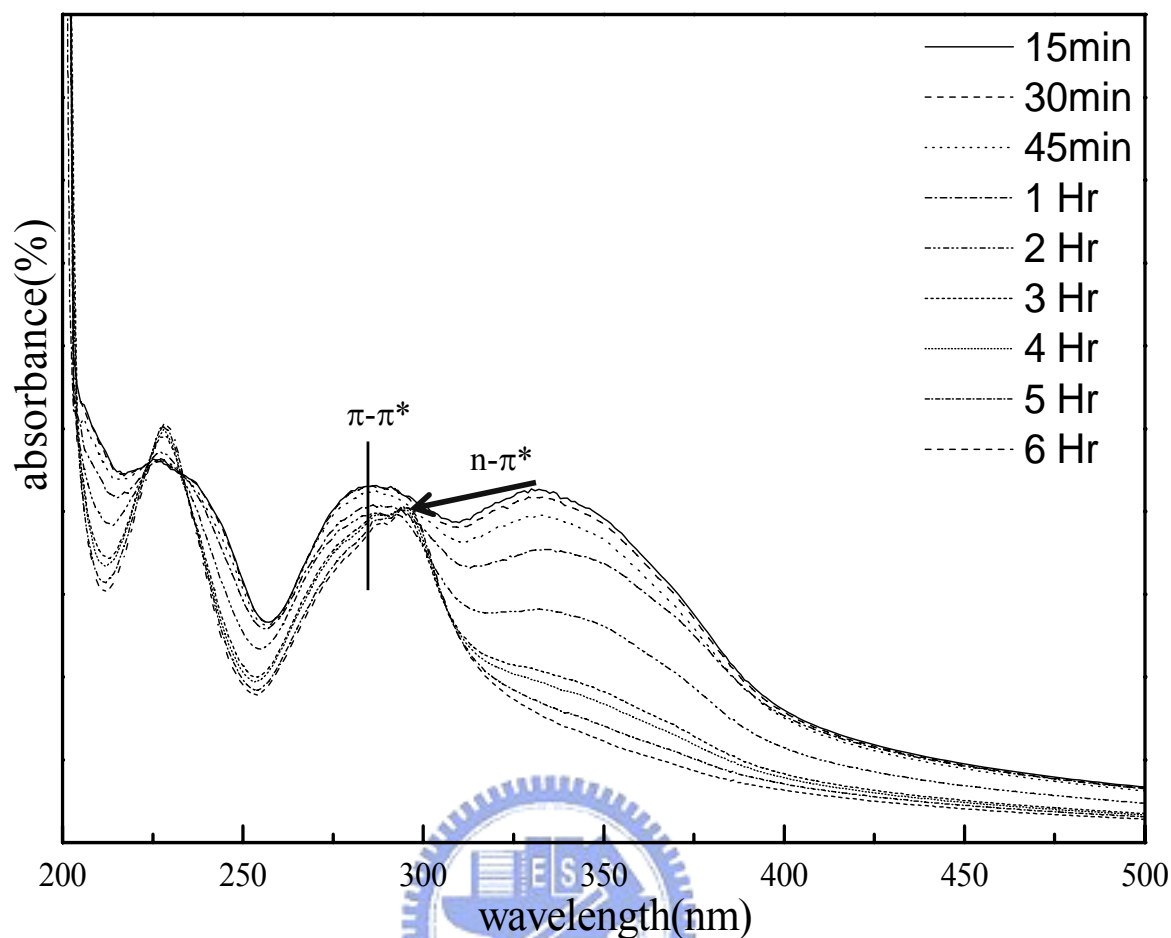


Figure 18. Time-resolved UV-vis spectra of compound 3e in THF/H<sub>2</sub>O.

time-resolved UV-vis 的實驗，由此我們可以真實紀錄在正自組裝溶液系統下 Schiff-based amphiphiles 的自組裝機制，在此我們選用 4-(undecyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside (1mg, compound 3e) 溶在一毫升的 THF 溶劑中並加入 9ml 之去離子水配成 1:9 v/v 的自組裝溶液(此一溶劑的比例與自組裝溶液的配法在此系列的實驗皆為固定)，當自組裝溶液配好後我們立刻將其用於 time-resolved UV-vis 的實驗中，並隨著不同的時間間隔紀錄 UV-vis 吸收光譜的變化情形，如 Figure 18 所示，280nm 的  $\pi-\pi^*$  transition 吸收峰在整個自組裝的過程中並沒有產生什麼變化，但是對 330nm 的吸收峰而言，隨著時間的增加卻產生了一個 blue shift 到 290nm 的趨勢，推測為一種 hypsochromic shift[37,38]

現象，是由於隨著自組裝時間的增加分子間慢慢產生 dipole-dipole interaction 與 hydrogen bonding formation 所致。相同的，imine group 在 near-UV(約 230nm)附近也出現了  $\pi-\pi^*$  transition 的吸收峰，證明了在分子自組裝後期分子間的 imine group 間隨著排列堆疊的愈完整產生了越來越強的氫鍵引力效應(=N-H $\cdots$ N=)。由此結果，我們推測分子間的聚集效應的確是開始於 Schiff base 連結之苯環區，合併氫鍵引力所造成的堆疊(類似於液向型液晶的行為)。

要更進一步的確認分子間的氫鍵引力與分子自組裝後水中析出之自組裝懸浮物之關係，傅立葉紅外光光譜儀(FTIR)便是一個很方便使用的工具：

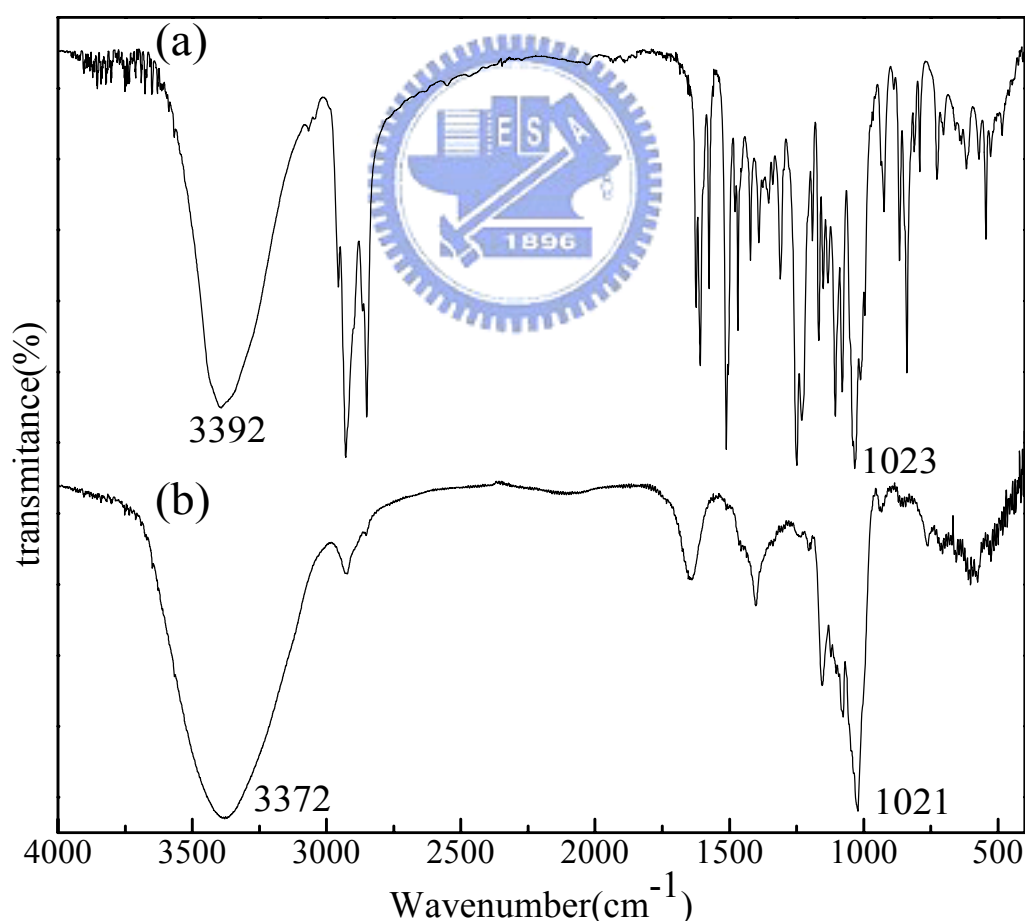


Figure 19. FT-IR spectra of compound **3e** in (a) pure THF and (b) THF/H<sub>2</sub>O solution.

圖 Figure 19a 是以 compound 3e 溶於純的 THF 後直接滴於 KBr 鹽片上，等乾燥後再上 FTIR 所測得的光譜，如圖所示 compound 3e 在分子自組裝之初，IR 光譜中  $3392\text{cm}^{-1}$  處出現寬廣且強烈的 O-H stretching 吸收峰與在  $1023\text{cm}^{-1}$  處尖銳的 C-OH stretching 吸收峰，相對的，當加入水形成自組裝溶液並靜置一天完成分子自組裝的過程後，我們將溶液中自組裝後的懸浮物再滴於 KBr 鹽片上乾燥，同樣以 FTIR 測其光譜，結果如 Figure 19b 所示，光譜中可以發現由於自組裝後分子氫鍵引力的結果，原本的  $3392\text{cm}^{-1}$  O-H stretching 訊號變得更強烈且稍微的平移到  $3372\text{cm}^{-1}$  處，而  $1023\text{cm}^{-1}$  的 C-OH stretching 則平移到  $1021\text{cm}^{-1}$ 。很明顯的由結果可知 Schiff-based rod-coil amphiphiles 可以在稀薄溶液的狀態下由於類似液向型液晶行為的方式合併著由於水的加入所造成的析出作用逐漸聚集產生自組裝的效果。肉眼下觀察自組裝溶液在室溫下由剛配好之初到最後自組裝完成的變化，compound 3e 在 THF 下是呈現均勻溶解的澄清透明溶液，當 9 倍比例的水加入並稍做搖動混合後靜置，溶液則開始成霧狀，隨著自組裝時間的增加，數小時甚至一天後溶液中開始出現極細的雲霧狀懸浮物與許許多多肉眼看不到之超分子形態結構，此一觀察的結果與上述實驗一致並且可由電子顯微鏡下觀察的結果證實。

### 3.1.1.3 碳鏈長度效應對自組裝後形態的影響

在此一系列 chiral Schiff-based rod-coil amphiphiles 分子在水溶液下自組裝的實驗中，其最後得到的形態(morphology)都是藉由穿透式電子顯微鏡(TEM)與場發式掃描電子顯微鏡(FESEM)下做觀察，本系列醣類雙向性分子之溶液下自組裝行為的探討有別於之前期刊上許多先驅者在自組裝科學上所做的研究與貢獻，最有趣的發現在於我們利用改變一系列不同長度碳鏈的疏水端證實了醣類兩向性化合物之分子自組裝最後的形態與疏水端碳鏈的長短有決定性的關

係。當在低碳鏈長度時(例如: compound 3a 與 3b)，自組裝後的 morphology 呈現出大小不均一的平板狀結構，長條狀的平板大小約在數個微米等級( $\mu\text{m}$ )並且呈大小不規則聚集成塊(Figure 20 a)，然而當尾端的長碳鏈長度增長至一定的程度時，helical twists morphology 便開始顯現出來，例如 compound 3c 與 3d 的自組裝 morphology(Figure 20b)，包含了平板狀結構與純左旋型扭轉結構，值得注意的是當碳鏈越增長扭轉效應越為明顯，也就是說 helical pitch 越短，並且 morphology 越趨向於寬度與厚度均一的細緻纖維狀結構，對 compound 3c 而言，碳鏈長度  $n=9$ ，在自組裝的形態上呈現出平板狀結構到扭轉型結構的轉折點，相對的，compound 3e 在顯

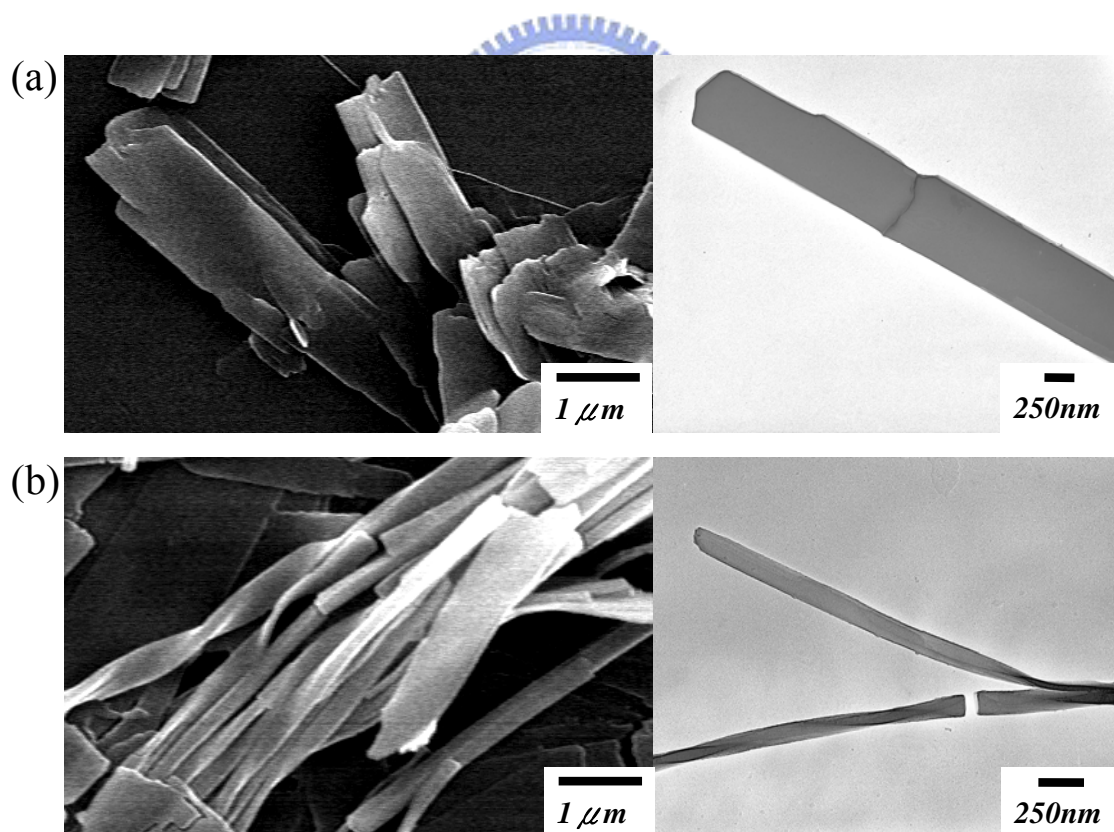


Figure 20. FESEM (left) and TEM (right) micrographs of compound (a) 3a; (b) 3c;

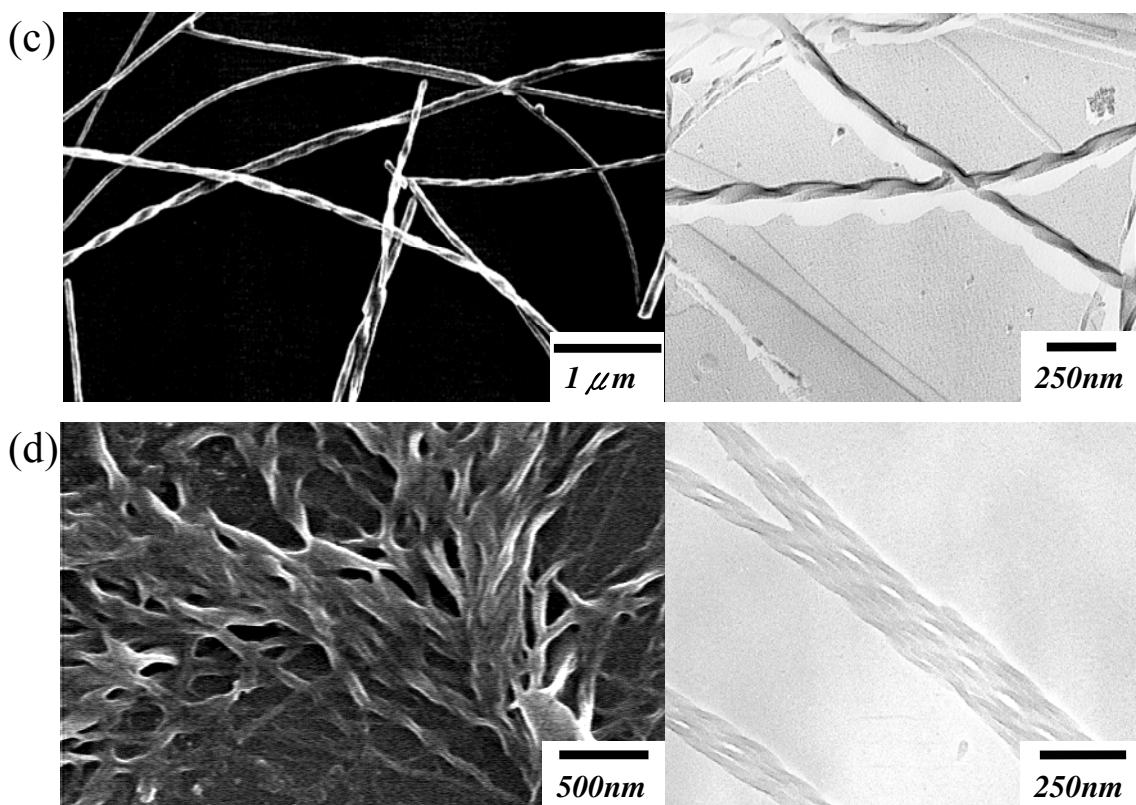


Figure 20. FESEM (left) and TEM (right) micrographs of compound (c) **3e**; (d) **3g**.

微鏡下則呈現出以左旋螺旋狀結構為主的形態，接著 compound 3f 也確認為純轉旋螺旋結構，Figure 20d 為對應於 compound 3g ( $n=13$ ) 的自組裝型態，由 FESEM 與 TEM 的照片下顯示出更為細緻的左旋聚集結構，此一 hierarchical 聚集結構是由眾多單股螺旋所組成。一般說來，hierarchical 分子自組裝聚集結構在生物體內頗為常見，一個被大家所知道的例子即是膠原蛋白的組成，是由每三支  $\alpha$ -helix chains 彼此纏結成三股螺旋結構(triple-stranded helices)然後再彼此自組裝成膠原蛋白，在此我們的分子自組裝系統之結果也表現出相類似的行為，旋光性的結構可經由螺旋構型將訊息傳遞出，進一步影響到更高規則度的四級結構。另外值得注意的是，隨著碳鏈長度的增長，此一扭轉螺旋結構的螺距會跟著變短，更重要的是，此一實驗證實了 left-hand helical morphology 的形成與疏水端碳鏈的長短有絕對的關係，但與尾端碳鏈的積-偶效應無關，而這也合 CD spectra 的觀察結

果吻合。

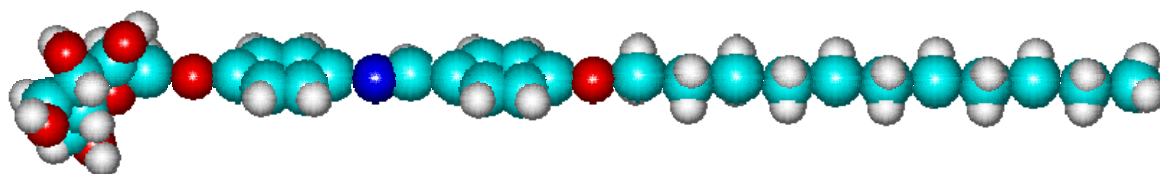
基於這些分子自組裝後形態的觀察與顯微鏡下的結果，我們可以做以下的論述：溶液中自組裝效應是由於分子間的氫鍵引力所驅動，並且因  $\pi$ - $\pi$  interaction 而增強導致一種類似液晶現象的分子聚集方式而可以穩定最後所形成的 morphology，而分子的醣類部份因為具有旋光活性因此可以生成所謂的 helical morphology。我們在此可以推測聚集效應是由類似液向型液晶 (lyotropic liquid crystal) 的機制所驅動。

#### 3.1.1.4 分子模擬

為了更進一步了解在自組裝後所形成的超分子結構中各分子的特性，我們接著利用 HyperChem 7 分子模擬程式，以 OPLS 力場模式模擬呈現出自組裝超分子結構中各分子的排列狀態，此處選以 compound 3e 作為模擬之標準品。圖 Figure 21 的結果畫出了在自組裝系統下分子排列的模擬圖，如圖所示，螺旋扭轉的效應是由有著平行排列的 alkoxy chain 與平行排列的苯環區部分還有鬆散堆疊的醣類部份共同形成的結果，此模擬結果與上述光譜分析實驗中的結果一致。分子間是以雙列型 (bilayer) 層列狀結構排列也可以從小角度 X-ray (SAXS) 散射實驗得到證實。

根據電腦模擬得到之層狀結構的結果，此一雙列型 (bilayer) 層列狀結構的厚度經計算約為 5.68nm，與實際實驗的結果相比較，實際的 compound 3e 自主裝後 TEM 下觀察到的螺旋厚度約為 30-50nm，這顯示自組裝的結構應該是由 6~9 層的雙層層列狀結構所構成。自組裝結構的彎曲是由醣類部份所誘導，由 Schiff-based rod-coil 部分增強，最後由導入足夠長之碳鏈部分來完成，這與之前許多研究所提出 [39-43]，來自旋光性結構部分的彎曲力量需依賴親水端頭與疏水端尾適當比例的調整才能有效傳遞的推測相符合。

(a)



(b)

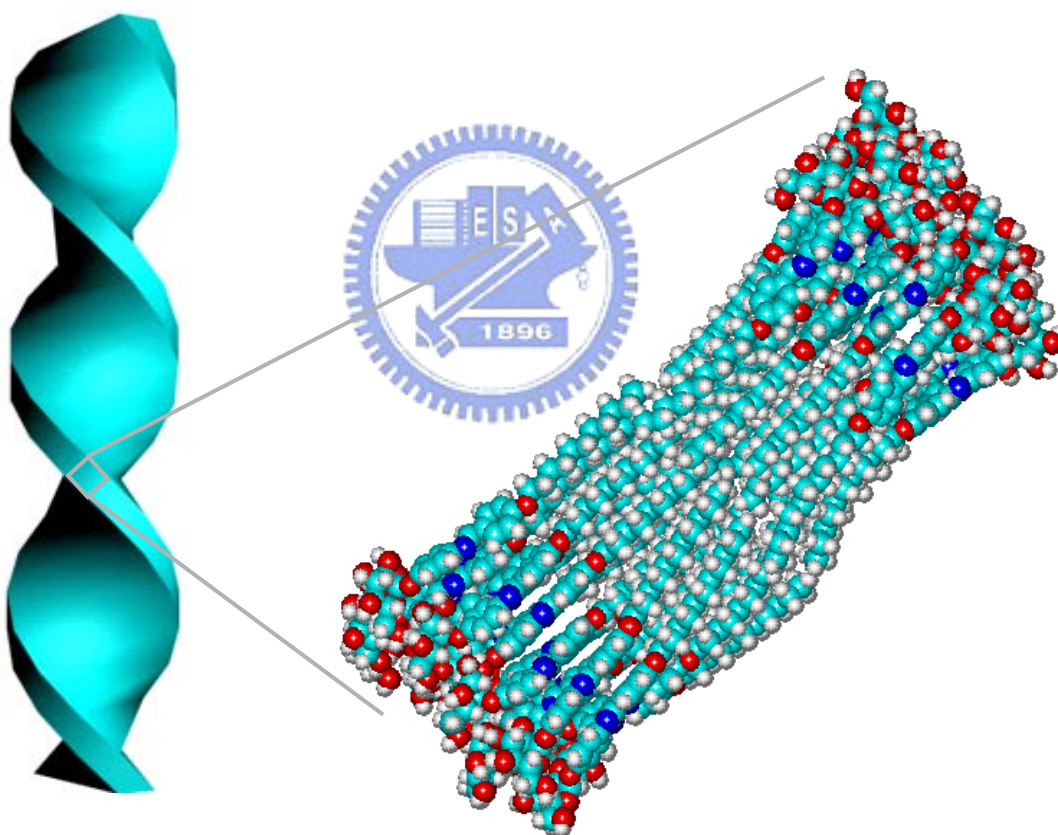


Figure 21. Molecular simulation results. (a) Single chiral Schiff-based rod-coil amphiphiles. (b) Aggregate morphology in the self-assembly system.

排列分子間呈現所謂的“bening”與“twisting”效應我們也在 Figure 22 表現出來，理論上討論分子間雙層層列狀結構的扭轉 (twisting) 是先實現由 1→2 平面的 twisting，相對的，雙層層列狀結構的彎曲 (bending) 是由 2→2' 來完成，如此，每兩層間的分組成都以正確的位向做扭轉與彎曲並在一個大範圍的延伸便形成最後的螺旋型態。

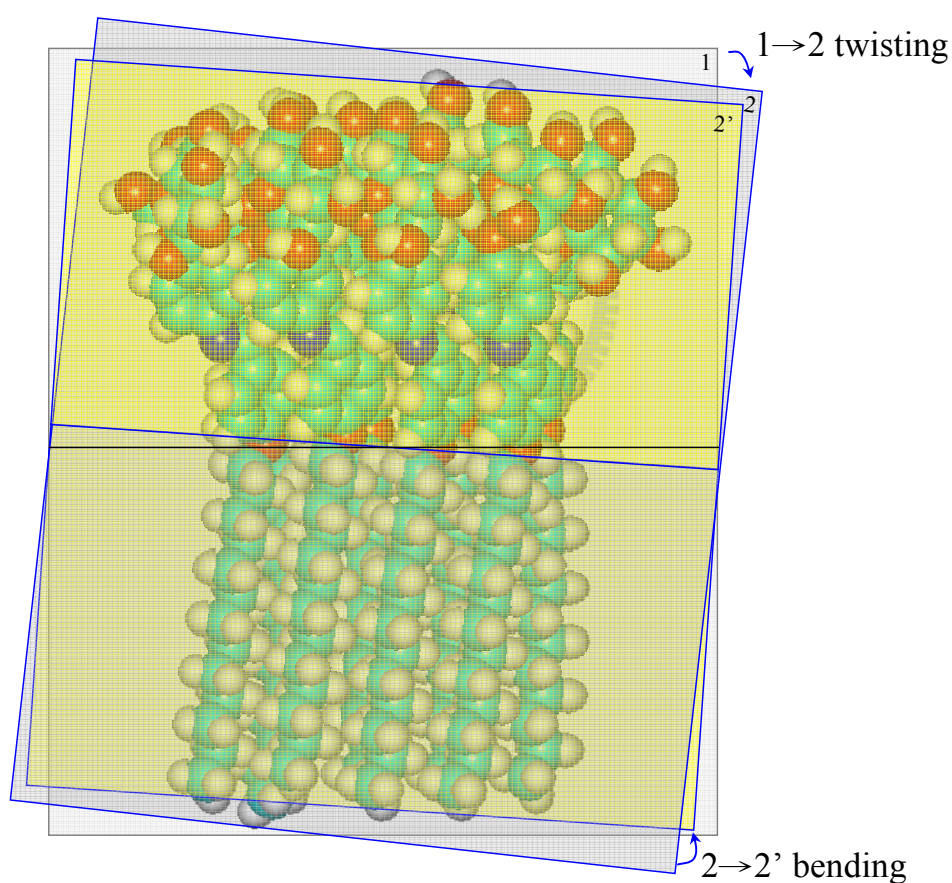
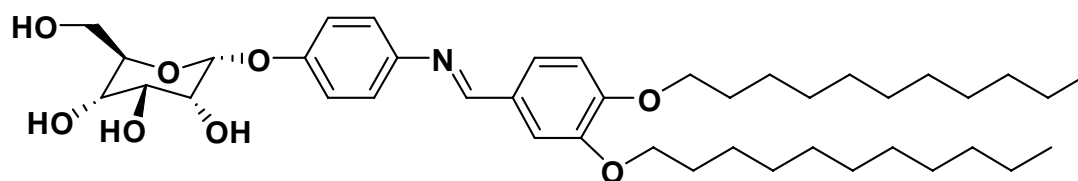


Figure 22. Twisting and bending chiral Schiff-base rod-coil amphiphiles of compound 3g.



### 3.1.1.5 燕尾型分子形成之囊胞狀形態



繼上述實驗發現的碳鏈長度效應對醣類分子最後自組裝結果所造成的有趣影響後，我們繼續思考若多增加一條相同長度的碳鏈在尾端形成一個成幾何上不對稱的分子結構，如此一個自組裝積木 (self-assembling block) 材料在分子自組裝效應上會產生什麼樣影響？因此，3,4-di-(undecanyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside (compound 5a,  $n=11$ ) 便合成出來與具有能形成典型螺旋狀型態的直線型分子 compound 3e 做比較。依照著相同的自組裝條件與過程，我們發現 compound 5a 在最後的自組裝型態上產生了相當大的變化(Figure 23a)，

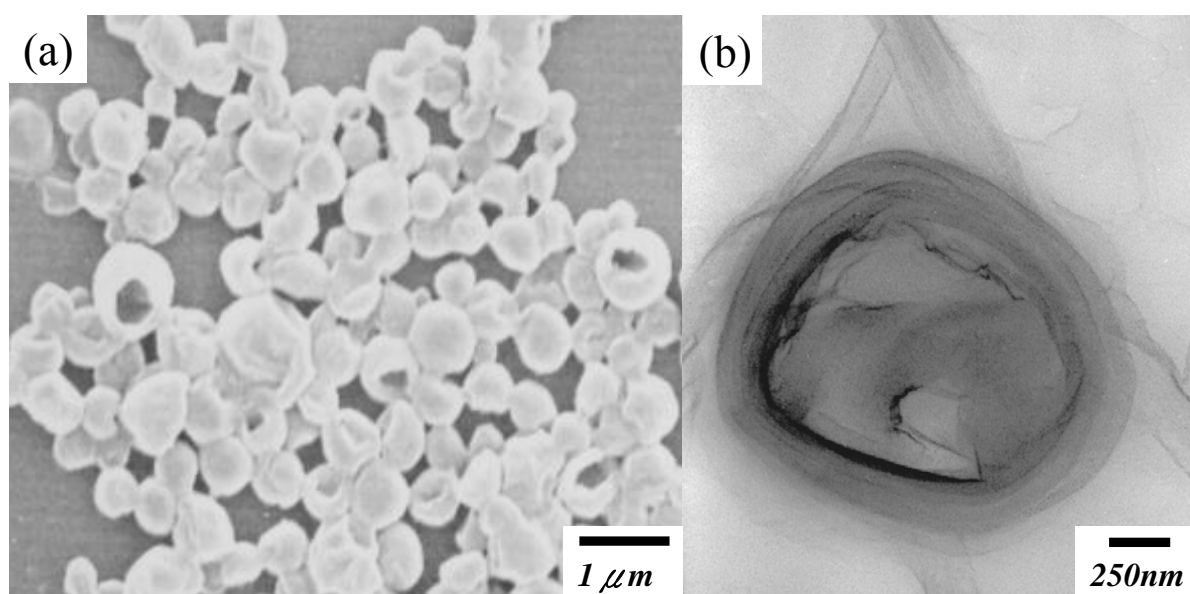
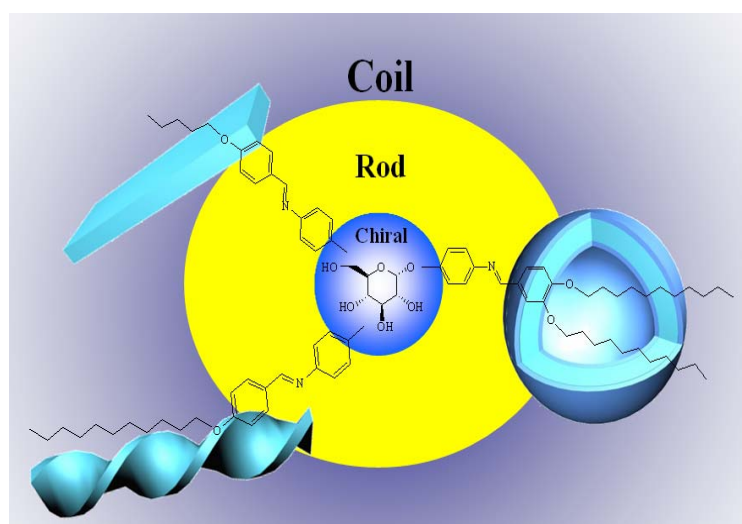


Figure 23. (a) FESEM and (b) TEM micrographs of spherical vesicles.

由 FESEM 的觀察下發現其自組裝後呈現出相對上頗為大小一致，均勻分布的球殼狀囊胞，粒徑約為  $0.5 \mu\text{m}$ 。很明顯的，多增加一條碳鏈改變了分子上的對稱性進而造成最後自組裝形態的改變。為了更進一步確認此一囊胞狀型態，我們利用穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察此囊胞結構(Figure 23b)顯示出對比較深的球殼與中間較淡的中心部份，證實此一囊包圍中空球殼狀結構，球殼的厚度估計約為 200-250nm。

### 3.1.1.6 結論

我們在此合成出一系列變換不同碳鏈長度之 chiral Schiff-base rod-coil amphiphiles 顯示出類似液晶行為的分子自組裝效應而可以生成許多可調整的自組裝結構，包含了 plate-like, helical twist 與 vesicular morphologies。這個結果證實了雙向性 Schiff-base 分子可藉由改變尾端疏水端碳鏈的長度得到很明確的形態改變，此外若多增加一條相同長度的碳鏈則會破壞了原本可以形成 helical twist 的自組裝平衡而轉為形成囊胞狀結構。此部分我們試著模仿自然界生物巧妙的螺旋型態，以一旋光性端利用簡單的途徑生成了許多仿生物體內的特殊型態，特別是螺旋扭轉結構。以下我們以一簡圖綜合此部分的結果。



### 3.1.2 旋光效應與碳鏈長度對螺旋結構之螺旋度的相對關係 (remote control)

在生物體中許多的受質(receptor)與異位蛋白質(allosteric protein)可藉由鍵結上一分子誘導構型上的改變，進而影響遠端的活性位置。在合成觀點上，相似的分子間訊息傳遞方法可以利用分子的部分形狀上的特異性遙控遠端反應的立體選擇性。在 2004 年的 *Nature* 期刊 Jonathan 等人發表了一篇“Ultra-remote stereocontrol by conformational communication of information along a carbon chain”[44]，合成一線性巨分子結構，藉由立體選擇性控制的效應將控制中心的訊息傳遞超過 20 個鍵結單位，相當於 2.5nm 線性長度，控制遠端的反應環境。此種藉由分子構型上變化達到訊息傳遞的方法可以當做一種異位化學上分子間溝通與保持訊息的反應機制[45-51]。

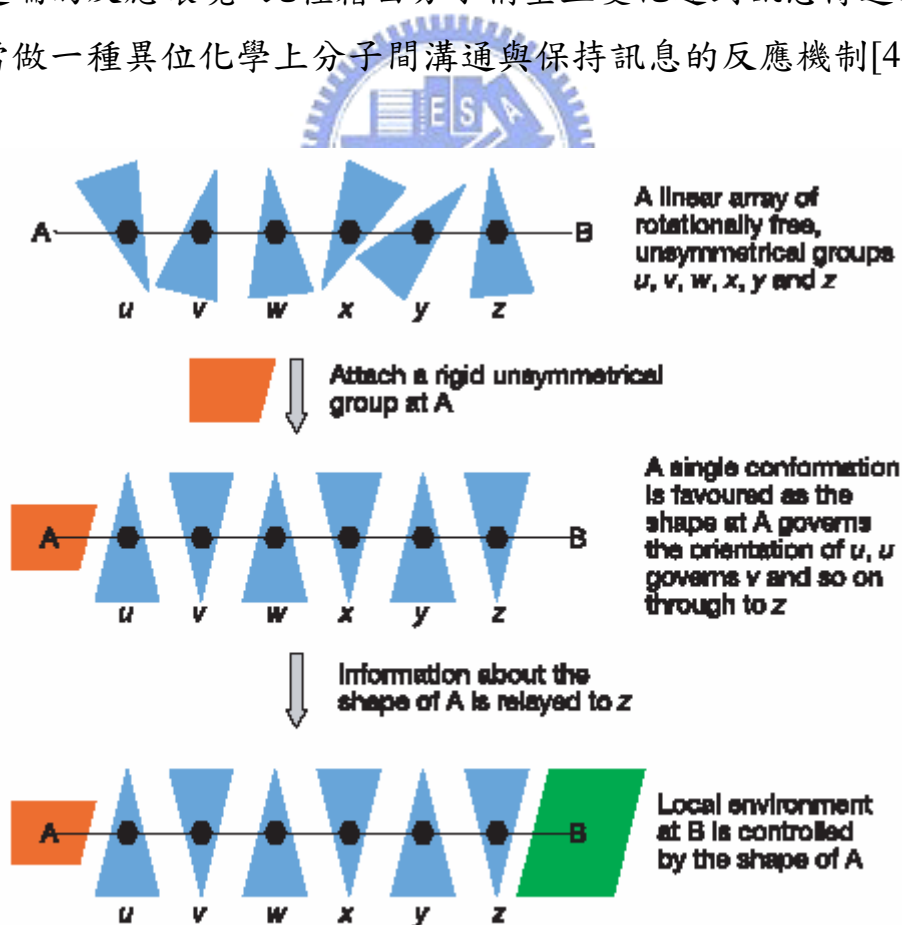


Figure 24 *Nature*, 2004, vol. 431, 966 Figure 1

前一部分的實驗我們論證了碳鏈長度效應影響了分子自組裝最後的結果，可由平板狀的 plate-like 到高度螺旋的 helical twist 結構。事實上，如果我們仔細探討整個自組裝的過程，我們可以發現在這個有趣的影響機制中，整個最後自組裝完成的超分子結構其純左旋螺旋的產生是來自於具有光學活性的葡萄糖端，但是卻由尾端不具光學活性的疏水端的碳鏈長度控制螺旋結構的表現與否。由電子顯微鏡下觀察的結果，水溶液下分子自組裝後的形態由平板狀到螺旋狀結構的轉折點發生在碳鏈  $n=9$  時，再由分子模擬的實驗中我們知道螺旋形態的產生是由於分子間的“bending”與“twisting”力量在一段排列規則中無限延伸的結果，由實驗證據我們得知具旋光活性醣類部份的旋光訊息，經由醣類堆疊時必須以特定位向一個接著下一個“彎曲且扭轉”分子的排列位置以填入排列規則中，此時便產生了分子扭轉的訊號，接著的液晶基部分因有著較強的分子間吸引力與剛性結構，第一可以穩定化排列結構，再者則是增強此一旋光訊息以傳給下一段的疏水端長碳鏈基，但最後完成整個分子扭轉指令的卻是尾端長碳鏈區，因為在雙層結構中(bilayer)此一疏水端的長碳鏈必須以一完全伸展開的線性排列彼此堆疊，因此來自旋光區的訊息最後會在這段佔分子容積最大部分的碳鏈延伸位向中表現出來。當長碳鏈碳數小於 9 時( $n<9$ )，由於疏水端鏈長太短，醣類區的旋光訊息無法有效的被表達出來，呈現出的即是由液晶基 rod 部分吸引堆疊而成的層列狀結構(smectic)，最後形成大小不規則的平板狀型態。當碳鏈長度大於 9 時( $n>9$ )，此時旋光訊息可以有效的經由液晶基放大最後再由足夠長度的直線碳鏈在二維空間上表現出來。

此一分子旋光訊息的表現在空間上是先由分子間引力(氫鍵、 $\pi-\pi$  interaction)先形成一維線性分子串，分子串間在彼此聚集成層狀結構，最後數層層狀結構再組成最後的二級結構，也就是顯微鏡下的 helical morphology，這種旋光訊息的傳遞經過足夠的疏水端碳

鏈長度的表達，經由分子層級到最後奈米級結構上的表現，跨越了兩個層級的規則度，以某種角度而言，我們似乎也可以將其看做另一種的“chiral conformation ultra-remote control”效應。

由此觀念，在此處引起我們感興趣的一個問題是：此一系可以由改變尾端碳鏈長度控制最後自組裝型態上螺旋度的桿狀 chiral amphiphiles 醣類分子中，其旋光表現在疏水端最多能夠傳遞多少碳數而還能表現出來？分子自組裝後的螺旋結構其螺旋度是否能經由增加尾端碳數無限縮短嗎？若不能，其極限在哪裡？

因此，我們繼續合成出數個更長碳數的 shiff-based amphiphiles 包括  $n=14, 15, 16, 18, 22, 30$  等等，合併前一系列的碳數總共是  $n=7\sim 16, 18, 22, 30$  共 13 種不同碳鏈長度之化合物，並接著都以相同的分子自組裝條件配製自組裝溶液，並繼續由 FESEM 與 TEM 追蹤其自組裝後 morphology 的變化。由結果發現當碳數在  $n=14, 15$  與 16 時顯微鏡下所呈現的還是典型的 helical twisted morphology (Figure 25)。

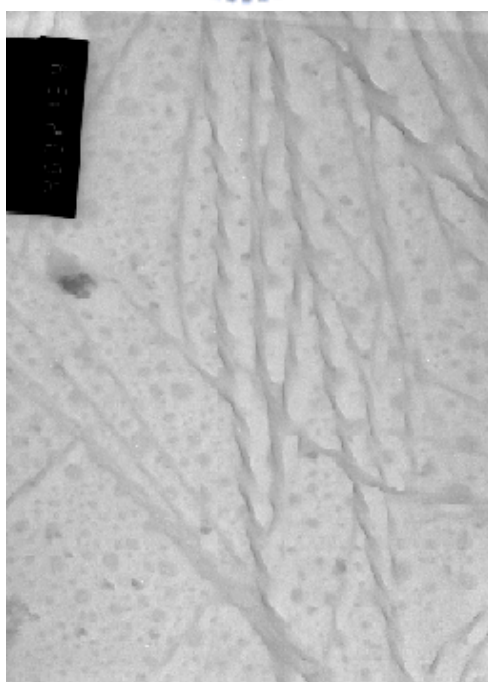


Figure 25. TEM morphology of compound 3h( $n=14$ )

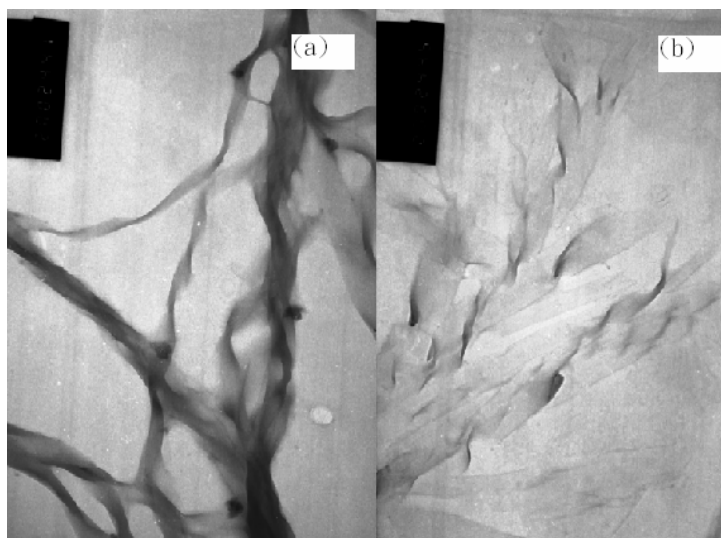


Figure 26. TEM morphology of compound 3i n=15(a) and 3j n=16(b)

，其中 n=14 仍呈現出與 n=13 相類似之高度螺旋狀的結構，n=15 與 16 隨著碳數更增加所呈現雖然還是左旋螺旋型態但是顯微鏡下能找到的 morphology 逐漸變少，且其 helical pitch 似乎有慢慢變寬的趨勢(Figure 26)，當 n=22 時，其螺旋型態看起來已經頗為不規則且 helical pitch 已被拉得很寬，到 n=30 時我們幾乎已經很難由 TEM 照片中看到螺旋結構，取而代之的是一種類似高分子所容易呈現的 amorphous 結構(Figure 27)。

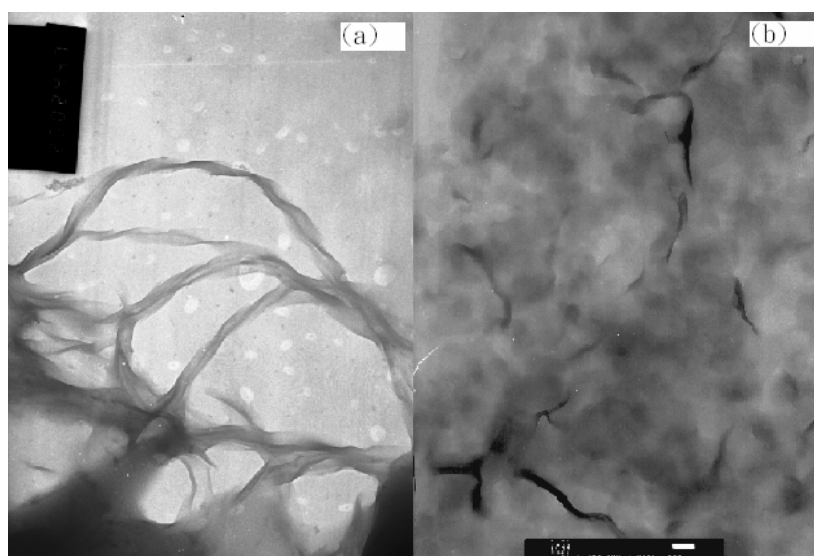


Figure 27. TEM morphology of compound 3l(a) and 3m(b)

接著我們將此一系列不同碳數化合物在自組裝後，由 TEM 下所拍得之照片整理並分經由大量的資料統計出每個碳鏈醣類化合物在形成螺旋狀自組裝結構時，其螺旋之平均螺距是多少，並將其轉換成螺旋扭轉力 HTP “Helical Twisting Power” (1000/pitch length, 1/nm)，之後再對相對碳鏈長度做圖得到其相對應之變化關係(Figure 28)。由下圖我們可以明顯的了解整個 chiral shift-based amphiphiles 分子自組裝螺旋結構的相對扭轉力與所對應的碳鏈長度關係，在此趨勢中第一次發生形態轉變的轉折點發生在  $n=9$  時，在此之前為液晶堆疊效應主導的平板狀結構，過了這個轉折點旋光效應開始經由尾端的疏水端碳鏈在自組裝結構中表現出來，並且隨碳鏈的長度增長而扭轉力快速上升，然而，此一螺旋扭轉力並不是可以隨

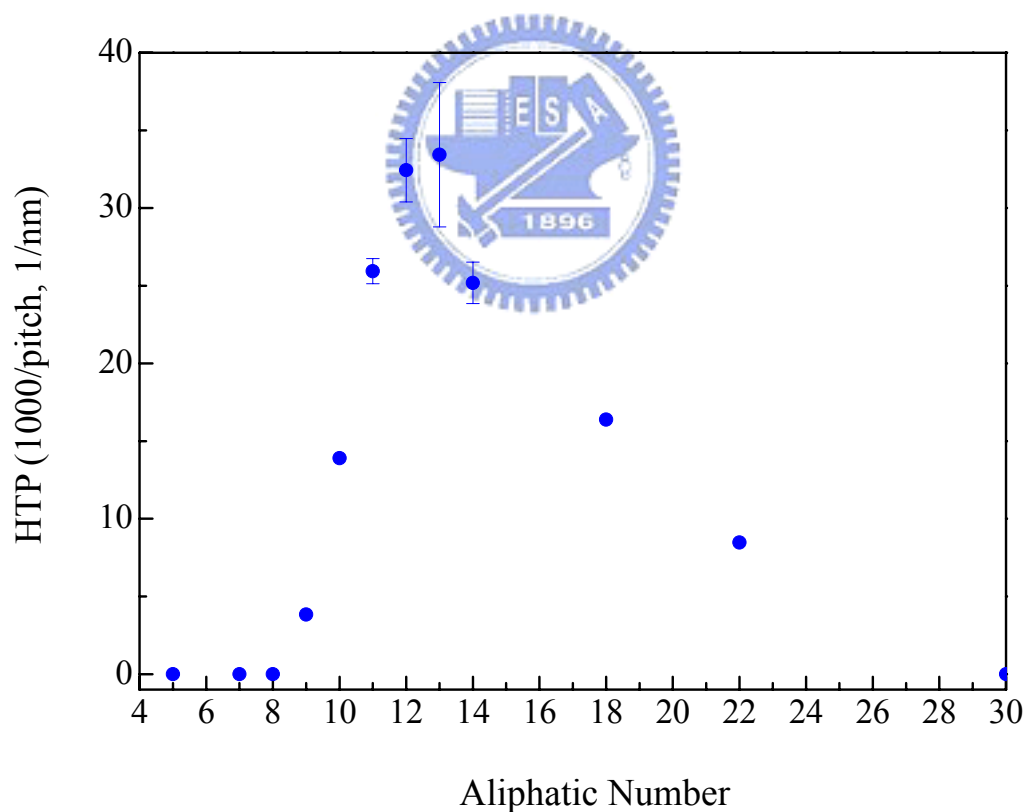


Figure 28. Helical twisting piwer vs. Aliphatic number

著碳鏈長度增長而無限增加，到了  $n=13$  時達到了此系列化合物自組裝螺旋扭轉力最大的時候，對應於 TEM 照片上的 morphology 即有著最細緻且最均一化的高度螺旋纖維型態，此時的碳數長度即為此螺旋結構的最佳穩定態，過了這個轉折點分子自組裝後的結構雖然仍為典型的 helical twists，但其螺旋扭轉力卻開始產生緩步的下降，推測此時雖然來自醣類區的旋光訊息仍能有效的傳遞到尾端的碳鏈，但由於長碳鏈區相對於整體分子而言已佔相當大的比例，因此慢慢表現出來的會是長碳鏈區在自組裝中所呈現出的效果，也就較多 amorphous 形態的出現，由此一趨勢圖我們可以發現能生成 helical twists 形態的最高碳數出現在  $n=22$ ，顯示旋光訊號能夠經由液晶基再經由醚基傳過 22 個碳數仍能表現出來。到了  $n=30$ ，此時醣類部份所產生的分子扭轉力已經無法造成最後螺旋形態的呈現，甚至由於整體分子幾乎為疏水端類似高分子 amorphous 的長碳鏈所取代，親水基效應在整體分子而言已顯得太過微弱，造成在最後的自組裝型態上所見的幾乎都為無定型態的 amorphous 薄膜，無法形成特定的自組裝結構。

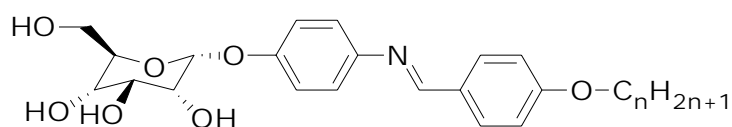
綜合此部分的結果，我們可得到以下結論：此系列 chiral schiff-base amphiphiles 雖然可以藉由增加尾端疏水基碳鏈長度達到調整螺旋形態的目的，但此種由醣類部份誘導的螺旋扭轉力無法無限增加達到極細極短螺距的螺旋結構，而是取決於親水與疏水端相對的角色平衡，最高的螺旋扭轉力落在在碳數為 13 時，而旋光訊息能有效傳遞的最長碳鏈為  $n=22$ ，此為也目前為止文獻上小分子 amphiphiles 能夠產生自組裝螺旋結構的最高碳數。



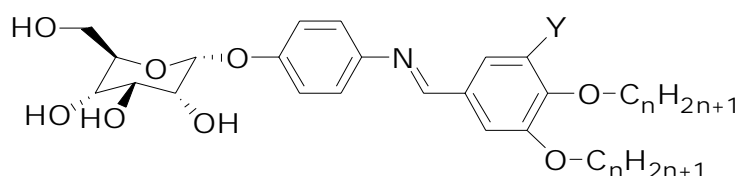
### 3.1.3 熱向型液晶之液晶相行為

在分子自組裝的實驗中，我們探討的是一系列 chiral schiff-base 分子在水溶液中的分子自組裝的行為，某種程度而言我們可將其視為是一種類似 lyotropic liquid crystal 的聚集效應，然而此一系列的兩性化合物除了可以表現出分子自組裝效應外，隨著溫度的變化，他們也都呈現出熱向型液晶(thermotropic liquid crystal)的行為，此處我們以上述一系列直鏈型不同碳數的 amphiphiles( $n=7\sim 13$ )，燕尾形 3,4-di-(undecanyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside 與扇狀 3,4,5-tri-(undecyl-1-oxy)benzylideneaminophenyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside 等化合物進行熱向型液晶的實驗以了解他們的液晶特性與性質[52]。

從分子角度而言，這些雙向性化合物本身而言就具有形成熱向型液晶的傾向，一段由平面 imine group 所連接的雙苯環平面剛性液晶基，尾端 alkoxy group 的柔軟擾動鏈，而醣類部份的許多旋光性碳則可能造成在分子進行液晶行為排列堆疊時呈現出類似膽固醇液晶型態的層狀螺旋結構。



3a-3m  $n = 7-16, 18, 22, 30$



5a:  $Y = H$ , 5b:  $Y = OC_{11}H_{23}$

在升溫偏光顯微鏡下(POM)我們以每分鐘 10°C 的升溫速率觀察每一個化合物的相變化情形，Figure 29 為直鏈型化合物 3e，燕尾型化合物 5a 與扇狀化合物 5b 的相對偏光顯微鏡下之液晶相照片，明顯的 compound 3e 與 5a 再其液晶態下均呈現 smectic A 的層列狀液晶相，而 compound 5b 則出現盤狀液晶 Dh 相的 texture。對直鏈型的化而物而言，以 compound 3e 為例在升溫的過程中第一次的相變換發生在

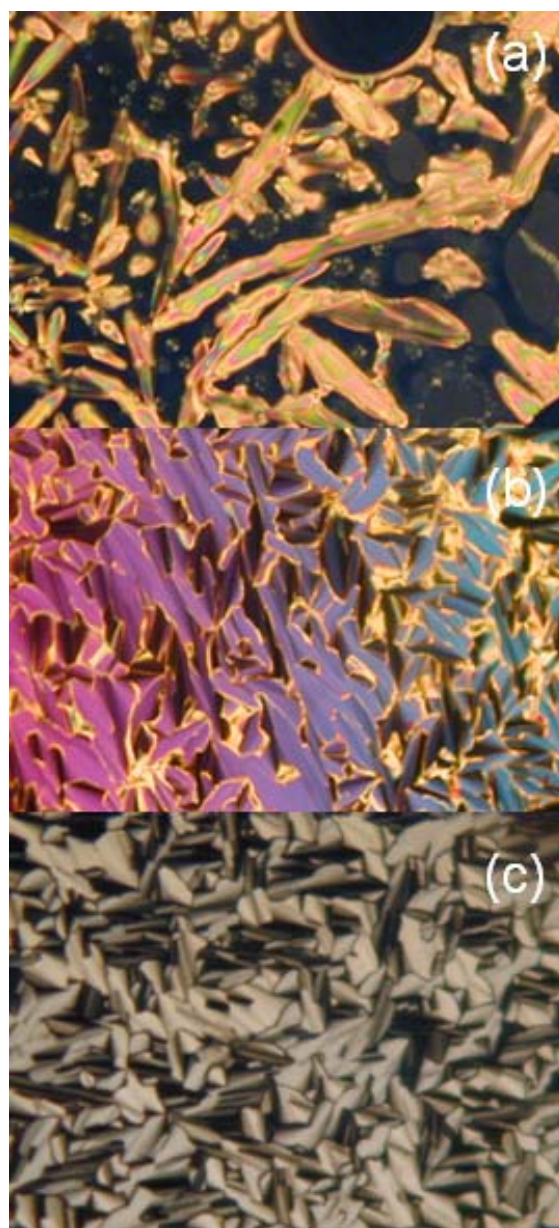


Figure 29. Polarizing optical micrographs for the schiff base compounds; (a) 3e (b) 5a and (c) 5b.

約 137°C，此時偏光顯微鏡下固態結晶相的雙折射光學條紋開始慢慢軟化變隨著溫度繼續升高而產生流動，最後所有固態晶體完全轉換成流動性相當好並有著蛇紋狀光學條紋的的液晶態，此蛇紋狀液晶雙折射條紋的產生是由於分子醣類區的光學活性產生類似膽固醇液晶相的層狀旋轉液晶性質，當升溫到約 220°C 液晶相 texture 迅速消失，轉變成完全流動的 isotropic 液態，接著的降溫過程中約在 220°C 再次生成 smectic A texture，此時，當 smectic 液晶相出現後會隨即迅速的消失，整個偏光顯微鏡下看起來像是 isotropic 狀態的一片漆黑，不過若施以外力擠壓推動蓋玻片，原本沒有雙折射條紋的液體會再次出現流動的蛇狀條紋(Figure 30)，因此可以判斷此時呈現的仍為 smectic A 的液晶態，液晶 texture 消失的原因判斷是經過一個迅速的 homogeneous 到 homeotropic 的變化過程(即液晶相產生後液晶分子傾向垂直於載玻片排列)，繼續降溫的過程中並沒有發現到明顯的結晶相條紋的產生，最後降至室溫整個 compound 像是被凍住，呈現出一種玻璃態的結晶。

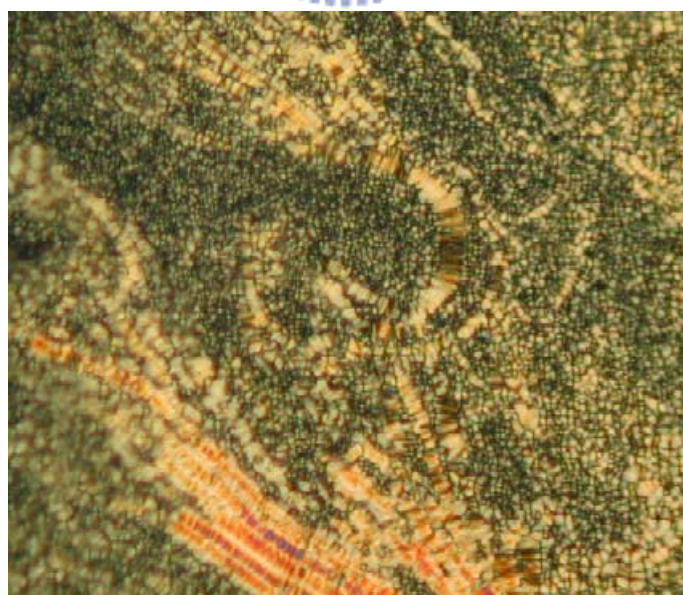


Figure 30. compound 3e 在升溫過程中所產生之蛇紋狀 texture

所有 compound 3 的化合物在偏光顯微鏡下都表現出液晶性質，合併 DSC 與變溫 X-ray 的分析 compound 3a 與 3b 升降溫的過程只出現 smectic A 的液晶相，而 compound 3c-3g 則會在升降溫過程中存在 chiral Smectic C (SmC\*)液晶相，另外燕尾形 compound 5a 則呈現典型的 smectic A 液晶相 texture，且降溫過程此液晶相的 texture 並不會消失，液晶相溫度範圍也更為寬廣，約從 100°C 到 240°C，而 compound 5b 則是呈現出盤狀液晶的光學條紋，其 texture 中明顯的雙條平行黑色紋路之結晶缺陷為盤狀 Dh 相液晶的特徵，compound 5b 之所以顯現與 compound 3、5a 截然不同的液晶態，由桿狀型層列狀液晶轉變成盤狀液晶相與其分子形狀有關，當我們在尾端苯環 3, 4, 5 的位置都接上長碳鏈後整個分子不再呈現線性桿狀型態而是像一扇狀的結構，此一扇狀結構的分子由於本身又具有親水端與疏水端兩個互斥的部分，所以當其升溫到液晶態時可以想像的這些扇狀分子會以數個分子為一單位，親水端區互相聚集朝內而疏水端碳鏈彼此朝外形成一圓盤狀結構，接著每個盤與盤之間在彼此堆疊成桶狀，最後造成此一 Dh 相的生成。

Table 1. Phase behavior of all materials,  $n$  = No. of carbons in the side chain; Cr = crystal phase; SmA = Smectic A phase; SmC\* = chiral Smectic C phase; Col<sub>h</sub> = columnar hexagonal phase; I = isotropic. The transition temperatures were recorded by differential scanning calorimeter.

Compounds	n	Transition temperature/°C												
3a	7	Cr	126	SmA	190	I	190	SmA	76	Cr				
3b	8	Cr	132	SmA	208	I	206	SmA	80	Cr				
3c	9	Glassy	127	SmC*	145	SmA	205	I	205	SmC*	153	SmA	82	Glassy
3d	10	Glassy	132	SmC*	152	SmA	212	I	212	SmA	-	SmC*	91	Glassy
3e	11	Glassy	136	SmC*	157	SmA	222	I	222	SmA	-	SmC*	95	Glassy
3f	12	Glassy	129	SmC*	154	SmA	215	I	215	SmA	--	SmC*	64	Glassy
3g	13	Glassy	126	SmC*	147	SmA	224	I	224	SmA	--	SmC*	49	Glassy
5a	11	Glassy	96.6	SmA	236.0	I	226.1	SmA	85.2	Glassy				
5b	11	Glassy	49.8	Col <sub>h</sub>	216.2	I	209.4	Col <sub>h</sub>	48.1	Glassy				

熱差式掃描分析(DSC)的結果(Table 1)確認了由偏光顯微鏡下觀察的現象，在 DSC 的實驗中我們的升降溫掃描速率皆控制在  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，並且紀錄第二段升降溫熱變化的結果，此處我們以 Cr 表示結晶相，SmA 為 smectic A phase，I 為 isotropic liquid，Glassy 為玻璃結晶態而 Colh 為 columnar hexagonal phase，由 DSC 所測得的液晶相溫度範圍呼應升溫偏光顯微鏡下觀察的結果。Figure 31 為一系列 compound 3 不同碳數化合物的相對應 DSC 升降溫熱變化圖，我們將其做疊圖比較，在此清楚的顯現升溫過程中，低碳數化合物具有明顯的 endothermic 吸熱峰，且液晶相範圍相對較短，隨著碳數逐漸增加由結晶相到液晶相變化的吸熱峰相對熱

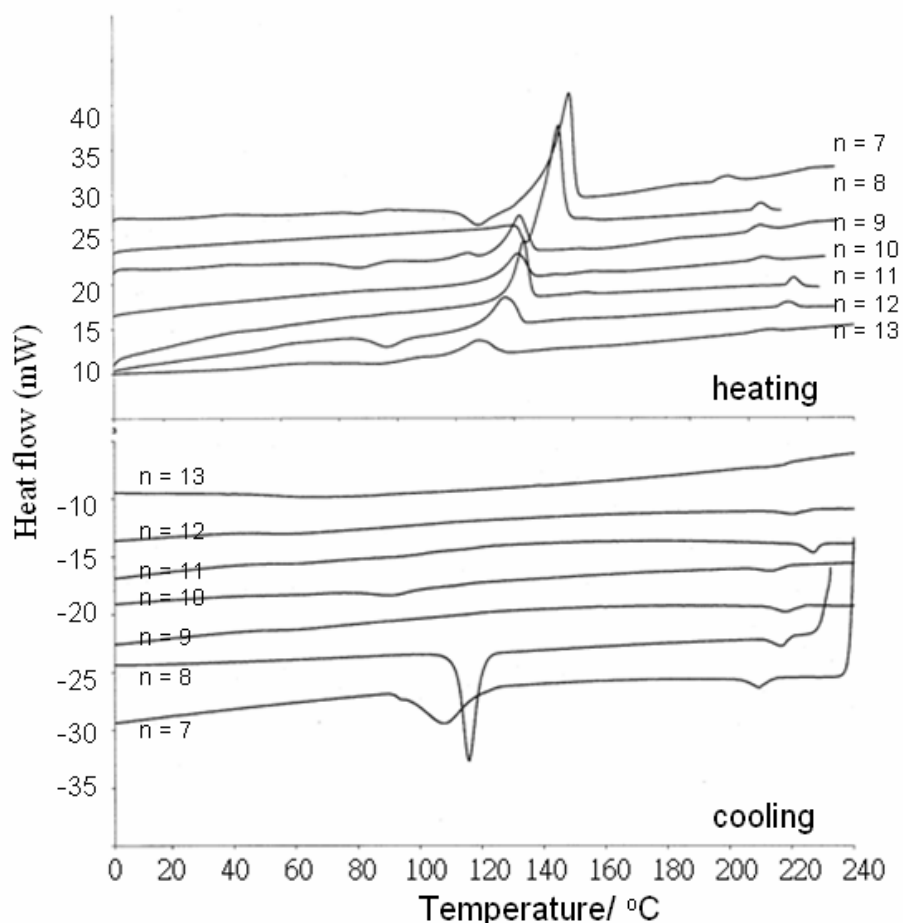


Figure31. The overall DSC results of compound 1 recorded from the 2<sup>nd</sup> heating and cooling scanning processes. (rate =  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

焓變化較小，並且液晶相範圍有著進入液晶相溫度較低且進入澄清點溫度更高因而變得更為寬廣的趨勢，顯示高碳數的此類化合物可以穩定其熱向型液晶之液晶態，此一系列的化合物在從結晶態進入到液晶態時都先會經過一個分子重排的過程(先放熱再吸熱)，且在低碳數時更為明顯，值得注意的是，在降溫過程中，低碳數區進入結晶態之放熱峰明顯的在高碳數區卻取而代之的出現了平緩的曲線，出現的是類似高分子熱變化過程中常見的  $T_g$ ，顯示相同於偏光顯微鏡中觀察到的玻璃態冷卻，而不顯現出典型的結晶變化。我們推測此一玻璃態的出現與分子上的結構有關，類似於在水溶液下(lyotropic state)分子自組裝的過程，在低碳數時液晶基部分主導著分子的聚集與堆疊，因此在分子自組裝過程所需的時間較短，容易快速的產生大小不均一大塊的微米級沉澱，然而在較長碳數時，由於親水與疏水端達到適當的平衡，傾向於產生均勻細緻的奈米級螺旋結構，然而，因為要形成這種細緻結構分子需要以特定位向一個接著一個的排入正確的定位，所以自組裝的時間很長，通常需要數小時到一天才能完成，反觀在此一熱向型液晶的實驗過程，當在低碳數時分子還可以快速的在降溫過程中找到排列規則進而形成結晶態，然而在高碳數時，每分鐘  $10^{\circ}\text{C}$  的降溫速率已經讓液晶態的分子無法有足夠的時間有效的堆疊、結晶，最後只能以玻璃態類似 amorphous 的方式凝固。此部分的結果讓我們更清楚了此類 chiral schiff-base amphiphiles 的液晶行為與過程。

### 3.2 含 ferrocene 之兩性液晶化合物自組裝與磁場控制自主裝排列

由系列 3.1 對於 chiral schiff-base rod-coil amphiphiles 自組裝性質詳細的探討與一系列相關研究期刊的參考，我們對於分子自組裝發生的原因與過程已有相當的了解，自組裝科學近年來之所以成為一個熱門的研究領域不僅在於其自組裝後所能產生依據分子特性與自組裝環境改變而生成許許多多有趣的形態，更重要的是這些特殊形態中大部分都已達到奈米級的大小，並且有希望成為許多包含在光電、生化或化學催化上的應用材料，這些特殊奈米構形上的應用已有許多研究的成果被發表，甚至有些已經廣泛的商業化製造與生產。

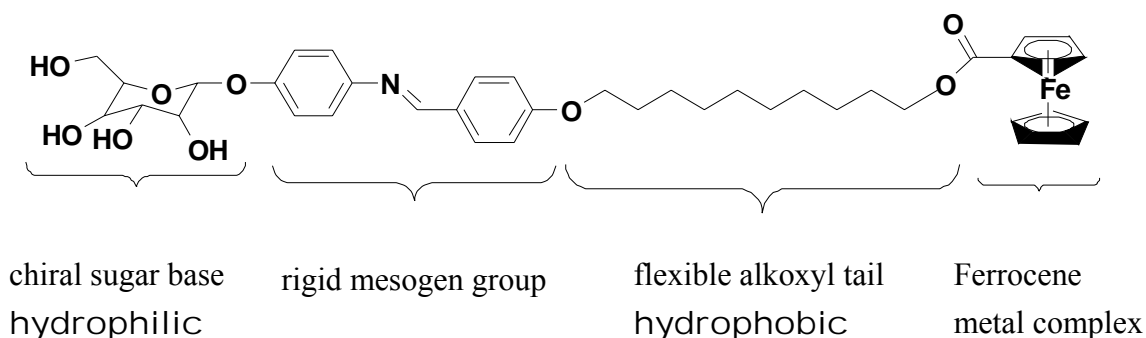
近年來，如何在分子自組裝後的奈米構造中導入金屬材料或充填特殊目的物質成為一興起的領域[53-57]，例如在生物可相容的囊胞中充填藥物作成微米或奈米膠囊或是反應器[58-65]，或是在中空自組裝結構內充填金屬形成特殊奈米金屬顆粒或金屬線[66-71]都是一些很新穎的研究，然而要達到理想的金屬充填效果通常需要許多繁瑣的步驟，在時間與經濟效益考量下實在欠缺方便性。另一種可以達到在奈米結構內導入金屬的方法便是在分子設計之初便以配位錯合的方法將金屬離子直接與分子錯合在一分子內，如此若能使合成好的錯合物分子有效的自組裝成想要的形態便可一步化達到導入金屬性質進入奈米材料的目的。金屬錯合物的有機金屬化學其由基礎理論的研究發表以至於到實際的工業上應用發展不勝枚舉且已是行之百年，其中令人著迷的獨特化學特性便在於將金屬導入有機分子後，此一錯合物分子有著在光電性質上，電性與磁性應用上的許多可能性。

藉由一系列對 chiral schiff-base rod-coil amphiphiles 的實驗結果，我們已經可以掌握此醣類衍生物分子自組裝特性更甚至進而控制分子自組裝後的形態。在接下來這一部分的研究我們的興趣在於

如何將金屬物質設計於此類型醣類分子上，而假設成功的將金屬材料導入上述自組裝分子後，分子是否還具有自組裝的能力？若有，對自組裝後的形態又會產生何種的改變？更進一步的，將金屬導入自組裝材料後其金屬的特性能如何被應用？這些都是很有趣的課題。

分子設計之初我們曾嘗試以利用配位基錯合的方法，將原本的直鏈型醣類兩向性化合物在液晶基部份或是在尾端長碳鏈之末端設計上配位基，以用於最後的合成步驟將金屬離子錯合達到有機金屬錯合物的目的，然而，我們發現錯合後的化合物都發現有難以純化、難溶於溶劑或結構不穩定等的問題，我們判斷這是因為當此類醣類化合物在進行錯合反應時，具有豐富醇基的環狀葡萄糖端會與配位基產生競爭作用而包覆金屬離子，形成複雜難以純化的結構，在一連串的嘗試錯誤與改良後，我們發現 ferrocene 這一種特殊的錯合物結構似乎很適合應用在我們想要的分子上。

Ferrocene 可以想成是一種以兩個 cyclopentadienide ion( $C_5H_5^-$ ) 與一個二價鐵離子  $Fe^{2+}$  以一種三明治結構錯合而成的化合物，整體而言整個 ferrocene 結構是電中性的，電子雲分布均勻在兩個 CP 環與鐵中，整個 ferrocene 結構在自然環境中是相當穩定的，因而很適合在此設計在我們的醣類自組裝分子上。我們接著成功的將 ferrocene 合成於原本直鏈型 chiral amphiphiles 的尾端，於疏水端長碳鏈的最末，在此長碳鏈的碳數為  $n=11$ ，整個分子的結構如下：





在合成出此一化合物並純化後，我們便藉由相同的分子自組裝條件調配自組裝溶液，不過在此一系列中原本的自組裝溶液的 THF/水 (1:9) 在幾次實驗後發現不適用於新的含 ferrocene 之醯類液晶分子，而在經過嘗試以其他溶劑系統調配後我們得到 THF/hexane (1:9) 的溶液條件可以達到很好的自組裝效果，Figure 32 為此一化合物在 TEM 下的自組裝 morphology，自組裝後的結構表面以鈀(Pd)金屬先做 sputtering，因此圖中的 morphology 為表面的高低狀態，圖 a, b, c 與 d 分別在不同的放大倍率下得到的照片，其底下白色 scale bar 依序分別為  $2\mu$ 、200nm、200nm 與 50nm。

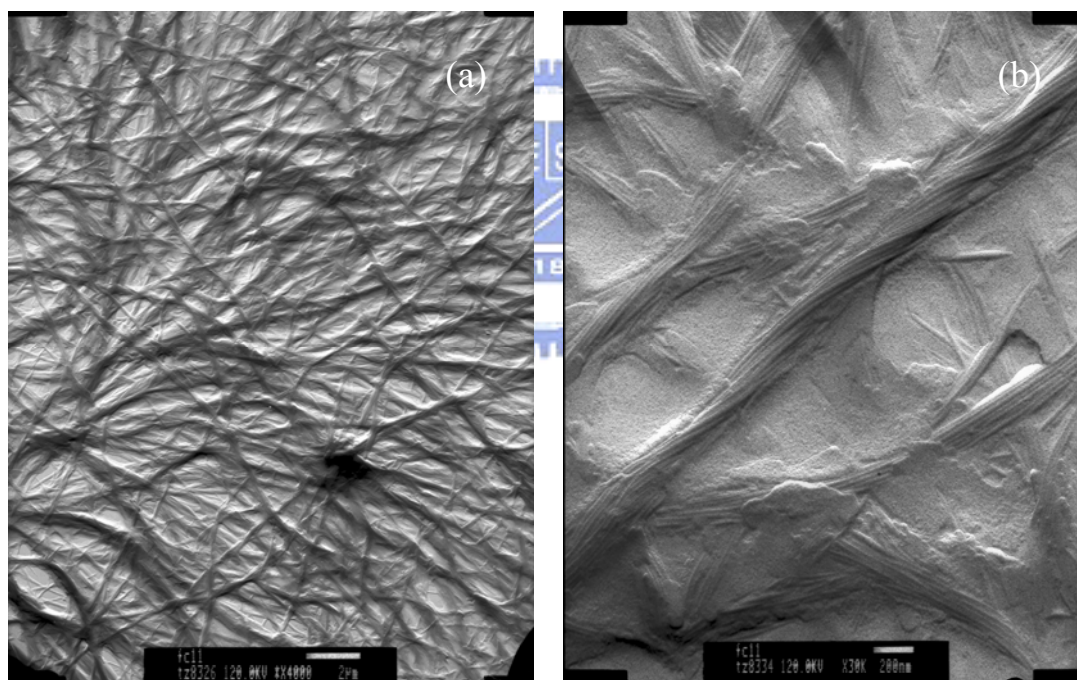


Figure 32. TEM morphology of compound glu-rod coil-Fe (Pd sputtering)

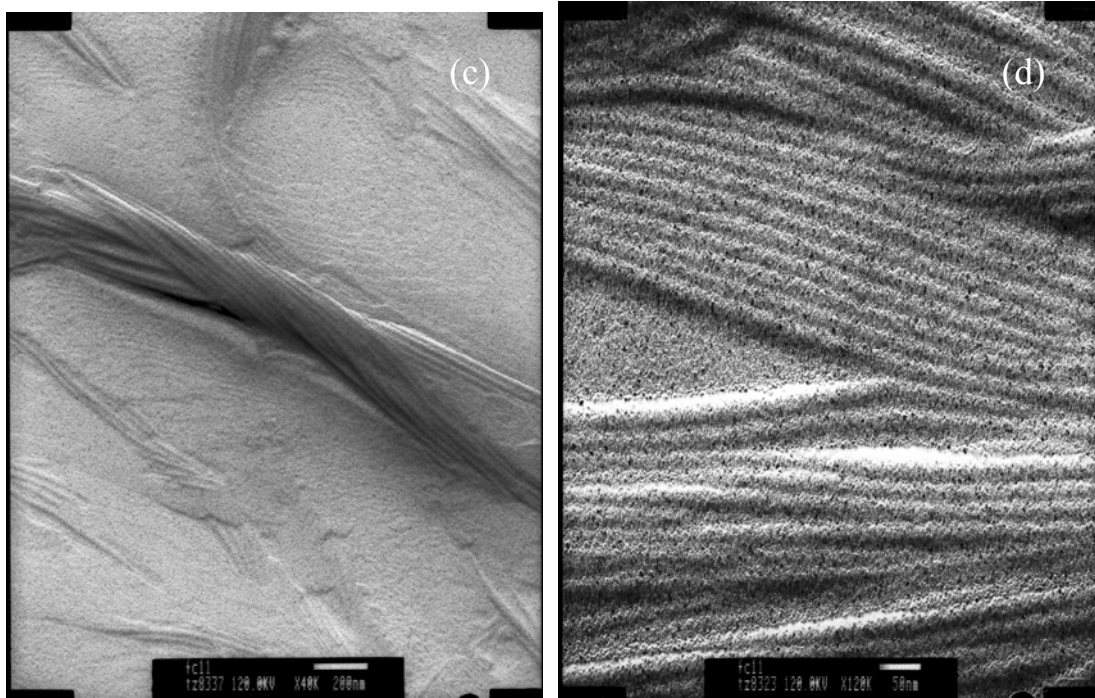


Figure 32. TEM morphology of compound glu-rod coil-Fe (Pd sputtering)

由 TEM 下的照片我們可以觀察到此類 glu-rod coil-fe 化合物的自組裝形態不再生成 helical twists morphology 而是產生一全新的非常有趣之奈米管束 morphology，由圖 d 可以看出每條奈米管的寬度都非常的一致，約為 25nm，數十條奈米管彼此再聚集成束(圖 c)並以類似 cable wire 的方式以大約 700-800nm 為一個 pitch 扭轉(圖 b)最後在大範圍下散亂的分布(圖 a)。此種這麼均一化的奈米管束雖然常見於無機材料之分子自組裝(例如利用氣相沉積的方法長成的 TiO<sub>2</sub> 奈米束)，但是在有機小分子的分子自組裝卻非常罕見。

接著另一組沒有經過 Pd sputtering 的自組裝後樣品也由 TEM 下拍得其 morphology，由於樣品表面沒有金屬沉積物，因此此時在 TEM 下所得到的照片會是電子穿透樣品後所得的相對對比度，照片中相對對比較黑的部分為樣品較厚的區域，較淺的部分則是較薄的區域，可以看出條狀的形態大約可以對應於上述 Pd sputtering 部分的每一束纏結的結構(Figure 33)，直得注意的是細部觀察此一電子穿透影像可以看到有許多極細的平行黑線在每一條狀的結構中，

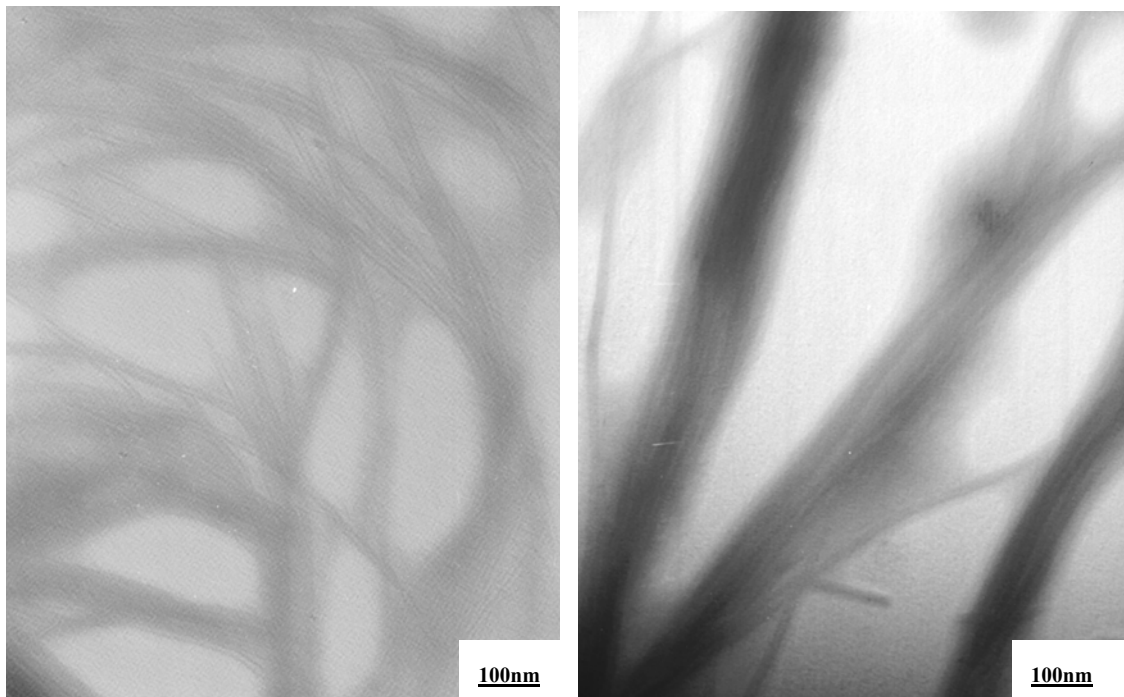


Figure 33. TEM morphology of the compound glu-rod coil-fe (without Pd sputtering)

這個有趣的現象我們可以推得出是為每一單一奈米管柱中，其 glu-rod coil-fe 分子在分子自組裝結構中 ferrocene 在其中的排列位置，簡而言之便是鐵的相對位置，相對於系列 3.1 的直鏈型醣類分子，在細部的 TEM 圖中我們從未觀察到此一現象，因為這類分子均為有機物質並沒有大原子序的元素存在分子中，所以在 TEM 的影像下只會出現厚度所造成的影像對比，然而 glu-rod coil-fe 分子因為具有大原子序的鐵原子，穿透式電子顯微鏡內的電子束與此類原子經過彈性或非彈性碰撞後會幾乎被完全散射，因此在照片中會留下相當高的對比，由鐵聚集的效應來看我們可以推測此類分子在自組裝後是以 ferrocene 部分彼此向內而醣類部份向外所形成的奈米管柱結構。

在我們得知 glu-rod coil-fe 分子可以自組裝成奈米管束並證實鐵原子可以線性的方式像線圈般排列在其中後，接著我們便嘗試希望

能利用一些方法其在分子自組裝後將在結構中包覆的線性奈米鐵能夠以奈米鐵線的形式獲得，也就是以分子自組裝的結構為一模板製作奈米鐵線，最後將模板移除得到罕見的高應用價值的奈米鐵線。我們能想到且方便的方法便是採用高溫碳化的方法，希望將結構中有機物質完全碳化，或許可以得到我們希望的結果。在此是以一石英舟作為一holder 將自組裝後的 sample 置於石英 holder 中，接著置入一可以均勻控溫的高溫爐中，抽高真空並嘗試變換不同的溫度觀察最後所得到的結果。很可惜的，不論我們以何種方式控溫嘗試在此高溫爐將 sample 碳化，我們都只能得到如下圖(Figure 34)鐵的 particle 聚集，研判這是

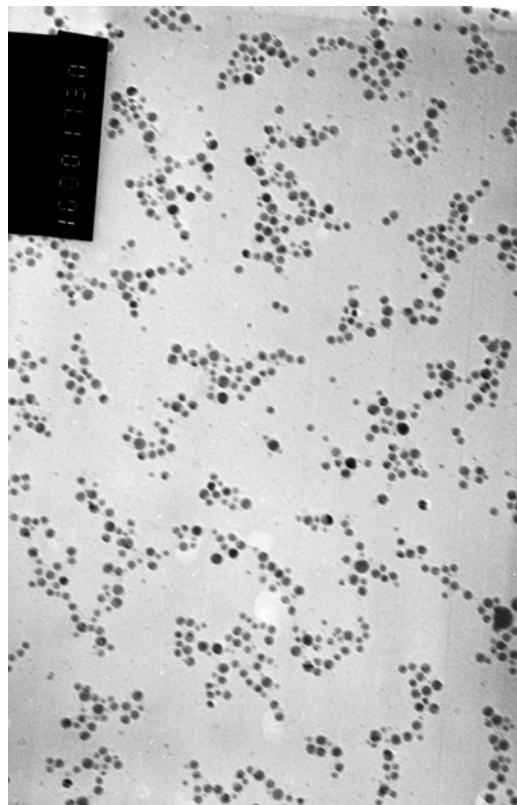


Figure 34. 高溫碳化後所剩之奈米鐵顆粒聚集

因為此一材料本身也是熱向型液晶分子，因此在升溫過程中會先進入液晶相，此時分子自組裝後的特殊奈米級 morphology 模板就會消失而形成流體，最後到達高溫時有機部分被碳化掉只剩下鐵的奈米顆粒聚集，試過幾種方法後至目前為止我們還沒有找到一種方法可以達到目的，不過此部分的挑戰是很有意思的，有待之後找到可行的方法後再做嘗試。

在試過高溫爐碳化實驗後，我們另外有興趣的是在於可否將自組裝的奈米結構做規則性的排列，達到控制排列位向的目的，此處我們選以磁場作用力希望利用應加一強大磁場與此桿狀分子上的偶極力作用以控自分子在自組裝時的排列位向，實驗上的方法是以一個向台灣高磁購買的中空圓形鈦鐵硼磁鐵(Figure 35)，其中空環狀部分的穿透磁場為均勻的 4000 高思，我們將剛配好的 glu-rod coil-fe 自組裝溶液之小玻璃瓶，將一鍍碳銅網的 holder 浸於此一溶液內並置於圓形磁鐵中空的洞中固定，靜置一天使 glu-rod coil-fe 自組裝後的 morphology 可以沉積在鍍碳銅網上以方便之後上 TEM 做觀察。



Figure 35. 鈦鐵硼中空磁鐵之構造

在應加此一磁場後，glu-rod coil-fe 自組裝後的 morphology 經 TEM 拍得如下 (Figure 36)，由圖中的 morphology (沒有 pd sputtering) 可以看出應加磁場後所得的自組裝奈米束朝著一個固定的方向延伸，相較於先前無應加磁場下的散亂分布，此時的自組裝型態證實的確可經由磁場加以朝固定方向排列，達到控制自組裝位向的效果。

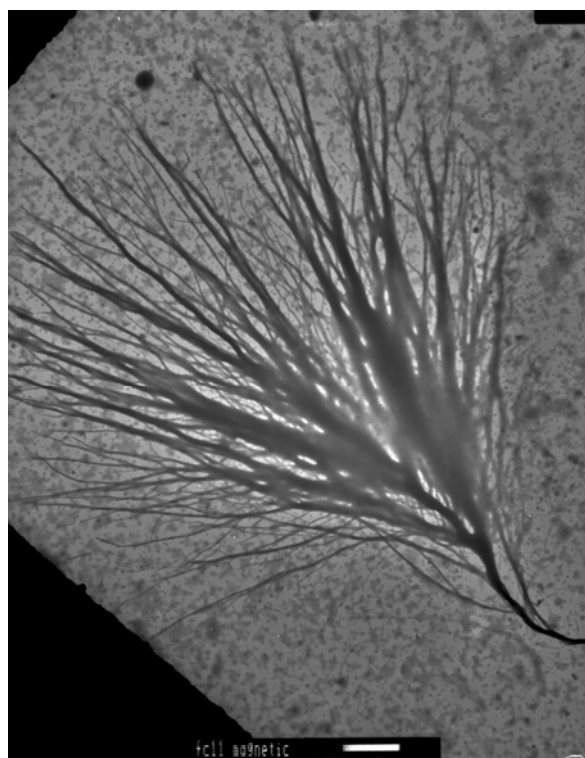


Figure 36. 應加磁場下的 glu-rod coil-fe 自組裝 morphology

接著我們試著直接將 glu-rod coil-fe 化合物溶於 THF 然後塗佈在一蓋玻片上，再以一個可以精確升溫並固定升溫後溫度之加熱金屬片將此有 sample 塗佈之蓋玻片置於其上，最後再置於中空圓形磁場內 (裝置如 Figure 37)，目的是希望經由將此一 glu-rod coil-fe 化合物直接加熱進入到液晶態後經由磁場作用下慢慢降至室溫，看是否最後也能從 TEM 中看到經由液晶態經磁場作用後產生特殊排列型態 (Figure 38)。

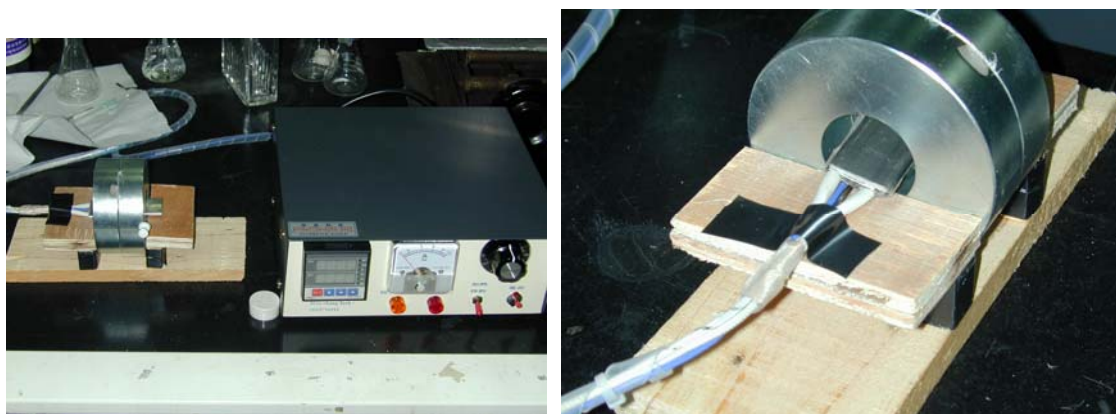


Figure 37. 控溫與應加磁場實驗

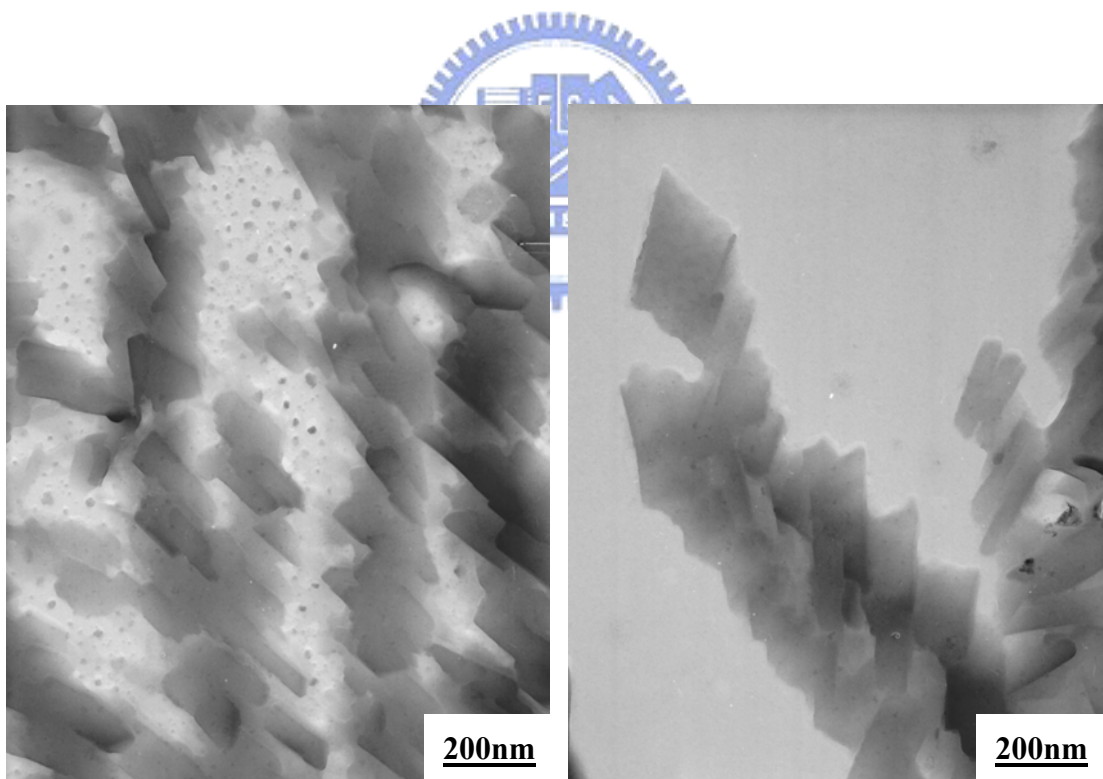


Figure 38. glu-rod coil-fe 化合物經升溫與應加磁場實驗後 TEM 下的結果

此部分至目前為止我們經由將液晶態的 glu-rod coil-fe 在磁場中慢慢降溫後從 TEM 下所觀察到的 morphology 並沒有明顯的特殊形態產生，不過相同的是經由應加磁場的結果，這些塊狀型態的 glu-rod coil-fe 還是會因為磁場的作用力而朝一方向排列，證實磁場的確能影響分子的排列位向。



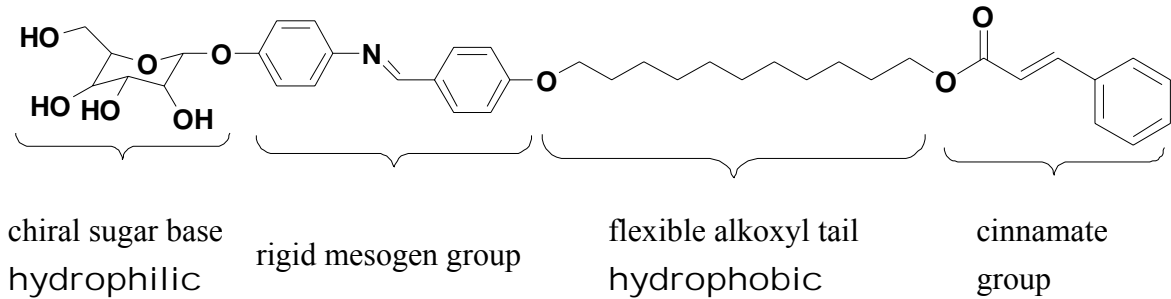


### 3.3 含 cinnamate group 之兩性化合物之自組裝與 UV 光聚交聯之效果

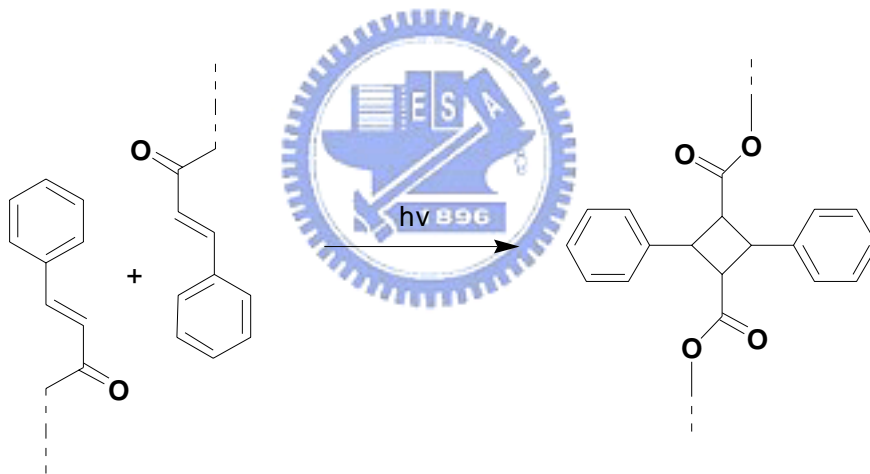
在系列一中我們已經可以得到純左旋的奈米螺旋結構，並且可經由改變尾端碳鍊長短來達到調整螺旋度的效果，這些生物可相容的奈米材料具有高度的應用價值，然而要真正拿來做應用尚缺關鍵性的機械性質，因為小分子自組裝的奈米結構在環境中是脆弱的，容易受外力作用而崩解，因此，在此處我們一個動機便是想要鞏固這些迷人的奈米化螺旋材料，增強其自組裝後的機械韌度，當然最有用的方法便是希望能將這些小分子自組裝後的螺旋結構高分子化，在不改變其自組裝後的螺旋形態下一步達成結構內部分子交聯的目的。

Cinnamate group，桂皮酸酯基，在做 UV 光照聚合反應中是一種非常方便的材料，它有著不須加入光起始劑，不須加入其他反應試劑，可以直接以 UV 光進行照光反應達到分子交聯效果的反應基團，這樣一個聚合反應的便利性對我們自組裝後的奈米結構在欲進行高分子化的過程中是非常重要的，因為此類的兩性化合物對酸性與鹼性試劑較為敏感因此不適合於一般的陰離子或陽離子聚合反應，我們也不希望在聚合過程中加入光反應試劑以免破壞最後的自組裝結構或造成後續難以純化處理的問題。cinnamate group 因為在設計上我們將其接在兩性分子的最末端，因此結構上並沒有破壞原本線性分子的形狀，再者，由先前系列一的實驗結果所得之結論，我們預期此分子在最後產分子自組裝結構後會以相似於系列一的推測，分子間以親水端對親水端(頭對頭)，與疏水端對疏水端(尾對尾)的層狀排列結構做堆疊，這樣的堆疊結果將有助於最後自組裝的奈米結構在做 UV 光照交聯反應上相當的位向反應便利性，也就是說，在自組裝後的奈米結構中，我們預期 cinnamate group 彼此將會非常的靠近有利於他們彼此間的光照交聯

反應。整個合成後的分子結構與 cinnamate group 間的光照聚合機制反應如下：



cinnamate group 光照聚合反應：



在成功的合成與經過光譜鑑定後我們將此一含 cinnamate group 的兩性化合物(以下稱其為 glu-rod coil-cinnamate)以系列一的自組裝條件配製其自組裝溶液，在經過一天的時間後以 TEM 觀察其自組裝的奈米結構發現此類的化合物也可以在相同的自組裝條件下成功的形成細緻的奈米級螺旋結構，令人感到有趣是，此類自組裝後的螺旋結構都呈現純右旋的形態，如下圖：

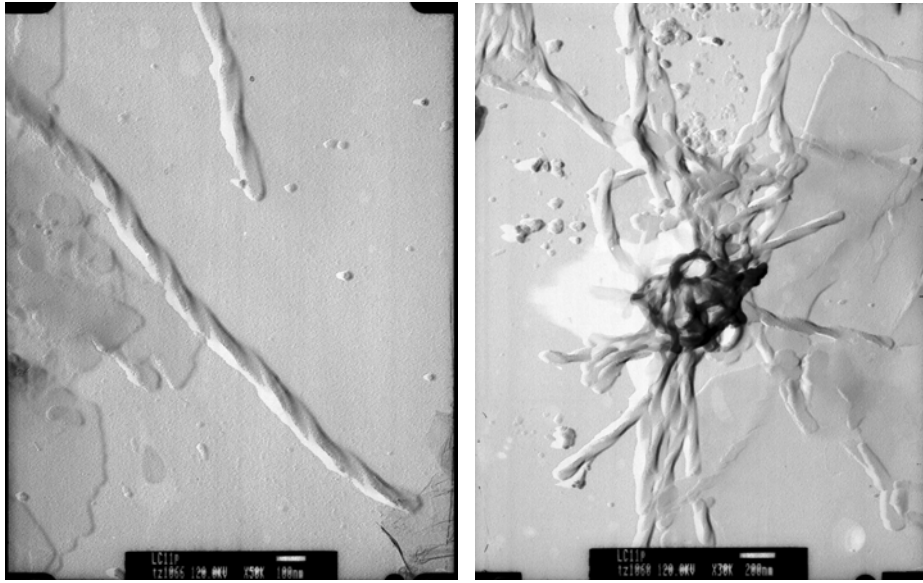


Figure 39. glu-rod coil-cinnamate 最後的自組裝形態

在確認此一 glu-rod coil-cinnamate 兩性化合物再水溶液下也可形成奈米級高度螺旋的 helical twist 結構後，我們將這些在水溶液中自組裝後結構滴在鍍碳銅網上乾燥並以 UV 光照射約 3 小時，之後再將這些鍍碳銅網置於 TEM 下做 electron diffraction(ED)觀察其繞涉情形，如下圖：

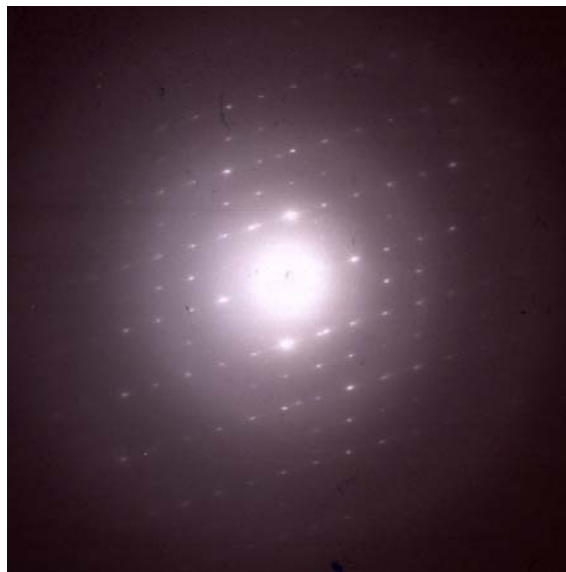


Figure 40. The electron diffraction of sample glu-rod coil cinnamate with UV curling

由 TEM 的 ED image 我們可以得到相對應於結構中高度規則化的電子繞設點，此為層狀排列的結構，相較於先前系列一中各個碳數的兩性化合物在經過分子自組裝後應用在鍍碳銅網上，我們都無法在分子繞射的模式下得到類似的繞涉圖，因為這些由小分子所自組裝成的奈米結構太軟，再經過高能電子束照射後，結構很快就會變形，因此幾乎無法收集到由 ED 模式下所得到的電子繞涉訊號，然而，在此系列的 glu-rod coil-cinnamate 分子在經過相同自組裝過程後，再經由 UV 光做光照便可以在 TEM 下做 ED，且得到相當高度規則且清晰的繞設點，證實經過 UV 光照後的 sample 可以將 cinnamate group 彼此交聯起來，提高整個分子層狀排列的規則度與剛性，達到增加奈米螺旋結構機械性質的目的。



## 第四章 結論

本研究的主要目的在於探討一系列醣類小分子化合物在自組裝科學裡的行為表現，包括各種作用力對於最後自組裝形態的影響，並藉由分子模擬與實驗證據還原分子間的排列狀態，詳細且有系統的實驗結果相信有助於往後的研究者在分子自組裝科學裡一份參考的依據。

總結整體實驗的結果，我們在小分子自組裝的領域中得知在水溶液中，兩性化合物在自組裝發生之初是以類似液向型液晶的行為開始聚集，並且論證了疏水端碳鍊長度可以決定桿狀兩性化合物在最後自組裝形態上的表現，並以一系列不同碳鍊的化合物證實了疏水端長度對於螺旋扭轉力道(HTP)的影響，接著，我們更進一步的導入無機化合物 ferrocene 於醣類小分子中並且發現此類化合物可以自組裝形成奈米管柱般的聚集，這也是醣類小分子無機材料可以生成分子自組裝的第一個例子，最後導入光聚合材料 cinnamate 也證實可以在此類小分子生成自組裝螺旋結構後經由 UV 照光將奈米結構中的分子產生交聯達到強化奈米材料的目的。

在這份論文研究中我們不僅對於醣類小分子自組裝有了許多重要的認知與了解，更進一步的將其導向應用上的可能性，醣類小分子自組裝奈米材相信未來在許多生物應用上、奈米材料上將會有許多發展的潛力。