

國立臺灣大學理學院化學系

碩士論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan University

Master's Thesis



在超分子有機框架中設計非本源性孔隙性：利用巨型  
四面體分子進行結構調控

Designing Extrinsic Porosity in Supramolecular Organic  
Frameworks: Structural Control with Giant Tetrahedral  
Molecules

鍾秉軒

Bing-Xuan Zhong

指導教授：王建隆 博士

Advisor: Chien-Lung Wang, Ph.D.

中華民國 114 年 8 月

August 2025

國立臺灣大學碩士學位論文  
口試委員會審定書

NTU Master Thesis  
Oral Defense Approval Form

在超分子有機框架中設計非本源性孔隙性：利用巨型四面體分子進行結構調控

Designing Extrinsic Porosity in Supramolecular Organic Frameworks: Structural Control with Giant Tetrahedral Molecules

本論文係鍾秉軒君（學號 R10223186）在國立臺灣大學化學系完成之碩士學位論文，於民國114年7月31日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The student Bing-Xuan Zhong (student no. R10223186) enrolled in the Master Program of the Department of Chemistry, NTU has satisfactorily passed the oral defense on 2025/7/31 with the approval of all committee members as follows.

口試委員 (Committee Members) :

王建隆

(簽名 Signature)

(指導教授 Advisor)



吳冠毅

陳振中

系主任、所長

(簽章)

(Dept./Institute Chair's Signature and Seal)



## 誌謝

化學對我而言，是一段意想不到的旅程。

它始於一場偶然。那年我仍是經濟系的學生，對化學一無所知，卻在一個午後路過教室時，被「熵」這個陌生而深奧的詞語所吸引。我停下腳步，坐了下來，也就此展開了與化學的初次相遇。接下來的課程中，我聽見鍵結如何形成與斷裂、分子如何舞動於量子世界之中，也聽見自己內心某個角落悄悄被點燃。於是我轉系，從零開始學起，帶著對未知的熱情，一步步走入這個浩瀚而精密的科學世界。

回首這段歷程，若沒有眾多師長的引導與扶持，我無法走到今日。

首先，最深的感謝獻給我的指導教授王建隆老師。謝謝老師在我加入實驗室的那一年，接納一位剛從挫敗中重整旗鼓的學生。老師總是以極大的耐心傾聽，細緻引導每一次實驗設計與思路發想，並在我迷惘時適時提醒「什麼才是真正重要的問題」。在王老師身上，我看見了科學不只是技術與數據的堆疊，更是一種對真理與社會的誠摯承諾。能與老師共同完成研究與論文，是我此生難忘的榮幸。

我亦衷心感謝詹益慈教授，在我碩士初期提供紮實的訓練。從有機合成到光譜分析，從基礎操作到研究設計，詹老師的嚴謹教學讓我在科學這條路上，得以站穩腳步。這段學習雖不長，卻深刻而重要。

在這裡，我特別要感謝與我同屬 CT 組的組員——秉君、竟泓、偉源與心雅。謝謝你們在研究上的相互協作與想法交流，無論是在實驗中的並肩作戰，還是討論時的彼此激盪，都讓我在這段歷程中獲得寶貴的啟發與成長。能與你們一起在 CT 組奮戰，是我碩士生涯中最珍貴的記憶之一。

實驗室的每一位夥伴，也都是我這段旅程中不可或缺的存在。感謝博士後研究員艾瑞嵐總是樂於分享經驗與想法，讓我受益良多；謝謝與我一同努力的博士班與碩士班同學們——振谷、家福、永睿、詩詠、軍豪、冠佑、茂彥、江檀、佳真、宜萱、翔群、靜為，這段並肩前行的日子，因你們而豐富且充滿活力；也感謝專題生瑞亨、多多、橋恩、柏樺、庭謙，你們帶來了活力與新鮮的觀點；謝謝行政助理雅嵐，總是細心處理大小事務，讓我們能專注於研究。

同時，也想向已畢業的學長姐們——衡毅、亮彤、佳筠與鴻儒——致上感謝。謝謝你們留下的軌跡與經驗，使我在剛加入實驗室時有路可循，也在困難時找到方向。

最後，最深的感謝獻給我的家人。謝謝你們始終相信我，即使這條路既不穩定也不輕鬆，仍願意讓我去追逐那場名為「理想」的夢。你們的理解與支持，是我得以無所畏懼地前行的根基。

我知道，這趟旅程仍未結束。願我能帶著這些年所學的堅持與熱情，繼續在科學之路上探索、思考、前進，不負初心。

鍾秉軒 謹誌

# 摘要



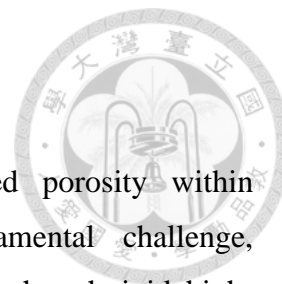
在超分子有機框架 (supramolecular organic frameworks, SOFs) 中構築具熱穩定性且結構明確的孔洞，仍是一項根本性的挑戰，特別是在使用巨型四面體構建單元時。儘管這類具剛性與高對稱性的分子在拓撲上具有構築三維多孔結構的潛力，但在自組裝過程中往往因幾何互鎖 (geometry interlocking) 的傾向，而導致形成緊密堆疊的柱狀結構，進而排除了孔洞的生成。在本研究中，我們提出一種基於給體幾何設計的共組裝策略，透過巨型四面體受體分子 **TetraNDI** 與一系列多 Py 臂 pyrene 衍生物 (**Py<sub>x</sub>**,  $x = 2 - 4$ ) 之間的電荷轉移 (charge-transfer, CT) 作用，以調控自組裝行為並突破孔洞形成的限制。

研究結果顯示，**Py<sub>4</sub>** 與 **Py<sub>3</sub>** 可與 **TetraNDI** 組裝形成電荷轉移錯合物，進而產生具高熱穩定性的一維超分子柱狀結構；而僅具兩個 Py 臂的 **Py<sub>2</sub>**，則傾向形成兩親性棒狀單元，再進一步堆疊為二維層狀結構。光譜分析與臨場廣角 X 光散射 (in-situ WAXS) 實驗證實這些錯合體具有明確的 CT 驅動自組裝結構。值得注意的是，僅有 **TetraNDI:Py<sub>3</sub>** 系統能夠形成具明確定義之非本源性孔洞，且可穩定嵌入一當量 pyrene 分子而不破壞骨架結構。這類孔隙源自於 **Py<sub>3</sub>** 分子先天缺少一個 Py 臂所產生的幾何空缺，進而提供客體分子可進入的位點。

相對而言，完全交錯嵌合的 **TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 柱狀結構與緊密堆積的 **TetraNDI:Py<sub>2</sub>** 層狀結構皆缺乏可進入的孔洞，且在引入 pyrene 客體後出現結構無序化現象。這些發現揭示，給體分子幾何的微小變化可明確調控巨型四面體分子於 SOF 系統中的互鎖行為與孔洞生成，提供一項可應用於 CT 錯合體設計的原則，得以繞過巨型正四面體單元的緊密堆積限制，實現具熱穩定性的非共價多孔結構。此策略為構築具孔洞環境可調性之超分子材料開啟新途，並具潛力應用於氣體儲存與分子分離等領域。

**關鍵字：**超分子化學、自組裝、電荷轉移作用力、非本源性孔洞、超分子有機框架

# Abstract



Constructing thermally stable and structurally well-defined porosity within supramolecular organic frameworks (SOFs) remains a fundamental challenge, particularly when employing large tetrahedral building blocks. Although such rigid, high-symmetry molecules offer topological potential for three-dimensional porous architectures, their tendency to engage in geometry interlocking during self-assembly often leads to close-packed columnar structures that preclude pore formation. Herein, we demonstrate a donor-geometry-directed co-assembly strategy that circumvents this limitation by leveraging charge-transfer (CT) interactions between a giant tetrahedral acceptor (**TetraNDI**) and a series of multi-armed pyrene-based donors (**Py<sub>x</sub>**,  $x = 2-4$ ).

Our results show that **Py<sub>4</sub>** and **Py<sub>3</sub>** promote interlocking CT complexes with **TetraNDI** to form thermally robust one-dimensional (1D) supramolecular columns, while **Py<sub>2</sub>**, bearing only two arms, yields amphiphilic supramolecular rods that pack into two-dimensional (2D) lamellar phases. Spectroscopic and in-situ wide-angle X-ray scattering (in-situ WAXS) measurements confirm the formation of distinct CT architectures. Notably, only the **TetraNDI:Py<sub>3</sub>** system enables the formation of well-defined extrinsic micropores capable of accommodating one equivalent of pyrene without disrupting the supramolecular scaffold. This porosity arises from a geometric vacancy inherent to **Py<sub>3</sub>**—one fewer Py arm than **Py<sub>4</sub>**—which creates a guest-accessible cavity.

In contrast, the fully interdigitated **TetraNDI:Py<sub>4</sub>** columns and the densely packed lamellar **TetraNDI:Py<sub>2</sub>** structures lack such accessible voids and exhibit guest-induced disorder upon pyrene loading. These findings reveal that subtle variations in donor geometry can deterministically modulate interlocking behavior and porosity in CT-driven SOFs, offering a design principle for bypassing the packing constraints of tetrahedral units and realizing stable noncovalent porous frameworks. This approach opens a path toward supramolecular materials with tailored pore environments and potential applications in molecular separations and gas storage.

**Keywords:** *Supramolecular chemistry, self-assembly, charge-transfer interaction, extrinsic porosity, supramolecular organic frameworks*

# 目次



口試委員審定書 .....	i
誌謝 .....	ii
摘要 .....	iii
Abstract.....	iv
目次 .....	v
圖次 .....	vii
式圖次 .....	x
表次 .....	xi
第一章 緒論 .....	1
1.1 超分子化學 .....	1
1.2 孔洞性材料 .....	4
1.3 使用超分子有機框架創建孔洞材料之困境 .....	6
1.4 以巨型正四面體分子創建之孔洞材料 .....	8
第二章 研究動機 .....	10
第三章 實驗結果與討論 .....	13
3.1 分子合成 .....	13
3.1.1 pyrene 衍生物之合成 .....	13
3.1.2 TetraNDI 之合成 .....	14
3.2 分子化學結構鑑定 .....	15
3.2.1 Py <sub>4</sub> 化學結構鑑定 .....	15
3.2.2 Py <sub>3</sub> 化學結構鑑定 .....	17
3.2.3 Py <sub>2</sub> 化學結構鑑定 .....	19
3.2.4 前驅物 hex-NMI 化學結構鑑定 .....	22
3.2.5 TetraNDI 化學結構鑑定 .....	23
3.3 純物質熱穩定性分析 .....	25
3.4 雙組份混合物樣品製備 .....	26

3.5 雙組份混合物電荷轉移作用力性質解析 .....	26
3.6 混合物結構分析 .....	28
3.7 混合物熱穩定性分析 .....	32
3.8 <b>TetraNDI:Py<sub>4</sub></b> 熱穩定性探討 .....	34
3.9 以 <b>TetraNDI:Py<sub>3</sub></b> 於超分子框架中創建精確非本源性孔洞 .....	35
第四章 結論 .....	39
第五章 實驗部分 .....	40
5.1 試藥來源 .....	40
5.2 量測儀器 .....	40
5.2.1 核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR) .....	40
5.2.2 高解析氣相層析質譜儀(High Resolution Gas Chromatograph Mass Spectrometer, HRGCMS).....	41
5.2.3 質譜儀 (Mass Spectrometer) .....	41
5.2.4 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA) .....	42
5.2.5 差示掃描量熱儀 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) .....	42
5.2.6 紫外光 / 可見光吸收光譜 (Ultraviolet / Visible Spectro Photometer) .....	43
5.2.7 光致放光光譜 (Photoluminescent spectroscopy) .....	43
5.2.8 廣角 X 光散射 (Wide-Angle X-ray Scattering, WAXS) .....	43
5.2.9 模擬 X 光粉末繞射圖 (Simulated XRD powder patterns) .....	45
5.3 分子合成 .....	45
第六章 參考資料 .....	49

# 圖次



圖一、Jean-Marie Lehn 於 1987 年獲得諾貝爾化學獎，為超分子化學 (supramolecular chemistry) 之奠基者之一。右圖為其所提出的分子與超分子化學概念圖 <sup>6</sup> .....	1
圖二、使用超分子支架 (紅色) 對 C <sub>60</sub> 單元 (藍色) 進行控制式組裝的實例，以及所得 0D 至 3D 組裝結構的示意圖 <sup>7</sup> .....	2
圖三、影響分子自組裝的兩大因素及結構組元受幾何效應影響產生的中間態 <sup>8</sup> ....	3
圖四、多孔材料依據其鍵結方式可分為五大類。圖中為各類材料之結構。 <sup>10-14</sup> ....	4
圖五、多孔材料可依孔洞來源分為兩類：本源性多孔材料與非本源性多孔材料 <sup>15-17</sup> .....	5
圖六、分子晶體中具有零維孔洞之單位晶格視圖，展示不同氣體客體的封裝情形。(a) 空孔洞結構，未引入客體分子，顯示晶體本身具備離散型微腔體(b) HCF <sub>3</sub> 分子被封裝於孔洞中(c) CO <sub>2</sub> 分子被封裝於孔洞中 <sup>22</sup> .....	6
圖七、(a) 配體 L <sup>1</sup> 自組裝後形成具有孔洞的超分子框架結構 SOF-1；相比之下，配體 L <sup>2</sup> 組裝所得的結構 S2A 中，雖然也有孔洞形成，但孔洞已被苯分子作為客體填滿，顯示其孔洞的維持需要額外的客體分子進行支撐。(b) 將 S2A 於 160°C、氮氣保護下進行脫附處理後，客體苯分子被移除，原本的孔洞結構隨即崩塌，轉變為更緊密堆疊的非多孔結構 S2C。 <sup>24</sup> .....	7
圖八、COF-102 與 PAF-1 之結構及其氣體吸附數據。 <sup>25, 26</sup> .....	8
圖九、三種巨型四面體分子的架構：HOF-4 (左)、C(STB) <sub>4</sub> (中) 與 TetraNDI (右) 皆以巨型正面體分子為單元，並可透過幾何互鎖機制沿單一方向自組裝形成一維柱狀結構。 <sup>17, 27</sup> .....	9
圖十、C(DPVBi) <sub>4</sub> 分子藉由分子設計引入具立體障礙的 π 共軛側基，期望透過更強的 π-π 作用力與幾何效應驅動其自組裝為穩定的六方晶格結構。右圖為其根據電子繞射圖模擬出的結構。 <sup>28</sup> .....	10
圖十一、Py <sub>4</sub> 、Py <sub>3</sub> 與 Py <sub>2</sub> 之結構與設計策略示意圖.....	12
圖十二、Py <sub>4</sub> 之 <sup>1</sup> H-NMR 鑑定(400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	16
圖十三、Py <sub>4</sub> 之 <sup>13</sup> C-NMR 鑑定(100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	16

圖十四、Py <sub>4</sub> 之 HRFD-MS 鑑定 .....	17
圖十五、Py <sub>3</sub> 之 <sup>1</sup> H-NMR 鑑定(400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	18
圖十六、Py <sub>3</sub> 之 <sup>13</sup> C-NMR 鑑定(100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	18
圖十七、Py <sub>3</sub> 之 MALDI-TOF 鑑定 .....	19
圖十八、Py <sub>2</sub> 之 <sup>1</sup> H-NMR 鑑定(400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	20
圖十九、Py <sub>2</sub> 之 <sup>13</sup> C-NMR 鑑定(100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	21
圖二十、Py <sub>2</sub> 之 HRFD-MS 鑑定 .....	21
圖二十一、Hex-NMI 之 <sup>1</sup> H-NMR 鑑定(400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	22
圖二十二、TetraNDI 之 <sup>1</sup> H-NMR 鑑定(400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	23
圖二十三、TetraNDI 之 <sup>13</sup> C-NMR 鑑定(100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	24
圖二十四、TetraNDI 之 HRFD-MS 鑑定 .....	24
圖二十五、(a) TetraNDI (b) Py <sub>4</sub> (c) Py <sub>3</sub> (d) Py <sub>2</sub> 之熱重分析圖 .....	25
圖二十六、TetraNDI、Py <sub>x</sub> 及混合物薄膜之 (a) 紫外光-可見光吸收光譜 (b) 放光光譜 .....	27
圖二十七、由 TetraNDI 與 Py <sub>4</sub> 或 Py <sub>3</sub> 共同組裝所形成的一維超分子柱狀結構。Py <sub>3</sub> 缺少的一個 Py 臂在鄰近-OH 基的位置產生了分子層級的空位，以藍色球體表示。 .....	27
圖二十八、TetraNDI、TetraNDI:Py <sub>4</sub> 、TetraNDI:Py <sub>3</sub> 與 TetraNDI:Py <sub>2</sub> 的一維廣角 X 光散射圖譜 .....	28
圖二十九、TetraNDI:Py <sub>2</sub> 混合物所形成的兩親性超分子棒狀單元與其進一步堆疊形成的二維層狀結構。 .....	31
圖三十、(a) TetraNDI:Py <sub>4</sub> 、(b) TetraNDI:Py <sub>3</sub> 以及(c) TetraNDI:Py <sub>2</sub> 的臨場變溫廣角 X 光散射圖譜 .....	32
圖三十一、TetraNDI:Py <sub>2</sub> 在退火過程中昇華所生成之針狀結晶的 <sup>1</sup> H NMR 光譜 .....	33
圖三十二、(a) TetraNDI:Py <sub>4</sub> 的差示掃描量熱數據 (b) TetraNDI:Py <sub>4</sub> 的臨場變溫廣角 X 光散射圖譜 .....	34
圖三十三、(a) TetraNDI 與 TetraNDI:Py <sub>4</sub> 在 380 °C 下的等溫熱重分析曲線(b) TetraNDI:Py <sub>4</sub> 在 380 °C 熱退火 60 分鐘前後的廣角 X 光散射圖譜 .....	35
圖三十四、(a) TetraNDI:Py <sub>3</sub> :Py 的一維廣角 X 光散射圖譜 (b) TetraNDI:Py、	

**TetraNDI:Py4:Py** 與 **TetraNDI:Py2:Py** 在移除 pyrene 成分前後的一維廣角 X 光散射圖譜。其中亦包含 pyrene 與 **TetraNDI:Py3** 的廣角 X 光散射圖譜作為參考。

..... 37

**圖三十五、TetraNDI:Py3:Py** 與 **TetraNDI:Py4** 的一維廣角 X 光散射圖譜比較... 37

**圖三十六、TetraNDI:Py3:Py** 與 **TetraNDI:Py3** 的熱重分析圖比較..... 38

# 式圖次



式圖一、TetraNDI 分子於自組裝過程中先形成一維柱狀堆疊（intra-columnar packing），再進一步以柱與柱間緊密堆疊（inter-columnar packing）方式排列，最終導致其三角形與四角形凹陷結構皆被消除。為保留凹陷並提升結構穩定性，本研究引入第二組分與更強的電荷轉移作用力，期望改變其自組裝習性，導引出具穩定孔洞的超分子架構。 <sup>27</sup> .....	11
式圖二、pyrene 衍生物之合成。(i) EDC, DMAP, DCM/DMF, 25°C, 16 h.....	13
式圖三、TetraNDI 之合成。(i) hexylamine, DMF, 110°C, 16 h. (ii) DMF, 110°C, 120 h.....	14
式圖四、混合物樣品製備 .....	26

# 表次



表一、TetraNDI、TetraNDI:Py <sub>4</sub> 、TetraNDI:Py <sub>3</sub> 的晶格常數.....	28
表二、TetraNDI:Py <sub>4</sub> 繞射峰對應的密勒指數.....	29
表三、TetraNDI:Py <sub>3</sub> 繞射峰對應的密勒指數.....	30

# 第一章 緒論



## 1.1 超分子化學

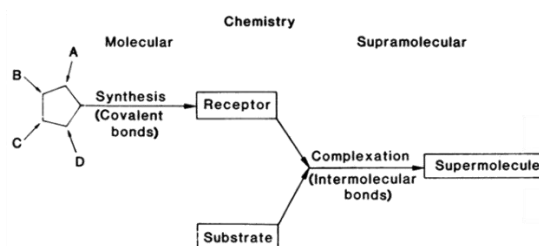
超分子自組裝 (supramolecular self-assembly) 是超分子化學領域的核心概念之一，其本質在於利用具方向性與可逆性的次級作用力 (secondary interactions)，如氫鍵<sup>1,2</sup>、 $\pi$ - $\pi$  堆疊<sup>3</sup>、金屬配位<sup>4</sup>與凡得瓦力<sup>5</sup>等，驅動分子組元 (motifs) 自發組織成具備階層性與功能整合性的高階結構。這一特性使得超分子化學與傳統以共價鍵構築分子的分子化學形成鮮明對比，前者關注的是「分子之外的化學」 (chemistry beyond the molecule)，即探討兩個或多個分子如何藉由非共價作用力組成有序、複雜且可設計的實體結構。

如圖一，1987年，Charles J. Pedersen、Donald J. Cram 與 Jean-Marie Lehn 三位學者因在主-客體化學與分子識別方面的貢獻共同獲得諾貝爾化學獎<sup>6</sup>，並提出超分子化學的終極目標在於使合成物質能如同生物分子一般，具備高度組織性與功能性。他們的構想推動了從單一分子組元出發，透過次級作用力進行有序排列，形成從零維到三維之超分子結構的研究典範。相較於共價鍵在原子間的角色，這些非共價作用力在分子間所扮演的角色，正是超分子系統得以展現多樣性、自適應性與功能協同的根本基礎。



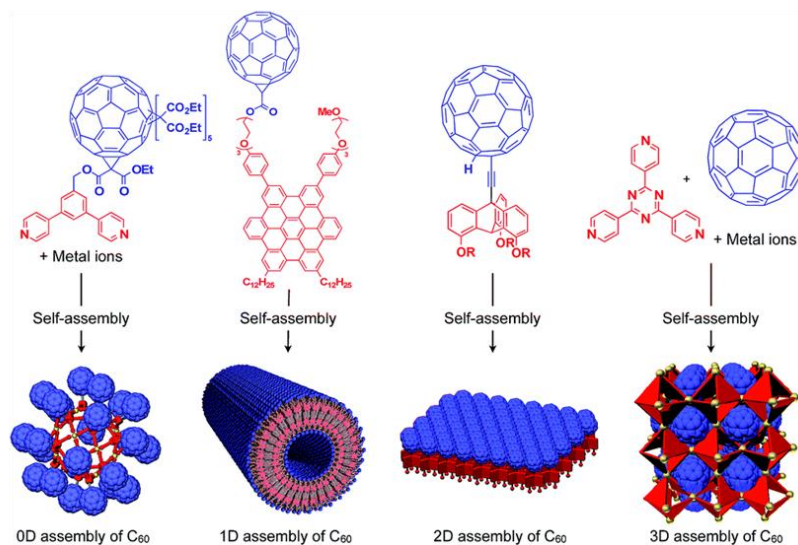
Prof. Jean-Marie Lehn

Laureate of the 1987 Nobel Prize in Chemistry



圖一、Jean-Marie Lehn 於 1987 年獲得諾貝爾化學獎，為超分子化學 (supramolecular chemistry) 之奠基者之一。右圖為其所提出的分子與超分子化學概念圖<sup>6</sup>

在此背景下，超分子自組裝不僅提供一種模仿自然自組織行為的策略，更發展為構築具備可調維度、結構複雜性與刺激響應性的功能材料之關鍵手段。圖二概略呈現了單一或多種分子組元經由非共價作用所形成之超分子結構，其維度可涵蓋從零維離散錯合物到三維擴展網絡<sup>7</sup>，如圖二所示，顯示出超分子化學在材料設計與功能整合上的巨大潛力。



圖二、使用超分子支架（紅色）對 C<sub>60</sub> 單元（藍色）進行控制式組裝的實例，以及所得 0D 至 3D 組裝結構的示意圖<sup>7</sup>

Bernhard Wunderlich 曾提出，分子在進行自組裝（self-assembly）形成超分子結構的過程中，主要受到兩大因素影響：幾何效應（geometric factor）與非共價作用力（non-covalent interactions）<sup>8</sup>（見圖三）。

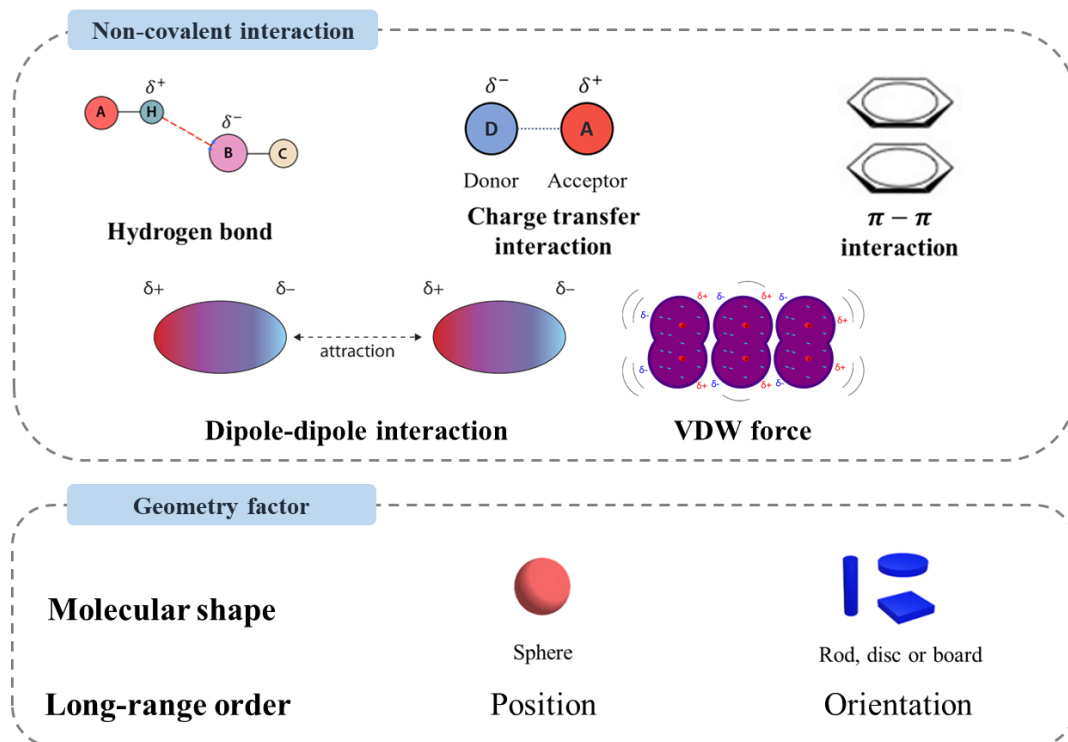
在幾何效應方面，結構組元的分子形狀與立體構形將直接影響其最終組裝結構。根據 Wunderlich 的分類，分子形狀可大致歸類為三種：球形（spherical）、柱狀／碟狀（cylindrical/discotic）以及長鏈型（long-chain）。

球形單元因具高度對稱性與自由旋轉性，傾向形成具長程位置有序（long-range positional order）、短程方向有序（short-range orientational order）與短程構形有序（short-range conformational order）的中間相，稱為塑性晶體（plastic crystal）。柱狀或碟狀單元具有方向性，則常形成長程方向有序與短程位置有序的中間相，稱為液晶晶體（liquid crystal）。長鏈型單元由於長鏈部分難以形成長程構形有序，因

此其中間相具有長程位置有序、長程方向有序與短程構形有序等特徵，稱為康狄晶體（condis crystal）。

另一方面，非共價作用力也是驅動超分子自組裝的重要機制，其特點為相對較弱但具可逆性，能賦予組裝體動態性與可調控性。常見的非共價作用力包括：氫鍵（hydrogen bonding）、電荷轉移作用力（charge transfer interaction）與凡德瓦力（van der Waals interaction）等。這些作用力在分子識別、錯合組裝與材料功能調控中皆扮演關鍵角色。

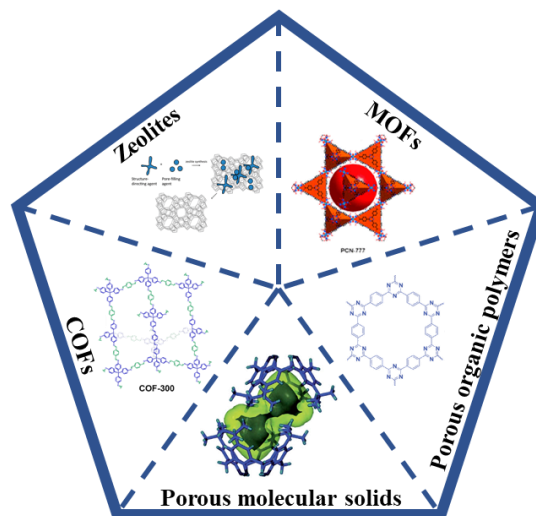
綜合而言，Wunderlich 所提出的幾何與非共價作用力雙因子模型，為理解與設計超分子材料的自組裝行為提供了深具啟發性的理論架構。



圖三、影響分子自組裝的兩大因素及結構組元受幾何效應影響產生的中間態<sup>8</sup>

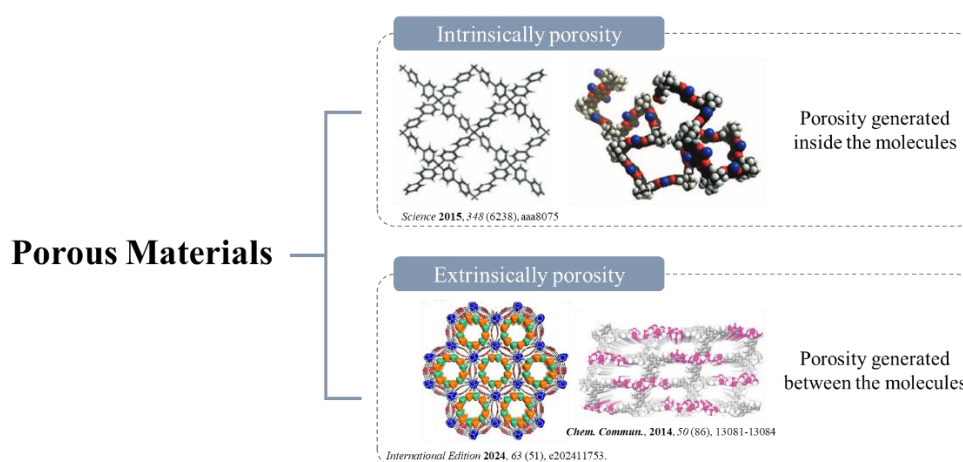
## 1.2 孔洞性材料

多孔材料因其高度可調控的孔徑與比表面積，在氣體儲存、分離純化、催化與感測等領域中展現出廣泛應用潛力。<sup>9</sup> 根據其孔洞骨架的鍵結類型，如圖四所示，可將多孔材料大致分為五類：首先，以離子鍵構成的沸石（zeolites）為最早期且最成熟的無機多孔材料<sup>10</sup>，具備良好的熱穩定性與尺寸選擇性；其次，由金屬配位鍵構築的金屬有機框架（metal-organic frameworks, MOFs）<sup>11</sup>，具有高度的結構多樣性與可設計性，為現今活躍的研究主題之一；第三，透過共價鍵連結的共價有機框架（covalent organic frameworks, COFs）<sup>12</sup>與多孔有機聚合物（porous organic polymers, POPs）<sup>13</sup>，結合了高穩定性與有機分子的化學多樣性，逐漸成為下一代功能性材料的有力候選者；最後，由分子間作用力（如氫鍵、 $\pi-\pi$ 堆疊、疏水作用等）所構成的多孔分子固體（porous molecular solids）<sup>14</sup>則以鬆散堆疊與動態自組裝機制呈現出別於傳統網絡材料的結構特性與功能潛力。



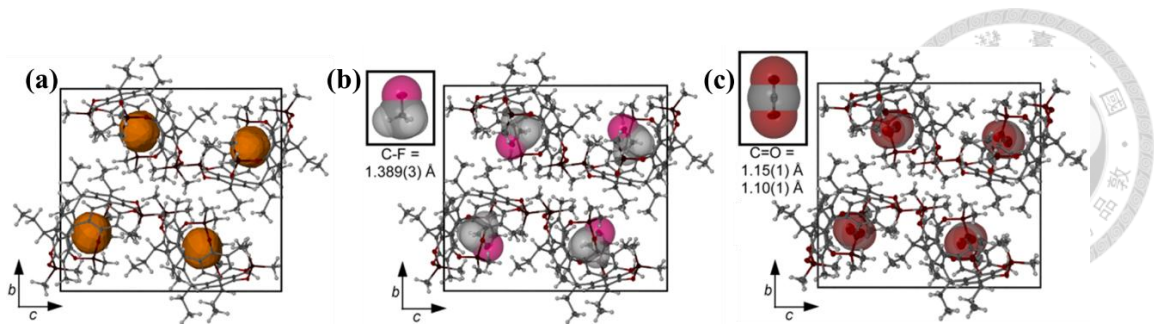
圖四、多孔材料依據其鍵結方式可分為五大類。圖中為各類材料之結構。<sup>10-14</sup>

如圖五，進一步而言，有機多孔材料亦可依其孔洞的形成機制分為「本源性多孔材料 (intrinsically porous materials)」與「非本源性多孔材料 (extrinsically porous materials)」兩大類<sup>15-17</sup>。前者如杯芳烴 (calixarenes) 與有機多孔籠狀分子 (porous organic cages)，其孔洞直接源於分子本身預先設計的凹陷與空腔<sup>18, 19</sup>；後者則不依賴單一分子的幾何結構，而是藉由分子印記 (molecular imprinting)、立體障礙 (steric hindrance) 所導致的鬆散堆疊，在固態中形成穩定的非本源性孔隙<sup>20, 21</sup>，且僅有前段中所提到的多孔分子固體能夠藉由分子間的堆疊形成非本源性孔隙。



圖五、多孔材料可依孔洞來源分為兩類：本源性多孔材料與非本源性多孔材料<sup>15-17</sup>

此外，近期研究亦提出「零維孔洞 (zero-dimensional pores, 0D pores)」的概念，以描述分子固體中由單一分子構形或堆疊方式所形成之離散型孔隙結構。此類孔洞雖不具連通性，亦不具明顯比表面積，卻能在晶體中提供穩定的局部微腔體，以容納氣體或小分子，並展現可逆吸附特性。如，Barbour 等人以一系列剛性空腔分子為例，證實其晶體即便近似最密堆疊，仍可形成體積可達 10% 的內部孔隙，有效吸附氟氯烷-41 與二氧化碳等氣體，且不需破壞晶體結構即能完成脫附。<sup>22</sup> 結果顯示，即使未具傳統通道結構，具備零維孔洞之分子晶體亦可具備實質多孔性行為，拓展了多孔材料的範疇與應用潛力。



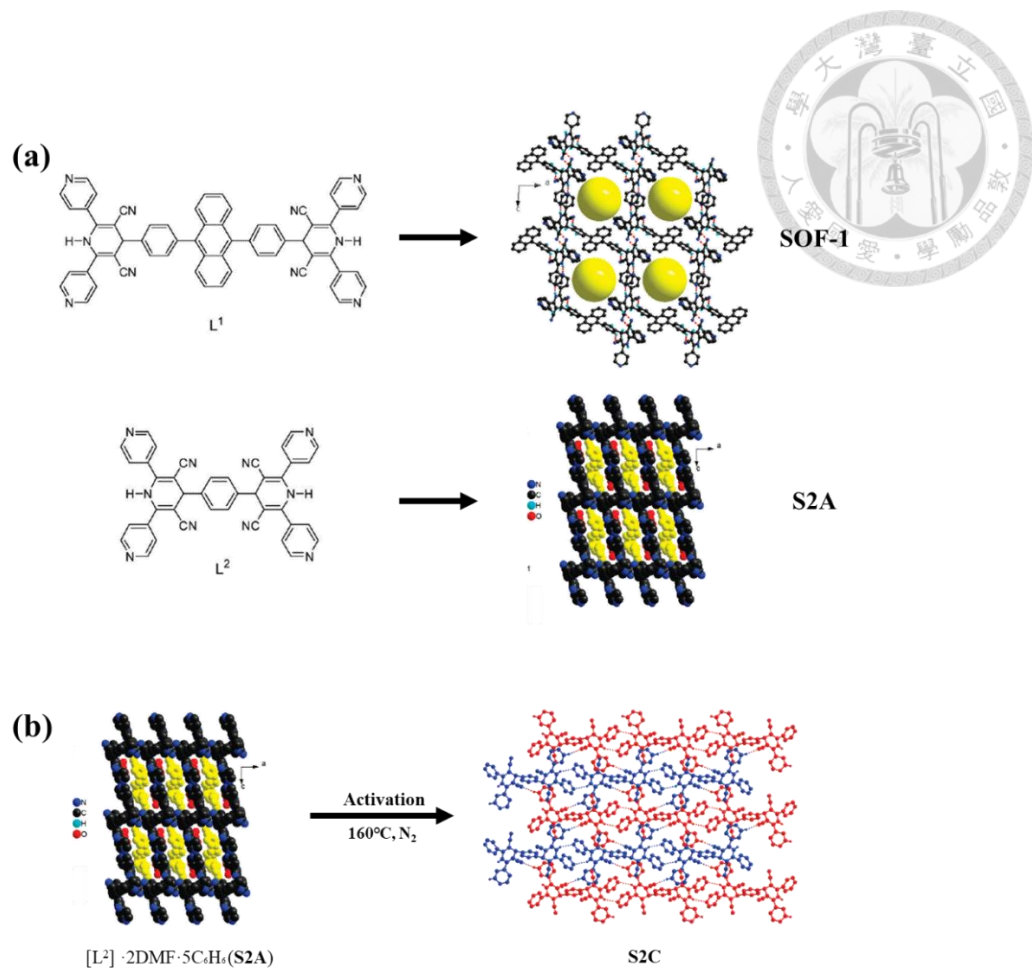
圖六、分子晶體中具有零維孔洞之單位晶格視圖，展示不同氣體客體的封裝情形。(a) 空孔洞結構，未引入客體分子，顯示晶體本身具備離散型微腔體(b)  $\text{HCF}_3$  分子被封裝於孔洞中(c)  $\text{CO}_2$  分子被封裝於孔洞中<sup>22</sup>

在實際應用中，孔洞的尺寸分佈與熱穩定性對氣體吸附選擇性與容量具有直接影響。然而，在多孔分子固體中實現具結構均一性且熱力學穩定的孔洞仍是一大挑戰，主因在於此類材料的自組裝過程主要依賴非共價作用力維繫，其結構穩定性高度受限於分子間作用力之協同排列。在熱力學驅動下，分子傾向以最密堆積方式排列以最大化分子間作用力<sup>23</sup>，然而此最密堆疊趨勢往往排除了孔洞的形成，使最終所構築之超分子結構缺乏有效的孔隙性。這使得材料設計不僅須仰賴嚴謹的分子幾何構思與非共價作用力調控，更需結合可控的組裝策略與先進處理技術，以強化骨架的穩定性與孔洞的持久性。

因此，如何運用分子幾何與非共價作用力，創造出同時具穩定性、功能性與可逆性的超分子多孔材料，不僅是一項具挑戰性的研究課題，也為分子材料科學領域開啟了嶄新的設計視野與應用可能性。

### 1.3 使用超分子有機框架創建孔洞材料之困境

在設計以超分子有機框架 (supramolecular organic frameworks, SOFs) 創建孔洞材料時，穩定性與孔洞可控性之間的矛盾成為一項關鍵挑戰。如圖七，儘管 Schröder 團隊成功開發出具備高熱穩定性與永久孔隙的 SOF-1，其結構藉由高度對稱的  $L^1$  分子透過氫鍵與  $\pi - \pi$  堆疊作用自組裝為三維框架，並能在去溶劑後仍維持微孔性與氣體吸附選擇性。然而，這類結構上的穩定性高度依賴分子幾何與作用力的協同安排，一旦組裝構形稍有變異，使用結構上較小的相似配體  $L^2$ ，則在去除客體分子後便易轉變為密實相，導致孔洞崩解且失去永久孔隙性。<sup>24</sup>



圖七、(a) 配體 L<sup>1</sup> 自組裝後形成具有孔洞的超分子框架結構 SOF-1；相比之下，配體 L<sup>2</sup> 組裝所得的結構 S2A 中，雖然也有孔洞形成，但孔洞已被苯分子作為客體填滿，顯示其孔洞的維持需要額外的客體分子進行支撐。(b) 將 S2A 於 160°C、氮氣保護下進行脫附處理後，客體苯分子被移除，原本的孔洞結構隨即崩塌，轉變為更緊密堆疊的非多孔結構 S2C。<sup>24</sup>

這一現象突顯出 SOF 系統在實際應用中的兩大困境。首先，孔洞尺寸的均一性與框架的熱穩定性直接影響其對氣體的吸附選擇性與容量，特別是在需要多次循環使用的分離純化系統中，孔洞崩解將導致材料效能顯著下降。其次，SOF 材料的非共價鍵架構雖賦予其自組裝與可調性，但同時也使其對溫度、溶劑與濃度等外部條件極為敏感，在缺乏強作用力的支撐下，難以實現長期穩定運作。

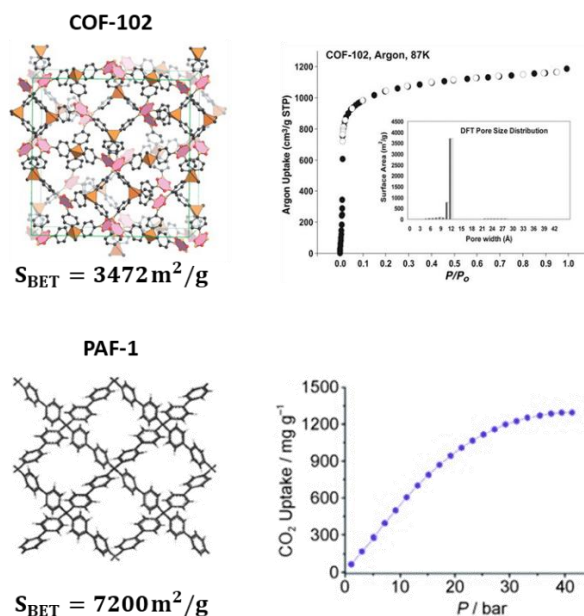
因此，未來 SOF 材料之孔洞設計不僅需精準控制分子的構形與功能團定位，以促進有序而穩固的自組裝，亦須搭配可逆的溶劑處理技術與熱處理條件，甚至考

慮引入次級交聯或剛性模板，以克服非共價系統易變性的本質限制，實現結構穩定與功能可持久兼具之超分子孔洞材料。



#### 1.4 以巨型正四面體分子創建之孔洞材料

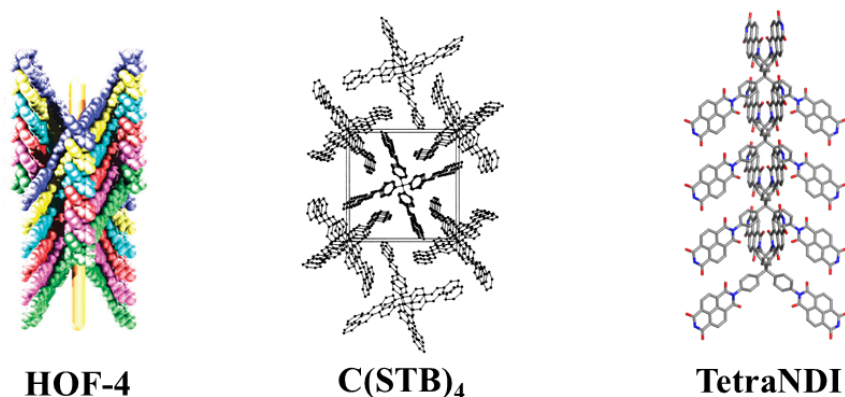
多孔材料因其在氣體儲存、分離純化、催化反應與感測等領域的重要應用而廣受矚目。在眾多設計策略中，利用具有四面體幾何的巨型分子單元來構築三維網絡結構，因其與鑽石類似的拓撲與潛在的高穩定性與高孔隙性，成為發展新型有機多孔材料的有效途徑之一。特別是剛性四面體分子被成功應用於共價有機框架之中，如圖八中所示，COF-102<sup>25</sup>與 PAF-1<sup>26</sup>，已分別實現高達  $3472 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  和  $7200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  的 BET 表面積，顯示其作為建構單元具有實現孔隙結構的潛力。



圖八、COF-102 與 PAF-1 之結構及其氣體吸附數據。<sup>25, 26</sup>

然而，當這些巨型正四面體分子轉而以非共價作用力進行自組裝，形成超分子有機框架 (supramolecular organic frameworks, SOFs) 時，其孔隙性能否得以保留則尚不明朗。相較於 COF 中由共價鍵構成的剛性網絡，SOF 系統主要倚賴氫鍵、 $\pi - \pi$  堆疊或疏水作用等次級作用力，往往缺乏足夠的結構支撐力，導致其在客體移除或熱處理後孔洞易於坍塌。此外，SOF 的形成高度仰賴分子的自發堆疊與空間配位，其孔洞結構對外界條件 (如溶劑、濃度、溫度) 亦極為敏感，進一步增加其孔隙穩定性的挑戰。

近年研究顯示，巨型四面體分子在自組裝過程中會透過如圖九中幾何互鎖（geometric interlocking）的方式形成一維超分子柱狀結構。<sup>17,27</sup> 此種互鎖堆疊模式雖可賦予材料高度有序的排列與一定程度的熱穩定性，卻也導致原本分子上設計能夠用以創造孔隙的凹陷在柱內與柱間堆疊中被完全消除。換言之，儘管這類分子具備明確的立體拓撲與本源性孔洞潛力，其在 SOF 中的自組裝方式反而使其原有的孔隙性質無法表現，最終導致形成之超分子骨架缺乏穩定而可存取的孔洞。



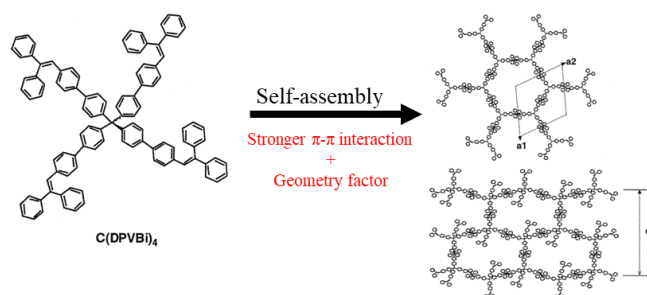
圖九、三種巨型四面體分子的架構：HOF-4（左）、C(STB)<sub>4</sub>（中）與 TetraNDI（右）皆以巨型四面體分子為單元，並可透過幾何互鎖機制沿單一方向自組裝形成一維柱狀結構。<sup>17,27</sup>

因此，儘管巨型四面體分子在 COF 結構中展現出優異的孔隙表現，當其被導入 SOF 系統時，卻因自組裝過程中的幾何互鎖與高密度堆疊，反而抹去了分子本身所帶有的凹陷與內部空間，限制了其作為有效孔洞材料的潛力。這一現象揭示了分子構形與組裝機制之間的微妙關係，也凸顯出以巨型正四面體分子開發具孔隙性的 SOF 所面臨的設計挑戰。

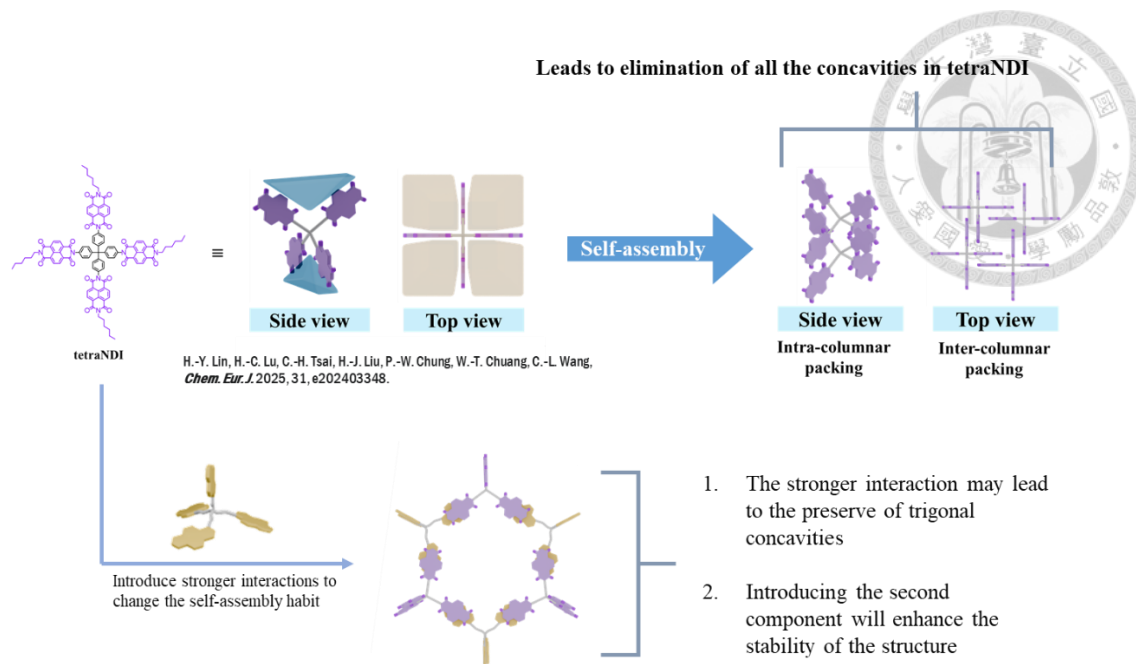
## 第二章 研究動機



如圖十，Heeger 團隊曾以  $C(DPVBi)_4$  為核心，透過接枝具  $\pi$  共軛與立體障礙性的 TriPE 單元來嘗試改變巨型正四面體分子的自組裝行為<sup>28</sup>，避免幾何互鎖的發生，但最終所模擬出的晶體結構卻未能展現出熱力學上合理的穩定性，其計算所得晶體密度僅約  $0.35 \text{ g cm}^{-3}$ ，顯示該設計在結構落實與孔隙穩定性上仍存在明顯限制。儘管如此，Heeger 團隊引入更強作用力以調控四面體分子組裝拓撲的策略，為我們提供了一個重要啟發——藉由強化分子間相互作用與組裝元件設計，有望重新導引巨型四面體分子的自組裝行為，實現穩定且具有孔隙的超分子材料。



圖十、 $C(DPVBi)_4$  分子藉由分子設計引入具立體障礙的  $\pi$  共軛側基，期望透過更強的  $\pi$ - $\pi$  作用力與幾何效應驅動其自組裝為穩定的六方晶格結構。右圖為其根據電子繞射圖模擬出的結構。<sup>28</sup>



式圖一、TetraNDI 分子於自組裝過程中先形成一維柱狀堆疊（intra-columnar packing），再進一步以柱與柱間緊密堆疊（inter-columnar packing）方式排列，最終導致其三角形與四角形凹陷結構皆被消除。為保留凹陷並提升結構穩定性，本研究引入第二組分與更強的電荷轉移作用力，期望改變其自組裝習性，導引出具穩定孔洞的超分子架構。<sup>29</sup>

如式圖一，在本研究中，我們聚焦於先前所研究的一種巨型正四面體分子——TetraNDI<sup>29</sup>。過去的研究指出，TetraNDI 在自組裝過程中會先透過 geometric interlocking 機制形成一維柱狀結構，此時分子上的三角形凹陷（trigonal concavities）即被柱內堆疊所消除。隨後，這些一維柱狀單元進一步以緊密的柱間堆疊方式（inter-column packing）排列，進一步抹去分子原有的四角形凹陷（tetragonal concavities），最終導致 TetraNDI 所具備的本源性凹陷在整體組裝結構中完全消失，也因此無法形成任何孔洞結構。

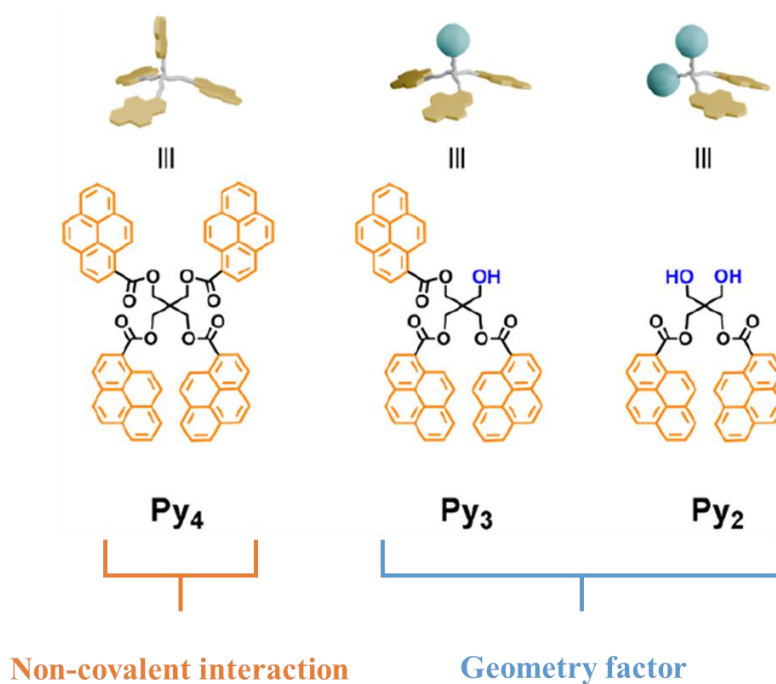
為克服上述問題，本研究提出一種雙組分自組裝策略，嘗試引入第二種分子單元與更強的電荷轉移（charge-transfer, CT）作用力，藉以調變 TetraNDI 的自組裝行為。我們期望此策略能夠打破既有的幾何模式模式，使 TetraNDI 分子能以較鬆散的方式排列，進一步朝向類鑽石型六方晶格（hexagonal lattice）之結構組裝，同時透過電荷轉移作用穩定柱狀骨架與提升整體結構的熱力學穩定性。此一設計將

有望重新賦予 **TetraNDI** 形成穩定外在孔隙的能力，並為巨型四面體分子導向可控與功能性超分子多孔材料之開發奠定基礎。

為驗證本研究提出的雙組分組裝策略，我們設計並合成了圖十一中可與 **TetraNDI** 共同自組裝的 pyrene 衍生物 ( $\text{Py}_x$ ,  $x = 2-4$ )，分別命名為 **Py<sub>4</sub>**、**Py<sub>3</sub>** 與 **Py<sub>2</sub>**。此三種分子的主要差異在於其側臂上所攜帶的 pyrene 單元數量，分別為四、三與二個，而共通特徵則為皆具備豐富  $\pi$  電子之芳香性結構，可作為與 **TetraNDI** 核心形成電荷轉移 (CT) 錯合物的電子供體。

**Py<sub>4</sub>** 的能夠提供較強非共價作用力，其設計目的是藉由較強的電荷轉移作用力改變 **TetraNDI** 原本的緊密堆疊行為，打破其幾何互鎖傾向，進而導引其自組裝形成類似巨型正四面體分子所形成的 COF 結構。相較之下，**Py<sub>3</sub>** 與 **Py<sub>2</sub>** 則為幾何上逐步減少側臂數目的系列變異分子，其設計目的是探討當共組分對 **TetraNDI** 的幾何匹配程度降低時，是否能誘導孔洞生成。

綜合而言，**Py<sub>4</sub>** 著重於強化非共價作用力以直接改變堆疊模式，而 **Py<sub>3</sub>** 與 **Py<sub>2</sub>** 則透過調整幾何因子以間接導引孔洞結構的形成。此一系列分子設計可系統性檢驗電荷轉移作用與分子幾何對 **TetraNDI** 自組裝行為的影響。



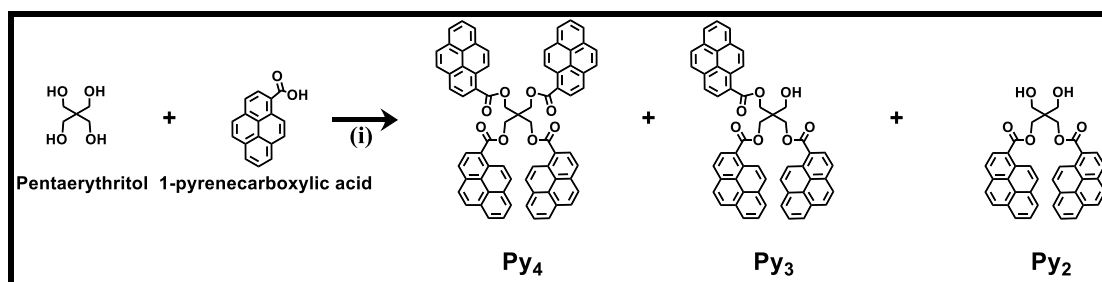
圖十一、**Py<sub>4</sub>**、**Py<sub>3</sub>** 與 **Py<sub>2</sub>** 之結構與設計策略示意圖

## 第三章 實驗結果與討論



### 3.1 分子合成

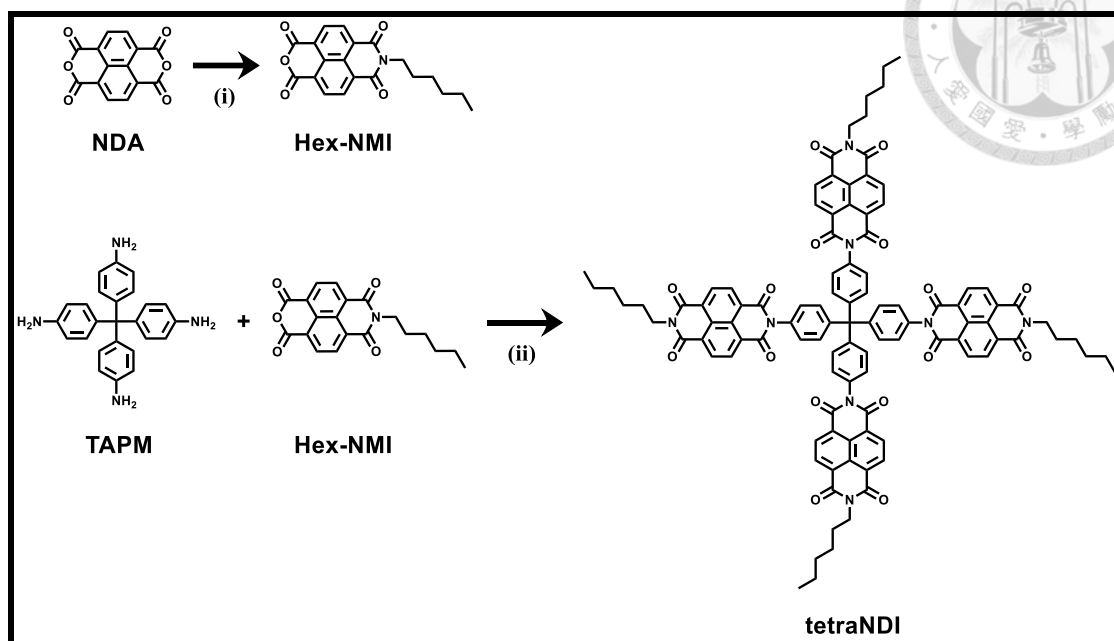
#### 3.1.1 pyrene 衍生物之合成



式圖二、pyrene 衍生物之合成。(i) EDC, DMAP, DCM/DMF, 25°C, 16 h.

三種多臂 pyrene 衍生物  $\text{Py}_x$  ( $x = 2, 3, 4$ )， $\text{Py}_4$ 、 $\text{Py}_3$  和  $\text{Py}_2$  的合成如式圖二所示，將季戊四醇 (Pentaerythritol) 與 1-芘甲酸 (1-pyrenecarboxylic acid) 溶於  $N,N$ -二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, **DMF**) 和二氯甲烷 (Dichloromethane, **DCM**) 混合溶劑，接著加入 4-二甲氨基吡啶 (4-Dimethylaminopyridine, **DMAP**) 以及在冰浴環境下加入 1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳二亞胺 (3-[(Ethylimino)methylidene]amino- $N,N$ -dimethylpropan-1-amine, **EDC**) 進行施特格利希酯化反應 (Steglich esterification) 並利用管柱層析法 (Column chromatography) 分離得到  $\text{Py}_4$ 、 $\text{Py}_3$  和  $\text{Py}_2$  固體。詳細合成步驟列於第五章實驗部分之合成部分。

### 3.1.2 TetraNDI 之合成



式圖三、TetraNDI 之合成。(i) hexylamine, DMF, 110°C, 16 h. (ii) DMF, 110°C, 120 h.

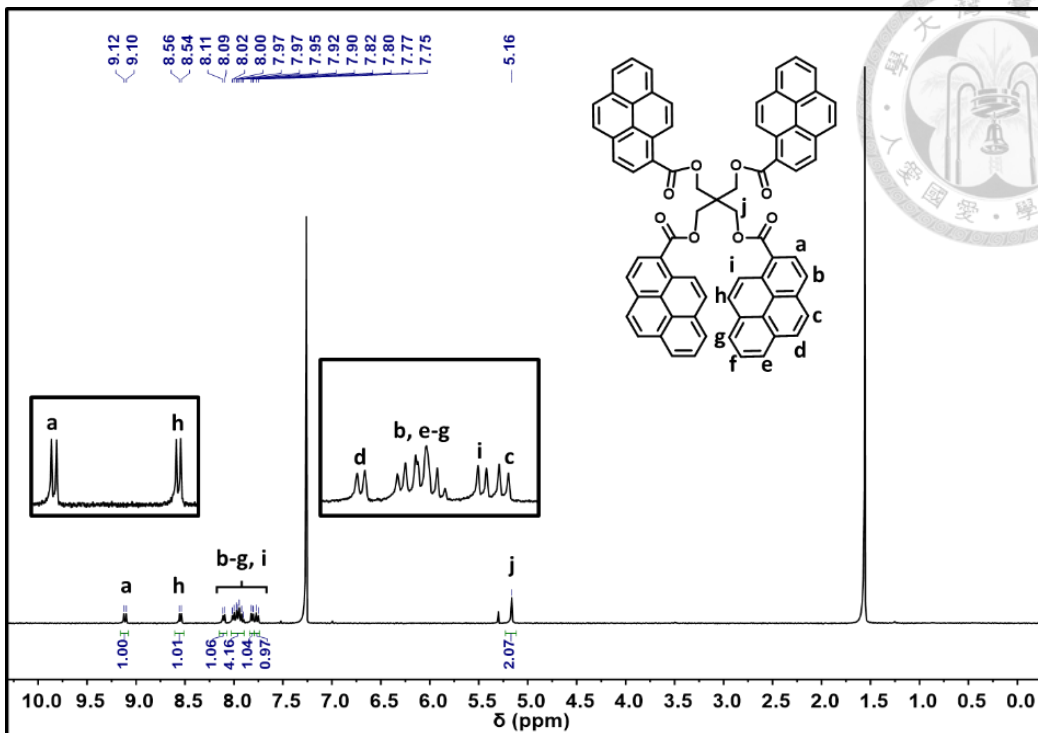
TetraNDI 的合成如式圖三，第一步將 1,4,5,8-萘四甲酸酐 (1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride, NDA) 和正己胺(hexylamine) 溶於 DMF 溶劑，以 110°C 進行醯亞胺化(imidation)反應，抽氣過濾收集粗產物並使用管柱層析法分離得到 hex-NMI 固體。第二步將 hex-NMI 和四(4-氨基苯基)甲烷(tetrakis(4-aminophenyl)methane, TAPM) 溶於 DMF 溶劑，在氮氣環境下以 110°C 進行醯亞胺化反應，得到乾淨之 TetraNDI 固體。詳細合成步驟列於第五章實驗部分之合成部分。



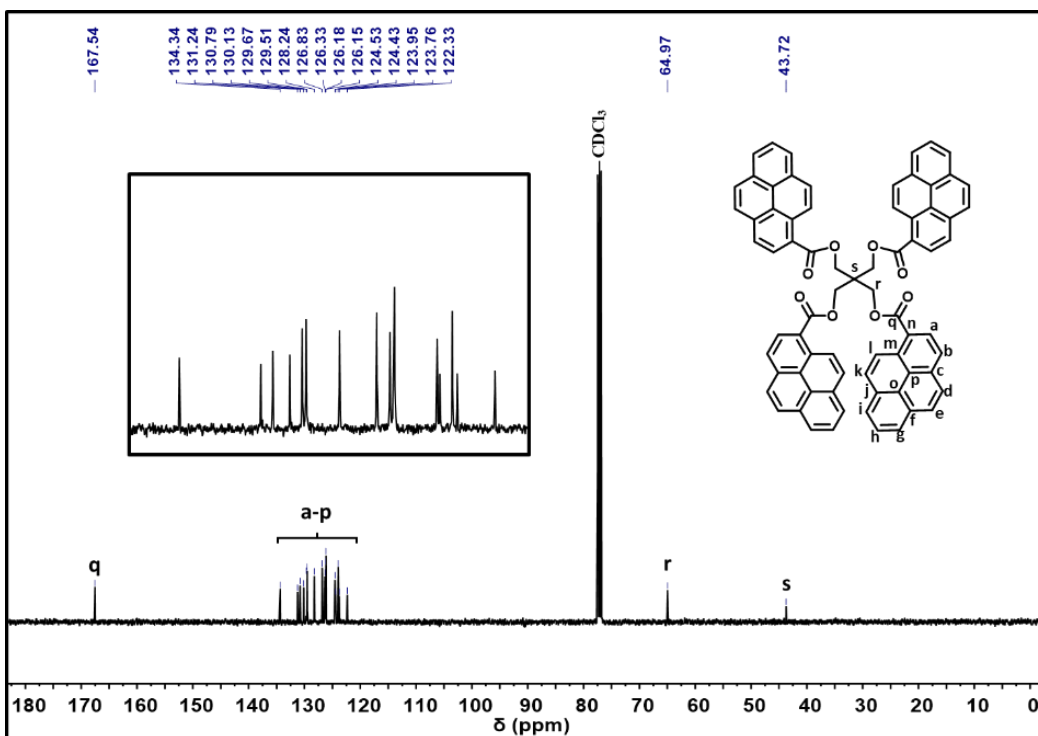
## 3.2 分子化學結構鑑定

### 3.2.1 Py<sub>4</sub> 化學結構鑑定

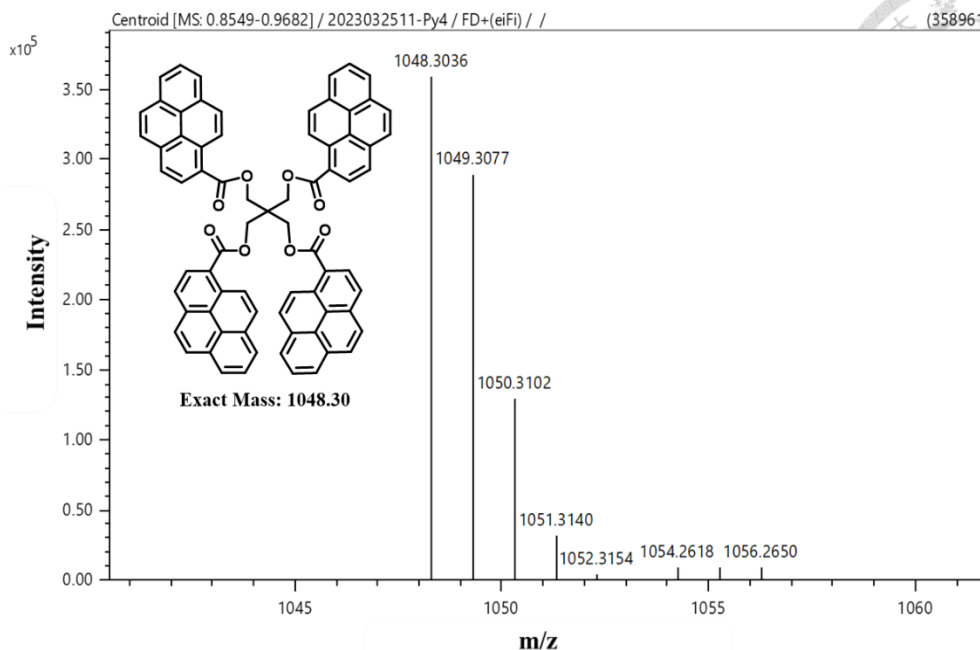
圖十二為 Py<sub>4</sub> 的氫譜圖，a 到 i 為芳香環上氫的訊號，由於芳香環上環電流所造成的磁各向異性 (magnetic anisotropy)，因此化學位移會位於較低場區 (downfield) 的 7.75~9.12 ppm。a ( $\delta = 9.11$ , d, 1H) 同時受到羰基的誘導效應 (inductive effect) 與共振效應 (mesomeric effect) 而強烈缺電子且相鄰碳上有一個氫故可推測為其訊號為最低場的雙重峰。h ( $\delta = 8.55$ , d, 1H) 也受到羰基的誘導效應與共振效應且相鄰碳上有一個氫，不過距離羰基較遠所以誘導的影響並沒有那麼強，故推測其訊號為第二低場的雙重峰。與 a、h 相比，d ( $\delta = 8.10$ , d, 1H) 也受到羰基的誘導效應與共振效應，但距離羰基更遠所以受到的誘導又更弱，故推測其訊號為第三低場的雙重峰。b、c、i 由於只受到誘導效應，故其訊號出現的順序由低場至高場應與距離羰基由近至遠的順序相同，即 b、i ( $\delta = 7.81$ , d, 1H)、c ( $\delta = 7.76$ , d, 1H)，且由訊號的傾斜方向以及傾斜效應 (lean effect) 也可協助判斷這些訊號與 a、d、h 互相耦合 (coupling)，但是由於 b 的化學位移與 e、f、g 三者的訊號太過接近，b 的訊號混於其中難以分辨，因此將 b、e、f、g 的訊號一同紀錄為積分值為 4 且化學位移介於 8.05~7.89 ppm 的多重峰 (multiplet)。j ( $\delta = 5.16$ , s, 2H) 受到相鄰的酯基的影響，因此訊號相較於正常的亞甲基 (-CH<sub>2</sub>-) 訊號處於更低場，且因為鄰近的碳上皆沒有氫的緣故其訊號沒有產生任何分裂，故可推測其訊號為譜中唯一的單峰。將 a 的積分值定為 1，可確認剩餘的氫數正確，分子因對稱性的關係總氫數為 11，每個氫的化學位移和積分值皆與分子結構吻合。圖十三的碳譜實驗結果觀察到碳譜中總共有 19 個化學環境不同的碳的訊號，且有 16 個訊號位於芳香環區域，與分子結構吻合。搭配圖十四的 HRFD-MS 實驗結果觀察到之荷質比 (m/z) 為 1048.3036，與理論計算的分子量理論值 1048.3036 吻合，可以證明 Py<sub>4</sub> 已被成功製備。



圖十二、 $\text{Py}_4$  之  $^1\text{H-NMR}$  鑑定( $400\text{ MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ )



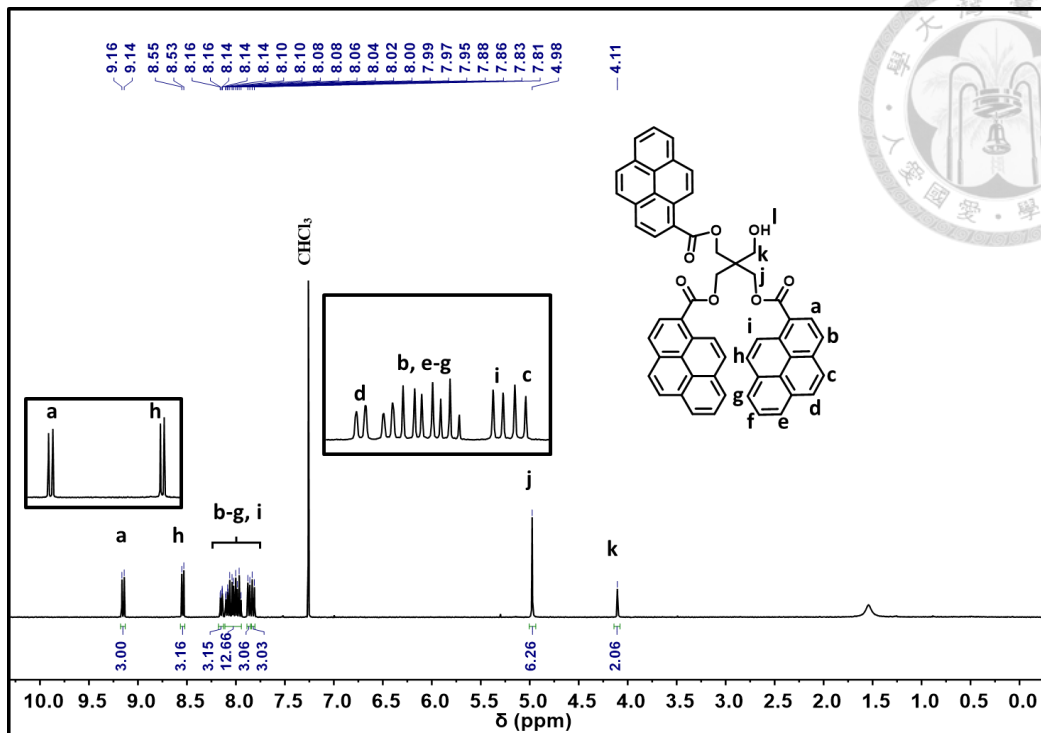
圖十三、 $\text{Py}_4$  之  $^{13}\text{C-NMR}$  鑑定( $100\text{ MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ )



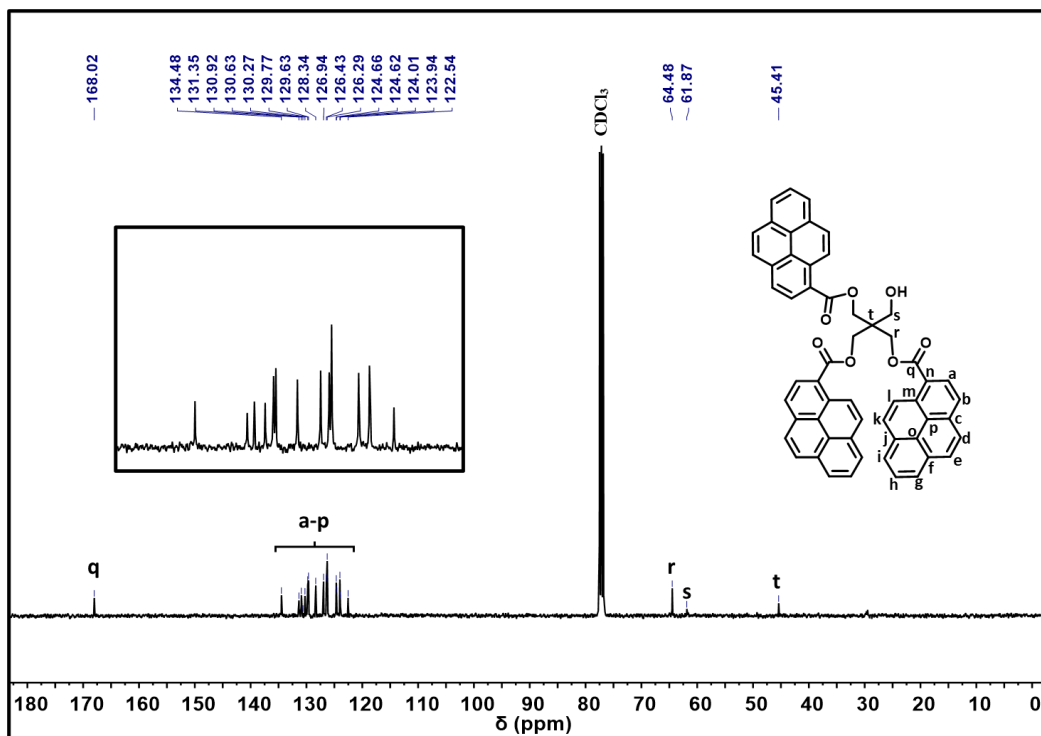
圖十四、Py<sub>4</sub> 之 HRFD-MS 鑑定

### 3.2.2 Py<sub>3</sub> 化學結構鑑定

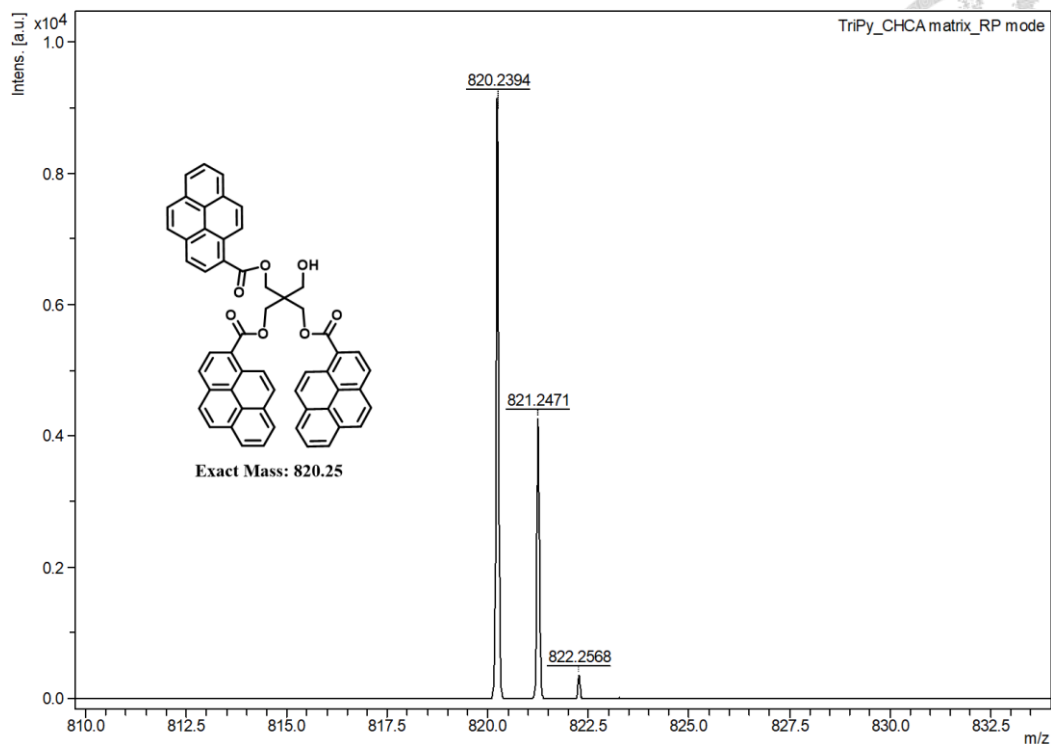
圖十五為 Py<sub>3</sub> 的氫譜圖，a 到 i 為芳香環上氫的訊號，由於芳香環上環電流所造成的磁各向異性，因此化學位移會位於較低場區的 7.81~9.16 ppm，且 a 到 i 的分析與 Py<sub>4</sub> 的化學結構分析相同，其化學位移、分裂情況與積分如下所列：a ( $\delta = 9.15$ , d, 3H)、h ( $\delta = 8.54$ , d, 3H)、d ( $\delta = 8.15$ , d, 3H)、b 與 e~g ( $\delta = 8.11\sim 7.94$ , m, 12H)、i ( $\delta = 7.87$ , d, 3H)、c ( $\delta = 7.82$ , d, 3H)。於氫譜中可以看見兩個單峰，分別為 j ( $\delta = 4.98$ , s, 6H) 和 k ( $\delta = 4.11$ , s, 2H)，由兩者積分值比例可以確認較低場的單峰為 j 而較高場的單峰為 k，且 j 隔壁的官能基為酯基而 k 隔壁的官能基為羥基故其化學位移的數值也合理。l 為 OH 基團上的質子的訊號，容易因為化學交換 (chemical exchange) 的緣故而消失，故在氫譜中並未觀察到 l 的訊號，且由於這個訊號消失的緣故也導致了本應為雙重峰的 k 變為了單峰。將 a 的積分值定為 3，可確認剩餘的氫數正確，每個氫的化學位移和積分值皆與分子結構吻合。圖十六的碳譜實驗結果觀察到碳譜中總共有 20 個化學環境不同的碳的訊號，且有 16 個訊號位於芳香環區域，與分子結構吻合。搭配圖十七的 MALDI-TOF 實驗結果觀察到之荷質比 (m/z) 為 820.2394，與理論計算的分子量理論值 820.2461 吻合，可以證明 Py<sub>3</sub> 已被成功製備。



圖十五、 $\text{Py}_3$  之  $^1\text{H-NMR}$  鑑定( $400\text{ MHz, CDCl}_3$ )



圖十六、 $\text{Py}_3$  之  $^{13}\text{C-NMR}$  鑑定( $100\text{ MHz, CDCl}_3$ )

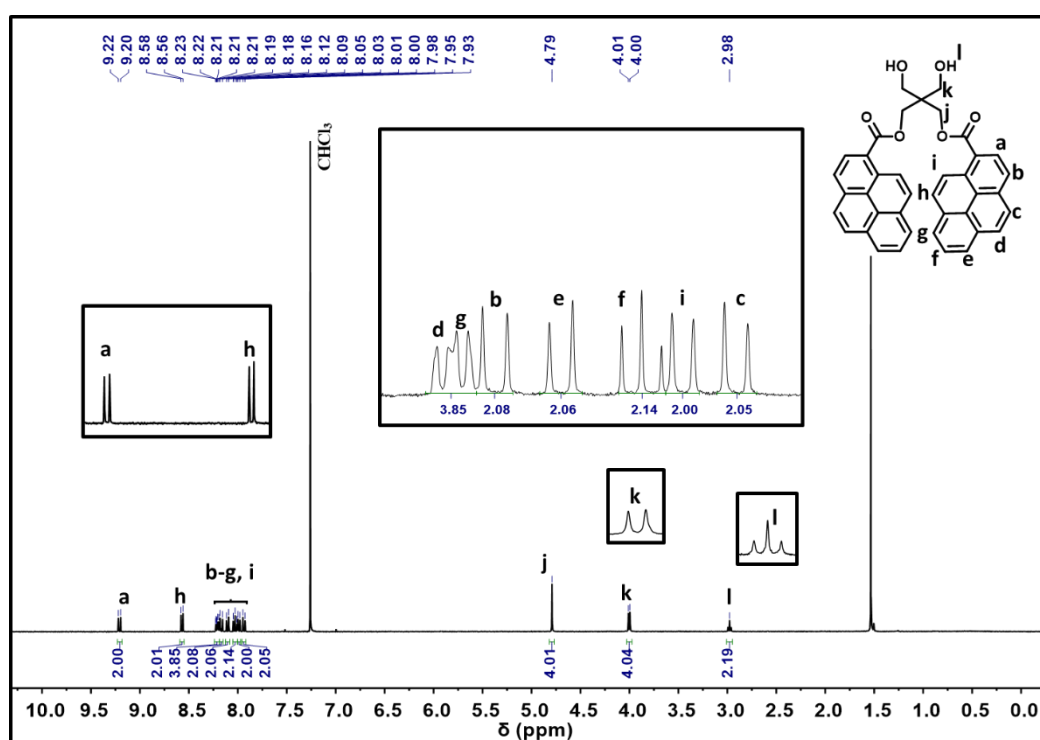


圖十七、Py<sub>3</sub>之MALDI-TOF鑑定

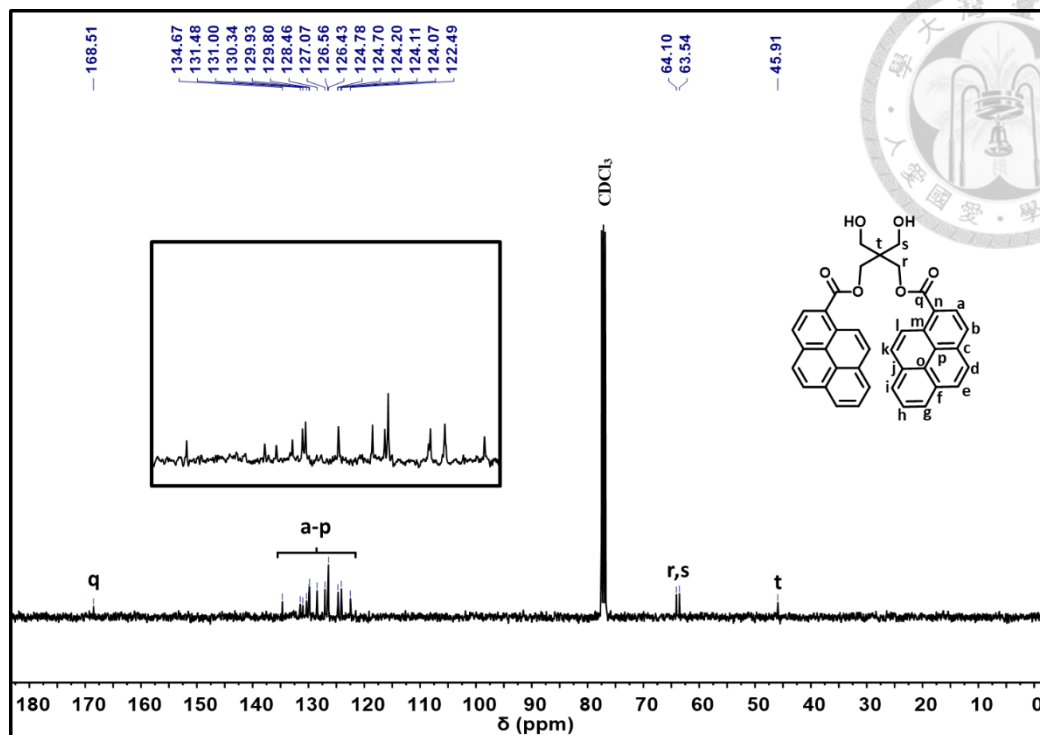
### 3.2.3 Py<sub>2</sub>化學結構鑑定

圖十八為Py<sub>2</sub>的氫譜圖，a到i為芳香環上氫的訊號，由於芳香環上環電流所造成的磁各向異性，因此化學位移會位於較低場區的7.93~9.22 ppm，且a( $\delta = 9.21$ , d, 2H)、h( $\delta = 8.57$ , d, 2H)、d、b( $\delta = 8.17$ , d, 2H)、i( $\delta = 7.99$ , d, 2H)以及c( $\delta = 7.94$ , d, 2H)的分析與Py<sub>4</sub>的化學結構分析相同，然b與e~g不同於在Py<sub>3</sub>和Py<sub>4</sub>中，於Py<sub>2</sub>中的這些訊號因為化學位移相差較多可以分辨出來，f( $\delta = 8.03$ , dd, 2H)為芳香環訊號中唯一的二倍雙重峰(doublet of doublet)，因此這個訊號必定來自於鄰碳上具有兩個化學環境不同的氫的f，e( $\delta = 8.11$ , d, 2H)和g的訊號傾斜方向搭配傾斜效應可以看出這兩個訊號來自於和f有耦合的兩個氫，且根據羰基誘導效應的強度可推測位於較低場的訊號來自距離羰基較近的g，而較高場的訊號來自距離羰基較遠的e。然而由於d、g的化學位移太過相近，雖然勉強可以看出該處有兩個雙重峰的訊號，但還是將其記錄為一個多重峰( $\delta = 8.23\sim 8.19$ , m, 4H)。接著在剩下的訊號中可以看見一個單峰、一個雙重峰和一個三重峰，分別為j( $\delta = 4.79$ , s, 4H)、k( $\delta = 4.00$ , d, 2H)和l( $\delta = 2.98$ , t, 2H)，由三者的分裂狀態可以確認為鄰碳上沒有氫

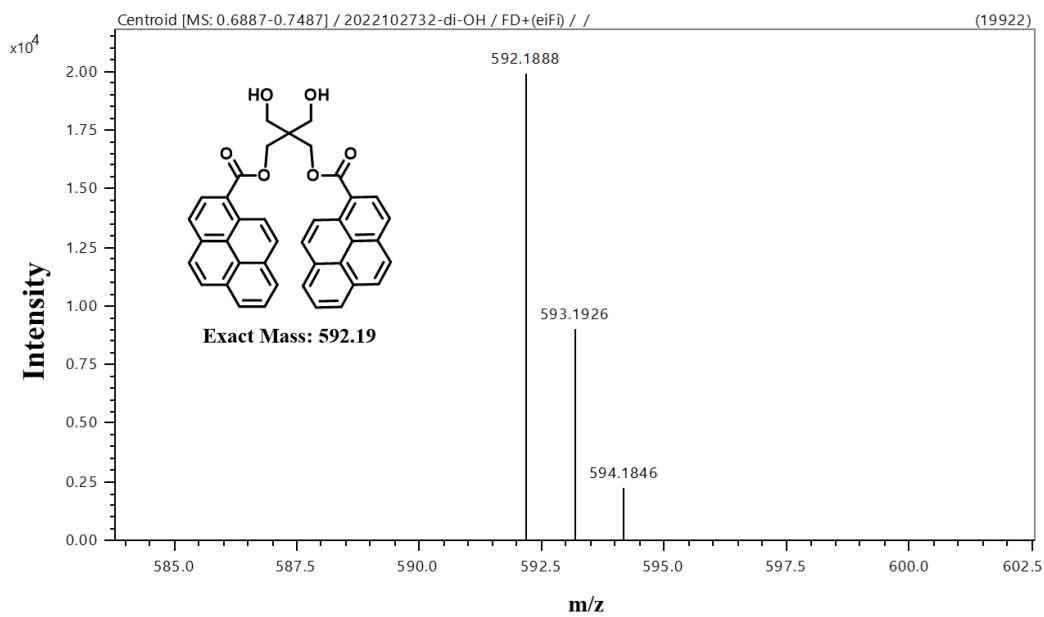
的 j、隔壁有一個-OH 基團的 k 以及鄰碳上有兩個氫的 l，且 j 隔壁的官能基為酯基而 k 隔壁的官能基為羥基故其化學位移的數值也合理。將 a 的積分值定為 2，可確認剩餘的氫數正確，每個氫的化學位移和積分值皆與分子結構吻合。圖十九的碳譜實驗結果觀察到碳譜中總共有 20 個化學環境不同的碳的訊號，且有 16 個訊號位於芳香環區域，與分子結構吻合。搭配圖二十的 HRFD-MS 實驗結果觀察到之荷質比 (m/z) 為 592.1888，與理論計算的分子量理論值 592.1886 吻合，可以證明 **Py<sub>2</sub>** 已被成功製備。



圖十八、**Py<sub>2</sub>** 之 <sup>1</sup>H-NMR 鑑定(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



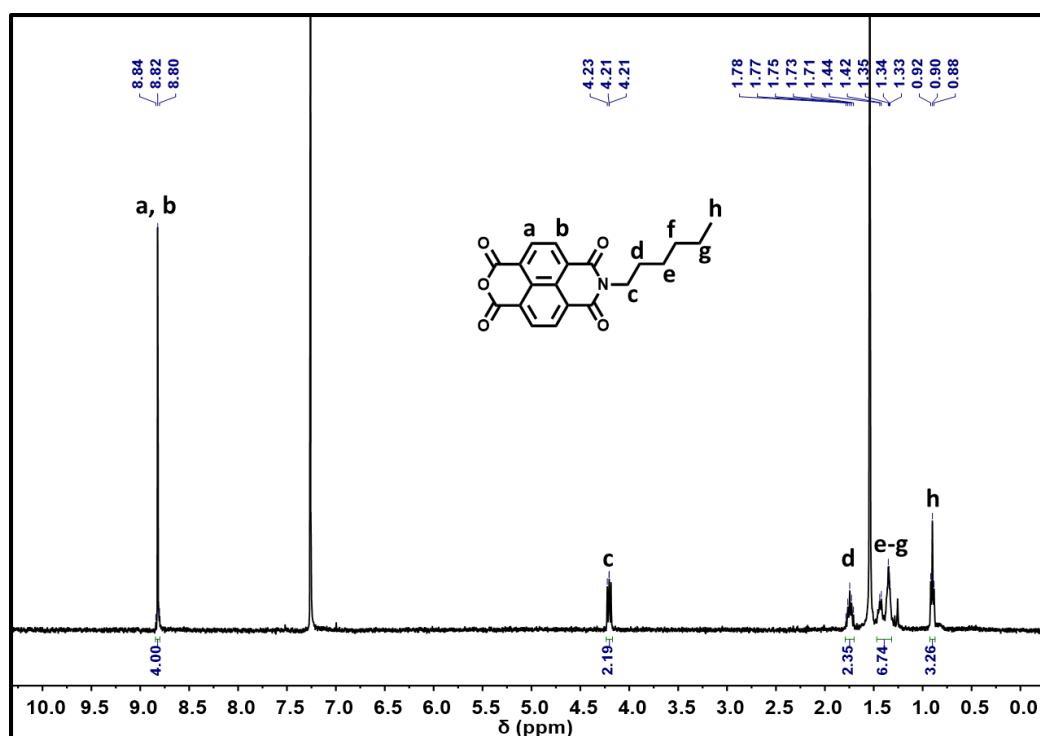
圖十九、Py<sub>2</sub> 之 <sup>13</sup>C-NMR 鑑定(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



圖二十、Py<sub>2</sub> 之 HRFD-MS 鑑定

### 3.2.4 前驅物 hex-NMI 化學結構鑑定

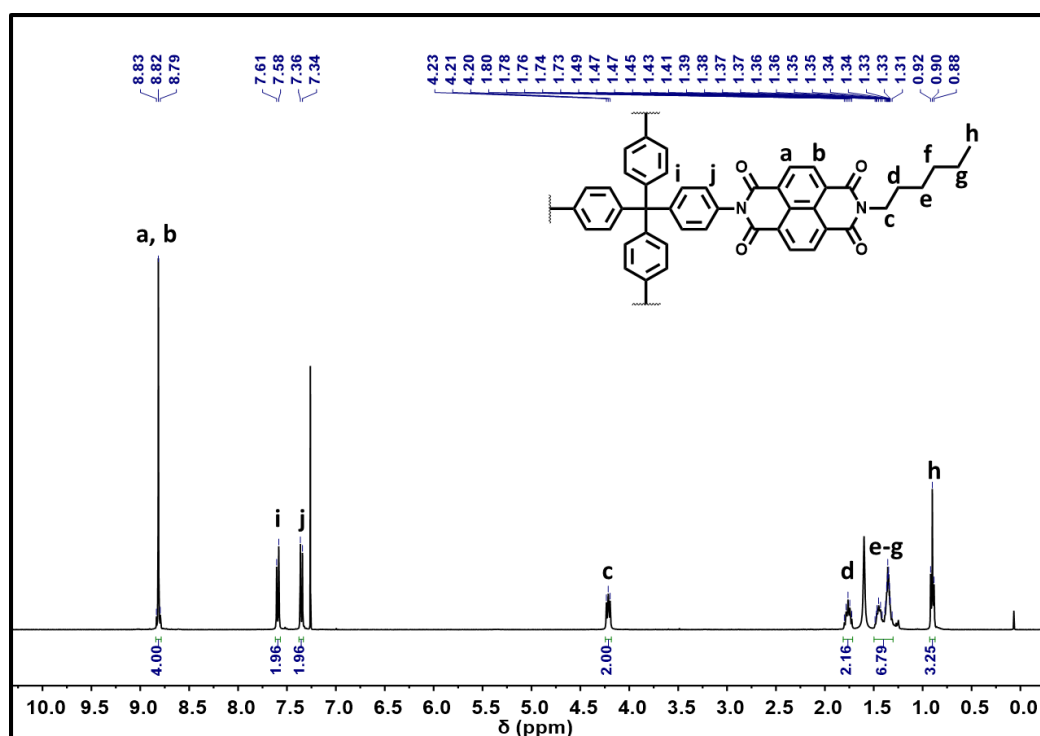
圖二十一為前驅物 hex-NMI 的氫譜圖，a ( $\delta = 8.83$ , d, 2H)、b ( $\delta = 8.81$ , d, 2H) 為芳香環上氫的訊號，由於芳香環上環電流所造成的磁各項異性以及旁邊羰基造成的誘導效應與共振效應，因此化學位移會位於較低場區，且因相鄰碳上的氫化學環境類似而看起來近似於單峰，但實際為兩組產生強烈傾斜效應的雙重峰。c ( $\delta = 4.21$ , t, 2H) 因受到鄰近的醯亞胺基團的影響，因此訊號相較於正常的亞甲基(-CH<sub>2</sub>-)較低場，其訊號位於 4.21 ppm 處，且受到 d 影響而分裂成三重峰。d ( $\delta = 1.75$ , tt, 2H) 受 c、e 兩者的影響，所以分裂成了三倍三重峰 (triplet of triplet)。e-g ( $\delta = 1.44\sim 1.33$ , m, 6H) 因化學環境相似而無法清楚分辨各別的訊號，因此將其記錄為積分值為 6 的多重峰。h ( $\delta = 0.90$ , t, 3H) 為碳鏈末端的氫，受 g 影響分裂成三重峰，化學位移則為常見甲基 (-CH<sub>3</sub>-) 的 0.90 ppm。將 a、b 的積分值定為 4，可確認剩餘的氫數正確，分子總氫數為 17，各個氫的化學位移和積分值皆與分子結構吻合，可以證明 hex-NMI 已被成功製備。



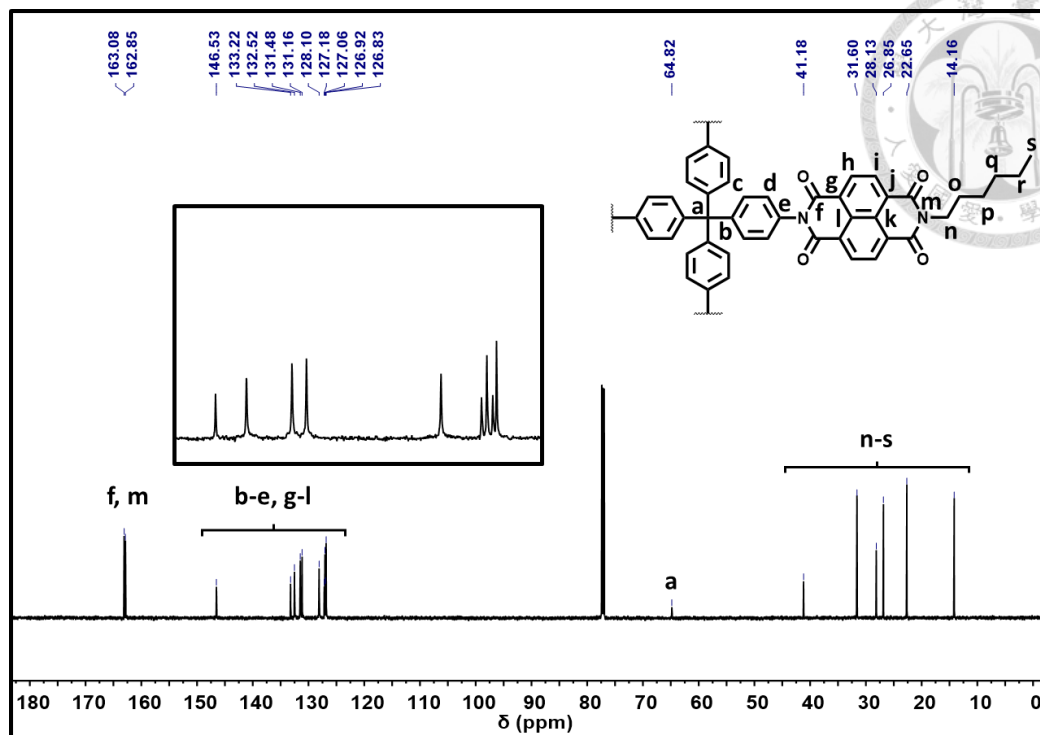
圖二十一、Hex-NMI 之 <sup>1</sup>H-NMR 鑑定(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

### 3.2.5 TetraNDI 化學結構鑑定

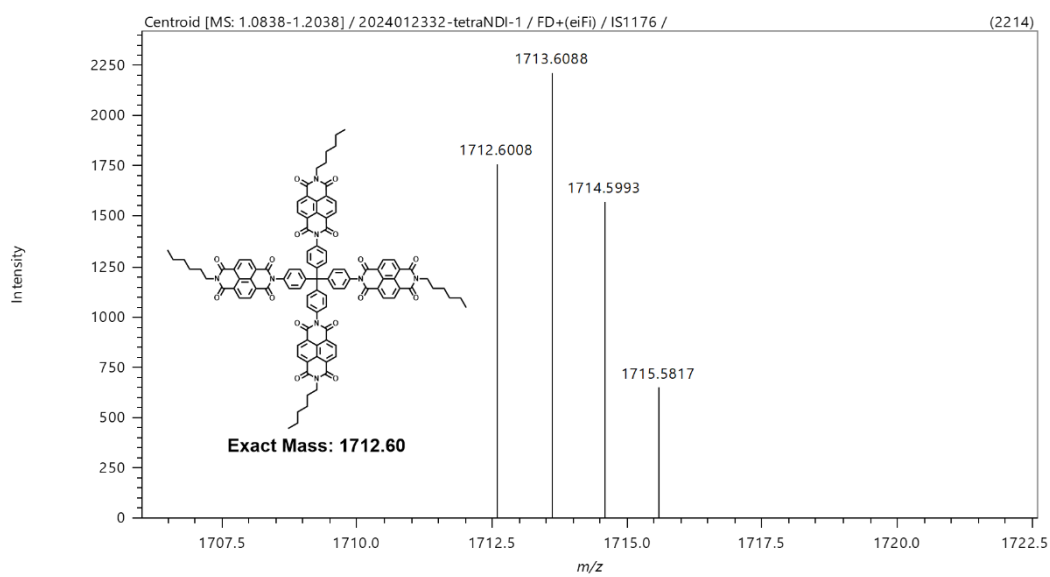
圖二十二為 TetraNDI 的氫譜圖，且 a 到 h 的分析與 hex-NMI 的化學結構分析相同，其化學位移、分裂情況與積分如下所列：a ( $\delta = 8.83$ , d, 2H)、b ( $\delta = 8.81$ , d, 2H)、c ( $\delta = 4.21$ , t, 2H)、d ( $\delta = 1.76$ , tt, 2H)、e-g ( $\delta = 1.49\sim 1.31$ , m, 6H)、h ( $\delta = 0.90$ , t, 3H)。另外，在 7.5 ppm 附近能夠看見兩組雙重峰 i ( $\delta = 7.60$ , d, 2H) 和 j ( $\delta = 7.35$ , d, 2H)，這兩組訊號來自於苯環上的氫，且由於 i 於醯亞胺基團的間位 (meta)，因此不受來自醯亞胺的共振效應影響，故比位於醯亞胺基團鄰位 (ortho) 的 j 來得更低場。將 a、b 的積分值定為 4，可確認剩餘的氫數正確，分子因對稱性的關係總氫數為 21，每個氫的化學位移和積分值皆與分子結構吻合。圖二十三的碳譜實驗結果觀察到碳譜中總共有 19 個化學環境不同的碳的訊號，且有 10 個訊號位於芳香環區域，與分子結構吻合。搭配圖二十四的 HRFD-MS 實驗結果觀察到之荷質比 (m/z) 為 1712.6008，與理論計算的分子量理論值 1712.6005 吻合，可以證明 TetraNDI 已被成功製備。



圖二十二、TetraNDI 之  $^1\text{H-NMR}$  鑑定(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



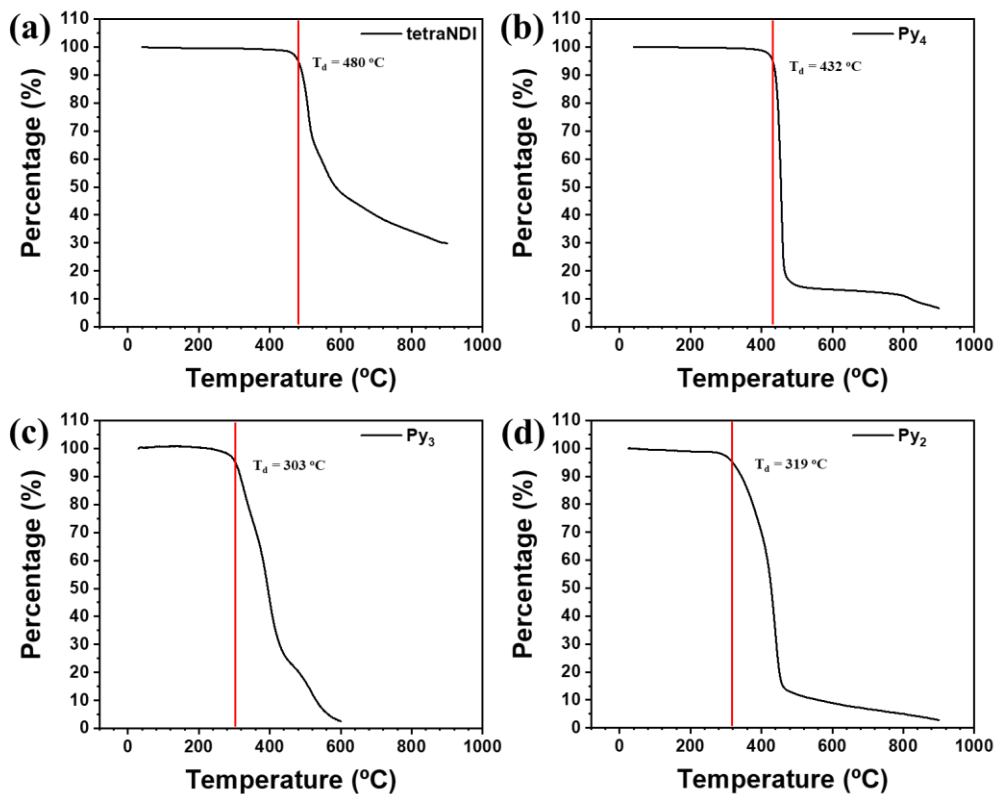
圖二十三、TetraNDI 之  $^{13}\text{C}$ -NMR 鑑定(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



圖二十四、TetraNDI 之 HRFD-MS 鑑定

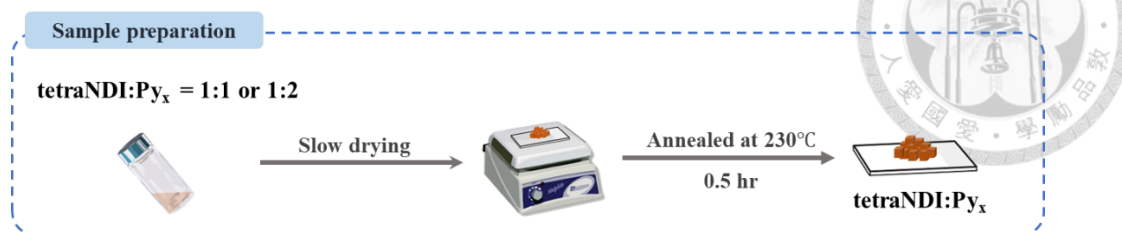
### 3.3 純物質熱穩定性分析

熱重分析(Thermogravimetric analysis, TGA)可以用來評估物質的熱穩定性(thermal stability)。在一定的溫度範圍內，若某物質具有熱穩定性，就不會觀察到質量變化，但如果超出物質能承受的溫度上限，就會開始裂解。將物質損失重量百分之五的溫度定義為熱裂解溫度 (temperature of thermal decomposition,  $T_d$ )。本研究之熱重分析實驗在氮氣環境下由 25 °C 升溫至 900 °C 分別測量 **TetraNDI**、**Py<sub>4</sub>**、**Py<sub>3</sub>** 和 **Py<sub>2</sub>** 的熱穩定性。測得 **TetraNDI**、**Py<sub>4</sub>**、**Py<sub>3</sub>** 和 **Py<sub>2</sub>** 的降解溫度，如圖二十五，分別為 480°C、432°C、303°C 和 319°C，這表明 **TetraNDI** 具有比 **Py<sub>x</sub>** 衍生物更好的熱穩定性，而 **Py<sub>3</sub>** 和 **Py<sub>2</sub>** 的熱穩定性低於 **Py<sub>4</sub>**，可能是由於殘留的-OH 基團所致。



圖二十五、(a) TetraNDI (b) Py<sub>4</sub> (c) Py<sub>3</sub> (d) Py<sub>2</sub> 之熱重分析圖

### 3.4 雙組份混合物樣品製備

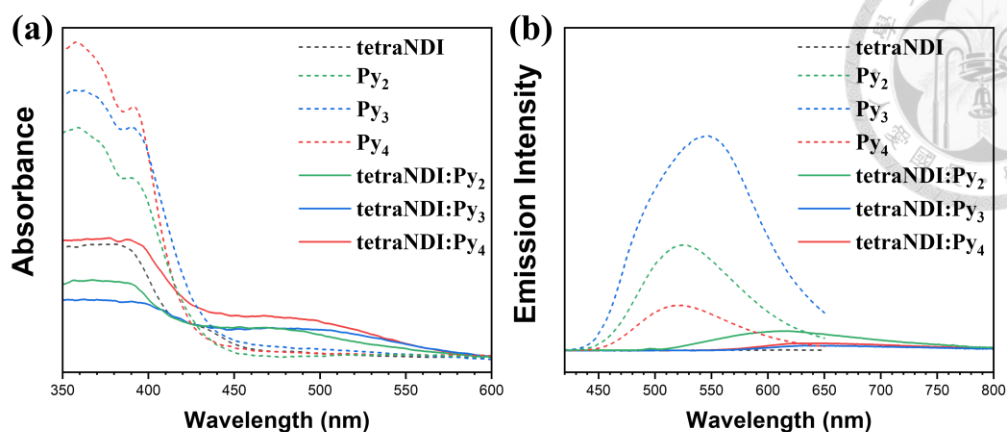


式圖四、混合物樣品製備

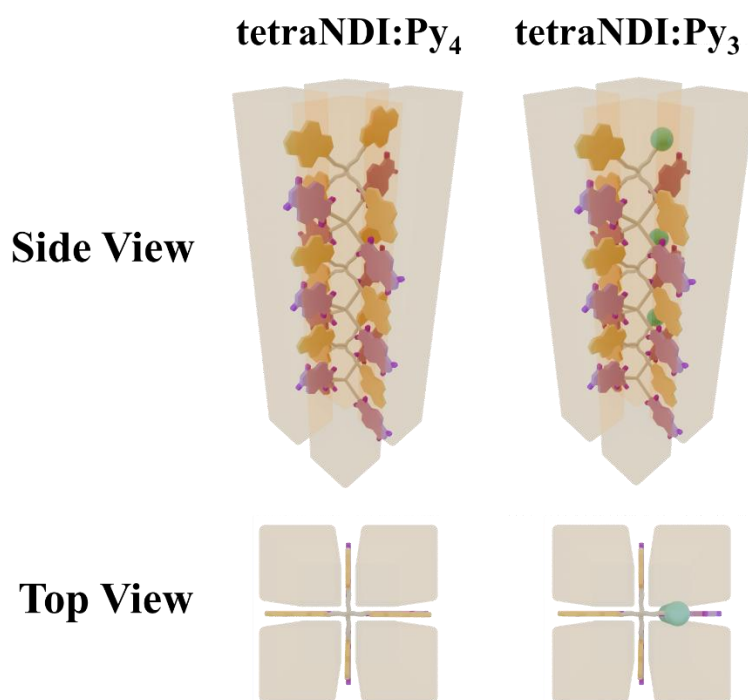
如式圖四中所示將 TetraNDI 與 Py<sub>x</sub> (x = 2、3、4) 依照不同莫耳比例混合後製備 TetraNDI:Py<sub>x</sub> 樣品，其中當 x = 3 或 4 時使用 1:1 的莫耳比，x = 2 時則使用 1:2 的莫耳比，並置於樣品瓶中。接著加入氯仿使混合物溶解，形成濃度為  $2 \times 10^{-3}$  M 的溶液。這些溶液在室溫下緩慢乾燥後可得到紅色粉末。所得粉末經 230°C 退火 30 分鐘後，即得 TetraNDI:Py<sub>x</sub> 樣品。為了研究 Py<sub>x</sub> 衍生物與 TetraNDI 的自組裝行為，我們將所得 TetraNDI:Py<sub>4</sub>、TetraNDI:Py<sub>3</sub> 以及 TetraNDI:Py<sub>2</sub> 的混合粉末樣品進行紫外光-可見光吸收光譜和廣角 X 光散射的測量。

### 3.5 雙組份混合物電荷轉移作用力性質解析

為了證明於混合物中確實存在電荷轉移作用力，我們對 TetraNDI:Py<sub>4</sub>、TetraNDI:Py<sub>3</sub> 以及 TetraNDI:Py<sub>2</sub> 進行了紫外光-可見光吸收光譜 (Ultraviolet-visible absorption spectroscopy) 以及放光光譜 (Photoluminescent spectroscopy) 的測量，在圖二十六 (a) 中，TetraNDI:Py<sub>x</sub> 薄膜於 450 奈米至 550 奈米間表現出了不同於 TetraNDI 和 Py<sub>x</sub> 的吸收峰，由這個吸收峰可以確認於 TetraNDI:Py<sub>x</sub> 中形成了全新的能階躍遷，進而可以確認混合物中存在電荷轉移作用力，同時，在圖二十六 (b) 中，於混合物中被減弱的光致發光 (PL) 訊號，進一步確認 TetraNDI 與 Py<sub>x</sub> 的確在如圖二十七所示的共同組裝超分子柱狀結構中形成了電荷轉移錯合物，這種共同組裝的結構可使柱內或柱間的電荷轉移作用淬熄 Py<sub>x</sub> 分子的光致發光。



圖二十六、TetraNDI、 $\text{Py}_x$  及混合物薄膜之 (a) 紫外光-可見光吸收光譜 (b) 放光光譜

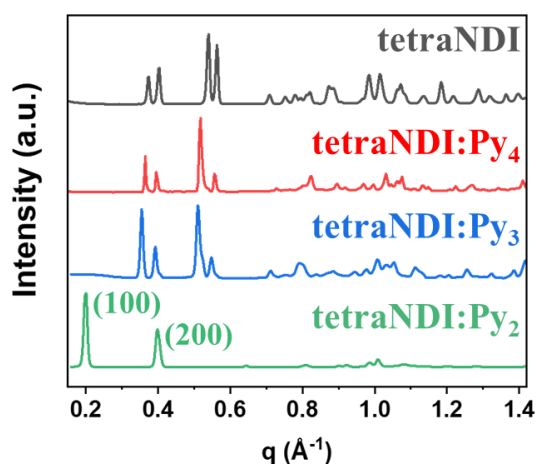


圖二十七、由 TetraNDI 與  $\text{Py}_4$  或  $\text{Py}_3$  共同組裝所形成的一維超分子柱狀結構。  
 $\text{Py}_3$  缺少的一個 Py 臂在鄰近-OH 基的位置產生了分子層級的空位，以藍色球體表示。



### 3.6 混合物結構分析

圖二十八顯示 **TetraNDI:Py<sub>4</sub>**、**TetraNDI:Py<sub>3</sub>** 與純 **TetraNDI** 呈現相似的廣角 X 光散射圖譜，顯示 **TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 與 **TetraNDI:Py<sub>3</sub>** 的混合物能夠形成與純 **TetraNDI** 類似的超分子結構。將 **TetraNDI** 的晶胞略微扭曲，並將 b 軸長度加倍後，**TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 與 **TetraNDI:Py<sub>3</sub>** 的晶胞參數（見表一）即可與一維廣角 X 光散射圖譜中對應散射向量  $q_{hkl}$  的 (hkl) 反射吻合（參見表二與表三）。此結果顯示 **TetraNDI** 與 **Py<sub>4</sub>**、**Py<sub>3</sub>** 之間幾何上的相容性，使它們能共組裝成與 **TetraNDI** 類似的一維超分子柱狀結構。



圖二十八、**TetraNDI**、**TetraNDI:Py<sub>4</sub>**、**TetraNDI:Py<sub>3</sub>** 與 **TetraNDI:Py<sub>2</sub>** 的一維廣角 X 光散射圖譜

表一、**TetraNDI**、**TetraNDI:Py<sub>4</sub>**、**TetraNDI:Py<sub>3</sub>** 的晶格常數

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (deg.)	$\beta$ (deg.)	$\gamma$ (deg.)	Volume of unit cell (Å <sup>3</sup> )
<b>tetraNDI</b>	16.9	8.9	30.1	90.0	93.7	90.0	4513
<b>tetraNDI:Py<sub>4</sub></b>	17.2	17.3	31.8	90.0	94.0	90.0	9442
<b>tetraNDI:Py<sub>3</sub></b>	17.7	17.7	32.0	90.0	95.5	90.0	9956

註：**TetraNDI** 的晶胞參數來自本研究團隊先前的研究成果。由於 **TetraNDI** 與 **Py<sub>x</sub>** 形成電荷轉移錯合物，使得在 b 軸方向上的排列週期增加，因此 **TetraNDI:Py<sub>x</sub>** 混合物的 b 軸長度約為純 **TetraNDI** 的兩倍。

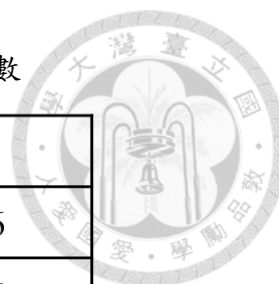
表二、TetraNDI:Py<sub>4</sub> 繞射峰對應的密勒指數



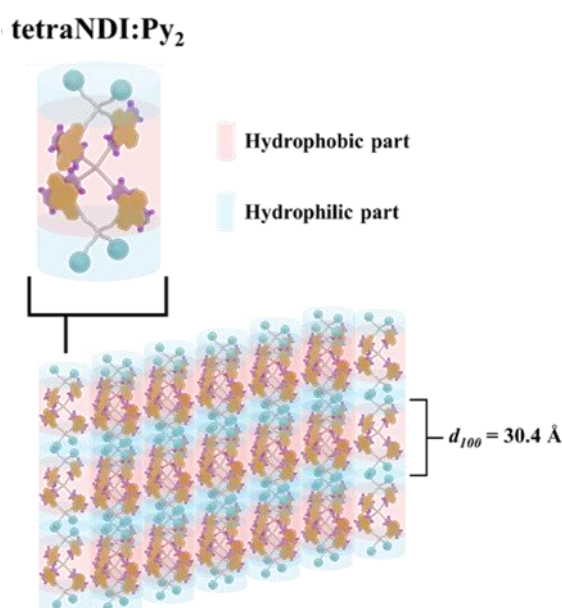
	$d_{\text{exp.}}$	$d_{\text{cal.}}$		$d_{\text{exp.}}$	$d_{\text{cal.}}$
(100)	17.21	17.16	( $2\bar{2}\bar{4}$ )	4.96	4.95
(002)	15.9	15.87	( $3\bar{2}1$ )	4.69	4.68
( $10\bar{2}$ )	12.15	12.08	( $3\bar{2}\bar{3}$ )	4.46	4.44
(102)	11.32	11.26	(206)	4.35	4.37
(020)	8.63	8.63	( $40\bar{2}$ )	4.24	4.22
( $21\bar{1}$ )	7.63	7.58	( $3\bar{2}\bar{4}$ )	4.19	4.20
(104)	7.01	7.02	( $30\bar{6}$ )	4.03	4.03
(122)	6.85	6.85	(008)	3.98	3.97
(114)	6.48	6.50	(018)	3.86	3.87
( $12\bar{3}$ )	6.31	6.33	(108)	3.81	3.81
(220)	6.09	6.08	( $32\bar{6}$ )	3.64	3.65
(024)	5.84	5.84	( $02\bar{8}$ )	3.60	3.60
( $2\bar{1}\bar{4}$ )	5.66	5.70	(128)	3.49	3.48
(115)	5.54	5.52	( $50\bar{3}$ )	3.33	3.33
( $30\bar{2}$ )	5.47	5.50	(520)	3.19	3.19
( $02\bar{5}$ )	5.13	5.11			

表三、TetraNDI:Py<sub>3</sub> 繞射峰對應的密勒指數

	$q_{\text{exp.}}$	$q_{\text{cal.}}$
(100)	0.355	0.356
(002)	0.393	0.395
(10 $\bar{2}$ )	0.510	0.505
(102)	0.548	0.556
(020)	0.711	0.712
(11 $\bar{3}$ )	0.750	0.752
(004)	0.790	0.790
(12 $\bar{2}$ )	0.870	0.873
(12 $\bar{3}$ )	0.977	0.971
(123)	1.007	1.012
(22 $\bar{2}$ )	1.053	1.056
(30 $\bar{2}$ )	1.114	1.104
(016)	1.232	1.236
(313)	1.322	1.321
(32 $\bar{4}$ )	1.452	1.452
(331)	1.542	1.538



與  $\text{Py}_4$  和  $\text{Py}_3$  不同， $\text{Py}_2$  的加入會徹底改變 **TetraNDI** 的自組裝性質，如圖二十八所示，**TetraNDI:Py<sub>2</sub>** = 1:2 混合物在圖二十八中出現(100)與(200)的散射訊號，且其散射向量比值為 1:2，顯示 **TetraNDI:Py<sub>2</sub>** 的電荷轉移錯合物形成了層狀 (lamellar) 二維結構，其層間距為 30.4 Å。此結果暗示，混合物中兩個當量的  $\text{Py}_2$  會分別占據 **TetraNDI** 上的兩個三角凹陷 (trigonal concavities)，使 **TetraNDI:Py<sub>2</sub>** 的電荷轉移錯合物成為一種具有兩端四個-OH 基團的兩親性超分子棒狀結構。這樣的棒狀電荷轉移錯合物如圖二十九上方所示，會進一步如圖二十九下方所示自組裝為層狀結構。



圖二十九、**TetraNDI:Py<sub>2</sub>** 混合物所形成的兩親性超分子棒狀單元與其進一步堆疊形成的二維層狀結構。

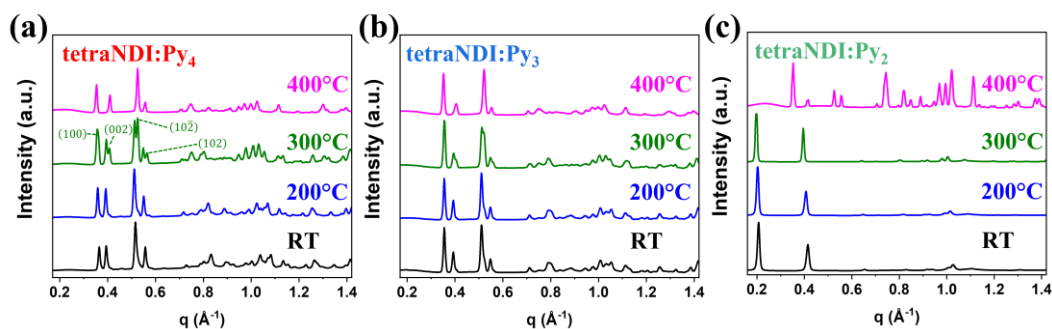
對 **TetraNDI:Py<sub>2</sub>** 超分子棒狀體來說，這樣的層狀排列在熱力學上是有利的，不僅能使所有  $\text{Py}$  與 **NDI** 結構單元透過 CT 作用彼此交互作用，同時末端的-OH 基也能最大化氫鍵形成。然而在這種 lamellar 結構中，供體-受體 (donor - acceptor) 間的接觸是空間上彼此分離的，缺乏如柱狀排列中的連續性，因此電荷轉移作用會受到破壞，導致如圖二十六 (b) 所示的放光淬熄效果變差。

總結來說，**TetraNDI:Py<sub>x</sub>** 混合物的廣角 X 光散射與光物理結果揭示了 **TetraNDI** 與  $\text{Py}_x$  間強烈的電荷轉移作用，而  $\text{Py}_x$  分子的幾何形狀則對最終電荷轉移錯合物的共組裝結構具有決定性影響。**TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 與 **TetraNDI:Py<sub>3</sub>** 的錯合行

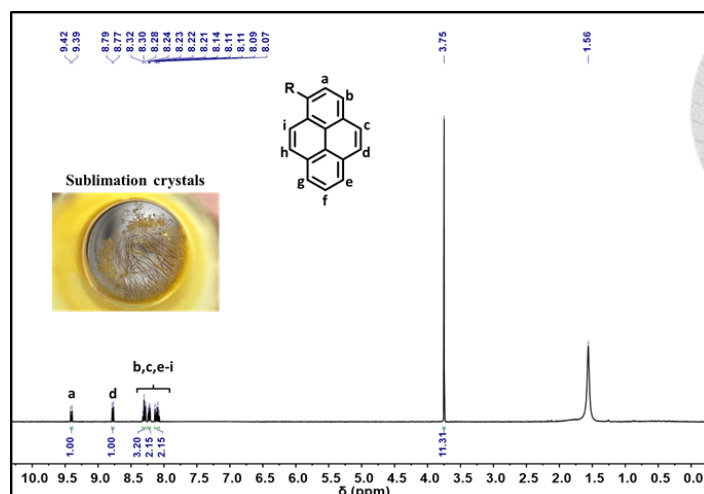
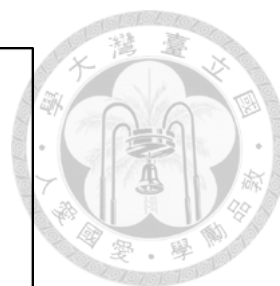
為仍能維持透過分子幾何互鎖 (geometry interlocking) 機制所驅動的一維超分子柱狀結構，而 **TetraNDI:Py<sub>2</sub>** 的錯合僅限於 **Py<sub>2</sub>** 封端 **TetraNDI**，產生棒狀電荷轉移錯合物，最終組裝為二維層狀結構，既可促進芳香單元間的電荷轉移交互作用，又能在 -OH 基之間形成強氫鍵。

### 3.7 混合物熱穩定性分析

為了評估 **TetraNDI:Py<sub>x</sub>** 電荷轉移錯合物所形成的一維超分子柱狀結構與二維層狀結構的穩定性，我們量測了其臨場變溫廣角 X 光散射圖譜，結果總結於圖三十中。圖三十 (a)與(b)顯示 **TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 與 **TetraNDI:Py<sub>3</sub>** 混合物的廣角 X 光散射圖譜在 25–400 °C 溫度範圍內幾乎沒有變化；然而，在圖三十 (c) 中，**TetraNDI:Py<sub>2</sub>** 的圖譜於 400 °C 發生改變。這些變化可歸因於 **Py<sub>2</sub>** 成分在高溫下的熱裂解，因為在 380 °C 等溫退火過程中可觀察到 Py 臂部分的降解產物。如圖三十一所示，這些降解的 Py 臂部分結晶呈針狀，具有揮發性，可在熱處理裝置的低溫區域收集。其 <sup>1</sup>H NMR 譜圖顯示出 **Py<sub>2</sub>** 分子中 Py 臂部分的特徵訊號，顯示熱裂解主要是由於酯鍵的斷裂所導致。



圖三十、(a) **TetraNDI:Py<sub>4</sub>**、(b) **TetraNDI:Py<sub>3</sub>** 以及(c) **TetraNDI:Py<sub>2</sub>** 的臨場變溫廣角 X 光散射圖譜



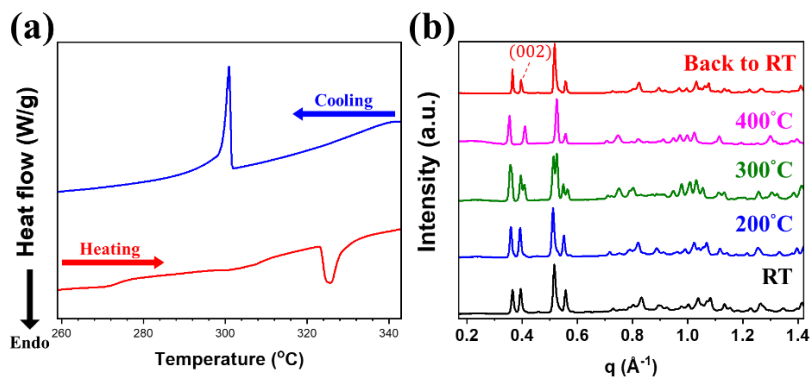
圖三十一、TetraNDI:Py<sub>2</sub> 在退火過程中昇華所生成之針狀結晶的 <sup>1</sup>H NMR 光譜

儘管所有 Py<sub>x</sub> 分子在高溫下皆有熱裂解現象，變溫廣角 X 光散射結果顯示 TetraNDI:Py<sub>4</sub> 與 TetraNDI:Py<sub>3</sub> 的一維柱狀結構未受到明顯破壞，而 TetraNDI:Py<sub>2</sub> 的二維層狀結構則被完全破壞。Py<sub>2</sub> 的降解最終導致具有 480 °C 分解溫度 (T<sub>d</sub>) 的 TetraNDI 分子重新排列為一維柱狀結構，這點在 400 °C 下 TetraNDI:Py<sub>2</sub> 的廣角 X 光散射圖譜中可觀察到。因此，可明確推論 TetraNDI 憑藉其四面體幾何結構，具備良好的熱穩定性，使其能維持一維柱狀架構的完整性。

此外，在圖三十 (a) 中的 TetraNDI:Py<sub>4</sub> 廣角 X 光散射圖譜中，於 300 °C 時出現另一項相變行為。在此溫度下觀察到幾個新增的繞射峰，分別對應於 (100)、(002)、(10 $\bar{2}$ ) 及 (102) 晶面，這些峰在低溫相中並不存在。由於 300 °C 遠低於 TetraNDI 與 Py<sub>4</sub> 的分解溫度，這些新峰暗示 TetraNDI:Py<sub>4</sub> 電荷轉移錯合物可能在高溫下發生相變。為驗證此相變是否具備熱力學可逆性，我們測量了 TetraNDI:Py<sub>4</sub> 混合物的差示掃描量熱 (DSC) 曲線，如圖三十二 (a) 所示。結果顯示該樣品在約 300 °C 時出現明顯的吸熱峰，對應於一個相轉變過程；而在冷卻階段則觀察到一個鏡像對稱的放熱峰，顯示該相變具有良好的可逆性。為避免樣品於高溫下發生熱降解，我們將 TetraNDI:Py<sub>4</sub> 混合物加熱至 400 °C 後立即快速冷卻至室溫 (25 °C)。如圖三十二 (b) 所示，變溫廣角 X 光散射圖譜進一步確認此相轉變為可逆過程，因為樣品經冷卻後，其繞射訊號可幾乎恢復為初始的低溫相結構特徵。此外，高溫相與低溫相的散射特徵相似，顯示此相變僅對超分子柱狀骨架造成輕微扭曲。這表明

電荷轉移錯合反應使 **TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 得以藉由互鎖機制達到優異的熱穩定性。

值得一提的是，在圖三十二 (b) 的變溫廣角 X 光散射圖譜中，冷卻回室溫後的樣品雖整體繞射圖樣已大致恢復為原本的低溫相，然而可觀察到對應於(002)晶面的繞射峰其相對強度出現明顯下降。此現象可能源自於部分 Py 臂於高溫下發生不可逆的熱裂解，導致該晶面方向上的電子密度降低，進而削弱其繞射訊號強度。此結果說明，即便整體超分子結構具備高度的穩定性與相變可逆性，組裝單元中若包含熱敏感基團，其完整性仍可能因高溫而受損。

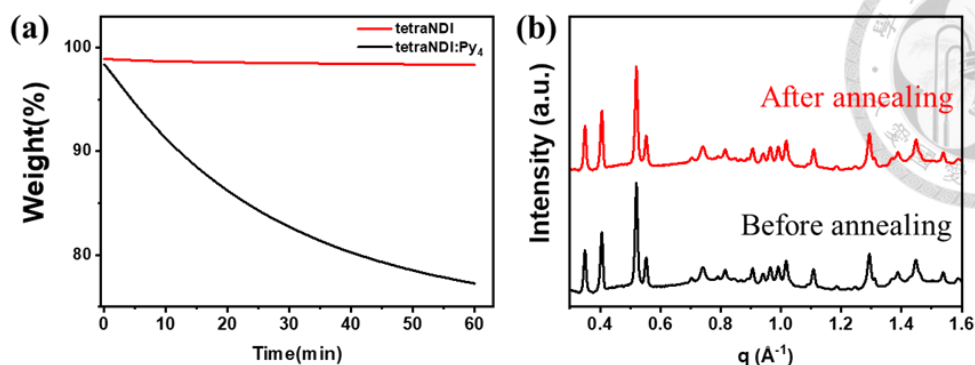


圖三十二、(a) **TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 的差示掃描量熱數據 (b) **TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 的臨場變溫廣角 X 光散射圖譜

### 3.8 **TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 熱穩定性探討

**TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 混合物展現出優異的熱穩定性，開啟了在其電荷轉移錯合物所形成的一維超分子柱狀結構中引入非本源性孔洞的可能性。如圖三十三 (a) 所示的等溫熱重分析圖譜指出，儘管 **Py<sub>4</sub>** 的分解溫度 ( $T_d$ ) 為 432 °C，在氮氣環境下於 380 °C 進行 60 分鐘的等溫退火處理，仍會導致 **TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 電荷轉移錯合物重量損失約 23%。由於 **TetraNDI** (紅色線) 在此熱處理條件下保持熱穩定，因此可推知重量損失主要來自於 **Py<sub>4</sub>** 的熱裂解。

然而，即使 **Py<sub>4</sub>** 發生了熱裂解，圖三十三 (b) 中的廣角 X 光散射圖譜顯示 **TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 結構在熱裂解前後並無明顯變化。這一結果暗示，**TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 的一維柱狀結構中可能藉由移除 **Py<sub>4</sub>** 中的 Py 臂而產生了非本源性孔洞。這些孔洞可能位於 **TetraNDI** 原本的四角凹陷 (Tetragonal concavities) 處，如式圖一所示。不過，由於 **Py<sub>4</sub>** 在電荷轉移錯合物中的熱裂解過程難以精確監控與控制，因此這些非本源性孔洞的詳細結構仍難以深入探討。



圖三十三、(a) TetraNDI 與 TetraNDI:Py<sub>4</sub> 在 380 °C 下的等溫熱重分析曲線(b) TetraNDI:Py<sub>4</sub> 在 380 °C 熱退火 60 分鐘前後的廣角 X 光散射圖譜

### 3.9 以 TetraNDI:Py<sub>3</sub> 於超分子框架中創建精確非本源性孔洞

由於 Py<sub>3</sub> 本質地比 Py<sub>4</sub> 少一個 Py 臂，因此當 TetraNDI 與 Py<sub>3</sub> 以 1:1 比例共同組裝時，可能在柱狀相中形成更精確的非本源性孔洞。為驗證此一假設，我們製備了 TetraNDI:Py<sub>3</sub>:Py 以 1:1:1 莫耳比的三元混合物。在此配置中，當 TetraNDI 與 Py<sub>3</sub> 以 1:1 比例自組裝時，Py<sub>3</sub> 少了一個支臂所留下的空間，理論上可形成孔洞，恰好容納 1 當量的 pyrene 作為客體分子。

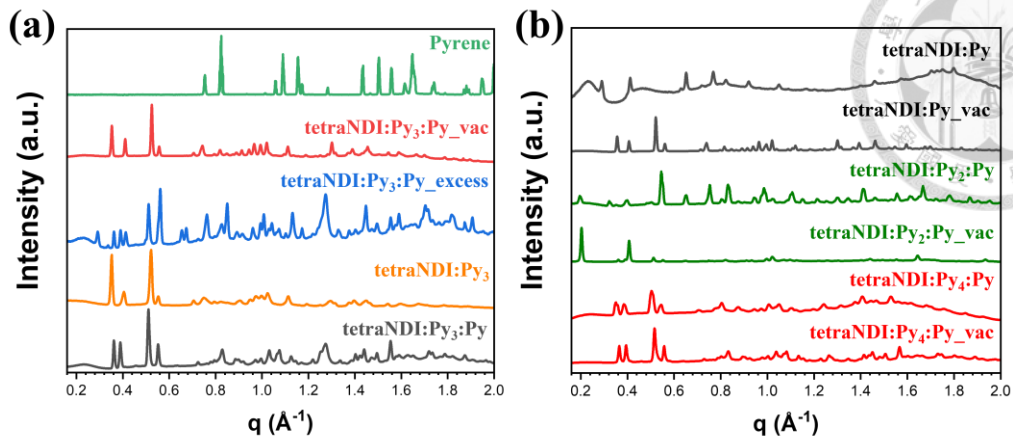
在圖三十四 (a) (黑色線) 中，該混合物的廣角 X 光散射圖譜顯示出與 TetraNDI:Py<sub>3</sub> 混合物相似的繞射圖樣，且未觀察到來自純 pyrene 結晶的特徵繞射峰，顯示這些非本源性孔洞成功容納了 1 當量的 pyrene 分子，並防止其在混合物中自行結晶。相對地，在 TetraNDI:Py<sub>3</sub>:Py<sub>excess</sub> (1:1:2) 混合物中 (藍色線)，則可觀察到 pyrene 的繞射訊號，說明當超過孔洞容量時，多餘的 pyrene 無法被吸收而形成額外的晶區。這證明了 TetraNDI:Py<sub>3</sub> 的超分子柱狀結構具有明確定義的孔洞與容量限制。

在圖三十五，我們比較了 TetraNDI:Py<sub>3</sub>:Py 與 TetraNDI:Py<sub>4</sub> 的廣角 X 光散射圖譜。當引入一當量 pyrene 時，理論上將可重建與 Py<sub>4</sub> 等效的共組裝單元。圖譜結果顯示，兩者的繞射訊號在位置與相對強度上皆展現出高度一致性，進一步證明嵌入的 pyrene 分子已有效補足 Py<sub>3</sub> 的結構缺口，並誘導出與 TetraNDI:Py<sub>4</sub> 相同的超分子柱狀堆疊。

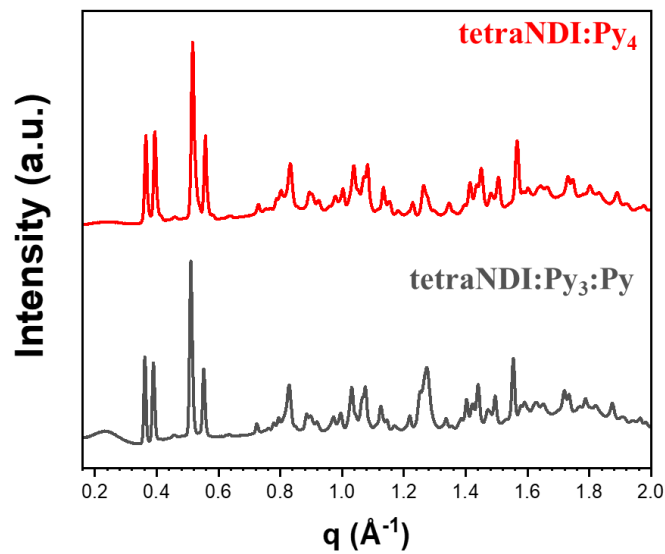
此外，從圖三十六所示之熱重分析結果可見，**TetraNDI:Py<sub>3</sub>** 樣品在 230 °C 並未出現明顯質量損失，顯示其於該溫度下具有良好的熱穩定性；相對地，**TetraNDI:Py<sub>3</sub>:Py** 樣品則在相同溫度下出現約 5% 的質量下降，推測為客體分子 pyrene 的昇華所致。此結果說明，在不導致結構熱降解的條件下，可藉由熱處理移除嵌入之 pyrene 分子。因此，我們選擇於真空條件下對 **TetraNDI:Py<sub>3</sub>:Py** 進行加熱至 230 °C，以促進 pyrene 的完全去除。移除 pyrene 後，其廣角 X 光散射圖譜（紅色線）恢復為原 **TetraNDI:Py<sub>3</sub>**（1:1）混合物的圖樣，進一步證明此一維柱狀結構在熱處理移除客體分子後仍能保持穩定的多孔骨架。

相對而言，**TetraNDI:Py<sub>4</sub>**、純 **TetraNDI** 以及 **TetraNDI:Py<sub>2</sub>** 所形成的超分子結構並不具備類似的孔洞特性。圖三十四 (b) 中，當額外添加 pyrene 分子至 **TetraNDI:Py<sub>4</sub>:Py** 與 **TetraNDI:Py** 混合物中時（紅色與黑色線），出現明顯的散射暈環，代表 pyrene 未被有效吸收，且結構已趨於無序；對於 **TetraNDI:Py<sub>2</sub>**，則明顯破壞了其原有的層狀結構（綠色線）。然而，經真空熱退火處理後，pyrene 分子被移除，對應的廣角 X 光散射圖譜顯示 **TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 與 **TetraNDI** 的一維柱狀結構，以及 **TetraNDI:Py<sub>2</sub>** 的二維層狀結構皆可恢復（分別見於 **TetraNDI:Py<sub>4</sub>:Py\_vac**、**TetraNDI:Py\_vac** 與 **TetraNDI:Py<sub>2</sub>:Py\_vac**）。

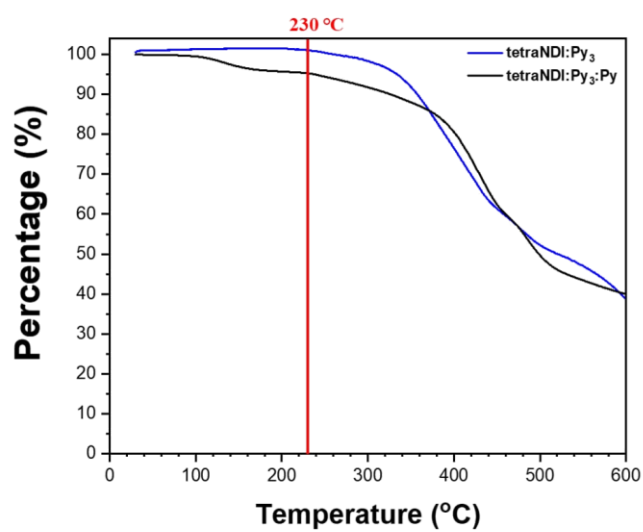
這些結果再次證實 **TetraNDI:Py<sub>x</sub>** 電荷轉移錯合物所形成的一維與二維超分子骨架在高溫下的熱穩定性，但同時也揭示：若缺乏明確定義的孔洞來容納 pyrene 客體分子，則額外加入的 pyrene 分子會使 **TetraNDI:Py<sub>x</sub>** 混合物的共同組裝結構變得無序化。



圖三十四、(a) TetraNDI:Py<sub>3</sub>:Py 的一維廣角 X 光散射圖譜 (b) TetraNDI:Py、TetraNDI:Py<sub>4</sub>:Py 與 TetraNDI:Py<sub>2</sub>:Py 在移除 pyrene 成分前後的一維廣角 X 光散射圖譜。其中亦包含 pyrene 與 TetraNDI:Py<sub>3</sub> 的廣角 X 光散射圖譜作為參考。



圖三十五、TetraNDI:Py<sub>3</sub>:Py 與 TetraNDI:Py<sub>4</sub> 的一維廣角 X 光散射圖譜比較



圖三十六、TetraNDI:Py<sub>3</sub>:Py 與 TetraNDI:Py<sub>3</sub> 的熱重分析圖比較

## 第四章 結論



在材料科學中，於超分子結構中創造穩定且具明確定義的孔洞是一項極具吸引力但極具挑戰性的目標，因為由非共價鍵所形成的孔隙結構通常對環境條件高度敏感，且容易坍塌。為了在有機材料中構築穩定的非本源性孔洞，本研究選用剛性四面體分子 **TetraNDI** 與多臂的 pyrene 衍生物 (**Py<sub>x</sub>**) 共同自組裝。研究發現，**Py<sub>x</sub>** 分子的幾何結構決定了最終超分子骨架的形貌。

其中，**Py<sub>4</sub>** 與 **Py<sub>3</sub>** 可透過電荷轉移作用與 **TetraNDI** 結合，形成一維柱狀結構；而 **Py<sub>2</sub>** 則傾向以「封蓋」的方式與 **TetraNDI** 結合，生成具有兩親性的超分子棒狀單元，並進一步堆疊為二維層狀結構。變溫 WAXS 與 TGA 的臨場實驗結果證實，只有在 **TetraNDI:Py<sub>3</sub>** 結構中，形成了可穩定容納 1 當量 pyrene 客體分子的非本源性孔洞；相對地，**TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 與 **TetraNDI:Py<sub>2</sub>** 結構中則未觀察到類似孔隙。

這種差異可歸因於：在 **TetraNDI:Py<sub>4</sub>** 的柱狀結構與 **TetraNDI:Py<sub>2</sub>** 的層狀結構中，**TetraNDI** 的內部凹陷完全被 **Py<sub>4</sub>** 或 **Py<sub>2</sub>** 所佔據，因此缺乏容納客體分子的空間；而在 **TetraNDI:Py<sub>3</sub>** 的柱狀相中，**Py<sub>3</sub>** 因本源性地少了一個 Py 臂，於是保留了一個分子層級的空位，恰好可作為額外 pyrene 分子的準確嵌入位點。此種具高度選擇性與穩定性的孔洞結構表明，只要合理設計給體分子 (**Py<sub>x</sub>**) 的幾何構形，並配合電荷轉移作用，就能使剛性巨型四面體 **TetraNDI** 成為潛力十足的超分子多孔材料構建單元。

本研究強調，分子幾何在導引電荷轉移錯合與生成穩定孔洞結構中的關鍵角色，即使不依賴共價交聯，仍能實現精準而穩定的孔洞設計。這項設計原則提供一種可調控孔洞的自組裝策略，未來有望拓展應用至其他電荷轉移錯合物系統，應用於氣體儲存與分離等領域。

## 第五章 實驗部分



### 5.1 試藥來源

實驗使用之二氯甲烷以及 *N,N*-二甲基甲醯胺購自景明化工股份有限公司及友和貿易股份有限公司；反應所用之試藥季戊四醇、1-萘甲酸、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亞胺、1,4,5,8-萘四甲酸酐、正己胺、四(4-氨基苯基)甲烷以及管柱層析所使用之二氧化矽購自亮星有限公司。所有試藥與溶劑皆未經過處理直接使用。

### 5.2 量測儀器

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

本研究所使用之核磁共振光譜儀包含 Agilent Unity-400 及 Bruker AVIII HD 400 MHz 兩款儀器，皆應用於樣品之結構鑑定與純度判定。測定時，取約 5 mg 待測樣品溶於 0.5 mL 氘代氯仿 ( $d$ -chloroform,  $CDCl_3$ ) 中，並轉入 NMR tube 進行測試。氘代氯仿同時作為鎖相(lock)與化學位移校正內部標準品，氫譜( $^1H$ NMR)以  $CDCl_3$  的  $\delta = 7.26$  ppm 作為基準，碳譜( $^{13}C$  NMR)則以  $CDCl_3$  的三重峰( $\delta = 77.48$ 、77.16、76.84 ppm)進行校正。

氫譜於有效磁場 400 MHz 下進行測定，掃描次數為 128 次；碳譜於有效磁場 101 MHz 下測定，掃描次數為 1024 次。化學位移以百萬分之一 (parts per million, ppm) 為單位，耦合常數 (coupling constant, J) 以赫茲 (Hz) 為單位。

NMR 光譜係利用自旋量子數不為 0 的原子核在外加磁場中產生能階分裂，並於無線電波打入後高能階原子核產生受激發射使特定頻率的無線電波受到增強，經傅立葉轉換後獲得對應於不同化學環境之訊號。化學位移 (chemical shift) 反映原子核所處環境之屏蔽效應，而鄰近核間的自旋交互作用則導致訊號分裂，提供鍵結與分子幾何之資訊。

於光譜圖中，將目標化合物之各個質子或碳訊號標註對應之化學位移 ( $\delta$ )、積分值 (代表質子數)、耦合常數 (J) 與多重峰型式 (multiplicity)。其中，多重峰標註依國際慣例表示如下：s (singlet) 為單峰，d (doublet) 為雙峰，t (triplet) 為三重峰，q (quartet) 為四重峰，quint 為五重峰，dd (doublet of doublets) 表示

雙重分裂，dt (doublet of triplets) 為兩倍三重峰，dq (doublet of quartets) 為四重峰，而 m (multiplet) 則代表多重峰或重疊訊號。

在解析  $^1\text{H}$  NMR 與  $^{13}\text{C}$  NMR 光譜時，需綜合考量各訊號之化學位移、積分比例、多重峰型式及耦合常數，以推測分子中各官能基位置及其鄰近環境。例如，化學位移可判斷質子所處之電子環境，積分值對應於該訊號所代表的質子數量，多重峰型式則揭示與其耦合之鄰近質子數目，而耦合常數大小可反映鍵結型式與構形關係。藉由比對文獻數據或對照合成前驅物光譜，可進一步確認產物結構之正確性與純度。

## 5.2.2 高解析氣相層析質譜儀 (High Resolution Gas Chromatograph Mass Spectrometer, HRGCMS)

本研究所使用之高解析氣相層析質譜儀型號為 JEOL JMS-T200GC AccuTOF GCx，採用場脫附法 (Field Desorption, FD) 作為游離源。其操作原理為：將樣品溶解後，使樣品溶液吸附於高磁場下的脫附電極表面，並透過通電加熱使樣品自凝態瞬間轉為氣態。在此過程中，於電極表面產生穿隧效應，促使電子游離進而形成正離子分子，並導入質量分析器 (Mass Analyzer) 中進行分析。每次測量取樣約 2 - 5 mg，並委託國立陽明交通大學貴儀中心進行檢測。

## 5.2.3 質譜儀 (Mass Spectrometer)

本研究之質譜分析主要用於鑑定合成分子之分子量。質譜測定採用兩種不同游離技術，分別為基質輔助雷射脫附游離法 (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI) 與場脫附法 (Field Desorption, FD)。

MALDI 質譜測定係將分析物與基質均勻混合後乾燥，利用雷射照射使基質吸收能量，進而輔助分析物分子脫附並游離生成離子，再導入質量分析器進行檢測。本研究所使用之 MALDI-TOF/TOF 儀器為 Bruker Daltonics Autoflex Speed，所有 MALDI 相關分析皆委託國立臺灣大學貴重儀器中心質譜學重點技術平台 (NTU Mass Spectrometry Consortia of Key Technologies) 進行，並由副技師吳夢婷 (Meng-Ting Wu) 執行量測。

另採用之場脫附法 (FD) 質譜分析則使用 JEOL JMS-T200GC AccuTOF GCx 儀器。其原理為將樣品溶解後，使溶液吸附於高磁場環境下的金屬電極表面，透過通電加熱使樣品自凝態瞬間轉為氣態，並於脫附電極表面發生穿隧效應，促使樣品電子游離形成正離子，進而導入質量分析器進行檢測。每次測定取樣量約為 2-5 mg，並委託國立陽明交通大學貴重儀器中心完成量測。

#### 5.2.4 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

熱重分析係利用高精度天平搭配可程控升溫系統，量測樣品在受熱過程中質量隨時間或溫度之變化，繪製熱重曲線。此技術可用以觀察樣品質量損失、分解溫度與殘餘質量，進而推測其中水分、揮發性組分或有機成分所占比例，為常用之熱穩定性分析方法。

本研究使用兩種不同型號之儀器進行 TGA 測定，分別委託不同儀器中心操作。第一部分測定委託國立臺灣大學貴重儀器中心熱分析室進行，由技術師黃珮瑜 (Pei-Yu Huang) 操作，儀器型號為 TA Instruments Q500。每次分析取樣約 1-3 mg，以氮氣作為惰性載氣，在氮氣氛下以每分鐘 10 °C 的掃描速率自室溫升溫至 900 °C，記錄樣品質量損失與剩餘質量百分比。

另一部分樣品之熱重分析則委託國立清華大學貴重儀器使用中心，由儀器操作員鄭婷尹 (Ting-Yin Cheng) 協助測量，所使用之儀器為 Mettler-Toledo TGA/DSC 2-HT。操作條件與前述相同，皆於氮氣環境下、掃描速率為 10 °C/min、溫度範圍自 25 °C 至 900 °C。

#### 5.2.5 差示掃描量熱儀 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

差示掃描量熱分析 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 用以量測材料於升溫過程中吸放熱行為，進而判定其熱轉變溫度如玻璃轉化溫度 ( $T_g$ )、熔點 ( $T_m$ )、結晶溫度 ( $T_c$ ) 等熱性質參數。本研究所使用之儀器為 TA Instruments DSC Q20，於氮氣氛下操作，掃描速率為每分鐘 10 °C，測定溫度範圍為 -50 °C 至 300 °C。儀器以 1.0 mg 錒 (indium) 為標準樣品進行校正，確保測定之準確性與再現性。其溫度精密度為  $\pm 0.05$  °C，溫度準確度為  $\pm 0.1$  °C，熱流靈敏度為 1.0  $\mu$ W。

## 5.2.6 紫外光 / 可見光吸收光譜 (Ultraviolet / Visible Spectro Photometer)

本研究之固態紫外-可見吸收光譜 (UV - vis absorption spectra) 均於室溫 (298 K) 下進行，樣品態為薄膜狀。光譜測定使用 HITACHI UH5700 型紫外光 / 可見光吸收光譜儀，量測波長涵蓋範圍自紫外至近紅外區域。樣品薄膜以滴附法 (drop casting) 製備：將固態樣品溶解於二氯甲烷中，配製為特定濃度之樣品溶液，並以微量吸量管 (micropipette) 緩慢滴加特定體積於潔淨石英玻璃片上。待溶劑自然揮發後，即得均勻分佈之固態樣品膜。量測時將覆有樣品之石英玻璃與一片空白石英玻璃同時置入儀器樣品槽與參考槽中進行背景扣除與吸收光譜偵測。

## 5.2.7 光致放光光譜 (Photoluminescent spectroscopy)

本研究之穩態螢光光譜 (Steady-state photoluminescence, PL) 於室溫下進行，使用 Edinburgh Instruments FL 980 型光譜螢光儀 (spectrofluorometer) 進行量測。樣品態為固態薄膜，製備方法與紫外-可見吸收光譜 (UV - vis) 相同，均採用滴附法 (drop casting)：將樣品溶解於二氯甲烷中，配製為特定濃度之溶液後，使用微量吸量管滴加至石英玻璃片表面，待溶劑自然揮發後即得固態樣品膜。測量時，將覆樣石英玻璃固定於樣品座上，進行發光光譜掃描，以評估樣品在固態下之放光特性。

## 5.2.8 廣角 X 光散射 (Wide-Angle X-ray Scattering, WAXS)

本研究之廣角 X 光散射與變溫 X 光繞射實驗均於國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) 使用 BL01C2、TLS 13A 及 TLS 23A 光束線進行測量。取約 2 mg 壓碎之樣品粉末，填入石英玻璃毛細管中，以石英玻璃棉封住兩端，並持續通入氬氣作為保護氣體。在同步輻射光源照射下，X 光通過樣品產生繞射訊號，依據不同溫度條件收集繞射圖譜，以追蹤樣品結構之熱誘導變化。樣品製備方式如下所示：

**TetraNDI:Py** (Py = pyrene) 樣品係將 **TetraNDI** 與 pyrene 依 1:4 之莫耳比例混合於樣品瓶中，加入氯仿製成濃度為  $2 \times 10^{-3}$  M 之溶液，於室溫下緩慢揮發溶劑後得紅色粉末，並於 100 °C 下退火 10 分鐘以獲得最終樣品。

**TetraNDI:Py<sub>x</sub>** (x = 2, 3, 4) 樣品係依據 x 值分別以 **TetraNDI** 與 **Py<sub>x</sub>** 之莫耳比例為 1:2 (x = 2) 或 1:1 (x = 3, 4) 混合，溶解於氯仿製成  $2 \times 10^{-3}$  M 溶液，經室溫緩慢揮發後得紅色粉末，並於 230 °C 下退火 30 分鐘取得樣品。

**TetraNDI:Py<sub>x</sub>:Py** 三元混合樣品 (x = 2, 3, 4) 則依據莫耳比例 1:1:2 (x = 2) 或 1:1:1 (x = 3, 4) 混合 **TetraNDI**、**Py<sub>x</sub>** 與 **pyrene**，經相同濃度與乾燥方式處理後，於氮氣環境下於 230 °C 退火 30 分鐘。

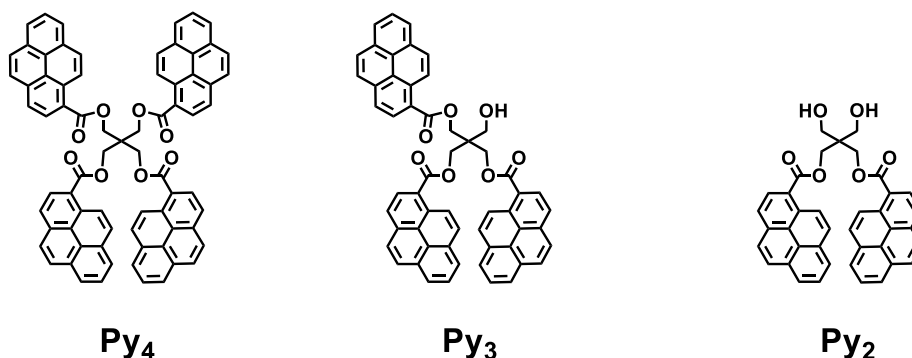
**TetraNDI:Py<sub>x</sub>:Py<sub>vac</sub>** 樣品為三元混合樣品進一步於真空環境下 230 °C 處理兩小時，以確保 **pyrene** 完全移除。

**TetraNDI:Py<sub>3</sub>:Py<sub>excess</sub>** 樣品則進行超量 **pyrene** 添加處理，以 **TetraNDI:Py<sub>3</sub>:pyrene** = 1:1:2 莫耳比例混合，製成溶液後緩慢乾燥，並於氮氣環境下退火 30 分鐘。

### 5.2.9 模擬 X 光粉末繞射圖 (Simulated XRD powder patterns)

模擬粉末 X 光繞射圖譜 (simulated powder XRD patterns) 則係利用單晶結構資料所對應之結構檔案 (.cif 檔), 透過 Materials Studio 6.0 軟體進行計算與模擬, 以作為實驗繞射圖譜比對與結構判定之參考。

### 5.3 分子合成



實驗步驟：

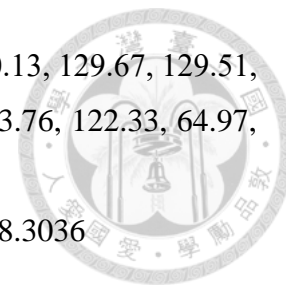
將季戊四醇 (200 mg, 1.47 mmol, 1 equiv.)、1-芘甲酸 (724 mg, 2.94 mmol, 2 equiv.)、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亞胺 (563 mg, 2.94 mmol, 2 equiv.) 與 4-二甲氨基吡啶 (359 mg, 2.94 mmol, 2 equiv.) 依序加入反應瓶中, 並加入 *N,N*-二甲基甲醯胺/二氯甲烷(1/1, v/v, 150 mL) 為溶劑於 0 °C 下攪拌混合。接著將反應混合液回溫至室溫後攪拌 16 小時, 並以去離子水淬滅反應。將溶液經迴旋濃縮儀除去二氯甲烷後會析出黃色固體, 過濾收集後以管柱層析 (SiO<sub>2</sub>, 乙酸乙酯/正己烷 = 1:4, v/v) 進行純化, 得到三種產物 **Py<sub>4</sub>**、**Py<sub>3</sub>** 與 **Py<sub>2</sub>**, 分別對應於四取代、三取代與雙取代之產物。三者產率分別為：**Py<sub>4</sub>** 5.8%、**Py<sub>3</sub>** 35.0%、**Py<sub>2</sub>** 16.2%。三者結構鑑定資訊紀錄如下：

**Py<sub>4</sub>**：

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.11 (d, J = 9.4 Hz, 4H), 8.55 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 8.10 (d, J = 7.4 Hz, 4H), 8.05–7.89 (m, 16H), 7.81 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.76 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 5.16 (s, 8H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.54, 134.34, 131.24, 130.79, 130.13, 129.67, 129.51, 128.24, 126.83, 126.33, 126.18, 126.15, 124.53, 124.43, 123.95, 123.76, 122.33, 64.97, 43.72

HRFD (HR-FD  $[\text{M}]^+$ ) calcd for  $\text{C}_{73}\text{H}_{44}\text{O}_8$  : 1048.3036, Found : 1048.3036



**Py<sub>3</sub>** :

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.15 (d,  $J = 9.4$  Hz, 3H), 8.54 (d,  $J = 8.2$  Hz, 3H), 8.15 (d,  $J = 7.3$  Hz, 3H), 8.11–7.94 (m, 12H), 7.87 (d,  $J = 8.2$  Hz, 3H), 7.82 (d,  $J = 8.9$  Hz, 3H), 4.98 (s, 6H), 4.11 (s, 2H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  168.02, 134.48, 131.35, 130.92, 130.63, 130.27, 129.77, 129.63, 128.34, 126.94, 126.43, 126.29, 124.66, 124.62, 124.01, 123.94, 122.54, 64.48, 61.87, 45.41

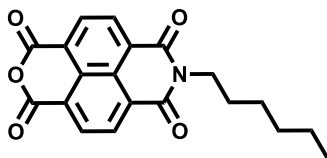
MALDI-TOF (MALDI  $[\text{M}]^+$ ) calcd for  $\text{C}_{56}\text{H}_{36}\text{O}_7$  : 820.2461, Found : 820.2394

**Py<sub>2</sub>** :

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.21 (d,  $J = 9.4$  Hz, 2H), 8.57 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.21 (m, 4H), 8.17 (d,  $J = 9.5$  Hz, 2H), 8.10 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 8.03 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 7.99 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.93 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 4.79 (s, 4H), 4.00 (d,  $J = 6.5$  Hz, 4H), 3.03 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  168.51, 134.67, 131.48, 131.00, 130.34, 129.93, 129.80, 128.46, 127.07, 126.56, 126.43, 124.78, 124.70, 124.20, 124.11, 124.07, 122.49, 64.10, 63.54, 45.91

HRFD (HR-FD  $[\text{M}]^+$ ) calcd for  $\text{C}_{39}\text{H}_{28}\text{O}_6$  : 592.1886, Found : 592.1888



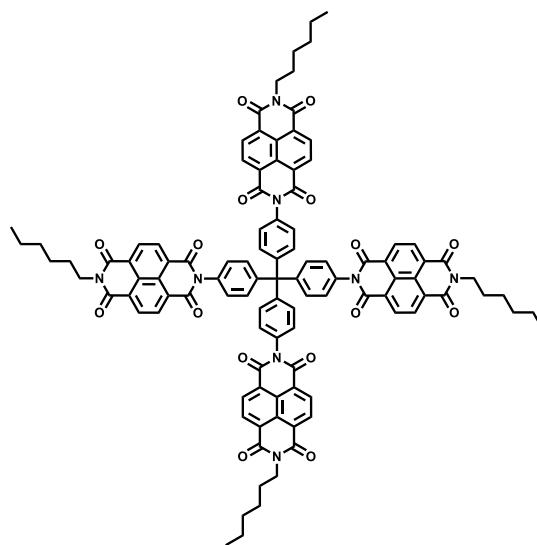
**Hex-NMI**



實驗步驟：

將 1,4,5,8-萘四甲酸酐 (2000 mg, 7.46 mmol, 1 equiv.) 與正己胺 (693.2 mg, 6.85 mmol, 0.92 equiv.) 依序加入反應瓶中，並加入 *N,N*-二甲基甲醯胺 (120 mL)，接著將反應溶液加熱至 110°C 攪拌 16 小時，並以去離子水淬滅反應後會產生白色固體。過濾收集後以管柱層析 ( $\text{SiO}_2$ , 二氯甲烷/正己烷 = 1:1, v/v) 進行純化，得到白色固體 **hex-NMI** (791 mg, 2.25 mmol, 30%) 結構鑑定資訊紀錄如下：

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.81 (s, 1H), 4.27 – 4.07 (t, 2H), 1.73 (dt,  $J = 15.7, 8.0$  Hz, 2H), 1.42 (s, 2H), 1.37 – 1.32 (m, 1H), 0.89 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H)



**TetraNDI**

實驗步驟：

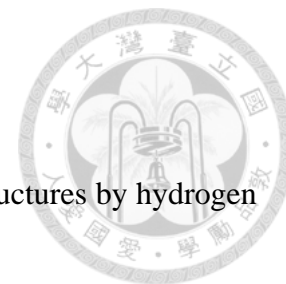
將四(4-氨基苯基)甲烷 (142.8 mg, 0.375 mmol, 1 equiv.) 與 **hex-NMI** (791 mg, 2.25 mmol, 6 equiv.) 依序加入反應瓶中，並加入 *N,N*-二甲基甲醯胺 (35 mL)，接著將反應溶液加熱至 110°C 攪拌 120 小時，並以去離子水淬滅反應後會產生棕色固體。過濾收集後以少量乙酸乙酯洗滌，並以再沉澱方法純化，以二氯甲烷作為溶劑，以甲醇作為差溶劑，可得到棕色固體 **TetraNDI** (791 mg, 2.25 mmol, 30%) 結構鑑定資訊紀錄如下：

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.80 (s, 16H), 7.58 (d,  $J = 8.7$  Hz, 8H), 7.34 (d,  $J = 8.7$  Hz, 8H), 4.24 – 4.16 (m, 8H), 1.81 – 1.71 (m, 8H), 1.50 – 1.40 (m, 8H), 1.38 – 1.30 (m, 16H), 0.93 – 0.85 (m, 12H)

$^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  163.08, 162.85, 146.53, 133.22, 132.52, 131.48, 131.16, 128.10, 127.18, 127.06, 126.92, 126.83, 77.37, 77.16, 76.95, 41.18, 31.60, 28.13, 26.85, 22.65, 14.16

**HRFD (HR-FD [M]<sup>+</sup>)** calcd for  $\text{C}_{105}\text{H}_{84}\text{N}_8\text{O}_{16}$  : 1712.6005, Found : 1712.5999

## 第六章 參考資料



- (1) Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. Self-assembly of well-defined structures by hydrogen bonding. *Curr. Opin. in Colloid & Interface Sci.* **1999**, *4* (1), 24-32.
- (2) Sherrington, D. C.; Taskinen, K. A. Self-assembly in synthetic macromolecular systems multiple hydrogen bonding interactions. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30* (2), 83-93.
- (3) Claessens, C. G.; Stoddart, J. F.  $\pi$ - $\pi$  INTERACTIONS IN SELF-ASSEMBLY. *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10* (5), 254-272.
- (4) Wang, S.-C.; Cheng, K.-Y.; Fu, J.-H.; Cheng, Y.-C.; Chan, Y.-T. Conformational Regulation of Multivalent Terpyridine Ligands for Self-Assembly of Heteroleptic Metallo-Supramolecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (39), 16661-16667.
- (5) Gao, H.-Y.; Wagner, H.; Held, P. A.; Du, S.; Gao, H.-J.; Studer, A.; Fuchs, H. In-plane Van der Waals interactions of molecular self-assembly monolayer. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106* (8), 081606.
- (6) Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supramolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27* (1), 89-112.
- (7) Ishiwari, F.; Shoji, Y.; Fukushima, T. Supramolecular scaffolds enabling the controlled assembly of functional molecular units. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (8), 2028-2041.
- (8) Wunderlich, B. *Thermal analysis of polymeric materials*; Springer Science & Business Media, 2005.
- (9) Davis, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* **2002**, *417* (6891), 813-821.
- (10) Davis, M. E. Zeolites from a Materials Chemistry Perspective. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 239-245.
- (11) Cai, G.; Yan, P.; Zhang, L.; Zhou, H.-C.; Jiang, H.-L. Metal–Organic Framework-Based Hierarchically Porous Materials: Synthesis and Applications. *Chem. Rev.* **2021**, *121* (20), 12278-12326.
- (12) Ji, W.; Kim, D. M.; Posson, B. M.; Carlson, K. J.; Chew, A. C.; Chew, A. J.; Hossain, M.; Mojica, A. F.; Ottoes, S. M.; Tran, D. V.; et al. COF-300 synthesis and colloidal stabilization with substituted benzoic acids. *RSC Adv.* **2023**, *13* (21), 14484-14493.
- (13) Mohamed, M. G.; El-Mahdy, A. F. M.; Kotp, M. G.; Kuo, S.-W. Advances in porous

organic polymers: syntheses, structures, and diverse applications. *Mater. Adv.* **2022**, *3* (2), 707-733.

(14) Tian, J.; Thallapally, P. K.; McGrail, B. P. Porous organic molecular materials. *CrystEngComm* **2012**, *14* (6), 1909-1919.

(15) Slater, A. G.; Cooper, A. I. Function-led design of new porous materials. *Science* **2015**, *348* (6238), aaa8075.

(16) Wang, J.-X.; Zhang, X.; Jiang, C.; Zhang, T.-F.; Pei, J.; Zhou, W.; Yildirim, T.; Chen, B.; Qian, G.; Li, B. Construction of Highly Porous and Robust Hydrogen-Bonded Organic Framework for High-Capacity Clean Energy Gas Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63* (51), e202411753.

(17) Li, P.; He, Y.; Arman, H. D.; Krishna, R.; Wang, H.; Weng, L.; Chen, B. A microporous six-fold interpenetrated hydrogen-bonded organic framework for highly selective separation of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (86), 13081-13084.

(18) Atwood, J. L.; Barbour, L. J.; Jerga, A. Storage of Methane and Freon by Interstitial van der Waals Confinement. *Science* **2002**, *296* (5577), 2367-2369.

(19) Kou, J.; Wu, Q.; Cui, D.; Geng, Y.; Zhang, K.; Zhang, M.; Zang, H.; Wang, X.; Su, Z.; Sun, C. Selective Encapsulation and Chiral Induction of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Fullerenes by Axially Chiral Porous Aromatic Cages. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62* (47), e202312733.

(20) Barrer, R. M.; Shanson, V. H. Dianin's compound as a zeolitic sorbent. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, (9), 333-334.

(21) Zhao, X. S.; Su, F.; Yan, Q.; Guo, W.; Bao, X. Y.; Lv, L.; Zhou, Z. Templating methods for preparation of porous structures. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (7), 637-648.

(22) Kane, C. M.; Ugono, O.; Barbour, L. J.; Holman, K. T. Many Simple Molecular Cavitands Are Intrinsically Porous (Zero-Dimensional Pore) Materials. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (21), 7337-7354.

(23) Kitaigorodskii, A. I. The principle of close packing and the condition of thermodynamic stability of organic crystals. *Acta Crystallogr.* **1965**, *18* (4), 585-590.

(24) Yang, W.; Greenaway, A.; Lin, X.; Matsuda, R.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Lewis, W.; Hubberstey, P.; Kitagawa, S.; Champness, N. R.; et al. Exceptional Thermal Stability in a Supramolecular Organic Framework: Porosity and Gas Storage. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (41), 14457-14469.

(25) El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Mendoza-Cortés, J. L.; Côté, A. P.; Taylor, R. E.;

O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks. *Science* **2007**, *316* (5822), 268-272.

(26) Ben, T.; Ren, H.; Ma, S.; Cao, D.; Lan, J.; Jing, X.; Wang, W.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J. M.; et al. Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (50), 9457-9460.

(27) Oldham, W. J., Jr.; Lachicotte, R. J.; Bazan, G. C. Synthesis, Spectroscopy, and Morphology of Tetrastilbenoidmethanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (12), 2987-2988.

(28) Yang, C. Y.; Wang, S.; Robinson, M. R.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Crystal Structures of Tetrakis(4,4'-(2,2-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl)methane: Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffraction. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (7), 2342-2348.

(29) Lin, H.-Y.; Lu, H.-C.; Tsai, C.-H.; Liu, H.-J.; Chung, P.-W.; Chuang, W.-T.; Wang, C.-L. The Roles of Molecular Concavities in the Hierarchical Self-Assembly of Giant Tetrahedra for CO<sub>2</sub> Uptake. *Chem. Eur. J.* **2025**, *31* (4), e202403348.