

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



含五苯鎂金(I)孔洞晶體之烷基鏈長效應對超分子自組
裝行為之研究

Understanding the Supramolecular Assembly of
Porous Pentiptycene-Containing Gold(I) Crystals
by Alkyl Chain Length Effects

楊承叡

Cheng-Jui Yang

指導教授：楊吉水 教授

Advisor: Jye-Shane Yang, Ph.D.

中華民國 112 年 07 月

July, 2023

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

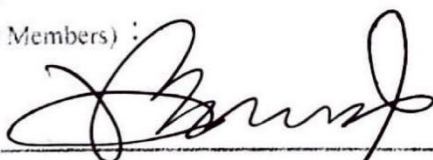
含五苯萬金(I)孔洞晶體之烷基鏈長效應對超分子自組裝行為之研究

Understanding the Supramolecular Assembly of Porous Pentiptycene-Containing Gold(I) Crystals by Alkyl Chain Length Effects

本論文係 楊承歡 君 (學號 R10223137) 在國立臺灣大學化學系完成之碩士學位論文，於民國 112 年 07 月 25 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The student Cheng-Jui Yang (student no. R10223137) enrolled in the Master Program of the Department of Chemistry, NTU has satisfactorily passed the oral defense on 112.07.25 with the approval of all committee members as follows.

口試委員 (Committee Members) :



(簽名 Signature)

王建隆

(指導教授 Advisor)

林聖仁

陳振中

系主任、所長

(簽章)

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

謝誌



終於到了這個時程，要完成碩士階段最後一哩路，也為求學階段畫上一個句號。

首先感謝指導教授楊吉水老師一路以來的教導，總是給予十分精準之建議，讓我在研究過程中所遇到之難題都能一一化解，順利地完成研究內容；也感謝老師給予機會讓我撰寫屬於自己的期刊論文，了解到完整一份學術研究艱辛之過程，亦嚐到豐碩之成果。感謝曾炳堃教授、王建隆教授與林哲仁教授撥冗擔任我的碩士口試委員，並提供論文之指導與寶貴之意見。此外，也十分感謝劉怡宏先生提供單晶結構之數據，以及曾喜青博士幫助進行 NMR 之測量，為本研究之重要數據資料！

感謝博士班的老大哥們：感謝豐哥作為我的 paper 好夥伴，幫我解決所有儀器方面的困難，也跟我一起面對 paper 所遇到的困境，雖然常常作為質疑我的那個哈哈，不過在跟你來回辯論的過程中也不斷的成長；感謝小俊偉作為實驗室最強大腦，總是可以幫助大家排解疑難雜症，在我迷惘的時候給我很多有建設性的建議，還一起推導 binding constant 公式，另外也偶爾會帶我去打球，希望我沒有太雷你哈哈；感謝子建作為我的休息室好鄰居，無論學業或是課外都很聊得來，也會很即時的提供情報給我們，然後就討論一整個下午 XD，有次還陪我測變溫 NMR 到凌晨四五點，恩情沒齒難忘！

接著感謝碩士班的學長姐們，因為提早進入實驗室的緣故有更多時間跟你們相處：感謝俞杉詳細的向我介紹實驗室的總總，讓我有幸進入這間實驗室；感謝阿翔作為少數會陪我聊棒球的人，可惜我們不同隊的哈哈；感謝立玲也常跟小俊偉一起帶我去打羽球，還把我當你弟一樣對待；感謝瑜琪常常和俞杉一起炒熱休息室的氣氛，還帶頭欺負白鴿，一人痛苦眾人歡樂 XD。感謝玕璇帶我進入金的領域，也適時的給予我幫助，希望我沒有太常惹你生氣哈哈；感謝佳穎常常跟我聊電視綜藝節目，快沒有人會看電視了 XD，還強制我成為招生組組長，衣鉢繼承得還不錯吧！感謝芷宣送我一份精美有機筆記，真不愧是美術大師，所有事情都整理的非常整齊

有條理，雖然你辛苦的多留在實驗室半年，但也又一起經歷了許多歡樂的時光；感謝白鴿總是可憐的當大家欺負的對象，真的是辛苦你了，還有你附贈的那本儀器操作手冊，是大家的指南針！

再來感謝同屆的好夥伴，一起同甘共苦走完這段旅程：感謝楊云萱小姐作為我的另一個休息室好鄰居兼好飯友，常跟我分享我錯過的情報，也能一起討論跟抱怨研究上所遇到的困難，還有記得不要再嘴硬了需要幫忙要說出來哈哈；感謝洪翊寧大帥哥總是罩著我們，默默幫我們做了很多事還不敢承認，偷偷跟別人約也不敢承認，壞透了 XD，也當我們的超強司機帶我們到處飛，希望你的工作可以早點有著落，一起不要當兵；感謝鄭詩穎小朋友總是可以幫大家選出最省的道路，卻又瘋狂推銷大家購物，雖然你的路途有點坎坷，不要因為孤獨而感到難過，快走到終點了，我們都在終點等你！這段看起來我們有夠不熟哈哈哈哈哈，但我真的很開心能跟各位做為碩士班共患難的好同伴，意外促成的日本之旅也充滿著我們的回憶，希望我們之後能繼續在新竹團聚！

然後是實驗室的學弟妹們，粉紅少女心蘇傳傑，作為我交大的學弟，祝你不要去太多次同幅哈哈；不願意當閨密的意晴，經過了多次換題目，希望可以順利開花結果；小賴跟柏叡我會記得你們羽球電我的日子的！讓我很驚訝竟然知道 eurovision 的敏箴，希望你在美國的日子過得很好；小布跟丁寶臻雙人組，我一開始真的分不清你們兩個哈哈，延續專題研究的經歷，祝你們可以早點畢業，尤其小布同為破鏈仔要加油喔；亭仔跟書桓兩個不聽我苦勸的孩子；也步上蘇傳傑的後塵而後悔，以後請好好開導之後想不開的學弟妹們 XD，還有實驗室的其他人們，祝大家都能順利的完成自己的研究！

最後感謝我的家人給予我無限的支持，讓我沒有經濟負擔的完成這段求學之路；感謝我的朋友們一路以來陪我嬉鬧玩耍，讓我可以排解壓力；最感謝我的另一半張芷瑜，總是陪在我身邊，無論經歷任何大風大浪都伴我一同度過。再次感謝碩班階段所遇到的每個人事物，皆作為我成長之養分，往新的生活邁進！

摘要



理解分子結構和超分子自組裝之間的關係為晶體工程中最根本的問題。本實驗室先前合成出含五苯基金(I)錯合物 **Ph** 分子，觀察其晶體發現其透過碳鏈、末端苯環與五苯基之 U 型凹槽形成榫卯結構，以及四核金中心具豐富之 Au-Au、Au- π 、 π - π 作用力共同堆積形成具孔洞之骨架，並為金(I)錯合物之孔洞晶體中最大之孔隙尺寸，此外，亦同時具力致、光致、薰致放光變色之行為。於本研究中，我們調整其烷基鏈長度，合成出一系列 **Ph-Cn** 分子 ($n = 5-7, 9-12, 16$)，探討烷基鏈長度對金(I)錯合物系統之超分子自組裝行為影響，並確立烷基鏈對於多孔框架形成之重要性。

隨烷基鏈長之增加，晶體排列模式以金之核數分類由 Au_2 轉變為 Au_4 再轉變為 Au 單核形式。研究結果發現形成榫卯結構所需之最佳烷基鏈長度為 C8 與 C9，而親金作用力與 CH- π 作用力間的競爭對於決定晶體最終排列模式扮演重要之角色。令人驚訝的是，**Ph-C11** 再度呈現出具孔洞結構之晶體排列，且為據我們所知具有最大孔徑比例之金(I)錯合物之多孔框架。此外，透過 NMR 實驗觀察到 **Ph-Cn** 分子於溶液狀態下之自組裝型為：利用二維 DOSY 數據的計算證明了四聚體的形成，且經由 NOE 信號證明了榫卯結構之超分子相互作用力。而錯合物 **Ph-Cn** 之晶體結構與其刺激響應特性亦具高度相關性。

關鍵字：金(I)錯合物、烷基鏈長效應、孔洞晶體、榫卯結構

Abstract



Understanding the relationship between molecular structure and supramolecular architecture is the most fundamental issue in molecular crystal engineering. We recently discovered an intriguing pentiptycene-containing gold(I) molecular system (**Ph**) that crystallizes persistently in a porous crystalline framework via tongue-and-groove-like packing, and also shows rich stimuli-responsive behaviors. In this work, we study alkyl chain length effects (**Ph-C_n**, $n = 5-7, 9-12$, and 16) on the supramolecular self-assembly of this system to identify the importance of alkyl chains in forming the porous framework.

By tuning alkyl chain length, crystal packing modes transfer from supramolecular Au₂ to Au₄ and to Au along with increased chain lengths. We revealed that the optimal alkyl chain length for the tongue-and-groove joinery is C8 and C9, and the competition between aurophilicity and CH- π interactions plays a critical role in determining the crystal packing mode. To our surprise, **Ph-C11** also presents a porous framework with the largest pore size for gold(I) complexes to our knowledge. Moreover, the assembly of **Ph-C_n** in solution states is detected by NMR experiments. The formation of tetramers is proved by the calculation of 2D DOSY data, and NOE signals evidence of the tongue-and-groove supramolecular interactions. In addition, a correlation between the supramolecular structures and the stimuli-responsive properties is also provided.

Keywords: gold(I) complex, alkyl chain length effect, porous crystal, tongue-and-groove

目錄



口試委員審定書	i
謝誌	ii
摘要	iv
Abstract	v
目錄	vi
圖目錄	x
表目錄	xv
附圖目錄	xvi
附表目錄	xix
第一章 緒論	1
1.1 多孔結晶性材料 (Porous Crystalline Materials)	1
1.1.1 MOFs、COFs 與 HOFs 之簡介	2
1.1.2 PSFs 之介紹	2
1.2 金(I)錯合物之化學性質	5
1.2.1 親金作用力	5
1.2.2 金(I)錯合物之光物理性質	9
1.2.3 金(I)錯合物之刺激響應性質	10
1.2.3.1 力致放光變色 (Mechanochromism)	10
1.2.3.2 薰致放光變色 (Vapochromism)	12
1.2.3.3 熱致放光變色 (Thermochromism)	15
1.2.3.4 光致放光變色 (Photochromism)	16
1.3 烷基碳鏈之介紹	17
1.3.1 碳鏈於液相中之影響	18



1.3.1.1	提升溶解度	18
1.3.1.2	提供疏水性	18
1.3.2	碳鏈於固相中之影響	19
1.3.2.1	長碳鏈之奇偶效應	19
1.3.2.2	長碳鏈之立體障礙影響	21
1.4	含五苯萘衍生物之介紹	24
1.4.1	苯萘分子之結構特性	24
1.4.2	含五苯萘衍生物應用於智能發光材料	25
1.4.3	含金(I)五苯萘錯合物系統	28
1.5	研究動機	32
第二章	結果與討論	33
2.1	目標錯合物之合成	33
2.2	目標錯合物之自組裝行為分析	34
2.2.1	目標錯合物之晶體結構分析	34
2.2.1.1	Ph-C9~C11 之晶體結構	36
2.2.1.2	Ph-C5~C7 之晶體結構	41
2.2.1.3	Ph-C12 及 Ph-C16 之晶體結構	43
2.2.2	目標錯合物於溶液態之自組裝行為	44
2.2.2.1	一維氫譜訊號之標定	44
2.2.2.2	二維擴散排序譜 (two dimensional diffusion-ordered spectroscopy, 2D DOSY)	47
2.2.2.3	一維選擇性核奧佛豪瑟譜 (one dimensional selective nuclear Overhauser effect spectroscopy, 1D selective NOESY)	51
2.3	目標錯合物之放光性質	54
2.3.1	目標錯合物於溶液態之光物理性質	54

2.3.2	目標錯合物於固態之光物理性質	55
2.3.3	目標錯合物之刺激響應性質	58
2.3.3.1	目標錯合物之力致放光變色	58
2.3.3.2	目標錯合物之光致放光變色	61
2.3.3.3	目標錯合物之薰致放光變色	64
第三章	結論	66
第四章	實驗部分	67
4.1	實驗藥品及溶劑	67
4.2	實驗儀器	69
4.2.1	核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance, Bruker AVIII-400 or 500)	69
4.2.2	高解析度質譜儀 (High Resolution Mass, Bruker micrOTOF-QII) .	69
4.2.3	X 光單晶繞射儀 (Single crystal X-ray spectrometer, Oxford Gemini Dualsystem Single-crystal XRD equipped with Cryojet.).....	70
4.2.4	紫外光/可見光吸收光譜儀 (UV-visible Spectrophotometer, Varian Cary300 Bio-type).....	70
4.2.5	螢光光譜儀 (Fluorescence Spectrometer, Edinburgh FLS920).....	70
4.2.5.1	溶液態光譜測定	70
4.2.5.2	固態光譜測定	71
4.2.5.3	溶液態放光量子產率測量方法	71
4.2.5.4	固態放光量子產率測量方法	71
4.2.6	螢光顯微鏡 (Fluorescence Microscopy)	72
4.2.7	熔點測定儀(Melting Point Apparatus, Melting point apparatus MP-2D)	72
4.2.8	熱重分析儀	72

4.2.9	低溫示差掃描量熱儀 (LT-DSC)	72
4.3	實驗方法	72
4.3.1	養晶條件	72
4.3.2	力致放光變色實驗	73
4.3.3	光致放光變色實驗	73
4.3.4	薰致放光變色實驗	73
4.4	合成步驟	74
4.4.1	化合物 16 之合成 ²⁷	74
4.4.2	化合物 17 之合成 ⁴⁴	74
4.4.3	化合物 18 之合成 ⁴⁴	75
4.4.4	化合物 19-Cn 之合成	75
4.4.5	化合物 Pi-Cn 之合成	78
4.4.6	化合物 20 之合成 ⁴⁵	81
4.4.7	化合物 21 之合成 ⁴⁶	81
4.4.8	錯合物 Ph-Cn 之合成	82
第五章	參考資料	85
附圖		89

圖目錄



圖 1-1 孔洞骨架對客體離去之三種類型反應。 ⁶	1
圖 1-2 錯合物 1 之 (a)單分子結構 (b)相鄰分子間之 π - π 作用力 (c)孔洞交點之 π - π 作用力 (d)3D 之孔洞排列結構。 ⁸	3
圖 1-3 化合物 2 之 (a)單分子四面體結構 (b)上下及左右相鄰分子間之 π - π 作用力 (c)孔洞交點之 π - π 作用力。 ⁹	4
圖 1-4 錯合物 2 (a)之 TGA 圖譜 (b)於 298 K 對苯/環己烷及甲苯/甲基環己烷之氣體吸附圖。 ⁹	5
圖 1-5 (a)金(I)錯合物之通式及其鍵結型態 (b)過渡金屬受相對論效應影響之座標圖，橫軸為原子序，縱軸為 6s 之收縮情形，其中 $\langle r \rangle_R$ 為 6s 軌域受相對論效應影響之軌域半徑；反之 $\langle r \rangle_{NR}$ 則為未受到影響之軌域半徑 ¹¹ (c)簡化之能量圖顯示相對論效應對過渡金屬軌域能階之影響 (d)親金作用力之距離對其鍵能座標圖 ¹² 。	6
圖 1-6 以親金作用力聚集之(a)1D 鏈狀 (b)2D 層狀 (c)3D 團簇結構。 ¹³	7
圖 1-7 錯合物 3 以親金作用力之孔洞晶體結構。 ¹⁴	8
圖 1-8 錯合物 3 (a)於真空下置換孔洞內客體分子圖 (b)之 TGA 圖譜。 ¹⁴	8
圖 1-9 (a)過渡金屬之簡化分子軌域能階圖 (b)金(I)錯合物生成親金作用力之分子軌域能階圖。 ¹⁹	10
圖 1-10 一系列金(I)錯合物於研磨後之力致放光變色照片。 ²²	11
圖 1-11 錯合物 4 之 (a)分子結構式 (b)兩同質多形體之晶體照片及其排列 (c)4B 晶體於箭頭處扎針後所產生之力致放光變色照片及其示意圖 (d) 4B 與 4Y 兩相之熱力學能量圖 ²³ 。	12
圖 1-12 錯合物 5 (a)兩同質多形體之分子結構及其切換方式 (b)於薄膜態之吸收 (...)、激發(實線, $\lambda_{ex}=630\text{ nm}$)、放光(粗線, $\lambda_{ex}=460\text{ nm}$) 及於乾膜之吸收光譜 (- -)。 ²⁴	13

圖 1-13 (a)不同客體分子於錯合物 3 孔洞中之放光圖譜 (b)二十烷分子於孔徑中， 為文獻中最長線性烴鏈分子之紀錄。 ¹⁴	14
圖 1-14 錯合物 6 之 (a)分子結構式及其對應排列模式示意圖 (b)熱致放光變色照 片 (c)AIE 及晶體於不同溫度下之放光光譜。 ²⁵	15
圖 1-15 錯合物 7 之 (a)分子結構式 (b)光致放光變色之照片及其 (c)光譜變化，其 中藍線為 7Y ($\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$)、黃線為 7B ($\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$)之放光光譜，而藍色虛線則 為 7B ($\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$)及 7Y ($\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$)之激發光譜 (d)照光前後之晶體結構。 ²⁶	16
圖 1-16 (a)推論之光致放光變色機制與簡化之分子軌域圖 (b)利用理論計算以三重 激發態優化之二聚體結構及其 HOMO 形式。 ²⁶	17
圖 1-17 化合物 8 之結構。 ²⁷	18
圖 1-18 (a)化合物 9a 及 9b 之結構式 (b)排除溶劑-溶質氫鍵之機制圖 (上)及加入 界面活性劑使螢光啟動 (下)之示意圖。 ²⁸	19
圖 1-19 化合物 10-Cn 之放光光譜及 10-C4,C6,C8 研磨後之照片與光譜。 ²⁹	20
圖 1-20 化合物 10-C4~C8 之晶體排列及其示意圖。 ²⁹	20
圖 1-21 化合物 11-Cn 之 (a)分子結構式 (b)晶體結構 (c)兩分子對之 π - π 重疊率 (d)放光光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$)。 ³¹	21
圖 1-22 共晶 12-Cn 之 (a)分子結構式 (b)力致放光變色之光譜、照片及相對應之 放光亮子產率，光譜中實線到虛線為研磨前後之差異 (c)碳鏈作為支架之晶體結構 及示意圖。 ³²	22
圖 1-23 化合物 13-Cn 之 (a)分子結構式 (b)相對應之粉末放光光譜及照片 (c) 13- C1 及 13-C4 之晶體結構與其照片。 ³³	23
圖 1-24 苯萸分子之類型 (以三苯萸、五苯萸、七苯萸為例)。	24
圖 1-25 五苯萸分子之豐富排列模式。	25
圖 1-26 化合物 14 之 (a)分子結構式 (b)[4+4] 光二聚反應，以及 14-Y 及 14-G 之	

(c)力致及薰致放光變色放光光譜($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) 及 (d)其晶體之光致機械力放光變色隨不同照光時間之呈像圖。 ³⁷	26
圖 1-27 (a)化合物 14-Cn 之分子結構式 (b) 14-G-Cn 晶體之光致機械力放光變色隨照光時間增長之照片及放光光譜及其 (c)三種不同變色機制之示意圖。 ³⁸	26
圖 1-28 化合物 14-Cn 之三種不同放光顏色之照片及晶體排列。 ³⁸	27
圖 1-29 錯合物 15 之 (a)分子結構式 (b)力致及薰致放光變色之放光光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) (c)研磨與薰致苯蒸氣之照片及分子排列示意圖。 ³⁹	27
圖 1-30 (a)錯合物 Ph 之分子結構式及其自組裝示意圖 (b) Ph/DCM 及 Ph/Hex 之 PSFs 孔洞骨架及其溶劑通道側面圖及其 (c)TGA 與 DSC 圖譜。 ⁴⁰	29
圖 1-31 錯合物 Ph 之 (a)光致放光變色照片、放光光譜及其對應之拉曼光譜與推論之發光團轉變 (b)薰致 VOCs 或處於氮氣環境中之未歸一化放光光譜 (c)薰致 pMDMA 或與其一同養晶之激發及放光光譜。 ⁴⁰	29
圖 1-32 錯合物 OMe 及 CN 之 PSFs 結構。 ⁴⁰	30
圖 1-33 錯合物 Ph 之超分子自組裝形成 PSFs 孔洞結構之方式 (a)以親金作用力及末端苯環與五苯萸之 U 型空腔之 CH- π 作用力所形成之兩對雙體 (b)四聚體中四核金彼此之金金距離 (c)碳鏈放入五苯萸之 U 型空腔之 CH- π 作用力。 ⁴⁰	31
圖 1-34 錯合物 Ph-Cn 之結構式。	32
圖 2-1 配體 Pi-Cn 之合成路徑。	33
圖 2-2 目標錯合物 Ph-Cn 之合成路徑。	34
圖 2-3 晶體 Ph 形成 PSFs 結構之三大組成元素 (a) π 型樺卯結構 (b)四聚體及其核心之 Au-Au、Au- π 、 π - π 作用力 (c)R 型樺卯結構。	35
圖 2-4 Ph-Cn 之晶體結構分類。	36
圖 2-5 (a) Ph-C9 (b) Ph-C10 (c) Ph-C11 之末端苯環與五苯萸之中心苯環夾角、四聚體結構及金金距離，其中綠色系為雙體 A，而橘色系則為雙體 B (省略碳鏈以方便	

呈現)。	37
圖 2-6 錯合物 Ph-C9 之 (a)PSFs 之結構組成包含 π 型樺卯、Au ₄ 四聚體、R 型樺卯，其中綠色虛線框為雙體 A 所建構之樑柱，而橘色虛線框則為雙體 B 所建構之樑柱 (b)一維溶劑通道側面圖 (c)沿 <i>b</i> 軸之五苯萸間 CH- π 作用力及 (d) VV π 作用力。	38
圖 2-7 晶體 (a)Ph 及 (b)Ph-C9 之 R 型樺卯結構。	38
圖 2-8 錯合物 Ph-C10 之 (a)整體排列，其中紅框為原先孔洞之部分、灰色及黑色虛線框則為其樑柱結構，灰色分子為 ACN 溶劑填補排列空隙 (b) Au ₄ 四聚體結構 (c) π 型樺卯結構 (d)調整後之 R 型樺卯結構。	39
圖 2-9 錯合物 Ph-C11 之 (a)PSFs 之結構組成包含 π 型樺卯、Au ₄ 四聚體、R 型樺卯，其中綠色虛線框為雙體 A 所建構之樑柱，而橘色虛線框則為雙體 B 所建構之樑柱 (b)一維溶劑通道側面圖 (c)雙體 A 不具 R 型樺卯結構，灰色分子為 Hex 溶劑佔據五苯萸之型 U 型空腔 (d)雙體 B 之 R 型樺卯結構。	40
圖 2-10 晶體 Ph-C9 與 Ph-C11 之 (a)DSC 及 (b)TGA 圖譜。	41
圖 2-11 (a)Ph-C5 (b)Ph-C6 (c)Ph-C7 之 Au ₂ 雙體 π 型樺卯結構。	42
圖 2-12 錯合物 Ph-C6 之 (a)正交之樺卯及末端苯環與五苯萸中心苯環之夾角 (b)整體晶體排列 (c)五苯萸間之 UU π 作用力 (d)碳鏈與五苯萸之翅間之 CH-CH 作用力 (e)超分子柱間之 VV π 作用力。	42
圖 2-13 晶體 (a)Ph (b)Ph-C9 之 R 型樺卯結構之組裝細節。	43
圖 2-14 晶體 (a)Ph-C12 及 (b)Ph-C16 之晶體排列。	44
圖 2-15 錯合物 Ph-C9 於 CD ₂ Cl ₂ 氘代溶劑之氫譜圖。	45
圖 2-16 錯合物 Ph-C9 於五苯萸橋頭及苯環區之氫譜積分值。	45
圖 2-17 錯合物 Ph-C9 之 2D ROESY 圖譜。	46
圖 2-18 錯合物 Ph-C9 於五苯萸橋頭及苯環區之標定後氫譜及不同濃度之化學位移。	47

圖 2-19 錯合物 16 之 (a)結構式與 (b)晶體結構。	47
圖 2-20 錯合物 16 於不同溫度下計算出之聚集個數圖表。	48
圖 2-21 錯合物 (a)Ph-C9 (b)Ph-C5 於 1 mM 及 100 mM 溶液之 2D DOSY 圖譜。	51
圖 2-22 錯合物 Ph-C9 於 100 mM 濃度下之 1D selective NOESY 圖譜。	52
圖 2-23 (a)末端苯環伸入五苯基 U 型凹槽之三種方向 (b)錯合物 Ph-Cn 於溶液態可類比於晶體中 π 型樺卯結構。	53
圖 2-24 錯合物 Ph-Cn 於 1 mM 及 100 mM 下 H_e 訊號峰之分裂。	53
圖 2-25 錯合物 Ph-Cn 於稀薄溶液中之吸收光譜。	54
圖 2-26 錯合物 Ph-Cn 於 THF 稀薄溶液中之 (a)激發 ($\lambda_{em} = 466$ nm)及 (b)放光光譜 ($\lambda_{ex} = 310$ nm)。	55
圖 2-27 晶體 Ph-Cn 之激發光譜 ($\lambda_{em} = 466$ nm)。	56
圖 2-28 晶體 Ph-Cn 之放光光譜及照片 ($\lambda_{ex} = 310$ nm)。	57
圖 2-29 (a)Ph/Hex (b)Ph/pMDMA 晶體之理論計算。 ⁴⁰	58
圖 2-30 錯合物 Ph-Cn 製備粉末之力致放光變色光譜及照片 ($\lambda_{ex} = 310$ nm)。	60
圖 2-31 Ph 研磨前後及薰致 DCM 後之 PXRD 圖譜。 ⁴⁰	61
圖 2-32 晶體 Ph-C9~C11 之光致放光變色光譜及照片 ($\lambda_{ex} = 310$ nm)。	62
圖 2-33 晶體 Ph-C5~C7 之光致放光變色光譜及照片 ($\lambda_{ex} = 310$ nm)。	63
圖 2-34 Ph-C5~C7 粉末態之光致放光變色照片。	63
圖 2-35 晶體 Ph-C12 及 Ph-C16 之光致放光變色光譜及照片 ($\lambda_{ex} = 310$ nm)。	64
圖 2-36 晶體 Ph-C9 及 Ph-C11 之薰致放光變色光譜及照片 ($\lambda_{ex} = 310$ nm)。	65
圖 2-37 晶體 Ph-C10 之薰致放光變色光譜及照片 ($\lambda_{ex} = 310$ nm)。	65

表目錄



表 2-1 目標錯合物 Ph-Cn 於不同濃度下之聚集數計算。.....	50
表 2-2 目標錯合物 Ph-Cn 於 THF 稀薄溶液中之光物理性質。.....	55
表 2-3 晶體 Ph-Cn 之光物理性質。.....	56
表 4-1 實驗藥品。.....	67
表 4-2 實驗溶劑。.....	68
表 4-3 養晶溶劑條件。.....	73

附圖目錄



附圖 1 化合物 16 之 ^1H -NMR 圖譜 (400 MHz, CDCl_3)。	89
附圖 2 化合物 17 之 ^1H -NMR 圖譜 (400 MHz, CDCl_3)。	90
附圖 3 化合物 18 之 ^1H -NMR 圖譜 (400 MHz, CDCl_3)。	91
附圖 4 化合物 19-C5 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	92
附圖 5 化合物 19-C5 之 ^{13}C - NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	93
附圖 6 化合物 19-C6 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	94
附圖 7 化合物 19-C6 之 ^{13}C - NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	95
附圖 8 化合物 19-C7 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	96
附圖 9 化合物 19-C7 之 ^{13}C - NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	97
附圖 10 化合物 19-C9 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	98
附圖 11 化合物 19-C9 之 ^{13}C - NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	99
附圖 12 化合物 19-C10 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	100
附圖 13 化合物 19-C10 之 ^{13}C - NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	101
附圖 14 化合物 19-C11 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	102
附圖 15 化合物 19-C11 之 ^{13}C - NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	103
附圖 16 化合物 19-C12 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	104
附圖 17 化合物 19-C12 之 ^{13}C - NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	105
附圖 18 化合物 19-C16 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	106
附圖 19 化合物 19-C16 之 ^{13}C - NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	107
附圖 20 化合物 Pi-C5 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	108
附圖 21 化合物 Pi-C5 之 ^{13}C - NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	109
附圖 22 化合物 Pi-C6 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	110
附圖 23 化合物 Pi-C6 之 ^{13}C - NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	111

附圖 24 化合物 Pi-C7 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	112
附圖 25 化合物 Pi-C7 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	113
附圖 26 化合物 Pi-C9 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	114
附圖 27 化合物 Pi-C9 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	115
附圖 28 化合物 Pi-C10 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	116
附圖 29 化合物 Pi-C10 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	117
附圖 30 化合物 Pi-C11 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	118
附圖 31 化合物 Pi-C11 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	119
附圖 32 化合物 Pi-C12 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	120
附圖 33 化合物 Pi-C12 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	121
附圖 34 化合物 Pi-C16 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。	122
附圖 35 化合物 Pi-C16 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。	123
附圖 36 化合物 20 之 ^1H -NMR 圖譜 (400 MHz, CDCl_3)。	124
附圖 37 錯合物 Ph-C5 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CD_2Cl_2)。	125
附圖 38 錯合物 Ph-C5 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CD_2Cl_2)。	126
附圖 39 錯合物 Ph-C6 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CD_2Cl_2)。	127
附圖 40 錯合物 Ph-C6 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CD_2Cl_2)。	128
附圖 41 錯合物 Ph-C7 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CD_2Cl_2)。	129
附圖 42 錯合物 Ph-C7 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CD_2Cl_2)。	130
附圖 43 錯合物 Ph-C9 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CD_2Cl_2)。	131
附圖 44 錯合物 Ph-C9 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CD_2Cl_2)。	132
附圖 45 錯合物 Ph-C10 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CD_2Cl_2)。	133
附圖 46 錯合物 Ph-C10 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CD_2Cl_2)。	134
附圖 47 錯合物 Ph-C11 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CD_2Cl_2)。	135
附圖 48 錯合物 Ph-C11 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CD_2Cl_2)。	136

附圖 49 錯合物 Ph-C12 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CD_2Cl_2) 。	137
附圖 50 錯合物 Ph-C12 之 ^{13}C - NMR 圖譜 (125 MHz, CD_2Cl_2) 。	138
附圖 51 錯合物 Ph-C16 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CD_2Cl_2) 。	139
附圖 52 錯合物 Ph-C16 之 ^{13}C - NMR 圖譜 (125 MHz, CD_2Cl_2) 。	140
附圖 53 Ph-C5 之單晶繞射結構 (ic21497) 。	141
附圖 54 Ph-C6 之單晶繞射結構 (ic21375) 。	143
附圖 55 Ph-C7 之單晶繞射結構 (ic21378) 。	145
附圖 56 Ph-C9 之單晶繞射結構 (ic21322) 。	147
附圖 57 Ph-C10 之單晶繞射結構 (ic21757) 。	149
附圖 58 Ph-C11 之單晶繞射結構 (ic21658) 。	151
附圖 59 Ph-C12 之單晶繞射結構 (ic20924) 。	153
附圖 60 Ph-C16 之單晶繞射結構 (ic21895) 。	155

附表目錄



附表 1 Ph-C5 之單晶繞射結構資訊 (ic21497)。	142
附表 2 Ph-C6 之單晶繞射結構資訊 (ic21375)。	144
附表 3 Ph-C7 之單晶繞射結構資訊 (ic21378)。	146
附表 4 Ph-C9 之單晶繞射結構資訊 (ic21322)。	148
附表 5 Ph-C10 之單晶繞射結構資訊 (ic21757)。	150
附表 6 Ph-C11 之單晶繞射結構資訊 (ic21658)。	152
附表 7 Ph-C12 之單晶繞射結構資訊 (ic20924)。	154
附表 8 Ph-C16 之單晶繞射結構資訊 (ic21895)。	156

第一章 緒論

1.1 多孔結晶性材料 (Porous Crystalline Materials)

多孔結晶性材料為一具高度有序及微觀孔隙之結構，其孔隙在材料內部提供極大的表面積與儲存空間，因此在科學界被深入探討且廣泛應用到氣體儲存¹、催化²、藥物傳遞³、感測⁴與環境修復⁵等領域，對其應用層面而言，孔洞結構之穩定性及孔徑大小為其重要之性質，當客體分子從孔洞中移除後，常見的框架構造變化可分為結構崩塌、結構維持與扭曲之孔洞結構，如圖 1-1 所示。⁶然而，孔洞構造對於晶體之生成為一不尋常之現象，由於晶體排列傾向於緊密之堆積形式⁷，因此透過分子組裝形成多孔框架通常依賴鍵結較強且有固定方向之分子間相互作用力，於此，將以不同之分子間作用力分作四類，分別為金屬有機框架材料 (Metal-Organic Frameworks, MOFs)、共價有機框架材料 (Covalent Organic Frameworks, COFs)、氫鍵有機框架材料 (Hydrogen-bonded Organic Frameworks, HOFs)及超分子組裝孔洞框架材料 (Porous Supramolecular Frameworks, PSFs)。

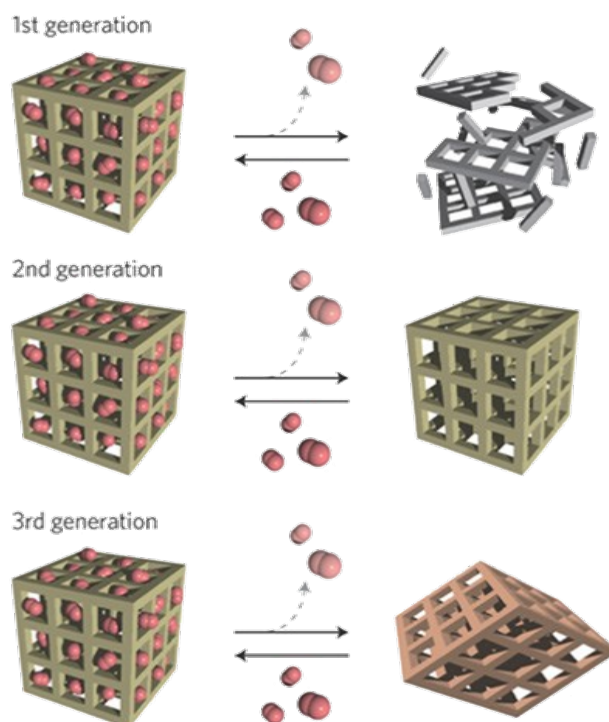


圖 1-1 孔洞骨架對客體離去之三種類型反應。⁶



1.1.1 MOFs、COFs 與 HOFs 之簡介

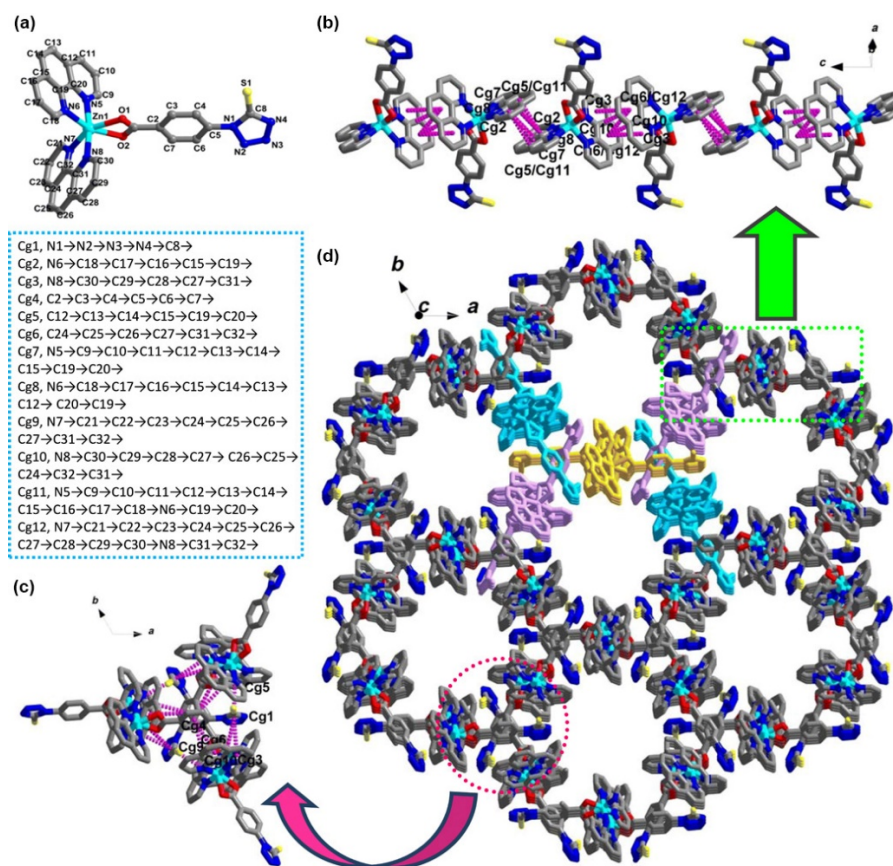
MOFs 為最早被開發之多孔晶體，其結構由金屬離子與有機配體之間的配位鍵結所形成，這種配位鍵結提供了強而有方向性之鍵結力，在受到外力刺激後，晶格骨架得以保持完整或是些微形變而不崩解，因此備受科學家鑽研，以金屬、配體之選擇、晶體工程或是配位鍵結之方式提升其穩定度與孔徑大小，應用於各個領域之中。COFs 同樣也被廣泛研究，最常見的方式為由兩個官能基以縮合反應所形成之共價鍵構築出孔洞，可以通過選擇不同的有機單元與連接方式來控制其孔隙結構與大小，使得 COFs 具有高度的多樣性與可調性，可根據不同之應用需求進行設計與調整。HOFs 則為一新興之多孔晶體材料，以有機分子間之氫鍵結形成孔洞構造。由於氫鍵結的可逆性，HOFs 具有可再生與重組之特性，因此在受到外部刺激或變化時，可以進行結構的重新排列或修復，從而保持其功能與穩定性。由於其為相對較新之研究領域，仍存在一些挑戰與限制，如合成及穩定性仍需進一步開發，因此實際應用案例也相對較少。

1.1.2 PSFs 之介紹

相比先前所介紹的三種多孔晶性框架材料，PSFs 骨架之形成缺乏一強作用力主導分子排列，反之利用較弱之作用力如凡德瓦力、 $C-H \cdots \pi$ 、 $C-H \cdots X$ ($X=N$ 、 O 或鹵素)、或金屬間相互作用形成孔洞晶體，因此，如何建構出高穩定性與較大之孔洞比率為 PSFs 所面臨之重大課題。值得一提的是，這邊所描述之孔隙率為外在孔隙率 (Extrinsic Porosity)，是由分子排列所建構出的，而固有孔隙度 (Intrinsic Porosity) 則是指由具有特定結構形狀的分子所形成的孔隙空間，其通常為大環、碗狀或籠狀化合物如杯芳烴 (calixarenes) 和柱狀芳烴 (pillar[n]arenes)，並非本研究所探討之對象。以下將介紹幾個 PSFs 之例子。

Lu 教授團隊於 2020 年所發表之鋅(II)錯合物 **1**，其結構如圖 1-2 (a)所示⁸，儘管為錯合物但並非利用配位鍵建構孔洞結構，而是以 π - π 作用力堆疊。其利用苯環

結構沿 c 軸堆疊形成一維超分子鏈結構單元如圖 1-2 (b)所示，單元間透過四唑基環 (tetrazolyl ring)和苯環間及芳環和苯環間之 π - π 相互作用進一步與其他四個單元進行連接，如圖 1-2 (c)所示，進而生成具一維六邊形通道之 PSFs 結構如圖 1-2 (d)所示。此外，作者利用熱重分析 (Thermogravimetric analyses, TGA)及示差掃描熱卡分析 (differential scanning calorimetry, DSC)說明此 PSFs 透過以上豐富之 π - π 相互作用力賦予其具良好之熱穩定性，可耐熱至少 80°C以上，且亦具化學穩定性及氣體吸附能力。



π - π 相互作用力堆疊形成背對背排列，而左右兩相鄰之 **2** 則以 CH- π 作用力彼此靠近如圖 1-3 (b)所示，並以此重複單元形成 PSFs 結構如圖 1-3 (c)所示。此外，由圖 1-4 (a)TGA 可看出其具極高熱穩定性，可維持結構於高達 500°C 環境下，又其對於苯及甲苯具高度選擇性如圖 1-4 (b)所示，可作為一吸附及分離之多孔材料。

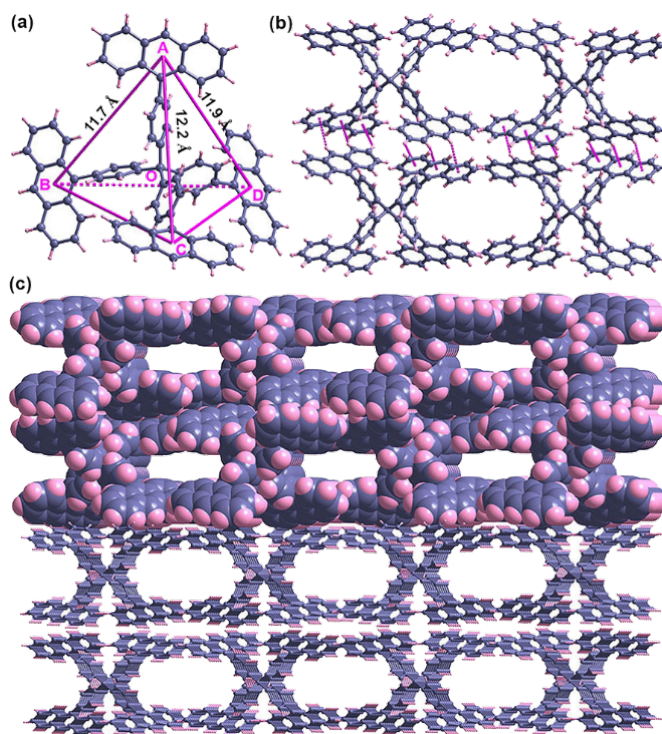


圖 1-3 化合物 **2** 之 (a)單分子四面體結構 (b)上下及左右相鄰分子間之 π - π 作用力 (c)孔洞交點之 π - π 作用力。⁹

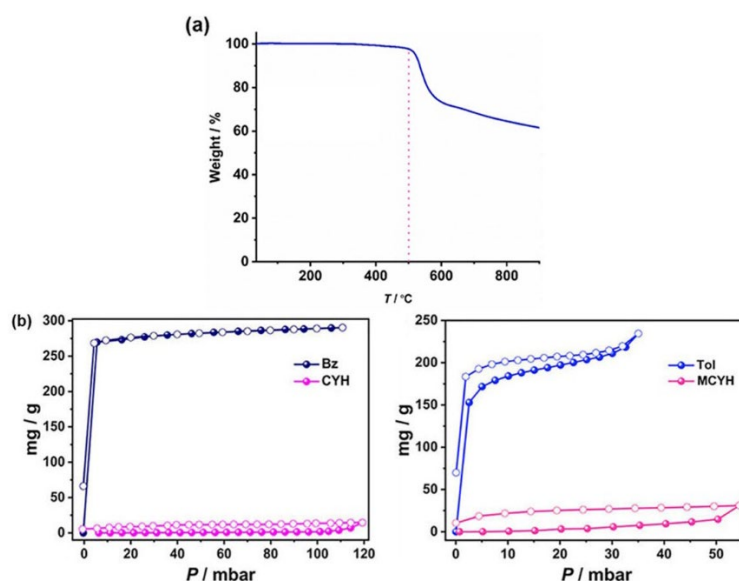


圖 1-4 錯合物 2 (a)之 TGA 圖譜 (b)於 298 K 對苯/環己烷及甲苯/甲基環己烷之氣體吸附圖。⁹

1.2 金(I)錯合物之化學性質

自古以來，黃金因其稀有性和高經濟價值而受到重視，被廣泛應用於貨幣、珠寶等經濟工具，近年來，其化學性質也備受科學界關注，在催化劑、發光材料和藥物等不同研究領域進行廣泛的研究和開發。金錯合物具三種常見之氧化態，分別為 +1、+2 和 +3 價，其中特別是金(I)錯合物具親金作用力 (Aurophilicity)，使得其在分子聚集 (aggregation)、光物理性質和固態刺激響應行為方面具有獨特性，豐富金化學之性質多樣性而引起科學家注意，使金(I)化學成為過去幾十年研究最多的課題之一。

1.2.1 親金作用力

金(I)錯合物為一線性二配位之結構，其通式為： L-Au-X ，其中 L 配體為中性，提供兩個電子形成配位鍵，X 配體則形成一般的共價鍵，如圖 1-5 (a)所示。根據價鍵理論，金(I)之價電子組態 $5d^{10}$ 為閉殼層組態 (closed-shell configuration)，通常被認定具一定程度之化學惰性而不易再產生鍵結，然而在相對論效應 (relativistic

effect)下，金原子在所有過渡金屬中受到最顯著之影響¹⁰，如圖 1-5 (b)所示，使得 6s 軌域之收縮與 5d 軌域之擴張，造成其能量間隙大幅縮小，有利於軌域之重疊，如圖 1-5 (c)所示，因此，金(I)之化學惰性不復存在，而金屬間軌域之交疊便形成親金作用力。

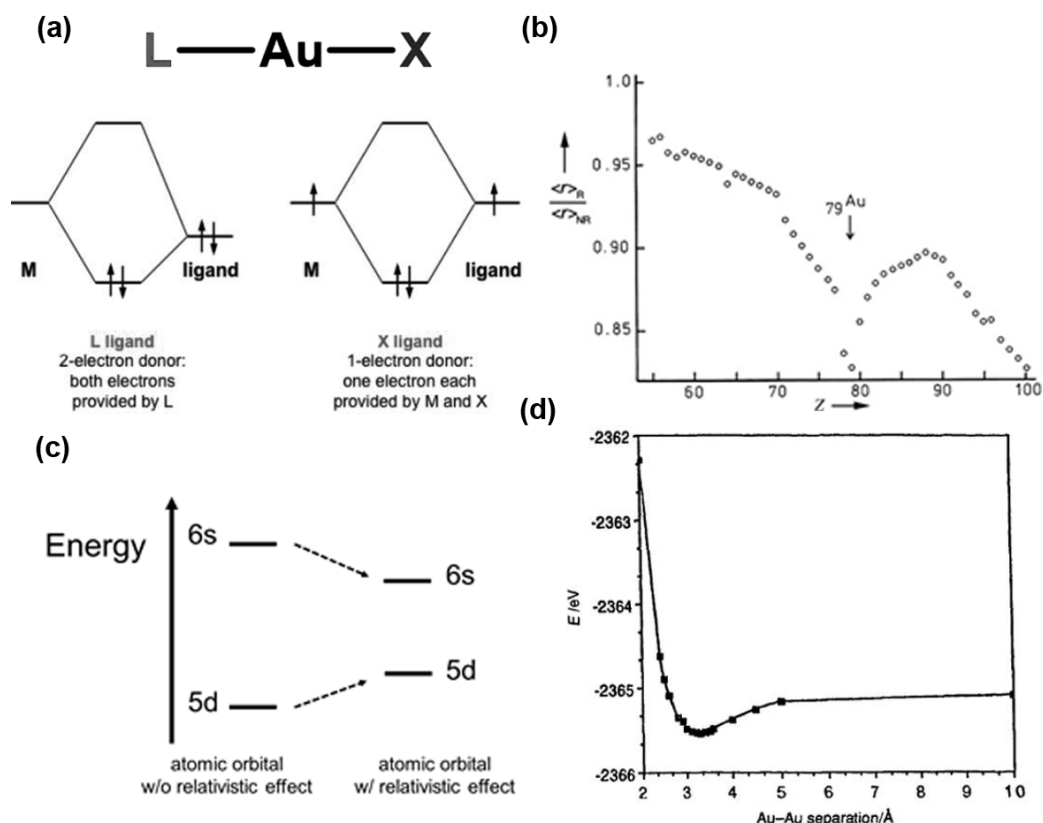


圖 1-5 (a)金(I)錯合物之通式及其鍵結型態 (b)過渡金屬受相對論效應影響之座標圖，橫軸為原子序，縱軸為 6s 之收縮情形，其中 $\langle r \rangle_R$ 為 6s 軌域受相對論效應影響之軌域半徑；反之 $\langle r \rangle_{NR}$ 則為未受到影響之軌域半徑¹¹ (c)簡化之能量圖顯示相對論效應對過渡金屬軌域能階之影響 (d)親金作用力之距離對其鍵能座標圖¹²。

一般來說，親金作用力之評斷標準可由金(I)-金(I)距離來判定。當金錯合物為 +1 價線性二配位，且金(I)-金(I)距離為 2.5~3.5 Å 時（此距離定義界線較模糊，因其能量曲線較平滑如圖 1-5 (d)所示）¹²，其鍵能約為 7-11 kcal mol⁻¹，可相比於一中等強度之氫鍵作用力 (4-15 kcal mol⁻¹)¹³，同時也意味其應用至超分子化學之潛力。

然而，親金作用力之方向性受到其配位幾何結構影響，其晶體結構經自組裝形成之聚合物形式取決於配體之立體障礙大小，當配體較大時會形成交叉排列之二聚體結構，反之當配體較小時得以較緊密堆積而組裝成片狀或鏈狀之排列，如圖 1-6 所示，這也代表親金作用力對於環境因素影響具有可調控性，並沒有固定方向性與鍵結數量。以下介紹一親金作用力應用至超分子化學之實例。

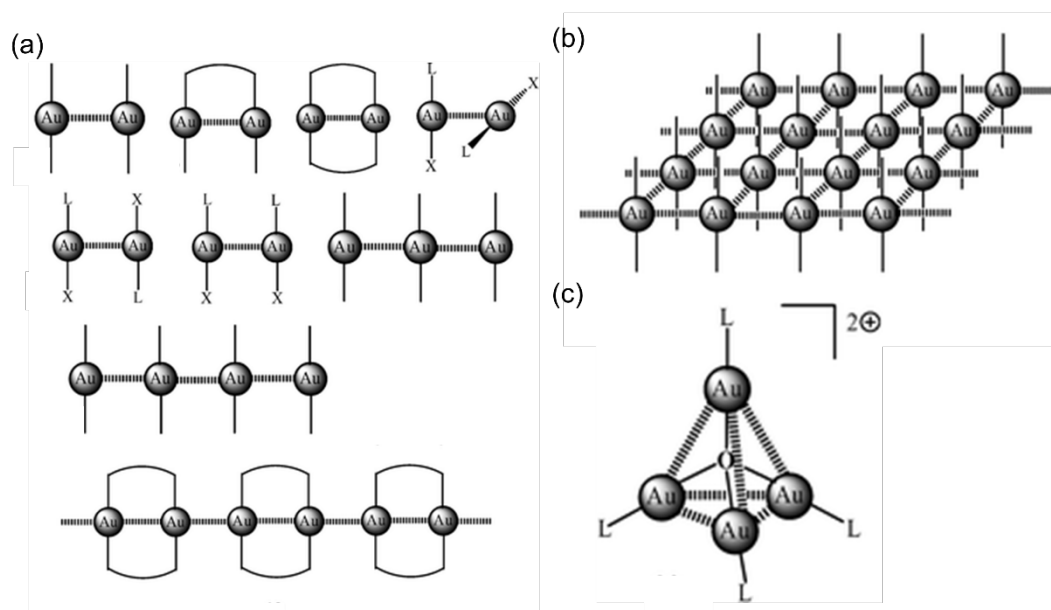


圖 1-6 以親金作用力聚集之(a)1D 鏈狀 (b)2D 層狀 (c)3D 團簇結構。¹³

Ito 教授團隊於 2020 年所報導之雙核金(I)錯合物 **3** 即利用親金作用力建構出一具孔洞特性之晶體結構¹⁴，僅透過親金作用力連結形成六元環，其金金距離為 3.15 Å，再利用六元環間金金距離 3.27 Å 之親金作用力堆疊形成一維溶劑通道，如圖 1-7 所示，其孔洞比率為 14.0%，為一 PSFs 之孔洞骨架，且為以親金作用力所構築孔洞晶體之首例。此外，其孔洞結構在經真空環境下，可移除通道內之客體分子而結構不會瓦解，並可再置換不同之客體進入孔洞之中，此特性可由晶體 X 光繞射分析 (crystal X-ray diffraction, crtsyal XRD)證明其結構之維持，如圖 1-8 (a)所示，是為第二類型之孔洞骨架，又經由 TGA 可觀察到其孔洞內之客體分子可維持

至 150°C 而不離去，且整體骨架可在 220°C 環境下保有其結構完整性，如圖 1-8 (b) 所示，因此此性質在 PSFs 領域中可作為一熱穩定之材料。

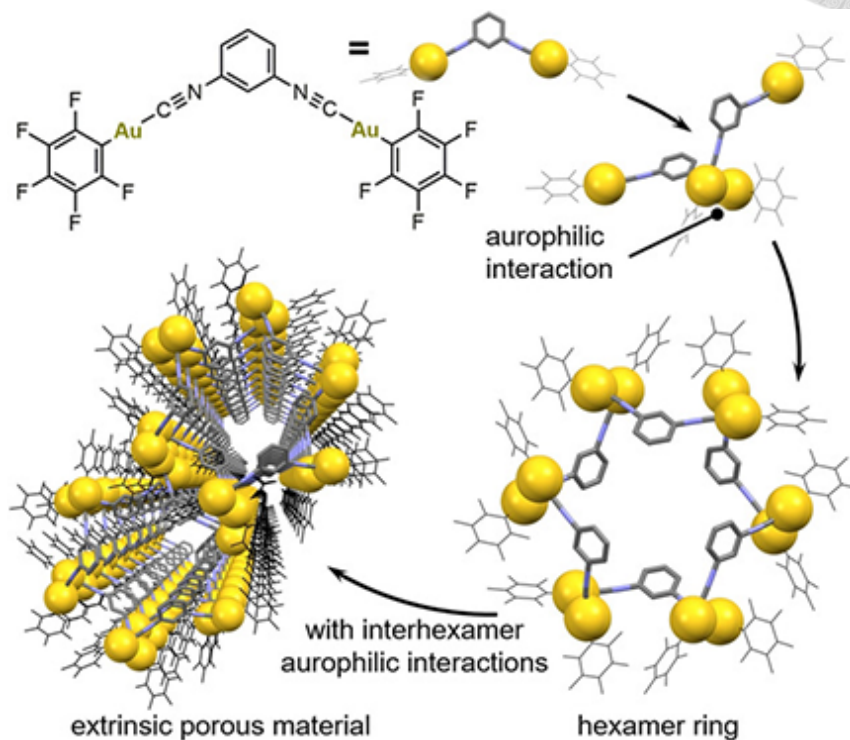


圖 1-7 錯合物 3 以親金作用力之孔洞晶體結構。¹⁴

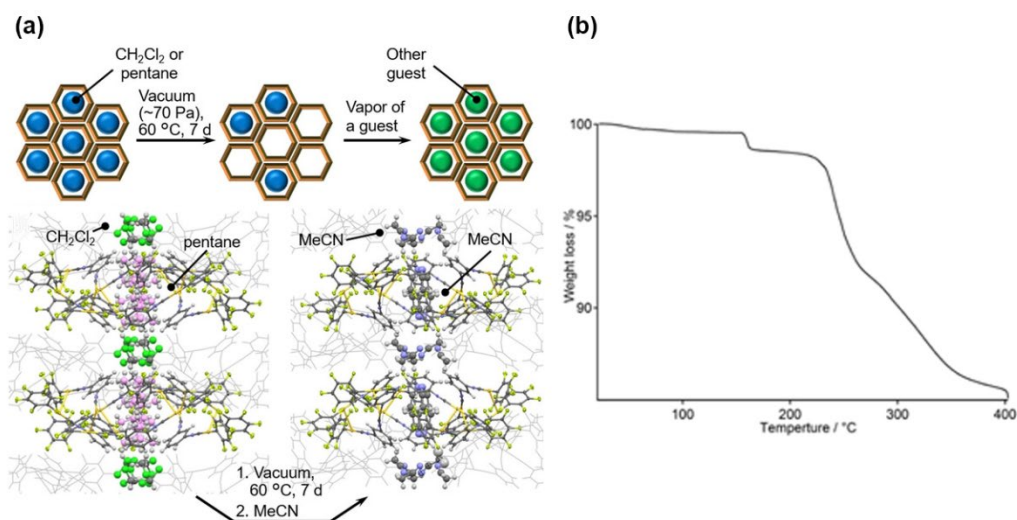


圖 1-8 錯合物 3 (a) 於真空下置換孔洞內客體分子圖 (b) 之 TGA 圖譜。¹⁴



1.2.2 金(I)錯合物之光物理性質

當有機金屬錯合物中含有重金屬原子如鉑、銨或金時，其重原子效應造成自旋-軌域耦合 (spin-orbit coupling) 的增強，使得電子容易從單重態軌域躍遷至較低能量之三重態 (intersystem crossing, ISC)，進而增強放光量子產率，因此可形成具較大之斯托克斯位移 (Stokes shift) 之材料。此外，由於金(I)錯合物具有 d^{10} 閉殼層電子組態，可防止生成低能非輻射之 d-d 激發態，使其具極大潛力應用於有機金屬發光材料。含 π 共軛配體如芳香基或芳香乙炔基於金屬中心之金(I)錯合物擁有豐富之電子躍遷行為，如以配體為中心之 π - π^* 躍遷 (ligand-centered π - π^* transition, LC)、金屬干擾之配體-配體電荷轉移 (ligand-to-ligand charge transfer, LLCT)、或金原子之 d 軌域與配體間之電荷轉移進而產生金屬-配體電荷轉移 (metal-to-ligand charge transfer transition, MLCT)、配體-金屬電荷轉移 (ligand-to-metal charge transfer transition, LMCT)、以及僅由金屬中心軌域參與之電子躍遷 (Metal centered transition, MC)，如圖 1-9 所示¹⁵⁻¹⁹。除內部之重原子效應，親金作用力所導致之 $dz^2\sigma$ 和 $dz^2\sigma^*$ 軌域形成，極易作為最高占據分子軌域 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)，因此，由 $dz^2\sigma$ 到 π^* 之放光被認為是金-金-配體之電荷轉移 (metal-metal-to-ligand charge transfer, MMLCT)，具有紅移之吸收和放光光譜。因此，利用修飾不同之配體，創造不同電子躍遷模式，達到繽紛之光色變化。

可由過粉末 X 光繞射分析 (powder x-ray diffraction, PXRD) 觀察出其不再具有繞射峰，而紊亂之結構可使親金作用力主導分子間作用力，在經研磨後拉近金金距離增強親金作用力，進而使放光紅移，此研磨所致放光變色行為不勝枚舉，於 Ito 教授團隊所發表之一系列金(I)錯合物皆可觀察到此現象，如圖 1-10 所示²²。

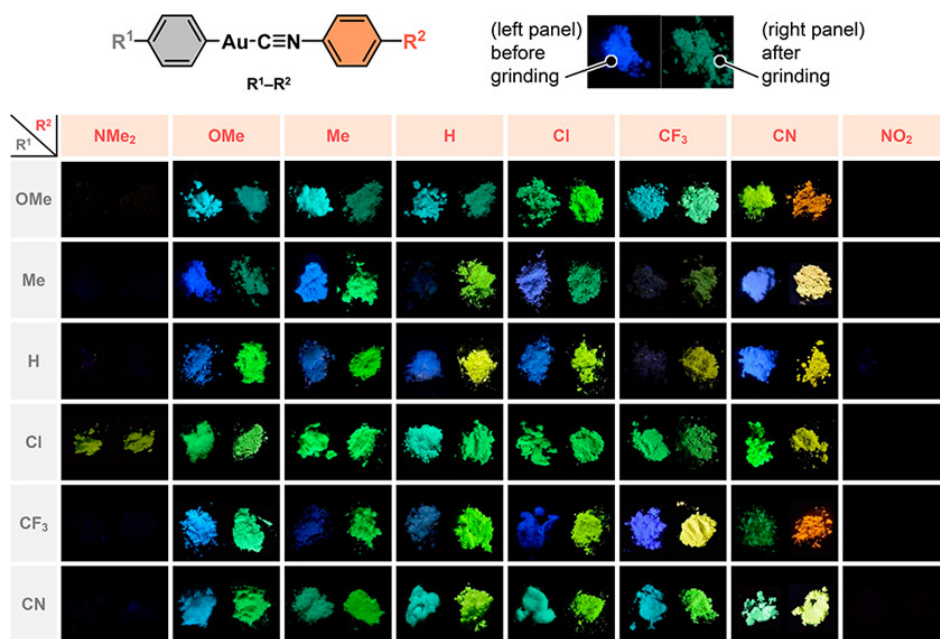


圖 1-10 一系列金(I)錯合物於研磨後之力致放光變色照片。²²

而此領域最廣為人知之力致放光變色行為為金(I)錯合物 **4** 之單晶至單晶相轉換行為²³。同樣由 Ito 教授團隊於 2013 年所發表之金(I)錯合物，其結構如圖 1-11 (a)所示，透過調控結晶速度之快慢可分別得到藍色 **4B** 及黃色 **4Y** 放光之晶體如圖 1-11 (b)所示，可觀察到 **XB** 並不具備親金作用力，但當以針戳 **4B** 作為觸發刺激源後，其會漸漸沿著此刺激源以骨牌效應擴散變為 **4Y** 此具有親金作用力之晶體，如圖 1-11 (c)所示。作者解釋較快結晶之 **4B** 應為介穩態 (metastable state)，透過刺激後可使較不穩定且鬆散之堆積轉變為緊密排列之 **4Y**，此現象亦可由加熱觀察到相轉換之過程，其能量圖如圖 1-11 (d)所示。

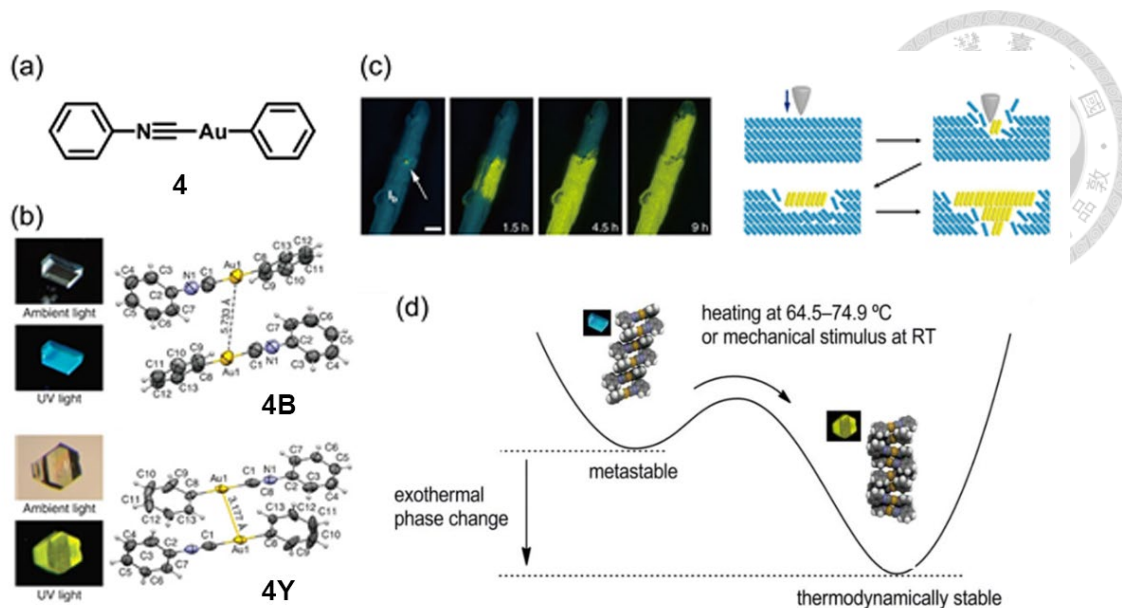


圖 1-11 錯合物 **4** 之 (a)分子結構式 (b)兩同質多形體之晶體照片及其排列 (c)**4B** 晶體於箭頭處扎針後所產生之力致放光變色照片及其示意圖 (d) **4B** 與 **4Y** 兩相之熱力學能量圖²³。

1.2.3.2 薰致放光變色 (Vapochromism)

透過蒸氣薰致金(I)錯合物主要以兩種方式改變親金作用力造成放光顏色變化之影響，其一為透過引入客體分子改變分子之鍵結方式，另一個則為利用原先結構中所產生之空間，再引入客體分子進入其空腔內進而使固體之排列發生變化，以下將各介紹一個例子。

Eisenberg 教授團隊於 1998 年所設計之雙核金(I)錯合物 **5**，可由兩種不同養晶條件得到兩種排列模式不同之同質多形體 (polymorphism)²⁴。錯合物 **5** 於 DMSO 溶劑環境中可得一晶體，其結構以 2.77 Å 之分子內親金作用力及 2.96 Å 之分子間親金作用力形成一無限延伸之金屬鏈，如圖 1-12 (a)所示，並呈橘色放光，放光波長為 $\lambda_{em} = 631 \text{ nm}$ 。當於乙腈 (acetonitrile, ACN) 溶劑環境中生長時，可得一無分子間親金作用力 (8.135 Å) 之晶體結構，僅具有 2.765 Å 分子內親金作用力，如圖 1-12 (a)所示，且不具有任何放光性質。特別的是，將不放光之晶體以各種易揮發有機蒸氣 (volatile organic compounds, VOCs) 薰致後，可開啟其橘色放光之表現，因

此作者推論此一薰致放光變色行為是根據分子間親金作用力之有無，並透過 VOCs 之引入改變分子的固態堆積進行兩結構間之切換，其光譜如圖 1-12 (b)所示，此外，此可切換之放光行為亦可應用於 VOCs 之偵測。

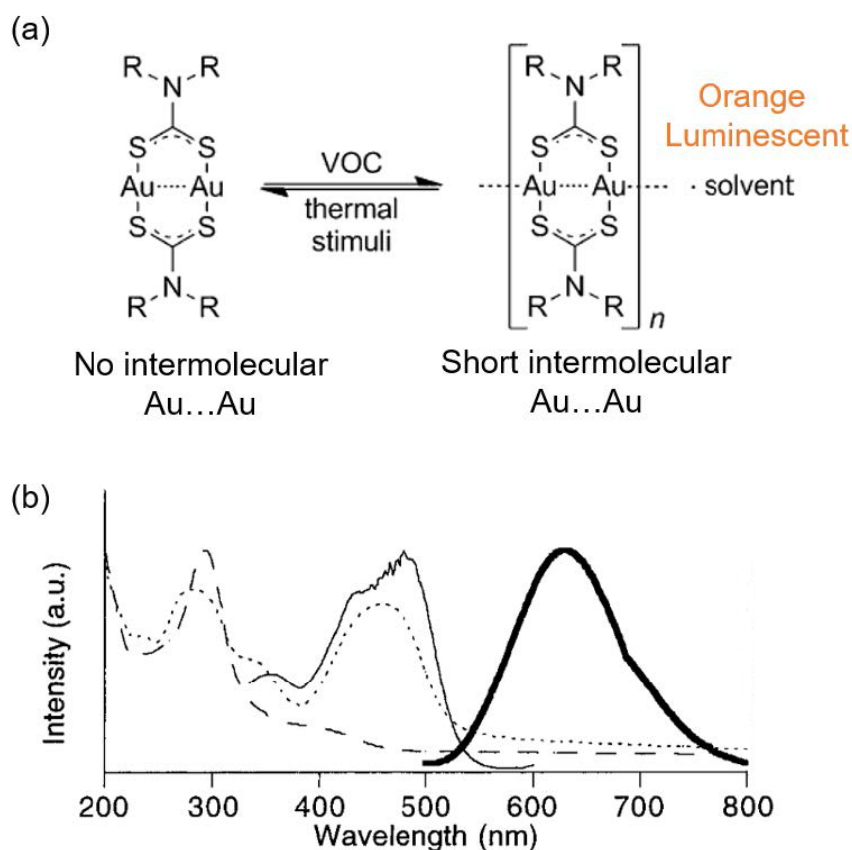


圖 1-12 錯合物 5 (a)兩同質多形體之分子結構及其切換方式 (b)於薄膜態之吸收 (···)、激發(實線, $\lambda_{\text{ex}} = 630 \text{ nm}$)、放光(粗線, $\lambda_{\text{em}} = 460 \text{ nm}$) 及於乾膜之吸收光譜 (--)。²⁴

於先前 1.2.1 節所提到之雙核金(I)錯合物 3 所構築出之孔洞結構¹⁴，其利用二氯甲烷 (dichloromethane, DCM)及正戊烷 (pentane)之養晶條件得到晶體 3，展現出 $\lambda_{\text{em}} = 462 \text{ nm}$ 之藍色放光如圖 1-13 (a)所示，當進行孔洞內客體分子之置換後，其光色也有所改變。作者利用各種不同養晶條件、或是蒸氣薰致之方法，將多達 26 種客體分子組合引入孔洞中，其中值得一提的是，其團隊利用客體昇華之方式將二

十烷薰致進入孔洞通道，以 20.25 Å 之長度存在於晶格中，如圖 1-13 (b)所示，為分子多孔材料界中形成單晶之最長線性烴鏈分子之例。於各個客體所產生之放光中，大部分皆為類似之 $\lambda_{em}=460\sim485$ nm 藍色放光，僅有孔洞中包含乙醇客體分子之晶體得到較藍移之放光波長 $\lambda_{em}=450$ nm，及含 7,7,8,8-四氫基對苯二醌二甲烷 (TCNQ)及四氫基乙烯 (TCNE)客體分子之晶體以較紅移之放光波長 $\lambda_{em}=512$ 、 527 nm 展現青藍色之放光，如圖 1-13 (a)所示。然而，作者並未斷定此薰致放光變色之機制，僅利用理論計算之方式說明其放光模式可能為先前所介紹之特殊 MMLCT 所導致。

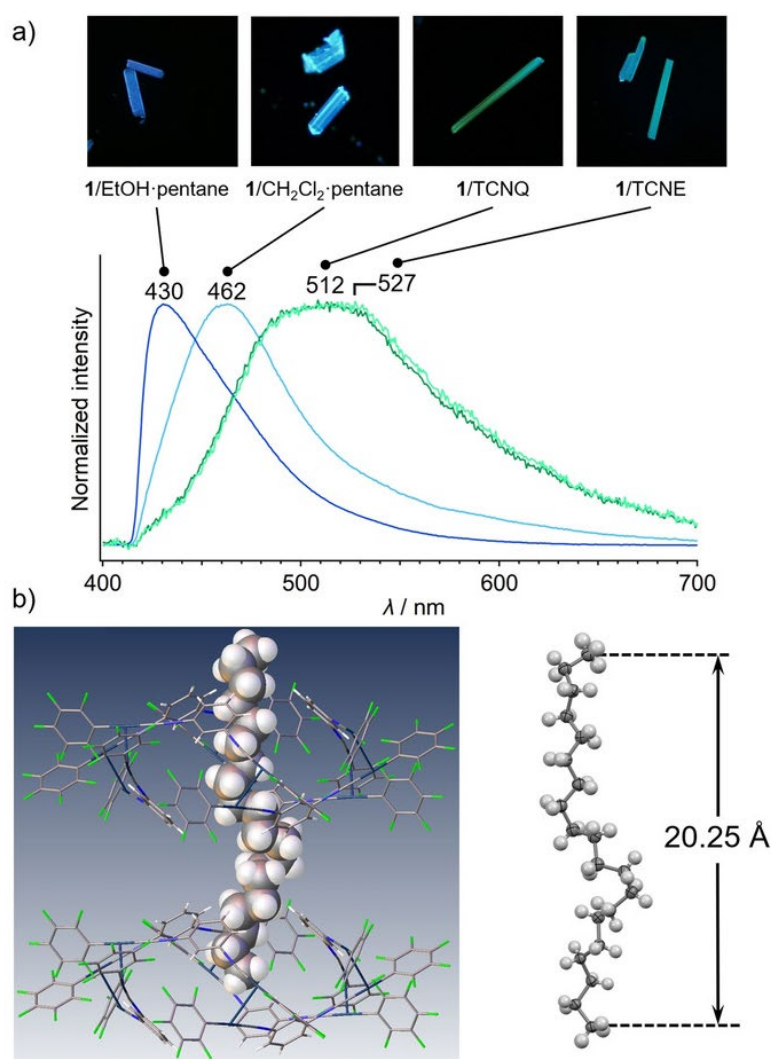


圖 1-13 (a)不同客體分子於錯合物 3 孔洞中之放光圖譜 (b)二十烷分子於孔徑中，為文獻中最長線性烴鏈分子之紀錄。¹⁴



1.2.3.3 熱致放光變色 (Thermochromism)

先前 1.2.3.1 所介紹之金(I)錯合物 **4** 可於加熱後轉換光色²³，而 Liu 教授團隊於 2013 年所發表之金(I)錯合物 **6** 也同樣具有熱致放光變色之性質，其結構如圖 1-14 (a)所示²⁵。晶體排列僅觀察到由 π - π 作用力進行疊合，而親金作用力僅微弱的以金金距離 3.8 Å 存在，其放光圖譜以 $\lambda_{em} = 407$ 、428 nm 作為主要放光來源，表現出藍色放光，作者說明其放光成因來自於配體內 π - π^* 激發態之電子躍遷。當晶體加熱至 55 °C 後，其主要放光波長紅移至 $\lambda_{em} = 530$ nm 之黃色放光，且此一熱至放光變色行為為一可逆現象，於來回加熱冷卻後可重複觀察到光色轉變之過程，如圖 1-14 (b)所示。作者推論其放光來源為特殊之配體-金-金之電荷轉移 (ligand-metal-to-metal charge transfer, LMMCT)，是由於加熱後導致之金金距離縮短，增強之親金作用力造成放光基團之移轉，且其訊號峰亦可對應於聚集誘導發光 (aggregation-induced emission, AIE) 所產生之放光訊號，其關係圖及放光光譜如圖 1-14 (a,c)所示，同樣也印證為親金作用力所造成之放光行為。

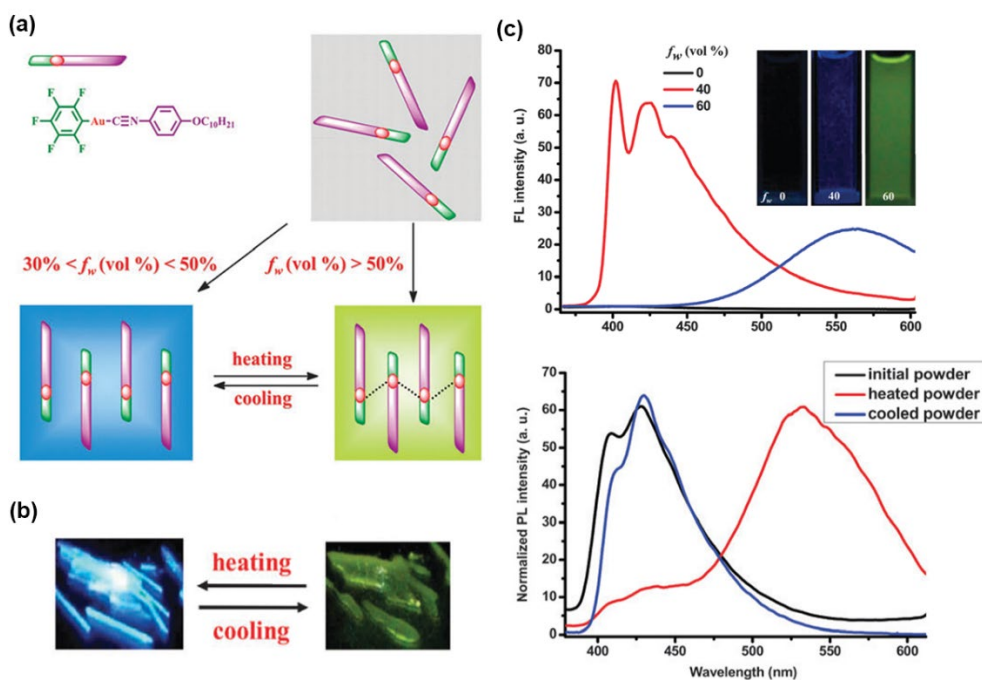


圖 1-14 錯合物 **6** 之 (a)分子結構式及其對應排列模式示意圖 (b)熱致放光變色照片 (c)AIE 及晶體於不同溫度下之放光光譜。²⁵

1.2.3.4 光致放光變色 (Photochromism)

於金(I)錯合物系統中展現出光致放光變色性質之例子極為罕見，而 Ito 教授團隊於 2015 年發表之錯合物 **7** 為其首例，其結構如圖 1-15 (a)所示²⁶。晶體經由照光刺激後由原先之藍色放光 **7B** 紅移至黃色放光 **7Y**，且由放光光譜圖可得知，其原先 $\lambda_{em} = 448 \text{ nm}$ 之藍色放光波峰 (量子產率為 2.2 %) 經照光之後放光幾乎被淬滅，僅存於 $\lambda_{em} = 580 \text{ nm}$ 微弱之黃色放光 (量子產率為 0.5 %)，其晶體照片及光譜如圖 1-15 (b,c) 所示。根據晶體 X 光繞射儀表明，其相轉換所導致之光色變化為一單晶至單晶相變機制。由晶體結構可得知，藍色放光晶體之金金距離為 $3.50 \text{ \AA}$ ，而在照光後所形成之黃色放光晶體金金距離為 $3.29 \text{ \AA}$ ，表示經光刺激後增強親金作用力造成分子結構上的改變，如圖 1-15 (d) 所示。

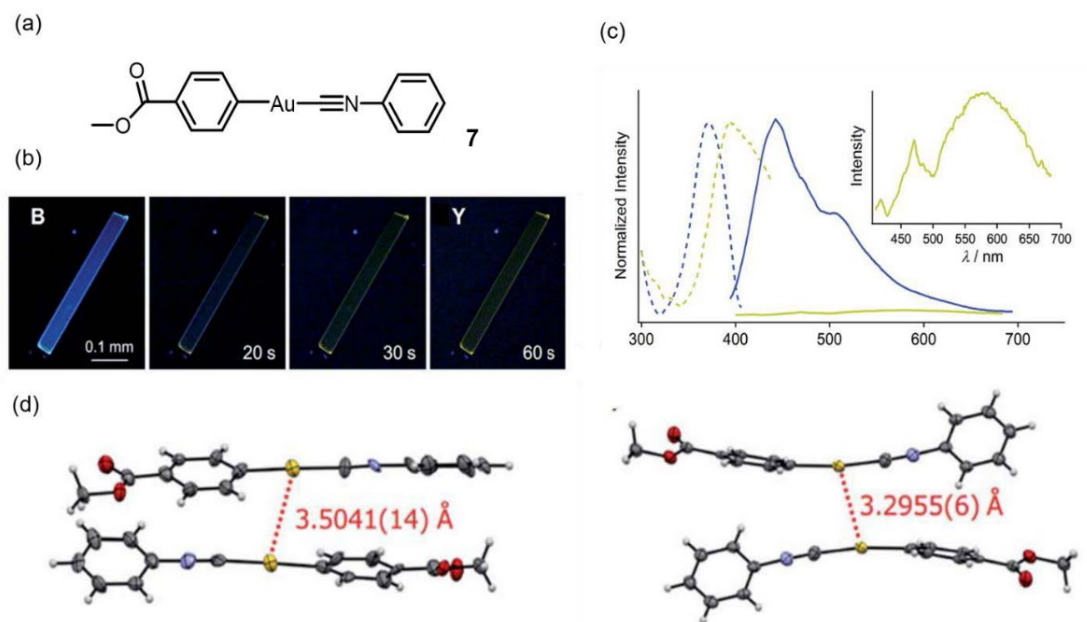


圖 1-15 錯合物 **7** 之 (a)分子結構式 (b)光致放光變色之照片及其 (c)光譜變化，其中藍線為 **7Y** ($\lambda_{ex} = 370 \text{ nm}$)、黃線為 **7B** ($\lambda_{ex} = 390 \text{ nm}$)之放光光譜，而藍色虛線則為 **7B** ($\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$)及 **7Y** ($\lambda_{em} = 590 \text{ nm}$)之激發光譜 (d)照光前後之晶體結構。²⁶

作者利用分子軌域圖解釋，原先之分子間親金作用力填滿 $dz^2\sigma$ 和 $dz^2\sigma^*$ 軌域，又 $dz^2\sigma^*$ 為反鍵結軌域 (antibonding orbital)，當受光激發後，其電子可躍遷至更高能階之空軌域，進而使親金作用力增強造成金金距離縮短之現象，如圖 1-16 (a) 所示。而此結果與利用幾何優化之理論計算所得出之 T_{opt} 結構有不錯的相似度，如圖 1-16 (b) 所示，因此，相比大部分光致放光變色之材料通常是以進行光化學反應如兩烯烴環化加成 (cycloaddition)、雙鍵順反異構化 (cis-trans isomerization) 等產生光色轉變，此一變色之機制僅牽涉分子排列方式之轉換，為一特殊之光致放光變色之材料。

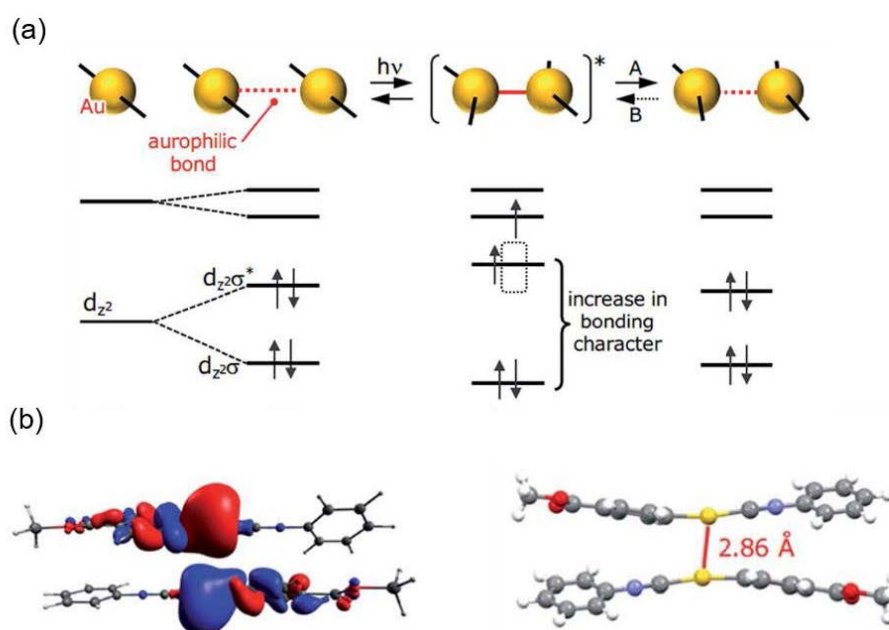


圖 1-16 (a)推論之光致放光變色機制與簡化之分子軌域圖 (b)利用理論計算以三重激發態優化之二聚體結構及其 HOMO 形式。²⁶

1.3 烷基碳鏈之介紹

烷基碳鏈 (alkyl chain) 為有機化學中常見的功能性基團之一，由碳氫原子組成之直鏈或支鏈結構，其通式為 C_nH_{2n+2} ，而其中每個碳原子之混成軌域皆為 sp^3 。碳鏈為一非極性官能基，因此在許多有機化學反應中常作為非反應性之基團，且其長度和分支結構也會影響分子之物理性質如熔點、沸點和溶解度。一般而言，碳鏈長

度越長，熔點越高，因此長碳鏈飽和脂肪酸在常溫下常為固態。此外，碳鏈對分子之排列可提供亂度，影響分子之彎曲性、柔軟性和流動性，進而影響分子排列行為。

1.3.1 碳鏈於液相中之影響

1.3.1.1 提升溶解度

由於其非極性之性質，長碳鏈經常被引入於有機合成修飾於分子中，根據同類互溶法則，極性分子易溶於極性溶劑，而非極性分子易溶於非極性溶劑，因此，碳鏈官能基所提供之非極性部分可與溶劑分子形成分子間弱作用力，有助於將碳鏈分子分散在溶劑中，增加物質於溶劑中之溶解度。本實驗室研究之五苯萘分子，詳細性質將於 1.4 節介紹，其龐大之骨架產生極大之立體障礙，造成分子之溶解度不佳，因此透過引入烷氧基長鏈合成化合物 **8**，其結構如圖 1-17 所示，除順利提升其溶解度外，亦利於其應用之層面²⁷。

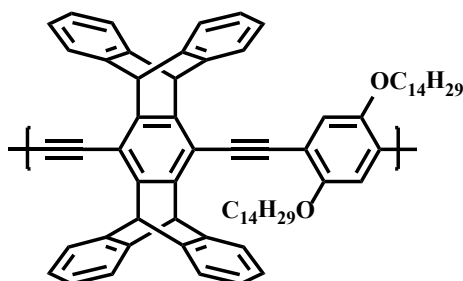


圖 1-17 化合物 **8** 之結構。²⁷

1.3.1.2 提供疏水性

又由於其非極性之性質，長碳鏈之引入可於水溶液此一極性環境中提供排斥力，使分子彼此聚集形成分界，如自然界中之細胞膜，可隔開膜內、外不同之介質。

本實驗室於 2014 年設計了兩個綠色螢光蛋白發光團 (chromophore of green fluorescence protein ,GFP)化合物 **9a** 及 **9b**，其結構如圖 1-18 (a)所示²⁸，其中普遍之 GFP 分子於質子溶劑 (protic solvents) 中常因氫鍵作用力而使螢光淬滅

(fluorescence quenching)，而此篇研究透過引入長碳鏈提供疏水環境，因此在加入水後，分子之長碳鏈會形成疏水層，而使發光團包覆其中產生 AIE 放光行為，此避免與溶劑產生氫鍵作用力所導致之螢光淬滅為排除溶劑-溶質氫鍵效應 (exclusion of solvent-solute hydrogen bonding)，在加入界面活性劑後亦可利用其碳鏈與發光團上之碳鏈所產生之疏水性，將質子溶劑排除在外造成螢光啟動，其示意圖如圖 1-18 (b)所示。

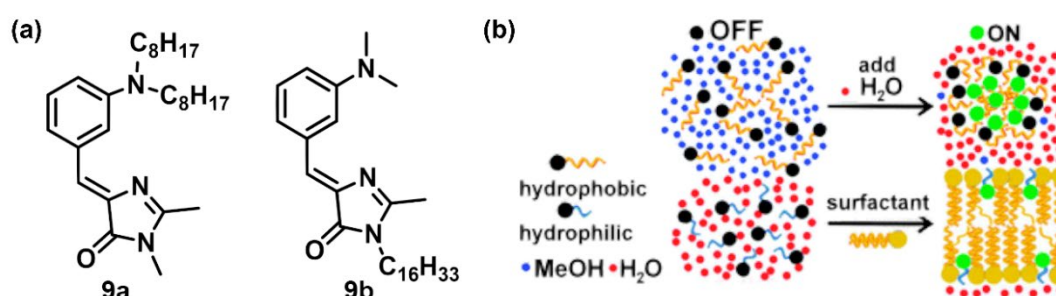


圖 1-18 (a)化合物 9a 及 9b 之結構式 (b)排除溶劑-溶質氫鍵之機制圖 (上)及加入界面活性劑使螢光啟動 (下)之示意圖。²⁸

1.3.2 碳鏈於固相中之影響

由於碳鏈所提供之亂度，對於分子固態之排列扮演著重要的角色，以下將以其奇偶性及長短所造成之影響進行介紹。

1.3.2.1 長碳鏈之奇偶效應

Li 教授團隊於 2021 年發表一系列不同碳鏈長度之咪唑衍生物 **10-Cn**，其結構如圖 1-19 所示²⁹，可發現其粉末具藍色放光，當經過研磨刺激後，奇數碳鏈之分子會產生螢光淬滅，不再具放光性質；相反地，偶數碳鏈之分子在經研磨後仍保有其藍色放光。作者以晶體結構解釋此現象，奇數碳鏈之分子是以雙體形式存在，各個雙體間並沒有太強之分子作用力，因此當經過研磨後，分子排列滑移而坍塌，造成非輻射之能量損失；而偶數碳鏈之分子之排列以頭尾交疊之形式交聯，形成較剛

硬之晶體堆積，因此在研磨後，其排列能有效避免分子滑移，使得放光特性得以維持，其晶體排列及示意圖如圖 1-20 所示。因此可得知奇偶效應使晶體排列呈兩種不同方式，造就出不同之刺激響應行為。

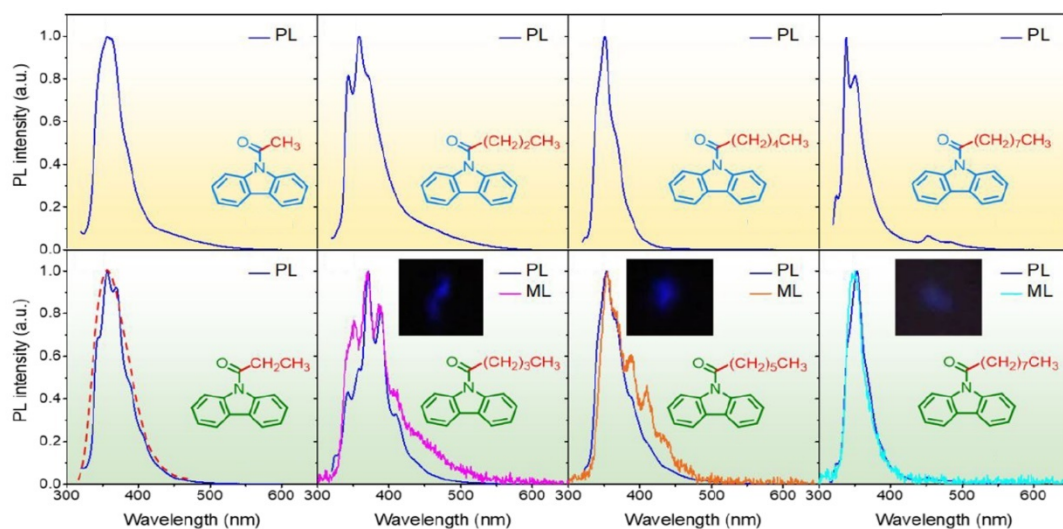


圖 1-19 化合物 10-Cn 之放光光譜及 10-C4,C6,C8 研磨後之照片與光譜。²⁹

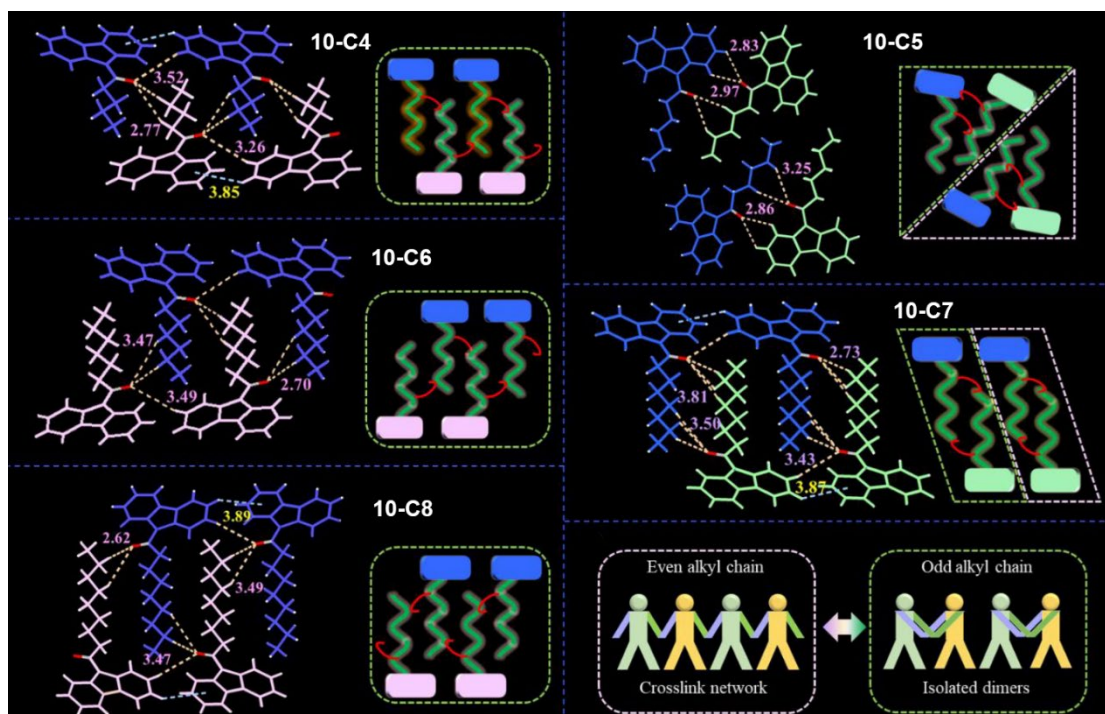


圖 1-20 化合物 10-C4~C8 之晶體排列及其示意圖。²⁹

1.3.2.2 長碳鏈之立體障礙影響

Hariharan 教授團隊長年發展以萘二甲醯亞胺-芘二醯亞胺 (naphthalimide-perylenimide) 為骨架之予體-受體二元體 (donor-acceptor dyad) 系統作為發光團應用至光捕獲 (light-harvesting) 之材料³⁰，並於 2017 年設計於萘二甲醯亞胺末端修飾上不同碳鏈長度之化合物 **11-Cn**，其結構如圖 1-21 (a) 所示³¹。由圖 1-21 (b) 之晶體排列方式可得知，碳鏈會伸入成對之芘二醯亞胺發光團之間，並隨著碳鏈長度增加擴大兩發光團之間距，使激子相互作用力 (exciton interaction) 下降，此外，兩發光團之重疊面積也會隨之減少，如圖 1-21 (c) 所示，進而使 π - π 作用力下降，造成其放光較為藍移，如圖 1-21 (d) 所示。

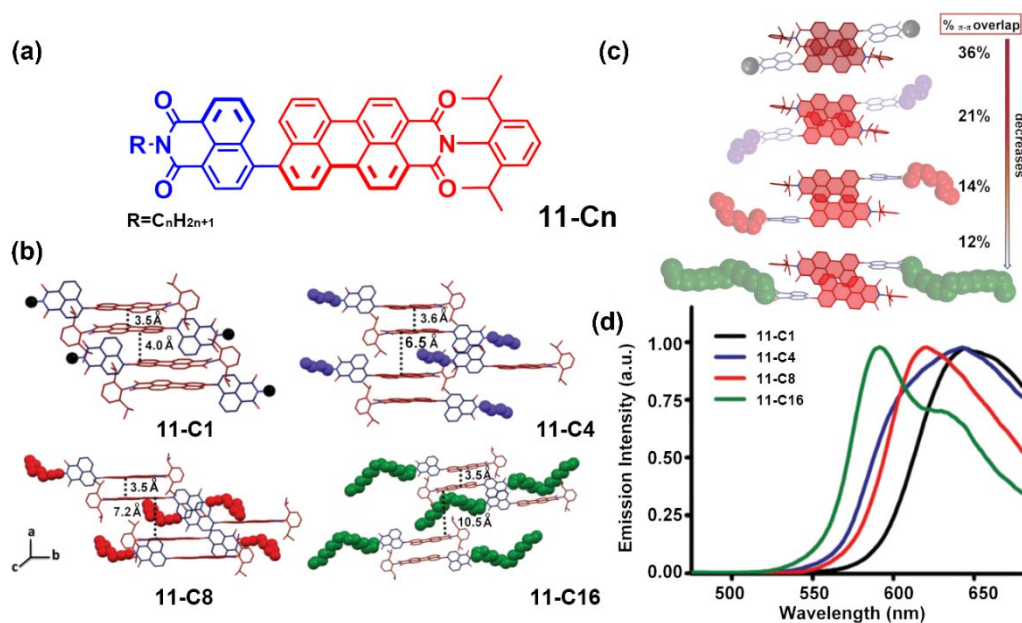


圖 1-21 化合物 **11-Cn** 之 (a)分子結構式 (b)晶體結構 (c)兩分子對之 π - π 重疊率 (d)放光光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$)。³¹

Kambe 教授團隊於 2020 年發表一系列之芘 (pyrene) 與八氟萘 (octafluoronaphthalene) 之共晶 (co-crystals) **12-Cn**，於芘兩側同時修飾上碳鏈長度為 0~5 之碳鏈，並與八氟萘以 1:1 莫耳比率條件下共溶於丙酮溶劑，經緩慢揮發後可得其對應之晶體，其結構如圖 1-22 (a) 所示³²。晶體皆呈藍色放光，然而當經過

研磨後，觀察到 **12-C0** 及 **12-C1** 之晶體其光色會紅移至青藍色放光，而修飾有更長碳鏈之共晶則不會對研磨有所反應，如圖 1-22 (b)所示。作者利用其晶體結構解釋，**12-C0** 及 **12-C1** 於研磨後會造成八氟萘之滑移，而疊合之兩個萘則會形成激發雙體 (super dimer)產生紅移之放光；而一定長度之碳鏈可於晶格中扮演支柱之角色，有助於穩固介於萘和萘間之八氟萘，使得在經過研磨後，八氟萘仍於兩者之間而不使其靠近，因此對外力刺激並無響應行為，其示意圖如圖 1-22 (c)所示。

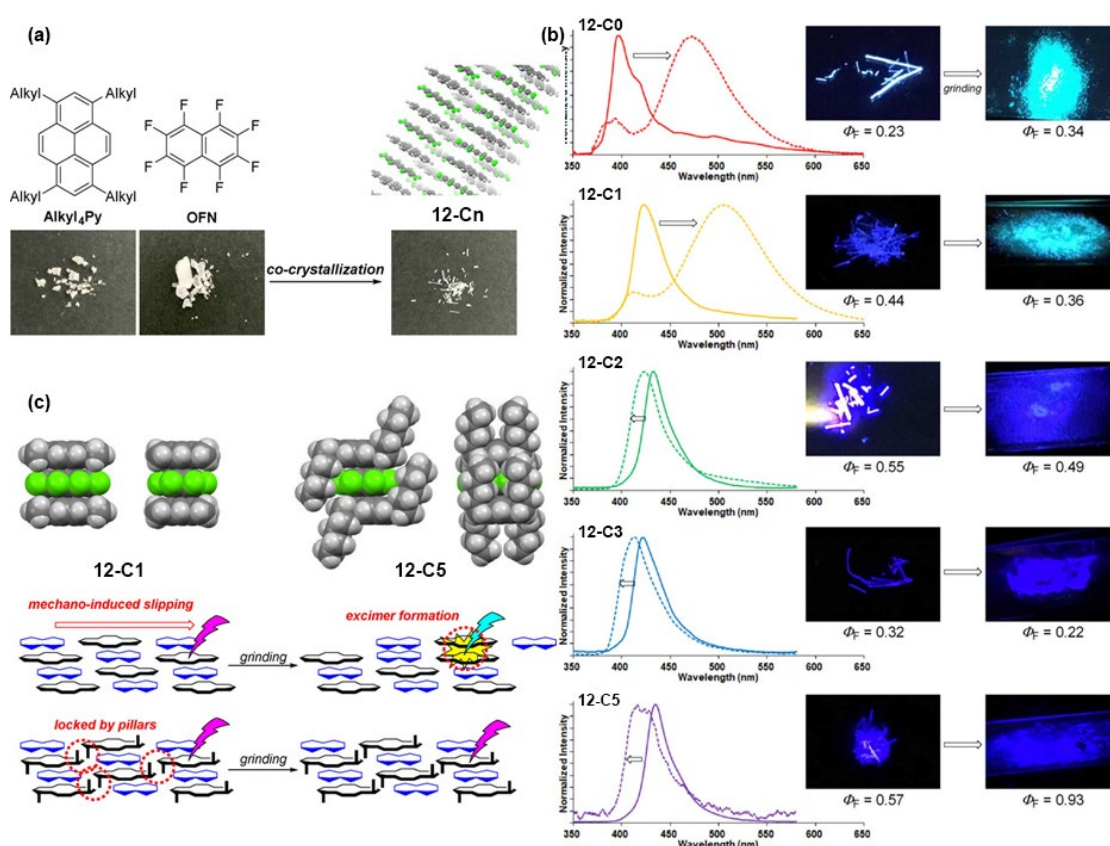


圖 1-22 共晶 **12-C_n** 之 (a)分子結構式 (b)力致放光變色之光譜、照片及相對應之放光量子產率，光譜中實線到虛線為研磨前後之差異 (c)碳鏈作為支架之晶體結構及示意圖。³²

最後則為一將烷基鏈長效應應用於金(I)錯合物之例子。Liu 教授團隊於 2018 年設計一系列不同碳鏈長度之金(I)錯合物 **13-C_n**，其結構如圖 1-23 (a)所示³³。由圖 1-23 (b)可得知 **13-C1** 之粉末放光為綠色、**13-C2** 為黃色，而 **13-C4**、**13-C6**、

13-C10 則為藍色放光，其中作者只取得 13-C1 及 13-C4 之晶體結構，觀察到 13-C1 具有較短之金金距離，因此其放光也較為紅移，如圖 1-23 (c)所示。因此可以得知碳鏈長度之改變同樣也對親金作用力所主導之排列模式有所影響，而此系列 13-Cn 也具有金(I)錯合物常見之力致及薰致放光變色，可來回切換兩種不同之放光顏色。

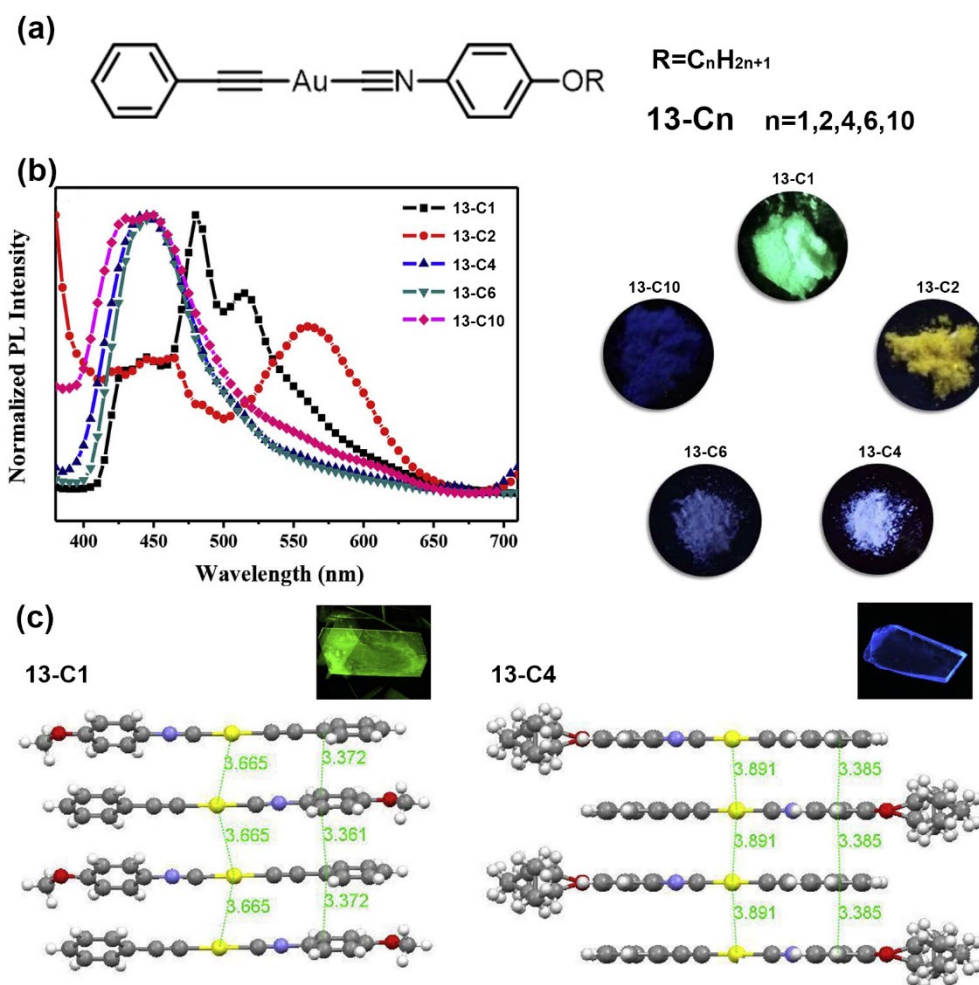


圖 1-23 化合物 13-Cn 之 (a)分子結構式 (b)相對應之粉末放光光譜及照片 (c) 13-C1 及 13-C4 之晶體結構與其照片。³³

由上述例子中可以得知，無論是奇偶效應抑或是立體形狀所引導出碳鏈主導之組裝模式，碳鏈對晶體排列有著實之影響，亦可調控其刺激響應性質，因此可對



於日後研究改變碳鏈長度對分子自組裝提供更深入之了解。

1.4 含五苯萸衍生物之介紹

1.4.1 苯萸分子之結構特性

苯萸 (Iptycenes) 分子是由 [2,2,2] 辛烷 (bicyclo[2.2.2]octane) 作為支架，連接具有苯環分子所形成之化合物。根據 [2,2,2] 辛烷所隔離之芳香環數目可將其分類，當隔開之苯環數為三則稱之為三苯萸 (triptycene)³⁴；若隔開之苯環數為五則稱之為五苯萸 (pentiptycene)³⁵；同理，若隔開的苯環數為七個，則稱之為七苯萸 (heptiptycene)³⁶，依此類推，如圖 1-24 所示。

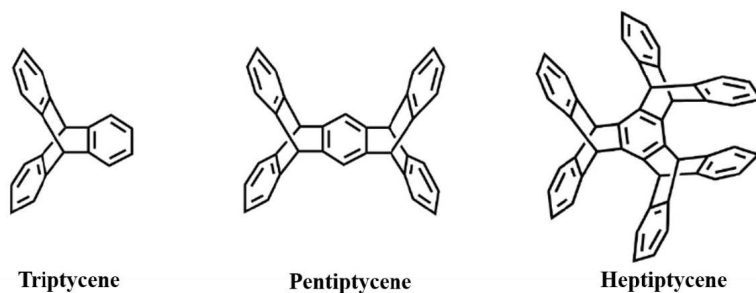


圖 1-24 苯萸分子之類型 (以三苯萸、五苯萸、七苯萸為例)。

本實驗室長年研究五苯萸之化學特性，其苯環皆不共平面，且苯環間受架橋所隔離，因此其電子無法共振，且由於其非平面性、龐大及剛硬之骨架，使其具高物理穩定性與剛硬性，不易受到外力影響而崩解，並能有效避免聚集導致之螢光淬滅 (aggregation-caused quenching)，此外，其特殊之 H 型骨架具 U、V 型兩種凹槽，使其擁有豐富之排列模式如圖 1-25 所示，並具以主客體作用力 (host-guest interactions) 應用於刺激響應材料之潛力。

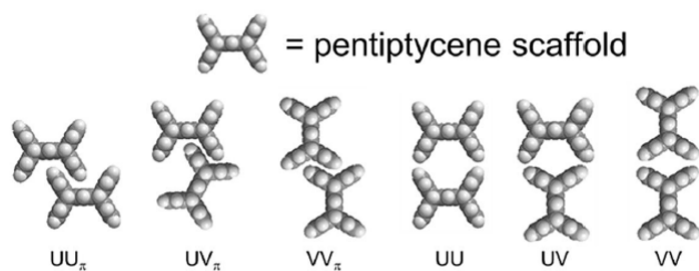


圖 1-25 五苯萸分子之豐富排列模式。

1.4.2 含五苯萸衍生物應用於智能發光材料

本實驗室於 2018 年發表一五苯萸-蒽衍生物 **14**，其結構如圖 1-26 (a)所示³⁷。於固態下具兩種同質多形體，分別顯示黃色及綠色螢光，命名為 **14-Y** 及 **14-G**，除了具力致及薰致放光變色如圖 1-26 (b)外，亦具有特別之光機械力放光變色 (photomechanochromic luminescence, PMCL)行為，於光照射下產生 [4+4]二聚作用如圖 1-26 (c)引發光機械效應，展現六種光色之轉變，如圖 1-26 (d)所示。由於 **14** 其特殊之性質，本實驗室亦於 2020 年設計一系列化合物 **14-Cn**，其結構如圖 1-27 (a)所示³⁸，將碳鏈長度之效應引入，可產生三種不同放光之晶體如圖 1-28，且發現於 **14-G** 之晶體排列中碳鏈扮演重要之角色。**14-G-C4** 於照光後產生光色藍移之現象；**14-G-C7** 及 **14-G-C8** 顯現出紅移；而 **14-G-C9** 表現出先紅移再藍移之特殊行為，如圖 1-27 (b)所示，此現象可歸因於碳鏈所導致之結構緊密度不同，於 **14-G-C9** 中較為鬆散，因此在經過光照射後光反應對其排列擾動之機制較為不同，於光產物較少時以激發雙體放出紅光，而光產物增加後則變為單體之藍色放光，展現出此特殊之 PMCL 現象，其示意圖如圖 1-27 (c)所示。於此顯示出改變碳鏈長度之策略對於五苯萸系統之排列方式也同樣有深刻之影響，亦對於智能發光材料之設計提供一種分子設計之方法。

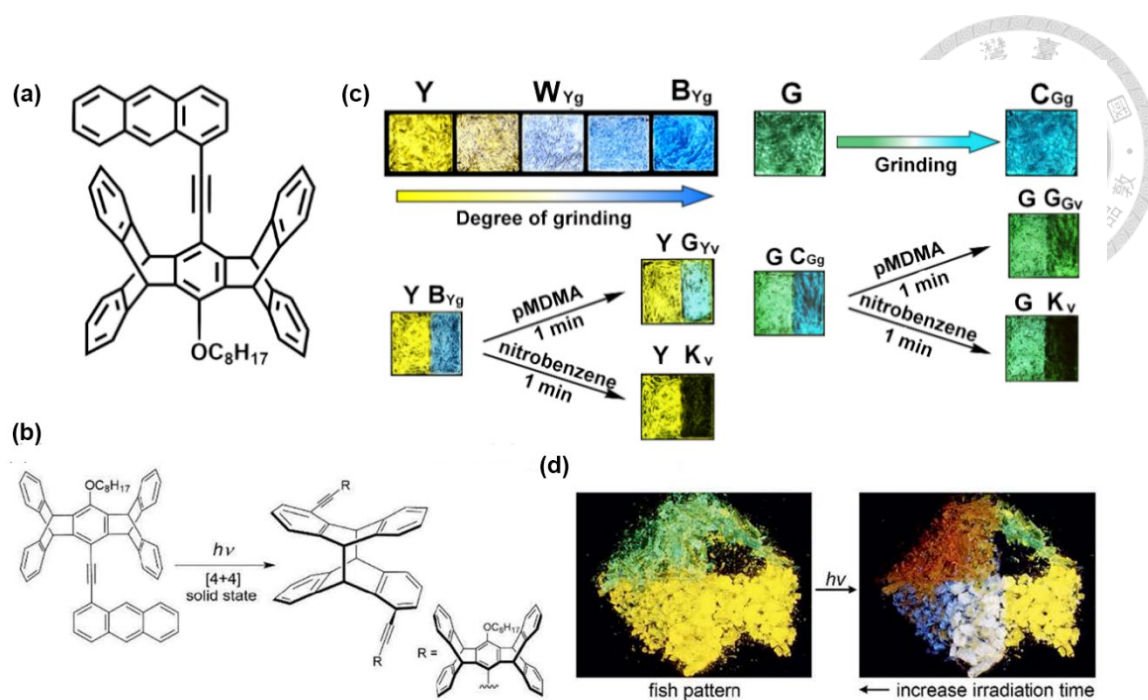


圖 1-26 化合物 14 之 (a)分子結構式 (b)[4+4] 光二聚反應，以及 14-Y 及 14-G 之 (c)力致及薰致放光變色放光光譜($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) 及 (d)其晶體之光致機械力放光變色隨不同照光時間之呈像圖。³⁷

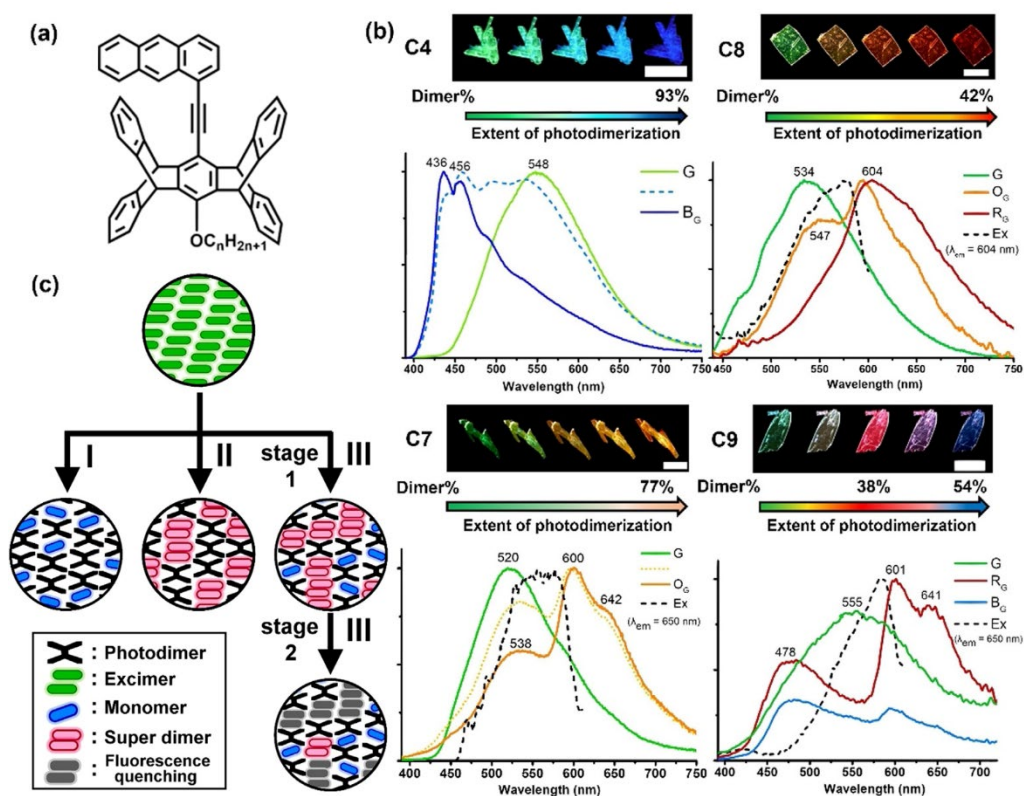


圖 1-27 (a)化合物 14-Cn 之分子結構式 (b) 14-G-Cn 晶體之光致機械力放光變色隨照光時間增長之照片及放光光譜及其 (c)三種不同變色機制之示意圖。³⁸

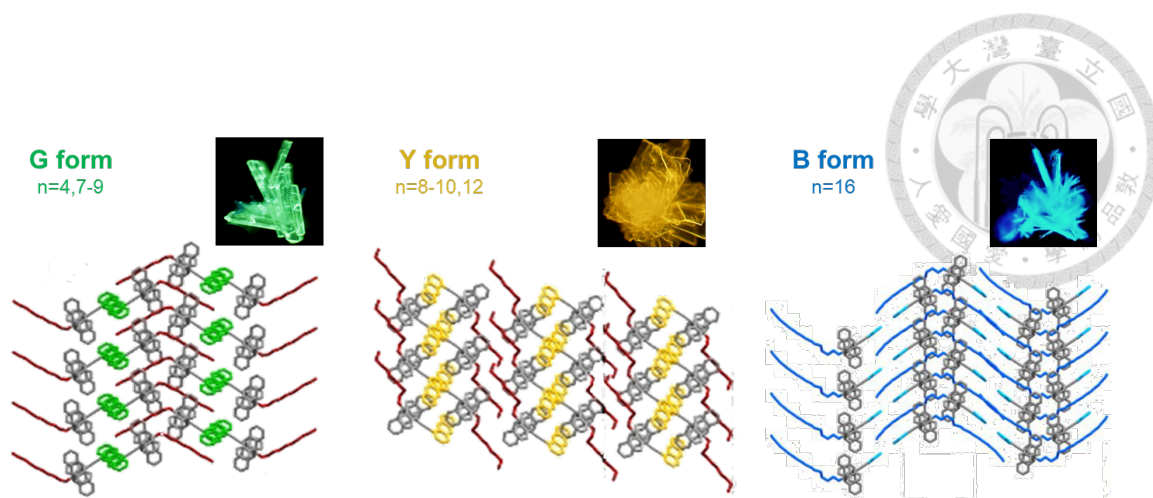


圖 1-28 化合物 14-Cn 之三種不同放光顏色之照片及晶體排列。³⁸

本實驗室亦曾將金屬引入五苯萘系統中。於 2017 年發表含五苯萘-N[^]C[^]N 鉑(II)錯合物 15，其結構如圖 1-29 (a)所示³⁹。其原先以激發雙體呈紅色放光，在經研磨後其放光會藍移至橘色，且由放光圖譜可看出其增加單體之放光訊號，推論因研磨拉開分子間距使 π - π 作用力下降，如圖 1-29 (b)所示，此外，無論是否經研磨，在苯蒸氣薰致後皆會藍移至黃色放光，亦可從放光光譜看出單體形式放光之訊號逐漸增加，如圖 1-29 (c)所示，表示苯蒸氣可拉開放光團之間距使放光再藍移。

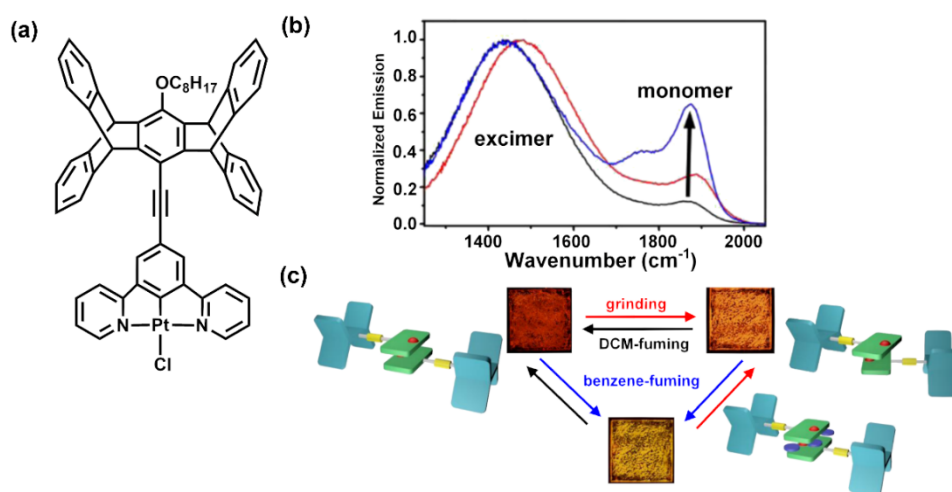


圖 1-29 錯合物 15 之 (a)分子結構式 (b)力致及薰致放光變色之放光光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) (c)研磨與薰致苯蒸氣之照片及分子排列示意圖。³⁹



1.4.3 含金(I)五苯萘錯合物系統

本實驗室於 2022 年發表金(I)錯合物 **Ph**，將五苯萘系統引入金(I)錯合物中，其結構如圖 1-30 (a)所示，建構出一特殊之 PSFs 之孔洞結構⁴⁰，其中以不同比例之 DCM：正己烷 (Hexane, Hex)進行養晶，可觀察到兩種分別具 DCM 及 Hex 於孔洞中之兩類似晶體結構，分別為 **Ph/DCM** 及 **Ph/Hex**，如圖 1-30 (b)所示，而相比先前 Ito 教授團隊所發表之金(I)錯合物 PSFs 系統，具有更高之孔洞比率 (17.8%)及熱穩定性，如圖 1-30 (c)所示。除金(I)錯合物系統中常見之力致放光變色外，以 $\lambda_{ex} = 340-390\text{ nm}$ 光激發 **Ph** 晶體後，可觀察到光致放光變色之行為，由原先 $\lambda_{em} = 468\text{ nm}$ 之藍色放光逐步紅移為綠、黃、橘，最終至 $\lambda_{em} = 663\text{ nm}$ 紅色放光，並利用拉曼光譜證實，晶體於照光後使金金距離靠近，增強親金作用力，且發光團由 IL (intraligand)轉換至 LMCT 進一步轉變為 MC 放光，造成放光之紅移，如圖 1-31 (a)所示。另外，觀察到薰以其他 VOCs 或是處於氮氣環境下亦可使放光量子產率上升如圖 1-31 (b)所示，且薰致 *N,N*-二甲基對甲苯胺 (*N,N*-Dimethyl-*p*-toluidine, pMDMA)或以其一同養晶後達到放光增強且紅移之效果，如圖 1-31 (b)所示，推論為氧氣所造成之放光淬滅，而放光紅移之成因，可利用理論計算之方式解釋其電子躍遷方式改變而帶有 LMCT 之特徵，造成光譜之寬化且紅移。

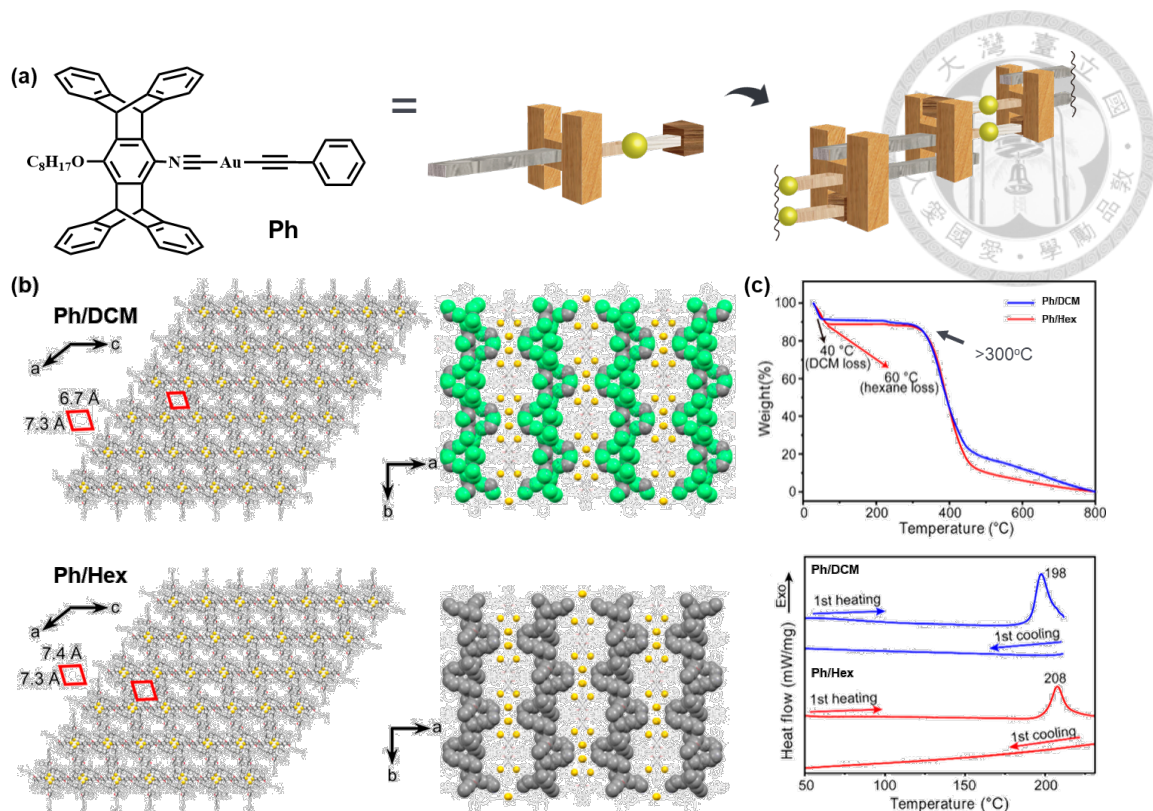


圖 1-30 (a)錯合物 **Ph** 之分子結構式及其自組裝示意圖 (b)**Ph/DCM** 及 **Ph/Hex** 之 PSFs 孔洞骨架及其溶劑通道側面圖及其 (c)TGA 與 DSC 圖譜。⁴⁰

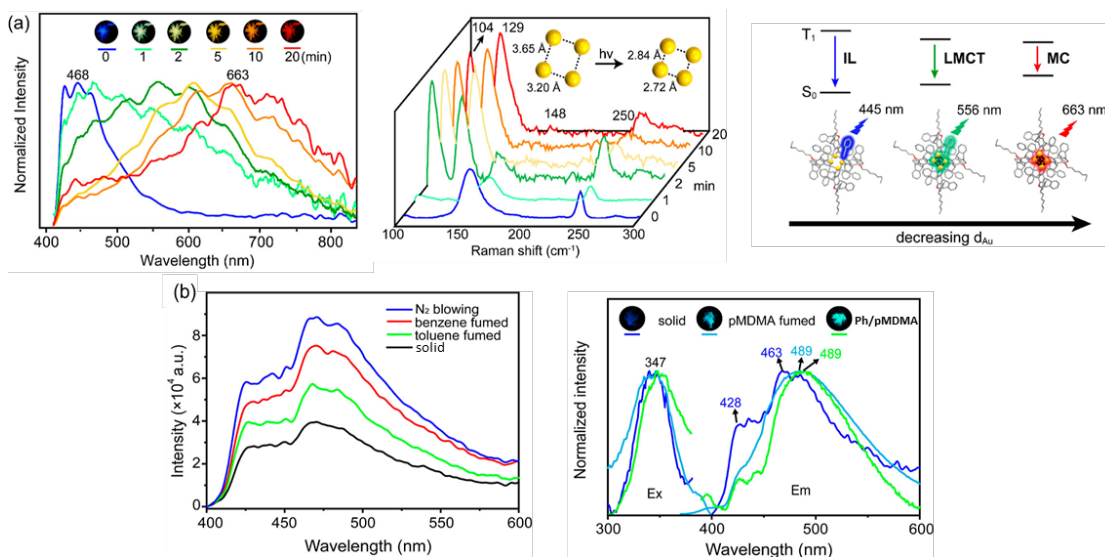


圖 1-31 錯合物 **Ph** 之 (a)光致放光變色照片、放光光譜及其對應之拉曼光譜與推論之發光團轉變 (b)薰致 VOCs 或處於氮氣環境中之未歸一化放光光譜 (c)薰致 pMDMA 或與其一同養晶之激發及放光光譜。⁴⁰

此外，於苯炔基對位修飾上不同推拉電子基形成錯合物 **OMe** 及 **CN** 後，其晶體排列仍維持相同之 PSFs 結構如圖 1-32 所示，表示其組裝之專一性。由圖 1-33 剖析其自組裝模式，可將兩對不同金金距離但排列相似之雙體視為最小基本單元 (雙體 A 與 B)，且金兩側之異腈基及炔基具相似之長度，使其末端苯環可剛好放入五苯萸之 U 型凹槽中，此一組裝模式並無明顯之相互作用力，而是利用分子形狀之相容性所接合，此微觀之形狀相容性進行排列可比擬於巨觀角度建築工法中之榫卯接合，不須借助外力黏合，因此我們定義此排列為榫卯結構 (tongue-and-groove joint)，其示意圖如圖 1-30 (a) 所示。而兩雙體間以四核金 Au_4 作為交點，交叉組裝形成緊密堆積之四聚體結構，結合四個龐大立體障礙之五苯萸結構，同樣也顯示其形狀吻合之堆疊。此外，於四聚體之連接中，碳鏈扮演重要之角色，負責伸入五苯萸之 U 型凹槽中，形成另一組榫卯結構。由圖 1-33 可看出此 PSFs 組成之元素，並將此形狀相容之排列延伸，即可得到其整體之晶體結構，而此分子形狀之相容性對於 PSFs 孔洞框架之建構扮演十分重要之角色，也提供一個新的設計晶體工程之路徑。

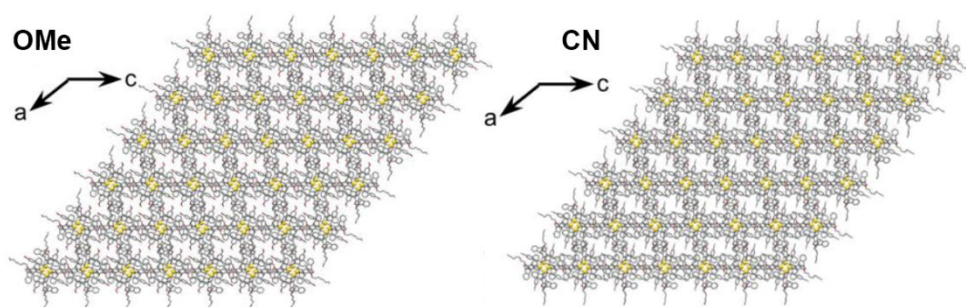


圖 1-32 錯合物 **OMe** 及 **CN** 之 PSFs 結構。⁴⁰

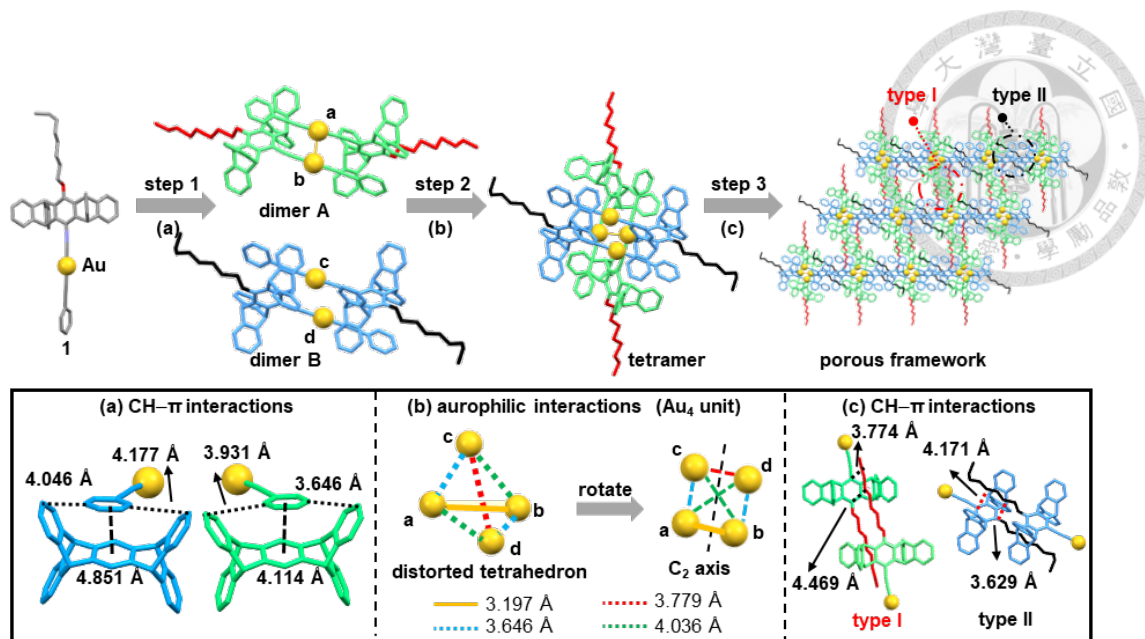


圖 1-33 錯合物 **Ph** 之超分子自組裝形成 PSFs 孔洞結構之方式 (a)以親金作用力及末端苯環與五苯莢之 U 型空腔之 CH- π 作用力所形成之兩對雙體 (b)四聚體中四核金彼此之金金距離 (c)碳鏈放入五苯莢之 U 型空腔之 CH- π 作用力。⁴⁰



1.5 研究動機

由以上文獻回顧可得知，五苯萸提供分子於固態排列之多樣堆疊性，而碳鏈長度亦深刻影響著晶體之排列方式。於 1.4.3 節所介紹以金(I)錯合物形成之 PSFs 晶體 **Ph**，以親金作用力、CH- π 等弱作用力所建構出一 17.8%孔洞比率及高熱穩定性之 PSFs 骨架，其形狀之相容性包含長度相似之配體、五苯萸之 U 型凹槽及碳鏈等皆對於孔洞結構之建構扮演十分重要之角色，並同時具備力致、薰致以及文獻中前所未見之光致放光變色之性質，且於其苯環對位修飾上不同推拉電子基也同樣組裝出一致之 PSFs 孔洞結構，而改變養晶之條件亦可觀察到此結果，顯示出此排列之專一性，對於 PSFs 此種不具強而有向性之分子間作用力所構建之孔洞結構而言，此性質實屬不易。⁴⁰

因此，本研究欲探討此 PSFs 之結構是否受碳鏈長度影響，而設計一系列 **Ph-Cn** 金(I)錯合物，其結構如圖 1-34 所示。藉由其鏈長效應，探討其孔洞結構之限制及細部組成細節，以及對於分子結構之改變有多大之容忍度，並觀察是否得以提升其熱穩定性及孔徑大小。透過晶體結構及 NMR 訊號，我們對其自組裝之過程提供更深入之了解，並說明碳鏈對於此組裝模式之影響，以及其所表現出之刺激響應性質與晶體結構排列具高度相關性。

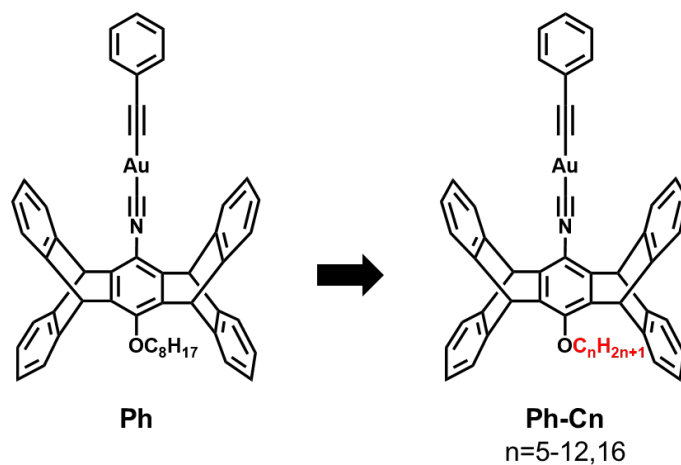


圖 1-34 錯合物 **Ph-Cn** 之結構式。

第二章 結果與討論



2.1 目標錯合物之合成

目標錯合物之合成與錯合物 **Ph** 之合成方式⁴⁰ 近乎相同，差異在於修飾上碳鏈時加入不同長度之溴烷鏈，其合成步驟可分為兩區塊：配體 **Pi-Cn** 之合成及金(I) 聚合物之製備。

配體 **Pi-Cn** 之合成路徑如圖 2-1 所示。首先，參考 Chen 教授團隊於 2005 年所發表之合成方法⁴¹ 將蒽 (anthracene) 及對苯醌 (benzoquinone) 進行狄耳士-阿爾德反應 (Diels-Alder reaction) 生成五苯萘醌 **16**，再將其於酸性條件下催化進行親核性加成反應得化合物 **17**，隨後將其還原得化合物 **18**。接著，使用氫化鈉 (sodium hydride) 及不同長度之溴烷鏈進行 S_N2 氧-烷基化反應 (O-alkylation) 生成化合物 **19-Cn**，最後再經由甲醯化反應、隨後於鹼性條件下脫水得產物 **Pi**。

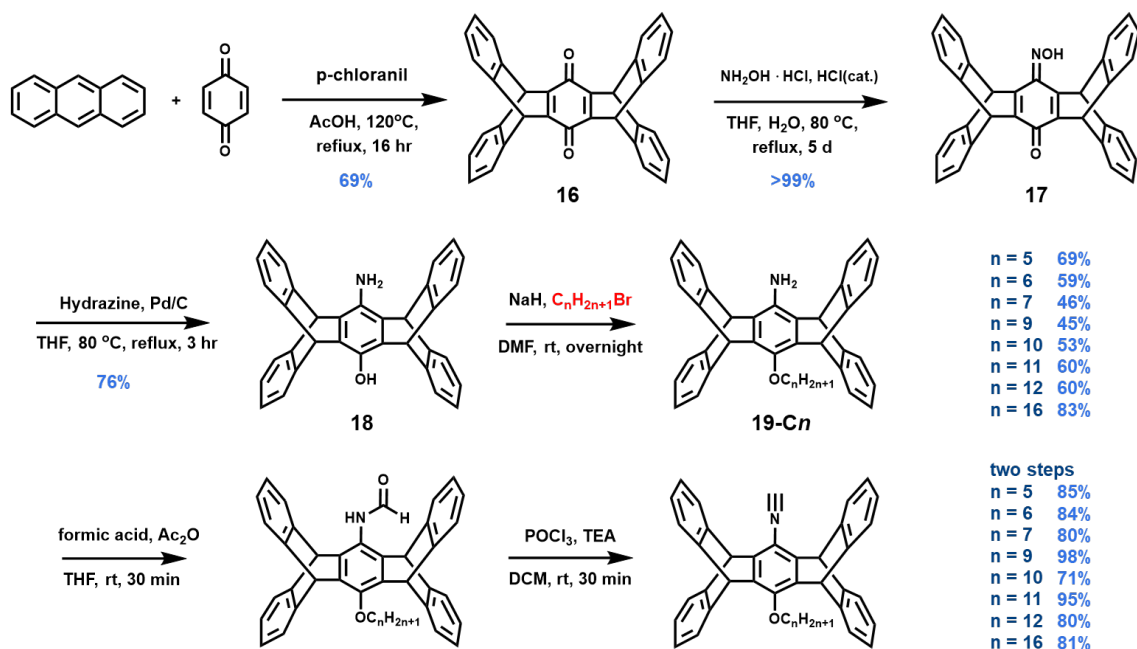


圖 2-1 配體 **Pi-Cn** 之合成路徑。

金(I)聚合物之製備則根據文獻中合成金(I)-炔基錯合物之聚合法，將起始物與二甲硫醚反應形成化合物 **20**，並於鹼性環境中加入苯乙炔進行反應，可得一難溶於有機溶劑之聚合物 **21**，最後將其與配體 **Pi** 配位即可取得最終產物 **Ph-Cn**，合成路徑如圖 2-2 所示。

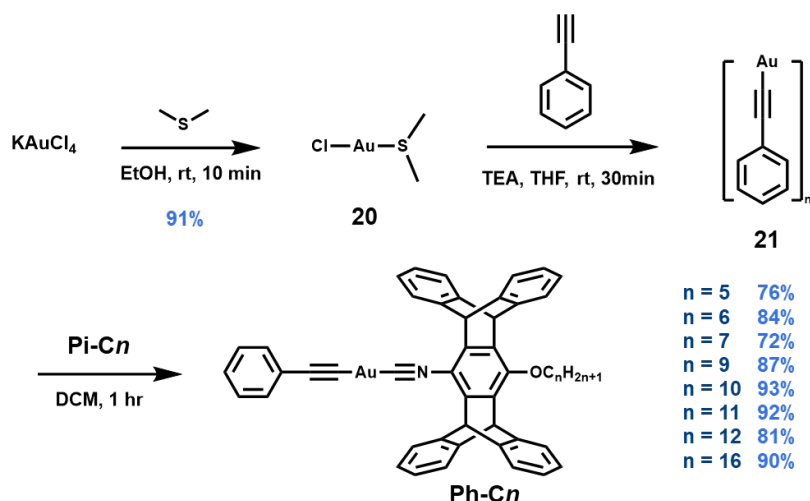


圖 2-2 目標錯合物 **Ph-Cn** 之合成路徑。

2.2 目標錯合物之自組裝行為分析

2.2.1 目標錯合物之晶體結構分析

目標錯合物之養晶方式參照先前 **Ph**、**OMe** 及 **CN** 之養晶條件，以利於後續比較。將目標錯合物溶於 DCM 後加入 Hex 作為難溶溶劑，於室溫環境下 2-4 天後可取得其晶體，而 **Ph-C5**、**Ph-C10** 及 **Ph-C16** 無法於相同條件下獲得其晶體，將以甲醇 (methanol, MeOH) 抑或是 ACN 取代作為難溶溶劑，詳細溶劑比例條件統整於 4.3.1 節。

欲深入分析 **Ph-Cn** 分子自組裝之行為，於此再度回顧晶體 **Ph** 之 PSFs 之結構，可將四聚體視為最小基本單元，作為積木重複堆疊形成孔洞結構，而其組裝模式可分為三大主要元素：

- (1) 第一元素：利用親金作用力以及末端苯環放入五苯萸 U 型凹槽之形狀相容性組合成 π 型棒卵結構，如圖 2-3 (a)所示。
- (2) 第二元素：以四核金為中心將兩組 π 型棒卵結構以交叉之方式形成四聚體，其中心具豐富之 Au-Au、Au- π 、 π - π 作用力，而綜觀此四聚體，四個龐大立體障礙之五苯萸結構相互配合，展現一緊密排列之模式，同樣也顯示其形狀吻合之堆疊，如圖 2-3 (b)所示。
- (3) 第三元素：利用碳鏈伸入五苯萸之另一 U 型凹槽中形成 R 型棒卵結構，進行四聚體間之連接，如圖 2-3 (c)所示。

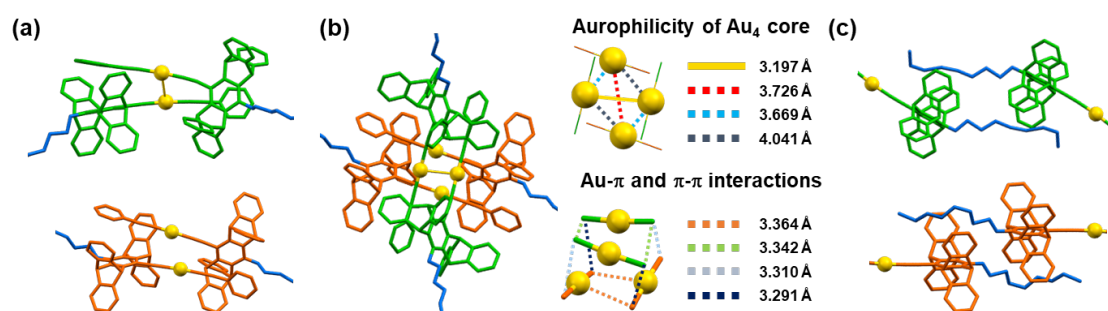


圖 2-3 晶體 **Ph** 形成 PSFs 結構之三大組成元素 (a) π 型棒卵結構 (b)四聚體及其核心之 Au-Au、Au- π 、 π - π 作用力 (c)R 型棒卵結構。

透過上述定義組成 PSFs 之三大元素，以下將以此三類型之自組裝模式作為主要分析對象。碳鏈長度之增減對錯合物 **Ph-Cn** 之晶體排列有顯著之影響，其結構可以簡單以金之核數由大到小進行分類：**Ph-C9~C11** 以 Au_4 四聚體形式進行堆疊；**Ph-C5~C7** 以 Au_2 雙體形式排列；而 **Ph-C12、C16** 則以 Au 單分子之形式存在，如圖 2-4 所示，以下將分別進行介紹。

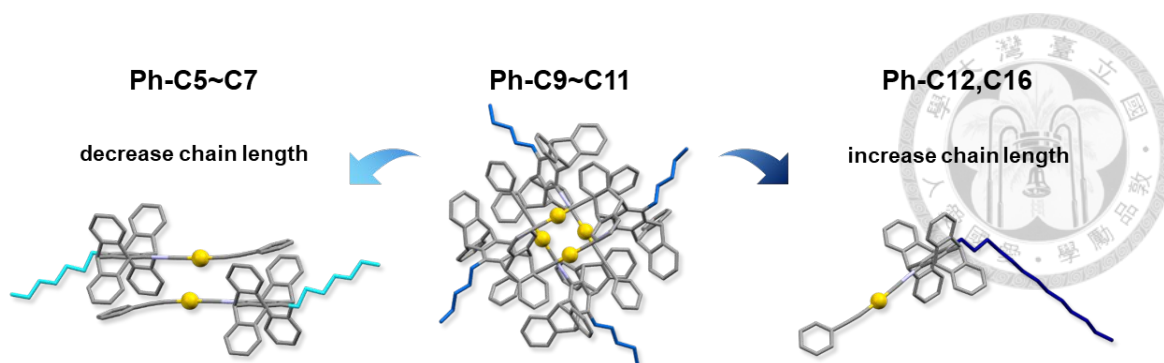


圖 2-4 Ph-C_n 之晶體結構分類。

2.2.1.1 Ph-C9~C11 之晶體結構

Ph-C9~C11 皆以 Au₄ 四聚體形式進行堆疊，因此同時符合第一與第二元素，分析內部構形，其單分子之末端苯環與五苯萸之中心苯環皆近乎垂直，如圖 2-5 所示，因此於組裝形成 π 型樺卯結構時為一扭轉型態，進而有空間得以與另一組 Au₂ 雙體以具豐富作用力之 Au₄ 核形成一形狀吻合之四聚體如圖 2-5 所示。此外，Ph-C9 及 Ph-C11 之四聚體以兩對分別相同構形之雙體 A 與 B 所組成（以兩組不同顏色區分），因此其組裝形成之四聚體為一對稱結構，而 Ph-C10 較其他兩者不同，為四個皆不同構形之單分子所組合而成（以四組不同顏色區分），因此其金金距離皆不相同，如圖 2-5 (b)所示。然而因碳鏈之增長造成排列亂度之提升，使排列方式有顯著之變化，僅 Ph-C9 完全符合第三元素，而 Ph-C10 及 Ph-C11 之 R 型樺卯結構則有所調整。

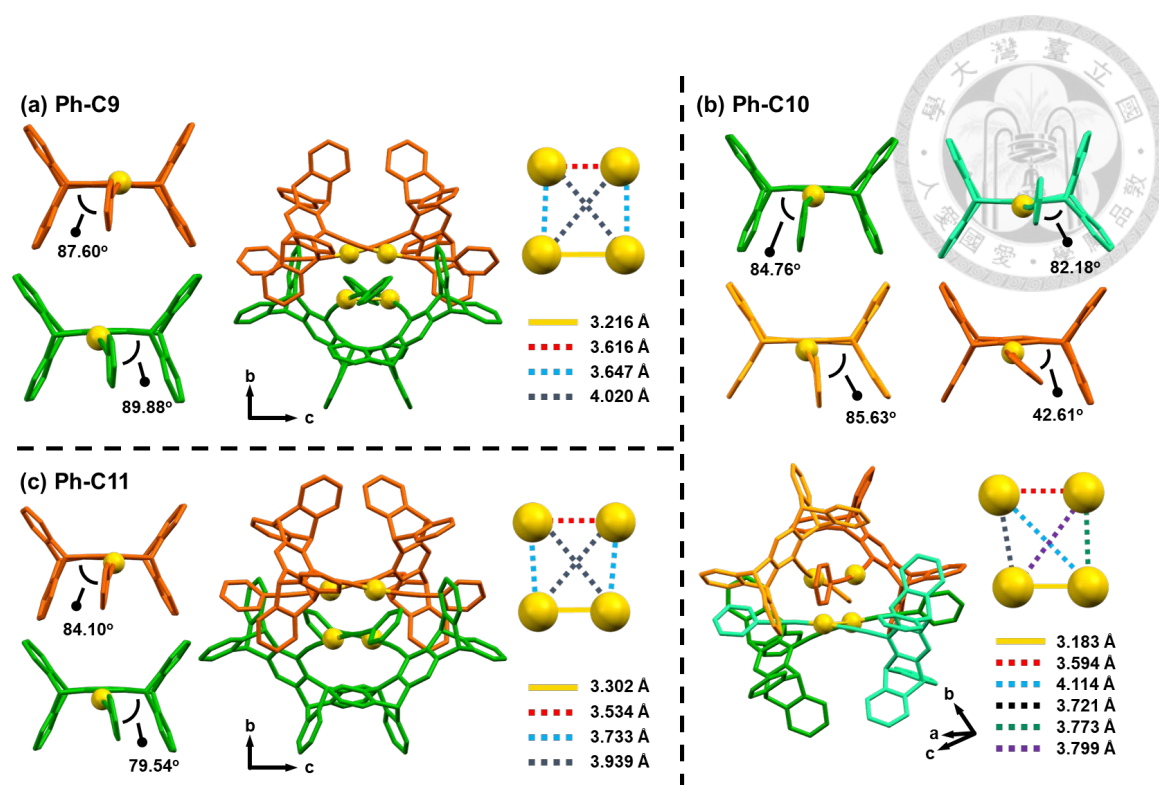


圖 2-5 (a)Ph-C9 (b)Ph-C10 (c)Ph-C11 之末端苯環與五苯萸之中心苯環夾角、四聚體結構及金金距離，其中綠色系為雙體 A，而橘色系則為雙體 B (省略碳鍵以方便呈現)。

Ph-C9 之晶體結構為單斜晶系中之 $C2/c$ ，其排列與 Ph 分子十分相似如圖 2-6 (a)所示，滿足上述之三大元素而建構出 PSFs 結構，其孔徑大小為 $7.1 \times 7.5 \text{ \AA}$ ，側面圖如圖 2-6 (b)所示，孔洞中包含 Hex 溶劑分子，且利用 PLATON 軟體計算其孔洞比率為 15.8%，並未超越先前之例子。值得一提的是，先前分析之排列細節多聚焦於 ac 平面上，對於 b 軸之組裝較少著墨，於此進行分析，可由圖 2-6 (c)得知其孔洞之端點 Au_4 四聚體間利用五苯萸之翅形成分子間 $CH-\pi$ 作用力，而孔洞之樑柱則以 VV_π 作用力進行連接，如圖 2-6 (d)所示。

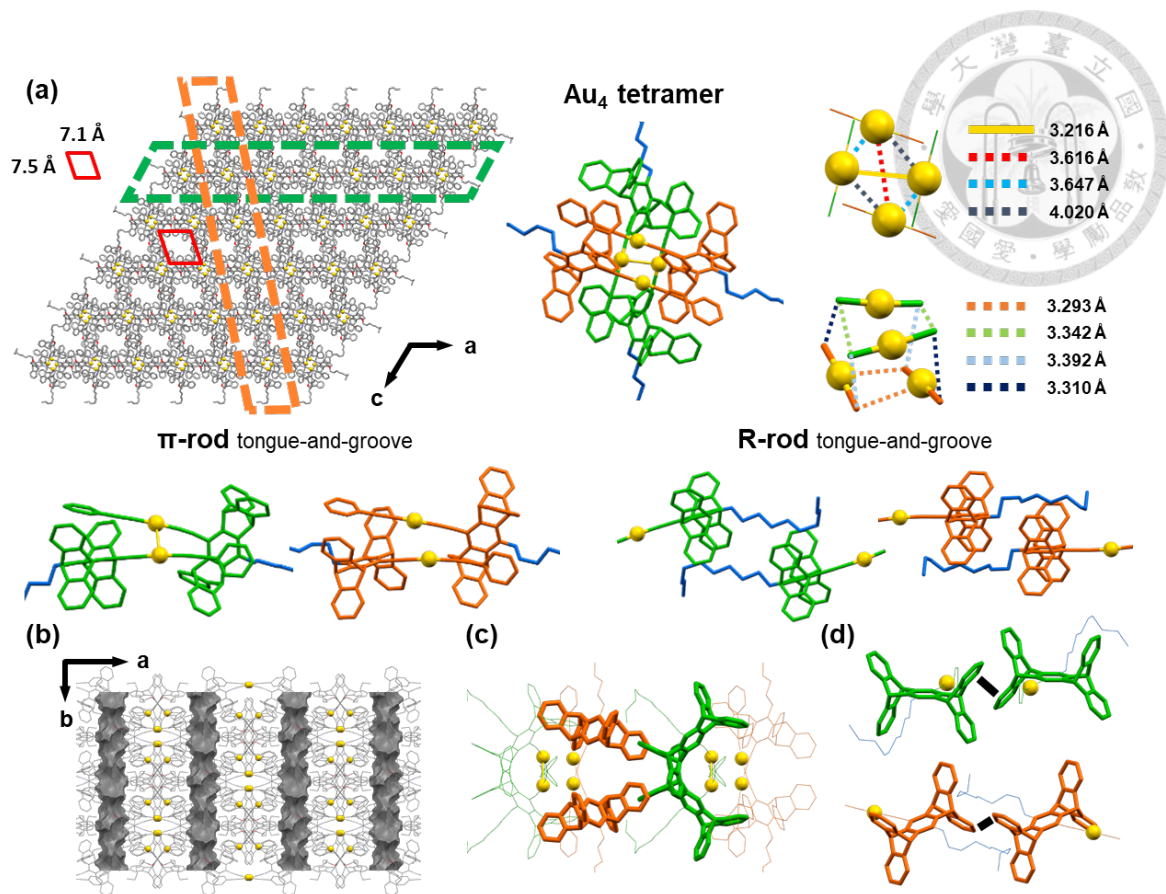


圖 2-6 錯合物 **Ph-C9** 之 (a)PSFs 之結構組成包含 π 型棒卵、 Au_4 四聚體、R 型棒卵，其中綠色虛線框為雙體 A 所建構之樑柱，而橘色虛線框則為雙體 B 所建構之樑柱 (b)一維溶劑通道側面圖 (c)沿 b 軸之五苯莖間 CH- π 作用力及 (d) VV_π 作用力。

此外，由圖 2-7 可得知，相比於 **Ph** 之 R 型棒卵結構，**Ph-C9** 之碳鏈顯現更為扭曲之構形，表示此構造中立體空間之空隙對於 **Ph-C9** 之碳鏈可能已瀕臨極限，因此當碳鏈長度再增長後，晶體排列將有所調整。

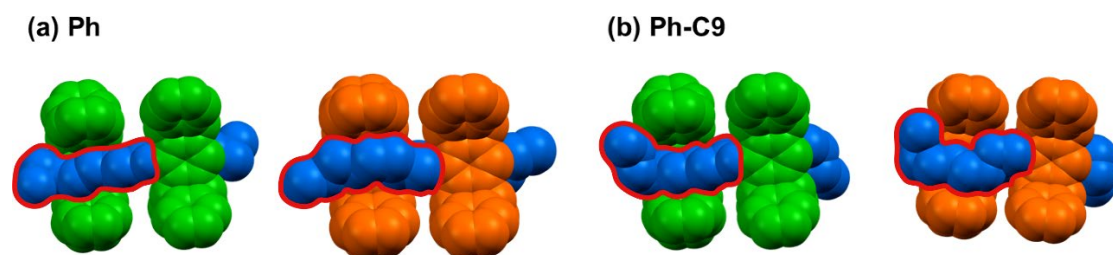


圖 2-7 晶體 (a)**Ph** 及 (b)**Ph-C9** 之 R 型棒卵結構。

Ph-C10 之晶體結構為三斜晶系中之 $P-1$ ，其排列因碳鏈之增長使亂度提升，造成組裝上的錯配 (mismatch)，此論點亦可由其晶體之養成較其餘之錯合物困難推論，經各種溶劑混合系統測試後，僅得以於 DCM/ACN 系統中取得晶體，且需 ACN 以形成溶劑合物 (solvate) 晶體，顯示其自組裝之困難度。其整體排列為親金作用力、CH- π 作用力與碳鏈增長所產生之立體效應競爭後之結果，如圖 2-8 (a) 所示，顯現出較凌亂之排列模式。

對比先前 Ph 及 Ph-C9 所形成之 PSFs，孔洞以 Au₄ 核心作為頂點，觀察 Ph-C10 之組裝，發現原先之孔洞部分被碳鏈所佔據，如圖 2-8 (a) 之紅框所示，而由於其碳鏈不再形成良好之 R 型榫卯結構，由圖 2-8 (d) 可觀察到於雙體 A 間碳鏈無法相互伸入其五苯基之 U 型凹槽，而雙體 B 之間則是以四個雙體 B 為循環相互形成 R 型榫卯，而非先前兩兩成對之結構，因此形成一扭曲之樑柱，並以 ACN 溶劑分子填補殘餘之排列空隙，孔洞比率為 8.1 %，如圖 2-8 (a) 所示。

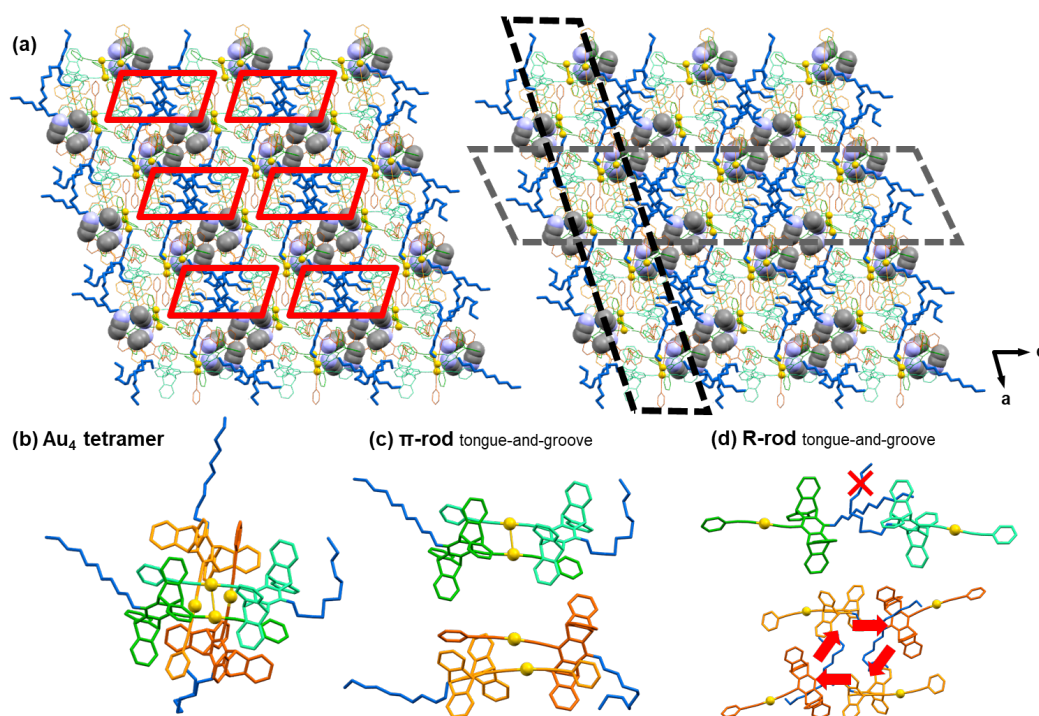


圖 2-8 錯合物 Ph-C10 之 (a) 整體排列，其中紅框為原先孔洞之部分、灰色及黑色虛線框則為其樑柱結構，灰色分子為 ACN 溶劑填補排列空隙 (b) Au₄ 四聚體結構 (c) π 型榫卯結構 (d) 調整後之 R 型榫卯結構。

Ph-C11 之晶體結構為單斜晶系中之 $C2/c$ ，令人驚訝的是，其排列再度形成 PSFs 之結構但具些微差異，如圖 2-9 所示，晶格中包含 Hex 溶劑分子，其孔徑大小為 $7.3 \times 11.3 \text{ \AA}$ ，且孔洞比率 30.3%，為目前文獻中金(I)錯合物所建構之 PSFs 骨架中孔洞比率最大之紀錄。由於碳鏈長度之增加使其自組裝模式進行微調，造成第三元素之 R 型榫卯結構無法被完全遵守，其分子間作用力競爭之結果由圖 2-9 所示，可觀察到於雙體 A 之碳鏈不再伸入彼此之五苯萸之 U 型凹槽，取而代之的是 Hex 溶劑分子於其空隙中，而此 a 軸之樑柱僅利用 VV_{π} 作用力進行連接；反之，雙體 B 仍形成 R 型榫卯結構，但犧牲其 VV_{π} 作用力，進而導致 c 軸孔洞寬度之延長，因此其整體孔洞骨架展現一較鬆散之 PSFs 結構。

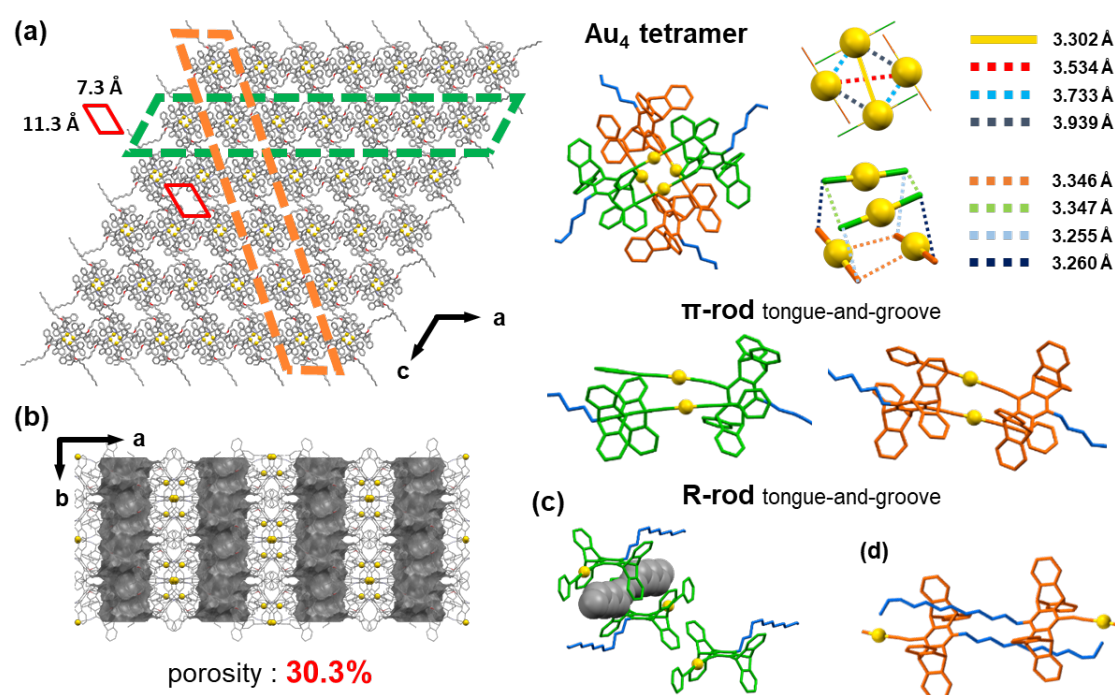


圖 2-9 錯合物 **Ph-C11** 之 (a)PSFs 之結構組成包含 π 型榫卯、 Au_4 四聚體、R 型榫卯，其中綠色虛線框為雙體 A 所建構之樑柱，而橘色虛線框則為雙體 B 所建構之樑柱 (b)一維溶劑通道側面圖 (c)雙體 A 不具 R 型榫卯結構，灰色分子為 Hex 溶劑佔據五苯萸之型 U 型空腔 (d)雙體 B 之 R 型榫卯結構。

此外，透過 DSC 之測定亦可看出 **Ph-C11** 之 PSFs 骨架較為鬆散，由圖 2-10

(a)可得知相比於 **Ph-C9**，**Ph-C11** 之相轉換溫度較低，表示其排列較不緊密而易受環境溫度影響，不過對於 PSFs 領域而言，此相轉換溫度仍為一熱穩定之孔洞骨架^{8, 9, 14}，且 TGA 圖譜如圖 2-10 (b)亦表明其可耐熱性可達大於 300 °C而不產生熱裂解。

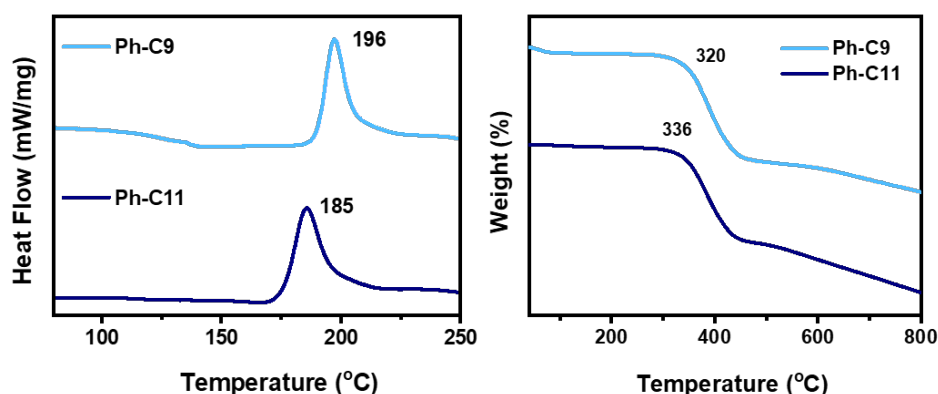


圖 2-10 晶體 **Ph-C9** 與 **Ph-C11** 之 (a)DSC 及 (b)TGA 圖譜。

2.2.1.2 Ph-C5~C7 之晶體結構

當碳鏈長度縮短，**Ph-C5~C7** 轉而以 Au_2 雙體形式存在，三者展現十分類似之排列模式，為單斜晶系中之 $P2_1/c$ ，且晶格中並未包含溶劑分子。親金作用力為此自組裝排列之最大驅動力，並符合第一元素形成 Au_2 雙體之 π 型樺卯結構，其金金距離為 3.245、3.313、3.355 Å 分別對應至 **Ph-C5**、**Ph-C6**、**Ph-C7**，如圖 2-11 所示，然而，相比先前之 π 型樺卯結構，其末端苯環與五苯基中心苯環之夾角較小，為一正交之樺卯如圖 2-12 (a)所示。對於第二與第三元素，我們推論由於碳鏈長度不夠， $\text{CH}-\pi$ 作用力之影響力不足，無法以 R 型樺卯結構進行四聚體之連接，因此自組裝之方式轉而以 Au_2 雙體為主導，整體排列以 **Ph-C6** 為代表如圖 2-12 (b)所示。

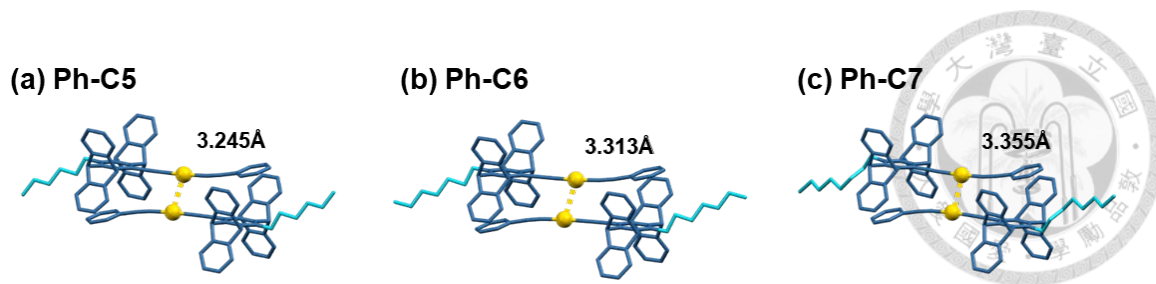


圖 2-11 (a)Ph-C5 (b)Ph-C6 (c)Ph-C7 之 Au_2 雙體 π 型樺卯結構。

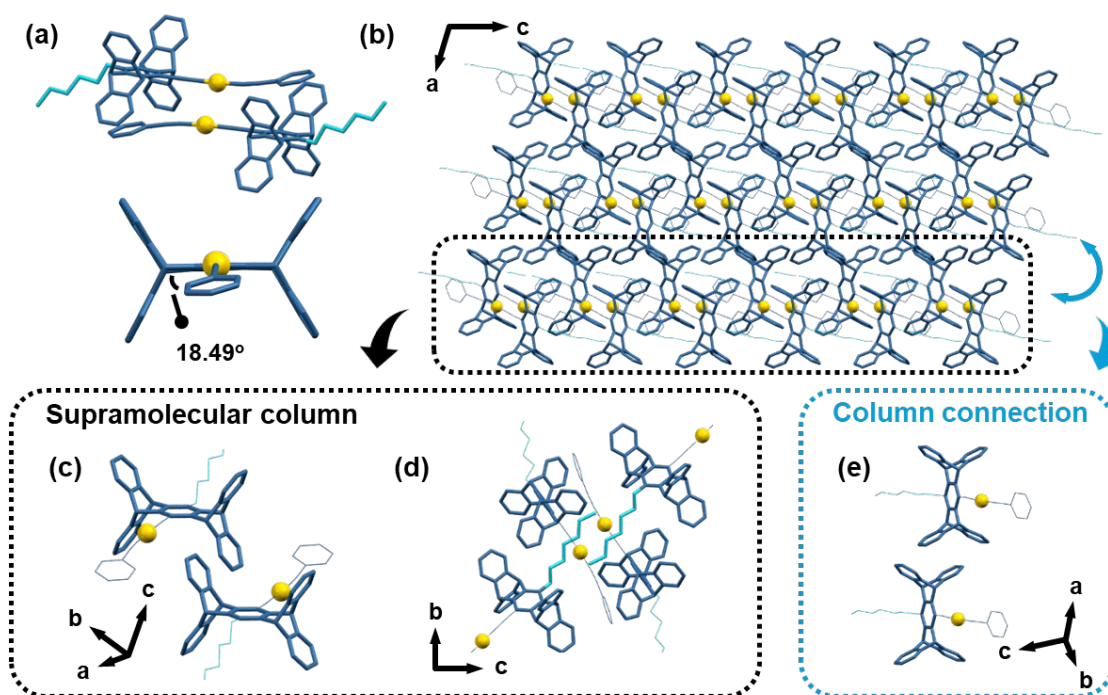


圖 2-12 錯合物 **Ph-C6** 之 (a)正交之樺卯及末端苯環與五苯莖中心苯環之夾角 (b)整體晶體排列 (c)五苯莖間之 UU_π 作用力 (d)碳鏈與五苯莖之翅間之 CH-CH 作用力 (e)超分子柱間之 VV_π 作用力。

其排列方式之細節可由圖 2-12 所示。由於並未存在 R 型樺卯結構，另一五苯莖 U 型凹槽以 UU_π 作用力兩兩連接如圖 2-12 (c)，配合碳鏈與五苯莖之翅產生之 CH-CH 作用力如圖 2-12 (d)，共同組成超分子柱，而超分子柱間則以 VV_π 作用力進行連接，如圖 2-12 (e)所示。

然而，我們推測金(I)錯合物於自組裝之過程中仍傾向形成 Au_4 之四聚體結構，但由於其無法形成穩定之 R 型樺卯結構，因而轉變為其他排列方式。欲解釋其不

穩定 R 型榫卯之成因，可藉由分析 **Ph** 及 **Ph-C9** 此類完整之 PSFs 孔洞骨架中的 R 型榫卯結構，雖然由圖 2-13 以五苯萸 U 型凹槽之角度觀察可發現其榫頭於第三個碳即進入卯眼之凹槽中，且於第七個碳即超出，易聯想為 **Ph-C5~C7** 之碳鏈長度為足夠的，然而，PSFs 的 R 型榫卯結構之碳鏈末端提供些許 CH- π 作用力，亦利用其立體效應填補榫卯結構中之空隙，以形狀吻合穩定此結構，因此，對於 **Ph-C5~C7** 而言，當碳鏈長度減少，降低 CH- π 作用力對分子自組裝之影響力，使其 R 型榫卯之形狀相容性無法滿足以穩定此結構，導致其易鬆脫而崩解，因而轉為以 Au_2 雙體之排列模式。換言之，這些微小之作用力及立體效應皆深刻影響 PSFs 之建構，亦顯現其獨特性。

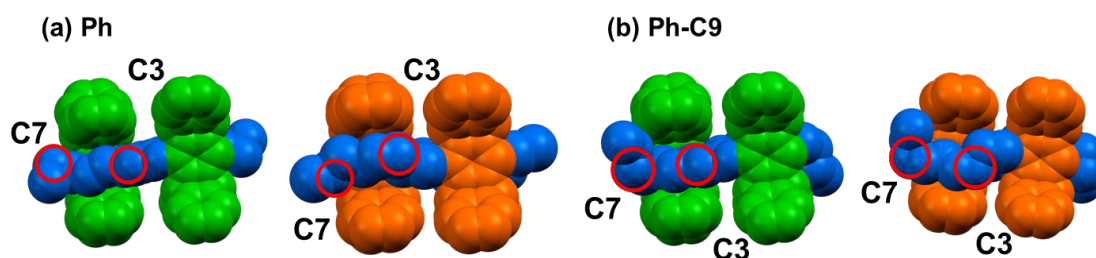


圖 2-13 晶體 (a)Ph (b)Ph-C9 之 R 型榫卯結構之組裝細節。

2.2.1.3 Ph-C12 及 Ph-C16 之晶體結構

當碳鏈長度延伸，**Ph-C12** 及 **Ph-C16** 之排列轉變為以碳鏈為引導之自組裝模式而不再具親金作用力，其晶體為單斜晶系中之 $P2_1/c$ ，且晶格中存在之 DCM 溶劑分子作為填補晶格中之空隙而非先前 PSFs 所建構之一維溶劑通道如圖 2-14 所示，而孔洞比率分別為 8.7 % 及 9.9 %。其碳鏈伸入兩五苯萸之 U 型凹槽，以 CH- π 作用力形成形狀吻合之 R 型榫卯結構，顯現人字形之排列如圖 2-14 所示，此排列為常見之碳鏈-五苯萸主導之組裝模式，由先前發表之晶體結構皆可觀察到此排列方式^{37, 38, 42}，如 1.4.2 節所介紹之 **14-G** 及 **14-B** 之晶體排列。

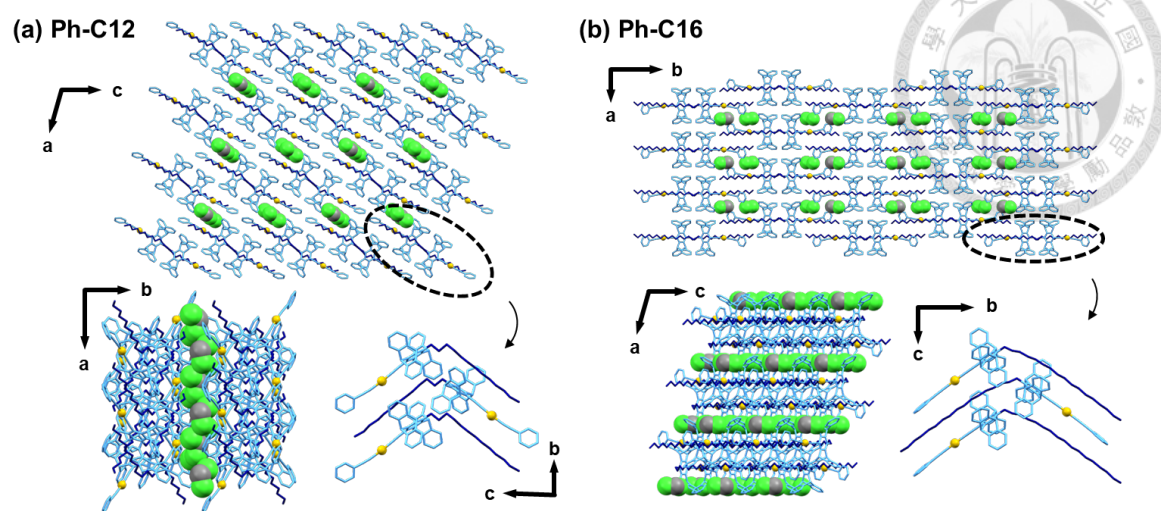


圖 2-14 晶體 (a)Ph-C12 及 (b)Ph-C16 之晶體排列。

此外，**Ph-C12** 及 **Ph-C16** 所表現之排列方式亦間接印證先前提出金(I)錯合物於自組裝過程中傾向形成 Au_4 四聚體之推論。由先前介紹之 **Ph-C10** 及 **Ph-C11** 晶體結構可觀察到錯配之排列，然而儘管錯配對於分子自組裝所帶來之負面效益，仍並不影響其形成 Au_4 四聚體之偏好，將繼續以四聚體進行組裝而非轉為單核之排列形式，表示其四聚體為主導分子自組裝之優先選擇，亦顯示其分子間作用力之競爭結果為 $\text{CH}-\pi$ 作用力無法完全主導 **Ph-C10** 及 **Ph-C11** 之分子自組裝。換言之，於此金(I)錯合物系統中，當碳鏈長度增長至 12 個碳以上後，其所產生之立體效應才得以撼動親金作用力對分子自組裝之影響力，進而主導整體晶體排列方式。

2.2.2 目標錯合物於溶液態之自組裝行為

為了更貼近觀察分子自組裝之過程，我們利用核磁共振光譜法 (Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, NMR) 並藉由改變濃度之方式觀察其變化。

2.2.2.1 一維氫譜訊號之標定

將目標錯合物 **Ph-Cn** 溶於氘代二氯甲烷 (CD_2Cl_2) 配置成 1 mM 濃度之溶液並

量測其氫譜，其訊號可大致分為碳鏈區、橋頭以及苯環區，如圖 2-15 所示，又因苯環區涵蓋五苯莖之翅及末端苯環之訊號，因此將進一步標定其訊號。

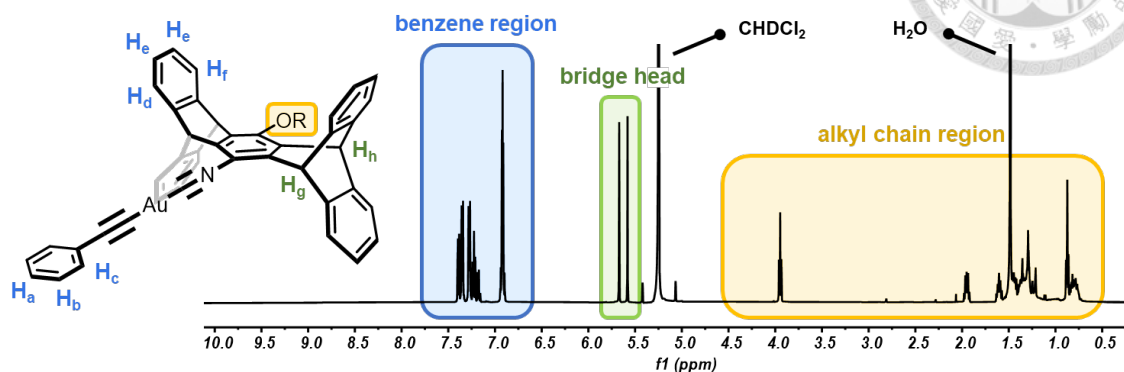


圖 2-15 錯合物 Ph-C9 於 CD_2Cl_2 氘代溶劑之氫譜圖。

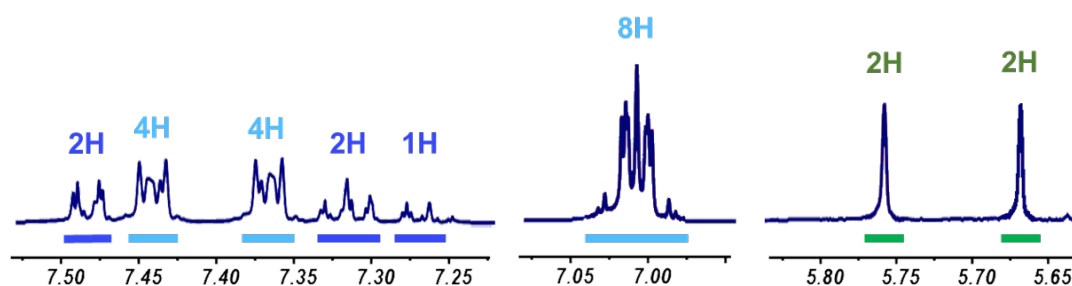


圖 2-16 錯合物 Ph-C9 於五苯莖橋頭及苯環區之氫譜積分值。

由於五苯莖為一對稱之骨架，因此利用訊號峰之積分值可初步將苯環區之訊號分為末端苯環之 H_a (1)、 H_b (2)、 H_c (2) 及五苯莖之翅之 H_d (4)、 H_e (8)、 H_f (4)，括號內為其氫數，如圖 2-16 所示，再透過二維旋轉坐標系奧佛豪瑟增強譜 (two dimensional rotating frame Overhauser enhancement spectroscopy, 2D ROESY)，藉由核奧佛豪瑟效應 (nuclear Overhauser effect, NOE) 量測溶液中之空間資訊：當空間中兩個氫之距離小於 $5 \text{ \AA}$ 時，會產生相對應之訊號峰。首先，於 4.01 ppm 之 OCH_2 之訊號與其中一支橋頭氫產生訊號，可定義出其為靠近碳鏈區之橋頭氫 H_h ，如圖 2-17 之黃色箭頭，反之 H_g 則為靠近金原子之橋頭氫；再來， H_h 與 H_f 於空間中較為接近， H_g 則與 H_d 較為接近，可標定出五苯莖之翅兩側氫的訊號，如圖 2-17 之

綠色箭頭，而圖 2-16 中剩下積分 8 之訊號，為環境相似之 H_e ；最後，積分值可說明氫數為 1 的是 H_a ，又 H_b 之化學環境與 H_a 較接近，因此化學位移亦較相似，而剩下最左邊之訊號即為 H_c 。

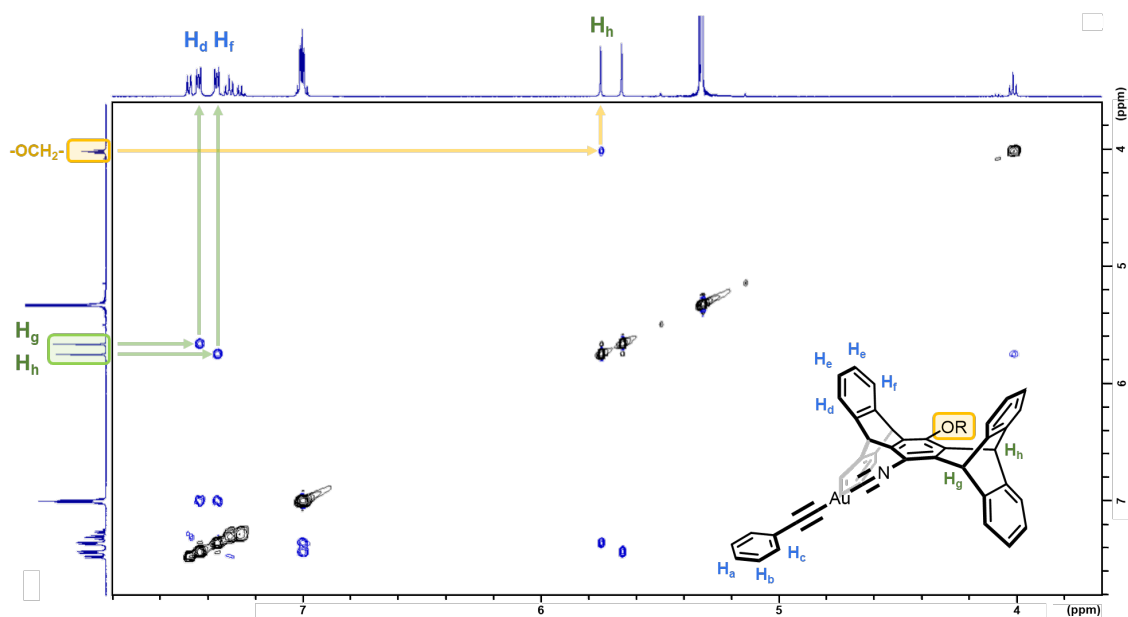


圖 2-17 錯合物 **Ph-C9** 之 2D ROESY 圖譜。

順利定義完氫譜相對應之訊號後，我們逐漸提升分子於溶液之濃度，並發現當濃度上升時，其化學位移將往低場位移 (downfield-shifted)，唯獨 H_a 及 H_b 則些微往高場位移 (upfield-shifted)，且 H_e 訊號峰之分裂也產生變化，以 **Ph-C9** 為代表如圖 2-18 所示，而此現象於各個錯合物中皆可觀察到，表示於不同濃度下，其分子之化學環境有所不同。

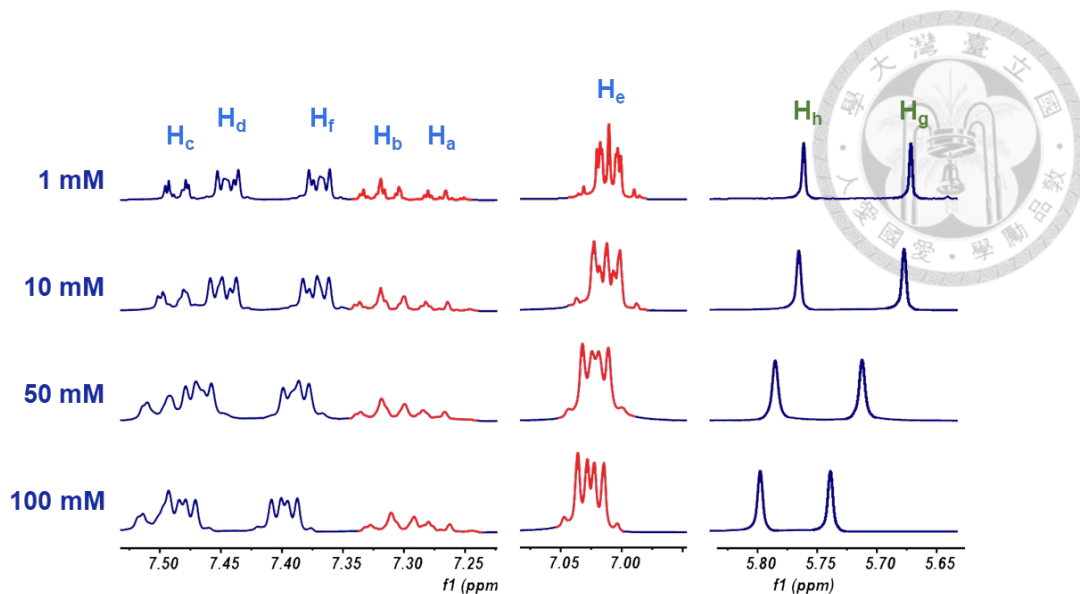
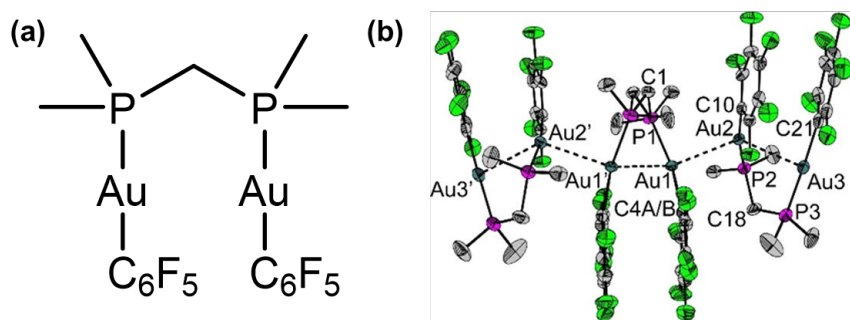


圖 2-18 錯合物 Ph-C9 於五苯基橋頭及苯環區之標定後氫譜及不同濃度之化學位移。

2.2.2.2 二維擴散排序譜 (two dimensional diffusion-ordered spectroscopy, 2D DOSY)

鑒於晶體結構中親金作用力深刻影響分子排列方式，我們合理猜測分子於高濃度溶液中亦受親金作用力影響其自組裝行為。根據文獻之報導，溶液態中之親金作用力亦被廣泛研究^{13,17,43}，其中 Mitzel 教授團隊曾於 2020 年發表一雙核金(I)錯合物 16，透過養晶得到其晶體結構為三聚體，如圖 2-19 所示，並利用 2D DOSY 證明分子於溶液態之聚集可與晶體結構相呼應。



作者將錯合物 **16** 溶於氘代甲苯 (C₇D₈) 中，於不同溫度下以 2D DOSY 量測其擴散係數 (diffusion coefficient)，代入斯托克斯-愛因斯坦方程式 (Stokes Einstein equation) 如式 2-1，可得分子之流體力學半徑 (hydrodynamic radius)，再利用球體體積計算方程式 (式 2-2) 可算出其流體力學體積 (hydrodynamic volume)，並經由常數校正後代入式 2-3 後可得其分子於溶液態之聚集個數。透過上述一系列之計算，由圖 2-20 可得知錯合物 **16** 於高溫 333 K 下為接近單分子之型態，而當降溫至 233 K 後，分子會聚集形成三聚體，因此，作者表明此數據可對應至其晶體結構。

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad (\text{式 2-1})$$

$$V_H = \frac{4}{3}\pi R_H^3 \quad (\text{式 2-2})$$

$$N = \frac{V_H}{0.5(V_{xrd} + V_{vdW})} = \frac{V_H}{488,78 \text{ \AA}^3} \quad (\text{式 2-3})$$

其中 D 為擴散係數、k 為波茲曼常數、T 為溫度 (K)、η 為溶液黏度、R_H 為分子之流體力學半徑、V_H 為分子之流體力學體積、N 為分子聚集數、V_{xrd} 為分子於晶體 XRD 計算所得之結晶體積、V_{vdW} 則為分子之凡得瓦體積。

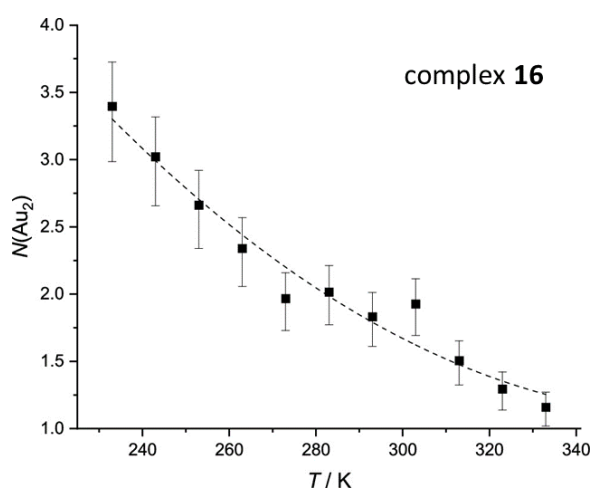


圖 2-20 錯合物 **16** 於不同溫度下計算出之聚集個數圖表。

因此，我們套用類似之量測方式，將 1 mM 及 100 mM 之錯合物 **Ph-Cn** 分別進行 2D DOSY 實驗。由於濃度不同將導致兩支不同樣品之溶液黏度有所改變，無法使用同樣計算方式，因此為了消去此差異，利用 CD₂Cl₂ 溶劑內含有之 DCM 作為內標定物，並將式 2-1 代入分子流體力學半徑及分子量之轉換公式式 2-4，可得擴散係數及分子量之關係式式 2-5，透過測得 DCM 及錯合物 **Ph-Cn** 分別之擴散係數代入式 2-5 經計算後之比值，可初步推算出錯合物 **Ph-Cn** 之分子量，然而由於小分子無法精準估算分子量，因此使用與 DCM 之分子量比值觀察趨勢，又分子於 1 mM 稀薄溶液中為單體結構（此論述將於 2.2.2.3 節印證），故再將 1 mM 與 100 mM 兩者算得之分子量比相除即可得到分子於高濃度溶液中之聚集個數。

$$R_H = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi\rho N_A}} \quad (\text{式 2-4})$$

$$D^3 \propto \frac{1}{M} \quad (\text{式 2-5})$$

其中 M 為分子量、 ρ 為分子於溶液中之空腔密度、 N_A 則為亞佛加厥常數。

量測錯合物 **Ph-Cn** 兩濃度之擴散係數並經由計算可得出分子之聚集數於 100 mM 濃度下約為 1 mM 之兩倍，如表 2-1 及圖 2-21 以 **Ph-C9** 作為代表，表示雙體結構之存在，且增長或縮短碳鏈長度皆得到相似之結果，唯獨於 **Ph-C5** 得到約四倍之測量結果，如表 2-1 所示，暗示可觀察到分子於溶液中具有四聚體之結構，同時，亦印證短碳鏈之錯合物 **Ph-C5~C7** 於分子自組裝之過程有形成四聚體之傾向，而晶體結構所呈現之結果則是礙於 R 型樺卯結構之形狀不相容。

表 2-1 目標錯合物 **Ph-Cn** 於不同濃度下之聚集數計算。

錯合物	濃度	擴散係數 $D_{\text{Ph-Cn}}/D_{\text{DCM}}$	D 比值	分子量比值 $M_{\text{Ph-Cn}}/M_{\text{DCM}}$	聚集數
Ph-C5	1 mM	$\frac{4.35 \times 10^{-9}}{6.79 \times 10^{-9}}$	1.56	3.80	3.62
	100 mM	$\frac{1.58 \times 10^{-9}}{4.36 \times 10^{-9}}$	2.39	13.74	
Ph-C7	1 mM	$\frac{1.06 \times 10^{-9}}{3.66 \times 10^{-9}}$	3.45	41.37	2.48
	100 mM	$\frac{6.78 \times 10^{-10}}{3.18 \times 10^{-9}}$	4.68	102.75	
Ph	1 mM	$\frac{4.39 \times 10^{-9}}{7.21 \times 10^{-9}}$	1.64	4.42	2.28
	100 mM	$\frac{2.16 \times 10^{-9}}{4.66 \times 10^{-9}}$	2.16	10.07	
Ph-C9	1 mM	$\frac{1.06 \times 10^{-9}}{2.40 \times 10^{-9}}$	2.26	11.66	1.63
	100 mM	$\frac{1.58 \times 10^{-9}}{4.22 \times 10^{-9}}$	2.67	19.01	
Ph-C11	1 mM	$\frac{1.61 \times 10^{-9}}{4.25 \times 10^{-9}}$	2.64	18.44	2.24
	100 mM	$\frac{9.45 \times 10^{-10}}{3.27 \times 10^{-9}}$	3.46	41.29	

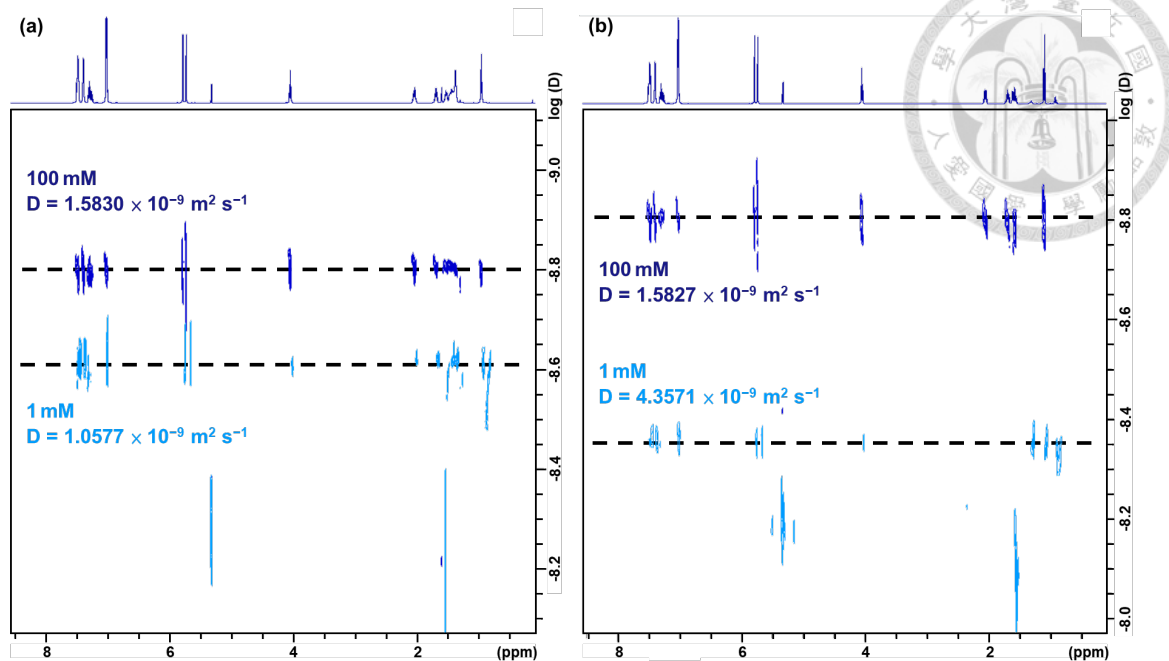


圖 2-21 錯合物 (a)Ph-C9 (b)Ph-C5 於 1 mM 及 100 mM 溶液之 2D DOSY 圖譜。

此外，對於錯合物 **Ph-C9** 此類於晶體結構中呈現四聚體排列，卻於溶液中無法觀測到同為四聚體之結構，推測為碳鏈長度增加因而提升分子於溶液中之亂度，導致其較易於雙體及四聚體間快速交換，造成量測數據之偏差；換言之，我們推論四聚體亦存在於高濃度之錯合物 **Ph-C9** 或其他長度中，然而因處於快速交換之過程，無法輕易被量測，而 **Ph-C5** 由於碳鏈較短，較不影響分子之自由度，因此可測量到四聚體之數據。

2.2.2.3 一維選擇性核奧佛豪瑟譜 (one dimensional selective nuclear Overhauser effect spectroscopy, 1D selective NOESY)

由上述實驗可證明分子之聚集行為，而為了進一步驗證分子於溶液態自組裝之結構可與晶體結構中呈現親金作用力所引導之 π 型棒卵結構相呼應，根據先前所觀察到之變化，我們採用 1D selective NOESY 探測其環境之改變，可選擇性激發其特定的氫 (於譜中為負相)而使另一個氫產生一正相訊號峰。將錯合物 **Ph-Cn**

於濃度為 100 mM 時選擇激發往高場位移之 H_a 及 H_b ，發現於 H_d 及 H_e 產生一正向之訊號峰，如圖 2-22 所示，且反之激發 H_d 及 H_e 亦可於 H_a 及 H_b 觀察到一微弱之正向訊號峰，觀察錯合物 **Ph-Cn** 之分子結構， H_a 、 H_b 及 H_d 、 H_e 無法於單分子情況下距離小於 5 Å，表示其為分子間自組裝所產生之訊號。

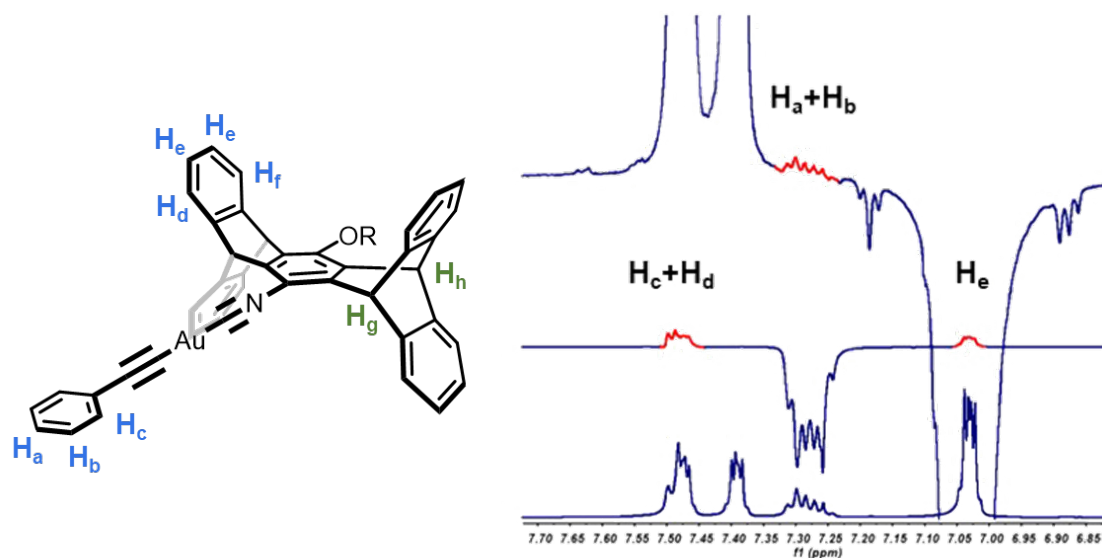


圖 2-22 錯合物 **Ph-C9** 於 100 mM 濃度下之 1D selective NOESY 圖譜。

又因於 H_f 並未觀察到相對應之訊號，可印證此自組裝模式可類比於晶體結構中以親金作用力所引導之 π 型樺卯結構。 H_a 、 H_b 及 H_d 、 H_e 所產生之相對應訊號峰表示末端苯環與五苯萸之 U 型凹槽距離十分接近，其組裝之可能性有三種：末端苯環由上、左、右放入五苯萸之 U 型凹槽中，其示意圖如圖 2-23 (a) 所示。若由上方插入五苯萸之 U 型凹槽時，對於 H_d 及 H_f 而言應為對稱而同時產生訊號抑或是同時無訊號；若由左方放入五苯萸之 U 型凹槽時， H_d 會優先於 H_f 產生訊號；反之，由右方則 H_f 會優先於 H_d ，因此，圖 2-22 顯示缺少 H_f 之訊號表示其為由左方放入五苯萸之 U 型凹槽中，類似於晶體結構中之 π 型樺卯結構，如圖 2-23 (b) 所示，而先前所觀察到往高場位移之 H_a 及 H_b ，即由於其靠近五苯萸之翅的苯環區之側邊，造成其化學位移之變化，且 H_e 訊號峰之分裂變化也同為此因素。

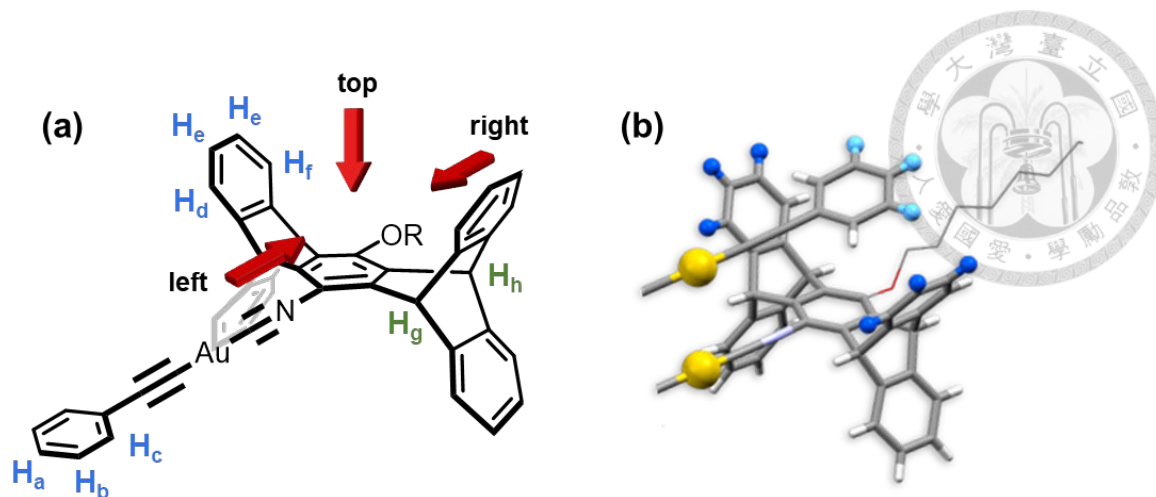


圖 2-23 (a)末端苯環伸入五苯萘 U 型凹槽之三種方向 (b)錯合物 **Ph-Cn** 於溶液態可類比於晶體中 π 型棒卵結構。

此外，由於不同碳鏈長度之錯合物 **Ph-Cn** 皆可觀察到此現象，可簡單由其於 100 mM 下之氫譜觀察到 H_e 皆為變化後之分裂訊號如圖 2-24 所示，表示 π 型棒卵之組裝模式不受碳鏈影響，亦強調親金作用力及形狀之相容性對於分子排列之重要性；反之，由先前圖 2-17 之 2D ROESY 圖譜得知錯合物 **Ph-Cn** 於 1 mM 溶液中無 NOE 訊號，表示分子於低濃度下為單分子型態。

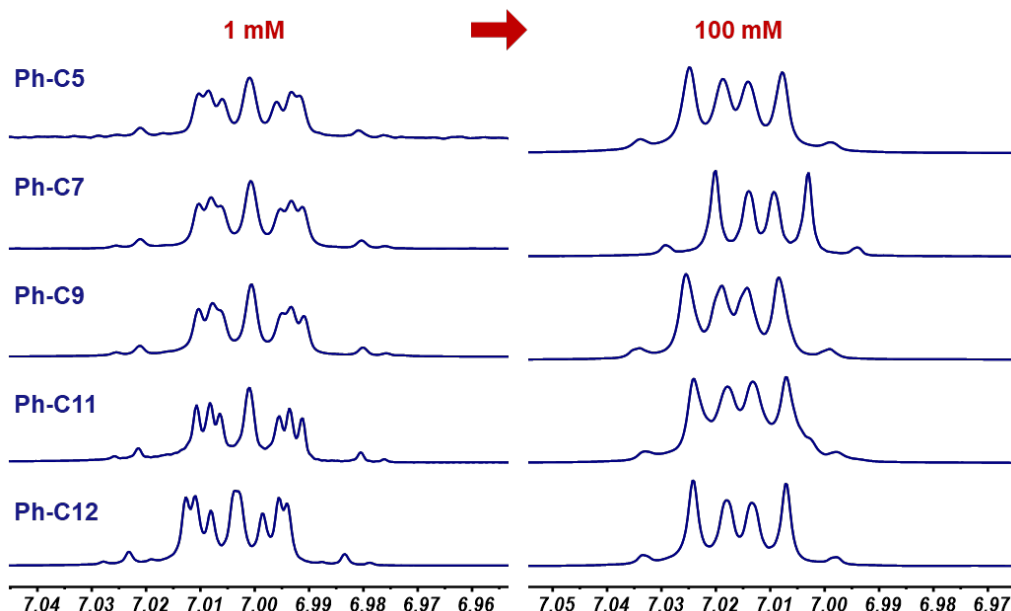


圖 2-24 錯合物 **Ph-Cn** 於 1 mM 及 100 mM 下 H_e 訊號峰之分裂。



2.3 目標錯合物之放光性質

鑒於 **Ph** 之晶體展現獨特之刺激響應行為，我們同樣也觀察改變碳鏈長度如何影響其放光性質，以下將進行討論。

2.3.1 目標錯合物於溶液態之光物理性質

透過溶液態光物理性質之測量，可瞭解目標錯合物之基本放光行為。將錯合物 **Ph-Cn** 以四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 溶劑配置成 1×10^{-5} M 濃度之稀薄溶液，量測其吸收光譜可得圖 2-25，可以看出其光譜形狀及波峰十分類似，表示不同碳鏈長度對於單分子放光性質並無影響，其主要吸收峰位於 277、293 及 310 nm，可藉由先前 **Ph** 之理論計算得知其吸收主要為苯乙炔放光團所貢獻之 IL 及混合金原子之 LMCT，即苯乙炔之 $\pi-\pi^*$ 電子躍遷。

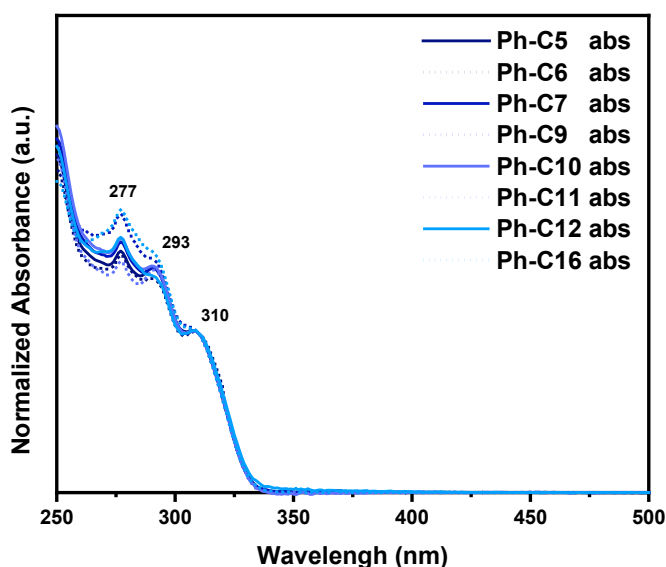


圖 2-25 錯合物 **Ph-Cn** 於稀薄溶液中之吸收光譜。

將 1×10^{-5} M 濃度之錯合物 **Ph-Cn** 稀薄溶液經過除氧處理後進行激發、放光及量子產率之測量，如表 2-2 及圖 2-26 所示，亦無觀察到鏈長效應，其主要放光波長為 422 及 465 nm 之藍色放光，同為 IL 及 LMCT 之貢獻。

表 2-2 目標錯合物 **Ph-Cn** 於 THF 稀薄溶液中之光物理性質。

錯合物	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ_{em} (%)
Ph-C5	311	465 (423)	1.5
Ph-C6	311	466 (422)	2.1
Ph-C7	310	466 (422)	2.2
Ph-C9	311	466 (423)	2.2
Ph-C10	311	464 (422)	2.1
Ph-C11	310	465 (422)	1.7
Ph-C12	310	467 (422)	2.0
Ph-C16	311	466 (422)	1.9

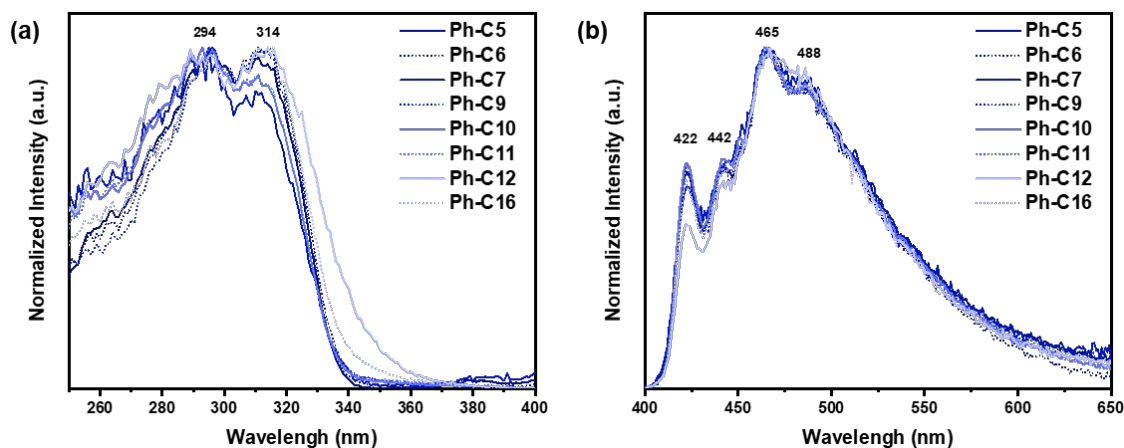


圖 2-26 錯合物 **Ph-Cn** 於 THF 稀薄溶液中之 (a)激發 ($\lambda_{\text{em}} = 466$ nm)及 (b)放光光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm)。

2.3.2 目標錯合物於固態之光物理性質

測量目標錯合物之晶體之放光光譜，發現不同結構具不同放光行為，如表 2-3 及圖 2-28 所示，其主要放光波長為 424 及 466 nm 之藍色放光，皆類似於分子於稀薄溶液中之放光性質，表示其放光機制仍為 IL 及 LMCT 所貢獻；其激發波長

較溶液態之吸收光譜紅移約 40 nm，代表分子於基態之電子耦合，為分子間作用力所造成之影響；而其放光量子產率較溶液態更強，於雙核及四核金之晶體 **Ph-C5~C11** 可歸因於分子間存在親金作用力，可增強放光量子產率，特別的是，晶體 **Ph-C12** 及 **Ph-C16** 不具任何親金作用力，卻具極高之放光量子產率，同時也使其放光光譜之特徵峰較為明顯而非其於較寬化之光譜如圖 2-28 所示，我們推論為 π 型樺卯結構之影響。

表 2-3 晶體 **Ph-Cn** 之光物理性質。

晶體	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ_{em} (%)
Ph-C5	357	466 (442)	17
Ph-C6	346	464 (441)	10
Ph-C7	340	467 (425)	10
Ph-C9	346	465 (442)	14
Ph-C10	355	466 (441)	10
Ph-C11	345	464 (442)	9
Ph-C12	340	467 (424)	66
Ph-C16	347	469 (426)	64

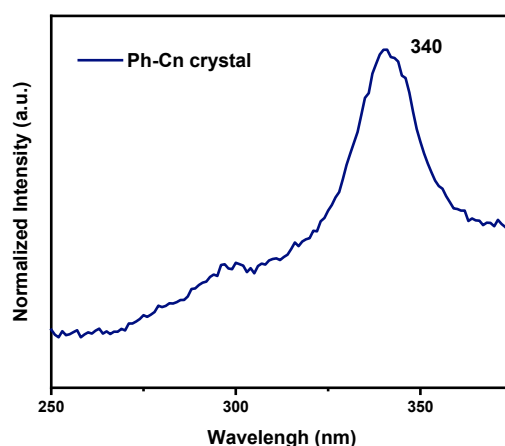


圖 2-27 晶體 **Ph-Cn** 之激發光譜 ($\lambda_{\text{em}} = 466$ nm)。

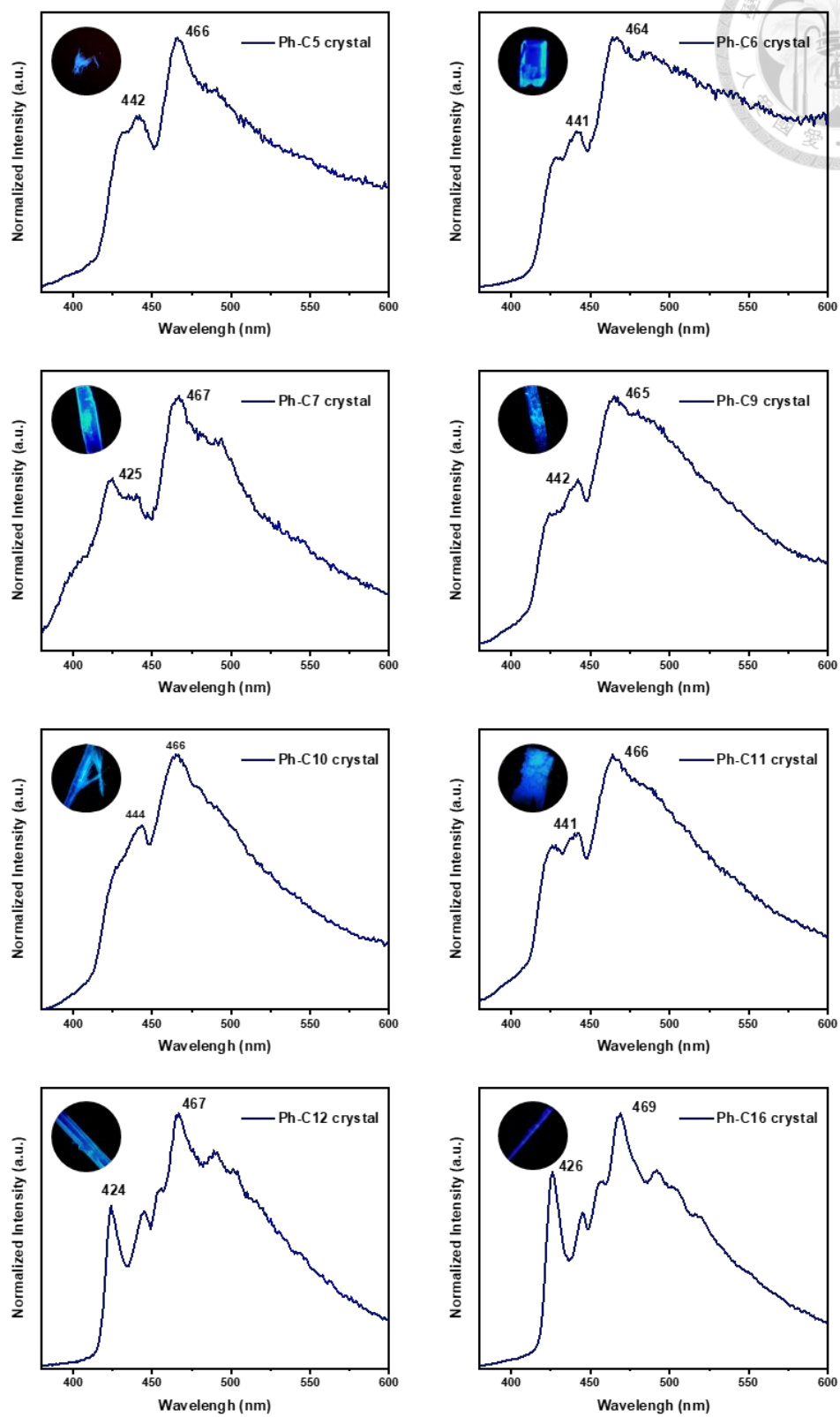


圖 2-28 晶體 Ph-Cn 之放光光譜及照片 ($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$)。

由於晶體 **Ph-C5~C11** 皆具有 π 型棒卵結構，我們推測此結構對放光量子產率產生負面之影響。根據先前 **Ph** 晶體之理論計算結果如圖 2-29 可以得知，主要放光團會於 π 型棒卵之雙體之其中一側，且 π 型棒卵亦會產生去離域化 (delocalize) 之現象，而 **Ph/pMDMA** 之電荷轉移較為集中，造成較高之放光量子產率。因此，對於 **Ph-C12** 及 **Ph-C16** 而言，其單體即為一發光團，不需作為雙體僅有一側放光，且其發光團周圍並無苯環造成去離域化之現象，造成較高之量子產率。

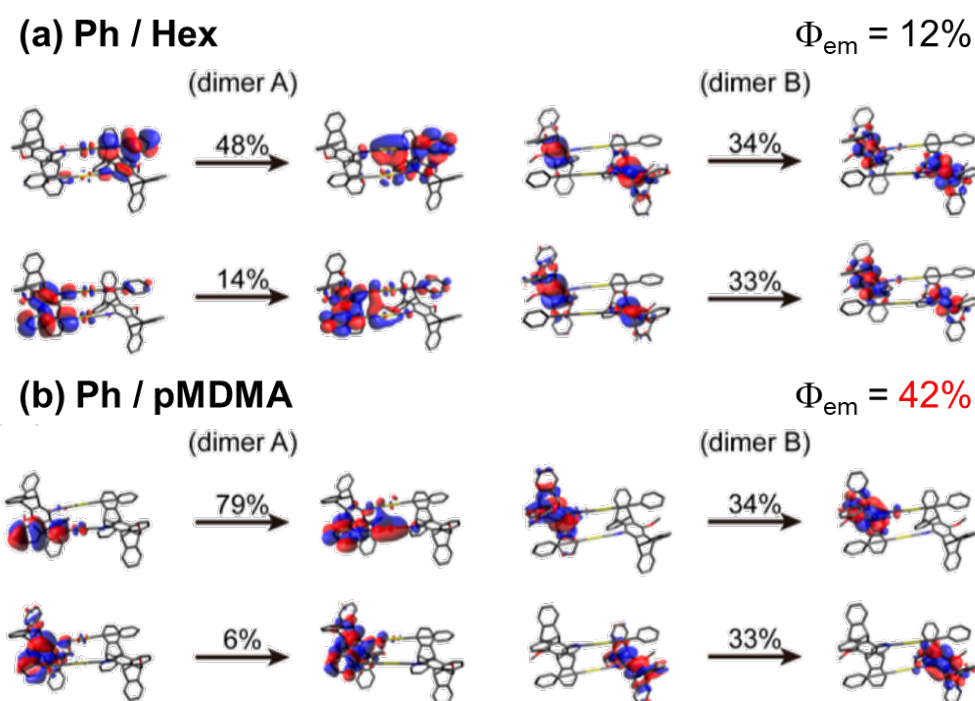


圖 2-29 (a)Ph/Hex (b)Ph/pMDMA 晶體之理論計算。⁴⁰

2.3.3 目標錯合物之刺激響應性質

2.3.3.1 目標錯合物之力致放光變色

將 **Ph-Cn** 之製備粉末經由刮勺研磨後，可從原先之藍色放光紅移至約 $\lambda_{em} = 530 \text{ nm}$ 綠色放光，並可藉由薰上 DCM 溶劑回覆至初始之藍色放光，如圖 2-30 所示，為一可逆行為，且於各個鏈長皆可觀察到此現象。根據先前 **Ph** 晶體之 PXRD

可得知，研磨後之綠色放光固體形成一寬峰，如圖 2-31 所示，為非晶相 (amorphous) 之粉末，而薰致 DCM 溶劑後之 PXRD 圖譜則可觀察到些許繞射峰，為再結晶 (recrystallization) 之過程，其放光之紅移為研磨所導致金金距離縮短進而增強親金作用力。此外，由於所有 **Ph-Cn** 之晶體皆展現此行為，表示此力致放光變色之性質不受初始晶體排列所影響。

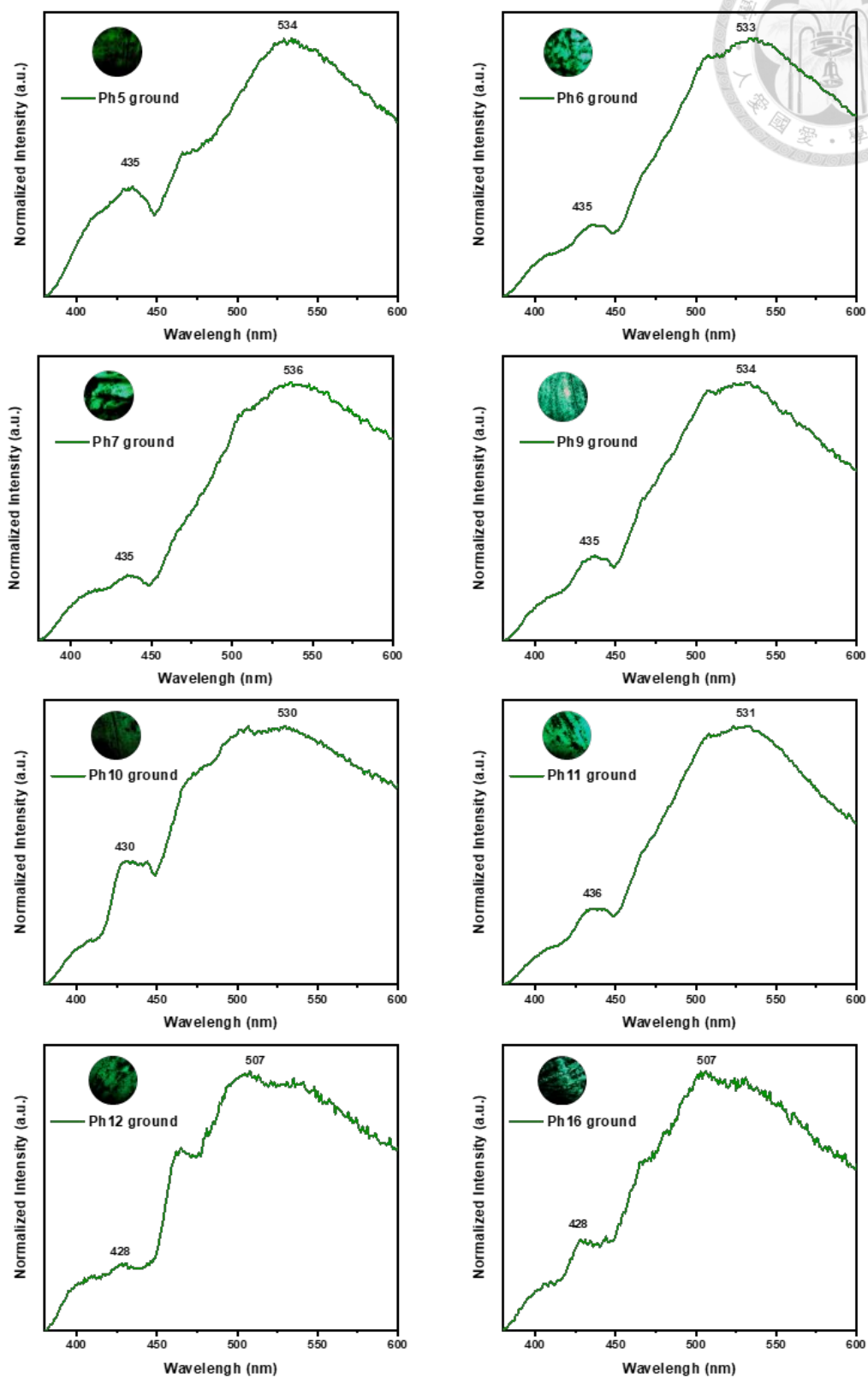


圖 2-30 錯合物 Ph-Cn 製備粉末之力致放光變色光譜及照片 ($\lambda_{ex} = 310$ nm)。

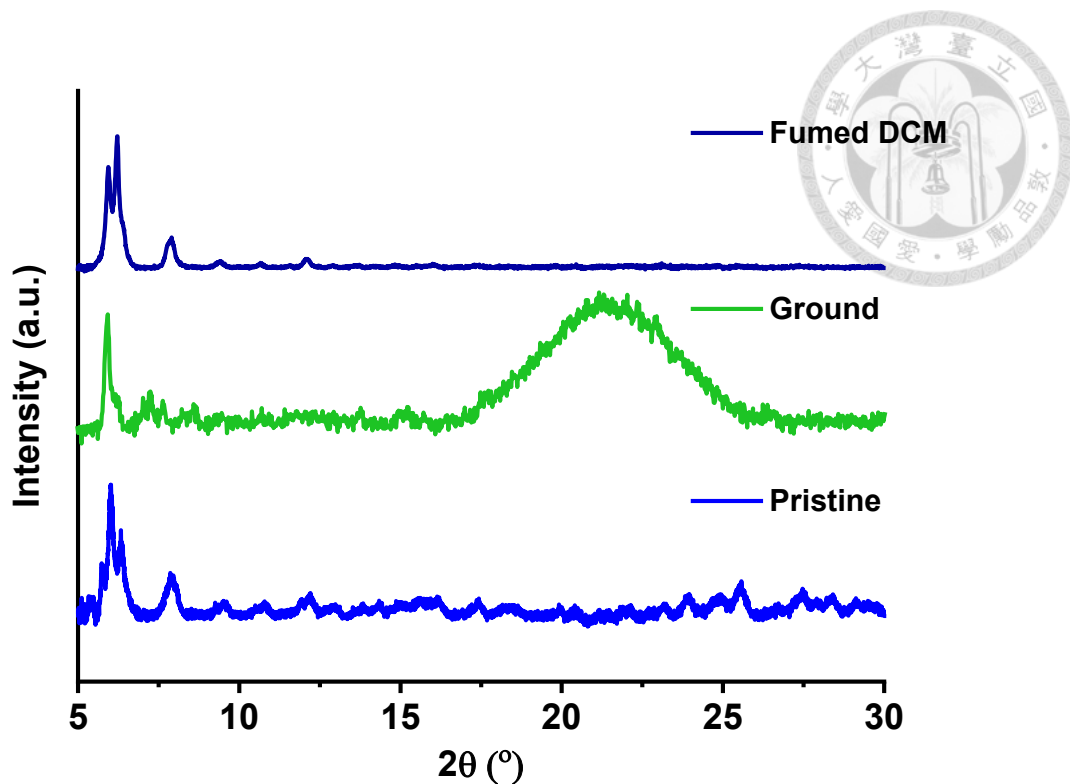


圖 2-31 Ph 研磨前後及薰致 DCM 後之 PXRD 圖譜。⁴⁰

2.3.3.2 目標錯合物之光致放光變色

將晶體 **Ph-Cn** 置於顯微鏡下以 340-390 nm 之強光照射，可觀察到僅 **Ph-C9~C11** 會產生由藍色放光逐漸紅移至綠、黃、橘、最終為紅色之光致放光變色行為，如圖 2-32 所示，表示此性質與晶體結構中是否具有四核金結構呈高度相關性，而其成因可根據 **Ph** 晶體於 1.4.3 節所述之拉曼光譜說明，於照光後使金金距離縮短，產生永久性激發態親金作用力，造成發光團由 IL、LMCT、轉變成 MC 放光而使放光紅移。

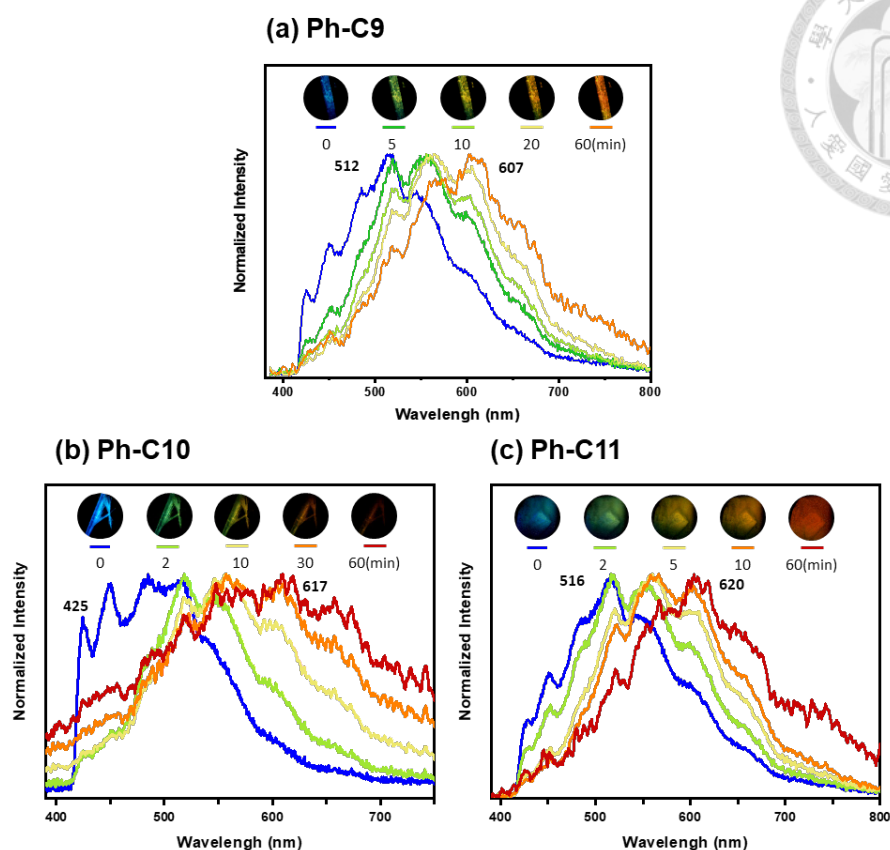


圖 2-32 晶體 Ph-C9~C11 之光致放光變色光譜及照片 ($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$)。

而 Ph-C5~C7 之晶體經照光後，僅於晶體外側產生些微紅移至 $\lambda_{\text{em}} = 487 \text{ nm}$ 之綠色放光，由放光光譜可得知其藍色放光減少而紅移之綠色放光則些微增加，如圖 2-33 所示，由於其僅具一組親金作用力，且金金距離亦比四核金中雙體 A 長，因此展現出極弱之光致放光變色反應性。

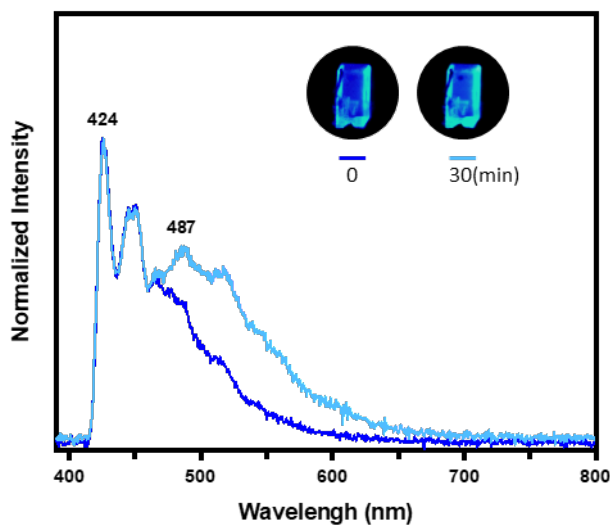


圖 2-33 晶體 Ph-C5~C7 之光致放光變色光譜及照片 ($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$)。

然而，Ph-C5~C7 之粉末經由照光後，會產生類似四核金之由藍色放光逐漸轉變為綠、黃、橘、紅之光致放光變色行為，如圖 2-34 所示，表示其粉末態之細小結晶中存在四聚體之結構，亦再度證明短碳鏈之錯合物 Ph-C5~C7 有分子自組裝形成四聚體之傾向。

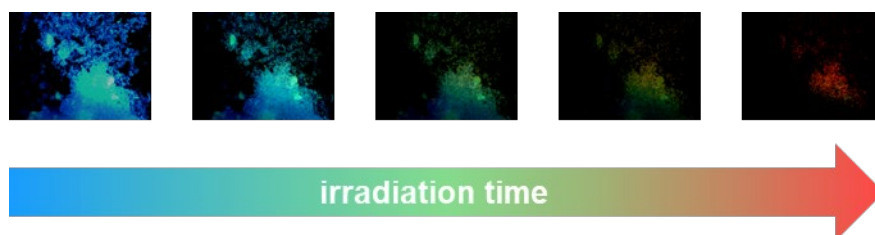


圖 2-34 Ph-C5~C7 粉末態之光致放光變色照片。

較令人驚訝的是，**Ph-C12** 及 **Ph-C16** 之晶體儘管不具任何親金作用力，除提供極高之放光量子產率外，亦展現出光致放光變色之性質。晶體於照光後由藍色放光紅移至 $\lambda_{em} = 509\text{ nm}$ 之綠色放光，如圖 2-35 所示，而此行為亦可發現於晶體在真空下進行加熱，會在表層同樣也產生綠色之放光，推測此光致放光變色之行為可能為照光所產生之熱能造成分子構形改變，使得分子於基態下穩定性較差使能隙減小，造成放光團改變而使放光紅移。而其粉末態展現與晶體類似之行為，表示其分子於固態排列過程中受長碳鏈之影響甚大。

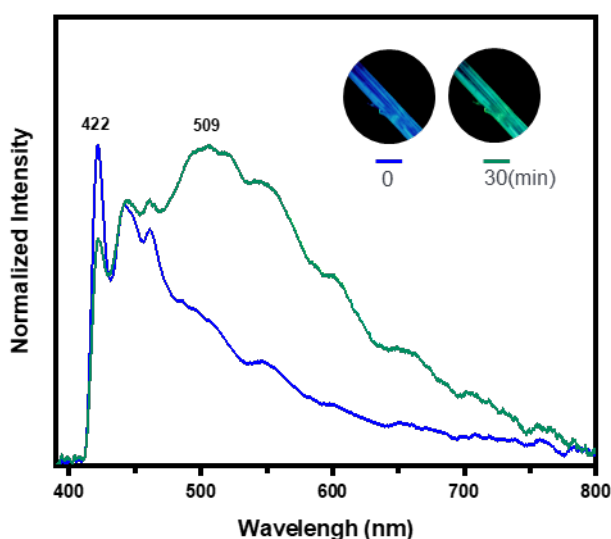


圖 2-35 晶體 **Ph-C12** 及 **Ph-C16** 之光致放光變色光譜及照片 ($\lambda_{ex} = 310\text{ nm}$)。

2.3.3.3 目標錯合物之薰致放光變色

將 **Ph-Cn** 之晶體薰致 pMDMA 後，觀察到僅 **Ph-C9** 及 **Ph-C11** 會產生由藍色放光紅移至 $\lambda_{em} = 500\text{ nm}$ 之青色放光，且放光量子產率大幅上升，如圖 2-36 所示，表示此行為與 PSFs 中一維溶劑通道呈高度相關性，當薰致 pMDMA 後，其會作為客體進入通道中，又根據先前 1.4.3 節所敘述及 2.3.2 節之圖 2-29 所提到理論計算之結果，客體之引入亦會造成分子構形些微變動，使放光來源偏向 LMCT 之放光機制導致放光紅移；而放光量子產率之提升則可歸因於客體分子之引入可有效屏蔽氧氣造成之放光淬滅。

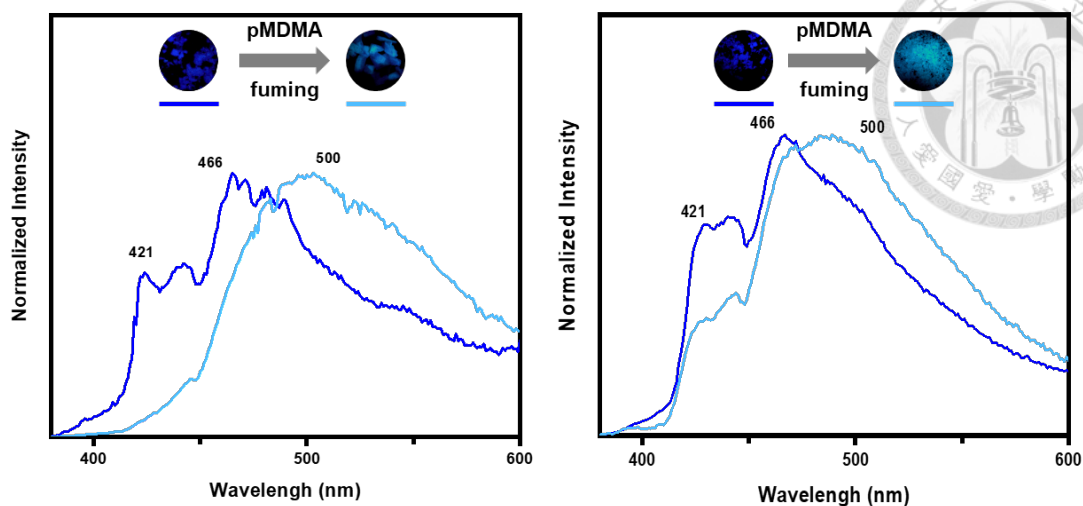


圖 2-36 晶體 Ph-C9 及 Ph-C11 之薰致放光變色光譜及照片 ($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$)。

對於其餘沒有一維溶劑通道之晶體，薰致 pMDMA 後並不會對其產生刺激響應行為，仍維持藍色之放光，以 Ph-C10 為代表如圖 2-37 所示。

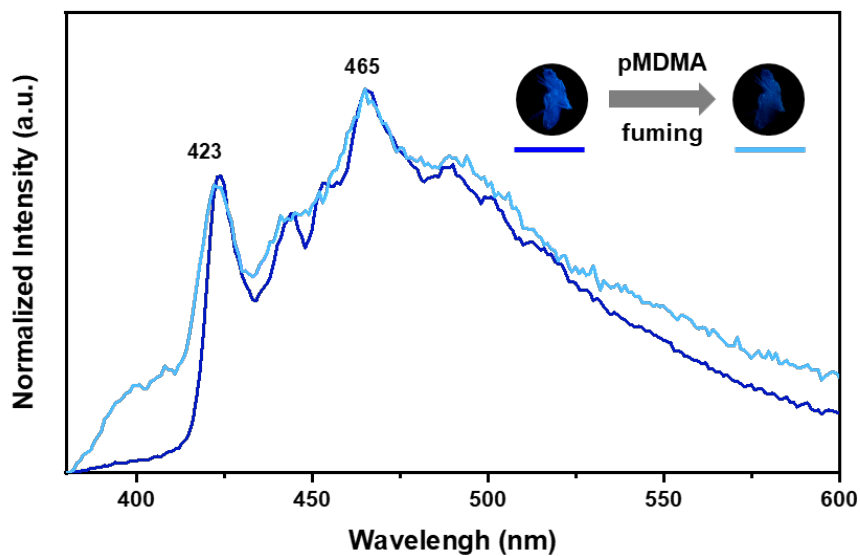


圖 2-37 晶體 Ph-C10 之薰致放光變色光譜及照片 ($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$)。

第三章 結論



我們成功合成一系列不同碳鏈長度之金(I)錯合物 **Ph-Cn**，並順利取得各個鏈長錯合物之晶體。透過分析其晶體排列，我們更深入了解 **Ph** 分子形成 PSFs 之自組裝模式，定義出影響其自組裝之三大主要因素：親金作用力所引導之 π 型樺卯結構、具四核金之四聚體結構、以及碳鏈所引導之 R 型樺卯結構，且三者皆具良好之形狀相容性。根據晶體結構，歸納出僅碳鏈長度為 8 或 9 才得以建構出完整無缺陷之 PSFs 孔洞骨架，而 **Ph-C11** 之晶體儘管存在錯配於其排列中，仍形成 PSFs 結構，且維持良好之熱穩定性，並以 30.3 %之孔洞比率作為金(I)錯合物孔洞晶體系統中比例最高之實例。

此外，透過一系列 NMR 光譜測定，我們得以進一步探測分子自組裝之過程，並以 NOE 之訊號確認 π 型樺卯結構存在於高濃度之溶液中，表示親金作用力對於分子之排列有很強的影響力，又利用 2D DOSY 測量並計算分子之聚集個數，得出四聚體結構亦存在於短碳鏈金(I)錯合物中，說明分子形成四聚體之傾向。因此，藉由上述實驗數據，推論分子於自組裝之過程中會偏好以親金作用力為主導所形成之四聚體結構，然而，晶體之形成需要考慮立體效應等因素之影響，因此當增減碳鏈長度後，由於 R 型樺卯結構不再合適，親金作用力以及碳鏈所帶來之立體效應與亂度之相對強度將扮演重要之角色，而兩影響力相互競爭之結果決定最終晶體排列之模式。

最後，研究晶體 **Ph-Cn** 之刺激響應性質，發現光致及薰致放光變色之行為與晶體結構具高度相關性，其中前者需仰賴四核金結構以縮短金金距離產生永久性激發態親金作用力，而後者則需具備一維溶劑通道以引入客體分子。綜合以上，由於晶體結構及刺激響應行為之關聯性，並根據改變碳鏈長度之方式以及溶液態 NMR 之測量所得知對於分子自組裝深入之了解，故調控碳鏈長度可提供設計刺激響應材料一新穎之策略。

第四章 實驗部分



4.1 實驗藥品及溶劑

有機合成所使用之藥品的物理性質與廠牌如附表所示；溶劑為試藥級或高效率液相層析儀 (HPLC) 級的溶劑；光譜測量皆是以高效率液相層析儀 (HPLC) 級的溶劑。其中，無水四氫呋喃試劑是以 LC Technology Solution Inc. 公司所製造的 SPBT-103 有機溶劑純化系統 (Solvent Purification System) 串聯 SP-505 管柱進行純化，純化後溶劑含水量少於 5 ppm。

表 4-1 實驗藥品。

編號	藥品名稱	化學式	分子量	熔點/沸點* (°C)	廠牌
1	Anthracene (蒽)	C ₁₄ H ₁₀	178.23	215~218	Ac
2	<i>p</i> -Benzoquinone (對苯醌)	C ₆ H ₄ O ₂	108.09	113~115	T
3	<i>p</i> -Chloranil (四氯對苯醌)	C ₆ Cl ₄ O ₂	245.88	290-293	Ald
4	Hydroxylamine hydrochloride (鹽酸羥胺)	HONH ₂ ·HCl	69.49	151	Ac
5	Hydrochloric acid (37% solution) (鹽酸)	HCl	69.49	151	Ac
6	Palladium on activated carbon (鈀碳催化劑)	Pd/C	106.42	---	Ac
7	Hydrazine anhydrate (64-65%) (聯胺)	N ₂ H ₄ ·H ₂ O	50.06	120*	Ac
8	1-Bromopentane (溴戊烷)	C ₅ H ₁₁ Br	151.05	129	Ac
9	1-Bromohexane (溴己烷)	C ₆ H ₁₃ Br	165.08	156	Alf
10	1-Bromoheptane (溴庚烷)	C ₇ H ₁₅ Br	179.10	180*	Ald
11	1-Bromononane (溴壬烷)	C ₉ H ₁₉ Br	207.15	201*	Ac
12	1-Bromodecane (溴癸烷)	C ₁₀ H ₂₁ Br	221.18	238*	Ac

13	1-Bromoundecane (溴十一烷)	C ₁₁ H ₂₃ Br	235.20	137-138**	Ald
14	1-Bromododecane (溴十二烷)	C ₁₂ H ₂₅ Br	249.23	276	Ac
15	1,16-dibromohexadecane (溴十六烷)	C ₁₆ H ₃₃ Br	305.33	336*	Ac
16	Sodium Hydride, 60% in mineral oil (氫化鈉)	NaH	23.99	300	Ald
17	Formic acid (甲酸)	CH ₂ O ₂	46.03	100*	F
18	Acetic anhydride (乙酸酐)	C ₄ H ₆ O ₃	102.09	140*	E
19	Phosphoryl chloride (三氯氧磷)	POCl ₃	153.33	105.8	R
20	Triethylamine (三乙胺)	C ₆ H ₁₅ N	101.19	89.7	T
21	Potassium gold(III) chloride (氯金酸鉀)	KAuCl ₄	377.88	300	Ac
22	Dimethyl sulfide (二甲硫醚)	C ₂ H ₆ S	62.13	35~41	Ac
23	<i>N,N</i> -dimethyl- <i>p</i> -tolidine (<i>N,N</i> -二甲基對甲苯胺)	C ₉ H ₁₃ N	135.21	211*	Alf

*為液態化學品之正常沸點

**為液態化學品於 18 mmHg 壓力下之沸點

表 4-2 實驗溶劑。

編號	藥品名稱	化學式	分子量	沸點 (°C)	廠牌
1	Acetic acid (醋酸)	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	118.0*	T
2	Dichloromethane (二氯甲烷)	CH ₂ Cl ₂	88.93	40.1*	M
3	Ethyl acetate (乙酸乙酯)	C ₄ H ₈ O ₂	88.10	77.0*	M
4	Hexane (正己烷)	C ₆ H ₁₄	86.18	69.0*	M
5	Methanol (甲醇)	CH ₄ O	32.04	64.7*	M

6	Acetone (丙酮)	C ₃ H ₆ O	58.08	56.2*	T
7	Tetrahydrofuran (四氫呋喃)	C ₄ H ₈ O	72.11	66.0*	M
8	Ethanol (乙醇)	C ₂ H ₅ OH	46.07	78*	E
9	Dimethylformamide (二甲基 甲醯胺)	C ₃ H ₇ NO	73.0	153	M
10	Acetonitrile (乙腈)	C ₂ H ₃ N	41.04	81.5	Ald

廠牌簡稱：Ac：Acros、Ald：Aldrich、Alf：Alfa Aesar、E：ECHO、F：Fisher Scientific、
M：Merck、R：Riedel-de Haen、T：TEIDA。

4.2 實驗儀器

4.2.1 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance, Bruker AVIII-400 or 500)

1D 與 2D 之 ¹H 及 ¹³C NMR 光譜以 Bruker AVANCE III 400 或 500 MHz NMR 波譜儀進行測定。待測樣品以 CD₂Cl₂ 或氘代氯仿 (CDCl₃) 作為溶劑進行配置，化學位移 (δ) 以百萬分之一 (ppm) 為單位，其中溶劑之化學位移分別為 CD₂Cl₂ (¹H：δ = 5.32 ppm, ¹³C：δ = 54.0 ppm) 及 CDCl₃ (¹H：δ = 7.26 ppm, ¹³C：δ = 77.0 ppm)。s 代表單重峰 (singlet)；d 代表雙重峰 (doublet)；t 代表三重峰 (triplet)；q 代表四重峰 (quartet)；dd 代表 doublet of doublets；tt 代表 triplet of triplets；m 則代表多重峰 (multiplet)。

4.2.2 高解析度質譜儀 (High Resolution Mass, Bruker micrOTOF-QII)

高解析度質譜圖以 ESI 為游離方法並利用 Bruker micrOTOF-QII 收集數據。

4.2.3 X 光單晶繞射儀 (Single crystal X-ray spectrometer, Oxford Gemini Dualsystem Single-crystal XRD equipped with Cryojet.)

利用 Rigaku Oxford 或 Bruker D8 venture 繞射儀，以 multilayer mirror-monochromated Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 或 graphite-monochromated Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 作為繞射光源，收集繞射點以分析其單晶結構。

4.2.4 紫外光/可見光吸收光譜儀 (UV-visible Spectrophotometer, Varian Cary300 Bio-type)

將待測樣品溶於溶劑中，並配置約為 10^{-5} M 之稀薄溶液。測量樣品前，先將溶劑置於方形石英管內，置入光譜儀的樣品槽，設定儀器參數並掃描進行背景之空白校正。校正後再將 10^{-5} M 之稀薄溶液置入石英槽中進行掃描，即可測得其吸收光譜。

4.2.5 螢光光譜儀 (Fluorescence Spectrometer, Edinburgh FLS920)

螢光放射光譜利用 Edinburgh FLS920 進行測定，可量測溶液態及固態之放光性質。將待測樣品溶於溶劑中，並配置成合適之濃度置於方形石英槽中，設定需要的參數，並且搭配 UV 吸收光譜儀測量。一般而言，激發波長會選用最大吸收峰的位置，而激發光譜會選用最大放光波長作為偵測收光來源，再選擇適當激發波長範圍進行測量光譜。

4.2.5.1 溶液態光譜測定

將樣品配製成適當濃度之溶液後並放入石英管內，再置入於光譜儀的樣品槽，先以 UV 吸收光譜儀進行掃描，使其最大吸收度約 0.1 左右。確定激發波長後，以氮氣球進行除氧 5 分鐘，再將樣品放入螢光光譜儀中進行掃描、扣除背景值，即可得到溶液態光譜。



4.2.5.2 固態光譜測定

將樣品平鋪於 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 之石英片上，並以不溶之溶劑如甲醇等滴於樣品 (粉末或晶體) 上，靜置待溶劑揮發，使樣品黏著於石英片上而不會於斜放之基座上掉落。放於基座後，選擇激發光源與偵測波長範圍後，即可進行掃描得固態放光光譜，而選擇放光波長與偵測激發波長範圍則可量測其固態激發光譜。

4.2.5.3 溶液態放光量子產率測量方法

以 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 溶劑配置標準品無水硫酸奎寧 (quinine sulphate dyhydrate, 硫酸奎寧之螢光量子產率為 0.55)，以 UV 吸收光譜儀測量，吸收度須介於 0.06-0.10 之間並紀錄其數值，接著測量其放光光譜並積分其面積且紀錄數值，重複上述步驟兩次誤差須小於 5%；再測量目標化合物之溶液，以氮氣球進行除氧 5 分鐘，再以 UV 吸收光譜儀測量吸收光譜，吸收度亦須介在 0.06-0.10 之間，且與標準品的吸收度相近，接著測量其放光光譜求得積分面積並記錄，重複上述步驟兩次誤差須小於 5%，最後利用以下公式計算，可得樣品的螢光量子產率。

$$\Phi_f = \frac{\frac{F_a}{A_a} \times n_{\text{solvent}}^2}{\frac{F_s}{A_s} \times n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2} \times \Phi_{fs}$$

F_a ：樣品放光光譜積分值 A_a ：樣品吸收光譜吸收度

F_s ：標準品放光光譜積分值 A_s ：標準品吸收光譜吸收度

n ：樣品使用之溶劑折射率 Φ_{fs} ：標準品的放光量子產率

4.2.5.4 固態放光量子產率測量方法

以積分球 (直徑約 150 mm，硫酸鋁塗層)，先測量空白的石英片放光光譜計算入射光損失與校正散射的影響，再測量鋪有樣品光譜計算入射光損失和校正散射所產生之影響，最後使用軟體求得放光量子產率。



4.2.6 螢光顯微鏡 (Fluorescence Microscopy)

使用 Olympus IX73 inverted microscope 搭配 DP73 彩色相機，並可連接 340-390 nm 之激發光源，透過調整光源、曝光強度、物鏡倍率、焦距後，可拍攝樣品之放光照片或影片。

4.2.7 熔點測定儀 (Melting Point Apparatus, Melting point apparatus MP-2D)

使用 Melting point apparatus MP-2D，將乾燥樣品粉末緊實填入於毛細管內，其樣品高度約為 1 至 2 mm，先以 10 °C/min 升溫速率粗估熔點範圍，再以 2 °C/min 升溫速率精準量測熔點，所測熔點均未經校正。

4.2.8 熱重分析儀

使用 TA Q500 測定樣品之熱裂解溫度。

4.2.9 低溫示差掃描量熱儀 (LT-DSC)

使用 Netzsch 204 F1 測定樣品之相轉換溫度。

4.3 實驗方法

4.3.1 養晶條件

將 3-5mg 固體錯合物置於 7 mL 樣品瓶中，以 DCM 溶解後加入 Hex、MeOH 或 ACN 作為難溶溶劑，其比例整理於，於室溫下置於暗處 1-3 天，經由緩慢揮發可得其晶體。

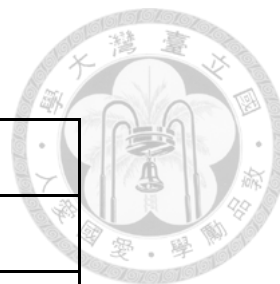


表 4-3 養晶溶劑條件。

晶體	溶劑比例
Ph-C5	DCM (1.0 ml) : MeOH (3.0 ml)
Ph-C6	DCM (3.0 ml) : Hex (1.0 ml)
Ph-C7	DCM (1.5 ml) : Hex (2.5 ml)
Ph-C9	DCM (0.5 ml) : Hex (3.5 ml)
Ph-C10	DCM (1.5 ml) : ACN (2.5 ml)
Ph-C11	DCM (0.2 ml) : Hex (3.8 ml)
Ph-C12	DCM (1.5 ml) : MeOH (2.5 ml)
Ph-C16	DCM (1.5 ml) : MeOH (2.5 ml)

4.3.2 力致放光變色實驗

將固體樣品 (約 1 mg) 置於 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 之石英片上，以刮勺圓弧面將樣品磨碎、壓平，並以手提 UV 燈確認放光顏色已完全轉換後，可進行後續之測定。

4.3.3 光致放光變色實驗

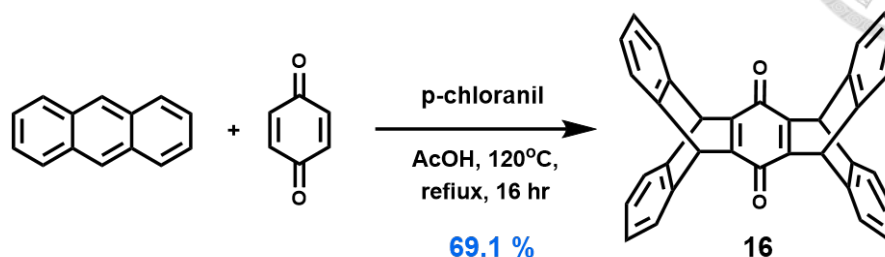
將晶體置於 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 之石英片上，以顯微鏡連接之 340-390 nm 光源進行激發，可拍攝照片亦同時收集其對應之光譜。

4.3.4 薰致放光變色實驗

取一小撮棉花置於 20 mL 之樣品瓶中，並滴入欲薰致之溶劑數滴，蓋緊蓋子靜置一小段時間或以吹風機加熱幫助蒸氣達到飽和，並將固體樣品 (約 1 mg) 置於 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 之石英片上後放入樣品瓶中約五分鐘，或以手提 UV 燈確認放光顏色皆以完全轉換後即可將石英片取出，以進行後續之測定。

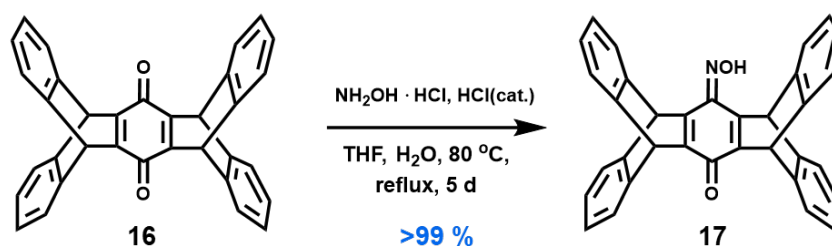
4.4 合成步驟

4.4.1 化合物 16 之合成²⁷



取蒽 (19.6 g, 109.9 mmol) 與對苯醌 (5.94 g, 55.8 mmol) 與四氯對苯醌 (27.0 g, 111.0 mmol) 置於 1 L 圓底瓶加入約 700 mL 醋酸加熱至 120 °C 迴流反應 16 小時，待冷卻後抽氣過濾，以甲醇移除四氯對苯醌，將過濾的固體放置於加熱攪拌的甲醇 500 mL 燒杯中，趁熱時四氯對苯醌溶於甲醇時抽氣過濾，反覆重複動作直到粉末呈黃色，得 17.5 g 黃色粉末化合物 **16**，產率 69.1%，熔點 > 300 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 7.39 (m, 8H), 7.00 (m, 9H), 5.78 (s, 4H) (附圖 1)

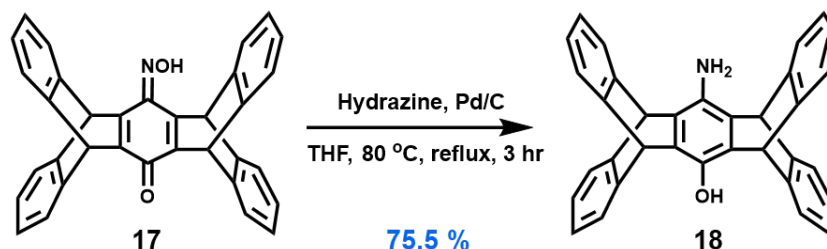
4.4.2 化合物 17 之合成⁴⁴



取化合物 **16** (20.0 g, 43.6 mmol) 置於 1 L 圓底瓶中，加入 650 mL 之 THF 作為溶劑，另以少量蒸餾水溶解氫氯酸羥胺 (18.1 g, 261.4 mmol)，緩慢倒入反應中，再滴入 5.0 mL 濃鹽酸溶液，於 80 °C 迴流下反應五天。反應結束後利用減壓濃縮機將溶劑抽乾後，利用乙酸乙酯及水進行三次萃取，再利用飽和碳酸氫鈉水溶液萃取至溶液呈現弱鹼性，收集有機層以無水硫酸鎂除水後進行重力過濾，最後利用迴旋濃縮機將濾液抽乾，由於其溶解度不佳因此不做後續純化步驟，得 27.0 g 橘色固體

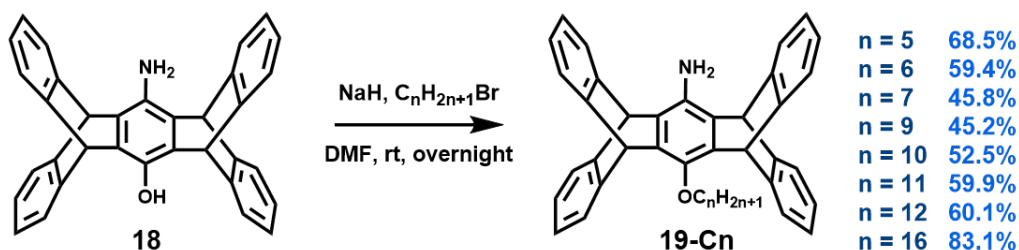
化合物 **17**，產率 > 99 %，熔點 > 300 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 5.83 (s, 1H), 5.89 (s, 1H), 5.63 (s, 1H), 6.92-6.97 (m, 8H), 7.30-7.36 (m, 8H), 9.07 (s, 1H) (附圖 2)

4.4.3 化合物 **18** 之合成⁴⁴



取化合物 **17** (11.5 g, 24.2 mmol) 與 1.1 g Pd/C (Palladium on charcoal) 置於 500 mL 圓底瓶中，加入 250 mL 之 THF 作為溶劑，再緩慢將 6.3 mL 聯胺 (131.2 mmol) 滴入後，加熱至 90 °C 迴流反應三小時，點片追蹤是否仍有起始物，若無起始物則表示反應結束，利用矽藻土過濾，並以此些許乙酸乙酯沖洗過後，倒入與溶劑等體積的正己烷於濾液中，等待固體析出後，利用抽氣過濾收集固體，得 8.42 g 白色固體化合物 **18**，產率為 75.5 %，熔點 > 300 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 5.69 (s, 3H), 5.89 (s, 2H), 6.98-6.99 (m, 8H), 7.34-7.36 (m, 4H), 7.38-7.39 (m, 4H) (附圖 3)

4.4.4 化合物 **19-C_n** 之合成



取化合物 **18** (1.00 g, 2.16 mmol) 及氫化鈉 (0.09 g, 3.59 mmol)，置於 25 mL 的圓底瓶中，於 0 °C 下緩慢加入無水之 15 mL 二甲基甲醯胺，攪拌至完全溶解，溶液顏色會由黃色轉變成紅棕色。在室溫下攪拌 30 分鐘後，緩慢滴入不同碳鏈長度

之 1-溴烷鏈 (2.38 mmol) 攪拌約 16 小時。反應結束後，利用迴旋濃縮機將大部分二甲基甲醯胺抽乾，接著使用 DCM 及蒸餾水萃取多次後，收集有機層後以無水硫酸鎂除水，接著進行重力過濾，最後利用迴旋濃縮機將濾液抽乾，所得固體以管柱層析進行純化 (沖提液比例為 DCM : Hex = 1 : 4 逐漸變為 1 : 1)，得到白色固體 **19-Cn**。

19-C5 產率為 68.5 %；熔點 > 300 °C；¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ : 7.29 (m, 8H), 6.91 (m, 8H), 5.63 (s, 2H), 5.38 (s, 2H), 3.85 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.99 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.52 (m, 2H), 1.05 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H) (附圖 4)；¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃), δ : 145.4, 145.3, 143.4, 135.4, 132.1, 130.2, 125.1, 125.0, 123.5, 123.3, 76.3, 48.6, 48.3, 30.2, 28.7, 22.8, 14.2 (附圖 5)；分子式：C₃₉H₃₄NO⁺ [M+H]⁺；ESI 理論值：532.2635，實驗值：532.2651 ()。

19-C6 產率為 59.4 %；熔點：296 °C；¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ : 7.35-7.27 (m, 8H), 6.93 (m, 8H), 5.66 (s, 2H), 5.40 (s, 2H), 3.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.01 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 1.56-1.44 (m, 4H), 1.02 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H) (附圖 6)；¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃), δ : 145.4, 145.3, 143.4, 135.4, 132.1, 130.1, 125.1, 125.0, 123.5, 123.3, 76.3, 48.6, 48.3, 31.9, 30.5, 26.1, 22.8, 14.2 (附圖 7)；分子式：C₄₀H₃₆NO⁺ [M+H]⁺；ESI 理論值：546.2791，實驗值：546.2766 ()。

19-C7 產率為 45.8 %；熔點：285 °C；¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ : 7.33-7.26 (m, 8H), 6.92 (m, 8H), 5.65 (s, 2H), 5.39 (s, 2H), 3.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.00 (m, 2H), 1.61-1.70 (m, 2H), 1.55-1.39 (m, 6H), 0.97 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H) (附圖 8)；¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃), δ : 145.4, 145.3, 143.4, 135.4, 132.1, 130.2, 125.1, 125.0, 123.5, 123.3, 76.3, 48.6, 48.3, 32.0, 30.5, 29.3, 26.4, 22.7, 14.2 (附圖 9)；分子式：C₄₁H₃₈NO⁺ [M+H]⁺；ESI 理論值：560.2948，實驗值：560.2952 ()。

19-C9 產率為 45.2 %；熔點：272 °C；¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ : 7.32 (m, 8H), 6.94 (m, 8H), 5.66 (s, 2H), 5.40 (s, 2H), 3.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.02 (m, 2H), 1.72-

1.63 (m, 2H), 1.59-1.26 (m, 10H), 0.95 (t, $J = 6.4$ Hz, 3H) (附圖 10) ; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3), δ : 145.4, 145.3, 143.4, 135.4, 132.1, 130.1, 125.1, 124.9, 123.5, 123.3, 76.3, 48.6, 48.3, 31.9, 30.5, 29.7, 29.7, 29.4, 26.5, 22.7, 14.1 (附圖 11) ; 分子式 : $\text{C}_{43}\text{H}_{42}\text{NO}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$; ESI 理論值 : 588.3261 , 實驗值 : 588.3239 () 。

19-C10 產率為 52.5 % ; 熔點 : 272 °C ; ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.32 (m, 8H), 6.94 (m, 8H), 5.66 (s, 2H), 5.40 (s, 2H), 3.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.01 (m, 2H), 1.72-1.63 (m, 2H), 1.56-1.27 (m, 12H), 0.93 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H) (附圖 12) ; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3), δ : 145.4, 145.3, 143.4, 135.4, 132.1, 130.1, 125.1, 125.0, 123.5, 123.3, 76.3, 48.6, 48.3, 31.9, 30.5, 29.8, 29.7, 29.7, 29.4, 26.5, 22.7, 14.1 (附圖 13) ; 分子式 : $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{NO}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$; ESI 理論值 : 602.3417 , 實驗值 : 602.3402 () 。

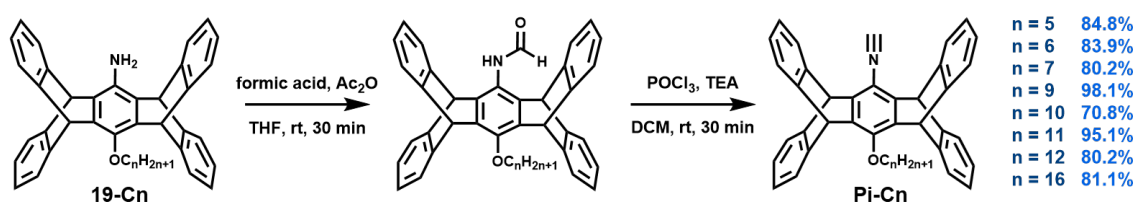
19-C11 產率為 59.9 % ; 熔點 : 264 °C ; ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.32-7.25 (m, 8H), 6.91 (m, 8H), 5.63 (s, 2H), 5.37 (s, 2H), 3.85 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.98 (m, 2H), 1.69-1.62 (m, 3H), 1.53-1.26 (m, 14H), 0.89 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H) (附圖 14) ; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3), δ : 145.4, 145.3, 143.4, 135.4, 132.1, 130.2, 125.1, 125.0, 123.5, 123.3, 76.3, 48.6, 48.3, 31.9, 30.5, 29.8, 29.7, 29.7, 29.4, 26.5, 22.7, 14.1 (附圖 15) ; 分子式 : $\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{NO}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$; ESI 理論值 : 616.3574 , 實驗值 : 616.3596 () 。

19-C12 產率為 60.1 % ; 熔點 : 264 °C ; ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.32 (m, 8H), 6.94 (m, 8H), 5.67 (s, 2H), 5.40 (s, 2H), 3.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.02 (m, 2H), 1.73-1.64 (m, 2H), 1.56-1.25 (m, 16H), 0.92 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H) (附圖 16) ; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3), δ : 145.4, 145.3, 143.4, 135.4, 132.1, 130.1, 125.1, 124.9, 123.5, 123.3, 76.3, 48.6, 48.3, 31.9, 30.5, 29.8, 29.7, 29.7, 29.7, 29.4, 26.5, 22.7, 14.1 (附圖 17) ; 分子式 : $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{NO}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$; ESI 理論值 : 630.3730 , 實驗值 : 630.3713 () 。

19-C16 產率為 83.1 % ; 熔點 : 237 °C ; ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.32 (m, 8H), 6.94 (m, 8H), 5.67 (s, 2H), 5.41 (s, 2H), 3.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.01 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.69 (m, 2H), 1.57-1.23 (m, 24H), 0.91 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H) (附圖 18) ; ^{13}C NMR

(125 MHz, CDCl₃), δ : 145.4, 145.3, 143.4, 135.4, 132.1, 130.1, 125.1, 124.9, 123.5, 123.3, 76.3, 48.6, 48.3, 31.9, 30.5, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 29.4, 26.5, 22.7, 14.1 (附圖 19); 分子式: C₅₀H₅₆NO⁺ [M+H]⁺; ESI 理論值: 686.4356, 實驗值: 686.4326)。

4.4.5 化合物 Pi-Cn 之合成



取甲酸 (0.28 mL, 5.08 mmol) 與乙酸酐 (0.28 mL, 2.76 mmol) 置於 10 mL 圓底瓶中，緩緩加熱至 60 °C，反應 30 分鐘。取化合物 **19-Cn** (約 0.4 g, 0.7 mmol) 於 100 mL 圓底瓶中並加入 THF 將其溶解，並於 0 °C 下緩緩滴入前述反應之混合液約 0.5 mL，點片追蹤是否仍有起始物，若無起始物則表示反應結束。當反應結束後，以迴旋濃縮器移除溶劑，此時會呈現油狀液體。將此產物加入大量 Hex，並利用超音波震盪儀震盪 30 分鐘後，會有白色固體析出，再以迴旋濃縮機移除溶劑，此步驟不需再更進一步的純化，得中間產物白色固體。

將白色固體於同一 100 mL 圓底瓶中，抽真空並抽灌氮氣數次後，於氮氣環境下加入 10 mL 無水 DCM 將其溶解，再將其置於冰浴中，緩慢加入三乙基胺 (0.60 mL, 4.31 mmol) 以及三氯氧磷 (0.10 mL, 1.11 mmol) 後，可將冰浴移除，點片追蹤是否反應完全，反應物將從淡褐色逐漸變為紅棕色。反應結束後，以迴旋濃縮器移除三乙基胺，並倒入冰水以中和過量的三氯氧磷，利用 DCM 及水萃取三次。收集有機層以無水硫酸鎂除水，進行重力過濾，再以迴旋濃縮機移除溶劑，所得固體以管柱層析進行純化 (沖提液比例為 DCM: Hex = 2:1) 得到純白色固體 **Pi-Cn**。

Pi -C5 兩步驟產率為 84.8 % ; 熔點 > 300 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.41-7.37 (m, 4H), 7.33-7.28 (m, 4H), 6.99-6.93 (m, 8H), 5.71 (s, 2H), 5.66 (s, 2H), 3.93 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.03-1.95 (m, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.56-1.47 (m, 2H), 1.05 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H) (附圖 20) ; $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3), δ : 166.8, 149.8, 144.4, 144.1, 140.5, 137.1, 125.6, 125.5, 124.1, 123.6, 114.5, 76.3, 50.2, 48.2, 30.2, 28.4, 22.7, 14.2 (附圖 21) ; 分子式 : $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{NO}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$; ESI 理論值 : 542.2478 , 實驗值 : 542.2453 ()。

Pi -C6 兩步驟產率為 83.9 % ; 熔點 > 300 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.42-7.36 (m, 4H), 7.33-7.28 (m, 4H), 7.00-6.92 (m, 8H), 5.72 (s, 2H), 5.66 (s, 2H), 3.93 (t, $J = 6.8$, 2H), 2.02-1.94 (m, 2H), 1.68-1.60 (m, 2H), 1.51-1.41 (m, 4H), 1.00 (t, $J = 7.3$, 3H) (附圖 22) ; $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3), δ : 166.8, 149.8, 144.4, 144.1, 140.5, 137.1, 125.6, 125.5, 124.1, 123.6, 114.5, 76.2, 50.2, 48.2, 30.9, 30.4, 26.0, 22.7, 14.1 (附圖 23) ; 分子式 : $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{NO}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$; ESI 理論值 : 556.2635 , 實驗值 : 556.2607 ()。

Pi -C7 兩步驟產率為 80.2 % ; 熔點 : 269 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.33-7.29 (m, 4H), 7.00-6.93 (m, 8H), 5.72 (s, 2H), 5.66 (s, 2H), 3.94 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.03-1.95 (m, 2H), 1.68-1.61 (m, 2H), 1.52-1.37 (m, 6H), 0.96 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H) (附圖 24) ; $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3), δ : 166.8, 149.9, 144.4, 144.1, 140.5, 137.1, 125.6, 125.5, 124.1, 123.6, 114.4, 76.3, 50.2, 48.2, 31.9, 30.5, 29.2, 26.3, 22.7, 14.1 (附圖 25) ; 分子式 : $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{NO}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$; ESI 理論值 : 570.2791 , 實驗值 : 570.2793 ()。

Pi -C9 兩步驟產率為 98.1 % ; 熔點 : 287 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.39 (m, 4H), 7.34-7.29 (m, 4H), 7.00-6.93 (m, 8H), 5.71 (s, 2H), 5.66 (s, 2H), 3.93 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.02-1.94 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.52-1.31 (m, 10H), 0.92 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H) (附圖 26) ; $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3), δ : 166.8, 149.9, 144.4, 144.1, 140.5, 137.1, 125.6, 125.5, 124.1, 123.6, 114.4, 76.2, 50.2, 48.2, 31.9, 30.5, 29.6, 29.6, 29.3, 26.3, 22.7, 14.1 (附圖 27) ; 分子式 : $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{NO}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$; ESI 理論值 : 598.3092 , 實驗值 : 598.3104 ()。

Pi -C10 兩步驟產率為 70.8 % ; 熔點 : 268 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.42-7.38 (m, 4H), 7.34-7.29 (m, 4H), 7.01-6.93 (m, 8H), 5.73 (s, 2H), 5.67 (s, 2H), 3.95 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.99 (m, 2H), 1.69-1.62 (m, 2H), 1.52-1.31 (m, 12H), 0.92 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H) (附圖 28) ; $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3), δ : 166.8, 149.8, 144.4, 144.1, 140.5, 137.1, 125.6, 125.5, 124.1, 123.6, 114.4, 76.2, 50.2, 48.2, 31.9, 30.5, 29.7, 29.6, 29.6, 29.3, 26.3, 22.7, 14.1 (附圖 29) ; 分子式 : $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{NO}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$; ESI 理論值 : 612.3261 , 實驗值 : 612.3260 () 。

Pi -C11 兩步驟產率為 95.1 % ; 熔點 : 229.6 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.40-7.37 (m, 4H), 7.32-7.28 (m, 4H), 6.99-6.93 (m, 8H), 5.71 (s, 2H), 5.66 (s, 2H), 3.93 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.98 (m, 2H), 1.67-1.61 (m, 2H), 1.43-1.27 (m, 14H), 0.89 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H) (附圖 30) ; $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3), δ : 166.7, 149.9, 144.4, 144.1, 140.5, 137.1, 125.6, 125.5, 124.1, 123.6, 114.8, 76.3, 50.2, 48.2, 31.9, 30.5, 29.7, 29.7, 29.6, 29.4, 26.3, 22.7, 14.1 (附圖 31) ; 分子式 : $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{NO}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$; ESI 理論值 : 626.3417 , 實驗值 : 626.3427 () 。

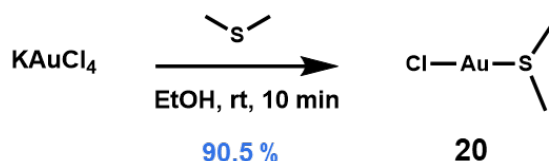
Pi -C12 兩步驟產率為 80.2 % ; 熔點 : 246 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.42-7.37 (m, 4H), 7.33-7.29 (m, 4H), 7.00-6.94 (m, 8H), 5.72 (s, 2H), 5.66 (s, 2H), 3.94 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.98 (m, 2H), 1.69-1.61 (m, 2H), 1.51-1.28 (m, 16H), 0.89 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H) (附圖 32) ; $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3), δ : 166.8, 149.9, 144.4, 144.1, 140.5, 137.1, 125.6, 125.5, 124.1, 123.6, 114.5, 76.3, 50.2, 48.2, 31.9, 30.5, 29.7, 29.7, 29.6, 29.4, 26.3, 22.7, 14.1 (附圖 33) ; 分子式 : $\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{NO}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$; ESI 理論值 : 640.3574 , 實驗值 : 640.3570 () 。

Pi -C16 兩步驟產率為 81.1 % ; 熔點 : 169 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 7.43-7.37 (m, 4H), 7.34-7.29 (m, 4H), 7.01-6.93 (m, 8H), 5.73 (s, 2H), 5.67 (s, 2H), 3.95 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.99 (m, 2H), 1.70-1.61 (m, 2H), 1.44-1.26 (m, 24H), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H) (附圖 34) ; $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3), δ : 166.8, 149.9, 144.4, 144.1, 140.5,

137.1, 125.6, 125.5, 124.1, 123.6, 114.4, 76.2, 50.2, 48.2, 31.9, 30.5, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.3, 26.3, 22.7, 14.1 (附圖 35)；分子式： $C_{51}H_{54}NO^+ [M+H]^+$ ；ESI 理論值：696.5300，實驗值：696.5331 ()。

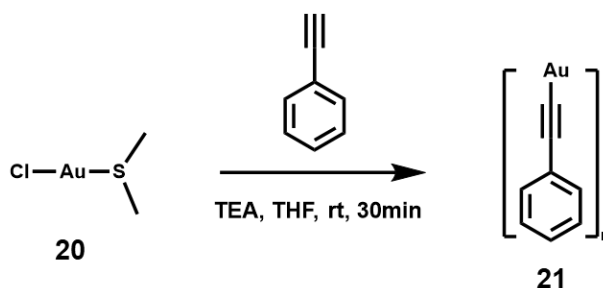


4.4.6 化合物 20 之合成⁴⁵



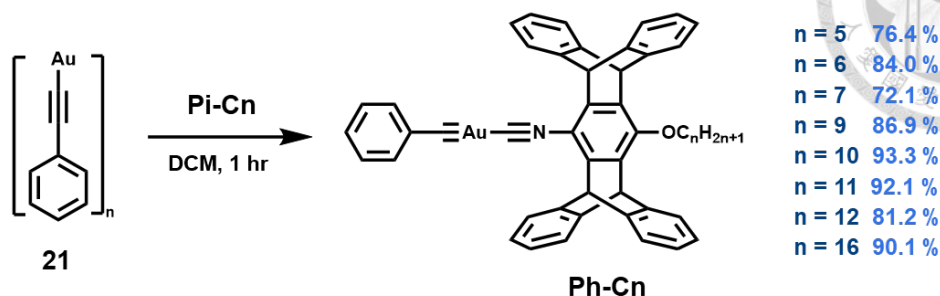
取氯金酸鉀 (0.5 g, 1.33 mmol) 置於 50 mL 圓底瓶中，並包覆鋁箔紙。加入 15 mL 之乙醇作為溶劑，緩慢滴入二甲硫醚，可觀察到橘紅色固體析出，再繼續加入二甲硫醚，將逐漸轉變為白色沉澱物，抽氣過濾並以甲醇沖洗沉澱，得 0.353 g 白色固體化合物 **20**，並以鋁箔紙包覆保存，產率為 90.5 %；熔點 $> 300\ ^\circ C$ ； 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ : 2.69 (s, 6H) (附圖 36)

4.4.7 化合物 21 之合成⁴⁶



取乙炔基化合物 (約 200 mg) 與二甲硫醚氯化亞金 (1 eq) 置於 50 mL 圓底瓶中，並以 20 mL 丙酮將其溶解，並滴入三乙基胺 (1.5 eq)，由於二甲硫醚氯化亞金遇光分解，因此反應過程中以鋁箔紙包覆整個反應瓶，反應結束產生黃色固體產物沉澱，以濾紙重力過濾，並以乙醚及甲醇依序清洗黃色沉澱，可得約 400~500 mg 黃色固體化合物 **21**。

4.4.8 錯合物 Ph-Cn 之合成



將 **Pi-Cn** (約 100 mg, 0.17 mmol) 與化合物 **21** (101 mg, 0.34 mmol) 置於 25 mL 圓底瓶當中，加入 20 mL 之 DCM 並同樣以鋁箔紙包覆反應瓶，反應 1 小時。點片追蹤確認 **Pi-Cn** 起始物消失後，以矽藻土過濾多餘之化合物 **21**，隨即以迴旋濃縮儀將溶劑除去。將粗產物以正己烷及二氯甲烷混合溶劑進行再結晶，得 120 mg 白色固體之目標錯合物 **Ph-Cn**。

Ph-C5 產率為 76.4 %；熔點：237 °C；¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂), δ : 7.49 (m, 6H), 7.41-7.37 (m, 4H), 7.32-7.23 (m, 3H), 7.04-6.99 (m, 8H), 5.78 (s, 2H), 5.73 (s, 2H), 4.04 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.05 (m, 2H), 1.69 (m, 2H), 1.61-1.54 (m, 2H), 1.09 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H) (附圖 37)；¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂), δ : 160.0, 151.9, 144.8, 144.1, 142.5, 138.9, 132.8, 128.7, 127.5, 126.4, 126.2, 125.5, 124.8, 124.3, 123.9, 112.6, 104.2, 77.1, 50.6, 48.7, 30.8, 29.0, 23.2, 14.5 (附圖 38)；分子式：C₄₈H₃₆AuNNaO⁺ [M+H]⁺；ESI 理論值：862.2355，實驗值：862.2331 ()。

Ph-C6 產率為 84.0 %；熔點：189 °C；¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂), δ : 7.50-7.46 (m, 2H), 7.46-7.41 (m, 4H), 7.39-7.34 (m, 4H), 7.33-7.28 (m, 2H), 7.28-7.23 (m, 1H), 7.03-6.97 (m, 8H), 5.75 (s, 2H), 5.67 (s, 2H), 4.02 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.06-1.97 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 1.52-1.43 (m, 4H), 1.01 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H) (附圖 39)；¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂), δ : 159.4, 151.9, 144.8, 144.1, 142.5, 138.9, 132.8, 128.7, 127.5, 126.4, 126.2, 125.5, 124.8, 124.3, 123.8, 116.2, 104.0, 77.1, 50.6, 48.7, 32.3, 31.0, 26.5, 23.3,

14.5 (附圖 40); 分子式: $C_{49}H_{38}AuNNaO^+ [M+H]^+$; ESI 理論值: 876.2511, 實驗值: 876.2473 ()。

Ph-C7 產率為 72.1 %; 熔點: 187 °C; 1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2), δ : 7.48 (m, 6H), 7.41-7.36 (m, 4H), 7.28 (m, 3H), 7.02 (m, 8H), 5.78 (s, 2H), 5.73 (s, 2H), 4.04 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.04 (m, 2H), 1.69 (mz, 2H), 1.53 (m, 2H), 1.45 (m, 4H), 1.00 (t, J = 7.1 Hz, 3H) (附圖 41); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2), δ : 160.0, 151.9, 144.8, 144.1, 142.5, 138.9, 132.8, 128.7, 127.5, 126.4, 126.2, 125.5, 124.8, 124.3, 123.9, 112.6, 104.2, 77.1, 50.6, 48.7, 32.4, 31.0, 29.8, 26.8, 23.3, 14.5 (附圖 42); 分子式: $C_{50}H_{40}AuNNaO^+ [M+H]^+$; ESI 理論值: 890.2668, 實驗值: 890.2639 ()。

Ph-C9 產率為 86.9 %; 熔點: 153 °C; 1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2), δ : 7.49 (m, 6H), 7.39 (m, 4H), 7.28 (m, 3H), 7.02 (m, 8H), 5.78 (s, 2H), 5.73 (s, 2H), 4.05 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.09-2.00 (m, 2H), 1.75-1.66 (m, 2H), 1.57-1.50 (m, 2H), 1.49-1.36 (m, 8H), 0.96 (t, J = 6.7 Hz, 3H) (附圖 43); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2), δ : 160.0, 151.9, 144.8, 144.1, 142.5, 138.9, 132.8, 128.7, 127.5, 126.4, 126.2, 125.6, 124.8, 124.3, 123.9, 112.6, 104.2, 77.1, 50.6, 48.7, 32.5, 31.0, 30.2, 30.1, 29.9, 26.8, 23.3, 14.5 (附圖 44); 分子式: $C_{52}H_{44}AuNNaO^+ [M+H]^+$; ESI 理論值: 918.2981, 實驗值: 918.2946 ()。

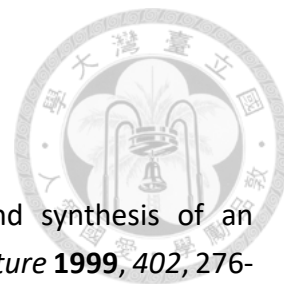
Ph-C10 產率為 93.3 %; 熔點: 157 °C; 1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2), δ : 7.52-7.49 (m, 2H), 7.49-7.43 (m, 4H), 7.41-7.35 (m, 4H), 7.33-7.28 (m, 2H), 7.28-7.23 (m, 1H), 7.04-6.98 (m, 8H), 5.77 (s, 2H), 5.71 (s, 2H), 4.04 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.07-1.99 (m, 2H), 1.73-1.66 (m, 2H), 1.56-1.49 (m, 2H), 1.46-1.30 (m, 12H), 0.92 (t, J = 7.0 Hz, 3H) (附圖 45); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2), δ : 160.3, 151.9, 144.8, 144.1, 142.5, 138.9, 132.8, 128.7, 127.5, 126.4, 126.2, 125.5, 124.8, 124.3, 123.8, 112.3, 104.0, 77.1, 50.6, 48.7, 32.5, 31.0, 30.2, 30.2, 30.1, 29.9, 26.8, 23.3, 14.5 (附圖 46); 分子式: $C_{53}H_{46}AuNNaO^+ [M+H]^+$; ESI 理論值: 932.3137, 實驗值: 932.3183 ()。

Ph-C11 產率為 92.1 %；熔點：155 °C；¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂), δ : 7.40-7.37 (m, 4H), 7.32-7.28 (m, 4H), 6.99-6.93 (m, 8H), 5.71 (s, 2H), 5.66 (s, 2H), 3.93 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.98 (m, 2H), 1.67-1.61 (m, 2H), 1.43-1.27 (m, 14H), 0.89 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H) (附圖 47)；¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂), δ : 160.0, 151.9, 144.8, 144.1, 142.5, 138.9, 132.8, 128.7, 127.5, 126.4, 126.2, 125.5, 124.8, 124.3, 123.8, 112.5, 104.1, 77.1, 50.6, 48.7, 32.5, 31.0, 30.3, 30.2, 30.1, 30.0, 26.8, 23.3, 14.5 (附圖 48)；分子式：C₅₄H₄₈AuNNaO⁺ [M+H]⁺；ESI 理論值：946.3294，實驗值：946.3250 ()。

Ph-C12 產率為 81.2 %；熔點：161 °C；¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂), δ : 7.52-7.43 (m, 6H), 7.38 (m, 4H), 7.33-7.23 (m, 3H), 7.05-6.97 (m, 8H), 5.77 (s, 2H), 5.69 (s, 2H), 4.03 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.02 (m, 2H), 1.72-1.64 (m, 2H), 1.51 (m, 2H), 1.47-1.29 (m, 14H), 0.91 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H) (附圖 49)；¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂), δ : 160.0, 151.9, 144.8, 144.1, 142.5, 138.9, 132.8, 128.7, 127.5, 126.4, 126.2, 125.5, 124.8, 124.3, 123.8, 112.5, 104.1, 77.1, 50.6, 48.7, 32.5, 31.0, 30.3, 30.3, 30.2, 30.1, 30.0, 26.8, 23.3, 14.5 (附圖 50)；分子式：C₅₅H₅₀AuNNaO⁺ [M+H]⁺；ESI 理論值：960.3450，實驗值：960.3428 ()。

Ph-C16 產率為 90.1 %；熔點：163 °C；¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂), δ : 7.50-7.47 (m, 2H), 7.46-7.41 (m, 4H), 7.39-7.34 (m, 4H), 7.33-7.28 (m, 2H), 7.28-7.23 (m, 1H), 7.03-6.97 (m, 8H), 5.75 (s, 2H), 5.67 (s, 2H), 4.02 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.01 (m, 2H), 1.67 (m, 2H), 1.50 (m, 2H), 1.45-1.27 (m, 22H), 0.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H) (附圖 51)；¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂), δ : 160.0, 151.9, 144.8, 144.1, 142.5, 138.9, 132.8, 128.7, 127.5, 126.4, 126.2, 125.5, 124.8, 124.3, 123.8, 112.6, 104.0, 77.1, 50.7, 48.7, 32.5, 31.0, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 30.1, 29.9, 26.8, 23.3, 14.5 (附圖 52)；分子式：C₅₉H₅₈AuNNaO⁺ [M+H]⁺；ESI 理論值：1016.4076，實驗值：1016.4047 ()。

第五章 參考資料



- (1) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- (2) Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C. Metal–Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7502-7513.
- (3) Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Metal–Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974-5978.
- (4) Lustig, W. P.; Mukherjee, S.; Rudd, N. D.; Desai, A. V.; Li, J.; Ghosh, S. K. Metal–organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3242-3285.
- (5) Wang, J.; Wang, Y.; Hu, H.; Yang, Q.; Cai, J. From metal–organic frameworks to porous carbon materials: recent progress and prospects from energy and environmental perspectives. *Nanoscale* **2020**, *12*, 4238-4268.
- (6) Horike, S.; Shimomura, S.; Kitagawa, S. Soft porous crystals. *Nat. Chem* **2009**, *1*, 695-704.
- (7) Atwood, J. L.; Barbour, L. J.; Jerga, A. Storage of Methane and Freon by Interstitial van der Waals Confinement. *Science* **2002**, *296*, 2367-2369.
- (8) Deng, J.-H.; Luo, J.; Mao, Y.-L.; Lai, S.; Gong, Y.-N.; Zhong, D.-C.; Lu, T.-B. π - π stacking interactions: Non-negligible forces for stabilizing porous supramolecular frameworks. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eaax9976.
- (9) Chen, C.; Guan, H.; Li, H.; Zhou, Y.; Huang, Y.; Wei, W.; Hong, M.; Wu, M. A Noncovalent π -Stacked Porous Organic Molecular Framework for Selective Separation of Aromatics and Cyclic Aliphatics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201646.
- (10) Yam, V. W.-W.; Cheng, E. C.-C. Highlights on the recent advances in gold chemistry—a photophysical perspective. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1806-1813.
- (11) Pyykkö, P. Relativity, Gold, Closed-Shell Interactions, and $\text{CsAu}\cdot\text{NH}_3$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3573-3578.
- (12) Angermaier, K.; Zeller, E.; Schmidbaur, H. Crystal structures of chloro(trimethylphosphine) gold(I), chloro(tri-*i*-propylphosphine)gold(I) and bis(trimethylphosphine) gold(I) chloride. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 371-376.
- (13) Schmidbaur, H.; Schier, A. A briefing on auophilicity. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931-1951.
- (14) Seki, T.; Ida, K.; Sato, H.; Aono, S.; Sakaki, S.; Ito, H. Auophilicity-Mediated

Construction of Emissive Porous Molecular Crystals as Versatile Hosts for Liquid and Solid Guests. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 735-744.

(15) López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E. Luminescent aryl-group eleven metal complexes. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 2046-2067.

(16) Lima, J. C.; Rodriguez, L. Applications of gold (I) alkynyl systems: a growing field to explore. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5442-5456.

(17) Mirzadeh, N.; Priver, S. H.; Blake, A. J.; Schmidbaur, H.; Bhargava, S. K. Innovative molecular design strategies in materials science following the aurophilicity concept. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7551-7591.

(18) Yam, V. W.-W.; Au, V. K.-M.; Leung, S. Y.-L. Light-emitting self-assembled materials based on d8 and d10 transition metal complexes. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7589-7728.

(19) Jin, M.; Ito, H. Solid-state luminescence of Au(I) complexes with external stimuli-responsive properties. *J. Photochem. Photobiol. C* **2022**, *51*, 100478.

(20) Zhao, Q.; Xu, W.; Sun, H.; Yang, J.; Zhang, K. Y.; Liu, S.; Ma, Y.; Huang, W. Tunable Electrochromic Luminescence of Iridium(III) Complexes for Information Self-Encryption and Anti-Counterfeiting. *Advanced Optical Materials* **2016**, *4*, 1167-1173.

(21) Li, M.; Yuan, Y.; Chen, Y. Acid-Induced Multicolor Fluorescence of Pyridazine Derivative. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 1237-1243.

(22) Seki, T.; Takamatsu, Y.; Ito, H. A Screening Approach for the Discovery of Mechanochromic Gold(I) Isocyanide Complexes with Crystal-to-Crystal Phase Transitions. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6252-6260.

(23) Ito, H.; Muromoto, M.; Kurenuma, S.; Ishizaka, S.; Kitamura, N.; Sato, H.; Seki, T. Mechanical stimulation and solid seeding trigger single-crystal-to-single-crystal molecular domino transformations. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2009.

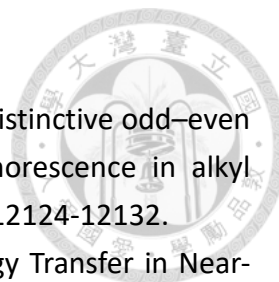
(24) Mansour, M. A.; Connick, W. B.; Lachicotte, R. J.; Gysling, H. J.; Eisenberg, R. Linear Chain Au(I) Dimer Compounds as Environmental Sensors: A Luminescent Switch for the Detection of Volatile Organic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1329-1330.

(25) Liang, J.; Chen, Z.; Yin, J.; Yu, G.-A.; Liu, S. H. Aggregation-induced emission (AIE) behavior and thermochromic luminescence properties of a new gold (I) complex. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3567-3569.

(26) Seki, T.; Sakurada, K.; Muromoto, M.; Ito, H. Photoinduced single-crystal-to-single-crystal phase transition and photosalient effect of a gold(I) isocyanide complex with shortening of intermolecular aurophilic bonds. *Chem. Sci* **2015**, *6*, 1491-1497.

(27) Yang, J.-S.; Swager, T. M. Fluorescent Porous Polymer Films as TNT Chemosensors: Electronic and Structural Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864-11873.

(28) Tou, S.-L.; Huang, G.-J.; Chen, P.-C.; Chang, H.-T.; Tsai, J.-Y.; Yang, J.-S. Aggregation-induced emission of GFP-like chromophores via exclusion of solvent-solute hydrogen



bonding. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 620-622.

(29) Tu, L.; Che, W.; Li, S.; Li, X.; Xie, Y.; Li, Z. Alkyl chain regulation: distinctive odd–even effects of mechano-luminescence and room-temperature phosphorescence in alkyl substituted carbazole amide derivatives. *J. Mater. Chem. C* **2021**, 9, 12124-12132.

(30) Cheriya, R. T.; Joy, J.; Alex, A. P.; Shaji, A.; Hariharan, M. Energy Transfer in Near-Orthogonally Arranged Chromophores Separated through a Single Bond. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 12489-12498.

(31) Nagarajan, K.; Gopan, G.; Cheriya, R. T.; Hariharan, M. Long alkyl side-chains impede exciton interaction in organic light harvesting crystals. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 7409-7411.

(32) Iwasaki, T.; Murakami, S.; Takeda, Y.; Tohnai, N.; Kambe, N. Effect of Alkyl Groups in Pyrene Chromophore on the Mechanical Response of Pyrene-Octafluoronaphthalene Co-Crystals. *Chem. Asian J.* **2020**, 15, 1349-1354.

(33) Dong, Y.-B.; Chen, Z.; Yang, L.; Hu, Y.-X.; Wang, X.-Y.; Yin, J.; Liu, S. H. Effect of alkyl chain length on the luminescence on-off mechanochromic behavior of solid-state Gold(II) isocyanide complexes. *Dyes Pigm.* **2018**, 150, 315-322.

(34) Bartlett, P. D.; Ryan, M. J.; Cohen, S. G. Triptycene1 (9,10-o-Benzenoanthracene). *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 2649-2653.

(35) VR, S.; Shalaev, V. AROMATIC-HYDROCARBONS-NEW ARYN-2, 3-DEHYDROTRIPTYCENE IN REACTION WITH ANTHRACENE. *Dokl. Akad. Nauk* **1974**, 216, 110-112.

(36) Huebner, C. F.; Puckett, R. T.; Brzechffa, M.; Schwartz, S. L. A trimeric C₄₈H₃₀ hydrocarbon of unusual structural interest derived from 9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracene. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 359-362.

(37) Hsu, L.-Y.; Maity, S.; Matsunaga, Y.; Hsu, Y.-F.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Shinmyozu, T.; Yang, J.-S. Photomechanochromic vs. mechanochromic fluorescence of a unichromophoric bimodal molecular solid: multicolour fluorescence patterning. *Chem. Sci* **2018**, 9, 8990-9001.

(38) Kuo, C.-Z.; Hsu, L.-Y.; Chen, Y.-S.; Goto, K.; Maity, S.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Kong, K. V.; Shinmyozu, T.; Yang, J.-S. Alkyl Chain Length- and Polymorph-Dependent Photomechanochromic Fluorescence of Anthracene Photodimerization in Molecular Crystals: Role of the Lattice Stiffness. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 11511-11521.

(39) Lin, C.-J.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Shinmyozu, T.; Yang, J.-S. Excimer–monomer photoluminescence mechanochromism and vapochromism of pentiptycene-containing cyclometalated platinum (II) complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 4978-4989.

(40) Hsu, Y.-F.; Wu, T.-W.; Kang, Y.-H.; Wu, C.-Y.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Kong, K. V.; Yang, J.-S. Porous Supramolecular Assembly of Pentiptycene-Containing Gold (I) Complexes:

Persistent Excited-State Auophilicity and Inclusion-Induced Emission Enhancement. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 11981-11991.

(41) Zhu, X.-Z.; Chen, C.-F. Iptycene Quinones: Synthesis and Structure. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 917-924.

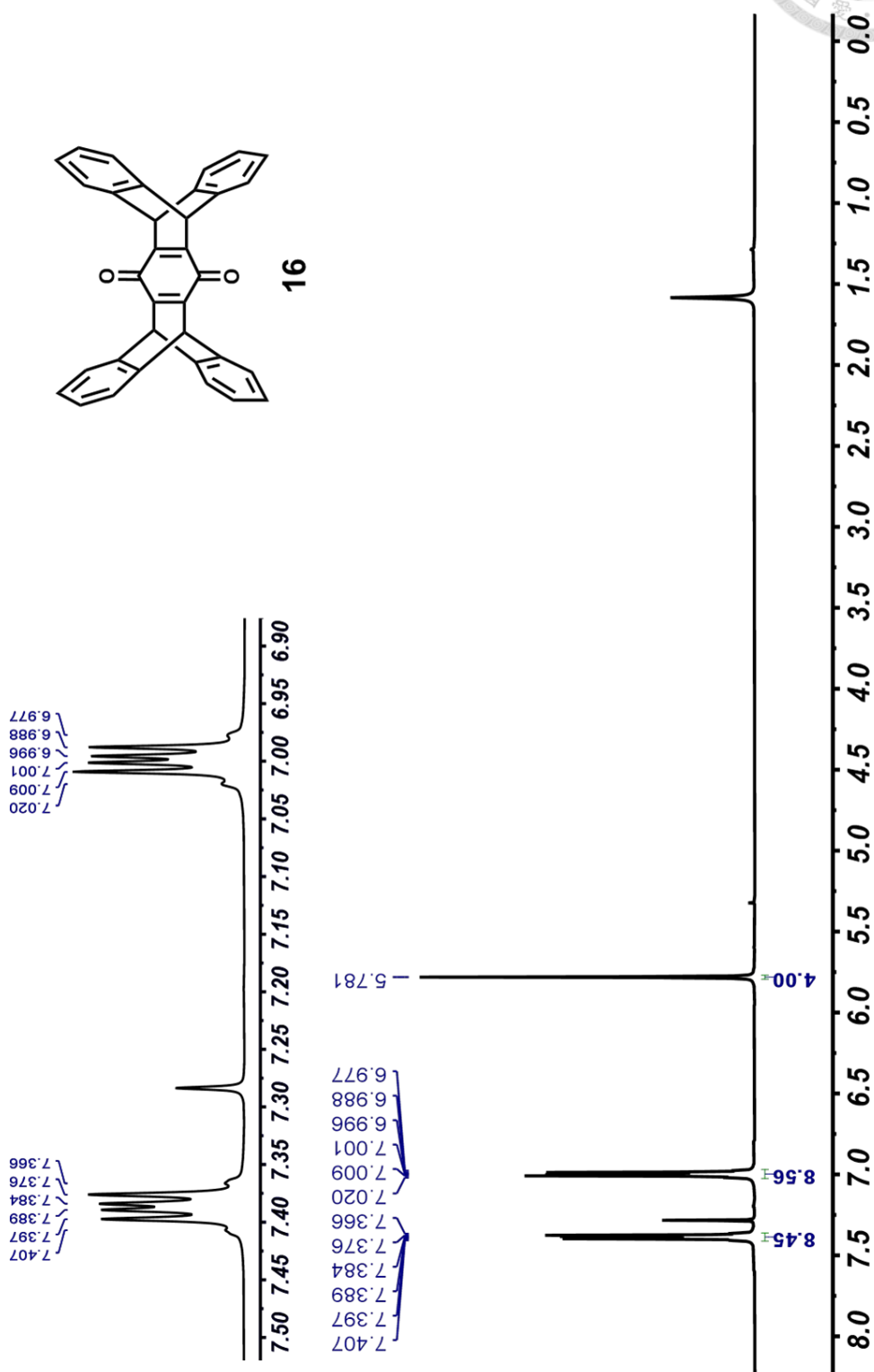
(42) Tsai, C. Y.; Cheng, C. M.; Ho, Y. C.; Hsu, Y. F.; Liu, Y. H.; Peng, S. M.; Yang, J. S. Pseudopolymorphism of a luminescent anthracene-penttiptycene π -system: The persistent alkyl-penttiptycene threading mode. *J. Chin. Chem. Soc.* **2022**, *69*, 1719-1729.

(43) Han, S.; Yoon, Y. Y.; Jung, O.-S.; Lee, Y.-A. Luminescence on-off switching via reversible interconversion between inter-and intramolecular auophilic interactions. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10689-10691.

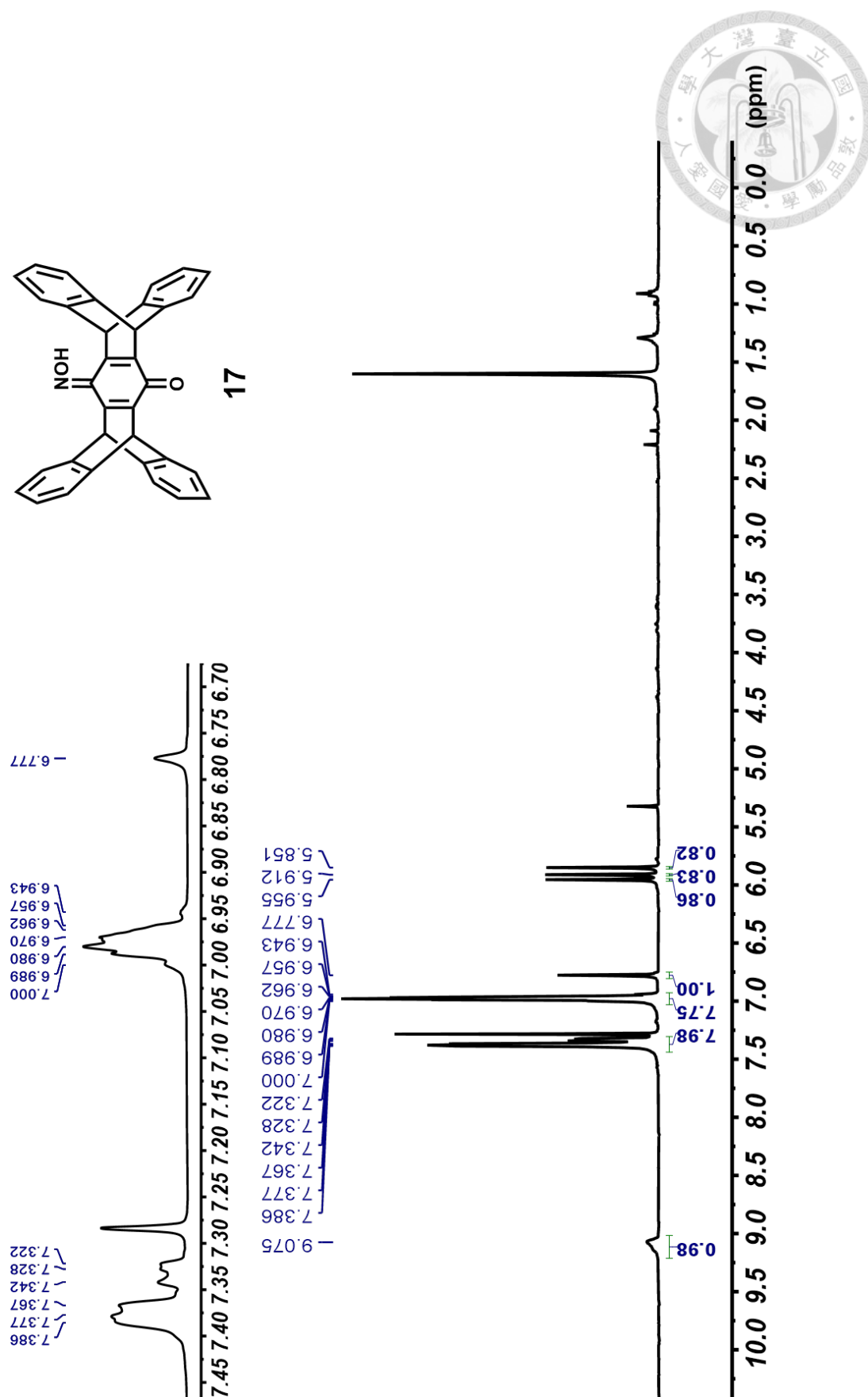
(44) Yang, J.-S.; Ko, C.-W. Penttiptycene Chemistry: New Penttiptycene Building Blocks Derived from Penttiptycene Quinones. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 844-847.

(45) Nishina, N.; Yamamoto, Y. Gold-catalyzed intermolecular hydroamination of allenes: first example of the use of an aliphatic amine in hydroamination. *Synlett* **2007**, *2007*, 1767-1770.

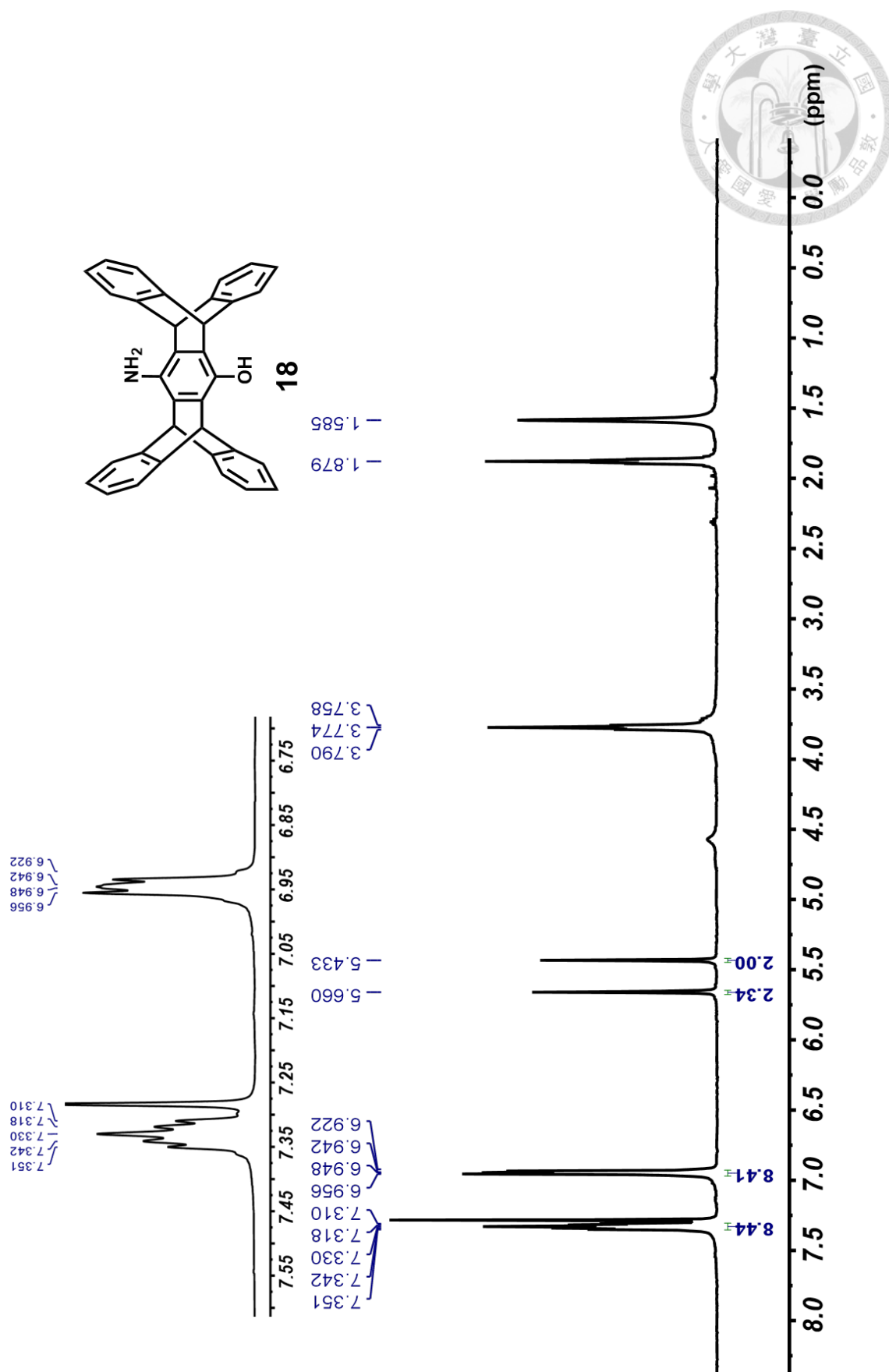
(46) Siemeling, U.; Rother, D.; Bruhn, C. Reactions of gold (I) acetylides with 1, 1' - diisocyanoferrocene: from orthodox to unorthodox behavior. *Organometallics* **2008**, *27*, 6419-6426.



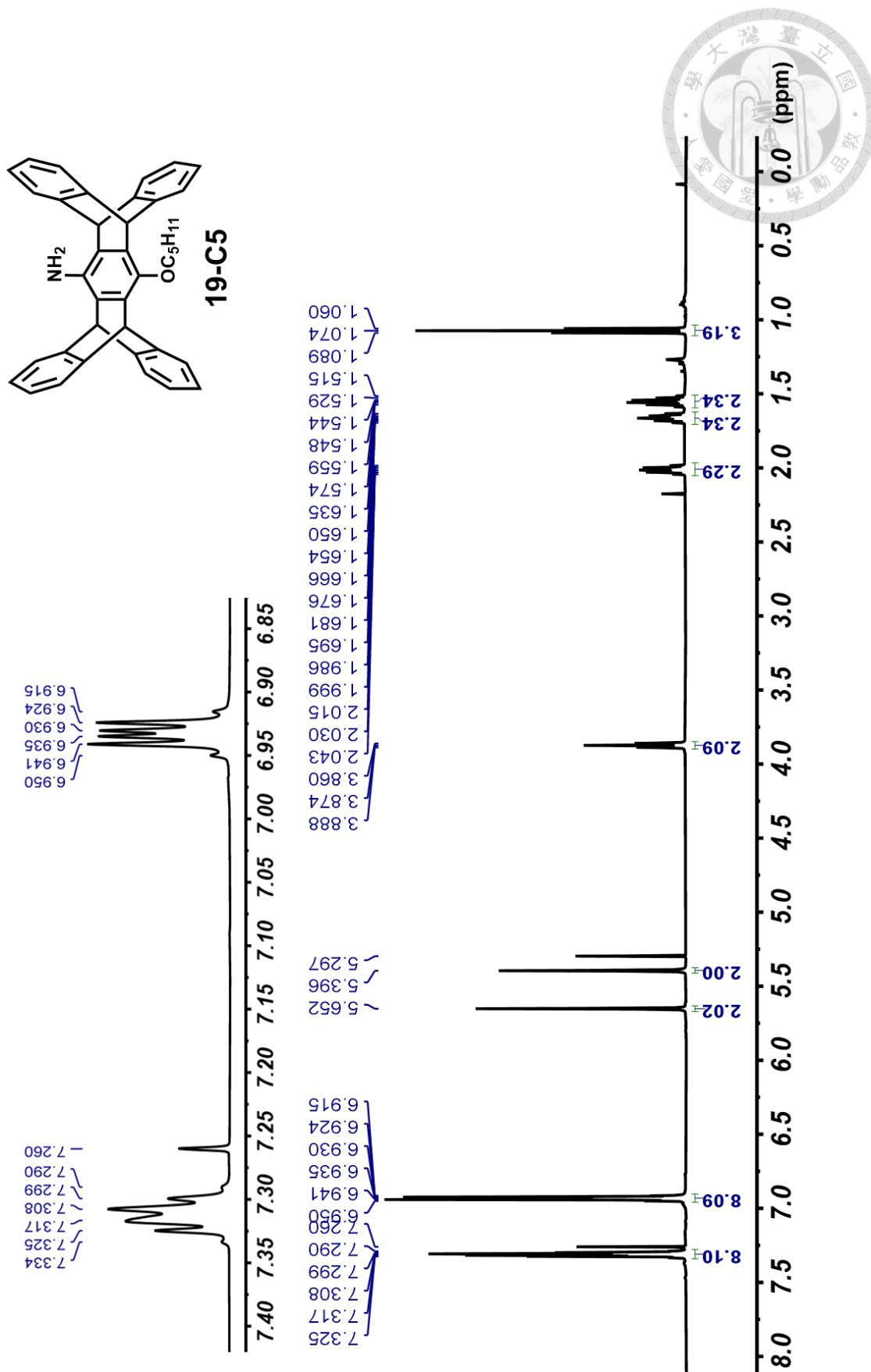
89



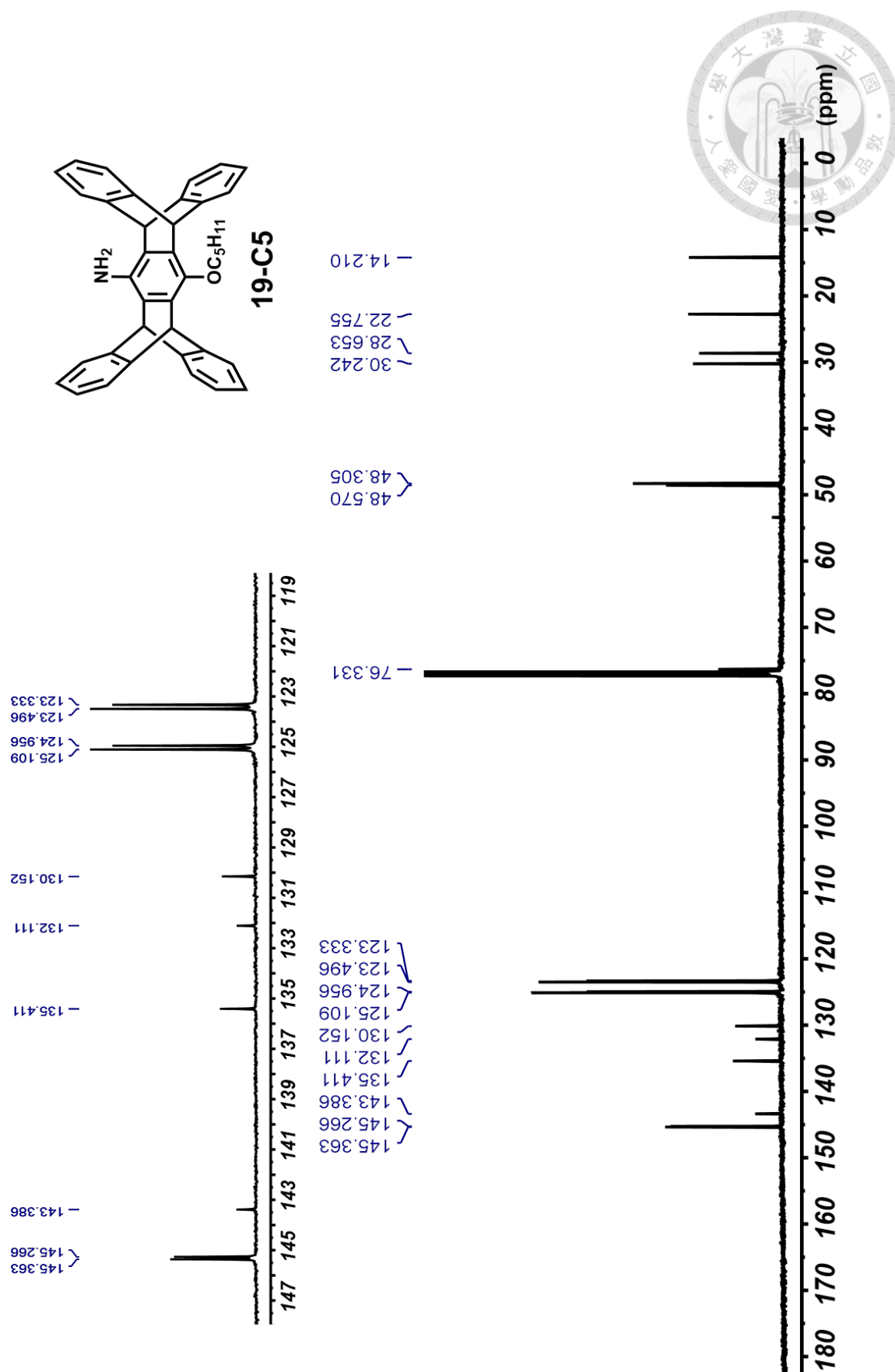
附圖 2 化合物 17 之 ¹H-NMR 圖譜 (400 MHz, CDCl₃)。



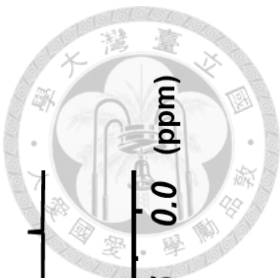
附圖 3 化合物 18 之 ^1H -NMR 圖譜 (400 MHz, CDCl_3)。



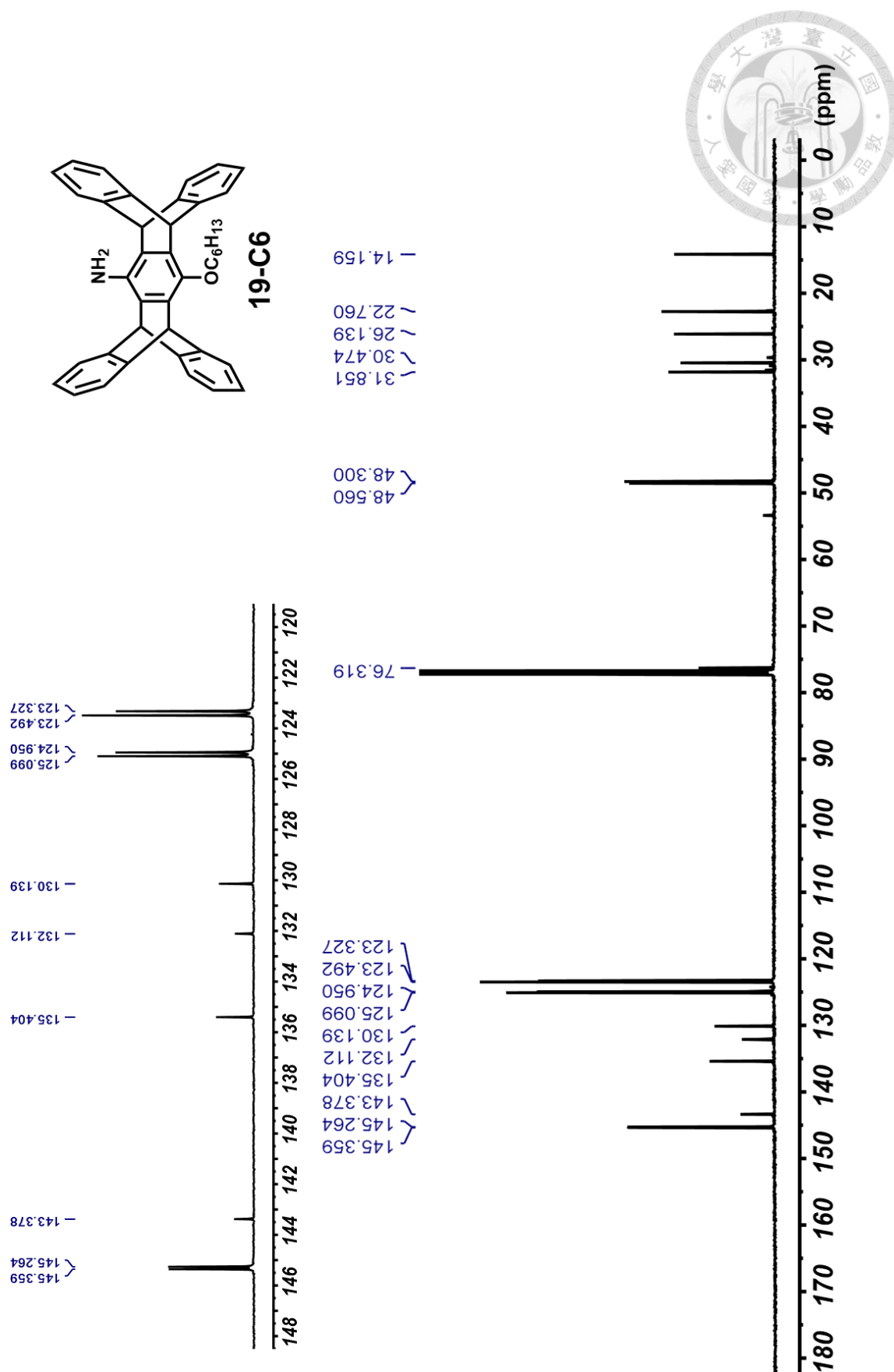
附圖 4 化合物 19-C5 之 ¹H-NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl₃)。



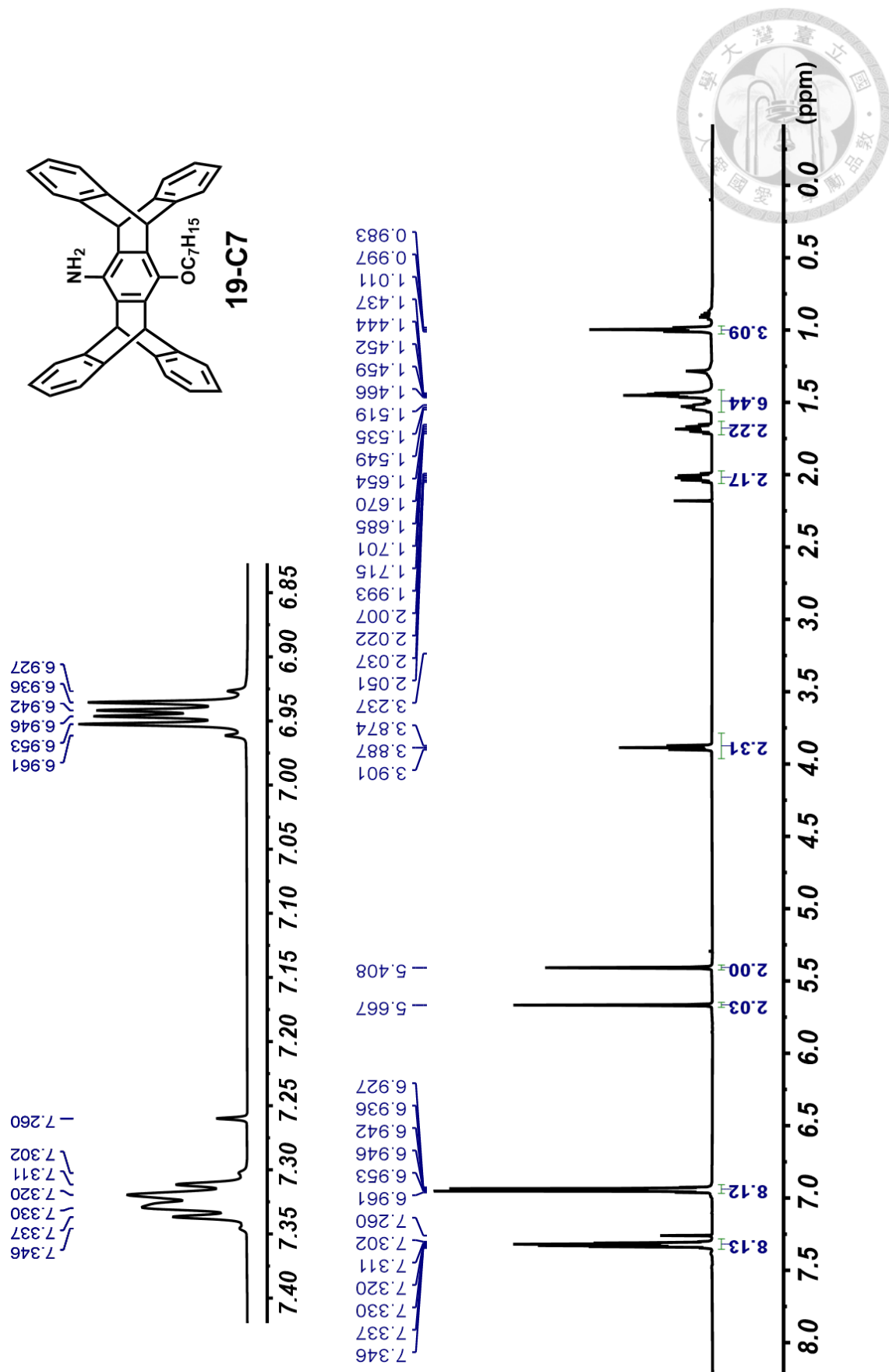
附圖 5 化合物 19-C5 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。



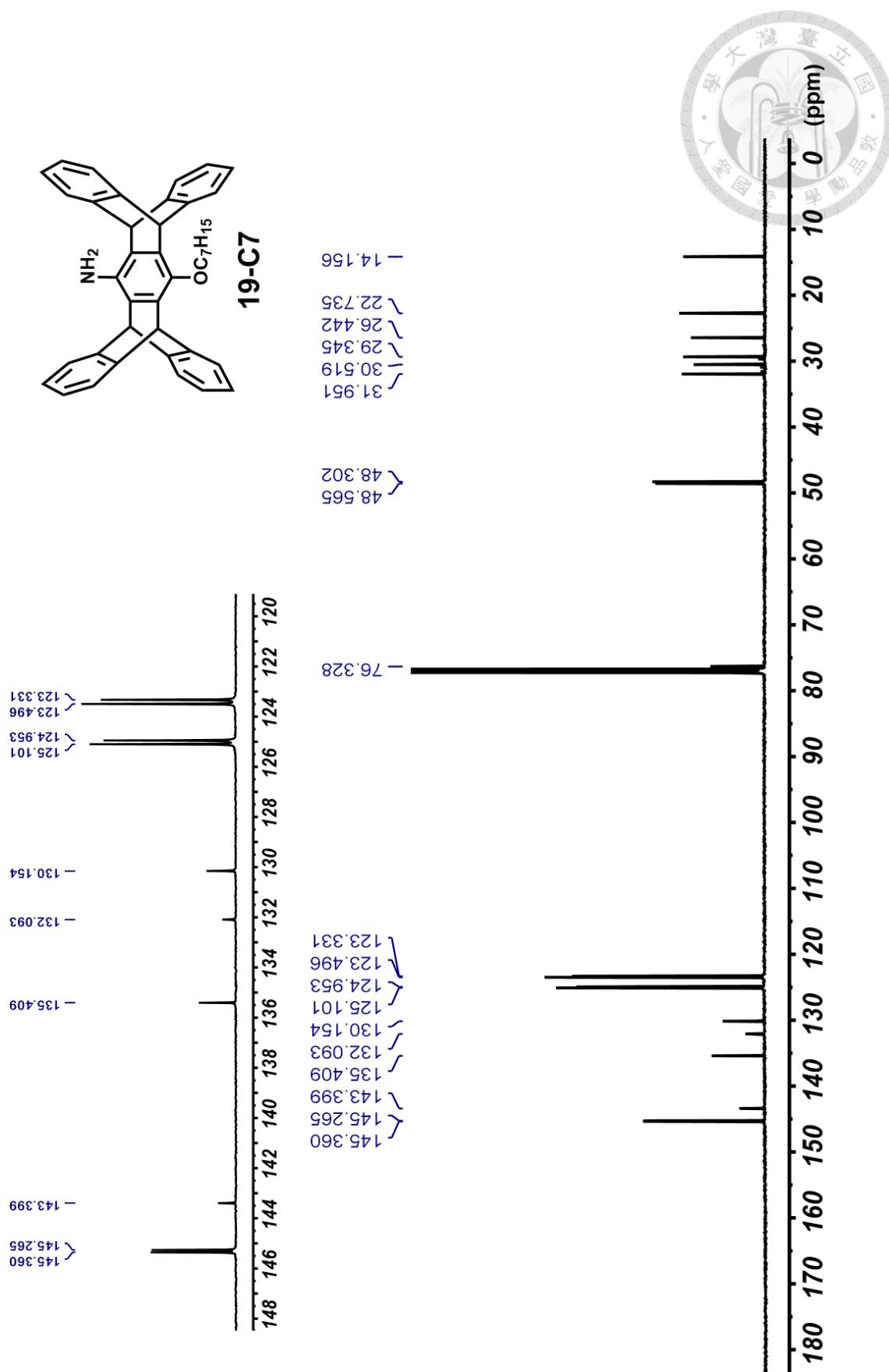
94



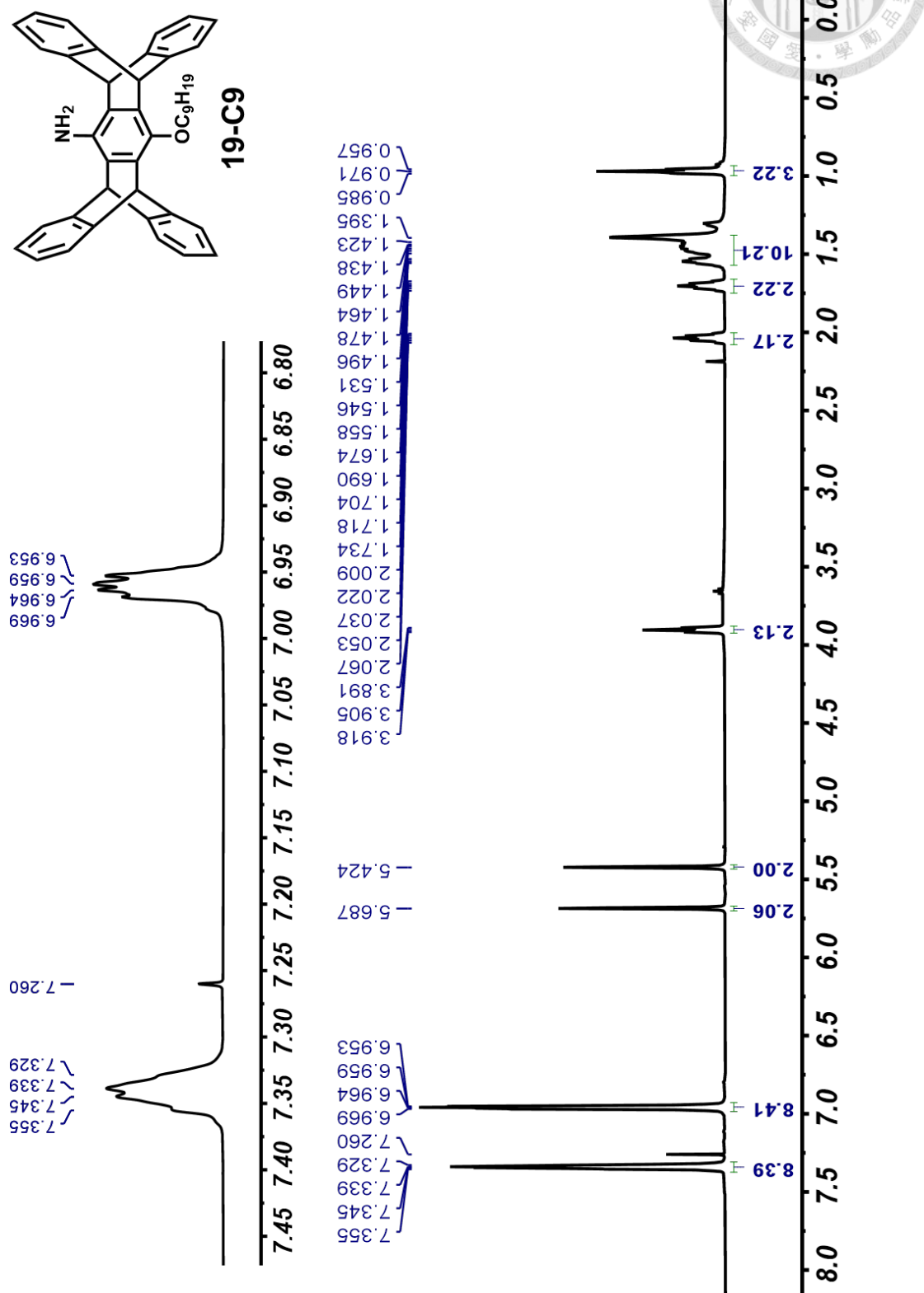
附圖 7 化合物 19-C6 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。



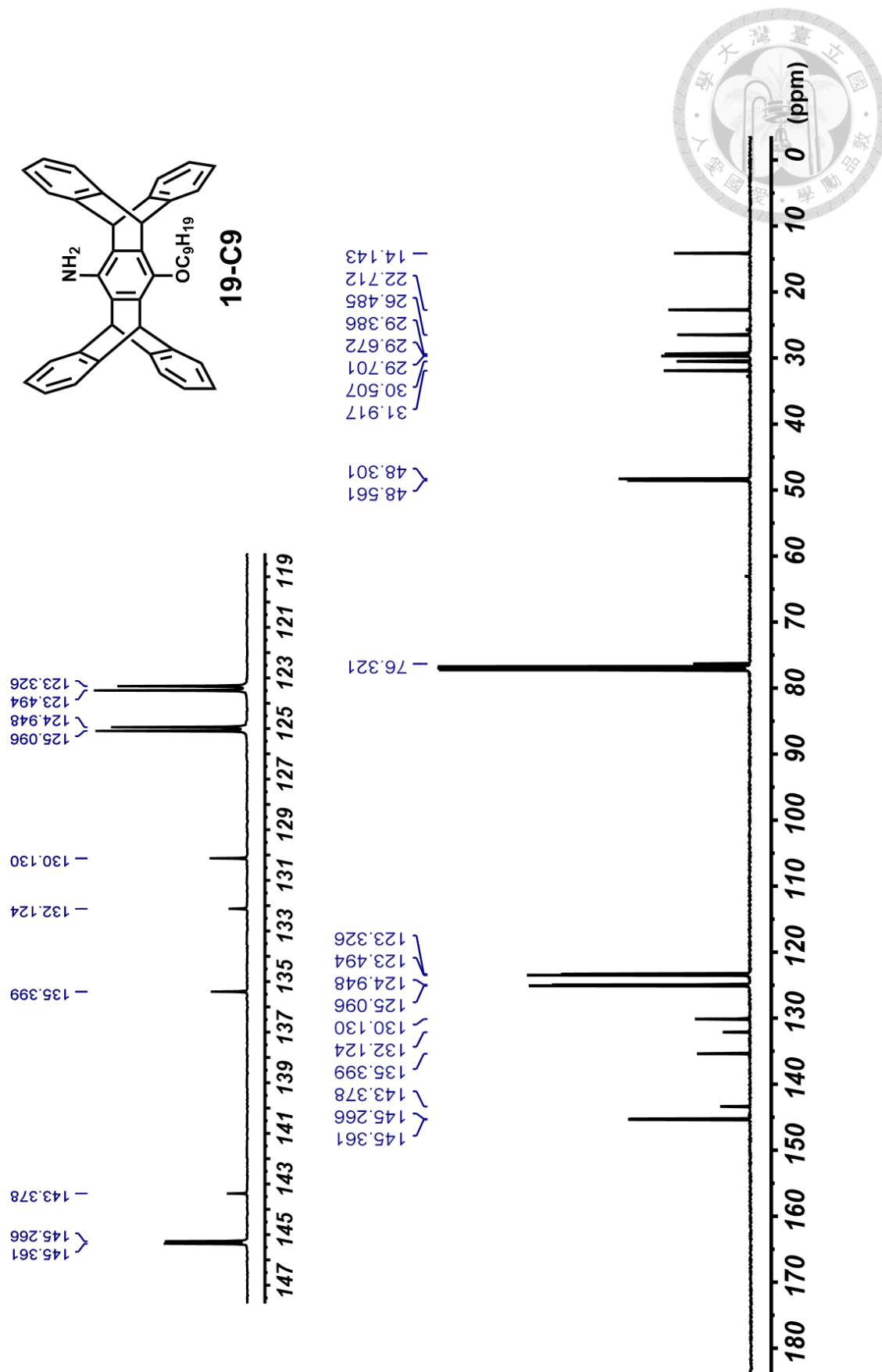
附圖 8 化合物 19-C7 之 ¹H-NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl₃)。



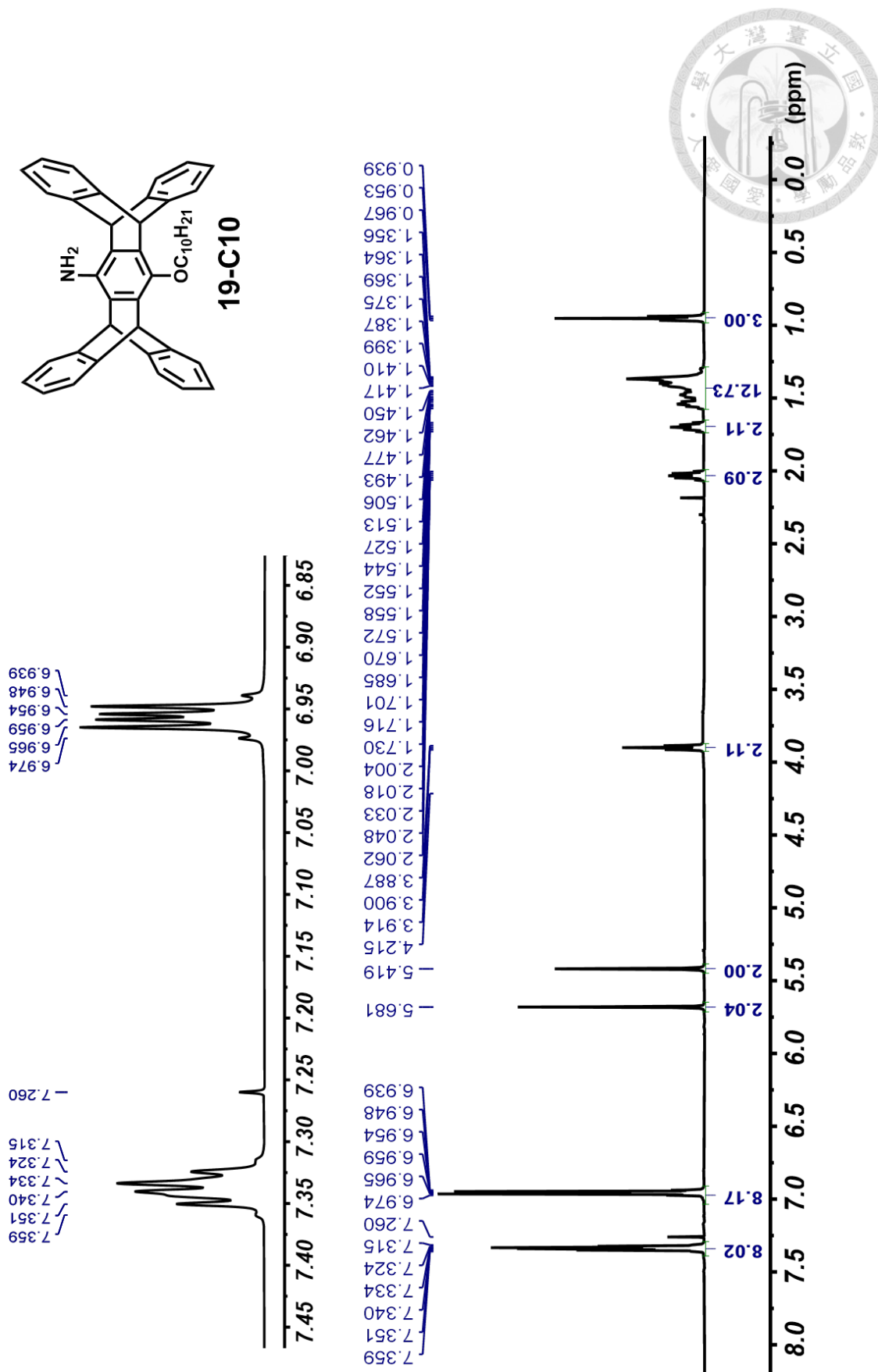
附圖 9 化合物 19-C7 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。



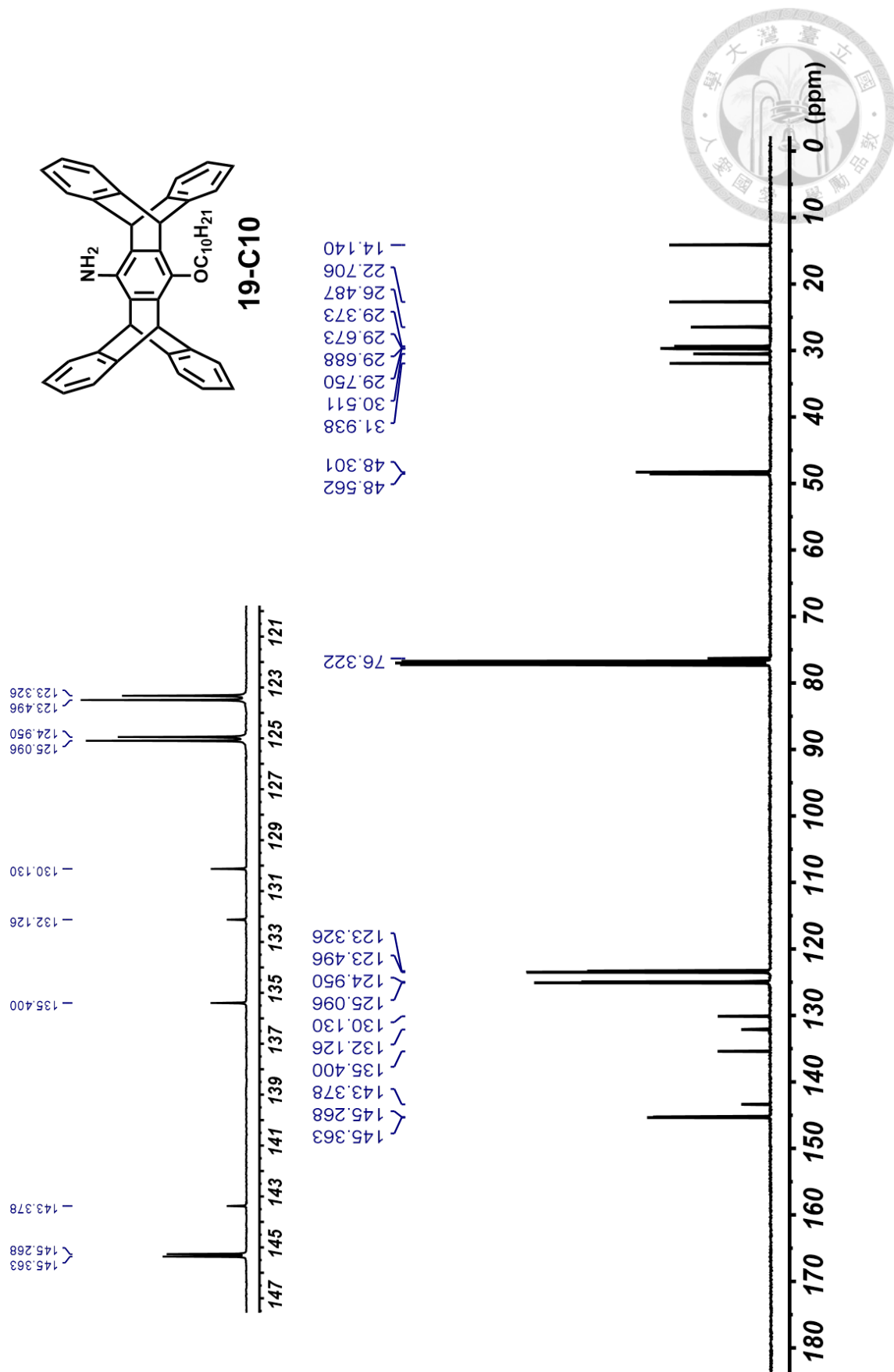
附圖 10 化合物 19-C9 之 ¹H-NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl₃)。



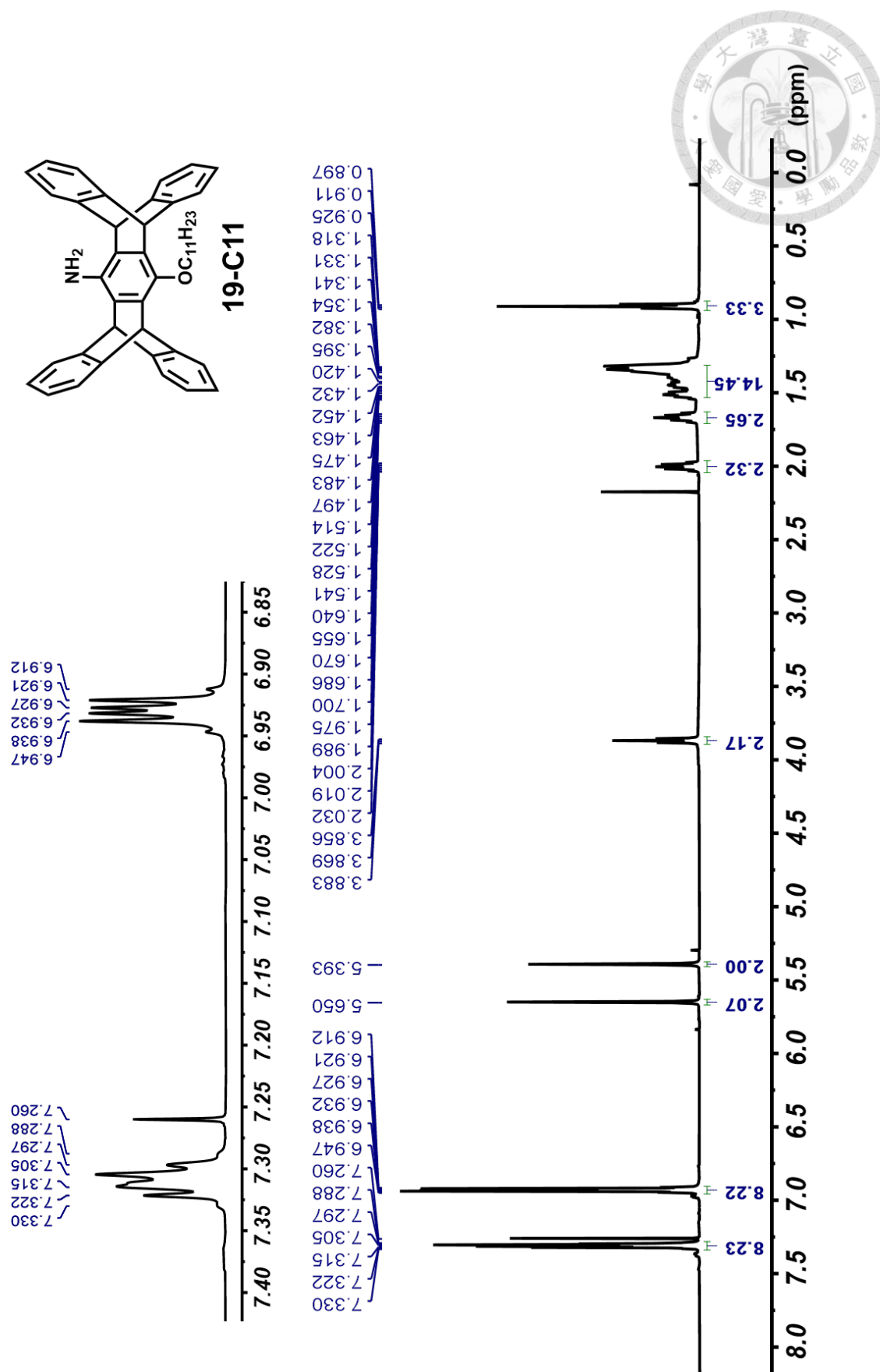
附圖 11 化合物 19-C9 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。



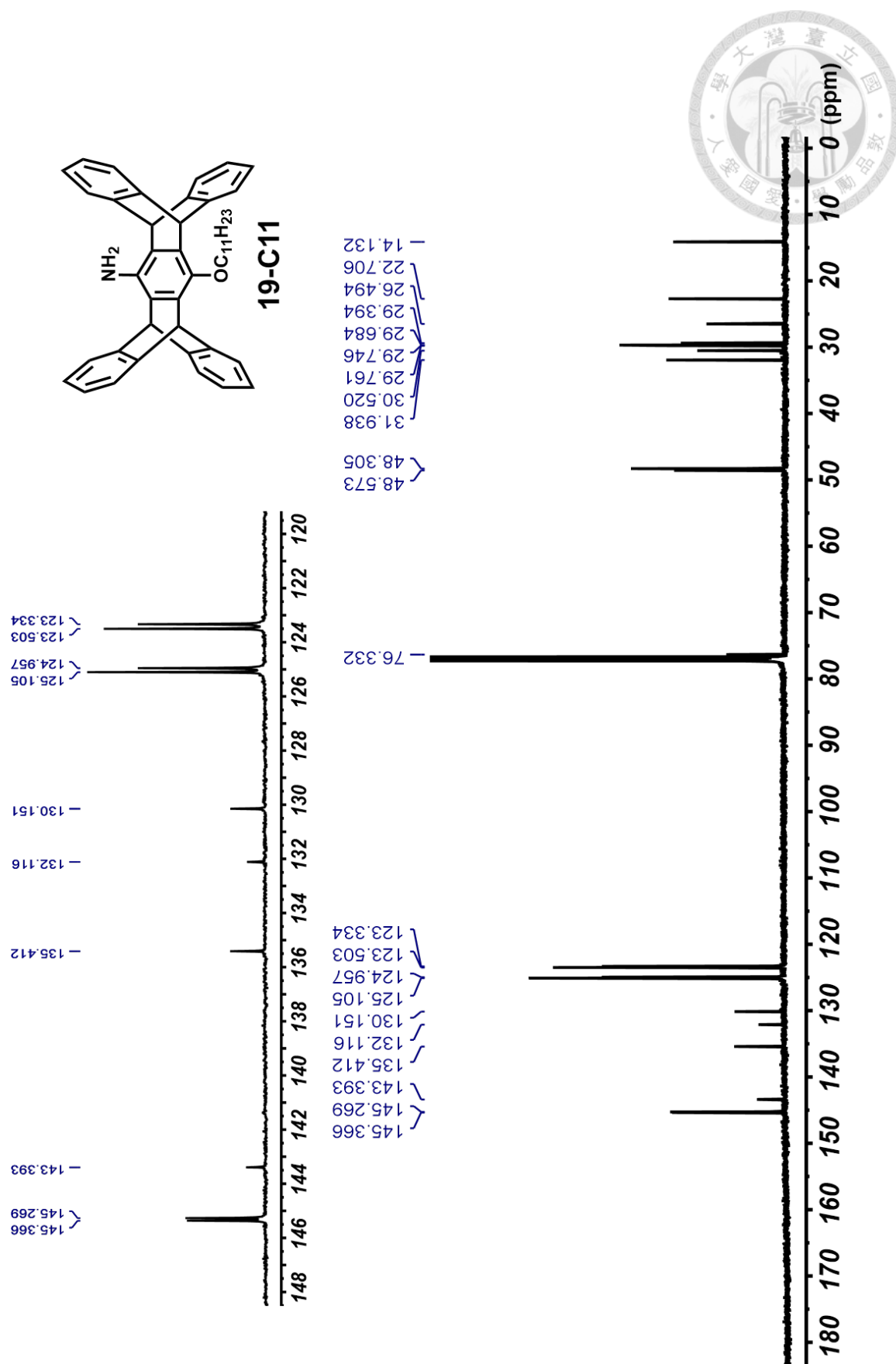
附圖 12 化合物 19-C10 之 ¹H-NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl₃)。



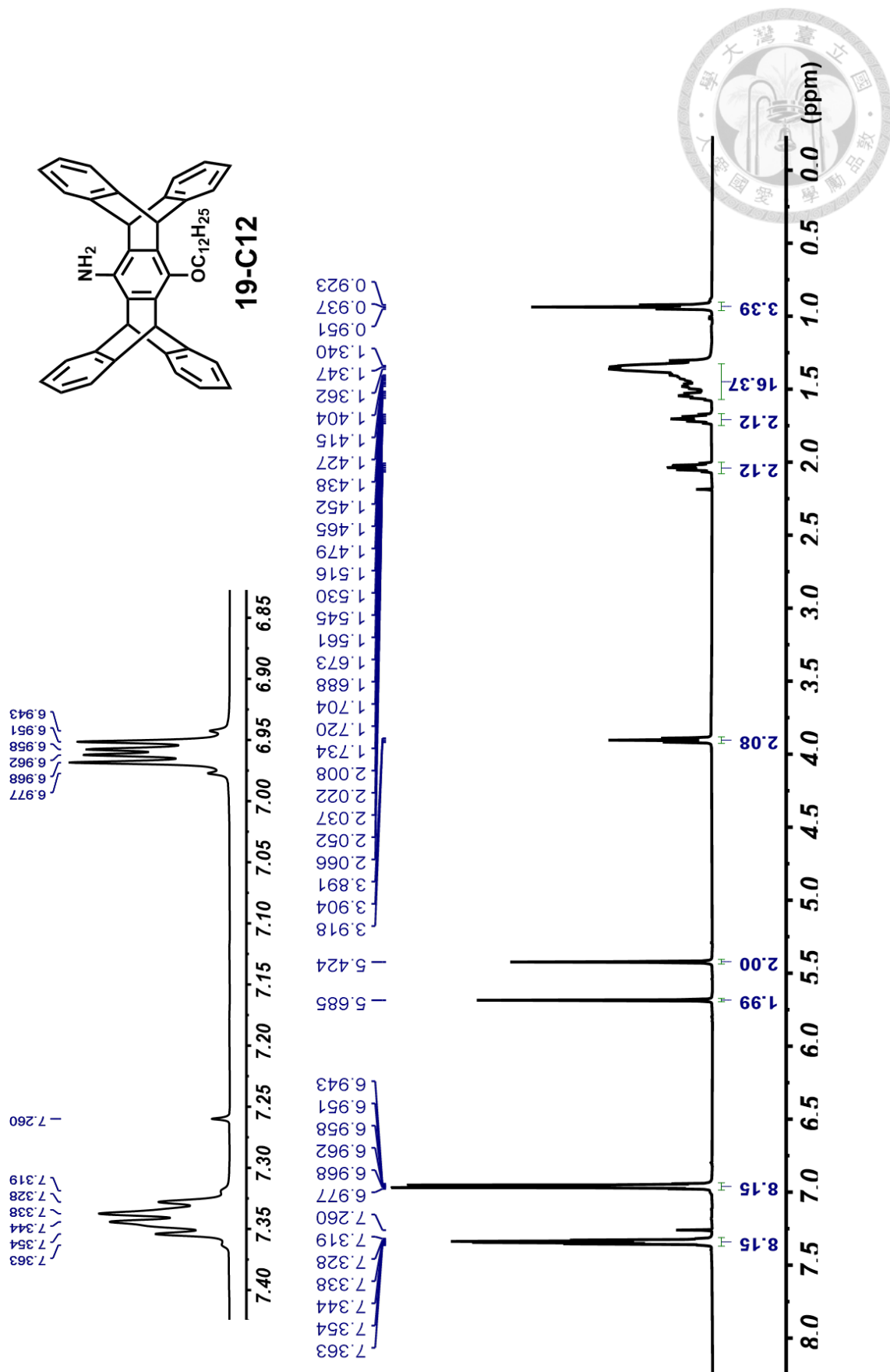
附圖 13 化合物 19-C10 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。



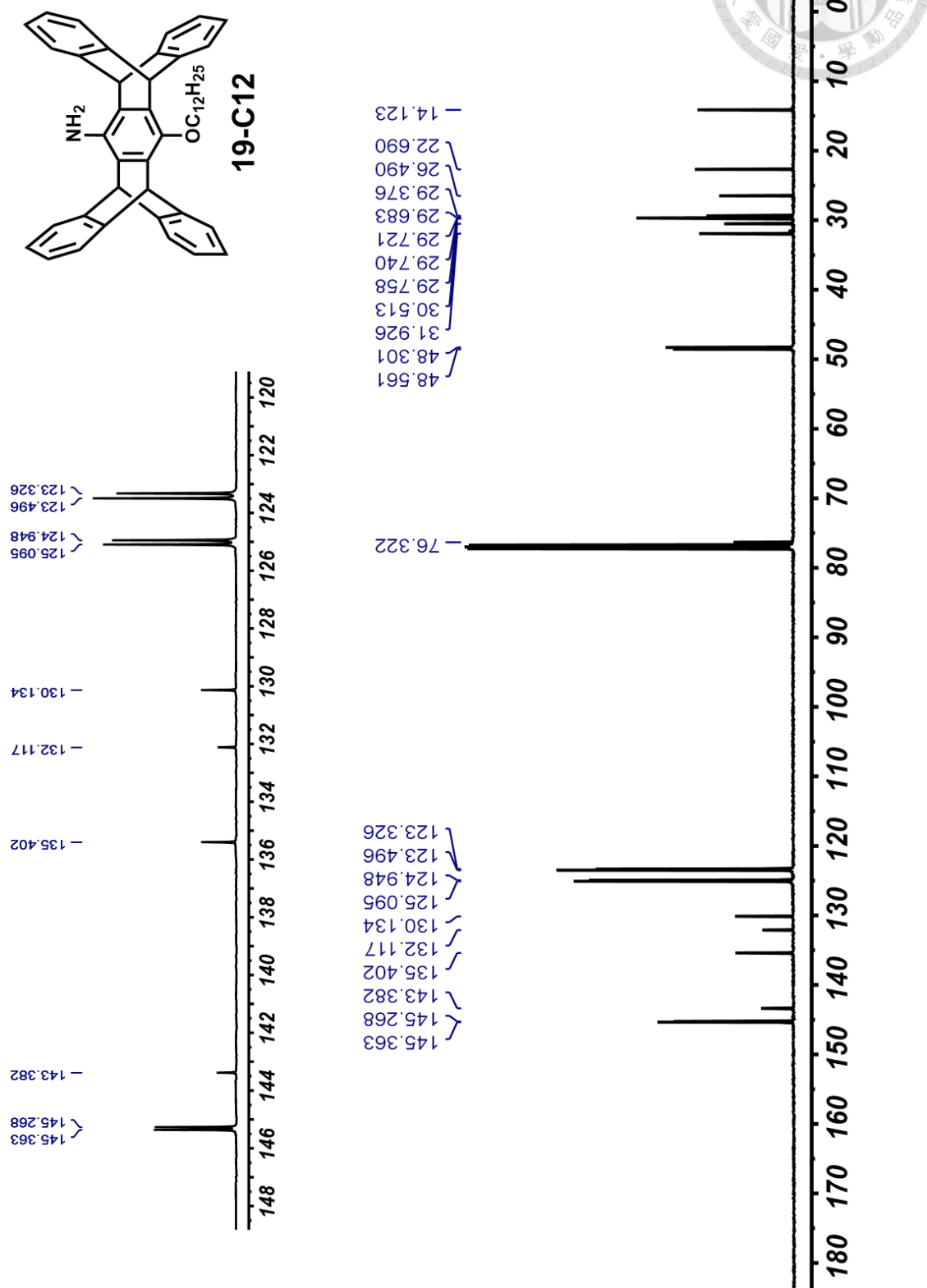
附圖 14 化合物 19-C11 之 ¹H-NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl₃)。



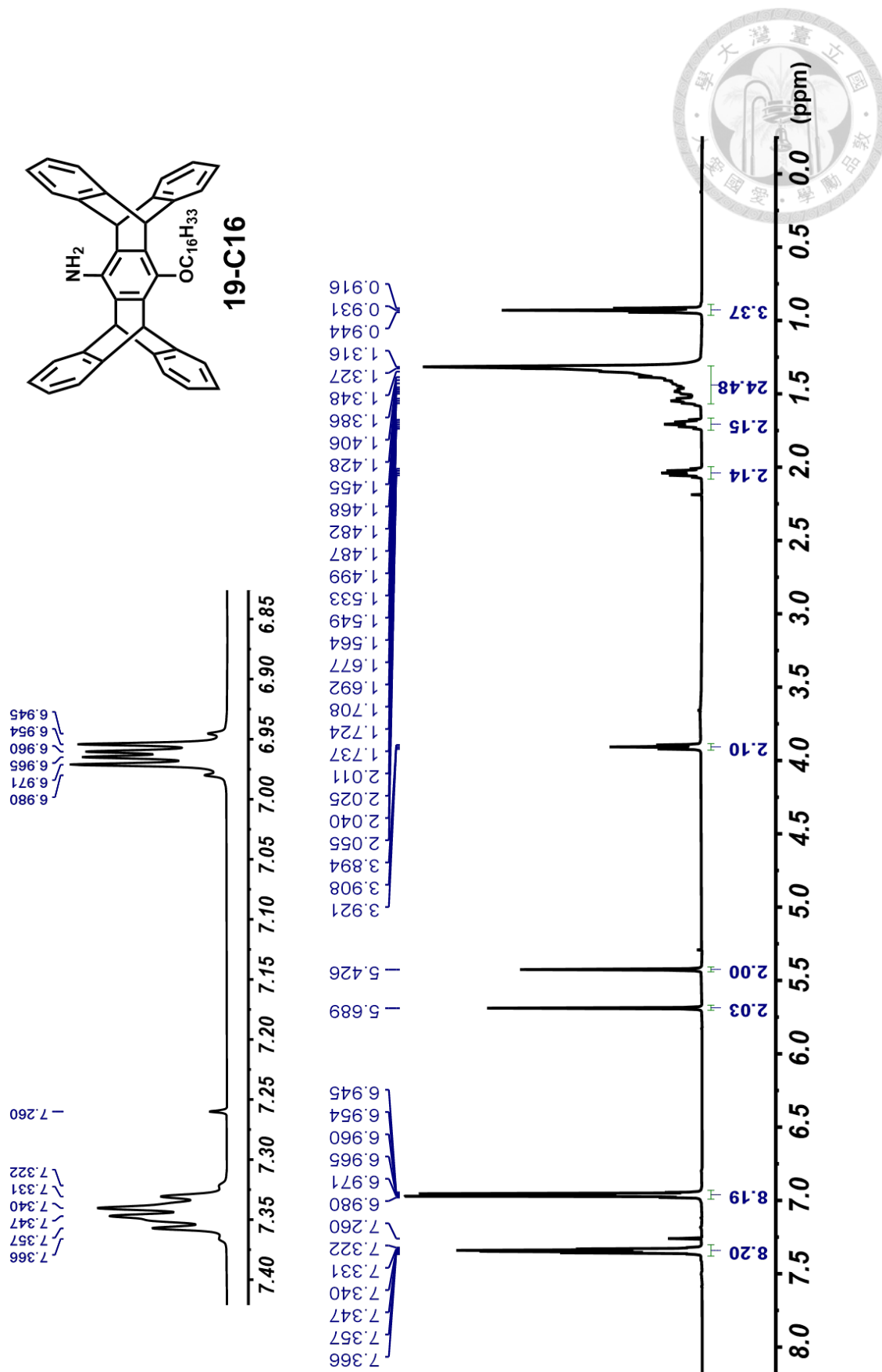
附圖 15 化合物 19-C11 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。



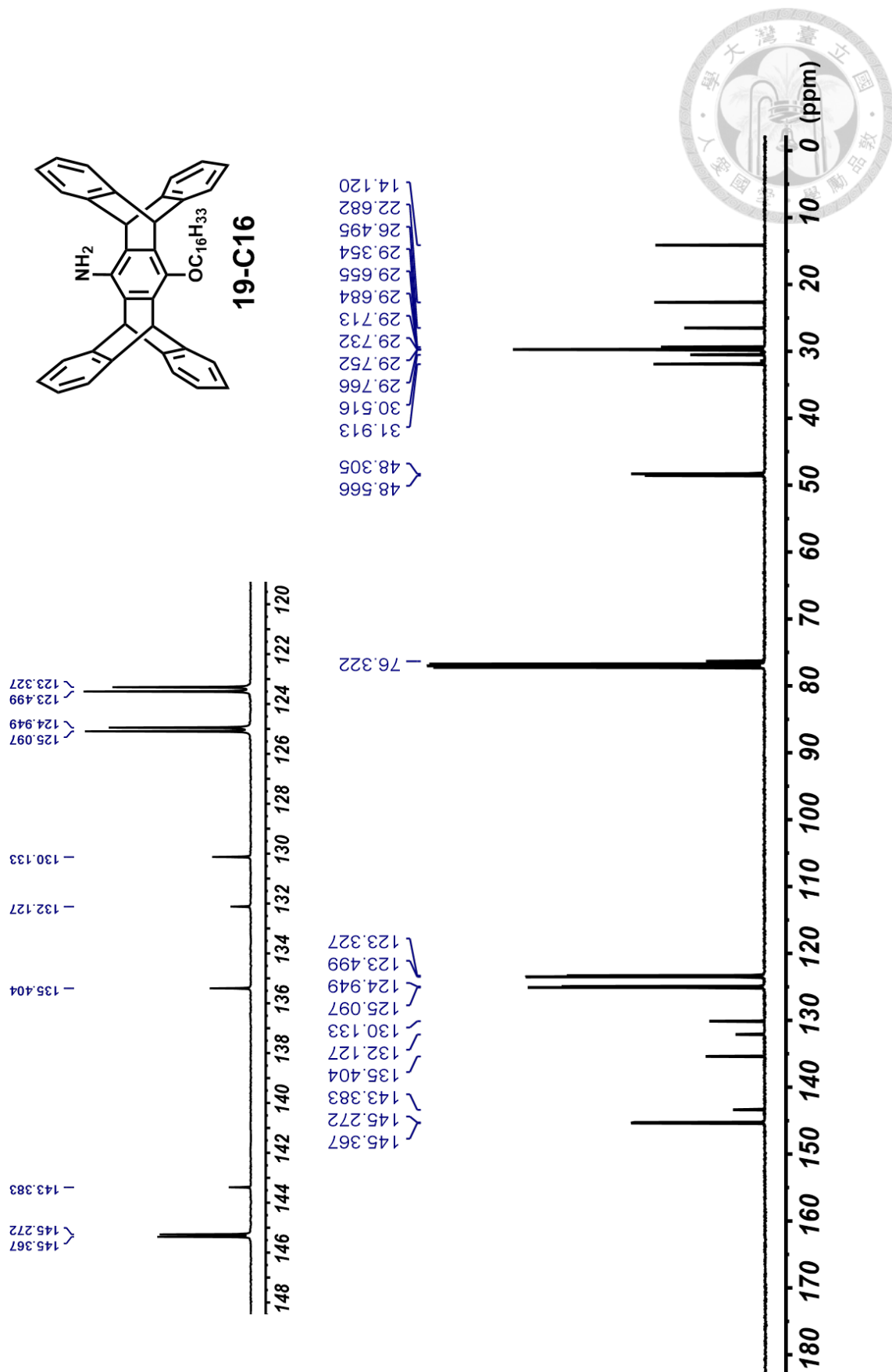
附圖 16 化合物 19-C12 之 ¹H-NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl₃)。



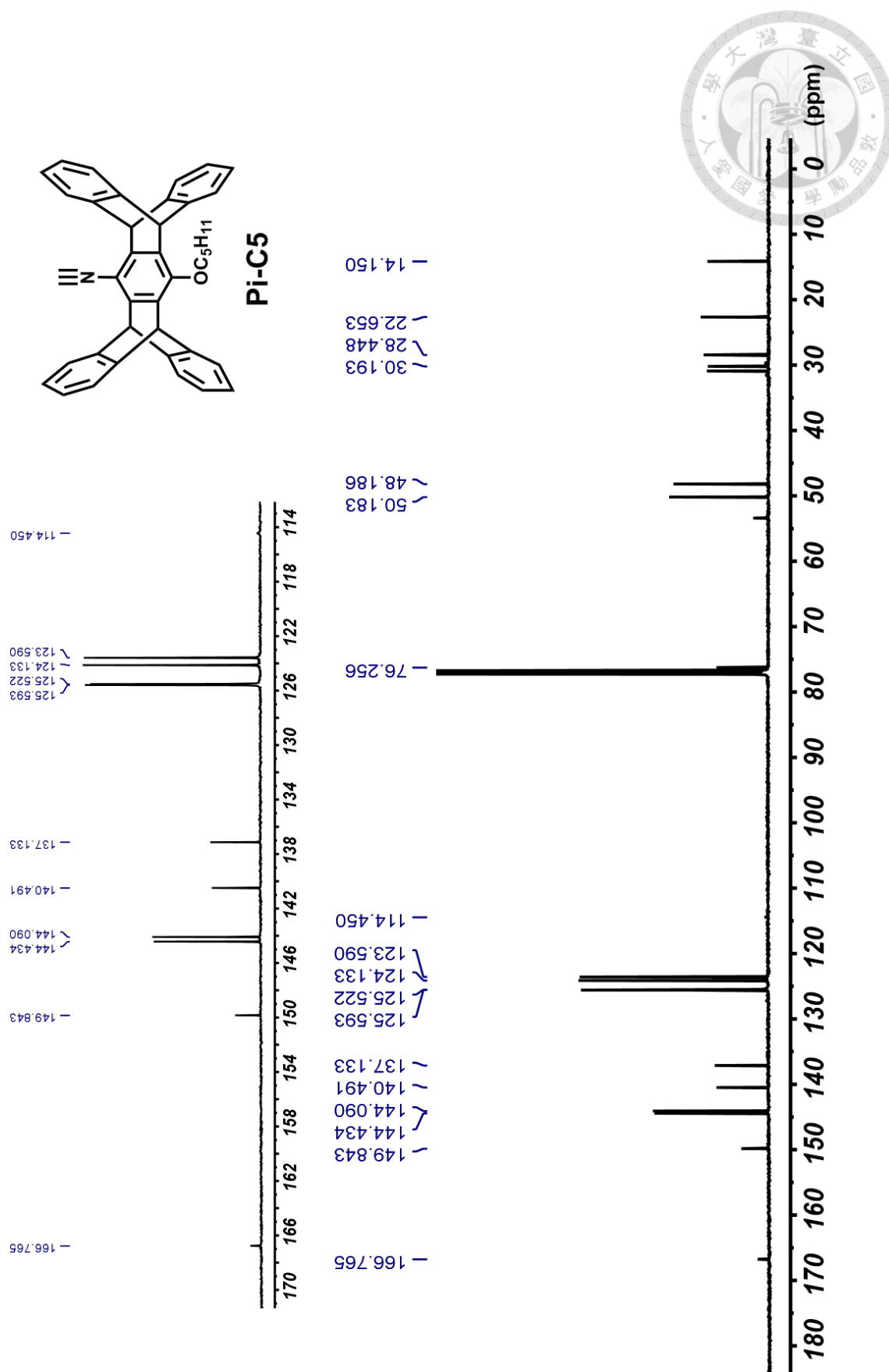
附圖 17 化合物 19-C12 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。



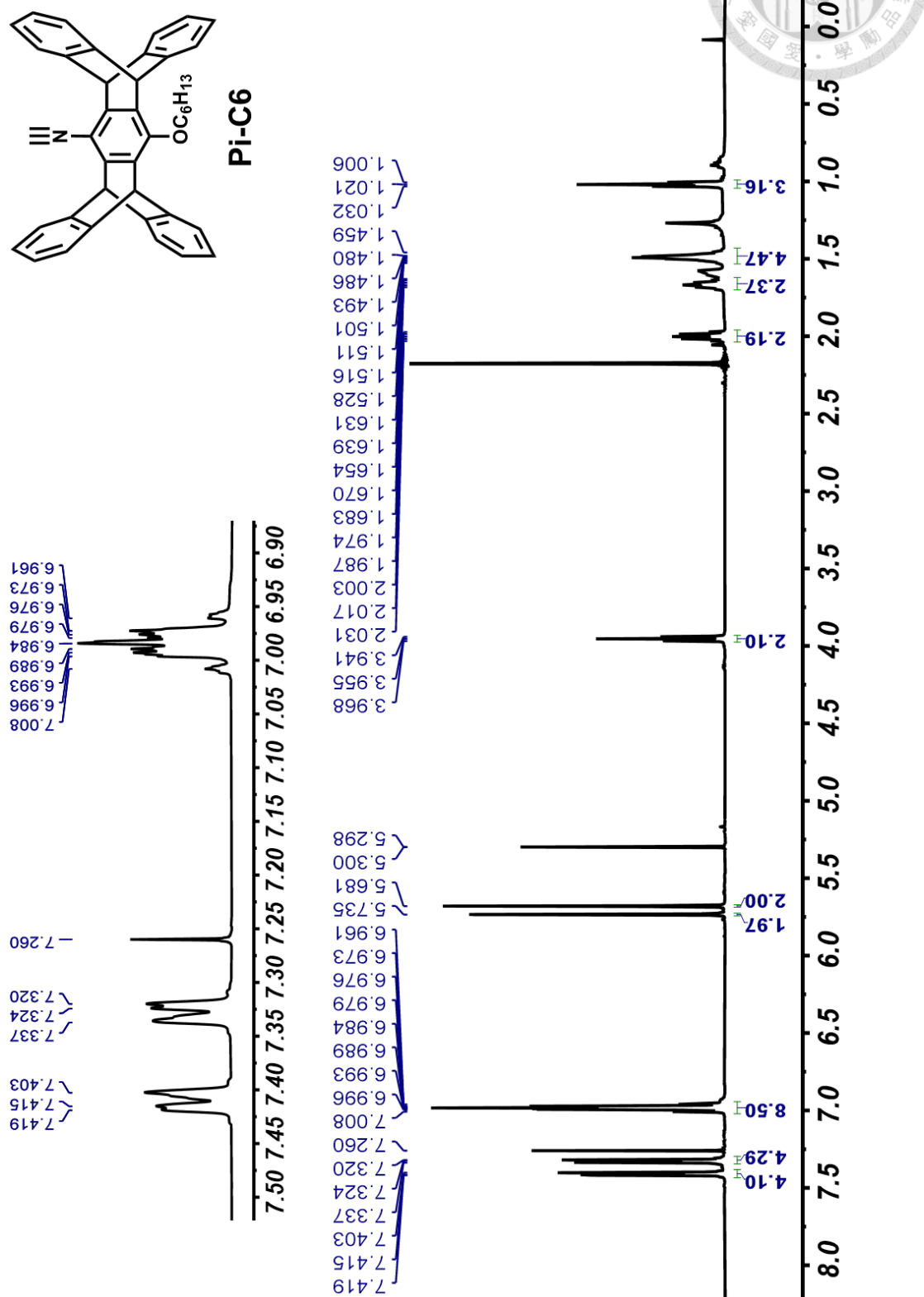
附圖 18 化合物 19-C16 之 ¹H-NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl₃)。



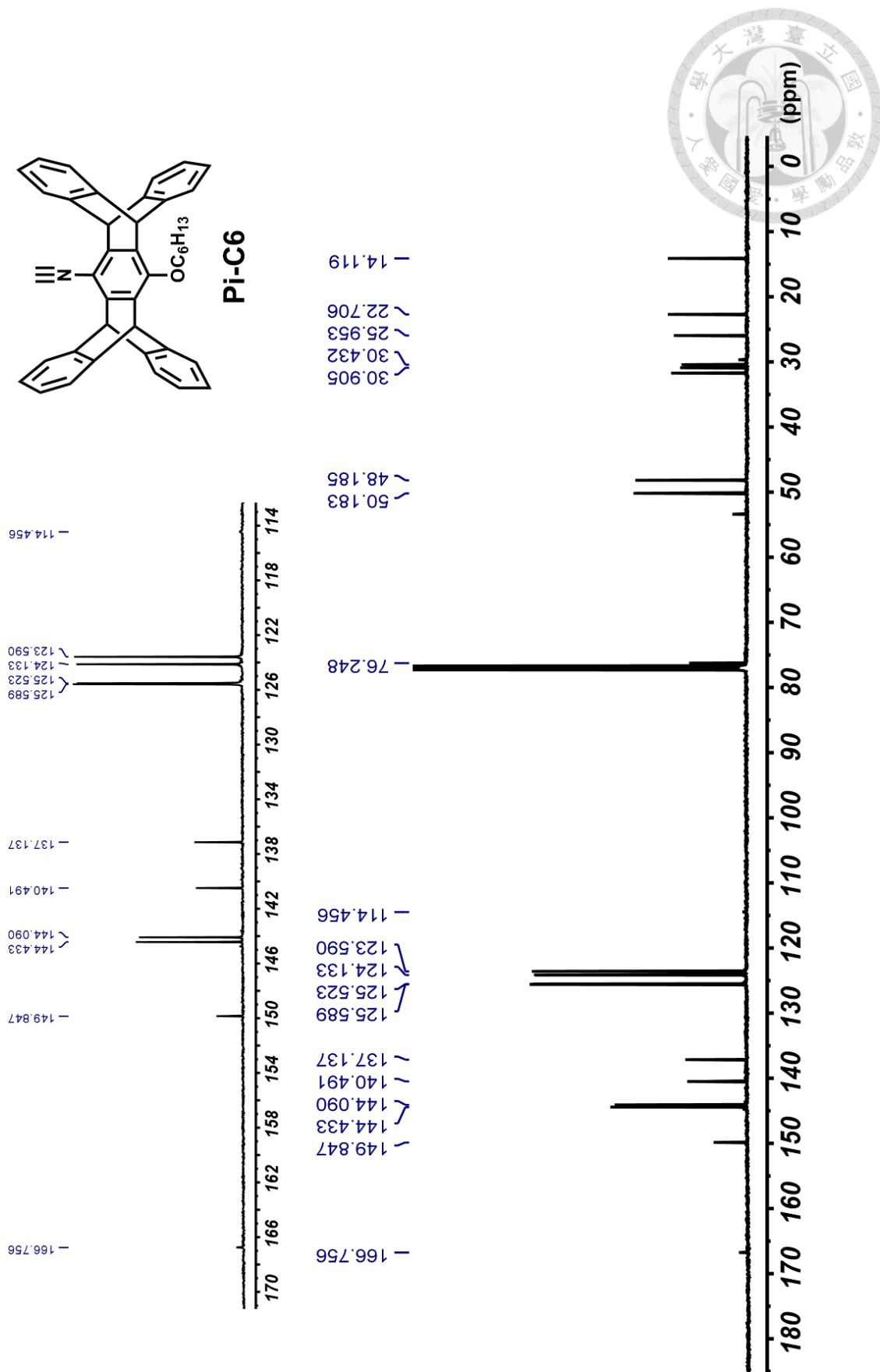
附圖 19 化合物 19-C16 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。



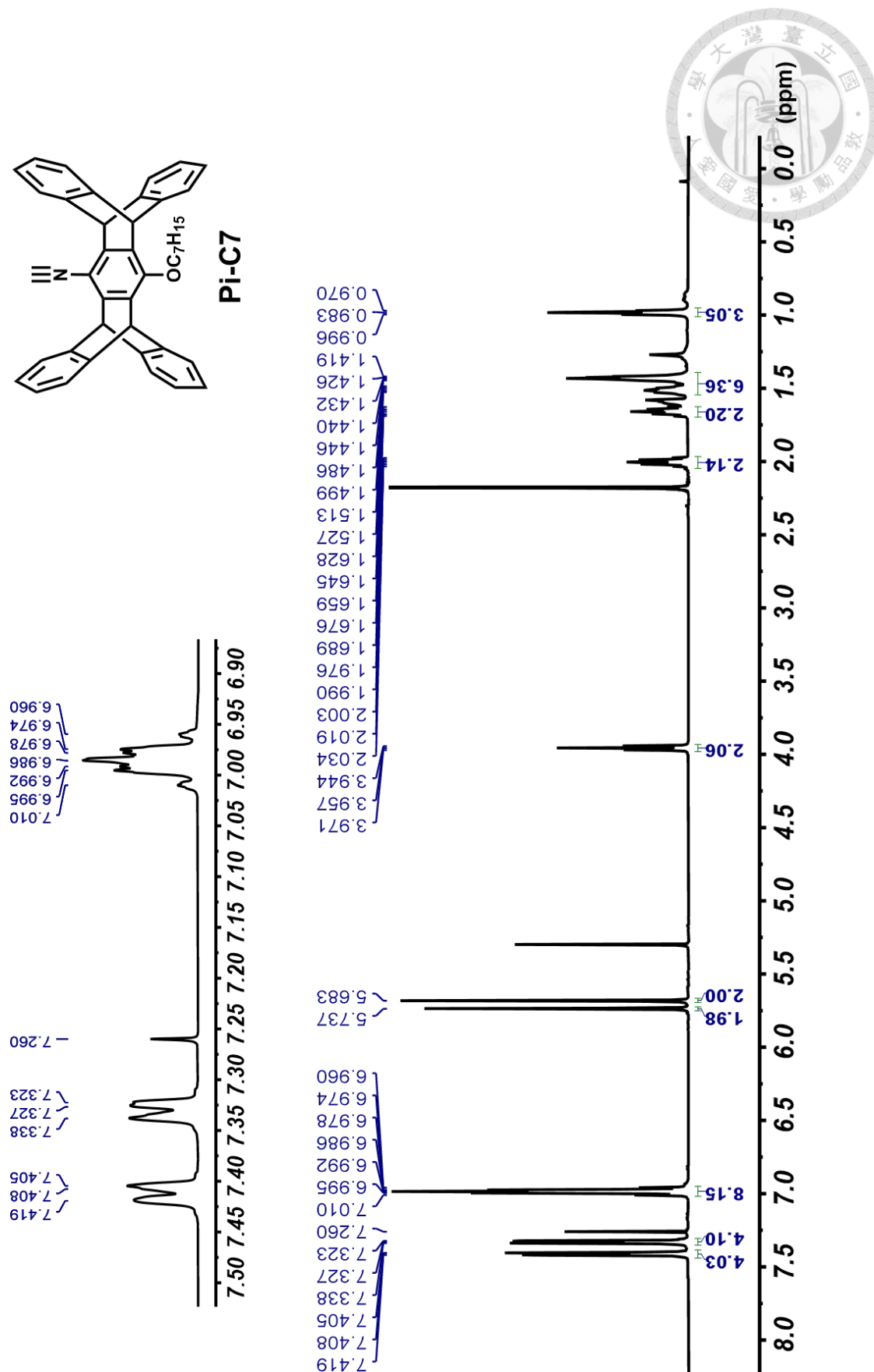
附圖 21 化合物 Pi-C5 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。



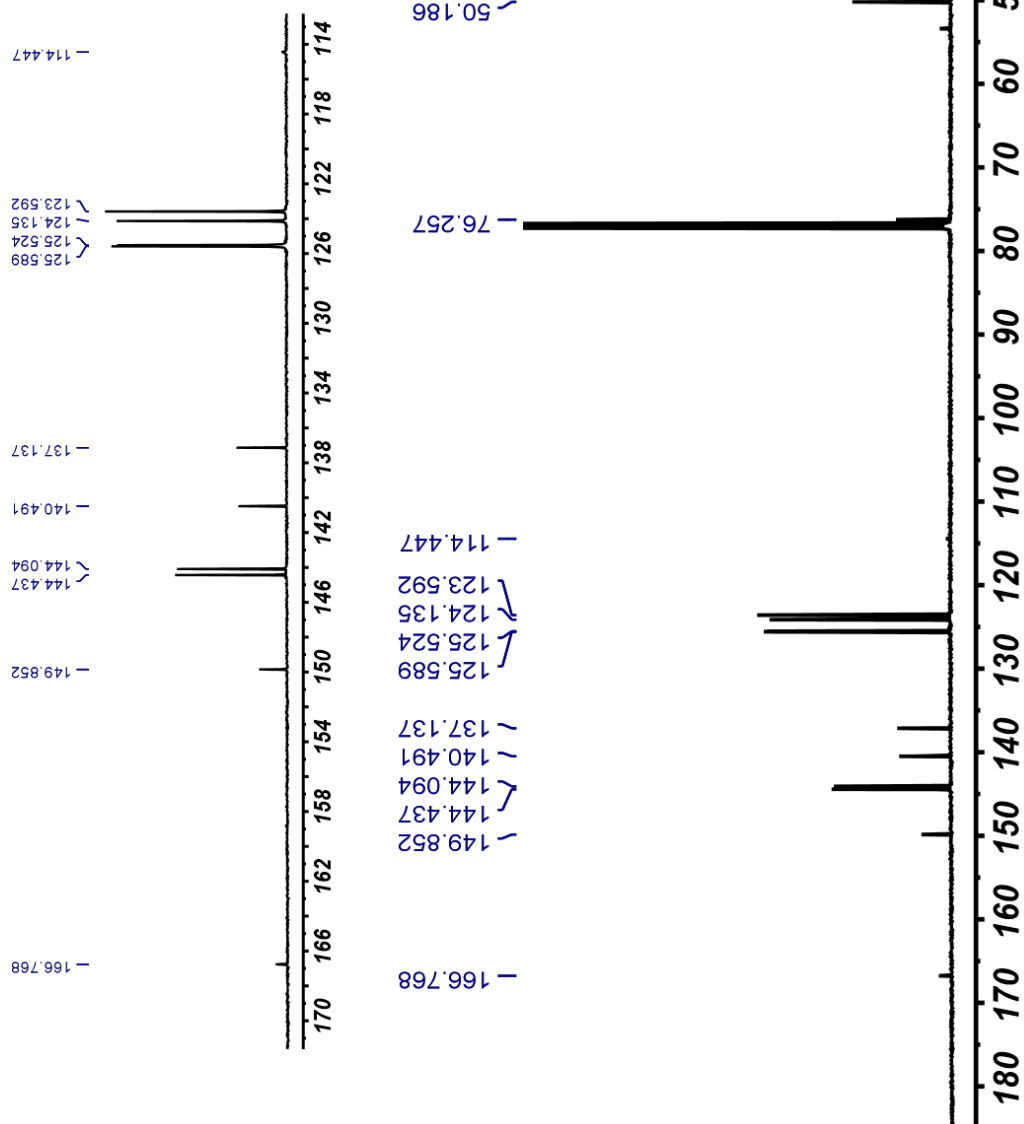
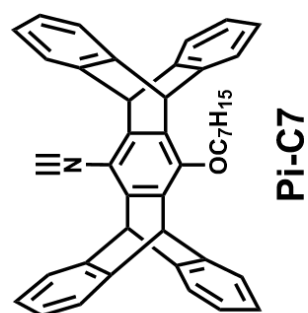
附圖 22 化合物 Pi-C6 之 ¹H-NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl₃)。



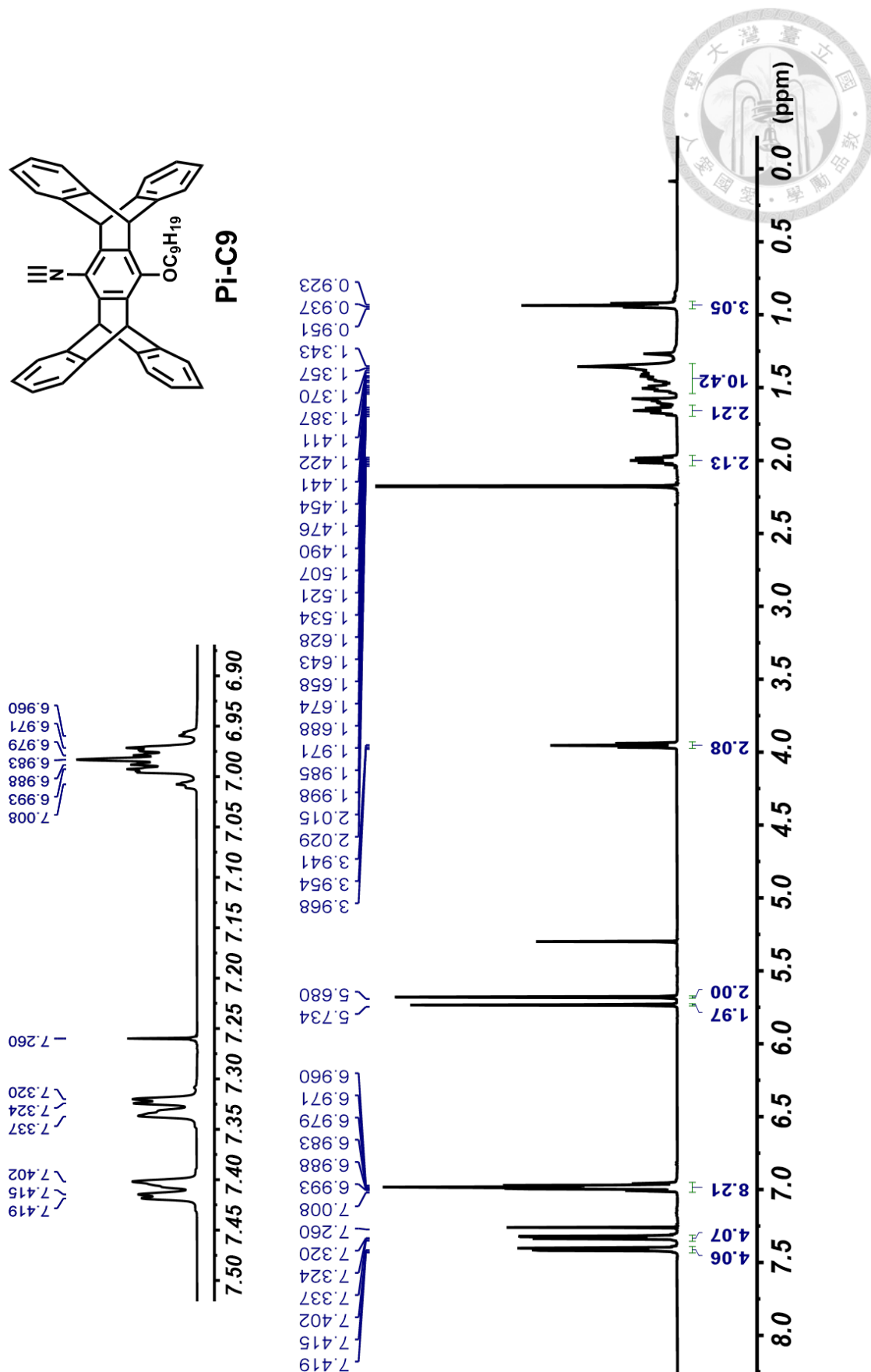
附圖 23 化合物 Pi-C6 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。



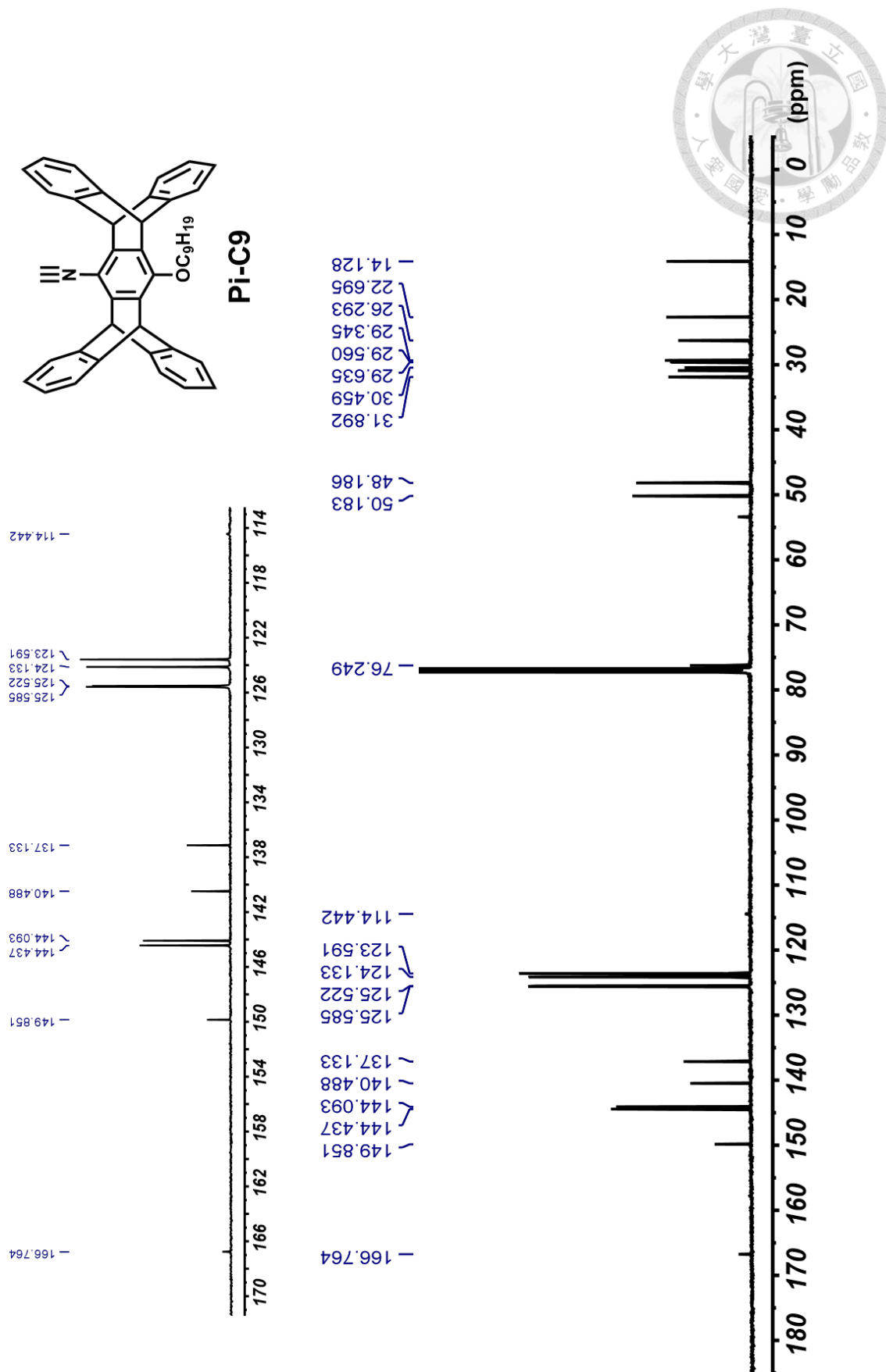
附圖 24 化合物 Pi-C7 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。



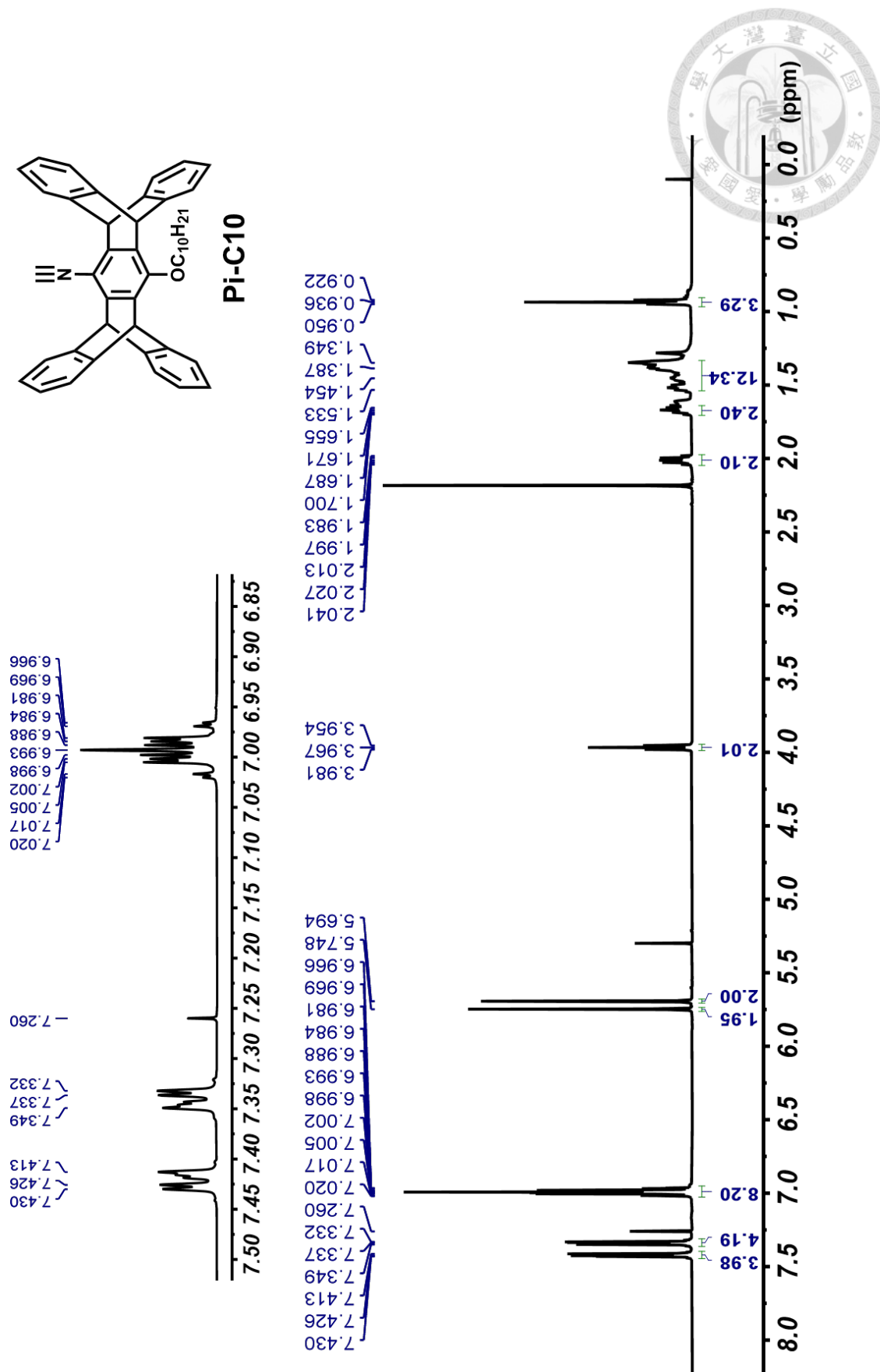
附圖 25 化合物 Pi-C7 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。



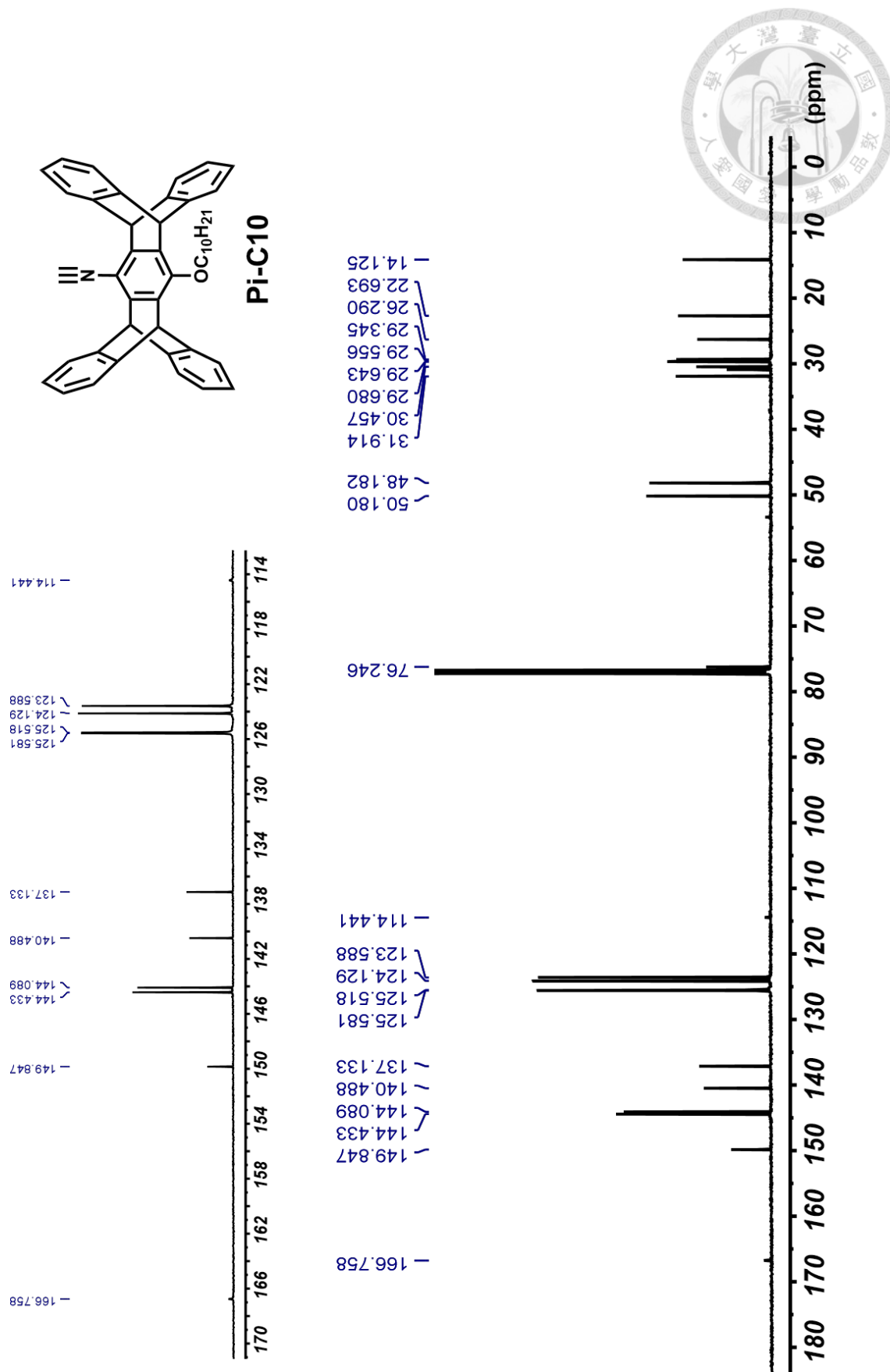
附圖 26 化合物 Pi-C9 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。



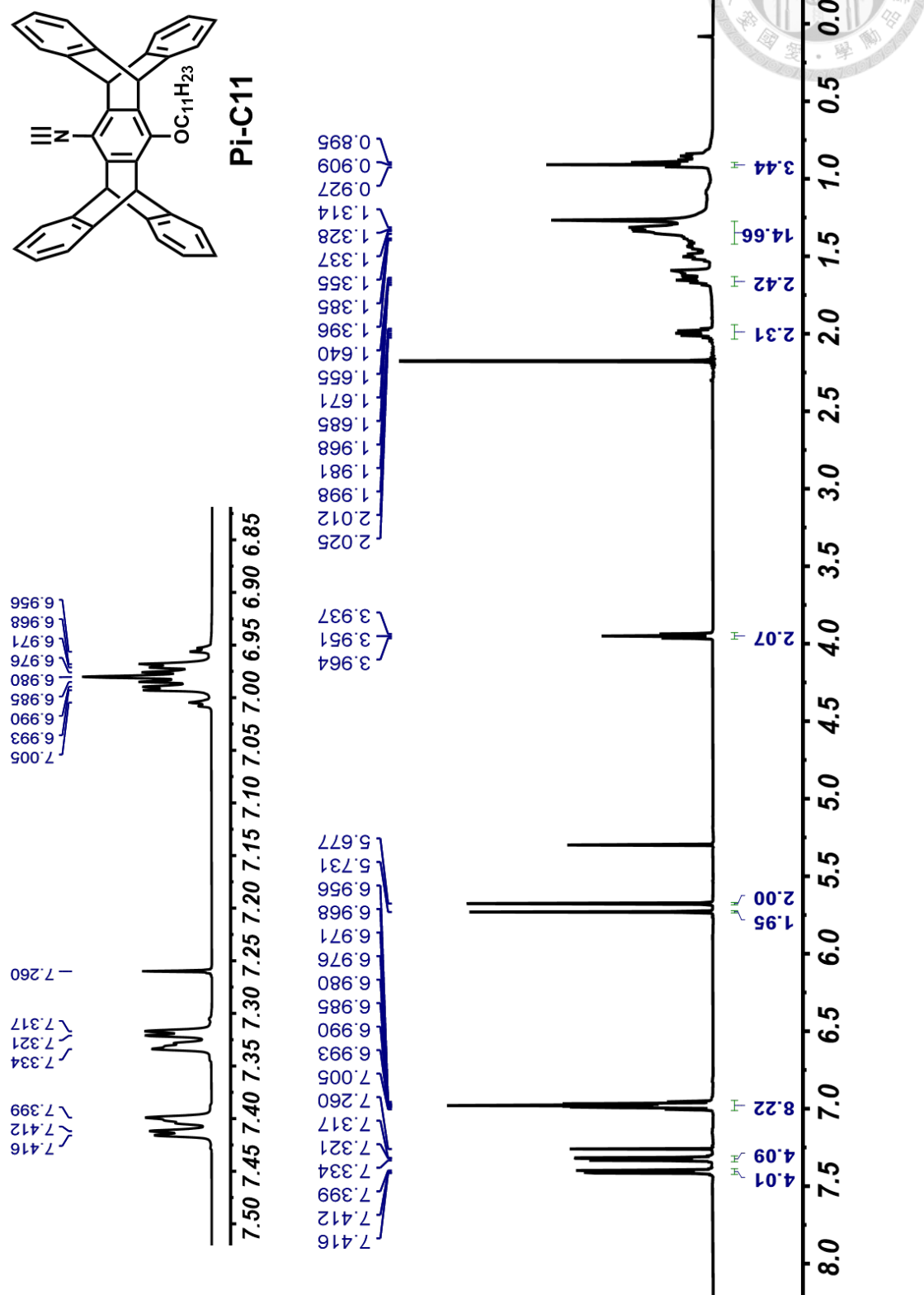
附圖 27 化合物 Pi-C9 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。



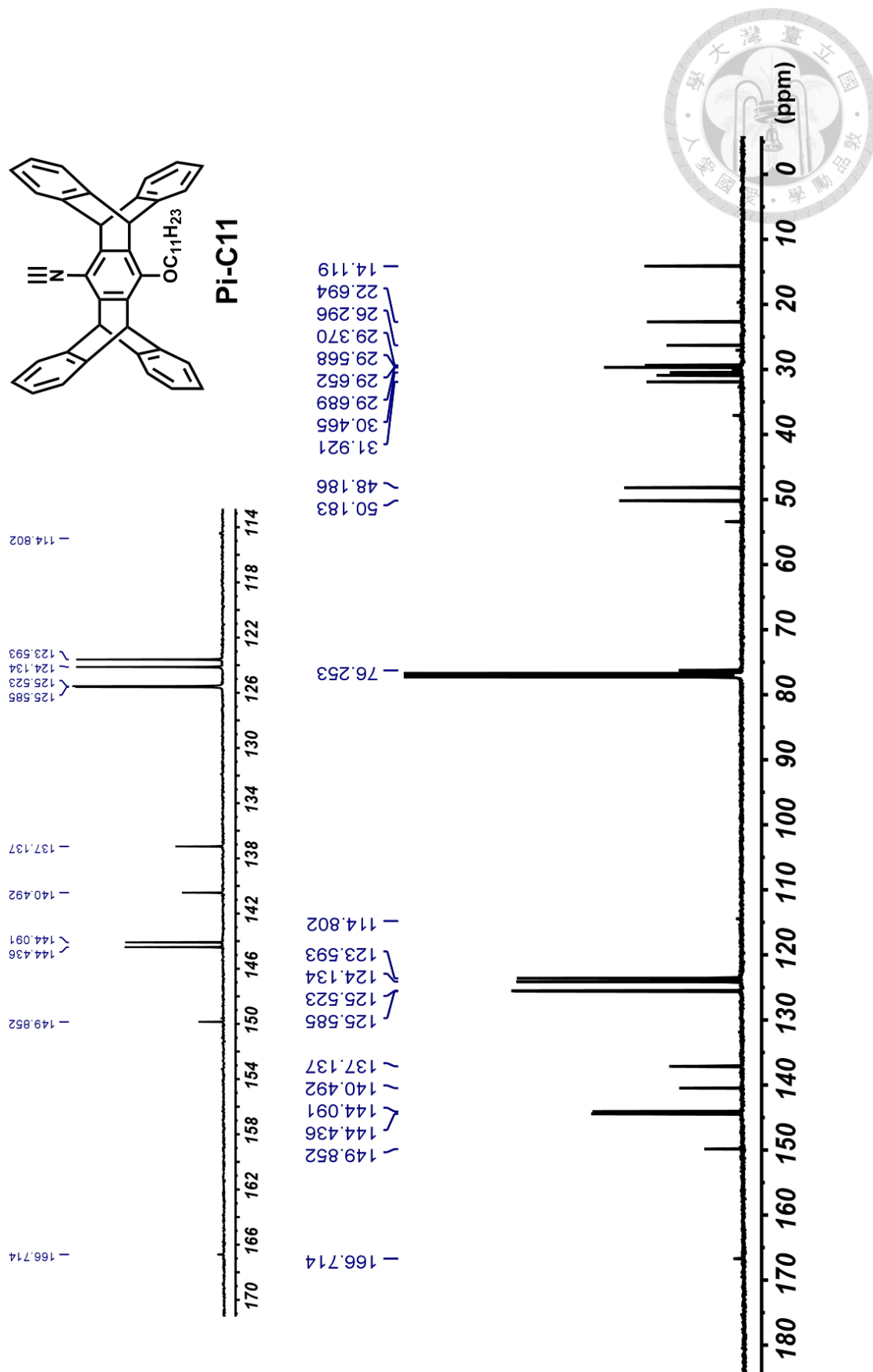
附圖 28 化合物 Pi-C10 之 ¹H-NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl₃)。



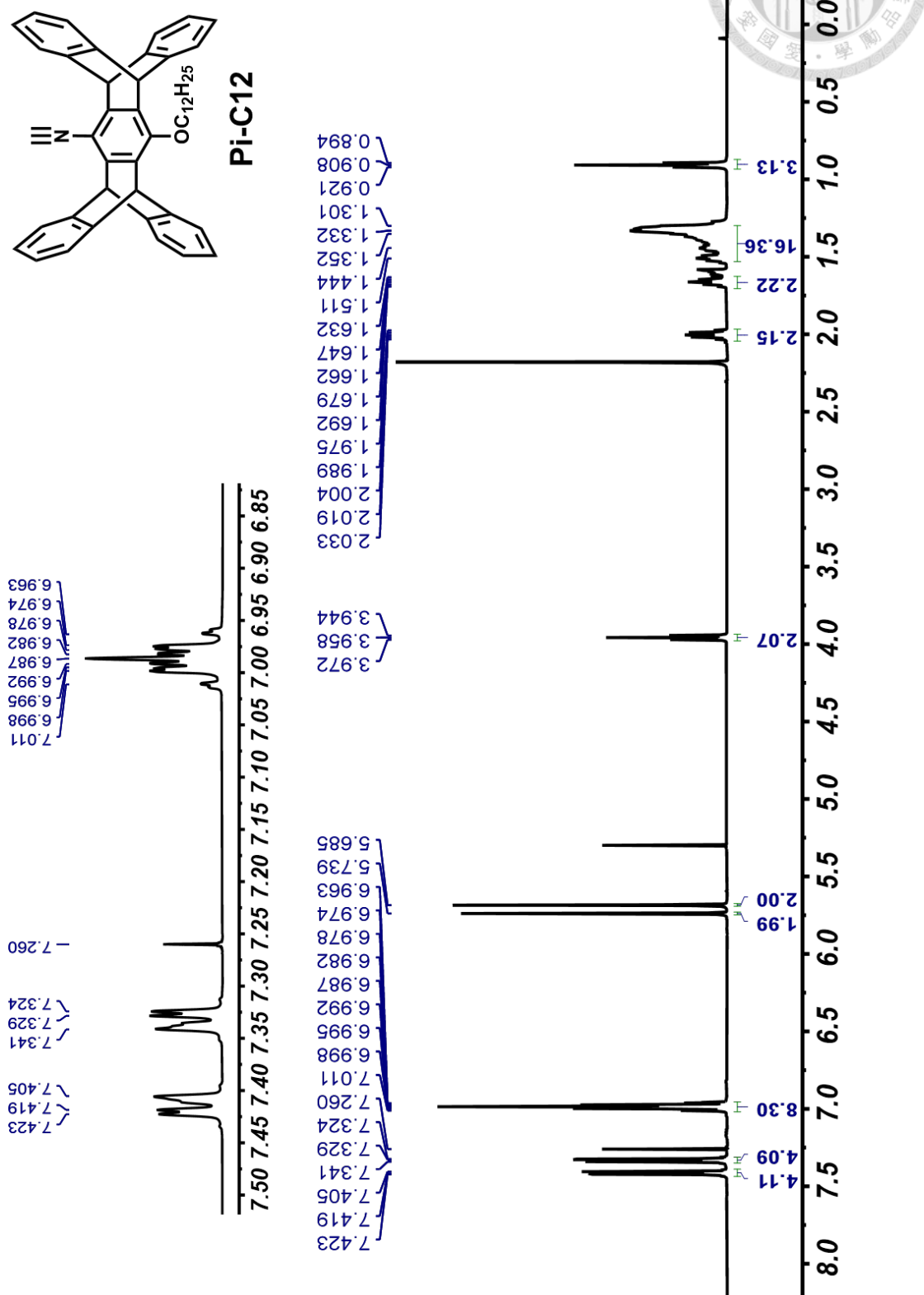
附圖 29 化合物 Pi-C10 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。



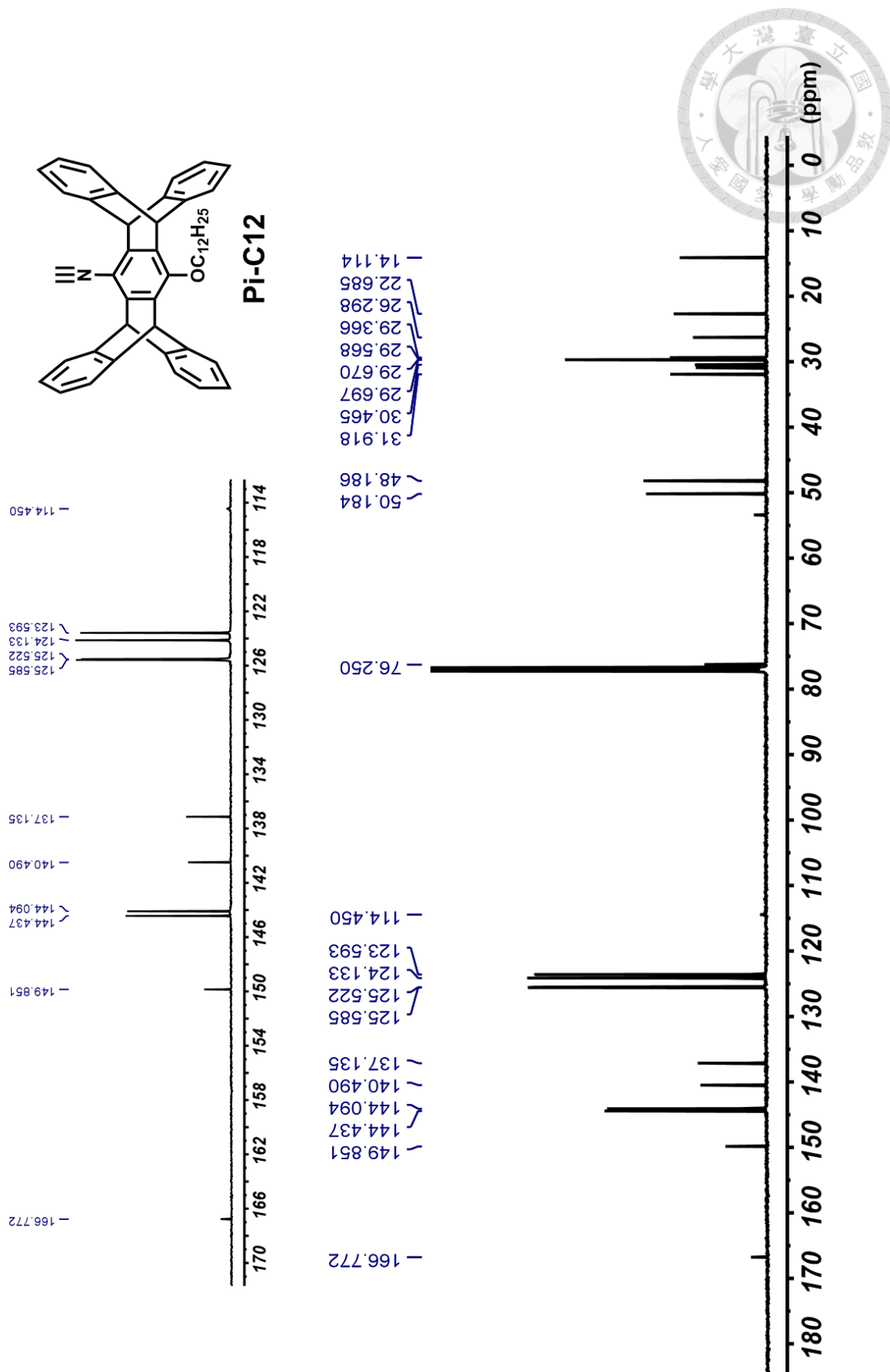
附圖 30 化合物 Pi-C11 之 ¹H-NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl₃)。



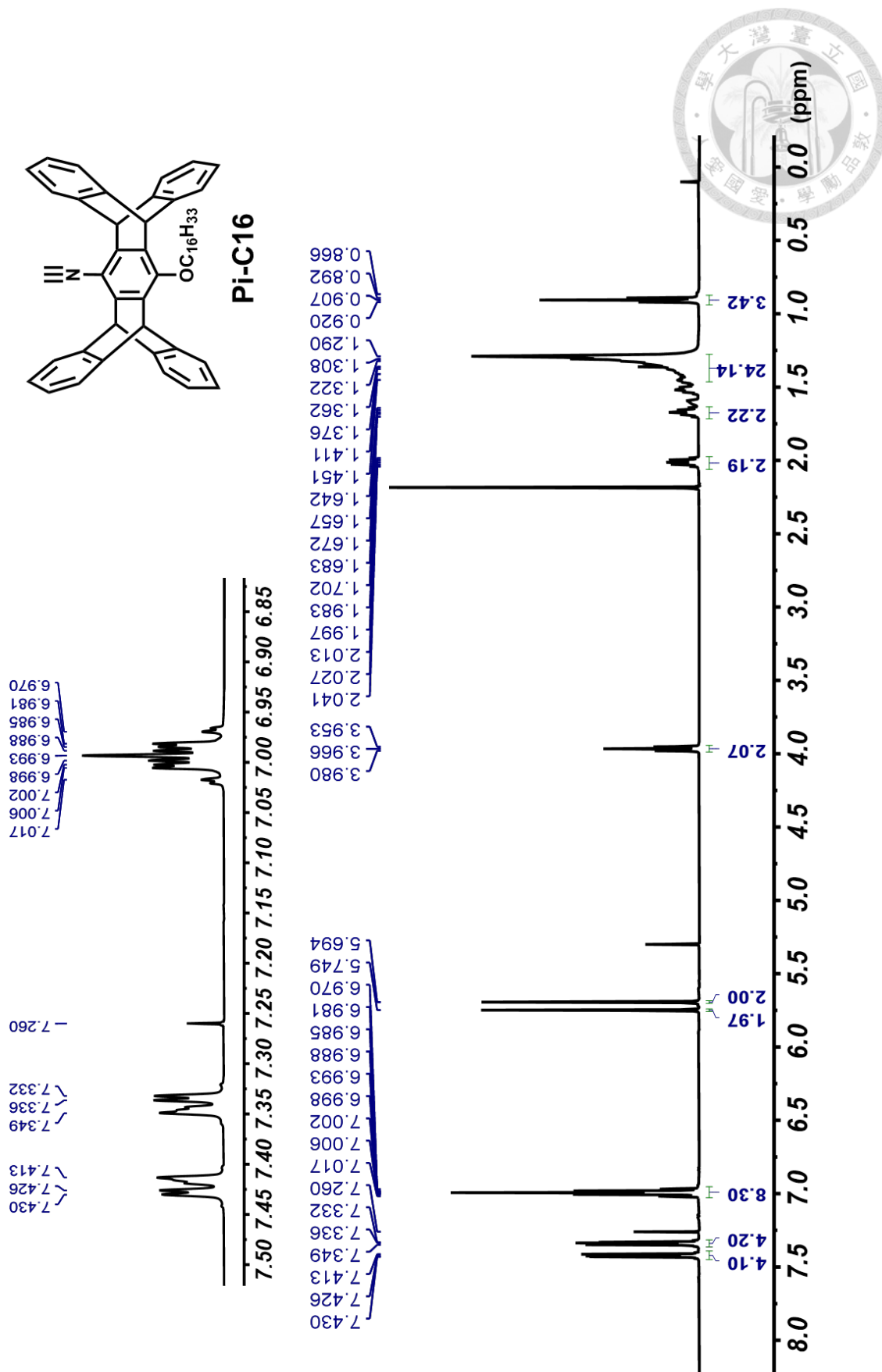
附圖 31 化合物 Pi-C11 之 ¹³C-NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl₃)。



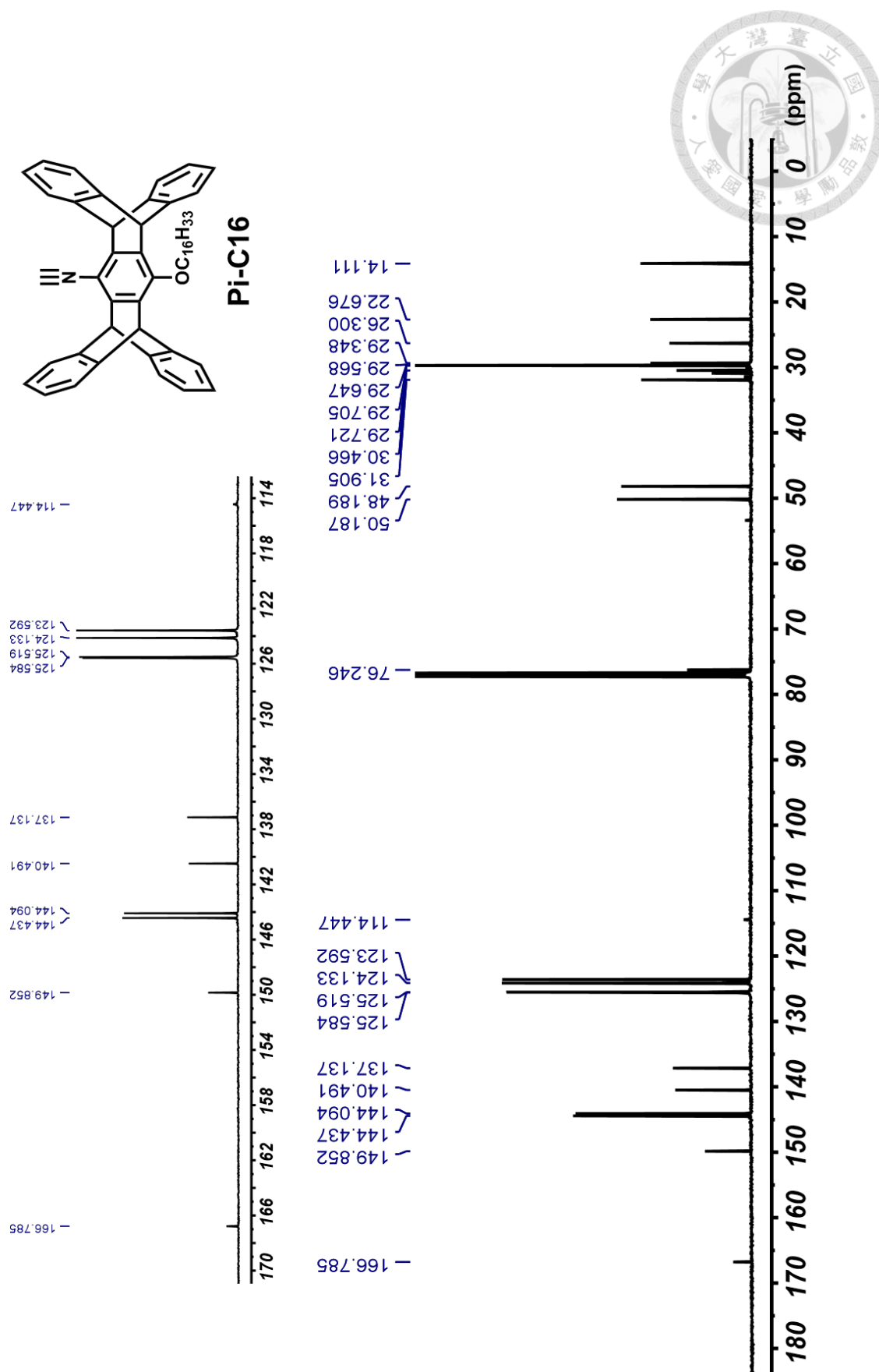
附圖 32 化合物 Pi-C12 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。



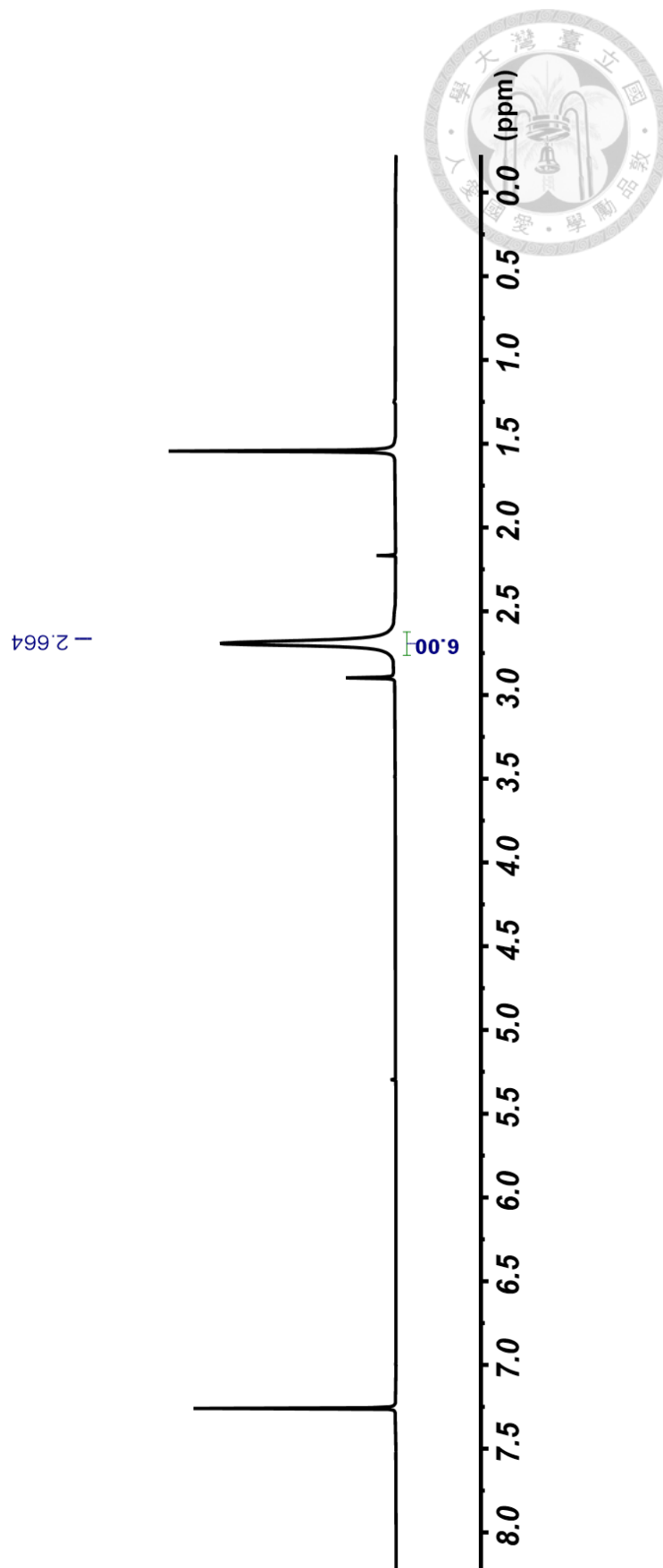
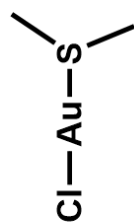
附圖 33 化合物 Pi-C12 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。



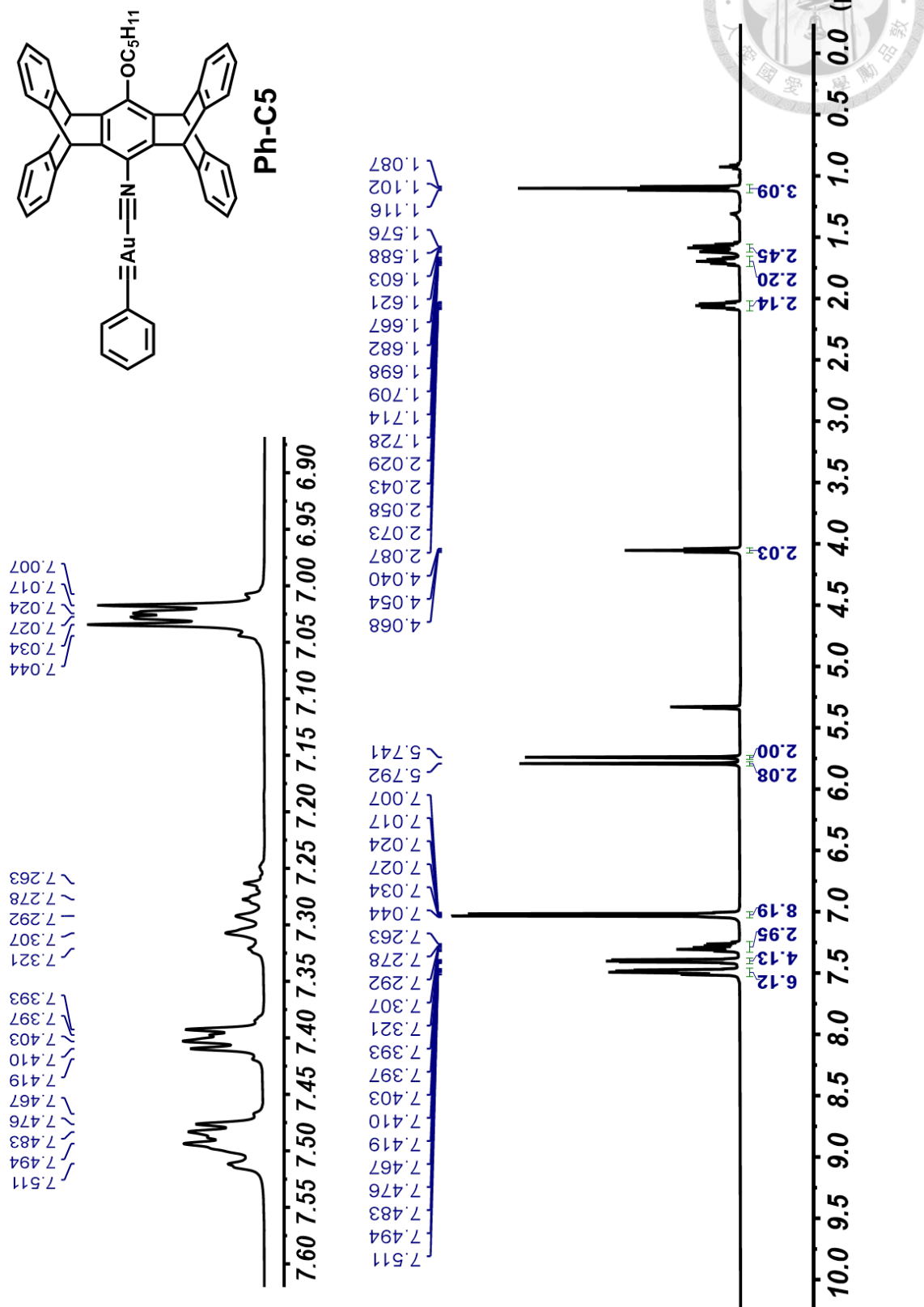
附圖 34 化合物 Pi-C16 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CDCl_3)。



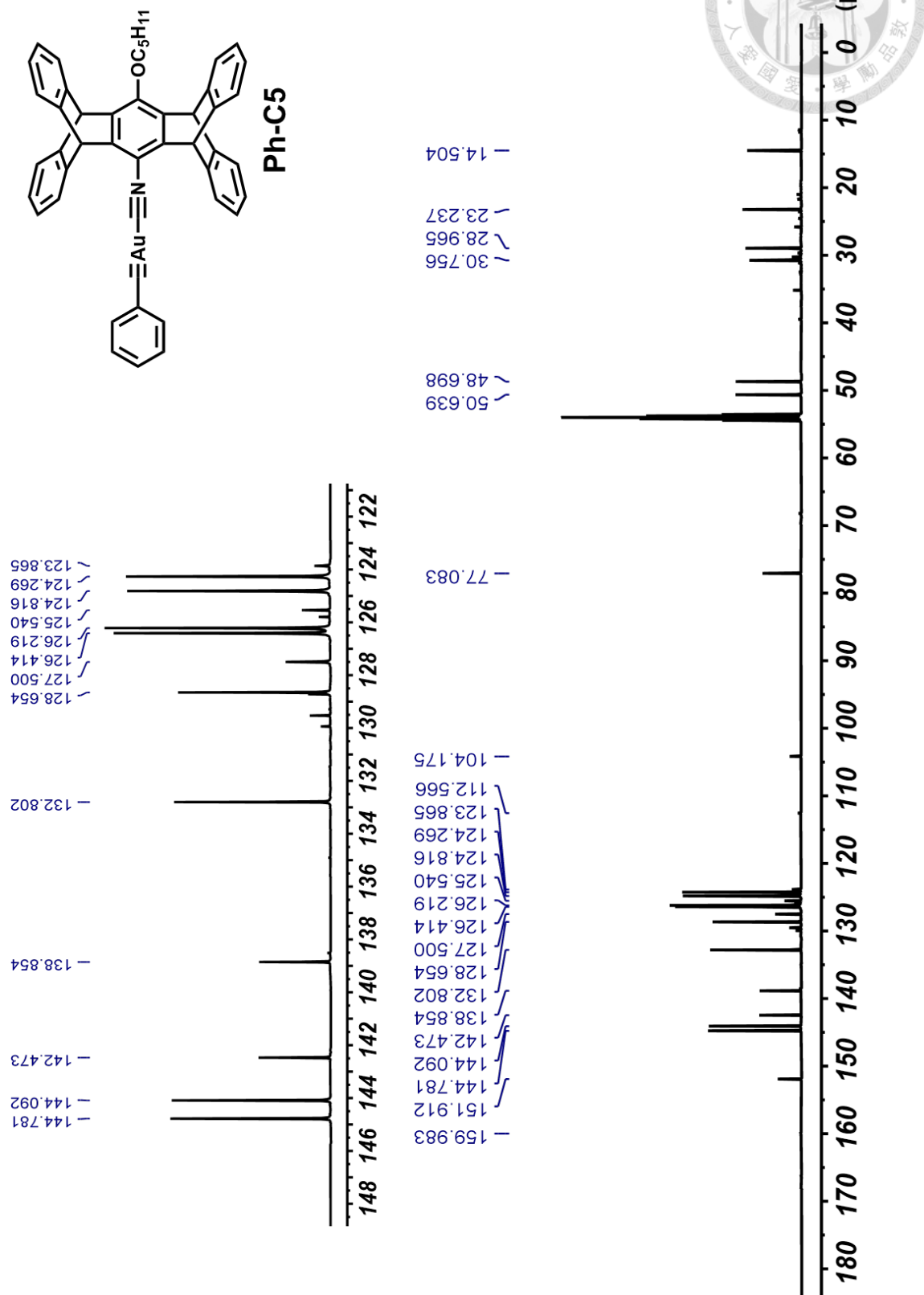
附圖 35 化合物 Pi-C16 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CDCl_3)。



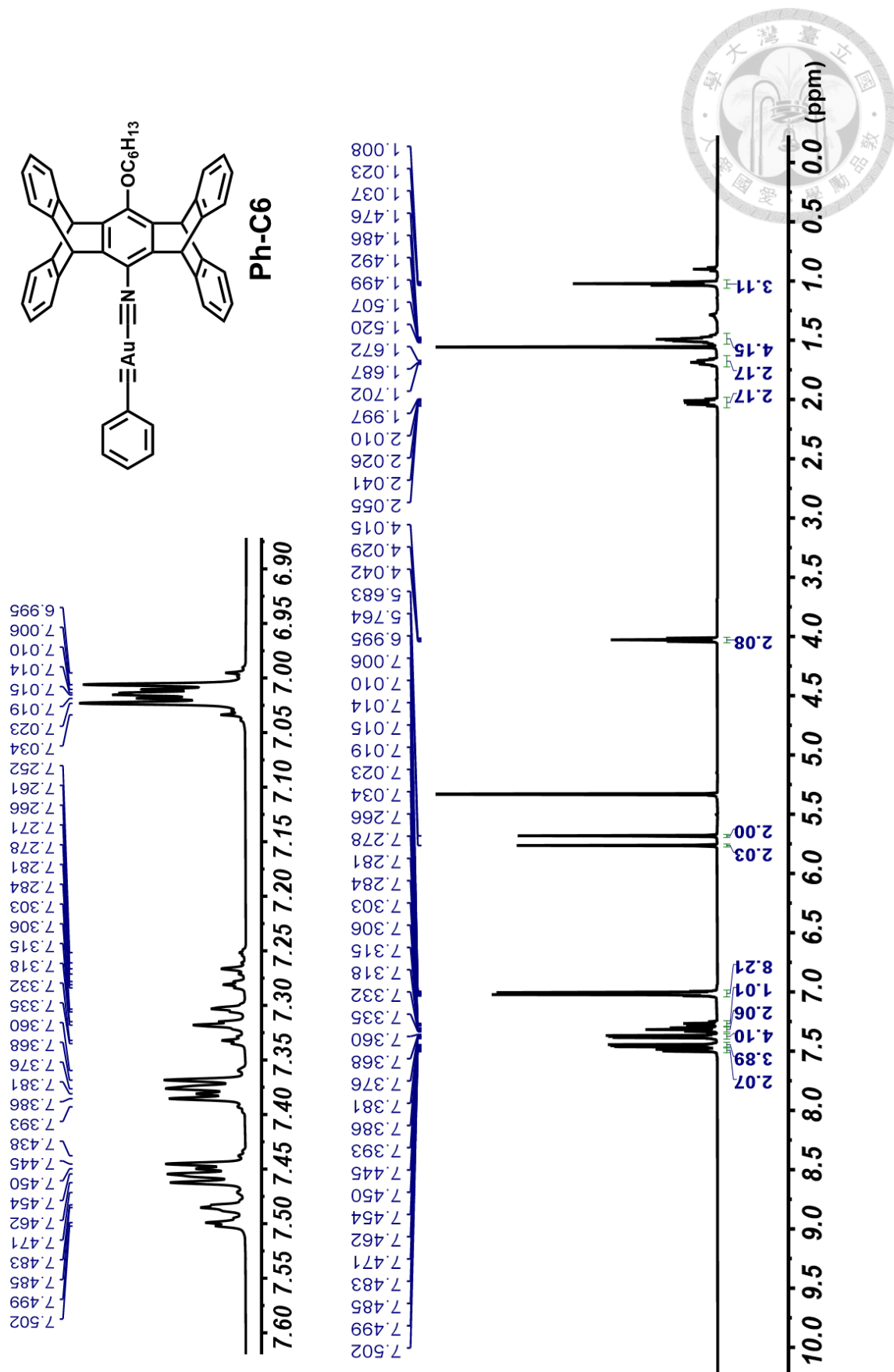
附圖 36 化合物 **20** 之 ^1H -NMR 圖譜 (400 MHz, CDCl_3)。



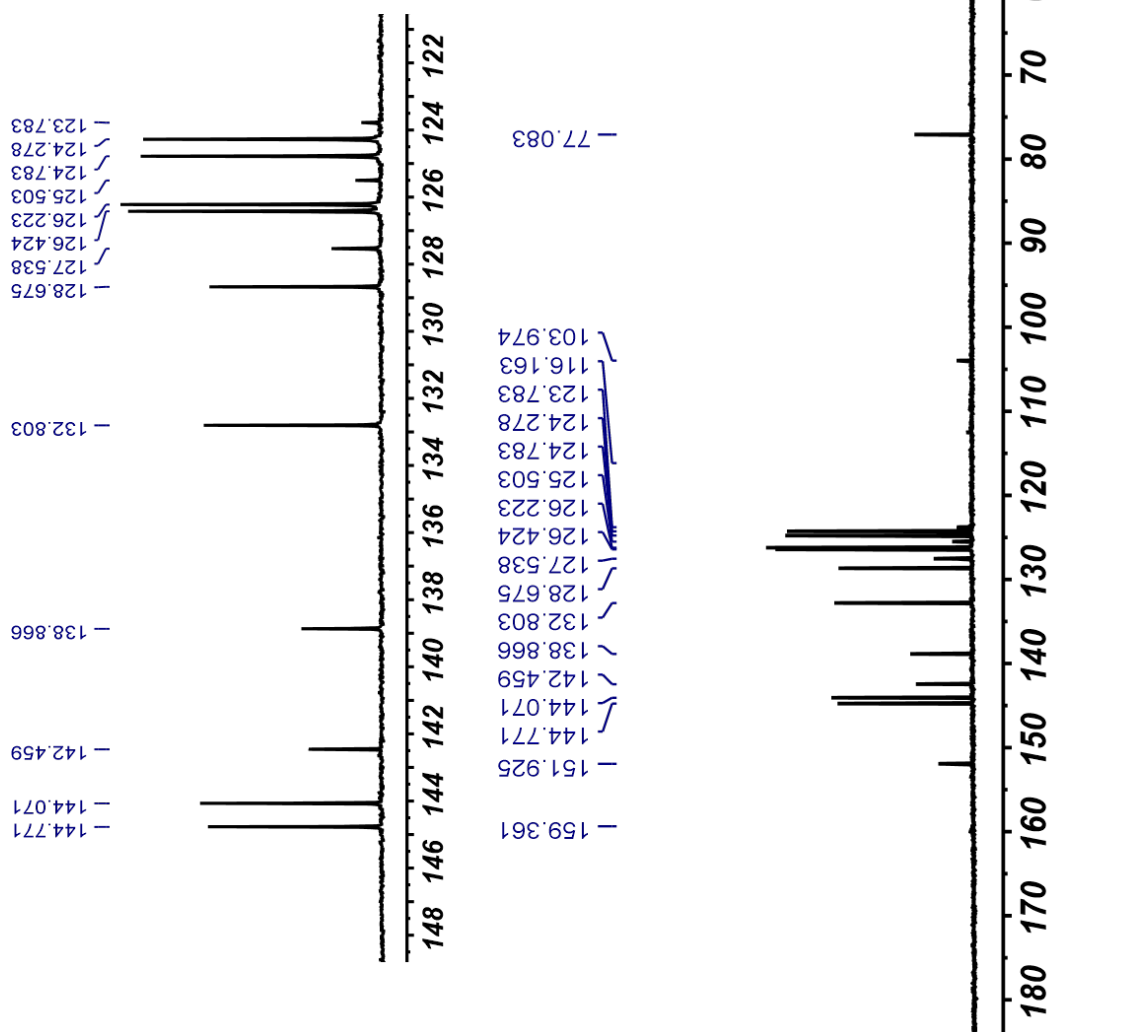
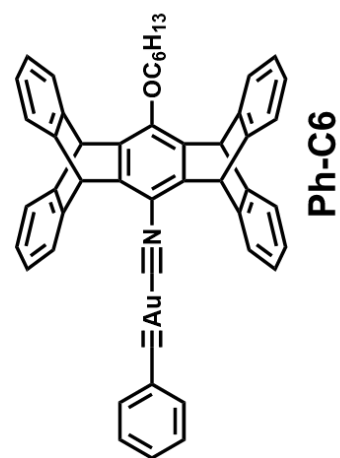
附圖 37 錯合物 Ph-C5 之 ¹H-NMR 圖譜 (500 MHz, CD₂Cl₂)。



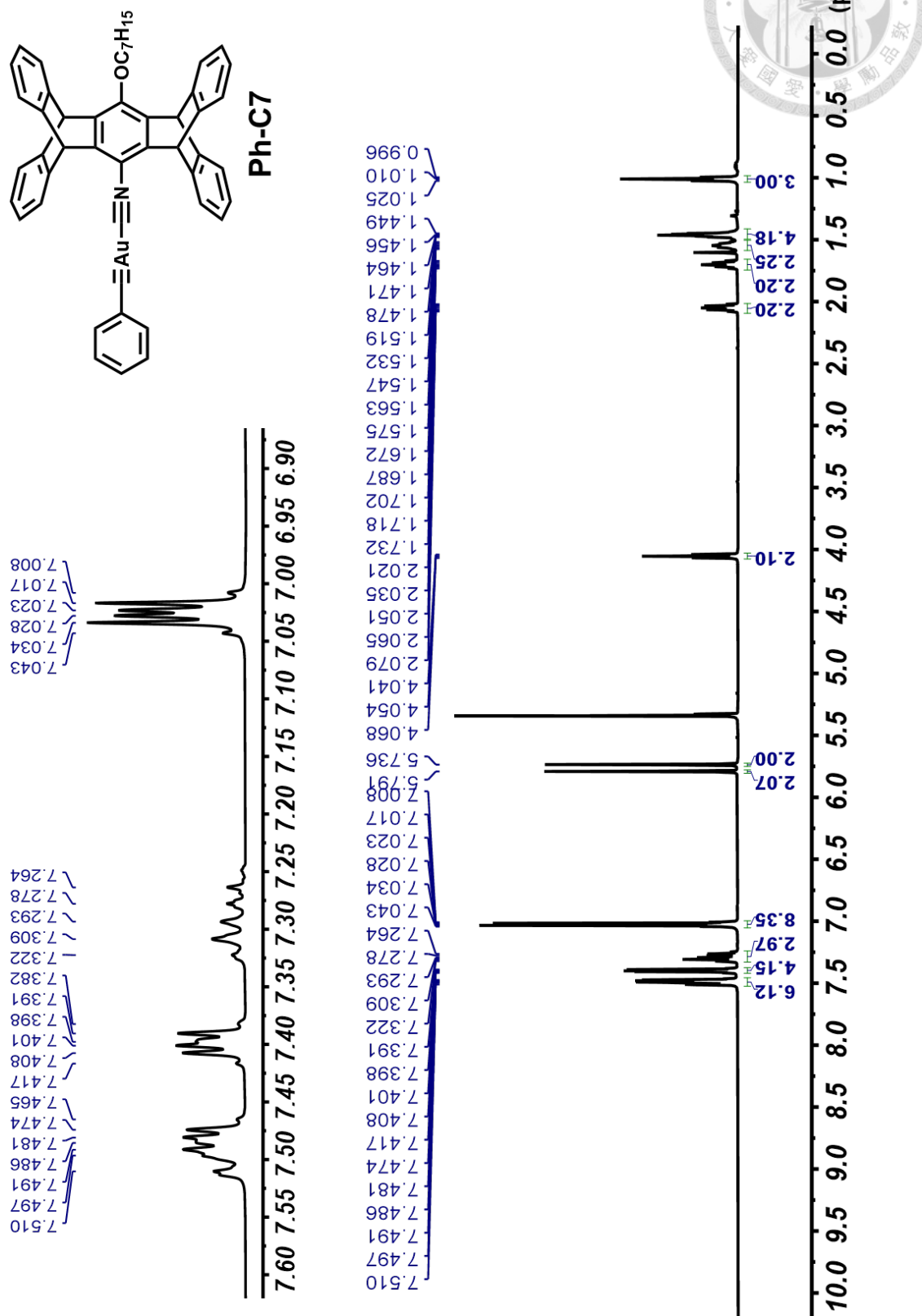
附圖 38 錯合物 Ph-C5 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CD_2Cl_2)。



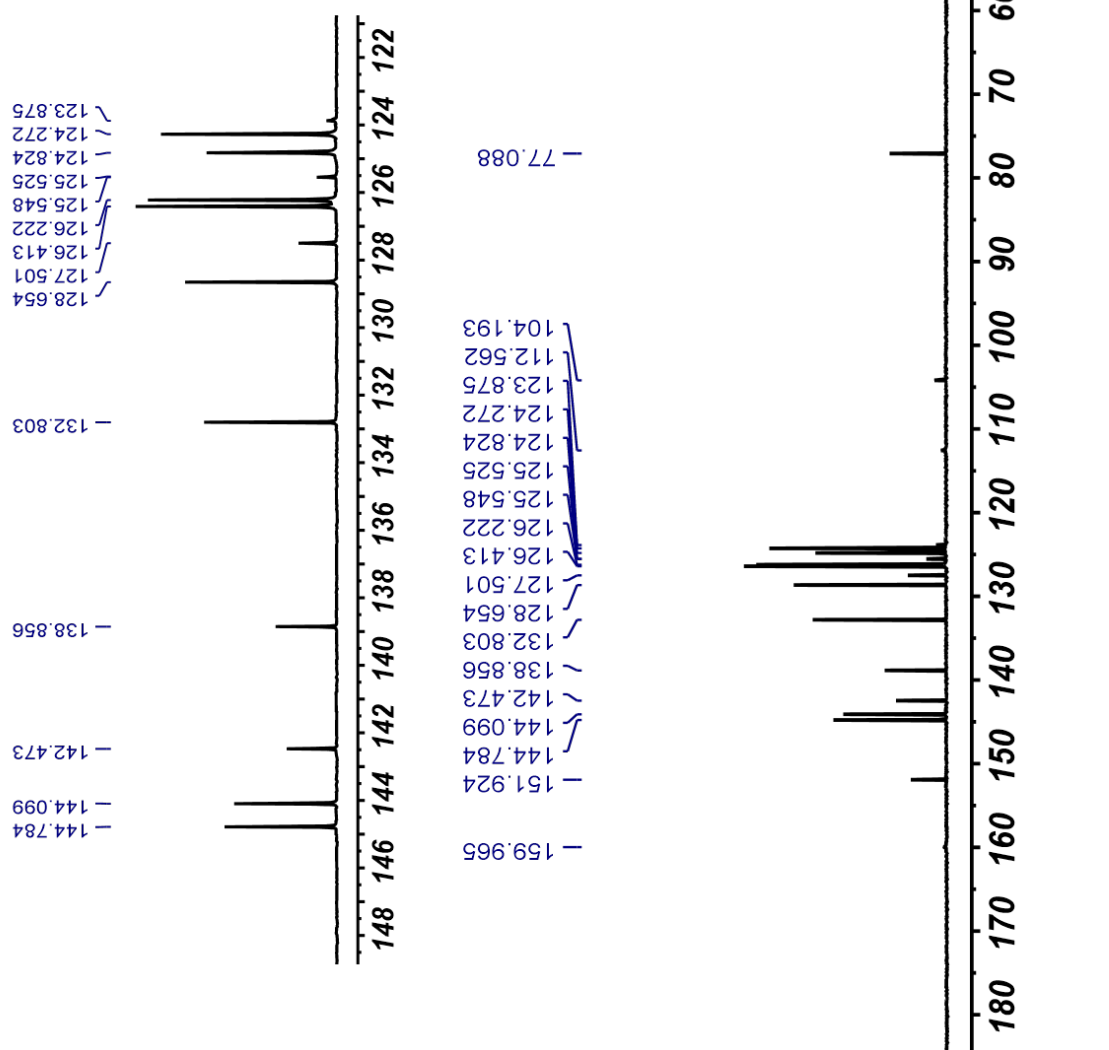
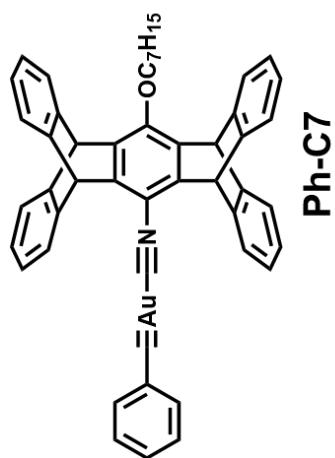
附圖 39 錯合物 Ph-C6 之 ¹H-NMR 圖譜 (500 MHz, CD₂Cl₂)。



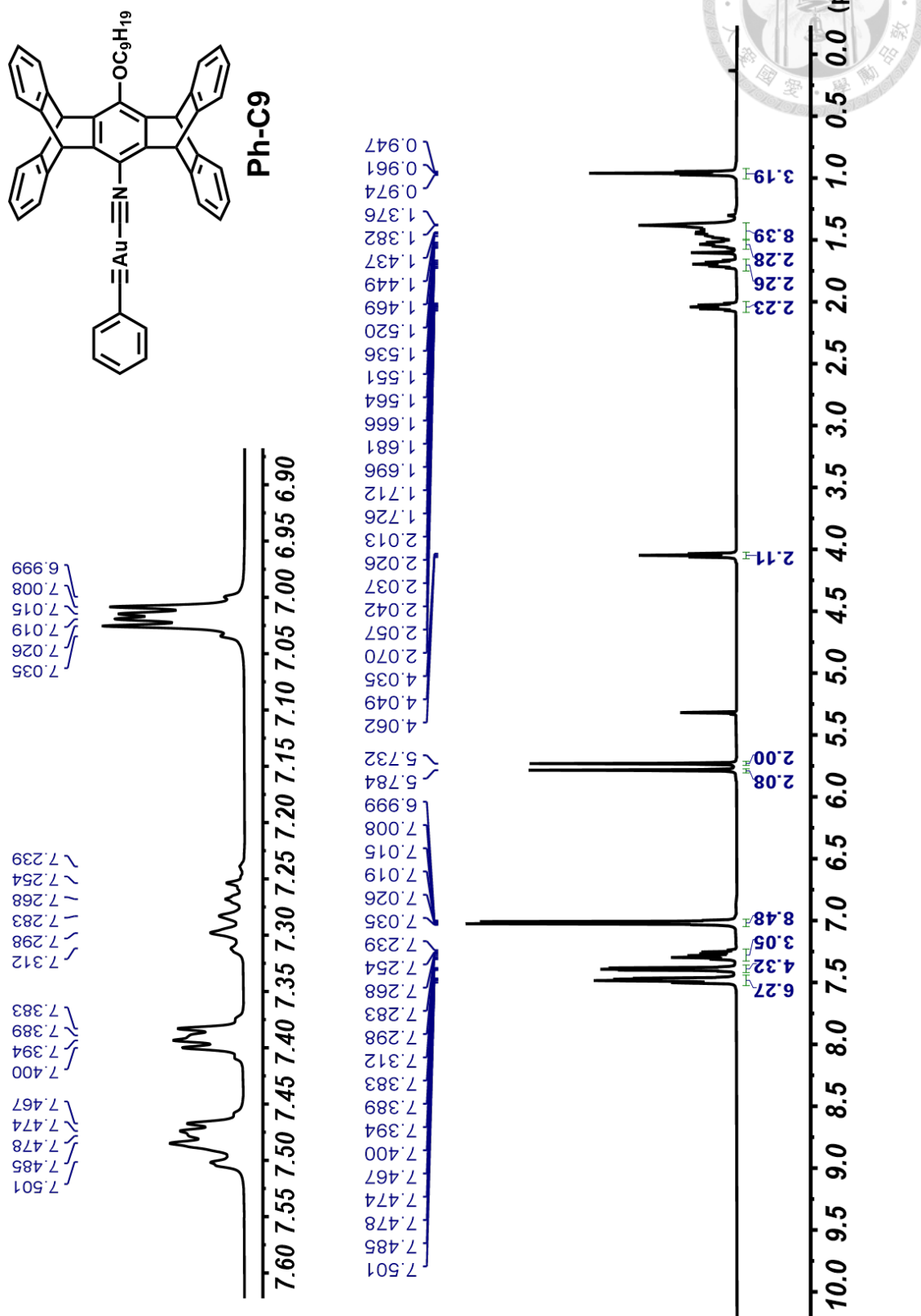
附圖 40 錯合物 Ph-C6 之 ¹³C-NMR 圖譜 (125 MHz, CD₂Cl₂)。



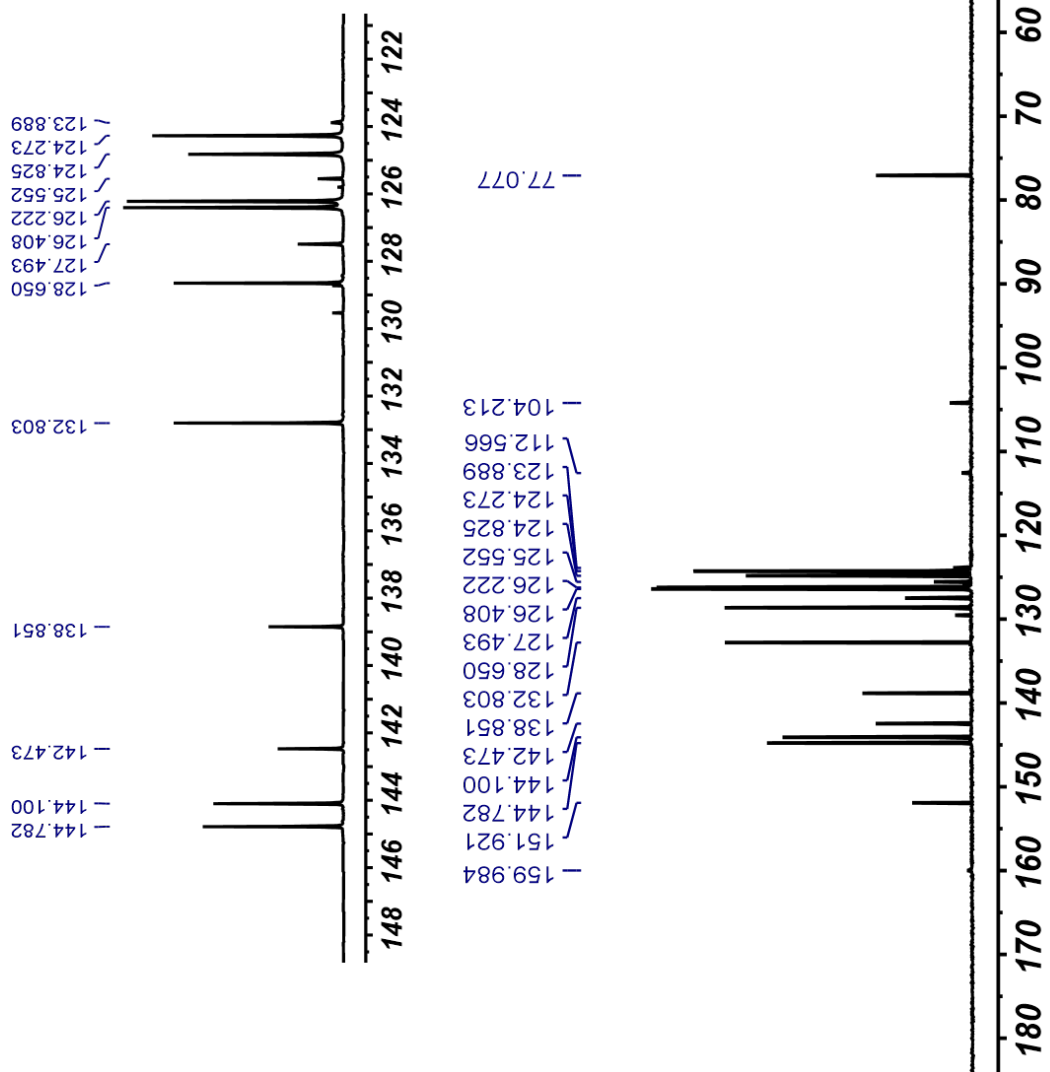
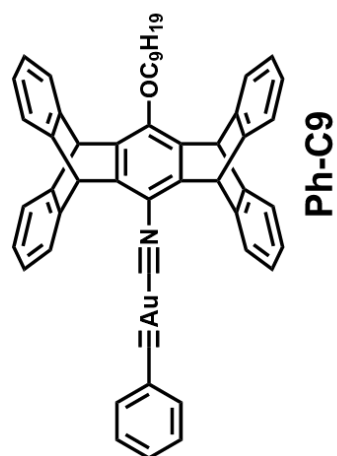
附圖 41 錯合物 Ph-C7 之 ¹H-NMR 圖譜 (500 MHz, CD₂Cl₂)。



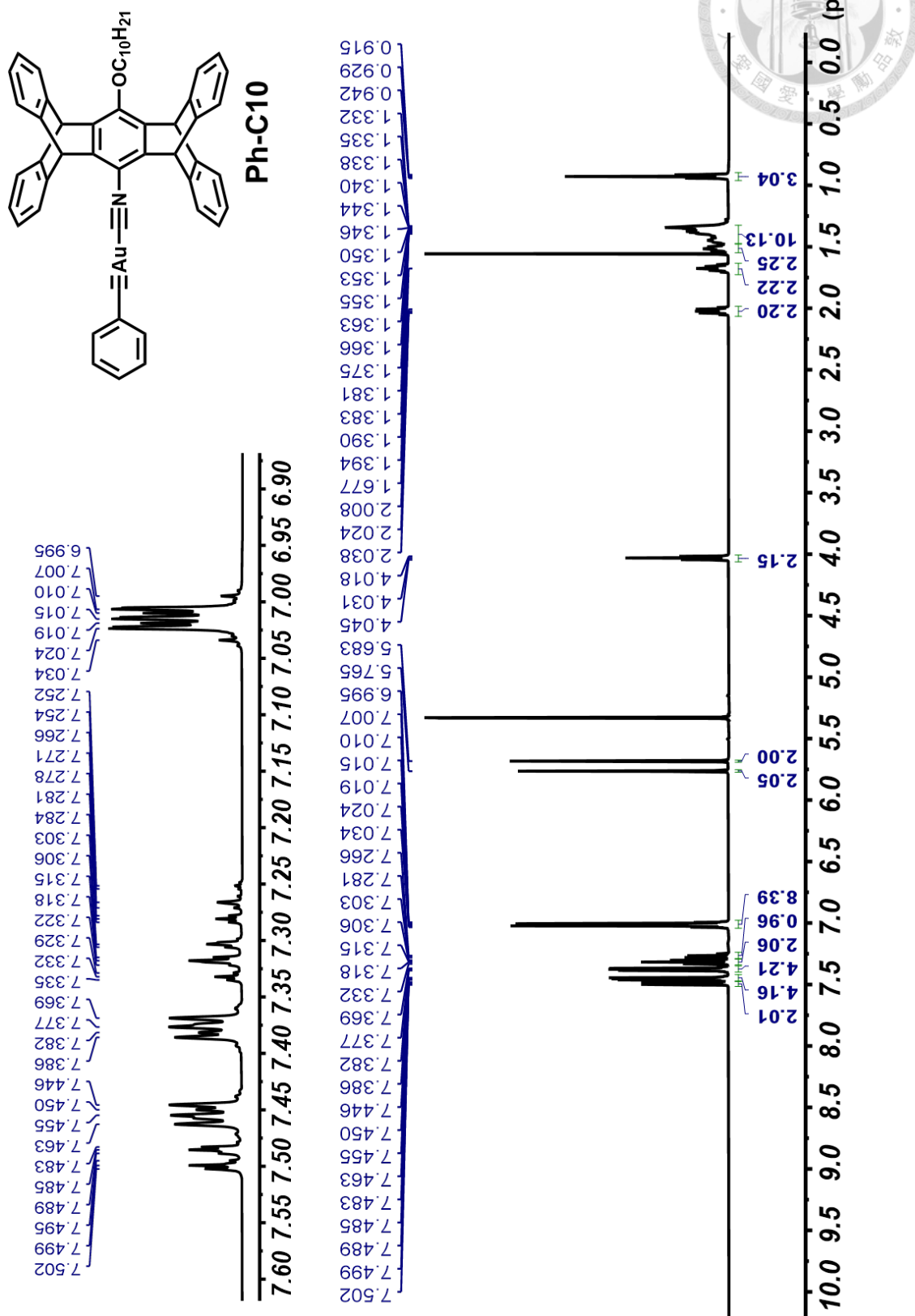
附圖 42 錯合物 Ph-C7 之 ¹³C-NMR 圖譜 (125 MHz, CD₂Cl₂)。



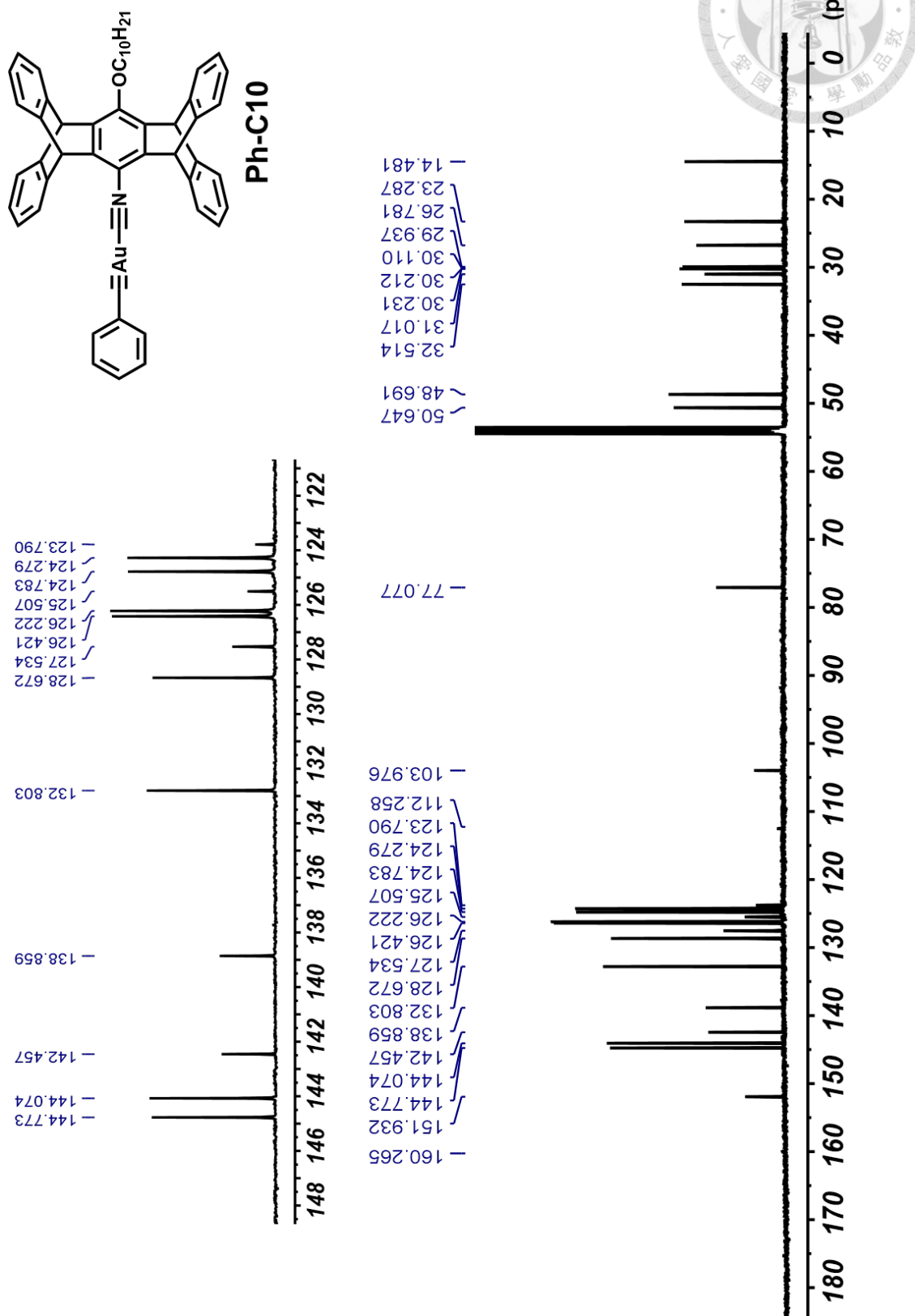
附圖 43 錯合物 **Ph-C9** 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜 (500 MHz, CD_2Cl_2)。



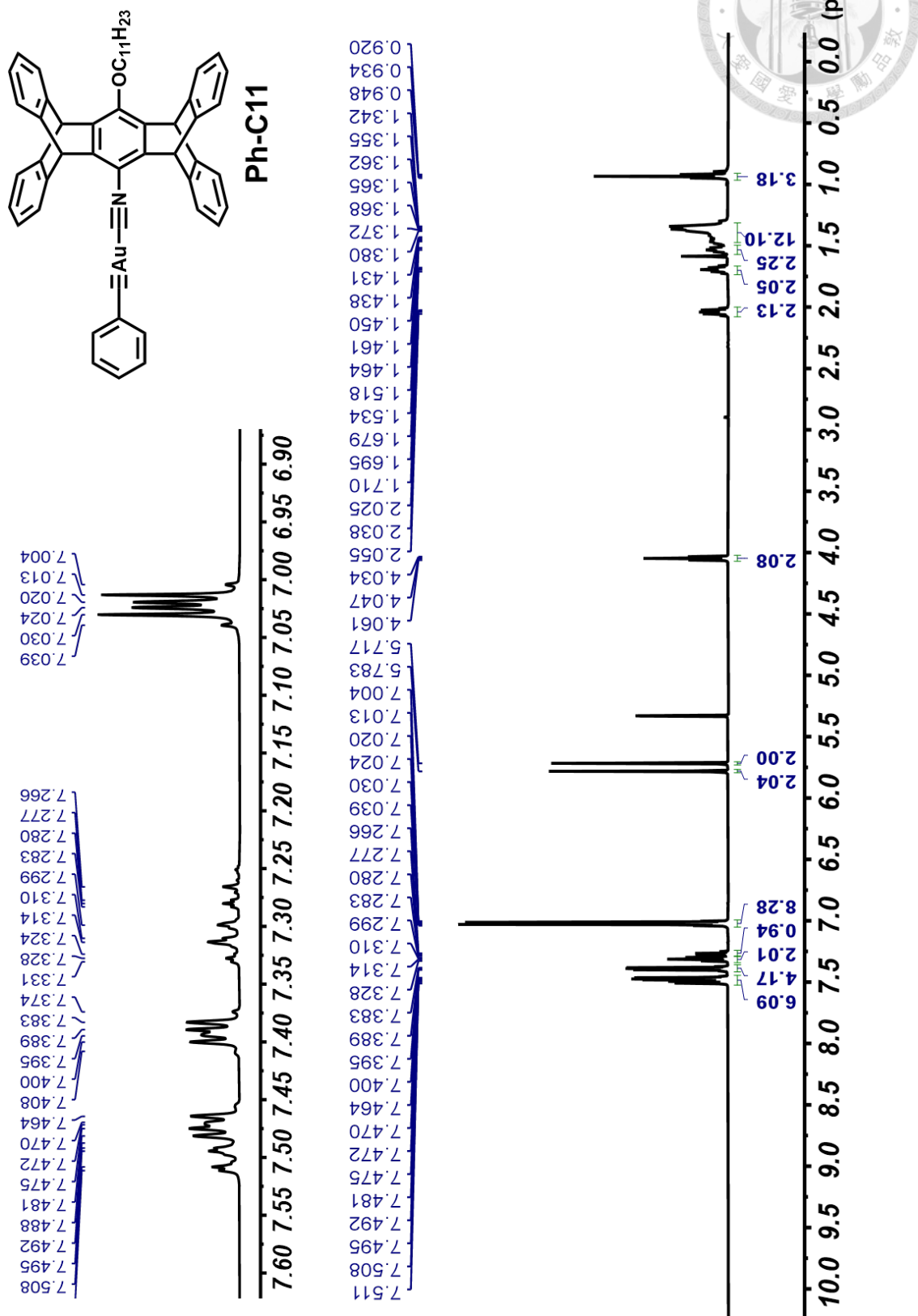
附圖 44 錯合物 Ph-C9 之 ¹³C-NMR 圖譜 (125 MHz, CD₂Cl₂)。



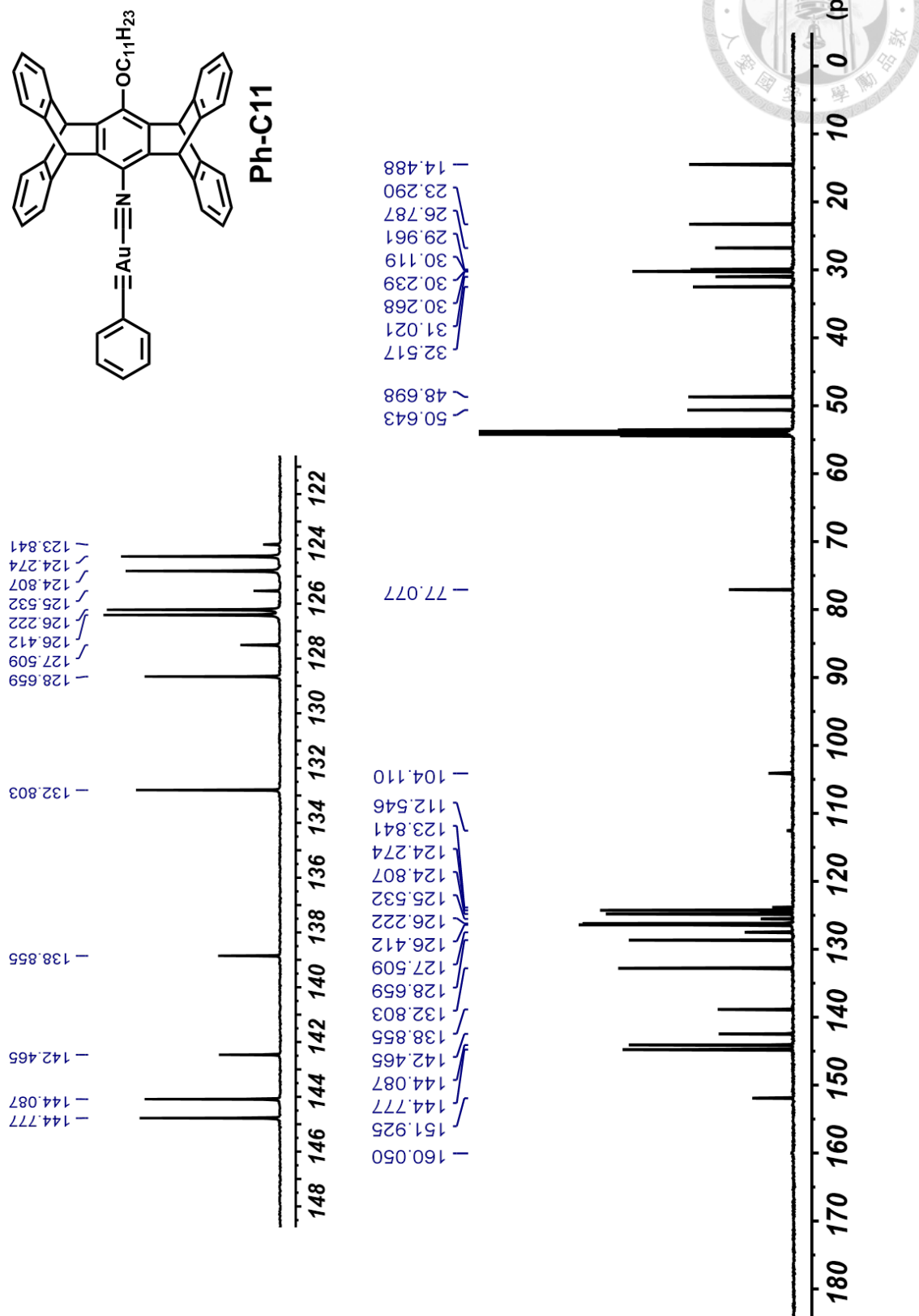
附圖 45 錯合物 Ph-C10 之 ¹H-NMR 圖譜 (500 MHz, CD₂Cl₂)。



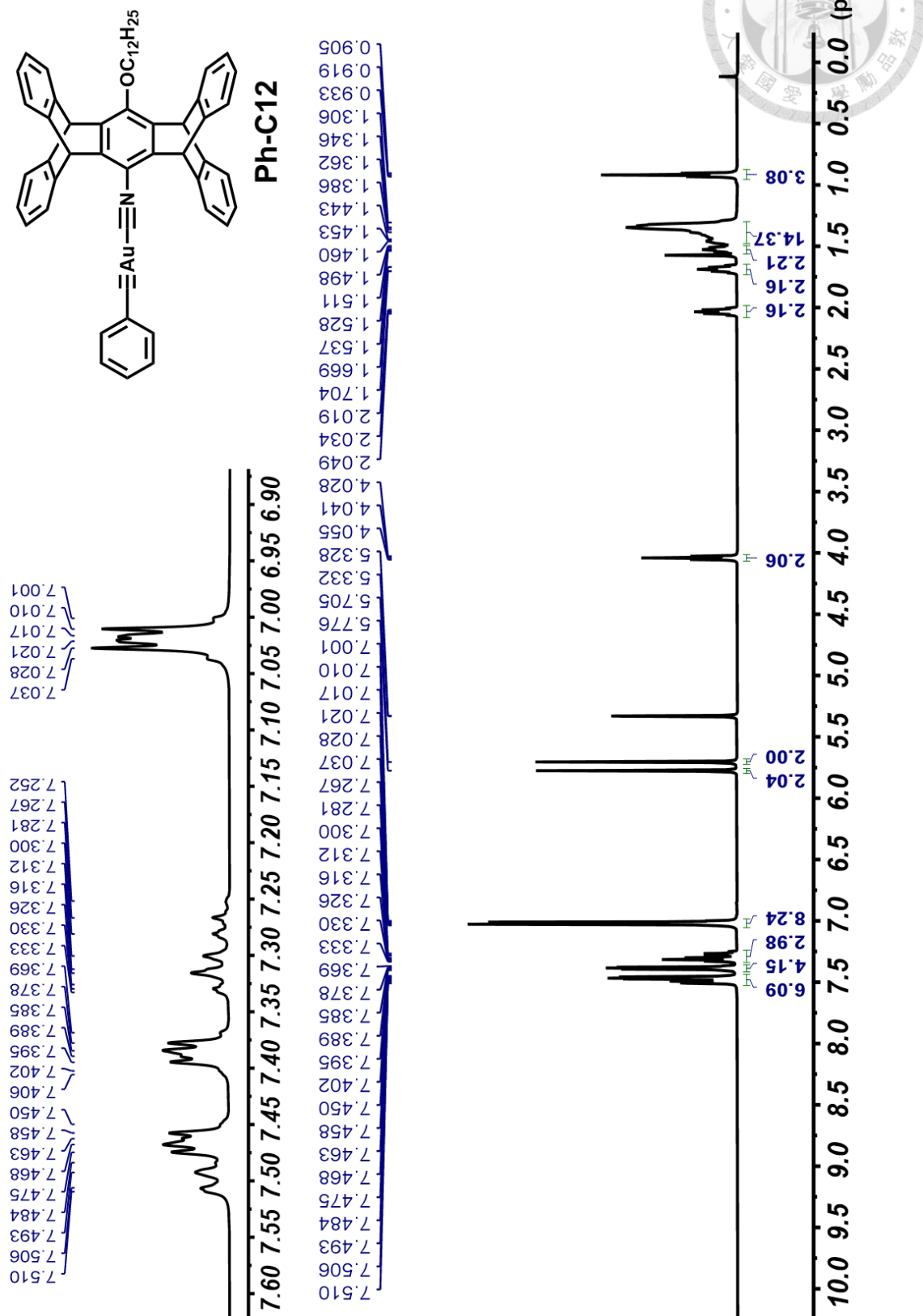
附圖 46 錯合物 Ph-C10 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CD_2Cl_2)。



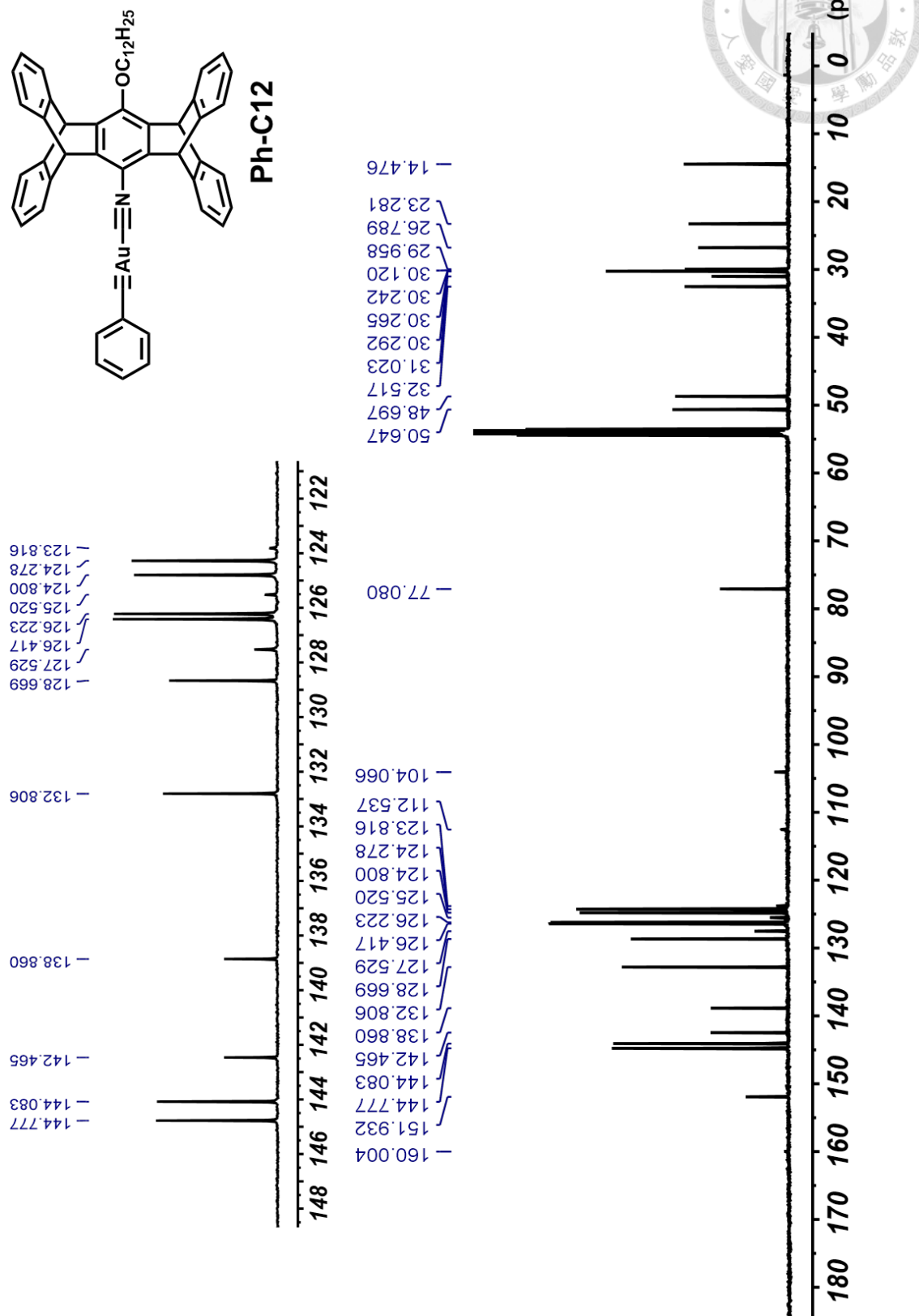
附圖 47 錯合物 Ph-C11 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CD_2Cl_2)。



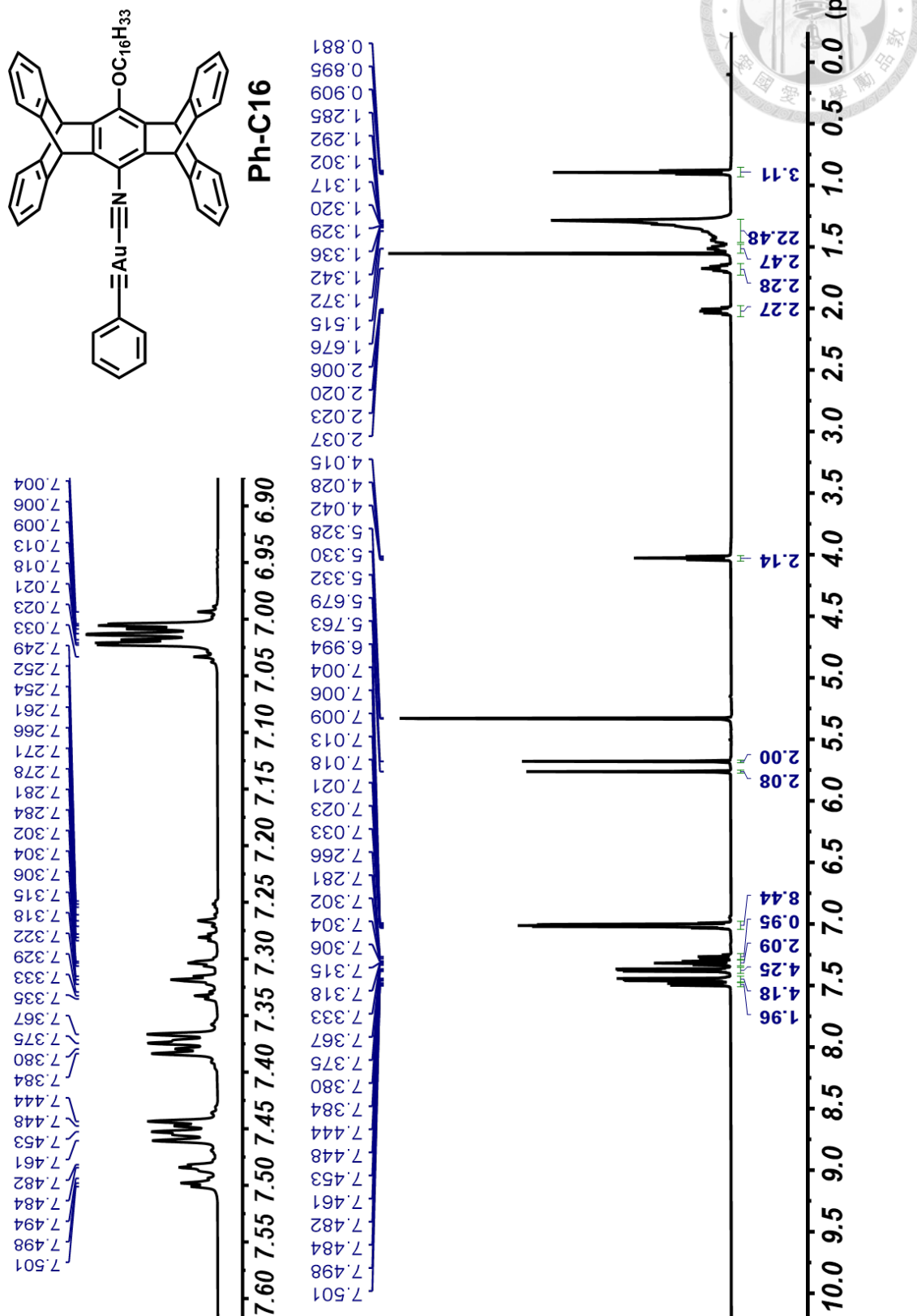
附圖 48 錯合物 Ph-C11 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CD_2Cl_2)。



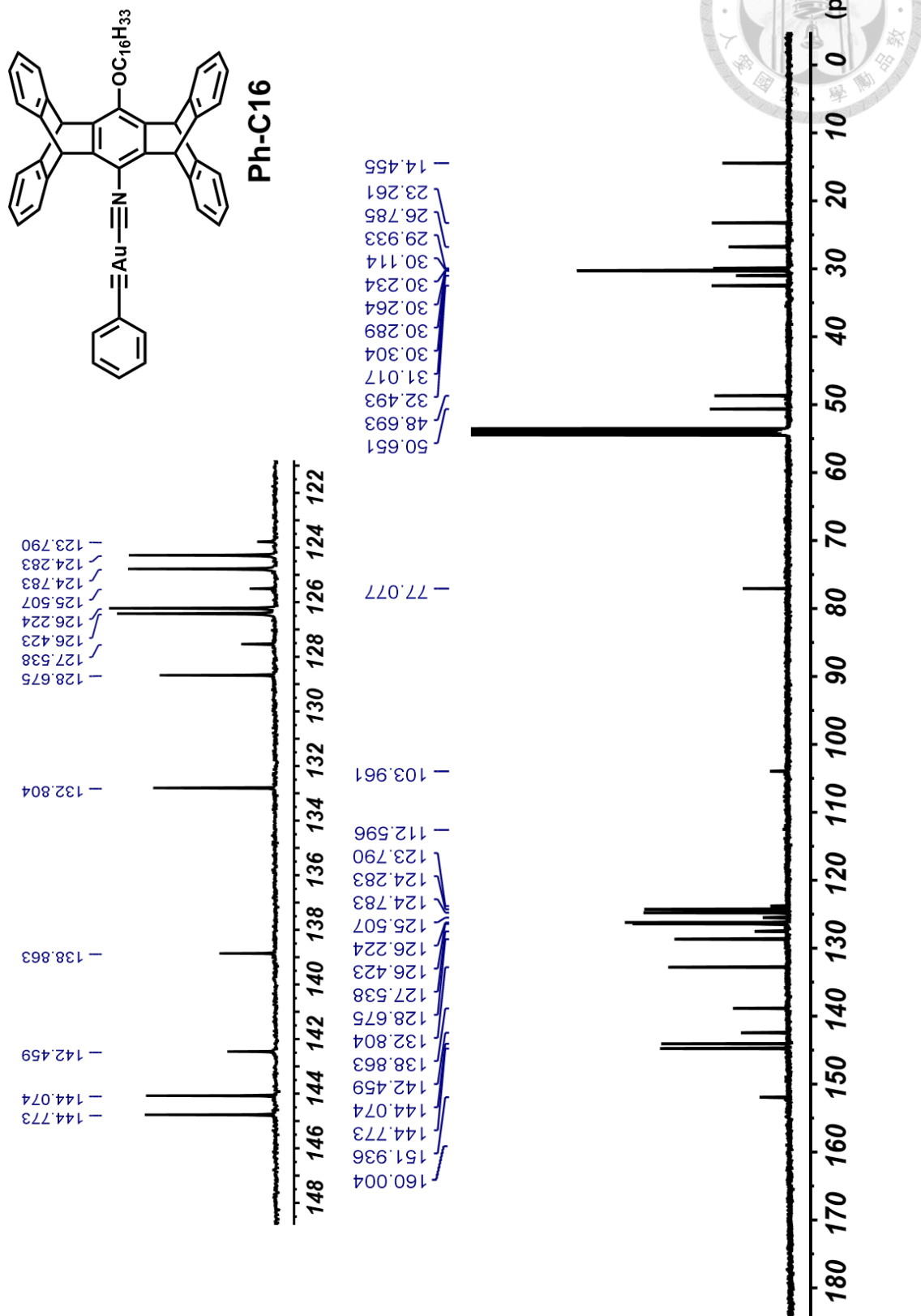
附圖 49 錯合物 Ph-C12 之 ^1H -NMR 圖譜 (500 MHz, CD_2Cl_2)。



附圖 50 錯合物 Ph-C12 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CD_2Cl_2)。

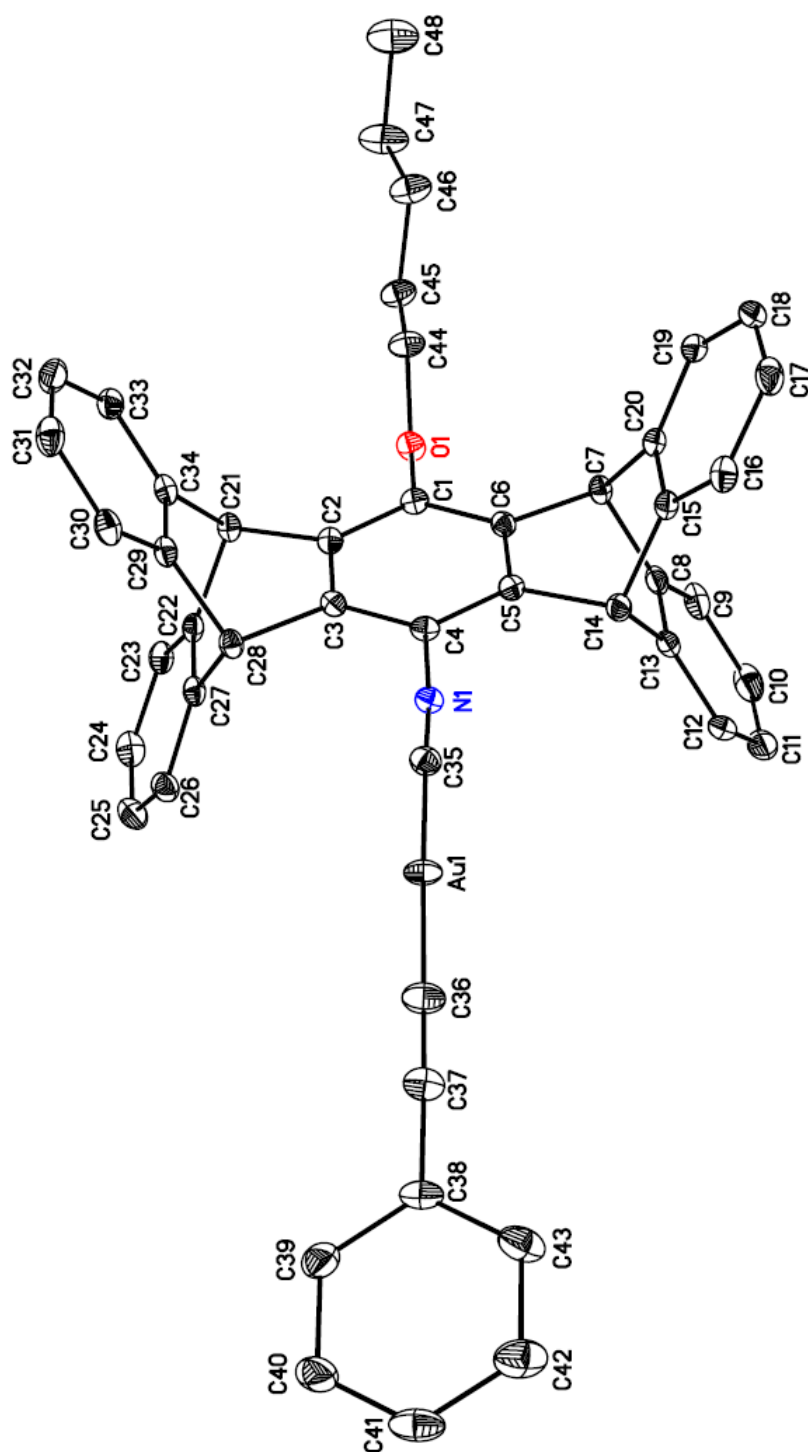


附圖 51 錯合物 Ph-C16 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜 (500 MHz, CD_2Cl_2)。



附圖 52 錯合物 Ph-C16 之 ^{13}C -NMR 圖譜 (125 MHz, CD_2Cl_2)。

IC21497 in $P2_1/c$

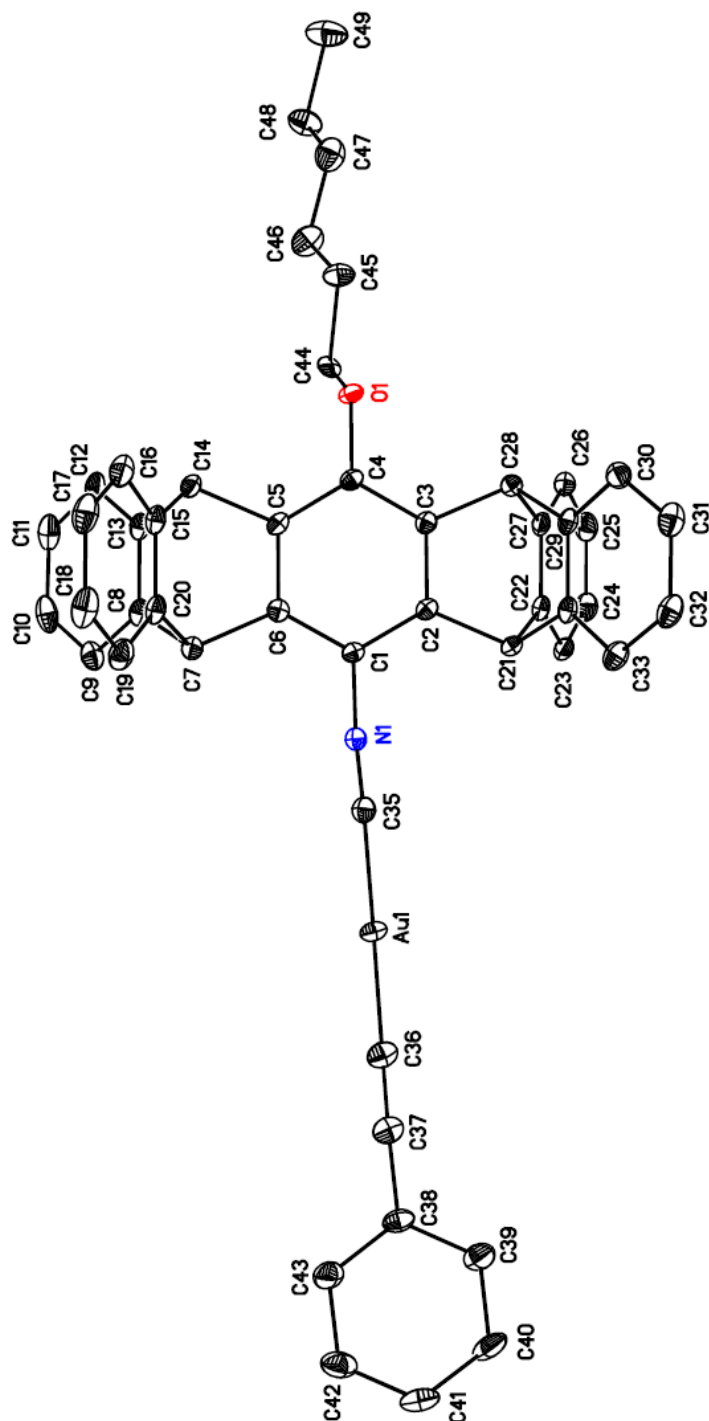


附圖 53 Ph-C5 之單晶繞射結構 (ic21497)。



附表 1 Ph-C5 之單晶繞射結構資訊 (ic21497)。

Empirical formula	C48 H36 Au N O	
Formula weight	839.74	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 11.7763(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 16.2105(6) Å	$\beta = 104.1025(9)^\circ$.
	c = 19.5268(7) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3615.3(2) Å ³	
Z	4	
F(000)	1672	
Density (calculated)	1.543 Mg/m ³	
Wavelength	1.54178 Å	
Cell parameters reflections used	9115	
Theta range for Cell parameters	3.59 to 77.91°.	
Absorption coefficient	7.935 mm ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Crystal size	0.200 x 0.150 x 0.150 mm ³	
Data collection		
Diffractometer	Bruker AXS D8 VENTURE, PhotonIII_C28	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.6523	
No. of measured reflections	70340	
No. of independent reflections	7499 [R(int) = 0.0321]	
No. of observed [I>2 σ (I)]	7443	
Completeness to theta = 67.679°	99.5 %	
Theta range for data collection	3.589 to 78.818°.	
Refinement		
Final R indices [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0224, wR2 = 0.0575	
R indices (all data)	R1 = 0.0226, wR2 = 0.0576	
Goodness-of-fit on F ²	1.123	
No. of reflections	7499	
No. of parameters	506	
No. of restraints	186	
Largest diff. peak and hole	0.801 and -1.495 e.Å ⁻³	



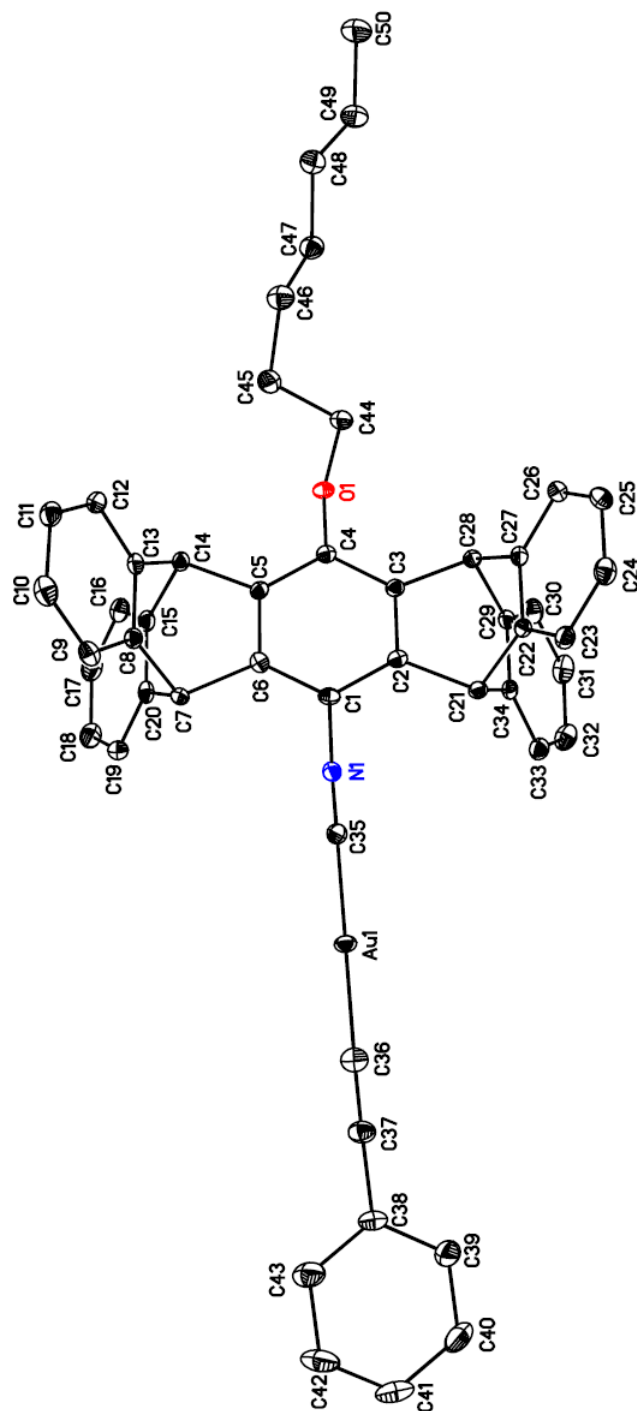
doi:10.6342/NTU202304518

附表 2 Ph-C6 之單晶繞射結構資訊 (ic21375)。



Empirical formula	C ₄₉ H ₃₈ Au N O	
Formula weight	853.77	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 11.7362(5) Å	α = 90°.
	b = 16.2410(6) Å	β = 103.7072(14)°.
	c = 19.5917(8) Å	γ = 90°.
Volume	3628.0(3) Å ³	
Z	4	
F(000)	1704	
Density (calculated)	1.563 Mg/m ³	
Wavelength	0.71073 Å	
Cell parameters reflections used	9967	
Theta range for Cell parameters	2.44 to 28.76°.	
Absorption coefficient	4.095 mm ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.10 mm ³	
Data collection		
Diffractometer	Bruker D8 VENTURE	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.6731	
No. of measured reflections	95091	
No. of independent reflections	8331 [R(int) = 0.0650]	
No. of observed [I > 2_σ(I)]	7768	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Theta range for data collection	1.786 to 27.499°.	
Refinement		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0192, wR2 = 0.0614	
R indices (all data)	R1 = 0.0213, wR2 = 0.0624	
Goodness-of-fit on F ²	0.992	
No. of reflections	8331	
No. of parameters	524	
No. of restraints	338	
Largest diff. peak and hole	1.290 and -1.084 e.Å ⁻³	

IC21378 in $P2_1/c$



附圖 55 Ph-C7 之單晶繞射結構 (ic21378)。

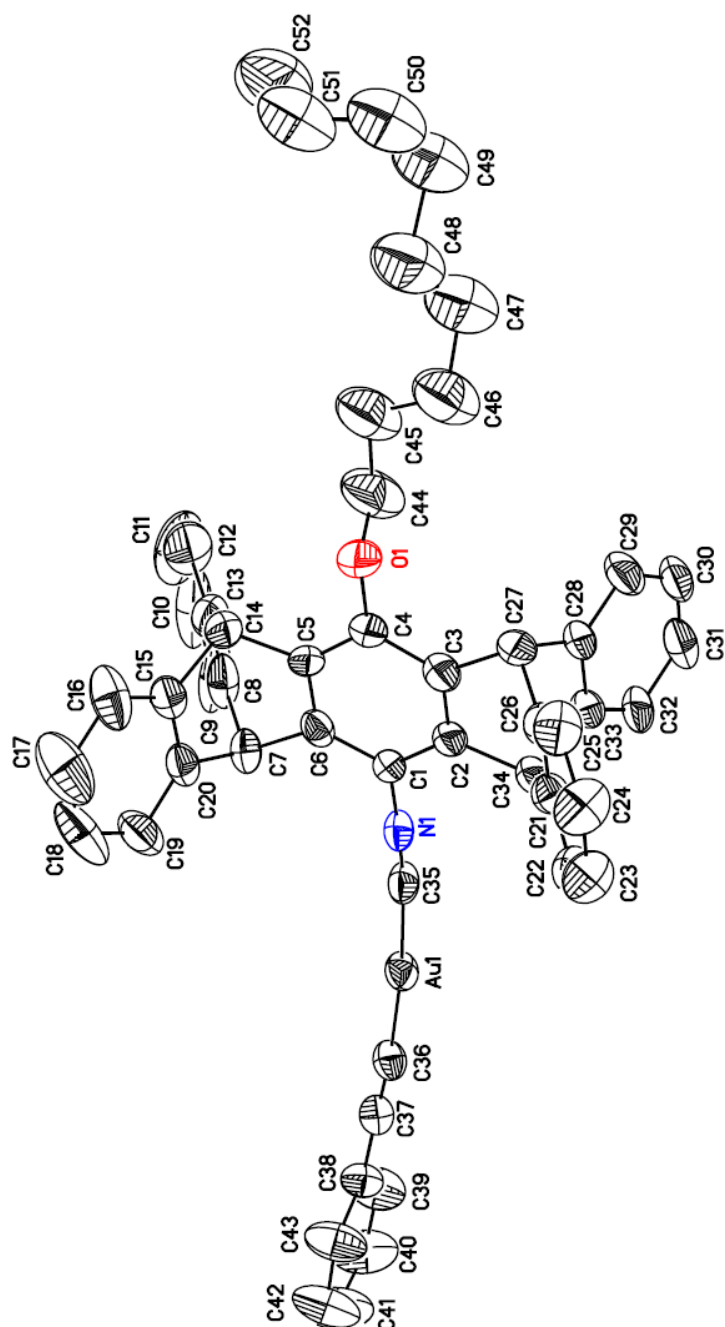
附表 3 Ph-C7 之單晶繞射結構資訊 (ic21378)。



Empirical formula	C50 H40 Au N O	
Formula weight	867.79	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 11.7105(6) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 16.1769(7) Å	$\beta = 104.3283(16)^\circ$.
	c = 20.3370(9) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3732.8(3) Å ³	
Z	4	
F(000)	1736	
Density (calculated)	1.544 Mg/m ³	
Wavelength	0.71073 Å	
Cell parameters reflections used	9318	
Theta range for Cell parameters	2.19 to 28.69°.	
Absorption coefficient	3.981 mm ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.15 mm ³	
Data collection		
Diffractometer	Bruker D8 VENTURE	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.6322	
No. of measured reflections	106596	
No. of independent reflections	8557 [R(int) = 0.0616]	
No. of observed [I>2 σ (I)]	8126	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Theta range for data collection	1.795 to 27.499°.	
Refinement		
Final R indices [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0182, wR2 = 0.0479	
R indices (all data)	R1 = 0.0194, wR2 = 0.0484	
Goodness-of-fit on F ²	1.019	
No. of reflections	8557	
No. of parameters	478	
No. of restraints	0	
Largest diff. peak and hole	0.890 and -0.771 e.Å ⁻³	



IC21322 in C2/c

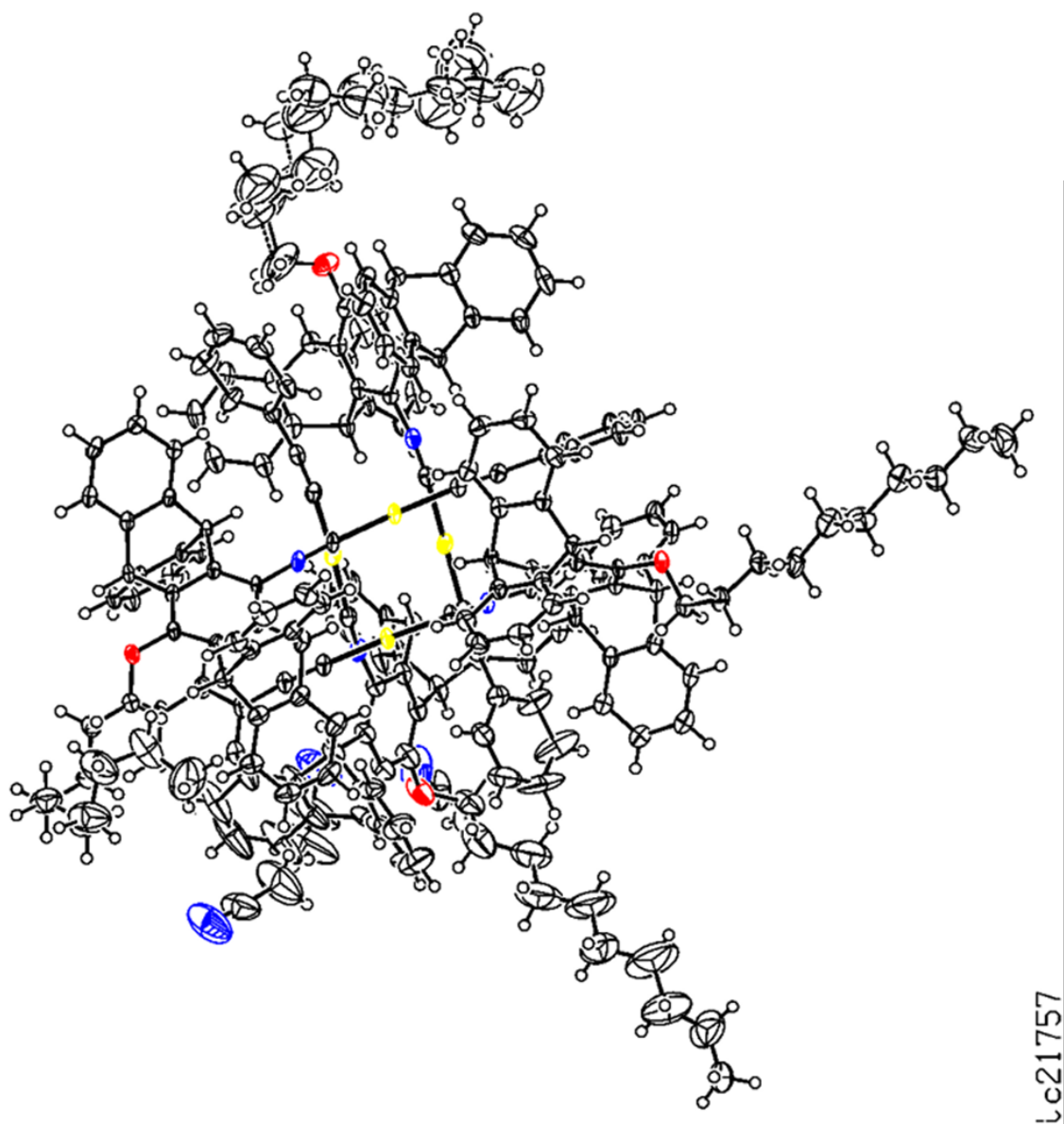


附圖 56 Ph-C9 之單晶繞射結構 (ic21322)。

附表 4 Ph-C9 之單晶繞射結構資訊 (ic21322)。



Empirical formula	C ₅₅ H ₅₁ Au N O	
Formula weight	938.93	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 42.1061(16) Å	α = 90°.
	b = 16.5937(6) Å	β = 125.8800(11)°.
	c = 32.176(2) Å	γ = 90°.
Volume	18215.5(15) Å ³	
Z	16	
F(000)	7600	
Density (calculated)	1.370 Mg/m ³	
Wavelength	1.54178 Å	
Cell parameters reflections used	9295	
Theta range for Cell parameters	3.77 to 68.12°.	
Absorption coefficient	6.355 mm ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.05 mm ³	
Data collection		
Diffractometer	Bruker D8 VENTURE	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.5979	
No. of measured reflections	105761	
No. of independent reflections	16471 [R(int) = 0.0380]	
No. of observed [I > 2_σ(I)]	14590	
Completeness to theta = 67.679°	99.4 %	
Theta range for data collection	2.590 to 67.996°.	
Refinement		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0593, wR2 = 0.2149	
R indices (all data)	R1 = 0.0697, wR2 = 0.2278	
Goodness-of-fit on F ²	2.012	
No. of reflections	16471	
No. of parameters	1115	
No. of restraints	449	
Largest diff. peak and hole	3.056 and -3.208 e.Å ⁻³	

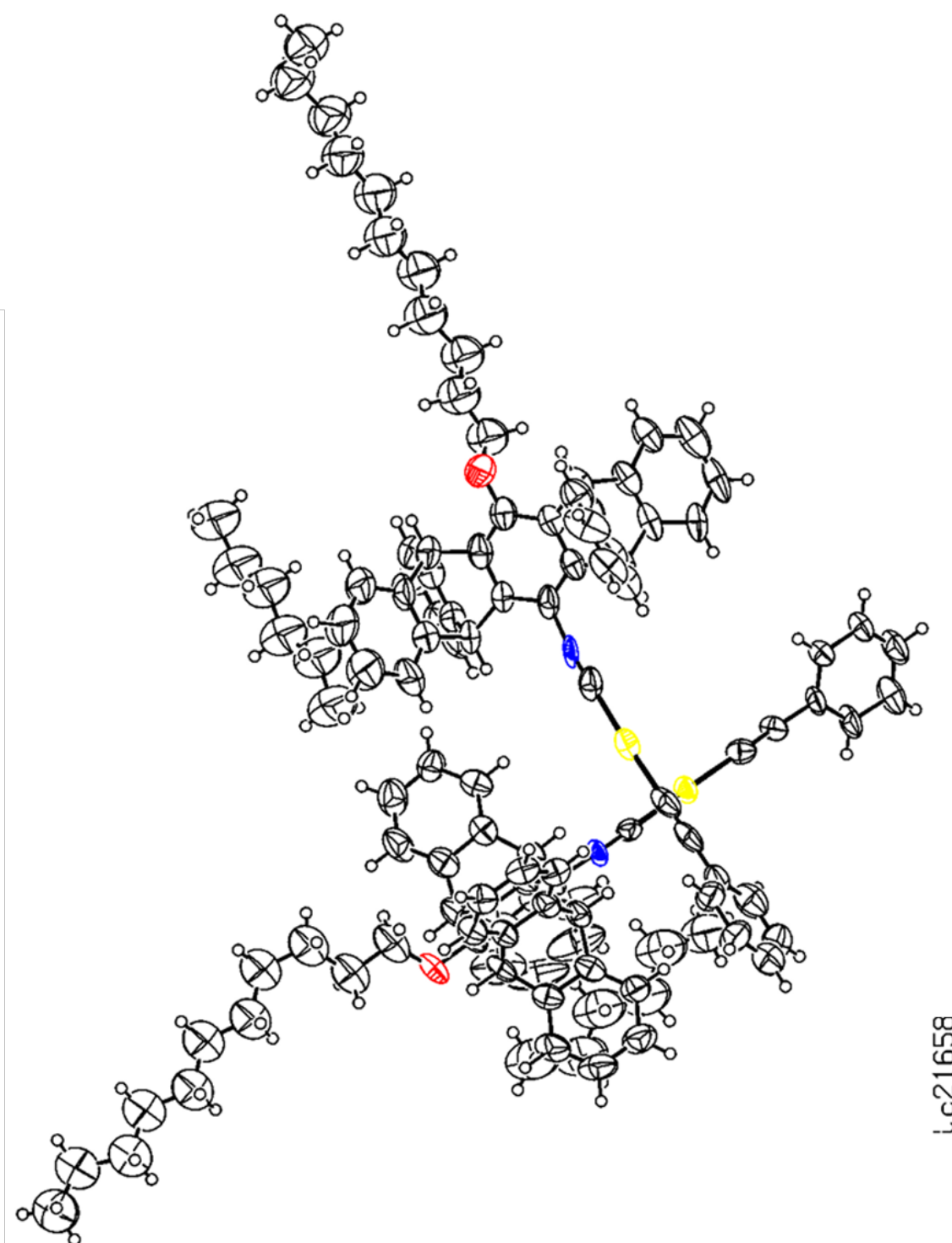


附圖 57 Ph-C10 之單晶繞射結構 (ic21757)。

附表 5 Ph-C10 之單晶繞射結構資訊 (ic21757)。



Empirical formula	C54.50 H48.25 Au N1.75 O	
Formula weight	940.66	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 18.8351(7) Å	$\alpha = 71.3973(13)^\circ$.
	b = 21.5586(9) Å	$\beta = 72.2913(13)^\circ$.
	c = 23.1398(9) Å	$\gamma = 86.2835(13)^\circ$.
Volume	8477.8(6) Å ³	
Z	8	
F(000)	3796	
Density (calculated)	1.474 Mg/m ³	
Wavelength	0.71073 Å	
Cell parameters reflections used	9754	
Theta range for Cell parameters	2.33 to 28.52°.	
Absorption coefficient	3.513 mm ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Crystal size	0.250 x 0.150 x 0.100 mm ³	
Data collection		
Diffractometer	Bruker AXS D8 VENTURE, PhotonIII_C28	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7501	
No. of measured reflections	227996	
No. of independent reflections	43875 [R(int) = 0.0566]	
No. of observed [I>2 σ (I)]	36351	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Theta range for data collection	1.761 to 28.737°.	
Refinement		
Final R indices [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0379, wR2 = 0.1193	
R indices (all data)	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1340	
Goodness-of-fit on F ²	0.989	
No. of reflections	43875	
No. of parameters	2196	
No. of restraints	479	
Largest diff. peak and hole	1.663 and -2.411 e.Å ⁻³	



ic21658

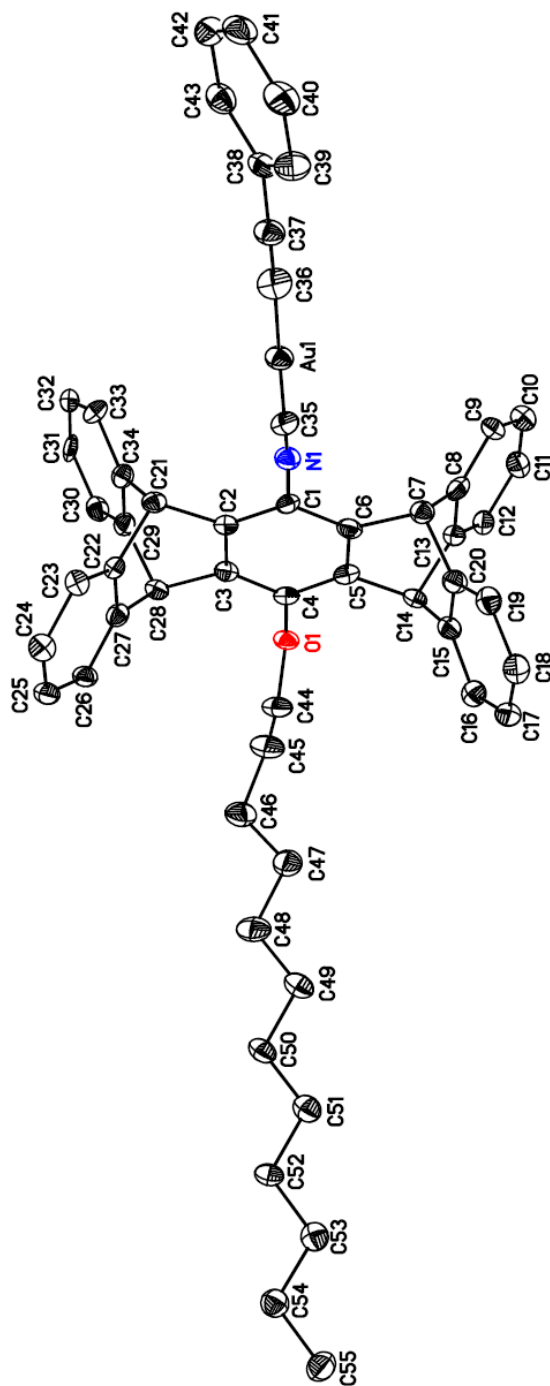
附圖 58 Ph-C11 之單晶繞射結構 (ic21658)。

附表 6 Ph-C11 之單晶繞射結構資訊 (ic21658)。



Empirical formula	C120 H124 Au2 N2 O2	
Formula weight	2020.14	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 44.586(5) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 16.3207(19) Å	$\beta = 119.134(4)^\circ$.
	c = 34.699(4) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	22055(4) Å ³	
Z	8	
F(000)	8256	
Density (calculated)	1.217 Mg/m ³	
Wavelength	1.54178 Å	
Cell parameters reflections used	9459	
Theta range for Cell parameters	2.68 to 78.14°.	
Absorption coefficient	5.282 mm ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Crystal size	0.400 x 0.300 x 0.100 mm ³	
Data collection		
Diffractometer	Bruker AXS D8 VENTURE, PhotonIII_C28	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.4183	
No. of measured reflections	106139	
No. of independent reflections	23167 [R(int) = 0.0627]	
No. of observed [I>2 σ (I)]	19269	
Completeness to theta = 67.679°	99.0 %	
Theta range for data collection	2.269 to 80.860°.	
Refinement		
Final R indices [I>2 σ (I)]	R1 = 0.1358, wR2 = 0.3057	
R indices (all data)	R1 = 0.1545, wR2 = 0.3205	
Goodness-of-fit on F ²	1.085	
No. of reflections	23167	
No. of parameters	1127	
No. of restraints	620	
Largest diff. peak and hole	6.176 and -3.909 e.Å ⁻³	

IC20924 in $P2_1/c$



附圖 59 Ph-C12 之單晶繞射結構 (ic20924)。

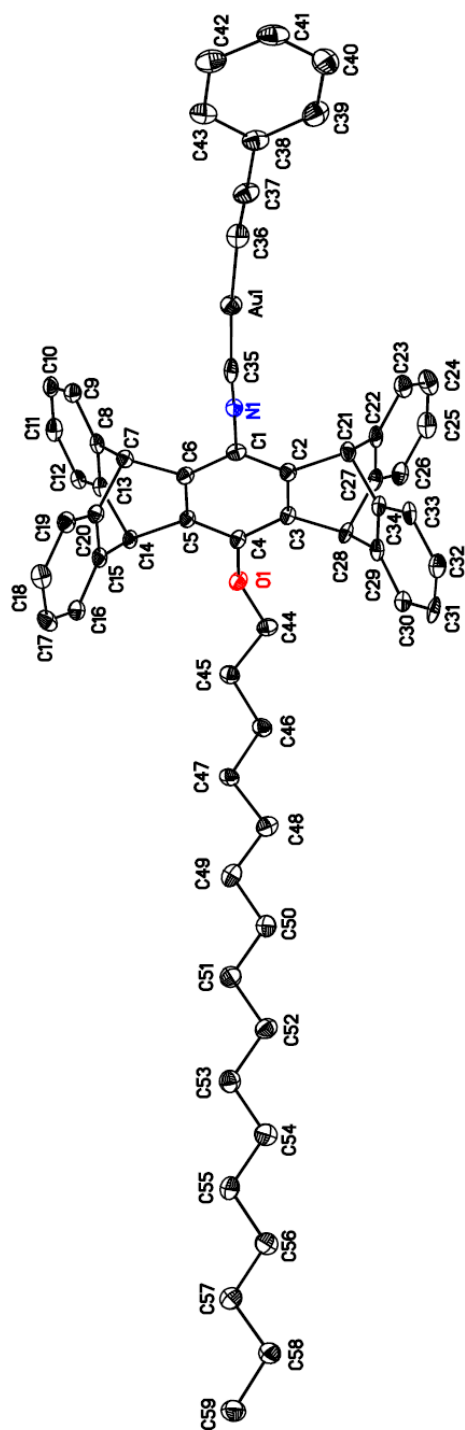


附表 7 Ph-C12 之單晶繞射結構資訊 (ic20924)。



Empirical formula	C ₅₆ H ₅₂ Au Cl ₂ N O	
Formula weight	1022.85	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 16.0517(13) Å	α = 90°.
	b = 9.4869(8) Å	β = 104.886(9)°.
	c = 30.400(3) Å	γ = 90°.
Volume	4473.9(7) Å ³	
Z	4	
F(000)	2064	
Density (calculated)	1.519 Mg/m ³	
Wavelength	0.71073 Å	
Cell parameters reflections used	8738	
Theta range for Cell parameters	3.3570 to 29.1340°.	
Absorption coefficient	3.450 mm ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.15 mm ³	
Data collection		
Diffractometer	Xcalibur, Atlas, Gemini	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.39739	
No. of measured reflections	30526	
No. of independent reflections	10269 [R(int) = 0.0424]	
No. of observed [I>2_igma(I)]	8396	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Theta range for data collection	3.294 to 27.497°.	
Refinement		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1320	
R indices (all data)	R1 = 0.0642, wR2 = 0.1468	
Goodness-of-fit on F ²	1.063	
No. of reflections	10269	
No. of parameters	550	
No. of restraints	0	
Largest diff. peak and hole	2.165 and -2.847 e.Å ⁻³	

IC21895 in $P2_1/c$



附圖 60 Ph-C16 之單晶繞射結構 (ic21895)。

附表 8 Ph-C16 之單晶繞射結構資訊 (ic21895)。



Empirical formula	C60 H60 Au Cl2 N O	
Formula weight	1078.95	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 12.0409(18) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 45.361(7) Å	$\beta = 105.068(3)^\circ$.
	c = 9.2493(14) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	4878.2(13) Å ³	
Z	4	
F(000)	2192	
Density (calculated)	1.469 Mg/m ³	
Wavelength	0.71073 Å	
Cell parameters reflections used	9053	
Theta range for Cell parameters	2.32 to 26.81°.	
Absorption coefficient	3.168 mm ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Crystal size	0.250 x 0.100 x 0.010 mm ³	
Data collection		
Diffractometer	Bruker AXS D8 VENTURE, PhotonIII_C28	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8219	
No. of measured reflections	75961	
No. of independent reflections	11106 [R(int) = 0.0628]	
No. of observed [I>2 σ (I)]	9961	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Theta range for data collection	1.751 to 27.505°.	
Refinement		
Final R indices [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1368	
R indices (all data)	R1 = 0.0696, wR2 = 0.1394	
Goodness-of-fit on F ²	1.252	
No. of reflections	11106	
No. of parameters	624	
No. of restraints	168	
Largest diff. peak and hole	2.056 and -2.012 e.Å ⁻³	