



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

Frank–Kasper  $\sigma$  相中超分子微胞變形能力的調控  
Switchable Deformability of Supramolecular Micelles in the  
Frank–Kasper  $\sigma$  Phase

陳詩詠

Shih-Yung Chen

指導教授：王建隆 博士

Advisor: Chien-Lung Wang, Ph.D.

中華民國 115 年 1 月

January 2026

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

Frank-Kasper  $\sigma$  相中超分子微胞變形能力的調控

Switchable Deformability of Supramolecular Micelles in the  
Frank-Kasper  $\sigma$  Phase

本論文係 陳詩詠 君 (學號 R12223194) 在國立臺灣大學化學系完成之碩士學位論文，於民國 115 年 1 月 8 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The student Shih-Yung Chen (student no. R12223194) enrolled in the Master Program of the Department of Chemistry, NTU has satisfactorily passed the oral defense on 115/01/08 with the approval of all committee members as follows.

口試委員 (Committee Members) :

王建隆

(簽名 Signature)

(指導教授 Advisor)

林智敏

王建隆

李弘文

王建隆

系主任、所長

李弘文

(簽章)

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

## 誌謝



原本還在煩惱研究做不完要畢不了業了，結果一轉眼就變成在煩惱誌謝要寫什麼。一路都是考試上來的我也算是進步了不少，從除了考試什麼都不會到把自己的專業完整地表達出來。過程中也接受了不少人的幫助，需要感謝的人太多了，所以就直接開謝。


首先，想要謝謝我的指導教授王建隆，還記得剛進碩班的時候沒什麼研究的想法，遇到問題就會去敲老師辦公室的門想找他討論，每次討論都有學到一點的感覺；感謝莊博提供儀器讓我使用，也給了很多研究上的指導與建議

接下來想向實驗室所有的同學，學長姊、同儕以及學弟妹們表示誠摯的感謝。感謝衡毅在我剛進來的時候帶我們熟悉各種儀器；感謝慕慈、鴻儒帶我做各種實驗；感謝跟我同組的永睿，真的是一路被你 carry 過來，永遠崇拜你；再來是秉軒，台大的實驗室沒有你可能建不起來，合成上也幫我很多，感謝你，實驗室吉祥物；感謝江檀幫我校 paper 跟碩論的稿，也給我很多研究上的建議；感謝茂彥處理實驗室一堆雜事，幫我佈置口試教室；感謝竟泓幫我作圖、畫模型，真的幫了很多；感謝在預口試給我許多建議的同學。

最後，想感謝我的家人及朋友，感謝他們一路以來的陪伴與支持，並衷心感謝他們無所求的付出。

陳詩詠 謹誌  
中華民國 115 年 1 月

## 摘要



可變形性 (deformability) 被視為自組裝系統通往結構複雜化的重要途徑。基於此，本研究以樹枝狀兩親性分子為模型，透過引入疏水外殼鏈長不對稱性，賦予 Frank-Kasper (FK)  $\sigma$  相中超分子微胞可調控之各向異性變形能力；此一形變自由度可緩解局部空間填充挫折，因而在實驗上實現並穩定 FK  $\sigma$  相。結果顯示，過度不對稱之 AD<sub>1</sub> 僅形成典型球狀相 bcc；相對地，適度不對稱之 AD<sub>2</sub> 可形成具各向異性的 FK  $\sigma$  相，其繞射強度呈現區域與取向依賴性。各向異性 Debye-Waller 因子模擬進一步支持該強度差異源自微胞層級的形變與取向選擇。進一步引入疏水客體十二烷可補償外殼空缺並關閉變形能力，使  $\sigma$  相轉為各向同性 bcc。綜上，可變形性可作為可調控之結構參數以主導晶格對稱性與相變行為，並提供設計具適應性與階層化複雜組裝體之策略基礎。

**關鍵字：***Frank-Kasper* 相、超分子自組裝、鏈長不對稱性、形變能力、各向異性

# Abstract



Deformability has been regarded as a key pathway by which self-assembling systems access higher structural complexity. Here, dendritic amphiphiles were used as a model platform, where chain-length asymmetry in the hydrophobic corona was introduced to endow supramolecular micelles in the Frank–Kasper (FK)  $\sigma$  phase with a tunable anisotropic deformation capability. This additional shape freedom alleviates local packing frustration, enabling the experimental realization and stabilization of the FK  $\sigma$  phase. The results show that excessively asymmetric AD<sub>1</sub> forms only the conventional spherical bcc phase, whereas moderately asymmetric AD<sub>2</sub> yields an anisotropic FK  $\sigma$  phase with pronounced spatial- and orientation-dependent diffraction intensities. Simulations using an anisotropic Debye–Waller factor further support that these intensity variations originate from micelle-level deformation and orientation selection. Moreover, incorporation of a hydrophobic guest (dodecane) compensates the corona voids and switches off deformability, converting the  $\sigma$  phase into an isotropic bcc phase. Collectively, these findings establish deformability as a tunable structural parameter that governs lattice symmetry and phase transitions, and provide a design basis for adaptive, hierarchically complex supramolecular assemblies.

**Keywords:** *Frank–Kasper phase, self-assembly, chain-length asymmetry, deformability, anisotropy.*

# 目次



口試委員審定書 .....	i
誌謝 .....	ii
摘要 .....	iii
Abstract .....	iv
目次 .....	v
圖次 .....	viii
式圖次 .....	xii
表次 .....	xiii
<b>第一章 緒論</b> .....	<b>1</b>
1.1 超分子化學 .....	1
1.2 嵌段共聚物 (block copolymer) .....	2
1.2.1 組成不對稱性 (compositional asymmetry, $f_A$ ) .....	2
1.2.2 構象不對稱性 (conformational asymmetry, $\varepsilon$ ) .....	3
1.3 樹枝狀分子及巨型分子 (dendritic and giant molecules) .....	6
1.4 Frank-Kasper 相 .....	10
1.4.1 FK 相之形成機制 .....	10
1.4.2 不同分子體系所形成 $\sigma$ 相之比較 .....	11
1.4.3 不同的 FK 相穩定機制之探討 .....	13
<b>第二章 研究動機</b> .....	<b>15</b>
<b>第三章 實驗結果與討論</b> .....	<b>17</b>
3.1 分子合成 .....	17
3.2 分子化學結構鑑定 .....	18
3.2.1 AD <sub>1</sub> 分子 .....	18



3.2.2 AD <sub>2</sub> 分子.....	21
3.3 AD <sub>1</sub> 之分子結構鑑定 .....	24
3.3.1 相行為分析及結構鑑定 .....	24
3.3.2 無法形成 FK 相之原因探討 .....	27
3.4 AD <sub>2</sub> 之分子結構鑑定 .....	28
3.4.1 相行為分析及結構鑑定 .....	28
3.4.2 與 SD 所形成 $\sigma$ 相之差異探討 .....	32
3.5 AD <sub>2</sub> 及 SD 之 $\sigma$ 相單軸 (single-zone) 結構解析 .....	34
3.5.1 AD <sub>2</sub> 及 SD 單晶 $\sigma$ 相訊號強度比 (intensity ratio) 差異 .....	34
3.5.2 模擬繞射之自變參數選擇與數據分析 .....	35
3.6 AD <sub>2</sub> 長時間放置 (aging) 之結構演變 .....	39
3.7 調控 AD <sub>2</sub> 微胞的形變能力 .....	43
<b>第四章 結論 .....</b>	<b>46</b>
<b>第五章 實驗部分 .....</b>	<b>47</b>
5.1 試藥來源 .....	47
5.2 量測儀器 .....	47
5.2.1 核磁共振儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR) ...	47
5.2.2 質譜儀 (Mass Spectrometer) .....	48
5.2.3 熱差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) .....	49
5.2.4 小角 X 光散射儀 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) .....	49
5.2.5 廣角 X 光散射儀 (Wide Angle X-ray Scattering, WAXS) .....	49
5.2.6 Microbeam 二維小角 X 光散射儀 (Microbeam 2D Small Angle X-ray Scattering, Microbeam 2D-SAXS).....	50
5.2.7 光學顯微鏡 (Optical Microscope, OM) .....	50
5.3 分子合成 .....	51

5.3.1 Methyl 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoate 之合成 .....	51
5.3.2 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoic acid 之合成 .....	52
5.3.3 Methyl 3,4,5-Tris(decyloxy)benzoate 之合成 .....	53
5.3.4 3,4,5-tris(decyloxy)benzoic acid 之合成 .....	54
5.3.5 Methyl 3,4,5-tris(tetradecyloxy)benzoate 之合成 .....	55
5.3.6 3,4,5-Tris(tetradecyloxy)benzoic acid 之合成 .....	56
5.3.7 Methyl 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoate 之合成 .....	57
5.3.8 3,4,5-tris(hexadecyloxy)benzoic acid 之合成 .....	58
5.3.9 Compound 1a 之合成 .....	59
5.3.10 AD <sub>1</sub> 之合成 .....	60
5.3.11 compound 1b 之合成 .....	61
5.3.12 AD <sub>2</sub> 之合成 .....	62
5.4 繞射模擬方法 .....	63
5.4.1 以 Cerius <sup>2</sup> 模擬之二維單軸繞射圖譜 .....	63
5.4.2 以 Materials studio 模擬之一維粉末繞射圖譜 .....	64
<b>第六章 參考資料</b> .....	66
<b>第七章 附錄</b> .....	73
7.1 結構鑑定 .....	73
7.2 AD <sub>2</sub> 樣品分析 .....	79
7.3 晶帶方程式 (zonal equation) .....	80



## 圖次

圖一、分子化學到超分子化學到適應化學，物質邁向更高複雜層級的演化過程之示意圖 <sup>3</sup> .....	2
圖二、線型嵌段共聚物之 SCFT 模擬預測相圖 <sup>7</sup> .....	3
圖三、組成不對稱性及構象不對稱性對介面曲率之影響示意圖 <sup>10</sup> .....	4
圖四、引入構象不對稱性對嵌段共聚物相圖之影響 <sup>18</sup> .....	5
圖五、樹枝狀分子的構型對應不同超分子結構之示意圖 <sup>28</sup> .....	6
圖六、巨型分子的分子設計策略示意圖 <sup>30</sup> .....	7
圖七、樹枝狀分子錐狀及扇狀基元之間轉換示意圖 <sup>32</sup> .....	7
圖八、SD 分子之 (a) DSC 熱分析圖，(b) 第一次升溫及(c) 第二次升溫之臨場變溫 SAXS 數據。 <sup>33</sup> .....	9
圖九、溫度及水誘導桿狀及錐狀分子幾何形狀之變化以及其對應之超分子結構示意圖 <sup>33</sup> .....	9
圖十、軟物質中常見的四種 FK 相 <sup>7</sup> .....	10
圖十一、鏈交換及重新排列產生大小形狀不一球體之示意圖 <sup>13</sup> .....	11
圖十二、不同分子體系自組裝形成的 FK $\sigma$ 相之 SAXS 數據，由左到右依序是嵌段共聚物、雙親性樹枝狀小分子及巨型分子 <sup>31,39,43</sup> .....	12
圖十三、XRD 圖譜對應材料不同結構訊息之示意圖 <sup>44</sup> .....	13
圖十四、微胞大幅變形為橢球後抑制最密堆積結構形成之示意圖 <sup>45</sup> .....	14
圖十五、引入鏈長不對稱性之分子設計以及其所形成之微胞差異示意圖 .....	16
圖十六、AD <sub>1</sub> 之 <sup>1</sup> H NMR 鑑定 (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	19
圖十七、AD <sub>1</sub> 之 <sup>13</sup> C NMR 鑑定 (101 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	20
圖十八、AD <sub>1</sub> ESI-MS 之 (a)質譜圖、(b)放大圖及(c) 同位素分布的理論值圖 (正離子模式) .....	21

圖十九、AD <sub>2</sub> 之 <sup>1</sup> H NMR 鑑定 (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	22
圖二十、AD <sub>2</sub> 之 <sup>13</sup> C NMR 鑑定 (101 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	23
圖二十一、AD <sub>2</sub> 之 MALDI-TOF 質譜圖與其同位素分布 (正離子模式) .....	23
圖二十二、AD <sub>1</sub> 所形成之錐狀組裝單元階級組裝形成球狀組裝單元示意圖 .....	24
圖二十三、AD <sub>1</sub> 之 DSC 熱分析圖.....	25
圖二十四、AD <sub>1</sub> 臨場變溫 SAXS 數據 (第一次升溫).....	26
圖二十五、(a) AD <sub>1</sub> 臨場變溫 SAXS 數據 (第二次升溫) (b) 35 °C 時之放大 SAXS 數據 .....	27
圖二十六、不同鏈長長度的 block copolymer 系統之相圖，顯現出鏈長長度對於是 否能夠形成複雜球狀相之影響。 <sup>49</sup> .....	28
圖二十七、AD <sub>2</sub> 所形成之錐狀組裝單元階級組裝形成球狀組裝單元 .....	28
圖二十八、AD <sub>2</sub> 之 DSC 熱分析圖.....	29
圖二十九、AD <sub>2</sub> 臨場變溫 SAXS 數據 (第一次升溫).....	30
圖三十、AD <sub>2</sub> 臨場變溫 SAXS 數據 (第二次升溫).....	31
圖三十一、AD <sub>2</sub> 隨時間變化呈現之 OM 圖 .....	32
圖三十二、剛製好和製好放置三個禮拜之 AD <sub>2</sub> SAXS 數據 .....	32
圖三十三、AD <sub>2</sub> 及 SD 在 30 °C 時之 SAXS 圖譜比較.....	33
圖三十四、(a)不同晶粒的 SD σ相之 2D-SAXS 圖譜及(b) 1D 積分圖；(c) 不同晶 粒的 AD <sub>2</sub> σ相之 2D-SAXS 圖譜及(d) 1D 積分圖 .....	35
圖三十五、各向同性與各向異性 zone = [110]之 σ相單軸模型。(a)各向同性模 型；(b)沿 c 軸方向拉伸變形之各向異性模型；(c)位於 ab 平面上延伸變形的各 向異性模型。 .....	37
圖三十六、(a) 各向同性條件下之 σ相 Cerius <sup>2</sup> 軟體理論模擬 zone = [110] 二維電 子繞射譜；(b) 增強 c 軸方向溫度因子及(c) 增強 ab 平面方向溫度因子之 σ相 Cerius <sup>2</sup> 軟體理論模擬 zone = [110] 二維電子繞射譜.....	38

圖三十七、(a) 各向同性條件下之 $\sigma$ 相以 Materials studio 軟體理論模擬之繞射譜；(b) 增強 c 軸方向溫度因子及(c) 增強 ab 平面方向溫度因子之 $\sigma$ 相 Materials studio 軟體理論模擬之繞射譜。其中 $q^*$ 代表與 310 繞射對應的 $q$ 值。.....	39
圖三十八、AD <sub>2</sub> 隨著時間演變之 SAXS 數據.....	40
圖三十九、(a) 自由能 $F$ 與二聚體橢球分率 $f_{dimer}$ 的關係 (b) 三種不同 FK 多面體的示意圖 (c) 在 dod 相中觀察到二聚體橢球位於 Z12、Z14 和 Z15 位點的機率與數目密度 $\rho$ 的關係 (d) A15、 $\sigma$ 與 Z 相中 Z12、Z14、Z15 多面體所佔的比例。.....	41
圖四十、AD <sub>2</sub> $\sigma$ 相中各向異性基元的示意圖，說明橢球優先沿著 410 晶面排列，這種取向行為導致 410 繞射峰被選擇性放大。圖中的紅線對應於 410 晶面。 ...	42
圖四十一、AD <sub>2</sub> 放置一個禮拜後測試之 SAXS 與增強 c 軸方向溫度因子之 $\sigma$ 相 Materials studio 軟體理論模擬之繞射譜對比圖。其中 $q^*$ 代表與 310 繞射對應的 $q$ 值。 .....	42
圖四十二、AD <sub>2</sub> 與 C <sub>12</sub> 混合物在不同比例下之臨場變溫 SAXS 數據。AD <sub>2</sub> : C <sub>12</sub> = (a) 1:1；(b) 1:3；(c) 1:5；(d) 1:7。(e) AD <sub>2</sub> : C <sub>12</sub> 混合物的相行為統整之長條圖。 .....	44
圖四十三、SD 與 C <sub>12</sub> 混合物在不同比例下之臨場變溫 SAXS 數據。(a) SD: C <sub>12</sub> = (a) 1:1；(b) 1:3；(c) 1:5；(d) 1:7。 .....	45
圖四十四、透過在樹枝狀分子中引入鏈長不對稱性，賦予超分子微胞可變形性，並在 FK 相中創造了各向異性；而透過混摻疏水客體，補償微胞外殼之空缺，能夠有效地抑制這種可變形性，使超分子結構相變回不具對稱性破缺的 bcc 相。 .	46
圖四十五、Methyl 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoate 之 <sup>1</sup> H NMR 鑑定 (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	73
圖四十六、3,4,5-Tris(octyloxy)benzoic acid 之 <sup>1</sup> H NMR 鑑定 (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	73

圖四十七、Methyl 3,4,5-Tris(decyloxy)benzoate 之 $^1\text{H}$ NMR 鑑定 (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	74
圖四十八、3,4,5-Tris(decyloxy)benzoic acid 之 $^1\text{H}$ NMR 鑑定 (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	74
圖四十九、Methyl 3,4,5-Tris(tetradecyloxy)benzoate 之 $^1\text{H}$ NMR 鑑定 (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	75
圖五十、3,4,5-Tris(tetradecyloxy)benzoic acid 之 $^1\text{H}$ NMR 鑑定 (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	75
圖五十一、Methyl 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoate 之 $^1\text{H}$ NMR 鑑定 (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	76
圖五十二、3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoic acid 之 $^1\text{H}$ NMR 鑑定 (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	76
圖五十三、compound 1a 之 $^1\text{H}$ NMR 鑑定 (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	77
圖五十四、compound 1a 之 $^{13}\text{C}$ NMR 鑑定 (101 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	77
圖五十五、compound 1a ESI-MS 之 (a) 質譜放大圖及(b) 同位素分布的理論值圖 (正離子模式) .....	78
圖五十六、compound 1b 之 $^1\text{H}$ NMR 鑑定 (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	78
圖五十七、compound 1b 之 $^{13}\text{C}$ NMR 鑑定 (101 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	79
圖五十八、compound 1b ESI-MS 之 (a) 質譜放大圖及(b) 同位素分布的理論值圖 (正離子模式) .....	79

## 式圖次



式圖一、AD <sub>1</sub> 及 AD <sub>2</sub> 之合成 (i) <b>1a</b> : 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoic acid, 4-(Dimethylamino)pyridine (DMAP), 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide (EDC), DMF+DCM, 25 °C, 48 h ; <b>1b</b> : 3,4,5-Tris(decyloxy)benzoic acid, 4-(Dimethylamino)pyridine (DMAP), 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide (EDC), DMF+DCM, 25 °C, 48 h (ii) <b>AD<sub>1</sub></b> : 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoic acid, 4-(Dimethylamino)pyridine (DMAP), 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide (EDC), DCM, 25 °C, 48 h ; <b>AD<sub>2</sub></b> : 3,4,5-Tris(tetradecyloxy)benzoic acid, 4-(Dimethylamino)pyridine (DMAP), 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide (EDC), DCM, 25 °C, 48 h .....	17
式圖二、化合物 <b>Methyl 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoate</b> 之合成反應式 .....	51
式圖三、化合物 <b>3,4,5-Tris(octyloxy)benzoic acid</b> 之合成反應式 .....	52
式圖四、化合物 <b>Methyl 3,4,5-tris(decyloxy)benzoate</b> 之合成反應式 .....	53
式圖五、化合物 <b>3,4,5-tris(decyloxy)benzoic acid</b> 之合成反應式 .....	54
式圖六、化合物 <b>Methyl 3,4,5-Tris(tetradecyloxy)benzoate</b> 之合成反應式 .....	55
式圖七、化合物 <b>3,4,5-Tris(tetradecyloxy)benzoic acid</b> 之合成反應式 .....	56
式圖八、化合物 <b>Methyl 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoate</b> 之合成反應式 .....	57
式圖九、化合物 <b>3,4,5-tris(hexadecyloxy)benzoic acid</b> 之合成反應式 .....	58
式圖十、化合物 <b>compound 1a</b> 之合成反應式 .....	59
式圖十一、化合物 <b>AD<sub>1</sub></b> 之合成反應式 .....	60
式圖十二、化合物 <b>compound 1b</b> 之合成反應式 .....	61
式圖十三、化合物 <b>AD<sub>2</sub></b> 之合成反應式 .....	62

## 表次

表一、BCC 及 $\sigma$ 相之 IQ 值比較 <sup>14</sup> .....	14
表二、AD <sub>2</sub> 及 SD 在 30 °C 時所形成 $\sigma$ 相的晶格參數比較 .....	33
表三、參考文獻 $q$ 值比 ( $q_{lit}$ ratio) 及 AD <sub>2</sub> 混合物實驗量測之 $q$ 值 ( $q_{exp}$ ) 表 <sup>22</sup> ..	80



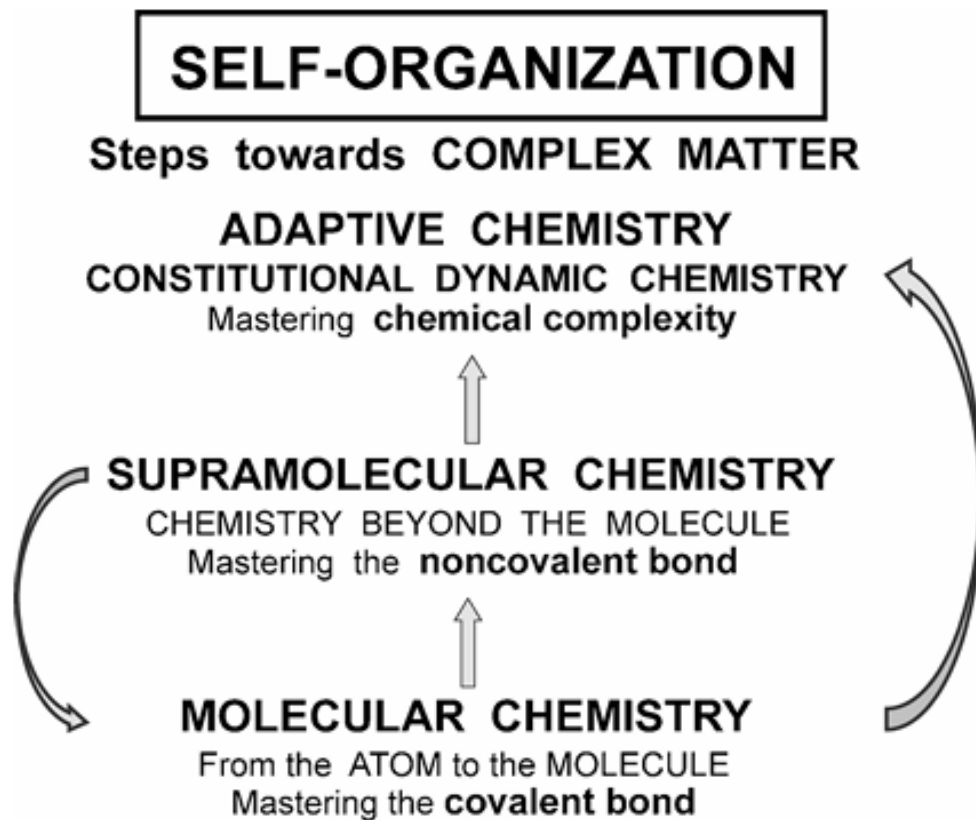
# 第一章 緒論



## 1.1 超分子化學

大自然所創造的自組裝 (self-assembly) 系統，不僅展現高度的精確性與動態調控能力，還能隨環境條件變化演化出多樣而複雜的結構。<sup>1</sup> 這些複雜性並非僅來自分子種類的多樣性，而是源於跨越多重層級、由各式非共價作用 (如氫鍵、疏水效應、靜電作用與  $\pi$ - $\pi$  堆疊等) 所驅動的協同自組裝行為，逐步由簡入繁建構出高階有序組織。<sup>2,3</sup> 在此脈絡下，Jean-Marie Lehn 於 20 世紀後期提出「超分子化學」 (supramolecular chemistry)，將焦點從「分子本身的設計」延伸至「分子之間如何藉由非共價作用力進行識別與組裝」，強調「分子之外的化學」 (chemistry beyond the molecule)，亦即研究分子間互動所衍生出的層級化與動態特性。如圖一所示，原子透過共價鍵形成分子，分子再以非共價作用力 (non-covalent interaction) 組裝成超分子，逐步堆疊出更高的複雜度 (complexity)，最終目標是讓人工合成的分子能模仿生物分子的行為。<sup>3</sup>

超分子化學因而為化學設計提供了模組化的思維框架，使化學家得以將分子單元組裝成具高度秩序、同時具層級化 (hierarchical) 與可適應 (adaptive) 特性的結構，既成為解析天然自組裝系統的窗口，也開啟了人工功能材料設計的新方向。進一步來看，生物大分子的可變形性正是自然界達成高階組織化的一項關鍵原理：藉由連續調變局部幾何構型，蛋白質得以重組為不同形貌的超分子架構並執行特定的集體功能。<sup>4-6</sup> 受此啟發，研究者積極發展多樣的分子設計與自組裝策略，試圖從自然系統中萃取設計原則，最終建構能同時展現複雜性與適應性的人工超分子系統。



圖一、分子化學到超分子化學到適應化學，物質邁向更高複雜層級的演化過程之示意圖<sup>3</sup>

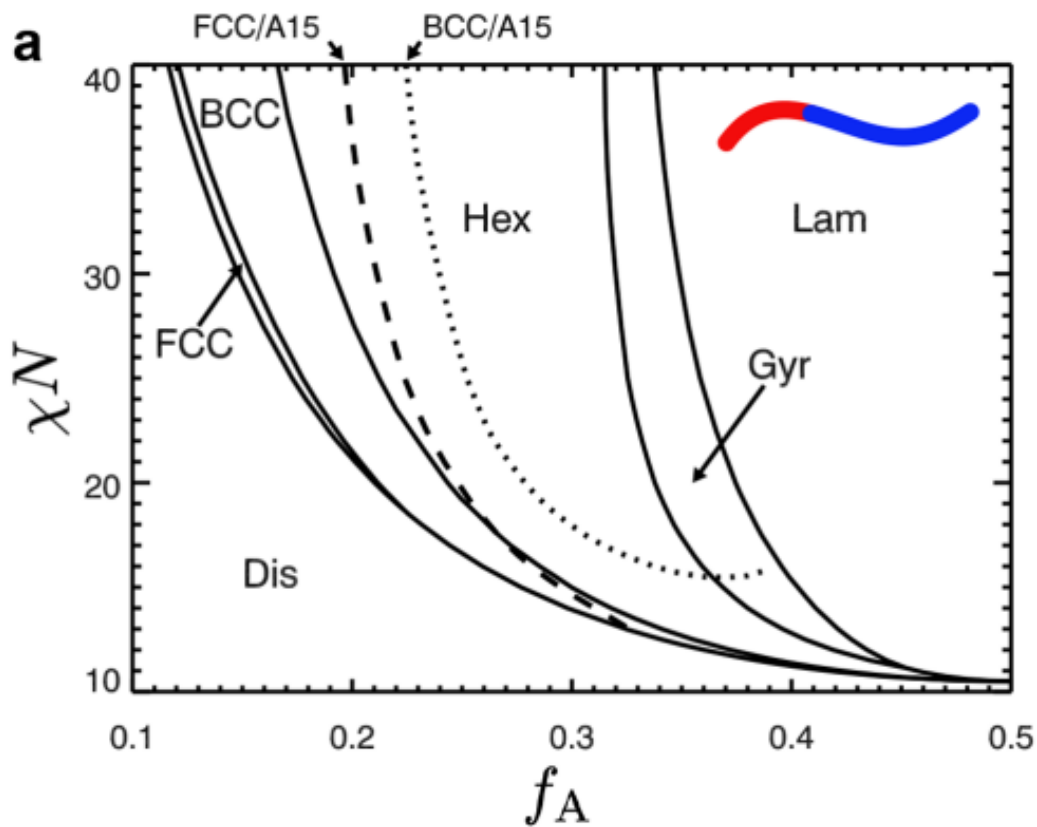
## 1.2 嵌段共聚物 (block copolymer)

Bates 團隊致力於研究嵌段共聚物 (block copolymer) 之自組裝，嵌段共聚物是由親疏水性不同的鏈段透過共價鍵連接而成。由於兩端親疏水性的差異，分子傾向於發生微觀相分離 (microphase separation)，進而自組裝形成有序結構。

### 1.2.1 組成不對稱性 (compositional asymmetry, $f_A$ )

雙嵌段共聚物 (diblock copolymer) 之相圖如圖二所示。<sup>7</sup>相圖之 y 軸為 Flory-Huggins 交互作用參數 (Flory-Huggins interaction parameter,  $\chi$ ) 及聚合度 N 所組成，代表兩嵌段的不相容性；而 x 軸則代表嵌段 A 的體積分率 (volume

fraction,  $f_A$ ), 也稱為組成不對稱性 (compositional asymmetry), 可以發現當此值從不對稱 ( $f_A < 0.5$ ) 往對稱 ( $f_A = 0.5$ ) 時, 將會使其自組裝形成不同的超分子結構, 包括零維球狀相(BCC/FCC)、一維柱狀相 (Hex)、二維層狀相 (Lam) 及三維互穿網絡 (Gyr) 等, 從而突顯出分子層級的多樣性如何在超分子層級上驅動結構的複雜性。<sup>8,9</sup>



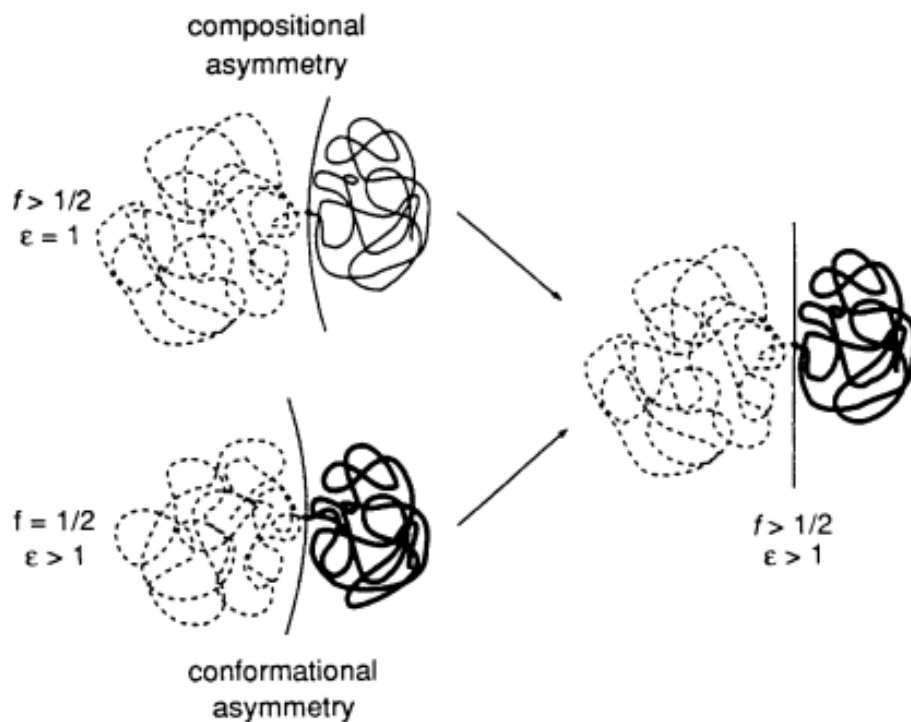
圖二、線型嵌段共聚物之相圖<sup>7</sup>

### 1.2.2 構象不對稱性 (conformational asymmetry, $\varepsilon$ )

與組成不對稱性驅動嵌段共聚物形成不同維度的超分子結構不同, 構象不對稱性則使其能夠組裝出超越傳統球狀相的複雜球狀相。

$$\varepsilon = \frac{n_A b_b}{n_B b_A} \quad \text{Eq. 1}$$

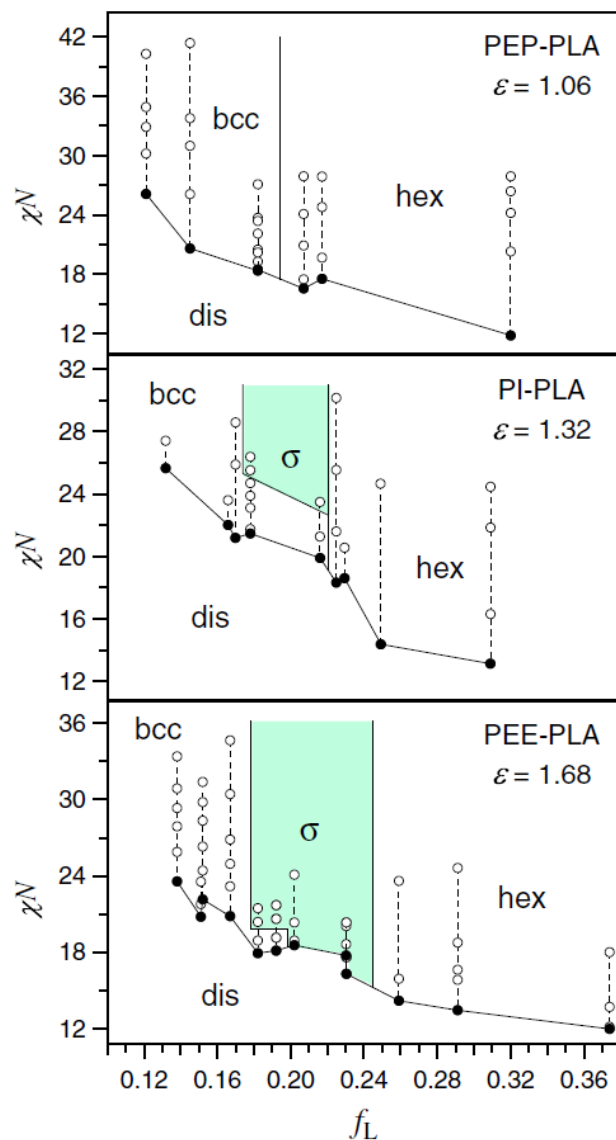
上式為構象不對稱性之定義。前半部為 architectural asymmetry ( $\frac{n_A}{n_B}$ )， $n_i$  代表嵌段共聚物中鏈段  $i$  的分支數量，後半部則是 elastic asymmetry ( $\frac{b_b}{b_A}$ )， $b_i$  為區塊  $i$  鏈段的統計鏈段長度 (statistical segment length)，與鏈段的物理性質有關。<sup>7</sup> Bates 團隊發現除了組成不對稱性會影響不同嵌段間的介面曲率，構象不對稱性也會對其造成影響，<sup>10</sup> 如圖三所示，可以發現當系統中產生組成不對稱性 ( $f < 0.5$ ) 時，介面將會朝體積分率較小的一邊彎曲，而當系統中產生構象不對稱性 ( $\epsilon > 1$ ) 時，也會使得介面開始彎曲。<sup>11, 12</sup>



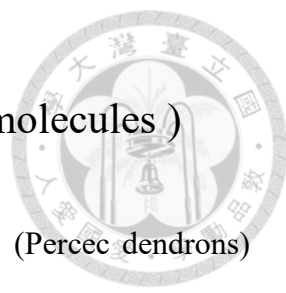
圖三、組成不對稱性及構象不對稱性對介面曲率之影響示意圖<sup>10</sup>

因此，我們可以知道若調整分子設計使其同時具有組成不對稱性及構象不對稱性 ( $f < 0.5$ ,  $\epsilon > 1$ ) 時，將會使得嵌段共聚物的介面曲率最大化，在這種情況下，介面能與鏈伸展所造成的熵損失互相競爭，最終會引發對稱性破缺 (symmetry breaking)，在超分子層級上使嵌段共聚物自組裝形成之微胞產生尺寸 (size) 及形

狀 (shape) 不對稱性，<sup>13, 14</sup> 形成超越傳統球狀相複雜度之球狀相，也稱為 Frank-Kasper phases (FK 相)，其特徵不同於傳統僅具有單一尺寸與形狀的球狀相。<sup>15-17</sup> 如圖四所示，可以發現當  $\varepsilon$  約等於 1，也就是不具備構象不對稱性時，相圖中並沒有出現 FK 相，而當  $\varepsilon$  慢慢變大後，在零維傳統球狀相及一維柱狀相中會開出一個能夠形成 FK 相的窗口。<sup>18</sup>

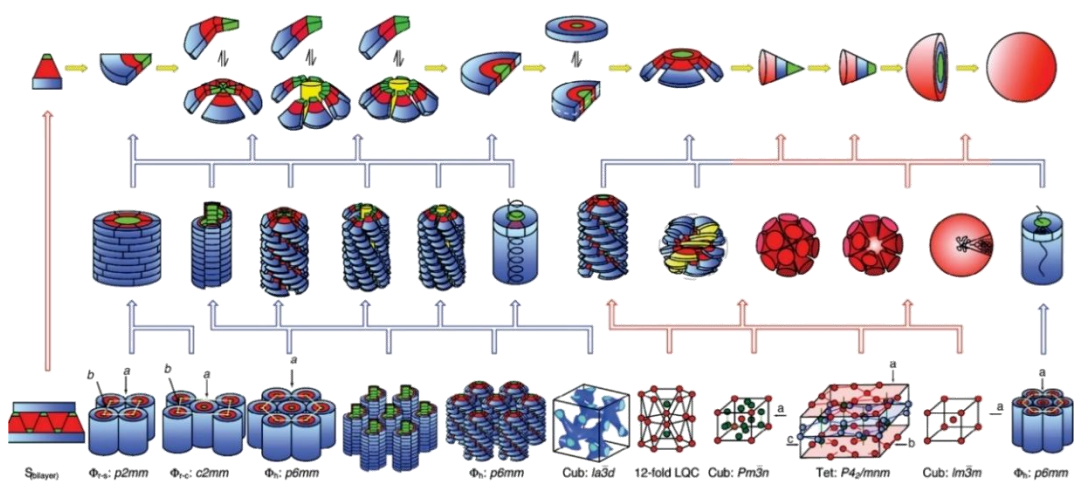


圖四、引入構象不對稱性對嵌段共聚物相圖之影響<sup>18</sup>

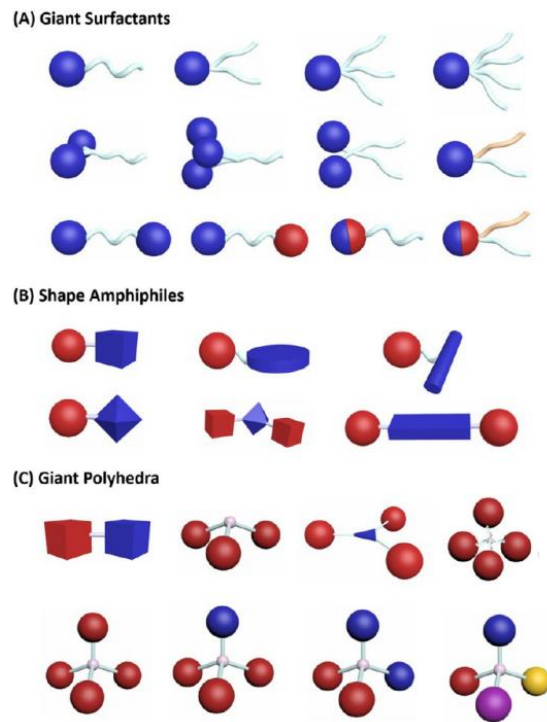


### 1.3 樹枝狀分子及巨型分子 (dendritic and giant molecules)

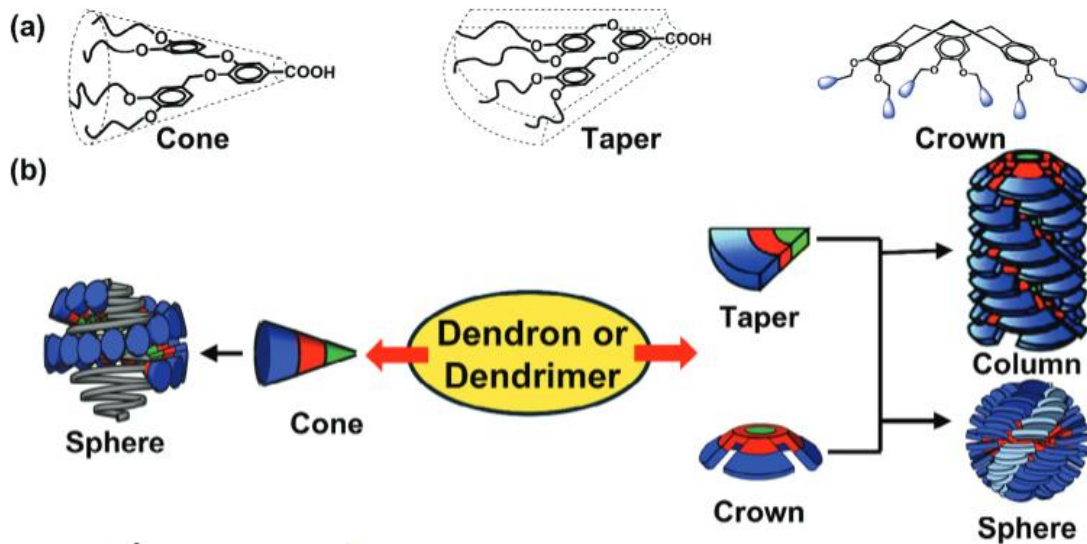
和嵌段共聚物類似， Percec 團隊主要研究的樹枝狀小分子 (Percec dendrons)<sup>19-23</sup> 以及 Stephen 團隊的巨型分子 (giant molecules)<sup>24-27</sup> 也透過組成與構象不對稱性進行分子設計。此外，這些分子的構型具有高度的可調性，使其能夠建構精巧的分子構架，並進一步精確掌控複雜超分子結構的形成，如圖五及圖六所示。<sup>28-30</sup> 同時，因為扇型及錐形構型非常接近，故在樹枝狀分子系統中，經常能夠觀察到柱狀相及球狀相的相變過程，<sup>31,32</sup> 如圖七所示。這不僅展現了樹枝狀分子的結構變換靈活度，也大幅提升了超分子結構之複雜度。



圖五、樹枝狀分子的構型對應不同超分子結構之示意圖<sup>28</sup>




圖六、巨型分子的分子設計策略示意圖<sup>30</sup>

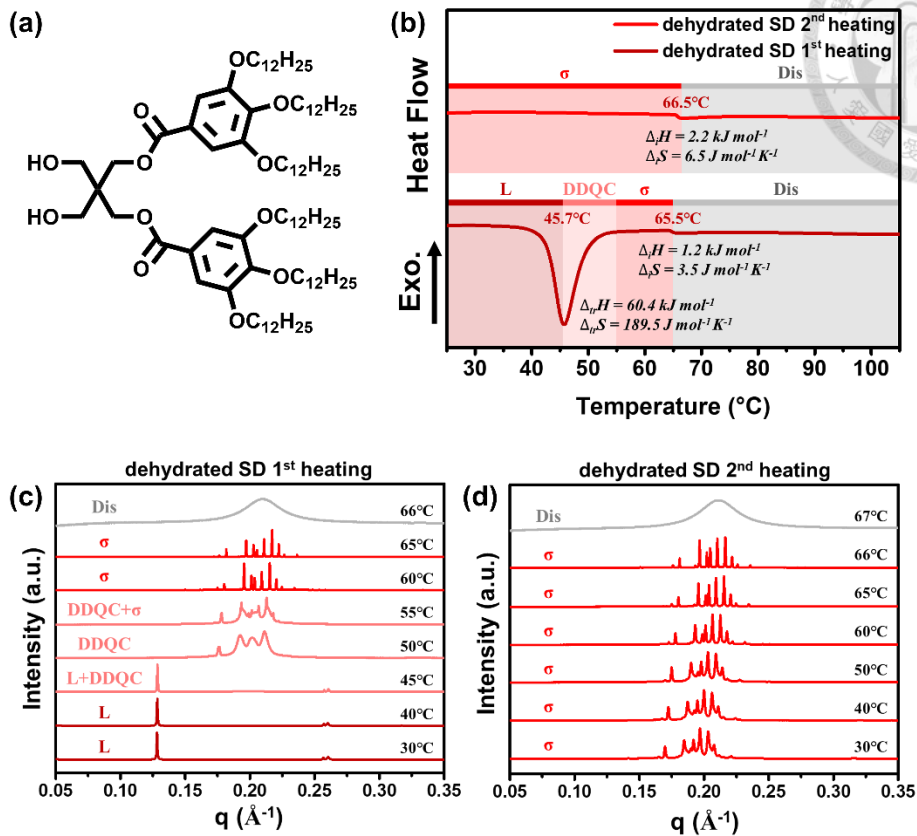


圖七、樹枝狀分子錐狀及扇狀基元之間轉換示意圖<sup>32</sup>

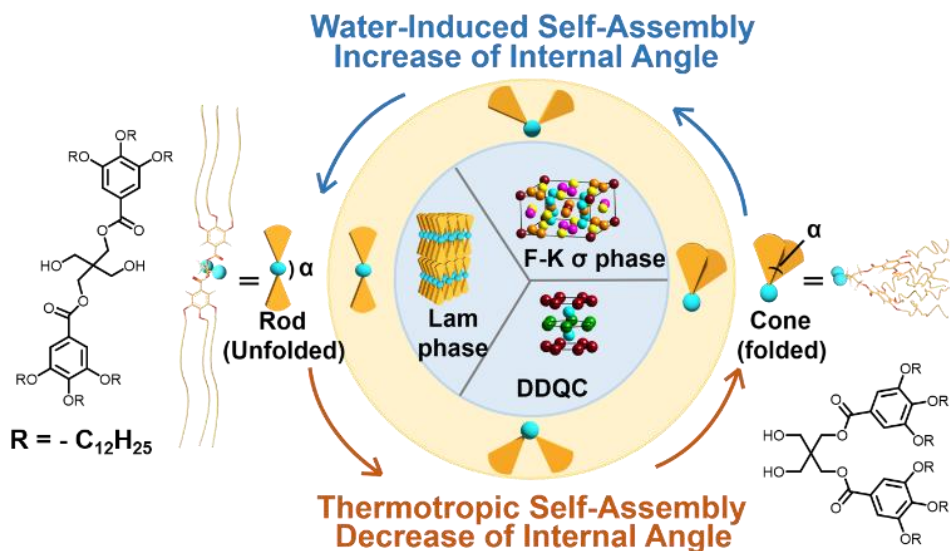
有鑑於樹枝狀分子在分子設計上的優勢，本實驗室先前的研究以季戊四醇作為核心，連接了兩隻長度皆為十二碳的疏水手臂，創造出對稱型雙親性樹枝狀分子



(symmetric dendron, **SD**),<sup>33</sup> 如圖八所示，從 **SD** 分子的臨場變溫 SAXS 數據中可以發現其能夠不經過一維的柱狀相，直接從二維的層狀相相轉變到零維的球狀相，這是在文獻中極少觀察到的現象，因為過往之分子設計以苯環作為核心，因此 dendron 分布皆位在同一側，使得分子的 shapeshifting 皆為 fan 和 cone 的轉換，而 **SD** 分子改以季戊四醇核心，大大地增加了分子的構型自由度，兩隻疏水手臂夾角為  $180^\circ$ ，分子構型為桿狀 (rod-like)，使得其在超分子層級上傾向自組裝形成二維的層狀相，而當溫度升高使鏈-鏈堆疊 (chain-chain packing) 瓦解後，疏水手臂間夾角縮小，分子構型為錐狀 (cone-like)，因此超分子層級上傾向形成零維球狀相。同時因為季戊四醇核心仍具有兩個羥基 (-OH group)，使得 **SD** 分子能夠與水產生交互作用，除了提升 **SD** 之超分子結構穩定性之外，也能夠撫平能量景觀 (energy landscape) 使 **SD** 回到熱力學穩定之超分子結構，創造 WISA (Water-induced self-assembly) 體系，如圖九所示。這項研究也更加證明了樹枝狀小分子在超分子化學中的優勢。



圖八、(a) SD 分子與其 (b) DSC 熱分析圖，(c) 第一次升溫及 (d) 第二次升溫之臨場變溫 SAXS 數據。<sup>33</sup>



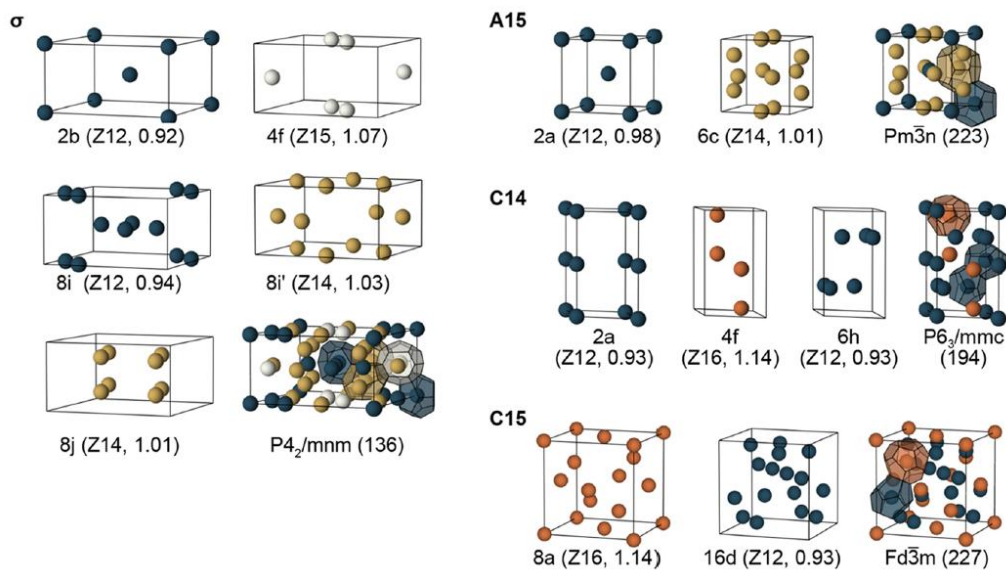
圖九、溫度及水誘導桿狀及錐狀分子幾何形狀之變化以及其對應之超分子結構示

意圖<sup>33</sup>



## 1.4 Frank-Kasper 相

FK 相是一種具有四面體緊密堆積 (tetrahedral close-packed) 特徵的複雜球狀結構。與傳統球狀相相比，FK 相的晶胞更大，且由不同配位數及體積的粒子組成，呈現出更高層次的結構多樣性。這類結構最早是在金屬合金中被發現，之後也在軟物質體系中被觀察到。在軟物質中常見的四種 FK 相分別是 A15、 $\sigma$ 、C14 及 C15 相，如圖十所示。FK 相在軟物質中的種類雖然不多，但它所引入的結構複雜性仍然非常顯著，對軟物質的組裝行為與物性特性具有重要影響。<sup>19,34</sup>

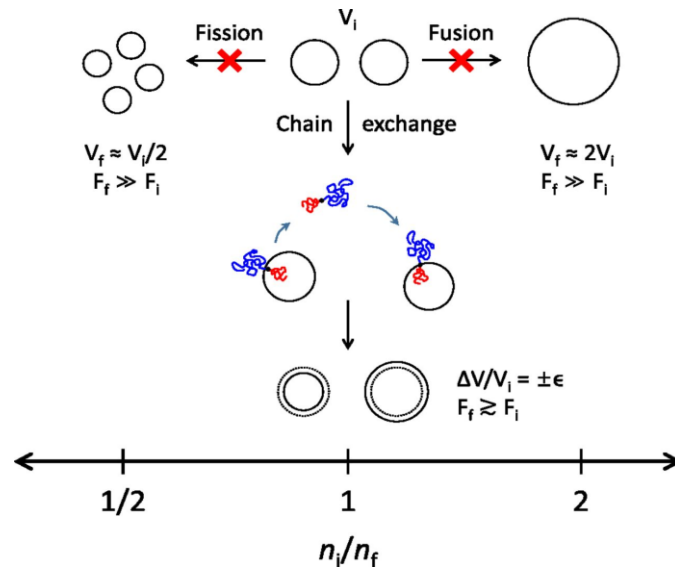


圖十、軟物質中常見的四種 FK 相<sup>7</sup>

### 1.4.1 FK 相之形成機制

理論上，在軟物質系統中，具有適當的組成不對稱性下會傾向自組裝形成球狀相，而外殼 (corona) 部分為了填補空缺以降低系統整體之自由能，因此會向外拉

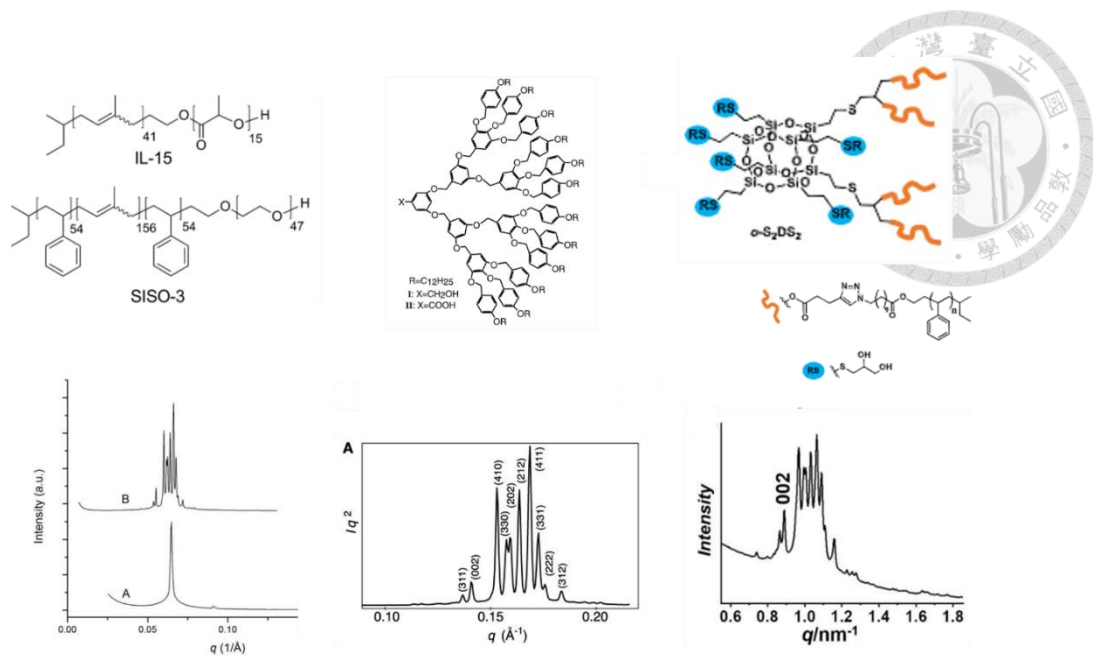
伸，此行為雖然能夠達到填補空缺的目的，但支鏈因此無法自由改變其構象而導致熵懲罰 (entropy penalty)。<sup>35-38</sup> 系統在使球體趨近完美球形及填補空缺之間的競爭下，產生對稱性破缺，球體之間進行鏈交換 (chain exchange) 並重新組裝 (reorganize)，形成大小形狀不一的多面體，<sup>13,14</sup> 如圖十一所示。達到最佳化空間填充並形成穩定單元結構，即 FK 相。



圖十一、鏈交換及重新排列產生大小形狀不一球體之示意圖<sup>13</sup>

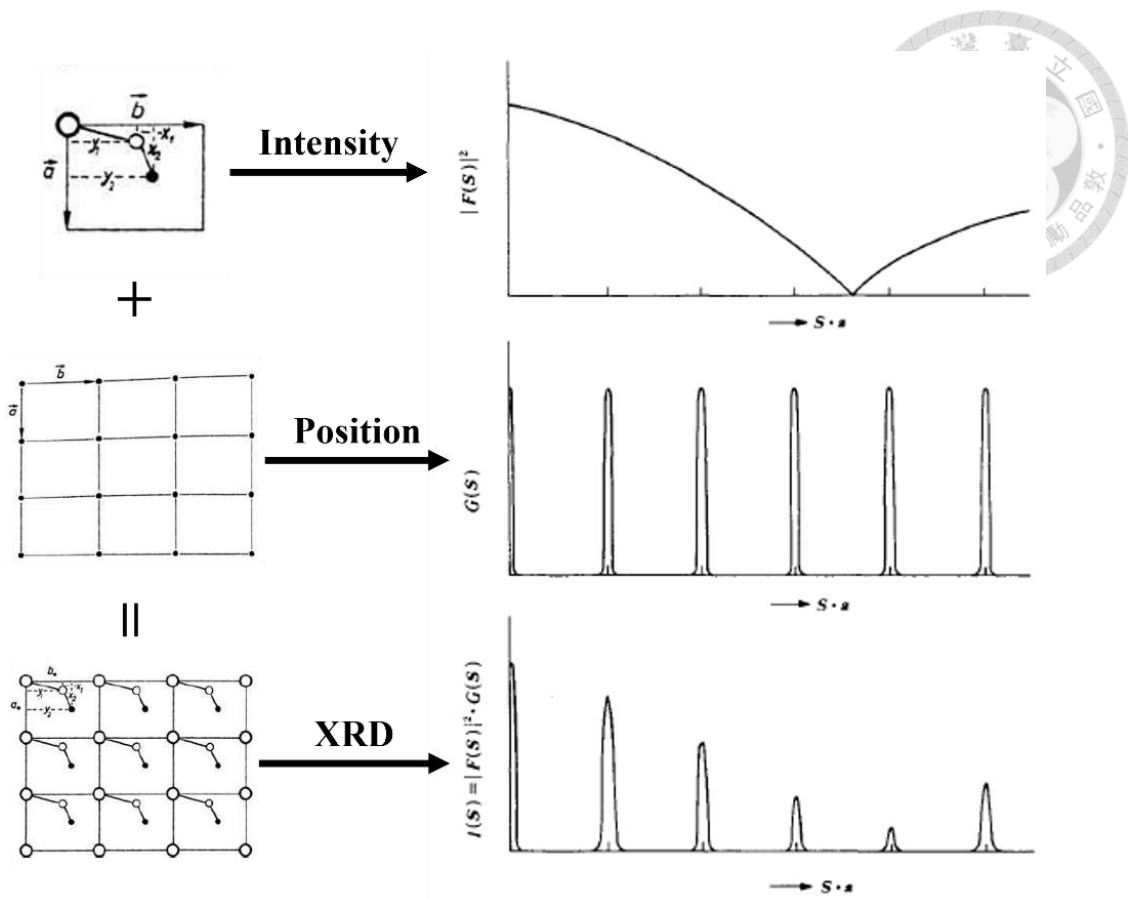
#### 1.4.2 不同分子體系所形成 $\sigma$ 相之比較

目前，在許多軟物質體系中都有發現 FK 相的形成，如嵌段共聚物、雙親性樹枝狀分子、巨型分子等，形成的 FK 相又以  $\sigma$  相最常見，如圖十二所示。<sup>24, 31, 39-42</sup>



圖十二、不同分子體系自組裝形成的FK  $\sigma$ 相之 SAXS 數據，由左到右依序是嵌段共聚物、雙親性樹枝狀小分子及巨型分子<sup>31, 39, 43</sup>

雖然這些材料系統皆可形成  $\sigma$  相，不過從 SAXS 數據我們可以觀察到不同材料所測出的  $\sigma$  相峰強度 (peak intensity) 比都相同，不同的只有峰位置 (peak position) 的部分，而根據 XRD 原理我們可以知道，峰位置反映出的是晶格結構的資訊，而峰強度則透露出晶格內部分子排列的資訊，如圖十三所示。<sup>44</sup> 因此我們可以知道雖然對稱性破缺確實能使球形結構變成大小形狀不一的多面體 (polyhedral)，但這些多面體仍然保有球體的各向同性 (isotropic) 特性，無法做大幅度地形變，因此無法提升超分子結構的複雜度，同時也表示不同的分子構型似乎並未在超分子層次上被進一步轉化為多樣化的結構複雜性。這個現象引發了一個根本性的科學問題，並呼應了 Lehn 教授所提出的原則：要逐步實現結構上的複雜性，需要哪些關鍵的分子設計呢？



圖十三、XRD 圖譜對應材料不同結構訊息之示意圖<sup>44</sup>

### 1.4.3 不同的 FK 相穩定機制之探討

雖然對稱性破缺確實能引發鏈交換，進而產生形狀與大小各異的微胞，但根據文獻中對 BCC 與  $\sigma$  相之 IQ 值 (isoperimetric quotient) 的比較可以發現，整體平均而言， $\sigma$  相與 BCC 相的微胞 IQ 值仍相當接近，如表一所示。<sup>14</sup>

$$IQ = \frac{36 \cdot \pi V^2}{A^3} \quad \text{Eq. 2}$$

A 為多面體的面積，V 是其體積；完美球型 IQ=1，當粒子偏離完全球形時，雖然體積相同，但表面面積會增加，使得 IQ 值下降；因此，粒子變形越明顯，IQ 值就越小、越遠離 1。從 IQ 值的計算我們可以知道其實  $\sigma$  相和 BCC 一樣仍然維持了完美球型之各相同性 (isotropic)，這也解釋了為什麼不同分子體系所測出  $\sigma$  相

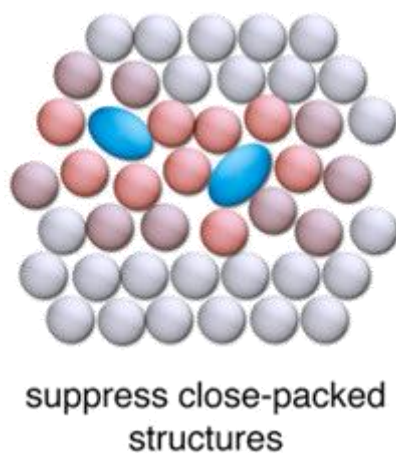
之繞射訊號強度皆相同。



	Multiplicity, Wyckoff letter	Isoperimetric quotient
BCC	2a	0.7534
$\sigma$ -phase	2b	0.7456
	8i	0.7451
	8j	0.7684
	8i'	0.7675
	4f	0.7834
	Mean	0.7624

表一、BCC 及  $\sigma$  相之 IQ 值比較<sup>14</sup>

除了對稱性破缺能夠有效地穩定 FK 相，Christopher 團隊的理論模擬研究也發現將微胞拉長變形為橢球形也能有效穩定 FK 相，不過未曾在實際實驗中被發現。這種明顯的幾何各向異性 (anisotropic) 可降低堆積受挫 (packing frustration)，並抑制最密堆積結構的形成，提供另一種穩定 FK 相的途徑，如圖十四所示。<sup>45</sup> 更重要的是，若使 FK 相具備結構上的各向異性，則可能進一步產生超越透過對稱性破缺所穩定的 FK 相的結構複雜性。



圖十四、微胞大幅變形為橢球後抑制最密堆積結構形成之示意圖<sup>45</sup>

## 第二章 研究動機



承接緒論對「有助於提升超分子結構複雜度之分子體系與影響因子」的整理，並受前述新穎的複雜球狀相穩定機制啟發，本研究以此為設計準則，旨在進一步提升 FK 相的結構複雜度，並探討其所衍生出的、過去未曾在球狀相中觀察到的性質。

### 分子體系選擇：

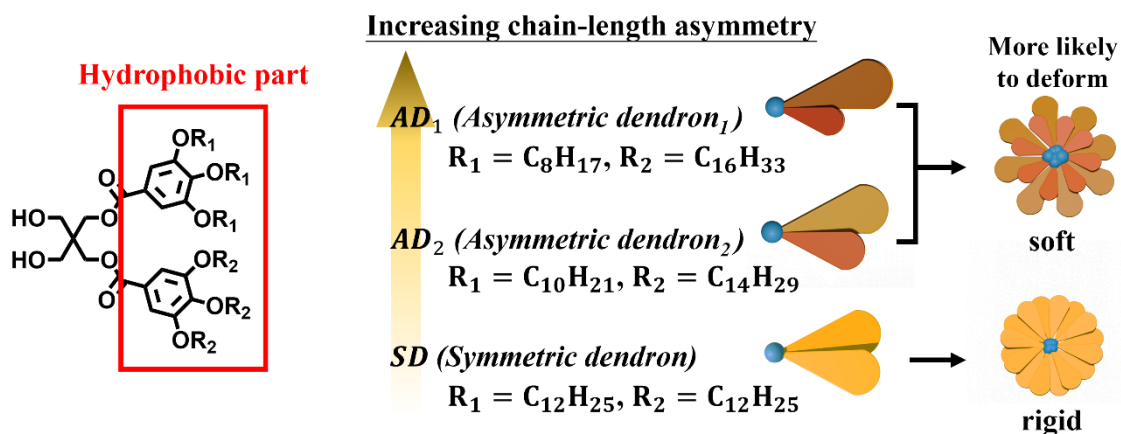
首先，在眾多研究超分子化學的分子體系中，我們選擇使用以季戊四醇為核心並接上兩隻疏水手臂的雙樹枝狀小分子 (didendron) 為主要研究之對象，其原因有三

1. 樹枝狀小分子因為分子量較小，因此通常相變溫度會在室溫附近，這與生物體能夠活動的溫度相仿，因此能夠較好的去模仿其行為。
2. 雙樹枝狀小分子具備高構型自由度 (conformational flexibility)，能夠賦予分子層級上的變形，使我們能夠在一個分子中觀察到許多相變化。
3. 此分子設計已經確認能夠有效地產生對稱性破缺來穩定 FK 相的形成，因此我們期望在此分子體系中引入不同的影響因子，來達成我們的研究目的。

### 影響因子設定：

為了使微胞能夠大幅度地形變，藉此做到穩定 FK 相並賦予其新的性質 (anisotropy) 之目的，除了既有的組成不對稱與構象不對稱外，我們將引入第三個關鍵因子—鏈長不對稱性 (chain-length asymmetry)。關於脂雙層的文獻顯示，鏈長不對稱性不僅提升烷基鏈末端片段的構象自由度並上調界面所偏好的平均曲率<sup>46</sup>；同時，由此組成的脂質雙層膜其面積拉伸模數 (area stretch modulus) 亦顯著低於對稱脂質。<sup>48</sup> 換言之，不對稱膜相較於對稱膜更為柔軟、形變能障更低，因此更易產生幾何變形。受此啟發，本研究中將鏈長不對稱性引入雙樹枝狀小分子，將兩隻疏水手臂修改為長短不一，並檢驗由不對稱雙樹枝狀小分子 (asymmetric dendron, AD) (如圖十五所示) 所形成的微胞，是否仍能自組裝形成 FK 相，同時

導入原結構所不具備的各向異性。我們的假設是：AD 的鏈長不對稱性可產生更柔軟 (soft)、可形變性 (deformability) 更高的微胞。在 FK 相之晶格中因堆積受挫引發的熵損失與界面能最小化的焓項驅動之競爭，促使微胞產生大幅度的變形因而產生各向異性，並進一步地利用這種方式抑制最密堆積排列以穩定 FK 相的形成。

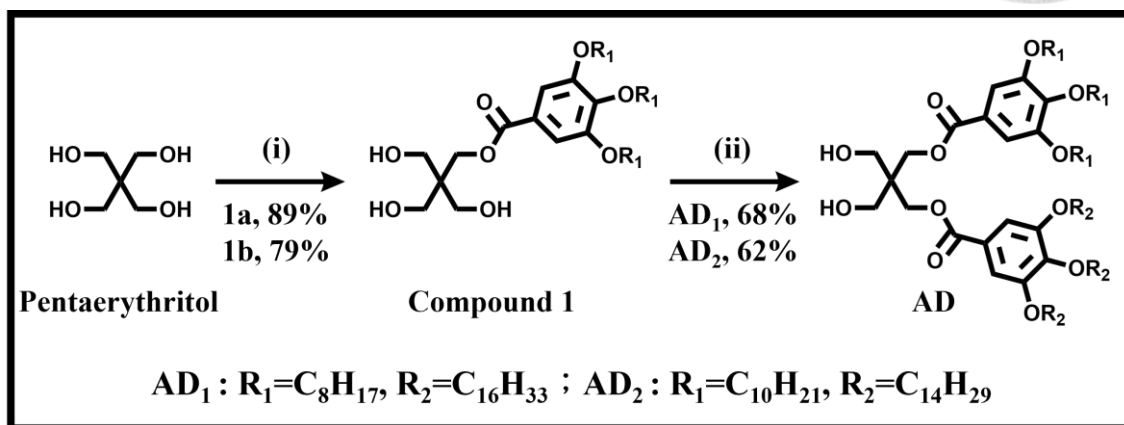


圖十五、引入鏈長不對稱性之分子設計以及其所形成之微胞差異示意圖

## 第三章 實驗結果與討論



### 3.1 分子合成



式圖一、AD<sub>1</sub> 及 AD<sub>2</sub> 之合成 (i) **1a** : 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoic acid, 4-(Dimethylamino)pyridine (DMAP), 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide (EDC), DMF+DCM, 25 °C, 48 h ; **1b** : 3,4,5-Tris(decyloxy)benzoic acid, 4-(Dimethylamino)pyridine (DMAP), 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide (EDC), DMF+DCM, 25 °C, 48 h (ii) **AD<sub>1</sub>**: 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoic acid, 4-(Dimethylamino)pyridine (DMAP), 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide (EDC), DCM, 25 °C, 48 h ; **AD<sub>2</sub>**: 3,4,5-Tris(tetradecyloxy)benzoic acid, 4-(Dimethylamino)pyridine (DMAP), 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide (EDC), DCM, 25 °C, 48 h

不對稱型雙親性樹枝狀小分子 **AD<sub>1</sub>** 及 **AD<sub>2</sub>** 以季戊四醇 (pentaerythritol) 作為核心，並於對向連接兩支長度不相等的疏水手臂，其中 **AD<sub>1</sub>** 的疏水手臂一支為苯甲酸酯連接三個八烷基鏈 (octyl chains)，另一支則是苯甲酸酯連接三個十六烷基鏈 (hexadecyl chains)；**AD<sub>2</sub>** 的疏水手臂則是一支為苯甲酸酯連接三個十烷基鏈 (decyl chains)，另一支則是苯甲酸酯連接三個十四烷基鏈 (tetradecyl chains)，親水

部分維持季戊四醇 (pentaerythritol) 的兩個羥基。製備方式如式圖一所示，將依照文獻製備方法合成出四種不同長度的疏水手臂，接下來用 Steglich 酯化反應，AD<sub>1</sub> 的第一步先將 5 當量的 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoic acid 和季戊四醇反應，得到單取代產物 **compound 1a**，接下來同樣以 Steglich 酯化反應，將 3 當量的 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoic acid 和 **compound 1a** 反應後可得到最終產物 AD<sub>1</sub>；同樣地，AD<sub>2</sub> 的第一步先將 5 當量的 3,4,5-Tris(decyloxy)benzoic acid 和季戊四醇反應，得到單取代產物 **compound 1b**，接下來同樣以 Steglich 酯化反應，將 3 當量的 3,4,5-Tris(tetradecyloxy)benzoic acid 和 **compound 1b** 反應後可得到最終產物 AD<sub>2</sub>。合成步驟與 <sup>1</sup>H-NMR 鑑定，詳細記錄於第五章實驗部分及第七章附錄中。

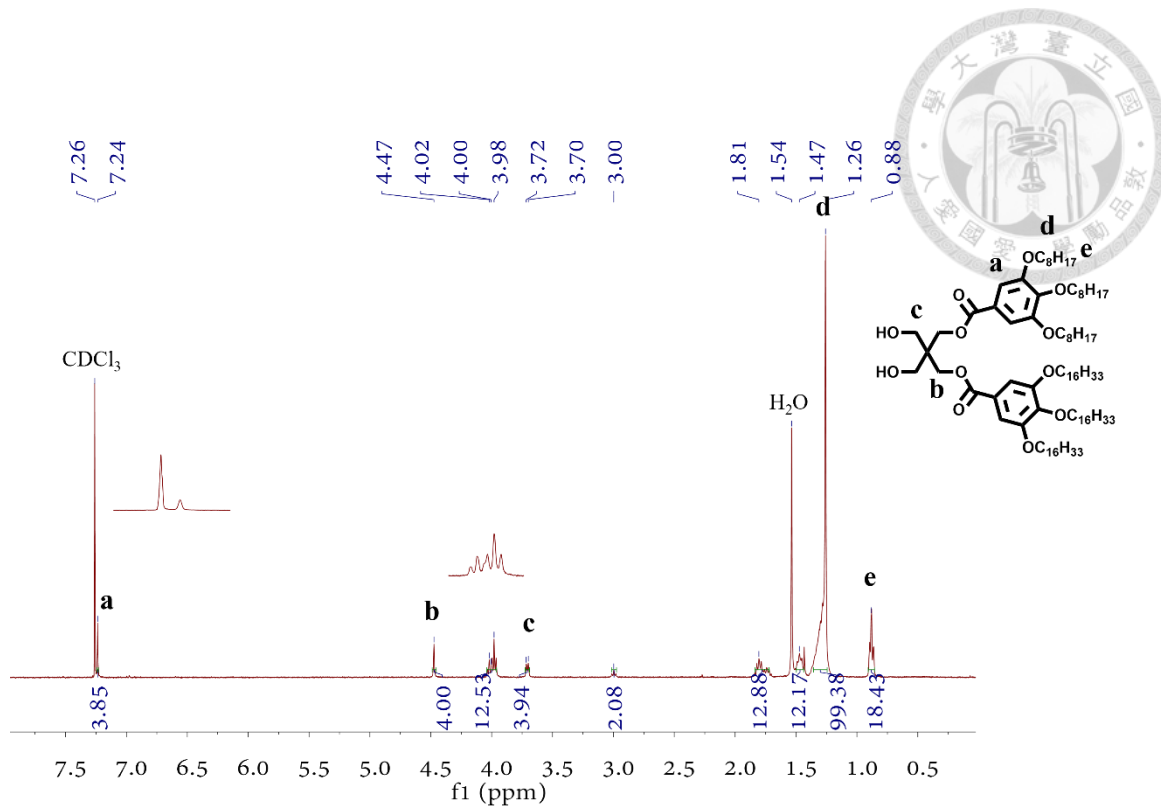
## 3.2 分子化學結構鑑定

我們透過 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、ESI MS 以及 MALDI-TOF MS 鑑定分子是否有成功被合成出來。

### 3.2.1 AD<sub>1</sub> 分子

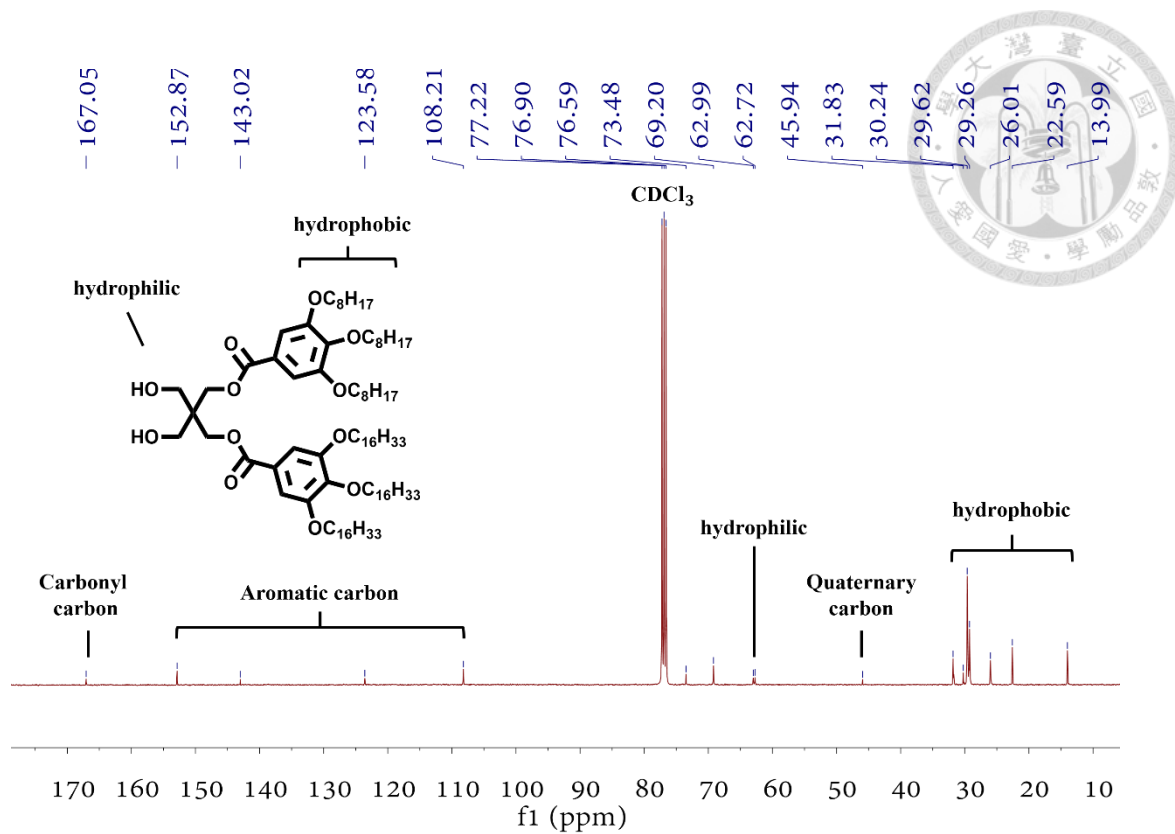
AD<sub>1</sub> 分子之氫譜如圖十六所示。疏水手臂苯環上(H<sub>a</sub>)、親水核心季戊四醇連接酯基之亞甲基(H<sub>b</sub>)、親水核心季戊四醇連接羥基之亞甲基(H<sub>d</sub>)，H<sub>a</sub>: H<sub>b</sub>: H<sub>d</sub> 氫數積分值皆為 4。疏水手臂烷基鏈末端甲基三重峰(H<sub>c</sub>) 積分值為 18，說明 AD<sub>1</sub> 是具有兩支疏水手臂的樹枝狀分子，且每支手臂上具有三條疏水烷基鏈。

H<sub>a</sub> 為芳香環上之氫訊號，化學位移因為芳香環上環電流效應(ring current effect)，使單峰(s) 位於 7.23 ppm，H<sub>b</sub> 及 H<sub>c</sub> 由於化學環境鄰近電負度較高的酯基與氧原子，因此訊號分別會化學位移至 4.47 ppm 及 3.71 ppm，H<sub>c</sub> 為烷基鏈上連接氧原子之亞甲基，因為靠近電負度較高的氧原子，因此化學位移至 3.98 ppm，H<sub>d</sub> 為烷基鏈上氫訊號，由於化學環境相似，無法分辨訊號開裂，H<sub>i</sub> 為烷基鏈末端氫訊號，受鄰近亞甲基影響開裂為三重峰(t)，且化學位移位於 0.88 ppm。



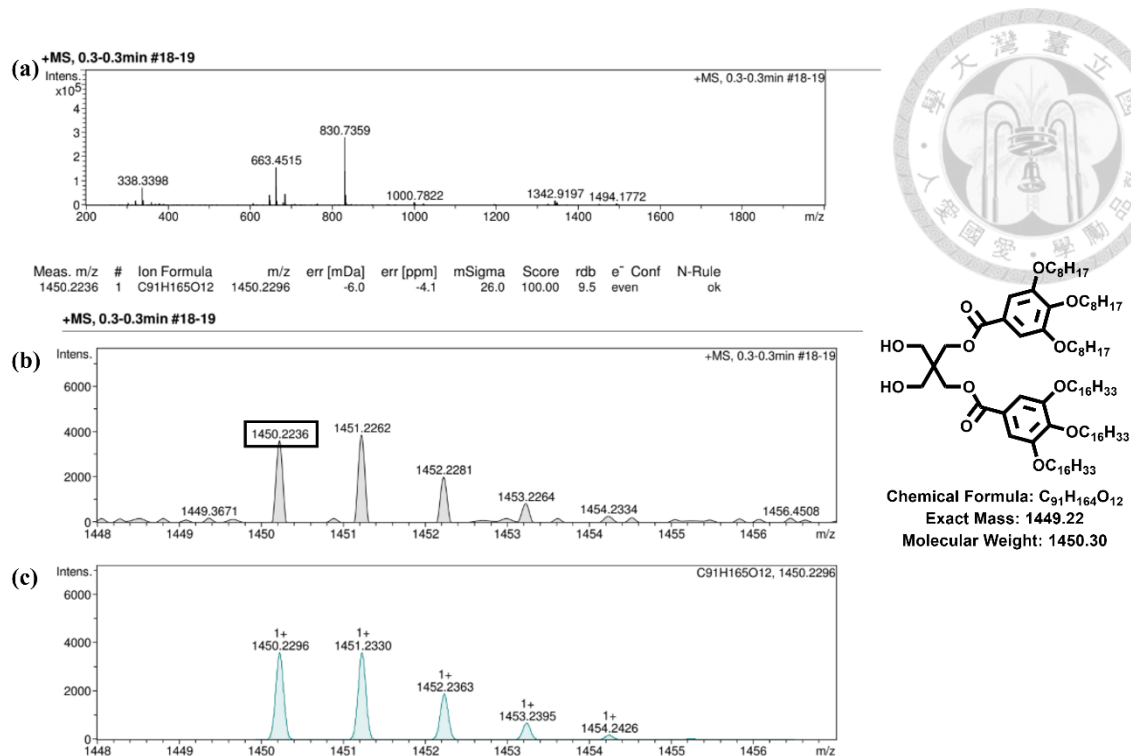
圖十六、AD<sub>1</sub>之<sup>1</sup>H NMR 鑑定 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

AD<sub>1</sub> 分子之碳譜如圖十七所示。圖中提供與 AD<sub>1</sub> 分子結構相符之訊號： $\delta$  167.31 對應於酯基； $\delta$  153.12, 143.27, 123.83, 108.45 為芳香碳原子； $\delta$  73.74, 69.45, 62.97 為醚與醇類等親水基團之碳原子訊號； $\delta$  46.19 為季戊四醇中心之四級碳訊號； $\delta$  32.08–14.25 涵蓋疏水之長鏈烷基碳。



圖十七、AD<sub>1</sub> 之 <sup>13</sup>C NMR 鑑定 (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

以 ESI-MS (正離子模式) 分析 AD<sub>1</sub> 之分子量，其質譜圖如所示。主要離子訊號出現於  $m/z = 1450.2262$ ，對應化合物分子式 C<sub>91</sub>H<sub>164</sub>O<sub>12</sub> 之質子化訊號 [M+H]<sup>+</sup>。該荷質比與理論荷質比相符，確認 AD<sub>1</sub> 被成功合成。

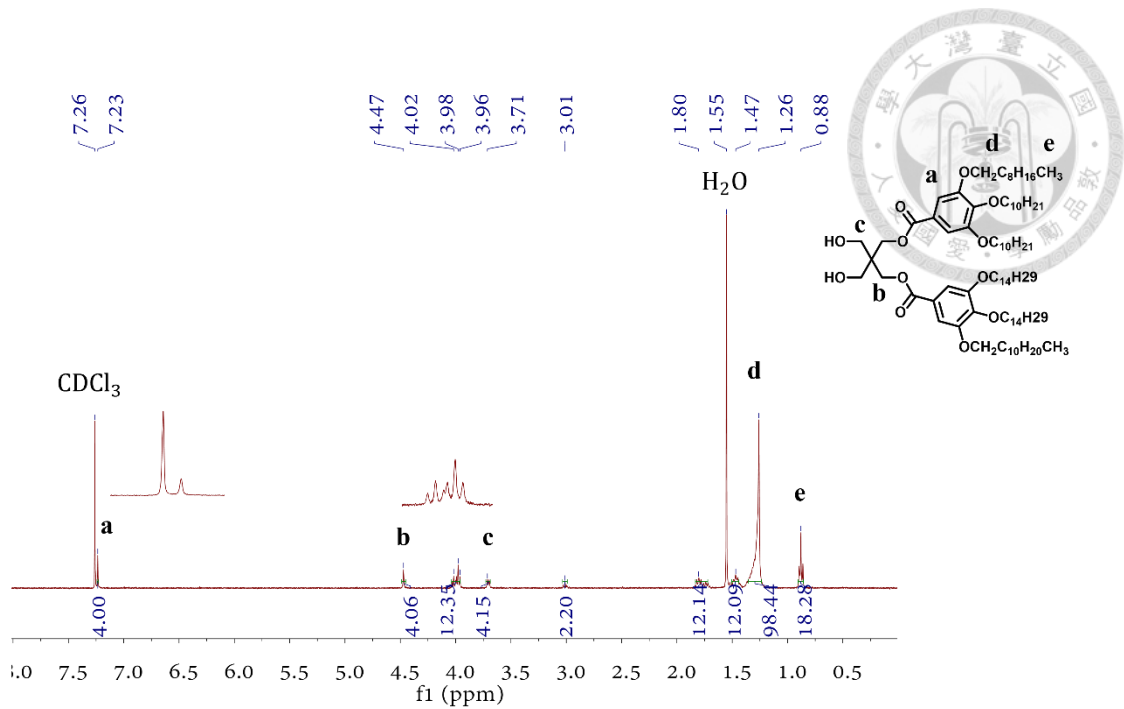


圖十八、AD<sub>1</sub> ESI-MS 之 (a)質譜圖、(b)放大圖及(c) 同位素分布的理論值圖 (正離子模式)

### 3.2.2 AD<sub>2</sub> 分子

AD<sub>2</sub> 分子之氫譜如圖十九所示。疏水手臂苯環上(H<sub>a</sub>)、親水核心季戊四醇連接酯基之亞甲基(H<sub>b</sub>)、親水核心季戊四醇連接羥基之亞甲基(H<sub>d</sub>)，H<sub>a</sub>:H<sub>b</sub>:H<sub>d</sub> 氫數積分值皆為 4。疏水手臂烷基鏈末端甲基三重峰(H<sub>e</sub>) 積分值為 18，說明 AD<sub>2</sub> 是具有兩支疏水手臂的樹枝狀分子，且每支手臂上具有三條疏水烷基鏈。

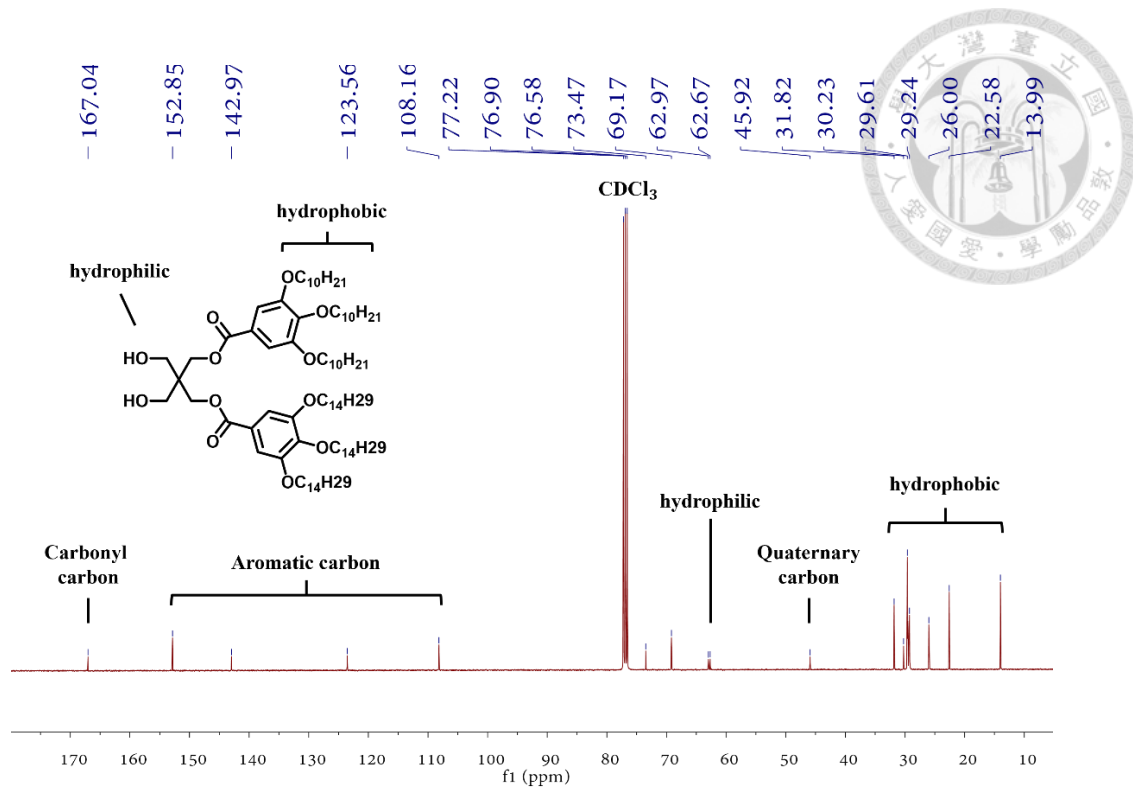
H<sub>a</sub> 為芳香環上之氫訊號，化學位移因為芳香環上環電流效應(ring current effect)，使單峰(s) 位於  $\delta$  7.23，H<sub>b</sub> 及 H<sub>c</sub> 由於化學環境鄰近電負度較高的酯基與氧原子，因此訊號分別為  $\delta$  4.47 及 3.71，H<sub>c</sub> 為烷基鏈上連接氧原子之亞甲基，因為靠近電負度較高的氧原子，因此訊號在  $\delta$  3.98，H<sub>d</sub> 為烷基鏈上氫訊號，由於化學環境相似，無法分辨訊號開裂，H<sub>i</sub> 為烷基鏈末端氫訊號，受鄰近亞甲基影響開裂為三重峰(t)，且訊號位於  $\delta$  0.88。



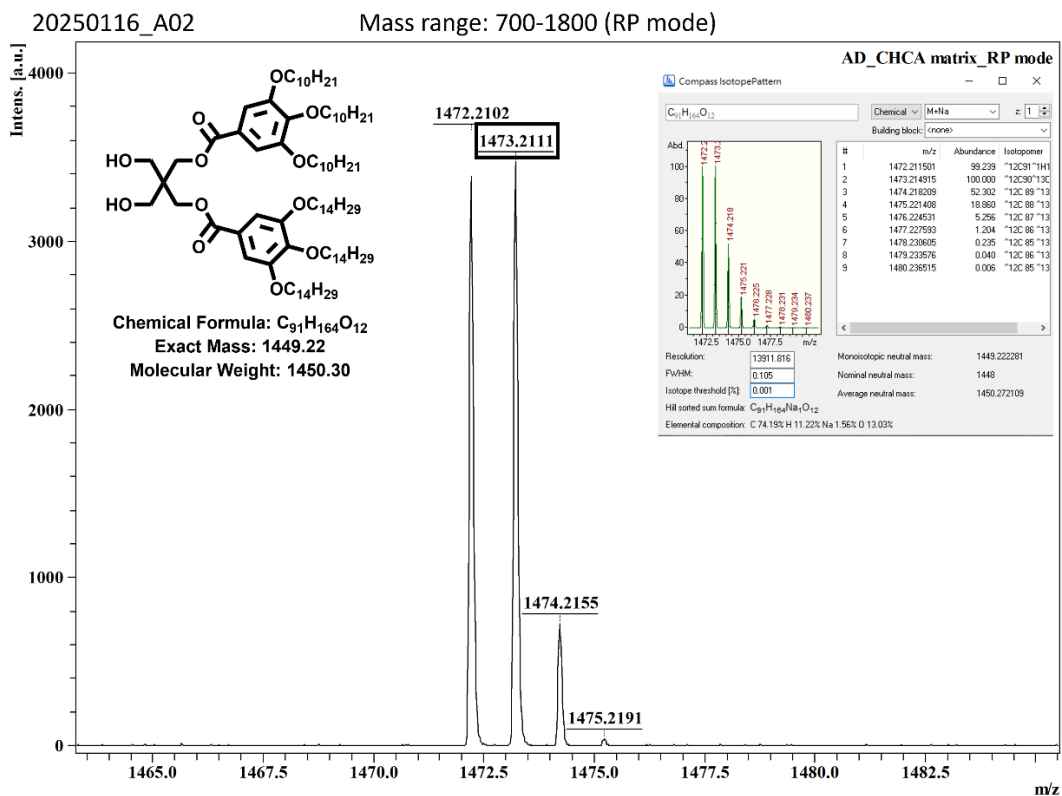
圖十九、AD<sub>2</sub>之<sup>1</sup>H NMR 鑑定 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

AD<sub>2</sub> 分子碳譜如圖二十所示，分析可得不同片段上的碳， $\delta$  167.04 對應於羰基 (carbonyl carbon)； $\delta$  152.85, 142.97, 123.56, 108.16 為芳香碳原子 (aromatic carbon)； $\delta$  73.47, 69.17, 62.97 為醚與醇類等親水區基團碳原子之訊號； $\delta$  45.92 為季戊四醇之四級碳訊號； $\delta$  31.82 至 13.99 則為疏水片段 (hydrophobic) 之訊號。

AD<sub>2</sub> 分子質譜如圖二十一所示，以 MALDI-TOF 在正離子模式下分析得出實驗荷質比 (m/z) 為 1473.2111，此結果與 AD<sub>2</sub> 及 Na<sup>+</sup> 結合之 [M + Na<sup>+</sup>] 離子之理論荷質比 1473.2678 非常接近。綜合上述的實驗數據，可證明 AD<sub>2</sub> 被成功製備。



圖二十、AD<sub>2</sub>之<sup>13</sup>C NMR 鑑定 (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

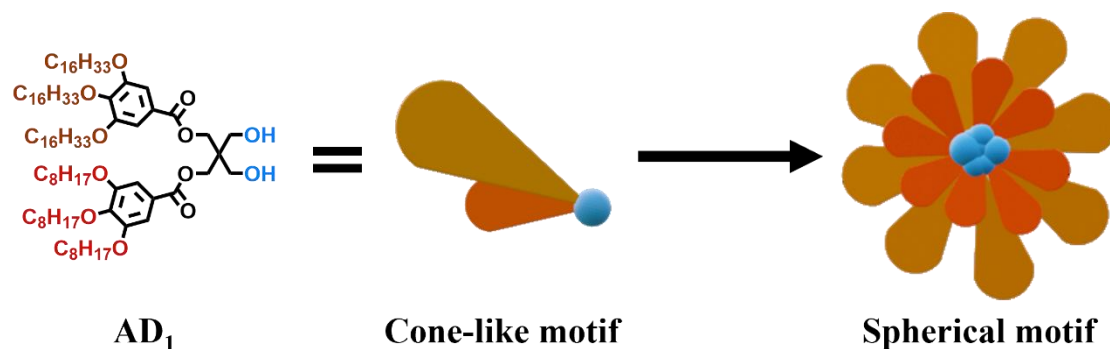


圖二十一、AD<sub>2</sub>之MALDI-TOF 質譜圖與其同位素分布 (正離子模式)



### 3.3 AD<sub>1</sub> 之分子結構鑑定

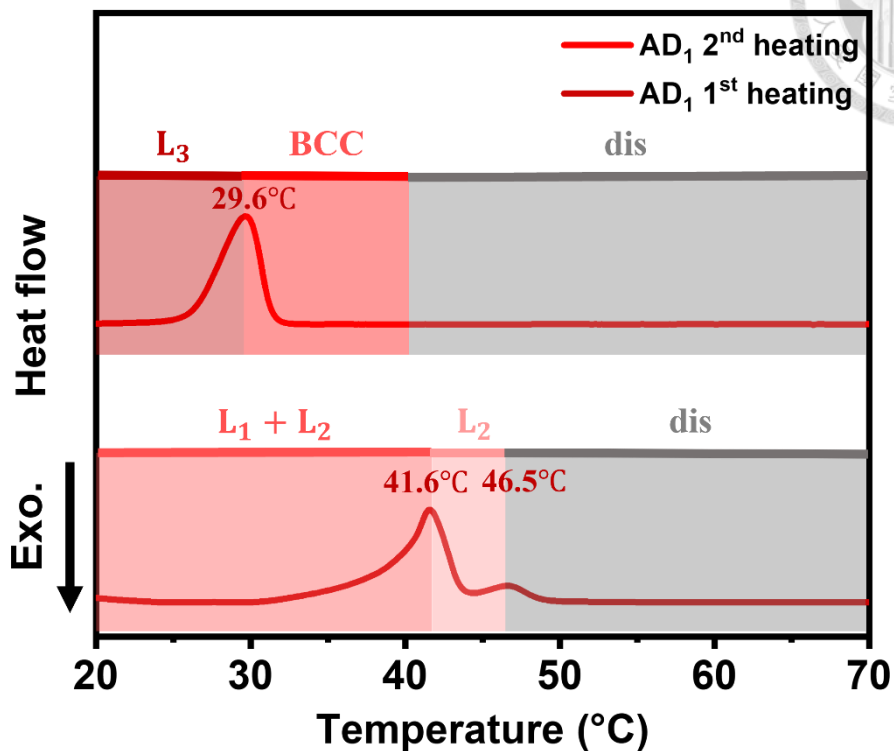
我們以 SD 作為對照組，將鏈長不對稱性(chain length asymmetry)引入，疏水手臂中碳鏈長度一端縮短成八碳，另一端延長至十六碳，並命名此分子為 AD<sub>1</sub> (asymmetric dendron<sub>1</sub>)，具有鏈長不對稱性的 AD<sub>1</sub> 因為和 SD 具有相同的親疏水體積，因此應同樣會自組裝形成球狀相，同時因為具有鏈長不對稱性，AD<sub>1</sub> 所形成的微胞(micelles)的殼層(corona)部分較為鬆軟，如圖二十二所示，以此我們預測其將具有更大程度的形變能力(deformability)。



圖二十二、AD<sub>1</sub> 所形成之錐狀組裝單元階級組裝形成球狀組裝單元示意圖

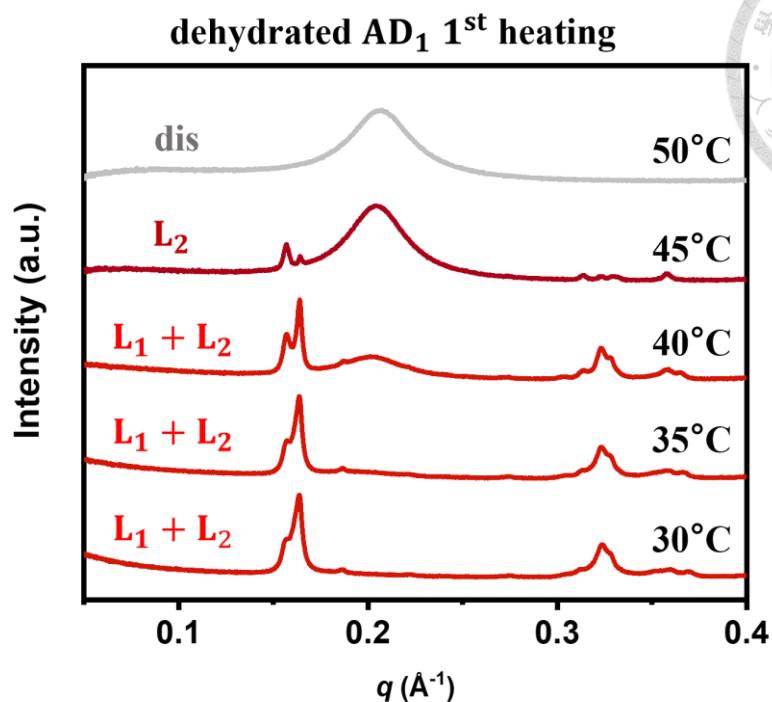
#### 3.3.1 相行為分析及結構鑑定

AD<sub>1</sub> 相行為首先藉由差示掃描量熱法 (DSC) 進行分析，如圖二十三所示，AD<sub>1</sub> 的 DSC 熱分析圖顯示，AD<sub>1</sub> 在第一次升溫曲線中觀察到兩個吸熱鋒，表示在 41.6 °C、46.5 °C 發生相變化，而在第二次升溫曲線中，則在 29.6 °C 觀察到吸熱鋒，代表在此溫度時發生相變化。



圖二十三、AD<sub>1</sub>之DSC熱分析圖

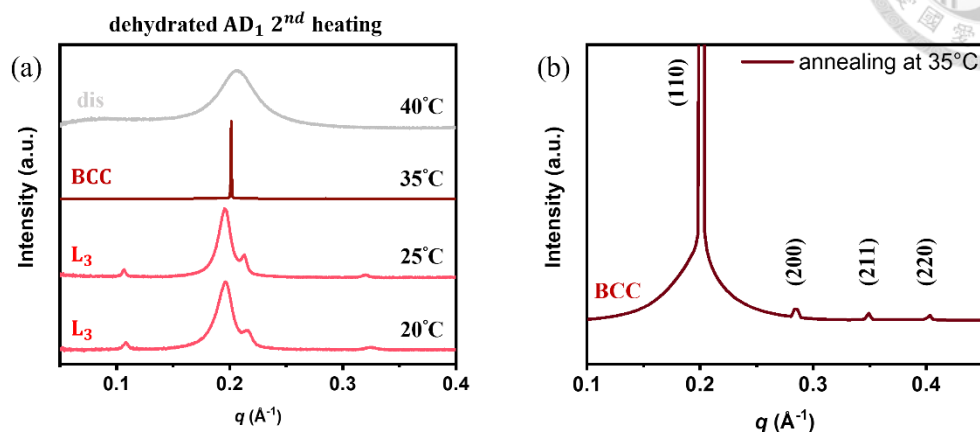
透過臨場變溫小角 X 光散射 (*in-situ* temperature-dependent SAXS), 可以對 AD<sub>1</sub> 於升溫過程中進行結構解析, 了解溫度對於自組裝結構之影響。圖二十四為 AD<sub>1</sub> 第一次升溫之 SAXS 數據, 室溫 (RT) 到 40 °C AD<sub>1</sub> 的結構有兩種層狀相 (lamellar phase) 共存, 當經過第一個吸熱鋒到 45 °C 後, L<sub>1</sub> 慢慢開始瓦解, 因此在  $q = 0.2$  處出現寬廣的散射包 (amorphous halo), 而升溫到 50 °C 時, L<sub>2</sub> 也瓦解, 轉變為各向同性液體 (isotropic liquid)。由此數據可知, AD<sub>1</sub> 第一次升溫過程中能夠形成兩種不同的層狀相, 並且具有不同的熱穩定性。



圖二十四、AD<sub>1</sub> 臨場變溫 SAXS 數據 (第一次升溫)

接著我們將第一次升溫之樣品降回 20 °C，觀察第二次升溫 AD<sub>1</sub> 的結構變化，SAXS 數據如圖二十五所示，在 20 °C 時觀察到第三種尺度更大的層狀相 (L<sub>3</sub>) 與 liquid-like packing (LLP) 共存。LLP 是指低於有序-無序相變化溫度 (order-disorder transition temperature, T<sub>ODT</sub>) 時，球形粒子的形成，為一種介穩態之無序結構 (amorphous)。因為觀察到 LLP 的形成，因此可推測在高溫處可能形成球狀相，於是升溫至 35 °C 時，刻意持溫了更久的時間，大約十五分鐘後，開始出現體心立方相 (body-centered cubic, bcc)，因峰強度的原因，後面的 peak 無法在圖中觀察到，因此放大了 35 °C 的數據，以此數據證明 bcc 相的形成，繼續升溫至 40 °C 時結構瓦解為各向同性液體 (isotropic liquid)。由此數據可知，從高溫降回 20 °C 時 AD<sub>1</sub> 會形成第三種不同的層狀相，而當升溫至 35 °C，超過 29.6 °C 的吸熱峰，並且不超過第一次升溫時結構瓦解的溫度 (41.6 °C) 時，AD<sub>1</sub> 會形成球狀的 bcc 相，最終熔化形成各向同性液體。而在 DSC 沒有觀測到 bcc → dis 的吸熱

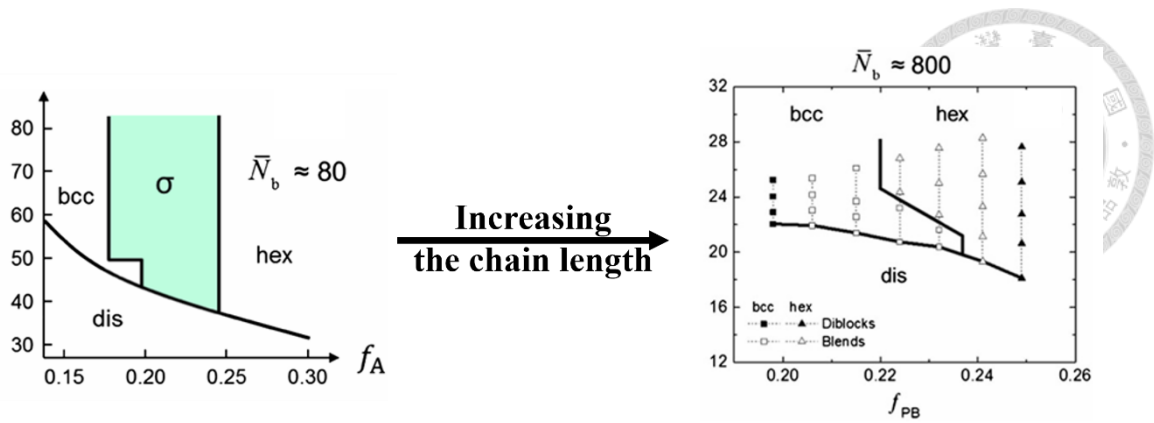
鋒，顯示該轉變未伴隨顯著焓變，推測是因為在各向同性液體 (dis) 狀態下，分子仍維持微胞組裝，只是失去長程有序性，因此焓變小於 DSC 的偵測極限。



圖二十五、(a) AD<sub>1</sub> 臨場變溫 SAXS 數據 (第二次升溫) (b) 35 °C 時之放大 SAXS 數據

### 3.3.2 無法形成 FK 相之原因探討

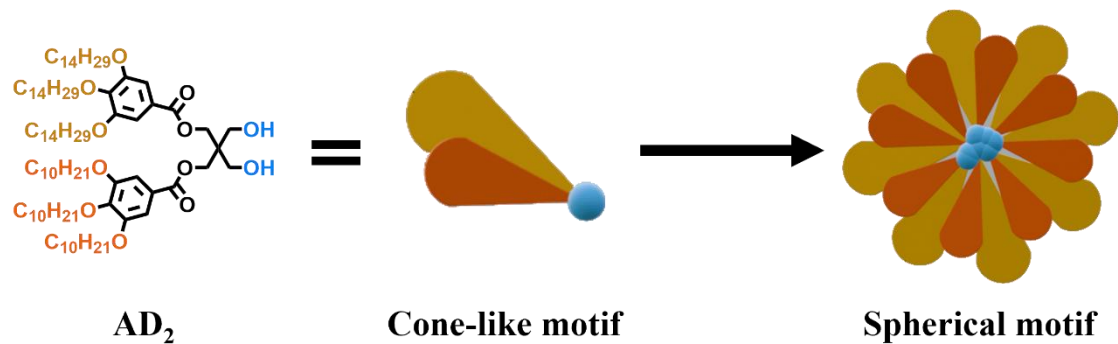
根據上述實施的結構分析可以發現具有不對稱疏水手臂的 AD<sub>1</sub> 反而無法形成 FK 相。閱讀相關文獻後發現類似情況，如圖二十六所示，構象不對稱性 (conformational asymmetry) 同樣為 1.7 的兩種 block copolymer 系統中，具有較短鏈長 ( $\bar{N}_b \approx 80$ ) 的會在柱狀相及傳統球狀相中間形成一個進入 FK 相的窗口；相對地，當鏈長長度拉長 ( $\bar{N}_b \approx 800$ )，則可以發現此窗口消失，這是因為低鏈長有利於波動和空間填充約束主導的複雜低對稱相形成，而高鏈長則使體系回歸簡單的平均場行為。<sup>49</sup> 故可推測具有較長的 16 碳疏水手臂的 AD<sub>1</sub> 將會比較傾向形成傳統的簡單球狀相。AD<sub>1</sub> 分子雖無法形成 FK 相，但一個分子能夠形成三種不同的層狀相，也證明將鏈長不對稱性引入雙親性樹枝狀分子能夠使超分子結構的複雜度以及豐富度提升。



圖二十六、不同鏈長長度的 block copolymer 系統之相圖，顯現出鏈長長度對於是否能夠形成複雜球狀相之影響。<sup>49</sup>

### 3.4 AD<sub>2</sub> 之分子結構鑑定

有鑑於 AD<sub>2</sub> 因為一支疏水手臂太長而無法形成 FK 相，我們將鏈長不對稱性之程度縮小，短疏水手臂的碳鏈長修改成十碳，而長疏水手臂縮短至十四碳，並命名此分子為 AD<sub>2</sub> (Asymmetric dendron<sub>2</sub>)，如圖二十七所示，以此設計我們將觀察是否可以達成我們預期的設定目標。



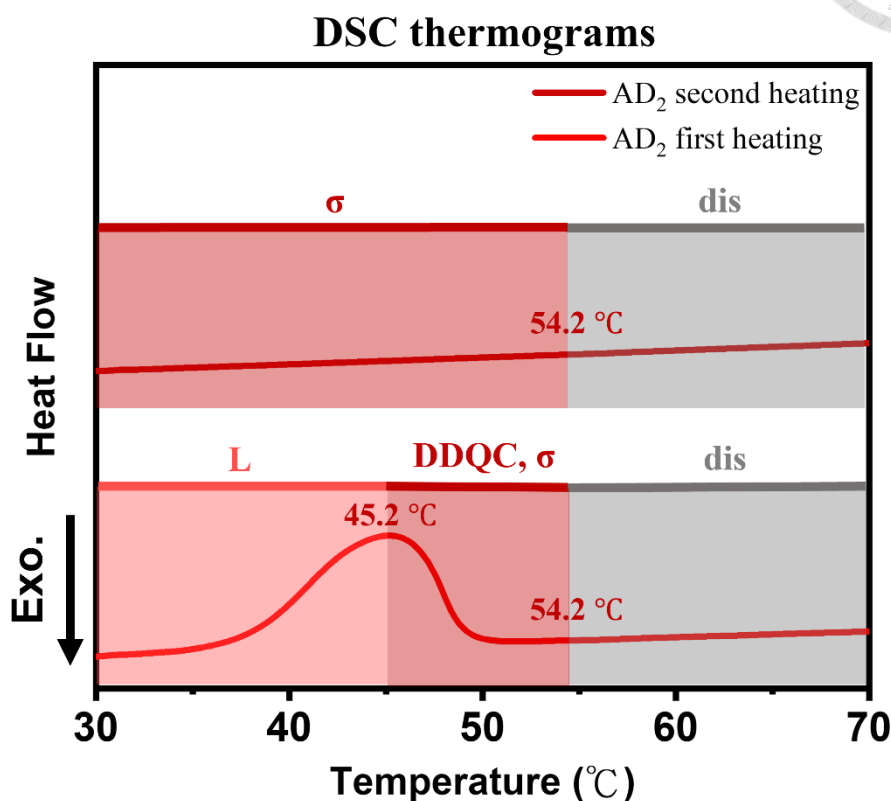
圖二十七、AD<sub>2</sub> 所形成之錐狀組裝單元階級組裝形成球狀組裝單元

#### 3.4.1 相行為分析及結構鑑定

AD<sub>2</sub> 相行為首先藉由差示掃描量熱法 (DSC) 進行分析，如圖二十八所示，AD<sub>2</sub> 的 DSC 熱分析圖顯示，AD<sub>2</sub> 在第一次升溫曲線中觀察到兩個吸熱峰，表示在

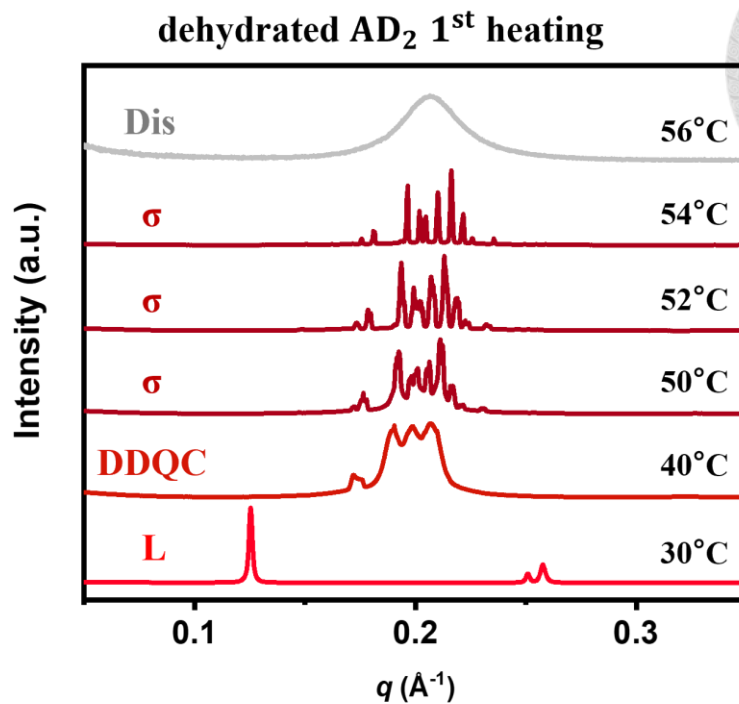


45.2 °C 及 54.2 °C 發生相變化，而在第二次升溫曲線中，54.2 °C 出現吸熱峰，代表在這個溫度時出現相變化。



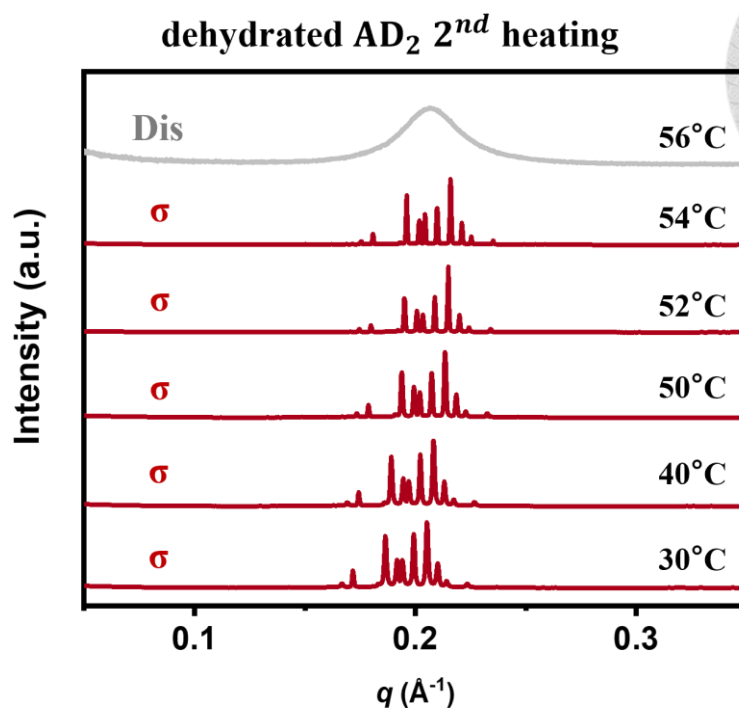
圖二十八、AD<sub>2</sub> 之 DSC 熱分析圖

透過臨場變溫小角 X 光散射 (*in-situ* temperature-dependent SAXS)，可以對 AD<sub>2</sub> 於升溫過程中進行結構解析，了解溫度對於自組裝結構之影響。圖二十九為 AD<sub>2</sub> 第一次升溫之 SAXS 數據，室溫 (RT) 下 AD<sub>2</sub> 的結構為層狀相 (lamellar phase)，升溫至 40 °C 時轉為 DDQC 相 (dodecagonal quasicrystalline phase)，當溫度達 50 °C 時，則開始出現  $\sigma$  相，持續維持到 54 °C，56 °C 時結構瓦解為各向同性液體 (isotropic liquid)。DSC 熱分析圖中，沒有觀察到 DDQC 相到  $\sigma$  相的相變，推論可能因為兩者的熵 (entropy, S) 相似。



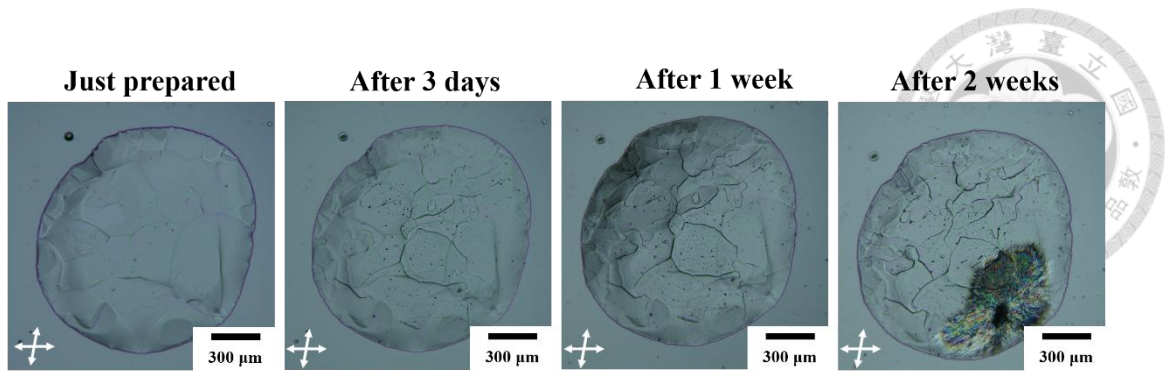
圖二十九、AD<sub>2</sub> 臨場變溫 SAXS 數據 (第一次升溫)

而當將升溫至第一次升溫之樣品降溫回到室溫時，和 SD 出現相似的情況，AD<sub>2</sub> 並沒有回到層狀相，而是停留在介穩態的  $\sigma$  相中，如圖三十所示，且從室溫升溫至各相同性溫度 (isotropization temperature,  $T_i$ ) 的過程中，皆沒有觀察到相變化，僅觀察到因晶格尺寸收縮而導致整體繞射訊號  $q$  值逐漸增加。

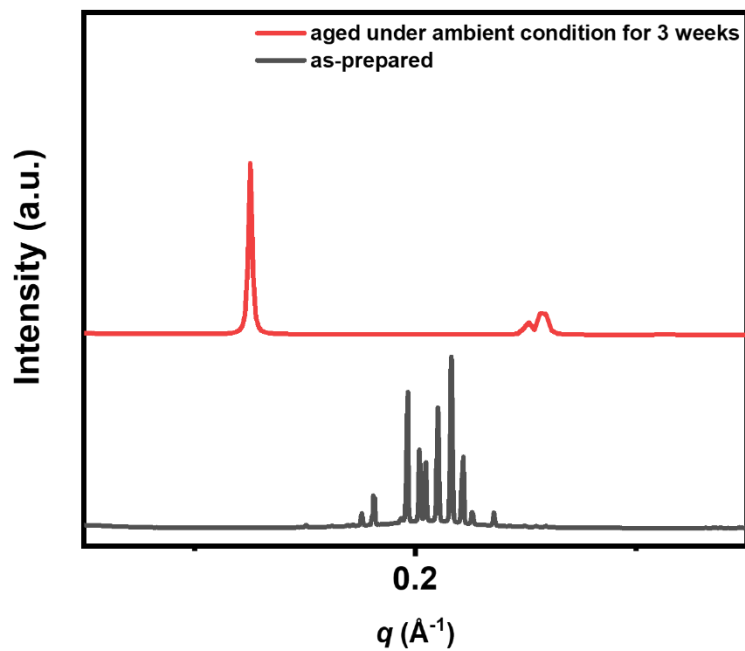


圖三十、AD<sub>2</sub> 臨場變溫 SAXS 數據 (第二次升溫)

接著，我們將 AD<sub>2</sub> 升溫過 T<sub>i</sub> 後再降回室溫，並利用光學顯微鏡 (optical microscope, OM) 觀察其需要多久的時間才能從動力學穩定之 σ 相回到熱力學穩定的層狀相，如圖三十一所示，可以發現在室溫下放置兩個禮拜後，樣品右下角開始出現具有雙折射之區塊，推測在這個時候出現相轉變。以此 OM 數據作為依據，我們將製好後放置三個禮拜之 AD<sub>2</sub> 樣品以 SAXS 進行結構解析，並和剛製好之 AD<sub>2</sub> 做對比，如圖三十二所示，由此數據可知，相較於 SD 僅需一週即可由 σ 相轉變回層狀相，AD<sub>2</sub> 則需要更長的時間 (約三週) 才能完成由 σ 相回到層狀相的轉變。



圖三十一、AD<sub>2</sub> 隨時間變化呈現之 OM 圖

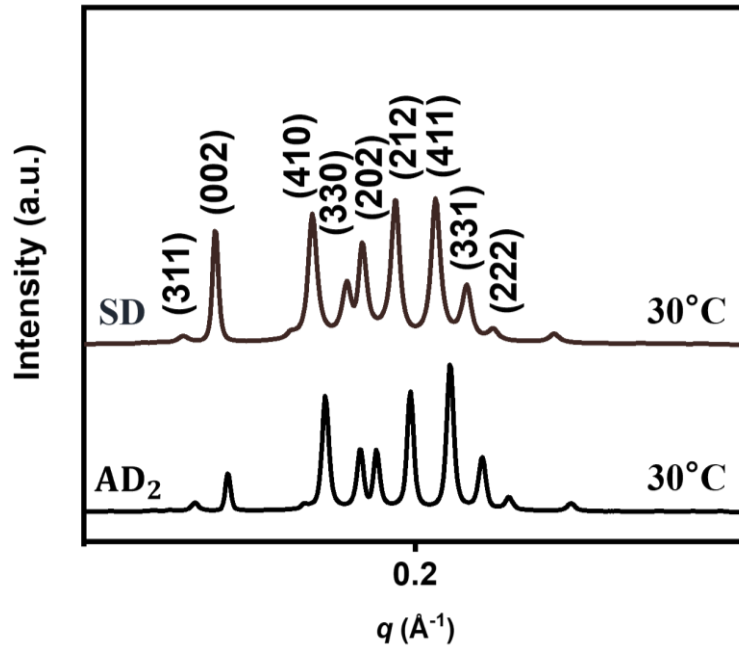


圖三十二、剛製好和製好放置三個禮拜之 AD<sub>2</sub> SAXS 數據

### 3.4.2 與 SD 所形成 $\sigma$ 相之差異探討

雖然 SD 及 AD<sub>2</sub> 的相行為相似，不過我們仍然能夠發現一個明顯的差異，就是 AD<sub>2</sub> 的  $T_i$  比 SD 還要低 10 °C，這代表雖然 AD<sub>2</sub> 和 SD 一樣能夠自組裝形成複雜球狀相，鏈長不對稱性的引入仍然導致其熱穩定性下降。不過儘管 AD<sub>2</sub> 所形成之  $\sigma$  相具有較低的熱穩定性，從圖三十三中我們可以發現 AD<sub>2</sub> 及 SD 的  $\sigma$  相繞射圖譜 (diffraction pattern) 之  $q$  值非常接近，接著我們利用  $q$  值比 ( $q$  ratio) 可以標定出每根峰所代表的晶面，有了這項資訊後就能夠用 Eq. 3 及 Eq. 4 算出兩種

分子所形成  $\sigma$  相的晶格參數，如表二所示，對比之後可以發現  $AD_2$  的晶格參數和  $SD$  非常接近，這可能是因為這兩種分子具有相同的分子量所導致。在此情況下，我們可以推斷  $AD_2$  所形成的  $\sigma$  相熱穩定性降低是因為晶格內的微胞 (micelles) 差異所導致。



圖三十三、 $AD_2$  及  $SD$  在  $30^\circ C$  時之 SAXS 圖譜比較

$$a = b = 3\sqrt{2} \times d_{330} \quad \text{Eq. 3}$$

$$c = 2 \times d_{002} \quad \text{Eq. 4}$$

表二、 $AD_2$  及  $SD$  在  $30^\circ C$  時所形成  $\sigma$  相的晶格參數比較

Tetragonal	$AD_2$	$SD$
a, b (Å)	139.16	140.39
c (Å)	73.22	73.96
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90	90



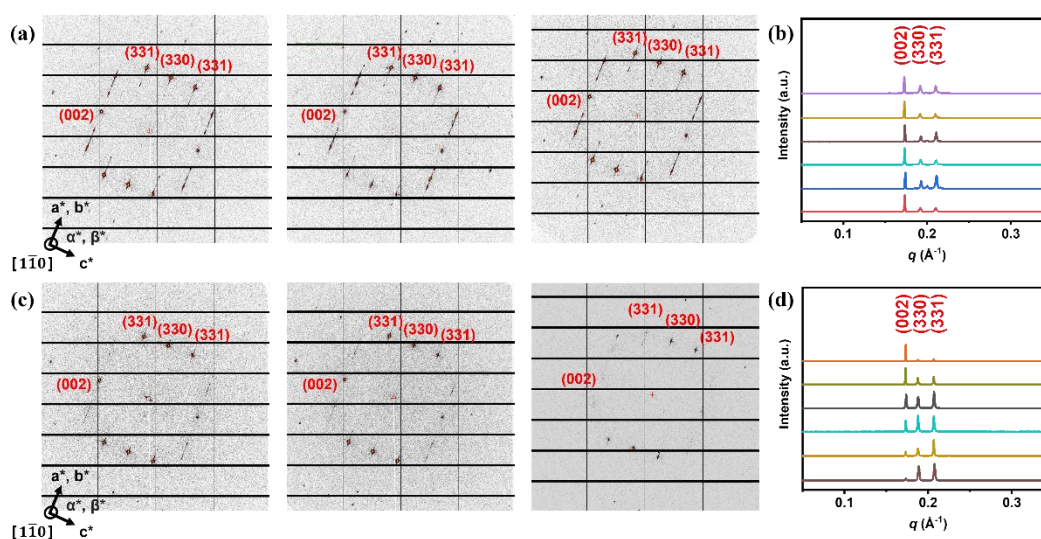
### 3.5 AD<sub>2</sub> 及 SD 之 $\sigma$ 相單軸 (single-zone) 結構解析

為了能夠專注在討論 AD<sub>2</sub> 及 SD 所形成之微胞的差異，我們使用光源聚焦大小 (focused Spot Size) 為  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  的 Microbeam 二維小角 X 光散射儀 (Microbeam 2D-SAXS)，極小的 Spot size 使我們能夠取得固定晶格排列方向的  $\sigma$  相單晶資訊。如此一來，我們即可藉由訊號強度來比較 AD<sub>2</sub> 及 SD 所形成之微胞的差異。

#### 3.5.1 AD<sub>2</sub> 及 SD 單晶 $\sigma$ 相訊號強度比 (intensity ratio) 差異

首先，我們測試了 SD 所形成的  $\sigma$  相中超過十個不同晶粒之二維小角繞射圖，並選出三張具對比性的圖譜，如圖三十四所示，由二維繞射圖中我們透過各個繞射點至中心的距離比計算出  $q$  值比並定出米勒指數 (Miller index)，接著就能利用晶帶方程式 (zonal equation) 計算出光入射樣品的方向，推算結果發現入射光 zone 為  $[1\bar{1}0]$ ，計算方法詳見第七章附錄。從此數據可發現 SD 樣品不同晶粒所測出的繞射圖都展現出相同的強度分佈，我們也將二維的繞射圖做積分得到一維之數據，可以明顯地發現所有每條數據皆顯示出相同的強度比，這顯示 SD 所形成之微胞雖然能夠產生對稱性破缺 (symmetry breaking) 來穩定  $\sigma$  相，但因為疏水碳鏈對稱，導致所形成的微胞本身較為密實，已無空間讓其產生大幅度的形變，在形狀上僅稍微偏移完美球體，因此保留了一部分的各向同性 (isotropy)，使每個晶粒的測結果給出相同的強度比。我們以同樣的方式測試 AD<sub>2</sub>，得到的結果卻截然不同，其所形成的  $\sigma$  相不同晶粒會產生不同的強度分佈，在固定入射光 zone 皆為  $[1\bar{1}0]$ ，也就是晶格排列方向相同的情況下，繞射訊號之強度即表現出晶格內基元 (motif) 以及其取向 (orientation) 的狀況，若 AD<sub>2</sub> 所形成的  $\sigma$  相所呈現出之峰位置與 SD 幾乎相同，但峰強度比例卻完全不同，則代表 AD<sub>2</sub> 所形成的微胞幾何形狀必須顯著偏離各相同性之完美球體，產生明顯的各向異性形變。而

這樣的現象在理論模擬研究中已被指出，是一種不同於「對稱性破缺」的新型 FK 相穩定機制。由於繞射數據的強度分佈對晶格中各向異性基元取向的變化極為敏感，因此  $AD_2$  的鏈長不對稱性可能促使其超分子微胞具備高度可形變性。這種形變能力使其能夠產生超越尺寸或形狀不對稱的對稱性破缺，最終導致  $AD_2$  分子所形成的  $\sigma$  相呈現出顯著的各向異性特徵。



圖三十四、(a)不同晶粒的  $SD$   $\sigma$  相之 2D-SAXS 圖譜及(b) 1D 積分圖；(c) 不同晶粒的  $AD_2$   $\sigma$  相之 2D-SAXS 圖譜及(d) 1D 積分圖

### 3.5.2 模擬繞射之自變參數選擇與數據分析

為了驗證我們的假說，即 Microbeam 小角 X 光散射數據中所觀察到的  $AD_2$   $\sigma$  相強度變化是由  $AD_2$  所形成的微胞因高度形變而產生的各向異性所致，我們進一步利用 Cerius<sup>2</sup> 軟體理論模擬 zone =  $[1\bar{1}0]$   $\sigma$  相之二維電子繞射圖譜，並用 Materials studio 軟體模擬一維的粉末繞射圖譜，期望能夠獲得與實驗觀察結果相符的模擬數據。

在操作模擬實驗之前，必須先充分地了解繞射強度會受哪些因素影響，因此我們參考了書上對於結構因子 (structure factor) 之定義：

$$F(hkl) = \sum_j f_j \cdot e^{(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))} \cdot e^{\left(\frac{-(8\pi^2 U_i \sin^2 \theta)}{\lambda^2}\right)}$$



Eq. 5

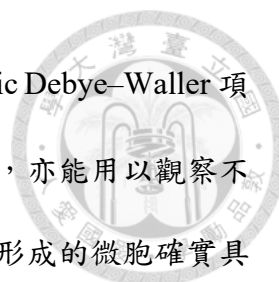
$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2$$

Eq. 6

從上兩式可以知道，繞射強度主要和三個參數有關，分別是原子散射因子 (atomic scattering factor,  $f_j$ )，代表結構中每個原子對入射 X-ray 的散射能力；接著是相位因子 (phase factor,  $e^{(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))}$ )，由空間座標 ( $x_j, y_j, z_j$ ) 所決定；最後是溫度因子 (temperature factor,  $e^{\left(\frac{-(8\pi^2 U_i \sin^2 \theta)}{\lambda^2}\right)}$ )，又稱 Debye–Waller factor，代表每個原子在結構中的熱擾動位移對散射之影響。在 SD 及 AD<sub>2</sub> 分子所形成的  $\sigma$  相中，構築基元並非固定排列的原子，而是由多個分子所組成、具流動性的聚集體（每個微胞約含 19 個分子）。因此，在四方晶格中，各構成原子的「位置」並非固定不變的；相對地，在繞射相位因子中所使用的「座標」更適合被理解為超分子微胞的質心位置。這些微胞被視為超分子散射基元 (supramolecular scattering motifs)，而非傳統的原子散射體 (atomic scatterers)，基於此論述，我們將原本的  $f_j$  以微胞散射因子  $f_j^{(\text{motif})}$  所取代，並根據文獻中已知的 30 個  $\sigma$  相晶格位置座標 ( $x_j, y_j, z_j$ ) 帶入相位因子中，<sup>50</sup> 即可將前兩項參數固定並改寫成下式：

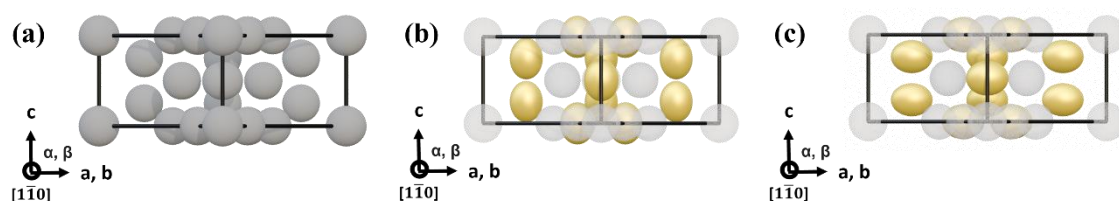
$$F_\sigma(hkl) = \sum_{j=1}^{30} f_j^{(\text{motif})} \cdot e^{(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))} \cdot e^{\left(\frac{-(8\pi^2 U_j^{(\text{motif})} \sin^2 \theta)}{\lambda^2}\right)} \quad \text{Eq. 7}$$

其中，溫度因子中的  $U_j^{(\text{motif})}$  代表的即是超分子微胞在晶格位置上的熱擾動位移，因此在超分子尺度下可視為一個描述微胞形變幅度的可調變量。根據 Girolami 的描述，“anisotropic motion can be closely approximated by assuming that the excursions have the shape of an ellipsoid”<sup>51</sup>，意味著熱擾動在不同方向上呈現不等幅度的位移，其分布可用橢球形式的機率分布加以描述。換言之，若微胞在某一晶軸方向上具有較高的可形變性，其對應的  $U_j^{(\text{motif})}$  將沿該方向增大，反映出熱位移



的方向依賴性；此方向性差異便可以利用結構因子中的 anisotropic Debye–Waller 項來描述。因此， $U_j^{(\text{motif})}$  不僅能反映微胞在晶格中的熱擾動幅度，亦能用以觀察不同方向因形狀變化所產生的散射貢獻差異。因此若  $\text{AD}_2$  分子所形成的微胞確實具有形變能力，則其橢球化的微胞應展現顯著的各向異性熱運動；在此情況下，將  $U_j^{(\text{motif})}$  視為自變數並用以探討微胞形變對散射強度的影響，具有充分的物理基礎與合理性。

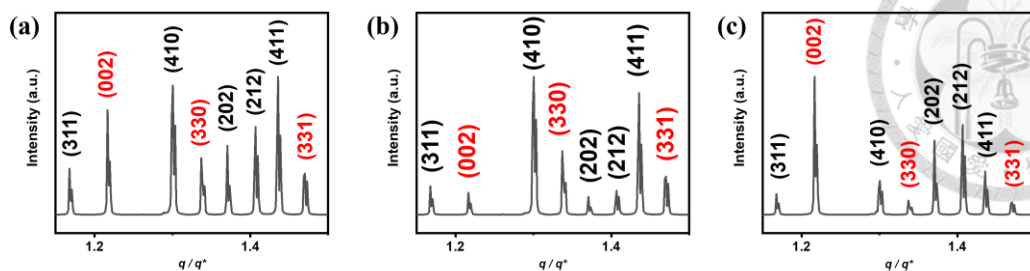
根據上述針對溫度因子與橢球形變之關係所建立的描述，我們進一步構築了對應於  $\text{SD}$  微胞所自組裝的各向同性  $\sigma$  相模型，以及兩種  $\text{AD}_2$  的各向異性  $\sigma$  相模型，分別對應於沿  $c$  軸方向與在  $ab$  平面內發生形變的情況，並固定  $\text{zone} = [1\bar{1}0]$  來表示  $\sigma$  相之單軸結構，如圖三十五所示。



圖三十五、各向同性與各向異性  $\text{zone} = [1\bar{1}0]$  之  $\sigma$  相單軸模型。(a)各向同性模型；(b)沿  $c$  軸方向拉伸變形之各向異性模型；(c)位於  $ab$  平面上延伸變形的各向異性模型。

接著，我們在 Cerius<sup>2</sup> 軟體實施  $\text{zone} = [1\bar{1}0]$  之  $\sigma$  相單軸繞射模擬，並設定溫度因子為唯一的自變數，確切參數調整見第五章實驗部分。如圖三十六所示，在設定溫度因子為各向同性條件下，模擬所得的二維繞射圖譜成功再現了典型  $\sigma$  相的強度分佈；而當調整溫度因子為各向異性條件，並選擇性地拉高  $c$  軸方向之溫度因子，導致微胞單元產生  $c$  軸方向上的延伸變形，這一調整使得  $(330)$  繞射增強而  $(002)$  繞射被抑制。相反地，當增加  $ab$  平面上的熱擾動位移時，該趨勢則呈

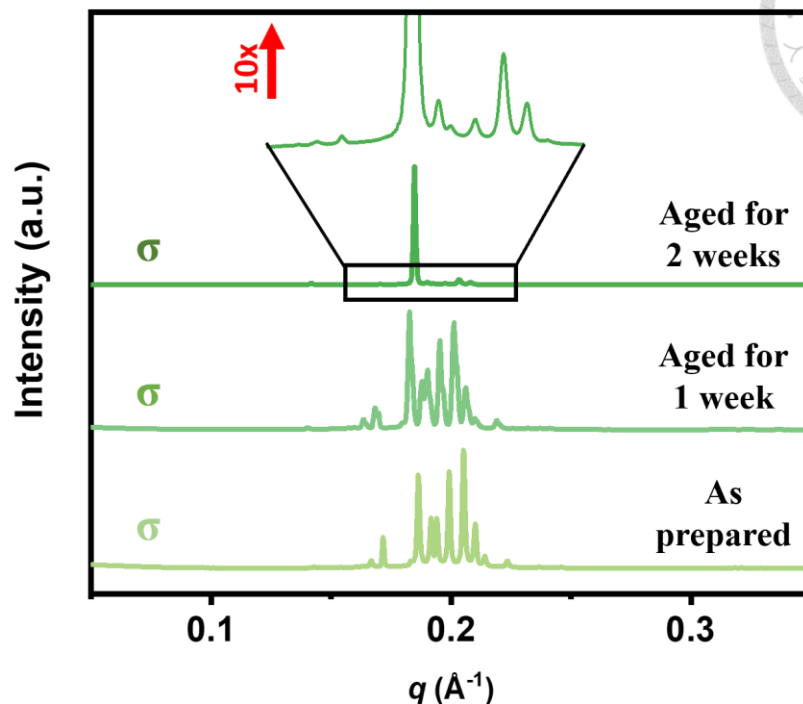




圖三十七、(a) 各向同性條件下之  $\sigma$  相以 Materials studio 軟體理論模擬之繞射譜；(b) 增強 c 軸方向溫度因子及(c) 增強 ab 平面方向溫度因子之  $\sigma$  相 Materials studio 軟體理論模擬之繞射譜。其中  $q^*$  代表與 (310) 繞射對應的  $q$  值。

### 3.6 AD<sub>2</sub> 長時間放置 (aging) 之結構演變

根據 Microbeam 2D-SAXS 之數據分析，我們可以知道 AD<sub>2</sub> 自組裝所形成之微胞具有變形的能力。在固定晶格排列方向的前提下，不同晶粒會呈現出不同的取向，這代表異常的繞射強度比是源自於基元層級 (motif-level) 的各向異性，而非晶格扭曲。然而，剛製備好的 AD<sub>2</sub> 所呈現出的隨機取向暗示此時的各向異性  $\sigma$  相可能處於亞穩定態 (metastable state)。為了驗證這一點，我們對 AD<sub>2</sub> 的結構演變進行了長時間追蹤。如圖三十八所示，剛製備好的 AD<sub>2</sub> 樣品顯示出明確的  $\sigma$  相圖樣，然而經過一週後，我們發現 (410) 繞射峰開始慢慢變強，到了第二週時 (410) 繞射峰強度顯著增強，導致其他繞射峰變得不明顯，但在將強度放大十倍後，我們能觀察到其仍然維持在  $\sigma$  相。接著，如同圖三十二所示，AD<sub>2</sub> 將會在第三周後完成  $\sigma$  相至層狀相的轉變，這與層狀相作為 AD<sub>2</sub> 熱力學穩定態的結果相符。

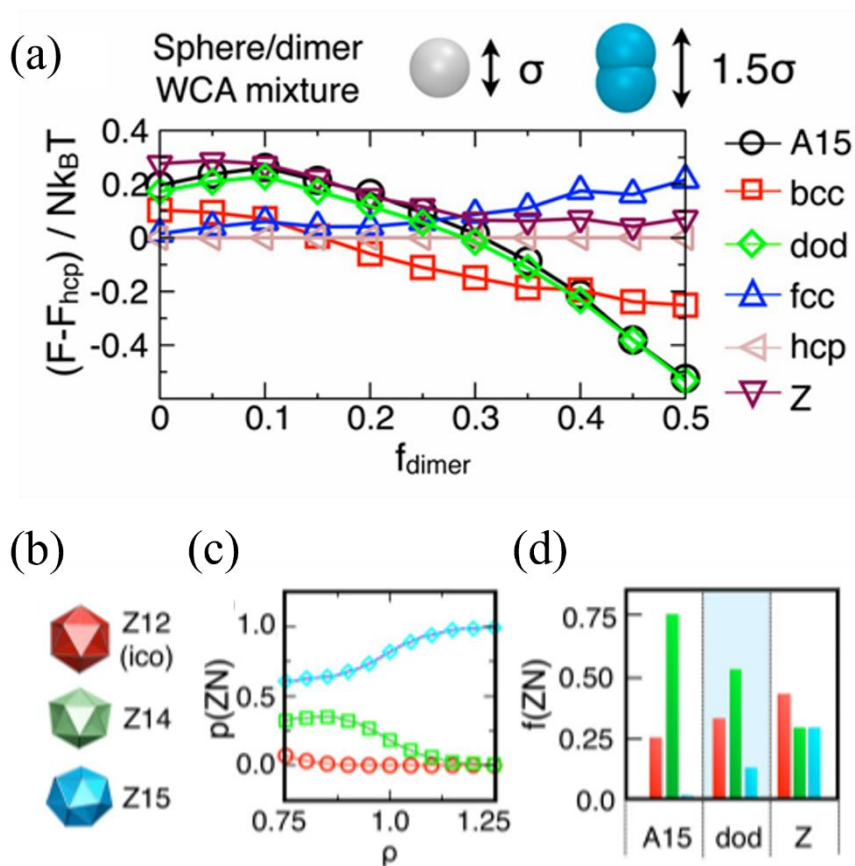


圖三十八、AD<sub>2</sub> 隨著時間演變之 SAXS 數據

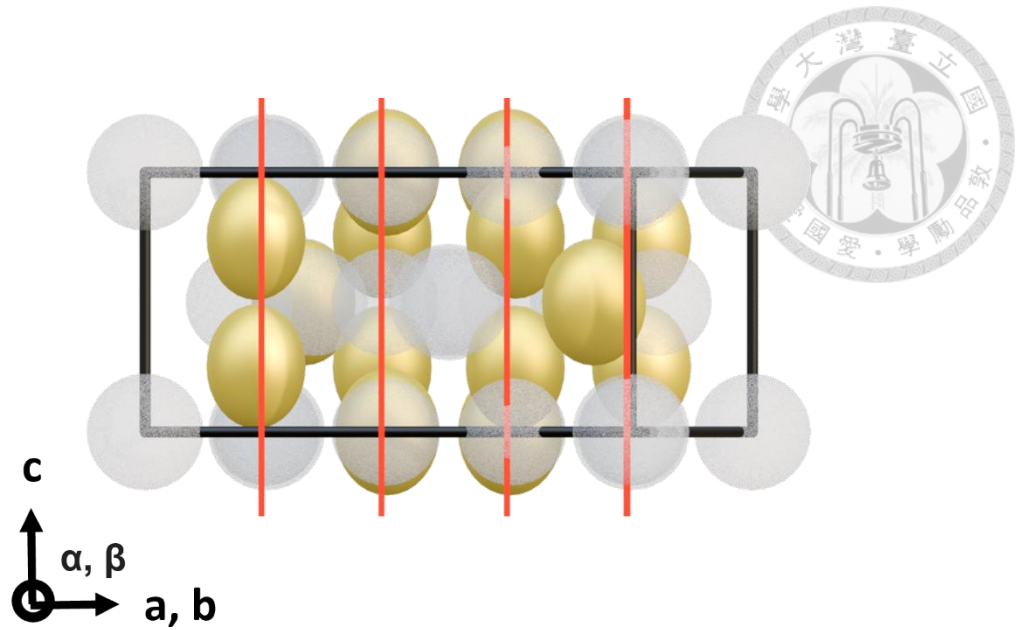
為了深入探討為何 AD<sub>2</sub> 所形成之各向異性  $\sigma$  相會產生如此獨特之現象，我們參考了理論模擬文獻，如圖三十九所示，其分析顯示，當系統中變形之橢球佔比超過 40% 時，FK 相 (A15、dod) 將會成為自由能最低的結構。而在 FK 相的多面體堆積中，配位數 (coordination number (CN)) 為 15 的位置擁有最大的自由體積，因此最容易發生橢球形變形，其次是 CN14，而 CN12 的位置因為體積最小因此只能維持球形，而  $\sigma$  相中，CN15 的位點有 4 個、CN14 有 16 個、CN12 則有 8 個，若設定所有 CN15 及一半 CN14 的基元是具有變形能力的，則橢球佔比即為 40%。我們以此發現為基礎建立了各向異性  $\sigma$  相之模型，如圖四十所示，此模型顯示這些各向異性基元皆在 (410) 晶面上，若這些基元皆往 c 軸方向做形變，則會使 (410) 晶面上之電子密度提高，這個結果解釋了為什麼 (410) 繞射峰的強度會增強。利用 Materials studio 模擬，將 c 軸方向溫度因子增強，所呈現出的粉末繞射圖譜與實驗

中所觀測到的數據高度相符，如圖四十一所示，進一步確認了取向選擇 (orientation-selection) 所造成之繞射峰強度變化源自於各向異性微胞形變。

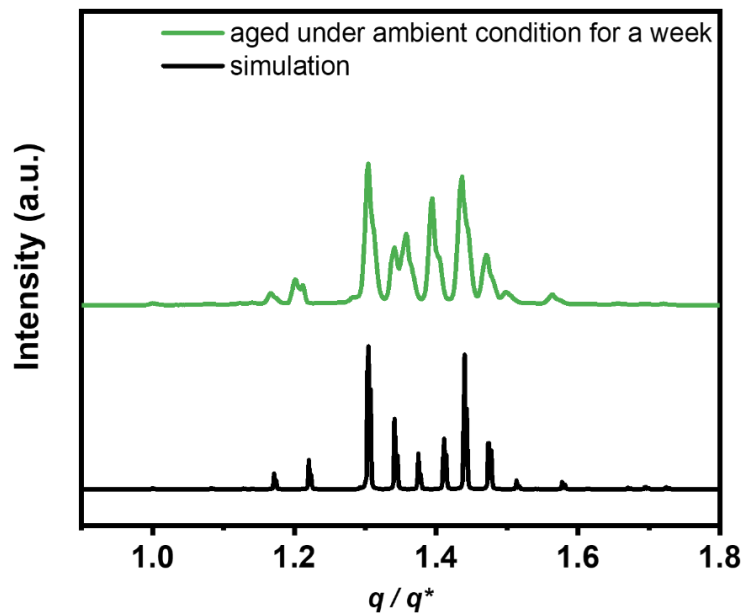
整體而言，這些結果顯示 AD 所形成之  $\sigma$  相在初始形成時，是由不同晶粒之間、取向受挫 (orientationally frustrated) 的各向異性構築單元所組成的鑲嵌結構。隨著放置時間增加，這些構築單元會在 (410) 晶面內逐步沿著  $c$  軸重新調整取向，以降低結構自由能。此一自發的微胞取向梳整過程，不僅降低了晶格重排的動力學能障，也成為  $\sigma$  相向層狀相轉變的熱力學前驅狀態。在此情況下，構築單元的各向異性並非只是被動造成繞射扭曲的來源，而是決定軟性 FK 組裝中相變動力學的關鍵。



圖三十九、(a) 自由能  $F$  與二聚體橢球分率  $f_{dimer}$  的關係 (b) 三種不同 FK 多面體的示意圖 (c) 在 dod 相中觀察到二聚體橢球位於 Z12、Z14 和 Z15 位點的機率與數目密度  $\rho$  的關係 (d) A15、 $\sigma$  與 Z 相中 Z12、Z14、Z15 多面體所佔的比例。



圖四十、AD<sub>2</sub>σ相中各向異性基元的示意圖，說明橢球優先沿著(410)晶面排列，這種取向行為導致(410)繞射峰被選擇性放大。圖中的紅線對應於(410)晶面。



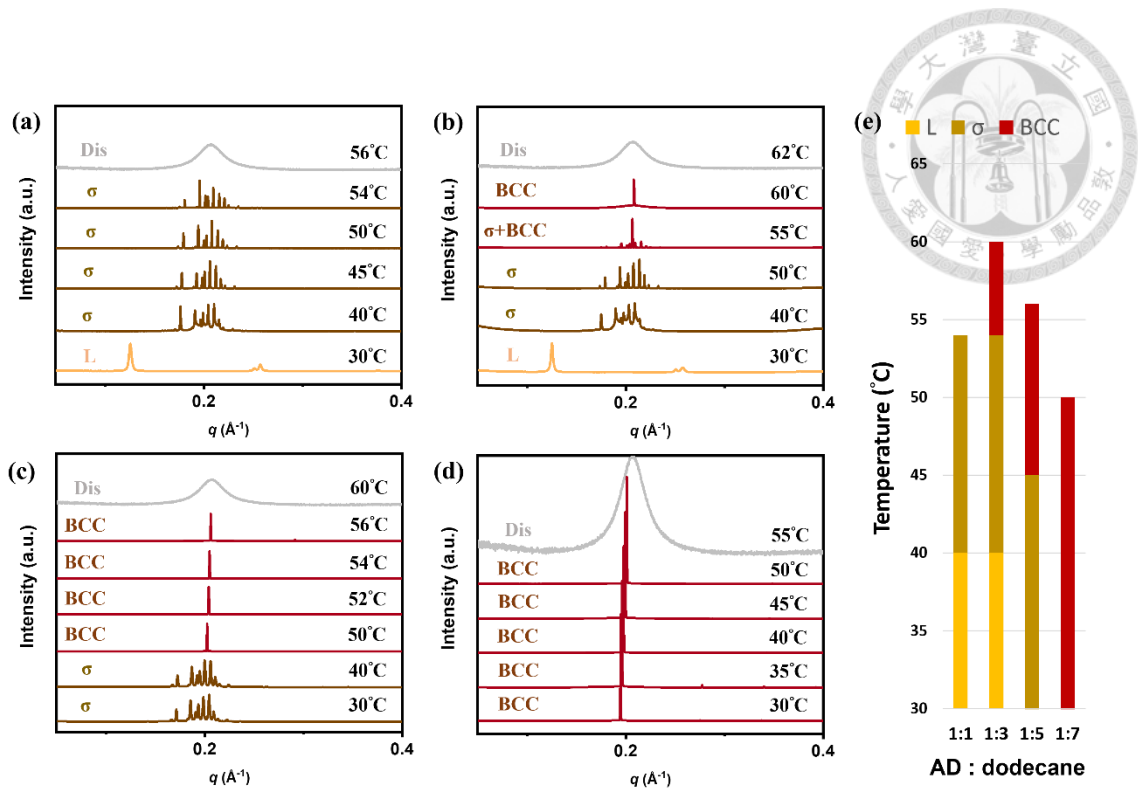
圖四十一、AD<sub>2</sub>放置一個禮拜後測試之 SAXS 與增強 c 軸方向溫度因子之 σ 相 Materials studio 軟體理論模擬之繞射譜對比圖。其中  $q^*$  代表與(310)繞射對應的  $q$  值。



### 3.7 調控 AD<sub>2</sub> 微胞的形變能力

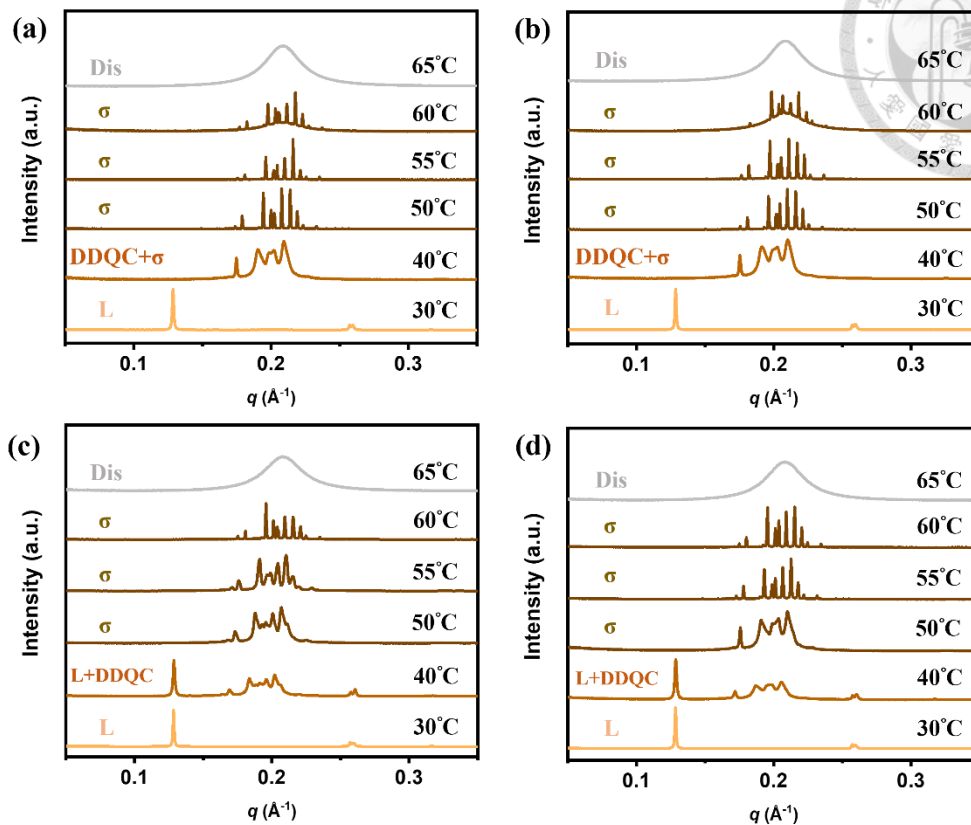
在發現 AD<sub>2</sub> 微胞是 FK 相晶格中第一個可發生形變的超分子構築基元之後，我們希望進一步探討這種可變形性是否能被任意調控。由於 AD<sub>2</sub> 的各向異性源自其疏水外殼中碳鏈長度的不對稱性，我們推論若引入疏水性客體分子，便可能補償這種不對稱性，從而削弱微胞的形變能力。

為了驗證這一假設，我們選擇十二烷 (dodecane, C<sub>12</sub>，沸點 216 °C) 作為疏水性客體，與 AD<sub>2</sub> 進行共組裝。如圖四十二所示，當 AD<sub>2</sub>: C<sub>12</sub> = 1:1 時，其相行為與純 AD<sub>2</sub> 相近，皆觀察到從室溫層狀相到高溫  $\sigma$  的相轉變。而當把疏水客體的含量提高至 AD<sub>2</sub>: C<sub>12</sub> = 1:3 時，便會在 T<sub>i</sub> 附近觀察到  $\sigma \rightarrow$  bcc 的相轉變，並且有 T<sub>i</sub> 上升的趨勢。再進一步將疏水客體比例增加至 AD<sub>2</sub>: C<sub>12</sub> = 1:5，則發現 bcc 相形成的溫度下降，並且在室溫下沒有觀察到層狀相的形成。最後 AD<sub>2</sub>: C<sub>12</sub> = 1:7 時則會完全抑制對稱性破缺，於室溫下僅形成穩定的 bcc 相。如所示，由於 bcc 堆積本身不具各向異性與對稱性破缺，觀察到  $\sigma \rightarrow$  bcc 的轉變路徑顯示，C<sub>12</sub> 的嵌入補償了 AD<sub>2</sub> 的碳鏈長度不對稱性，實質上削弱了微胞的可變形能力，因此取消了由堆積受控驅動的  $\sigma$  相穩定化。



圖四十二、AD<sub>2</sub> 與 C<sub>12</sub> 混合物在不同比例下之臨場變溫 SAXS 數據。AD<sub>2</sub>:C<sub>12</sub> = (a) 1:1 ; (b) 1:3 ; (c) 1:5 ; (d) 1:7 。(e) AD<sub>2</sub>:C<sub>12</sub> 混合物的相行為統整之長條圖。

為了驗證這組數據的獨特性，我們也將 SD 與 C<sub>12</sub> 混摻並以 XRD 觀測其相行為，SD 是碳鏈長度對稱的分子，因此缺乏微胞可變形性，是利用傳統的對稱性破缺來穩定  $\sigma$  相，故在加入 C<sub>12</sub> 後，並未觀察到  $\sigma \rightarrow \text{bcc}$  相轉變，如圖四十三所示。

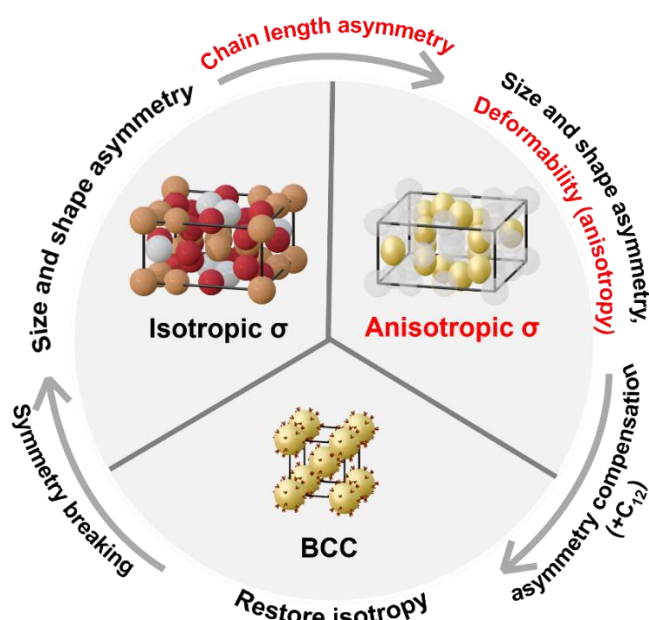


圖四十三、SD 與  $C_{12}$  混合物在不同比例下之臨場變溫 SAXS 數據。(a) SD :  $C_{12}$  =  
 (a) 1:1 ; (b) 1:3 ; (c) 1:5 ; (d) 1:7 。

## 第四章 結論

總結而言，此研究證明了「鏈長不對稱」會賦予由樹枝狀兩親性分子所形成的超分子微胞一種內在的可變形性，從而促使軟材料中 FK 相透過新型的機制來穩定，並產生從未在球狀相中發現的各向異性。不同於傳統由尺寸或形狀差異所驅動的對稱性破缺，AD<sub>2</sub> 微胞的可變形性使其能在晶格內部沿特定方向的調變，導致在不同晶粒間出現截然不同的繞射強度差異。這些各向異性的微胞在初始狀態下處於取向受挫，但會隨時間逐步重整排列，以介導  $\sigma$  相向層狀相的轉變，從而在構築基元的各向異性與相變動力學演化之間建立起機制上的連結。

更重要的是，我們進一步發現透過引入可補償鏈長不對稱的疏水性客體分子，可以選擇性地關閉此種可變形性，並恢復各向同性的 bcc 相。這種對微胞可變形性的「開-關」調控，揭示了 FK 相中的一個全新的結構自由度，並凸顯「可變形性」作為一項可控的設計參數，為構築具備適應性與可重組性的超分子架構提供了一個全新的設計思維。



圖四十四、透過在樹枝狀分子中引入鏈長不對稱性，賦予超分子微胞可變形性，並在 FK 相中創造了各向異性；而透過混摻疏水客體，補償微胞外殼之空缺，能夠有效地抑制這種可變形性，使超分子結構相變回不具對稱性破缺的 bcc 相。

## 第五章 實驗部分



### 5.1 試藥來源


實驗用到之溶劑(合成反應使用之二氯甲烷、乙醇、N,N-二甲基甲醯胺、鹽酸、甲醇；管柱層析使用之正己烷與乙酸乙酯)均購自景明化工股份有限公司。操作實驗時使用之藥品分別來自不同廠商：Methyl gallate, 1-Bromooctane, 1-Bromodecane, 1-Bromotetradecane, 1-Bromohexadecane, 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC), 1-Pyrenecarboxylic acid, 4-Dimethylaminopyridine (DMAP) 購自亮星有限公司；Potassium carbonate, Potassium hydroxide, Magnesium sulfate anhydrous 購自 SHOWA 廠商；Pentaerythritol, 2-Naphthoic acid, Anthracene, n-dodecane, Chloroform-d for NMR 購自 Thermo Scientific 廠商。藥品及試劑一般皆不經純化並直接使用，如有必要時溶劑會經由氮氣進行除氣。

### 5.2 量測儀器

#### 5.2.1 核磁共振儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR)

核磁共振光譜為利用原子核在外加磁場中共振以研究分子結構與動態的分析技術。具有自旋 (spin) 的核種在磁場中會形成不同能階，當施加與能階差相符的電磁波時，原子核會吸收能量並發生共振，隨後釋放能量回復基態，產生可被偵測的訊號，經傅立葉轉換得到核磁共振光譜圖。不同化學環境中的原子核感受到的磁場與共振頻率不同，形成不同之化學位移 (chemical shift)，可用來判斷分子的結構與其官能基團；相鄰核之間的自旋交互作用會使訊號產生分裂 (coupling)，提供鍵結與空間資訊。

本研究中結構鑑定使用之氫譜 ( $^1\text{H}$  NMR) 與碳譜 ( $^{13}\text{C}$  NMR) 測定使用之儀

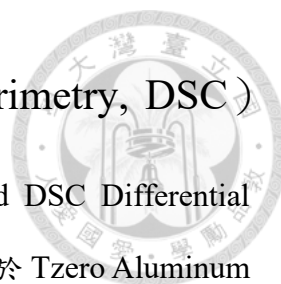


器型號均為 Bruker AVIII HD 400MHz NMR。以氘代氯仿 (d-chloroform, CDCl<sub>3</sub>) 作為 d-solvent、chemical shift 以百萬分點濃度 (ppm) 為單位、耦合常數 (coupling constant, J) 以赫茲 (Hz) 為單位。氫譜以 CDCl<sub>3</sub> δ = 7.26 ppm 作為基準點校正，有效磁場為 400 MHz，掃描次數 32 次；碳譜以 CDCl<sub>3</sub> δ = 77.48, 77.16, 76.84 ppm 為基準，有效磁場為 101 MHz，掃描次數 10000 次。在合成步驟之光譜資訊中標示目標結構之化學位移、氫數 (積分值)、耦合常數及其多重峰 (multiplet) 種類。s 為單峰 (singlet)；d 為雙重峰 (doublet)；t 為三重峰 (triplet)；m 為多重峰 (multiplet)。

## 5.2.2 質譜儀 (Mass Spectrometer)

本研究之質譜量測主要用於鑑定合成分子之分子量。使用電噴灑離子化 (Electrospray Ionization, ESI) 以及基質輔助雷射脫附游離法 (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI) 等方法游離分析物。ESI 將分析物配成溶液後注入質譜儀進行分析，樣品溶液經高電壓毛細管形成泰勒錐後，發生庫倫爆炸形成多價離子；MALDI 技術將分析物與基質混合並乾燥，藉由雷射照射使基質吸收能量輔助分析物脫附與離子化。兩者產生的離子皆會進入 TOF 質量分析器中，依質荷比 ( $m/z$ ) 不同導致離子於不同時間飛入偵測器，產生質荷比 ( $m/z$ ) 與其相對強度之質譜圖。

本研究之質譜測定均委託國立臺灣大學貴重儀器中心質譜學重點技術平台 (NTU Mass Spectrometry Consortia of Key Technologies) 進行測量。MALDI-TOF/TOF 儀器型號為 Bruker Daltonics Autoflex Speed，委託吳夢婷 (Meng-Ting Wu) 副技師進行量測；ESI-QTOF 儀器型號為 Bruker micrOTOF-QII，委託梁芸瑄 (Corina Leung) 副技師進行量測。



### 5.2.3 熱差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

本研究使用之儀器型號為 Perkin Elmer Pyris Diamond DSC Differential Scanning Calorimeter。以氮氣作為帶動氣體，將 1-5 毫克樣品置於 Tzero Aluminum Pan 與 Lid 中密封壓錠，並製作未添加樣品之 Tzero Aluminum Pan 作為參考物。掃描迴圈包含一次升溫程序及一次降溫程序，掃描速率均為每分鐘 5 度；儀器於 -10 °C 平衡 1 分鐘，後由 0 °C 升溫至 80 °C，並在 80 °C 持溫 1 分鐘，再由 80 °C 降溫至 -10 °C，並在 -10 °C 持溫 1 分鐘。總共進行 2 次迴圈。

### 5.2.4 小角 X 光散射儀 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS)

本研究之小角 X 光散射實驗是在臺灣國家同步輻射中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) 實驗站 TPS BL 13A 中進行。同步輻射加速環光源分別為 5.6-25 keV，X 光波長為 0.8265 Å，光源聚焦大小為 400 x 200 μm<sup>2</sup>， $q$  值範圍為 0.05-0.45 Å<sup>-1</sup>，其中  $q$  與  $2\theta$  之相關式為  $q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$ 。樣品製備方式為取 1-2 毫克樣品，包裹於兩層 kapton 耐熱膠帶中，置於光束線所架設之拉伸機中以同步輻射站之 X 光進行測定。X 光穿透樣品後產生二維散射圖譜 (2D-SAXS)，再經由同步輻射站之 SAXS 軟體積分，以得到一維散射圖譜 (1D-SAXS)。

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

本研究之廣角 X 光散射實驗是在臺灣國家同步輻射中心實驗站 TPS BL 13A 中進行。實驗參數和小角 X 光散射實驗相同。所有廣角數據之樣品製備均和小角實驗之樣品製備相同，以兩層 kapton 膠帶包覆 1-2 毫克樣品後置於實驗站之載台，以同步輻射站之 X 光進行測定。廣角實驗之  $q$  值範圍為 0.4-1.8 Å<sup>-1</sup>。數據處理和小角數據之處理方式相同。

## 5.2.6 Microbeam 二維小角 X 光散射儀 (Microbeam 2D Small Angle X-ray Scattering, Microbeam 2D-SAXS)



本研究 Microbeam 二維小角 X 光散射 (Microbeam 2D-SAXS) 是在台灣國家同步輻射中心 (NSRRC) 實驗站 TPS BL 25A1 進行，加速環光源為 5.5-20 keV，X-ray 波長為 1.000 Å，光源聚焦大小為  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ，q 值範圍為 0.005-0.6 Å<sup>-1</sup>。X 光穿透樣品後產生二維散射圖譜 (2D-SAXS)，再經由同步輻射站之 SAXS 軟體積分，以得到一維散射圖譜 (1D-SAXS)。

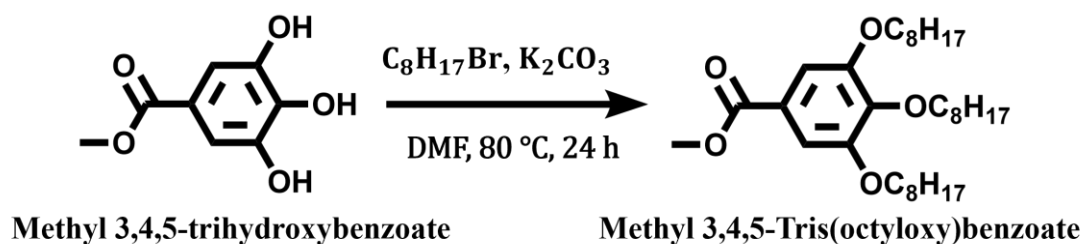
## 5.2.7 光學顯微鏡 (Optical Microscope, OM)

光學顯微鏡之原理為將光源發出的可見光經聚光鏡照射樣品後，由物鏡收集穿透或反射的光線以形成放大影像，再經由目鏡進一步放大使觀測者能夠觀察。本研究使用之 OM 儀器之型號為 Leica DM270。此儀器實際上為偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscopy, POM)，配有 2 個偏光鏡，一片為起偏鏡 (polarizer)，安裝於聚光鏡與光源之間；另一片為檢偏鏡 (analyzer)，安裝於目鏡與物鏡之間。本研究為觀測樣品在具明顯雙折射性質的層狀相以及無明顯雙折射性質球狀相 (FK  $\sigma$  phase) 之間的相轉變，實驗時將起偏鏡移除以避免樣品因缺乏雙折射 (birefringence) 而呈現全黑影像。樣品製備方式為將 1-2 毫克樣品放置於載玻片上，移除偏光鏡後直接透過目鏡觀察。



## 5.3 分子合成

### 5.3.1 Methyl 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoate 之合成



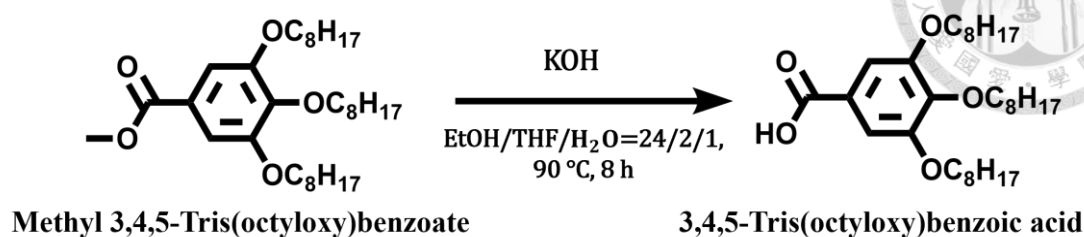
式圖二、化合物 Methyl 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoate 之合成反應式

實驗步驟：

此製備過程參考文獻之步驟。<sup>52</sup> 取 3,4,5-三羥基苯甲酸甲酯 (Methyl 3,4,5-trihydroxybenzoate, 5.43 mmol, 1 g, 1 equiv.) 置於 250 mL 雙頸瓶中，加入二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, 50.0 mL) 溶液，經超音波震盪使起始物完全溶解。隨後加入碳酸鉀 (Potassium carbonate, 27.15 mmol, 3.75 g, 5 equiv.) 及 1-溴八烷 (1-Bromooctane, 19.01 mmol, 3.5 equiv.)，將反應溫度提升至 80 °C 以進行取代反應。磁石攪拌反應 24 小時、確認反應完全後，將其冷卻至室溫，倒入 500 mL 冰水中，隨後以二氯甲烷萃取三次，以無水硫酸鎂乾燥、過濾，濾液以減壓濃縮得粗產物。將所得固體以適量的 50 °C 的熱丙酮進行再結晶，之後抽氣過濾將丙酮溶液進行過濾。最後以高真空系統移除溶劑。得到白色固體 **Methyl 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoate** (1.9 g)，產率為 67%。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.25 (s, 2H), 4.01 (td, *J* = 6.5, 3.0 Hz, 6H), 3.89 (s, 3H), 1.78 (m, 6H), 1.52 – 1.44 (m, 6H), 1.29 (s, 24H), 0.91 – 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 9H).

### 5.3.2 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoic acid 之合成



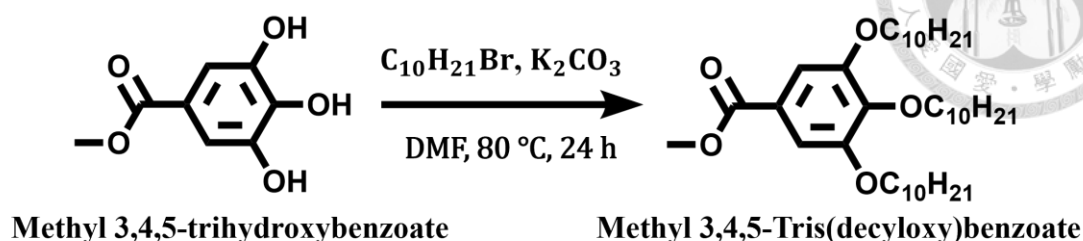
式圖三、化合物 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoic acid 之合成反應式

實驗步驟：

化合物 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoic acid 之合成參考文獻製備。<sup>52</sup> 將 Methyl 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoate (3.64 mmol, 1.9 g, 1 equiv.) 置於 500 mL 雙頸瓶中，加入氫氧化鉀 (Potassium hydroxide, 10.92 mmol, 613 mg, 3 equiv.) 及 200 mL 之乙醇/四氫呋喃/水 (v/v/v=24/2/1) 混合溶液後，將反應溫度提高至 90 °C 以進行鹼水解 (alkaline hydrolysis)。反應 8 小時、確認反應完全後，將其冷卻至室溫並倒入 500 mL 水中，緩慢滴入 12 M 稀鹽酸至溶液 pH = 1.0 (以廣用試紙檢驗) 後，隨後以二氯甲烷萃取三次，以無水硫酸鎂乾燥、過濾，濾液以減壓濃縮得粗產物。將所得固體以適量的 50 °C 的熱丙酮進行再結晶，之後抽氣過濾將丙酮溶液進行過濾。最後以高真空系統移除溶劑。得到白色固體 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoic acid (1.6 g)，產率為 88 %

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  7.32 (s, 2H), 4.08 – 4.00 (m, 6H), 1.79 (d,  $J$  = 27.6 Hz, 6H), 1.48 (d,  $J$  = 14.9 Hz, 6H), 1.29 (s, 24H), 0.93 – 0.84 (m, 9H).

### 5.3.3 Methyl 3,4,5-Tris(decyloxy)benzoate 之合成



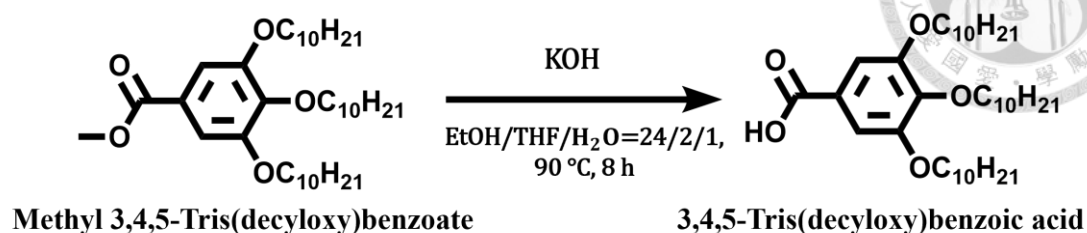
式圖四、化合物 Methyl 3,4,5-tris(decyloxy)benzoate 之合成反應式

實驗步驟：

此製備過程參考文獻之步驟。<sup>52</sup> 取 3,4,5-三羥基苯甲酸甲酯 (Methyl 3,4,5-trihydroxybenzoate, 5.43 mmol, 1 g, 1 equiv.) 置於 250 mL 雙頸瓶中，加入二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, 50.0 mL) 溶液，經超音波震盪使起始物完全溶解。隨後加入碳酸鉀 (Potassium carbonate, 27.15 mmol, 3.75 g, 5 equiv.) 及 1-溴十烷 (1-Bromodecane, 19.01 mmol, 3.5 equiv.)，將反應溫度提升至 80 °C 以進行取代反應。磁石攪拌反應 24 小時、確認反應完全後，將其冷卻至室溫，倒入 500 mL 冰水中，隨後以二氯甲烷萃取三次，以無水硫酸鎂乾燥、過濾，濾液以減壓濃縮得粗產物。將所得固體以適量的 50 °C 的熱丙酮進行再結晶，之後抽氣過濾將丙酮溶液進行過濾。最後以高真空系統移除溶劑。得到白色固體 **Methyl 3,4,5-tris(decyloxy)benzoate** (2.3 g)，產率為 70 %。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.25 (s, 2H), 4.01 (td, *J* = 6.5, 3.0 Hz, 6H), 3.89 (s, 3H), 1.78 (d, *J* = 20.8 Hz, 6H), 1.50 – 1.43 (m, 6H), 1.27 (s, 45H), 0.89 (d, *J* = 6.5 Hz, 9H).

### 5.3.4 3,4,5-tris(decyloxy)benzoic acid 之合成



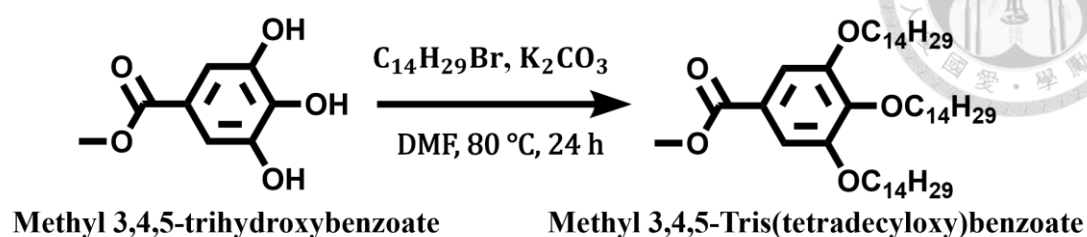
式圖五、化合物 3,4,5-tris(decyloxy)benzoic acid 之合成反應式

實驗步驟：

化合物 3,4,5-Tris(decyloxy)benzoic acid 之合成參考文獻製備。<sup>52</sup> 將 **Compound 1** (3.80 mmol, 2.3 g, 1 equiv.) 置於 500 mL 雙頸瓶中，加入氫氧化鉀 (Potassium hydroxide, 11.40 mmol, 640 mg, 3 equiv.) 及 200 mL 之乙醇/四氫呋喃/水 (v/v/v=24/2/1) 混合溶液後，將反應溫度提高至 90 °C 以進行鹼水解 (alkaline hydrolysis)。反應 8 小時、確認反應完全後，將其冷卻至室溫並倒入 500 mL 水中，緩慢滴入 12 M 稀鹽酸至溶液 pH = 1.0 (以廣用試紙檢驗) 後，隨後以二氯甲烷萃取三次，以無水硫酸鎂乾燥、過濾，濾液以減壓濃縮得粗產物。將所得固體以適量的 50 °C 的熱丙酮進行再結晶，之後抽氣過濾將丙酮溶液進行過濾。最後以高真空系統移除溶劑。得到白色固體 3,4,5-tris(octyloxy)benzoic acid (2.2 g)，產率為 85 %

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  7.30 (s, 2H), 4.06 – 4.00 (m, 6H), 1.75 (s, 6H), 1.47 (d,  $J = 8.6$  Hz, 6H), 1.27 (s, 37H), 0.88 (t,  $J = 6.8$  Hz, 9H).

### 5.3.5 Methyl 3,4,5-tris(tetradecyloxy)benzoate 之合成



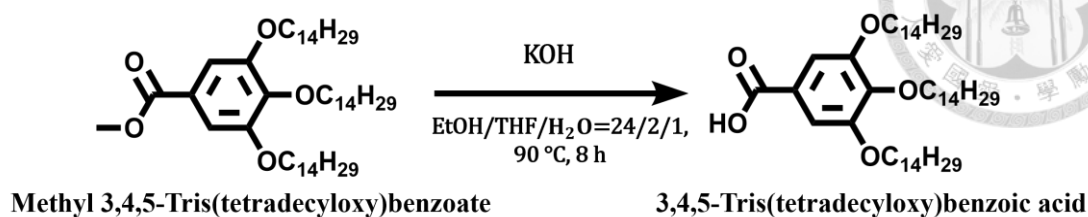
式圖六、化合物 Methyl 3,4,5-Tris(tetradecyloxy)benzoate 之合成反應式

實驗步驟：

此製備過程參考文獻之步驟。<sup>52</sup> 取 3,4,5-三羥基苯甲酸甲酯 (Methyl 3,4,5-trihydroxybenzoate, 5.43 mmol, 1 g, 1 equiv.) 置於 250 mL 雙頸瓶中，加入二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, 50.0 mL) 溶液，經超音波震盪使起始物完全溶解。隨後加入碳酸鉀 (Potassium carbonate, 27.15 mmol, 3.75 g, 5 equiv.) 及 1-溴十四烷 (1-Bromotetradecane, 19.01 mmol, 3.5 equiv.)，將反應溫度提升至 80 °C 以進行取代反應。磁石攪拌反應 24 小時、確認反應完全後，將其冷卻至室溫，倒入 500 mL 冰水中，隨後以二氯甲烷萃取三次，以無水硫酸鎂乾燥、過濾，濾液以減壓濃縮得粗產物。將所得固體以適量的 50 °C 的熱丙酮進行再結晶，之後抽氣過濾將丙酮溶液進行過濾。最後以高真空系統移除溶劑。得到白色固體 Methyl 3,4,5-Tris(tetradecyloxy)benzoate (2.3 g)，產率為 55 %。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  7.25 (s, 2H), 4.01 (td,  $J = 6.5, 2.9$  Hz, 6H), 3.88 (s, 3H), 1.76 (d,  $J = 21.2$  Hz, 6H), 1.46 (d,  $J = 8.4$  Hz, 6H), 1.26 (s, 61H), 0.88 (t,  $J = 6.8$  Hz, 9H).

### 5.3.6 3,4,5-Tris(tetradecyloxy)benzoic acid 之合成



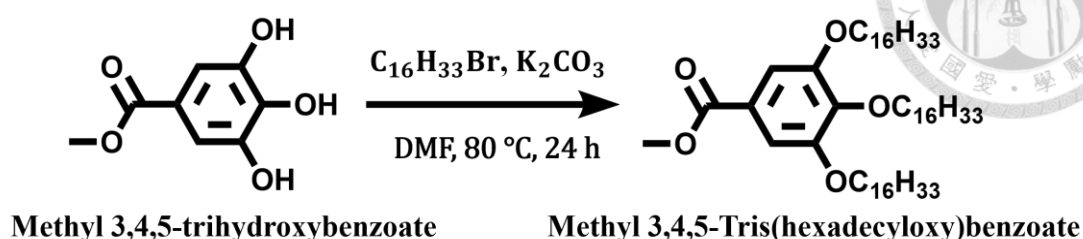
式圖七、化合物 3,4,5-Tris(tetradecyloxy)benzoic acid 之合成反應式

實驗步驟：

化合物 3,4,5-Tris(tetradecyloxy)benzoic acid 之合成參考文獻製備。<sup>52</sup> 將 Compound 1 (2.97 mmol, 2.3 g, 1 equiv.) 置於 500 mL 雙頸瓶中，加入氫氧化鉀 (Potassium hydroxide, 8.92 mmol, 503 mg, 3 equiv.) 及 200 mL 之乙醇/四氫呋喃/水 (v/v/v=24/2/1) 混合溶液後，將反應溫度提高至 90 °C 以進行鹼水解 (alkaline hydrolysis)。反應 8 小時、確認反應完全後，將其冷卻至室溫並倒入 500 mL 水中，緩慢滴入 12 M 稀鹽酸至溶液 pH = 1.0 (以廣用試紙檢驗) 後，隨後以二氯甲烷萃取三次，以無水硫酸鎂乾燥、過濾，濾液以減壓濃縮得粗產物。將所得固體以適量的 50 °C 的熱丙酮進行再結晶，之後抽氣過濾將丙酮溶液進行過濾。最後以高真空系統移除溶劑。得到白色固體 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoic acid (2.1g)，產率為 93 %

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  7.29 (s, 2H), 4.03 (q,  $J = 6.7$  Hz, 6H), 1.81 (s, 6H), 1.46 (d,  $J = 8.6$  Hz, 6H), 1.26 (s, 61H), 0.88 (t,  $J = 6.8$  Hz, 9H).

### 5.3.7 Methyl 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoate 之合成



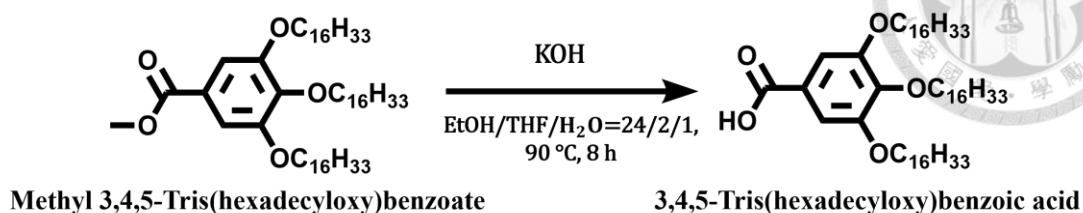
式圖八、化合物 Methyl 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoate 之合成反應式

實驗步驟：

此製備過程參考文獻之步驟。<sup>52</sup> 取 3,4,5-三羥基苯甲酸甲酯 (Methyl 3,4,5-trihydroxybenzoate, 5.43 mmol, 1 g, 1 equiv.) 置於 250 mL 雙頸瓶中，加入二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, 50.0 mL) 溶液，經超音波震盪使起始物完全溶解。隨後加入碳酸鉀 (Potassium carbonate, 27.15 mmol, 3.75 g, 5 equiv.) 及 1-溴十六烷 (1-Bromohexadecane, 3.67 mmol, 3.5 equiv.)，將反應溫度提升至 80 °C 以進行取代反應。磁石攪拌反應 24 小時、確認反應完全後，將其冷卻至室溫，倒入 500 mL 冰水中，隨後以二氯甲烷萃取三次，以無水硫酸鎂乾燥、過濾，濾液以減壓濃縮得粗產物。將所得固體以適量的 50 °C 的熱丙酮進行再結晶，之後抽氣過濾將丙酮溶液進行過濾。最後以高真空系統移除溶劑。得到白色固體 Methyl 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoate (3.4 g)，產率為 72 %。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  7.25 (s, 2H), 4.04 – 3.98 (m, 6H), 3.89 (s, 3H), 1.77 (d,  $J$  = 29.7 Hz, 6H), 1.46 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 6H), 1.26 (s, 71H), 0.88 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 9H).

### 5.3.8 3,4,5-tris(hexadecyloxy)benzoic acid 之合成



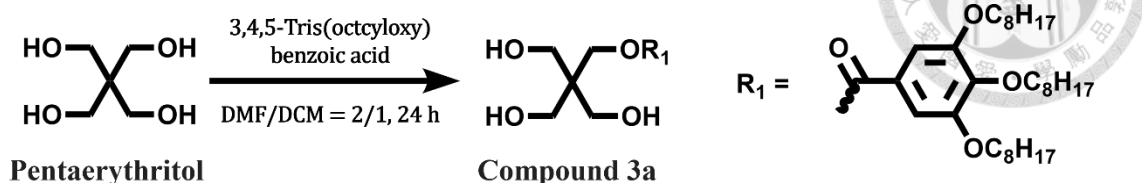
式圖九、化合物 3,4,5-tris(hexadecyloxy)benzoic acid 之合成反應式

實驗步驟：

化合物 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoic acid 之合成參考文獻製備。<sup>52</sup> 將 Compound 1 (3.91 mmol, 1.9 g, 1 equiv.) 置於 500 mL 雙頸瓶中，加入氫氧化鉀 (Potassium hydroxide, 11.73 mmol, 658 mg, 3 equiv.) 及 200 mL 之乙醇/四氫呋喃/水 (v/v/v=24/2/1) 混合溶液後，將反應溫度提高至 90 °C 以進行鹼水解 (alkaline hydrolysis)。反應 8 小時、確認反應完全後，將其冷卻至室溫並倒入 500 mL 水中，緩慢滴入 12 M 稀鹽酸至溶液 pH = 1.0 (以廣用試紙檢驗) 後，隨後以二氯甲烷萃取三次，以無水硫酸鎂乾燥、過濾，濾液以減壓濃縮得粗產物。將所得固體以適量的 50 °C 的熱丙酮進行再結晶，之後抽氣過濾將丙酮溶液進行過濾。最後以高真空系統移除溶劑。得到白色固體 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoic acid (3.0 g)，產率為 90 %

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  7.32 (s, 2H), 4.03 (q,  $J = 6.9$  Hz, 6H), 1.78 (d,  $J = 28.4$  Hz, 6H), 1.47 (d,  $J = 7.2$  Hz, 6H), 1.26 (s, 73H), 0.88 (t,  $J = 6.4$  Hz, 9H).

### 5.3.9 Compound 1a 之合成



式圖十、化合物 **compound 1a** 之合成反應式

實驗步驟：

化合物 **compound 1a** 之合成參考文獻製備。<sup>53</sup> 將季戊四醇 (Pentaerythritol, 4.94 mmol, 672 mg, 5 equiv.) 置於 250 mL 雙頸瓶中，加入 80 mL DMF 輔以超音波震盪使固體完全溶解。接著依序加入 20 mL 二氯甲烷及 **3,4,5-Tris(octyloxy) benzoic acid** (0.99 mmol, 500 mg, 1 equiv.)、4-二甲氨基吡啶 (4-Dimethylaminopyridine, DMAP, 1.48 mmol, 181 mg, 1.5 equiv.)，並以磁石攪拌。秤取 1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亞胺 (1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride, EDC, 1.48 mmol, 230 mg, 1.5 equiv.) 並以 20 mL 二氯甲烷溶解，接著使用滴液漏斗緩慢滴進反應瓶內，在氮氣環境下進行 Steglich 酯化反應。反應 24 小時並確認反應完全後，將溶液倒入 1000 mL 蒸餾水中以淬滅 (quench) 反應，並使用二氯甲烷萃取以除去 DMF，以無水硫酸鎂乾燥並過濾、減壓濃縮可得粗產物。粗產物經管柱層析 (乙酸乙酯:正己烷 = 3:2) 純化，減壓濃縮後以高真空系統移除溶劑，即得透明黏稠固體 **compound 3a** (403.2 mg)，產率為 65 %

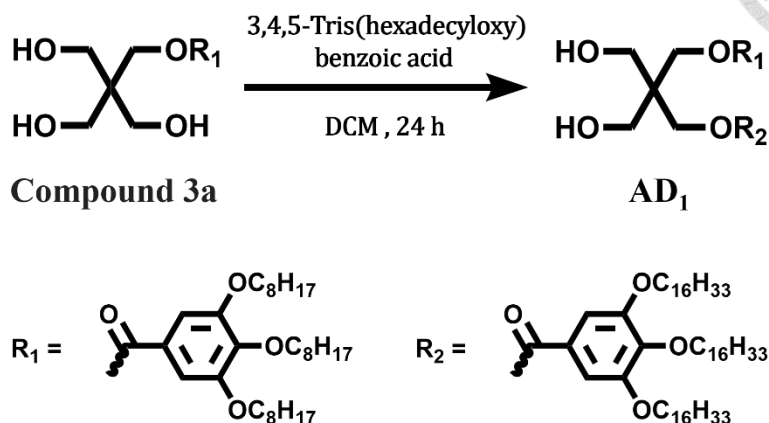
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  7.24 (s, 2H), 4.46 (s, 2H), 4.02 (dt,  $J = 9.0, 6.5$  Hz, 6H), 3.73 (d,  $J = 5.6$  Hz, 6H), 2.53 (s, 3H), 1.78 (ddt,  $J = 28.5, 14.9, 6.6$  Hz, 6H), 1.53 – 1.44 (m, 6H), 1.29 (s, 27H), 0.89 (t,  $J = 6.4$  Hz, 9H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.40, 152.87, 143.05, 123.67, 108.28, 73.49, 69.25, 63.83, 63.22, 45.71, 31.72, 30.22, 29.25, 29.17, 25.99, 22.56, 13.98.

ESI-MS  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 625.4684$  for  $\text{C}_{91}\text{H}_{164}\text{O}_{12}$ .



### 5.3.10 AD<sub>1</sub> 之合成



式圖十一、化合物 AD<sub>1</sub> 之合成反應式

實驗步驟：

化合物 AD<sub>1</sub> 之合成參考文獻製備。<sup>53</sup> 將 Compound 3a ( 0.48 mmol, 300 mg, 3 equiv. )、3,4,5-Tris(hexadecyloxy) benzoic acid (0.16 mmol, 135 mg, 1 equiv.) 及 4-二甲氨基吡啶 (4-Dimethylaminopyridine, DMAP, 0.24 mmol, 29.3 mg, 1.5 equiv.) 置於 100 mL 雙頸瓶中並加入 40 mL 使固體完全溶解，並以磁石攪拌。秤取 1-乙基-(3-二甲基氨基丙基) 碳二亞胺 ( 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride, EDC, 0.24 mmol, 37.3 mg, 1.5 equiv. ) 並以 10 mL 二氯甲烷溶解，接著使用滴液漏斗緩慢滴進反應瓶內，在氮氣環境下進行 Steglich 酯化反應。反應 24 小時並確認反應完全後，將溶液倒入 500 mL 蒸餾水中以淬滅 (quench) 反應，並使用二氯甲烷萃取以除去 DMF，以無水硫酸鎂乾燥並過濾、減壓濃縮可得粗產物。粗產物經管柱層析 ( 乙酸乙酯：正己烷 = 3:7 ) 純化，減壓濃縮後以高真空系統移除溶劑，即得白色固體 AD<sub>1</sub> ( 136.9 mg )，產率為 59 %

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.24 (s, 4H), 4.47 (s, 4H), 4.04 – 3.96 (m, 12H), 3.71 (d, *J* = 6.4 Hz, 4H), 3.00 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.82 – 1.73 (m, 12H), 1.48 – 1.43 (m,

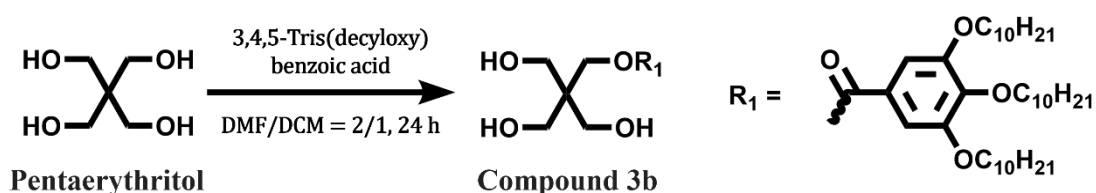


12H), 1.27 (d,  $J = 11.4$  Hz, 105H), 0.90 – 0.86 (m, 18H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.05, 152.87, 143.02, 123.58, 108.21, 73.48, 69.20, 62.99, 62.72, 45.94, 31.83, 30.24, 29.62, 29.26, 26.01, 22.59, 13.99.

ESI-MS  $[\text{M}+\text{H}^+]^+ = 1450.2236$  for  $\text{C}_{91}\text{H}_{164}\text{O}_{12}$ .

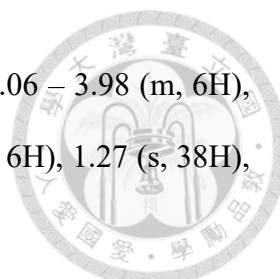
### 5.3.11 compound 1b 之合成



式圖十二、化合物 **compound 1b** 之合成反應式

實驗步驟：

化合物 **compound 1b** 之合成參考文獻製備。<sup>53</sup> 將季戊四醇 (Pentaerythritol, 4.23 mmol, 576 mg, 5 equiv.) 置於 250 mL 雙頸瓶中，加入 80 mL DMF 輔以超音波震盪使固體完全溶解。接著依序加入 20 mL 二氯甲烷及 **3,4,5-Tris(decyloxy) benzoic acid** (0.85 mmol, 500 mg, 1 equiv.)、4-二甲氨基吡啶 (4-Dimethylaminopyridine, DMAP, 1.27 mmol, 155 mg, 1.5 equiv.)，並以磁石攪拌。秤取 1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亞胺 (1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride, EDC, 1.27 mmol, 197 mg, 1.5 equiv.) 並以 20 mL 二氯甲烷溶解，接著使用滴液漏斗緩慢滴進反應瓶內，在氮氣環境下進行 Steglich 酯化反應。反應 24 小時並確認反應完全後，將溶液倒入 1000 mL 蒸餾水中以淬滅 (quench) 反應，並使用二氯甲烷萃取以除去 DMF，以無水硫酸鎂乾燥並過濾、減壓濃縮可得粗產物。粗產物經管柱層析 (乙酸乙酯:正己烷 = 3:2) 純化，減壓濃縮後以高真空系統移除溶劑，即得透明黏稠固體 **compound 3a** (377.4 mg)，產率為 53 %

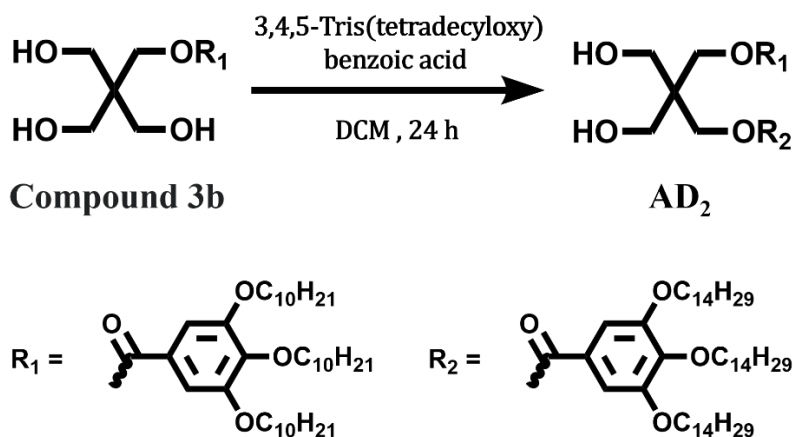


$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  7.24 (s, 2H), 4.46 (s, 2H), 4.06 – 3.98 (m, 6H), 3.73 (s, 6H), 2.51 (s, 3H), 1.78 (d,  $J = 28.4$  Hz, 6H), 1.52 – 1.43 (m, 6H), 1.27 (s, 38H), 0.88 (t,  $J = 6.7$  Hz, 9H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.65, 153.11, 143.27, 123.94, 108.52, 73.75, 69.50, 63.89, 63.46, 45.97, 32.06, 30.48, 29.78, 29.49, 26.24, 22.83, 14.24.

ESI-MS  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 709.5586$  for  $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{O}_8$

### 5.3.12 $\text{AD}_2$ 之合成



式圖十三、化合物  $\text{AD}_2$  之合成反應式

實驗步驟：

化合物  $\text{AD}_1$  之合成參考文獻製備。<sup>53</sup> 將 Compound 3b (0.42 mmol, 300 mg, 3 equiv.)、3,4,5-Tris(hexadecyloxy) benzoic acid (0.14 mmol, 107 mg, 1 equiv.)及 4-二甲氨基吡啶 (4-Dimethylaminopyridine, DMAP, 0.21 mmol, 25.8 mg, 1.5 equiv.) 置於 100 mL 雙頸瓶中並加入 40 mL 使固體完全溶解，並以磁石攪拌。秤取 1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳二亞胺 (1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride, EDC, 0.21 mmol, 32.8 mg, 1.5 equiv.) 並以 10 mL 二氯甲烷溶解，接著使用滴液漏斗緩慢滴進反應瓶內，在氮氣環境下進行 Steglich 酯化反應。反應 24

小時並確認反應完全後，將溶液倒入 500 mL 蒸餾水中以淬滅 (quench) 反應，並使用二氯甲烷萃取以除去 DMF，以無水硫酸鎂乾燥並過濾、減壓濃縮可得粗產物。粗產物經管柱層析 (乙酸乙酯：正己烷 = 3:7) 純化，減壓濃縮後以高真空系統移除溶劑，即得白色固體 AD<sub>2</sub> (138.1 mg)，產率為 67 %

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.24 (s, 4H), 4.47 (s, 4H), 4.00 (dt, *J* = 16.1, 6.5 Hz, 12H), 3.71 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H), 3.00 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.83 – 1.72 (m, 12H), 1.47 (t, *J* = 7.6 Hz, 12H), 1.27 (d, *J* = 4.9 Hz, 109H), 0.90 – 0.86 (m, 18H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 167.04, 152.85, 142.97, 123.56, 108.16, 73.47, 69.17, 62.97, 62.67, 45.92, 31.82, 30.23, 29.61, 29.24, 26.00, 22.58, 13.99.

MALDI-TOF MS [M+Na]<sup>+</sup> = 1473.2111 for C<sub>91</sub>H<sub>164</sub>O<sub>12</sub>.

## 5.4 繞射模擬方法

### 5.4.1 以 Cerius<sup>2</sup> 模擬之二維單軸繞射圖譜

σ 相的結構模型與二維繞射圖譜模擬是依據 *Encyclopedia of Crystallographic Prototypes* 中的原型資訊，在 Cerius<sup>2</sup> 中建構而成。我們採用了 σ 相 (四方晶系，空間群 P4<sub>2</sub>/mmm, No. 136; σ-Fe-Cr 原型)，並參考文獻所報導晶格中原子之座標建立並利用軟體 Cerius<sup>2</sup> 進行模擬。<sup>50</sup> 首先，將實驗得到的二維小角數據圖片匯入 ALBULA 軟體，點選線段功能 (Line Plot)，測量記錄單軸繞射點訊號距離正中心 beamstop 位置之長度，接著將長度列表換算為 *q* ratio，利用一維積分訊號 *q* 值與二維圖譜中各繞射點 *q* ratio，進一步標示各繞射點的晶格面 (lattice plane, (hkl))。取任意兩個晶格面，透過晶帶方程式 (zonal equation) 可計算出入射光 zone 為 [1 $\bar{1}$ 0]，計算方法詳見第七章附錄。固定入射光 zone 為 [1 $\bar{1}$ 0] 並調整溫度因子，單獨評估熱運動/無序位移對繞射強度的影響。



### 1. 各向同性 $\sigma$ :

在繞射模擬中選擇 Global Isotropic displacement，並將等向性位移參數設定為

$$U_{\text{iso}} = 0.10 \text{ \AA}^2$$

此設定將使得所有熱運動與方向無關，用以模擬由 **SD** 微胞形成的各向同性  $\sigma$  相。

### 2. 各向異性 $\sigma$ :

接著，我們使用 Global Anisotropic displacement，並設定以下兩種實驗用以模擬 **AD<sub>2</sub>** 微胞往不同方向形變所造成之繞射強度變化：

$$\text{A: } U_a = U_b = 0.10 \text{ \AA}^2, U_c = 0.20 \text{ \AA}^2 ;$$

$$\text{B: } U_a = U_b = 0.20 \text{ \AA}^2, U_c = 0.10 \text{ \AA}^2 .$$

實驗 A 突顯 c 軸方向的位移（即  $U_c = 2U_a$ ），而實驗 B 則突顯 ab 平面位移，用來描述 **AD<sub>2</sub>** 微胞所具有的各向異性行為。

## 5.4.2 以 Materials studio 模擬之一維粉末繞射圖譜

模擬方法和 Cerius<sup>2</sup> 大致相同，依據 *Encyclopedia of Crystallographic Prototypes* 中的原型資訊，在 Materials studio 中建構  $\sigma$  相的結構模型，但不需要固定入射光 zone 之方向，以達到粉末繞射模擬之目的，並著重在 (002)、(330)、(331) 這三個在 microbeam XRD 所觀測到的繞射點之強度變化。

### 3. 各向同性 $\sigma$ :

在繞射模擬中選擇 Global Isotropic displacement，並將等向性位移參數設定為

$$U_{\text{iso}} = 0.10 \text{ \AA}^2$$

此設定將使得所有熱運動與方向無關，用以模擬由 **SD** 微胞形成的各向同性  $\sigma$  相。



#### 4. 各向異性 $\sigma$ :

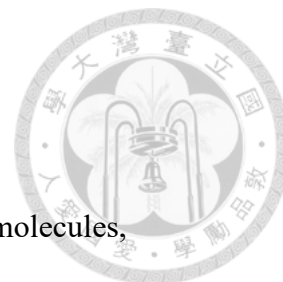
接著，我們使用 Global Anisotropic displacement，並設定以下兩種實驗用以模擬 **AD<sub>2</sub>** 微胞往不同方向形變所造成之繞射強度變化：

$$A : U_a = U_b = 0.10 \text{ \AA}^2, U_c = 0.20 \text{ \AA}^2 ;$$

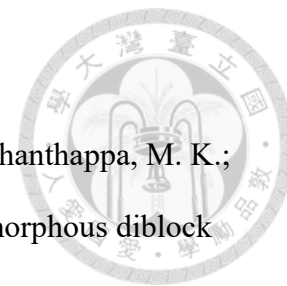
$$B : U_a = U_b = 0.20 \text{ \AA}^2, U_c = 0.10 \text{ \AA}^2 .$$

實驗 A 突顯 c 軸方向的位移（即  $U_c = 2U_a$ ），而實驗 B 則突顯 ab 平面位移，用來描述 **AD<sub>2</sub>** 微胞所具有的各向異性行為。

## 第六章 參考資料



- (1) Lehn, J. M. Supramolecular chemistry—scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel Lecture). *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89-112.
- (2) Lehn, J.-M. Toward self-organization and complex matter. *Science* **2002**, *295*, 2400-2403.
- (3) Lehn, J. M. Perspectives in chemistry—steps towards complex matter. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2836-2850.
- (4) Montis, R.; Fusaro, L.; Falqui, A.; Hursthouse, M. B.; Tumanov, N.; Coles, S. J.; Threlfall, T. L.; Horton, P. N.; Sougrat, R.; Lafontaine, A. Complex structures arising from the self-assembly of a simple organic salt. *Nature* **2021**, *590*, 275-278.
- (5) Gupta, M.; Pak, A. J.; Voth, G. A. Critical mechanistic features of HIV-1 viral capsid assembly. *Sci. Adv.* **2023**, *9*, eadd7434.
- (6) Yu, A.; Lee, E. M.; Jin, J.; Voth, G. A. Atomic-scale characterization of mature HIV-1 capsid stabilization by inositol hexakisphosphate (IP6). *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eabc6465.
- (7) Dorfman, K. D. Frank–Kasper phases in block polymers. *Macromolecules* **2021**, *54*, 10251-10270.
- (8) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block copolymers—designer soft materials. *Phys. Today* **1999**, *52*, 32-38.
- (9) Gillard, T. M.; Lee, S.; Bates, F. S. Dodecagonal quasicrystalline order in a diblock copolymer melt. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, *113*, 5167-5172.
- (10) Bates, F. S.; Schulz, M. F.; Khandpur, A. K.; Förster, S.; Rosedale, J. H.; Almdal, K.; Mortensen, K. Fluctuations, conformational asymmetry and block copolymer phase



behaviour. *Faraday Discuss.* **1994**, *98*, 7-18.

(11) Mueller, A. J.; Lindsay, A. P.; Jayaraman, A.; Lodge, T. P.; Mahanthappa, M. K.; Bates, F. S. Quasicrystals and their approximants in a crystalline–amorphous diblock copolymer. *Macromolecules* **2021**, *54*, 2647-2660.

(12) Gan, Z.; Xu, Z.; Tian, K.; Zhou, D.; Li, L.; Ma, Z.; Tan, R.; Li, W.; Dong, X.-H. Stabilizing hexagonally close-packed phase in single-component block copolymers through rational symmetry breaking. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 6581.

(13) Kim, K.; Arora, A.; Lewis III, R. M.; Liu, M.; Li, W.; Shi, A.-C.; Dorfman, K. D.; Bates, F. S. Origins of low-symmetry phases in asymmetric diblock copolymer melts. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2018**, *115*, 847-854.

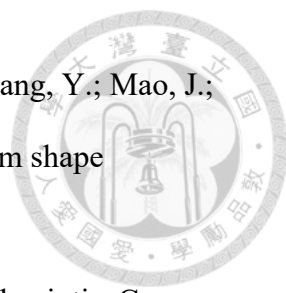
(14) Lee, S.; Leighton, C.; Bates, F. S. Sphericity and symmetry breaking in the formation of Frank–Kasper phases from one component materials. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2014**, *111*, 17723-17731.

(15) Kim, K.; Schulze, M. W.; Arora, A.; Lewis III, R. M.; Hillmyer, M. A.; Dorfman, K. D.; Bates, F. S. Thermal processing of diblock copolymer melts mimics metallurgy. *Science* **2017**, *356*, 520-523.

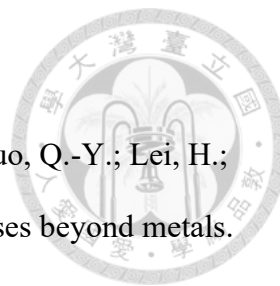
(16) Bates, M. W.; Lequeieu, J.; Barbon, S. M.; Lewis III, R. M.; Delaney, K. T.; Anastasaki, A.; Hawker, C. J.; Fredrickson, G. H.; Bates, C. M. Stability of the A15 phase in diblock copolymer melts. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2019**, *116*, 13194-13199.

(17) Su, Z.; Huang, M.; Cheng, S. Z. Complex self-assembled lattices from simple polymer blends. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2020**, *117*, 19618-19620.

(18) Schulze, M. W.; Lewis III, R. M.; Lettow, J. H.; Hickey, R. J.; Gillard, T. M.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S. Conformational asymmetry and quasicrystal approximants in linear diblock copolymers. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *118*, 207801.

- 
- (19) Su, Z.; Hsu, C.-H.; Gong, Z.; Feng, X.; Huang, J.; Zhang, R.; Wang, Y.; Mao, J.; Wesdemiotis, C.; Li, T. Identification of a Frank–Kasper Z phase from shape amphiphile self-assembly. *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 899-905.
- (20) Zhang, R.; Feng, X.; Zhang, R.; Shan, W.; Su, Z.; Mao, J.; Wesdemiotis, C.; Huang, J.; Yan, X. Y.; Liu, T. Breaking parallel orientation of rods via a dendritic architecture toward diverse supramolecular structures. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 11879-11885.
- (21) Percec, V.; Cho, W.-D.; Möller, M.; Prokhorova, S. A.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. Design and structural analysis of the first spherical monodendron self-organizable in a cubic lattice. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4249-4250.
- (22) Jun, T.; Park, H.; Jeon, S.; Jo, S.; Ahn, H.; Jang, W.-D.; Lee, B.; Ryu, D. Y. Mesoscale Frank–Kasper crystal structures from dendron assembly by controlling core apex interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 17548-17556.
- (23) Percec, V.; Wang, S.; Huang, N.; Partridge, B. E.; Wang, X.; Sahoo, D.; Hoffman, D. J.; Malineni, J.; Peterca, M.; Jezorek, R. L. An accelerated modular-orthogonal Ni-catalyzed methodology to symmetric and nonsymmetric constitutional isomeric AB<sub>2</sub> to AB<sub>9</sub> dendrons exhibiting unprecedented self-organizing principles. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 17724-17743.
- (24) Yue, K.; Huang, M.; Marson, R. L.; He, J.; Huang, J.; Zhou, Z.; Wang, J.; Liu, C.; Yan, X.; Wu, K. Geometry induced sequence of nanoscale Frank–Kasper and quasicrystal mesophases in giant surfactants. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, *113*, 14195-14200.
- (25) Zhang, W.; Lu, X.; Mao, J.; Hsu, C. H.; Mu, G.; Huang, M.; Guo, Q.; Liu, H.; Wesdemiotis, C.; Li, T. Sequence-Mandated, Distinct Assembly of Giant Molecules. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 15210-15215.

- 
- (26) Liu, Y.; Liu, T.; Yan, X.-y.; Guo, Q.-Y.; Wang, J.; Zhang, R.; Zhang, S.; Su, Z.; Huang, J.; Liu, G.-X. Mesoatom alloys via self-sorting approach of giant molecules blends. *Giant* **2020**, *4*, 100031.
- (27) Li, X.-H.; Kuang, X.; Liu, X.-Y.; Lei, H.; Yan, X.-Y.; Li, W.; Deng, Y.; Wu, Y.; Guo, Q.-Y.; Cheng, S. Z. Exploring fullerene-based superlattices self-assembled via giant molecules. *Giant* **2023**, *16*, 100196.
- (28) Rosen, B. M.; Wilson, C. J.; Wilson, D. A.; Peterca, M.; Imam, M. R.; Percec, V. Dendron-mediated self-assembly, disassembly, and self-organization of complex systems. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6275-6540.
- (29) Rosen, B. M.; Peterca, M.; Huang, C.; Zeng, X.; Ungar, G.; Percec, V. Deconstruction as a strategy for the design of libraries of self-assembling dendrons. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7156-7159.
- (30) Wen-Bin, Z.; Xinfei, Y.; Chien-Lung, W.; Hao-Jan, S.; I-Fan, H.; Yiwen, L.; Xue-Hui, D.; Kan, Y.; Ryan, V. H.; ZD, C. S. Molecular Nanoparticles Are Unique Elements for Macromolecular Science: From “Nanoatoms” to Giant Molecules. **2014**.
- (31) Ungar, G.; Liu, Y.; Zeng, X.; Percec, V.; Cho, W.-D. Giant supramolecular liquid crystal lattice. *Science* **2003**, *299*, 1208-1211.
- (32) Percec, V.; Sahoo, D. Bridging Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Sciences with Living Cationic Ring-Opening Polymerization of Self-Organizable Dendronized Cyclic-Imino Ethers Generating Soft Frank–Kasper and Quasicrystal Arrays. *Macromol. Chem. Phys.* **2025**, *226*, 2400339.
- (33) Wang, C.-L.; Chuang, W.-T.; Lee, M.-T.; Wang, Y.-R.; Chen, S.-Y.; Huang, H.-J.; Liu, S.-Y.; Lin, J.-M.; Chen, C.-Y.; Lee, Y.-C. Deactivating Symmetry Breaking of a Soft Frank–Kasper Phase via Water-Induced Conformational Ordering of a Shapeshifting Dendritic Amphiphile. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2025**, *17*, 31403-



31410.

(34) Liu, X.-Y.; Yan, X.-Y.; Liu, Y.; Qu, H.; Wang, Y.; Wang, J.; Guo, Q.-Y.; Lei, H.; Li, X.-H.; Bian, F. Self-assembled soft alloy with Frank–Kasper phases beyond metals.

*Nature Materials* **2024**, *23*, 570-576.

(35) Grason, G. M.; DiDonna, B.; Kamien, R. D. Geometric theory of diblock copolymer phases. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 058304.

(36) Zihlerl, P.; Kamien, R. D. Maximizing entropy by minimizing area: Towards a new principle of self-organization. ACS Publications: 2001; Vol. 105, pp 10147-10158.

(37) Reddy, A.; Buckley, M. B.; Arora, A.; Bates, F. S.; Dorfman, K. D.; Grason, G. M. Stable Frank–Kasper phases of self-assembled, soft matter spheres. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2018**, *115*, 10233-10238.

(38) Xu, Z.; Li, W. Control the Self-assembly of Block Copolymers by Tailoring the Packing Frustration. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 1083-1090.

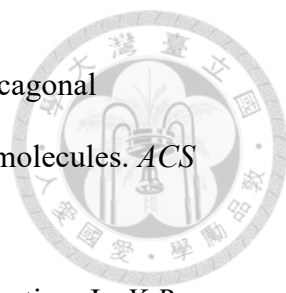
(39) Lee, S.; Bluemle, M. J.; Bates, F. S. Discovery of a Frank-Kasper  $\sigma$  phase in sphere-forming block copolymer melts. *Science* **2010**, *330*, 349-353.

(40) Kim, S. A.; Jeong, K.-J.; Yethiraj, A.; Mahanthappa, M. K. Low-symmetry sphere packings of simple surfactant micelles induced by ionic sphericity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2017**, *114*, 4072-4077.

(41) Jayaraman, A.; Zhang, D. Y.; Dewing, B. L.; Mahanthappa, M. K. Path-dependent preparation of complex micelle packings of a hydrated diblock oligomer. *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 619-628.

(42) Bates, M. W.; Barbon, S. M.; Levi, A. E.; Lewis III, R. M.; Beech, H. K.; Vonk, K. M.; Zhang, C.; Fredrickson, G. H.; Hawker, C. J.; Bates, C. M. Synthesis and self-assembly of AB<sub>n</sub> miktoarm star polymers. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9*, 396-403.

(43) Feng, X.; Liu, G.; Guo, D.; Lang, K.; Zhang, R.; Huang, J.; Su, Z.; Li, Y.; Huang,

- 
- M.; Li, T. Transition kinetics of self-assembled supramolecular dodecagonal quasicrystal and Frank–Kasper  $\sigma$  phases in AB<sub>n</sub> dendron-like giant molecules. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 875-881.
- (44) Kasai, N.; Kakudo, M. X-Ray Scattering, Interference and Diffraction. In *X-Ray Diffraction by Macromolecules*, Springer Berlin Heidelberg, 2005; pp 15-44.
- (45) Iacovella, C. R.; Keys, A. S.; Glotzer, S. C. Self-assembly of soft-matter quasicrystals and their approximants. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2011**, *108*, 20935-20940.
- (46) Illya, G.; Lipowsky, R.; Shillcock, J. Effect of chain length and asymmetry on material properties of bilayer membranes. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*.
- (47) Oliveira, I. S.; Lo, M.; Araújo, M. J.; Marques, E. F. Temperature-responsive self-assembled nanostructures from lysine-based surfactants with high chain length asymmetry: From tubules and helical ribbons to micelles and vesicles. *Soft Matter* **2019**, *15*, 3700-3711.
- (48) Chen, C.-h.; Tian, C.-a.; Chiu, C.-c. The effects of alkyl chain combinations on the structural and mechanical properties of biomimetic ion pair amphiphile bilayers. *Bioengineering* **2017**, *4*, 84.
- (49) Lewis III, R. M.; Arora, A.; Beech, H. K.; Lee, B.; Lindsay, A. P.; Lodge, T. P.; Dorfman, K. D.; Bates, F. S. Role of chain length in the formation of Frank-Kasper phases in diblock copolymers. *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *121*, 208002.
- (50) Yakel, H. Atom distributions in sigma phases. I. Fe and Cr atom distributions in a binary sigma phase equilibrated at 1063, 1013 and 923 K. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1983**, *39*, 20-28.
- (51) Girolami, G. S. *X-ray Crystallography*; MIT Press, 2015.
- (52) Lee, L.-C.; Zhao, Y. Metalloenzyme-mimicking supramolecular catalyst for highly

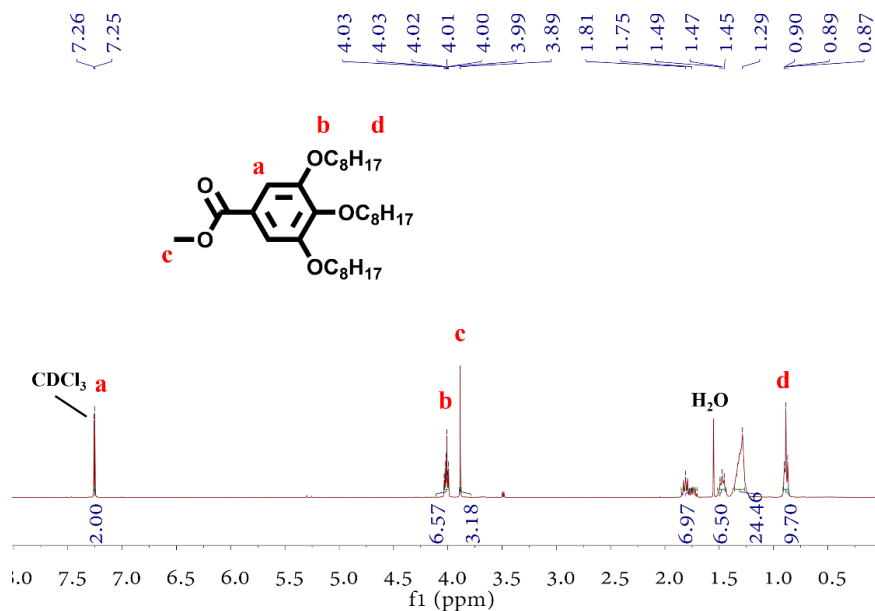
active and selective intramolecular alkyne carboxylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5579-5582.

(53) Percec, V.; Leowanawat, P.; Sun, H.-J.; Kulikov, O.; Nusbaum, C. D.; Tran, T. M.; Bertin, A.; Wilson, D. A.; Peterca, M.; Zhang, S. Modular synthesis of amphiphilic Janus glycodendrimers and their self-assembly into glycodendrimersomes and other complex architectures with bioactivity to biomedically relevant lectins. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9055-9077.

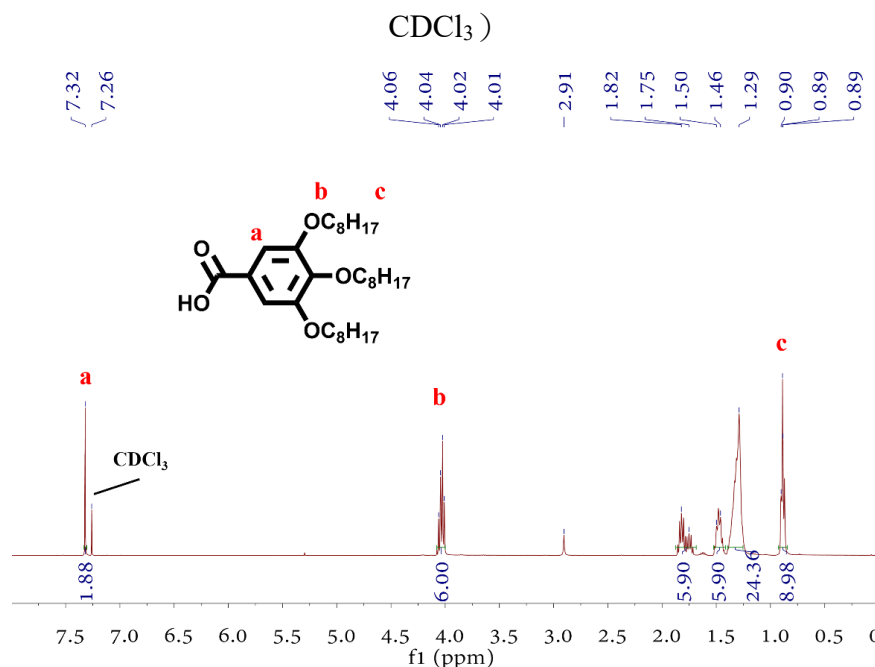
# 第七章 附錄



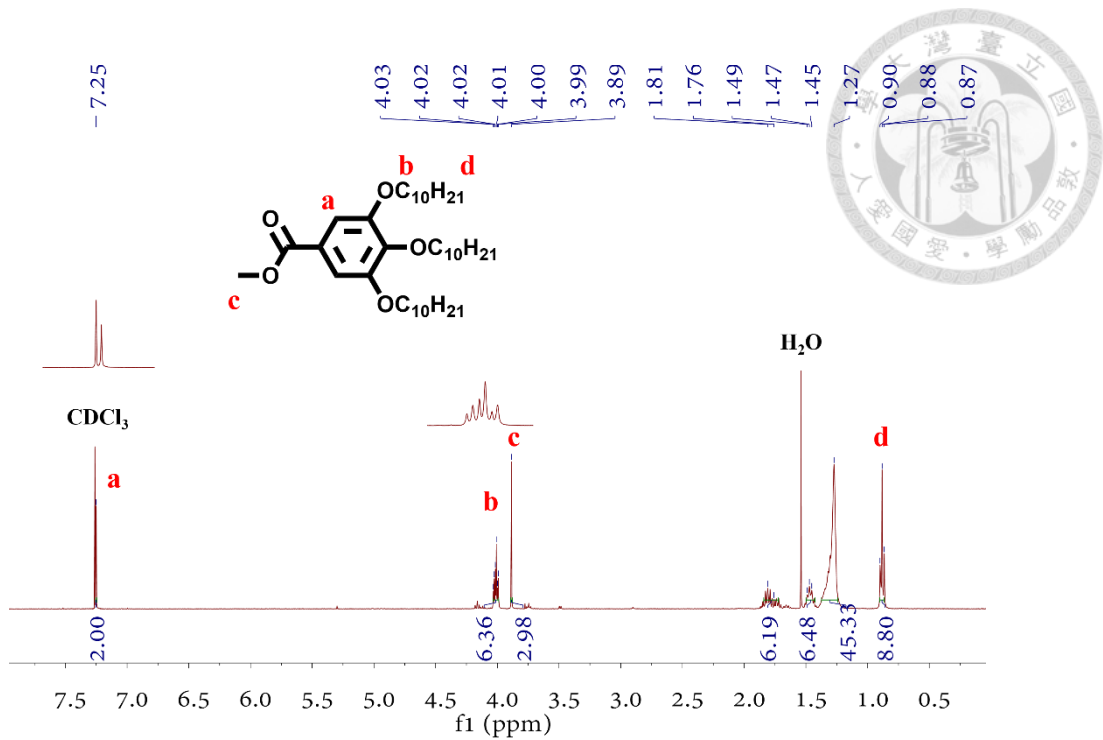
## 7.1 結構鑑定



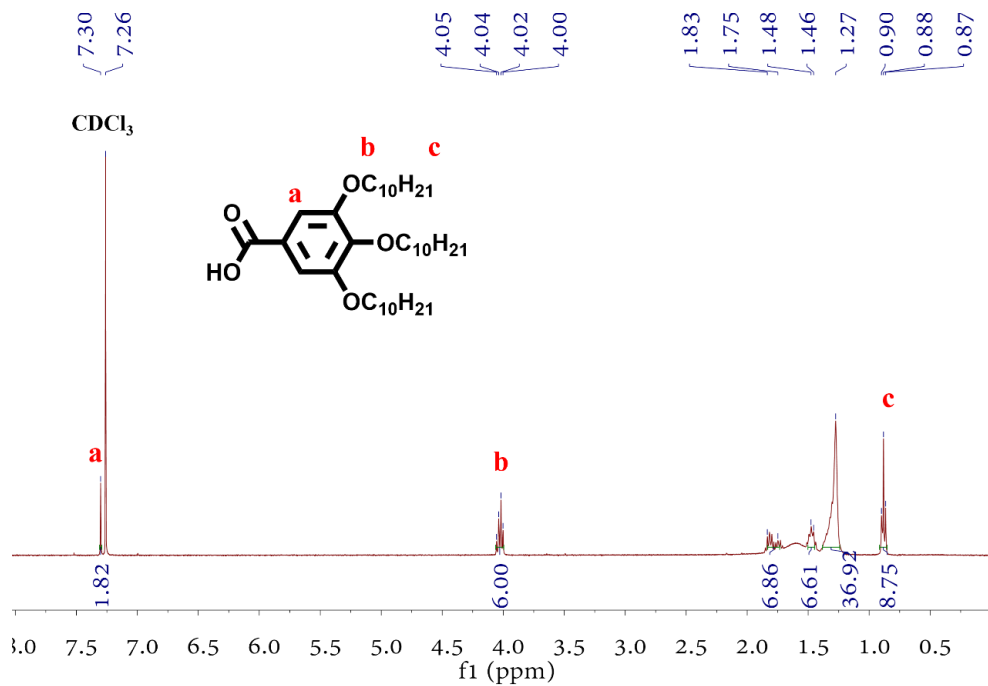
圖四十五、Methyl 3,4,5-Tris(octyloxy)benzoate 之  $^1\text{H}$  NMR 鑑定 (400 MHz,



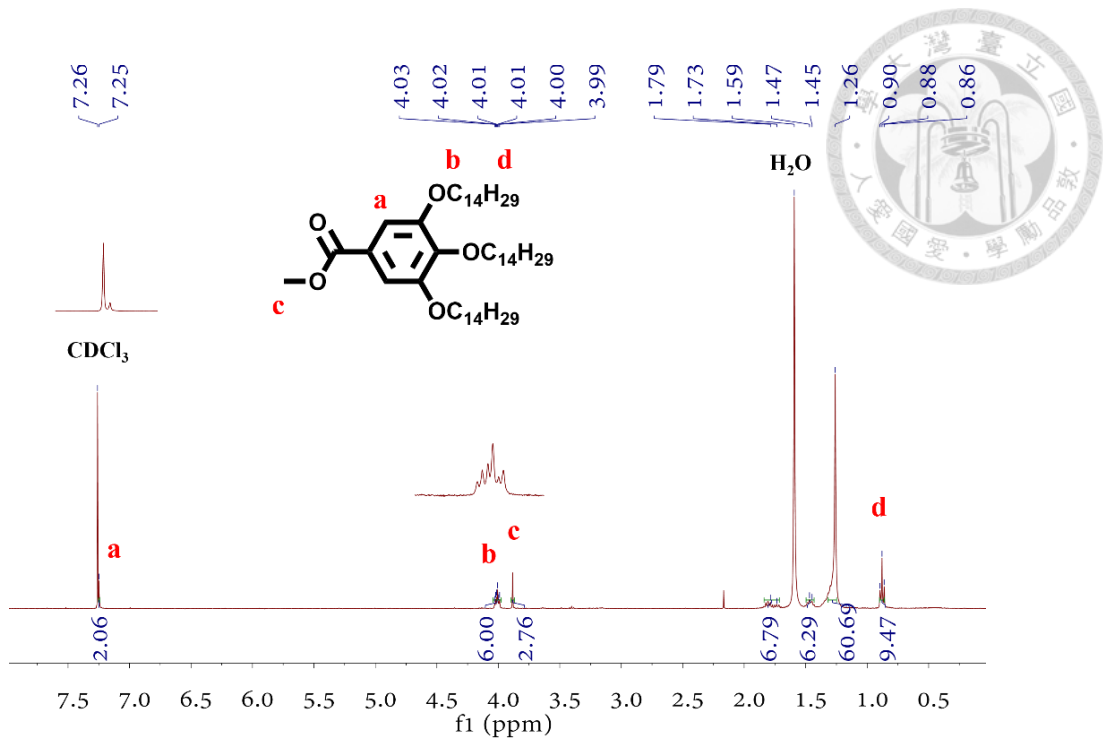
圖四十六、3,4,5-Tris(octyloxy)benzoic acid 之  $^1\text{H}$  NMR 鑑定 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



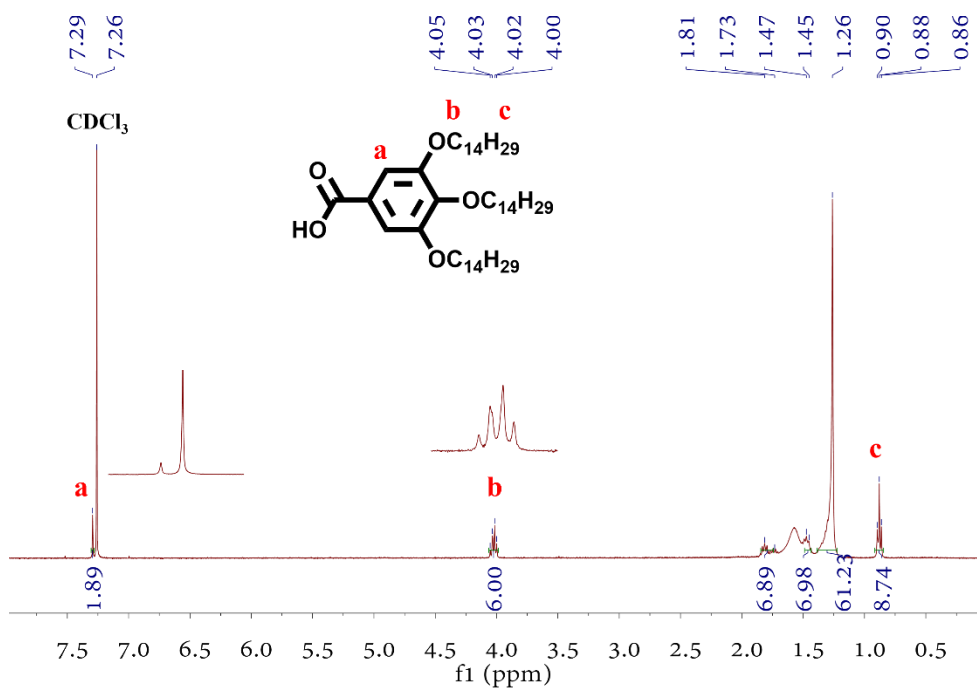
圖四十七、Methyl 3,4,5-Tris(decyloxy)benzoate 之 <sup>1</sup>H NMR 鑑定 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



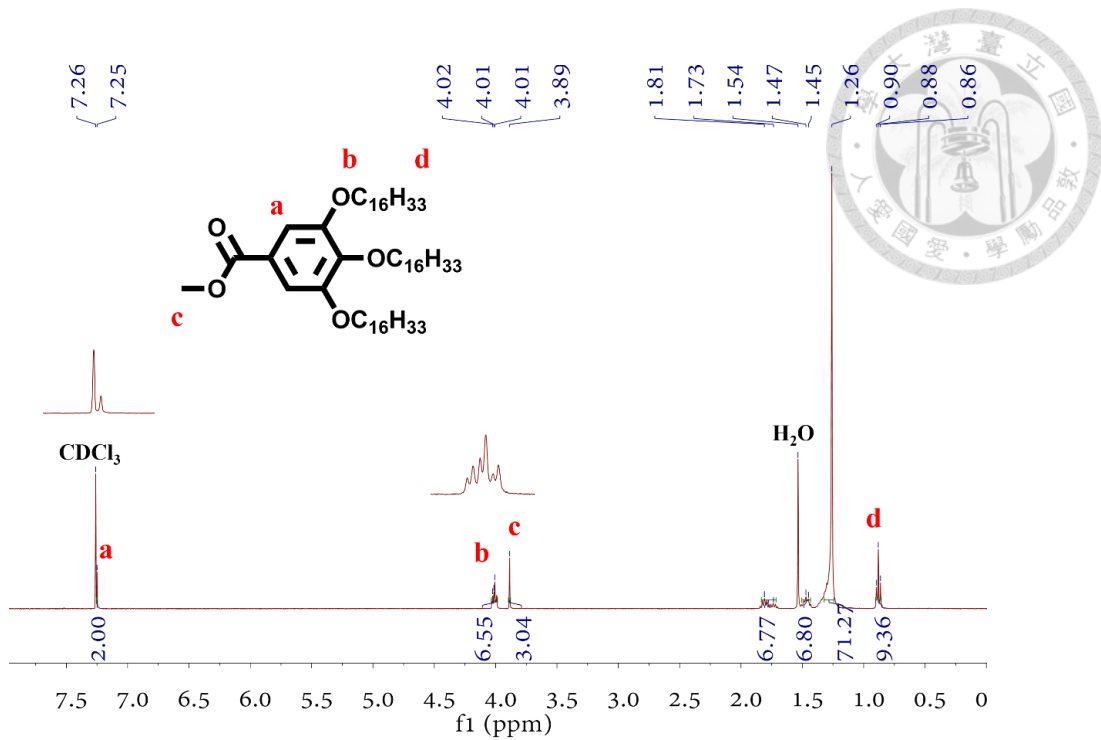
圖四十八、3,4,5-Tris(decyloxy)benzoic acid 之 <sup>1</sup>H NMR 鑑定 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



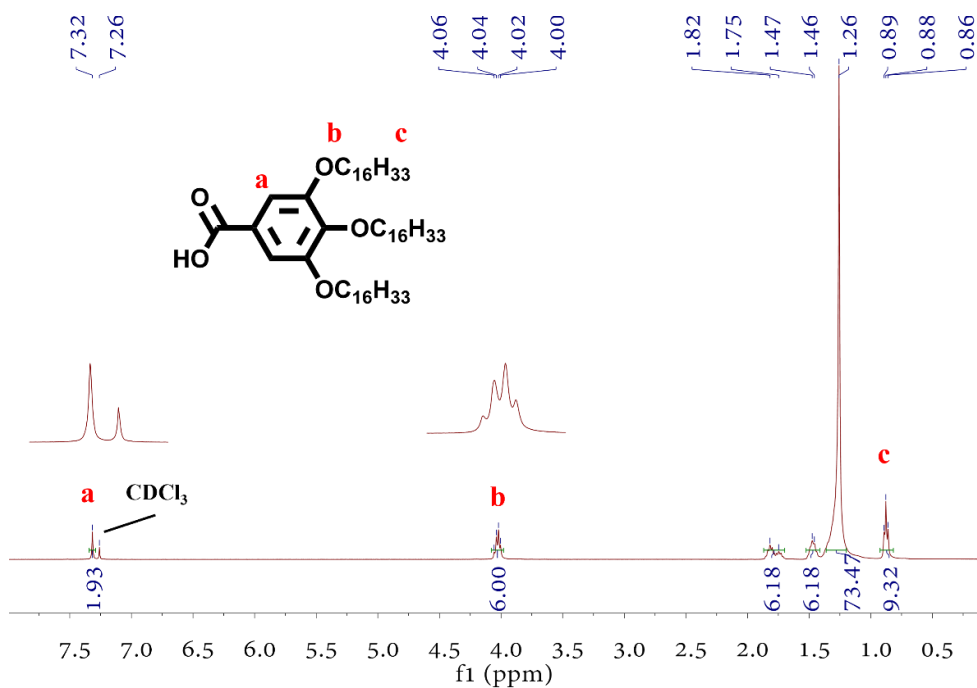
圖四十九、Methyl 3,4,5-Tris(tetradecyloxy)benzoate 之  $^1\text{H}$  NMR 鑑定 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



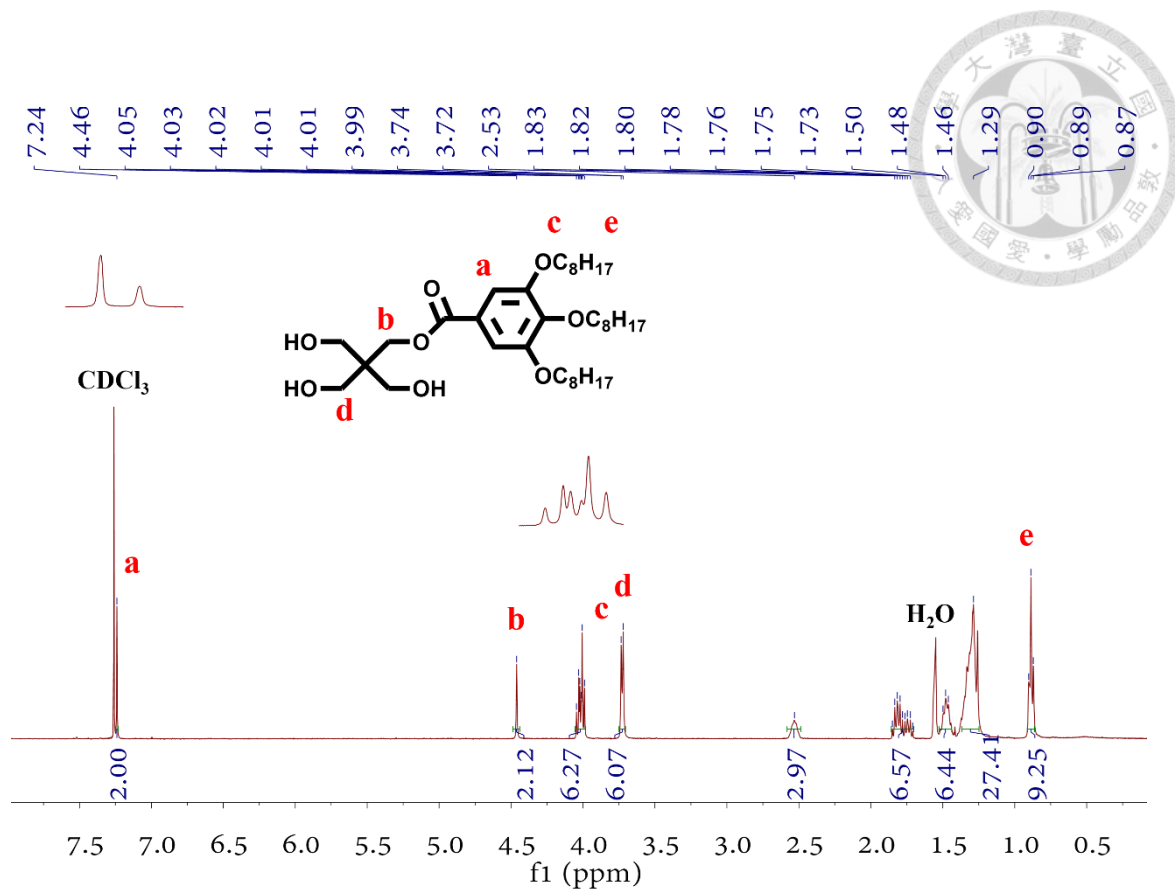
圖五十、3,4,5-Tris(tetradecyloxy)benzoic acid 之  $^1\text{H}$  NMR 鑑定 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



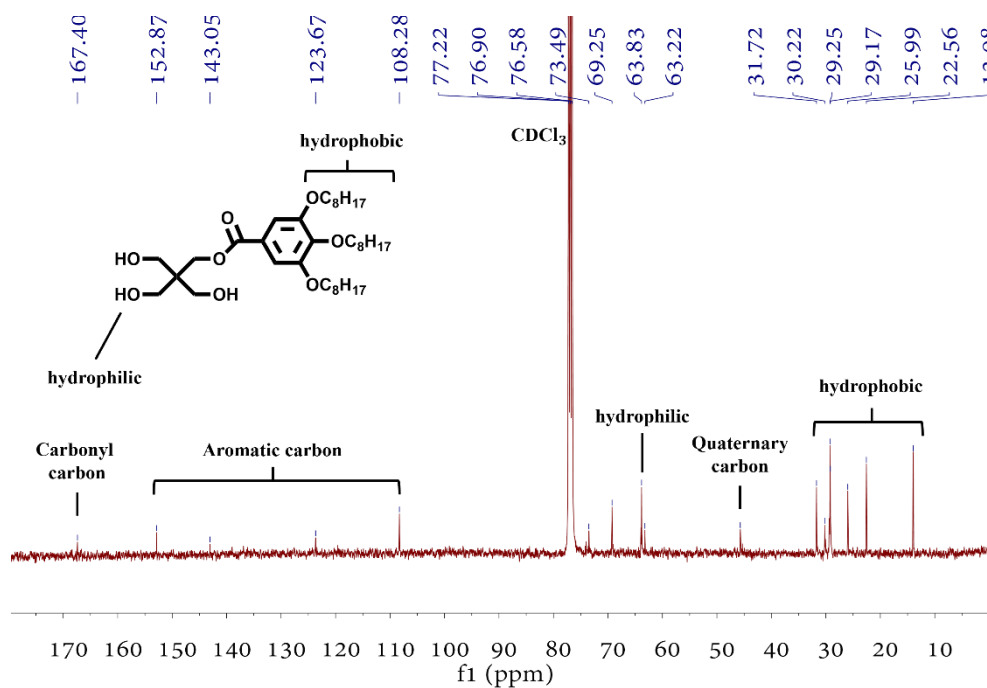
圖五十一、Methyl 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoate 之  $^1\text{H}$  NMR 鑑定 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



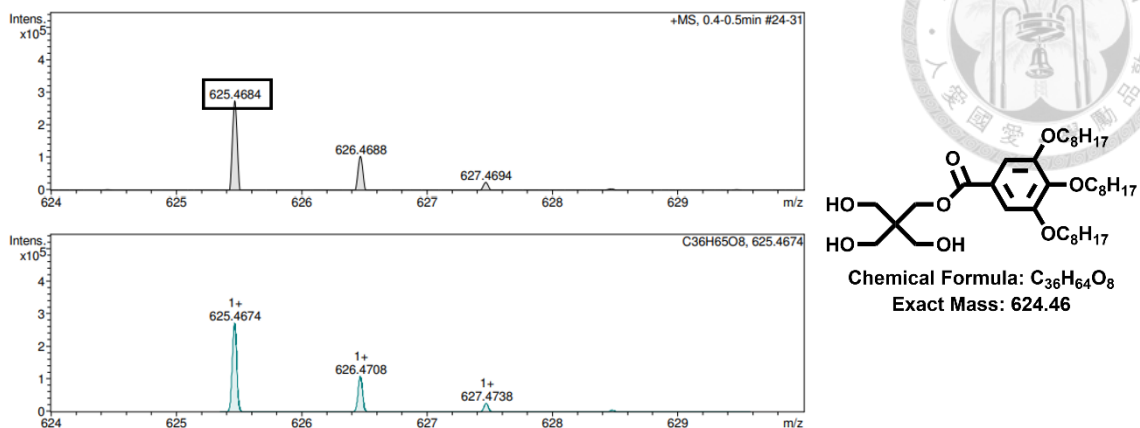
圖五十二、3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoic acid 之  $^1\text{H}$  NMR 鑑定 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



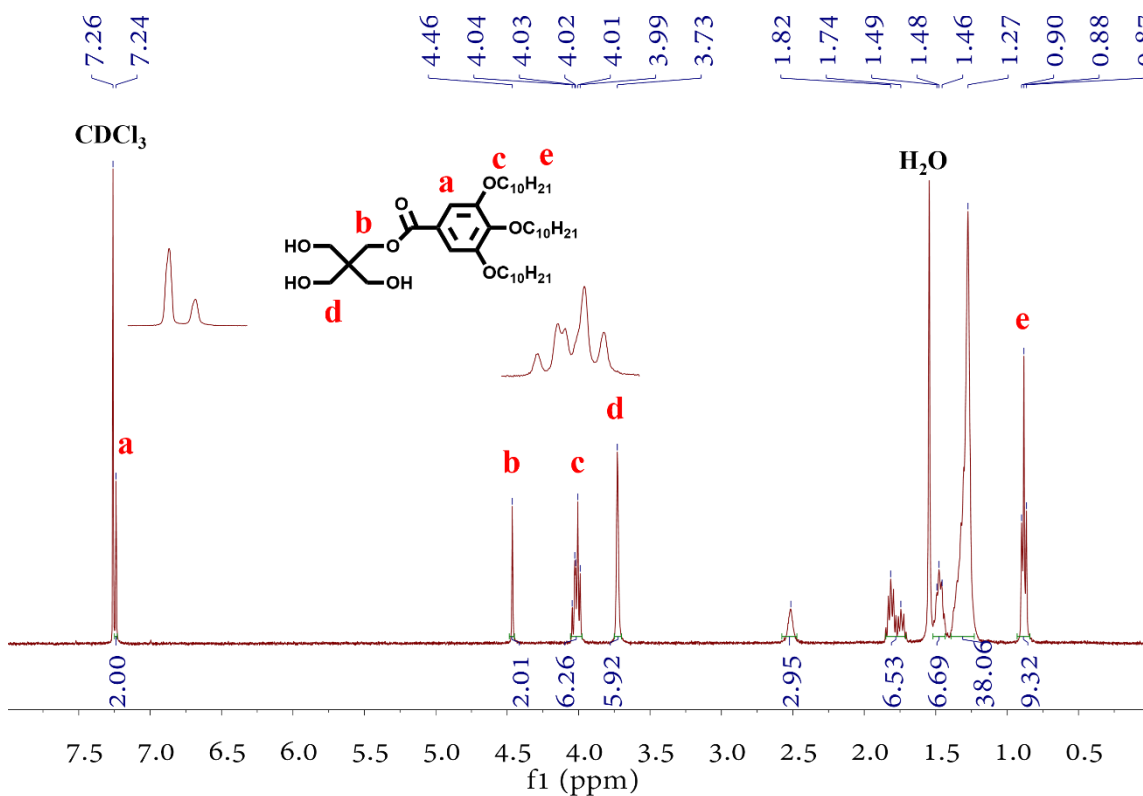
圖五十三、compound 1a 之  $^1\text{H}$  NMR 鑑定 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



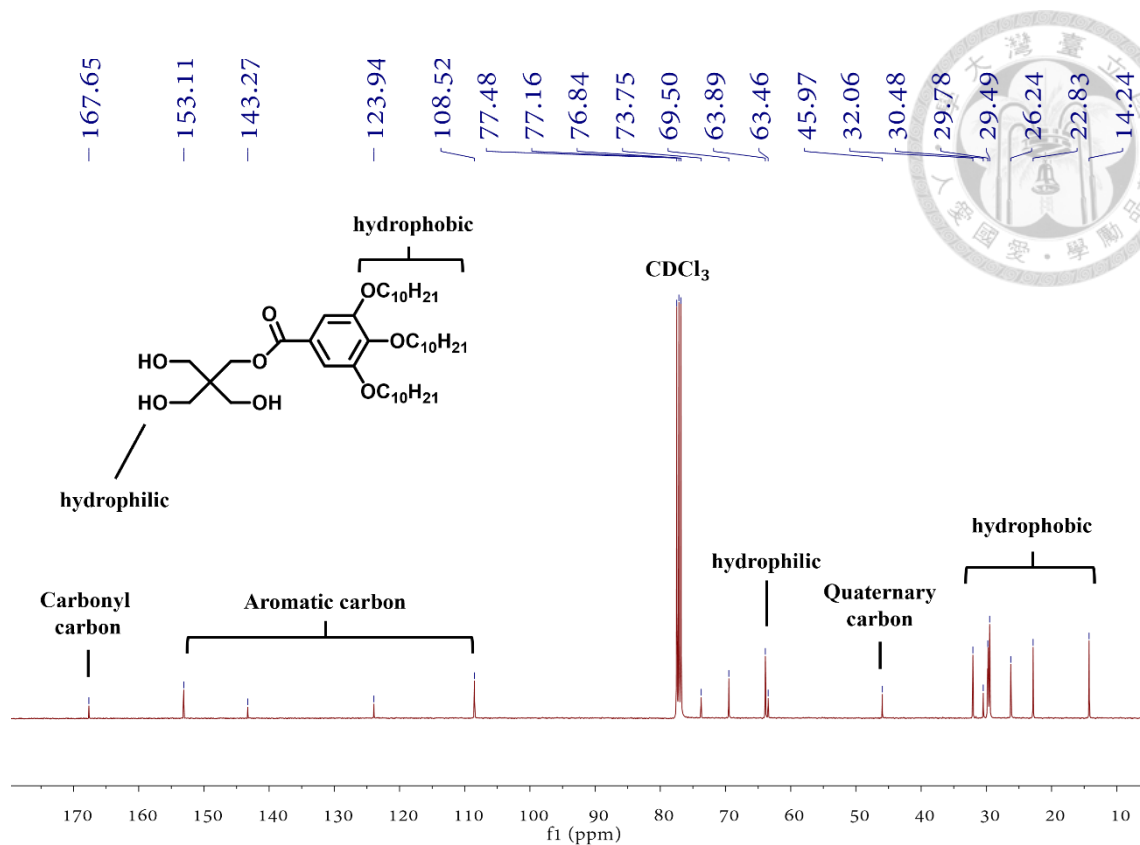
圖五十四、compound 1a 之  $^{13}\text{C}$  NMR 鑑定 (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



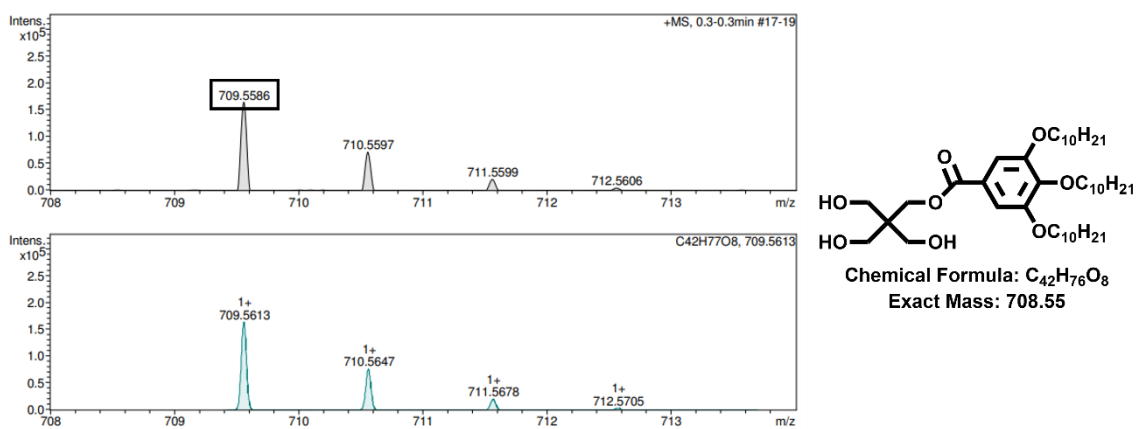
圖五十五、compound 1a ESI-MS 之 (a) 質譜放大圖及(b) 同位素分布的理論值圖  
(正離子模式)



圖五十六、compound 1b 之  $^1H$  NMR 鑑定 (400 MHz,  $CDCl_3$ )



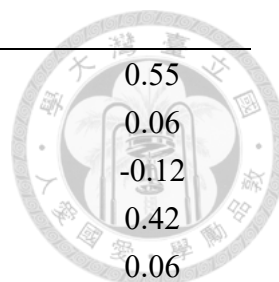
圖五十七、compound 1b 之  $^{13}\text{C}$  NMR 鑑定 (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



圖五十八、compound 1b ESI-MS 之 (a) 質譜放大圖及(b) 同位素分布的理論值圖 (正離子模式)

## 7.2 AD<sub>2</sub> 樣品分析

Miller indices (hkl)	$q_{\text{calc}}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$q_{\text{calc}}$ ratio	$q_{\text{obs}}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$q_{\text{obs}}$ ratio	$\Delta q/q_{\text{calc}}$ (%)
-------------------------	---	-------------------------	--	------------------------	--------------------------------



(310)	0.1456	1.00	0.1464	1.00	0.55
(221)	0.1570	1.08	0.1571	1.07	0.06
(301)	0.1636	1.12	0.1634	1.12	-0.12
(320)	0.1660	1.14	0.1667	1.14	0.42
(311)	0.1699	1.17	0.1700	1.16	0.06
<b>(002)</b>	<b>0.1752</b>	<b>1.20</b>	<b>0.1752</b>	<b>1.20</b>	<b>0</b>
(410)	0.1899	1.30	0.1896	1.30	-0.16
<b>(330)</b>	<b>0.1954</b>	<b>1.34</b>	<b>0.1954</b>	<b>1.33</b>	<b>0</b>
(202)	0.1979	1.36	0.1993	1.36	0.71
(212)	0.2032	1.39	0.2033	1.39	0.05
(411)	0.2091	1.44	0.2096	1.43	0.24
<b>(331)</b>	<b>0.2141</b>	<b>1.47</b>	<b>0.2137</b>	<b>1.46</b>	<b>-0.19</b>
(312)	0.2278	1.56	0.2290	1.56	0.53

表三、參考文獻  $q$  值比 ( $q_{lit}$  ratio) 及  $AD_2$  混合物實驗量測之  $q$  值 ( $q_{exp}$ ) 表<sup>22</sup>

### 7.3 晶帶方程式 (zonal equation)

晶帶方程式用於判定某晶面是否屬於某一晶帶 (zone)。一個晶帶由一組具有共同交線的晶面組成，其交線方向稱為晶帶軸，方向以  $[u v w]$  表示。若晶面  $(h k l)$  屬於該晶帶，則晶面法向量  $(h k l)$  必須與晶帶軸方向向量  $[u v w]$  垂直，因此兩者內積為零：

$$hu + kv + lw = 0 \quad \text{Eq. 8}$$

此式即為 zonal equation。若計算結果為 0，表示晶面屬於該晶帶；若不為 0，則表示該晶面不屬於此晶帶。這代表晶帶是一組法向量均垂直於同一方向向量的晶面集合。<sup>51</sup>

反之，若已知兩晶面  $(h_1 k_1 l_1)$  與  $(h_2 k_2 l_2)$ ，它們相交所形成的晶帶軸方向可由兩法向量外積得到：

$$[u v w] = (h_1 k_1 l_1) \times (h_2 k_2 l_2) \quad \text{Eq. 9}$$