

中華民國第 65 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高級中等學校組 化學科

佳作

050215

光致變色螢光席夫鹼之合成及特性研究

學校名稱： 新北市立樹林高級中學

作者： 高二 林韋伶 高一 鄭力瑋 高一 何宗諺	指導老師： 黃俊昇 陳佩琪
---	-----------------------------

關鍵詞： Salicylideneaniline、Van't Hoffplot、AIE
效應

摘要

合成亞胺化合物，抽充法容器除水除氧、分子篩乙醇除水及減壓蒸餾純化苯胺、克勞修斯方程估算蒸餾溫度。TLC 偵測純度、計算 Rf 值並比較各結構極性。UV 圖知 SA 於 pH=6 在 383nm 具吸收峰，酸化至 pH=4 則藍移至 326nm，時間掃描測試證明 SA 酸鹼型結構轉變為瞬間快反應，計算定溫下 K 值，Van 't Hoff 圖求 ΔH 、 ΔS ，由 ΔG 負值證明 SA 酸化為自發反應。各結構 λ_{\max} 次序知芳香環對位助色團共軛延伸及化學反應性優於間位。聚集態時 SA 及 SB2 因抑制分子內旋轉螢光增強為 AIE 效應，SB1 因 π - π 堆積為 ACQ 效應，各因素競合作用勝出者決定螢光強度，以 X ray 解晶結構確認內氫鍵的存在，導致 SB1 與 SB2 螢光發色相反的結果；合成錯合物 Ca-L1 及 Zn-L1，不同 pH 下顯色具明顯差異並探討原因，以開發自製螢光 pH 試紙。

壹、前言

一、研究動機

我們在 Youtube 影片看到以亞胺官能基連結雙芳香環結構的席夫鹼晶體，當受到紫外光照射時顏色瞬間發生變化，令人驚嘆。出於好奇便開始搜尋文獻，並選定 Salicylideneaniline (SA)作為研究對象，進一步探討其衍生物的化學特性。期刊搜尋後發現 SA 衍生物具潛在藥理活性和化學多樣性。亞胺在自然界中廣泛存在，如磷酸吡哆醛酵素(PLP enzymes)催化的多種反應涉及醛亞胺中間體，環狀亞胺也是許多亞胺還原酶的受質。此外， $C=N$ 鍵的還原是一種重要生理反應，參與多種生物合成途徑，進而促成葉酸(folate)、抗生素等代謝產物的生成。席夫鹼(Schiff base)因其結構多樣性，可透過引入特定官能基團來優化其光學性質如螢光性質，而光致變色與溫致變色現象均源於材料在外部刺激下分子或電子結構的可逆變化，使其能夠快速響應環境變化，在作為液晶分子或感測元件中具重要應用價值。

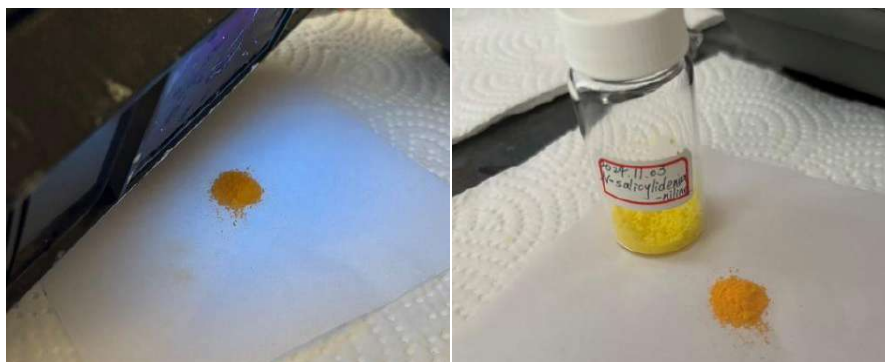


圖1. Salicylideneaniline晶體照射短波(254nm)紫外光前後的光致變色現象
(本照片為作者/指導老師拍攝。)

二、研究目的

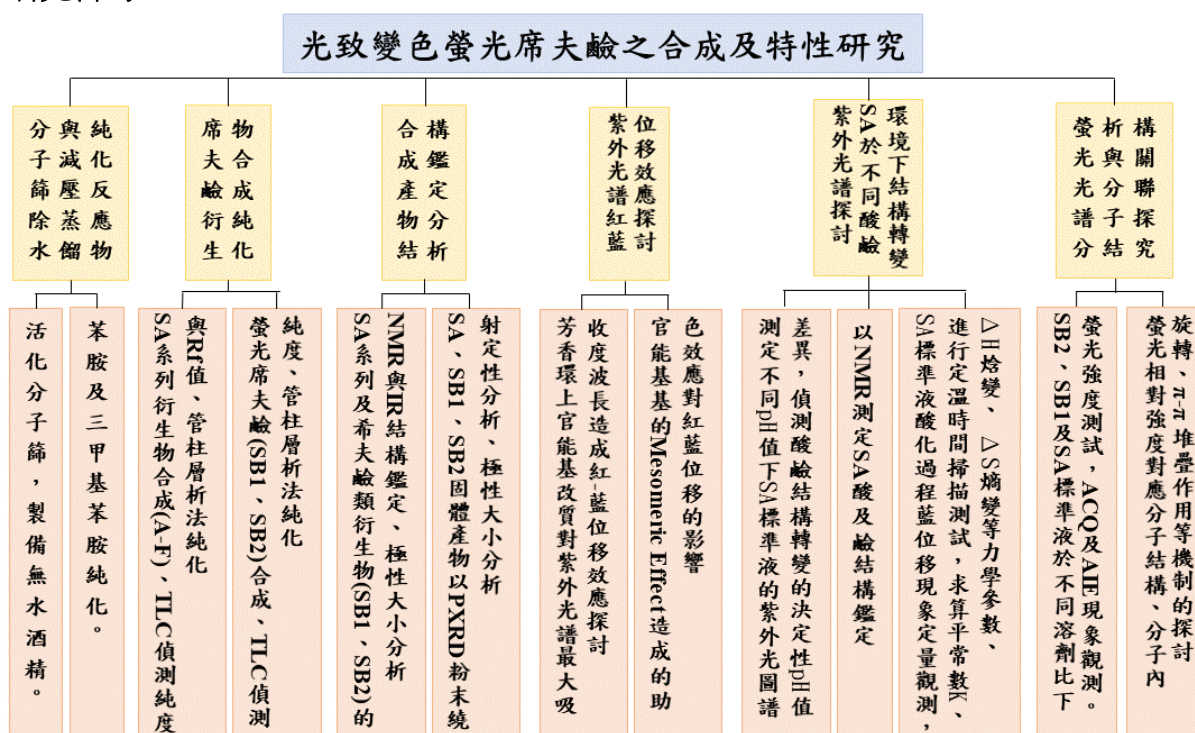
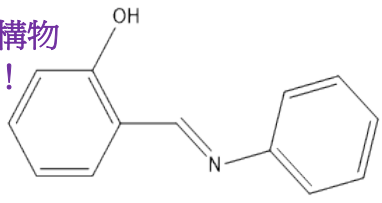
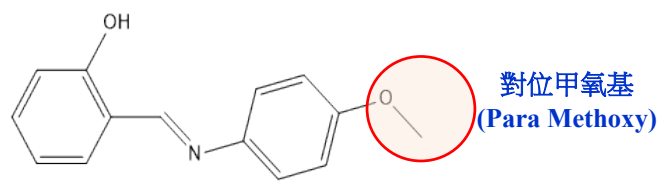


圖2. 研究架構流程圖 (本照片為作者/指導老師使用Powerpoint繪製。)

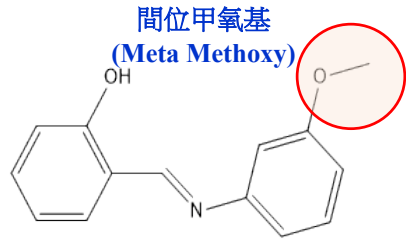
結構 B 與 C 互為位置異構物，結構 E 與 F 亦如是！



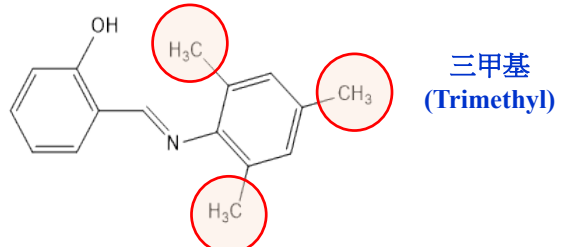
A. Salicylideneaniline



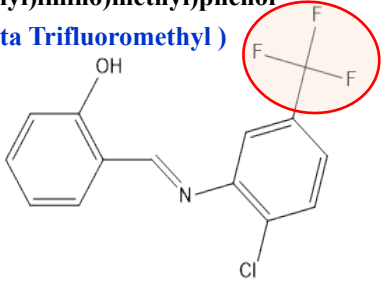
B. (E)-2-(((4-methoxyphenyl)imino)methyl)phenol



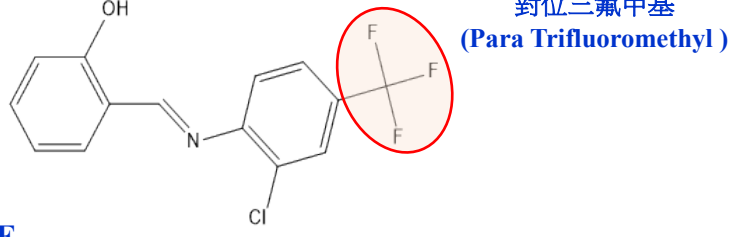
C. (E)-2-(((3-methoxyphenyl)imino)methyl)phenol
間位三氟甲基 (Meta Trifluoromethyl)



D. (E)-2-((mesitylimino)methyl)phenol

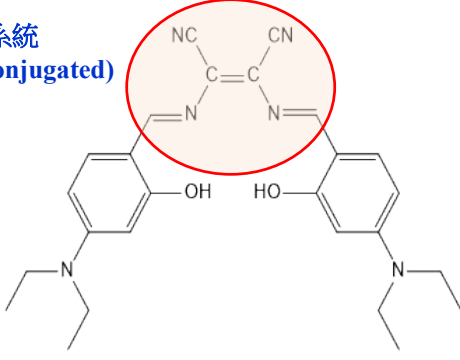


E. (E)-2-(((2-chloro-5-(trifluoromethyl)phenyl)imino)methyl)phenol F. (E)-2-(((2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenyl)imino)methyl)phenol



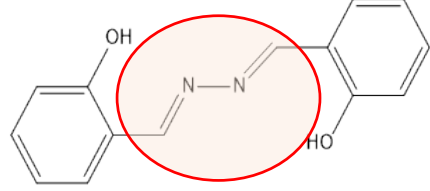
F.

亞胺共軛系統
(Imine-Linked π -Conjugated)
cis



G. SB1

亞胺共軛系統
(Imine-Linked π -Conjugated)
trans



H. SB2

((E)-4-amino-3-((3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzylidene)amino) ((E)-2-((4-nitrobenzylidene)amino)aniline).

圖3. 合成亞胺(imine)官能基為主結構的系列衍生物並探究分子結構與吸收光譜的特性研究
(本照片為作者/指導老師使用chemoffice繪製。)

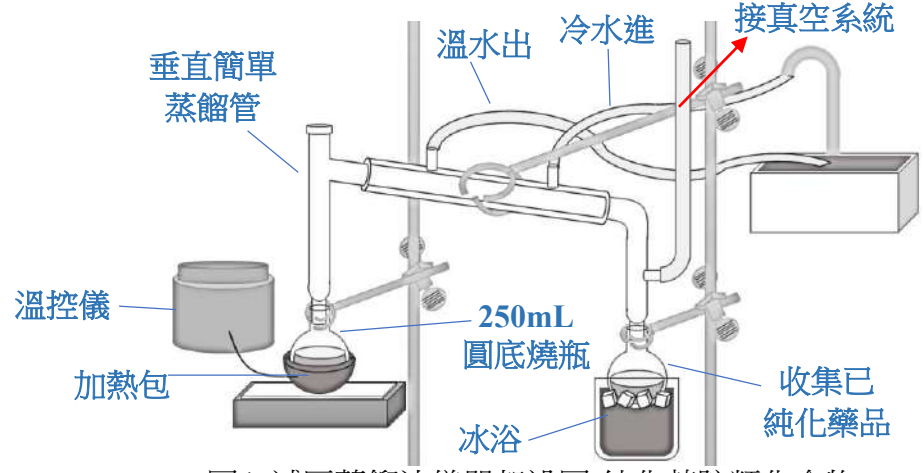


圖4. 減壓蒸餾法儀器架設圖-純化苯胺類化合物
(本照片為作者/指導老師使用Powerpoint繪製。)

三、文獻回顧

(一)亞胺官能基(imine)

醛類和酮類與胺類反應生成亞胺，亞胺是一種含有碳-氮雙鍵的化合物，由羰基化合物與一級胺反應生成的亞胺通常被稱為席夫鹼(Schiff base)，通式如下圖所示，當 R_3 為烷基或芳香取代基則稱之為席夫鹼，為紀念化學家雨果·席夫(Hugo Schiff)，其在醛類研究方面作出了重要貢獻，並開發出檢驗醛類的方法-席夫試驗(Schiff test)，常用於日常生活中假酒中甲醇含量的檢驗試劑。亞胺結構中其碳-氮雙鍵的混成軌域與碳-氧雙鍵極為類似，亞胺中的氮原子為 sp^2 混成，一個 sp^2 混成軌域和亞胺的碳生 σ 鍵結，另一個 sp^2 混成軌域和取代基 R 生 σ 鍵，而第三個 sp^2 混成軌域則容納一對孤電子對。

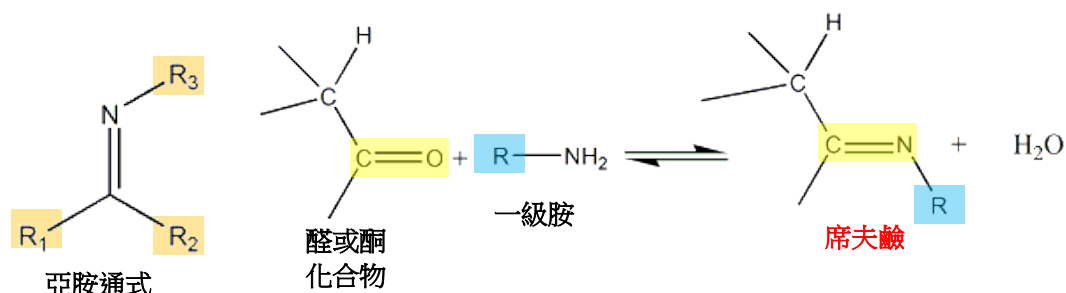


圖5. 醛或酮與含氮親核基生成亞胺類(本圖為作者/指導老師使用 chemoffice、word 作圖)

(二)光及熱致變色 (photochromism and thermochromism)

光及熱致變色為物質因溫變或光照而產生可逆顏色變化的現象，光與溫度為變色現象的主要因素，二者導致的螢光反應被稱為光致及熱致變色(photo- or thermochromism)。光及熱致變色的研究始於1970年代，其發光機理和所使用的材料緊密相關。二者變色系統主要有四類：有機化合物、無機系統、高分子聚合物以及溶膠-凝膠(sol-gels)。因聚集誘導發光(AIEgen)的熱致變色螢光材料通常包括有機化合物、芳基取代的鄰-碳硼烷(o-carborane)/二元硼烷(binary boranes)以及金屬錯合物，有機熱致變色AIE系統常表現出明顯色變，晶體結構的變化、分子構型改變以及分子排列的改變為最常見變色機理。芳基取代鄰碳硼烷/二元硼烷中，分子堆積方式的改變為主要的機理。熱致變色金屬錯合物常源於晶相的變化、配基幾何構型改變或加熱 前後異分子結構間的平衡。



圖6. 電池測電條為熱致變色液晶分子，壓住兩端電流通過電阻薄片生熱效應(本圖為作者拍攝)

(三)文獻回顧

Fujiwara 於 2004 *The Journal of Physical Chemistry B*. Solid-state thermochromism studied by variable-temperature diffuse reflectance spectroscopy. A new perspective on the chromism of salicylideneanilines 一文指出過去的研究普遍認為 Salicylideneaniline (SA) 的不同結構修飾形式只能擇一表現出光致或熱致變色現象，二者具互斥性。但 Fujiwara 研究顯示這種互斥性並不存在，並證明無論是否具備光變色特性，SA 在固態中普遍具有熱變色特性。以變溫漫反射光譜(DRS)研究 SA 在固態中的熱及光致變色特性，研究發現 SA 的烯醇(enol)形並非過去認為的淡黃色，而是無色的，而淡黃色來自與烯醇形式平衡共存的微量順式酮(cis-keto)形，在熱致變色研究上測量了 298 K 至 80 K 範圍內的可變溫度漫反射光譜，發現隨著溫度下降，樣品顏色變淡，顯示熱致變色現象。透過 Kubelka-Munk 光譜轉換分析，發現順式酮的吸收峰隨溫度下降而減弱，進一步證實其在固態中的平衡機制。而在光致變色上透過光照激發(436 nm)，觀測到順式酮(cis-keto)形成反式酮(trans-keto)的光誘導轉換現象，此種光轉換是可逆的，當暴露於可見光(>560 nm)或放置在黑暗中，顏色會逐漸恢復。

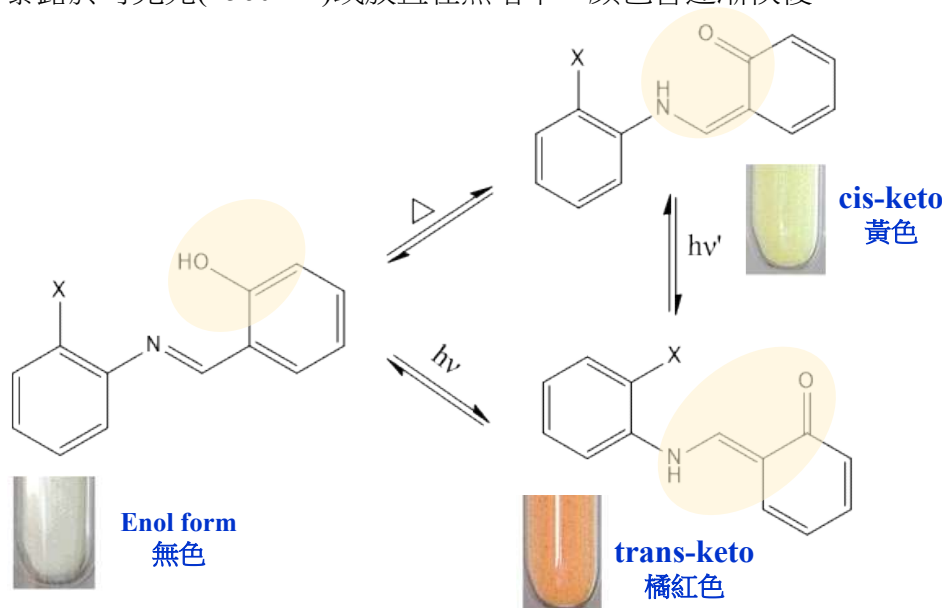


圖7. Fujiwara 光及熱致變色機制
(本圖為作者/指導老師使用 chemoffice、word 製圖)

(四)螢光現象及螢光光譜

發光為常見現象，物質與外界能量交換的過程中。當物質中基態分子的電子吸收能量後，其電子會被激發到激發態，隨後通過不同的途徑躍遷回到基態，其中光輻射躍遷為透過光子發射釋放能量，產生發光現象(如螢光、磷光)，其波長比入射光的波長來的長。而螢光(Fluorescence)是指激發與發射間的時間間隔小於 10^{-8} 秒的光發射現象，長於 10^{-8} 秒稱之磷光(Phosphorescence)。

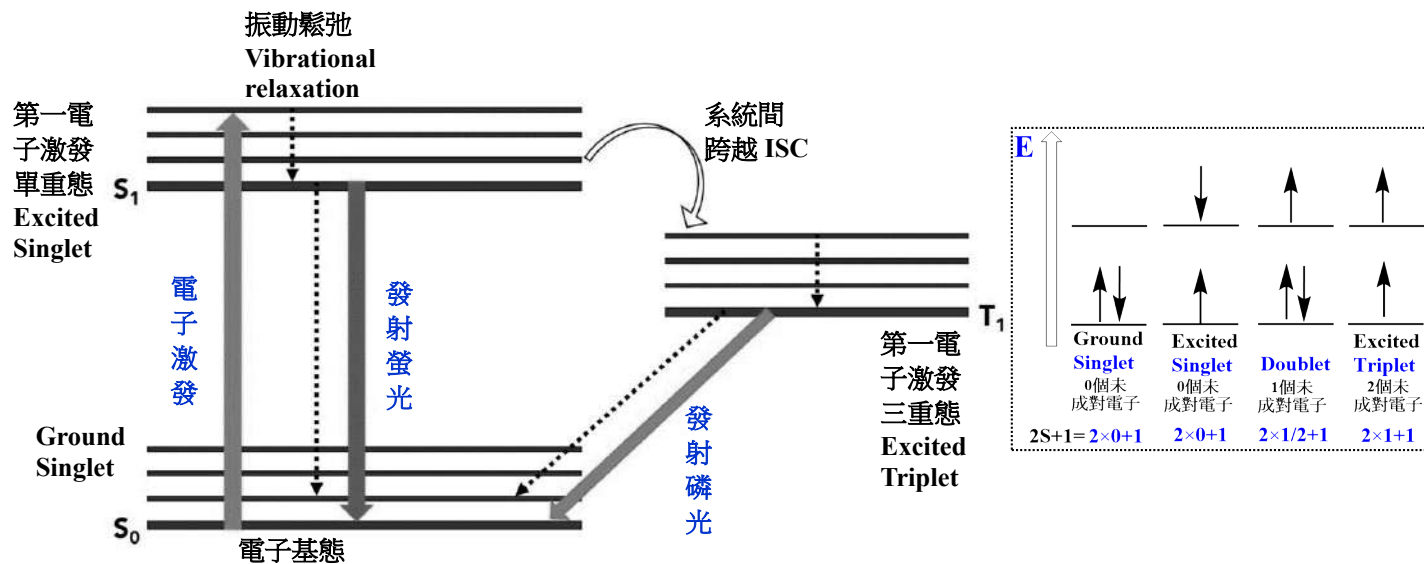


圖8. Jablonski diagram 闡述螢光現象中分子電子態轉變的機制

(圖為作者/指導老師使用 ppt、word 及 chemoffice 製圖)

Atkin於2006 *Atkins' physical chemistry*一書指出分子吸收能量後電子從較低能階躍遷至較高能階，形成電子激發態分子，其激發態的多重態(multiplicity)以 $2s+1$ 表示， s 為電子的自旋角動量量子數和，數值為 0 或 1。分子軌域裡兩個電子位於同軌域且具有相反的自旋方向，稱之自旋配對的(spin paired)。當分子內所有電子皆自旋配對($S=0$)，為單重態(Singlet)，分子軌域標記為 S 。若電子躍遷時自旋方向不變，則形成激發單重態(S_1, S_2, \dots)。若電子躍遷時自旋方向改變，造成若兩個電子位於不同軌域，且自旋狀態相同時稱為三重態(triplet state)。此時激發態分子軌域內電子自旋不配對($s = 1$)，則形成激發三重態(T_1, T_2, \dots)，由於電子成對可降低庫倫斥力，三重態的能量相比單重態更低。而激發態分子不穩定，經由輻射躍遷機制(Radiative Transition)回到基態，**螢光(Fluorescence)**多為 $S_1 \rightarrow S_0$ 躍遷，且發光時間： 10^{-9} - 10^{-7} 秒，由上述機制圖知螢光能量低於激發能量，故螢光波長大於激發光波長。而**磷光(Phosphorescence)**則為 $T_1 \rightarrow S_0$ 躍遷，因涉及系統間跨越(Intersystem Crossing, ISC)，發光時間較長約 10^{-4} - 10 s，且磷光能量低於螢光，波長更長。

(五)螢光ACQ、AIE機制

傳統螢光材料多數只能在溶液狀態發光，有機發光材料在稀溶液中具有較強的發光性。在高濃度或固態下，發光強度常會減弱甚至熄滅，這種現象稱為「濃度猝滅(concentration quenching)」。主因為分子之間聚集體的形成，稱之為「聚集引起猝滅(aggregation-caused quenching, ACQ)」。ACQ 現象通常在具有 π -共軛平面結構(π -conjugated plane molecules)的分子中較為明顯。當分子間發生 π - π 堆疊作用(π - π stacking interactions)時，會促進激基締合物(excimers, excited dimer)的形成，而激基締合物的生成則會導致發光猝滅，從而降低或消除材料的發光能力。AIE(聚集誘導發光Aggregation-Induced Emission)為一種 ACQ(聚集誘導猝滅)完全相反的現象。如Tang於2001 *Chemical communications*

Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole.一文指出 1-Methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole分子在稀乙醇溶液中幾乎不發光，但在高濃度溶液或固態薄膜中卻具有強烈的螢光。

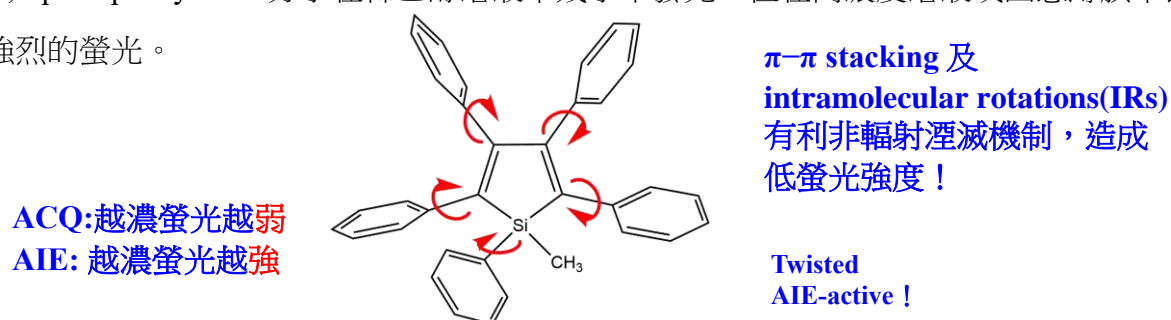


圖9. Pentaphenylsilole 分子結構具螺旋槳狀的構形異構
(圖為作者/指導老師使用 chemoffice 製圖)

在稀溶液中，silole分子上的五個苯環會進行**動態分子內旋轉(Irs)**，此旋轉提供了一種非輻射湮滅機制，使其激發態能量迅速耗散，導致無發光現象。然而在聚集狀態時分子緊密堆疊，分子內旋轉受到限制，從而抑制了非輻射湮滅。由於螺旋槳狀結構(propeller shape)的影響，silole分子無法以苯環面對面形成 π - π 堆疊(π - π stacking interactions)。這種對分子內旋轉(Irs)與 π - π 相互作用的雙重限制，有助於抑制非輻射湮滅機制，並有助輻射躍遷機制，使分子在聚集狀態下變得高效發光，這一過程被稱為「聚集誘導發光(AIE)」。

貳、研究設備及器材

表一、實驗藥品、器材及設備

藥品:	乙醇(C_2H_5OH)、氫氧化鈉(NH_4OH)、37%鹽酸(HCl)、丙酮(Acetone)、分子篩(Molecular sieve 3A)、柳醛(Salicylaldehyde)、苯胺(Aniline)、三甲苯胺(2,4,6-Trimethylaniline)、2-氯-4-三氟甲基苯胺(2-Chloro-4-trifluoromethylaniline)、2-氯-5-三氟甲基苯胺(2-Chloro-5-(trifluoromethyl)aniline)、鄰-甲氧苯胺(O-Anisidine)、對-甲氧苯胺(P-Anisidine)、4-(二乙氨基)水楊醛(4-(Diethylamino)salicylaldehyde)、二胺順丁烯二腈(diaminomaleonitrile, DAMN)、聯氨(hydrazin)、NMR 重氯仿($CDCl_3$)
耗材及器皿:	10mL量筒、1mL及5mL針筒(TERUMO)、250mL圓底燒瓶、三頸瓶、10mL玻璃定量瓶、20mL樣本瓶、25mL燒杯、H511型無粉乳膠手套、6*6cm秤量紙、15cm雙頭不鏽鋼藥匙、MN 酸鹼試紙、30mmPTFE直棒型攪拌子、100mL舒倫克瓶(Schlenk flask)、UVP紫外線燈(UVGL-25)、三叉管、封口蠟膜(M PARAFILM)、拭鏡紙、垂直簡單蒸餾管GL14(東光)、100mL血清瓶(KIMBLE)、50mL茶色血清瓶(PYREX GL45)、球形冷凝管GL14、SWR 25mL等壓刻度分液漏斗、高真空TF抽氣頭。

儀器及軟體：	落地型通風櫥(瑞光儀器)、雙層高真空系統(建成玻璃)、液態氮杜瓦瓶(POPE 1L) 油迴轉真空幫浦ULVAC-GLD-N202、四位數電子天平(Precisa XS225A)、電磁加熱 攪拌器(CORNING PC-4200)、超音波震盪機、減壓濃縮儀(DLAB RE100-S)、烘箱 (YIH-DER DK-500)、紫外-可見光譜儀(Agilent Cary8454 UV-VIS,190-1100 nm)、固 液兩相傳立葉轉換紅外光譜儀(Bruker)、X-射線繞射分析儀PXRD(BRUKER-AXS D8)、液態超導核磁共振儀(Bruker AVANCE-500)、螢光光譜儀(PerkinElmer LS 55)、100mL軟殼式加熱包(NEW LAB)、溫度控制器PID式(NEW LAB HT-720)。 軟體:Chemoffice2019、powerpoint2016、word2016、MestReNova9.0、OriginPro 2021b SR1、Aldrich Library FT-NMR Spectra、Image J。
--------	--



圖10. 實驗儀器及器材 (本圖為作者/指導老師拍攝)

參、研究過程及方法

一、前置實驗

(一)抽充法除水除氧

- 1.取1000mL 三頸瓶置於烘箱乾燥，設定150°C 烘乾5小時。
- 2.真空幫浦開啟前，先關閉玻璃 TRAP 的玻璃活栓洩氣閥及真空氮氣前後玻璃管的活栓。
- 3.幫浦產生靜音後，將 TRAP 的大玻璃活栓打開，開始抽除真空系統玻璃內空氣。
- 4.真空系統抽氣10min 後，才可在盛裝溶劑捕捉瓶(Trap)的杜瓦瓶到入液態氮。
- 5.充氮氣:取烘箱內1000mL 乾燥後的三頸瓶，置入75g 活化且靜置降溫的3Å 分子篩，頸口封血清塞，氮氣系統塑膠軟管接針頭插入血清塞，正壓緩慢通入氮氣保持無氧環境。
- 6.抽真空:轉動真空氮氣前後玻璃管的活栓，關閉氮氣連通真空系統，真空系統塑膠軟管針頭插入三頸血清塞，抽真空除水氣30秒，重複步驟至少3次。

(二)無水酒精(Absolute Alcohol)製備

1. 依 Williams, D 於2010 Drying of organic solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants. *The Journal of organic chemistry* 製程乙醇除水。
2. 活化分子篩:將 3Å 分子篩放入烘箱中，以烘箱 250°C 加熱 16 小時，確保分子篩完全去除吸附的水分，烘烤後取出並存放於乾燥樣本瓶內，靜置降溫。
3. 分子篩/乙醇劑量比:10% m/v(即 10 g 分子篩對應 100 mL 乙醇)，取用99% 無水乙醇(Honeywell) 750mL，以針筒注入含有分子篩的1000mL 單頸瓶內，務必注意分子篩需靜置降溫後才可將乙醇注入。
4. 靜置除水: 適度搖晃以提高除水效率，靜置 72 小時使分子篩充分吸附水分，72 小時後即可用針筒抽出無水乙醇使用。

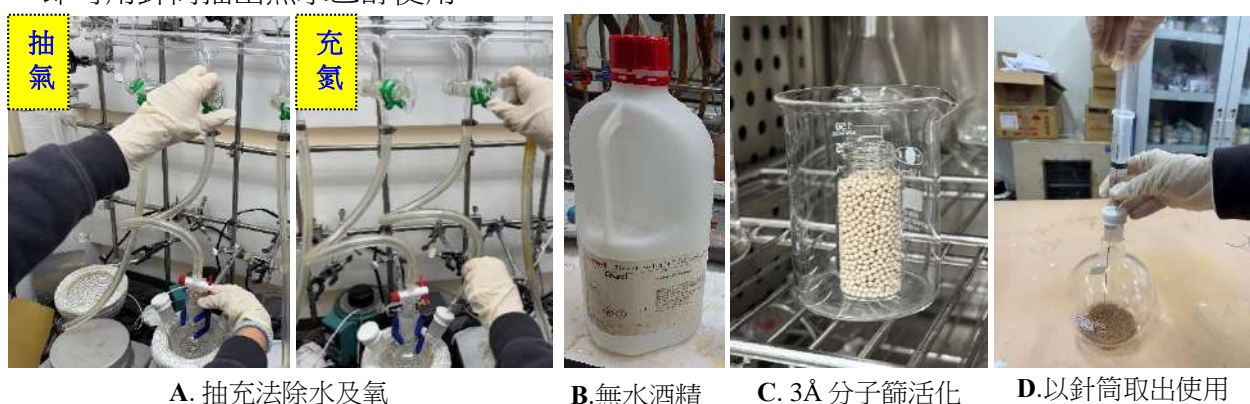
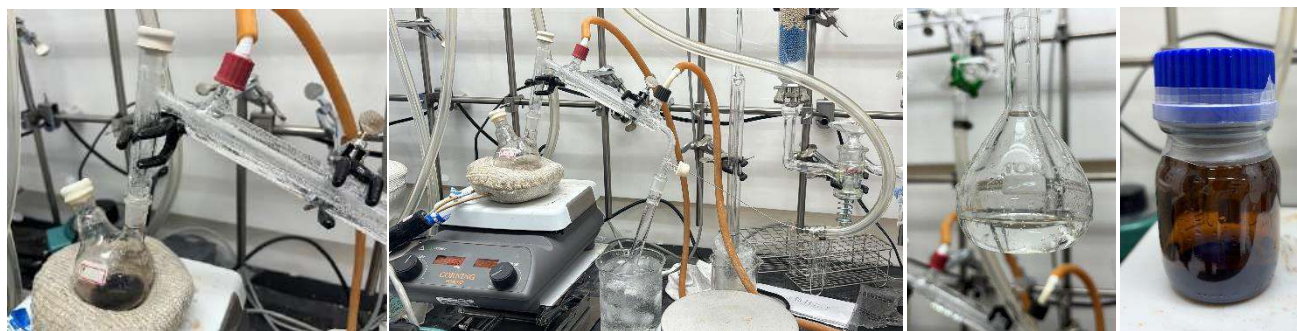


圖11. 無水酒精製備流程 (本圖為作者/指導老師拍攝)

(三)苯胺及三甲基苯胺的純化

1. 依 Vogel, I.於1974 *Practical organic chemistry*.一書 distillation under diminished pressure(vacuum distillation)減壓蒸餾法純化苯胺及三甲基苯胺。
2. 取25 mL 苯胺置於50 mL 雙頸瓶中，加入攪拌子設定刻度3轉速為100rpm，均勻攪拌。
3. 組裝各部件玻璃前，於玻璃磨砂接頭塗適量凡士林，以確保抽真空時密封性。
4. 雙頸瓶左頸口以血清塞封口，右頸口接三叉管以銜接 GL14垂直簡單蒸餾管，三叉管上方以血清塞封口，GL14管具冷凝管及連接管效用，通入冷凝水並於右側口接收集瓶。
5. 抽真空: GL14管右側有一開口，以微型血清塞封口並插入真空系統針頭，開啟真空幫浦抽真空，待壓力計壓力降至20mmHg 過程可見瓶內出現氣泡，為溶解氣體與水分逸出。(GL14管右側開口為平衡蒸餾系統壓力用，不可端封住成為封閉系統。)
6. 減壓蒸餾:氣泡減少後，設定加熱包溫度80-90°C，由 Clausius-Clapeyron 方程預測低壓下苯胺沸點進而設定控溫範圍，並依情況調整溫度以保持蒸餾速率1-2 滴/秒。
7. 收集瓶冰浴降溫以增加收集效率，將蒸餾純化的苯胺移入茶色血清瓶，並冷藏儲存。
8. 純化全程過程需在通風良好的抽氣櫃環境下操作。



A. 加入待蒸餾液，架玻璃套件
純化前為咖啡
暗色黏稠液體

B. 抽真空、加熱蒸餾
圖12. 三甲基苯胺減壓蒸餾純化過程
(本圖為作者/指導老師拍攝)

C. 深色瓶冷藏保存
純化後為澄
清無色液體！

二、各 SA 衍生物合成

(一)各化合物合成前皆依前置實驗(一)抽充法將反應容器除水除氧。

(二)合成 Salicylideneaniline (圖3結構 A)

- 1.反應物與溶劑: 柳醛(Salicylaldehyde)、苯胺(Aniline)、無水乙醇(Absolute Alcohol)。
- 2.溶解反應物: 天平精秤柳醛1.273克、苯胺0.948克(莫耳比1:1)，分別置於50mL 燒杯中並各別加入5mL 無水乙醇，搖晃均勻混合後，將苯胺乙醇液移至三頸瓶並加攪拌子。
- 3.溶解預熱苯胺溶液: 加熱包連結溫度控制儀，將苯胺乙醇液預熱至55°C。
- 4.滴加柳醛溶液: 將柳醛乙醇液以滴管緩慢加入預熱後的苯胺溶液中。(全程維持60°C)
- 5.加熱反應: 在60°C 攪拌子轉速100rpm 下持續反應20min，可見溶液呈現黃褐色。
- 6.結晶析出: 將溶液靜置於室溫下冷卻20min，待黃色 Salicylideneaniline 結晶析出。
- 7.抽氣過濾: 以布氏漏斗架設抽氣過濾裝置收集 SA 結晶，過程中用少量冰乙醇洗滌。
- 8.光致變色測試: 以 254 nm 紫外光照射 SA 結晶，結晶由淡黃轉橘色，再以可見光照射則橘色恢復淡黃色，精秤產物重並求算產率。
- 9.產物檢測: TLC、IR、NMR 定性分析(極性產物結構)，UV、PL 定量及後續變因分析。



A. 溶液呈現黃褐色

B. 抽氣過濾
抽濾後為亮黃色晶體

C. 短波254nmUV
照射後呈橘紅色

D. 再照可見光
回復為黃色晶體

圖13. Salicylideneaniline(SA)合成步驟及光致變色測試 (本圖為作者/指導老師拍攝)

(三)螢光席夫鹼類衍生物合成 SB1合成 (圖3結構 G)

- 1.反應物:4-(二乙氨基)水楊醛、二胺順丁烯二腈(diaminomaleonitrile, DAMN)。
- 2.架設迴流裝置:三叉夾固定250 mL 三頸瓶，置於加熱包中並連接溫控儀，加入攪拌子，抽充法除水除氧至少6次，三頸瓶上方磨砂口安裝球型冷凝管，冷水從冷凝管下端入口進入上端出口流出至水槽，三頸瓶左頸口接等壓刻度分液漏斗，右頸口血清塞封口。
- 3.化學計量:天平精秤4-(二乙氨基)水楊醛0.410g、二胺順丁烯二腈0.101g (莫耳比 > 2:1)。
- 4.溶解反應物:取 4-(二乙氨基)水楊醛0.41 g 加入三頸瓶，注入 100 mL 無水乙醇，攪拌至完全溶解此時溶液呈淡黃色，將0.11 g 二胺順丁烯二腈置於燒杯並加入25 mL 無水乙醇，超音波震盪5min 水浴溫度設定60°C，待完全溶解後加入左側等壓刻度分液漏斗。
- 5.加催化劑:以1 mL 針筒從三頸瓶右頸口血清塞注入0.05mL98%濃硫酸。
- 6.迴流反應進行: 三頸瓶右頸口插入氮氣針並連接氮氣系統，氮氣流速調整每2秒冒1氣泡，設定攪拌子轉速100rpm，升溫前旋轉球形冷凝管上方的高真空 TF 抽氣頭活栓，確保升溫後系統洩壓順暢，迴流溫度設定85°C(需大於溶劑乙醇沸點78°C)，等壓刻度分液漏斗滴入二胺順丁烯二腈速率為每秒0.1mL(2滴)，迴流反應時間2hr。
- 7.過濾濃縮:關停反應待靜置常溫後，以布氏漏斗抽氣過濾收集綠色固體沈澱物，過程中以冰乙醇滴洗固體，並減壓濃縮將濾液抽乾，抽乾後樣本瓶壁有墨綠色的固體並秤重。
- 8.產物檢測: TLC 定性分析，以 IR、NMR 確認產物結構，UV、PL 做變因分析。



冷凝管接高真空 TF 抽氣頭

裝置架設

濾除綠色固體！

濾液為螢光橘色！

抽乾為墨綠色固體！

圖14. 合成 SB1氮氣迴流實驗 (本圖為作者/指導老師拍攝)

(四)螢光席夫鹼類衍生物合成 SB2合成 (圖3結構 H)

- 1.反應物與溶劑:柳醛(Salicylaldehyde)、聯氨(hydrazin)、無水乙醇。
- 2.化學計量: 天平精秤水楊醛1.22 g、聯胺0.28 g (莫耳比2:1)。
- 3.溶解反應物: 聯胺以30 mL 無水乙醇溶解，水楊醛以20 mL 無水乙醇溶解，二者皆須攪拌子攪拌均勻混合後，才可進行反應。

4.實驗方法同上述(三)2-8，等壓刻度分液漏斗滴入聯胺乙醇液速率為每分0.5mL(2滴)，迴流反應時間2hr，可得黃色結晶。



圖15. 合成 **SB2** 氮氣迴流實驗 濾液和晶體 長波365nmUV 照射
(本圖為作者/指導老師拍攝) 皆黃色! 為螢光黃色!

三、不同 pH 值 SA 標準液的 UV 最大吸收波長紅或藍位移現象測定

(一)標準鹼液0.1M NaOH_(aq)的配製

電子天平精秤 0.4 g NaOH 置於燒杯中，加適量去離子水攪拌至完全溶解，溶液倒入100 mL 容量瓶，去離子水沖洗燒杯洗液倒入容量瓶，加去離子水至頸部刻度線混合均勻。

(二)標準酸液0.12M HCl_(aq)的配製

以移液管取 1 mL 12 M HCl 至100 mL 容量瓶中，加去離子水至頸部刻度線，混合均勻。

(三) 2.03 mM SA 標準液配製

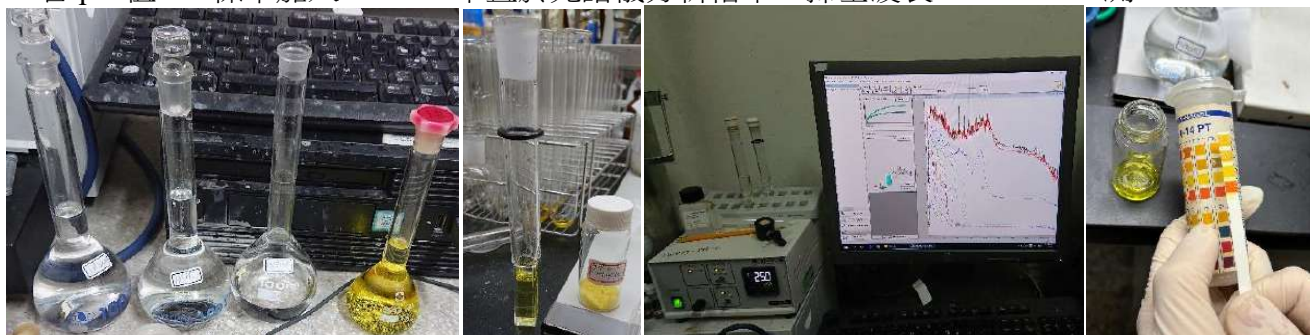
天平精秤 0.04 g SA 固體置於燒杯中，加適量無水乙醇超音波震盪至完全溶解，溶液倒入100mL 容量瓶，乙醇沖洗燒杯洗液倒入容量瓶，加無水乙醇至刻度線，混合均勻。

(四) 配製不同 pH 值的 SA 標準液

取3mL SA 標準液，逐滴加入標準鹼液或酸液並記錄體積，以廣用試紙檢測 pH 值。

(五)紫外光譜儀檢測各 pH 值 SA 標準液對大吸收度波長(λ_{max})

各 pH 值 SA 標準加入 Cuvette 中置於光譜儀分析槽中，掃全波長200-1100nm 測 λ_{max} 。



配製不同 pH 值標準液! 圖16. 觀測不同 pH 值 SA 標準液的 λ_{max} 紅或藍位移現象
(本圖為作者/指導老師拍攝)

廣用試紙檢測 pH 值!

四、SA 標準液調至 pH=14再以1M 的鹽酸微量滴定進行 timecourse 時間掃描

(一)標準酸、鹼液及 SA 標準液配製同上述實驗三。

(二)鹼性 SA 標準液配置:取0.1M NaOH_(aq)的標準鹼液加入5 mL 2.03 mM SA 標準液，以廣用試紙偵測 pH 值，調整酸鹼度至 pH=14。

(三)標準液 UV 測試:無水乙醇為溶劑作 blank 取2 mL(二)之標準液掃描200-1100nm 全波長。

(四)設定 Time Course 時間掃描:UV-VIS(online)軟體設定程序，點選 setup 的 Time and calculation Parameters，Use Wavelengths WL1及 WL2各別設356及900nm，Background correction 選 single reference wavelength 900nm，cycle time 設定每20sec 掃一次圖。

(五)熱力學測試:光譜定溫儀設定20°C，待 Cuvette 溫度降至20°C後，點選 start 開始時間掃描，以氣密針取0.12M HCl_(aq) 標準酸液，每次往 Cuvette 注入0.05 mL，觀察螢幕圖譜變化並記錄加入 HCl_(aq)的體積，待圖譜穩定特性吸收波峰不再變化再次注入標準酸液，待注入標準酸液而圖譜不再變化便可點選 Abort，關停 UV time Course 偵測。

(六)圖譜存檔:用 UV-VIS(offline)軟體開啟儲存的 KD 檔，螢幕便呈現剛測定 time Course 模式掃描的全圖譜，依偵測時間序選取光譜線，點選 file save spectrum as csv file。

(七)溫度操縱變因及作圖:定溫儀設定10及0°C，重複上述步驟一至六，以 origin 軟體作圖。

(八)推求熱力學參數與探討:以凡特荷夫方程求算平衡常數 k 及反應熱 ΔH 。



時間掃描條件設定

氣密針注入酸液 以微調 pH 值

偵測 SA 標準液在酸化過程 λ_{max} 的層次性變化!

圖17. Timecourse 熱力學測試 (本圖為作者/指導老師拍攝)

五、SA 標準液於酸型(pH=1)及鹼型(pH=14)的 NMR 結構鑑定

(一)同實驗三步驟一至四，取 SA 標準液加入標準酸液及鹼液，調整 pH 值為1及14。

(二)以迴轉真空幫浦除水，抽乾成固體後，取適量溶於 DMSO- d_6 溶劑，以 NMR 測 H 譜。

六、PXRD 粉末繞射定性分析 SA、SB1、SB2固體

(一)依前置實驗將各試樣粉末固體抽充法除水除氧。

(二)棉花沾乙醇擦拭載片，將式樣粉末倒入載片的凹槽，用載玻片均勻壓實使樣品表面平整。

(三)點選 condition，設定掃描速度(2°/min)，掃描區間(0-40°)等條件。

七、芳香環上官能基改質對紫外光譜最大吸收度波長造成紅-藍位移效應探討

(一)將本研究合成的8個化合物(結構如圖二 A-H)，以少量無水乙醇溶解。

(二)以 UV-Vis 檢測各化合物乙醇液的特性吸收峰波長，並稀釋濃度使吸收度介於1.2-0.8間。

(三)記錄各化合物特性吸收峰波長，並探討官能基對紅-藍位移效應的影響。

八、螢光光譜檢測 SB2、SB1及 SA 標準液於不同溶劑比螢光強度

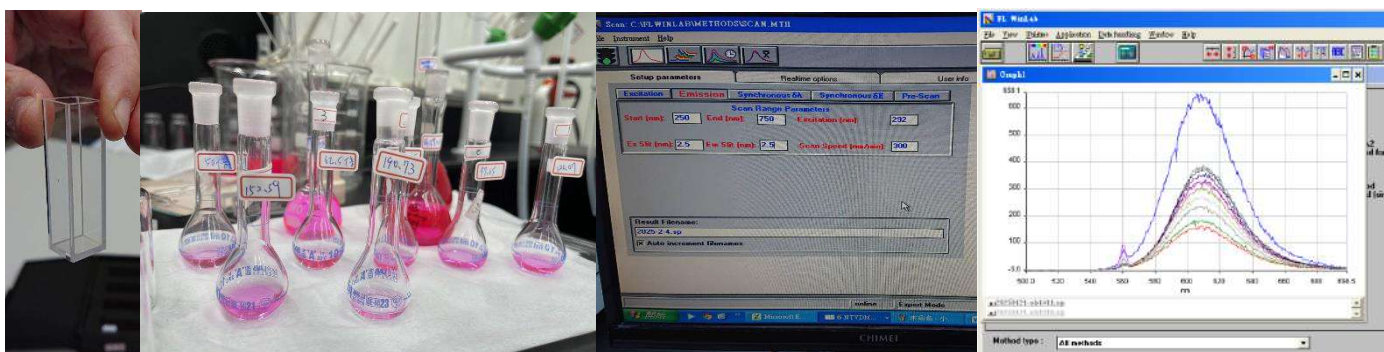
(一)取 SB2、SB1及 SA 固體0.0010g 溶於乙腈，紫外光譜儀掃200-800nm 檢測螢光激發波長。

(二)SB2液配製:秤取實驗二(九)合成的 SB2固體0.0024g 溶於乙腈(acetonitrile, ACN)，配製成體積100 mL 的 SB2標準液其濃度為 10^{-4} M，取1 mL 標準液加入不同比例的 ACN 和水稀釋，加入的 ACN 和水總體積共9 mL 如表二序列所示，稀釋後 SB2溶液濃度為 10^{-5} M。

(三) SB1液配製:秤取實驗二(八)合成的 SB1固體0.00045g 溶於乙腈，配製成體積100 mL 的 SB1標準液，其濃度為 10^{-5} M，同上述(一)稀釋方式，稀釋後 SB1溶液濃度為 10^{-6} M。

(四) SA 液配製秤取實驗二(二)合成的 SA 固體0.0002g 溶於乙腈，配製成體積100 mL 的 SA 標準液，其濃度為 10^{-5} M，同上述(一)稀釋方式，稀釋後 SB1溶液濃度為 10^{-6} M。

(五)設定螢光發射光譜掃描條件:點選 Application 的 LS-55 status，點選 source 在紅色 Luminescence Mode 選擇 fluor，即可選定螢光測定模式，接著掃描條件設定 Setup Parameters Em ission-Scan 起始波長250nm 掃描至750nm，依紫外光譜測試結果輸入螢光激發波長，slit 設定2.5nm，掃描速率300nm/min，點 start 綠燈及 view result 顯示圖譜。



螢光 Cuvettes
為四面拋光

配製不同溶劑比例的 SB1

螢光發射條件設定

不同溶劑比
螢光發射光譜圖
具層次性變化！

圖18. 螢光光譜檢測 SB2、SB1及 SA 標準液
(本圖為作者/指導老師拍攝)

表二、SB2、SB1及 SA 標準液的溶劑配比

ACN 佔比 V%	標準液稀釋前濃度	乙腈(ACN) mL	去離子水 mL	標準液稀釋後濃度
90	各標準液皆取1.0 mL	0	9.0	溶於 ACN/H ₂ O 稀釋 後濃度如下
80	SB2、SB1及 SA 溶於 ACN 濃度如下	1.0	8.0	
70		2.0	7.0	
60		3.0	6.0	
50		4.0	5.0	
40		5.0	4.0	SB2: 10^{-5} M SB1: 10^{-6} M SA: 10^{-6} M
30	SB2: 10^{-4} M	6.0	3.0	
20	SB1: 10^{-5} M	7.0	2.0	
10	SA: 10^{-5} M	8.0	1.0	
0	加入右側體積的乙腈 及去離子水作為溶劑	9.0	0	

肆、研究結果

一、前置實驗

(一)苯胺及三甲基苯胺的純化:多數物質三相圖如圖19，沸點曲線斜率為正值，降壓同時沸點降低，故減壓蒸餾可有效提升欲蒸餾物的提純效率，減壓蒸餾重點在於蒸餾溫度的設定，需善用克勞修斯-克拉伯龍方程(Clausius-Clapeyron equation) 評估蒸餾溫度，描述相平衡時氣壓隨溫度變化的方程，如下圖所示 R 為氣體常數 $8.314 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$ ， ΔH 為相變焓苯胺汽化熱為54.0 KJ，由真空計讀出系統內壓力，當壓力降至20 mmHg 時苯胺的沸點從184°C (引用自 Greenstein, G. R. 2007. The Merck index.)降至90.86°C，因此減壓蒸餾可以減少耗能在較低沸點蒸餾。苯胺純化後為淡黃色液體，三甲基苯胺純化後為無色液體，苯胺類照光或接觸空氣易氧化形成聯苯胺(diaminobiphenyl)，故需儲存於深色瓶

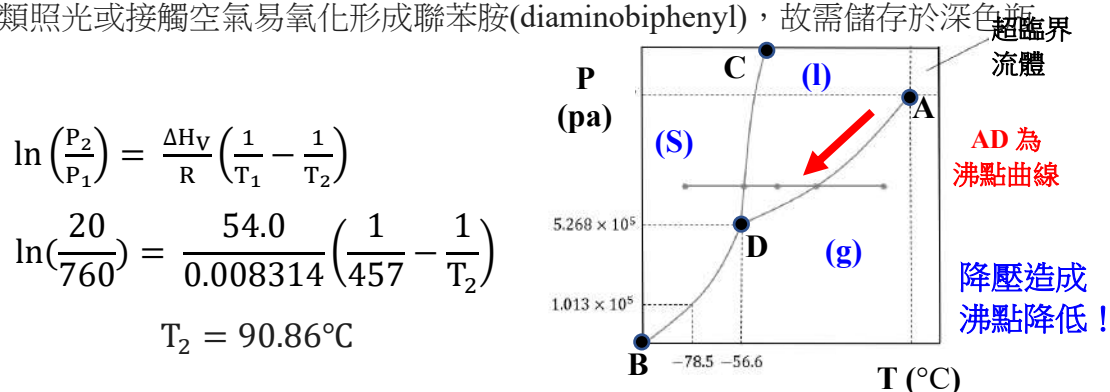
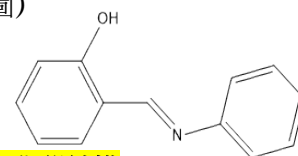


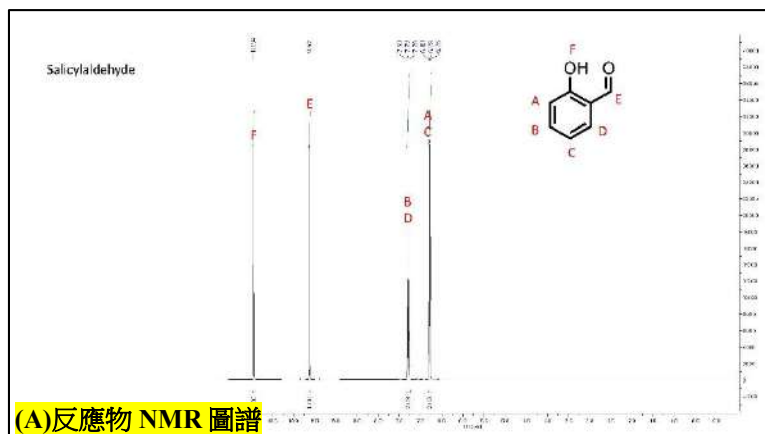
圖19. Clausius-Clapeyron equation 預測減壓蒸餾溫度與物質三相圖
(本圖為作者/指導老師以 word、ppt 製圖)

二、各 SA 衍生物合成

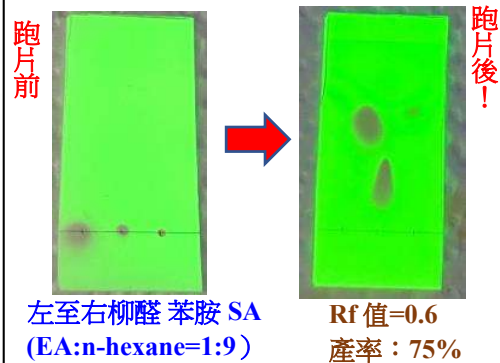
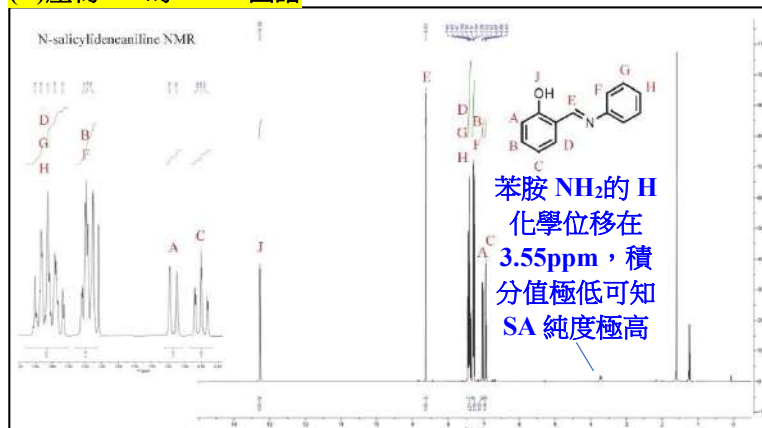
(一)合成 Salicylideneaniline (圖2結構 A) 實驗數據



(B) SA 化學結構



(D)產物 SA 的 NMR 圖譜



(C)TLC 片展開前後照

(E)SA 的 PXRD 圖

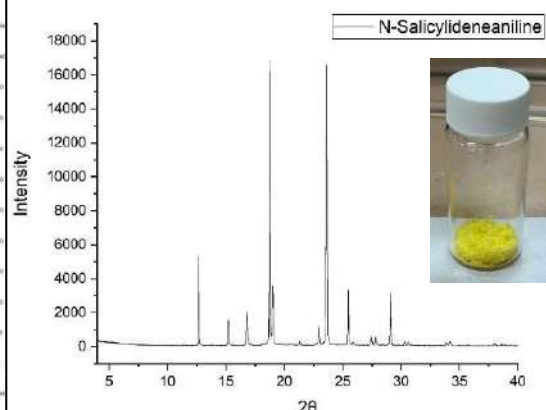


圖20. SA 的 NMR 氫譜(CDCl_3 為 NMR 溶劑)及 PXRD 圖 (本圖送測貴儀中心取得)

(二)其餘 SA 系列化合物(圖3結構 B-F)NMR 氫譜、TLC 跑片、合成產率及化合物照請參考口說報告投影片。

(三)螢光席夫鹼類衍生物合成 SB1合成 (圖3結構 G)

螢光席夫鹼類衍生物合成 SB2合成 (圖3結構 H)

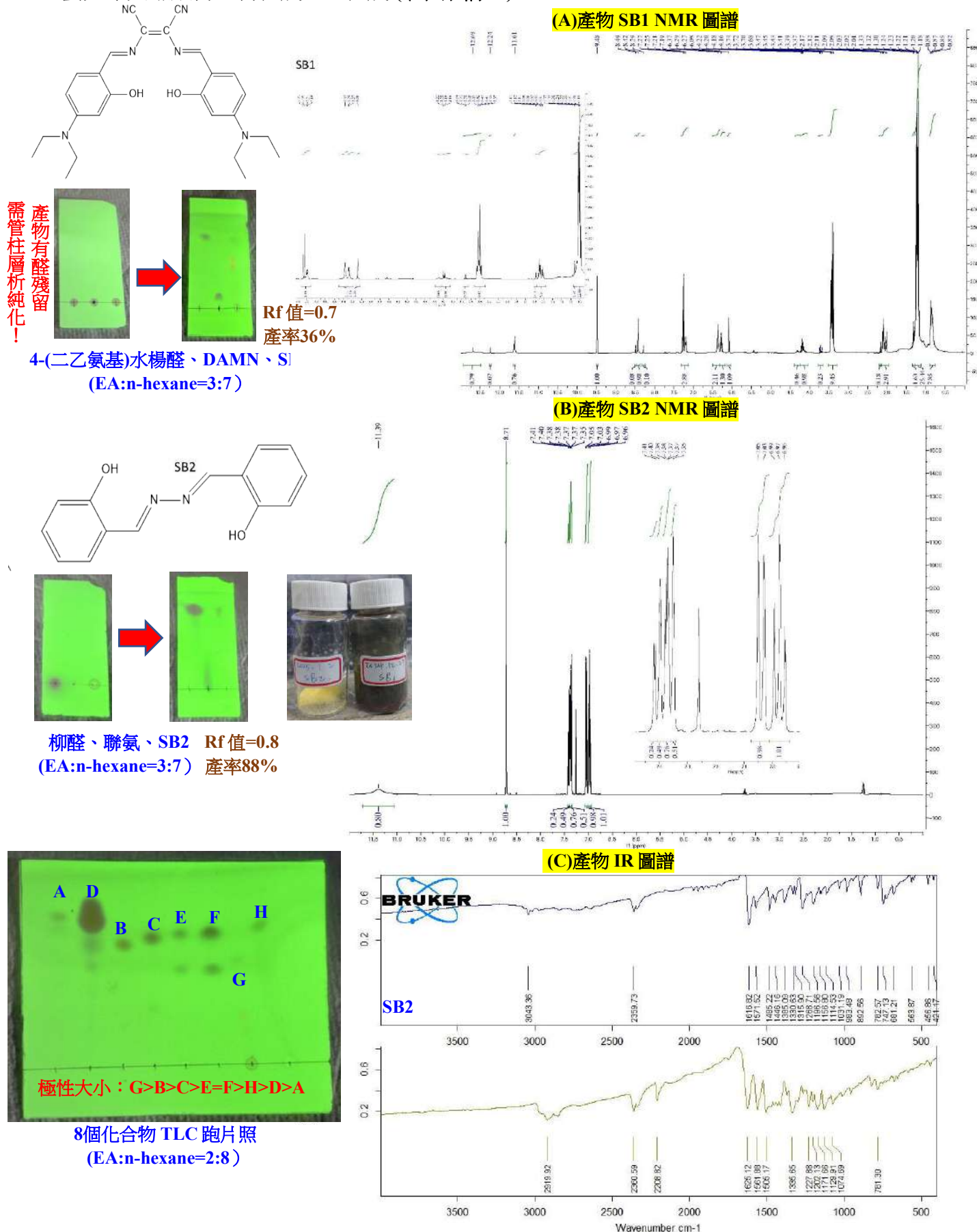


圖21. 結構 EF 的 NMR 氫譜及 IR 圖譜，CDCl₃為 NMR 溶劑 (本圖送測貴儀中心取得)

(四)管柱層析純化產物(一)合成 Salicylideneaniline (圖3結構 A) 實驗數據

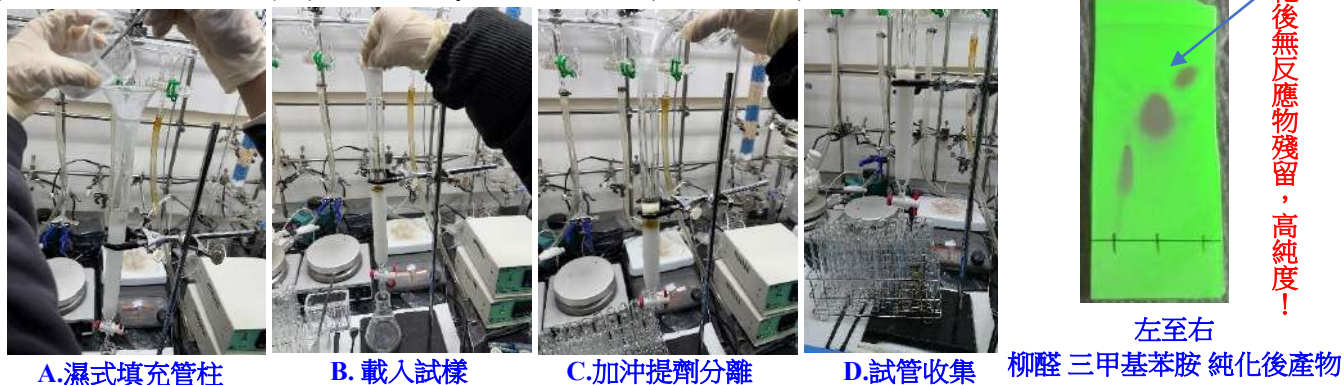
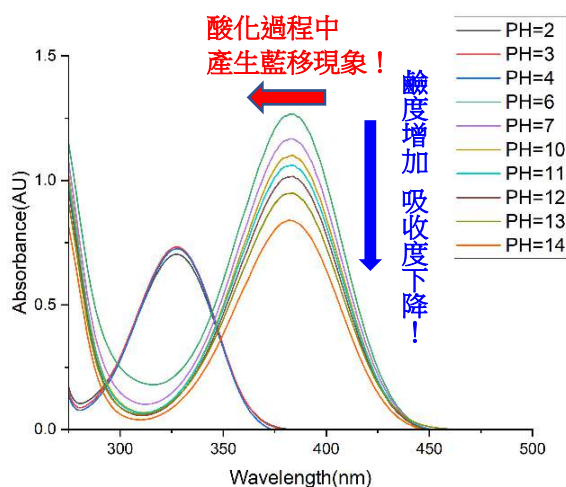


圖22. 濕式管柱層析及純化後 TLC 照 (本圖為作者/指導老師拍攝) (EA:n-hexane=3:7)

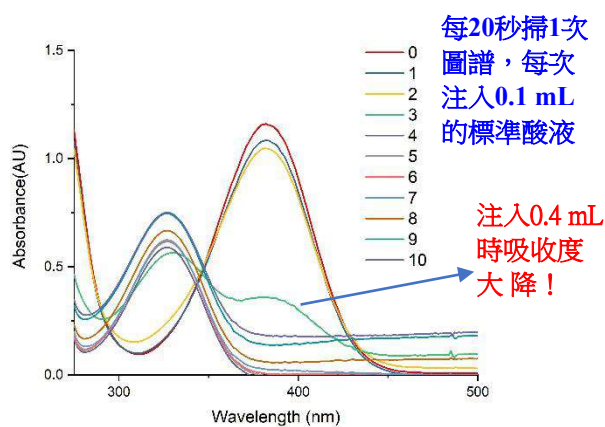
(五)實驗結論：圖21-22圖譜所示，由IR圖譜可知各產物上的特性官能基是否正確，C=N在波數 $1615-1700\text{ cm}^{-1}$ 有特徵吸收峰，由PXRD圖對照國際衍射數據中心ICDD圖庫，可知各peak 2 θ 值均吻合且峰值強度相較於雜訊值比極大，確認合成的SA純度極高，由各產物NMR圖的積分值比例確定結構總氫數，再依化學環境檢視各H數比例是否完整最後檢視峰的分裂型態， n 個等價質子 H_c 存在於質子 H_d 的旁，則 H_d 的峰被裂縫成 $(n+1)$ 個，便可將圖的峰對應化學結構的H，而-OH的H因易和溶劑H置換，故難作為結構辨別用。

三、不同 pH 值 SA 標準液的 UV 最大吸收波長紅或藍位移現象測定

(一)數據



(A)各 pH 值 SA 標準液 UV 圖



(B) 25°C timecourse 測試

圖23. 不同 pH 值 SA 標準液的 UV 圖譜與常溫下 timecourse 測試 (本圖為作者/指導老師上機檢測並使用 Origin 軟體繪製。)

(二)實驗結論：如圖23所示

1. SA 酸鹼型結構:如圖23左圖所示，未加酸鹼的 SA 標準液其 PH 值=6，此時吸收度 1.266，隨著鹼液加入 PH 值上升，右側383nm 的波峰吸收度下降，PH 值=14時吸收度 0.839，而 PH 值6的標準液加酸液，PH 值達到4時，特性吸收峰產生藍位移現象，此時波長為328nm 吸收度0.732，推論在 $\text{PH} \geq 6$ 及 $\text{PH} \leq 4$ 時 SA 分子化學結構並不相同。
2. 如右圖所示，將 PH 值=14的 SA 標準液，在25°C下以氣密針往 Cuvette 注入0.12M

HCl(aq)，每次注入0.1 mL，當共注入0.4 mL時 383nm 的波峰吸收度大降，如綠色線所示，當注入0.5 mL時，已藍位移形成326nm 的波峰，故證明 PH 值14的 SA 標準液在酸化過程中 pH 達4-6區間時，由鹼型的結構瞬間轉變為酸型為極短時間共存關係。

四、SA 標準液調至 pH=14再以1M 的鹽酸微量滴定進行定溫 timecourse 時間掃描

(一)數據

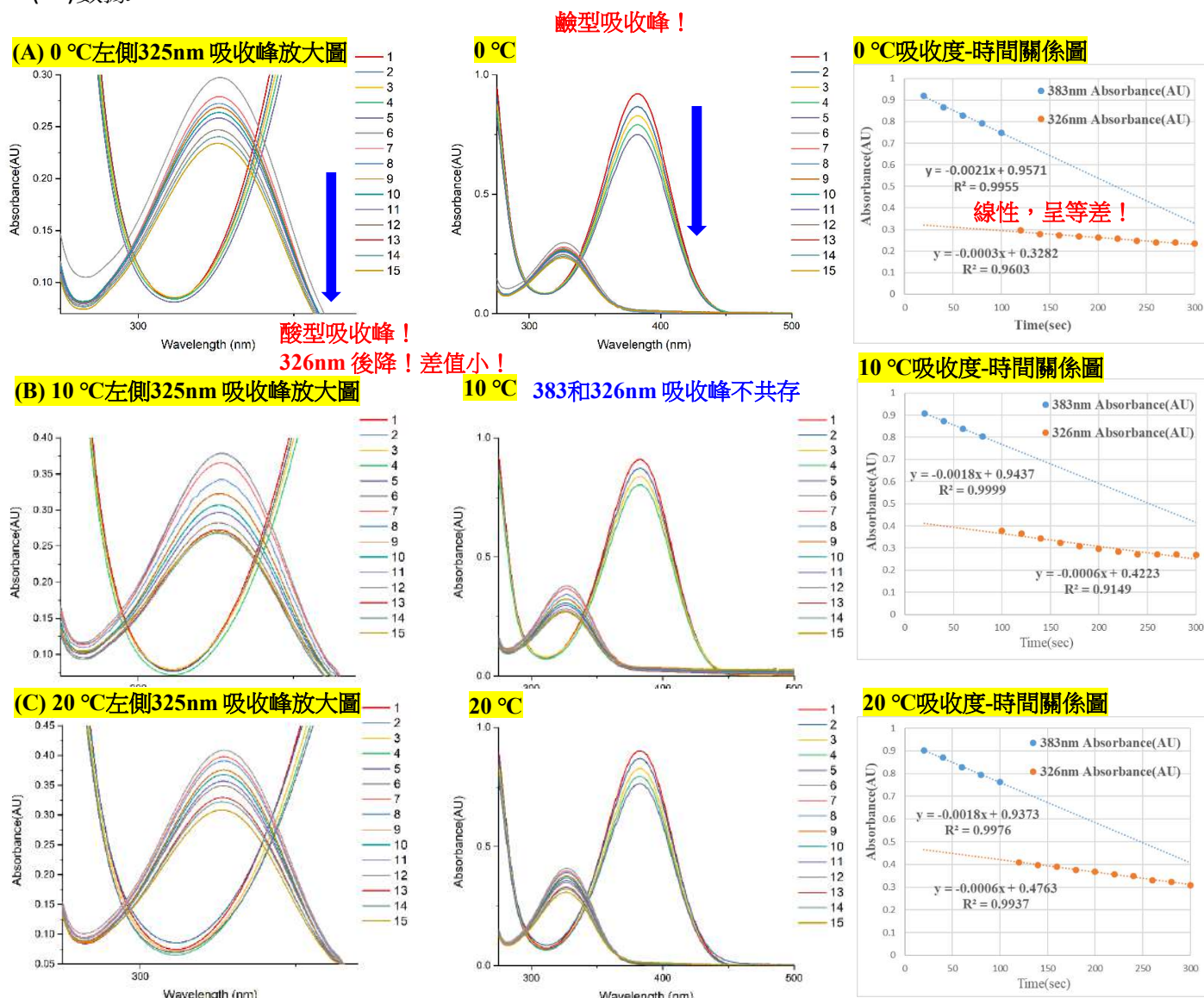


圖24. 0 °C、10 °C及20 °C時間掃描 UV 測試 (本圖以 Origin、EXCEL 軟體繪製。)

(二)實驗結論：如圖24所示

1. 設定每20sec 掃一次圖，在20秒的 cycle time 內以氣密針往 Cuvette 注入0.1 mL 0.12M HCl(aq) 標準酸液，個別在0 °C、10 °C及20 °C定溫下進行時間掃描測試，由圖知 PH=14時在波長383nm 的特徵吸收峰隨著酸液的加入，吸收度近乎呈現等間隔的下降差值為0.04，在加入第4或5次時，便藍位移在326nm 生成特性吸收峰原383nm 吸收峰不見，且隨著酸液持續加入，吸收度亦呈現等間隔下降差值為0.01，吸收度間隔小於383nm 處。

2.比爾定律(Beer-Lambert Law): $A = \varepsilon \cdot b \cdot c$, A 為吸收度, b 光過樣品路徑長 cm Cuvette 長度1cm, c 為濃度 mol/L, ε 為莫耳消光係數 $L \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 同一化合物 ε 為定值。

3.吸收度等間隔下降探討:每注入 0.1 mL 酸液的體積稀釋效應, 造成濃度降低以致吸收度下降, 體積增量微量時濃度變化近乎等差(總體積 2 mL, 每次注 0.1mL), 由吸受度-時間趨勢線性關係式得證, 故此吸收度降低非注入酸液 H^+ 消耗 SA 造成的濃度降低。

五、SA 標準液於酸型(pH=1)及鹼型(pH=14)的 NMR 結構鑑定

(一)數據

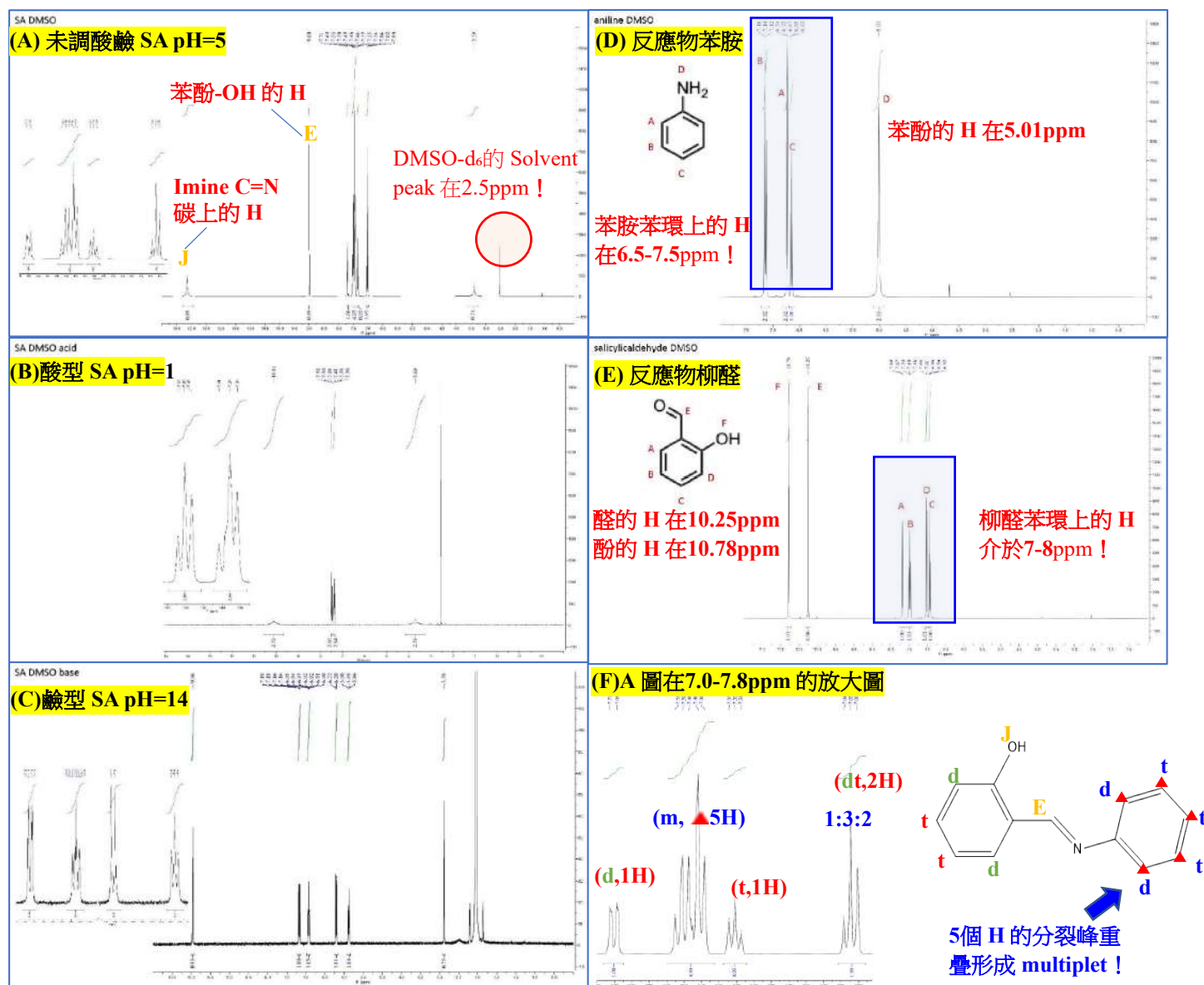


圖25. 酸及鹼型 SA 標準液 NMR 圖譜, DMSO- d_6 溶劑(本圖送測貴儀中心取得。)

(二)實驗結論: 酸及鹼型 SA 的 NMR 圖譜如上, 和反應物圖譜比對確認 SA 酸鹼化後結構已明顯不同, 酸型 (pH=1) 及鹼型 (pH=14) SA 標準液以熱水浴加熱並以真空幫浦抽 48 小時, 抽除水分後的固體, 由於對 $CDCl_3$ 溶解度不佳, 改用 DMSO- d_6 溶解上機測 NMR H 譜。

六、Van 't Hoff equation 探討鹼型 SA 酸化反應的熱力學參數

(一)數據

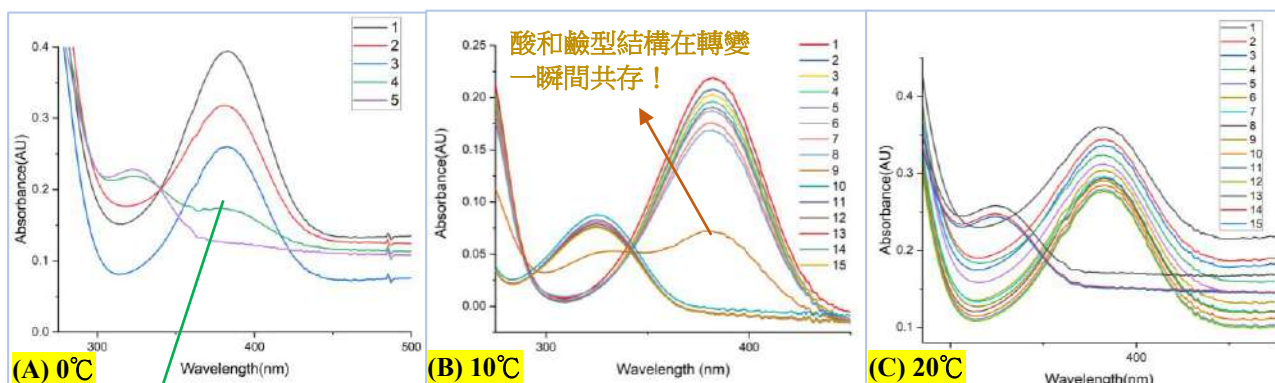


圖26. 定溫0°C、10°C及20°C的時間掃描 UV 圖譜

氣密針酸液需嘗試條件
注入微量酸液，過量便
無法偵測到變動曲線

表三、各溫度熱力學參數求算相關數據

溫度	0°C		10°C		20°C	
序列(圖標)	1	4	1	9	1	13
吸收度	0.3942	0.1724	0.2191	0.0724	0.3599	0.1704
總體積 mL	2	2.78/pH=6	2	2.85/pH=6	2	2.98/pH=5
平衡常數 K	1.12		1.01		0.214	

→ 越低溫，平衡常數 K 值越小！

(二)實驗結論

1.求各溫度下酸化反應的平衡常數 K

(1)求算SA的消光係數ε

$$A = \epsilon bc$$

A:吸收度

ε:莫耳消光係數 $M^{-1}cm^{-1}$

b:光徑長，石英cuvette長1cm

c:體積莫耳濃度 M

因吸收度為對數指標，在高吸收度時所讀取的數值準確度較差，故量測較稀薄的溶液之吸收度

$$0.3573 = \epsilon \cdot 1 \cdot (2.5 \times 10^{-5})$$

$$\epsilon = 14292$$

同一純質消光係數固定不隨濃度而變

(2)以ε推算SA酸化前後的濃度，並推求莫耳數(以0°C序列1及4變動曲線為例)

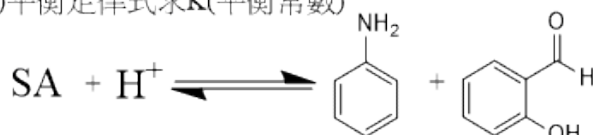
$$2mL \quad 0.3573 = 14292 \cdot 1 \cdot C_1 \quad C_1 = 0.000025 \quad \therefore n_1 = 0.000025 \times 2 / 1000 = 0.00000005$$

$$2.78mL \quad 0.1993 = 14292 \cdot 1 \cdot C_2 \quad C_2 = 0.0000139 \quad n_2 = 0.0000139 \times 2.78 / 1000 = 0.000000039$$

$$\text{求算mol數 } n = C_M \times V$$

$$\Delta n = n_2 - n_1 = 0.000000011$$

(3)平衡定律式求K(平衡常數)



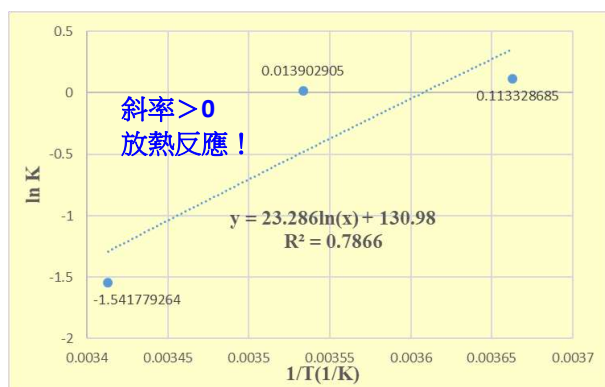
$$K_{0^\circ C} = \frac{[\Delta n]^2}{[SA][H^+]} = \frac{\left(\frac{0.000000011}{2.78/1000} \right)^2}{(0.0000139) (10^{-6})} = 1.12$$

後來的總體積
=Cuvette 內2 mL+
氣密針注入酸液的體積

→ pH 儀測定酸鹼度

同理可證得 $K_{10^\circ C} = 1.014$, $K_{20^\circ C} = 0.214$

2.熱力學參數求算: 0°C、10°C、20°C平衡常數取對數值對溫度倒數作圖求熵變 ΔS 、焓變 ΔH



Van't Hoff Equation

$$\ln K = \frac{H^0}{RT} + C$$

$$\text{Slope} = -\Delta H/R$$

$$\text{Interception} = \Delta S/R$$

$$R: \text{Ideal Gas Constant}$$

$$8.3144 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\therefore \Delta H = 8.3144 \times 23.286 \times -1 = -193.609 \text{ J}$$

$$\Delta S = 130.98 \times 8.3144 = 1089.02 \text{ J}$$

熵增
亂度變大!

圖27. Van 't Hoff plot (本圖為作者/指導老師使用 EXCEL、Chemoffice 軟體繪製。)

七、PXRD 粉末繞射定性分析 SA、SB1、SB2固體

(一)數據 符合 Bocceiri, N. (2023). Preparation and antibacterial activity of new N-salicylideneaniline organomodified Algerian clays. *Applied Clay Science*, 246, 107184. 一文的 XRD 2 θ 值

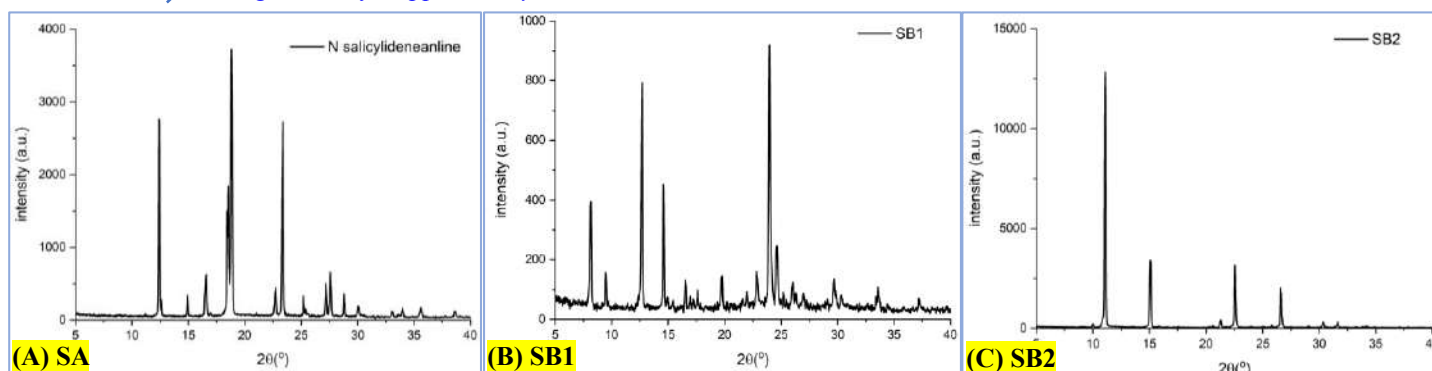


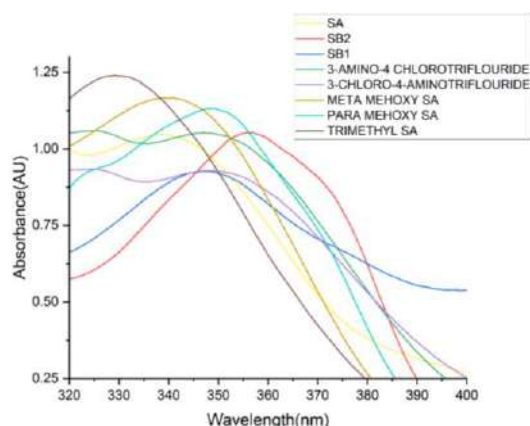
圖28. SA、SB1、SB2固體 PXRD 圖(本圖送測貴儀中心取得。)

(二)實驗結論：SA 在 $2\theta = 12.405^\circ; 14.913^\circ; 16.576^\circ; 18.540^\circ; 23.376^\circ; 25.190^\circ; 27.869^\circ$

和 28.786° 有8個特徵反射峰與文獻的 2θ 相符，且 SA 與 SB2 噪訊比極大產物純度高。

八、芳香環上官能基改質對紫外光譜最大吸收度波長造成紅-藍位移效應探討

(一)數據



表四、各化合物最大吸收度波長
化合物代號及簡稱 λ_{max} (nm)

D Trimethyl SA	329
A SA	339
C Meta mehoxy SA	341
G SB1	347
E 3-Amino-4chlorotriflouride	347
F 3-chloro-4aminotriflouride	347
B Para mehoxy SA	349
H SB2	356

圖29. 席夫鹼類8化合物(圖3.A-H 結構)紫外光譜 λ_{max} 定性測試(本圖使用 Origin 軟體繪製。)

(二)實驗結論：如圖29所示

表四整理 8 個亞胺類化合物最大吸收度波長 λ_{\max} ，上至下波長依序由短至長， λ_{\max} 大小為 $H > B > F > E > G > C > A > D$ ，可由發色團及助色團理論解釋，**發色團(chromophore)**可夠吸收特定波長可見光並發射其他波長光而生色，紫外光譜中常為 **C=C 共軛結構或苯環**，而分子結構中不吸光但能使發色團的吸收峰往長波長移動(紅移)並增加吸收度者稱之**助色團(auxochrome)**，無論推或拉電子官能基接到共軛系時，皆導致共軛系電子雲流動性增加，軌域 $\pi \rightarrow \pi^*$ 躍遷能階差減少， λ_{\max} 藍位移且顏色變深。助色團條件為**至少需 1 對孤對電子**才可共振延長共軛系，助色團位於發色團如苯環的**間位**則不造成分子的吸收波長紅移，共軛延伸性及化學反應性皆 **Para > Meta** 位，故化合物 **B 較 C** 反應時間短。

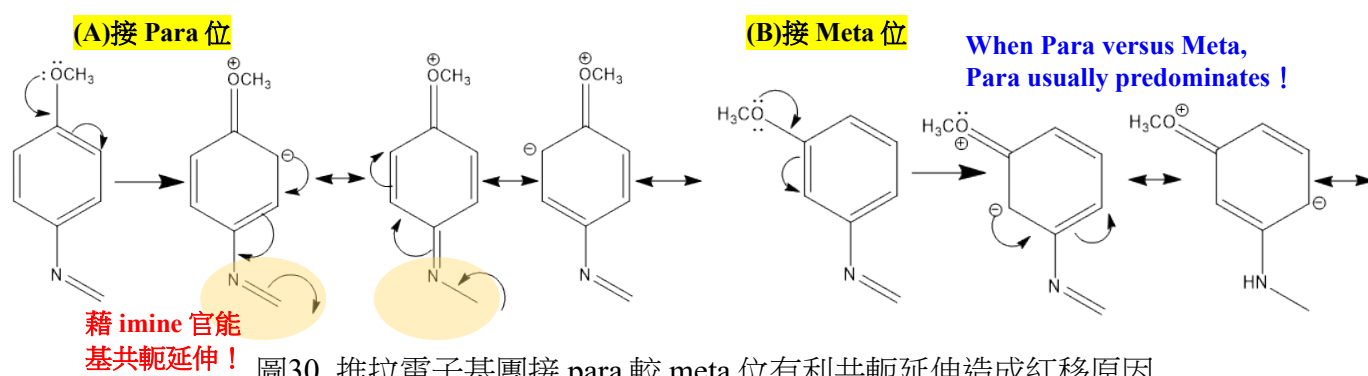


圖30. 推拉電子基團接 para 較 meta 位有利共軛延伸造成紅移原因

九、螢光光譜檢測 SB2、SB1 及 SA 標準液於不同溶劑比螢光強度

(一)實驗數據

整體趨勢符合 Tang, W., (2009). Salicylaldehyde azines as fluorophores of aggregation-induced emission enhancement characteristics. The Journal of organic chemistry 溶液態量子產率低，聚集態時顯著提高的敘述

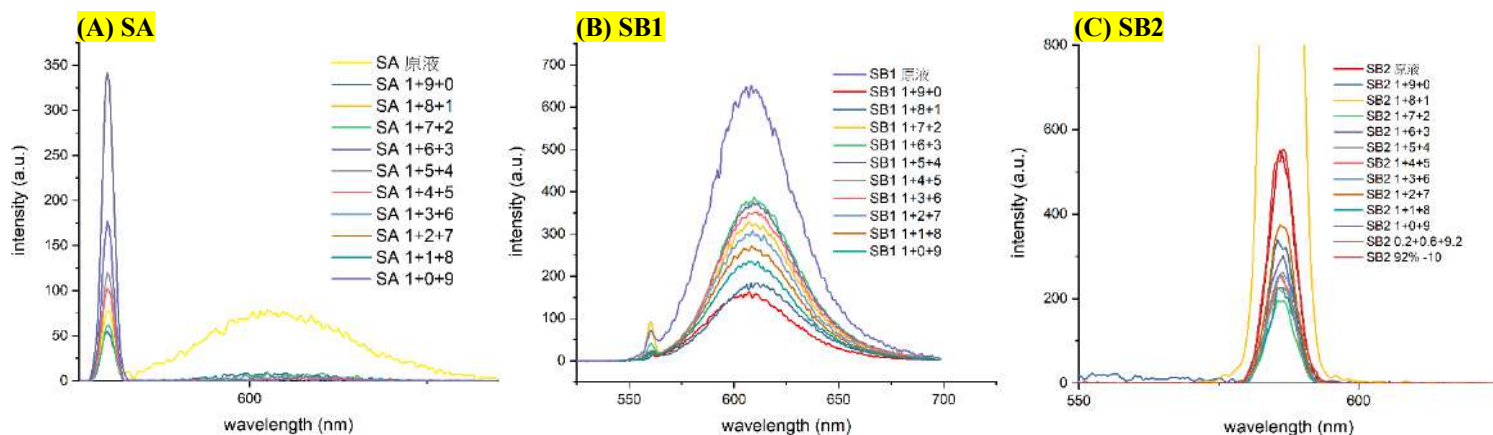


圖31. SB1、SB2及 SA 螢光發射光譜圖(本圖為作者/指導老師使用 Origin 軟體繪製。)

1. 螢光的測量藉由樣品吸收之波長(λ 激發)來激發樣品，並觀察最大放射的波長(λ 放射)。

故測量螢光光譜需先以紫外-可見光光譜儀量測樣品的最大吸收波長，測量結果如下，

螢光激發波長選用: SB1 為 562 nm，SB2 為 292 nm，SA 為 335 nm，觀測的放射波長: SB1

為 609 nm，SB2 為 586 nm，SA 為 560 nm，放射波長通常比激發波長來的長因激發態分子經輻射躍遷機制回基態常涉及內轉換(IC)、振動鬆弛過程造成能量損耗，如圖8所示。

2.不同溶劑比數字依序代表 SB1/SB2/SA+ACN+H₂O 體積比，如表二所示，H₂O 體積百分比0%時螢光強度:SA 為77、SB1為650、SB2為550，可知 SA 的螢光相對強度遠較 SB1 及 SB2弱，H₂O 比率90%時，SA 強度為177、SB1為233、SB2為228，當 H₂O 比率升至92%時 SB2螢光強度大增至553，由圖32不同溶劑比試樣溶液照射長波365nm 紫外光，隨去離子水比例增加，SB1的螢光相對強度降低，SB2與 SA 的螢光相對強度則是增加。

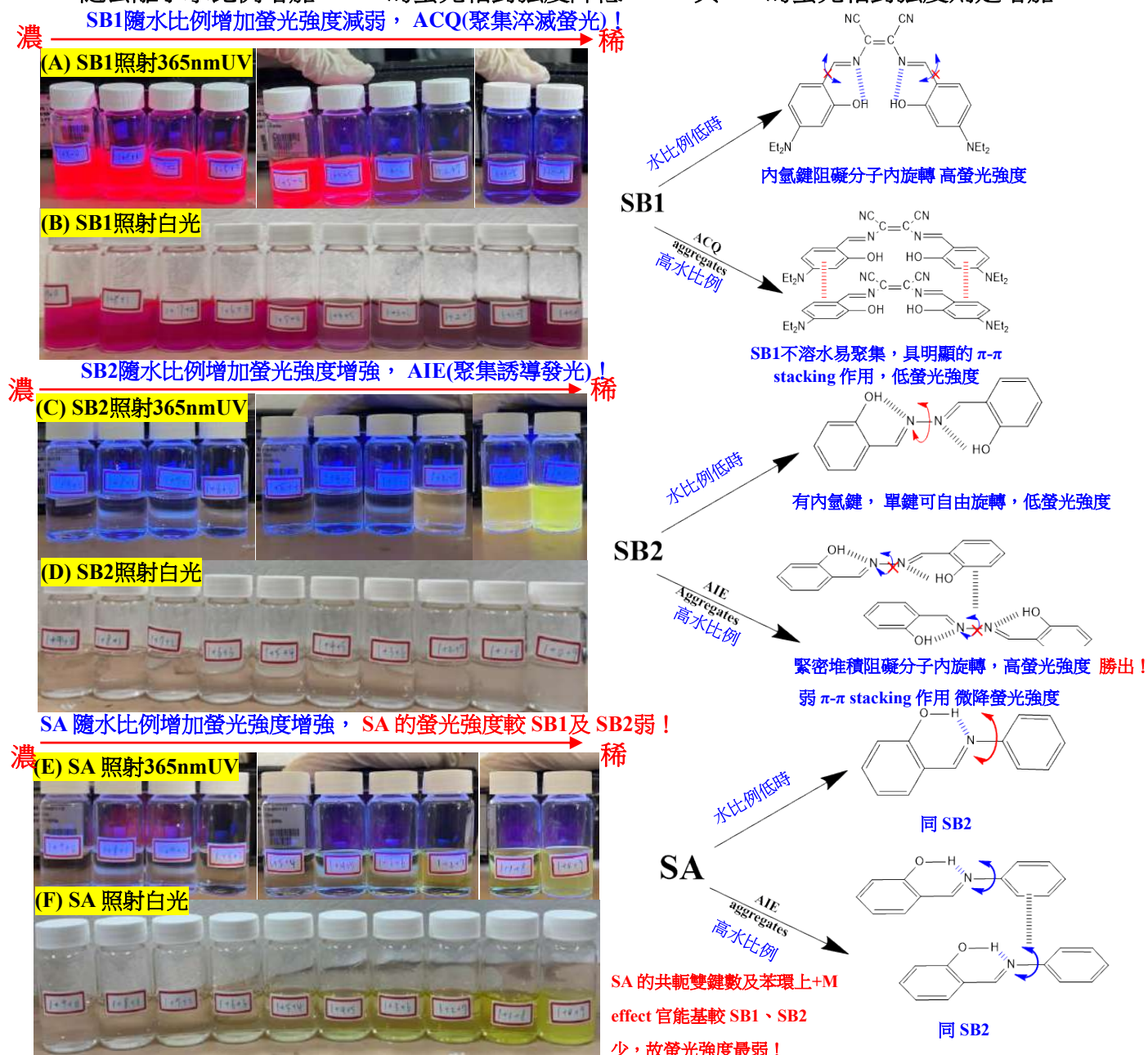


圖32. 三化合物不同溶劑比螢光強弱與內氫鍵、 π - π 堆積的關聯性
 (本圖為作者/指導老師拍攝並使用 Chemoffice 軟體繪製。)

十、SB2、SB1及 SA 分子內氫鍵驗證-X ray 解晶體結構

(一) SB2養晶實驗步驟:熱飽和溶液冷卻養晶法

1.取適量 SB2加乙醇配製成飽和溶液，放上加熱板加熱，蓋上表玻璃(凸面朝下)。

2. 溶液沸騰後趁熱過濾去除雜質取濾液再加熱，待第二次沸騰關熱源，表玻璃凸面朝上。
3. 靜置降溫等待結晶析出，最後晶體呈現針狀。

(二) SA 養晶實驗步驟: 氣相擴散結晶法

1. 取適量 SA 加乙醇為溶劑，配製成過飽和溶液，將多餘固體濾除，取濾液放入內瓶。
2. 外瓶放入適量乙醚，將內瓶放入外瓶，中間放鋁箔紙固定，防止碰撞。
3. 放入冷凍庫靜置一天，晶體呈現針狀。

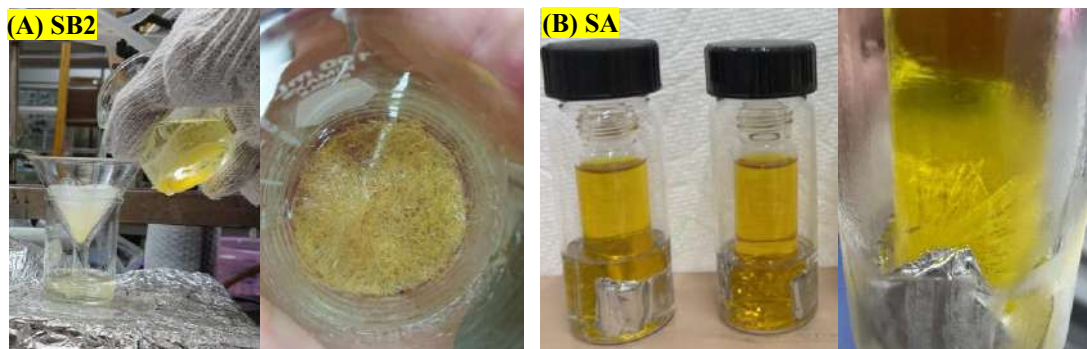


圖33. SA 及 SB2 養晶實驗並送測 x ray 解晶體結構 (本圖為作者/指導老師拍攝)

SB1 以 CCDC 劍橋大學晶體資料庫 cif 檔繪製晶體結構

(三) 實驗結果

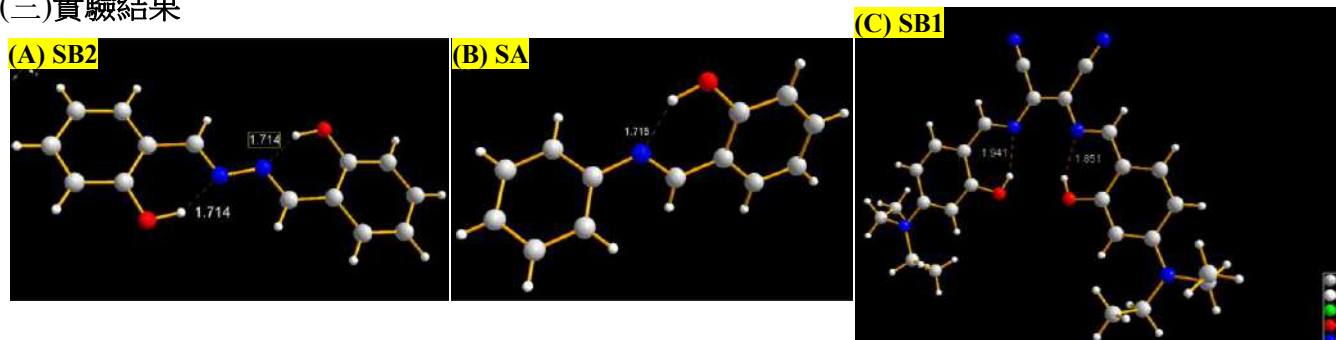


圖34. x ray 解晶體結構圖與化學式對照 (本圖為作者使用 Diamond 軟體繪製)

實驗結論: 產生氫鍵情況多為 H 接 F、O、N 等高電負度原子，若此 H 原子再遇 F、N、O 則可能產生氫鍵引力，一般原子間距離若少於 3Å 即代表引力強於凡得瓦力，有氫鍵的存在。由解晶結果可知，SB2 其 N----O-H 的氮氫間距為 1.714Å，SA 則為 1.715 Å，而 SB1 為 1.941 Å，確認此 3 個化合物皆有分子內氫鍵存在，印證圖 32 的機制內氫鍵的存在對 SB1 與 SB2 螢光發色相反的結果，在低水比例時，SB2 的內氫鍵引力穩定左右兩側平面結構，兩側平面結構可繞中間 N-N 單鍵旋轉，有利非輻射湮滅機制 (IRs) 降低螢光強度，造成越濃螢光越強的 AIE 效應，而 SB1 可繞軸旋轉的 C-C 單鍵在左右兩側平面結構內，內氫鍵阻礙發生在平面結構內的旋轉，不利 (IRs) 機制減少螢光放射能量的耗散，造成越濃螢光越強的 ACQ 效應。

十一、應用: 螢光錯合物 Ca-L1 及 Zn-L1 之合成及不同 pH 下的顯色

(一) Ca-L1 合成

1. 量取 0.386 克 4-(二乙氨基)水楊醛、0.108g dinitirel、50 毫升無水乙醇倒入燒杯中加熱。
2. 量取 0.158 克醋酸鈣、150 毫升倒入三頸瓶中，加熱至 70 度。

- 3.將4-(二乙氨基)水楊醛、dinitirel 混合溶液倒入三頸瓶中，氮氣系統下反應，溫度70℃，加熱攪拌12hr，溶液以抽氣過濾得0.17 g 墨綠色固體，濾液放置冷凍庫靜置等待結晶。
- 4.冷凍後溶液出現黑色沉澱，使用抽氣過濾法得到0.049克黑色固體

(二)Zn-L1合成

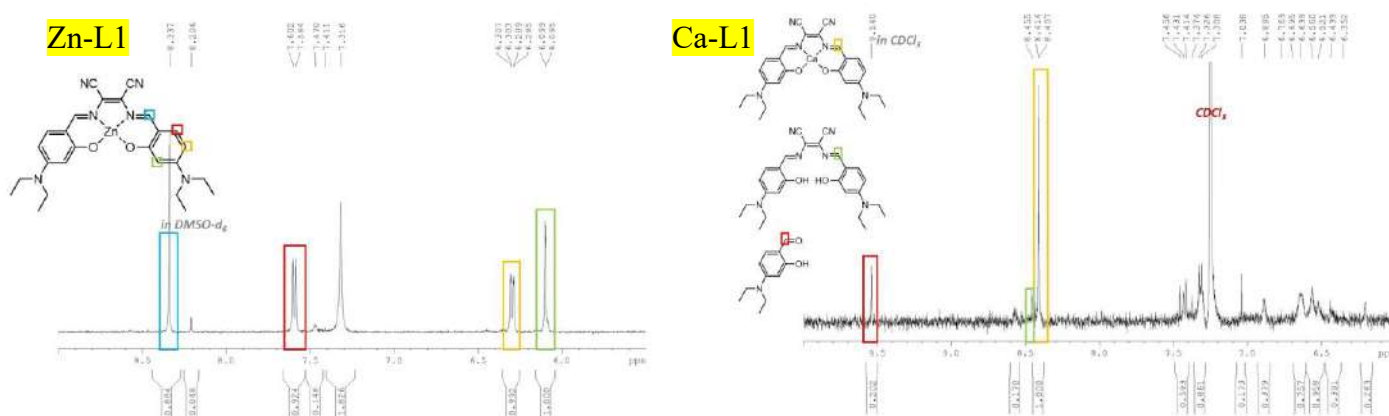
- 1.量取0.386克4-(二乙氨基)水楊醛、0.108g dinitirel、50毫升無水乙醇倒入燒杯中加熱。
- 2.量取0.219克醋酸鋅、150毫升倒入三頸瓶中，加熱至70度。
- 3.將4-(二乙氨基)水楊醛、dinitirel 混合溶液倒入三頸瓶，通氮氣溫度設置70℃，加熱攪拌12hr，溶液以抽氣過濾法過濾得到0.46克墨綠色固體，濾液放置冷凍庫靜置等待結晶。
- 4.冷凍後溶液出現黑色沉澱，使用抽氣過濾法得到0.044克黑色固體。

(三)配製不同 pH 值 Ca-L1溶液及 Zn-L1

- 1.取0.01gCa-L1加 THF 配成總體積100毫升溶液。
- 2.配製標準酸液(pH=3)及標準鹼液(pH=12)，THF 加 Ca-L1溶液 (pH=6)。
- 3.將 Ca-L1溶液加 THF 加標準酸液或鹼液配成 pH=2~13溶液。

(四) 實驗結果 席夫鹼用於比色和螢光檢測 pH 值參考以下論文 Halder, S., Hazra, A., & Roy, P. (2018). Colorimetric and fluorescence sensing of pH with a Schiff-base molecule. *Journal of Luminescence*, 195, 326-333.

1. Zn-L1及 Ca -L1的 NMR 圖譜



(2)非極性溶劑 CDCl_3 中，一般**苯酚氧上的氫**其化學位移約為 **4.5–6.0 ppm**，Ca-L1及 Zn-L1卻達**11.0ppm** 以上，如上圖紅框處，此因亞胺的氮原子和苯酚氧上的氫生成分子內氫鍵，內氫鍵強拉電子能力使苯酚氧上的氫電子密度降低，屏蔽效應減弱**化學位移值變大**所致。

(五)不同溶劑下 **Ca -L1**的螢光顯色:由左至右為 ACN、THF、乙醇

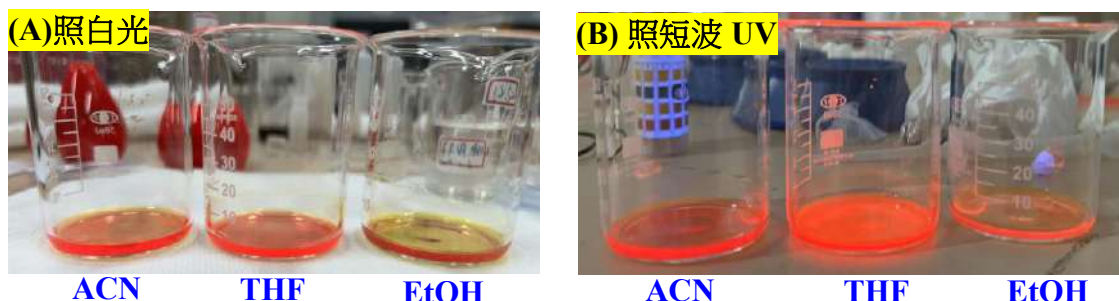


圖37. 不同溶劑中 Ca -L1的螢光強度差異 (本圖由作者親自拍攝)

(六)實驗結果: 螢光強度 **THF > ACN > EtOH**，分子內氫鍵的再次驗證。

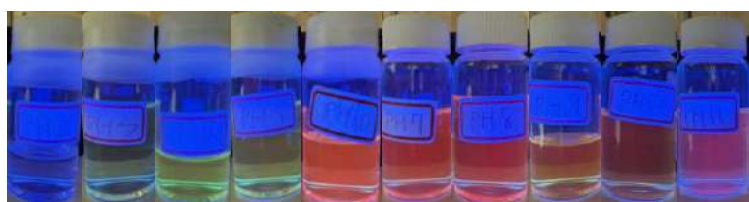
在質子性溶劑 protic solvent 中如 EtOH 螢光強度較弱，因溶劑分子可與配體上的極性基團(如**亞胺氮**或**酚氧**原子)形成氫鍵，促進非輻射躍遷(如振動弛豫或系間跨越)，消耗激發態能量，降低螢光強度導致**螢光淬滅**，在非質子溶劑 THF 中，缺乏氫鍵供體，分子保持平面性和共軛性，螢光效率更高。而在 **高極性溶劑 ACN** 中容易發生**電荷轉移(CT)**或**系間跨越(ISC)**，導致螢光減弱，故在非極性溶劑 THF 中，螢光強度最強。

(七)自製螢光 pH 試紙-不同 PH 值下 SB1、Ca-L1、Zn-L1顯色差異比較

Ca-L1顯色



PH 小 PH 大



- 1.Ca-L1在白光照射下 PH2為淡紫色
- 2.PH3-5為淺至深黃色
- 3.PH6-8為深至淺橘色
- 4.PH9、10為黃橘色與黃色
- 5.PH11-12為淺藍色。

- 1.Ca-L1在紫外燈照射下 pH 2 為淺藍
- 2.pH 3–5 為黃色
- 3.pH 6–8 為橘色
- 4.pH 9 為黃色
- 5.pH 10 為橘色
- 6.pH 11 為淡紅色
- 7.pH 12 則轉為淺藍紫色

Zn-L1顯色



PH 小 PH 大



- 1.Zn-L1在白光照射下 PH2-5為透明無色
- 2.PH6為橘色
- 3.PH7-10為深至淺黃色
- 4.PH11則為透明無色

- 1.在紫外燈照射下，PH2-5幾乎無螢光
- 2.PH6為橘紅光
- 3.PH7-10為黃光
- 4.PH11幾乎無螢光

配體 SB1顯色

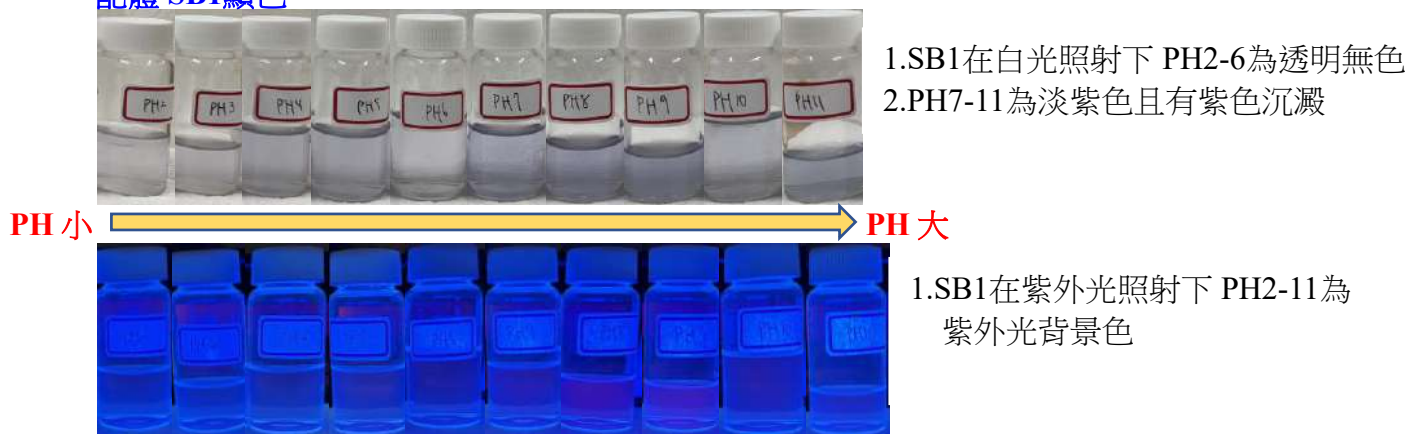


圖38. 不同 pH 值下 Ca-L1、Zn-L1顯色差異並與配體 SB1比較(本圖由作者親自拍攝)

(六)實驗結果:

- (1) Ca-L1在 pH=4-11間有螢光現象，在 pH=6-8為螢光紅顯色明顯，Zn-L1在 pH=6-10間有螢光現象，在 pH=6為螢光橘顯色明顯，而配體 SB1在短波254nm 照射下各 pH 下皆外光背景色，SB1配體和中心金屬螯合後螢光強度明顯增加，因生成4配位的平面剛性結構，抑制分子內旋轉或振動，提高螢光量子產率並造成放射波長紅移的現象。
- (2) 螢光錯合物在低 pH (酸性條件) 時，酚羥基及亞胺氮(-N=)質子化，造成配體與金屬的配位能力減弱，導致金屬離子解離釋出或形成質子化配體，顏色變淺(無或黃色)，在中性至弱鹼性(pH 7-10)，酚羥基及亞胺氮上孤對電子負端特性明顯，與中心金屬形成穩定的4配位錯合物，中心金屬的全滿電子組態 (如 Zn^{2+} 的 d^{10}) 因無 d-d 躍遷競爭，無法發生螢光猝滅機制，螢光顯色較強。在高 pH(強鹼性)時，亞胺水解或並造成離子釋出生成氫氧化物沉澱，導致配體結構破壞，螢光顏色消失或改變。
- (3) 自製螢光 pH 試紙
 - a. 將濾紙浸泡在 Ca-L1溶液中，待濾紙均勻上色後取出晾乾。
 - b. 接著將各 Ca-L1各 PH 值滴在濾紙上觀察顏色變化。

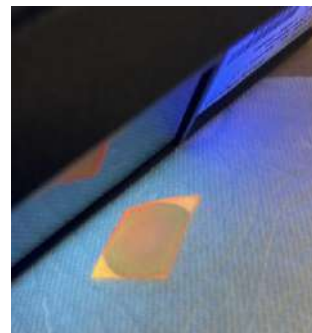


圖39. 自製螢光 pH 試紙
(本圖由作者親自拍攝)

伍、討論

- 一、SA 結構判定:由圖25(A)知 SA 由左至右峰面積的積分值為0.89、0.99、0.99、1、4.9、0.95、1.95，積分比為1:1:5:1:2:1，對應 SA 化學結構共11個氫，依序為 δ (ppm): 13.15 (s, 1H); 9.00 (s, 1H); 7.71-7.34 (m, 7H); 7.04-7.00 (dt, 2H)。由結構式化學環境及分裂型態可知，在9.00 ppm 的 singlet 峰為 imine C=N 的碳上 H，在13.15 ppm 的 singlet 峰為 SA 的苯酚-OH 氧上 H，在7.44-7.53ppm 的 multiplet 峰積分值4.93對應 SA 右側苯環上的5個 H，在7.70 ppm 的 doublet 峰強度比為1:1，根據(n+1)原則可知此 H 與1個環境相同的 H 耦合被分裂為1+1=2個峰即 doublet，故此 H 為左側酚的苯環上的 doublet H，在7.35ppm 的 triplet 峰強度比為1:2:1，此 H 被2個同環境 H 耦合成3個峰，故為左側酚苯環上的

triplet H，在7.02 ppm triplet 峰強度比為1:3:2，此峰為左側酚苯環上1個 doublet 和1個 triplet 重疊生成二者的強度比為1:1及1:2:1，直式加法相加得1:3:2。

二、圖25的(B)(C)和反應物及調整酸鹼度前的氫譜比對，酸或鹼型 SA 在9.00 ppm C=N 的碳上 H，及在13.15 ppm 苯酚-OH 氧上 H 皆不見了，可知在 pH=1或 pH=14 SA 結構已轉變，對照(B)(D)圖酸型 SA 與柳醛在化學位移5.7-7.2 ppm 苯環上氫的峰分裂型態及相對位置類似，但(B)圖無柳醛醛基-CHO 上的氫及酚-OH 的氫且由積分值2.72、2.00、2.94、2.78其比例為3:2:3:3有11個氫，可知 SA 在酸性情況下結構已產生變化。

三、由研究結果六(二)知越高溫平衡常數越小，Le Chatelier principle 可定性預測 SA 的酸化反應為放熱反應，圖27的 Van 't Hoff plot 斜率為正值即證明預測正確，並由圖中的線性關係式對照 Van 't Hoff equation 即可定量求得 ΔH 焓變為-193.609J， ΔS 熵變1089.02J。熵變正值即系統趨向於無序性，亂度增加即產物的位置機率比反應物多，由熱力學第二定律知熵增為必然的趨勢，由 Gibbs free energy 定溫下的定義式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 推論，當 $\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$ ， ΔG 必小於0故 SA 酸化反應為自發不可逆的化學反應。

四、由研究結果八(二)由分子結構探討最大吸收度波長次序，D 雖具有 3 個甲基，-CH₃ 為推電子基但不具孤對電子對故無助色團紅移的效果，E 和 F 結構對比更是證實此條件的確立，二者皆氯原子在 imine 的鄰位，E 的三氟甲基在 imine 的間位而 F 在對位，雖-CF₃ 為強拉電子基但碳上無孤對電子不具助色效應，E 和 F 的 λ_{\max} 皆 347nm，BC 結構相較於 A 多了強推電子基甲氧基，但 C 接在間位不具助色效應其 λ_{\max} 為 341nm 和 A 的 339nm 接近，但 B 的甲氧基接 para 位其 λ_{\max} 提升至 349nm 有明顯紅移現象。

五、G 結構較 H 多 1 個共軛雙鍵，越多不飽和雙鍵紅移效應越明顯，但 SB1 的 λ_{\max} 為 347 nm 小於 SB2 的 356 nm，如圖 32(A)(B)因分子內氫鍵使得 SB1 順式結構較穩定，SB2 則反式較穩定，如(C)所示為延伸共軛系共振結構，p 軌域需對齊排列，但順式結構的原子團的立體障礙影響 P 軌域排列，減少共軛延伸的有效性。故反式共軛體系軌域更平整對齊，電子雲有效分散(delocalization)而結構穩定，能階差較小，吸收光的 λ_{\max} 較長。

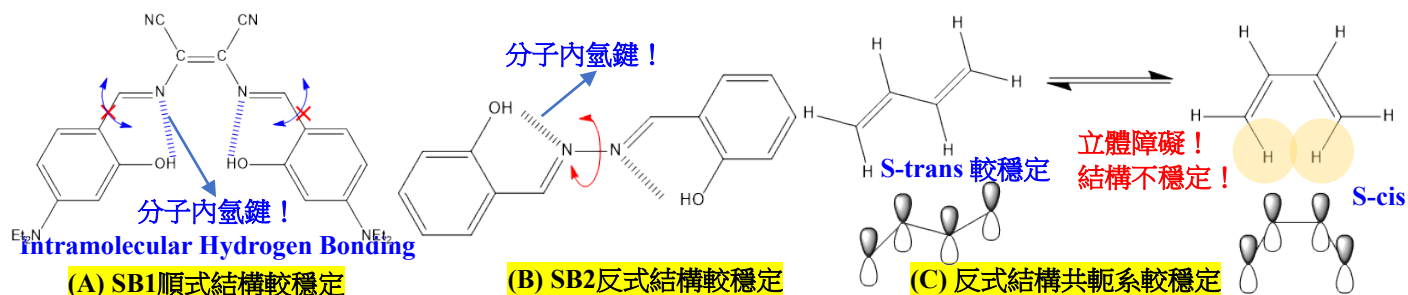


圖40. SB1及 SB2順反式結構，及反式共軛系 λ_{\max} 較長原因
(本圖為作者/指導老師使用 chemoffice 及 word 製圖)

六、SB1乙腈溶液加入去離子水，隨水比例增加螢光相對強度減弱，由圖32知 SB1在乙腈

中，結構具分子內氫鍵，能防止兩個酚環進行內部旋轉(Irs) 有助於抑制非輻射性湮滅機制，具高螢光強度。SB1不溶於水導致 SB1分子沉積聚集，水比例增加到60%時，螢光強度相對強度已降至351，此時乙腈比例過少不足以溶解 SB1，使 SB1分子多以聚集形式存在，此時平面狀 SB1分子易形成面的堆積，具明顯的 π - π 堆疊作用有利形成激基締合物，導致發光猝滅 ACQ 效應明顯。而 SB2亦不溶於水且分散於水中，由圖32(C)可知其乙腈溶液加水比例少於60%無明顯螢光效應，但70%時 已具肉眼可見的螢光黃色，SB2亦有分子內氫鍵，但共軛系統的兩苯環以 N-N 單鍵串接，單鍵可自由轉動進行分子內旋轉(Irs)，有利非輻射湮滅機制降低螢光強度，造成 SB2在乙腈中低螢光，隨加入水的比例增加 SB2生成聚集體，緊密堆積 SB2分子由於立體障礙，無法進行分子內旋轉，抑制非輻射湮滅機制增加螢光強度，即使 SB2分子間具弱 π - π 堆疊作用少量降低螢光強度，但前者對螢光增強效應勝出，故 SB2顯現出聚集高螢光強度的 AIE 效應。SA 螢光現象同 SB2，且共軛雙鍵的結構延展愈長，螢光強度愈強，故 SA 雙鍵數較少螢光強度較 SB1及 SB2弱。取代基如-NH₂、-OH 等可藉 mesomeric effect 共振效應提供電子的官能基(+ M effect)可增強螢光強度，此類官能基數:SB1>SB2>SA，符合三者的螢光強度次序。

七、圖31螢光發射圖趨勢可知隨水比增加，SB1的螢光強度降低而 SB2與 SA 的螢光則是增加，但3者皆有區間跳動情形，如 SB1在水比例10%時螢光強度183但20%時卻增至327，推論化合物的螢光發射機制為多因素影響，如聚集態時緊密堆積阻礙分子內旋轉提高高螢光強度，但此時也會提高 π - π stacking 作用降低螢光強度，故最後螢光的強度取決於各因素的競合作用，在不同水比例下優勢的因素有所不同。

陸、結論

1.本研究以抽充法容器除水除氧，溶劑選用無水酒精並以分子篩除水，減壓蒸餾法純化苯胺類反應物並以用克勞修斯方程評估蒸餾溫度。2.合成8個亞胺類化合物，反應過程中以 TLC 片偵測並量測 R_f 值、求算產率，並以管柱層析純化產物，NMR、IR 及 PXRD 定性分析產物。3.SA 標準液 pH=6其 UV 圖在383nm 有特性吸收峰，加入標準鹼液 PH 值越大吸收度下降，加入標準酸液 PH=4時，特性吸收峰產生藍位移現象在326nm 有吸收峰，且由時間掃描實驗確認 SA 酸型結構轉換成鹼型為快速反應，當 pH=4-6區間時結構瞬間轉變，由吸光度-時間趨勢線性關係式確認吸收度等間隔下降，為加入酸液的體積稀釋效應而非 H⁺ 和 SA 作用消耗所致。4.由 NMR 圖譜比對確認 SA 酸或鹼化後化學結構已變，並測定計算0、10、20℃的平衡常數，輔以 Van 't Hoff plot 求 SA 的酸化反應 ΔH 為 -193.609J， ΔS 為1089.02J，並由 ΔG 為負值推論為自發性反應。5.PXRD 確認 SA 的特徵反射峰2 θ 值與文獻相符，且 SA 與 SB2噪訊比極大產物純度高。6.八個合成產物最大吸收度波長:H>B>F>E>G>C>A>

D，證實共軛延伸性及化學反應性皆 Para > Meta 位，故化合物 B 較 C 反應時間短且 λ_{\max} 波長較長。7. 螢光試驗中隨去離子水比例增加化合物越傾向聚集態，SB1 的螢光強度降低為 ACQ 效應，SB2 與 SA 的螢光強度則為增加 AIE 效應，此與聚集態緊密堆積阻礙分子內旋轉提高高螢光強度、 π - π 堆積作用降低螢光強度等各因素競合作用緊密關聯。8. SA 及 SB2 養晶體以 X ray 解晶確認內氫鍵存在，證明內氫鍵對螢光顯色機制的推論，在低水比例時，有利 SB2 非輻射湮滅機制 (IRs) 螢光減弱，造成越濃螢光越強 AIE 效應，而 SB1 的內氫鍵阻礙發生在平面結構內的旋轉，不利 IRs 機制減少螢光放射能量耗散，造成越濃螢光越強的 ACQ 效應。9. 合成螢光錯合物 Ca-L1 及 Zn-L1，觀察討論不同 PH 值顯色並開發螢光 pH 試紙。

柒、參考文獻資料

1. Fujiwara, T., Harada, J., & Ogawa, K. (2004). Solid-state thermochromism studied by variable-temperature diffuse reflectance spectroscopy. A new perspective on the chromism of salicylideneanilines. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(13), 4035-4038.
2. Atkins, P., & de Paula, J. (2006). *Atkins' physical chemistry* (8th ed.). Oxford University Press.
3. Luo, J., Xie, Z., Lam, J. W.... & Tang, B. Z. (2001). Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole. *Chemical communications*, (18), 1740-1741.
4. Williams, D. B. G., & Lawton, M. (2010). Drying of organic solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants. *The Journal of organic chemistry*, 75(24), 8351-8354.
5. Vogel, A. I. (1974). *Practical organic chemistry* (3rd ed.). Longman.
6. Greenstein, G. R. (2007). *The Merck index* (14th ed.) Merck & Co.
7. Boceiri, N. (2023). Preparation and antibacterial activity of new N-salicylideneaniline organomodified Algerian clays. *Applied Clay Science*, 246, 107184.
8. Tang, W. & Tong, A. (2009). Salicylaldehyde azines as fluorophores of aggregation-induced emission enhancement characteristics. *The Journal of organic chemistry*, 74(5), 2163-2166.
9. Halder, S., Hazra, A., & Roy, P. (2018). Colorimetric and fluorescence sensing of pH with a Schiff-base molecule. *Journal of Luminescence*, 195, 326-333.

【評語】 050215

合成亞胺化合物及其連結之螢光席夫鹼。探討合成變因及除水除氧的方法，並以計算定溫下 K 值，Van 't Hoff 圖求 ΔH 、 ΔS ，由 ΔG 負值證明 SA 酸化為自發反應。比較八個合成產物的光譜性質。包含合成及光譜性質的探討，內容豐富且有深度，結合理論與應用，有系統地開發螢光 pH 試紙。值得鼓勵。

1. 書寫清楚度及前後文聯貫性可加強。
2. 口頭表達及對研究重點的掌握也可再加強。

作品海報

光致變色螢光席夫鹼之合成及
特性研究

壹、摘要

合成**亞胺化合物**，以抽充法容器除水氧、分子篩乙醇除水及減壓蒸餾純化苯胺、克勞修斯方程估算蒸餾溫度。TLC偵測純度、計算Rf值並比較各結構極性。由UV圖知SA於pH=6在383nm具吸收峰，**酸化**至pH=4則**藍移**至326nm，時間掃描測試證明SA酸鹼型結構轉變為**瞬間快反應**，Van't Hoff圖求得ΔG值為負，證明SA酸化為**自發反應**。各結構λ_{max}次序知芳香環**對位助色團共軛延伸**及**化學反應性優於間位**。聚集態時SA及SB2緊密堆積抑制分子內旋轉螢光增強為**AIE效應**，SB1因π-π堆積為**ACQ效應**。養晶X-ray結構證明具**分子內氫鍵**，推論低水比例時內氫鍵對三者螢光發射機制的差異性影響。以SB1為配體合成螢光錯合物Ca-L1及Z-L1，測試**不同pH下螢光顯色差異**並自製螢光pH試劑。

貳、研究目的



圖1. SA晶體照射短波(254nm)紫外光前後的光致變色現象

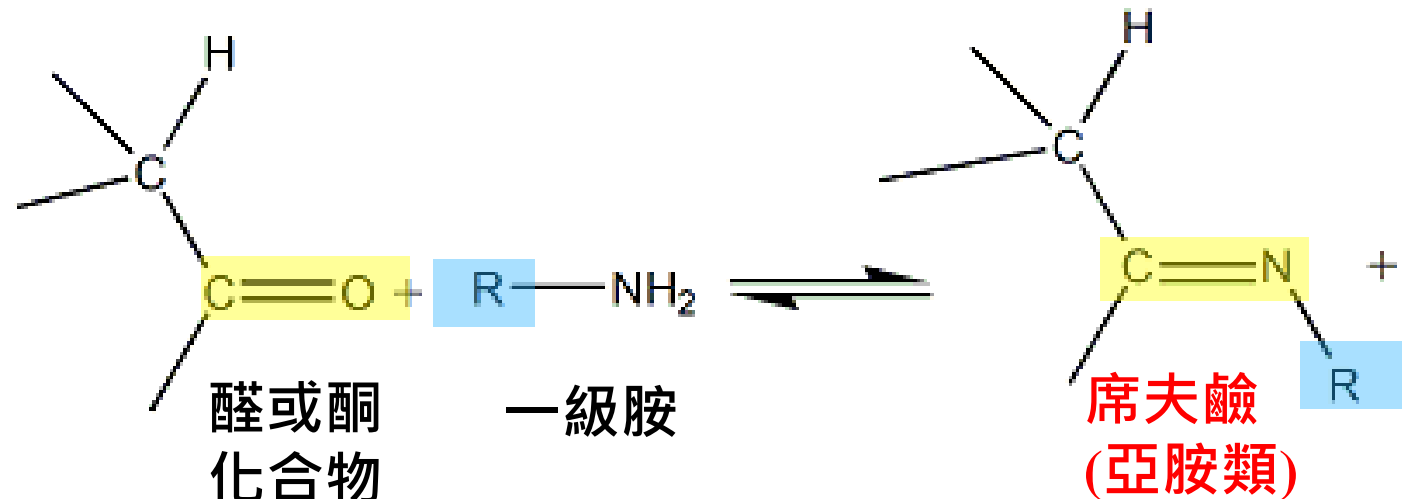


圖2. 醛或酮與含氮親核基生成亞胺類

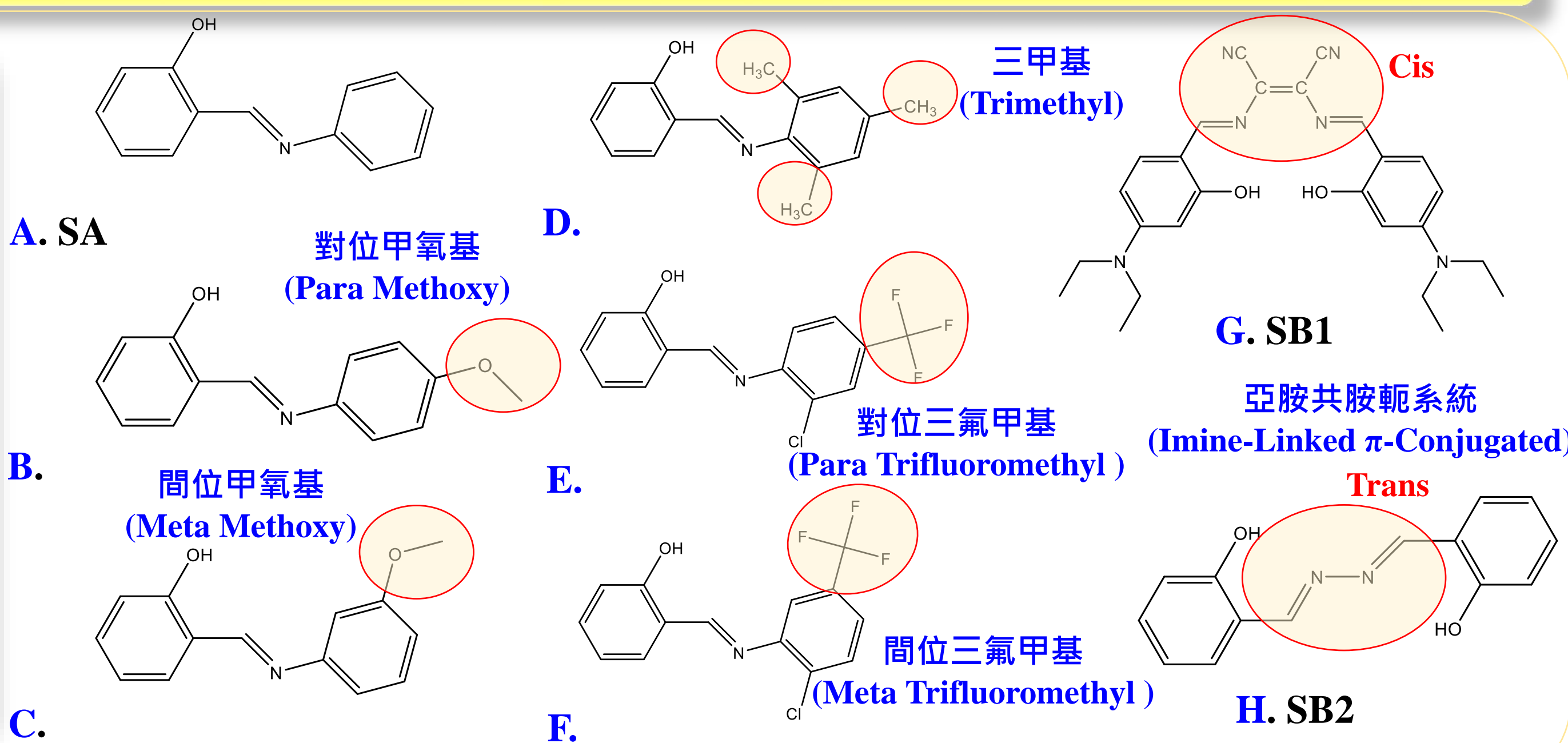


圖3. 合成亞胺(imine)官能基系列衍生物並探究分子結構與光譜的特性研究

參、研究設備與器材



A. 真空及氮氣系統 B. 減壓濃縮儀 C. 加熱包 D. PXRD



E. PL F. NMR G. IR H. UV-Vis

圖4. 實驗儀器及器材(本照片為作者/指導老師拍攝)

藥品: 乙醇(C₂H₅OH)、氫氧化鈉(NH₄OH)、37%鹽酸(HCl)、丙酮(Acetone)、分子篩(Molecular sieve 3A)、柳醛(Salicylaldehyde)、苯胺(Aniline)、三甲苯胺(2,4,6-Trimethylaniline)、2-氯-4-三氟甲基苯胺(2-Chloro-4-trifluoromethylaniline)、2-氯-5-三氟甲基苯胺(2-Chloro-5-(trifluoromethyl)aniline)、間-甲氧苯胺(M-Anisidine)、對-甲氧苯胺(P-Anisidine)、4-(二乙氨基)水楊醛(4-(Diethylamino)salicylaldehyde)、二胺順丁烯二腈(diaminomaleonitrile, DAMN)、聯氨(hydrazin)、NMR 重氯仿(CDCl₃)

肆、研究過程或方法-合成與光譜分析步驟

光致變色螢光席夫鹼之合成及特性研究

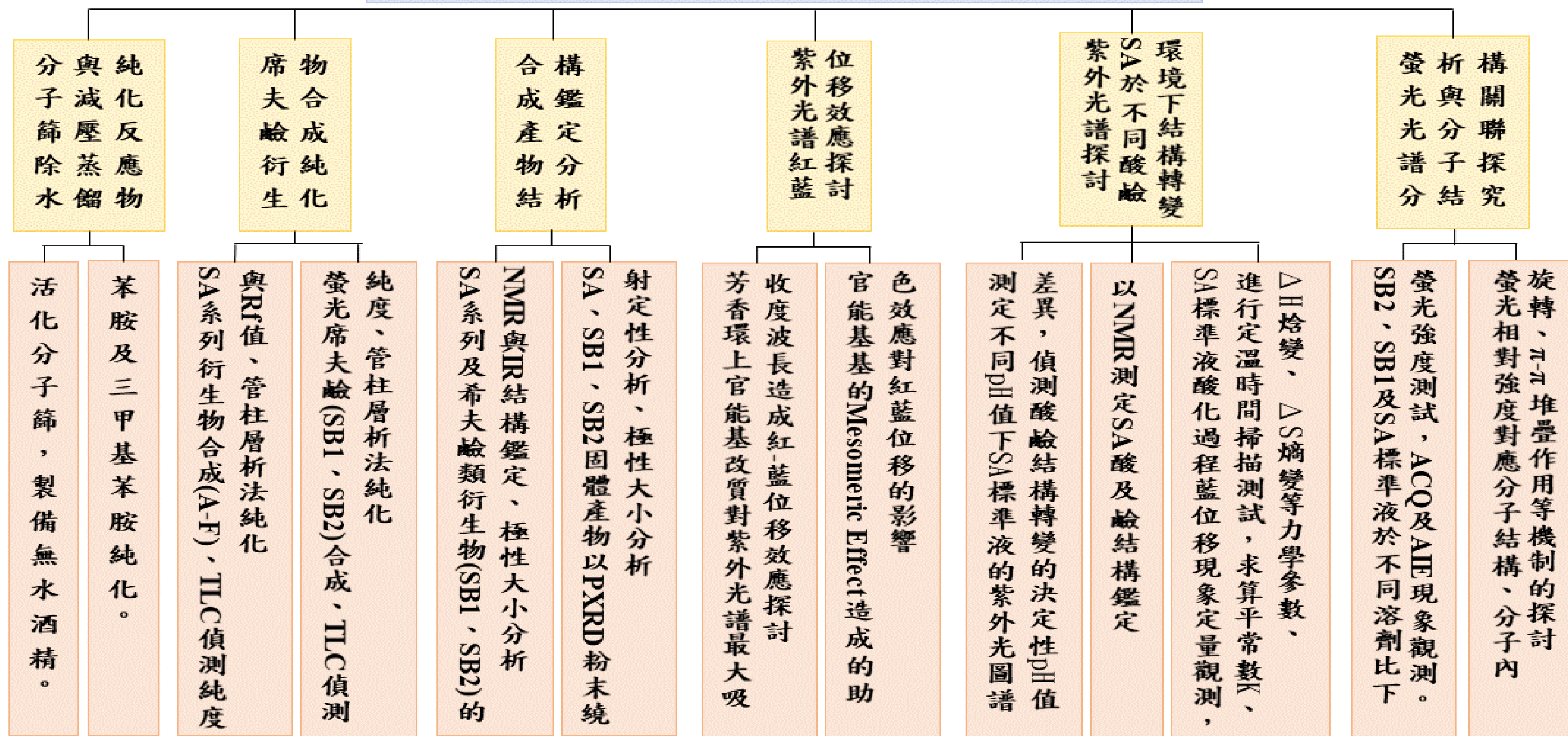


圖5. 研究流程設計(本圖為作者/指導老師使用PowerPoint作圖)



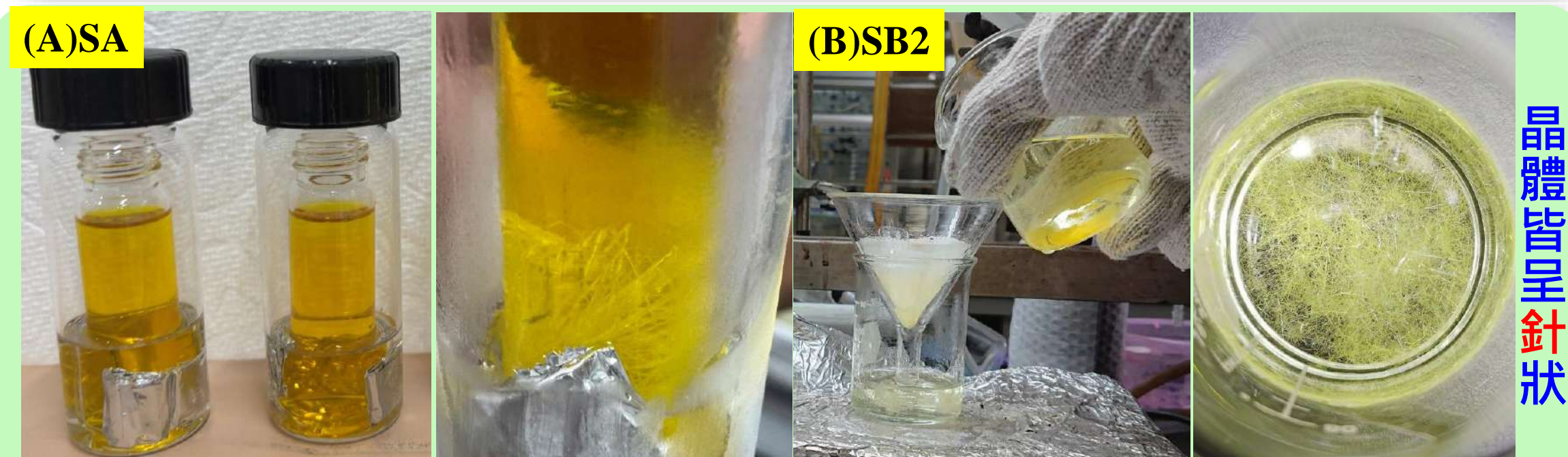
A. 純化前暗色黏稠液體 B. 抽真空、加熱蒸餾 C. 純化後澄清無色液體

圖6. 三甲基苯胺減壓蒸餾純化過程(本照片為作者/指導老師拍攝)



A. 為黃褐色溶液 B. 抽氣過濾 C. 照短波UV D. 再照可見光

圖7. 合成SA過程(本照片為作者/指導老師拍攝)



A. SA使用氣相擴散結晶法 B. SB2使用熱飽和溶液冷卻養晶法

圖8. SA、SB2養晶過程(本照片為作者/指導老師拍攝)



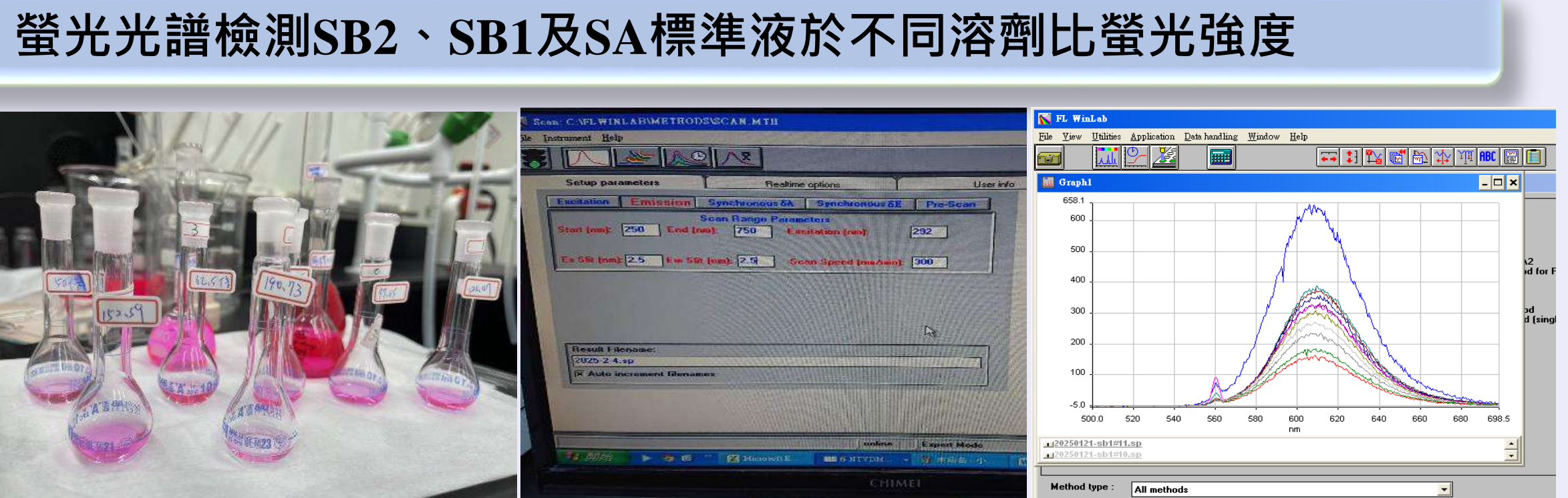
A. Zn-L1、Ca-L1反應加熱 B. 抽氣過濾 C. 抽濾後的固體

圖9. 合成Zn-L1、Ca-L1過程(本照片為作者/指導老師拍攝)



A. 時間掃描條件設定 B. 氣密針注入酸液 C. 測酸化過程λ_{max} D. 觀測不同pH值SA標準液的λ_{max}紅或藍位移現象

圖10. Timecourse熱力學測試(本照片為作者/指導老師拍攝)



螢光 Cuvettes 為四面拋光！
配製不同溶劑比例的SB1
螢光發射條件設定
圖11. 螢光光譜檢測SB2、SB1及SA標準液
不同溶劑比螢光發射光譜圖具層次性變化！
*本研究之圖片及圖表皆由作者/指導老師親自拍攝、繪製

伍、研究結果與討論-化合物鑑定分析與應用

一、前置實驗

苯胺及三甲基苯胺的純化:沸點曲線斜率為正值，降壓同時沸點降低，減壓蒸餾可有效提升提純效率，需用**克勞修斯**方程評估蒸餾溫度。

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$
$$\ln\left(\frac{20}{760}\right) = \frac{54.0}{0.008314}\left(\frac{1}{457} - \frac{1}{T_2}\right)$$
$$T_2 = 90.86^\circ\text{C}$$

(Clausius-Clapeyron equation)

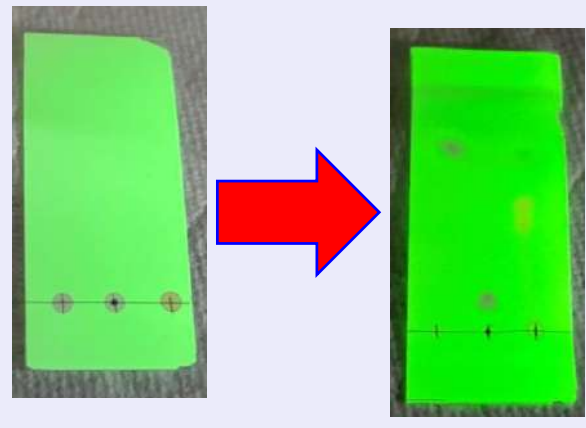
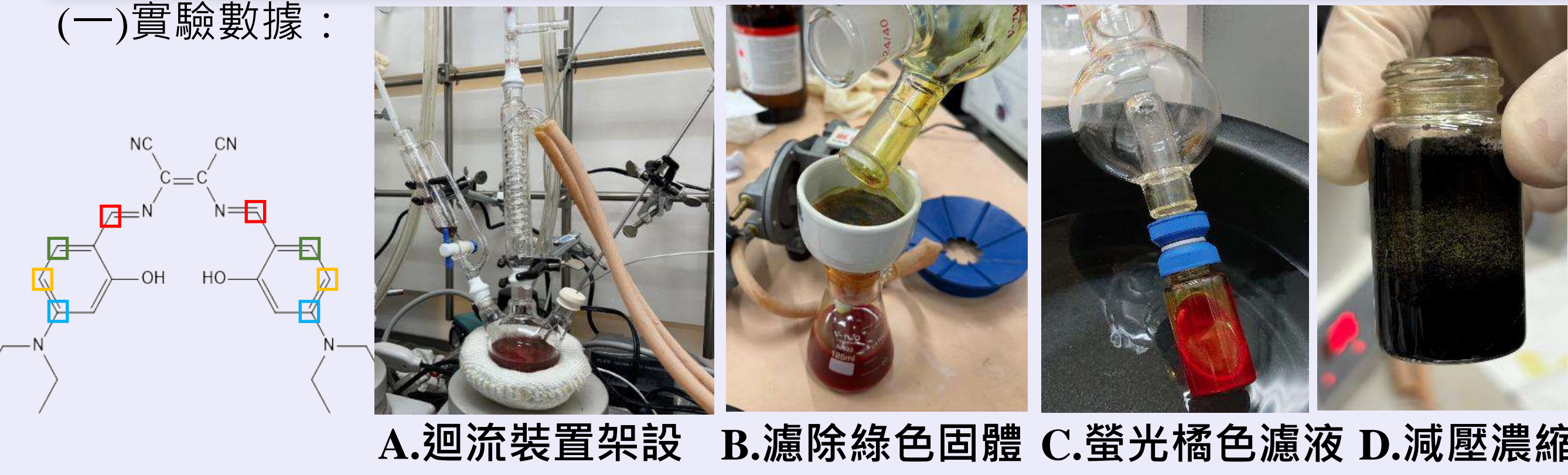
圖12.克勞修斯方程預測減壓蒸餾溫度與物質三相圖(本圖為作者親自作圖)

(四)實驗結論：

R=8.314 J/(K·mol)，**ΔH=苯胺汽化熱為54.0 KJ**，當壓力降至**20 mmHg**時苯胺的沸點從**184°C(457K)**降至**90.86°C**，**減壓蒸餾可減少耗能在較低沸點蒸餾**。

三、螢光席夫鹼類衍生物SB1合成

(一)實驗數據：



Rf值=0.7
產率36%

(二乙氨基)水楊醛、DAMN、SB1
(EA:n-hexane=3:7)

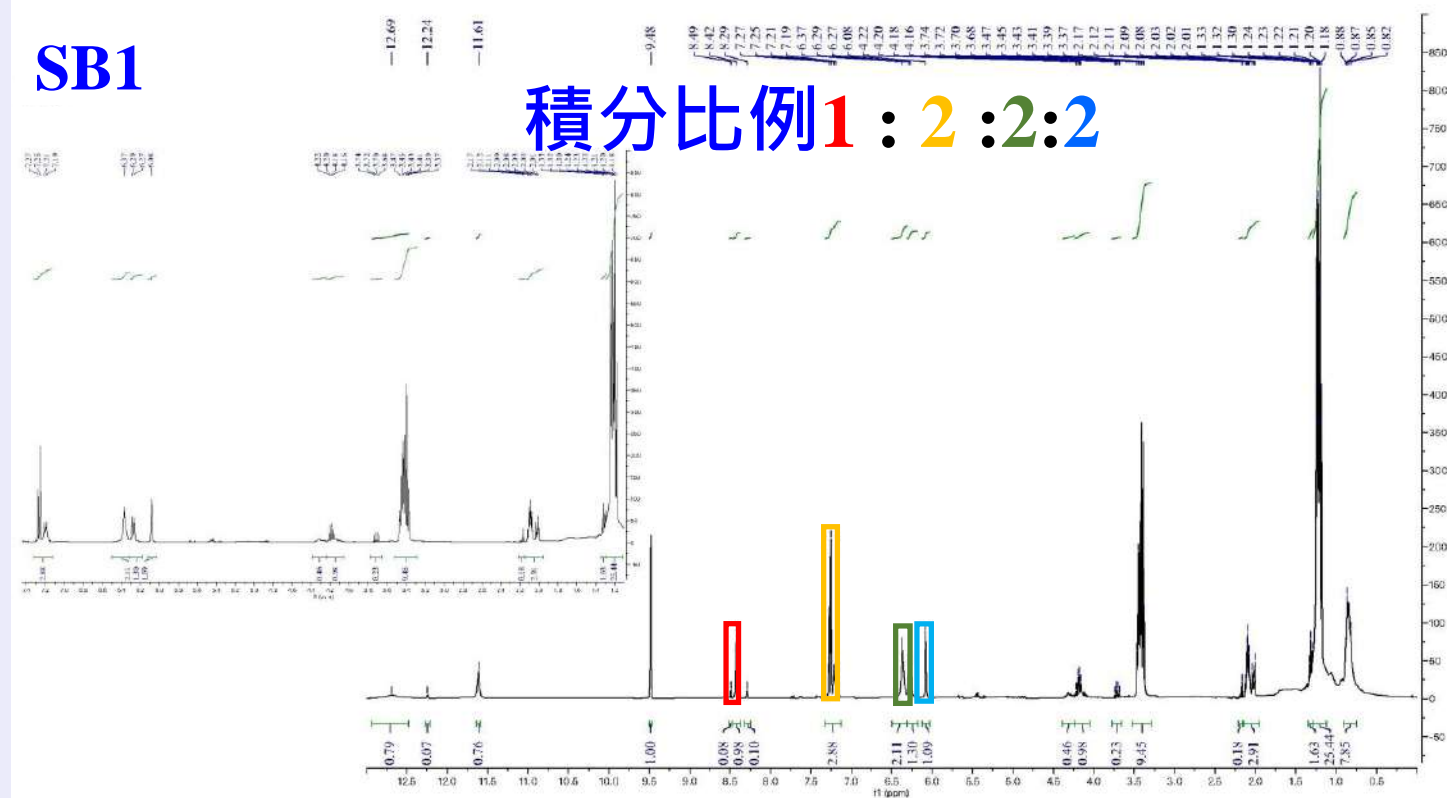


圖14.合成SB1氮氣迴流實驗及其NMR氫譜(本圖為作者親自作圖)

(二)實驗結論：

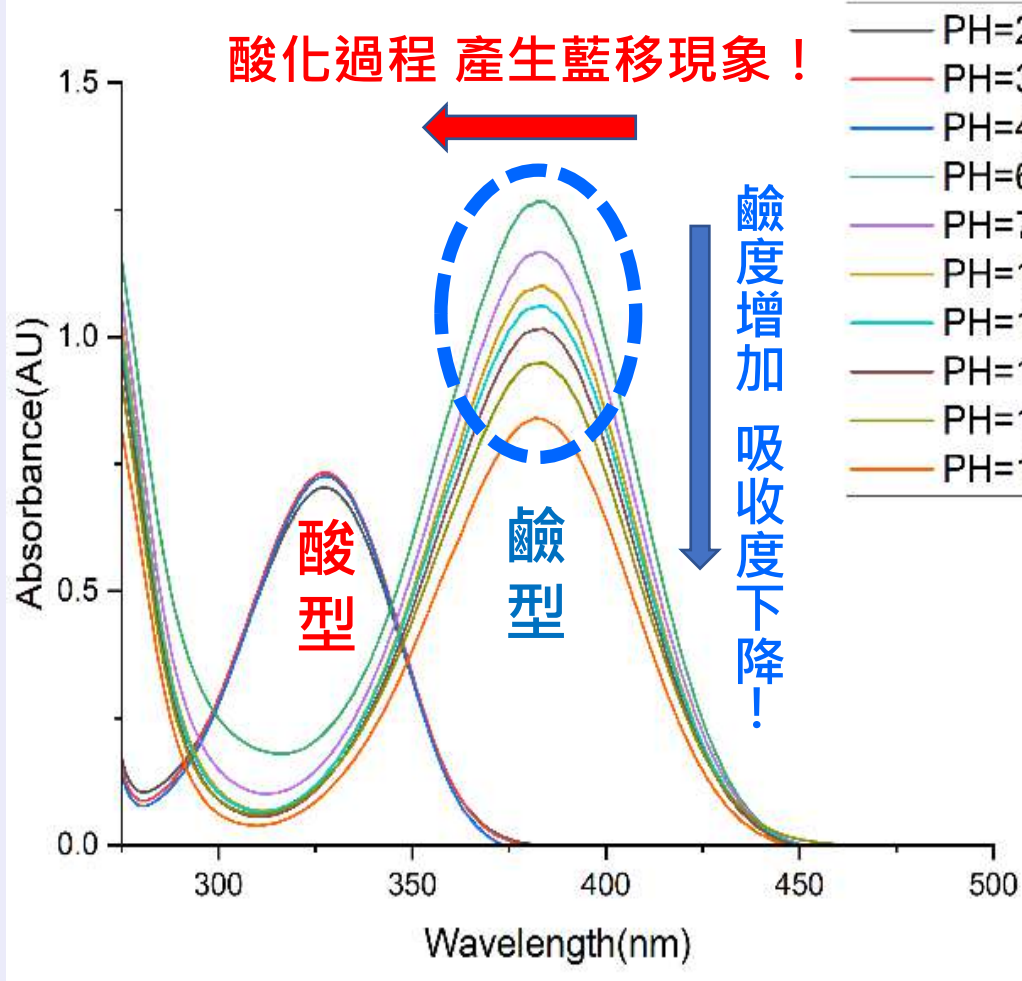
由各產物NMR圖的**積分值比例確定結構總氫數**，再依化學環境檢視各H數比例是否正確，依峰的分裂型態可將圖中**peak**對應結構H，由圖知結構正確無誤。

五、不同pH值SA標準液的UV最大吸收波長紅或藍位移現象測定

(一)實驗數據：

* 圖13-15氫譜、PXRD為樣品付費送測貴儀中心取得

各pH值SA標準液UV圖



25°C timecourse測試

(圖16的PH=6即圖19的SA)

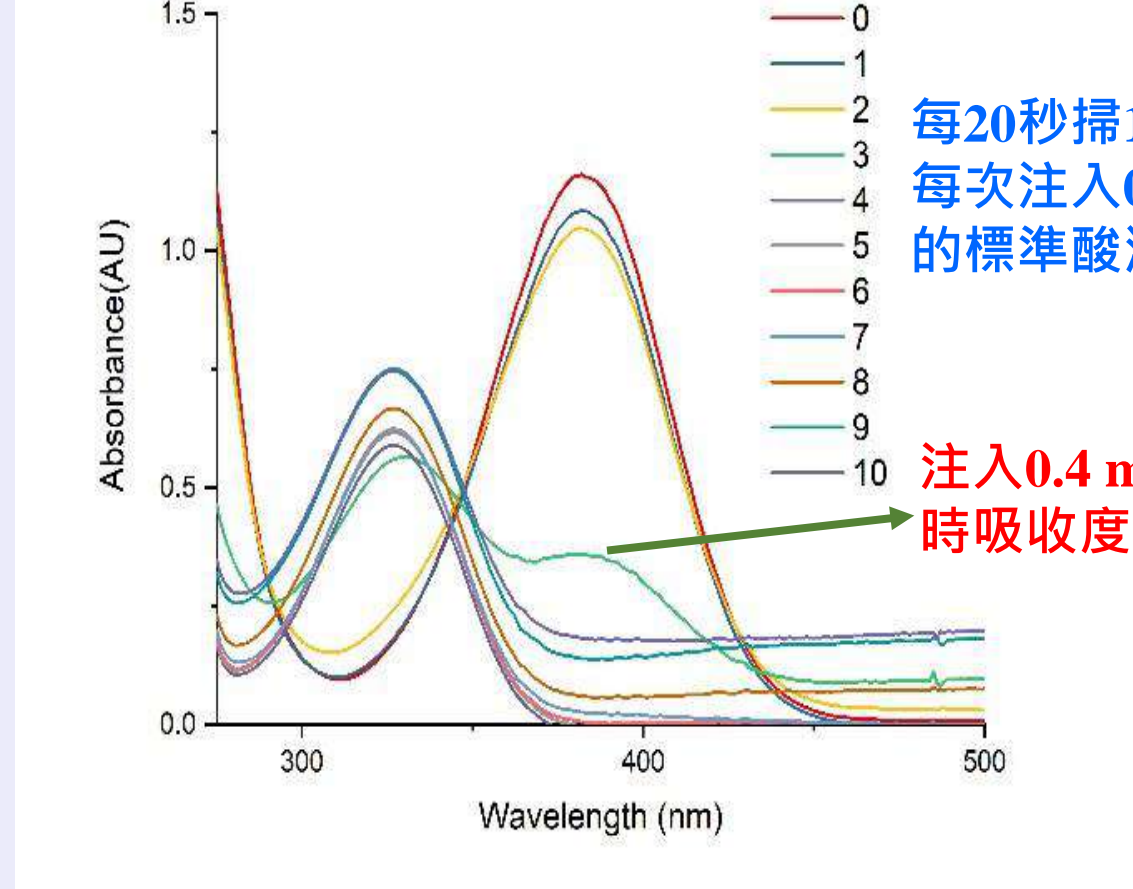


圖16.不同pH值SA標準液的UV圖譜與常溫下timecourse測試

(二)實驗結論： * 圖16、17、19為為作者上機測試並以origin作圖

SA標準液**隨酸液加入PH值上升**，右側**383nm波峰吸收度下降**，PH值=14吸收度**0.839**，**PH值=4時**特性吸收峰產生**藍移**，推論在**PH≥6及PH≤4時SA分子化學結構不同**。PH值4-6時，鹼型結構轉變酸型為**極短時間共存關係**。

七、PXRD粉末繞射定性分析SA、SB1、SB2固體

(一)實驗數據：

符合Boceiri, N. (2023). Preparation and antibacterial activity of new N-salicylideneaniline organomodified Algerian clays. Applied Clay Science, 246, 107184.一文的XRD 2θ值

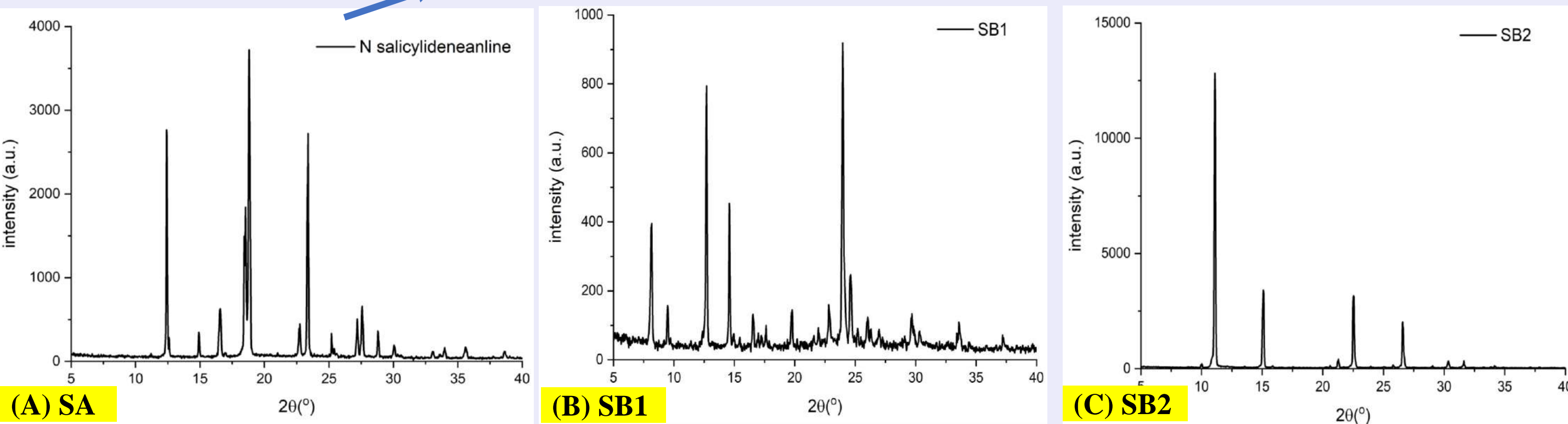


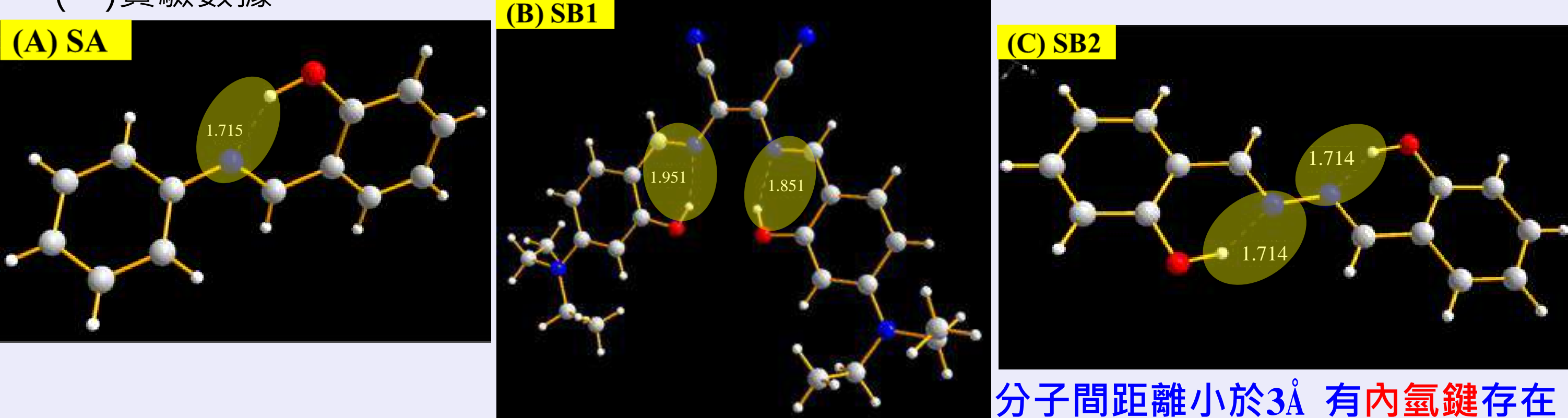
圖18. SA、SB1、SB2固體PXRD圖(本圖為樣品付費送測貴儀中心取得並以origin作圖)

(二)實驗結論：

SA在20 有8個特徵反射峰與文獻的 20相符，**SA與SB2**噪訊比極大產物純度高。

九、SA、SB1、SB2分子內氫鍵驗證-X ray 解晶體結構

(一)實驗數據 * SA、SB2為樣品付費送測貴儀中心取得數據，SB1使用CCDC晶體資料庫數據

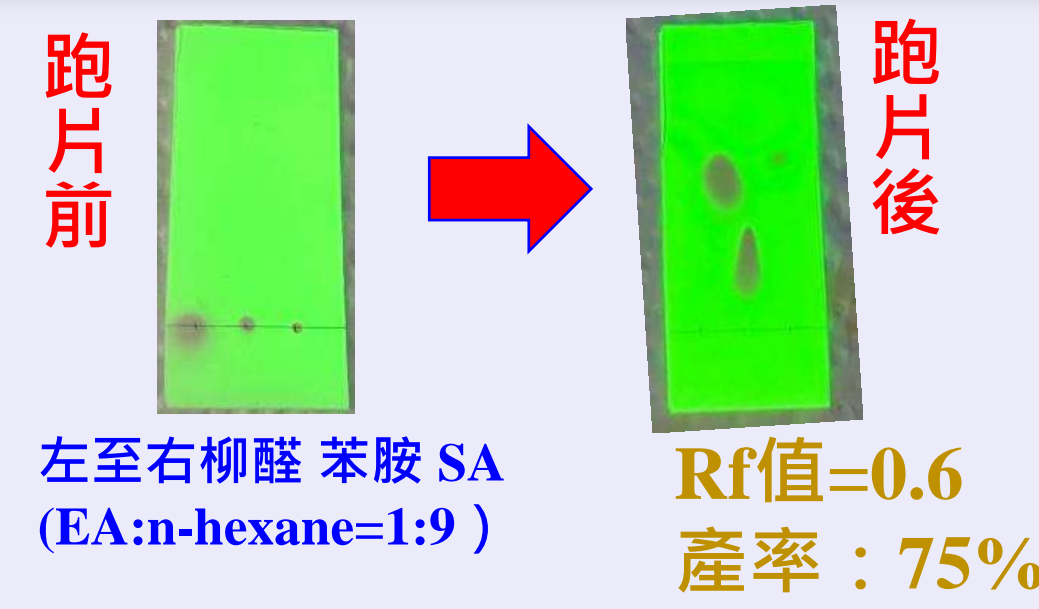
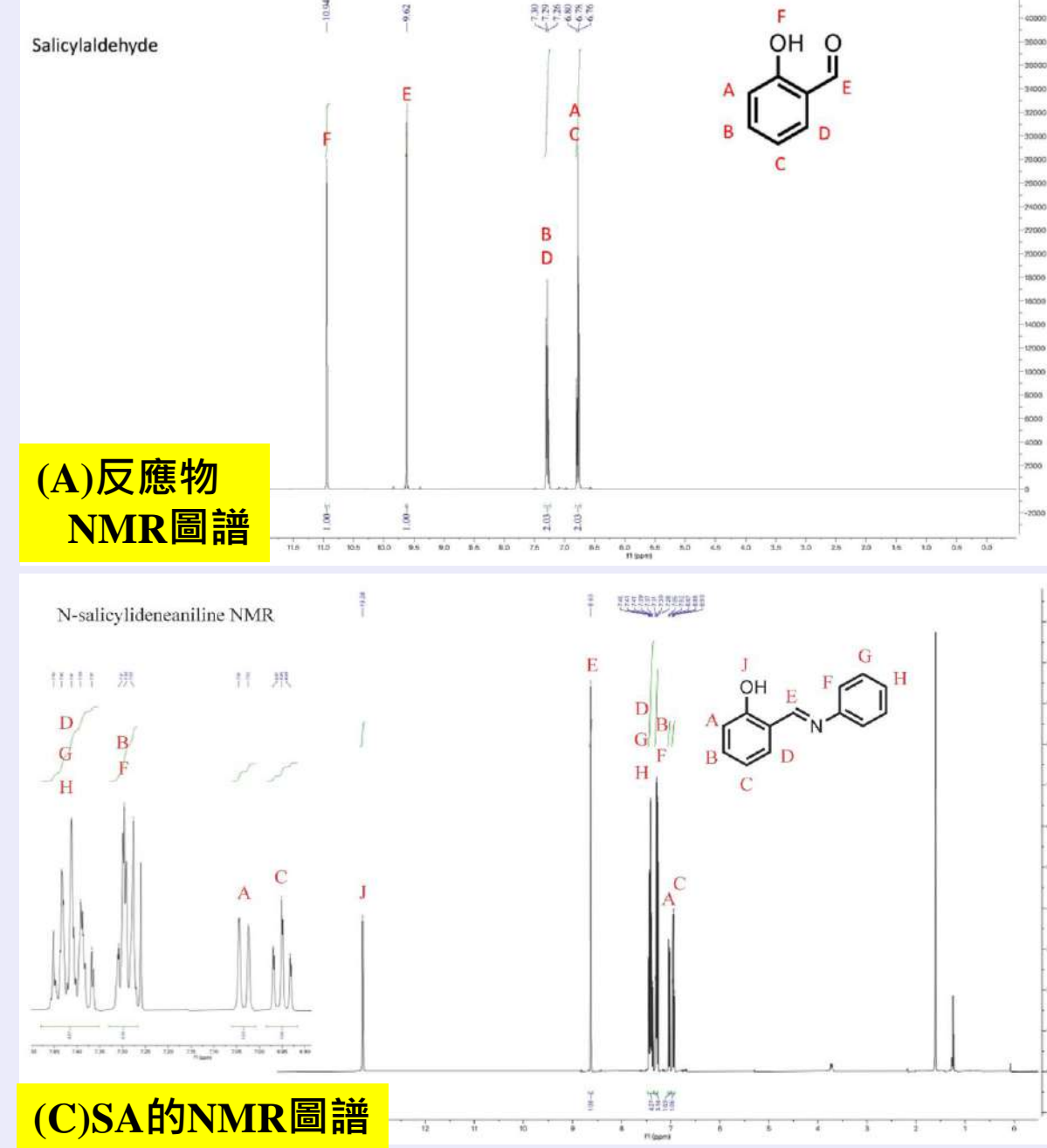


(二)實驗結論 圖21. X ray解晶體結構圖與化學式對照(本圖為作者以Diamond作圖)

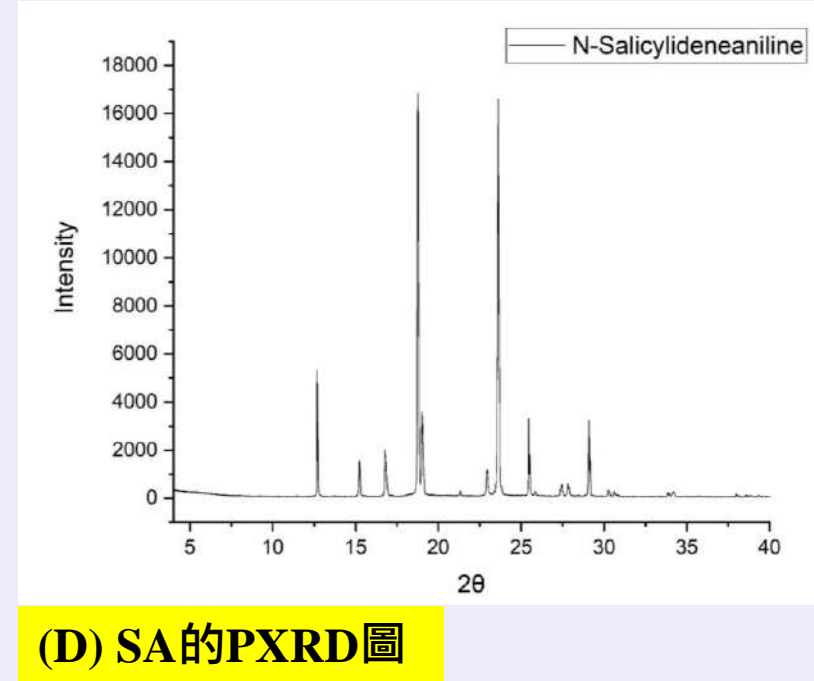
由解晶結果確認**3個化合物皆有分子內氫鍵存在**，印證內氫鍵的存在對SB1與SB2螢光發色**相反**的結果。

二、各SA衍生物合成

(一)實驗數據：(其餘亞胺類氫譜請參考投影片)



(B)TLC片展開後照



(D) SA的PXRD圖

對照ICDD各peak 20值正確且峰值和雜訊強度比極大，SA純度極高！

(二)實驗結論： 圖13. SA的NMR氫譜(CDCl3為NMR溶劑)及PXRD圖

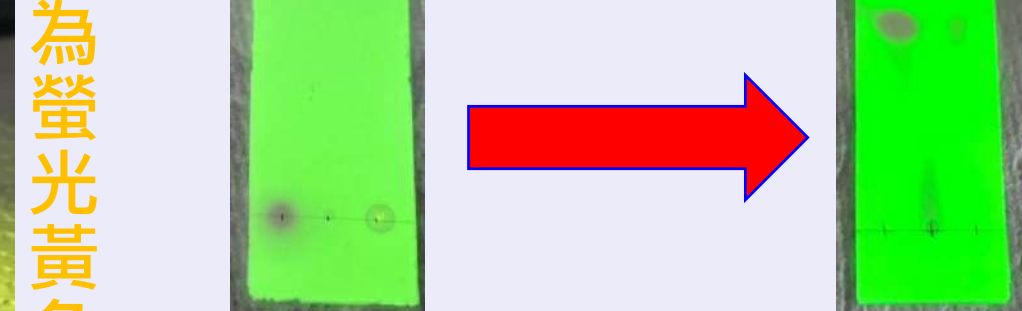
A由左至右峰面積的積分比為1:1:5:1:2:1，對應SA化學結構共11個氫，在**9.00 ppm**的單峰為**imine C=N**的碳上氫。

四、螢光席夫鹼類衍生物SB2合成

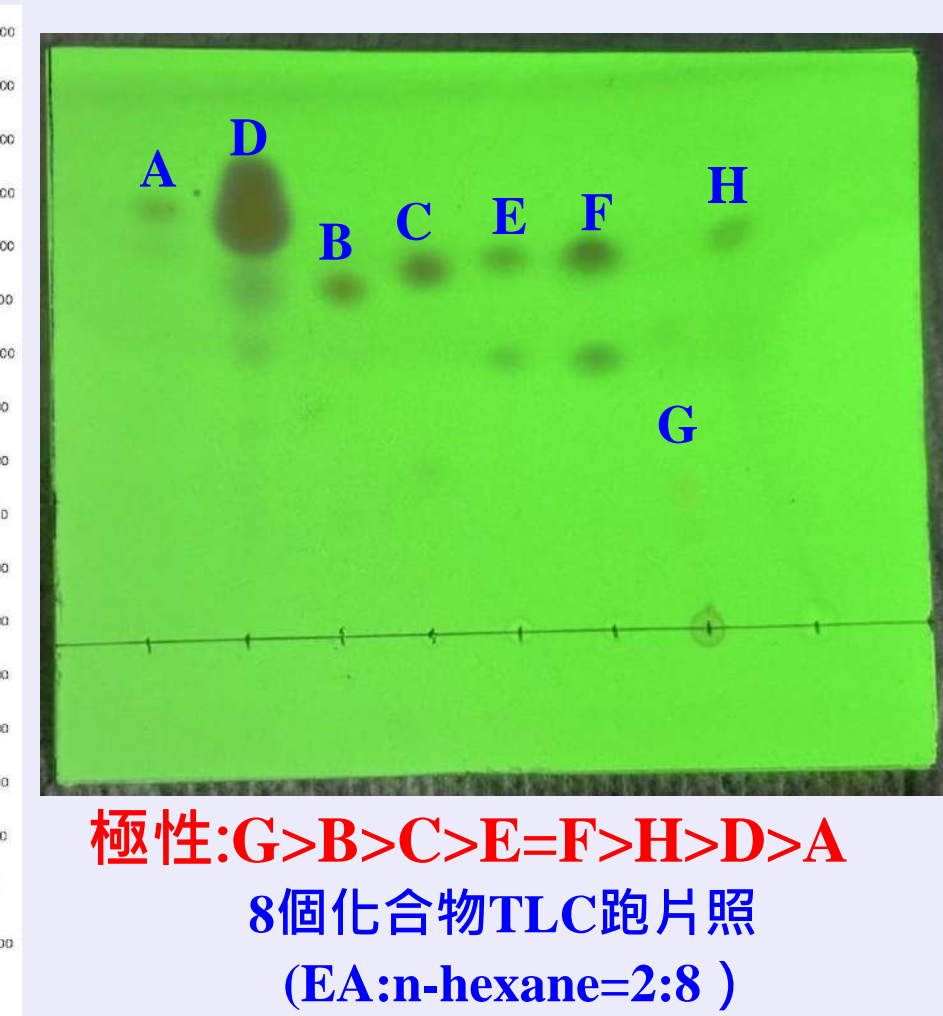
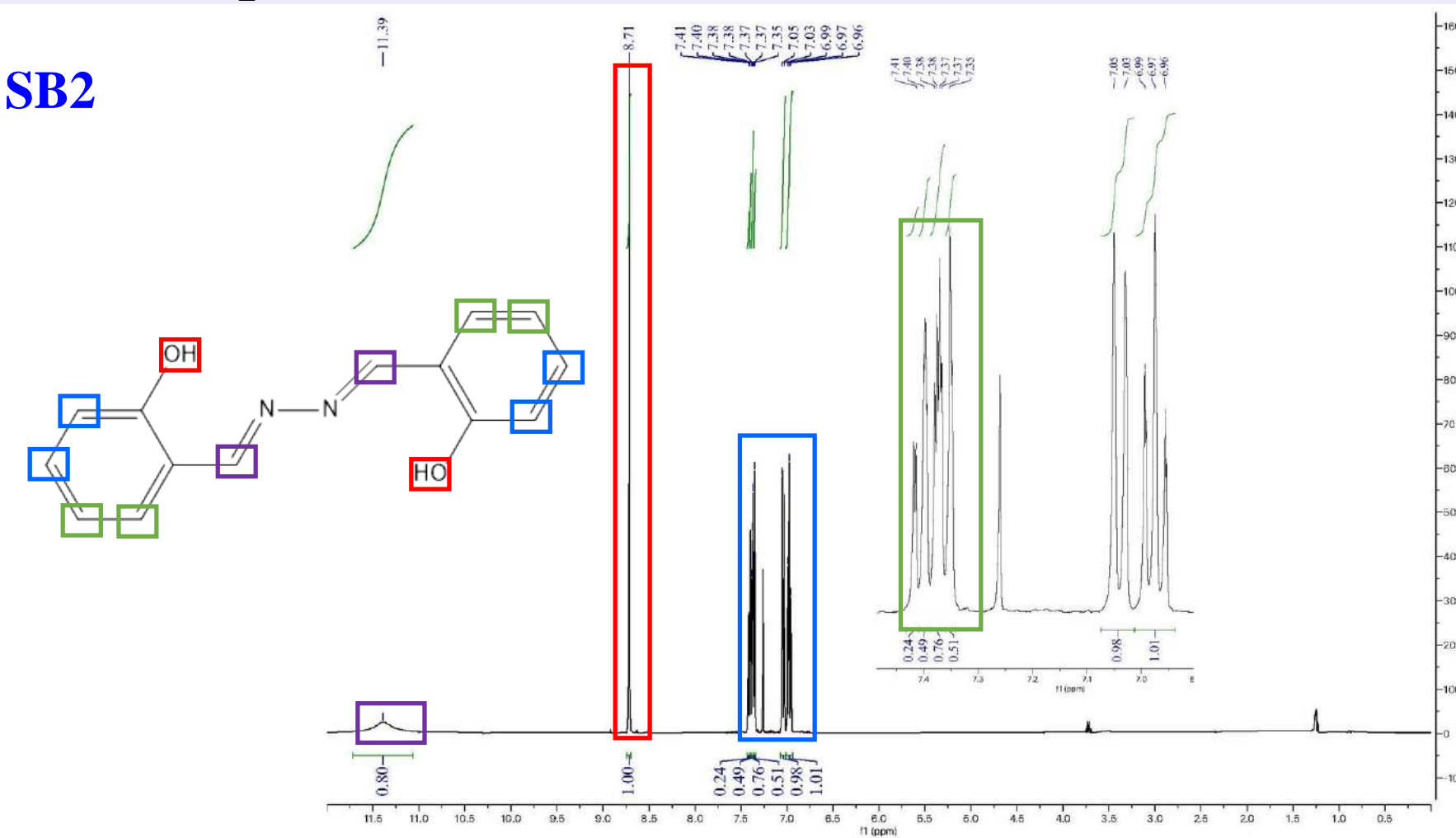
(一)實驗數據：



A.通N₂加熱迴流 B.濾液和晶體皆黃色 C.照365nmUV



Rf值=0.8 柳醛、聯氨、SB2
產率88% (EA:n-hexane=3:7)



極性:G>B>C>E=F>H>D>A
8個化合物TLC跑片照
(EA:n-hexane=2:8)

(二)實驗結論：積分比例1 : 2 : 2

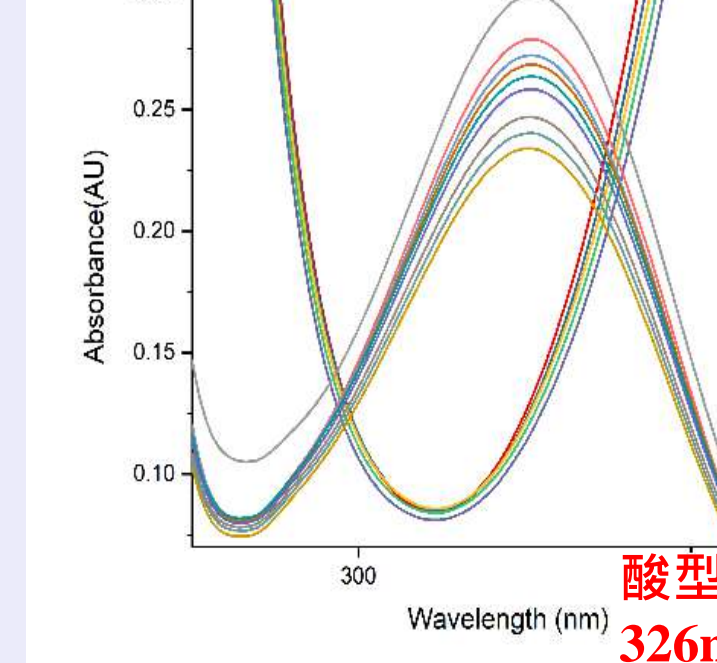
圖15.合成SB2氮氣迴流實驗、NMR氫譜及SB1 SB2 的IR圖譜對比

由IR圖譜確認C=N在波數1615-1700 cm⁻¹有特徵吸收峰，由NMR圖可確知總氫數及化學環境正確，對比各產物TLC的Rf值，可知**SB1極性最大**，**SA極性最小**。

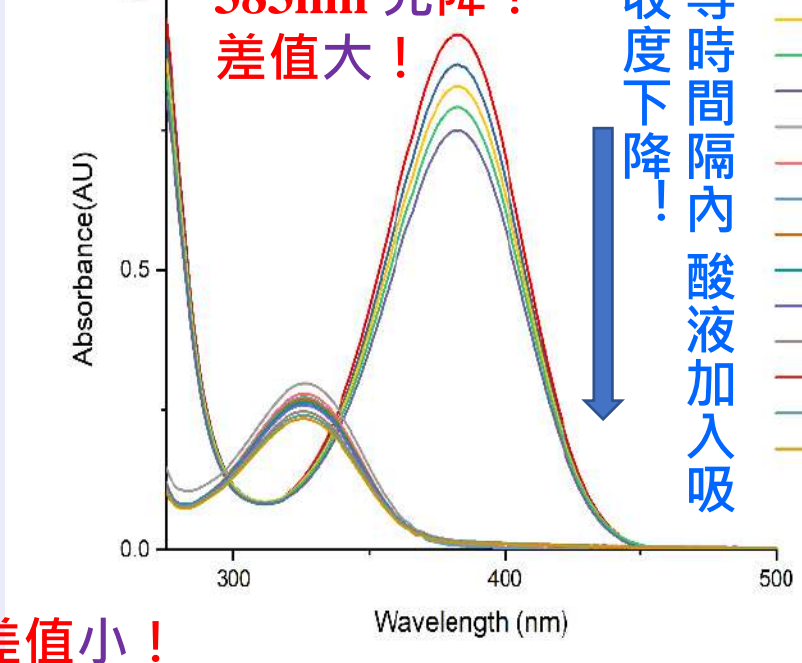
六、pH=14 SA標準液以1M的鹽酸微量滴定進行定溫timecourse時間掃描測試

(一)實驗數據：

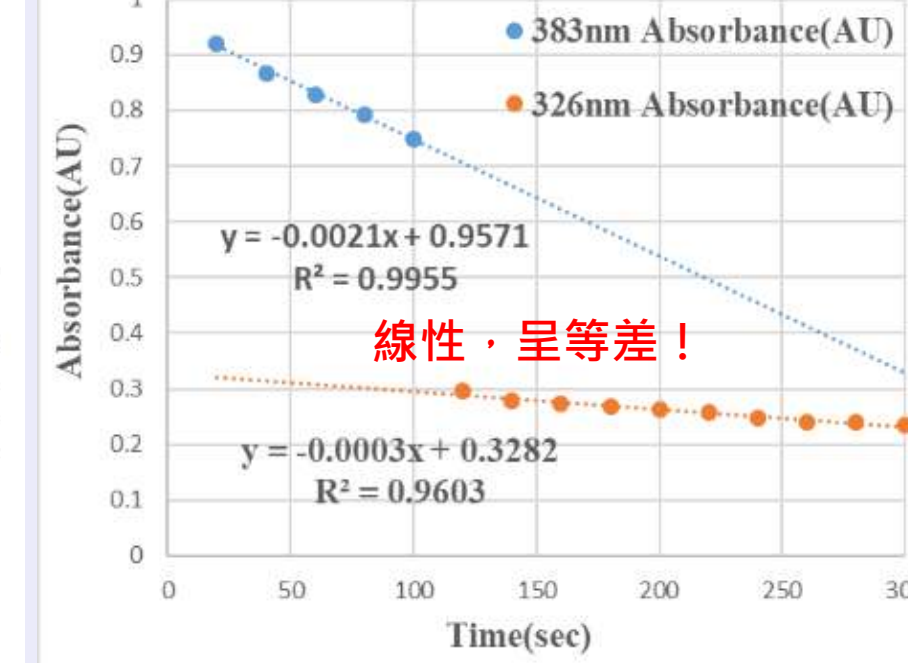
0 °C左側325nm吸收峰放大圖



0 °C



0 °C吸收度-時間關係圖

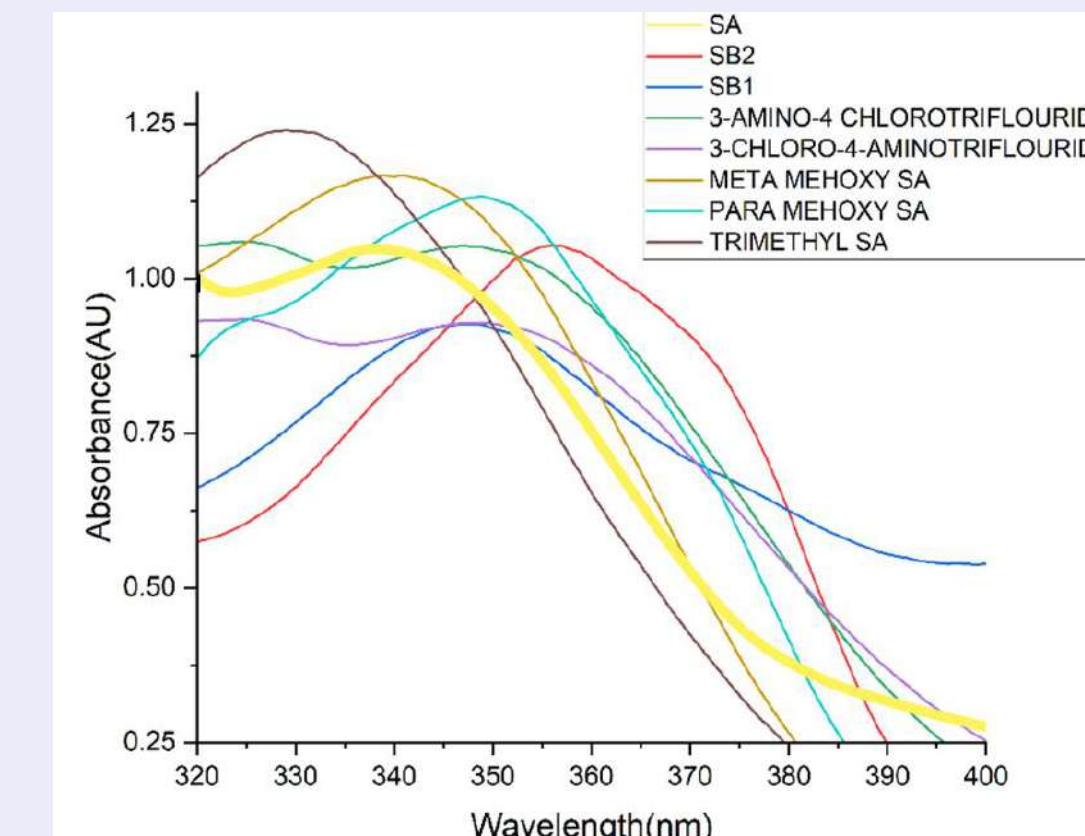


(二)實驗結論： 圖17. 0 °C、10 °C及20 °C時間掃描UV測試

由比爾定律A = ε·b·c，**同一化合物ε為定值**，因注入酸液的**體積稀釋效應**，造成**濃度降低**以致**吸收度下降**，體積增量微量時濃度變化近乎等差，由**吸收度-時間趨勢線性關係式得證**，故此吸收度降低非注入酸液H⁺消耗SA造成的濃度降低。

八、芳香環上官能基改質對UV最大吸收度波長造成紅-藍位移效應探討

(一)實驗數據：(圖19的SA即圖16的PH=6)



表一、各化合物最大吸收度波長

化合物代號及簡稱	λmax (nm)
D Trimethyl SA	329
A SA	339
C Meta methoxy SA	341
G SB1	347
E 3-Amino-4chlorotrifluoride	347
F 3-chloro-4aminotrifluoride	347
B Para methoxy SA	349
H SB2	356

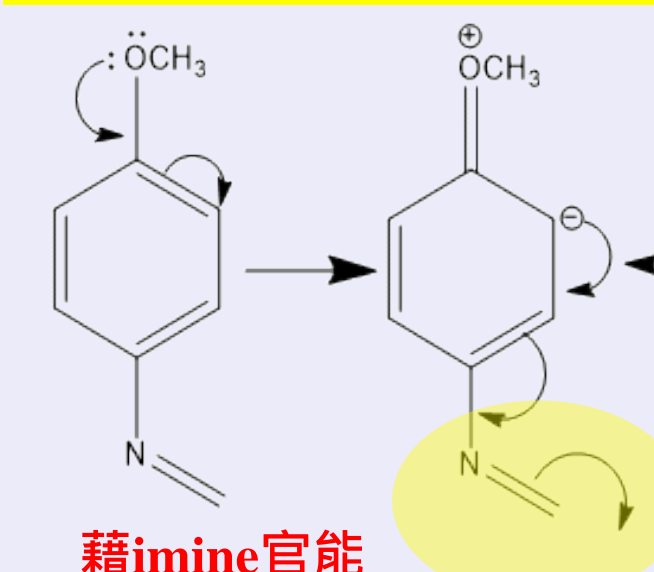
圖19.席夫鹼化合物紫外光譜λmax測試(本圖為作者上機測試並以origin作圖)

(二)實驗結論：

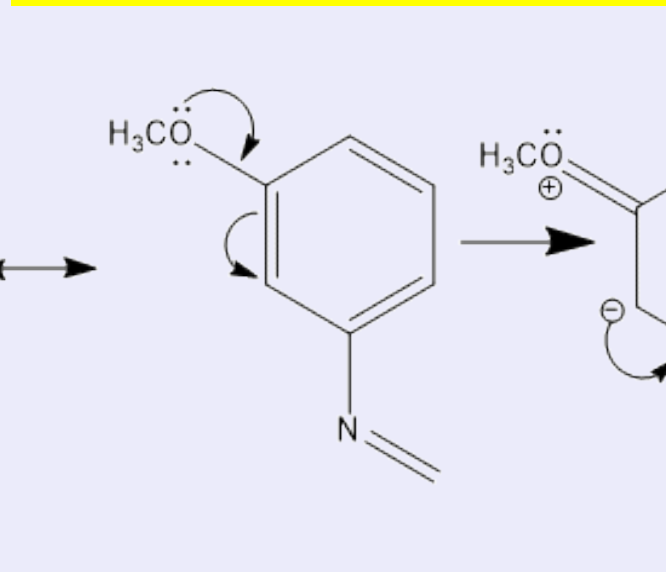
1. λmax大小為**H>B>F>E>G>C>A>D**，由發色團及助色團理論解釋，**發色團(chromophore)**於紫外光譜中常為**C=C共軛結構**或**苯環**，而分子結構中不吸光但能使發色團紅移並增加吸收度者稱之**助色團(auxochrome)**。

2. 推或拉電子官能基接到共軛系時，導致λmax藍位移且顏色變深。助色團條件至少需**1對孤對電子**才可共振延長共軛系，助色團位於發色團如苯環的間位則不造成紅移，**共軛延伸性及化學反應性皆Para > Meta位**，故化合物B較C反應時間短。

(A)助色團接Para位



(B)助色團接Meta位



When Para versus Meta, Para usually predominates!

圖20.推拉電子基團接para較meta位有利共軛延伸造成紅移原因

*本研究之圖片及圖表皆由作者/指導老師親自拍攝、繪製

十、SA標準液於酸型(pH=1)及鹼型(pH=14)的NMR結構鑑定

(一)實驗數據:

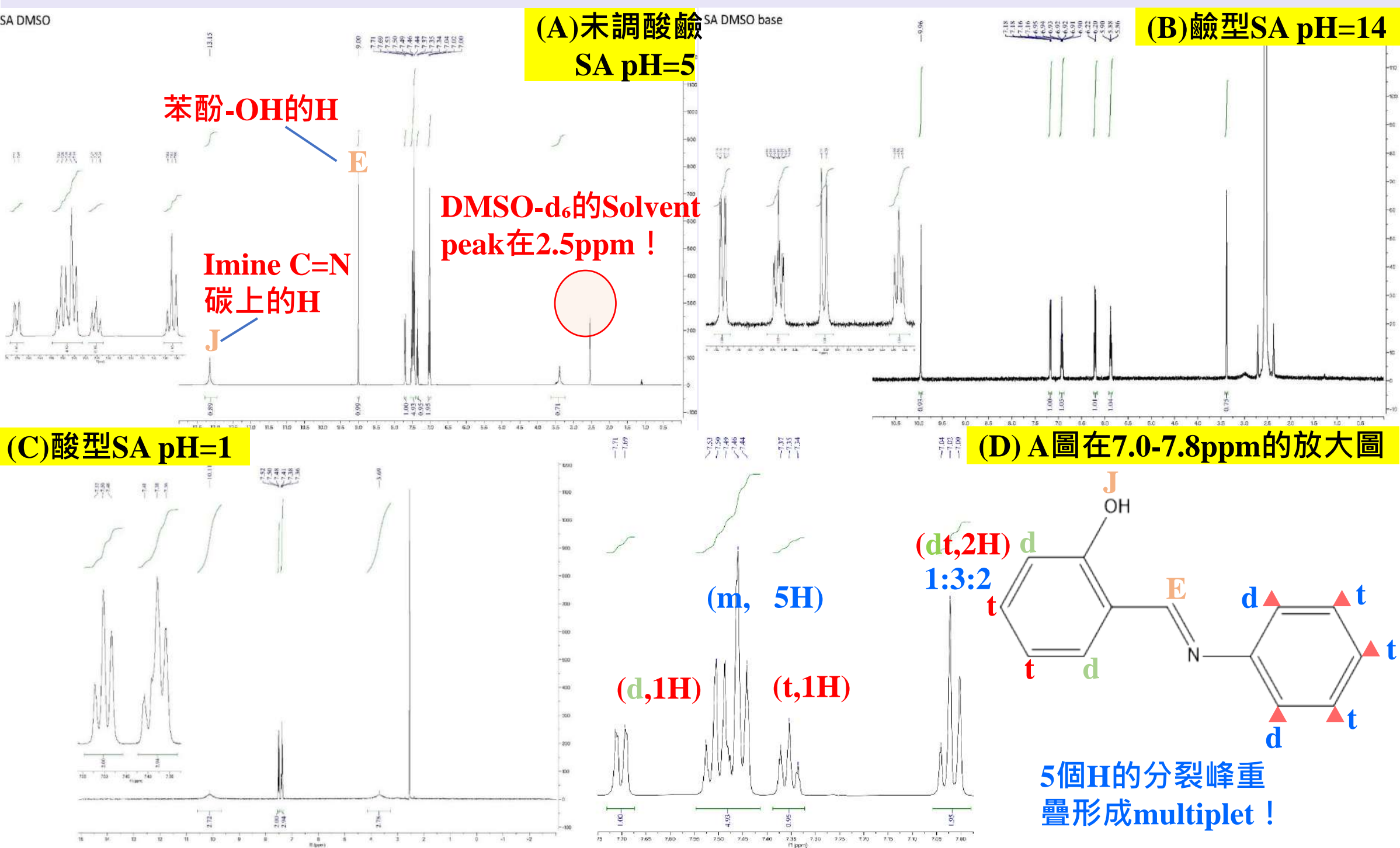
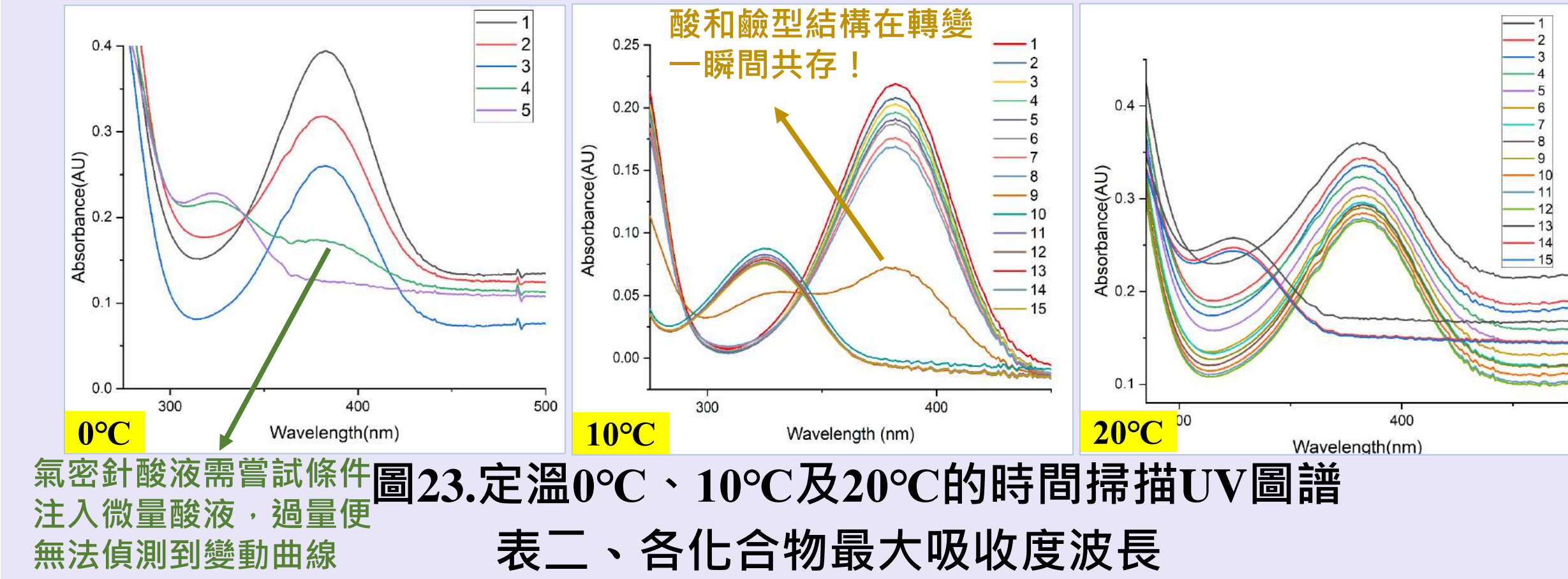


圖22.酸及鹼型 SA 標準液NMR圖譜，DMSO-d₆ 溶劑

十一、Van 't Hoff equation探討SA酸化反應的熱力學參數(K_C、ΔS、ΔH)

(一)實驗數據:



氣密針酸液需嘗試條件
注入微量酸液，過量便
無法偵測到變動曲線

圖23.定溫0°C、10°C及20°C的時間掃描UV圖譜

表二、各化合物最大吸收度波長

溫度	0°C	10°C	20°C
序列(上方圖標)	1	4	1
吸收度	0.3942	0.1724	0.2191
總體積 mL	2	2	2
pH 值	2.78/pH=6	2.85/pH=6	2.98/pH=5
平衡常數 K	1.12	1.01	0.214

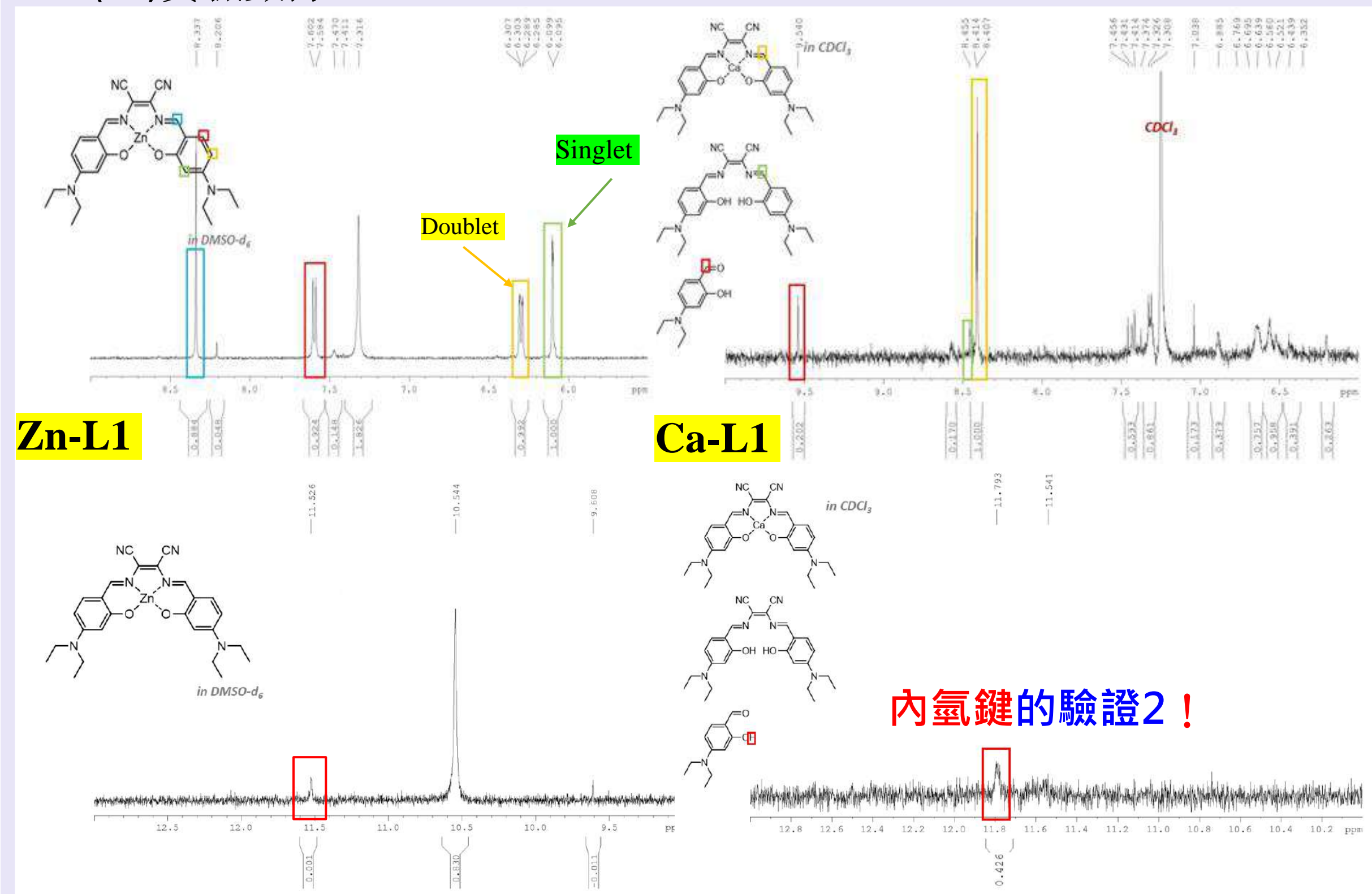
→ 越高溫，平衡常數K值越小！

(二)實驗結論：

由Van 't Hoff plot斜率為正值得證，系統趨向於無序性，亂度增加即產物的位置機率比反應物多，由Gibbs free energy定溫定義式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，推論SA酸化為自發性反應。

十二、合成SB1錯合物Zn-L1、Ca-L1與不同pH值螢光比較

(一)實驗數據: * 圖22、24氬譜為合成樣品付費送測貴儀中心取得



(二)實驗結論：

圖24. SB1錯合物NMR圖譜

- N(Et)₂為推電子基會增鄰近原子電子密度，使其屏蔽效應增強，化學位移值變小，故綠黃框化學位移較紅框小
- Ca-L1及Zn-L1酚氧上的氬達11.0ppm，因生成分子內氬鍵強拉電子能力使電子密度降低化學位移值變大

*本研究之圖片及圖表皆由作者/指導老師親自拍攝、繪製

陸、結論

- 本研究合成8個亞胺類化合物，反應過程以TLC、管柱層析純化產物，NMR、IR及PXRD定性分析。
- SA標準液pH=6其UV圖在383nm有特性吸收峰，加入標準鹼液吸收度下降，加入標準酸液pH=4時，特性吸收峰藍移到326nm，且由時間掃描實驗確認SA酸型結構轉換成鹼型為快速反應。
- 由NMR圖譜確認SA酸或鹼化後結構改變，並測定計算0、10、20°C的平衡常數，輔以Van 't Hoff plot求SA酸化反應的ΔH及ΔS，並由ΔG為負值推論為自發性反應。
- PXRD確認SA的特徵反射峰2θ值與文獻相符，且SA與SB2產物純度高。
- 8合成產物λ_{max}: H > B > F > E > G > C > A > D，證實共軛延伸性及化性皆Para > Meta位，故B較C反應時間短且λ_{max}波長較長，助色團條件需至少1對孤對電子才可共振延長共軛系，-CF₃為強拉電子基但不具助色效應，E和F的λ_{max}相同。
- G結構較H多1個共軛雙鍵，分子內氬鍵使得SB1順式結構較穩定，SB2則反式較穩定，順式結構的原子團的立體障礙影響P軌域排列減少共軛延伸的有效性，故在UV吸收光譜SB2其λ_{max}較SB1長。
- 螢光實驗中隨去離子水比例增加，SB1的螢光強度降低為ACQ效應，SB2與SA則為AIE效應。
- 以SA、SB2養晶確認結構和不同溶劑下Ca-L1的螢光顯色以及NMR化學位移值變大確定分子內氬鍵存在。
- 合成SB1錯合物Ca-L1、Zn-L1，以THF作為溶劑進行不同pH值的螢光表現，SB1配體和中心金屬整合後螢光強度明顯增加，因生成4配位的平面剛性結構，抑制分子內旋轉或振動，提高螢光量子產率並造成放射波長紅移的現象。

柒、參考資料文獻

- Tang, W. & Tong, A. (2009). Salicylaldehyde azines as fluorophores of aggregation-induced emission enhancement characteristics. *The Journal of organic chemistry*, 74(5), 2163-2166.
- Ma, X., Sun, R., Cheng, J., Liu, J., Gou, F., Xiang, H., & Zhou, X. (2015). Fluorescence aggregation-caused quenching versus aggregation-induced emission: A visual teaching technology for undergraduate chemistry students. *Journal of Chemical Education*, 92(12), 2120-2124.
- Cheng, J., Gou, F., Zhang, X., Shen, G., Zhou, X., & Xiang, H. (2016). A class of multiresponsive colorimetric and fluorescent pH probes via three different reaction mechanisms of salen complexes: A selective and accurate ph measurement. *Inorganic Chemistry*, 55(18), 9221-9229.

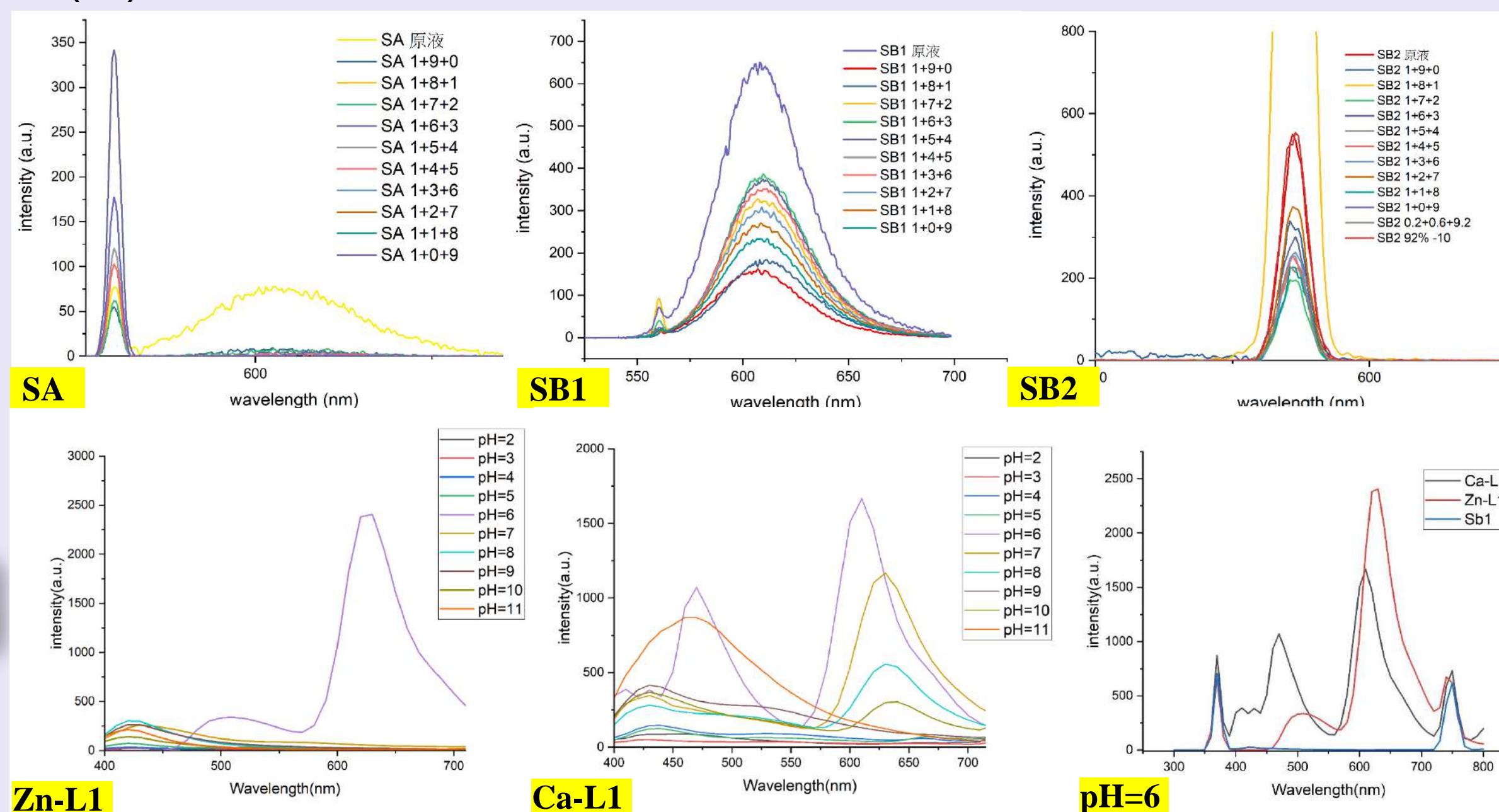
(二)實驗結論：

- 酸或鹼型SA在9.00 ppm C=N的碳上H，及13.15 ppm苯酚-OH氧上H皆不見，可知在pH=1或pH=14 SA結構已轉變，證實SA在酸性情況下結構產生變化。
- 在7.44-7.53ppm的multiplet峰對應SA右側苯環上的5個H，在7.70 ppm的doublet 峰強度比為1:1，由(n+1)原則可知H為左側酚的苯環上的doublet H，在7.35ppm的triplet 為左側酚苯環上的Triplet H。

十三、螢光光譜檢測SB2、SB1及SA標準液於不同溶劑比螢光強度

(一)實驗數據:

* 圖23、25為為作者上機測試並以origin作圖



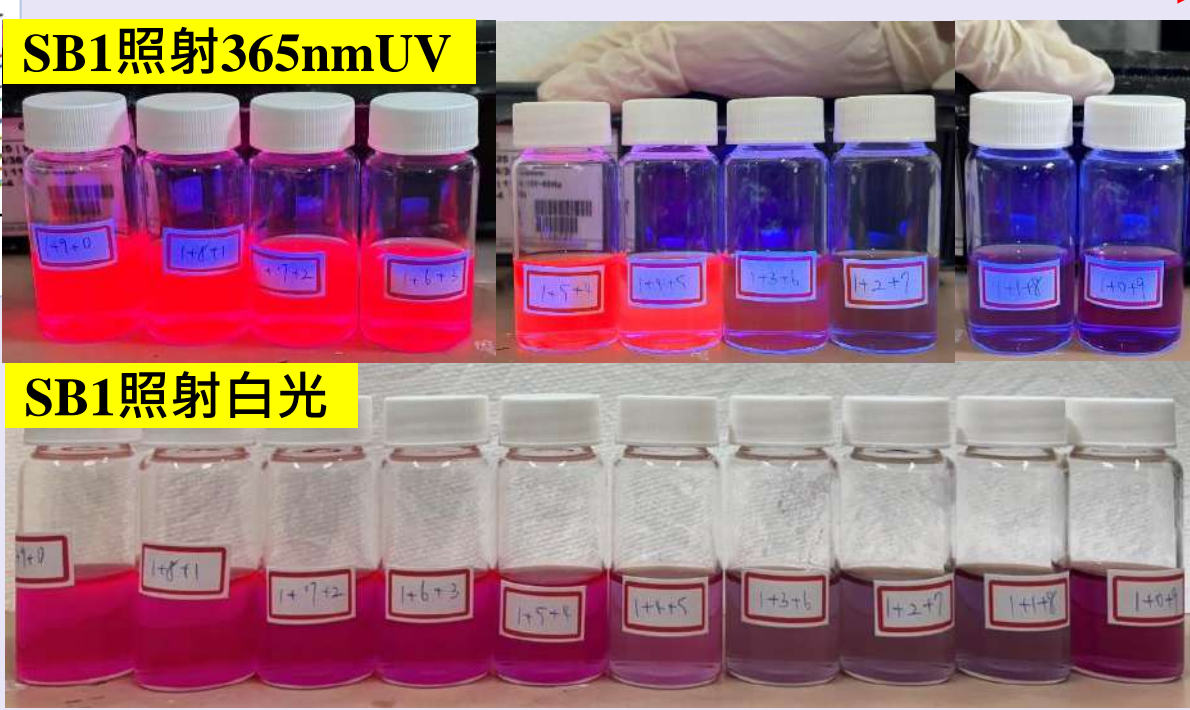
Zn-L1

Ca-L1

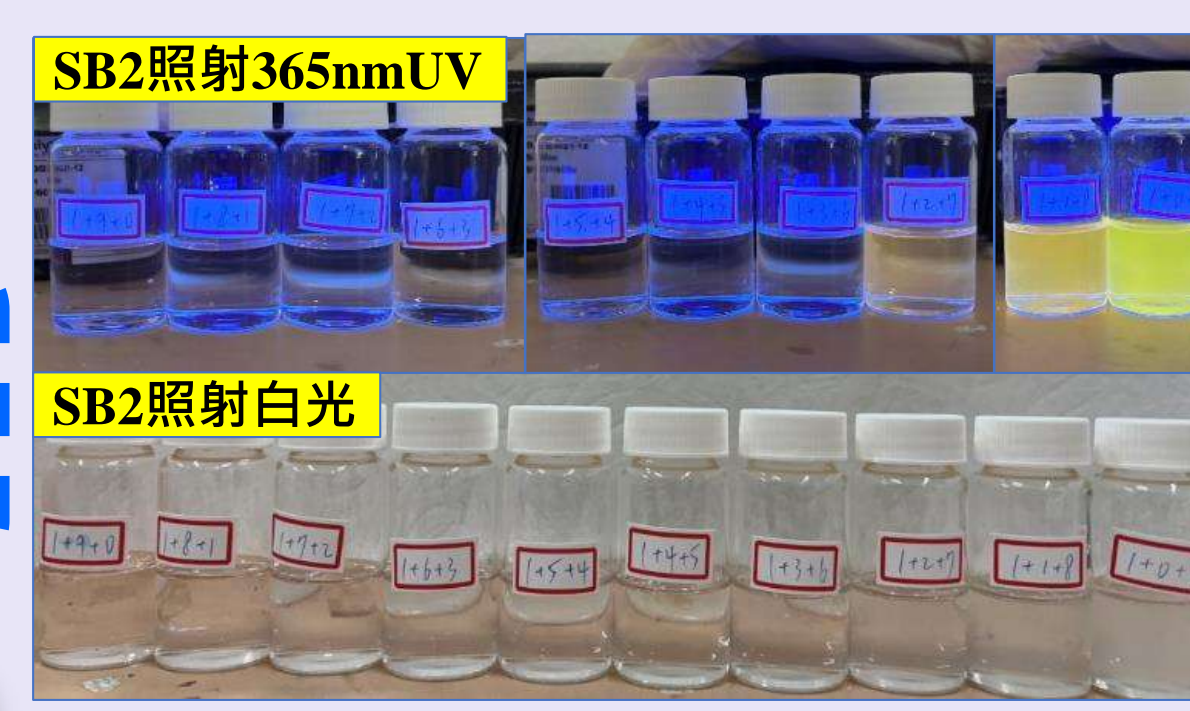
pH=6

圖25. SB1、SB2、SA不同濃度與Ca-L1及Zn-L1不同pH值螢光發射光譜圖

SB1隨水比例增加螢光強度減弱，ACQ(聚集淬滅螢光)！



SB2隨水比例增加螢光強度增強，AIE(聚集誘導螢光)！



SA隨水比例增加螢光強度增強，SA的螢光較SB1及SB2弱！

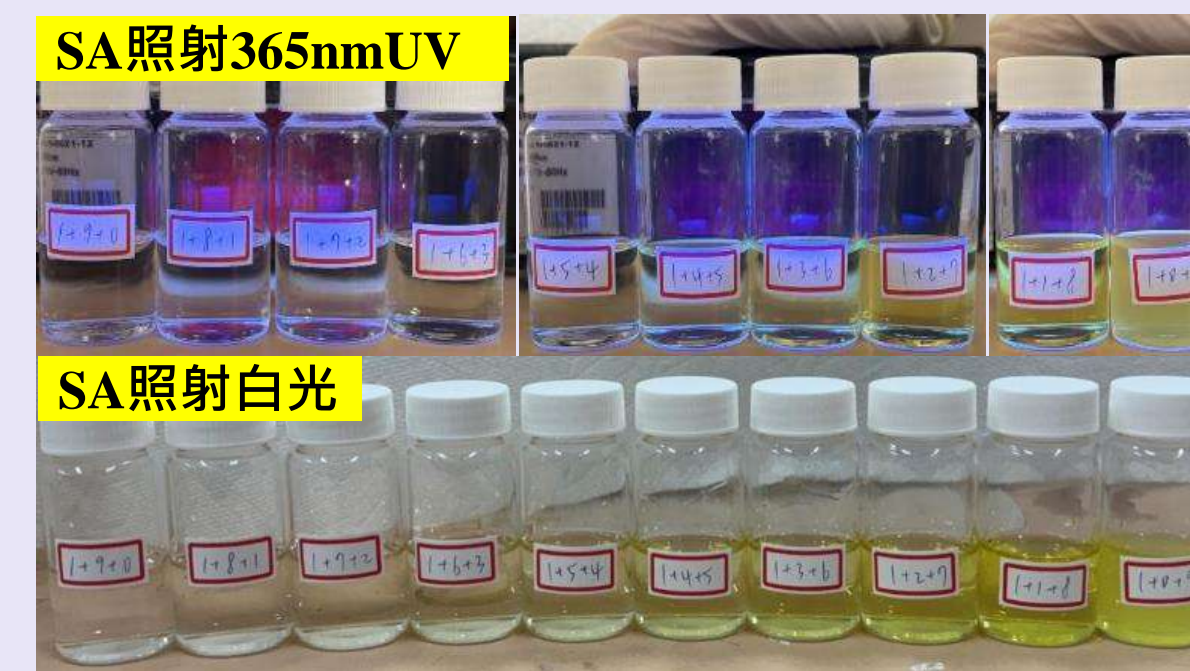


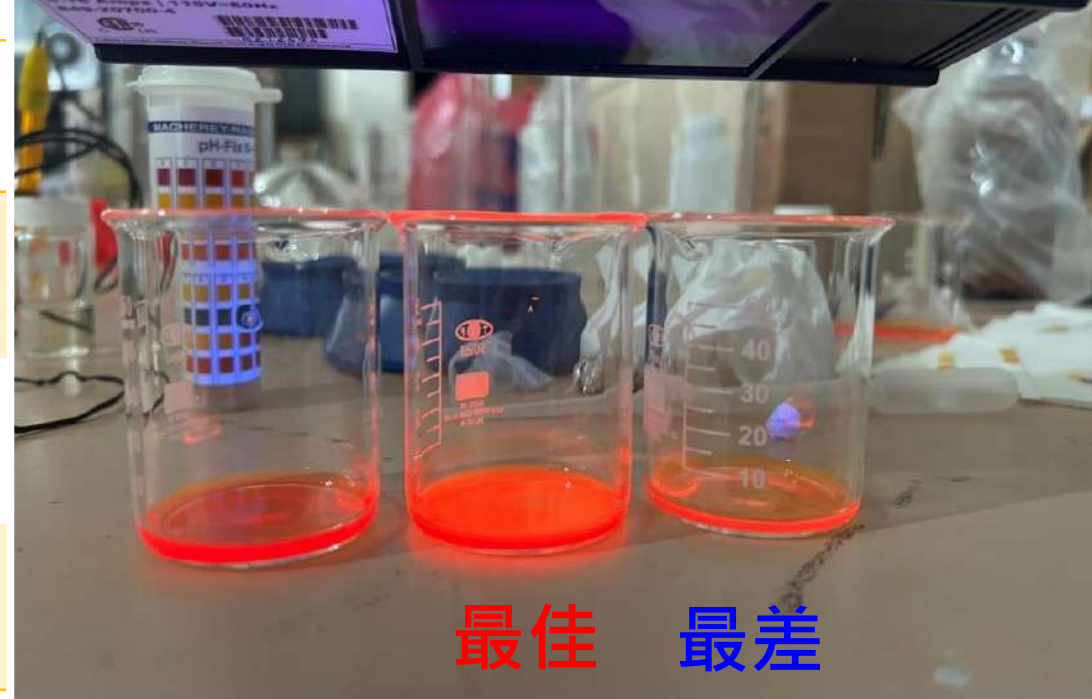
圖26. 不同溶劑比螢光強弱與內氬鍵、π-π 堆積的關聯性

(二)實驗結論：

螢光放射波長通常比激發波長來的長因激發態分子經輻射躍遷機制回基態常涉及內轉換(IC)、振動鬆弛造成能量損耗。隨水的比例增加，SB1的螢光相對強度降低，SB2與SA則增加。

表三、不同溶劑下Ca-L1的螢光顯色:由左至右為ACN、THF、EtOH

分類	螢光強度
ACN 高極性非質子溶劑 polar aprotic solvent	中等
THF 低極性非質子溶劑 medium polar aprotic solvent	最佳
EtOH 極性質子溶劑 polar protic solvent	最差



螢光強度THF > ACN > EtOH，分子內氬鍵的再次驗證！
極性越高 螢光強度越弱！越偏質子性溶劑 螢光越弱！