

國立交通大學  
材料科學與工程研究所  
碩士論文

含吡啶-水楊亞胺基及水楊脲基螢光配體之  
膽固醇液晶混合物於金屬離子之檢測

Study of Pyridyl-Salicylimid- and Pyridyl-Salicyl Hydrazon-  
Based Fluorescent Ligands to Detect Metal Ions by Cholesteric  
Liquid Crystal Mixtures

研究生：敖嫩君

指導教授：林宏洲 教授

中華民國一百零三年二月

含吡啶-水楊亞胺基及水楊脒基螢光配體之膽固醇  
液晶混合物於金屬離子之檢測

Study of Pyridyl-Salicylimid- and Pyridyl-Salicyl Hydrazon-  
Based Fluorescent Ligands to Detect Metal Ions by Cholesteric  
Liquid Crystal Mixtures

研究生：敖嫩君

Student: Mei-Jyun Ao

指導教授：林宏洲 博士

Adviser: Dr. Hong-Cheu Lin

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

in Materials Science and Engineering

February 2014

Hsinchu, Taiwan

中華民國一百零三年二月

# 含吡啶-水楊亞胺基及水楊脲基螢光配體之膽固醇 液晶混合物於金屬離子之檢測

學生：敖嫩君

指導教授：林宏洲

國立交通大學材料科學與工程研究所碩士班

## 摘要

本論文成功合成出一系列含有吡啶水楊基席夫鹼化合物之螢光感測器，分別為 CNNP 及 CNP，並對  $Zn^{2+}$  具有特別的選擇性，探測極限可至  $10^{-7}M$ ，同時利用 PL 光譜儀鑑定其螢光機制。接著將此衍生物混摻於膽固醇相液晶中做為液晶感測器，並比較不同官能基之衍生物與不同金屬離子錯合後對膽固醇液晶相螺距之影響。此液晶混合物 CNNP 及 CNP 分別與  $Zn^{2+}$  及  $Fe^{3+}$  錯合後，顏色變化最顯著，兩者以肉眼觀察顏色皆由原本的橘色變成綠色，並以 UV 鑑定顏色之吸收峰，最後利用 CD 光譜探討加入金屬離子後含有旋性之結構是否會受到影響。

關鍵字：螢光感測器、膽固醇相液晶、化學感測器、金屬離子

# **Study of Pyridyl-Salicylimid- and Pyridyl-Salicyl Hydrazon- Based Fluorescent Ligands to Detect Metal Ions by Cholesteric Liquid Crystal Mixtures**

Student : Mei-Jyun Ao

Advisor : Dr. Hong-Cheu Lin

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

## **Abstract**

We synthesize a series of pyridinyl salicylaldehyde based fluorescence sensor, which can selectively respond to  $Zn^{2+}$ , besides, the detection of limit is  $10^{-7}M$ , and we utilize PL to identify the fluorescence mechanism. These derivatives subsequently dope to cholesteric liquid crystal as a chemosensor, which can detect metal ions by changing the pitch of cholesteric liquid crystal phase, then we can see the change of color by eyes. We compare different probe to detect different metals in liquid crystal sensor. At first, the color of liquid crystal mixtures CNNP and CNP is orange. after CNNP complex zinc ion ( $Zn^{2+}$ ) and CNP complex iron(III) ion ( $Fe^{3+}$ ), both of them change to green. Here we use UV-Vis to identify the reflected band of color and use CD to measure whether adding metal ions will change molecule chirality or not.

Keywords: fluorescence sensor, cholesteric liquid crystal, chemosensor,  
metal ions



## 致謝

進入林宏洲老師團隊做研究，首先要感謝的是老師提供足夠的資源及課程教導讓研究更能順利進行，以及感謝賴重光教授、陳皇銘教授及徐秀福教授撥空出席擔任口委。接著是跟隨學長姐見習讓我學會邏輯思維及資料蒐尋，最後是同儕間的扶持讓提早入學的我，在研究的過程中不孤單。

在交大的兩年說長不短，但對於初次離家赴他鄉讀書的我是一大挑戰，加上提早入學的關係，學習獨立更成為入學首先要學習的事情。還好當時有大學好朋友珮青與我一起提早就讀，雖然不同系，但還可以當作彼此照應。實驗室的大家感情很好，常常一起吃飯運動，偶爾休閒放鬆，特別感謝博仁學長在實驗上給予我指導及建議，感謝癡癡帶我跑東跑西做實驗買東西，感謝老魏奕宏陪我聊天放鬆。而同屆的晉淮與雯琇這兩個很罩的朋友總是在我無助的時候給我打氣加油，時常叮嚀提醒健忘的我，讓我免於責罰。我的小學妹欣諺及智斌、元佑、林叡三位學弟，總是當我實驗小助手以及幫忙買飯讓我不會餓著，還有熱情的外籍生們讓我學習許多印式英文，偶爾聊聊當地文化認識不一樣的印度。接著感謝我的室友們，在我半夜喊肚子餓時總是陪我出去吃宵夜，還有詠民、史蛋、葉

少、孫佑陪我度過碩一下艱辛的生活！跟你們一起共進晚餐聊天大笑是一大享受！還有在碩士生涯中的最後一學期認識了彩薇，謝謝你在口試的前一天載我去採買！還有你們的專業倒數讓我覺得最後衝刺的階段不寂寞，謝謝你們。

最後感謝上研究所前就認識的阿花花們以及藍色大門的你們，最期待的就是周末與你們相見歡的時光，很感謝你們一路對我的包容與支持，當然，不能忘記養育我 23 年的父母及家人，即使過了兩年還是不能適應道別，到了要返校的時刻前總是會一陣鼻酸，謝謝你們總是尊重我的決定，讓我選擇自己想走的路，謝謝你們把我當成驕傲，謝謝你們的栽培！沒有浮誇的文字，卻充滿無比的感動與感謝，我覺得我真的非常幸運，認識了你們，讓我的人生更繽紛，我們一起加油吧！不管未來大家選擇怎麼樣的道路，天下無不散的筵席，而你們是我永遠的精神支柱，衷心的對你們所有人說聲謝謝！

敖嫩君

103 年 2 月

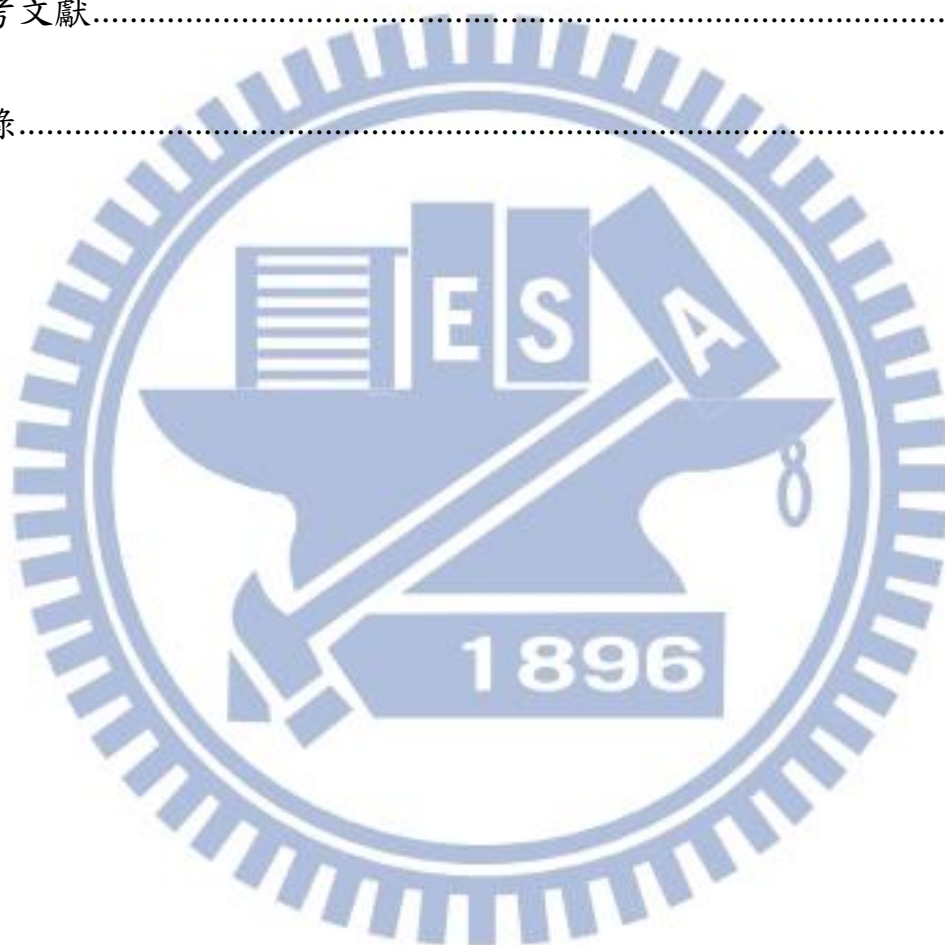
# 目錄

摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
目錄.....	V
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XI
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	2
1-2 液晶簡介.....	2
1-2-1 液晶的發現.....	3
1-2-2 液晶分類.....	4
1-2-3 液晶的觀察與辨別.....	11
1-3 感測器 (SENSOR).....	13
1-3-1 席夫鹼簡介.....	13
1-3-2 液晶感測器.....	18
1-4 研究動機.....	24

第二章 實驗部分 .....	27
2-1 實驗藥品.....	28
2-2 實驗儀器.....	29
2-3 合成步驟示意圖.....	34
2-4 合成步驟.....	36
2-5 樣品量測流程及步驟 .....	43
2-5-1 液晶混合物之配置.....	43
2-5-2 Job plot 之樣品製備 .....	43
2-5-3 離子滴定實驗.....	43
第三章 結果與討論 .....	44
3-1 離子滴定實驗.....	45
3-1-1 CNNP 之 UV/PL 滴定 .....	45
3-1-2 CNP 之 UV/PL 滴定 .....	46
3-2 不同市售型液晶與化合物混摻之比較.....	48
3-3 不同 CHIRAL DOPANT 比例之混摻物比較.....	49
3-4 液晶混合物之 UV/VIS 光譜分析.....	51
3-4-1 不同離子對液晶混合物之影響.....	52
3-4-2 CNNP 液晶混合物.....	53
3-4-3 CNP 液晶混合物.....	59



3-5 NMR 滴定實驗 .....	66
3-6 圓二色光譜分析 (CD SPECTRUM).....	69
3-7 液晶感測器變色之探討 .....	71
3-8 結論 .....	72
參考文獻.....	73
附錄.....	76



## 圖目錄

Fig. 1-1.1 液晶相變化示意圖.....	3
Fig. 1-2-1.1 安息香酸膽固醇 .....	4
Fig. 1-2-2.1 液晶的分類 .....	4
Fig. 1-2-2.2 溶致型液晶的種類 .....	6
Fig. 1-2-2.3 液向型液晶(肥皂與水二組成溶液的典型相圖).....	6
Fig. 1-2-2.4 向列相分子排列圖 .....	7
Fig. 1-2-2.5 層列相分子排列圖 .....	7
Fig. 1-2-2.6 膽固醇相分子排列圖 .....	9
Fig. 1-2-2.7 藍相紋理圖 .....	9
Fig. 1-2-2.8 盤狀(Disklike)液晶 .....	10
Fig. 1-2-2.9 高分子型液晶 .....	10
Fig. 1-2-3.1 偏光顯微鏡設計圖及其原理 .....	12
Fig. 1-3-1.1 席夫鹼配位基 salicylaldoxime 之銅錯合物.....	13
Fig. 1-3-1.2 具旋性之席夫鹼應用於非對稱催化反應中 .....	14
Fig. 1-3-1.3 F1、F2 及 F3 之螢光反應示意圖.....	15

Fig. 1-3-1.4 R1/R2/R3 合成示意圖及對不同離子之放光強度比.....	16
Fig. 1-3-1.5 HeLa cell 之螢光圖.....	16
Fig. 1-3-1.6 R2 在 d-DMSO 對不同 Zn <sup>2+</sup> 當量數滴定之 NMR 圖譜 ....	16
Fig. 1-3-1.7 加入 Zn <sup>2+</sup> 後使螢光改變之可能機制.....	17
Fig. 1-3-1.8 結構 1 對 Zn <sup>2+</sup> 滴定實驗之 UV/PL 光譜圖 .....	17
Fig. 1-3-1.9 結構 1 應用於偵測 HeLa Cell .....	18
Fig. 1-3-2.1 高分子薄膜顏色變化示意圖 .....	19
Fig. 1-3-2.2 高分子液晶薄膜組成 .....	19
Fig. 1-3-2.3 不同溫度下的薄膜顏色 .....	19
Fig. 1-3-2.4 濕度對高分子薄膜之影響 .....	20
Fig. 1-3-2.4 濕度對高分子薄膜之影響 .....	20
Fig. 1-3-2.5 薄膜中的混合物分子 .....	21
Fig. 1-3-2.6 照光的薄膜變化 .....	21
Fig. 1-3-2.7 PSCLC 用於感測金屬離子之變化示意圖 .....	22
Fig. 1-3-2.8 Mixture1 浸泡於 0.01M Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (aq)時間對波長變化 ....	23
Fig. 1-3-2.9 薄膜浸泡於 Ba <sup>2+</sup> 和 K <sup>+</sup> 溶液中時間對波長變化.....	23

Fig. 3-1-1.1 CNNP 滴入 0-1 當量 $Zn^{2+}$ 之 UV-Vis 光譜 .....	45
Fig. 3-1-1.2 CNNP 滴入 0-1 當量 $Zn^{2+}$ 之 PL 光譜 .....	46
Fig. 3-1-2.1 CNP 滴入 0-0.2 當量 $Zn^{2+}$ 之 UV-Vis 光譜 .....	47
Fig. 3-1-2.2 CNP 滴入 0-0.2 當量 $Zn^{2+}$ 之 PL 光譜 .....	47
Fig. 3-3.1 可見光光譜波長示意圖 .....	49
Fig. 3-3.2 兩種液晶混合物未混摻前之 UV-Vis 光譜 .....	51
Fig. 3-4-2.1 CNNP 液晶混合物摻入不同金屬離子之顯色波長 .....	54
Fig. 3-4-2.2 CNNP 液晶化合物摻入金屬離子後之位移量比較圖 .....	54
Fig. 3-4-2.3 摻入 $Zn^{2+}$ 時液晶混合物之顯色特徵峰 .....	55
Fig. 3-4-2.4 摻入 $Fe^{3+}$ 時液晶混合物之顯色特徵峰 .....	57
Fig. 3-4-2.5 摻入 $K^{+}$ 時液晶混合物之顯色特徵峰 .....	58
Fig. 3-4-3.1 CNP 液晶混合物摻入不同金屬離子之顯色波長 .....	60
Fig. 3-4-3.2 CNP 液晶化合物摻入金屬離子後之位移量比較圖 .....	61
Fig. 3-4-3.3 摻入 $Fe^{3+}$ 時液晶混合物之顯色特徵峰 .....	62
Fig. 3-4-3.4 摻入 $Cu^{2+}$ 時液晶混合物之顯色特徵峰 .....	64
Fig. 3-4-3.5 摻入 $Fe^{2+}$ 時液晶混合物之顯色特徵峰 .....	65
Fig. 3-5.1 CNNP 對不同當量數 $Zn^{2+}$ 滴定之 $^1H$ NMR 圖譜 .....	66




Fig. 3-5.2 CNP 與 $Zn^{2+}$ 之 Job plot.....	67
Fig. 3-5.3 CNP 對不同當量數 $Fe^{3+}$ 滴定之 $^1H$ NMR 圖譜.....	68
Fig. 3-5.4 CNP 與 $Fe^{3+}$ 之 Job plot.....	69
Fig. 3-6.1 利用液晶混合物及 CD 偵測不同離子 .....	70
Fig. 3-6.2 S*SB 溶液加入不同離子後之 CD 光譜.....	70
Fig. 3-7.1 藍位移示意圖.....	72
	
<b>表目錄</b>	
Table 1-3-2.1 照光聚合脂膽固醇液晶混和物的化學結構與組成 .....	22
Table 1-4.1 規劃含有 schiff base 配位基之結構.....	25
Table 1-4.2 chiral dopant 分子結構.....	25
Table 1-4.3 室溫型液晶的分子結構.....	26
Table 2-1.1 實驗藥品.....	28
Table 2-1.2 實驗溶劑.....	29
Table 2-2.1 d-solvent 之內標值.....	31
Table 3-3.1 不同比例下肉眼觀察到液晶之顏色.....	49
Table 3-3.2 液晶混合物未錯合離子前之顏色.....	50

Table 3-4.1 液晶混合物中物質之莫爾數比例.....52

Table 3-4-2.1 摻入不同當量數之  $Zn^{2+}$  時 CNNP 液晶混合物之顏色 ..56

Table 3-4-2.2 摻入不同當量數之  $Fe^{3+}$  時 CNNP 液晶混合物之顏色...57

Table 3-4-2.3 摻入不同當量數之  $K^{+}$  時 CNNP 液晶混合物之顏色 .....59

Table 3-4-3.1 摻入不同當量數之  $Fe^{3+}$  時 CNP 液晶混合物之顏色.....62

Table 3-4-3.2 摻入不同當量數之  $Cu^{2+}$  時 CNP 液晶混合物之顏色.....63

Table 3-4-3.3 摻入不同當量數之  $Fe^{2+}$  時 CNP 液晶混合物之顏色.....65





## 第一章 緒論

## 1-1 前言

近年來感測器的微型化及簡易辨識成為發展趨勢，而液晶的排列方式容易受到電場、磁場、熱、應力、氣體吸附等各種外力之作用而改變，其產生之變化可以肉眼快速檢驗，也因此被廣泛運用於感測器的研究<sup>[1]</sup>。液晶化學感測器為一種新穎化學檢測方式<sup>[2]</sup>，利用液晶分子排列改變使感測器顏色變化，藉此檢測化學物質。

化學感測器不只可應用在學術上研究及物質偵測，也可用來做工業及環境污染偵測和生化醫學之偵測診斷，具有高經濟效益。一般化學實驗室中合成製備，合成出來的化學感應材料不同，偵測對象亦不同，故化學感應材料之合成及設計在化學研究上很有意義的挑戰。

## 1-2 液晶簡介

自然界的物質以固態(Solid State)、液態 (Liquid State)、氣態 (Gas State)三種相態存在。一般常見物質由結晶態固體(crystalline solid)相變成等向性液體(isotropic Liquid)的過程皆為單一過程相變化，而液晶卻具有一個或多個相變化過程，統稱其過程為中間相。此中間相同時具有固體的規則排序性及液體的流動性，故稱此中間相為液晶相<sup>[3]</sup>，如 Fig. 1-2.1 所示。



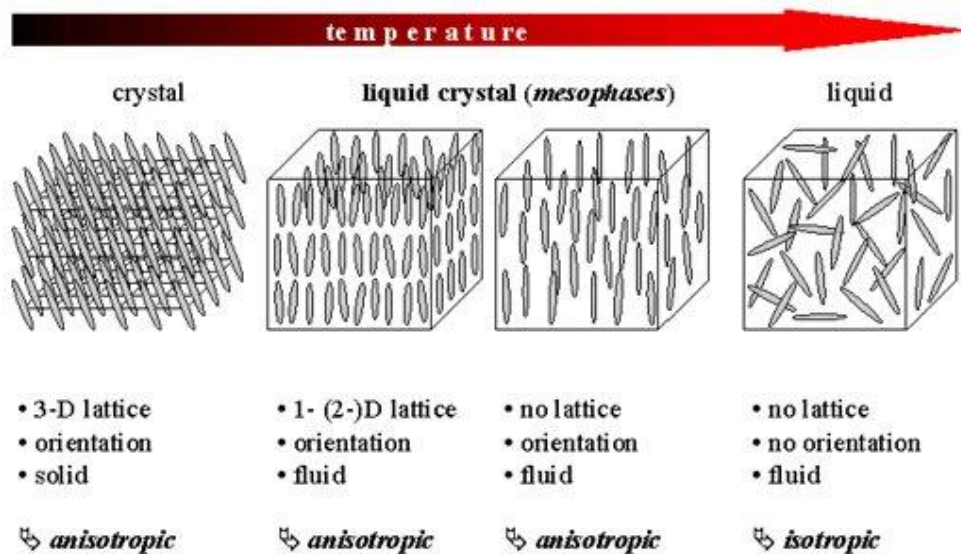


Fig. 1-2.1 液晶相變化示意圖

### 1-2-1 液晶的發現

西元 1854 年，德國生理學家 R. C. Virchow 發現神經纖維和適當的肥皂水混合後具有光學異向性，即溶致型液晶(Lyotropic Liquid crystal)的起源。而在西元 1888 年，奧地利植物學家 Friedrich Reinitzer 在觀察安息香酸膽固醇酯(cholesteryl benzoate)溶解過程中發現此化合物具有兩個熔點的奇怪現象，此為熱相型液晶(Thermotropic Liquid Crystal)<sup>[4]</sup>。隔年，德國物理學家 O. Lehmann 在偏光顯微鏡下發現此黏稠的半流動化合物具有異方向性結晶特有的光學性質-雙折射率(birefringence)，即光學異向性(optical anisotropic)。最後將此種具有固體光學性質及液體流動性的物質命名為液晶<sup>[5]</sup>。

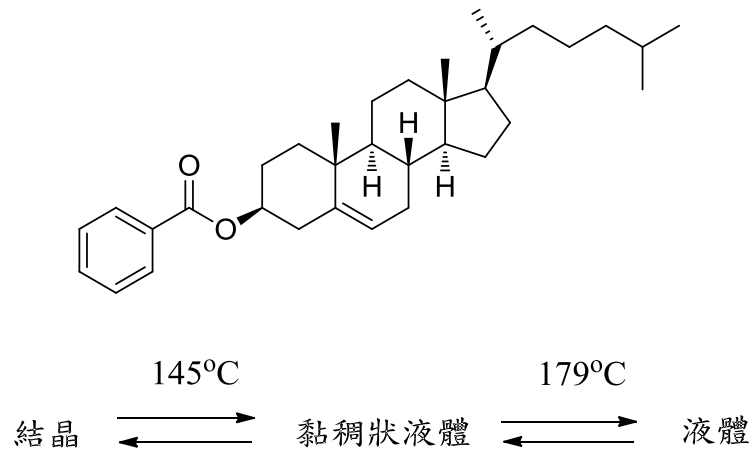


Fig. 1-2-1.1 安息香酸膽固醇酯

## 1-2-2 液晶分類

依照形成方式、分子排列形態、液晶基形狀與分子量大小等方式將液晶分類整理如 Table 1-2-2.1 所示。

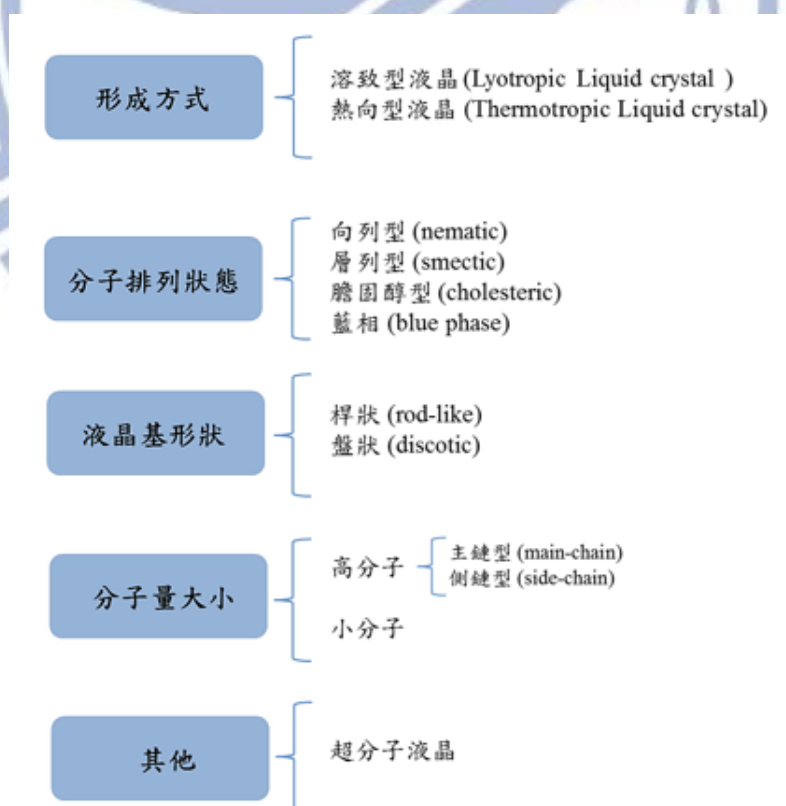


Fig. 1-2-2.1 液晶的分類

依據形成方法之不同可分為溶致型液晶 (Lyotropic liquid crystal) 及熱向型液晶 (Thermotropic liquid crystal)兩大類。

### 1. 溶致型液晶<sup>[6][7]</sup> (Lyotropic liquid crystal)

藉由改變濃度<sup>[8][9]</sup>的方式形成液晶相者稱為溶致型液晶，其結構由兩親性 (amphiphile)分子所構成，即一端親水基 (hydrophilic group)及一端為親油基 (hydrophobic group)。濃度低時，分子無秩序性地分散於溶劑中形成等向性液體，當濃度逐漸提高時，分子以較規則的方式聚集排列在一起，並出現多種具雙折射性的中間相。由濃度小至大可分成微胞(micelles)、hexagonal<sup>[10]</sup>相及lamellar相，其分子排列如Fig. 1-2-2.2所示，日常生活中常見的肥皂水即是一例，如Fig. 1-2-2.3 所示，此種因濃度改變而呈現液晶相者稱為溶致型液晶<sup>[11][12] [13][14]</sup>。溶致型液晶在自然界非常常見，尤其是在生物體組織更為豐富，例如大腦、神經液、血液等與生命現象有關的主要組織，因此液向型液晶在生物化學(biochemistry)、生物物理(biophysics)以及生物化學(biochemistry)、生物物理(biophysics)以及生物電子工程(bionics)等領域漸受重視。

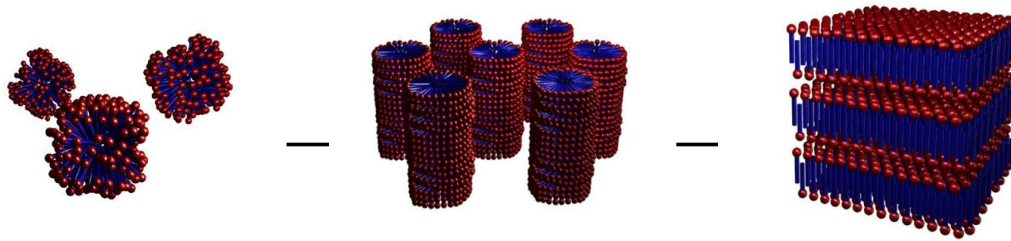


Fig. 1-2-2.2 溶致型液晶的種類

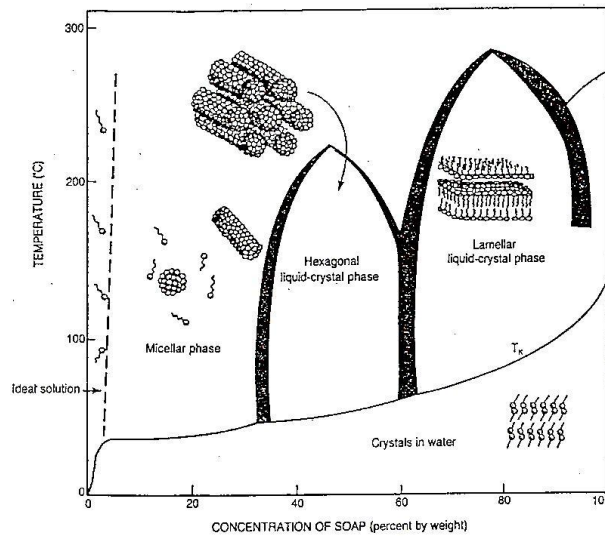


Fig. 1-2-2.3 液向型液晶 (肥皂與水二組成溶液的典型相圖)

## 2. 熱向型液晶 (Thermotropic liquid crystal)

熱向型液晶是藉由調整溫度呈現不同的液晶相，在不同的溫度範圍下，液晶分子具有不同的相位結構，故可控制液晶的溫度以導致液晶相變發生於某一溫度範圍。

依據分子間排列之不同液晶相可分為向列型液晶 (nematic phase)、層列型液晶 (smectic phase)、膽固醇型液晶 (cholesteric liquid crystals or chiral nematic liquid crystals)、盤狀型液晶 (discotic liquid crystal)及藍相液晶(blue phase)。



### (1) 向列型液晶 (nematic;N)

最接近等方向性液體之中間相，規律度最小，亂度最大，具一維的規則排列，其黏度較小，較易流動。

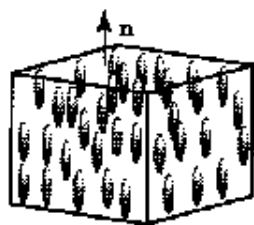


Fig. 1-2-2.4 向列相分子排列圖

### (2) 層列型液晶 (smectic;S)

在偏光顯微鏡下具有獨特的紋理，具有二維的層狀規則排列，分子整齊排列成為層，層與層互相堆疊呈層狀結構，各層間有一度的規則排列，此類液晶因各層的分佈程度不同，又可區分為A~L等十二種以上不同的層列型液晶，以發現次序之先後命名，以SmA相與SmC相最為常見，應用性最高。層列相中的層與層間較易滑動，但每一層內的分子間作用力較強所以不易被打斷，故此類分子的流動自由度受到較大的限制，其黏度也較向列型液晶高。

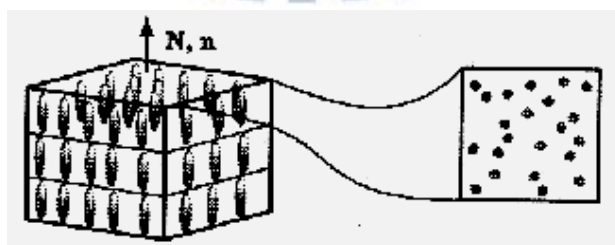


Fig. 1-2-2.5 層列相分子排列圖

### (3) 膽固醇型液晶 (cholesteric;N\*)

膽固醇相的結構排列類似於向列型液晶，所以又稱為 chiral nematic 相，由多層向列型液晶堆積而成，層與層之間互相平行，液晶分子在各層上為向列型，但因膽固醇相中的分子結構中含旋光中心 (chiral center) 而使得各層分子的長軸方向漸次相差某一角度而呈螺旋狀，兩平面上的分子長軸方向相同時，這兩平面之間的距離成為一個螺距 (pitch)，其大小與光的波長相似，而螺距的長度會隨著溫度、電場、化合物結構特性和不純物之濃度的不同而改變，因此會產生不同波長的選擇性反射，此特性遵守布拉格定律 (Bragg's law)，式子如下：

$$\lambda = n \cdot P$$

式中  $\lambda$  為液晶特定反射之波長， $n$  為膽固醇相液晶之平均折射率 (refractive index)， $P$  為螺旋結構的螺距大小。

入射光的圓偏振方向必須與膽固醇相的液晶螺旋方向相同才可產生反射現象，若為相反之偏振光則產生穿透現象，其反射波長的範圍為以下式子：

$$\Delta\lambda = \Delta n \cdot P$$

式中  $\Delta n$  為膽固醇相液晶的雙折射率。由上述式子可知膽固醇相可產生不同長度之波長反射而造成顏色變化，常應用於溫度感測器，溫度上升可使液晶分子的螺距增加，因為溫度上升使液晶分子的 thermal

motion變多，沿著螺旋主軸(helix axis)的分子間距離變長，造成螺距增加<sup>[15]</sup>。

第一個發現此螺旋排列結構液晶是膽固醇安息香酸酯的衍生物，故稱此相為膽固醇相。

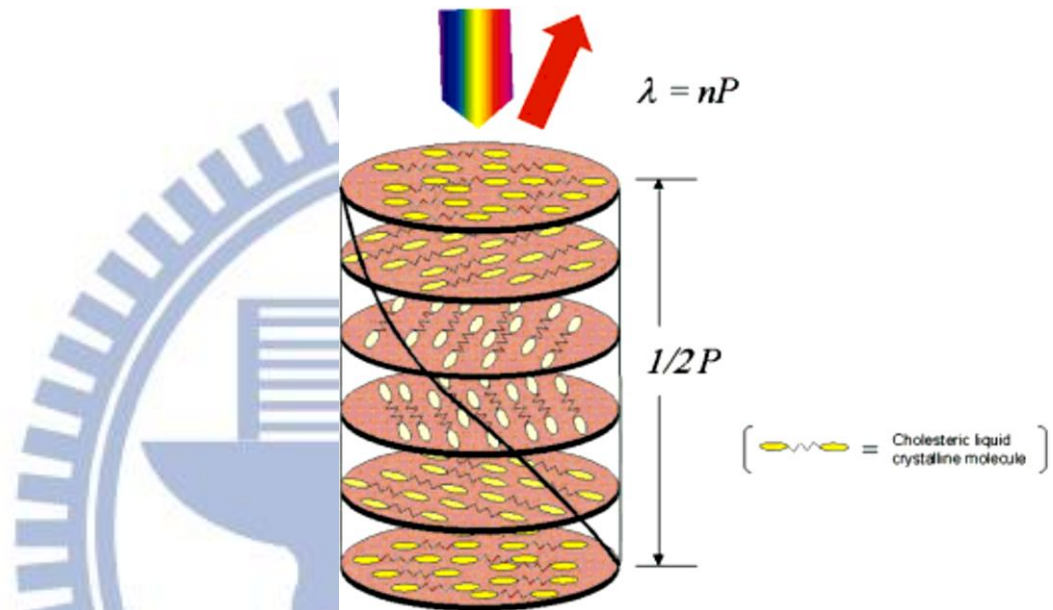


Fig. 1-2-2.6 膽固醇相分子排列圖

#### (4) 藍相液晶 (blue phase;BP)

由等方向性液體(isotropic phase)進入膽固醇相(cholesteric phase)時，藉由緩慢降溫可發現藍相液晶的存在，此項的光學紋理圖類似於彩色的血小板<sup>[16]</sup>。



Fig. 1-2-2.7 藍相紋理圖



依據液晶基(mesogen)之不同可分為桿狀(rod-like)、盤狀(disk-like)及筒狀(tubular-like)之液晶基。

盤狀液晶是由具高對稱性的無極性分子所形成，其分子結構有如硬幣般的圓盤狀，分子與分子相重疊而呈柱狀排列。在光學上不具有旋光性質。

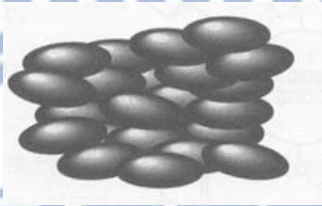
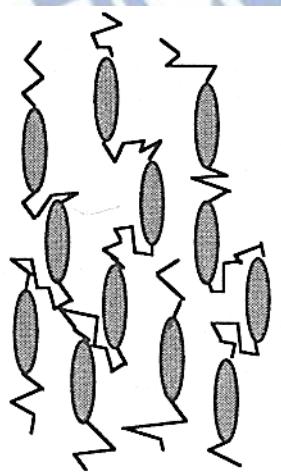
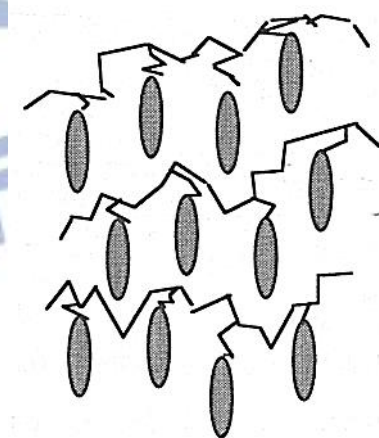


Fig. 1-2-2.8 盤狀(Disklike)液晶

依據其分子量大小可分為小分子液晶材料和高分子液晶材料，而高分子液晶部分又分為主鏈型(main-chain)高分子液晶和側鏈型(side-chain)高分子液晶。



主鏈型(main-chain)高分子液晶



側鏈型(side-chain)高分子液晶

Fig. 1-2-2.9 高分子型液晶



### 1-2-3 液晶的觀察與辨別

向列型和膽固醇型液晶黏度較低且較易顯現其特性，在鑑定上較容易觀察，而層列型液晶因層與層之間分子排列分布不同會有不同的液晶相，且有些排列的差別只有些許的不同，因此較難鑑定。一般科學上鑑定液晶的方法大致為偏光顯微鏡 POM(polarized optical microscopy)觀察液晶紋理圖、DSC(differential scanning calorimeter)、XRD(X-ray diffraction)。

最為方便的就是利用偏光顯微鏡觀察液晶所特有的雙折射性的光學紋理，首先，液晶亦被稱之為異方向性液體，具有單一光軸特性。液晶分子之光軸與分子軸方向一致，其液晶的光學性質為正，如層列型或向列型液晶；反之，如膽固醇型液晶之光軸則與螺旋軸方向一致，故其光學性質為負。將液晶分子置於二薄玻璃片間，放置於搭載偏光片的光學顯微鏡下，通常在兩片互相垂直偏光板下觀察，再經由控溫裝置加熱或冷卻基板觀察液晶的變化。

儀器中的兩片偏光片（一稱為 polarizer，一稱為 analyzer)的偏光角度差通常調為 90 度，由 Fig. 1-2-3.1 可以大概得知偏光顯微鏡的設計及原理。在交叉偏光的兩片偏光片中，試樣若是處於等向性的澄清相時，此時光無法透過，這是因為光源向量的方向是垂直於光行進的方向且是各方向皆有，當光通過 polarizer 後，將會使光的向

量偏向(光僅能讓左右方向的分量通過)。此道偏光通過等向性液體後，光的向量仍維持原來的方向，再通過 analyzer 時，因兩片偏光片相差 90 度 (光僅能讓上下方向的分量通過)，故此道偏光無法透過 analyzer 到達目鏡，所以看到的是一片黑暗；反之，試樣若具有雙折射性，光則可通過而呈現某種光學紋理。

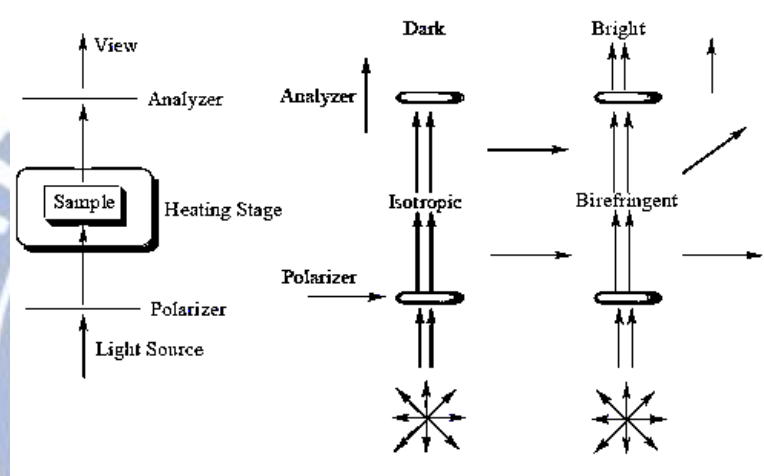


Fig. 1-2-3.1 偏光顯微鏡設計圖及其原理

此方法可初略識別液晶種類及決定液晶相的轉移溫度，即使是同名稱的光學紋理，若液晶相不同則所觀測的光學紋理也會呈微妙的不同，且同一液晶其所生成的紋理也會因玻璃片的表面狀態、液晶分子狀態及液晶相的生成過程等不同而有顯著的不同。

一般而言，由等方向性液體行冷卻過程做觀察。向列型液晶於冷卻過程中，在等方向性液體的暗視域上先有多數的光輝小球狀紋理 (droplet texture) 生成，其次這些小球會生長，集合而成纖維狀紋理 (threaded texture) 及 schlieren texture。層列型液晶在等方向性液體的暗

視野中，先有短棒狀紋理(batonet texture)及星狀紋理(star texture)出現，再交錯形成種種的扇狀紋理(fan-shaped texture)及 mosaic texture。尤其是，微細狀帶線扇狀組織為 chiral smectic C(強介電性)液晶所特有，此扇狀組織於膽固醇型液晶中亦可被發現。

### 1-3 感測器 (Sensor)<sup>[17]</sup>

化學感測器<sup>[18]</sup>(Chemical sensors)通常是指体积小，靈敏度高且具有特殊化學感應材料辨識元 ( Recognition elements )能與特定有機、無機或生化醫學物質具有相當高選擇性之偵測器。

#### 1-3-1 席夫鹼簡介

1864 年，Hugo Schiff 首次描述透過醛和胺的縮合反應形席夫鹼 (schiff base)<sup>[19]</sup>。席夫鹼<sup>[20]</sup>是種具有碳氮雙鍵(R-C=N-R')，而氮通常與芳香基連接之化合物，透過亞胺上的氮及其他官能基可與金屬配位形成錯合物。典型的席夫鹼配位基，Salicylaldiminato Schiff base 可以和  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  等過度金屬配位<sup>[21]</sup>。

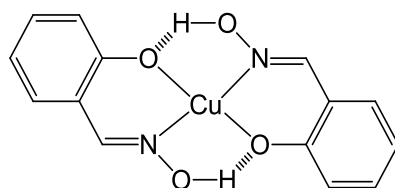


Fig. 1-3-1.1 席夫鹼配位基salicylaldoxime之銅錯合物

席夫鹼之錯合物在催化反應、生物、材料方面被廣泛應用，也因此配位化學的研究中具有重要的地位。其中，席夫鹼錯合物具有分子電荷轉移(intramolecular charge transfer, ICT)之特性也被應用於非線性光學材料<sup>[22][23]</sup>中，部分錯合物在電致發光材料中亦顯現良好穩定性及效能。而具有旋性的席夫鹼為最早做為非對稱催化作用的配位基，在 1968 年，Ryōji Noyori<sup>[24]</sup>發展出一個席夫鹼與銅的錯合物用在苯乙烯的環丙化反應，也因此得到了 2001 年的諾貝爾化學獎。

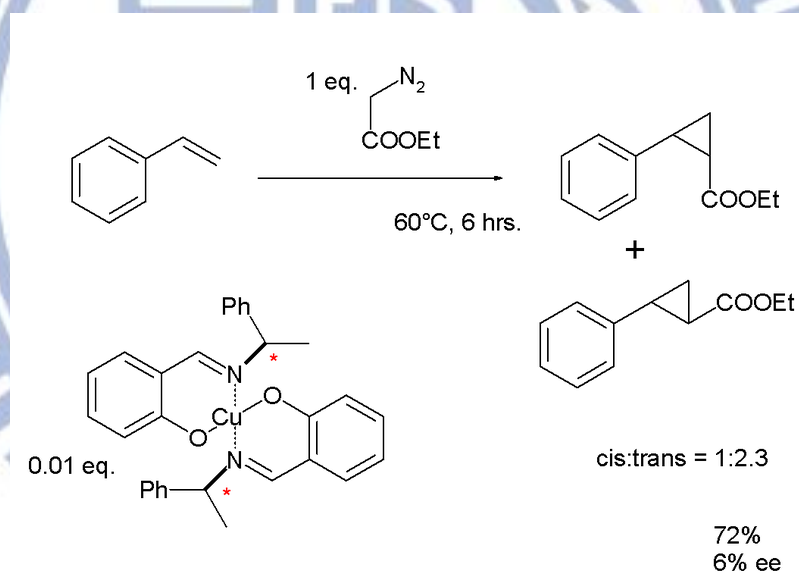


Fig. 1-3-1.2 具旋性之席夫鹼應用於非對稱催化反應中

### 含有 pyridinyl-salicylimine 之官能基

本實驗室<sup>[25]</sup>於 2013 年於 Analyst 發表一系列 pyridinyl-salicylimine 之螢光感測器，並以不同比例之溶劑偵測  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{OH}^-$ ，如 Fig. 1-3.3 所示。當溶劑比例為 6:4 時，F1 及 F2 對  $\text{Al}^{3+}$  及



Zn<sup>2+</sup>有螢光反應，而與 Zn<sup>2+</sup>錯合之 F1 及 F2 再加入 EDTA 後有可逆現象發生，於溶劑比例為 7:3 時，三種結構皆只對 Al<sup>3+</sup>具有螢光反應，最後利用 NMR 探討螯合機制。

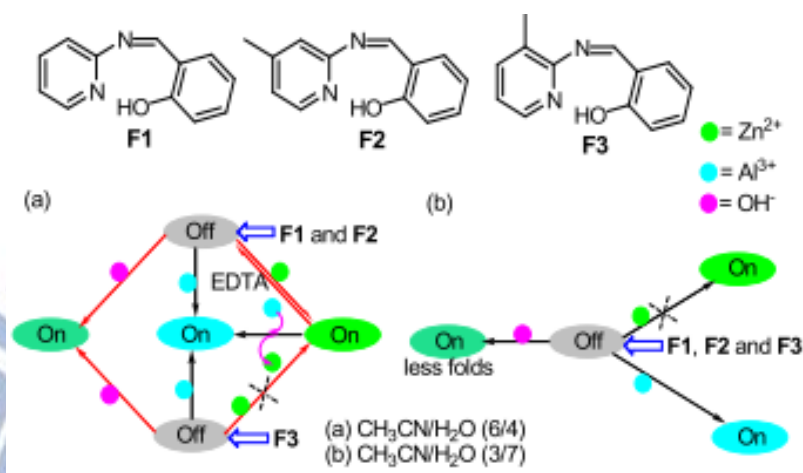


Fig. 1-3-1.3 F1、F2 及 F3 分別於 (a) CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O(6/4, v/v) (b) CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O(7/3, v/v)之螢光反應示意圖

### 含有 pyridinyl-salicylimine 之官能基

中國四川大學的團隊於2013年在analyst期刊發表一系列含有1,1-bi-2-naphthol之螢光感測器<sup>[26]</sup>，並對Zn<sup>2+</sup>具有最佳選擇性，最後再生物方面應用。文中探討三種不同probe之配位能力，其中R1具有太多 coordination site 導致選擇性較差，而R3無吡啶之結構導致無法分辨 Zn<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>，故推測R2吡啶上的氮特別會與Zn<sup>2+</sup>配位，最後亦將R2滲入HeLa cells中，藉由添加Zn<sup>2+</sup>使整體具有螢光放光。

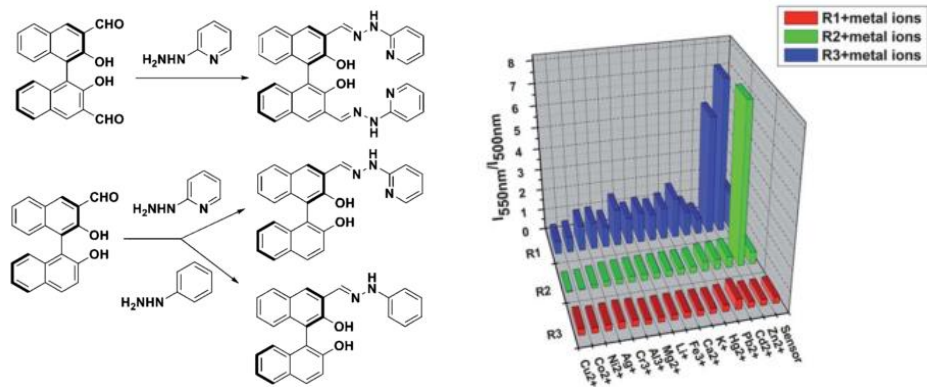


Fig. 1-3-1.4 R1/R2/R3 合成示意圖及對不同離子之放光強度比

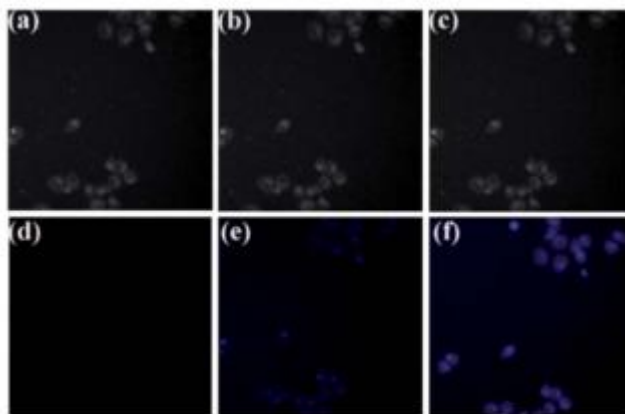


Fig. 1-3-1.5 HeLa cell 之螢光圖:(a-c) cell 未與 R2 結合前及與 R2 結合後 30 分鐘，螢光下(d-f) cell 未與 R2 結合前及與  $Zn^{2+}$  結合後 30 分鐘

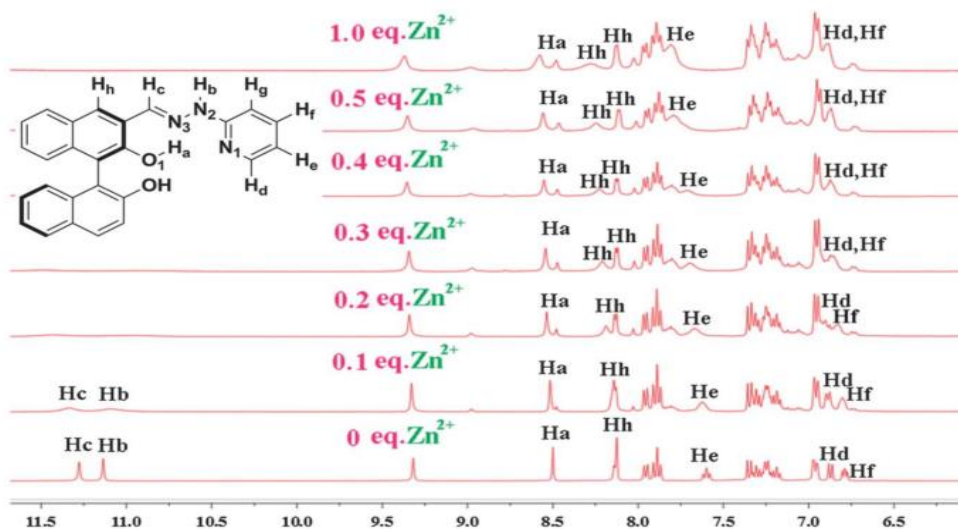
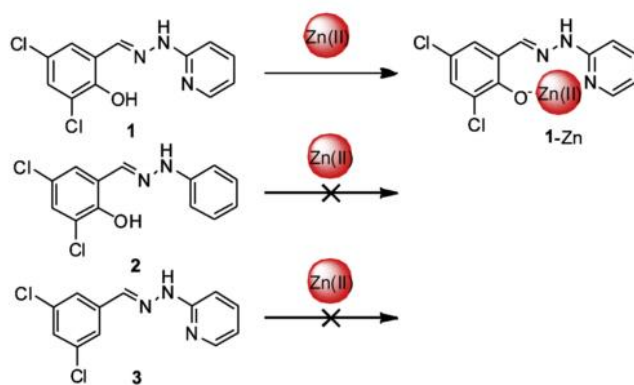


Fig. 1-3-1.6 R2 在 d-DMSO 對不同  $Zn^{2+}$  當量數滴定之 NMR 圖譜

2013年北京清華大學<sup>[27]</sup>的研究團隊發表可於水中偵測  $Zn^{2+}$  之螢光感測器，此感測器含有 salicylaldehyde-2-pyridinehydrazone 之結構，合成步驟簡易。Fig. 1-3.7 可知與  $Zn^{2+}$  錯合之氫氧基及吡啶基是不可缺少的。



Scheme 2. Proposed mechanism for the fluorescence change of 1 upon the addition of  $Zn^{2+}$ .

Fig. 1-3-1.7 加入  $Zn^{2+}$  後使螢光改變之可能機制

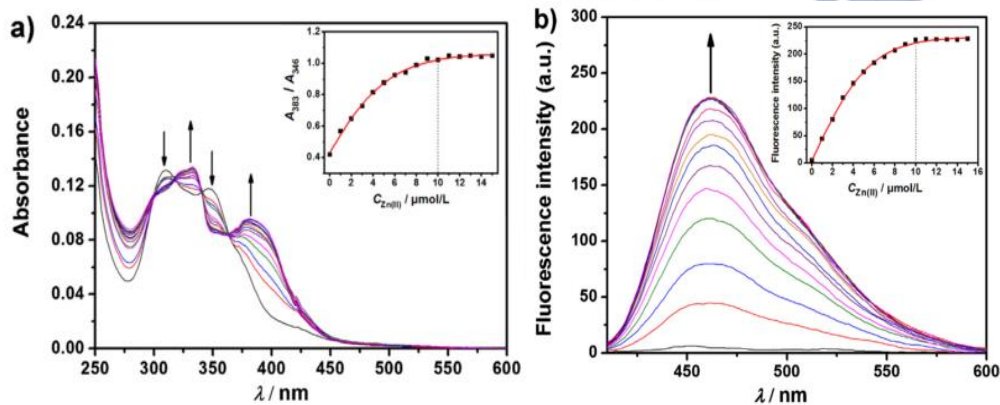


Fig. 1-3-1.8 結構 1 對  $Zn^{2+}$  滴定實驗之 UV/PL 光譜圖

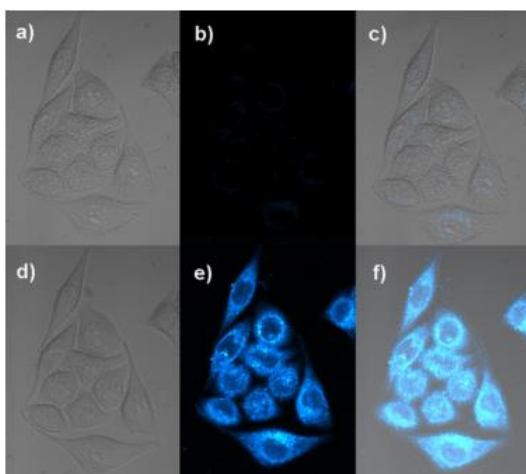


Fig. 1-3-1.9 結構 1 應用於偵測 HeLa Cell

### 1-3-2 液晶感測器

膽固醇型液晶之可變色性被應用於辨別醇類<sup>[28]</sup>、胺類<sup>[29]</sup>等化合物，不僅如此，藉由調控顏色變化亦可偵測溫度及濕度<sup>[30]</sup>。

#### 膽固醇液晶應用於偵測濕度與溫度<sup>[31]</sup>

2012 年，荷蘭 Eindhoven University of Technology 的研究團隊在 JACS 發表利用可顯色的氫鍵高分子膽固醇液晶薄膜感測濕度及溫度。薄膜經 KOH 溶液處理後轉換成吸濕性鹽類，吸附水氣後造成薄膜螺距改變使顏色變化。隨著吸附水氣增加，薄膜的顏色由綠色逐漸轉為紅色，藉由肉眼觀察顏色即可得知相對濕度。





Fig. 1-3-2.1 高分子薄膜顏色變化示意圖

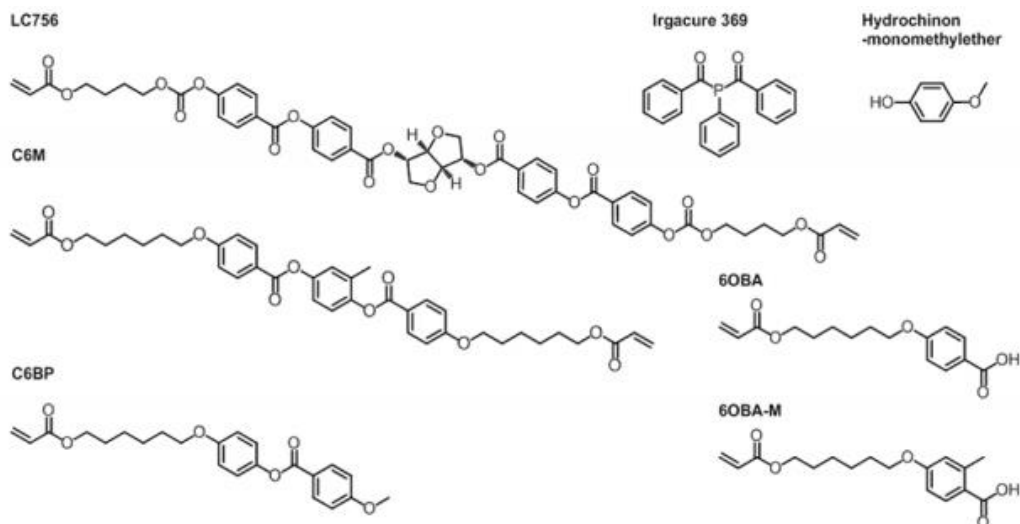


Fig. 1-3-2.2 高分子液晶薄膜組成

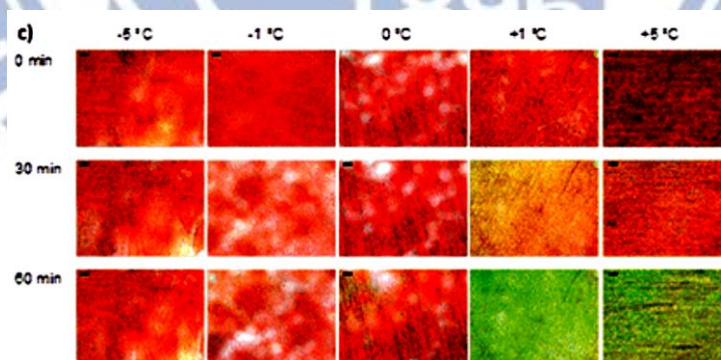


Fig. 1-3-2.3 不同溫度下的薄膜顏色

由 Fig. 1-3-2.4 (b)得知相對溼度 83%時位移量最大，因此進一步觀察暴露時間長短對薄膜顏色變化之影響。隨著時間增長，波長由

550nm 紅位移至 580nm，而初期波長位移量較為大，時間越長變化越不明顯。

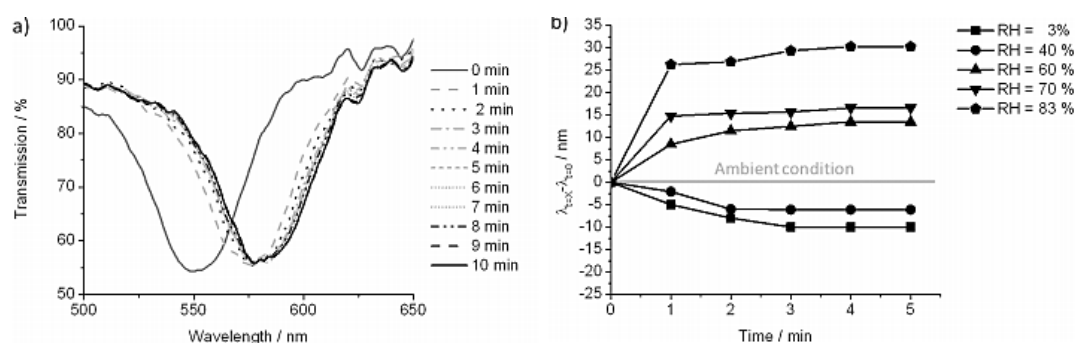


Fig. 1-3-2.4 濕度對高分子薄膜之影響 (a) 暴露於相對濕度 83% 時間對穿透度之 UV/ Vis 圖譜以及 (b) 暴露時間長短對波長位移之比較

### 膽固醇液晶應用於偵測離子

日本的 Kimura<sup>[32],[33]</sup> 研究 neutral-carrier-type ion-selective electrodes 利用可感測離子液晶薄膜經由照光之後的相變化，使錯合金屬離子之冠狀醚排列產生相變化，進而使得光敏感發色團 (photosensitive chromophore) 產生明顯變化，薄膜中的混和物如 Fig. 1-3-2.5，照光前後分子排列示意圖如 Fig. 1-3-2.6。

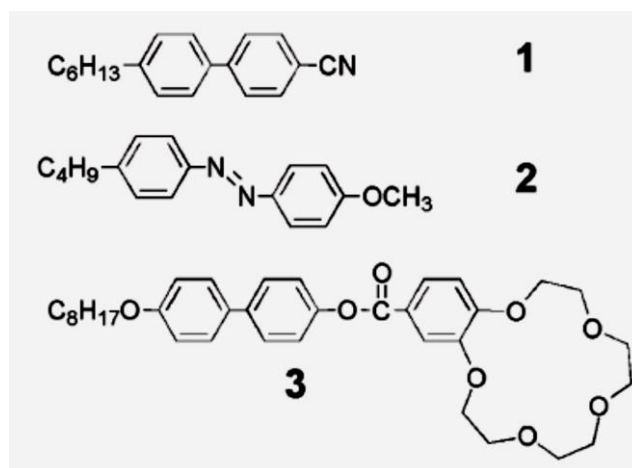


Fig. 1-3-2.5 薄膜中的混合物分子

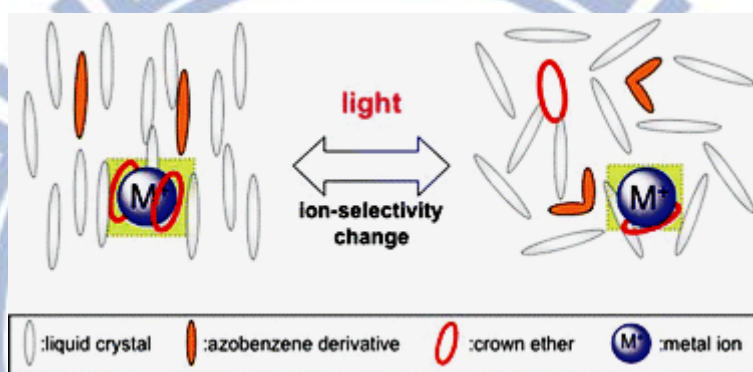


Fig. 1-3-2.6 照光的薄膜變化

莫斯科大學 Valery Shibaev 教授<sup>[34]</sup> 於 2012 年發表使用製造出之 polymer-stabilized 膽固醇相液晶薄膜，Table 1-3-2.1 為薄膜中混合物之分子結構。論文利用薄膜中的 A6Crown 分子錯合金屬離子，經由錯合過的冠狀醚影響膽固醇相的螺距長短或扭曲螺旋結構，使反射波長改變或分子形狀不同，PSCLC 薄膜也可觀察到實際顏色的不同，Fig.1-3-2.7 為螺距變化示意圖。

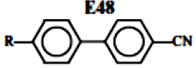
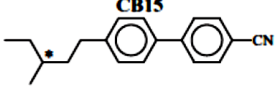
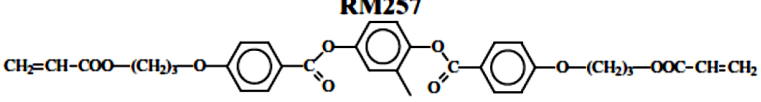
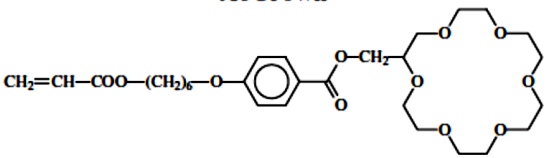
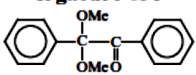
	"Model" mixture	Mixture 1	Mixture 2
 E48	51.1	48.4	46.2
 CB15	41.9	39.6	37.8
 RM257	6.0	6.0	10.0
 A6Crown	0.0	5.0	5.0
 Irgacure 651	1.0	1.0	1.0

Table 1-3-2.1 照光聚合脂膽固醇液晶混和物的化學結構與組成

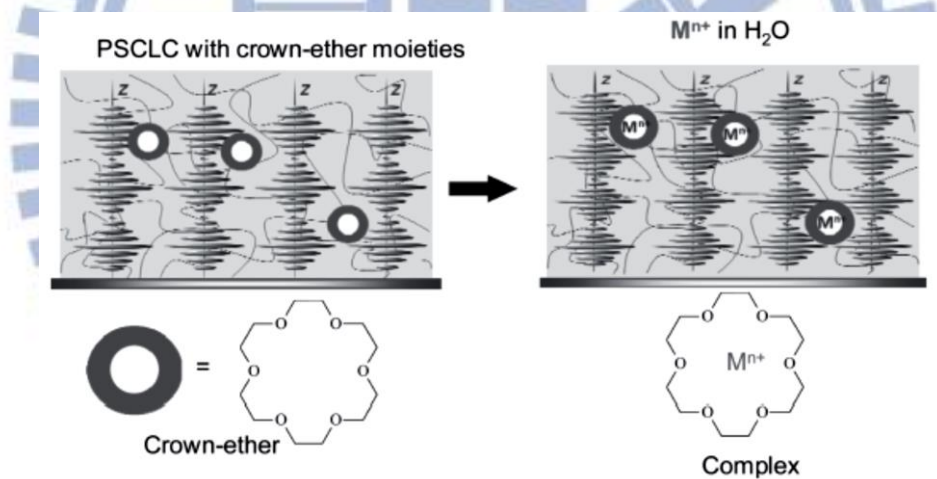


Fig. 1-3-2.7 PSCLC 用於感測金屬離子之變化示意圖

將 Mixture 1 浸泡於 0.01 M 的 Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 水溶液中，在浸泡過程中時間對上波長變化之 CD 光譜如 Fig.1-3-2.7 所示。反射波長在未浸泡離子溶液時為 510 nm，浸泡後從 510 nm 移動至 442 nm，範圍為 68 nm，可由光譜可證實膽固醇相的螺距縮短，產生藍移(blue shift)。



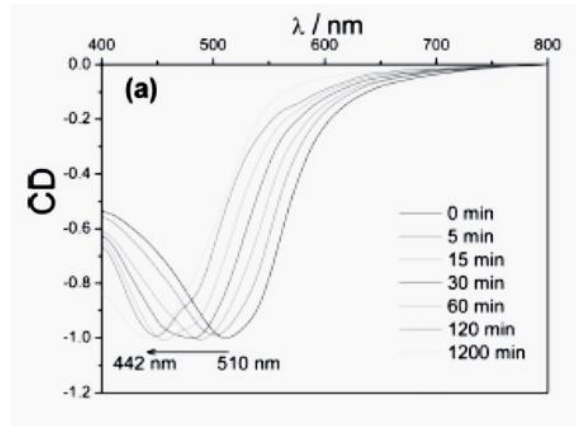


Fig. 1-3-2.8 Mixture1 浸泡於 0.01M Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(aq)時間對波長變化

感測器需具有選擇性，由 Fig.1-3-2.9 可知 Mixture 1 對於 Ba<sup>2+</sup>的偵測較 K<sup>+</sup>靈敏，其波長變化範圍較廣，而 Mixture 1 與 Mixture 2 兩種薄膜浸泡於相同的 Ba<sup>2+</sup>水溶液中的比較，可得知 Mixture 2 因為高分子聚合度較高，阻止螺旋的變化，使範圍變化較小。

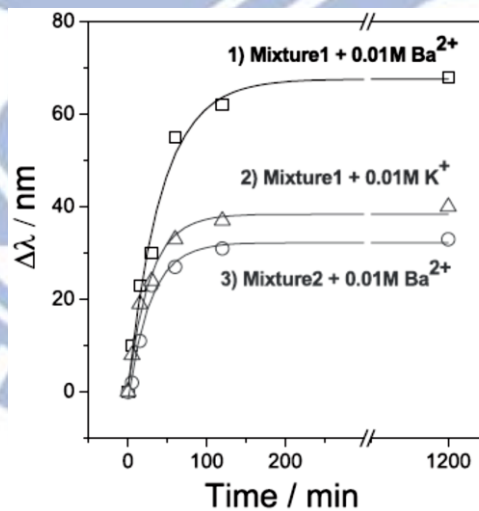


Fig. 1-3-2.9 薄膜浸泡於 Ba<sup>2+</sup>和 K<sup>+</sup>溶液中時間對波長變化

## 1-4 研究動機

本論文主要研究目的即設計含有不同氮數之吡啶水楊基席夫鹼作為與金屬離子錯合之分子，並利用螢光機制探討結構與性質之關係。再結合液晶與化學感測器，將配體導入膽固醇液晶相中，利用膽固醇液晶相之變色性達到快速檢測之目的。

與金屬離子錯合後，膽固醇液晶相原有之螺距 (pitch) 改變，故可由肉眼觀察顏色變化以辨別金屬離子，而含有席夫鹼結構於合成上無須繁冗步驟即可製得，其中含有 salicyl hydrazone 結構之化合物具有較高產率，而結構設計上將引進軟鏈段 (alkyl chain) 以提升液晶相容度。

以下為實驗設計概念：

- (1) 文獻中指出席夫鹼為錯合金屬離子之重要結構，探討不同氮數之結構在膽固醇液晶內對不同金屬離子之選擇性。
- (2) 探討不同金屬離子濃度下對膽固醇液晶螺距之影響，觀察其肉眼可分別顏色之變化並判斷離子種類，並以 UV-Vis 光譜輔助證明。
- (3) 探討含旋性之感測器與金屬離子錯合後之影響，並以 CD 光譜輔助證明。

本論文規劃研究之結構:

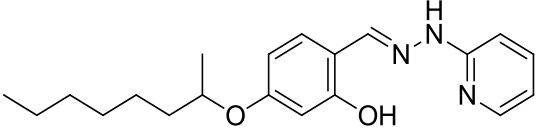
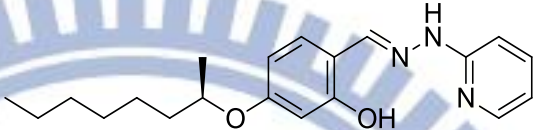
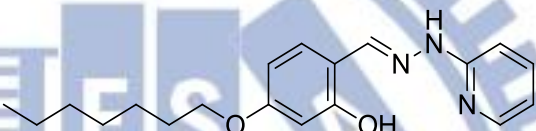

結稱代稱	結構
SSB	
S*SB	
CNNP	
CNP	

Table 1-4.1 規劃含有 schiff base 配位基之結構

混摻之 chiral dopant

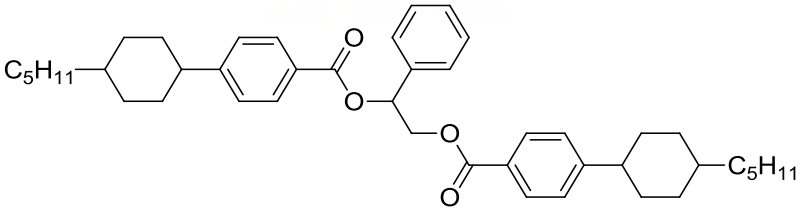
Chiral dopant
ZLI-4572


Table 1-4.2 chiral dopant 分子結構

混摻之室溫型液晶

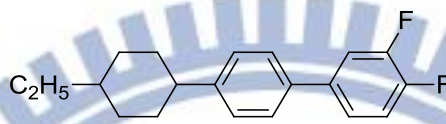
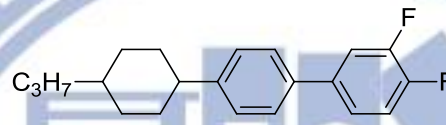
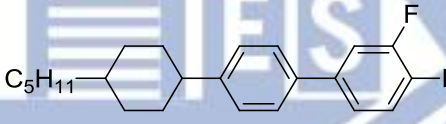
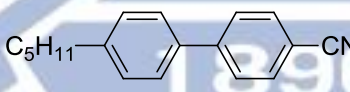
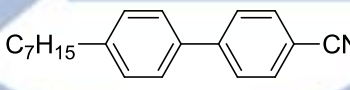
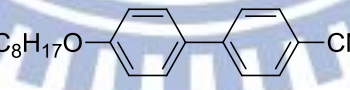
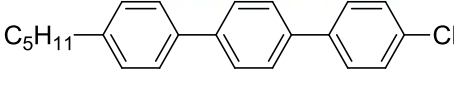
Liquid Crystal	
JC1041XX	
	25%
	25%
	50%
Iso 75°C N 20°C Cr	
E7	
	51%
	25%
	16%
	8%
Iso 58°C N -62°C Cr	

Table 1-4.3 室溫型液晶的分子結構





## 第二章 實驗部分

## 2-1 實驗藥品

實驗需使用的化學藥品如下：

藥品名稱	容量	廠商
(S)-octan-2-ol	5 g	Alfa Aesar
1-Bromoheptane	250 g	Alfa Aesar
2,4-Dihydroxybenzaldehyde, 98%	100 g	Alfa Aesar
2-Hydrazinylpyridine	5 g	Alfa Aesar
2-Octanol	250 g	Alfa Aesar
4-(Dimethylamino)pyridine,99% (DMAP)	100 g	Alfa Aesar
Aluminum trifluoromethanesulfonate (Al(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	10 g	Alfa Aesar
Calcium trifluoromethanesulfonate (Ca(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	10 g	Alfa Aesar
Celite 545	500 g	SHOWA
Copper(II) trifluoromethanesulfonate (Cu(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	5 g	Alfa Aesar
Diisoprppyl azodicarboxylate (DIAD)	100 g	ACROS
Hydrochloric acid (HCl)	2.5 L	Fisher Scientific
Iron(II) trifluoromethanesulfonate (Fe(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	1 g	ALDRICH
Iron(III) trifluoromethanesulfonate (Fe(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	1 g	ALDRICH
Lithium trifluoromethanesulfonate (LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	10 g	Alfa Aesar
Magnesium sulfate anhydrous (MgSO <sub>4</sub> )	1 Kg	SHOWA
Magnesium trifluoromethanesulfonate (Mg(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	5 g	Alfa Aesar
Methyl 4-hydroxybenzoate	500 g	TCI
N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	100 g	Fluka
Potassium bicarbonate	500 g	SHOWA
Potassium carbonate (KOH)	500 g	SHOWA
Potassium hydroxide , pellets (KOH)	1 kg	J.T.Baker
p-Toluenesulfonyl chloride, 98%	500g	Alfa Aesar

Sodium trifluoromethanesulfonate (NaCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	5 g	Alfa Aesar
Triphenyl phosphine, 99%	1 Kg	ACROS
Zinc trifluoromethanesulfonate (Zn(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	5 g	Alfa Aesar

Table 2-1.1 實驗藥品

實驗需使用的溶劑種類如下：

溶劑	容量	廠商
Acetone	4 L	GRAND
Acetonitrile	4 L	TEDIA
Dichloromethane	4 L	TEDIA
Ethyl acetate (EtOAc)	4 L	GRAND
Ethanol (EtOH)	4 L	TEDIA
Methanol (MeOH)	4 L	J. T. Baler
<i>n</i> -Hexane	4 L	GRAND
Tetrahydrofuran (THF)	4 L	Mallinckrodt Chemicals
Triethylamine (Et <sub>3</sub> N)	4 L	ACROS

Table 2-1.2 實驗溶劑

※無水 THF 須以金屬鈉乾燥；無水 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 則以 CaH<sub>2</sub> 乾燥，使用前再煮沸蒸餾而得。

## 2-2 實驗儀器

1. 真空系統 (vacuum line & schlenk line)
2. 薄膜色層分析法 (thin layer chromatography, TLC)

所使用之 TLC 片為 MACHEREY-NAGEL pre-coated TLC plates

DURASIL-25 UV<sub>254</sub>，將 sample 點附於 TLC 片下方，依照 sample 之極性不同而使用不同極性之溶劑作流動相，本實驗以 hexane、EtOAc、DCM、THF 作不同比例之混和當流動相，透過毛細作用使流動相由下往上移動，sample 點若有共軛結構可直接於 UV 燈下顯色，無共軛結構則透過碘蒸氣染色再進行觀察，計算 sample 成分的移動比值（ratio of flow, Rf 值）結果分析混合物之成分，若在相同沖提液下跑出相同 Rf 值，則此物質便有可能是同一物質，可藉此判斷出反應起始物是否反應完全。

Rf 值計算如下：

$$Rf = \text{某成份移動距離} / \text{展開液移動距離}$$

### 3. 管柱色層分析法 (column chromatography)

管柱層析法所採用的是購於 SILICYCLE SiliaFlash G60(neutral silica gel,70-230mesh)，以濕式方法填充管柱。在使用管柱層析法前，先用 TLC 法來追蹤化合物以確定沖提液之極性，本實驗以 hexane、EtOAc、DCM、THF 作不同比例之混和當流動相，依照不同化合物 TLC 片結果來決定溶劑比例，最後皆使用旋轉濃縮裝置除去溶劑。

### 4. 核磁共振光譜儀 (nuclear magnetic resonance, NMR)

型號：Bruker-300NMR

檢驗方法：



將 sample 溶於 d-solvent 中，利用所測得  $^1\text{H}$  與  $^{13}\text{C}$  光譜判斷化合物之結構與純度。化學位移單位為 ppm，耦合常數單位為 Hz，並以 d-solvent 值為內標，值見下表。s 代表 singlet, d 代表 doublet, t 代表 triplet, dd 代表 doublet of doublet, m 代表 multiplet。

d-solvent	$^1\text{H}$ 之 $\delta$ ( ppm )	$^{13}\text{C}$ 之 $\delta$ ( ppm )
$\text{CDCl}_3$	7.26	77
d-DMSO	2.54	64.7

Table 2-2.1 d-solvent 之內標值

#### 5. 元素分析儀 (elemental analyzer)

型號：Perkin-Elmer 240C 型

以熱燃燒方式將化合物轉為簡單氣體如：二氧化碳( $\text{CO}_2$ )、水( $\text{H}_2\text{O}$ )、氮氣( $\text{N}_2$ )，再分離測量其熱傳導函數，得化合物中碳(C)、氫(H)、氧(O)、氮(N)各元素比例，由交通大學貴重儀器中心代測樣品。

#### 6. 質譜儀 (mass spectroscopy)

型號: Micromass Trio 2000型

本實驗化合物皆為分子量藉由 FAB(fast atom bombardment)及 EI (electron ionization)來將樣品離子化，來取得質譜圖譜，由交通大學貴重儀器中心代為測定。

#### 7. 偏光顯微鏡 (polarized optical microscope, POM)

型號：LEICA DMLP

偏光顯微鏡以二片偏光片配合 Mettler FP900 與 FP82HT 組合之加熱裝置，觀察樣品在加熱或冷卻過程中光學紋理變化。可初步判斷樣品是否具有液晶性質及其液晶相種類與溫度範圍。二片偏光片(下稱為 polarizer，上稱為 analyzer) 偏光角度差通常調為 90 度。偏光顯微鏡之主要分析原理：在交叉偏光的二片偏光片中的試樣，若是等向性的，光無法透過，顯微鏡下呈黑暗；反之，試樣若具有雙折射性，光則可通過，顯微鏡下可呈條紋。

#### 8. 紫外光-可見光-近紅外光光譜儀 (ultraviolet-visible-near infrared spectrophotometer)

型號：Lambda 950 型

紫外光-可見光吸收光譜可以用來偵測軌域中之電子被激發而產生躍遷的情況，所以放射光的波長和物質內的電子結構有關。操作方法為首先須設定好儀器參數做基線掃描，再將 sample 配置完成直接置於儀器的光可穿透處進行掃描。

#### 9. 螢光光譜儀 (Fluorescence Spectrophotometer)

型號: HITACHI F-4500

給予物質一激發光後，使分子躍遷至較高能階，接著再躍遷回基態或是較低能階，同時放出不同波長的輻射即為螢光，利用檢測不同螢光含量之儀器即為螢光光譜儀。

10. 圓二色光譜儀 (Circular Dichroism spectropolarimeter)

型號：Jasco J-815 型

圓二色光譜儀可用來檢測光學活性化合物的結構，其原理為 Xe lamp 光源，經過濾鏡後產生左右兩旋光，再藉由 photomultiplier 觀測吸收數值的不同。測量方法為將待測物溶於溶劑中配成溶液，將溶液加入 CD 測量用的石英容器中，放入儀器中氮氣環境下的 holder 中，即可進行測量。

11. 加熱控溫系統(therm-control system)

型號：Models FP 800, FP900 (Mettler Instruments)

12. 高精度天平

型號：METTLER TOLEDO AG245

13. 超音波洗淨器

型號：BRANSON 521Q

14. 加熱台(hot plate)

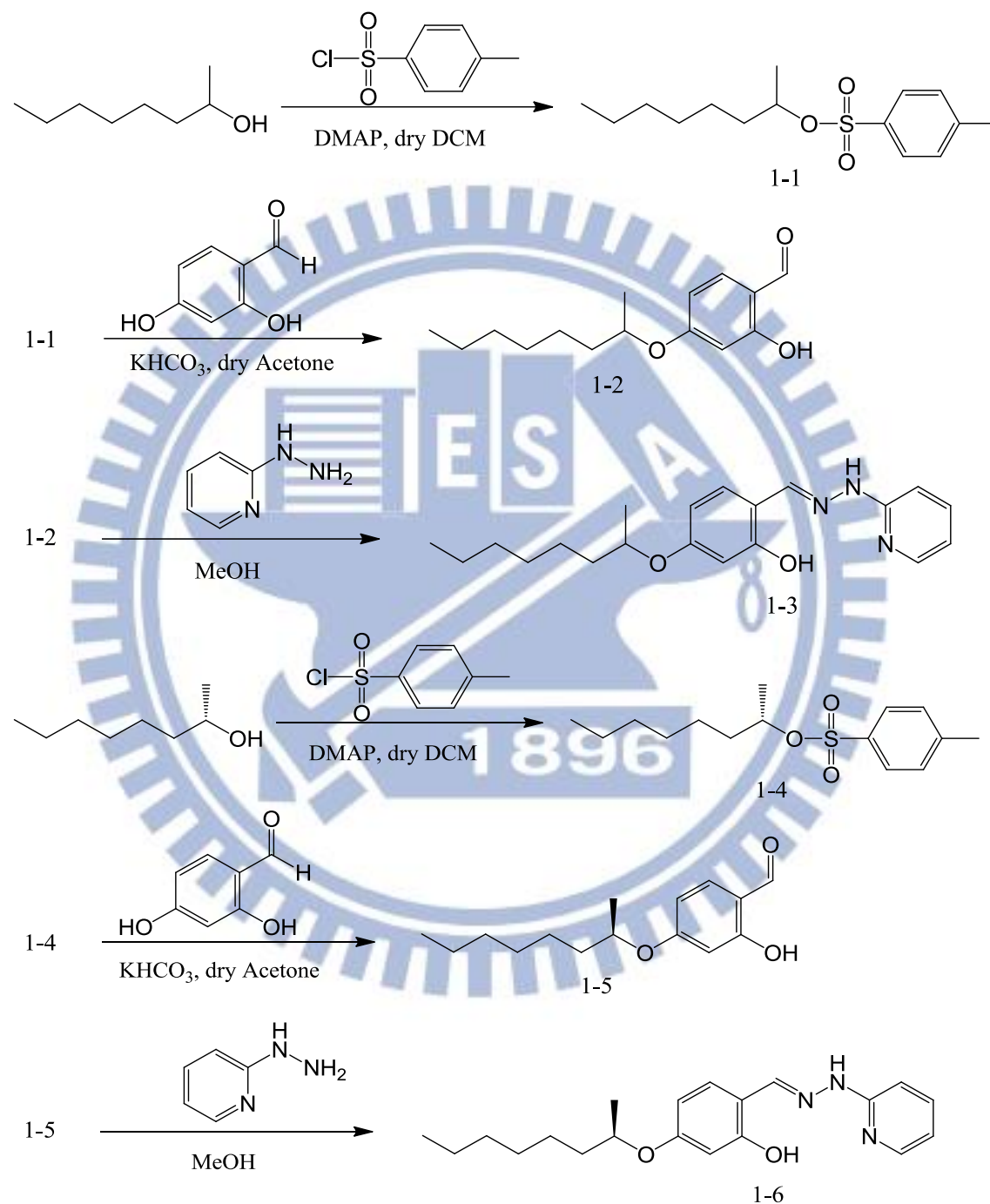
型號：Corning PC-420D

15. 真空烘箱

型號：DENG YNG DOV-60

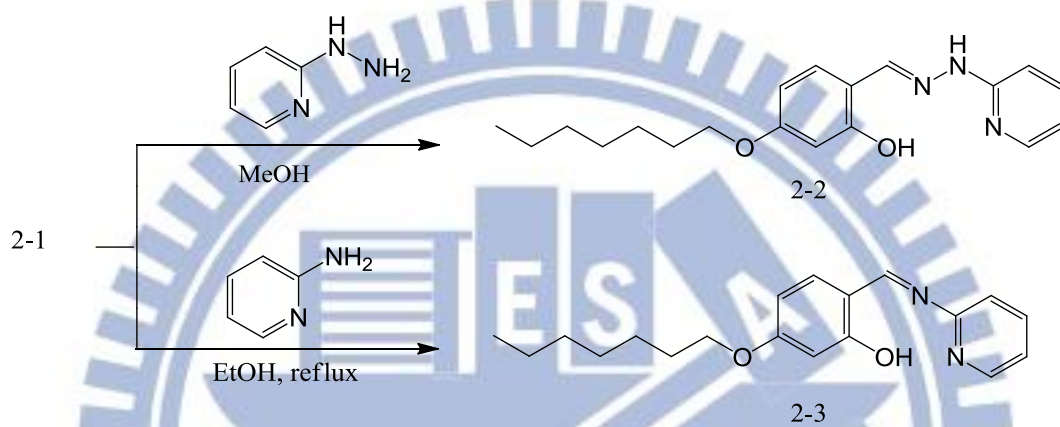
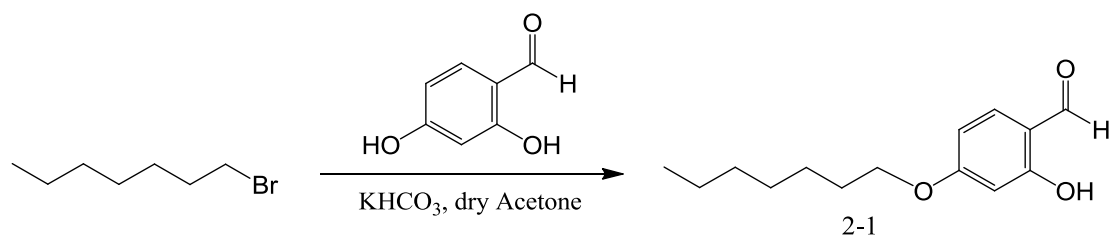
## 2-3 合成步驟示意圖

**Scheme I**



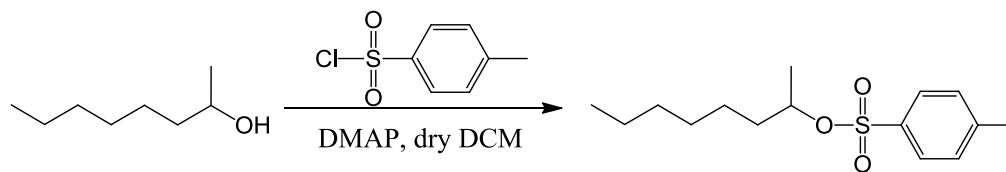


## Scheme II



## 2-4 合成步驟

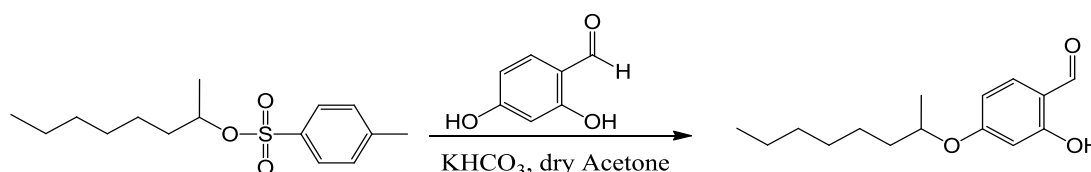
### octan-2-yl 4-methylbenzenesulfonate, 1-1



將 2-octanol (5.0ml, 31.29mmol)、4-dimethylaminopyridine (11.47 g, 93.87mmol) 置於 500mL 圓底瓶內，並在氮氣系統下加入適當溶劑 dry DCM 攪拌溶解，接著緩慢加入 p-toluenesulfonyl chloride (11.93g, 62.58mmol)，於室溫下反應 24 小時，點片追蹤確認反應完全。待反應完全，加入水終止反應，取有機層並以 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥。最後藉由 silica gel 管柱層析純化，以 EtOAc/ *n*-Hexane 1:20 作為沖提液，得到透明液體，產率 85%。

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) : 7.83 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, Ar-H), 4.43 (m, 1H, -OCH-), 3.88 (s, 3H, -OCHCH<sub>3</sub>), 2.46 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.64-1.86 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.32-1.49 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 2-hydroxy-4-(octan-2-yloxy)benzaldehyde, 1-2

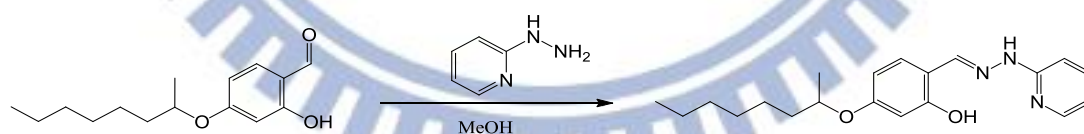


將化合物 1-1 (5.00 g, 17.58mmol)、potassium bicarbonate (2.64g,

26.37mmole) 及 2,4-dihydroxybenzaldehyde (2.91g, 21.10 mmol) 置於 500mL 圓底瓶內，並在氮氣系統下加入適量溶劑 dry Acetone 攪拌溶解，於 70°C 迴流並反應 24 小時。點片追蹤確認反應結束後，以 EtOAc 萃取，取有機層並加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥。最後藉由 silica gel 管柱層析純化，以 EtOAc/*n*-Hexane 1:20 作為沖提液，得到透明液體，產率 62.5%。

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) : 11.49 (s, 1H, Ar-OH), 9.72 (s, 1H, Ar-COH), 7.43 (d, *J*=8.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.52-6.56 (dd, *J*=8.7 Hz, 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.43 (d, *J*=2.1 Hz, 1H, Ar-H), 4.48-4.41 (m, 1H, -OCH), 3.88 (s, 3H, -OCHCH<sub>3</sub>), 1.64-1.86 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.32-1.49 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>)

### 5-(octan-2-yloxy)-2-((2-(pyridin-2-yl)hydrazono)methyl)phenol, 1-3



氮氣系統下，將化合物 1-2 (2.00 g, 7.99mmol) 以適量 methanol 溶解攪拌，接著加入 2-hydrazinylpyridine (1.05g, 9.59mmol) 於室溫反應 12 小時，過濾後得到黃色固體，產率 90%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO) δ(ppm) : 10.77 (s, 2H, Ar-OH or Ar-NH), 8.23 (s, 1H, Ar-CHN-), 8.15 (d, *J*=4.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.66 (t, *J*=7.8 Hz,

1H, Ar-H), 7.46 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H, Ar-H), 6.99 (d,  $J=4.2$  Hz, 1H, Ar-H), 6.78 (t,  $J=6.0$  Hz, 1H, Ar-H), 6.50 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H, Ar-H), 6.43 (d,  $J=2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 4.43 (m, 1H, -OCH-), 1.76 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.42-1.45 (m, 11H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.83 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>). EIMS( $m/z$ ): calcd for C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 341.2; found: 341.2 [M<sup>+</sup>]. Anal. Calcd for C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C, 70.43; H, 7.92; N, 12.31; found: C, 70.34; H, 8.06; N, 12.38.

**(S)-octan-2-yl 4-methylbenzenesulfonate, 1-4**



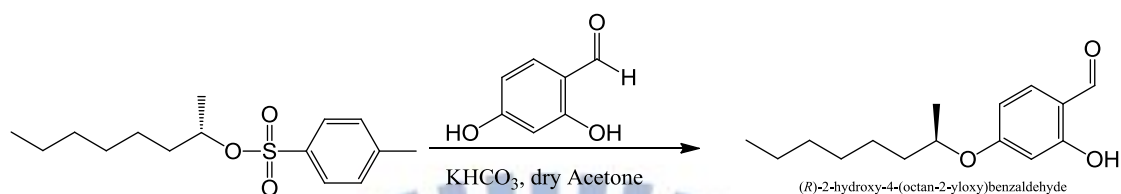
將 (S)-octan-2-ol (5.0ml, 31.29mmol)、4-dimethylaminopyridine (11.47 g, 93.87mmol) 置於 500mL 圓底瓶內，並在氮氣系統下加入適當溶劑 dry DCM 攪拌溶解，接著緩慢加入 p-toluenesulfonyl chloride (11.93g, 62.58mmol)，於室溫下反應 24 小時，點片追蹤確認反應完全。待反應完全，加入水終止反應，取有機層並以 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥。最後藉由 silica gel 管柱層析純化，以 EtOAc/*n*-Hexane 1:20 作為沖提液，得到透明液體，產率 85%。

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) : 7.83 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 4.43 (m, 1H, -OCH-), 3.88 (s, 3H, -OCHCH<sub>3</sub>), 2.46 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.64-1.86 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.32-1.49 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>),



0.88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>)

**(R)-2-hydroxy-4-(octan-2-yloxy)benzaldehyde, 1-5**

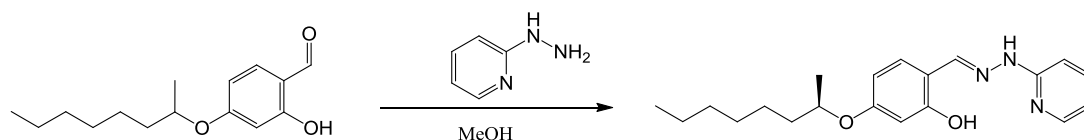


將化合物 1-4 (5.00 g, 17.58mmol)、potassium bicarbonate (2.64g, 26.37mmole) 及 2,4-dihydroxybenzaldehyde (2.91g, 21.10 mmol) 置於 500mL 圓底瓶內，並在氮氣系統下加入適量溶劑 dry Acetone 攪拌溶解，於 70°C 迴流並反應 24 小時。點片追蹤確認反應結束後，以 EtOAc 萃取，取有機層並加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥。最後藉由 silica gel 管柱層析純化，以 EtOAc/*n*-Hexane 1:20 作為沖提液，得到透明液體，產率 62.5%。

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) : 11.49 (s, 1H, Ar-OH), 9.72 (s, 1H, Ar-COH), 7.43 (d, *J*=8.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.52-6.56 (dd, *J*=8.7 Hz, 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.43 (d, *J*=2.1 Hz, 1H, Ar-H), 4.41-4.48 (m, 1H, -OCH), 3.88 (s, 3H, -OCHCH<sub>3</sub>), 1.64-1.86 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.32-1.49 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>)

**(R)-5-(octan-2-yloxy)-2-((2-(pyridin-2-yl)hydrazono)methyl)phenol,**

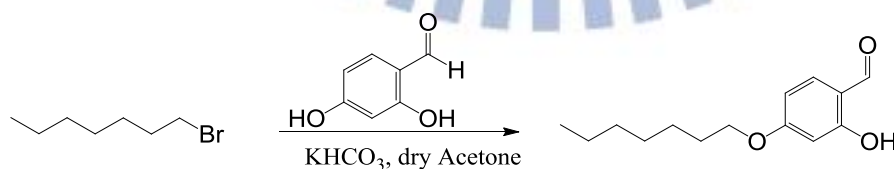
**1-6**



氮氣系統下，將化合物 1-5 (2.00 g, 7.99mmol)以適量 methanol 溶解攪拌，接著加入 2-hydrazinylpyridine (1.05g, 9.59mmol)於室溫反應 12 小時，過濾後得到黃色固體，產率 90%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$ (ppm) : 10.77 (s, 2H, Ar-OH or Ar-NH), 8.23 (s, 1H, Ar-CHN-), 8.15 (d,  $J=4.2$  Hz, 1H, Ar-H ), 7.66 (t,  $J=7.8$  Hz, 1H, Ar-H ), 7.46 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H, Ar-H), 6.99 (d,  $J=4.2$  Hz, 1H, Ar-H ), 6.78 (t,  $J=6.0$  Hz, 1H, Ar-H), 6.50 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H, Ar-H), 6.43 (d,  $J=2.1$  Hz, 1H, Ar-H), 4.43 (m, 1H, -OCH-), 1.76 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.42-1.45 (m, 11H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.83 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

**4-(heptyloxy)-2-hydroxybenzaldehyde, 2-1**

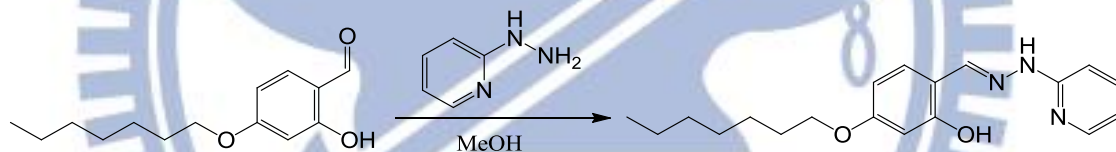


將 1-bromoheptane (7.06g, 42.23mmol)、2,4-dihydroxybenzaldehyde (5.99g, 50.68mmol)及 potassium bicarbonate (5.92g, 63.35mmol)置於 500mL 圓底瓶內，並在氮氣系統下加入適當溶劑 dry Acetone 攪拌溶

解，迴流反應 24 小時並點片追蹤確認反應完全。待反應完全，將溶劑濃縮乾燥並以 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥。最後藉由 silica gel 管柱層析純化，以 EtOAc/ *n*-Hexane 1:20 作為沖提液，得到透明液體，產率 85%。

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) : 11.50 (s, 1H, Ar-OH), 9.72 (s, 1H, Ar-COH), 7.43 (d, *J*=8.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.52-6.56 (dd, *J*=8.7 Hz, 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.43 (d, *J*=2.1 Hz, 1H, Ar-H), 4.01 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 1.64-1.86 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.32-1.49 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

### **5-(heptyloxy)-2-((2-(pyridin-2-yl)hydrazono)methyl)phenol, 2-2**

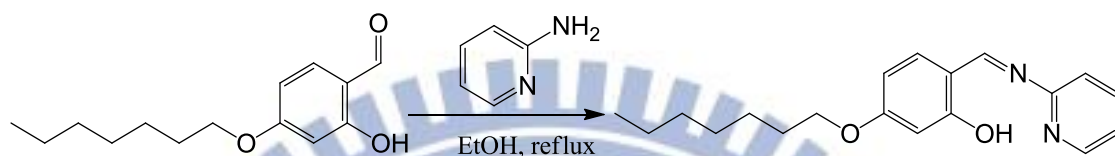


氮氣系統下，將化合物 1-2 (2.00 g, 7.99mmol) 以適量 methanol 溶解攪拌，接著加入 2-hydrazinylpyridine (1.05g, 9.59mmol) 於室溫反應 12 小時，過濾後得到黃色固體，產率 90%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO) δ(ppm) : 10.77 (s, 2H, Ar-OH or Ar-NH), 8.23 (s, 1H, Ar-CHN-), 8.15 (d, *J*=4.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.66 (t, *J*=7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.46 (d, *J*=7.8 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 (d, *J*=4.2 Hz, 1H, Ar-H), 6.78 (t, *J*=6.0 Hz, 1H, Ar-H), 6.50 (d, *J*=8.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.43 (d, *J*=2.1 Hz, 1H, Ar-H), 3.98 (t, 2H, -OCH-), 1.71-1.76 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.24-1.42 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.91 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>). ESMS(*m/z*): calcd for C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>,

328.3; found: 328.3 [M<sup>+</sup>]. Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C, 69.72; H, 7.64; N, 12.84; found: C, 69.76; H, 7.64; N, 12.78.

### 5-(heptyloxy)-2-((pyridine-2-ylimino)methyl)phenol, 2-3



氮氣系統下，將化合物 2-1 (2.00 g, 8.46mmol)以適量 ethanol 溶解攪拌，接著加入 2-hydrazinylpyridine (0.96g, 10.15mmol)並迴流反應 24 小時。待反應完全後將溶劑濃縮乾燥並加入乙醚使產物析出，得黃色固體，產率 68.1%。

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, DMSO) δ(ppm) : 13.76 (s, 1H, Ar-OH), 9.43 (s, 1H, Ar-CHN), 8.54 (d, *J*=4.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.93 (t, *J*=8.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.68 (d, *J*=8.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.43 (d, *J*=8.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.35 (t, *J*=6.0 Hz, 1H, Ar-H), 6.58 (d, *J*=8.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.52 (d, *J*=1.8 Hz, 1H, Ar-H), 4.07 (t, 2H, -OCH-), 1.71-1.78 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.32-1.42 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.91 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>). ESMS(*m/z*): calcd for C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 313.3; found: 313.3 [M<sup>+</sup>]. Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 73.07; H, 7.69; N, 8.98; found: C, 73.04; H, 7.50; N, 9.01.



## 2-5 樣品量測流程及步驟

### 2-5-1 離子滴定實驗

1. 利用高精度天秤分別取配體及金屬離子，以 THF 作為溶劑溶解置不同錐形瓶中，將配體 (母液)及離子溶液分別配置濃度為  $5 \times 10^{-6} \text{M}$  及  $10^{-3} \text{M}$ ，置於超音波洗淨器震盪 10 分鐘使之均勻混合後即可作為量測之樣品。
2. 使用微量滴管將離子溶液滴入母液中，每次皆滴入相同量之金屬離子溶液，使金屬離子於母液中之濃度遞增。

### 2-5-2 Job plot 之樣品製備

1. 利用天秤取配體(CNNP, CNP)以及金屬離子，以 THF 作為溶劑，將母液及金屬離子配置濃度為  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ ，於超音波洗淨器中震動約 10 分鐘，使樣品均勻溶於溶劑中，即可做為量測之樣品。並在總濃度、總莫爾數相同情況之下，使配體與離子莫爾比為 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1。

### 2-5-3 液晶混合物之配置

1. 利用高精度天秤依其比例取配體、液晶及金屬離子至樣品瓶內，使各配方總重量約 50mg，再將混摻物以 THF 溶解，置於超音波洗淨器震盪 10 分鐘使樣品均勻混合，溶液呈透明澄清。
2. 將樣品瓶靜置，待溶劑揮發完畢後即可作為性質量測之樣品。



### 第三章 結果與討論

### 3-1 離子滴定實驗

本實驗將由以下離子，分別為  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  探討 CNNP 及 CNP 之選擇性，並以 UV-Vis 光譜儀及 PL 光譜儀鑑定。

#### 3-1-1 CNNP 之 UV/PL 滴定

由實驗結果可知  $\text{Zn}^{2+}$  在此系統中具有最佳靈敏度，由 UV-Vis 吸收光譜比較 C7CNNP 對不同濃度之  $\text{Zn}^{2+}$  之變化，如 Fig. 3-1-1.1 所示。未加入  $\text{Zn}^{2+}$  時，在 342nm 處有一特徵峰，隨著  $\text{Zn}^{2+}$  逐漸增加，342nm 處之特徵峰逐漸消失，在 380nm 處增長出新的特徵峰，並於 362nm 處有 isosbestic point 出現。由此結果可證明 CNNP 與  $\text{Zn}^{2+}$  錯合，且此錯合物亦產生 ICT 現象。

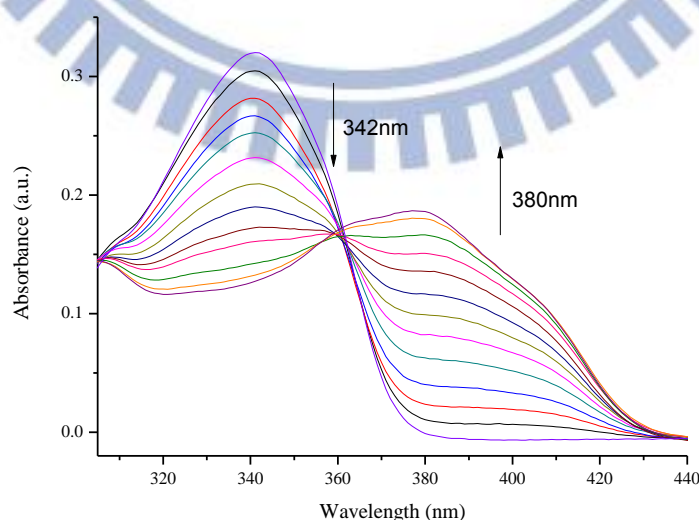


Fig. 3-1-1.1 CNNP 滴入 0-1 當量  $\text{Zn}^{2+}$  之 UV-Vis 光譜

由 PL 光譜中比較 CNNP 對不同濃度之  $Zn^{2+}$  之變化，如 Fig. 3-1-1.2 所示。未加入  $Zn^{2+}$  時，幾乎不具有螢光放光特徵峰，隨著  $Zn^{2+}$  逐漸增加，放光強度於 450nm 附近明顯增長，放光強度比約為 42.87 倍。經過非線性曲線調整後，相關係數為 0.9882，偵測極限 (detection limit) 為  $2 \times 10^{-7} M$ 。

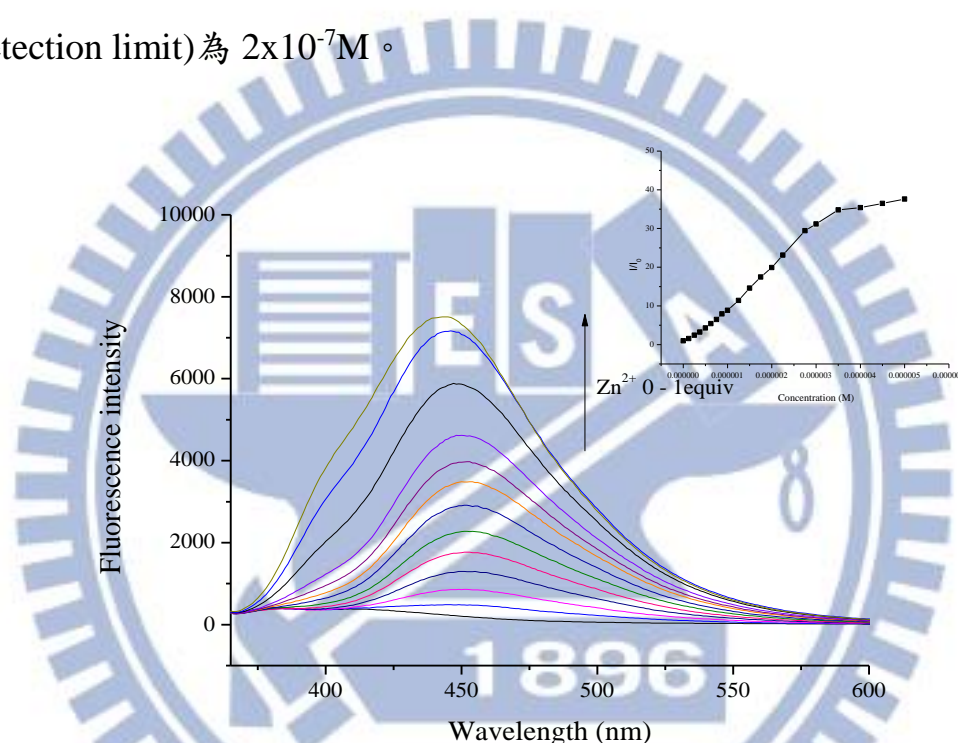


Fig. 3-1-1.2 CNNP 滴入 0-1 當量  $Zn^{2+}$  之 PL 光譜

### 3-1-2 CNP 之 UV/PL 滴定

在此系統中  $Zn^{2+}$  亦具有最佳靈敏度，由 UV-Vis 吸收光譜比較 CNP 對不同濃度之  $Zn^{2+}$  之變化，如 Fig. 3-1-2.1 所示。未加入  $Zn^{2+}$  時，在 359nm 處有一特徵峰，隨著  $Zn^{2+}$  逐漸增加，原特徵峰逐漸消弱，於 420nm 附近處多出一個增長的峰。



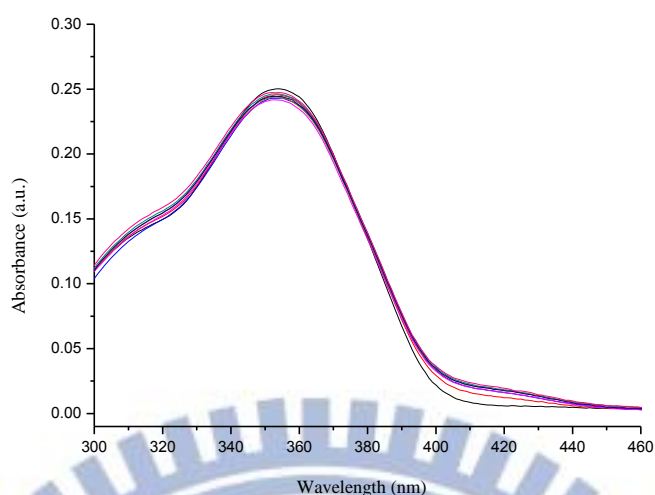


Fig. 3-1-2.1 CNP 滴入 0-0.2 當量  $Zn^{2+}$  之 UV-Vis 光譜

由 PL 光譜中比較 CNP 對不同濃度之  $Zn^{2+}$  之變化，如 Fig. 3-1-2.2 所示。未加入  $Zn^{2+}$  時，幾乎不具有螢光放光特徵峰，隨著  $Zn^{2+}$  逐漸增加，放光強度於 477nm 處明顯增長，滴至 0.2 當量時即達飽合，此時放光強度比約為 33.42 倍。經過非線性曲線調整後，相關係數為 0.9931，偵測極限 (detection limit) 為  $2 \times 10^{-8} M$ 。

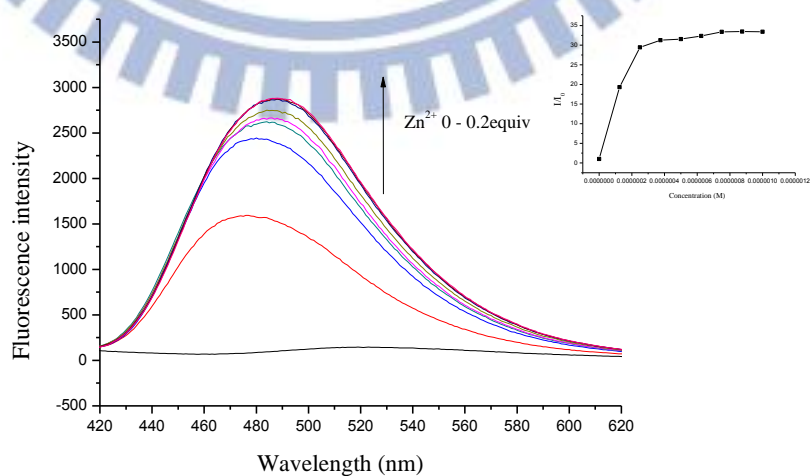


Fig. 3-1-2.2 CNP 滴入 0-0.2 當量  $Zn^{2+}$  之 PL 光譜

### 3-2 不同市售型液晶與化合物混摻之比較

本論文使用兩種不同市售型室溫液晶作為化學感測器之液晶主體，並比較與 CNNP 及 CNP 之互溶性，所選用之液晶分別為 JC1041XX 及 E7 (結構可見於 Table 1-4.3)。此測試將可藉由偏光顯微鏡觀察混摻物是否有相分離現象，其中混摻物包含化合物 (CNP 及 CNNP)、chiral dopant (ZLI-4572) 及液晶主體。

#### 1. JC1041XX

此液晶之 isotropic 溫度約為 75°C，兩種化合物與液晶互溶度最高可達 10wt%。混摻後其 isotropic 溫度降為 73°C，從此溫度至室溫以偏光顯微鏡觀察皆可測得膽固醇液晶相。

#### 2. E7

此液晶之 isotropic 溫度約為 60°C，兩種化合物與液晶互溶度最高可達 7wt%。混摻後其 isotropic 溫度降為 58°C，從此溫度至室溫以偏光顯微鏡觀察皆可測得膽固醇液晶相。

使用上述兩種液晶主體混摻均無相分離現象發生，而本實驗選用互溶性較佳及液晶相溫寬較長之 JC1041XX 作為液晶主體，並進一步調整液晶混合物比例於室溫下可用肉眼觀察到顏色。

### 3-3 不同 chiral dopant 比例之混摻物比較

本實驗中將調整 ZLI-4572 含量改變膽固醇液晶之顏色，藉此挑選適當顏色做為液晶混合物之基準，並以 CNNP 作為化合物進行探討。Table 3-3.1 為可見光光譜示意圖，Table 3-3.1 為常溫時，不同比例下肉眼觀察到液晶之顏色。

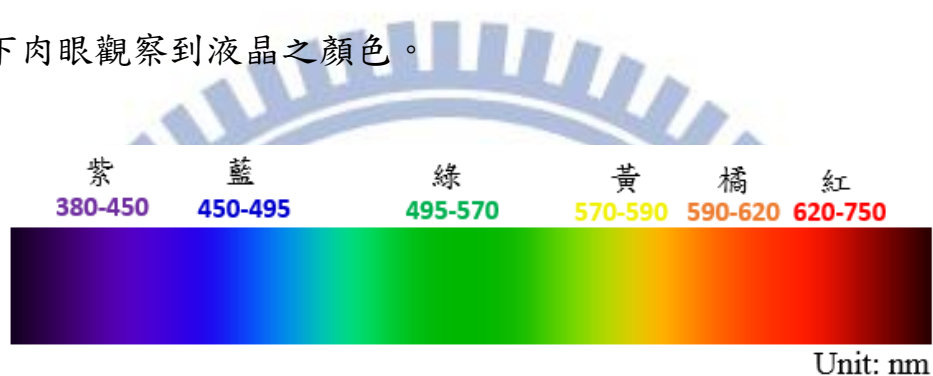


Fig. 3-3.1 可見光光譜波長示意圖


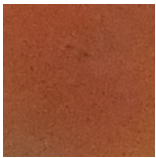


Liquid crystal mixtures mixture	<b>Compound (CNNP)</b>	2wt%			
	<b>Chiral dopant (ZLI-4572)</b>	3 wt%	5 wt%	6 wt%	8 wt%
	<b>Host (JC-1041XX)</b>	95 wt%	93wt%	92wt%	90wt%
	<b>Color</b>		 668nm	 609nm	 527nm

Table 3-3.1 不同比例下肉眼觀察到液晶之顏色

隨著 ZLI-4572 比例上升，可見光波長逐漸藍位移，當 ZLI-4572

含量小於 5 wt% 時，波長超過可見光範圍，因此無法直接由肉眼觀得液晶顏色。而紅色及綠色之波長涵蓋範圍太廣，若以此兩色作為基準點則變化不易以肉眼觀察，故最終選用肉眼觀測為橘色，波長為 609nm 作為未錯合金屬離子前液晶混合物之基準，此時 CNNP、ZLI-4572 及 JC1041XX 之重量百分比為 2:6:92，同時 CNP 亦以相同比例混摻並做為基準，即 CNNP、ZLI-4572 及 JC1041XX 之重量百分比為 2:6:92，肉眼觀測液晶混合物為橘色，此時波長為 620nm。如下表所示：



liquid crystal mixtures	CNNP	CNP
Wavelength (nm)	609	620
color		

Table 3-3.2 液晶混合物未錯合離子前之顏色

將此兩種液晶混合物作 UV-Vis 偵測輔助肉眼觀測，偵測範圍為 200~800 nm。光譜中，CNNP 及 CNP 分別於 342 nm、349nm 處有一根特徵峰，另一根特徵峰位於約 500~700nm 的可見光區，此為液晶混合物的顯色波段，取此區域的顯色波長做比較，可見於 Fig. 3-3.2。



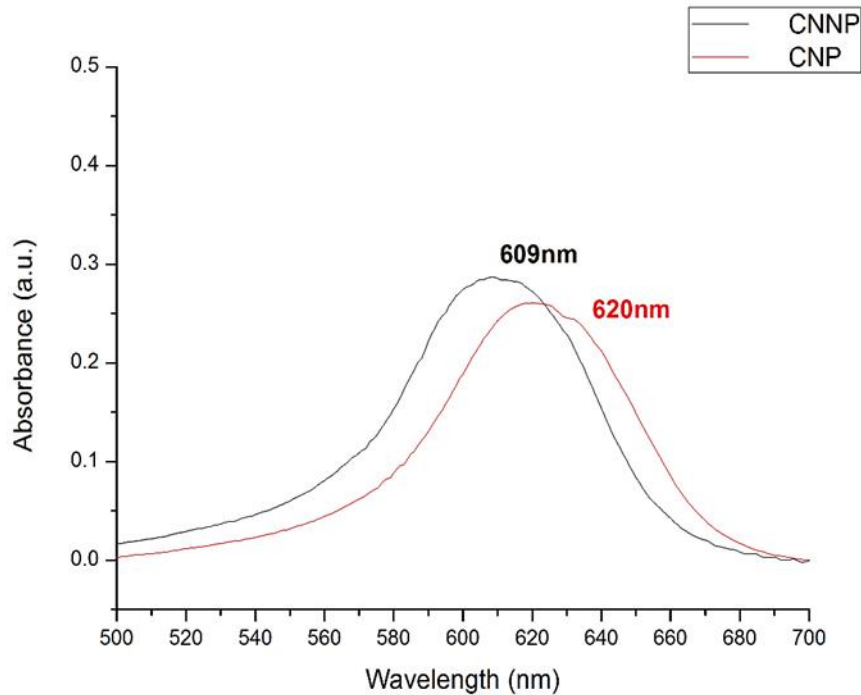


Fig. 3-3.2 兩種液晶混合物未混摻前之 UV-Vis 光譜

### 3-4 液晶混合物之 UV/Vis 光譜分析

當分子中的電子間受到光線的照射時，會吸收特定的能量，不同光線能量會造成不同的電子躍遷，在紫外光/可見光的範圍，即形成 UV-VIS 光譜。由於每一特定的官能基，均會有特定波長的吸收，因此可藉由 UV 光譜做為分子官能基定量測量工作。

本論文之化學感測器可使用肉眼觀察到分子錯合離子造成分子顏色的變化，並且利用 UV-Vis 光譜鑑定其顏色所造成的吸收峰，藉由肉眼與 UV-Vis 光譜變化鑑定分子錯合金屬離子前後變化，並使金屬離子莫爾數遞增，觀察其吸收峰的變化。

### 3-4-1 不同離子對液晶混合物之影響

經由互溶性測試及不同 chiral dopant 含量測試後決定液晶混合物的內容物及比例，預計加入離子後使液晶結構無法整齊排列，並產生微小的相分離 (microphase)，使得 chiral dopant 於液晶混合物中的比例上升，而 chiral dopant 比例上升造成液晶螺距 (pitch) 變短，進而造成液晶混合物的顏色改變，藉以感測金屬離子。

本實驗並嘗試與不同離子混摻，分別為  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ ，下表為液晶混合物中物質之莫爾數比例。

Composition of Liquid crystal mixtures	Compound 2wt%		Chiral dopant 6wt%	Liquid crystal host 92wt%
	CNP	CNNP	ZLI-4572	JC-1041XX
Molecular weight				
Molar Ratio of compound/ ions	312.40g/ mol	327.42g/ mol		
0	0	0		
0.1	$1.28 \times 10^{-7}$ mol	$1.22 \times 10^{-7}$ mol		
0.2	$2.56 \times 10^{-7}$ mol	$2.44 \times 10^{-7}$ mol		
0.3	$3.84 \times 10^{-7}$ mol	$3.66 \times 10^{-7}$ mol		
0.4	$4.96 \times 10^{-7}$ mol	$4.66 \times 10^{-7}$ mol		
0.5	$6.40 \times 10^{-7}$ mol	$6.10 \times 10^{-7}$ mol		
0.7	$8.96 \times 10^{-7}$ mol	$8.54 \times 10^{-7}$ mol		
1.0	$1.28 \times 10^{-6}$ mol	$1.22 \times 10^{-6}$ mol		

Table 3-4.1 液晶混合物中物質之莫爾數比例

### 3-4-2 CNNP 液晶混合物

將 C7CNNP 液晶混合物加入不同比例的金屬離子後作 UV-Vis 光譜測量，取特徵峰位於約 500~700 nm 的可見光區作比較，Fig. 3-3-4-2.1 為摻入各種不同金屬離子之液晶混合物之顯色波長，橫坐標莫耳數比為 0 的數據為不加入任何金屬離子的顯色波長，為 609nm。

由圖中可發現隨著離子濃度增加，顯色波長會往波長較低處移動，其中以  $Zn^{2+}$  具有最顯著的變化，肉眼觀察顏色由橘色變成草綠色，其次為  $Fe^{3+}$  及  $Cu^{2+}$ ，肉眼觀察顏色皆由橘色變成黃綠色，而  $K^+$  幾乎無變化，肉眼觀察為橘色，其他離子包括  $Fe^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Ag^+$ 、 $Li^+$  顏色變化大致上由橘色轉為黃色。除了  $K^+$  之外，其他離子皆產生藍移現象 (blue shift)，以下將對於變化最顯著的  $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  進行探討，Fig. 3-4-2.2 為液晶混合物摻入 1 當量金屬離子前後之波長位移量比較圖。

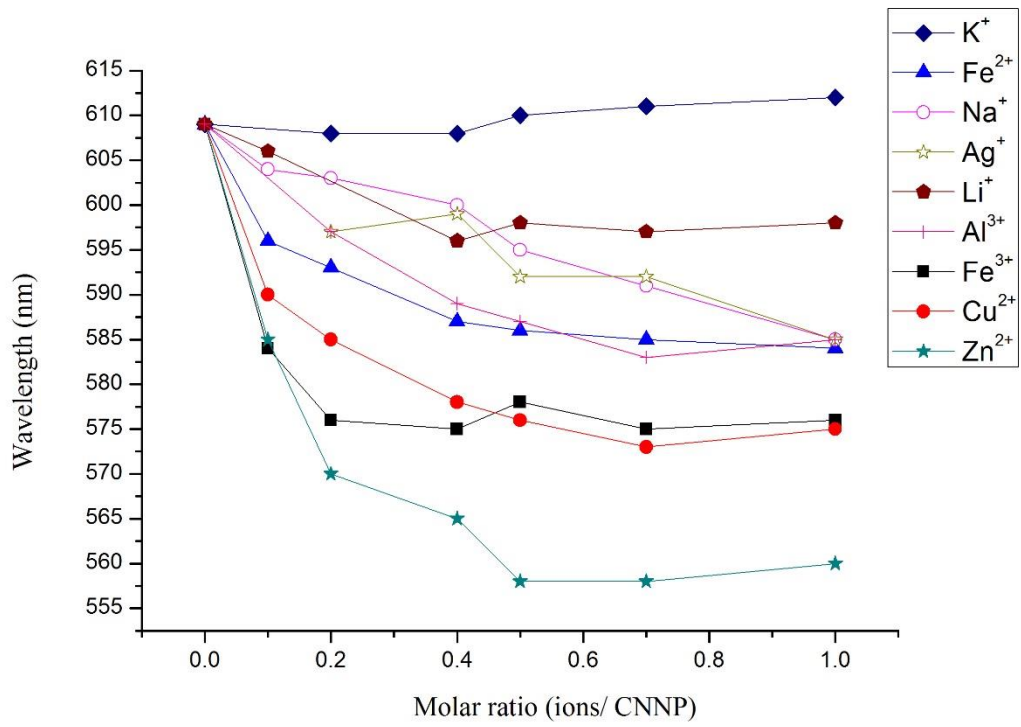


Fig. 3-4-2.1 CNNP 液晶混合物摻入不同金屬離子之顯色波長

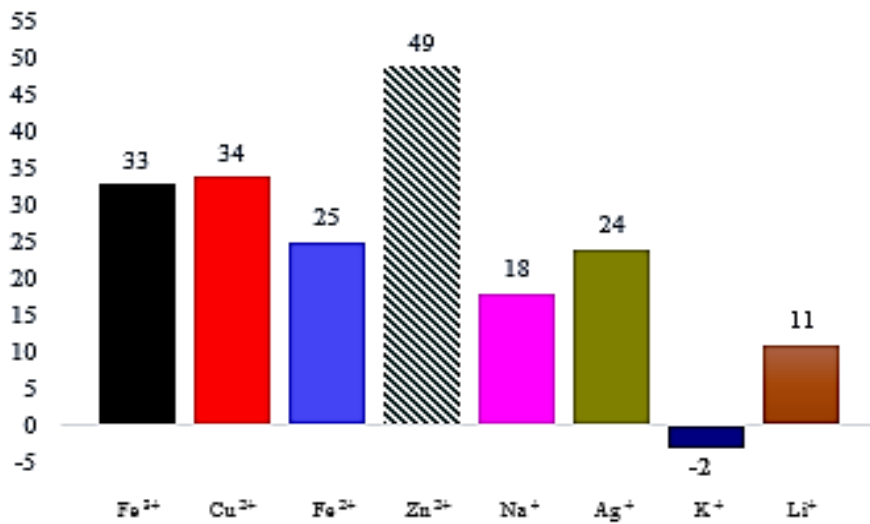


Fig. 3-4-2.2 CNNP 液晶化合物摻入金屬離子後之位移量比較圖



摻入  $Zn^{2+}$  後之特徵峰波長介於 585-558nm，當加入 0.1 當量  $Zn^{2+}$  時，波長由 609nm 藍位移至 585nm，液晶混合物之顏色由橘色轉為黃色，隨著  $Zn^{2+}$  濃度增加至 0.5 當量時，波長藍位移至 558nm，此時肉眼觀察顏色為草綠色，摻入超過 0.5 當量之  $Zn^{2+}$  時，顏色皆呈現草綠色不再變化，波長亦持平於 560nm 附近。摻入  $Zn^{2+}$  前後之位移量最多可達 51nm，Fig. 3-4-2.3 及 Table 3-4-2.1 分別為摻入不同量數之  $Zn^{2+}$  時之 UV-Vis 光譜及液晶混合物之顏色。

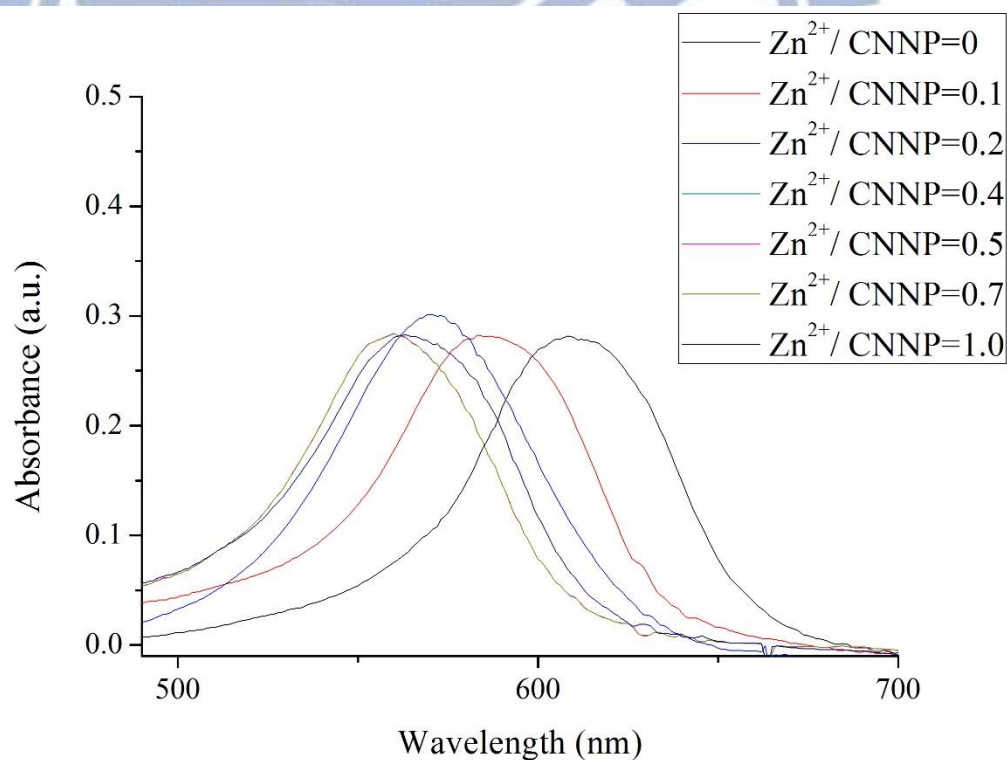


Fig. 3-4-2.3 摻入  $Zn^{2+}$  時液晶混合物之顯色特徵峰









Molar ratio of Zn <sup>2+</sup> / C7CNNP	Color	Molar ratio of Zn <sup>2+</sup> / C7CNNP	Color
0	 609nm	0	 609nm
0.1	 585nm	0.5	 558nm
0.2	 570nm	0.7	 558nm
0.4	 565nm	1.0	 560nm

Table 3-4-2.1 摻入不同當量數之 Zn<sup>2+</sup>時 CNNP 液晶混合物之顏色

摻入 Fe<sup>3+</sup>後之特徵峰波長介於 575-585nm，當加入 0.1 當量 Fe<sup>3+</sup>時，波長由 609nm 藍位移至 585nm，液晶混合物之顏色由橘色轉為黃色，隨著 Fe<sup>3+</sup>濃度增加至 0.4 當量時，波長藍位移至 575nm，此時肉眼觀察顏色為黃綠色。摻入超過 0.4 當量之 Fe<sup>3+</sup>時，顏色皆呈現黃綠色不再變化，波長亦持平於 575nm 附近。摻入 Fe<sup>3+</sup>前後之位移量最多可達 34nm，Fig. 3-4-2.4 及 Table 3-4-2.2 分別為摻入不同量數之 Fe<sup>3+</sup>時之 UV-Vis 光譜及液晶混合物之顏色。

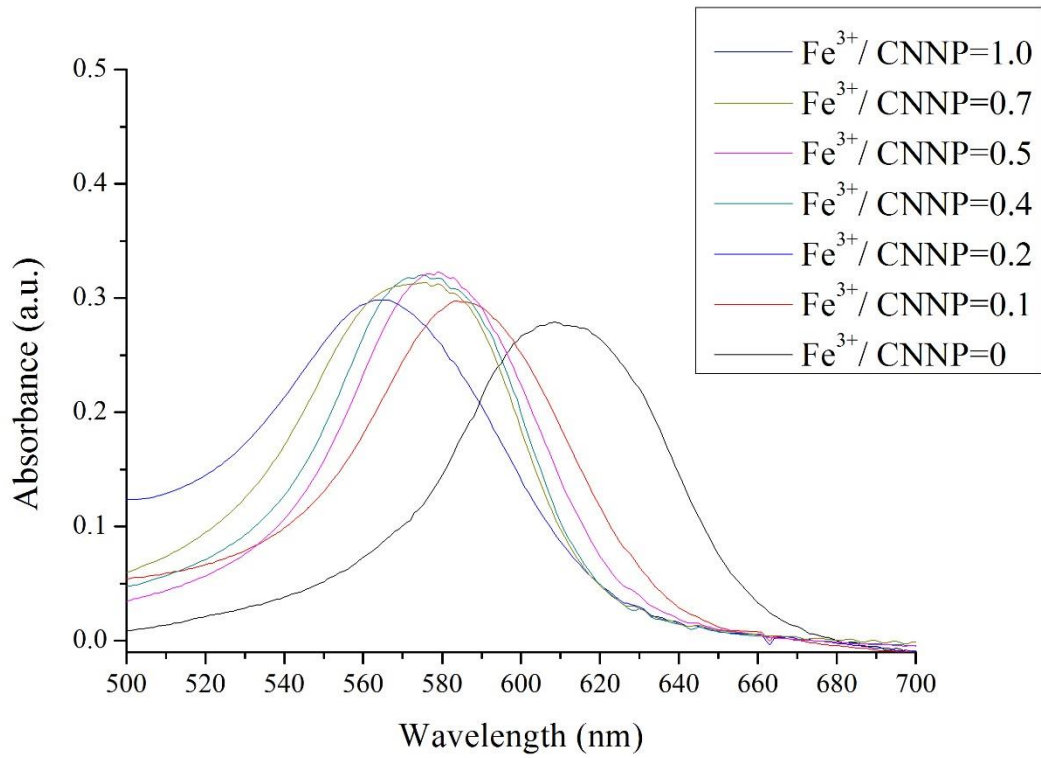


Fig. 3-4-2.4 摻入  $\text{Fe}^{3+}$  時液晶混合物之顯色特徵峰









Molar ratio of $\text{Fe}^{3+}/\text{CNNP}$	Color	Molar ratio of $\text{Fe}^{3+}/\text{CNNP}$	Color
0	 609nm	0	 609nm
0.1	 584nm	0.5	 578nm
0.2	 575nm	0.7	 575nm
0.4	 576nm	1.0	 576nm

Table 3-4-2.2 摻入不同當量數之  $\text{Fe}^{3+}$  時 CNNP 液晶混合物之顏色

比較  $\text{Zn}^{2+}$  與  $\text{Fe}^{3+}$ ，0.1 當量時， $\text{Zn}^{2+}$  與  $\text{Fe}^{3+}$  同時位移 25nm 至 584nm，此時肉眼觀察為黃色，當金屬離子濃度提升至 0.2 當量時， $\text{Fe}^{3+}$  逐漸持平，而  $\text{Zn}^{2+}$  持續藍位移至 0.5 當量持平。

摻入  $\text{K}^+$  後之特徵峰波長介於 608-612nm，與起始波長位置接近，隨著離子濃度增加，波長幾乎無位移，肉眼觀察顏色皆與起始顏色相同，為橘色。Fig. 3-4-2.5 及 Table 3-4-2.3 分別為摻入不同量數之  $\text{K}^+$  時之 UV-Vis 光譜及液晶混合物之顏色。

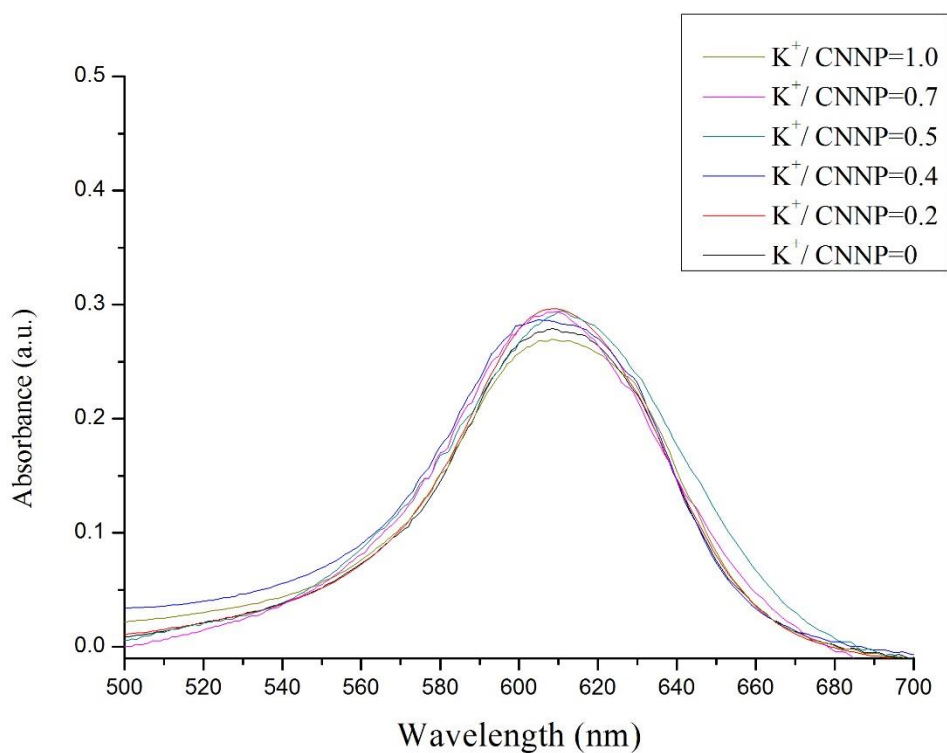


Fig. 3-4-2.5 摻入  $\text{K}^+$  時液晶混合物之顯色特徵峰









Molar ratio of K <sup>+</sup> / C7CNNP	Color	Molar ratio of K <sup>+</sup> / C7CNNP	Color
0	 609nm	0.5	 610nm
0.2	 608nm	0.7	 610nm
0.4	 608nm	1.0	 611nm

Table 3-4-2.3 摻入不同當量數之 K<sup>+</sup>時 CNNP 液晶混合物之顏色

由 UV-Vis 吸收光譜中比較 CNNP 對不同濃度之 K<sup>+</sup>之變化，如 Fig. 3-3-2.6 所示。未添加離子前於 342nm 處有一特徵峰，隨著 K<sup>+</sup>濃度增加波形皆無變化，由此可推斷 K<sup>+</sup>不與此化合物錯合，因此摻入液晶混合物中不變色，其結果與 UV-Vis 光譜的顯色特徵峰吻合。

### 3-4-3 CNP 液晶混合物

接著比較另一個相似結構對此液晶混合物之影響，利用 CNP 液晶混合物加入不同比例的金屬離子後作 UV-Vis 光譜測量，取特徵峰位於約 500~700 nm 的可見光區作比較，Fig. 3-4-3.1 為摻入各種不同金屬離子之液晶混合物之顯色波長，橫坐標莫耳數比為 0 的數據為不加入任何金屬離子的顯色波長，為 620nm。由圖中發現隨著金

屬離子莫耳數比例增加，顯色波長會往波長較低處移動，只有波長變化的範圍不同，其中  $\text{Fe}^{3+}$  及  $\text{Cu}^{2+}$  具有明顯的變化，肉眼觀察顏色皆由橘色變成草綠色，而其他離子包括  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  顏色變化大致上由橘色轉為黃橘色。Fig. 3-3-2 為 CNP 液晶混合物摻入 1 當量金屬離子後之波長位移量比較圖，由此圖可發現  $\text{Fe}^{3+}$  及  $\text{Cu}^{2+}$  波長變化範圍最廣，可變化範圍分別 58 及 55nm。以下將對變化範圍最廣之  $\text{Fe}^{3+}$  及  $\text{Cu}^{2+}$  進行探討。

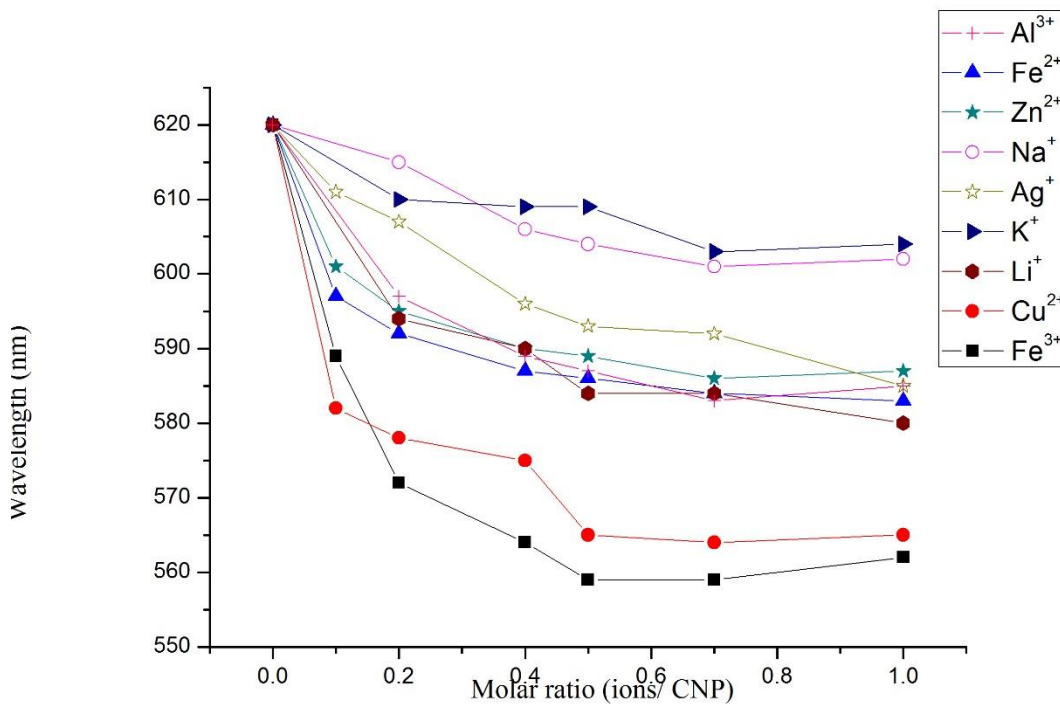


Fig. 3-4-3.1 CNP 液晶混合物摻入不同金屬離子之顯色波長

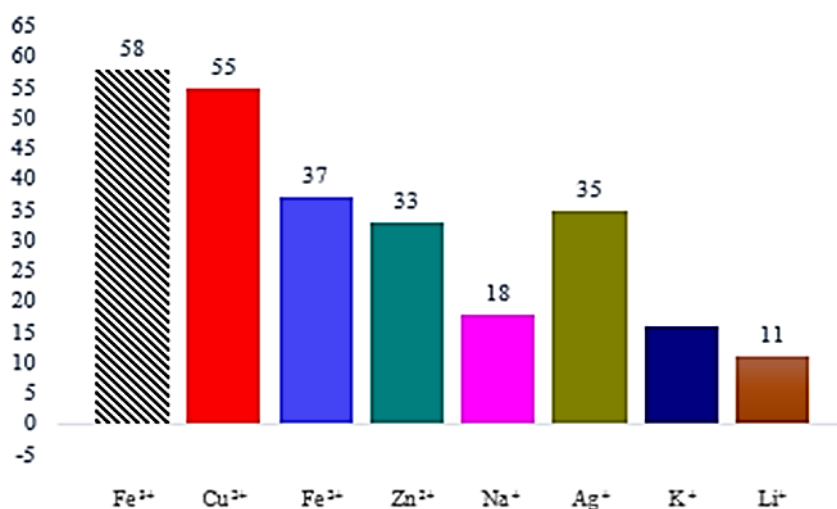


Fig. 3-4-3.2 CNP 液晶化合物摻入金屬離子後之位移量比較圖

由波長變化範圍最廣的 Fe<sup>3+</sup> 開始，Fig. 3-4-3.3 為摻入 Fe<sup>3+</sup> 後 CNP 液晶混合物之 UV-Vis 光譜圖。由圖得之其顯色特徵峰波長介於 559-590nm，隨著 Fe<sup>3+</sup> 莫耳數增加，顯色特徵峰波長往低波長處移動，產生藍移現象 (blue shift)。當加入 0.1 當量 Fe<sup>3+</sup> 時，波長由 620nm 藍位移至 589nm，液晶混合物之顏色由橘色轉為黃色，隨著 Fe<sup>3+</sup> 濃度增加至 0.5 當量時，波長藍位移至 559nm，此時肉眼觀察顏色為草綠色，摻入超過 0.5 當量之 Fe<sup>3+</sup> 時，顏色皆呈現草綠色不再變化，波長亦持平於 560nm 附近。摻入 Fe<sup>3+</sup> 前後之位移量最多可達 61nm，Table 3-4-3.1 分別為摻入不同量數之 Fe<sup>3+</sup> 時液晶混合物之顏色。









Molar ratio of Fe <sup>3+</sup> /CNP	Color	Molar ratio of Fe <sup>3+</sup> /CNP	Color
0	 620nm	0	 620nm
0.1	 589nm	0.5	 559nm
0.2	 572nm	0.7	 559nm
0.4	 564nm	1.0	 562nm

Table 3-4-3.1 摻入不同當量數之 Fe<sup>3+</sup>時 CNP 液晶混合物之顏色

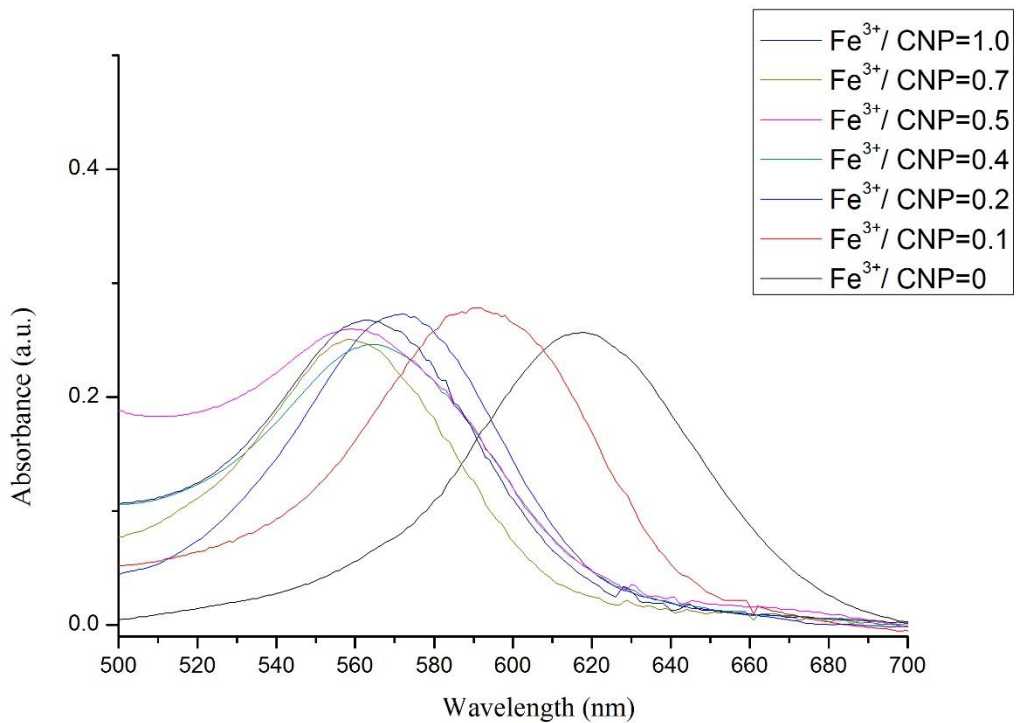


Fig. 3-4-3.3 摻入 Fe<sup>3+</sup>時液晶混合物之顯色特徵峰



接著探波長變化量僅次於  $\text{Fe}^{3+}$  的  $\text{Cu}^{2+}$ ，由 Fig. 3-4-3.4 之 UV-Vis 光譜圖可見摻入  $\text{Cu}^{2+}$  後之特徵峰波長介於 564-582nm，隨著  $\text{Cu}^{2+}$  濃度增加，一樣發生藍移現象，波長變化範圍約 55nm，顏色由原本橘色變成草綠色，可見於 Table 3-4-3.2。









Molar ratio of $\text{Cu}^{2+}/\text{CNP}$	Color	Molar ratio of $\text{Cu}^{2+}/\text{CNP}$	Color
0	 620nm	0	 620nm
0.1	 582nm	0.5	 568nm
0.2	 578nm	0.7	 566nm
0.4	 575nm	1.0	 565nm

Table 3-4-3.2 摻入不同當量數之  $\text{Cu}^{2+}$  時 CNP 液晶混合物之顏色

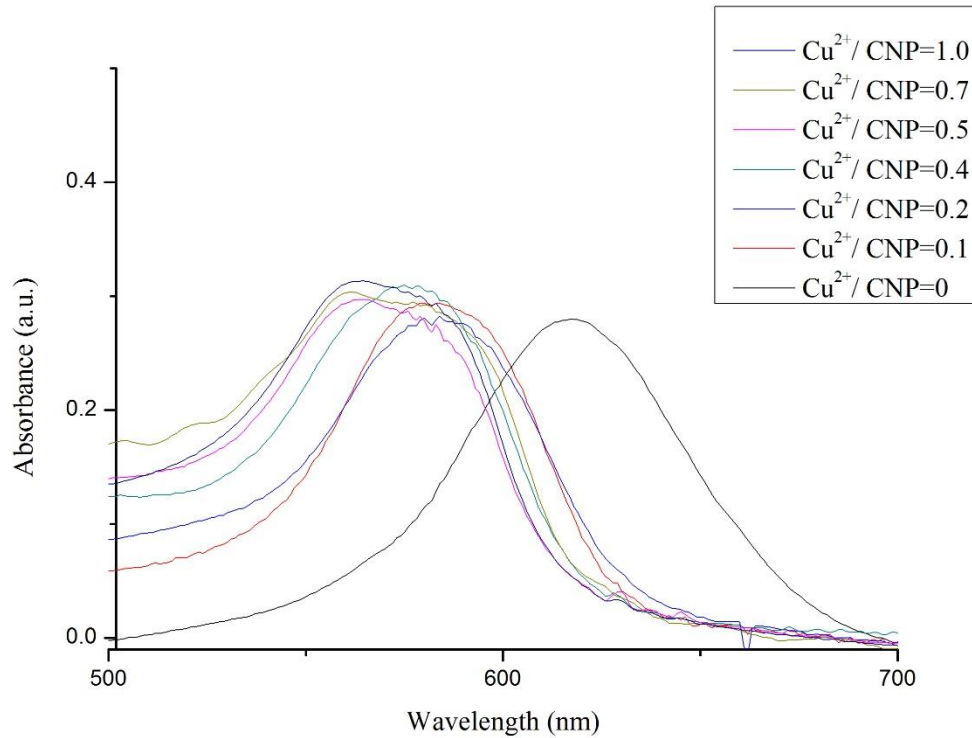


Fig. 3-4-3.4 摻入  $\text{Cu}^{2+}$  時液晶混合物之顯色特徵峰

其他離子變色範圍皆集中於 583nm 至 610 nm 之間，取  $\text{Fe}^{2+}$  的感測作為代表，觀察其顯色特徵峰波長與顏色，Fig. 3-4-3.5 為加入  $\text{Fe}^{2+}$  後液晶混合物之顯色特徵峰，其特徵峰介於 583-597nm 間，Table 3-4-3.3 為肉眼觀察的顏色變化，由橘色變成黃色。









Molar ratio of Fe <sup>2+</sup> / CNP	Color	Molar ratio of Fe <sup>2+</sup> / CNP	Color
0	 620nm	0	 620nm
0.1	 597nm	0.5	 586nm
0.2	 592nm	0.7	 584nm
0.4	 587nm	1.0	 583nm

Table 3-4-3.3 摻入不同當量數之 Fe<sup>2+</sup>時 CNP 液晶混合物之顏色

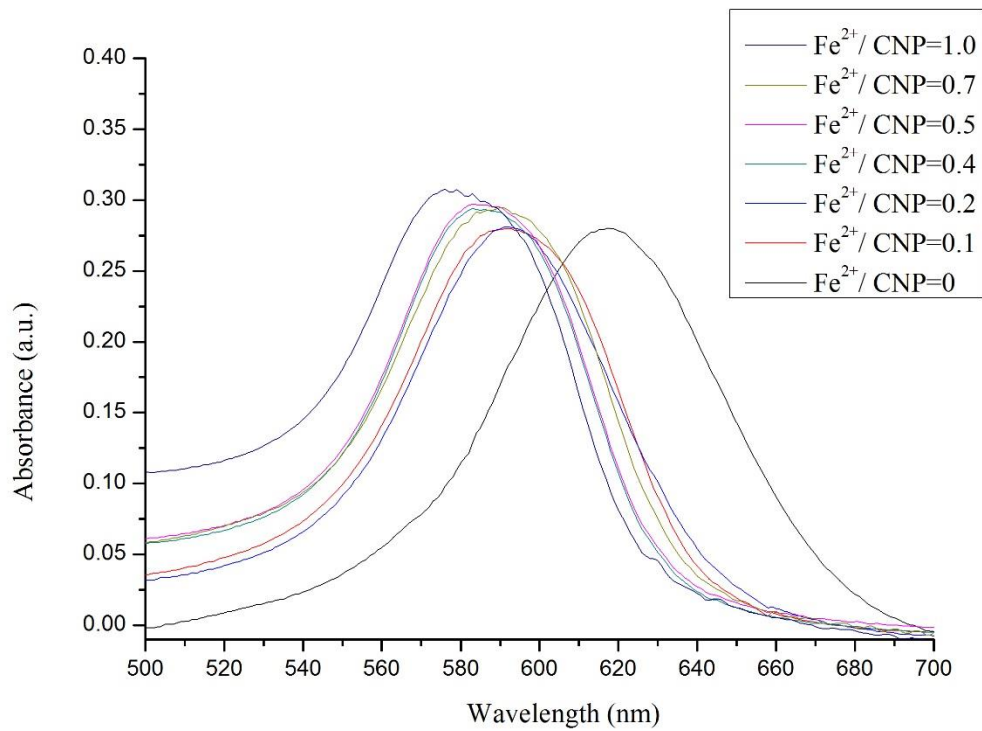


Fig. 3-4-3.5 摻入 Fe<sup>2+</sup>時液晶混合物之顯色特徵峰

### 3-5 NMR 滴定實驗

由上述實驗結果可得知 CNNP 液晶混合物對  $Zn^{2+}$  變化最顯著，  
CNP 液晶混合物摻入  $Fe^{3+}$  具有最明顯變化，於此將採用液晶混合物  
中變化最顯著之離子進行 NMR 滴定實驗以探討離子與 probe 之螯合  
機制。

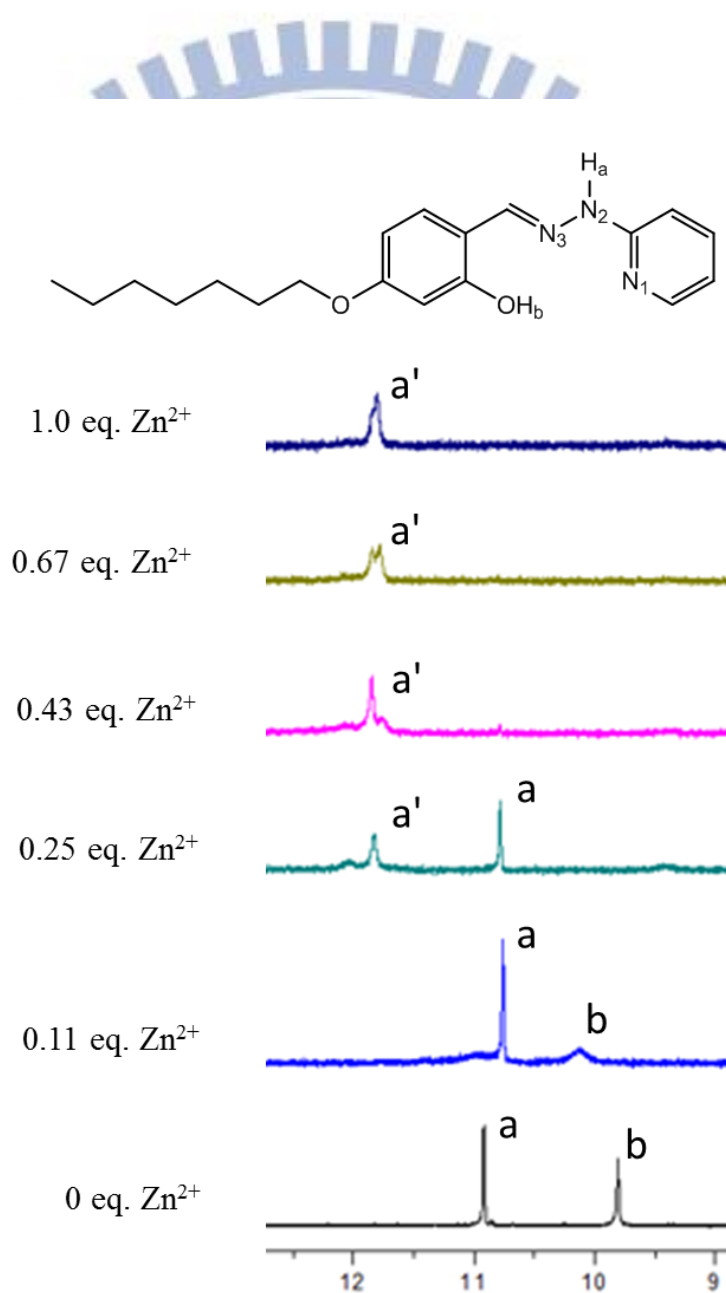


Fig. 3-5.1 CNNP 對不同當量數  $Zn^{2+}$  滴定之  $^1H$  NMR 圖譜



Fig. 3-5.1 為 CNNP 溶於  $d_8$ -THF 並加入不同當量數之  $Zn^{2+}$  之  $^1H$  NMR 圖譜，添入 0.11 當量之  $Zn^{2+}$  時，訊號  $H_a$  向 upfield 位移，而  $H_b$  訊號變寬，意味著  $N_3$  與  $Zn^{2+}$  有配位，加入 0.25 當量之  $Zn^{2+}$  時， $H_b$  訊號消失，訊號  $H_a$  逐漸位移至  $a'$ ，由於  $Zn^{2+}$  與配體配位後，其錯合物提升共軛性，故造成訊號往 defield 移動。隨著  $Zn^{2+}$  當量數增加，錯合物於形成使化學環境改變，造成  $a'$  處訊號分裂。於 Job plot 中可知此錯合物為 1:2 化學計量，如 Fig. 3-5.2 所示。

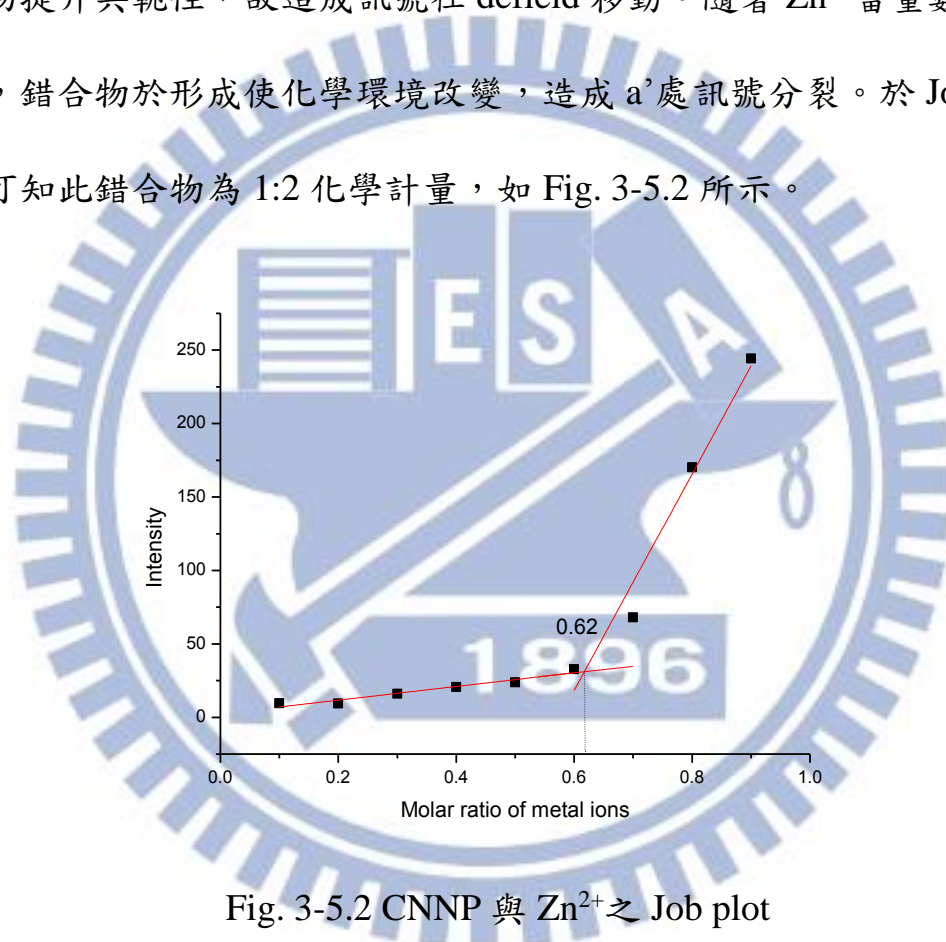


Fig. 3-5.2 CNNP 與  $Zn^{2+}$  之 Job plot

同樣將 CNP 對  $Fe^{3+}$  進行不同當量數之滴定，當  $Fe^{3+}$  當量數為 0.1 時，訊號  $H_b$  變得寬廣，隨著當量數增加，訊號逐漸變小至消失，由此可知 OH 基團與  $Fe^{3+}$  配位並生成錯合物，同時  $H_a$  訊號也逐漸變弱，表示錯合物於  $N_2$  處形成，再以 Job plot 得知  $Fe^{3+}$  與 CNP 以 1:2

的化學計量形成錯合物，Fig. 3-5.3 及 Fig. 3-5.4 分別為 NMR 圖譜及 Job plot。

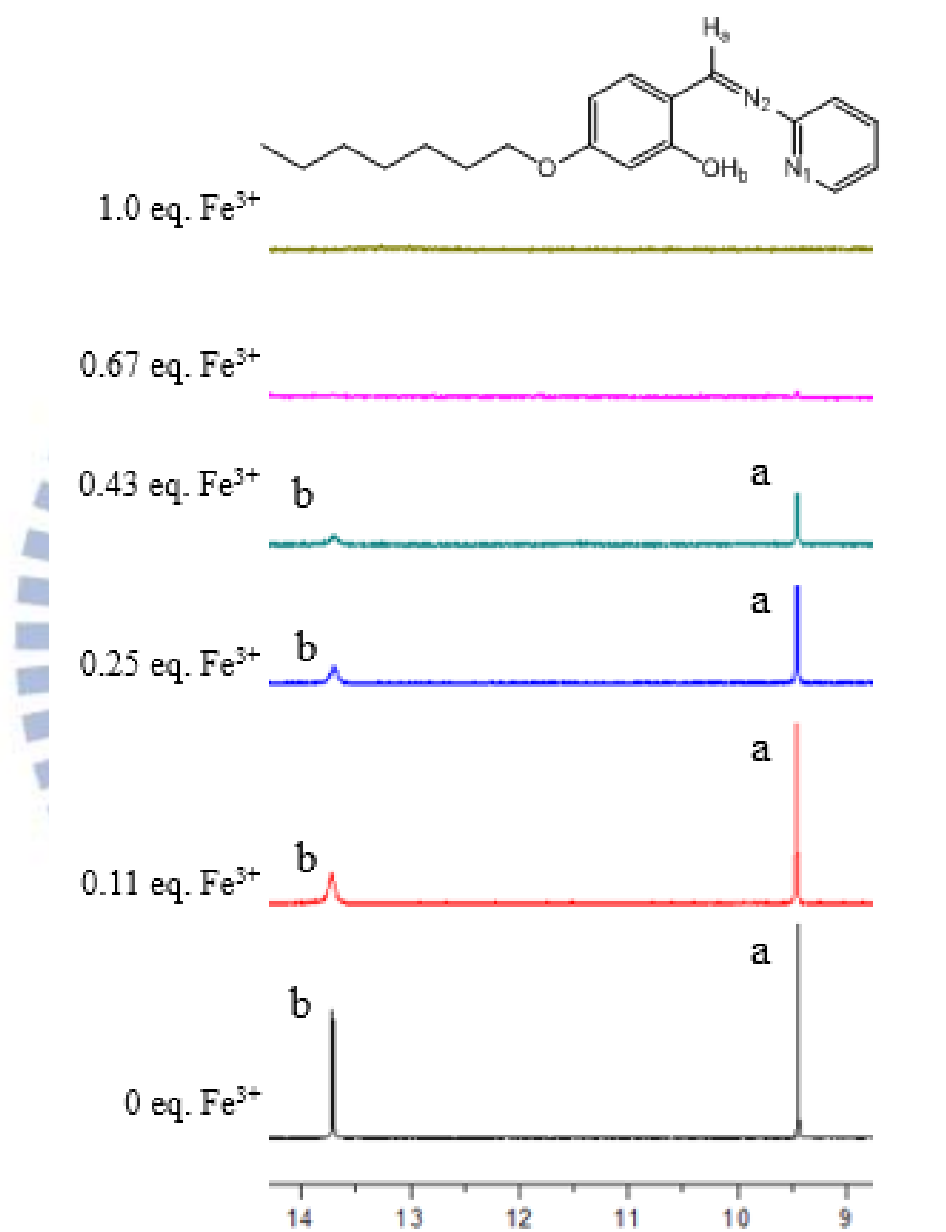


Fig. 3-5.3 CNP 對不同當量數 Fe<sup>3+</sup> 滴定之 <sup>1</sup>H NMR 圖譜

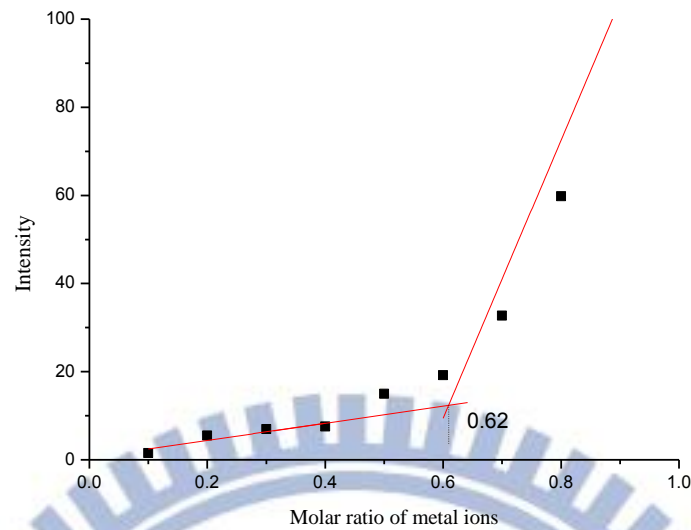


Fig. 3-5.4 CNP 與  $\text{Fe}^{3+}$  之 Job plot

### 3-6 圓二色光譜分析 (CD spectrum)

當平面偏振光經過光學活性物質後，會分成左旋及右旋圓偏振光，最後再經過一道偏光鏡使其重合為一線性偏光，由於光學活性物質對左旋及右旋圓偏振光的吸收係數不相等，在重合後會產生附加的相差使射出的合成線偏光在角度上產生偏轉，成為橢圓偏振光，因此可藉由 CD 光譜探討不同分子構型之研究。

本論文利用圓二色光譜探討含掌性結構之  $S^*SB$  添加不同濃度離子進行探討。

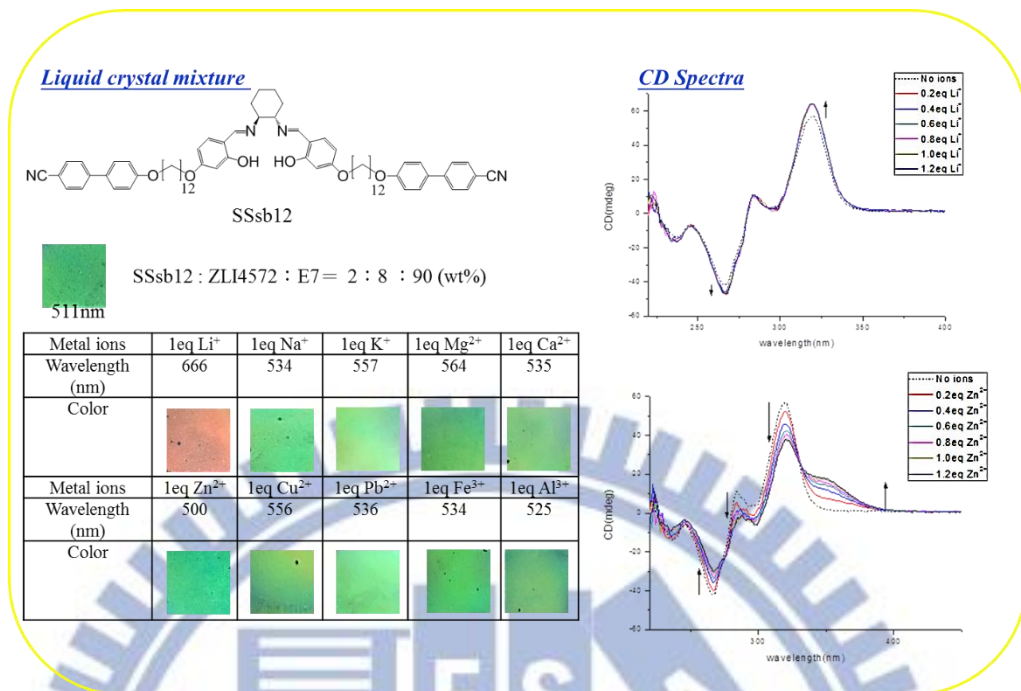


Fig. 3-6.1 利用液晶混合物及 CD 偵測不同離子

本實驗室曾設計含有旋性之螯合結構與離子錯合，並以 CD 光譜探討與金屬離子錯合後對旋性之影響。當此分子混摻於液晶混合物中可偵測 Li<sup>+</sup>，然而在 CD 光譜中卻以 Zn<sup>2+</sup>對旋性變化最明顯，由此結果得知可利用旋性及顏色的變化偵測不同離子。由此概念出發，將 CNNP 側端導入含有旋性之軟鏈段，並加入不同離子探討旋性的變化，如 Fig. 3-6.2 所示。由實驗結果中發現變化並不規律，無法藉由旋性變化探討與金屬離子錯合後之影響。推測造成訊號雜亂的原因為合成過程中，產物同時存在 S form 及 R form，此外，並非本身螯合基具有旋性，故與金屬離子螯合後無法直接影響旋性。



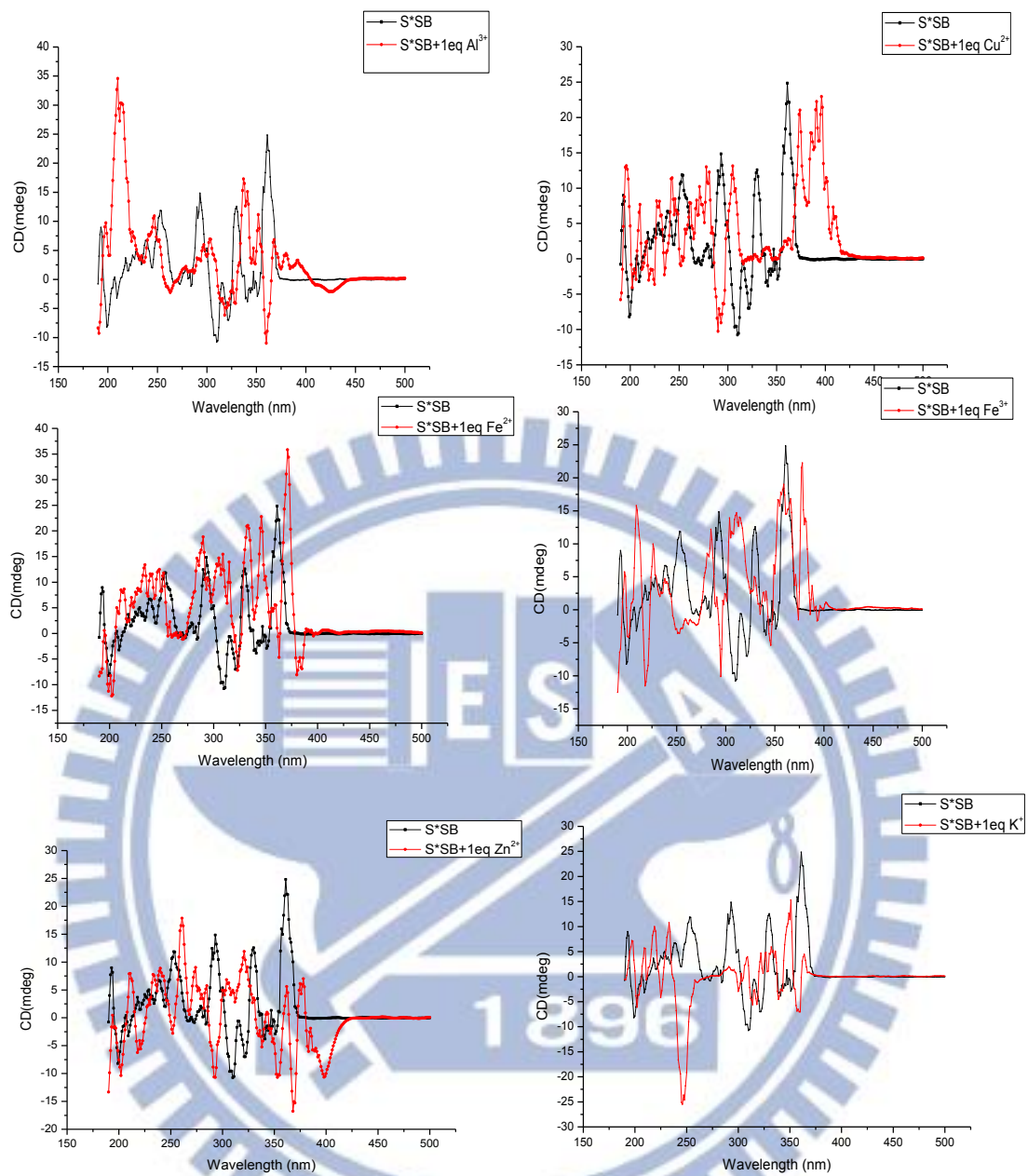


Fig. 3-6.2 S\*SB 溶液加入不同離子後之 CD 光譜

### 3-7 液晶感測器變色之探討

當液晶混合物中之配體與金屬離子錯合後，造成膽固醇液晶相排列改變，而本實驗結果中配位後之金屬錯合物於液晶混合物中產生藍位移現象 (blue shift)，推測原因為未與金屬離子配位前，配體

整齊排列於液晶分子中，當摻入金屬離子後，配體開始與金屬離子錯合，形成微小相分離 (microphase)，使 chiral dopant 濃度相對提高，螺距變短，因此產生藍位移現象，如 Fig. 3-7.1 所示。

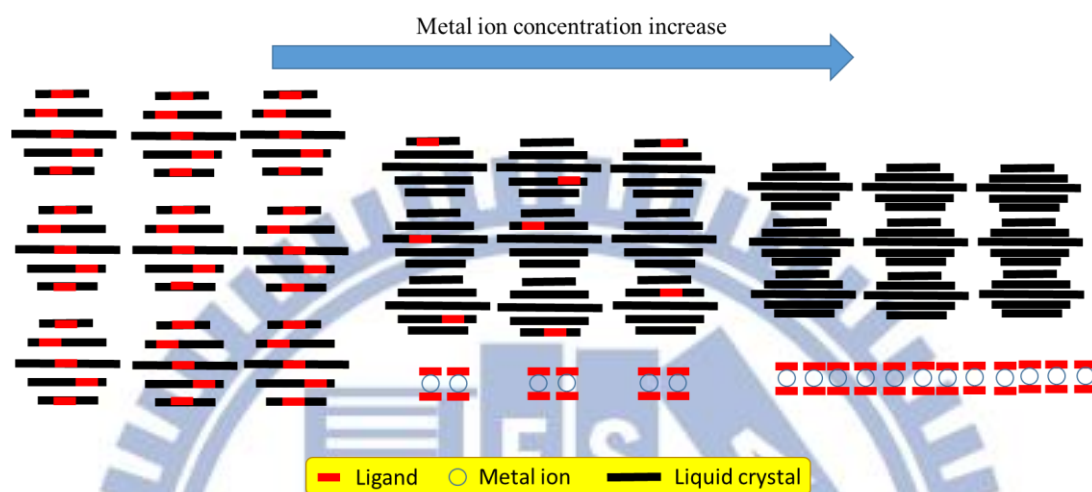


Fig. 3-7.1 藍位移示意圖

在 C7CNP 系統中， $Zn^{2+}$  不僅螢光放光中具有最佳靈敏度，應用於液晶感測器中亦為顏色變化最顯著者，於 C7CNP 系統時  $Zn^{2+}$  具有最佳感測能力，然而在液晶混合物中卻是以  $Fe^{3+}$  變化最明顯，推測是  $Zn^{2+}$  的電子組態在不同環境相影響配位。

### 3-8 結論

- (1) 成功合成出含有吡啶-水楊亞胺基及吡啶-水楊脲基之配體並可做為偵測  $Zn^{2+}$  之螢光感測器，探測極限可達  $10^{-7}M$ 。
- (2) 利用 CNP 及 CNNP 可與金屬離子錯合之特性應用於膽固醇液晶感測器中，並以肉眼觀察與金屬離子錯合後液晶混合物顏色之變，

藉此分辨金屬離子，再以 UV-Vis 光譜輔佐鑑定。

(3) 利用 NMR 動態滴定實驗鑑定離子與配體之螯合機制，並以 Job plot 得到配體與離子為 2:1 配位。

(4) 將 CNNP 作為液晶感測器以  $Zn^{2+}$  變化最顯著，錯合後使肉眼觀測由橘色變成綠色，波長變化量可達 51nm，加入  $K^+$  後使液晶混合物呈現橘色，不變色。

(5) 將 CNP 作為液晶感測器以  $Fe^{3+}$  變化最明顯，錯合後使肉眼觀測由橘色變成綠色，波長變化量可達 55nm。

(6) 將膽固醇液晶相作為化學感測器的優點為分子結構簡單、易合成，不僅如此，不須藉由其他儀器測量，可直接以肉眼鑑定達到快速檢測之目的。

### 參考文獻

- [1] Z. J. Li Ming, Fei Qiang, Huan Yanfu, *Mod. Sci. Instrum.*, 2006, **6**, 26–28.
- [2] V.K. Gupta, *Science*, 1998, **279**, 2077.
- [3] J. P. P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford Science Publications; Oxford University, 2nd edn., 1993, vol. 270.
- [4] F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.*, 1888, **9**, 421–441.
- [5] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, 1889, **4**, 462.

- [6] P. Liu, J. Wang, C. Liu, and X. Jian, *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, **207**, 1610–1615.
- [7]. P.S. Pershan, *Physics today*, 1982, **35**, 34.
- [8] L. L. Daoliang Wang, Youju Huang, Junjun Li, Lu Xu, Mingming Chen, Jiaojiao Tao, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 685–690.
- [9] H.-S. Park, S.-W. Kang, L. Tortora, S. Kumar, and O. D. Lavrentovich, *Langmuir*, 2011, **27**, 4164–75.
- [10] J. R. Bruckner, J. H. Porada, C. F. Dietrich, I. Dierking, and F. Giesselmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2013, **52**, 8934–7.
- [11] J. Dintinger, B.-J. Tang, X. Zeng, F. Liu, T. Kienzler, G. H. Mehl, G. Ungar, C. Rockstuhl, and T. Scharf, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 1999–2004.
- [12] D. K. Johanna R. Bruckner, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 18198–18203.
- [13] S. U. and Y. Yano and Department, *Chem. Commun.*, 2000, 79–80.
- [14] B. J. E. Douglas L. Gin, Jason E. Bara, Richard D. Noble, *Macromol. Rapid Commun*, 2008, **29**.
- [15] N. Tamaoki, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1135.
- [16] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang and T. Kajiyama, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 64.
- [17]. R.J. Carlton, J.T. Hunter, D.S. Miller, R. Abbasi, P.C. Mushenheim, L.N. Tan and N.L. Abbott, *Liquid Crystals Reviews*, 2013, **1**, 29.
- [18] Shih.c.h, *Chinese, T H E Soc, Chem*, 2001, **59**, 199–200.
- [19] A. W. Kleij, D. M. Tooke, A. L. Spek, and J. N. H. Reek, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, **2005**, 4626–4634.
- [20] R. D. Farnoush Faridbod, Mohammad Reza Ganjali, *Sensors*, 2008, **8**, 1645–1703.

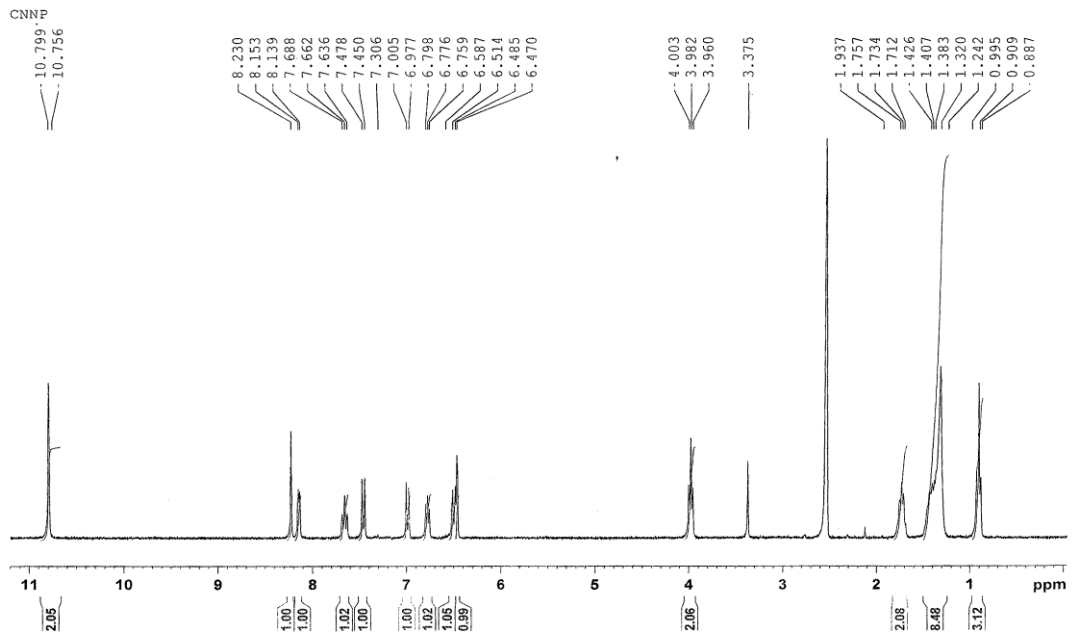


- [21] I. K. Khanna, R. M. Weier, K. T. Lentz, L. Swenton, and D. C. Lankin, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 960–965.
- [22] B. S. Abdol Ali Alemi, *Acta Chim. Slov.*, 2000, **47**, 363–369.
- [23] M. Jalali-Heravi, A. A. Khandar, and I. Sheikshoae, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 1999, **55**, 2537–2544.
- [24] H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, and R. Noyori, *Tetrahedron*, 1968, **24**, 3655–3669.
- [25] M. Shellaiah, Y.-H. Wu, and H.-C. Lin, *Analyst*, 2013, **138**, 2931–42.
- [26] S.-Y. Jiao, L.-L. Peng, K. Li, Y.-M. Xie, M.-Z. Ao, X. Wang, and X.-Q. Yu, *Analyst*, 2013, **138**, 5762–8.
- [27] K. Li and A. Tong, *Sensors Actuators B Chem.*, 2013, **184**, 248–253.
- [28] C.-K. Chang, C. M. W. Bastiaansen, D. J. Broer, and H.-L. Kuo, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 2855–2859.
- [29] L. Sutarlie, J. Y. Lim, and K.-L. Yang, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 5253–8.
- [30] A. Saha, Y. Tanaka, Y. Han, C. M. W. Bastiaansen, D. J. Broer, and R. P. Sijbesma, *Chem. Commun. (Camb)*, 2012, **48**, 4579–81.
- [31] N. Herzer, H. Guneyusu, D. J. D. Davies, D. Yildirim, A. R. Vaccaro, D. J. Broer, C. W. M. Bastiaansen, and A. P. H. J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 7608–11.
- [32] S. Kado, Y. Takeshima, Y. Nakahara, and K. Kimura, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2011, **72**, 227–232.
- [33] S. Oosaki, H. Hayasaki, Y. Sakurai, S. Yajima, and K. Kimura, *Chem. Commun. (Camb)*, 2005, 5226–7.
- [34] V. Stroganov, A. Ryabchun, A. Bobrovsky, and V. Shibaev, *Macromol. Rapid Commun.*, 2012, **33**, 1875–81.

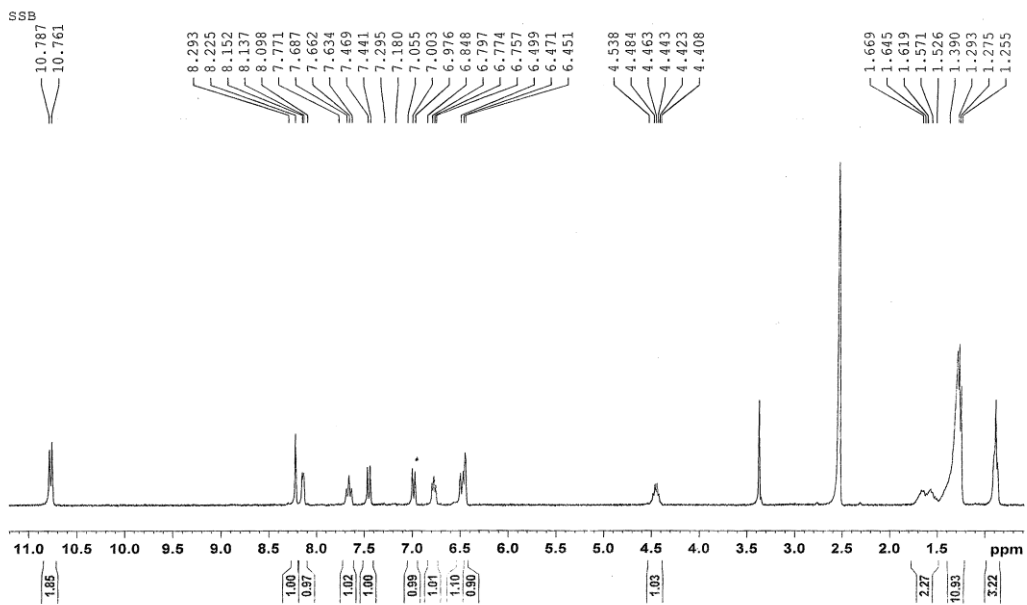
# 附錄

## 附錄 A : $^1\text{H-NMR}$ 圖譜

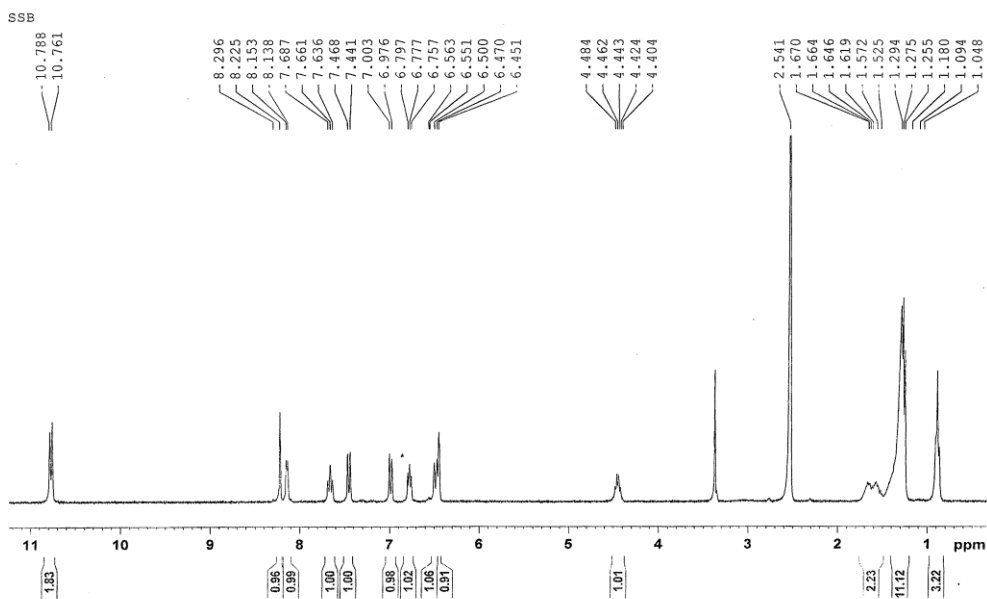
### CNNP



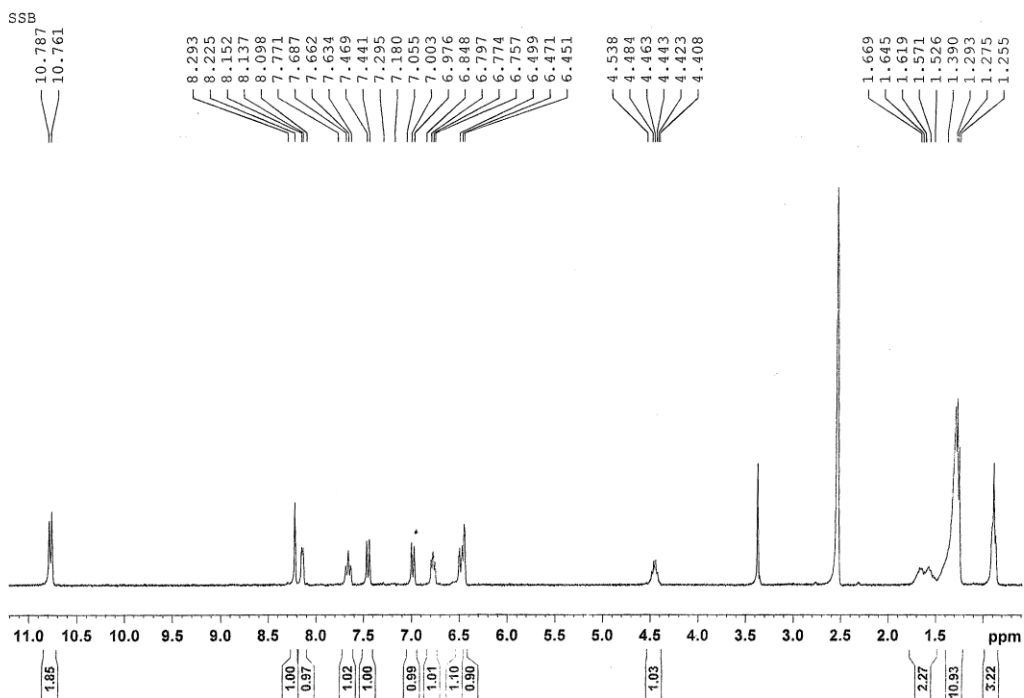
### CNP



# SSB

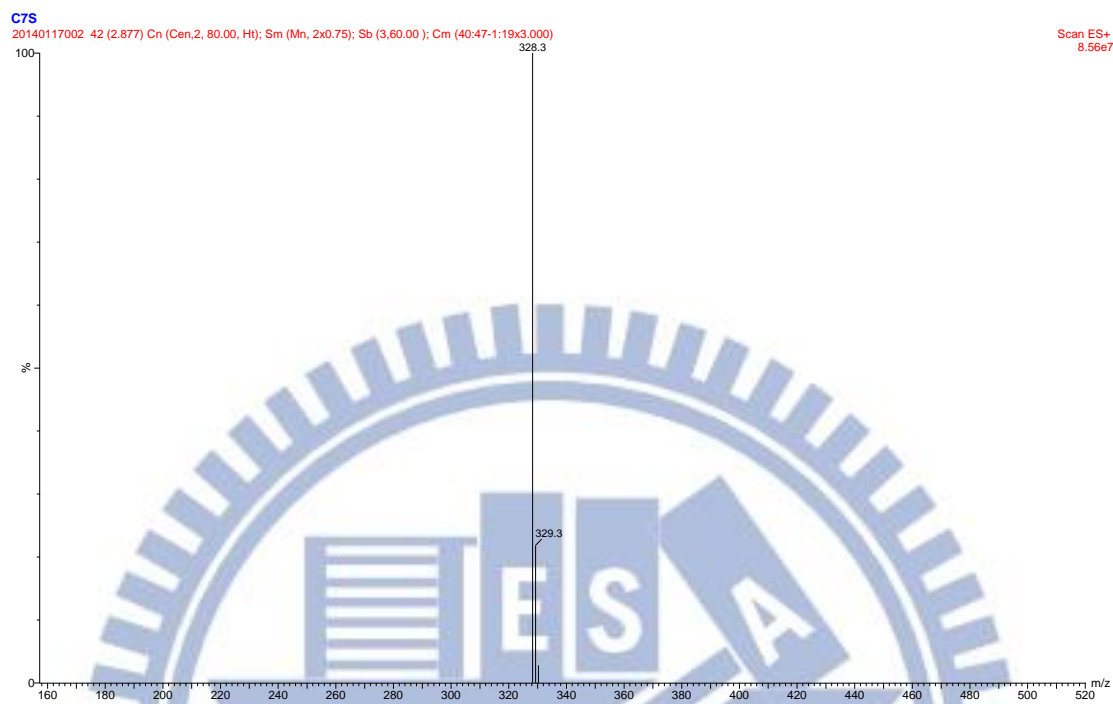


# S\*SB

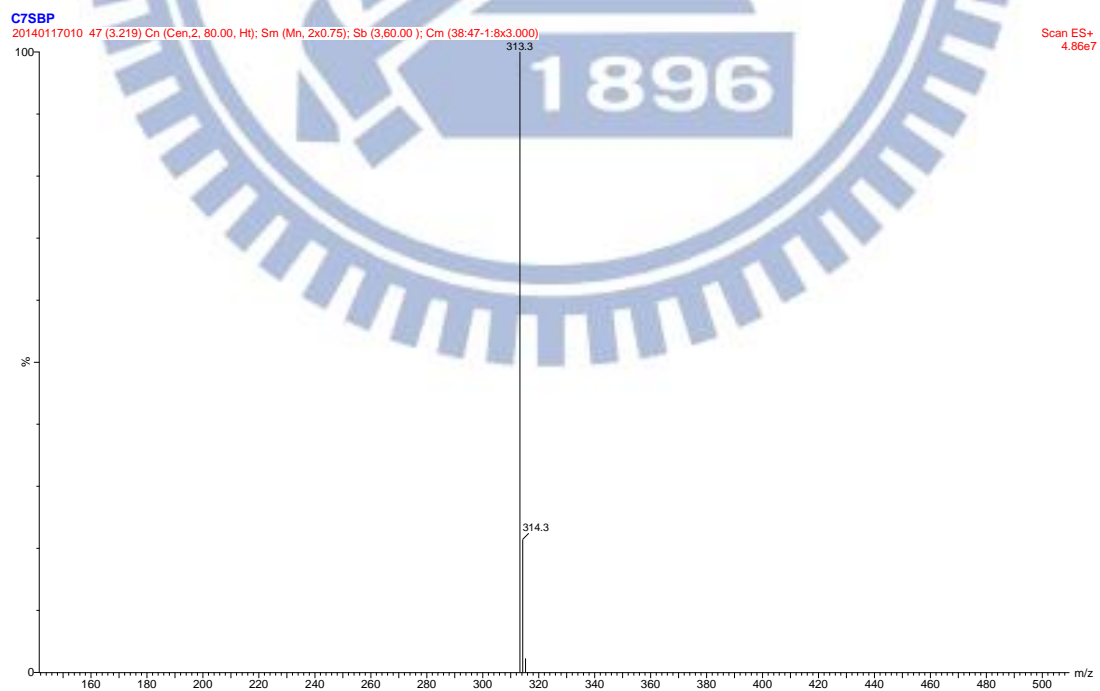


# 附錄 B : Mass

## CNNP



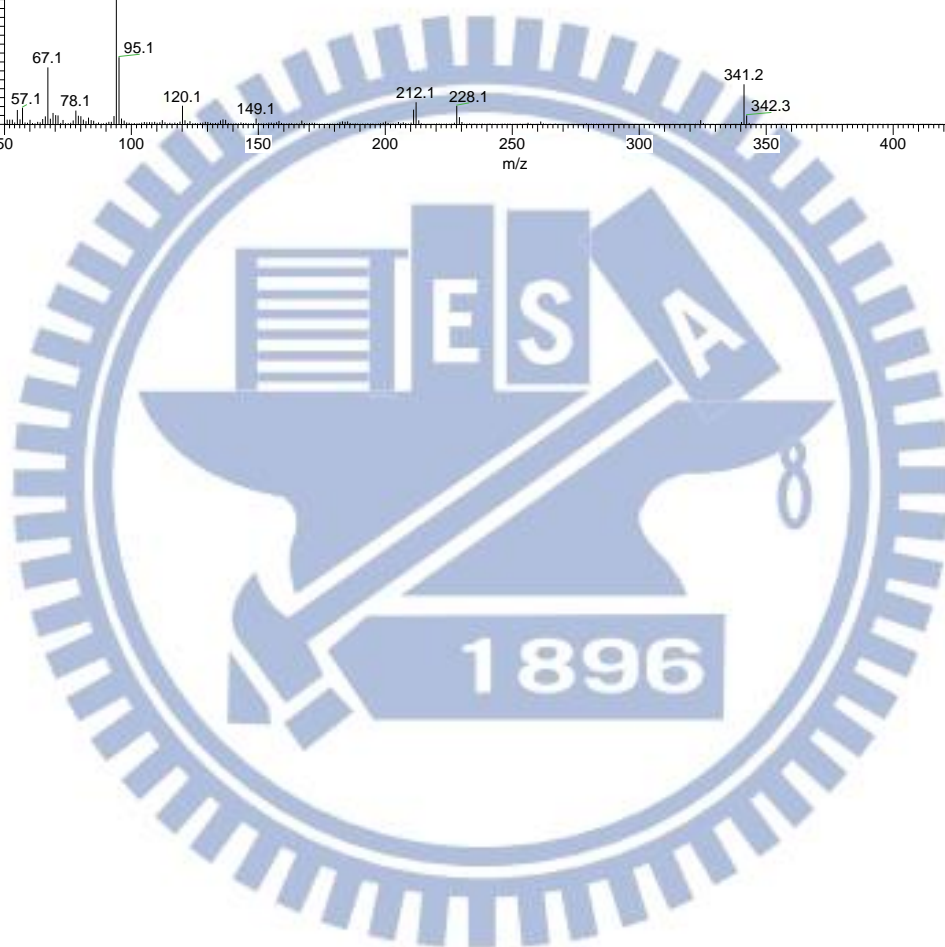
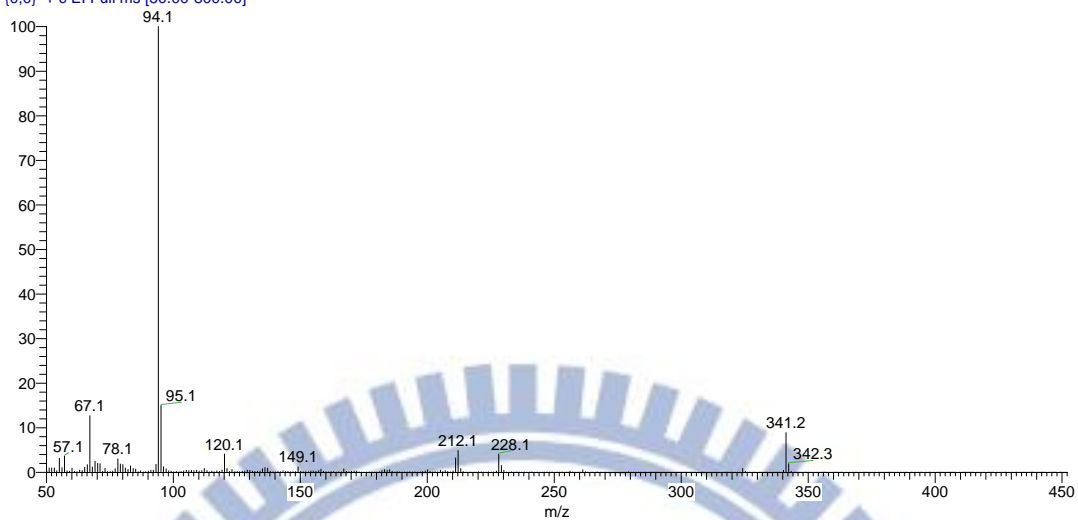
## CNP





# SSB

2013121805\_c20H27N3O2 #289 RT: 1.01 AV: 1 NL: 8.38E7  
T: (0,0) + c EI Full ms [50.00-800.00]



附錄 C : EA

SSB

## 國立交通大學應用化學系

元素分析儀Heraeus CHN-O Rapid 服務報告

姓名: 敖嫩君

單位: 交大材料林宏洲LAB

收件日: 102.12.19

完成日: 102.12.26

實測值:

樣品名	C20H27N3O2	C20H27N3O2	C26H31N3O2	C26H31N3O2	C27H31N3O4	C27H31N3O4
N%	12.38	12.38	10.19	10.21	9.38	9.26
C%	70.34	70.36	74.74	74.51	70.39	70.07
H%	8.06	8.03	7.57	7.66	6.99	6.94

樣品名						
N%						
C%						
H%						

推測值:

樣品名	C20H27N3O2	C26H31N3O2	C27H31N3O4			
N%	12.31	10.07	9.11			
C%	70.43	74.83	70.29			
H%	7.92	7.43	6.73			

所使用之標準品: Acetanilide

	理論值	測出值
N%	10.36	10.37
C%	71.09	70.98
H%	6.71	6.61

備註:

儀器負責人簽章: 謝宥容

技術員簽章: 技士李慈明

CNP& CNNP

## 國立交通大學應用化學系

元素分析儀Heracus CHN-O Rapid 服務報告

姓名: 敖熾君

單位: 交大材料林宏淵LAB

收件日: 103.1.21

完成日: 103.1.22

實測值:

樣品名	CNP	CNP	CNNP	CNNP	C	C
N%	9.01	8.99	12.78	12.66	12.64	12.66
C%	73.04	73.26	69.76	69.63	69.38	69.43
H%	7.50	7.75	7.64	7.72	7.77	7.78

樣品名						
N%						
C%						
H%						

推測值:

樣品名	CNP	CNNP	C			
N%	8.98	12.84	12.84			
C%	73.07	69.72	69.72			
H%	7.69	7.64	7.64			

所使用之標準品: Acetanilide

	理論值	測出值
N%	10.36	10.28
C%	71.09	70.77
H%	6.71	6.40

備註:

儀器負責人簽章: 謝有容

技術員簽章: 碩士李慈明