

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

液 晶 材 料 研 究

計畫編號： NSC88-2113-M032-012

執行期間： 87年8月1日至88年7月31日

計畫主持人： 余 良 杰

執行單位：淡江大學化學系

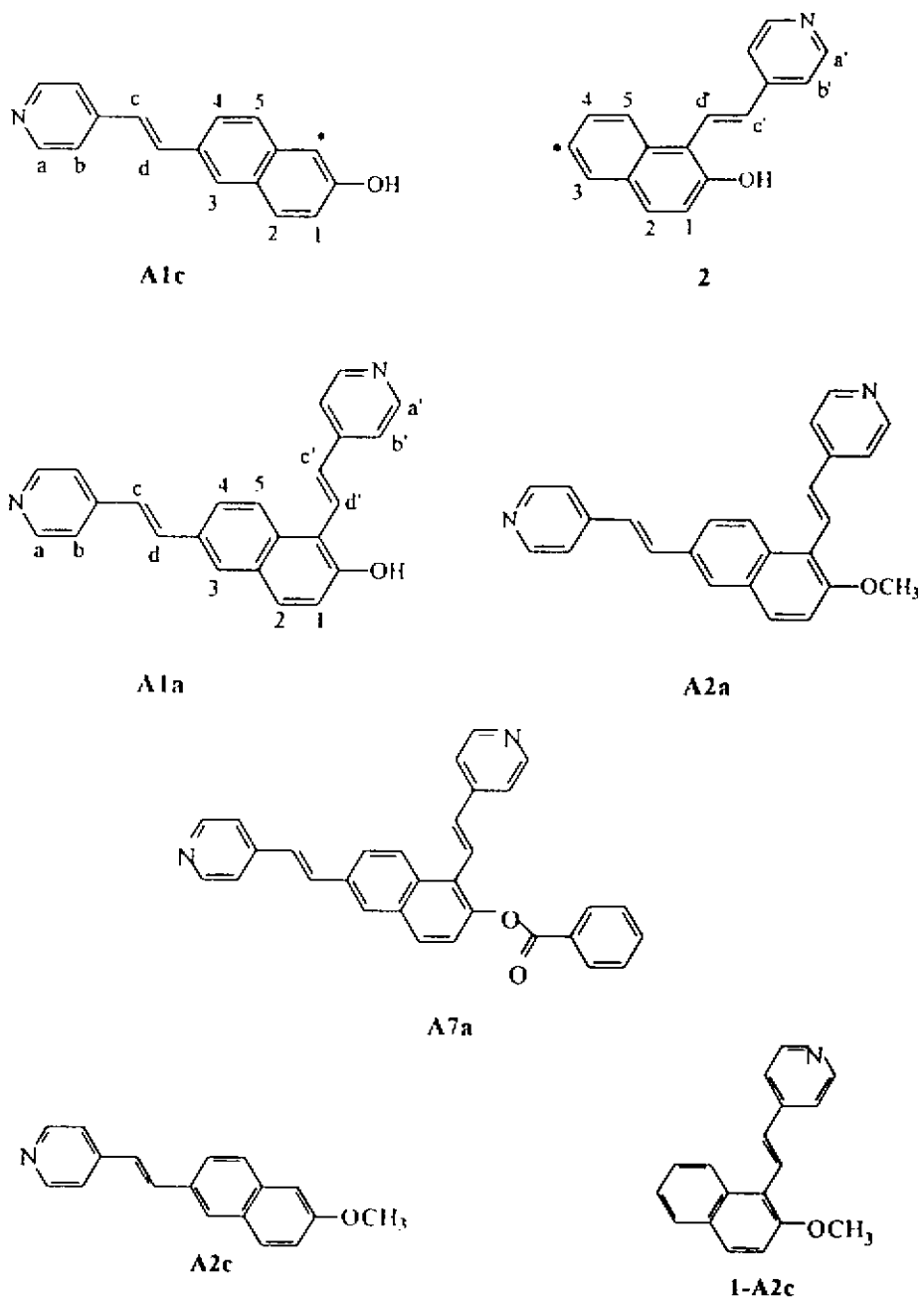
中華民國 88 年 12 月

Anionic Fluorescent Dyes

Fluorescent dyes of 2-naphthol consisted of 4-vinylpyridyl group at position 1, or 6, or both 1 and 6 were synthesized, 2, A1c and A1a, respectively. In DMSO solutions with the presence of base (eg KOH, NaOH, and organic base), red fluorescence were observed, thus 580 nm for A1a, 570 nm for A1c, and 540 nm for 2. The absorption and emission intensity were smaller for 2. No emission took place when the base replaced by KI or NaCl salt, also when the hydroxyl group (at position 2 of naphthalene) replaced by a methoxyl group. These behaviors were attributed to the formations of free ion, solvent-separated ion pair, and contacted ion pair, a property strongly related to the polarity of solvents.

Keywords: Fluorescent dye, Basicity Detection, Anionic

Scheme 1



陰離子染料之光學性質

摘要：

合成對鹼敏感之螢光染料 **A1a**，當其在 DMSO 溶劑中加入鹼金屬的氫氧化物及其它有機鹼系統中產生 $\lambda_{\max} = 490\text{nm}$ 之吸收，相對的在螢光放射光譜也由 $\lambda_{\text{em}} = 450\text{nm}$ 紅位移至 $\lambda_{\text{em}} = 580\text{nm}$ ，所以此系統顏色由黃色變化至紅色並在激發下發射出紅色螢光。染料 **A1c** 與 **2** 也有類似現象；**A1c** 在激發下放出 $\lambda_{\text{em}} = 570\text{nm}$ 的橘色光，**2** 放出 $\lambda_{\text{em}} = 540\text{nm}$ 的橘黃色光，但 **2** 在可見光區之吸收與放射強度均明顯的較小。相同反應條件下染料 **A2a** 並無此可見光放射發生，且以 KI 與 NaCl 取代 KOH 加入含 **A1a** 的 DMSO 系統中亦無任何變化，因此我們認定染料的氫氧基、鹼的鹼金屬、非質子溶劑乃構成可見螢光放射現象之要件。經由 NMR 研究加鹼後的質子化學位移的變化得之 **A1a** 與 **A1c** 類似，因此認為 4VP 接在奈的 **6** 位置上。有利於穩定螢光的強度。

討論陰離子染料在溶劑中的離子對形成模式。基態陰離子 **A1c** 與 **A1a** 在高極性或質子溶劑中(MeOH, EtOH, DMSO)為自由離子(free ion)或受溶劑分離的離子對(solvent-separated ion pairs, SSIP)之特性。而在低極性溶劑中(MeCN、THF 與 Dioxane)則是 CIP 與 SSIP 以不同比例共存。但陰離子 **A1c** 激發態在所有溶劑中均為 SSIP，而陰離子 **A1a** 激發態除在 THF 及 Dioxane 中有少量的 CIP 之外，亦均為 SSIP。基態陰離子 **2** 除 DMSO 中為 SSIP 外，在其它溶劑中則是 CIP 與 SSIP 以不同比例共存。即使在激發態的情況下亦然。研究結果，在極性溶劑中有 CIP 生成的話，必定是較大半徑的陽離子與陰離子染料結合度較大；但在低極性的 CIP 中則是較小半徑的陽離子與陰離子染料的親合度較大。

探討中性染料分子的酸鹼度，利用 LSER'S 計算結果得知溶質與溶質間或溶質與溶劑間的質子交互作用貢獻在光譜上的變化大於溶質與溶劑間的偶極交互作用。由實驗得知基態偶極矩大小順序為 **2**、**A1c**、**A1a**；激發態為 **A1c**、**A1a**、**2**。但由 fitting 結果基態鹼度、酸度均以 **A1a** 最大，；激發態鹼度、酸度均以 **A1c** 最大。而這些實驗數據配合的結果，我們認為溶劑溶合效應大者，變成陰離子後應是 SSIP 的形式。如 **A1a**、**A1c**，相反的溶劑溶合效應較小或變化較不明顯者，溶劑中應有 CIP 的存在。如 **2**。不論如何，此染料分子的變化現象可作為指示劑使用。

關鍵詞：螢光染料，鹼性測定，陰離子。

Homologues of Chiral Phenacyl Ester Mesogens

The homologues of phenacyl ester consisted of 4-(2-methylbutyloxy)benzoyl group as the chiral unit at one end and various lengths of 4-alkyloxybenzoyl at the other end exhibited wide chiral liquid crystal temperature ranges. For propyloxy and butyloxy derivatives, chiral nematic phases were observed between 105 and 190 C. Chiral amectic C (ferroelectric liquid crystal phase) appeared from pentyloxy derivative(very narrow), and gradually replaced the chiral nematic phase. For the decyloxy derivative, chiral smectic C (97—156 C) and chiral nematic (156—171 C) were observed. These results indicate that the phenacyl ester linkage can be employed for constructing mesogens.

Keywords: Phenacyl ester mesogen, Chiral nematic, chiral smectic C

旋光性苯乙醯酯液晶

苯乙醯酯液晶分子一端含有 2-甲基丁烷氧基苯的旋光基，另一端含有不同長度烷氧鏈的苯酸基呈現出寬的旋光液晶相，尾端為丙氧基與丁氧基時，只有旋光向列相 ($105-190^{\circ}\text{C}$)。旋光層相 C (鐵電液晶相) 在戊氧基衍生物開始出現，並逐漸取代旋光向列相，10 個碳的烷氧基衍生物具有旋光層相 C ($97-156^{\circ}\text{C}$) 及旋光向列相 ($156-171^{\circ}\text{C}$)。苯乙醯酯可當作連接基以建構液晶質。

關鍵詞：苯乙醯酯，液晶質，旋光向列相，旋光層相 C。