

第一部份、以 triketone 為主體之酸致變色物及溶劑致變色物



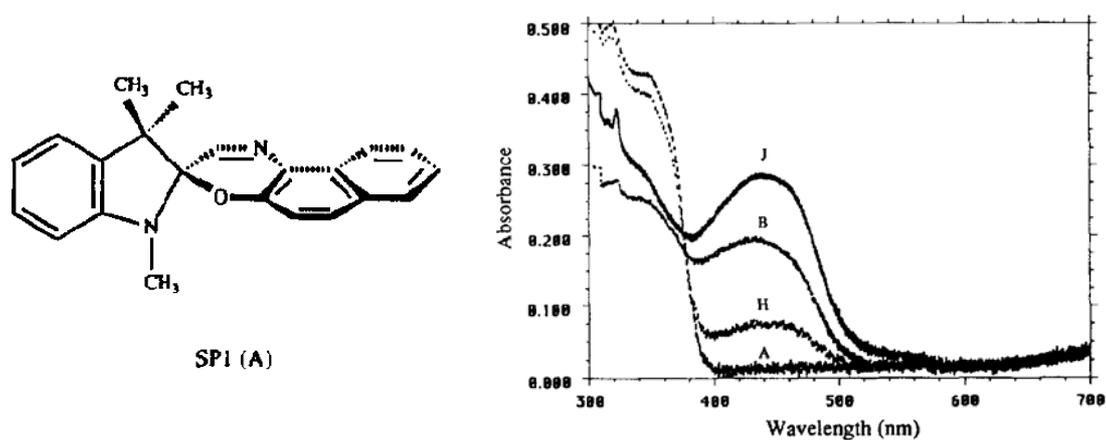
壹、緒論

“Chromism”在字尾是指“顏色的可逆變化”並延伸到其他物理性質的可逆變化；而字首是表示引起顏色改變的現象是以某種外在刺激所引起而被分類及命名¹。如：光致變色 (photochromism) 指顏色的改變是經由一般的紫外光的照射而產生的。熱致變色 (thermochromism) 是物質經過熱產生顏色的改變。電致變色 (electrochromism) 是給予電流或電位的刺激而發生氧化或還原，產生可逆的顏色變化。溶劑致變色 (solvatochromism) 指經由溶劑產生顏色的變化。酸致變色 (acidichromism) 是經由改變所處環境中的 pH 值而產生可逆的顏色變化等。就應用性而言，如表一。

表一、顏色改變的現象及其應用²

現象	刺激物	應用
光致變色物	光	眼鏡、印刷、化妝品、光學資料 儲存、記憶體和開關、偵測器
熱致變色物	熱(直接或間接)	熱致變顏料、溫度計、溫度指示 劑、印刷
電致變色物	電流	視窗、鏡子、顯示器
溶劑致變色物	溶劑極性	分析、偵測器、監測聚合物、聚 合作用
酸致變色物	離子	指示器、金屬測定

本篇論文則將焦點鎖定在“酸致變色物及溶劑致變色物”，更仔細的定義“酸致變色物”³，將分子溶在溶劑中給予酸或鹼，或將分子製成薄膜，曝露在酸或鹼性氣體中，產生可逆且可重複性的顏色變化即稱此具酸致變色性質的化合物為酸致變色物。“酸致變色(acidichromism)”第一次出現在1997年由Knobbe等人⁴所發表的論文中，在探討spirooxazines化合物的光致變色性質時，發現spiro(1,3,3-trimethylindolo-2,3'-naphth[1,2-b]-1,4-oxazine; SP1)化合物，雖然具有對熱不穩定及光衰退的現象，但是對pH值十分的敏感，由研究結果發現藉由改變pH值，得到新的UV吸收光譜，並且有助於光致變色反應(如圖一所示，A. pH=7, H. pH=6, B. pH=4, J. pH=3)。

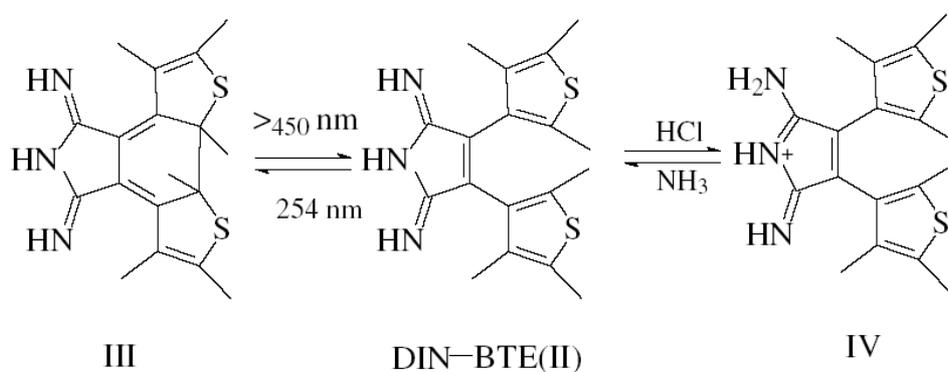


圖一、酸致變色物 spirooxazine 衍生物及其 UV 吸收光譜圖

之後，就不斷的出現以“酸致變色”為主題的論文，但是若只能在溶劑中才能改變pH值，則其應用價值就不高，因此有許多化學家，將

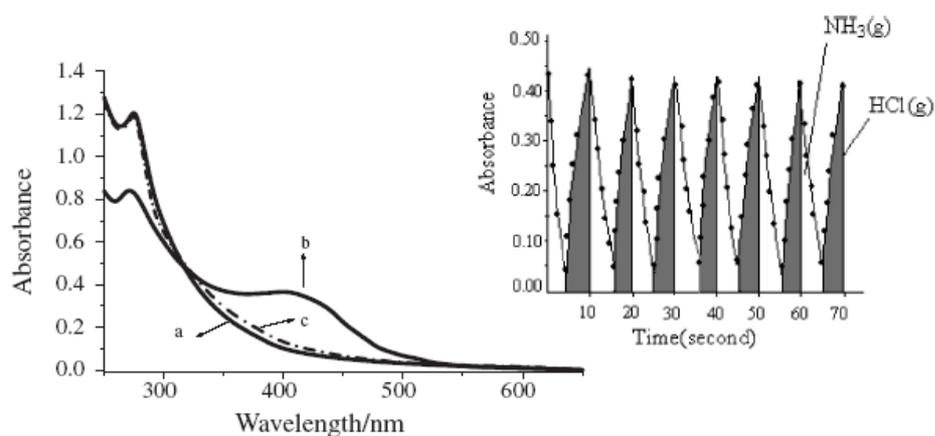
具有酸至變色性質的化合物與聚合物（如 polycarbonate film, PC film³；Langmuir-Blodgett film, LB film⁵）製作成薄膜，藉由曝露在氯化氫氣體和氨氣環境下，觀察酸致變色性質及增加其應用性。

在 2003 年 Tian 等人所發表的 Bisthienylethene (BTE)³ 衍生物（如圖二所示），論文中作者提到 BTE 衍生物進行光化學反應，具有好的熱穩定性、抗疲乏性及量子產率。因此，將無色的化合物 DIN-BTE (II) 進行光化學反應，得到黃色的化合物 III，由 UV 吸收光譜及螢光放射光譜證明 DIN-BTE (II) 為光致變色材料。另外發現，將化合物 DIN-BTE (II) 與聚碳酸鹽 (polycarbonate) 製作成 PC 薄膜，曝露在氯化氫氣體中，發現薄膜顏色由無色變為黃色，即質子化在 sp² 混成的氮上再進行電子轉移，得到化合物 IV，接著再將化合物 IV 曝露在氨氣中，發現薄膜顏色又由黃色變為無色，即捉走質子又得到化合物 DIN-BTE (II)。



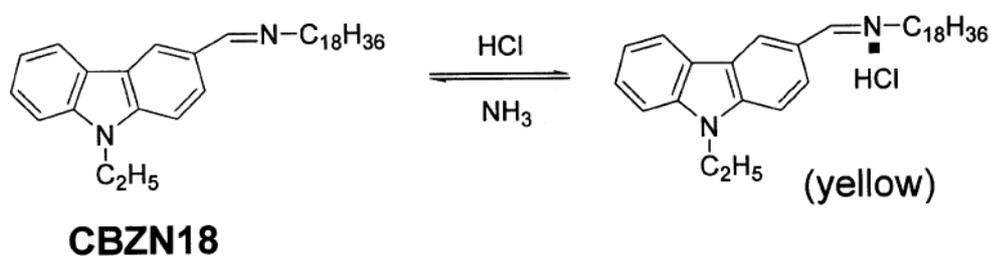
圖二、具光致變色及酸致變色之化合物 DIN-BTE (II)

由 UV 吸收光譜在 $\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2.7 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; a = 中性, b = 酸性, c = 鹼性) 時, 有明顯的變化, 且酸鹼變化的時間為 5 秒 (如圖三所示), 證明 DIN-BTE (II) 具有酸致變色性質。



圖三、酸致變色物 DIN-BTE (II) 之 UV 吸收光譜

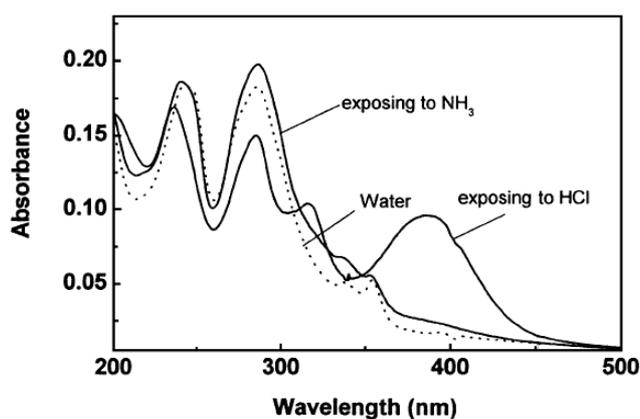
另外, 在 2002 年 Liu⁵ 等人以 Carbazol 為發色團, schiff 為主體的化合物 CBZN18 (如圖四所示) 製作成 LB 薄膜, 探討其酸致變色性質。



圖四、酸致變色物 CBZN18

將含有化合物 CBZN18 的 LB 薄膜, 曝露在氯化氫氣體中, 質子化在

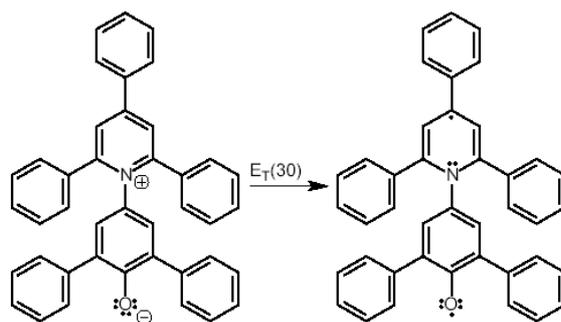
sp² 的氮上，發現薄膜顏色由淡黃色變為黃色，即得到酸致變色的產物，由 UV 吸收光譜 (如圖五所示) 在波長 390 nm 出現一個新的波峰，接著再曝露於氨氣中，結果發現波長 390 nm 的波峰消失了，即鹼捉走質子，將在鹼中所測得的 UV 吸收光譜，與化合物 CBZN18 中性時在水中所測的 UV 吸收光譜比較發現相同，即證明又回到化合物 CBZN18。



圖五、酸致變色物 CBZN18 之 UV 吸收光譜

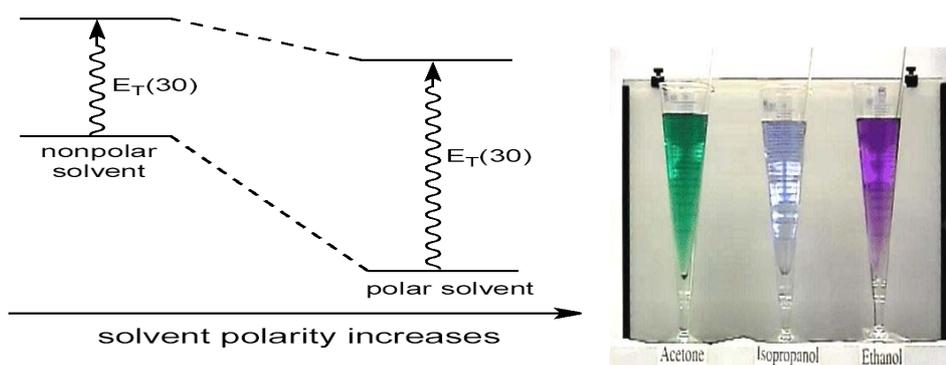
上述舉了三個例子，可將酸致變色材料應用^{3,4}於 pH 或酸、鹼偵測器⁶，化學開關和氣體控制顏色變化裝置等。

更仔細的定義“溶劑致變色物”⁷即指一個化合物在不同溶劑中，會有不同的 UV 吸收光譜和螢光放射光譜，溶劑致變色物又分為：負的溶劑致變色 (negative solvatochromism)，即指化合物隨著溶劑極性的增加而吸收值往藍位移 (hypsochromic shift) 移動的，例如化合物 Betaine E_T(30)^{8,9}(如圖六所示)。



圖六、溶劑致變色物 Betaine 衍生物

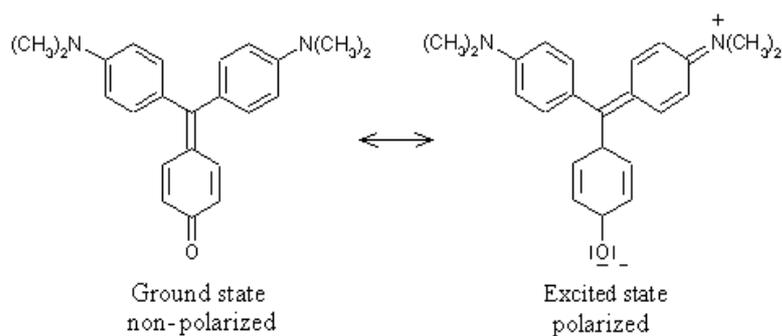
化合物 Betaine $E_T(30)$ ，具有兩性離子的分子，在極性溶劑中會降低此分子的基態能階，使基態與激發態的能階變大，波長變短；反之，在非極性的溶劑中，基態與激發態的能階變小，波長變長（如左下圖七所示）。即 Betaine $E_T(30)$ 隨著溶劑極性的增加，波長往藍位移移動。將化合物 Betaine $E_T(30)$ 在溶劑中，極性由小到大依序為丙酮、異丙醇、乙醇其顏色為綠色、藍色、紫色（如右下圖七所示）。



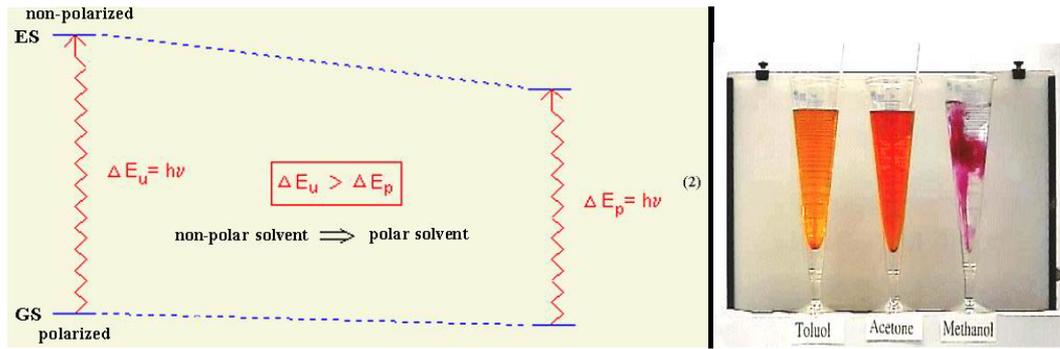
圖七、左：Betaine 衍生物在溶劑中的能階圖，右：Betaine 衍生物可見光下的顏色變化

正的溶劑致變色 (positive solvatochromism)，即指化合物隨著溶劑極性的增加而吸收值往紅位移 (bathochromic shift) 移動的。

4,4'-Bis-dimethylamino-fuchstone¹⁰ (如圖八所示) 在基態時以非極化 (non-polarized) 的構形存在，當激發到激發態時產生極化 (polarized) 的構形，形成兩性的離子，在極性溶劑中會穩定此分子，使激發態能階降低，波長變長；而在非極性溶劑中則無法穩定，波長變短。即 4,4'-Bis-dimethylamino - fuchstone 隨著溶劑極性的增加，波長往紅位移移動。將化合物 4,4'-Bis-dimethylamino-fuchstone 溶在溶劑中，極性由小到大依序為甲苯、丙酮、甲醇其顏色為橘黃色、紅色、紫紅色 (如圖九所示)。



圖八、溶劑致變色物 4,4'-Bis-dimethylamino-fuchstone

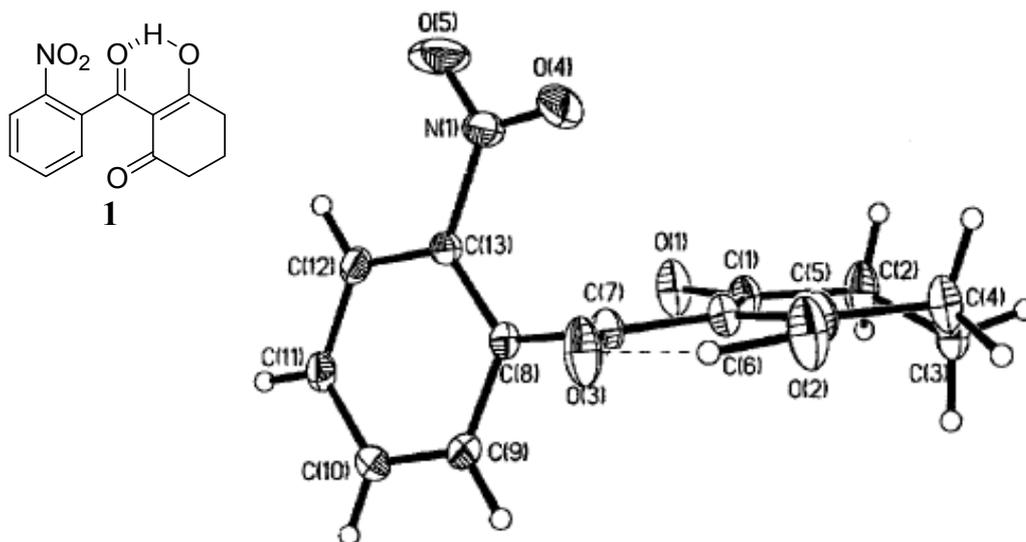


圖九、4,4'-Bis-dimethylamino-fuchson 在溶劑中的能階圖及顏色變化

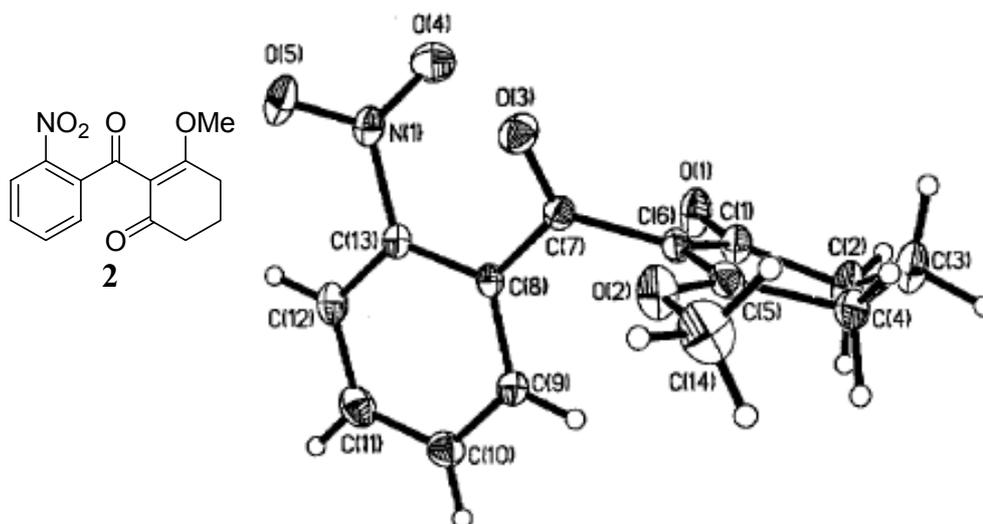
貳、研究動機

根據本實驗室之前以 2- 醯基 -1,3- 環己雙酮 (2-Acyl-1,3-diketone ; 即 triketone base) 為主體的研究結果，由 X-ray 晶體繞射結構¹¹ 得知，化合物 1 左半部上的 C-2 羰基與右半部環己烯的環狀部份 (ring system) 是成共平面而且共軛的，因為 C-3 上氫氧基的氫與 C-2 羰基團上的氧原子行成分子內氫鍵，如圖十所示。

再當上述化合物 1，C-3 上氫氧基被酯化或甲基化後，得到化合物 2，原本與 C-2 羰基團上氧原子行成的分子內氫鍵發生崩解，而且內部的 2-醯基氧原子與 1,3-雙酮的兩個氧原子發生靜電排斥，使得化合物左半部上的 C-2 羰基與右半部環己烯的環狀部分不再是共平面，如圖十一所示。

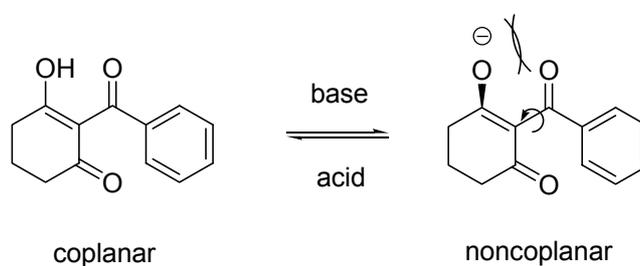


圖十、化合物 1 的 X-ray 晶體繞射結構



圖十一、化合物 2 的 X-ray 晶體繞射結構

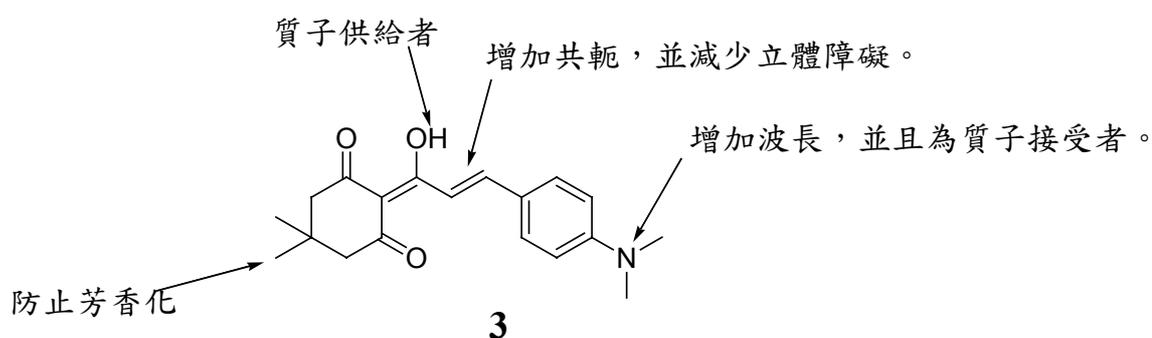
經由化合物 1、2 的 X-ray 晶體分析，證明 triketone 構形可藉由分子內氫鍵來控制結構的平面性，利用鹼破壞結構中的分子內氫鍵，使結構由平面轉為非平面，在加酸質子化回到平面的結構，如圖十二所示。



圖十二、以 triketone 為主體的結構，在酸鹼中結構的變化

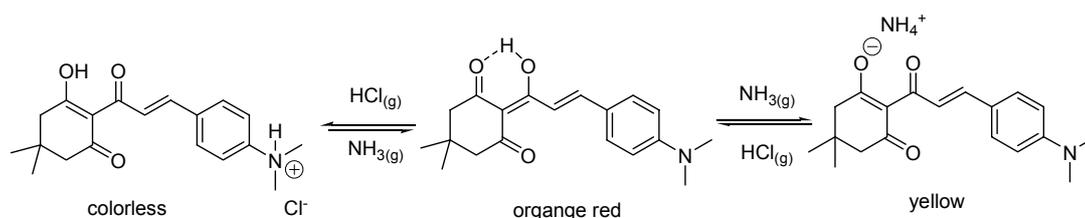
因此，本實驗室利用此性質著手設計酸致變色材料，此化合物之結構如圖十三所示。中性時為平面的結構可以共軛，加入鹼後，破壞分子內氫鍵，又因為靜電排斥力會旋轉一個角度使結構穩定，形成非平面結構。藉由 triketone 對 pH 值敏感的性质來改變分子的結構，減少共軛使顏色發生變化。在六圓環上設計兩個甲基，目的是防止六圓

環芳香化；多設計一個碳碳雙鍵，主要是增加共軛以及防止立體障礙的產生；在苯環上設計 *N,N*-二甲基胺取代基，是增加 λ_{\max} 的吸收且作為質子接受位置，在酸性下會質子化在氮上。



圖十三、以 triketone 為主體，循理性設計酸致變色物 **3**

預期上的酸致變色性質是將化合物 **3** 製作成薄膜，曝露在氯化氫氣體下，會質子化在氮上，使化合物 **3** 最大吸收波長 (λ_{\max}) 約減少 100 nm，形成無色的薄膜；曝露在氨氣下，因為鹼捉走醇基上的質子，先進行互變異構化 (tautomerization)，造成氧、氧間的靜電排斥，再轉一個角度，使氧、氧間不是共平面，少了醇基和碳、碳雙鍵的共軛，使最大吸收波長約減少 60 nm，顏色產生變化，如圖十四所示。

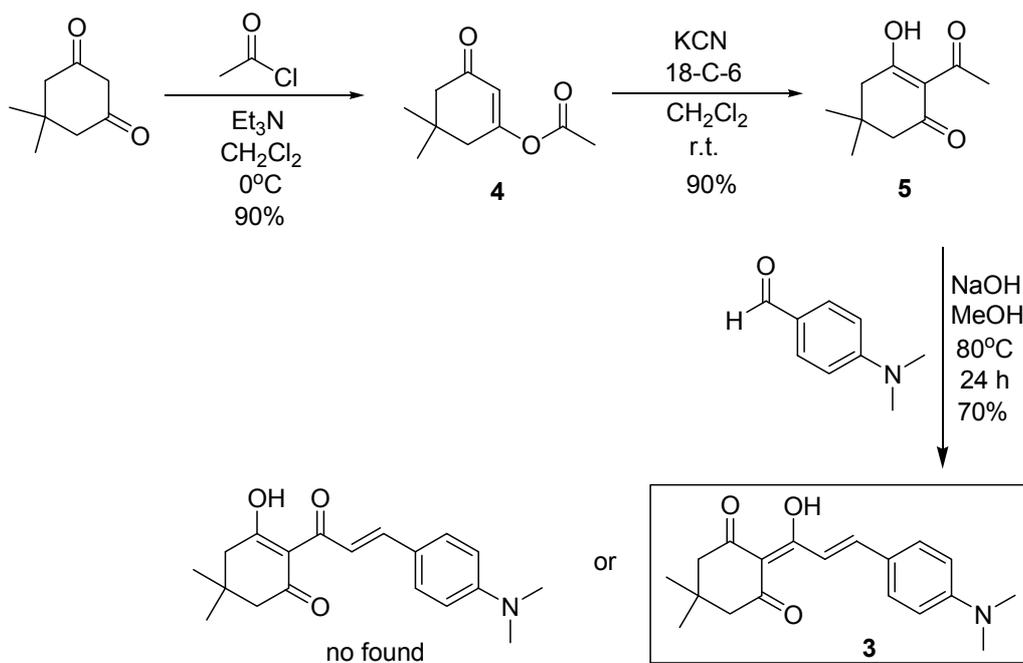


圖十四、化合物 **3** 酸致變色的預期反應機制

參、結果與討論

本實驗室是以探討 triketone 為主體之酸致變色材料，設計目標物

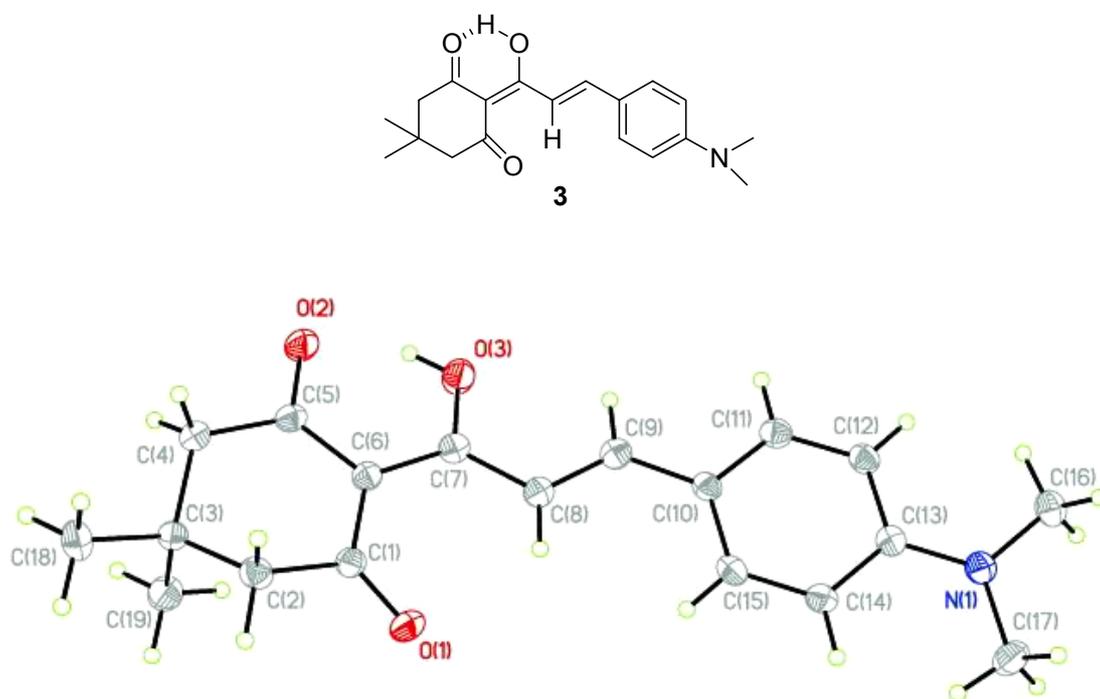
3 之合成方法如圖十五所示。



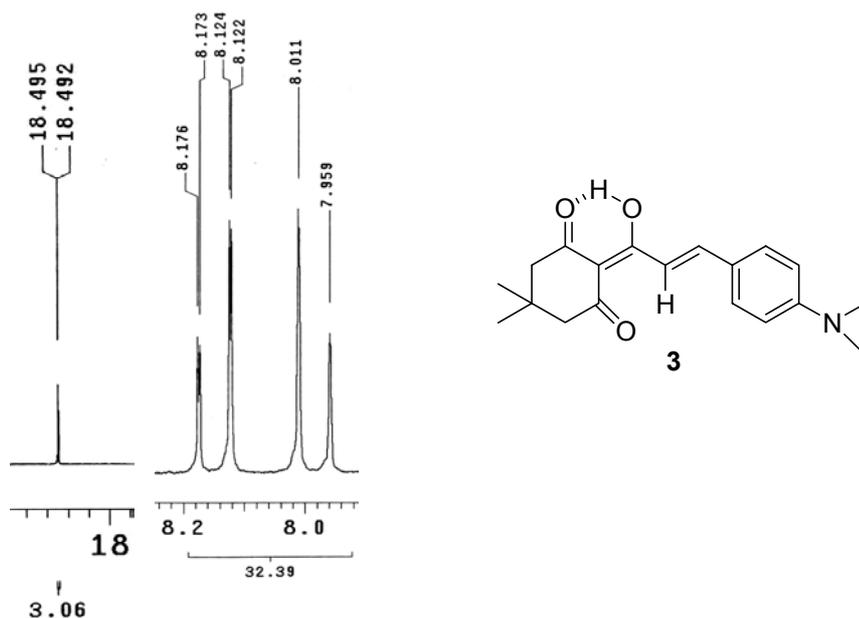
圖十五、化合物 3 之合成

首先將 5,5-二甲基-1,3-環己雙酮溶於二氯甲烷中，在三乙基胺為鹼的環境下，與乙醯氯進行酯化反應，得到化合物 4。化合物 4 在氰酸鉀為催化劑及催化量的 18-環冠醚 (18-Crown-6) 的環境下，加入三乙基胺為鹼進行重排反應，得到化合物 5。化合物 5 再與對-二甲基胺苯甲醛，在氫氧化鈉為鹼的環境下進行 Aldol condensation，得到化合物 3。

由 X-ray 晶體繞射結構圖 (如圖十六所示) , 可證明化合物 **3** 固體時有分子內氫鍵, 是以環外雙鍵 (exocyclic enol) 之構形存在; 另外由氫核磁共振光譜 (如圖十七所示) 得知化合物 **3** 液體時的構形, 在 δ 18.49、8.17 ppm 的位置為雙重峰, 這是因為分子內氫鍵造成的遠距離偶合, 證明化合物 **3** 在氯仿中也是以 exocyclic enol 之構形存在。

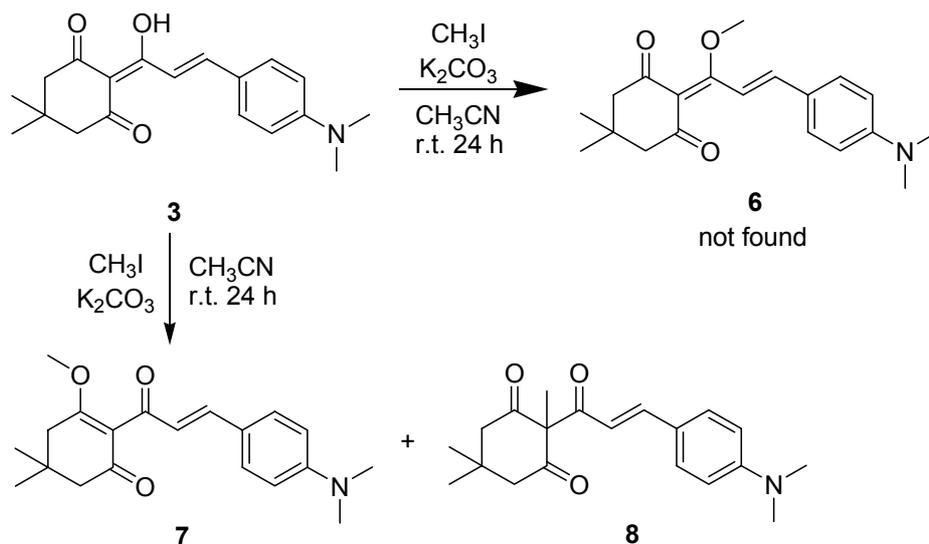


圖十六、化合物 **3** X-ray 晶體繞射結構圖



圖十七、化合物 **3** 之部份氫核磁共振光譜圖

由 X-ray 晶體繞射結構圖和氫核磁共振光譜圖，更加可證明化合物 **3** 為平面的結構，因此，我們再設計合成一個沒有分子內氫鍵的化合物 **6**，觀察其酸致變色性質。但是，經由實驗證明並沒有得到化合物 **6**，而是得到化合物 **7**、**8**，如圖十八所示。

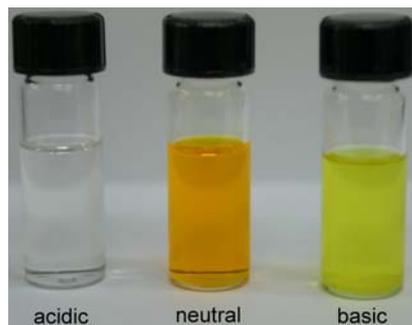


圖十八、化合物 6、7、8 之設計合成

其反應機構為化合物 3 在碳酸鉀弱鹼的環境下，先被捉走醇基上的質子，使氧帶負電，馬上進行互變異構化 (tautomerization)，再進行 O-methylation，得到化合物 7；同時，也有進行 C-methylation，得到化合物 8。

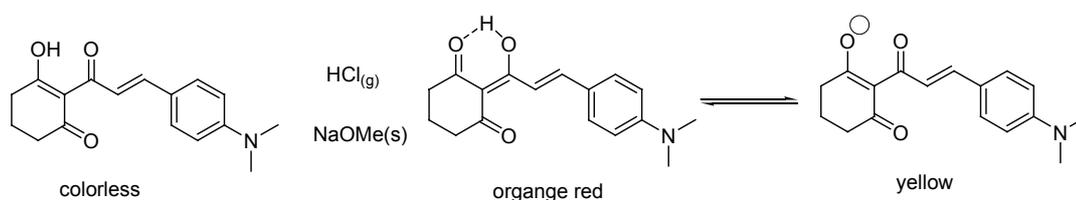
由以上實驗得知，triketone 構形對 pH 值敏感的特性，用以觀察化合物 3 在不同 pH 值中顏色的變化，做為酸致變色材料之研究。經由實驗發現，氫氣的鹼性不夠強，無法捉走分子內氫鍵上的質子，而必須使用較強的鹼，例如：甲醇鈉、氫化鈉等。

將化合物 3 溶在二氯甲烷中中性時，為橘紅色液體；加入過量的甲醇鈉攪拌，變為黃色液體；之後，通入氯化氫氣體，顏色由黃變橘再變為無色。如圖十九所示。



圖十九、將化合物 **3** 溶在二氯甲烷中酸性、中性、鹼性時的顏色變化

中性時氮上的未共用電子對會共振到苯環，再到碳-碳雙鍵上，共軛很長使顏色為橘紅色；在鹼性時，捉走質子後，破壞了共軛的長度，即 exocyclic enol 之構形不存在，使顏色變為黃色；在酸性時，因為質子化在氮上，使得化合物 **3** 沒有未共用電子對會共振到苯環，使顏色變為無色，如圖二十所示。



圖二十、化合物 **3** 酸致變色的實際反應機制