

行政院國科會 97 年度研究計畫結案報告

計畫名稱：低能隙光電用聚方酸類高分子的合成與特性研究(1/3)

計畫編號：NSC97-2221-E009-012-MY3

計畫主持人：黃華宗

執行機構：國立交通大學材料科學與工程學系

Abstract

polysquaraines are organic dyes containing squaraines and π -conjugated polymers that are characterized by intense red absorption; these compounds are suitable for the design of conducting polymers with low optical band gaps.

Pyrrole derivatives react with squaric acid (3,4-dihydroxy-3-cyclobutene 1,2-dione) in a polycondensation reaction to form polysquaraines; in which a zwitterionic backbone is generated with repeating unit 1,3-squarain in the chain of the polymer. The zwitterionic structures of polysquaraines cause the effects observable in their optical and chemical properties. Zwitterionic organic dyes act as a bidentate ligand to form stable complexes with metal ions. The related mechanism of these changes is preliminary discussed with the analysis of UV-vis, FT-IR spectroscopy.

摘要

聚方酸類高分子(polysquaraine)為包含方酸類(squaraine)及 π -共軛聚合物的有機染料,適合用做於設計低光學能隙(low optical band gap)之導電高分子。

本研究中,乃使用吡咯(pyrrole)衍生物與方酸(squaric acid)以聚縮合反應^[1,2,3]成 polysquaraines,在聚合物側鏈上形成帶有重複單位(1,3-squarain)的兩性離子骨架,而此聚合物的兩性離子結構也將影響著其光學與化學性質。然而兩性離子的有機染料扮演一雙牙的角色,會與金屬離子形成穩定之錯合物。另外,本研究又發現添加金屬板至聚合物溶液中,也會產生顏色變化,這是國際上首先發先,這將很有用途於顯示器和資訊儲存的應用。藉由 TGA、UV-vis、FT-IR 光譜來探討其反應機制。

一、緒論

Squaraines 是一種新穎創新的有機光電染料,目前在光電材料的設計上扮演著極重要的角色,例如:光學數據儲存、影像和通訊等等。因此近幾年來,有關

squaraines 的合成、光學性質、結構與光電特性的研究，在世界各地先進材料研究群中正如火如荼地展開。Squaraines 是屬於 polymethyne 類的有機染料，此種有機光電染料具有穩定之兩性離子 (zwitterionic) 的共振架構，其主結構如下圖圖 1 所示：

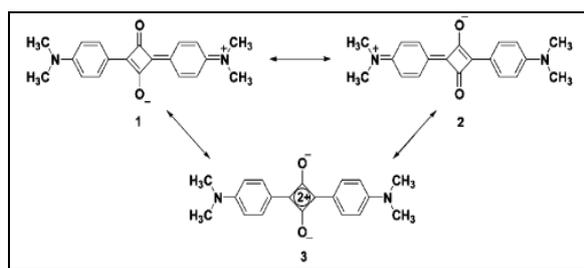


圖 1 Squaraines 主結構的共振架構^[4]

有關 squaraines 有機光電染料的發現與發展可回溯至 1965 年 Triebs 和 Jacob 的報導^[5]，他們利用吡咯 pyrrole (4) 和 3,4-dihydroxy-cyclobut-3-ene-1,2-dione (5, squaric acid) 反應，合成這種高分子染料，其反應如圖 2 所示。之後，各研究群使用不同且多樣的多電子芳香族或雜環族化合物，並將其與 squaric acid 反應。如此，而設計製造出對稱或非對稱不同變化的 polysquaraine 結構，進而能調節其光學上的性質。

此類 polysquaraines 有機高分子染料，以有機染料為建造團塊 (block) 以形成共價高分子，因為其基礎結構具有低 HOMO-LUMO 之能階，而使得其高分子具有 π 共價低光能隙 (low optical band gaps) 的特性。雖然有很多已知的有機染

料在近紅外光區有吸收，但具有 π 共價的高分子在近紅外光區有吸收強度的卻

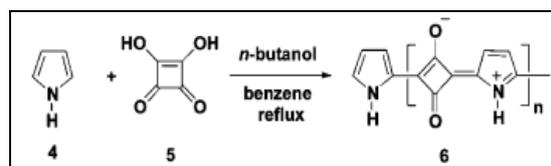


圖 2 Polysquaraine 高分子染料之合成反應^[4]

很少。Squaraines 以雙官能基 (bifunctional) 的雜環類芳香族化合物作基材，例如吡咯 (pyrrole)，carboazole 或 benzothiazoles 等，再與 squaric acid 聚濃縮反應成寡聚合物 (oligomers) 或 polysquaraines 高分子聚合物。所合成的 polysquaraines 極適合用來做低光能隙高分子系統設計，其最有利之優點為其光學性質與合成製造時能進行多變通的參數控制，致使此高分子在近紅外光區有強烈的吸收與放射峰，因而顯示出其特殊的光電特性與應用。

吡咯 (pyrrole) 衍生物具有半導體光電與在近紅外光區之光學特性，所以已被廣泛地應用在 polysquaraines 的合成。具有氮-烷基 (N-alkyl) 或 3-烷基 (3-alkyl) 取代基的吡咯與 squaric acid 反應將會生產出如圖 3 的 polysquaraines 結構，而這些結構會隨著反應條件的不同而有所變化。例如，吡咯 (pyrrole) 與 squaric acid 在正丁醇-苯混合溶液的共沸回流系統反應下，所得到的結構大部分是 1,3-位置取代基的兩性離子產物，如圖 3 中的 15 與

16 表示式；然而，若將反應物換至 DMSO 溶液系統下，所得到的產物除了有 1,3-位置取代基的兩性離子產物外，還有 1,2-diketonic 的重複單位。

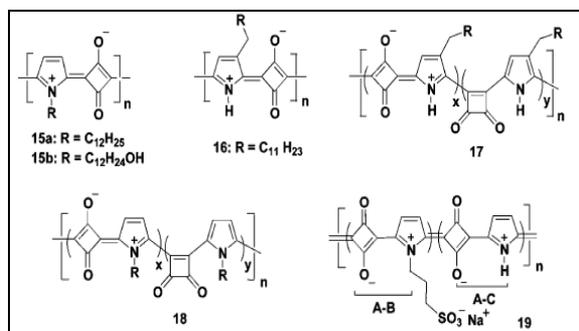


圖 3 Polysquaraine 高分子染料之系列結構式^[4]

因為 squaraines 在光儲存裝置是個有潛力的應用實例，因此設計以特殊性質及不同結構的 squaraines 為基礎的紅外光區的染料，是一值得探討的議題。本研究將利用化學合成方法，將以 pyrrole 衍生物所反應出之 polysquaraines 進行改質，例如在結構上加上不同官能基、接上不同長度側鏈如或調整其兩共聚合物的比例，藉由實驗系統參數改變，研究其結構與組成之改變。

二、實驗

本研究是使用 pyrrole 衍生物(1-octyl pyrrole 及 3-octyl pyrrole)分別與 squaric acid 以等比例混合，並溶於 2:1 之 1-butanol/benzene 混合溶劑中，加熱回流

24 小時（回流管加裝分水器）後，過濾濃縮，再以氯仿與乙醚反覆溶解洗滌後即可獲得產物。

三、結果討論

熱重損失分析(TGA)量測

由 TGA 圖譜數據得知，官能基在不同取代位置上其熱穩定性亦有所差異。由圖 4 觀察看到在 pyrrole 衍生物在 1 號取代位置接有長碳鏈之 1-n-octyl pyrrole squaraine (95% 268°C)是較在 3 號位置(3-n-octyl)接有側鏈之高分子(95% 257°C)其熱穩定性佳。此乃由於 1-n-octyl 聚合物結構較 3-n-octyl 穩定所造成。

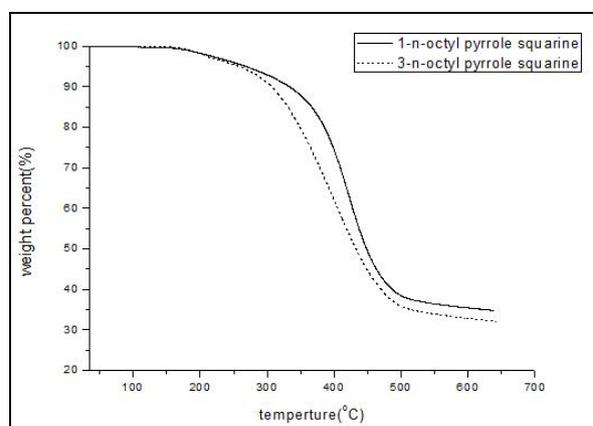


圖 4 不同位置之官能基取代之 squaraine TGA 圖譜

紫外光/可見光分光光譜(UV/Vis)

藉由 UV/Vis 光譜分析，由圖 5 觀察得知，在 pyrrole 上不同位置之官能基取代

的不同的 polysquaraine 固態薄膜都具有廣範圍的吸收，但是其光譜吸收行為則是有所差異。

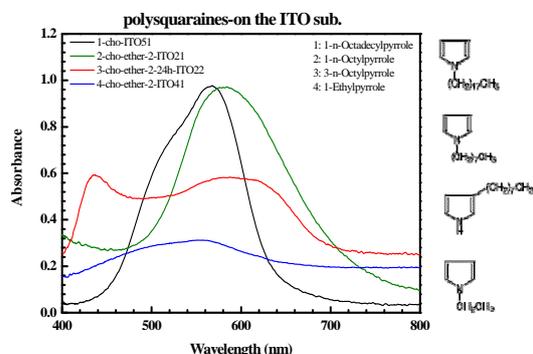


圖 5 不同取代之 polysquaraine 薄膜的 UV-Vis 吸收光譜圖

此處,更進一步研究在 3-n-octyl pyrrole squaraine 溶液中置入 copper plate 後,隨時間變化所觀察之結果。由圖 6 (a)得知,波峰在 543 nm 為 3-n-octyl squaraine 之吸收,但在置入 copper plate 後,發現其會與 copper plate 反應,在 513nm 處產生新的吸收峰,且隨著時間的增長在 543nm 處的強度是隨之減弱的,而在 513nm 處的吸收強度卻是隨之增強的。圖 6 (b)為 3-n-octyl squaraine 加熱至 50°C,11 小時後移除 copper plate,隨時間不同所觀察到之結果。圖中觀察到隨著 copper plate 之移除,在 513nm 處之吸收強度會隨著時間增長而減弱,相對的在 543 nm 處之吸收則會隨之增強,回復成最初 3-n-octyl squaraine 之吸收,由以上結果推測 3-n-octyl squaraine 在溶液中透過升溫

及 copper plate 的添加其吸收是具有可調性的。

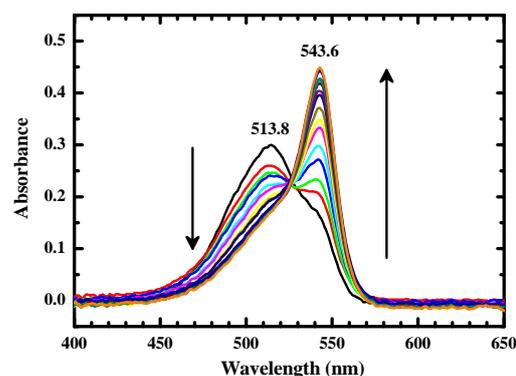
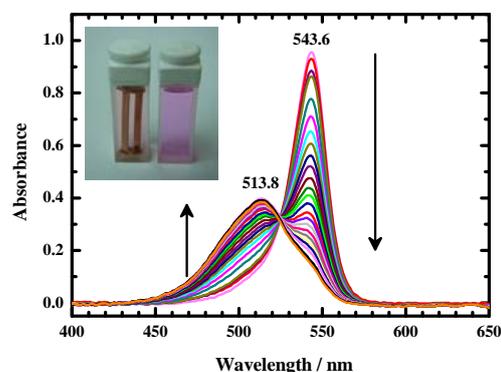


圖 6. (a) Poly(3-n-octylpyrrole)squaraine 在 trichloromethane 中,置入 copper plate 11 hr. (b) 加熱至 50°C,11 hr 後移除 copper plate,掃描間隔時間 0~12 hr, 15, 19 及 22hr.

傅立葉近紅外光光譜 (FT-IR)

Polysquaraine 在溶液中的結構由 FT-IR 來鑑定。圖 7 (A)指出 trichloromethane 溶劑本身在 mid-IR 範圍具有強烈的吸收且易擾亂樣品的量測,不過經由準確的量測,依舊可測得其結構數據。圖 7 (B)及(C)則

分別為沒有添加 metal plate 及添加 Cu plate。由(B)和(C)同時觀察到在 1602cm^{-1} 處觀察到 polysquaraine 羰基官能基的特徵吸收,而明顯不同的是(C)中 3365cm^{-1} 的特徵吸收是屬於 OH stretching 所造成。Polysquaraine 存在於 trichloromethane 中之載子為 J-form, 沒有包含 OH 官能基(圖 B), 反之,有 copper plate 存在之 polysquaraine 為 folded 結構,使得負電荷- O^- 與正電荷- NH^+ 結合形成 O—H group, 也進一步的藉由 IR 證實了 metal plates 的添加會導致其形態的改變。

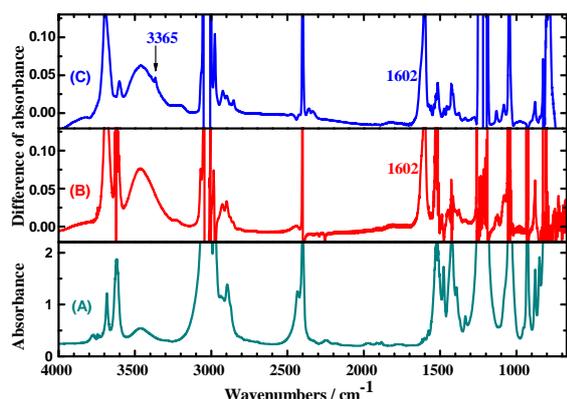


圖 7. IR 光譜圖(A) trichloromethane 溶劑之吸收; poly(3-n-octylpyrrole)squaraine 在 trichloromethane 中吸收的變化 (B) no metal plate (C) Cu plate

四、結論

本研究成功地合成出以 pyrrole 衍生物所反應出之 polysquaraines (1-n-octyl, 3-n-octyl pyrrole squaraine), 除了探討其

基本性質外,更進一步的研究,在 3-n-octyl pyrrole squaraine 溶液中加入 metal plates, 來觀察推測其結構的變化及反應機制。

由 TGA 分析結果得知,接有長碳鏈之 1-n-octyl 結構相較於 3-n-octyl pyrrole squaraine 是具有較佳熱穩定性的。由 UV/Vis 光譜圖則進一步證實了 1-n-octyl 結構是較穩定的。此處也指出,在添加 copper plate 後,會與其反應,產生新的吸收峰,且隨著溫度的增加且移除金屬後,則又會回復至最初 polysquaraine 之吸收,研究指出此實驗是具有可逆性的。而 IR 光譜圖則鑑定出加入 metal plate 前後其結構之變化。

參考文獻

1. L. P. Yu, M. Chen, L. R. Dalton, X. F. Cao, J. P. Jiang, R. W. Hellwarth, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **173**, 607 (1990).
2. A. Treibs, D.-C.K. Jacob, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **4**, 694 (1965).
3. V.H.-E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.*, **80**, 541(1968).
4. A. Ajayaghosh, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 449-459(2005).
5. A. Treibs and K. Jacob, *Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 694-695 (1965).
6. G. J. Ashwell, G. Jefferies, A. Green, K. Skjonnemand, N.D. Rees, G. S. Bahra, C. R. Brown, *Thin Solid Films*, **461**, 327-329,

- (1998).
7. D. E. Lynch, U. Geissler, K. A. Byriel, *Synth. Metals.*, **124**, 385 (2001).
 8. Y. Y. Chen, H. K. Hall, *Pol. Bull.*, **16**, 419 (1986).
 9. D. E. Lynch, U. Geissler, J. Kwiatkowski, A. K. Whittaker, *Pol. Bull.*, **38**, 493(1997).
 10. D. E. Lynch, U. Geissler, I. R. Peterson, M. Floersheimer, R. Terbrack, L. F. Chi, H. Fuchs, N. J. Calos, B. Wood, C. H. L. Kennard, G. J. Langley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 827 (**1997**).
 11. K. Jyothish, M. Hariharan, D. Ramaiah, *Chem. Eur. J.*, **13**, 5944 (2007).
 12. C. R. Chenthamarakshan, J. Eldo, and A. Ajayaghosh, *Macromolecules*, **32**, 32251-257 (1999).