

誌謝

本論文承蒙指導教授林宏洲博士的協助下才得以順利完成，非常感謝老師兩年來對我的照顧，使我在實驗方面有足夠的經費能夠將理想付諸實行。感謝中研院化學所林建村老師、中央大學化學系賴重光老師、交通大學材料系黃華宗老師，在百忙之中審核論文並給予寶貴的建議及指正，使本論文能更趨完善。

研究所兩年的時光實在是一閃及逝，有太多的感受來不及細細體會，唯獨大家的照顧卻點滴在心頭。感謝與我一起苦盡甘來的同窗好友芳雅、宗琦、銘凱。很懷念這兩年你們同我一起修課、做實驗，讓我枯燥的研究生活有了生氣，腦海裡也增添了許多難忘的美好回憶。

感謝實驗室的學長們：孝先、昇璋、博仁、冠緯、益裕、中文，在實驗上的細心教導、無限包容。還要感謝敬原、永隆、育旌三個學弟的幫忙與鼓勵。在你們的支持、協助下，讓我順利完成研究所學歷。希望將來的研究生活你們也一切順遂。另外我的朋友文昭、年益、柏亨、偉賢，由於你們的陪伴與支持，豐富了我實驗室以外的生活。在我這兩年的求學生涯中讓我感到許多的歡笑與溫暖。

最後由衷地感謝一直栽培我的父母親，因為你們長久以來的照顧和關懷讓我能夠安心生活且衣食無缺的度過十多年的求學生涯，以及弟弟、妹妹給予的支持與鼓勵，更是驅使我往前邁進的動力。

僅以此論文獻給我的父母，並願幫助過我的每個人都幸福健康。


含雙吡啶及中心第之五共軛芳香環螢光材料之 研究

學生：林意惠

指導教授：林宏洲 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所 碩士班

摘要



本實驗主要是利用 Heck Coupling Reaction、Wittig-Horner Reaction 合成出一系列以雙鍵連結之五環共軛螢光材料；其核心結構為含兩個具有當質子受體特性的吡啶環。所有化合物經 H^1 -NMR、 C^{13} -NMR 和元素分析加以鑑定其結構與純度，再與不同的質子予體酸製備成氫鍵錯合物。在熱性質方面，以熱重分析儀(TGA)得知熱裂解溫度(T_d)為 $370^{\circ}C \sim 409^{\circ}C$ 。由熱微差掃描分析儀(DSC)與偏光顯微鏡(POM)觀察出合配製成的氫鍵錯合物中，皆顯現了向列型液晶的性質。化合物的螢光性質則由紫外光可見光光譜儀(UV-Vis)和螢光分光光譜儀測得，化合物在極稀(10^{-5} M)的 THF 溶劑中所得到的最大吸收波長範圍為 $405\text{ nm} \sim 430\text{ nm}$ ；最大螢光(PL)放射波長為 455 nm

~480 nm，化合物都為發綠光材料，量子效率為 60%~67%。當配置氫鍵錯合物時所取用的酸 pH 值越強，越容易形成氫鍵錯合物，由於拉電子效應變強，分子 LUMO 變低，Energy Band Gap 就變窄，所以酸度最強的 THDA 配成氫鍵錯合物後，其造成紅位移的現象最為明顯。循環伏安法(CV)測得不可逆氧化電位，得知本系列化合物 HOMO 位於 5.29 eV ~ 5.58 eV。由於還原電位不明顯，經由 $\lambda_{\max \text{ onset}}$ 推算得知 LUMO 位於 2.74 eV ~ 2.95 eV。在液晶性質和發光特性相結合的偏極化實驗中，成功發現共軛螢光分子在液晶相(配位後)中可發出具有方向性的偏極化光，且 Polarization Ratio 為 4.89 倍。



Study of Novel Photoluminescent Materials Containing Five-Conjugated Aromatic Rings with Bis-pyridyl Group and Fluorene central core

Graduate student : Yi-Hui Lin

Advisor : Dr. Hong-Cheu Lin

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

A series of novel photoluminescent materials with five conjugated aromatic segment including end-capping pyridine were synthesized successfully via Heck coupling reaction, Wittig-Horner reaction. Hydrogen bonding complexes were obtained from the mixing of these luminescent compounds with different proton donors containing carboxylic acids groups in THF. The thermal properties of these materials were measured by TGA. The decomposition temperature at 5% weight loss (T_d) of all compounds ranged from $370^{\circ}\text{C} \sim 409^{\circ}\text{C}$. DSC and POM claimed that most of these compounds have mesogenic phase. The optical properties of these materials were measured by UV-Vis and PL (photoluminescence) spectroscopic studies. These compounds exhibited maximum absorption in the range of 405 nm~430 nm in diluted THF. They emitted green fluorescence around 455~480 nm in THF. The quantum efficiency of them were ranged from 60% ~ 67% comparing to Perylene. For a good formation of Hydrogen-bonding complexes, the highly acidic proton

donor should be used . The energy band gap was shortened once the Hydrogen-bonding complexes were formed. According to the PL spectra, all the complexes whose contain THDA showing the most apparent red-shifted emission due to its lowest pK_a value. The CV showed that the HOMO and LUMO of these compounds were located at 5.29 eV ~ 5.58 eV and 2.74 eV ~ 2.95 eV respectively. The polarization measurement showed the existence of the polarized light and the polarization ratio is about 4.89 .



目 錄

誌 謝	I
摘 要	II
目 錄	VI
圖目錄	IX
表目錄	XII
附圖目錄	XIII
第一章 緒論	1
1-1 緒論	2
1-1-1 有機發光二極體概述	2
1-1-2 OLED 發光原理及基本結構	4
1-1-3 能量的消耗與轉移理論	8
1-1-4 PLED 的發光原理與基本架構	10
1-1-5 OLED 的效率提升	11
1-1-6 有機發光二極體的未來研究方向	12
1-2 液晶概述	14
1-2-1 緒論	14
1-2-2 液晶之分類	16
1-2-3 氫鍵型液晶	19

1-2-4 液晶的運用與發展	24
1-3 研究動機	25
第二章 實驗部分	29
2-1 實驗藥品	30
2-2 實驗儀器	31
2-3 合成流程	34
流程一	34
流程二	35
流程三	36
流程四	37
2-4 合成步驟	38
2-5 氫鍵錯合物實驗	54
2-6 目標產物命名	56
第三章 結果與討論	57
3-1 合成與機構之探討	58
3-2 熱性質分析	59
3-2-1 TGA 分析	59
3-2-2 DSC 與 POM 分析	61
3-3 光學性質之探討	72



3-3-1 相對量子產率分析(Quantum Yield).....	72
3-3-2 紫外光-可見光吸收光譜探討	73
3-3-3 螢光光譜分析	74
3-3-4 氫鍵錯合物的螢光性質	76
3-3-5 偏極光實驗	80
3-4 循環伏安法(CV)之量測與探討	81
第四章 結論	85
參考文獻	89
附圖.....	91



圖目錄

圖 1-1 Kodak 公司最基本的二層	3
圖 1-2 OLED 發光示意圖	4
圖 1-3 有機發光二極體中常見的發光層材料	5
圖 1-4 含 ETL 之 OLEDs 元件構造與能帶圖	6
圖 1-5 常見的電子傳輸層材料	7
圖 1-6 常見的電洞傳輸層材料	7
圖 1-7 電子能階躍遷及能量轉換	9
圖 1-8 OLED 基本結構圖	10
圖 1-9 PLED 發光原理	11
圖 1-10 PLED 元件基本結構	11
圖 1-11 常見的液晶結構	15
圖 1-12 向列型液晶相	17
圖 1-13 膽固醇液晶相	17
圖 1-14 氫鍵型液晶之結構圖	20
圖 1-15 氫鍵液晶之分類圖	21
圖 1-16 主鏈型氫鍵液晶高分子之典型結構	23
圖 1-17 側鏈型氫鍵液晶高分子之典型結構	24

圖 3-1 Heck Coupling 的合成路徑	58
圖 3-2 Wittig-Horner Reaction 的合成路徑	59
圖 3-3 PFFFP 的熱裂解圖	60
圖 3-4 各質子受體與質子予體的結構	62
圖 3-5 PFBPOMe 系列相變化之柱狀圖	64
圖 3-6 PFBPMe 系列相變化之柱狀圖	65
圖 3-7 PFBFP 系列相變化之柱狀圖	66
圖 3-8 PFFFP 系列相變化之柱狀圖	67
圖 3-9 實驗室已合成分子結構	69
圖 3-10 中間取代基 8 個碳系列相變化之比較	70
圖 3-11 中間為 Fluorene 系列相變化之比較	70
圖 3-12 紫外光-可見光吸收光譜圖(Solution)	73
圖 3-13 PL-Solution 的光譜	74
圖 3-14 PL-Film 的光譜	75
圖 3-15 PFBPOMe 氫鍵錯合物 PL-Film 圖譜	77
圖 3-16 PFBPMe 氫鍵錯合物 PL-Film 圖譜	78
圖 3-17 PFBFP 氫鍵錯合物 PL-Film 圖譜	78
圖 3-18 PFFFP 氫鍵錯合物 PL-Film 圖譜	79
圖 3-19 螢光體與 <i>P</i> -acid 之氫鍵錯合物 PL-Film 圖譜	79

圖 3-20 PBFBP -OBA 冷卻至 105°C 的偏極光圖	80
圖 3-21 PBFBPOMe 在 CH ₂ Cl ₂ 中之 CV 圖	83
圖 3-22 PBFBPMe 在 CH ₂ Cl ₂ 中之 CV 圖	84
圖 3-23 PBFBP 在 CH ₂ Cl ₂ 中之 CV 圖	84
圖 3-24 PFFFP 在 CH ₂ Cl ₂ 中之 CV 圖	84



表目錄

表 1-1 小分子、高分子 OLED 比較	3
表 2-1 本實驗所用的化學藥品	30
表 2-2 所使用的溶劑種類	31
表 2-3 各目標產物命名代號	56
表 3-1 所合成之氫鍵受體以及個別氫鍵予體的相變化	63
表 3-2 PFBPOMe 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度	64
表 3-3 PFBPMe 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度	65
表 3-4 PFBFP 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度	66
表 3-5 PFFFP 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度	67
表 3-6 具螢光共軛分子之放光波長及其吸收峰和量子產率	72
表 3-7 氫鍵錯合物螢光性質表	76
表 3-8 不同溫度下放射強度、Polarization Ratio 和 λ_{\max} 的數據 ...	81
表 3-9 循環電位法資料表	82

附圖目錄

附圖 1 PFBPOMe 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖.....	92
附圖 2 PFBPOMe 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 圖.....	93
附圖 3 PFBPMe 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖.....	94
附圖 4 PBfBPMe 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 圖	95
附圖 5 PFBFP 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖	96
附圖 6 PFBFP 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 圖.....	97
附圖 7 PFFFP 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖.....	98
附圖 8 PFFFP 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 圖.....	99
附圖 9 PFBPOMe 之 DSC 圖	100
附圖 10 PFBPOMe-OBA 之 DSC 圖.....	100
附圖 11 PFBPOMe-ONA 之 DSC 圖.....	101
附圖 12 PFBPOMe-THA 之 DSC 圖	101
附圖 13 PFBPOMe-THDA 之 DSC 圖.....	102
附圖 14 PFBPMe 之 DSC 圖.....	102
附圖 15 PFBPMe- OBA 之 DSC 圖	103
附圖 16 PFBPMe -ONA 之 DSC 圖	103
附圖 17 PFBPMe -THA 之 DSC 圖	104

附圖 18 PBFBP 之 DSC 圖	104
附圖 19 PBFBP -OBA 之 DSC 圖	105
附圖 20 PBFBP-ONA 之 DSC 圖	105
附圖 21 PBFBP-THA 之 DSC 圖	106
附圖 22 PBFBP-THDA 之 DSC 圖	106
附圖 23 PFFFP 之 DSC 圖	107
附圖 24 PFFFP-OBA 之 DSC 圖	107
附圖 25 PFFFP-ON A 之 DSC 圖	108
附圖 26 PFFFP-THA 之 DSC 圖	108

