



1-1 緒論

1-1-1 有機發光二極體概述

有機電激發光二極體顯示技術是在 1987 年，由美國 Kodak 公司研究團隊成功地發表了以簡易的熱蒸鍍技術，製造雙層式有機薄膜元件結構，經過這十幾年蓬勃發展已被視為下一世代的平面顯示技術。早在 1963 年時，Pope^[1]等人在約 20 mm 厚的 Anthracene 單晶上，視察到電致發光(Electroluminescence)的現象，但由於驅動電壓太高等缺點，而未受重視。至 1987 年，Kodak 實驗室的 Tang 和 Van Slyke^[2]成功的製造出較低驅動電壓之有機發光元件，如圖 1-1，因該元件具有不錯的外部量子效率及亮度表現，並且也有較低的驅動電壓，大大提升了元件發光效率及穩定性。經過一連串新穎及改良式電激發光(EL)材料的發現及許多有機合成化學家們的貢獻與創造，再加上發光元件結構及製程不斷的被提出，此技術的應用便已達實用化階段才導致快速商業化的發展。材料部分又可分為是以染料或顏料為材料之小分子(Molecule-Based Device)系統;另一是以共軛性高分子為材料之高分子(Polymer-Based Device)，小分子系統以美國 Kodak 為首的技術開發^[2]，一般稱小分子系統的材料元件為 OLED(Organic Light Emitting Diode)。而高分子為主的發光二極體，稱為 PLED (Polymer Light Emitting Diode)，此技術以英國 Cambridge Display Technology(CDT)為首^[3]。目前技術發展以及材料表現上，以

OLED 系統表現較佳，雖然 PLED 系統材料性質部分表現優於 OLED 系統(1-1 所列)，但製程與成本更是重要考量參數，需要克服的地方甚多，所以目前尚無商品化產品推出。OLED 顯示技術之所以獲得廣大的青睞，只要是來自於此一平面顯示技術滿足人類對於顯示器嚴苛的要求：輕、薄、廣視角、高對比、低耗電、高應答速度以及全彩化。

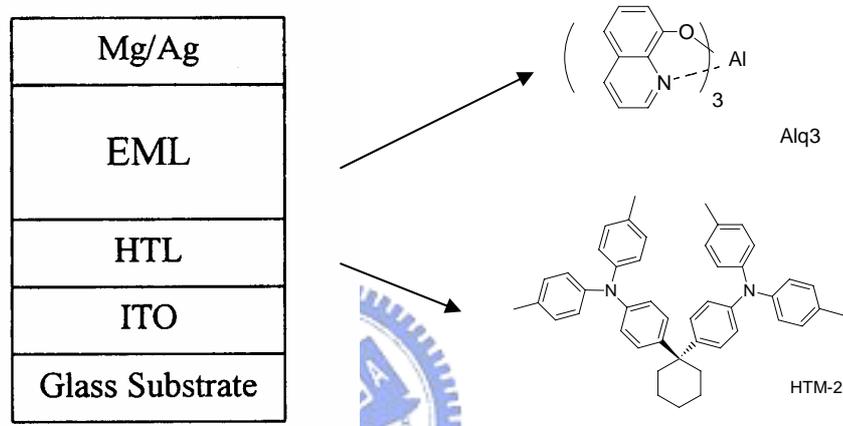


圖 1-1. Kodak 公司最基本的二層組合

表 1-1. 小分子、高分子 OLED 比較

	小分子	高分子
耐熱性	較低	較高
製膜法	真空熱蒸鍍	旋轉塗佈法
純度	較高	較低
最高輝度(cd/m ²)	140,000	70,000
效率(1m/W)	10	7
壽命(小時)	>10,000	<10,000

1-1-2 OLED發光原理及基本結構

有機發光二極體是一種類似三明治般的元件結構，利用兩個電極夾具有發光特性的有機薄膜而成。為使光能發射出來，所以有一端電極採透明設計，大部分都以透明ITO玻璃作為正極。當施以直流電壓時，電洞與電子自正極與負極注入(Injection)，在電場作用下，使得載子在薄膜中相向移動(Mobility)，形成電子-電洞對(Electron-hole Pairs)，最後，電子電洞再結合(Recombination)，發光^[4]，如圖1-2。另外，由於有機材料及低功函數電極對於氧氣及水氣相當敏感；因此，元件於製作完畢後，需經過封裝保護處理。

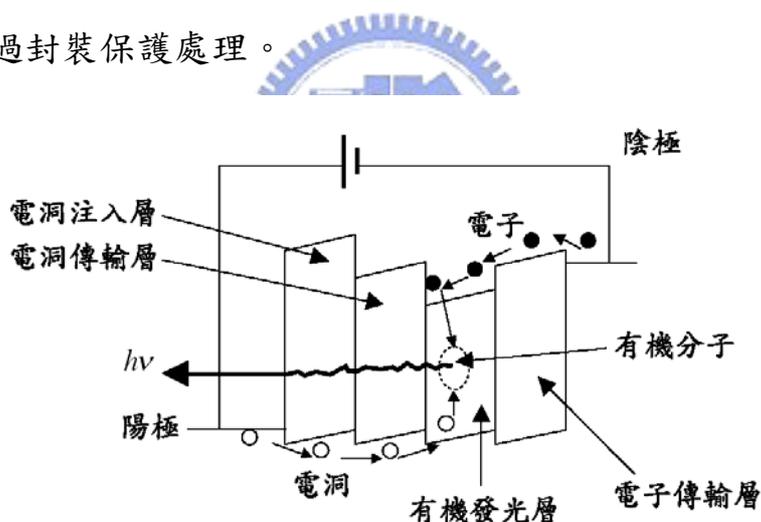


圖 1-2. OLED 發光示意圖

一般而言，有機發光二極體元件包含有以下幾層：

- (1) **陽極(Anode)**：有機 EL 元件中，陽極功用在於將電洞注入有機發光層中。材料通常為氧化銦錫(Indium Tin Oxide, ITO)，因為它具備了穩定、透明及高導電度等特性，而且在一般微影蝕刻製程中即可定義

出發光區的圖案(Pattern)。

(2) **發光層(Emitting Layer, EML)**：有機發光材料應用在此範圍，一般大致上可以分成兩大類：一是以真空蒸鍍而成膜的小分子有機材料，一是以旋轉塗佈的方式而成膜的共軛高分子材料；不論選用的是那一種材料，皆須符合以下兩點要素：(1)必須適合加工製造以及精準的控制其成膜性和厚度(大約範圍在 5-200 nm)。(2)具備相當程度上的穩定性，因為元件在操作下，很容易因為溫度的上升而嚴重影響發光效益。已發表過常用的材料如下圖所示^[5]。

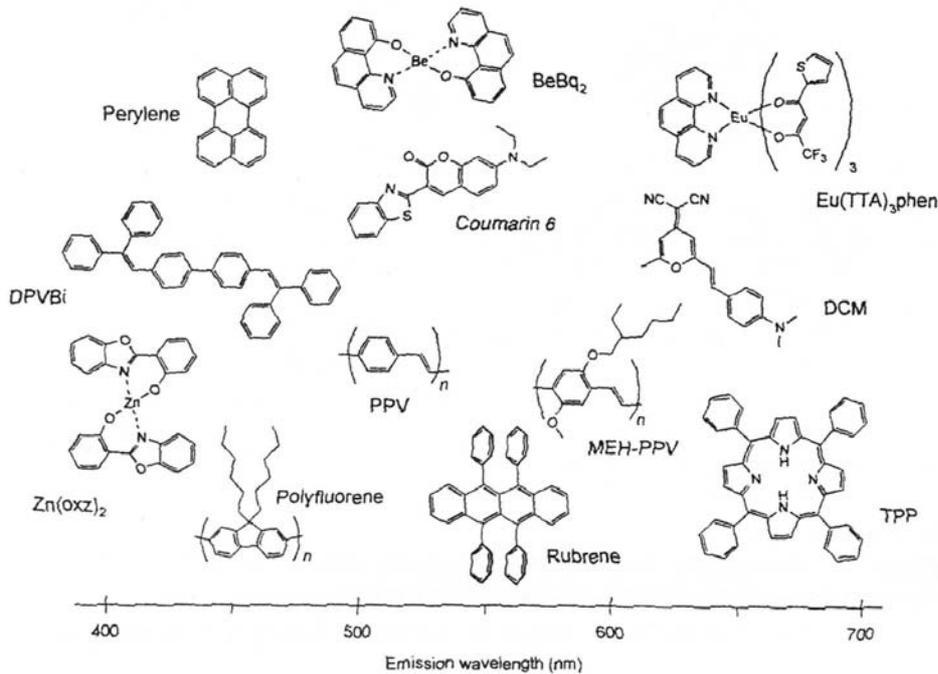


圖 1-3. 有機發光二極體中常見的發光層材料

(3) **陰極(Cathode)**：陰極功用為將電子有效的從陰極端注入有機發光層中。材料的選用通常為低功函數(Work Function)的金屬或合金(一般使

用 Mg : Ag 或是 Mg : Li)，用共蒸鍍方式製成的鎂銀合金。

以上為最基本的有機發光二極體元件。為使得激子(Exciton)的生成效率及電子和電洞能有效的傳遞結合進而鬆弛(Relaxation)放光，於是引入電子傳導層(Electron Transporting Layer, ETL)，(如圖 1-4)^[6]，和電洞傳導層(Hole Transporting Layer, HTL)的多層結構元件，期望能夠提高 Exciton 的生成效率。

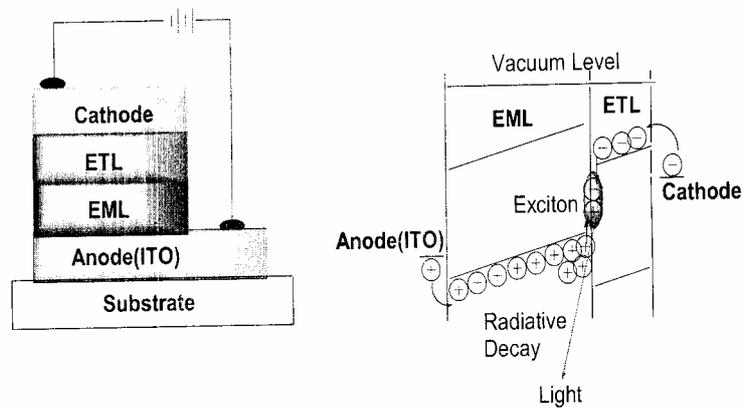
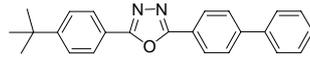
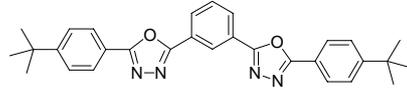


圖 1-4. 含 ETL 之 OLEDs 元件構造與能帶圖

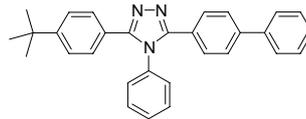
(4) 電子傳導層(Electron Transporting Layer, ETL)：電子傳輸層的引入是為使得電子容易從陰極導入，因為它的電子親和力(Electron Affinity, EA)能階介於發光層與陰極之間，電子在傳輸時不會因能障過大而傳遞不易；除此之外，它還扮演電洞限制層(Hole Blocking Layer)的角色，因為它的游離能(Ionization Potential, IP)亦大於 EML，能有效的將電洞限制在 EML 及 ETL 間，常用的材料有 PBD^[7]、OXD-7^[8]、TAZ 等(圖 1-5)。



PBD



OXD-7



TAZ

圖 1-5. 常見的電子傳輸層材料

(5) 電洞傳輸層(Hole Transporting Layer, HTL)：電洞傳輸材料的特性

為 IP 及 EA 皆小於 EML 層，使得電洞容易注入及將電子限制在 HTL

和 EML 的介面間，目前常見的材料幾乎都是 Tri-arylamine 一類，如

圖 1-6 所示。

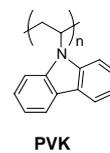
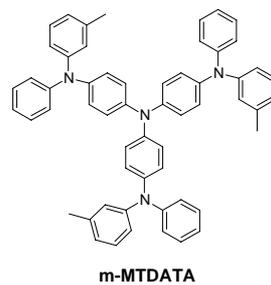
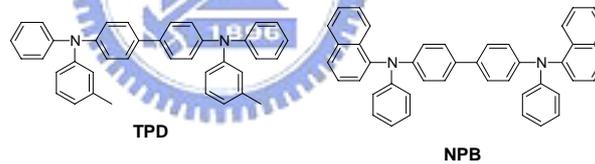


圖 1-6. 常見的電洞傳輸層材料

ETL 及 HTL 的功用主要為兩項(1)有效的降低傳導電子或電洞時所要克服的能障(2)將電子及電洞再結合的區域限制在 EML 層，避免因為其過於靠近兩電極而產生淬息(Quench)的現象，而降低量子產率。

1-1-3 能量的消耗與轉移理論

化學分子在接受光能、電能或化學能等能量後，其電子組態將由基態 (Ground State) 轉變為激發態 (Excited State)，而分子處在此高能量的狀態是不穩定的，必須將能量釋放而回到基態。在能量的釋放過程中，有許多的途徑可以選擇(圖 1-7)如下：

內部轉換(Internal Conversion) : $S_1 \rightarrow S_0$

系統內交錯(Intersystem Crossing) : $S_1 \rightarrow T_1 + h\nu$

螢光(Fluorescence) : $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$

磷光(Phosphorescence) : $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$

系統內衰減(Intersystem Degradation) : $T_1 \rightarrow S_0$

對於高效率的螢光物質(或磷光物質)，會選擇以光的形式來釋放出能量，而相對的就產生較少的焦耳熱。反之，對於非螢光物質而言，則幾乎是將所有的轉變成熱能。所以在製作有機電致發光二極體元件的發光層中，需要將螢光材料再進一步純化，以避免內部含有其他物質，導致元件在操作時電能有機會經由此不純物轉變成熱能，並持續累積而使該處溫度上升，當升高到相當的溫度時，將可能使其周圍的有機螢光材料發生結晶現象，甚至發生熱分解，而影響元件的壽命^[9]。

目前小分子 OLED 材料所使用的大部分所發的光為螢光，也即是由單重態(Singlet)的激發態回到基態所釋放出來的光。根據 Pauli 原理的全

波函數，這種單重態佔所有激發態的比率約 25%，其他 75% 為三重態 (Triplet) 的磷光形式，基於電子躍遷的選擇律，由三重態回到基態之躍遷是屬於近制的狀態，所以這種磷光的激發態具有較長的壽命。

就電致發光的發光過程而言，假設

χ ：形成單重項激子(Sinlet Exciton)的分率

Φ_F ：單重項激子的放射分率

η_r ：電子、電洞在放射層的結合分率

η_e ：從元件光子放射的分率

n ：材料的折射率

則電致發光的外部量子效率(External Quantum Efficiency)為^[10]

$$\Phi_{EL} = \chi \Phi_F \eta_r \eta_e \leq (0.25) \times 1 \times 1 \times (1/2n^2) = 5.5\%$$

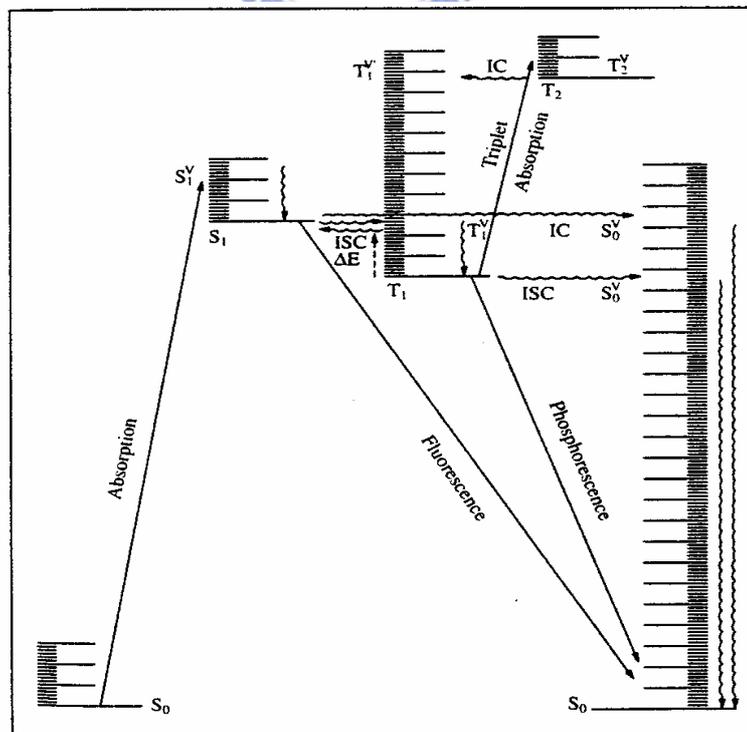


圖 1-7. 電子激發態之能量釋放

在單重項激子的放射分率 χ 為0.25，因此，縱使整個發光過程各種效率皆為100%，而實際所能得到的外部量子也僅有25%。以OLED為例，目前多層式元件設計(如圖1-8)，雖已可將各種效率儘可能的提升到最高，如能再利用到另外75%的放射分率，將更能大幅提高其發光效率，而這也使得磷光材料成為一個熱門的研究主題。

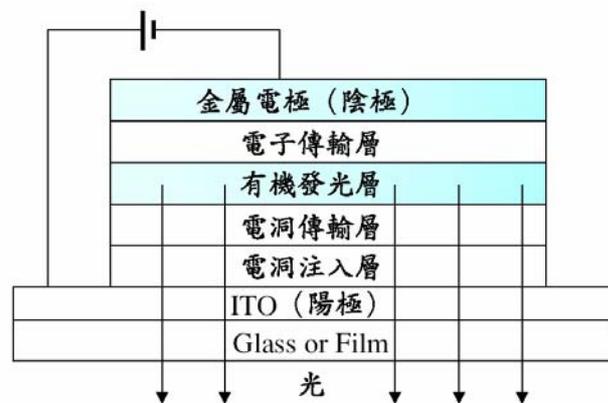


圖 1-8.OLED 基本結構圖

1-1-4 PLED的發光原理與基本架構

PLED的發光原理與OLED是一樣的，只不過電子、電洞的傳遞是藉由共軛或非共軛高分子的長鏈來達成(如圖1-9)；而發光元件之結構較OLED為簡單，以CDT發表的主動式驅動(Active Matrix Drive)元件結構為例(如圖1-10)^[11]，高分子薄膜的製作只需利用旋轉塗佈(Spin Coating)方式，塗上活性高分子材料即是，雖說有製程較簡便的優勢，但共軛高分子系統的材料其Tg點較低，因此高溫下的安定性較差。目前Seiko-Epson已發展

出結合噴墨技術的Inkjet Printing作為其全彩化應用的製程方法，將確認

高分子型顯示器具大面積、全彩與低成本的優勢。

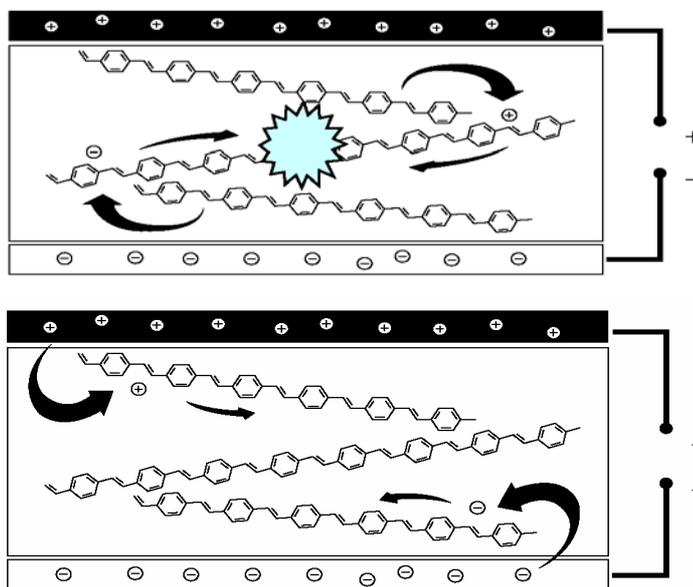


圖 1-9. PLED 發光原理

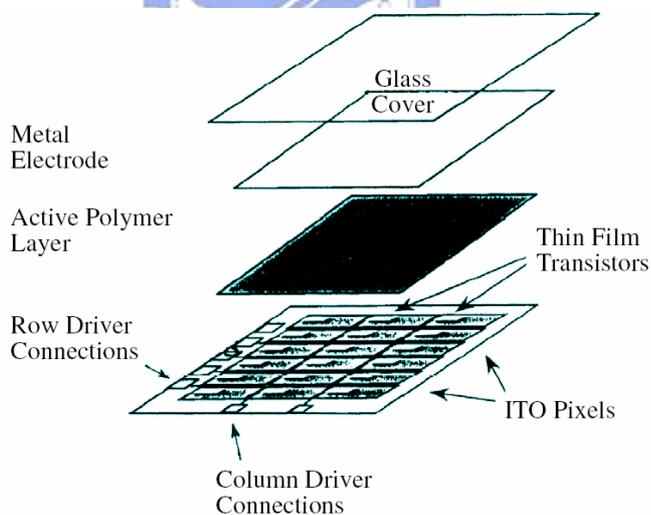


圖 1-10. PLED 元件基本結構

1-1-5 OLED 的效率提升

目前 OLED 以小分子與高分子兩大材料體系為主。但就整體而言，

OLED 所發出的光色仍然涵蓋寬廣的頻譜，因此色彩表現較為模糊。追根究底來看，造成 OLED 發光元件光譜寬廣的原因，主要仍來自發光材料特性，因此，如何提升 OLED 元件的發光效率並達到省電的效果是各個投入 OLED 量產廠商致力研究的目標。而現行提升 OLED 材料發光效率，主要由以下二種方式進行^[12]。

(1)小、高分子OLED摻合摻雜系統

主要藉由摻合數種與少量的發光摻雜體(Emissive Dopant)至主發光體，藉由不同摻合比例與電壓控制，可做到色彩的整合並增加發光效率。因此，廠商之材料發展經驗與摻合比例，便成為其主要競爭能力。

(2)改變OLED結構

將單純小分子OLED結構改變，增加電洞或電子等傳輸層(如圖1-8)透過不同有機材料給予不同之任務擔負，一方面可增加有機材料的發光效率，同時並可獲得降低驅動電壓等優點。但在高分子PLED部分，仿似單層結構居多，在改良發光效率部分，目前以改變Polymer化學成分與元件結構等方法為主。

1-1-6 有機發光二極體的未來研究方向

有鑒於元件性能的躍進，這幾年來全彩 OLED 顯示器邁向商品化，且已經開始應用在小尺寸、低資訊量的全彩顯示器上。雖然利用小分子有機發光材料製成的元件已經商品化，這是因為 OLED 利用真空長晶技

術，薄膜中分子排列較規則且極少缺陷存在，因此有較佳的發光效率。而高分子薄膜中有機分子排列不規則，缺陷多且純化不易，因此電子、電洞易被陷阱(Traps)困住而失去能量^[13]，所以發光效率較小分子系統差。不過高分子材料比小分子系統具有良好安定性、機械性質佳、加工容易，且可製成曲撓性之薄膜等優勢，在材料應用方面較小分子來的廣泛。

未來有機發光二極體將朝著：

(1)加強材料化學等相關領域研發，期待發展出新的有機發光材料。

(2)化學純度(尤其是高分子材料)的控制。

(3)工作電極及材料的改善。

(4)提高界面間的接合效率。

(5)激發複合體(Exciplex)的生成及能量轉移機構的研究。

(6)磷光材料的開發。

上述方向都是值得去深入探討與研究。當然，對於一個新興的顯示器而言：市場的成功，除需具備優越的性能特色外，更必須開發新的應用機會與壓倒性成本優勢。對一個未來屬於數位影像傳輸的世界來說，其需要一個高畫素密度光學設計簡單、輕、亮、省電以及 Video Switching Rate 快的顯示器。因此，全彩化與大面積化的 OLED 顯示器將成為趨勢。



1-2 液晶概述

1-2-1 序論

液晶的原文為 Liquid Crystal，表示結晶性液體，其溶液或熔融液狀態是介於固態晶體與等方性液體間，此種分子狀態被稱為「中間相」結構(mesomorphic structure 或 mesophase)。液體與晶體最大不同點在於質點之排列方式不同，晶體中，質點具有三度之規則排列，且固定於晶格中；液體則為均方性(isotropic)，質點並非規則排列。不過，在細長形分子構成的液體中，有的方位配列在數 μ 以上的範圍成方向一致的狀態，此即液晶。液晶的發現可回溯到 1888 年，當時奧地利植物學者 Reinitzer 在加熱安息香酸膽石醇(Cholesteryl Benzoate)時，意外發現異常的融解現象。因為此物質雖在 145°C 融解，卻呈現混濁的糊狀，達 179°C 時突然成為透明的潺潺液體；若從高溫往下降溫的過程觀察，在 179°C 突然成為糊狀液體，超過 145°C 時成為固體的結晶。其後由德國物理學者 Lehmann 利用偏光顯微鏡觀察此安息香酸膽石醇的混濁狀態，證實是一種「具有組織方位性的液體」(crystalline liquid)，至此才正式確認液晶的存在，並開始了液晶的研究。液晶分子依其形成液晶態方式之不同而分為兩種，因溫度之改變而形成液晶態者，稱之為熱向性(Thermotropic)液晶；因溶於溶劑之濃度改變而形成液晶態者，稱之為液向性(Lyotropic)液晶。當分子為高度地幾何非等方向性排列

時(High Geometrically Anisotropic Array)，即產生液晶相；液晶相是藉著液晶基(Mesogenic Group)間的相互作用而產生。因此液晶基彼此相互作用結果，不僅影響結晶相之長範圍(Long Range)方向的規則性，同時也對短範圍(Short Range)內方向規則性，有某些程度影響。液晶分子所具有的方向規律性，即 Degree of Order，可以用 Order Parameter S 值來表示： $S = \text{Average of } (3\cos^2\theta - 1)/2$ ；此處的 θ 值為液晶分子的主軸方向(Director)與各個液晶分子之夾角，而主軸方向為所有液晶分子向量之平均方向。S 值越趨近於 1，表示其排列越趨向規則(Perfectly Orderd)，S 值越趨近於 0，表示其排列越趨向亂排(Random)，依熱力學原理，溫度越高則 S 值越趨近於 0，故 Isotropic Liquid 時 $S = 0$ 。故就整體而言，液晶的規律性通常以 S 值來表示。

一般的液晶結構如下所示：

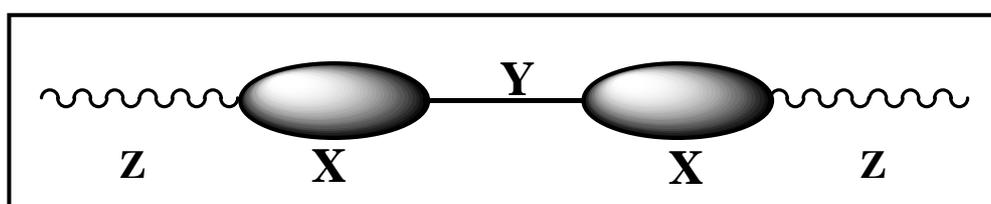


圖 1-11. 常見的液晶結構

大部分的液晶分子是由圖 1-11 所示之 X、Y、Z 三個部分組合而成，X 部分是屬於硬段部分 (rigid core)，通常是一些芳香族的環狀結構，例如苯環 (benzene)、萘環 (naphthalene) 等具較剛硬的結構；Y 部分是串連 X 部分的連結基 (linking group)，例如偶氮基 (azo group)、酯基 (ester

group)、碳碳雙鍵 (C=C)等; Z 部分是屬於軟段部分 (spacer)，通常是長碳鏈 (alkyl chain)或是一些強拉電子基 (CN)、鹵素等取代基。分子構型除包含 rigid core 與 flexible side chains 外，且須具備適當的比例。若是 rigid core 比例太大，會形成吸引力太強，或是 flexible side chain 比例太大，則會造成吸引力太弱，都會使分子的特性趨向固態或是液態而失去中間態液晶相之性質。

1-2-2 液晶以凝集構造的不同分類

1922 年由 G. Friedel 利用偏光顯微鏡所觀察到的結果將液晶大致分為三類—Nematic、Smectic 及 Cholesteric。以下就其結構、光學特性等作一分類極說明：



(一)結構:

向列型液晶(Nematic Phase)

液晶分子大致以長軸方向平行配到且具有沿著主軸移動及轉動的自由度，因此具有一度空間的規則性排列，是最接近澄清相(Isotropic Phase)，亦即秩序度最小的向列型液晶。此類型液晶的黏度小，應答速度快，是最早被應用的液晶，普遍的使用於液晶電視、膝上型電腦以及各類型顯示元件上。如圖 1-12 所示。

層列型液晶(Smectic Phase)

具有二度空間的層狀規則性排列，各層間則有一度的順向排列，為所有

液晶相中最似固體者。一般而言，此類分子的黏度大，印加電場的應答速度慢，比較少應用於顯示器上，多用於光記憶材料的發展上。

膽固醇型液晶(Cholesteric Phase)

此類型液晶是由多層向列型液晶堆積所形成，為 nematic 液晶的一種，也可以稱為旋光性的 nematic 液晶(chiral nematic; n^*)，因分子具有非對稱碳中心，所以分子的排列呈螺旋平面狀的排列，面與面之間為互相平行，而分子在各個平面上為 nematic。液晶的排列方式，但是各個面上的分子長軸方向不同，即兩個平面上的分子長軸方向夾著一個角度；當兩個平面上的分子長軸方向相同時，這兩平面之間的距離稱為一個 pitch，如圖 1-13 所示。

cholesteric 液晶 pitch 的長度會隨著溫度的不同而改變，因此會產生不同波長的選擇性反射，產生不同的顏色變化，故常應用於溫度感測器。

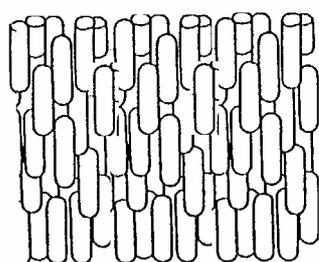


圖 1-12. 向列型液晶相

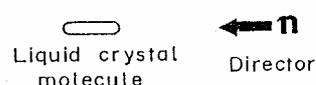
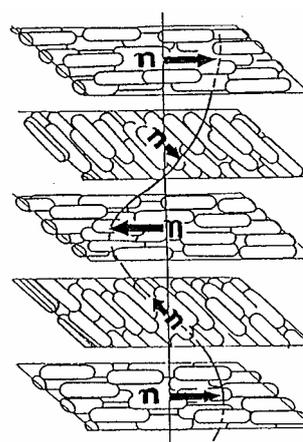


圖 1-13. 膽固醇液晶相

(二)介電性與光學特性:

由於液晶分子的結構為各向異方性 (Anisotropic)，所以所引起的電磁場效應也會是各向異方性，簡單的說也就是液晶分子具有介電異方性及折射率異方性的特質，因而可以利用這些性質來改變入射光的強度進一步應用於顯示器元件上。

1.光學特性

由於液晶分子皆由板狀或是棒狀分子所形成，因此在分子長軸的平行或垂直方向上的物理特性有一些的差異，所以也將液晶分子稱做是異方性晶體。對向列型、層列型及膽固醇型液晶而言，有兩個折射率，分別為垂直液晶長軸方向(n_o)及平行液晶長軸方向(n_e)兩種(見下圖)，所以當光入射液晶樣品時，便會受到兩個折射率的影響，造成在垂直液晶與平行液晶方向上光速會有所不同。

(1) 光學正性：若光行進方向與分子長軸平行時的速度小於垂直分子長軸方向的速度時，代表平行分子長軸方向的折射率大於垂直方向的折射率(因為折射率與光速成反比)，也就是

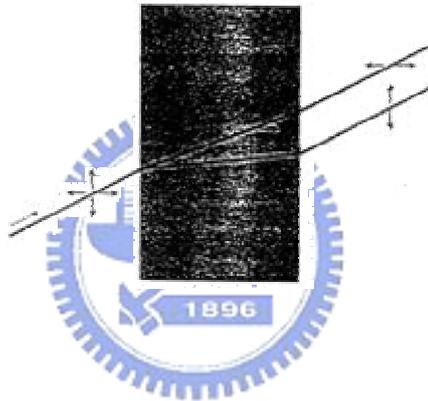
$$\Delta n = n_e - n_o > 0。$$

(2) 光學負性：與上面情形相反，光行進方向平行於長軸時光速較快，代表平行長軸方向的折射率小於垂直方向的折射率，

$$\Delta n = n_e - n_o < 0。$$



具有兩各不同折射率的單光軸晶體也就是複折射晶體(birefringence)：
當一道非偏極光入射液晶樣品中，此光將會分成兩個相互正交的偏極
光，兩偏及光的速度不同，其折射的角度也不同(見下圖)。



2. 介電異方性：

當外加一電場時，液晶分子會因介電係數差大於或小於0，決定液
晶分子的轉向，是平行或垂直於電場。

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$$

1-2-3 氫鍵型液晶

近年來使氫鍵以產生新穎的液晶材料，即超級複合分子液晶，已快
速發展。最早被發現具有分子間氫鍵的液晶分子結構為含酸(Carboxylic
Acid)之苯甲酸(Benzoic Acid)結構，如圖 1-14 所示。這類型酸分子本身
經由氫鍵配對而形成雙分子(Dimer)，雙分子經氫鍵連接而形成足夠長度

的之液晶硬段，因分子間氫鍵作用力促進了酸分子之液晶性質，但此類為經由氫鍵配對而非分子辨識。最早經由不同分子間的非共價鏈結產生分子辨識所形成氫鍵型液晶是在 1989 年由 Kato、Ferchet、及 Lehn 等人所發現的。超級複合分子液晶乃經由不同分子間產生非共價鍵，例如氫鍵，所形成的分子錯合物。其液晶性質可輕易地經由混合不同的質子予體及質子受體來調整，且新的液晶性質(異於原來個別的液晶性質)可經由超級複合分子獲得。許多不同氫鍵及不同組成成份的氫鍵結構被開發來穩定液晶相。由於超級複合分子結構的調整及修飾極為簡易，氫鍵液晶材料具有應用在未來的顯示器及光電材料上之潛力。

氫鍵液晶分子依其分子量大小亦可區分為小分子液晶及高分子液晶。以下就個別針對氫鍵型液晶簡單的敘述，以便對氫鍵液晶分子有更多的了解。氫鍵型液晶可分為 1. 氫鍵液晶小分子；2. 氫鍵液晶高分子[含主鏈型(main-chain)^[14]及側鏈型結構(side-chain)^[15]、combined^[16]及 network^[17]四種]，其分類如圖 1-15 所示。

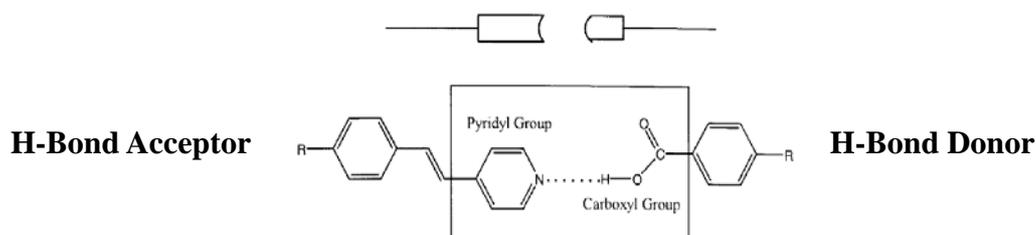


圖 1-14. 氫鍵型液晶之結構圖

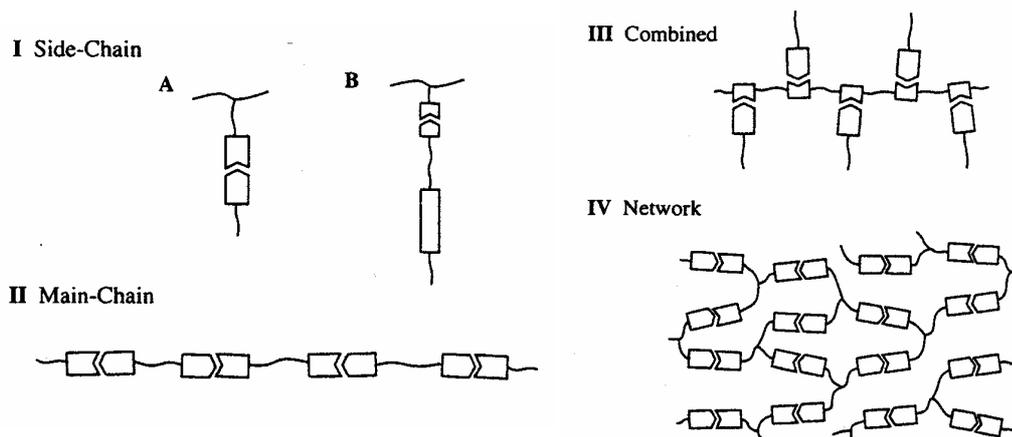


圖 1-15. 氫鍵液晶之分類圖

(1) 氫鍵液晶小分子

氫鍵液晶小分子依其組成形態及成份等分類為以下幾種：單氫鍵液晶、雙單環單氫鍵組合液晶、含 Chiral Center 之氫鍵液晶、具彎曲結構之氫鍵液晶、異位雙氫鍵液晶、同位雙氫鍵液晶。以下僅對單氫鍵液晶做介紹。

單氫鍵液晶

最早期發現的氫鍵液晶之一(Complex I) 即屬單氫鍵液晶^[18]。

Complex I 由 4-Butoxybenzoic acid (Nematic 相範圍 147-160°C) 與 *trans*

-4- [(4- Ethoxy- benzoyl)oxy]-4-stilbazole (Nematic 相範圍 165- 213 °C)

以 1:1 當量混合溶解在 Pyridine 溶劑中形成均勻溶液，再讓溶劑慢慢揮

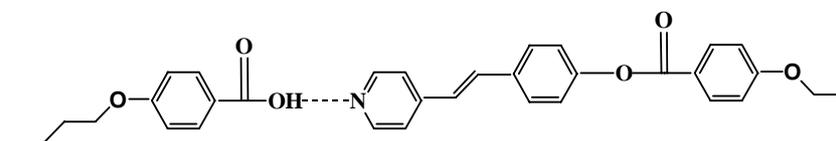
發後產生超級複合分子液晶。Stilbazoles^{[19]-[24]}被廣泛地使用為氫鍵之

Proton Acceptors，主要是因為其 Pyridyl Groups 與 Carboxyl Groups 在

混合產生 Complex 的過程中具高的熱焓值(High enthalpy)所致。當此氫

鍵複合分子液晶形成後，其液晶性質增加了一個新的 Smectic 相(136

-160°C)，因此證明 Complex 1 為一新的氫鍵複合分子結構,從此便開始了一連串氫鍵液晶材料之研究，也開啟了超級複合分子化學在液晶材料中扮演一個極重要角色的開端。



Complex 1

(2) 氫鍵液晶高分子

一般液晶高分子依其液晶基所在之位置可分為主鏈型液晶高分子及側鏈型液晶高分子，而非共價鍵結之氫鍵液晶高分子亦可依相似概念區分為主鏈型及側鏈型氫鍵液晶高分子。茲將對氫鍵液晶高分子做以下介紹:

主鏈型氫鍵液晶高分子

主鏈型液晶高分子^[25]乃可由其價鍵將液晶硬段頭尾連結在分子之主鏈上，然而主鏈型氫鍵液晶高分子則採用非共價鍵結方式將液晶基頭尾連結形成，例如使用含有兩個(或兩個以上)氫鍵 Proton Donors and Acceptors 之單體頭尾相連，使成自我規則排列。典型例子如圖 1-16 之結構。這些主鏈型複合高分子具有 Enantiotropic Nematic 相，然而其組成成份均不具液晶性質,這些複合液晶基被定義為"Living Systems"。因其鍵結為較共價鍵弱的氫鍵所構成，因此液晶複合分子在熔融溫度時，氫鍵不斷的產生結合、分開、及再組合，Nematic 相的效應促使氫鍵的再產生，因此在 Nematic 與 Isotropic 的相轉移溫度時，有濃度不連續的

現象發生，其理論模型解釋為：因 Living 的 Nematic 小分子與 Living 的液晶高分子同時共存，所以才有此不連續的現象發生。

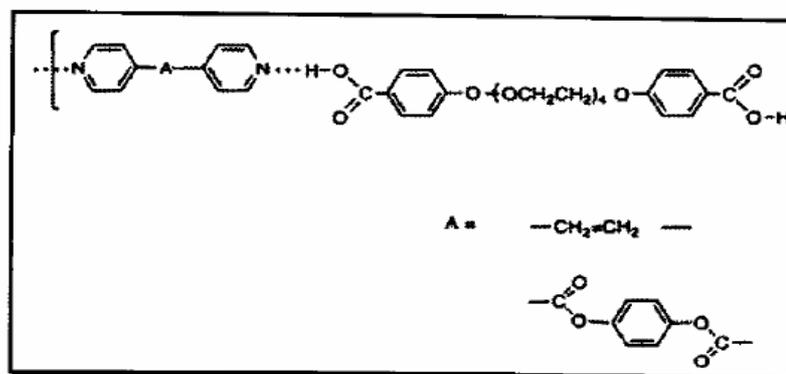
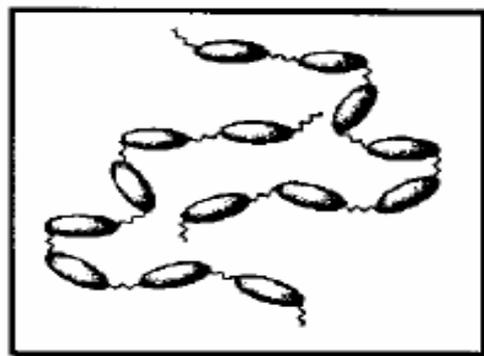


圖 1-16 主鏈型氫鍵液晶高分子之典型結構

側鏈型氫鍵液晶高分子

側鏈型之液晶基則於聚合物之側鏈上，通常由液晶單體進行頭對頭聚合反應所形成，或是把液晶單體接枝到高分子主幹上，將懸掛在分子側鏈上之氫鍵結合基 (proton donor 或 acceptor) 與另一小分子具有一互補之氫鍵結合基混合，在混合後經由分子辨識的過程中，產生氫鍵之結合而導致新液晶基的產生。此類液晶因可結合原小分子液晶及高分子之雙重特性，有了許多特殊之用途，因此深受矚目。如圖 1-17。

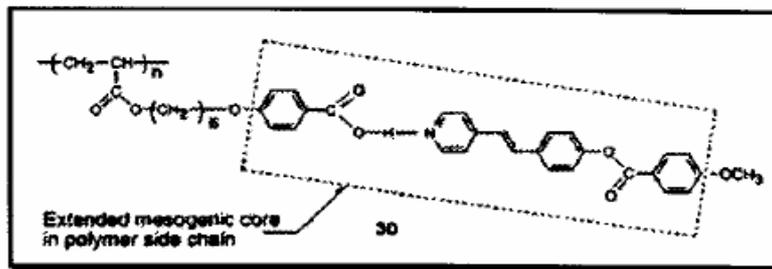
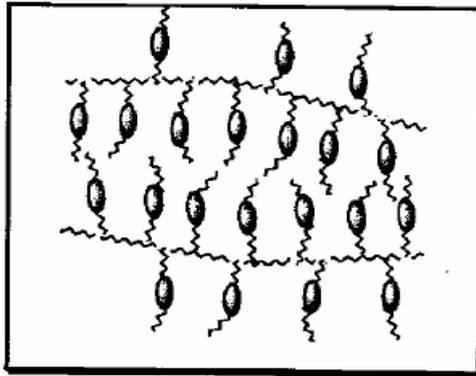


圖 1-17 側鏈型氫鍵液晶高分子之典型結構

1-2-4 液晶的運用與發展

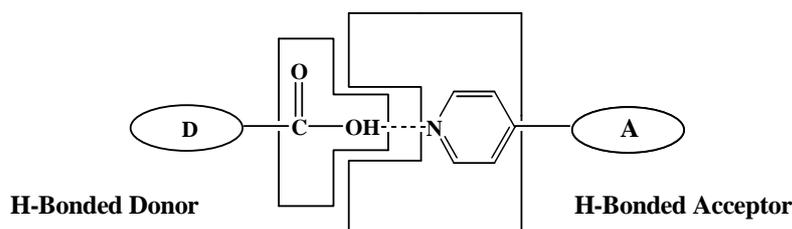
美國 R.C.A 於 1968 年 5 月 28 日發表以液晶為材料的新型錶裝置，不僅開啟液晶在商業實用上的先例，當時其發表聲明更震驚社會；「這完全是革命性的產物，固然可用作電子錶、汽車儀表板顯示幕，不久也可製造袖珍型電視機，將使電子產業變成全新的型態。」事實上，由於液晶具有誘電與光學的異方性，同時具備良好的分子配向與流動特性，當受到光、熱、電場、磁場等外界刺激時，分子的配列容易發生變化，造成液晶材料明暗對比的改變或顯現出其它特殊的光電效果，若作成顯示器，將擁有質量輕容易攜帶、體積小不佔空間等優勢，而且消耗的能量也比較低。因此，近幾年來液晶材料儼然成為各種攜帶型電子及資訊

產品中不可或缺的顯示媒體，不只廣泛應用於電子錶、計算機及汽車儀表板的顯示器上，更被使用於超薄型電視機的顯示材料，如 TN(twisted nematic)及 STN(super twisted nematic)型液晶顯示器。其它如攜帶型個人電腦、投影機的光閘元件、影印機的記憶元件，甚或用作纖維補強材料作成工程塑膠……等等，在在顯示了液晶材料應用上的普遍與重要性。

1-3 研究動機

自然界因不同分子間彼此的選擇性作用力而產生的分子自我辨識已廣泛地被使用在不同的科學領域中^{[26]-[29]}。在化學及生物科學界所接觸到的非共價鍵結中又以氫鍵最為重要，因氫鍵可導致分子間的聚集及超級複合分子(supramolecule)的形成。不同種類的超級複合分子系統中可包含數種不同分子間產生的分子辨識，此超級複合分子的形成可應用在結晶態^[30]及溶液狀態^[31]中。使用氫鍵以產生超級複合分子的材料，利用混合不同的質子予體與質子受體間產生非共價鍵形成分子錯合物^[19] (complex)，可更進一步調整錯合物的譜帶間隙(energy gap)^[32]。

欲形成氫鍵錯合物^{[19][33]-[34]}，其質子受體必須為含有 proton acceptor，例如 pyridine 環的分子結構以及質子予體含有 proton donor，例如 carboxylic acid 之官能基，兩者才能形成氫鍵鍵結。

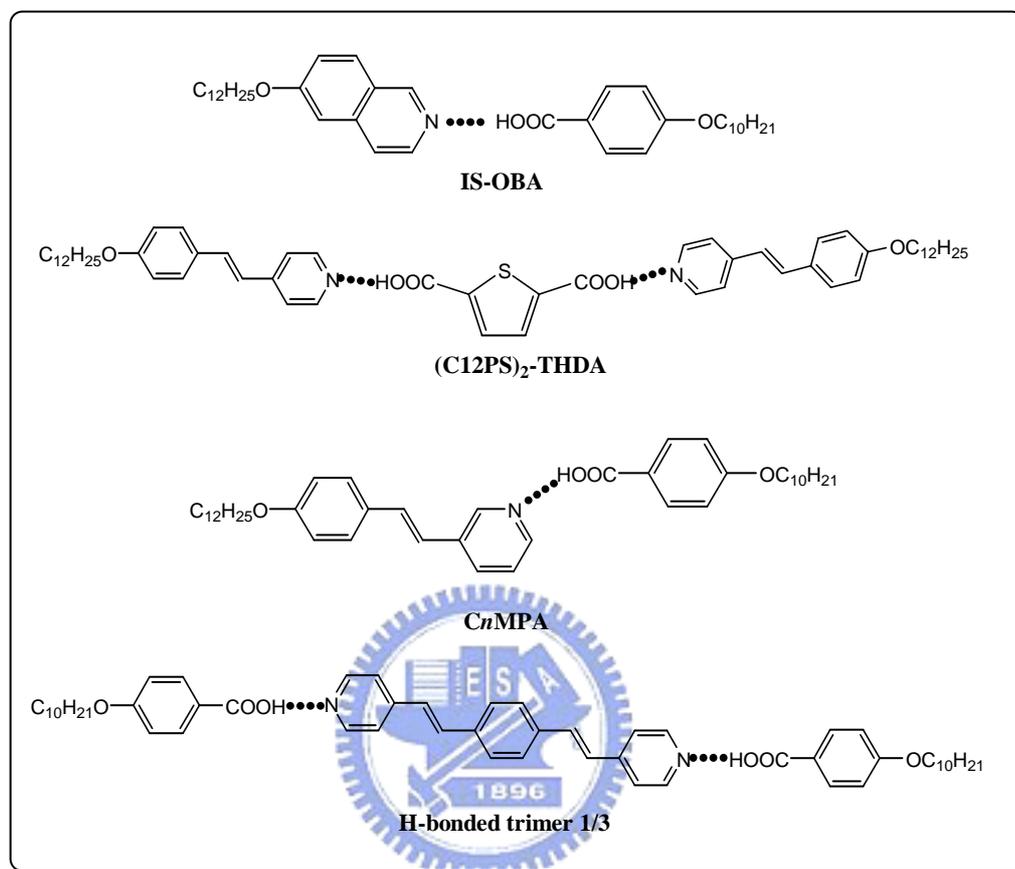


氫鍵錯合物示意圖

由文獻得知，具有側鏈之五環共軛分子^{[35][36]}除了具有不錯的螢光性質^{[37]-[40]}也因其共軛硬段的拉長，使分子有液晶性質的產生。且由實驗室之前所累積下來的經驗，知道在分子末端基為吡啶雜環時，可藉由和酸形成氫鍵錯合物^{[41][42]}，可因此調整分子液晶性範圍^{[19][33][43]}，更可藉此調節其螢光光色。本篇研究係承襲本實驗室所發展的系統，以及改善分子本身不甚理想的溶解度。所以希望結合這兩個因素。

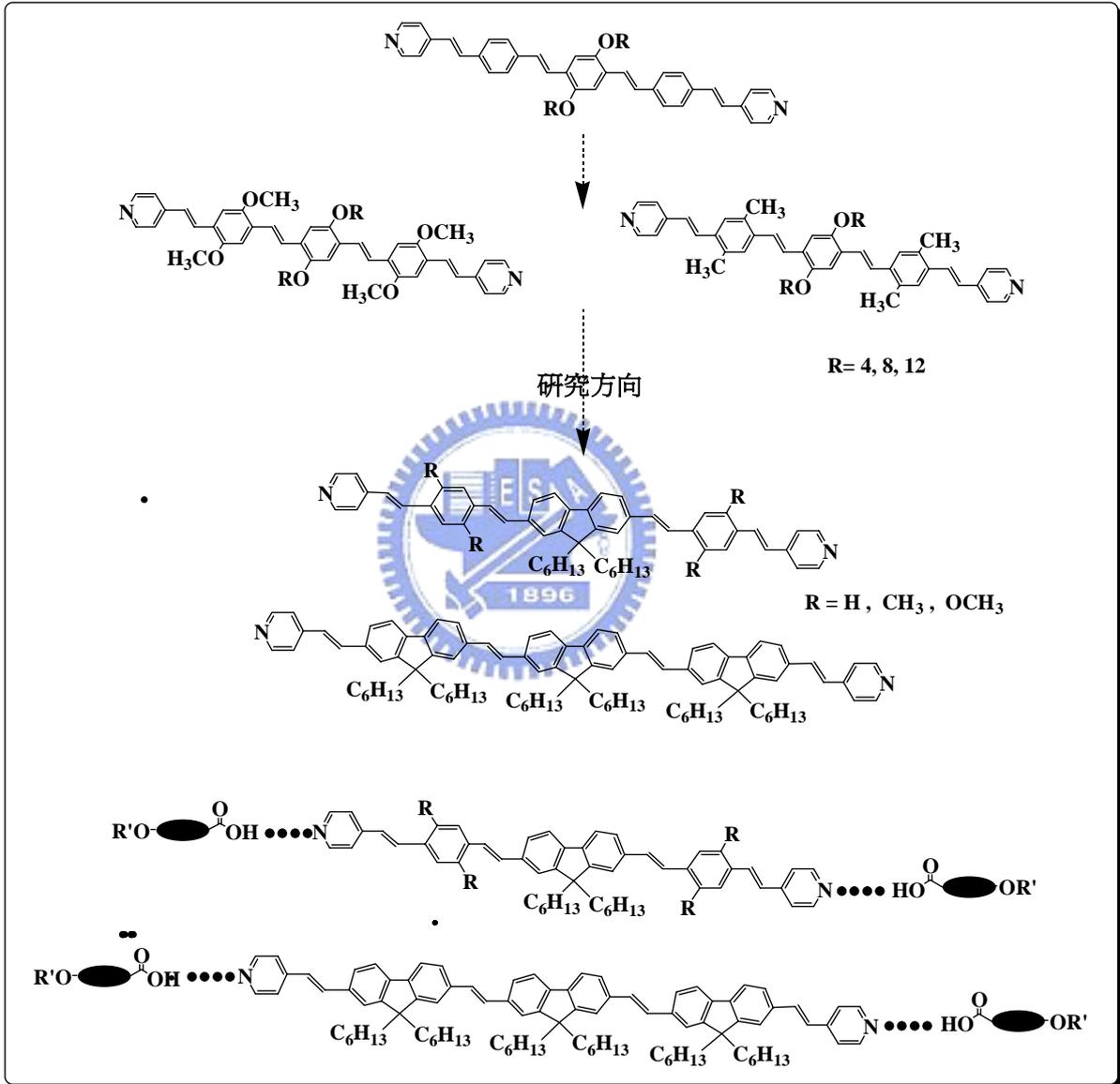
其主要的目標在於設計一系列五環共軛螢光分子，並且就其材料本身的特性加以比較與探討，同時欲在中間的共軛結構上作改變，將以 fluorene 取代苯環的結構，並且考慮溶解度的問題適度增加側邊鏈長，預期可能會影響分子間的排列，而形成不同的液晶性質。此外，我們還在側鏈取代基上加入一對推電子基，即是於含吡啶五環共軛結構之 2 跟 4 環位置中，引入 Methoxy Group 以及 Methyl Group 兩種不同推電子基團，期許可有效增加螢光分子的發光效率^{[44]-[46]}，溶解度的增加，也使得後續加工更為容易。

林宏洲老師實驗室在之前發表過一系列具有液晶性質之氫鍵錯合物^{[42][43][47]}，氫鍵性質更有助於液晶相之穩定。



一系列氫鍵化合物

由這些想法，我們完成了一系列五環共軛分子。然而，為了更準確比較這一系列材料的差異性，所以在分子設計上必須盡量的單純與一致。所要搭配的質子予體方面，分別為單酸：4-decyloxy-benzoic acid (OBA)、6-decyloxy-naphthalene-2-carboxylic acid (ONA)、2,5-T hiophenedicarboxylic acid monodecyl ester (THA)，雙酸為 thiophene-2,5-dicarboxylic acid (THDA) (Aldrich 購得)。藉由發光體搭配不同的酸以形成氫鍵錯合物，來探討其液晶性質和螢光性質等變化。





第二章 實驗部分

2-1 實驗藥品

表 2-1. 本實驗所用的化學藥品

藥品名稱	廠商
Bromin	ACROS
Methyltriphenylphosphonium Bromide	TCI
1-Bromohexane	ACROS
4-Pyridinecarboxaldehyde	Aldrich
Lithium diisopropylamide	ACROS
Sodium borohydride	Lancaster
2,5-Dibromo- <i>p</i> -xylene	ACROS
1,4-DimethoxyBenzaldehyde	ACROS
Fluorene	ACROS
Iodine	ACROS
Magnesium sulfate, anhydrous	SHOWA
Palladium(II) acetate	ACROS
Paraformaldehyde	Lancaster
Potassium <i>tert</i> -butoxide	ACROS
N-Bromosuccinimide	ACROS
Magnesium	Lancaster
Tri- <i>o</i> -tolylphosphine	TCI
4-formylmorpholine	Lancaster
Triethyl phosphite	Strem
4-Vinylpyridine	ACROS
4-Bromobenzyl bromide	Lancaster

表 2-2. 所使用的溶劑種類

溶劑	廠商
Acetone	ACROS
Chloroform	TEDIA
Dichloromethane	PHARMCO
Ethyl Acetate	GRAND
Ethyl Ether	TEDIA
Methyl Alcohol	TEDIA
<i>n</i> -Hexane	GRAND
Tetrahydrofuran (THF)	PHARMCO
Toluene	TEDIA
Triethylamine	ACROS

2-2 實驗儀器

1. 真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)

2. 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer)

型號：Varian 300 型

檢驗方法：將 Sample 溶於 *d*-chloroform 中，利用所測得之 ^1H 與 ^{13}C 光譜判斷化合物之結構與純度。化學位移單位為 ppm，偶合常數單位為 Hz，並以 CDCl_3 為內標 ($^1\text{H} \delta = 7.24 \text{ ppm}$ ， $^{13}\text{C} \delta = 77 \text{ ppm}$)。圖譜標示以 s 代表 singlet，d 代表 doublet，t 代表 triplet 和 m 代表 multiplet。

3.元素分析儀 (Elemental Analyzer)：Perkin-Elmer 240C 型

4.循環伏安電化學儀 (Cyclic Voltammeter，CV)

5.紫外光-可見光光譜儀 (Ultraviolet-Visible Spectrophotometer)

型號：Perkin-Elmer Lambda 9 型

6.螢光儀 (Fluorescence Spectrometer)

型號：Hitachi F-4500

7.熱重量分析儀 (Thermogravimetric Analyzer，TGA)

型號：Du Pont TGA 2950 型

8.示差掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimeter，DSC)

型號：Perkin Elmer Pyris 7 型



DSC 是分析熱向性液晶之熱力學性質之有效利器。使用儀器前先作儀器校正，接著將待測之樣品稱重在 1.5~5.0mg 之間，將其裝在金屬鋁盤中加蓋密閉後便可進行量測，並從吸熱或放熱的熱分析圖形，得之其熱焓值之大小，及相轉變時的溫度。DSC 分析只可觀察相變化之存在，並無法鑑定出液晶相之轉移 (可能有結晶相-結晶相轉換)，因此液晶相之確定須輔以其他儀器如偏光顯微鏡，X-射線繞射等。

9.偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope)

型號：LEICA DMLP

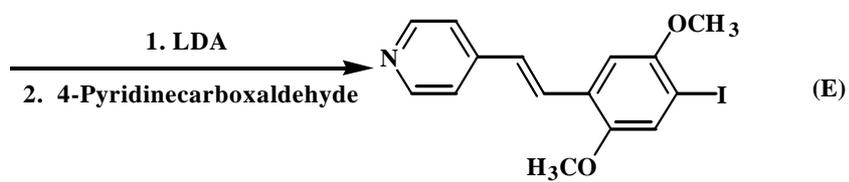
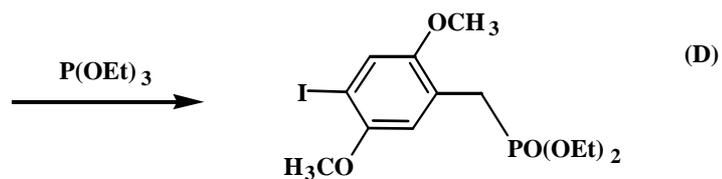
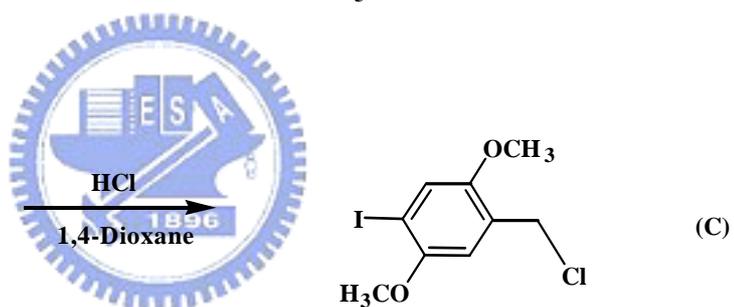
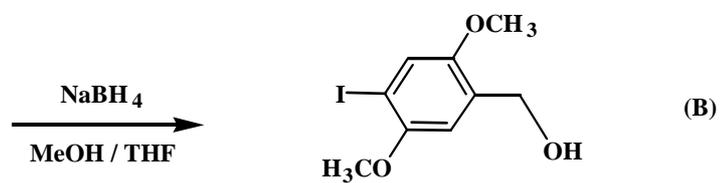
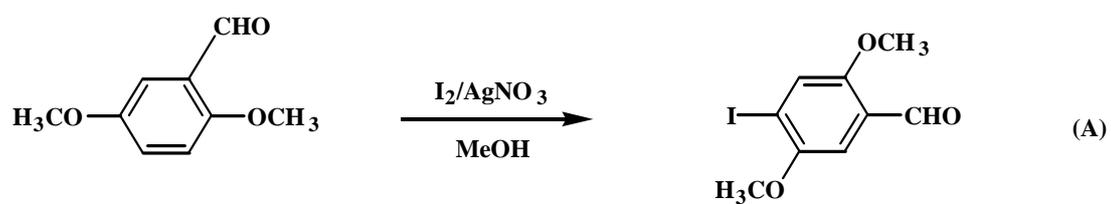
偏光顯微鏡以兩片偏光片配合 Mettler FP900 與 FP82HT 組合之加熱

裝置，觀察樣品在加熱或冷卻過程中光學條紋之變化。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。兩片偏光片（下稱為 Polarizer，上稱為 Analyzer)的偏光角度差通常調為 90° 。偏光顯微鏡之主要分析原理：在交叉偏光的兩片偏光片中的試樣，若是等向性的，光無法透過，顯微鏡下呈黑暗;反之，試樣若具有雙折光性，光則可通過，顯微鏡下可呈現條紋。液晶相較具有規則排列，為異向性，因此具有雙折光性。

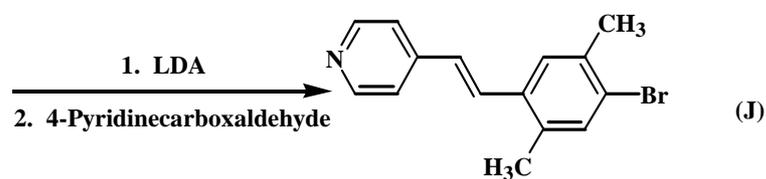
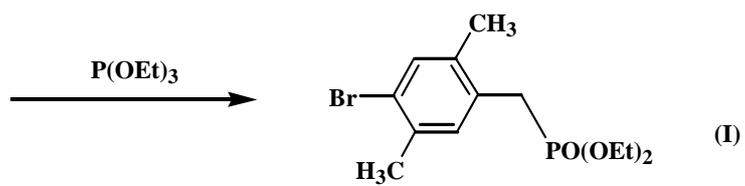
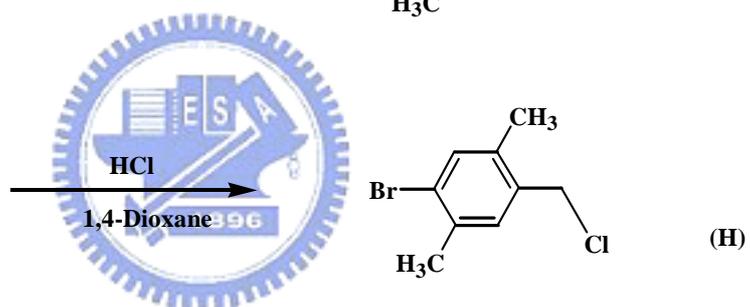
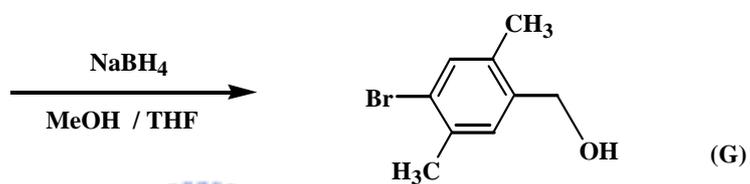
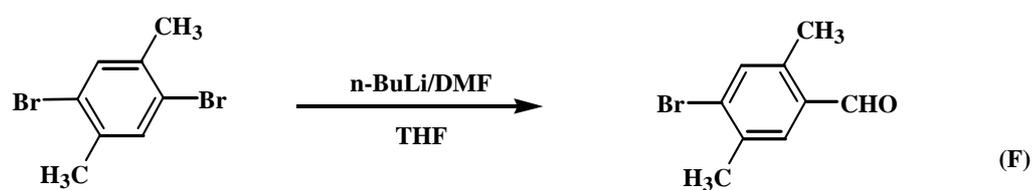


2-3 合成流程

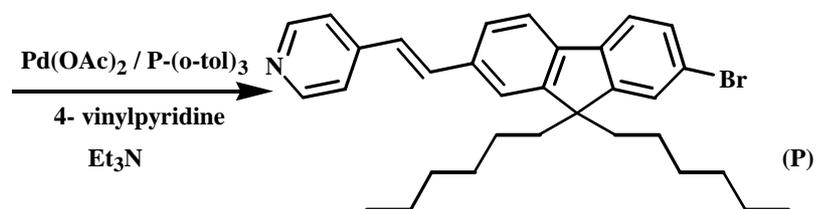
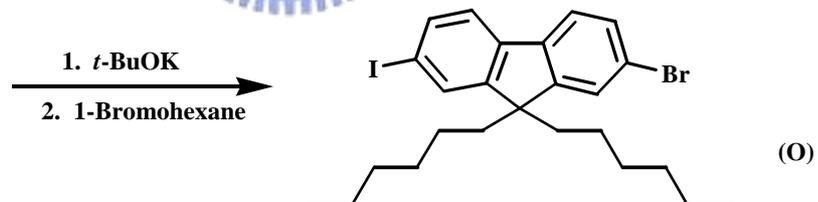
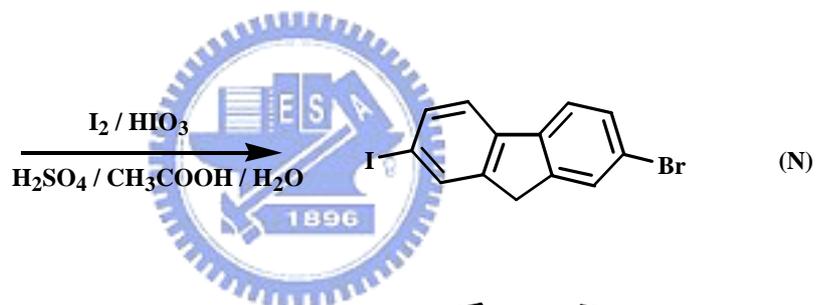
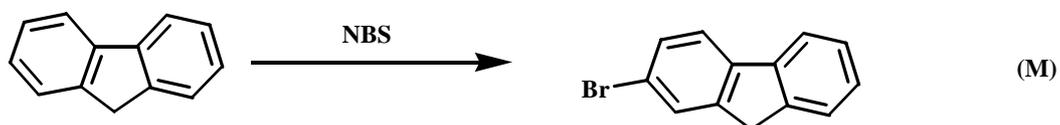
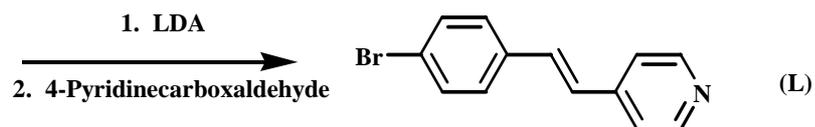
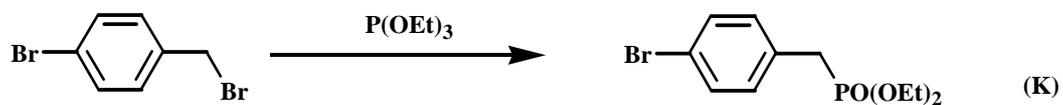
流程一



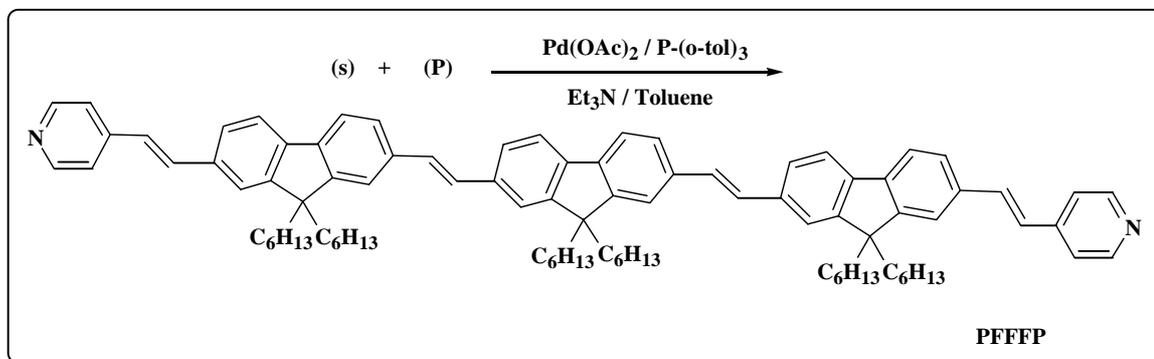
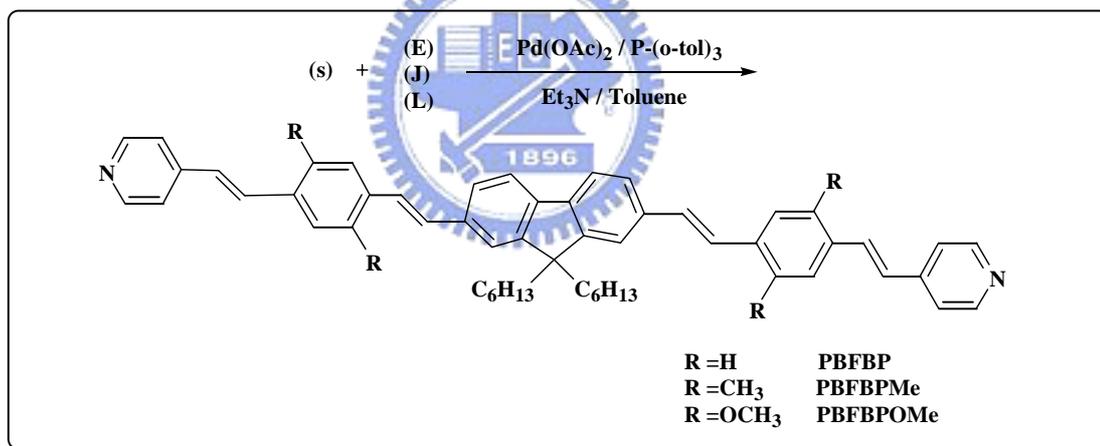
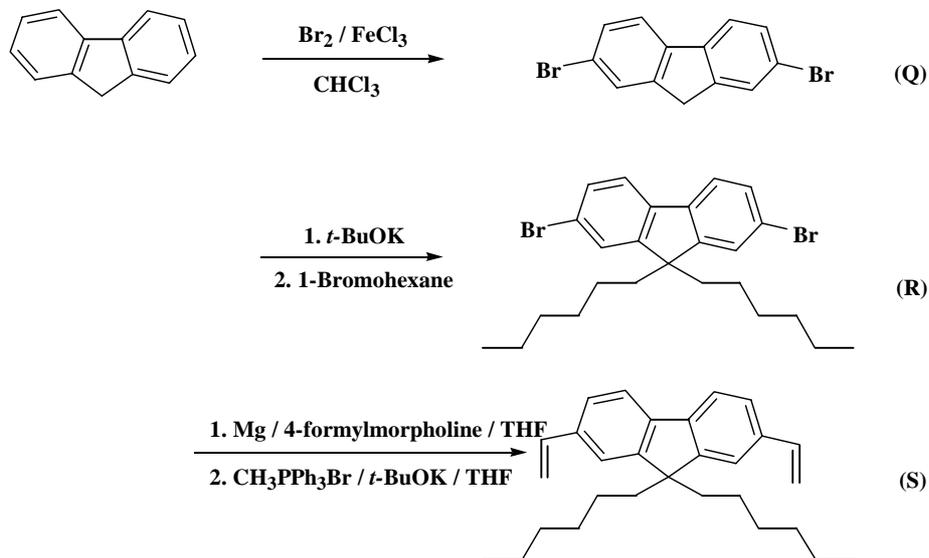
流程二



流程三



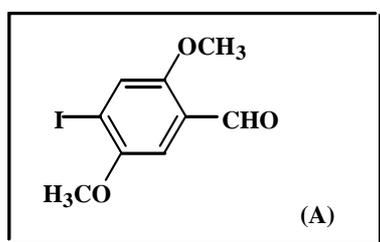
流程四



2-4 合成步驟

流程一：

(A)的合成步驟

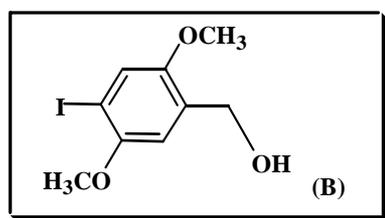


取 2,5-Dimethoxy-benzylaldehyde (5 克, 30.1 毫莫耳) 與硝酸銀(5.49 克, 32.1 毫莫耳)裝於雙頸瓶中，於氮氣下加入碘(3.99 克, 16.2 毫莫耳)，再注入甲醇，於室溫下反應 8 小時後，過濾取其液體濃縮，以乙醚及飽和硫代硫酸鈉水溶液萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以異丙醇再結晶，可得淡黃色固體 (8.1 克, 27.7 毫莫耳)，產率 92%。

光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 10.37 (s, 1H, -CHO) , 7.42 (s, 1H, - C_6H_2 -) , 7.20 (s, 1H, - C_6H_2 -) , 3.87 (d, 6H, - OCH_3 , $J=6.3\text{Hz}$) 。

(B)的合成步驟

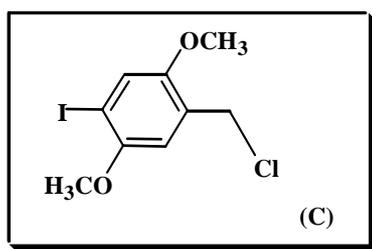


取(A) (5 克, 17.1 毫莫耳)溶於 MeOH 和 THF 1:1 比例各 60 毫升中，在冰浴下，以彎管慢慢加入 NaBH_4 (0.65 克, 17.1 毫莫耳)，回到室溫後，

反應 2 小時，將溶劑抽乾，以 EA 及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，得白色固體 4.0 克，產率 80 %。光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.25 (s, 1H, -CHO), 6.85 (s, 1H, - C_6H_2 -), 4.65 (d, 2H, - CH_2 , $J=6.3\text{Hz}$), 3.83 (d, 6H, - OCH_3 , $J=9.3\text{Hz}$)。

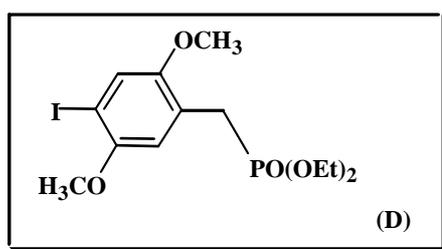
(C)的合成步驟



取(B) (4 克, 13.6 毫莫耳)置於 250 毫升圓底瓶中，以 150 毫升 1,4-Dioxane 充分溶解後，加入濃鹽酸(3.9 克, 40.8 毫莫耳)。加熱迴流至 100°C 下攪拌 8 小時後，將溶劑抽乾，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷作管柱層析分離，得白色固體 3.8 克，產率 89%。光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.26 (s, 1H, - C_6H_2 -), 6.85 (s, 1H, - C_6H_2 -), 4.60 (s, 2H, - CH_2 -), 3.84 (d, 6H, - OCH_3 , $J=5.7\text{Hz}$)。

(D)的合成步驟

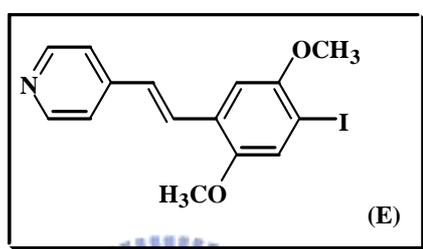


取(C) (3.5 克, 11.2 毫莫耳)置於 100 mL 圓底瓶中，加入 $\text{P}(\text{OEt})_3$ (9.6 毫

升，56 毫莫耳)加熱至 140°C 下，反應 8 小時。利用減壓蒸餾及真空抽乾得無色油狀液體 4.1 克，產率 90%。光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.27 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$) , 6.86 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$) , 4.03 (q, 4H, $-\text{OCH}_2-$, $J=6.6\text{Hz}$) , 3.82 (d, 6H, $-\text{OCH}_3$, $J=12\text{Hz}$) , 3.20 (d, 2H, $-\text{CH}_2-$, $J=21\text{Hz}$) , 1.25 (t, 6H, $-\text{CH}_3$, $J=6.6\text{Hz}$) 。

(E)之合成步驟



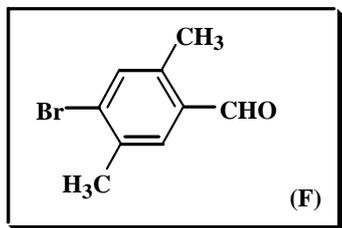
取(D) (3 克，7.2 毫莫耳)於 250 毫升雙頸瓶中，抽真空灌氮氣後，加入 50 毫升 THF。在 -78°C 下將 LDA (7.23 毫升，54.3 毫莫耳)打入雙頸瓶內，攪拌 30 分鐘後，慢慢打入 4-Pyridinecarboxaldehyde (1 毫升，10.1 毫莫耳)，-78°C 下反應 1 小時後回到室溫。在室溫下攪 18 小時，加入水終止反應，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以丙酮和二氯甲烷作管柱層析分離得白色固體 1.5 克，產率 59%。

光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.54 (d, 2H, py-H, $J=6\text{Hz}$) , 7.57 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{}$, $J=15.9\text{Hz}$) , 7.37 (d, 2H, py-H, $J=6\text{Hz}$) , 7.29 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$) , 7.01 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{}$, $J=15.9\text{Hz}$) , 7.00 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$) , 3.85 (d, 6H, $-\text{OCH}_3$, $J=14.1\text{Hz}$) 。

流程二

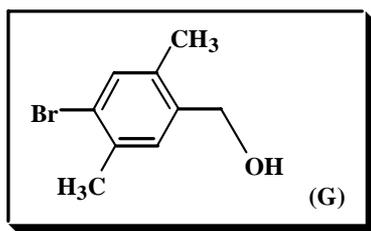
(F)之合成步驟



取 2,5-dibromo-*p*-xylene (6.9 克，26.3 毫莫耳)，先以 40 毫升的 THF 溶掉，在 -78°C 下加入 butyllithium (13.7 毫升，34.2 莫耳)，維持 2 小時，再在 -78°C 下加入 DMF (4.1 毫升，52.6 毫莫耳)。維持低溫 2 小時後，以乙醚和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷作管柱層析分離，得白色固體 5 克，產率 90 %。光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 10.19 (s, 1H, -CHO), 7.63 (s, 1H, -C₆H₂-), 7.47 (s, 1H, -C₆H₂-), 2.60 (s, 3H, -CH₃), 2.43 (s, 3H, -CH₃)。

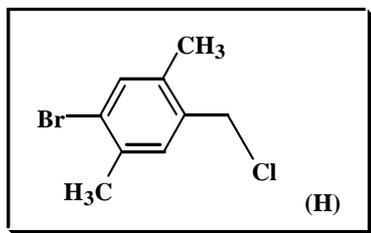
(G)之合成步驟



取(F) (5 克，23.7 毫莫耳)溶於 MeOH 和 THF 1:1 比例各 60 毫升中，在冰浴下，以彎管慢慢加入 NaBH_4 (0.9 克，23.7 毫莫耳)，回到室溫後，反應 2 小時，將溶劑抽乾，以 EA 及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，得白色固體 4.1 克，產率 80 %。光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.33 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$) , 7.21 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$) , 4.61 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$) , 2.35 (s, 3H, $-\text{CH}_3$) , 2.27 (s, 3H, $-\text{CH}_3$) 。

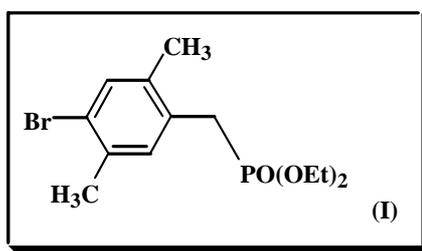
(H)之合成步驟



取(G) (4.1 克, 19 毫莫耳) 置於 250 毫升圓底瓶中, 以 150 毫升 1,4-Dioxane 充分溶解後, 加入濃鹽酸(5.5 克, 57 毫莫耳)。加熱迴流至 100°C 下攪拌 8 小時後, 將溶劑抽乾, 以二氯甲烷及水萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 以正己烷作管柱層析分離, 得白色固體 4 克, 產率 89%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.11 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$) , 6.83 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$) , 4.64 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$) , 2.35 (d, 6H, $-\text{CH}_3$, $J=5.7\text{Hz}$) 。

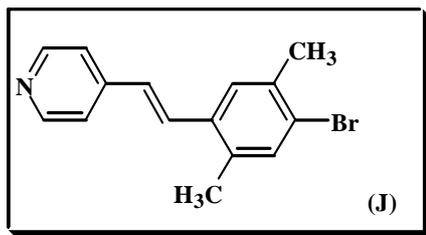
(I)之合成步驟



取(H) (4.0 克, 17 毫莫耳) 置於 100 mL 圓底瓶中, 加入 $\text{P}(\text{OEt})_3$ (14.7 毫升, 85 毫莫耳) 加熱至 140°C 下, 反應 8 小時。利用減壓蒸餾及真空抽乾得無色油狀液體 5.1 克, 產率 90%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.34 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$) , 7.06 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$) , 4.03 (q, 4H, $-\text{OCH}_2-$, $J=6.6\text{Hz}$) , 2.44 (d, 6H, $-\text{CH}_3$, $J=12\text{Hz}$) , 3.19 (d, 2H, $-\text{CH}_2-$, $J=21\text{Hz}$) , 1.25 (t, 6H, $-\text{CH}_3$, $J=6.6\text{Hz}$) 。

(J)之合成步驟

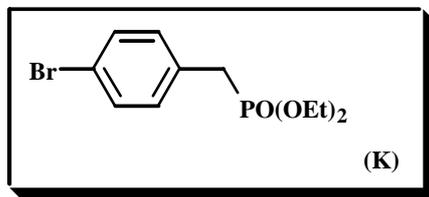


取(I) (5.1 克，15.1 毫莫耳)於 250 毫升雙頸瓶中，抽真空灌氮氣後，加入 50 毫升 THF。在 -78°C 下將 LDA (22.7 毫升，45.3 毫莫耳)打入雙頸瓶內，攪拌 30 分鐘後，慢慢打入 4-Pyridinecarboxaldehyde (2 毫升，21.1 毫莫耳)， -78°C 下反應 1 小時後回到室溫。在室溫下攪 18 小時，加入水終止反應，將溶劑抽乾，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以丙酮和二氯甲烷作管柱層析分離得白色固體 4.7 克，產率 85 %。光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.56 (d, 2H, py-H, $J=4.8\text{Hz}$) , 7.42 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$) , 7.40 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{C}$, $J=16.2\text{Hz}$) , 7.36 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$) , 7.35 (d, 2H, py-H, $J=4.8\text{Hz}$) , 6.88 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{C}$, $J=16.2\text{Hz}$) , 2.38 (s, 3H, $-\text{CH}_3$) , 2.35 (s, 3H, $-\text{CH}_3$) 。

流程三

(K)之合成步驟

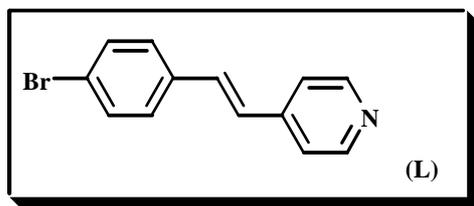


取 4-Bromobenzyl bromide(10 克，40.0 毫莫耳)置於 100 毫升圓底燒瓶中，加入 Triethyl phosphite $P(OEt)_3$ (13.85 毫升，80.0 毫莫耳)，加熱至 $150^{\circ}C$ 持續反應 24 小時，靜置冷卻到室溫，再減壓蒸餾抽去過量的 $P(OEt)_3$ 和一些離去基，加熱溫度為 $100^{\circ}C$ ，以二氯甲烷作管柱層析分離，得到淡黃色黏稠狀液體 9.82 克，產率 80%。光譜數據如下：

得到淡黃色黏稠狀液體 9.82 克，產率 80%。光譜數據如下：

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 7.40 (d, 2H, $-C_6H_2-$, $J=7.8Hz$)，7.14 (d, 2H, $-C_6H_2-$, $J=8.7Hz$)，3.98 (q, 4H, $-OCH_2-$, $J=6.9Hz$)，3.06 (d, 2H, $-CH_2-$, $J=21.6Hz$)，1.22 (t, 6H, $-CH_3$, $J=6.9Hz$)。

(L)之合成步驟

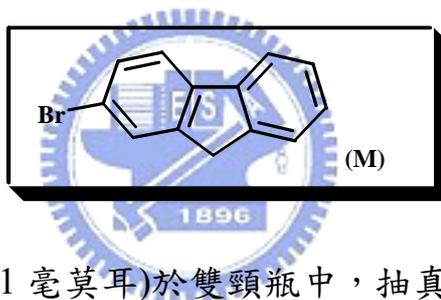


取(k) (5.7 克，18.6 毫莫耳)於 250 毫升雙頸瓶中，抽真空灌氮氣後，加入 50 毫升 THF。在 $-78^{\circ}C$ 下將 LDA (8.65 毫升，64.9 毫莫耳)打入雙頸瓶內，攪拌 30 分鐘後，慢慢打入 4-Pyridinecarboxaldehyde (2.5 毫升，25.9

毫莫耳)， -78°C 下反應 1 小時後回到室溫。在室溫下攪 18 小時，加入水終止反應，將溶劑抽乾，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以丙酮和二氯甲烷作管柱層析分離得白色固體 4.0 克，產率 82 %。光譜數據如下：

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.55 (d, 2H, py-H, $J=4.5\text{Hz}$) , 7.49 (d, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$, $J=8.7\text{Hz}$) , 7.31-7.39 (m, 4H) , 7.19 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{}$, $J=16.5\text{Hz}$) , 6.98 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{}$, $J=16.2\text{Hz}$) 。

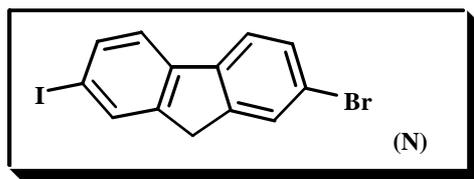
(M)之合成步驟



取 Fluorene(10 克，60.1 毫莫耳)於雙頸瓶中，抽真空灌氮氣後，加入 50 毫升 propylene carbonate。加熱到 60°C 後持溫，再將 NBS (10.7 克，60.1 毫莫耳)倒入雙頸瓶內，攪拌 2~3 分鐘後，除去油浴鍋。於室溫下攪拌 2 小時後，倒入大量水中，過濾取固體，以乙醇再結晶，得白色固體 11.8 克，產率 80%。光譜數據如下：

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.73 (d, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $J=7.2\text{Hz}$) , 7.52-7.65 (m, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_5-$) , 7.46-7.50 (m, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_5-$) , 7.27-7.38 (m, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_5-$) , 3.86 (d, 2H, $-\text{CH}_2$, $J=4.8\text{Hz}$) 。

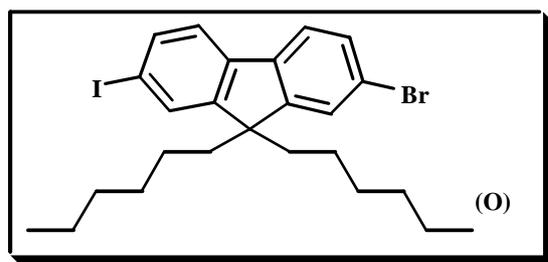
(N)之合成步驟



取(M)(4 克，16.3 毫莫耳)於單頸瓶中，先用醋酸(CH₃COOH)(57 毫升)溶掉後，依序加入水(H₂O)(3.3 毫升)、濃硫酸(H₂SO₄)(1.65 毫升)、碘(I₂)(1.65 克)和碘酸(HIO₃)(0.66 克)，升溫至 85°C，攪拌 2.5 小時，加入水終止反應，過濾取固體，以己醇作管柱層析分離得白色固體 5.5 克，產率 90.7%。光譜數據如下：

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.86 (s, 1H, -C₆H₃), 7.57-7.70 (m, 3H, -C₆H₃-), 7.47 (d, 2H, -C₆H₃-, *J*=8.1Hz), 3.84 (s, 2H, -CH₂)。

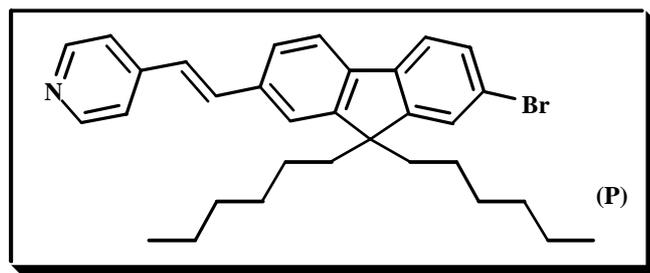
(O)之合成步驟



取(N)(4 克，10.8 毫莫耳)與 *t*-BuOK(2.6 克，24.8 毫莫耳)於雙頸瓶中，抽真空灌氮氣後，加入 80 毫升 THF。於冰浴下，滴加 1-bromohexane(3.2 毫升，23.7 毫莫耳)。在室溫下攪 24 小時，加入水終止反應，以乙醚及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以己醇作管柱層析分離得白色固體 5.1 克，產率 87%。光譜數據如下：

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.61-7.64 (m, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$) , 7.48-7.51 (m, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$) , 7.36-7.44 (m, 3H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$) , 1.85-1.90 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$) , 1.01-1.13 (m, 2H) , 0.76 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$, $J=6.6\text{Hz}$) , 0.56 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$) 。

(P)之合成步驟

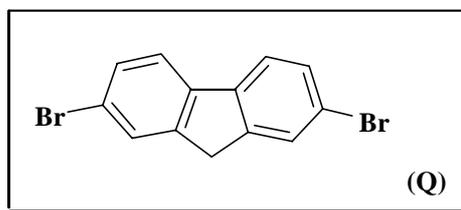


取(O) (2 克, 3.7 毫莫耳)、 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.02 克, 0.06 毫莫耳) 與 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.008 克, 0.03 毫莫耳) 於 100 毫升雙頸瓶中, 抽真空灌氮氣後, 以 10 毫升 Et_3N 充分溶解後, 再將 4-vinylpyridine (0.36 毫升, 3.37 毫莫耳) 打入, 升溫至 100°C , 反應 24 小時。加入水終止反應, 以二氯甲烷及水萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 以二氯甲烷作管柱層析分離得白色固體 0.52 克, 產率 30%。光譜數據如下:

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.53 (d, 2H, py-H, $J=4.8\text{Hz}$) , 7.74-7.85 (m, 3H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$) , 7.48-7.66 (m, 6H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$) , 7.33 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{}$, $J=16.8\text{Hz}$) , 2.01 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$) , 0.97-1.02 (m, 2H) , 0.68 (t, 6H, $-\text{CH}_2-$, $J=6\text{Hz}$) , 0.64 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$) 。

流程四

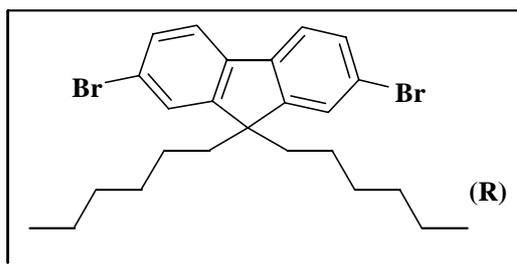
(Q)之合成步驟



取 Fluorene (10 克, 60.1 毫莫耳)於單頸瓶中, 用鋁箔紙包住, 加入 40 毫升氯仿。於冰浴下, 再將 FeCl₃ (0.15 克, 0.9 毫莫耳)加入。另外取 20 毫升氯仿打入加料管內, 並加入溴水(6.48 毫升, 126.0 毫莫耳)。於室溫下將溴水慢慢滴入攪拌 6 小時, 加入二氯甲烷與硫酸氫納水溶液終止反應, 萃取後收集有機層, 以無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 以二氯甲烷再結晶, 得橘色固體 11.4 克, 產率 58%。光譜數據如下:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.65 (m, 2H, -C₆H₃-), 7.59 (d, 2H, -C₆H₃-, *J*=8.4Hz), 7.48 (m, 2H, -C₆H₃-), 3.86 (s, 2H, -CH₂-)。

(R)之合成步驟

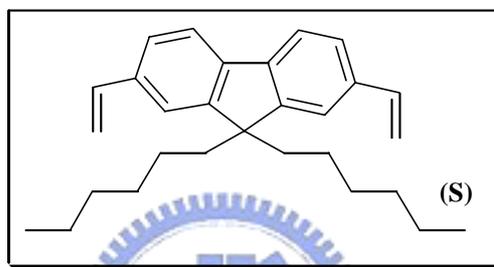


取(Q)(5 克, 15.4 毫莫耳)與 t-BuOK(3.98 克, 35.4 毫莫耳)於雙頸瓶中, 抽真空灌氮氣後, 加入 80 毫升 THF。加熱到 76°C 溶解後, 滴加 1-bromohexane(4.7 毫升, 33.9 毫莫耳)。反應 24 小時, 加入水終止反

應，以乙醚及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以己醇作管柱層析分離得白色固體 6.8 克，產率 90 %。光譜數據如下：

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.41-7.51 (m, 6H, $-\text{C}_6\text{H}_3$) , 1.88-1.94 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$) , 1.04-1.12 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$) , 0.78 (t, 6H, $-\text{CH}_3$, $J=6.6\text{Hz}$) , 0.58 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$) 。

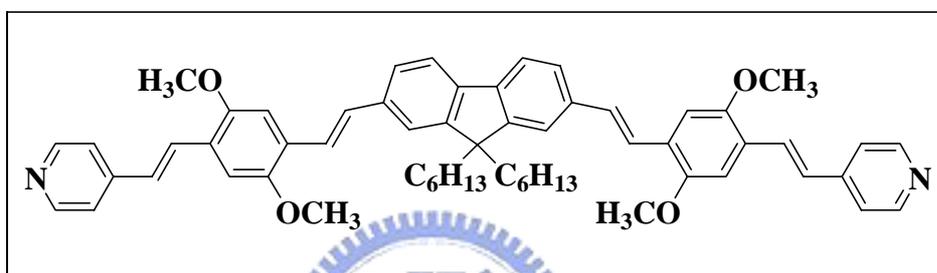
(S)之合成步驟



取鎂(0.43 克，18.0 毫莫耳)於雙頸瓶中，抽真空灌氮氣，打入 40 毫升 THF 後，加一小顆碘。另外取(R)(4 克，8.2 毫莫耳)裝於 50 毫升單頸瓶中，以 20 毫升 THF 充分溶解後。將(R)溶液打入雙頸瓶內，加熱迴流至鎂反應完。冷卻降溫至 -78°C 時，打入 4-formylmorpholine(2.44 毫升，24.3 毫莫耳)，回至室溫攪拌 24 小時後，加入水終止反應，以己醇及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，濃縮抽乾後，以少量 THF 溶解。將上述溶液打入另外裝有 $\text{CH}_3\text{PPh}_3\text{Br}$ (7.3 克，20.5 毫莫耳)與 $t\text{-BuOK}$ (2.8 克，24.6 毫莫耳)且溶於 THF 的雙頸瓶內。於室溫下攪拌 24 小時，以己醇及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，以己醇管柱層析分離得透明液體 2.1 克，產率 51 %。光譜數據如下：

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.57-7.63 (m, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3$) , 7.22-7.40 (m, 5H, $-\text{C}_6\text{H}_3$) , 6.80 (q, 1H, $-\text{CH}=\text{-}$, $J=17.7\text{Hz}$) , 5.79 (d, 1H, $-\text{CH}_2=\text{-}$, $J=16.8\text{Hz}$) , 5.24 (d, 1H, $-\text{CH}_2=\text{-}$, $J=10.8\text{Hz}$) , 1.89-1.98 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{-}$) , 1.03-1.13 (m, 12H, $-\text{CH}_2\text{-}$) , 0.69-0.77 (t, 6H, $-\text{CH}_3$, $J=6.9\text{Hz}$) , 0.61 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{-}$) 。

PBFBPOMe 之合成步驟



取(E) (1.5 克, 4.1 毫莫耳)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.05 克, 0.2 毫莫耳)、 $\text{P}(o\text{-tol})_3$ (0.07 克, 0.2 毫莫耳) 共置於高壓管中, 加入 Et_3N (20 毫升), 再加入以 Toluene (10 毫升) 溶解的(S) (0.7 克, 1.8 毫莫耳), 通氮氣約 5 分鐘, 迅速將蓋子旋緊。升溫至 110°C 反應 48 小時, 回到室溫後, 先將溶液抽乾, 以二氯甲烷及水萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂除水過濾抽乾, 以二氯甲烷和正己烷作管柱層析分離得黃色固體 0.52 克, 產率 35%。光譜數據如下:

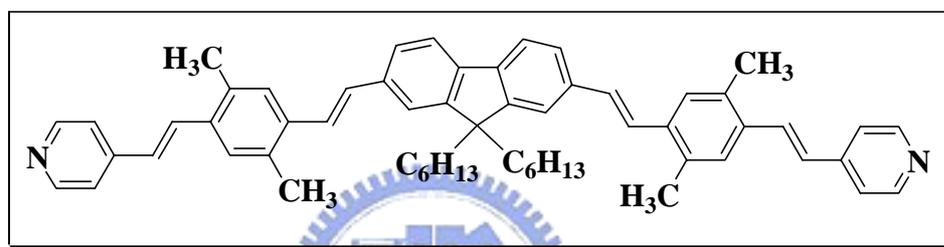
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.54 (d, 4H, py-H, $J=5.4\text{ Hz}$) , 7.81 (d, 2H, $-\text{CH}=\text{-}$, $J=16.2\text{ Hz}$) , 7.66 (d, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_2\text{-}$, $J=7.5\text{Hz}$) , 7.53-7.58 (m, 10H) , 7.19-7.29 (m, 4H, py-H) , 7.09 (d, 4H, $-\text{CH}=\text{-}$, $J=18.6\text{Hz}$) , 3.96 (d, 12H, $-\text{OCH}_3$, $J=1.8\text{Hz}$) , 2.02 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{-}$) , 1.06 (m, 12H) , 0.74 (m, 10H) 。

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 13.95, 21.92, 23.68, 29.68, 31.47, 40.53, 54.93, 56.08, 56.20, 108.79, 109.23, 119.85, 120.84, 122.01, 124.78, 125.74, 125.78, 127.82, 128.06, 130.39, 136.50, 140.68, 145.23, 149.84, 151.23, 151.45, 151.85.

Elemental Analysis : Calcd : C = 81.24, H = 7.61, N = 3.29.

Found : C = 81.91, H = 7.46, N = 3.24.

PBFBPMe 之合成步驟



取(J)(1.2 克, 4.1 毫莫耳)· $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.05 克, 0.2 毫莫耳)· $\text{P}(o\text{-tol})_3$ (0.07 克, 0.2 毫莫耳) 共置於高壓管中, 加入 Et_3N (20 毫升), 再加入以 Toluene (10 毫升) 溶解的(S)(0.7 克, 1.8 毫莫耳), 通氮氣約 5 分鐘, 迅速將蓋子旋緊。升溫至 110°C 反應 48 小時, 回到室溫後, 先將溶液抽乾, 以二氯甲烷及水萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂除水過濾抽乾, 以二氯甲烷和正己烷作管柱層析分離得黃色固體 0.47 克, 產率 32%。光譜數據如下:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.57 (s, 4H, py-H), 7.68 (s, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 7.58 (d, 2H, $-\text{CH}=\text{}$, $J=16.2$ Hz), 7.49-7.53 (m, 8H), 7.45 (d, 4H, py-H, $J=4.5$ Hz), 7.35 (d, 4H, $-\text{CH}=\text{}$, $J=16.2$ Hz), 7.15 (d, 4H, $-\text{CH}=\text{}$, $J=16.2$ Hz), 6.96 (d, 4H, $-\text{CH}=\text{}$, $J=16.2$ Hz), 3.47 (d, 12H, $-\text{CH}_3$, $J=4.5$ Hz),

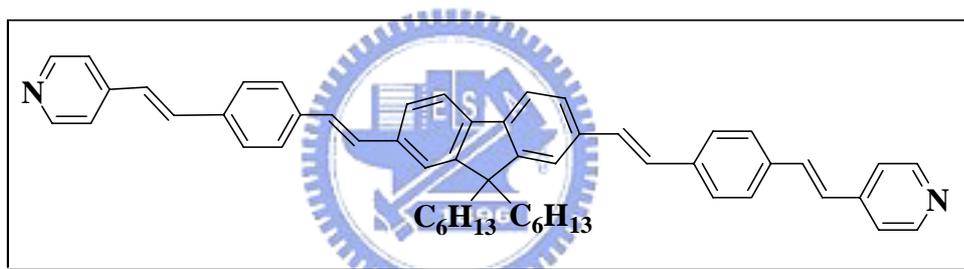
2.0 (m, 4H, -CH₂-), 1.06 (m, 12H), 0.74 (m, 10H)。

¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 14.00, 19.51, 22.57, 23.74, 29.70, 30.28, 31.48, 40.44, 54.98, 119.97, 121.15, 121.22, 123.35, 124.92, 125.45, 125.49, 125.56, 127.31, 127.63, 130.93, 131.52, 131.88, 133.69, 133.79, 134.31, 136.48, 137.10, 140.73, 148.75, 149.71, 150.12, 151.63.

Elemental Analysis : Calcd : C = 88.04, H = 7.85, N = 3.04.

Found : C = 88.45, H = 8.05, N = 3.50.

PBFBP 之合成步驟



取(L) (1.2 克, 4.6 毫莫耳)、Pd(OAc)₂ (0.06 克, 0.3 毫莫耳)、P(*o*-tol)₃ (0.08 克, 0.3 毫莫耳) 共置於高壓管中, 加入 Et₃N (20 毫升), 再加入以 Toluene (10 毫升) 溶解的(S) (0.8 克, 2.1 毫莫耳), 通氮氣約 5 分鐘, 迅速將蓋子旋緊。升溫至 110°C 反應 48 小時, 回到室溫後, 先將溶液抽乾, 以二氯甲烷及水萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂除水過濾抽乾, 以二氯甲烷和正己烷作管柱層析分離得黃色固體 0.54 克, 產率 35%。光譜數據如下:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.57 (d, 4H, py-H, *J*=6.3Hz), 7.67 (d, 2H, -C₆H₃-, *J*=7.8Hz), 7.52-7.57 (m, 10H), 7.48 (d, 4H, py-H, *J*=6Hz), 7.38

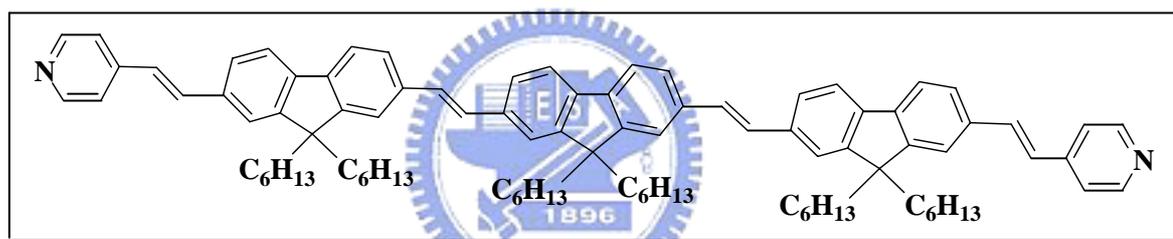
(d, 4H, -CH=, $J=16.2\text{Hz}$), 7.16 (d, 4H, -CH=, $J=16.2\text{Hz}$), 7.05 (d, 4H, -CH=, $J=16.2\text{Hz}$), 1.99 (m, 4H, -CH₂-), 1.04 (m, 12H), 0.73 (m, 10H)。

¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 13.99, 22.57, 23.74, 29.71, 31.48, 40.52, 54.98, 120.00, 120.80, 125.42, 125.81, 126.85, 127.20, 127.49, 129.99, 133.12, 135.11, 136.10, 138.15, 140.80, 145.08, 149.65, 151.59.

Elemental Analysis : Calcd : C = 88.18, H = 7.68, N = 3.29.

Found : C = 88.66, H = 7.58, N = 3.76.

PFFFP 之合成步驟



取(P) (1.5 克, 2.9 毫莫耳)、Pd(OAc)₂ (0.04 克, 0.2 毫莫耳)、P(*o*-tol)₃ (0.05 克, 0.2 毫莫耳) 共置於高壓管中, 加入 Et₃N (20 毫升), 再加入以 Toluene (10 毫升) 溶解的(S) (0.5 克, 1.3 毫莫耳), 通氮氣約 5 分鐘, 迅速將蓋子旋緊。升溫至 110°C 反應 48 小時, 回到室溫後, 先將溶液抽乾, 以二氯甲烷及水萃取, 收集有機層, 無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 以二氯甲烷和正己烷作管柱層析分離得黃色固體 0.57 克, 產率 35%。光譜數據如下:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.57 (d, 4H, py-H, $J=5.7\text{Hz}$),

7.66-7.73 (m, 10H), 7.52-7.58 (m, 12H), 7.26 (d, 4H, -CH=, $J=12.3\text{Hz}$), 7.13

(d, 4H, -CH=, $J=16.2\text{Hz}$), 2.00 (m, 12H, -CH₂-), 1.04 (m, 36H), 0.64-0.76 (m, 30H)。

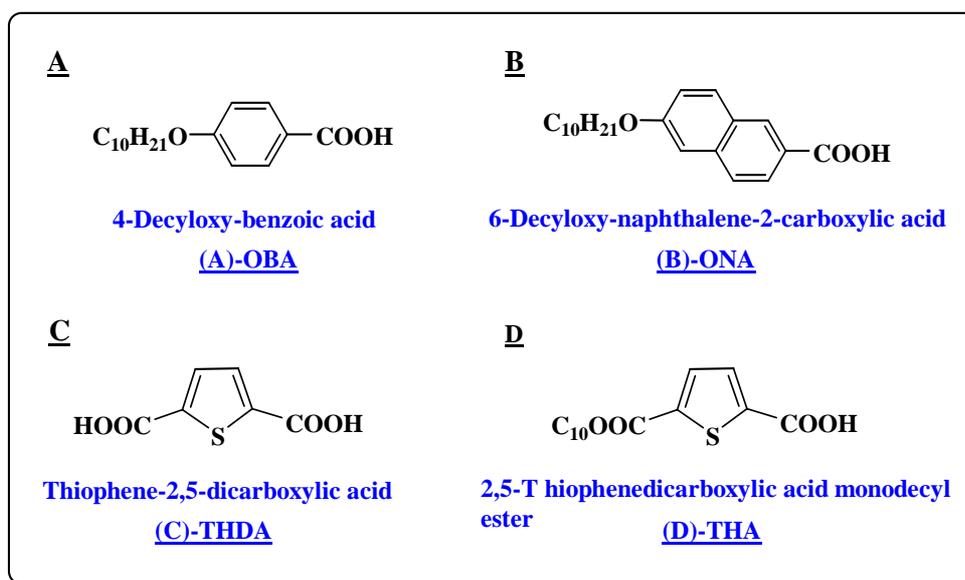
¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 13.98, 22.57, 23.76, 29.72, 31.50, 40.57, 55.05, 120.00, 120.20, 120.62, 120.86, 121.27, 124.75, 125.71, 126.40, 128.43, 128.88, 131.89, 132.94, 134.34, 134.80, 136.37, 136.95, 140.12, 140.64, 142.00, 145.46, 149.51, 151.52, 151.64.

Elemental Analysis : Calcd : C =88.17, H = 8.73, N = 3.28.

Found : C = 88.80, H =8.97, N = 2.23.

2-5 氫鍵錯合物實驗

本實驗主要以所合成出的四種含吡啶環螢光材料搭配以下五種質子予體，形成氫鍵錯合物。



A

取 PFBPOMe (35 毫克, 0.04 毫莫耳)與 OBA (22 毫克, 0.08 毫莫耳)共同溶於 THF 中, 待溶液自然揮發乾後, 搭配熱熔融法即配成氫鍵錯合物 PFBPOMe-OBA。

另外三種螢光材料之氫鍵錯合物 PFBPMe-OBA、PFBP-OBA 和 PFFFFP-OBA 的形成方法與上述類似皆是以 1:2 當量溶在 THF 中配成。

B

取 PFBPOMe (35 毫克, 0.04 毫莫耳)與 ONA (26 毫克, 0.08 毫莫耳)共同溶於 THF 中, 待溶液自然揮發乾後, 搭配熱熔融法即配成氫鍵錯合物 PFBPOMe-ONA。

另外三種螢光材料之氫鍵錯合物 PFBPMe-ONA、PFBP-ONA 和 PFFFFP-ONA 的形成方法與上述類似皆是以 1:2 當量溶在 THF 中配成。

C

取 PFBPOMe (35 毫克, 0.04 毫莫耳)與 THDA (6.9 毫克, 0.04 毫莫耳)共同溶於 THF 中, 待溶液自然揮發乾後, 搭配熱熔融法即配成氫鍵錯合物 PFBPOMe-THDA。

另外三種螢光材料之氫鍵錯合物 PFBPMe-THDA、PFBP-THDA 和 PFFFFP-THDA 形成方法與上述類似皆是以 1:1 當量溶在 THF 中配成。

D

取 PFBPOMe (35 毫克, 0.04 毫莫耳)與 THA (25 毫克, 0.08 毫莫耳)共

同溶於 THF 中，待溶液自然揮發乾後，搭配熱熔融法即配成氫鍵錯合物 PFBPOMe-THA。

另外三種螢光材料之氫鍵錯合物 PFBPMe-THA、PFBFP-THA 和 PFFFFP-THA 的形成方法與上述類似皆是以 1 : 2 當量溶在 THF 中配成

2-6 目標產物命名

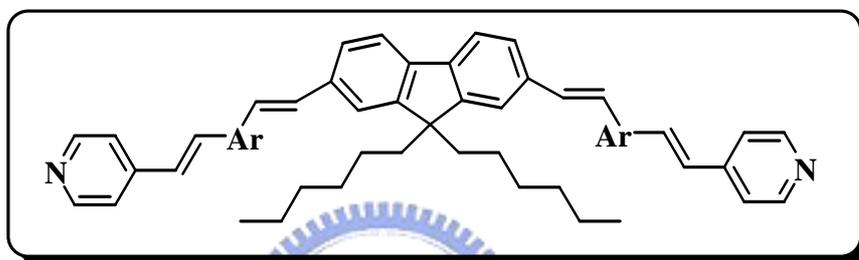


表 2-3. 各目標產物命名代號

Name	Ar	Alkyl Group
PFBPOMe	Benzene	Methoxy
PFBPMe	Benzene	Methyl
PFBFP	Benzene	--
PFFFFP	Fluorene	Hexyl

本論文所合成的分子結構皆為對稱的形式，因此分別取芳香環名稱 (IUPAC Name) 的第一個英文字母的開頭為主要分子名稱；另外為區別含不同取代基之分子，所以在分子名稱後頭加上官能基以示不同。

