





第三章 結果與討論

3-1. 合成與機構之探討

目標產物為一個含雙吡啶之五環共軛化合物，合成路徑上主要可分成兩大類：(1) Heck Coupling；(2) Wittig-Horner Reaction。

(1) Heck Coupling Reaction：

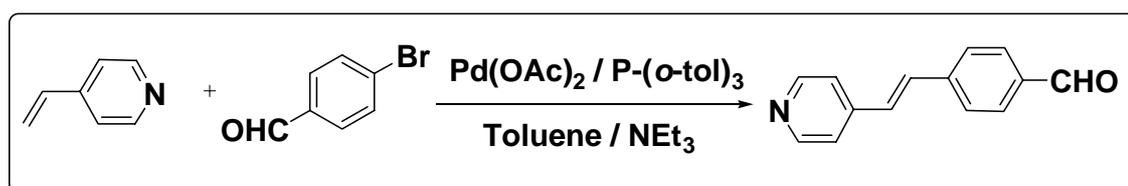


圖 3-1. Heck Coupling 的合成路徑

圖 3-1 為 Heck coupling 的合成路徑，主要是將末端烯基與含鹵素的芳香環鍵結，生成新的碳-碳鍵。鈀為這類反應中，最重要的催化劑，主要是使用安定的 Pd(II) 化合物為催化劑前驅物，如 Pd(OAc)₂ 或 Li₂PdCl₄ 等，再於反應中還原成真正有催化效果的 Pd(0) 中間體，進而進行脫去反應，而反應中的三乙胺除充當鹼，中和反應產生的酸 (HBr)，還可能扮演 Pd(II) 還原成 Pd(0) 的角色。此偶合反應中，鹵化芳香環之鹵素種類亦關係偶合反應的快慢，反應快慢為 I > Br > Cl。此外反應添加另一個催化劑 P(o-tol)₃ 或 PPh₃，其作用在於穩定 Pd(0)，而且他們所加的當量數及溶劑的比例也都會影響反應的產率。由於此反應的反應條件較劇烈，通常都需要高溫及高壓下，才能增加跨越活化能的能力，使反應得以進行，因此我們使用高壓管在密閉系統下，加熱至 120°C，反應兩天，所得的產率都可達到 40% 左右的反式產物。

(2) Wittig-Horner Reaction

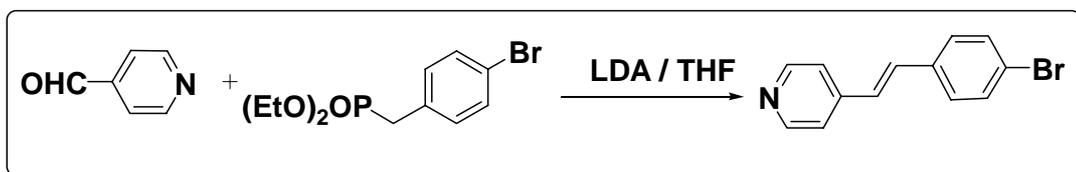


圖 3-2. Wittig-Horner Reaction 的合成路徑

目標產物為一個五環共軛的化合物；合成路徑上，選擇以 Horner 於 1959 年提出，Emmons 加以研究而成的 Horner-Wadsworth-Emmons reaction，或稱之為 Wittig -Horner reaction，是一般實驗室最常用來合成乙烯基的方法之一，與 Wittig reaction 的不同點在於它將帶正電的三苯基磷鹽中 Ph 改成 OR 基，這磷酸基使得陰離子中間體更不穩定，相對的反應性更好，而且副產物的磷酸鹽類可溶於水中，純化較簡單。



3-2. 熱性質分析

主要以 TGA 以及 DSC 兩種儀器來對所合成之分子及其氫鍵化合物進行分析。

3-2-1. TGA 分析

熱重量分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA)

加熱掃描之速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，在氮氣狀態下來進行化合物之熱裂解溫度量測。一般是以物質重量百分比損失 5% 時，視為其裂解溫度(Td)。實驗結果如下表所示：

	PFBPOMe	PFBPMe	PFBFP	PFFFP
Td (°C) (5%重量損失)	372	387	370	409

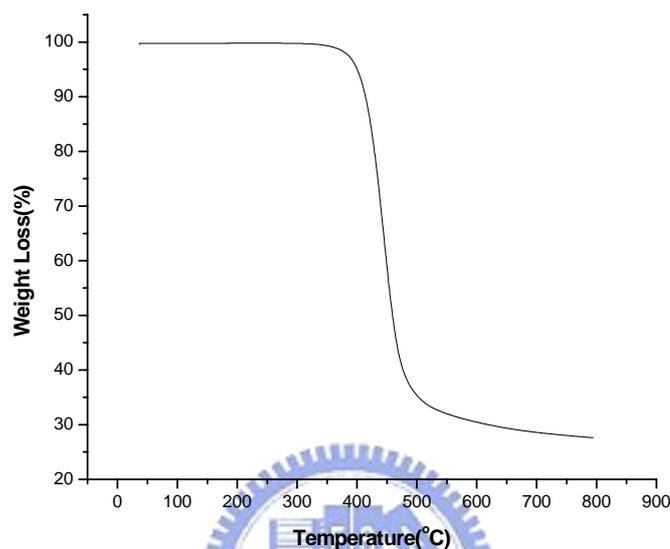


圖 3-3. PFFFP 的熱裂解圖

這一系列的分子是以 Fluorene 與雙吡啶為核心分子，在 2，4 環部分即是被含不同取代基的芳香環取代。由上表與圖 3-3 中可以發現均加熱到某一特定溫度時，幾乎是急速垂直下降的趨勢，這表示分子可能在此溫度下即發生完全分解，而在此溫度之前幾乎保持在未有損失的狀態，代表著在此熱裂解溫度之下時，分子本身具有相當好的熱穩定性，這對於材料在進行元件持續操作而提升溫度之下，較不易發生化學的變化；此外，造成分子的熱裂解溫度高低，大多與化學活性以及鍵能有關。但欲深入分析原因往往過於複雜無法單以 TGA 的數據辦到。

3-2-2. DSC 與 POM 分析

此部分主要運用 DSC 來進行分析再搭配以 POM 針對物質的相態做進一步細部討論。

(1) 熱微差掃描分析儀 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

其操作目的在於紀錄樣品發生相變化時之溫度及所產生之吸熱或

放熱之熱焓值變化。測量時，有一些相變化無法直接由 DSC 看出來，需由偏光顯微鏡對照 DSC 來判定真正產生的相變化，以及是屬於哪一類的液晶相。所合成之氫鍵受體以及氫鍵予體（圖 3-4）個別的相變化列於表 3-1 中。表 3-2 至表 3-5 分別為 PFBPOMe、PFBPMe、PFBFP 和 PFFFP 及其氫鍵錯合物整理所得之數據，圖 3-5 至圖 3-8 為其相變化之柱狀圖。所合成出質子受體本身都不具有液晶性質，其原因是兩末端吡啶雜環上氮原子的電負度比環上的碳原子大，所以在兩末端形成兩個向外拉的偶極矩，使兩鄰近分子在 Dipole-Dipole Interaction Force 的作用下，緊密堆疊在一起，分子因此呈結晶性而不具液晶相。但在引入質子予體後，部分分子就會產生液晶相，可能是因為分子搭配酸後，減弱 Dipole-Dipole Interaction Force 的作用，分子較易於排列形成向列型液晶。

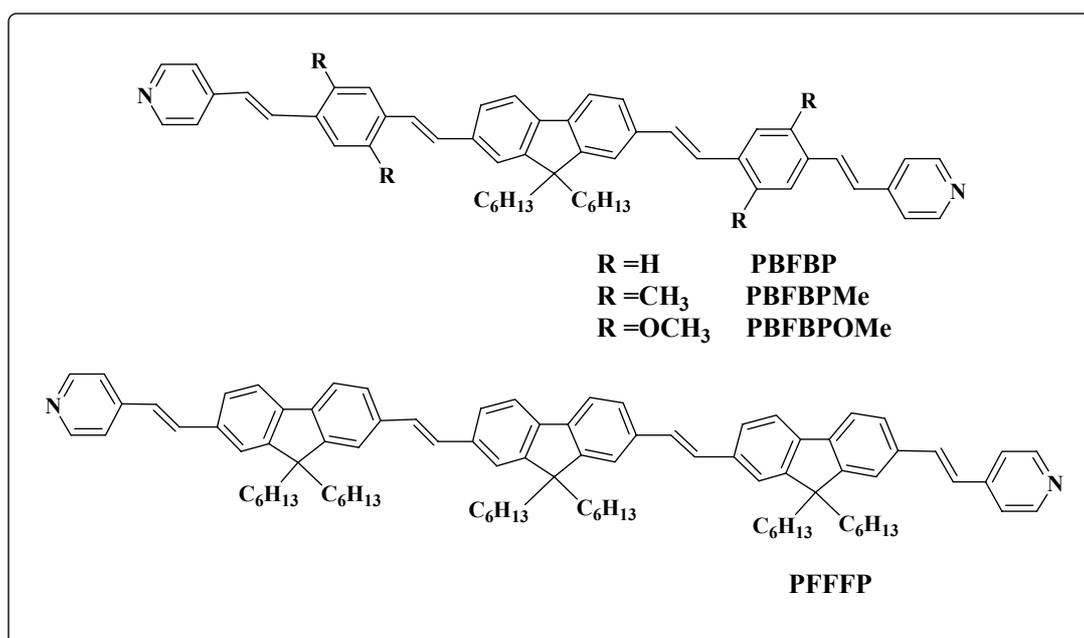
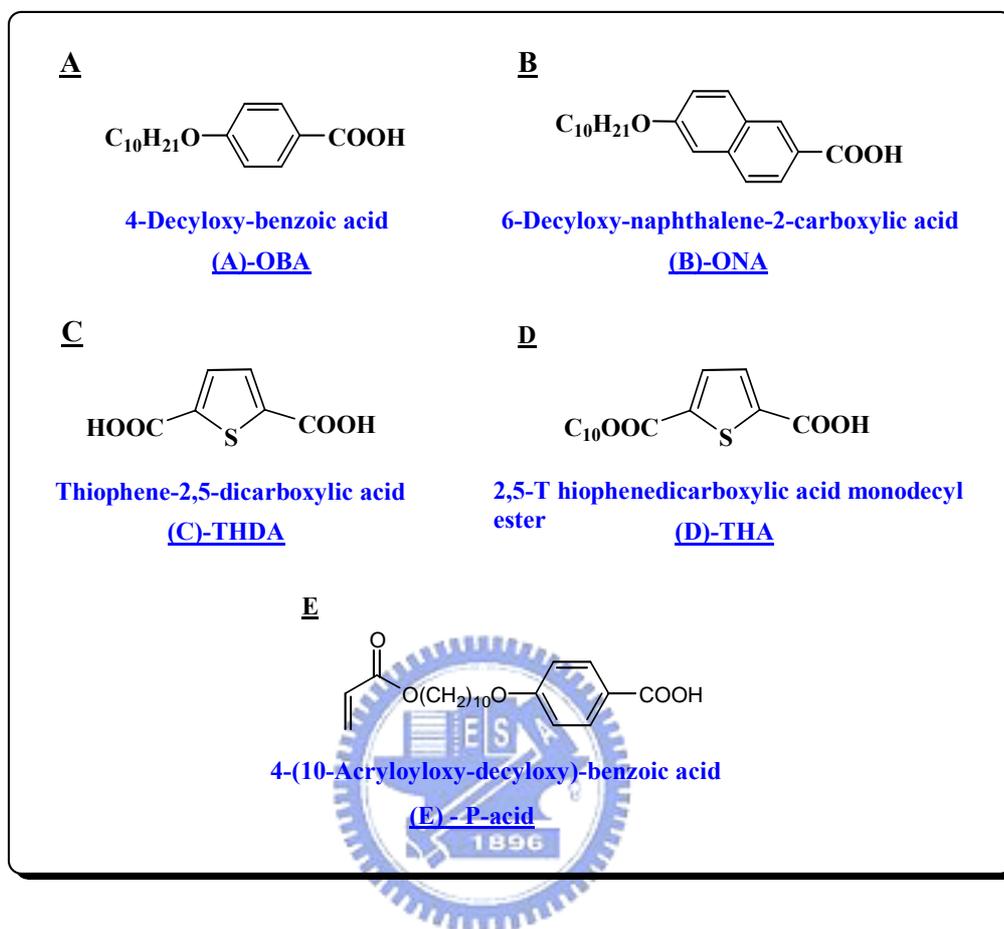


圖 3-4. 各質子受體與質子予體的結構

表 3-1. 所合成之氫鍵受體以及個別氫鍵予體的相變化

Sample	Phase Behavior	°C (J/g)
PBFBPOMe	K 218.2(58.2) I I 155* K	H C
PBFBPMe	K 111.5(-9.6) K' 201.9(22.7) I I 147 * K	H C
PBFBP	K 106.0(-21.2) K' 230.2(50.4) I I 129.13(-15.1) K	H C
PFFFP	K 130* I I 98* K	H C
OBA	K 85.1(8.9) S _x 96.0(30.3) S _c 123.7(4.5) N 142.4(7.7) I I 139.7(-7.7) N 120.5(-4.3) S _c 90.2(-31.1) S _x 69.4(-21.5) K	H C
ONA	K 104.8(-0.7) K' 136.3(39.4) S _c 140.5(2.9) N 175.9(7.7) I I 173.3(-4.7) N 138.4(-3.6) S _c 120.3(-40.3) K' 89.7(-1.7) K	H C
THA	K 104.8(95.6) I I 94.8(-97.70) K	H C
THDA	K 300* I	H

*：為偏光顯微鏡觀察的結果，其中因 THDA 會裂解故無 Cooling 數據

表 3-2. PFBPOMe 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度

Sample	Phase Behavior	°C (J/g)
PFBPOMe	K 218.2(58.2) I I 155* K	H C
PFBPOMe -OBA	K 87.8(4.7) K' 95.2(6.3) I I 87.4(-9.9) K' 59.6(-4.0) K	H C
PFBPOMe -ONA	K 109.0(37.8) N 136.8 (34.0) I I 116.8 (-0.5) N 98* K	H C
PFBPOMe -THA	K 153.7(15.4) I I 90* K	H C
PFBPOMe -THDA	K 206.7(-24.8) K' 240.2(33.6) I I 180* K	H C
PFBPOMe -P acid	K 152.5(6.0) I I 140.8(-2.4) K	H C

*：為偏光顯微鏡觀察的結果

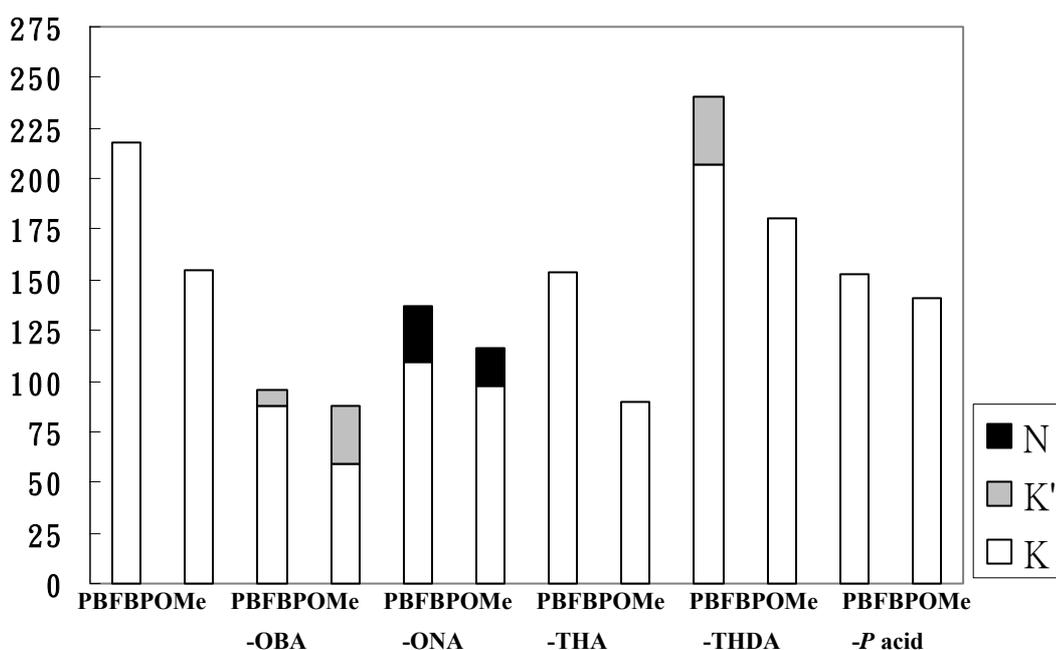


圖 3-5. PFBPOMe 系列相變化之柱狀圖

表 3-3. PFBPMe 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度

Sample	Phase Behavior	°C (J/g)
PFBPMe	K 111.5(-9.6) K'201.9(22.7) I I 147 * K	H C
PFBPMe -OBA	K 86.8(13.2) N 93.5(0.7) I I 85* N 70* K	H C
PFBPMe -ONA	K 111.6(19.0) N 130.7(4.5) I I 115* N 96* K	H C
PFBPMe -THA	K 65.3(24.3) I I 42* K	H C
PFBPMe -THDA	K 251* I I 226* K	H C
PFBPMe -P acid	K 139.6(4.2) I I 125.9(-2.4) K	H C

*：為偏光顯微鏡觀察的結果

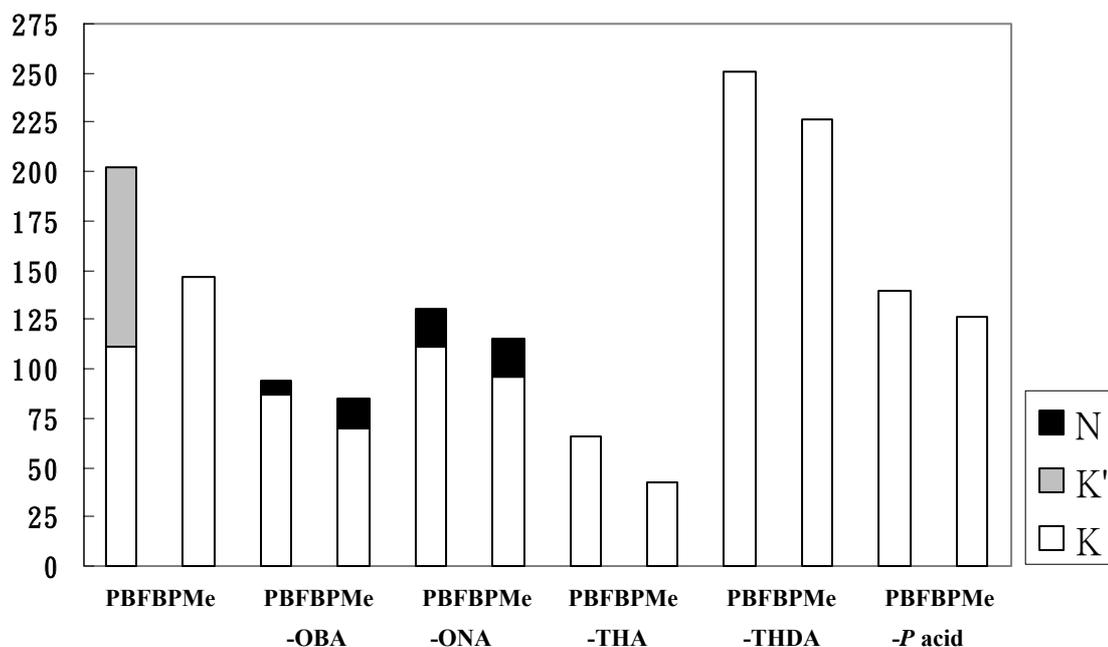


圖 3-6. PFBPMe 系列相變化之柱狀圖

表 3-4. PBFBP 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度

Sample	Phase Behavior	°C (J/g)
PBFBP	K 106.0(-21.25) K' 230(50.4) I I 129.1(-15.1) K	H C
PBFBP -OBA	K 81.4(2.8) K' 133.8 (23.9) N 182* I I 155* N 107.4(-23.0) K' 58.0(-1.9) K	H C
PBFBP -ONA	K 114.0(-5.6) K' 141.8(17.3) N 206* I I 175* N 59.2(-7.5) K	H C
PBFBP -THA	K 148.5(46.7) I I 82.5(-44.7) K	H C
PBFBP -THDA	K 126.0(-11.4) K' 234.7(23.0) I I 138* K	H C
PBFBP -P acid	K 149.6(3.4) I I 137* K	H C

*：為偏光顯微鏡觀察的結果

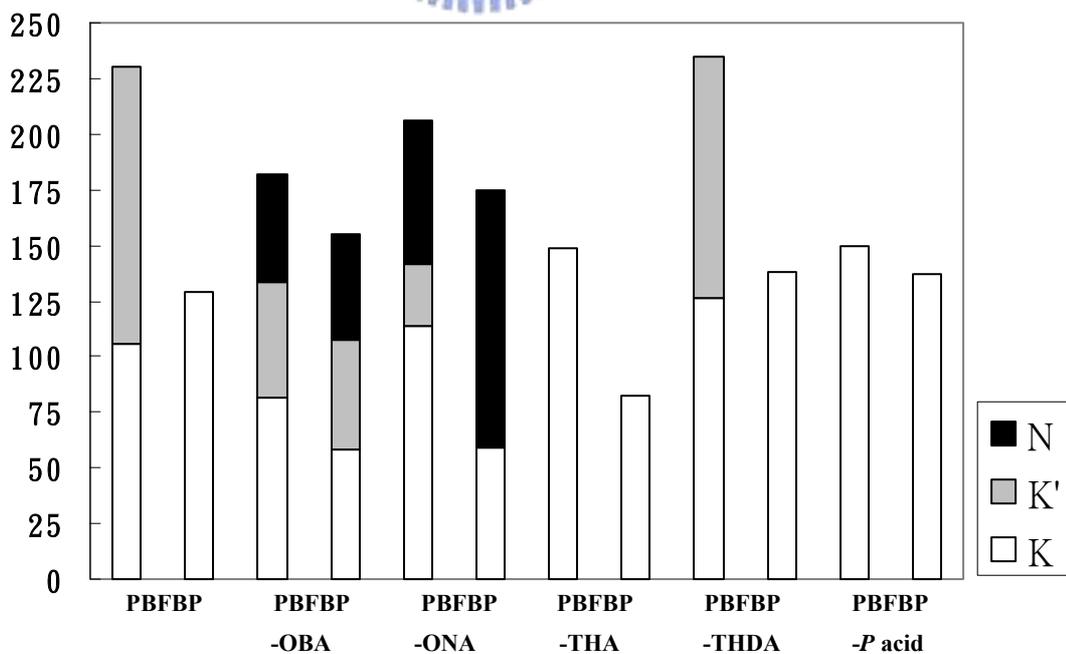


圖 3-7. PBFBP 系列相變化之柱狀圖

表 3-5. PFFFP 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度

Sample	Phase Behavior	°C (J/g)
PFFFP	K 130* I I 98* K	H C
PFFFP -OBA	K 87.1(10.8) K' 96.9(4.7) N 104.2(0.7) I I 78* N 52* K	H C
PFFFP -ONA	K 121.1(8.1) N 132.3(5.2) I I 125* N 95* K	H C
PFFFP -THA	K 92* I I 77* K	H C
PFFFP -THDA	K 101.2(1.4) I I 91* K	H C
PFFFP -P acid	K 127* I I 72* K	H C

*：為偏光顯微鏡觀察的結果

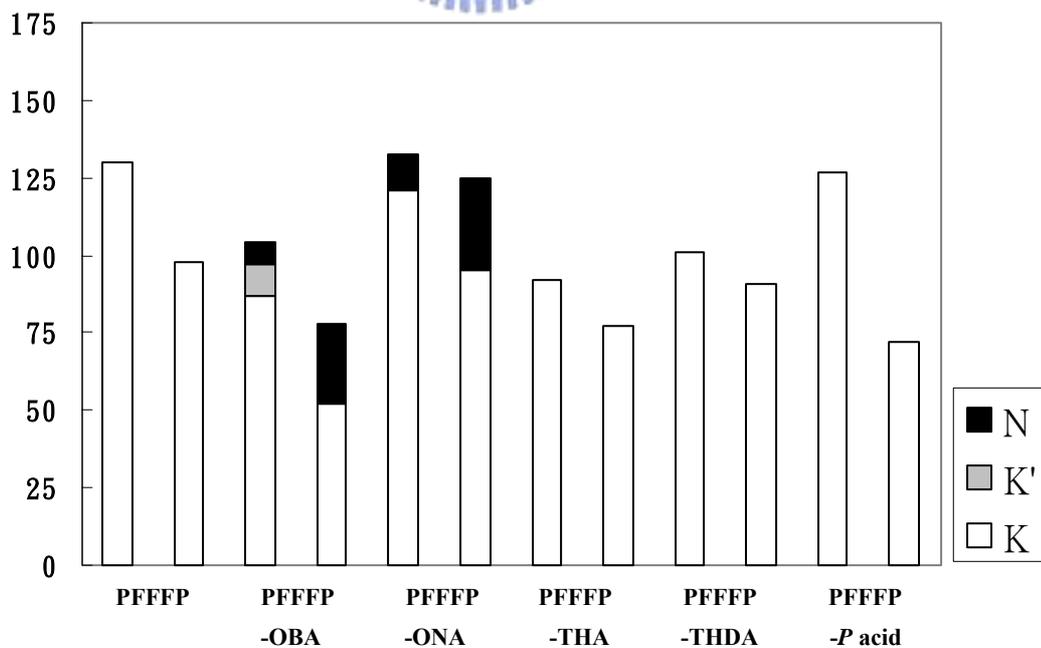


圖 3-8. PFFFP 系列相變化之柱狀圖

綜合這幾組實驗結果可以發現，以無取代基的化合物在形成氫鍵錯合物後，其液晶性質明顯比以 Methoxy Group 或 Methyl Group 取代的化合物在形成氫鍵錯合物後為佳；而又以 Methyl Group 取代的化合物在形成氫鍵錯合物後，比 Methoxy Group 系列為佳。原因可能為側邊取代的分子基團愈小，對液晶排列影響愈小。另外 2,4 環為 Fluorene 取代的分子形成氫鍵錯合物液晶性質與有 Methoxy Group 或 Methyl Group 取代相似，推測可能是長碳鏈數目的增多，對分子間距並沒有造成太大的改變。

另外，比較 OBA、ONA、THA 和 THDA 四種酸所配成的氫鍵錯合物，則以萘酸有較佳的液晶性質。由於萘環比起苯環具有更佳的硬段延伸，再加上螢光分子本身具有兩個末端 pyridine 環，搭配酸後有雙邊氫鍵產生，使硬段增強，因而使分子較利於排列並呈現出液晶向列相的性質。對於 THA 與 THDA 而言，基於 thiophene 屬於彎曲的結構，破壞了分子的 dipole，縱然配上氫鍵後，分子也不易排列，所以不容易形成液晶。

圖 3-9 所示為實驗室先前研究過的共軛分子，將其形成氫鍵錯合物之相轉移溫度與本論文研究之氫鍵錯合物作一比較，結果以圖 3-10 和 3-11 表示：

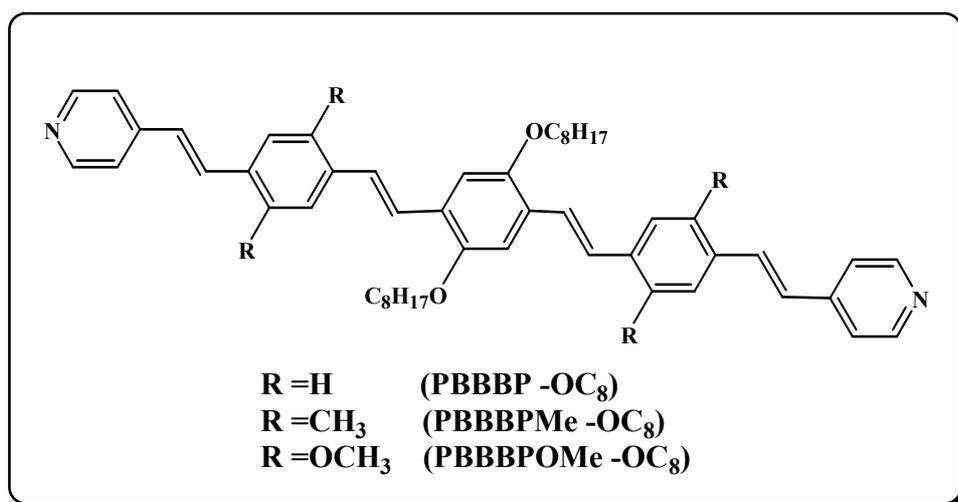


圖 3-9. 實驗室已合成分子結構

Sample	Phase Behavior	°C (J/g)
PBBBP-OC8	K 148.6 (52.3) N 191.3(1.0) I	H
-OBA	I 187.4(-0.8) N 136.7 (-56.3) K	C
PBBBP-OC8	K 128.9 (-11.0) K' 141.9(48.7) N 215.7(0.8) I	H
-ONA	I 213.0* N 118 (-38.2) K	C
PBBBPMe-OC8	K 127 (50) N 141.2(1.37) I	H
-OBA	I 139.1 (-1.5) N 89.8 (-36.1) K	C
PBBBPMe-OC8	K 102.9 (-4.1) K' 141.7 (40.4) N 164.6(1.8) I	H
-ONA	I 162.4 (-1.6) N 78.5 (-35.0) K	C
PBBBPOMe-OC8	K 122.5(39.8) I	H
-OBA	I 100.4(-19.4) N 95.7(-18.3) K	C
PBBBPOMe-OC8	K 131.1(-16.6) K' 150.9 (48.9) I	H
-ONA	I 130 (-1.7) N 125.7(-45.5) K' 74.3(-17.4) K	C

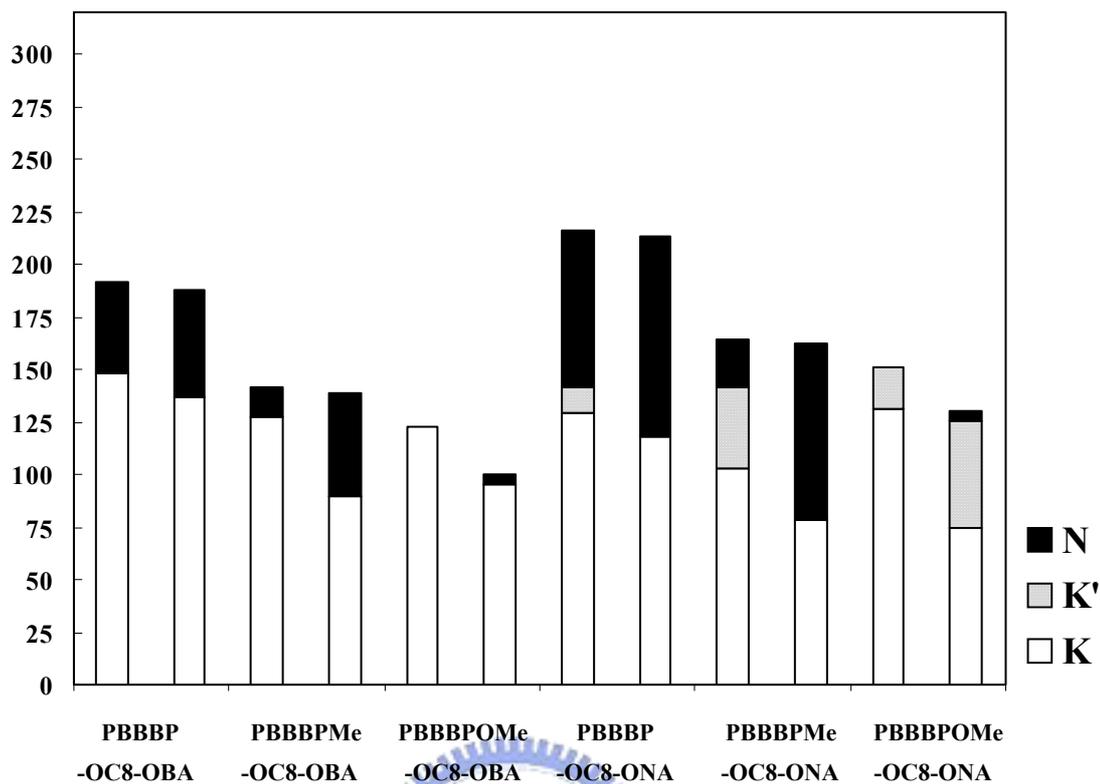


圖 3-10. 中間取代基 8 個碳系列相變化之比

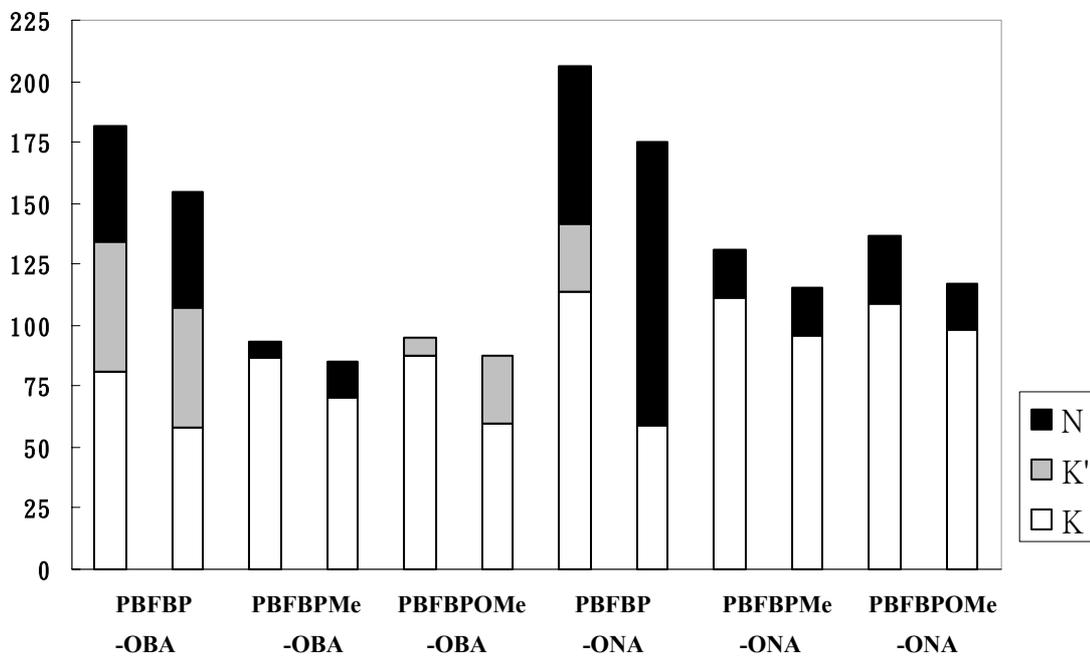


圖 3-11. 中間為 Fluorene 系列相變化之比較

由以上圖形結果比較可歸納出以下幾點：

1. 氫鍵錯合物之向列相的液晶範圍會隨著中間芳香環改變或取代基團增大而有減少趨勢。向列相範圍為 $OC_8 > Fluorene$ ，原因為當中間芳香環為 Fluorene 時，分子本身存在有 Spiro 的結構造成分子間距變大，分子空間變得寬鬆，使分子具有足夠的空間運動，促使分子無法規則性進行排列，因而阻礙液晶分子間堆疊而影響液晶相之形成；另外，當側邊的基團增大，也會阻礙液晶分子間堆疊而影響液晶相之形成，因此造成了無取代基 $>Methyl Group >$ $>Methoxy Group$ 的趨勢。
2. 氫鍵錯合物的質子予體部分，大部分萘酸系列的液晶相範圍都比苯酸系列來的高，且進入 isotropic 的溫度比搭配苯酸者來得高。這是因為萘環本身結構較苯環剛硬，在形成氫鍵錯合物後能夠提供液晶分子較堅硬的核心，幫助液晶相之形成。

(2) 偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope)

偏光顯微鏡操作上必須配合熱工作台使用，其原理為將樣品置於上下光軸相互垂直之偏光板上，當樣品具雙折射性（如固相及液晶相），則此樣品能將入射光之光軸偏折，而顯示出紋理圖，由此可知其具有雙折性質。再包括於此操作溫度之樣品若同時具有流動之性質則此樣品可初步推測具有液晶性質。在此我們也可以利用 POM 中所得之紋理圖判別此樣品為何種形式之液晶。

3-3. 光學性質之探討

3-3-1. 相對量子產率分析 (Quantum Yield)

分別量測各個化合物之紫外光-可見光吸收光譜、螢光光譜及計算量子產率(Quantum Yield)可以得知分子本身基態到激發態的能差、光色以及發光效率，如下表 3-6 列出一系列氫鍵受體測得的資料表：

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

Sample	UV λ_{\max} (nm)*	PL	PL	Φ^+ (%)
		λ_{\max} (nm) Solution*	λ_{\max} (nm) Film	
PFBPOMe	430	480	605	60
PFBPMe	405	465	567	64
PFBFP	405	455	545	67
PFFFP	415	455	505	67
PBBBP-OC8 [#]	432	502	549	--
PBBBPOMe-OC8 [#]	458	528	588	63
PBBBPMe-OC8 [#]	426	511	564	83

*：所用的溶劑為 THF

+：以 perylene 為 Reference

#：實驗室之前實驗數據

這一系列氫鍵受體由於具有共軛結構，因此皆有發光性質，我們可由下式計算出量子產率(Φ)約介於 60~70%。

$$\Phi = \Phi_r (A_r / A_s * I_s / I_r * n_s^2 / n_r^2)$$

r：reference ($\Phi_r(\text{perylene}) = 0.94$)

s：sample

A：absorbance

I：relative intensity of emission curve

n：reference index

3-3-2. 紫外光-可見光吸收光譜探討

其中紫外光-可見光吸收光譜是以 THF 為溶劑，配置濃度為 10^{-5} ~ 10^{-6} M 的溶液所測得(圖 3-12)。這一系列化合物由於共軛結構類似，因此大部分最大吸收峰 405 nm ~ 430 nm，為較長共軛鏈的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 躍遷，而且隨著 2,4 環取代基推電子強度的增加，會有紅位移的現象 ($\lambda_{\max(\text{abs})}$: Methoxy Group 系列 > Methyl Group 系列)。並且經由分析紫外光-可見光吸收光譜起始吸收(UV λ_{onset})可以算出各分子的譜帶間隙(E_g)的大小。Methyl 系列約為 2.61 eV，Methoxy 系列則為 2.5 eV。

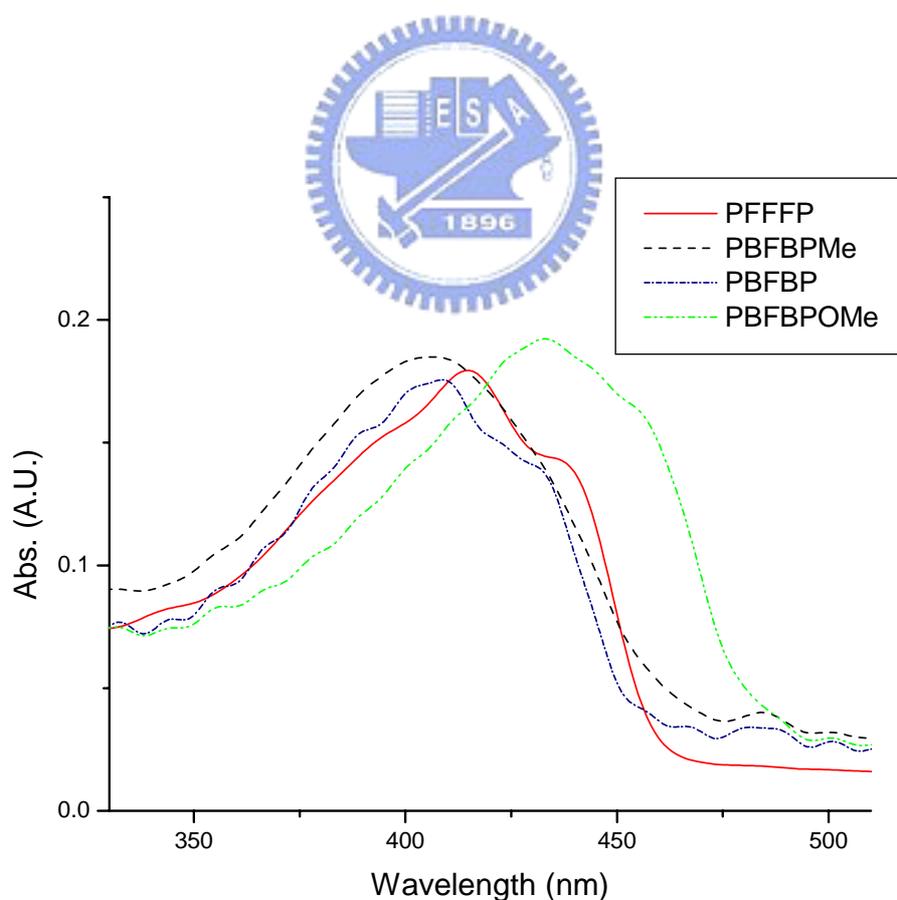


圖 3-12. 紫外光-可見光吸收光譜圖(Solution)

3-3-3. 螢光光譜分析

螢光光譜(PL)的部分，主要分為溶液態(Solution) (圖 3-13)與薄膜態(Film) (圖 3-14)。PL-Solution 藉由將分子溶在溶劑 THF 中配成極稀溶液 ($10^{-5}\sim 10^{-6}$ M)，使分子與分子間彼此完全分開，而 PL-film 是取樣品溶於 THF 中配成溶液後，滴在玻璃片上，使其自然揮發乾形成薄膜。由於分子與分子緊密的堆疊，較強的 π - π Interaction 導致 Excimer 的產生，所以 PL-film 光譜會有紅位移的現象。

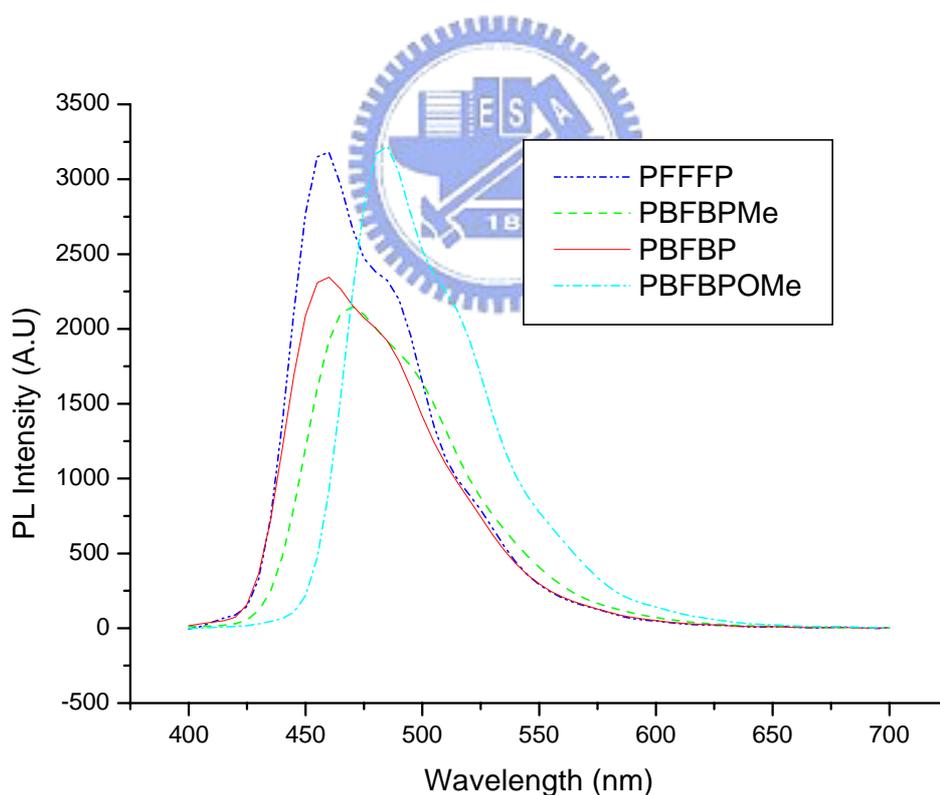


圖 3-13. PL-solution 的光譜

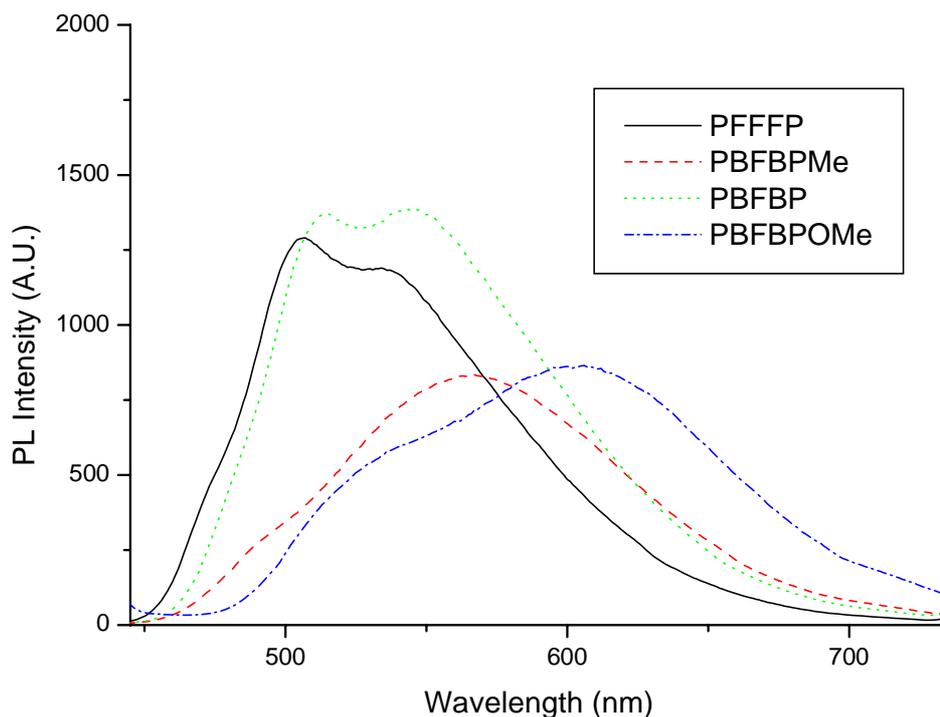


圖 3-14. PL-Film 的光譜

PL-Solution 的光譜可以發現隨著 2,4 環取代基的不同, $\lambda_{\max(\text{PL})}$ 位置也不同, 而且 $\lambda_{\max(\text{PL})}$ 波長位置為 Methoxy Group 系列 > Methyl Group 系列 > 無取代基 系列, 這是因為 Methoxy Group 推電子能力較 Methyl Group 強, 所以比較紅位移, 無取代基的樣品波長為最短。而當 2,4 環為被 Fluorene 取代的化合物時, 其 PL 光譜與無取代基的化合物相似。推測 2,4 環 Fluorene 上的長碳鏈推電子能力的貢獻不大。

PL-Film 趨勢同於 PL-Solution, 同樣是 Methoxy 系列比較紅位移。但由於分子與分子緊密的堆疊, $\pi-\pi$ Interaction 導致 Excimer 的產生, 所以 PL-film 光譜會具更紅位移的現象。

3-3-4. 氫鍵錯合物的螢光性質

取少許配好的氫鍵錯合物溶於 THF 中配成溶液後，滴在玻璃片上，使其自然揮發乾形成薄膜，而測得 PL-film(圖 3-15, 16, 17, 18)。其結果列於表 3-7。

表 3-7. 氫鍵錯合物螢光性質表

λ_{\max} (nm)	Pure	OBA	ONA	THA	THDA	P acid
PFBPOMe	605	558	592	627	644	595
PFBPMe	567	560	558	597	610	566
PFBFP	545	508	517	544	582	544
PFFFP	505	534	533	571	574	549
PBBBP-OC8 [#]	549	555	551	--	--	
PBBBPOMe-OC8 [#]	588	611	638	--	668	
PBBBPMe-OC8 [#]	564	562	565	--	630	

[#]：實驗室之前實驗數據

質子受體與質子予體形成氫鍵錯合物後，會有三種因素導致其螢光性質改變：

(1) 氫鍵形成所引起的紅位移：吡啶雜環上的氮原子有一孤對電子，

在形成氫鍵錯合物後，孤對電子和質子予體上的酸形成氫鍵，氮原子上會形成一個正電荷，而正電荷對整個分子的影響有如一個拉電子基。因此當所用的酸越強越容易形成氫鍵錯合物，當氮原子帶正電荷後，分子的 LUMO 軌域能量也隨之降低，Optical Energy Gap 縮小，所以有螢光紅位移的發生，而且隨著氫鍵受體 2, 4 環上推電子基團的改變，其 HOMO 能階也會提升，進而產生更紅位移現象(Methoxy Group 系列搭配酸後，其紅位移最明顯)。

(2)立體障礙導致的藍位移：部分氫鍵受體形成的 PL-Film 其光譜最大放射峰位置與其質子受體本身作比較發現氫鍵錯合物有藍位移現象。其原因應為形成氫鍵錯合物後，質子予體的導入使整個分子體積變的更為龐大，立體障礙的情形變的比較嚴重，使原本堆積緊密的質子受體在形成氫鍵錯合物之後變的不易堆疊，所以螢光體彼此之間的 π - π Interaction 效應降低，因此相較於質子受體 Film 之 PL 光譜有藍位移的發生。

(3)酸性程度造成不同紅位移現象：四種質子予體相比，OBA 與 ONA 的 pka 值差不多，THA 其次，而 THDA 的 pka 值最小，所以其酸性最高，是較佳的質子予體，所以形成的氫鍵較強，因而 THDA 所導致的紅位移最明顯。註：OBA：pka = 4.21；ONA：pka = 4.17

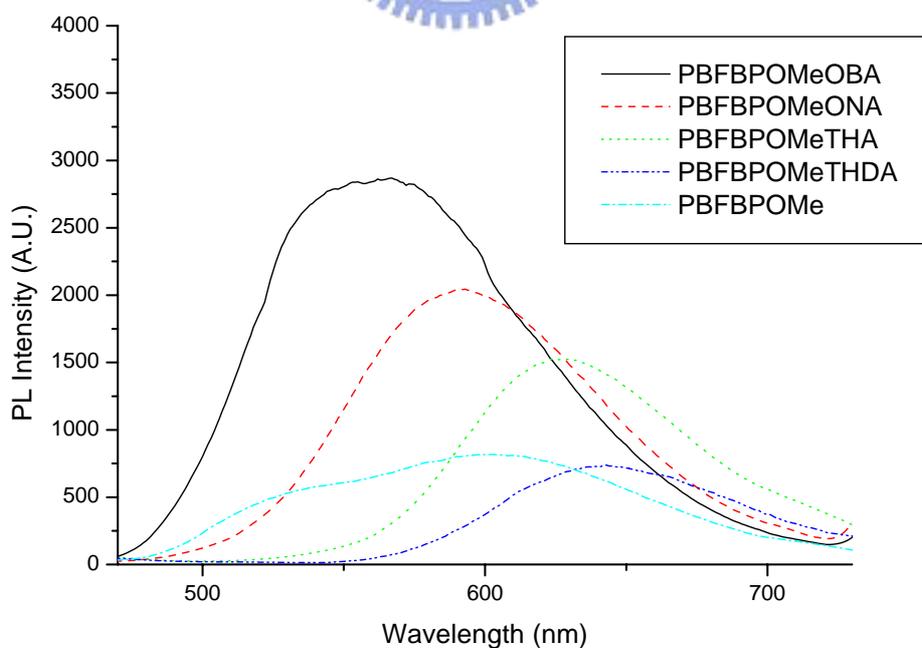


圖 3-15. PFBPOMe 氫鍵錯合物 PL-Film 圖譜

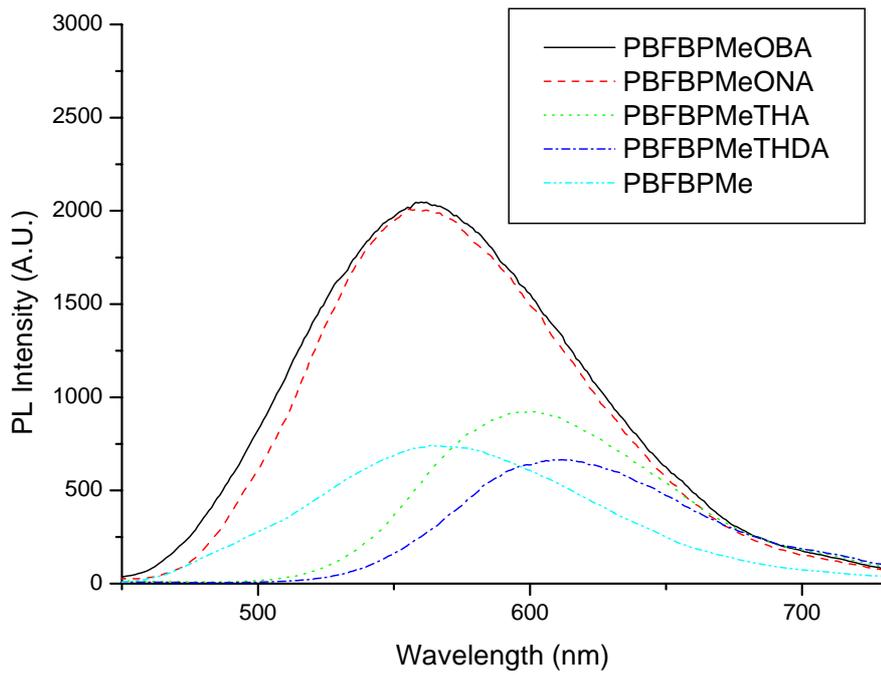


圖 3-16. PBFBPMe 氫鍵錯合物 PL-Film 圖譜

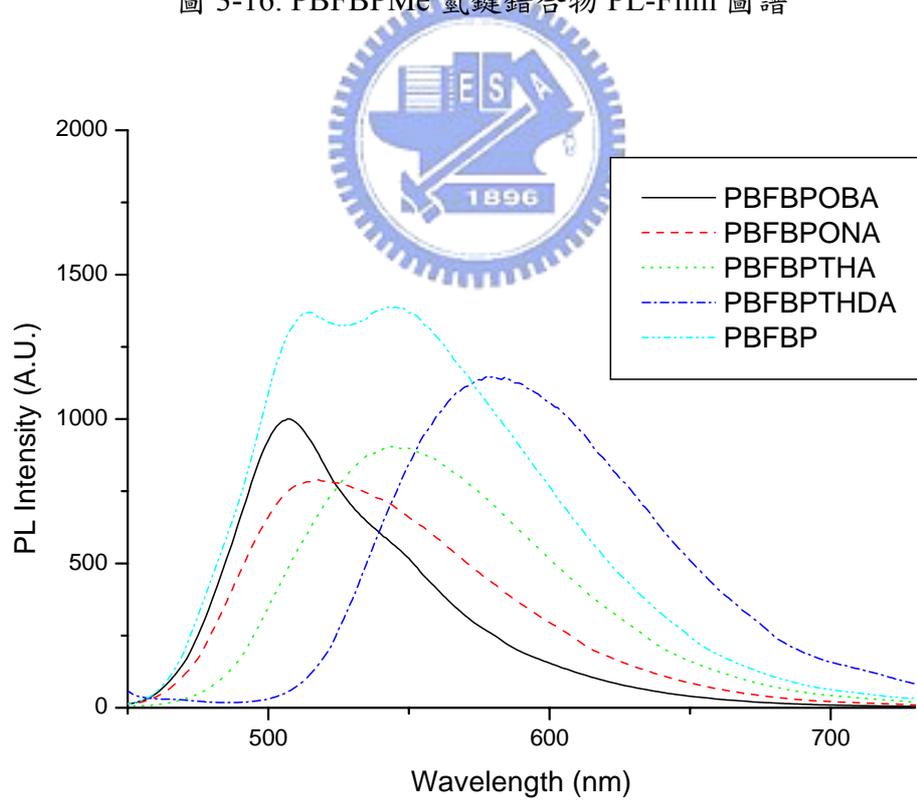


圖 3-17. PBFBP 氫鍵錯合物 PL-Film 圖譜

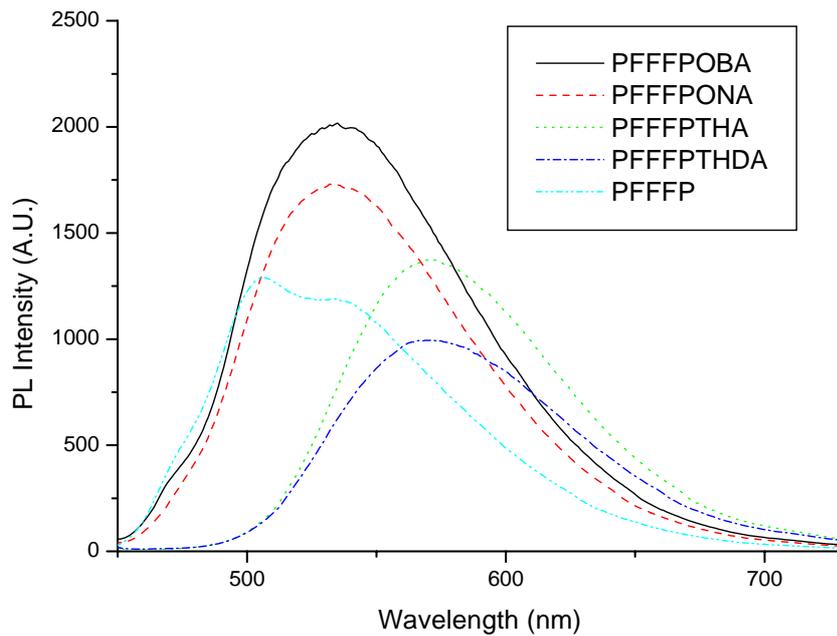


圖 3-18. PFFFP 氫鍵錯合物 PL-Film 圖譜

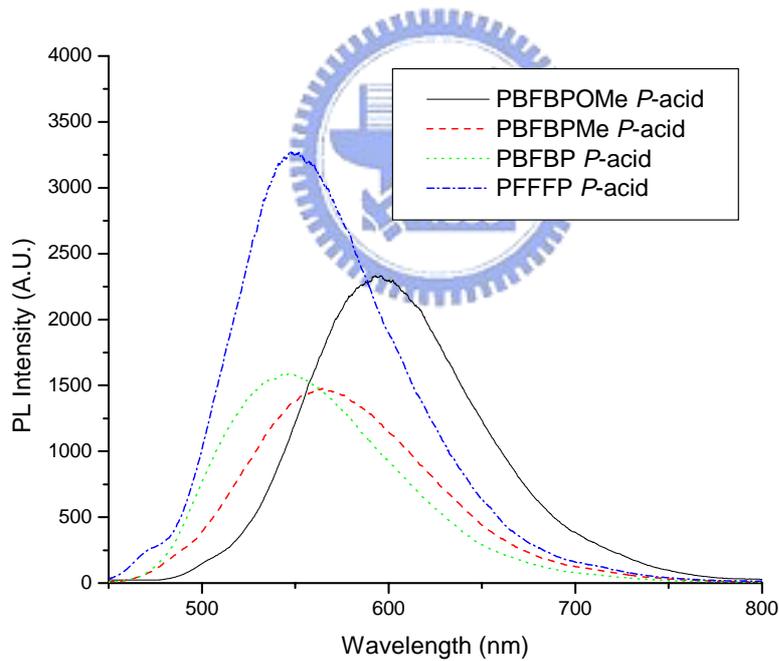


圖 3-19. 螢光體與 *P*-acid 之氫鍵錯合物 PL-Film 圖譜

圖 3-19 為搭配高分子 *P*-acid 的氫鍵錯合物光譜。可以發現當分子 2、4 環為不同取代基時，有不同程度的紅位移搭配。波長位置為 Methoxy Group 系列 > Methyl Group 系列 > 無取代基 系列，這是因為 Methoxy Group 推電子能力較 Methyl Group 強所導致。

3-3-5. 偏極光實驗

取適量 PFBFP-OBA 放置在清洗過的玻璃基板上，透過控溫式加熱台到分子 Isotropic 溫度 (165°C)，再取出有 Rubbing 過的液晶 Cell，利用毛細現象將已成液狀的樣品吸入液晶 Cell 中，將 Cell 外殼擦拭乾淨後，重新放置到加熱台上加熱至待測溫度，用激發光源(400 nm) 激發，並將偏光板架設在螢光光譜儀的偵測器和加熱板中間，當偏光板方向和液晶 Cell 的 Rubbing 方向平行時，觀察到的強度為最強的強度，而當偏光方向和液晶 Cell 的 Rubbing 方向垂直時所觀察到的強度為最弱強度，若兩者之間有明顯的強弱比，即證明其所發出的光具有方向性為偏極光，並可依照其值得到 Polarization Ratio ($I_{//}/I_{\perp}$)。圖 3-19 為此分子冷卻至 105 °C 時，有最大的 Polarization Ratio ($I_{//}/I_{\perp}$)，比值為 4.89，表 3-8 列出不同溫度下放射強度、Polarization Ratio 和 λ_{\max}

的數據。

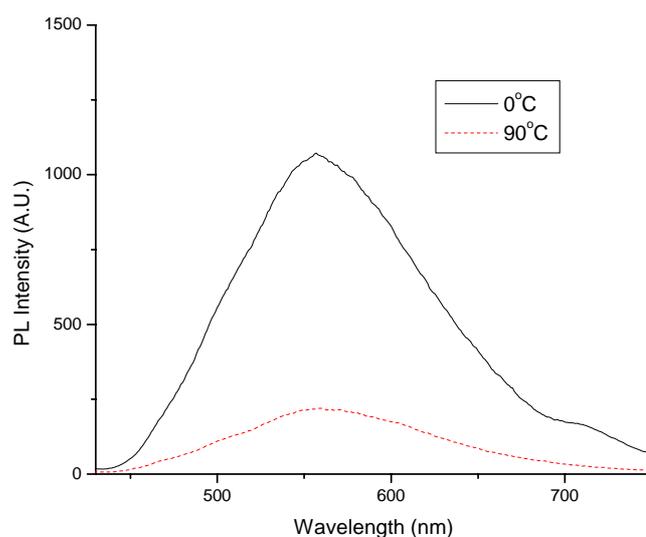


圖 3-20. PFBFP-OBA 冷卻至 105°C 的偏極光圖

表 3-8. 不同溫度下放射強度、Polarization Ratio 和 λ_{\max} 的數據

Temp (°C)	$I_{(//)}$	$I_{(\perp)}$	$I_{(//)} / I_{(\perp)}$	λ_{\max} (nm)	
	0°	90°		0°	90°
155*	1014	465	2.18	544	546
145*	992	458	2.16	542	552
135*	667	194	3.43	553	553
125*	804	193	4.15	555	555
115*	941	203	4.65	556	558
105*	1072	219	4.89	557	560
95*	956	271	3.64	559	560
85*	901	429	2.10	547	552
95 [#]	1069	492	2.17	554	547
105 [#]	968	303	3.19	560	561
115 [#]	947	207	4.57	552	551
125 [#]	842	196	4.29	557	557

//: 表示偏光板方向跟 Rubbing Cell 方向平行; \perp : 表示偏光板方向跟 Rubbing Cell 方向垂直; I: 表示 λ_{\max} 的放射光強度。*: cooling; #: heating

3-4. 循環伏安法 (CV) 之量測與探討

化合物的氧化還原性質關係著化合物在接受或失去電子後的穩定性，也可瞭解化合物之電子親和力 E_a (Electron Affinity) 與游離能 I_p (Ionization Potential)。因此，我們利用循環伏特計 (Cyclic Voltammetry, CV) 來分析其電化學性質，利用此方法可以得知當往負電壓掃瞄的範圍內，是否有還原峰出現，便可瞭解化合物接受電子的能力，反之，當往正電壓掃瞄的範圍內，是否有氧化峰出現，便可瞭解化合物接受電洞的能力。以碳電極為工作電極，飽和甘汞電極當參

考電極，白金絲為輔助電極，使用 tetra-n-butylammonium hexafluoroborate (TBAH) 當電解質，以 CH_2Cl_2 為溶劑配置 10^{-2} M，並加入代測物配成 10^{-3} M，掃描速率為 100 mv/s。計算方法如下：

$$E_{\text{ox}} = \text{最大氧化峰位能(V)} - \text{Ferrocene 參考電極位能(V)}$$

$$I_p = (E_{\text{ox}} + 4.8) \text{ eV}$$

實驗結果如圖 3-20, 21, 22, 23 所示，計算結果如表 3-9：

表 3-9. 循環電位法資料表

Sample	λ_{onset} (nm)	E_g (eV)	I_p (eV) HOMO	E_a (eV) [*] LUMO
PFBPOMe	496	2.5	5.296	2.796
PFBPMe	475	2.61	5.399	2.789
PFBFP	472	2.63	5.587	2.957
PFFFP	466	2.66	5.409	2.749

$$^* : E_a = I_p - E_g$$

實驗時以 Ferrocene 的參考電位(V)來校正，取其最大峰並對照參考電位求得其氧化電位。由 CV 圖分析結果，求出各個化合物的 I_p 後，由於僅能測得 Irreversible 的氧化電位，所以利用紫外光/可見光光譜中長波長的 λ_{onset} 來決定光學能帶(Optical Band Gap, $E_g = 1240/\lambda_{\text{onset}}$)，再利用 $E_a = I_p - E_g$ ，即可求出還原電位。比較其結果顯示，分子上面 2, 4 環有 Methoxy Group 或 Methyl Group 的存在，導致分子的 HOMO 上升與 LUMO 下降的趨勢。這應是分子上面推電子基貢獻所導致。

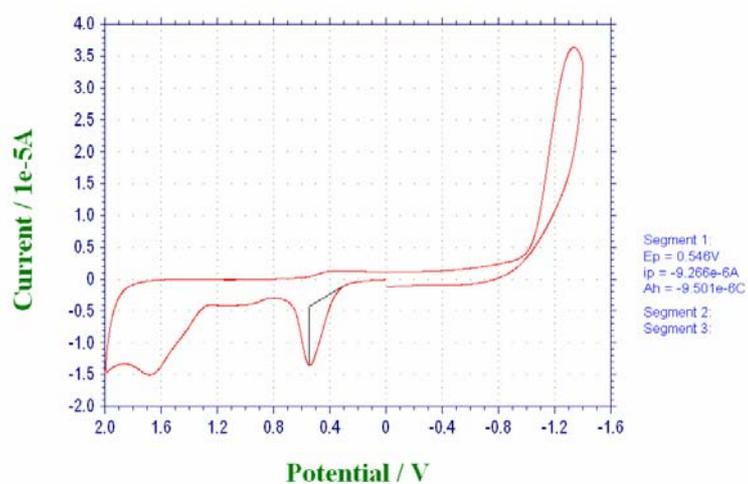


圖 3-21 PFBPOMe 在 CH_2Cl_2 中之 CV 圖

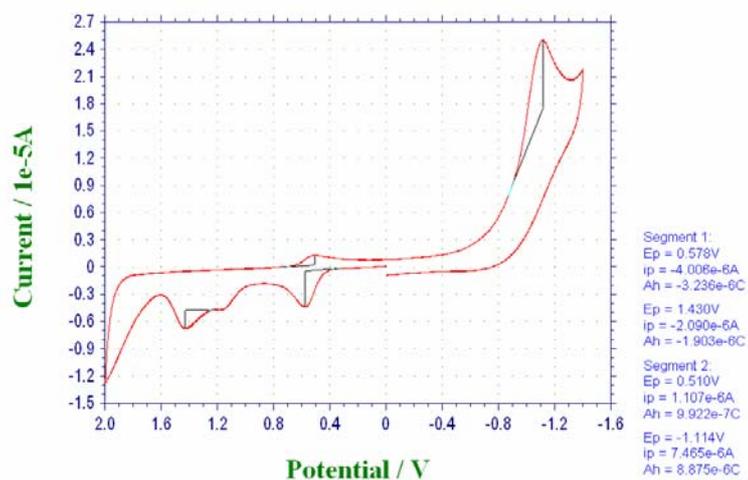


圖 3-22 PFBPMe 在 CH_2Cl_2 中之 CV 圖

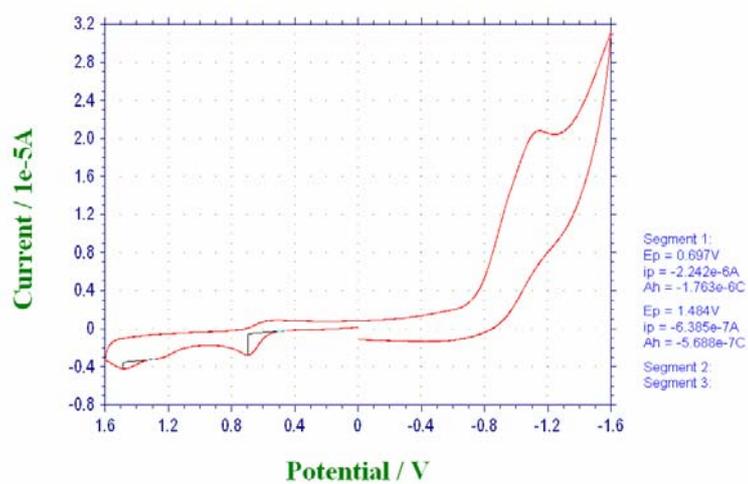


圖 3-23 PFBFP 在 CH_2Cl_2 中之 CV 圖

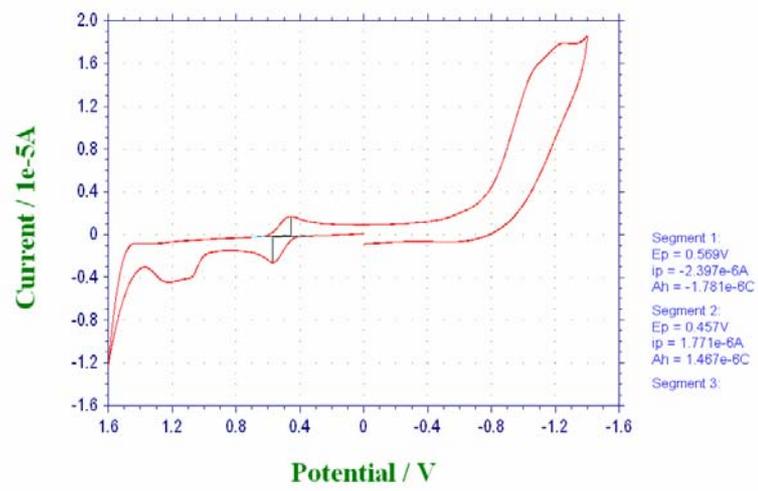


圖 3-24 PFFFP 在 CH_2Cl_2 中之 CV 圖





第四章 結論

1. 本論文研究是以 Heck Coupling 和 Wittig- Horner Reaction 成功地合成出 PFBPOMe, PFBPMe, PFBP 和 PFFFP 等四個含吡啶及側邊取代基之五芳香環共軛螢光材料及其氫鍵錯合物共 16 種。
2. 在熱性質方面, 各分子的熱裂解溫度約在 370~409°C 之間, 當 2, 4 環側邊有取代基時, 或者為含 Fluorene 之分子, 分子的熱裂解溫度都較無取代基些微的提高。
3. 在液晶性質探討方面, 有以下幾點歸納:
 - (1) 所合成出的四個分子本身都不具有液晶相。原因是兩末端吡啶雜環上氮原子的電負度比環上的碳原子大, 所以在兩末端形成兩各向外拉的偶極矩, 使兩鄰近分子在 Dipole-Dipole Interaction Force 的作用下, 緊密堆疊在一起, 分子因此呈結晶性而不具液晶相。
 - (2) 當將中間芳香環被置換成 Fluorene 時, 使得此系列化合物溶解度提昇, 但因為分子間距變大, 當與各質子予體配成氫鍵錯合物後, Dipole-Dipole Interaction Force 的效應變弱, 緊密堆疊的效應降低, 因而有機會產生向列相液晶。
 - (3) 氫鍵錯合物中萘酸 (ONA) 系列和苯酸 (OBA) 系列皆具有向列型液晶相的產生。且大多 ONA 系列液晶相範圍有比 OBA 系列來的高。原因是萘酸本身硬度較高, 對液晶分子核心硬度有貢獻

外，本身也是較佳的質子予體(與苯酸比較)，對減弱 Dipole-Dipole Interaction Force 的效應，有較佳的效果。

(4) 與實驗室先前已完成的實驗結果相比，發現當中間芳香環為 Fluorene 時，因為分子結構的差異與長碳鏈的存在，對其氫鍵錯合物的液晶排列造成不利的影響。實驗結果中最佳的液晶性質為 PFBFP-OBA 系列。

4. 螢光性質方面，有以下幾點特點：

(1) PL-Solution 方面，其 λ_{\max} 落在 405 nm ~ 430 nm；當 2, 4 環側

邊取代基為 Methoxy Group 取代時，PL 放射光譜會較紅位移，這是因為 Methoxy Group 是較佳的推電子基團。經 CV 量測搭配 UV-Vis 圖譜推得 Methoxy Group 的 HOMO 軌域上升、LUMO 能階下降，所以其結構的放射波長會比是 Methyl Group 來得長。

(2) PL- Film 方面，因分子與分子間緊密的堆疊，造成會有較強的 π - π Interaction，因此薄膜態會比溶液態更明顯具有紅位移的現象。其 Pure Film 普遍都接近橘黃光，放光波長為 505 ~605 nm，隨著 2, 4 環側邊取代基不同而有所影響；當 2, 4 環側邊取代基為 Methoxy Group 是較紅位移。

(3) 形成氫鍵錯合物後，由於分子 LUMO 變低，energy band gap 變窄，因此普遍發生紅位移的現象，但波峰略寬、光純度不甚佳。因為

THDA 酸度最強，與其搭配形成的氫鍵錯合物，紅位移的現象比起配 OBA、ONA 的來得要明顯許多，紅位移程度為 $THDA > THA > OBA \geq ONA$ 。其光色可以位移到紅色光的波長範圍。



參考文獻

1. PoPe, M., Kallmann, H., Magnante, p., *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2042.
2. Tang, C. W., Vanslyke, S. A., *Appl. Phys. Lett*, **1987**, 51, 913.
3. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Mackay, K., Friend, R.H., Burn, P. L., Holmes, A.B., *Nature*, **1990**, 347, 539.
4. 余良杰, *Chem. (The Chinese Chem. Soc., Taiwan China)*, **1989**, 47, 250.
5. Richardson, T. H., *Functional Organic and Polymeric Materials*, Copyright **2000** John Wiley & Sons Ltd.
6. 莊坤儒, *工業材料* 147 期 · 民國 **88** 年 3 月, 138.
7. Adachi, C., Tsutsui, T., Saito, S., *Appl. Phys. Lett.*, **1989**, 55, 1489.
8. Hamada, Y., Adachi, C., Tsutsui, T., Saito, S., *Optoelectronics*, **1992**, 7, 83.
9. Wayne, R. P., *Principles and Applications of Photochemistry*, **1988** Oxford University Press.
10. Carter, S. A., Angelopoulos. M., Karg, S., *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 2067.
11. 林國森, *電子與材料*, **2000**, 8, 122.
12. 徐玉娟, *Science Monthly*, **2001**, 2, 123.
13. Brown, A. R., Bradley, D. D. C., Burroughes, J. H., Friend, R.H., Greenham, N. C., Burn, P. I., Holmes, A. B., Kraft, A., *Appl. Phys. Lett*, **1992**, 61, 2793.
14. Aoki, K., Nakagawa, M., Ichimura, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1997.
15. Kawakami, T., Kato, T., *Macromolecules*, **1998**, 31, 4475.
16. Kato, T., Ihata, O., Ujiie, S., Tokita, M., Watanabe, J., *Macromolecules*, **1998**, 31, 3551.
17. Kihara, H., Kato, T., Uryu, T., Frechet, J. M., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 961.
18. Kato, T., Kihara, H., Ujiie, S., Uryu, T., Frechet, J. M., *Macromolecules*, **1996**, 29, 8734.
19. Lin, H. C., Lin, Y. S., Lin, Y. S., Chen, Y. T., Chao, I., Li, T. W., *Macromolecules*, **1998**, 31, 7298.
20. 林宏洲, *CHEMISTRY (THE CHINESE CHEM. SOC.; TAIPEI)*, **1998**, 56, 39.
21. Stupp, S. I., Son, S., Lin, H. C., Li, L. S., *Science*, **1993**, 259, 59.
22. Kihara, H., Kato, T., Uryu, T., Frechet, J. M., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 961.
23. Cesteros, L. C., Meaurio, E., Katime, I., *Macromolecules*, **1993**, 26, 2323.
24. Iglesias, R., Serrano, J. L., Sierra, T., *Liq. Cryst.*, **1997**, 22, 37.
25. Piao, X. L., Kim, J. S., Yun, Y. K., Jin, J. I., *Macromolecules*, **1997**, 30, 2294.
26. Lehn, J. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 89.
27. Lehn, J. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1304.
28. Kato, T., Frechet, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8533.
29. Kato, T., Uryu, T., Kaneuchi, F., Jin, C., Frechet, M. J., *Liq. Cryst.*, **1993**, 14,

- 1311.
30. Desiraju, G. R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 324, 2311.
 31. Brienne, M. J., Galard, J., Lehn, J. M., Stibor, J., *J. Chem. Doc. Chem. Commun.*, **1989**, 1868.
 32. Lin, H. C., Sheu, H. Y., Chang, C. L., Tsai, C., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2958.
 33. Lin, H. C., Shiaw, J. M., Liu, R. C., Tsai, C., Tso, H. H., *Liq. Cryst.*, **1998**, 25, 277.
 34. Willis, K., Price, D. J., Adams, H., Ungar, G., Bruce, D. W., *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 2195.
 35. Gill, R. E., Hilberer, A., Hadziioannou, G., *Synth. Met.*, **1997**, 84, 637.
 36. Gill, R. E., Meetsma, A., Hadziioannou, G., *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 212.
 37. Gill, R. E., van Hutten, P. F., Hadziioannou, G., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1341.
 38. Brouwer, H. J., Krasnikov, V. V., Hadziioannou, G., *Chem. Phys.*, **1998**, 227, 65.
 39. Barashkov, N. N., Guerrero, D.J., Ferraris, J. P., *Synth. Met.*, **1995**, 75, 153.
 40. Gebhardt, V., Bacher, A., Thelakkat, M., Harrer, D., *Synth. Met.*, **1997**, 90, 123.
 41. Kato, T., Uryu, T., *Liq. Cryst.*, **1993**, 14, 1311.
 42. Lin, H. C., Ko, C. W., *Liq. Cryst.*, **1999**, 26, 613.
 43. Lin, H. C., Lin, Y. S., *Liq. Cryst.*, **1998**, 24, 315.
 44. Dottinger, S. E., Hohloch, M., Hohnholz, D., *Synth. Met.*, **1997**, 84, 267.
 45. Kraft, A., Grimsdale, A. C., Holmes, A. B., *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **1998**, 37, 402.
 46. Mitschke, U., Bauerle, P., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1471.
 47. Lin, H. C., Shiaw, J. M., Wu, C.Y., Tsai, C., *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 1103.