

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對稱五芳香環之化合物，合成路徑上主要可分成兩大類：(1) Heck coupling。(2) Sonogashira coupling。

(1) Heck coupling reaction：

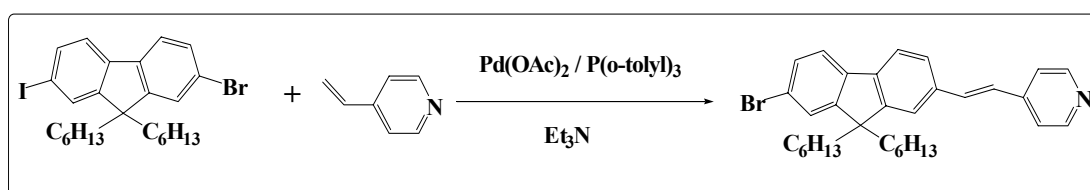


圖 3-1 Heck coupling 的合成路徑

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^[45]，也就是說此反應中的催化劑鈀金屬錯合物先與鹵化物 2-bromo-7-iodo-9,9-dihexylfluorene 進行氧化加成反應，形成 σ -金屬-碳鍵，再與含烯鍵的 4-vinyl-pyridine 可生成新的 σ -金屬烷基中間體，當外界無氧化劑存在時，而這中間體又含有 β -氫原子時，則可進行 β -H脫去反應，生成烯鍵^[46]，反應機構如圖 3-2 所示。烯鍵的位置選擇性是隨著電子效應及立體障礙而定，當烯鍵上含有共軛之拉電子基，如 CO_2R 或苯環時，通常是 β -氫原子被取代，反應性較佳，可是當烯鍵含推電子基，如 OR 或 NR_2 時，反應的位置選擇性則較差。

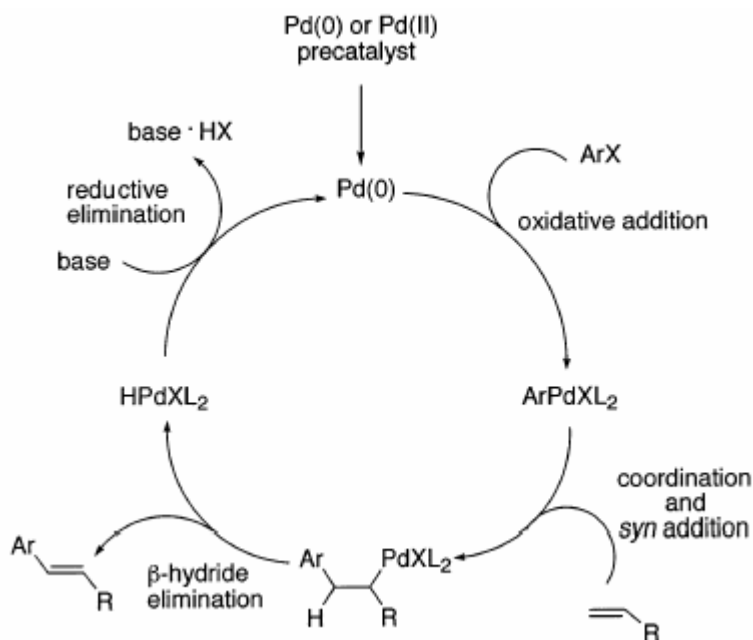


圖 3-2 Heck coupling 的反應機構

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β-氫脫去反應，而反應中的三乙胺除充當鹼，中和反應產生的酸 (HX)，還可能扮演Pd(II)還原成Pd(0)的角色^[46]。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，即I>Br>Cl，當欲與溴端進行偶合，則需要選用立體障礙大且配位能力大的，如P(*o*-tol)₃或PPh₃^[47]，P(*o*-tol)₃，或PPh₃的作用在於穩定Pd(0)，使其轉換數 (turn over number) 提昇，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。由於此反應用碘官能基，反應條件較為緩和，用雙頸瓶在氮氣下加熱至 100℃，反應一天，所得的產率都可達到50%左右的反式產物。

(2) Sonogashira coupling reaction :

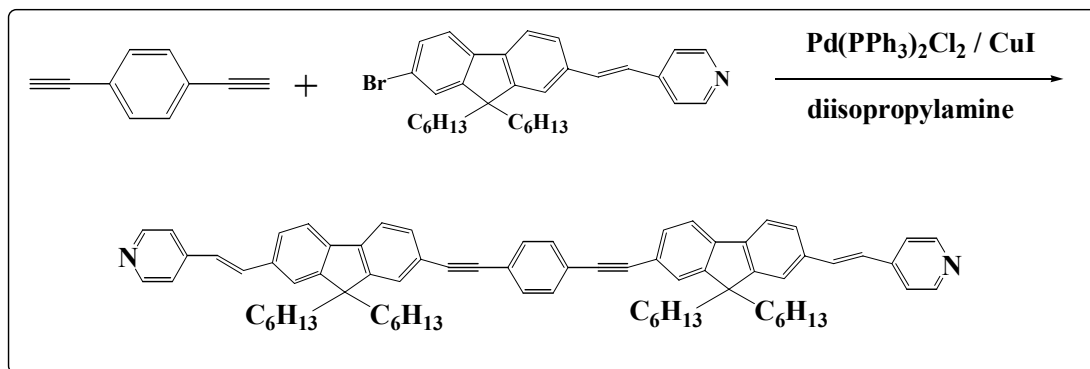


圖 3-3 Sonogashira coupling 之合成路徑

以含有末端炔基的化合物與含有鹵素的芳香環化合物，在鈀金屬錯合物的催化下，生成三鍵的偶合反應，稱為Sonogashira coupling^[48]。反應中的三級胺或二級胺當鹼，使得Pd (II)前驅物還原成Pd (0)並與CuI當共同催化劑，零價的鈀金屬錯合物先與鹵化物進行氧化加成生成中間體，並與CuI及含末端炔基形成的炔基銅中間體，進行還原消去反應，而得到產物並同時再產生Pd (0)，繼續使反應循環，如圖 3-4 所示^[49]。

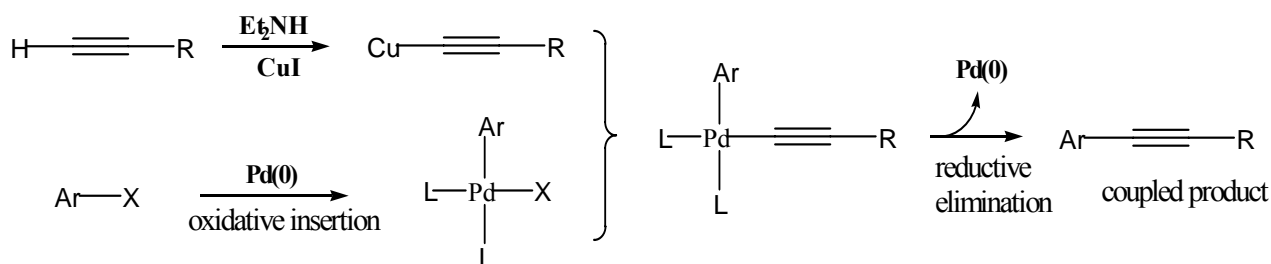


圖 3-4 Sonogashira coupling 的反應機構

Sonogashira coupling 中之鹵化芳香環的鹵素種類、芳香環種類、取代基的推、拉電子基等，都會影響整個偶合反應的快慢；其中 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ ，雜環 $>$ 含拉電子基苯環 $>$ 無取代基 $>$ 含推電子基之苯環。炔基的

取代基種類亦有影響，推電子基 > 拉電子基。

3-2. 熱性質分析

在發光元件使用時由於 nonradiative(photon)能量的產生會累積熱能在元件中，使材料溫度上升，若材料本身熱穩定性不佳，將造成分子堆疊狀態的改變，甚至令分子裂解，因而降低元件的發光效率，故一個具有較高熱穩定性的材料對於一個效率良好的元件是必須的，所以實際進行元件製作前必須瞭解所合成分子之熱穩定性。為了能夠瞭解所合成分子的熱穩定性，我們分別以熱重分析儀(Thermal Gravimetry Analysis, TGA)與 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 兩種儀器來對所合成之化合物進行分析。



3-2-1. TGA 分析

TGA (Thermogravimetric Analyser)可分析物質的裂解溫度。一般是以物質重量百分損失 5 %時，視為其裂解溫度(Td)。實驗結果如表 3-1 所示：

表 3-1. 各材料之裂解溫度

	PFBFP3	PFBFP3Me	PFBFP3OMe	PFFFP3
Td (°C) (5%重量損失)	433	429	417	436

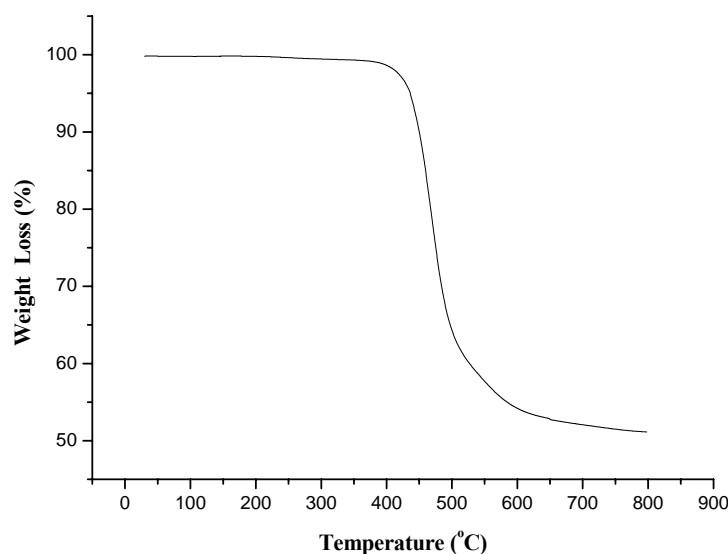


圖 3-5. PFFFP3 的熱裂解圖

從表 3-1 與圖 3-5 可知道本次實驗所合成出來的化合物，其裂解溫度均佳，都在 410°C 以上，而隨著中間環側邊取代基越大，分子的熱裂解溫度會有些微的減少。其中以 PFFFP3 的熱裂解溫度最高，可到達 436 °C。



3-2-2. DSC 與 POM 分析

此部分主要運用 DSC 來進行分析再搭配 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)

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質變化。在測量時，有一些相變化無法直接由 DSC 看的出來，因此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如圖 3-6。

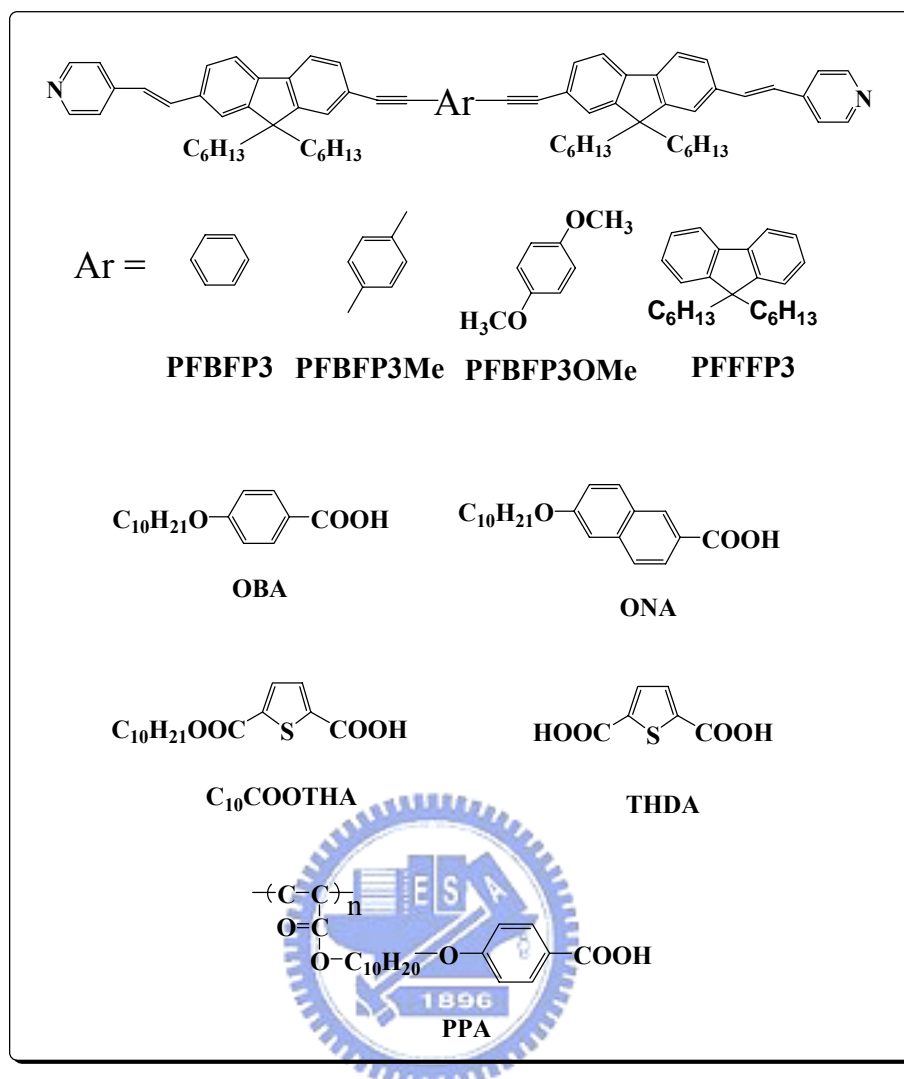


圖 3-6. 各質子受體與質子予體的結構

圖 3-6 中之 PPA 因為分子量仍在鑑定中，在此不列出。在先前學長的論文中合成過此分子，其 $M_n = 5800$ 、 $M_w = 7100$ 、 $DPI = 1.21$ 。在偏光所觀測的相轉移溫度為 140°C ，而此分子經由 DSC 量測到的相轉移溫度為 172°C ，故可間接證明所合成之分子為高分子。

表 3-2 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)
PFBFP3	K 140 * I K 115 * I	H C
PFBFP3Me	K 220* I K 125* I	H C
PFBFP3OMe	K 257* I K 137* I	H C
PFFFP3	K 158 * I K 135* I	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 K 69.4(-21.5) S _x 90.2(-31.1) S _c 120.5(-4.3) N 139.7(-7.7) I	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 K 89.7(-1.7) K' 120.3(-40.3) S _c 138.4(-3.6) N 173.3(-4.7) I	H C
THA [#]	K 104.8(95.6) I K 94.8(97.7) I	H C
THDA [#]	K 300* I	H C
PPA [#]	K 172(50.6) I K 166.4(-48.4) I	H C

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

#：為實驗室已合成之酸

在發光體的 DSC 量測上，在第一次的降溫和第二次升溫皆無明顯的 peak 及融熔峰出現。PFBFP3Me、PFBFP3OMe 在圖譜上分別在 73°C 和 92°C 時有一個類似 T_g 點的曲線。且只在第一次升溫時有明顯的 peak 出現。而 PFBFP3 及 PFFFP3 在第一次升溫也沒有明顯的 peak，也在 79°C

及 80°C 有一個類似 T_g 的曲線。推測可能的原因是所合成分子的分子量約為 997~1253 之間，分子體積大，所以分子運動有類似高分子的現象。再者分子結構較為複雜，在降溫時分子不易排列，故有 supercooling 的現象。

而熔點高低分別是 $\text{PFBFP3OMe} > \text{PFBFP3Me} > \text{PFFFP3} > \text{PFBFP3}$ ，原因可能是在分子結構上二四環 fluorene 上軟段較長，而在 PFBFP3、PFBFP3Me、PFBFP3OMe 中間環上有一個空間存在造成分子不易堆積，所以當中間苯環上取代基越大有效的填補空間時，就會使堆疊越緊密所以熔點就越高。而 PFFFP3 因為有足夠多的軟段使的分子運動較容易故熔點介在其中。

所合成出質子受體本身都不具有液晶性質，其原因是：

一、有可能是接在 Fluorene 上，側向的烷基鏈段太長，構成硬段縱向力的貢獻不足，使分子不易排列，因而不能形成液晶。

二、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。

但在引入質子受體後，部分分子就會產生液晶相，可能是因為配成酸後，減弱 Dipole-Dipole Interaction Force 的作用，分子較易於排列形成向列型液晶。

表 3-3. PFBFP 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度

Sample	Phase Behavior	°C (J/g)
PFBFP3	K 140 * I K 115 * I	H C
PFBFP3-OBA	K 98.5(15.9) K' 136.4(55.1) I K 90.3(-69.5) N 101.7(-0.9) I	H C
PFBFP3-ONA	K 119.1(-11.3) K' 145.7(66.8) I K 85.2(-14.3) N 130.5(-2.9) I	H C
PFBFP3-THA	K 59.5(-27.5) K' 116.2(94.4) K'' 136.5(47.9) I K 102* I	H C
PFBFP3-THDA	K 153.3(-32.1) K' 234.3(43.4) I K 224* I	H C
PFBFP3-PPA	Sx 131.7(2.1) I Sx 114.1(-2.4) I	H C

*：為偏光顯微鏡觀察的結果

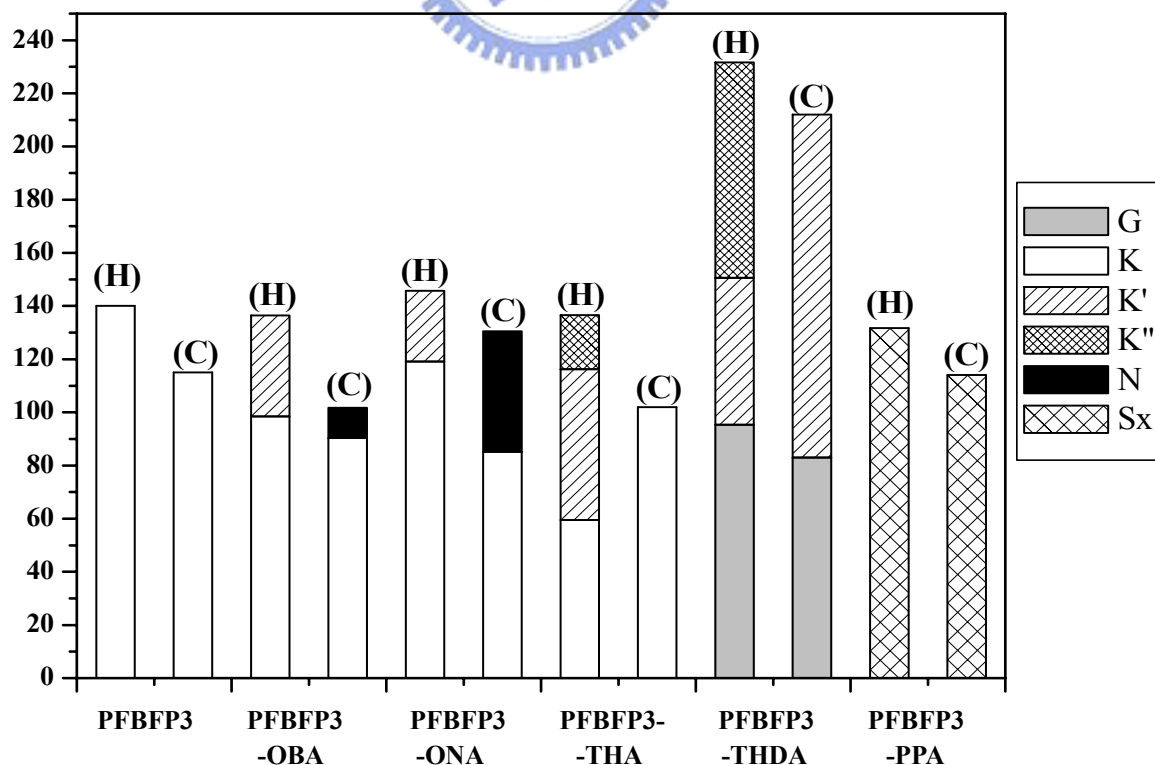


圖 3-7 PFBFP3 系列相變化之柱狀圖

表 3-4. PFBFP3OMe 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度

Sample	Phase Behavior	°C (J/g)
PFBFP3Me	K 220* I K 125* I	H C
PFBFP3Me-OBA	K 83.1(-3.0) K' 147.7(95.6) I K 53.5(-3.4) N 95.1(-3.1)I	H C
PFBFP3Me-ONA	K 146.0(34.5) K' 149(-18.3) K'' 158.9(32.5) I K 62.1(-9.6) K' 83.7(-15.0) N 138.8 (-4.4) I	H C
PFBFP3Me-THA	K 117.6(58.5) K'122.3(-11.8) K''144.2(66.3) I K 82.1(-92.2) I	H C
PFBFP3Me-THDA	K 213.0(57.8) K' 220.9(2.6) I K 157.1(-64.1) I	H C
PFBFP3Me-PPA	Sx 144.1(5.0) I Sx 130.4(-4.9) I	H C

*：為偏光顯微鏡觀察的結果

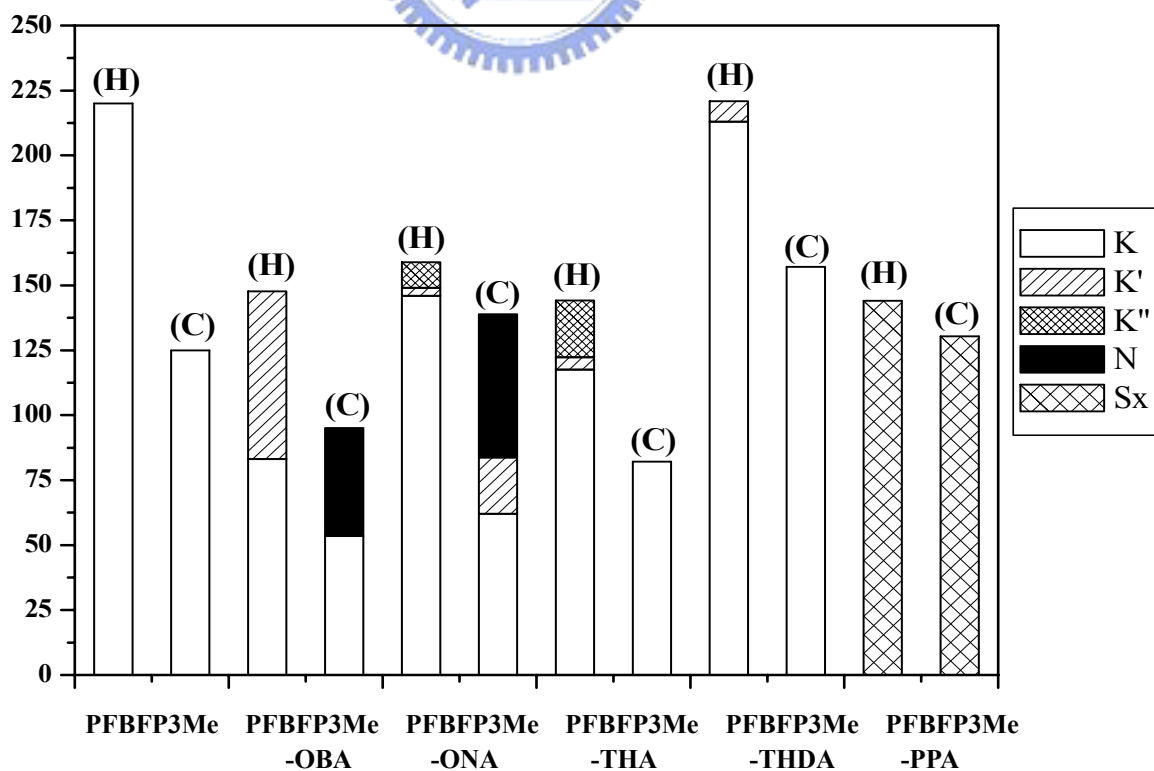


圖 3-8. PFBFP3Me 系列相變化之柱狀圖

表 3-5. PFBFP3OMe 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度

Sample	Phase Behavior	°C (J/g)
PFBFP3OMe	K 257* I K 192* I	H C
PFBFP3OMe-OBA	K 135.3(74.5) I K 72.1(-39.1)I	H C
PFBFP3OMe-ONA	K 165.2(64.0) I K 99.5(-49.3) I	H C
PFBFP3OMe-THA	K 85.7(-22.9) K' 137(74.6) I K 120* I	H C
PFBFP3OMe-THDA	K 261* I K 220* I	H C
PFBFP3OMe-PPA	K 133.1(3.3) K' 237.2(1.6) I K 115.7(-14.3) I	H C

*：為偏光顯微鏡觀察的結果

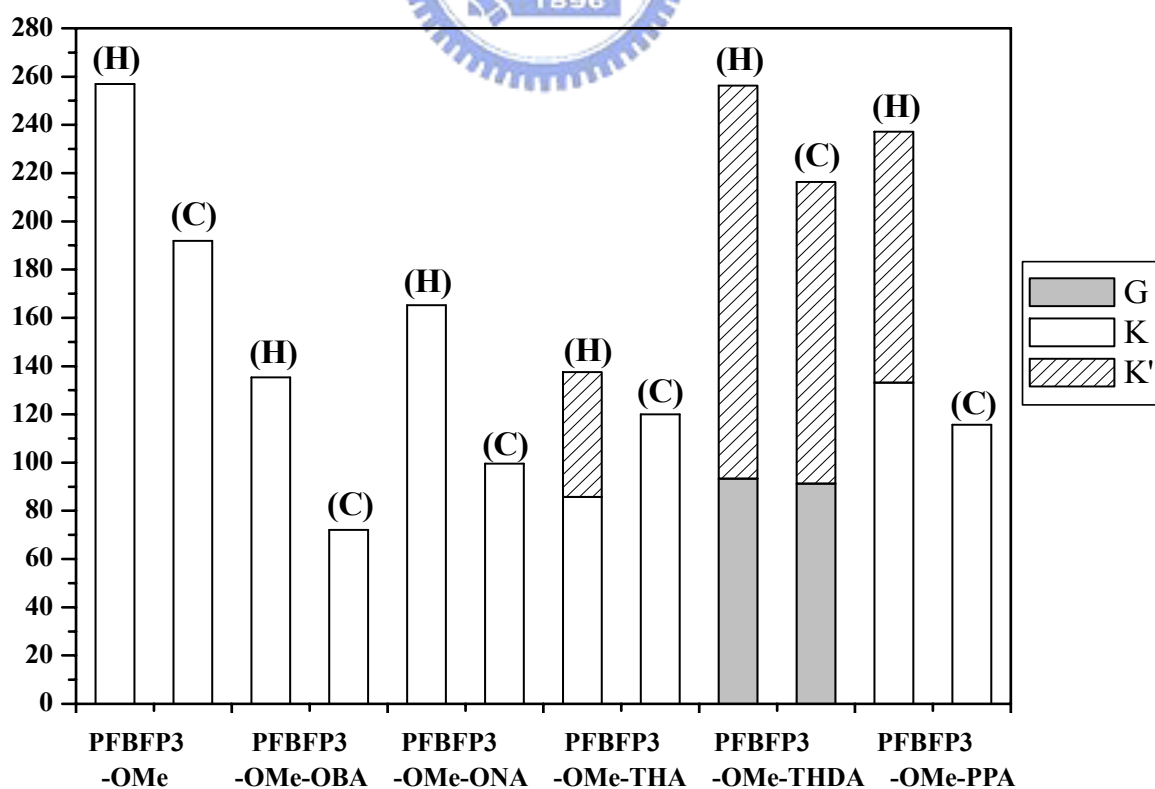


圖 3-9. PFBFP3OMe 系列相變化之柱狀圖

表 3-6. PFFFP3 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度

Sample	Phase Behavior	°C (J/g)
PFFFP3	K 158* I K 135* I	H C
PFFFP3-OBA	K 60.9(-7.9) K' 110.9(38.4) I K 46.6(-5.6) N 87.3(-3.3) I	H C
PFFFP3-ONA	K 63.0(-14.0) K' 133.5(47.3) I K 100 * N 123.0(-3.9) I	H C
PFFFP3-THA	K 73.3(-13.5) K' 106.0 K'' 116.2 I K 107* I	H C
PFFFP3-THDA	K 184.9(30.5) K' 222.2(4.4) I K 122.6(-10.5) I	H C
PFFFP3-PPA	Sx 148.8(4.7) I Sx 139.6(-4.4) I	H C

*：為偏光顯微鏡觀察的結果

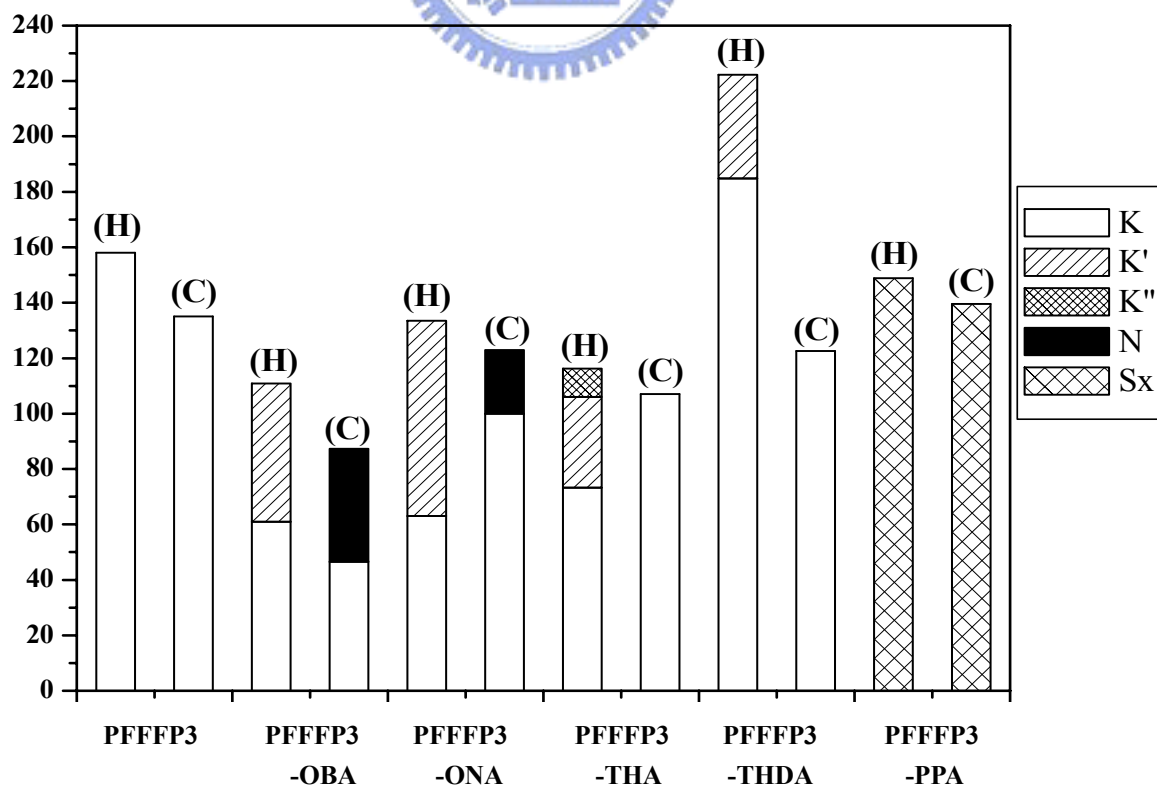


圖 3-10. PFFFP3 系列相變化之柱狀圖

相較四種配成的氫鍵錯合物，由於 THDA 雜環酸配成氫鍵錯合物後形成假性高分子，因此進入 isotropic 的溫度是小分子酸中最高的，且在 DCS 的圖譜上可以發現在約 100°C 有類似 T_g 的曲線。而萘酸的結構比配苯酸者更為剛硬，需要較多的能量來破壞分子的堆疊，所以進入 isotropic 的溫度比搭配苯酸者來得高。以上具有液晶相的氫鍵錯合物皆是與 OBA 及 ONA 所配成，只有在 cooling 時具有液晶相，為 monotropic nematic phase。在以上四個系列中，液晶溫度範圍最廣的是 PFBFP3Me 系列，因為分子為直線形的分子且中間取代基適當的填補空間讓分子排列更加容易並穩定液晶相的存在。實驗結果中最佳的液晶性質為 PFBFP3Me-ONA，在 Cooling 時液晶範圍為 55.1°C (138.8~83.7°C)。其中 PFBFP3OMe 系列皆無液晶相產生，可能是因為具有極性基團，亦有填補空間的功能，造成分子堆疊更為緊密，故皆為結晶相。

所合成之化合物因為中間皆以三鍵作為連結，分子結構較為剛硬及呈現直線形。且萘酸和苯酸為線性分子，有更佳的硬段延伸。再加上分子具有兩個末端 pyridine 環，在配上雙邊氫鍵後，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 THDA 和 THA 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，所以並沒有形成液晶。

在與高分子酸搭配形成氫鍵錯合物方面，由於形成網狀高分子結構，分子被固定住不易活動，且高分子的液晶相較為細小難以判斷，初

步判定為 S_x 相。

圖 3-11 所示為實驗室合成過的共軛分子，其形成氫鍵錯合物之相轉移溫度如表 3-7 所示。再與本研究之氫鍵錯合物作比較，結果以圖 3-12 表示：

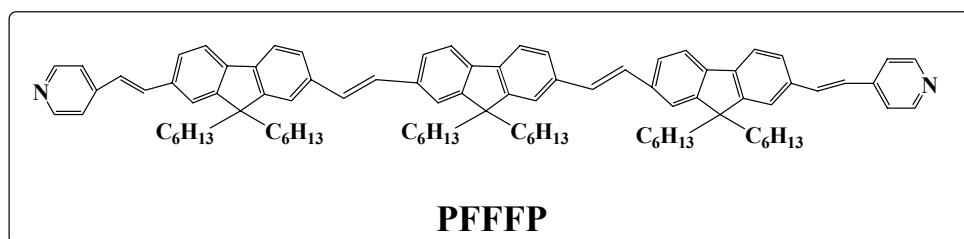


圖 3-11. 實驗室合成之分子結構

表 3-7. PFFFP 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度

Sample	Phase Behavior	°C (J/g)
PFFFP	K 130* I K 98* I	H C
PFFFP-OBA	K 87.1(10.8) K' 96.9(4.7) N 104.2(0.7) I K 52* N 78* I	H C
PFFFP-ONA	K 121.1(8.1) N 132.3(5.2) I K 95* N 125* I	H C
PFFFP-THA	K 92* I K 77* I	H C
PFFFP-THDA	K 101.2(1.4) I K 91* I	H C
PFFFP-PPA	K 127.9* I K 72.5* I	H C

*：為偏光顯微鏡觀察的結果

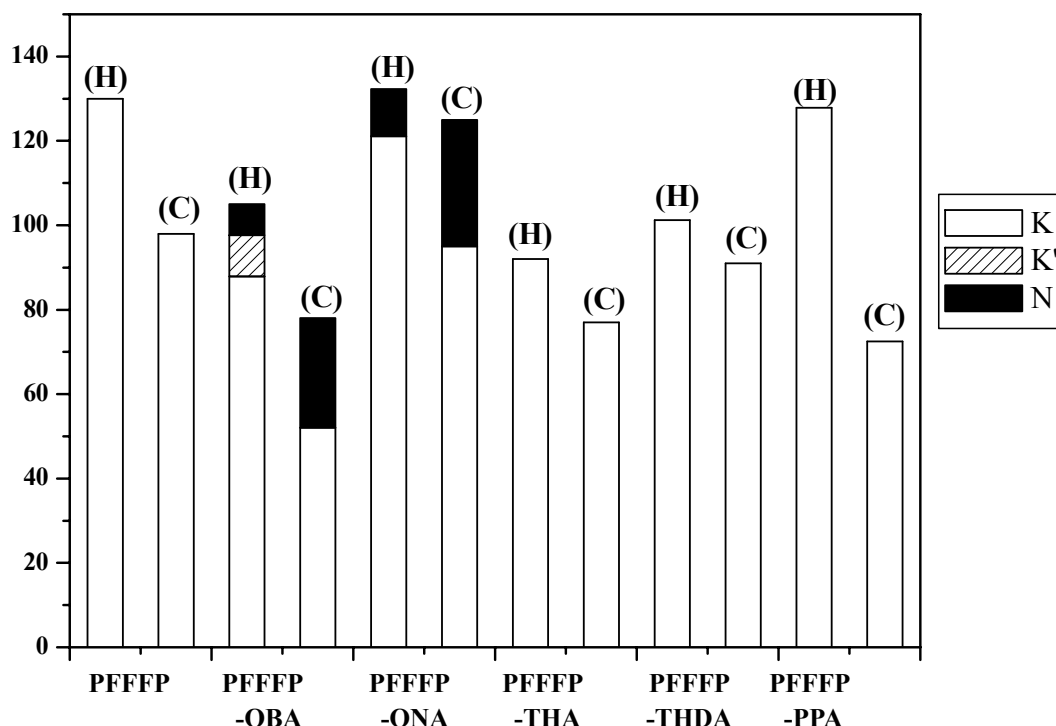


圖 3-12. PFFFP 系列相變化之柱狀圖

PFFFP3 及 PFFFP 兩結構的差異在於中間的連結基，PFFFP3 以三鍵作為連結而 PFFFP 以雙鍵做連結。很明顯可看出以三鍵做連結時因為使整個分子結構較為剛硬，故進入 isotropic 的溫度比 PFFFP 高。而用雙鍵做連結時，在升溫及降溫都有液晶相的出現。

(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射性質。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。

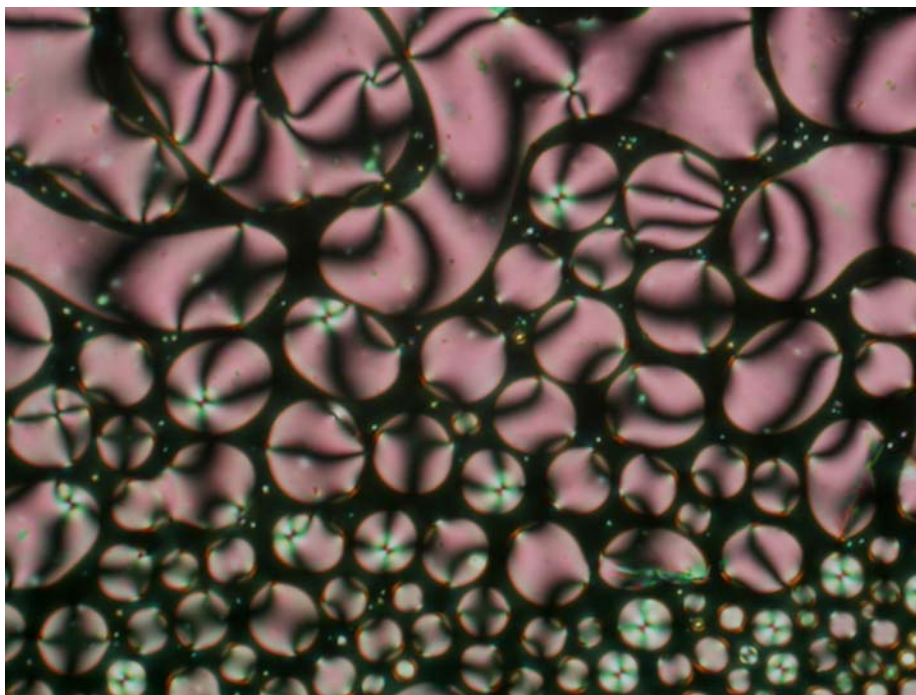


圖 3-13 PFBFP3Me-ONA 冷卻至 136 °C 時顯現之向列相

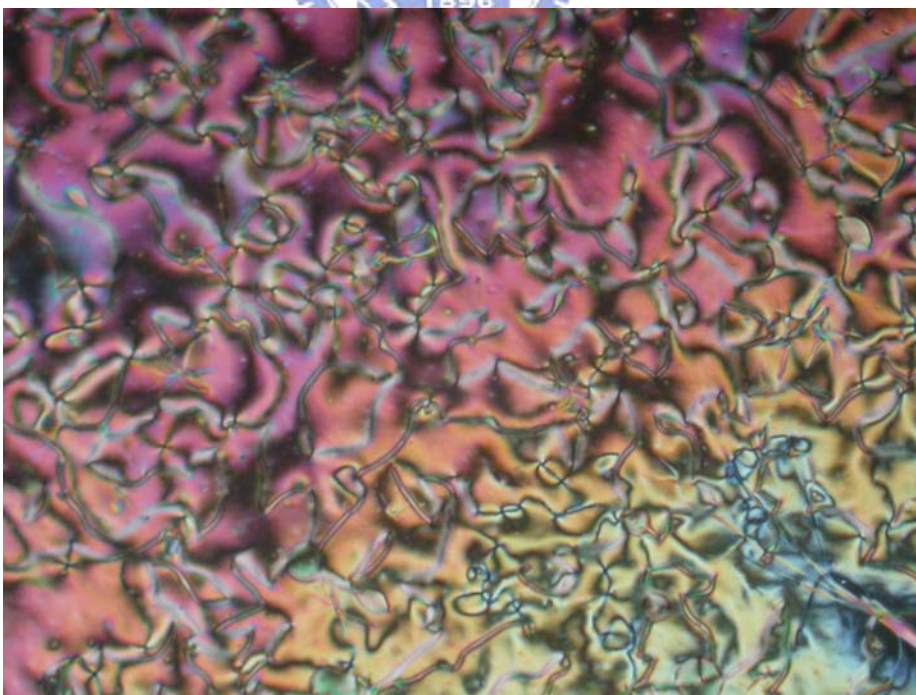


圖 3-14 PFBFP3Me-ONA 冷卻至 115 °C 時顯現之向列相

3-3. 光學性質之探討

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。

3-3-1. 紫外光-可見光吸收光譜探討

紫外光-可見光吸收光譜是以THF為溶劑，配置濃度為 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ M 的溶液所測得。合成的四個化合物結構只在第三環做變換，其最大吸收峰介於 382 nm~404 nm之間。從光譜中發現PFBFP3 最為藍位移，因為沒有引入任何拉推電子基，且共軛較PFFFP3 短。當引入拉推電子基時，很明顯Methoxy Group使energy gap下降的較Methyl Group多，故最為紅位移。從光譜中發現當第三環引入flourene環增加共軛長度跟在苯環中加入兩個推電子基(Methyl Group)的效果是一樣的，其最大吸收波長幾乎是一致的。最大吸收波長依序為PFBFP3OMe> PFBFP3Me = PFFFP3 > PFBFP3。

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(Eg)的大小。PFBFP3 約為 2.93 eV、PFBFP3Me約為 2.90 eV、PFFFP3 約為 2.88 eV、PFBFP3OMe約為 2.71 eV。

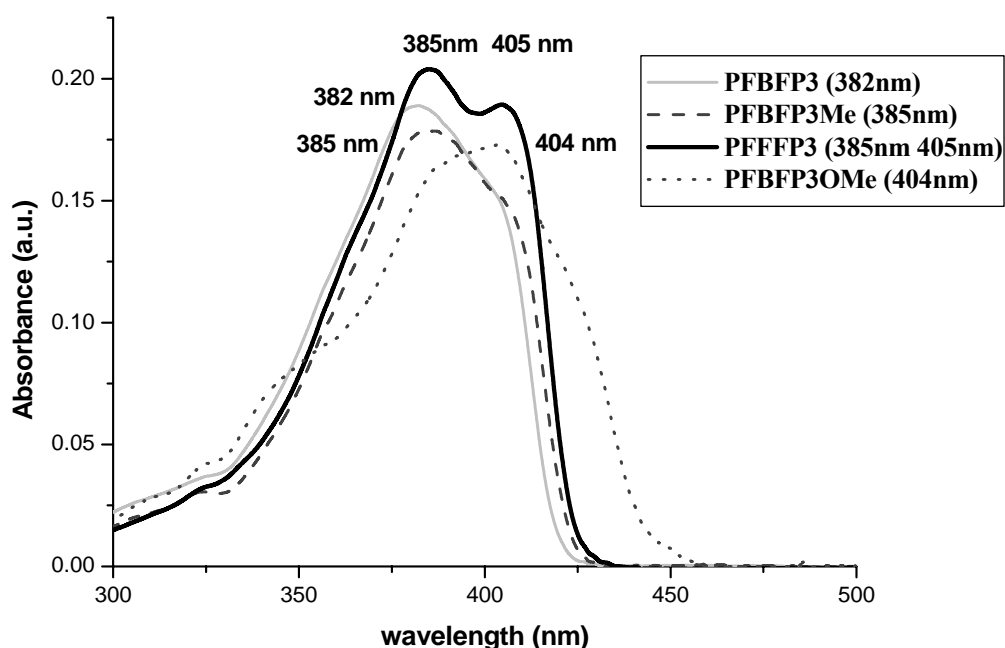


圖 3-15 紫外光-可見光吸收光譜圖(Solution)

3-3-2. 螢光光譜分析

螢光光譜(PL)的部分，主要分為溶液態(Solution)與薄膜態(Film)

。PL-Solution(圖 3-14)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(圖 3-15)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 $\pi - \pi$ Interaction 導致Excimer的產生，所以PL-film光譜會有紅位移的現象。

PL-Solution的光譜可以發現隨著第三環取代基的不同， $\lambda_{\max(\text{PL})}$ 位置也不同，其趨勢與UV/vis之solution相同。從光譜中也發現一個很特別的情形，當第三環引入flourene環增加共軛長度跟在苯環中加入兩個推電子基(Methyl Group)的效果是一樣的，其最大放射波長跟PL曲線幾乎是一

致的。 $\lambda_{\max}(\text{PL})$ 波長位置為 $\text{PFBFP3OMe} > \text{PFBFP3Me} = \text{PFFFP3} > \text{PFBFP3}$ 。其中因為 Methoxy Group 推電子能力較 Methyl Group 強，所以 PFBFP3OMe 較紅位移，無取代基的化合物波長為最短。

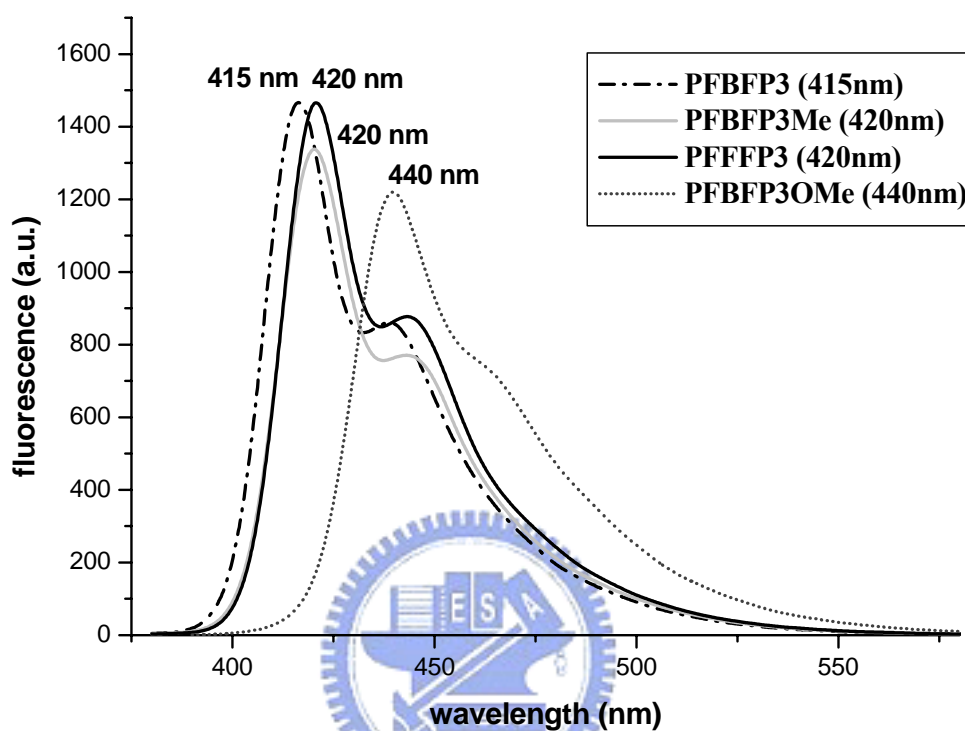


圖 3-16 PL-solution 的光譜

PL-Film 的趨勢跟 solution 有些不同。在 solution 中 PL 光譜與 PFBFP3Me 相似的 PFFFP3 在 film 時的表現就較不相同了，最大放射波長相差了 14 nm。推測原因可能是在 solution 中分子彼此分開，激發所得到的光譜是分子本身在沒有和其他分子 interaction 下所得到的。而在 film 時需要考慮到分子的結構、構形及排列方式。因為 PFFFP3 結構中由三個 fluorene 組成，分子寬度及平面程度類似，故較易堆疊而導致較 PFBFP3Me 紅位移許多。而 PFBFP3 及 PFBFP3Me 的最大放射波長類似，也是因其結構較為類似堆疊情況相同。

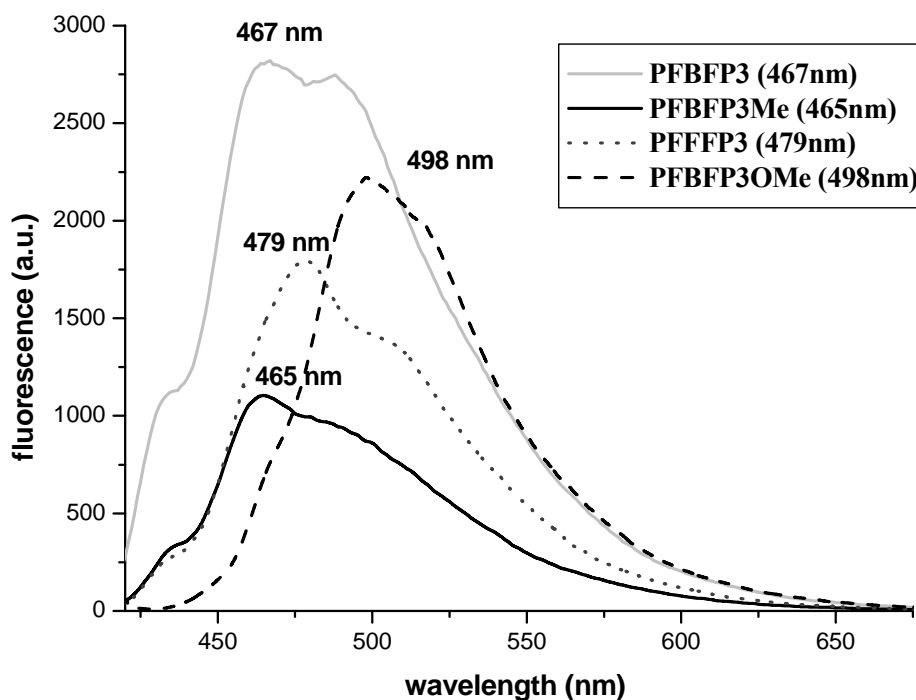


圖 3-17. PL-Film 的光譜

3-3-3. 相對量子產率分析 (Quantum Yield)

本實驗是選擇量子產率已知的 9,10-diphenylanthracene ($\Phi=1.0$) 做為參考化合物。將參考化合物溶於環己烷($n = 1.426$)中，代測物溶於 THF($n = 1.4043$)中，收集其放射光譜，計算光譜所涵蓋面積，並利用下式即可計算出化合物的相對量子產率。

$$\Phi_s = \Phi_r (A_r / A_s \times F_s / F_r \times n_s^2 / n_r^2)$$

r : reference (Φ_r (9,10-diphenylanthracene) = 1.0)

s : sample

A : the absorbance at the excitation wavelength

F : the area under the corrected emission curve

n : the refractive index of the solvent used

表 3-8. 具螢光共軛分子之量子產率

Sample	UV Abs	PL area	Refractive Index(THF)	Φ^+
9,10-diphenylanthracene	0.044543	1272.272	1.4043	1.0
PFBFP3	0.043229	645.784	1.4043	0.51
PFBFP3Me	0.040885	517.209	1.4043	0.43
PFFFP3	0.045689	624.241	1.4043	0.47
PFBFP3OMe	0.046977	708.458	1.4043	0.51

*：所用的溶劑為 THF

#：激發波長為 350 nm

⁺以 9,10-diphenylanthracene 溶於cyclohexan為standard

表 3-9 列出一系列氫鍵受體測得的資料表，其中 PFFFP 為實驗室同學所合成之分子，由 PL solution 發現，當中間兩個連結基由三鍵換成雙鍵時放射波長紅位移了 35 nm，可利用連結基的變換來調變光色。

表 3-9. 螢光共軛分子之放光波長及其吸收峰和量子產率

Sample	UV $\lambda_{\max}(\text{nm})^*$	PL $\lambda_{\max}(\text{nm})$ Solution*	PL $\lambda_{\max}(\text{nm})$ Film	$\Phi^+(\%)$
PFBFP3	382	415	467	51
PFBFP3Me	385	420	465	43
PFBFP3OMe	404	440	498	51
PFFFP3	385	420	479	47
PFFFP [#]	415	455	505	67

*：所用的溶劑為 THF

⁺以 9,10-diphenylanthracene 為standard

#：實驗室之前實驗數據

3-3-4. 氫鍵錯合物的螢光性質

取少許以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。以下為各組氫鍵錯合

物 PL-Film 圖譜。

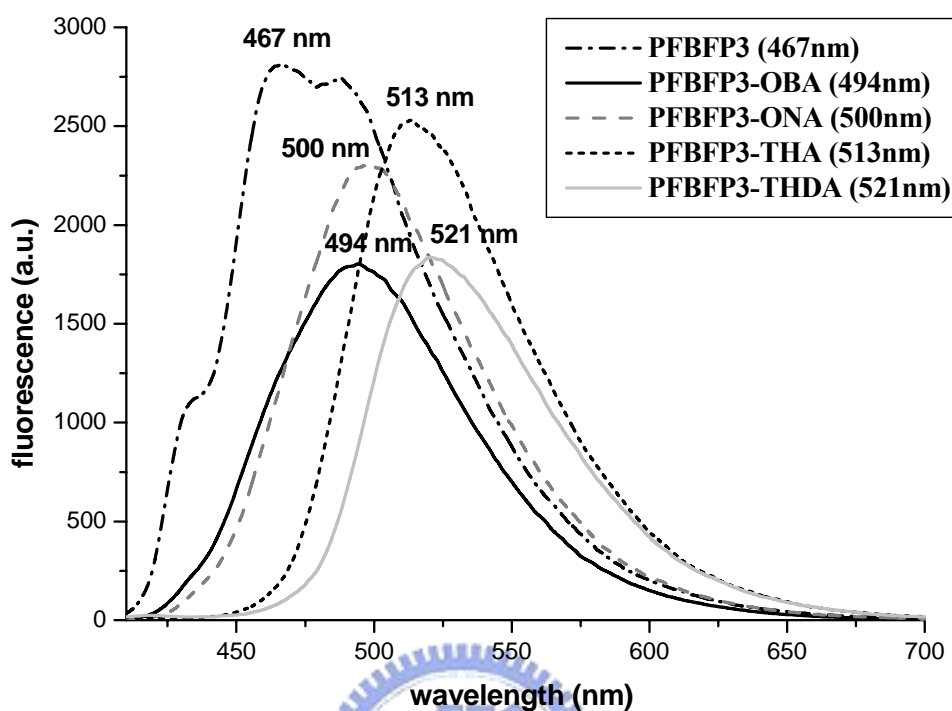


圖 3-18. PFBFP3 氫鍵錯合物 PL-Film 圖譜

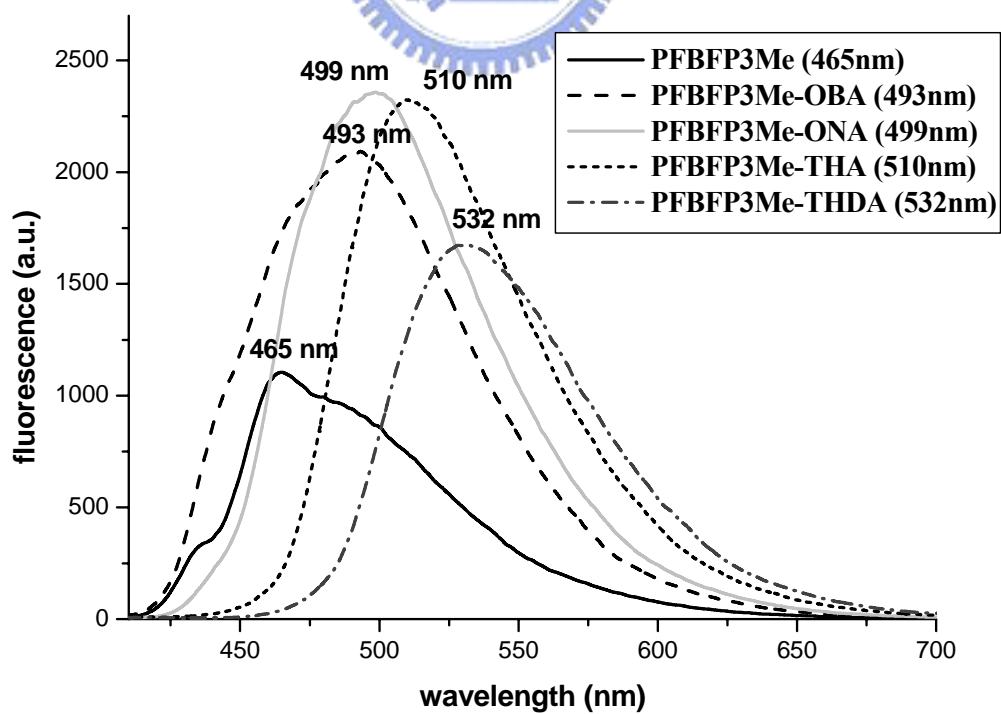


圖 3-19. PFBFP3Me 氫鍵錯合物 PL-Film 圖譜

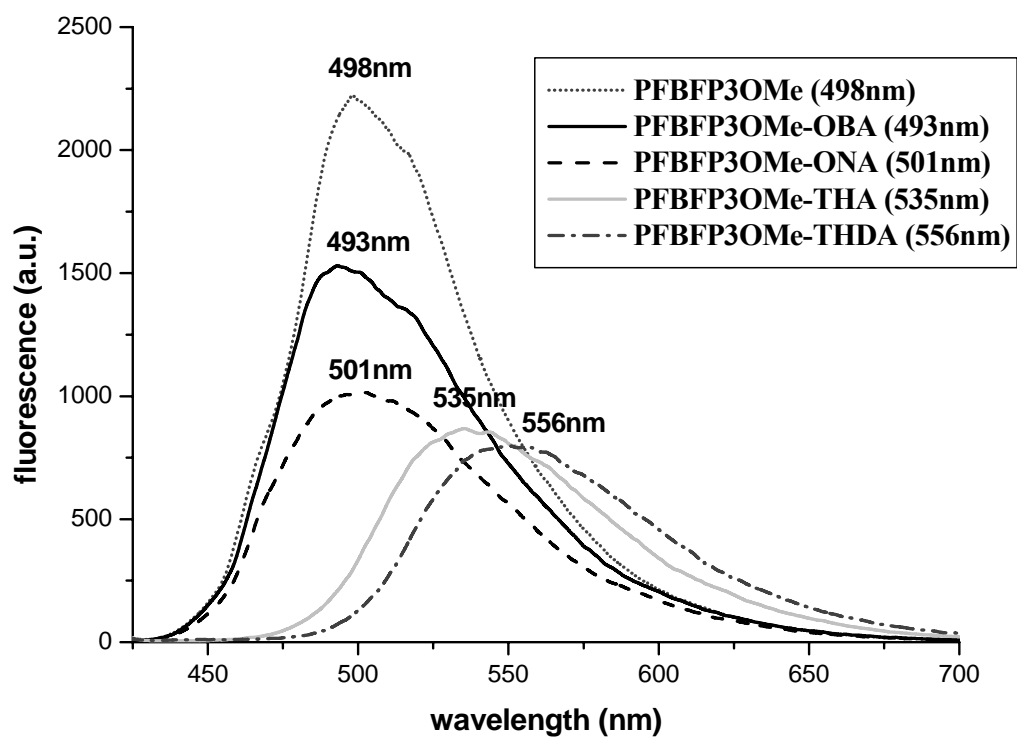


圖 3-20. PFBFP3OMe 氫鍵錯合物 PL-Film 圖譜

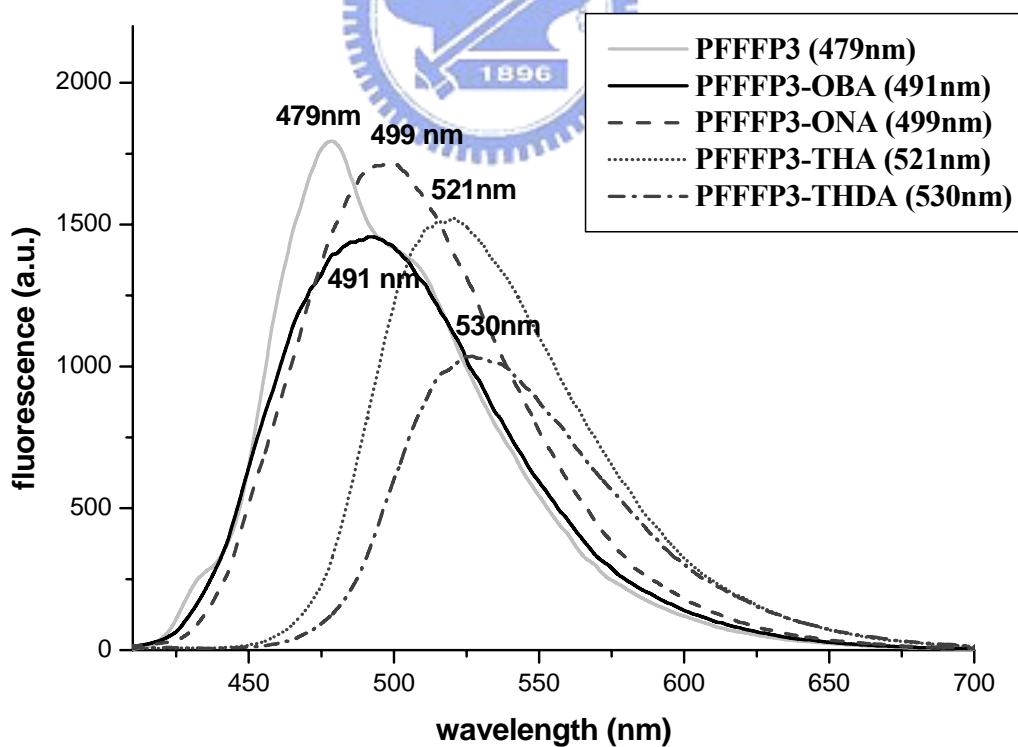


圖 3-21. PFFFP3 氫鍵錯合物 PL-Film 圖譜

從圖中可觀察到，當形成氫鍵錯合物時，幾乎都發生了紅位移的現

象。這是因為 pyridine 雜環上的氮原子有一孤對電子，和質子予體的 -COOH 基形成氫鍵後，會有類似 charge transfer 的行為發生，而在氮原子帶正電荷。此正電荷對整個分子的效應有如一個拉電子基，因此當所用的酸越強，越容易形成氫鍵錯合物。當此拉電子效應越強，分子 LUMO 越低，energy band gap 就變得越窄，所以酸度最強的 THDA 其紅位移現象的發生最為明顯，具有應用在調變光色的應用潛能。

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^[41]：

(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。在氮原子帶正電荷後，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，而且隨著著氫鍵受體中間環上拉推電子基團不同，其 HOMO 能階也會改變，進而產生更紅位移現象(Methoxy Group 之化合物搭配酸後，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氫鍵錯合物做比較發現氫鍵錯合物反而產生藍位移。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的體積變的更為龐大，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 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：三種質子予體相比，OBA 與 ONA 的 pka 值差不多，C10THA 的 pka 小一點，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；C10COOHA：pka=3.49

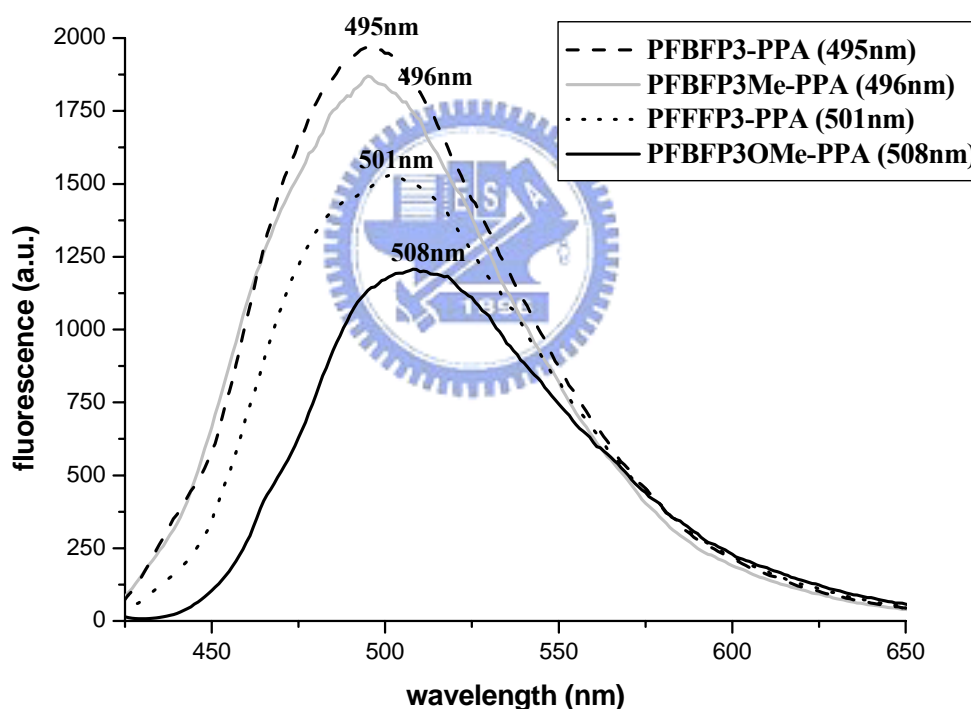


圖 3-22. 不同發光體與 PPA 形成氫鍵錯合物之 PL-Film 圖譜

在與高分子酸形成氫鍵錯合物方面，其放射波長與搭配小分子酸 OBA 相近，可能是由於 OBA 與 PPA 的結構與酸度類似，其差別在於 PPA 用共價鍵的方式將分子連接在一起，限制的分子的堆疊方式（如：網狀高分子）。

表 3-10 將上述氫鍵錯合物的放射光譜做一個整理，從表中可看出 PFFFP 比 PFFFP3 來得紅位移，主要是因為 PFFFP 全部都是用雙鍵連結，其共軛效果比三鍵好。

表 3-10. 氫鍵錯合物螢光性質表

λ_{\max} (nm)	Pure	OBA	ONA	THA	THDA	PPA
PFBFP3	467	494	500	513	521	495
PFBFP3Me	465	493	499	510	532	496
PFBFP3OMe	498	493	501	535	556	508
PFFFP3	479	491	499	521	530	501
PFFFP[#]	505	534	533	571	574	549

[#]：實驗室已探討之實驗數據

3-3-5. 偏極光實驗

取適量PFBFP -ONA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 (170°C)，再取出有Rubbing過的液晶Cell，利用毛细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(430 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 3-23 為此分子冷卻至 100°C 時，有最大的Polarization Ratio ($I_{//}/I_{\perp}$)，比值為 3.46，表 3-11 列出不同溫度下放射強度、Polarization Ratio和 λ_{\max} 的數據。

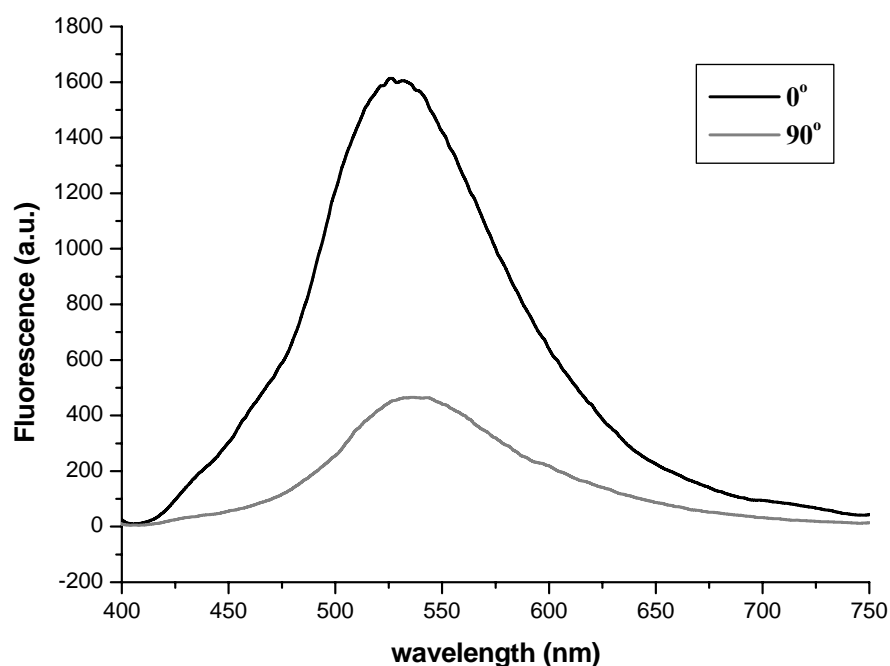


圖 3-23. PFBFP3-ONA 冷卻至 100°C 的偏極光圖

表 3-11. 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)	λ_{\max} (nm)
	0°	90°		0°	90°
160	557	303	1.84	526	525
150	590	334	1.77	526	524
140	641	355	1.81	525	524
130	753	401	1.83	528	525
120	1224	457	2.68	528	528
110	1383	429	3.22	527	529
100	1614	466	3.46	527	529
90	1071	620	1.72	518	515
80	1117	651	1.71	515	518

//：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。PFBFP3-ONA液晶相範圍為 130-85°C

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描的範圍內，是否有還原峰出現，便可瞭解化合物接受電子的能力，反之，當往正電壓掃描的範圍內，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，銀電極當參考電極，白金絲為輔助電極，使用 tetrabutyl ammonium tetrafluoroborate (TBAT) 當電解質，以 CH_2Cl_2 為溶劑配置 10^{-1} M ，並加入代測物配成 10^{-3} M ，掃描速率為 100 mV/s 。在掃描前須通氮氣數分鐘以除去溶劑中的氧氣，否則在電位 -0.8 之處會有一個氧的還原峰出現。實驗時以 Ferrocene 的參考電位(V) (如圖 3-23) 來校正，取其最大峰並對照參考電位(實驗測量值為 0.58 eV)求得其氧化電位。計算方法如下：

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

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

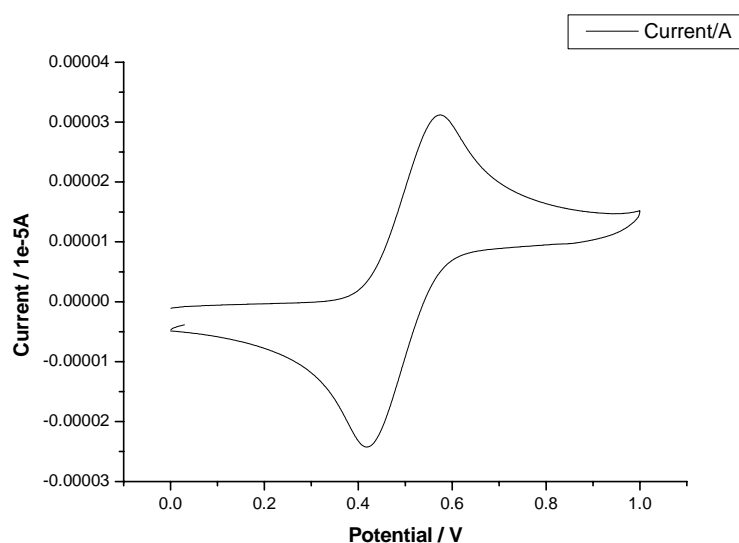


圖 3-24. Ferrocene 在 CH_2Cl_2 中之 CV 圖

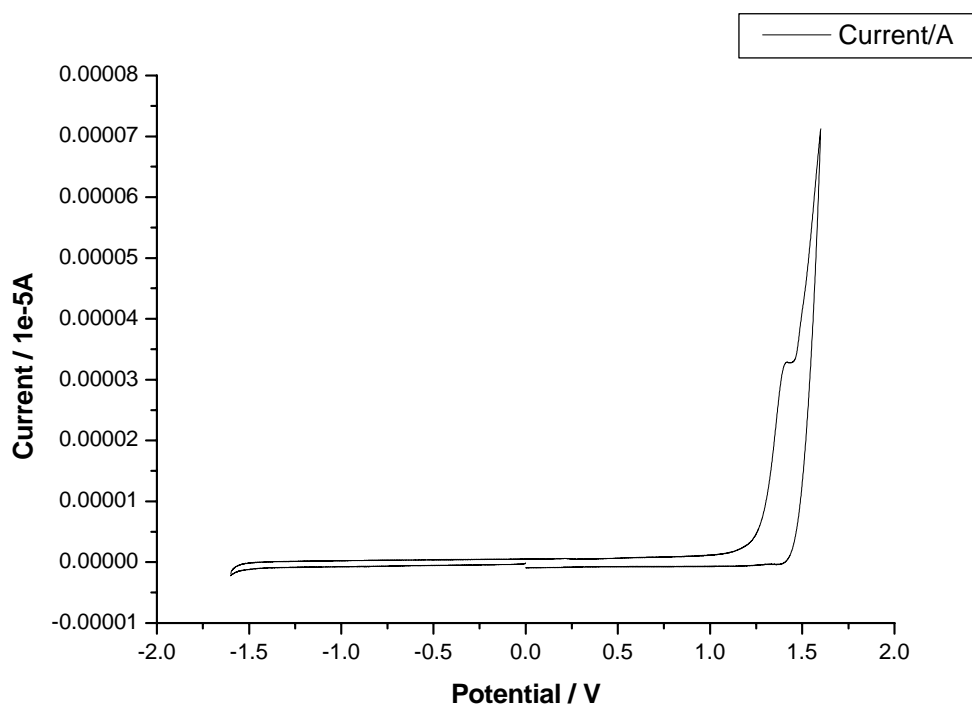


圖 3-25. PFBFP3 在 CH_2Cl_2 中之CV圖

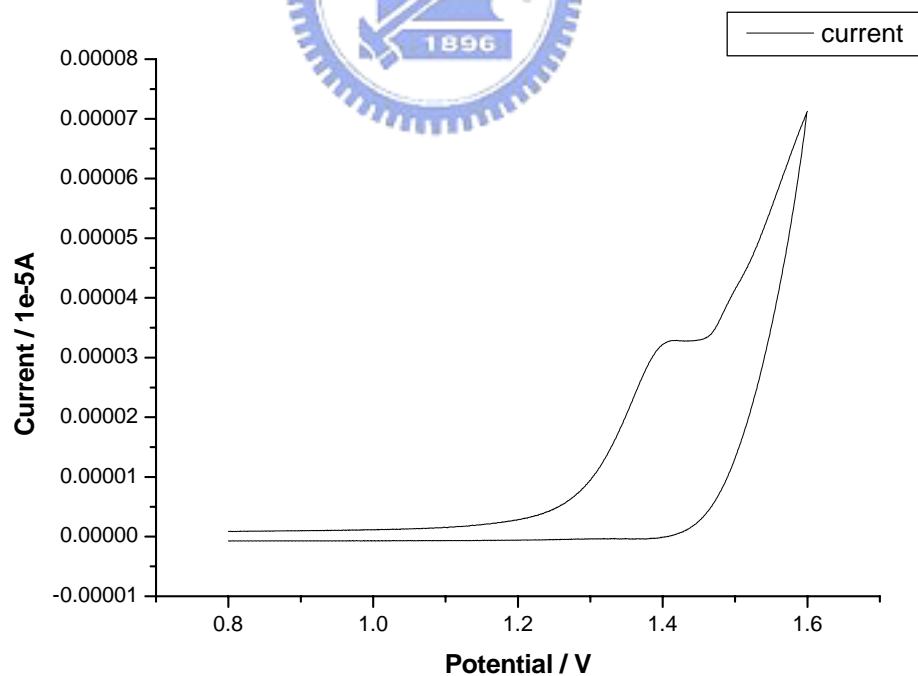


圖 3-26. PFBFP3 在 CH_2Cl_2 中之CV放大圖

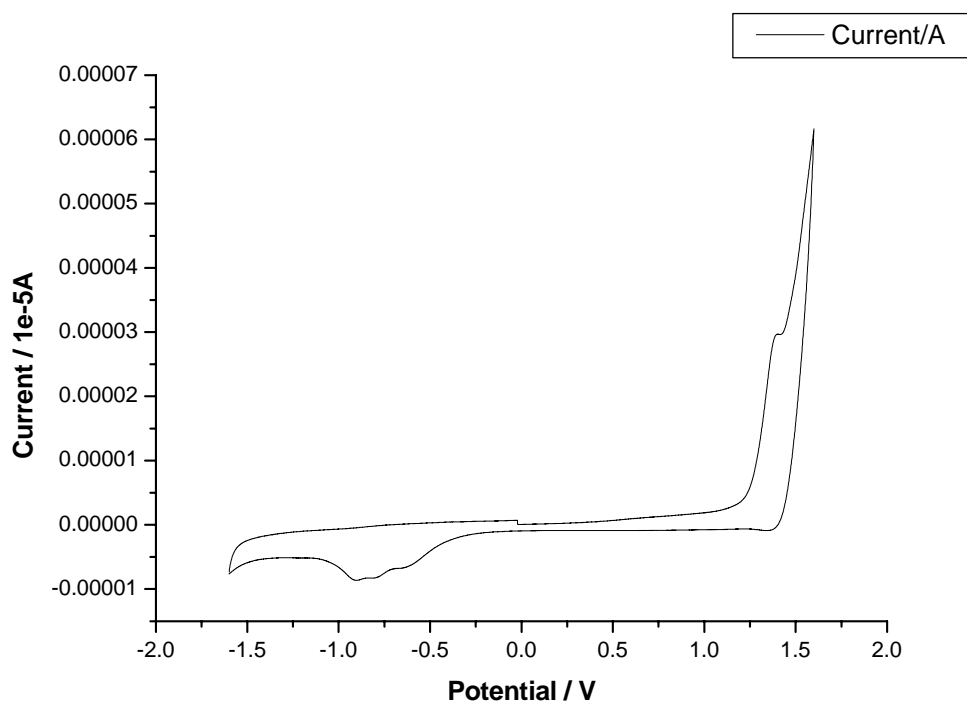


圖 3-27. PFBFP3Me在 CH_2Cl_2 中之CV圖

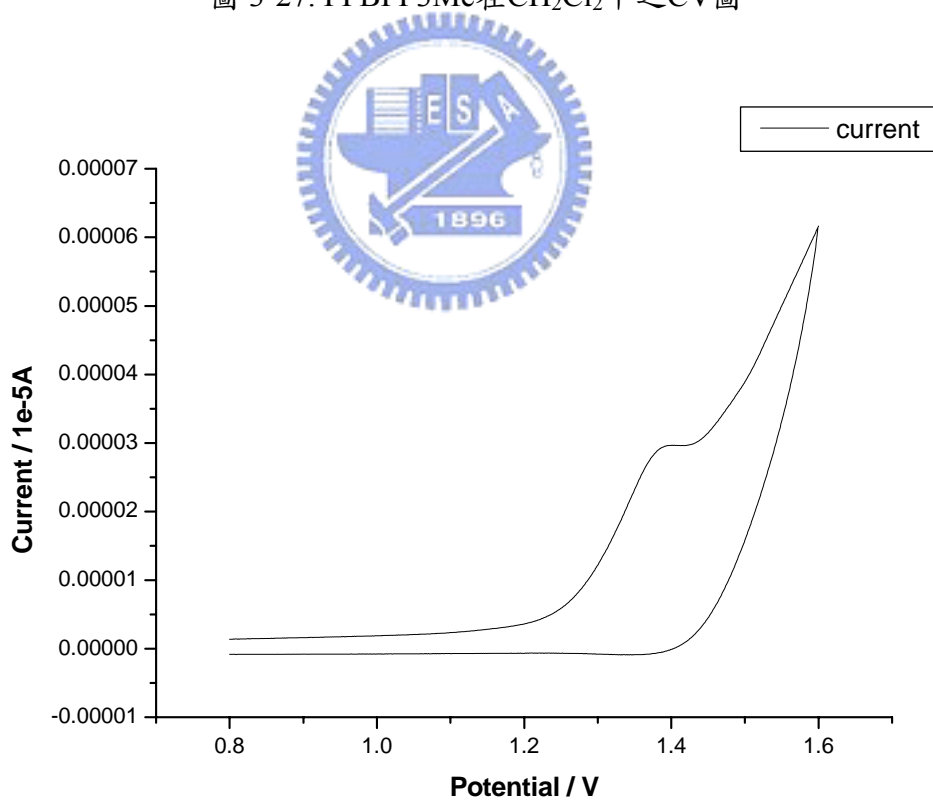


圖 3-28. PFBFP3Me在 CH_2Cl_2 中之CV放大圖

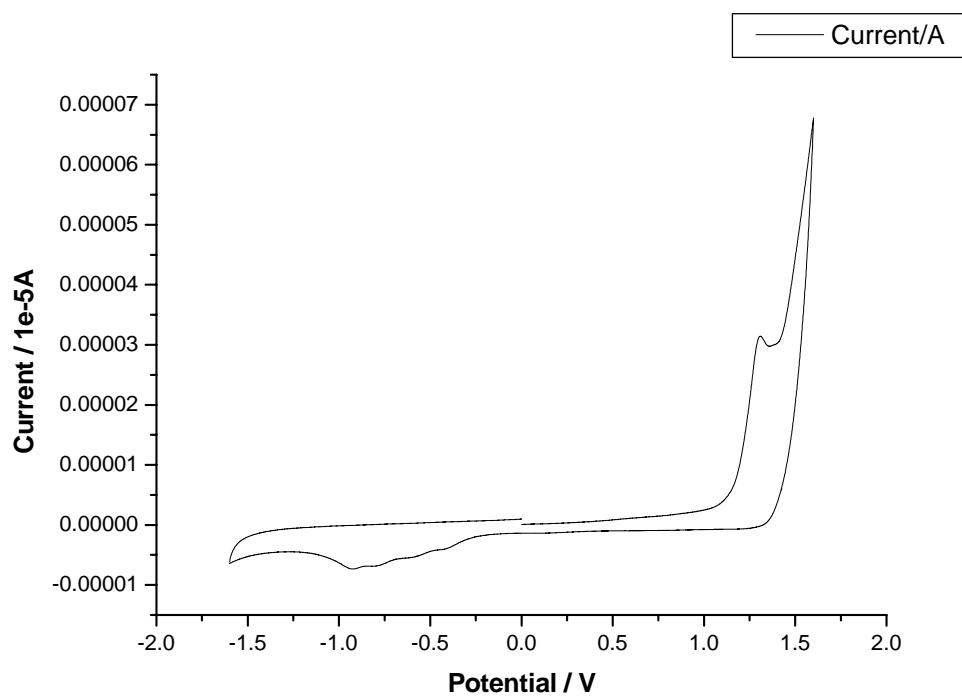


圖 3-29. PFBFP3OMe在 CH_2Cl_2 中之CV圖

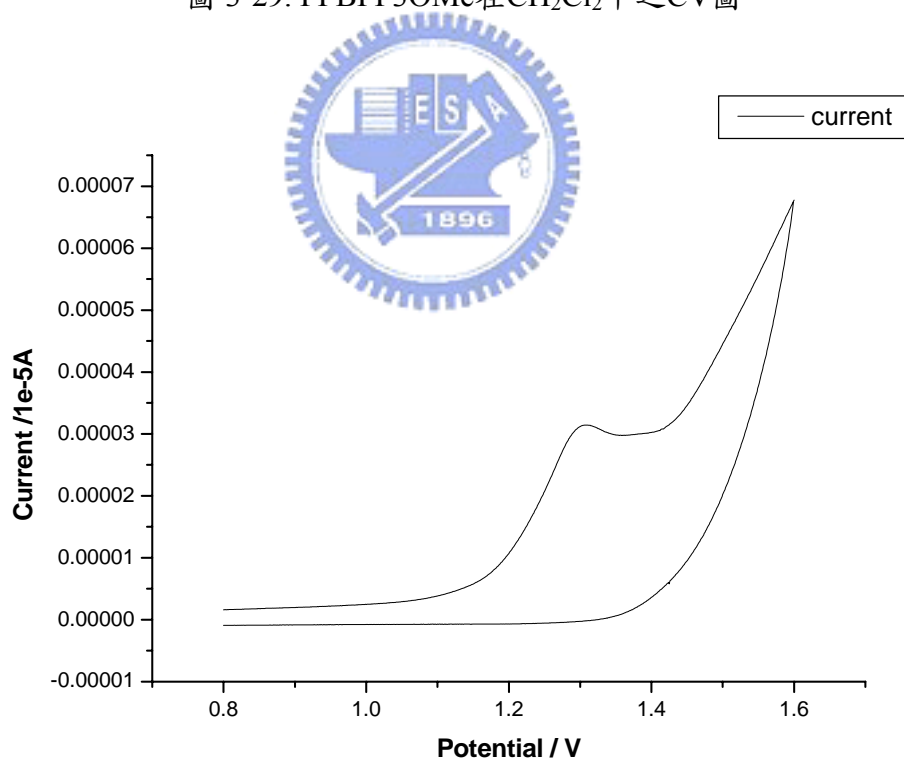


圖 3-30. PFBFP3OMe在 CH_2Cl_2 中之CV放大圖

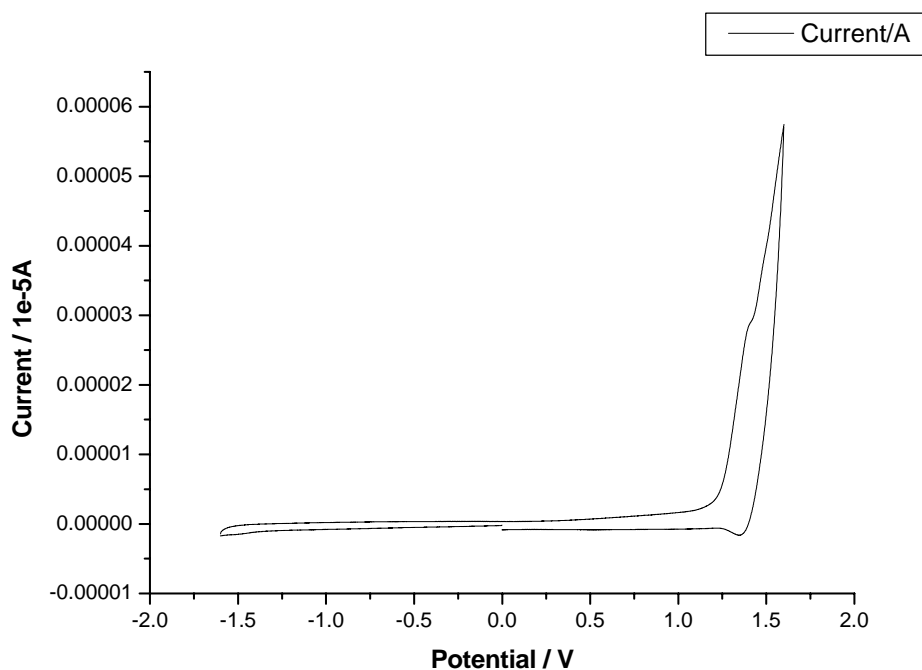


圖 3-31. PFFFP3 在 CH_2Cl_2 中之CV圖

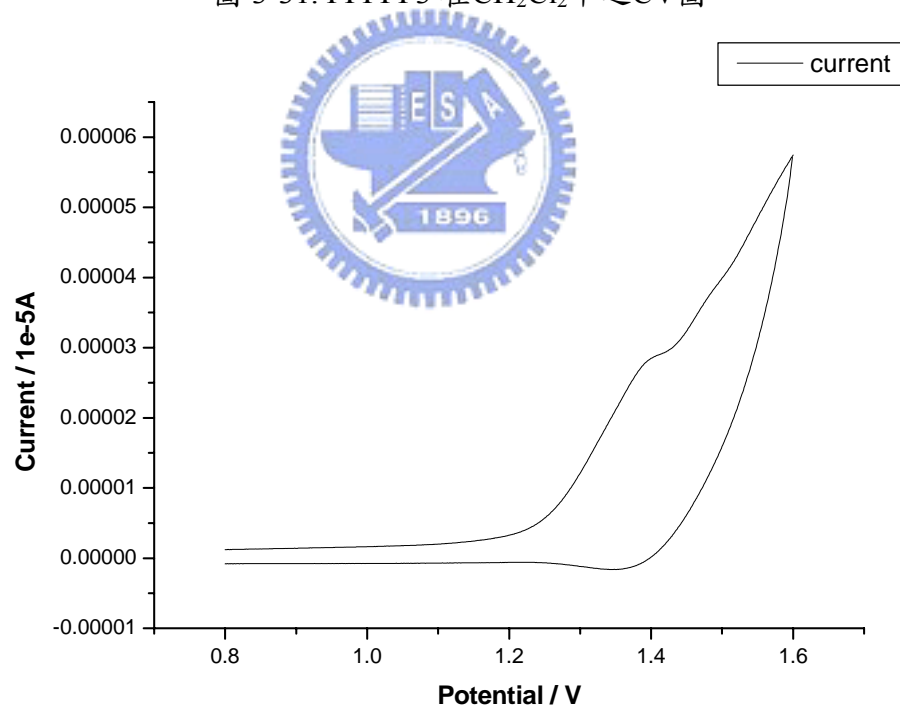


圖 3-32. PFFFP3 在 CH_2Cl_2 中之CV放大圖

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。

表 3-12. 循環電位法資料表

Sample	λ_{onset} (nm)	E_g (eV)	I_p (eV) HOMO	E_a (eV)* LUMO
PFBFP3	423	2.93	5.64	2.71
PFBFP3Me	428	2.90	5.62	2.72
PFBFP3OMe	430	2.71	5.53	2.82
PFFFP3	457	2.88	5.63	2.75
PFFFP [#]	466	2.66	5.41	2.75

*：由 IP- E_g 所得，因還原電位無法測得

#：實驗室已探討之實驗數據

比較其結果顯示，PFBFP3、PFBFP3Me、PFFFP3 的 HOMO 差距不大，表示增加共軛或是引入拉電子基對 HOMO 的提升效果有限。而當引入推電子基時可以發現 HOMO 有顯著的提升，使得 E_g 變小光色紅位移。而就 PFFFP3 與 PFFFP 做比較時，可以發現其 LUMO 位置相同，但因為雙鍵共軛性較好，有效的將 HOMO 提升使其光色較為紅位移。