

第一章 緒論



1-1 液晶之源起與概述

一般物質均以固態、液態或氣態三種型態存在。然而在西元 1888 年時，奧地利植物學家 Feinitzer Reinitzar 在分離精製安息香酸膽固醇 (cholesteryl benzoate) 類化合物時，發現此化合物被加熱至 145°C 會溶解形成一種介於固相與液相之白濁不透明黏稠物，當溫度繼續上升至 179 後才轉為透明液體⁽¹⁾。此狀態於隔年才由德國物理學者 Otto Lehmann 以偏光顯微鏡作進一步觀察發現，此流動性之黏濁物體具有晶體類似之光學性質-雙折射 (birefringence) 現象⁽²⁾。他便將此種具有固態晶體之異方向性 (anisotropic) 且又同時具有液態流動性之狀態，稱為液晶相 (liquid crystal phase)。

液晶(liquid crystal)其所以被廣泛的應用，主要是其性質介於結晶固態與液態之間，且有別於氣態之第四態；稱為液晶相或中間相 (mesophase)。其結構並隨著溫度之不同而有不同之排列狀態：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 (mesophase)；液晶相是藉著液晶基 (mesogenic group) 間的相互作用而產生。因此液晶原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。

然而液晶真正被用在顯示器上，則是在 1968 年由美國 RCA 公

司所發展出的動態散射型液晶顯示器 (Dynamic Light Scattering Liquid Crystal Display)。他們利用液晶中注入離子，使液晶分子在外加電場時產生擾動，而引發動態散射效應，但此所需消耗的電能極大，故很快便被淘汰。於是 1971 年先設計出扭轉型線狀液晶 (Twisted Nematic: TN)，接著為了改善視角的問題，而在 1984 年製造出超扭轉型線狀液晶 (Super Twist Nematic: STN)，之後陸續出現了許多改良的產品如 Ferroelectric-LCD、MIM (Metal Insulator Metal)、TFT-LCD (Thin film transistor) 等。

1-2 液晶相形成之要件

形成液晶相於分子結構上一般須具備有下列之特性：

1. 基本之分子結構中，需存在有較堅硬的核心部分 (rigid core) 與具有另一柔軟之長鏈結構 (flexible side chain)：此部分通常為 alkyl 或 alkoxy group 與核心部分連接。
2. 柔軟基之部分與堅硬之核心通常需存在某一適當之大小長寬比例 (aspect ratio)。此值要適當才有利於液晶相之形成，但目前尚無法理論估計。
3. 分子間之作用力，如：氫鍵、偶極作用力、瞬間分散力、凡得瓦爾力或配位作用力等。藉此微弱吸引力，分子間容易以某種較具規則性之排列導致液晶相之產生。

大部分的液晶分子是由圖一所示之 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) 【1】【2】、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。表 1.1 及表 1.2 分別為常見之 X、Y、Z 結構一覽表。

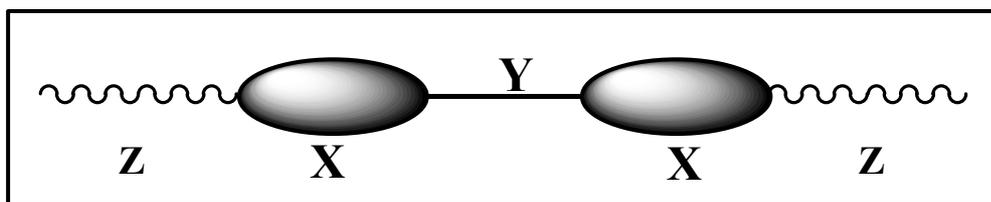


圖 1-1 液晶分子之基本結構

表 1.1 常見之硬段 X 結構

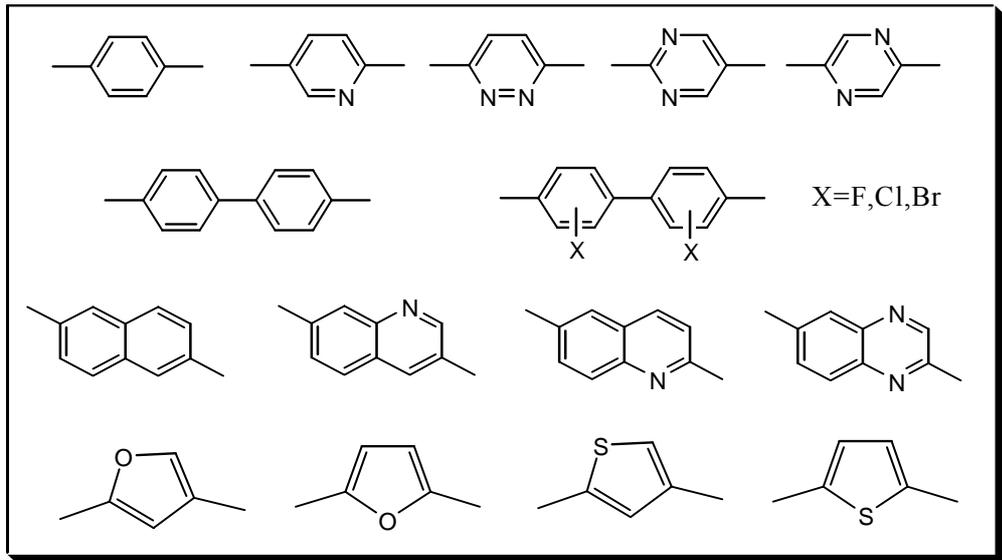


表 1.2 常見之 X 與 Y 之結構

Y: 連結基		Z: 末端基	
結構	名稱	結構	名稱
$\text{—}\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N—}$	Schiff's base	$\text{—C}_n\text{H}_{2n+1}$	Alkyl
—N=N—	Azo	$\text{—OC}_n\text{H}_{2n+1}$	Alkoxy
—N=N— O	Azoxy	—COOH	Carboxylic acid
HO—C(=O)—	Ester	$\text{—O—C(=O)—C}_n\text{H}_{2n+1}$	Acyloxy
—C=C—	Stilbene	—CN	Cyano
—COS—	Thioester	—NO_2	Nitro
	Phenyl ring	—CHO	Formyl
—	Direct coupling	—F —Cl	Halogen
		—Br —I	

1-3 液晶的分類

A. 以液晶相形成之方式分類

以液晶形成之原因之不同，一般將液晶區分為二類：熱向性液晶 (thermotropic liquid crystals) 及液向性液晶 (lyotropic liquid crystal)。

液向型液晶【3】

液向型液晶係指一物質於適當溶劑中，藉著彼此分子相對濃度之變化，而由等方向性溶液，變成非等方向性之液晶。此類液晶分子之結構常具備一端疏水基及另一端親水基。常見之分子聚集方式有兩種，如圖 1-2 所示。

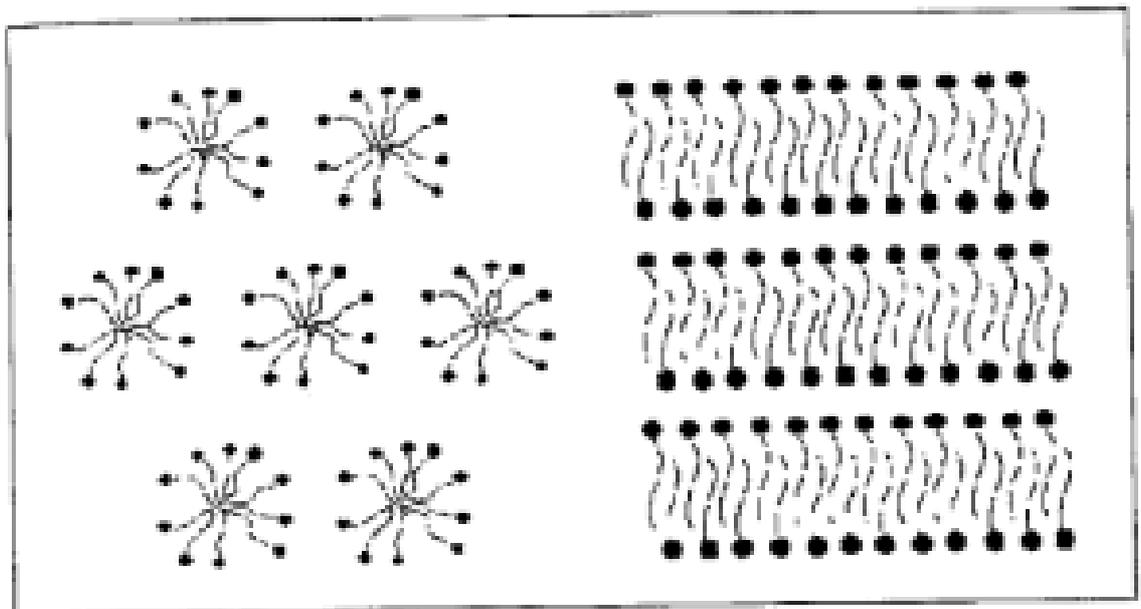


圖 1-2 液相型液晶之聚集方式

熱向型液晶【4】【5】

至於熱向形液晶則藉由溫度之變化來產生液晶相。液晶分子隨著溫度上升，吸收能量造成液晶分子結構中之柔軟側鏈基能擺動而有類似液體之流動性質，而從固態進入液晶態，因而具有液晶之性質，如圖 1-3 所示。

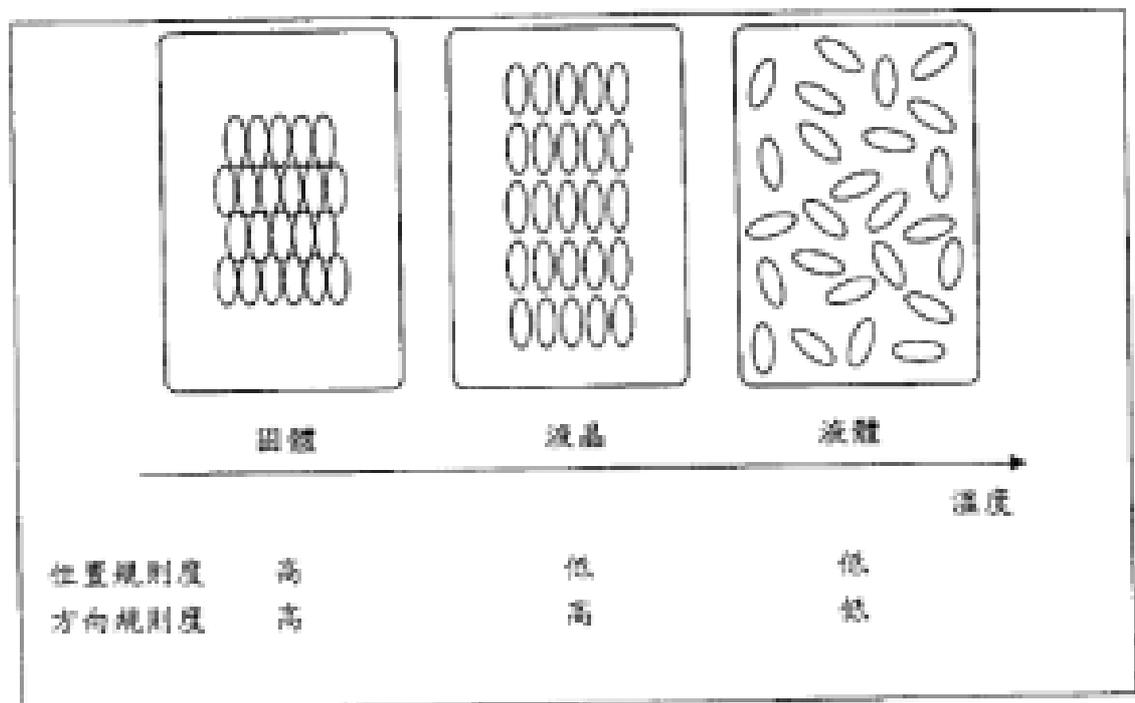


圖 1-3 熱相型液晶之形成方式

B. 就分子排列方式而言可分為下列幾種液晶態：

1. 向列型液晶 (Nematic Liquid Crystal)

此類液晶通常為長型棒狀分子，其結構主要特徵為：在單一品狀(monodomain)時，其分子排列方向大致平行且方向一致，亦即其分子規律度最小，亂度最大的中間相，有時也稱為 one dimensional crystal 無論在靜止狀態或流動的過程，分子永遠維持

互相平行和同向的基本排列關係，其主軸即為光軸的方向，一般皆為單光軸，具有光學異向性，且配相容易，因此大部分顯示器所使用的便是此類小分子液晶，最近也有雙光軸向列型液晶的報導。向列型液晶分子的排列方式如圖 1-4 所示。

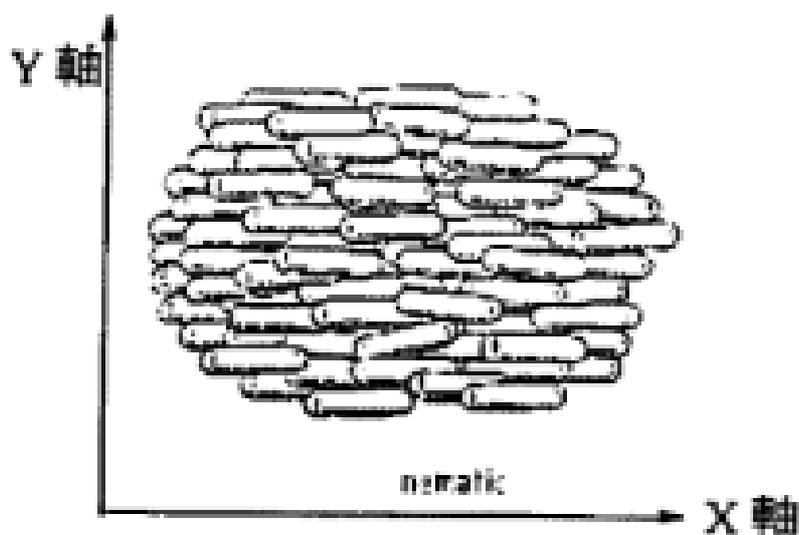
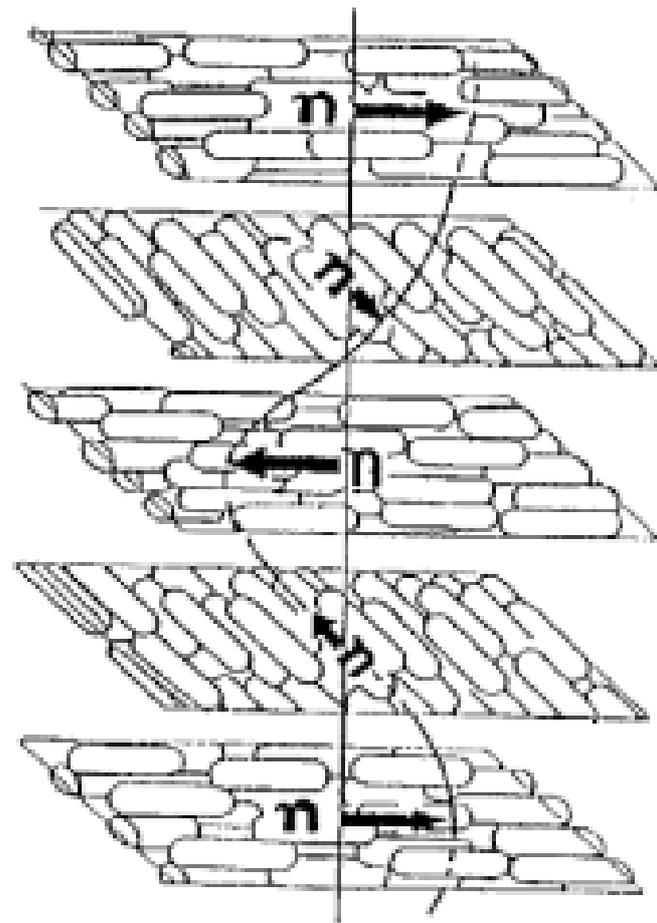


圖 1-4 Nematic 液晶相分子之排列方式

2. 膽固醇型液晶 (Cholesteric)

分子的分子軸與鄰近分子的分子軸之間，除了互相平行之外，每一層之間各分子長軸依序的各偏一個方向，形成一種螺旋性 (chirality) 的結構，所以也稱為螺旋向列型液晶 (chiral nematic liquid crystal)，分子軸方向轉 360° 時之分子層厚度，稱為螺距 (pitch)，此螺距會因溫度、壓力、電場或磁場之改變而作變化，具有儲存及溫度測定等應用，以可商品化。圖 1-5 為膽固醇液晶之分子結構。



(c) Cholesteric



圖 1-5 膽固醇型液晶分子之排列方式

3. 層列型液晶 (Smectic Liquid Crystal)

層列相液晶為一具有二度空間之層狀規則排列，分子除了長軸大致平行外，更有著側邊的吸引力存在，而導致分子並列為層，為所有液晶中最像固體的。因此，此類分子的流動自由度受到了更多限制，其黏度也遠比向列型液晶和膽固醇液晶為高。此類液晶又因其各層間

的分子排列或傾斜方式的不同而將之區分為 SmA、SmB、SmC...SmK 等十一種不同的液晶相種類，除了 SmA、SmB、SmL 和 SmE 四種液晶相的分子軸垂直於層面外，其餘七種液晶相的分子軸均傾斜於分子層面。SmA 和 SmC 通常稱為 smectic phase (without order)，如圖 1-6、1-7，因為分子在同一層內並無規則性；SmB、SmI、SmF、SmJ 和 SmG 則為 smectic phase (with order)，同一層分子具有 hexagonal 的排列，SmB 為 hexagonal 排列，如圖 1-8；SmI、SmF、SmJ 和 SmG 為 pseudo-hexagonal 排列，SmE、SmK 和 SmH 也為 smectic phase (with order)，但同一層分子具有 herring bone 的排列。

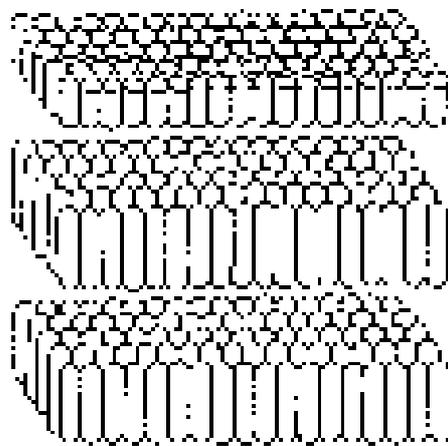


圖 1-6 SmA 液晶相



圖 1-7 SmC 液晶相

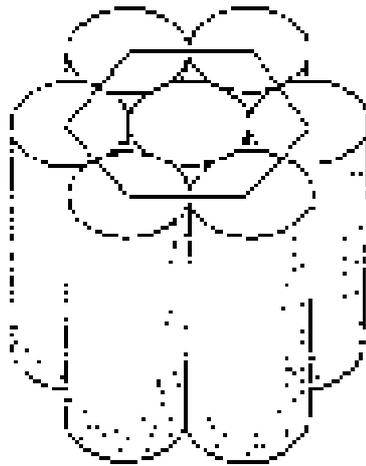


圖 1-8 SmB 液晶相

1-4 液晶之性質

依據液晶分子結構之特性及液晶相時所具有之基本現象，液晶具有以下數種性質。

1. 介電異向性 (dielectric anisotropy)：液晶分子中一般皆含有極性較大之末端基部份（如：CN，F，Cl），加上液晶分子的電子結構上，都是 σ 鍵或 π 鍵互相鍵結，使分子之電子有高效率及長距離移動能力，故分子在外加電場下易受誘導而產生感應偶極矩 (induced dipole)。表示方法為： $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ 。意即液晶分子之介電異向性定義為平行與垂直方向介電常數之差。 $\Delta \epsilon$ 對起始電壓有決定性影響： $\Delta \epsilon$ 越大，所需起始電壓越低。 $\Delta \epsilon$ 的正負號也決定該分子排列之方向： $\Delta \epsilon > 0$ 的液晶，分子主軸會與感應偶極矩平行，可用在平行配向； $\Delta \epsilon < 0$ 的，就只能用作垂直配

向才能收到光電效應。目前發現之強介電性液晶 (FLC)材料，分子均具有強自發極化率 (spontaneous polarization)，因此分子排列方向能在電場控制下迅速改變，達到快速顯示效果。此外也發現金屬離子與配位基所產生之偶極矩要比一般有機分子高出許多，就此觀點，無機液晶在強介電性液晶材料研究領域上，不失為一嶄新發展方向。

2. 電磁場效應：液晶排列之方向除了受電場影響外，也受磁場影響。

在電場或磁場除去後，液晶會逐漸回復原有之排列方向，此段時間稱為應答時間 (response time)。此時間之長短會影響顯示器明暗對比之程度，此數值也與液晶分子結構及液晶之厚度有關，故一般 LCD 中液晶之厚度皆控制在 $15\ \mu\text{m}$ 左右。

3. 黏滯性：液晶分子在外加作用力下分子轉動的反應速度與黏滯性之

大小有關：黏性小，反應快。黏滯性取決於分子活化能、溫度及分子間吸引力。一般而言，液晶分子結構大或分子量大黏滯性相對就大。故此亦是判斷液晶利用價值之重要指標之一，由於盤狀液晶分子於形狀上的限制，故黏滯性相當可觀。

4. 曲彈性 (curvature elastic property)：彈性係數對液晶顯像之主要影響有

二：起始電壓與反應時間。彈性係數大，則起始電壓也大，不過反應時間也加快。液晶之彈性常數取決於分子之結構、形狀及操

作溫度：溫度增加，彈性常數迅速降低。

5. 折射率 (refractive index)：當一束非極化光通過一單軸晶體時，會形成兩數折射光，此種現象稱為雙折射 (birefringence)。極化方向與主平面垂直之光，稱之為正常光，其折射率為 n_o ；極化方向與主平面平行之光，稱之為異常光，其折射率為 n_e 。其定義由以下說明：

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = n_e - n_o$$

$$\Delta n = 0 \rightarrow \text{liquid}$$

$$\Delta n \neq 0 \rightarrow \text{crystal or liquid crystal (birefringence)}$$

液晶之所以具有光學異向性，乃因分子有極化異向性 (anisotropic polarizability) 所造成，此現象與介電異向性之原因類似。液晶之雙折射性質是使其於液晶中間相時具有鮮明色澤之原因。

6. 流變性質：此乃針對 L.C. Polymer 而言之性質。由於在液晶相時分子具有規則性之排列，可減少分子間之糾纏，故 L.C. Polymer 較一般高分子材料黏度低，流變性質高有利於模型之製成。

1-5 能階理論與發光原理

(1) 能階理論

如果我們想讓一些基團的分子軌域重疊，然後發生軌域相互影響以改變分子電子組態，進而影響此分子之能量吸收與放光波長，則我

們可以先使分子構形骨架的 π -電子系統儘量位於共平面上，而改變其電子特性，作為達到改變分子光電特性設計的第一種策略，如圖 1-9。

而在這個重疊後的非定域化之 π -電子系統中引入不同屬性之官能基則作為改變分子光電特性設計的第二策略，官能基對非定域化 π -系統之影響模式分為兩種，第一種是使非定域化 π -系統之電子密度上升，一般起因於元素 p 軌域之未成對電子經由共振效應(resonance effect，稱為 R 效應)而進入分子骨架之 π -電子系統，例如硫、氧與氮原子與其所形成之官能基可以增加原有之 π -系統電子密度。另外，元素 d 軌域之未成對電子經由共振效應而進入分子骨架之 π -電子系統者，一般發生於 B 族元素為金屬—配位子間之電荷移轉(metal to ligand charge transfer, MLCT)，而陰電性小於骨架分子之元素也可透過誘導效應 (inductive effect，稱為 I 效應) 而將本身之電子貢獻到分子骨架之 π -電子系統，而使其電子密度增高，當骨架分子之電子密度上升時，將導致最高被佔有軌域 (HOMO) 之能階上升，由於分子的 HOMO 相對於有機發光材料中的價電帶，此軌域之提升表示價電帶電子移去更為容易，前面所說的可增加骨架分子電子密度之共振效應與誘導效應稱之為 +R 效應與 +I 效應，反之，如果外接原子或基團對於骨架分子產生的是 -R 效應或 -I 效應，則將導致骨架分子電子密度下降，而使 (HOMO) 之能階下降，同時最低未佔有軌域 (LUMO) 之能階也同時下降，由於分子的 LUMO 相對於有機發光中材料的傳導

帶，此軌域之下降表示電子填入傳導帶更為容易。一般而言，在-R 與-I 效應中，LUMO 能階下降幅度大於 HOMO，因此其電子躍遷能隙(energy gap)將縮小，可使原先骨架分子之螢光放射往長波移動而改變其光色，至於一種官能基(或原子)對於骨架分子是產生+R、+I 效應或-R、-I 效應，則取決於官能基屬性與其於骨架上的連結位置，因此我們利用不同結構的三芳香共軛環的引入，改變能階間繫，探討對分子放光的影響。

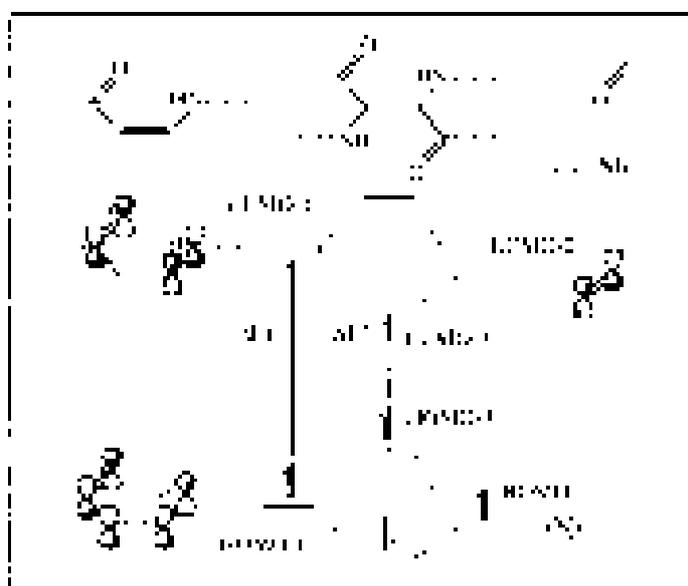


圖 1-9 原來分子之 HOMO-1 與電子授與基之 HOMO-2 合併後形成新分子之 HOMO-3;原來分子骨架之 LUMO-1 與電子授與基之 LUMO-2 合併後形成新分子之 LUMO-3,因此導致原來分子軌域躍遷能階($\Delta E1$)下降而成為($\Delta E2$)，新分子之吸收光譜與螢光放射光譜將往長波移動而可改變原來分子之光色。

(2) 發光原理

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⁽⁴⁹⁾⁽¹⁷⁾。圖 1-10 顯示分子吸光後可能涉及之光物理變化，當在基態(S_0)之分子吸收光子 $h\nu$ 後，

由於電子之躍遷，使得分子轉換成具較高位能之激發態(S_1)，此激發態之分子(I)可經由與其他分子或介質碰撞以非輻射性方式(nonradiative)釋出能量(熱能)回歸到基態；(II)可經由釋出輻射能回歸到基態，也就是從 S_1 至 S_0 之轉換釋出輻射能(螢光)；(III)特別是在分子內含重原子(一般而言 $Z > 30$)時，因 spin-orbital coupling, 使得分子之 electron spin state 由 singlet state (S_1) 轉成 triplet state (T_1)，也就是從 T_1 到 S_0 之轉換釋出輻射能(磷光)。

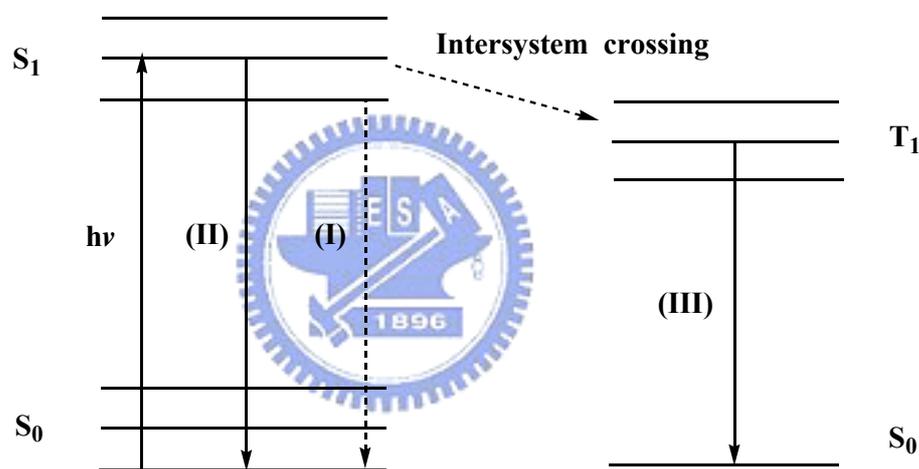


圖 1-10 能量轉換圖

1-6 塊式高分子

1-6.1 塊式高分子簡介

奈米科學為未來的最重要發展，不論在化學、物理、生物科學、材料…等任何一方面，當尺寸大小在奈米級的範圍時，其物理或化學性質都會有所改變，因此許多人都已著手往這一分面研究發展。

本論文在奈米科學應用在有機材料上，是以塊式高分子為研究探討

的主題，塊式高分子現今研究的範圍有雙軟段塊式高分子 (coil-coil block copolymer) 【6】，軟段硬段塊式高子 (rod-coil block copolymer) 以及軟段硬段塊式寡分子 (rod-coil block oligomer)。(圖 1-11)

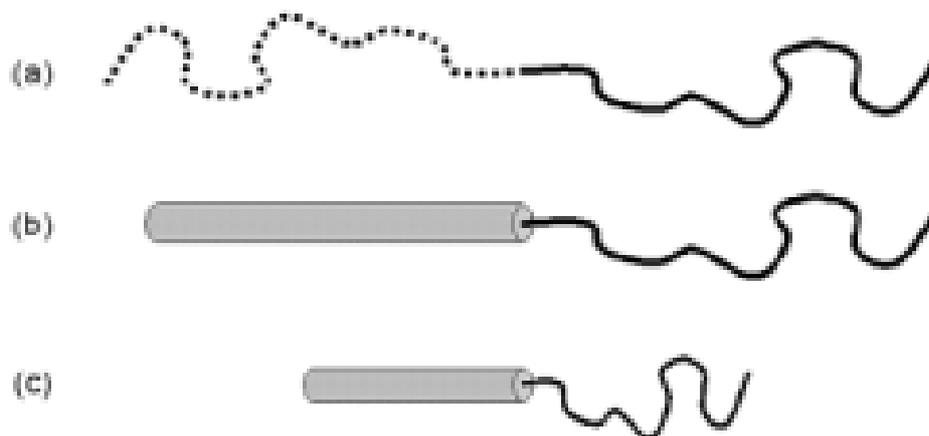


圖 1-11

(a) coil-coil diblock copolymers,

(b) rod-coil diblock copolymers (total molecular weight >20 000 g/mol)

(c) rod-coil diblock oligomers (total molecular weight <20 000 g/mol).

在雙軟段塊式高分子 (coil-coil block copolymer) 其組成方式是在化學上不兼容以及不相同的區塊聚合物以共價鍵之方式連接 (例如：poly(styrene)-b-poly(isoprene))，由於兩種不兼容的軟段以共價鍵結合，造成兩個不相同的區塊，彼此相斥，因此產生微相分離 (microphase separation) 的現象【7】；此種微相分離的結果會使得塊式高分子產生自身組織 (self-assembly) 的現象。

另外二種是軟段硬段塊式高分子 (rod-coil block copolymer) 以及，其硬段 (rod block) 的部分可以是以芳香族化合物以共軛或非共軛組成，軟段 (coil block) 則是可以選擇親水性或疏水性軟段這種結構的塊式高分

子也是有微相分離 (microphase separation) 以及自身組織 (self-assembly) 的現象，其原因為：(1) 軟段區塊 (coil block) 與硬段區塊 (rod block) 不相融導致兩區塊互斥 (2) 硬段 (rod block) 有一定的方向性 (3) 堆疊之方式會被兩區塊所限制；另外最重要的一點是，由於塊式高分子會有自身組織的特性，因此會形成各種不同的週期性結構，這些結構都在奈米等級，因此物理以及化學現象可能會有所不同，因此值得去研究與探討。

本論文是所發展之方向是以有機材料為研究目標，以有機化學的方法，合成出軟硬段塊式寡分子 (rod-coil block oligomer)；由於本實驗室是以有機光電材料為發展方向，因此所選擇的硬段 (rod block) 是以共軛之芳香族化合物為主體，研究軟硬段塊式寡分子 (rod-coil block oligomer) 之光電性質。

§軟段硬段塊式高分子 (Rod-coil block copolymer) 之理論

若將雙軟段塊式高分子 (coil-coil block copolymer) 的其中一個區塊以堅硬的部分取代之，則成為所謂的軟段硬段塊式高分子 (rod-coil block copolymer)，這種高分子化合物的自身組織 (self-assembly) 就不僅是由相分離來決定，因為軟段硬段塊式高分子 (rod-coil block copolymer) 兼具硬段區塊 (rigid rod) 以及塊式高分子的特性，因此在產生自身組織 (self-assembly) 這種性質時，其微相分離和硬段區塊 (rigid rod) 的

結晶堆疊是互相競爭的。由於段硬段塊式高分子 (rod-coil block copolymer) 有堅硬的部分，導致兩區塊的硬度不同，因此這種硬度不對稱性若和雙軟段塊式高分子 (coil-coil block copolymer) 比較而言，就會使得 Flory-Huggins interaction parameter χ 增加。目前為止，對於軟段硬段塊式高分子 (rod-coil block copolymer) 的相行為 (phase-behavior) 並無法有一個完整的理論上的探討，但是近年來，已經有對於向列以及層列中間相 (nematic and smectic mesophase) 有理論上以及實驗上的研究；雖然已經有對於向列以及層列中間相已經有所研究，但是仍然無法對非層狀的型態 (non-lamellar morphologies) 能夠加以預測。

對於 (phase-behavior) 最先開始理論性的研究者是 Semenov 和 Vasilenco 【8】；在其研究中，Semenov 和 Vasilenco 只先考慮向列相以及層列相 A (nematic phase and smectic A)，這兩相的硬段部分 (rods) 都是垂直於層狀的相層 (lamellar)；更進一步所研究的是層列相 C (smectic C)，其硬段部分 (rods) 是和層狀的相層 (lamellar) 成一個角度 θ 【9】【10】。對於自由能的計算，Semenov 和 Vasilenco 引進了四個項：(1) 混合的理想氣體熵值 (ideal gas entropy of mixing) (2) 硬段之間立體障礙的相互作用力 (steric interaction among rods) (3) 軟段的伸展 (coil stretching) (4) 軟硬段不互融的作用力 (unfavorable rod-coil interactions)。混合的理想氣體熵值 (ideal gas entropy of mixing) 是和軟硬段分子界面點的空

間配置有關；硬段之間立體障礙的相互作用力（steric interaction among rods）是以晶格堆疊模型（Flory lattice 方法）所找出來：軟段的伸展（coil stretching）是在固定的密度下所量測出來的值，在固定的密度下軟段的可能構形會被限制在結構系統中；軟硬段不互融的作用力（unfavorable rod-coil interactions）是由 Flory-Huggins interaction parameter χ 所決定。若要將相圖計算且描繪出來，必須得到三個函數，分別為軟段組成的體積分率 f ，乘積 χN 以及特性軟段和硬段維度的分率 ν ， ν 對於相圖的形狀是有所影響的。

Williams 和 Fredrickson 提出以冰上曲棍球用的橡皮原盤之膠體粒子模型（Hockey puck micelle）來解釋軟段硬段塊式高分子（Rod-coil block copolymer）的相行為，其硬段是以軸向堆積而形成有限大小的圓柱碟狀，軟段在上面覆蓋【11】（圖 1-12）。

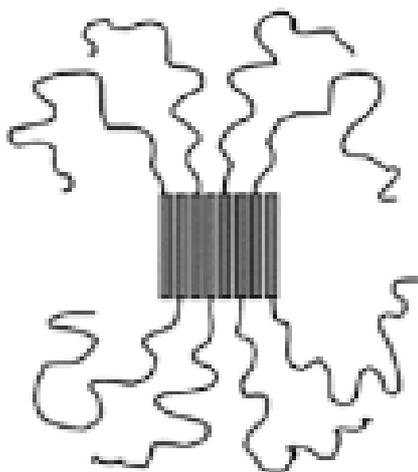


圖 1-12

Williams 和 Fredrickson 預測當軟段的分率很大 ($f > 0.9$) 的時候，這

種結構會穩定的存在。這種膠體粒子主要的好處是其軟段不利於伸展；由於軟段硬段塊式高分子 (rod-coil block copolymer) 的軟段永遠是接在硬段上，因此想要完全的分離是不可能的，所在硬段以及軟段之間總是有界面存在。一般而言，界面愈明顯，則軟段伸展所受到的限制愈大，所以需要愈大的自由能去伸展。在 Flory-Huggins interaction parameter χ 很大時，亦即硬段軟段不互融性愈大時，可以將整個系統模擬為軟段鍊 (coil chain) 抓在硬段所形成的牆壁上。膠體粒子的橡皮原盤模型 (micelle puck) 中，硬段部分是假設可以擺脫相互之間很強的立體阻礙的問題而排成一行，而軟段則是被假設形成一個半球狀的殼，其半徑 R 是由硬段所形成的碟狀中心到殼層，軟段會在這半球狀的殼層中強力的伸展。這個模型也假設軟段鍊 (coil chain) 在這半球狀殼層中是以平直的軌道以及固定的密度伸展，如果出了半球狀的殼層，則假設段鍊 (coil chain) 是由碟狀中心所放射出去，這樣的模型只有一個自由參數 R 來減少自由能。對於這種冰上曲棍球用的橡皮原盤之膠體粒子模型 (Hockey puck micelle) 的缺點是相對於層狀的相層 (lamellar) 多製造出了一個額外的表面，所以必須將所製造表面的表面能再加以考慮。Williams 和 Fredrickson 也遵循 Semenov 和 Vasilenco 的方法，藉著由膠體粒子的橡皮原盤模型 (micelle puck) 和層狀的相層 (lamellar) 的結構的自由能相互比較就得到膠體粒子的橡皮原盤模型 (micelle puck) 的相圖 (圖

1-13)。

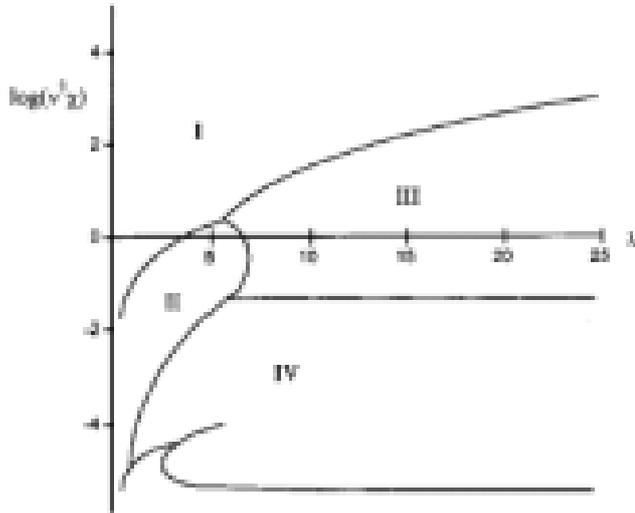


圖 1-13

- (I) bilayer lamellae,
- (II) monolayer lamellae
- (III) bilayer hockey pucks,
- (IV) monolayer hockey pucks, and
- (V) incomplete monolayer lamellae.

§ 軟段硬段塊式寡分子 (Rod-coil block oligomer) 之理論

在軟段硬段 (rod-coil) 這類型的分子中，另外一種就是軟段硬段塊式寡分子 (rod-coil block oligomer)，和軟段硬段塊式高分子 (rod-coil block copolymer) 的原理以及性質是類似的，也是由於軟段硬段硬度的不對稱，導致和雙軟段塊式高分子 (coil-coil block copolymer) 比較而言，就會使得 Flory-Huggins interaction parameter χ 增加。提高 Flory-Huggins interaction parameter χ 結果，使得微相分離以及自身組織現象發生，即使其分子量遠低於軟段塊式高分子 (coil-coil block copolymer)。由於此種分子的硬段部分 (rigid rod) 是單一分佈 (monodisperse) 的，因此可以和其他的硬段高分子比較；另外由於這種硬段可以用一般的化學合成方法合成以及純化，所以段硬段塊式寡分子 (rod-coil block oligomer)

近年來是大量的被研究的。在液晶性質方面，由於 polydispersity 是有重大的影響，因此具有單一分佈 (monodisperse) 的軟段硬段塊式寡分子 (rod-coil block oligomer) 是有極大的用途。

1-7 塊式高分子目前的研究成果

§軟段硬段塊式高分子 (Rod-coil block copolymer)

Ober 與 Thomas 以陰離子聚合的方式，合成出以 poly (hexyl isocyanate) 為硬段，polystyrene 為軟段的軟段硬段塊式高分子 (Rod-coil block copolymer)，其 poly (hexyl isocyanate) 的聚合度為 900，polystyrene 聚合度為 300，此種高分子具有濃致型液晶的性質 (lyotropic liquid crystal) 【12】【13】【14】。



若在穿透式電子顯微鏡下觀察，則有拉鍊狀的型態 (zigzag morphology)，具有高度的層列相的長程秩序 (long-range order)。(圖 1-14)

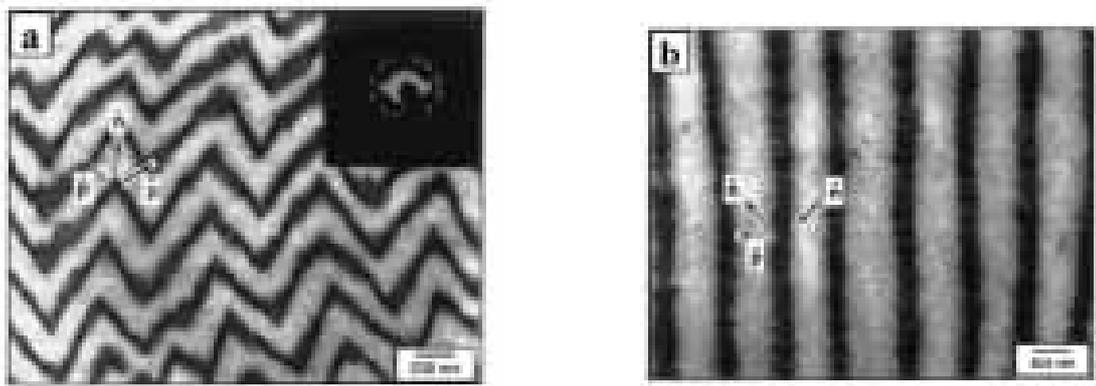
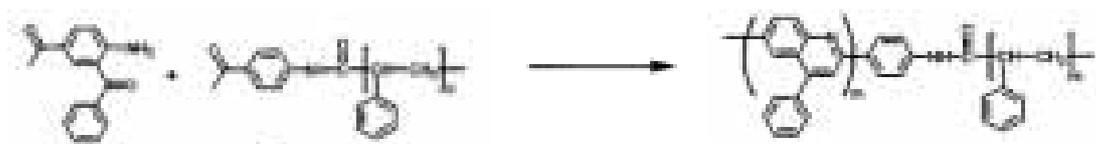


圖 1-14

TEM images for (a) zigzag lamellar morphology of rod-coil copolymer with $f_{rod} = 0.90$ and (b) arrowhead morphology of rod-coil copolymer with $f_{rod} = 0.98$.

Jenekhe 發表以 polyphenylquinoline 為硬段，polystyrene 為軟段的具有自身組織性的軟段硬段雙塊式高分子。其合成方式是以接在 polystyrene 的 ketone methylene 末端基與 5-acetal-2-amino benzophenone 進行縮合反應而得。【15】【16】

Scheme B



Jenekhe 所做出來的軟段硬段雙塊式高分子，所自身組織的排列非常的規則，所堆疊成的型態有中空球狀 (hollow sphere)、層狀 (lamellar)、中空柱狀 (hollow cylinder) 和囊泡 (vesicle) (圖 1-15)。
 這些自身組織形狀的不同取決於溶劑的種類與溶劑乾燥的速度。

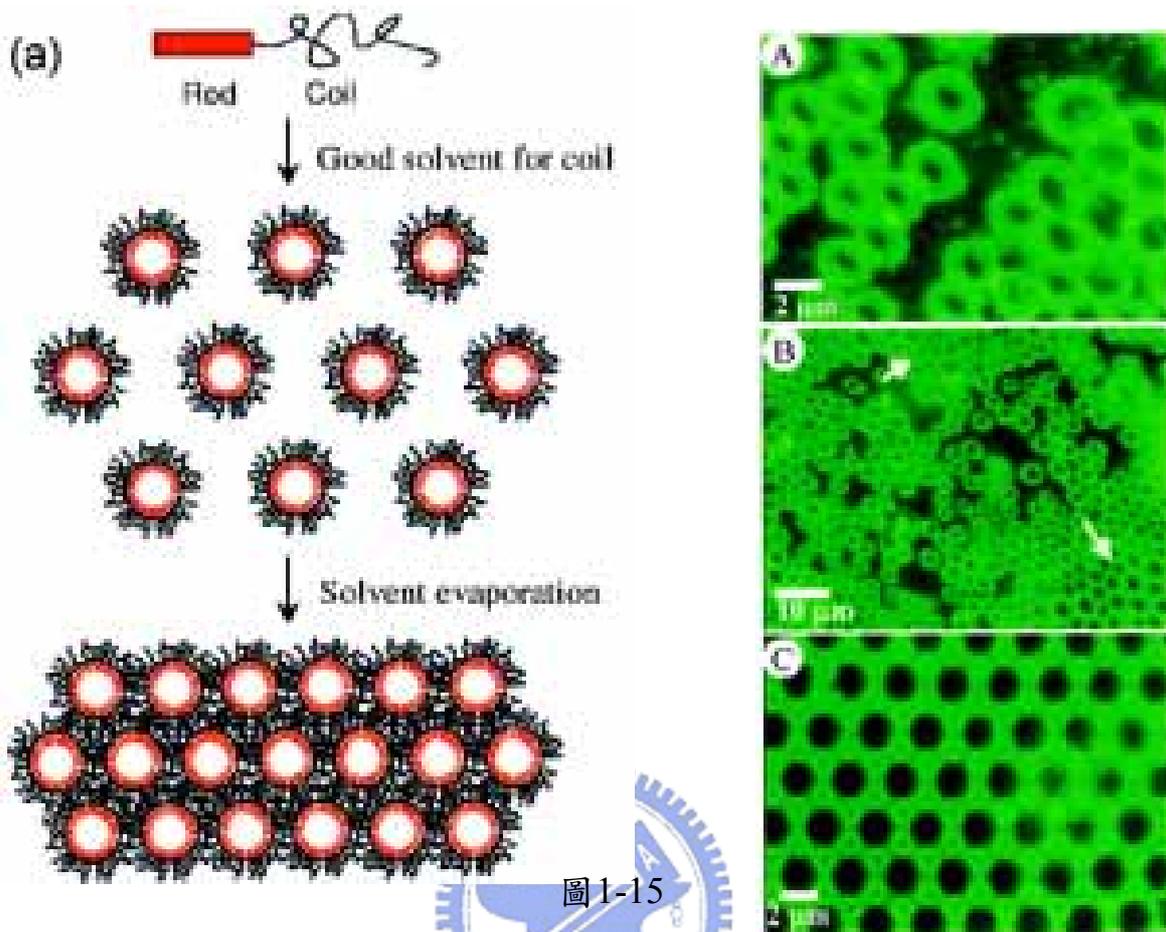


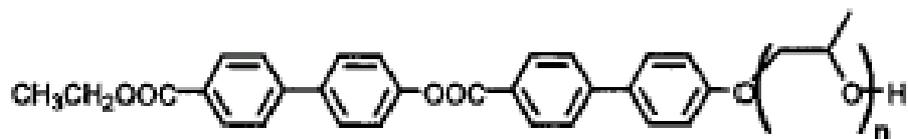
圖 1-15

(a) Schematic representation of hierarchical self-organization into ordered microporous structure. (b) Fluorescence photomicrographs of solution-cast micellar films of PPQ₁₀PS₃₀₀ obtained by ambient air drying of different diblock solution concentrations in CS₂: (A) 0.005 weight %, (B) 0.01 weight %, and (C) 0.5 weight %. Arrows in (B) indicate regions of self-ordering.

§ 軟段硬段塊式寡分子 (Rod-coil block oligomer)

Myongsoo Lee 也做許多硬段部分為液晶基，軟段為 poly(ethylene oxide)的軟段硬段塊式寡分子 (rod-coil block oligomer)。由改變不同的軟段長度，會使軟段硬段塊式寡分子自身組織，產生不同的液晶相排列

【17】【18】【19】【20】。(圖 1-16、圖 1-17)



- a) $n = 7$ b) $n = 8$ c) $n = 10$
 d) $n = 12$ e) $n = 15$ f) $n = 17$
 g) $n = 20$

Scheme D

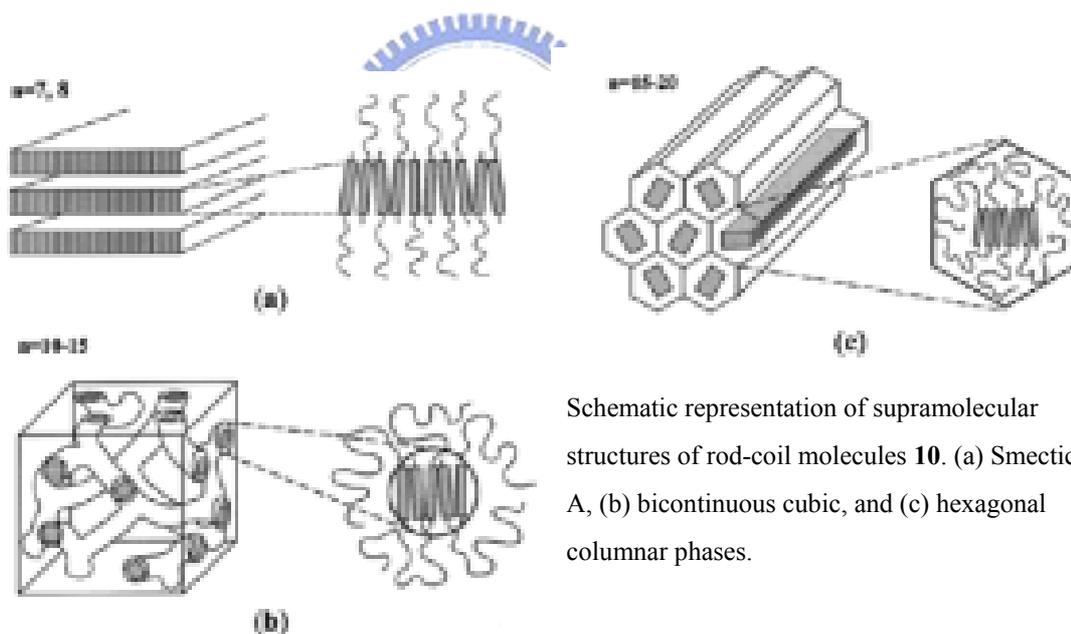


圖 1-16

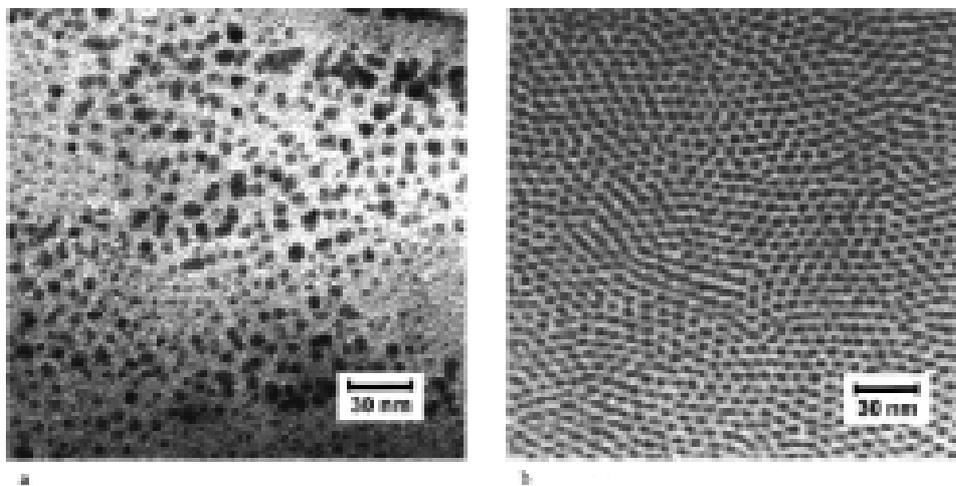
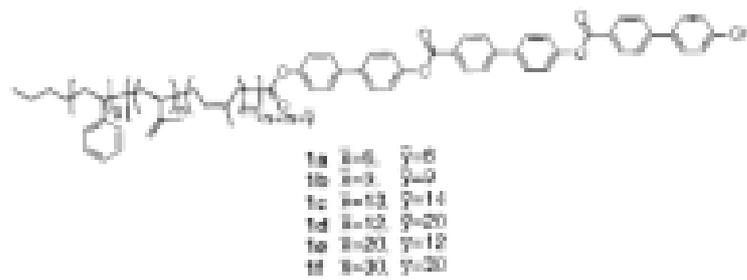


圖 1-18 Transmission electron micrograph of rodcoil **1a** with an average of 6 units of isoprene and 6 units of styrene in the coil (a) and of **1b** with an average of 9 units of isoprene and 9 units of styrene (b). The shorter coil leads to more polydisperse and disordered nanostructures.

1-8 研究動機

由於硬段-軟段塊狀複合分子 (rod-coil block copolymers)，已被實驗證明可能具有豐富自我組裝的形態 (morphology)。這種特殊的超分子結構是利用剛硬 (rigid) 和柔軟 (flexible) 相互的排斥力使其傾向

於非等方向結構 (anisotropic structures)。而這種硬段-軟段塊狀複合分子 (rod-coil block copolymers) 是有機會產生新的特性和功用。本研究在結構設計上比較有興趣將發光體設計在硬段-軟段塊狀複合分子的硬段上，來做此分子的光電性質上的探討。基本上光電性質只跟硬段的 π -共軛發光體的長度有關，但本研究加入一些低多分散性 (low polydispersity) 的軟段來增加型態 (morphology) 控制。

我們的目標合成發光的 rod-coil block copolymers，在發光體的部分我們以芴 (fluorene) 為主體，因為聚芴極高的光發光 (extremely high photoluminescence)，高量子產率 (quantum yields) 和且熱穩定性 (thermal stability)、化學穩定性 (chemical stability) 均佳，在芴與芴之間以參鍵連結為藍光有機發光二極體的材料，有極強的螢光，所以我們將其為硬段的結構，希望能夠做成 rod-coil block oligomer 來做探討，

在分子結構設計上，本研究以三鍵作為連接基，以提高硬段的剛硬性，使結構具有較大剛硬和柔軟相互的排斥力，而軟段方面，除了選擇常用的長鍊狀的 alkoxy group，做其液晶性質的探討，另外在末端留下 OH 基，使其也具有親水疏水的效應存在，做其 rod-coil block oligomer 探討。

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
1-Iodoethane	LANCASTRER
2-Methyl-but-3-yn-2-ol	LANCASTRER
Bis(triphenyl-phosphine) palladium(II) chloride	LANCASTRER
Boron tribromide	ACROS
Bromine	MERCK
Flourene	TCI
4-Bromophenol	ACROS
Potassium carbonate	SHOWA
Potassium hydroxide	SHOWA
Copper (I) Iodide	MERCK
Potassium <i>tert</i> -butoxide	LANCASTRER
Isoprene	ACROS
n-buthyllithium	ACROS
benzoaldehyde	TEDIA
p-toluenesulfonyl chloride	ACROS
1-Bromooctane	ACROS
1-Bromododecane	ACROS

表 2.2 所使用的溶劑種類

溶劑	廠商
Chloroform	TEDIA
Dichloromethane	PHARMCO
Ethyl Acetate	GRAND
<i>n</i> -Hexane	GRAND
Tetrahydrofuran	PHARMCO
Toluene	TEDIA
Triethylamine	ACROS
Methyl Ethyl Ketone	TEDIA

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)

型號：Bruker AC300 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 ($^1\text{H} \delta = 7.24 \text{ ppm}$ ， $^{13}\text{C} \delta = 77 \text{ ppm}$)。s 代表 singlet，d 代表 doublet，t 代表 triplet，m 代表 multiplet。

3. 元素分析儀 (Elemental Analyzer)：Perkin-Elmer240C 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 Analyser, 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)

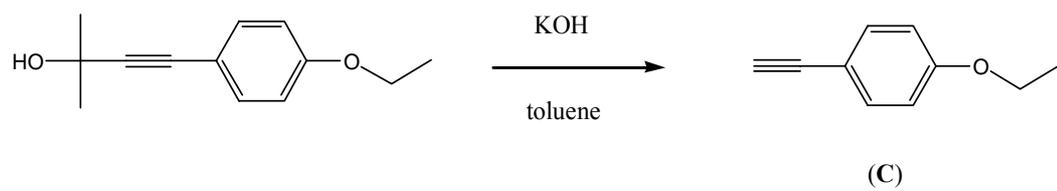
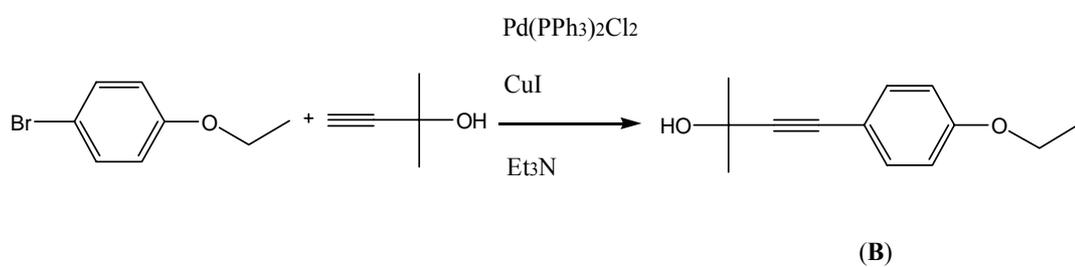
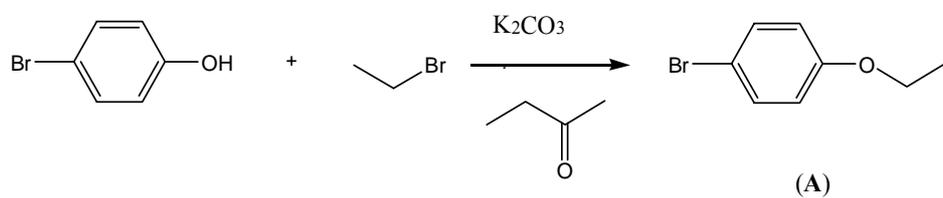
型號：LEICA DMLP。

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

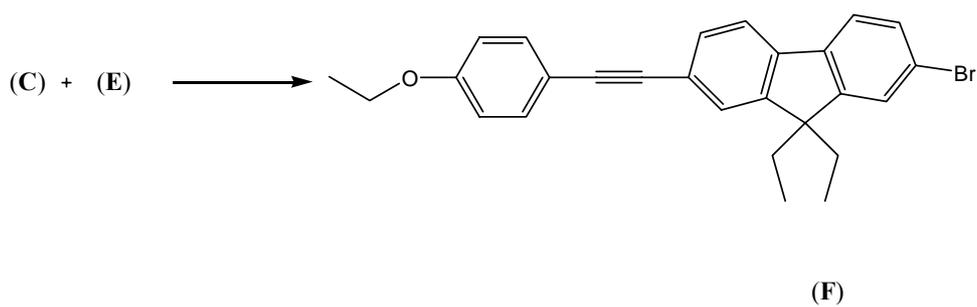
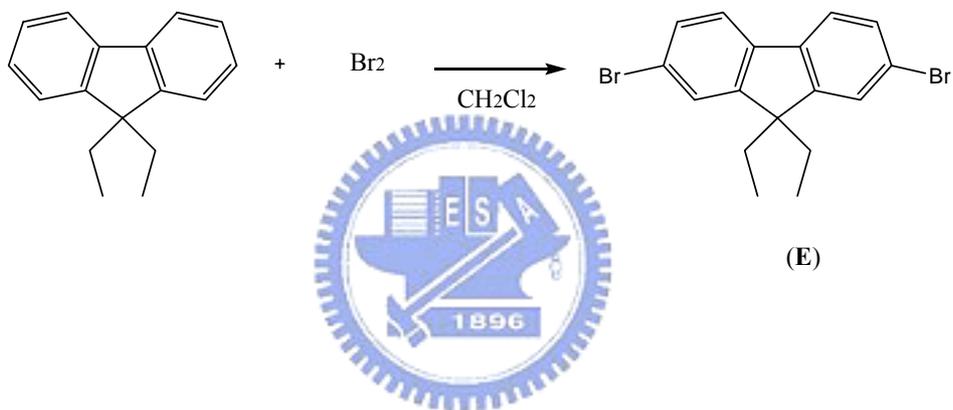
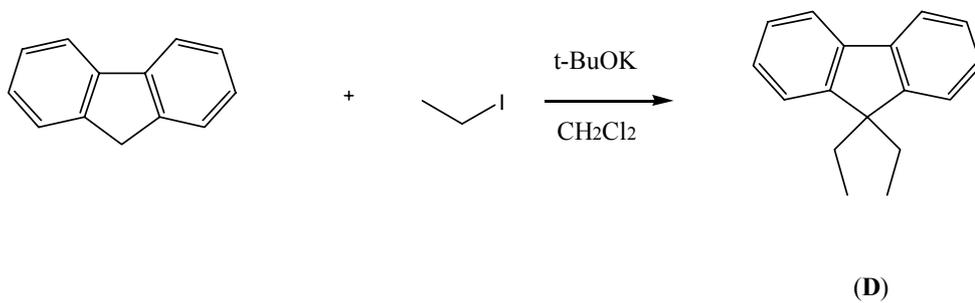
之主要分析原理：在交叉偏光的兩片偏光片中的試樣，若是等向性的，光無法透過，顯微鏡下呈黑暗；反之，試樣若具有雙折光性，光則可通過，顯微鏡下可呈現條紋。液晶相較具有規則排列，為異向性，因此具有雙折光性。



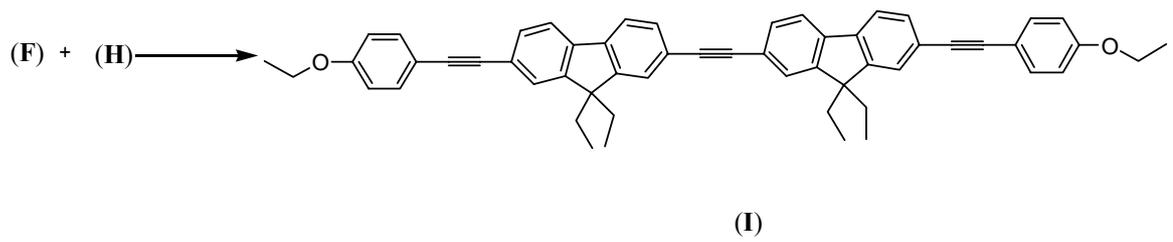
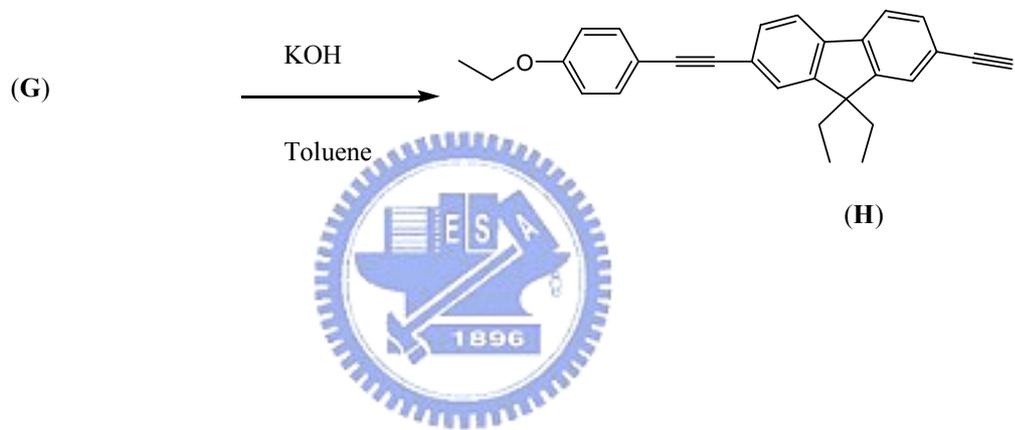
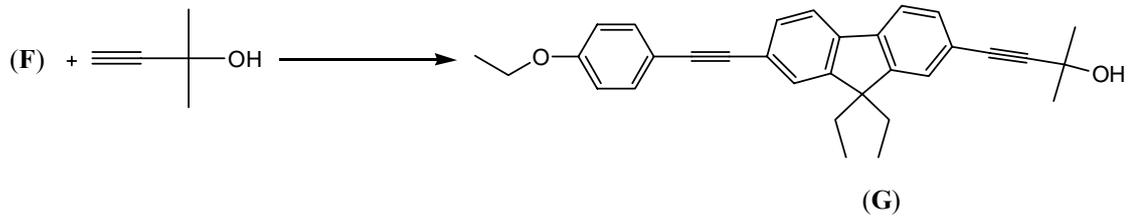
2-3 合成流程



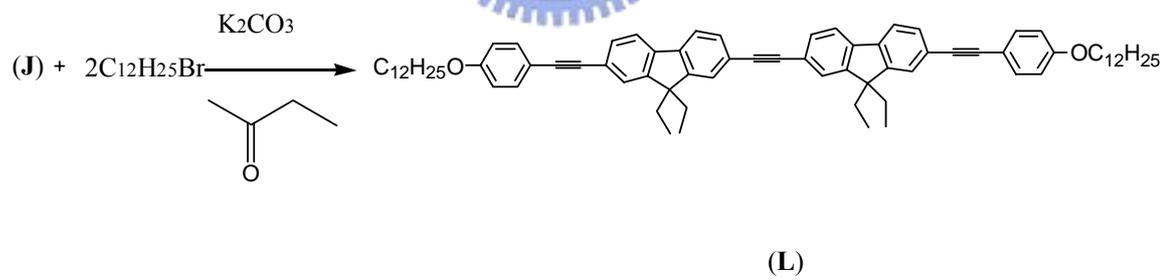
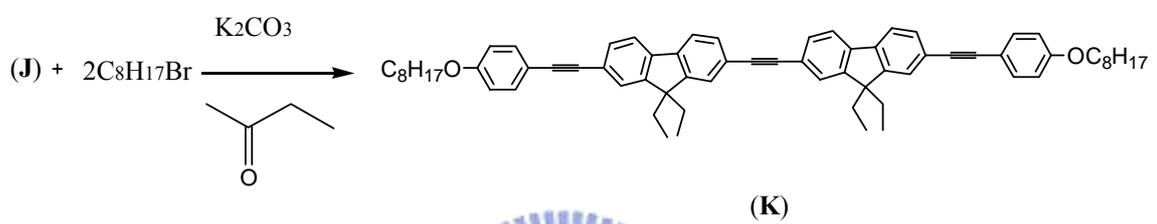
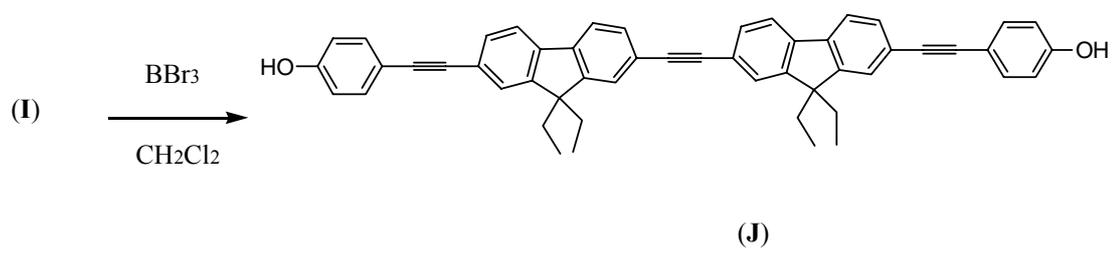
實驗流程 1



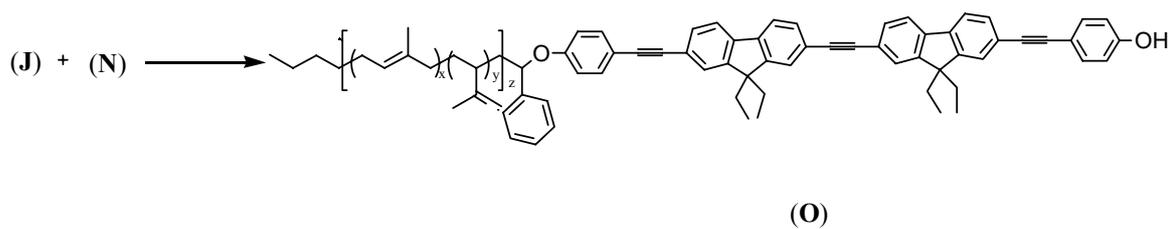
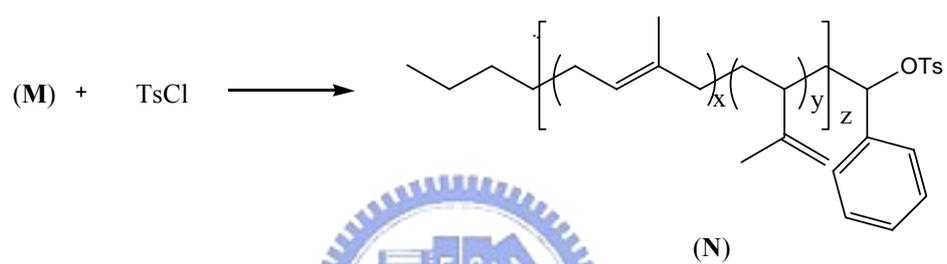
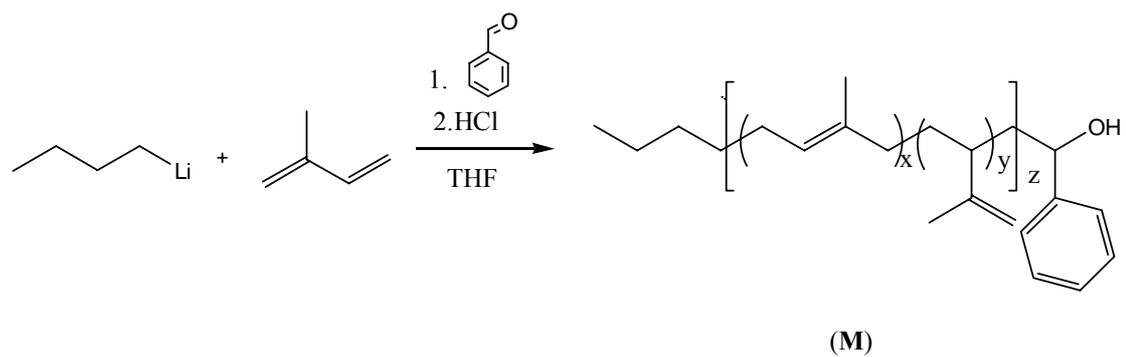
實驗流程 2



實驗流程 3



實驗流程 4

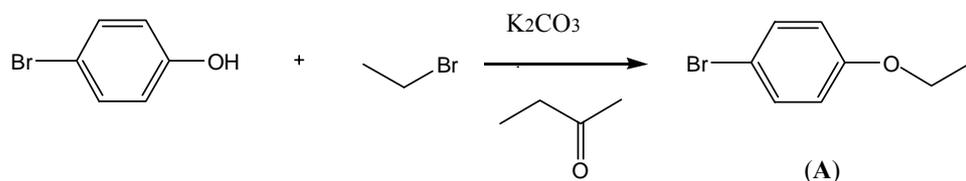


實驗流程 5

2-4 合成步驟

流程一：

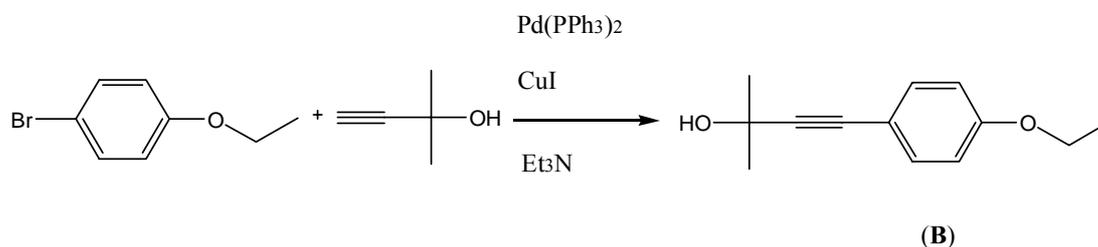
化合物(A)的合成



取4-Bromophenol (10克, 57.8毫莫耳)、Potassium carbonate (25克, 181.1毫莫耳), 溶於Methyl Ethyl Ketone中, 加熱迴流1小時。再加入1-Iodoethane, 反應overnight, 以二氯甲烷萃取, 取有機層, 用無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 管柱層析分離得白色液體9.7克, 產率83%。

1H NMR (300 MHz, DMSO, δ ppm): 7.41 (d, 2H, Ar-H), 6.86 (d, 2H, Ar-H), 3.97(m, 2H, $-OCH_2$), 1.29 (t, 3H, OCH_2-CH_3).

化合物(B)的合成

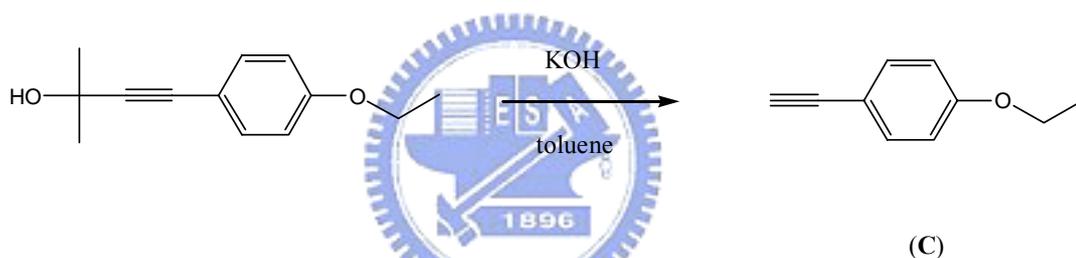


先將催化劑 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0.174 克, 0.2487 毫莫耳)、 CuI (0.0945 克, 0.4975 毫莫耳)共置於反應瓶中, 以真空系統及氮氣抽灌三次, 取(A) (5 克, 24.87 毫莫耳)加入, 打入 Et_3N (100 毫升), 加熱 $90^\circ C$ 迴流 1 小時,

再加入 2-Methyl-but-3-yn-2-ol(3 毫升，29.85 毫莫耳) ，反應 20 小時，回到室溫後，先抽乾 Et₃N，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，以管柱層析分離，得黃色液體 3.35 克，產率 66%。

¹H NMR (300 MHz, DMSO, δppm): 7.44 (d, 2H, Ar-H), 6.86 (d, 2H, Ar-H), 5.35 (s, 1H, -OH), 3.98 (m, 2H, -OCH₂), 1.40 (s, 6H, -CH₃), 1.29 (t, 3H, OCH₂-CH₃).

化合物(C)的合成

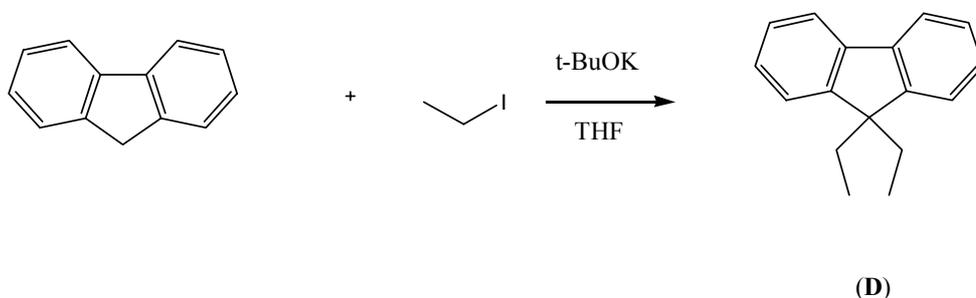


將 (B) (3.35 克，16.4 毫莫耳)及 KOH (1.1 克，19.7 毫莫耳)共置於反應瓶中，以 toluene (80 毫升)當溶劑，加熱迴流至 90°C，反應 24 小時後，冷卻至室溫，先將 toluene 抽乾，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以管柱層析分離得橘色液體 2.06 克，產率 86%。

¹H NMR (300 MHz, DMSO, δppm): 7.38 (d, 2H, Ar-H), 6.90 (d, 2H, Ar-H), 4.01 (m, 2H, -OCH₂), 4.01 (s, 1H, ≡CH), 1.31 (t, 3H, OCH₂-CH₃).

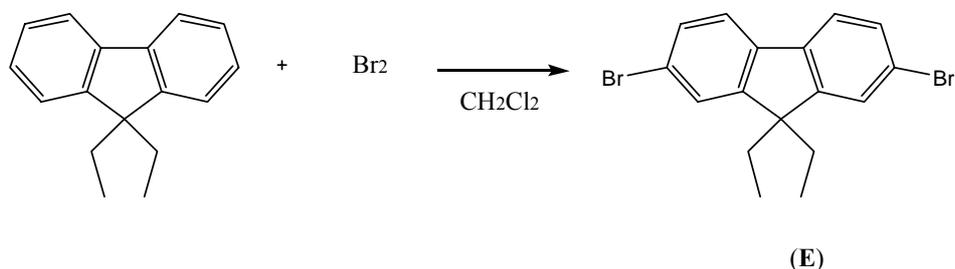
流程二

化合物(D)的合成



取 fluorene (10 克, 60 毫莫耳) 及 potassium *tert*-butoxide (13.0 克, 116 毫莫耳) 共置於反應瓶中, 以真空系統及氮氣抽灌三次, 慢慢加入 THF (150 毫升) 當溶液, 加熱 60°C 迴流 1 小時後, 再慢慢加入 ethyl bromide (7.2 毫升, 96.9 毫莫耳), 溶液變成淡橘色, 反應 12 小時後, 回到室溫, 先將 THF 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, 以管柱層析分離得白色液體 12.7 克, 產率 95%。

化合物(E)的合成

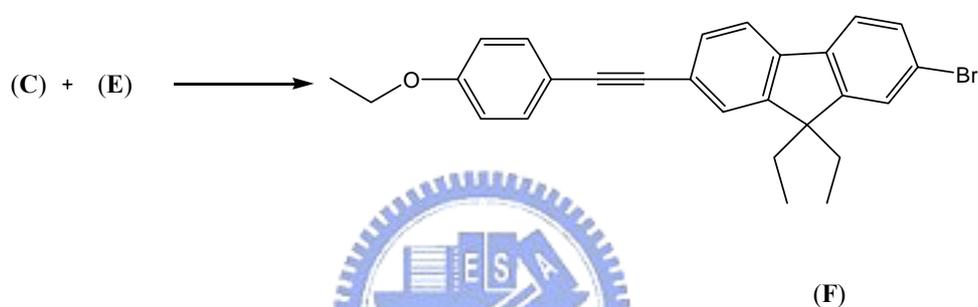


取 (D) (11 克, 49.5 毫莫耳) 溶於二氯甲烷 150 毫升, 再慢慢滴入溴 (7.5 毫升, 150 毫莫耳), 在室溫下反應 48 小時後, 再加入飽和的 NaOH

水溶液，直到溶液變為澄清淡黃色，再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，以二氯甲烷再結晶，可得乳白色固體 16.25 克，產率 87%。

^1H NMR (300 MHz, DMSO, δ ppm): 7.80 (d, 2H, Ar-H), 7.68 (s, 1H, Ar-H), 7.53 (d, 2H, Ar-H), 2.03 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 0.17 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

化合物(F)的合成

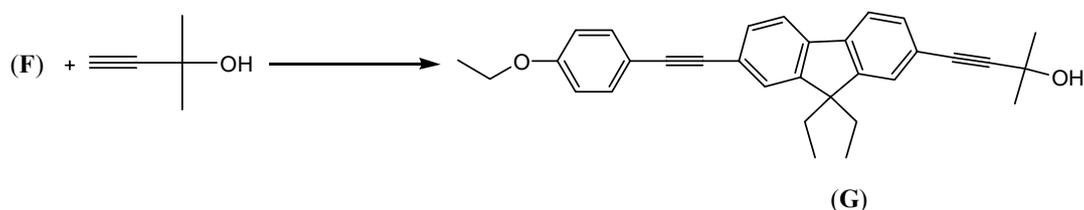


取 (E) (16.08 克，42.32 毫莫耳)和催化劑 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.296 克，0.4232 毫莫耳)、 CuI (0.1608 克，0.8464 毫莫耳)共置於反應瓶中，以真空系統及氮氣抽灌三次，加入 Et_3N (100 毫升)，加熱 90°C 迴流 1 小時，再加入 (C) (2.06 克，14.1 毫莫耳)，反應 20 小時，回到室溫後，先抽乾 Et_3N ，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以管柱層析分離，得白色固體 3.2 克，產率 51%。

^1H NMR (300 MHz, DMSO, δ ppm): 7.87 (d, 2H, fluorene-H), 7.81 (d, 2H, fluorene-H), 7.69 (s, 1H, fluorene-H), 7.60 (s, 1H, fluorene-H), 7.55 (m, 4H, fluorene-H and phenyl-H), 6.97 (d, 2H, phenyl-H), 4.06 (m, 2H, $-\text{OCH}_2$), 2.06 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.33 (t, 3H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$), 0.18 (t, 6H, $-\text{CH}_3$)

流程三

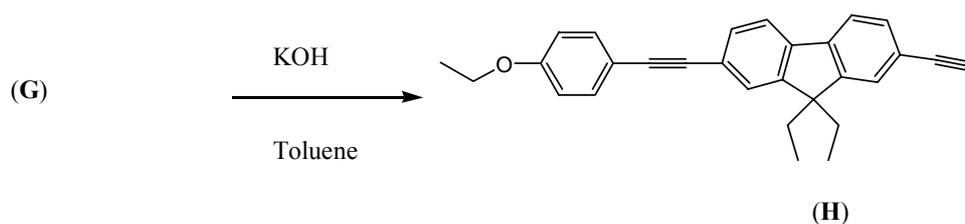
化合物(G)的合成



先將化合物(F)(3 克，6.7 毫莫耳)和催化劑 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.047 克，0.067 毫莫耳)、 CuI (0.0255 克，0.134 毫莫耳)共置於反應瓶中，以真空系統及氮氣抽灌三次，打入 Et_3N (80 毫升)，加熱 90°C 迴流 1 小時，再加入 2-Methyl-but-3-yn-2-ol(0.81 毫升，8.04 毫莫耳)，反應 20 小時，回到室溫後，先抽乾 Et_3N ，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，以管柱層析分離，得黃色固體 2.2 克，產率 73%。

^1H NMR (300 MHz, DMSO, δppm): 7.84 (t, 2H, fluorene-H), 7.60 (s, 1H, fluorene-H), 7.55 (m, 4H, fluorene-H and phenyl-H), 7.37 (d, 1H, fluorene-H), 6.97 (d, 2H, phenyl-H), 5.47 (s, 1H, -OH), 4.06 (m, 2H, -OCH₂), 2.06 (m, 4H, -CH₂), 1.48 (s, 6H, -CH₃), 1.33 (t, 3H, OCH₂-CH₃), 0.16 (t, 6H, -CH₃)

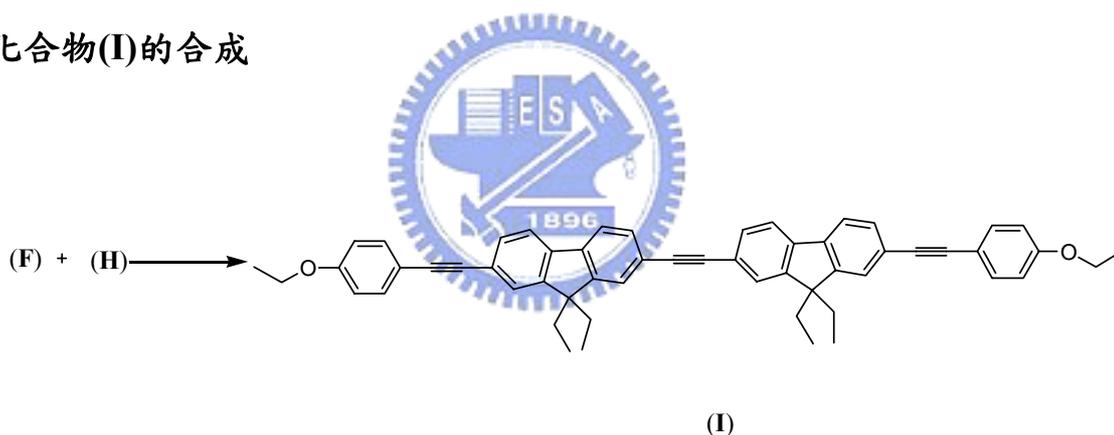
化合物(H)的合成



將 (G) (2.2 克, 4.9 毫莫耳) 及 KOH (5.5 克, 9.8 毫莫耳) 共置於反應瓶中, 以 toluene (100 毫升) 當溶劑, 加熱迴流至 90°C, 24 小時後, 冷卻至室溫, 先將 toluene 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, 以管柱層析分離得白色固體 1.55 克, 產率 81%。

^1H NMR (300 MHz, DMSO, δ ppm): 7.84 (t, 2H, fluorene-H), 7.61 (s, 1H, fluorene-H), 7.57 (s, 1H, fluorene-H), 7.49 (m, 4H, fluorene-H and phenyl-H), 6.96 (d, 2H, phenyl-H), 4.26 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$), 4.06 (m, 2H, $-\text{OCH}_2$), 2.06 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.33 (t, 3H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$), 0.17 (t, 6H, $-\text{CH}_3$)

化合物(I)的合成

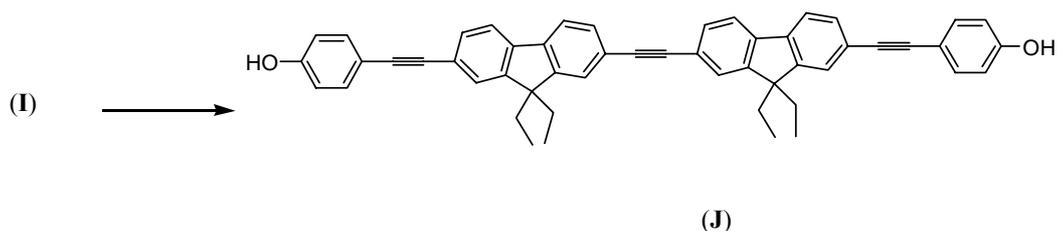


先將化合物(F)(1.14 克, 2.56 毫莫耳)和催化劑 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.018 克, 0.0256 毫莫耳)、 CuI (0.01 克, 0.0512 毫莫耳)共置於反應瓶中, 以真空系統及氮氣抽灌三次, 打入 Et_3N (80 毫升), 加熱 90°C 迴流 1 小時, 再加入(H)(1.2 克, 3 毫莫耳), 反應 20 小時, 回到室溫後, 先抽乾 Et_3N , 以二氯甲烷及水萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 以管柱層析分離, 得黃色固體 0.6 克, 產率 31%。

^1H NMR (300 MHz, DMSO, δ ppm): 7.88 (d, 2H, fluorene-H), 7.86 (d, 2H, fluorene-H), 7.80 (s, 2H, fluorene-H), 7.60 (s, 2H, fluorene-H), 7.50 (m, 8H, fluorene-H and phenyl-H), 6.95 (d, 4H, phenyl-H), 4.06 (m, 4H, $-\text{OCH}_2$), 2.06 (m, 8H, $-\text{CH}_2$), 1.33 (t, 6H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$), 0.18 (t, 12H, $-\text{CH}_3$)

流程四

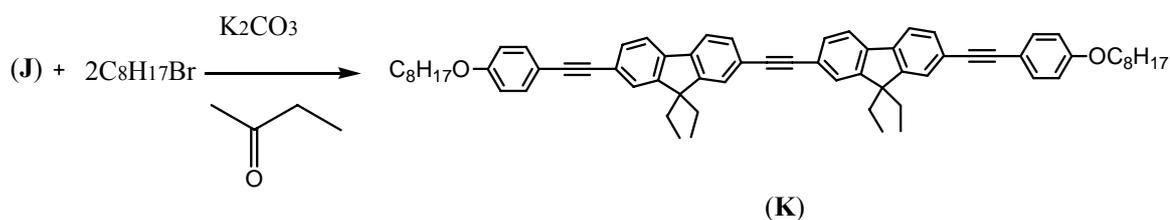
化合物(J)的合成



取化合物(J)(0.6 克, 0.795 毫莫耳), 於氮氣及真空系統抽灌三次, 加入無水的二氯甲烷為溶劑, 於 -78°C 加入 BBr_3 , 滴加完畢, 於室溫下攪拌 48 小時; 將 2 NaOH 溶液加入, 攪拌約 30 分鐘, 再加入 20% 的氯化氫水溶液, 攪拌約 3 小時, 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, 以管柱層析分離純化, 得墨綠色粉狀固體 0.3 克, 產率 54%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.60 (m, 4H, fluorene-H), 7.506 (m, 12H, fluorene-H and phenyl-H), 6.82 (d, 4H, phenyl-H), 2.04 (m, 8H, $-\text{CH}_2$), 1.24 (s, 2H, $-\text{OH}$), 0.33 (t, 12H, $-\text{CH}_3$).

化合物(K)的合成



取(J) (0.3克, 0.43毫莫耳)、Potasium carbonate (0.18克, 1.29毫莫耳), 溶於Methyl Ethyl Ketone中, 加熱迴流1小時。再加入1-bromooctane (0.74克, 1.29毫莫耳), 反應overnight, 以二氯甲烷萃取, 取有機層, 用無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 管柱層析分離得黃色固體0.28克, 產率70.5%。

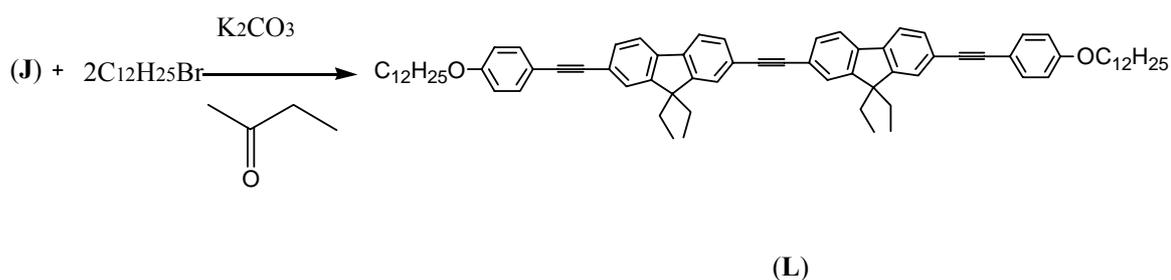
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.64 (m, 4H, fluorene-H), 7.50 (m, 12H, fluorene-H and phenyl-H), 6.86 (d, 4H, phenyl-H), 3.96 (t, 4H, $-\text{OCH}_2$), 2.04 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1.78 (m, 4H, $\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$), 1.28 (m, 20H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.32 (t, 12H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8.68, 14.34, 22.89, 26.27, 29.44, 29.47, 29.59, 32.04, 32.90, 33.00, 56.51, 68.32, 74.69, 83.27, 89.06, 90.96, 114.80, 115.36, 120.12, 120.34, 120.55, 122.62, 126.13, 127.18, 130.90, 131.98, 133.23, 140.64, 142.32, 150.50, 159.47

EA: 理論值: C : 88.46 , H : 8.08

量測值: C : 88.51 , H : 8.11

化合物(L)的合成



取(J) (0.3克, 0.43毫莫耳)、Potasium carbonate (0.18克, 1.29毫莫耳), 溶於Methyl Ethyl Ketone中, 加熱迴流1小時。再加入1-bromodecane (0.96克, 1.29毫莫耳), 反應overnight, 以二氯甲烷萃取, 取有機層,

用無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，管柱層析分離得黃色固體 0.31 克，產率 69.6%

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.64(m, 4H, fluorene-H), 7.49 (m, 12H, fluorene-H and phenyl-H), 6.86 (d, 4H, phenyl-H), 3.96 (t, 4H, $-\text{OCH}_2$), 2.04 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1.75 (m, 4H, $\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$), 1.28 (m, 36H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.31 (t, 12H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8.67, 14.37, 22.39, 26.26, 29.44, 29.59, 29.63, 29.80, 29.34, 29.87, 31.16, 32.158, 32.90, 56.52, 68.32, 74.69, 83.67, 89.06, 90.37, 114.80, 115.30, 120.16, 120.34, 120.56, 123.00, 126.61, 127.18, 130.90, 131.98, 133.25, 140.64, 142.32, 150.50, 159.51

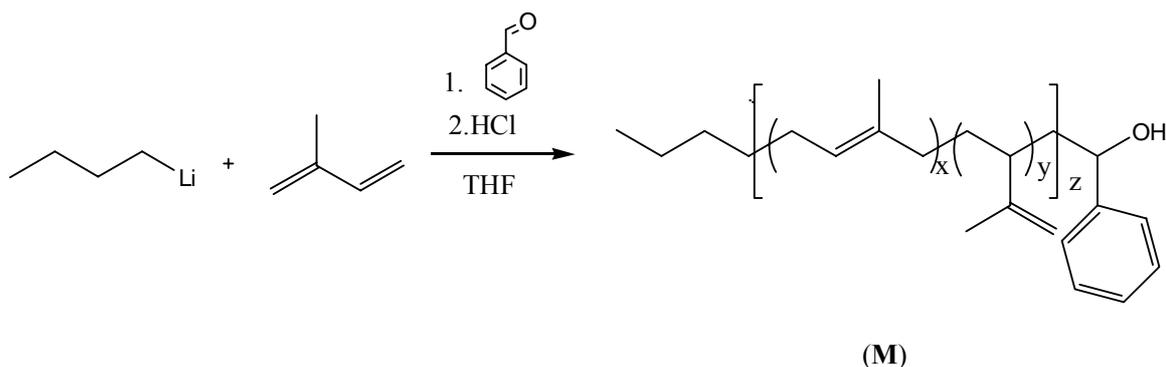
EA: 理論值： C : 88.32 ， H : 8.79

量測值： C : 88.15 ， H : 8.76



流程五

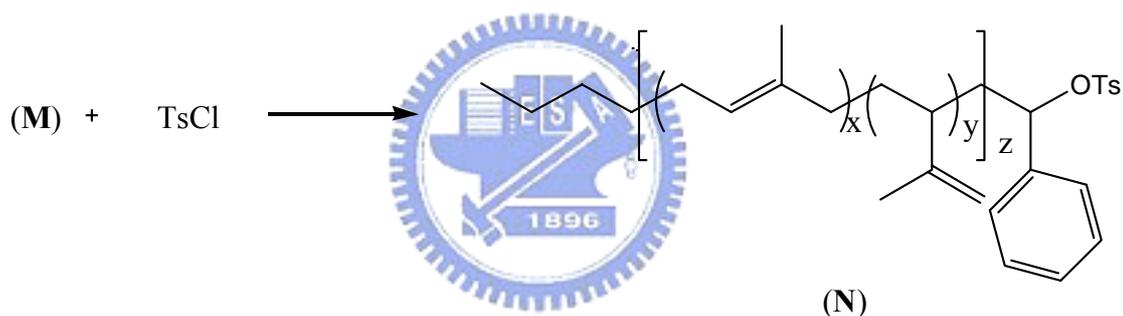
化合物(M)的合成



先將反應瓶於氮氣及真空系統抽灌三次，將 isoprene(35 毫升，350 毫莫耳)，再加入 THF(100 毫升)，在 -78°C 攪拌半小時，慢慢加入 2.5M

n-BuLi (10 毫升, 25 毫莫耳), 攪拌一小時半, 再加入 benzoaldehyde (3.18 毫升, 30 毫莫耳), 約半小時再加入 20% 的氯化氫水溶液, 先抽乾 THF, 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, 以管柱層析分離, 得無色液體 12 克, 產率 61%。Mn=1031, Mw=1267, PDI=1.229
 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δppm): 7.30 (m, 5H), 5.72 (m, 4H), 4.68 (m, 24H), 1.25 (m, 104H)

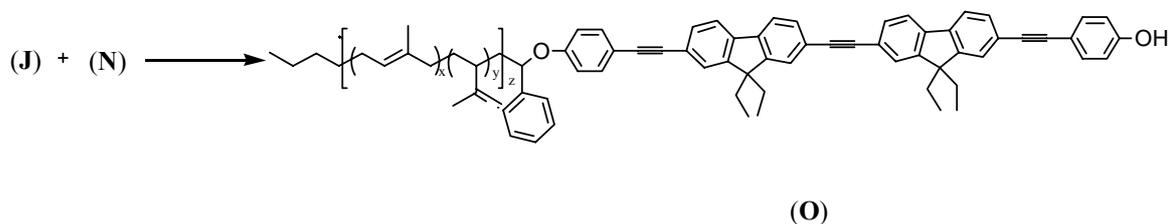
化合物(N)的合成



取(M) (10 克, 9.7 毫莫耳) 在氮氣下溶於無水的 pyridine 中, 加入 toluene -p-sulfonyl chloride, 於室溫下攪拌 24 個小時; 抽乾 pyridine 後, 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, 以管柱層析分離, 得無色液體 9 克, 產率 78%。

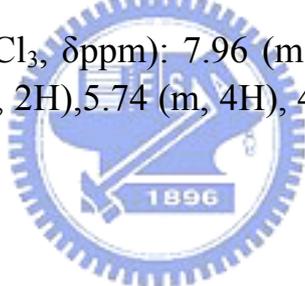
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δppm): 7.77 (d, 2H), 7.32 (m, 7H), 5.72 (m, 4H), 4.80 (m, 24H), 1.25 (m, 107H)

化合物(O)的合成

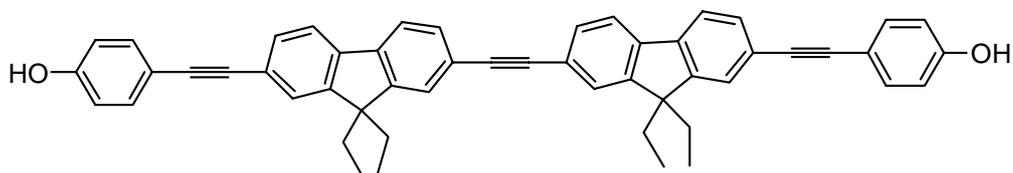


取(J) (0.3 克, 0.43 毫莫耳)、Potassium carbonate (0.18 克, 1.29 毫莫耳), 溶於 Methyl Ethyl Ketone 中, 加熱迴流 1 小時。再加入(N) (0.76 克, 0.645 毫莫耳), 反應 overnight, 以二氯甲烷萃取, 取有機層, 用無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 管柱層析分離得綠色固體 0.07 克, 產率 10%

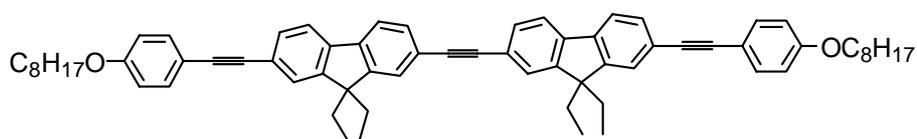
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.96 (m, 4H), 7.55 (m, 7H), 5.72 (m, 12H), 7.46 (m, H), 7.45 (d, 2H), 5.74 (m, 4H), 4.70 (m, 24H), 1.25 (m, 113H), 0.171 (t, 12H)



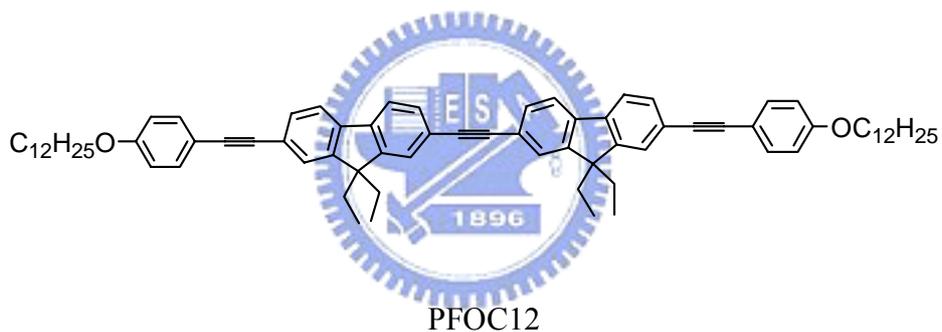
2-5 化合物之命名



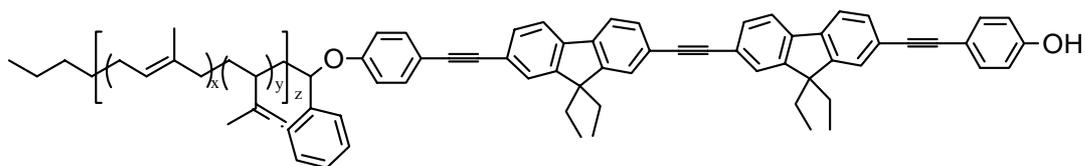
PFOH



PFOC8



PFOC12



PFOHPI1000



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萐之六芳香環之化合物，合成路徑上主要為：

Sonogashira coupling。

(1) Sonogashira coupling

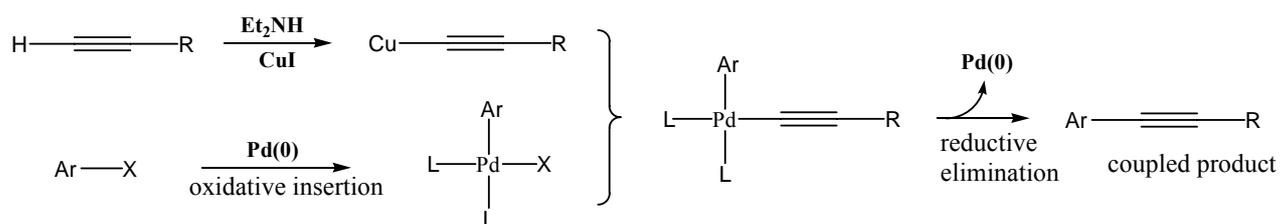


圖 3-1 Sonogashira coupling 的反應機構

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⁽⁴⁴⁾。反應中的三乙胺當鹼使得 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 3-9 所示⁽⁴⁵⁾。

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 I > Br > 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

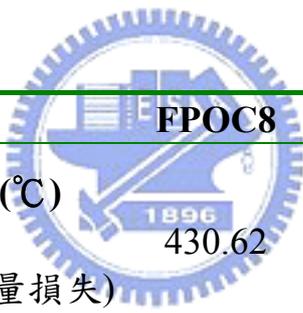
主要以 TGA 以及 DSC 兩種儀器來對所合成之分子及其氫鍵化合物進行分析。

3-2-1. TGA 分析

熱重量分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA)

加熱掃描之速率為 10 /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：



	FPOC8	FPOC12
Td (°C)	430.62	431.24
(5%重量損失)		

表 3-1 各化合物的裂解溫度

這一系列的分子是以 Fluorene 與三鍵為核心分子，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 液晶相形式與範圍之鑑定

此部分將運用 DSC 及 POM 來針對液晶相的形式及其範圍作細部討論。

(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 DSC 方面，我們採用以 10 /min 的方式升溫及降溫以觀察小分子相轉移變化。

Compound	Phase Behavior (J/g)	
FBOC ₈	K' 111.1 (8.5) K'' (-7.7) I I 149.1 (-25.4) K	H C
FBOC ₁₂	K 183.7(22.3) I I 158.150(-24.4)K	H C

表 3-2 各化合物的向轉移溫度

(2) 偏光顯微鏡 (Polarized optical microscope)

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。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。化合物 FBOC₈、FBOC₁₂、FBOPI1000 在 POM 的觀察也無液晶的現象。

由 DSC 與 POM 之量測與互相對照觀察，將所得到有液晶相的化合物之溫度範圍與液晶型態做成上圖表示，就長碳鏈 (-OC₈、-OC₁₂) 的化合物而言，當碳鏈加長，並無明顯的看出其液晶相的變化，這是由於，分子硬段的部分為三鍵連接容易堆疊，所以當碳鏈加長，並無明顯的液晶相的變化。



3-3 光學性質的探討

我們分別量測各個化合物之紫外光-可見光吸收光譜(UV-Vis absorption spectrum)與螢光放射光譜(fluorescence emission spectrum)及量子效率(quantum efficiency)，以比較各個化合物間的光物理特性。

3-3-1 紫外光-可見光吸收光譜(UV-Visible absorption spectrum)

其中紫外光-可見光是以 THF 為溶劑，配置濃度為 10^{-5} M 的溶液所測得，四個化合物在結構上極為相似，共軛發光的主體皆為六個苯環共軛的系統，各別的差異性在於末端取代基的不同，有鑑於此，我們可以

預測在極稀的溶液中其 UV-Vis 吸收光譜及 PL 放射光譜會有相同的趨勢，經量測後，實驗結果如預期的結果，UV-Vis 的最大吸收峰大約都落在 363~376nm 為 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的躍遷，而化合物在末端芳香環部分含有一對推電子基 alkoxy group，所以於 390 nm ~402 nm 可歸於 $n \rightarrow \pi^*$ 躍遷。

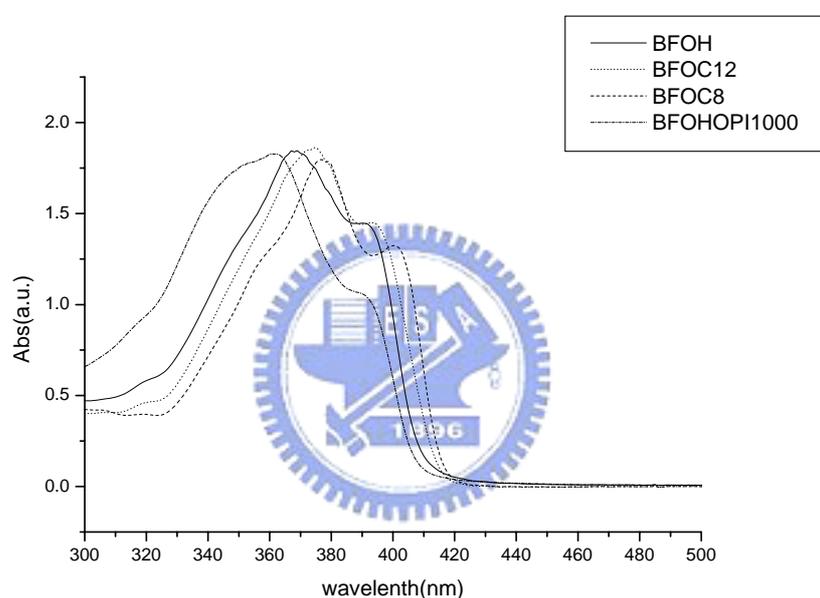


圖 3-2 紫外光-可見光吸收光譜

3-3-2 螢光放射光譜(fluorescence emission spectrum)

PL-solution 和 PL-film 的部分，PL-solution 是藉由將分子溶在溶劑 THF 中配成極稀溶液 $10^{-5}M$ ，使分子與分子間彼此完全分開，而 PL-film 是以配成的溶液後，滴在玻璃片上，以旋轉塗佈的方式，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。

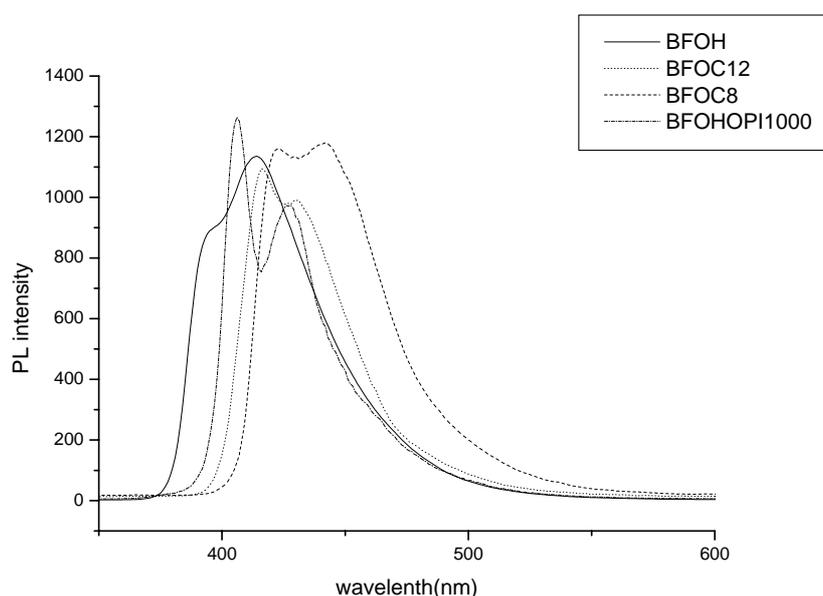


圖 3-3 PL-solution 螢光放射光譜

在 PL 方面由於 BFOC8 和 BFOC12 有推電子基的原因，造成能帶較小有紅位移的現象，而最強放光波長大約都落在 416~442nm 之間。在 BFOHOPI1000 只有接一邊推電子基，而另一邊保留 OH，所以較 BFOC8 和 BFOC12 藍位移，最強放光波長大約都落在 363nm。而 BFOH 理論上無任何推電子基，在螢光放射光譜應該是最藍位移，但量測出來跟 BFOHOPI1000 相差不大，造成此原因的可能是雖然以 THF 配成極稀溶液 $10^{-5}M$ ，但在溶液中還是有形成氫鍵，所以才會造成有紅位移的現象，所以螢光放射光譜量測結果，最強放光波長大約都落在 369nm，跟 BFOHOPI1000 相差不大，且也 BFOH 螢光放射光譜較其他化合物螢光

放射光譜較寬廣。

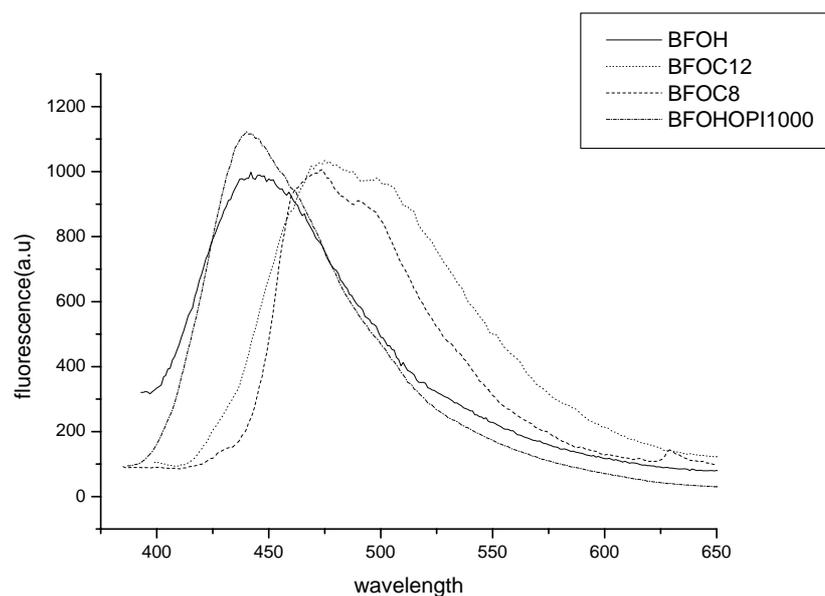


圖 3-4 PL-film 螢光放射光譜

在 film 方面由於由於分子與分子緊密的堆疊，較強的 π - π interaction，所以跟溶液想較之下全部都有紅位移的現象，所以 BFOC8 和 BFOC12 的最強放光波長從 416~442nm 紅位移到 473~495nm，而 BFOH 跟 BFOHOPI1000 的最強放光波長也從 416~442nm 紅位移到 445~446nm。在溶液和 film 螢光放射光譜的相對放光波長並無改變，只是較為紅位移。

3-3-3 光致發光量子產率

我們可以利用公式 $\Phi_{EL} = \chi \Phi_F \eta_r \eta_e$ 去量測量子產率，化合物之光致發光量子產率 Φ_F 為影響其電致發光量產率 Φ_{EL} 之重要因素之一，因此，我們在此量測化合物的光致發光量子產率。我們選擇了量子產率已知的

9,10-Diphenylanthracene 作為參考化合物。

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

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

s : sample

A : absorbance

I : relative intensity of emission curve

n : reference index

sample	$\Phi^*(a)$	UV λ (nm) Solution(b)	PL (nm) ^s Solution(b)	PL ^s (nm) Film(c)
FBOH	70.1	369	433	446
FBOC8	67.6	377	423.2,442.4	473,490
FBOC12	53.4	375	416.2,429.4	475.8,495.2
FBPOHPI1000	54.1	363	405.6,426.8	445

(a) 9,10-Diphenylanthracene 作為參考化合物

(b) 以 THF 為溶劑，配置濃度為 10^{-5} M 的溶液所測得

(c) THF 中配成極稀溶液 10^{-5} M 滴，在玻璃片上，以旋轉塗佈的方式，形成薄膜

表 3-3 各化合物的量子產率

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，白金絲為輔助電極，硝酸銀溶於 CH₃CN 封於半透膜內當作參考電極，配置 10⁻¹M 使用電解質為 TBAH (tetra-n-butylammoniumhexafluoroborate) 配成 10⁻¹M 當電解質，以 CH₂Cl₂ 為溶劑配置 10⁻¹M，並加入代測物配成 10⁻³M 來進行 CV 的量測。從表 3-11 可看出各化合物的比較。

氧化電位的計算：

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

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

至於 E_a 部分，由於我們無法獲得還原端的 CV 圖，所以我們利用各化合物之紫外光/可見光光譜中低能量部分 λ_{onset} 來決定出各聚合物的光學能帶(optical band gap, E_g=1240/λ_{onset})，再利用 E_a = I_p - E_g 來求出各化合物之 E_a

Pure sample	λ _{onset} (nm)	IP(eV)-HOMO	Ea(eV)-LUMO	Eg(eV)
FPOC8	416	5.52	2.54	2.980
FPOC12	413	5.48	2.478	3.002

*Epc: cathodic peak potential

Peak separation of ferrocene is 181mV

Eg(eV) :Optical energy band gap (calculated from λ_{onset})

表 3-4 各化合物的循環電位法資料表

第四章 結論

1. 本研究成功的 Sonogashira reaction 合成出，PFBOC8、PFOC12、PFOPI1000 之含萸和苯共軛環化合物。
2. 由熱力學性質探討中可瞭解到，這一系列化合物其 T_d 溫度為 430 ~431，在增加末端烷氧基的長度時 T_d 並無明顯的變化。
3. 由 DSC 及 POM 對液晶相之鑑定，可以看出這一系列化合物中，無液晶的現象存在，可能是由於硬段太硬，使其容易堆疊所造成的。
4. 在光學性質方面，這些化合物由於共軛結構完全相同，因此在吸收光譜吸收的形式差不多都相同，無太大的差異性。
5. 在 PL 溶液方面，由於 PFOC8 和 PFOC12 有推電子基的原因，造成能帶較小有紅位移的現象，而 PFOH 和 PFOHOPI1000，雖然一邊有接 PI1000 能使能帶縮短，應該較雙邊 OH 更紅位移，但兩者十分相近，可能是 PFOH，在溶液有形成氫鍵，所以 PL 才會相似。在 PL film 方面，由於分子與分子緊密的堆疊，較強的 π - π interaction，所以跟溶液想較之下全部都有紅位移的現象，相對的位置並無改變。
6. 本系列化合物僅能測得 irreversible 氧化電位，經由計算，得知 HOMO 能階位於 5.52eV ~ 5.48eV。利用 λ_{onset} 去反推，可得知 LUMO 能階位於 2.54eV ~ 2.478 eV。

參考文獻

1. K. Aoki, M. Nakagawa, K. Ichimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10997.
2. D. Stewart, C. T. Imrie, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 877.
3. M. A. Reppy, D. H. Gray, B. A. Pindzola, J. Smithers, D. L. Gin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123.
4. A. M., G. G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1981**, *66*, 147.
5. P. J. Collings, *Liquid Crystals*, Princeton University Prerr, Princeton, New Jersey, 1990.
6. D. J. Meier, *J. Polym. Sci.* **1969**, *C26*, 81.
7. a) L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602. b) F. S. Bates, *Science* **1991**, *251*, 898. c) G. H. Fredrickson, F. S. Bates, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, *26*, 501.
8. A. N. Semenov, S. V. Vasilenko, *Sov. Phys. JETP S. V.* **1986**, *63* (1), 70.
9. A. N. Semenov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *209*, 191.
10. A. N. Semenov, A. V. Subbotin, *Sov. Phys. JETP A. V.* **1992**, *74* 4), 690.
11. D. R. M. Williams, G. H. Fredrickson, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3561.
12. J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, S. S. Hwang, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1688.
13. J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, G. Mao, *Science* **1996**, *273*, 343.
14. E. L. Thomas, J. T. Chen, M. J. O'Rourke, C. K. Ober, G. Mao, *Macromol. Symp.* **1997**, *117*, 241.
15. S. A. Jenekhe, X. L. Chen, *Science* **1998**, *279*, 1903.
16. X. L. Chen, S. A. Jenekhe, *Langmuir* **1999**, *15*, 8007.
17. M. Lee, B. K. Cho, H. Kim, W.C. Zin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 638.
18. M. Lee, B.K. Cho, H. Kim, J.Y. Yoon, W.C. Zin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9168.
19. M. Lee, B.K. Cho, K.J. Ihn, N.K. Oh, W. C. Zin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4647.
20. M. Lee, B.-K. Cho, Y. G. Jang, W. C. Zin, *J. Am. Chem. Soc.*

- 2000**, 122, 7449.
21. S. I. Stupp, *Macromolecules*, **2000**, 33, 3550
22. S. I. Stupp, *SCIENCE*, **1997**, 18, 276



