



第三章 結果與討論

### 3-1 合成與機構之探討

目標產物為一個含吡啶之不對稱含三芳香環之化合物，合成路徑上主要可分成兩大類：(1)Wittig-Horner reaction。(2)Sonogashira coupling。

#### (1) Wittig-Horner Reaction

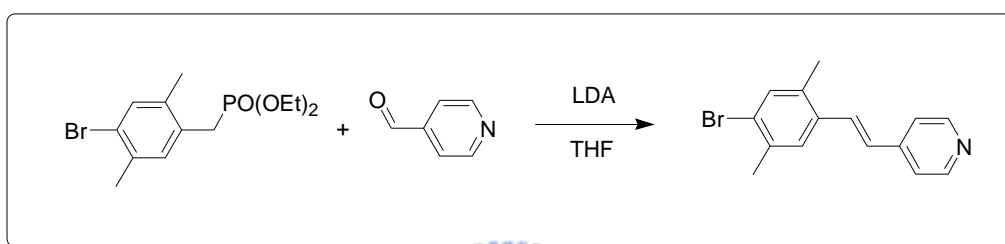


圖 3-1 Wittig-Horner reaction 的合成路徑

磷偶極體與醛或酮作用生成烯的反應，稱為 Wittig reaction。三價的有機磷化合物，與胺化合物類似，其一 3p 軌域上有一位共用電子對，因此此類的有機磷化合物具有親核性質，它可與鹵化物進行  $S_N2$  反應，生成磷陽離子，再以強鹼 (如正丁基鋰、氫化鈉...等) 脫去質子後，可以得到磷偶極體<sup>[55]</sup>，如圖 3-2 所示，它可與羰基化合物進行親核加成反應，生成內鹽 (betaine) 中間體，再脫去磷氧化物產生烯，如圖 3-3。

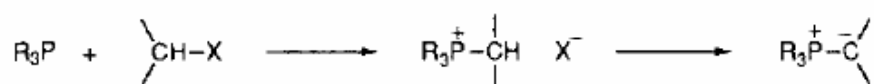


圖 3-2 生成磷偶極體

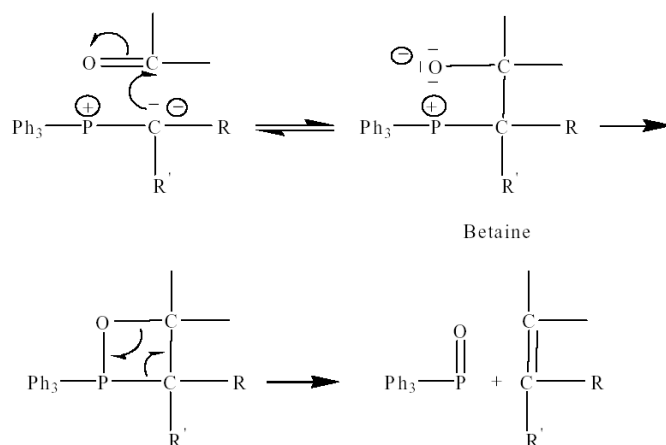


圖 3-3 Wittig reaction 的反應機構

Wittig reaction 之立體化學與磷偶極體之結構及反應條件有很密切的關係，即所使用的鹼與溶劑都會影響產物的立體選擇性<sup>[56].[57]</sup>。一般而言，穩定的磷偶極體會經由 threo 內鹽中間體，生成熱力控制的 *E* 式產物；高活性的磷偶極體會經由 erythro 內鹽中間體，生成動力控制的 *Z* 式反應物，如圖 3-4。

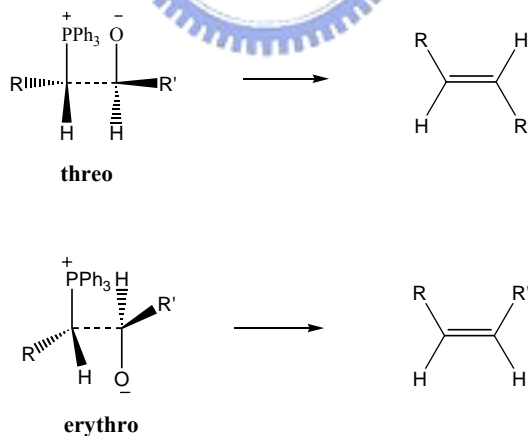


圖 3-4 Wittig reaction 的立體選擇性

另外 Horner 於 1959 年提出 Wittig reaction 的修正反應，後來再由 Emmons 做更詳細的研究，稱為 Horner-Wadsworth-Emmons(HWE) reaction，其機構如圖 3-5 所示。與 Wittig 反應中帶正電的三苯基磷鹽

相較之下，將 Ph 改為 OR 後，磷酸基使得陰離子中間體更不穩定，使其反應性更高，且副產物為磷酸鹽類可溶於水、純化容易。又由於反應過程中不具有四中心機構，所以產物之立體結構以反式為主。

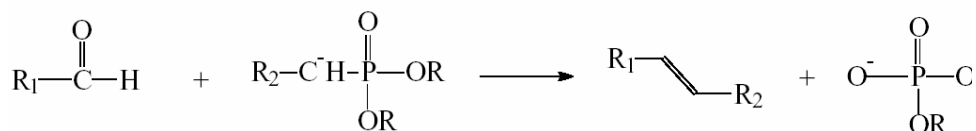


圖 3-5. HWE 反應式

## (2) Sonogashira coupling

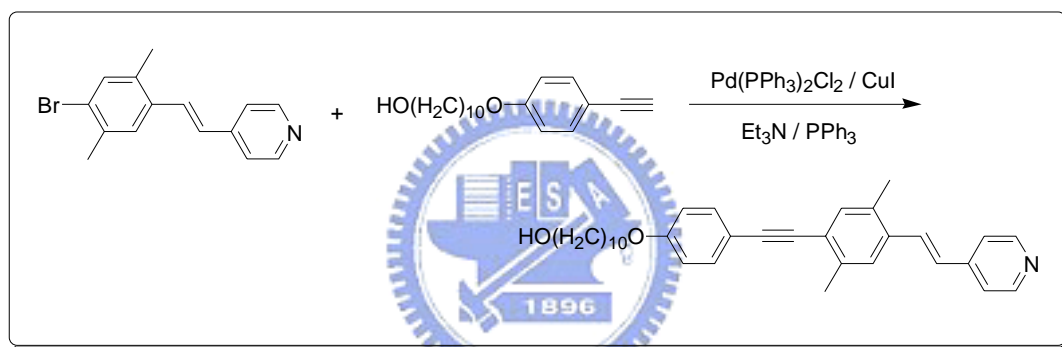


圖 3-6 Sonogashira coupling 之合成路徑

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<sup>[58]</sup>。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 3-7 所示<sup>[59]</sup>。

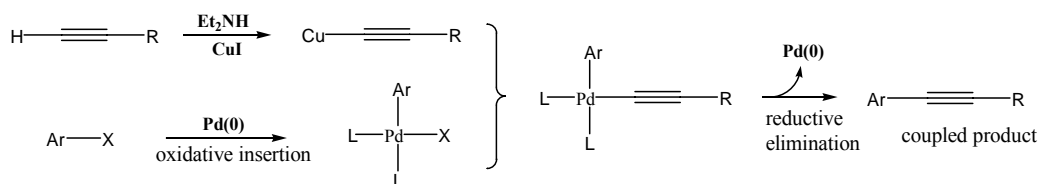


圖 3-7 Sonogashira coupling 的反應機構

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 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化合物進行分析。

#### 3-2-1 TGA 分析

TGA (Thermogravimetric Analyzser) 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)。實驗結果如圖 3-8 所示，其裂解溫度(Td)為 352°C。

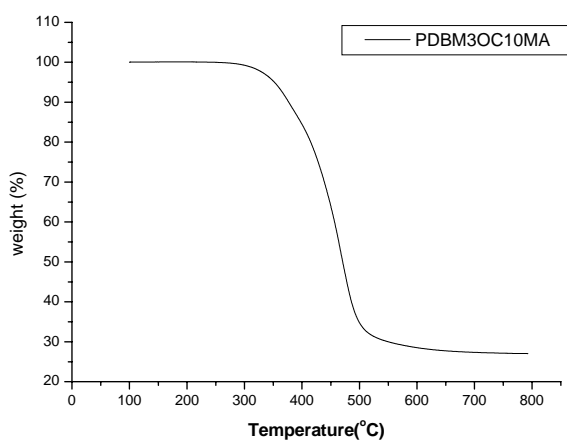


圖 3-8 PDBM3OC10MA 之熱裂解圖

### 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。

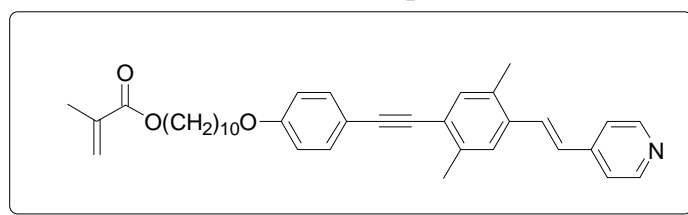
#### (1) 熱微差掃描分析儀 (Differential Scanning Calorimeter)

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。

#### (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。

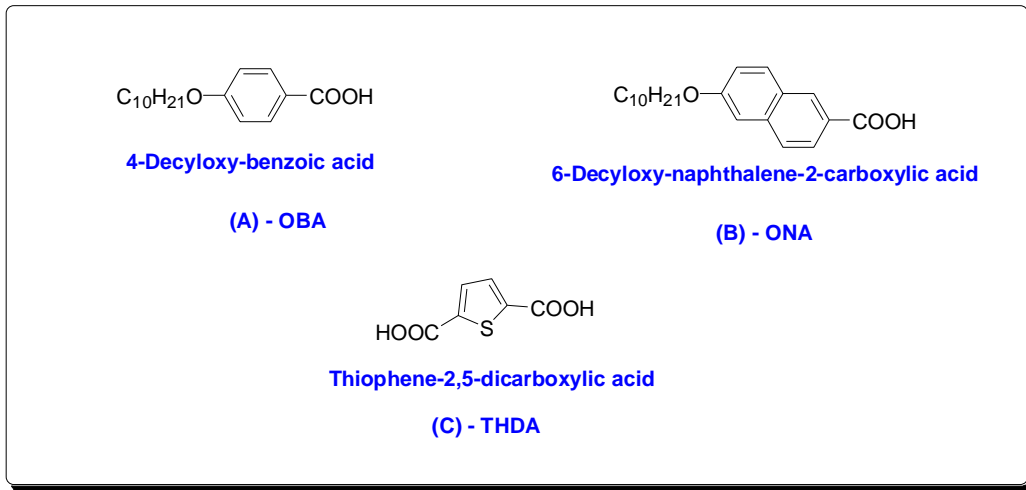
Proton acceptor:



PDMB3OC10MA

Proton donor:

小分子系列一



小分子單體酸及高分子酸系列二

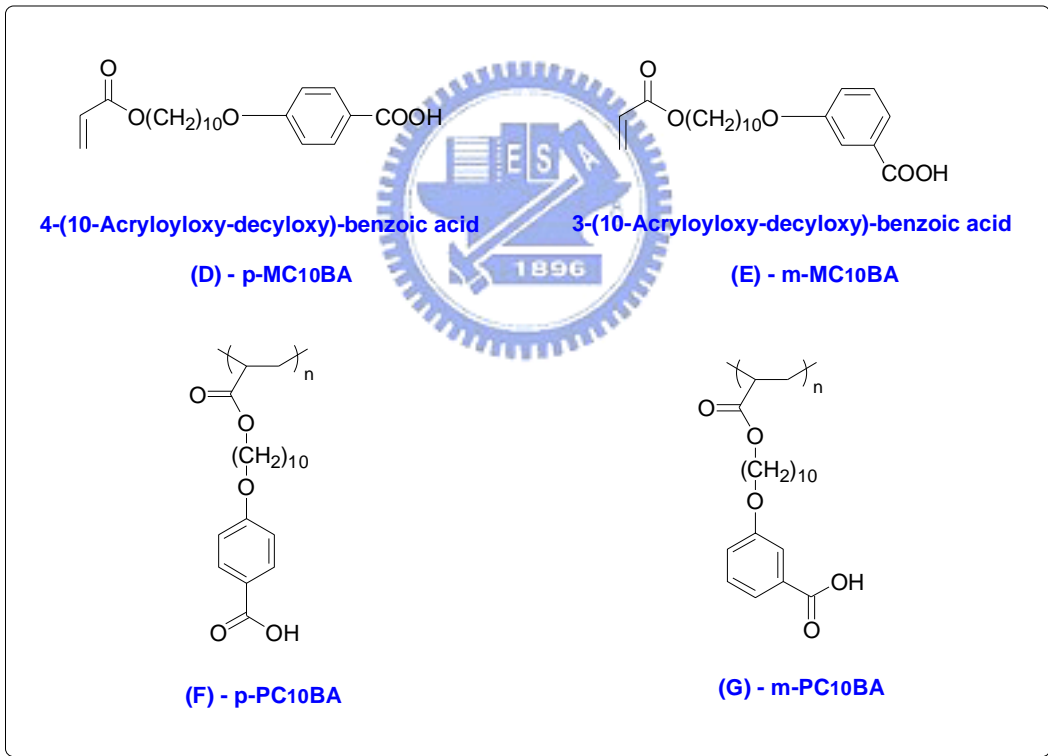


圖 3-9 各質子受體與質子予體的結構

表 3-1 所合成之質子受體以及個別質子予體的相變化

Sample	Phase Behavior	(J/g)
PDMB3OC	K 71.5(175.72) I	H
-10MA	I 50.9(-2.2) N 40* K	C

<b>OBA</b>	<b>K</b> 85.1(8.9) <b>SmX</b> 96.0(30.3) <b>SmC</b> 123.7(4.5) <b>N</b> 142.4(7.7) <b>I</b> 139.7(-7.7) <b>N</b> 120.5(-4.3) <b>SmC</b> 90.2(-31.1) <b>SmX</b> 69.4(-21.5) <b>K</b>	<b>H</b> <b>C</b>
<b>ONA</b>	<b>K</b> 104.8(0.7) <b>K'</b> 136.3(39.4) <b>SmC</b> 140.5(2.9) <b>N</b> 175.9(7.7) <b>I</b> 173.3(-4.7) <b>N</b> 138.4(-3.6) <b>SmC</b> 120.3(-40.3) <b>K'</b> 89.7(-1.7) <b>K</b>	<b>H</b> <b>C</b>
<b>THDA</b>	<b>K</b> 300* <b>I</b>	<b>H</b>
<b>p-PC<sub>10</sub>BA</b>	<b>K</b> 172.4(50.6) <b>I</b> 166(-48.4) <b>K</b>	<b>H</b> <b>C</b>
<b>m-PC<sub>10</sub>BA</b>	<b>K</b> 154* <b>I</b> 145* <b>K</b>	<b>H</b> <b>C</b>

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

表 3-2 PDMB3OC10MA 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度

<b>Sample</b>	<b>Phase Behavior (J/g)</b>	
<b>PDMB3OC10MA-OBA</b>	<b>K</b> 93.1(177.9) <b>SmA</b> 125.6(5.5) <b>SmX</b> 170* <b>I</b>	<b>H</b>
<b>PDMB3OC10MA-ONA</b>	<b>K</b> 115.5(91.5) <b>SmA</b> 172.3(19.4) <b>I</b>	<b>H</b>
<b>PDMB3OC10MA-THDA</b>	<b>K</b> 115.5(9.4) <b>SmX</b> 238.0(0.4) <b>I</b>	<b>H</b>
<b>PDMB3OC10MA-p-MC<sub>10</sub>BA</b>	<b>K</b> 90.6(177.2) <b>SmA</b> 112.7(4.0) <b>SmX</b> 190* <b>I</b>	<b>H</b>
<b>PDMB3OC10MA-m-MC<sub>10</sub>BA</b>	<b>K</b> 50.8(2.1) <b>SmX</b> 60.9(93.7) <b>I</b>	<b>H</b>
<b>PDMB3OC10MA-p-PC<sub>10</sub>BA</b>	<b>K</b> 135.7(1.9) <b>SmX</b> 189* <b>I</b>	<b>H</b>
<b>PDMB3OC10MA-m-PC<sub>10</sub>BA</b>	<b>K</b> 68* <b>I</b>	<b>H</b>

\*：為偏光顯微鏡觀察的結果

此系列所使用的質子受體為含壓克力基、間距 (spacer) 十個碳的三共軛環單體，與七種質子予體酸配成氫鍵錯合物，來探討其液晶性質。由於此共軛單體含有壓克力基結構，所以我們推論在加熱的過



程中，末端的雙鍵會聚合而使單體形成高分子，故在偏光顯微鏡下觀察氫鍵錯合物的液晶行為，高溫時使單體聚合成高分子，當加熱至進入 isotropic 的溫度時，再冷卻回來時，已不見液晶相，且反覆加熱降溫的結果，DSC 的圖譜都未見吸放熱峰，利用偏光顯微鏡觀察第一次 heating 的結果，可以判斷氫鍵錯合物的液晶相之相轉移溫度範圍，但所需的樣品盡量越薄越好，因為太厚不容易觀察其液晶行為。所得到的液晶性質數據整理如表 3-2 所示。由結果可以看出來，PDMB3OC10MA 此化合物本身在降溫時具有液晶相，可能是側鏈的 methyl group 對分子有撐開的效果，因此減低分子間的緊密排列，而產生具 monotropic 的向列型液晶相，在引入質子予體後，配入不同種類的酸後，雖然減弱了 dipole-dipole interaction force 的作用，但由於末端壓克力基可能導致聚合現象，增加分子間的排列而形成層列型液晶。其中小分子進入 isotropic 的相轉移溫度在 DSC 圖譜上並不明顯，故需由偏光顯微鏡判定其液晶相種類以及相轉移溫度範圍。圖中我們可以觀察到一個趨勢，配上質子予體後，ONA、THDA、m-MC<sub>10</sub>BA 和 p-PC<sub>10</sub>BA，因為質子予體的導入使整個分子與分子間堆疊更規則，加上可能有聚合的現象，所以液晶相則由原本的向列相變成層列相，而 OBA 和 p-MC<sub>10</sub>BA 的部分，液晶相先進入 smectic A 再進入某不確定之 smectic X (SmA 進入 SmX 相轉移溫度由偏光顯微鏡獲得)。

而配上 m-PC<sub>10</sub>BA 氫鍵錯合物的部分，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，而出現液晶相消失的現象。

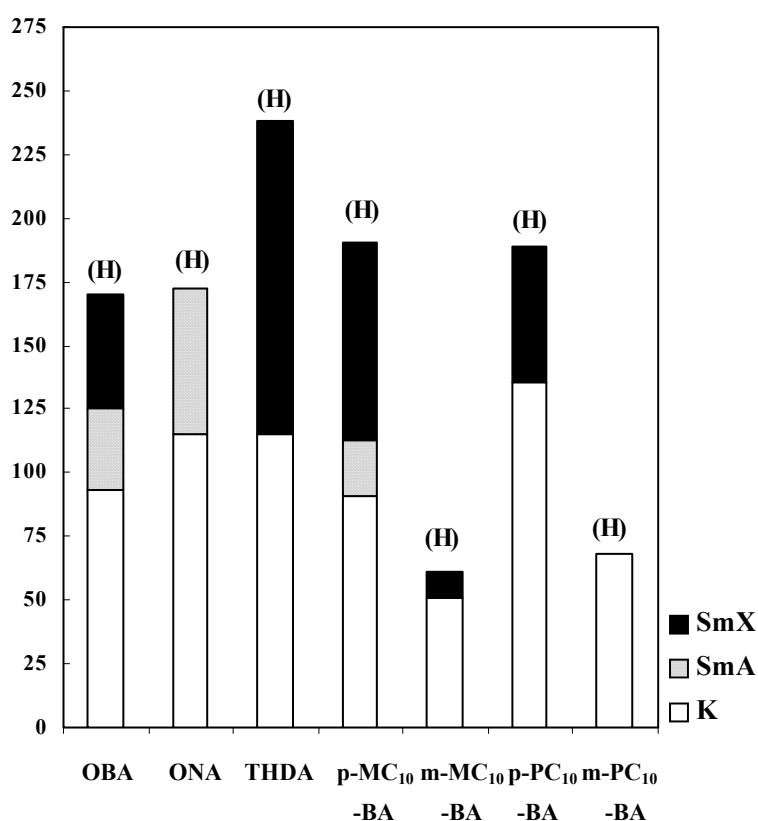


圖 3-10 PDMB3OC10MA 氫鍵錯合物之相變化柱狀圖

我們比較實驗室之前相似結構的結果，列於下表：

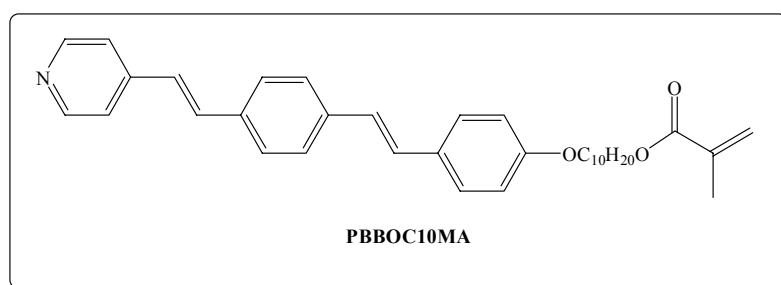


表 3-3 PBBOC10MA 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度

<i>Compound</i>	<i>Phase Behavior</i>	<i>(J/g)</i>
<b>PBBOC10MA</b>	<b>K 263.5* SmX 285.3* I</b>	<b>H</b>
<b>PBBOC10MA-OBA</b>	<b>K 214.6* SmC 233.5* SmA 243.2* I</b>	<b>H</b>
<b>PBBOC10MA-ONA</b>	<b>K 185.1* SmC 236.7* SmA 251.7* I</b>	<b>H</b>
<b>PBBOC10MA-COoba</b>	<b>K 221.2* SmX 232.1* SmA 240.6* I</b>	<b>H</b>

\*：為偏光顯微鏡觀察的結果

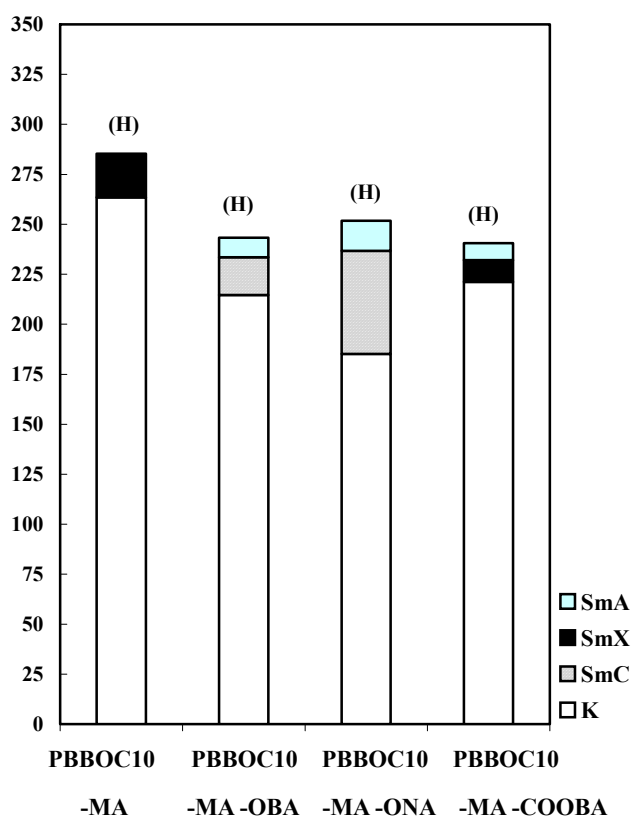


圖 3-11 PBBOC10MA 氫鍵錯合物之相變化柱狀圖

PBBOC10MA 和其相關系列化合物可以偵測出螢光的性質，且其液晶相範圍幾乎都在 240 以上，而且溶解度差<sup>[43]</sup>，進入 isotropic 的溫度也比較低。而在液晶相方面也有與 PDMB3OC10MA 相似的一個趨勢，共軛單體含有壓克力基結構，在加熱的過程中，會聚合而使單體

形成高分子，所以在偏光顯微鏡下觀察氫鍵錯合物的液晶行為，高溫時使單體聚合成高分子，當加熱至進入 isotropic 的溫度時，再冷卻回來時，已不見液晶相。

PDMBOC8 (&12)與 PBBOC8 (&12)的分子結構只在側鏈有所改變，為 methyl group，與 PDMB3OC10MA 相同，PDMBOC8 本身就在回溫時具有液晶相，有可能是 methyl group 在側鏈所佔的空間小，因此分子間的排列會比較規則，而產生向列型液晶相，其整理數據如表 3-4 和 3-5。

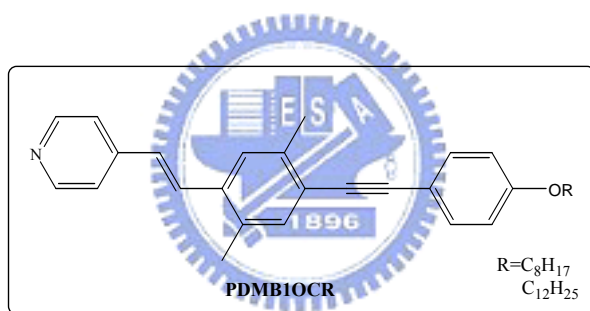


表 3-4 PDMB1OC8 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度

<i>Compound</i>	<i>Phase Behavior</i>	<i>(J/g)</i>
<b>PDMB1OC8</b>	<b>K 85* I</b>	<b>H</b>
	<b>I 79.8 (-1.3) N 60* K</b>	<b>C</b>
<b>PDMB1OC8-OBA</b>	<b>K 112.7 (68.8) N 140.7 (1.8) I</b>	<b>H</b>
	<b>I 136.3 (-2.1) N 78.3 (-63.5) K</b>	<b>C</b>
<b>PDMB1OC8-ONA</b>	<b>K 125.4 (61.4) SmA 172.6 (3.5) I</b>	<b>H</b>
	<b>I 169.3 (-4.0) SmA 93.6 (-16.9) K</b>	<b>C</b>
<b>PDMB1OC8-COOBA</b>	<b>K 113.9 (39.7) N 136* I</b>	<b>H</b>
	<b>I 114.6 (-0.3) N 76.8 (-38.1) K</b>	<b>C</b>

\*：為偏光顯微鏡觀察的結果

表 3-5 PDMB1OC12 及其氫鍵錯合物之相轉移溫度

<i>Compound</i>	<i>Phase Behavior</i>	<i>(J/g)</i>
<b>PDMB1OC12</b>	<b>K 80.5 (68.2) I</b>	<b>H</b>
	<b>I 64.7 (-0.9) N 39.8 (-33.0) K</b>	<b>C</b>
<b>PDMB1OC12</b>	<b>K 95.9 (73.6) SmA 125.6 (0.3) N 135.6 (1.1) I</b>	<b>H</b>
<b>-OBA</b>	<b>I 130* N 117.9 (-0.6) SmA 55.2 (-59.8) K</b>	<b>C</b>
<b>PDMB1OC12</b>	<b>K 121.2 (15.2) SmA 158.8 (1.3) I</b>	<b>H</b>
<b>-ONA</b>	<b>I 158.3 (-0.1) SmA 85.1 (-31.6) K</b>	<b>C</b>
<b>PDMB1OC12</b>	<b>K 95.7 (40.1) SmA 128.8 (2.6) N 134* I</b>	<b>H</b>
<b>-COOBA</b>	<b>I 129* N 115.2 (-2.5) SmA 57.1 (-35.8) K</b>	<b>C</b>

\*：為偏光顯微鏡觀察的結果

### 3-2-3 配氫鍵錯合物熱處理之熱性質探討

基於在加熱的過程中，我們推論在高溫時可能會使末端的雙鍵聚合而使單體形成高分子的行為，而去做其熱性質初步的探討，將 PDMB3OC10MA 配質子予體 p-MC<sub>10</sub>BA 和 m-MC<sub>10</sub>BA 兩種單體酸在 DCS 下先升溫至 200 讓其持溫一小時後作熱處理，再進行溫度的升降，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。我們發現持溫一小時聚合後，反覆加熱降溫的結果，DSC 的圖譜都未見吸放熱峰。圖 3-12 和 3-14 為無持溫熱處理之 DSC 圖。而圖 3-13 和 3-15 為熱處理後之 DSC 圖。

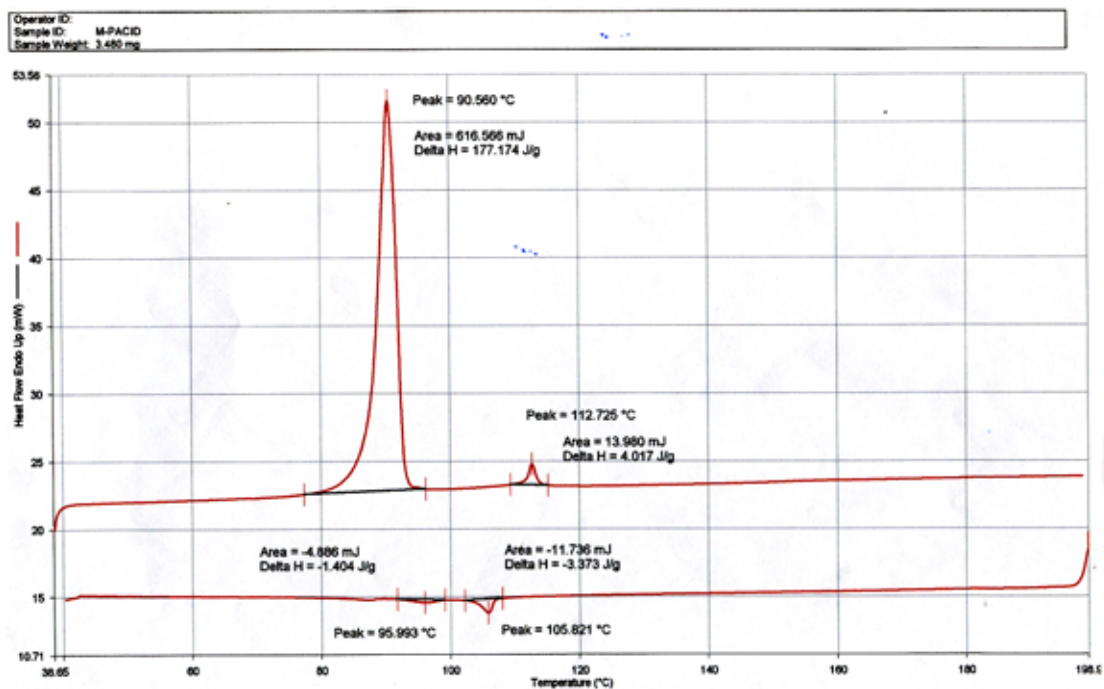


圖 3-12 PDMB3OC10MA-p-MC<sub>10</sub>BA 無熱處理 heating-cooling 之 DSC 圖

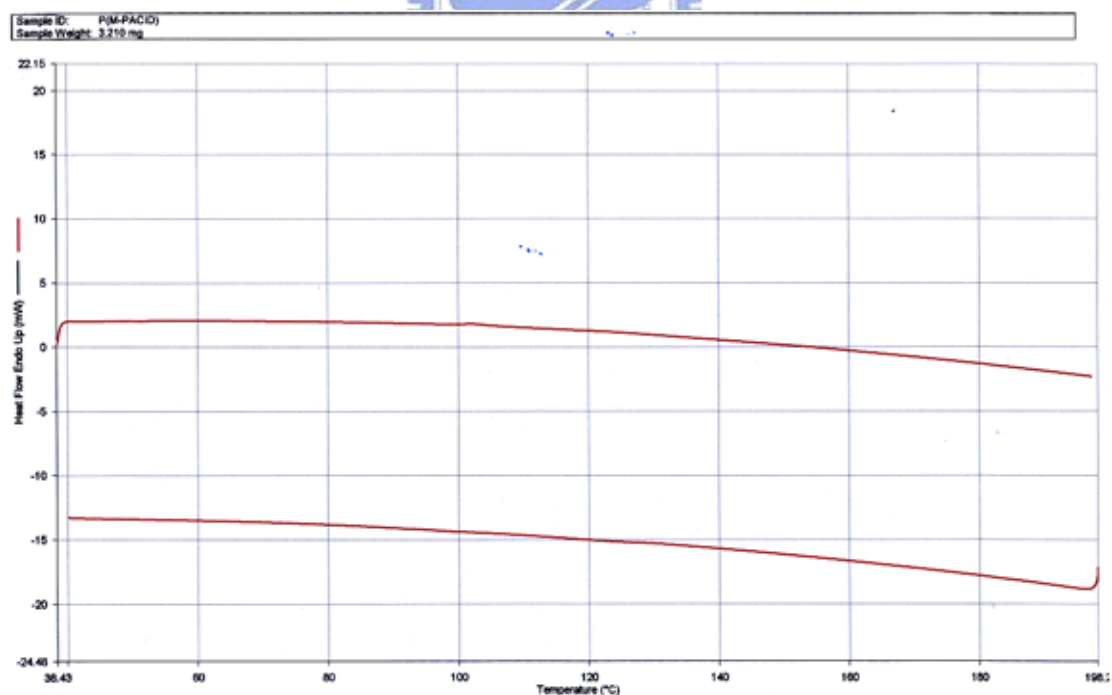


圖 3-13 PDMB3OC10MA-p-MC<sub>10</sub>BA 熱處理後 heating-cooling 之 DSC 圖

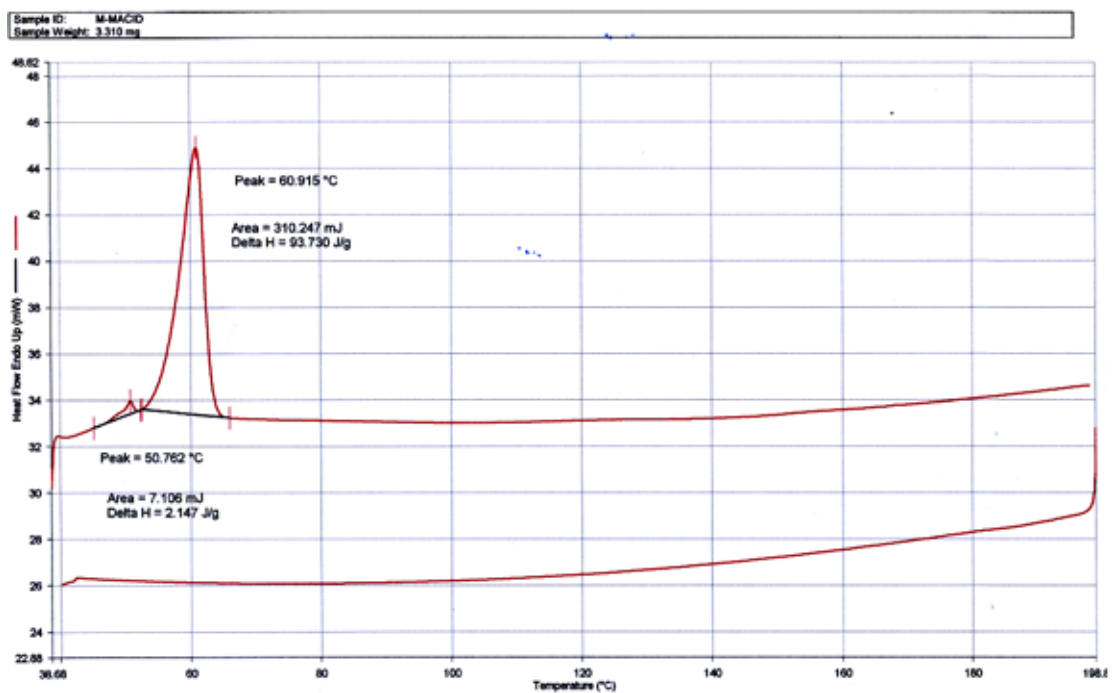


圖 3-14 PDMB3OC10MA-m-MC<sub>10</sub>BA 無熱處理 heating-cooling 之 DSC 圖

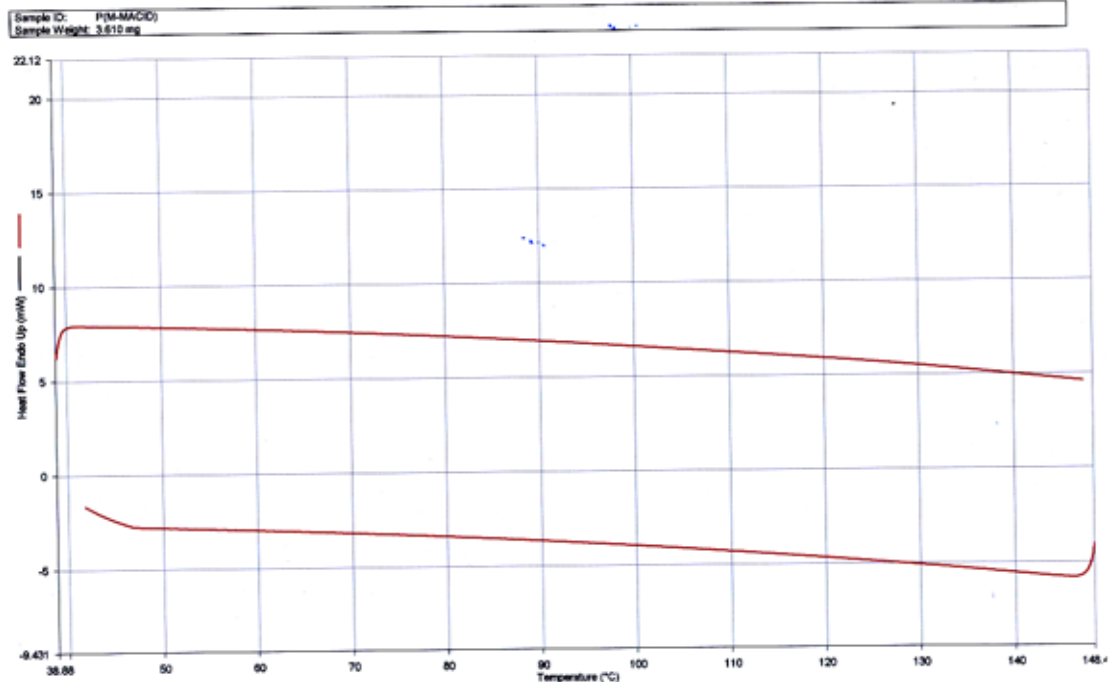


圖 3-15 PDMB3OC10MA-m-MC<sub>10</sub>BA 熱處理後 heating-cooling 之 DSC 圖

### 3-3 光學性質之探討

#### 3-3-1 共軛分子質子受體之吸收及放射光譜探討

由紫外光-可見光、螢光及量子產率 (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

sample	UV (nm)*	PL (nm) <sup>#</sup> solution*	PL (nm) <sup>#</sup> film	$\Phi^+$ (%)
<b>PDMB3OC10MA</b>	<b>350</b>	<b>432</b>	<b>451</b>	<b>71</b>

\* 所用的溶劑為 THF

<sup>#</sup> 激發波長為 350nm

+以 9,10-Diphenylanthracene 為 reference

其中紫外光-可見光是以 THF 為溶劑，配置濃度為  $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$  M 的溶液所測得，最大吸收峰為 350nm。

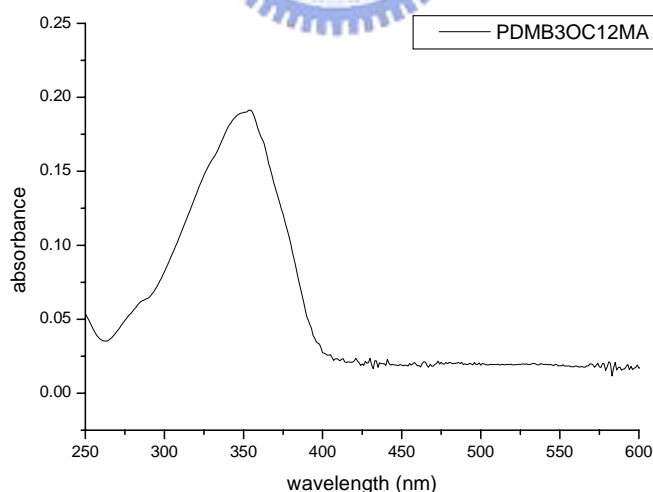


圖 3-16 氫鍵受體之吸收光譜

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，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。由於分子軌域理論，我們可以知道其基態與激發態之能差會減小，因此會造成螢光波長紅位移 (red shift)，如圖 3-17、3-18 所示。

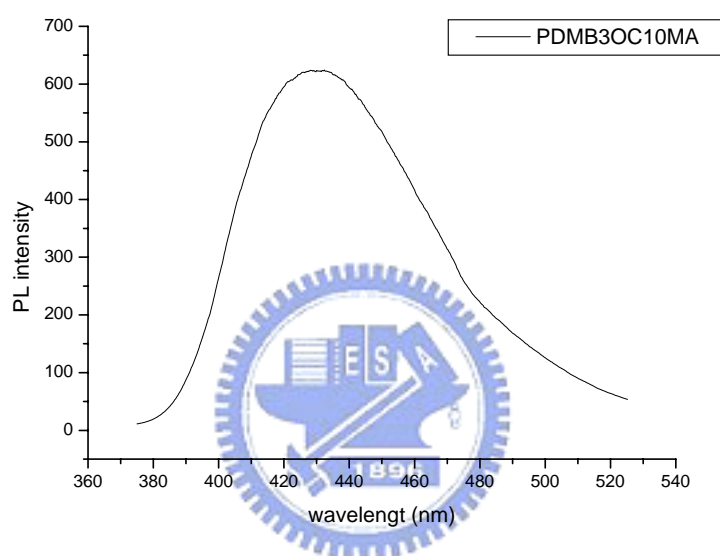


圖 3-17 PL-solution 之光譜

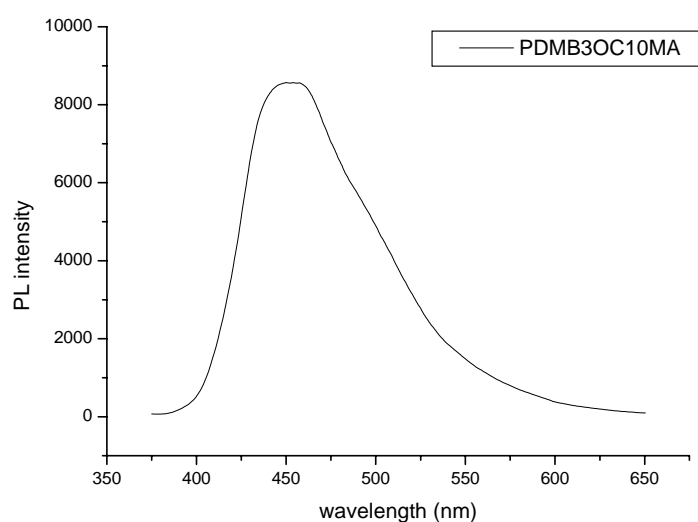


圖 3-18 PL-film 之光譜

此質子受體由於具有共軛結構，因此有發光性質，我們測的量子產率為 71%，但是因為有三鍵結構，使得共振效果降低為發藍光，可由下式計算出量子產率 ( $\Phi$ )：

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

r : reference    s : sample

A : absorbance

I : relative intensity of emission curve

n : reference index

### 3-3-2 配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，其結果列於表 3-7。

表 3-7 氫鍵錯合物螢光性質表

	<b>pure</b>	<b>OBA</b>	<b>ONA</b>	<b>THDA</b>
<b>PDMB3OC10MA</b>	<b>451nm</b>	<b>489nm</b>	<b>514nm</b>	<b>525nm</b>
	<b>p-MC<sub>10</sub>BA</b>	<b>m-MC<sub>10</sub>BA</b>	<b>p-PC<sub>10</sub>BA</b>	<b>m-PC<sub>10</sub>BA</b>
	<b>482nm</b>	<b>525nm</b>	<b>527nm</b>	<b>530nm</b>

質子受體與質子予體形成氫鍵錯合物後，會有兩種因素導致其螢光性質改變<sup>[60]</sup>：

1. 氫鍵形成所引起的紅位移：pyridine 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，於質子受體分子上原有從烷氧基到 pyridine 之 charge transfer。在氮原子帶正電荷後，分子的 LUMO 軌域能量也隨之降低，charge transfer band 的 energy gap 縮小，所以有螢光紅位移的發生。

2. 立體障礙導致的藍位移：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  $\pi$ - $\pi$  interaction 效應降低，因此相較於 film 之 PL 光譜有藍位移的發生。

共有七種質子予體相比，分為兩種系列，小分子系列 OBA 與 ONA 的 pH 值差不多，而 THDA 的 pH 值最小，所以其酸性最高，形成的氫鍵錯合物強度最高，因此以 THDA 所導致的紅位移最明顯。另一種為單體酸及高分子酸系列，單體酸 m-MC<sub>10</sub>BA 其 pH 值小於 p-MC<sub>10</sub>BA 所以較紅位移，而高分子酸也為同樣的趨勢 m-PC<sub>10</sub>BA 較 p-PC<sub>10</sub>BA 紅位移。但討論到高分子與小分子單體的比較，高分子其側鏈分子較於小分子單體緊密堆疊，而有較強的  $\pi$ - $\pi$  interaction 導致 excimer 的產生，所以高分子 p-PC<sub>10</sub>BA 其 PL-film 光譜相對於小分子 p-MC<sub>10</sub>BA 有紅位移的現象，而高分子 m-PC<sub>10</sub>BA 與小分子 m-MC<sub>10</sub>BA

其 PL-film 光譜由於本身 meta 位置的 COOH 就有撐開的效果，所以相較於高分子或是小分子單體並沒有太大 PL-film 光譜的改變。圖

3-19、3-20 和 3-21 為其 PL-film 圖。

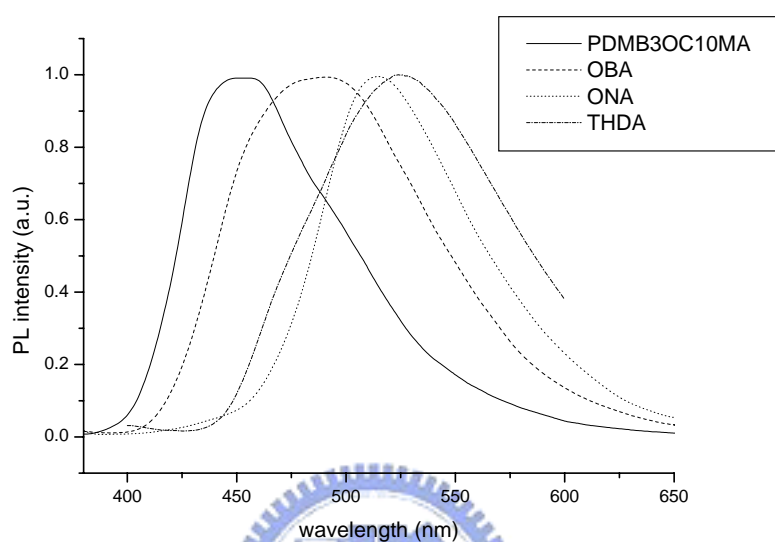


圖 3-19 PDMB3OC10MA 及其小分子酸氫鍵錯合物之 PL-film

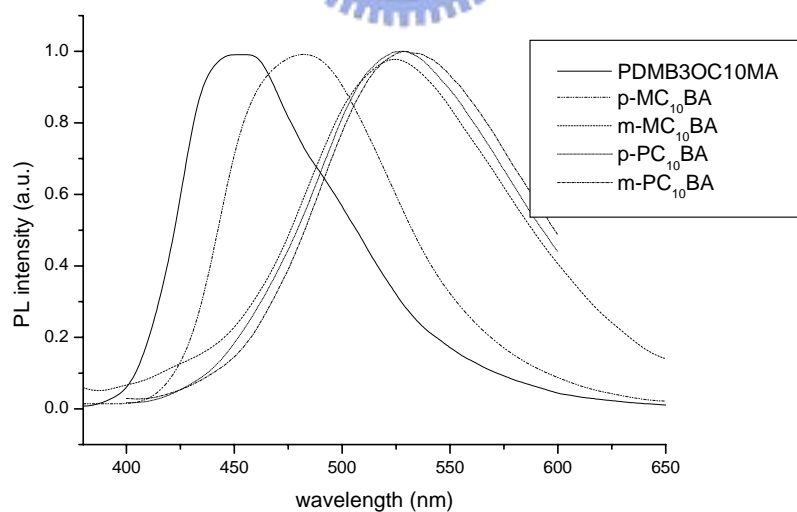


圖 3-20 PDMB3OC10MA 及其單體與高分子酸氫鍵錯合物之 PL-film

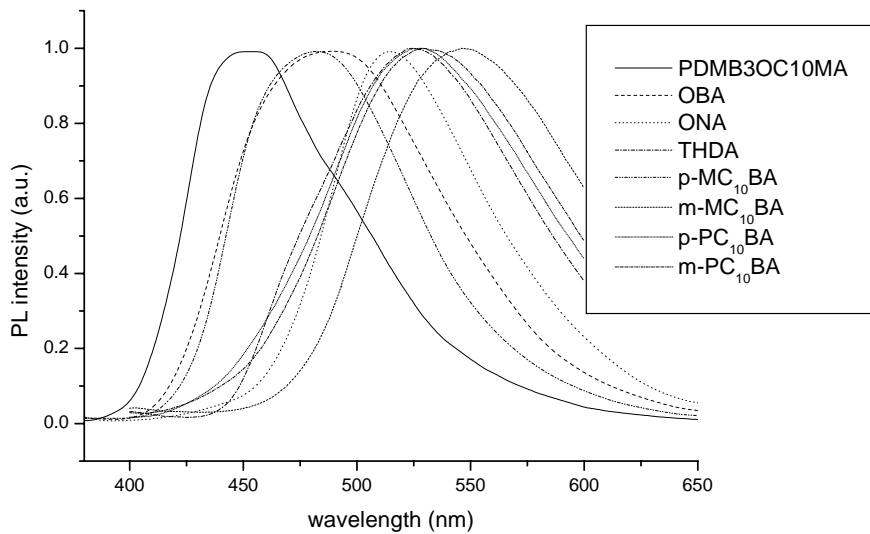


圖 3-21 PDMB3OC10MA 及其氫鍵錯合物之 PL-film

### 3-3-3 配氫鍵錯合物熱處理之螢光性質探討

由於加熱的過程中，高溫會使末端的雙鍵聚合而使單體形成高分子的行為，我們去做熱聚合對光學性質的探討，將 PDMB3OC10MA 與 PDMB3OC10MA 配質子予體小分子酸 THDA、p-MC<sub>10</sub>BA 和 m-MC<sub>10</sub>BA 進行熱處理，升溫至 200 讓其持溫一小時後，再進行 PL-film 的量測。我們發現持溫一小時後，由於單體分子經過熱處理後，聚合使分子跟分子間排列更加緊密，所以氫鍵錯合物彼此之間的  $\pi$ - $\pi$  interaction 效應增加，因此 PDMB3OC10MA 本身、和配上酸 THDA 和 p-MC<sub>10</sub>BA 的 PL-film 光譜有紅位移的現象。而小分子單體 m-MC<sub>10</sub>BA 經過熱處理後，可能本身 meta 位置的 COOH 就有撐開的效果，所以相較於經過熱處理後 PL-film 光譜並沒有觀察到紅位移的改變。圖 3-22、3-23、3-24 和 3-25 為其熱處理之 PL-film 圖。

表 3-8 氫鍵錯合物熱處理後之螢光性質表

	pure	p-MC <sub>10</sub> BA	m-MC <sub>10</sub> BA	THDA
film	451nm	489nm	525nm	525nm
After heated*	464nm	507nm	525nm	536nm

\*升溫至 200 持溫一小時

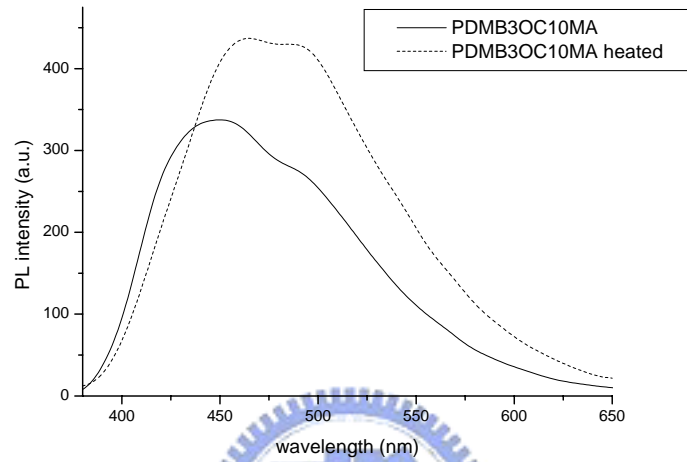


圖 3-22 PDMB3OC10MA 熱處理之 PL-film

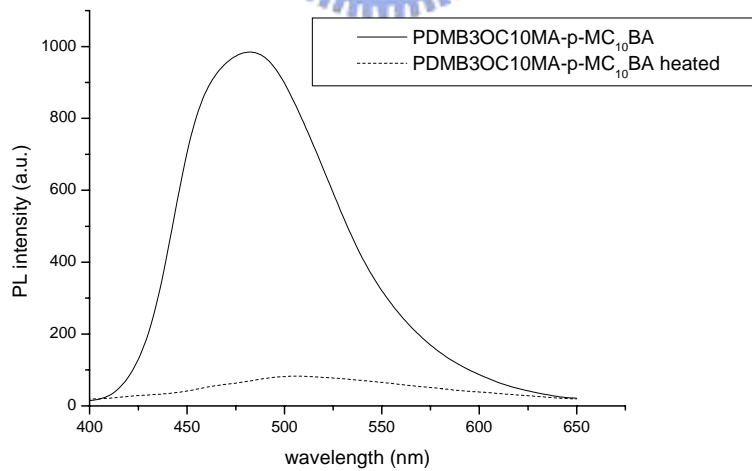


圖 3-23 PDMB3OC10MA-p-MC<sub>10</sub>BA 熱處理之 PL-film

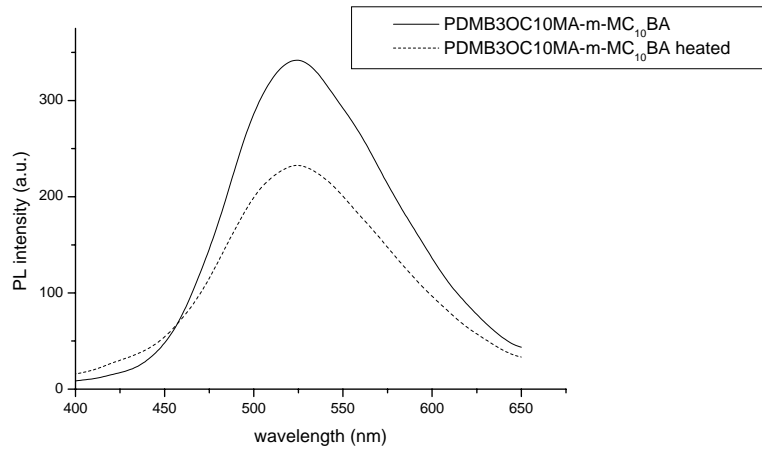


圖 3-24 PDMB3OC10MA-m-MC<sub>10</sub>BA 熱處理之 PL-film

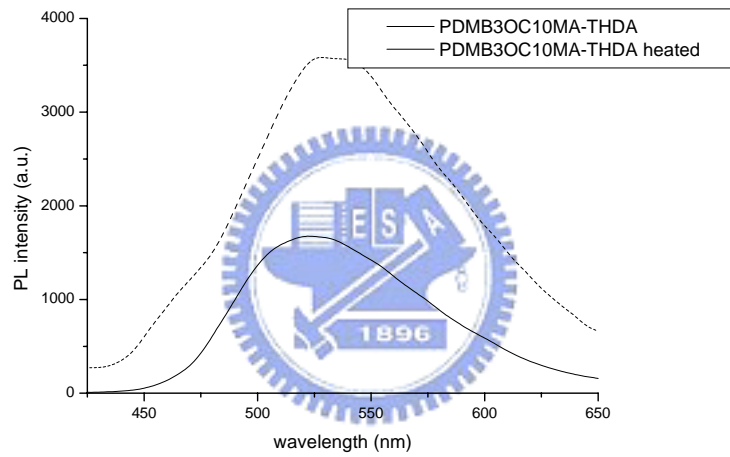


圖 3-25 PDMB3OC10MA-THDA 熱處理之 PL-film