

國立交通大學

應用化學研究所

博士論文

含1,2,3-三氮唑液晶化合物及多苯環芳香族亞醯胺衍生物之合成與分子自組裝及其在有機薄膜電晶體之研究

**Synthesis and Self-assembled Nanostructures of
1,2,3-Triazole Liquid Crystals and Polycyclic Aromatic
Diimide Derivatives for the Organic Thin-Film
Transistors Application**



研究生：何敏碩 Ming-Shou Ho

指導教授：許千樹 博士 Dr. Chain-Shu Hsu

中華民國九十八年十月

含1,2,3-三氮唑液晶化合物及多苯環芳香族亞醯胺衍生物之合成與分子自組裝及其在有機薄膜電晶體之研究

Synthesis and Self-assembled Nanostructures of 1,2,3-Triazole Liquid Crystals and Polycyclic Aromatic Diimide Derivatives for the Organic Thin-Film Transistors Application

研究生：何敏碩

Student : Ming-Shou Ho

指導教授：許千樹 博士

Advisor : Dr. Chain-Shu Hsu



A Thesis

Submitted to Institute of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Doctor of Philosophy

in

Applied Chemistry

October 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年十月

含1,2,3-三氮唑液晶化合物及多苯環芳香族亞醯胺衍生物之 合成與分子自組裝及其在有機薄膜電晶體之研究

學生：何敏碩

指導教授：許千樹 博士

國立交通大學 應用化學系 博士班

摘要

本論文主要是研究小分子和聚合物的分子自組裝。第一部分利用 click chemistry 合成含1,2,3-三氮唑液晶化合物並探討其分子自組裝奈米結構。第二個部分則合成多苯環芳香族亞醯胺衍生物並應用在溶液製程傳電子有機薄膜電晶體上。

本研究第一部分，合成一系列包含4-[1,2,3]-triazolephenyl 4-alkoxybenzoate 液晶基團及 β -D-galactopyranoside親水基醣類的新穎掌性兩性液晶化合物。所有所合成的化合物皆具有chiral smectic A 液晶相，且這些小分子兩性化合物在水溶液中自組裝聚集，藉由增加疏水尾端的碳鏈長度，其型態由平板狀到螺旋形態。另外利用click chemistry結合2-azidoethyl-2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-galactopyranoside 及1-biphenyl-acetylene 4-alkynyloxybenzoate的三個含醣乙炔單體也被合

成，所得的單體利用 WCl_6-Ph_4Sn 聚合成側鏈液晶聚乙炔。所有的單體與聚合物都具有 chiral smectic A 液晶相。單體在水溶液中自組裝也是隨著增加疏水尾端的碳鏈長度，其型態由平板狀到螺旋形態。此外，這些螺旋的結構可以在摩擦的 PI 配向膜上規則排列。在聚合物自組裝方面，含醣液晶聚乙炔，成功於 THF 和甲醇的 co-solvent 系統自組裝形成 helical cables 的螺旋結構。

本研究第二部分主要致力於發展可溶性且在空氣中是穩定的傳電子有機半導體。這系列合成由四個不同平面大小的苯環芳香族中心核及四個含氟側鏈取代基所組成的二十個有機半導體，並探討不同中心核大小，含氟側鏈取代基與柔軟鍊長短對電荷遷移率的影響。電晶體採用 top contact/bottom gate，有機半導體利用旋轉塗布成膜在利用 hexamethyldisilazane (HMDS) 修飾的 SiO_2/Si wafer 上，並於氮氣下與一般大氣下量測其電晶體特性。**P(1)**、**P(2)**和 **P(3)**的電子遷移率分別是 4.71×10^{-9} , 1.03×10^{-8} , and $4.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，隨著柔軟鍊的增長，電子遷移率增加。**P(-)**和 **PCI(-)**在氮氣下的最佳電子遷移率分別是 3.88×10^{-4} and $5.31 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。然而只有 **PCI(-)**在空氣中有較佳的薄膜電晶體電性，其電子遷移率為 $3.61 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

Synthesis and Self-assembled Nanostructures of 1,2,3-Triazole Liquid Crystals and Polycyclic Aromatic Diimide Derivatives for the Organic Thin-Film Transistors Application

Student: Ming-Shou Ho

Adviser: Dr. Chain-Shu Hsu

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

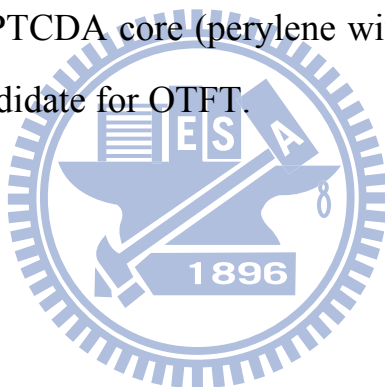
The goal of this research is to study the self-assembly of small molecules and polymers. The first part of this study is focused on the synthesis and self-assembled nanostructures of 1,2,3-triazole liquid crystals via click chemistry. The second part is to study the synthesis of polycyclic aromatic diimide derivatives and their application on the solution-processed n-type organic thin-film transistors.

In the first part, a series of novel chiral amphiphilic liquid crystals, which contain 4-[1,2,3]-triazolephenyl 4-alkoxybenzoate mesogens and β -D-galactopyranoside end-group, were synthesized. All obtained compounds were exhibited a chiral smectic A phase. The self-assembling behavior of these liquid crystal amphiphiles in the solution, which exhibited high segregation strength for phase separation, was studied by electron microscopy. The morphological transformation of self-assembled chiral amphiphilic liquid crystals, from a platelet-like morphology to helical twists, was obtained by increasing the length of the hydrophobic alkyl tail. In addition, three kinds of chiral saccharide-containing liquid crystalline acetylenic monomers were prepared by click reaction between

2-azidoethyl-2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-galactopyranoside and 1-biphenyl-acetylene 4-alkynyloxybenzoate. The obtained monomers were polymerized by WCl_6 - Ph_4Sn to form three side-chain LC polyacetylenes. All monomers and polymers show a chiral smectic A phase. Self-assembled hierarchical superstructures of the chiral saccaride-containing LCs and LCPs in solution state were studied. Due to the LC behavior, these molecules exhibit a high segregation strength for phase separation in dilute solution. The self-assembled morphology of LC monomers was dependent upon the alkynyloxy chain length. Increasing the alkynyloxy chain length caused the self-assembled morphology to change from a platelet-like texture (**K6E**) to helical twists morphology (**K11E** and **K12E**). Furthermore, the helical twist morphological structure can be aligned on rubbed polyimide layer to form two dimensional ordered helical patterns. In contrast to LC monomers, **K11P** was self-assembled into much more complicated morphologies, including nanospheres and helical nanofibers. These nanofibers are evolved from the helical cables ornamented with entwining nanofibers upon natural evaporation of the solution in a mixture with a THF/methanol ratio of 3:7.

The second part of the work is mainly devoted to the development of new soluble and air-stable n-type semiconducting materials. The synthesis and comprehensive characterization of 20 organic semiconductors comprised of four different sizes of polycyclic aromatic cores and five different fluorinated substituents are described. The influences of the structural modifications of the fluorinated substituent, spacer and central core on the charge mobility were examined. Top contact/bottom gate organic thin film transistor devices were constructed

by spin-coating process of these derivatives on SiO₂/Si wafer that had been pretreated with hexamethyldisilazane (HMDS). The electrical characterization of all devices was accomplished in a nitrogen atmosphere as well as in air. The mobilities of **P(1)**, **P(2)** and **P(3)** were measured to be 4.71×10^{-9} , 1.03×10^{-8} , and 4.3×10^{-8} cm²V⁻¹s⁻¹, respectively. With longer spacer inserted between perylene core and fluorinated dendrons, the mobility is increased. The highest mobilities of **P(-)** and **PCI(-)** are 3.88×10^{-4} and 5.31×10^{-4} cm²V⁻¹s⁻¹, respectively, as measured in the glove-box. However, only **PCI(-)** shows good OTFT behavior and comparable mobility of 3.61×10^{-4} cm²V⁻¹s⁻¹ as measured in air. The result demonstrates that Cl₄-PTCDA core (perylene with 4 chloro substituents) can serve as a good candidate for OTFT.



謝 誌

時光荏苒，隨著論文的付梓，最無憂的學生角色即將畫上句點。本論文得以完成，完全承蒙恩師許千樹老師這些年來的細心指導與教誨，不論在研究的方向、觀念的啟迪與科學態度上都給我深刻的啟發，而在為人處事方面也讓我受益良多。尤其在投稿論文撰寫期間老師不厭其煩地逐字逐句修改，耐心地指正，以及兩次到美國進行交換研究，都在老師的教導與支持下圓滿完成，於此獻上最崇高的敬意與謝意。承蒙口試委員鄭彥如老師、林宏洲老師、蘇安仲老師與陳文章老師在百忙之中費心審查，論文口試期間老師的鼓勵與疏漏處的指正，使得本論文更臻完備，在此也致上最深的謝意。此外論文研究感謝清大何榮銘老師與林子楓同學，帶領我熟悉自組裝領域，也感謝 Prof. Percec 讓我進入最高學府-賓州大學，體驗嚴謹而充實的異國實驗室生活，這段時間是我一生中最美好的回憶。

《春泥-瘦澄慶》

漫天的話語 紛亂落在耳際 你我沉默不回應
牽你的手 你卻哭紅了眼睛 路途漫長無止盡
多想提起勇氣 好好的呵護你 不讓你受委屈 苦也願意
那些痛的記憶 落在春的泥土裡 滋養了大地 開出下一個花季
風中你的淚滴 滴滴落在回憶裡 讓我們取名叫做珍惜
迷霧散盡 一切終於變清晰 愛與痛都成回憶
遺忘過去 繁花燦爛在天際 等待已有了結局
我會提起勇氣 好好地呵護你 不讓你受委屈 苦也願意

兩千多個埋頭苦幹的日子裡，酸甜苦澀點滴在心頭，所幸一直有

貴人相助與幫忙，讓我有力量一直往前衝，朝夢想邁進。感謝上天能給我機會，讓我在每一個階段認識不同的人，每一個人都是一本書，讓我平淡的人生豐富許多。首先感謝小燕姐，當你拿起話筒的時候，我已經緊緊地接上實驗室的線，一直以來的照顧與叮嚀點滴在心頭。晉彥學長的推薦則開啟我漫長的風城生活，學長在合成上的功力有目共睹，實驗上的指導使我站在巨人的肩上，減少奮鬥好幾年。勝雄學長亦師亦友，對事的認真與執著是我學習的榜樣，尤其元件上的鼎力相助讓論文硬生生多了半本。小百學長，你一直是我心目中的學長，因時差而促膝長談的清晨，畢生難忘。Robby 哥和小明學長是實驗室的開心果，有你們的地方總是充滿歡笑。不告而別的阿慶，沒有你的地方也是充滿歡樂，你也是實驗室唯一我可以開玩笑的學長。大楠哥一大清早飛車送背包，讓糊塗的我在異鄉生活不致於因為缺筆電而更加孤寂，多麼希望照顧我寢室的你可以跟我一起畢業啊！

同窗的同學，小孩、信嵐和湘盈縱使你們的離開，讓我流下走是幸福還是留下是幸福的眼淚，你們的鼓勵造就今日的我。雖然你們黃牛沒回來看我，但事業有成的你們不要忘記當初答應我要幫我留一個位子。小施溝，你是我在這實驗室唯一的朋友，要不是你或許我早就離開了，堅持現泡才能成就一杯好茶，牛只吃腳底下的草，縱使生不逢時，堅持與信心，逆襲也可以逆轉勝。小毛哥的社交能力與堅持做

對的事，一直是我所望塵莫及的。群哥的認真負責，延續了許家班在
有機實驗大助教與霹靂博的香火。學弟光輝的貼心一直讓我很窩心，
謝謝你讓我共用你的實驗桌，讓無家可歸的我找到小小的容身之處，
雖然最後乞丐趕廟公侵占你的廟堂，你也是 come on 義氣相挺。與實
驗室學弟妹相處的時間雖然不長，但看見你們認真的態度，有長江後
浪推前浪，前浪死在沙灘上之感。大二有機實驗課的無心插柳，柳卻
成蔭，柳枝高大也有博士等級了，就看關燈策略是否能夠照亮另一棵
博士柳。走過交大六年的畢業季，有一些共事過的學長姐與學弟妹，
感謝曾經幫助與忠告過我的人，沒有你們也沒有今日的我。

特別感謝大學同學良湘，一起偷渡試片徹夜盯著螢幕尋找螺旋蹤
跡，也摸黑進入無塵室隨著電流起伏心情震盪，從頭到尾的友情贊助
成就了這本論文。感謝 Percec 實驗室的 Kla，讓我在美國無憂無慮地
享受做實驗的樂趣，一起比誰比較早來比較晚走，一半的論文就在彼
此的激勵下完成。也謝謝他鄉遇故知的小毛學長，讓我在異鄉有講國
語的機會，我們的因緣原來來自同一個 HSU 實驗室。

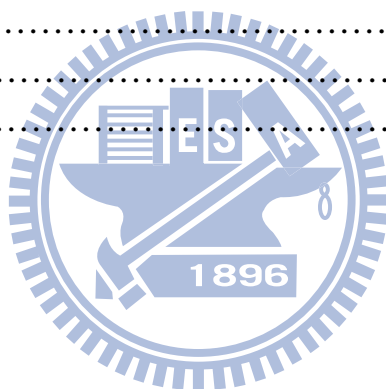
最後，謹將此論文獻給我最愛的父母與姊姊妹妹，因為你們無悔
的付出與呵護，我才能無後顧之憂，放手去追逐我的夢想，你們在背
後默默的支持，是我努力不懈的原動力，也謝謝欣怡的包容與體貼，
一路上有你們真好。

目 錄

| | | |
|---------|--|------|
| 中文摘要 | | i |
| 英文摘要 | | iii |
| 謝誌 | | vii |
| 目錄 | | xi |
| 合成目錄 | | xv |
| 表目錄 | | xvii |
| 圖目錄 | | xix |
| 第一部份 | Synthesis and self-assembled nanostructures of 1,2,3-triazole liquid crystals via click chemistry..... | 1 |
| 第一章 | 緒論..... | 3 |
| 1-1 | 分子自組裝(Self-assembly of molecules)..... | 3 |
| 1-1.1 | 分子自組裝簡介..... | 3 |
| 1-1.2 | 分子自組裝行為..... | 3 |
| 1-1.3 | 影響分子自組裝形成的因素..... | 5 |
| 1-2 | 典型的兩性化合物..... | 10 |
| 1-3 | 醣脂質(Glycolipids)兩性化合物的分子自組裝..... | 12 |
| 1-4 | 團聯式共聚高分子(Block copolymers)..... | 17 |
| 1-4.1 | 團聯式共聚高分子簡介..... | 17 |
| 1-4.2 | 團聯式共聚高分子在塊材(bulk state)中的相行為..... | 18 |
| 1-4.2.1 | Coil-coil block copolymers 之理論..... | 18 |
| 1-4.2.2 | Rod-coil block copolymers 之理論..... | 20 |
| 1-4.2.3 | Rod-coil block oligomers 之理論..... | 23 |
| 1-4.3 | 團聯式共聚高分子在稀薄溶液中的相行為..... | 23 |
| 1-4.4 | 團聯式共聚高分子在薄膜中的相行為..... | 26 |
| 1-4.5 | 團聯式共聚高分子研究發展..... | 26 |
| 1-4.5.1 | Coil-coil block copolymers..... | 26 |
| 1-4.5.2 | Rod-coil block copolymers..... | 28 |
| 1-4.5.3 | Rod-coil block oligomers..... | 29 |
| 1-5 | 分子的掌性效應(Effect of molecular chirality)..... | 32 |
| 1-6 | 三氮唑(Triazole)..... | 35 |
| 1-6.1 | Click Chemistry 的定義..... | 35 |
| 1-6.2 | Click Chemistry 的反應機制..... | 36 |
| 1-6.3 | Click Chemistry 的應用..... | 38 |
| 1-7 | 研究動機..... | 39 |
| 第二章 | 實驗..... | 41 |
| 2-1 | 試藥..... | 41 |
| 2-2 | 測試方法..... | 41 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 2-3 | 化合物之合成..... | 43 |
| 2-3.1 | Synthesis of species A (A7~A12) | 44 |
| 2-3.2 | Synthesis of carbohydrate-coated amphiphiles (species T) | 46 |
| 2-3.3 | Synthesis of species AE | 58 |
| 2-3.4 | Synthesis of carbohydrate-coated monomers..... | 63 |
| 2-3.5 | Synthesis of carbohydrate-coated LC Polyacetylene..... | 69 |
| 2-4 | 分子自組裝實驗過程..... | 71 |
| 第三章 | 結果與討論..... | 77 |
| 3-1 | Carbohydrate-coated amphiphiles (species T) | 77 |
| 3-1.1 | 分子設計與合成..... | 77 |
| 3-1.2 | 熱向型液晶之液晶相行為..... | 78 |
| 3-1.3 | 稀薄溶液中的相行為..... | 82 |
| 3-2 | Carbohydrate-coated LC polyacetylene | 84 |
| 3-2.1 | 分子設計與合成..... | 84 |
| 3-2.2 | 熱向型液晶之液晶相行為..... | 85 |
| 3-2.3 | 光學活性(Optical activity) | 86 |
| 3-2.4 | 稀薄溶液中的相行為..... | 88 |
| 第四章 | 結論..... | 91 |
| 第五章 | 參考文獻..... | 93 |
| 第二部份 | Studies on the synthesis and application of polycyclic aromatic diimide derivatives on the solution-processed n-type organic thin-film transistors..... | 105 |
| 第六章 | 緒論..... | 107 |
| 6-1 | 前言..... | 107 |
| 6-2 | 有機薄膜電晶體元件結構..... | 109 |
| 6-3 | 有機薄膜電晶體操作原理..... | 112 |
| 6-4 | 有機半導體材料導電機制..... | 116 |
| 6-4.1 | 跳躍式理論(Hopping Model) | 118 |
| 6-4.2 | MRT (Multiple Trapping and Release) model..... | 119 |
| 6-5 | 有機半導體分子間堆疊對電荷遷移率的影響..... | 119 |
| 6-6 | 有機薄膜電晶體發展史..... | 122 |
| 6-6.1 | p型傳電洞有機半導體..... | 122 |
| 6-6.2 | n型傳電子有機半導體材料..... | 127 |
| 6-7 | 研究動機..... | 137 |
| 第七章 | 實驗..... | 139 |
| 7-1 | 試藥..... | 139 |
| 7-2 | 測試方法..... | 139 |
| 7-3 | 化合物之合成..... | 141 |
| 7-3.1 | Synthesis of 5FE-3-NH2 | 141 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 7-3.2 | Synthesis of (3,4,5)5FEG1-0-NH₂ | 143 |
| 7-3.3 | Synthesis of (3,4,5)5FEG1-1-NH₂ | 145 |
| 7-3.4 | Synthesis of (3,4,5)5FEG1-2-NH₂ | 148 |
| 7-3.5 | Synthesis of (3,4,5)5FEG1-3-NH₂ | 152 |
| 7-3.6 | General procedure for the synthesis of diimides..... | 154 |
| 7-3.7 | Synthesis of species P | 155 |
| 7-3.8 | Synthesis of species PCI | 156 |
| 7-3.9 | Synthesis of species N | 157 |
| 7-3.10 | Synthesis of species B | 158 |
| 第八章 | 結果與討論..... | 165 |
| 8-1 | 分子設計..... | 165 |
| 8-2 | 分子合成..... | 168 |
| 8-3 | 電晶體特性與量測結果..... | 169 |
| 8-3.1 | P 系列..... | 171 |
| 8-3.2 | PCI 系列..... | 177 |
| 8-3.3 | N 系列..... | 182 |
| 8-3.4 | B 系列..... | 184 |
| 第九章 | 結論..... | 187 |
| 第十章 | 參考文獻..... | 189 |



合 成 目 錄

| | | |
|------------|--|-----|
| Scheme 1. | Synthesis of carbohydrate-coated amphiphiles (species T)..... | 72 |
| Scheme 2. | Synthesis of AE6 and AE11 | 73 |
| Scheme 3. | Synthesis of AE12 | 73 |
| Scheme 4. | Synthesis of carbohydrate-coated monomers..... | 74 |
| Scheme 5. | Synthesis of carbohydrate-coated LC polyacetylene..... | 75 |
| Scheme 6. | Synthesis of 5FE-3-NH2 | 159 |
| Scheme 7. | Synthesis of (3,4,5)5FEG1-0-NH2 | 159 |
| Scheme 8. | Synthesis of (3,4,5)5FEG1-1-NH2 | 160 |
| Scheme 9. | Synthesis of (3,4,5)5FEG1-2-NH2 | 161 |
| Scheme 10. | Synthesis of methyl 3-(3,4,5-trihydroxyphenyl)propionate (18). .. | 162 |
| Scheme 11. | Synthesis of (3,4,5)5FEG1-3-NH2 | 162 |
| Scheme 12. | Synthesis of diimides..... | 163 |



表 目 錄

| | | |
|------------|--|-----|
| Table 1-1. | Optical Activity of Monomer Solutions ^a and Supramolecular Morphology of Hydrated <i>N</i> -Dodeca-5,7-diynyl Aldonamides and <i>N</i> -Dodecylaldonamides. | 15 |
| Table 1-2. | Four levels of chirality in different length scales. | 33 |
| Table 3-1. | The transition temperatures and associated enthalpies data for the chiral amphiphilic LC species T . | 81 |
| Table 3-2. | Thermal properties of LC monomers and LC polyacetylenes. | 85 |
| Table 8-1. | P(-) OTFTs data sheet. | 171 |
| Table 8-2. | P(1) OTFTs data sheet. | 175 |
| Table 8-3. | P(2) OTFTs data sheet. | 176 |
| Table 8-4. | P(3) OTFTs data sheet. | 176 |
| Table 8-5. | PCI(-) OTFTs data sheet. | 178 |
| Table 8-6. | N(-) OTFTs data sheet. | 182 |
| Table 8-7. | B(-) OTFTs data sheet. | 185 |



圖 目 錄

| | | |
|--------------|--|----|
| Figure 1-1. | The primary, secondary, and tertiary structure of a self-assembled morphology..... | 4 |
| Figure 1-2. | Impact on supramolecular structures of solvents..... | 6 |
| Figure 1-3. | Schematic illustrations of possible morphology of amphiphilic molecules in aqueous solution..... | 8 |
| Figure 1-4. | Self-organization structures of block copolymers and surfactants..... | 9 |
| Figure 1-5. | Model of the hierarchical self-assembly of chiral rodlike monomers..... | 10 |
| Figure 1-6. | The divisions of an amphiphilic structure..... | 11 |
| Figure 1-7. | Various self-assembled morphologies depending on the critical packing parameter (P) of each lipid..... | 12 |
| Figure 1-8. | TEM images of one-dimensional, twisted (top), coiled (middle), and tubular morphologies (bottom) self-assembled from glycolipids 1 (middle and bottom) and glycolipids 2 (top). | 13 |
| Figure 1-9. | a) Schematic illustrations of the self-assembled morphologies of helical solid bilayers in high-axial-ratio nanostructures of glycolipids 1 . b) Schematic representation of interdigitated lamellar layers in the nanotubes..... | 13 |
| Figure 1-10. | A) EF-TEM and SEM images of the self-assembled morphologies from (a) G , (b and c) F , and (d and e) E . B) CD spectra of the self-assembled (a) G , (b) F , (c) E at 25.0 °C, (d) F , and (e) E at 70.0 °C, respectively..... | 14 |
| Figure 1-11. | (A and B) FE-SEM images of the xerogel prepared from the mixed gel of M and N ($M/N = 1:1$ w/w) in water-methanol (10:1 v/v). (C) A possible self-assembling model in the bilayered chiral fiber from the mixed gel of M and N | 16 |
| Figure 1-12. | Schematic representation for the creation of silica structures from the organogel state of M+N by sol-gel polymerization..... | 16 |
| Figure 1-13. | (A and B) FE-SEM and (C and D) TEM images of the double-helical silica nanotube obtained from the mixed gel of M and N (1:1 w/w) after calcination, and (E) schematic representation of the double-helical structure of the silica nanotubes through SEM and TEM observations..... | 17 |
| Figure 1-14. | (a) coil-coil diblock copolymers. (b) rod-coil diblock copolymers (total molecular weight >20000 g/mol). (c) rod-coil diblock oligomers (total molecular weight <20000 g/mol)..... | 17 |
| Figure 1-15. | Phase diagram for a structurally symmetric coil-coil block copolymer (hex = hexagonally packed cylinders, bcc = body-centered cubic, lam = lamellae)..... | 20 |

| | | |
|--------------|--|----|
| Figure 1-16. | Schematic representation of a monolayer puck..... | 21 |
| Figure 1-17. | Phase diagram including the hockey puck and lamellae phases. The phases are (I) bilayer lamellae, (II) monolayer lamellae, (III) bilayer hockey pucks, (IV) monolayer hockey pucks, and (V) incomplete monolayer lamellae..... | 23 |
| Figure 1-18. | Preparation of core-shell micelles via self-assembly of diblock copolymer at the critical micelle concentration..... | 24 |
| Figure 1-19. | Schematic representation of micelles depending on the relative block lengths: (a) star micelle, (b) crew-cut micelle..... | 25 |
| Figure 1-20. | The backscattered electron imaging (BEI) image of a fracture surface of a block copolymer/40% homopolymer blend film. White areas are polyisoprene stained with OsO ₄ and dark areas are polystyrene. Arrows indicate defects where the homopolymer tends to concentrate..... | 27 |
| Figure 1-21. | TEM image of a completely hydrolyzed PtBA- <i>b</i> -PCEMA polymer film..... | 27 |
| Figure 1-22. | TEM images for (a) zigzag lamellar morphology with $f_{rod} = 0.90$ and (b) arrowhead morphology with $f_{rod} = 0.98$ | 28 |
| Figure 1-23. | Fluorescence photomicrographs of solution-cast micellar P ₁ ms of PPQ10PS300 obtained by ambient air drying of different diblock solution concentrations in CS ₂ : (A) 0.005 weight %, (B) 0.01 weight %, and (C) 0.5 weight %. Arrows in (B) indicate regions of self-ordering..... | 29 |
| Figure 1-24. | Molecular structure of the rod-coil diblock copolymer PPQ _m PS _n and schematic illustration of its hierarchical self-assembly into ordered microporous materials..... | 29 |
| Figure 1-25. | Schematic diagrams of (a) strip morphology with $f_{rod} = 0.36$ and (b) hexagonal superlattice with $f_{rod} = 0.25$ | 30 |
| Figure 1-26. | Schematic representation of supramolecular structures of rod-coil molecules O . (a) Smectic A, (b) bicontinuous cubic, and (c) hexagonal columnar phases..... | 30 |
| Figure 1-27. | Schematic representation for the organization of the hexagonal columnar and spherical micellar phases of rod-coil molecules Pa-c | 31 |
| Figure 1-28. | Schematic diagram for the honeycomb-like layer formed by the rod segments of rod-coil molecule Qb | 31 |
| Figure 1-29. | Schematic drawing of four levels of chiralities and their transferring process. The four levels of chiralities are configuration (a), conformation (b), phase (c), and object (d). The packing mechanism is the key for the higher-level chirality formation. Parallel packing of the helical chain could lead to a flat morphology while twist-packing will lead to a helical morphology. The handedness of the helicity depends on how | |

| | | |
|--------------|---|----|
| | the molecules pack together..... | 33 |
| Figure 1-30. | Schematic illustration that shows chiral molecular assembly, in which molecules packed at a nonzero angle with respect to the nearest neighbors..... | 34 |
| Figure 1-31. | Possible formation mechanism of lipid ribbons based on chiral molecular self-assembly..... | 34 |
| Figure 1-32. | Proposed reaction mechanism of of copper(I) acetylides with organic azides..... | 37 |
| Figure 1-33. | Schematic representation (energy vs reaction coordinate) of the reaction of copper(I) acetylides with organic azides..... | 38 |
| Figure 1-34. | Application of click chemistry for the parallel synthesis of pharmacological test compounds..... | 39 |
| Figure 1-35. | Schematic illustration of the “clicking-and-probing ligation”. Profluorophores (or “prelinkers”) containing azide or alkyne moieties are fluorescent inactive, which upon cycloaddition would lead to the formation of triazolyl units with enhanced fluorescent emissions..... | 39 |
| Figure 1-36. | Variation of helical twisting power in self-assembled schiff-base chiral rod-coil amphiphiles..... | 40 |
| Figure 3-1. | Polarized optical micrographs displayed by (a) T7 , (b) T8 , (c) T9 , (d) T10 , (e) T11 , and (f) T12 | 79 |
| Figure 3-2. | Differential scanning thermograms for the first heating and cooling cycle for T12 , scan rate 5 °C min ⁻¹ | 81 |
| Figure 3-3. | Melting (T_m , ■) and isotropization (T_{SmA^*} , ○) temperatures of the chiral amphiphilic LC species T , as a function of the carbon number of the alkyl group..... | 82 |
| Figure 3-4. | FESEM (right) and TEM (left) micrographs of T10 self-assembled morphologies in THF/H ₂ O solution..... | 84 |
| Figure 3-5. | TEM micrographs of T11 (left) and T12 (right) self-assembled morphologies in THF/H ₂ O solution..... | 84 |
| Figure 3-6. | Polarized optical microscopy of the fan-shaped textures exhibited by the carbohydrate-coated monomers: (a) LC-6 , (b) LC-11 , and (c) LC-12 at 100 °C..... | 86 |
| Figure 3-7. | Polarized optical micrographs displayed by the carbohydrate-coated polymers: (a) K6P , (b) K11P , and (c) K12P at 150 °C..... | 86 |
| Figure 3-8. | Corresponding UV-vis spectra and CD results of monomers of species K (a) (b) and polymers of species K (c) (d) in THF. The spectral data below 250 nm are not taken because of the interfering absorption..... | 87 |
| Figure 3-9. | FESEM micrographs of the self-assembled morphology exhibited by monomers (a) K6E , (b) K11E , and (c) K12E . The bar represents 100 nm..... | 88 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Figure 3-10. | TEM micrographs of K11E (left) and K12E (right) self-assembled morphologies in THF/H ₂ O solution..... | 88 |
| Figure 3-11. | FESEM micrographs of the self-assembled morphologies exhibited by K11P in solution (a) primary stage, (b) intermediate stage, and (c) final stage. The bar represents 100 nm..... | 89 |
| Figure 6-1. | Flexible active-matrix displays..... | 109 |
| Figure 6-2. | Sony's flexible OLED display..... | 109 |
| Figure 6-3. | Electronics based on organic transistors of Takao Someya Group..... | 109 |
| Figure 6-4. | Device configuration of OTFT..... | 110 |
| Figure 6-5. | Common OTFT device geometries..... | 111 |
| Figure 6-6. | Charge transport in top and bottom contact devices..... | 112 |
| Figure 6-7. | P-type and n-type OTFT device..... | 113 |
| Figure 6-8. | (a) Output and (b) transfer characteristic of a typical organic thin film transistor..... | 114 |
| Figure 6-9. | Energy levels diagram of polaron and bipolaron..... | 117 |
| Figure 6-10. | Hopping transport..... | 118 |
| Figure 6-11. | Charge transport in different orientations: a) crystalline-good charge transport; b) amorphous-no charge transport; and, c) polycrystalline- grain boundaries interrupt the charge transport..... | 120 |
| Figure 6-12. | Herringbone (top) and π -stacking (bottom) arrangements, showing HOMO orbital interactions..... | 120 |
| Figure 6-13. | Schematic illustration of (a) different molecular smectic arrangements (b) the layer structure of the conducting channel in an optimal OTFT. Red arrow indicates the preferred charge transport direction..... | 121 |
| Figure 6-14. | The first attempt was made to fabricate an OTFT utilizing the polyacetylene/polysiloxane field defect..... | 122 |
| Figure 6-15. | The schematic of stacked pentacene layer OTFT..... | 124 |
| Figure 6-16. | 6,13-pentacenequinone concentration in pentacene in different stages of purification: (1)-as-received, (2)-single sublimation clean, (3)-double sublimation clean, (4)-crystal grown from untreated powder, (5)-crystal grown from doubly cleaned powder..... | 125 |
| Figure 6-17. | Chemical structures of common p-type organic semiconductors..... | 126 |
| Figure 6-18. | Chemical structures of Pc ₂ Lu and Pc ₂ Tm..... | 128 |
| Figure 6-19. | Chemical structures of TCNQ..... | 128 |
| Figure 6-20. | Electron-transporting metallophthalocyanines..... | 130 |
| Figure 6-21. | Chemical structures of DFH-6T..... | 130 |
| Figure 6-22. | Chemical structures of fluoroarene-thiophene 1 , 2 , and 3 | 131 |
| Figure 6-23. | Crystal structures of fluoroarene-thiophene compounds 1 (a), 2 | |

| | | |
|--------------|--|-----|
| | (b), and 3 (c)..... | 131 |
| Figure 6-24. | Chemical structures of DCMT and AFM topographic image of its thin film vacuum evaporated onto a SiO ₂ substrate..... | 132 |
| Figure 6-25. | Chemical structures of NTCDA and NTCDI..... | 133 |
| Figure 6-26. | Crystal packing diagram of fluorinated NTCDI showing the herringbone motif..... | 134 |
| Figure 6-27. | Complementary inverter circuit configuration..... | 135 |
| Figure 6-28. | Chemical structures of PTCDA and PTCDI..... | 135 |
| Figure 6-29. | Chemical structures of DPP..... | 136 |
| Figure 6-30. | Chemical structures of PTCDI-C8H..... | 136 |
| Figure 6-31. | Chemical structures of PTCDI-C4F7..... | 136 |
| Figure 8-1. | A chain of structural consequences. From top to bottom, specific chemical structures lead to spatial conformations, to self-assembly and finally to self-organization into supramolecular architectures. The basic dendron molecule used is shown in the middle..... | 166 |
| Figure 8-2. | Schematic illustration of the self-assembly and co-assembly processes of fluorinated first-generation dendrons containing donor (D) and acceptor (A) groups..... | 167 |
| Figure 8-3. | Self-assembly mechanism of the fluorinated first-generation dendron containing a larger perylene diimide electron-accepting group..... | 167 |
| Figure 8-4. | Device configuration of OTFT in this study..... | 169 |
| Figure 8-5. | 16 transistors on each substrate with different W/L..... | 170 |
| Figure 8-6. | I_d - V_d characteristics of P (-) device 10 without annealing..... | 172 |
| Figure 8-7. | I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of P (-) device 10 without annealing.... | 172 |
| Figure 8-8. | I_d - V_d characteristics of P (-) device 10 after annealing..... | 173 |
| Figure 8-9. | I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of P (-) device 10 after annealing..... | 173 |
| Figure 8-10. | I_d - V_d characteristics of P (-) device 11 in air..... | 174 |
| Figure 8-11. | I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of P (-) device 11 in air..... | 174 |
| Figure 8-12. | I_d - V_d characteristics of PCI (-) device 10 without annealing..... | 179 |
| Figure 8-13. | I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of PCI (-) device 10 without annealing..... | 179 |
| Figure 8-14. | I_d - V_d characteristics of PCI (-) device 10 after annealing..... | 180 |
| Figure 8-15. | I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of PCI (-) device 10 after annealing..... | 180 |
| Figure 8-16. | I_d - V_d characteristics of PCI (-) device 10 in air..... | 181 |
| Figure 8-17. | I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of PCI (-) device 10 in air..... | 181 |
| Figure 8-18. | I_d - V_d characteristics of N (-) device 3 without annealing..... | 183 |
| Figure 8-19. | I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of N (-) device 3 without annealing..... | 183 |
| Figure 8-20. | I_d - V_d characteristics of N (-) device after annealing..... | 184 |
| Figure 8-21. | I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of N (-) device after annealing..... | 184 |
| Figure 8-22. | I_d - V_d characteristics of B (-) device 11 without annealing..... | 185 |
| Figure 8-23. | I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of B (-) device 11 without annealing.... | 186 |

第一部分

Synthesis and Self-assembled Nanostructures of 1,2,3-Triazole Liquid Crystals via Click Chemistry



第一章 緒論

1-1 分子自組裝(Self-assembly of molecules)

1-1.1 分子自組裝簡介

自組裝(self-assembly)為系統之構成元素，在不受人為外力介入下，自行聚集而組織成規則結構的現象^[1]，如分子的結晶及液晶分子藉由棒狀分子的排斥體積效應排列成各種液晶相，都屬於自組裝現象。自組裝的發生通常會將系統從一個無序(disordered)的狀態轉化成一個有序(ordered)的狀態，可以發生在不同的尺度，例如分子首先聚集成為奈米尺度的單元(例如界面活性劑分子自組裝成微胞)，這些單元間的作用力進而促使其在空間上做規則的排列，而使系統具有一種有層次的超分子(supramolecular)結構。

自組裝普遍存在於自然界中，如生物體的細胞即是由各種生物分子自組裝而成，分子自組裝的概念即是基於仿生學而發展出來。運用各種分子的自組裝亦是建構奈米材料非常重要的方法，這種所謂的「由下至上」(bottom-up)方法目前被廣泛應用在生物醫學、材料化學和光電等相關奈米尺度的新科學領域^[2]。

1-1.2 分子自組裝行為^[3]

將蛋白質自組裝後的超分子結構，由小到大(nanometer to micrometer)做細部的探討，可知分子自組裝主要可以分為一級

(primary)、二級(secondary)和三級(tertiary)三種結構(Figure 1-1)^[4]。

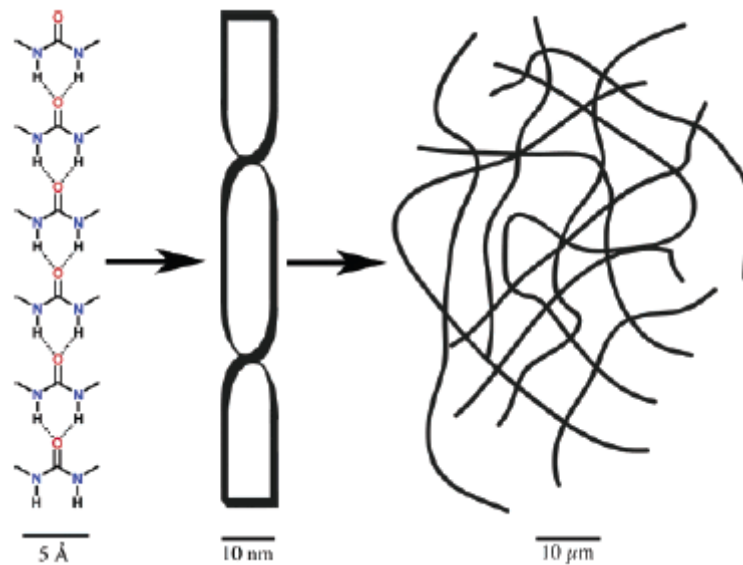


Figure 1-1. The primary, secondary, and tertiary structure of a self-assembled morphology.

一級結構(angstrom to nanometer scale)定義為分子層級的彼此辨識提升，非等方向性之一維或二維尺度的聚集。分子間經由氫鍵引力、庫倫靜電力、凡得瓦力、離子鍵、兩性作用力(amphiphilic effects)、分子極性或掌性(chirality)等非共價鍵的協同作用吸引聚集。氫鍵引力在分子聚集的過程中原本是一種很普通的作用力，但是在水溶液的情況下，它會失去其強度，除非分子間能以足夠緊密的方式連結^[5]。相反地，此時分子溶解或聚集平衡的趨勢即兩性作用力(親疏水效應)則會在環境中扮演較重要的角色^[6]。

二級結構(nanometer to micrometer scale)定義為受分子結構直接影響所聚集後的型態(morphology)，包括：纖維(fibers)、微胞(micelles)、囊胞(vesicles)、緞帶(ribbons)、片狀(sheets)或螺旋結構等。

三級結構(micrometer to millimeter scale)是以獨立聚集作為基本的結構單位，經過多次重複自組裝過程所生成的型態。從二級結構到三級結構的過程主要是由這些二級結構間彼此的作用力所決定。

1-1.3 影響分子自組裝形成的因素

由生物學分子的自組裝分析可知自組裝是由較弱且可逆的非共價鍵相互作用力所驅動，如氫鍵、 π - π 相互作用力等。而且自組裝之後結構的穩定性和完整性，也是靠這些非共價鍵相互作用力來維持的。因此，人為自組裝形成的關鍵是要理解和控制分子間非共價的連接，以及克服自組裝過程中熱力學上的不利因素。下面概要介紹影響分子自組裝形成的幾個主要因素。

(a) 分子識別(molecular recognition)

分子自組裝的中心是分子識別。分子識別可定義為供體及受體(donor-acceptor) 選擇性結合並產生某種特定功能的過程。它包含兩種識別，一是分子間幾何尺寸、形狀上的相互識別；另一是分子對氫鍵、 π - π 相互作用力等非共價鍵相互作用的識別。分子的結晶過程被認為是分子識別中最準確和典型的實例，分子晶體是上百萬個分子通過極準確的相互識別自我建構之自組裝結果。

(b) 溶劑

絕大多數對分子自組裝的研究都是在溶液中進行的，因此溶劑對

自組裝的形成有著關鍵作用。溶劑的性質及結構上的微小變化可能會導致自組裝結構重大改變，如 Wuest 等人發現^[29]，若分子自組裝以氫鍵為主要驅動力，則任何破壞氫鍵作用的溶劑同樣會破壞分子自組裝能力。如 Figure 1-2，化合物 dipyrindones 在甲醇中僅以單體形式存在，因為甲醇是一種質子活性溶劑，而在氯仿中，化合物 dipyrindones 則靠氫鍵作用形成高分子長鏈。

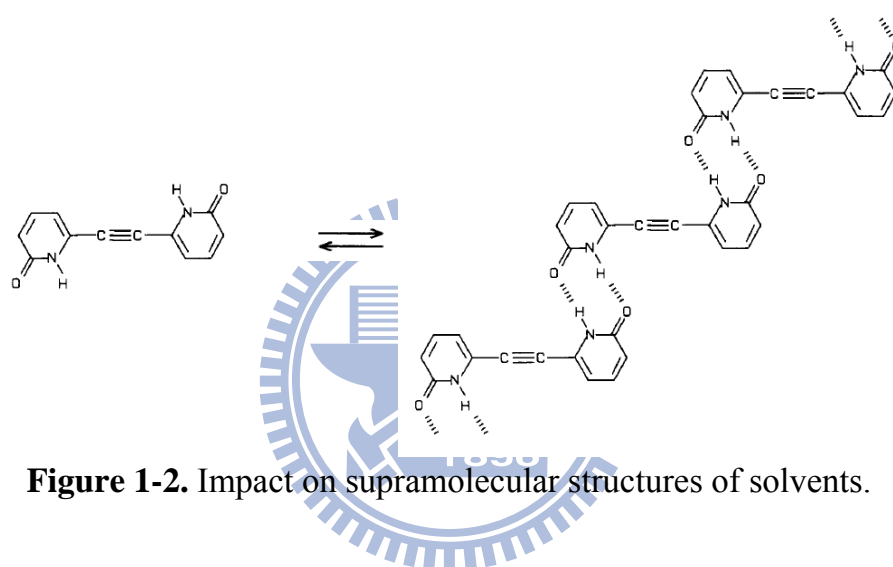


Figure 1-2. Impact on supramolecular structures of solvents.

(c) 熱力學平衡^[30]

和所有自發過程一樣，自組裝的發生會使系統達到最低的 Gibbs free energy，自由能(G)與系統的能量(H)和熵(S)有關，亦即 $G=H-TS$ ，系統能量越低或熵越大，該狀態的自由能就越低。系統能量與分子間作用力有關，當分子因引力而進行規則排列，則系統能量降低。而熵跟系統亂度有關，亂度越高，其熵越大。由於自組裝會將系統轉成一個低亂度的有序排列，所以熵會下降。加上非共價鍵相互作用力比共價鍵相互作用力小的多，因而自組裝在多數情況下很不穩定。因此，對

於人為誘發的分子自組裝，為了達到依靠大量的非共價鍵相互作用把超分子結構穩定下來的目的，科學家提出了一些促進自組裝超分子穩定化的方法。

(1)提高非共價鍵相互作用的強度。這可通過選擇合適的溶劑來達到，例如，若分子間主要是疏水相互作用，那麼自組裝過程最好在水溶液中進行。反之，氫鍵和靜電相互作用力在極性且非質子溶劑(polar aprotic solvent)中最強，如 CHCl_3 。但特定相互作用的大小並不僅僅依賴於溶劑等環境條件，如氫鍵的強度還直接與質子 donor- acceptor 的結構及其空間相對取向有關。

(2)把自組裝所形成的超分子聚集從溶劑中分離出來，避免它在溶劑中解離為單獨的分子。

(3)增加自組裝分子濃度，促使自組裝過程進行到底。但過量的分子不能擾亂或破壞自組裝的功能活性。

(d)分子建構單元(molecular building blocks)

在分子中設置功能基團(functional groups)，可使不同的功能基團如同磁鐵一樣相互吸引或排斥，整個過程就像堆積木一樣。分子的結構對自組裝超分子聚集的結構有很大的影響，分子結構的微小變化可能導致其參與形成自組裝結構上的重大變化，可以藉由改變分子的設計，構造出形形色色有序的超分子自組裝結構。

兩性化合物(amphiphiles)因為其分子在化學上的可變化性，所以提供在控制超分子結構生成上的許多條件。兩性分子的自組裝已大量的被研究^[7-8]，各式各樣的型態也被觀察出來，包括微胞(micelles)、囊胞(vesicles)、層狀(lamellae)等形態(Figure 1-3)。Kunitake 等人研究可生成雙層結構(bilayer)的化合物與自組裝後型態之間的相對關係發現，化合物的自組裝行為是依據分子上形成自組裝所必要的官能基與其位置及位向來決定^[9-10]。此外，對於以氫鍵為驅動力的自組裝過程，若分子帶有質子 donor - acceptor，則所形成的自組裝結構最穩定。

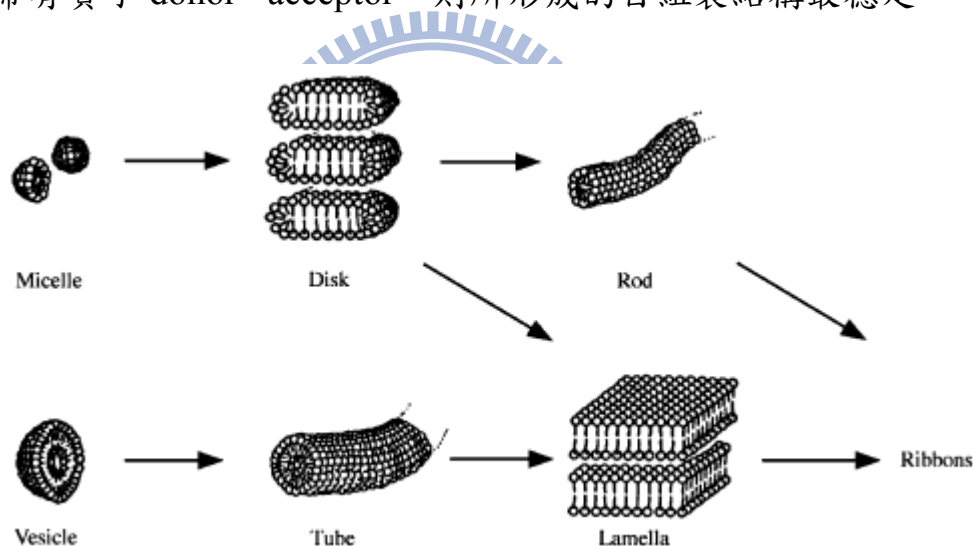


Figure 1-3. Schematic illustrations of possible morphology of amphiphilic molecules in aqueous solution.

高分子鏈的尺寸約在數奈米至數十奈米之間，因此高分子相當適合用作奈米材料的建構單元。高分子自組裝包含高分子結晶和團聯式共聚高分子(block copolymers)。高分子結晶產生規則堆疊的奈米尺寸晶體，而團聯式共聚高分子則產生各種長程規則性(long-range order)

的型態(Figure 1-4)，如層狀排列結構(lamellae)、體心立方堆積之圓球(body-centered cubic packed spheres)及六角堆積之圓柱(hexagonally packed cylinder)等^[11-12]。

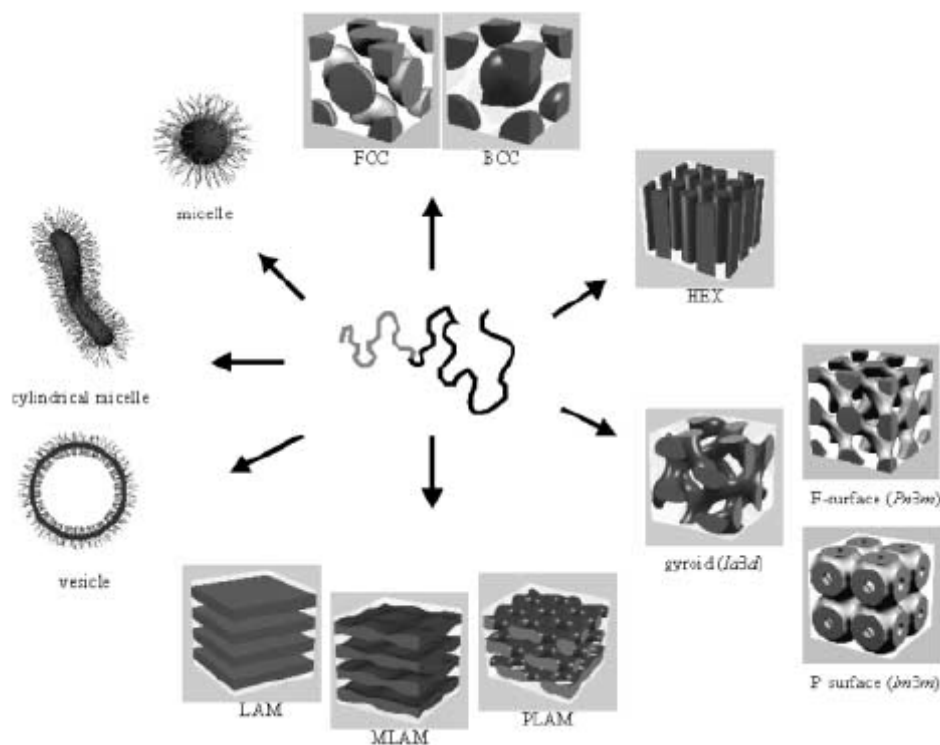


Figure 1-4. Self-organization structures of block copolymers and surfactants.

掌性效應(chiral effects)已經被論證為產生螺旋型態的重要驅動力^[13-19]，至目前為止已經有許許多多不同的螺旋型態被觀察到^[20-27]。Boden等人以具對掌性的棒狀(chiral rodlike)兩性化合物(Figure 1-5(a)，黑色是疏水基，白色是親水基)來探討其形成螺旋型態的過程^[28]：在溶液中，棒狀分子首先經由分子識別(donor-acceptor)自組裝成一維的絲帶(tapes)型態，Figure 1-5(c)，而分子的chirality導致tape產生扭轉(twist)，使得絲帶變成螺旋彎曲(helical curvature)，Figure 1-5(c')。

同時由於tape的兩邊具有不同的化學特性，對於不同溶劑會有不同的喜好表現。這些tapes會因為疏水基的彼此吸引力進一步自組裝成緞帶(ribbons)，Figure 1-5(d)，此時ribbon的兩邊具有相同的化學特性，導致產生類似馬鞍彎曲(saddlelike curvature)的型態(Figure 1-5(d'))。隨著濃度的增加，伴隨自組裝成纖絲(fibrils)之後纖維(fibers) (Figure 1-5(e、f))，其寬度由相互作用引力和扭曲的變形能(distortion energies)兩者所共同決定。

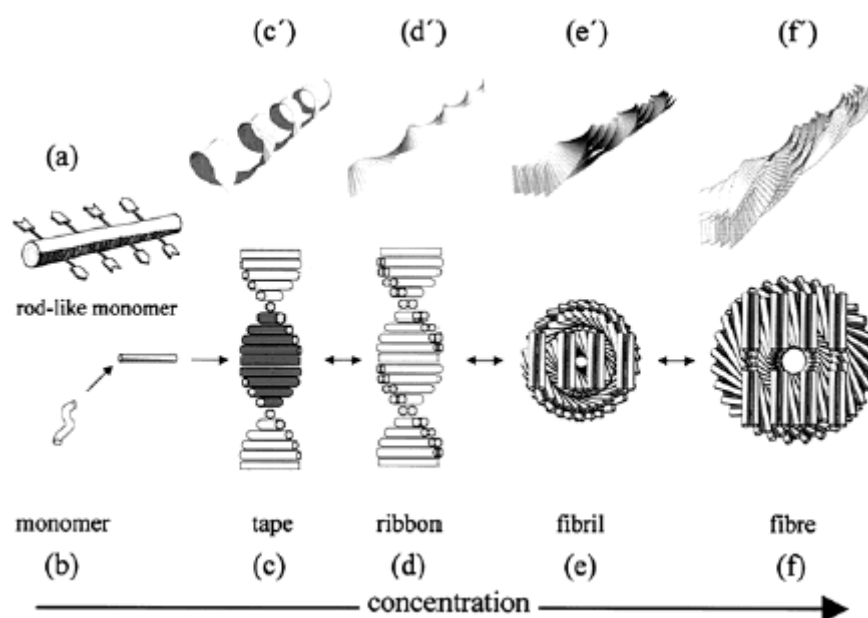


Figure 1-5. Model of the hierarchical self-assembly of chiral rodlike monomers.

1-2 典型的兩性化合物

典型的兩性化合物^[31]包含一個極性親水端的頭(hydrophilic head)與一支或兩支疏水端的尾鏈(hydrophobic tail)。親水端的頭通常是一個具有極性或離子性的原子團，包含：羧酸、胺基酸、醣類、磷酸鹽

或四級銨鹽，同樣的在疏水端尾鏈上也有各式各樣的變化，例如：碳鏈數目不同、長度或柔軟度變化(有無不飽和碳鏈或環化物)。在早期的一些文獻，Kunitake 等人試著定義兩性化合物的結構與其自組裝所形成的形態之間的相對關係^[32]，將兩性化合物分成四部份：具柔軟彈性的尾鏈、剛性的區域、軟性的連接基和親水端的頭(Figure 1-6)，而且彼此間可以在合成上單獨控制其中的變化。藉由改變尾鏈或軟性連接基的長度，自組裝結構可能因此而改變。Kunitake 等人認為柔軟彈性的尾鏈、剛性的區域與親水端的頭是穩定自組裝結構的重要部份，另外 rods 和 vesicles 亦或 bilayers 和 sheets 表面的彎曲度可以經由剛性的部分來增強。



Figure 1-6. The divisions of an amphiphilic structure.

脂質(lipids)是兩性化合物的一種^[33-34]，分子的幾何結構及其在水中較傾向形成何種自組裝型態，可由Israelachvili所提的臨界堆疊參數 P (the critical packing parameter: $P = v/a_0l_c$) 來預測^[35]，其中 v 為疏水端碳氫鏈的體積， a_0 為極性頭基所佔據的面積，而 l_c 疏水基的臨界鏈長 (critical chain length) 則為疏水基完全伸展時的長度，如Figure 1-7。

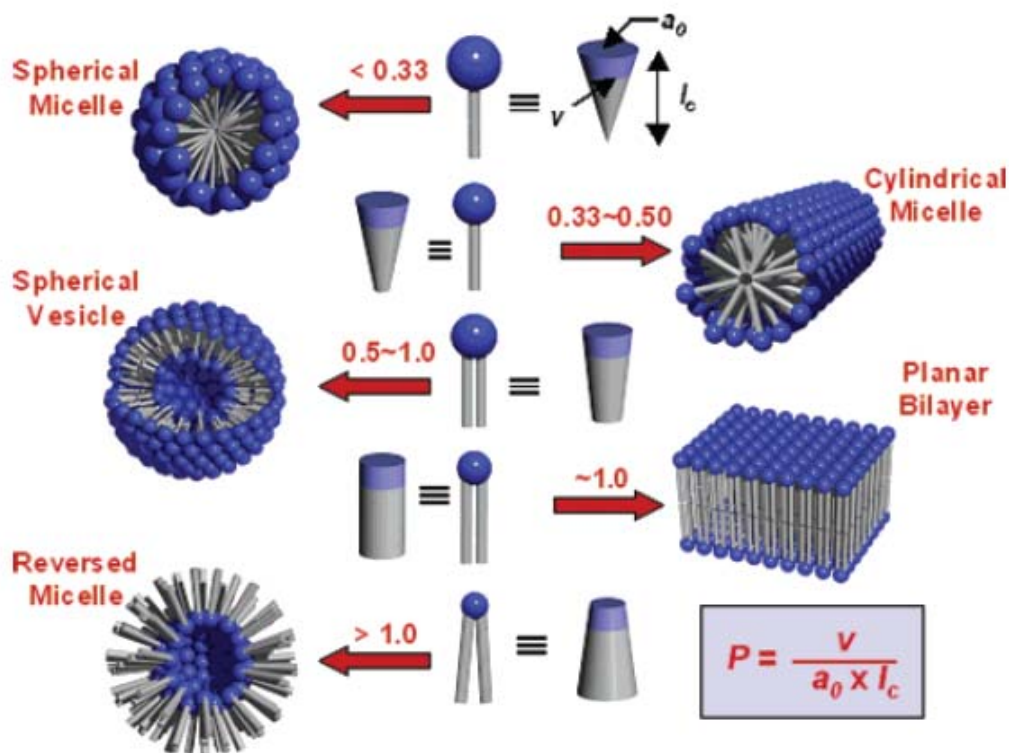


Figure 1-7. Various self-assembled morphologies depending on the critical packing parameter (P) of each lipid.

1-3 醣脂質(Glycolipids)兩性化合物的分子自組裝

醣脂質(glycolipids)兩性化合物的醣基分子(如 glucose、galactose 或 cyclic/noncyclic sugars 等)，富有旋光性質且相容於生物體的親水端，其分子自組裝後所形成的特殊型態結構一直被廣泛地研究^[36-38]。其中以環狀糖(cyclic sugars)為親水端的兩性化合物已被證實可以在水溶液中，形成具旋光性 fibers 或 ribbons 的超分子結構^[39-47]。Shimizu 等人合成一系列醣脂質兩性化合物^[48-49]，藉由改變疏水端尾鏈的不飽和雙鍵數目和變換不同自組裝溶液比例，來探討其對自組裝後所生成之形態結構的影響。研究發現當改變疏水端尾鏈的不飽和雙鍵數目或

混合不同分子比例，可以改變自組裝後所形成螺旋形態的螺距(Figure 1-8)。同時也發現glycolipid 1自組裝後的高度螺旋結構，隨著自組裝時間的增長，慢慢變成管狀結構(Figure 1-9)。

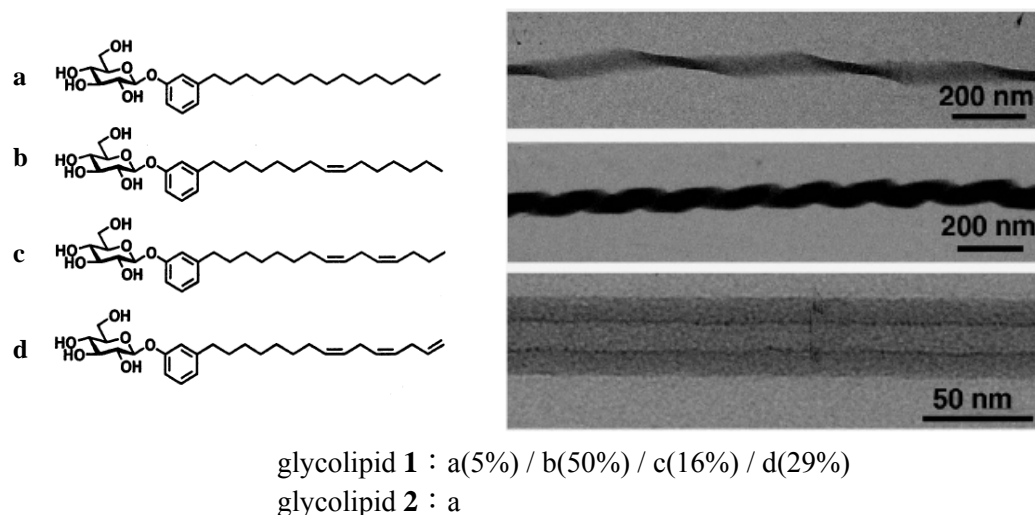


Figure 1-8. TEM images of one-dimensional, twisted (top), coiled (middle), and tubular morphologies (bottom) self-assembled from glycolipids 1 (middle and bottom) and glycolipids 2 (top).

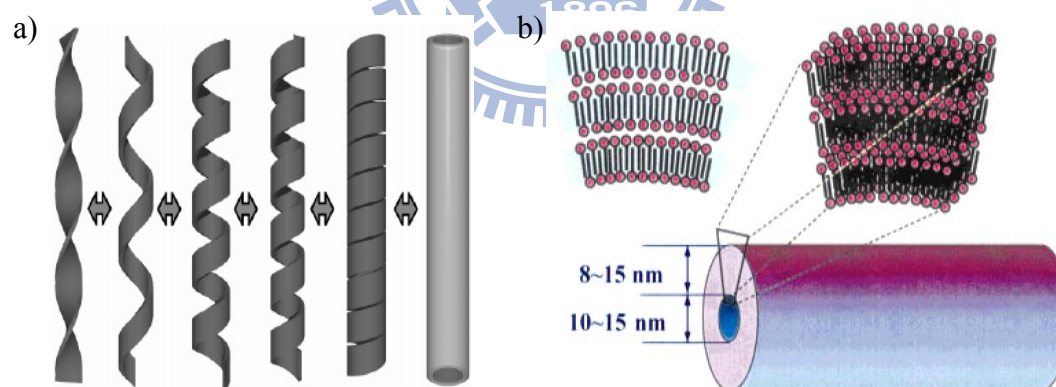


Figure 1-9. a) Schematic illustrations of the self-assembled morphologies of helical solid bilayers in high-axial-ratio nanostructures of glycolipids 1. b) Schematic representation of interdigitated lamellar layers in the nanotubes.

Shimizu 等人亦發表具不同數目的反式雙鍵之苯基配糖體(phenyl glucosides)兩性化合物^[50]。由TEM/SEM可證實隨著反式雙鍵數目的增加，自組裝後所生成的形態可由twisted nanofibers (G)到helical ribbons

(F)至nanotubular結構(E)，Figure 1-10(A)。此外，經由CD光譜可發現，當自組裝溫度超過其相轉移溫度時，其原來吸收峰強度會減弱且往長波長移動，此時分子自組裝成micelles或vesicles。然而，數小時之後，隨著自組成nanotubular結構，CD訊號再一次變強，Figure 1-10(B)。

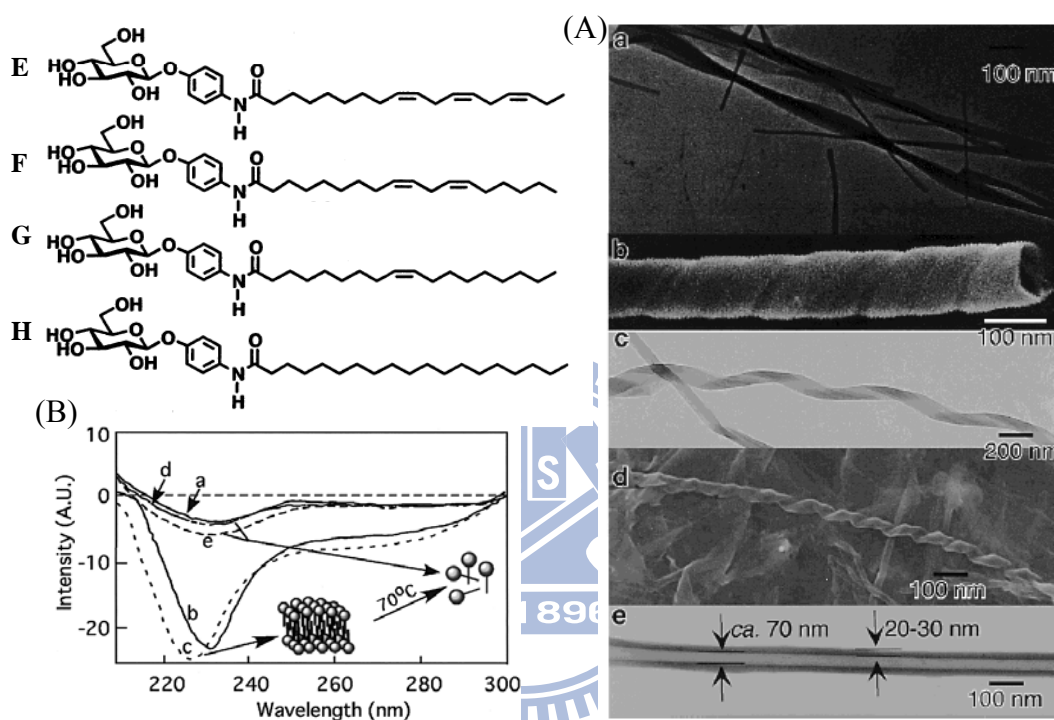
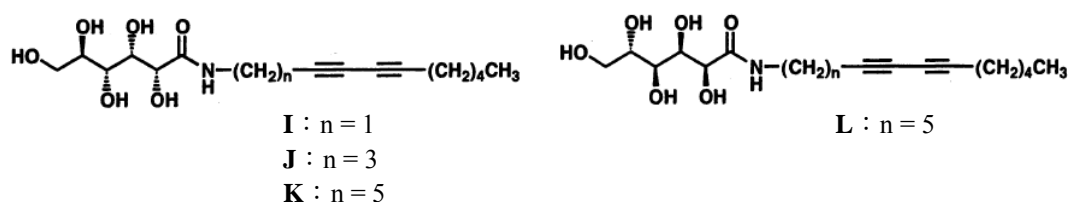


Figure 1-10. A) EF-TEM and SEM images of the self-assembled morphologies from (a) G, (b and c) F, and (d and e) E. B) CD spectra of the self-assembled (a) G, (b) F, (c) E at 25.0 °C, (d) F, and (e) E at 70.0 °C, respectively.

Fuhrhop 等人以鏈狀的 *N*-gluconamides 為親水基，在疏水基的碳鏈上導入 diyne，研究其對自組裝後所生成之形態結構的影響。化合物 I 和 K 自組裝形成 nanotube 結構，而 J 和 L 則形成 micellar rods^[51]。



O'Brien等人合成一系列diacetylenic aldonamides，並且改變不同的糖類親水基，探討有無diyne對分子自組裝的影響^[52-54] (Table 1-1)。

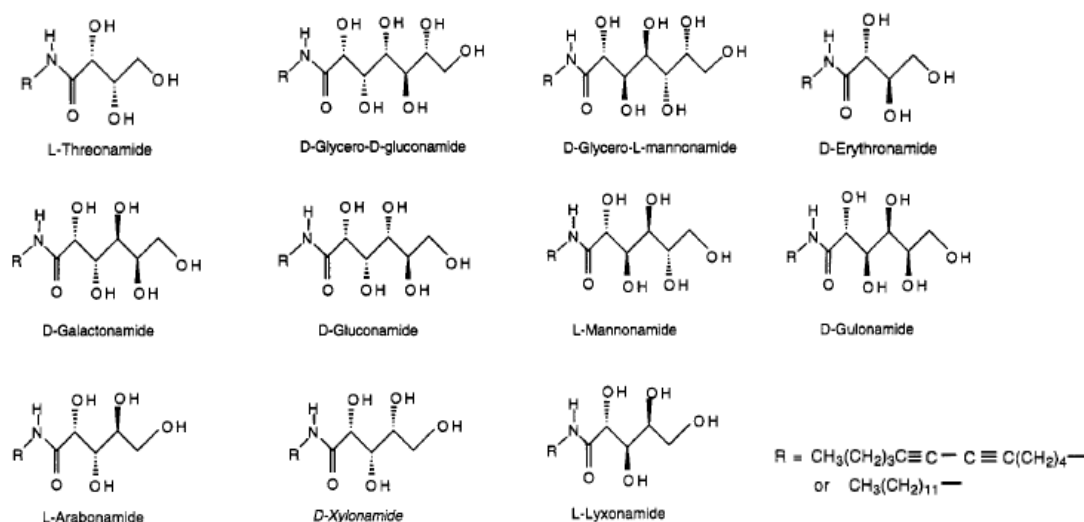


Table 1-1. Optical Activity of Monomer Solutions^a and Supramolecular Morphology of Hydrated *N*-Dodeca-5,7-diynyl Aldonamides and *N*-Dodecylaldonamides.

| headgroups | <i>N</i> -dodeca-5,7-diynyl- | | <i>N</i> -dodecyl- | |
|---------------------|------------------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|
| | $[\alpha]_D$ (deg) | morphology | $[\alpha]_D$ (deg) | morphology |
| L-arabinose | +33.3 | braided fibers | +30.4 | helices and tubules |
| D-galactose | +28.3 | helices and tubules | +23.4 | helices and tubules |
| D-glucose | +34.3 | sheets | +27.1 | braided fibers |
| D-glycero-D-glucose | +15.0 | sheets | NA | NA |
| D-glycero-L-mannose | +12.0 | helices and tubules | NA | NA |
| D-glucose | +15.8 | tubules | +14.6 | sheets |
| L-lyxose | +23.0 | open and closed tubules | +17.8 | open and closed tubules |
| L-mannose | +16.0 | tubules | +14.8 | helices and tubules |
| L-threose | +36.6 | sheets | +38.0 | sheets |

^a Optical rotations were determined for aldonamide solutions in DMSO at 23 °C and are reported for 1 g/mL concentration.

在自組裝應用方面，Shimizu等人利用

-dodecanoyl-aminophenyl-β-D-glucopyranoside糖類化合物(M)在

-aminophenyl glucopyranoside(N)的存在下，可以自組裝產生溶膠凝膠態，而形成直徑3-25 nm的雙股螺旋纖維，而長度可以達微米(Figure 1-11)。因為結構中混有化

合物(M)，其尾端的amino group是一個可以和tetraethoxysilane (TEOS) 反應的官能基，當加入TEOS於此一自組裝後的雙股螺旋形態上，可以將有機分子自組裝後的雙股螺旋結構轉譯成Silica Nanotubes^[55] (Figure 1-12,1-13)。

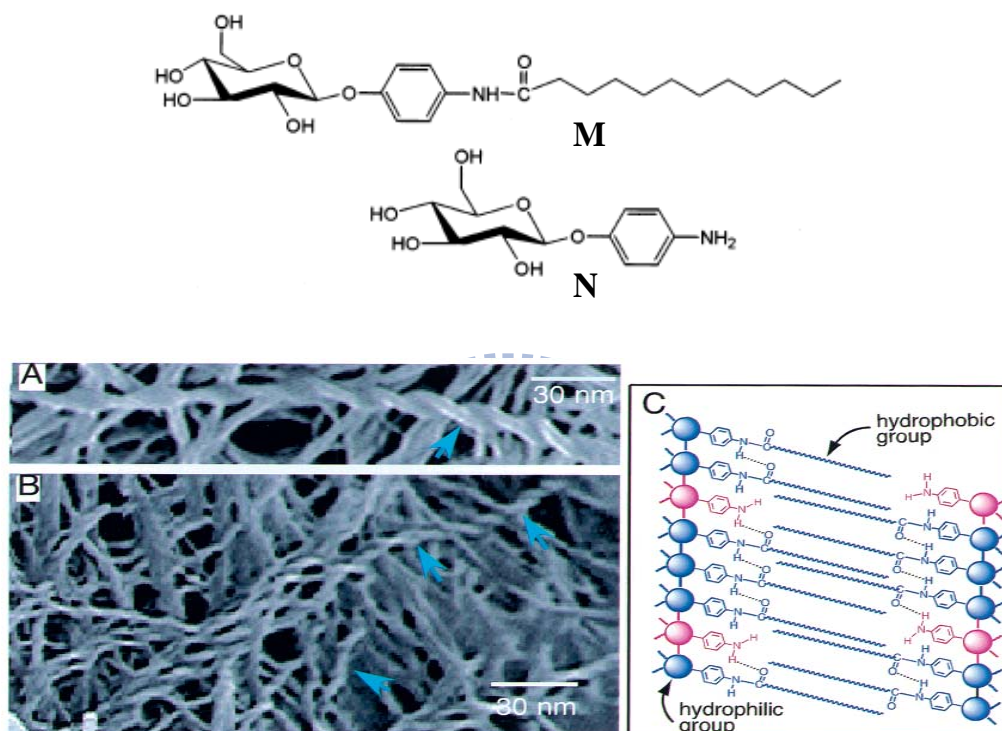


Figure 1-11. (A and B) FE-SEM images of the xerogel prepared from the mixed gel of M and N (M/N = 1:1 w/w) in water-methanol (10:1 v/v). (C) A possible self-assembling model in the bilayered chiral fiber from the mixed gel of M and N.

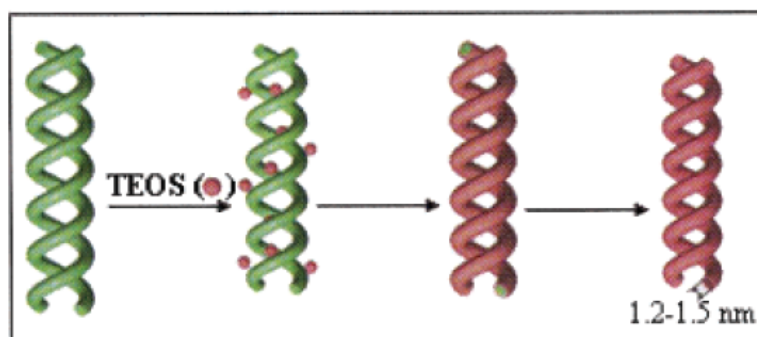


Figure 1-12. Schematic representation for the creation of silica structures from the organogel state of M+N by sol-gel polymerization.

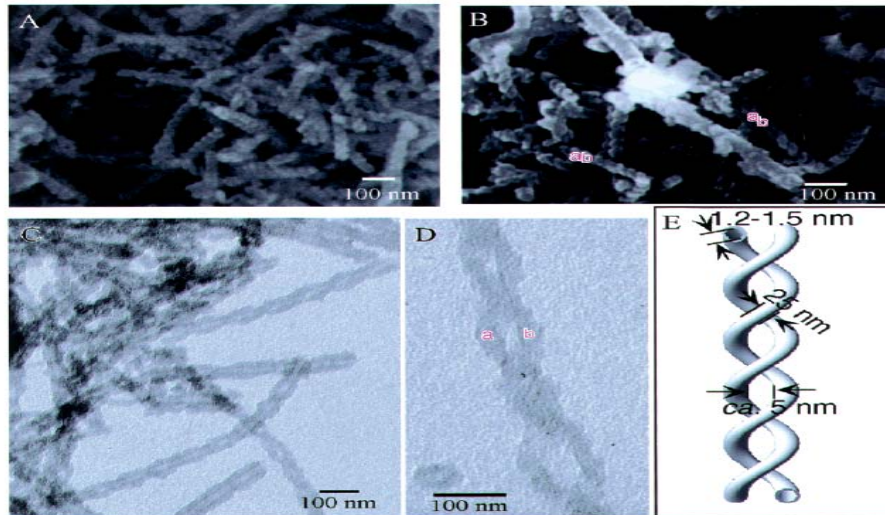


Figure 1-13. (A and B) FE-SEM and (C and D) TEM images of the double-helical silica nanotube obtained from the mixed gel of M and N (1:1 w/w) after calcination, and (E) schematic representation of the double-helical structure of the silica nanotubes through SEM and TEM observations.

1-4 團聯式共聚高分子(Block copolymers)

1-4.1 團聯式共聚高分子簡介

最簡單的團聯式共聚高分子為AB copolymer，僅由兩種單體所構成，依其兩塊體間化學成分的不同，可分為coil-coil block copolymers (雙軟段塊式高分子)、rod-coil block copolymers (軟硬段塊式高分子) 及rod-coil block oligomers (軟硬段塊式寡分子)，Figure 1-14。

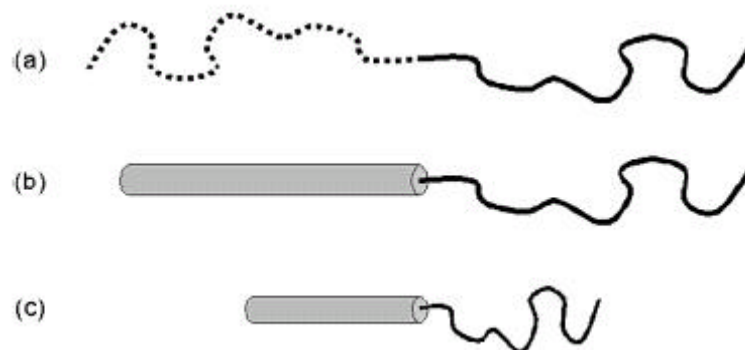


Figure 1-14. (a) coil-coil diblock copolymers. (b) rod-coil diblock copolymers (total molecular weight >20000 g/mol). (c) rod-coil diblock oligomers (total molecular weight <20000 g/mol).

Coil-coil block copolymers，其組成方式是在化學上將兩個原本不相容且性質不同的兩個區塊高分子，以共價鍵的方式相連接而成(例如poly(styrene)-*b*-poly(isoprene))。由於區塊間化學成分的不同，造成彼此的不相容，因此產生微相分離(microphase separation)的現象，形成穩定有序的自組裝奈米結構。

Rod-coil block copolymers/oligomers，其硬段(rod block)部分都以芳香族多苯環結構組成，軟段(coil block)則可以選擇親水性或疏水性軟段，此block copolymers亦有微相分離及自組裝的現象，其原因為：

- (1)軟段區塊與硬段區塊不相容導致兩區塊互相排斥，
- (2)硬段有一定的方向性，
- (3)堆疊之方式會被兩區塊所限制。

Block copolymers會有微相分離而自組裝成不同形貌，且具週期性排列的奈米結構。而微相分離行為是因為高分子鏈段與鏈段間的組成不同，加上熱力學狀態不同，造成相與相間的不互容性所致，但又因為兩段不同的鏈段之間是以共價鍵連結，不致於會產生巨大的相分離行為，因此形成多種不同的高分子相形態，block copolymers的相型態與鏈段間的相容度、組成比例、溫度及分子量有關^[56]。

1-4.2 團聯式共聚高分子在塊材(bulk state)中的相行為^[57]

1-4.2.1 Coil-coil block copolymers之理論

Coil-coil block copolymers的微相分離理論，主要由Meiser^[58]研究block copolymers的相行為(phase behavior)所提出來。控制coil-coil block copolymers的微相分離行為主要有三個因子：

- (1)總聚合度(total degree of polymerization): $N (=N_A+N_B)$ ，
- (2) Flory-Huggins interaction parameter χ ：由兩個區塊的聚合物之不互容性量測而得，
- (3)兩個區塊的體積分率(volume fraction): (f_A 及 f_B ， $f_A=1-f_B$)。

Flory-Huggins interaction parameter (χ)及總聚合度(N)的乘積 χN 是控制微相分離程度的因素，可以預測coil-coil block copolymers穩定的微結構。依據 N 的不同，可以分為三個不同的區域：

- (I)弱分離區(weak-segregation)， $\chi N \leq 10$ ，
- (II)中分離區(intermediate segregation)， $10 < \chi N \leq 50$ ，
- (III)強分離區(strong segregation)， $\chi N \rightarrow \infty$ 。

經過實驗證實，若 χN 位於強分離區，其相界線(phase boundaries)是垂直線，藉由改變區塊的體積分率(f)，可以使微相分離的形態有所轉變。若 χN 位於中分離區，則其order-disorder transition (ODT)是很小的(Figure 1-16 (a))。由Leibler的理論可知，其相界線並非是垂直線而是彎曲的，接近ODT的曲線^[59]，Figure 1-15 (b)。

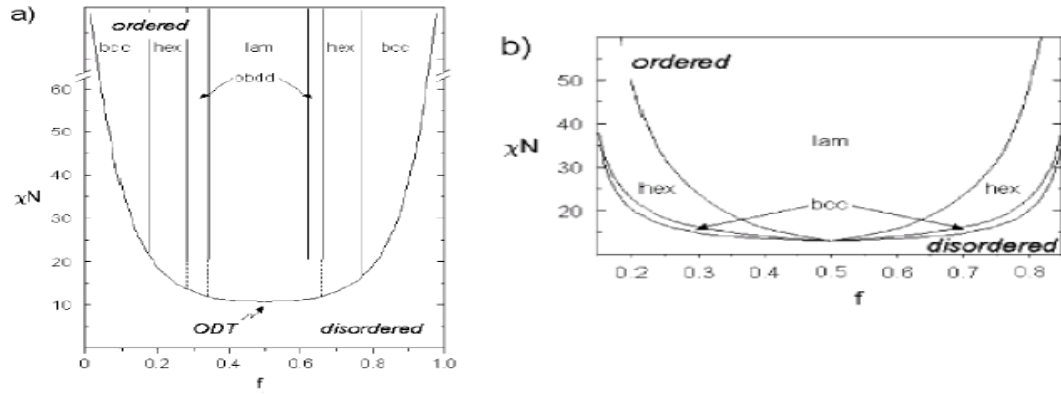


Figure 1-15. Phase diagram for a structurally symmetric coil-coil block copolymer (hex = hexagonally packed cylinders, bcc = body-centered cubic, lam = lamellae).

1-4.2.2 Rod-coil block copolymers之理論

Rod-coil block copolymers的自組裝不僅是由相分離來決定，因為其兼具有硬段區塊及團聯式共聚高分子的特性。在產生自組裝時，其微相分離和硬段區塊的結晶堆疊是互相競爭的。Rod-coil block copolymers兩區塊硬度的不對稱性若和coil-coil block copolymers相比較，就會使得Flory-Huggins interaction parameter χ 增加。到目前為止對於rod-coil block copolymers的相行為並沒有一個完整的理論，但近年來，對於向列型及層列型液晶相(nematic and smectic mesophase) 已經有理論和實驗上的研究。但儘管如此，仍然無法對於非層狀的形態(non-lamellar morphology)加以預測。

對於相行為理論，最先由Semenov和Vasilenco (SV)提出^[60]。SV最先考慮nematic和smectic A phase，這兩種相的硬段(rod)都垂直於相層(lamellae)。隨後進一步研究smectic C，而其硬段部分是相層成一個

角度 θ ^[61-62]。對於自由能的計算，SV引進四個因子：(1)混合的理想氣體熵值(ideal gas entropy of mixing)：和軟硬段分子界面點的空間配置有關，(2)硬段間立體障礙的相互作用力(steric interaction among rods)：以晶格堆疊模型(Flory lattice)方法所找出來，(3)軟段的伸展(coil stretching)：在固定密度下所量出來的值，軟段的構形會被限制在結構系統中，(4)軟硬段不互容的作用力(unfavorable rod-coil interactions)：由Flory-Huggins interaction parameter χ 所決定。若要將相圖計算且描繪出來，必須得到三個參數，分別為軟段組成的體積分率 f ，乘積 χN 及特性軟段和硬段維度的分率 ν 。Rod-coil block copolymers的相圖的形狀受 ν 所影響。

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rod-coil block copolymers的相行為。此hockey puck micelle非層狀結構，其硬段以軸向堆積而形成有限大小的圓柱碟狀，軟段則覆蓋於上面^[63]，Figure 1-16。

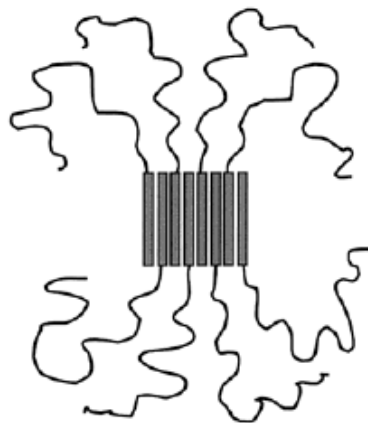


Figure 1-16. Schematic representation of a monolayer puck.

Williams和Fredrickson預測當軟段的分率很大($f > 0.9$)時，此結構才會穩定的存在。這種膠體粒子的好處是其軟段不利於伸展，由於rod-coil block copolymers的軟段是接在硬段上，想要完全分離是不可能的，所在硬段和軟段之間總有界面存在。一般而言，界面愈明顯則軟段伸展所受到的限制愈大，需要更大的自由能去伸展。在Flory-Huggins interaction parameter χ 很大時，即使硬段軟段不互容性愈大，可以將整個系統模擬為軟段鏈(coil chain)抓在硬段所形成的牆壁上。在micelle puck中，硬段部分是假設可以擺脫相互間很強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。此模型也假設軟段鏈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，則假設軟段鏈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Hockey puck micelle模型的缺點是相對於lamellar多製造出一個額外的表面，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SV的方法，藉著由micelle puck模型和lamellar結構的自由能相互比較，就得到micelle puck的相圖(Figure 1-17)。

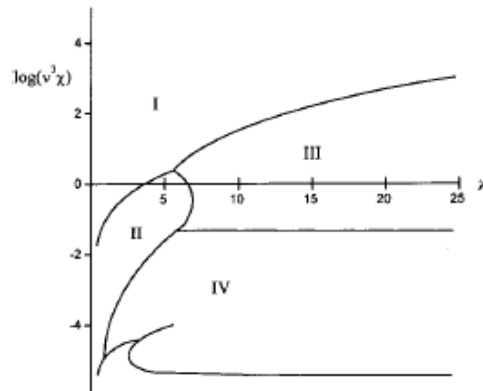


Figure 1-17. Phase diagram including the hockey puck and lamellae phases. The phases are (I) bilayer lamellae, (II) monolayer lamellae, (III) bilayer hockey pucks, (IV) monolayer hockey pucks, and (V) incomplete monolayer lamellae.

1-4.2.3 Rod-coil block oligomers之理論

Rod-coil block oligomers和rod-coil block copolymers的原理及性質類似，也是由於軟段硬段硬度的不對稱和coil-coil block copolymers相比，Flory-Huggins interaction parameter χ 增加。提高 χ 的結果，使得微相分離以及自組裝現象發生，即使其分子量遠低於coil-coil block copolymers。由於這種分子的硬段部分是可以一般化學合成方法合成及純化，所以rod-coil block oligomers近年來大量的被研究。

1-4.3 團聯式共聚高分子在稀薄溶液中的相行為^[64]

相較於bulk state的相行為，block copolymers在稀薄溶液中的相行為除了受 χN 及 f 的影響之外，還深受外界環境的影響，如溶劑對高分子的相親性，若所選用的溶劑對特定鏈段具有選擇的能力時，block copolymers會因為該鏈段具有較高的溶解度而較易展開此鏈

段，另一鏈段則會因為溶解度較差而捲曲。

Amphiphilic block copolymers 因其一端帶有 hydrophilic chain，另一端帶有 hydrophobic chain 兩種性質不同的官能基特性，在水溶液中，疏水鏈段向內聚集，而親水鏈段向外伸展，彼此相互排斥，當濃度超過臨界微胞濃度 (CMC: critical micellar concentration) 時，會形成均勻分散的 core-shell micelle：其核心 (core) 為疏水鏈段，因 van der Waals force 而結合形成在內的疏水基；外層 (shell) 則為伸展的親水鏈段 (Figure 1-18)。一般而言，polymeric micelle 發生在具有狹窄的分子量分佈及均勻的分子量大小之 block copolymers。

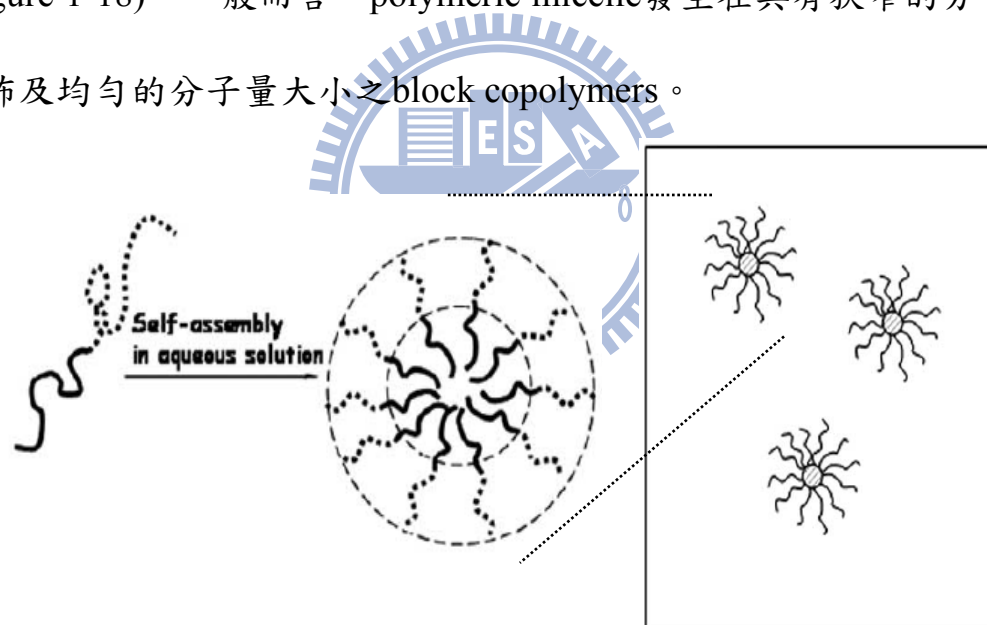


Figure 1-18. Preparation of core-shell micelles via self-assembly of diblock copolymer at the critical micelle concentration.

若疏水鏈段的長度比親水鏈段長，在水溶液中形成的微胞型態通稱為 crew-cut micelles^[65-73]；反之，若親水鏈段較長，則稱為 star micelles^[74] (Figure 1-19)。

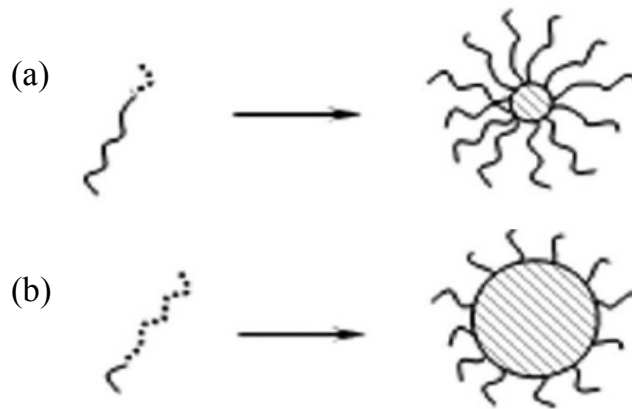


Figure 1-19. Schematic representation of micelles depending on the relative block lengths: (a) star micelle, (b) crew-cut micelle.

crew-cut micelles為具有大的core及較小的shell，欲製備此類穩定的微胞通常需先將block copolymer溶在一個對各鏈段皆可溶的溶劑中(good solvent)，再慢慢加入只選擇親水鏈段溶解的溶劑(selective solvent)，此時疏水鏈段就會慢慢聚集而形成微胞的核心。移除原先所含有的共溶劑(co-solvent) 便可用電子顯微鏡觀察微胞的型態。crew-cut micelles型態的變化除了可以由改變選擇性溶劑的種類^[75]外，也可如同star micelles改變鏈段比例、濃度^[76-77]來控制 micelles最後自組裝所形成的型態。

總括來說，溶液中自組裝行為除了受高分子間的 χN 及 f 影響外，結構穩定的自由能還受到內部核心鏈段(core chain)與溶劑間的界面張力(interfacial energy)、核心鏈段間的拉伸力(stretching)和外殼鏈段(corona chain)間的相互排斥力(repulsion)所影響。利用這三個作用力間的平衡，造成系統total free energy的下降，會趨向特定形態的微

胞構造，因此只要改變特定的條件，如溶液的條件(濃度、溫度、pH值等)^[78]、分子量或高分子鏈段的組成與幾何結構等^[79-85]，都會影響到這些作用力的平衡，而形成各種不同形態的微胞。

1-4.4 團聯式共聚高分子在薄膜中的相行為

Block copolymers材料除了在塊材以及溶液中有自組裝的能力外，在薄膜中亦具有自組裝成奈米級規則有序結構的能力。block copolymers薄膜的研究上，大面積化與以及方向性(orientation)是一個很大的議題，最常探討的方式是以外加驅動力(driving force)來促使大面積化與具方向性。一般而言，較常使用的方式有：外加電場(electric field)^[86]、側向力誘導(shear force induced)^[87]、結晶方向誘導(crystallization induced)^[88]與基材限制方向性誘導(substrate confined)^[89]等，目標皆在利用外來驅動力使層狀、柱狀或球狀薄膜具有一定的方向性以增加其應用價值。

1-4.5 團聯式共聚高分子研究發展

1-4.5.1 Coil-coil block copolymers

Thomas 等人將 poly(styrene-*b*-isoprene) 摻入 1:1(重量)所混合的 polystyrene 和 polyisoprene，將之成膜後，自組裝形成週期性的層狀形態(lamellar morphology)，於每一層的折射率(refractive index)都不同，具有像光子晶體(photonic crystal)的性質，可將紫外光或可見光的某

固定的波長完全反射出來^[90-91] (Figure 1-20)。

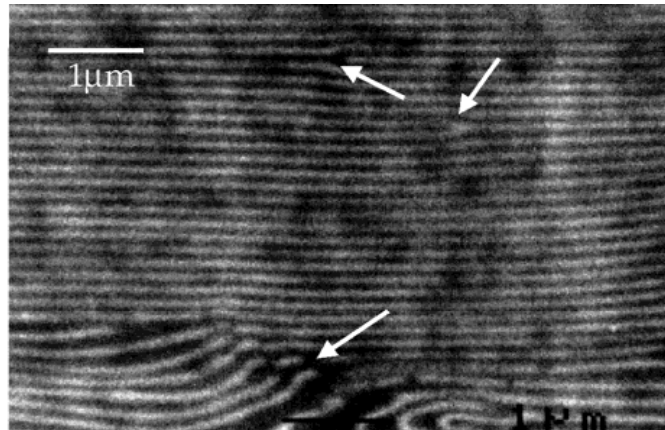


Figure 1-20. The backscattered electron imaging (BEI) image of a fracture surface of a block copolymer/40% homopolymer blend film. White areas are polyisoprene stained with OsO₄ and dark areas are polystyrene. Arrows indicate defects where the homopolymer tends to concentrate.

除了光學上的應用外，也可以應用於製造奈米孔洞材料上。

Liu 等人以 poly(*tert*-butylacrylate)-*b*-poly(2-cinnamoyl ethylmethacrylate) (PtBA-*b*-PCEMA) 為材料，發現 PtBA 會深藏在 PCEMA 所形成的母體中，自組裝成柱狀區域(cylindrical domain)，若將 *tert*-butyl 團基水解，則形成奈米孔洞薄膜(Figure 1-21)，亦可調整 PtBA 的長度來調整孔洞的大小^[92]。

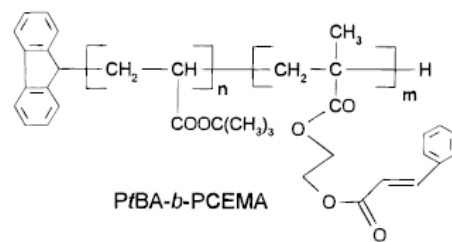
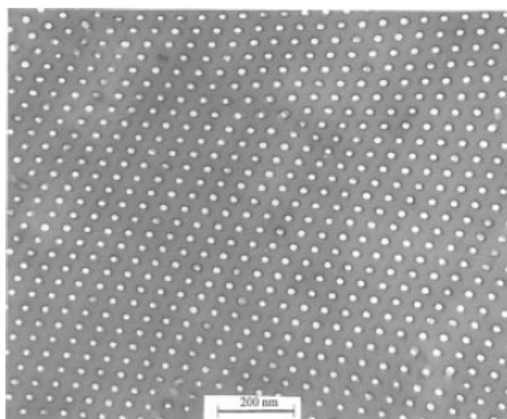


Figure 1-21. TEM image of a completely hydrolyzed PtBA-*b*-PCEMA polymer film.

1-4.5.2 Rod-coil block copolymers

Ober與Thomas等人以陰離子聚合的方式，合成出以poly(hexyl isocyanate)為硬段，polystyrene為軟段的block copolymer，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(lyotropic liquid crystal)的性質^[93-95]。若在穿透式電子顯微鏡下觀察，則有拉鍊狀的型態(zigzag morphology)，為具有高度層列相的長程秩序(long-range order)，Figure 1-22。

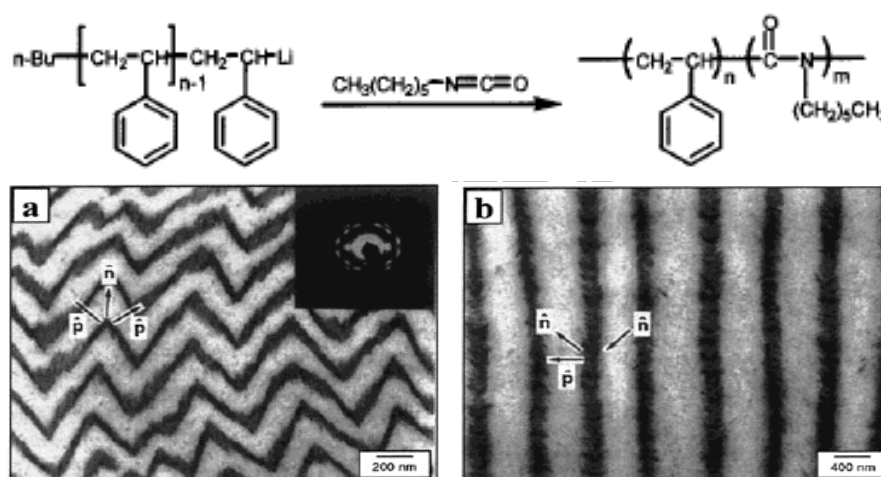


Figure 1-22. TEM images for (a) zigzag lamellar morphology with $f_{rod} = 0.90$ and (b) arrowhead morphology with $f_{rod} = 0.98$.

Jenekhe等人發表以polyphenylquinoline為硬段，polystyrene為軟段的rod-coil block copolymer。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^[96-97]。所合成出來的高分子，自組裝的排列非常規則，所堆疊成的形態有中空球狀(hollow sphere)、層狀(lamellar)、中空柱狀(hollow cylinder)和囊胞(vesicle)。而這些自組裝形狀的不同取決於溶劑的種類

與溶劑乾燥的速度(Figure 1-23, 1-24)。

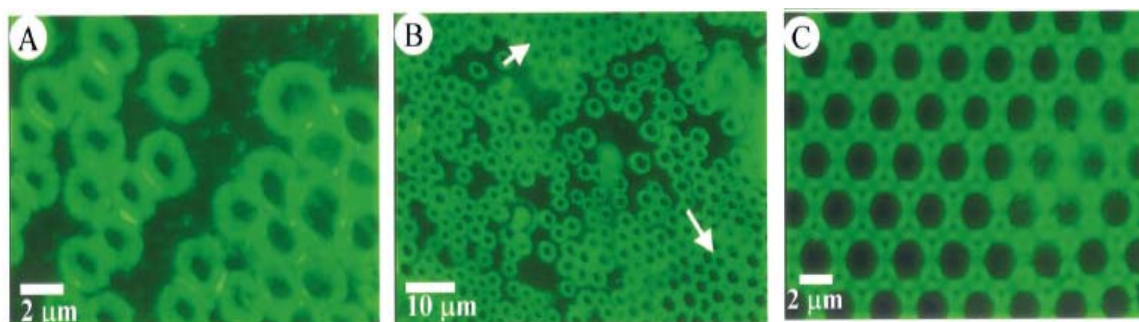


Figure 1-23. Fluorescence photomicrographs of solution-cast micellar Plms of PPQ10PS300 obtained by ambient air drying of different diblock solution concentrations in CS₂: (A) 0.005 weight %, (B) 0.01 weight %, and (C) 0.5 weight %. Arrows in (B) indicate regions of self-ordering.

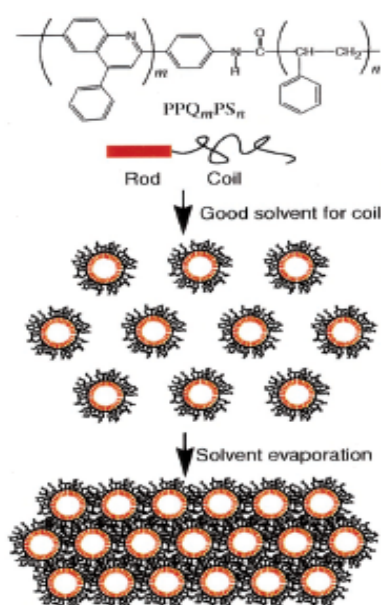


Figure 1-24. Molecular structure of the rod-coil diblock copolymer PPQ_mPS_n and schematic illustration of its hierarchical self-assembly into ordered microporous materials.

1-4.5.3 Rod-coil block oligomers

Stupp 等人發表以單一分佈 (monodisperse) 的 polyisoprene 為軟段，液晶基為硬段之 rod-coil block oligomer，其硬段的長度為 6 nm，藉由改變軟段的長短來調控硬段的體積分率 (f_{rod})，不同的硬段體積分率會造成不同形態的堆疊^[98-100]，Figure 1-25。

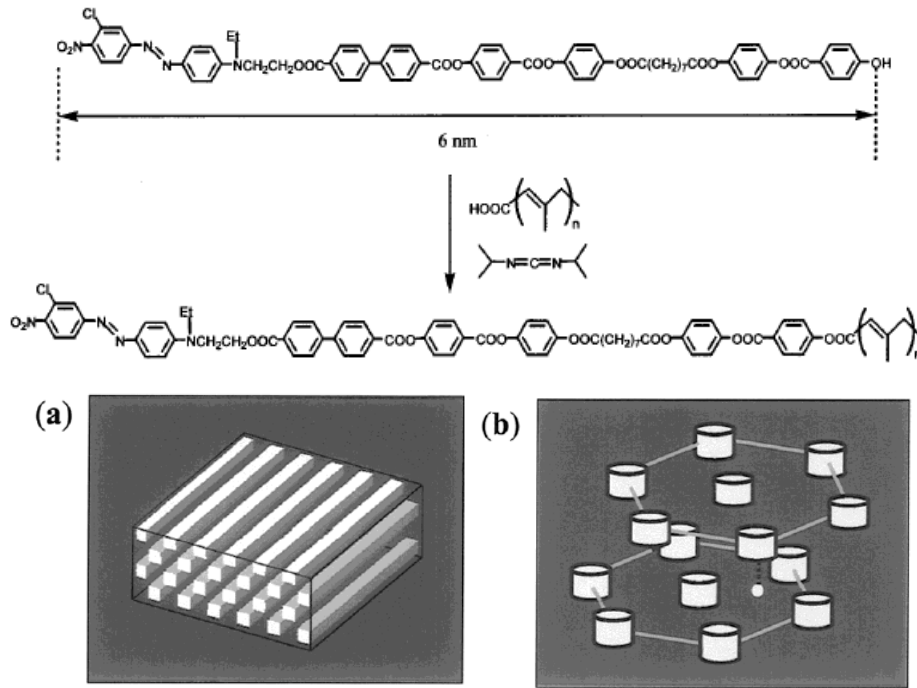


Figure 1-25. Schematic diagrams of (a) strip morphology with $f_{rod} = 0.36$ and (b) hexagonal superlattice with $f_{rod} = 0.25$.

Myongsoo Lee 等人也做了許多以液晶基為硬段的 rod-coil block oligomers。藉由改變不同軟段 poly(ethylene oxide) 的長度，會使其自組裝產生不同的液晶相排列^[101-104] (Figure 1-26, 1-28, 1-28)。

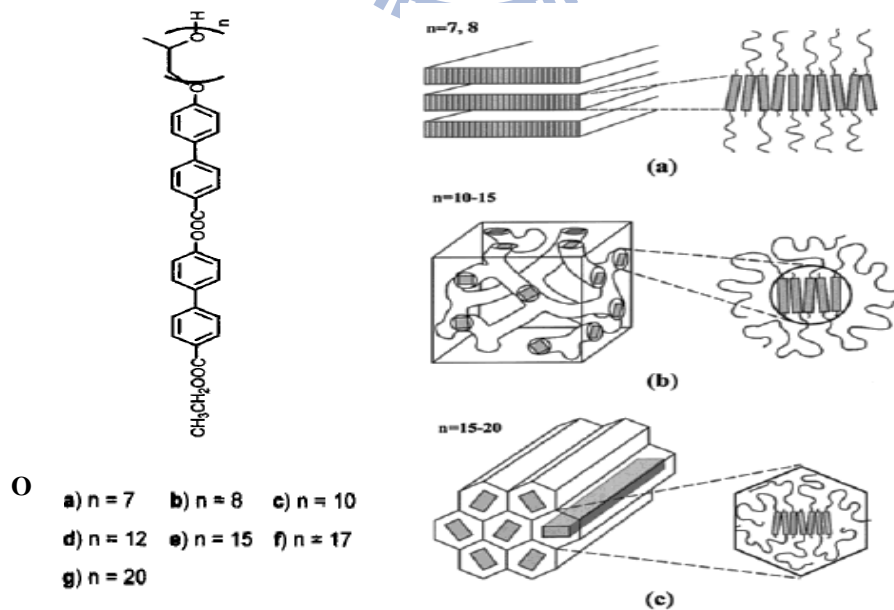
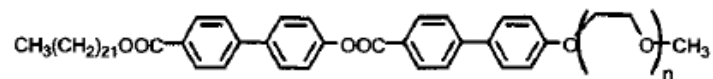


Figure 1-26. Schematic representation of supramolecular structures of rod-coil molecules **O**. (a) Smectic A, (b) bicontinuous cubic, and (c) hexagonal columnar phases.



P a) $n = 22$ b) $n = 27$ c) $n = 34$

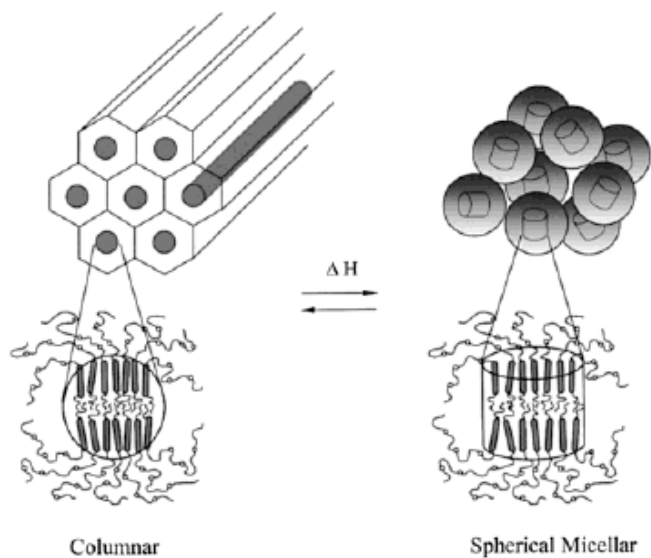
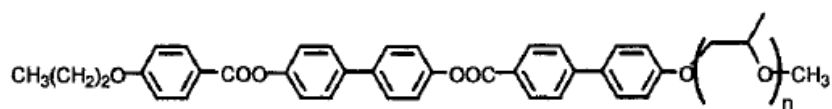


Figure 1-27. Schematic representation for the organization of the hexagonal columnar and spherical micellar phases of rod-coil molecules **Pa-c**.



Q a) $n = 22$ b) $n = 34$

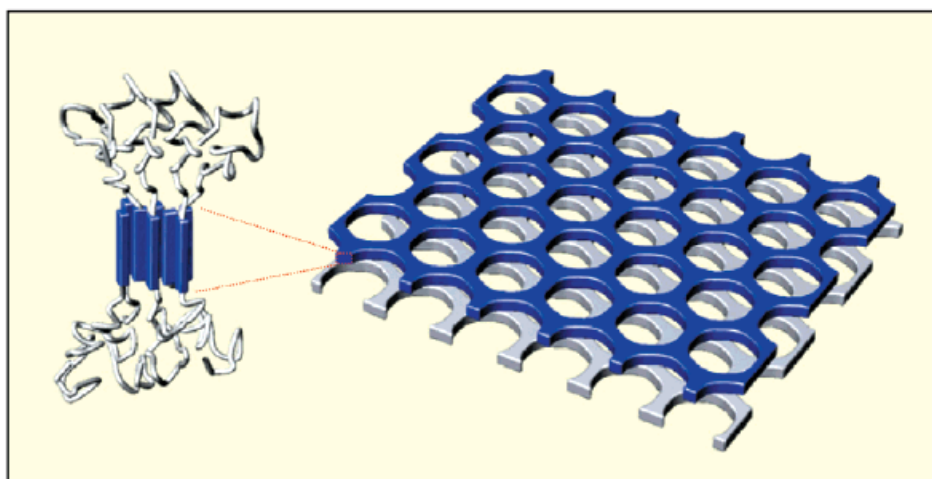


Figure 1-28. Schematic diagram for the honeycomb-like layer formed by the rod segments of rod-coil molecule **Qb**.

1-5 分子的掌性效應(Effect of molecular chirality)

分子藉由分子間的二次作用力，如立體障礙性(steric hindrance)、親疏水性(amphiphilic effect)、靜電力(electrostatic force)或氫鍵(hydrogen bonding)等相互作用力，進而自組裝成不同尺寸層次等級之型態結構^[105]。其中螺旋超結構(helical superstructures)為生物體中最普遍也是最令人感興趣的結構^[106-108]。掌性(chirality)是形成螺旋體結構主要原因之一，也是一種分子間二次作用力。具有掌性之分子或高分子利用此二次作用力，自組裝成較大尺寸之螺旋體結構^[109-110]。掌性分子(chiral molecule)就像手掌以及腳一樣，不論如何旋轉，也無法使左右兩手掌重疊而使之完全相同，這類型的分子互為具有不同的三維立體結構鏡像異構物(enantiomer)。掌性分子可進一步自組裝成不同尺寸等級之螺旋體型態，主要可分為四種等級結構^[111-114]，Figure 1-29。

Table 1-2摘要這四種等級的掌性及其尺度典型例子與研究方法。

第一級(1st level)：configurational chirality(組態的掌性)，與原子層級的掌性中心(chiral center)有關，起源於不同化學基團利用化學鍵連接在一個沒有鏡像對稱的原子上。

第二級(2nd level)：conformational chirality(構形的掌性)，歸因於不同的分子螺旋構形的掌性。

第三級(3rd level)：phase chirality(相的掌性)，與螺旋狀的結構

(helical phase structures)有關，例如：wisted lamellar crystals 和 monodomains of chiral liquid crystalline (LC) phases 等

第四級(4th level)：object chirality(物體的掌性)，為最高級掌性。

由第三級phase chirality所形成之螺旋狀結構聚集而成，為肉眼可見的掌性物體，如同環帶球晶(banded spherulites)一般。

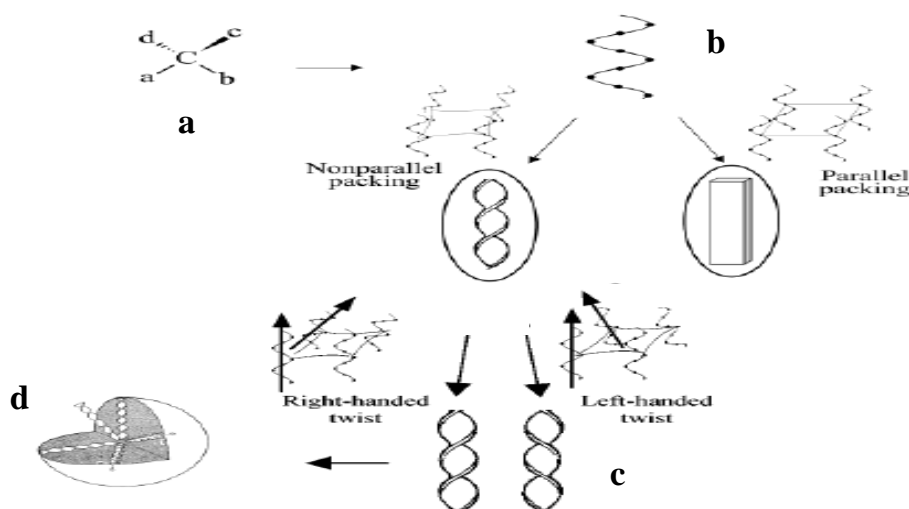


Figure 1-29. Schematic drawing of four levels of chiralities and their transferring process. The four levels of chiralities are configuration (a), conformation (b), phase (c), and object (d). The packing mechanism is the key for the higher-level chirality formation. Parallel packing of the helical chain could lead to a flat morphology while twist-packing will lead to a helical morphology. The handedness of the helicity depends on how the molecules pack together.

Table 1-2. Four levels of chirality in different length scales.

| Hierarchies | 1 st Level Configuration | 2 nd Level Conformation | 3 rd Level Phase | 4 th Level Object |
|---------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--|--|
| Scale | 0.1 - 1 nm | nm - μm | 50nm - 100μm | > 1 μm |
| Schematic Representations | | | | |
| Examples | Atom Sites | Polymer Chains | Helical Assembly, LC Monodomains | Aggregates of 3 rd Chiral Phase |
| Studying Methods | Polarimetry... | CD, X-ray... | Microscopy, X-ray, Light Scattering... | Microscopy, X-ray, Light Scattering... |

分子的掌性可以用來解釋分子堆疊(molecular packing)的情形。掌性作用力(chiral interactions)會導致掌性分子與其鄰近分子以非零角度(nonzero angle)的方式緊密堆疊^[115]，Figure 1-30。分子的掌性會誘導整體自組裝分子具一個特別的方向性，在這種狀態下會使其扭轉而產生螺旋的結構。

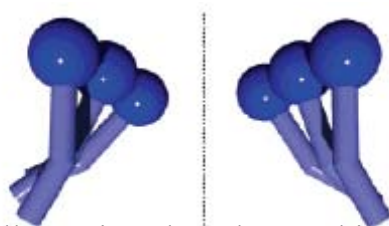


Figure 1-30. Schematic illustration that shows chiral molecular assembly, in which molecules packed at a nonzero angle with respect to the nearest neighbors.

掌性自組裝(chiral self-assembly)會形成helically coiled ribbon，而 helical ribbon以兩種形式形成：一是螺距(pitch)變短而絲帶寬度不變^[116-117]，Figure 1-31(a)；另一種是絲帶寬度變寬而螺距不變^[118]，Figure 1-31(b)。而文獻中以後者較常出現。

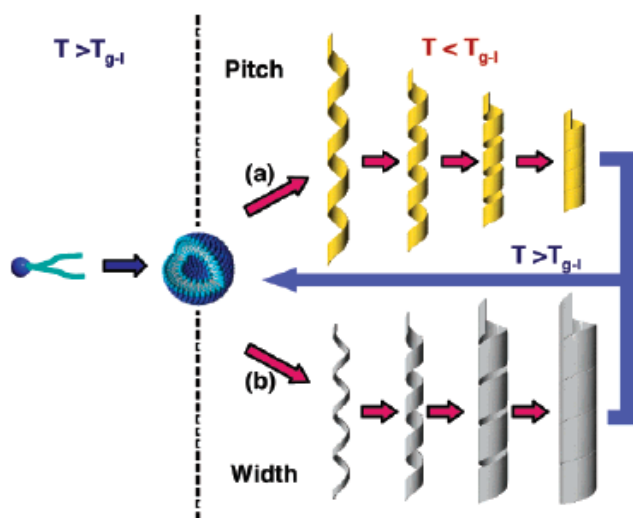


Figure 1-31. Possible formation mechanism of lipid ribbons based on chiral molecular self-assembly.

1-6 三氮唑(Triazole)

1960 年，R. Huisgen 對 1,3-dipolar^[119]環化加成反應做了詳盡的研究。Huisgen 1,3-dipolar 環化加成是放熱反應，其結合兩個不飽和的反應物快速形成各式各樣的五元雜環。其中以疊氮化合物(azides) 和炔類(alkynes)的環化加成反應形成三氮唑(triazole)最廣為利用，因為反應幾乎沒有副產物產生。近年來 K. B. Sharpless 發展出的 click chemistry 利用亞銅(copper(I))催化形成 triazole 反應，使得 1,3-dipolar 環化加成反應再度成為熱門領域，在製藥、高分子、生化等領域高度被廣泛使用。

1-6.1 Click Chemistry 的定義^[120]

觀察自然法則，形成碳-雜原子鍵要比碳-碳鍵容易許多。因此跟隨著自然的腳步，我們努力地藉由不同原子的連結(C-X-C)，連接小單元以創造物質，其目的是為了要發展出一套強有力又具有選擇性且標準化，而不論是在小規模還是大規模的應用。我們稱這種基礎的方法叫 click chemistry。K. B. Sharpless 定義 click chemistry 為：反應必須是高產率及產生無害的副產物。除去的無害副產物只能用非管柱層析(nonchromatographic)方法和立體特異性(stereospecific) 方法(但不一定有鏡像選擇性 enantioselective)。反應的過程特性包括簡單的反應條件(最好不跟水和氧氣產生反應，亦不需除氧與除水)，可容易得到的

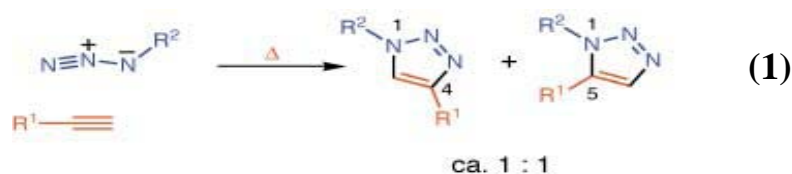
反應物和試劑，不使用溶劑或者使用無害且被容易除去的溶劑(如：水)，以及可以簡單將產物分離的溶劑。如果需要進行純化的話，必須用 nonchromatographic 方法，如再結晶、蒸餾，而產物在生理的環境下必須安定存在。

大於 20 kcal/mol 的熱力學穩定驅動力是 click reaction 的關鍵。這樣的過程反應相當迅速且完全，會傾向於高選擇性的單一產物。形成 carbon-heteroatom 鍵的反應包含大部分常見的例子，包括以下化學轉換的種類：(1)不飽合物種的環狀加成反應，尤其是 1,3-dipolar 的環化加成反應，Diels-Alder 的反應亦歸於此類。(2)親核性取代化學，尤其是親電子性雜環分子(strained heterocyclic electrophiles)的開環反應，像是環氧類(epoxides)、環氮類(aziridines)、aziridiniumions 和 episulfoniumions。(3)Non-aldol 型的羰基化學，如形成尿素類(ureas), 硫尿類(thioureas)、芳香雜環類(aromatic heterocycle)、醯胺類(amide)、oxime ether、hydrazones 的形成。(4)雙鍵或參鍵的碳-碳加成反應，尤其是氧化反應，如環氧化(epoxidation)、二羥基化(dihydroxylation)、環氮化(aziridiation)和 sulfonyl halide 的加成，與親核試劑(Nu-H)的 Michael 加成反應。

1-6.2 Click Chemistry 的反應機制^[120]

形成三氮唑的環化加成反應可能需要提升溫度，但通常會導致 1,4

和 1,5 位置取代異構物(regioisomers) [Eq. (1)]。化學家努力去控制單一位置取代異構物(regioisomers)產物，迄今已獲得解決^[121]。



K. B. Sharpless 利用亞銅催化疊氮化合物和末端炔類，成功合成出只有 1,4-取代的 1,2,3-triazoles^[122]。其反應機制為亞銅先與炔基形成 copper(I) acetylide (I)^[123-124]，Figure 1-32。經由理論計算，協同環化加成反應的能量要比逐步加成機制的能量高12-15 kcal/mol，因此推測環化反應會先生成包含亞銅的六元環中間產物 III^[125]，意即[2+3] 環化加成 (B-direct: B-1→B-2→B-3)。Figure 1-32 為亞銅催化之環化加成反應^[120]

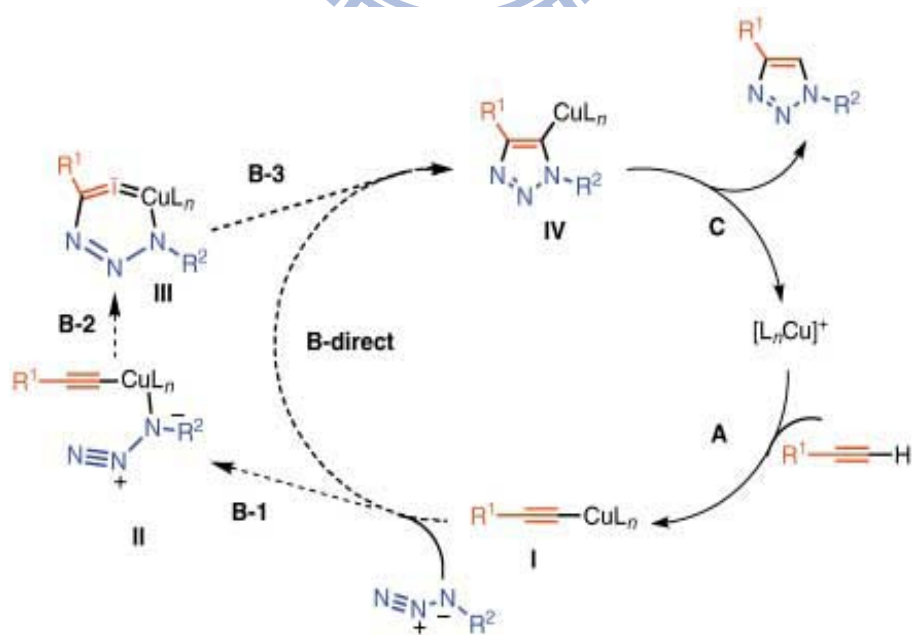


Figure 1-32. Proposed reaction mechanism of of copper(I) acetylides with organic azides.

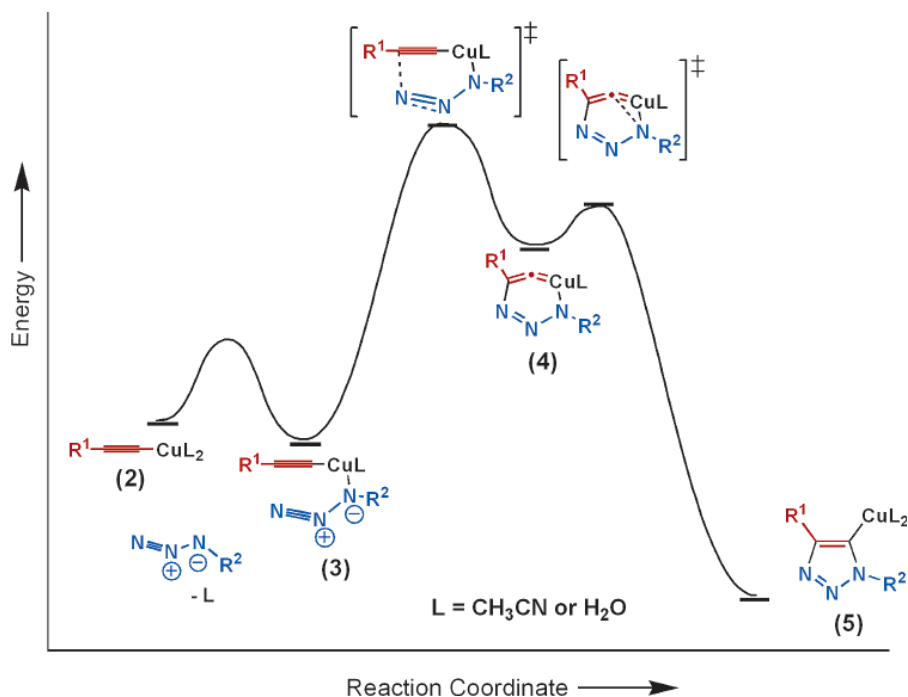


Figure 1-33. Schematic representation (energy vs reaction coordinate) of the reaction of copper(I) acetylides with organic azides.

亞銅催化炔類之環化加成反應活化能曲線^[126](Figure 1-33)，反應關鍵步驟為炔基亞銅與疊氮形成六元環。當有亞銅催化石的活化能為 14.95 Kcal/mol，遠比無亞銅催化之活化能 25.7 kcal/mol 快了 7-8 個數量級。因此形成 triazole 為相當穩定的芳香雜環。

1-6.3 Click Chemistry 的應用

疊氮化合物在人體中可以安定的存在^[127]，所形成的三氮唑也具有藥理活性，如除草劑、殺蟲劑、染料等^[128]。Click chemistry 亦可用於藥物分子庫的合成上，通常使用高產率之三氮唑當做連結元件，之後再以切割試劑予以切除來製造 dopaminergic 試藥分子庫，如 Figure 1-34 所示^[129]。

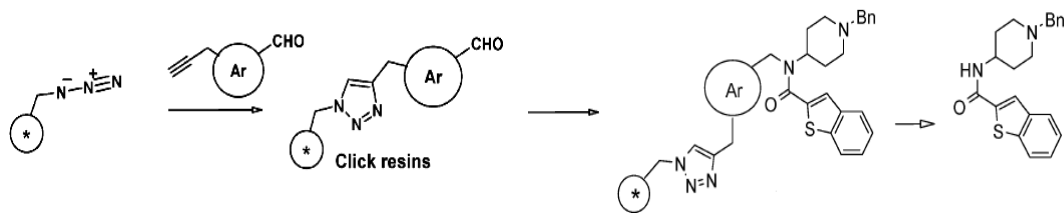


Figure 1-34. Application of click chemistry for the parallel synthesis of pharmacological test compounds.

Q. Wang 等人利用亞銅催化形成三氮唑(triazole)之芳香雜環來增加螢光性：使用 bioconjugation 的方式，將螢光分子接在所欲標定的生物細胞上，合成一系列具有良好螢光性與高產率之螢光試劑，如 Figure 1-35 所示^[130]。當生物細胞有連結上螢光分子則可用螢光光譜儀來偵測，因此這類的化合物可用於生物探針(probe)方面的應用。

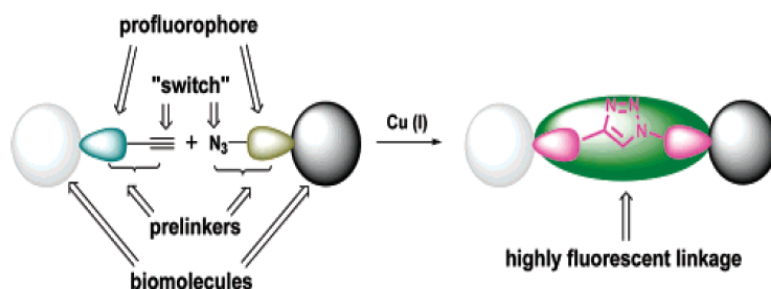


Figure 1-35. Schematic illustration of the “clicking-and-probing ligation”. Profluorophores (or “prelinkers”) containing azide or alkyne moieties are fluorescent inactive, which upon cycloaddition would lead to the formation of triazolyl units with enhanced fluorescent emissions.

1-7 研究動機

本實驗室曾發表一系列 chiral schiff-base rod-coil 兩性液晶化合物之分子自組裝的研究成果，詳細討論含醣兩性化合物之分子自組裝效應及掌性效應對螺旋結構之螺旋度與末端碳鏈長短的關係^[131-133]。

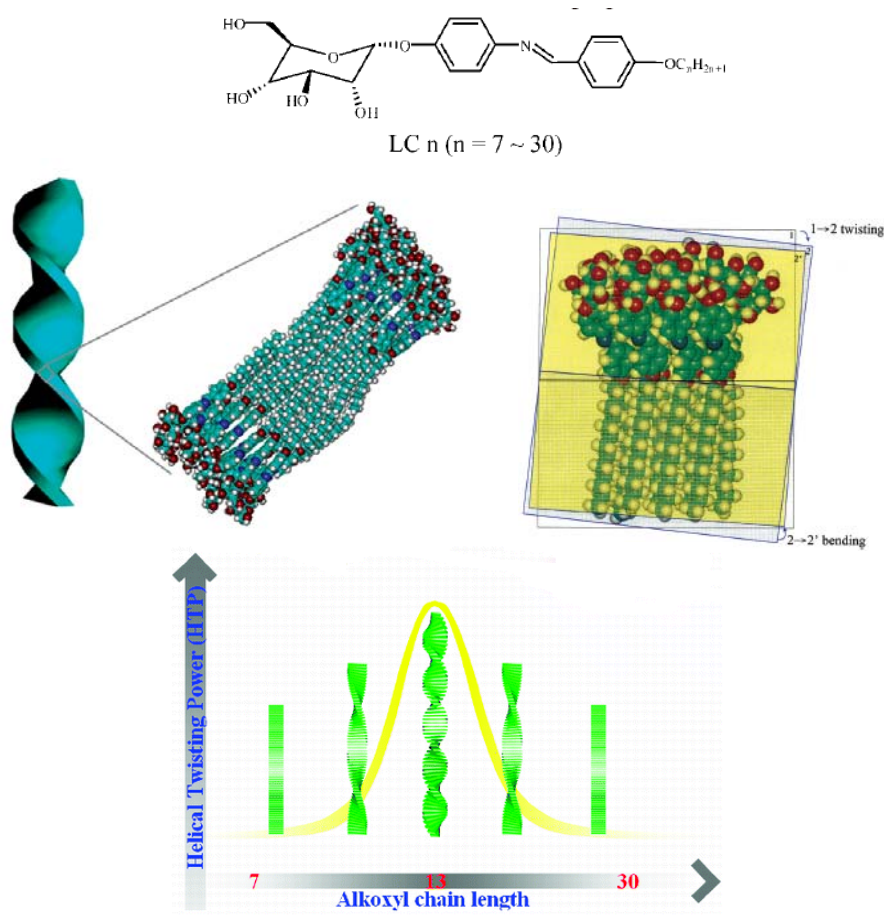


Figure 1-36. Variation of helical twisting power in self-assembled schiff-base chiral rod-coil amphiphiles.

研究發現隨著末端疏水烷碳鏈長度增加，含醣液晶化合物在水中其型態會逐漸由板狀變成螺旋結構，其掌性醣基的扭轉力由末端烷基之長短來決定。然而以schiff-base連接親水端的醣與疏水端的液晶基，在一般化學環境下是不穩定的，因此基於此研究基礎上，尋找新的連接基，使含醣液晶化合物穩定，而新的連接基要具有反應快速、高產率及產生無害的副產物等特性。此外，穩定的含醣液晶化合物必須可以導入可聚合的基團，以利於進一步探討高分子的分子自組裝研究。

第二章 實驗

2-1 試藥

實驗中所有使用之試藥分別採購自聯工、Acros、Aldrich、Lancaster、Merck 及 TCI 公司，未經純化而直接使用。所使用之溶劑則分別購自 Merck、六和及景明化工。反應中所使用的無水溶劑：dichloromethane 以 calcium hydride 於氮氣環境下加熱迴流加以除水；tetrahydrofuran 則以 sodium 於氮氣環境下加熱迴流除水，且加入 benzophenone 為指示劑，所有除水過的溶劑皆於氮氣環境下蒸出並立即使用。

2-2 測試方法

為了鑑定及測試所得產物的特性，採用下列測試儀器：

(1) 色層分析(Chromatography)

薄膜色層分析(thin layer chromatography, TLC)係使用 Merck 5735 DC Silica gel 60 F-254 型塑膠薄片。管柱色層分析(column chromatography)係使用 Merck 7734 Kiesel gel 60 (70~230 mesh)型矽膠，溶劑以重力方式沖提，分管收集，再用 TLC 片，以紫外光(UVGL-25 型)顯色。

(2) 核磁共振光譜儀(NMR)

使用 Varian Unity-300MHz 核磁共振儀。其中以 *d*-chloroform 為

溶劑，其化學位移單位為 ppm，氫譜以 $\delta = 7.24$ ppm 做為內部基準，碳譜則以 $\delta = 77.0$ ppm 為內部基準；若以為 *d*-DMSO 溶劑，氫譜以 $\delta = 2.49$ ppm 做為內部基準，碳譜則以 $\delta = 39.5$ ppm 為內部基準。光譜資料中：s 表示單峰(singlet)，d 表示二重峰(doublet)，t 表示三重峰(triplet)，m 表示多重峰(multiplet)。

(3)偏光顯微鏡(Polarizing Optical Microscope, POM)

使用 Ziess Axiophot 型光學顯微鏡，放大倍率為 40~320 倍，配備照相系統，並使用 Mettler FP82 型加熱器和 Mettler FP90 型控溫器。

(4)微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

使用 SEIKO SSC5200 DSC 以及 Computer / Thermal Analyzer，另使用 liquid nitrogen cooling accessory 冷卻系統。溫度以 In 做校正，實驗時秤取樣品 3 ~ 10 mg。測量試樣品之相轉移(phase transition)溫度，溫度取其極值，而玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)則取其最大反曲點(infection point)。

(5)熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)

使用 PerkinElmer Pyris 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 2 ~ 10 mg，樣品加熱速率為 10 °C/min，並在氮氣流量 100 mL/min 下測量其熱裂解情形，熱裂解溫度以分解 5 % 方式取之。

(6)凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, GPC)

使用 Viscotek VE2001 GPC 高壓幫浦系統，偵測器為 Viscotek LR125 Laser Refractometer 與 T50A Differential Viscometer。儀器使用四支一組支 American Polymer Standards Corporation，所填充之 gel 尺寸大小各為 10^{-5} 、 10^{-4} 和 10^{-3} Å，並使用 polystyrene 標準樣品製作分子量校正曲線。測量時以 tetrahydrofuran 為沖提液，流速為 1 mL/min，並保持於 35 °C 的恆溫槽中。樣品溶液的配製為每 2.0 mg 聚合物溶於 1.0 mL THF 中，使用前必須以 0.2 μm 的 Nylon filter 過濾後使用。

(7) 紫外-可見光吸收光譜儀(UV-Vis Spectrophotometer)

使用 HP 8453 型 UV-Visible 光譜儀。用以偵測樣品之吸收光譜，量測時樣品以溶劑溶解後置於石英盒內量測，光譜單位為 nm。

(8) 穿透式電子顯微鏡(TEM)

Transmission Electron Microscopy 使用 JEOL 2000-EX 型電子顯微鏡，於 120.0 KV 的加速電壓，放大倍率為 100 K 下，配合鍍碳銅網做 holder，觀察樣品自組裝後的形態。

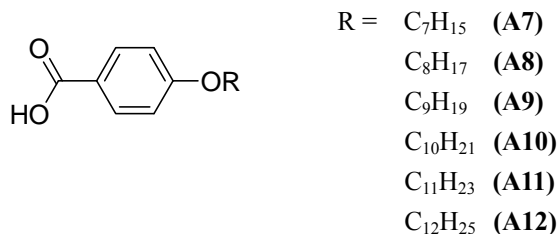
(9) 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

Field-emission Scanning Electron Microscopy 使用 JEOL JSM-6700F 型電子顯微鏡，加速電壓 0.5 ~ 1 KV，sample 滴於蓋玻片上乾燥，配合 Pd sputtering，觀察自組裝後表面的影像。

2-3 化合物之合成

本研究合成小分子(**T** 系列)與聚合物(**K** 系列)二個系列之含醣三氮唑液晶化合物，所有化合物完整的合成流程列於後面的 scheme，為方便之後的論敘，在 scheme 中附有化合物的編號。化合物詳細合成的步驟詳述如下。

2-3.1 Synthesis of species A (A7~A12)



所有化合物以典型的醚化方式合成。以**A12**為例，合成步驟如下：



將 4-hydroxybenzoic acid (10 g, 72.35 mmol)、NaOH (5.76 g, 144 mmol)及催化量的KI置於反應瓶中，並加入 150 mL 乙醇。反應溶液在氮氣下加熱至迴流溫度。迴流 30 分鐘之後，滴加 1-bromododecane (18.03 g, 72.35 mmol)，並持續加熱 24 小時。反應過程用TLC追蹤，待反應完成之後，冷卻降溫。將反應溶液倒入 350 mL 的水中，並加入 20 mL 的 37 % HCl (aq)酸化。過濾收集固體，粗產物用ethyl acetate /*n*-hexane再結晶，可得白色固體 20 g。產率 90%。¹H-NMR (CDCl₃):δ = 8.02 (d, 2H, *J* = 9.00 Hz, aromatic protons), 6.91 (d, 2H, *J* = 8.60 Hz, aromatic protons), 4.00 (t, 2H, *J* = 6.60 Hz, -PhOCH₂-), 1.79 (m, 2H,

-PhOCH₂CH₂-), 1.44-1.25 (m, 18H, -(CH₂)₉CH₃), 0.86 (t, 3H, *J* = 5.70, -CH₂CH₃). MS (EI): 306.

A11: Yield 92%. ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 8.03 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 6.91 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 4.00 (t, 2H, *J* = 6.60 Hz, -PhOCH₂-), 1.79 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.46-1.25 (m, 16H, -(CH₂)₈CH₃), 0.86 (t, 3H, *J* = 6.60, -CH₂CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 171.51, 163.66, 132.31, 121.30, 114.17, 68.28, 31.90, 29.60, 29.58, 29.54, 29.34, 29.33, 29.07, 25.96, 22.68, 14.11. MS (EI): 292.

A10: Yield 95%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.03 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 6.91 (d, 2H, *J* = 9.00 Hz, aromatic protons), 4.00 (t, 2H, *J* = 6.60 Hz, -PhOCH₂-), 1.79 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.44-1.23 (m, 14H, -(CH₂)₇CH₃), 0.86 (t, 3H, *J* = 6.30, -CH₂CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 171.29, 163.67, 132.31, 121.27, 114.19, 68.28, 31.88, 29.56, 29.54, 29.34, 29.30, 29.08, 25.96, 22.67, 14.10. MS (EI): 278.

A9: Yield 92%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.03 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 6.91 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 4.00 (t, 2H, *J* = 6.60 Hz, -PhOCH₂-), 1.79 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.44-1.23 (m, 12H, -(CH₂)₆CH₃), 0.86 (t, 3H, *J* = 5.70, -CH₂CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 172.00, 163.69, 132.33, 121.36, 114.18, 68.28, 31.86, 29.50, 29.35,

29.24, 29.08, 25.96, 22.66, 14.09. MS (EI): 264.

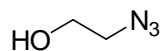
A8: Yield 90%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.03$ (d, 2H, $J = 9.00$ Hz, aromatic protons), 6.91 (d, 2H, $J = 9.00$ Hz, aromatic protons), 4.00 (t, 2H, $J = 6.60$ Hz, $-\text{PhOCH}_2-$), 1.79 (m, 2H, $-\text{PhOCH}_2\text{CH}_2-$), 1.44-1.23 (m, 10H, $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 0.87 (t, 3H, $J = 5.40$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$). MS (EI): 250.

A7: Yield 95%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.03$ (d, 2H, $J = 8.40$ Hz, aromatic protons), 6.91 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 4.00 (t, 2H, $J = 6.60$ Hz, $-\text{PhOCH}_2-$), 1.79 (m, 2H, $-\text{PhOCH}_2\text{CH}_2-$), 1.45-1.30 (m, 8H, $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 0.88 (t, 3H, $J = 6.60$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 171.65, 163.68, 132.32, 121.31, 114.18, 68.28, 31.74, 29.08, 29.01, 25.93, 22.59, 14.07$. MS (EI): 236.

2-3.2 Synthesis of carbohydrate-coated amphiphiles (T)

T 系列的合成步驟與化學結構整理於 Scheme 1。

2-azidoethanol (**1**)^[134]

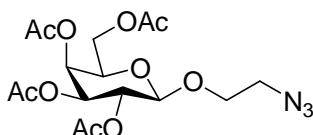


將 2-chloroethanol (9.80 g, 121 mmol)、 NaN_3 (10.25 g, 244 mmol) 和 $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ (1.0 g, 3 mmol) 置於 50 mL 反應瓶中。反應在氮氣下，在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 加熱 15 小時。反應結束後回溫冷卻，加入 20 mL 乙醚，過濾掉固體，濾液濃縮後得黃色液體，進一步蒸餾純化，可得透明液體 9.5 g，產率 90%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.76$ (t, 2H, $J = 4.80$ Hz,

-CH₂OH), 3.42 (t, 2H, $J = 5.10$ Hz, -CH₂N₃), 1.90 (s, 1H, -OH).

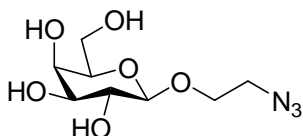
¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 61.53, 53.54$.

2-azidoethyl-2,3,4,6-tetraacetyl- β -D-galactopyranoside (2)^[135]



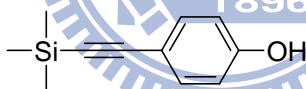
將 β -D-galactose pentaacetate (5 g, 12 mmol) 以 25 mL 的無水 dichloromethane 溶解，並由針頭注射 2-azidoethanol (2) (2.2 g, 25.61 mmol)。反應溶液在氮氣下攪拌且冷卻至 0 °C，逐滴緩慢加入 BF₃-Et₂O (2.1 mL, 16.65 mmol)。反應在 0 °C 持續攪拌一個小時，之後於室溫攪拌 20 小時。反應完成加入 dichloromethane 並用冰水及飽合 NaHCO₃ 水溶液萃取。收集有機層並以無水硫酸鎂除水，濃縮後以管柱層析法(ethyl acetate/*n*-hexane 1:1 為沖提液)純化產物，可得透明液體 3.6 g，產率 70%。¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.37$ (d, 1H, $J = 3.30$ Hz), 5.21 (m, 1H), 5.00 (dd, 1H, $J = 10.50$ Hz, $J = 3.60$ Hz), 4.54 (d, 1H, $J = 7.80$ Hz), 4.07 (m, 3H), 3.90 (m, 1H), 3.6 (m, 1H), 3.48 (m, 1H), 3.23 (m, 1H), 2.13 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.96 (s, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 170.39, 170.23, 170.16, 169.49, 101.12, 70.87, 70.78, 68.49, 68.39, 66.96, 61.22, 50.53, 20.76, 20.65, 20.66, 20.56$.

2-azidoethyl- β -D-galactopyranoside (3)^[135]



將化合物 **2** (4.0 g, 9.59 mmol) 溶於 10 mL 的 0.3 M NaOMe 無水甲醇中，於室溫攪拌兩小時後，加入 Amberlitr 15 中和反應溶液至 pH = 7。過濾將濾液濃縮，以管柱層析法(EtOAc/MeOH 4:1 為沖提液) 純化產物，可得透明液體 2.3 g，產率 95%。¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.83 (d, 1H, *J* = 3.90 Hz), 4.71 (d, 1H, *J* = 4.80 Hz), 4.56 (m, 1H), 4.36 (d, 1H, *J* = 3.30 Hz), 4.12 (d, 1H, *J* = 6.90 Hz), 3.85 (m, 1H), 3.62 (m, 2H), 3.48 (m, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 103.58, 75.32, 73.46, 70.43, 68.12, 67.17, 60.43, 50.46.

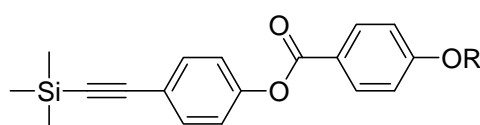
4-(trimethylsilylethynyl)phenol (**4**)



將 4-Iodophenol (10.0 g, 45.45 mmol)、bis(triphenylphosphine) palladium dichloride [PdCl₂(PPh₃)₂] (0.64 g, 0.91 mmol)、CuI (0.69 g, 3.64 mmol)和PPh₃ (0.95 g, 3.64 mmol)溶於 150 mL的triethylamine中，在氮氣下攪拌至溶解後加入(trimethylsilyl)acetylene (9.6 mL, 68.18 mmol)，且在 70 °C下反應 15 小時。反應過程用TLC追蹤，待反應完成之後，過濾並將濾液濃縮。以ethyl acetate和飽和NH₄Cl水溶液萃取，收集有機層並以無水硫酸鎂除水，濃縮後以管柱層析法 (ethyl acetate/*n*-hexane 1:4 為沖提液)純化產物，可得產物 5.2 g，產率 60%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.33$ (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 6.73 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 4.91 (s, 1H, $-\text{OH}$), 0.21 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 156.03, 133.66, 115.32, 115.24, 105.13, 92.36, 0.02$. MS (EI) : 190.

Synthesis of species TMS (TMS7~TMS12)



R = C_7H_{15} (TMS7)
 C_8H_{17} (TMS8)
 C_9H_{19} (TMS9)
 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ (TMS10)
 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ (TMS11)
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (TMS12)

所有化合物由A系列化合物與化合物(4)經酯化方式合成。以TMS9為例，其合成步驟如下：



將 4 (3.5 g, 18.39 mmol)、4-(nonyloxy)benzoic acid (A9, 5.8 g, 22.07 mmol)與DMAP (0.29 g, 2.39 mmol)溶於 50 mL的無水dichloromethane中，並冷卻至 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 。逐滴滴入溶於 50 mL的EDCI (4.23 g, 22.07 mmol)，滴加完畢後回溫至室溫攪拌 20 小時。反應過程用TLC追蹤，待反應完成之後，以 1M sodium hydroxide溶液及水萃取。收集有機層並以無水硫酸鎂除水，濃縮後以管柱層析法(ethyl acetate /n-hexane 1:8 為沖提液)純化產物，可得白色固體 6.6 g，產率 82%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.10$ (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.49 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz,

aromatic protons), 7.13 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 6.94 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz, aromatic protons), 4.02 (t, 2H, $J = 6.60$ Hz, -PhOCH₂-), 1.80 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.45-1.27 (m, 12H, -(CH₂)₆CH₃), 0.87 (t, 3H, $J = 6.30$, -CH₂CH₃), 0.23 (s, 9H, -Si(CH₃)₃). MS (EI): 436.

TMS7: Yield 85%. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.10$ (d, 2H, $J = 9.30$ Hz, aromatic protons), 7.49 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.13 (d, 2H, $J = 9.00$ Hz, aromatic protons), 6.94 (d, 2H, $J = 9.3$ Hz, aromatic protons), 4.02 (t, 2H, $J = 6.60$ Hz, -PhOCH₂-), 1.80 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.45-1.25 (m, 8H, -(CH₂)₄CH₃), 0.86 (t, 3H, $J = 6.30$, -CH₂CH₃), 0.23 (s, 9H, -Si(CH₃)₃). MS (EI): 408.

TMS8: Yield 90%. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.10$ (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.49 (d, 2H, $J = 8.40$ Hz, aromatic protons), 7.13 (d, 2H, $J = 8.40$ Hz, aromatic protons), 6.94 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz, aromatic protons), 4.02 (t, 2H, $J = 6.60$ Hz, -PhOCH₂-), 1.80 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.45-1.21 (m, 10H, -(CH₂)₅CH₃), 0.87 (t, 3H, $J = 6.30$, -CH₂CH₃), 0.23 (s, 9H, -Si(CH₃)₃). MS (EI): 422.

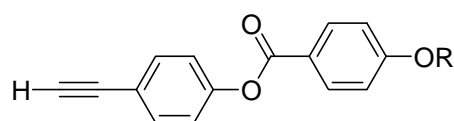
TMS10: Yield 87%. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.10$ (d, 2H, $J = 9.00$ Hz, aromatic protons), 7.49 (d, 2H, $J = 8.10$ Hz, aromatic protons), 7.13 (d, 2H, $J = 8.40$ Hz, aromatic protons), 6.94 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz, aromatic

protons), 4.02 (t, 2H, $J = 6.60$ Hz, $-\text{PhOCH}_2-$), 1.80 (m, 2H, $-\text{PhOCH}_2\text{CH}_2-$), 1.45-1.26 (m, 14H, $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$), 0.86 (t, 3H, $J = 6.30$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.23 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). MS (EI): 450.

TMS11: Yield 87%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.10$ (d, 2H, $J = 9.00$ Hz, aromatic protons), 7.49 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.13 (d, 2H, $J = 8.40$ Hz, aromatic protons), 6.94 (d, 2H, $J = 9.30$ Hz, aromatic protons), 4.02 (t, 2H, $J = 6.60$ Hz, $-\text{PhOCH}_2-$), 1.80 (m, 2H, $-\text{PhOCH}_2\text{CH}_2-$), 1.41-1.25 (m, 16H, $-(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$), 0.86 (t, 3H, $J = 6.30$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.23 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). MS (EI): 464.

TMS12: Yield 90%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.10$ (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.49 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.13 (d, 2H, $J = 8.40$ Hz, aromatic protons), 6.94 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 4.02 (t, 2H, $J = 6.30$ Hz, $-\text{PhOCH}_2-$), 1.80 (m, 2H, $-\text{PhOCH}_2\text{CH}_2-$), 1.45-1.25 (m, 18H, $-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$), 0.86 (t, 3H, $J = 6.30$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.24 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). MS (EI): 478.

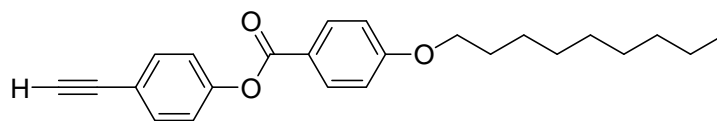
Synthesis of species Y (Y7~Y12)



R = C_7H_{15} (Y7)
 C_8H_{17} (Y8)
 C_9H_{19} (Y9)
 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ (Y10)
 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ (Y11)

所有化合物由TMS系列化合物利用tetrabutylammonium fluoride

(TBAF)去保護而得。以Y9為例，其合成步驟如下：



將TMS9 (5.24 g, 12 mmol)溶於 4 mL的THF中，並於室溫下加入 TBAF (18 mL, 1M / THF, 18 mmol)。反應在室溫攪拌一小時後，先以旋轉濃縮機除去溶劑，再以CH₂Cl₂和飽和NaHCO₃水溶液萃取。收集有機層並以無水硫酸鎂除水，濃縮後以管柱層析法(ethyl acetate/*n*-hexane 1:8 為沖提液)純化產物，可得白色固體 2.3 g，產率 52%。¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.11 (d, 2H, *J* = 8.40 Hz, aromatic protons), 7.53 (d, 2H, *J* = 8.10 Hz, aromatic protons), 7.16 (d, 2H, *J* = 8.10 Hz, aromatic protons), 6.95 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 4.02 (t, 2H, *J* = 6.60 Hz, -PhOCH₂-), 3.05 (s, 1H, -C≡CH), 1.80 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.46-1.25 (m, 12H, -(CH₂)₆CH₃), 0.86 (t, 3H, *J* = 6.30, -CH₂CH₃). MS (EI): 364.

Y7: Yield 50%. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 8.11 (d, 2H, *J* = 9.00 Hz, aromatic protons), 7.53 (d, 2H, *J* = 8.40 Hz, aromatic protons), 7.16 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 6.95 (d, 2H, *J* = 9.00 Hz, aromatic protons), 4.02 (t, 2H, *J* = 6.30 Hz, -PhOCH₂-), 3.06 (s, 1H, -C≡CH), 1.80 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.41-1.23 (m, 8H, -(CH₂)₄CH₃), 0.88 (t, 3H, *J* = 6.30 Hz, -CH₂CH₃). MS (EI): 336.

Y8: Yield 50%. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 8.10$ (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.50 (d, 2H, $J = 8.50$ Hz, aromatic protons), 7.15 (d, 2H, $J = 8.50$ Hz, aromatic protons), 6.94 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz, aromatic protons), 4.02 (t, 2H, $J = 6.60$ Hz, $-\text{PhOCH}_2-$), 3.06 (s, 1H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.80 (m, 2H, $-\text{PhOCH}_2\text{CH}_2-$), 1.45-1.21 (m, 10H, $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 0.87 (t, 3H, $J = 6.30$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$). MS (EI): 350.

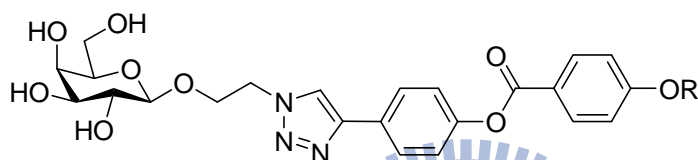
Y10: Yield 55%. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 8.10$ (d, 2H, $J = 8.40$ Hz, aromatic protons), 7.52 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.16 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 6.95 (d, 2H, $J = 9.00$ Hz, aromatic protons), 4.02 (t, 2H, $J = 6.60$ Hz, $-\text{PhOCH}_2-$), 3.05 (s, 1H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.80 (m, 2H, $-\text{PhOCH}_2\text{CH}_2-$), 1.45-1.26 (m, 14H, $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$), 0.86 (t, 3H, $J = 6.00$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$). MS (EI): 378.

Y11: Yield 60%. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 8.11$ (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.53 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.16 (d, 2H, $J = 8.40$ Hz, aromatic protons), 6.95 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 4.02 (t, 2H, $J = 6.60$ Hz, $-\text{PhOCH}_2-$), 3.06 (s, 1H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.80 (m, 2H, $-\text{PhOCH}_2\text{CH}_2-$), 1.46-1.26 (m, 16H, $-(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$), 0.87 (t, 3H, $J = 6.30$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$). MS (EI): 392.

Y12: Yield 62%. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 8.11$ (d, 2H, $J = 9.00$ Hz,

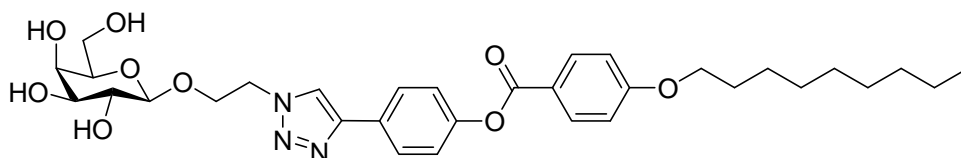
aromatic protons), 7.53 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.16 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 6.95 (d, 2H, $J = 9.00$ Hz, aromatic protons), 4.02 (t, 2H, $J = 6.60$ Hz, $-\text{PhOCH}_2-$), 3.06 (s, 1H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.80 (m, 2H, $-\text{PhOCH}_2\text{CH}_2-$), 1.46-1.25 (m, 18H, $-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$), 0.86 (t, 3H, $J = 6.30$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$). MS (EI): 406.

Synthesis of species T (T7~T12)



R = C₇H₁₅ (T7)
 C₈H₁₇ (T8)
 C₉H₁₉ (T9)
 C₁₀H₂₁ (T10)
 C₁₁H₂₃ (T11)
 C₁₂H₂₅ (T12)

所有化合物應用click chemistry，利用Cu(I)-catalysed催化親水端的 azido-sugar (**3**)和疏水端的末端炔類(**Y**)，經由環化加成反應而得。以 **T9** 為例，其合成步驟如下：



將 **3** (1.22 g, 4.88 mmol)、**Y9** (1.78 g, 4.88 mmol) 和 CuI (4.65 g, 24.42 mmol) 置於反應瓶中，並以 10 mL 無水 THF 溶解之。隨後加入 diisopropylethylamine (DIPEA, 8.4 mL, 48.84 mmol)，於溫下攪拌 24 小時。反應過程用 TLC 追蹤，待反應完成之後，將反應溶液透過 Celite 過濾，濾液濃縮乾後以管柱層析法 (EtOAc, MeOH/EtOAc 1:4 為沖提液) 純化產物，可得白色固體 2.4 g，產率 80%。¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ

= 8.65 (s, 1H, -C₂N₃H-), 8.07 (d, 2H, *J* = 9.00 Hz, aromatic protons), 7.92 (d, 2H, *J* = 8.40 Hz, aromatic protons), 7.33 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 7.11 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 5.06 (d, 1H, *J* = 4.80 Hz), 4.77 (d, 1H, *J* = 5.40 Hz), 4.60 (m, 3H), 4.35 (d, 1H, *J* = 4.80 Hz), 4.20 (d, 1H, *J* = 7.20 Hz), 4.08 (m, 3H), 3.90 (m, 1H), 3.62 (m, 1H), 3.50 (m, 1H), 1.74 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.42-1.25 (m, 12H, -(CH₂)₆CH₃), 0.85 (t, 3H, *J* = 5.70, -CH₂CH₃). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 164.23, 163.25, 150.19, 145.57, 132.05, 128.62, 126.22, 122.50, 122.36, 120.74, 114.68, 103.41, 75.41, 73.35, 70.47, 68.14, 68.00, 67.18, 60.48, 49.81, 31.34, 29.11, 28.97, 28.74, 28.51, 25.42, 22.14, 13.97. MALDI-TOF: 614.301 [M+H]⁺. HRMS (*m/z*) Calcd for C₃₂H₄₃N₃O₉: 613.6985, found: 613.6979.

T7: Yield 82%. ¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8.66 (s, 1H, -C₂N₃H-), 8.07 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 7.90 (d, 2H, *J* = 7.80 Hz, aromatic protons), 7.33 (d, 2H, *J* = 7.80 Hz, aromatic protons), 7.11 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 5.10 (d, 1H, *J* = 4.20 Hz), 4.78 (d, 1H, *J* = 4.80 Hz), 4.61 (m, 3H), 4.40 (d, 1H, *J* = 4.20 Hz), 4.19 (d, 1H, *J* = 6.60 Hz), 4.07 (m, 3H), 3.89 (m, 1H), 3.62 (m, 1H), 3.50 (m, 1H), 1.73 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.41-1.23 (m, 12H, -(CH₂)₆CH₃), 0.84 (t, 3H, *J* = 5.70,

-CH₂CH₃). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 164.24, 163.26, 150.20, 145.59, 132.04, 128.60, 126.25, 122.51, 122.37, 120.75, 114.65, 103.43, 75.43, 73.33, 70.45, 68.15, 68.01, 67.16, 60.45, 49.82, 31.33, 29.12, 28.54, 25.42, 22.17, 13.96. MALDI-TOF: 586.269 [M+H]⁺. HRMS (*m/z*) Calcd for C₃₀H₃₉N₃O₉: 585.6454, found: 585.6465.

T8: Yield 85%. ¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8.66 (s, 1H, -C₂N₃H-), 8.07 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 7.90 (d, 2H, *J* = 8.40 Hz, aromatic protons), 7.33 (d, 2H, *J* = 8.40 Hz, aromatic protons), 7.11 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 5.09 (d, 1H, *J* = 4.80 Hz), 4.77 (d, 1H, *J* = 5.10 Hz), 4.60 (m, 3H), 4.39 (d, 1H, *J* = 4.20 Hz), 4.19 (d, 1H, *J* = 6.60 Hz), 4.08 (m, 3H), 3.90 (m, 1H), 3.62 (m, 1H), 3.50 (m, 1H), 1.74 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.41-1.26 (m, 12H, -(CH₂)₆CH₃), 0.85 (t, 3H, *J* = 5.70, -CH₂CH₃). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 164.23, 163.26, 150.19, 145.59, 132.05, 128.60, 126.22, 122.51, 122.36, 120.75, 114.68, 103.43, 75.41, 73.33, 70.47, 68.15, 68.00, 67.16, 60.48, 49.82, 31.34, 29.12, 28.74, 28.53, 25.42, 22.15, 13.96. MALDI-TOF: 600.284 [M+H]⁺. HRMS (*m/z*) Calcd for C₃₁H₄₁N₃O₉: 599.6719, found: 599.6729.

T10: Yield 80%. ¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8.64 (s, 1H, -C₂N₃H-), 8.07 (d, 2H, *J* = 9.00 Hz, aromatic protons), 7.90 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz,

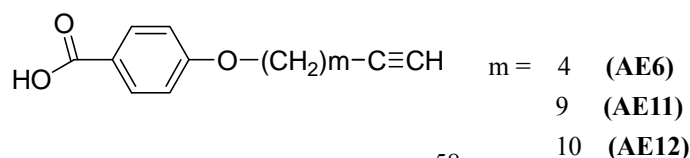
aromatic protons), 7.33 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.11 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 5.03 (d, 1H, $J = 4.80$ Hz), 4.71 (d, 1H, $J = 5.10$ Hz), 4.56 (m, 3H), 4.35 (d, 1H, $J = 4.80$ Hz), 4.20 (d, 1H, $J = 7.20$ Hz), 4.08 (m, 3H), 3.91 (m, 1H), 3.62 (m, 1H), 3.51 (m, 1H), 1.74 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.42-1.25 (m, 14H, -(CH₂)₇CH₃), 0.85 (t, 3H, $J = 5.70$, -CH₂CH₃). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): $\delta = 164.20, 163.25, 150.20, 145.56, 132.03, 128.64, 126.25, 122.49, 122.35, 120.72, 114.69, 103.43, 75.43, 73.33, 70.46, 68.16, 68.03, 67.19, 60.46, 49.80, 31.35, 29.11, 28.97, 28.75, 28.64, 28.52, 25.45, 22.14, 13.99$. MALDI-TOF: 628.230 [M+H]⁺. HRMS (m/z) Calcd for C₃₃H₄₅N₃O₉: 627.7251, found: 627.7261.

T11: Yield 85%. ¹H NMR (DMSO-*d*₆): $\delta = 8.66$ (s, 1H, -C₂N₃H-), 8.07 (d, 2H, $J = 9.00$ Hz, aromatic protons), 7.90 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.33 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.11 (d, 2H, $J = 9.00$ Hz, aromatic protons), 5.09 (d, 1H, $J = 4.80$ Hz), 4.77 (d, 1H, $J = 5.40$ Hz), 4.60 (m, 3H), 4.39 (d, 1H, $J = 4.50$ Hz), 4.19 (d, 1H, $J = 6.90$ Hz), 4.08 (m, 3H), 3.89 (m, 1H), 3.62 (m, 1H), 3.50 (m, 1H), 1.73 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.41-1.24 (m, 16H, -(CH₂)₈CH₃), 0.85 (t, 3H, $J = 5.70$, -CH₂CH₃). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): $\delta = 164.22, 163.25, 150.19, 145.56, 132.05, 128.64, 126.22, 122.49, 122.36, 120.72, 114.68, 103.43,$

75.41, 73.33, 70.47, 68.16, 68.00, 67.19, 60.48, 49.80, 31.34, 29.10, 29.03, 28.97, 28.76, 28.64, 28.51, 25.44, 22.14, 13.98. MALDI-TOF: 642.331 [M+H]⁺. HRMS (*m/z*) Calcd for C₃₄H₄₇N₃O₉: 641.7517, found: 641.7525.

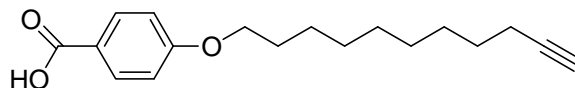
T12: Yield 90%. ¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8.65 (s, 1H, -C₂N₃H-), 8.07 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 7.90 (d, 2H, *J* = 8.40 Hz, aromatic protons), 7.33 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 7.11 (d, 2H, *J* = 9.00 Hz, aromatic protons), 5.08 (d, 1H, *J* = 4.50 Hz), 4.76 (d, 1H, *J* = 5.10 Hz), 4.60 (m, 3H), 4.39 (d, 1H, *J* = 4.80 Hz), 4.19 (d, 1H, *J* = 7.20 Hz), 4.08 (m, 3H), 3.90 (m, 1H), 3.62 (m, 1H), 3.50 (m, 1H), 1.73 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.42-1.23 (m, 18H, -(CH₂)₉CH₃), 0.84 (t, 3H, *J* = 5.40, -CH₂CH₃). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 164.22, 163.24, 150.19, 145.55, 132.05, 128.65, 126.22, 122.48, 122.36, 120.70, 114.68, 103.45, 75.41, 73.34, 70.47, 68.17, 68.01, 67.19, 60.46, 49.80, 31.32, 29.10, 29.04, 29.03, 28.96, 28.76, 28.66, 28.51, 25.44, 22.13, 13.98. MALDI-TOF: 656.510 [M+H]⁺. HRMS (*m/z*) Calcd for C₃₅H₄₉N₃O₉: 655.7783, found: 655.7793.

2-3.3 Synthesis of species AE



AE6 and AE11的合成步驟與化學結構整理於Scheme 2。以AE11

為例，其合成步驟如下：



將 4-hydroxybenzoic acid ethyl ester (5.43 g, 32.68 mmol)、triphenylphosphine (PPh₃, 11.69 g, 44.57 mmol)和 10-undecyn-1-ol (5 g, 29.71 mmol) 置於反應瓶中，並以 100 mL無水THF溶解之。反應溶液在氮氣下攪拌且冷卻至 0 °C，逐滴緩慢加入 diisopropyl azodicarboxylate (DIAD, 12 mL, 59.42 mmol)。滴加完畢後隔夜攪拌(緩慢回溫)。反應過程用TLC追蹤，待反應完成之後，過濾並將濾液濃縮。將粗產物溶於 100 mL乙醇中，並加入NaOH (3.32 g, 82.92 mmol)，反應溶液加熱迴流 24 小時。反應過程用TLC追蹤，待反應完成之後，冷卻降溫。將反應溶液倒入 300 mL的水中，並加入 30 mL的 37 % HCl (aq)酸化。過濾收集固體，粗產物用 ethyl acetate/*n*-hexane 再結晶，可得白色固體 7.7 g，產率 90%。¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.96 (d, 2H, *J* = 8.40 Hz, aromatic protons), 6.87 (d, 2H, *J* = 8.40 Hz, aromatic protons), 3.98 (t, 2H, *J* = 6.60 Hz, -PhOCH₂-), 2.16 (td, 2H, *J* = 6.90 Hz, *J* = 2.40 Hz, -CH₂C≡CH), 1.92 (t, 1H, *J* = 2.70 Hz, -C≡CH), 1.77 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.55-1.24 (m, 12H, -(CH₂)₆CH₂C≡CH).

AE6: Yield 88%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.03(\text{d}, 2\text{H}, J = 9.00 \text{ Hz}$, aromatic protons), $6.91 (\text{d}, 2\text{H}, J = 8.70 \text{ Hz}$, aromatic protons), $4.05 (\text{t}, 2\text{H}, J = 6.30 \text{ Hz}$, $-\text{PhOCH}_2-$), $2.27 (\text{td}, 2\text{H}, J = 7.20 \text{ Hz}, J = 2.70 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), $1.97 (\text{t}, 1\text{H}, J = 2.40 \text{ Hz}$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), $1.93 (\text{m}, 2\text{H}$, $-\text{PhOCH}_2\text{CH}_2-$), $1.72 (\text{m}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})$. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 171.91, 163.48, 132.33, 121.51, 114.15, 83.90 (1\text{C}, -\text{C}\equiv\text{CH}), 68.77, 67.53, 28.06, 24.90, 18.11$.

AE12 的合成步驟與化學結構整理於 Scheme 3，其合成步驟如下：

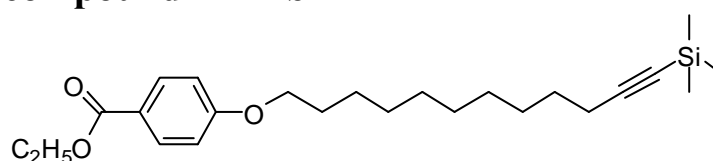
Synthesis of compound AE12a



將trimethylsilylacetylene (10 mL, 70.76 mmol) 溶於 100 mL 無水 THF。反應溶液在氮氣下攪拌且冷卻至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ，逐滴緩慢加入 *n*-BuLi (2.5 M hexane solution, 28.5 mL, 71.41 mmol)。攪拌一個小時後，又將其冷卻至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 。之後用針頭將溶液轉移至用 10 mL 無水 THF 溶解的 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.43 g, 1.56 mmol)、 PPh_3 (1.56 g, 5.94 mmol) 和 1,10-dibromodecane (16 mL, 70.76 mmol) 之反應瓶中，隨後加熱迴流 24 小時。反應過程用 TLC 追蹤，待反應完成之後，冷卻降溫，並加入飽和 NH_4Cl 水溶液淬息。先將有機溶液濃縮，以乙醚和水萃取。收集有機層並以無水硫酸鎂除水，濃縮後以管柱層析法(*n*-hexane 為沖提液)

純化產物，可得白色固體 19 g，產率 85%。¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.41 (t, 2H, *J* = 6.90 Hz, -BrCH₂-), 2.21 (t, 2H, *J* = 7.20 Hz, -CH₂C≡C-Si-), 1.85 (m, 2H, -BrCH₂CH₂-), 1.56-1.29 (m, 14H, -(CH₂)₇CH₂C≡C-Si-).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 107.72 (1C, -C≡CSi-), 84.23 (1C, -C≡CSi-), 34.03, 32.79, 29.33, 29.29, 29.00, 28.73, 28.69, 28.59, 28.15, 19.83, 0.17.

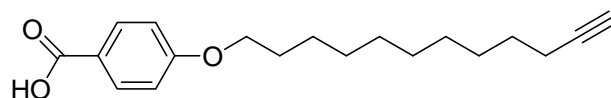
Synthesis of compound AE12b



將 4-hydroxybenzoic acid ethyl ester (9.95 g, 59.87 mmol)、K₂CO₃ (25 g, 180 mmol) 及催化量的 KI 置於反應瓶中，並加入 100 mL acetonitrile。反應溶液在氮氣下加熱至迴流溫度。迴流 30 分鐘之後，滴加 AE12a (19 g, 59.87 mmol)，並持續加熱 24 小時。反應過程用 TLC 追蹤，待反應完成之後，冷卻降溫。將反應溶液過濾，濾液濃縮乾後以管柱層析法(ethyl acetate/*n*-hexane 1:10 為沖提液)純化產物，可得白色固體 22.2 g，產率 92%。¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.96 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz, aromatic protons), 6.87 (d, 2H, *J* = 9.00 Hz, aromatic protons), 4.32 (q, 2H, *J* = 7.20 Hz, -OCH₂CH₃), 3.98 (t, 2H, *J* = 6.60 Hz, -PhOCH₂-), 2.19 (t, 2H, *J* = 6.60 Hz, -CH₂C≡C-Si-), 1.77 (m, 2H, -PhOCH₂CH₂-), 1.35 (t, 3H, *J* = 7.20 Hz, -OCH₂CH₃), 1.54-1.28 (m, 14H, -(CH₂)₇CH₂C≡C-Si-).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 166.44, 162.84, 131.48, 122.62, 113.97, 107.72

(1C, $-\underline{C}\equiv\underline{C}\text{Si}-$), 84.23 (1C, $-\underline{C}\equiv\underline{C}\text{Si}-$), 68.14, 60.57, 29.44, 29.37, 29.32, 29.09, 29.03, 28.75, 28.59, 25.96, 19.83, 14.37, 0.14.

Synthesis of compound AE12

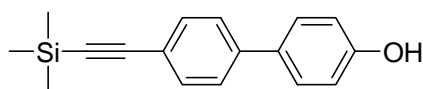


將AE12b (9.46 g, 23.49 mmol) 和NaOH (4.70 g, 117.47 mmol)置於反應瓶中，並加入 100 mL 乙醇。反應溶液在氮氣下加熱至迴流溫度，並持續加熱 24 小時。反應過程用TLC追蹤，待反應完成之後，冷卻降溫。將反應溶液倒入 100 mL 的水中，並加入 10 mL 的 37 % HCl 酸化。過濾收集固體，粗產物用 ethyl acetate / *n*-hexane 再結晶，可得白色固體 6.7 g。產率 95%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.03$ (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 6.91 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 4.00 (t, 2H, $J = 6.60$ Hz, $-\text{PhOCH}_2-$), 2.16 (td, 2H, $J = 6.90$ Hz, $J = 2.70$ Hz, $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.92 (t, 1H, $J = 2.40$ Hz, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.79 (m, 2H, $-\text{PhOCH}_2\text{CH}_2-$), 1.55-1.24 (m, 14H, $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 171.93, 163.66, 132.31, 121.34, 114.16, 84.77$ (1C, $-\underline{C}\equiv\text{CH}$), 68.24, 68.05, 29.45, 29.38, 29.29, 29.21, 29.05, 28.71, 28.44, 25.94, 18.37.

2-3.4 Synthesis of carbohydrate-coated monomers

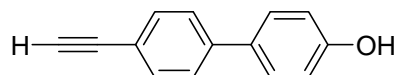
K系列的單體合成步驟與化學結構整理於Scheme 4。

Synthesis of compound 5



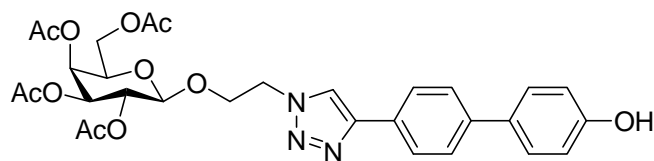
將 4-Bromo-4'-hydroxybiphenyl (10.0 g, 40.14 mmol)、CuI (0.61 g, 3.21 mmol)、bis(triphenylphosphine) palladium dichloride [PdCl₂(PPh₃)₂] (0.56 g, 0.80 mmol) 和 PPh₃ (0.84 g, 3.21 mmol) 溶於 150 mL 的 triethylamine 中，在氮氣下攪拌至溶解後加入(trimethylsilyl)acetylene (6.8mL, 48.17mmol)，且在 70 °C 下反應 15 小時。反應過程用 TLC 追蹤，待反應完成之後，過濾並將濾液濃縮。以 ethyl acetate 和飽和 NH₄Cl 水溶液萃取，收集有機層並以無水硫酸鎂除水，濃縮後以管柱層析法(ethyl acetate/*n*-hexane 1:4 為沖提液)純化產物，可得產物 10.2 g，產率 95%。Purity: 99+% (HPLC). mp 160 °C. *R_f* = 0.43 (silica gel, ethyl acetate/*n*-hexane 1/4). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.47 (m, 6H, aromatic protons), 6.89(d, 2H, *J* = 3.30 Hz, aromatic protons), 4.94 (s, 1H, -OH), 0.24 (s, 9H, -Si(CH₃)₃). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 155.41, 141.34, 131.21, 129.92, 128.34, 126.48, 120.29, 115.25, 105.53, 93.01, 0.50. MS (EI, observed *m/z*): 266. HRMS (*m/z*) Calcd for C₁₇H₁₈OSi: 266.4097, found: 266.4501.

Synthesis of compound 6



將**5** (5.02 g, 18.84 mmol)溶於5 mL的THF中，並於室溫下加入 TBAF (21 mL, 1M / THF, 21 mmol)。反應在室溫攪拌一小時後，先將溶液濃縮乾，再以CH₂Cl₂和飽和NaHCO₃水溶液萃取。收集有機層並以無水硫酸鎂除水，濃縮後以管柱層析法(ethyl acetate/*n*-hexane 1:8為沖提液)純化產物，可得白色固體3.2 g，產率87%。Purity: 99+% (HPLC). mp 168 °C. *R_f* = 0.33 (silica gel, ethyl acetate/*n*-hexane 1/4). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.47 (m, 6H, aromatic protons), 6.89 (d, 2H, *J* = 8.40 Hz, aromatic protons), 4.91 (s, 1H, -OH), 3.09 (s, 1H, -C≡CH). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 155.39, 141.07, 133.00, 132.52, 128.34, 126.48, 120.29, 115.75, 83.63, 77.55. MS (EI, observed *m/z*): 194. HRMS (*m/z*) Calcd for C₁₄H₁₀O₃: 194.2286, found: 194.2296.

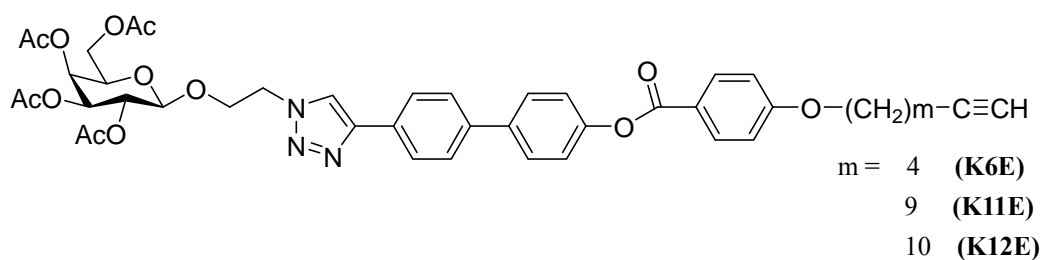
Synthesis of compound 7



將**2** (3.24 g, 7.76 mmol)、**6** (1.51 g, 7.76 mmol)和 CuI (0.74 g, 3.88 mmol)置於反應瓶中，並以 10 mL 無水 THF 溶解之。隨後加入 diisopropylethylamine (DIPEA) (1.5 mL, 7.76 mmol)，於溫下攪拌 24 小時。反應過程用 TLC 追蹤，待反應完成之後，將反應溶液透過 Celite 過濾，濾液濃縮乾後以管柱層析法(ethyl acetate/*n*-hexane 2:1 為沖提液)

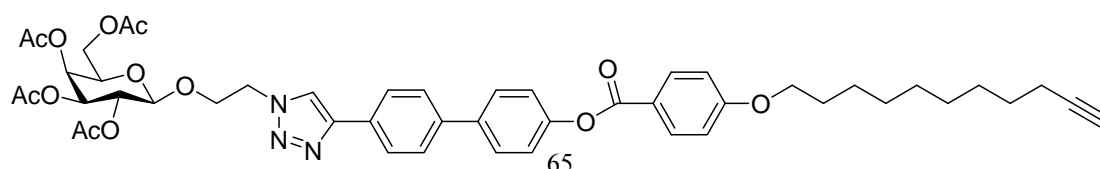
醇化產物，可得白色固體 3.1g，產率 65%。Purity: 99+% (HPLC). mp 105°C. $R_f = 0.30$ (silica gel, ethyl acetate/*n*-hexane 2/1). $[\alpha]_D^{29} = -2.16$ (c 1, CHCl₃). ¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 7.90$ (d, 2H, $J = 8.10$ Hz), 7.89 (s, 1H), 7.59 (d, 2H, $J = 8.10$ Hz), 7.49 (d, 2H, $J = 8.40$ Hz), 6.96 (d, 2H, $J = 8.40$ Hz), 5.39 (d, 1H, $J = 3.30$ Hz), 5.23 (m, 1H), 4.98 (dd, 1H, $J = 10.50$ Hz, $J = 3.60$ Hz), 4.72 (m, 1H), 4.57 (m, 1H), 4.45 (d, 1H, $J = 7.80$), 4.31 (m, 1H), 4.14 (m, 2H), 3.92 (m, 2H), 2.15 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.75 (s, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃): $\delta = 170.48, 170.23, 170.08, 169.91, 156.01, 147.36, 140.58, 132.54, 128.43, 128.07, 126.90, 126.04, 121.58, 115.85, 100.79, 70.79, 70.52, 68.49, 67.66, 66.83, 61.17, 50.11, 20.64, 20.59, 20.55, 20.50$. MS (EI, observed m/z): 611. HRMS (m/z) Calcd for C₃₀H₃₃N₃O₁₁: 611.5965, found: 611.5971.

Synthesis of carbohydrate-coated monomers



所有化合物由AE系列化合物與化合物(7)經酯化方式合成。以

K11E為例，其合成步驟如下：



將 **7** (0.8 g, 1.31 mmol)、**AE11** (0.41 g, 1.44 mmol)與DMAP (0.02 g, 0.16 mmol)溶於 10 mL的無水dichloromethane中，並冷卻至 0 °C。逐滴滴入溶於 30 mL的EDCI (0.3 g, 1.57 mmol)，滴加完畢後回溫至室溫攪拌 24 小時。反應過程用TLC追蹤，待反應完成之後，以 1M sodium hydroxide溶液及水萃取。收集有機層並以無水硫酸鎂除水，濃縮後以管柱層析法(ethyl acetate/*n*-hexane 1:1 為沖提液)純化產物，可得白色固體 0.9 g，產率 90%。Purity: 99+% (HPLC). $R_f = 0.10$ (silica gel, ethyl acetate/*n*-hexane 1/1). $[\alpha]_D^{29} = -3.03$ ($c = 1$, CHCl_3). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.14$ (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.96 (d, 2H, $J = 7.80$ Hz, aromatic protons), 7.90 (s, 1H, $-\text{C}_2\text{N}_3\text{H}-$), 7.65 (d, 4H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.27 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 6.96 (d, 2H, $J = 9.00$ Hz, aromatic protons), 5.38 (d, 1H, $J = 3.30$ Hz), 5.22 (m, 1H), 4.96 (dd, 1H, $J = 10.50$ Hz, $J = 3.30$ Hz), 4.70 (m, 1H), 4.58 (m, 1H), 4.43 (d, 1H, $J = 7.80$), 4.30 (m, 1H), 4.17 (m, 2H), 4.05 (m, 2H), 3.90 (m, 2H), 2.20-2.15 (m, 5H, $-\text{COOCH}_3$ and $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.04 (s, 3H, $-\text{COOCH}_3$), 1.99-1.91 (m, 4H, $-\text{COOCH}_3$ and $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.84-1.73 (m, 5H, $-\text{COOCH}_3$ and $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.54-1.32 (m, 12H, $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 170.35, 170.12, 169.98, 169.72, 164.97, 163.56,$

150.64, 147.16, 140.09, 138.12, 132.29, 129.43, 127.95, 127.44, 126.12, 122.16, 121.63, 121.44, 114.29, 100.86, 84.72 (1C, $-\underline{C}\equiv\text{CH}$), 70.85, 70.52, 68.47, 68.28, 68.04, 67.57, 66.83, 61.17, 50.12, 29.36, 29.26, 29.06, 28.99, 28.68, 28.43, 25.93, 20.65, 20.62, 20.55, 20.51, 18.37. MS (FAB; observed m/z): 882. HRMS (m/z) Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{O}_{13}$: 881.9626, found: 881.9659.

K6E: Yield 85%. Purity: 99+% (HPLC). $R_f = 0.50$ (silica gel, ethyl acetate/*n*-hexane 2/1). $[\alpha]_D^{29} = -3.13$ (c 1, CHCl_3). ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 8.17$ (d, 2H, $J = 9.00$ Hz, aromatic protons), 7.98 (d, 2H, $J = 8.10$ Hz, aromatic protons), 7.92 (s, 1H, $-\text{C}_2\text{N}_3\text{H}-$), 7.68 (d, 4H, $J = 8.10$ Hz, aromatic protons), 7.30 (d, 2H, $J = 8.40$ Hz, aromatic protons), 6.99 (d, 2H, $J = 9.00$ Hz, aromatic protons), 5.40 (d, 1H, $J = 3.00$ Hz), 5.24 (m, 1H), 4.98 (dd, 1H, $J = 10.50$ Hz, $J = 3.30$ Hz), 4.70 (m, 1H), 4.58 (m, 1H), 4.46 (d, 1H, $J = 8.10$), 4.31 (m, 1H), 4.16 (m, 2H), 4.09 (m, 2H), 3.92 (m, 2H), 2.31 (td, 2H, $J = 6.90$ Hz, $J = 2.40$ Hz, $-\underline{\text{CH}}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.16 (s, 3H, $-\text{COOCH}_3$), 2.06 (s, 3H, $-\text{COOCH}_3$), 2.00 (t, 1H, $J = 2.70$ Hz, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.97-1.93 (m, 5H, $-\text{COOCH}_3$ and $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.80-1.75 (m, 5H, $-\text{COOCH}_3$ and $-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 170.34, 170.11, 169.97, 169.69, 164.91, 163.34, 150.55, 147.14, 139.96, 138.10, 132.27,$

129.52, 127.91, 127.39, 126.05, 122.21, 121.58, 121.53, 114.23, 100.81, 83.86 (1C, $-\underline{\text{C}}\equiv\text{CH}$), 70.79, 70.49, 68.78, 68.42, 67.69, 67.55, 66.80, 61.15, 50.02, 28.03, 24.87, 20.64, 20.60, 20.55, 20.49, 18.08. MS (FAB; observed m/z): 812. HRMS (m/z) Calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_{13}$: 811.8297, found: 811.8217.

K12E: Yield 90%. Purity: 99+% (HPLC). $R_f = 0.45$ (silica gel, ethyl acetate/*n*-hexane 3/1). $[\alpha]_D^{29} = -3.07$ (c 1, CHCl_3). ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 8.17$ (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, aromatic protons), 7.98 (d, 2H, $J = 8.10$ Hz, aromatic protons), 7.92 (s, 1H, $-\text{C}_2\text{N}_3\text{H}-$), 7.68 (d, 4H, $J = 8.40$ Hz, aromatic protons), 7.30 (d, 2H, $J = 8.40$ Hz, aromatic protons), 6.99 (d, 2H, $J = 9.00$ Hz, aromatic protons), 5.40 (d, 1H, $J = 3.30$ Hz), 5.24 (m, 1H), 4.98 (dd, 1H, $J = 10.50$ Hz, $J = 3.30$ Hz), 4.72 (m, 1H), 4.59 (m, 1H), 4.46 (d, 1H, $J = 8.10$), 4.33 (m, 1H), 4.16 (m, 2H), 4.05 (m, 2H), 3.92 (m, 2H), 2.19-2.13 (m, 5H, $-\text{COOCH}_3$ and $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.03 (s, 3H, $-\text{COOCH}_3$), 1.98-1.91 (m, 4H, $-\text{COOCH}_3$ and $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.84-1.72 (m, 5H, $-\text{COOCH}_3$ and $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.53-1.30 (m, 14H, $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 170.33, 170.11, 169.96, 169.69, 164.96, 163.55, 150.62, 147.18, 140.03, 138.11, 132.28, 129.50, 127.93, 127.41, 126.09, 122.15, 121.59, 121.42, 114.28, 100.85, 84.75$ (1C, $-\underline{\text{C}}\equiv\text{CH}$), 70.83, 70.51,

68.46, 68.28, 68.05, 67.68, 66.83, 61.16, 50.07, 29.44, 29.37, 29.29, 29.04, 28.69, 28.55, 28.43, 25.93, 20.63, 20.60, 20.55, 20.49, 18.36. MS (FAB; observed m/z): 896. HRMS (m/z) Calcd for $C_{49}H_{57}N_3O_{13}$: 895.9892, found: 895.9815.

2-3.5 Synthesis of carbohydrate-coated LC Polyacetylene

K系列的聚合物合成步驟與化學結構整理於Scheme 5。實驗過程中除聚合物的純化外，所有聚合反應與藥品量秤過程均在氮氣條件下進行。以K11P為例，其聚合步驟如下：

在25 mL雙頸瓶中秤入單體K11E (0.6 g, 0.68 mmol)，並反覆三次抽真空充氮氣，隨後以注射器注入8.5 mL無水THF溶解單體。催化劑溶液則於另一個雙頸瓶中製備，將 WCl_6 (55.52 mg, 0.14 mmol) 與 Ph_4Sn (59.79 mg, 0.14 mmol)於手套箱中秤入，隨後以注射器注入1.5 mL無水toluene，並將此混合液於室溫下攪拌30分鐘。待兩溶液皆配置完成後，以注射器將催化劑溶液注入單體溶液中，於氮氣下60 °C攪拌24小時。反應結束後先以2 mL的THF稀釋，再於激烈攪拌下以滴管逐滴入300 mL甲醇中再沉澱。過濾沉澱物，再以同樣方法作再沉澱。反覆數次後，將沉澱物置於真空烘箱下乾燥，可得0.4 g黃色固體，產率67%。 1H NMR ($CDCl_3$): δ = 8.18 (d, 2nH), 7.96 (d, 2nH), 7.92 (s, nH), 7.64 (d, 4nH), 7.27 (d, 2nH), 6.98 (d, 2nH), 6.81 (s, nH), 5.40 (m,

nH), 5.22 (m, nH), 4.94 (m, nH), 4.70 (m, nH), 4.58 (m, nH), 4.43 (m, nH), 4.32 (m, nH), 4.17 (m, 2nH), 4.03 (m, 2nH), 3.90 (m, 2nH), 2.23 (m, 2nH), 2.10-2.02 (m, 6nH), 1.99-1.91 (s, 3nH), 1.85-1.62 (m, 5nH), 1.54-1.22 (m, 12nH). GPC: $M_n = 251,000$, $M_w = 410,500$, PDI = 1.64. $T_g = 97.1$ °C. $T_d = 265.3$ °C.

K6P: Yield 65%. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 8.18$ (d, 2n H), 7.97 (d, 2nH), 7.90 (s, nH), 7.65 (d, 4nH), 7.32 (d, 2nH), 6.95 (d, 2nH), 6.82 (s, nH), 5.44 (d, nH), 5.22 (m, nH), 4.91 (m, nH), 4.73 (m, nH), 4.56 (m, nH), 4.44 (m, nH, $J = 8.10$), 4.32 (m, nH), 4.17 (m, 2nH), 4.10 (m, 2nH), 3.94 (m, 2nH), 2.31-2.21 (m, 2nH), 2.16 (s, 3nH), 2.06 (s, 3nH), 1.95-1.90 (m, 5nH), 1.85-1.63 (m, 5nH). GPC: $M_n = 99,300$, $M_w = 118,200$, PDI = 1.19. $T_g = 57.6$ °C. $T_d = 277.9$ °C.

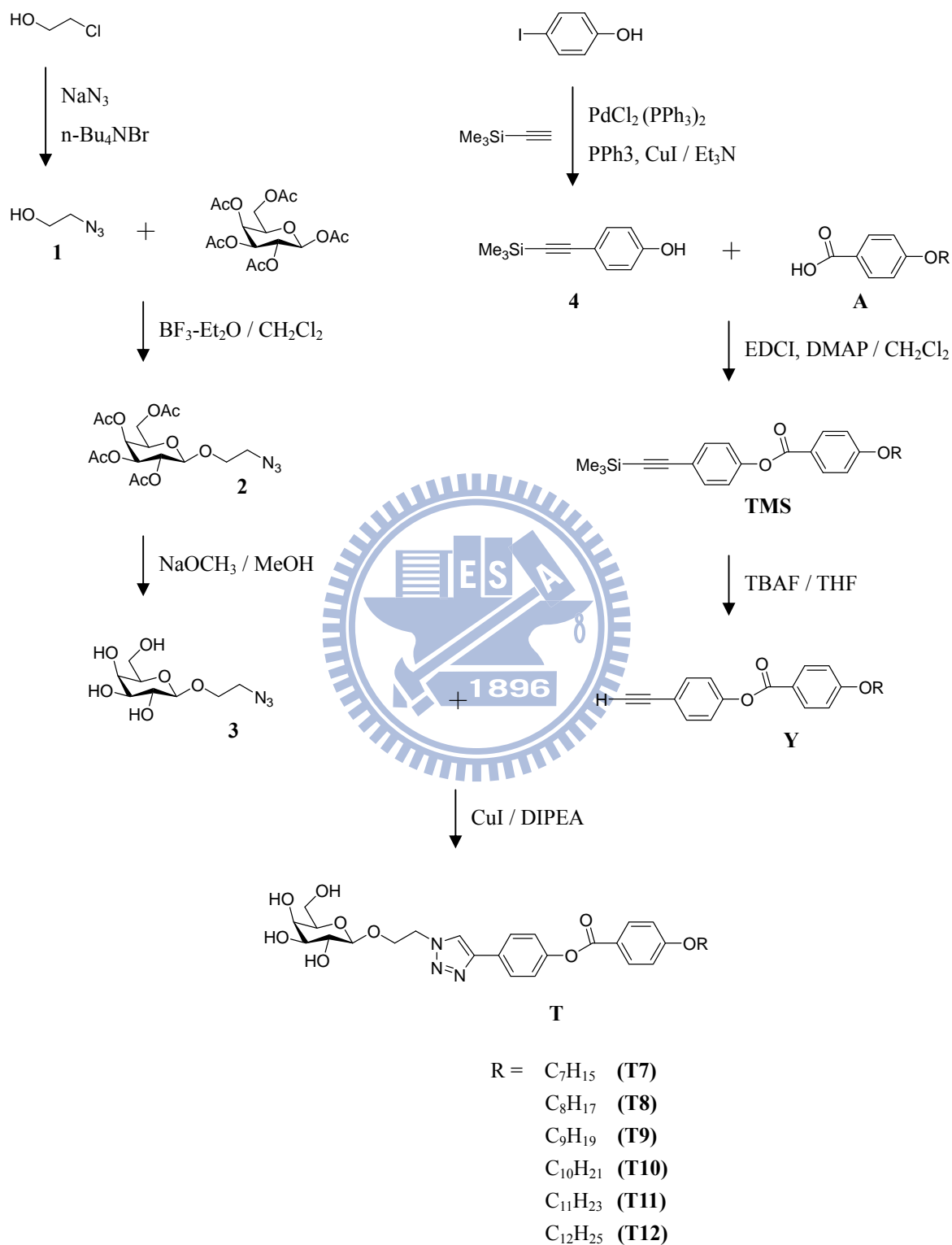
K12P: Yield 60%. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 8.19$ (d, 2nH), 7.98 (d, 2nH), 7.93 (s, nH), 7.63 (d, 4nH), 7.30 (d, 2nH), 6.99 (d, 2nH), 6.81 (s, nH), 5.42 (m, nH), 5.21 (m, nH), 4.93 (m, nH), 4.72 (m, nH), 4.59 (m, nH), 4.46 (m, nH), 4.33 (m, nH), 4.16 (m, 2nH), 4.08 (m, 2nH), 3.92 (m, 2nH), 2.22 (m, 2nH), 2.18-2.01 (m, 6nH), 1.98-1.91 (s, 3nH), 1.87-1.65 (m, 5nH), 1.56-1.22 (m, 14nH). GPC: $M_n = 73,400$, $M_w = 148,300$, PDI = 2.02. $T_g = 65.5$ °C. $T_d = 270.3$ °C.

2-4 分子自組裝實驗過程

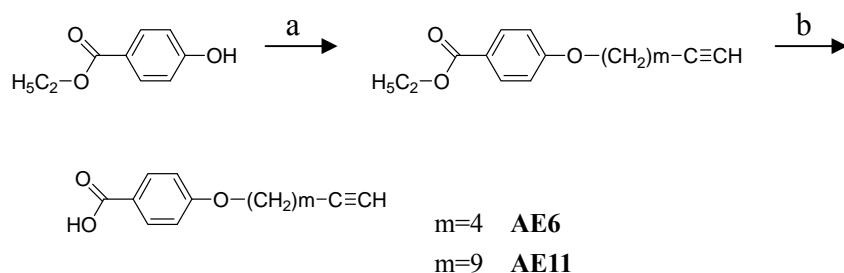
小分子(T系列)與單體(K系列)二個系列之含醣三氮唑液晶化合物的分子自組裝溶液的配製均以下列方法獲得：將化合物 1 mg 溶於 1 mL 之 THF 中並加入 9 mL 之去離子水，混合後靜置於室溫下，分子自組裝的時間約數小時至數天完成。而聚合物(K系列)配置方法如上，但去離子水改用甲醇取代。

TEM sample 製備：以滴管吸取一滴分子自組裝完成後的溶液，滴於鍍碳銅網上(200 mesh)，置於通風櫥內風乾，隨後將乾燥試片置於真空系統下抽乾一天。

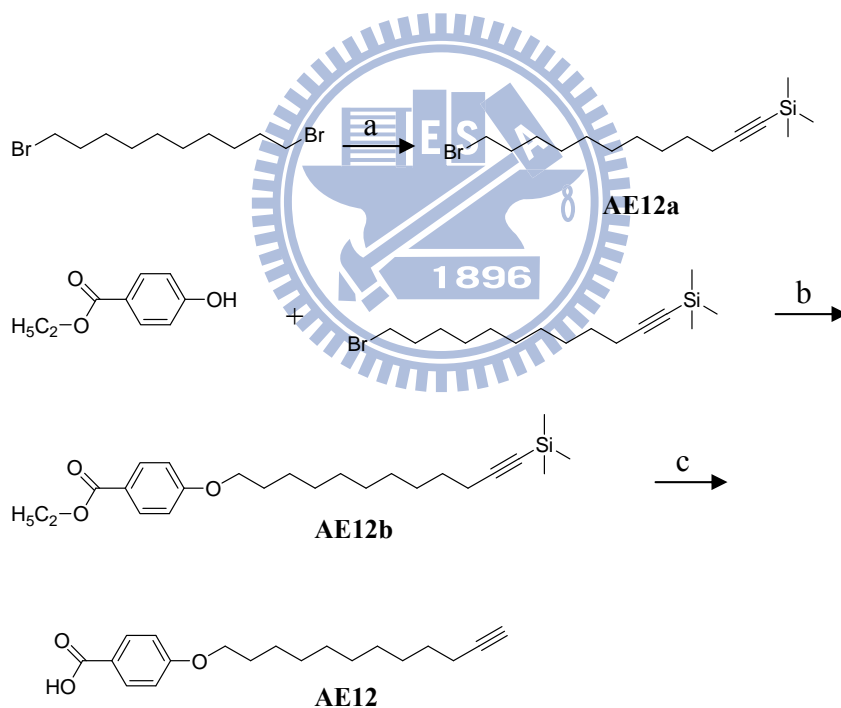
SEM sample 製備：以滴管吸取分子自組裝完成之溶液數滴，滴於玻璃片上並室溫風乾，將此玻璃片置於真空系統下抽乾一天。以 SEM 觀察時必須先將試片以 Pd 做 sputtering 20 秒，可得較佳解析度。



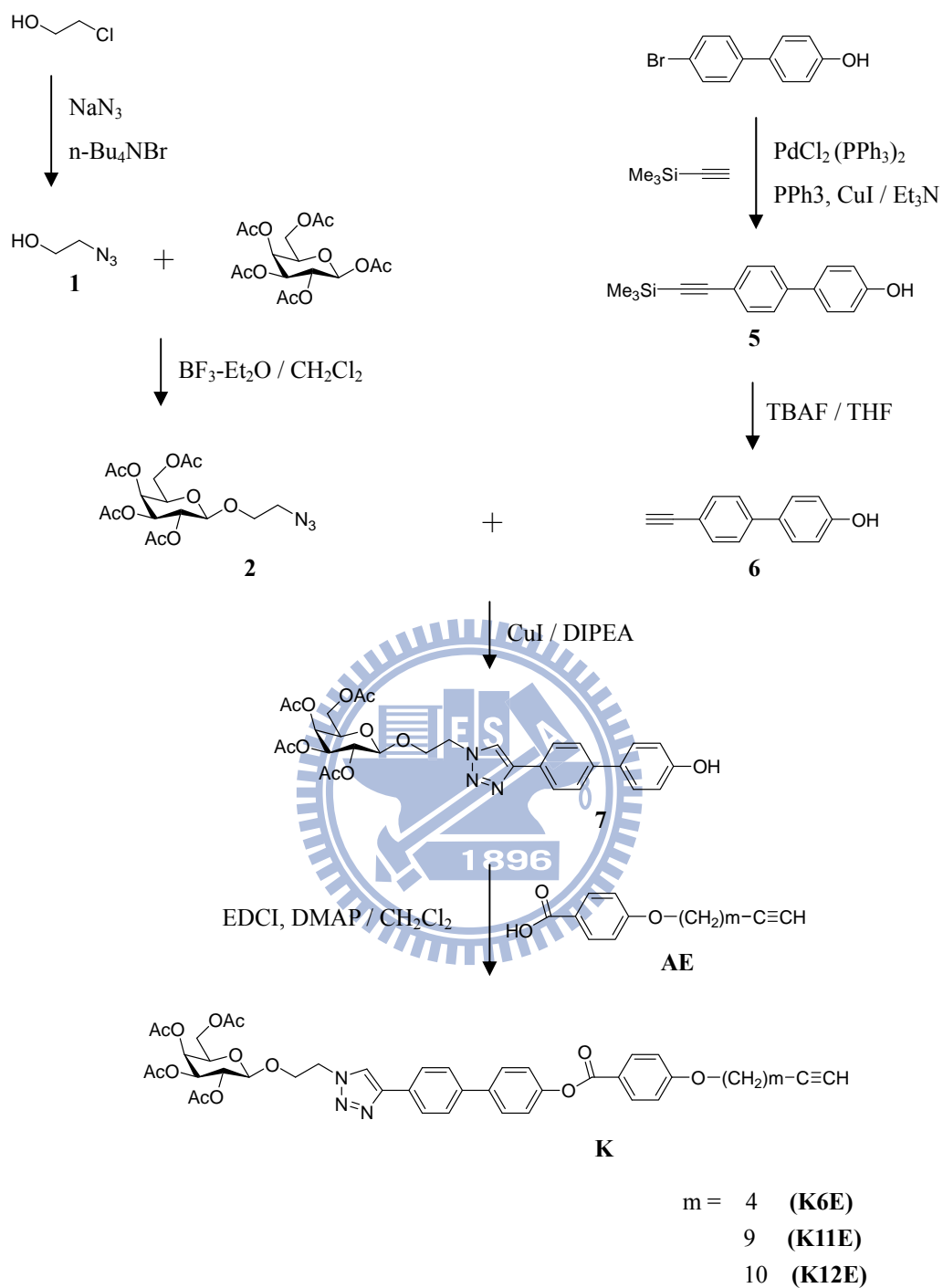
Scheme 1. Synthesis of carbohydrate-coated amphiphiles (species **T**).



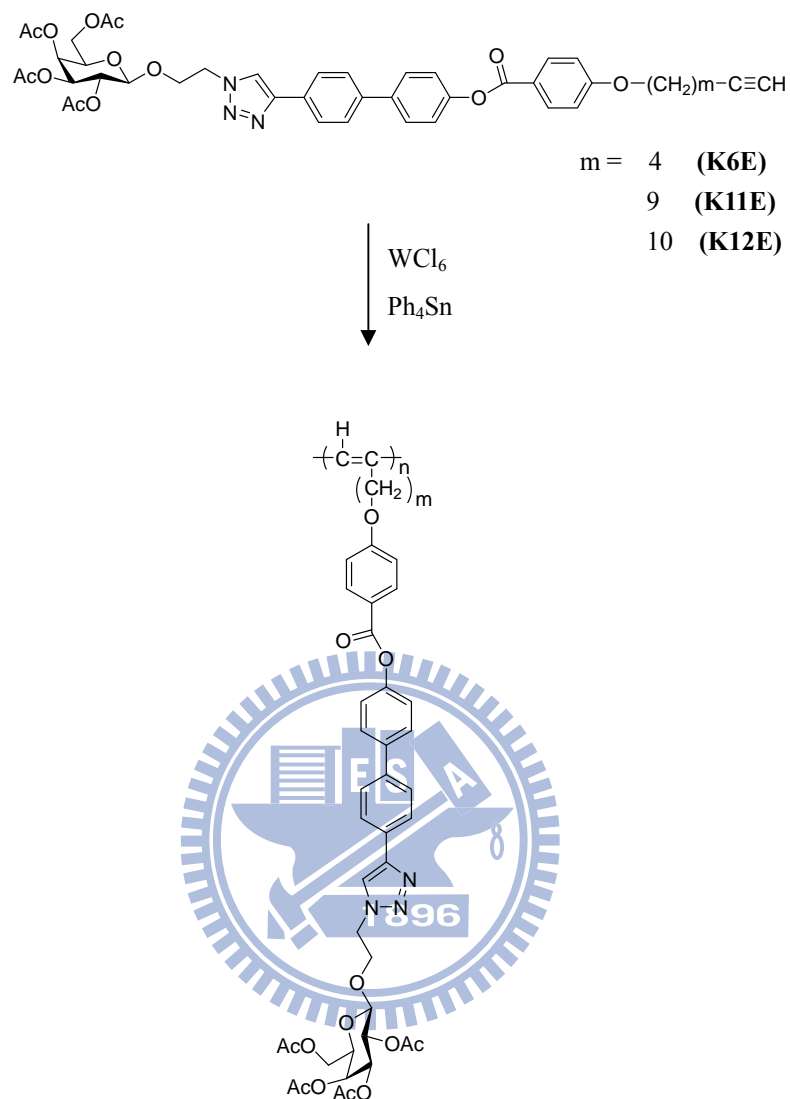
Scheme 2. Synthesis of **AE6** and **AE11**: (a) DIAD, PPH₃, HO(CH₂)_mC≡CH, THF, 24 h. (b) NaOH, EtOH.



Scheme 3. Synthesis of **AE12** : (a) i. trimethylethynylsilane, *n*-BuLi, THF, -78 °C, 1 h; ii. Pd₂(dba)₃, PPH₃, THF (b) K₂CO₃, KI, CH₃CN. (c) NaOH, EtOH.



Scheme 4. Synthesis of carbohydrate-coated monomers.



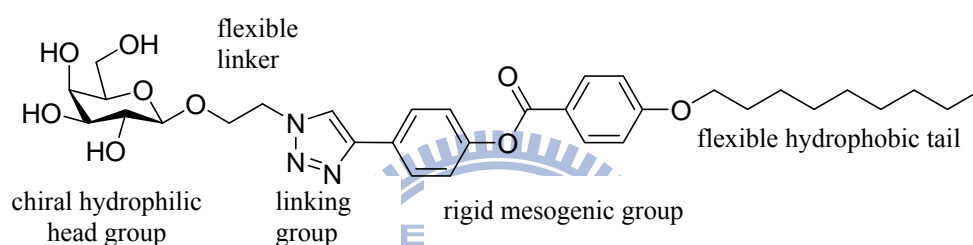
Scheme 5. Synthesis of carbohydrate-coated LC polyacetylene.

第三章 結果與討論

本章節以小分子(**T**系列)與聚合物(**K**系列)這二個系列之含糖三氮唑液晶化合物來探討各實驗結果，包括熱向性液晶之液晶相行為與在溶液中分子自組裝效應及其型態。

3-1 Carbohydrate-coated amphiphiles (species T)

3-1.1 分子設計與合成



Glycolipids 兩性化合物的分子自組裝近年來一直被廣泛研究，因其分子具有親水端與疏水端，可以在極性與非極性有機的混合溶液或有機與水的混合溶液中，彼此分子產生固定方向的分子堆疊及聚集。其中以環狀糖(cyclic sugars)為親水端的兩性化合物已被證實可以在水溶液中，形成螺旋狀 fibers 或 ribbons 的超分子結構，其螺旋的產生則是由含有掌性結構的糖類來決定。

在 **T** 系列的分子設計上選擇以環狀糖 β -D-galactopyranoside (β -D-半乳糖吡喃糖苷)作為親水端的頭，除了因為相較於其他糖類其價格較低廉外，其在合成也具較多的選擇性，可經由簡單的合成，衍生具有不同官能基的糖類。在親疏水基的連結上，採用簡單且高產率的

click reaction，將兩個不同性質的基團透過雜環而鍵結在一起。因此以簡單的化學合成方式改變分子結構的末端官能基，並引進光學活性的結構，將 azides 以短碳鏈連接在醣類上，同時在疏水端的液晶基上修飾末端炔，方便進行環化加成反應。

經由 click reaction 所生成的兩性分子，雖然因有含疊氮的結構，使分子具有香蕉型分子彎角的結構，但疊氮雜環的分子結構提供很大的分子側邊偶極，容易誘導分子規則層狀排列，所以文獻上液晶相表現常以 smectic 為主^[136-138]。

3-1.2 熱向型液晶之液晶相行為

從分子的角度而言，**T** 系列含醣兩性化合物本身就具有形成熱向型液晶的傾向，液晶基(mesogenic group)由酯基所連接含有雜苯環的剛硬結構，尾端的 alkoxy chain 柔軟側鏈基；而親水端醣類的部份具有許多對掌性的碳，可造成在分子在進行液晶行為排列堆疊時呈現出類似膽固醇液晶型態的層狀螺旋結構。以 **T** 系列具有不同側鏈的含醣兩性化合物進行熱向型液晶實驗，以了解其液晶的性質。

在偏光顯微鏡下，**T** 系列含醣兩性化合物在液晶態下均呈現典型層列狀(smectic)液晶所具有的扇形紋理(fan texture)，Figure 3-1 為化合物 **T9** ~ **T12** 的液晶相紋理圖。

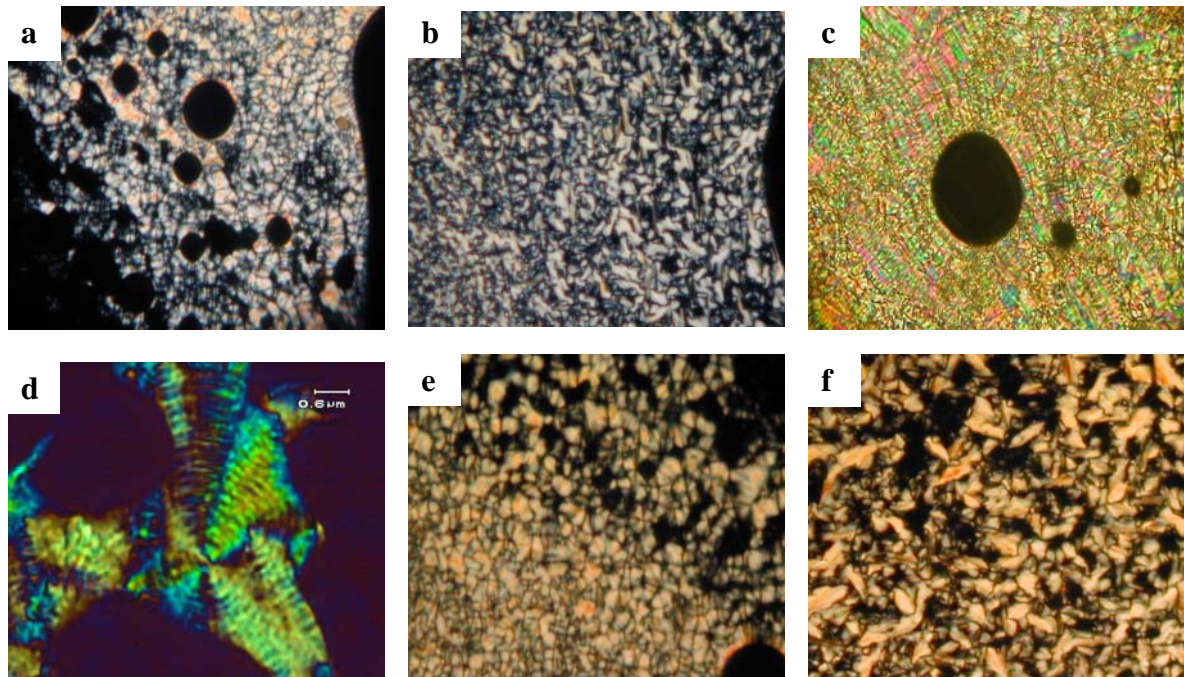


Figure 3-1. Polarized optical micrographs displayed by (a) T7, (b) T8, (c) T9, (d) T10, (e) T11, and (f) T12.

以 T9 為例，在升溫的過程中，約在 170 °C 左右，固態結晶相的雙折射光學條紋開始慢慢軟化，隨著溫度繼續升高而產生流動，最後所有固態晶體完全轉換成具流動性且有油狀光學條紋(oily-streak, 如 Figure 3-1c) 的液晶態。此油狀液晶雙折射條紋的產生是由於分子醣類的光學活性所造成，產生類似膽固醇液晶相的層狀旋轉液晶性質。當升溫到約 185 °C 時，液晶相紋理迅速消失，轉變成完全流動的 isotropic 液態。接著緩慢降溫，約在 170 °C 液晶相以個別的條棒狀 (bâtonnets) 形式呈現，而其接合處形成扇形紋理。然而，當進一步降溫，扇形紋理出現後會隨即迅速的消失，整個偏光顯微鏡下看起來如同 isotropic 狀態一片漆黑。當施以外力擠壓推動蓋玻片，原本沒有雙

折射條紋的液體會再次出現流動的油狀光學條紋，可以判斷此時仍為液晶態。液晶紋理消失的原因是液晶分子經過一個迅速的平行(homogeneous)排列到垂直(homeotropic)排列的變化過程，即液晶相產生後液晶分子因為氫鍵引力傾向黏附在玻璃表面，垂直載玻片排列^[139-140]。液晶相 chiral smectic A 和 chiral smectic C 都具有扇形紋理的特徵，不過卻只有 chiral smectic A 液晶相具有 homeotropic 的特性，因此，**T** 系列含醣兩性化合物具有 chiral smectic A 液晶相。此後繼續降溫的過程中並沒有發現到明顯的結晶相條紋的產生，最後降至室溫整個樣品像是被凍住，呈現出一種玻璃態的結晶。

所有 **T** 系列含醣兩性化合物在偏光顯微鏡下皆呈現出液晶的性質。進一步由微差掃描卡計分析實驗的結果(Table 3-1)，確認偏光顯微鏡下觀察的相變化溫度。Figure 3-2 為典型含醣兩性化合物 **T12** 的 DSC 圖，可發現降溫時低溫區域為明顯的平緩曲線，類似高分子熱變化過程中常見的 T_g ，而沒現出典型的結晶變化，這與偏光顯微鏡觀察到的玻璃態結果一致。Figure 3-3 為 **T** 系列具不同側鏈的含醣兩性化合物其不同碳數化合物對相轉移溫度圖，整體而言，隨著碳數增加，化合物的澄清點上升，然而熔點和澄清點間卻沒有相對關係，亦無明顯的奇偶效應(odd-even effect)。**T** 系列含醣兩性化合物除了能表現出熱向型液晶分子的性質外，在溶液中也有著類似液向型液晶分子

聚集排列的特性，進而自組裝成特定的型態。

Table 3-1. The transition temperatures and associated enthalpies data for the chiral amphiphilic LC species **T**.

| Compound | Melting point ^a | | Clearing temperature ^a | | Glass transition temperature ^b |
|------------|----------------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|---|
| | T/°C | $\Delta H/(Jg^{-1})$ | T/°C | $\Delta H/(Jg^{-1})$ | T/°C |
| T7 | 132.3 | 37.11 | 157.9 | 4.75 | 70.4 |
| T8 | 153.1 | 50.35 | 179.8 | 2.79 | 65.2 |
| T9 | 168.0 | 79.59 | 186.8 | 1.01 | 72.4 |
| T10 | 161.3 | 59.86 | 189.5 | 0.12 | 70.8 |
| T11 | 166.3 | 83.27 | 196.2 | 0.58 | 68.8 |
| T12 | 170.6 | 65.65 | 185.3 | 2.29 | 60.0 |

^aData obtained by the DSC first heating scan.

^bData taken from the DSC first cooling scan.

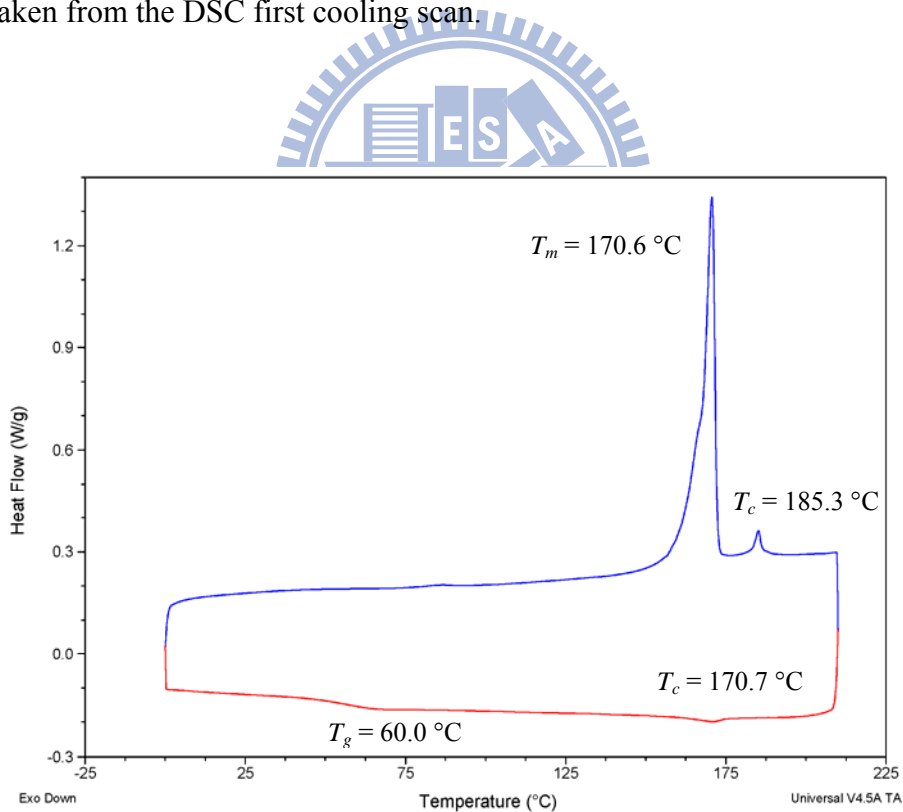


Figure 3-2. Differential scanning thermograms for the first heating and cooling cycle for **T12**, scan rate 5 °C min^{-1} .

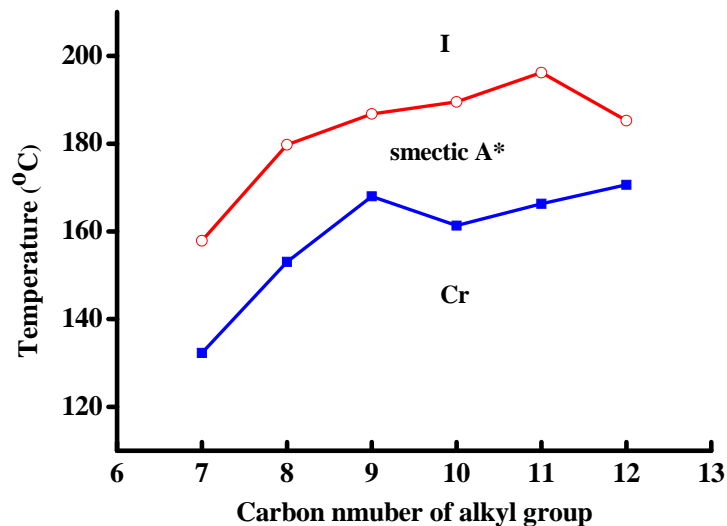


Figure 3-3. Melting (T_m , ■) and isotropization (T_{SmA^*} , ○) temperatures of the chiral amphiphilic LC species **T**, as a function of the carbon number of the alkyl group.

3-1.3 稀薄溶液中的相行為

含醣兩性化合物由於具有不同的化學性質，造成彼此不互容，產生微相分離(microphase separation)的現象，形成穩定有序的自組裝奈米結構。因此，在溶液下要達到分子自組裝的目的，最重要的是在於自組裝溶液的尋找與調配。一般說來通常是選擇極性與非極性有機溶劑，或是有機溶劑與水所配成的co-solvent system，而在co-solvent system中，其中一種對欲自組裝的分子而言是solvent，另一種則是non-solvent，且non-solvent的比例佔大部分，如此一來，在co-solvent中的自組裝分子便不再那麼喜好均勻的分散在溶液之中，而傾向於開始找尋相同的分子以適當的位向彼此堆疊，以減少對溶液的排斥，進而慢慢的組裝成超分子結構。

本實驗以THF/H₂O配成的co-solvent system，可以自組裝達成

helical morphology。T系列含醣兩性化合物的分子上含有許多對掌性的碳，在溶液中自組裝後絕大部分均產生不同程度的螺旋狀自組裝結構，此結果與Shimizu等人及本實驗室學長的研究成果相吻合^[138-140]，至目前為止大量的研究均指出，螺旋狀結構的產生與分子內是否有對掌性的碳有著很大的關係。

T系列的含醣兩性化合物在水溶液中，分子自組裝實驗所得到的型態(morphology)藉由穿透式電子顯微鏡(TEM)與場發式掃描電子顯微鏡(FESEM)來觀察。當在短碳鏈時(T7~T9)，自組裝後的型態呈現出大小不均一的平板狀結構，長條狀的平板大小約在數個微米等級(μm)並且呈大小不規則聚集成塊，然而當尾端的長碳鏈長度增長至一定的程度時，helical twists morphology便開始顯現出來。T10自組裝型態，包含了平板狀結構與螺旋結構，在自組裝的形態上呈現出平板狀結構到扭轉型結構的轉折點(Figure 3-4)。值得注意的是當碳鏈越長，扭轉效應越為明顯，helical pitch越短，且型態越趨向於寬度與厚度均一的細緻纖維狀結構(Figure 3-5)。此一實驗證實了helical morphology的形成與疏水端碳鏈的長短有絕對的關係，但與尾端碳鏈的奇-偶效應無關。

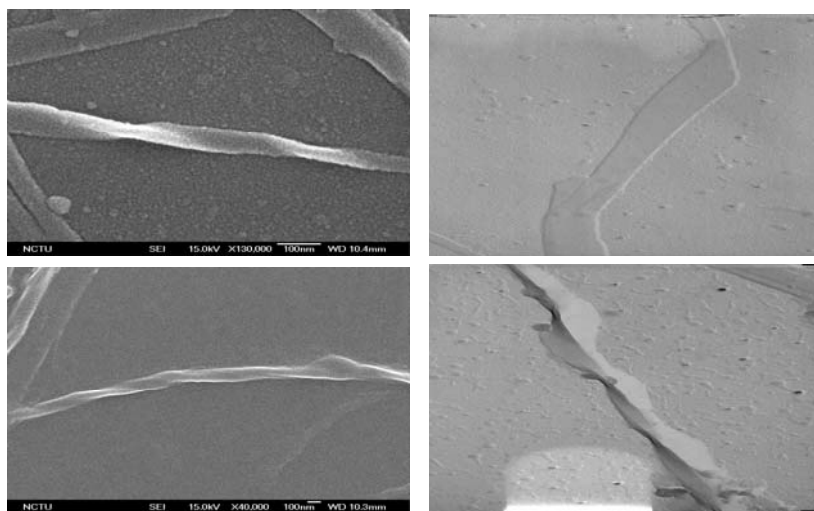


Figure 3-4. FESEM (right) and TEM (left) micrographs of **T10** self-assembled morphologies in THF/H₂O solution.

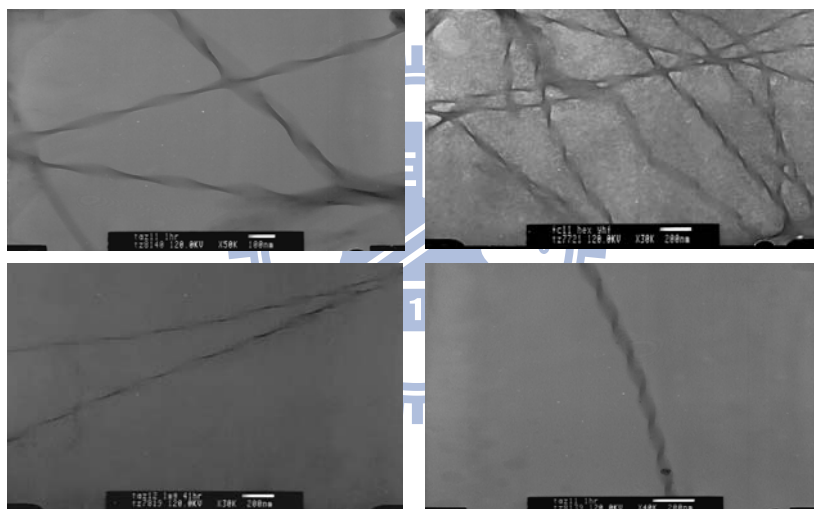
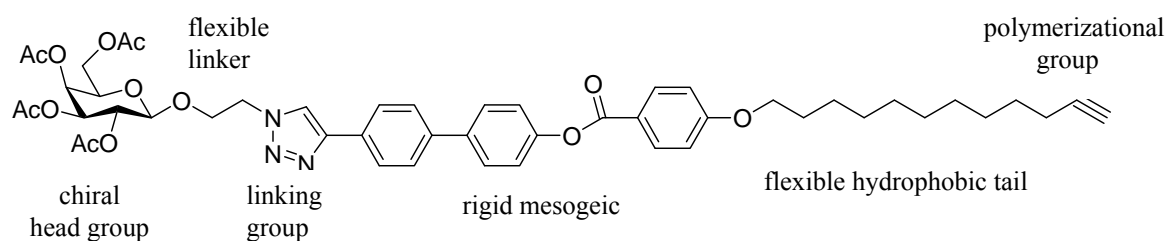


Figure 3-5. TEM micrographs of **T11** (left) and **T12** (right) self-assembled morphologies in THF/H₂O solution.

3-2 Carbohydrate-coated LC polyacetylene

3-2.1 分子設計與合成



除了小分子兩性化合物自組裝的探討外，聚合物的自組裝也一直被廣泛研究。其中螺旋的聚合物因其具有 π -conjugated system特別引起興趣。Polyacetylene為具有對稱主鏈的共軛高分子，其側鏈懸掛物的不同會影響主鏈的堆疊，導致主鏈扭轉型成不同的螺旋結構。因此，在分子設計上，在疏水尾端的長碳鏈(alkoxy chain)修飾上末端炔，方便聚合反應的進行。進一步探討醣類上所含的對掌性碳，對分子自組裝的影響。

3-2.2 熱向型液晶之液晶相行為

在偏光顯微鏡下，**K**系列單體和聚合物在液晶態下均呈現典型chiral smectic A層列狀液晶所具有的扇形紋理(fan texture) (Figure 3-6, 3-7)，且都具有玻璃態。進一步由微差掃描卡計分析實驗結果(Table 3-2)，確認了由偏光顯微鏡下觀察的相轉移溫度。

Table 3-2. Thermal properties of LC monomers and LC polyacetylenes.

| | phase transitions, °C ^a (kcal/mol) | |
|-------------|---|---------|
| | heating | T_d^b |
| K6E | G 66.2 S _A * 165.9 (10.73) I | 283.2 |
| K11E | G 54.7 S _A * 110.3 (6.90) I | 362.9 |
| K12E | G 59.1 S _A * 134.1 (8.46) I | 373.8 |
| K6P | G 57.6 S _A * >250 I ^c | 277.9 |
| K11P | G 97.1 S _A * >250 I ^c | 265.3 |
| K12P | G 65.5 S _A * >250 I ^c | 270.3 |

^a G = glass transition, S_A = smectic A phase, I = isotropic phase. Data taken from the first cycle at 10 °C/min. ^b Determined by TGA. T_d = temperature at which weight loss of 5% occurred. ^c Data obtained from polarizing optical microscopy, since it is affected by degradation.

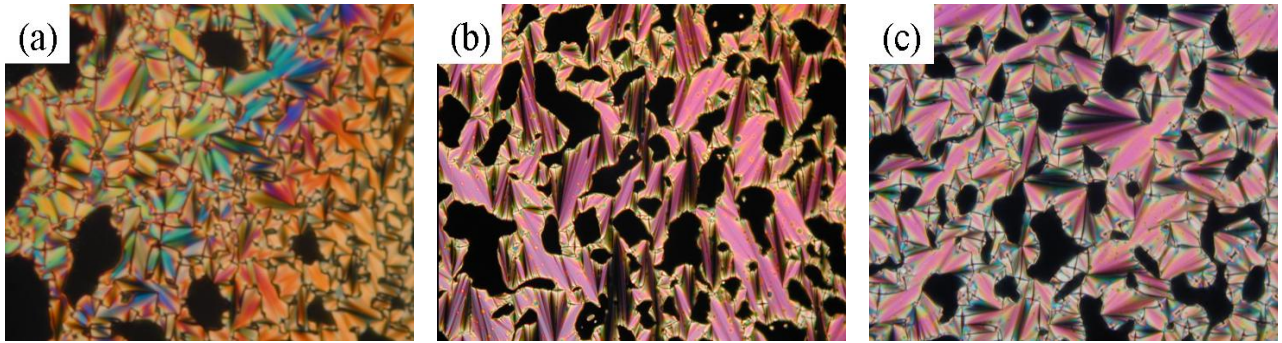


Figure 3-6. Polarized optical microscopy of the fan-shaped textures exhibited by the carbohydrate-coated monomers: (a) LC-6, (b) LC-11, and (c) LC-12 at 100 °C.

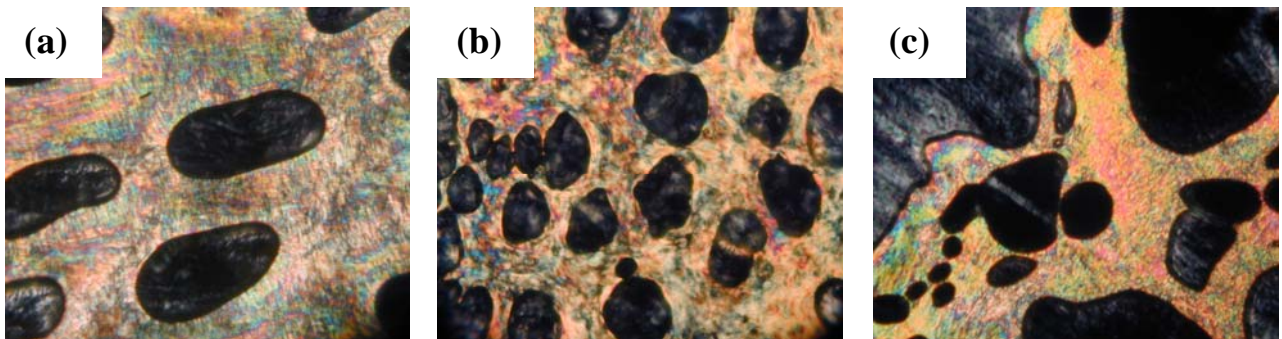


Figure 3-7. Polarized optical micrographs displayed by the carbohydrate-coated polymers: (a) K6P, (b) K11P, and (c) K12P at 150 °C.

3-2.3 光學活性(Optical activity)

為了探討聚合物在溶液中分子自組裝的相行為，首先利用UV-vis和Circular Dichroism (CD)研究分子其上糖類掌性(chiral)的特性。

Figure 3-8a為三個不同長碳鏈單體的UV-vis光譜，最大吸收峰在283 nm，為 $\pi-\pi^*$ 電子躍遷訊號，主要由biphenyl benzoate和triazole所構成剛硬液晶基造成的。一般聚乙炔共軛主鏈的吸收大約在波長大於325 nm的區域，單體皆無任何吸收峰，然而三個合成的聚合物其特徵吸收峰卻不明顯(Figure 3-8c)，主要是聚合物側鏈龐大的液晶懸掛物

(pendant)和醣類聚集造成主鏈空間擁擠，迫使主鏈盤繞無法伸展，導致主鏈有效共軛長度減少，減低UV-vis吸收強度。Figure 3-8b為三個不同長碳鏈單體的CD光譜，顯現出典型的negative Cotton effect，主要來自具掌性的醣類，可以預期三個單體自組裝結構的螺旋扭轉及結構彎曲是由掌性醣類所造成的。所有單體所對應的掌性聚合物，其CD光譜分別270 nm及300 nm顯現出negative和positive Cotton effect兩種訊號(Figure 3-8b)。與單體相比較，negative Cotton effect主要來自掌性醣類所造成的，而掌性單體在波長大於290 nm的區域是CD-inactive，因此吸收在300 nm的positive Cotton effect主要來自共軛主鏈，證實合成的K系列聚合物具有光學活性，且為單一螺旋組態(one-hand helical conformaion)。

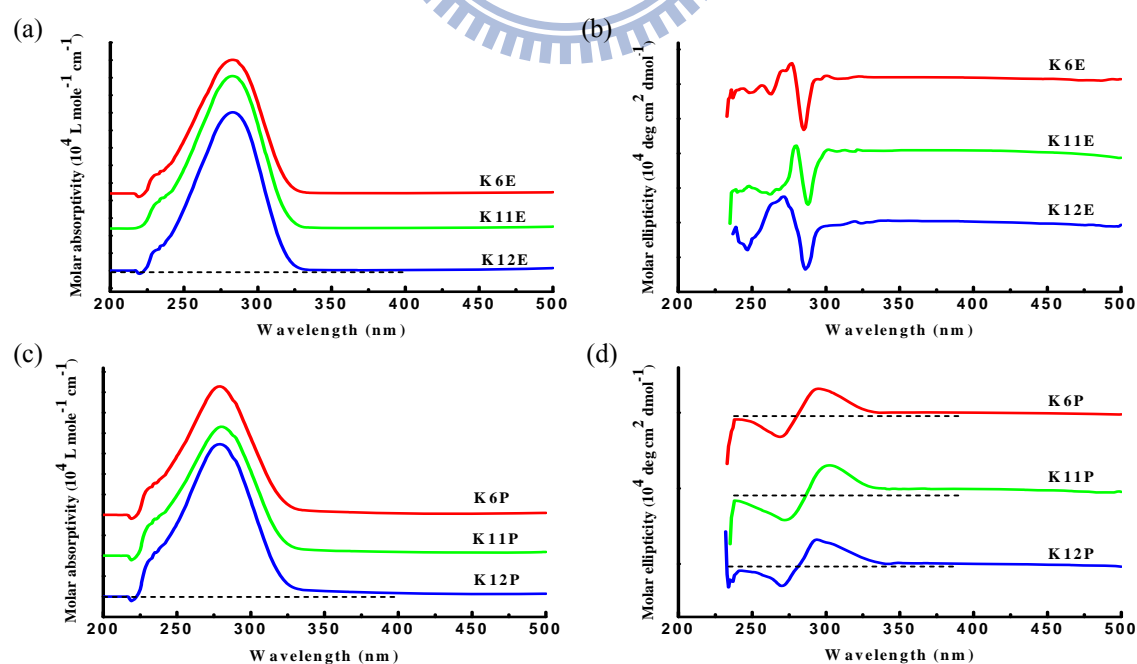


Figure 3-8. Corresponding UV-vis spectra and CD results of monomers of species **K** (a) (b) and polymers of species **K** (c) (d) in THF. The spectral data below 250 nm are not taken because of the interfering absorption.

3-2.4 稀薄溶液中的相行為

K系列的單體如同**T**系列的含醣兩性化合物一樣，含有許多對掌性的碳，稀薄溶液中進行自組裝均可產生螺旋狀自組裝結構。在短碳鏈(**K6E**)，Figure 3-9a，自組裝後的型態呈現平板狀結構與螺旋結構，而長碳鏈 (**K11E**, **K12E**) 則皆為螺旋結構，Figure 3-10，這與**T**系列得到螺旋結構的形成與疏水端碳鏈的長短有絕對關係是一致的。不過令人感到興趣的是，**T**系列螺旋結構所得都是左旋的形態，而**K**系列單體卻都呈現右旋形態。

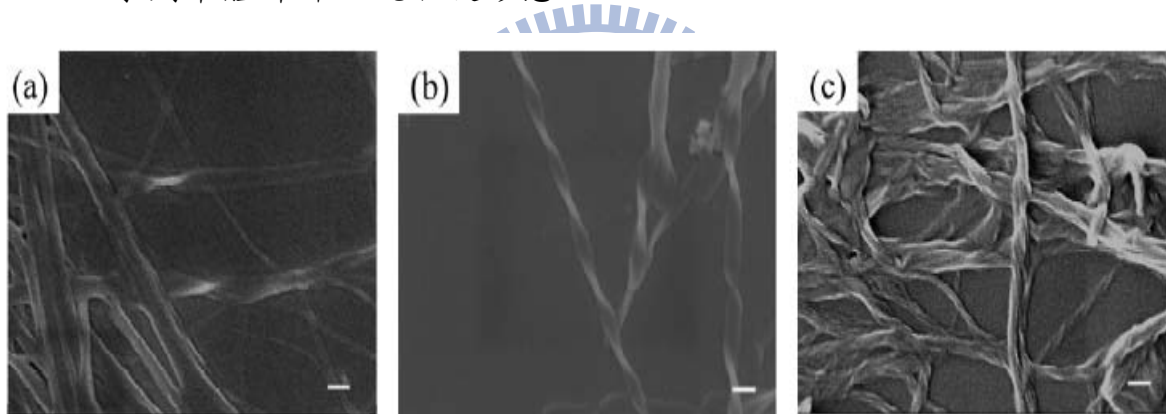


Figure 3-9. FESEM micrographs of the self-assembled morphology exhibited by monomers (a) **K6E**, (b) **K11E**, and (c) **K12E**. The bar represents 100 nm.

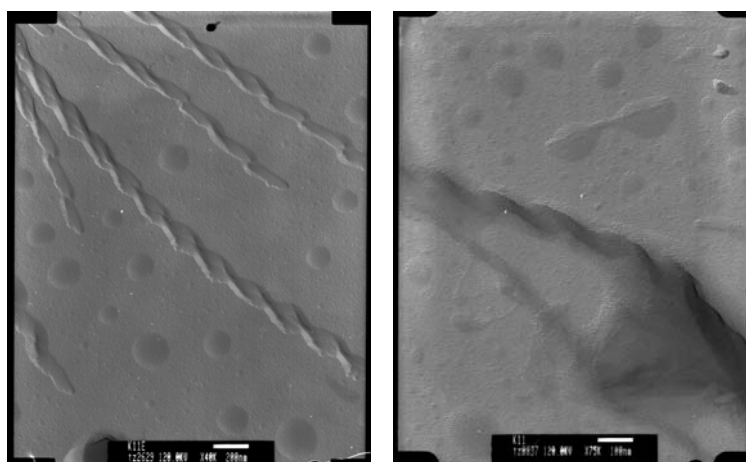


Figure 3-10. TEM micrographs of **K11E** (left) and **K12E** (right) self-assembled morphologies in THF/H₂O solution.

對於K系列聚合物自組裝的研究，已由CD光譜證實在溶液中進行分子自組裝受到主鏈的螺旋和側鏈懸掛物醣類掌性的相互影響，進一步利用場發式掃描電子顯微鏡觀察其自組裝後的結構。K11P在THF和甲醇的co-solvent系統，當甲醇緩慢加入溶有K11P的THF溶液之中，首先自組產生螺旋的nanofibers (Figure 3-11a)及一些nanospheres (Figure 3-11b)的過度態結構。結構的過度態主要是因為兩種相反的作用力所造成的。一是可溶性的THF傾向誘導聚合物延展，而扭轉彎曲形成fibers，另一個是不溶性的甲醇傾向促使聚合物聚集，而形成spheres。最後纏繞的nanofibers會進一步聚集而形成helical cables(Figure 3-11c)。

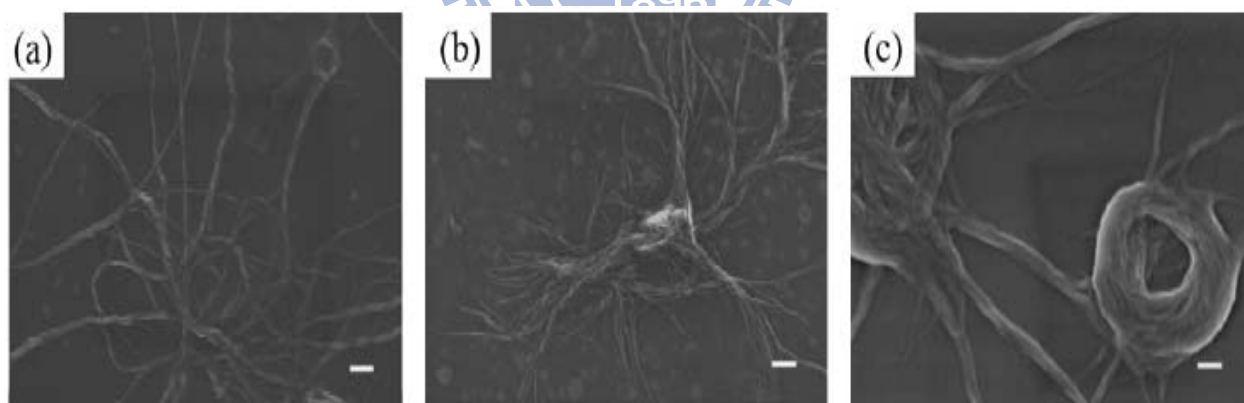


Figure 3-11. FESEM micrographs of the self-assembled morphologies exhibited by **K11P** in solution (a) primary stage, (b) intermediate stage, and (c) final stage. The bar represents 100 nm.

第四章 結論

本研究主要利用 click reaction 合成出小分子(**T** 系列)與聚合物(**K** 系列)二個系列之含醣三氮唑液晶化合物，並探討其在固態及液態中自組裝的行為。如同大部分文獻小分子兩性化合物自組裝一樣，在水溶液中自組裝發生之初是以類似液向型液晶的行為開始聚集，而疏水端碳鏈長度可以決定兩性化合物最後自組裝形態上的表現。**T** 系列不同碳數的含醣兩性化合物不但具有液晶性質，且在溶液中可聚集而產生不同的型態，藉由增加疏水尾端的碳鏈長度，其型態由平板狀到螺旋形態。

在聚合物自組裝方面，一般研究大都利用共聚物(copolymers)形成螺旋結構，而均一聚合物(homopolymers)又皆形成 micelle，有別於文獻報導，**K** 系列含醣液晶聚乙炔，成功於 THF 和甲醇的 co-solvent 系統自組裝形成 helical cables 的螺旋結構。

第五章 參考文獻

- [1] Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Science* **2002**, *295*, 2418.
- [2] Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T. *Science* **1991**, *254*, 1312.
- [3] Estroff, L. A.; Hamilton, A. D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201.
- [4] Simmons, B. A.; Taylor, C. E.; Landis, F. A.; John, V. T.; Moore, R.; McPherson, G. L.; Schwartz, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2414.
- [5] Fenniri, H.; Mathivanan, P.; Vidale, K. L.; Sherman, D. M.; Hallenga, K.; Wood, K. V.; Stowell, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3854.
- [6] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed.; Academic Press: New York, 1991.
- [7] Fuhrhop, J. H.; Helfrich, W. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1565.
- [8] Fuhrhop, J. H.; Koning, J. *Membranes and Molecular Assemblies: The Synkinetic Approach*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., 1994.
- [9] Kunitake, T.; Okahata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 549.
- [10] Kunitake, T.; Okahata, Y.; Shimomura, M.; Yasunami, S.; Takarabe, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5401.
- [11] Förster, S.; Plantenberg, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 688.
- [12] Förster, S.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195.
- [13] Zhang, J.; Wang, Z. L.; Liu, J.; Chen, S.; Liu, G. Y. *Self-Assembled Nanostructures*; Kluwer Academic: New York, 2003.

- [14] Estroff, L. A.; Hamilton, A. D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201.
- [15] Li, C. Y.; Cheng, S. Z. D.; Ge, J. J.; Bai, F.; Zhang, J. Z.; Mann, I. K.; Harris, F. W.; Chien, L. -C.; Yan, D.; He, T.; Lotz, B. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4558.
- [16] Tachibana, T.; Kambara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3015.
- [17] Vriezema, D. M.; Hoogboom, J.; Velonia, K.; Takazawa, K.; Christianen, P. C. M.; Maan, J. C.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 772.
- [18] Li, B. S.; Cheuk, K. L.; Salhi, F.; Lam, J. W.; Cha, J. A. K.; Xiao, X.; Bai, C.; Tang, B. Z. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 323.
- [19] Goodby, J. W.; Waugh, M. A.; Stein, S. M.; Chin, E.; Pindak, R.; Patel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8119.
- [20] Nakashima, N.; Asakuma, S.; Kunitake, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 509.
- [21] Fuhrhop, J. H.; Helfrich, W. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1565.
- [22] Boettcher, C.; Schade, B.; Fuhrhop, J. H. *Langmuir* **2001**, *17*, 873.
- [23] Brunsveld, L.; Vekemans, J. A. J. M.; Hirschberg, J. H. K. K.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2001**, *99*, 4977.
- [24] Petitjean, A.; Nierengarten, H.; Dorselaer, A. V.; Lehn, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3695.
- [25] Nelson, J. C.; Saven, J. G.; Moore, J. S.; Wolynes, P. G. *Science* **1997**, *277*, 1793.
- [26] Hill, D. J.; Mio, M. J.; Prince, R. B.; Hughes, T. S.; Moore, J. S.

- Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893.
- [27] Cornelissen, J. J. L. M.; Fischer, M.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Nolte, R. J. M. *Science* **1998**, *280*, 1427.
- [28] Aggeli, A.; Nyrkova, I. A.; Bell, M.; Harding, R.; Carrick, L.; McLeish, T. C. B.; Semenov, A. N.; Boden, N. *Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A.* **2001**, *98*, 11857.
- [29] Ducharme, Y.; Wuest, J. D. *J.Org.Chem.* **1988**, *53*, 5787.
- [30] Lawrence, D. S.; Jiang, T.; Levett, M. *Chem.Rev.* **1995**, *95*, 2229.
- [31] Voet, D.; Voet, J. G. *Biochemistry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1990.
- [32] Kunitake, T.; Okahata, Y.; Shimomura, M.; Yasunami, S.; Takarabe, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5401.
- [33] Schnur, J. M. *Science* **1993**, *262*, 1669.
- [34] Thomas, B. N.; Safinya, C. R.; Plano, R. J.; Clark, N. A. *Science* **1995**, *267*, 1635.
- [35] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed.; Academic Press: New York, 1991.
- [36] Fuhrhop, J. H.; Helfrich, W. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1565.
- [37] Fuhrhop, J.H.; Schnieder, P.; Boekema, E.; Helfrich, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2861.
- [38] Boettcher, C.; Schade, B.; Fuhrhop, J.-H. *Langmuir* **2001**, *17*, 873.
- [39] Feiters, M. C.; Nolte, R. J. M. In *Advances in Supramolecular Chemistry*; Gokel, G. W., Ed.; JAI Press Inc.: Stamford, CT, 2000; Vol. 6.

- [40] Estroff, L. A.; Hamilton, A. D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201.
- [41] Fuhrhop, J.H.; Wang, T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2901.
- [42] Shimizu, T.; Masuda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2812.
- [43] Nakazawa, I.; Masuda, M.; Okada, Y.; Hanada, T.; Yase, K.; Asai, M.; Shimizu, T. *Langmuir* **1999**, *15*, 4757.
- [44] Masuda, M.; Shimizu, T. *Carbohydr. Res.* **2000**, *326*, 56.
- [45] Shimizu, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 311.
- [46] Smitz, E.; Engmerts, J. B. F. N.; Kellogg, R. M.; Doren, H. A. V. *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 481.
- [47] John, G.; Masuda, M.; Okada, Y.; Yase, K.; Shimizu, T. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 715.
- [48] John, G.; Jung, J. H.; Masuda, M.; Shimizu, T. *Langmuir* **2004**, *20*, 2060.
- [49] Jung, J. H.; John, G.; Yoshida, K.; Shimizu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10674.
- [50] Fuhrhop, J.-H.; Blumtritt, P.; Lehmann, C.; Luger, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7437.
- [51] Frankel, D. A.; O'Brien, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7436.
- [52] Frankel, D. A.; O'Brien, D. F. *Macromol. Symp.* **1994**, *77*, 141.
- [53] Frankel, D. A.; O'Brien, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10057.
- [54] Shimizu, T.; Jung, J. H.; Yoshida, K. *Langmuir* **2002**, *18*, 8724.
- [55] Hamley, I. W. *J. Phys: Condes. Matter.* **2001**, *13*, R643.
- [56] Lee, M.; Cho, B.-K.; Zin, W.-C. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3869.

- [57] Meier, D. J. *J. Polym. Sci.* **1969**, C26, 81.
- [58] a) Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, 13, 1602. b) Bates, F. S. *Science* **1991**, 251, 898.
- [59] Semenov, A. N.; Vasilenko, S. V. *Sov. Phys. JETP S. V.* **1986**, 63 (1), 70.
- [60] Semenov, A. N. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 209, 191.
- [61] Semenov, A. N.; Subbotin, A. V. *Sov. Phys. JETP A. V.* **1992**, 74(4), 690.
- [62] Williams, D. R. M.; Fredrickson, G. H. *Macromolecules* **1992**, 25, 3561.
- [63] Rodriguez, J.; Checot, F.; Gnanou, Y.; Lecommandoux, S. *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 691.
- [64] Gao, Z.; Varshney, S. K.; Wong, S.; Eisenberg, A. *Macromolecules*. **1994**, 27, 7923.
- [65] Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *Science* **1995**, 268, 1728.
- [66] Zhang, L. F.; Yu, K.; Eisenberg, A. *Science* **1996**, 272, 1777.
- [67] Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1996**, 29, 8805.
- [68] Yu, K.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1996**, 29, 6359.
- [69] Guo, A.; Liu, G.; Tao, J. *Macromolecules* **1996**, 29, 2487.
- [70] Zhang, L. F.; Shen, H. W.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1997**, 30, 1011.
- [71] Yu, K.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8383.
- [72] Tuzar, Z.; Kratochvil, P. *In Surface and Colloid Science; Matijevic, E., Ed.; Plenum Press : New York, 1993*, 15, 1.
- [73] Chen, J. T.; Thomas, E. L.; Ober, C. K.; Mao, G. *Science* **1996**,

273, 343.

- [74] Zhang, L. F.; Yu, K.; Eisenberg, A. *Science* **1996**, 272, 1777.
- [75] Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1996**, 29, 8805.
- [76] Pochan, D. J.; Chen, Z.; Cui, H.; Hales, K.; Qi, K.; Wooley, K. L. *Science*, **2004**, 306, 4.
- [77] Zhang, L.; Eisenberg, A. *Science*, **1995**, 268, 1728.
- [78] Hestm, J. C. M.; Delnoye, D. A. P.; Baars, M. W. P. L.; Genderen, M. H. P.; Meijer, E. W. *Science*, **1995**, 268, 1592.
- [79] Cornelissen, J. J. L. M.; Fischer, M.; N. Sommerdijk, A. J. M.; Nolte, R. J. M. *Science*, **1998**, 280, 1427.
- [80] Li, Z; Kesselman, E.; Talmon, Y.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. *Science*, **2004**, 306, 98.
- [81] Yan, D.; Zhou, Y.; Hou, J. *Science*, **2004**, 303, 65.
- [82] Zubarev, E. R.; Pralle, M. U.; Sone, E. D.; Stupp, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4105.
- [83] Massey, J. A.; Temple, K.; Cao, L.; Rharbi, Y.; Raez, J.; Winnik, M. A.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11577.
- [84] Bolker, A.; Knoll, A.; Elbs, H.; Abetz, V.; Muller, A. H. E.; Krausch, G. *Macromolecules* **2002**, 35, 1319.
- [85] Zhu, L; Huang, P.; Chen, W. Y.; Weng, X.; Cheng, S. Z. D. *Macromolecules* **2003**, 36, 3180.
- [86] Park, C.; Rosa, C. D.; Thomas, E. L. *Macromolecules* **2001**, 34, 2602.
- [87] J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, *App. Phy. Lett.* **2002**, 81, 3657.

- [88] a) Chen, J. T.; Thomas, E. L.; Zimba, C. G.; Rabolt, J. F. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5811. b) Urbas, A.; Fink, Y.; Thomas, E. L. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4748.
- [89] Urbas, A.; Sharp, R.; Fink, Y.; Thomas, E. L.; Xenidou, M.; Fetters, L. *J. Adv. Mater.* **2000**, *12*, 812.
- [90] Liu, G.; Ding, J.; Guo, A.; Herfort, M.; Jones, D. B. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1851.
- [91] Liu, G.; Ding, J. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 69.
- [92] Liu, G.; Ding, J.; Hashimoto, T.; Kimishima, K.; Winnik, F. M.; Sigam, S. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2233.
- [93] Chen, J. T.; Thomas, E. L.; Ober, C. K.; Hwang, S. S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1688.
- [94] Chen, J. T.; Thomas, E. L.; Ober, C. K.; Mao, G. *Science* **1996**, *90*, 343.
- [95] Thomas, E. L.; Chen, J. T.; O'Rourke, M. J.; Ober, C. K.; Mao, G. *Macromol. Symp.* **1997**, *117*, 241.
- [96] Jenekhe, S. A.; Chen, X. L. *Science* **1998**, *279*, 1903.
- [97] Chen, X. L.; Jenekhe, S. A. *Langmuir* **1999**, *15*, 8007.
- [98] Radzilowsk, J. L.; Wu, J. L.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1993**, *26*, 879.
- [99] Radzilowsk, J. L.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7747.
- [100] Radzilowsk, J. L.; Carragher, B. O.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2110.
- [101] Lee, M.; Cho, B. K.; Kim, H.; Zin, W.C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 638.

- [102] Lee, M.; Cho, B. K.; Kim, H.; Yoon, J.Y.; Zin, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9168.
- [103] Lee, M.; Cho, B. K.; Ihn, K. J.; Oh, N.K.; Zin, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4647.
- [104] Lee, M.; Cho, B.-K.; Jang, Y. G.; Zin, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7449.
- [105] Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Science* **2002**, *295*, 2418.
- [106] Engelkamp, H., Middelbeek, S. & Nolte, R. J. M. *Science* **1999**, *284*, 785.
- [107] Hafkamp, R. J. H.; Kokke, B. P. A.; Danke, I. M.; Geurts, H. P. M.; Rowan, A. E.; Feiters, M. C.; Nolte, R. J. M. *Chem. Commun.* **1997**, 545.
- [108] Tachibana, T.; Kambara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3015.
- [109] Li, C. Y.; Cheng, S. Z. D.; Ge, J. J.; Bai, F.; Zhang, J. Z.; Mann, I. K.; Chien, L. C.; Harris, F. W.; Lotz, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 72.
- [110] Li, C. Y.; Ge, J. J.; Bai, F.; Calhoun, B. H.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; Chien, L. C.; Lotz, B.; Keith, H. D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3634.
- [111] Li, C. Y.; Cheng, S. Z. D.; Ge, J. J.; Bai, F.; Zhang, J. Z.; Mann, I. K.; Harris, F. W.; Chien, L.-C.; Lotz, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2462.
- [112] Li, C. Y.; Jin, S.; Weng, X.; Ge, J. J.; Zhang, D.; Bai, F.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; Yan, D.; He, T.; Lotz, B.; Chien, L.-C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5475.

- [113] Spector, M. S.; Selinger, J. V.; Singh, A.; Rodriguez, J. M.; Price, R. R.; Schnur, J. M. *Langmuir* **1998**, *14*, 3493.
- [114] Chung, D. S.; Benedek, G. B.; Konikoff, F. M.; Donovan, J. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1993**, *90*, 11341.
- [115] Shimizu, T.; Hato, M. *Biochim. Biophys. Acta* **1993**, *1147*, 50.
- [116] Nakashima, N.; Asakuma, S.; Kunitake, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 509.
- [117] R. Huisgen in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Ed.: A. Padwa), Wiley, New York, 1984, pp. 1-176.
- [118] Hartmuth C. Kolb, M. G. Finn, and K. Barry Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- [119] Vsevolod V. Rostovtsev, Luke G. Green, Valery V. Fokin, K. Barry Sharpless *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596.
- [120] Zanirato, P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 2789.
- [121] Hlasta, D. J.; Ackerman, J. A. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6184.
- [122] Tornöe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.
- [123] G. van Koten, J. G. Noltes In *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 2* (Ed.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1982**, chap. 14, p. 720.
- [124] Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**; *127*, 210.
- [125] M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Y. In *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley,

New York, **1997**, pp. 163-248.

- [126] Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 210.
- [127] Saxon, E.; Bertozzi, C. R. *Science* **2000**, *287*, 2007.
- [128] Wamhoff, H. *In Comprehensive Heterocyclic Chemistry; Vol. 5* Katritzky, A. R.; Rees, C. W., Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1984, pp. 669-732.
- [129] Löber, S.; Rodriguez-Loaiza, P.; Gmeiner, P. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1753.
- [130] Sivakumar, K.; Xie, F.; Cash, B. M.; Long, S.; Barnhill, H. N.; Wang, Q. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4603.
- [131] Sung, J. H.; Kung, L. R.; Hsu, C. S.; Lin, T.-F.; Ho, R.-M. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 352.
- [132] Lin, T.-F.; Ho, R.-M.; Sung, J. H.; Hsu, C. S.; *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5510.
- [133] Lin, T.-F.; Ho, R.-M.; Sung, J. H.; Hsu, C. S.; *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1404.
- [134] Pfaendler, H. R.; Weimar, V. *Synthesis* **1996**, 1345-1349.
- [135] Fazio, F.; Bryan, M. C.; Blixt, O.; Paulson, J. C.; Wong, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14397.
- [136] H. Gallardo, F. Ely, A. J. Bortoluzzi, G. Conte. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 667.
- [137] G. Conte, F. Ely, H. Gallardo. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 1213.
- [138] R. Cristiano, D.M. P. Santos, G. Conte, H. Gallardo. *Liq. Cryst.*

2006, 33, 997.

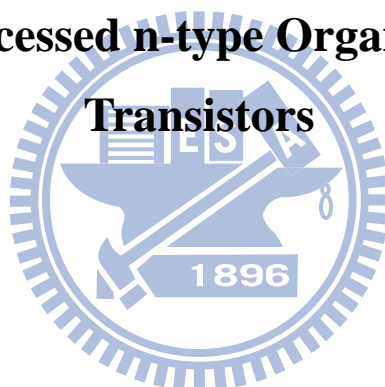
[139] Goodby, J. W.; Haley, J. A.; Mackenzie, G.; Watson, M. J.; Plusquellec, D.; Ferrières, V. *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 2209.

[140] Pfannemüller, B.; Welte, W.; Chin, E.; Goodby, J. W. *Liq. Cryst.* **2006**, 33, 1283.



第二部分

Studies on the Synthesis and Application of Polycyclic Aromatic Diimide Derivatives on the Solution-Processed n-type Organic Thin-Film



第六章 緒論

6-1 前言

自從 1977 年 Macdiarmid 等人^[1]發現以碘蒸氣摻雜聚乙炔 (polyacetylene) 可使其導電度大幅提昇，有機半導體和導電高分子引起熱烈的研究與討論。有機材料在電子及光電元件的應用潛力極廣，目前已被應用在有機電激發光二極體(Organic/Polymer Light Emitting Diode, OLED/PLED)^[2]、有機太陽能電池(Organic Solar Cell)^[3]及有機薄膜電晶體(Organic Thin Film Transistors, OTFT)^[4]等電子元件中。

過去數十年來薄膜電晶體大都以無機材料為主，特別是主動式平面顯示器(Active Matrix Flat Panel Display, AMFPDs)，目前大都使用非晶矽(Amorphous silicon, a-Si:H)來製作薄膜電晶體。近年來有機薄膜電晶體受到廣泛的注目，在積極的研究下，使有機薄膜電晶體的電性表現逐漸趕上非晶矽薄膜電晶體。比較有機和無機薄膜電晶體，其中利用有機材料來製作電子元件的優點有(1)成本低廉，(2)溶液製程(solution process)，包含旋轉塗佈(spin coating)、噴墨列印(ink-jet printing)等簡單的製作程序，(3)低溫製程，(4)重量輕、體積小、耐衝擊，(5)在可撓性基板上製作，(6)大面積容易製作等優點。至今各種有機薄膜電晶體的製程方法均已被嘗試及開發^[5-7]，而有機材料比矽材料更具有延展性與彈性，故可製作於軟性基板上成為可撓曲式

(flexible)顯示器，例如電子紙或電子書(e-paper)顯示器，這樣的優點使得有機薄膜電晶體有能力取代非晶矽薄膜電晶體成為新一代平面顯示器的驅動元件。2001年 Dd Leeuw 等人^[8]在 Nature 期刊發表利用有機薄膜電晶體結合 LCD 製作在軟性塑膠基板上的主動式顯示器(active-matrix displays)，Figure 6-1 左圖。2003年 McCreary 的研究團隊^[9]也在 Nature 期刊發表所研發出的可撓主動式電子墨顯示器(flexible active-matrix electronic ink displays)，Figure 6-1 右圖。2007年 Sony^[10]在 SID 會議上發表了利用 pentacene 作為主動層有機薄膜電晶體來驅動 OLED 的全彩可撓式顯示器(Figure 6-2)，此舉為有機薄膜電晶體的發展注入一劑強心劑。除了在顯示器方面的應用外，也可應用於電子機器手臂，對於外在物體訊號的感應和接收可利用壓力感測器去接收，這些壓力感測器適合具有可撓性的有機薄膜電晶體來製造，包覆整個手臂藉由應力的變化傳達信號(Figure 6-3)。

然而有機薄膜電晶體仍有許多缺點(1)載子的遷移率偏低，(2)製程穩定度差，(3)熱穩定性不佳，(4)元件壽命短，(5)操作與起始電壓(threshold voltage)偏高，造成功率消耗過大，(6) I_{on}/I_{off} 比值偏低，漏電流影響訊號傳遞的正確性。這些都會使有機薄膜電晶體與其他元件的整合難度增高，所以如何提昇載子的遷移率、元件穩定度等，是非常重要的，如此才能使有機薄膜電晶體的應用更廣泛。

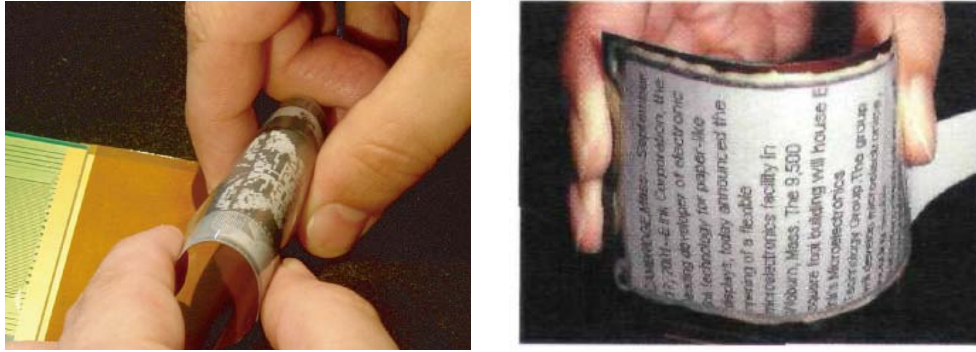


Figure 6-1. Flexible active-matrix displays.



Figure 6-2. Sony's flexible OLED display.



Figure 6-3. Electronics based on organic transistors of Takao Someya Group.

6-2 有機薄膜電晶體元件結構

薄膜電晶體(TFT)又可稱為場效電晶體(Field-Effect Transistor, FET)，其構造和電流特性與場效電晶體類似，工作原理亦源自場效電

晶體，差別在於薄膜電晶體主要用來驅動平面顯示器，以薄膜的形式製作於玻璃基板上，主動層厚度只有幾奈米到幾百奈米。如果將薄膜電晶體的半導體主動層以有機材料取代，便稱之為有機薄膜電晶體。

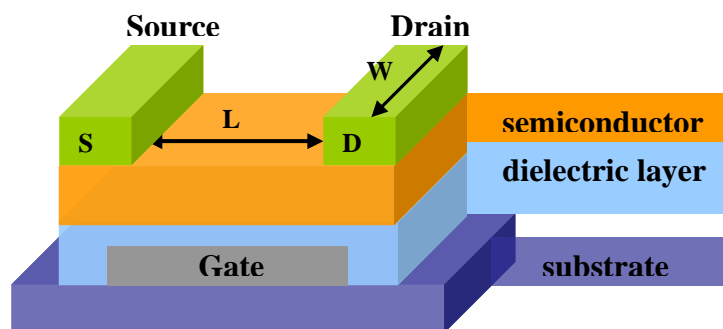


Figure 6-4. Device configuration of OTFT.

有機薄膜電晶體元件結構如 Figure 6-4 所示，於元件上之電極主要分三大部分，分別為：閘極(gate)、源極(source)和汲極(drain)，其電極材料有金、銀、合金、氧化銦錫(ITO)或是 PEDOT。閘極的作用在於通入電壓時，使半導體層因受到感應而產生電子或電洞的聚集，電壓大小決定電晶體的開關狀態。源極是提供電子或電洞的電極，而汲極是接受電洞或電子的電極，其電壓大小則決定當電晶體處於開的狀態時，流經汲極和源極之間的電流大小。為使閘極上所施加的偏壓，不會與半導體層上所受感應的電洞或電子產生電中性之現象，必須要在閘極與半導體層中添加一層具絕緣性的材質，這一層稱之介電層(dielectric layer)。在最底部則是基板，作為整個元件的架構平台。

依閘極與半導體的排列位置不同可分兩大類，一為閘極位於半導

體層之下的 bottom gate，另一為閘極位於半導體層之上的 top gate，而文獻中以 bottom gate 較為常見。在 bottom gate 中因源極、汲極和半導體的位置不同而可再分為兩種，分別為源極和汲極被半導體所覆蓋的下接觸(bottom-contact)，以及源極和汲極放在半導體上方的上接觸(top-contact)，如 Figure 6-5。

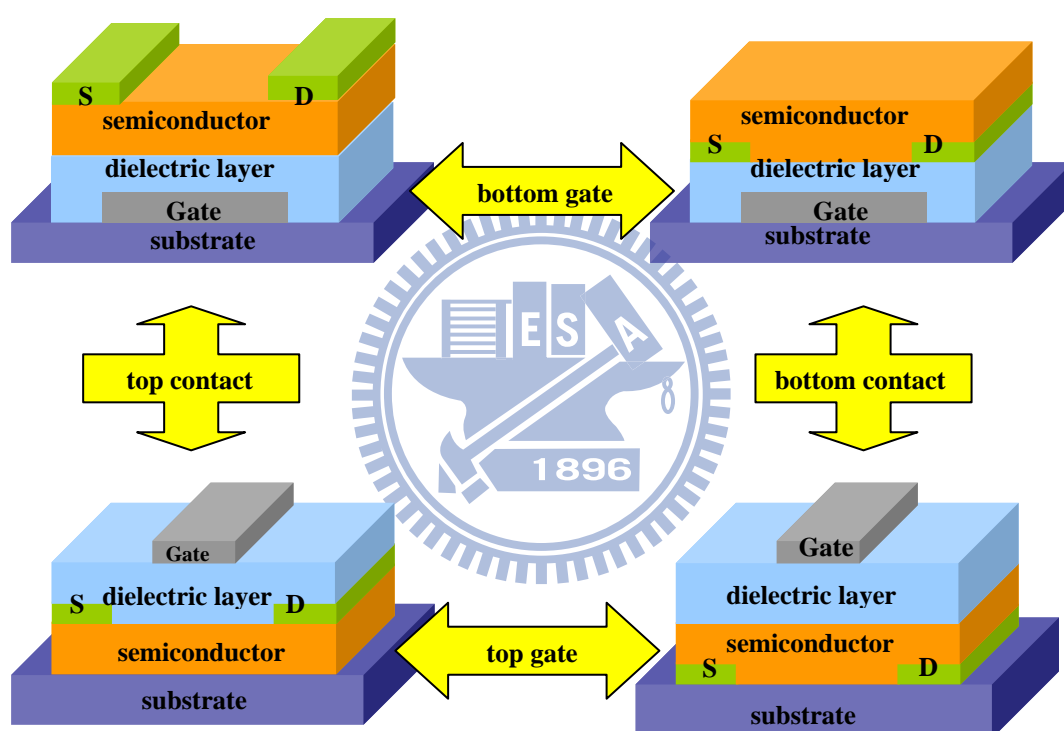


Figure 6-5. Common OTFT device geometries.

此兩種元件結構對於製程與元件載子遷移率各有不同的助益，bottom-contact 利於大面積製程(溶液製程)，然而元件特性卻不如 top-contact 佳，因為 bottom-contact 先成長電極，在靠近電極附近是一個直角，有機材料沉積在金屬電極上的接面不佳，進而影響之後沉積有機材料的成長，接面電阻變大，影響元件特性 (Figure 6-6)^[11]。

然而，top-contact 也有其缺點，因為已經先沉積有機材料，所以很難使用微影方式來定義圖案，因此大多利用 shadow mask 來定義通道長度，如此很難達到小線寬(極限約為 $40\mu\text{m}$)，如果希望元件尺寸縮小的話，則必須使用 bottom-contact，先利用微影定義電極圖案再將有機材料沉積，如此就可以達到小線寬又不會破壞有機層。

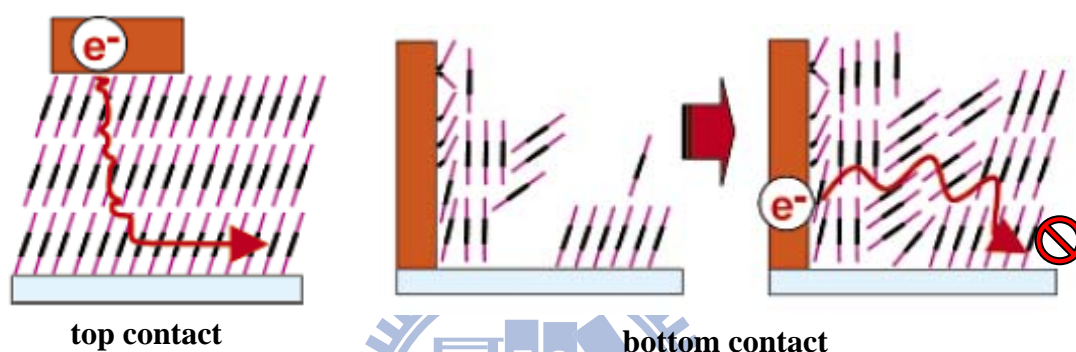


Figure 6-6. Charge transport in top and bottom contact devices.

6-3 有機薄膜電晶體操作原理^[12]

整個電晶體的操作主要由閘極和汲極來主導。閘極有點類似整個電晶體的開關，當閘極尚未通入電壓時，無電子或電洞流動。當於閘極開始施加偏壓時，半導體層因受感應而在底部開始有電子或電洞的群積，等受感應的電子或電洞越來越多時，在汲極施加電壓，源極與汲極間產生通道(channel)，電流便可開始於兩極之間產生流動。因半導體層所產之通道特徵與半導體材料相關，會產生兩種不同型態有機薄膜電晶體。如 Figure 6-7 所示，若是屬於正型半導體(p-type, 電洞傳輸)，在元件閘極上施加負偏壓時，於半導體層上之電洞層因感應形

成正型通道(p-channel)，此種電晶體稱 P 型有機薄膜電晶體(p-type OTFT)，其源極會提供電洞，通過半導體層到達汲極，所產生的電流方向是由源極流向汲極。若是含負型半導體(n-type,電子傳輸)，於閘極上施加正偏壓時，於半導體層因電子層之堆積而形成負型通道(n-channel)，此種電晶體則稱 n 型有機薄膜電晶體(n-type OTFT)，其源極會提供電子流向汲極，所產生的電流方向是由汲極及流向源極。

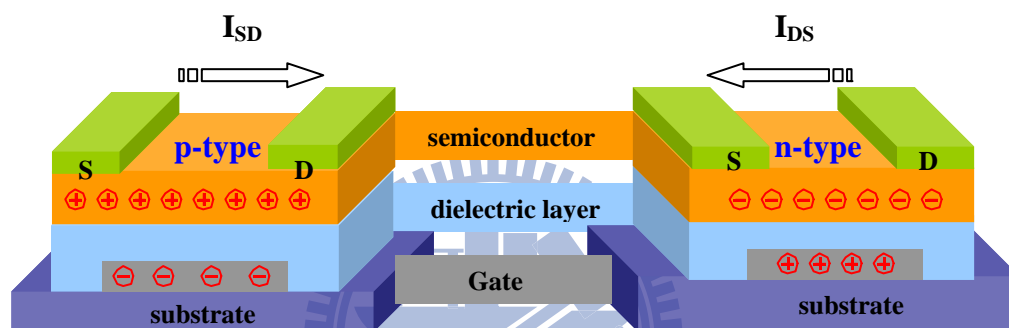


Figure 6-7. P-type and n-type OTFT device.

對於一個電晶體而言，以下是三個常見用來描述電性的名詞：一是電荷移動率(charge mobility, μ , $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)，二是元件電流開關比(on-off ratio)，第三則是電晶體結構之寬/長比(W/L)。在外加電場下，電荷在導體或半導體中傳輸的能力稱為電荷遷移率，電荷移動率越高，意味電荷跑得快，所以可以處理的訊號量也就越多。電流開關比意味著電晶體開啟和關閉時電流的差異，可由 Figure 6-8 中所得，越大的開關比代表其對比越明顯，表示電晶體完全的開或關，且漏電流可視為相當的小，這對於能否應用在電路上相當的重要，而對整個

操作上而言，代表只需要更少的伏特數，就可以驅動電晶體源極和汲極間電流的開通。寬和長也會影響電晶體的操作效率，寬(W)其實指的就是電晶體的深，而長(L)指的就是源極和汲極間的距離(channel length)，如 Figure 6-4。對於不同有機半導體材料，其 W/L 的值並不一定，主要還是得視製作完成的元件性質為主，不過為了達到越小尺寸電子產品的理想，元件縮小的趨勢是不可避免的，而通常製作元件的方向上會是以 W/L 值要大於 10 以上為原則，所量測到之電荷移動率或電流開關比才不會有失真的現象。

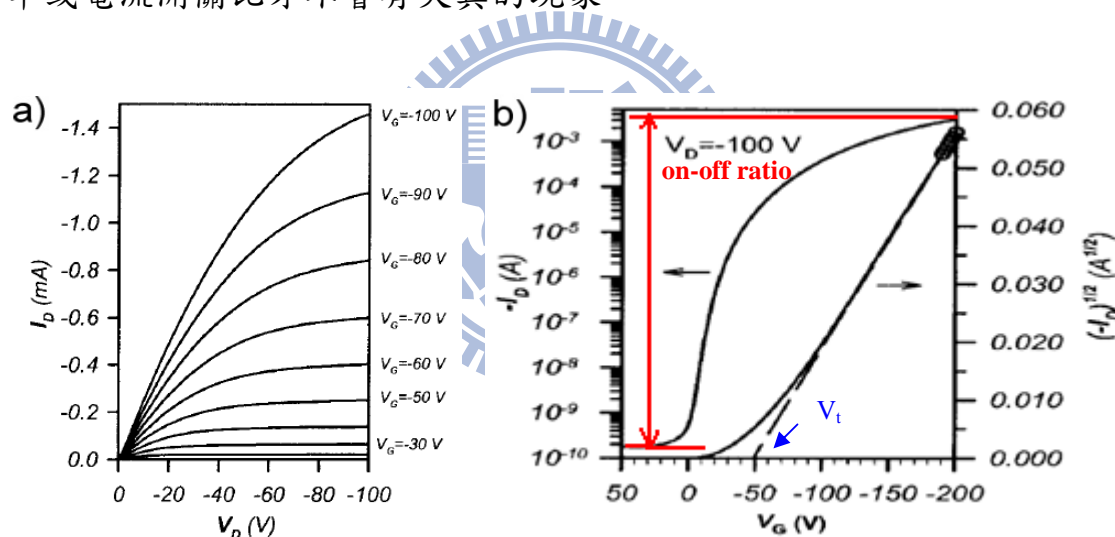


Figure 6-8. (a) Output and (b) transfer characteristic of a typical organic thin film transistor.

至於要驅動一個電晶體，需要在閘極加多大的電壓？在薄膜電晶體的操作理論中，一般認為主動層跟介電層之間存在缺陷，所以電荷在傳輸時容易被缺陷所捕捉，元件要到可操作的狀態，必須先有一個電壓，此電壓下傳導的電荷恰可將缺陷填滿，爾後開始有自由電荷流

動，該電壓即為起始電壓(threshold voltage, V_t)，可視為電晶體開啟的最低值，若電晶體中存在愈多的缺陷，所需的起始電壓則愈大。假如用流經源極和汲極之間的電流(I_D)和閘極電壓(V_G)、汲極電壓(V_D)作圖，如 Figure 6-8: 左邊的曲線圖代表電晶體在不同閘極電壓下，增加汲極電壓對應到的不同的電流圖，而右邊的曲線圖則是取一固定飽和的汲極電壓($V_{D\text{ sat}}$)，增加閘極的電壓所得的操作曲線圖，由右圖線性區段向下做延伸線，交會於 X 軸的交點就是起始電壓(V_t)；唯有閘極電壓大於電晶體的起始電壓($V_G > V_t$)，且另外施加一電壓於汲極，電晶體源極和汲極之間才會有電流產生。而 Figure 6-8 也就是一般電晶體在加電壓之下的電性圖；從圖形的數據中，代入一特定數學式中，就可以推得電晶體的電荷移動率。

$$I_D = (W C_i \mu / 2L) (V_G - V_t)^2$$

其中 I_D 是源極和汲極間的電流， W 是電晶體的寬， C_i 是絕緣層的電容量， μ 是電荷移動率， L 是電晶體的長， V_g 是閘極電壓， V_t 是起始電壓。利用前式將 $(I_D)^{1/2}$ 對 V_g 作圖，從作圖之斜率平方即可獲得有關電荷移動率的大小。

在元件結構設計上，增加寬/長比，減少絕緣層厚度，同時在材料選擇上，則須採用具有高電荷遷移率之半導體材料，以及具有低漏電流特性且高介電常數的絕緣介電材料，這樣才能提高汲極電流，有效

增加電流開關比，並因絕緣層電容增加而降低臨界電位。

6-4 有機半導體材料導電機制^[13]

有機導電分子材料大都具有共軛結構， π 電子軌域重疊而形成近似連續的分子軌域，其分子軌域之 π - π^* 能帶間隙隨著 π 電子共軛的長度增加而降低。由於 σ 電子無法沿著主鏈移動，而 π 電子雖然較容易移動，但也相當定域化(localized)。當一個電子從共軛分子中被移走時，缺少電子的地方相對於周圍則如同一個電洞的存在，這電子電洞會和周圍的晶格產生耦合效應，並造成分子結構形態改變，使得分子能階重新排列，此電子-電洞對(electron-hole pair)與周圍晶格的關係便稱為偏極子，新的能階則稱為 polaron energy level。若此時另一個電子從含偏極子的分子移去，則會有二種情況發生：(1)此電子從分子上的不同鍵結移離，產生另一個新的偏極子；(2)從先前形成的偏極子能階移去電子，則稱作雙偏極子，偏極子能階也會變成更高的雙偏極子能階，同樣也會造成分子結構變形。雙偏極子的兩個正電荷並非各自獨立，而是形成一對。偏極子與雙偏極子皆為可移動的電荷，而且可藉著共軛系統在電場下的單雙鍵重排而延著分子鏈移動。如果較多數的雙偏極子形成，則它們的能階可以重疊，而在原本的能帶間隙中產生較窄的雙偏極子能帶(bipolaron bands)。當外加一個電場，偏極子與雙偏極子則可於能帶之間移動，在共軛分子的結構上即

為藉著單雙鍵的重新排列而在分子上傳遞，使得有機分子具有導電性 (Figure 6-9)。相對於無機半導體材料的共價帶(valence band)與導電帶(conduction band)，共軛分子也有類似的能階：LUMO 最低未占有分子軌域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)類似於傳導帶，是給電子傳輸的軌域；HOMO 最高占有分子軌域(Highest Occupied Molecular Orbital)則是類似於價帶(valence band)，是給電洞傳輸的軌域。LUMO 跟 HOMO 二者同樣被能隙 E_g (energy band gap) 隔開，但又不像無機半導體材料近乎連續的能階密度，有機材料電荷移動率一般而言也比較偏低。由此可知，有機半導體分子若要擁有高導電度的性質，其分子內多共軛 π 系統是關鍵，且當彼此 π 電子軌域重疊越多，將會對電荷在分子間的傳導具正面幫助。

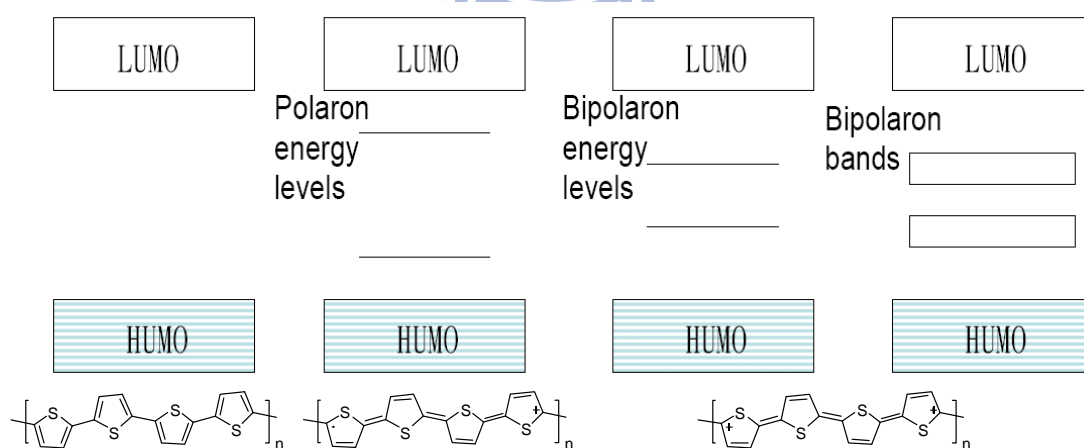


Figure 6-9. Energy levels diagram of polaron and bipolaron.

一般無機半導體分子間的作用力是以共價鍵的形式鍵結，有延續的能帶，電子和電洞可以自由的移動(delocalized states)，電荷遷移相

對受限比較小。而有機材料分子間的作用力是以微弱的凡得瓦力(Van Der Walls Forces)將分子與分子束縛在一起，電子和電洞是屬於局部狀態(localized states)，被侷限於單一分子內，電荷傳導相對受到限制比較大，導電機制與無機半導體材料有很大的差別。目前電荷在有機材料分子間的傳導機制仍不明顯，沒有科學家能夠證實電荷如何傳導，現今比較被採用的傳導模式有兩種：跳躍式理論(Hopping Model)和 MTR (Multiple Trapping and Release) model。

6-4.1 跳躍式理論(Hopping Model)

Hopping model 是將材料中的電荷視為是以跳躍的方式在分子間傳遞，但傳導電流的方式受到環境溫度的影響很大，這是因為電荷在跳躍時跟聲子(晶格震動能量的量子化)有關係，其電荷遷移率和溫度存在一個公式關係為 $\mu = \mu_0 \exp[-(T_0/T)^{1/\alpha}]$ 其中係數值 α 介於 1 到 4 之間，由此得知 hopping model 的電荷遷移率隨著溫度的升高而增加，但此種跳躍方式需要耗費較大的能量，所以相較於分子鏈內部的傳輸，其電荷遷移率依然小很多，導電性也遜於無機分子。

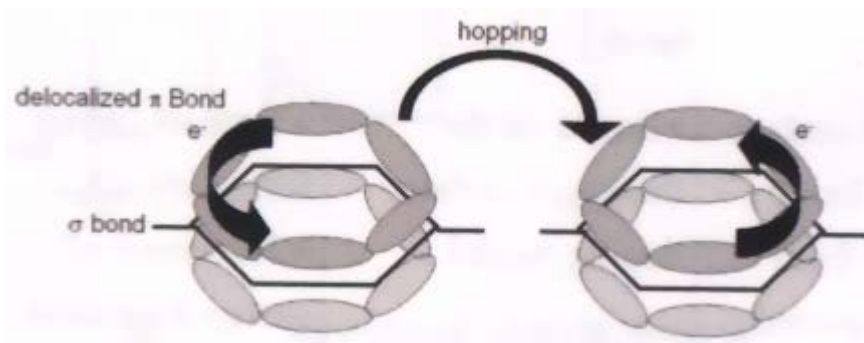


Figure 6-10. Hopping transport.

6-4.2 MRT (Multiple Trapping and Release) model^[14]

在有機半導體薄膜的晶粒(crystallites)是由晶界(grain boundaries)所區分，電荷可在晶粒中的未定域化能帶(delocalized bands)移動，但是電荷會在晶界處被補捉(trap)在定域化的狀態(localized states)。也就是說，當電荷經過缺陷能階附近時，會有機率接近 1 的機會被此定域態捉住，因而影響到電荷的傳輸，而捕捉住的電荷釋放是由一個熱活化的過程(thermally activated process)所控制，這個被捉住的電荷是否能被釋放，取決於其所獲得的能量是否能大於電荷活化能(activated energy)。這種補捉(trapping)或釋放(Release)電荷的特性常被用來說明為何電荷遷移率在不同的溫度與閘極電壓下會有所不同的原因。

6-5 有機半導體分子間堆疊對電荷遷移率的影響

有機半導體其電荷遷移率好壞與其內分子堆疊有關，其堆疊方式主要可分為三種^[15]：分子與分子依據特定方向進行有序地疊合，此種堆疊方式稱之為單晶相(crystalline)排列；分子進行堆疊無特定方向，呈現亂數分布，稱為非晶相(amorphous)排列；分子排列具有多種方向性，且在堆疊過程產生許多為小晶體，稱為多晶相(polycrystalline)排列。有機半導體分子間電荷的傳遞是基於hopping model，當有機分子間呈現單晶相排列，電荷便可沿著一個固定的方向傳遞，不會受到太大的阻礙，有助於提昇電荷遷移率，如Figure 6-11(a)。若分子與分子

間排列不佳，會使分子間電荷傳遞產生問題，電荷要在此種分子排列完全不規則的環境下尋找傳遞路徑，所耗費時間將增長，不利電荷於分子間傳遞，大大減低電荷遷移率，如Figure 6-11(b)。而電荷在不同晶相排列中進行傳遞時，需要較高的能量跨越晶體與晶體間的界面 (MTR model)，電荷傳遞的效果介於單晶相與非晶相排列之間，如Figure 6-11(c)。



Figure 6-11. Charge transport in different orientations: a) crystalline-good charge transport; b) amorphous-no charge transport; and, c) polycrystalline-grain boundaries interrupt the charge transport.

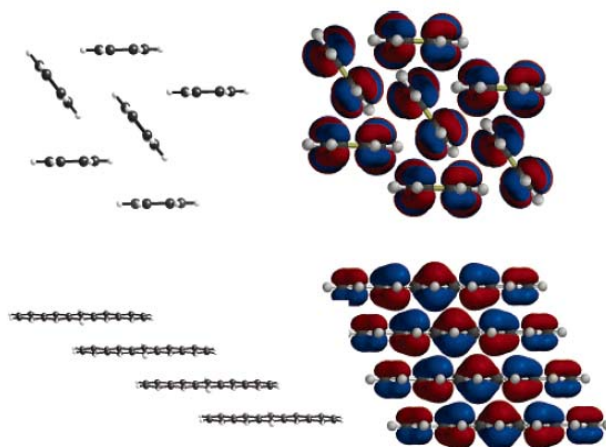


Figure 6-12. Herringbone (top) and π -stacking (bottom) arrangements, showing HOMO orbital interactions.

在有機薄膜電機體中，有機半導體分子在單晶排列可細分為兩種形式^[16]，如Figure 6-12所示：一種是在晶體中中分子與分子緊密堆疊

而形成一種二維魚骨狀堆疊(herringbone arrangement)，此種堆疊是單晶體內擁有兩種堆疊方向，而此兩方向會形成一固定夾角於單晶中；另一種是分子與分子間彼此平行堆疊形成 π -stacking，這兩種分子堆疊最後都會造成二維的層狀結構^[15] (Figure 6-13 (a))。目前利用x-ray繞射實驗已經證實，電荷喜歡沿著與分子層平行傳遞，所以在有機薄膜電機體中，如果每個相鄰的分子都垂直於介電層排列，分子間的共軛系統可以提供電荷在源極和汲極之間傳遞傳遞的橋樑，獲得高電荷遷移率^[12] (Figure 6-13 (b))。因此，如何控制有機分子在基板上的生長排列，亦是研究有機薄膜電晶體的重要議題之一，舉凡改變有機分子的取代基，增加其 π 共軛系統堆疊面積，或是修飾電極與基板的表面使其排列更加具有規則性，都是學者著手的研究方向。

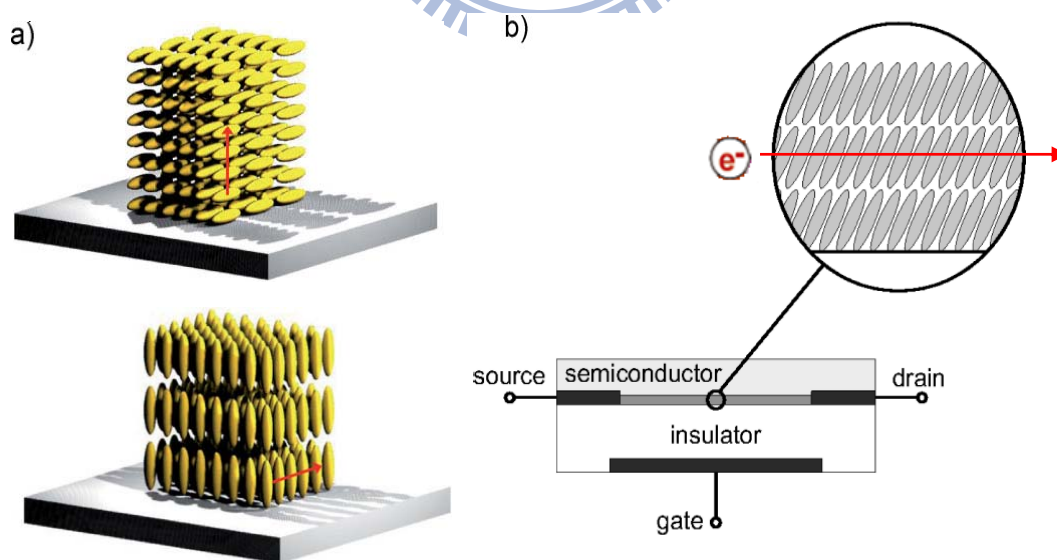


Figure 6-13. Schematic illustration of (a) different molecular smectic arrangements (b) the layer structure of the conducting channel in an optimal OTFT. Red arrow indicates the preferred charge transport direction.

6-6 有機薄膜電晶體發展史

有機薄膜電晶體發展至今，有二十餘年的歷史，1983 年 Ebisawa 等人^[17]於 Journal of Applied Physics 期刊發表將聚乙炔(polyacetylene)半導體高分子層直接成長在聚硅醚(polysiloxane)介電層上，成功製作出薄膜電晶體結構，這是文獻上首次利用有機材料作為主動層的有機薄膜電晶體，其電性結果如 Figure 6-14 所示，當時的載子遷移率則小於 $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。隨後越來越多有機半導體材料被開發，以半導體的電性分類，有機薄膜電晶體所使用的有機半導體材料可分為 P 型(p-type, 電洞傳輸)和 N 型(n-type, 電子傳輸)，端看元件操作時是產生電洞通道或電子通道。

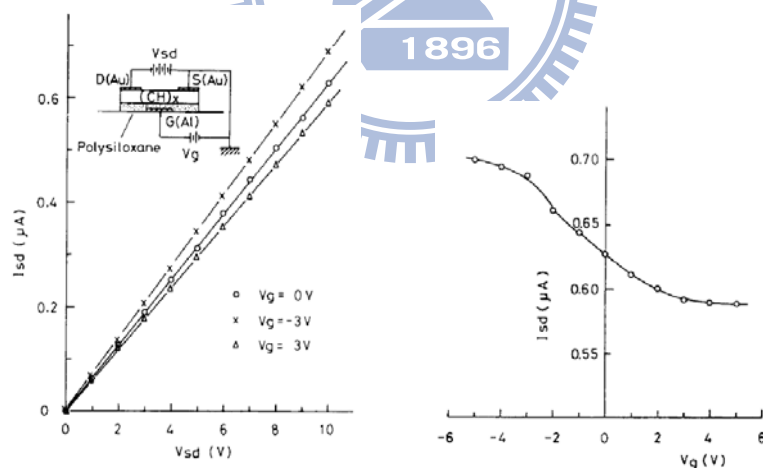


Figure 6-14. The first attempt was made to fabricate an OTFT utilizing the polyacetylene/polysiloxane field defect.

6-6.1 p型傳電洞有機半導體

對於有機半導體而言，文獻中大多仍以傳電洞有機半導體為主，和傳電子有機半導體比起來，傳電洞有機半導體有較佳的穩定性。

1986年Tsumura等人^[18]率先以polythiophene作為有機薄膜電晶體的主動層，其電荷遷移率只有 $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。1988年Assadi等人^[19]改用poly(3-hexylthiophene) (P3HT)，其電晶體電荷遷移率為 $10^{-5}\sim 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。2000年Sirringhouse等人^[20]合成head-to-tail regioregular P3HT，其電晶體電荷遷移率可達 $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。然而P3HT有著低電離位能(ionization potential, 4.8eV)，容易受到雜物的影響且在空氣中沒有良好的電性，2004年Ong等人^[21]為了增加P3HT的電離位能並保持穩定的傳輸特性，合成新的材料PQT-12，在空氣中可以穩定操作且電荷遷移率約 $0.14 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。2006年Mcculloch等人^[22]合成具有液晶行為、高組織性的表面型態和高結晶顆粒的新型有機半導體高分子poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-*b*]thiophenes) (PBTTT)，其電晶體電荷遷移率可達 $0.7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，使得高分子材料的電荷遷移率已可逐漸趕上小分子材料。

共軛寡分子 oligothiophene 也是目前的文獻上常見的傳電洞有機半導體，1990年Garnier等人^[23]利用sexithiophene (α -6T)做主動層，其電荷遷移率可達 $0.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，這已經可以和非晶矽薄膜電晶體($0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)相媲美。隨後1993年^[24]作者修飾sexithiophene分子結構，將六個共軛的thiophene環上 α 、 ω 兩頭末端接上hexyl (C_6H_{13})取代烷基，合成dihexylsexithiophene (DH6T)，讓原先溶解度不佳的共軛分

子變得具有溶解度，而薄膜電晶體的電荷遷移率為 $0.05 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。1998 年，Katz 等人^[25]改用 dihexylquaterthiophene (DH4T)，電荷遷移率提高至 $0.23 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。一般而言，以蒸鍍方式製作的元件，因分子有較佳的排列性，使得電荷傳輸較好，雖然溶液製程製的元件特性較差，卻有著製成簡單，減低製作成本的優點。而可溶性有機半導體分子的好處是可以利用溶液製程製作元件，縱使 oligothiophene 這類結構並沒有極佳的電荷移動率，不過具有溶解性的有機半導體材料仍然是研究的主要目標。

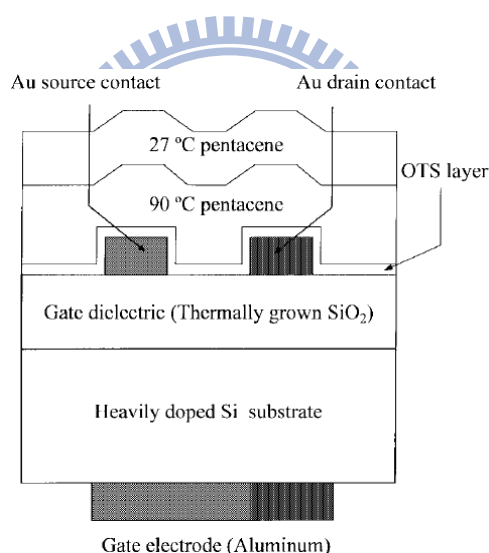


Figure 6-15. The schematic of stacked pentacene layer OTFT.

1992 年小分子 pentacene 開始被應用於有機薄膜電晶體^[26]，主動層 pentacene 藉由熱蒸鍍的方式沉積，電流傳輸是靠電洞，其電荷遷移率為 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。1997 年 Lin 等人^[27]利用兩段式基板溫度的條件蒸鍍 pentacene (Figure 6-15)，得到 $1.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的電荷遷移率及相當高的電流開關比 ($>10^8$) 等優異的元件特性，電荷遷移率的改變主要

是由於在製程的蒸鍍過程中，將原先室溫下的基板加熱並保持一定的溫度，讓有機半導體分子能夠以緩慢的速度整齊排列在基板上，如此一來更有利於電荷的傳遞。此文章的發表也意謂著 pentacene 有機薄膜電晶體在電荷遷移率方面已開始超無機非晶矽薄膜電晶體。2004 年 Jurchescu 等人^[28]經由真空昇華(vacuum sublimation)去除前驅物 6,13-pentacenequinone 增加純度，降低捕捉的陷阱數，室溫載子遷移率可達到 $35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，而在 225K 載子遷移率可高達到 $58 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

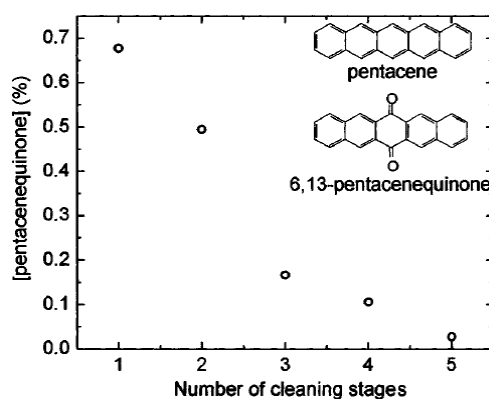


Figure 6-16. 6,13-pentacenequinone concentration in pentacene in different stages of purification: (1)-as-received, (2)-single sublimation clean, (3)-double sublimation clean, (4)-crystal grown from untreated powder, (5)-crystal grown from doubly cleaned powder.

此外，可溶性pentacene也受到科學家的矚目，希望可以結合其高電荷遷移效率與簡易溶液製程的優點。2005年Payne等人^[29]在pentacene的衍生物anthradithiophene其6,13的位置接上 triisoalkylsilylethynyl group，加強了共軛 π 鍵的重疊，使得電荷遷移率可達 $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

另外，文獻上也有發表過一些有機分子和金屬錯合物的傳電洞有

機材料，結構就如Figure 6-17所示。綜觀傳電洞有機材料，pentacene

是目前眾多有機分子中最受矚目的，電晶體特性也是表現最佳的。

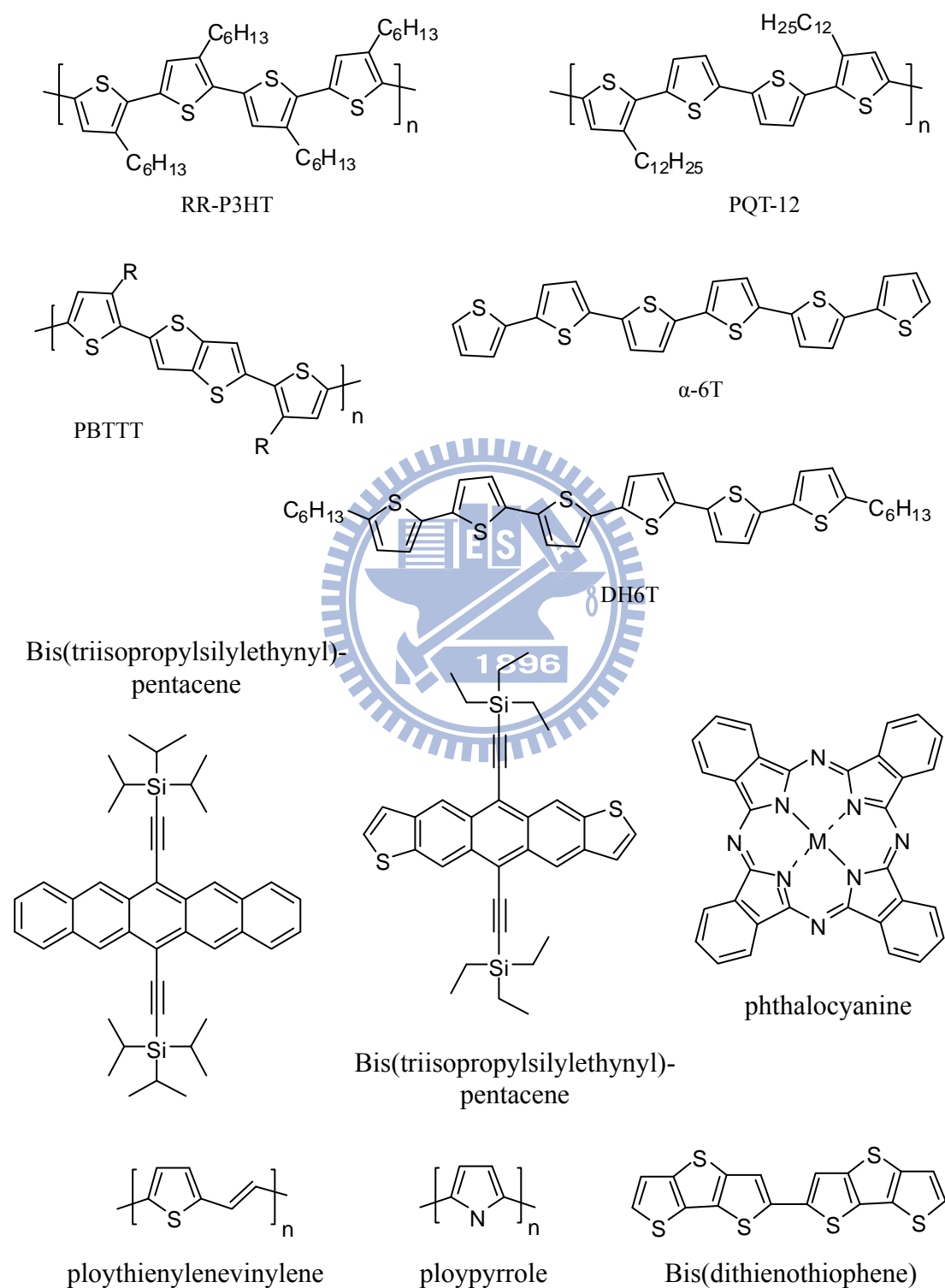


Figure 6-17. Chemical structures of common p-type organic semiconductors.

6-6.2 n型傳電子有機半導體材料

傳電子有機半導體材料在整個有機半導體的發展上，比傳電洞半導體材料慢很多，原因在於一般有機半導體分子大都是屬於傳電洞型分子，再加上傳電子有機半導體主要是以負電荷來導通電流，帶有負電荷的有機分子，在電晶體的運作之下很容易就跟空氣中的氧氣和水氣起化學作用變質^[30]，導致電晶體在運作一段時間之後，電子傳輸效率就會有明顯的降低，如此一來就會減低傳電子有機半導體元件的穩定性，造成元件的壽命縮短。有機傳電子材料因為先天上的劣勢，致使材料在發展上較為緩慢。

但是發展有機薄膜電晶體除傳電洞的有機半導體外，傳電子的有機半導體的是不可缺少的。因為現今無機半導體工業上，所採用的元件為一種互補式的電晶體(complementary circuit)^[31]，即串接兩個傳電洞和傳電子的結合式電晶體元件。原因是由於單一個傳電洞或傳電子電晶體在長時間使用下，大量的電力消耗下所產生的熱也會相對的增加，元件本身溫度的過高往往會導致穩定性不佳和可靠性降低。然而，若將兩種型式的電晶體結合，去設計串接的電路，這樣的改變將會大大改進單一電晶體的缺點，同時也達到節省能源的目的。所以雖然說現今傳電洞有機薄膜電晶體已經有不錯的進展，但是為了上述的目標，研發出一個有高效率、高穩定性的傳電子的有機半導體材料，

仍然是有必要且刻不容緩的一件事情。

文獻上，1990年Guillaud等人^[32]提出兩個具有傳電子效果的大環酞菁(phthalocyanine, Pc)有機金屬錯合物，lutetium biphthalocyanine (Pc_2Lu)和thulium biphthalocyanine (Pc_2Tm)，化學結構如Figure 6-18。

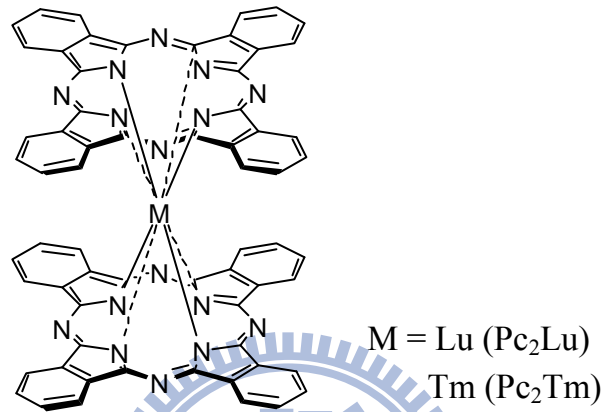


Figure 6-18. Chemical structures of Pc_2Lu and Pc_2Tm .

這兩個分子在室溫及真空狀態之下所做成的元件是穩定的，其真空下的電子遷移率為 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，不過將元件暴露在空氣之下，則元件只有傳電洞的性質。接著在 1994 年 Brown 等人^[33]發表了以 tetracyanoquinodimethane (TCNQ) 為主動層的有機薄膜電晶體，其化學結構如 Figure 6-19。

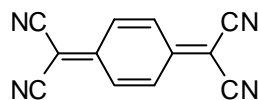


Figure 6-19. Chemical structures of TCNQ.

當元件暴露在空氣下所測得的電子遷移率偏低，大約只有 $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 而電流開關比為 450。隔年，1995 年 Haddon 等人^[34]發表了

C_{60} 為主的傳電子有機薄膜電晶體，製作上是利用在超高真空下(ultra high vacuum)將 C_{60} 薄膜沈積在元件上，過程中並無和氧氣接觸，且在沈積上 C_{60} 薄膜之前，先用 tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE) 前處理元件的表面，主要是在除去金屬和有機半導體層間的接面電阻，可以有效的降低起始電壓和提高載子注入有機層的速度。當元件沒有做任何表面處理之下，其電子遷移率為 $0.08 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，起始電壓值為 15 V。而元件表面經過 TDAE 處理過後，電子遷移率增加為 $0.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，起始電壓減低至 -2.7 V。但非常不幸的，用 C_{60} 做成的有機薄膜電晶體對於空氣非常敏感，若移至一般大氣條件操作，則電子遷移率會有很明顯的快速下降。作者提到，若非在高真空條件下，空氣中的氧分子會抓取電子(electron traps)，導致元件效率大大降低。

在過去的文獻中，metallophthalocyanines 這個大環酞菁金屬錯合物用來當作傳電洞有機半導體材料；然而從實驗的經驗中科學家也發現一個有趣的結果，若在原先傳電洞的有機材料分子上接上一些強拉電子基的取代基(例如氟)，會有效地降低 LUMO 的能階，可以讓電子更容易注入有機材料分子，形成具有傳電子形式的有機半導體材料。在 1998 年 Bao 等人^[35]提出經由在傳電洞有機材料分子上增加拉電子取代基，成功將原先傳電洞的材料轉變成傳電子的材料。文獻中試了幾種不同陰電性的取代基，包括氯(Cl)、氰(CN)及氟(F)，其化學結構

如 Figure 6-20，其中以 copper hexadecafluorophthalocyanine ($F_{16}CuPc$)

所得到的效能最好。

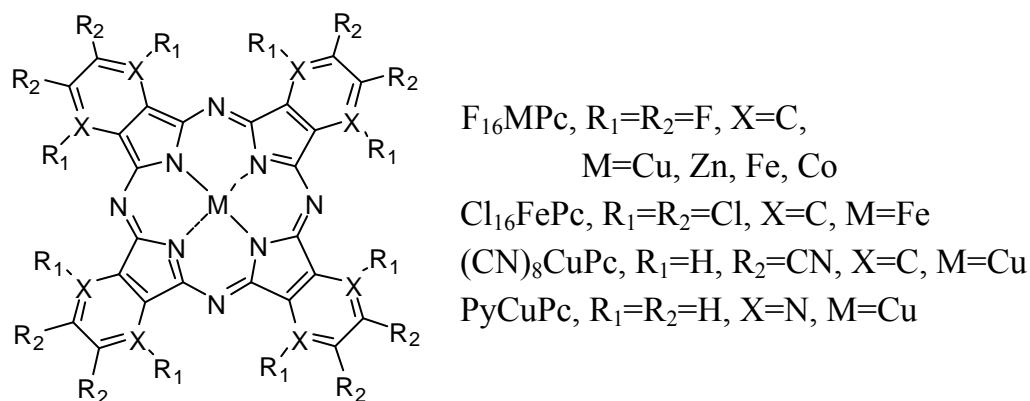


Figure 6-20. Electron-transporting metallophthalocyanines.

所得到的電子遷移率為 $0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，電流開關比為 $10^4 \sim 10^5$ 。然而和先前所發表傳電子有機材料最大不同處，在於 $F_{16}CuPc$ 的元件在空氣之下是穩定的，在真空下所得到的電子遷移率就算是移至一般大氣條件下，仍然可測得相同的數值，這對傳電子材料而言是一大突破。

上篇文獻所提出將傳電洞材料轉變成為傳電子材料的設計方式，也開始為科學家所探討，尤其是以 thiophene 為主的共軛分子。2000 年 Facchetti 等人^[36]就發表了第一個以 sexithiophene 為主的傳電子 α, ω -diperfluorohexylsexithiophene (DFH-6T) 有機材料，結構如 Figure 6-21。

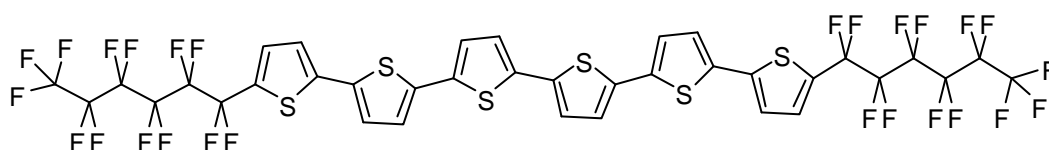


Figure 6-21. Chemical structures of DFH-6T.

元件的源極和汲極所使用的電極分別為金和鋁，在氮氣下所測得的最
 高電子遷移率為 $0.02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，電流開關比為 10^5 。隨後作者在 2003
 年又發表了類似的結構^[37]，如 Figure 6-22。

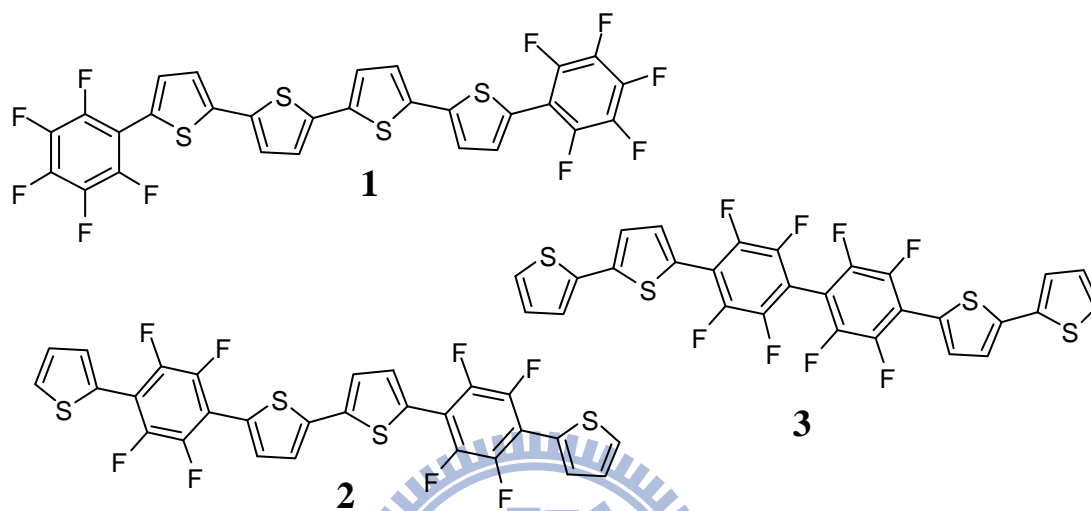


Figure 6-22. Chemical structures of fluoroarene-thiophene **1**, **2**, and **3**.

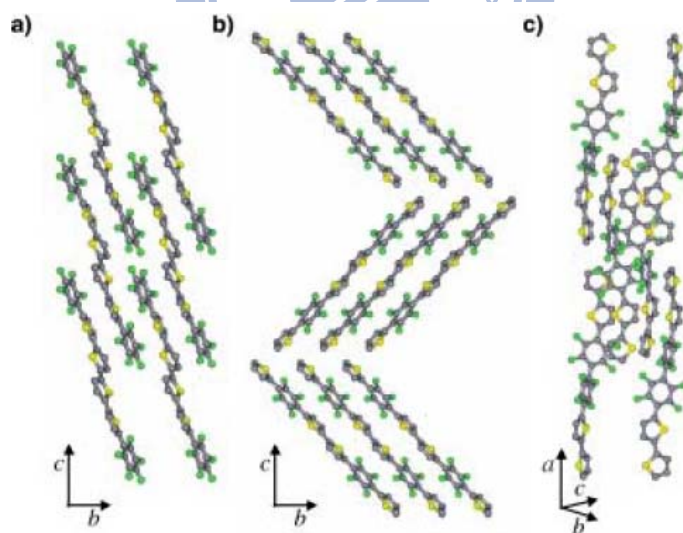


Figure 6-23. Crystal structures of fluoroarene-thiophene compounds **1** (a), **2** (b), and **3** (c).

這三個結構的電子遷移率依序為 0.08 、 0.01 、 $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，而影
 響這三個化合物遷移率最大主因是薄膜的形態(film morphologies)，其

中 **1** 和 **2** 這兩個分子有比較相似的平面共軛堆疊(π - π stacking)，而且共軛堆疊的方式較為緊密，比較有利於載子傳遞的堆疊方式。而分子 **3** 其分子和分子間的排列情形較為雜亂，大大影響了載子的傳遞 (Figure 6-23 為三個分子的結晶結構)。2003 年 Pappenfus 等人^[38]在文獻上發表了 3,4-dibutyl-5,5-bis(dicyanomethylene)-5,5-dihydro-2,2:5,2-terthiophene (DCMT) 傳電子有機半導體材料，化學結構如 Figure 6-24。

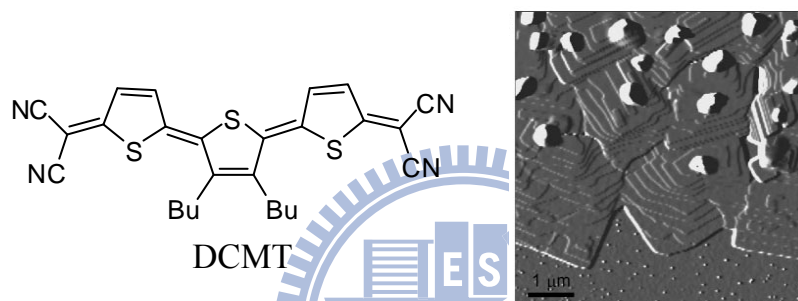


Figure 6-24. Chemical structures of DCMT and AFM topographic image of its thin film vacuum evaporated onto a SiO_2 substrate.

主要也是 thiophene 共軛主體，CN 是強拉電子基，而中間兩個 butyl group 是為了增加分子的溶解度。DCMT 這個分子有很好的成膜性，在原子力顯微鏡(atmonic force microscope, AFM)下觀看，可以很明顯觀察到類似平板狀(plate-like)且層層堆疊的薄膜，如 Figure 6-24 所示。將材料做成有機薄膜電晶體元件^[39]，測到電子遷移率為 $0.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，電流開關比 $>10^6$ 。

除了上述包括大環的金屬錯合物、 C_{60} 還有以 thiophene 為主的有機化合物可以應用在傳電子有機半導體上外，另外還有一些重要的多

環芳香族碳氫化合物(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 也可以用來當作傳電子材料, 同時也是本篇論文研究的重要依據。

1996 年 Katz 等人^[40]首度發表以多環芳香族碳氫化合物中的 naphthalene 為骨架結構之化合物 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride (NTCDA) 和 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic diimide (NTCDI), 分子結構如 Figure 6-25。

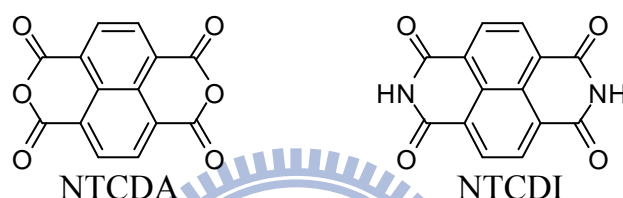


Figure 6-25. Chemical structures of NTCDA and NTCDI.

使用 NTCDA 作為傳電子半導體材料, 主要是由於化合物本身有一個讓電子非常容易注入的低 LUMO 能階。在元件的製作上, 用矽當作基板, 二氧化矽為絕緣層, 源極和汲極用金為電極, 電晶體長為 12 μm 寬為 250 μm 。有機分子 NTCDA 在壓力 3×10^{-6} torr 下加熱沈積在元件上, 而元件基板溫度為 55 $^{\circ}\text{C}$, 薄膜厚度約為 500 \AA 。在真空操作下, 元件得到的電子遷移率為 $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 若移至一般大氣條件下操作, 則電子遷移率會有 2 個數量級 (order) 的下降趨勢, 主要原因還是在於元件對於濕氣和氧氣是敏感的。而由化合物 NTCDI 所做成的元件, 其電子遷移率只有 $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 低於 NTCDA。到了 2000 年, Katz 隨即在 Nature^[41]上發表 NCTDI 的衍生物, 主要嘗試了三種長碳

鏈(alkyl group)的取代基，發現以氟化(fluorinate)後的長碳鏈作為取代基，所得到的電子遷移率最高，在空氣下是穩定的，而且經過長碳鏈的取代之後，也順利增加了化合物本身的溶解度，得到一個在空氣中具有高電子傳輸率且同時具有溶解度的傳電子半導體材料，分子結構和結晶排列方式如 Figure 6-26。

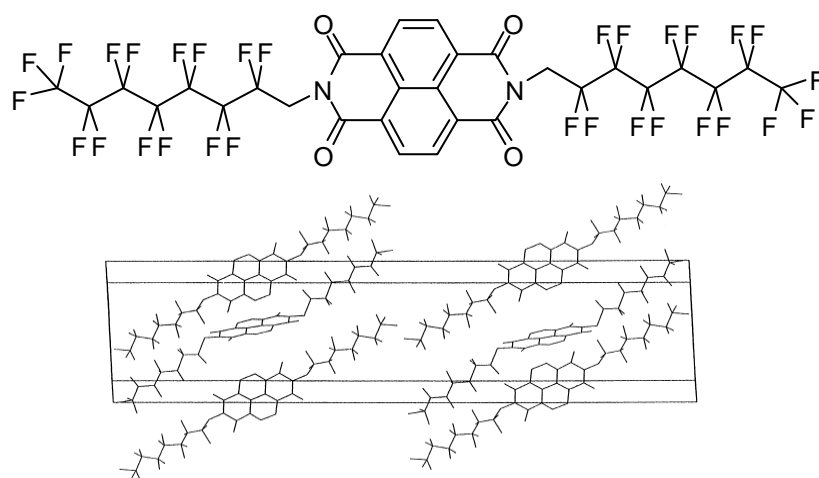


Figure 6-26. Crystal packing diagram of fluorinated NTCDI showing the herringbone motif.

其分子和分子間緊密排列呈現一個二維的魚骨狀堆疊，更重要的是每個分子幾乎是垂直於基板上，因為電荷於源極和汲極之間傳遞，主要是利用跳躍(hopping)的方式經過每個相鄰分子間的共軛系統，如此一來，垂直於基板的相鄰分子，可以提供適當電荷傳遞的橋樑，以真空下加熱沈積的方式所得到元件的電子遷移率為 $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，電流開關比約 10^5 ，這裡也說明了分子的排列方式對於有機薄膜電晶體元件的好壞有很大的影響。由於此化合物具有較高的溶解度，在元件的製作上，除了利用真空加熱沈積的方式，也可以經由溶液製程(solution

processed)的方式來製作。用將化合物溶解在 α,α,α -trifluorotoluene，濃度約為 200-400 p.p.m，旋轉塗佈後在 100 °C 下除去溶劑，所測的電子遷移率為 $>0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，雖然電子遷移率比不上用真空加熱沈積的元件，不過也確定了傳電子有機材質利用溶液製程的方式是可行的。另外，Katz 更利用這個穩定且具有溶解度的傳電子有機材料結合傳電洞有機材料 α,ω -dihexylquinquethiophene (DH5T)，經由溶液製程做成具有邏輯運算能力的互補式有機電晶體，如 Figure 6-27。

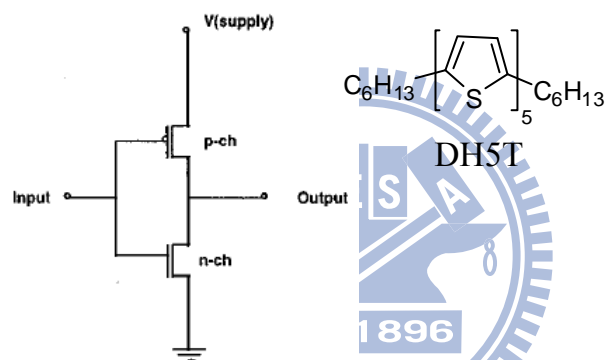


Figure 6-27. Complementary inverter circuit configuration.

除了 naphthalene 外，還有以多環芳香族碳氫化合物的 perylene 為骨架結構之傳電子有機材料，3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) 和 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI)及其衍生物也被科學家廣泛討論。分子結構如圖 Figure 6-28。

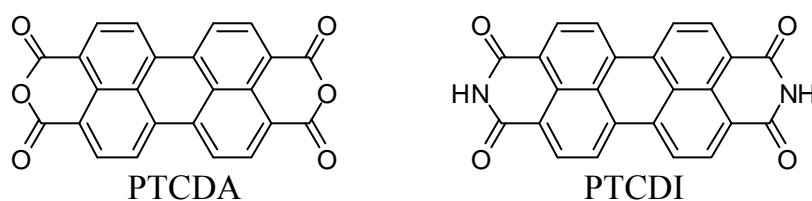


Figure 6-28. Chemical structures of PTCDA and PTCDI.

1996 年Horowitz^[42]發表N,N'-diphenyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (DPP)傳電子有機材料，分子結構如Figure 6-29，其電子遷移率 $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。1997年Katz^[43]發表PTCDA傳電子有機材料，其電子遷移率也只有 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。

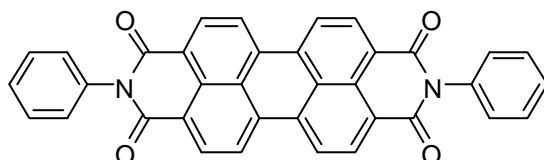


Figure 6-29. Chemical structures of DPP.

然而在2001年，Malenfant合成化合物PTCDI-C8H^[44]，Figure 6-30，其電晶體電子遷移率已經有高達 $0.6 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，電流開關比為 $> 10^5$ ，但電晶體在空氣中不穩定，只能在氮氣環境下量測。

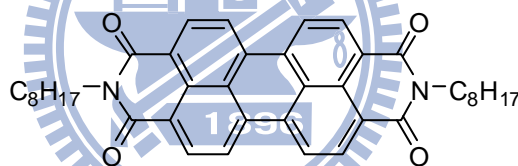


Figure 6-30. Chemical structures of PTCDI-C8H.

2007年，Bao等人^[45]將PTCDI主結構接上側鏈 C_3F_7 ，合成新型有機分子PTCDI-C4F7，此材料電晶體電子遷移率可達 $0.72 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，且五十天後仍可在空氣中穩定操作。所以在傳電子有機半導體材料的進步之下，也讓有機薄膜電晶體朝更多更全面的應用上去發展，更進一步邁向全有機的電子時代。

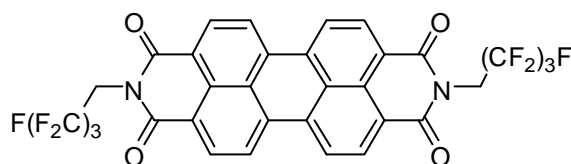


Figure 6-31. Chemical structures of PTCDI-C4F7.

6-7 研究動機

現今有機薄膜電晶體除要有高電荷遷移率之外，仍需低溫、可撓曲及穩定度等要求，其中以開發可溶性且穩定度高的有機半導體為主要關鍵。至今有機薄膜電晶體主動層材料的開發仍然以傳電洞材料為主，元件亦以蒸鍍製程製作，傳電子材料的開發遠遠不及傳電洞材料，而其以溶液製程製作的電晶體，在電子遷移率上仍無法與蒸鍍製程相比。本研究著重於開發可溶性傳電子有機半導體材料，利用溶液製程以旋轉塗佈的方式製備電晶體元件，達到在一般大氣下穩定且低成本的目标。在分子設計上，主要合成以多苯環芳香族亞醯胺為主體，修飾不同的含氟側鏈取代基結構，以期改善材料在溶劑中的溶解度，且在一般大氣下能具有相當的穩定性。接著利用溶液製程以旋轉塗佈法製備有機半導體薄膜，並於氮氣及大氣環境下量測的有機電晶體特性，比較其空氣中的穩定性。探討不同分子中心主體大小和不同含氟側鏈取代基結構，對溶解度及分子堆疊的關係，並研究其對有機薄膜電晶體之電荷遷移率的影響，為設計合成新的可溶性傳電子有機半導體材料提供有用的參考。

第七章 實驗

7-1 試藥

實驗中所有使用之試藥分別採購自 Acros 及 Aldrich 公司，未經純化而直接使用。所使用之溶劑則購自 Fisher。反應中所使用的無水溶劑：dichloromethane 以 calcium hydride 於氮氣環境下加熱迴；tetrahydrofuran (THF)則以 sodium 於氮氣環境下加熱迴流，且加入 benzophenone 為指示劑，所有除水過的溶劑皆在氮氣的環境下蒸餾出且立即使用。

7-2 測試方法

為了鑑定所得中間物及最終產物的特性，採用下列儀器：

(1)色層分析(Chromatography)

薄膜色層分析 (thin layer chromatography, TLC) 係使用 SIGMA-Aldrich Silica gel F-254 型鋁箔薄片，層厚 200 μm ，顆粒大小 2-25 μm 。管柱色層分析(column chromatography)係使用 Merck 7734 Kiesel gel 60 (70~230 mesh)型矽膠，溶劑以重力方式沖提，分管收集，再用 TLC 片，以紫外光(UVGL-25 型)顯色。

(2)核磁共振光譜儀(NMR)

使用 Bruker DRX 500 核磁共振儀。其中以 *d*-chloroform 為溶劑，其化學位移單位為 ppm，氫譜以 $\delta = 7.26$ ppm 做為內部基準，碳譜則

以 $\delta = 77.0$ ppm 為內部基準；若以為 *d*-DMSO 溶劑，氫譜以 $\delta = 2.49$ ppm 做為內部基準，碳譜則以 $\delta = 39.5$ ppm 為內部基準。光譜資料中：s 表示單峰(singlet)，d 表示二重峰(doublet)，t 表示三重峰(triplet)，m 表示多重峰(multiplet)。

(3) 高效液相層析儀(HPLC)

High performance liquid chromatography 使用 Shimadzu LC-10AT 高壓幫浦系統，偵測器為 Shimadzu SPD-10A UV 與 Shimadzu RID-10A RI。儀器使用 AM Gel 500 Å 10 μ m column。測量時以 tetrahydrofuran 為沖提液，流速為 1 mL/min，並保持於 20 °C 的恆溫槽中。樣品溶液的配製為每 2.0 mg 聚合物溶於 1.0 mL THF 中，使用前必須以 0.2 μ m 的 Nylon filter 過濾後使用。

(4) 介質輔助雷射脫附游離/飛行時間質譜法(MALDI-TOF)

Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight 質譜儀使用 PerSeptive Biosystems-Voyager-DE (Framingham, MA)，配備氮氣雷射離子源與樣本盤(sample plate)。以 Angiotensin II and Bombesin 校正。樣本製備的方式將樣品溶液(5~10 mg/mL THF)與介質溶液(4-hydroxybenzylidenemalononitrile, 10 mg/mL THF)混合(1/5 v/v)，然後將混合溶液滴在樣本盤上，在空氣中自然風乾(air-dried)，去除溶劑後形成固態樣本於樣本盤。

(5) 偏光顯微鏡(Polarizing Optical Microscope, POM)

使用 Olympus BX51 型光學顯微鏡，放大倍率為 100 倍，配備照相系統，並使用 Mettler FP82 加熱器和 Mettler Toledo FP90 控溫器。

(6) 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

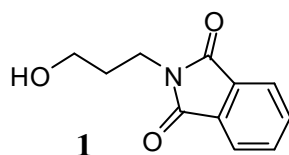
使用 TA Instruments Q100 DSC 以及 Computer/Thermal Analyzer。溫度以 In 做校正，實驗時秤取樣品 3~10 mg。測量試樣品之相轉移(phase transition)溫度，溫度取其極值，而玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)則取其最大反曲點(infection point)。

7-3 化合物之合成

本研究合成 **P**、**PCI**、**B** 和 **N** 四個系列化合物，所有化合物完整的合成流程列於後面的 scheme，為方便之後的論敘，在 scheme 中附有化合物的編號。methyl 3-(3,4,5-trihydroxyphenyl)propionate (**18**) 參考文獻^[46]，其他化合物詳細合成的步驟詳述如下。

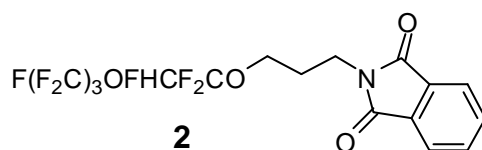
7-3.1 Synthesis of 5FE-3-NH2

5FE-3-NH2 的合成步驟與化學結構整理於 Scheme 6。

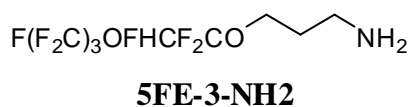


將 3-aminopropan-1-ol (4.5 g, 60 mmol)、phthalic anhydride (8.9 g, 60 mmol) 及 4-dimethylaminopyridine (DMAP, 0.7 g, 6 mmol) 混合，攪拌

後加熱至120 °C。2小時之候降溫至室溫，加入CH₂Cl₂稀釋再以蒸餾水萃取。有機層以無水硫酸鎂除水，過濾，濃縮後以管柱層析法(silica gel, EtOAc/hexane 1:1)純化產物，可得白色固體9.2 g，產率75%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.85 (m, 2H), 7.73 (m, 2H), 3.86 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 3.62 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 1.89 (m, 2H).



將Perfluoropropyl vinyl ether (6.5 g, 24.4 mmol)秤入塞有血清塞的單頸圓底瓶中，冷卻至-78 °C，隨後加入化合物1 (5.0 g, 24.4 mmol)和DMF(30 mL)。待反應物固體溶解之後，快速加入potassium *tert*-butoxide (0.3 g, 2.4 mmol)。冰浴下先攪拌2小時再慢慢回溫繼續攪拌20小時。反應混合物倒入含有1 mL濃鹽酸的100 mL冰水中，加入乙酸乙酯萃取。收集有機層並以無水硫酸鎂除水，過濾，濃縮，以管柱層析法(neutral alumina, EtOAc/hexane 1:6)純化產物，可得透明液體10.6 g，產率92%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.85 (m, 2H), 7.73 (m, 2H), 5.83 (dt, *J* = 53.5 Hz, *J* = 3.2 Hz, 1H), 4.06 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.81 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.09 (m, 2H).

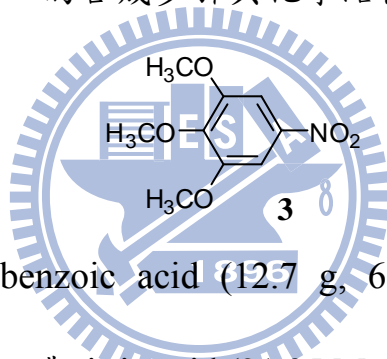


將phthalimide **2** (2.4 g, 5.2 mmol)溶於ethanol/THF (2/1 v/v, 30 mL)

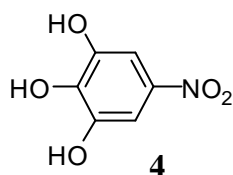
中，加入hydrazine hydrate (1.3 mL, 25.9 mmol)，攪拌後加熱迴流1小時，期間有白色固體形成。反應混合物降溫至室溫，先以旋轉濃縮機除去溶劑，再加入THF，通過Celite過濾掉固體。將濾液濃縮，可得透明液體1.4 g，產率78%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 5.86 (dt, *J* = 53.5 Hz, *J* = 3.2 Hz, 1H), 4.07 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.83 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 1.82 (m, 2H).

7-3.2 Synthesis of (3,4,5)5FEG1-0-NH₂

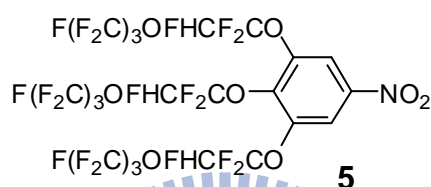
(3,4,5)5FEG1-0-NH₂的合成步驟與化學結構整理於Scheme 7。



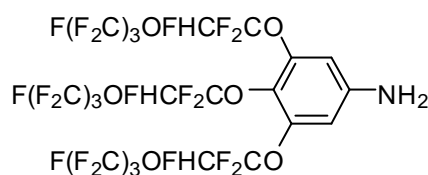
將3,4,5-trimethoxybenzoic acid (12.7 g, 60 mmol)以150 mL的acetonitrile溶解後，加入濃nitric acid (21.35 M, 9 mL, 180 mmol)，隨後再加入催化量的azobisisbutyronitrile (AIBN, 210 mg, 1.2 mmol)。反應混合物在50 °C攪拌20小時，反應混合物倒入50 mL冰水中，加入乙醚萃取。收集有機層並以無水硫酸鎂除水，過濾，濃縮後以管柱層析法 (silica gel, EtOAc/hexane 1:5)純化產物，可得黃色固體8.8 g，產率69%。¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.51 (s, 2H), 3.93 (s, 9H).



將nitroarene **3** (0.3 g, 1.2 mmol)及pyridine hydrochloride (1.0 g, 8.8 mmol)混合，攪拌後加熱至200 °C。40分鐘之候降溫至室溫，加入乙酸乙酯稀釋，再分別以稀鹽酸、蒸餾水及飽和食鹽水萃取。有機層以無水硫酸鎂除水，過濾，濃縮後以管柱層析法(silica gel, EtOAc/hexane 3:1)純化產物，可得黃色固體0.16 g，產率78%。¹H NMR (*d*-DMSO, 500 MHz): δ = 9.92 (s, 2H), 9.71 (s, 1H), 7.21 (s, 2H).



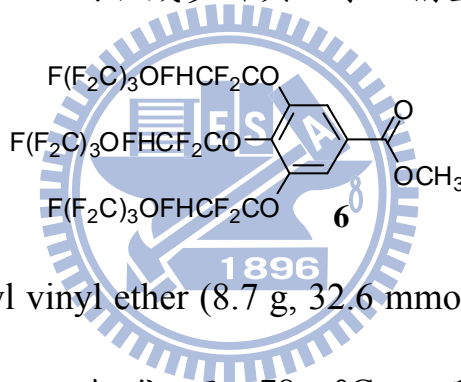
將Perfluoropropyl vinyl ether (6.5 g, 24.4 mmol)秤入塞有血清塞的單頸圓底瓶中，冷卻至-78 °C，隨後加入化合物**4** (1.4 g, 8.1 mmol)和DMF (50 mL)。待反應物固體溶解之後，快速加入potassium *tert*-butoxide (0.3 g, 2.4 mmol)。在冰浴下先攪拌2小時再慢慢回溫繼續攪拌20小時。反應混合物倒入含有1 mL 濃鹽酸的100 mL冰水中，加入乙酸乙酯萃取。收集有機層並以無水硫酸鎂除水，過濾，濃縮後以管柱層析法(neutral alumina, EtOAc/hexane 1:20)純化產物，可得透明液體3.9 g，產率48%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8.25 (s, 2H), 6.12 (dt, *J* = 53.3 Hz, *J* = 3.2 Hz, 3H).



秤取化合物5 (1 g, 1.0 mmol)、hydrazine monohydrate (0.3 mL, 5.2 mmol)及graphite (1.1 g)溶於ethanol/THF (2/1 v/v, 30 mL)中，攪拌後加熱迴流。19小時後降溫至室溫，加入THF稀釋，過濾掉graphite，將濾液濃縮，以管柱層析法(neutral alumina, EtOAc/hexane 1:4)純化產物，可得透明液體0.57 g，產率58%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 6.56 (s, 2H), 6.03 (dt, *J* = 53.4 Hz, *J* = 3.2 Hz, 3H), 3.97 (s, 2H).

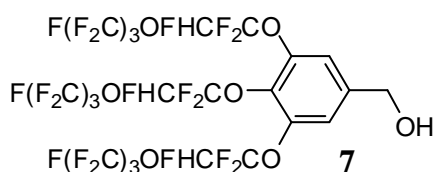
7-3.3 Synthesis of (3,4,5)5FEG1-1-NH₂

(3,4,5)5FEG1-1-NH₂的合成步驟與化學結構整理於Scheme 8。

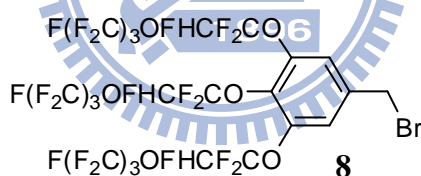


將Perfluoropropyl vinyl ether (8.7 g, 32.6 mmol)秤入塞有血清塞的單頸圓底瓶中，冷卻至 -78 °C，隨後加入 methyl 3,4,5-trihydroxybenzoate (2.0 g, 10.9 mmol)和DMF (50 mL)。待反應物固體溶解之後，快速加入potassium *tert*-butoxide (0.4 g, 3.3 mmol)。在冰浴下先攪拌2小時再慢慢回溫繼續攪拌20小時。反應混合物倒入含有1 mL 濃鹽酸的100 mL冰水中，加入乙酸乙酯萃取。收集有機層並以無水硫酸鎂除水，過濾，濃縮後以管柱層析法(neutral alumina, EtOAc/hexane 1:6)純化產物，可得透明液體8.9 g，產率84%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8.01 (s, 2H), 6.09 (dt, *J* = 53.5 Hz, *J* = 3.2 Hz,

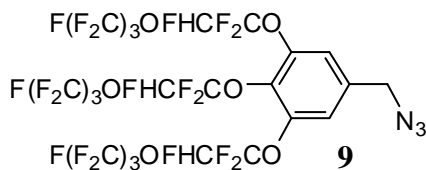
3H), 3.97 (s, 3H).



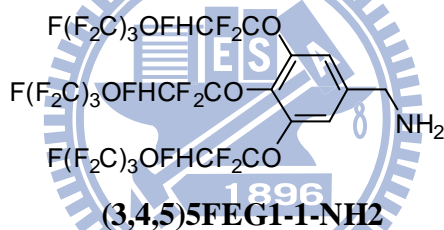
秤取LiAlH₄ (0.2 g, 5.3 mmol)溶於20 mL無水THF中，通入氮氣，冰浴下逐滴滴入溶於20 mL無水THF的化合物**6** (3.8 g, 3.9 mmol)。待滴加完成，冰浴下繼續攪拌30分鐘，隨後緩慢依序滴入0.2 mL的THF、0.2 mL的15% NaOH水溶液及0.6 mL的蒸餾水。通過Celite過濾掉黏稠固體，將濾液濃縮，可得透明液體3.5 g，產率95%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.35 (s, 2H), 6.06 (dt, *J* = 53.4 Hz, *J* = 3.2 Hz, 3H), 4.76 (s, 2H), 3.74 (s, 1H).



將化合物**7** (1.3 g, 1.3 mmol)和*n*-bromosuccinimide (NBS, 0.3 g, 1.6 mmol)溶於10 mL無水THF中，通入氮氣，冰浴下逐滴滴入溶於10 mL無水THF的PPh₃ (0.4 g, 1.6 mmol)。待滴加完成，冰浴下繼續攪拌2小時。反應混合物倒入hexane中，過濾掉固體，將濾液濃縮，以管柱層析法(silica gel, EtOAc/hexane 1:5)純化產物，可得透明液體0.9 g，產率67%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.37 (s, 2H), 6.07 (dt, *J* = 53.4 Hz, *J* = 3.2 Hz, 3H), 4.44 (s, 2H).



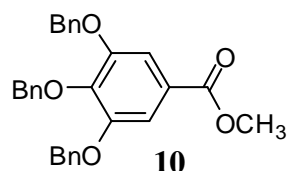
將化合物**8** (3.8 g, 3.9 mmol)溶於20 mL的DMF中，隨後加入 sodium azide (0.8 g, 11.7 mmol)。室溫攪拌2小時，加入乙酸乙酯稀釋再以蒸餾水萃取。有機層以無水硫酸鎂除水，過濾，濃縮後以管柱層析法(silica gel, hexane)純化產物，可得透明液體3.2 g，產率85%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.38 (s, 2H), 6.07 (dt, J = 53.4 Hz, J = 3.2 Hz, 3H), 4.58 (s, 2H).



秤取LiAlH₄ (0.2 g, 5.3 mmol)溶於20 mL無水THF中，通入氮氣，冰浴下逐滴滴入溶於20 mL無水THF的azide **9** (3 g, 3.1 mmol)。待滴加完成，冰浴下繼續攪拌2小時，隨後緩慢依序滴入0.2 mL的THF、0.2 mL的15% NaOH水溶液及0.6 mL的蒸餾水。通過Celite過濾掉黏稠固體，將濾液濃縮，以管柱層析法(neutral alumina, EtOAc/hexane 2:1)純化產物，可得透明液體2.7 g，產率93%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.34 (s, 2H), 6.06 (dt, J = 53.4 Hz, J = 3.2 Hz, 3H), 3.95 (s, 2H).

7-3.4 Synthesis of (3,4,5)5FEG1-2-NH2

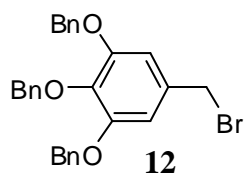
(3,4,5)5FEG1-2-NH2的合成步驟與化學結構整理於Scheme 9。



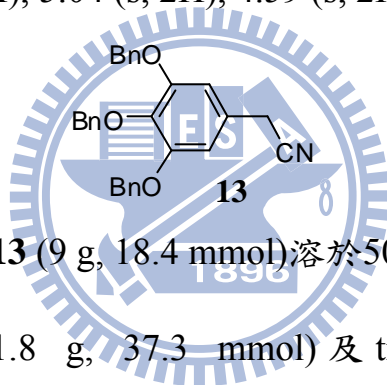
將hydroxybenzoic ester (10 g, 54 mmol)、benzyl chloride (20 mL, 171 mmol)和K₂CO₃ (33.8 g, 244 mmol)溶於400 mL DMF中，攪拌後加熱至75 °C。20小時之候降溫至室溫，反應混合物倒入2.50 L水中，過濾收集沉澱出的粗產物，以管柱層析法(basic alumina, CH₂Cl₂)純化產物，可得白色固體23.9 g，產率97%。¹H NMR (*d*-acetone, 500 MHz): δ = 7.43 (m, 15H), 7.20 (s, 2H), 5.16 (s, 4H), 5.04 (s, 2H), 3.85 (s, 3H).



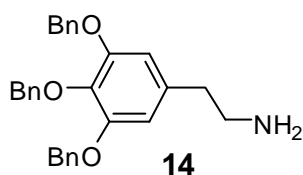
秤取LiAlH₄ (1.1 g, 29.7 mol)溶於50 mL無水THF中，通入氮氣，冰浴下逐滴滴入溶於50 mL無水THF的benzyloxybenzoic ester **10** (9 g, 19.8 mmol)。待滴加完成，回溫繼續攪拌3小時，隨後緩慢依序滴入1.2 mL的THF、1.2 mL的15% NaOH水溶液及3.6 mL的蒸餾水。通過Celite過濾掉黏稠固體，濾液濃縮，粗產物以甲醇再結晶，可得白色固體8.4 g，產率99%。¹H NMR (*d*-acetone, 500 MHz): δ = 7.39 (m, 15H), 6.83 (s, 2H), 5.15 (s, 4H), 5.03 (s, 2H), 4.56 (s, 2H).



將alcohol **11** (8.9 g, 20.8 mmol)溶於20 mL無水CH₂Cl₂中，通入氮氣，冰浴下逐滴滴入溶於10 mL無水CH₂Cl₂的hosphorous tribromide (2 mL, 20.8 mmol)。待滴加完成，冰浴下繼續攪拌10分鐘。反應混合物加入蒸餾水萃取，有機層以無水硫酸鎂除水，過濾，濃縮，可得白色固體9.7 g，產率96%。¹H NMR (*d*-acetone, 500 MHz): δ = 7.39 (m, 15H), 6.95 (s, 2H), 5.16 (s, 4H), 5.04 (s, 2H), 4.59 (s, 2H).

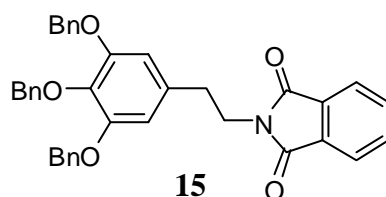


將benzyl bromide **13** (9 g, 18.4 mmol)溶於50 mL的DMF中，隨後加入 sodium cyanide (1.8 g, 37.3 mmol) 及 triethylbenzylammonium chloride (0.2 g, 0.9 mmol)。室溫攪拌30分鐘，反應混合物倒入50 mL冰水中，加入乙酸乙酯萃取。收集有機層並以無水硫酸鎂除水，過濾，濃縮後以methanol/Acetone再結晶管，可得白色固體7.8 g，產率98%。¹H NMR (*d*-acetone, 500 MHz): δ = 7.39 (m, 15H), 6.86 (s, 2H), 5.18 (s, 4H), 5.04 (s, 2H), 3.88 (s, 2H).

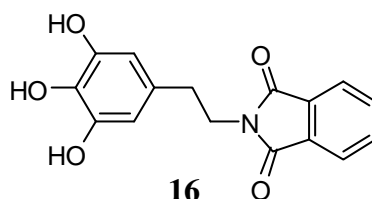


將benzyl cyanide **13** (3.6 g, 8.2 mmol)溶於50 L無水THF中，通入氮

氣，冰浴下逐滴滴入1M borane tetrahydrofuran complex solution (25 mL, 24.5 mmol)。待滴加完成，加熱迴流19小時，隨候降溫至室溫。在冰浴下緩慢滴入甲醇淬熄反應，以旋轉濃縮機除去溶劑，再加入甲醇，濃縮乾燥，可得油狀液體產物，直接於下一步使用。

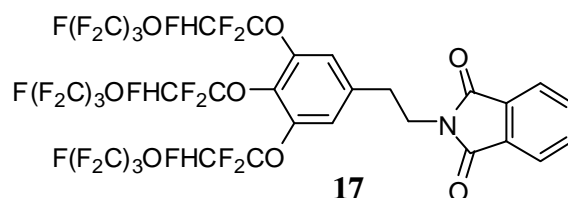


將amine **14**、phthalic anhydride (1.2 g, 8.2 mmol)及DMAP (0.1 g, 0.8 mmol)混合，攪拌後加熱至120 °C。2小時之候降溫至室溫，加入CH₂Cl₂稀釋再以蒸餾水萃取。有機層以無水硫酸鎂除水，過濾，濃縮粗產物以methanol/CH₂Cl₂再結晶，可得白色固體3.7 g，產率80%。¹H NMR(*d*-acetone, 500 MHz): δ = 7.85 (m, 4H), 7.40 (m, 15H), 6.70 (s, 2H), 5.05 (s, 4H), 4.97 (s, 2H), 3.91 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.94 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H).

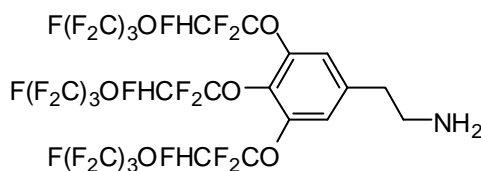


將化合物**15** (2.4 g, 4.1 mmol)及Pd/activated carbon (10% Pd/C, 0.2 g)秤入500 mL單頸瓶中，加入100 mL的THF/MeOH (1/1 v/v)，通入氫氣球，進行氫化。室溫劇烈攪拌20小時，將催化劑通過Celite過濾掉，以旋轉濃縮機除去溶劑，粗產物以THF/Hexane再結晶，可得白色固

體1.0 g，產率83%。¹H NMR (*d*-DMSO, 500 MHz): δ = 8.69 (s, 2H), 7.87 (s, 1H), 7.84 (m, 4H), 6.08 (s, 2H), 3.68 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.63 (t, J = 7.3 Hz, 2H).



將Perfluoropropyl vinyl ether (6.4 g, 24.1 mmol)秤入塞有血清塞的單頸圓底瓶中，冷卻至-78 °C，隨後加入化合物**16** (2.4 g, 8.0 mmol)和DMF (50 mL)。待反應物固體溶解之後，快速加入potassium *tert*-butoxide (0.3 g, 2.4 mmol)。冰浴下先攪拌2小時再慢慢回溫繼續攪拌20小時。反應混合物倒入含有1 mL 濃鹽酸的100 mL冰水中，加入乙酸乙酯萃取。收集有機層並以無水硫酸鎂除水，過濾，濃縮後以管柱層析法(neutral alumina, EtOAc/hexane 1:6)純化產物，可得透明液體5.6 g，產率65%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.83 (m, 2H), 7.71 (m, 2H), 7.19 (s, 2H), 6.03 (dt, J = 53.5 Hz, J = 3.2 Hz, 3H), 3.96 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 3.06 (t, J = 7.3 Hz, 2H).

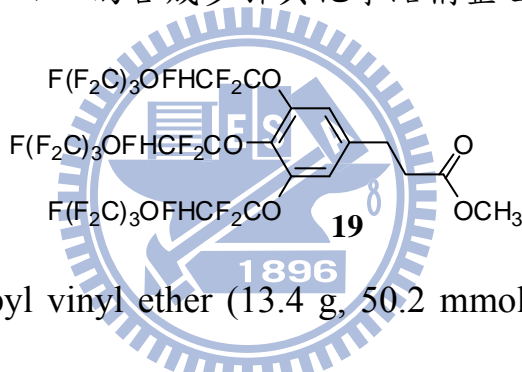


將phthalimide **17** (5.8 g, 5.2 mmol)溶於60 mL ethanol/THF (2/1 v/v)

中，加入hydrazine hydrate (1.3 mL, 25.9 mmol)，攪拌後加熱迴流1小時，期間白色固體形成。反應混合物降溫至室溫，先以旋轉濃縮機除去溶劑，再加入THF，通過Celite過濾掉固體。將濾液濃縮，可得透明液體4.8 g，產率95%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.19 (s, 2H), 6.06 (dt, J = 53.4 Hz, J = 3.2 Hz, 3H), 3.02 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 2.79 (t, J = 6.9 Hz, 2H).

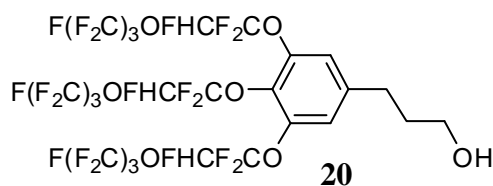
7-3.5 Synthesis of (3,4,5)5FEG1-3-NH₂

(3,4,5)5FEG1-3-NH₂的合成步驟與化學結構整理於Scheme 11。

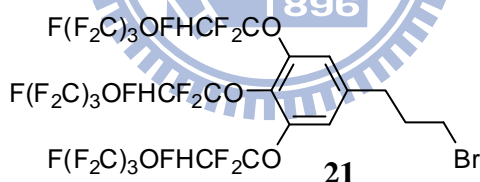


將Perfluoropropyl vinyl ether (13.4 g, 50.2 mmol)秤入塞有血清塞的單頸圓底瓶中，冷卻至-78 °C，隨後加入化合物**18** (3.6 g, 16.7 mmol)和DMF (50 mL)。待反應物固體溶解之後，快速加入potassium *tert*-butoxide (0.6 g, 5.0 mmol)。冰浴下先攪拌2小時再慢慢回溫繼續攪拌20小時。反應混合物倒入含有1 mL 濃鹽酸的100 mL冰水中，加入乙酸乙酯萃取。收集有機層並以無水硫酸鎂除水，過濾，濃縮後以管柱層析法(neutral alumina, EtOAc/hexane 1:4)純化產物，可得透明液體13.9 g，產率82%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.18 (s, 2H), 6.06 (dt, J = 53.4 Hz, J = 3.2 Hz, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.00 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.66 (t,

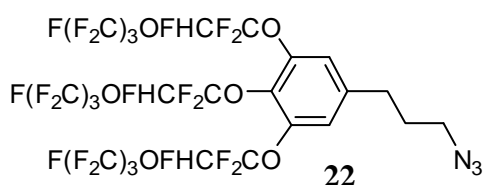
$J = 7.4$ Hz, 2H).



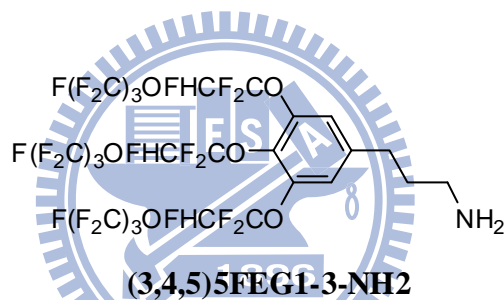
秤取LiAlH₄ (0.7 g, 17.6 mmol)溶於50 mL無水THF中，通入氮氣，冰浴下逐滴滴入溶於50 mL無水THF的化合物**19** (13.6 g, 13.5 mmol)。待滴加完成，冰浴下繼續攪拌30分鐘，隨後緩慢依序滴入0.6 mL的THF、0.6 mL的15% NaOH水溶液及1.8 mL的蒸餾水。通過Celite過濾掉黏稠固體，將濾液濃縮，可得透明液體13.0 g，產率99%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): $\delta = 7.17$ (s, 2H), 6.06 (dt, $J = 53.4$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 3H), 3.71 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.78 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.90 (m, 2H).



將化合物**20** (7.6 g, 7.7 mmol)和NBS (2.1 g, 11.6 mmol)溶於20 mL無水THF中，通入氮氣，冰浴下逐滴滴入溶於20 mL無水THF的PPh₃ (3.0 g, 11.6 mmol)。待滴加完成，冰浴下繼續攪拌2小時。反應混合物倒入hexane中，過濾掉鹽類固體，將濾液濃縮，以管柱層析法(silica gel, EtOAc/hexane 1:6)純化產物，可得透明液體4.8 g，產率60%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): $\delta = 7.18$ (s, 2H), 6.06 (dt, $J = 53.5$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 3H), 3.42 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.85 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.19 (m, 2H).



將化合物**21** (1.4 g, 1.3 mmol)溶於20 mL的DMF中，隨後加入 sodium azide (0.3 g, 4.0 mmol)。室溫攪拌24小時，加入乙酸乙酯稀釋再以蒸餾水萃取。有機層以無水硫酸鎂除水，過濾，濃縮後以管柱層析法(silica gel, EtOAc/hexane 1:9)純化產物，可得透明液體1.2 g，產率88%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.16 (s, 2H), 6.06 (dt, J = 53.5 Hz, J = 3.2 Hz, 3H), 3.35 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.76 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 1.92 (m, 2H).



秤取LiAlH₄ (0.1 g, 3.6 mmol)溶於30 mL無水THF中，通入氮氣，冰浴下逐滴滴入溶於20 mL無水THF的化合物**22** (2.4 g, 2.4 mmol)。待滴加完成，冰浴下繼續攪拌3小時，隨後緩慢依序滴入0.2 mL的THF、0.2 mL的15% NaOH水溶液及0.6 mL的蒸餾水。通過Celite過濾掉黏稠固體，將濾液濃縮，可得透明液體1.9 g，產率83%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.16 (s, 2H), 6.06 (dt, J = 53.4 Hz, J = 3.2 Hz, 3H), 2.79 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.72 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 1.84 (m, 2H).

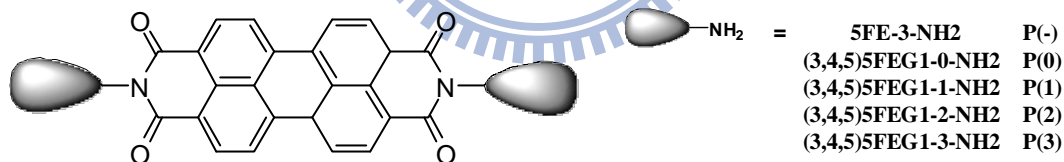
7-3.6 General procedure for the synthesis of diimides

Diimides的合成步驟與化學結構整理於Scheme 12。

Method A: 將 dianhydride (1 equiv)、amine (2.5 equiv) 及 zinc acetate (1 equiv) 溶於 quinoline (30 mL per mmol dianhydride) 中，氮氣下攪拌且加熱至 180 °C。4 小時之候降溫至室溫，反應混合物倒入鹽酸中 (1M, 80 mL)。使用 glass filter funnel 收集沉澱出的粗產物，以管柱層析法 (silica gel, CHCl₃) 純化產物，最後以 THF/methanol 再沉澱。

Method B: 將 dianhydride (1 equiv)、amine (2.5 equiv) 及 DMAP (0.25 equiv) 溶於 5 mL DMF 中，氮氣下攪拌後加熱至 130 °C。20 小時之候降溫至室溫，反應混合物倒入 100 mL 冰水中，加入乙酸乙酯萃取。收集有機層並以無水硫酸鎂除水，過濾，濃縮後以管柱層析法 (silica gel, CHCl₃) 純化產物，最後以 THF/methanol 再沉澱。

7-3.7 Synthesis of species P



P(-): Method A. Yield 20%. ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8.69 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz), 8.62 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz), 5.87 (dt, 2H, *J* = 53.5 Hz, *J* = 3.2 Hz), 4.34 (t, 4H, *J* = 6.8 Hz), 4.16 (t, 4H, *J* = 6.8 Hz), 2.20 (m, 4H).

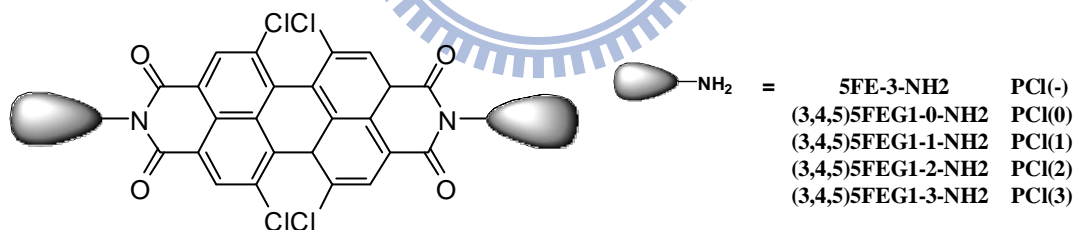
P(0): Method A. Yield 24%. ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8.86 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz), 8.69 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz), 7.84 (s, 4H), 6.11 (dt, 6H, *J* = 53.4 Hz, *J* = 3.2 Hz).

P(1): Method A. Yield 46%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.62$ (d, 4H, $J = 6.0$ Hz), 8.48 (d, 4H, $J = 6.0$ Hz), 7.62 (s, 4H), 6.04 (dt, 6H, $J = 53.4$ Hz, $J = 3.2$ Hz), 5.38 (s, 4H).

P(2): Method A. Yield 29%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.38$ (d, 4H, $J = 8.0$ Hz), 8.15 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz), 7.34 (s, 4H), 6.04 (dt, 6H, $J = 53.5$ Hz, $J = 3.2$ Hz), 4.45 (t, 4H, $J = 7.6$ Hz), 3.17 (t, 4H, $J = 7.6$ Hz).

P(3): Method A. Yield 26%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.52$ (d, 4H, $J = 8.1$ Hz), 8.36 (d, 4H, $J = 8.1$ Hz), 7.25 (s, 4H), 6.04 (dt, 6H, $J = 53.5$ Hz, $J = 3.2$ Hz), 4.30 (t, 4H, $J = 7.5$ Hz), 2.86 (t, 4H, $J = 7.5$ Hz), 2.17 (m, 4H).

7-3.8 Synthesis of species PCI 1896



PCI(-) : Method A. Yield 21%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.69$ (s, 4H), 5.89 (dt, 2H, $J = 53.5$ Hz, $J = 3.2$ Hz), 4.34 (t, 4H, $J = 6.7$ Hz), 4.15 (t, 4H, $J = 6.7$ Hz), 2.17 (m, 4H)

PCI(0): Method A. Yield 26%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.77$ (s, 4H), 7.40 (s, 4H), 6.11 (dt, 6H, $J = 53.4$ Hz, $J = 3.2$ Hz).

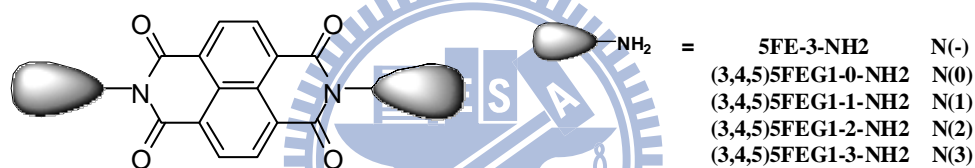
PCI(1): Method A. Yield 58%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.73$

(s, 4H), 7.64 (s, 4H), 6.06 (dt, 6H, $J = 53.5$ Hz, $J = 3.2$ Hz), 5.40 (s, 4H).

PCI(2): Method A. Yield 23%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.68$ (s, 4H), 7.33 (s, 4H), 6.06 (dt, 6H, $J = 53.5$ Hz, $J = 3.2$ Hz), 4.48 (t, 4H, $J = 7.7$ Hz), 3.12 (t, 4H, $J = 7.7$ Hz).

PCI(3): Method A. Yield 24%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.62$ (s, 4H), 7.25 (s, 4H), 6.06 (dt, 6H, $J = 53.5$ Hz, $J = 3.2$ Hz), 4.26 (t, 4H, $J = 7.0$ Hz), 3.15 (t, 4H, $J = 7.0$ Hz), 2.49 (m, 4H).

7-3.9 Synthesis of species N



N(-): Method B. Yield 27%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.77$ (s, 4H), 5.85 (dt, 2H, $J = 53.5$ Hz, $J = 3.2$ Hz), 4.33 (t, 4H, $J = 6.7$ Hz), 4.14 (t, 4H, $J = 6.7$ Hz), 2.17 (m, 4H).

N(0): Method B. Yield 36%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.90$ (s, 4H), 7.42 (s, 4H), 6.10 (dt, 6H, $J = 53.5$ Hz, $J = 3.2$ Hz)

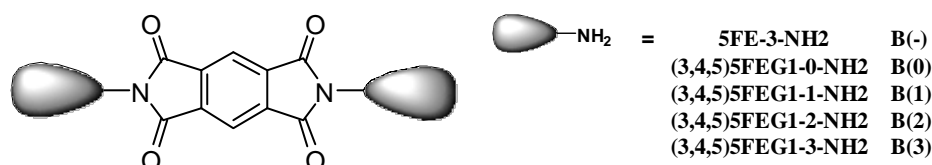
N(1): Method B. Yield 43%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.82$ (s, 4H), 7.59 (s, 4H), 6.04 (dt, 6H, $J = 53.5$ Hz, $J = 3.2$ Hz), 5.38 (s, 4H).

N(2): Method B. Yield 32%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.76$ (s, 4H), 7.30 (s, 4H), 6.04 (dt, 6H, $J = 53.4$ Hz, $J = 3.2$ Hz), 4.46 (t, 4H, $J =$

7.7 Hz), 3.11 (t, 4H, $J = 7.7$ Hz).

N(3): Method B. Yield 35%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.75$ (s, 4H), 7.20 (s, 4H), 6.04 (dt, 6H, $J = 53.4$ Hz, $J = 3.2$ Hz), 4.30 (t, 4H, $J = 7.5$ Hz), 2.84 (t, 4H, $J = 7.5$ Hz), 2.16 (m, 4H).

7-3.10 Synthesis of species B

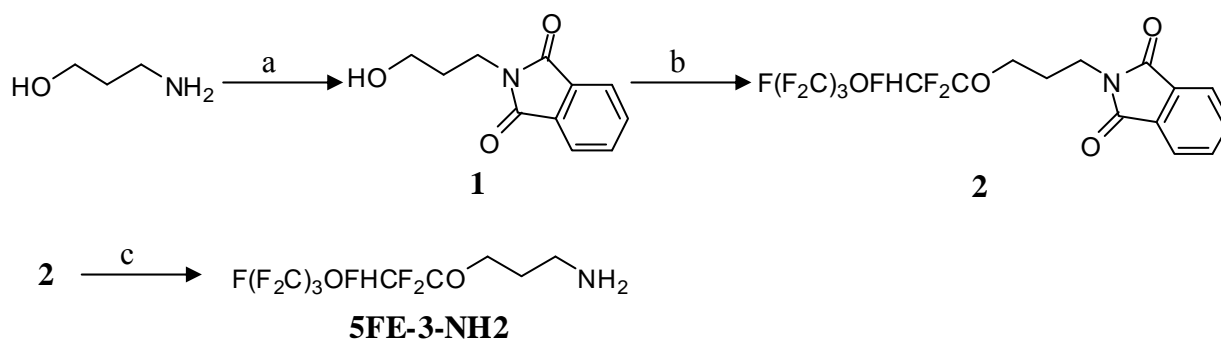


B(0): Method B. Yield 20%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.56$ (s, 2H), 7.67 (s, 4H), 6.11 (dt, 6H, $J = 53.3$ Hz, $J = 3.2$ Hz).

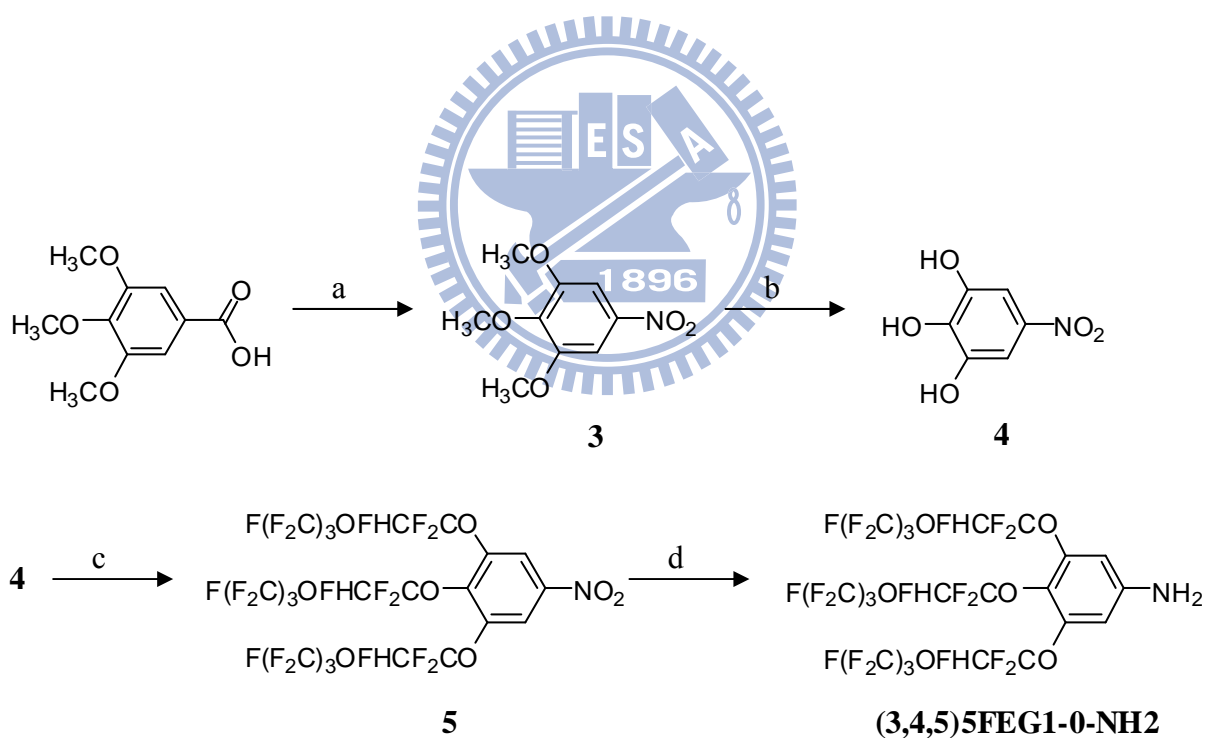
B(1): Method B. Yield 58%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.35$ (s, 2H), 7.44 (s, 4H), 6.05 (dt, 6H, $J = 53.4$ Hz, $J = 3.2$ Hz), 4.91 (s, 4H).

B(2): Method B. Yield 53%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.25$ (s, 2H), 7.19 (s, 4H), 6.03 (dt, 6H, $J = 53.4$ Hz, $J = 3.2$ Hz), 4.02 (t, 4H, $J = 7.3$ Hz), 3.08 (t, 4H, $J = 7.3$ Hz).

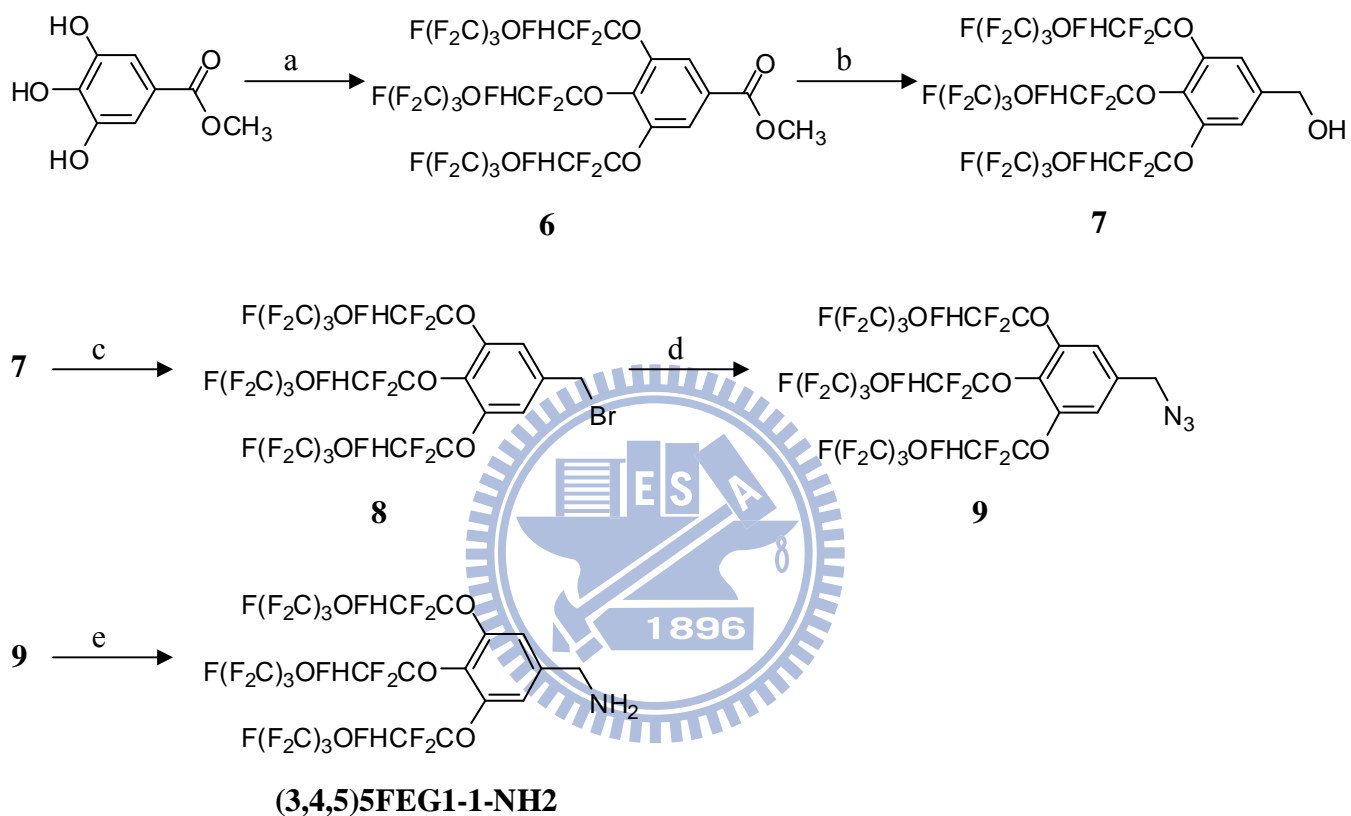
B(3): Method B. Yield 36%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 8.19$ (s, 2H), 6.89 (s, 4H), 6.03 (dt, 6H, $J = 53.4$ Hz, $J = 3.2$ Hz), 3.83 (t, 4H, $J = 7.0$ Hz), 2.79 (t, 4H, $J = 7.0$ Hz), 2.13 (m, 4H).



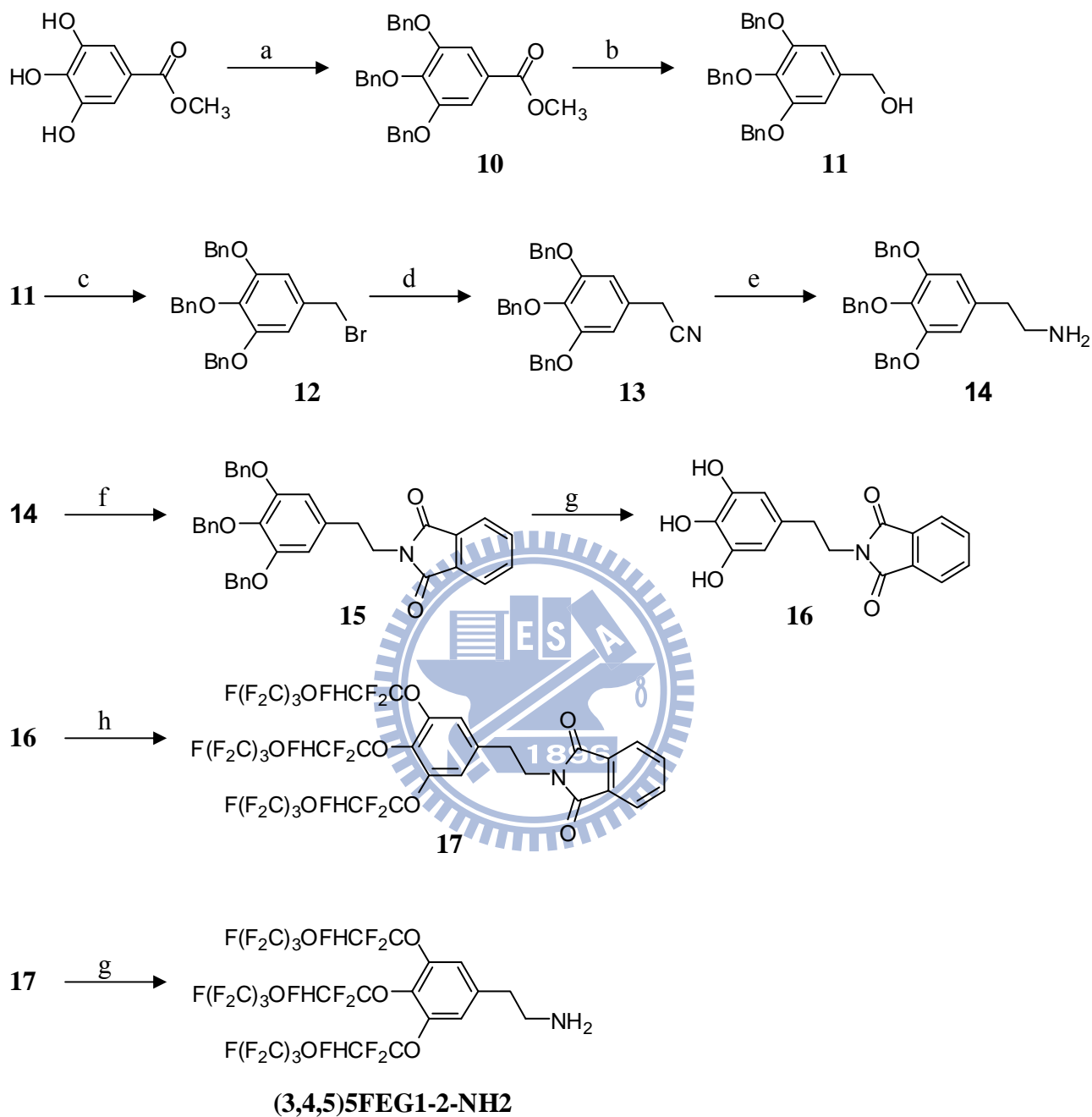
Scheme 6. Synthesis of **5FE-3-NH2**. Reagents and conditions: a) phthalic anhydride, DMAP, 120 °C; b) *t*-BuOK, CF₂=CFO(CF₂)₃F, DMF; c) NH₂NH₂, EtOH/THF.



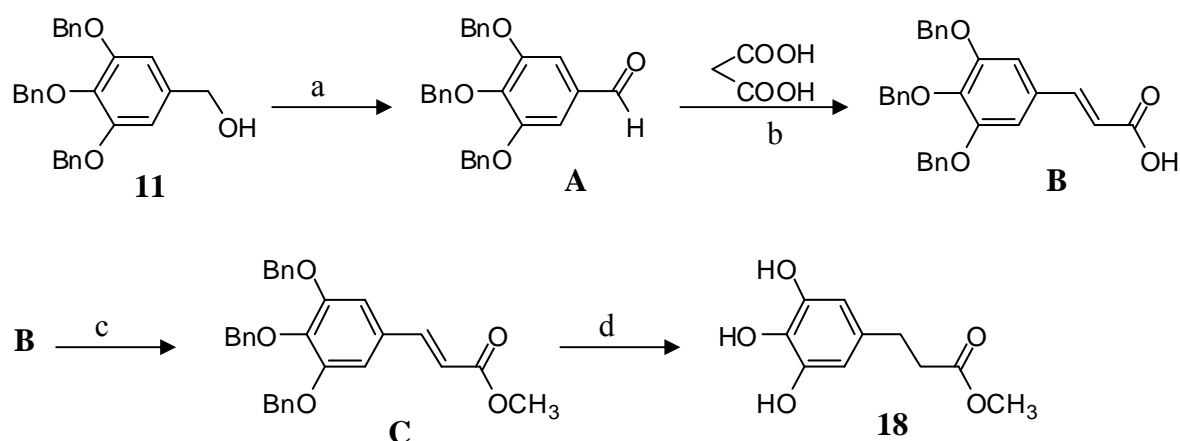
Scheme 7. Synthesis of **(3,4,5)5FEG1-0-NH2**. Reagents and conditions: a) HNO₃, AIBN, CH₃CN, 50 °C; b) Py-HCl, 200 °C, 1 h; c) *t*-BuOK, CF₂=CFO(CF₂)₃F, DMF; d) NH₂NH₂, graphite, EtOH-THF, reflux.



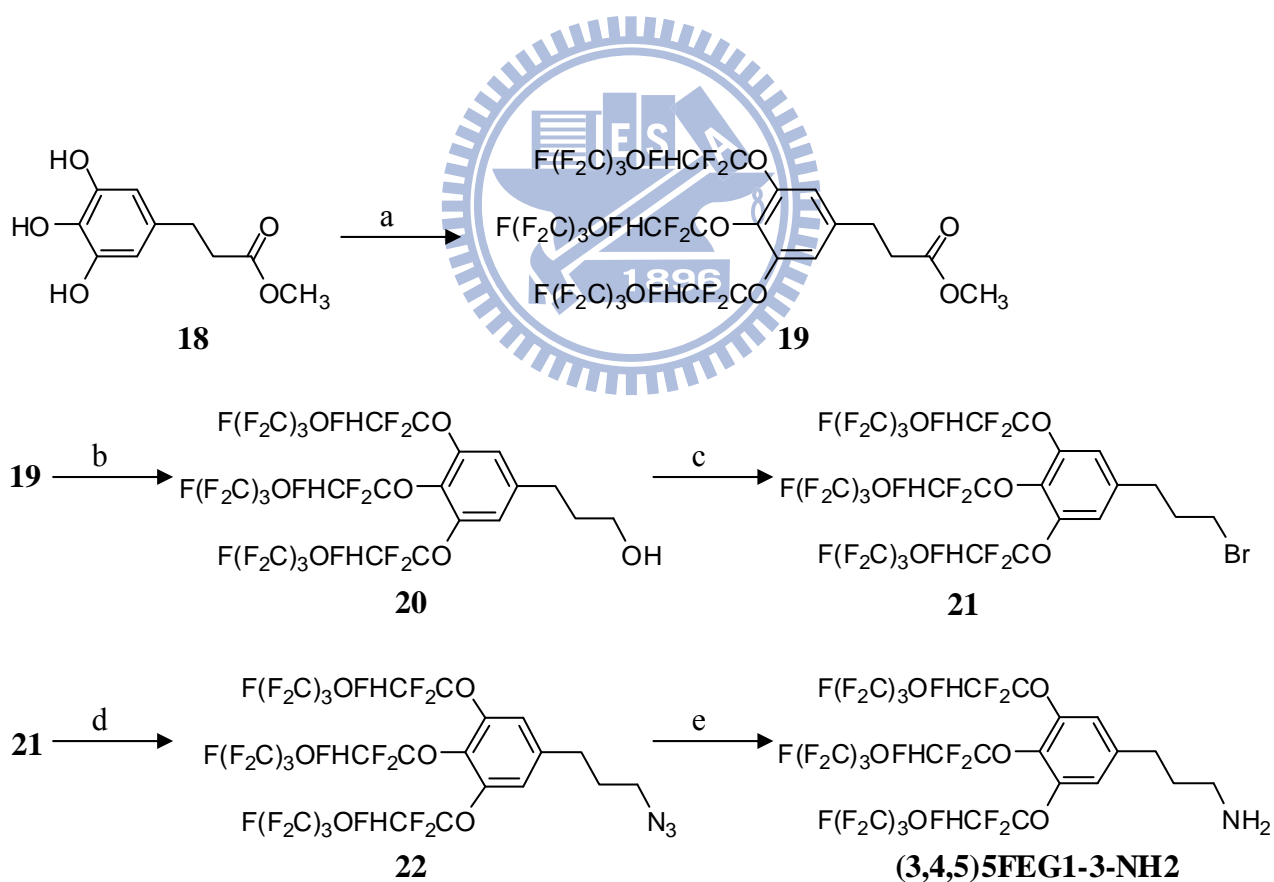
Scheme 8. Synthesis of **(3,4,5)5FEG1-1-NH2**. Reagents and conditions: a) *t*-BuOK, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{F}$, DMF; b) LiAlH_4 , THF; c) NBS, PPh_3 , THF; d) NaN_3 , DMF; e) LiAlH_4 , THF.



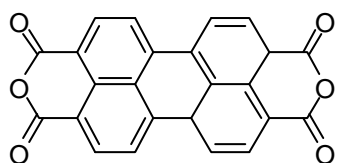
Scheme 9. Synthesis of **(3,4,5)5FEG1-2-NH2**. Reagents and conditions: a) BnCl, DMF, 80 °C; b) LiAlH₄, THF; c) PBr₃, CH₂Cl₂, 0 °C; d) NaCN, triethylbenzylammonium chloride, DMF; e) 1M BH₃-THF, THF; f) phthalic anhydride, DMAP, 120 °C; g) H₂, Pd/C, EtOH; h) *t*-BuOK, CF₂=CFO(CF₂)₃F, DMF; i) NH₂NH₂, EtOH-THF.



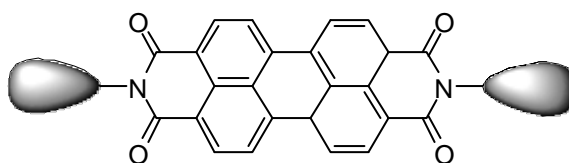
Scheme 10. Synthesis of methyl 3-(3,4,5-trihydroxyphenyl)propionate (**18**)^[46]. Reagents and conditions: a) PCC, CH₂Cl₂, 1h; b) morpholine, AcOH, reflux; c) H₂SO₄ cat./MeOH, reflux; d) H₂, Pd/C, EtOH.



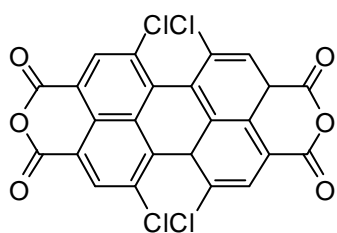
Scheme 11. Synthesis of (3,4,5)5FEG1-3-NH₂. Reagents and conditions: a) *t*-BuOK, CF₂=CFO(CF₂)₃F, DMF; b) LiAlH₄, THF; c) NBS, PPh₃, THF; d) NaN₃, DMF; e) LiAlH₄, THF.



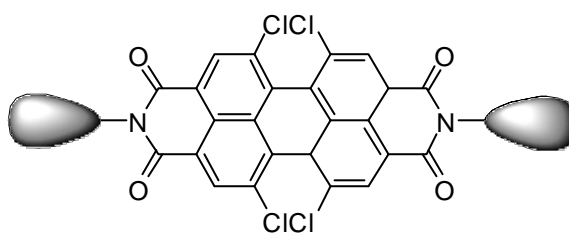
PTCDA



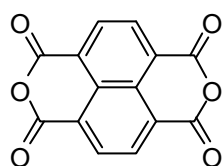
P



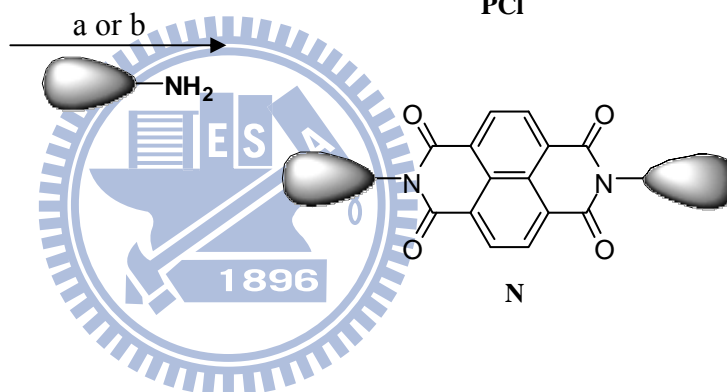
Cl-PTCD



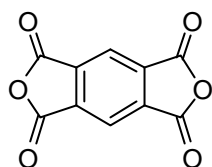
PCI



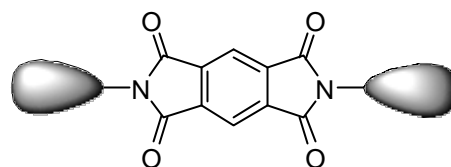
NTCDA



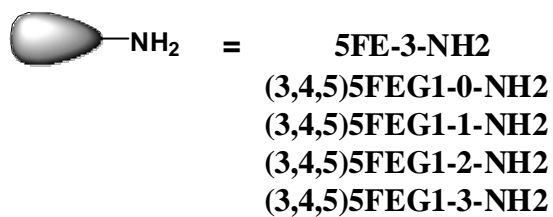
N



PMDA



B



Scheme 12. Synthesis of diimides. Reagents and conditions: a) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, quinoline, 180 °C, 4h; b) DMAP, DMF, 130 °C, 20h.

第八章 結果與討論

8-1 分子設計

在分子設計上，主要合成多苯環芳香族亞醯胺衍生物，因為其分子本身具有平面多環結構，分子共軛性佳，有利於分子與分子間的緊密堆疊提昇導電度，故以五個苯環之 PTCDA (**P** 系列)和兩個苯環之 NTCDA (**N** 系列)為共軛平面主體，另外引入可溶性的單個苯環之 pyromellitic dianhydride (PMDA, **B** 系列)及可溶性的 PTCDA 衍生物 tetrachloroperylene-tetracarboxylic dianhydride (Cl4-PTCDA, **PCI** 系列)作一系列比較。平面的共軛分子排列上通常較為剛硬，實驗上可以經由修飾飽和碳氫鏈來增加整個分子的柔軟度，同時提高分子對於溶劑的溶解度。考量傳電子有機材料的特性，導入含氟側鏈取代基，將共軛主體分子上的二酸酐(dianhydride)修飾成二亞醯胺(diimide)，改善材料在溶劑中的溶解度，同時取代基結構具有強拉電子基團，會因原子極性不同而產生化學結構極化的現象，使平面的共軛主體呈現缺電子的狀態而變得較容易傳遞電子。

合成上本論文導入含氟側鏈的第一代樹枝狀分子(first-generation dendron)取代基結構，錐形 dendron 來自苯環的 3,4,5 三個位置皆接上含氟碳鏈。Percec 實驗室^[47]研究證實，氟碳鏈比碳氫鏈更剛硬，可增加熱穩定性，氟碳鏈與氟碳鏈分子之間相容性，產生親氟效應

(fluorophilic effect)，氟碳鏈與芳香核兩者的不相容性，產生疏氟效應 (fluorophobic effect)，造成微相分離，增強分子自組裝能力，形成一些新的分子堆積和型態。將以往樹枝狀分子的尾端烷基鏈改成氟碳鏈，經修飾後的樹枝狀分子除了原本較弱的凡得瓦作用力外，由於本身的電子效應而產生了的疏氟效應，有效地固定分子自組裝後的超分子結構，將原本球型堆疊轉變成柱狀的超分子堆疊(Figure 8-1)。

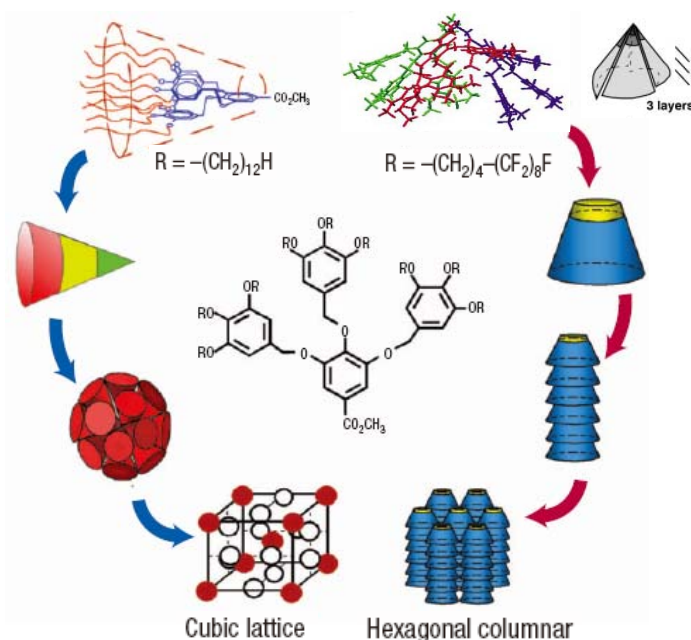


Figure 8-1. A chain of structural consequences. From top to bottom, specific chemical structures lead to spatial conformations, to self-assembly and finally to self-organization into supramolecular architectures. The basic dendron molecule used is shown in the middle.

Percec 等人^[48]亦將含氟側鏈的第一代樹枝狀分子經由柔軟段 (flexible spacer) 接到電子供體 (electron-donor, D) 及電子受體 (electron-acceptor, A) 基團上，所合成的材料分子皆可經由共軛堆疊 (π - π stacking) 及疏氟效應 (fluorophobic effect) 自組裝形成柱狀的超分

子堆疊，此時分子平面垂直柱狀長軸，如Figure 8-2。

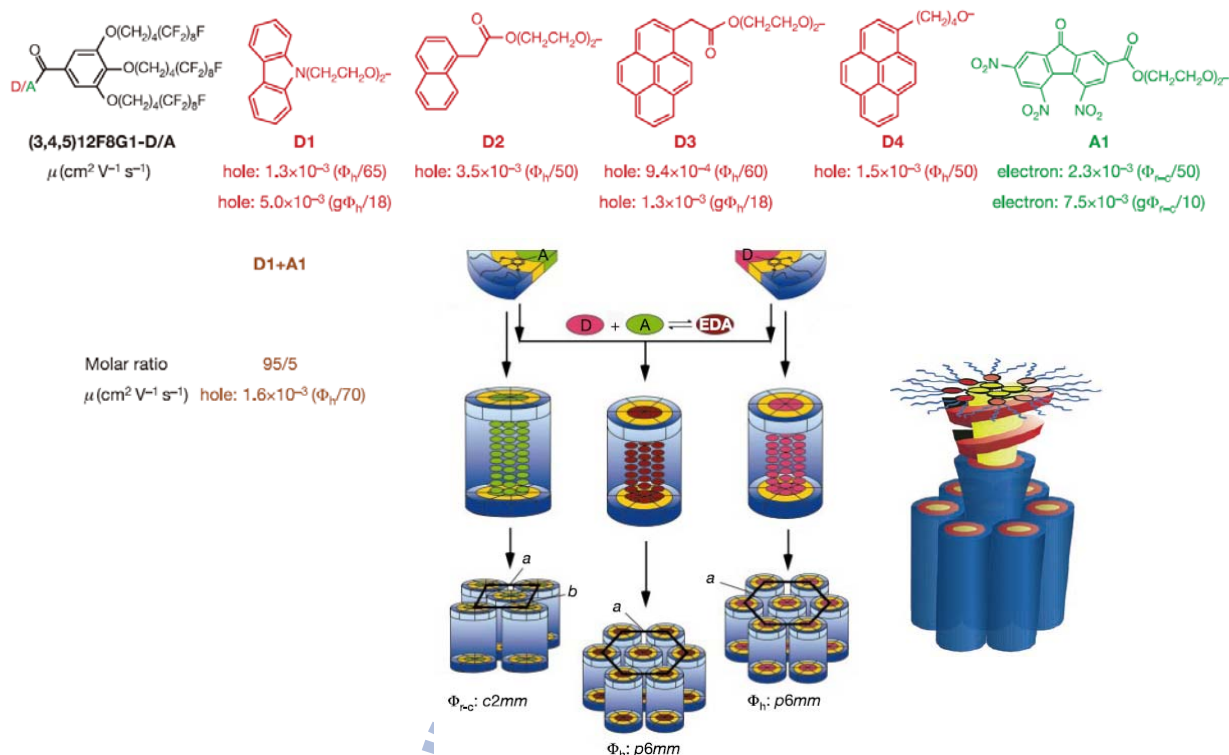


Figure 8-2. Schematic illustration of the self-assembly and co-assembly processes of fluorinated first-generation dendrons containing donor (D) and acceptor (A) groups.

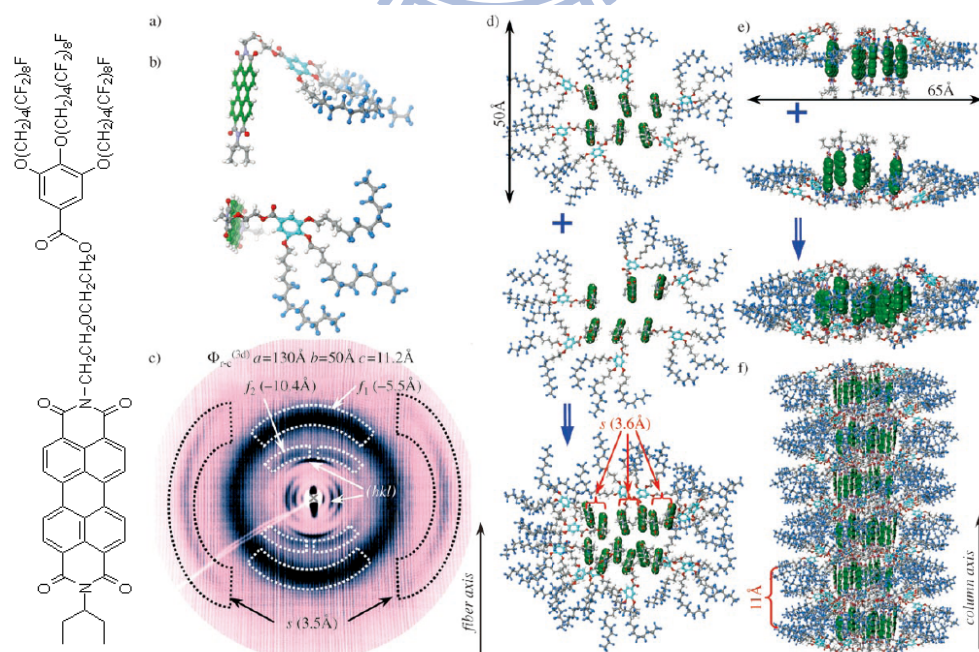


Figure 8-3. Self-assembly mechanism of the fluorinated first-generation dendron containing a larger perylene diimide electron-accepting group.

進一步研究中心核結構的大小對於分子自組裝的影響，Percec 等人^[48c]改用結構較大的 PTCDA 電子受體，同樣以柔軟段銜接單邊含氟側鏈的第一代樹枝狀分子。經 X-ray 繞射實驗證實，perylene 共軛環面平行分子自組裝所形成柱狀結構的長軸(Figure 8-3)，這種分子堆疊提供類似分子應用在有機薄膜電晶體的可行性。本論文針對此結構進行改良，引進雙邊含氟側鏈的第一代樹枝狀分子取代基，藉由改變共軛主體結構大小和柔軟段長短，探討不同分子中心主體大小和柔軟段長短對溶解度及分子堆疊的關係，並研究其對有機薄膜電晶體之電荷遷移率的影響。同時合成只含氟碳鏈的線型分子取代基，改變修飾的取代基結構做為比較。



8-2 分子合成

多苯環芳香族亞醯胺衍生物由共軛主體二酸酐(dianhydride)在溶液中，經醋酸鋅(zinc acetate)的催化進行開環反應，接上與含氟鏈的一級胺(amine)取代基再環化而成，合成步驟是階段性，雖然起始物 PTCDA 及 NTCD 溶解度極差，但仍轉化為所欲合成之可溶的產物，合成過程中產生的不純物，對光電元件會產生很大的影響，文獻上常以真空昇華方式來純化，本研究則以管柱層析法及再沉澱純化，純化後化合物皆經由光譜及 HPLC 純度鑑定。

8-3 電晶體特性與量測結果

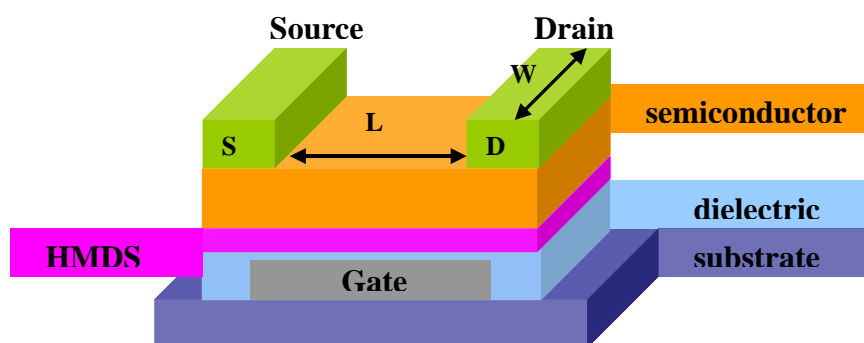


Figure 8-4. Device configuration of OTFT in this study.

元件結構利用bottom gate且top-contact的結構，如Figure 8-4，基板材料為Si/SiO₂，並沉積hexamethyldisilazane (HMDS)修飾介電層SiO₂之表面，介電層電容量C為 $1.15 \times 10^{-8} \text{ Fcm}^{-2}$ 。利用溶液製程製備半導體薄膜，作為有機電晶體之用，將所合成的有機半導體材料溶於 α, α, α -trifluorotoluene (3F-toluene)、hexafluorobenzene (6F-benzene)或chloroform之中，濃度為2.5 mg/mL，以旋轉塗佈的方式在元件上，最後利用靜置或加熱退火(annealing)除去溶劑。元件所使用的電極為金，於 $< 3 \times 10^{-7}$ torr的條件下將金蒸鍍於元件上。每一個基板上含有十六個不同寬長比的電晶體(Figure 8-5)，量測時通常選用元件編號(device #)為2,3,6,7,10,11等電晶體，其旋轉塗佈所得的膜較均勻。本研究為研發可溶性且在空氣中穩定性之有機半導體材料，元件的量測在氮氣或一般大氣環境中進行，使用的儀器為HP4156 Semiconductor Parameter Analyzer，半導體參數分析儀偵測元件於不同閘極-源極(V_{GS})

電壓下所得的汲極電流(I_D)與源極-汲極電壓(V_{DS})之關係圖來判定元件的好壞，並計算電荷遷移率。

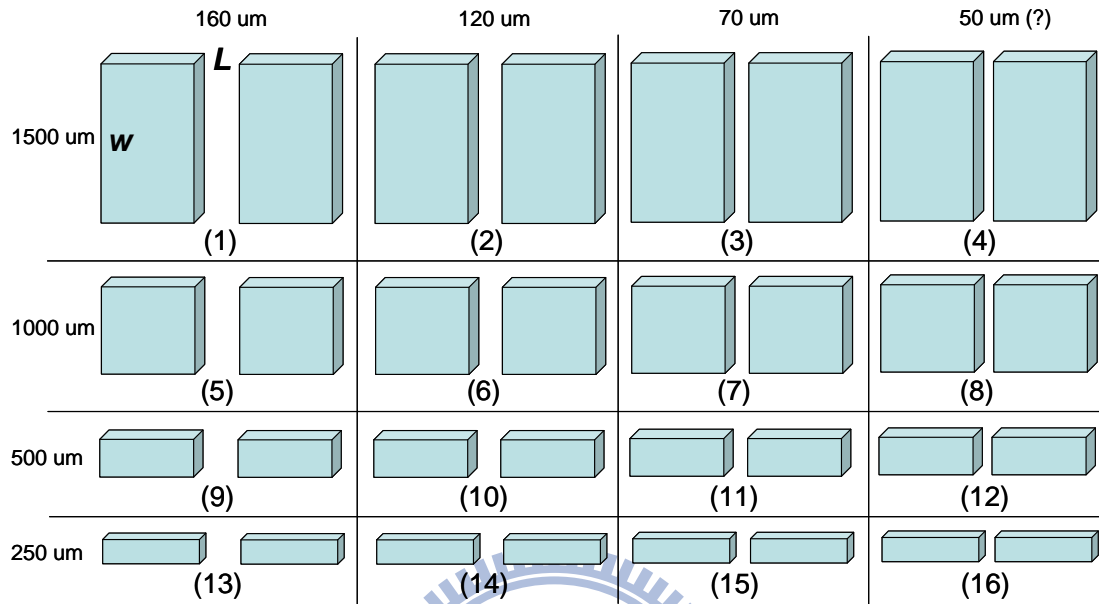
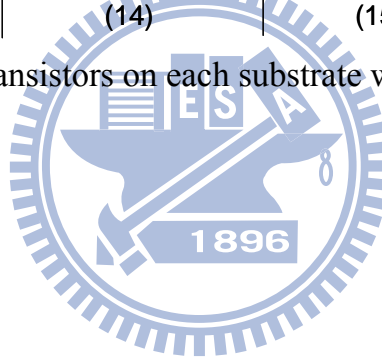


Figure 8-5. 16 transistors on each substrate with different W/L.



8-3.1 P 系列

(A) Compound P(-)

P(-)利用溶液製程，改變不同溶劑和轉速來製備均勻的薄膜，並利用annealing影響分子排列，將所有條件所進行電晶體特性量測的結果整理於表Table 8-1。

Table 8-1. P(-) OTFTs data sheet.

| device # | W/L | solvent | speed (rpm) | annealing (O or X) | On/Off | Mobility (cm ² /Vs) | V _{th} (V) | N ₂ or Air |
|----------|--------|------------|-------------|--------------------|----------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|
| 9 | 3.125 | 3F-toluene | 1000 | X | 5.43×10 ² | 6.92×10 ⁻⁵ | 30.71 | N |
| 10 | 4.167 | 3F-toluene | 1000 | X | 2.60×10 ³ | 3.88×10 ⁻⁴ | 31.51 | N |
| 11 | 7.143 | 3F-toluene | 1000 | X | 3.09×10 ³ | 2.61×10 ⁻⁴ | 27.77 | N |
| 3 | 21.429 | 3F-toluene | 1000 | O | 1.90×10 ² | 2.54×10 ⁻⁵ | 18.05 | N |
| 6 | 8.333 | 3F-toluene | 1000 | O | 2.63×10 ² | 8.03×10 ⁻⁵ | 22.84 | N |
| 7 | 14.286 | 3F-toluene | 1000 | O | 4.76×10 ² | 3.90×10 ⁻⁵ | 21.34 | N |
| 10 | 4.167 | 3F-toluene | 1000 | O | 1.99×10 ³ | 1.64×10 ⁻⁴ | 26.78 | N |
| 11 | 7.143 | 3F-toluene | 1000 | O | 2.56×10 ² | 1.42×10 ⁻⁴ | 16.66 | N |
| 6 | 8.333 | 6F-benzene | 2000 | X | 6.20×10 ¹ | 6.72×10 ⁻⁶ | 13.47 | N |
| 7 | 14.286 | 6F-benzene | 2000 | X | 1.24×10 ² | 7.93×10 ⁻⁶ | 25.38 | N |
| 10 | 4.167 | 6F-benzene | 2000 | X | 2.90×10 ¹ | 1.14×10 ⁻⁵ | 8.93 | N |
| 11 | 7.143 | 6F-benzene | 2000 | X | 2.48×10 ² | 1.34×10 ⁻⁵ | 34.85 | N |
| 3 | 21.429 | 6F-benzene | 1000 | O | 1.71×10 ¹ | 1.35×10 ⁻⁶ | -0.51 | N |
| 6 | 8.333 | 6F-benzene | 1000 | O | 1.35×10 ¹ | 1.33×10 ⁻⁶ | -4.41 | N |
| 7 | 14.286 | 6F-benzene | 1000 | O | 4.29×10 ¹ | 1.67×10 ⁻⁶ | 15.89 | N |
| 7 | 14.286 | 6F-benzene | 2000 | X | 1.29×10 ¹ | 3.06×10 ⁻⁷ | 43.91 | A |
| 11 | 7.143 | 6F-benzene | 2000 | X | 4.35×10 ¹ | 7.18×10 ⁻⁷ | 27.82 | A |

若以靜置 30 分鐘除去溶劑，電晶體通道長度 $120\ \mu\text{m}$ ，寬度 $500\ \mu\text{m}$ ，溶劑為 3F-toluene，轉速為 1000 rpm60 秒，所得電荷遷移率最佳。經由 I_d - V_d 量測，在 0~100 V 之閘極操作電壓下， I_d 顯示薄膜電晶體元件之飽和電流特性。電流開關比為 2.60×10^3 ，起始電壓(V_{th})為 +31.51 V，由起始電壓可知 P(-) 為傳電子半導體材料，電子遷移率為 $3.88 \times 10^{-4}\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，其相關電性圖如下圖所示。

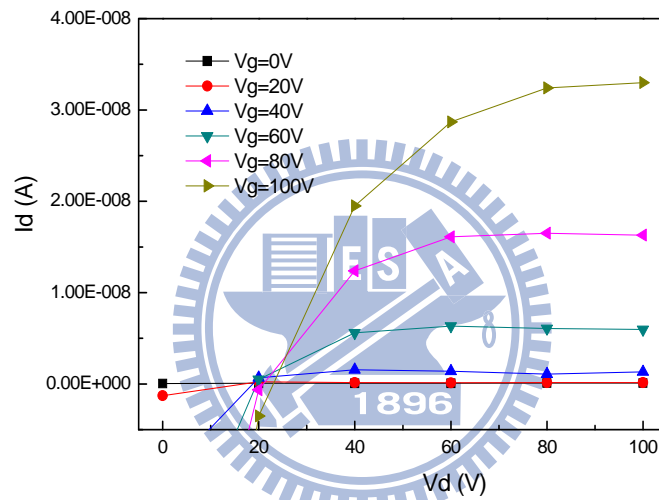


Figure 8-6. I_d - V_d characteristics of P(-) device 10 without annealing.

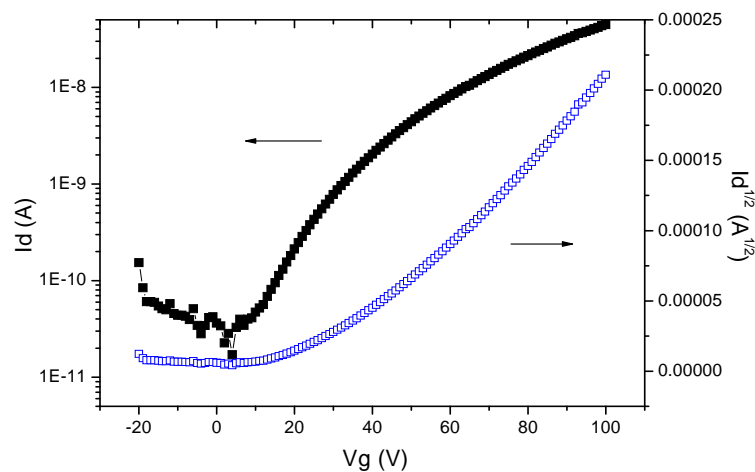


Figure 8-7. I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of P(-) device 10 without annealing.

若以 annealing 方式除去溶劑：加熱至 220 °C 並靜置一小時，隨後以 1 °C/min 降回室溫。電晶體通道長度 120 μm，寬度 500 μm，溶劑為 3F-toluene，轉速為 1000 rpm 60 秒，所得電荷遷移率最佳。經由 I_d - V_d 量測，在 0~100 V 之閘極操作電壓下， I_d 顯示薄膜電晶體元件之飽和電流特性。電流開關比為 1.99×10^3 ，起始電壓(V_{th})為 +26.78 V，電子遷移率為 $1.64 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，雖然特性比以靜置的方式除去溶劑較差，但電晶體特性維持在相同的數量級，其相關電性圖如下圖所示。

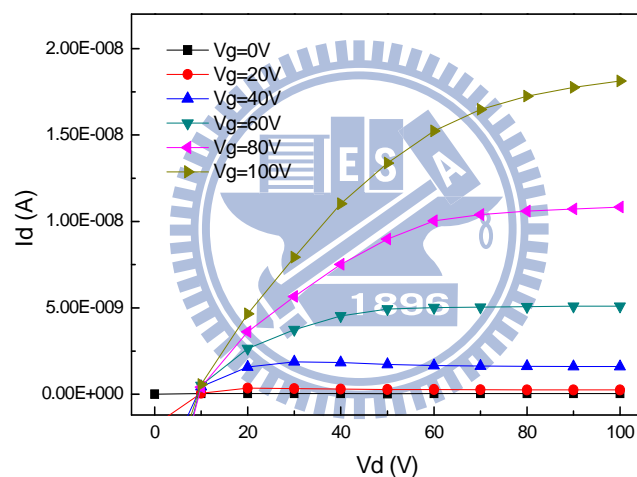


Figure 8-8. I_d - V_d characteristics of P(-) device 10 after annealing.

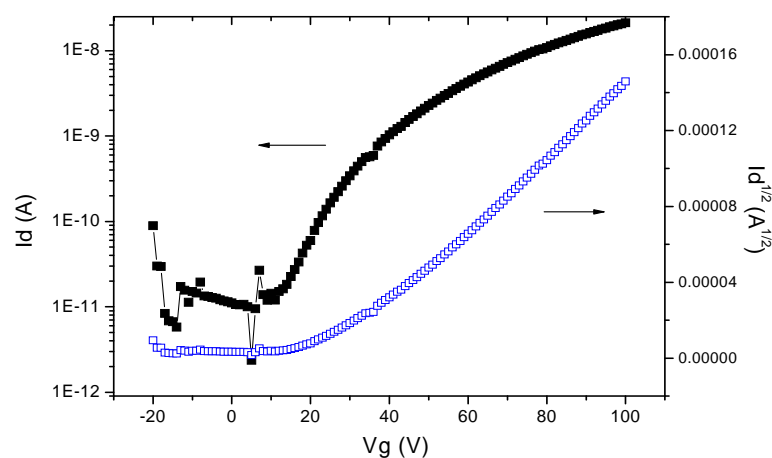


Figure 8-9. I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of P(-) device 10 after annealing.

將 **P(-)** 以溶液製程製成元件後，在大氣條件下量測其電晶體特性，發現其電性很差，在 0~100 V 之閘極操作電壓下， I_d 電流很低，電流開關比為 < 50 ，電子遷移率為 $< 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，其相關電性圖如下圖所示。

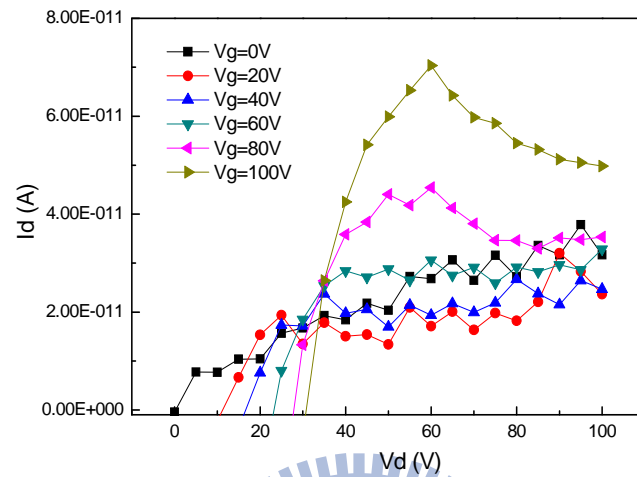


Figure 8-10. I_d - V_d characteristics of **P(-)** device 11 in air.

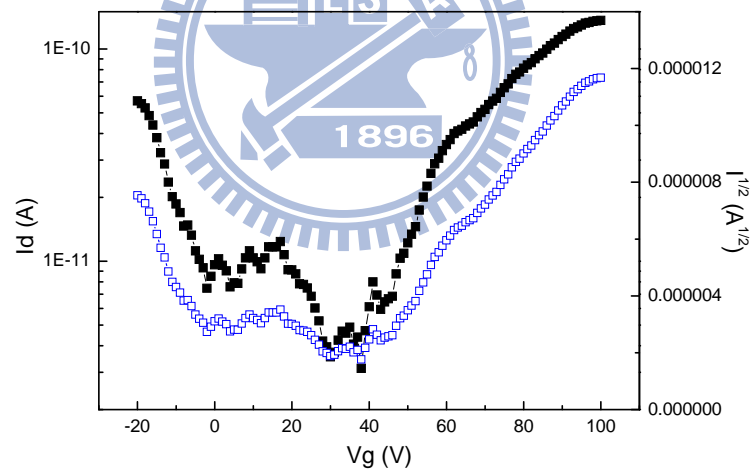


Figure 8-11. I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of **P(-)** device 11 in air.

(B) Compound P(1)

將P(1)以chloroform溶解後，以轉速為1000 rpm60秒旋轉塗佈在元件上，發現在氮氣下量測其電晶體特性，不論以靜置或annealing的方式除去溶劑，電性都表現極差，在0~100 V之閘極操作電壓下， I_d 電流很低，電流開關比為 < 100 ，電子遷移率為 $< 10^{-8} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，所有條件所進行電晶體特性量測的結果整理於表Table 8-2。

Table 8-2. P(1) OTFTs data sheet.

| device # | W/L | annealing (O or X) | On/Off | Mobility (cm^2/Vs) | V_{th} (V) | N_2 or Air |
|----------|--------|--------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------|---------------------|
| 3 | 21.429 | X | 3.08×10^1 | 5.58×10^{-10} | -583.04 | N |
| 6 | 8.333 | X | 8.00×10^1 | 1.43×10^{-9} | -583.04 | N |
| 7 | 14.286 | X | 9.64×10^1 | 4.37×10^{-10} | -591.14 | N |
| 3 | 21.429 | O | 1.26×10^1 | 2.40×10^{-9} | -228.14 | N |
| 6 | 8.333 | O | 1.89×10^1 | 4.71×10^{-9} | -158.37 | N |
| 7 | 14.286 | O | 3.68×10^1 | 1.20×10^{-9} | -301.75 | N |
| 3 | 21.429 | O | 1.72×10^1 | 4.16×10^{-9} | -307.58 | A |
| 7 | 14.286 | O | 3.57×10^1 | 8.28×10^{-9} | -145.85 | A |

(C) Compound P(2)

將P(2)以chloroform溶解後，以轉速為1000 rpm60秒旋轉塗佈在元件上，發現在氮氣下量測其電晶體特性，電性表現很差，在0~100 V之閘極操作電壓下， I_d 電流很低。若以靜置除去溶劑，電流開關比為 $< 10^3$ ，電子遷移率為 $< 10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ；若以annealing方式除去溶劑，電流開關比為 $< 10^2$ ，電子遷移率為 $< 10^{-8} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，所有條件所進行電晶體量測的結果整理於表Table 8-3。

Table 8-3. P(2) OTFTs data sheet.

| device # | W/L | annealing (O or X) | On/Off | Mobility (cm ² /Vs) | V _{th} (V) | N ₂ or Air |
|----------|--------|--------------------|----------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|
| 2 | 12.500 | X | 1.18×10 ² | 4.08×10 ⁻⁹ | -110.25 | N |
| 3 | 21.429 | X | 1.01×10 ² | 1.03×10 ⁻⁸ | 8.83 | N |
| 7 | 14.286 | X | 6.02×10 ² | 1.90×10 ⁻⁹ | -99.44 | N |
| 2 | 12.500 | O | 9.45×10 ⁰ | 4.62×10 ⁻¹¹ | -2039.33 | N |
| 3 | 21.429 | O | 9.10×10 ⁰ | 1.10×10 ⁻⁹ | -300.41 | N |
| 7 | 14.286 | O | 2.03×10 ¹ | 1.31×10 ⁻⁹ | -278.13 | N |
| 3 | 21.429 | O | 1.39×10 ¹ | 1.10×10 ⁻⁸ | -9.62 | A |
| 7 | 14.286 | O | 3.96×10 ¹ | 2.20×10 ⁻⁸ | -0.05 | A |

(D) Compound P(3)

將 **P(3)** 以 chloroform 溶解後，以轉速為 1000 rpm 60 秒旋轉塗佈在元件上，其電晶體特性表現不佳，I_d 電流低，電流開關比 < 10³，電子遷移率 < 10⁻⁷ cm²V⁻¹s⁻¹，所量測電晶體的結果整理於表 Table 8-3。

Table 8-4. P(3) OTFTs data sheet.

| device # | W/L | annealing (O or X) | On/Off | Mobility (cm ² /Vs) | V _{th} (V) | N ₂ or Air |
|----------|--------|--------------------|----------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|
| 2 | 12.500 | X | 1.34×10 ² | 3.38×10 ⁻⁸ | 32.69 | N |
| 3 | 21.429 | X | 1.57×10 ² | 1.75×10 ⁻⁸ | 15.71 | N |
| 6 | 8.333 | X | 8.92×10 ¹ | 4.15×10 ⁻⁸ | 37.69 | N |
| 7 | 14.286 | X | 3.33×10 ¹ | 6.49×10 ⁻⁹ | 6.78 | N |
| 2 | 12.500 | O | 7.92×10 ¹ | 4.27×10 ⁻⁸ | 45.50 | N |
| 3 | 21.429 | O | 4.48×10 ¹ | 2.38×10 ⁻⁸ | 35.22 | N |
| 6 | 8.333 | O | 5.18×10 ¹ | 4.30×10 ⁻⁸ | 45.72 | N |
| 7 | 14.286 | O | 2.92×10 ⁰ | 1.41×10 ⁻⁸ | 48.76 | N |
| 3 | 21.429 | O | 2.08×10 ² | 4.13×10 ⁻⁸ | 19.80 | A |
| 6 | 8.333 | O | 5.18×10 ¹ | 4.82×10 ⁻⁸ | 48.68 | A |

(E) 比較 P 系列

P(1)、**P(2)**、**P(3)**所測得的最佳電子遷移率分別是 4.71×10^{-9} 、 1.03×10^{-8} 和 $4.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。在 perylene 主體和含氟側鏈 dendron 之間碳鏈增長，dendron 立體阻礙減小，分子堆疊更緊密，電子遷移率增加。雖然電子遷移率隨著中間 spacer 增長而增加，但依舊比完全沒有立體阻礙的線型分子 **P(-)** 低 4~5 個數量級 ($3.88 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)。

8-3.2 PCI 系列

PCI(0)、**PCI(1)**、**PCI(2)**、**PCI(3)** 在 3F-toluene、6F-benzene 或 chloroform 之中皆無法以 spin coating 形成薄膜。嘗試 drop casting 的方式，其成膜性依舊不佳，無法得到薄膜電晶體的性質。**PCI(-)** 以 3F-toluene 溶解後，以轉速為 60 秒 1000 rpm 旋轉塗佈在元件上，所有條件所進行電晶體特性量測的結果整理於表 Table 8-5。

Table 8-5. PCI(-) OTFTs data sheet.

| device # | W/L | annealing (O or X) | On/Off | Mobility (cm ² /Vs) | V _{th} (V) | N ₂ or Air |
|----------|--------|--------------------|----------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|
| 3 | 21.429 | X | 8.34×10 ² | 3.22×10 ⁻⁴ | 4.56 | N |
| 6 | 8.333 | X | 4.56×10 ² | 2.45×10 ⁻⁴ | 7.69 | N |
| 7 | 14.286 | X | 4.89×10 ² | 2.44×10 ⁻⁴ | 3.51 | N |
| 10 | 4.167 | X | 1.01×10 ³ | 3.86×10 ⁻⁴ | 7.42 | N |
| 11 | 7.143 | X | 6.95×10 ² | 3.16×10 ⁻⁴ | 4.85 | N |
| 3 | 21.429 | ○ | 2.32×10 ³ | 3.59×10 ⁻⁴ | -6.11 | N |
| 6 | 8.333 | ○ | 4.96×10 ² | 2.76×10 ⁻⁴ | -13.69 | N |
| 7 | 14.286 | ○ | 8.38×10 ² | 2.74×10 ⁻⁴ | -11.83 | N |
| 10 | 4.167 | ○ | 7.33×10 ² | 5.31×10 ⁻⁴ | -10.57 | N |
| 11 | 7.143 | ○ | 5.42×10 ² | 4.00×10 ⁻⁴ | -13.73 | N |
| 3 | 21.429 | ○ | 1.90×10 ³ | 2.42×10 ⁻⁴ | 15.80 | A |
| 6 | 8.333 | ○ | 6.89×10 ¹ | 1.59×10 ⁻⁴ | 16.43 | A |
| 7 | 14.286 | ○ | 6.36×10 ³ | 1.69×10 ⁻⁴ | 27.32 | A |
| 10 | 4.167 | ○ | 2.66×10 ³ | 3.61×10 ⁻⁴ | 32.22 | A |
| 11 | 7.143 | ○ | 2.45×10 ³ | 2.45×10 ⁻⁴ | 23.96 | A |

若以靜置 30 分鐘除去溶劑，電晶體通道長度 120 μm，寬度 500 μm，所得電荷遷移率最佳。經由 I_d-V_d 量測，在 0~100 V 之間極操作電壓下，I_d 顯示薄膜電晶體元件之飽和電流特性。電流開關比為 1.01×10³，起始電壓(V_{th})為+7.42 V，由起始電壓可知 PCI(-)為傳電子半導體材料，電子遷移率為 3.86×10⁻⁴ cm²V⁻¹s⁻¹，其相關電性圖如下圖所示。

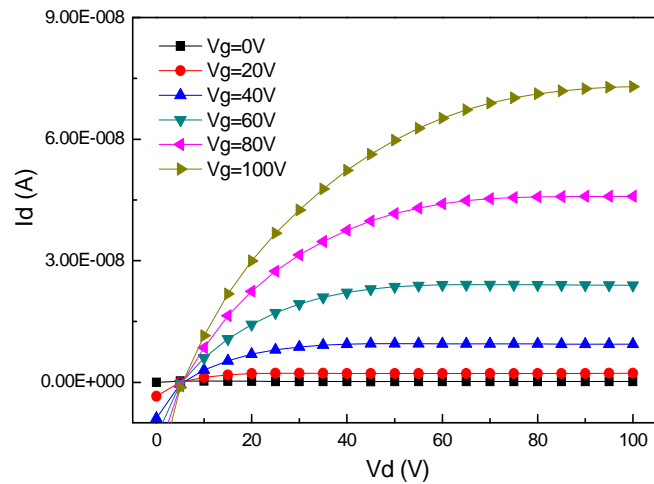


Figure 8-12. I_d - V_d characteristics of PCI(-) device 10 without annealing.

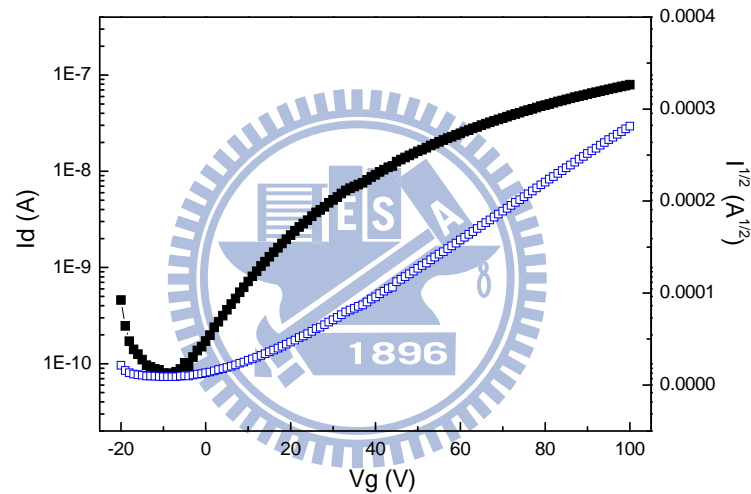


Figure 8-13. I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of PCI(-) device 10 without annealing.

若以 annealing 方式除去溶劑：加熱至 160 °C 並靜置一小時，隨後以 1 °C/min 降回室溫，電晶體通道長度 120 μm ，寬度 500 μm ，所得電荷遷移率最佳。經由 I_d - V_d 量測，在 0~100 V 之閘極操作電壓下， I_d 顯示薄膜電晶體元件之飽和電流特性。電流開關比為 7.33×10^2 ，電子遷移率為 $5.31 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，電晶體特性與以靜置的方式除去溶劑維持在相同的數量級，其相關電性圖如下圖。

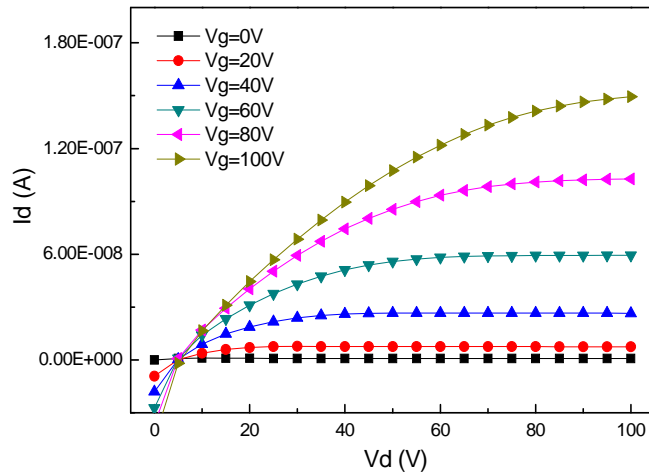


Figure 8-14. I_d - V_d characteristics of PCI(-) device 10 after annealing.

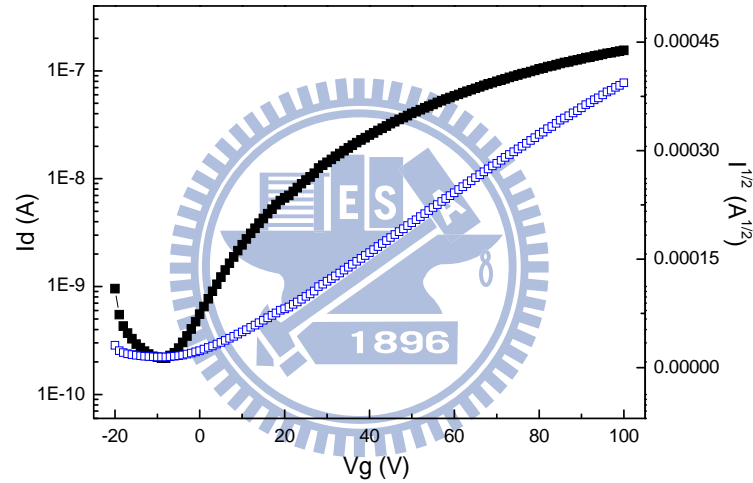


Figure 8-15. I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of PCI(-) device 10 after annealing.

將 PCI(-)以溶液製程製成元件後，在大氣條件下量測其電晶體特性，發現經由 I_d - V_d 量測，在 0~100 V 之閘極操作電壓下， I_d 顯示薄膜電晶體元件之飽和電流特性，電晶體特性與在氮氣條件下量測維持在相同的數量級。電晶體通道長度 120 μm ，寬度 500 μm ，所得電荷遷移率最佳，電流開關比為 2.66×10^3 ，起始電壓(V_{th})為 +32.22 V 電子遷移率為 $3.61 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，其相關電性圖如下圖所示。

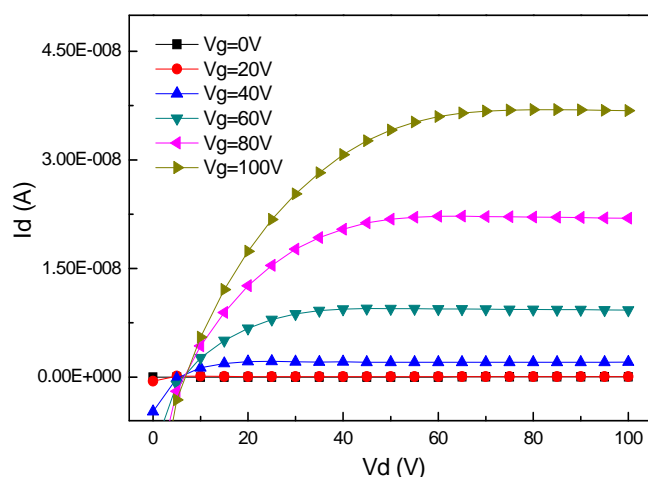


Figure 8-16. I_d - V_d characteristics of **PCI(-)** device 10 in air.

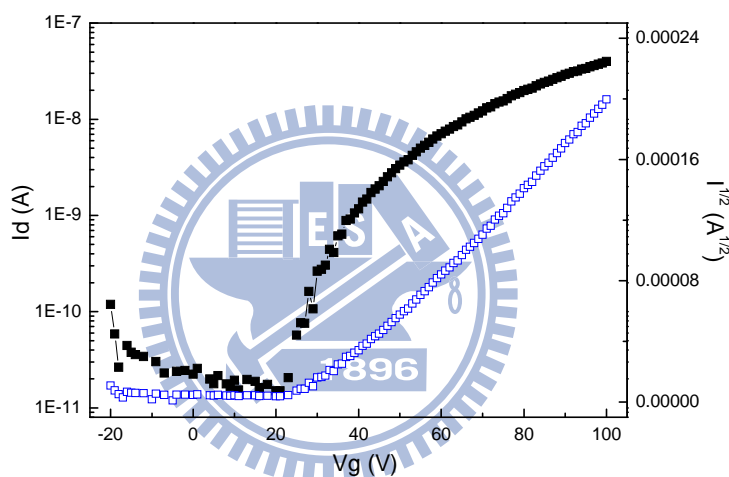


Figure 8-17. I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of **PCI(-)** device 10 in air.

PCI(-)無論是在氮氣下或是在大氣操作，皆可得到一個相近的元件特性，與 **P(-)**在氮氣下操作所得到的電子遷移率都維持在 10^{-4} 數量級，然而 **P(-)**在大氣條件下量測其電晶體特性很差， I_d 電流很低，電子遷移率為 $< 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。**P(-)**和 **PCI(-)**都是沒有立體阻礙的線型分子，而 **PCI(-)**主結構 perylene 比 **P(-)**多四個氯，實驗結果證實中心主體化學結構中含有強拉電子基，可讓整個元件特性更加穩定。**PCI(-)**

有機薄膜經過 160°C 的 annealing 處理，可使電子遷移率提高，雖然還是維持在 10^{-4} 數量級，但 I_d 電流提高約兩倍。

8-3.3 N 系列

N(0)、N(1)和 N(2)在 3F-toluene、6F-benzene 或 chloroform 之中皆無法以 spin coating 形成薄膜。即使嘗試用 drop casting 的方式，其成膜性依舊不佳，無法得到薄膜電晶體的性質。N(3)在室溫下是黏稠液體，亦無薄膜電晶體的性質。N(-)以 3F-toluene 溶解後，以轉速為 1000 rpm 60 秒旋轉塗佈在元件上，所有條件所進行電晶體特性量測的結果整理於表 Table 8-6。

Table 8-6. N(-) OTFTs data sheet.

| device # | W/L | annealing (O or X) | On/Off | Mobility (cm^2/Vs) | V_{th} (V) | N ₂ or Air |
|----------|--------|--------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------|-----------------------|
| 2 | 12.500 | X | 5.01×10^2 | 9.66×10^{-6} | -4.17 | N |
| 3 | 21.429 | X | 1.38×10^2 | 2.07×10^{-5} | 8.51 | N |
| 7 | 14.286 | X | 5.73×10^1 | 3.18×10^{-7} | -13.25 | N |
| 10 | 4.168 | X | 3.97×10^1 | 4.12×10^{-6} | 4.29 | N |
| 2 | 12.500 | ○ | 3.03×10^3 | 7.80×10^{-6} | -0.76 | N |
| 3 | 21.429 | ○ | 5.76×10^1 | 1.60×10^{-5} | 9.95 | N |
| 7 | 14.286 | ○ | 4.00×10^2 | 2.29×10^{-7} | 4.29 | N |
| 10 | 4.167 | ○ | 5.13×10^2 | 1.08×10^{-5} | 18.26 | N |

若以靜置 30 分鐘除去溶劑，電晶體通道長度 70 μm ，寬度 1500 μm ，所得電荷遷移率最佳。經由 I_d - V_d 量測，在 0~100 V 之閘極操作電壓下， I_d 顯示薄膜電晶體元件之飽和電流特性。電流開關比為 1.38×10^2 ，

起始電壓(V_{th})為+8.51 V，由起始電壓可知 N(-) 為傳電子半導體材料，
 電子遷移率為 $2.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，其相關電性圖如下圖所示。

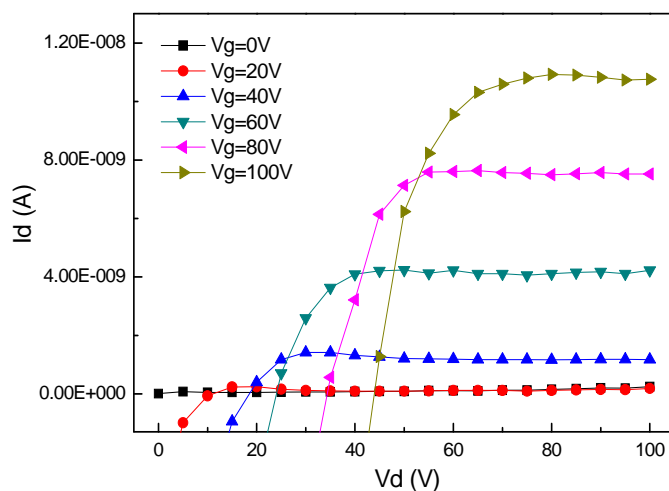


Figure 8-18. I_d - V_d characteristics of N(-) device 3 without annealing.

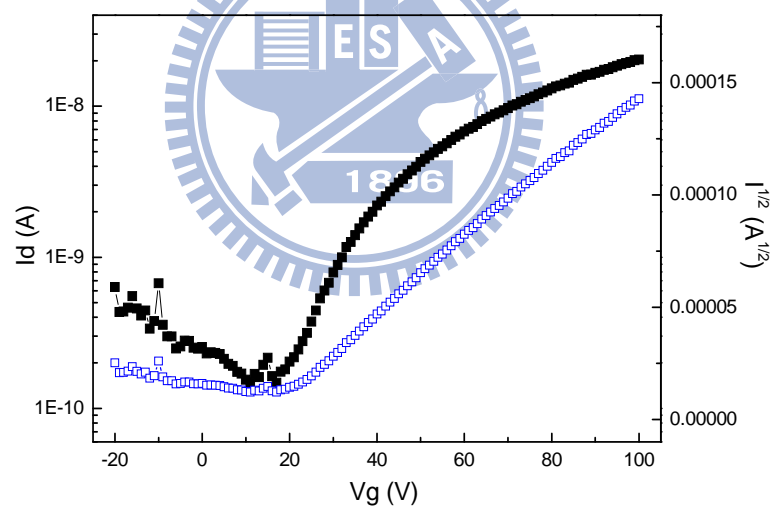


Figure 8-19. I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of N(-) device 3 without annealing.

若以 annealing 方式除去溶劑，電晶體通道長度 $70 \mu\text{m}$ ，寬度 $1500 \mu\text{m}$ ，
 所得電子遷移率最佳，電流開關比為 5.76×10^1 ，起始電壓(V_{th})為
 +9.95 V，電子遷移率為 $1.60 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，其相關電性圖如下圖所
 示。

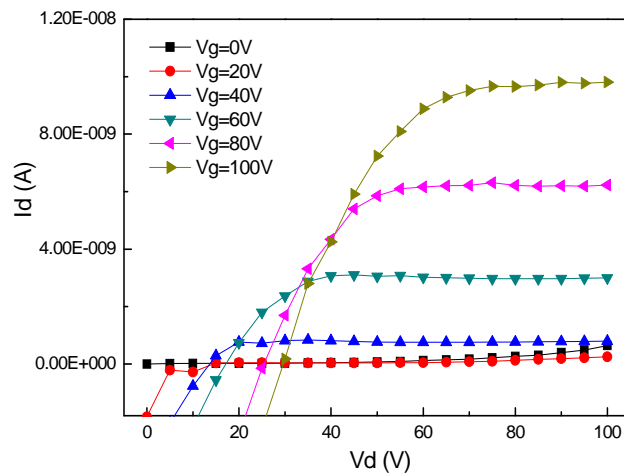


Figure 8-20. I_d - V_d characteristics of N(-) device after annealing.

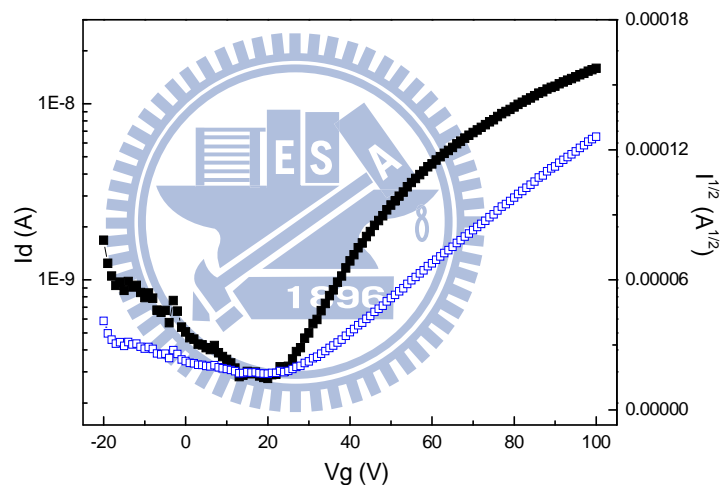


Figure 8-21. I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of N(-) device after annealing.

8-3.4 B 系列

B(0)和 **B(2)**在 3F-toluene、6F-benzene 或 chloroform 之中皆無法以 spin coating 形成薄膜。嘗試用 drop casting 的方式，其成膜性依舊不佳，無法得到薄膜電晶體的性質。**B(1)**和 **B(3)**在室溫下是黏稠液體，亦無薄膜電晶體的性質。**B(-)**以 3F-toluene 溶解後，以轉速為 1000 rpm 60 秒旋轉塗佈在元件上，所有條件所進行電晶體特性量測的結果

整理於表 Table 8-7。

Table 8-7. B(-) OTFTs data sheet.

| device # | W/L | annealing (O or X) | On/Off | Mobility (cm ² /Vs) | V _{th} (V) | N ₂ or Air |
|----------|--------|--------------------|----------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|
| 2 | 12.500 | X | 2.71×10 ³ | 2.08×10 ⁻⁴ | 22.11 | N |
| 3 | 21.429 | X | 1.45×10 ³ | 1.02×10 ⁻⁴ | 36.56 | N |
| 6 | 8.333 | X | 1.48×10 ⁴ | 4.10×10 ⁻⁴ | 24.57 | N |
| 7 | 14.286 | X | 3.32×10 ⁵ | 1.94×10 ⁻⁴ | 19.43 | N |
| 10 | 4.167 | X | 5.39×10 ³ | 3.46×10 ⁻⁴ | 22.52 | N |
| 11 | 7.143 | X | 1.45×10 ⁴ | 4.46×10 ⁻⁴ | 24.91 | N |

若以靜置 30 分鐘除去溶劑，電晶體通道長度 70 μm，寬度 500 μm，所得電荷遷移率最佳。經由 I_d-V_d 量測，在 0~100 V 之閘極操作電壓下，I_d 顯示薄膜電晶體元件之飽和電流特性。電流開關比為 1.45×10⁴，起始電壓(V_{th})為+24.91 V，由起始電壓可知 **B(-)** 為傳電子半導體材料，電子遷移率為 4.46×10⁻⁴ cm²V⁻¹s⁻¹，其相關電性圖如下圖所示。

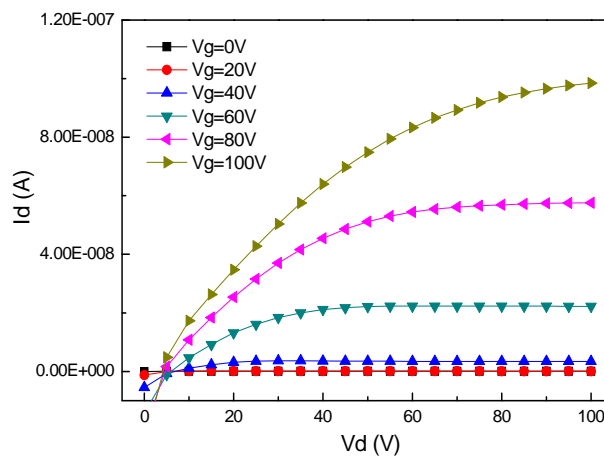


Figure 8-22. I_d-V_d characteristics of **B(-)** device 11 without annealing.

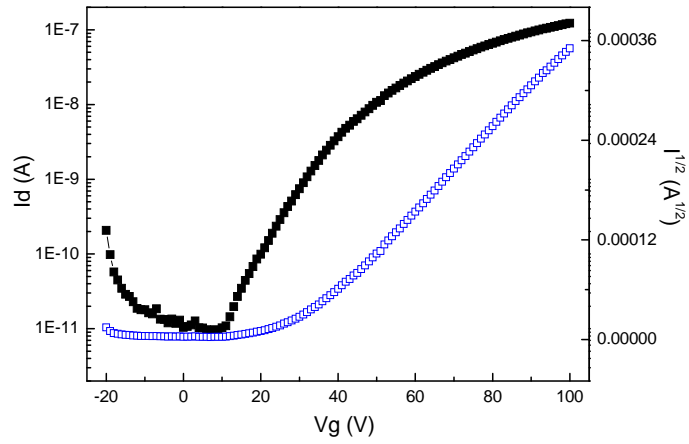


Figure 8-23. I_d - $\sqrt{I_d}$ - V_g characteristics of **B(-)** device 11 without annealing.

在氮氣下操作，**B(-)**與 **P(-)**及 **PCI(-)**所得到的電子遷移率都維持在 10^{-4} 數量級，且高於 **N(-)** ($2.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。電流開關比 1.45×10^4 也比其他四個線型分子還要來的高。



第九章 結論

本研究成功合成出四個系列的多苯環芳香族亞醯胺衍生物，其分子本身具有多環結構，分子共軛性佳，有利於分子與分子間的緊密堆疊，且修飾不同的含氟側鏈取代基結構，改善材料在溶劑中的溶解度，且在一般大氣下能具有相當的穩定性。利用溶液製程以旋轉塗佈法製備有機半導體薄膜，並於氮氣及大氣環境下量測的有機電晶體特性，探討不同分子中心主體大小、不同含氟側鏈取代基結構及柔軟鏈長短，對溶解度及分子堆疊的關係，並研究其對有機薄膜電晶體之電荷遷移率的影響。**P(1)**、**P(2)**、**P(3)**所測得的最佳電子遷移率分別是 4.71×10^{-9} 、 1.03×10^{-8} 和 $4.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。在 perylene 主體和含氟側鏈 dendron 之間的碳鏈增長，dendron 立體阻礙減小，分子堆疊更緊密，電子遷移率增加。**PCI(-)**無論是在氮氣下或是在大氣操作，皆可得到一個相近的元件特性，與 **P(-)**在氮氣下操作所得到的電子遷移率都維持在 10^{-4} 數量級，實驗結果證實中心主體化學結構中含有強拉電子基，可讓整個元件特性更加穩定。在氮氣下操作，**B(-)**與 **P(-)**及 **PCI(-)**所得到的電子遷移率都維持在 10^{-4} 數量級，且高於 **N(-)** ($2.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，其電流開關比 1.45×10^4 也比其他四個線型分子還要來的高。本研所得之電性仍有改善空間，可藉由改變其他含氟溶劑，配合不同溫度退火處理或其它表面預處理方式，來獲得具均勻

性的薄膜，來提升元件效能，為設計合成新的可溶性傳電子有機半導體材料提供有用的參考。



第十章 參考文獻

- [1] Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- [2] Dobbertin, T.; Kroeger, M.; Heithecker, D.; Schneider, D.; Metzdorf, D.; Neuner, H.; Becker, E.; Johannes, H.-H.; Kowalskya, W. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 284.
- [3] (a) Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15. (b) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924.
- [4] Horowitz, G. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1946.
- [5] Loo, Y. -L.; Willett, R. L.; Baldwin, K. W.; Rogers, J. A. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 562.
- [6] Kawasea, T.; Shimoda, T.; Newsome, C.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. *Thin solid Films* **2003**, *438*, 279.
- [7] Schroeder, R.; Majewski, L. A.; Grell, M.; Maunoury, J.; Gautrot, J.; Hodge, P.; Turner, M. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 113501.
- [8] Huitema, H. E. A.; Gelinck, G. H.; Van Der Putten, J. B. P. H.; Kuijk, K. E.; Hart, C. M.; Cantatore, E.; Herwig, P. T.; Van Breemen, A. J. J. M.; De Leeuw, D. M. *Nature* **2001**, *414*, 599.
- [9] Chen, Y.; Au, J.; Kazlas, P.; Ritenour, A.; Gates, H.; McCreary, M. *Nature* **2003**, *423*, 136.
- [10] Yagi, I.; Hirai, N.; Noda, M.; Imaoka, A.; Miyamoto, Y.; Yoneya, N.; Nomoto, K.; Kasahara, J.; Yumoto, A.; Urabe, T. *SID 07 Digest*, 1753.

- [11] Dholakia, G. R.; Meyyappan, M.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2447.
- [12] Horowitz, Gilles *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1946.
- [13] (a) Horowitz, G. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365. (b) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99. (c) Sun, Y.; Liu, Y.; Zhu, D. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 53.
- [14] Le Comber, P. G.; Spear, W. E. *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *25*, 509.
- [15] Pisula, W.; Zorn, M.; Chang, J. Y.; Müllen, K.; Zentel, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1179.
- [16] Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028.
- [17] Ebisawa, F.; Kurokawa, T.; Nara, S. *J. Appl. Phys.* **1983**, *54*, 3255.
- [18] Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210.
- [19] Assadi, A.; Svensson, C.; Willander, M.; Inganäs, O. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 195.
- [20] Sringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; De Leeuw D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685.
- [21] Ong, B. S.; Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3378.
- [22] McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinyc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 328.

- [23] Garnier, F.; Horowitz, G.; Peng, X.; Fichou, D. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 592.
- [24] Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Dellofre, F.; Serret, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716.
- [25] Katz, H.; Loring, A. J.; Laquindanum, J. G. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 457.
- [26] Horowitz, G.; peng, X.; Fichou, D.; Ganrnier, F. *Synth. Met.* **1992**, *51*, 419.
- [27] Lin, Y.-Y.; Gundlach, D. J.; Nelson, S. F.; Jackson, T. N. *IEEE Electron Device Letters* **1997**, *18*, 606.
- [28] Jurchescu, O. D.; Baas, J.; Palstra, T. T. M. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3061.
- [29] Payne, M. M.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E.; Kuo, C. -C.; Jackson, T. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4986.
- [30] De Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53.
- [31] Dodabalapur, A.; Laquindanum, J.; Katz, H. E.; Bao, Z. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 4227.
- [32] Guillaud, G.; Al Sadound, M.; Maitorot, M. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 503.
- [33] Brown, A. R.; De Leeuw, D. M.; Lous, E. J.; Havinga, E. E. *Synth. Met.* **1994**, *66*, 257.
- [34] Haddon, R. C.; Perel, A. S.; Morris, R. C.; M. Palsta, T. T.; Hebard, A. F.; Fleming, R. M. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 121.
- [35] Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Brown, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*,

207.

- [36] Facchetti, A.; Deng, Y.; Wang, A.; Koide, Y.; Sirringhaus, H.; Marks, T. J.; Friend, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4547.
- [37] Facchetti, A.; Yoon, M. -H.; Stern, C. L.; Katz, H. E.; Marks, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3900.
- [38] Pappenfus, T. M.; Chesterfield, R. J.; Frisbie, C. D.; Mann, K. R.; Casado, J.; Raff, J. D.; Miller, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4184.
- [39] Chesterfield, R. J.; Newman, C.R.; Pappenfus, T. M.; Ewbank, P. C.; Haukaas, M. H.; Mann, K. R.; Miller, L. L.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1278.
- [40] Laquindanum, J. G.; Katz, H. E.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11331.
- [41] Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Siegrist, T.; Li, W.; Lin, Y.-Y.; Dodabalapur, A. *Nature* **200**, *404*, 478.
- [42] Horowitz, G.; Kouki, F.; Spearman, P.; Fichou, D.; Nogues, C.; Pan, X.; Garnier, F. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 242.
- [43] Ostrick, J. R.; Dodabalapur, A.; Torsi, L.; Lovinger, A. J.; Kwock, E. W.; Tiller, T. M.; Galvin, M.; Berggren, M.; Katz, H. E. *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 6804.
- [44] Malenfant, P. R. L.; Dimitrakopoulos, C. D.; Gelorme, J. D.; Kosbar, L. L.; Graham, T. O.; Curioni, A.; Andreoni, W. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2517.
- [45] Oh, J. H.; Liu, S.; Bao, Z.; Schmidt, R.; Würthner, F. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 212107.

- [46] Percec, V.; Peterca, M.; Sienkowska, M. J.; Ilies, M. A.; Aqad, E.; Smidrkal, J.; Heiney, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3324.
- [47] (a) Hudson, S. D.; Jung, H.-T.; Percec, V.; Cho, W.-D.; Johansson, G.; Ungar, G.; Balagurusamy, V. S. K. *Science* **1997**, *278*, 449. (b) Percec, V.; Glodde, M.; Johansson, G.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4338. (c) Tomalia, D. A. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 711.
- [48] (a) Percec, V.; Glodde, M.; Bera, T. K.; Miura, Y.; Balagurusamy, V. S. K.; Shiyankovskaya, I.; Singer, K. D.; Heiney, P. A.; Schnell, I.; Rapp, A.; Spiess, H.-W.; Hudson, S. D.; Duank, H. *Nature* **2002**, *419*, 384. (b) Percec, V.; Glodde, M.; Peterca, M.; Rapp, A.; Schnell, I.; Spiess, H. W.; Bera, T. K.; Miura, Y.; Balagurusamy, V. S. K.; Aqad, E.; Heiney, P. A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6298. (c) Percec, V.; Aqad, E.; Peterca, M.; Imam, M. R.; Glodde, M.; Bera, T. K.; Miura, Y.; Balagurusamy, V. S. K.; Ewbank, P. C.; Heiney, P. A.; Würthner, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3330.