

第三章 結果與討論

3.1 合成討論

單體 M1

雖然文獻[47]曾報導四炔苯化合物之液晶相行成不穩定且只能在降溫時觀測到，但為了找到一種和現今盤狀液晶材料不同的取代物，所以我們嘗試去修飾這個分子結構，中心核心不變，但在尾端改變，希望能穩定其液晶相，如 Scheme 1 所顯示。首先先利用購得的藥品 4-iodophenol 與 8-bromooctan-1-ol 進行醚化反應得到化合物 1。會使用 8-bromooctan-1-ol 去進行醚化反應，主要的原因是利用此化合物具有氫氧基，可以進行酯化反應得到末端可聚合的丙烯酸酯基，聚合後製備高分子薄膜，以作為光學補償膜之研究。接著進行典型 Sonogashira reaction 可得到化合物 2，接著對化合物 2 進行去保護基 TMS 的反應可得到含有末端三鍵的化合物 3。再一次的利用化合物 3 與購得的藥品 1,2,4,5-tetrabromobenzene 進行對稱性的 Sonogashira reaction 可得到以四炔苯基苯為主體的化合物 4，在這裡需要注意的是具有烷氧鏈的炔苯基化合物 3 在進行 Sonogashira reaction 時容易有自身偶合的產物形成，所以進行此反應時會將化合物 3 的當量數增多以提高化合物 4 的產率，另外因為化合物 4 末端具有四個氫氧基，極性變的很大，所以純化上會變的比較困難，在以管柱層析純化時要小心色素會一起被帶下來的問題。最後將化合物 4 進行酯化反應可得到最後單體 M1。值得一提的是，單體 M1 在室溫下不穩定，在 CDCl_3 的環境下 30 分鐘即分解，而且不能以管柱層析法純化，並且因為單體 M1 末端具有可聚合的丙烯酸酯基所以在濃縮加熱時溫度不宜太高，以免產生聚合的現象，所以在純化上有一定的困難，故不易純化乾淨。

單體 M2

還是以四炔苯基苯為主體，跟單體 M1 不同的是：我們選擇在一邊的側鏈上加入一掌性中心，希望能改變單體 M1 所呈現的問題。單體 M2 的合成方式仿造單體 M1 的路徑，只是在此我們將八個碳的長碳鏈改變成一個具有 S 型的掌性的側鏈。先進行醚化反應得到化合物 5，接著與 ethynlytrimethylsilane 進行 Sonogashira reaction 得到化合物 6，再將 TMS 去保護即可得到化合物 7。因為是以四炔苯基苯為主題進行不對稱的 Sonogashira reaction，所以我們將購得的藥品 1,2-dibromobenzene 進行碘化反應得到化合物 8，將化合物 8 與化合物 3 進行 Sonogashira reaction 在室溫下即可得到選擇性的產物化合物 9，這是因為化合物 8 上 1, 2 號碳上的溴反應性比 4, 5 號碳上的碘差，需要加熱才可以進行反應。之後將化合物 9 與化合物 7 進行 Sonogashira reaction 即可得到不對稱四炔苯基苯化合物 10。最後將化合物 10 進行酯化反應即可得到最後單體 M2。但是，單體 M2 的純化不易，只能以萃取的方式進行純化，並不能以管柱層析法的方式加以純化，這是因為單體 M2 本身並不穩定，經由管柱層析後即會裂解。並且因為單體 M2 本身並不是固體而是黏稠狀固體，所以儘管試過許多純化方式，例如嘗試利用再結晶，但是都不甚成功，故單體 M2 一直有純化不乾淨的問題。

單體 M3

根據之前單體 M1, M2 的結果，我們可以發現以四炔苯基苯為主體形成的板狀化合物其產物較不穩定，並且沒有液晶相的產生。所以我們從主體結構上做修正，將本來為主體的四炔苯基苯上的兩個炔基改為亞甲氧基，其末端再接上可聚合之丙烯酸酯基，期望能以結構上的修正得到不一樣的結果，如 Scheme 3 所示。一開始以購得的 4-iodophenol 進行醚化反應得到化合物 11，再進行 Sonogashira reaction 得到化合物 12，接下來進行去保護基得到化合物 13。因為我們是以二炔苯基二亞甲氧基苯為主體架構，所以我們中心主體架構的合成和單體 M1 與 M2 是不同的。首先以 1,2-dimethoxybenzene 進行碘化反應得到化合物 14，再將化合物 14 上保護基甲氧基利用 BBr₃ 在 -78 °C 下去保護得到化合物 15。因為苯環上的氫氧基會影響苯環上的碘與化合物 13 進行 Sonogashira reaction，而將只會得到化合物 13 自身偶合的產物，所以我們在得到化合物 15 後，先跟 1-(chloromethyl)-4-methoxybenzene 進行醚化反應得到化合物 16，在這裡要注意的是因為氫氧基與鹵素官能基 Cl 進行醚化的反應性較 Br 差，所以我們將此反應時間延長並將溶劑 acetone 換成沸點較高的溶劑 CH₃CN 使得反應溫度提高以得到較高的產率得到化合物 16。將化合物 16 與化合物 13 在室溫下進行典型的 Sonogashira reaction 得到化合物 17，此反應的三鍵化合物 13 也是一樣需要過當量，以免發身自身偶合反應，使得與化合物 16 反應時只接上一邊的三鍵。最後將化合物 17 與 acryloyl chloride 在冰浴下利用 NEt₃ 當鹼進行酯化反應得到單體 M3，在這裡單體 M3 比單體 M1、M2 穩定許多，可以以管柱層析法純化並以 CH₂Cl₂ / Hexane 進行再結晶得到淡黃色固體 M3。

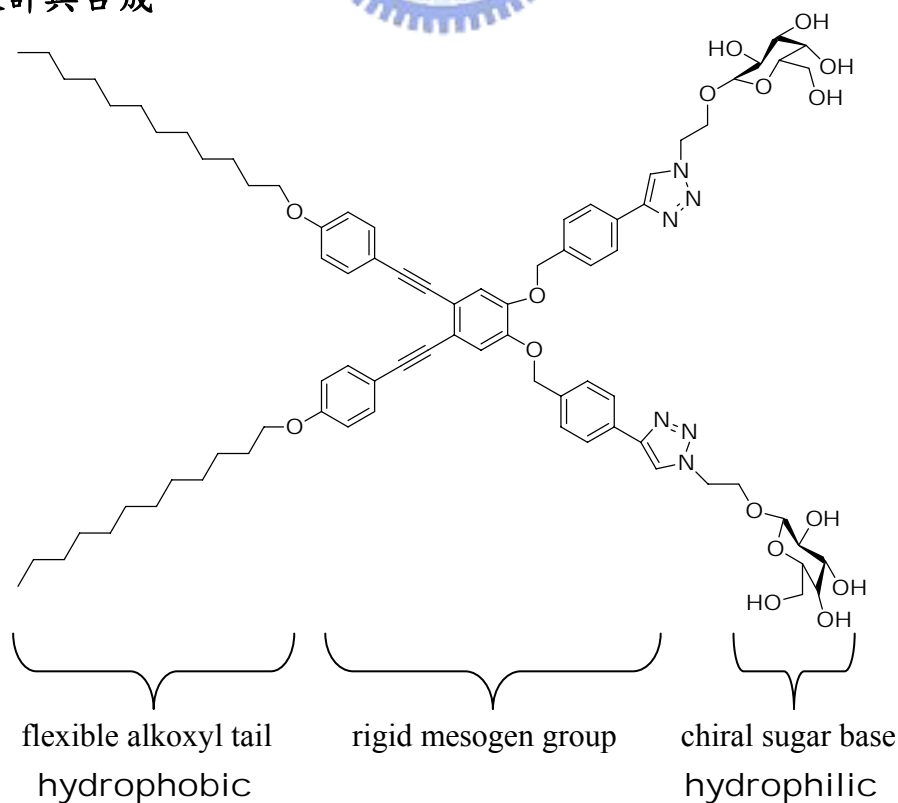
單體 M4

單體 **M3** 是將可聚合的丙烯酸酯基接在長碳鏈末端，而單體 **M4** 我們是設計將可聚合的丙烯酸酯基接在亞甲氧基這一端，以期許得到不同的結果。如 Scheme 4 所示，我們將 4-iodophenol 與末端無氫氧基的 1-bromododecane 進行醚化反應得到化合物 **18**，接著再與 2-methylbut-3-yn-2-ol 進行 Sonogashira reaction 得到化合物 **19**，這邊不以 ethynyltrimethylsilane 而以 2-methylbut-3-yn-2-ol 進行反應，是因為化合物 **19** 的極性明顯比化合物 **18** 大很多，在判別反應是否完全以及最後的純化也比較容易。之後再以 KOH 與 1,4-dioxane 進行脫去丙酮反應，可得到苯環對位上一邊長碳鏈一邊三鍵的化合物 **20**，此反應也因為極性變化很明顯，所以很好判別反應是否完全，而通常此步驟反應產率都高達 95% 以上。與單體 **M3** 一樣，單體 **M4** 也是以二炔基苯二亞甲氧基苯基苯為中心架構，所以化合物 **15** 一樣也是要先進行醚化反應，再進行 Sonogashira reaction。首先化合物 **15** 與 (4-(chloromethyl)phenyl)methanol 進行醚化反應得到化合物 **21**，之後化合物 **20** 再與化合物 **21** 在室溫下進行 Sonogashira reaction，可得到化合物 **22**。我們發現因為化合物 **21** 對 NEt_3 的溶解度非常不好所以我們在反應中加入一些 THF 溶劑，幫助化合物 **21** 在反應中的溶解度。最後在冰浴下化合物 **22** 與 acryloyl chloride 進行酯化反應，得到末端可光聚合之丙烯酸酯基單體 **M4**。相同的是化合物 **22** 對 CH_2Cl_2 的溶解度也不好，所以我們在此反應當中也加入一些 THF，幫助化合物 **22** 在反應中的溶解度，最後此單體 **M4** 也是一樣可以以管柱層析法純化，並不會有產物不穩定的情形發生。

板狀兩性含醣液晶化合物 32

醣類兩性化合物的分子自組裝在近年來是一個被廣泛注意與研究的題材，因為其分子可以在有機與水的混合溶液或極性與非極性有機的混合溶液中，因為分子親水端與親油端的互斥性與相同端互相吸引的效應，而產生固定方向的分子堆疊或彼此聚集。在聚集現象發生之初，混合的兩性溶液中分散均勻的分子間由於上述之兩異相端彼此相吸相斥的效應，合併分子間特定官能基產生的氫鍵引力與分子間 π 電子雲 $\pi-\pi$ 交互作用力等，產生了第一級一維線性的排列，接著這些線性的分子串再彼此聚集形成第二級二維的面，最後面與面再堆疊生成所謂的三級結構，也就是我們所知的“形態”。這些醣類雙向性化合物其自組裝後的形態可因最初分子設計上的不同與自組裝條件的改變，而生成不同的形態，包含了 twisted fibers, coiled tubes 與 helical ribbons 等等，而這些螺旋狀的超分子結構其螺旋的產生則是由含有旋光性結構的醣類來決定。

分子設計與合成



我們將化合物 **25** 與購得的藥品 1-bromo-4-(bromomethyl)benzene 進行醚化反應得到化合物 **26**，化合物 **26** 再與 2-methylbut-3-yn-2-ol 進行 Sonogashira reaction 得到化合物 **27**，要注意的是此反應因為要接上兩個立體障礙大的十字架氫氧基，並且與氫氧基進行醚化反應所要離去的鹵素官能基是 Br，所以此反應溫度要比較高並且要控制 2-methylbut-3-yn-2-ol 所參與反應的當量數以便能得到較高的產率。之後化合物 **27** 利用 KOH 與 1,4-dioxane 脫去兩分子的丙酮，得到末端有兩組三鍵的化合物 **28**。

此一系列的分子設計之初我們選擇葡萄糖 glucose 作為親水端的頭，除了因為在相對於其他醣類其價格較低廉外，環狀葡萄糖上富含旋光性的碳，由許多先前研究的文獻可知，這對最後分子自組裝所形成的螺旋結構之螺旋度有決定性的影響，所以我們購得的醣類結構為 β -D-galactose pentacetate。為了要將親水與親油性質相異的兩端相連結，Click reaction 無疑的是一個很便利的方法，所以我們為了要使此醣類分子能夠與化合物 **28** 結合，我們將此醣類與化合物 **29** 反應成具有與三鍵進行 Click reaction 的 azido 官能基化合物 **30**。為了使分子自組裝的親疏水端的差別更明顯，所以我們選擇將其醣類上的保護基以 sodium methoxide 去保護形成氫氧基，以更利於此醣類更適為親水端的化合物 **31**。最後我們將化合物 **28** 與化合物 **31** 在鹼 DIPEA 與 CuI 反應下進行 Click reaction 得到化合物 **32**。由於化合物 **32** 屬於兩性化合物在中心結構為有兩條 12 個碳的長碳鏈與含有 8 個氫氧基的醣類，所以當反應完成後我們直接將反應瓶上旋轉濃縮機將溶劑抽乾後直接以管柱層析法純化。由於此化合物含有 8 個氫氧基極性很大，所以我們直接以乙酸乙酯充填管柱，一開始以乙酸乙酯為充提液，再慢慢增加甲醇的比例方能純化化合物 **32**。

3.2 物性討論

3.2.1 液晶性質探討

化合物 4 及化合物 10 都是以四炔基苯基苯為其中心結構，化合物 4 為在中心苯的第 1,2,4,5 位置上引入化合物 8-(4-ethynylphenoxy) octan-1-ol 形成高對稱性的化合物 4，而化合物 10 與化合物 4 不同的是將在中心苯上的第 4,5 位置上的 8-(4-ethynylphenoxy)octan-1-ol 換成具有旋光 S 型的側鏈(S)-3-(4-ethynylphenoxy)-2-methylpropan-1-ol。化合物 4 及化合物 10 試著去進行酯化反應得到單體 M1、M2，但是因為單體 M1、M2 兩化合物因為都無法利用管住層析法進行純化的動作，對於溫度也是很敏感，在室溫下即會自行裂解，所以無法利用微差掃描卡計(DSC)去觀察 M1、M2 的相變化溫度。而由偏光顯微鏡(POM)觀察 M1、M2 時，可發現在第一次升溫溫度還不到澄清點時即可觀察到有裂解的情形，如再繼續升溫至澄清點後降溫即無法觀察到晶體的生成，由此可知單體 M1、M2 在室溫下為極不穩定的化合物。

化合物 17 及化合物 22 都是以二炔基苯二亞甲氧基為其中心結構，分別在中心苯上第 1,2 號位置上引入醚基，而在第 4,5 號位置上引入乙炔基。化合物 17 與化合物 22 最大的不同點在於：化合物 17 將要與 acryloyl chloride 進行酯化的氫氧基，置於擾動基長碳鏈的尾端，而化合物 22 則是為了讓屬於擾動基的長碳鏈可以更自由的擺動，所以將氫氧基從長碳鏈的尾端改置於苯環的另一側邊，使擾動基的擺動不受影響。

首先，由 Table 3-1、Fig 3-1 所示，我們可比較化合物 4、10、28、32 及單體 M3、M4 相轉移溫度及液晶溫度範圍。

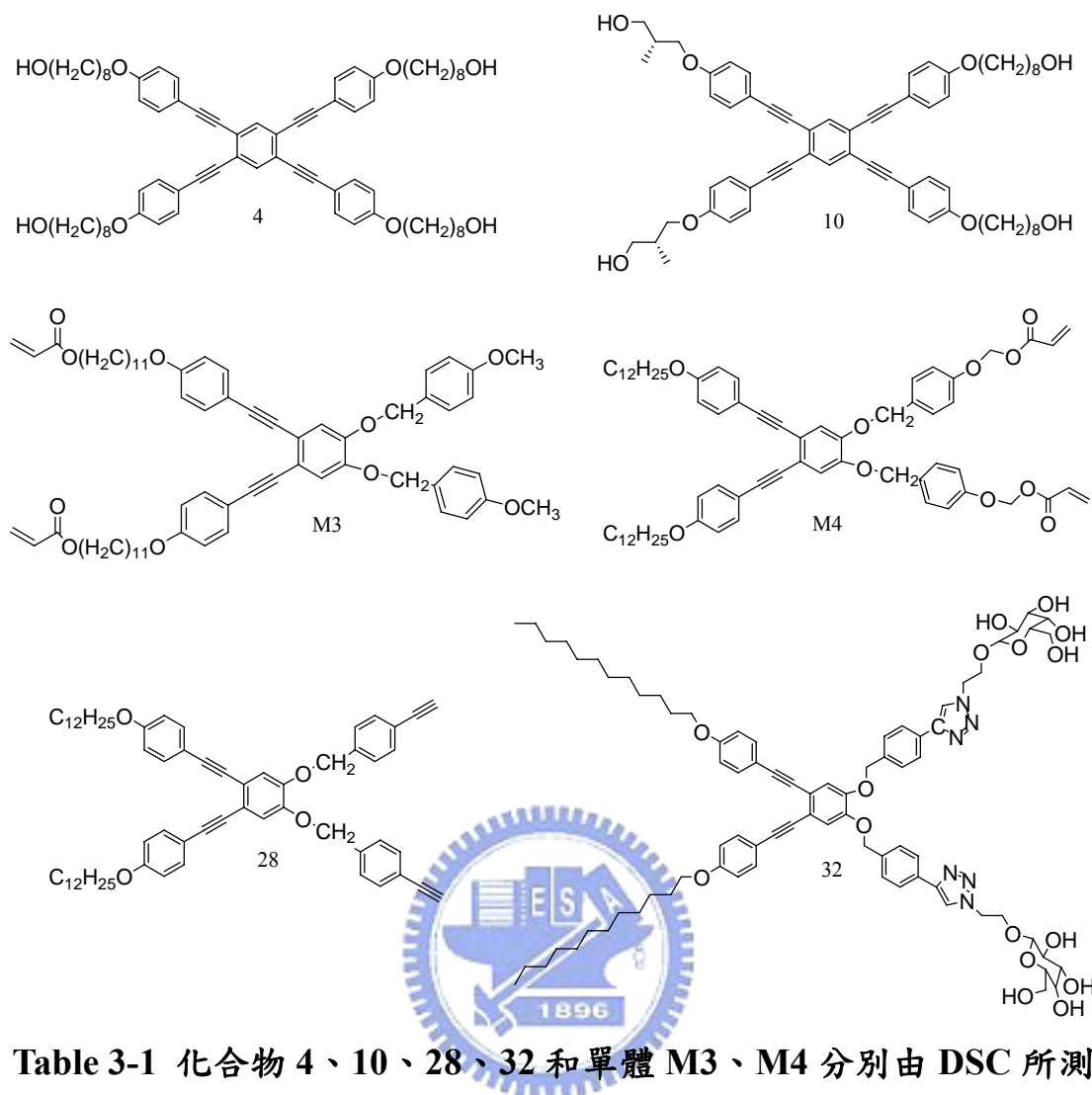


Table 3-1 化合物 4、10、28、32 和單體 M3、M4 分別由 DSC 所測得之相轉移溫度(°C)

Compound	Transition temperature (°C) (KJ mol ⁻¹)	
4	K $\xrightarrow[108.5(47.93)]{112.9(-3.50)}$	I
10	K ₁ $\xleftarrow[63.3(-47.29)]{74.7(1.22)}$ K ₂ $\xrightarrow[119.5(46.60)]{63.3(-47.29)}$	I
M3	K $\xrightarrow[23.66(-2.13)]{39.7(15.90)}$ N $\xrightarrow[41.7(-39.82)]{61.0(42.04)}$	I
M4	K ₁ $\xleftarrow[-13.3(-3.11)]{-11.1(4.75)}$ K ₂ $\xrightarrow[7.3(-1.84)]{8.5(1.37)}$ N $\xleftarrow[49.4]{53.4(1.27)}$	I
28	K $\xrightarrow[-1.2(-1.03)]{1.2(1.99)}$ SmC $\xrightarrow[27.6(-4.21)]{30.8(2.99)}$	I
32	K $\xrightarrow[68.7(-0.43)]{90.4(0.002)}$ SmA $\xrightarrow[142.5(-0.28)]{153.9(0.03)}$	I partially decomposed

Kn, crystalline phase; N, nematic phase; SmA, smaticA phase; SmC, sematicC phase; I, isotropic phase

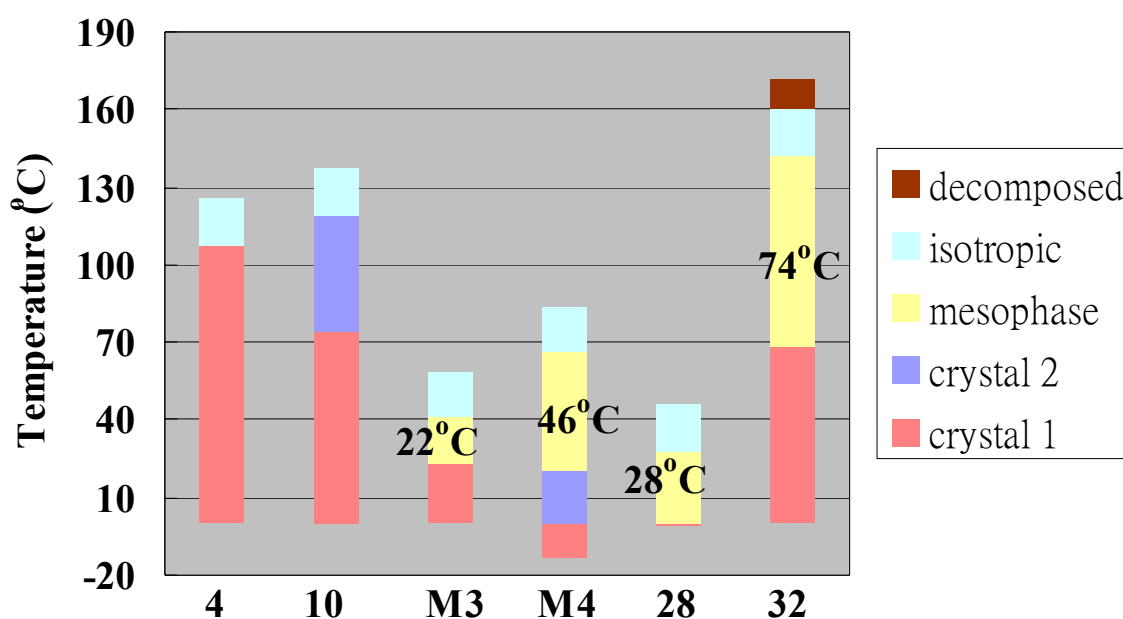


Fig 3-1. 化合物 4、10、28、32 及單體 M3、M4 在所測得之相變化溫度範圍

化合物 4 及化合物 10 都是以四炔基苯為中心結構，兩者的澄清點溫度分別為 108 °C 及 119 °C，從偏光顯微鏡及微差掃描卡計都無法觀察到有液晶相的存在。推測原因可能是因為化合物 4 及化合物 10 都是以較剛硬的四炔基苯為中心結構，容易因為 π - π stacking 而使分子堆疊在一起，而原本屬於擾動基的長碳鏈尾端上又帶有氫氧基使得長碳鏈不能自由的擾動，氫氧基之間可能又因為氫鍵的存在加強了分子間的引力，所以使得分子較不具有流動性而無法形成液晶相。

單體 M3、M4 而是以二炔基二亞甲氧基苯為中心結構，從 Table 3-1 可得知，單體 M3 在 39 °C 時進入向列相液晶相繼續加熱至 61 °C 時進入液相，液晶相範圍溫度僅有 22 °C，並且隨著溫度的增加我們在偏光顯微鏡下可觀察到單體 M3 的澄清點溫度會有增加的趨勢，我們推測原因可能是因為單體 M3 在加熱的時候會有部份單體慢慢產生聚合的情形產生，而導致澄清點溫度會因為隨著加熱次數的增加而

變高。而單體 **M4** 在 7 °C 時，開始形成液晶相，繼續加熱至 53 °C 時則變成液相，液晶相溫度範圍增加到 46 °C，由液晶相溫度可看出單體 **M4** 是屬於室溫液晶。從 Fig 3-1. 可知，比較單體 **M3**、**M4** 可發現單體 **M4** 不論是熔點和澄清點相對都比單體 **M3** 低許多，而液晶相範圍也從原本的 22 °C 增加到 46 °C。液晶相溫度範圍變大的原因在於我們將可聚合之丙烯酸酯基的位置改變，單體 **M4** 是將原本接在單體 **M3** 長碳鏈尾端的位置改變，使得單體 **M4** 的長碳鏈可以自由的擾動，增加其分子的流動性，更有益於形成液晶相。

化合物 **28** 與單體 **M3**、**M4** 一樣都是以二炔基二亞甲氧基苯為其中心結構，不同的是化合物 **28** 沒有接上可聚合之丙烯酸酯基，而是在醚基此側面末端接上三鍵。化合物 **28** 在溫度為 1 °C 時即進入層列型液晶相，繼續將化合物加熱至 30 °C 時至液相，液晶相溫度範圍為 29 °C，也是屬於室溫液晶，我們將化合物 **28** 利用熱重分析儀(TGA)去測得其熱穩定性(如 Fig 3-2. 所示)，發現在 347 °C 時化合物 **28** 才會有 5 % 的裂解現象，顯示化合物 **28** 有不錯的熱穩定度。

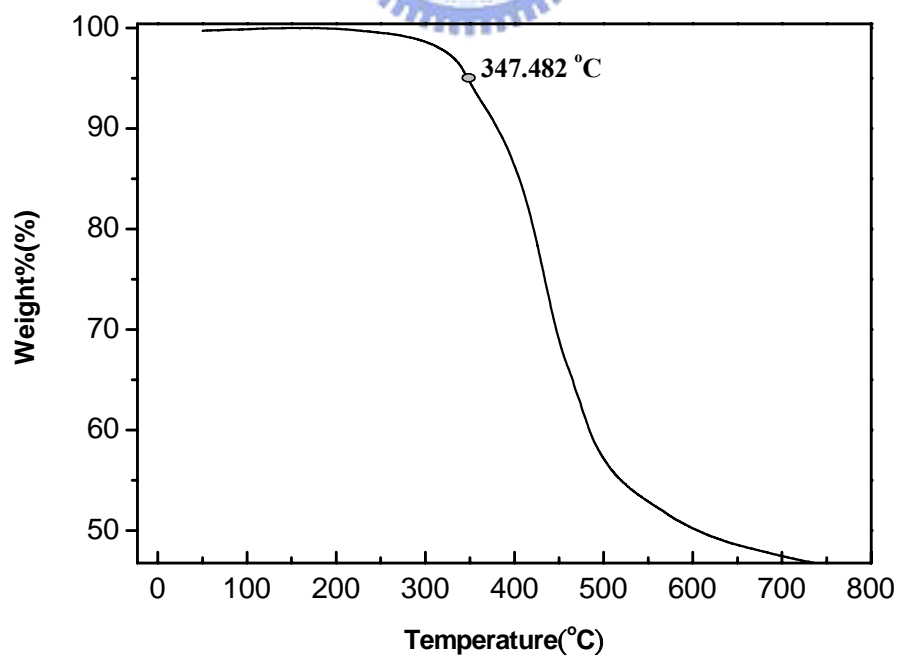


Fig 3-2. 化合物 **28** 之 TGA 圖

而化合物 **32** 是分子結構上具有末端三鍵的化合物 **28** 與具有 triazio 基團的醣類化合物 **31** 進行 click reaction 得到的產物。將化合物加熱至 160 °C 則變成液相，同時也產生熱分解現象。而在回溫至 142 °C 時，開始形成層列型液晶相，再持續降溫至 68 °C 則變為結晶相，液晶相溫度範圍為 74 °C。比較化合物 **28** 與化合物 **32**，從 Table 3-1 可得知，接上醣類分子的化合物 **32**，不論是熔點、澄清點或是液晶相溫度範圍，相對都比化合物 **28** 高出許多，以微差掃描卡計(DSC)的降溫曲線，可看出化合物 **32** 的澄清點溫度從原本化合物 **28** 的 27 °C，增加到 142 °C，而熔點溫度則從 -1 °C 增加至 68 °C，液晶相範圍也從 29 °C 增加到 74 °C，此結果可顯示接上醣類的此類化合物可以穩定其熱向型液晶之液晶態，不過此化合物的裂解溫度比起化合物 **28** 降低許多，從微差掃描卡計與偏光顯微鏡都可看出化合物 **32** 在溫度加熱超過 160 °C 後即會產生裂解的現象，顯示其有較差的熱穩定度。





Fig 3-3. 化合物 28 在 25 °C 時，偏光顯微鏡下所觀察到的 SmC 液晶相紋理圖

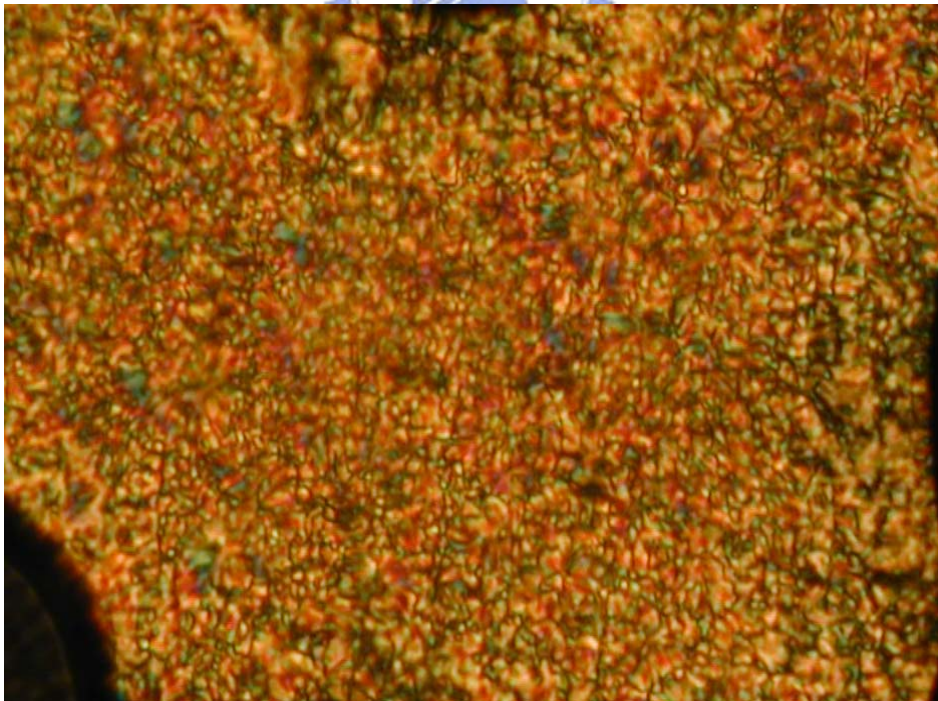


Fig 3-4. 化合物 32 在 132 °C 時，偏光顯微鏡下所觀察到的 SmA 液晶相紋理圖

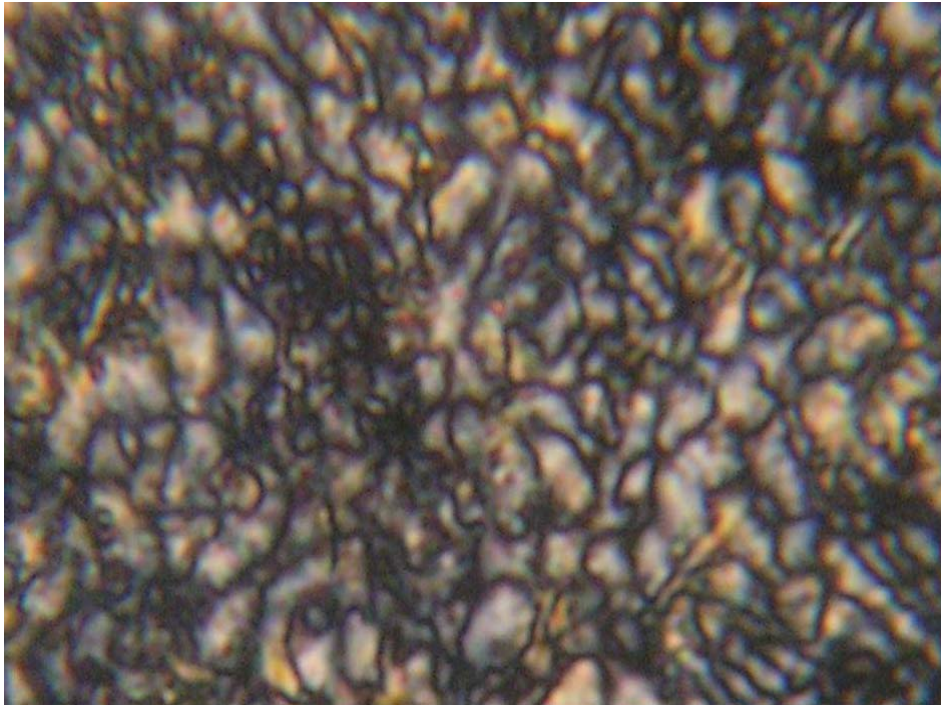


Fig 3-5. 化合物 M4 在 45 °C 時，偏光顯微鏡下所觀察到的向列型液晶相紋理圖



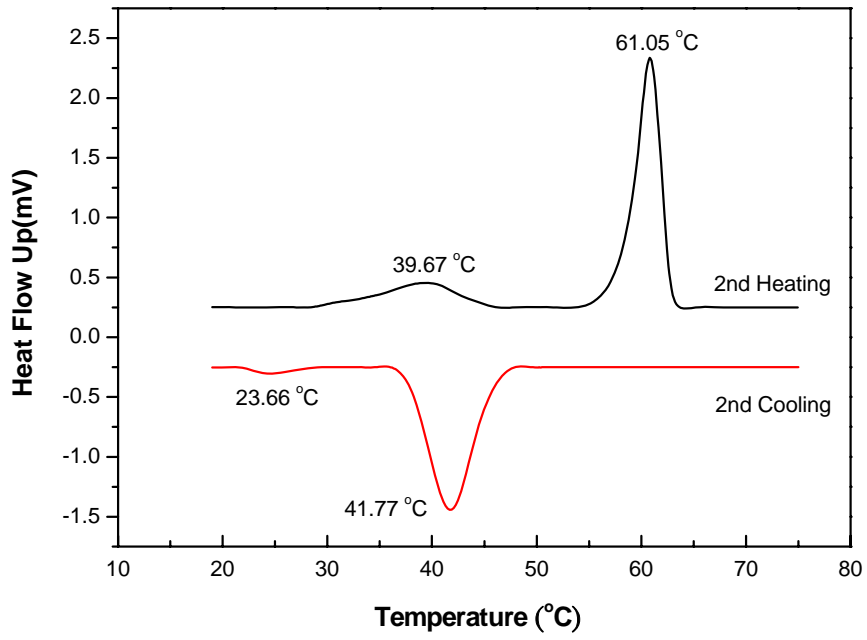


Fig 3-6. 單體 M3 的 DSC 圖

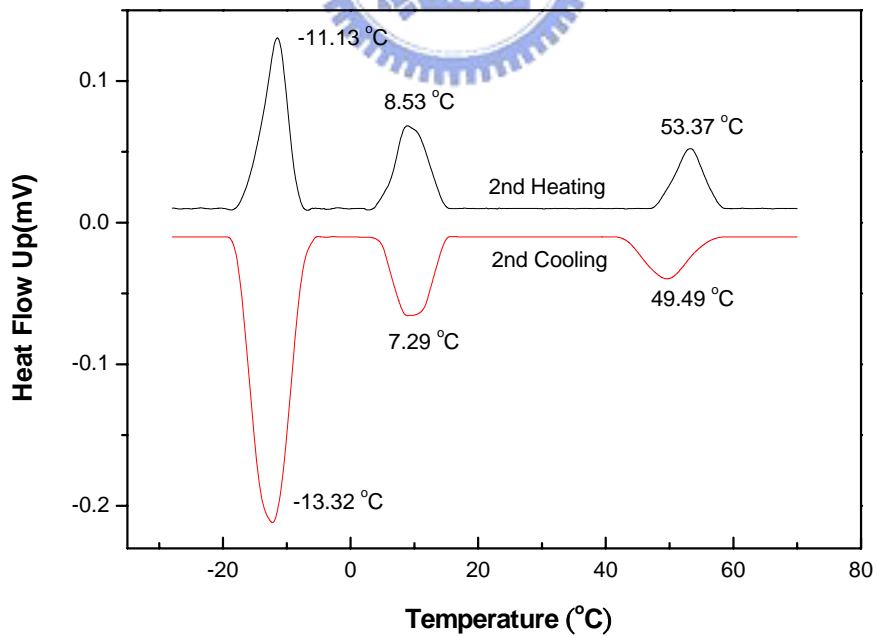


Fig 3-7. 單體 M4 的 DSC 圖

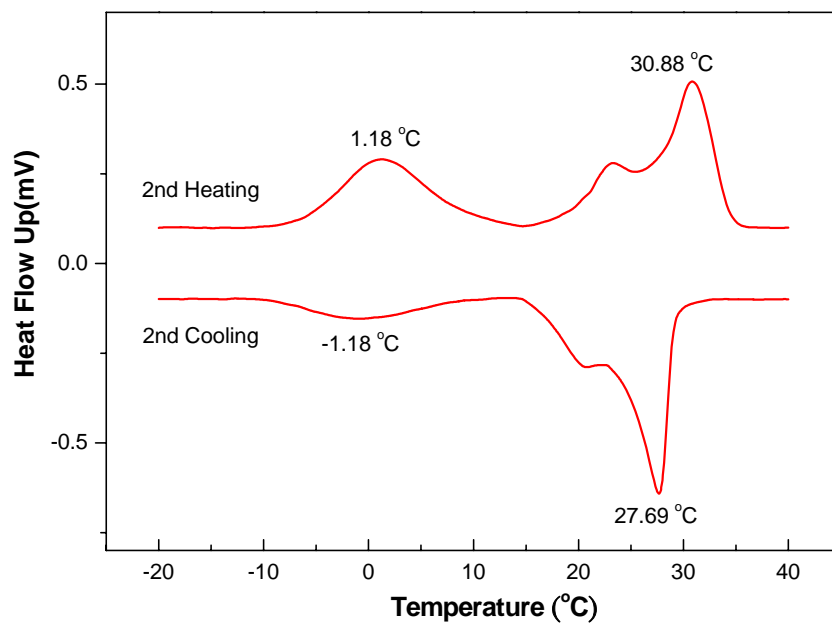


Fig 3-8. 化合物 28 的 DSC 圖

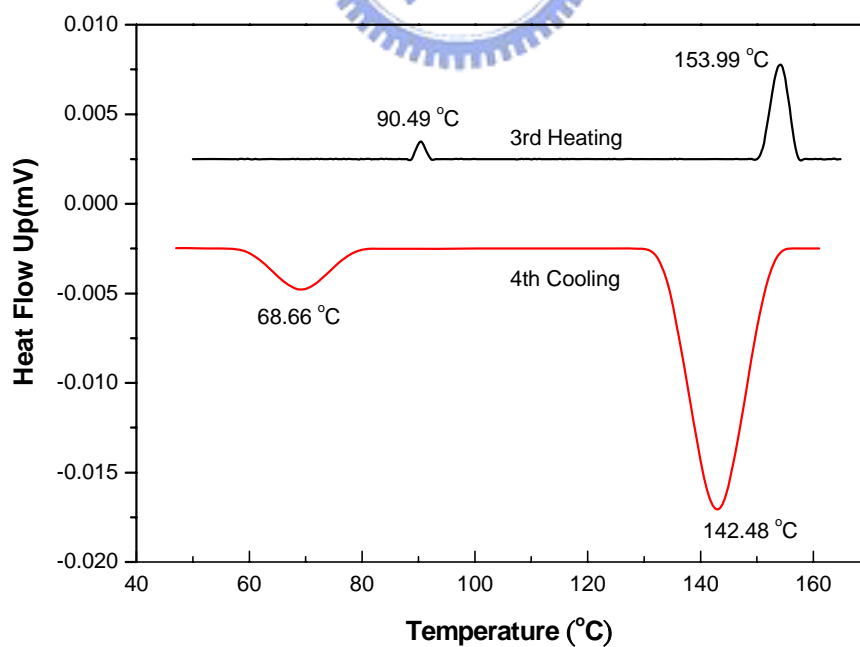


Fig 3-9. 化合物 32 的 DSC 圖

3-2-2 粉末 X 光繞射研究(Powder X-ray Diffraction)

X-射線是定義為短波長的電磁波，它是由於高能量的電子經過減速作用或是電子在原子內層軌域發生電子躍遷而產生的。X-射線波長範圍大約為 10^{-5} Å到100 Å左右；然而用於X-射線光譜學的X-射線波長範圍則大約為0.1 Å到25 Å。當X-射線光束以一角度 θ 撞擊在一晶體表面時，一部份會被表面的原子層所散射。光束中未被散射的部份會穿透到第二原子層，在此又有一部份被散射，剩下的則穿透到第三層，這種由晶體中的規則性所散射累積的效果就稱為光束的繞射。

X-射線繞射的必要條件為(1)原子層間的距離，必須與輻射的波長大約相同；(2)散射中心的空間分佈必須具有高度的規則性。

原理

1912年，W.L.布拉格用一個窄的輻射光束以 θ 角度打在晶體表面(如 Fig 3-10. 所示)，輻射以A和B處的原子作用而造成散射。圖中 $CB+BD=n \cdot \lambda$ ，其中 n 為整數，則散射的輻射在CBD 會同相，且晶體看似反射X-射線。如圖又 $CB+BD=2d\sin\theta$ ，其中 d 為結晶平面間的距離。因此我們可寫出光束在 θ 角時建設性干涉的條件為 $n \lambda = 2d\sin\theta$ ，此基礎之重要方程式即為布拉格方程式，唯只有在入射角滿足 $\sin \theta = n \lambda / 2d$ 時，X-射線才會被晶體反射，其他反射之角度，則只會造成破壞性干涉。

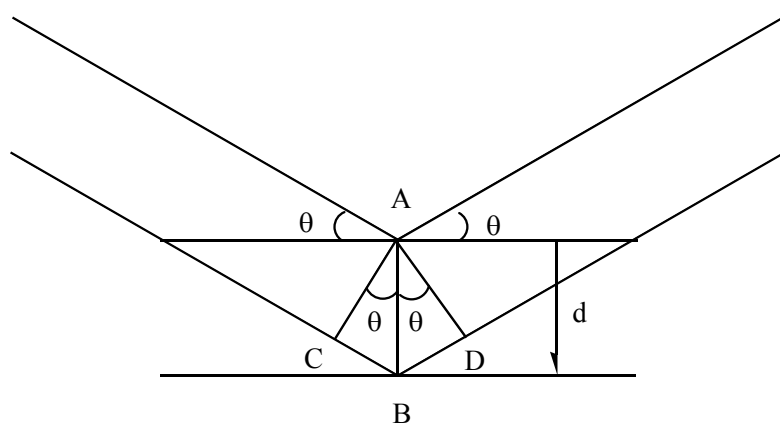


Fig 3-10. 布拉格繞射圖

$$\text{徑差} = CB + BD = 2d \sin \theta = n\lambda$$

n: 為整數 d: 原子面間距離 θ : Bragg 反射角

所以為了更進一步的確認液晶態時，我們將利用粉末 X 光繞射儀去了解分子在空間排列之相對位置關係。首先我們將待測之化合物置於 XRD 的專用 holder 上，在對化合物進行量測時，我們是先將化合物加熱至液相溫度測得一數據，再降回至液晶相溫度測得一數據，最後再降回至結晶相溫度測得一數據。最後經過電腦的檔案轉換，我們可以得到待測物所測得之波峰值，此波峰值為 2θ ，最後再經由 Bragg's law 可算出 d-spacing，而由 d-spacing 的比例如六角筒型排列為 $1 : 3^{-1/2} : 0.5$ ，層列型排列為 $1 : 2^{-1} : 3^{-1}$ ，相列型排列通常在小角度的部份可觀察有一寬的波峰，進而去得之化合物的排列方式。

化合物 **28** 所測得粉末 X-ray 繞射圖譜如 Fig 3-11. 所示。因為化合物 **28** 不論在升降溫時都能發現有層列型液晶相，因此我們先將化合物加熱至澄清點後再降溫然後在溫度 $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時測量液晶相之繞射圖。從 Fig 3-11 中，我們可以分別看到在小角度為 $2\theta = 3.34$ 、 6.69 的位置上有兩根波峰，利用布拉格方程式 $\sin \theta = n\lambda / 2d$ 我們可以算出 d-spacing 分別為 26.43、13.20，代表著分子層間的距離，符合層列形液晶相 d-spacing 的比例為 $1 : 2^{-1} : 3^{-1}$ 的現象。在大角度的範圍觀察到的波峰通常代表長碳鏈間的平均距離，如波峰越尖銳代表著分子間的排列越整齊；如波峰越平緩代表著分子間的排列越凌亂。我們在較大角度 $2\theta = 18.58$ 的位置上，也發現到一根波峰，利用布拉格方程式 $\sin \theta = n\lambda / 2d$ 我們可以算出 d-spacing 為 4.77，對照 Fig 3-11. 中可看出，化合物 **28** 分子間的排列偏向整齊的層狀排列，推測原因可能是因為化合物 **28** 的中心結構為五苯環，在分子外圍又有三鍵使得分子間的 π - π stacking 引力造成分子間的排列趨於整齊。

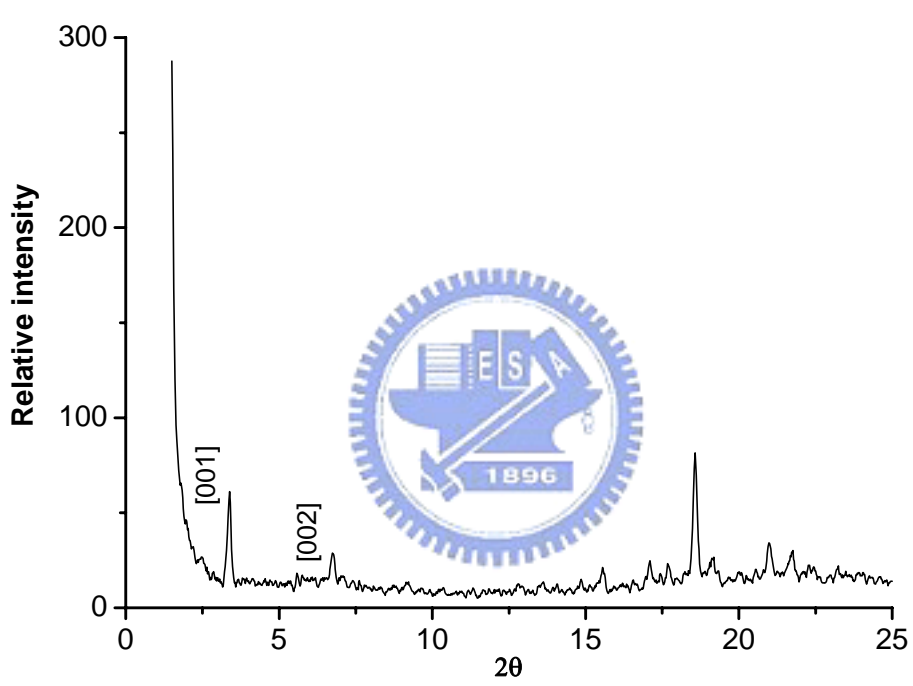
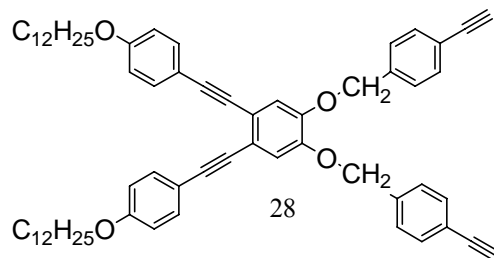


Fig 3-11. 化合物 **28** 之降溫過程中(13°C)所測得之粉末 X-ray 繞射圖
譜

3-2-3 吸收及放射光譜

本研究所合成的化合物，均為具有螢光性的分子，故以螢光儀來量測各材料的螢光性質，而個別材料的螢光光譜之激發波長皆採用紫外可見光譜中具吸收波峰的激發波長。在實驗中所使用之溶液態之吸收放射則以試藥級的 THF 做為溶劑，所合成的化合物螢光顏色皆呈紫藍色，其個別螢光光譜圖分別列於 Fig. 3-12. ~ Fig. 3-17.，詳細的 UV-Vis 吸收與 PL 最大放射位置數值則如 Table. 3-2 所示。

首先就紫外可見光吸收光譜來探討，從 Fig. 3-12. ~ Fig. 3-13. 可知化合物 **4** 及化合物 **10** 其 UV 最大吸收波長分別為 332 nm、331 nm，另外在 360 nm 附近的位置出現了第二組吸收峰。而單體 **M3**、**M4** 及化合物 **28**、**32** 其 UV 最大吸收波長都在 293 nm 或 294 nm，另外在 315 nm~335 nm 間也出現了第二組吸收峰。從 Fig. 3-18. 可知，當共軛強度範圍較弱的二炔基二亞甲氧基苯換成共軛強度較強的四炔基苯基苯時，其 UV 最大吸收波長會從 293 nm 紅位移到 331 nm，乃因其 UV 吸收波長會因為其共軛結構的強度不同而有所改變，而在中心共軛結構外的位置上換上不同的擾動基對於 UV 吸收波長並無明顯的改變。

而在螢光光譜方面，所有合成的化合物皆都是溶於試藥級的 THF 溶劑當中測量。從 Fig. 3-12. ~ Fig. 3-13. 可知，其化合物 **4**、**10** 的螢光放射波長分別為 409 nm 及 410 nm，而單體 **M3**、**M4** 及化合物 **28**、**32** 的螢光放射波長分別為 386 nm、331 nm、376 nm 及 389 nm。從 Fig. 3-19. 中，比較各化合物 PL 放射光譜，也可發現當中心結構為四炔基苯時因其較大的共軛性，所以在 PL 放射光譜中也可以觀察到紅位移的現象。

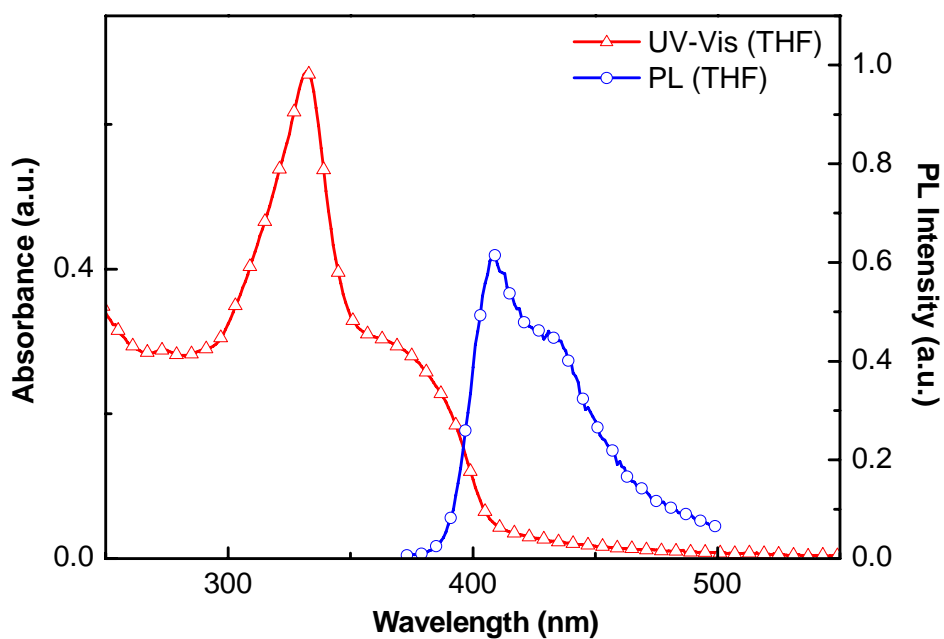


Fig 3-12. UV-visible absorption and PL spectra of compound 4

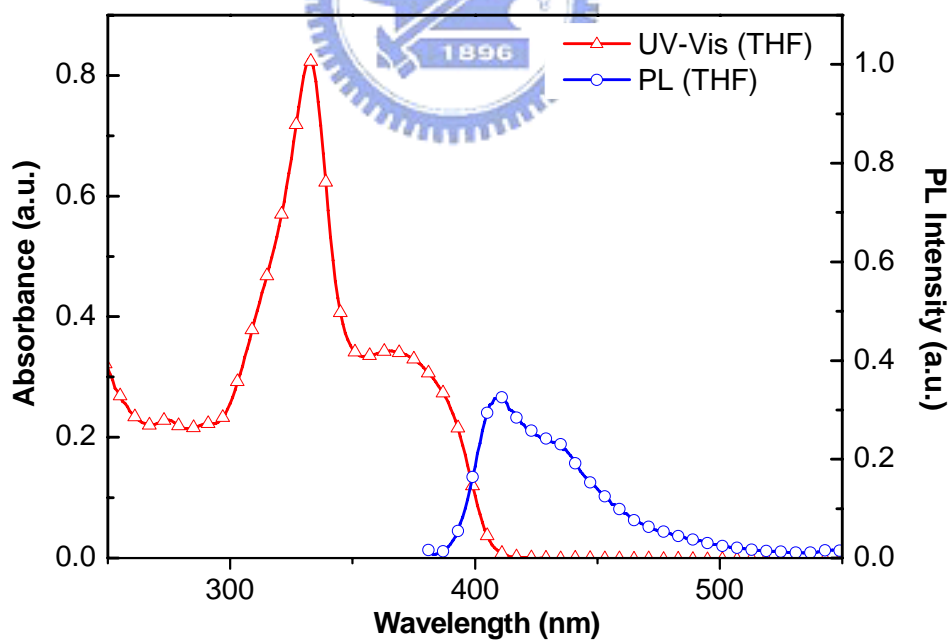
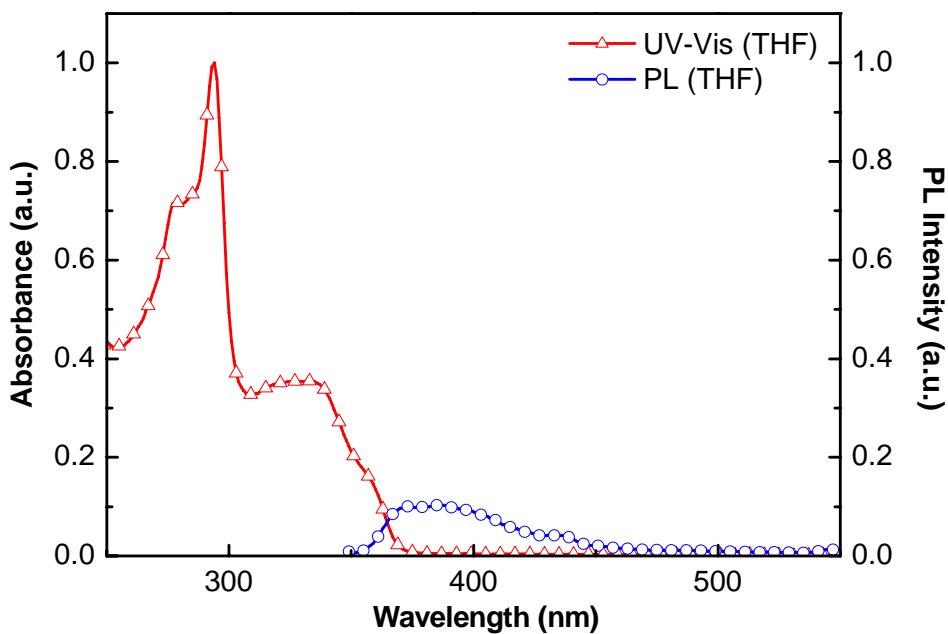


Fig 3-13. UV-visible absorption and PL spectra of compound 10



ig 3-14. UV-visible absorption and PL spectra of compound M3

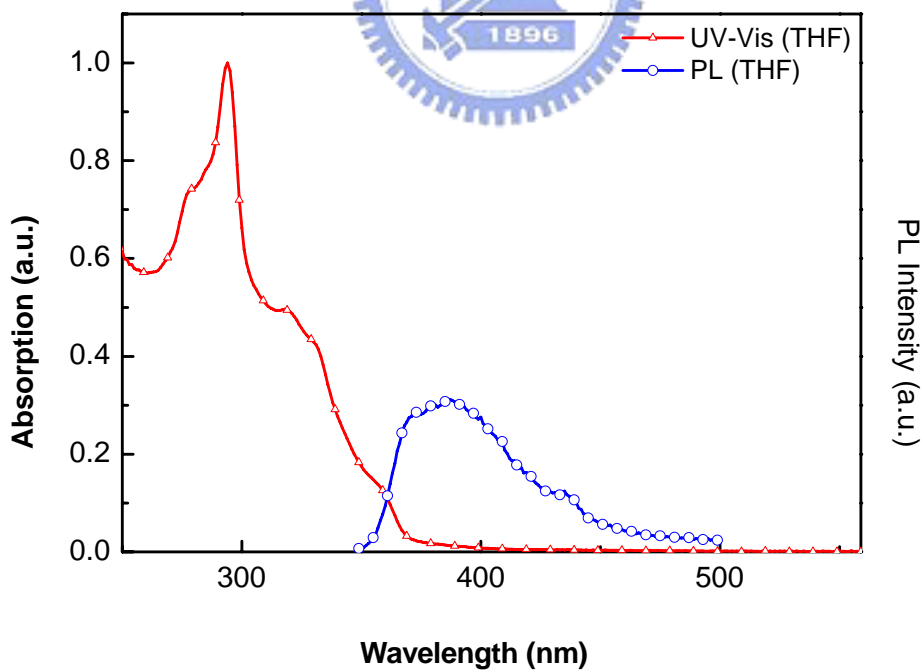


Fig 3-15. UV-visible absorption and PL spectra of compound M4

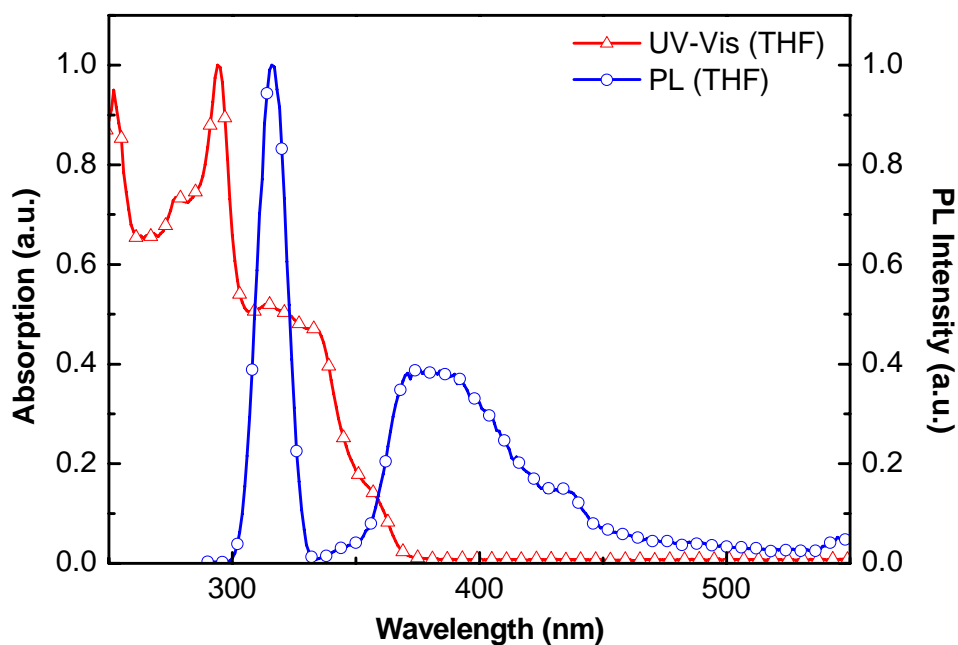


Fig 3-16. UV-visible absorption and PL spectra of compound 28

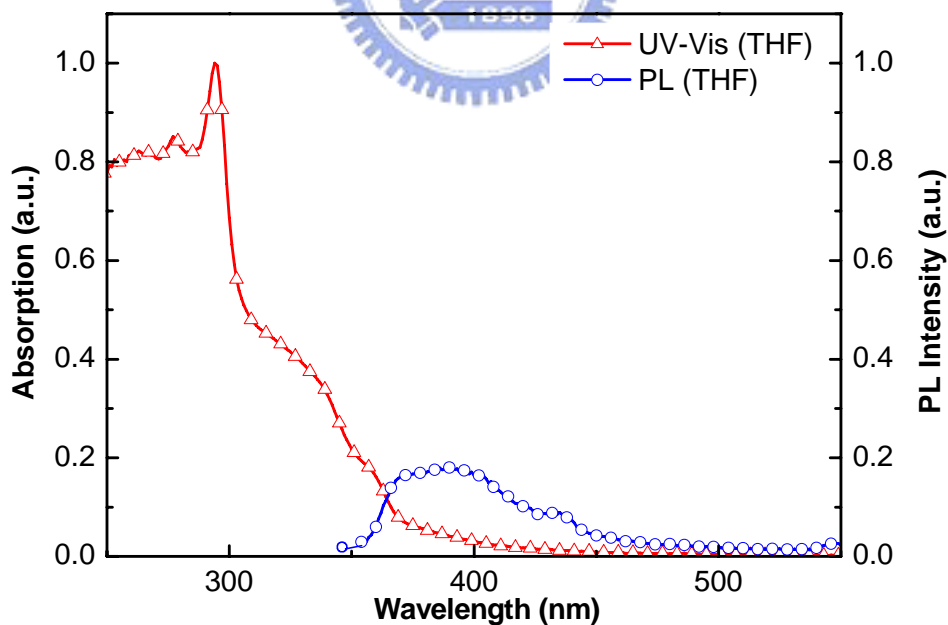


Fig 3-17. UV-visible absorption and PL spectra of compound 32

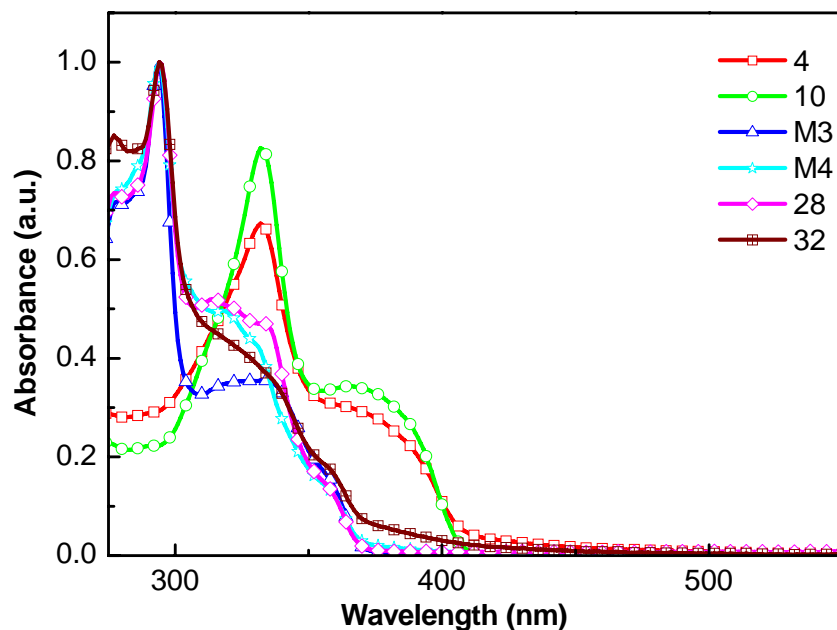


Fig 3-18. UV-visible absorption spectra of compounds 4、10、M3、M4、28、32

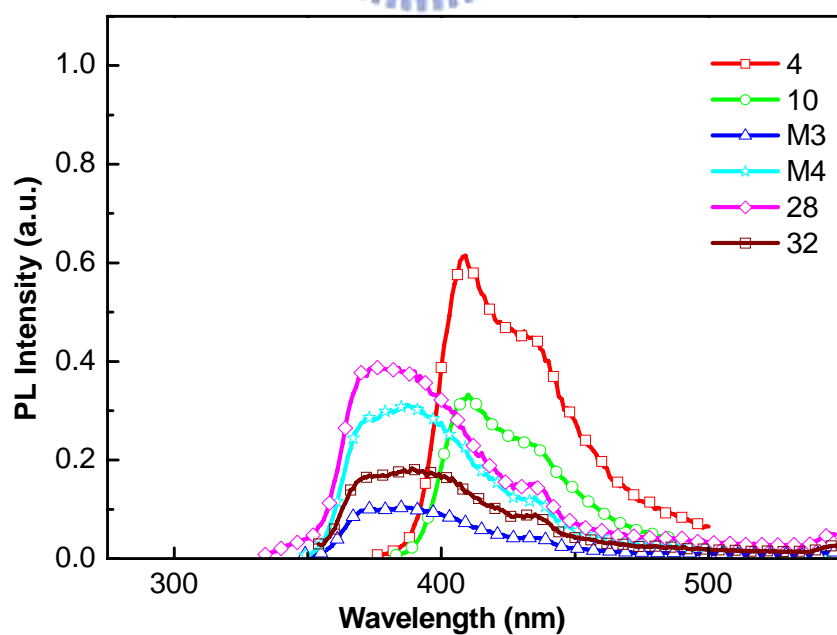


Fig 3-19. PL spectra of compounds 4、10、M3、M4、28、32

3-2-4 量子效率之量測

所謂的量子效率(quantum yield, Φ)，為發光物質放出光子數與吸收光子數之比，一般表示為：

$$\Phi = (\text{number of emitted photon}) / (\text{number of absorbed photon})$$

量子效率的量測法大約分為兩種，一種是絕對量子效率(absolute quantum yield)，即發光材料真正的量子效率，方式為利用積分球儀器之精密量測來求得；二者為相對量子效率(relative quantum yield)，方式為選定已知量子效率值之參考標準品後，選擇待測物及參考標準品的光學密度(optical density)接近，並在儀器各項參數皆相同的情況下，測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得光譜的積分面積值及激發波長帶入公式如下，即可求出未知物之相對量子效率。


$$\Phi_{\text{un}} = (I_{\text{sta}}/I_{\text{un}})(A_{\text{un}}/A_{\text{sta}})(\eta_{\text{un}}/\eta_{\text{sta}})^2 \Phi_{\text{sta}}$$

Φ_{un} = quantum yield of sample

Φ_{sta} = quantum yield of standard

I_{sta} = the absorbance of standard

I_{un} = the absorbance of sample

A_{un} = the PL area of sample

A_{sta} = the PL area of standard

η = the refractive index of the solvent

本實驗採用積分球量測絕對量子效率，量測方式為：溶液態時，調整高分子溶液之 UV 吸收值為 0.95 ~ 1.05 後，先以該 UV 吸收波長做為激發光，量測純溶劑時之 PL 圖譜激發光區域積分面積(A_1)，而後以相同激發波長量測螢光樣品，可得激發光區域積分面積(A_2)與放

射光區域積分面積(A_3)，計算方式如下所述：

$$\text{量子效率}(\Phi) = A_3 / (A_1 - A_2)$$

從 Table 3-2 可知，在螢光放射光譜強度方面化合物 4、10 的發光效率皆為 51 %，推測原因可能是因為即使在中心苯之第四和第五個位置上換上不同的擾動基，但是因為此二化合物的整體共軛結構一樣，所以無論對於 UV 吸收光譜或是螢光放射光譜與效率都沒有影響。而單體 M3、M4、28、32 的螢光發光效率分別為 41 %、62 %、71 %及 59 %。

Table 3-2. UV-visible absorption / PL emission and quantum yield data of compounds 4、10、M3、M4、28、32

Compound	UV (λ_{\max})(nm)	PL(λ_{\max})(nm)	Φ_{eff} (%)
4	332	409	51
10	331	410	51
M3	293	386	41
M4	294	331	62
28	294	376	71
32	293	389	59

3.3 含醣類雙向性液晶分子之分子自組裝

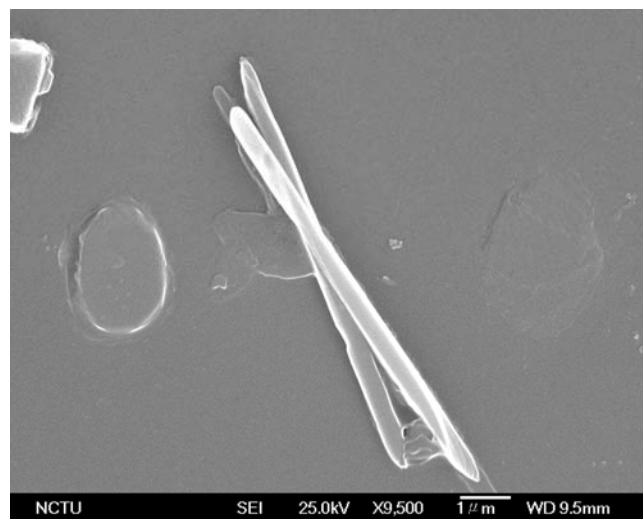
經由 click reaction 所生成的兩性物質(amphiphiles)分子結構包含了親水葡萄糖端、五個剛硬苯環以三鍵與醚基所連結之液晶基(mesogene group)與尾端疏水性長碳鏈(alkoxy chain)，整個分子結構類似板狀的液晶分子，而的確此所合成的化合物除了能表現出 thermotropic 熱向型液晶的性質，並且在溶液中也有著類似分子聚集排列的特性進而生成自組裝後的結構。

(a) 自組裝溶液的配製：

在以溶液條件下要達到分子自組裝的目的，最重要的便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，而這些由兩種溶劑所組成的 co-solvent system 中，其中一種對欲自組裝的分子而言是 solvent，另一種則會是 non-solvent，並且一般 non-solvent 的比例會佔大較大部分，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，並懸浮在溶液中。

(b) 自組裝溶液比例：

以本實驗所合成的醣類分子而言，在嘗試過許多 co-solvent system 後，我們發現此類分子可以在 acetone / 水、THF / 水、與 DMSO / 水等的混合溶液中產生分子自組裝，以 acetone / 水、THF / 水的比例各為 1/9，和 DMSO / 水的比例為 1/19 的時候，可以在場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)下分子自組裝為 rod morphology 最明顯(如 Fig. 3-20.~3-23. 所示)。



**Figure 3-20. FESEM micrograph of compound 32
(Acetone:H₂O=1:9)**

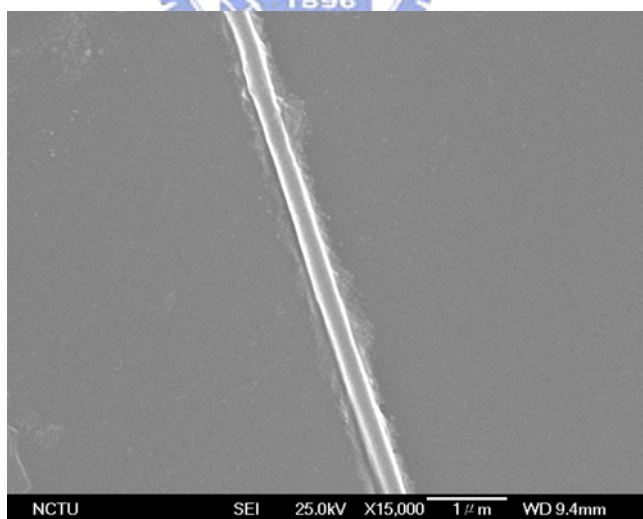


Figure 3-21. FESEM micrograph of compound 32 (THF:H₂O=1:9)

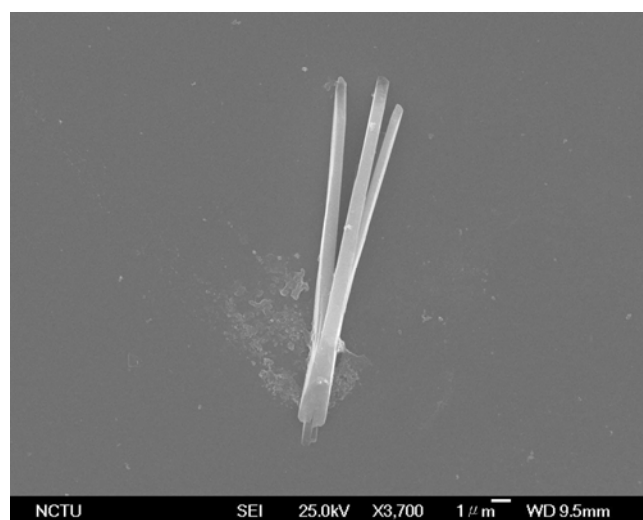
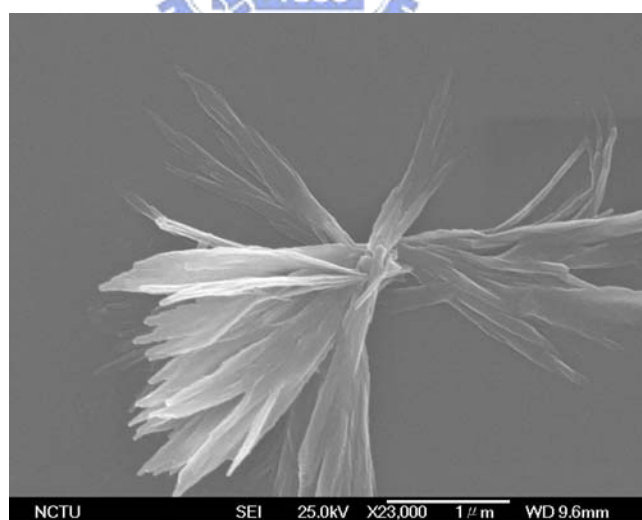


Figure 3-22. FESEM micrograph of compound 32 (DMSO:H₂O=1:9)



**Figure 3-23. FESEM micrograph of compound 32
(DMSO:H₂O=1:19)**

根據文獻報導[48]，poly(amidoamine) (PAMAM)的衍生物為一具有層狀排列 SmA 液晶相的化合物，其分子會自行排列成層狀結構，並且因為其分子上眾多的 mesogenic unit 彼此互相平行排列，使得整體分子成為一圓柱狀(cylinder)結構(如 Fig. 3-24. 所示)，並且隨著 mesogenic unit 的數目增加，圓柱的直徑也會跟著變大(如 Fig. 3-25. 所示)。

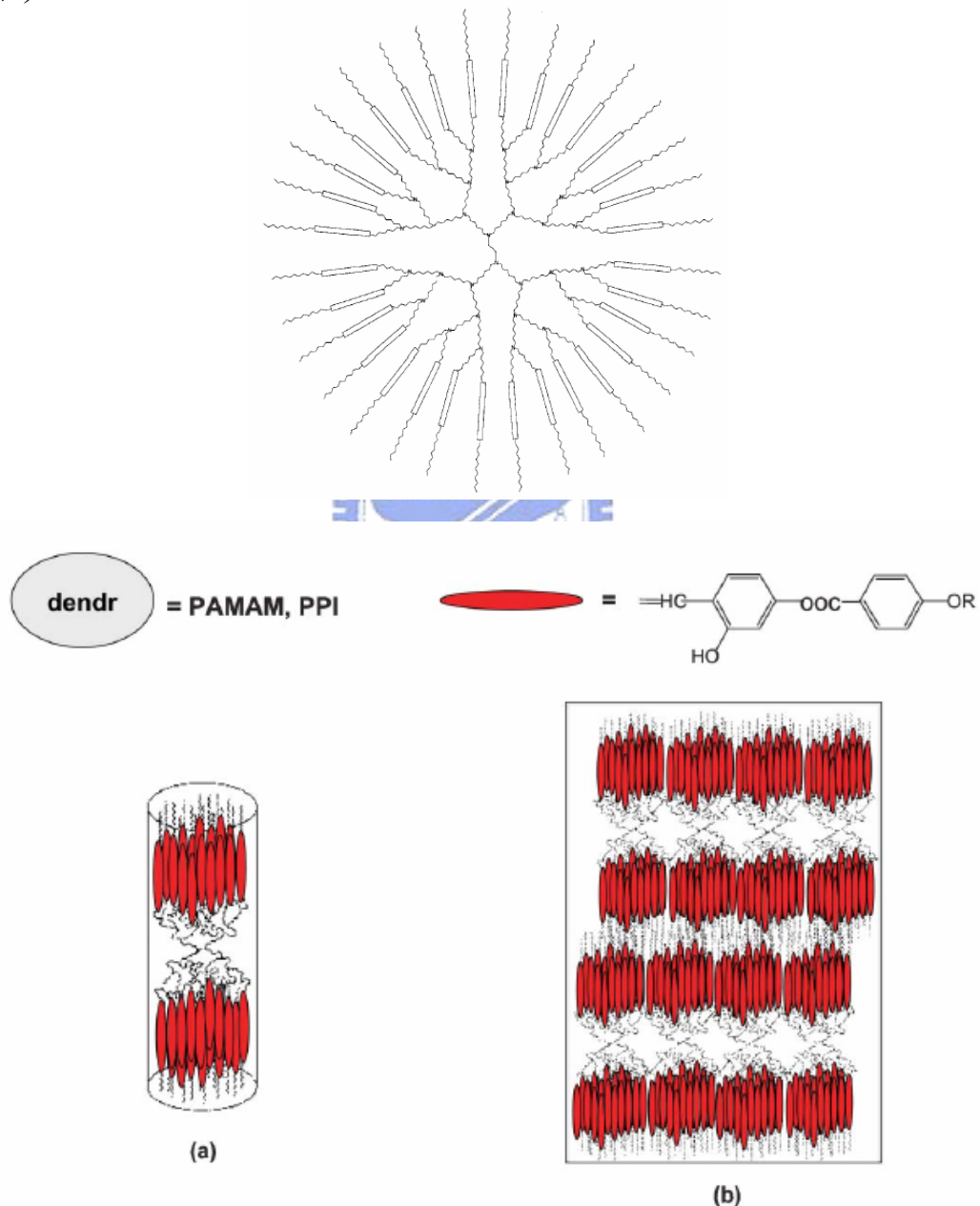


Fig 3-24. (a) Schematic representation of the molecular model for dendrimers with one-terminal-chain mesogenic units. (b) Model for the smectic A supramolecular organization.

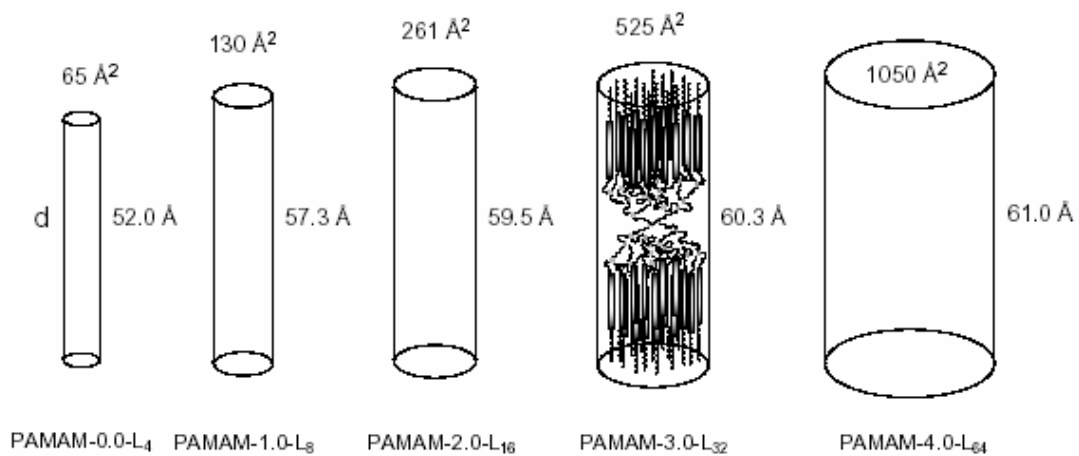
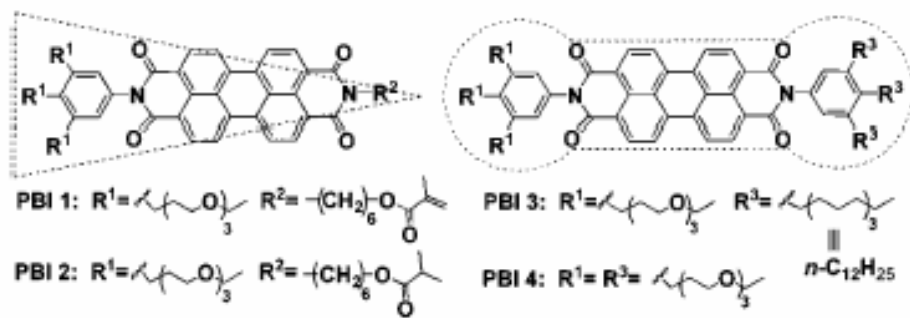


Fig 3-25. Evolution of the molecular size versus the generation number in PAMAM dendromesogens. The molecules are assumed to adopt an ideal cylindrical shape.

最近一篇文獻報導[49]也指出具有啞鈴形結構的 Perylene bisimide (PBIs)分子衍生化合物 PBI 3與PBI 4容易自組裝成 rod morphology(如 Fig. 3-26. 所示)。



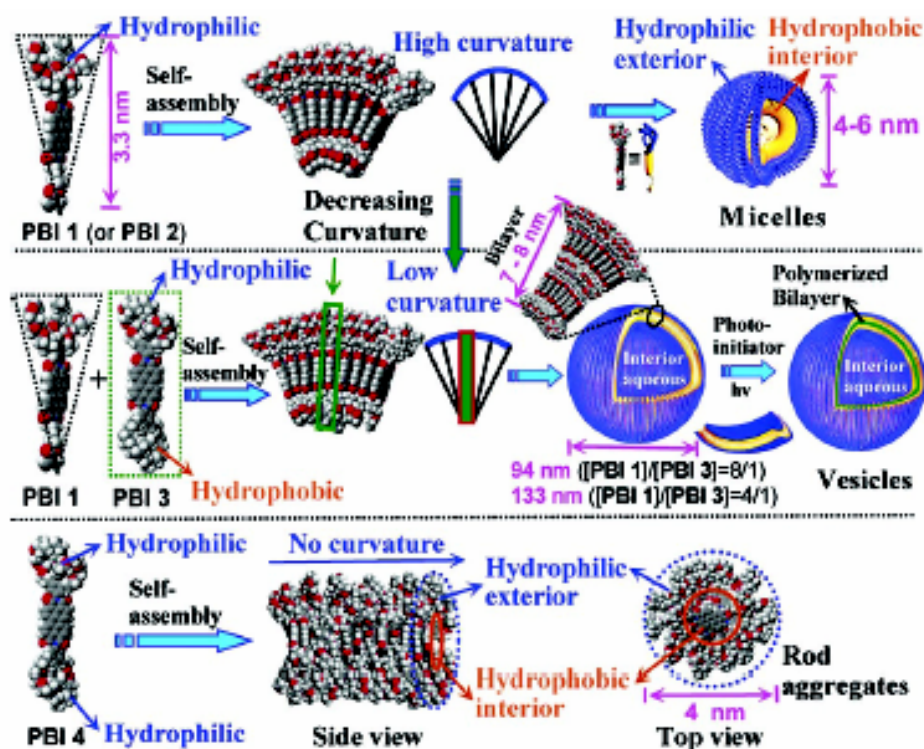


Fig 3-26. Schematic illustration for the formation of micelles, vesicles and rod.

在此，我們發現化合物 **32** 與上述 PAMAM 的衍生物，及 perylene bisimide (PBIs) 分子衍生化合物 PBI 3 與 PBI 4 結構有相似之處。PAMAM 的衍生物與化合物 **32** 一樣同為具有層列形排列的 SmA 液晶相，所以都是傾向分子間是以層狀排列的方式存在。不同的是 PAMAM 的衍生物是以長碳鏈、連接 mesogenic unit 的烷類與 mesogenic unit 為硬端彼此吸引排列所形成之層列相，一個 PAMAM 分子即可看成一圓柱狀(cylinder)結構；而化合物 **32** 是以中心苯環核、長碳鏈與醣類各區域互相平列所形成之層列相，最後利用中心苯環彼此互相吸引，外圍長碳鏈與醣類彼此互相錯開形成 rod morphology。

peryene bisimide (PBIs) 分子衍生化合物 PBI 3 與 PBI 4 均為啞鈴形分子，以中心苯環區為中間橋樑連接由 imide 衍生出去的長碳鏈端或長疏水端。此系列分子做分子自組裝時，以中心苯環區互相堆疊，

外圍的長碳鏈或疏水端彼此交錯形成 rod morphology。化合物 **32** 也可以想像成類似啞鈴形的結構，利用中心核的部份互相堆疊成為一實心的 rod morphology。

