

[研究成果報導]

有機共軛寡聚物的有效共軛長度

台灣大學化學系 楊吉水

一、前言

有機光電材料的開發是過去二十年化學研究的重要項目之一。生活中各項光電元件，如發光二極體、場效電晶體、雷射、光伏打電池等均無以無機材料為主，但科學家積極嘗試以有機物取代相關之無機光電材料，以期達到降低元件生產成本、減低元件體積與重量、使元件具可撓性等目的。因此有機物的結構與其光、電與熱化學性質的關係的建立，成為有機光電材料開發的重要基礎。在眾多可能的有機共軛骨架中，共軛寡聚物(conjugated oligomers)是當前備受矚目的對象，因為它在合成上具有如小分子合成般的結構與純度的精準性，同時也具有類似高分子化合物的高熱穩定度、良好的成膜性與結構柔軟度等特色。由於各種合成方法的精進，共軛寡聚物的結構已由早期一維鏈形結構進展至二維盤狀與星狀或三維樹枝狀結構。多年來本實驗室研究方向之一為「共軛寡聚物的結構與光電性質之關係」，議題包括「共軛骨架扭轉對電子激發態行為之影響」與「具二維共軛性寡聚物的開發」。以下分別介紹有效共軛長度(effective conjugation length, ECL)的觀念與本實驗室在上述二項議題之具體研究成果。

二、有效共軛長度

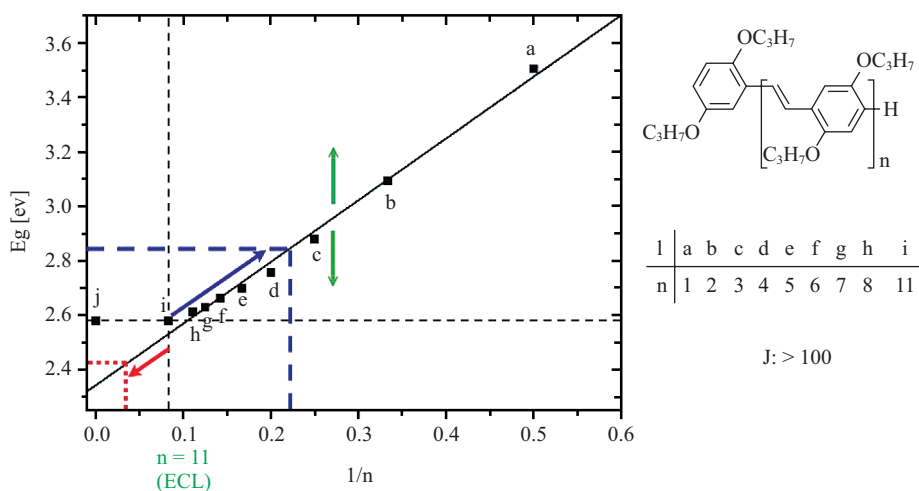
根據休克耳(Hückel)理論，當一共軛系統，如聚乙炔，在結構完全共平面且沒有共軛中斷的情形下，隨著結構長度增加，光學能隙(E_g)隨之變小，最終在無限長時的能隙將等於零。此時的結構中，所有的碳原子間的碳-碳鍵長完全相同， π 電子是完全未定域化(delocalized)。然而，聚乙炔的真正結構並非如此， π -骨架中的碳-碳鍵是以一長一短交替的型式存在，因為此型式的結構具有較低的能量狀態，類似環丁二烯的楊恩-泰勒(Jahn-Taylor)扭曲結構，固態物理學則

稱為派耳斯扭曲(Peierls distortion) [1]。如此一來，聚乙炔的 π 電子並非完全未定域化，故仍存在著吸光能隙(約 1.5 eV)。換言之，聚乙炔的共軛作用僅發生在骨架的局部，有一定的長度，對應到一個能隙約 1.5 eV 的乙炔寡聚物的長度，此長度稱為「有效共軛長度」(以下用 ECL 稱之) [2]。聚乙炔的 ECL 在電中性態與氧化狀態是不相同的，由於氧化態具有正電荷，ECL 會變大，以增加電荷未定域化，而使系統較穩定。因此吸光能隙降低，系統的導電性也會增加。

實驗上可透過一系列已知單體單元數(n)的寡聚物及其聚合物的吸光或放光能量對單體單元數的倒數(1/n)作圖來推算此共軛骨架的 ECL [2]。圖一為苯乙烯寡聚物及聚合物的放光能量對 1/n 的作圖 [2]。當 n 值小於 11 時，數值間具有線性關係，但 n = 11 的聚寡物與聚合物(n > 100)的吸光能量基本上幾乎無差別，顯示此系統的 ECL 相當於 11 個重複單體單元的寡聚物，能隙 E_g 為 2.58 eV，比上述直線的外插值(即 ECL 為無限長時，系統的極限能隙 E_g') 2.35 eV 稍高。

不同 π -骨架的共軛寡聚物雖然具有不同的 E_g 和 E_g' ，但其 ECL 的長度並沒有很大的差異，顯示激發態未定域化的能力未因骨架的不同而有很大改變。因此，不同的兩個 π -骨架的寡聚物的線性圖有不同的截距，但有類似的斜率。有了以上的概念，化學家通常透過單體結構修改來合成不同共軛骨架的寡聚物或聚合物來調控能隙和光電性質之目的，於是各式各樣的共軛骨架的寡聚物或聚合物陸續被報導，也奠立有機材料結構與性質關係之基礎。

雖然有上述之基礎，但要精確預測一個新型 π -骨架系統的光電性質並不容易。例如：改變骨架上的取代基除了改變骨架共平面性(立體效應)，也同時引進推拉電子效應。因此，如何在不改變已知系統的電子特性下，能透過 ECL 的改變而達到調節光學能隙的目的，成為我們有興



圖一 苯乙烯寡聚物(a-i)及聚合物(j)的放光能量對 $1/n$ 的作圖所得之有效共軛長度。箭頭含意詳見內文

趣的議題。換言之，有別於將圖一的關係圖向上或向下平移（即改變 π -骨架的光電特性，圖一中間向上與向下箭頭所表示）來改變 E_g 的一般做法，我們是沿著一已知線性關係向右上移（縮短已知 π -骨架的 ECL，圖一左下方沿關係線而上之箭頭所表示）來增大 E_g 或向左下移（拉大已知 π -骨架的 ECL，圖一左下方沿關係線而下之箭頭所表示）來降低 E_g 。為了驗證此想法，我們分別以鏈形的五苯萸(pentipitycene)衍生之苯乙炔寡聚物和以異三茛苳苯(isotruxene)為中心的星狀苯寡聚物來探討 ECL 縮短與延伸的概念。

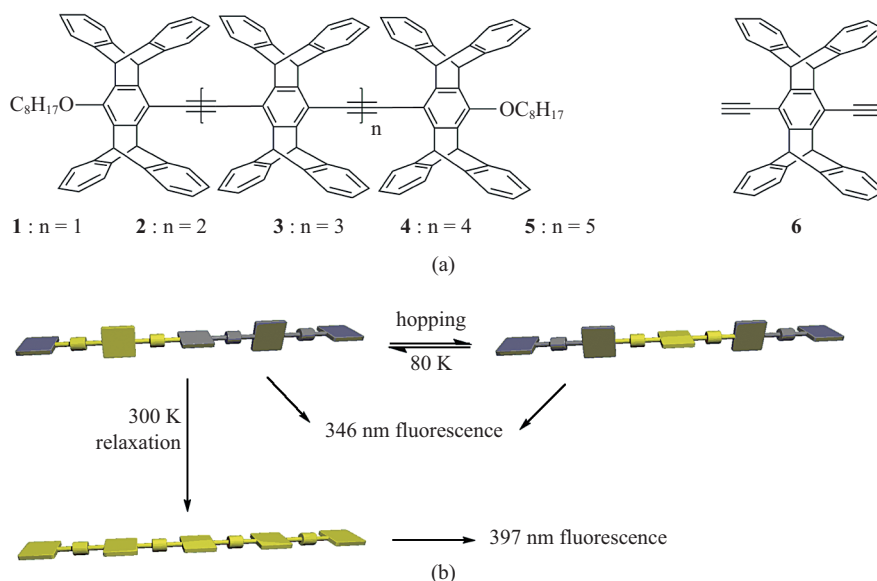
三、共軛寡聚物骨架扭轉之有效共軛長度縮短現象

共軛寡聚物骨架扭轉造成相鄰 p 軌域間重疊性變差，因而造成光學能隙變大的現象通常以共軛性變小來解釋。然而，理論化學家於 2009 年報導：當相鄰 p 軌域扭轉角度大於 50° 時，共軛性非僅變小，而是完全被切斷[3]。此說法顛覆要 90° 才會切斷共軛性的傳統觀念，但如何進一步以實驗數據驗證「中等程度的骨架扭轉即可造成 ECL 變短而非僅共軛性變小」的觀念，不是一件容易的事。首先，要建構特定 π -系統的特定位置的扭轉角度在 50° 以上，在結構設計上有很高的難度。此外，基態扭轉結構在電子激發態時仍須維持不變，這與大部分共軛系統在激發態傾向共平面的行為相互抵觸。

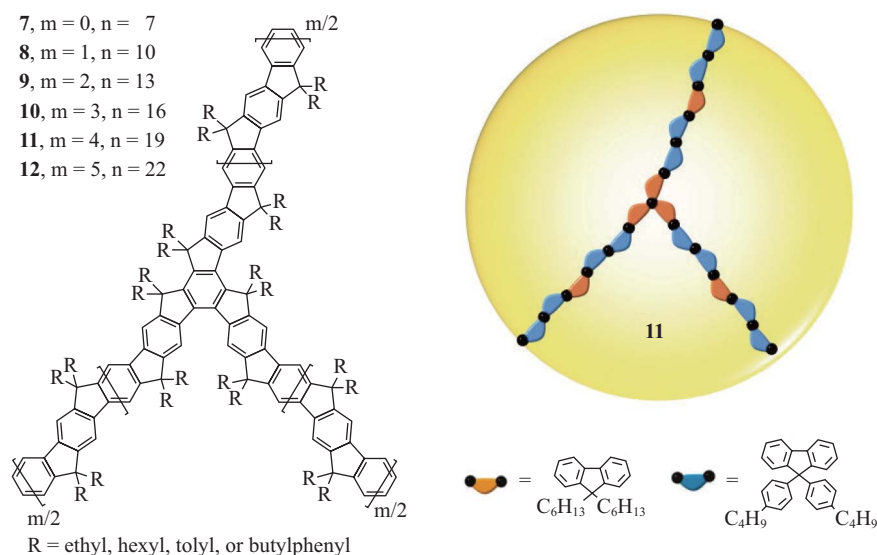
聚苯乙炔(PPE)和寡聚苯乙炔(OPE)即為一

個典型的例子。PPE 具有直線形鍵結骨架、高螢光性與容易衍生化的特性，常應用於有機發光或感應材料中。然而，PPE 共軛骨架具高的旋轉自由度，「其構形對發光性質之真正影響為何？」之問題一直未能以實驗回答。主要原因來自其激發態結構會在放光前快速平面化，即使在低溫下依然如此。於是，實驗所觀測到的螢光均來自平面構形之分子，扭轉構形之螢光未能被測得，故無法針對上述問題提供答案，僅能由理論計算一探究竟。

直到 2006 年，此問題的解答終於露出曙光。本實驗室發現五苯萸衍生之 OPE 結構（化合物 1，圖二(a)）在低溫下相鄰之五苯萸傾向高扭轉之構形（估計相鄰苯環面夾角 74° ），加上五苯萸葉片式剛硬結構在黏滯性極大的玻璃態溶劑中的旋轉具有高能量障壁，使得其「扭轉構形」在激發態放光前仍可保持，我們因而得以測到該 OPE 扭轉態之放光。在室溫下，其骨架共平面化行為則可以進行，我們亦可得共平面構形之放光資訊（圖二(b)）。此乃首次得以實驗方法具體比較同一 OPE 分子的扭轉與平面構形的放光行為[4]。為了瞭解扭轉態之放光本質，我們進一步合成更長的寡聚物（化合物 2-5）[5]和小片段（化合物 6）[6]來分析。結果證明：當化合物 1-5 構形扭轉時，激發態會被侷限於相同大小的共平面小片段上，亦即 ECL 相當於化合物 6 的大小。這項研究成功驗證理論預測的「骨架扭轉即可切斷共軛性」的說法。



圖二 (a)五苯萸衍生之苯乙炔寡聚物 1-5 與共軛小片段 6 結構圖；(b)化合物 3 骨架扭轉與共平面構形放光示意圖。



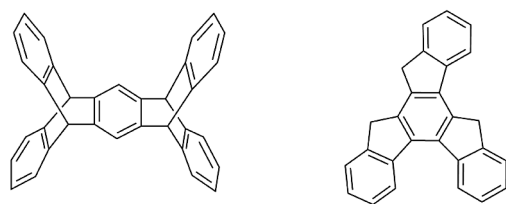
圖三 具二維共軛性之星狀共軛苯寡聚物之結構與有效共軛平面示意圖

四、二維星狀共軛寡聚物之有效共軛長度增長現象

既然一維鏈形共軛聚合物的 ECL 無法隨結構長度增長而持續變大，唯一可以拉長其 ECL 之方法為增加其結構的維度，即二維的共軛骨架。然而，二維的化學結構並不等於二維有效共軛或具有真正的二維共軛性質，因為有兩個常見的因素會切斷單元體間的共軛性。一為上

述的骨架扭轉因素，尤其在分支點附近，因為立體障礙較大，骨架容易扭轉；另一為 π -骨架分支支鍊間之電子偶合性通常偏低，不利共軛作用透過分支點延伸。例如：1,3,5-三苯基苯(1,3,5-triphenylbenzene)的結構中苯環的分支為間位取代，三個外圍苯基間透過中心苯環的電子偶合程度甚低，無法達到二維有效共軛。

本實驗室於 2009 年首次開發出具二維共軛性之星狀共軛寡聚物(圖三)[7]。此項結果乃結



圖四 五苯萸（左）與異三茛并苯（右）之剛性骨架

合星狀核心異三茛并苯之對位與鄰位(para-ortho)鍵結與二維梯狀(ladder-type)平面剛性骨架達成。對位與鄰位分支使得共軛性可以由對位共軛鏈延伸到鄰位共軛鏈[8, 9]，而平面剛性骨架則可免於結構扭曲而切斷共軛性，具體結構為一系列含不同苯環數目的星狀結構之梯狀寡聚物(化合物 7-12)。由螢光能量與苯環數的倒數($1/n$)之線性關係結果顯示激發態共軛性可擴及每一個苯環，即使當 $n = 19$ 時，仍未達飽和，超越鏈形骨架的 ECL ($n = 12$)。此外，此星狀寡聚苯與鏈形梯狀寡聚苯的線性關係相同，但其 E_g (2.63 eV) 比一維鏈形聚合物低(2.67 eV)，顯示前者是沿著同一線性關係向左下移(圖一左下方沿關係線而下之箭頭所表示)，成功拉大聚對苯骨架的 ECL，並顯示共軛性質具有兩個維度，我們稱之為有效共軛平面(effective conjugation plane, ECP)[10]。圖三的圓圈代表 ECP 的範圍，在此範圍內的二維共軛骨架均有助於降低 E_g 值，化合物 11 中的 19 個苯環均位於 ECP 範圍內，故均參與共軛作用。由於結構太大，本處結構表示法以黑色圓點表示苯環，馬蹄塊區表示含助溶性取代基的五員環。

五、苯萸與異三茛并苯化學

上述 ECL 的研究對象涉及兩個有趣的剛性基團，五苯萸與異三茛并苯(圖四)。前者含有五個苯環，分別由雙環架橋結構隔開，苯環在空間中排列非共平面。後者則含有四個苯環，以一個苯環為中心，並在對位與鄰位各接苯環，相鄰兩苯環均以一個鄰位和 sp^3 碳原子連接，使得整個苯環 π -骨架在空間中排列非對稱但趨近共平面性。兩者的合成與官能基轉換反應均有其獨特性。本實驗室在過去六年期間，陸續開發完成一系列具位置選擇性的官能基化反應，並合成出各

式含不同官能基的建構單元[11-18]，使後續寡聚物的合成得以順利完成。

六、結語

有機共軛系統的 ECL 與其光電性質息息相關。本文闡述 ECL 的基本觀念，骨架扭轉對 ECL 大小的影響，與有效共軛平面 ECP 的新概念，提供未來建構低能隙與高導電性之新型有機寡聚物光電材料一個重要基礎。本研究工作也顯示五苯萸與異三茛并苯之特殊結構在有機光電材料的建構上具有極高應用潛力。

參考資料

- [1] E. V. Anslyn and D. A. Dougherty, *Morden Physical Organic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, chapter 17, (2006).
- [2] H. Meier, U. Stalmach and H. Kolshorn, *Acta Polymer.*, **48**, 379 (1997).
- [3] B. V. Averbek and D. Beljonne, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 2677 (2009).
- [4] J.-S. Yang, J.-L. Yan, C.-Y. Hwang, S.-Y. Chiou, K.-L. Liau, H.-H. G. Tsai, G.-H. Lee and S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14109 (2006).
- [5] J.-S. Yang, J.-L. Yan, C.-K. Lin, C.-Y. Chen, Z.-Y. Xie and C.-H. Chen, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **48**, 9936 (2009).
- [6] J.-S. Yang, J.-L. Yan, K.-L. Liau, H.-H. G. Tsai and C.-Y. Hwang, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, **207**, 38 (2009).
- [7] J.-S. Yang, H.-H. Huang, Y.-H. Liu and S.-M. Peng, *Org. Lett.*, **11**, 4942 (2009).
- [8] J.-S. Yang, Y.-R. Lee, J.-L. Yan, M.-C. and Lu, *Org. Lett.*, **8**, 5813 (2006)
- [9] J.-S. Yang, H.-H. Huang and J.-H. Ho, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 8871 (2008).
- [10] H.-H. Huang, Ch. Prabhakar, K.-C. Tang, P.-T Chou, G.-J. Huang and J.-S. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8028 (2011).
- [11] J.-S. Yang and C.-W. Ko, *J. Org. Chem.*, **71**, 844 (2006).
- [12] J.-S. Yang and J.-L. Yan, *Chem. Commun.*, 1501 (2008).

- [13] J.-S. Yang, J.-L. Yan, Y.-X. Jin, W.-T. Sun and M.-C. Yang, *Org. Lett.*, **11**, 1429 (2009).
- [14] J.-S. Yang, H.-H. Huang and S.-H. Lin, *J. Org. Chem.*, **74**, 3974 (2009).
- [15] S. K. Kundu, W. S. Tan, J.-L. Yan and J.-S. Yang, *J. Org. Chem.*, **75**, 4640 (2010).
- [16] S.-H. Lin, Y.-C. Hsu, J. T. Lin, C.-K. Lin and J.-S. Yang, *J. Org. Chem.*, **75**, 7877 (2010).
- [17] C.-Y. Kao, Y.-T. Hsu, H.-F. Lu, I. Chao, S.-L. Huang, Y.-C. Lin, W.-T. Sun and J.-S. Yang, *J. Org. Chem.*, **76**, 5782 (2011).
- [18] W. S. Tan, C.-Y. Kao and J.-S. Yang, *J. Chin. Chem. Soc.*, **59**, 399 (2012).