

第二章 實驗部份

2.1 試藥

所有藥品均採購自 Merck、Aldrich、Lancaster 或東京化成公司，不經純化而直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 Fisher 公司。無水四氫呋喃 (THF) 以金屬鈉乾燥，並加入 Benzophenone 為指示劑。

2.2 測試方法

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體和聚合物特性，採用下列測試儀器：



(1)核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer ; NMR):

係使用 Varian 300 MHz 核磁共振光譜儀。使用 CDCl_3 為溶劑，化學位移單位為 ppm，耦合常數單位為 Hz，並以四甲基矽烷 (TMS) 做為內部基準 ($\delta = 0.00$ ppm)，符號 s 表示單峰 (singlet)，d 表示二重峰 (doublet)，t 表示三重峰 (triplet)，q 表示四重峰 (quartet)，m 表示多重峰 (multiplet)。

(2)紅外線光譜儀 (Infrared Spectrometer ; IR):

係使用 Nicolet 520 型紅外線光譜儀。固體樣品與溴化鉀粉末混合壓片；液體樣品使用氯化鈉鹽片夾成薄片。光譜單位為 cm^{-1} 。

(3)微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimeter ; DSC):

係使用 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，取樣 5 至 10 毫克，加熱或冷卻掃描速率為 10 /min。測試樣品之相轉移 (phase transition) 溫度取其極值，聚合物取其最大反曲點 (inflection point) 為玻璃轉移溫度 (glass transition temperature, Tg)。

(4)熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis ; TGA):

係使用 SEIKO TG/DTA 200 型，樣品取 5 至 10 毫克，加熱或冷卻掃描速率為 10 /min。加熱中記錄樣品之重量變化。

(5)偏光顯微鏡 (Optical Polarizing Microscope ; POM):

係使用 Ziess Axiophot 型光學顯微鏡，放大倍率為 40 至 800 倍。另使用 Mettler FP82 型加熱器和 Mettler FP90 型控溫器。

(6)薄層色層分析 (Thin Layer Chromatography ; TLC):

係使用 Merck 5735 DC Silica gel 60 F-254 型鋁背薄片，並以 UV 燈 (UVGL-25 型) 檢定。

(7)凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography ; GPC):

係使用 Series III Pump 型高效能管柱層析幫浦。偵測器為 Viscotek T50A Differential Viscometer 和 Viscotek LR125 Laser Refractometer，管柱係 American Polymer Standards Corporation 所生產。樣品濃度取 1.0 mg/mL，以聚苯乙烯 (polystyrene) 當基準，沖提液為 THF，流速為 1.0 mL/min。

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

係使用 SHIMADZU UV-1601 型吸收光譜儀。溶液吸收測量方面，係將樣品溶於各種不同的溶劑中，配製成稀薄溶液並測量之。薄膜吸收測量方面，係將樣品溶於氯仿中，配製成 0.5% (w/v) 溶液，再以旋轉塗佈方式，將樣品塗佈成膜於石英玻璃上並測量之。光譜單位為 nm。

(9) 螢光光譜儀 (Spectrofluorophotometer ; PL) :

係使用 SHIMADZU RF-5301PC 型螢光光譜儀 樣品的配製與處理如上所述。光譜單位為 nm。

(10) 循環伏安計量儀 (Cyclic Voltammetry ; CV) :

係使用 Autolab ADC 164 型。將待測高分子成膜於鉑電極上做為工作電極，以飽合甘汞電極做為參考電極，以另一鉑電極做為對應電極，電解液為 0.1 M 之 TBAPF₆ / acetonitrile，掃描速率 50 mV/sec。

(10) 光譜掃描色度計 (Spectroscan Colorimeter ; PR-650) :

係使用 PR-650 型。將元件施以電壓驅動發光後，再以此光譜色度計量測發光強度與光色。元件之製作見 2.4 節。

2.3 單體及聚合物之合成

2.3.1 單體之合成

2,5-Dicarbethoxy-3,4-diphenylcyclopentadienone (1)

將 Benzil (15 克，0.071 莫耳) 與 Diethyl 1,3-acetonedicarboxylate (17.3 克，0.086 莫耳) 置於 500 毫升圓底瓶中，加入 300 毫升乙醇 (95%)，攪拌

至固體完全溶解。另取氫氧化鉀 (4 克, 0.071 莫耳) 溶於 20 毫升乙醇中, 將此溶液慢慢滴入上述圓底瓶中, 於室溫下攪拌 24 小時。過濾, 將黃色固體收集並乾燥之。另取 500 毫升圓底瓶將上述固體置入, 於冰浴下加入 80 毫升醋酸酐, 並緩慢滴入濃硫酸 (98%) 直至溶液完全變成橘色。繼續攪拌 30 分鐘後, 慢慢加入蒸餾水, 過濾收集固體, 並以甲醇做再結晶來純化, 得橘色固體產物 22.8 克, 產率 85%。¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.146 (t, 6H, -CO₂-CH₂CH₃), 4.185 (q, 4H, -CO₂CH₂CH₃), 6.990-7.336 (m, 10H, -C₆H₅)。

4-(n-Heptyloxy)-4'-hydroxydiphenyl (2)

於 500 毫升雙頸瓶中置入 4,4'-dihydroxydiphenyl (12 克, 0.065 莫耳)、碳酸鉀 (18 克, 0.13 莫耳)、少量碘化鉀與 300 毫升氘甲烷, 加熱迴流一小時後, 由側頸加液漏斗慢慢滴入 1-bromoheptane (4 克, 0.022 莫耳), 加熱迴流 16 小時。之後將溶液濃縮, 把所得固體置入 500 毫升飽和碳酸鉀水溶液中, 加熱攪拌 10 分鐘後趁熱過濾, 並重複此步驟兩次。固體以醋酸乙酯溶解, 再以 5% 氯化氫水溶液清洗兩次, 飽和食鹽水清洗一次。將有機層濃縮, 所得固體再以凝膠管柱層析 (正己烷/醋酸乙酯 = 3/1) 來純化, 得白色固體產物 4.06 克, 產率 64%。¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 0.879 (t, 3H, -CH₂CH₃), 1.335-1.229 (m, 8H, -OCH₂CH₂(CH₂)₄), 1.782 (m, 2H, -OCH₂CH₂), 3.968 (t, 2H, -OCH₂), 4.861 (s, 1H, -OH), 6.844-7.443 (m, 8H, -C₆H₄)。

4-(n-Heptyloxy)-4'-(4-pentynyloxy)diphenyl (3)

將化合物 2 (4 克, 0.014 莫耳)、氫氧化鉀 (1.58 克, 0.028 莫耳)、少量碘化鉀與 150 毫升氘甲烷置入 250 毫升雙頸瓶中, 加熱迴流一小時後, 由側頸慢慢滴入 5-chloro-1-pentyne (1.73 克, 0.017 莫耳), 加熱迴流 72 小時。之後將溶液濃縮, 將固體以醋酸乙酯溶解, 以 5% 氯化氫水溶液清洗兩次, 飽和食鹽水清洗一次。將有機層濃縮, 並以凝膠管柱層析 (正己烷/醋酸乙酯 = 4/1) 來純化, 得白色固體產物 4.54 克, 產率 92%。¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm) : 0.884 (t, 3H, -CH₂CH₃), 1.304-1.328 (m, 8H, -OCH₂CH₂(CH₂)₄), 1.786 (m, 2H, -OCH₂CH₂), 1.960 (t, 1H, C≡C-H), 2.006 (m, 2H, C-CH₂CH₂), 2.408 (m, 2H, C-CH₂), 3.969 (t, 2H, -OCH₂(CH₂)₅CH₃), 4.086 (t, 2H, -OCH₂CH₂CH₂-C≡C-), 6.931-7.463 (dd, 4H, -C₆H₄)。

Diethyl 2,3-diphenyl-5-(4-heptyloxy-4'-oxytrimethylenediphenyl)terephthalate (4)

將化合物 1 (1.5 克, 4×10⁻³ 莫耳)、化合物 3 (1.2 克, 3.4×10⁻³ 莫耳)置入 150 毫升雙頸瓶中, 加熱至 120 °C 下迴流 24 小時。冷卻後粗產物以凝膠管柱層析 (正己烷/醋酸乙酯 = 6/1) 來純化, 得白色固體產物 2.25 克, 產率 94%。¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm) : 0.817 (t, 9H, -CO₂-CH₂CH₃, -O(CH₂)₆CH₃), 1.301-1.486 (m, 8H, -OCH₂CH₂(CH₂)₄), 1.784 (m, 2H, -OCH₂CH₂), 2.201 (m, 2H, C₆H-CH₂CH₂CH₂-O-), 2.911 (m, 2H, C₆H-CH₂-CH₂CH₂-O-), 3.863-3.990 (m, 6H, -CO₂CH₂CH₃, -C₆H-CH₂CH₂-CH₂-O-), 6.911-7.463 (m, 18H, -C₆H₅,

$-\text{C}_6\text{H}_4$), 7.693 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}$)。

**2,3-Diphenyl-5-(4-heptyloxy-4'-oxytrimethylenediphenyl)-1,4-bis
(hydroxymethyl)benzene (5)**

將 lithium aluminum hydride (2.18 克, 0.057 莫耳)置入 250 毫升三頸瓶中,於氮氣下以針筒打入 60 毫升無水四氫呋喃並攪拌之。另取化合物 4 (2 克, 2.9×10^{-3} 莫耳)以 5 毫升無水四氫呋喃溶解,將此溶液以針筒打入側頸加液漏斗中,緩慢滴入反應瓶中,加熱迴流 72 小時。之後在冰浴下慢慢滴入飽和硫酸鈉水溶液,直到溶液顏色變成白色。過濾掉白色黏稠體,將濾液以醋酸乙酯萃取,有機層濃縮後的粗產物再以正己烷與醋酸乙酯的混合溶液(體積比為 2:1)做再結晶來純化,得白色固體產物 1.53 克,產率 87%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 0.887 (t, 3H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.247-1.546 (m, 8H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4$), 1.796 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 2.225 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.106 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.972 (t, 2H, $-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 4.116 (t, 2H, $-\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$), 4.388, 4.477 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 6.916-7.479 (m, 19H, $-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_6\text{H}_4$)。

**2,3-Diphenyl-5-(4-heptyloxy-4'-oxytrimethylenediphenyl)-1,4-bis
(chloromethyl)benzene (6)**

將化合物 5 (1.5 克, 2.4×10^{-3} 莫耳)置入 100 毫升三頸瓶中,於氮氣下加入 2 毫升 thionyl chloride,攪拌反應 1 小時。之後移除多餘的 thionyl chloride,粗產物以凝膠管柱層析(正己烷/醋酸乙酯 = 15/1)來純化得白色

固體產物 1.27 克，產率 80%。¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm) : 0.877 (t, 3H, -O(CH₂)₆CH₃), 1.225-1.526 (m, 8H, -OCH₂CH₂(CH₂)₄), 1.796 (m, 2H, -OCH₂CH₂), 2.225 (m, 2H, C₆H-CH₂CH₂CH₂-O-), 3.106 (m, 2H, C₆H-CH₂CH₂CH₂-O-), 3.968 (t, 2H, -(C₆H₄)₂-O-CH₂-(CH₂)₅CH₃), 4.129 (t, 2H, -C₆H-CH₂CH₂CH₂-O-), 4.305, 4.402 (s, 4H, -CH₂OH), 6.913-7.486 (m, 19H, -C₆H₅, -C₆H₄)。

2,3-Diphenyl-5-(4-heptyloxy-4'-oxytrimethylenediphenyl)benzene-1,4-dicarbaldehyde (7)

將化合物 5 (1.4 克, 2.3×10^{-3} 莫耳) 置入 100 毫升雙頸瓶中，加入 2 匙矽藻土、50 毫升二氯甲烷與 1.95 克的 PCC，於室溫下攪拌反應 4 小時。之後過濾溶液，將濾液濃縮後以凝膠管柱層析 (正己烷/醋酸乙酯 = 3/1) 來純化得淡黃色固體產物 1.2 克，產率 86%。¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm) : 0.905 (t, 3H, -O(CH₂)₆CH₃), 1.324 (m, 8H, -OCH₂CH₂(CH₂)₄), 3.992 (t, 2H, -C₆H-CH₂CH₂CH₂-O-), 6.960-8.009 (m, 19H, -C₆H₅, -C₆H₄), 9.759, 9.786 (s, 2H, -CHO)。

2.3.2 聚合物之合成

Polymer P1

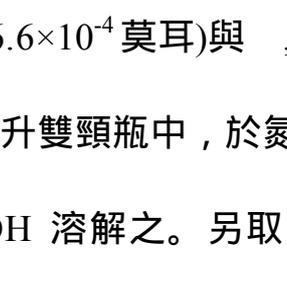
將化合物 6 (0.5 克, 7.7×10^{-4} 莫耳) 置入 50 毫升雙頸瓶中，於氮氣下以針筒打入 10 毫升無水四氫呋喃溶解之。另取 potassium *t*-butoxide (1.38

克, 0.012 莫耳) 溶於 10 毫升無水四氫呋喃中, 將此溶液以針筒緩慢打入反應瓶中, 於室溫下攪拌反應一小時。之後將溶液慢慢滴入 400 毫升甲醇中進行再沉澱兩次, 最後以半滲透膜進行透析純化, 所使用溶劑依序為蒸餾水、甲醇及丙酮, 透析時間各為 24 小時。得黃綠色固體產物 0.35 克, 產率 79%。

Polymer P2

將化合物 6 (0.394 克, 6.1×10^{-4} 莫耳) 置入 100 毫升三頸瓶中, 於氮氣下以針筒打入 10 毫升無水四氫呋喃溶解之。另取化合物 , *m*-dichloro-*p*-xylene (0.106 克, 6.1×10^{-4} 莫耳) 和 potassium *t*-butoxide (1.38 克, 0.012 莫耳), 分別以 10 毫升無水四氫呋喃溶解, 再以針筒打入左右兩側頸之加液漏斗中。以相同速率緩慢將兩側加液漏斗中的溶液滴入反應瓶中, 於室溫下攪拌反應一小時。之後將溶液慢慢滴入 500 毫升甲醇中進行再沉澱兩次, 並以半滲透膜進行透析純化, 得黃色固體產物 0.27 克, 產率 54%。

Polymer P3

將化合物 7 (0.4 克, 6.6×10^{-4} 莫耳) 與 , *m*-dicyano-*p*-xylene (0.102 克, 6.6×10^{-4} 莫耳) 置入 50 毫升雙頸瓶中, 於氮氣下以針筒打入 15 毫升無水四氫呋喃與 5 毫升 *t*-BuOH 溶解之。另取 0.066 毫升之 1.0M potassium *t*-butoxide 溶液, 以針筒緩慢打入反應瓶中, 並加熱迴流 20 分鐘。之後

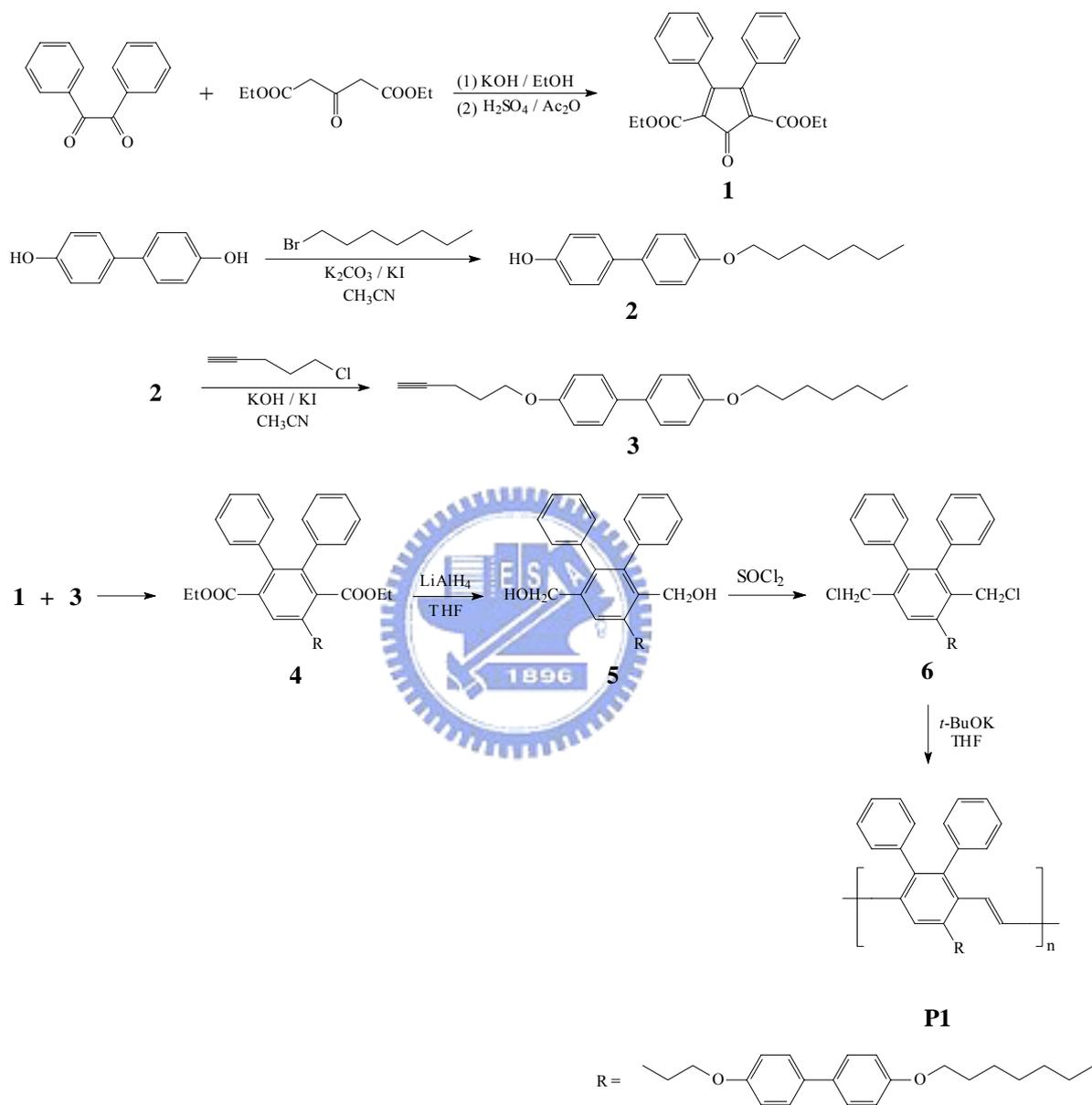
將溶液慢慢滴入 500 毫升甲醇中進行再沉澱兩次，得黃色固體產物 0.35 克，產率 73%。

2.4 元件製作

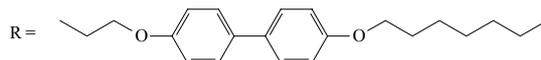
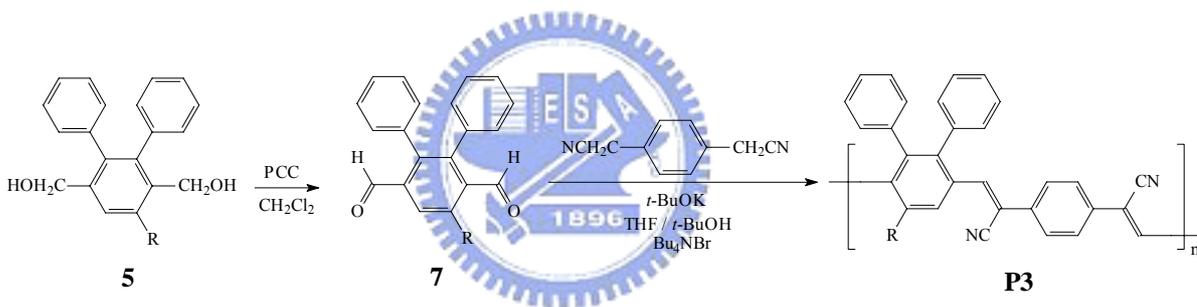
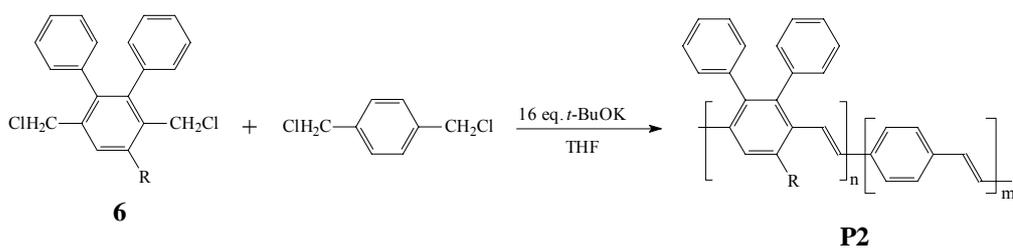
在預洗好的 ITO 玻璃上以旋轉塗佈的方式，將 Poly(3,4-ethylene dioxythiophene/polystyrene sulfonate) (PEDOT/PSS) 塗佈成膜其上，於 120

下真空加熱兩小時去除溶劑。再將所合成的發光材料溶於 CHCl_3 中，配製成 0.5% (w/v) 溶液，以旋轉塗佈方式將高分子塗佈成膜於 ITO 玻璃上。

轉速及時間設定為：第一段轉速 1000 rpm，時間 10 秒；第二段轉速 2000 rpm，轉速 30 秒。最後再以真空蒸鍍方式，在高分子薄膜表面鍍上鈣及鋁做為電極。在真空度為 6×10^{-7} torr 下，鍍上的鈣及鋁電極厚度分別為 400 Å 及 1500Å。



Scheme 1 Synthesis of the homopolymer **P1**



Scheme 2 Synthesis of copolymers **P2** and **P3**