

## 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  $\text{CDCl}_3$  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  $\text{cm}^{-1}$ 。

(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 TBAPF<sub>6</sub> / 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%。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 1.146 (t, 6H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.185 (q, 4H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.990-7.336 (m, 10H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)。

#### 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%。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 0.879 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.335-1.229 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1.782 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.968 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.861 (s, 1H, -OH), 6.844-7.443 (m, 8H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)。

#### 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 毫升氫甲烷置入 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%。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm) : 0.884 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.304-1.328 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1.786 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.960 (t, 1H, C≡C-H), 2.006 (m, 2H, C-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.408 (m, 2H, C-CH<sub>2</sub>), 3.969 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 4.086 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C≡C-), 6.931-7.463 (dd, 4H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)。

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

將化合物 1 (1.5 克, 4×10<sup>-3</sup> 莫耳)、化合物 3 (1.2 克, 3.4×10<sup>-3</sup> 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%。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm) : 0.817 (t, 9H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 1.301-1.486 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1.784 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.201 (m, 2H, C<sub>6</sub>H-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-), 2.911 (m, 2H, C<sub>6</sub>H-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-), 3.863-3.990 (m, 6H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 6.911-7.463 (m, 18H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 7.693 (s, 1H, -C<sub>6</sub>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 ,  $2.9 \times 10^{-3}$  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%。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> , δ , ppm) : 0.887 (t, 3H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>) , 1.247-1.546 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) , 1.796 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) , 2.225 (m, 2H, C<sub>6</sub>H-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-) , 3.106 (m, 2H, C<sub>6</sub>H-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-) , 3.972 (t, 2H, -(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) , 4.116 (t, 2H, -C<sub>6</sub>H-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-) , 4.388, 4.477 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>OH) , 6.916-7.479 (m, 19H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)。

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

將化合物 5 (1.5 克 ,  $2.4 \times 10^{-3}$  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%。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm) : 0.877 (t, 3H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 1.225-1.526 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1.796 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.225 (m, 2H, C<sub>6</sub>H-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-), 3.106 (m, 2H, C<sub>6</sub>H-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-), 3.968 (t, 2H, -(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 4.129 (t, 2H, -C<sub>6</sub>H-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-), 4.305, 4.402 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>OH), 6.913-7.486 (m, 19H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)。

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

將化合物 5 (1.4 克,  $2.3 \times 10^{-3}$  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%。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm) : 0.905 (t, 3H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 1.324 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 3.992 (t, 2H, -C<sub>6</sub>H-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-), 6.960-8.009 (m, 19H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 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,  $7.7 \times 10^{-4}$  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

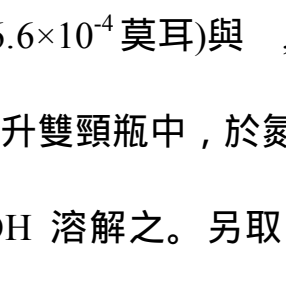


克, 0.012 莫耳) 溶於 10 毫升無水四氫呋喃中, 將此溶液以針筒緩慢打入反應瓶中, 於室溫下攪拌反應一小時。之後將溶液慢慢滴入 400 毫升甲醇中進行再沉澱兩次, 最後以半滲透膜進行透析純化, 所使用溶劑依序為蒸餾水、甲醇及丙酮, 透析時間各為 24 小時。得黃綠色固體產物 0.35 克, 產率 79%。

### Polymer P2

將化合物 6 (0.394 克,  $6.1 \times 10^{-4}$  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,  $6.1 \times 10^{-4}$  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,  $6.6 \times 10^{-4}$  莫耳) 與 , *m*-dicyano-*p*-xylene (0.102 克,  $6.6 \times 10^{-4}$  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



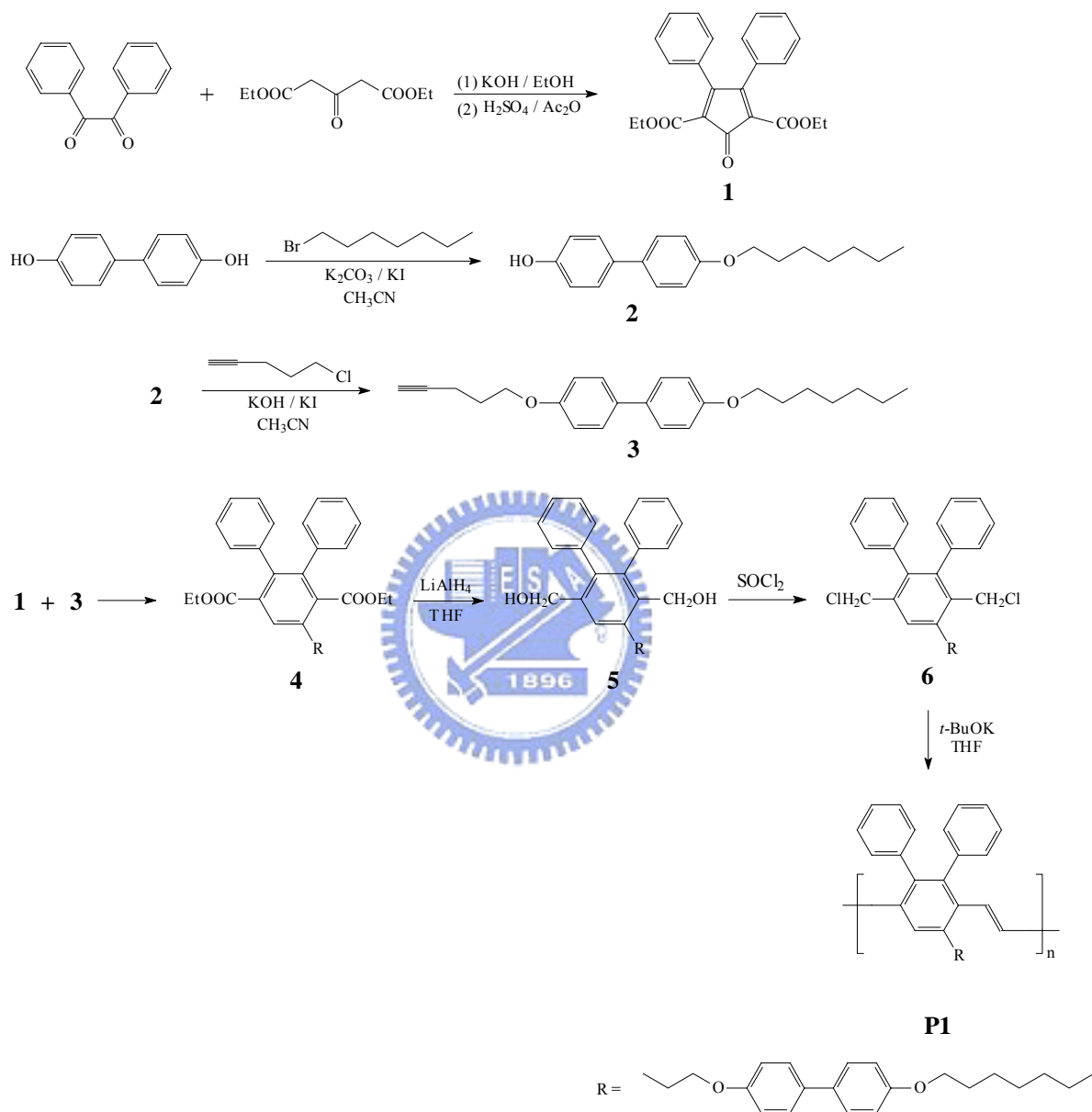
將溶液慢慢滴入 500 毫升甲醇中進行再沉澱兩次，得黃色固體產物 0.35 克，產率 73%。

## 2.4 元件製作

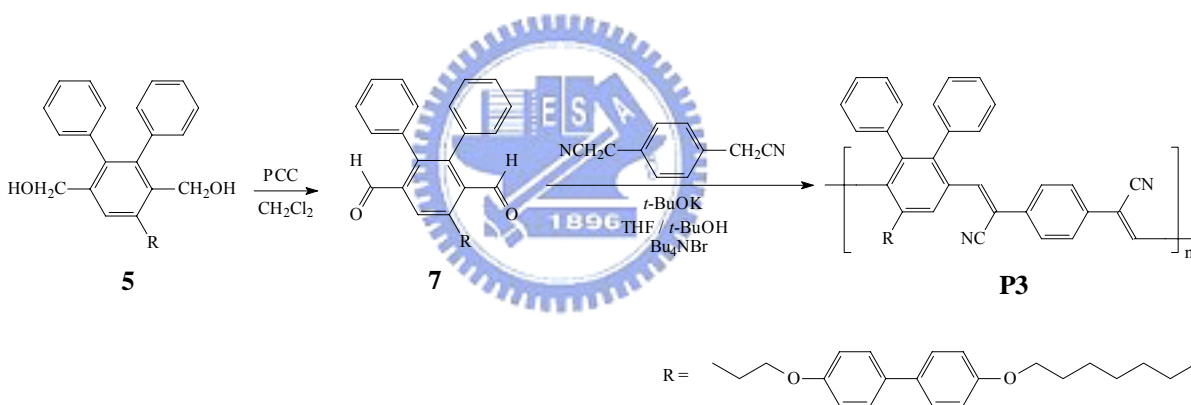
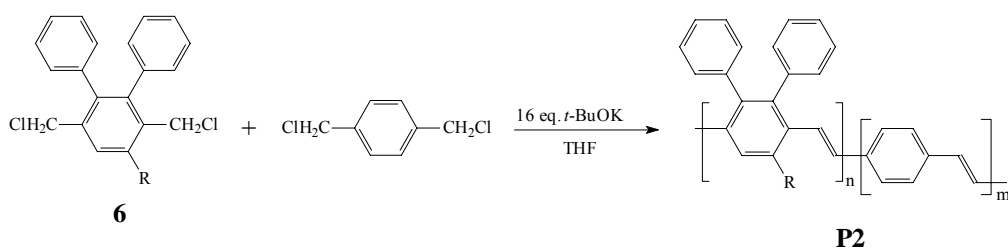
在預洗好的 ITO 玻璃上以旋轉塗佈的方式，將 Poly(3,4-ethylene dioxythiophene/polystyrene sulfonate) (PEDOT/PSS) 塗佈成膜其上，於 120

下真空加熱兩小時去除溶劑。再將所合成的發光材料溶於  $\text{CHCl}_3$  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  $6 \times 10^{-7}$  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**