

第二章 實驗部份

2.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Janssen、Lancaster、TCI 與聯工公司，不經純化直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 Fisher 公司。無水 tetrahydrofuran (THF) 以鈉金屬乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水 dichloromethane 以氫化鈣乾燥，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水 toluene 以鈉金屬乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。所有除水過之溶劑皆於氮氣下蒸出並立即使用。

2.2 測試儀器

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體或聚合物化學結構及物理特性，採用下列測試儀器：



2.2.1 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance , NMR)

使用 Varian-300 MHz 核磁共振儀。其中以 d-chloroform 為溶劑，氫譜以 tetramethylsilane 作為 $\delta = 0.00$ ppm 為內部基準，碳譜則以 77.24 ppm 內部基準，若以 d-methanol 為溶劑，氫譜以 3.33 ppm 為內部基準，碳譜以 47.82 ppm 為內部基準，化學位移單位為 ppm。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，br 表示寬闊峰。

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

使用 Perkin Elmer Pyris Diamond DSC 及冷卻系統。溫度以 indium 及 tin 做校正，實驗時秤取樣品 2 ~ 5 mg，加熱及冷卻掃描分別速率為 10°C/min 及 100°C/min，用以量測樣品之玻璃轉移溫度，而玻璃轉移溫度則取其反曲點。

2.2.3 熱重分析儀(**Thermal Gravimetric Analyzer** , **TGA**)

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 2 ~ 10 mg，樣品之加熱速率為 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 onset 方式取之。

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



使用 Viscotek VE2001GPC 高壓幫浦系統，偵測器為 LR125 Laser refractometer Refractive Index。儀器使用四支一組之 American Polymer column，所填充之 gel 尺寸大小各為 10^5 、 10^4 和 10^3 Å，並使用 polystyrene (PS) 標準樣品製做分子量校正曲線。測試時以 tetrahydrofuran (THF) 為沖提液，並保持於 35°C 的恆溫槽中。樣品溶液之配製為每 2.0 mg 聚合物溶於 1.0 mL THF 中，並必須以 0.2µm 的 Nylon filter 過濾後使用。

2.2.5 紫外線與可見光譜儀 (**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。

2.2.6 螢光光譜儀 (Luminescence Spectrophotometer)

使用 ARC SpectraPro-150 型螢光光譜儀。用以偵測樣品之放射光譜，儀器使用之激發光源為 450 W 之 Xenon 燈，量測時激發波長根據個別樣品之吸收光譜而有所不同，所得數據為光激發光 (photoluminescence, PL) 光譜。

2.2.7 循環伏安計量儀(Cyclic Voltammetry , CV)

係使用 Autolab 的 ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位，將高分子溶液塗佈於 Pt 上當作工作電極，以飽和甘汞電極(standard calomel electrode, SCE)當作參考電極(reference electrode)，鉑(Pt)當對應電極(counter electrode)，以 0.1M 的 TBAHFP / acetonitrile 為電解質液，以 50mV/sec 的速度進行掃描。

2.2.8 薄膜測厚儀(Surface Profile , α -step)

以 DEKTAK 3030Alpha step 薄膜測厚儀來量測，掃瞄長度 5mm，掃瞄速度為 medium，掃瞄數次後取其平均值。

2.2.9 LED 元件性質的量測

在元件加以電壓使其發光後，其放射光使用 Photo Research PR-650 Spectra Scan 分光儀收集並記錄各項光電性質。

2.2.10 半導體特性分析儀(Semiconductor Analyzer)

使用 Agilent Technologies E5270B 型分析儀量測電流-電壓值，將高分子旋轉塗佈於曝照過臭氧 3 分鐘之玻璃表面，烘乾去除溶劑後量測玻璃表面薄膜電流-電壓關係。

2.3 合成部分

單體 M1~M4 及高分子 P1~P4 之合成流程圖見 Scheme 1 ~ Scheme 7。

2.3.1 單體 M1~M4 的合成

2.3.1.1 4-Bromo(methylsulfinyl)benzene (1)

取一 500 ml 雙頸瓶置入 70 g 乾淨 silica gel 及 去離子水 (45g , 2.5mol) 後，加入 75 ml CH_2Cl_2 於室溫下攪拌，秤取 4-Bromothioanisole (14g , 69mmol) 溶於 40 ml CH_2Cl_2 裡，緩緩加入雙頸瓶中，之後取 Bromine (3.5ml , 70mmol) 以 5 ml CH_2Cl_2 稀釋之，以針緩緩加入雙頸瓶中，持續攪拌後溶液由紅色變為黃色，在室溫下反應 15 分鐘，待反應結束，抽氣過濾去除 silica gel 並以 CH_2Cl_2 沖洗收集濾液，加入 CH_2Cl_2 及去離子水萃取收集有機層，用 MgSO_4 乾燥後濃縮，以 EA/hexane = 3/1 為沖提液做管柱層析加以純化，得一白色固體產物 13.7 g，產率 90.73 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δppm) : 2.69(s, 3H, $-\text{S}(=\text{O})\text{CH}_3$), 7.51(d, 2H, aromatic protons), 7.63(d, 2H, aromatic protons)。

2.3.1.2 N-Acetamide-4-(methylsulfinyl)diphenylamine (2)

取一 50 ml 雙頸瓶置入研磨成細粉狀的 4-Bromo(methylsulfinyl)benzene (1) (2.6g , 11.9mmol)、Acetanilide (1.8g , 13.3mmol)、 K_2CO_3 (1.7g , 11.9mmol)、 CuI (0.4g , 2mmol) 及冠醚 18-crown-6 ether (0.16g , 0.6mmol)，加入 6ml 的 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone (DMPU) 作為溶劑，在 170°C 下迴流攪拌反應 16 小時，待反應回至室溫，加入去離子水和 CH_2Cl_2 萃取，以 HCl 、 NH_4OH 和飽和食鹽水中和溶液至中性，水層呈現淡藍色，收集

有機層用 MgSO_4 乾燥後濃縮，再以 EA/hexane = 1/1 為沖提液做管柱層析加以純化，得一淡黃色油狀物 2.14 g，產率 70.1%。

$^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δppm) : 2.68(s, 3H, $-\text{S}(=\text{O})\text{CH}_3$), 2.04(s, 3H, $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$), 7.12(d, 2H, aromatic protons), 7.46(m, 3H, aromatic protons), 7.57(d, 2H, aromatic protons)。

2.3.1.3 4-(Methylsulfinyl)diphenylamine (M1)

取一 100 ml 圓底瓶置入(2) 2g 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1/1$ 之水溶液 30ml 後，再加入 KOH (1.4g , 25mmol)，加熱至 80°C 迴流並通以氮氣反應 6 hr，待回到室溫後，加入 30ml 去離子水，有白色固體析出，減壓濃縮去除 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，減壓過濾收集固體，接著用 EA 做再結晶純化，置入冰箱上層 8hr，過濾收集得一白色結晶產物 0.98 g，產率 58.71%，熔點： 137°C 。

$^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δppm) : 2.67(s, 3H, $-\text{S}(=\text{O})\text{CH}_3$), 6.92 (t, 2H, aromatic protons), 7.14(m, 3H, aromatic protons), 7.28(t, 2H, aromatic protons), 7.49(d, 2H, aromatic protons)。

2.3.1.4 N-Phenyl-N,N'-1,4-phenylenebis(acetamide) (3)

取一 250 ml 雙頸瓶置入 N-Phenyl-1,4-phenylenediamine (10g , 54mmol) 後，加入 40ml 醋酸溶解之，取 20ml 醋酸溶解 Acetic anhydride (11g , 108mmol)，以加液漏斗緩緩滴入雙頸瓶中，於 70°C 下反應五小時，取適當量的氫氧化鈉中和醋酸至溶液呈現中性，以 EA 萃取有機層，用 MgSO_4 乾燥後濃縮，得紫黑色溶液，以 EA 為沖提液做管柱層析加以純化，得紫黑色固體產物 6.8 g，產率 46.93%。

$^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δppm) : 1.96 (s, 3H, $\text{Ph}_2\text{-N-C(=O)CH}_3$), 2.03 (s, 3H, $\text{Ph-N(-H)-C(=O)CH}_3$), 7.02 (br, 6H, aromatic protons), 7.34 (t, 3H, aromatic protons)。

2.3.1.5 *N*-Phenyl-4-(methylsulfinyl)-

N,N'-1,4-phenylenebis(acetamide) (4)

取一 50ml 雙頸瓶置入研磨成細粉狀的 4-Bromo(methylsulfinyl)benzene(1) (4.4g, 20mmol)、*N*-Phenyl-*N,N'*-1,4-phenylenebis(acetamide) (3) (3.3g, 20mmol)、 K_2CO_3 (2.8g, 20mmol)、 CuI (0.5g, 2.5mmol) 及冠醚 18-crown-6 ether (0.2g, 0.9mmol)，加入 12ml 的 DMPU 作為溶劑，在 170°C 下迴流攪拌反應 24 小時，待反應回至室溫，加入去離子水和 CH_2Cl_2 萃取，以 HCl 、 NH_4OH 和飽和食鹽水中中和溶液至中性，水層呈淡藍色，收集有機層用 MgSO_4 乾燥後濃縮，再以 EA 為沖提液做管柱層析加以純化，得一紫黑色黏稠油狀產物 3.35 g，產率 69.8%。

$^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δppm) : 2.70(s, 3H, $-\text{S(=O)CH}_3$), 2.07(s, 6H, $-\text{C(=O)CH}_3$), 7.01(m, 7H, aromatic protons), 7.30(t, 2H, aromatic protons), 7.44(d, 2H, aromatic protons), 7.58(d, 2H, aromatic protons)。

2.3.1.6 *N*-Phenyl-*N'*-(4-methylsulfinyl)phenylene-

1,4-phenylenediamine (M2)

取一 100 ml 圓底瓶置入(4) 3g 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1/1$ 之水溶液 50ml 後，再加入 KOH (5g, 90mmol)，加熱至 80°C 迴流並通以氮氣

反應 6 hr，待回到室溫後，加入 30ml 去離子水，有白色固體析出，減壓濃縮去除 C₂H₅OH，減壓過濾收集固體，接著用 Toluene 做再結晶純化，得一黑色結晶固體產物 1.73 g，產率 72.8%，熔點：153°C。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 2.70(s, 3H, -S(=O)CH₃), 7.01 (m, 8H, aromatic protons), 7.27(t, 3H, aromatic protons), 7.51(d, 2H, aromatic protons)。

2.3.1.7 1-(4-Bromobutoxy)-4-iodobenzene (5)

取一 500ml 雙頸瓶置入 1,4-Dibromobutane (20g , 0.093mol)、K₂CO₃ (32g , 0.23mol)及 KI (0.15g , 0.93mmol)並加熱至 80°C 下攪拌迴流，將 4-Iodophenol (22.4g , 0.102mol)溶於 50ml CH₃CN 中，置入加液漏斗後緩慢滴入，反應 24 小時後將反應降回室溫，減壓濃縮除去 CH₃CN，以 EA 及飽和食鹽水萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，接著以 EA/hexane = 1/10 為沖提液做管柱層析加以純化，得一無色液體產物 30.13g，產率 91.26%。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 2.03 (m, 4H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 3.43(t, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 3.92(t, 2H, O-CH₂-CH₂-), 6.63(d, 2H, aromatic protons), 7.51(d, 2H, aromatic protons)。

2.3.1.8 N-4-(4-Bromo-*n*-butyloxy)-phenyl-4-(methylsulfinyl)diphenylamine (M3)

取一 50ml 雙頸瓶置入 4-(Methylsulfinyl)diphenylamine (M1) (1.35g , 5.8 mmol)、CuI (0.05g , 0.26 mmol)、KOH (2.28g , 40mmol)

及 1,10-Phenanthroline (0.05g , 0.28mmol) , 加入 20ml Toluene , 在 110°C 下攪拌一小時 , 以加液漏斗緩緩滴入 1-(4-Bromobutoxy)-4-iodobenzene (5) (2.26g , 6.4mmol) , 持續迴流攪拌 24 小時 , 待反應回到室溫 , 用 HCl 和 NH₄OH 將溶液中中和至中性 , 以 CH₂Cl₂ 及飽和食鹽水萃取有機層 , 用 MgSO₄ 乾燥後濃縮 , 以 EA 為沖提液做管柱層析加以純化 , 得一淡黃色黏稠液體產物 1.84g , 產率 69.21% 。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 2.67(s, 3H, -S(=O)CH₃), 1.83(s, 4H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 3.80(t, 2H, -CH₂-Br), 3.92(t, 2H, O-CH₂-CH₂-), 6.65(t, 2H, aromatic protons), 6.85(t, 2H, aromatic protons), 7.20(t, 3H, aromatic protons), 7.51(m, 2H, aromatic protons), 7.55(m, 2H, aromatic protons) 。

2.3.1.9 *N*-(4-Bromo-*n*-butyl)-4-(methylsulfinyl)diphenylamine (M4)



取一 100ml 雙頸瓶置入 Sodium hydride (0.8g , 16mmol) 及 40ml THF 於 40°C 下攪拌 , 4-(Methylsulfinyl)diphenylamine (M1) (1.8g , 8 mmol) 溶於 10ml THF 中 , 以加液漏斗緩緩滴入反應攪拌一小時 , 溶液由淡綠色變為褐色 , 將 1,4-Dibromobutane (2.2g , 16mmol) 以加液漏斗緩緩滴入 , 反應 24 小時 , 待溶液回到室溫後 , 將溶液以滴管滴入冰浴的去離子水中除去未反應之 Sodium hydride , 用 CH₂Cl₂ 及飽和食鹽水萃取 , 收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮 , 再以 EA 為沖提液做管柱層析以純化 , 得淡黃色黏稠狀產物 2.24g , 產率 76.44% 。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 2.66(s, 3H, -S(=O)CH₃), 1.82(m, 4H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 3.37(t, 2H, -CH₂-Br), 3.73(t, 2H, -N-CH₂-), 6.80(d, 2H, aromatic protons), 7.14(m, 3H, aromatic protons),

7.36(t, 2H, aromatic protons), 7.44(d, 2H, aromatic protons)。

2.3.2 高分子 P1~P4 的合成

2.3.2.1 強酸誘導縮合聚合反應

高分子 P1~P4 的聚合方式皆採用強酸誘導縮合聚合反應^[55]，其反應機制見 Fig. 2-1。

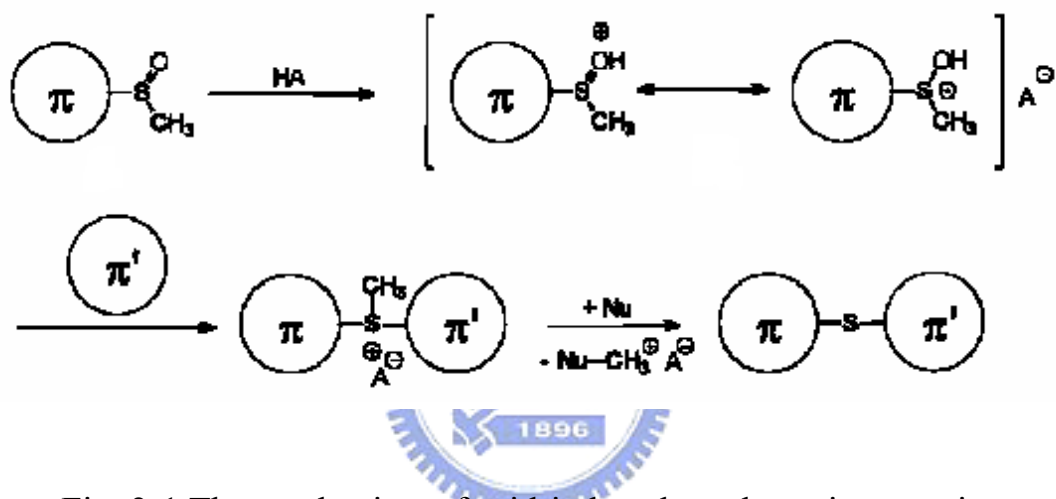


Fig. 2-1 The mechanism of acid-induced condensation reaction

此種反應是利用強酸提供大量質子與氧分子結合形成帶正電荷的官能基，分子內自然形成的共振過渡態使硫原子帶正電荷，如此整個芳香基集團成為一強大的親核基，攻擊其他帶正電荷的硫原子，氫氧基脫去分子溶於溶劑中，依此進行高分子聚合反應，得到的高分子分子量與誘導反應的強酸及芳香基集團的親核性強度有關；待聚合反應終了，倒入去離子水中除去多餘的酸，接著加入親荷劑並迴流脫去硫原子上的甲基集團，最終得到中性高分子固體產物。

加入的酸對聚合反應分子量具有極大的決定性，可參照 Table 2-1 所示。其中 H_0 表示酸性函數(Acidity function)。

Table 2.1 Molecular weights of PPSA samples obtained by GPC^[55]

acid	$10^{-4}M_n$	$10^{-4}M_w$	M_w/M_n	H_0
CF ₃ SO ₃ H	15	39	2.6	-15
HClO ₄	12	21	1.7	-14
H ₂ SO ₄	1.8	12	6.7	-12
CH ₃ SO ₃ H	5	15	3.1	-8
CF ₃ COOH	0.8	1.1	1.4	-2
CH ₃ COOH				2

由 Table 2.1 可以明顯地發現極強酸(CF₃SO₃H 及 HClO₄)誘導聚合反應得到的產物分子量較普通強酸高出一倍以上，本實驗的聚合反應皆採用 CF₃SO₃H 進行。

2.3.2.2 高分子 P1 的合成

取一 50 ml 雙頸瓶（用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應），量取 **M1** (1g, 4.8mmol) 置入固體加入瓶，瓶口塗上適量凡士林接上雙頸瓶，在 0°C 氮氣環境下以針加入 12ml CF₃SO₃H 於雙頸瓶中持續攪拌，慢慢將固體加入強酸中，此時發現溶液呈現深紫色，一小時之後移去冰浴，室溫下攪拌反應 1 天，將溶液滴入 500ml 冰水中，有白色固體產生，攪拌 12 小時，抽氣過濾收集白色固體，將此固體溶於 50ml Pyridine 中，在 120°C 迴流反應 12 小時，待溫度回到室溫後，滴入 500ml 去離子水中，有長條狀高分子析出，持續攪拌 3 小時，過濾後收集固體，以少量 THF 溶解，滴入甲醇中攪拌 12 小時做再沈澱，之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後，再以甲醇做沈澱，將過濾所得的固體乾燥後得 0.57 g，產率 68.4%，固體顏色為淺紫色。

2.3.2.3 高分子 P2 的合成

取一 50 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應)，量取 **M2** (1.6g, 4.96mmol) 置入固體加入瓶，瓶口塗上適量凡士林接上雙頸瓶，在 0°C 氮氣環境下以針加入 20ml $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 於雙頸瓶中持續攪拌，慢慢將固體加入強酸中，此時發現溶液呈現深紫黑色，一小時之後移去冰浴，室溫下攪拌反應 1 天，將溶液滴入 500ml 冰水中，有黑色固體產生，攪拌 12 小時，抽氣過濾收集黑色固體，將此固體溶於 50ml Pyridine 中，在 120°C 迴流反應 12 小時，以減壓蒸餾法去除 Pyridine 約 35ml，待溫度回到室溫後，滴入 500ml 去離子水中，持續攪拌 3 小時，過濾後收集固體，以少量 THF 溶解，滴入去離子水中攪拌 6 小時作再沈澱，將過濾所得的固體乾燥後得 1.25 g，產率 86.2%，固體顏色為深紫黑色。



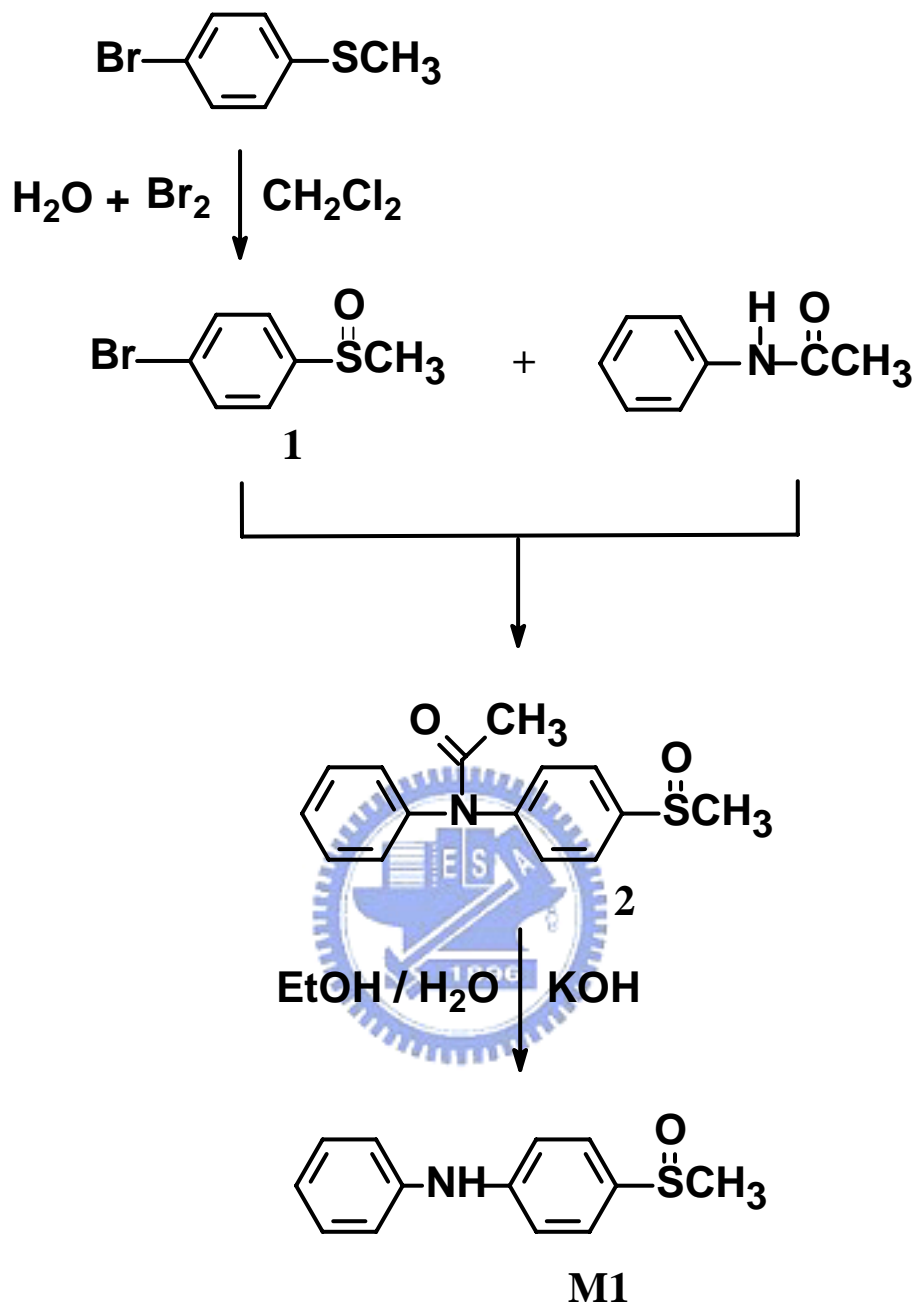
2.3.2.4 高分子 P3 的合成

取一 50 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應)，在 0°C 氮氣環境下以針加入 20ml $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 於雙頸瓶中持續攪拌，慢慢將 **M3** 液體 (1.6g, 3.49mmol) 滴入強酸中，此時發現溶液呈現深紫黑色，一小時之後移去冰浴，室溫下攪拌反應 2 天，將溶液滴入 500ml 冰水中，有黑褐色固體產生，攪拌 6 小時，抽氣過濾收集黑褐色固體，將此固體溶於 50ml Pyridine 中，在 120°C 迴流反應 12 小時，反應完畢後利用減壓分餾裝置將 Pyridine 抽去，以 THF/EA/去離子水萃取收集有機層，減壓濃縮之後，加入 $\text{P}(\text{OEt})_3$ (6ml, 35mmol)，於 160°C 氮氣環境下迴流反應 24 小時，待反應回到室溫後，將溶液加入 50ml 去離子水中，以 THF/EA 萃取有機層，減壓濃縮之後得到黃色溶液產

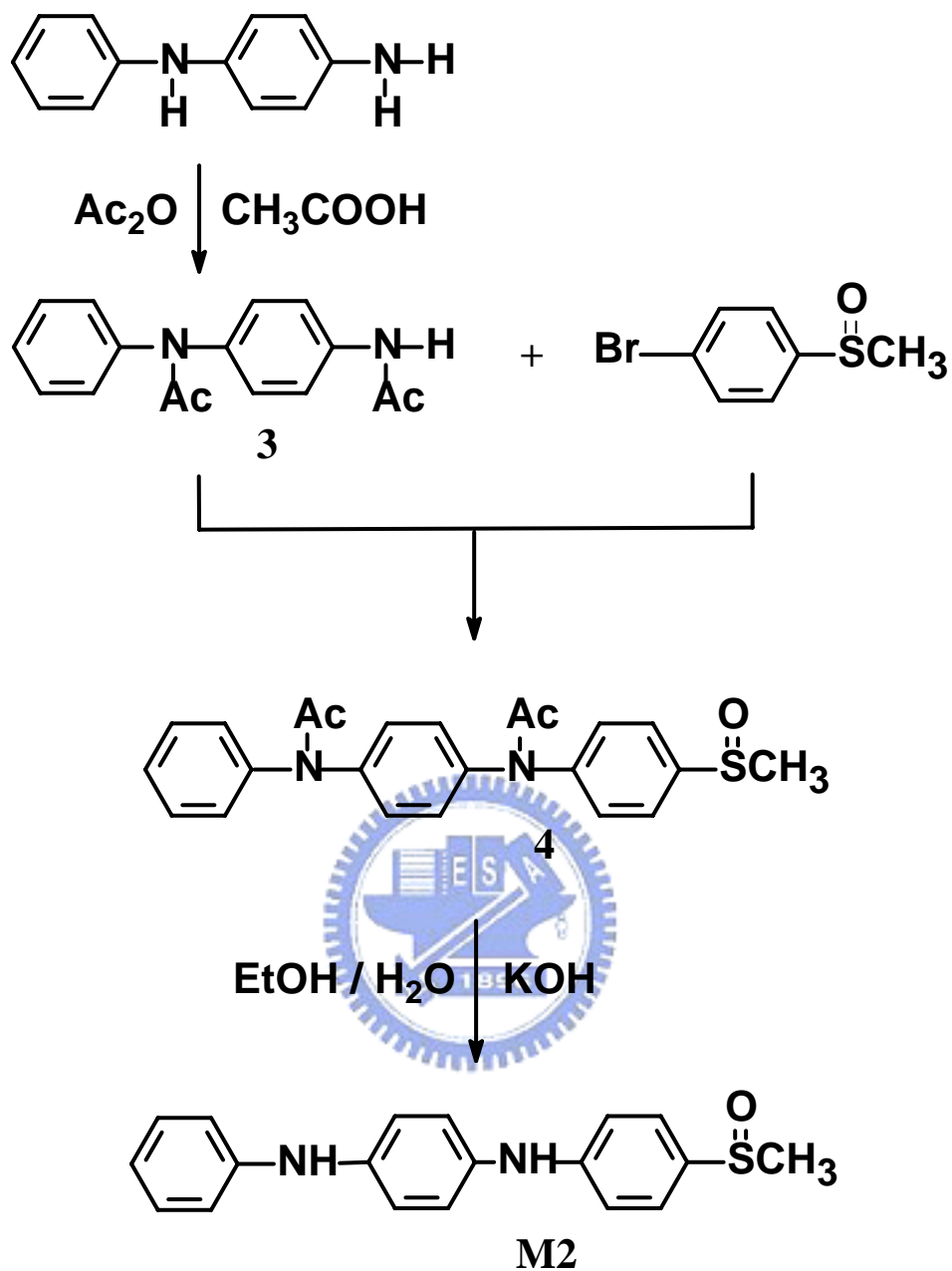
物，於雙頸瓶中加入 $C_2H_5OH/H_2O=1/1$ 之水溶液 50ml 後，再加入 KOH (5g , 90mmol)，加熱至 $80^\circ C$ 迴流並通以氮氣反應 6 hr，待回到室溫後，加入 30ml H_2O ，減壓濃縮去除 C_2H_5OH ，過濾收集固體，以少量 THF 溶解，滴入去離子水中攪拌 6 小時作再沈澱，將過濾所得的固體乾燥後，抽真空得到土黃色固體產物 0.88 g，產率 58.9%。

2.3.2.5 高分子 P4 的合成

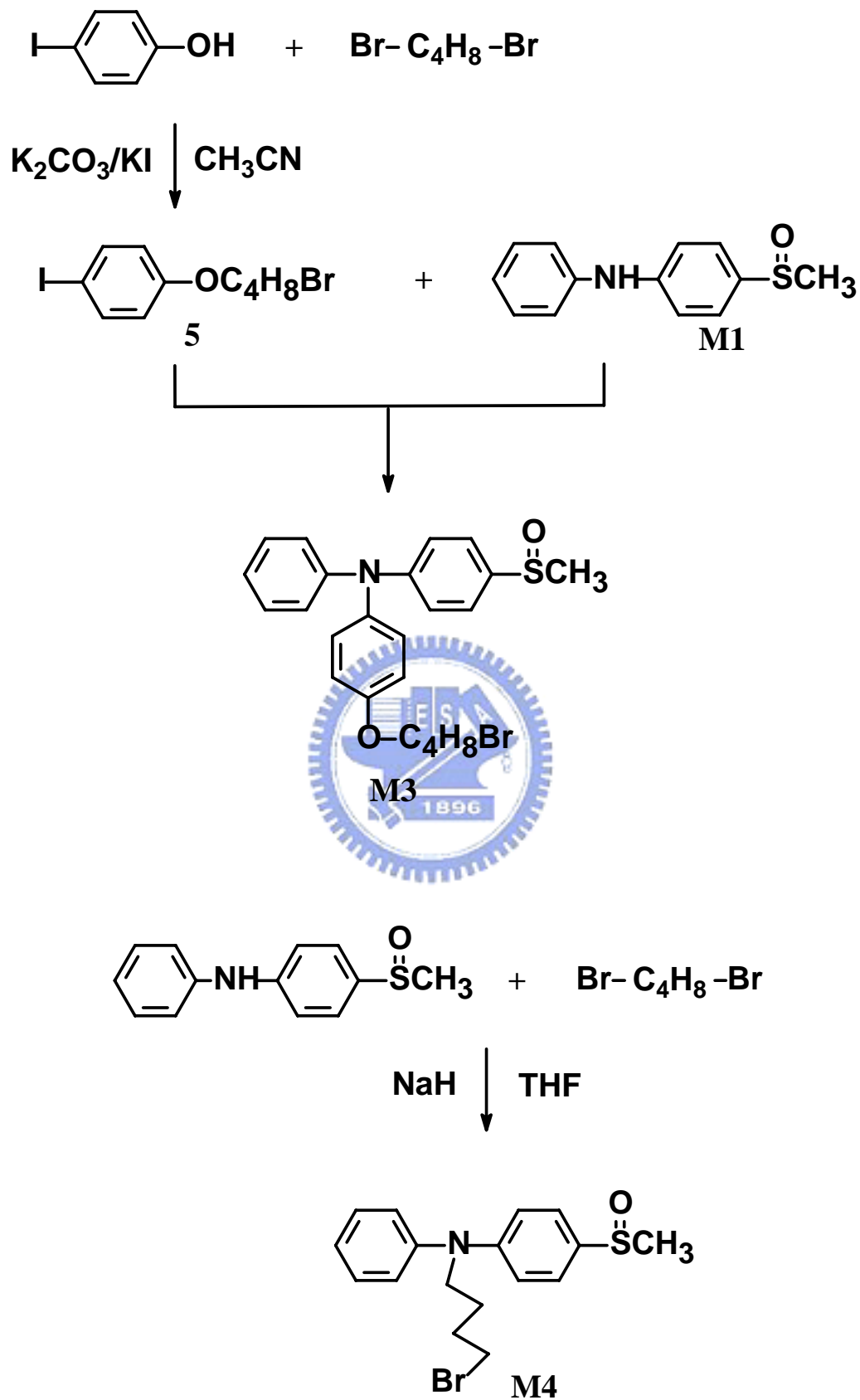
取一 50 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應)，在 $0^\circ C$ 氮氣環境下以針加入 20ml CF_3SO_3H 於雙頸瓶中持續攪拌，慢慢將 M4 液體(1.6g , 4.37mmol)滴入強酸中，此時發現溶液呈現深紫黑色，一小時之後移去冰浴，室溫下攪拌反應 2 天，將溶液滴入 500ml 冰水中，有黑褐色黏稠固體產生，攪拌 3 小時，抽氣過濾收集黑褐色固體，將此固體溶於 50ml Pyridine 中，在 $120^\circ C$ 迴流反應 12 小時，反應完畢後利用減壓分餾裝置將 Pyridine 抽去，以 THF/EA/去離子水萃取收集有機層，減壓濃縮之後，加入 $P(OEt)_3$ (6ml , 35mmol)，於 $170^\circ C$ 氮氣環境下迴流反應 24 小時，待反應回到室溫後，將溶液加入 50ml 去離子水中，以 THF/EA 萃取有機層，減壓濃縮之後得到黃色溶液產物，於雙頸瓶中加入 $C_2H_5OH/H_2O=1/1$ 之水溶液 50ml 後，再加入 KOH (5g , 90mmol)，加熱至 $80^\circ C$ 迴流並通以氮氣反應 6 hr，待回到室溫後，加入 30ml H_2O ，減壓濃縮去除 C_2H_5OH ，過濾收集固體，以少量 THF 溶解，滴入去離子水中攪拌 6 小時作再沈澱，將過濾所得的固體乾燥後，抽真空得到土黃色固體產物 1.04 g，產率 70.8%。



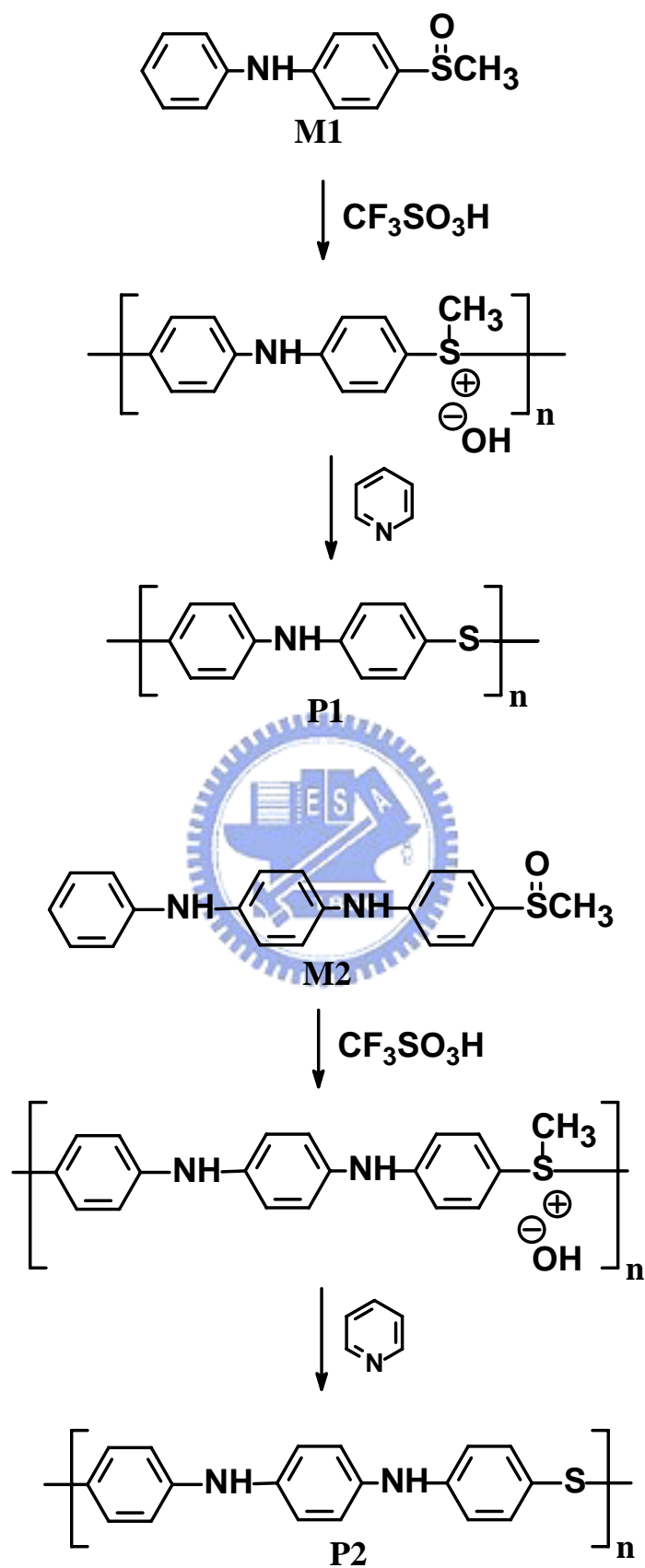
Scheme 1. Synthesis of M1



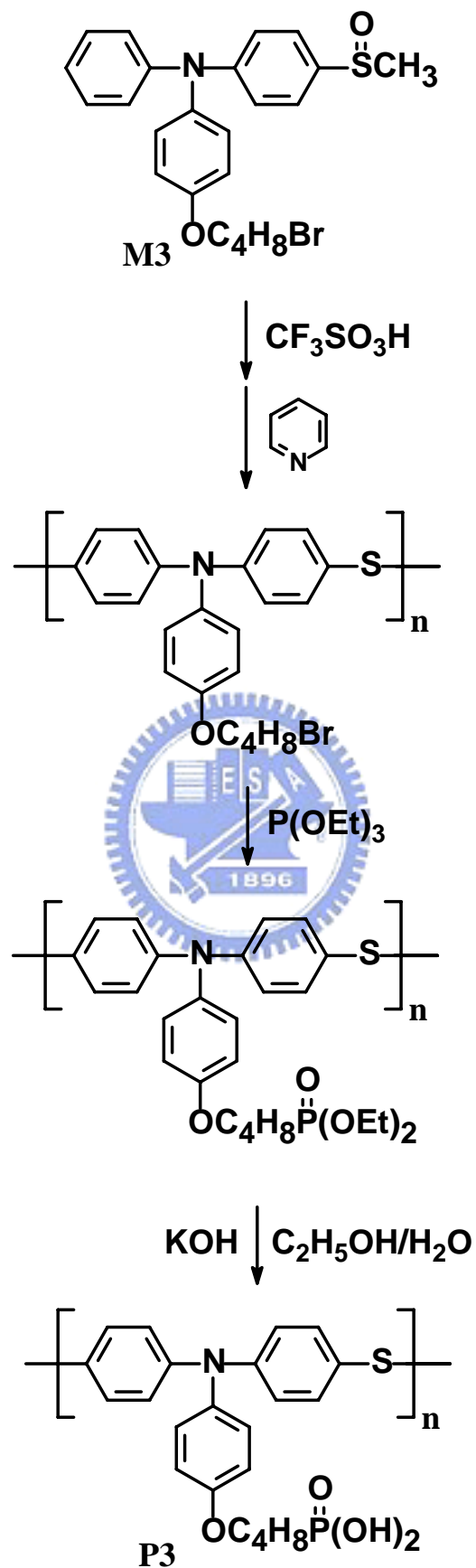
Scheme 2. Synthesis of M2



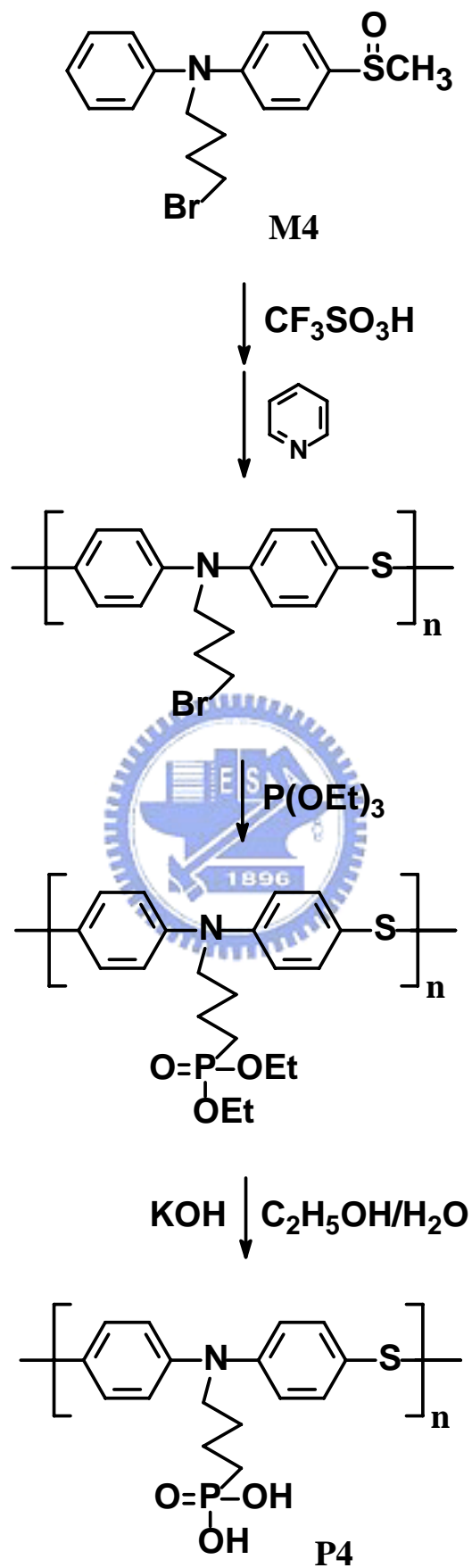
Scheme 3. Synthesis of M3 and M4



Scheme 4. Synthesis of P1 and P2



Scheme 5. Synthesis of P3



Scheme 6. Synthesis of P4