

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

含有Triptycene側鏈的Poly(fluorenevinylene-*co*-phenylenevinylene)的合成與性質之探討

Synthesis and Characterization of
Poly(fluorenevinylene-*co*-phenylenevinylene) with
Triptycene Side Chain

研究生：葉桂如

指導教授：許慶豐博士

中華民國九三年六月

含有Triptycene側鏈的
Poly(fluorenevinylene-*co*-phenylenevinylene)的合成與性質
之探討

Synthesis and Characterization of
Poly(fluorenevinylene-*co*-phenylenevinylene) with Triptycene
Side Chain

研究生：葉桂如

Student: Guei Ru Yeh

指導教授：許慶豐 博士

Advisor: Dr. Ching-Fong Shu

國立交通大學

應用化學所



Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao-Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Applied Chemistry

June 2004

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十三年六月

授權書

(博碩士論文)

本授權書所授權之論文為本人在_____大學(學院)_____系所
_____組_____學年度第_____學期取得_____士學位之論文。

論文名稱：_____

1. 同意 不同意

本人具有著作財產權之論文全文資料，授予行政院國家科學委員會科學技術資料中心、國家圖書館及本人畢業學校圖書館，得不限地域、時間與次數以微縮、光碟或數位化等各種方式重製後散布發行或上載網路。本論文為本人向經濟部智慧財產局申請專利的附件之一，請將全文資料延後兩年後再公開。(請註明文號:_____)

2. 同意 不同意

本人具有著作財產權之論文全文資料，授予教育部指定送繳之圖書館及本人畢業學校圖書館，為學術研究之目的以各種方法重製，或為上述目的再授權他人以各種方法重製，不限地域與時間，惟每人以一份為限。

上述授權內容均無須訂立讓與及授權契約書。依本授權之發行權為非專屬性發行權利。依本授權所為之收錄、重製、發行及學術研發利用均為無償。上述同意與不同意之欄位若未鈎選，本人同意授權。

指導教授姓名：_____

研究生簽名：_____學號：_____ (務必填寫)

日期：民國_____年_____月_____日

1. 本授權書請以黑筆撰寫並影印裝訂於書名頁之次頁。
2. 授權第一項者，所繳的論文本將由註冊組彙總寄交國科會科學技術資料中心。
3. 本授權書已於民國 85 年 4 月 10 日送請內政部著作權委員會（現為經濟部智慧財產局）修正定稿。
4. 本案依據教育部國家圖書館 85.4.19 台(85)圖編字第 712 號函辦理。

國立交通大學

研究所碩士班

論文口試委員會審定書

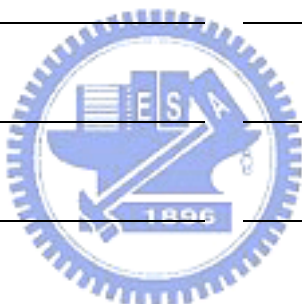
本校 應用化學 研究所 葉桂如 君

所提論文 藍

Synthesis and Characterization of Poly(florenevinylene-co-phenylenevinylene)
with Triptycene Side

合於碩士論文資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員：



指導教授：

系主任：

教授

中華民國 93 年 6 月

含有Triptycene側鏈的 Poly(fluorenevinylene-co-phenylenevinylene) 的合成與性質之探討

研究生：葉桂如

指導教授：許慶豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘 要

本論文合成了含有fluorene和phenylenevinylene的衍生物之共聚合體，我們使用的方法為 Wittig-Horner Reaction，合成出P(FV-PV) 和 P(FV-PV-triptycene)。P(FV-PV)和P(FV-PV-triptycene)具有相同主鏈結構，但P(FV-PV-triptycene)比P(FV-PV)多了triptycene的巨大側鏈基團，可研究含有triptycene側鏈基對高分子性質的影響。


由P(FV-PV)薄膜的吸收光譜可看出，在基態分子間就有嚴重的堆疊，且放光波長比P(FV-PV-triptycene)紅位移。在溶解度方面，P(FV-PV-triptycene)因巨大側基所造成的立體阻礙使分子鏈堆疊較不緊密，致使溶解度更優於P(FV-PV)。在熱性質方面，triptycene的側鏈基加強分子鏈的剛硬度，進而提高高分子的熱穩定性，經由薄膜熱處理，P(FV-PV-triptycene)仍舊維持其光色穩定性，而P(FV-PV)薄膜加熱處理後，高分子鏈產生了運動，因而增加分子堆疊的可能性，使得激發複合體形成。

Synthesis and Characterization of Poly(fluorenevinylene-*co*-phenylenevinylene) with Triptycene Side Chain

Student: Guei Ru Yeh Advisor: Dr. Ching-Fong
Shu

Department of Applied Chemistry
National Chiao-Tung University

Abstract



In this thesis we report the synthesis and characterization of two poly(fluorenevinylene-*co*-phenylenevinylene) copolymers, P(FV-PV) and P(FV-PV-triptycene). We have also studied comparatively their solubility, optical properties, and thermal properties. The two polymers, which contain alternating fluorenevinylene and phenylenevinylene units in the main chain, are synthesized via Wittig-Horner Reaction. In the case of P(FV-PV-triptycene), the bulky triptycene groups are introduced as side chains to the polymer backbone. Attributed to the presence of the rigid bulky triptycene pendants, P(FV-PV-triptycene) exhibits a improved solubility and thermal properties, and the degree of aggregation in solid state is significantly reduced. The results from the photoluminescence measurements of the isothermally heated two copolymers thin films (100 °C for 10h) show that P(FV-PV-triptycene) still performs the same color emission without aggregates or excimers formation.

誌謝

本論文得以完成，很感謝指導教授許慶豐博士在課業或研究上的細心指導，老師在研究上認真、嚴謹的態度，以及不斷地鼓勵，使我受益匪淺，我真的可以感受到老師真心為我們著想，為我們好，在此表達最誠摯的敬意與感謝。同時亦感謝口試委員陶雨台教授和季昀教授對論文的指正與建議，使論文更加完備。

在實驗部分，感謝吳芳奕學長在元件上的製作與指導、阿慶協助測量TGA儀器、張秋景小姐於NMR測量上的幫助、李蘊明小姐於質譜儀測量的幫助以及清大貴儀中心的幫忙。

感謝已畢業的學長群貴、智為、小高、肉丸、晉彥、德貴及博士後研究Eugene、Dixit和博士班學長老鴨、芳奕實驗上的幫忙與建議，以及好同學惠真、漢康的相互扶持和鼓勵，惠真對我非常照顧，總是很有耐心的教我測量很多儀器，耐心回答我很多問題；康哥總是在我逃避現實時，努力的把我勸回來，學弟妹們雅嫻、大餅、哈比人、冷翰、菱均及隔壁實驗室月杏、巨人、陳先生、俊宏、俊竹感謝你們總是不斷的搞笑，使得我研究生的生活增添了不少歡笑，感謝這些陪我度過漫長的研究生涯的夥伴們。

感謝蔡宜錦助教、許渲妹助教對我在新竹生活的照顧，每當我遇到瓶頸或生活不順時，總是很有耐心的聽我抱怨和哭訴，而且給我正面及樂觀的開導，謝謝你們把快樂的笑容傳遞給我。

感謝我的室友芳儀、佩琪、筱筠、嘉玲，我會懷念和你們一起奮鬥及到處遊玩的日子，謝謝你們容忍我的缺點、重複聽我優柔寡斷的問題、幫我解決生活上和心靈上的大小問題，很感謝你們帶給我很多的樂趣。

最後，我要特別感謝我的家人在物質上及精神上對我無怨無悔的付出與支持，終於要畢業了，真的好辛苦，能到一個感到舒服、設備儀器良好、有制度可提高工作效率的環境實驗，真的要感謝我的父母的開導與幫忙，還有大家的協助和鼓勵，否則我無法想像我的人生會變成如何，感謝我弟在我熬夜寫論文時，不時的跟我抬槓、搞笑，我知道你總是會以輕鬆的方式，讓我放鬆點，在此將我所有的努力與成果與你們分享。

要感謝的人實在太多了，總之，感謝一切讓我成長的人、事、物……

僅將本論文獻給在求學路上曾經關心與照顧過我的人

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
圖目錄	vi
表目錄	viii
附圖目錄	ix

高分子有機發光二極體簡介

第一章 序論	1
1.1 前言	1
1.2 PPV及其衍生物的研究	3
1.3 研究動機	5
第二章 實驗	9
2.1 藥品	9
2.2 使用儀器	10
2.3 合成部份	12
第三章 結果與討論	24
3.1 合成部份	24
3.2 物理性質	29
3.2.1 GPC測量	29
3.2.2 DSC和TGA測量	29
3.2.3 溶解度測試	33
3.3 光學性質	34
3.3.1 PPV衍生物之UV-vis吸收光譜與PL放射光譜	34

3.3.2 量子效率測量	40
3.4 電化學性質	42
3.5 薄膜熱穩定性測量	45
3.6 元件電激發光性質	47
3.6.1 高分子有機發光二極體元件製作與光電性質測量	47
3.6.2 P(FV-PV-triptycene)元件電激發光性質	48
第四章 結論	52
參考文獻	54



圖目錄

圖 1	劍橋大學於1990年發表的單層高分子發光二極體元件結構圖	2
圖 2	Wessling合成PPV的方法	4
圖 3	有長碳鏈醚基或脂肪族長碳鏈取代的可溶性PPV衍生物	5
圖 4	PPV衍生物及其發光範圍	6
圖 5	tryptycenc的結構及不同取代基的tryptycenequinones	8
圖 6	P(FV-PV- triptycene)之DSC圖	31
圖 7	P(FV-PV)之DSC圖	31
圖 8	P(FV-PV-triptycene)之TGA圖	32
圖 9	P(FV-PV)之TGA圖	32
圖 10	P(FV-PV-triptycene)的THF溶液UV-vis吸收光譜(sol. UV)、固態UV-vis 吸收光譜(film UV)、THF溶液光激發光譜(sol. PL)、固態光激發光譜 (film PL)	37
圖 11	P(FV-PV)的THF溶液UV-vis吸收光譜(sol. UV)、固態UV-vis吸收光譜 (film UV)、THF溶液光激發光譜(sol. PL)、固態光激發光譜(film PL).....	38
圖 12	PPV : PMMA = 5 : 95在薄膜態的UV-vis吸收光譜(film UV)、固態放射 光譜(film PL)	38
圖 13	(a) P(FV-PV-triptycene和P(FV-PV)在溶液中的吸收放射光譜；(b)摻混 在PMMA中的吸收放射光譜；(c)及在薄膜狀態下的吸收放射光譜	39
圖 14	P(FV-PV-triptycene)之CV圖	44
圖 15	P(FV-PV)薄膜熱穩定性比較	46
圖 16	P(FV-PV-triptycene)薄膜熱穩定性比較	46
圖 17	ITO清洗流程	49
圖 18	元件之電流密度-電壓-亮度圖	50

圖 19 Device II 在不同電壓下EL.....51



表 目 錄

表 1	PPV衍生物之分子量.....	29
表 2	PPV衍生物之DSC與TGA的數據分析表.....	30
表 3	PPV衍生物之溶解度測試.....	33
表 4	PPV衍生物之UV-vis吸收與PL放射量測表.....	34
表 5	相對量子效率.....	41
表 6	P(FV-PV-triptycene)薄膜態的氧化還原電位及HOMO、LUMO.....	43
表 7	ITO/PEDOT/P(FV-PV-triptycene)/Mg:Ag在電流密度 20 mA/cm ² and 100 mA/cm ² 的元件效率.....	51



附圖目錄

附圖 1. 1,4-Dimethylantraquinone，化合物1的 ¹ H-NMR光譜圖	57
附圖 2. 1,4-Dimethylantraquinone，化合物1的 ¹³ C-NMR與 Dept光譜圖	58
附圖 3. 1,4-Dimethylantraquinone，化合物1的HRMS光譜圖	59
附圖 4. 1,4-Dimethylantracene，化合物2 ¹ H-NMR光譜圖	60
附圖 5. 1,4-Dimethylantracene，化合物2的 ¹³ C-NMR與 Dept光譜圖	61
附圖 6. 1,4-Dimethylantracene，化合物2的HRMS光譜圖	62
附圖 7. Benzenoanthracene-1,4-dione，化合物3的 ¹ H-NMR光譜圖	63
附圖 8. Benzenoanthracene-1,4-dione，化合物3的 ¹³ C-NMR與 Dept光譜圖	64
附圖 9. Benzenoanthracene-1,4-dione，化合物3的HRMS光譜圖	65
附圖 10. 5,8-Dimethy-9,10-dihydro-9,10[1',2']benzenoanthracene-1,4-diol，化合物4的 ¹ H-NMR光譜圖	66
附圖 11. 5,8-Dimethy-9,10-dihydro-9,10[1',2']benzenoanthracene-1,4-diol，化合物4的 ¹³ C-NMR與 Dept光譜圖	67
附圖 12. 5,8-Dimethy-9,10-dihydro-9,10[1',2']benzenoanthracene-1,4-diol，化合物4的HRMS光譜圖	68
附圖 13. 1,4-Bis(2-ethylhexyloxy)-5,8-Dimethyl-9,10-dihydro-9,10[1',2']benzenoanthracene，化合物5的 ¹ H-NMR光譜圖	69
附圖 14. 1,4-Bis(2-ethylhexyloxy)-5,8-Dimethyl-9,10-dihydro-9,10[1',2']benzenoanthracene，化合物5的 ¹³ C-NMR與 Dept光譜圖	70
附圖 15. 1,4-Bis(2-ethylhexyloxy)-5,8-Dimethyl-9,10-dihydro-9,10[1',2']benzenoanthracene，化合物5的HRMS光譜圖	71
附圖 16. 1,4-Bis(2-ethylhexyloxy)-5,8-bis(bromomethyl)-9,10-dihydro-9,10[1',2']benzenoanthracene化合物6的 ¹ H-NMR光譜圖	72

附圖 17. 1,4-Bis(2-ethylhexyloxy)-5,8-bis(bromomethyl-9,10-dihydro-9,10[1',2'] benzoanthracene 化合物6的 ¹³ C-NMR與 Dept光譜圖	73
附圖 18. 1,4-Bis(2-ethylhexyloxy)-5,8-bis(bromomethyl-9,10-dihydro-9,10[1',2'] benzoanthracene 化合物6的HRMS光譜圖	74
附圖 19. 化合物7的 ¹ H-NMR光譜圖	75
附圖 20. 化合物7的 ¹³ C-NMR與 Dept光譜圖	76
附圖 21. 化合物7的HRMS光譜圖	77
附圖 22. <i>p</i> -Xylylene-bis-phosphonic acid tetraethyl ester，化合物 8的 ¹ H-NMR	78
附圖 23. <i>p</i> -Xylylene-bis-phosphonic acid tetraethyl ester，化合物 8的 ¹³ C-NMR 光譜圖	79
附圖 24. <i>p</i> -Xylylene-bis-phosphonic acid tetraethyl ester，化合物 8的HRMS光譜 圖	80
附圖 25. 9,9'-Dioctyl-9H-fluorene-2,7-dicarbaldehyde，化合物9的 ¹ H-NMR 光譜 圖	81
附圖 26. 9,9'-Dioctyl-9H-fluorene-2,7-dicarbaldehyde，化合物9的 ¹³ C-NMR光譜 圖	82
附圖 27. 9,9'-Dioctyl-9H-fluorene-2,7-dicarbaldehyde，化合物9的HRMS光譜圖	83
附圖 28. 高分子P(FV-PV-triptycene) 的 ¹ H-NMR光譜圖	84
附圖 29. 高分子P(FV-PV-triptycene)的 ¹³ C-NMR光譜圖	85
附圖 30. 高分子P(FV-PV)的 ¹ H-NMR光譜圖	85