

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。

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 $\delta = 7.24$ 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)。

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

使用 PerkinElmer Pyris Diamond DSC 及冷卻系統。溫度以 indium 及 tin 做校正，實驗時秤取樣品 5 ~ 10 mg，加熱及冷卻速率分別為 10 °C/min 及 50 °C/min，用以量測樣品之玻璃轉移溫度，而玻璃轉移溫

度則取相變化曲線之反曲點。

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

使用 PerkinElmer Pyris 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 5 ~ 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 Waters 1515 Isocratic 高壓幫浦系統，偵測器為 Waters 2414 Refractive index。儀器使用三支一組之 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) 標準樣品製作分子量校正曲線。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 中並加一滴 Toluene 做為內標準品，並必須以 0.2 μm 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，或直接旋轉塗佈成膜於石英玻璃表面量測。

2.2.6 螢光光譜儀 (Photoluminescence 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(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 $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ / acetonitrile為電解質液，以 50 mV/sec的速度進行掃描。

2.2.8 LED 元件性質的量測

係利用 Keithley 2400 電源供應器對元件施以電壓使其發光，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。



2.2.9 薄膜測厚儀(surface profiler , α -stepper)

膜厚的測量是以 DEKTAK 3030 Alpha stepper 膜厚測厚儀來測量，掃描長度 5 mm，掃描速度為 medium。掃描數次，再取數點，求其平均值。

2.3 合成部份

2.3.1 單體 M1 的合成列於 Scheme 1 中

N'-1-(4-methoxybenzoyl)-1-benzenecarbonylhydrazine (1)

將benzoyl hydrazine (20 g, 0.147 mol)以及碳酸鉀 (20.3 g, 0.147 mol)置於 1 L雙頸圓底瓶中，並以 800 mL之 1,4-dioxane溶解，於 40 °C 下通氮氣攪拌。另將*p*-anisoyl chloride (30.07 g, 0.176 mol)於手套箱中取用，並置於加液漏斗中，逐滴加入圓底瓶，立即產生大量白色固體。攪拌四小時使其反應完全。待反應瓶回復室溫後，將溶液倒入大量水中，析出大量白色固體，抽氣過濾之，再以甲醇作再結晶，得純白色固體，產率 86%，熔點 195 °C。

¹H-NMR (300 Mz, CDCl₃, TMS, ppm) δ: 3.74 (s, -OCH₃), 7.52 (d, 2H, aromatic protons), 7.76 (d, 2H, aromatic protons), 7.63 (d, 2H, aromatic protons), 7.56-7.43 (m, 3H, aromatic protons)

2-phenyl-5-(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol (2)

將化合物 (1) (34 g, 0.121 mol)置於 500 mL單頸瓶，另將 340 mL Phosphorous oxychloride倒入圓底瓶，加熱至 80 °C，變成微黃色澄清溶液，通氮氣並攪拌迴流一天。待反應完成後，將反應瓶回復到室溫，將溶液逐滴緩慢滴入大量冰水中，立即有白色固體產生，抽氣過濾之，再以甲醇作再結晶，得到純白色固體，產率 92%，熔點 172 °C。

¹H-NMR (300 Mz, D-DMSO, ppm) δ: 3.77 (s, -OCH₃), 7.01 (d, 2H, aromatic protons), 7.97 (d, 2H, aromatic protons), 8.11 (d, 2H, aromatic protons), 7.46-7.61 (m, 3H, aromatic protons)

2-phenyl-5-phenol-1,3,4-oxadiazole (3)

將化合物 (2) (5 g, 0.02 mol) 置於 250 mL 單頸圓底瓶，並倒入 100 mL 碘酸，加熱至 80 °C，通氮氣攪拌迴流一天。待反應完成後，使反應瓶回復至室溫，將溶液倒入大量水中，析出黃色固體，抽氣過濾之，並以甲醇作再結晶，得純白色固體，產率 72%，熔點 253 °C。

¹H-NMR (300 Mz, D-DMSO, ppm) δ: 6.98 (d, 2H, aromatic protons), 7.97 (d, 2H, aromatic protons), 8.11 (d, 2H, aromatic protons), 7.46-7.61 (m, 3H, aromatic protons)

2-phenyl-5-[4-(10-undecenyloxy)phenyl]-1,3,4-oxadiazole (4)

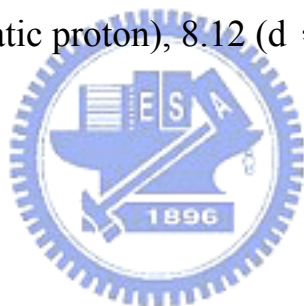
將化合物 (3) (3.9 g, 0.016 mol) 以及氫氧化鉀 (3.4 g, 0.025 mol)、碘化鉀 (4.1 g, 0.025 mol) 置於 100 mL 雙頸瓶中，以 50 mL Acetonitrile 及少量 DMF 溶解，加熱至 85 °C 並攪拌迴流 2 小時。另將 11-bromo-1-undecene (4.6 g, 0.02 mol) 用少量 Acetonitrile 稀釋，置於加液漏斗中，於兩小時後逐滴加入反應瓶中，加熱至 85 °C 並攪拌迴流一天。待反應完成後，使反應瓶回復至室溫，以 ethyl acetate 及水萃取，取有機層並以硫酸鎂除水後，經濃縮後得米黃色固體。再以甲醇作再結晶，得純白色固體，產率 74.5%，熔點 93 °C。

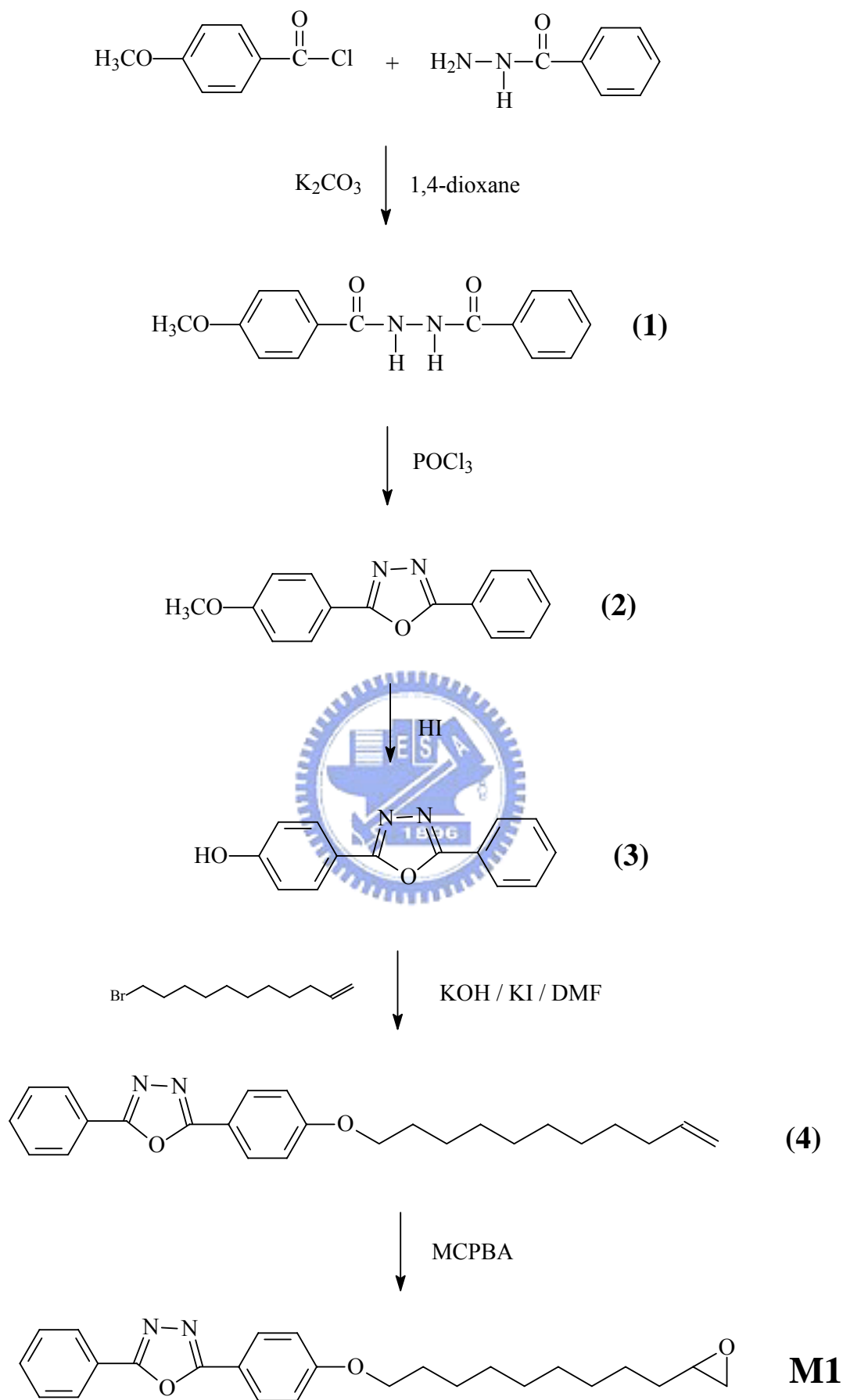
¹H-NMR (300 Mz, CDCl₃, TMS, ppm) δ: 4.0 (t, 2H, OCH₂(CH₂)₇CH₂CHCH₂), 1.32-1.52 (m, 14H, OCH₂(CH₂)₇CH₂CHCH₂), 1.77-1.82 (t, 2H, OCH₂(CH₂)₇CH₂CHCH₂), 5.75-5.81 (m, 1H, OCH₂(CH₂)₇CH₂CHCH₂), 4.90-5.00 (dd, 2H, OCH₂(CH₂)₇CH₂CHCH₂), 6.99 (d, 2H, aromatic proton), 8.02 (d, 2H, aromatic proton), 7.50-7.53 (d, 3H, aromatic proton), 8.12 (d, 2H, aromatic proton)

2-phenyl-5-[4-(9-oxiranyl nonyloxy)phenyl]-1,3,4-oxadiazole (M1)

將化合物 (4) (4.75 g, 0.012 mol) 置於 100 mL 雙頸瓶中，用 50 mL 無水二氯甲烷溶解。另將 MCPBA (4.2 g, 0.024 mol) 以 10 mL 無水二氯甲烷溶解，置於加液漏斗，於冰浴下逐滴加入至反應瓶中，通氮氣並攪拌一天。待反應完成後，將溶液濃縮，再用二氯甲烷及硫代硫酸鈉水溶液萃取，取有機層，並以硫酸鎂除水，再濃縮得米黃色固體。再以甲醇作再結晶，得白色固體，產率 90%，熔點 87 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (300 Mz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 4.0 (t, 2H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$), 1.24-1.83 (m, 16H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$), 2.87-2.89 (m, 1H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$), 1.43-2.74 (dd, 2H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$), 6.99 (d, 2H, aromatic proton), 8.02 (d, 2H, aromatic proton), 7.50-7.53 (d, 3H, aromatic proton), 8.12 (d, 2H, aromatic proton)





Scheme 1

2.3.2 含 Oxadiazole 聚合物及其共聚物之合成

聚合物及共聚物之合成路徑如 Scheme 2 所示。其所合成之聚合物及共聚物命名如下，

Synthesis of P1 (PEO-C9-OXA)

將單體 (M1) (1 g, 2.46 mmol) 置於 50 mL 雙頸瓶中，於氮氣下以針筒注入 24.6 mL 無水二氯甲烷，使其完全溶解，將反應瓶置於液態氮中，待溶液結凍後抽真空二分鐘。抽完真空後，取出置於甲醇溶液並使反應瓶中充滿氮氣，使整個瓶中溶液溶化成液狀，重複步驟三次，以除去水氣及氧氣。另取 7 μ L $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 於冰浴下逐滴加入，並於室溫下通氮氣攪拌一天。待反應完成後，將溶液逐滴滴入熱己烷中作再沈澱，並重複多次純化，得黃色固體 0.82 g，產率 13%。

Synthesis of P2 [PEO-C9-OXA-co-C4 (1 : 5)]

P2 ~ P4 共聚合成步驟相似，以下以 P2 為例，說明聚合條件。

於手套箱中取 1,2-hexyl epoxide (0.63 g, 6.15 mmol) 及單體 (M1) (0.5 g, 1.23) 置於 50 mL 雙頸瓶中，於氮氣下以針筒注入 7.4 mL 無水二氯化碳，使其完全溶解，將反應瓶置於液態氮中，待溶液結凍後抽真空二分鐘。抽完真空後，取出置於甲醇溶液並使反應瓶中充滿氮氣，使整個瓶中溶液溶化成液狀，重複步驟三次，以除去水氣及氧氣。另取 21 μ L $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 於冰浴下逐滴加入，並於室溫下通氮氣攪拌一天。待反應完成後，將溶液逐滴滴入熱己烷中作再沈澱，並重複多次純化，得黃色固體 0.48 g，產率 11%。

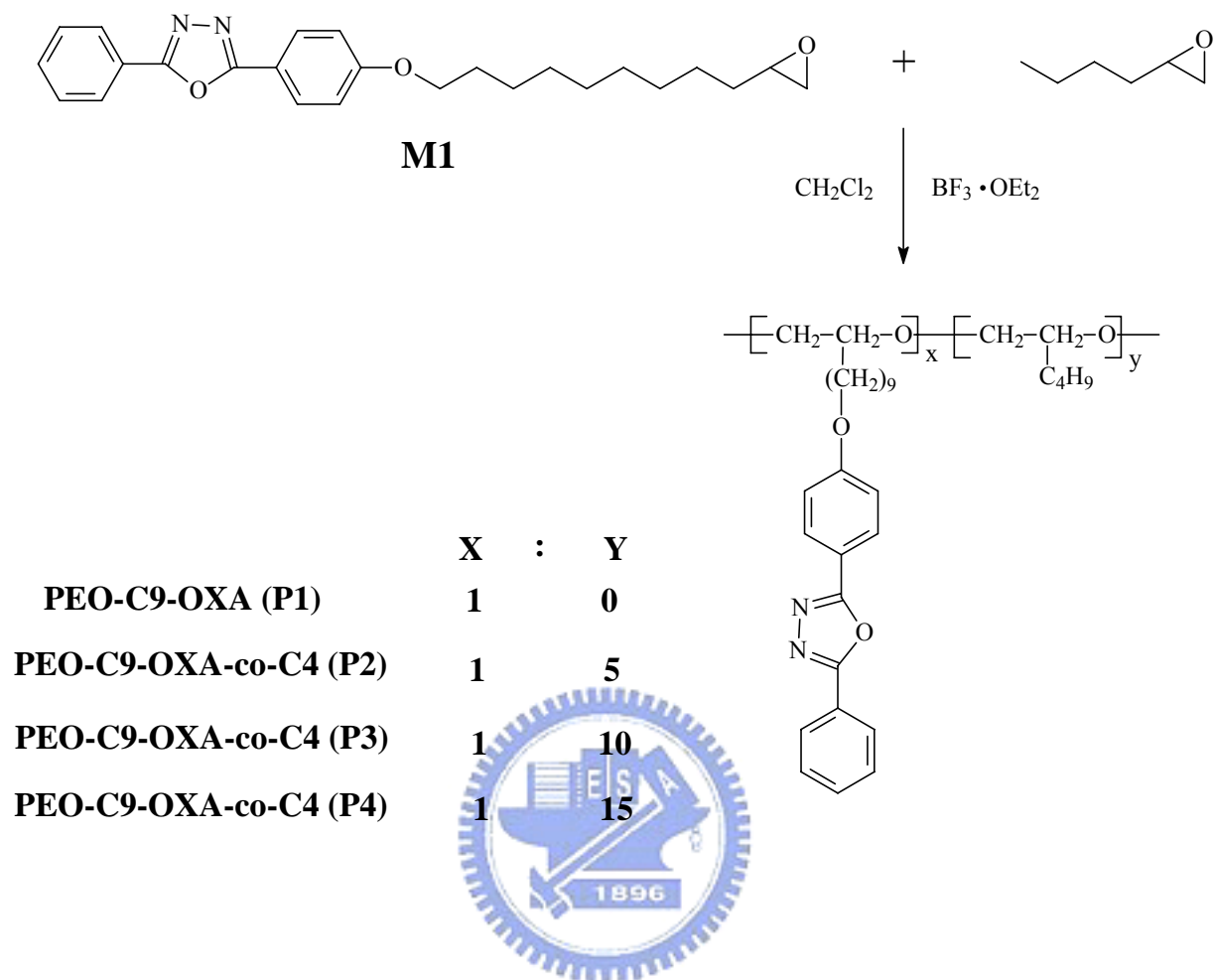
Synthesis of P3 [PEO-C9-OXA-co-C4 (1 : 10)]

起始物為 M1 及 1,2-hexyl epoxide 以莫耳數比為 1 : 10 的比例進行共聚合反應，得黃色固體 0.65 g，產率 14%。

Synthesis of P4 [PEO-C9-OXA-co-C4 (1 : 15)]

起始物為 M1 及 1,2-hexyl epoxide 以莫耳數比為 1 : 15 的比例進行共聚合反應，得黃色固體 0.67 g，產率 15%。





Polymer	X : Y	Yield (%)
P1	1 : 0	13
P2	1 : 5	11
P3	1 : 10	14
P4	1 : 15	15

Scheme 2. Synthesis of P1 ~ P4