

第二章

含聚環氧乙烷側取代之聚(2,3-雙苯基-1,4-仲苯基乙烯)之合成

2.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Janssen、Lancaster、TCI 以及聯工公司，不經純化而直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 TEDIA 公司。無水四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF) 以鈉金屬乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。無水二氯甲烷(dichloromethane)則以氫化鈣乾燥，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。無水甲苯(toluene)係以 n-BuLi 乾燥，並加入蒸餾過後所得的苯乙烯(styrene)做為指示劑，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。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 (δ)

=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) :

使用 Perkin Elmer instruments Spectrum One 光譜儀。固體樣品與溴化鉀粉末混合壓片；或者將樣品溶於溶劑中，滴到溴化鉀 (KBr) 鹽片上，等溶劑揮發後即可掃描光譜。解析度：4 波數(cm^{-1})，範圍 400 ~ 4000 波數(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 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。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, T_g)。

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

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 5 ~ 10 mg，樣品之加熱速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，範圍從 50°C ~ 750°C ，並在氮氣流量 $100\text{ mL}/\text{min}$ 下測量其熱裂解情形，定義 5% weight loss 為裂解溫度。

(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 320 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 (UVGL-25 型) 檢定。

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

使用 Viscotek VE2001 高壓幫浦系統，偵測器為 Viscotek T50A differential viscometer 及 Viscotek LR125 Laser refractometer。儀器使用一組三支之 American Polymer column，所填充之矽膠尺寸大小各為 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，以 0.2 μm 的 Nylon filter 過濾後使用。



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

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) :

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，所得數據即為光激發光(photoluminescence, PL)光譜。

(10) 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)，0.1 M 的 (n-Bu)₄NBF₄ / acetonitrile 做為電解液，掃描速率為 50 mV/sec。

(11) 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。

(12) 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy , TEM)

係使用 JEOL 2000-EX 型電子顯微鏡，於 120.0 KV 的加速電壓，放大倍率為 100 K 下，觀察樣品係經由高溫鍛燒後去除界面活性劑，再利用乙醇分散滴於銅網上，於穿透式電子顯微鏡下觀察其發光高分子與二氧化矽之奈米複合型態結構。

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%。mp: 106°C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 1.146 (t, 6H, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.185 (q, 4H, $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.990-7.336 (m, 10H, $-\text{C}_6\text{H}_5$)。 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 14, 61.4, 119.9, 127.8, 129.0, 130.3, 131.0, 131.1, 162.2, 162.3, 191.1。MS (EI-MS) m/z : 376(M^+)。

Diethyl 2,3-diphenyl-5-propyl-chloride terephthalate (2)

將化合物 1 (16.03 克, 4×10^{-2} 莫耳)、5-chloro-1-pentyne (4 克, 4×10^{-2} 莫耳) 置入 250 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 = 4/1) 來純化, 得黃色固體產物 17 克, 產率 92%, mp: 143-145°C。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 0.879 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$),

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)。 ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.3(t, 6H, COOCH₂CH₃), 1.9(m, 2H, ClCH₂CH₂CH₂), 2.55(t, 2H, ClCH₂CH₂CH₂), 3.38(t, 2H, ClCH₂CH₂CH₂), 4.29(m, 2H, COOCH₂CH₃), 7.22(m, 2H, aromatic-H), 7.32(m, 4H, aromatic-H), 7.48(m, 4H, aromatic-H), 7.96(m, 1H, aromatic-H)。 ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 14.1, 26.6, 26.9, 44.4, 60.9, 127.7, 127.9, 129.3, 130, 133.8, 133.9, 136.5, 136.7, 139.7, 166。 MS (EI-MS) *m/z*: 450(M⁺)。

Diethyl 2,3-diphenyl-5-(trimethylene-heptadeca (oxyethylene)-methoxy) terephthalate (3)

將 Poly(ethylene oxide) Methyl ether 分子量為 750(14.25g, 0.019 莫耳)、氫化鈉 (0.86 克, 0.036 莫耳)、少量碘化鉀與 150 毫升四氫呋喃加入 250 毫升雙頸瓶中, 加熱迴流一小時後, 由側頸慢慢滴入化合物 2 (8.86 克, 0.019 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=2/1) 來純化, 得淡黃色液體 14.7 克, 產率 64%。 ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm) : 1.3 (t, 6H, -COOCH₂CH₃), 1.79 (m, 2H, -OCH₂CH₂CH₂), 2.55 (t, 2H, -OCH₂CH₂CH₂), 3.24 (s, 3H, -OCH₃), 3.37 (t, 2H, -OCH₂CH₂CH₂), 3.54 (t, 72H, -OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂O-), 4.29 (m, 4H, -COOCH₂CH₃), 7.22 (m, 2H, aromatic-H), 7.32 (m, 4H, aromatic-H), 7.48

(m, 4H, aromatic-H), 7.96 (m, 1H, aromatic-H)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 14.1, 25.8, 31.4, 59.3, 60.9, 70.2, 70.5, 72.0, 72.5, 72.7, 127.7, 127.9, 129.3, 130, 133.8, 133.9, 136.5, 136.7, 139.7, 166。

2,3-Diphenyl-5-(trimethylene-heptadeca (oxyethylene)-methoxy)-1,4-bis (hydroxymethyl)benzene (4)

將 lithium aluminum hydride (4.8 克, 0.126 莫耳) 置入 250 毫升三頸瓶中，於氮氣下以針筒打入 120 毫升無水四氫呋喃並攪拌之。另取化合物 **3** (14.72 克, 1.26×10^{-2} 莫耳) 以 20 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氫氧化鈉水溶液，直到溶液顏色變成白色。過濾掉白色黏稠體，將濾液以二氯甲烷/飽和食鹽水萃取，有機層濃縮後的粗產物再以並以凝膠管柱層析 (正己烷/醋酸乙酯=3:2) 來純化，得白色固體產物 4.7 克，產率 36%，mp: 156-157°C。 ^1H -NMR (CDCl_3 , δ , ppm) : 1.79 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.0 (s, 2H, $-\text{OH}$), 2.55 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.24 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.37 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.54 (t, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.1-4.2 (d, 4H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 7.0 (s, 1H, aromatic-H), 7.22(m, 2H, aromatic-H), 7.32(m, 4H, aromatic-H), 7.48(m, 4H, aromatic-H)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 26.7, 31.7, 55.6, 59.3, 62.1, 70.2, 70.5, 72.0, 72.5, 72.7, 123.9, 127.7, 127.9, 129.3, 130, 133.6, 136.5, 137.4, 139.0。

2,3-Diphenyl-5-(trimethylene-heptadeca (oxyethylene)-methoxy)-1,4-bis (chloromethyl)benzene (5)

將化合物 **4** (1.7 克, 1.57×10^{-3} 莫耳) 置入 100 毫升三頸瓶中, 於氮氣下加入 3 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 = 5/3) 來純化得淡黃色液體(5c) 1.3 克, 產率 73%; (5a)、(5b) 合成方法同(5c)。¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm) : 1.79 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 2.55 (t, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 3.24 (s, 3H, -OCH₃), 3.37 (t, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 3.54 (t, 72H, -OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂O-), 4.2-4.3 (d, 4H, -CH₂Cl), 7.14 (s, 1H, aromatic-H), 7.22 (m, 2H, aromatic-H), 7.32 (m, 4H, aromatic-H), 7.48 (m, 4H, aromatic-H)。 ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 25.9, 31.7, 33.9, 40.4, 59.3, 70.2, 70.5, 72, 72.7, 122.6, 125.4, 127.7, 127.9, 129.3, 129.2, 135.1, 136.5, 137.0, 137.3。

2.3.2 聚合物之合成

Poly(2,3-Diphenyl-5-(trimethylene-tri(oxyethylene)-methoxy)-phenylene vinylene) (P1)

將化合物 **5a** (0.88 克, 1.8×10^{-3} 莫耳) 置入 50 毫升雙頸瓶中, 於氮氣下以針筒打入 15 毫升無水四氫呋喃溶解之。另取 potassium *t*-butoxide (3.24 克, 0.028 莫耳) 溶於 15 毫升無水四氫呋喃中, 將此溶液針筒緩慢打入反應瓶中以 1.5 mL/min 的速度打入, 於室溫下攪拌反應 72 小時。

之後將溶液慢慢滴入 500 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，所使用溶劑為四氫呋喃透析時間為 24 小時。得黃綠色固體產物 0.6 克，產率 75 %。

Poly(2,3-Diphenyl-5-(trimethylene-octa(oxyethylene)-methoxy)-phenylene vinylene) (P2)

將化合物 **5b** (0.65 克， 9×10^{-4} 莫耳) 置入 50 毫升三頸瓶中，於氮氣下以針筒打入 15 毫升無水四氫呋喃溶解之。另取 potassium *t*-butoxide (0.406 克， 3.6×10^{-3} 莫耳)，分別以 15 毫升無水四氫呋喃溶解，再以針筒打入左右兩側頸之三頸瓶中。以 1.5mL/min 的速度緩慢將溶液打入反應瓶中，於室溫下攪拌反應 72 小時。之後將溶液慢慢滴入 500 毫升正己烷中進行再沉澱兩次，最後以半滲透膜進行透析純化，所使用溶劑為四氫呋喃透析時間為 24 小時，得黃綠色固體產物 0.34 克，產率 54%。

Poly(2,3-Diphenyl-5-(trimethylene-heptadeca(oxyethylene)-methoxy)-phenylene vinylene) (P3)

將化合物 **5c** (1.656 克， 1.48×10^{-3} 莫耳) 置入 50 毫升雙頸瓶中，於氮氣下以針筒打入 15 毫升無水四氫呋喃溶解之。另取 potassium *t*-butoxide (2.66 克，0.023 莫耳) 溶於 15 毫升無水四氫呋喃中，將此溶液針筒緩慢打入反應瓶中以 1.5mL/min 的速度打入，於室溫下攪拌反應 72 小時。之後將溶液慢慢滴入 500 毫升正己烷中進行再沉澱兩次，最後以半滲透膜進行透析純化，所使用溶劑為四氫呋喃透析時間為 24 小時。得黃綠

色固體產物 0.68 克，產率 47%。

此系列高分子聚合物之光譜詳列於附錄圖中 10、11、12。

2.4 PLED 元件製作

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 °C 下真空加熱兩小時去除溶劑。再將所合成的發光材料溶於 CHCl₃ 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。在壓力為 6×10^{-7} torr 下，鍍上的鈣及鋁電極厚度分別為 350 Å 及 1000 Å。

2.5 溶膠-凝膠(sol-gel)製程

此實驗的製備方法為兩部分第一部分參考 Brinker, C. J. 等人在 2003 年於 *J. Am. Chem. Soc.* 所發表的論文 [29]，以中性的界面活性劑做為有機模版，在酸性的環境中合成出具有高度規則性的奈米複合矽材。實驗步驟如下：

首先製備一恆溫 40°C 水浴，依照當量比 1 TEOS : 30 THF : 5 H₂O : 0.1 HCl : 3 Polymer 調配好每一反應物的計量，首先以 2 mL THF 溶解 0.3 g polymer，並加入預先以去離子水配好的 2N HCl，最後滴入矽源 tetraethyl

orthosilicate (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 0.11 g), 此時可見溶液略呈現混濁狀態。攪拌 2-5 小時即可結束反應如 Fig 2-1 所示。當旋轉塗佈在玻璃片上成膜之後，由於溶劑會逐漸的揮發並導致所謂的溶劑揮發誘導自組裝現象，TEM 試片則是將上述玻璃基板上的膜小心的刮下，置於 550°C 高溫爐管中加熱鍛燒 6 小時，再分散於乙醇溶液中，置於銅網上觀測。有機模版與矽源之間可形成分子間作用力而變成微胞狀聚集，此環境系統為 THF，所以大部分的親水端會被侷限在微胞內部，又因為親水端為 PEO 會與矽源有很強的氫鍵作用力，所以在 TEM 下我們所觀測到的結構為微胞狀的結構。

Experiment process

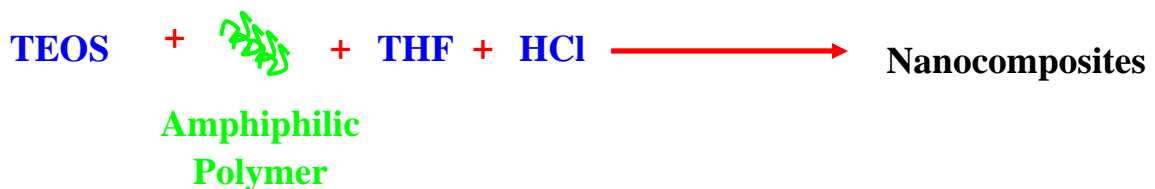
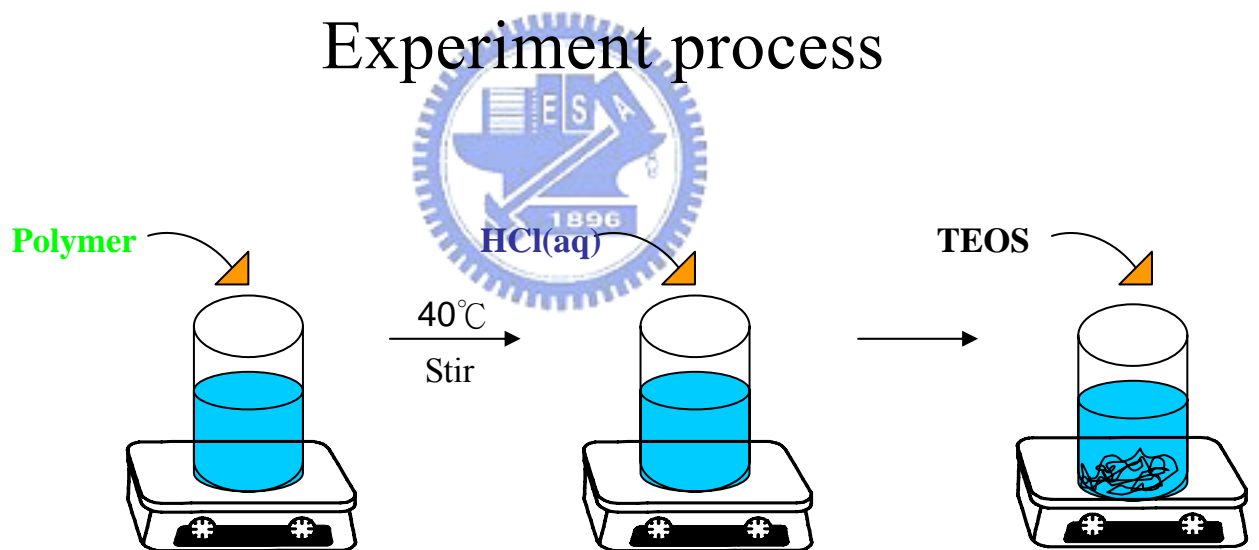


Figure 2-1 Experimental process of the first sol-gel method.

此實驗的製備方法分為兩部分，第二部分參考加州大學洛杉磯分校 Sarah H. Tolbert. 等人在 2005 年於 *Nano Letters* 所發表的論文 [56]，以陽離子的界面活性劑做為有機模版，在鹼性的環境中合成出具有高度規則性的奈米複合矽材。實驗步驟如下：

首先製備一恆溫 50°C 水浴，依照當量比 100 H₂O: 0.1 CTAB/Polymer : 0.45 NaOH : 8.5 TEOS 調配好每一反應物的計量，首先以 0.5 mL H₂O 溶解 0.01CTAB，再以 0.5 mL H₂O 溶解 0.01 g polymer，並加入預先以去離子水配好的 NaOH (aq)，最後滴入矽源 tetraethyl orthosilicate (TEOS, Si(OC₂H₅)₄，1.96 g)，此時可見溶液略呈現混濁狀態。攪拌 3 小時即可結束反應如 Fig 2-2 所示。當旋轉塗佈在玻璃片上成膜之後，由於溶劑會逐漸的揮發並導致所謂的溶劑揮發誘導自組裝現象。TEM 試片則是將上述玻璃基板上的膜小心的刮下，置於 550°C 高溫爐管中加熱鍛燒 6 小時，再分散於乙醇溶液中，置於銅網上觀測。有機模版與矽源之間將可形成分子間作用力而變成層狀堆積結構，此環境系統為水，在陽離子當模板的條件下高分子之親水端 PEO 會與矽源產生很強的氫鍵，所以大部分的親水端會與矽源作用形成規則的排列。

Experiment process

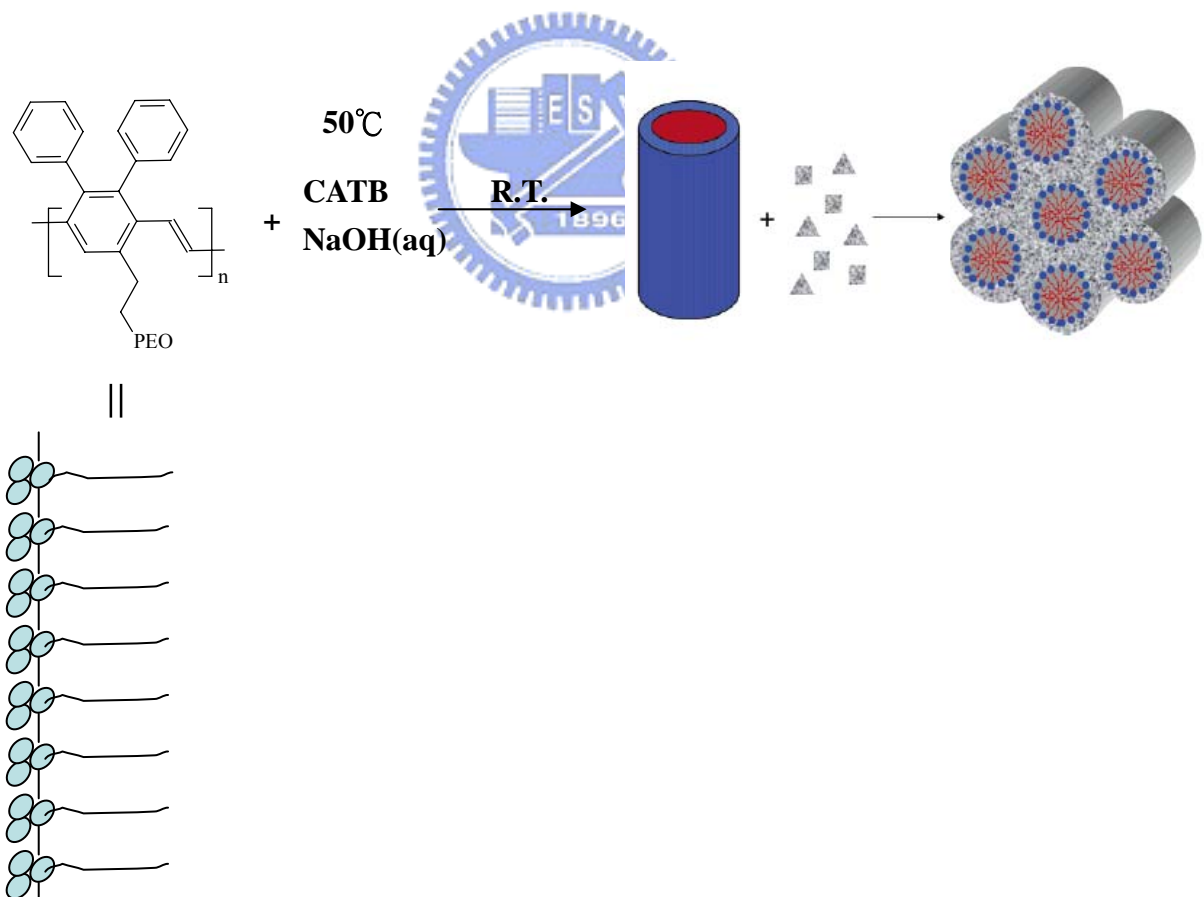
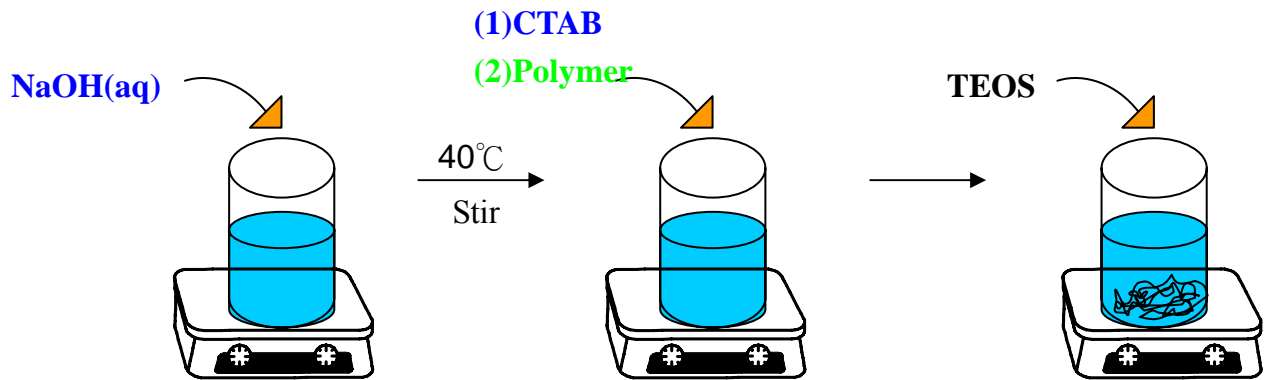
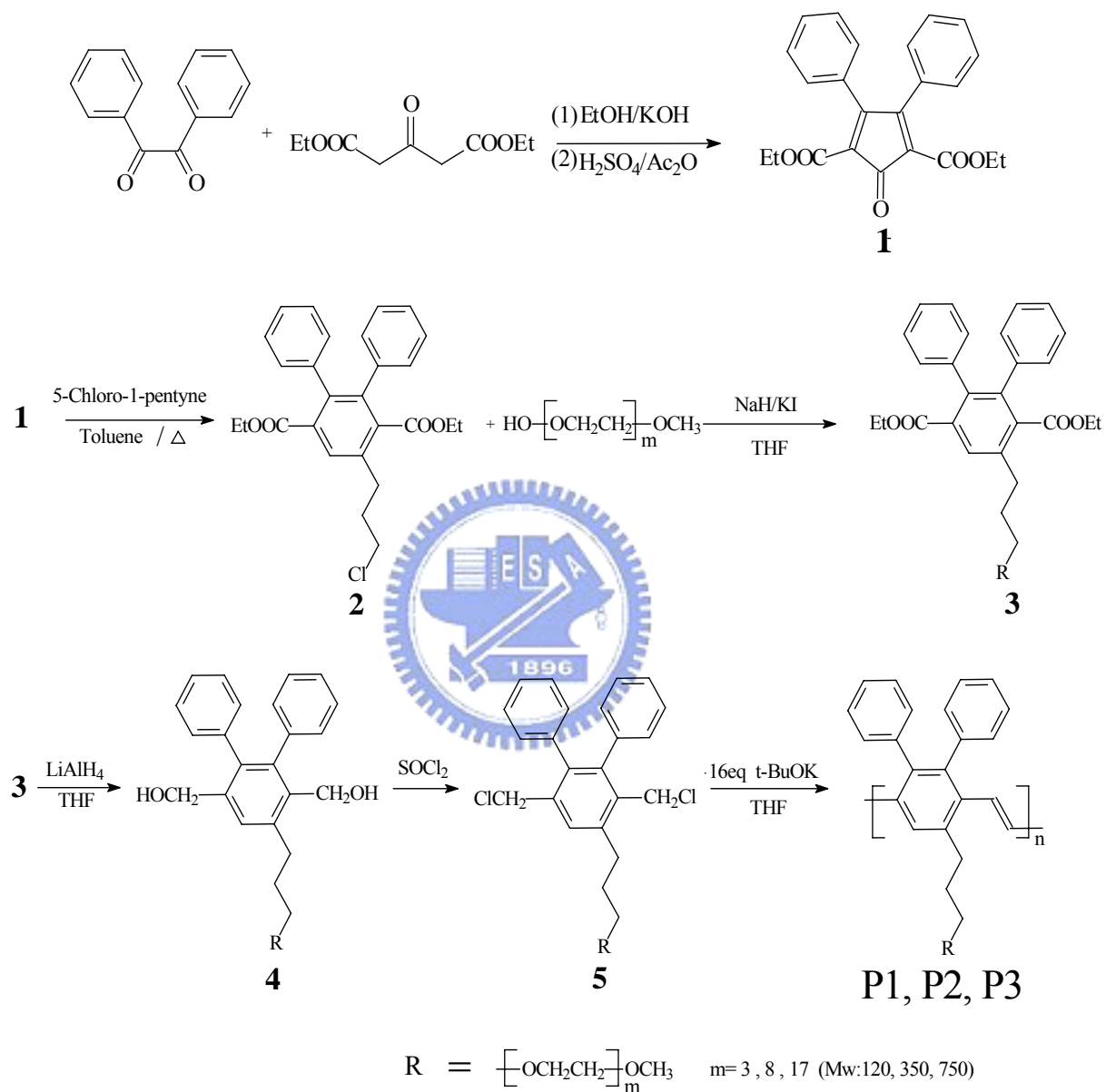


Figure 2-2 Experimental process of the second sol-gel method.



5a: Mw=120 ; 5b: Mw=350 ; 5c: Mw=750

Scheme 1. Synthesis of amphiphilic polymers P1~P3