

第四章

含三苯基側取代之聚(2,3-雙苯基-1,4-仲 苯基乙烯)之合成

4.1 試藥

本實驗中所使用之起始藥品同第二章所述，均為商業化所購得，不經純化而直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 TEDIA 公司。

4.2 儀器

為了鑑定與測量本實驗所得樣品之特性，採用下列儀器：包括核磁共振光譜儀、薄層色層分析、紫外-可見光吸收光譜儀、螢光光譜儀等，均如第三章所述。小角 X 光繞射儀(Small Angle X-ray Diffraction, SAXS)，係使用 BEDE D1 型繞射儀，銅鉀為光源，2000 W 的功率， $\lambda = 1.54\text{\AA}$ 。於室溫下量測塗佈於玻璃基材上之樣品繞射光譜。

4.3 合成部分

合成液晶基單體於詳見 **Scheme 2**，P4~P6 高分子聚合如 **Scheme 3**。

2,5-Dicarbethoxy-3,4-diphenylcyclopentadienone (1)

將 Benzil (15 g, 0.071mole)與 Diethyl 1,3-acetonedicarboxylate (17.3g, 0.086 mole) 置於 500mL 圓底瓶中，加入 300mL 乙醇 (95%)，攪拌至固體完全溶解。另取氫氧化鉀 (4g, 0.071 mole) 溶於 20mL 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 500mL 圓底瓶將上述固體置入，於冰浴下加入 80mL 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 22.8g，產率 85%，mp: 106°C。¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm) : 1.146 (t, 6H, -CO₂-CH₂CH₃), 4.185 (q, 4H, -CO₂CH₂CH₃), 6.990-7.336 (m, 10H, -C₆H₅)。 ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 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⁺)。

2-(4-ethylphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolane (6)

取一 500 mL 雙頸瓶置入 1-ethyl-4-iodobenzene (10g, 43mmol)，在真空中加熱乾燥後，用針筒抽取乾燥的 THF 120ml 打入反應瓶中，在 -78°C 下攪拌 30 分鐘，然後抽取 1.6 M n-butyllithium (50.6 mL, 64.6 mmol) 在 -78 °C 的環境下緩慢滴入反應瓶中，攪拌 1 小時，之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (16.5 mL, 64.6 mmol) 在 -78 °C 的環境下緩慢滴入反應瓶中，然後緩慢回至室溫反應 overnight，待反應完成，用水除去尚未反應掉的 n-butyllithium，再分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用無水硫酸鎂乾燥後濃縮，得到白色固體，最後用正己烷做再結晶兩次，得到白色結晶 8.7g，產率: 87%，mp: 76-77 °C。 ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm) : 1.24 (t, J = 7.5 Hz, 3H,

-CH₂-CH₃), 1.26 (s, 12H, -B-O-C(CH₃)₂-C(CH₃)₂-O-), 2.59 (m, 2H, -CH₂-CH₃), 7.1 (d, J = 9.0 Hz, 2H, aromatic-H), 7.2 (d, J=9.0 Hz, 2H, aromatic-H)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 14.6, 21.4, 32.4, 83.2, 127.8, 129.2, 133.8, 139.5, 20.83。MS (EI-MS) *m/z*: 232(M⁺)。

4-methoxyphenoxy-tert-butyl-dimethylsilane (7)

取 4-methoxy-phenol (15.0 g, 0.08mole)、tert-Butyldimethylsilyl chloride (27.3 g, 0.258 mol) 及 Imidiazole (24.67 g, 0.362 mol) 置於 250 mL 的雙頸瓶內，注入 100 mL 除水後的 THF，攪拌六小時。抽氣過濾後，利用旋轉濃縮機除去大部份的溶劑，再用乙酸乙酯及飽和食鹽水萃取，將所收集之濾液以無水硫酸鎂除水後，經減壓濃縮，可得到一淡橘色的液體，最後藉由矽膠管柱層析法以(醋酸乙酯/正己烷= 1/5)進行純化，得到橙色透明液體 20.1g。產率：70%。¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm) : 0.08 (s, 6H, -Si-C₂H₆), 1 (s, 9H, Si-C(CH₃)₃), 3.73 (s, 3H, -O-CH₃), 6.60 (d, J=9.0 Hz, 2H, aromatic-H), 6.62 (d, J=9.0 Hz, 2H, aromatic-H)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) :-6.1, 17.7, 25.8, 55.9, 115.2, 121.3, 148.7, 153.6。MS (EI-MS) *m/z*: 238(M⁺)。

2,5-Dibromo-4-methoxyphenoxy-tert-butyl-dimethylsilane (8)

取一 250 mL 雙頸瓶置入化合物3 (24.09g, 0.101mole)，再加入 50 mL chloroform 攪拌使溶解，之後另外取 bromine (13.5 mL, 0.253mol) 以 20 mL chloroform 稀釋並加入加液漏斗中緩慢滴入反應瓶內，持續攪拌，在室溫

下反應12 小時，待反應結束，先加入40 mL Na₂S₂O₃ 水溶液攪拌30分鐘，再分別用Na₂S₂O₃水溶液及水洗數次，收集有機層用無水硫酸鎂乾燥後濃縮，藉由矽膠管柱層析法以(醋酸乙酯/正己烷= 1/10)進行純化再以甲醇做再結晶，得一白色固體產物32 g，產率：80%，mp: 56-57°C。¹H-NMR (CDCl₃，δ，ppm)：0.08 (s, 6H, -Si-C₂H₆), 1.1 (s, 9H, -Si-C(CH₃)₃), 3.73 (s, 3H, -O-CH₃), 6.68 (s, 2H, aromatic-H)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)：-5.7, 17.7, 25.8, 55.2, 112.1, 118.2, 120.7, 126.8, 152.2, 153.1。MS (EI-MS) *m/z*: 396(M⁺)。

2,5-dibromo-4-methoxyphenol (9)

取一 250 mL 雙頸瓶入化合物 8 (9.24 g, 23 mmole)，在用針頭取 TBAF 70mL (0.07 mole) 注入雙頸瓶內取反應後，反應 1 天。待反應完成後，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用無水硫酸鎂乾燥後濃縮，以乙酸乙酯：正己烷 = 1：5，純化可得到透明液體 5.42 g，產率 84%。¹H-NMR (CDCl₃，δ，ppm)：3.73 (s, 3H, -O-CH₃), 6.66 (s, 1H, aromatic-H), 6.68 (s, 1H, aromatic-H)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)：55.2, 112.6, 113.8, 121.2, 122.4, 151.2, 151.9。MS (EI-MS) *m/z*: 281(M⁺)。

1,4-Dibromo-2-(hex-5-ynyloxy)-5-methoxybenzene (10)

於 100 mL 雙頸瓶中置入 2,5-dibromo-4-methoxyphenol (5.29 g, 18.7 mmol)、碳酸鉀 (7.77 g, 56 mmol)、碘化鉀 (2.98 g, 18.7 mmol) 與 50 mL 氰甲烷，加熱迴流一小時後，由側頸加液漏斗慢慢滴入 6-chloro-1-pentyne (2.18

g, 18.6mmol), 加熱迴流24 小時。之後將溶液濃縮, 所得固體以乙酸乙酯溶解, 再以5% 氯化氫水溶液清洗2次, 水清洗數次。收集有機層用無水硫酸鎂乾燥後濃縮, 所得液體再以凝膠管柱層析(醋酸乙酯/正己烷=1/9)來純化, 得淡黃色液體產物5.45 g, 產率: 80%。¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.46 (m, 2H, -OCH₂CH₂CH₂CH₂), 1.71 (m, 2H, -OCH₂CH₂CH₂CH₂), 1.82 (s, H, Alkyne-H), 2.03 (t, 2H, -OCH₂CH₂CH₂CH₂), 3.94 (s, 3H, -O-CH₃), 3.94 (t, 2H, -OCH₂CH₂CH₂CH₂), 6.72 (s, 2H, aromatic-H)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 21.3, 25, 28.5, 55.2, 67.3, 68.6, 83.6, 111.8, 112.3, 120.4, 120.9, 148.4, 150.9。MS (EI-MS) *m/z*: 362(M⁺)。

Diethyl 2,3-diphenyl-5-(4-(2,5-dibromo-4-methoxy)phenoxy)butylene terephthalate (11)

將化合物10 (4g, 11 mmole)、化合物1 (6.5g, 16.6 mmole)置入150 mL雙頸瓶中再加入Toluene 50 mL, 加熱至120°C下迴流24 小時。將溶液濃縮再以乾loading方法凝膠管柱層析 (醋酸乙酯/正己烷=1/3) 來純化, 得白色固體產物6.59g, 產率84%, mp: 104-105°C。¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.3 (m, 6H, COOCH₂CH₃), 1.62 (m, 2H, -OCH₂CH₂CH₂CH₂), 1.71 (m, 2H, -OCH₂CH₂CH₂CH₂), 2.55 (t, 3H, -OCH₂CH₂CH₂CH₂), 3.73 (s, 3H, -O-CH₃), 3.94 (t, 2H -OCH₂CH₂CH₂CH₂), 4.29 (m, 4H, COOCH₂CH₃), 6.72 (s, 2H, aromatic-H), 7.2-7.9 (m, 11H, aromatic-H)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.1, 27.6, 29.3, 29.5, 55.2, 60.9, 68.2, 111.8, 112.3, 120.4, 120.9, 127.7,

127.9, 129.3, 133.5, 133.8, 136.4, 136.5, 140.3, 148.4, 150.2, 166.0 °MS (EI-MS)
 m/z : 710(M^+) °

**Diethyl 2,3-diphenyl-5-(4-(2,5-bis(4'-ethylphenyl)-4-methoxy)phenoxy)
butylene terephthalate (12)**

取一 50 mL 雙頸瓶，並於手套箱中量取 化合物 11 (1 g , 1.4 mmol)、
化合物 6 (0.72 g , 3mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.01 g , 0.0086 mmol)、K₂CO₃ (0.78 g ,
5.6 mmol)及界面活性劑 Aliquat 336 (0.07 g , 0.20 mmol)，反應架設好後，
用針筒注入 20 mL 乾燥無水的甲苯及 4 mL degas 去離子水，在除氧除水過
後的氬氣下加熱至 85°C，迴流反應 1 天。待反應完成後，分別用水及乙酸
乙酯萃取，收集有機層用無水硫酸鎂乾燥後濃縮，以乙酸乙酯/正己烷 =
1/9，純化可得到油狀液體 0.67 g，產率 63 %。 ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm) :
1.24-1.3 (m, 12H, CH₂CH₃ and -COOCH₂CH₃), 1.62-1.71 (m, 4H,
-OCH₂CH₂CH₂CH₂), 2.55-2.59 (m, 6H, -CH₂CH₃ and -OCH₂CH₂CH₂CH₂),
3.73 (s, 3H, -OCH₃), 3.94 (t, 2H, -OCH₂CH₂CH₂CH₂), 4.29 (m,
4H, -COOCH₂CH₃), 6.94 (s, 2H, aromatic-H), 7.18 (m, 4H, aromatic-H), 7.22
(m, 2H, aromatic-H), 7.32 (m, 4H, aromatic-H), 7.43 (m, 4H, aromatic-H),
7.48 (m, 4H, aromatic-H), 7.96 (s, 1H, aromatic-H) ° ¹³C NMR (75 MHz,
CDCl₃, δ ppm) : 14.1, 14.6, 27.6, 29.3, 29.6, 32.4, 56.2, 60.9, 69.2, 112.8, 113.3,
126.1, 126.6, 127.7, 127.8, 129.3, 130, 133.6, 136.4, 136.6, 138.4, 140.3, 147.4,

149.9, 166。MS (EI-MS) m/z : 760(M^+)。

2,3-diphenyl-5-(4-(2,5-bis(4'-ethylphenyl)-4-methoxy)phenoxy)butylene-1,4-bis(hydroxymethyl)benzene (13)

將 Lithium aluminum hydride (0.3g, 7.8 mmole) 置入 250mL 三頸瓶中，於氮氣下以針筒打入 60mL 無水四氫呋喃並攪拌之。另取化合物 **12** (0.85g, 1.1 mmole) 以 5mL 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，將濾液以醋酸乙酯/水萃取，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 4 : 1) 做再結晶來純化，得白色固體產物 0.65g，產率 87%，mp: 156°C。¹H-NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1.24 (t, 6H, $-CH_2CH_3$), 1.62-1.71 (m, 4H, $-OCH_2CH_2CH_2CH_2$), 2 (s, 2H, $-OH$), 2.55-2.59 (m, 6H, $-CH_2CH_3$ and $-OCH_2CH_2CH_2CH_2$), 3.73 (s, 3H, $-OCH_3$), 3.94 (t, 2H, $-OCH_2CH_2CH_2CH_2$), 4.2 (s, 4H, $-CH_2OH$), 6.94 (s, 2H, aromatic-H), 7.0 (s, 1H, aromatic-H), 7.18 (m, 4H, aromatic-H), 7.22 (m, 2H, aromatic-H), 7.32 (m, 4H, aromatic-H), 7.48 (m, 4H, aromatic-H)。¹³C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ ppm) : 14.6, 27.9, 29.3, 30.4, 32.4, 55.6, 56.2, 62.1, 69.2, 112.8, 113.3, 121.0, 123.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.3, 129.3, 133.7, 134.2, 136.5, 137.1, 138.4, 139, 147.4, 149.9。MS (EI-MS) m/z : 676(M^+)。

2,3-diphenyl-5-(4-(2,5-bis(4'-ethylphenyl)-4-methoxy)phenoxy)butylene-1,4-bis(chloromethyl)benzene (M1)

將化合物 13 (0.54g, 0.8 mmole) 置入 100mL 三頸瓶中，於氮氣下加入 2mL 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 = 7/1) 來純化，得淡黃色液體 0.416g, 產率 73%。¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.24 (t, 6H, -CH₂CH₃), 1.62-1.71 (m, 4H, -OCH₂CH₂CH₂CH₂), 2.55-2.59 (m, 6H, -CH₂CH₃ and -OCH₂CH₂CH₂CH₂), 3.73 (s, 3H, -OCH₃), 3.94 (t, 2H, -OCH₂CH₂CH₂CH₂), 4.3 (s, 4H, -CH₂Cl), 6.94 (s, 2H, aromatic-H), 7.14 (s, 1H, aromatic-H), 7.18 (m, 4H, aromatic-H), 7.22 (m, 2H, aromatic-H), 7.32 (m, 4H, aromatic-H), 7.43 (m, 4H, aromatic-H), 7.48 (m, 4H, aromatic-H)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 14.6, 27.9, 29.3, 29.6, 32.4, 33.9, 40.4, 56.2, 69.2, 112.8, 113.3, 122.5, 125.1, 125.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.3, 129.2, 129.3, 133.7, 135.7, 136.5, 137.0, 138.4, 147.4, 149.9。MS (EI-MS) *m/z*: 713(M⁺)。

4.4 聚合物之合成

Poly(2,3-diphenyl-5-(4-(2,5-bis(4'-ethylphenyl)-4-methoxy)phenoxy)butylene phenylene vinylene) (P4)(homopolymer)

將化合物 M1(0.5g, 0.7 mmole) 置入 50mL 升雙頸瓶中，於氮氣下以針筒打入 15mL 無水 THF 溶解之。另取 potassium *t*-butoxide (1.25g, 11mmole)

溶於 15mL 無水 THF 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 500mL 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 THF 透析時間為 24 小時。得黃綠色固體產物 0.23g。

Polymer P5 (molar ratio M1 : M2 =1 : 3)

將化合物 **M1**(0.5g, 0.7 mmole) 、**M2**(0.98g, 2.1 mmole)置入 100mL 雙頸瓶中，於氮氣下以針筒打入 20mL 無水 THF 溶解之。另取 potassium *t*-butoxide (5.02g, 44.8 mmole) 溶於 30 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 500mL 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 1.05g。

Polymer P6 (molar ratio M1 : M2 =1 : 9)

將化合物 **M1**(0.2g, 0.7mmole) 、**M2**(1.18g, 2.52mmole)置入 100mL 雙頸瓶中，於氮氣下以針筒打入 20mL 無水四氫呋喃溶解之。另取 potassium *t*-butoxide (5.78g, 51.52mmole) 溶於 35mL 無水 THF 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 500mL 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。

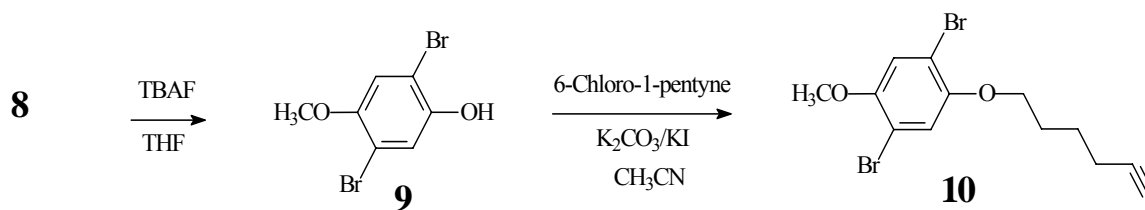
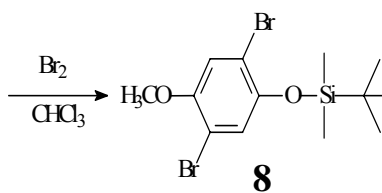
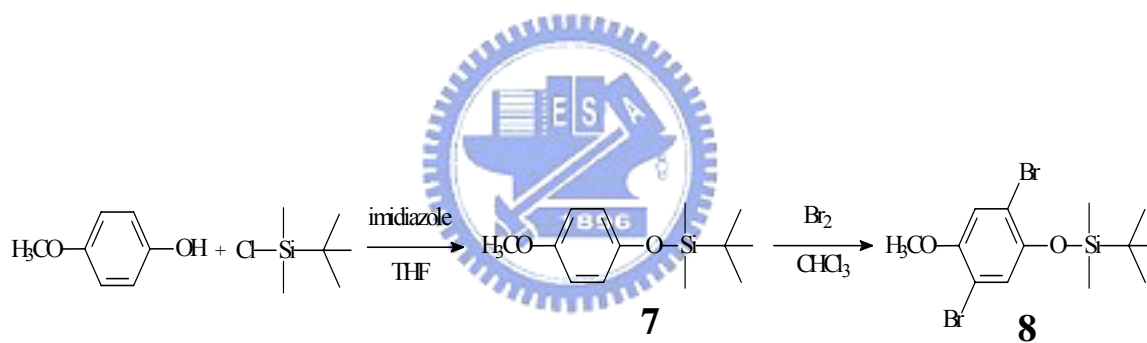
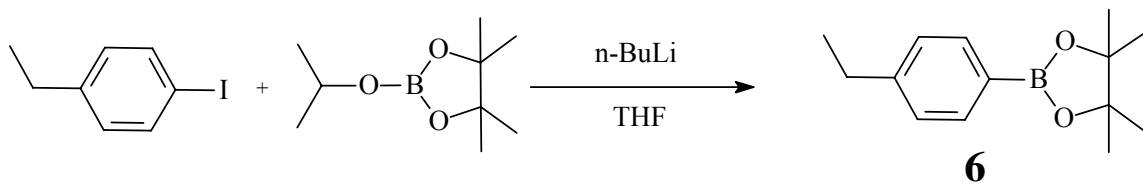
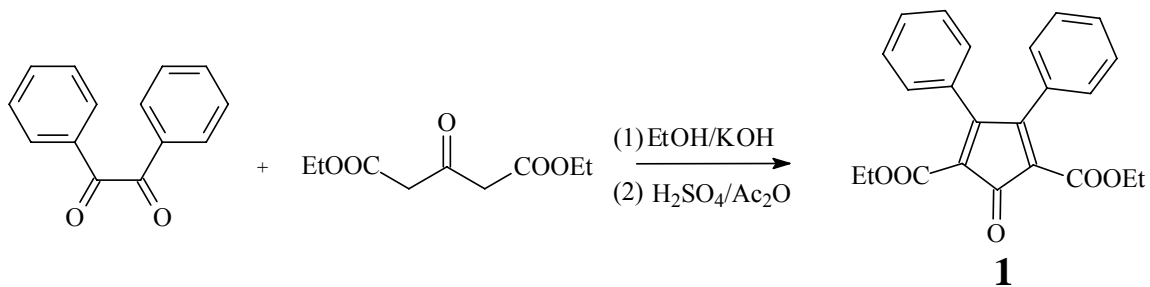
得黃綠色固體產物 0.96g。

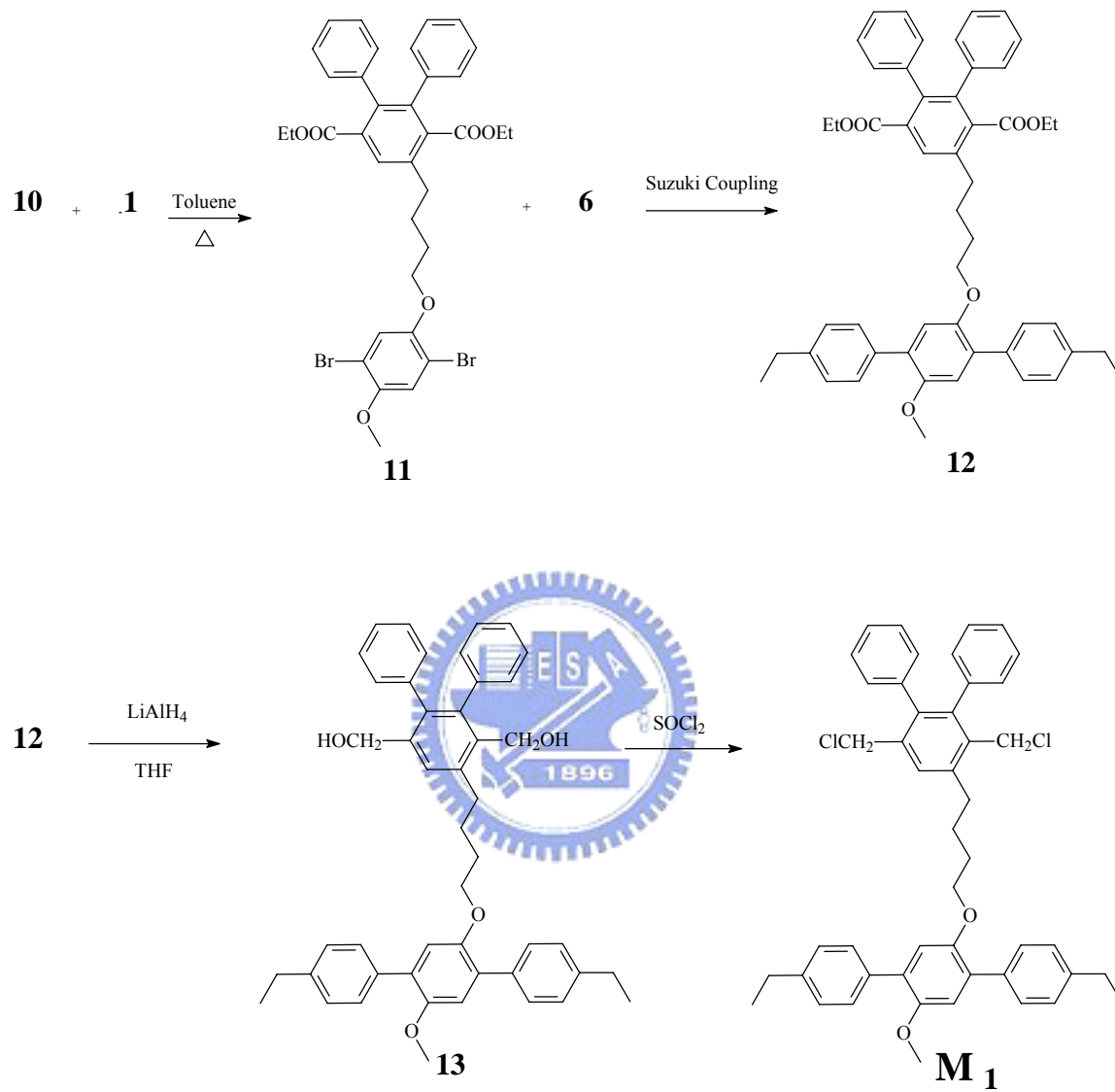
此系列高分子聚合物光譜詳列於附圖 20~22。

4.5 元件製作

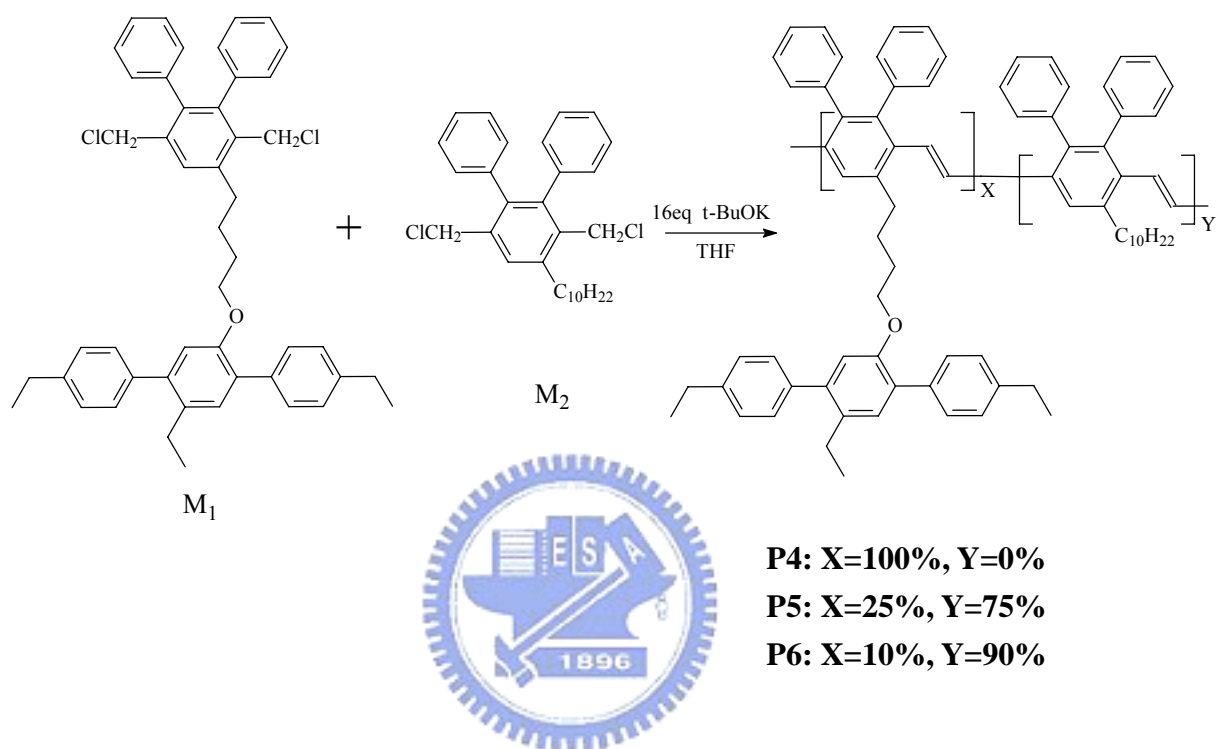
在預洗好的 ITO 玻璃上以旋轉塗佈的方式，將 Poly(3,4-ethylene dioxythiophene/polystyrene sulfonate) (PEDOT/PSS) 塗佈成膜其上，於 120 °C 下真空加熱兩小時去除溶劑。再將所合成的發光材料溶於 CHCl_3 中，配製成 0.5% (w/v) 溶液，以旋轉塗佈方式將高分子塗佈成膜於 ITO 玻璃上。轉速及時間設定為：第一段轉速 1000 rpm，時間 10 秒；第二段轉速 2000 rpm，轉速 30 秒。最後再以真空蒸鍍方式，在分子薄膜表面鍍上鈣及鋁做為電極。在真空度為 6×10^{-7} torr 下，鍍上的鈣及鋁電極厚度分別為 350 Å 及 1000Å。







Scheme 2. Synthesis of monomer M1.



Scheme 3. Synthesis of polymers P4~P6.