

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以新型觸媒合成側鏈液晶聚乙炔(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2216-E-009-016-

執行期間：91年08月01日至93年05月31日

執行單位：國立交通大學應用化學系

計畫主持人：許千樹

報告類型：完整報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 5 月 3 日

以新型觸媒合成側鏈液晶聚乙炔

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 91 - 2216 - E - 009 - 016

執行期間： 91年08月01日至93年05月31日

計畫主持人：許千樹 教授

共同主持人：

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫
及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學 應用化學系

中 華 民 國 九 十 二 年 九 月 三 十 日

壹、中英文摘要

關鍵詞：聚乙炔、側鏈液晶聚合物、光電高分子、導電高分子。

聚乙炔是一種被廣泛研究之導電性高分子，本研究擬合成側鏈液晶聚乙炔，探討聚乙炔主鏈對於液晶相之影響，也探討液晶側鏈對於聚乙炔導電性之影響。整個研究分三年進行，第一年將合成數系列含有單一液晶基取代之側鏈液晶聚乙炔；第二年將合成數系列含有苯基及液晶基取代之側鏈液晶聚乙炔；第三年將合成含有雙液晶基取代之側鏈液晶聚乙炔，在聚合反應方面，將視單體種類之不同，分別以 WCl_6 , WCl_6-Ph_4Sn , $MoCl_5$, $MoCl_5-Ph_4Sn$ 或 $[Rh(nbd)Cl]_2$ 為聚合反應觸媒，所合成之聚合物以 NMR、IR 及元素分析鑑定其化學結構，以 DSC 及偏光顯微鏡探討其液晶相，最後並探討所合成側鏈液晶聚乙炔之排列特性及光電特性。

Keywords : polyacetylene, side-chain LCP, electroptical polymers, conducting polymers.

Polyacetylene is a most widely studied conducting polymer. The goal of this proposal is mainly focused on the synthesis of side-chain liquid crystalline polyacetylenes. The effect of polyacetylene backbone on the mesomorphic properties of the obtained polymers is studied. The effect of mesogenic side groups on the conductivity of the obtained polyacetylene is also studied. This project is underwent for three years. In the first year, several series of side-chain LC polyacetylenes containing a mesogenic side group are synthesized. In the second year, several series of side-chain LC polyacetylene containing a phenyl and a mesogenic side group are prepared. In the third year, several series of side-chain LC polyacetylenes containing two mesogenic side groups are synthesized. In this study, WCl_6 , WCl_6-Ph_4Sn , $MoCl_5$, $MoCl_5-Ph_4Sn$ or $[Rh(nbd)Cl]_2$ are used as polymerization catalysts. The obtained side-chain LC polyacetylenes are characterized by IR, NMR and elemental analysis. DSC and OM characterize their mesomorphic properties. The alignment behavior as well as electroptical properties of the synthesized side-chain LC polyacetylene are also evaluated.

貳、報告內容

一、前言

具剛硬主鏈之側鏈液晶聚合物擁有更多的應用範圍，尤其在主鏈為聚乙炔 (polyacetylene) 之側鏈液晶聚合物方面。就聚乙炔本身的共軛結構而言，其原本就可做為良好的導電高分子 (conducting polymer)，但其因溶解度太差及穩定性不佳而限制了可應用的範圍，所以一般研究的方向是著重於合成具有取代的聚乙炔衍生物，且藉由適當取代基的導入，不但可提高其聚合物之可加工性及穩定性，更可衍生出許多原本聚乙炔並不具有的光電性質，包括 photoconductivity、optical nonlinearity、photoluminescence、及 chiral recognizability 等。

聚乙炔之光電應用方面，就其主鏈共軛雙鍵結構而言，如同前面提到過的，理論上不但可以具有導電性，亦可以成為電激發光 (electroluminescence) 的材料。但事實上聚乙炔必須具備反式主鏈共軛結構且經摻雜後才能顯示出良好的導電性，相反的，也只有具順式共軛主鏈構形之聚乙炔才能在紅外光區發生微弱的光激發光 (photoluminescence)。根據文獻的報導，即使是單取代之聚乙炔衍生物，其光激發光效應還是非常微弱，但由 UV-Vis 吸收光譜可發現，其吸收波長可隨取代基的不同而形成大範圍的分佈，即放射波長亦能包含各種不同的光色。

因其聚合物之光激發光效率太差或甚至量測不到，這類單取代聚乙炔衍生物欲應用在發光二極體 (light-emitting diode) 的製做上幾乎是不可能的。直到 2000 年，B. Z. Tang 等人將具有雙苯環 (biphenyl) 結構之末端炔基液晶單體聚合為單取代側鏈液晶聚乙炔後，發現其聚合物之光激發光強度可較一般單取代聚乙炔衍生物提升許多，即液晶基的導入可有效改善單取代聚乙炔衍生物之光電特性，但其聚合物之放射波長低於 400 nm，已進入紫外光範圍，故亦無法直接利用。

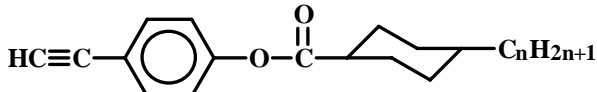
綜觀以上的敘述可以瞭解，在具有剛硬聚乙炔主鏈結構的側鏈液晶聚合物方面，不管是聚合反應本身或光電應用部份，都仍有許多值得研究的方向，因此本計畫分為三年進行：第一年將著重於單取代之側鏈液晶聚乙炔衍生物的合成，第二年將著重於雙取代之側鏈液晶聚乙炔衍生物的合成，第三年則著重於雙取代聚乙炔之改質，每年度所合成之聚合物亦將深入的探討其光電性質。

二、研究目的與方法

(一) 計畫之第一年部份

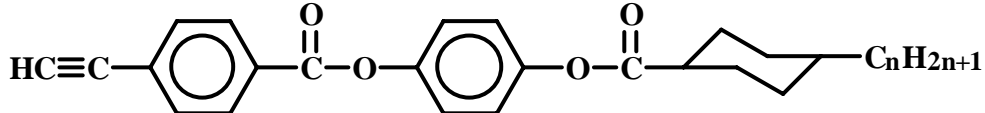
第一年以單取代聚乙炔衍生物之合成為主，其單體的設計上因炔基狀態不同而可分為兩類，一是 phenylacetylene 衍生物，另一則是 alkylacetylene 衍生物。各液晶單體之結構鑑定及熱性質分析如下列各表所示：

Table 1 Thermal transitions, NMR and IR data of monomers **1M** ~ **3M**.



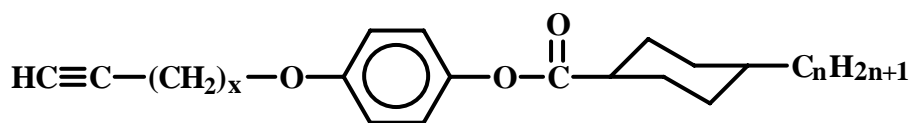
Monomer	n	Phase transitions, (corresponding enthalpy changes, kcal/mol)		Acetylene group	
		Heating	Cooling	NMR (ppm)	IR (cm ⁻¹)
1M	3	K 79.2(4.78) I	I 63.9(0.08) N 32.1(4.42) K	3.03	3261.74
2M	4	K 62.9(5.48) I	I 53.8(0.08) N 31.1(5.01) K	3.03	3266.84
3M	5	K 63.4(7.37) N 87.5(0.14) I	I 84.6(0.11) N 46.1(7.27) K	3.03	3287.25

Table 2 Thermal transitions, NMR and IR data of monomers **4M** ~ **6M**.



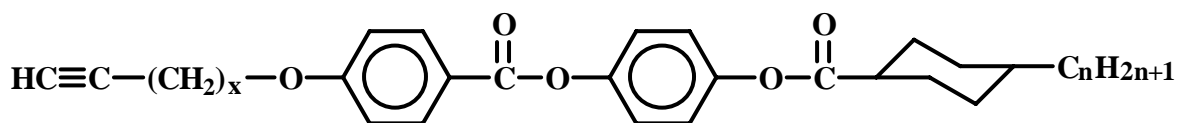
Monomer	n	Phase transitions, (corresponding enthalpy changes, kcal/mol)		Acetylene group	
		Heating	Cooling	NMR (ppm)	IR (cm ⁻¹)
4M	3	K 112.9(4.56) N [221.3 I]	[I 177.8 N -]	3.26	3272.83
5M	4	K 119(5.08) N [220.3 I]	[I 187.5 N -]	3.26	3276.76
6M	5	K 106.6(5.99) N [212.8 I]	[I 198 N -]	3.26	3283.36

Table 3 Thermal transitions, NMR and IR data of monomers **7M** ~ **12M**.



Monomer	x	n	Phase transitions, (corresponding enthalpy changes, kcal/mol)		Acetylene group	
					NMR (ppm)	IR (cm ⁻¹)
			Heating	Cooling		
7M	3	3	K 66.2(5.04) I		1.94	3277.95
			I 56.3(0.05) N 48.3(4.08) K			
8M	3	4	K 57.9(5.94) I		1.93	3257.47
			I 55.5(0.14) N 25.1(5.90) K			
9M	3	5	K 66.2(4.70) N 71.3(0.12) I		1.95	3257.47
			I 68.8(0.15) N 44.3(4.95) K			
10M	4	3	K 50.8(6.21) I		1.94	3260.26
			I 19.6(0.07) N 3.9(5.15) K			
11M	4	4	K 48.3(8.52) I		1.95	3273.52
			I 23.4(0.08) N 2.5(7.00) K			
12M	4	5	K 44.3(5.96) I		1.94	3284.38
			I 35(0.10) N 16.6(5.46) K			

Table 4 Thermal transitions, NMR and IR data of monomers **13M** ~ **18M**.



Monomer	x	n	Phase transitions, (corresponding enthalpy changes, kcal/mol)		Acetylene group	
					NMR (ppm)	IR (cm ⁻¹)
			Heating	Cooling		
13M	3	3	K 150.5(8.55) N 225.5(0.47) I		1.97	3305.31
			I 223.3(0.44) N 107.3(7.77) K			
14M	3	4	K 150.9(8.63) N 219.2(0.24) I		1.97	3305.05

			I 216.5(0.40) N 113.9(8.10) K		
15M	3	5	K 129.7(8.76) N 204.2(0.32) I	1.97	3308.36
			I 204.9(0.35) N 99.9(7.92) K		
16M	4	3	K 110.9(9.43) N 211.2(0.44) I	1.97	3305.54
			I 206.2(0.29) N 72.4(8.49) K		
17M	4	4	K 99.2(5.99) N 203.8(0.23) I	1.97	3306.00
			I 201.4(0.28) N 74.5(5.70) K		
18M	4	5	K 99.8(8.09) N 181.5(0.14) I	1.97	3296.52
			I 175.5(0.11) N 66(7.69) K		

聚合反應之結果如下表：

Table 5 Polymerization results of monomers **1M** ~ **3M**.

Polymer	Yield (%)	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Cis %
1P	78.4	82900	18700	4.433	83.84
2P	86.6	111500	30900	3.608	87.97
3P	72.4	95700	25600	3.738	83.60

Table 6 Polymerization results of monomers **4M** ~ **6M**.

Polymer	Catalyst	Solvent	Reaction Temp. ()	Yield (%)
4P	[Rh(nbd)Cl] ₂	DMF/Et ₃ N	r.t.	80.5
5P	[Rh(nbd)Cl] ₂	DMF/Et ₃ N	r.t.	84.8
6P	[Rh(nbd)Cl] ₂	DMF/Et ₃ N	r.t.	77.7

Table 7 Polymerization results of monomers **7M** ~ **12M**.

Polymer	Yield (%)	Molecular weight	
		\overline{M}_w	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
7P	51.6	30300	1.629
8P	54.9	28500	2.317
9P	69.6	98500	1.589
10P	59.5	77800	1.390
11P	59.2	90400	1.395
12P	70.1	145000	1.642

Table 8 Polymerization results of monomers **13M ~ 18M**.

Polymer	Yield (%)	Molecular weight	
		$\overline{M_w}$	$\overline{M_w} / \overline{M_n}$
13P	81.9	67600	1.606
14P	87.3	69500	1.309
15P	79.9	77300	1.928
16P	76.2	106600	1.658
17P	86.7	108900	1.904
18P	69.7	56800	1.285

各聚合物之熱分析如下表：

Table 9 Thermal transitions of polymers **7P ~ 12P**.

Polymer	Phase transitions, (corresponding enthalpy changes, kcal/mol)	
	<u>Heating</u>	
	Cooling	
7P	G 67.3 S _C 138.4(0.31) S _A 167.3(0.98) I	I 150.3(0.88) S _A 86.4(0.15) S _C 49.6 G
8P	G 58.8 S _C 147.5(0.39) S _A 182.6(0.98) I	I 151.5(0.83) S _A 89.5(0.11) S _C 52.9 G
9P	G 71.9 S _C 166.1(0.17) S _A 194.9(0.92) I	I 185.3(0.98) S _A 106.6(0.29) S _C 67.8 G
10P	G 53.8 S _C 118.7(0.16) S _A 149.1(0.83) I	I 138.0(0.80) S _A 85.3(0.09) S _C 50.1 G
11P	G 63.3 S _C 108.7(0.23) S _A 150.2(0.81) I	I 139.2(0.79) S _A 87.8(0.14) S _C 48.5 G
12P	G 62.5 S _C 126.3(0.19) S _A 179.3(0.79) I	I 152.7(0.77) S _A 97.2(0.10) S _C 50.4 G

Table 10 Thermal transitions of polymers **13P ~ 18P**.

Polymer	Phase transitions,
13P	G 58.4 S _C 216.2 S _A (285 N 291 I) 309.8 decomposed
14P	G 62.3 S _C 202.0 S _A (298 N 310 I) 328.3 decomposed
15P	G 63.3 S _C 188.7 S _A (297 N 302 I) 322.0 decomposed
16P	G 59.3 S _C 161.5 S _A (277 N 290 I) 299.9 decomposed
17P	G 62.3 S _C 171.0 S _A (275 N 284 I) 294.6 decomposed
18P	G 56.0 S _C 137.4 S _A (290 N 310 I) 311.3 decomposed

所合成各聚合物之光學特性分析如下：

Table 11 Optical properties of polymers **1P** ~ **3P** and **7P** ~ **18P**.

Polymer	UV-Visible		Photoluminescence	
	λ_{abs} (nm)		λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)
1P	393.5	330.5	393	-
2P	395.5	330	395	-
3P	396	325.5	396	-
7P	278	227	278	515
8P	278.5	226	278	488
9P	278.5	227.5	278	478
10P	279.5	226	279	500
11P	279	226.5	279	485
12P	279.5	227	279	519
13P	265	224	265	489
14P	269	226	269	497
15P	262.5	223.5	262	488
16P	262	222.5	262	508
17P	261.5	222	261	514
18P	262.5	223.5	262	492

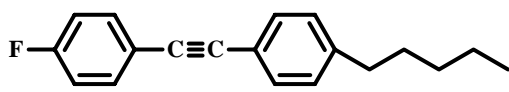
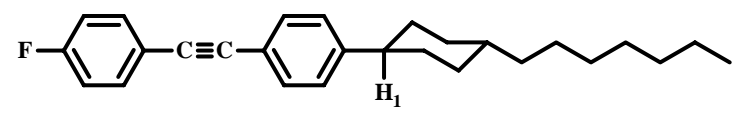
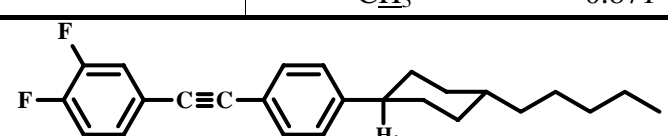
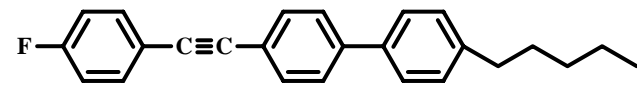
由以上數據得知，單取代聚乙炔衍生物經導入側鏈液晶基後並無法有效提升其材料的發光效率至實用階段。

(二) 計畫之第二年部份

炔基上取代基的不同而造成其材料放射光色的改變，此外，當我們將液晶基導入高分子側鏈後，若能得到具有液晶相的液晶聚合物，則我們便可結合高分子之成膜性及液晶化合物之排列性質，以簡單的旋轉塗佈技術及配向方法來得到具有方向性排列高分子鏈的元件發光層，如此即可製做出能放射偏極化光的 polarized PLED，此部份可應用於液晶顯示器(liquid crystal display, LCD)的背光源上，以減少 LCD 結構中一片偏光板的使用，不但可以節省材料成本，更可增加 LCD 光源的有效利用率，以大幅提昇其亮度。

此部份我們所合成之液晶單體結構如下表：

Table 12 Structure and characterization of monomers **25M** ~ **28M**.

			
Monomer	m.p.()	M _w	Chemical shift in ¹ H-NMR
25M	64.2	266.36	F-(Ar)- <u>H</u> 7.473, 7.016 4H
			C-(Ar')- <u>H</u> 7.397, 7.154 4H
			Ar'- <u>CH</u> ₂ 2.593 2H
			(<u>CH</u> ₂) ₃ 1.65~1.2 6H
			<u>CH</u> ₃ 0.875 3H
			
Monomer	m.p.()	M _w	Chemical shift in ¹ H-NMR
26M	63.2	376.56	F-(Ar)- <u>H</u> 7.495, 7.011 4H
			C-(Ar')- <u>H</u> 7.399, 7.179 4H
			(<u>H</u> ₁) 2.413 1H
			other proton 1.85~1 21H
			<u>CH</u> ₃ 0.871 3H
			
Monomer	m.p.()	M _w	Chemical shift in ¹ H-NMR
27M	78.6	366.49	Ar- <u>H</u> 7.388, 7.179 4H
			2F-(Ar')- <u>H</u> 7.34~7.04 3H
			(<u>H</u> ₁) 2.432 1H
			other proton 1.85~0.95 17H
			<u>CH</u> ₃ 0.871 3H
			
Monomer	m.p.()	M _w	Chemical shift in ¹ H-NMR

28M	171.2	342.46	F-(Ar)- <u>H</u>	7.516, 7.023	4H
			C-(Ar'-Ar'')- <u>H</u>	7.442, 7.198	8H
			Ar''- <u>CH</u> ₂	2.585	2H
			(<u>CH</u> ₂) ₃	1.65~1.2	6H
			<u>CH</u> ₃	0.871	3H

其熱性質分析則如下表：

Table 13 Thermal transitions of monomers **25M ~ 28M**.

Monomer	Phase transitions, (corresponding enthalpy changes, kcal/mol)	
	Heating	
	Cooling	
25M	K 64.2(6.12) I I 54.7(5.30) K	
26M	K 63.2(6.99) S _A 89.4(0.75) N 185.7(0.17) I I 181.9(0.33) N 85.2(0.69) S _A -4.9(1.09) K	
27M	K 78.6(5.49) N 152.8(0.37) I I 150.3(0.33) N 40.7(5.20) K	
28M	K 171.2(2.56) I I 165.3(2.22) K	

聚合反應之結果如下：

Table 14 Polymerization results of monomers **25M ~ 28M**.

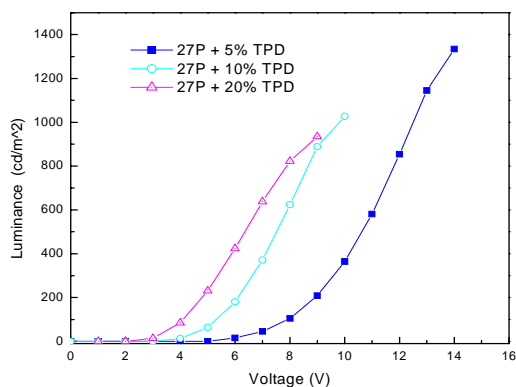
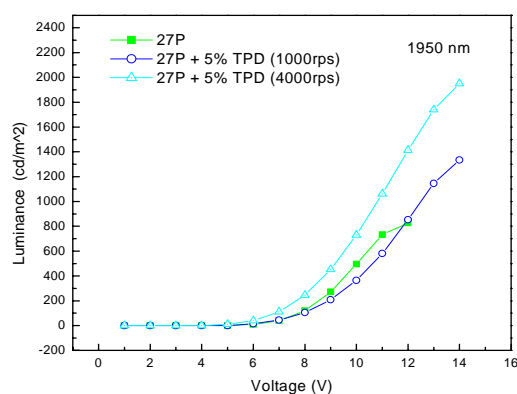
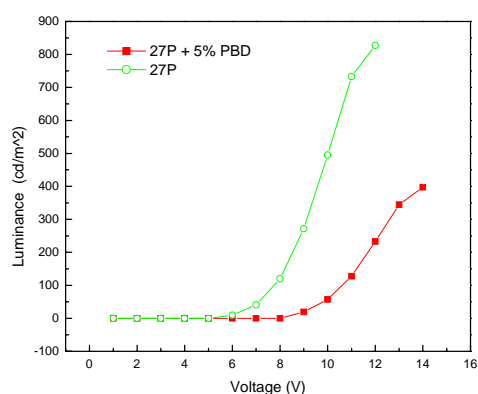
Polymer	Yield (%)	Solvent	\overline{M}_w	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	T _g ()
25P	22.6	toluene	770400	1.477	233.7
26P	92.4	toluene	878300	1.225	219.8
27P	97.9	toluene	774300	1.270	232.8
28P	79.5	dichloroethane/ dichloromethane	430000	2.115	234.4

各聚合物之光電性質下表：

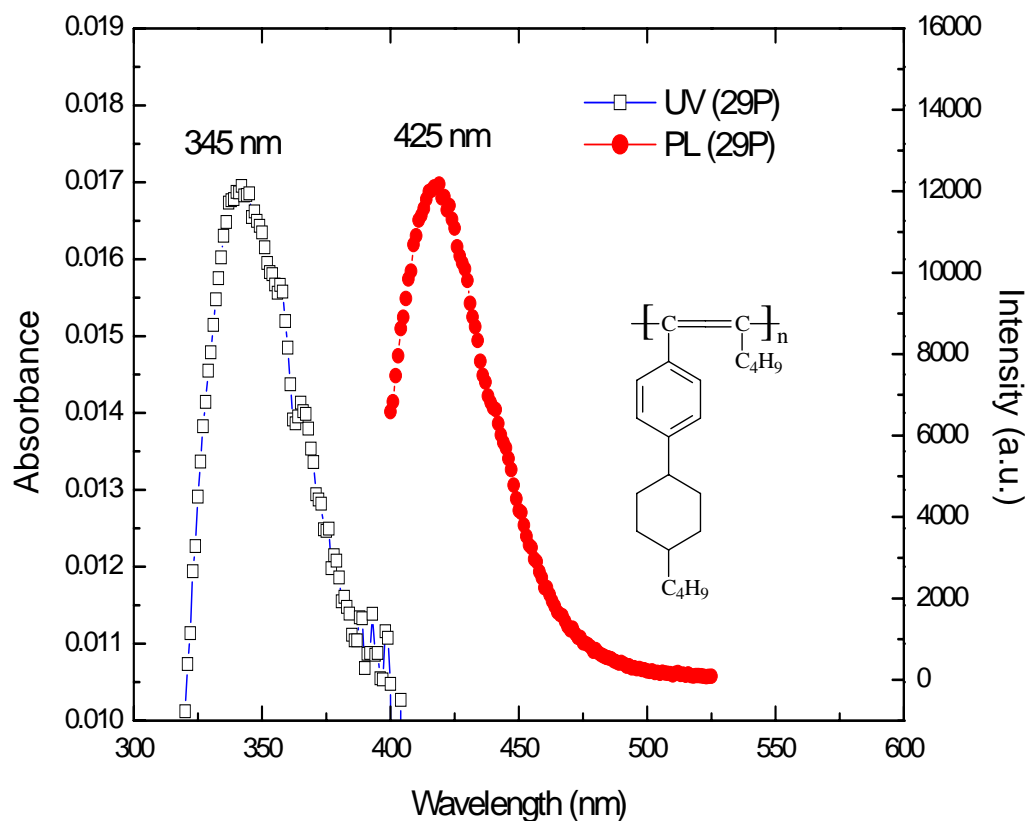
Table 15 Electro-optical properties of polymers **25P** ~ **28P**.

Polymer	UV-Vis (nm)	IP (eV)	EA (eV)	Eg (eV)	PL (nm)	EL (nm)
25P	430	5.42	2.75	2.67	515	524
26P	432	5.50	2.83	2.67	514	521
27P	434	5.47	2.84	2.63	526	524
28P	440	5.54	2.98	2.56	531	548

其中 27P 具有聚乙炔衍生物中所知最強的電激發光亮度，於 12 V 下之亮度約為 850 cd/m²。經由添加不同電洞或電子傳輸層，我們可以再提高發光元件之亮度，同時也可有效降低驅動電壓。如以下各圖所示：

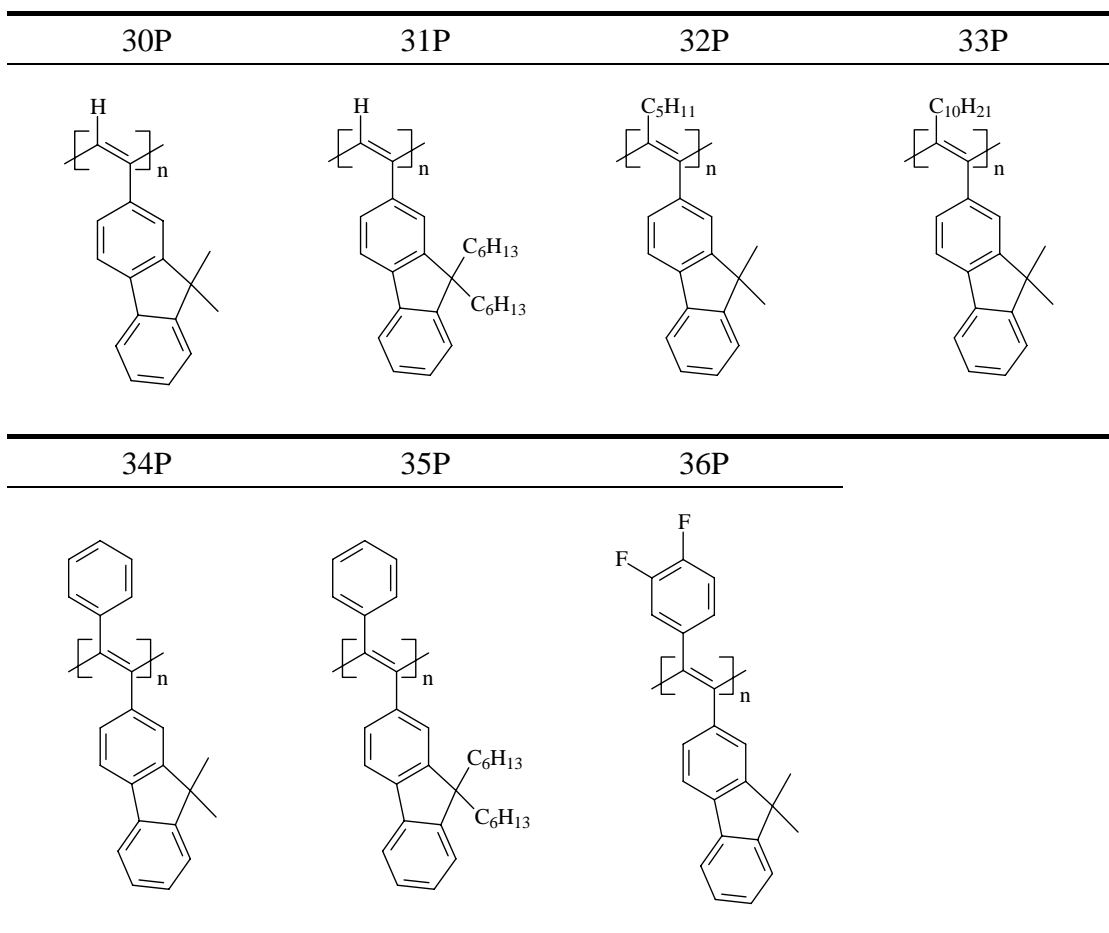


另合成聚合物 29P，此結構雖為雙取代聚乙炔衍生物，但取代基結構明顯不同於前者，其 PL 及 EL 發光波長也由綠光範圍位移至藍光範圍，如下圖所示：



(三) 計畫之第三年部份

於第三年之計畫中，我們嘗試於雙取代之乙炔基單體上導入 fluorene 基團，欲利用芴基本身的發光性質及導電性質來改善所合成聚乙炔衍生物的光電特性。所合成含芴基之雙取代聚乙炔化合物結構如下圖：

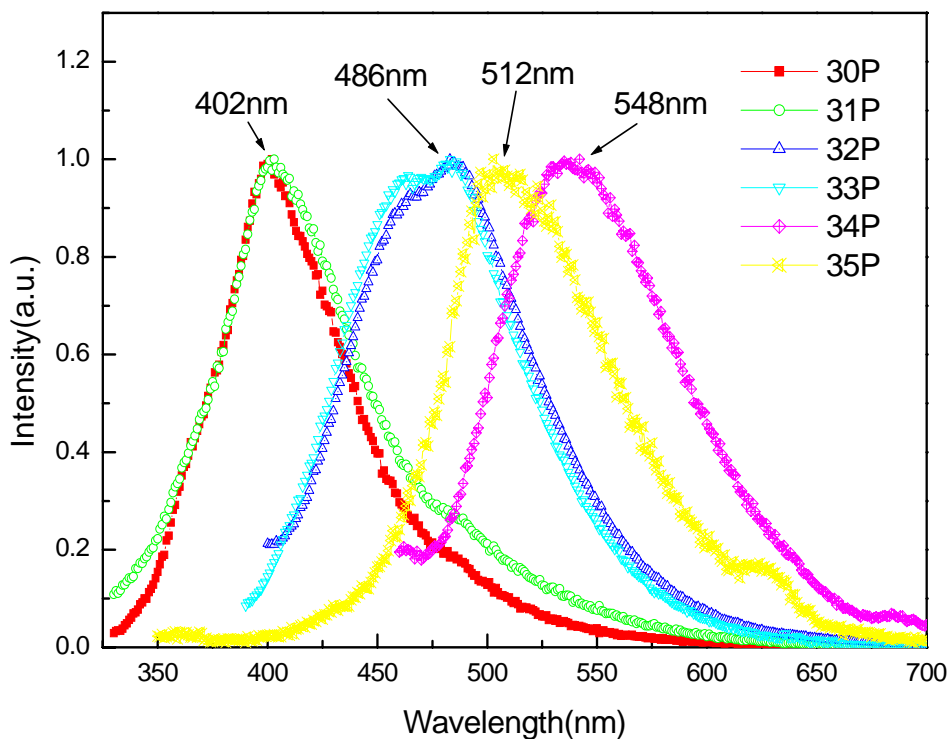


各聚合物之聚合反應條件及結果如下表：

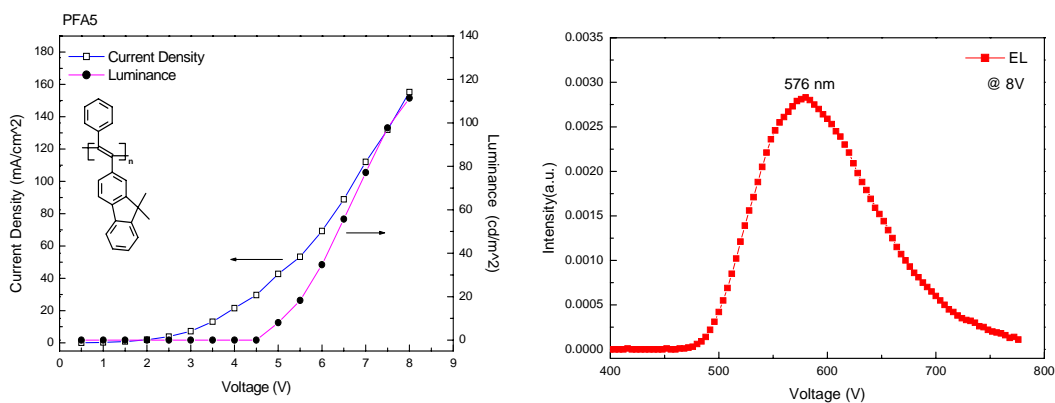
Table 16 Polymerization results of polymers **30P** ~ **35P**.

Polymer	Cat.	Cocat.	Solvent	Temp.()	Yield(%)	\overline{M}_w	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
30P	[Rh(nbd)Cl] ₂	Et ₃ N	THF	80	48.6	56830	2.24
31P	[Rh(nbd)Cl] ₂	Et ₃ N	THF	80	35.7	60340	1.73
32P	TaCl ₅	<i>n</i> -Bu ₄ Sn	Toluene	80	10.2	2108	1.61
33P	TaCl ₅	<i>n</i> -Bu ₄ Sn	Toluene	80	85.9	8597	1.22
34P	TaCl ₅	<i>n</i> -Bu ₄ Sn	Toluene	80	51.3	315700	3.12
35P	TaCl ₅	<i>n</i> -Bu ₄ Sn	Toluene	80	11.5	8385	1.84

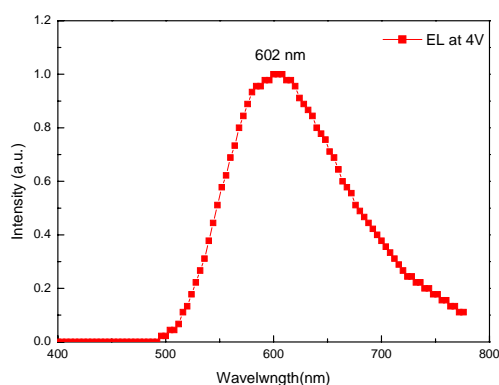
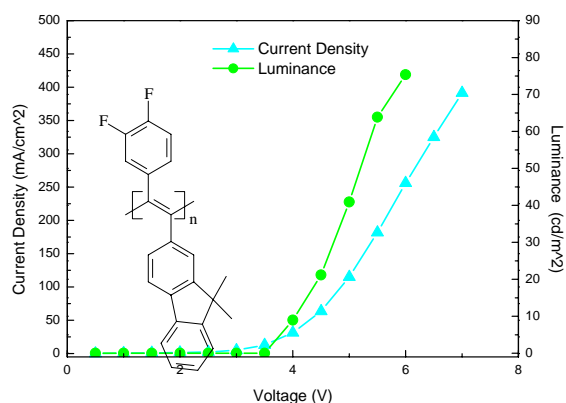
各聚合物由於主鏈共軛系統的差異，表現出來的 PL 亦有較大的不同，波長範圍可由紫外光區至黃光範圍，如下圖：



其中以 34P 之聚合效果最佳，將其製作成 EL 元件後量測電激發光性質，如下圖，為黃光材料。



此外，我們亦將 36P 製作為 LED 元件，此結構之設計主要基於第二年計畫中已合成的數種聚合物中，含雙氟苯基之 27P 具有超乎尋常的高亮度，因此亦於本年的含芴基聚合物中導入一雙氟苯基，並探討其深入的光電性質。36P 的 EL 量測結果如下：



有光譜圖中可得知，此材料之光色紅位移至橘光偏紅的範圍，這樣的結果在 PA 衍生物中極少出現。

三、結果與討論

於三年計畫過程中，本實驗室合成出各種不同系列之炔類聚合物，其聚合或光電性質結果亦已逐年發表於國際期刊中。由三年來綜合的結果可歸納出 PA 的一般性質，就單取代之 PA 衍生物而言，其雖只具有微弱的 PL 效應，但聚合物可保存有液晶相，加工後可得到具排列性質的高分子膜，適合應用於平面顯示器的光學膜上。雙取代 PA 衍生物則視取代基的不同而可得到藍光、綠光、黃光及橘紅光等不同性質的材料，這些不同的聚合物皆可進一步應用於 LED 元件的發光層中，僅需使用高分子元件特有的塗佈方式即可輕易加工，成本較目前常用的小分子蒸鍍方式降低許多，未來在顯示器工業上將具有極佳的競爭力。

四、已發表論文

1. C. H. Ting, C. S. Hsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 2001, 5342
2. C. H. Ting, C. S. Hsu, *J. Polym. Res.* **8**, 2001, 159
3. C. H. Ting, J. T. Chen, C. S. Hsu, *Macromolecules*, **35**, 2002, 1180