

第三章 實驗部份

3.1 試藥

本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)係以正丁基鋰(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。

3.2 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化學結構及物理特性，採用下列測試儀器：之後不再累述



3.2.1 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，氫譜以四甲基矽烷(tetramethylsilane)作為 $\delta = 0.00$ ppm 為內部基準，化學位移單位為 ppm。光譜資料中：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)。

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

使用 Perkin-Elmer Pyris Diamond DSC 及內建冷卻系統提供低溫環境。實驗時秤取樣品 2 ~ 5 mg，加熱及冷卻掃描速率分別為 20 °C/min 及 40 °C/min，用以量測樣品之玻璃轉移溫度，取其最大反曲點(infection point)為玻璃轉移溫度(glass transition temperature, Tg)。

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

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 2 ~ 10 mg，樣品之加熱速率為 10 °C/min，範圍從 50 ~ 750 °C，並在氮氣流量 100 mL/min 下測量其熱裂解情形。

3.2.4 傅立業紅外光光譜儀鑑定

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:32 波數(cm^{-1})，範圍 400 ~ 4000 波數(cm^{-1})。

3.2.5 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。

3.2.6 紫外線與可見光光譜儀 (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上量測。光譜單位為 nm。

3.2.7 螢光光譜儀 (Luminescence 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，所得數據即為光激發光(potoluminescence, PL)光譜。

3.2.8 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。

3.2.9 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 4.10 節。

3.2.10 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，觀察樣品以甲苯分散滴於銅靶上之粒子型態結構。

3.2.11 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope , SEM) :

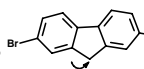
係使用 JSM 6400-F 型掃描式電子顯微鏡。樣品薄膜係成膜於潔淨的玻璃基板，再將樣品基板以銀膠固定於黃銅樣品盤上。觀察倍率為 1000 至 65000 倍。

3.3 合成部分

單體 M1 ~ M6 之合成流程圖見 Scheme 1。聚合用末端終止試劑見 Scheme 2。高分子 PFS、PFC6，PF1 ~ PF5 之合成流程圖見 Schemes 3-4。

3.3.1 單體 M1 ~ M6 的合成

2,7-Dibromofluorene (1) [93]

取一 250 mL 三頸瓶置入芴(fluorene) (10 g, 60.16 mmol) 及 FeCl₃(0.49 g, 3.01 mmol)，隨後再加入 100 mL 氯仿(chloroform) 溶解並攪拌之，之後另取溴水(bromine) (20.11 g, 126.35 mmol)，以 20 mL 氯仿稀釋，加入加液漏斗中緩慢滴入反應瓶內，並持續攪拌，在室溫下反應 12 小時，待反應結束，先加入 30 mL Na₂S₂O₃ 水溶液攪拌 30 分鐘以反應掉多餘的溴，再分別用水及氯仿萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以正己烷(hexane) 做再結晶，可得一白色固體產物 15.71 g，產率 80.6%，熔點：165~166°C。¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm)：3.84(s, 2H, )，7.47 (d, 2H, aromatic protons), 7.51(s, 2H, aromatic protons), 7.64(d, 2H, aromatic protons)。

2,7-Dibromo-9,9-dihexylfluorene (M1) [93]

取一 100 mL 三頸瓶置入 35 mL 50 % NaOH 水溶液後，再加入 TBACl (tert-butyl ammonium chloride) (0.1 g) 做為相轉移催化劑、1-bromohexane (3.36 g, 20.36 mmol) 並攪拌 30 分鐘，隨後加入預先以 15 mL THF 溶解的 2,7-dibromofluorene (1)，以加液漏斗緩慢滴入反應瓶內並持續攪拌，加熱至 70 ~ 80 °C 並通以氮氣反應一天。待反應結束，分別用水及乙醚萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以正己烷(hexane) 為沖提液，管柱層析純化得一白色結晶產物 4.07 g，產率 89%，熔點：64~65°C。MS (EI-MS) *m/z*: 492。¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm)：7.51(d, 2H, aromatic protons), 7.44(d, 2H, aromatic protons), 7.41 (s, 2H, aromatic protons), 1.88 (t, 4H, (CH₂)₄-CH₃), 1.01~1.14 (m, 16H, -(CH₂)₄-CH₃), 0.75(t, 6H, -(CH₂)₅-CH₃)。

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dihexylfluorene

(M2) [93]

取一 50 mL 雙頸瓶置入 2,7-dibromo-9,9-dihexylfluorene(5 g , 10.16 mmol)，在真空中加熱乾燥後，用針筒抽取無水乾燥的 THF，以針筒打入反應瓶中，在-78°C 下先攪拌 5 分鐘，然後抽取 1.6 M 正丁基鋰(n-butyllithium) (15.87 mL , 25.39 mmol)在-78 °C 的環境下緩慢滴入反應瓶中，攪拌 2 小時，此時可見澄清的溶液會變成白色混濁，之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (6.22 mL, 30.48 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 8 小時。待反應完成，用水除去尚未反應掉的正丁基鋰，再分別用水及乙醚萃取，收集有機層用無水 MgSO₄ 乾燥後濃縮，可得到白色固體，最後用正己烷做兩次再結晶，可得到白色結晶 3.81 g，產率 63.9%，熔點：185~186°C。¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δ ppm) : 7.78 and 7.71 (d, 4H, fluorene ring), 7.68 (s, 2H, fluorene ring), 1.98 (t, 4H, H-alkyl), 1.36 (s, 24H, CH₃), 1.11-0.98 (m, 16H, CH₂), 0.72 (t, 6H, CH₃)。 ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 150.44, 143.30, 133.62, 129.29, 119.34 (fluorene ring), 83.61 (C-alkyl), 55.15 (C₉, fluorene ring), 40.49, 31.48, 29.58, 24.31, 23.54, 22.53, 13.48 (C-alkyl)。 MS (EI-MS) m/z: 586.4。元素分析 (EA)，C₃₇H₆₀B₂O₄，理論值: C, 75.7; H, 9.62。實際值：C, 75.62; H, 9.73。

11-Bromoundecyl decyl sulfide (2) [94]

取一 50 mL 雙頸瓶置入 1-undecene-11-bromide (10 g, 44.8 mmol) 以及 1-decanethiol (8 g, 44.8 mmol)，於 0 °C 低溫下先攪拌五分鐘，接下來以針筒加入 9-BBN (9-borabicyclo[3.3.1]nonane, 0.5M 溶於 THF 之中) (1.8 mL, 13 mmol) ，於室溫下攪拌 8 小時。待反應完成，先將溶液中的 THF 抽去，並以正己烷(hexane)及水萃取，收集有機層用無水 MgSO₄ 乾燥後濃縮，可得一淡黃色油狀液體。此油狀物以乙醇做再結晶可得白色固體 15.13 g，(37.17 mmol)，產率 83%，熔點：25~26°C。 ¹H NMR(300M Hz, CDCl₃, δ ppm) : 3.41 (t, 2H, CH₂Br), 2.49 (t, 4H, CH₂S), 1.90-1.79 (m, 2H, CH₂CH₂Br),

1.45-1.18 (m, 32H, CH₂), 0.89 (t, 3H, CH₃)。MS (EI-MS) *m/z*: 407。

2,7-Dibromo-9,9-di[11-(decylsulfanyl)undecyl]-fluorene (M3)

取一 100 mL 三頸瓶置入第三丁氧基鉀(potassium tert-butoxide , 5.2 g, 46.3 mmol)以提供鹼性環境，11-Bromoundecyl decyl sulfide(8.67 g, 21.3 mmol)，於氮氣下攪拌 30 分鐘。隨後加入預先以 15 mL THF 溶解的 2,7-dibromofluorene (1) (3 g , 9.26 mmol)，以加液漏斗中緩慢滴入反應瓶內並持續攪拌，加熱至 70~80 °C 並通以氮氣反應 12 小時，待反應結束，分別用水及正己烷萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯(ethyl acetate)：正己烷(hexane) = 1：10 為沖提液做管柱層析以純化，得一白色結晶產物 3.81 g，產率 88 %，熔點：41~42 °C。¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δ ppm)：7.50-7.41 (m, 6H, fluorene ring), 2.49-2.42 (t, 8H, CH₂S), 1.90-1.85 (t, 4H, H-alkyl), 1.56-1.17 (m, 68H, CH₂), 0.87 (s, 12H, CH₃)。 ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)：152.49, 139.02, 130.11, 126.14, 121.43, 121.08 (fluorene ring), 55.64 (C₉, fluorene ring), 40.09, 32.15, 31.86, 29.79, 29.70, 29.53, 29.50, 29.42, 29.29, 29.23, 29.19, 29.12, 28.92, 28.90, 23.57, 22.65, 14.08 (C-alkyl)。MS (Fab-MS) *m/z*: 977.2。元素分析(EA)，C₅₅H₉₂Br₂S₂，理論值：C, 67.6; H, 9.49。實際值：C, 67.72; H, 9.53。

N,N-Di(4-bromophenyl)-N-(4-pentylphenyl)amine (M4)

取一 250 mL 圓底瓶置入 1-bromo-4-iodobenzene (3.5 g , 21.4 mmol)、4-pentylaniline (13.32 g , 47 mmole)，以 1,10-phenanthroline (0.385 g , 2.14 mmole)和 CuCl (0.212 g , 2.14 mmol)做為助催化劑，KOH (12g , 214 mmol)提供鹼性環境，並加入甲苯(Toluene) 120 mL 做為溶劑，加熱迴流 12 小時，待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯：正己烷 = 1：5 為沖提液做管柱層析以純化，得一白色結晶產物 7.3 g，產率 72.0 %，熔點：57~60 °C。¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δ ppm)：6.86~7.32 (m, 12H, aromatic protons), 2.54(t, 2H, -CH₂-(CH₂)₃-CH₃),

1.23~1.59(m, 6H, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$), 0.88(t, 3H, $-\text{CH}_3$)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 147.52, 144.40, 139.72, 132.59, 128.23, 124.21, 121.37, 114.28 (aromatic ring), 36.92, 31.66, 31.02, 22.43, 14.29, (C-alkyl). MS (EI-MS) m/z : 473.2。元素分析(EA), $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{N}$, 理論值: C, 58.37; H, 4.9; N, 2.96。實際值: C, 58.67; H, 5.06; N, 2.90。

4,4'-Bis[(N-p-bromophenyl)-N-phenylamino]biphenyl (M5)

此反應步驟同單體 M4。不同之處為藥品採用 1-bromo-4-iodobenzene (9.25 g, 32.69 mmol)、N,N'-diphenyl benzidine (5.00 g, 14.86 mmole), 以 1,10-phenanthroline (0.14 g, 0.74 mmole) 和 CuCl (0.08 g, 0.74 mmol) 做為助催化劑, KOH (6.67g, 118.88 mmol)。以乙酸乙酯: 二氯乙烷(dichloroethane) = 1:6 為沖提液做管柱層析以純化, 可得一白色結晶產物 3.81 g, 產率 40.0%, 熔點: $57\sim 60^\circ\text{C}$ 。 ^1H -NMR (300MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 7.43(d, 4H, aromatic protons), 7.34~7.24(m, 9H, aromatic protons), 7.11~7.04 (m, 9H, aromatic protons), 6.97(d, 4H, aromatic protons)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 147.16, 146.80, 146.32, 135.09, 132.18, 129.48, 127.45, 125.28, 124.52, 124.28, 123.38, 114.35 (aromatic ring)。 MS (EI-MS) m/z : 648.0。元素分析(EA), $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{N}_2$, 理論值: C, 66.89; H, 4.05; N, 4.33。實際值: C, 66.21; H, 3.89; N, 4.02。

4,7-Dibromo-1,2,3-benzothiadiazole (M6) [95]

取一 150 mL 三頸瓶置入 2,1,3-benzothiadiazole (10.0 g, 73.5 mmol) 及 45% 的氫溴酸(HBr) (15 mL) 並加熱至 125°C , 將溴水(bromine) (11.3 mL, 220 mmol) 置入加液漏斗後緩慢滴入反應瓶中, 迴流 24 小時後將反應降回室溫, 加入 100 mL 飽和硫代硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 水溶液去除多餘溴, 將黃色固體過濾後以乙酸乙酯和甲醇做再結晶, 可得產物淡黃色針狀結晶 13 g, 產率 98.0%, 熔點: $187\sim 188^\circ\text{C}$ 。 ^1H -NMR (300MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 7.86(s, 2H, aromatic protons)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 152.6, 130.4, 114.3。

MS (EI-MS) m/z : 294.0。元素分析(EA), $C_6H_2Br_2N_2S$, 理論值: C, 24.52; H, 0.69; N, 9.53。實際值: C, 24.34; H, 0.73; N, 9.41。MS (EI-MS) m/z : 473.2。

***N,N*-Bis(4-methylphenyl)-*N*-(4-bromophenyl)amine (End capping reagent 1)**
[96]

取一 250 mL 圓底瓶，將 4-bromo aniline (5 g , 29 mmol)、1-iodotoluene (15.84 g , 72.6 mmol)、CuCl (0.143 g , 1.44 mmol)、1,10-phenanthroline (0.262 g , 1.44 mmol)、KOH (13.044 g , 232 mmol) 及 20 mL 甲苯，在氮氣下加熱 130°C 迴流反應一天，降溫後先用 HCl 中和成中性，再以水和乙酸乙酯萃取，收集有機層用 $MgSO_4$ 乾燥後濃縮。以正己烷(hexane)為沖提液做管柱層析以純化，可得一白色結晶固體 6.63 g，產率 64.7%。 1H -NMR (300M Hz, $CDCl_3$, δ ppm) : 7.24 (d , 2H , aromatic protons), 7.03 (d , 4H , aromatic protons), 6.95 (d , 4H , aromatic protons), 6.8 (d , 2H , aromatic protons), 2.28 (s , 6H , $-CH_3$)。MS (EI-MS) m/z : 352.3。

***N,N*-di(4-methylphenyl)-*N*-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl] amine (End capping reagent 2)**

此反應步驟同單體 M2。不同之處為藥品採用：**End cap reagent 1** (1 g , 2.8 mmol)，1.6 M *n*-butyllithium (3 mL , 3.55 mmol)，2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (0.66 ml, 3.55 mmol)。最後用正己烷為沖提液做管柱層析以純化，得到白色結晶 0.48 g，產率 41%。 1H -NMR (300M Hz, $CDCl_3$, δ ppm) : 1.36 (s, 12H, $-CH_3$)，2.28 (s , 6H , $-CH_3$)，6.8 (d , 2H , aromatic protons)，6.95 (d , 4H , aromatic protons)，7.03 (d , 4H , aromatic protons)，7.24 (d , 2H , aromatic protons)。MS (EI-MS) m/z : 412.47。

3.3.2 聚芴高分子 PFS，PFC6，PF1 ~ PF5 的合成

一般而言，合成聚芴高分子的方法常見的有兩種方法。最常見的為鈴木偶合法 Suzuki coupling [97]，其反應機制見圖 3-1。此種反應主要是利用

含鈀(Pd)金屬的錯合物，如 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ，Pd 本身做為催化劑使用，透過氧化還原機制，Pd(0)可氧化成 Pd(II)。同時使得苯基溴(arylbromide)，即單體 **M1**, **M3-M6** 與含有硼酯(boron ester)取代的苯環化合物，即單體 **M2**，彼此的兩個苯環可互相連接，當兩個單體中的苯基(aryl group)與 Pd 形成錯合物時其於空間中的立體結構為反式結構，如 Fig. 3-1(b)所示，隨後便立即轉化成順式結構而使這兩個苯基相互靠近而產生化學鍵脫離鈀(Pd)金屬，此時鈀即又回復 Pd(0)的形式。此法的優點為聚合物為 ABAB 狀的規則性鍵結，其分子量通常可達 10,000 ~ 50,000，高分子分散係數分佈於 1.2 ~ 2.0 之間。

第二種方法稱之為 Yamamoto 偶合法，於傳統聚芴高分子的製程上，此法可合成較高分子量的聚合物，與上述以 Suzuki coupling 法所合成的高分子不同之處即在於高分子於空間的排列為雜亂無章而沒有規則性的。此法主要係利用鉑金屬錯合物為催化劑，藉由兩個鹵素原子的脫去，而達到將兩個單體間的苯基相連接而產生共軛的目的，單體之間的偶合並沒有選擇性，形成 random copolymer，其優點為所得高分子分子量較大，缺點則是聚合過程所添加的金屬催化劑太多，純化高分子時難以有效除去。本實驗所有的聚芴高分子係採用第一種方法，鈴木偶合法 Suzuki coupling 而得。所有合成聚芴高分子的配方如表 3-1 以及表 3-2 所述。過程如下所述：

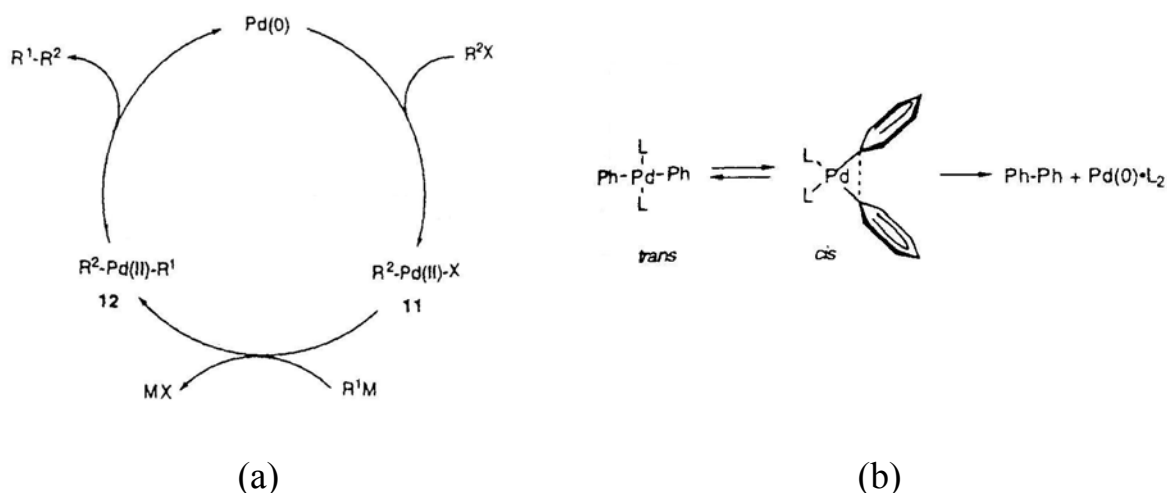


圖 3-1 鈴木偶合法 Suzuki coupling 氧化還原機制 [97]

3.3.2.1 同元聚芴高分子 PFS 及 PFC6 的合成

高分子 PFS 及 PFC6 的合成路徑如同 Scheme3 所示。以高分子 PFS 為例，取一 50 mL 雙頸瓶（以鋁箔紙包住以防止光照影響聚合反應），並於手套箱中量取 bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0) (0.56 g, 2.05 mmol)，2,2'-bipyridyl (0.32 g, 2.05 mmol)，以及 1,5-cyclooctadiene (0.22 mg, 2.05 mmol)，用針筒注入 10 mL 乾燥無水的 DMF 及 10 mL 甲苯，於除氧除水過後的氬氣，60°C 下持續攪拌 30 分鐘。另取 **M2** (0.5 g, 1.02 mmol)、以 5 mL 的甲苯(toluene)溶解，迴流反應 3 天後，以針筒注入 End capping reagent 1 : N,N-bis(4-methylphenyl)-N-(4-bromophenyl)amine (0.1 g, 0.28 mmol)，並於 85°C 迴流反應 12 小時。待溫度回至室溫，將反應溶液緩慢滴入 300 mL 甲醇中攪拌 30 分鐘作第一次再沈澱，之後過濾收集固體抽真空 6 小時。以少許 THF 再溶解，將溶液滴入甲醇中攪拌 30 分鐘作第二次再沈澱，重複此步驟五次，真空乾燥後可得 0.37 g，固體顏色為淡灰色。產率 73 %。

3.3.2.2 異元聚芴高分子 PF1 ~ PF5 的合成

以高分子 PF1 為例，取一 25 mL 雙頸瓶（以鋁箔紙包住以防止光照影響聚合反應），並於手套箱中量取 **M2** (0.4 g, 0.68 mmol)、**M3** (0.332 g, 0.34 mmol)、**M4** (0.16 g, 0.34 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.01 g, 0.0086 mmol)、K₂CO₃ (0.47 g, 3.4 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 10 mL 乾燥無水的甲苯(toluene)及 2 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 5 天後，以針筒注入 End capping reagent 1 : N,N-bis(4-methylphenyl)-N-(4-bromophenyl)amine (0.1 g, 0.28 mmol)，並於 85°C 迴流反應 12 小時，之後再加入另一 End capping reagent 2 : N,N-di(4-methylphenyl)-N-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl] amine (0.1 g, 0.242 mmol) 在 70°C 下反應 12 小時。待溫度回至室溫，將反應溶液緩慢滴入 300 mL 甲醇中攪拌 30 分鐘作第一次再沈澱，之後過濾收集固體抽真空 6 小時。以少許 THF 再溶解，將溶液滴入甲醇中攪拌 30 分鐘作第二次再沈澱，重複此步驟五次，真空乾燥

後可得 0.732 g，固體顏色為淡灰色。產率 75 %。

高分子 PFC6，PF2 ~ PF5 的合成方法與 PFS 及 PF1 雷同，不同之處僅在於反應單體的不同，見表 3-1 以及表 3-2。

表 3-1 高分子 PFS，PFC6，PF1 ~ PF5 的聚合反應物用量一覽表

Polymer	PFS	PFC6	PF1(B)	PF2(B)	PF3(B)	PF4(G)	PF5(G)
M1 (g)		0.5	0	0.21	0	0	0.21
M2 (g)			0.4	0.5	0.5	0.4	0.5
M3 (g)	0.5		0.332	0	0.375	0.332	0
M4 (g)			0.16	0.20	0	0.065	0.08
M5 (g)			0	0	0.138	0	0
M6 (g)			0	0	0	0.06	0.075
Pd(PPh ₃) ₄			0.01	0.0125	0.0125	0.01	0.0125
K ₂ CO ₃			0.47	0.5875	0.5875	0.47	0.5875
Aliquat 336			0.07	0.0875	0.0875	0.07	0.0875
End cap 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
End cap 2	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Yield (%)	73	85	82	78	67	90	88

表 3-2 高分子 PFS，PFC6，PF1 ~ PF5 的化學組成一覽表

Polymer	PFS	PFC6	PF1(B)	PF2(B)	PF3(B)	PF4(G)	PF5(G)
M1 (mol%)		100		25			25
M2 (mol%)			50	50	50	50	50
M3 (mol%)	100		25		37.5	25	
M4 (mol%)			25	25		10	10
M5 (mol%)					12.5		
M6 (mol%)						15	15

3.3.3 聚芴高分子 PFS，PFC6，PF1 ~ PF5 的光譜以及元素分析

鑑定高分子的方法相當的多，以下先列出聚芴高分子 PFS，PFC6，PF1 ~ PF5 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜以及元素分析的數據，而分子量及熱、光電等特性將於第四章討論。高分子的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜其特徵峰通常較寬。從元素分析結果可約略估計高分子中各成分單體的比例，其理論值與實際值相當的接近，於合理的誤差範圍之內，些許的誤差有可能為末端終止試劑 **End cap reagent 1** 以及 **End cap reagent 2** 所造成。

PFS : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.53-7.39 (m, aromatic protons), 2.50-2.41 (t, CH_2S), 1.90-0.88 (m, alkyl protons)。元素分析(EA) $\text{C}_{55}\text{H}_{92}\text{S}_2$ ，理論值：C, 80.88; H, 11.27。實際值：C, 79.12; H, 10.35。

PFC6 : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.64-7.38 (m, aromatic protons), 1.88-0.76 (m, alkyl protons)。元素分析(EA) $\text{C}_{25}\text{H}_{32}$ ，理論值：C, 90.36; H, 9.64。實際值：C, 88.82; H, 10.42。

PF1 : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.62-6.85 (m, aromatic protons), 2.84-2.30 (m, ph-CH_2 -), 1.48-0.83 (m, alkyl protons)。元素分析(EA) $\text{C}_{128}\text{H}_{179}\text{NS}_2$ ，理論值：C, 85.6; H, 10.05; N, 0.78。實際值：C, 83.87; H, 9.70; N, 0.80。

PF2 : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.68-6.82 (m, aromatic protons), 2.82-2.25 (m, $-\text{CH}_2-$), 1.49-0.81 (m, alkyl protons)。元素分析(EA) $\text{C}_{98}\text{H}_{119}\text{N}$ ，理論值：C, 89.78; H, 9.15; N, 1.07。實際值：C, 88.1; H, 8.21; N, 1.21。

PF3 : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8.10-6.85 (m, aromatic protons), 2.85-2.28 (m, ph-CH_2 -), 1.46-0.83 (m, alkyl protons)。元素分析(EA)

$C_{150.5}H_{215}NS_3$ ，理論值: C, 84.68 ; H, 10.15 ; N, 0.656。實際值 : C, 85.23 ; H, 9.05 ; N, 0.82。

PF4 : 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 8.12-6.96 (m, aromatic protons), 2.86-2.32 (m, ph- $\underline{CH_2}$ -), 1.42-0.84 (m, alkyl protons)。元素分析 (EA) $C_{294.5}H_{416}N_4S_5$ ，理論值: C, 84.77 ; H, 10.05 ; N, 1.34。實際值 : C, 82.74 ; H, 9.55 ; N, 1.26。

PF5 : 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 8.05-6.83 (m, aromatic protons), 2.84-2.28 (m, ph- $\underline{CH_2}$ -), 1.46-0.83 (m, alkyl protons)。元素分析 (EA) $C_{109.75}H_{133}N_2$ ，理論值: C, 89.05 ; H, 9.06 ; N, 1.89。實際值 : C, 88.0 ; H, 8.54 ; N, 1.68。

3.4 量子點 CdSe/ZnS 以及 ZnSe 的合成

CdSe/ZnS 奈米晶體的合成為仿照文獻上已發表的高溫溶液製程 [81]。所有的實驗過程均在除氧除水過後的氮氣下操作。首先於手套箱中秤取 selenium (0.1 g)，tributylphosphine (TBP, 98%) (5 g)，trioctylphosphine oxide (TOPO, 90%) (5 g)，hexadecylamine (HDA, 90%) (2.5 g) 以及 CdO (0.04 g) 置入 25 mL 的三頸瓶中，並加熱至 330°C。當溶液顏色從原本的土紅色轉變為無色時，即表示 CdO/HDA 錯合物生成，接下來將溶液降溫至 270°C，迅速的以針筒注入 5 mL 原先已配置好的硒/TBP 溶液，並於 230 ~ 270°C 的條件之下進行長晶，根據反應時間的不同即可控制所得奈米晶體的粒徑大小。最後將反應溫度降回室溫後，加入適量的氯仿並離心後，將不溶解的固體移除。CdSe 奈米晶體最後由甲醇將其沈澱出來，經過離心之後可得到純化後得 CdSe 奈米晶體。以穿透式掃描顯微鏡觀察反應所得 CdSe，可知其粒徑分佈範圍落於 4.5 ~ 7.0 nm。

ZnSe 奈米晶體的合成敘述如下：首先配置一瓶 1M 的硒與 TOP(4mL) 的混合溶液，並命名為 TOPSe。接下來於手套箱中秤取 dimethylzinc (Et_2Zn) (0.1 mL)，並加入上述的 TOPSe 溶液。再以針筒抽出此含有 Zn/Se 的 TOP 溶液，注入至預先除氧除水且 degas 過的 3g HDA 溶液之中，在 125°C 之下加熱反應 12 小時之後，最後反應溫度維持於 300°C ，此時 ZnSe 晶體即開始形成，然後降溫至 280°C 。降溫的用意在停止晶核作用，但長晶的過程可持續下去。控制不同的反應時間依舊可以控制 ZnSe 奈米晶體的粒徑大小。所得的產物以熱甲醇沖洗，乾燥抽真空之後通入氬氣保存。

3.5 配位基交換製程 (Ligand exchange process)

各式各樣的配位基交換製程(Ligand exchange process)已於文獻中被發表[98]。由於上述的CdSe以及ZnSe量子點其外層均以一層的TOPO包覆住，此透過磷原子的孤對電子與量子點的空軌域所產生鍵結的包覆層可有效的穩定量子點，同時避免量子點因聚集而造成光色的衰退。最常見的配位基交換方法為將量子點溶於一適當的溶劑之中(通常為甲苯)，加入過量的欲配位化合物的溶液，以達到將新配位基與量子點鍵結的目的。由於此研究中所合成出的聚芴高分子其側鏈部分具有硫原子(S)，其孤對電子(electron lone pair)亦可有效的經由配位共價鍵與量子點的空軌域進行鍵結，其反應機制見圖3-2。然而經由實驗證實，若量子點於高分子中的濃度過高，則會相對的影響到高分子薄膜的成膜性以及電激發光元件的表現，故於此研究中，係採用少量的量子點以觀察其對於聚芴高分子光電特性的影響。並利用 FT-IR，GPC，TEM來鑑定聚芴高分子是否已成功的包覆於量子點上。本實驗採用三種量子點，其化學組成與光色分別為(1) ZnSe，藍光，6 nm 稱之為BQD；(2) CdSe，綠光，4.4 nm 稱之為GQD；(3) CdSe，橘紅光，7 nm 稱之為RQD。以下以高分子PF1以及BQD為例，敘述其配位基交換的過程，以此方法共計合成出九種高分子/量子點鍵結的奈米複合材料，見表3-3。

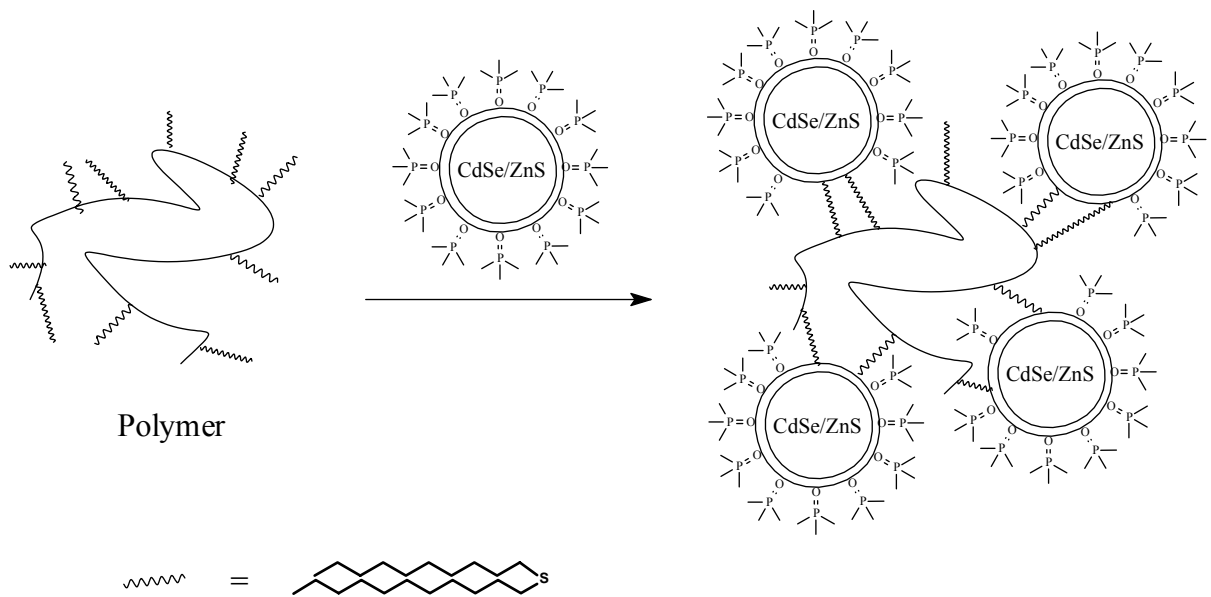


圖3-2 配位基交換製程 (圖示)

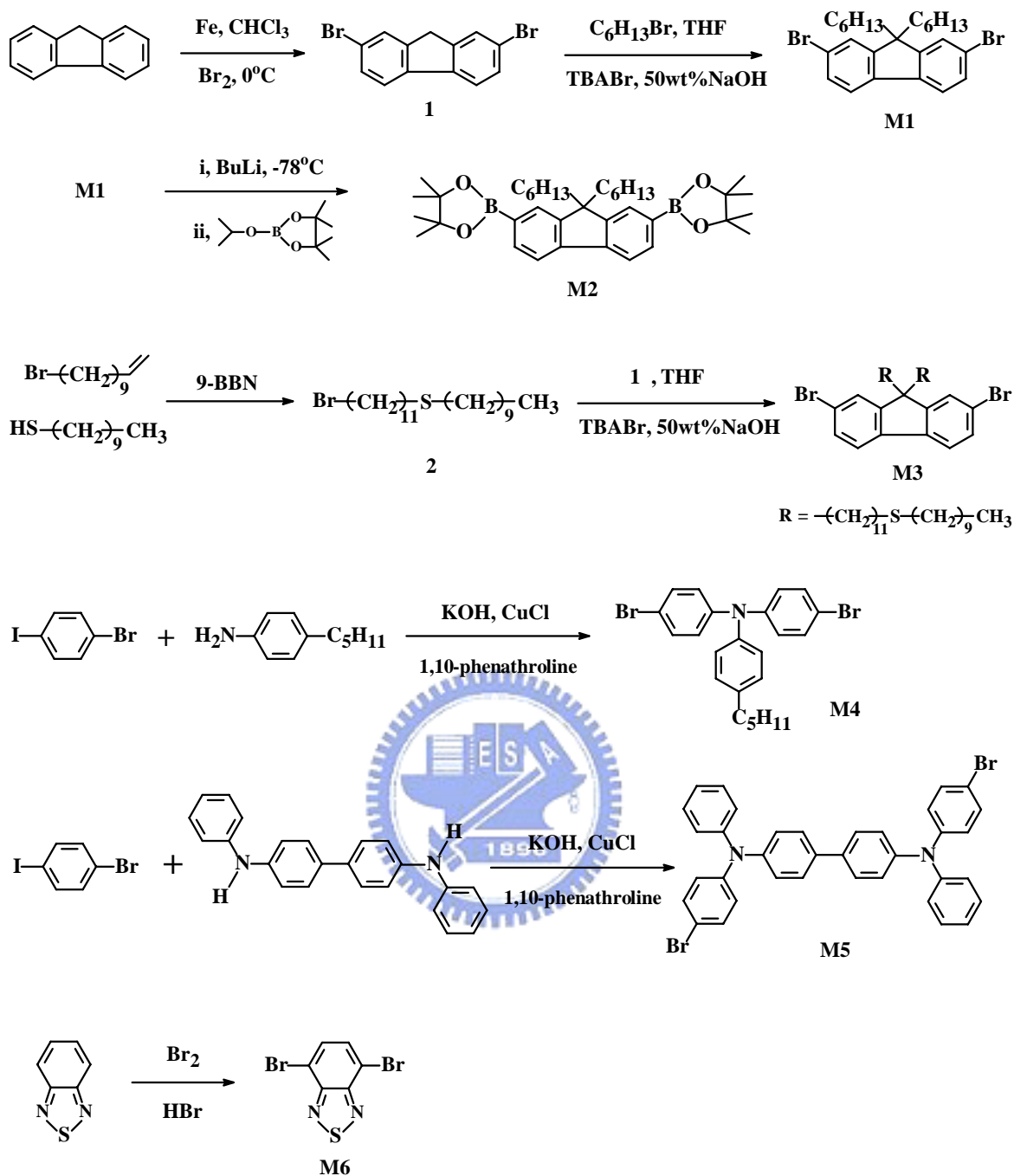
3.5.1 PF1-BQD 配位基交換製程

取一25 mL雙頸瓶 (以鋁箔紙包住以防止光照影響聚合反應)，並於手套箱中量取ZnSe奈米晶體 (BQD, 0.017g, 1.2×10^{-4} mol)、**PF1** (0.1 g, 3.24×10^{-6} mol)、溶於1.5 mL的甲苯之中，在除氧除水過後的氬氣下加熱至85°C，迴流二至三小時使得**PF1**上的硫原子可以充分的取代TOPO中的磷原子。待溫度回至室溫之後，將反應溶液緩慢滴入100 mL甲醇中，攪拌30分鐘作第一次再沈澱，之後過濾收集固體，並以正己烷沖洗固體以洗去未與高分子鍵結的量子點，抽真空6小時。之後以少許THF再溶解，將溶液滴入甲醇中攪拌30分鐘作第二次再沈澱，可得奈米複合材料**PF1-BQD**。一系列的奈米複合材料可依照上述的配位基交換製程而得，並取名為PF x -yQD，此處的 x 表示聚芴高分子的代號， y 則表示量子點的光色(見表3-3)。產率則介於77~90%之間。

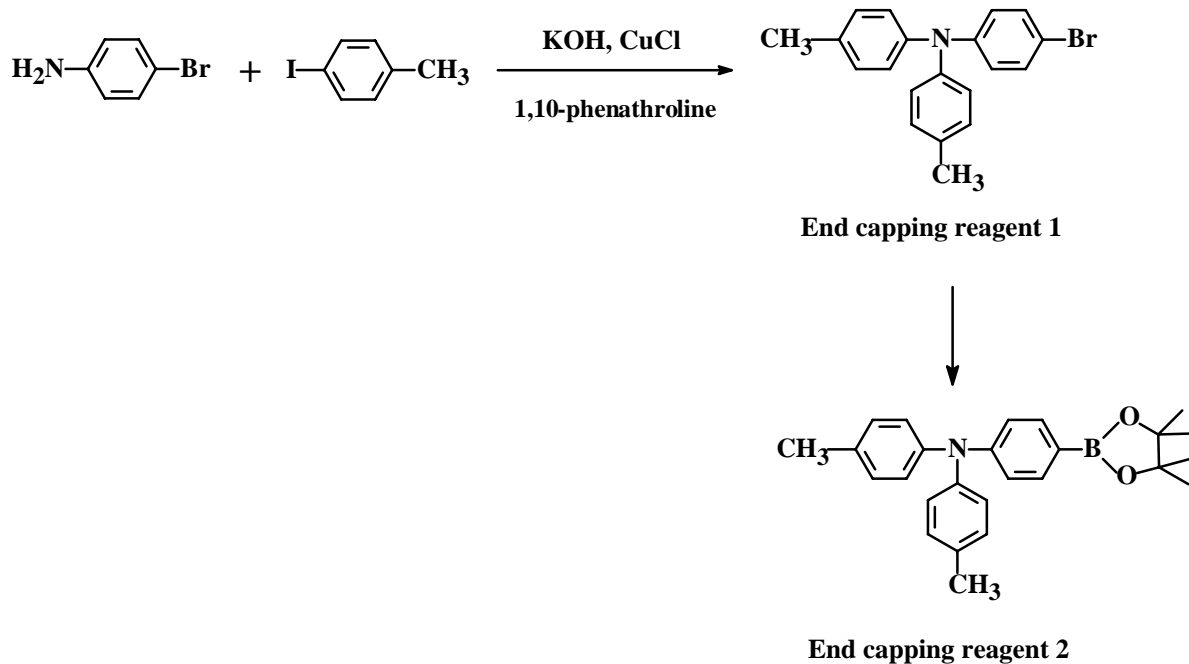
表 3-3 合成聚芴高分子與量子點的奈米複合材料配方表

Samples	QD Size (nm)	QD ratio (wt %)	Polymer 用量	QD 用量	產率 (%)
PF1/BQD	ZnSe (6)	4.8	0.1 g	0.017 g	77
PF1/GQD	CdSe (4.4)	3.0	0.1 g	0.023 g	88
PF1/RQD	CdSe (6.9)	10.1	0.1 g	0.023 g	75
PF4/BQD	ZnSe (6)	10.4	0.1 g	0.048 g	84
PF1/GQD	CdSe (4.4)	9.3	0.1 g	0.063 g	78
PF4/RQD	CdSe (6.9)	6.6	0.1 g	0.063 g	90

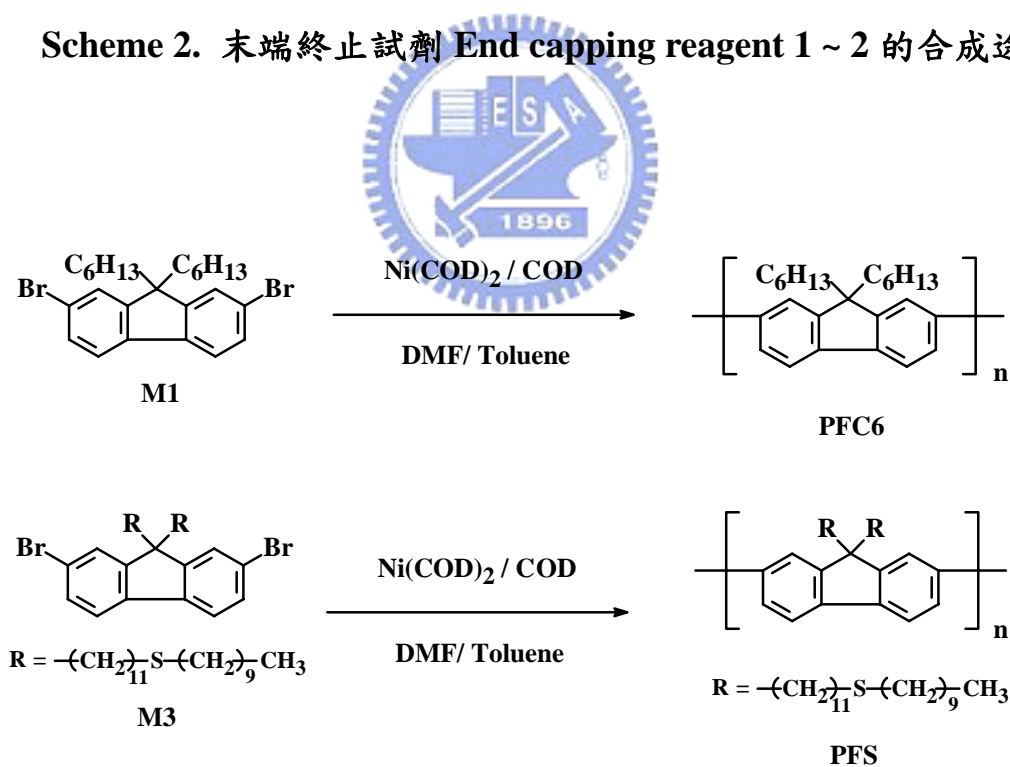




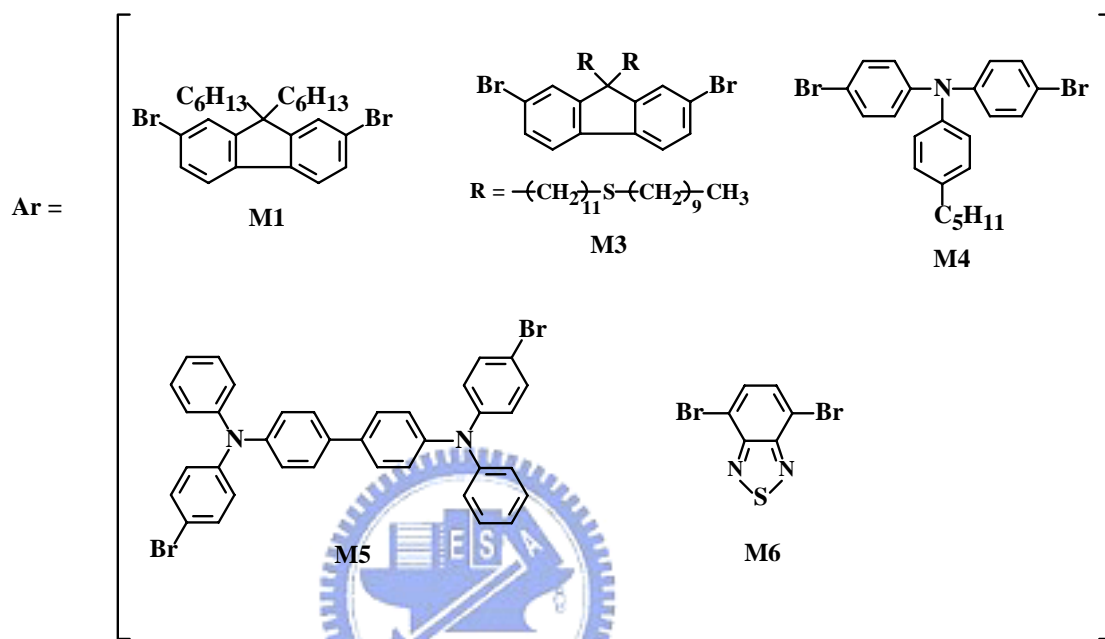
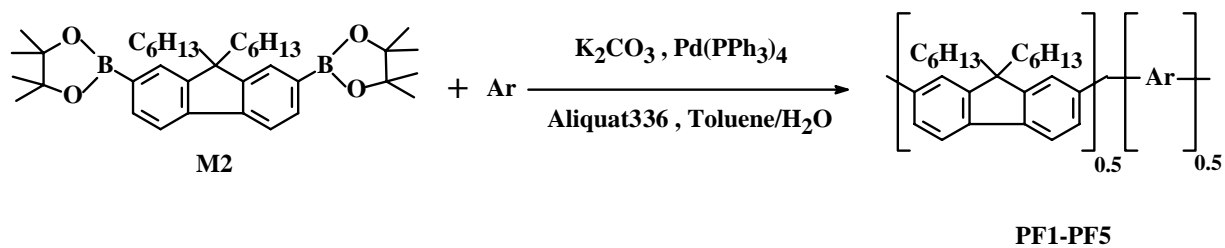
Scheme 1. 發光單體 M1 – M6 的合成途徑



Scheme 2. 末端終止試劑 End capping reagent 1 ~ 2 的合成途徑



Scheme 3. 聚芴高分子 PFS 及 PFC6 的合成途徑



Scheme 4. 聚芴高分子 PF1-PF5 的合成途径