

國立台灣大學高分子科學與工程學所

博士論文

Graduate Institute of Polymer Science and Engineering

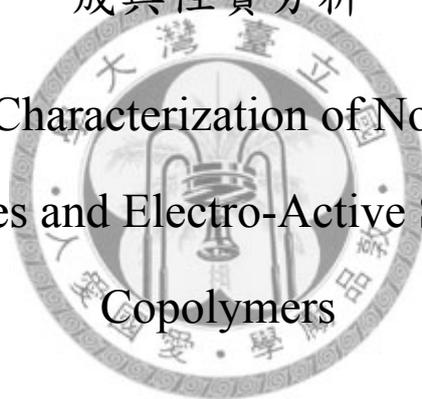
National Taiwan University

Doctoral Dissertation

新型共軛性聚電解質與導電性星狀高分子共聚物之合

成與性質分析

Synthesis and Characterization of Novel Conjugated
Polyelectrolytes and Electro-Active Starburst Block
Copolymers



葉志富

Chih-Fu Yeh

指導教授：王立義 博士

Advisor: Leeyih Wang, Ph.D.

中華民國 97 年 9 月

September, 2008

國立臺灣大學博士學位論文
口試委員會審定書

新型共軛性聚電解質與導電性星狀高分子共聚物之合
成與性質分析

Synthesis and Characterization of Novel Conjugated
Polyelectrolytes and Electro-active Starburst Block
Copolymers

本論文係 葉志富君 (D92549010) 在國立臺灣大學高分子科學與
工程學所完成之博士學位論文，於民國九十七年九月二十二日承下列
考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

王立美

(簽名)

(指導教授)

邱文英

戴子安

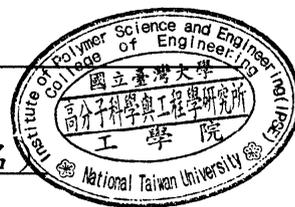
洪仲

洪仲

系主任、所長

分子所 陸文章

(簽名)



誌謝

在這段漫長的修業中，經歷了無數的挫折與磨練之後，終於完成了博士的學業。首先，非常感謝王老師提供給我一個優良的實驗環境及儀器設備，讓我可以專心做實驗，不用顧慮到其他瑣碎的事情，也謝謝老師在實驗上對我的細心指導及教誨，老師所給予我的這一切，是我無法以言語來形容我內心的感激。同時也要感謝北科大的芮祥鵬老師，謝謝您不斷的對我鼓勵以及提供我學業上的協助，真的很謝謝您們！另外也感謝口試委員—邱文英教授、戴子安教授、楊吉水教授及陳錦地教授，能不吝對於本論文提出指正及建議，使得本論文能夠更臻完整。

感謝幾年來在實驗室相處的伙伴們，首先謝謝宏仁學長、智謙學長、曉燕學姐及怡君學姐，從我進實驗室開始就常常指導我一些實驗上的技巧及觀念，也非常感謝在這段時間內一起打拚且同甘共苦的牛哥及老辜；最後也要謝謝這段時間內帶給實驗室歡笑的學弟妹：培澤、基爺、毓賢、淑娟、日祥、旭然、邑文、惠如、小柯、志賢、學沛、志翰、怡鳴、多訢、台偉、家逢、菁慧、詩綺、晉緯、維倫、嵇集、偉倫、怡伶、小郭、佳松、珮瑜、宗龍、偉翔、欣翰、偉強、虹薇、苔鳳、明道、嘉偉、哲榮、子育。

接下來，我要感謝我的父母以及姐姐妹妹，感謝你們這段時間對我的照顧、包容及體諒，使我能無憂無慮的完成學業，沒有你們在背後的默默支持，就沒有今日的我，謝謝你們。最後，要謝謝這兩年來跟我在一起的阿吞，謝謝你一直在我身邊鼓勵我，在我最失落的時候，在身旁陪伴我及忍受我的壞脾氣，非常感謝妳對我的包容與體諒，幫助我從低潮中再度站起。

在此，謹以此論文獻給我的師長、家人以及在求學過程中所有曾經相處過、幫助我及支持我的人。

中文摘要

自從在 1977 年發現聚乙炔導電高分子之後，由於導電高分子具有相當優異之光電特性，因此為學界與工業界的熱門研究項目之一；但由於導電高分子主鏈剛硬結構導致其材料性質剛硬且加工性質差，大大降低其應用上的價值。因此在本論文中，我們開發出三種方法來改善導電高分子之加工性質；首先，我們合成出一系列新型導電高分子—poly(3,4-propylenedioxythiophene) (PProDOT)衍生物，藉由在主鏈結構上以酯基鍵結的方式導入一長鏈分子，使其能溶於一般有機溶劑中；當導入一長鏈分子(C₁₂)後，其在高溫時，碳鏈的擾動將會對分子鏈的排列上，造成破壞，導致其在 UV-vis 光譜上最大吸收波峰(λ_{\max})會有藍位移的現象，因此具有應用於溫度感測器(temperature sensors)之應用價值。另外，我們在高鹼性下水解將酯基基團切除，可得到水溶性相當高之導電高分子；由於水溶性聚電解質本身分子鏈上帶有許多電荷，因此在水溶液中，對於 pH 值的變化極其敏感，在 UV-vis 光譜，在不同 pH 值下，由於分子鏈構形之改變導致其共軛長度的改變，進而影響(λ_{\max})的改變。在第二部分，我們利用核殼乳膠顆粒(core-shell latex)改質導電性高分子製程的概念，設計出單一分子型的導電核殼粒子，首先，我們製備出一星狀高分子—poly(*n*-butylacrylate) (PBA)為核心，並利用末端基改質使其帶有導電高分子的單體—噻吩(thiophene)，之後利用氧化聚合的方式，進行導電高分子鏈的成長；由於此一星狀共聚物之兩種不同成分高分子是以共價鍵所鍵結，且星狀高分子其特殊之 3D 構造且其尺度在奈米等級，因此，我們可將其視為一單分子似核殼型導電奈米粒子。此一似核殼型導電奈米粒子於有機溶劑中具有很高的溶解度，且保有原導電高分子之光電特性。在第三部分，我們結合了導電核殼粒子與交聯性高分子的概念，以末端基改質的方式，將三噻吩(terthiophene)分子修飾於星狀高分子(PBA)的尾端成為交聯型導電高分子的前趨物，之後將前趨物塗於基材上形成薄膜，再利用固態氧化交聯法以 iron(III) chloride 為氧化劑塗佈於前趨物的薄膜上，使其氧化聚合進而交聯形成導電薄膜。此法由於前趨物高分子具有溶解度高、加工性佳

及與基材之附著性佳等特性，再藉由簡易的氧化聚合法，因此，可以在任何基材上形成一性質優良之導電薄膜。



Abstract

Since the discovery of electrically conductive polyacetylene in 1977, conducting polymers have attracted considerable attention in academic fields and industrial sectors due to their novel optoelectronic properties and apparent potential use in organic electronic devices. An important characteristics of conducting polymers is the conjugated π -system along their backbone, making them typically both fragile and rigid, which severely limits their practical uses. Here, we developed three strategies to solve this problem. First, we synthesized various types of soluble poly(3,4-propylenedioxythiophene) (PProDOT) derivatives with a long alkyl side chain. The strong dependence of the change in their thermochromic property upon the insertion of long alkyl chain (C_{12}) indicates that side-chain disordering increases their steric hindrance to adopt a nonplanar conformation at high temperatures. On the other hand, their corresponding water soluble conducting polyelectrolytes was hydrolyzed by NaOH(aq.) on the ester polymer precursors. When pH is decreased from 12.5 to 7, the λ_{\max} of PProDOT derivatives was blue shift in UV-vis absorption. The blue shift should be related to a transition from rigid-rod to a random-coil conformation of the PProDOT derivatives, as any twisting of the conjugated backbone leads to a decrease of the effective conjugation length. In the second part, we present a new approach for preparing stable conductive core-shell nanoparticles without any surfactants. This method includes synthesis of a starburst polymer via atom transfer radical polymerization (ATRP) of *n*-butylacrylate as a core using a multi-arm molecule, followed by the growth of conjugated segments from each chain-end of the star polymer to yield a dendritic block copolymer. Atomic force microscopic (AFM) images clearly indicate that these polymers form unimolecular spherical nanoparticles with a well-defined core-shell structure. In the third part, a novel conductive polymer

composite with core-shell-like nanostructure was successfully synthesized using 12-armed terthiophene-terminated starburst poly(*n*-butylacrylate) as precursor. Solid-state coupling among terthienyl groups on the chain-ends of the star polymer can be effectively performed by simple oxidative polymerization using FeCl₃ as an oxidant to yield a three-dimensional network of oligoterthiophene. The unique core-shell-like structure enables the composite film to possess good conductivity at very low conjugated moiety content. Furthermore, the use of elastomeric poly(*n*-butylacrylate) (PBA) as core in the star growth core-shell polymer allows the preparation of a uniform and large-area conductive thin film with notable flexibility and excellent adhesion to a wide variety of substrates.



目 錄

口試委員會審定書.....	i
誌謝.....	ii
中文摘要.....	iii
英文摘要.....	v
目 錄.....	vii
圖目錄.....	ix
表目錄.....	xv
第一章 緒論.....	1
第二章 導電性高分子聚電解質之合成與分析.....	6
一、前言.....	6
1.1 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT).....	6
1.2 Poly(3,4-propylenedioxythiophene) (PProDOT).....	10
1.3 共軛性聚電解質(Conjugated Polyelectrolytes, CPEs).....	14
1.4 研究目的.....	20
二、結果討論.....	21
2.1 新型 ProDOT 衍生物之合成與分析.....	21
2.2 新型 PProDOT 衍生物之合成與分析.....	24
2.3 新型 PProDOT 衍生物之熱致變色性質探討.....	28
2.4 新型 PProDOT 衍生物聚電解質之合成分析.....	36
2.5 新型 PProDOT 衍生物聚電解質之光電性質探討.....	38
三、實驗.....	42
3.1 實驗藥品.....	42
3.2 儀器.....	44
3.3 化合物之合成.....	45
第三章 星狀導電性高分子共聚物之合成與分析.....	53
一、前言.....	53

1.1	核殼型導電乳膠顆粒.....	53
1.2	導電高分子共聚物.....	56
1.3	原子轉移自由基聚合反應(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)....	61
1.4	ATRP 高分子末端基改質(End-group modification).....	67
1.5	研究目的.....	68
二、	結果討論.....	70
2.1	三、六、十二臂鏈 ATRP 起始劑之合成與分析.....	70
2.2	星狀聚丙烯酸正丁酯之合成與分析.....	73
2.3	具羥基末端基之星狀聚丙烯酸正丁酯之合成與分析.....	77
2.4	具噻吩末端基之星狀聚丙烯酸正丁酯之合成與分析.....	80
2.5	星狀嵌段式聚 3-烷基噻吩-丙烯酸正丁酯共聚物之合成與分析.....	84
三、	實驗.....	97
3.1	實驗藥品.....	97
3.3	化合物之合成.....	99
第四章	星狀交聯型導電高分子共聚物之合成與分析.....	110
一、	前言.....	110
1.1	交聯型導電高分子共聚物.....	110
1.2	研究目的.....	115
二、	結果討論.....	116
2.1	具羧酸取代基之三噻吩之合成分析.....	116
2.2	具三噻吩末端基之星狀聚丙烯酸正丁酯之合成與分析.....	117
2.3	交聯型導電性星狀高分子共聚物之合成與分析.....	123
三、	實驗.....	129
3.1	實驗藥品.....	129
3.3	化合物之合成.....	131
第五章	結論.....	136
	參考文獻.....	138
	附錄.....	141



圖目錄

圖 1-1	常見的導電高分子材料.....	2
圖 1-2	懸浮聚合法所聚合出的導電高分子顆粒.....	3
圖 1-3	導電度與導電高分子含量關係圖，(a) PTh/PC, (b) Ppy/PC, (c) PTh/PS 及(d) Ppy/PS.....	4
圖 2-1	PEDOT 氧化聚合之合成機制圖.....	7
圖 2-2	Bayer AG 所開發之 PSS/PEDOT 高分子複合物.....	7
圖 2-3	適用於電化學聚合法之 PEDOT 及其衍生物之結構.....	8
圖 2-4	金屬錯化物耦合反應聚合 PEDOT 反應示意圖.....	9
圖 2-5	各種不同 PxDOT 衍生物之結構示意.....	9
圖 2-6	PProDOT-Me ₂ 之結構示意.....	10
圖 2-7	Williamson etherification 之反應示意圖.....	11
圖 2-8	(a) Williamson etherification 與 (b) Transesterification 之合成示意.....	12
圖 2-9	Mitsunobu 法合成 EDOT 及其衍生物之反應示意.....	13
圖 2-10	Mitsunobu 法合成 ProDOT 及其衍生物之反應示意.....	13
圖 2-11	CPEs 高分子之主鏈構形改變示意圖.....	14
圖 2-12	Bunz 教授所發表之 poly(<i>p</i> -phenyleneethynylene) (PPE) 用於 pH 改變之所得 UV(左圖)及 PL(右圖)的變化圖.....	16
圖 2-13	Leclerc 教授所發表之正電荷型 polythiophene 在水溶液中抓取不同的負電荷離子(a) F ⁻ , (b) Cl ⁻ , (c) Br ⁻ , (d) I ⁻ 之 UV 變化圖.....	17
圖 2-14	McCullough 教授所發表之負電荷型 polythiophene 在水溶液中抓取不同的正電荷胺鹽之 UV 變化圖.....	17
圖 2-15	陽離子型導電性聚電解質及其吸附上 DNA 鏈段後以及後續形成雜交後之鏈構形變化示意圖.....	18
圖 2-16	陽離子型導電性聚電解質及其吸附上 DNA 鏈段後以及後續形成雜交後之	

UV 圖.....	19
圖 2-17 化合物 5 之合成示意圖.....	21
圖 2-18 3,4-dimethoxythiophene 之推測反應機制圖.....	21
圖 2-19 化合物 7 之合成示意圖.....	22
圖 2-20 化合物 8 之合成示意圖.....	22
圖 2-21 化合物 11 之合成示意圖.....	23
圖 2-22 化合物 12 、 13 、 14 、 15 之合成示意圖.....	25
圖 2-23 化合物 12 、 13 、 14 、 15 經氧化聚合後之 GPC 圖.....	26
圖 2-24 PProDOT-C ₂ 、PProDOT-C ₁₂ 、PProDOT-diC ₂ 、PProDOT-diC ₁₂ 於 THF 中之 UV-vis 圖.....	28
圖 2-25 化合物 13 於室溫下溶於 THF 及 CHCl ₃ 之 UV-vis 圖.....	29
圖 2-26 化合物 12 溶於 THF 中，在不同溫度下之 UV-vis 圖.....	30
圖 2-27 化合物 13 溶於 THF 中，在不同溫度下之 UV-vis 圖.....	31
圖 2-28 化合物 13 溶於甲苯中，在不同溫度下之 UV-vis 圖.....	31
圖 2-29 化合物 14 溶於 THF 中，在不同溫度下之 UV-vis 圖.....	32
圖 2-30 化合物 14 溶於甲苯中，在不同溫度下之 UV-vis 圖.....	33
圖 2-31 化合物 15 溶於 THF 中，在不同溫度下之 UV-vis 圖.....	34
圖 2-32 化合物 15 溶於甲苯中，在不同溫度下之 UV-vis 圖.....	34
圖 2-33 化合物 13 於 solid-state 下，在不同溫度下之 UV-vis 圖.....	35
圖 2-34 化合物 15 於 solid-state 下，在不同溫度下之 UV-vis 圖.....	35
圖 2-35 化合物 16~19 於鹼性環境下水解反應之合成示意圖.....	36
圖 2-36 化合物 16 (a)水解前與(b)水解後之 FT-IR 圖.....	37
圖 2-37 化合物 17 於水溶液中，pH 值改變時，其 UV-vis 變化圖(左圖)；化合物 17 之 pH 值變化與 UV 最大吸收波長之關係圖(右圖).....	38
圖 2-38 化合物 17 於 0.2 M NaCl 水溶液中，pH 值改變時，其 UV-vis 變化圖(左	

圖)；化合物 17 於 0.2 M NaCl 之 pH 值變化與 UV 最大吸收波長之關係 圖(右圖).....	39
圖 2-39 化合物 17 在水溶液下及 0.2 M NaCl 溶液之 pH 值與(λ_{\max})關係圖.....	39
圖 2-40 化合物 17 在水溶液下及 0.2 M NaCl 溶液下 pH 值改變時之顏色變化....	40
圖 2-41 化合物 19 於水溶液中，pH 值改變時，其 UV-vis 變化圖.....	41
圖 2-42 化合物 19 加入界面活性劑(CTAB)前後之 UV-vis 變化圖.....	41
圖 3-1 導電性高分子附著乳膠顆粒與軟性高分子乳膠顆粒兩者摻混之導電複合 材料.....	53
圖 3-2 導電核殼乳膠粒子製備示意圖.....	54
圖 3-3 導電核殼乳膠粒子製備示意圖.....	55
圖 3-4 聚苯乙烯及聚苯的團聯共聚物，在 CS ₂ 溶液中緩慢乾燥形成薄膜時，所自 組裝形成規則狀蜂巢結構之 AFM 圖.....	56
圖 3-5 團聯共聚物(poly(phenylquinoline)- <i>b</i> -polystyrene, PPQ-PS)，溶於 CS ₂ 溶液中 ，經緩慢乾燥後之自組裝行為示意圖.....	57
圖 3-6 螢光顯微圖之團聯共聚物 poly(phenylquinoline)- <i>b</i> -polystyrene (PPQ- PS) ，於 CS ₂ 溶液中濃度變化之自組裝行為(a) 0.005 wt-%, (b) 0.01 wt-%, (c) 0.5 wt-%.....	57
圖 3-7 oligo(phenylene vinylene)- <i>b</i> -poly(ethylene glycol)塗佈於雲母片之 AFM....	58
圖 3-8 McCullough 所合成線性導電高分子共聚物之合成示意圖.....	59
圖 3-9 McCullough 所合成線性導電高分子共聚物之 AFM 圖.....	59
圖 3-10 E. Cloutet 所合成 rod-coil 共聚物之合成示意圖.....	60
圖 3-11 過渡金屬催化原子轉移自由基聚合反應機制圖.....	61
圖 3-12 常用於 ATRP 反應之單體.....	62
圖 3-13 常用於 ATRP 反應之多官能基型起始劑.....	63
圖 3-14 常用於 ATRP 反應之銅金屬催化劑.....	64
圖 3-15 適用於 ATRP 反應中之金屬配位基.....	65

圖 3-16	在不同溶劑中以 CuBr/bpy 聚合 <i>n</i> -butyl acrylate 之分子量分佈與轉化率之關係圖.....	66
圖 3-17	常見 ATRP 高分子末端基改質反應.....	67
圖 3-18	PS/PANI 導電核殼乳膠粒子導電度與苯胺添加量的關係圖.....	68
圖 3-19	單分子似核殼型導電奈米粒子之合成設計示意圖.....	69
圖 3-20	化合物 20 之合成示意圖.....	70
圖 3-21	化合物 25 之合成示意圖.....	71
圖 3-22	化合物 28 之合成示意圖.....	71
圖 3-23	化合物 29 、 30 、 31 之合成示意圖.....	73
圖 3-24	化合物 29 之 ¹ H-NMR 圖譜.....	74
圖 3-25	化合物 30 之 ¹ H-NMR 圖譜.....	75
圖 3-26	化合物 31 之 ¹ H-NMR 圖譜.....	75
圖 3-27	化合物 32 、 33 、 34 之合成示意圖.....	77
圖 3-28	化合物 32 之 ¹ H-NMR 圖譜.....	78
圖 3-29	化合物 33 之 ¹ H-NMR 圖譜.....	79
圖 3-30	化合物 34 之 ¹ H-NMR 圖譜.....	79
圖 3-31	酯化反應之反應機構圖.....	80
圖 3-32	化合物 35 、 36 、 37 之合成示意圖.....	81
圖 3-33	化合物 35 之 ¹ H-NMR 圖譜.....	82
圖 3-34	化合物 36 之 ¹ H-NMR 圖譜.....	83
圖 3-35	化合物 37 之 ¹ H-NMR 圖譜.....	83
圖 3-36	化合物 38 、 39 、 40 之合成示意圖.....	85
圖 3-37	化合物 38 之 ¹ H-NMR 圖譜.....	86
圖 3-38	三臂鏈之星狀高分子之 GPC 圖，(a)化合物 29 、(b) 化合物 32 、(c) 化合物 35 、(d) 化合物 38	86

圖 3-39	化合物 39 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜.....	87
圖 3-40	六臂鏈之星狀高分子之 GPC 圖，(a)化合物 30 、(b) 化合物 33 、(c) 化合物 36 、(d) 化合物 39	88
圖 3-41	化合物 40 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜.....	89
圖 3-42	十二臂鏈之星狀高分子之 GPC 圖，(a)化合物 31 、(b) 化合物 34 、(c) 化合物 37 、(d) 化合物 40	89
圖 3-43	十二臂鏈星狀高分子之 UV-vis 光譜圖，(a)化合物 37 、(b)化合物 40 、(c) 純 P3HT.....	90
圖 3-44	化合物 38 之 AFM 圖.....	91
圖 3-45	化合物 38 之粒徑分佈圖.....	92
圖 3-46	化合物 39 之 AFM 圖.....	93
圖 3-47	化合物 39 之粒徑分佈圖.....	93
圖 3-48	化合物 40 之 AFM 圖，(a) $f=302.36$ KHz, (b) $f=302.44$ KHz, (c) $f=302.48$ KHz, and (d) $f=302.51$ KHz.....	94
圖 3-49	化合物 40 之粒徑分佈圖.....	95
圖 3-50	12-arm PBA- <i>b</i> -P3HT 薄膜經電化學摻雜後之 UV-vis 最大吸收波峰的變化圖.....	96
圖 4-1	Shirota 團隊所合成之交聯型導電高分子共聚物之合成示意.....	111
圖 4-2	Mirkin 教授所合成出兩種側鏈帶三嗪吩分子之 poly(norbornylene) 高分子之合成示意.....	112
圖 4-3	Advincula 教授所提出之聚二甲基矽氧烷導電高分子前趨物之合成及其後續利用電化學聚合交聯後之合成示意.....	112
圖 4-4	Sotzing 教授所提出之 poly(norbornylene) 導電高分子前趨物單體合成及利用電化學聚合交聯後之合成示意.....	113
圖 4-5	Simionescu 教授所提出之交聯型導電高分子之合成示意.....	114
圖 4-6	Sotzing 教授發表了一系列交聯型導電高分子的合成示意.....	114

圖 4-7	似核殼型交聯性導電共聚物之結構設計示意圖.....	115
圖 4-8	具羧酸取代基之三嗪吩合成示意圖.....	116
圖 4-9	化合物 45、46、47 之合成示意圖.....	117
圖 4-10	化合物 45 之 ¹ H-NMR 圖.....	118
圖 4-11	三臂鏈星狀高分子 GPC 圖，(a)化合物 29、(b)化合物 32、(c)化合物 45...119	
圖 4-12	化合物 46 之 ¹ H-NMR 圖.....	120
圖 4-13	六臂鏈星狀高分子 GPC 圖，(a)化合物 30、(b)化合物 33、(c)化合物 46.....	120
圖 4-14	化合物 47 之 ¹ H-NMR 圖.....	121
圖 4-15	十二臂鏈星狀高分子 GPC 圖 (a)化合物 31、(b)化合物 34、(c)化合物 47..	122
圖 4-16	化合物 48、49、50 之結構示意.....	123
圖 4-17	六臂鏈之交聯型導電性星狀高分子共聚物之 UV-vis 及 PL 光譜，(a)交聯前、(b)交聯後之 UV-vis 光譜，(c)交聯前、(d)交聯後之 PL 光譜.....	124
圖 4-18	六臂鏈之交聯型導電性星狀高分子共聚物摻雜前後之 UV-vis 光譜，(a)摻雜前，(b)摻雜後.....	125
圖 4-19	十二臂鏈之交聯型導電性星狀高分子共聚物之 UV-vis 及 PL 光譜，(a)交聯前、(b)交聯後之 UV-vis 光譜，(c)交聯前、(d)交聯後之 PL 光譜...126	
圖 4-20	十二臂鏈之交聯型導電性星狀高分子共聚物摻雜前後之 UV-vis 光譜，(a)摻雜前，(b)摻雜後.....	126
圖 4-21	十二臂鏈之交聯型導電性星狀高分子共聚物之薄膜 AFM 圖 (薄膜厚度為 225 nm).....	127
圖 4-22	十二臂鏈之交聯型導電性星狀高分子共聚物之薄膜經電化學摻雜後之 UV-vis 最大吸收波峰的變化圖及其薄膜變色示意圖.....	128

表目錄

表 2-1	四種 ProDOT 衍生物經氧化聚合後之分子量表.....	27
表 3-1	一系列之三臂鏈之星狀高分子分子量的變化.....	87
表 3-2	一系列之六臂鏈之星狀高分子分子量的變化.....	88
表 3-3	一系列之十二臂鏈之星狀高分子分子量的變化.....	90
表 3-4	一系列之星狀高分子共聚物之導電度.....	95
表 4-1	一系列之三臂鏈之星狀高分子末端基改質後其分子量的變化表.....	119
表 4-2	一系列之六臂鏈之星狀高分子末端基改質後其分子量的變化表.....	121
表 4-3	一系列之十二臂鏈之星狀高分子末端基改質後其分子量的變化表.....	122
表 4-4	一系列之星狀高分子共聚物之導電度.....	128



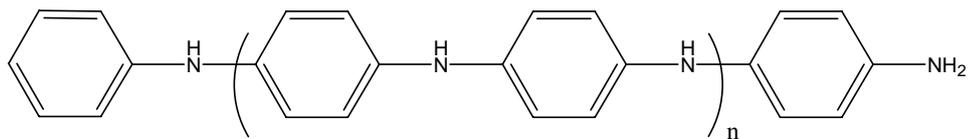
第一章 緒論

導電性高分子由於結合了金屬導體之電傳導特性以及塑膠之質輕、易加工等特性，且經不同程度摻雜後，可為半導體或導體形式。其可應用於高分子之光電元件(polymer optoelectronic devices)^[1]，因此為大部分學界及工業界之熱門研究焦點。

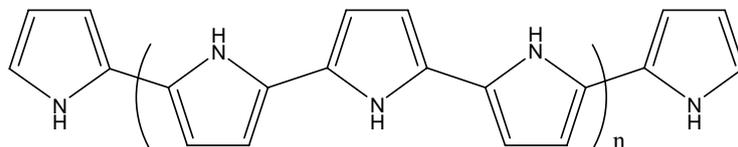
一般高分子由於其分子軌域中，導電帶(conduction band)與價帶(valence band)之間的能隙(energy gap)過大，不利於電子的跳動，因此為絕緣體(insulator)的型式；金屬材料則為導電帶與價帶之間，兩者之間無能差的問題，故為導體(conductor)。而導電高分子(conductive polymer)由於其主鏈上雙鍵與單鍵交錯形成之共軛結構(conjugated structure)，經由摻雜(doping)後，使其形成自由之電子或電洞，便可藉由此一共軛結構而能自由的移動，此一行為可大幅降低導電帶與價帶之間的能隙，其導電度介於導體於半導體之間，故稱為半導體(semi-conductor)。圖 1-1 為常見的幾種導電高分子之結構。

然而在 1979 年時，芳香族雜環類導電性高分子—聚吡咯薄膜經由電化學的方式聚合而得，由於雜環類導電性高分子在摻雜態及未摻雜態均具有高度之環境穩定性及熱安定性，且均具有優異之導電度；因此開啟了一連串合成芳香族雜環類導電性高分子的熱潮，進而開發出一系列之芳香族雜環類導電高分子，如：噻吩(thiophene)、呋喃(furan)等；其中聚噻吩由於其光電性質的優異性及單體可變化性高等優點，在近年來的發展中，最受到科學家們的青睞。

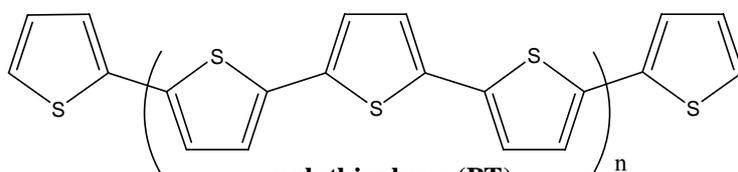
導電性高分子的特色為主鏈由單鍵、雙鍵所交替組成；此一剛硬結構使得導電性高分子難溶於一般有機溶劑，且其融點高於裂解點的特性，相對增加其加工的困難性，也大大扼殺了其應用的價值。因此，導電高分子的改質，為一重要的研究課題。



polyaniline (PANI)



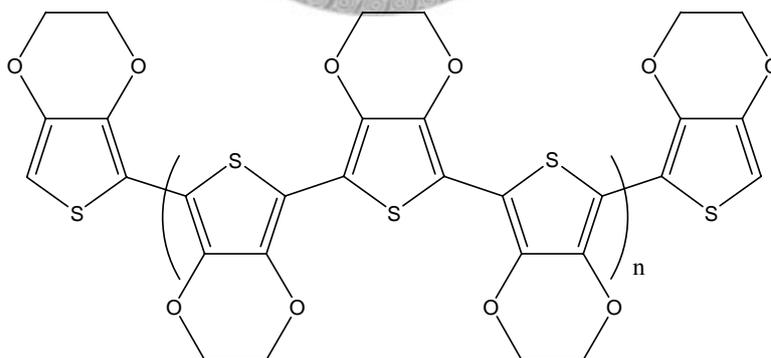
polypyrrole (PPy)



polythiophene (PT)



poly 3-alkylthiophene (P3AT)



poly 3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT)

圖 1-1. 常見的導電高分子材料

1986 年，Bjorklund 與 Liedberg^[2]以水溶性高分子—methyl cellulose 為穩定劑，利用氧化聚合的方式，成功地聚合出穩定懸浮於水溶液中的聚吡咯導電顆粒，其原理乃是利用水溶性高分子扮演界面活性劑的角色，吸附於聚吡咯導電顆粒的外

圍，使其穩定懸浮於水溶液中(如圖 1-2 所示)。1987 年，英國 Armes 教授等人^[3]，則是利用另一種水溶性高分子—poly(vinyl alcohol, PVA)為穩定劑，來聚合聚吡咯導電顆粒，其後也利用同樣的方法來合成聚苯胺導電顆粒^[4]；並發現藉由不同的水溶性高分子及氧化劑，可以合成出不同形狀之聚苯胺導電顆粒，如：米粒狀(rice-grains)、針狀(needles)或圓球狀(spheres)。而聚吡咯導電顆粒，則僅能形成圓球狀^[5]。這一類型利用懸浮聚合法所合成出的導電顆粒，其粒徑約介於 100~300 nm 之間；目前適用於此一聚合法之水溶性高分子除了上述所列兩種外，尚包括：poly(*N*-vinyl pyrrolidone), poly(vinyl acetate), poly(ethylene oxide)及 poly(vinyl methylether)等。由於此類導電高分子材料能穩定分散於水溶液中，大幅增加了導電高分子材料的加工特性，但由於此一導電顆粒內，由>90%以上結構剛硬之導電高分子所構成，因而導致此一材料機械性質及成膜性差。

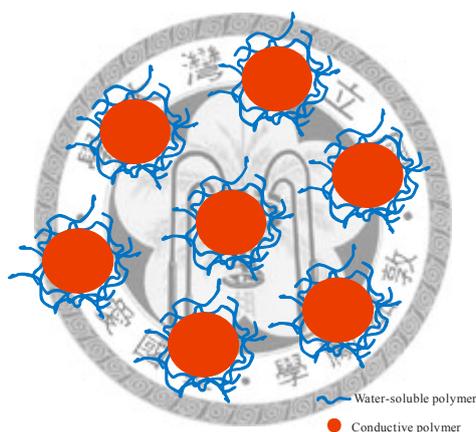


圖 1-2 以懸浮聚合法所聚合出導電高分子顆粒

而一般最常用來改善導電高分子加工性及機械性質的方法，乃是將導電高分子與一般機械性質良好的軟性高分子材料，進行摻混(blend)。在 1984 年巴西 Paoli 教授首度將 polyaniline(經 HCl 摻雜)與 poly(vinyl chloride, PVC)進行摻混^[6]，他們發現在此一材料內，導電高分子含量僅需 8 wt-%，其導電度即可達到 10^{-1} S/cm。而在 90 年代，南加大的教授 Fernandez 也針對此種方法，利用不同類型的導電高分子與不同的機械性質較好的高分子進行摻混，其得到結果，若聚苯胺(polyaniline, PANI)與聚苯乙烯(polystyrene, PS)進行摻混，其 percolation threshold 約為 18 wt-%；而若與聚碳酸酯(polycarbonate, PC)摻混，聚噻吩系列 percolation threshold 約為 12 wt-%；聚吡咯系列約為 7 wt-%^[7]；圖 1-3. 為聚噻吩(polythiophene, PTh)系列與聚吡

咯(polypyrrole, PPy)系列在摻雜不同含量時其導電度的變化圖。此一改質法，優點為製備簡易，故為工業界最常使用的方法之一；但由於兩種高分子性質差異較大，因此在溶液中容易有大規模的相分離現象產生，造成光電特性急遽下降。

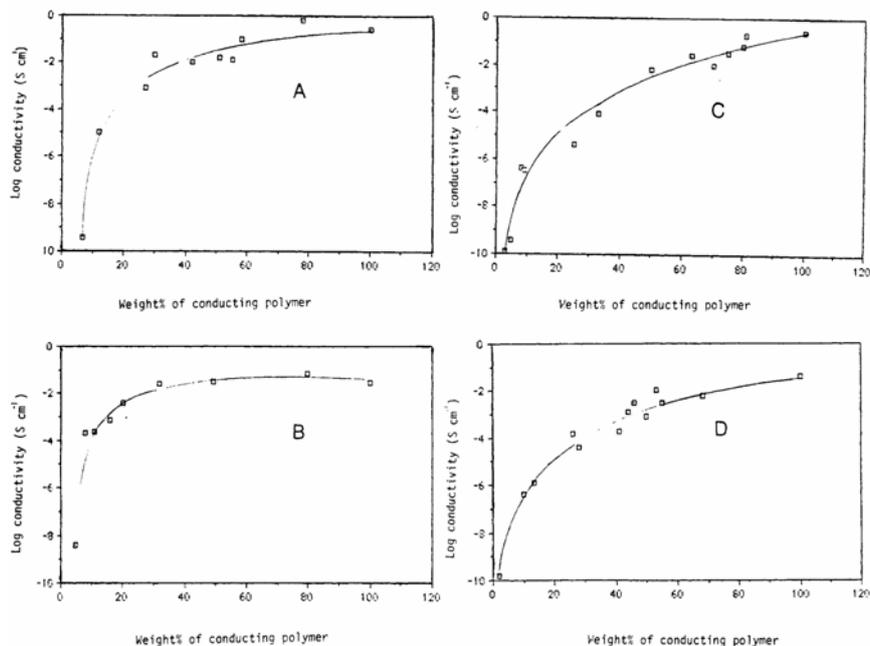


圖 1-3. 導電度與導電高分子含量關係圖，(a) PTh/PC, (b) PPy/PC, (c) PTh/PS 以及(d) PPy/PS^[7]

在本論文中，為了改善導電高分子之加工性質，首先，我們開發出一系列新型導電高分子—poly(3,4-propylenedioxythiophene) (PProDOT)的衍生物，藉由在主鏈結構上以酯基鍵結的方式導入一長鏈分子，使其能溶於一般有機溶劑中；當導入一長鏈分子後，其在高溫時，碳鏈的擾動將會對分子鏈的排列上，造成破壞，導致其在 UV-vis 光譜上最大吸收波峰(λ_{max})會有藍位移的現象，因此具有應用於溫度感測器(temperature sensors)之應用價值。另外，為了得到水溶性之導電性聚電解質，我們在水解將酯基基團切除，以得到水溶高分子；由於水溶性聚電解質本身分子鏈上帶有許多電荷，因此在水溶液中，對於 pH 值的變化極其敏感，在此，我們利用 UV-vis 光譜，視其不同 pH 值下，對於分子鏈構形之影響；由於導電性高分子之構形不同會直接影響其共軛長度，導致(λ_{max})的改變。

在第二部分，我們利用核殼乳膠顆粒(core-shell latex)改質導電性高分子製程的概念，設計出單一分子型的導電核殼粒子，首先，我們製備出一星狀高分子

—poly(*n*-butylacrylate) (PBA)為核心，並利用末端基改質的方式，使其末端基帶有導電高分子的單體—噻吩(thiophene)，之後利用氧化聚合的方式，使其末端基進行導電高分子鏈的成長；由於此一星狀共聚物之兩種不同成分高分子是以共價鍵所鍵結，且星狀高分子其特殊之 3D 構造且其尺度在奈米等級，因此，我們可將其視為一單分子似核殼型導電奈米粒子。此一似核殼型導電奈米粒子於有機溶劑中具有很高的溶解度，且保有原導電高分子之光電特性。

在第三部分，我們結合了導電核殼粒子與交聯性高分子的概念，以星狀高分子—poly(*n*-butylacrylate) (PBA)為核心，再以末端基改質的方式，將三噻吩(terthiophene)分子修飾於星狀體的尾端成為交聯型導電高分子的前趨物，之後將前趨物塗於基材上形成薄膜，再利用固態氧化交聯法以 iron(III) chloride 為氧化劑塗佈於前趨物的薄膜上，使其氧化聚合進而交聯形成導電薄膜。此法由於前趨物高分子具有溶解度高、加工性佳及與基材之附著性佳等特性，再藉由簡易的氧化聚合法，因此，可以在任何基材上形成一性質優良之導電薄膜。

綜上所述，我們開發出幾種不同導電高分子改質法，分別為：一、導入酯基鍵結型之長碳鏈，使其能溶於一般有機溶劑，且之後能以鹼水解的方式，切除其碳鏈，使其成為水溶性導電性聚電解質。二、以核殼乳膠顆粒(core-shell latex)改質導電性高分子製程的概念，設計出單一分子型的導電核殼粒子。三、結合了導電核殼粒子與交聯性高分子的概念，將星狀高分子末端鍵結上導電高分子單體為前趨物，再利用固態氧化交聯法使其氧化聚合進而交聯形成導電薄膜。此三種改質法均能有效解決導電高分子難以加工等特性，並具有優良之光電性質及加工性質，預期能提升導電高分子之應用價值。

第二章 導電性高分子聚電解質之合成與分析

一、前言

1.1 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)

在 90 年代初期，由德國拜耳實驗室開發出一種新型聚噻吩衍生物—poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT 或 PEDT)，由於其具備高導電度及對環境的高穩定性，使得此一材料直到目前為止，還受到學界及工業界之重視。

PEDOT 本身為聚噻吩衍生物之一，但其性質較一般聚噻吩或其衍生物而言，其氧化電位更低，氧化態之穩定度更高，此一特性使 PEDOT 更容易被聚合以及受到氧化還原反應而改變其光電特性；另外，由於 PEDOT 噻吩環上的 β 位置受到雜園分子(heterocyclic ring)所保護，因此，在聚合時，並不會有過度氧化的現象產生，亦即為 α - β 鍵結方式的產生，且其聚合時，分子鏈之立體規則度也較佳，因此其導電性較其他導電性高分子高(由化學或電化學聚合所得之高分子導電度約為 400~600 S/cm)，更特殊的是，與其他導電高分子相較，其氧化態具有較高之透明度且在有機溶劑中較高之溶解度，因此在有著較佳的加工性質，使其應用價值更高，可應用於抗靜電被覆、固態電容之電極材料、印刷電路板之材料、ITO 玻璃之取代材料及有機/高分子發光二極體之電洞傳導材料(organic/polymeric light emitting diodes, OLEDs/PLEDs)^[8]。

一般來說，PEDOT 的聚合方式有三種，包含：氧化聚合反應、電化學聚合反應以及金屬錯化物耦合反應。

(a) 氧化聚合反應

EDOT 為 thiophene 衍生物之一，因此 thiophene 的聚合方式也可應用於 EDOT 上，因此 EDOT 亦可利用氧化聚合(Sugimoto and Yoshino route)^[9]的方法來進行聚合反應，一般用於 EDOT 的聚合上，常用之氧化劑為 FeCl_3 或 $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ ，圖 2-1 為其聚合機構圖。以此法所聚合出的高分子為一黑色不可溶固體。目前改善其溶解度的方法有兩種：一為導入長碳鏈，依文獻中記載^[10]，導入的碳鏈鏈長需超過十個碳，才能增加其溶解度。此一方法與傳統聚噻吩改質法相似(噻吩需超過四個碳)，但其導入碳鏈之後，對其導電態之穩定度影響不大。另一種方法則為德國拜耳公司(Bayer AG)所開發出來的產品(Baytron P)之作法^[11]：此法乃是導入一水溶性陰電性聚電解質—聚苯乙烯磺酸(PSS)為模板，再將 EDOT 吸附於 PSS 的模板上，

再進行氧化聚合，圖 2-2. 為其結構示意圖，此一高分子複合物即可藉由 PSS 而穩定懸浮於水溶液中。

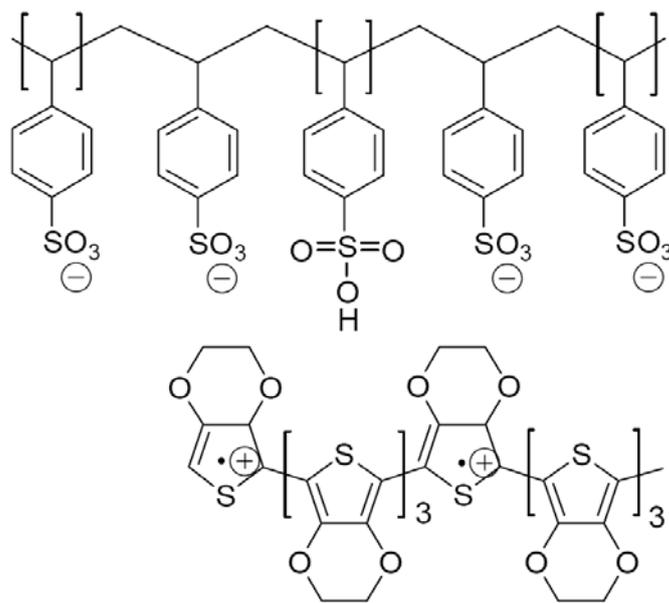
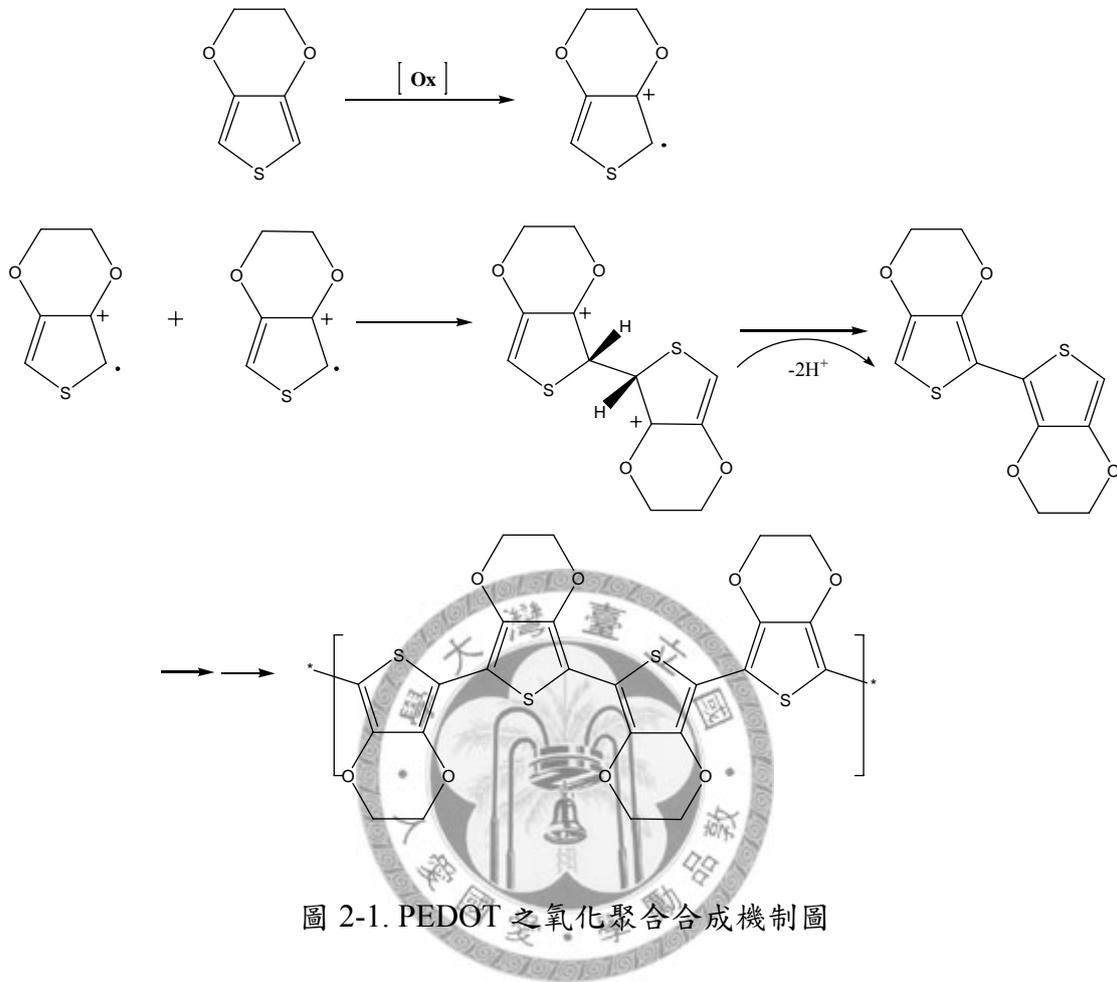


圖 2-2. Bayer AG 所開發之 PSS/PEDOT 高分子複合物^[11b]

(b) 電化學聚合^[12]

電化學聚合對於一般導電性高分子的合成上，是一種最常見的做法，而此法對於 PEDOT 及其衍生物而言，為一個相當實用方便的聚合法，圖 2-3 為可利用電化學聚合之各種 PEDOT 及其衍生物。電化學聚合法主要是利用施加一個電壓，來造成電子轉移至電極附近的單體上，且利用擴散的方式，使 EDOT 單體聚合於工作電極的表面，而電化學聚合有著以下幾個優點：

1. 單體用量少；在電化學聚合中所需單體用量及電解質等試劑用量均較少，對於大部分導電高分子包含 PEDOT 以電化學聚合法而言，其單體用量僅需 10~50 mg 之間。
2. 快速分析；就目前導電高分子於光電元件之應用上，以電化學聚合所得之導電高分子薄膜，可直接用於光電性質的量測上，可節省樣品製備上的程序。
3. 精確性與準確性較高；利用電化學聚合法聚合，即使在不同的系統下，也可以在完全相同的反應條件下，進行聚合，以利後續性質上的比較。

而電化學聚合主要用於小規模的反應，其缺點在於，所得高分子量少，且所得的高分子僅侷限於電極表面，且多半均溶解度差，難以進行化學結構上分析，如 NMR 或 GPC 等分析。

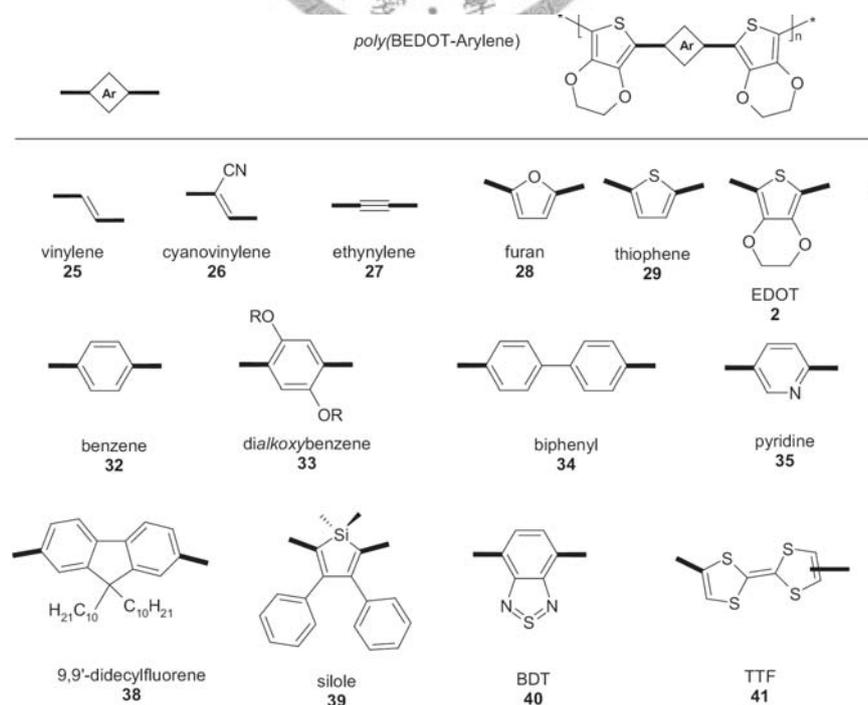


圖 2-3. 適用於電化學聚合法之 PEDOT 及其衍生物之結構^[12]

(c) 金屬錯化物耦合反應^[13]

另外，以過渡金屬為催化劑，如 Ni 或 Pd 等；利用耦合法也可以聚合 PEDOT，其合成方式如同規則排列之聚 3-烷基噻吩合成法，圖 2-4 為其合成反應示意圖。

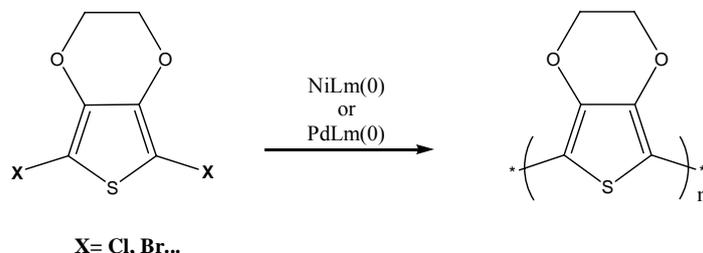


圖 2-4. 金屬錯化物耦合反應聚合 PEDOT 反應示意圖

PEDOT 可藉由改變噻吩分子上環的環數亦或是改變側鏈之官能基以得到不同性質的衍生物，如圖 2-5 所示；在 1998 年時，Reynold 教授發現，當噻吩上所接的環數增加時，其高分子於環境中穩定性增加，且更重要的，在高分子的氧化態與中性態的變化中，可得更佳之顏色對比。

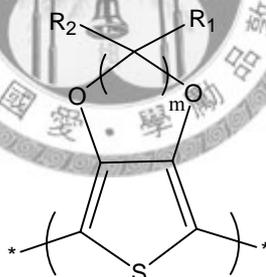


圖 2-5. 各種不同 PxDOT 衍生物之結構示意

1.2 Poly(3,4-propylenedioxythiophene) (PProDOT)

PProDOT 是屬於 PEDOT 其中一種衍生物，其為五七環結構，因此在其穩定性較 PEDOT 高，且在 1998 年時，Reynold 教授合成一系列不同 PEDOT 衍生物中^[14]，發現 PProDOT 較 PEDOT 有著更優良的光電特性，以導電度來說，PEDOT 導電度為 8.6 S/cm，而 PProDOT 則為 12.1 S/cm。當 PProDOT 之氧化態與還原態在可見光範圍時的對比穿透度($\Delta\%T$)為 62%，而 PEDOT 僅為 44%；因其對稱性較 PEDOT，導致其較佳之光電特性；尤其當 PProDOT 七環結構中間碳上，導入兩相同的取代基時，更能將其光電特性向上提升，以 PProDOT-Me₂ 來看，其結構如圖 2-6 所示；其氧化態與還原態之可見光範圍之穿透度對比($\Delta\%T$)較 PProDOT 佳，可達 78%，而其氧化態與還原態之顏色轉變的時間，較為快速，因此在電致變色 (electrochromic) 材料上，有著極佳的應用潛力。

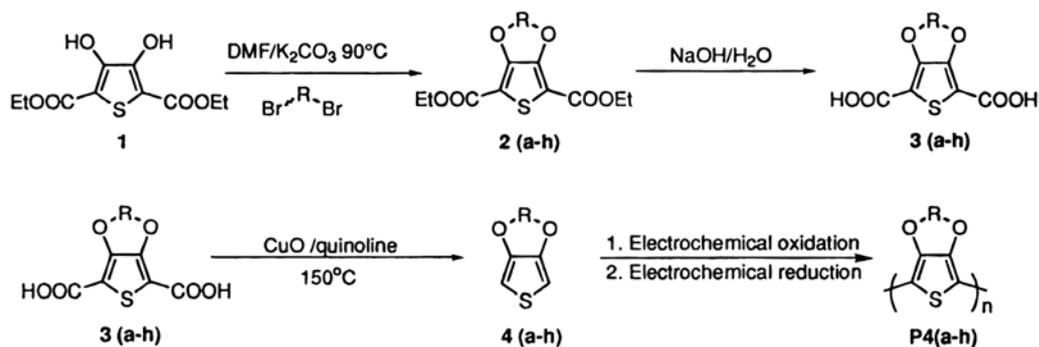


圖 2-6. PProDOT-Me₂ 之結構示意

一般而言，目前 ProDOT 單體合成有三種方法，分別為：

(a) Williamson etherfication^[15]

此一類型之合成法，通常起始化合物為 3,4-dihydroxy-2,5-carboethoxythiophene 與相對應之雙鹵素取代基之化合物，在弱鹼的環境中，於 DMF 的溶劑下進行反應；反應完畢後，再加入強鹼的水溶液，加熱迴流使其 α 位置 carboxylate 水解形成 carboxylic acid，最後再利用 CuO，於 quinoline 的環境下，進行 decarboxylation，可得最終產物。此法為一般製備 PEDOT、PProDOT 及其衍生物之最常見的做法，圖 2-7 為其反應示意圖。



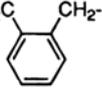
R =							
-(CH ₂) ₂ -	-CH ₂ CH(CH ₃)-	-CH ₂ CH(C ₁₄ H ₂₉)-	-CH ₂ CH(Ph)-	-(CH ₂) ₃ -	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ -	-(CH ₂) ₄ -	
a	b	c	d	e	f	g	h

圖 2-7. 為 Williamson etherification 之反應示意圖^[15]

(b) Transesterification^[16]

此一類型之合成法，通常起始化合物為 β 位置之雙醚基取代之噻吩單體與相對應之雙羥基取代基之化合物，在酸性的環境下，於甲苯的溶劑下迴流反應；反應完畢後，經管柱層析法純化後，可得最終產物。此法通常用於對稱結構之 PEDOT、PProDOT 之衍生物(因 Williamson etherification 無法用於對稱官能基之合成 $R_1 \neq R_2$)。亦為一般製備 PEDOT、PProDOT 及其衍生物之最常見的做法，圖 2-8 (a) 為 Williamson etherification 之反應，僅為 PProDOT 衍生物之不對稱取代基之合成，圖 2-8 (b) 為 transesterification 可用於對稱結構之 PProDOT 衍生物(雙甲基取代之 PProDOT, PProDOT-Me₂)之合成。

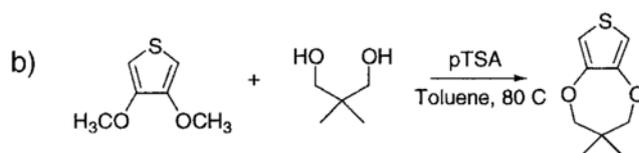
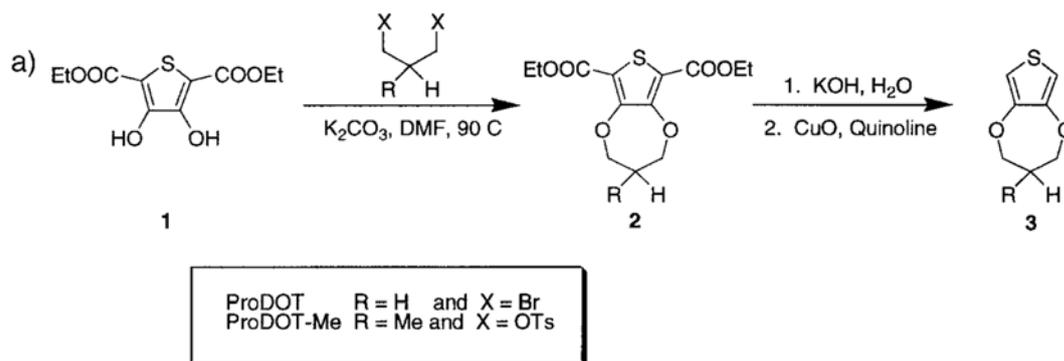


圖 2-8. (a) Williamson etherification 與(b) Transesterification 之合成示意圖^[16]

(c) Mitsunobu chemistry^[17]

此法與 Williamson etherification 相似，其起始化合物為 3,4-dihydroxy-2,5-carboethoxythiophene 與相對應之雙羥基取代基之化合物，在以 DEAD、PPh₃，於 THF 的溶劑下進行加熱迴流反應；反應完畢後，再加入鹼的水溶液，加熱迴流使其 α 位置 carboxylate 水解形成 carboxylic acid，最後再利用 CuO，於 quinoline 的環境下，進行 decarboxylation，可得最終產物。此法改善了 Williamson etherification 之無法合成對稱官能基之 PEDOT、PProDOT 及其衍生物之缺點，且反應均在溫和條件下進行，產率也相當高，是目前來講較新開發出的方法，圖 2-9、2-10 分別為 PEDOT 及 PProDOT 及其衍生物之反應示意圖。

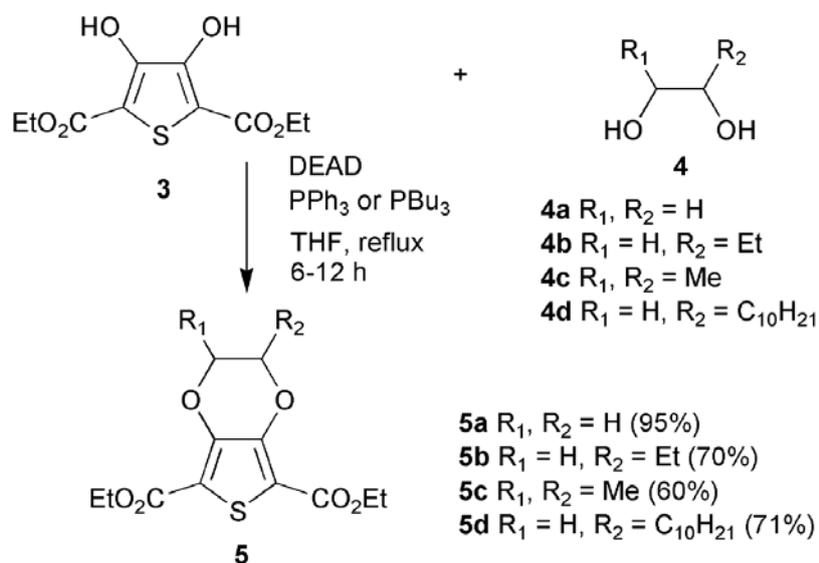


圖 2-9. Mitsunobu 法合成 EDOT 及其衍生物之反應示意^[17]

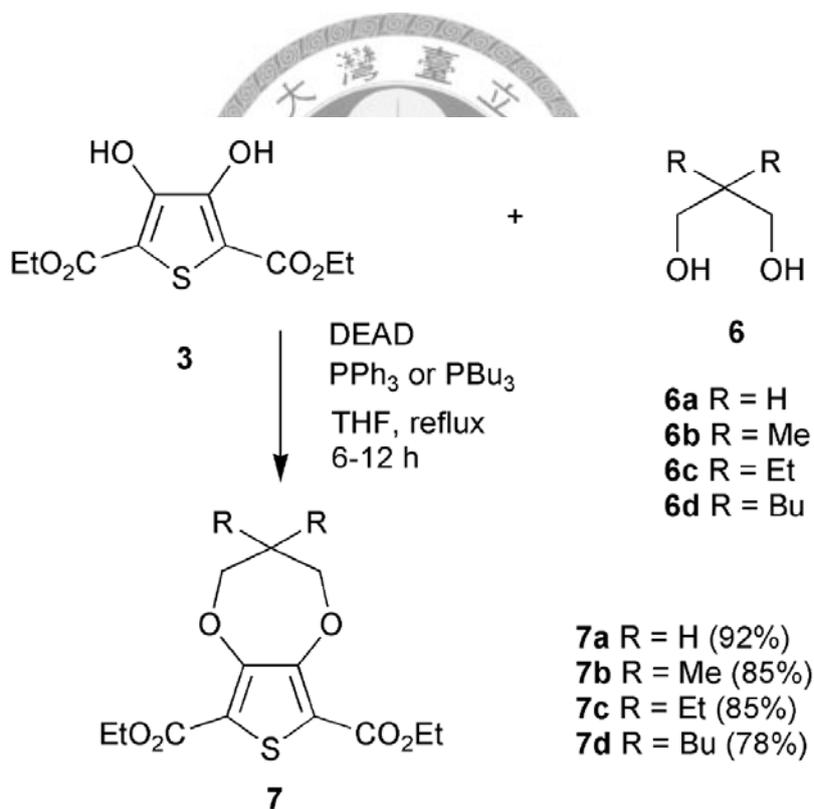


圖 2-10. Mitsunobu 法合成 ProDOT 及其衍生物之反應示意^[17]

因 PProDOT 之光電性質較 PEDOT 更為出色，且氧化態穩定性也較高，由於這些特性，使得 PProDOT 及其衍生物更適合應用於光電元件。

1.3 共軛性聚電解質(Conjugated polyelectrolytes, CPEs)

共軛性聚電解質(CPEs)在過去幾十年內，都是科學家最感興趣的研究重點之一；由於它們結構所帶有的特別的材料性質，特別是化學結構上，在導電共軛主鏈上，帶有離子型的官能基，因此可以使導電高分子很輕易的溶解於水溶液中，並且保留其共軛主鏈上所特有之光電性質。另外，由於 CPEs 同時帶有電荷基團以及具有芳香族碳氫化合物之主鏈，可被視為兩性化合物，因此，在不同的溶液中會形成不同程度之自組裝現象而產生聚集，導致其共軛主鏈構形(conformation)的改變，進而使其光電特性的改變；如圖 2-11(A 或 B)所示，當主鏈因聚集而產生扭曲，或不共平面，將會使導電高分子的共軛長度降低，進而使 UV 或 PL 產生藍位移(blue-shift)的現象。

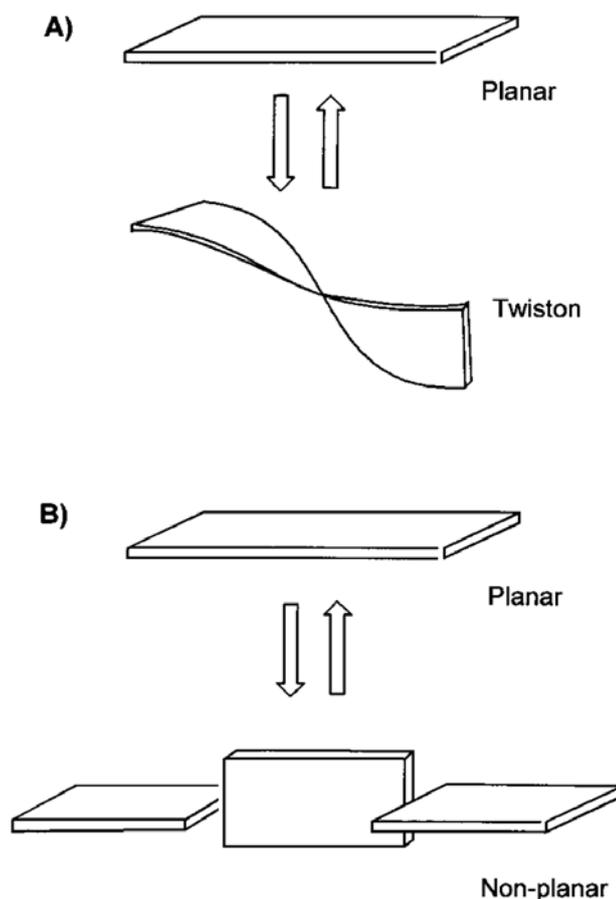


圖 2-11. CPEs 高分子之主鏈構形改變示意圖^[18]

而 CPEs 上帶電荷基團的部分，亦可利用靜電吸引力的方式，吸附上有機分子或生物分子，使其分子鏈構形產生改變，進而使共軛長度產生變化，亦或是利用配位共價鍵的方式吸附無機分子，同樣使其分子鏈構形產生變化。此一特性，使 CPEs 具有應用於感測器上之潛力；目前以 CPEs 的應用範圍包含：

(a) 酸鹼感測器：

由於導電高分子主鏈或側鏈上帶有電荷，因此對於系統中酸鹼性的變化相當敏感，因其電荷強度降低後，會造成分子鏈構形的改變，導致導電高分子共軛長度的變化。一般導電性聚電解質，由於其所帶電荷的關係，其分子鏈構形較趨近於直線型(linear)，其分子間斥力較強，導致其分子間距離較遠；當電荷強度降低，即中和時，分子間彼此斥力下降，在水溶液中，其水溶性下降導致分子鏈彼此較易聚集，形成較大的共軛 domain，其相對共軛長度則會變大的趨勢，因此，直接反映於 UV 或 PL 的光譜上，其最大吸收波峰也會有位移的現象產生，其色光也會產生變化。如圖 2-12 所示，2007 年，Bunz 教授^[19]發表一導電高分子聚電解質為 poly(p-phenyleneethynylene) (PPE)，其主鏈上帶有兩個酸基結構，此一聚電解質在鹼性下，其負電荷之離子強度增加，水溶性較佳，因此分子鏈之間距離較遠，其 UV 最大吸收波峰在 408 nm；當 pH 值下降時，其負電荷之離子強度下降，其分子間的斥力也下降，水溶性降低，因此，分子鏈之間開始產生聚集以形成較大的共軛 domain，其最大吸收波峰也隨之紅位移。而圖 2-12 右圖則為不同 pH 值下，其分子之 PL 圖譜，由此可發現，當離子強度較強時，分子鏈距離較遠，因此其 PL 強度較高，當 pH 值下降時，分子鏈開始產生聚集，因此 PL 強度隨之降低，此一現象與 UV 所得相符。

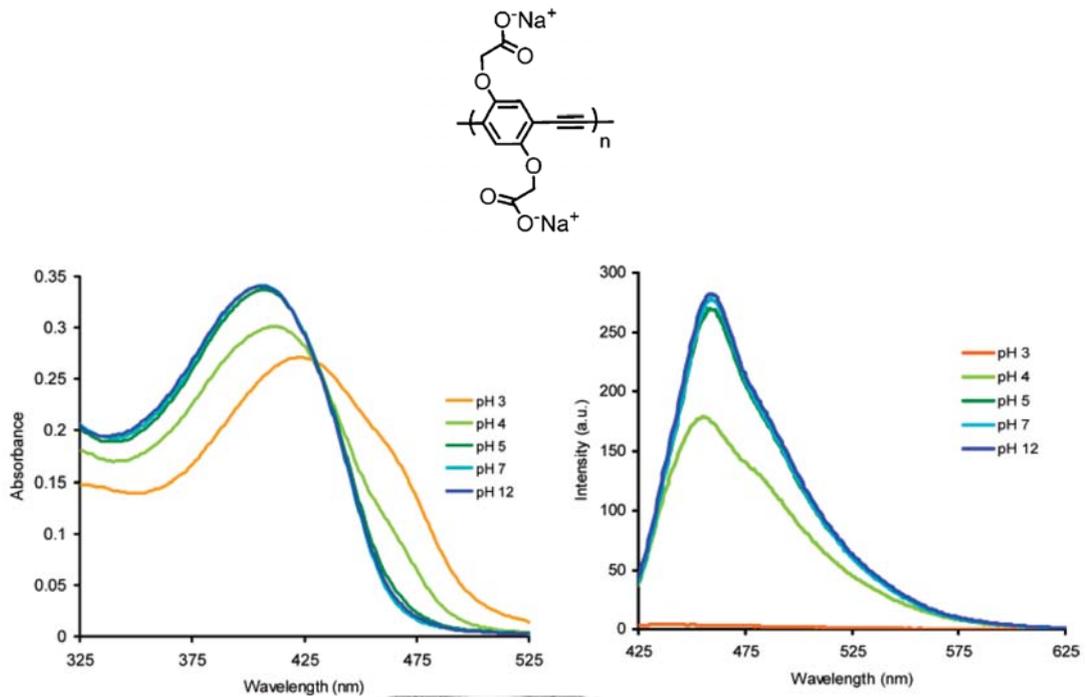


圖 2-12. Bunz 教授所發表之 poly(*p*-phenyleneethynylene) (PPE) 用於 pH 改變之所得 UV(左圖)及 PL (右圖)變化圖 [19]

(b) 離子感測器

由於導電高分子主鏈或側鏈上帶有電荷，因此可利用於抓取相反電荷之離子，因其電荷強度降低後，會造成分子鏈構形的改變，及離子的大小，造成其分子鏈的扭曲，導致導電高分子共軛長度的變化。圖 2-13 為 Leclerc 教授 [20] 所發表之正電荷型 polythiophene 在水溶液中抓取不同的負電荷離子(F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻)後，其 UV 的變化，從 UV 圖發現，當抓取離子為 I⁻離子時，其分子鏈之聚集程度增加，且平面性也增加，因此，從 UV 上可明顯的觀查到紅位移現象的產生。另外，圖 2-14 為 McCullough 教授 [21] 所發表之負電荷型 polythiophene 在水溶液中抓取不同的正電荷胺鹽後，其 UV 的變化，當胺鹽立體障礙增加時，其吸附於導電高分子上會造成其分子間立體障礙增加所導致環與環之間斥開一個角度使的分子鏈產生扭曲，進而使共軛平面下降，UV 產生藍位移。

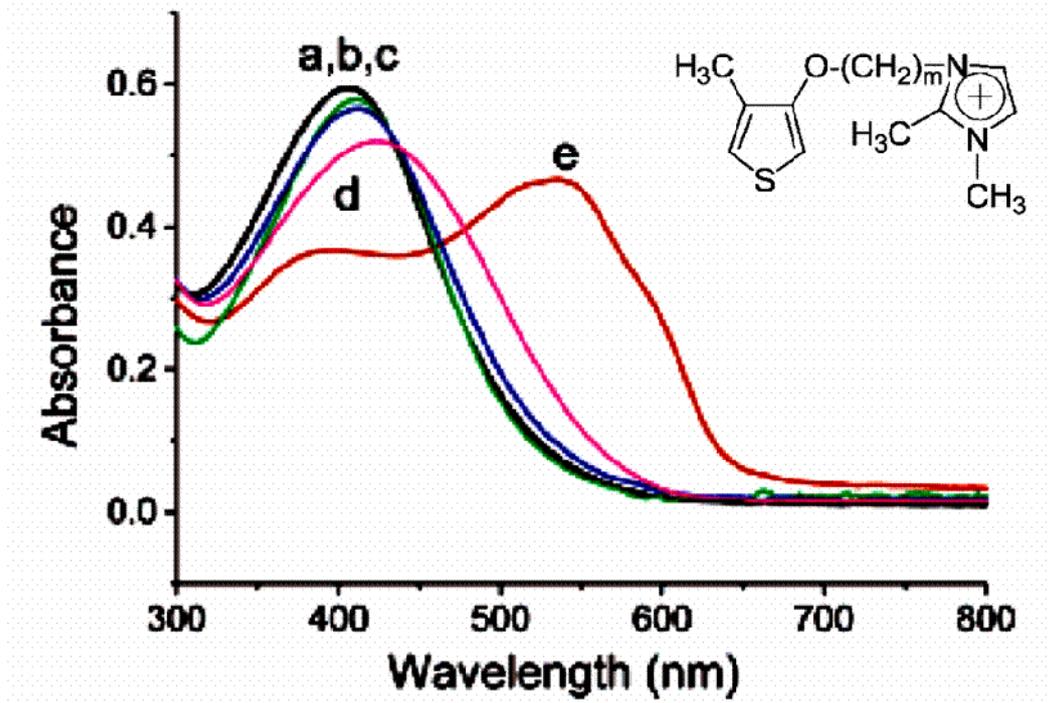


圖 2-13. Leclerc 教授所發表之正電荷型 polythiophene 在水溶液中抓取不同的負電荷離子[(a)F⁻, (b)Cl⁻, (d)Br⁻, (f)I⁻]後，其 UV 的變化^[20]。

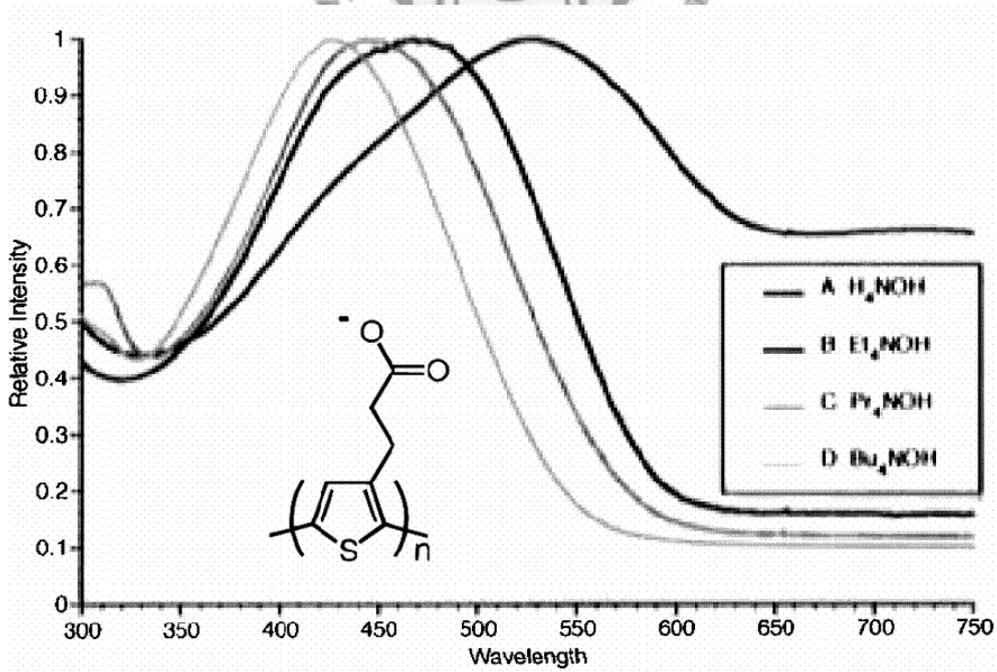


圖 2-14. McCullough 教授^[21]所發表之負電荷型 polythiophene 於水溶液中抓取不同的正電荷胺鹽後，其 UV 的變化。

(c) 生化感測器

在 2002 年，Leclerc 教授^[22]利用帶正電荷之 polythiophene，並發現其與 DNA 具有良好的親和力，因此，利用帶正電荷之 polythiophene 吸附上單股 DNA，此時導電高分子由原本結構較趨近於 random-coil，吸附上 DNA 後形成 Duplex 結構，分子鏈被 DNA 分子拉直，使其共軛長度增加，UV 吸收峰往紅位移。但此一複合體再雜交(hybridization)上另一股 DNA 後，形成 Triplex 結構，此時導電高分子的鏈段較為扭曲，使得分子鏈共軛長度下降，UV 吸收峰往藍位移，因此，此一現象有助於將導電性聚電解質應用於 DNA 的辨識上。圖 2-15 為其吸附上 DNA 鏈段後以及後續形成雜交後之結構示意圖，圖 2-16 為 (a) 為陽離子型 polythiophene，(b) 為吸附上單股 DNA 後 (X1=5'-CATGATTGAACCATCCACCA-3')，可以看出 UV 有著明顯的 red-shift，當雜交上另一股 DNA 後(Y1=3'-GTACTAACTTGGTAGGTGGT-5')，可以看出 UV 產生 blue-shift，如圖 2-16(c)，當另外一股 DNA 如(d) (Y2=3'-GTACTAACTTCGAAGGTGGT-5') 與另一股 DNA(e) (Y3=3'-GTACTAACTTCGTAGGTGGT-5') 無法與原先吸附上導電高分子那股 DNA 配對，無法形成雜交，因此在 UV 上最大吸收峰就不會產生明顯位移。

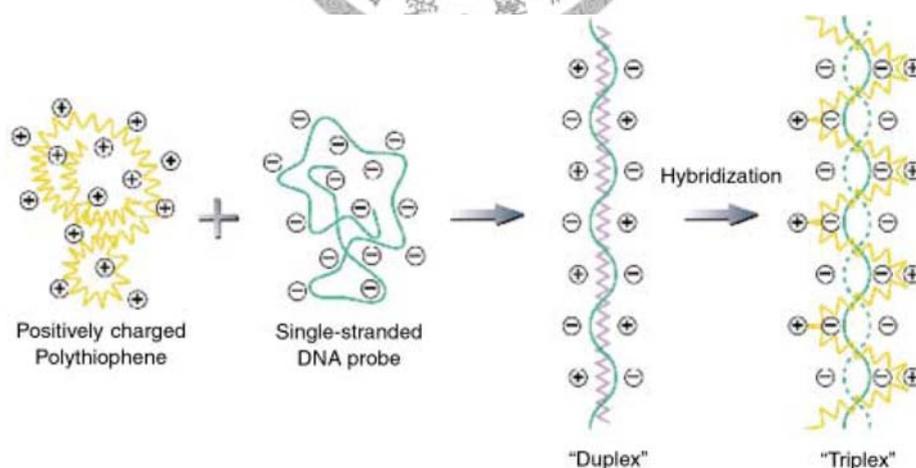


圖 2-15. 陽離子型導電性聚電解質及其吸附上 DNA 鏈段後以及後續形成雜交後之鏈構形變化示意圖^[22]

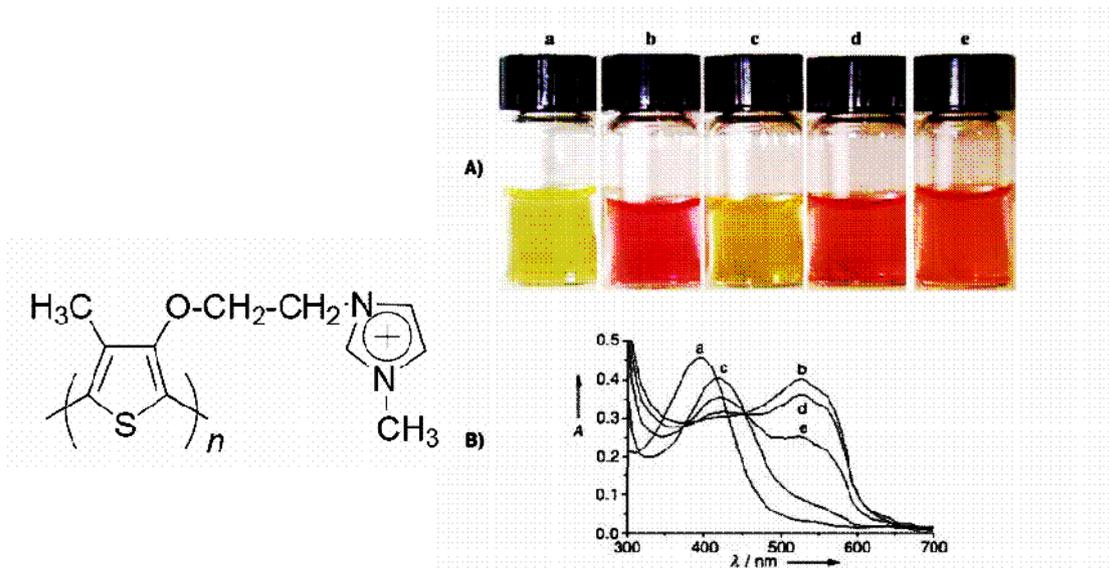


圖 2-16. 陽離子型導電性聚電解質及其吸附上 DNA 鏈段後以及後續形成雜交後之 UV 圖^[22]



1.4 研究目的

導電性高分子的特色為主鏈由單鍵、雙鍵所交替組成；此一剛硬結構使得導電性高分子難溶於一般有機溶劑，且其融點高於裂解點的特性，相對增加其加工的困難性，也大大扼殺了其應用的價值。因此，在本論文中，為了改善導電高分子之加工性質，首先，我們開發出一系列新型導電高分子—poly(3,4-propylenedioxythiophene) (PProDOT)的衍生物，藉由在主鏈結構上以酯基鍵結的方式導入一長鏈分子，使其能溶於一般有機溶劑中；當導入一長鏈分子後，其在高溫時，碳鏈的擾動將會對分子鏈的排列上，造成破壞，導致其在 UV-vis 光譜上最大吸收波峰(λ_{\max})會有藍位移的現象，因此具有應用於溫度感測器 (temperature sensors)之應用價值。另外，我們可以藉由在鹼性下水解將酯基基團切除以得到共軛性聚電解質，可將導電高分子更進一步形成水溶性高分子；由於水溶性聚電解質本身分子鏈上帶有許多電荷，因此在水溶液中，對於 pH 值的變化極其敏感，在此，我們利用 UV-vis 光譜，視其在不同 pH 值下，對於分子鏈構形之影響；由於導電性高分子之構形不同會直接影響其共軛長度，導致(λ_{\max})的改變。



二、結果與討論

2.1 新型 ProDOT 衍生物之合成與分析

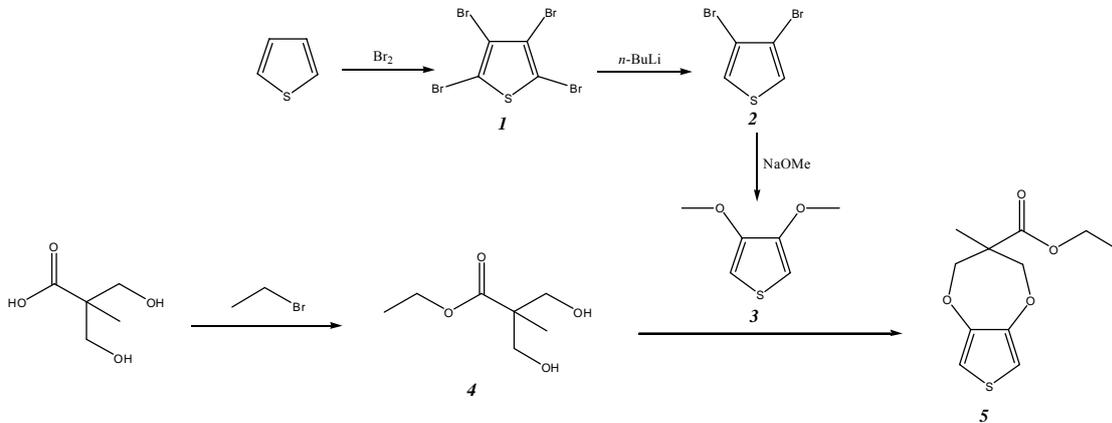


圖 2-17. 化合物 5 之合成示意圖

我們製備一系列新型 PProDOT 衍生物，首先，如圖 2-17 所示，我們將 thiophene 加入過量溴水進行溴化，使其 α -及 β -完全為溴所取代之 tetrabromothiophene (化合物 1)。接著，利用 n -BuLi 將化合物 1 上 α -位置之溴拔除以置換為 H，可得 3,4-dibromothiophene (化合物 2)。之後化合物 2 加入 CH_3ONa (30 wt-% in MeOH) 溶液中，藉著 CuBr 催化下，反應產生 3,4-dimethoxythiophene (化合物 3)，其推測的反應機制^[23]如圖 2-18 所示；在反應中，CuBr 先與 CH_3ONa 反應，生成為一價銅錯合物之中間體，之後，此一中間體受熱會分解成帶有自由基之 methoxide，再與 3,4-dibromothiophene 進行反應。在此反應中，必須將系統嚴格控制在無氧無水的環境中，以避免反應中間體所產生之自由基失效，而造成 thiophene 上取代基-Br 轉換成 $-\text{OCH}_3$ 之轉化率低。

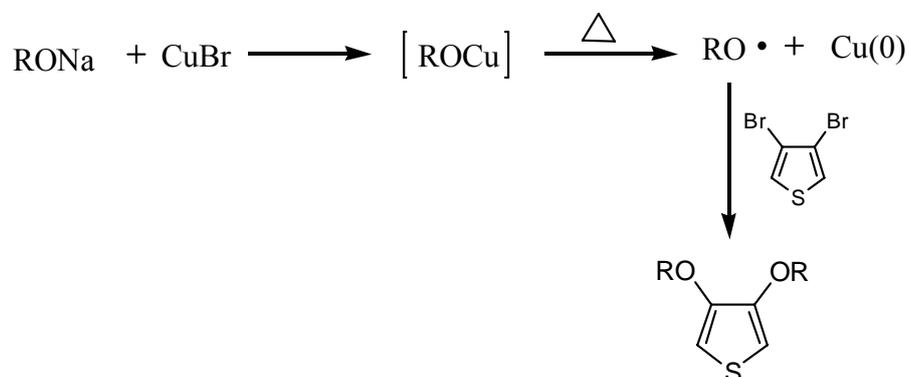


圖 2-18. 3,4-dimethoxythiophene 之推測反應機制圖^[23]

在合成 ProDOT 的策略上，我們採用的方法為 transesterification reaction，此一反應所需之反應物為 β -位置為 methoxyl 雙取代之 thiophene，以及一帶有 diol 之化合物；在此一反應中，我們選用 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid (bis-MPA)，利用此化合物帶有 diol 可與 3,4-dimethoxythiophene 進行 transesterification 反應形成 ProDOT 衍生物；另外，還可以利用結構上所帶有之酸基基團，以酯化反應的方式，可導入一側鏈於新型單酯基取代之 ProDOT 衍生物上。在此，首先將 bis-MPA 在強鹼 (KOH) 的環境下，加入 ethyl bromide 進行酯化反應，可得 ethyl 2,2-bis(methylol)propionate (化合物 4)；再將化合物 4 在 *p*-TSA 催化下，與化合物 3 進行 transesterification 反應形成 ProDOT 衍生物 — Ethyl 3,4-dihydro-3-methyl-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3-carboxylate (ProDOT-C₂ ester, 5)。

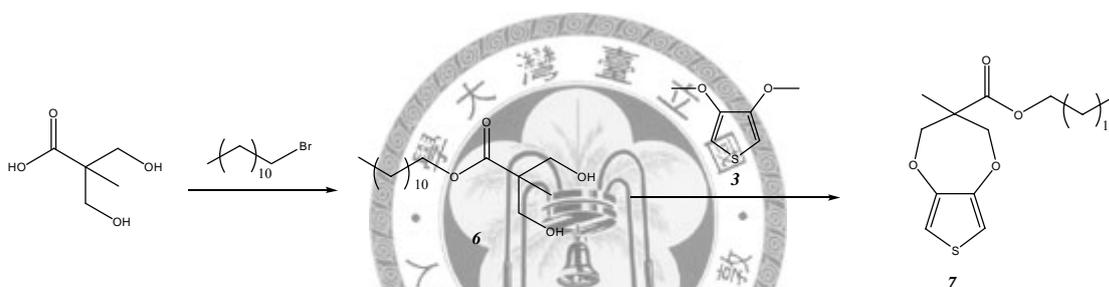


圖 2-19. 化合物 7 之合成示意圖

我們以 bis-MPA 利用酯化反應的方式來變換新型單酯基取代之 ProDOT 衍生物側鏈長度。首先將 bis-MPA 在強鹼 (KOH) 的環境下，加入 dodecyl bromide 進行酯化反應，可得 dodecyl 2,2-bis(methylol)propionate (化合物 6)；再將化合物 6 在 *p*-TSA 催化下，與化合物 3 進行 transesterification 反應，可得另一 ProDOT 衍生物 — dodecyl 3,4-dihydro-3-methyl-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3-carboxylate (ProDOT-C₁₂ ester, 7)，其合成示意如圖 2-19 所示。

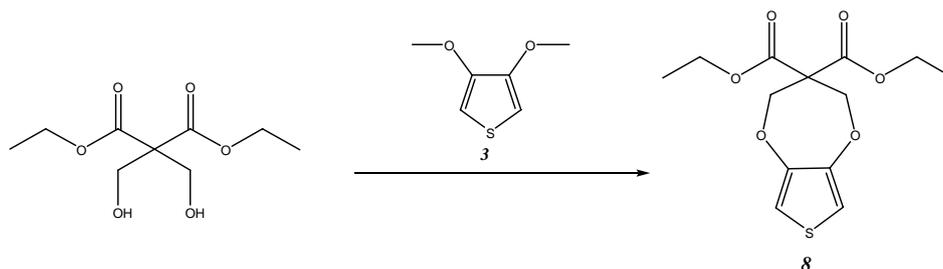


圖 2-20. 化合物 8 之合成示意圖

之後，我們合成一雙酯基取代之新型 ProDOT 衍生物，首先，我們以 2,2-bis-hydroxymethyl-malonic acid diethyl ester 為起始反應物，在 *p*-TSA 催化下，與化合物 **3** 進行 transesterification 反應，可得另一雙取代基之 ProDOT 衍生物— diethyl 3,4-dihydro-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3,3-dicarboxylate (ProDOT-*diC*₂ ester, **8**)，其合成示意如圖 2-20 所示。

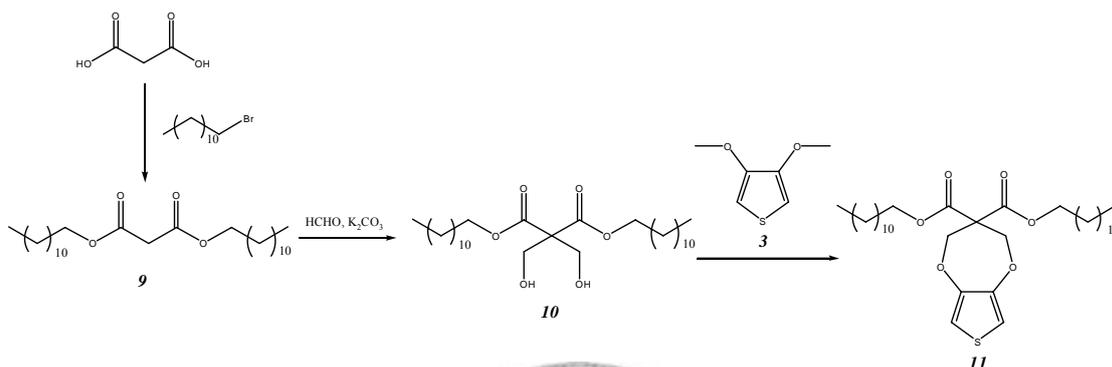


圖 2-21. 化合物 **11** 之合成示意圖

之後，我們變換雙酯基取代之新型 ProDOT 衍生物側鏈之長度。首先將 malonic acid 在強鹼(KOH)的環境下，加入 dodecyl bromide 進行酯化反應，可得 malonic acid didodecyl ester (化合物 **9**)；再將化合物 **9** 在鹼催化下，進行 hydromethylation reaction，得 2,2-bis-hydroxymethyl-malonic acid didodecyl ester (化合物 **10**)，之後再與 3,4-dimethoxythiophene 進行 transesterification 反應，可得另一雙酯基取代之 ProDOT 衍生物— didodecyl 3,4-dihydro-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3,3-dicarboxylate (ProDOT-*diC*₁₂ ester, **11**)，其合成示意如圖 2-21 所示。

由此，我們可得一系列，具有不同鏈長之單取代、雙酯基取代之新型 ProDOT 衍生物(化合物 **5**, **7**, **8**, **11**)，之後探討比較其光電性質的變化。

2.2 新型 PProDOT 衍生物之合成與分析

我們利用上述所開發出的四種 ProDOT 衍生物，利用氧化聚合的方式，形成導電高分子 PProDOT。在此聚合所選用之氧化劑為氯化鐵(FeCl_3)，溶於 nitromethane 中(濃度為 1 M)，之後將單體溶液(0.1 M in CHCl_3)緩慢加入氧化劑的溶液中。其氧化劑與單體之間的當量比為 4:1，與 thiophene 系列的氧化聚合條件相同。但較為特別的，此一系統採用之溶劑為 nitromethane 與 CHCl_3 之混合溶液，與 thiophene 系列的氧化聚合中所使用之 CHCl_3 不同，其目的在於加入部分 nitromethane 能降低氧化聚合反應的反應速率，其能抑制氧化聚合反應中所伴隨酯基的斷鏈產生。其反應示意圖如圖 2-22 所示。

當單體溶液在室溫下緩慢加入氧化劑的溶液中，此時溶液顏色由橘黃色迅速轉為黑色，當反應 12 小時後，加入還原劑—聯胺(hydrazine)後，此時溶液從黑色慢慢轉至亮紫紅色，之後再加入 1 M 鹽酸水溶液萃取，以將過量的氧化劑除去。之後將產物於甲醇中再沈澱，以除去大部分未反應的單體及殘餘之氧化劑；再以索氏萃取的方式，分別以甲醇、丙酮，除去反應中未反應之單體及寡聚物，再以 CH_2Cl_2 將可溶的部分溶出，此即為產物，分別為化合物 **12**、**13**、**14**、**15** 四種高分子，並利用 GPC 分別量測其分子量及其分佈。

由 GPC 圖中顯示(如圖 2-23)，化合物 **12** 經氧化聚合後，其分子量(M_n)約為 2,700，分子量分佈為 1.56，其平均聚合度約為(X_n)=11；依文獻報導^[49]，在 PEDOT 及 PProDOT 系列之高分子，其 π - π stacking 的關係，造成其分子鏈排列的緊密，故溶解度極差，幾乎不溶於一般有機溶劑，須導入十個碳以上長度之側鏈，方能有效改善其溶解度。因此，以化合物 **12** 結構來看，其側鏈僅帶有二個碳，因此，在聚合中，溶解度較差，其分子鏈稍有一定長度時，即因溶解度差而沈澱出來，故化合物 **12** 經氧化聚合後其分子量偏低。

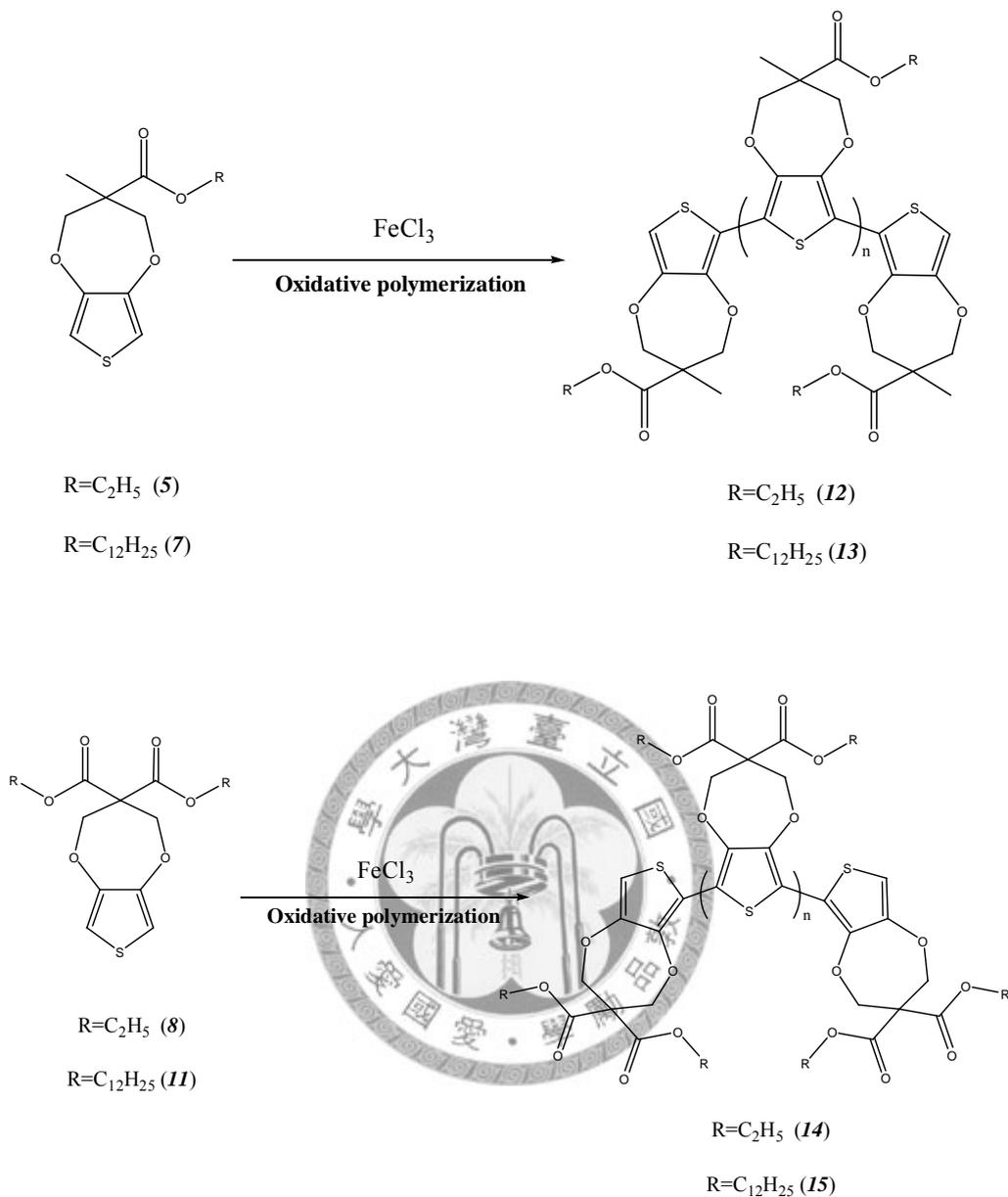


圖 2-22. 化合物 **12**、**13**、**14**、**15** 之合成示意圖

在導入側鏈長度為 12 個碳之 ProDOT 衍生物(化合物 **13**)，經氧化聚合後，其 GPC 圖顯示(如圖 2-23)，其分子量(M_n)約為 8,150，分子量分佈為 1.70，其平均聚合度約為(X_n)=21.3，因其分子側鏈大於 10 個碳鏈之長度，因此在有機溶劑中，溶解度增加，因此其聚合所得之分子量較化合物 **12** 相比，其分子量成長幅度較大。

另外，我們以雙取代基之 ProDOT 衍生物(化合物 **14**)，經氧化聚合後，其 GPC

圖顯示(如圖 2-23)，其分子量(M_n)約為 3,200，分子量分佈為 1.44，其平均聚合度約為(X_n)=11，與化合物 12 之結果相似。以雙取代基之 ProDOT 衍生物來進行氧化聚合，原預期取代基之立體障礙較單取代基大，使其破壞分子鏈之 π - π stacking，進而能增加高分子之分子量，但由於取代基之鏈長太短，僅為二個碳之長度，故所能造成的影響有限，其分子量的成長依舊不大。

但以雙取代基之 ProDOT 衍生物，將其二邊側鏈長度均延長至十二個碳鏈之長度，再經氧化聚合後，其 GPC 圖顯示(如圖 2-23)，其分子量(M_n)約為 38,600，分子量分佈為 2.80，其平均聚合度約為(X_n)=66.5，因其二邊分子側鏈均大於 10 個碳鏈之長度，故能有效破壞分子鏈之間的 π - π stacking，因此在有機溶劑中，溶解度大幅增加，聚合所得之分子量與其他三種 PProDOT 相比，其分子量成長幅度最大。表 2-1 為整理四種不同 ProDOT 衍生物經氧化聚合後其各別分子量變化。

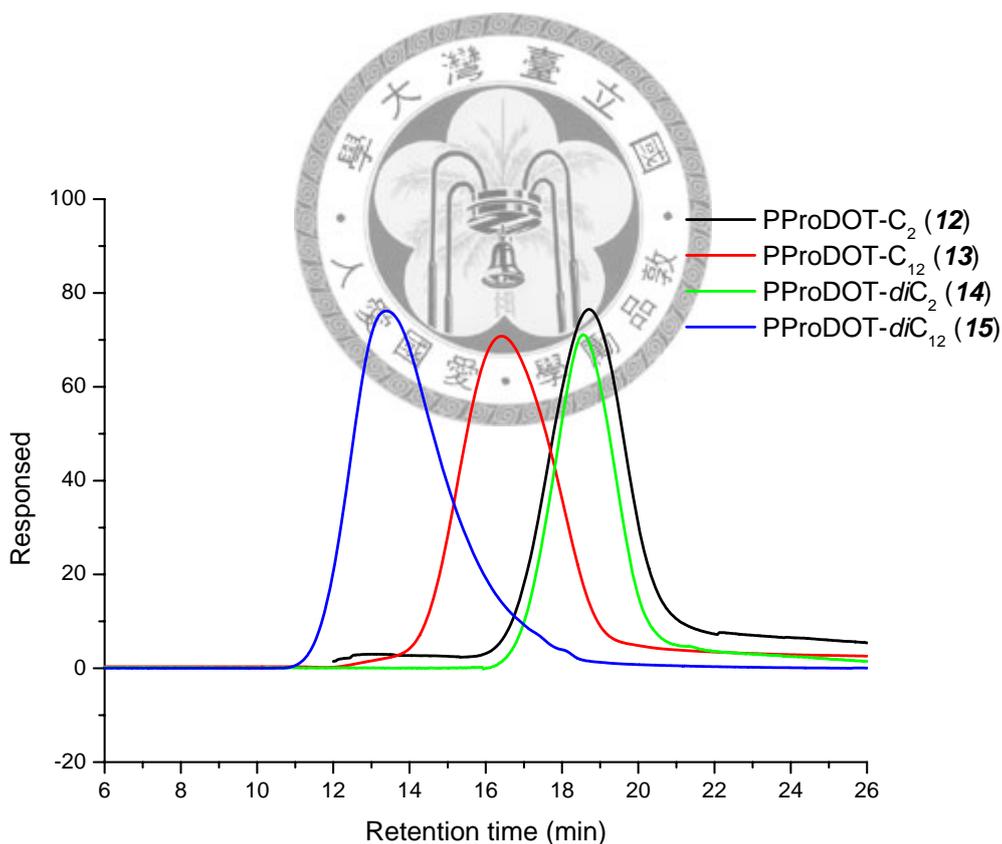


圖 2-23. 化合物 12、13、14、15 經氧化聚合後之 GPC 圖

表 2-1. 四種 ProDOT 衍生物經氧化聚合後之分子量表

Sample entry	M_n	M_w	PDI
化合物 12	2,700	4,200	1.56
化合物 13	8,150	13,850	1.70
化合物 14	3,200	4,600	1.44
化合物 15	38,600	108,000	2.80



2.3 新型 PProDOT 衍生物之熱致變色性質(thermochromic effect)探討

當化合物 **12**、**13**、**14** 和 **15** 分別溶於 THF 時，於室溫下(20°C)所測得之 UV-vis 光譜，其最大吸收波長分別為 525 nm (化合物 **12**)、537, 575, 620 nm (化合物 **13**)、526 nm (化合物 **14**)及 522 nm (化合物 **15**)，如圖 2-24 所示，其中三組之最大吸收波長均非常相似，僅化合物 **13** 產生非常特殊之現象。在化合物 **12** 與 **13** 的 UV-vis 中，由於 **13** 導入較長的碳鏈，理論上會破壞到分子鏈因 π - π stacking 所造成的排列，使其(λ_{\max})產生藍位移。但在此所得到之結果完全相反，原因於 THF 對於化合物 **13** 而言，並不是一個好的溶劑(good solvent)，因此在溶液中會有微相聚集(micro-phase aggregation)的現象產生，造成分子鏈互相排列，進而產生大幅度的紅位移，而產生多重的吸收波峰，其現象與規則排列之聚(3-己基噻吩)薄膜之 UV-vis 相似。依推測可能化合物 **13** 之分子鏈在溶液中排列整齊，所造成之不同長度之 conjugated domain 有關。此一現象也有文獻所報導^[24]。而當化合物 **13** 溶於 CHCl_3 時，如圖 2-25，其 UV 最大吸收波峰其波形則近似於化合物 **12**、**14** 及 **15**，其原因來自於 CHCl_3 對於化合物 **13** 而言，是較好的溶劑，能使其均勻分散於溶液中，不會有聚集的現象產生。

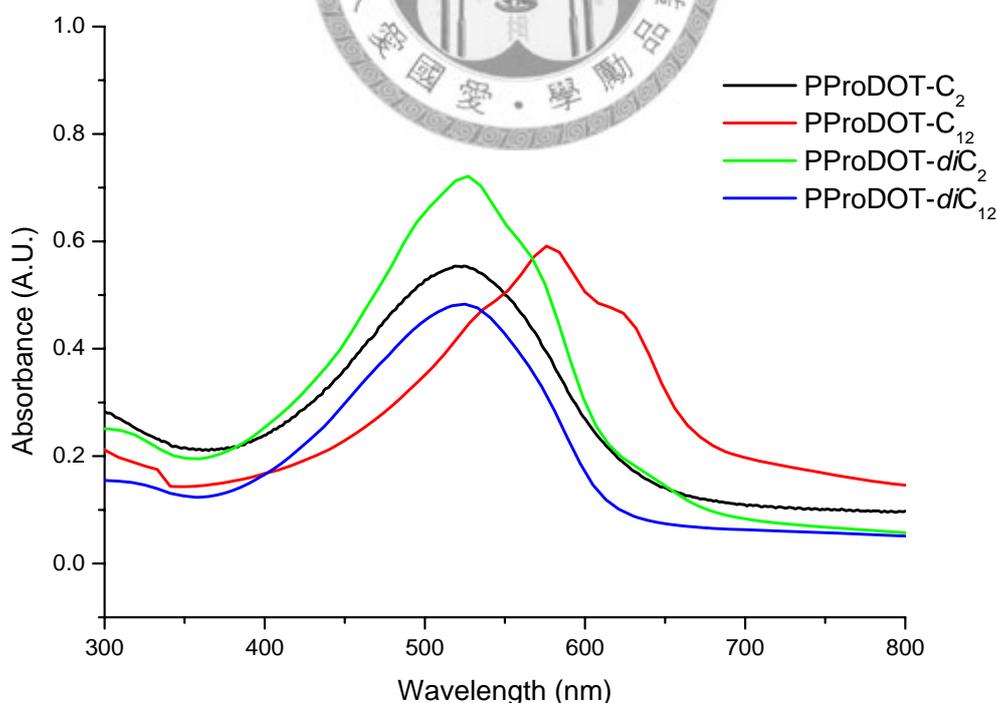


圖 2-24. PProDOT-C₂、PProDOT-C₁₂、PProDOT-diC₂、PProDOT-diC₁₂ 於 THF 中之 UV-vis 圖

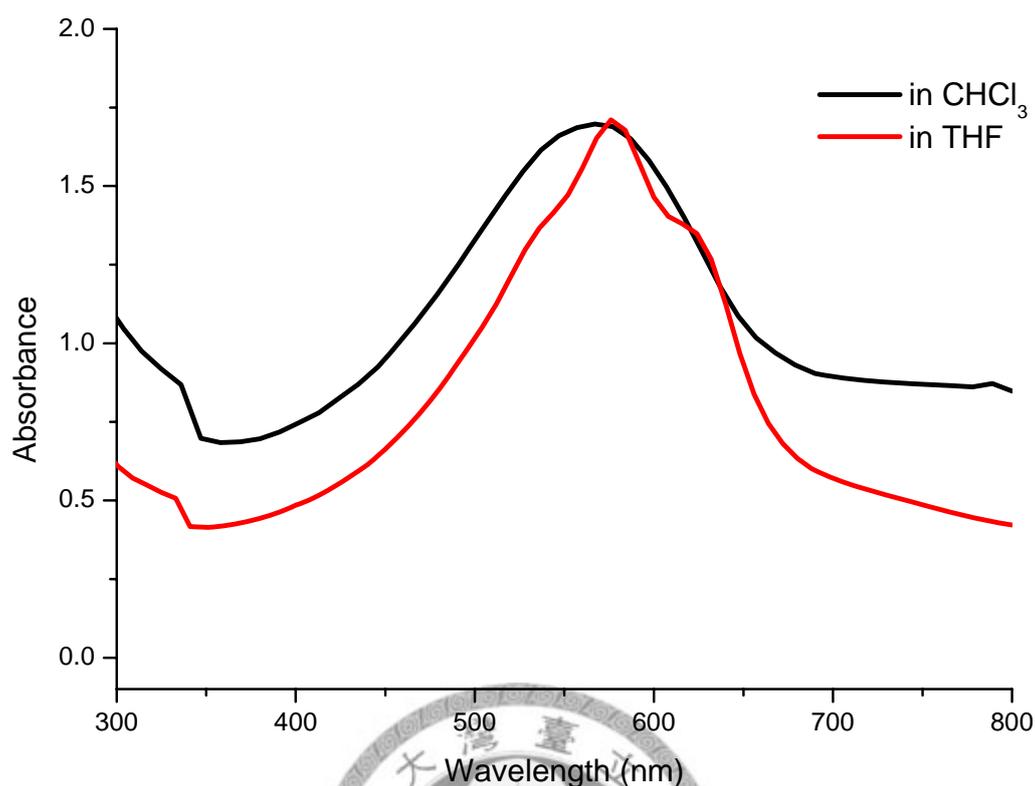


圖 2-25. 化合物 **13** 於室溫下溶於 THF 及 CHCl₃ 之 UV-vis 圖

而同樣的，我們導入二個取代基於 PProDOT 中，在短鏈之取代基(化合物 **14**)上，由於其側鏈較短、立體障礙不足以造成 PProDOT 排列上的破壞，因此在 UV-vis 與化合物 **12** 相似。當我們導入二個取代基均為長碳鏈(C=12)之結構時(化合物 **15**)，其(λ_{\max})與短鏈之取代基 PProDOT 相似，並沒有出現因長碳鏈造成幫助排列的現象發生，此乃因導入雙長鏈之取代基於 PProDOT 上，由於取代基結構較為龐大，具有較大的立體障礙，故會阻礙其分子間的排列，造成化合物 **15** 於有機溶劑中溶解度提升；因此，其 UV 吸收光譜無法與化合物 **13** 在 THF 中得到相同的結果。

之後，我們變換 UV-vis 量測時的溫度，來看此四種 PProDOT 在不同溫度下，其 UV-vis 之變化。以化合物 **12** 溶於 THF 中，來嘗試其熱致變色的反應，方法乃是從 20°C 每隔 5°C 測一次 UV，直到 65°C 為止，從圖 2-26 可發現，不管如何變換溫度，其(λ_{\max})幾乎不變，因側鏈取代基分子鏈取代基鏈長太短，在高溫時，碳鏈的擾動不會對分子鏈的排列上，造成破壞，將化合物 **12** 溶於 toluene 中，將 UV 量測時，溫度加高至 95°C，其(λ_{\max})也沒有太大改變。

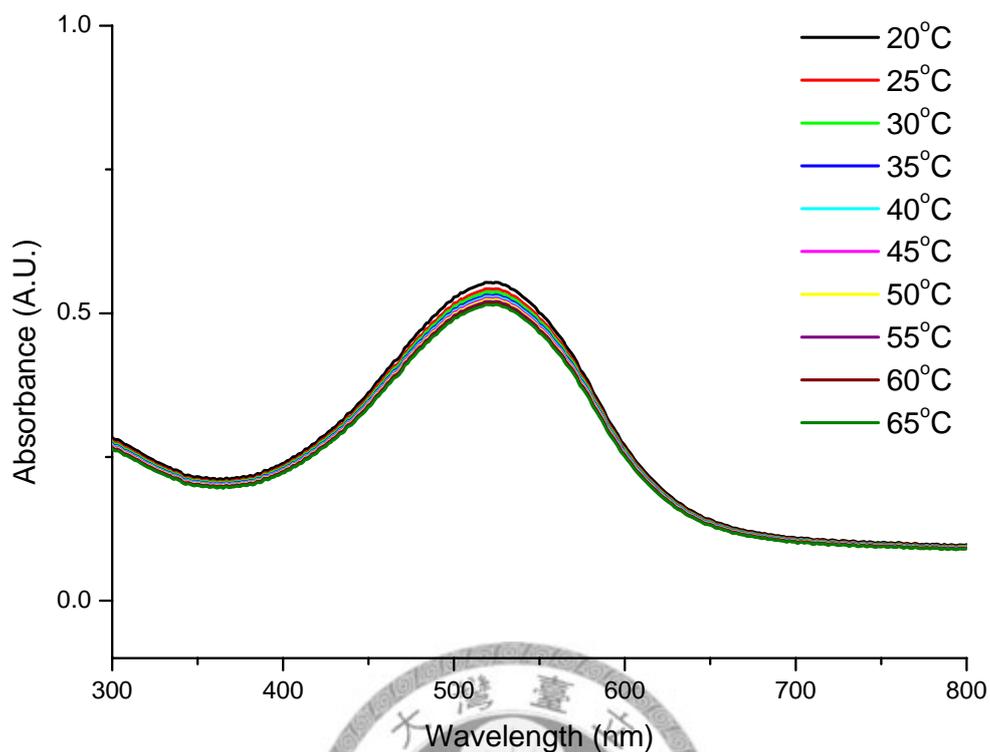


圖 2-26. 化合物 **12** 溶於 THF 中，在不同溫度下之 UV-vis 圖

之後，將化合物 **13** 溶於 THF 中，來嘗試其熱致變色的反應，方法乃是從 20°C 每隔 5°C 測一次 UV，直到 65°C 為止，從圖 2-27 可發現，當溫度逐漸變高時，其在 620 nm 的吸收波峰會隨溫度上升而吸收度下降，伴隨著在 537 nm 的吸收波峰則會隨溫度上升而吸收度隨之上升，575 nm 的吸收波峰則保持不變；此乃因側鏈取代基分子鏈取代基鏈長較長時，在高溫時，碳鏈的擾動對於分子鏈的排列上，造成破壞，使其共軛長度隨之下降，而溶液的顏色也由藍色(室溫下 20°C)轉成紫色(65°C)。而將化合物 **13** 溶於 toluene 中，將 UV 量測時，溫度加高至 95°C，其最大吸收波峰轉為 539 nm，其 626 與 580 nm 吸收波峰則大幅下降(如圖 2-28 所示)；此時高分子溶液之顏色則呈現粉紅色。

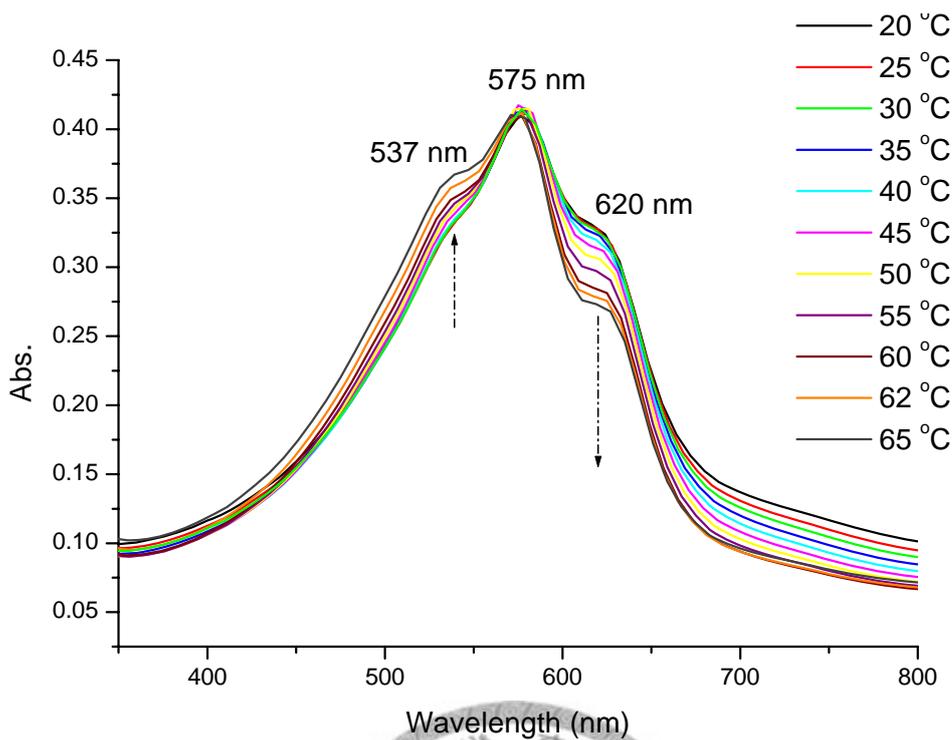


圖 2-27. 化合物 13 溶於 THF 中，在不同溫度下之 UV-vis 圖

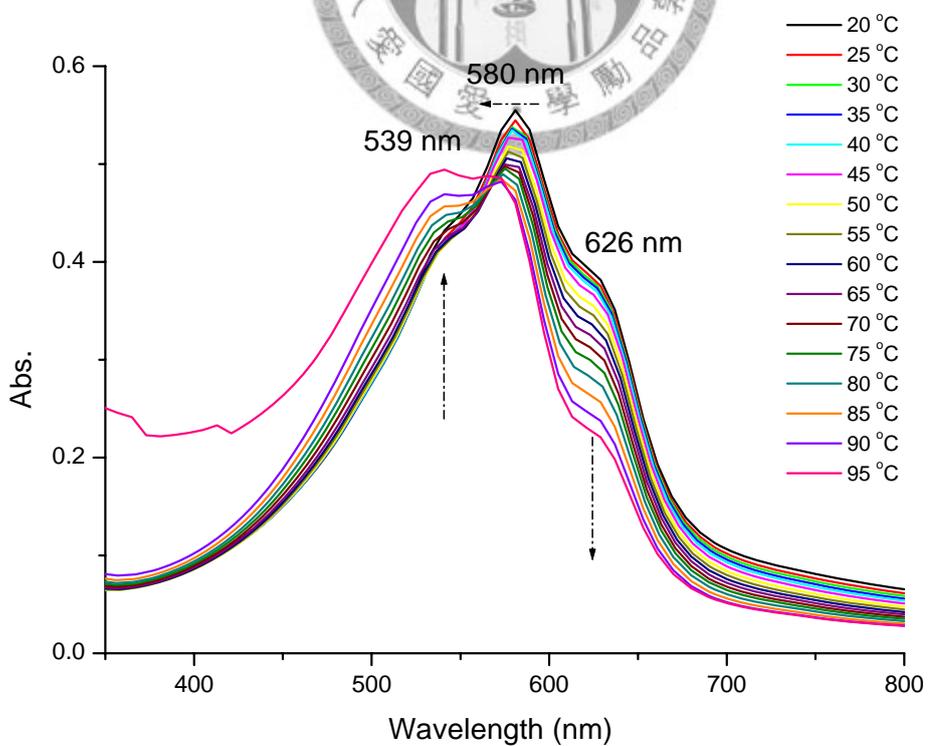


圖 2-28. 化合物 13 溶於甲苯中，在不同溫度下之 UV-vis 圖

以化合物 **14** 溶於 THF 中，來嘗試其熱致變色的反應，方法乃是從 20°C 每隔 5°C 測一次 UV，直到 65°C 為止，從圖 2-29 可發現，不管如何變換溫度，其 (λ_{\max}) 幾乎不變，雖然其為雙取代之結構，但因側鏈取代基分子鏈取代基鏈長太短，在高溫時，碳鏈的擾動不會對分子鏈的排列上，造成破壞；之後同樣將化合物 **14** 溶於 toluene 中，將 UV 量測時，溫度加高至 95°C，其 (λ_{\max}) 也沒有太大改變(如圖 2-30 所示)。

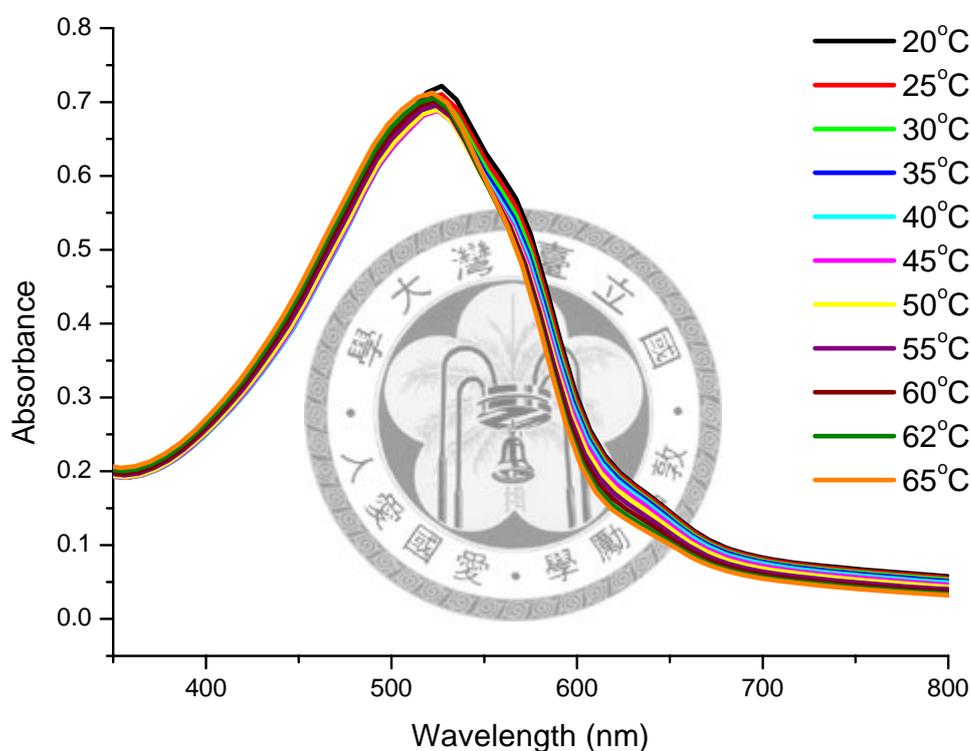


圖 2-29. 化合物 **14** 溶於 THF 中，在不同溫度下之 UV-vis 圖

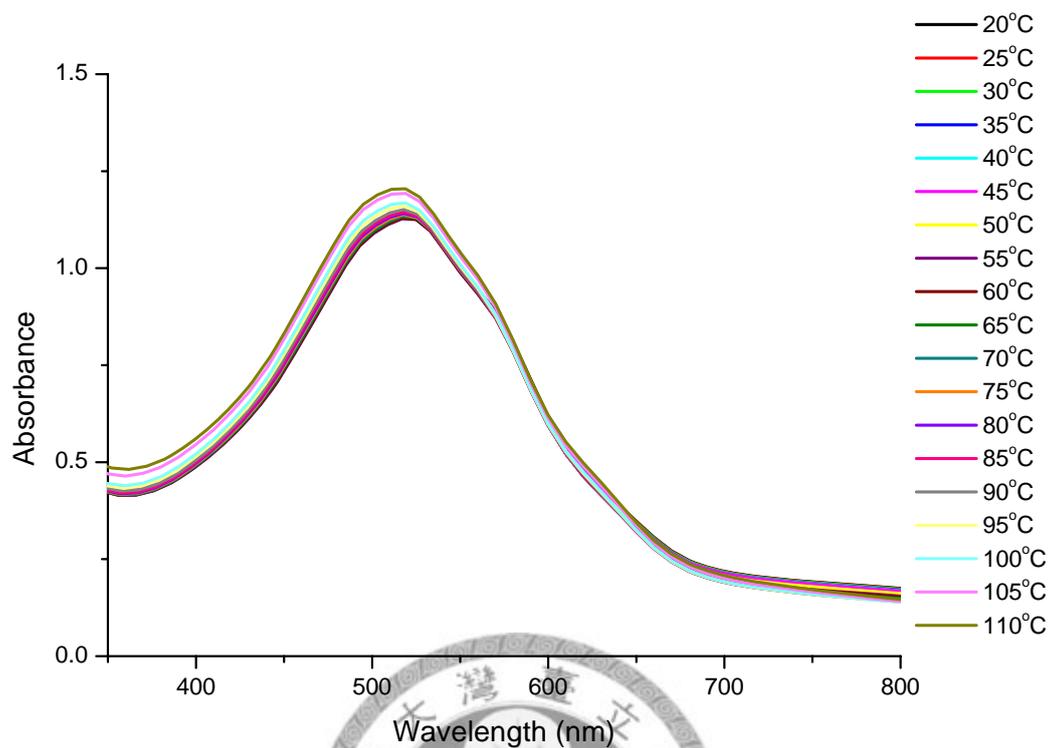


圖 2-30. 化合物 **14** 溶於甲苯中，在不同溫度下之 UV-vis 圖

之後以雙長鏈取代基之化合物 **15** 溶於 THF 中，來嘗試其熱致變色的反應，方法乃是從 20°C 每隔 5°C 測一次 UV，直到 65°C 為止，從圖 2-31 可發現，不管如何變換溫度，其(λ_{\max})幾乎不變，雖然其為雙取代之結構，且取代基分子鏈取代基鏈長與化合物 **13** 相似，但由於其取代基之立體障礙較大，因此分子鏈之間排列較不緊密，造成分子間自由體積(free volume)較大，因此即使在高溫時，碳鏈的擾動也不會對分子鏈的排列上，造成破壞；同樣將化合物 **15** 溶於 toluene 中，將 UV 量測時，溫度加高至 95°C，其(λ_{\max})也沒有太大改變(如圖 2-32 所示)。

另外，在 solid-state 的部分，我們將化合物 **13** 及 **15** 溶於甲苯中，再將此高分子溶液利用旋轉塗佈法，塗佈於玻璃表面，利用此一高分子薄膜來嘗試其熱致變色的反應，其加熱至 110°C 時，(λ_{\max})沒有太大改變(如圖 2-33 所示)。其原因來自於，solid-state 情況下，分子鏈較為固定，並沒有辦法做較大規模的運動，因此，並沒有熱致變色的情況產生。同樣地，化合物在 solid-state 的狀態下，其 UV-vis 圖上之(λ_{\max})產生多重的吸收波峰(501、542、589 及 649 nm)，其現象與規則排列之聚(3-己基噻吩)薄膜之 UV-vis 相似。而當此一薄膜加熱至 110°C 時，

(λ_{\max})也沒有太大改變(如圖 2-34 所示)，其原因同化合物 **13**。

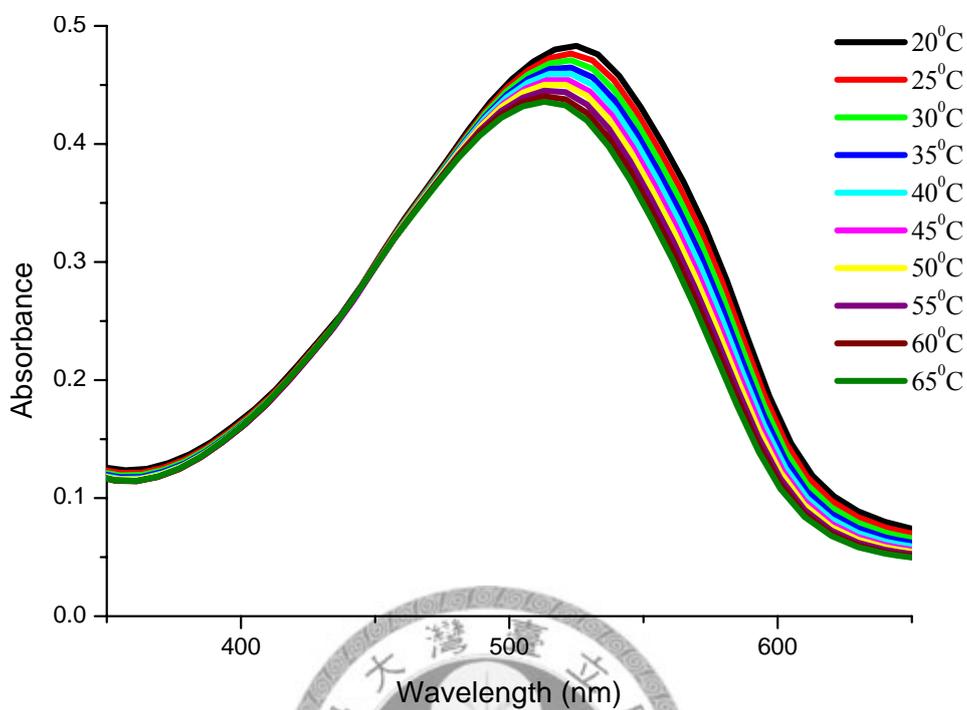


圖 2-31. 化合物 **15** 溶於 THF 中，在不同溫度下之 UV-vis 圖

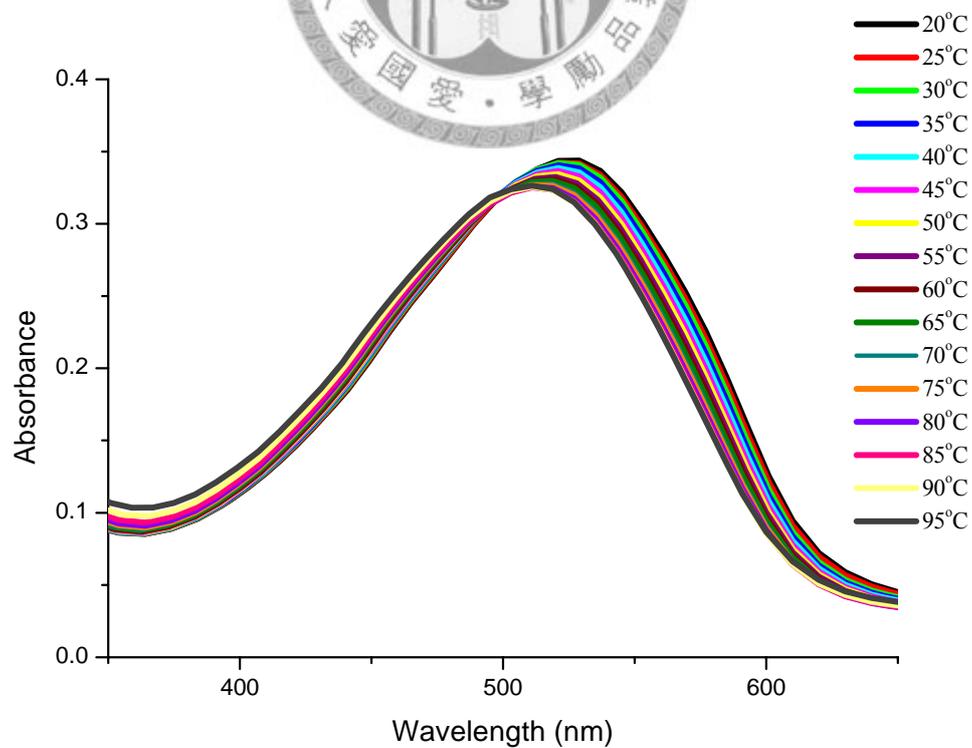


圖 2-32. 化合物 **15** 溶於甲苯中，在不同溫度下之 UV-vis 圖

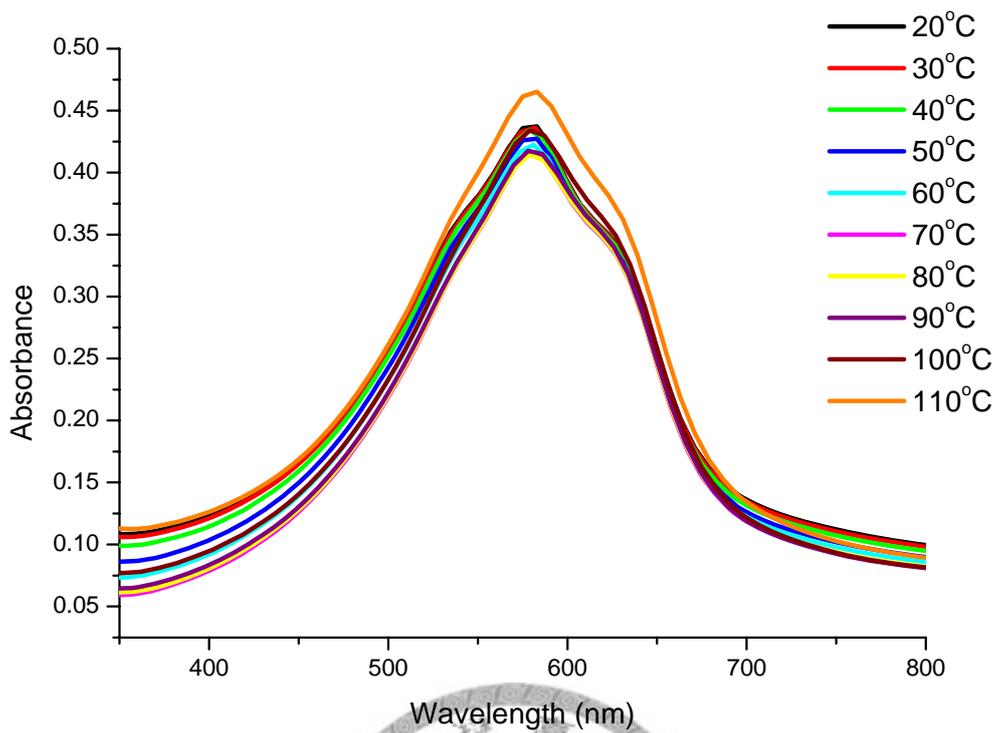


圖 2-33. 化合物 **13** 於 solid-state 下，在不同溫度下之 UV-vis 圖

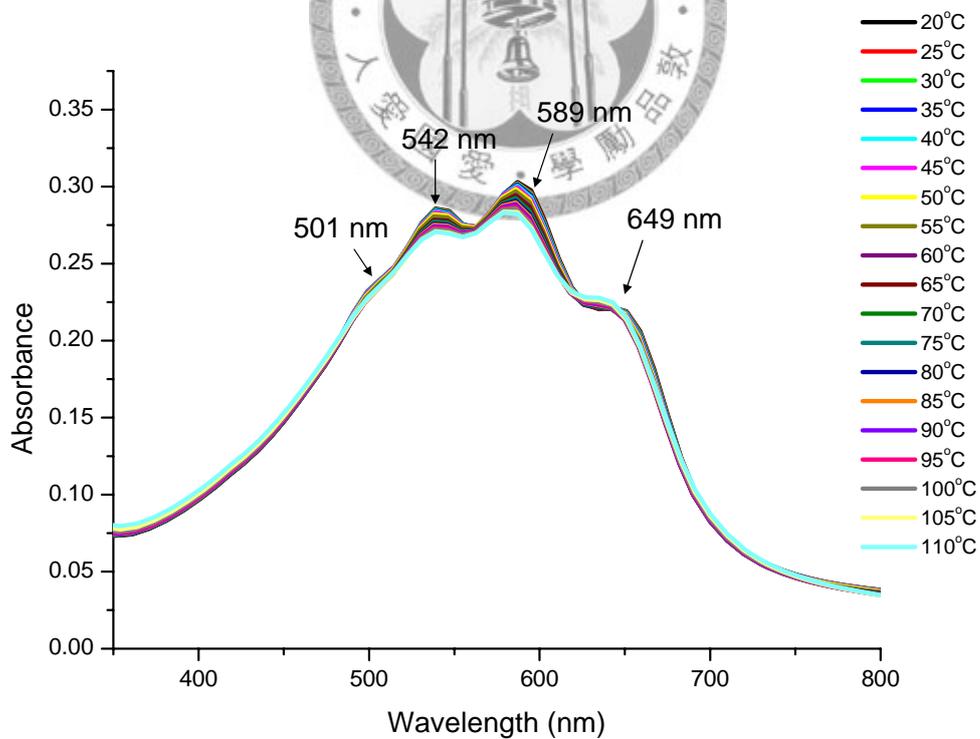


圖 2-34. 化合物 **15** 於 solid-state 下，在不同溫度下之 UV-vis 圖

因此，在化合物 **12~15** 中，以化合物 **13** 具有應用於溫度感測器(temperature sensors)之潛力。

2.4 新型 PProDOT 衍生物聚電解質之合成分析

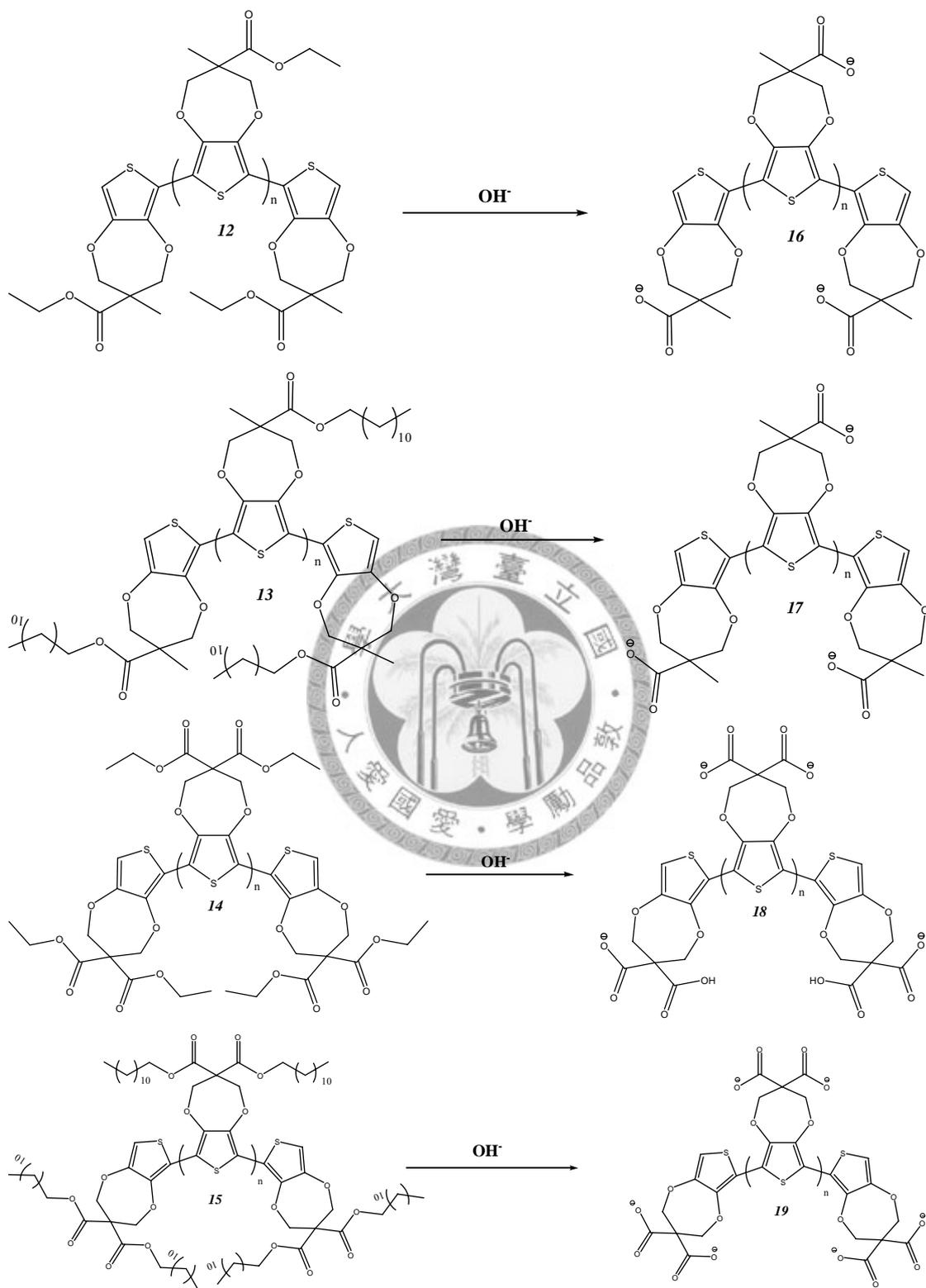


圖 2-35. 化合物 16~19 於鹼性環境下水解反應之合成示意圖

為了得到水溶性之導電性聚電解質，我們在鹼性下水解將酯基基團除去，以得到水溶性之高分子，圖 2-35 為其水解反應之合成示意。圖 2-36 為化合物 **16** 之 FT-IR 光譜分析圖中，可以發現化合物 **16** 結構中，酯基官能基(1732 cm^{-1})，在經 NaOH 鹼性水解處理後已經完全轉為 COOH (1703 cm^{-1})。

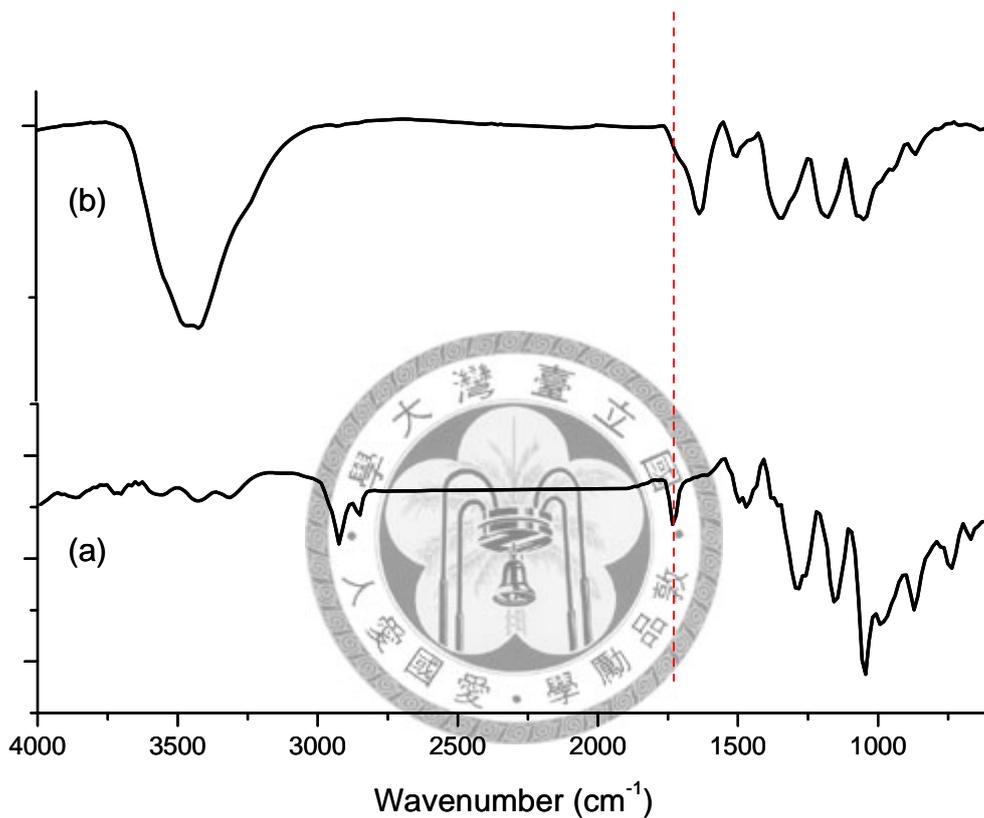


圖 2-36. 化合物 **16** (a)水解前與(b)水解後之 FT-IR 光譜分析圖

2.5 新型 PProDOT 衍生物聚電解質之光電性質

當我們以新型 PProDOT 衍生物聚電解質以 0.1 M NaOH 水溶液溶解後，再以 0.1 M HCl 緩慢的加入聚電解質的溶液中，視其在不同 pH 值下，對於分子鏈之構形的變化，由於導電性高分子之構形不同會直接影響其共軛長度，導致 UV-vis 中最大吸收波長的改變。

以化合物 **16** 來看，由於其分子鏈過短，因此當環境中 pH 改變時，其分子鏈構形變化不大，造成其 UV 最大吸收波峰並無太大改變。

化合物 **17** 溶於 0.1 M NaOH 水溶液時，此時環境之 pH 約為 12.5，其 UV 最大吸收波長(λ_{\max})約在 530 nm，當 pH 值下降時，(λ_{\max})也隨之藍位移。其原因在於，當 pH 值較高時，分子鏈 COOH 完全解離成 COO⁻，此時分子鏈因靜電斥力的關係，使分子鏈延伸，其分子鏈之共軛長度較長；當 pH 值下降時，由於分子鏈由 COO⁻慢慢轉回 COOH，分子與分子之間靜電斥力下降，造成分子鏈較為捲曲，使得分子鏈之共軛長度變短，其(λ_{\max})顯示為藍位移的現象(如圖 2-37 所示)。

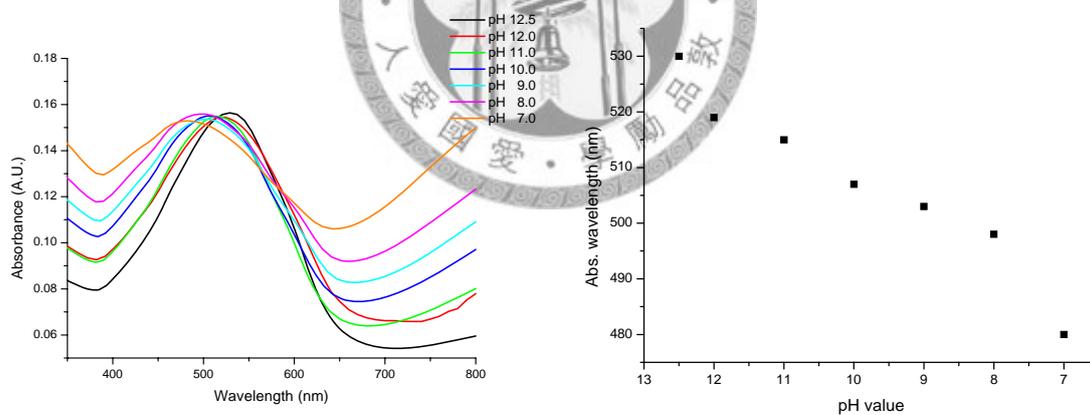


圖 2-37.化合物 **17** 於水溶液中，pH 值改變時，其 UV-vis 變化圖(左圖)；化合物 **17** 之 pH 值變化與 UV 最大吸收波長之關係圖(右圖)

因此，為了證明此一現象發生，因此，在溶液中，我們加入 0.2 M NaCl 於化合物 **17** 之水溶液中，同樣在不同的 pH 環境中，視其(λ_{\max})的變化，同樣的，當化合物 **17** 在 pH 值下降時，(λ_{\max})也同樣有藍位移的現象，但其位移的幅度較小(圖 2-38 所示)；原因為鹽類水溶液，其溶液中具有一些平衡電荷的離子，因此能降低分子間的電子斥力，也造成分子鏈構型變化較小，因此造成其藍位移

的幅度下降，圖 2-39 為水溶液下及 0.2 M NaCl 溶液下之 pH 值與(λ_{\max})關係圖比較，而此一現象與我們推測的相符，其化合物 **17** 之水溶液在不同 pH 值下顏色的變化如圖 2-40 所示。

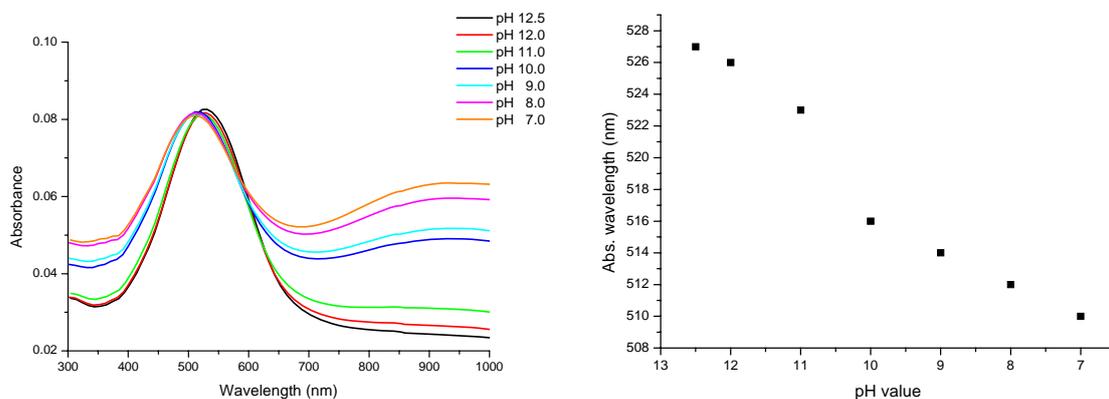


圖 2-38. 化合物 **17** 於 0.2 M NaCl 水溶液中，pH 值改變時，其 UV-vis 變化圖(左圖); 化合物 **17** 於 0.2 M NaCl 水溶液中之 pH 值變化與 UV 最大吸收波長之關係圖(右圖)

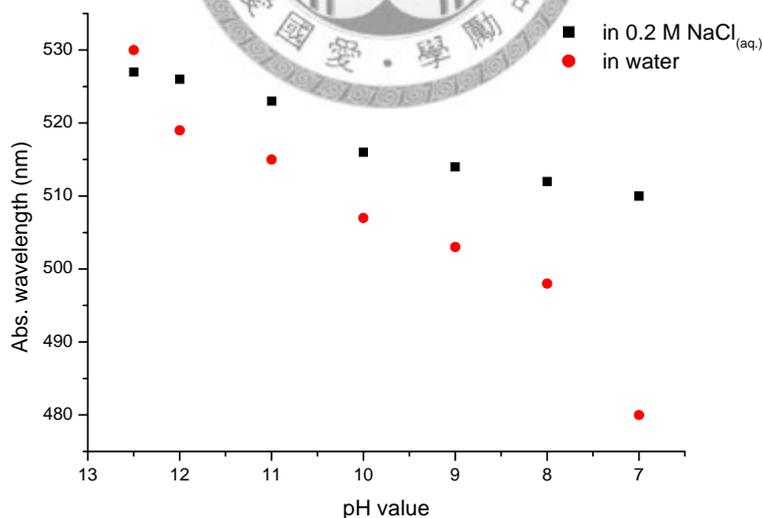


圖 2-39. 化合物 **17** 在水溶液下及 0.2 M NaCl 溶液下之 pH 值與(λ_{\max})關係圖

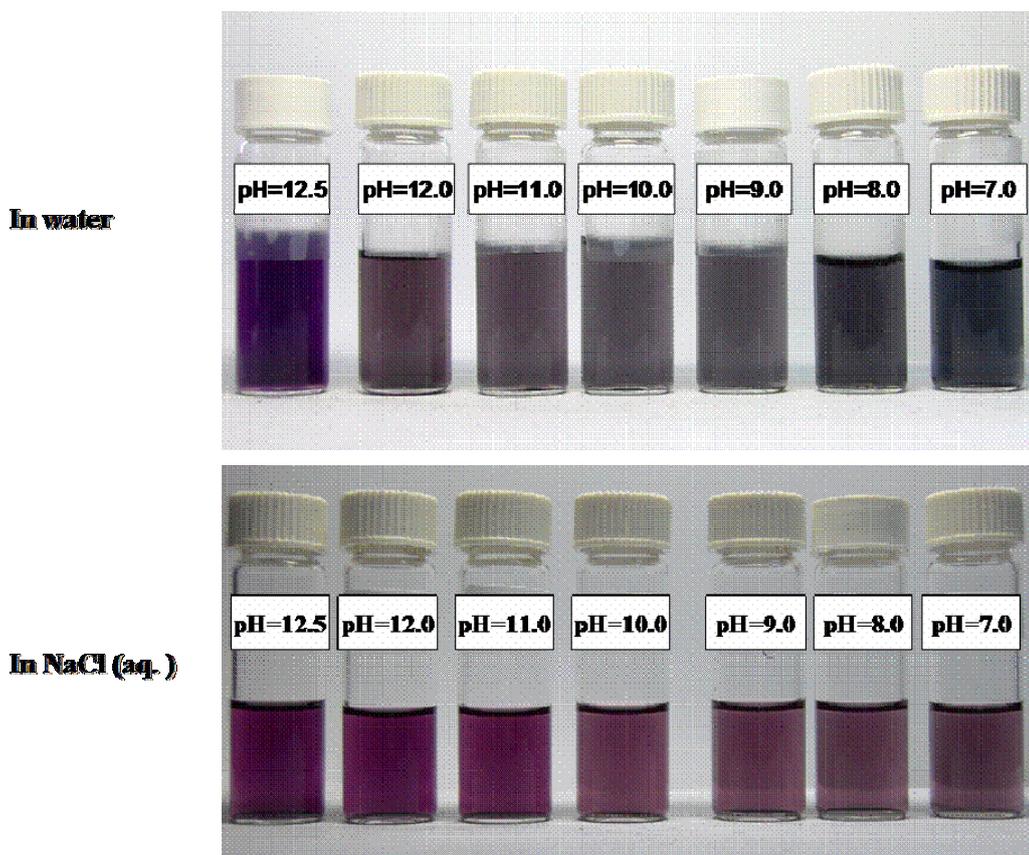


圖 2-40. 化合物 17 在水溶液下及 0.2 M NaCl 溶液下 pH 改變時之顏色變化

而以化合物 18 溶於 0.1 M NaOH 水溶液中，由於其分子鏈過短，因此當環境中 pH 改變時，其分子鏈構形變化不大，造成其 UV 最大吸收波峰並無太大改變。

當以化合物 19 溶於 0.1 M NaOH 水溶液中，當 pH 值較高時，分子鏈 COOH 完全解離成 COO⁻，此時分子鏈因靜電斥力較強，因其一個分子帶有二個負電荷的關係，使分子鏈扭曲過於嚴重，破壞其共軛平面，因此，導致其共軛性降低，造成其 UV 最大吸收波峰並無太大改變，如圖 2-41 所示。因此，我們加入一陽離子型界面活性劑—hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)，利用正負電荷吸引的方式，將長鏈分子吸附於化合物 19 側鏈上，由 UV-vis 光譜中發現，當吸附上 CTAB 分子後，其最大吸收波峰(λ_{\max})紅位移至 524 nm，與長鏈未切除時的高分子(化合物 15)之(λ_{\max})相似，如圖 2-41 所示；由此可證實化合物 19 水解後 UV 變化之推論。

因此，綜合以上數據，我們發現，在四種不同的化合物中，以化合物 17 在 pH 值變化時，其顏色及 UV 吸收波峰均有明顯的變化，因此，此一樣品具有應

用於 pH sensor 之潛力。

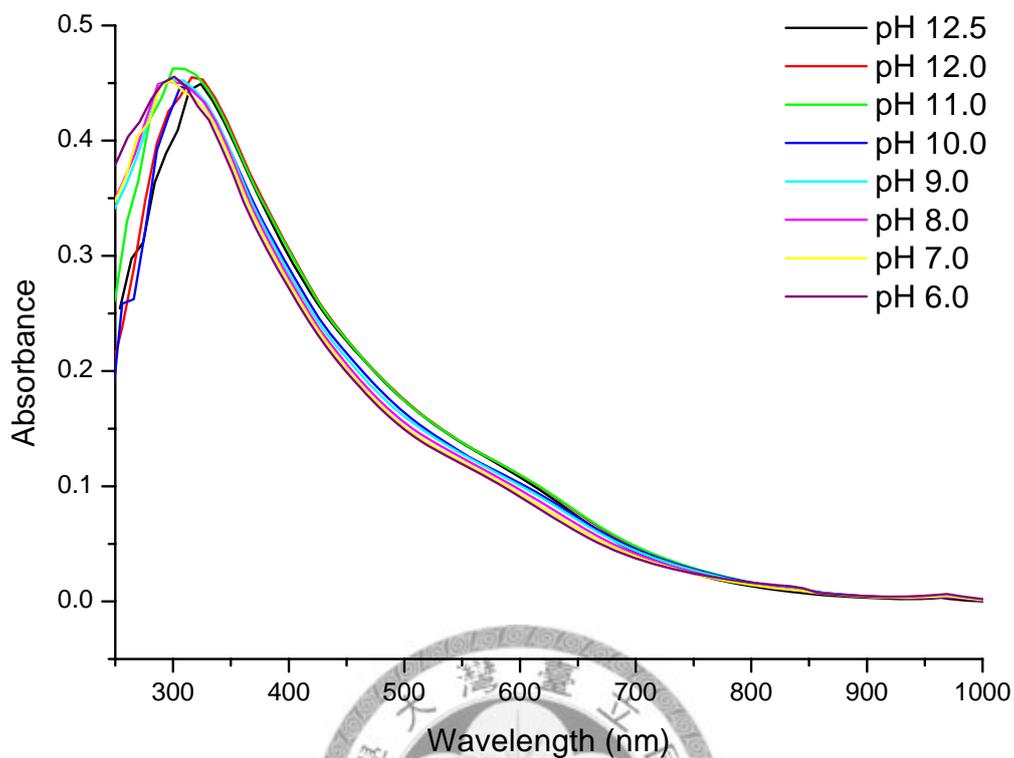


圖 2-41. 化合物 **19** 於水溶液中，pH 值改變時，其 UV-vis 變化圖

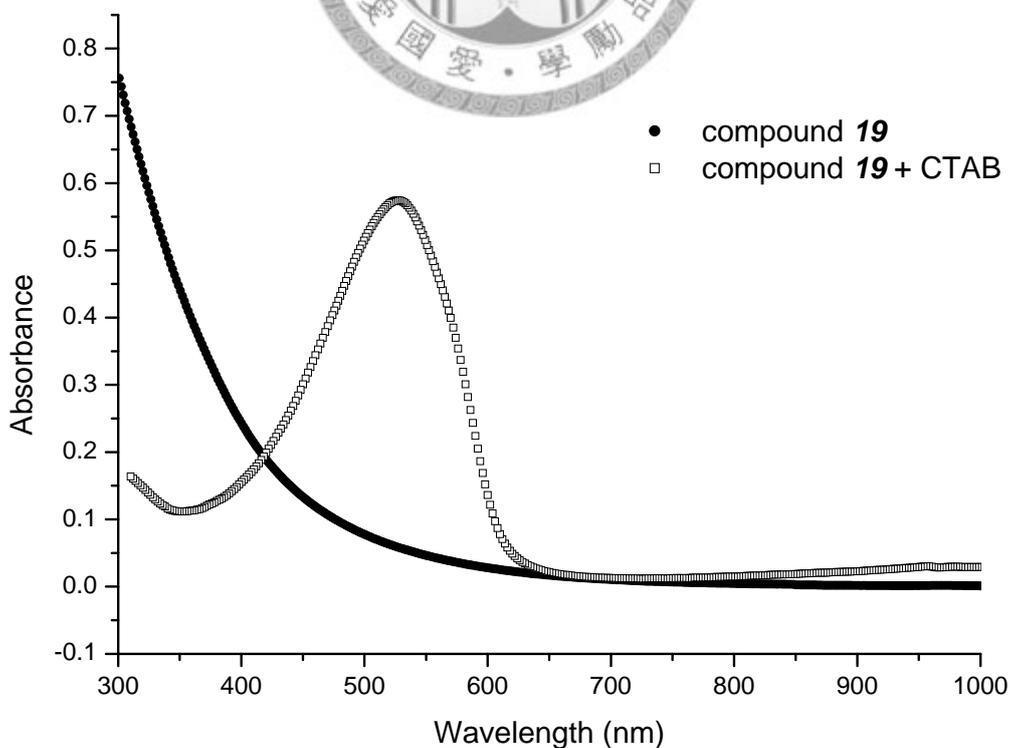


圖 2-42. 化合物 **19** 加入界面活性劑(CTAB)前後之 UV-vis 變化圖

三、實驗

3.1 化學試劑

1. Iron(III) chloride anhydride (Acros) ，使用前於室溫下經抽氣 pump (1×10^{-2} torr) 減壓除水一小時。
2. Thiophene 99+% (Acros)。
3. *n*-butyllithium 1.6 M in hexane , (*n*-BuLi) (Acros)。
4. Bromine (Acros)。
5. 1-Bromododecane 98% (Acros)。
6. Methylene chloride 99.9% (Mallinckrodt) ，以 CaH_2 為除水劑經蒸餾除水後使用。
7. Trichloromethane 99.9% (Mallinckrodt) ，以 CaH_2 為除水劑經蒸餾除水後使用。
8. Methanol (Mallinckrodt)。
9. Magnesium sulfate (昭和化學株式會社)。
10. Acetone (Mallinckrodt)。
11. Hexane (Mallinckrodt)。
12. Hydrochloric acid 37% (Acros)。
13. Potassium hydroxide (Acros)。
14. Tetrahydrofuran (Mallinckrodt) ，以 Benzophenone 為指示劑，經鈉塊除水蒸餾後使用。
15. Silicon oil (聯工化學試藥公司)。
16. Sodium hydroxide (Acros)。
17. Sodium bicarbonate (Acros)。
18. Ethyl ether (Mallinckrodt) ，以 Benzophenone 為指示劑，經鈉塊除水蒸餾後使用。
19. Sodium methoxide (30 wt-% in methanol) (Acros)。
20. Malonic acid 99% (Acros)。
21. Formaldehyde (Acros)。
22. 2,2-Bis-hydroxymethyl-malonic acid diethyl ester (Acros)。



- 27. Celite powder ◦
- 23. Nitromethane 95% (Acros) ◦
- 24. Toluene (Mallinckrodt) ◦
- 25. Silical gel , Geduran si 60 particle size 0.063-0.200mm (Merck) ◦
- 26. Ethanol 99.5% (昭和化學株式會社)
- 27. Hexadecyltrimethylammonium bromide 99.5 (Acros)

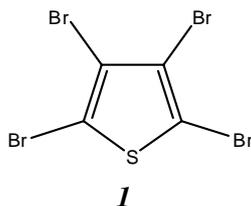


3.2 儀器

實驗中，在各種反應所使用之高純度(99.999%)氮氣，購自於千弘氣體公司；在反應中控制油浴溫度以及磁石攪拌器為 corning 公司所生產之 PC-420 型；反應攪拌時所用之小型攪拌器為 Fargo 公司所生產之 MS-90 型；樣品稱取所使用之天秤為 METTLER TOLEDO 之 AG-204 型；分離沈澱產物所需用之離心機為 SIGMA 公司所生產之 3K-18 機型；樣品乾燥所使用之真空烘箱為台灣 DENGYENG 公司所生產，真空幫浦 ULVAC 公司所生產之 G-100D 型；樣品濃縮時所使用之迴旋濃縮機為 ELEVA 公司所製造，吸氣器(aspirator)為 A-3S 型，溫控水浴槽(water bath)為 SB-650 型，TLC 鑑定所使用之 UV 燈箱為 Chromato-Vue Cabinet 之 CC-10 型。

- (1) 核磁共振光譜(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)：Bruker SPECTROSPIN (400MHz)，化學位移以 ppm 為單位，¹H 譜分裂型態定義為：
s：單峰、d：雙峰、t：三重峰、m：多重分裂峰。
- (2) 凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, GPC)：為 JASCO 機型，沖提時所使用之動相為四氫呋喃，所選擇之溫度為 40°C；其高壓沖提幫浦為 JASCO 公司生產之 PU-1580 型，流速範圍為 0.1ml/min~10ml/min；其樣品注入閥為 Rheodyne7725 型，樣品留置之線圈為 100 μ l；分離所用之管柱為 Jordi 所生產之兩根 Gel-Mixed 混床式管柱所串聯；恒溫烘箱為 ENSHINE 所生產之 SUPER CO-150N 型；在鑑定上所使用之偵檢器—紫外光-可見光光譜偵檢器 JASCO 公司所生產之 UV-1570 型，波長可選用之範圍為 190~900nm；折射率偵檢器為 JASCO 公司所生產之 RI-1530 型。
- (3) 紫外光-可見光光譜儀(Ultraviolet-visible Spectrometer, UV-vis)：為 Hitachi U-3410，樣品槽寬為 1 cm。
- (4) 原子力顯微鏡(Atom Force Microscopy, AFM)：為 PSIA 所生產之 XE-100 機型。
- (5) 粒徑量測儀(Particle-size)：為 Malvern Instruments 生產之 Zetasizer nano S 機型，雷射光波長為 633 nm。
- (6) 螢光光譜儀(Photoluminescence spectroscopy)：JOBIN YVON 所生產之 Tau-3 fluorescence-lifetime，光源為氬氣燈。

3.3 化合物之合成

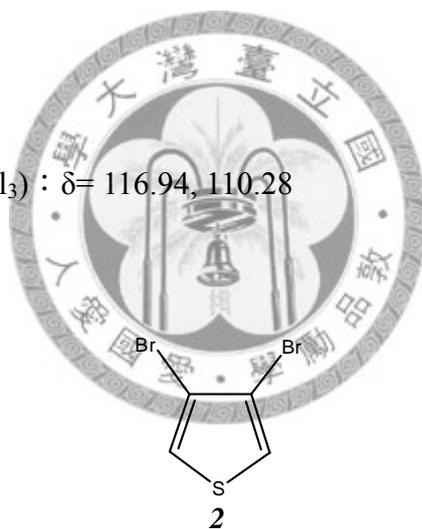


Tetrabromothiophene (**1**)的合成

取一 250 mL 之圓底瓶，加入 thiophene (20g, 0.25 mol) 溶於 CHCl_3 (100 mL) 中，在冰浴下，緩慢滴入 Br_2 (63.2 mL, 1.25 mol)，反應 12 小時；反應結束後，加入純水 (20 mL) 以終止反應，再加入 CHCl_3 (50 mL) 稀釋，然後以純水 (200 mL) 萃取 5 次，直到上層水相澄清為止；加入無水硫酸鎂除水後，以旋轉濃縮機抽乾後，得黃色固體，將此一固體以少量 CHCl_3 溶解後滴入甲醇中再沈澱，得白色固體即為產物，產率 85 %。

光譜資料：

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) : $\delta = 116.94, 110.28$



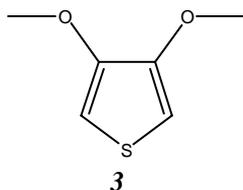
3,4-dibromothiophene (**2**)的合成

取一 250 mL 之圓底瓶，加入化合物 **1** (70.5g, 0.18 mol) 溶於無水乙醚 (160 mL) 中，在冰浴下，緩慢滴入 $n\text{-BuLi}$ (1.6 M in hexane) (220 mL, 0.35 mol)，反應 8 小時；反應結束後，加入純水 (20 mL) 以終止反應，再加入乙醚 (50 mL) 稀釋，然後以純水 (200 mL) 萃取 3 次後；加入無水硫酸鎂除水後，以旋轉濃縮機抽乾後，得黃色油狀液體，之後再以減壓蒸餾方式進行純化 (60°C , 0.01 torr)，得無色油狀液體，產率 78 %。

光譜資料：

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.28(\text{s}, 2\text{H})$

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) : δ = 123.77, 113.95



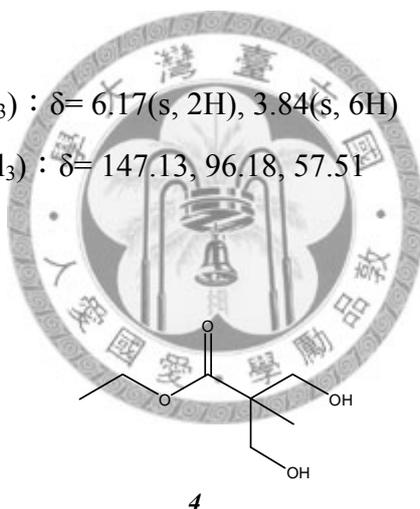
3,4-dimethoxythiophene (**3**)的合成

取一 250 mL 之雙頸圓底瓶，加入化合物 **2** (24.2 g, 0.1 mol)，於氮氣下加入 sodium methoxide (30 wt-% in methanol) (88.2 g, 0.49 mol)及 CuBr (2.85 g, 0.2 mol)加熱迴流反應 48 小時；反應結束後，加入 CH_2Cl_2 (100 mL)，再以純水(100 mL)萃取 3 次後；加入無水硫酸鎂除水後，以旋轉濃縮機抽乾後，得黃色油狀液體，之後再以管柱層析法進行純化(hexane:EA=9:1, R_f =0.6)，得無色油狀液體，產率 70 %。

光譜資料：

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ = 6.17(s, 2H), 3.84(s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) : δ = 147.13, 96.18, 57.51



ethyl 2,2-bis(methylol)propionate (**4**)的合成

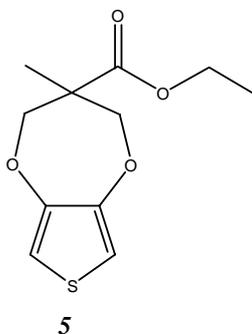
取一 250 mL 之雙頸圓底瓶，加入 bis-MPA (26.8g, 0.2 mol)及 KOH (12.3 g, 0.22 mol)後，再加入 DMF (40 mL)於 100°C 下攪拌 1 小時；之後，加入 1-bromoethane (26.2 g, 0.24 mol)， 100°C 下反應 16 小時。反應完畢後，利用真空 pump 將 DMF 抽乾後，將所得產物溶於 CH_2Cl_2 (100 mL)，濾紙過濾後，以旋轉濃縮機抽乾後，得黃色油狀液體，之後再以管柱層析法進行純化(hexane:EA=1:3, R_f =0.7)，得無色油狀液體，產率 90 %。

光譜資料：

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ = 4.20(q, 2H), 3.89(d, 2H), 3.68(d, 2H), 1.27(t, 3H),

1.03(s, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) : δ = 175.92, 67.41, 61.00, 49.00, 17.08, 14.02



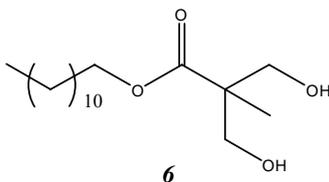
ethyl 3,4-dihydro-3-methyl-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3-carboxylate (**5**)的合
成

取一 50 mL 之雙頸圓底瓶，加入化合物 **3** (0.43 g, 3 mmol)、化合物 **4** (0.97 g, 6 mmol) 及 *p*-TSA (57 mg, 0.3 mmol)，在氮氣下，加入無水甲苯(10 mL)，加熱迴流反應三天後，將溶劑抽乾，所得之粗產物以管柱層析法純化(hexane:EA=3:1, R_f =0.6)，得無色黏稠液體即為產物，產率 58%。

光譜資料：

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ = 6.44(s, 2H), 4.47(d, 2H), 4.20(q, 2H), 3.91(d, 2H), 1.27(q, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) : δ = 173.43, 149.20, 105.18, 75.25, 61.21, 50.23, 18.80, 14.10



dodecyl 2,2-bis(methylol)propionate (**6**)的合
成

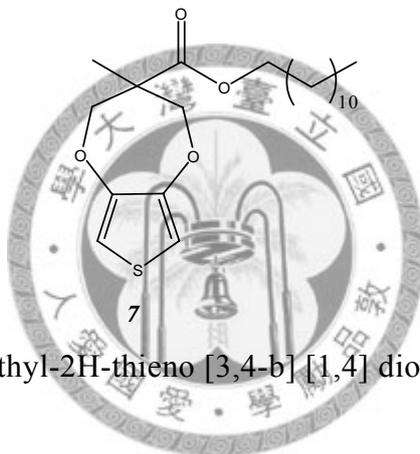
取一 250 mL 之雙頸圓底瓶，加入 bis-MPA (26.8 g, 0.2 mol)及 KOH (12.3 g, 0.22 mol) 後，再加入 DMF (40 mL)於 100°C 下攪拌 1 小時；之後，加入 1-bromodecane (39.5 mL, 0.22 mol)，100°C 下反應 16 小時。反應完畢後，利用真空 pump 將 DMF 抽乾

後，將所得產物溶於 CH_2Cl_2 (100 mL)，濾紙過濾後，以旋轉濃縮機抽乾後，得黃色油狀液體，之後再以管柱層析法進行純化(hexane:EA=1:1, $R_f=0.7$)，得無色油狀液體，產率 88 %。

光譜資料：

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : $\delta= 4.12(\text{t}, 2\text{H}), 3.86(\text{d}, 2\text{H}), 3.66(\text{d}, 2\text{H}), 1.62(\text{m}, 2\text{H}), 1.23(\text{m}, 18\text{H}), 1.03(\text{s}, 3\text{H}), 0.83(\text{t}, 3\text{H})$

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) : $\delta= 176.01, 68.23, 65.20, 49.05, 31.87, 29.59, 29.52, 29.46, 29.31, 29.17, 28.48, 25.81, 22.65, 17.11, 14.08$



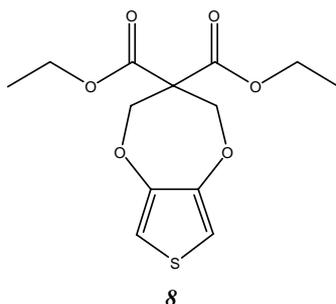
dodecyl 3,4-dihydro-3-methyl-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3-carboxylate (7)的
合成

取一 50 mL 之雙頸圓底瓶，加入化合物 **3** (0.43 g, 3 mmol)、化合物 **6** (1.8 g, 6 mmol) 及 *p*-TSA (57 mg, 0.3 mmol)，在氮氣下，加入無水甲苯(10 mL)，加熱迴流反應三天後，將溶劑抽乾，所得之粗產物以管柱層析法純化(hexane:EA=2:3, $R_f=0.5$)，得無色黏稠液體即為產物，產率 55 %。

光譜資料：

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : $\delta= 6.44(\text{s}, 2\text{H}), 4.47(\text{d}, 2\text{H}), 4.12(\text{t}, 2\text{H}), 3.92(\text{d}, 2\text{H}), 1.62(\text{m}, 2\text{H}), 1.23(\text{m}, 20\text{H}), 0.86(\text{t}, 3\text{H})$

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) : $\delta= 173.48, 149.24, 105.17, 75.28, 65.35, 50.35, 31.88, 29.60, 29.52, 29.46, 29.32, 29.16, 28.45, 25.79, 22.66, 18.63, 14.10$

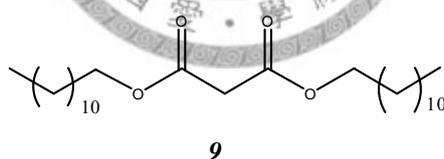


diethyl 3,4-dihydro-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3,3-carboxylate (**8**)的合成
 取一 50 mL 之雙頸圓底瓶，加入化合物 **3** (1 g, 6.94 mmol)、
 2,2-Bis-hydroxymethyl-malonic acid diethyl ester (3.06 g, 13.9 mmol)及 *p*-TSA (131.9
 mg, 0.694 mmol)，在氮氣下，加入無水甲苯(10 mL)，加熱迴流反應三天後，將溶
 劑抽乾，所得之粗產物以管柱層析法純化(hexane:EA=5:1, R_f=0.5)，得無色黏稠液
 體即為產物，產率 51%。

光譜資料：

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ= 6.43(s, 2H), 4.63(s, 4H), 4.24(q, 4H), 1.253(t, 6H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ= 167.31, 148.55, 105.03, 71.66, 62.27, 61.55, 13.91



malonic acid didodecyl ester (**9**)的合成

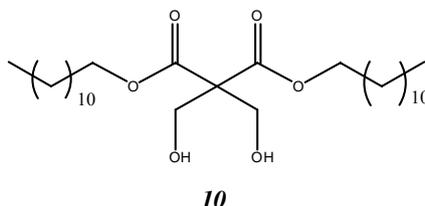
取一 250 mL 之雙頸圓底瓶，加入 malonic acid (10.4g, 0.1 mol)及 KOH (12.34 g, 0.22
 mol)後，再加入 DMF (40 mL)於 100°C 下攪拌 1 小時；之後，加入 1-bromodecane (53
 ml, 0.22 mol)，100°C 下反應 16 小時。反應完畢後，利用真空 pump 將 DMF 抽乾
 後，將所得產物溶於 CH₂Cl₂ (100 mL)，濾紙過濾後，以旋轉濃縮機抽乾後，得黃
 色油狀液體，之後再以管柱層析法進行純化(hexane:EA=10:1, R_f=0.8)，得無色黏稠
 狀液體，產率 91%。

光譜資料：

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ= 4.11(t, 4H), 3.40(s, 2H), 1.61(m, 4H), 1.25(m, 18H),

0.85(t, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) : δ = 166.70, 95.66, 65.68, 41.70, 31.90, 29.63, 29.56, 29.50, 29.33, 29.21, 28.45, 25.78, 22.67, 14.10



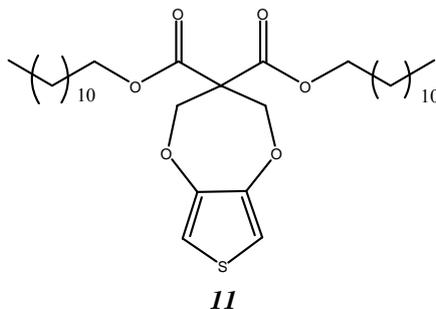
2,2-bis-hydroxymethyl-malonic acid didodecyl ester (**10**)的合成

取一 25 mL 之圓底瓶，加入化合物 **9** (4.4 g, 10 mmol)及 HCHO (37 wt-% in water) (1.8 g, 22 mmol)後，再加入 THF (15 mL)；之後，加入 potassium hydrogen carbonate (80.1 mg, 0.8 mmol)，室溫下反應 24 小時。反應完畢後，將 THF 抽乾後，將所得產物溶於 CH_2Cl_2 (100 mL)，以純水(50 mL)萃取三次後，加入無水硫酸鎂除水後，以濾紙過濾後，以旋轉濃縮機抽乾後，得白色固體，之後再以管柱層析法進行純化(hexane:EA=3:1, R_f =0.75)，得白色固體，產率 85 %。

光譜資料：

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ = 4.16(t, 4H), 4.08(d, 4H), 2.80(t, 2H), 1.60(m, 4H), 1.27(m, 18H), 0.85(t, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) : δ = 169.62, 66.05, 64.21, 61.00, 31.10, 29.63, 29.56, 29.50, 29.33, 29.18, 28.39, 25.70, 22.67, 14.10



didodecyl 3,4-dihydro-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3,3-carboxylate (**11**)的合成

取一 50 mL 之雙頸圓底瓶，加入化合物 **3** (0.22 g, 1.5 mmol)、化合物 **10** (1.5 g, 3

乾，滴入大量甲醇中使其沈澱，收集沈澱物，再以索氏萃取器，分別以甲醇、丙酮、正己烷洗至溶液呈現澄清透明後，加入 CH_2Cl_2 ，使高分子溶出，以旋轉濃縮機將溶劑抽乾後，得一深藍色膜狀物固體即為產物(分別為化合物 **12**、**13**、**14**、**15**)。



第三章 星狀導電性高分子共聚物之合成與分析

一、前言

1.1 核殼型導電乳膠顆粒

在 1986 年，由 Jasne 及 Chiklis 兩人首次將導電高分子與一般高分子乳膠顆粒做一個結合^[25]，開發出另一種新型態的導電高分子複合材料；他們的方法乃是將含有高分子乳膠顆粒的水溶液，加入吡咯單體後，以電化學的方式，成功的在電極表面得到聚吡咯的導電薄膜，由於此一薄膜乃是由導電高分子與性質較柔軟的高分子乳膠顆粒所形成之複合材料，因此具有不錯的成膜性質。在 1987 年，Yassar 等人^[26]則是合成聚吡咯與聚苯乙烯磺酸乳膠顆粒的導電複合材料。這些類型的材料，係在軟性高分子乳膠顆粒表面附著上一層導電性高分子，再將此複合粒子與原本的乳膠粒子兩者摻混而成(如圖 3-1 所示)，此類材料的 percolation threshold 僅為 8 wt-%。

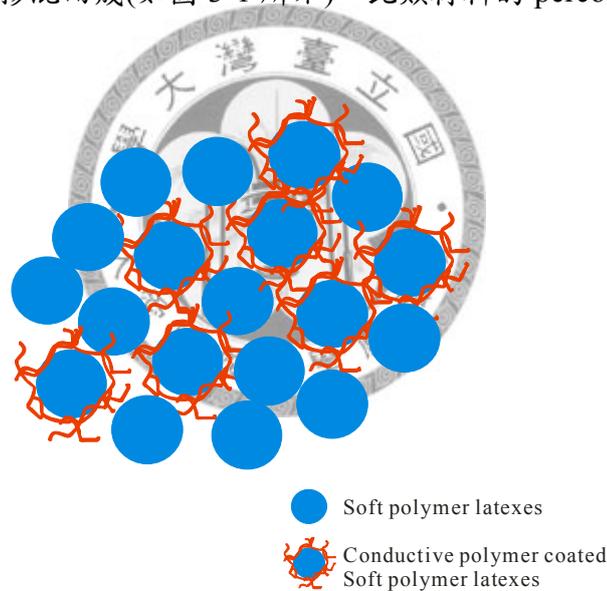


圖 3-1. 導電性高分子附著乳膠顆粒與軟性高分子乳膠顆粒兩者摻混之導電複合材料

90 年代之後，Sussex 及 Armes^[27]等人製備出一系列均一粒徑的乳膠粒子，再利用這些粒子表面吸附的高分子穩定劑；這些高分子穩定劑一面扮演著穩定粒子均勻分散於溶液的角色，另一方面又吸附導電高分子的單體，使其在粒子的表面進行聚合，以形成核殼結構之導電乳膠顆粒；圖 3-2 為其合成示意圖。

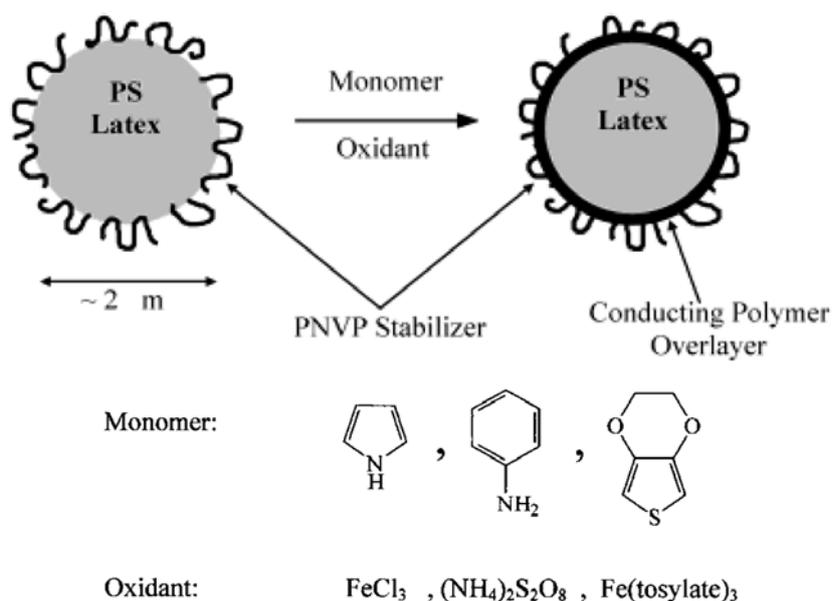


圖 3-2. 導電核殼乳膠粒子製備示意圖^[27a]

在核殼結構之導電乳膠顆粒的研究上, Armes 研究團隊製備了各種均一粒徑的有機高分子乳膠顆粒, 包含: 聚甲基丙烯酸甲酯 [poly(methyl methacrylate), PMMA]^[28]、聚甲基丙烯酸丁酯 [poly(*n*-butyl methacrylate), PBMA]^[29] 及聚氨酯 (polyurethane, PU)^[30] 等, 其表面所包覆之 steric stabilizer 則有 poly(*N*-vinyl pyrrolidone) (PNVP) 及 poly(ethylene oxide) (PEO) 等水溶性高分子來穩定此一導電乳膠粒子。而導電高分子的選擇上, 除了最常用的聚苯胺外, 還有 polypyrrole^[31] 及 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)^[32] 等等; 而外層導電高分子則是不能超過吸附乳膠顆粒表面穩定劑的厚度, 否則穩定度會大大的下降^[27a]。

這一類的核殼型導電乳膠顆粒, 由於核心部分由性質柔軟的高分子所構成, 外圍僅吸附薄薄一層的導電高分子層, 因此大幅提昇此一材料之成膜及機械性質。而根據 Armes 團隊所發現, 此一粒子其導電高分子的含量僅需 5~20 wt-%, 就可達到相當不錯的導電度^[27a], 亦即為在很小的含量時外圍的導電高分子層即可形成一導電網絡^[33], 如圖 3-3 所示。此一材料由於具有不錯的加工特性及良好的導電度, 使其大幅提高其應用的價值。

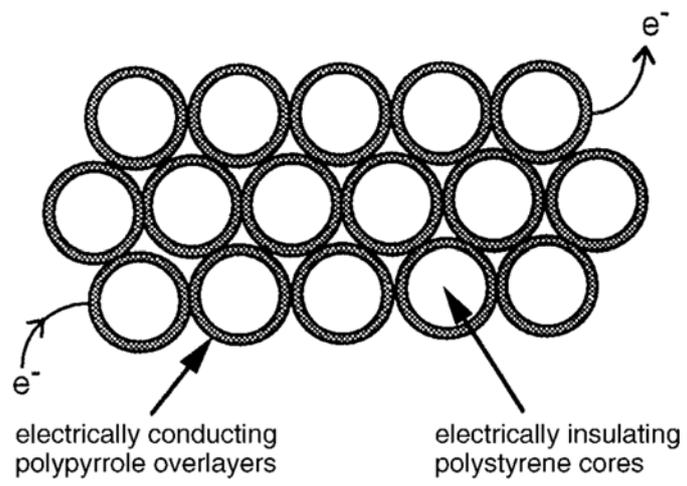


圖 3-3. 核殼型導電乳膠顆粒成膜後其排列形式^[33]



1.2 導電高分子共聚物

由於導電高分子具有共軛主鏈之結構，使其在一般有機溶劑中溶解度極差，且質脆不易加工，因此改善此一缺點為一相當重要的課題；而一般改良的方法是將導電高分子與一般性質較好的高分子進行摻混(blending)，來提升其機械性質及加工性質，但這種改良的方法不可避免的是相分離的問題。因此，另一種改善的方法，乃是將兩種不同性質的高分子以共價鍵的型式結合在一起形成共聚物，不僅能提高此類材料於有機溶劑中的溶解度，也能改善相分離的問題，增加其加工性。

早期，在 90 年代初期，Francois 和 Olinga^[34,35]兩人將線性聚苯乙烯末端基改質成噻吩單體，之後利用氧化聚合的方式，形成聚苯乙烯和聚噻吩共聚物，以達到可溶的效果，再塗佈成薄膜，最後，利用高溫燒掉聚苯乙烯的部分，以做成聚噻吩的導電薄膜。

到 1994 年 Francois 團隊^[36]，合成出聚苯乙烯及聚苯的團聯共聚物 (polystyrene-*b*-polyparaphenylene, PS-PPP)，在 CS₂ 溶液中緩慢乾燥形成薄膜時，發現此一 rod-coil 結構的高分子會自組裝成規則狀蜂巢結構，如圖 3-4 所示。

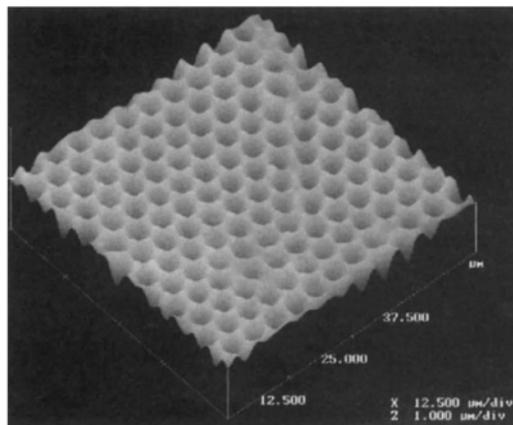


圖 3-4. 聚苯乙烯及聚苯的團聯共聚物，在 CS₂ 溶液中緩慢乾燥形成薄膜時，所自組裝形成規則狀蜂巢結構之 AFM 圖^[36]

之後，1998 年，Jenekhe 等人^[37,38]同樣聚合一 rod-coil 結構之團聯共聚物—poly(phenylquinoline)-*b*-polystyrene, PPQ-PS，在 PS 的 good solvent (CS₂) 中經緩慢乾燥後，其薄膜發現出中空孔洞圓球的結構(hollow-sphere) (如圖 3-5 所示)，而在室溫下，於 CS₂ 的溶液中，當共聚物的濃度增高時，其乾燥後的薄膜，

經螢光光譜顯微鏡圖譜中發現其中空孔洞圓球數量越多，當共聚聚合物的濃度達到 0.5 wt-%時，會排列成六方最密堆積結構(HCP)且近似於規則狀蜂巢結構。且在圖 3-6 可看到改變共聚聚合物的濃度時，以螢光顯微圖來看其自組裝的行為。

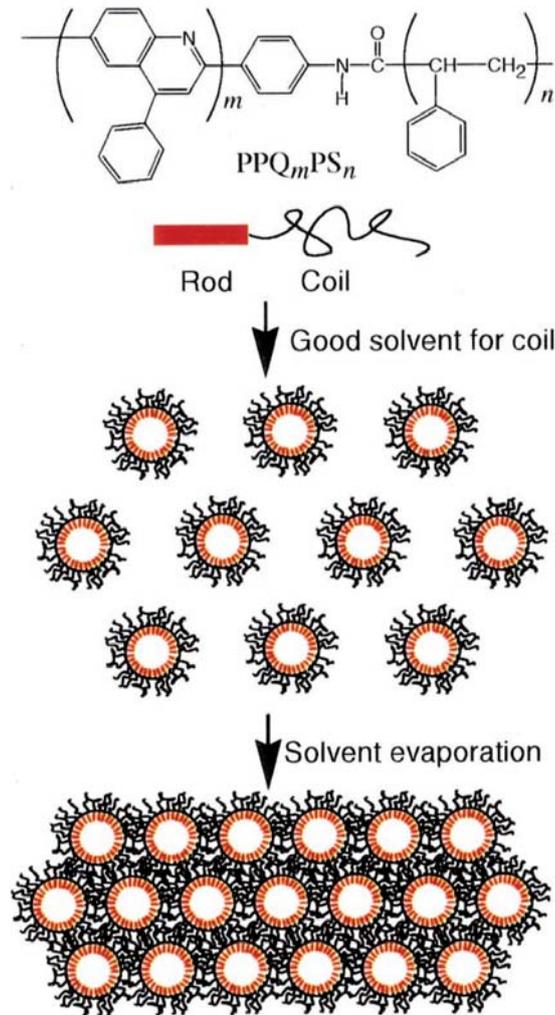


圖 3-5. 團聯共聚物(poly(phenylquinoline)-*b*-polystyrene, PPQ-PS)，溶於 CS₂ 溶液中，經緩慢乾燥後之自組裝行為示意圖^[38]

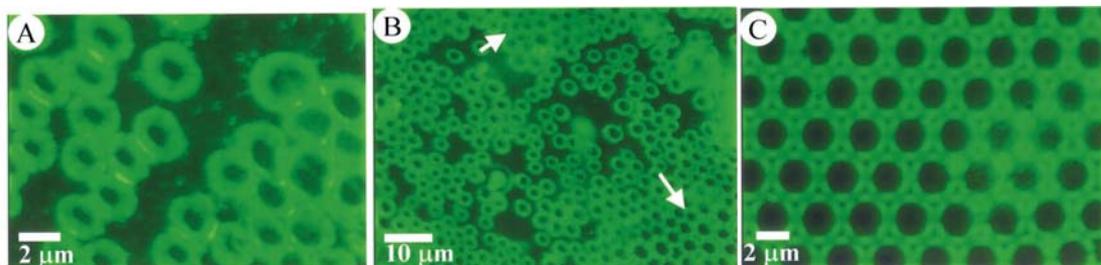


圖 3-6. 螢光顯微圖之團聯共聚物(poly(phenylquinoline)-*b*-polystyrene (PPQ-PS)，於 CS₂ 溶液中濃度變化之自組裝行為(a) 0.005 wt-%, (b) 0.01 wt-%, (c) 0.5 wt-%.^[38]

另外，在 2000 年，L. Yu 等人^[39]利用 coupling reacting 的方式，將 oligo(phenylene vinylene) (OPV)接上 poly(ethylene glycol) (PEG)以形成 rod-coil 的結構；其發現由於 PEG 結構易溶於水或 THF 等溶劑，而 OPV 僅能略溶於 THF，因此當此一共聚物溶於水/THF 混合溶液時，在 AFM 上可看出其自組裝形成纖維狀結構(如圖 3-7 所示)。

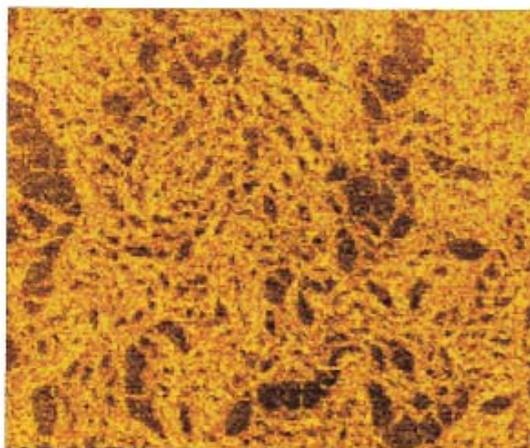


圖 3-7. oligo(phenylene vinylene)-*b*-poly(ethylene glycol)塗佈於雲母之 AFM 圖^[39]

2002 年 McCullough^[40]則是利用規則排列之 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)，且經末端基改質成 3 級溴基之後，再以 ATRP 的方式，分別以 styrene 及 methacrylate 為單體，合成出線性共聚物，其機械性質及成膜性均有相當改善的高分子共聚物，且具有相當不錯之導電度。圖 3-8 為其合成方法示意圖。其發現導電高分子共聚物(PS-*b*-PHT)溶於甲苯後，塗佈於基材上，經原子力顯微鏡掃描，可看出此一共聚物，在基材上會自組裝形成奈米導線(nanowire)的結構(如圖 3-9 所示)；此一現象僅能於甲苯溶液中觀查得到，其他有機溶劑則無法看到任何自組裝現象的發生。

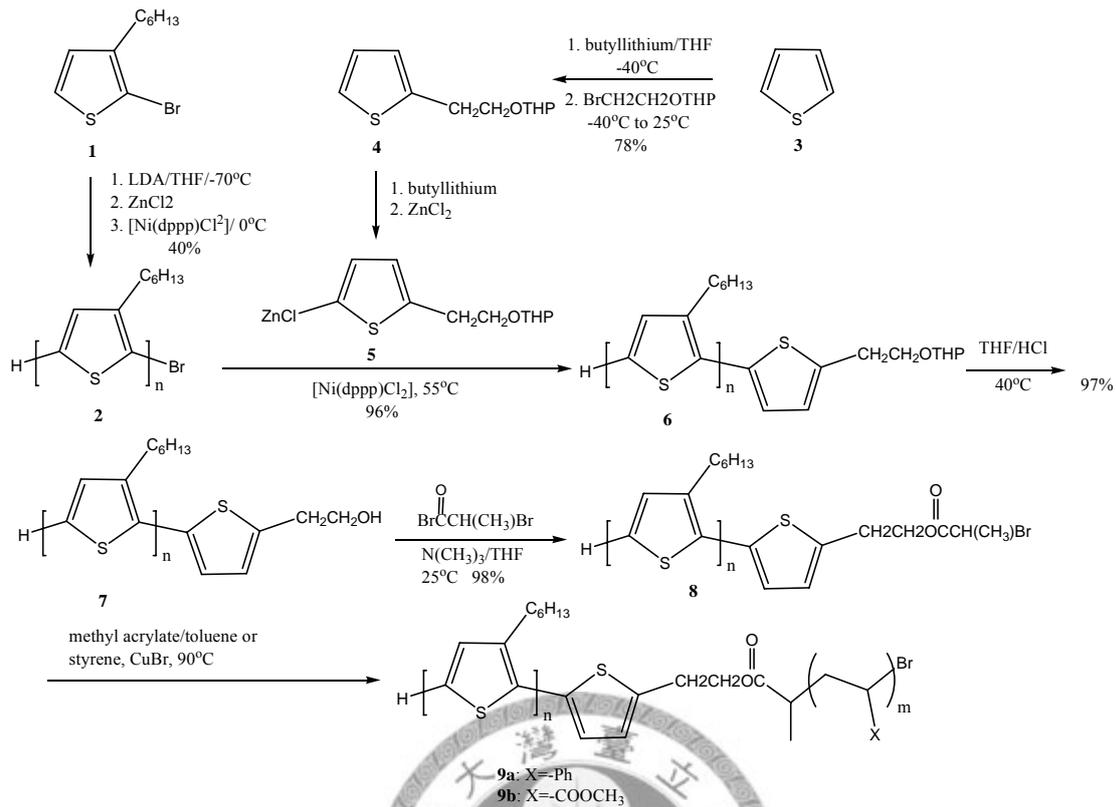


圖 3-8. McCullough 所合成線性導電高分子共聚物之合成示意圖^[40]

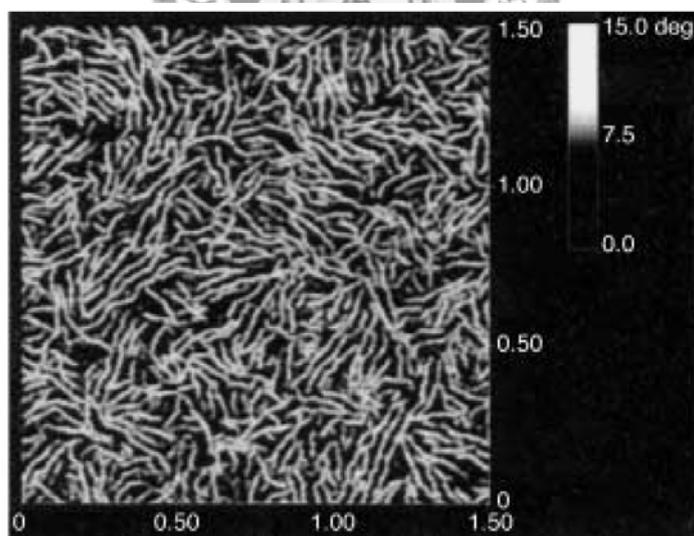


圖 3-9. McCullough 所合成線性導電高分子共聚物之 AFM 圖^[40]

在 2005 年，E. Cloutet^[41] 合成一 α 位置帶有 3 級溴結構之噻吩單體，先利用 3 級溴基進行原子轉移自由基聚合反應，形成 α 位置帶有 poly(*t*-butylacrylate) (PtBuA) 之噻吩單體，之後再加入 3-己基噻吩進行氧化聚合反應，以形成 rod-coil 結構之共

1.3 原子轉移自由基聚合反應(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)^[42-43]

在分子聚合反應中，如何有效控制其化學結構之官能性、組成及分子量，一直是科學家們積極努力的目標。也因此，大部分的研究重點在於活性聚合反應(living polymerization)，因為其系統中所存在之自由基濃度相當地低，也降低了終止反應(chain termination)的發生，以致於能夠控制高分子的分子量，且其分子量分佈相當狹窄。因此，可控制活性自由基聚合反應(controlled/living radical polymerization) (CRP)是近幾年來高分子聚合方法中相當受到重視的一個領域。

原子轉移自由基聚合反應(atom transfer radical polymerization, ATRP)，是一種 90 年代中期開始發展之可控制活性自由基聚合反應的方法之一，由於此法是利用過渡金屬，如：銅、鈉、鎳等來控制其聚合反應動力學，因此又稱為過渡金屬催化原子轉移自由基聚合反應(transition metal catalyzed atom transfer radical polymerization)^[44]，其反應機制如圖 3-11 所示；

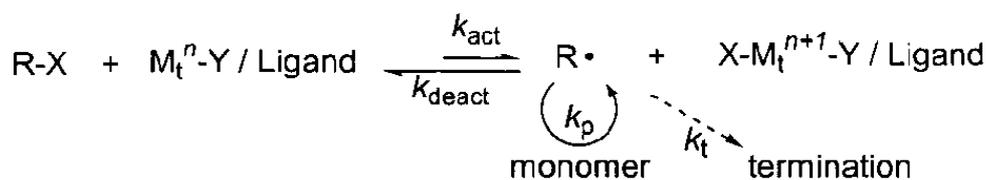


圖 3-11. 過渡金屬催化原子轉移自由基聚合反應機制圖^[44b]

其中自由基的產生是由過渡金屬錯合物($\text{M}_t^n\text{-Y/Ligand}$)，經由一可逆的還原反應所產生，並伴隨著休眠物質(R-X)上的一個電子氧化而釋放出一鹵素原子(X)，其中 Y 可為另一配位基(ligand)或平衡離子(counterion)。此過程具有正逆反應速率常數(k_{act} 及 k_{deact})，而在此反應中，其活化反應的反應速率常數遠小於去活化反應的反應速率常數，而當活化反應發生時，便會伴隨著一個成長反應速率常數(k_p)。而在 ATRP 中終止反應(k_t)也會發生，其主要原因是自由基結合(radical coupling)及不均歧化反應(disproportionation reaction)，但是一個聚合反應條件控制良好的 ATRP 反應，由於系統中存在自由基濃度很低($k_{\text{deact}} \gg k_{\text{act}}$)，因此終止反應只會發生在少數鏈段上，這些所謂的副反應雖然會限制較高分子量高分子的生成，但一般而言數量並不會超過所有鏈段的 5%，因此對整體反應影響並不是非常大。在 ATRP 的反應中存在的影響因素大致上可以分為下面幾種：單體(monomer)、起始劑(initiator)

、催化劑(catalyst)、溶劑(solvent)、溫度(temperature)、反應時間(reaction time)等因素。

a. 單體^[44a,b]

經由ATRP已可以成功聚合許多不同的含雙鍵單體，圖3-12為一般常見可用於ATRP聚合之單體，有methacrylates系列(M1~M12)、acrylates系列(M13~M18)、styrenes系列(M19~M32)、acrylamides系列(M36~M39)及acrylonitrile系列等，其結構的特點為都具有可以穩定成長自由基的取代基，而在聚合反應中，即使在相同環境下使用相同的催化劑，每一種單體也會具有不同的反應平衡常數，在不考慮副反應下，平衡常數($K_{eq} = k_{act}/k_{deact}$)就決定了聚合反應速率；當平衡常數太小時，ATRP反應並不會進行或是進行的相當緩慢；相反地，當平衡常數太大時，系統則會因為自由基濃度過高而使終止反應發生機率增加，且伴隨著大量較高氧化態去活性金屬錯合物的產生，如此反應會往形成去活性物種(dormant species)方向移動，如此則會得到較低的聚合反應速率。而每一種單體皆有不同自由基成長速率，因此，對每一個特定的單體而言，其自由基濃度與自由基去活化的速率必須互相配合以達到控制聚合反應的目的。

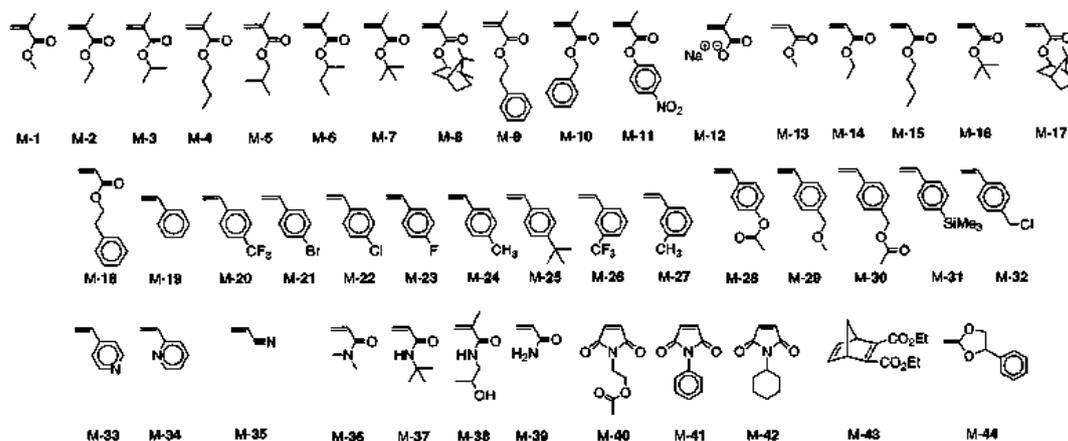


圖3-12. 常用於ATRP反應之單體^[44b]

b. 起始劑^[44a,b]

起始劑直接影響在於高分子成長鏈段的數目，若起始反應速率快且不考慮鏈轉移或終止反應，則成長鏈段的數目是與反應開始時起始劑的濃度相等。一般在ATRP的反應中，起始劑為烷基鹵化物(RX)，而整個反應對烷基鹵化物的濃度而言為一級反應，為了具有狹窄分子量分佈的目的，烷基鹵化物上的鹵素原子必須能夠快速地在成長中的高分子鏈段及過渡金屬錯合物之間轉移，也因此X通常為溴

原子或是氯原子時，最易於控制分子量，而氟通常不被使用，因為碳氟鍵能太強而無法進行均勻裂解的脫去。圖 3-13 為一些在原子轉移自由基聚合反應中常用於聚合多分歧狀高分子之起始劑。

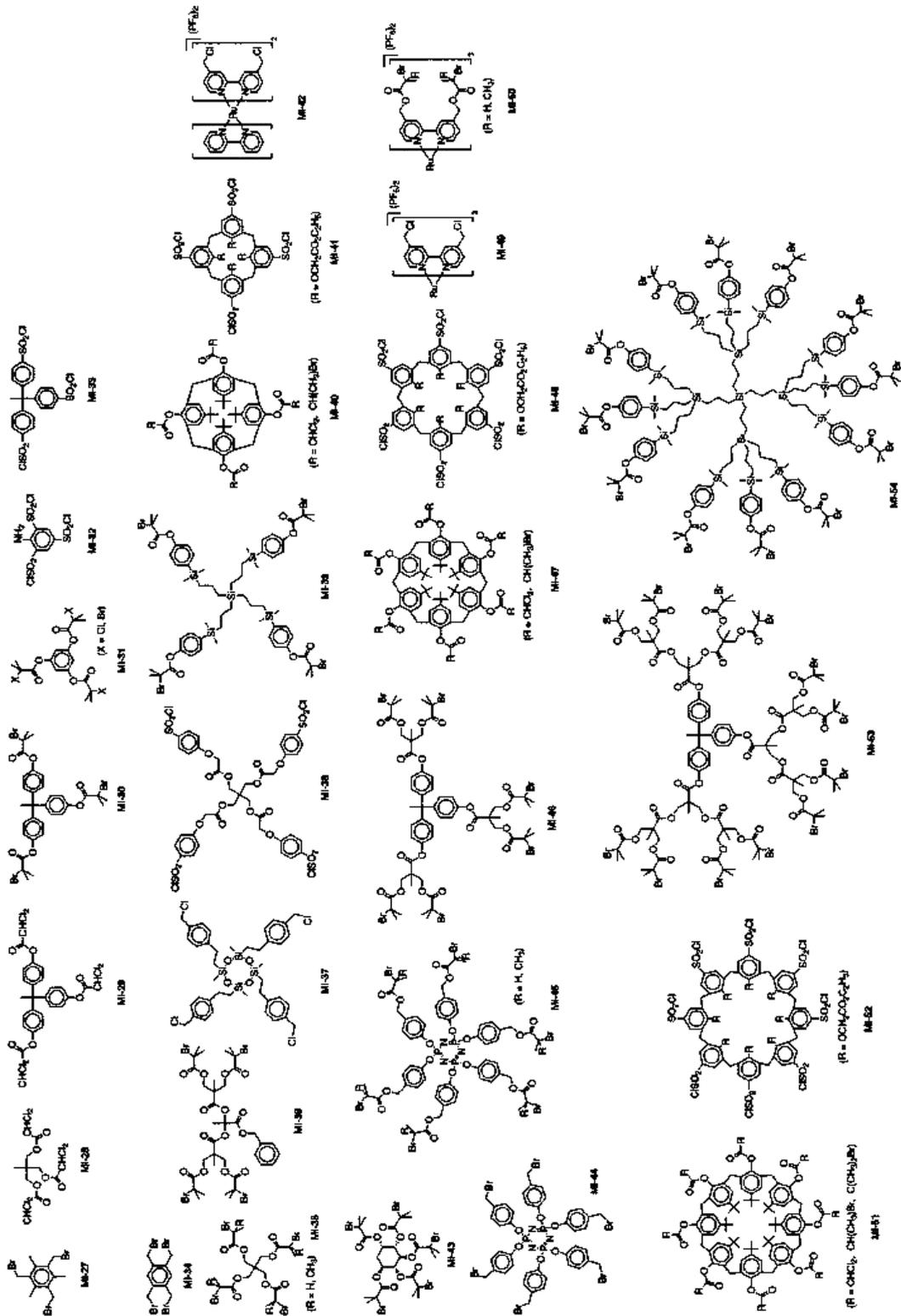


圖 3-13 常用於 ATRP 反應之多官能基型起始劑 [44a]

c. 催化劑^[44a,b]

在 ATRP 中催化劑決定了原子轉移的平衡位置，以及去活性物種與活性物種間的動力平衡，所以催化劑是最重要的反應條件。有效率的過渡金屬催化劑必須具有幾個條件：第一、金屬必須具有至少兩種可以快速且可以容易以一個電子轉換的氧化態。第二、金屬必須對鹵素原子具有足夠的親和力。第三、環繞在金屬外圍之配位球型體可以氧化而後選擇性的容納鹵素原子。第四、配位基與金屬必須易形成錯合物。然而每一個系統的平衡位置皆不相同，故不同單體其最佳搭配之金屬催化劑及配位基也不會相同。圖 3-14 列出以銅為主之常見金屬催化劑；圖 1-18 則是一般適用於銅為金屬催化劑所搭配之配位基；其大致上可分為雙芽基(圖 3-15, L1~L17)、三芽基(圖 3-15, L18~L26)及四芽基(圖 3-15, L27~L33)。

Cu(I)	Cu(0)
CuCl	Cu
CuBr	
Cu(OTf) [Cu(OTf) ₂ + Cu]	
CuPF ₆	Cu(II)
Cu(OAc)	CuS
Cu(2-thiophenecarboxylate)	CuSe
CuSCN	CuCl ₂
Cu ₂ O	CuBr ₂
Cu ₂ S	
Cu ₂ Se	
Cu ₂ Te	
CuSPh	
CuSBu	
CuC≡CPh	

圖 3-14. 常用於 ATRP 反應之銅金屬催化劑 ^[44a]

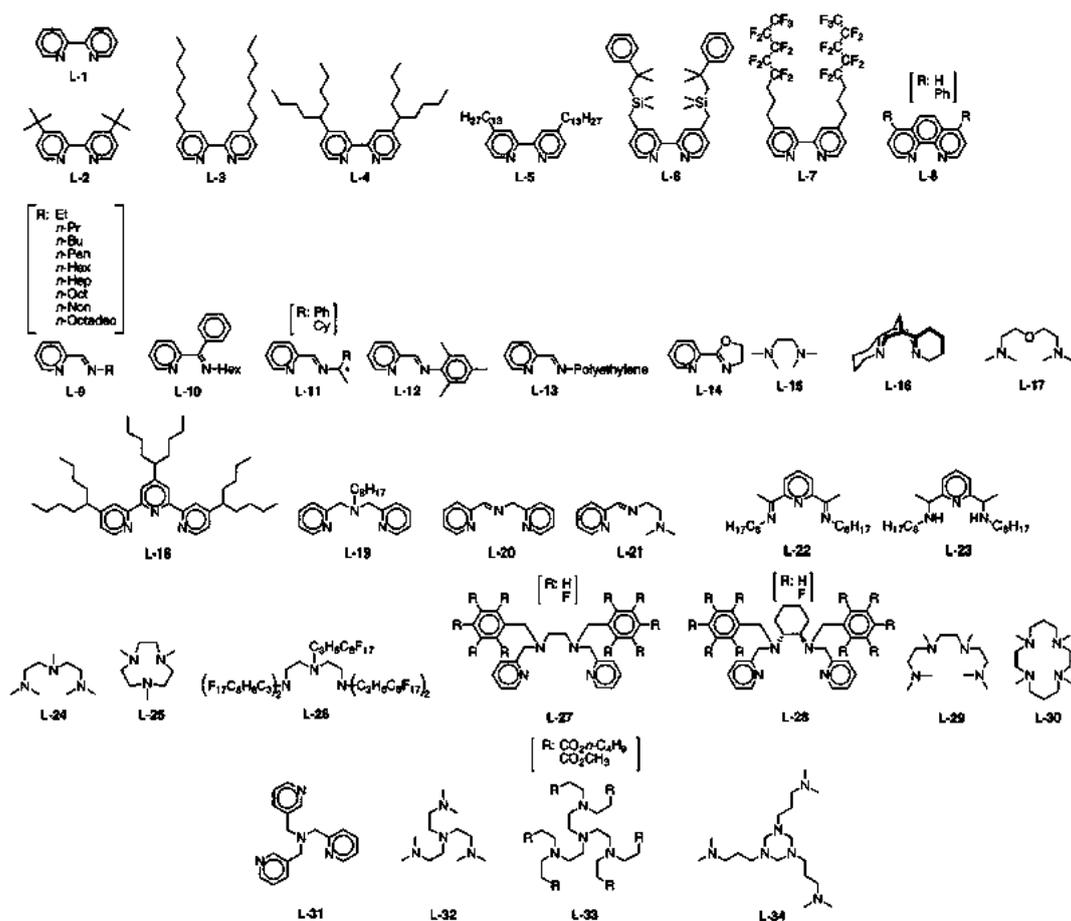


圖 3-15. 適用於 ATRP 反應中之金屬配位基^[45a]

d. 溶劑^[44b,45]

ATRP 可以在均相反應—總體(bulk)、溶液(solution)或非均相(heterogeneous) 進行反應，目前文獻報導中已經有許多溶劑被使用在 ATRP 的聚合反應上，如：benzene、toluene、anisole、diphenyl ether、ethyl acetate、acetone、dimethylformamide (DMF)、ethylene carbonate、alcohol、water 及 carbon dioxide 等。溶劑加入反應系統與否，取決於當聚合後的高分子並不會溶於本身的單體時就必須使用溶劑。溶劑的選擇有幾個考慮因素，其中最主要的為必須確保鏈轉移至溶劑的反應不會發生；另外，溶劑與催化劑之間的親和性也必須考慮，有些催化劑在不同溶劑會有不同的結構變化，如：以 $\text{CuBr}(\text{bpy})_3$ 催化來進行 ATRP 聚合 *n*-butyl acrylate 的反應中，使用 ethylene carbonate 反而比總體(bulk)反應速率較快即是此因；而加入極性溶劑則會有助於增進催化劑溶解，此亦會影響反應的速率，例如在以 $\text{CuBr}(\text{bpy})_3$ 催化時，加入 10%(v/v) DMF 可以幫助其溶解而以均

相的方式進行反應。圖 3-16 為在不同溶劑下，以 CuBr/bpy 來聚合 *n*-butyl acrylate，其分子量分佈與轉化率之關係圖。

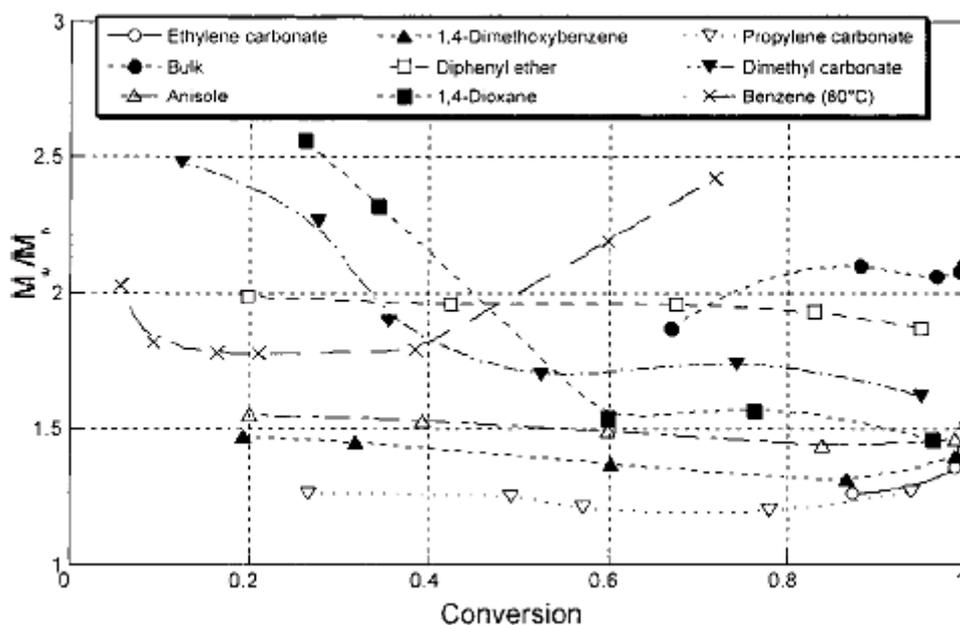


圖3-16. 在不同溶劑中以CuBr/bpy聚合*n*-butyl acrylate之分子量分佈與轉化率之關係圖^[45]

e. 溫度及反應時間^[44a,b]

ATRP 反應中增加溫度會使得聚合速度加快，因為增加溫度會造成自由基成長反應速率常數及原子轉移平衡常數皆增加。且當溫度增加時，鏈轉移及其他副反應發生的機率也大幅增加，而且催化劑分解的可能性也會隨著溫度增加而劇增。因此最佳的反應溫度取決於單體，催化劑以及欲控制之分子量。

當反應在較高的單體轉化率時，成長反應的反應速率會很明顯地下降，而副反應速率因大多與單體濃度無關，因此並未明顯地隨之下降，所以延長反應時間到單體轉化率接近 100% 時，雖然不會影響高分子的分子量分佈，但是卻可能會失去末端官能基，因此若欲維持較高比例的末端官能性基團以進行後續的末端基改質反應或共聚合反應，必須將反應之時間維持在轉化率為 95 % 以內以避免失去末端基的官能性。

1.4 ATRP 高分子末端基改質

利用 ATRP 所聚合出來的高分子，由機制可得其尾端官能基為 鹵素結構，因此，可以輕易地利用化學反應來進行官能基的置換，使尾端可帶有特殊功能性之分子，以利於後續反應的進行，圖 3-17 為以 ATRP 聚合出的高分子，其末端基改質的反應包含：親核取代反應(nucleophilic)、親電子取代反應(electrophilic)以及自由基反應等。藉由這幾種反應的進行，可輕易地將高分子的末端轉成各種不同的官能性的分子。

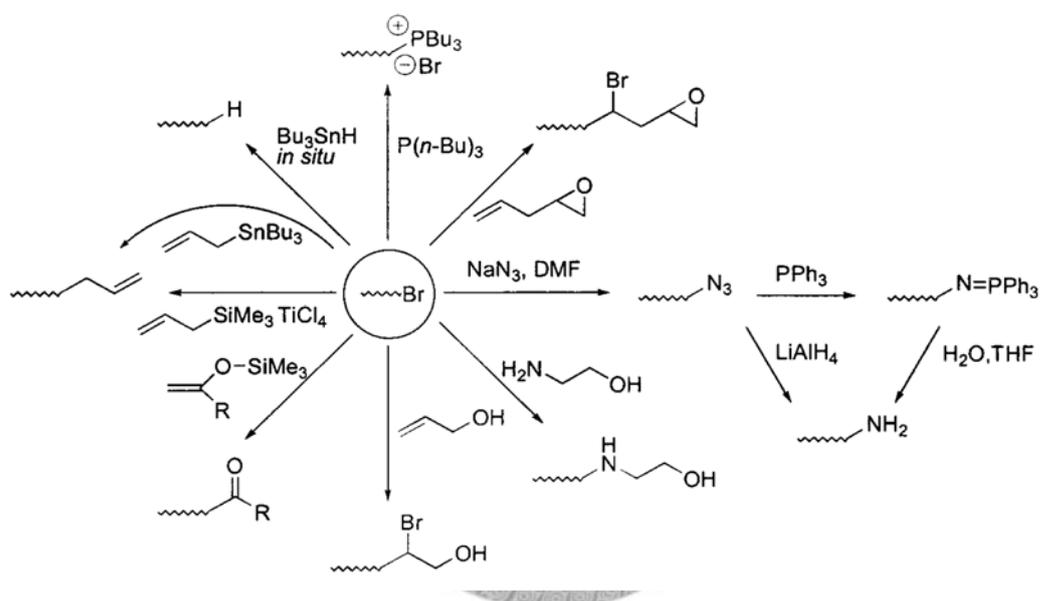


圖 3-17. 常見 ATRP 高分子末端基改質反應^[44b]

1.5 研究目的

在本實驗室早期的研究中，我們利用乳化聚合(emulsion polymerization)的反應，製備出均勻且粒徑分佈均一的聚苯乙烯(PS)乳膠粒子；之後再吸附上雙層陰離子型界面活性劑，並以此來穩定此一乳膠粒子，另一方面也利用此一負電荷的離子，使苯胺(aniline)單體質子化而吸附於 PS 乳膠粒子的外圍，最後再利用原位氧化聚合(*in-situ* oxidative polymerization)反應形成聚苯胺(polyaniline, PANI)殼層，以製備出內核為 PS，殼層為 PANI 之導電核殼乳膠粒子，此一粒子粒徑約在數個 μm 之間。其導電度與外圍苯胺加入量的關係圖(3-18 圖所示)可看出，其 percolation threshold 約為 2.5 wt-%，亦即為加入 2.5 wt-% 的聚苯胺分子，其導電度可接近於純 PANI 的境界($\sim 1 \text{ S/cm}$)^[46]。

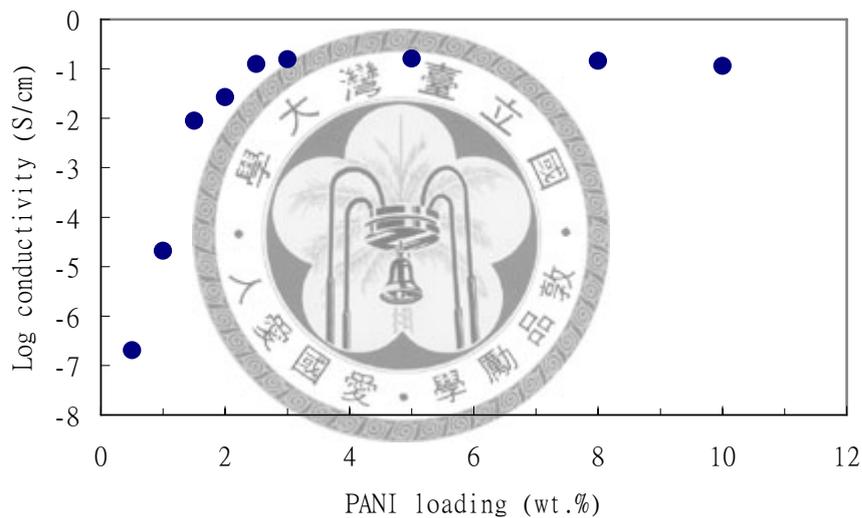


圖 3-18. PS/PANI 導電核殼乳膠粒子之導電度與苯胺添加量關係圖^[46]

這一類導電核殼乳膠粒子尺寸大約在數個 μm 之間，若欲將粒子尺寸縮小至奈米尺度時，其界面活性劑的使用量必須增加，使其粒子能穩定懸浮於水溶液中；而過多的界面活性劑會導致：

- (1) 降低材料之光電特性。
- (2) 過多的界面活性劑分子會遷移至材料與基材間的界面，因而降低材料與基材間的接著性。

基於上述原因，若要製備出奈米尺度之導電粒子，以核殼乳膠的方法，勢必面臨較大的挑戰。因此，我們以此一概念，開發出新型的單一分子似核殼型

導電奈米粒子。在此，我們的合成策略分為以下幾個步驟：首先合成出一多官能基的核心，再利用原子轉移自由基聚合法合成出星狀高分子—poly(*n*-butylacrylate) (PBA)；之後利用親核取代反應進行末端基改質，將星狀體尾端修飾成羥(OH)基，之後再利用酯化反應將 3-thiophene acetic acid 接到星狀體的尾端。最後加入 3-己基噻吩為單體進行原位氧化聚合反應(*in-situ* oxidative polymerization)。形成內核為柔軟性高分子 PBA，而殼層為導電性聚己基噻吩之單分子型導電奈米粒子，圖 3-19 為其單分子似核殼型導電奈米粒子之合成策略示意圖。

之後，我們利用核磁共振光譜儀(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)、凝膠滲透層析儀(gel permeation chromatography, GPC)來確定其共聚物之化學結構與分子量及其分佈；利用紫外光-可見光光譜儀(UV-vis)及螢光光譜(PL)來分析其光電特性，最後利用四點探針來量測其材料之導電度。

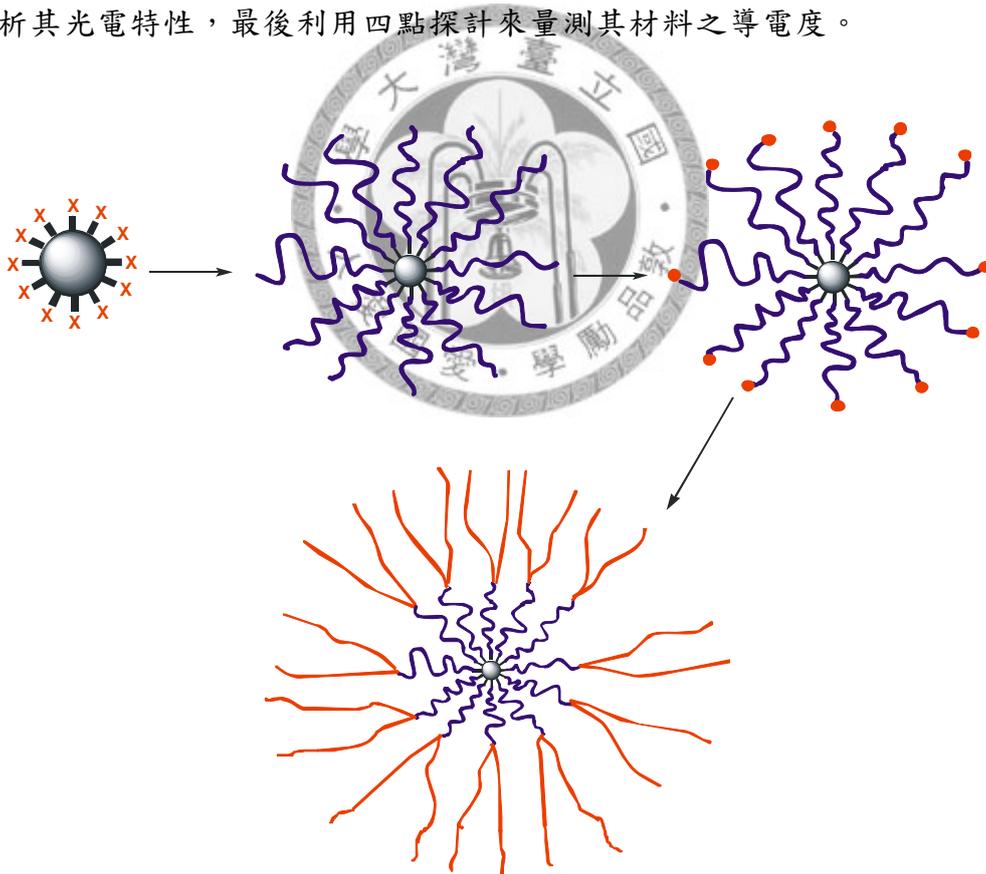


圖 3-19. 單分子似核殼型導電奈米粒子之合成設計示意圖

二、結果討論

2.1 三、六、十二臂鏈 ATRP 起始劑之合成與性質分析

首先我們以中間核心為苯環結構，三個苯環尾端帶有羥基(OH)結構之核心分子，在鹼性且低溫的環境下，與 2-bromo-2-methylpropionyl bromide 進行 acylation；得三臂鏈之 ATRP 起始劑(化合物 20)，其合成示意圖如圖 3-20。

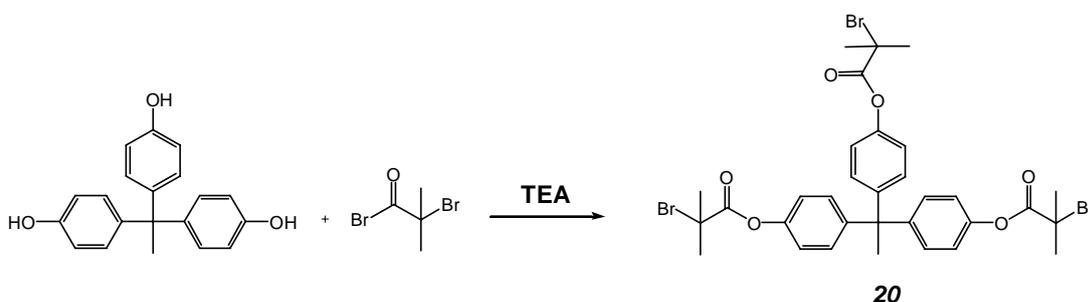


圖 3-20. 化合物 20 之合成示意圖

之後，我們參照聚酯型樹枝狀高分子的合成策略^[47,48]來製備出多重官能基取代之 ATRP 起始劑。首先利用尾端有 acetonide 保護的 bis-MPA anhydride (化合物 22)，在 DMAP 與 pyridine 的催化下與核心分子(3 OH)進行高效率的酯化反應。之後，將此一化合物在 Dowex50*8-100 酸性樹脂的存在下，進行去保護基反應，所得化合物為帶有 6 個羥基之核心分子(化合物 24)，最後利用此化合物尾端羥基同樣進行 acylation，得六臂鏈之 ATRP 起始劑(化合物 25)，其合成示意圖如圖 3-21。

同樣地，我們利用 6 個羥基之核心分子(化合物 24)，與尾端有 acetonide 保護的 bis-MPA anhydride(化合物 22)，在 DMAP 與 pyridine 的催化下進行高效率的酯化反應。之後，將此一化合物在 Dowex50*8-100 酸性樹脂的存在下，進行去保護基反應，所得化合物為帶有 12 個羥基之核心分子(化合物 27)，最後利用此化合物尾端羥基同樣進行 acylation；得十二臂鏈之 ATRP 起始劑(化合物 28)，其合成示意圖如圖 3-22。

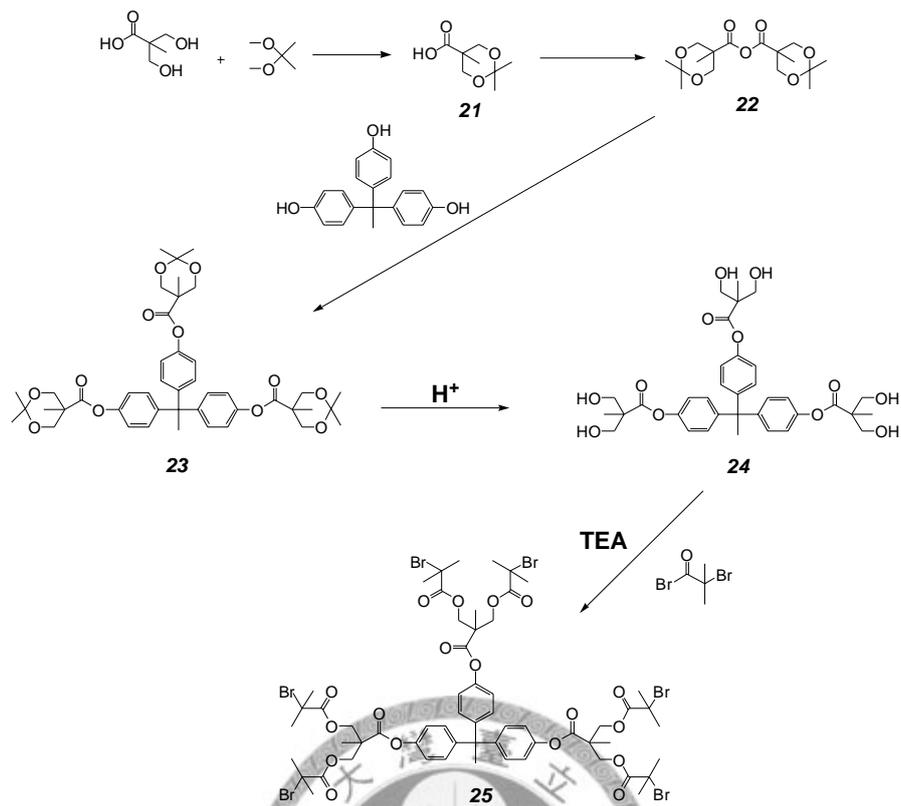


圖 3-21. 化合物 **25** 之合成示意圖

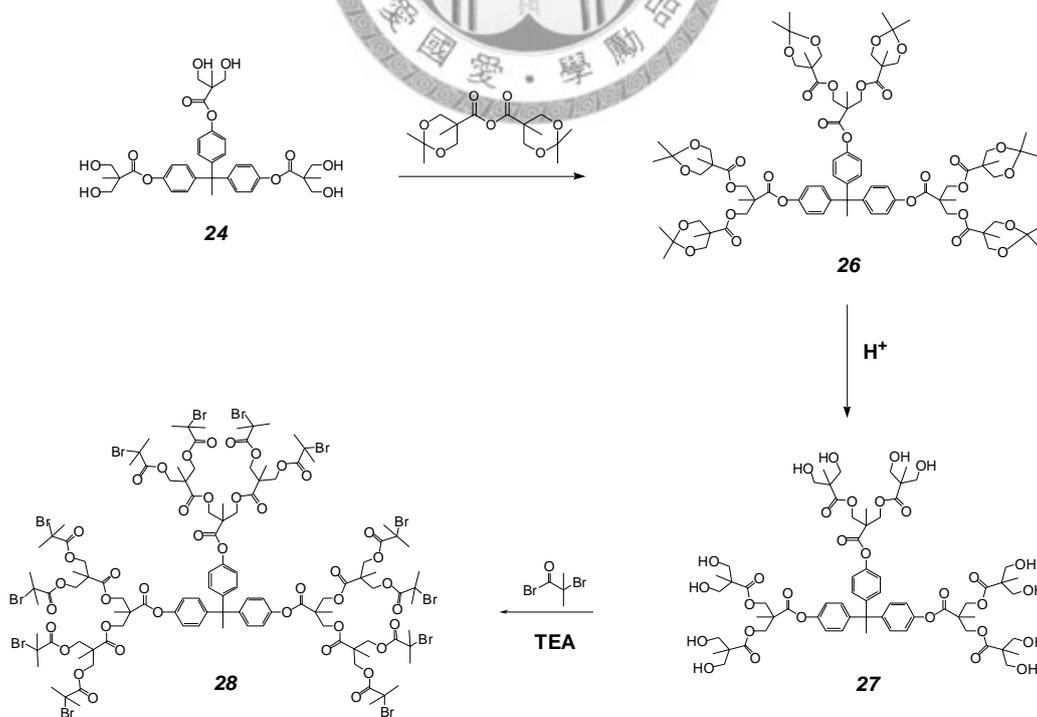


圖 3-22. 化合物 **28** 之合成示意圖

綜合上述實驗結果，我們成功地運用 acetonide 保護的 bis-MPA anhydride 分子 (化合物 22) 來進行高效率酯化反應，以製備出多重羥基取代之先驅物，之後再與 2-bromo-2-methylpropionyl bromide 進行 acylation，以合成出具不同臂鏈數之 ATRP 起始劑。由 ^1H 及 ^{13}C -NMR 圖可以分析其化合物之化學結構；在三臂鏈起始劑之 ^1H -NMR 圖上，在 $\delta=7.10$ ppm 為苯環上的 H 的位置， $\delta=2.05$ ppm 為起始劑結構上甲基上 H 的訊號；六臂鏈之 ^1H -NMR 圖上在 $\delta=7.06$ ppm 為苯環上的 H 的位置， $\delta=1.92$ ppm 為起始劑結構上甲基上 H 的訊號；十二臂鏈之 ^1H -NMR 圖上在 $\delta=1.90$ ppm 為苯環上的 H 的位置， $\delta=2.05$ ppm 為起始劑結構上甲基上 H 的訊號；由各別這兩個積分面積比例可計算出其起始劑接枝的比例。在本實驗中，三、六、十二臂鏈之 ATRP 起始劑其接枝比例均接近 100%。



2.2 星狀聚丙聚丙烯酸正丁酯之合成與分析

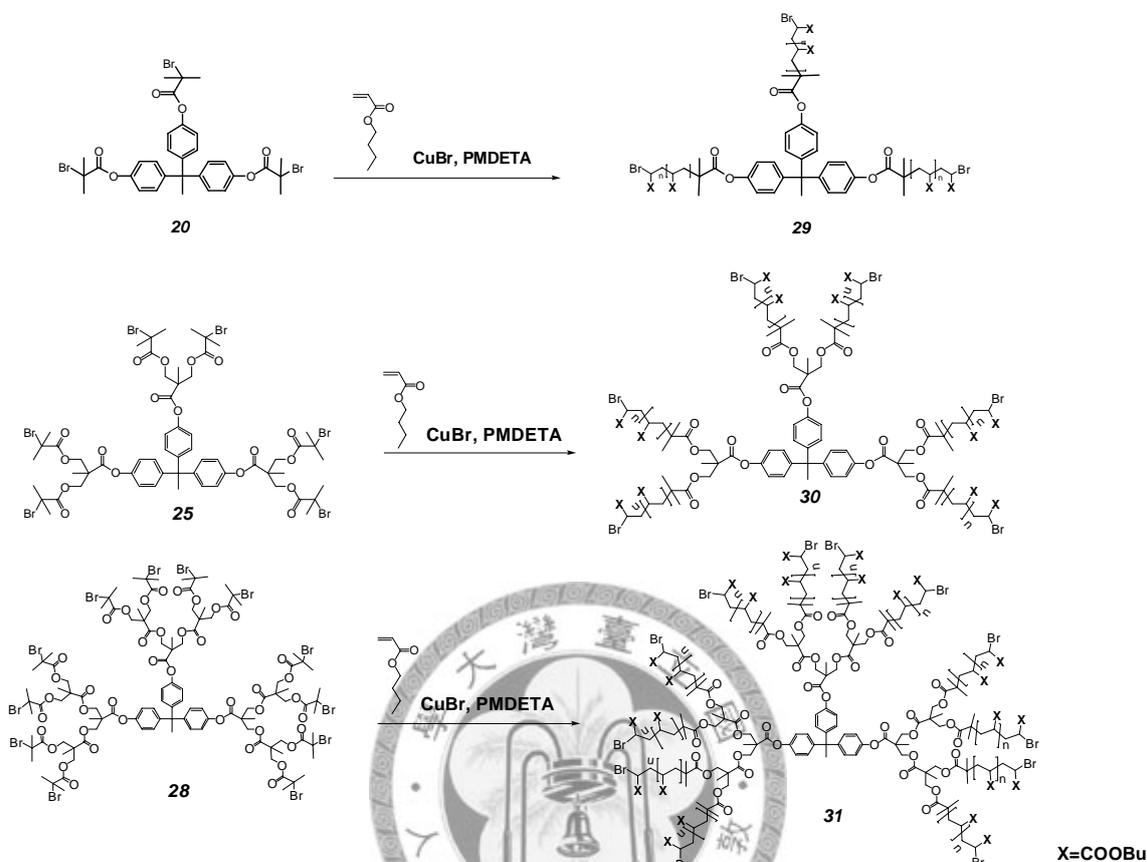


圖 3-23. 化合物 29、30、31 之合成示意圖

之後，我們利用其尾端活性溴基之多臂鏈起始劑來進行原子轉移自由基聚合反應，以得到不同臂鏈數目之星狀高分子(三、六、十二臂鏈)。圖 3-23 為其合成示意圖。在聚合時選用單體為 *n*-butylacrylate，CuBr 與 PMDETA 為相對應之催化劑與 ligand；聚合時，加入少許的丙酮，幫助反應中高分子與 ligand 能均勻地溶解於系統內，使反應趨於均相反應。

反應結束後，將高分子溶液通過一填充 Al₂O₃ powder 之管柱以除去金屬化合物，濃縮後將產物以少許二氯甲烷溶解後，再沈澱於甲醇/水(10/1)混合溶液以洗去未反應單體，反覆數次後，將溶劑抽乾即分別得得末端帶有 Br 之三、六、十二臂鏈星狀聚丙烯酸正丁酯(3PBA-Br, 6PBA-Br, 12PBA-Br)。由三臂鏈之星狀聚丙烯酸正丁酯之 ¹H-NMR(圖 3-24)中，*a* 與 *b* ($\delta = 7.05$ 、 6.97 ppm)為起始劑上苯環上 H 的訊號；*c* ($\delta = 0.94$ ppm)為 butyl acrylate 長碳鏈最末端甲基上氫的訊號；*d* ($\delta = 1.36$ ppm)、*e* ($\delta = 1.60$ ppm)及 *f* ($\delta = 4.05$ ppm)分別為長碳鏈由外向內三個乙基上氫的訊

號； g ($\delta=2.0$ ppm)及 h ($\delta=2.2$ ppm)則為主鏈碳上氫的訊號；另外，由於 ATRP 的機制顯示，反應後高分子分子鏈末端官能基必為溴基，而由 NMR 圖中可看出，在 i ， $\delta=4.05$ ppm 會出現臂鏈末端鄰近溴旁碳上的氫，由此訊號可以確定末端仍帶具有反應性的官能基—溴，此為 ATRP 之特色之一，可利於後續進行高分子鏈末端基取代或後續再進行 ATRP 形成共聚合物等反應；而由 $^1\text{H-NMR}$ 中波峰積分面積比 $a:c=2:3n$ ，其中 n 即為平均聚合度為 14.4；由平均聚合度可以更進一步計其絕對分子量 $M_{n,\text{NMR}}=6,150$ 。

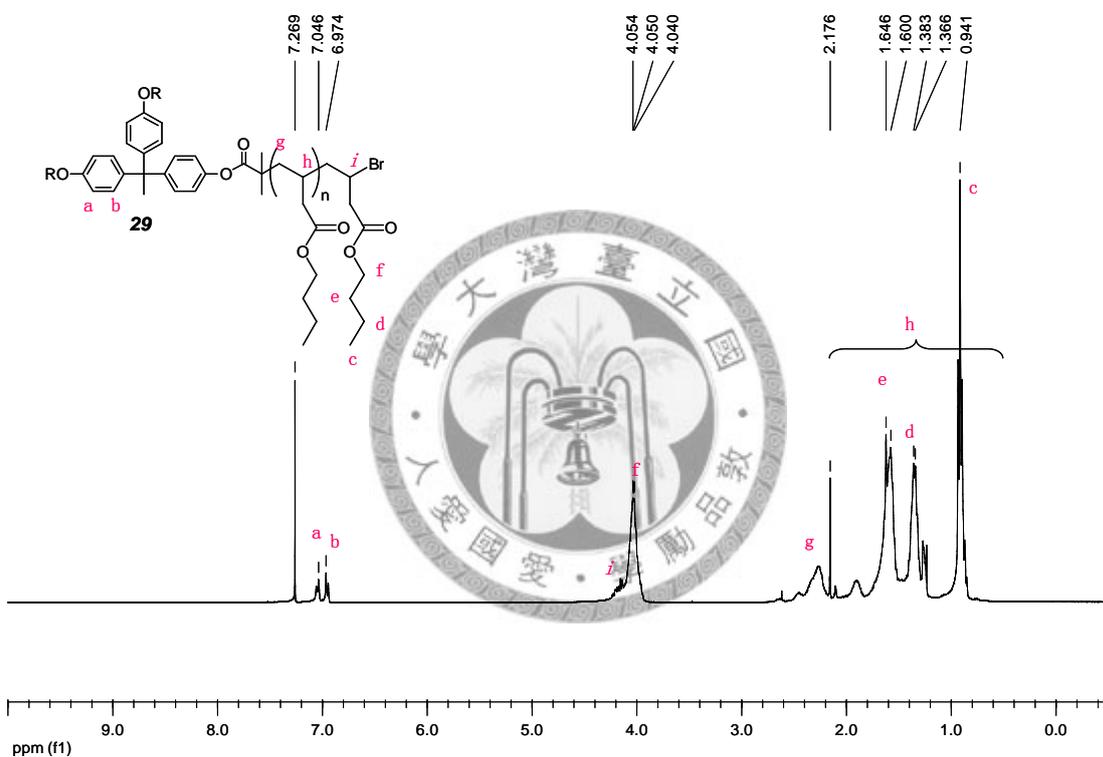


圖 3-24. 化合物 29 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜

而由 6PBA-Br 之 $^1\text{H-NMR}$ (圖 3-25)中波峰積分面積比 $a:b=6:3n$ ，其中 n 即為平均聚合度為 18.8；由平均聚合度可以更進一步計其絕對分子量 $M_{n,\text{NMR}}=16,000$ 。

由 12PBA-Br 之 $^1\text{H-NMR}$ (圖 3-26)中波峰積分面積比 $a:b=6:3n$ ，其中 n 即為平均聚合度為 17.4；由平均聚合度可以更進一步計其絕對分子量 $M_{n,\text{NMR}}=30,200$ 。

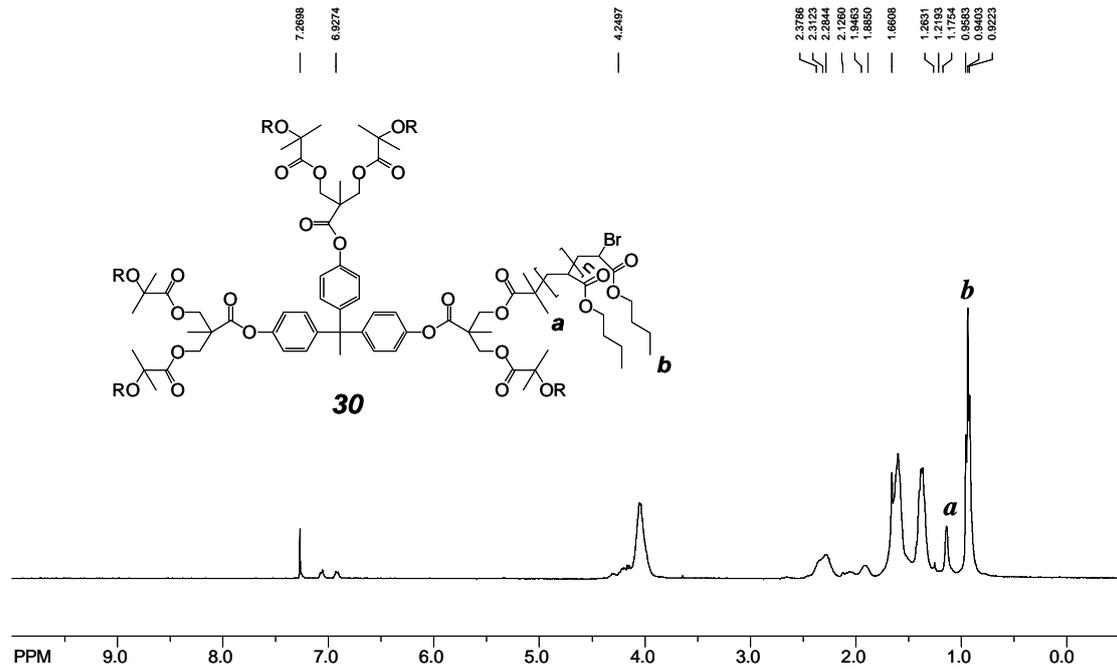


圖 3-25. 化合物 **30** 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜

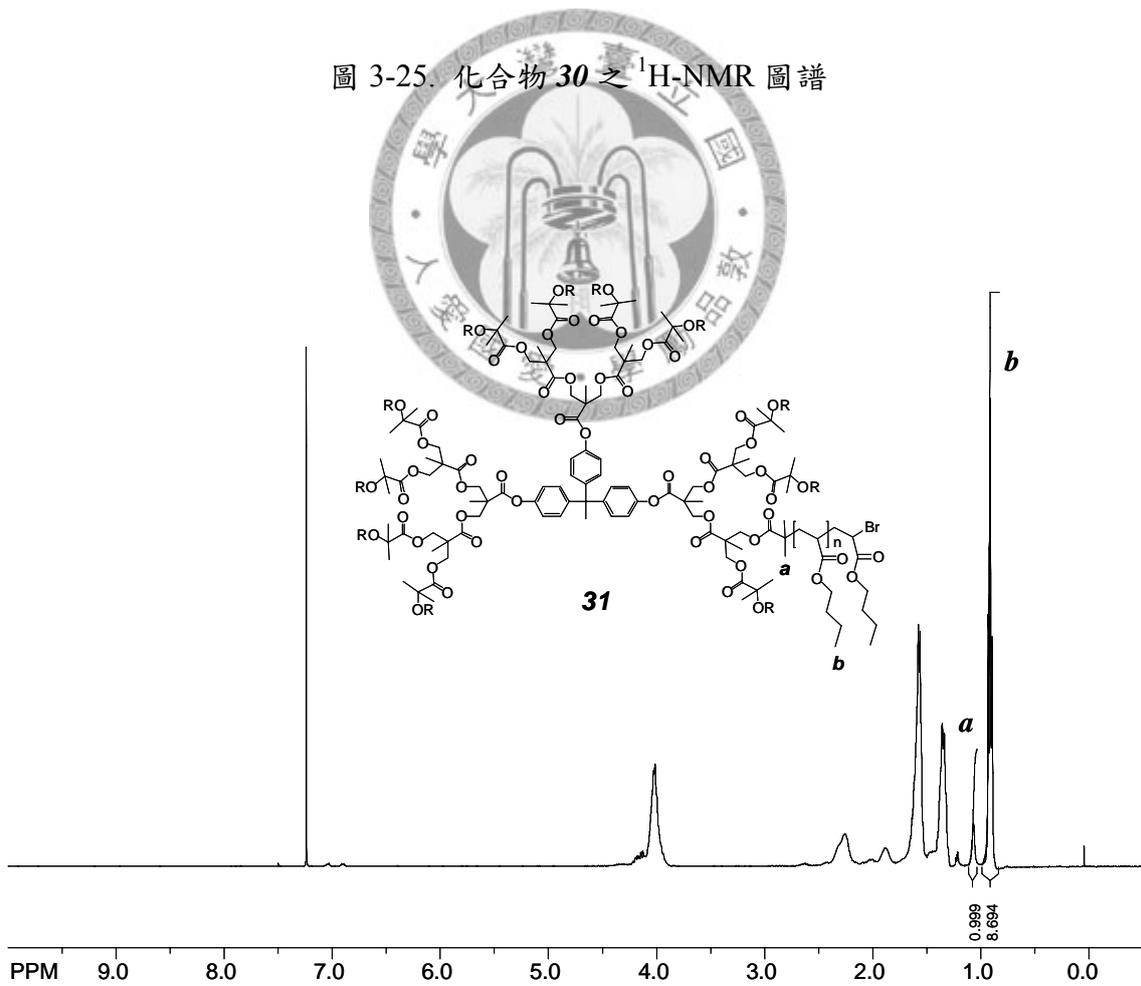


圖 3-26. 化合物 **31** 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜

由三臂鏈星狀聚丙烯酸正丁酯之 GPC 圖得其數目平均分子量(M_n)為 5,650，重

量平均分子量為 6,500，分子量分佈為 1.15；六臂鏈星狀聚丙烯酸正丁酯之 GPC 圖得其數目平均分子量(M_n)為 14,500，重量平均分子量為 15,600，分子量分佈為 1.08；十二臂鏈星狀聚丙烯酸正丁酯之 GPC 圖得其數目平均分子量(M_n)為 18,800，重量平均分子量為 20,300，分子量分佈為 1.08。由此結果可知，以 ATRP 聚合確實可以得到一分子量分佈狹窄的高分子，而其狹窄之分子量也說明了利用 ATRP 除了可應用於聚合一般直鏈型高分子外，對於星狀高分子亦可以達到控制分子量及分子量分佈狹窄的目的。但由 GPC 所得到分子量很明顯的低於由 NMR 所計算的分子量，其可能的原因，來自於星狀高分子與標準品之線性的聚苯乙烯之構型的差異；當臂鏈數目越高時，其分子的構型越接近於圓球狀，而線性的高分子構型為 random-coil，因此，在以線性高分子為標準品之 GPC 分析法中，星狀高分子其分子量有被低估的可能，此在文獻中^[49]已有報導，而在我們系統中，隨臂鏈數目增加，其 GPC 所得分子量與 NMR 差異變大。因此，我們利用多角度光散射偵檢器(multi-angle light scattering, MALS)來量測其絕對分子量，所得之絕對分子量分別為三臂鏈星狀聚丙烯酸正丁酯之數目平均分子量(M_n)為 5,850，及其分子量分佈為 1.10；六臂鏈星狀聚丙烯酸正丁酯之數目平均分子量(M_n)為 15,850，分子量分佈為 1.13；十二臂鏈星狀聚丙烯酸正丁酯之數目平均分子量(M_n)為 27,500，分子量分佈為 1.23。所得之結果趨近於 NMR 所計算出的絕對分子量。

2.3 具羥基末端基之星狀聚丙聚丙丙烯酸正丁酯之合成與分析

以 ATRP 聚合所得之星狀聚丙聚丙丙烯酸正丁酯，由於 ATRP 的機制中可以得知，其分子鏈末端官能基為溴，因此我們藉由過量的 ethanolamine 利用其 NH_2 與其進行親核取代($\text{S}_{\text{N}}2$)反應，以得到具羥基末端基之星狀聚丙聚丙丙烯酸正丁酯。在此反應中，最好的溶劑應為 polar aprotic solvent，因此我們所選用的溶劑為 DMF，而過多的溶劑，會使反應官能基的轉換率降低，在此，我們所加入 DMF 的量為恰好將星狀聚丙聚丙丙烯酸正丁酯溶解之最小量；另外，在反應中我們加入大量的 ethanolamine，目的為在反應系統中，ethanolamine 同時扮演著鹼與親核劑的角色；在先前的反應中，我們為了幫助反應而額外加入 triethylamine 為鹼基，使 ethanolamine 為親核劑角色，反應所得之官能基轉換率極低，星狀高分子的末端基無法完全被 ethanolamine 取代，因此，完全的取代反應只發生在單純使用過量的 ethanolamine(同時作為鹼及親核劑)時才會發生。

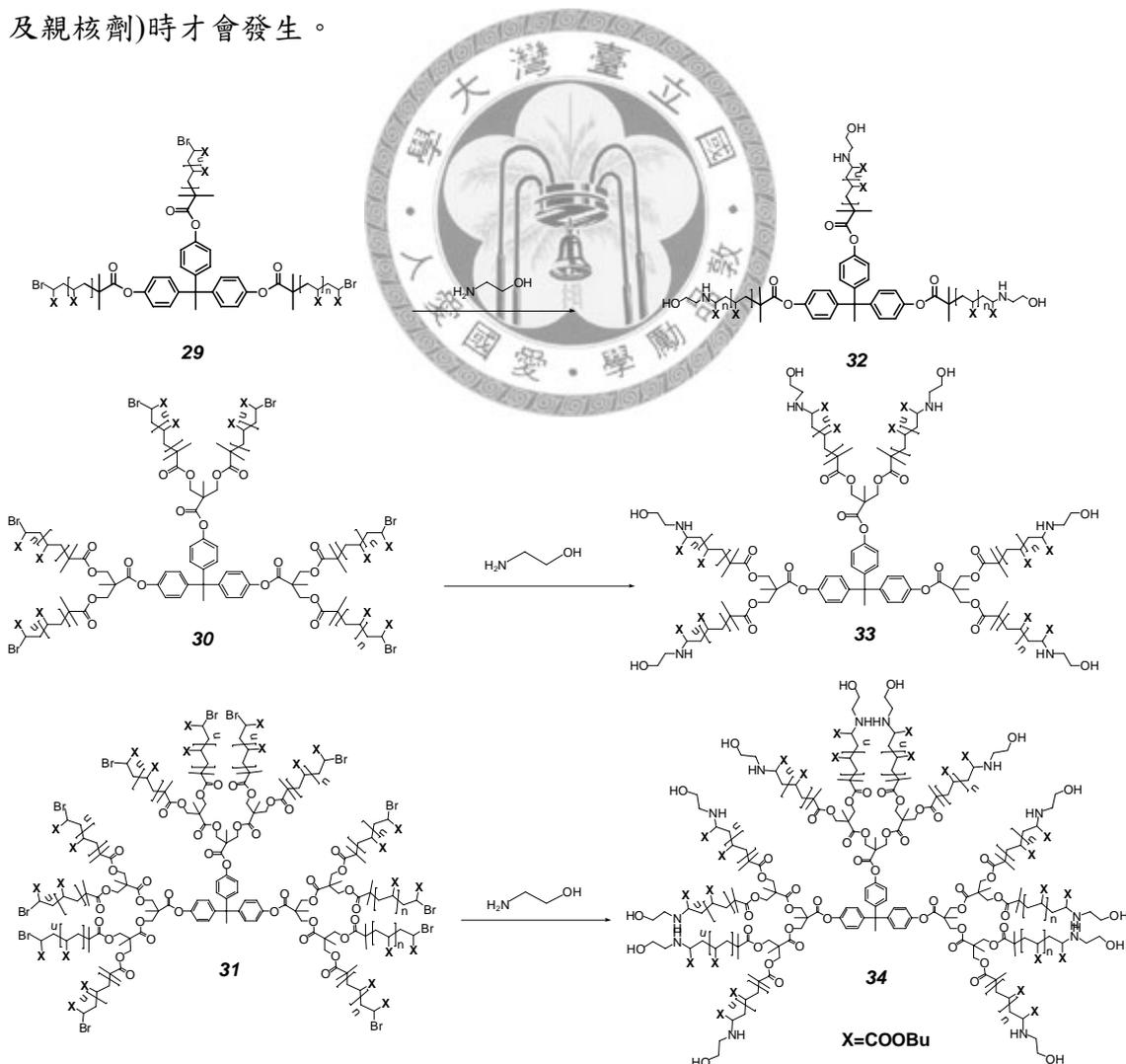


圖 3-27. 化合物 32、33、34 之合成示意圖

分別在反應中加入少量 DMF 以溶解三、六、十二臂鏈之星狀聚丙聚丙烯酸正丁酯(化合物 29~31)中，之後加入過量的 ethanolamine(當量比 100/per-arm)在室溫下進行親核取代反應(圖 3-27 為其反應示意圖)，反應七天後經純化分別得到三、六、十二臂鏈具羥基末端基星狀聚丙聚丙烯酸正丁酯。圖 3-28~3-30 分別為其三、六、十二臂鏈具羥基末端基星狀聚丙聚丙烯酸正丁酯之 $^1\text{H-NMR}$ 圖。由圖中尾端帶有 Br 之 $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)$ 在 $\delta = 4.1$ ppm 訊號完全的消失以及 CH_2OH (**b**) 在 $\delta = 3.69$ ppm 與 $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)\text{-NCH-}$ (**a**) 在 $\delta = 3.4$ ppm 訊號的生成，我們可以確定合成出具羥基末端基星狀聚丙聚丙烯酸正丁酯。

由 GPC 圖顯示，三臂鏈星狀聚丙聚丙烯酸正丁酯經末端基改質後，其數目平均分子量由原本 5,650 降至 4,050；六臂鏈其數目平均分子量由原本 14,500 降至 8,200；十二臂鏈其數目平均分子量由原本 18,800 降至 7,350。其結果應為導入一帶有氫鍵之分子(NH 與 OH)，在 THF 溶劑下，容易使其星狀高分子產生分子內氫鍵，因而使星狀體結構緊縮，造成 GPC 分析中分子量的低估，且隨著臂鏈數的增加，其分子鏈下降的幅度也加大，應與分子內 free volume 增加，造成分子內收縮程度變大。此一現象，也於早期文獻中^[50]，發現相同的現象產生。

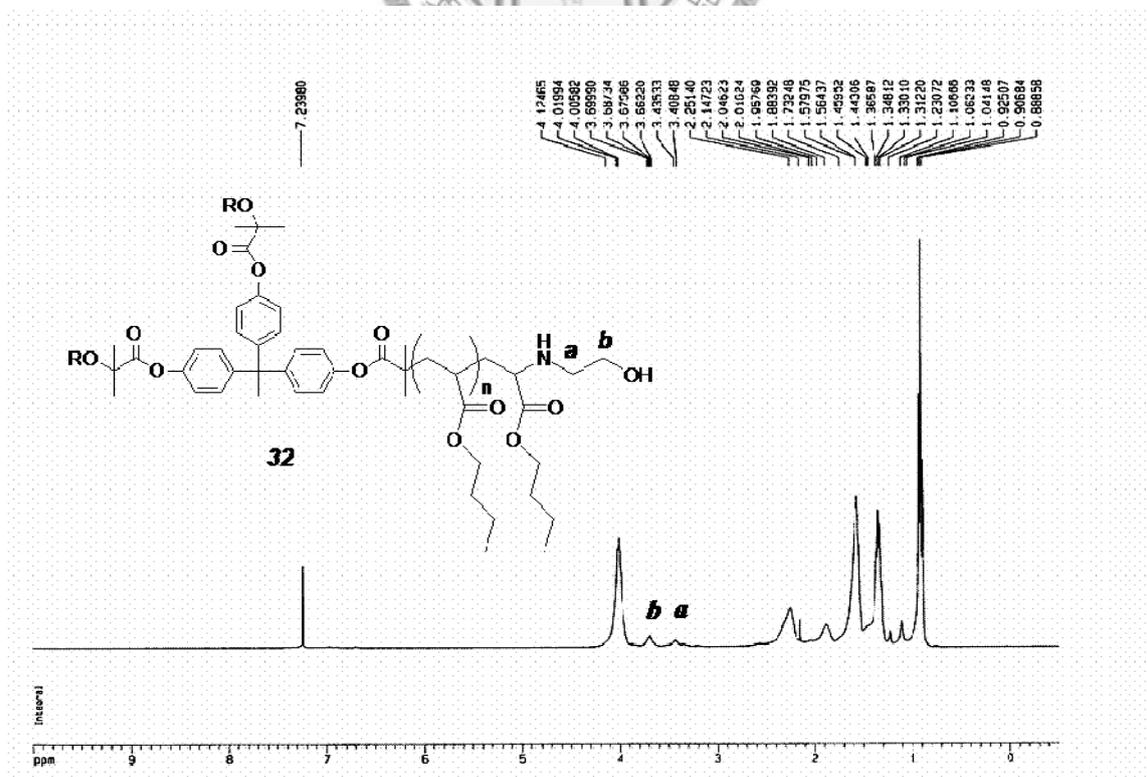


圖 3-28. 化合物 32 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜

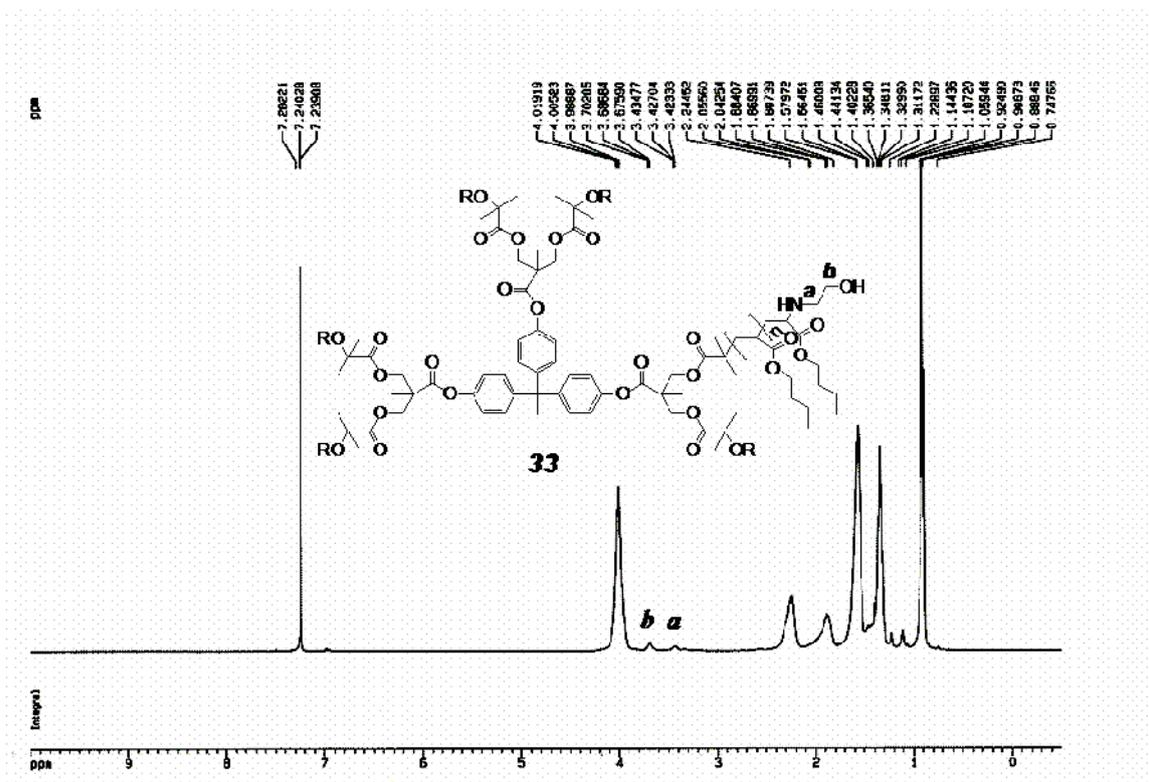


圖 3-29. 化合物 **33** 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜

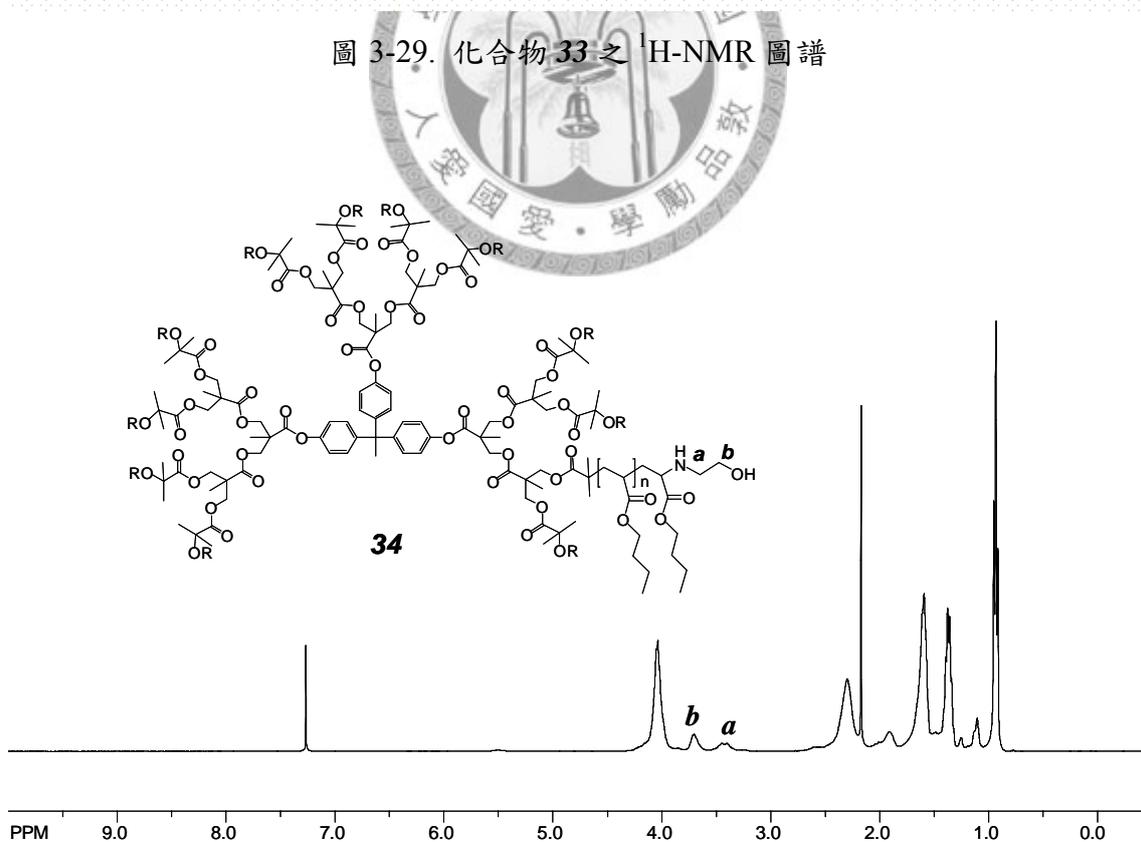


圖 3-30. 化合物 **34** 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜

2.4 具噻吩末端基之星狀聚丙聚丙丙烯酸正丁酯之合成與分析

利用各種不同臂鏈數之星狀聚丙聚丙丙烯酸正丁酯其末端所帶之羥基基團(OH group)，與帶有羧酸基團之噻吩分子(thiophene acetic acid)，進行酯化反應，使兩者結合在一起，進行末端基的改質，使星狀體末端帶有導電性高分子的單體。酯化反應條件乃是參照 Frederick E. Ziegler and Gregory D. Berger^[51]等人於 1979 年所提出的方法，圖 3-31 為此酯化反應之反應機構圖。

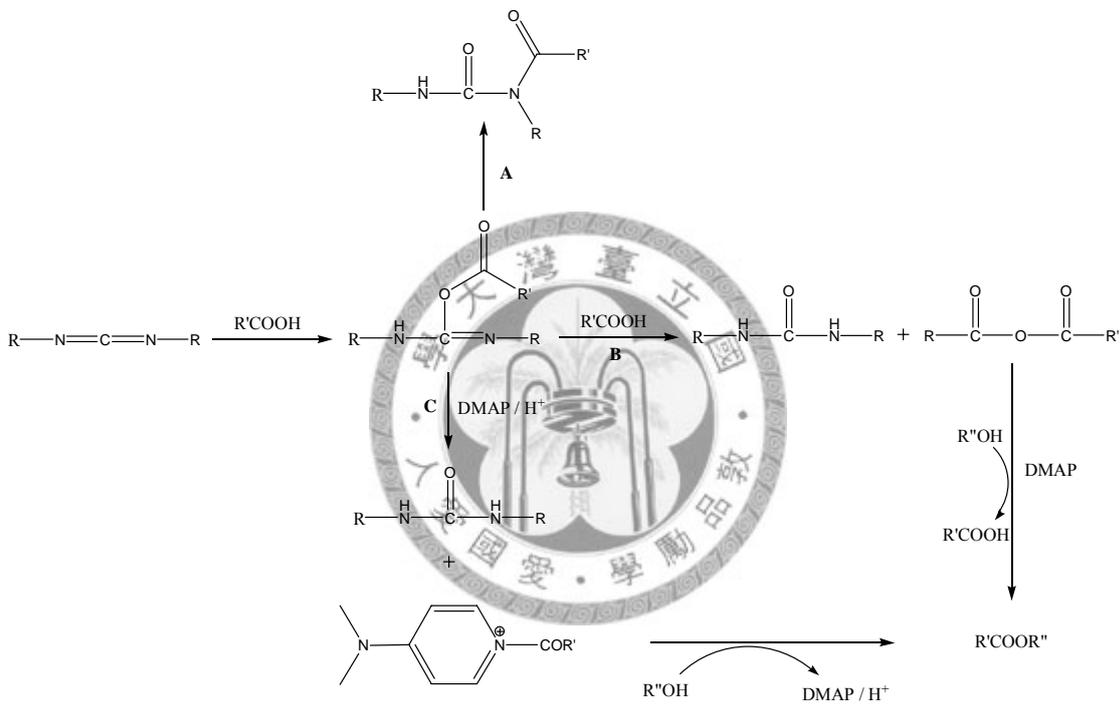


圖 3-31 酯化反應之反應機構圖

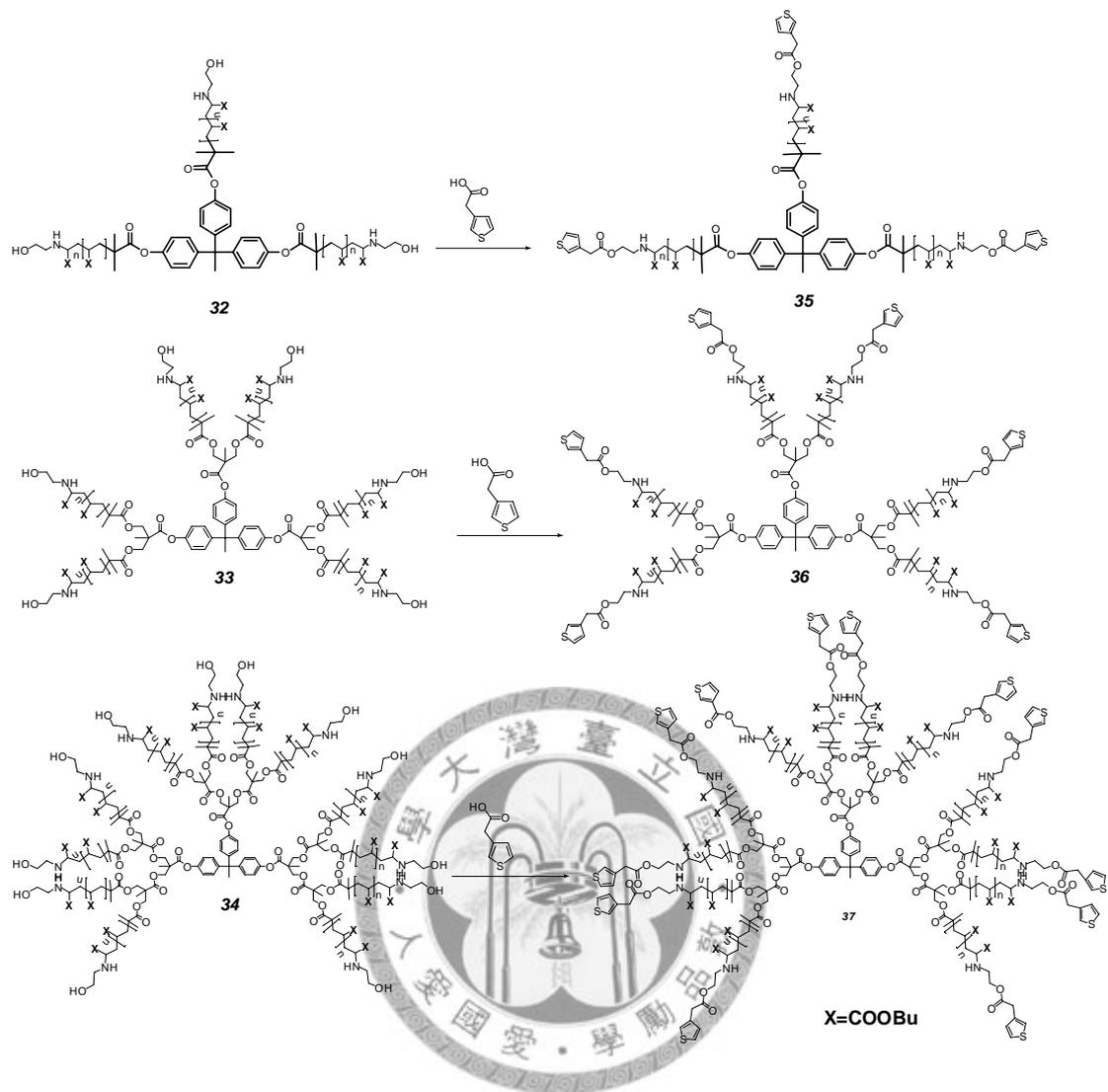


圖 3-32. 化合物 35、36、37 之合成示意圖

將具羥基尾端星狀聚丙烯酸正丁酯，在 DCC、DMAP 以及 *p*-TSA 的存在下，對 3-乙酸基噻吩(3-thiophene acetic acid)進行酯化反應(圖 3-32 為其合成示意圖)，使此星狀聚丙烯酸正丁酯尾端帶有一個噻吩單元，進而利用此一星狀體結構之尾端導電性高分子活性單元來進行後續以發散方式來進行噻吩的氧化聚合。

生成物之 $^1\text{H-NMR}$ 的圖譜可用來判定星狀高分子的尾端是否已完全轉變為噻吩單元。在圖 3-33 中， $\delta = 7.0 \sim 7.3$ ppm 之間訊號(*d, e, f*)的出現，明確證明三臂鏈之星狀聚丙烯酸正丁酯的尾端已經鍵結上噻吩的分子，而在 $\delta = 3.66$ ppm 位置上出現一吸收峰，為噻吩環上 acetic 的甲基上氫的訊號。由 GPC 圖中，可以看出反應前後分子量僅些微的變大，但仍維持著狹窄的分子量分佈 $\text{PDI} = 1.15$ ，其分子量成長的並不很明顯的原因為反應前後其兩者間分子量差距不是很大。

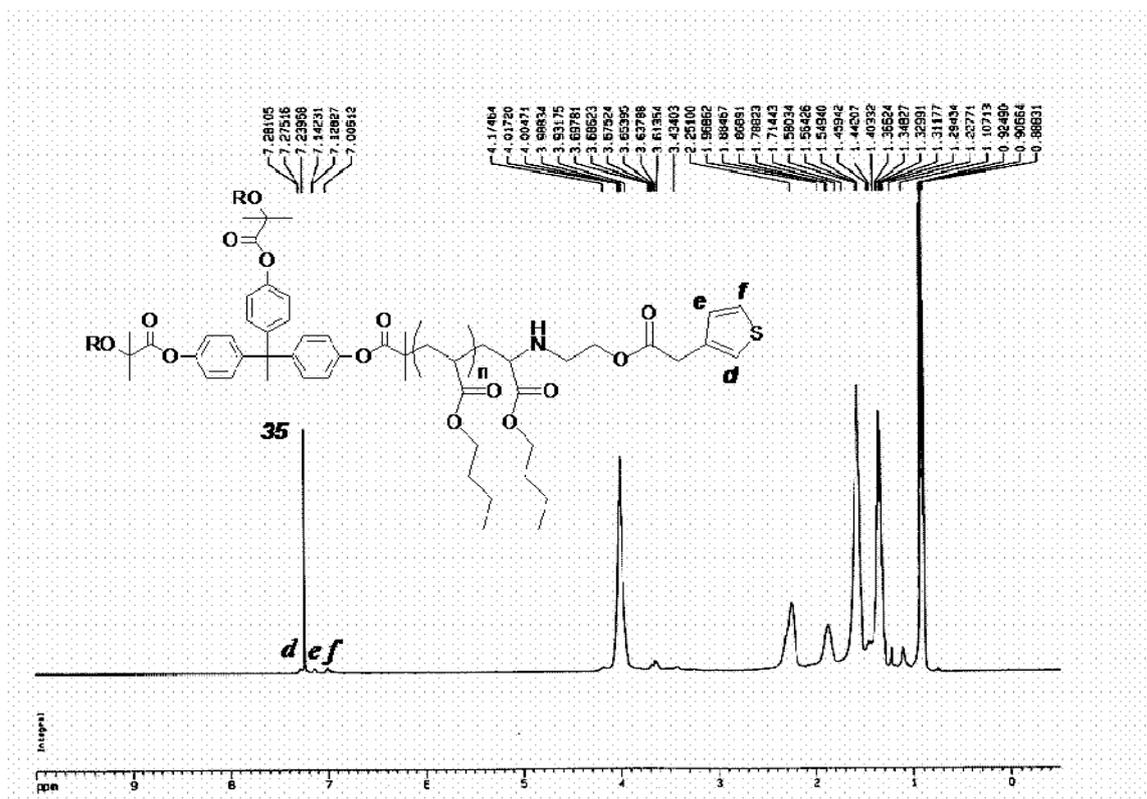


圖 3-33. 化合物 35 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖

在圖 3-34 中，同樣可以看到 δ 7.0~7.3 之間訊號(*d, e, f*)的出現，明確證明六臂鏈之星狀聚丙烯酸正丁酯的尾端已經鍵結上噻吩的分子，而在 $\delta=3.66$ ppm 位置上出現一吸收峰，為噻吩環上 acetic 的甲基上氫的訊號。由 GPC 圖中，可以看出反應前後分子量僅有些微的變大，但仍維持著狹窄的分子量分佈 $\text{PDI}=1.17$ ，其分子量成長的並不很明顯，因為反應前後其兩者間分子量差距不是很大。

在圖 3-35 中， δ 7.0~7.3 之間訊號(*d, e, f*)的出現，明確證明十二臂鏈之星狀聚丙烯酸正丁酯的尾端已經鍵結上噻吩的分子，而在 δ 3.66 位置上出現一吸收峰，為噻吩環上 acetic 的甲基上氫的訊號。由 GPC 圖中，可以看出反應前後分子量只有些微的變化，且仍維持著狹窄的分子量分佈 $\text{PDI}=1.28$ ，其分子量成長的並不很明顯，因為反應前後其兩者間分子量差距不是很大，同時也間接表示在酯化反應的過程中，以及後續純化的步驟中—在弱酸及弱鹼的條件下，星狀聚丙烯酸正丁酯的各臂鏈依然保持其完整性及其穩定性。

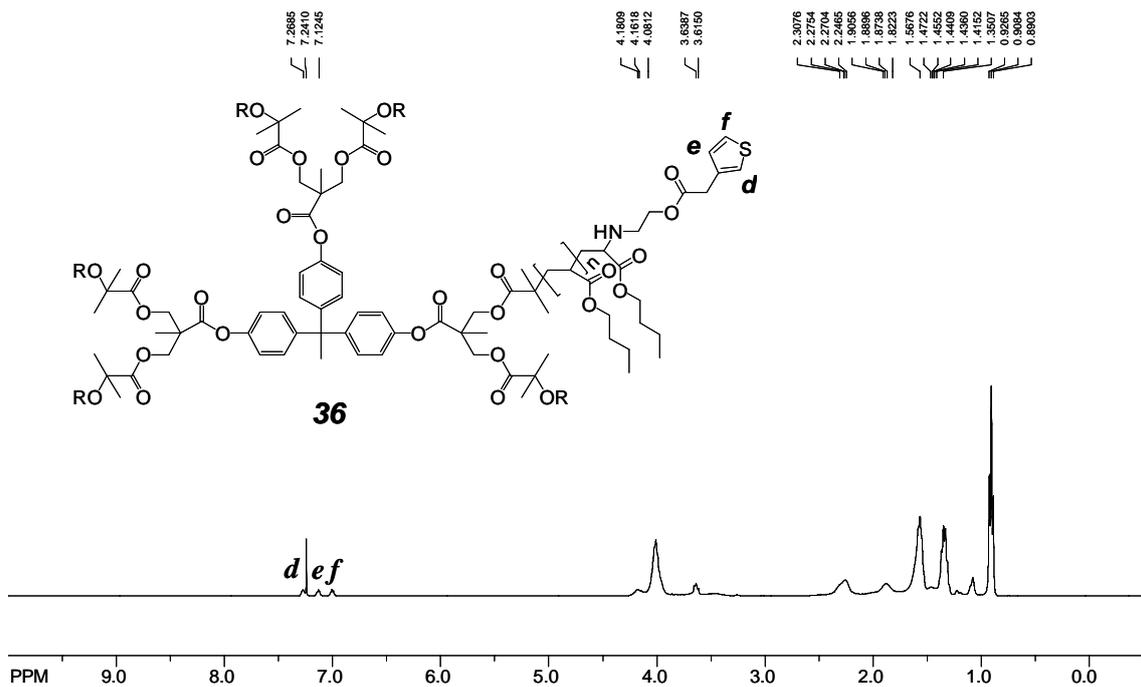


圖 3-34. 化合物 **36** 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖

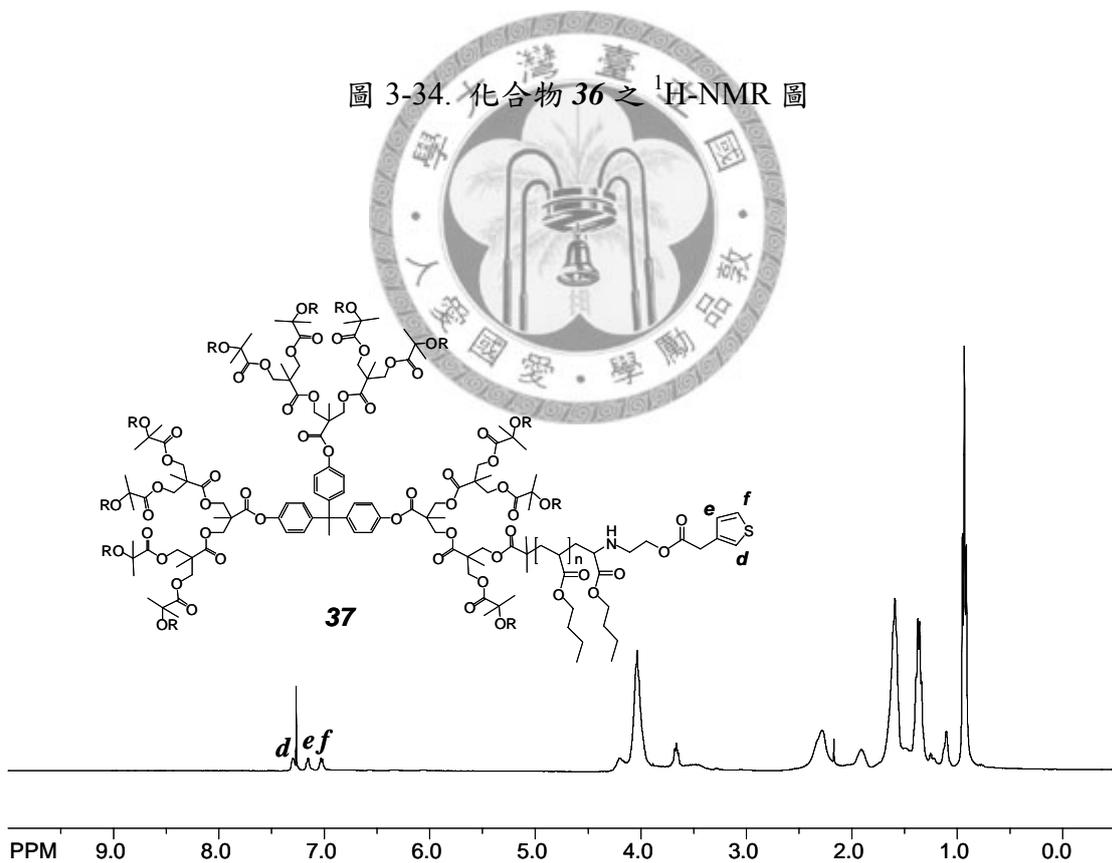


圖 3-35. 化合物 **37** 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖

2.5 星狀嵌段式聚 3-烷基噻吩與聚丙烯酸正丁酯共聚物之合成與分析

我們將導電性星狀高分子尾端的噻吩活性端點，利用發散(divergent)的方式，來進行聚噻吩鏈段的延伸，藉此，以形成星狀嵌段式導電高分子共聚物；在聚合部分，我們採用的方法為氧化聚合(Sugimoto and Yoshino route)^[2]的方法。此一方法乃是加入氧化劑於導電性高分子單體的系統內，使其產生聚合反應；此法相較於金屬催化的偶合反應(metal-catalyzed coupling)^[52]來聚合聚噻吩而言，提供了較為便捷的合成途徑。而在本研究中，氧化聚合時所選用的單體是以帶有烷基側鏈之 3-己基噻吩，其目的乃是為了提高聚噻吩鏈段對於一般有機溶劑之溶解性。

在本系統中，在室溫下，以三氯化鐵為氧化劑，將帶有己基側鏈之噻吩單體以極緩慢的速度加入尾端帶有噻吩活性端點之星狀體系內，使其氧化產生聚合反應，將己基噻吩成長於星狀高分子的外圍，形成了導電性似核殼結構之粒子；此一結構由於核心之星狀高分子與殼層導電性高分子彼此以共價鍵的方式結合在一起，因此，我們可視其為單分子型導電核殼粒子，隨著星狀體臂鏈數的增加，此一粒子則越接近於 3D 立體結構。而為了驗證此一聚合反應，我們以相同的合成條件來製備線型之純聚己基噻吩(poly(3-hexylthiophene), P3HT)，來作為一組對照組以相互比較。值得注意的是，當經由索氏萃取器(S Soxhlet extractor)純化後，純化條件為：分別用甲醇來萃取出反應中過量之氧化劑(FeCl_3)，然後以丙酮來萃取出分子量較短之直鏈型聚己基噻吩，再以己烷來萃取，可溶出大部分之直鏈型聚己基噻吩；經過此一系列之純化步驟後，我們發現最後殘餘物即純的 P3HT 之產率極低(<10%)。此結果顯示，當以此聚合條件進行氧化聚合，所產生之線性純的 P3HT 藉由上述溶劑來純化，將可除去大部分之線型聚己基噻吩。

分別將三、六、十二臂鏈之具噻吩末端基之聚丙烯酸正丁酯與氧化劑—三氯化鐵溶於無水之硝基甲烷(nitromethane)中，並使系統處無水的環境下，利用 syringe pump 將 3-己基噻吩緩慢的加入上述溶液中，其進料速度必須處於極慢的狀態下，以避免過多的 3-己基噻吩單體存在於系統內，自行聚合成為線性的聚 3-己基噻吩高分子。在此反應中，氧化劑與 3-己基噻吩單體當量比設定為 2，此法不同於一般氧化聚合，單體與氧化劑當量比為 4，其目的也在於抑制 3-己基噻吩單體的自聚合反應(圖 3-36 為其反應示意圖)。反應在室溫下，攪拌 8 小時，反應結束後，將大部分溶劑除去後，倒入大量甲醇，使高分子沈澱；將沈澱物置入索氏萃取管內，

經甲醇、丙酮、正己烷沖洗至上層液澄清無色為止，之後再以三氯甲烷將產物溶出，即為三、六、十二臂鏈之星狀嵌段式聚 3-烷基噻吩與聚丙烯酸正丁酯共聚物(化合物 38~40)。

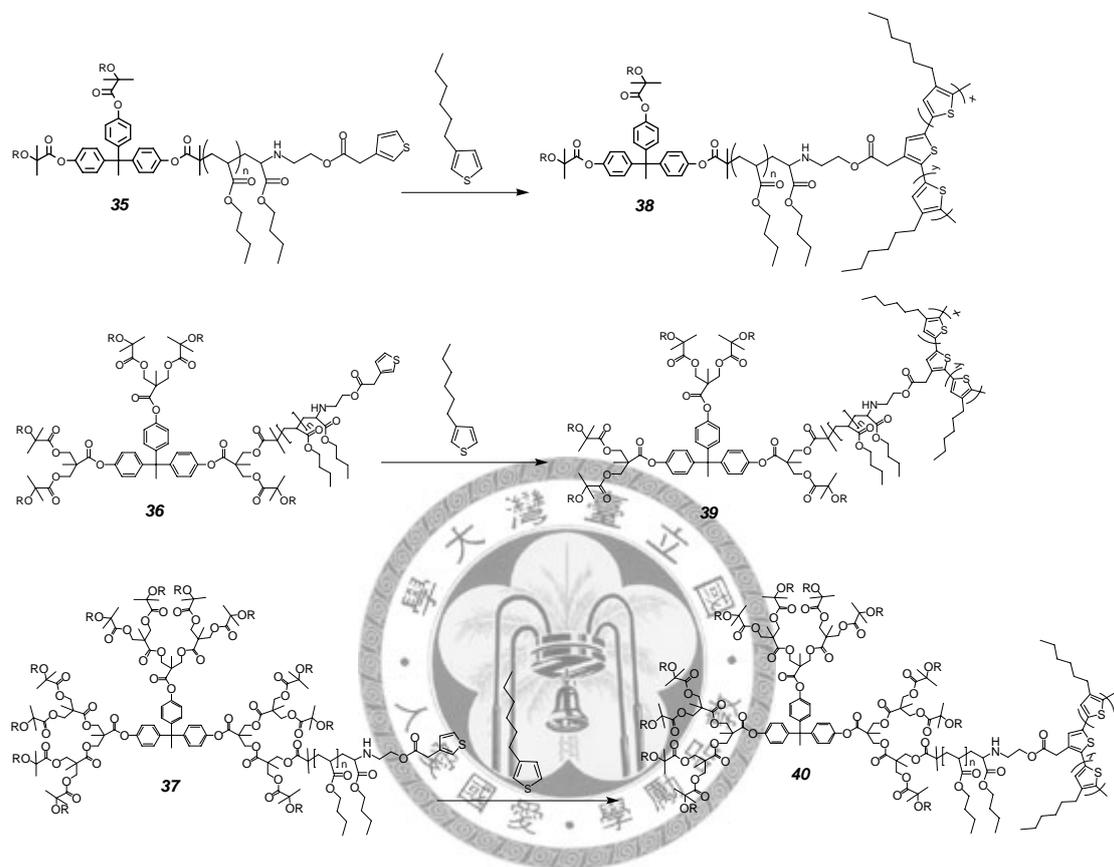


圖 3-36. 化合物 38、39、40 之合成示意圖

產物的 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜顯示(圖 3-37、3-39 及 3-41)，在 $\delta = 6.95$ ppm 的吸收峰之積分值明顯變大，此為噻吩鏈段之特徵峰，而在 $\delta = 7.28$ ppm 的吸收峰乃來自星狀高分子噻吩環上 α 氫的特徵峰，聚合後，此一特徵峰則會完全消失，此為星狀體尾端噻吩分子鏈段的成長，提供了一個直接的證明。

圖 3-38 為三臂鏈星狀高分子之 GPC 層析圖，明顯地顯示共聚物經氧化聚合後分子量有很明顯的成長，然而氧化聚合的方式，並無法控制其聚合反應，因此其分子量分佈指數(PDI)略為增大至 1.70。另外，亦可利用 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖來計算三臂鏈星狀高分子共聚物之分子量時，其乃利用在 $\delta = 6.95$ ppm 位置上的噻吩特徵峰(a)之積分值(1H)與聚丙烯酸正丁酯主鏈上鄰近於羥基之第一個碳上氫原子(b)積

分值(2H)之比值，估算出各臂鏈之聚己基噻吩鏈段的平均聚合度為 74.5；更進一步能計算出整個星狀體共聚物之分子量，表 3-1 為三臂鏈之星狀高分子，經末端基改質後，及經氧化聚合後之分子量的變化。

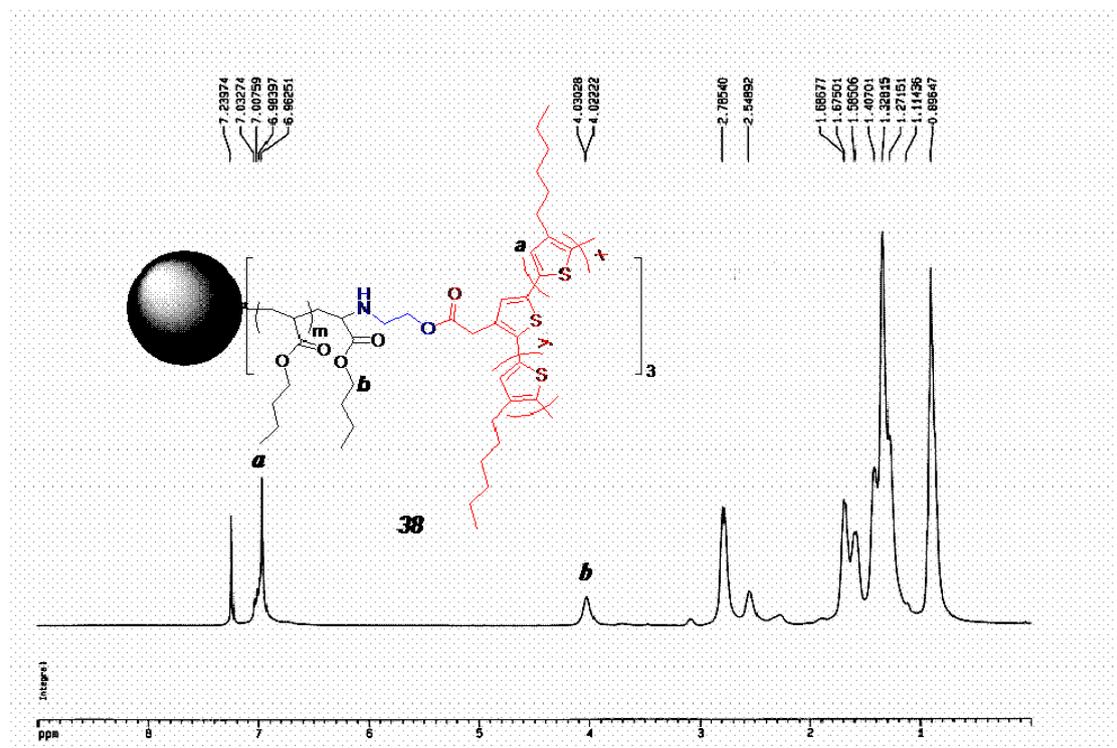


圖 3-37. 化合物 38 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖

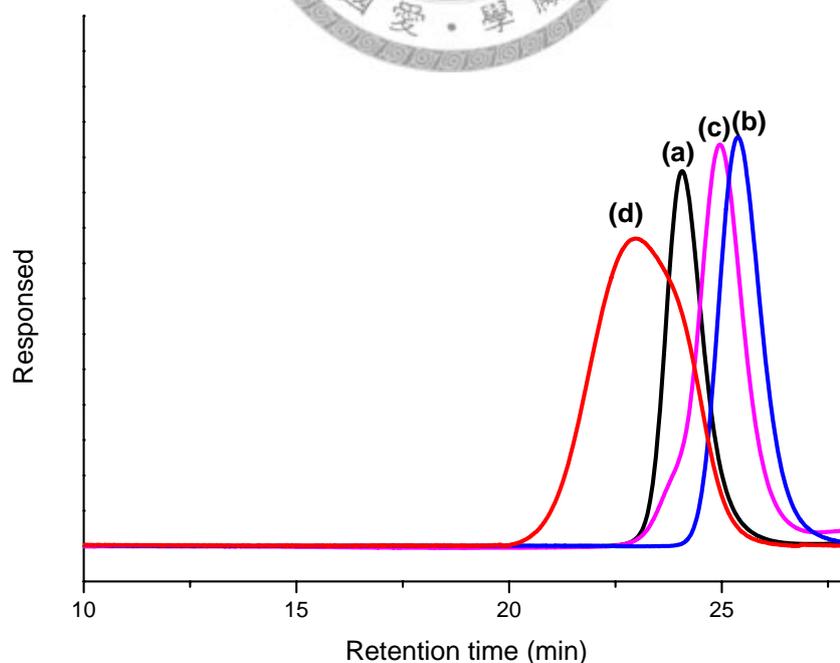


圖 3-38. 三臂鏈之星狀高分子之 GPC 圖，(a) 化合物 29、(b) 化合物 32、(c) 化合物 35、(d) 化合物 38

表 3-1. 一系列之三臂鏈之星狀高分子分子量的變化

	$M_{n, GPC}$	$M_{w, GPC}$	$M_{n, MALS}$	PDI	$M_{n, NMR} (Xn/arm^c)$
化合物 29	5,650	6,500	5,850	1.15 ^a / 1.10 ^b	6,150 (14.4 ^d)
化合物 32	4,050	4,700	6,250	1.16 ^a / 1.33 ^b	6,100 (14.4 ^d)
化合物 35	4,200	4,850	6,500	1.15 ^a / 1.19 ^b	6,500 (14.4 ^d)
化合物 38	13,500	22,950	38,500	1.70 ^a / 1.85 ^b	44,100 (14.4 ^d / 74.5 ^e)

^a RI 偵檢器

^b 多角度光散射偵檢器(multi-angle light scattering detector, MALS)

^c 由 ¹H-NMR 所計算得之平均聚合度

^d PBA 鏈段之平均聚合度

^e P3HT 鏈段之平均聚合度

圖 3-40 為六臂鏈星狀高分子之 GPC 層析圖，明顯地顯示共聚物經氧化聚合後分子量有很明顯的成長，然而氧化聚合的方式，並無法控制其聚合反應，因此其分子量分佈指數(PDI)略為增大至 1.85。另外，利用 ¹H-NMR 光譜圖(圖 3-39)來計算六臂鏈星狀高分子共聚物之分子量，其各臂鏈之聚己基噻吩鏈段的平均聚合度為 80.8；更進一步能計算出整個星狀體共聚物之分子量，表 3-2 為整理六臂鏈之星狀高分子，經末端基改質後，及經氧化聚合後之分子量的變化。

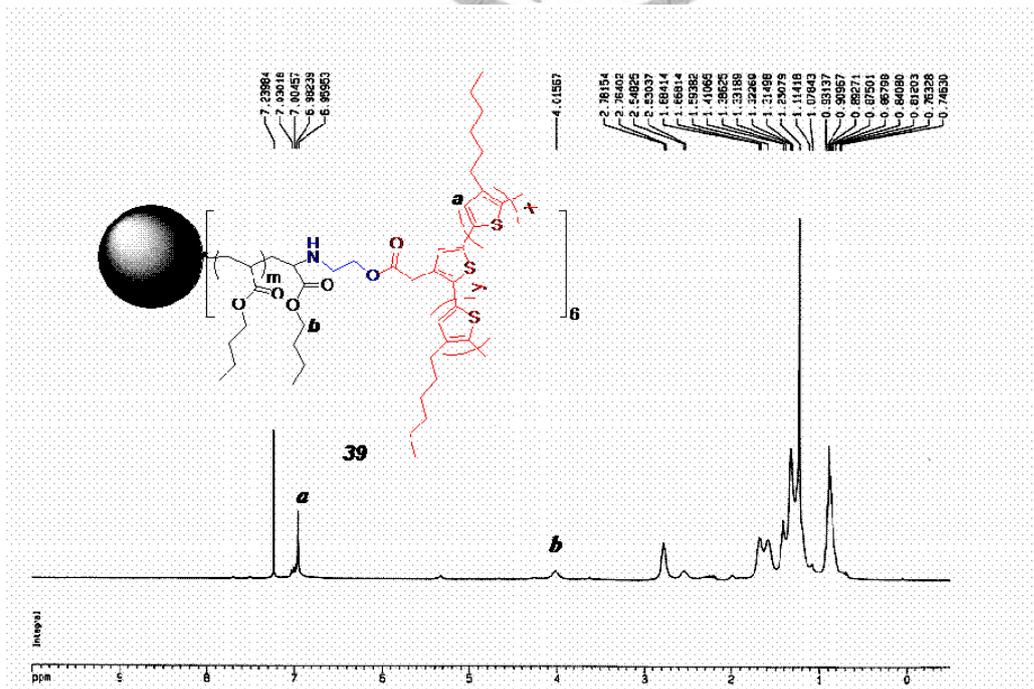


圖 3-39. 化合物 39 之 ¹H-NMR 圖

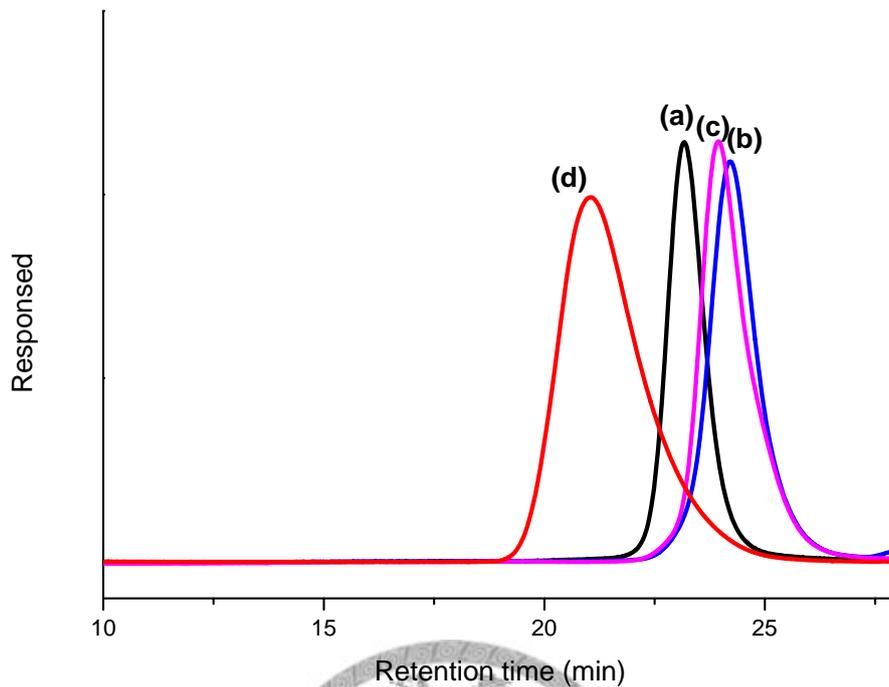


圖 3-40. 六臂鏈之星狀高分子之 GPC 圖，(a) 化合物 30、(b) 化合物 33、(c) 化合物 36、(d) 化合物 39

表 3-2. 一系列之六臂鏈之星狀高分子分子量的變化

	$M_{n, GPC}$	$M_{w, GPC}$	$M_{n, MALS}$	PDI	$M_{n, NMR} (X_n/arm^c)$
化合物 30	14,500	15,600	15,850	1.08 ^a / 1.13 ^b	16,000 (18.8 ^d)
化合物 33	8,200	9,450	16,500	1.15 ^a / 1.28 ^b	15,900 (18.8 ^d)
化合物 36	9,100	10,650	18,000	1.17 ^a / 1.16 ^b	16,650 (18.8 ^d)
化合物 39	28,500	52,700	89,500	1.85 ^a / 1.79 ^b	98,200 (18.8 ^d / 80.8 ^e)

^a RI 偵檢器

^b 多角度光散射偵檢器(multi-angle light scattering detector, MALS)

^c 由 ¹H-NMR 所計算得之平均聚合度

^d PBA 鏈段之平均聚合度

^e P3HT 鏈段之平均聚合度

圖 3-42 為十二臂鏈星狀高分子之 GPC 層析圖，明顯地顯示共聚物經氧化聚合後分子量有很明顯的成長，然而氧化聚合的方式，並無法控制其聚合反應，因此

其分子量分佈指數(PDI)略為增大至 1.74。另外，利用 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖(圖 3-41)來分析十二臂鏈星狀高分子共聚合物之分子量，可以估算出各臂鏈之聚己基噻吩鏈段的平均聚合度為 62；更進一步能計算出整個星狀體共聚合物之分子量，表 3-3 為整理十二臂鏈之星狀高分子，經末端基改質後，及氧化聚合後之分子量的變化。

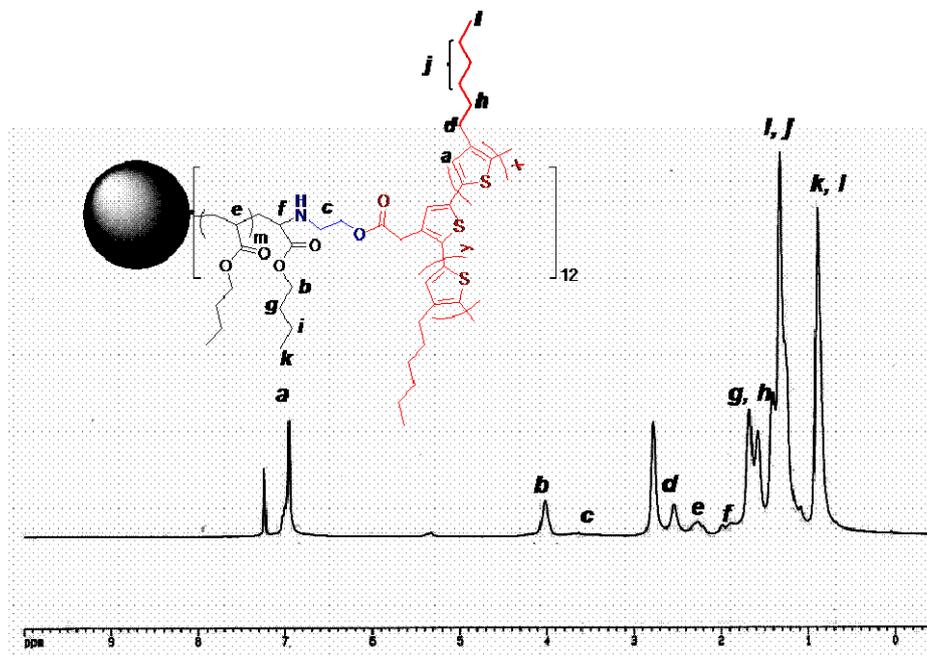


圖 3-41. 化合物 40 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖

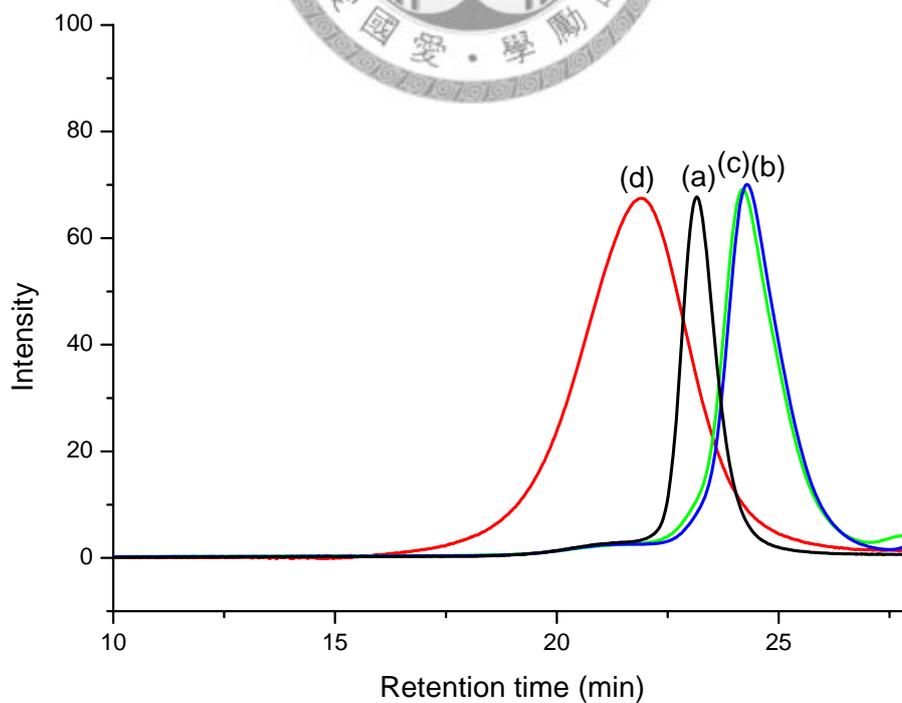


圖 3-42. 十二臂鏈之星狀高分子之 GPC 圖，(a)化合物 31、(b) 化合物 34、(c) 化合物 37、(d) 化合物 40

表 3-3. 一系列之十二臂鏈之星狀高分子分子量的變化

	$M_{n, GPC}$	$M_{w, GPC}$	$M_{n, MALS}$	PDI	$M_{n, NMR} (Xn/arm^c)$
化合物 31	18,700	20,200	27,500	1.08 ^a / 1.23 ^b	30,200 (17.4 ^d)
化合物 34	7,300	9,500	29,850	1.30 ^a / 1.04 ^b	30,000 (17.4 ^d)
化合物 37	8,050	10,300	30,500	1.28 ^a / 1.18 ^b	31,500 (17.4 ^d)
化合物 40	35,500	61,600	135,500	1.74 ^a / 1.69 ^b	156,700 (17.4 ^d / 62 ^e)

^a RI 偵檢器

^b 多角度光散射偵檢器(multi-angle light scattering detector, MALS)

^c 由 ¹H-NMR 所計算得之平均聚合度

^d PBA 鏈段之平均聚合度

^e P3HT 鏈段之平均聚合度

此一系列星狀共聚物之 $CHCl_3$ 溶液的 UV-vis 吸收光譜顯示，最大吸收波長 (λ_{max}) 分別為 430、433 及 432 nm (三、六、十二臂鏈共聚物)，圖 3-43 為十二臂鏈之星狀共聚物之 $CHCl_3$ 溶液的 UV-vis 光譜，我們發現此星狀高分子共聚物的最大吸收波長 $\lambda_{max} = 432$ nm (curve b)，與純的聚己基噻吩之吸收光譜 ($\lambda_{max} = 435$ nm) (curve c) 相近；而氧化聚合反應前後之最大 UV 吸收波峰，可以非常明顯的看出紅位移 (red shift) 的現象；可以推斷為來自外層之聚己基噻吩鏈段成長所影響。

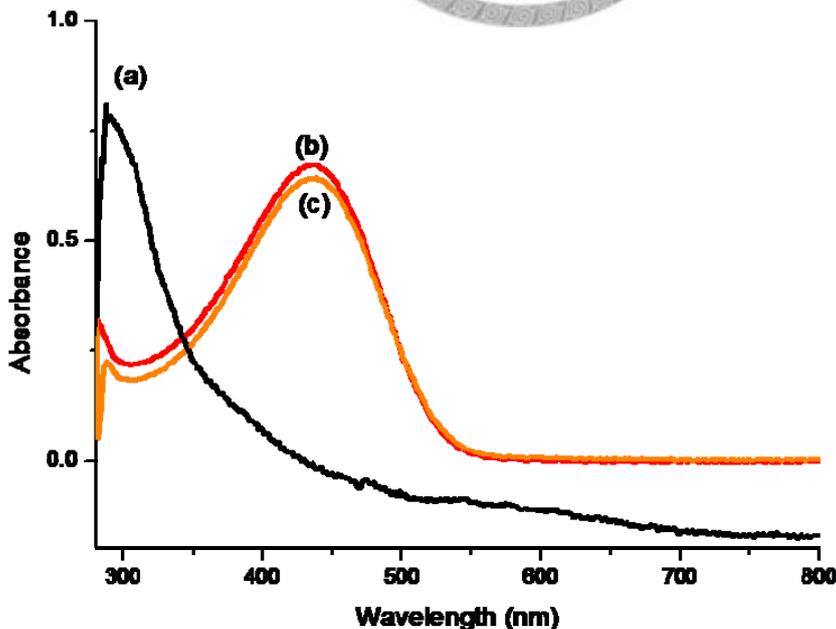


圖 3-43. 十二臂鏈星狀高分子之 UV-vis 光譜圖，(a) 化合物 37、(b) 化合物 40、(c) 純 P3HT

由上述之分析及探討，證明了以此發散合成的策略可以成功的製備出一系列之三、六、十二臂鏈星狀嵌段式聚(3-烷基噻吩)與聚丙烯酸正丁酯共聚物，進而形成核為 PBA 分子而殼層為導電性 P3HT 分子之似核殼型之導電性星狀嵌段式高分子共聚合物。

而此三臂鏈之導電性星狀高分子共聚合物溶於 CHCl_3 中(濃度為 $3.8 \times 10^{-10} \text{M}$)，滴於石墨基材的新切面上，經原子力顯微鏡(atom force microscope, AFM)掃描，由其表面型態顯示，此一分子聚集成粒徑大小不同的粒子，其聚集的粒子大小約介於 25~30 nm 之間，如圖 3-44 所示，其粒子並無明顯的核殼結構。

我們以理論來計算其分子的大小，在核的部分，為一性質較為柔軟的高分子—PBA，因此在核的部分，我們以 free-rotation ($\langle r^2 \rangle = 2nl^2$) 的概念來計算其分子大小；但在殼層的部分，由於導電高分子結構較為剛硬，一般的分子型態趨近於 rod 型態，因此在殼層的尺寸方面，我們以 rod 的概念來做計算。由此可算出此一星狀共聚合物單一分子的尺寸約為 30 nm。

另外，我們嘗試以動態光散射儀(dynamic light scattering, DLS)來量測此一分子之水力半徑(hydrodynamic radius) (如圖 3-45)，得其粒徑約為 36.5 nm，所得到的粒徑大小較理論計算所得及 AFM 所測得的大，因此我們推論，可能為高分子在溶液中，其分子較為膨潤且互相聚集，故所得的粒徑較大。

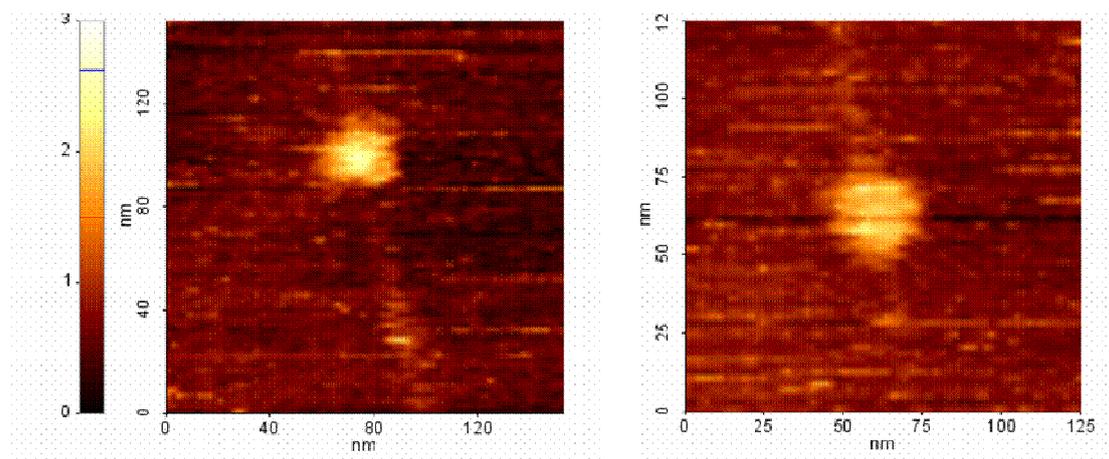


圖 3-44. 化合物 38 之 AFM 圖

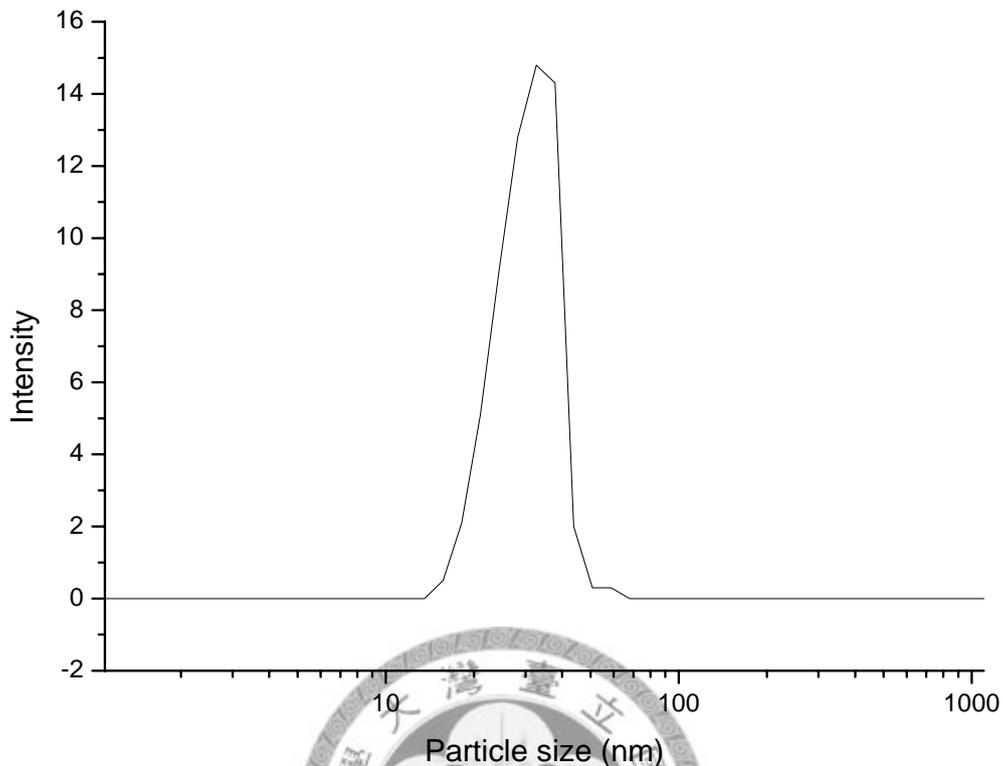


圖 3-45. 化合物 38 之粒徑分布圖

而將六臂鏈之導電性星狀高分子共聚物溶於 CHCl_3 中(濃度為 $4.8 \times 10^{-9} \text{M}$)，滴於石墨基材的新切面上，經原子力顯微鏡(atom force microscope, AFM)掃描，由其表面型態顯示，如圖 3-46 所示，其粒子產生明顯的核殼結構，因 PBA 分子的 T_g 小於室溫，因此在室溫下 PBA 為軟性材料，與 PBA 相較之下，P3HT 則相對剛硬，因此當探針掃過表面時，PBA 分子受到針的斥力，因而產生形變，形成類似於甜甜圈形狀之奈米粒子，此一構型，也與我們所設計之單一分子型導電奈米核殼粒子相符。而此一導電奈米粒子的大小約介於 35~40 nm 之間，應為單一分子的導電奈米粒子。

我們以理論來計算其分子的大小，可算出此一六臂鏈之星狀共聚物單一分子的尺寸約為 33 nm。此一結果，類近於 AFM 所觀測的粒徑大小。

另外，我們嘗試以 DLS 來量測此一分子之水力半徑(如圖 3-47)，得其粒徑約為 42 nm，所得到的粒徑大於理論計算所得及 AFM 所觀測得，可能與高分子在溶液中，其分子較為膨潤，故所得的粒徑較大。

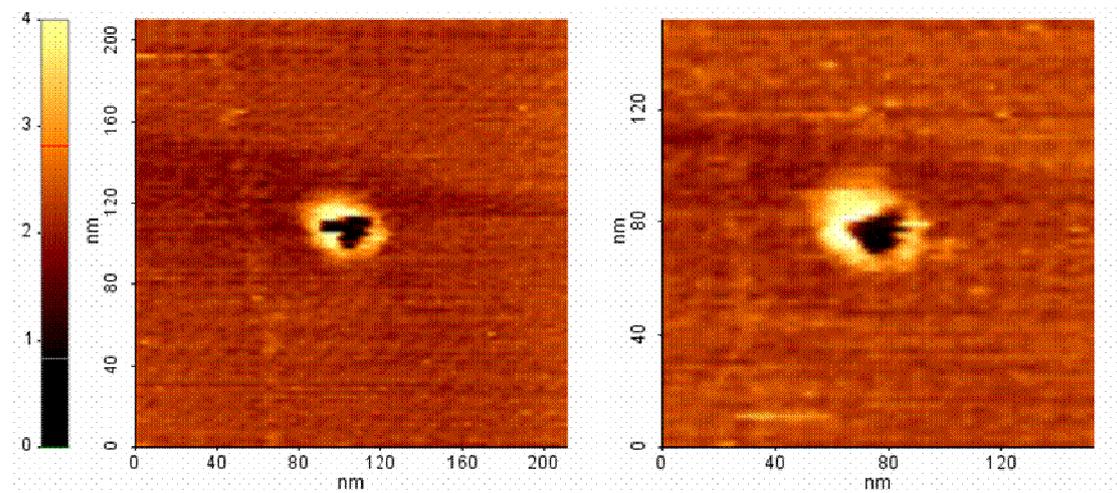


圖 3-46. 化合物 39 之 AFM 圖

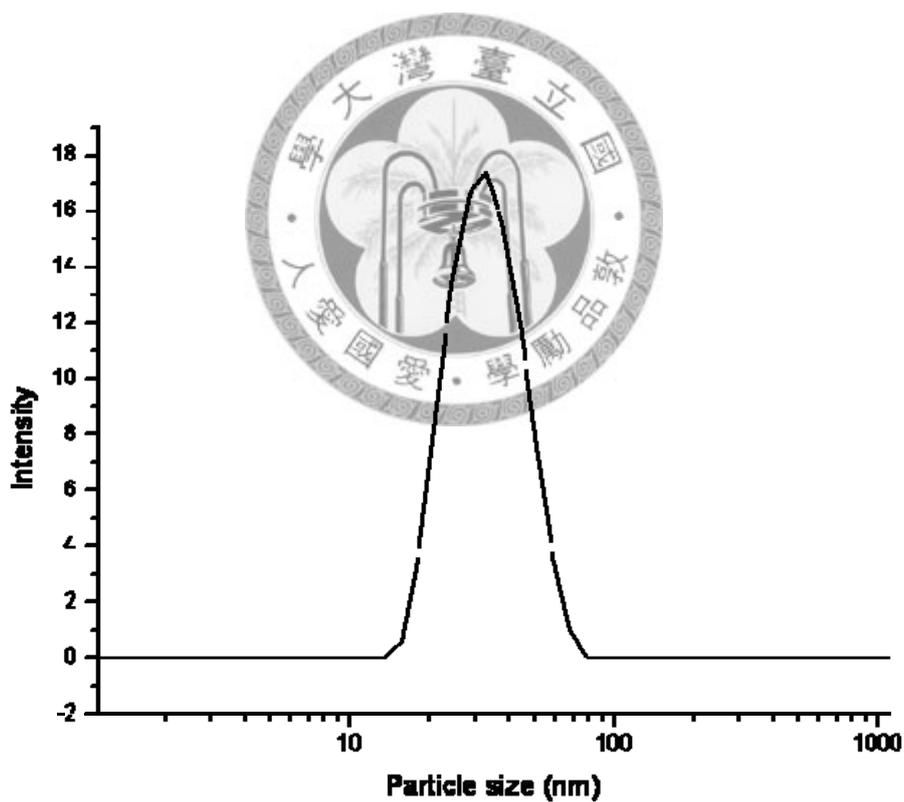


圖 3-47. 化合物 39 之粒徑分布圖

將十二臂鏈之導電性星狀高分子共聚物溶於 CHCl_3 中(濃度為 $1.3 \times 10^{-10} \text{M}$)，滴於石墨基材的新切面上，經原子力顯微鏡(atom force microscope, AFM)掃描，由其表面型態顯示，如圖 3-48 所示，當一開始，AFM 探針的共振頻率(f) 302.51 KHz 時，所測的表面形態(圖 3-48 a)為圓球狀粒子，與六臂鏈共聚物產生明顯的差異；

即為粒子並無明顯的核-殼結構，但隨著 AFM 探針的共振頻率的降至 $f = 302.48$ KHz，核層便開始凹陷，AFM 探針的共振頻率持續的降低，核-殼結構便越趨於明顯。此因當臂鏈數目增加時，P3HT 剛性鏈段的密度增加，因此當 AFM 探針掃過表面時，其粒子表面較為剛硬，因此不會有形變產生；但隨著針施加的共振頻率持續下降，粒子本身於探針彼此間作用力增加，因而使 PBA 分子受到更強的斥力，進而產生形變，形成類似於甜甜圈形狀(donut-like)之奈米粒子(圖 3-48 b~d)，此一構型，也與我們所設計之單一分子型導電奈米核殼粒子概念相符。而此一導電奈米粒子的大小約介於 25~27 nm 之間，應為單一分子的導電奈米粒子。由 AFM 所觀測的結果，為一相當正面的證據，以證明此一分子結果為一核殼架構之導電奈米粒子。

我們以理論來計算其分子的大小，可算出此一星狀共聚物單一分子的尺寸約為 27 nm。此一結果與 AFM 所觀測的粒徑大小相符。

另外，我們嘗試以 DLS 來量測此一分子之水力半徑(如圖 3-49)，得其粒徑約為 32 nm，所得到的粒徑大於理論計算所得及 AFM 所觀測得，可能與高分子在溶液中，其分子較為膨潤，故所得的粒徑較大。

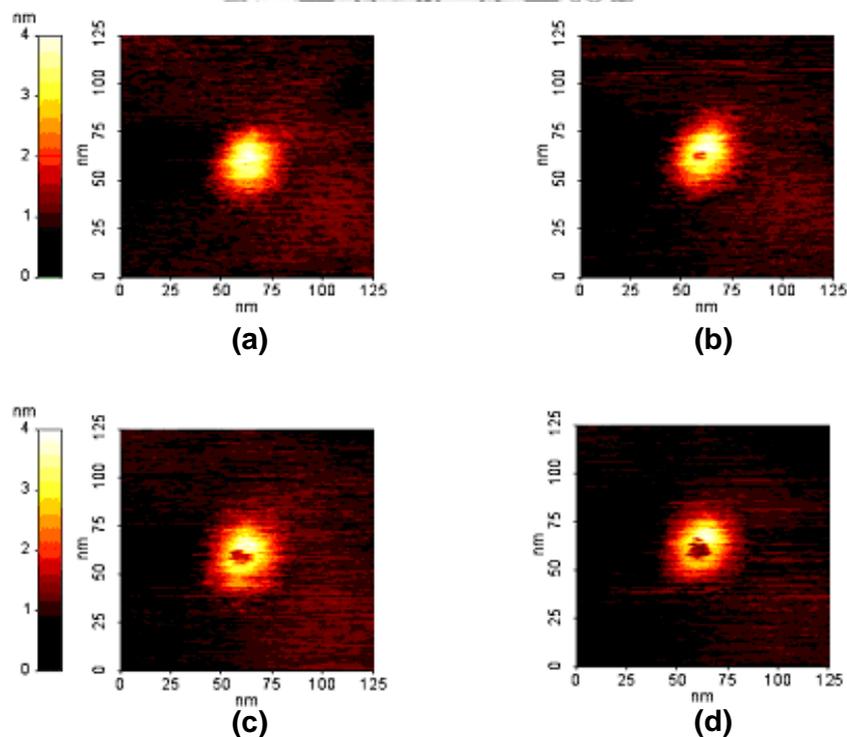


圖 3-48. 化合物 40 之 AFM 圖，(a) $f=302.51$ KHz, (b) $f=302.48$ KHz, (c) $f=302.44$ KHz, and (d) $f=302.36$ KHz.

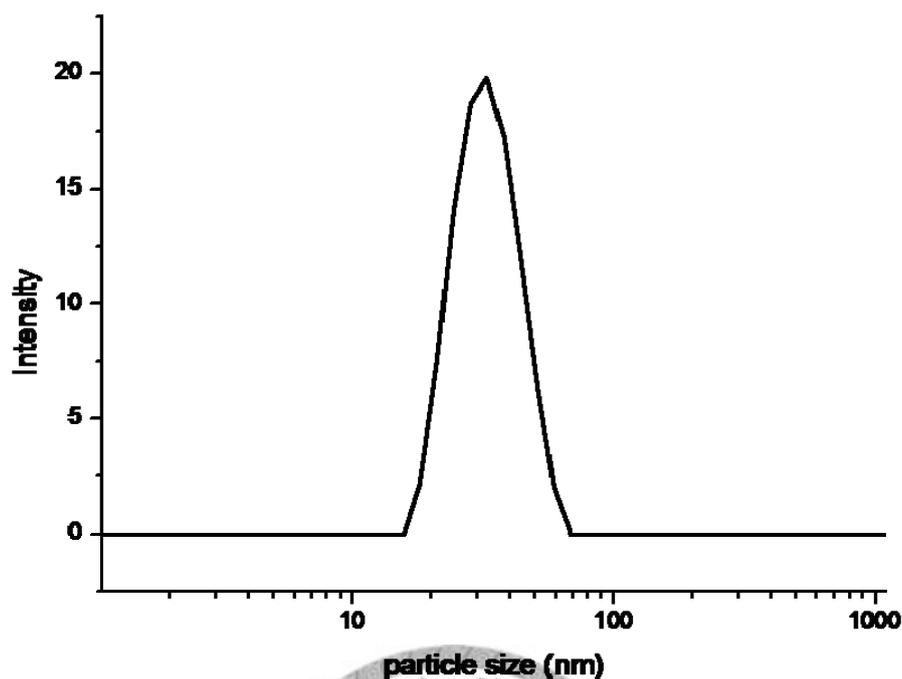


圖 3-49. 化合物 40 之粒徑分布圖

此一系列之星狀高分子共聚物(化合物 38~40)，經旋轉塗佈的方式成膜後，利用 FeCl₃ 摻雜後，以標準式四點探針，於室溫下量測其材料導電度，其導電度數值如表 3-4。

表 3-4. 一系列之星狀高分子共聚物之導電度

Sample entry	Conductivity (mS/cm)
化合物 38	2.2
化合物 39	3.8
化合物 40	4.2

另外，將 12-arm PBA-*b*-P3HT 塗佈於 ITO 玻璃上，利用電化學摻雜反應(doping)後，從 UV-vis 圖中(圖 3-50)可發現，在 780 及 1250 nm 分別產生其相對應之 polaron 及 bipolaron 之特性吸收峰，而此一薄膜顏色從原本紅棕色轉為墨綠色；之後再利用電化學進行去摻雜反應(de-doping)後，其(λ_{\max})則回到 445 nm，薄膜顏色則轉回原本之紅棕色。此一交聯型導電薄膜可經由電化學方式反覆進行摻雜-去摻雜反應，來達到薄膜顏色的變化，這種特性也可使此材料具備有電致變色(electrochromic)之潛在應用潛力。

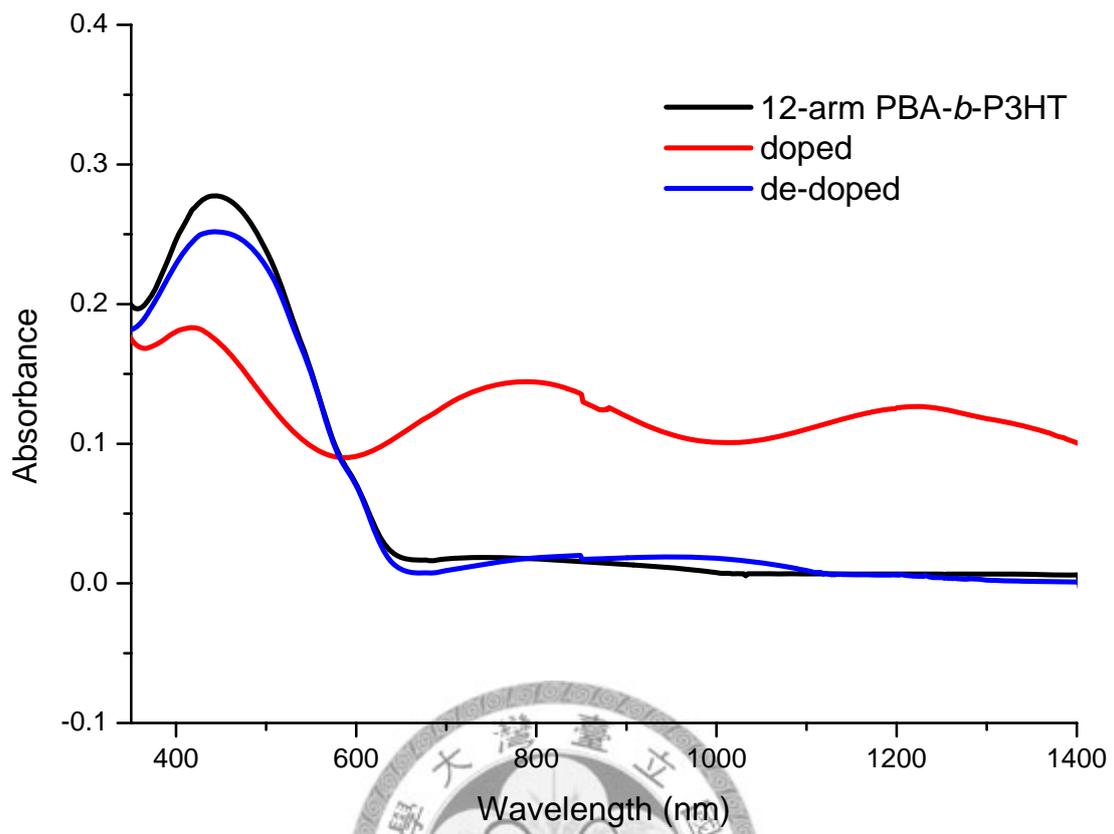


圖 3-50. 12-arm PBA-*b*-P3HT 薄膜經電化學摻雜後之 UV-vis 最大吸收波峰的變化圖及其薄膜變色示意圖

三、實驗

3.1 化學試劑

1. Iron(III) chloride anhydride(Acros) ，使用前於室溫下經抽氣 pump (1×10^{-2} torr) 減壓除水一小時。
2. 3-Thiophene acetic acid 98% (Acros)。
3. 4-Dimethyl-aminopyridine 99% (DMAP) (Acros)。
4. *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimide 99% (DCC) (Acros)。
5. *p*-Toluenesulfonic acid monohydrate 99% (*p*-TSA) (Acros)。
6. Methylene chloride 99.9% (Mallinckrodt) ，以 CaH_2 為除水劑經蒸餾除水後使用。
7. Trichloromethane 99.9% (Mallinckrodt) ，以 CaH_2 為除水劑經蒸餾除水後使用。
8. Methanol (Mallinckrodt)。
9. Magnesium sulfate (昭和化學株式會社)。
10. Acetone (Mallinckrodt)。
11. Hexane (Mallinckrodt)。
12. Hydrochloric acid 37% (Acros)。
13. Sodium bicarbonate (Acros)。
14. Tetrahydrofuran (Mallinckrodt) ，以 Benzophenone 為指示劑，經鈉塊除水蒸餾後使用。
15. Silicon oil (聯工化學試藥公司)。
16. 2-Bromo-2-methylpropionyl bromide (Acros)。
17. Sodium bisulfite (SHOWA)。
18. 2,2-Bis(hydroxymethyl)proionic acid (Bis-MPA) 99% (Acros)。
19. 2,2-Dimethoxypropane 98% (Acros)。
20. Triethylamine (TEA) (Acros) ，經 CaH_2 除水蒸餾後使用。
21. 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethane 99%, (3OH) (ALDRICH)。
22. Dowex50*8-100 ion exchange resin (Acros)。
27. Copper bromide 98% (CuBr) (Acros) ，使用前以冰醋酸攪拌清洗 overnight 後，

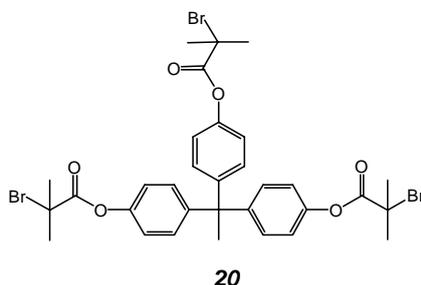


除去冰醋酸，再加入乙醚清洗，重複洗三次；最後以 ethanol 洗至上層液澄清後，除去溶劑，經減壓乾燥後使用。

23. 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylenetriamine 98% (PMDETA) (Lancaster)。
24. *n*-Butyl acrylate 99% (BA) (Acros)，使用前以 CaH₂ 攪拌除水後，經減壓蒸餾後(40°C 下以 1×10⁻² torr)使用。
25. Silical gel，Geduran si 60 particle size 0.063-0.200mm (Merck)。
26. Celite powder。
27. Aluminium oxide, neutral 50-200micron(Al₂O₃ powder) (Acros)。
28. *N,N*-Dimethylformamide(DMF) (Acros)。
29. Ethanolamine 99% (Acros)。
30. Nitromethane 95% (Acros)。



3.2 化合物之合成



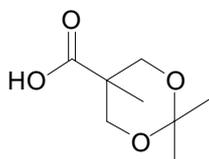
3-arm ATRP initiator (**20**)的合成

取 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane (3 g, 10 mmol)之置於 100 mL 之圓底瓶中，通入氮氣以除去系統中的水氣與氧氣；加入無水 THF (30 mL)使其充分溶解後，再加入無水 TEA (3 mL)，置於冰浴下。以針筒緩慢的加入 2-bromo-2-methylpropionyl bromide (5.6 mL)，之後，使反應溫度緩慢回到室溫後，反應 24 小時。反應結束後，將粗產物溶於 CH₂Cl₂ (50 mL)，以 1 M NaHSO₄ 水溶液(25 mL)萃取三次後，以飽和 NaCl 水溶液(25 mL)萃取一次，再以 10%之 Na₂CO₃ 水溶液(25 mL)萃取三次，最後以飽和 NaCl 水溶液萃取至中性後除去溶劑，在室溫下減壓乾燥得白色固體，即為產物，產率約為 88%。

光譜資料：

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ= 7.06 (dd, 12H), 2.16 (s, 3H), 2.05(s, 3H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ= 170.23, 149.01, 146.33, 129.70, 120.45, 55.35, 51.68, 30.61



acetone-protected bis(methoxy)propionic acid (**21**)的合成

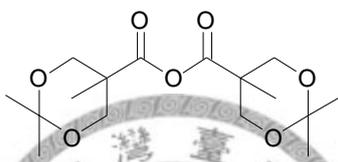
取一 100 ml 圓底瓶分別加入 bis-MPA (10 g, 74.55 mmol)、2,2-dimethoxypropane (13.8 g, 111.83 mmol)及 *p*-toluenesulfonicacid monohydrate (0.71g, 3.73 mmol)溶於

acetone (50 mL)中攪拌，反應 2 小時後加入 NH₃/EtOH (1:1)混合溶液(1 mL)以終止反應，再以濃縮機將溶劑抽乾。將粗產物溶於 CH₂Cl₂ (250 mL)，再以純水(10 mL)萃取兩次，取有機層加入硫酸鎂除水後，以迴旋濃縮機除去溶劑後，得一白色固體即為產物，產率約為 85%。

光譜資料：

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ= 4.16 (d, 2H), 3.62 (d, 2H), 1.40(d, 6H), 1.18 (s, 3H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ= 180.35, 98.33, 65.83, 41.75, 25.15, 22.00, 18.45



22

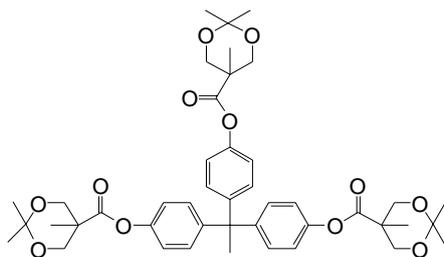
acetone-2,2-bis(methoxy)propionic anhydride (22)的合成

取一 250 mL 圓底瓶加入化合物 **21** (20.38 g, 114.9 mmol)以血清塞封口通氮氣，加入除水之 CH₂Cl₂ (100 mL)。另取一 50 mL 圓底瓶加入 *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (11.97 g, 58 mmol)以血清塞封口通氮氣，加入除水之 CH₂Cl₂ (25 mL)後於冰浴下加入上述溶液中，進料完畢後，使反應溫度緩慢回到室溫反應 8 小時。反應後，將溶液於冰浴下過濾以除去 DCU，將濃劑抽乾後得一黃色黏稠液體，接著將產物溶於少量 CH₂Cl₂ 後在冰浴下緩慢滴入大量 hexane 中攪拌至白色固體出現，之後將 hexane 溶液置於-78°C 下冷卻 1 小時，使產物完全析出，之後過濾並抽乾後，得產物為白色固體，產率 96%。

光譜資料：

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ= 4.16 (d, 2H), 3.62 (d, 2H), 1.40(d, 6H), 1.18 (s, 3H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ= 169.19, 97.98, 65.32, 43.34, 25.50, 20.98, 17.22



23

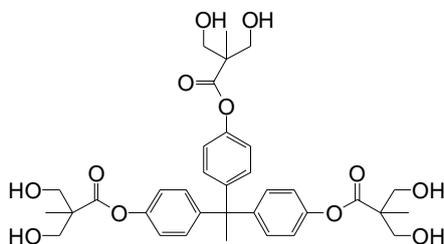
acetonide-protected [G#1]-dendrimer (23)的合成

取一 100 mL 圓底瓶分別加入 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl) ethane (1.532 g, 5 mmol)、DMAP (610.85 mg, 5 mmol)、加入除水之 pyridine (25 mL)及加入除水之 CH₂Cl₂ (40 mL)使其完全溶解後，置於冰浴下。另取一 50 mL 圓底瓶加入化合物 22 (6.6 g, 20 mmol)溶於 CH₂Cl₂(35 mL)後，於冰浴下加入上述之溶液中反應 8 小時。反應結束後加入 pyridine (5 mL)將多餘之 anhydride 終止後，加入 CH₂Cl₂(100 mL)稀釋，以 1 M NaHSO₄ 水溶液(50 mL)萃取三次後，以飽和 NaCl 水溶液(50 mL)萃取一次，再以 10% Na₂CO₃ 水溶液(50 mL)萃取三次，最後以 NaCl 水溶液萃取至中性後除去溶劑，在室溫下減壓乾燥得一白色固體即為產物，產率約為 86%。

光譜資料：

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ= 7.02 (dd, 12H), 4.28 (d, 6H), 3.73(d, 6H), 2.14 (s, 3H), 1.42(d, 18H), 1.31(s, 9H)

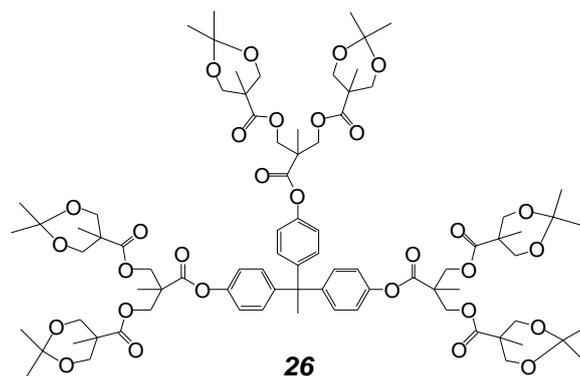
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ= 172.87, 148.84, 146.11, 129.58, 120.77, 98.16, 65.98, 51.56, 42.23, 30.81, 24.90, 22.34, 18.45



24

[G#1]-(OH)₆ dendrimer (24)的合成

取一 50 mL 圓底瓶加入化合物 23 (1.42g)、Dowex50*8-100 (2 g)後加入甲醇(30 mL)於 50°C 下反應 8 小時(溶液由混濁轉為澄清)後，將溶液過濾以除去 Dowex 樹



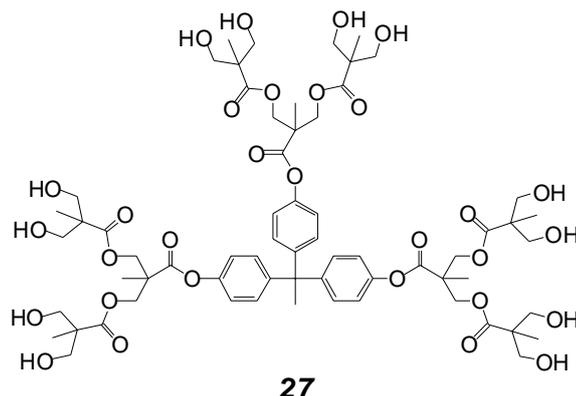
acetone-protected [G#2]-dendrimer (**26**)的合成

取一 50 mL 圓底瓶分別加入化合物 **24** (900 mg, 1.38 mmol)、DMAP (168.06 mg, 1.38 mmol)、除水之 pyridine (6.88 mL)、除水之 CH₂Cl₂ (13 mL)後冰浴。另取一 25 mL 圓底瓶加入化合物 **22** (6.813 g, 21 mmol)及 CH₂Cl₂ (8 mL)後於冰浴下加入前述之溶液中反應 24 小時。反應結束後加入 pyridine (5 mL)將多餘之 anhydride 終止後，加入 CH₂Cl₂ (100 mL)稀釋，以 1 M NaHSO₄ 水溶液(50 mL)萃取三次後，以飽和 NaCl 水溶液(50 mL)萃取一次，再以 10%之 Na₂CO₃ 水溶液(50 mL)萃取三次，最後以 NaCl 水溶液萃取至中性後除去溶劑，在室溫下減壓乾燥得一白色固體即為產物，產率約為 78%。

光譜資料：

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ= 6.99 (dd, 12H), 4.43 (s, 12H), 4.14(d, 12H), 3.60(d, 12H), 2.13(s, 3H), 1.39(d, 36H), 1.10(s, 18H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ= 173.53, 171.25, 148.56, 146.23, 129.66, 120.73, 98.08, 65.92, 65.24, 51.58, 46.98, 42.20, 30.86, 26.04, 21.75, 17.91

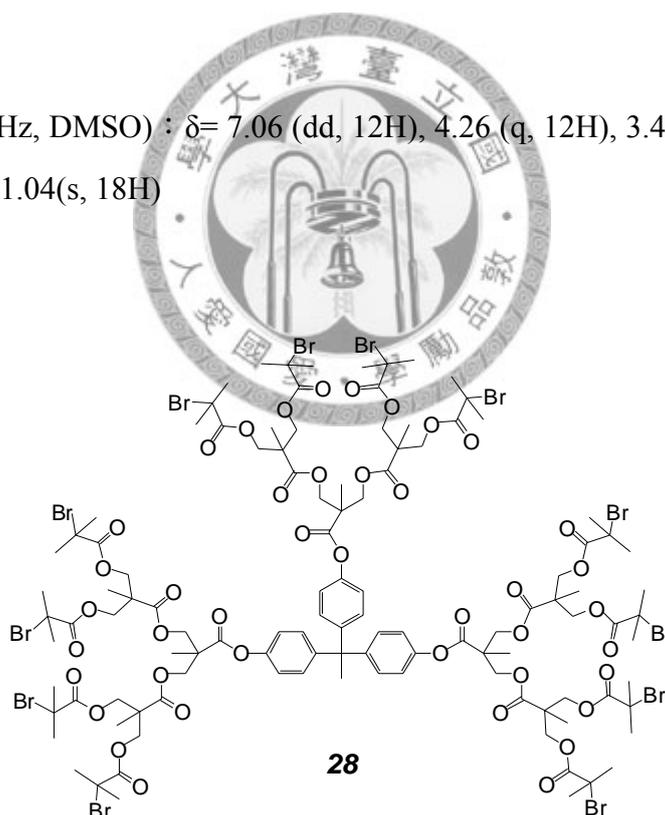


[G#2]-(OH)₁₂ dendrimer (**27**)的合成

取一 50 ml 圓底瓶加入化合物 **26** (1.1 g)、Dowex50*8-100(1.5 g)後，加入甲醇(30 ml)於 50°C 下反應 8 小時(溶液由混濁轉為澄清)後將溶液過濾以除去 Dowex 樹脂，抽乾得一白色固體即為產物，產率約為 91%。

光譜資料：

¹H-NMR (400 MHz, DMSO) : δ= 7.06 (dd, 12H), 4.26 (q, 12H), 3.47(dd, 24H), 2.15(s, 3H), 1.31(s, 9H), 1.04(s, 18H)



12-arm ATRP initiator (**28**)的合成

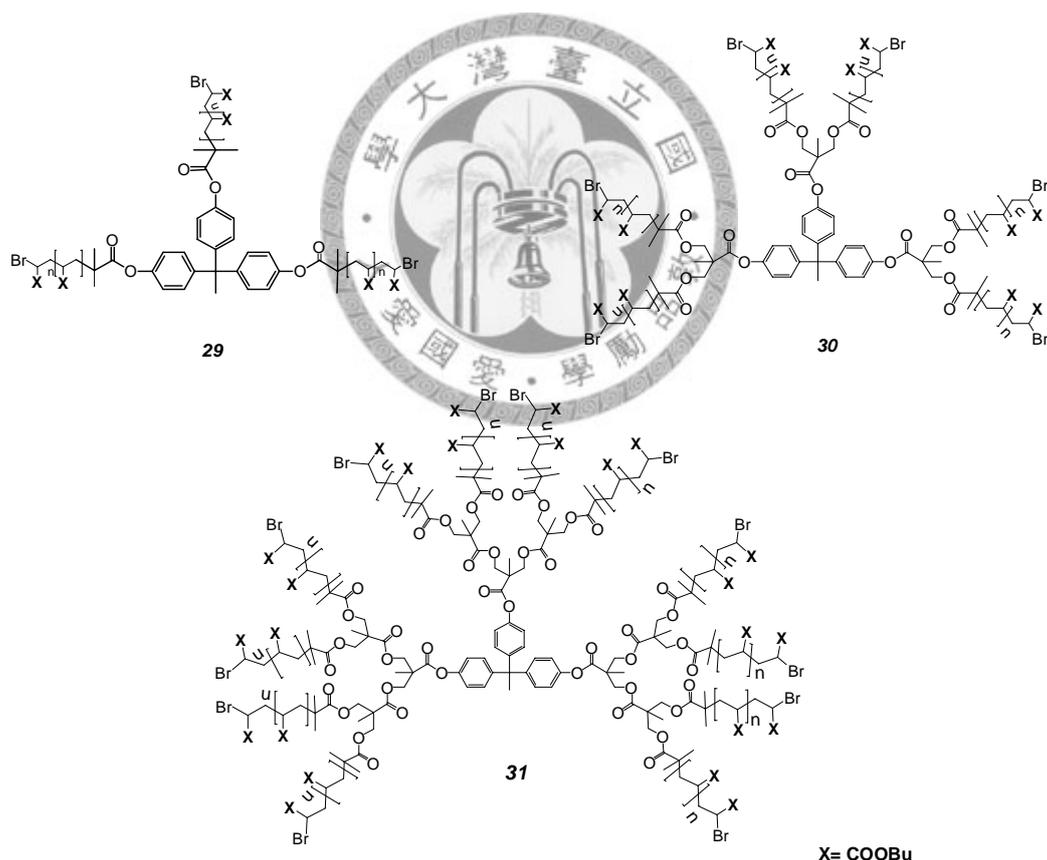
取一 25 mL 之單頸圓底瓶，加入經除水後之化合物 **27** (999.3 mg, 0.74 mmol)為起始劑，並加入 TEA (1.87 mL)作為鹼劑，以血清塞封口，加入無水之 THF (10 mL)，通入乾燥之氮氣使其充滿於反應瓶中，冰浴 30 分鐘。將 2-bromo-2-methylpropionyl bromide (1.62 mL, 10.66 mmol)以針筒緩慢注入上述之系統內，此時系統仍為 0°C 的

環境下。進料完畢使其溫度慢慢回升至室溫反應 24 小時。反應結束後，將粗產物溶於 CH_2Cl_2 (50 mL) 內，以 1 M NaHSO_4 水溶液(25 mL)萃取三次後，以飽和 NaCl 水溶液(25 mL)萃取一次，再以 10% 之 Na_2CO_3 水溶液(25 mL)萃取三次，最後以 NaCl 水溶液萃取至中性後除去溶劑，在室溫下減壓乾燥即得產物，產率約為 71%。

光譜資料：

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ = 7.04 (dd, 12H), 4.47 (q, 12H), 2.13(s, 3H), 1.92(s, 36H), 1.47(s, 9H)

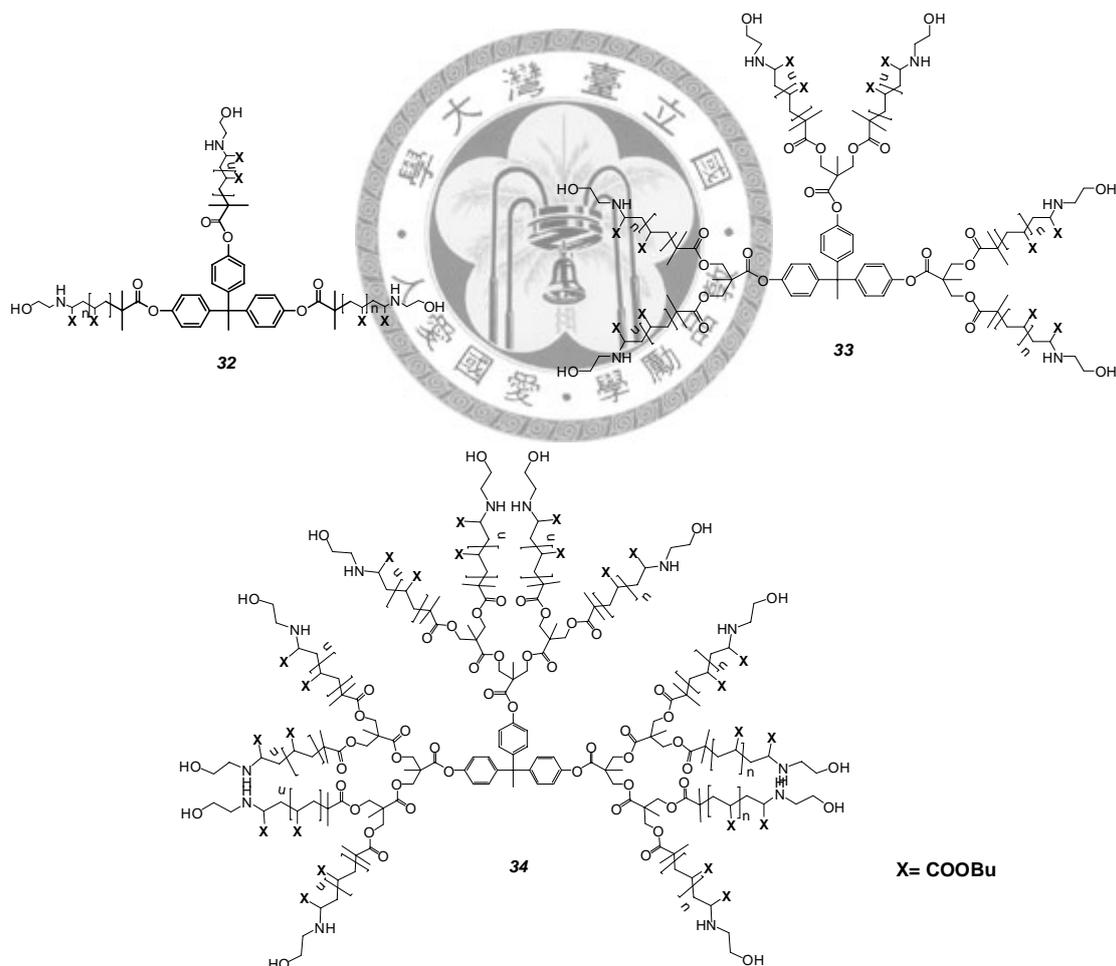
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) : δ = 171.63, 170.84, 170.68, 148.47, 146.34, 129.79, 120.67, 65.96, 55.30, 46.98, 46.81, 30.58, 17.91, 17.80



化合物 **29~31** 的合成

分別取多官能基起始劑(化合物 **20**: 750 mg, 1 mmol; 化合物 **25**: 1.55 g, 1 mmol; 化合物 **28**: 1.25 g, 0.4 mmol)、 CuBr (三臂鏈: 432 mg, 3 mmol; 六臂鏈: 865 mg, 6 mmol; 十二臂鏈: 690 mg, 4.8 mmol) 置於 100 mL 圓底瓶內，通入氮氣，以除去系統中的水

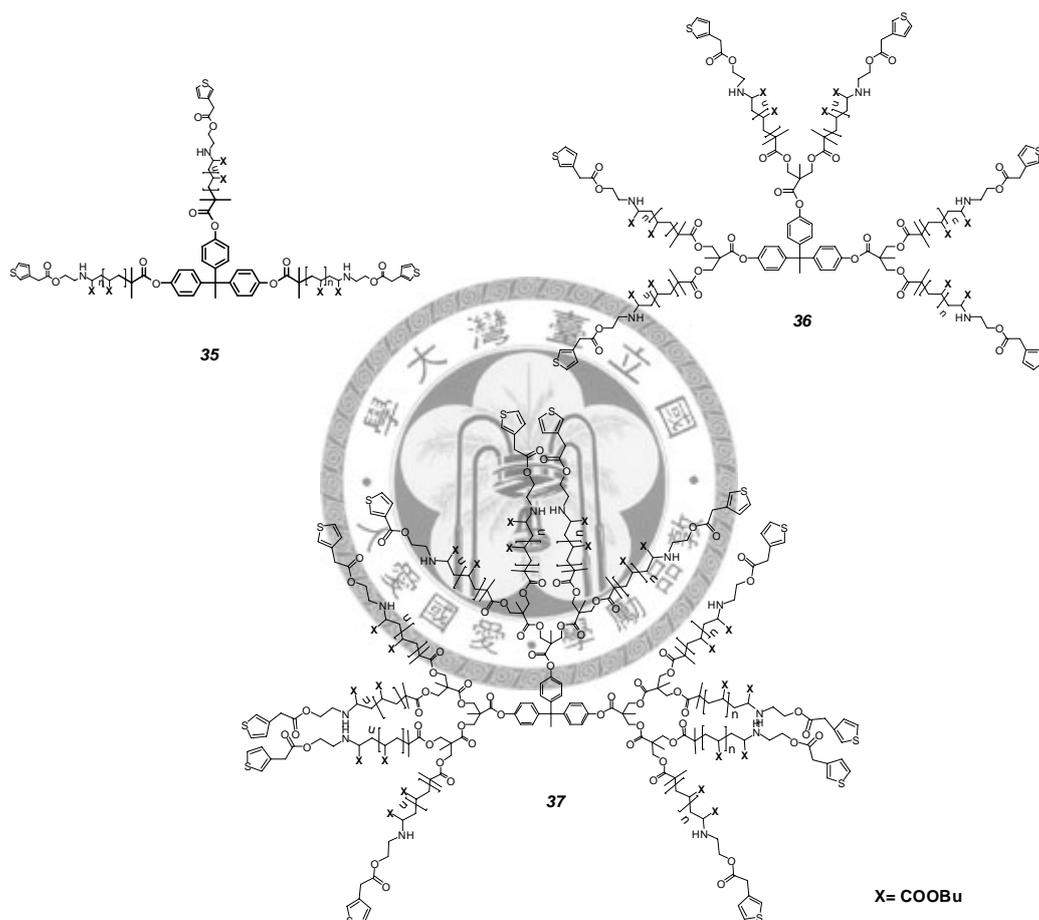
氣和氧氣；加入無水 *n*-butylacrylate (三臂鏈: 44 mL, 300 mmol; 六臂鏈: 88 mL, 600 mmol; 十二臂鏈: 70 mL, 480 mmol)，再加入除氧過丙酮(三臂鏈: 11 mL; 六臂鏈: 22 mL; 十二臂鏈: 18 mL)，混合均勻後，再加入 1, 1, 4, 7, 7-pentamethyldiethylenetriamine (三臂鏈: 630 μ L, 3 mmol; 六臂鏈: 1.3 mL, 6 mmol; 十二臂鏈: 1 mL, 4.8 mmol)之後，放入 60°C 油浴中反應 1 小時。反應後，加入大量 CH₂Cl₂ 以終止反應，將混合液通過中性氧化鋁管柱以除去催化劑；濃縮後將產物以少量溶解，再滴入水/甲醇(1/10)的混合溶液中，得白色黏稠狀沈澱，反覆沈澱數次後，離心且抽乾後得淡黃色黏稠液，即為產物，分別為三、六、十二臂鏈之星狀聚丙烯酸正丁酯。



化合物 32~34 的合成

取星狀聚丙烯酸正丁酯(化合物 29: 3.08 g, 0.5 mmol; 化合物 30: 1.60 g, 0.1 mmol; 化合物 31: 3.00 g, 0.1 mmol)置於 50 mL 圓底瓶中，加入無水 DMF (三臂鏈: 15 mL;

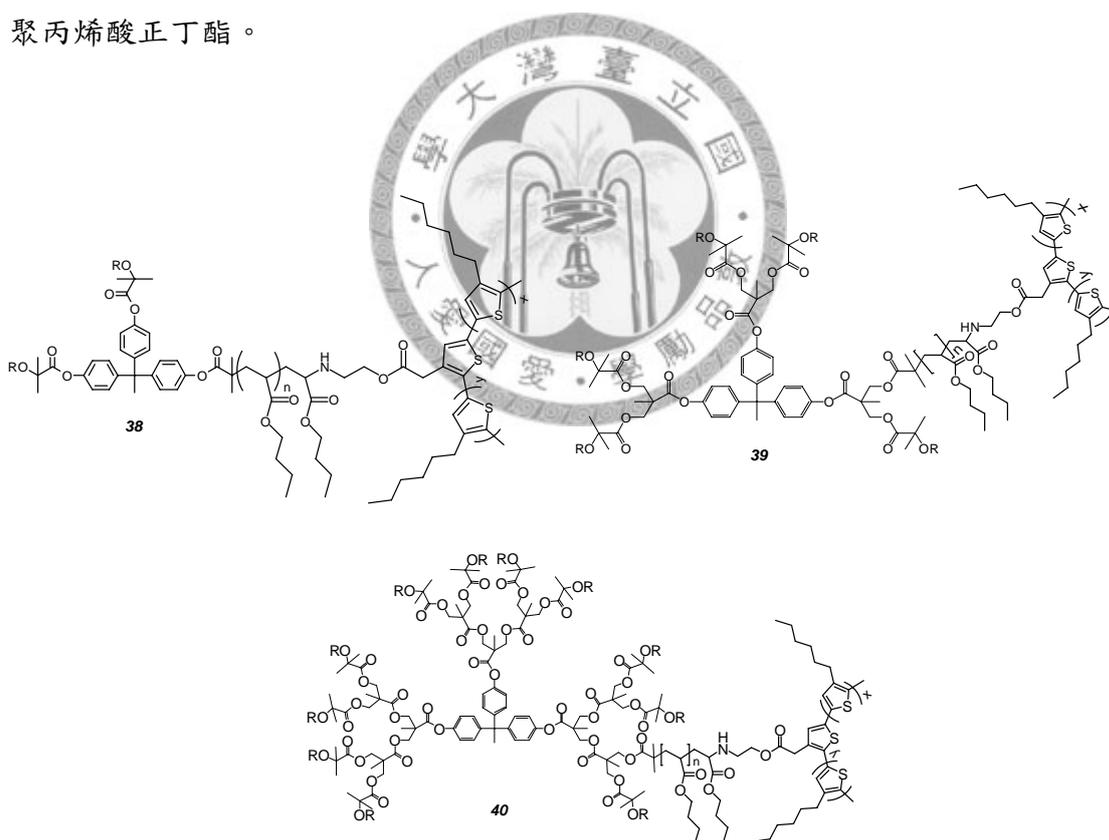
六臂鏈: 10 mL; 十二臂鏈: 15 mL)使其充分溶解,再加入 ethanolamine (三臂鏈: 9.15 g, 150 mmol; 六臂鏈: 3.70 g, 60 mmol; 十二臂鏈: 7.50 g, 120 mmol),於室溫下反應七天,反應完畢後,將 DMF 除去後,將產物以少許丙酮溶解後,滴入水中以洗去未反應之 ethanolamine,反覆沈澱數次後,離心且抽乾後得淡黃色黏稠液,即為產物,分別為三、六、十二臂鏈之具羥基末端基星狀聚丙烯酸正丁酯。



化合物 35~37 的合成

取一 100 mL 之單頸圓底燒瓶,加入 3-thiophene acetic acid (三臂鏈: 427 mg, 3 mmol; 六臂鏈: 85.3 mg, 0.6 mmol; 十二臂鏈: 68.3 mg, 0.48 mmol)、DMAP (三臂鏈: 367 mg, 3 mmol; 六臂鏈: 73.3 mg, 0.6 mmol; 十二臂鏈: 58.6 mg, 0.48 mmol)及 *p*-TSA (三臂鏈: 570 mg, 3 mmol; 六臂鏈: 114 mg, 0.6 mmol; 十二臂鏈: 91 mg, 0.48 mmol),以血清塞封口通乾燥之氮氣後,注入無水 CH_2Cl_2 溶液(三臂鏈: 20 mL; 六臂鏈: 15 mL; 十二臂鏈: 10 mL),並以超音波震盪使其完全溶解後,置於 0°C 冰浴下。再取另一 50 mL 之單頸圓底燒瓶,加入具噻吩末端基星狀聚丙烯酸正丁酯(化合物 32: 1.53 g,

0.25 mmol; 化合物 **33**: 795 mg, 0.05 mmol; 化合物 **34**: 600 mg, 0.02 mmol)及 DCC (三臂鏈: 930 mg, 4.5 mmol; 六臂鏈: 186 mg, 0.9 mmol; 十二臂鏈: 149 mg, 0.72 mmol), 以血清塞封口隔絕外界大氣, 再注入無水 CH_2Cl_2 溶液(20 mL), 以超音波震盪使其全部溶解後; 置於 0°C 冰浴下 30 分鐘。將含有星狀高分子之溶液注入 3-thiophene acetic acid 之溶液中, 此時系統仍為 0°C 的環境下。使其溫度慢慢回升至室溫, 開始反應, 反應時間為三天。反應結束後, 用迴旋濃縮機除去部分之 CH_2Cl_2 溶劑, 將剩餘物滴入甲醇溶液(150 mL)中, 離心取其沈澱物; 再將沈澱物溶於 CH_2Cl_2 (100 mL)溶液中, 加入 0.5 M HCl 溶液(20 mL)進行萃取, 再以蒸餾水反覆萃取多次, 將 CH_2Cl_2 溶液 pH 值調至中性後; 以飽和之 NaHCO_3 水溶液(50 mL)進行萃取, 再以蒸餾水洗至中性後, 取其有機層溶液, 利用無水硫酸鎂去除殘餘之水分; 抽乾為淡黃色黏稠液體, 即得產物, 分別為三、六、十二臂鏈之具噻吩末端基星狀聚丙烯酸正丁酯。



化合物 **38~42** 的合成

取一 50 mL 單頸之圓底瓶, 加入 FeCl_3 (三臂鏈: 973 mg, 6 mmol; 六臂鏈: 1.95 g, 12 mmol, 十二臂鏈: 1.95 g, 12 mmol), 以血清塞封口後, 在室溫下, 用 pump 抽真空約 30 分鐘, 再通入乾燥之氮氣, 使得系統保持於無水的狀態。再以氮氣加壓的方式, 利用雙尖針注入無水之 nitromethane (30 mL), 使其完全溶解。另取具噻吩末

端基之星狀高分子 (化合物 **35**: 66 mg, 0.01 mmol; 化合物 **36**: 167 mg, 0.01 mmol; 化合物 **37**: 158 mg, 1 μ mol), 加入無水 nitromethane (10 mL), 於室溫下, 慢慢加入 FeCl₃ 溶液中。之後, 另取 3-hexylthiophene (三臂鏈: 505 mg, 3 mmol; 六臂鏈: 1.01 g, 6 mmol; 十二臂鏈: 1.01 g, 6 mmol), 加入無水 nitromethane 溶液 (10 mL), 置於 25 mL 圓底瓶, 俟其完全的溶解, 再以 10 mL 之玻璃注射針筒吸取, 利用 syringe pump, 以 0.1 mL/min 的速度, 慢慢滴至系統內; 於室溫下開始反應, 反應 8 小時。將反應完之產物, 先以迴旋濃縮機除去大部分之溶劑, 再將剩餘的滴至大量的甲醇溶液中使其沈澱, 將沈澱物裝入濾筒內, 利用索氏萃取器, 以分別以甲醇、丙酮、正己烷清洗, 使上層溶液呈現完全無色為止, 再以 CHCl₃ 溶出產物, 烘乾後所得之暗紅色固體為最終之產物。



第四章 星狀交聯性導電高分子共聚物之合成與分析

一、前言

1.1 交聯型導電高分子共聚物

導電高分子，由於具有相當優異之光電特性且在環境中有高度的穩定性，因此成為各界研究的焦點之一；但由於其主鏈剛硬的結構，使其在一般有機溶劑中溶解度極差，且其熔點高於裂解點等特性，降低其應用上的價值。因此，導電高分子的改質，一直以來，都受到相當程度的重視。一般最簡易的改質法，乃是將性質柔軟的高分子與導電性高分子進行摻混，以得兼具導電度以及機械性質之導電材料；但因兩種高分子性質差異過大，因此，通常會產生嚴重相分離的現象。

因此在 1985 年 Elsenbaumer^[53] 等人為了改善其溶解度的問題，故將長鏈烷基導入導電高分子—噻吩單體的 3 號位置(也就是 β 位置)，再以化學或是電化學的方式來進行聚合反應，以此所得之聚(3-烷基噻吩) [poly(3-alkylthiophene), P3AT]，具有不錯之成膜性，且更重要的是大大的改善其溶解度，使其可以溶於一般有機溶劑中，如氯仿(CHCl_3)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、四氫呋喃(THF)等；也因此大幅提升其應用上的價值。但依文獻報導^[54]，導電高分子導電型態的穩定性與鏈的柔軟性成反比；當導入長碳鏈鏈長越長，分子鏈越柔軟溶解度與加工性質越好，因其分子鏈的運動較為劇烈，導致導電態穩定度變差。

在 1992 年，Rubner 教授等人^[55]，合成一可溶性的導電高分子—聚 3-辛基噻吩，但由於辛基噻吩鏈較為柔軟，造成其導電態存在的時間極短，極不穩定。因此，導入另一高分子—聚苯乙烯(PS)，並加入交聯劑—對苯二烯，使 PS 分子彼此交聯在一起，因而把聚 3-辛基噻吩的鏈段固定住，形成交聯性導電高分子混摻物，進而使其分子鏈的運動程度降低，成功的增加了導電高分子的加工性，也兼顧了光電特性；而此一導電材料經交聯後，其熱性質也大幅提升。

另外，在 1996 年，日本 Shirota 教授^[56]提出另一種交聯性導電高分子共聚物的概念。首先以甲基丙烯酸醯氯與 α 位置帶醛基之三噻吩分子反應，再以 AIBN 進行自由基聚合反應，以形成側鏈帶三噻吩之聚甲基丙烯酸酯；之後以電化學聚合的方式，將側鏈之導電高分子單體部分進行串聯以形成交聯型導電高分子共聚物，其反應示意圖如圖 4-1 所示。這一類型的導電高分子共聚物之好處為—先合成

導電高分子的前趨物，即為性質柔軟的高分子側鏈帶有導電高分子可聚合之活性基團，此種高分子前趨物，溶解度佳，且加工性質較好，因此可先塗佈在所需之基材上，再以電化學聚合亦或化學聚合的方式，成長導電高分子，進而交聯形成不可溶之薄膜；交聯後，其導電態的穩定度也大幅增加。也因此，交聯型導電高分子共聚物也受到越來越多科學家投入研究。

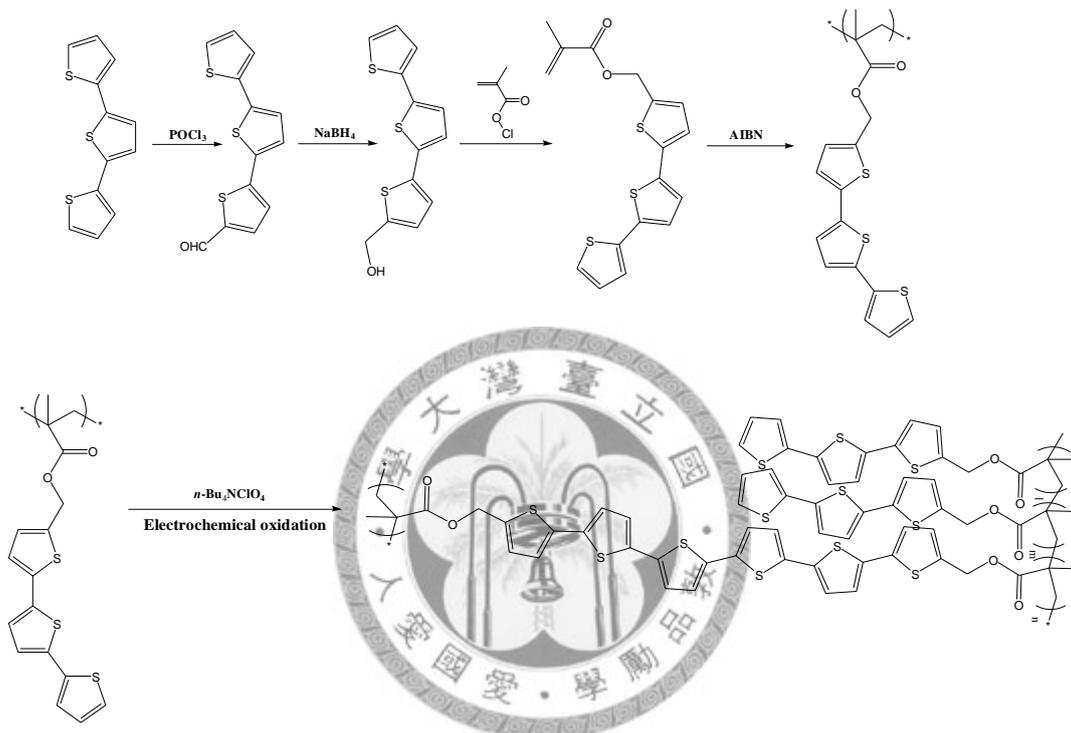


圖 4-1. Shirota 團隊所合成之交聯型導電高分子共聚物之合成示意

基於此概念，在 2000 年，美國西北大學 C. A. Mirkin 教授^[57]合成出兩種側鏈帶三噻吩分子與噻吩分子之 poly(norbornylene) 高分子，再以電化學聚合或化學聚合的方式，使其形成交聯(圖 4-2 為其反應示意圖)；但僅側鏈為三噻吩結構之高分子能繼續進行後續的氧化聚合。因三噻吩分子之氧化電位較低，較易氧化進而聚合形成交聯。而交聯前後其導電度由 10^{-9} 上升至 10^{-4} S/cm，其熱穩定性也大幅增加。

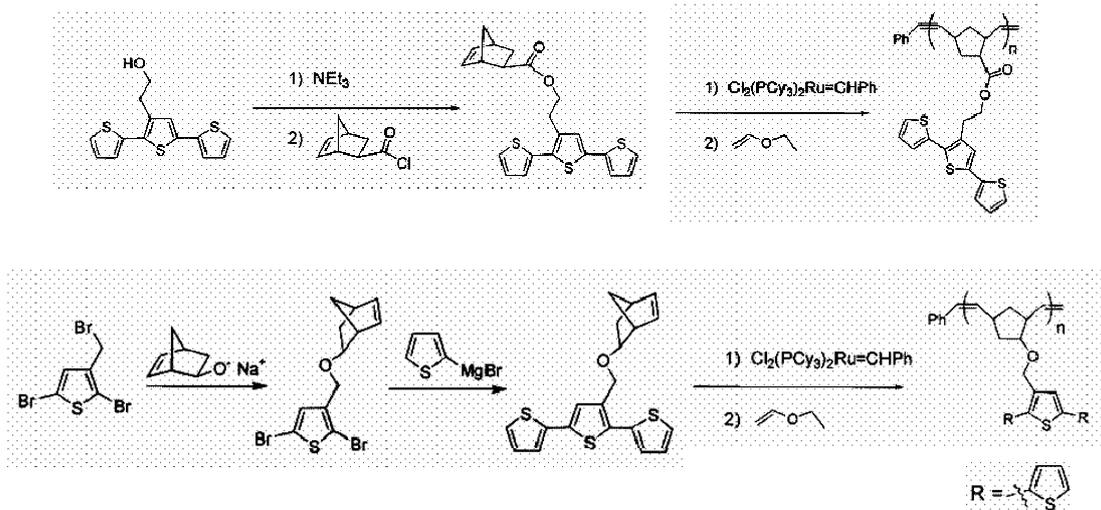


圖 4-2. Mirkin 教授所合成出兩種側鏈帶三噻吩分子之 poly(norbornylene) 高分子之合成示意^[57]

在 2001 年，美國阿拉巴馬大學伯明罕分校 R. C. Advincula 教授^[58]則是合成一側鏈帶有噻吩分子之聚二甲基矽氧烷導電高分子前趨物，再利用塗佈的方式，在基材表面塗上一層特殊的圖案，再利用電化學聚合的方式，形成具有特殊圖案之導電基材(圖 4-3 為其反應示意圖)。由於聚二甲基矽氧烷高分子具有較低的玻璃轉移溫度(Tg)，因此具備良好的成膜性；其分子鏈性質較為惰性，因此有著優異的環境穩定性及熱安定性，也有不錯的水氣阻隔性，結合了導電高分子本身優異之光電特性，故此一導電材料有應用於高分子型發光二極體(polymeric light emitting diodes, PLED)之潛力。

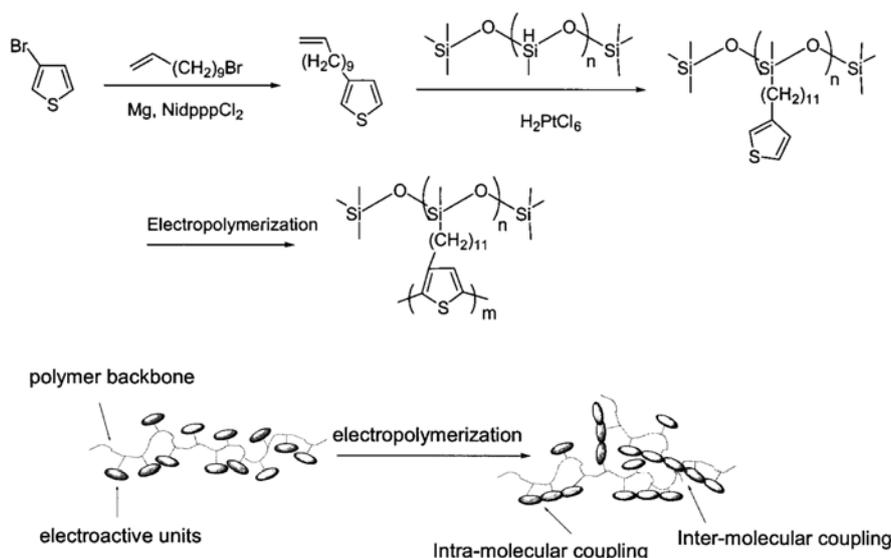


圖 4-3. Advincula 教授所提出之聚二甲基矽氧烷導電高分子前趨物之合成及其後續利用電化學聚合交聯後之合成示意^[58]

2002 年，美國康乃迪克大學史托爾斯分校 G. A. Sotzing 教授^[59]，合成側鏈帶二個三噻吩分子之 norbornylene，之後以開環聚合法(ring-opening metathesis polymerization, ROMP)進行 norbornylene 聚合，而每個 norbornylene 的重覆單元，都帶有二個三噻吩分子之側鏈，再經電化學聚合後，形成交聯型導電高分子共聚物，由於其共聚合物結構中具有較多量之導電高分子，因此擁有相當不錯之光電特性，其材料塗佈成膜後，經電化學聚合，以三氯化鐵摻雜後，其導電度上升至 1×10^{-3} S/cm。為一不錯之導電材料，圖 4-4 為其反應示意圖。

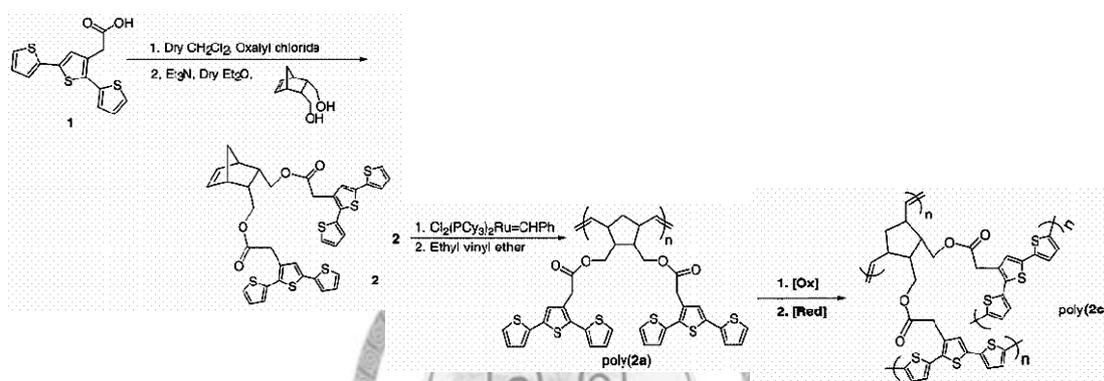
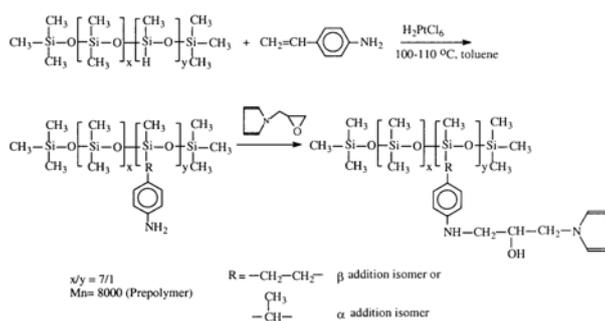


圖 4-4. Sotzing 教授所提出之 poly(norbornylene) 導電高分子前趨物單體合成及利用電化學聚合交聯後之合成示意^[59]

2002 年，B. C. Simionescu 等人^[60]，合成一聚(二甲基矽氧烷-甲基矽氧烷)高分子的共聚物，之後利用 4-乙烯基苯胺進行 hydrosilation，使甲基矽氧烷鏈段側鏈官能基，由氫基轉為胺基(amino group)；再利用此一胺基結構扮演親核劑，攻擊帶環乙氧基吡咯，使其側鏈由胺基再轉為導電高分子吡咯的單體，最後再加入吡咯的單體進行電化學聚合，使其形成交聯型導電高分子共聚合物，圖 4-5 為其合成示意圖。由此法所製備之導電高分子薄膜，具有相當不錯之熱安定性；且此材料具備不錯之光電特性，其導電度隨著摻雜物的不同，約介於 0.3~3 S/cm。



Scheme 1

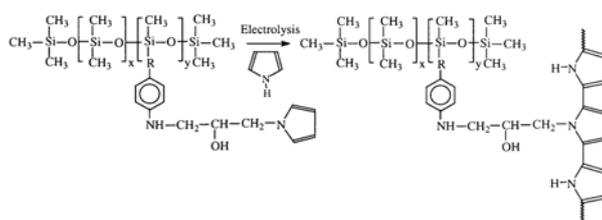


圖 4-5. Simionescu 教授所提出之交聯型導電高分子之合成示意^[60]

2004 年，Sotzing 教授^[61]發表了一系列交聯型導電高分子的探討，首先，合成一帶雙官能基取代之 norbornylene 分子，再以親核取代反應分別將噻吩、二噻吩、三噻吩分子接到 norbornylene 上；再利用開環聚合法形成側鏈為噻吩、二噻吩、三噻吩分子取代之 poly(norbornylene)，最後再以固態氧化交聯法(solid-state oxidative cross-linking method, SOC)利用電化學聚合的方式，形成交聯，圖 4-6 為其合成示意。其隨著氧化電位的降低，即噻吩環數的增加，其導電薄膜光電性質越好。

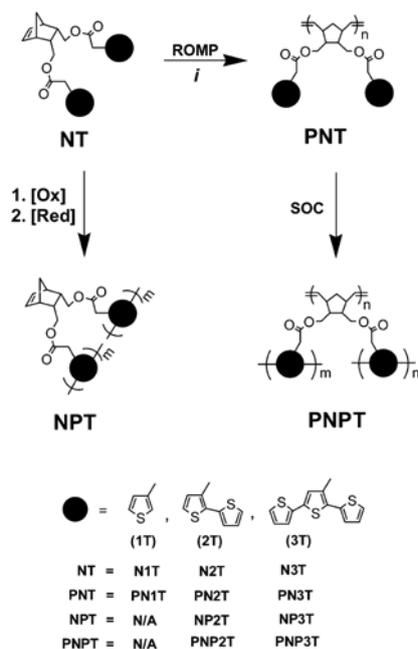


圖 4-6. Sotzing 教授發表了一系列交聯型導電高分子的合成示意^[61]

1.2 研究目的

導電高分子由於性質較為剛硬且脆，因此加工性質差，也使得應用價值大幅降低；一般常見的改善方法，乃是將性質較好的高分子與導電高分子進行摻雜，但不可避免的為嚴重的相分離現象。另外的改質法，則是在導電高分子的單體上導入一長鏈分子，破壞其分子鏈的排列，使其 π - π stacking 效果下降。但由於導入一長鏈，使得分子鏈的運動加劇，因此，導電高分子在導電型態時穩定時間短。另外，在 90 年代發展了一種交聯型導電高分子共聚物，利用一加工性較好的高分子修飾上導電高分子的單體為前趨物，此前趨物由於溶解度、加工性佳，可以塗佈成薄膜後，再利用簡單的氧化聚合使導電高分子鏈段形成交聯，即可成為導電薄膜，由於交聯性高分子之鏈段彼此固定，因此，導電高分子之分子鏈運動受到限制，使得導電態較為穩定。在本研究中，我們結合了導電核殼粒子與交聯性高分子的概念，以星狀高分子—poly(*n*-butylacrylate, PBA)為核心，再以末端基改質的方式，將三噻吩(terthiophene)分子修飾於星狀體的尾端成為交聯型導電高分子前趨物，之後將前趨物塗佈於玻璃表面以形成薄膜，再利用固態氧化交聯法以氧化劑的分散液塗佈於前趨物的薄膜上，使其氧化聚合進而交聯形成導電薄膜。該分子之內核結構為柔軟性高分子 PBA，而外圍則為交聯型導電性聚三噻吩，因此可視為似核殼型交聯性導電高分子共聚物，圖 4-7 為其結構示意圖。

之後，我們利用核磁共振光譜儀(nuclear magnetic resonance spectrometer, NMR)、凝膠滲透層析儀(gel permeation chromatography, GPC)來確定其共聚物之化學結構與分子量及其分佈；利用紫外光-可見光光譜儀(UV-vis)及螢光光譜(PL)來分析其光電特性，最後利用四點探針來量測其材料之導電度。

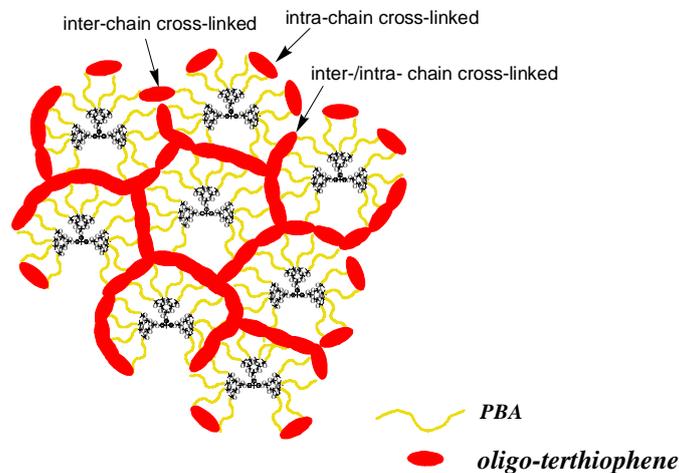


圖 4-7. 似核殼型交聯性導電共聚物之結構設計示意圖

二、結果討論

2.1 具羧酸取代基之三噻吩(44)之合成分析

我們一開始以 3-thiophene acetic acid 為起始反應物，為了避免羧酸基團在反應時產生副反應，因此，首先以酯化反應來進行羧酸基團的保護基反應，其反應在酸催化下，與乙醇進行酯化反應，乙醇在此同時扮演反應物與溶劑的角色，反應後經管柱分離(hexane:EA=10:1, $R_f = 0.75$)得化合物 **41**；將化合物 **41** 溶於醋酸中，加入 NBS 進行溴化反應，反應結束後，緩慢加入鹼(1 M $\text{NaOH}_{(\text{aq.})}$)使系統回到中性，以中止反應，後經管柱分離(hexane:EA=15:1, $R_f = 0.6$)得化合物 **42**；之後以化合物 **42** 與 2-(tributylstannyl)thiophene 在 Pd(II)的存在下，進行 stille coupling 反應，反應結束後經管柱分離(Toluene, $R_f = 0.6$)得酯基取代之三噻吩單體(化合物 **43**)；最後在鹼溶液下(20 wt-% $\text{NaOH}_{(\text{aq.})}$)進行水解反應，進行去保護基反應，得羧基取代之三噻吩單體(2,2',5',2''-terthiophene acetic acid, 化合物 **44**)；其合成反應示意如圖 4-8 所示。

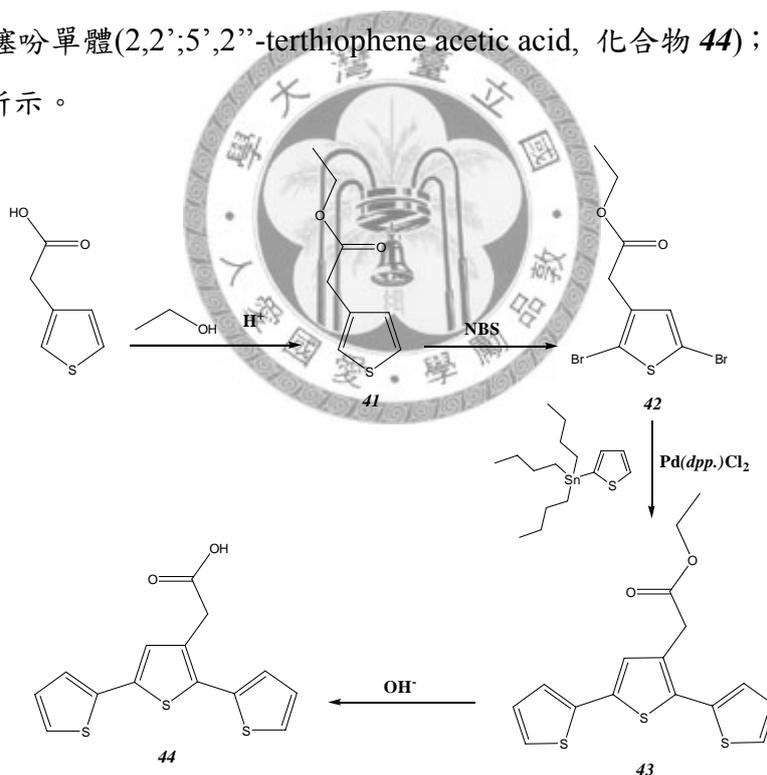


圖 4-8. 具羧酸取代基之三噻吩合成示意圖

2.2 具三噻吩末端基之星狀聚丙聚丙丙烯酸正丁酯之合成與分析

利用第一章所合成出各種不同臂鏈數羥基末端基之星狀聚丙丙烯酸正丁酯，與帶有羧基團之三噻吩分子(2,2',5',2''-terthiophene acetic acid)，進行酯化反應，使兩者結合在一起，進行末端基的改質，使星狀體末端帶有導電性高分子的單體。酯化反應條件乃是參照 Frederick E. Ziegler and Gregory D. Berger^[34]等人於 1979 年所提出的方法。

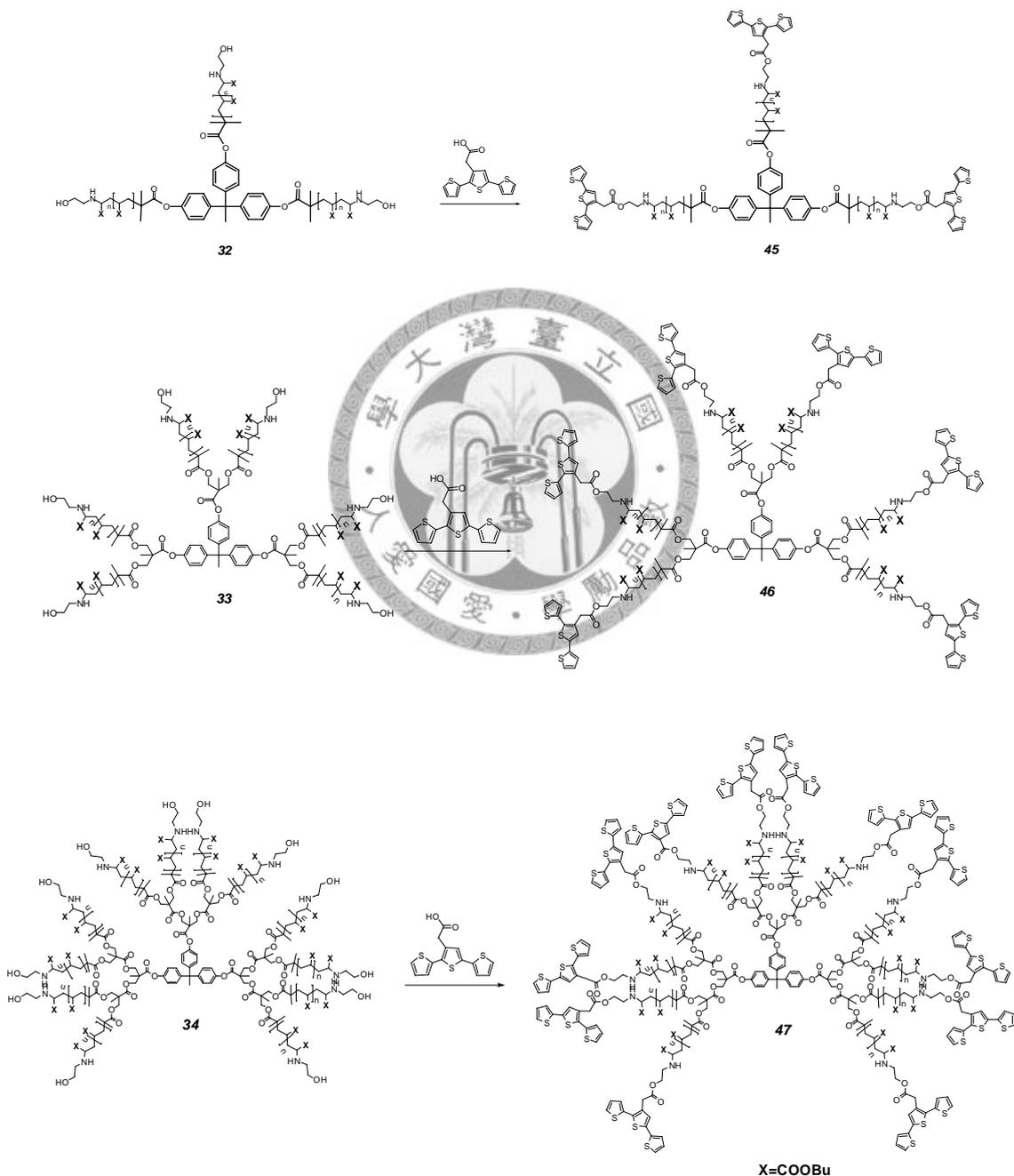


圖 4-9. 化合物 45、46、47 之合成示意圖

將第三章所合成出的具羥基末端基之星狀聚丙聚丙丙烯酸正丁酯，在 DCC、DMAP

以及 *p*-TSA 的存在下，對 3-乙酰基三噻吩(2,2';5',2''-terthiophene acetic acid)進行酯化反應(圖 4-9 為其合成示意圖)，使此星狀聚丙烯酸正丁酯尾端帶有一個三噻吩單元，進而利用此一星狀體結構之尾端導電性高分子活性單元來進行後續交聯聚合反應。

生成物之 $^1\text{H-NMR}$ 的圖譜可用來判定三臂鏈星狀分子的尾端是否已完全轉變為三噻吩單元。分別在圖 4-10、4-12 及 4-14 中， $\delta=6.99\sim 7.35$ ppm 之間訊號的出現，明確證明星狀聚丙烯酸正丁酯(三、六、十二臂鏈)的尾端均已鍵結上三噻吩的分子，而在 $\delta=3.69$ ppm 位置上出現一吸收峰，為噻吩環上 acetic 的甲基上氫的訊號；由起始劑結構甲基上 H 的訊號($\delta=1.11$ ppm, 6H, *b*)與三噻吩上 H 的訊號($\delta=7.35$ ppm, 1H, *a*)波峰面積之比值，可計算出三噻吩於星狀體末端之接枝率，在本實驗中，三、六、十二臂鏈之星狀高分子其末端三噻吩之接枝率均接近 100%。

由三臂鏈星狀高分子之 GPC 圖 (如圖 4-11)，可以看出反應前後分子量僅些微的變大，但仍維持著狹窄的分子量分佈 $\text{PDI}=1.19$ ，其分子量變化如表 4-1 所示；在六臂鏈及十二臂鏈之 GPC 圖亦是同樣的結果(如圖 4-13 及 4-15)，而表 4-2 及 4-3 分別整理了經由 GPC 及 $^1\text{H-NMR}$ 所測得之六臂鏈及十二臂鏈星狀高分子分子量變化。而在 GPC 圖中其分子量成長的幅度並不很明顯，原因為反應前後其兩者間分子量差距不是很大，而這同時也間接表示在酯化反應的過程中，以及後續純化的步驟中—在弱酸及弱鹼的條件下，星狀聚丙烯酸正丁酯的各臂鏈依然保持完整性。

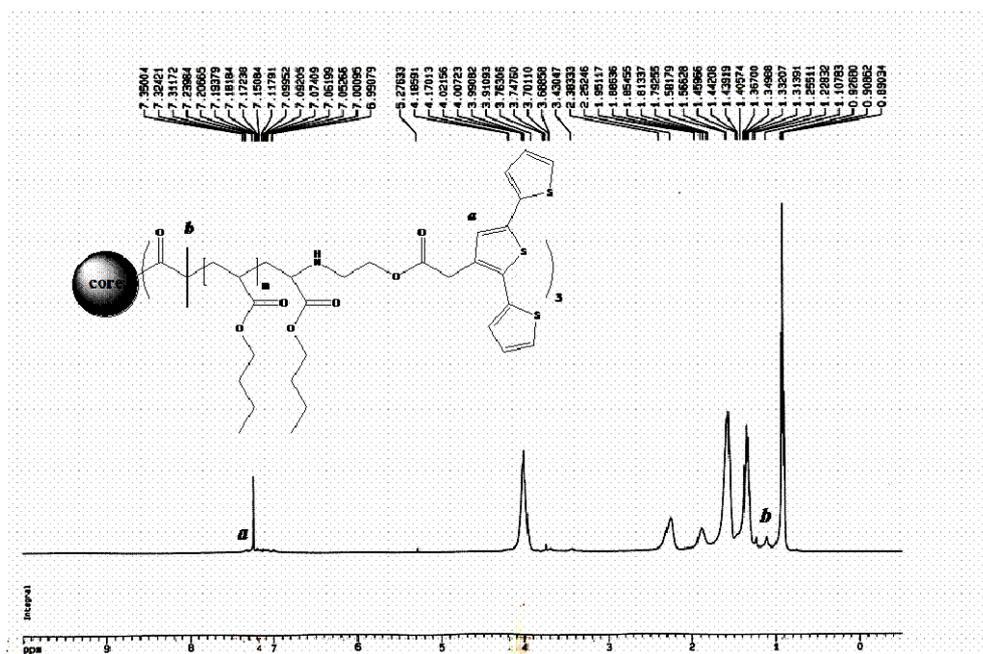


圖 4-10. 化合物 45 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖

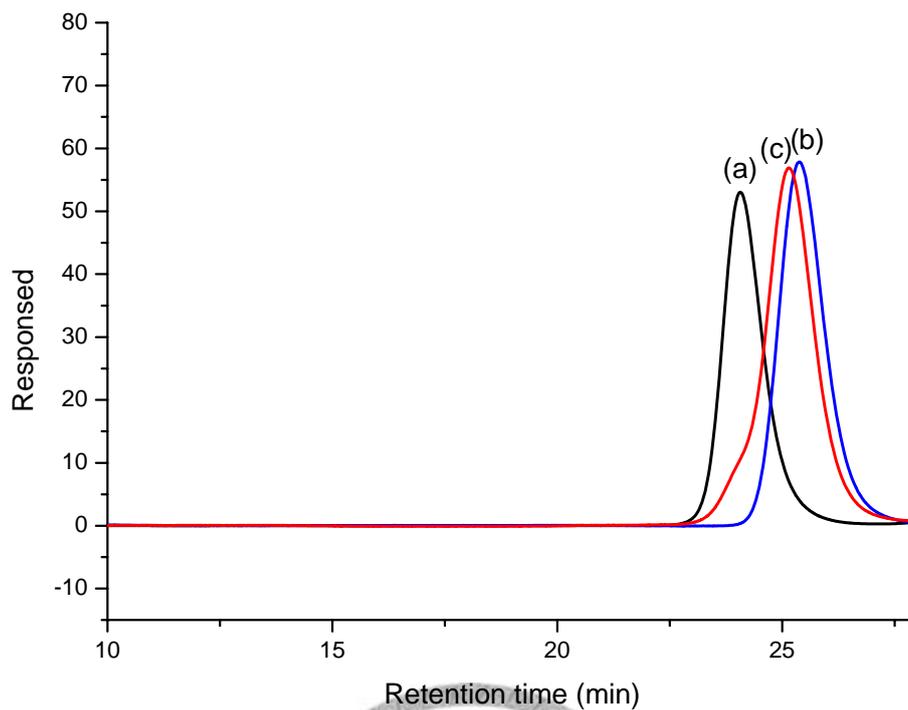


圖 4-11. 三臂鏈星狀高分子 GPC 圖，(a)化合物 29、(b)化合物 32、(c)化合物 45

表 4-1. 一系列之三臂鏈之星狀高分子末端基改質後其分子量的變化表

	$M_{n, GPC}$	$M_{w, GPC}$	$M_{n, MALS}$	PDI	$M_{n, NMR} (Xn/arm^c)$
化合物 29	5,650	6,500	5,850	1.15 ^a / 1.10 ^b	6,150 (14.4 ^d)
化合物 32	4,050	4,700	6,250	1.16 ^a / 1.33 ^b	6,100 (14.4 ^d)
化合物 45	4,400	5,250	6,650	1.19 ^a / 1.15 ^b	6,950 (14.4 ^d)

^a RI 偵檢器

^b 多角度光散射偵檢器(multi-angle light scattering detector, MALS)

^c 由 ¹H-NMR 所計算得之平均聚合度

^d PBA 鏈段之平均聚合度

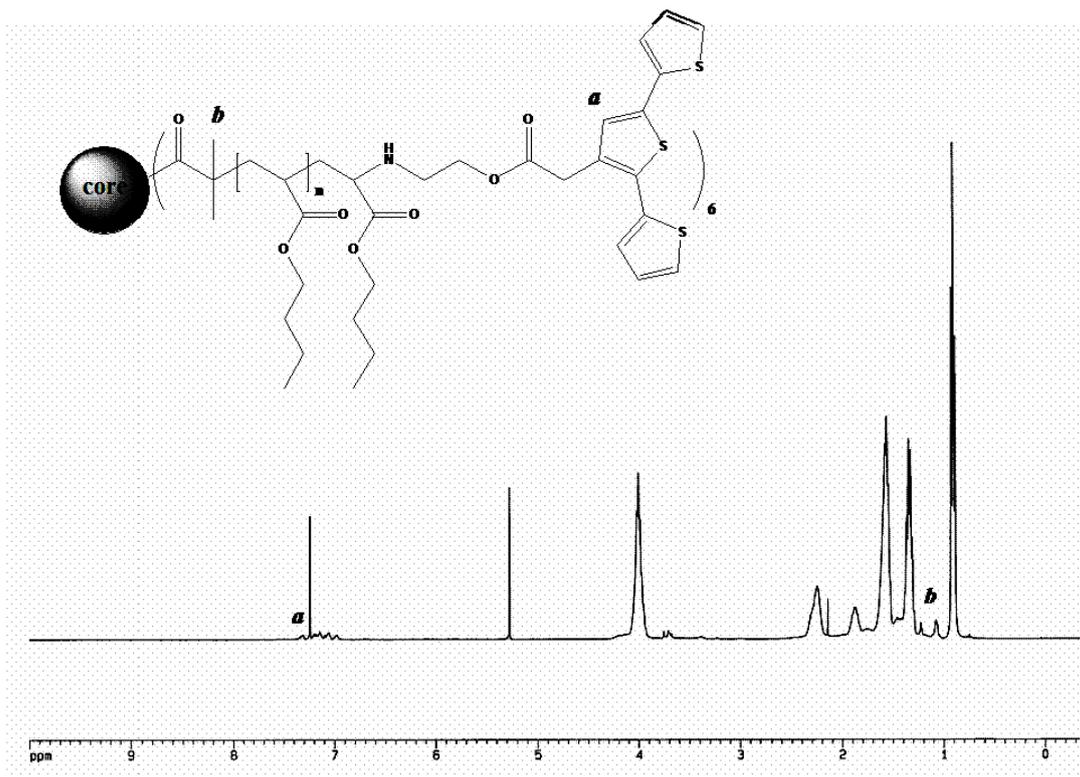


圖 4-12 化合物 46 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖

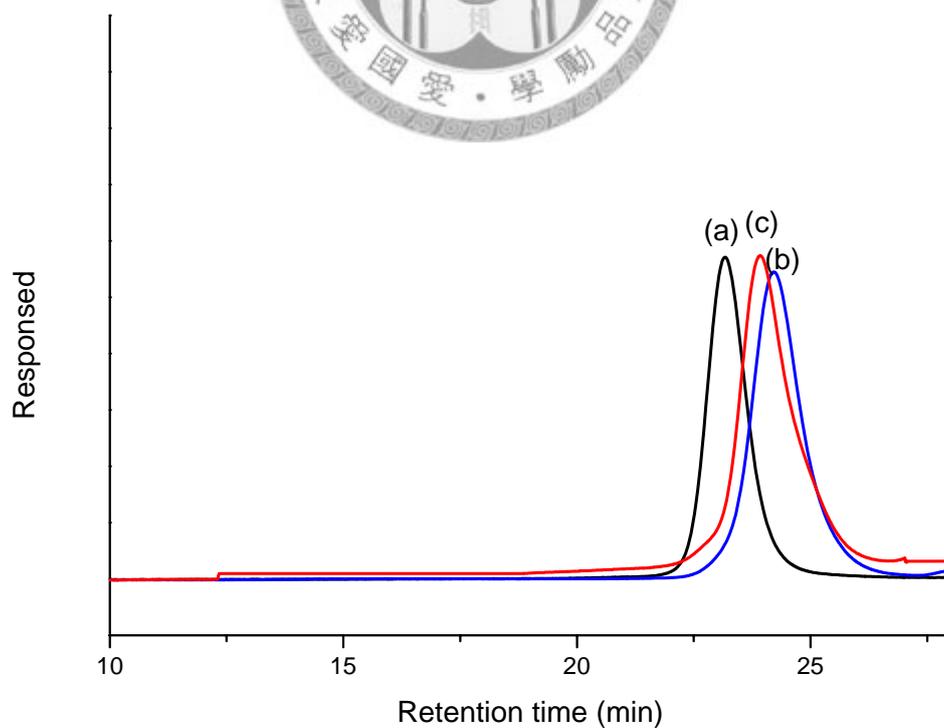


圖 4-13. 六臂鏈星狀高分子 GPC 圖，(a)化合物 30、(b)化合物 33、(c)化合物 46

表 4-2. 一系列之六臂鏈之星狀高分子末端基改質後其分子量的變化表

	$M_{n, GPC}$	$M_{w, GPC}$	$M_{n, MALS}$	PDI	$M_{n, NMR} (Xn/arm^c)$
化合物 30	14,500	15,600	15,850	1.08 ^a / 1.13 ^b	16,000 (18.8 ^d)
化合物 33	8,200	9,450	16,500	1.15 ^a / 1.28 ^b	15,900 (18.8 ^d)
化合物 46	9,450	11,000	15,100	1.16 ^a / 1.16 ^b	17,650 (18.8 ^d)

^a RI 偵檢器

^b 多角度光散射偵檢器(multi-angle light scattering detector, MALS)

^c 由 ¹H-NMR 所計算得之平均聚合度

^d PBA 鏈段之平均聚合度

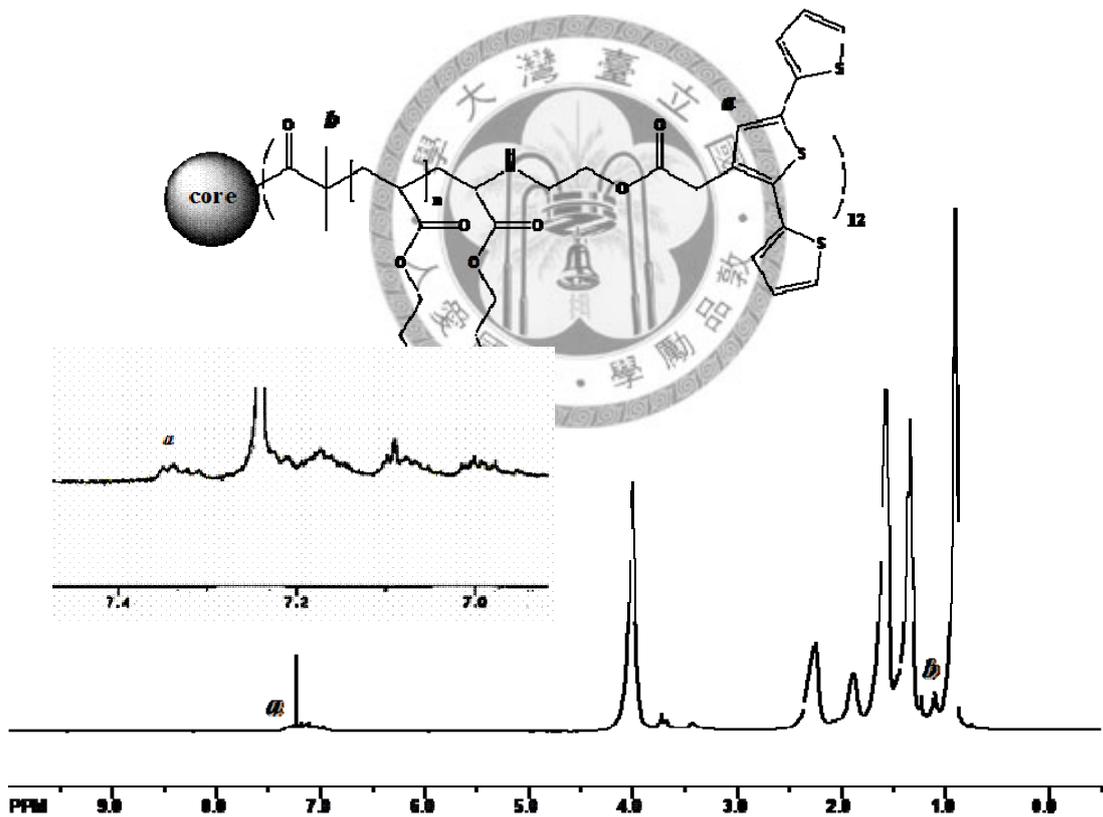


圖 4-14. 化合物 47 之 ¹H-NMR 圖

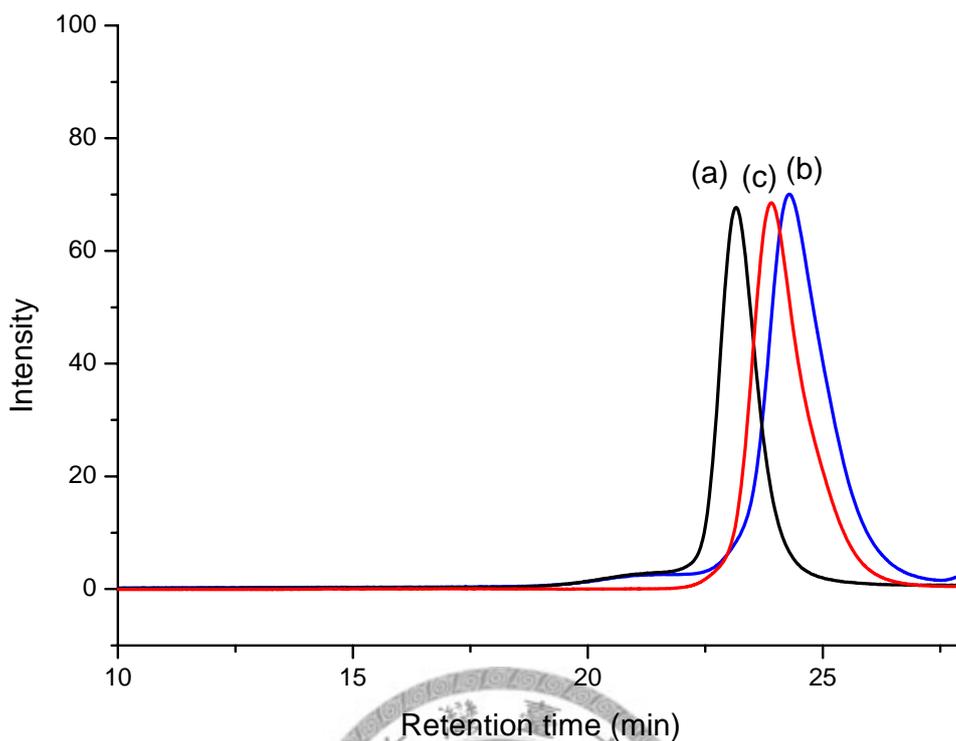


圖 4-15. 十二臂鏈星狀高分子 GPC 圖 (a)化合物 **31**、(b)化合物 **34**、(c)化合物 **47**

表 4-3. 一系列之十二臂鏈之星狀高分子分子量的變化

	$M_{n, GPC}$	$M_{w, GPC}$	$M_{n, MALS}$	PDI	$M_{n, NMR} (X_n/arm^c)$
化合物 31	18,700	20,200	27,500	1.08 ^a / 1.23 ^b	30,200 (17.4 ^d)
化合物 34	7,300	9,500	29,850	1.30 ^a / 1.04 ^b	30,000 (17.4 ^d)
化合物 47	10,750	12,700	31,000	1.18 ^a / 1.21 ^b	33,500 (17.4 ^d)

^a RI 偵檢器

^b 多角度光散射偵檢器(multi-angle light scattering detector, MALS)

^c 由 ¹H-NMR 所計算得之平均聚合度

^d PBA 鏈段之平均聚合度

2.3 交聯型導電性星狀高分子共聚物之合成與分析

配製 1 wt-% 之星狀高分子前趨物溶液(化合物 45、46、47)，以旋轉塗佈法於玻璃基材上塗佈高分子前趨物薄膜，烘乾後為一淡黃色薄膜。再以 3 M 的氧化劑 (FeCl_3) 懸浮液以旋轉塗佈法，將氧化劑懸浮液塗佈於高分子薄膜上，高分子薄膜顏色由黃色轉為墨綠色；之後再分別以甲醇、丙酮、正己烷、氯仿沖洗薄膜後，其中三臂鏈星狀高分子薄膜在氧化聚合後，其薄膜經氯仿沖洗後大部分被溶出，無法得一完整薄膜，其原因可能與三臂鏈之前趨物高分子其交聯點(cross-linking point)過少，無法形成一完整之交聯共聚物，因此溶解度較高，成膜性較差。而在六臂鏈星狀高分子薄膜氧化聚合後且經得氯仿沖洗薄膜，得一完整暗紅色薄膜，相較於三臂鏈之導電性星狀高分子共聚物，此薄膜不溶於任何有機溶劑。其可能增加分子間之交聯點(cross-linking point)，使其形成一較完整之交聯共聚物，因此成膜性增加，同樣的，在十二臂鏈中，也可得到一均勻之暗紅色薄膜，其薄膜亦不能溶於任何有機溶劑中；圖 4-16 為其反應示意。

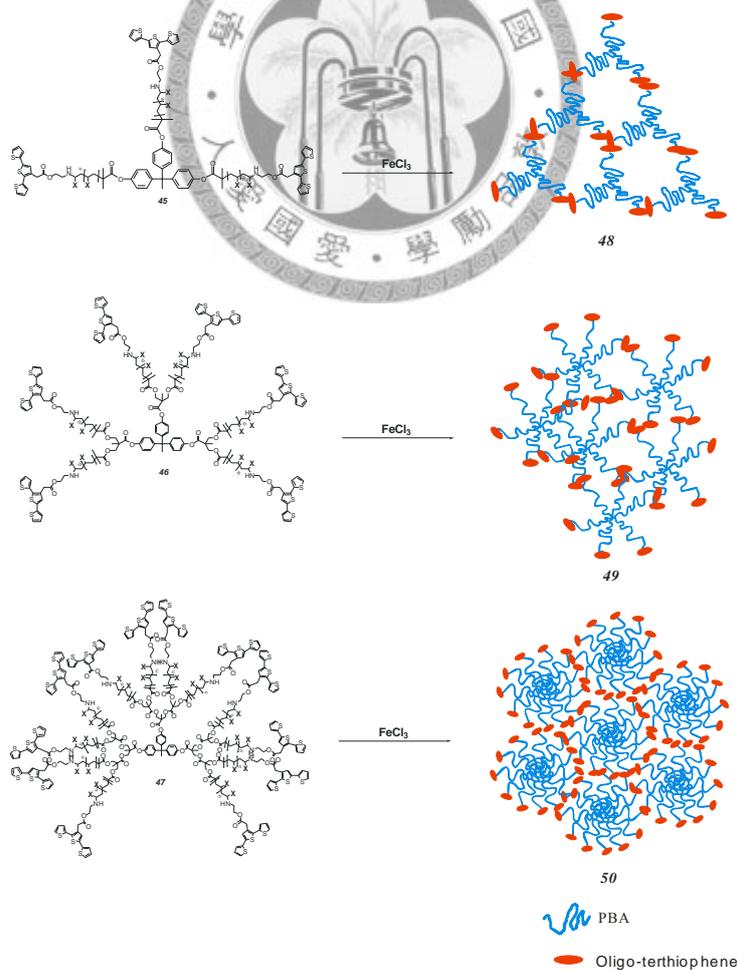


圖 4-16. 化合物 48、49、50 之結構示意

六臂鏈之交聯型導電薄膜在交聯前後其 UV 最大吸收波長有著非常明顯之位移的現象產生，從 345 nm 位移至 475 nm。經氧化劑塗佈後，六臂鏈之星狀高分子鏈末端之三噻吩單元產生分子內或分子外之交聯反應，使其分子鏈共軛長度增加，因此，從 UV 上可觀查到紅位移(red-shift)現象的產生，如圖 4-17(a)與(b)。其交聯前後之螢光光譜(PL)中[如圖 4-17(c)與(d)]，在交聯前前趨物高分子經波長 350 nm 之光源激發後，放出 452 nm 的光，在當交聯後，UV 最大吸收波長紅位移至 475 nm，因此，以 450 nm 之光源激發後，交聯高分子共聚物，放出 595 的光，由 PL 中也發現了明顯的紅位移現象，這也同樣證明了交聯反應的發生，使其產生共軛鏈長的延伸。而此一薄膜經 iron(III) perchlorate 摻雜後，其 UV-vis 光譜中(如圖 4-18)，分別於 768 nm、1380 nm 產生相對應之 polaron 及 bipolaron 之特性吸收峰。

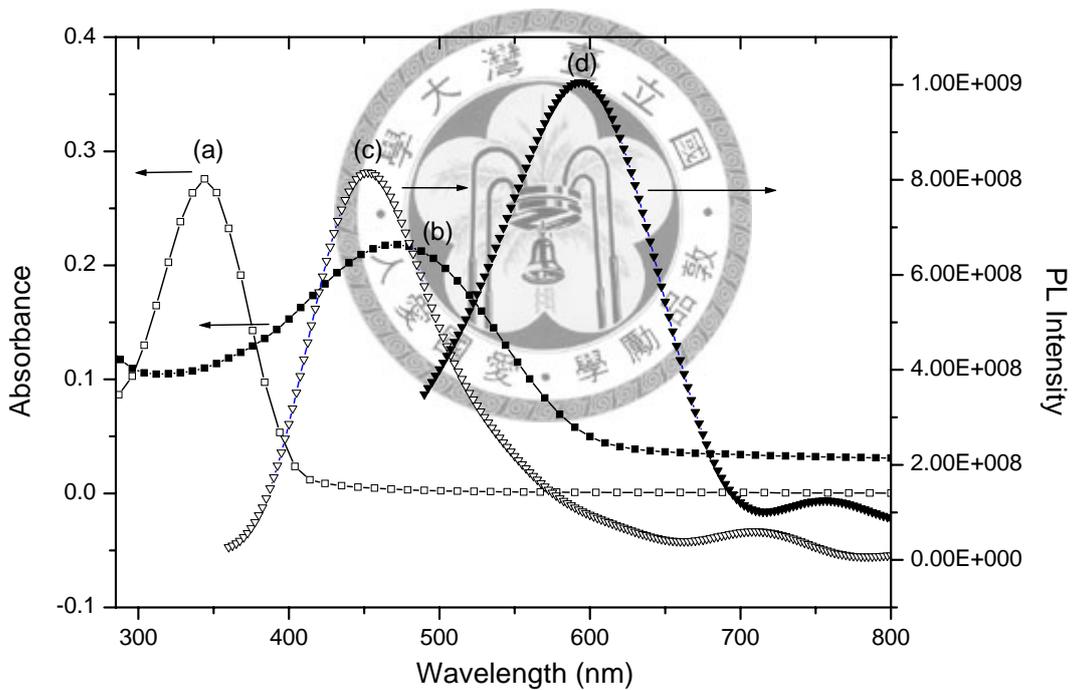


圖 4-17. 六臂鏈之交聯型導電性星狀高分子共聚物之 UV-vis 及 PL 光譜，(a)交聯前、(b)交聯後之 UV-vis 光譜，(c)交聯前、(d)交聯後之 PL 光譜

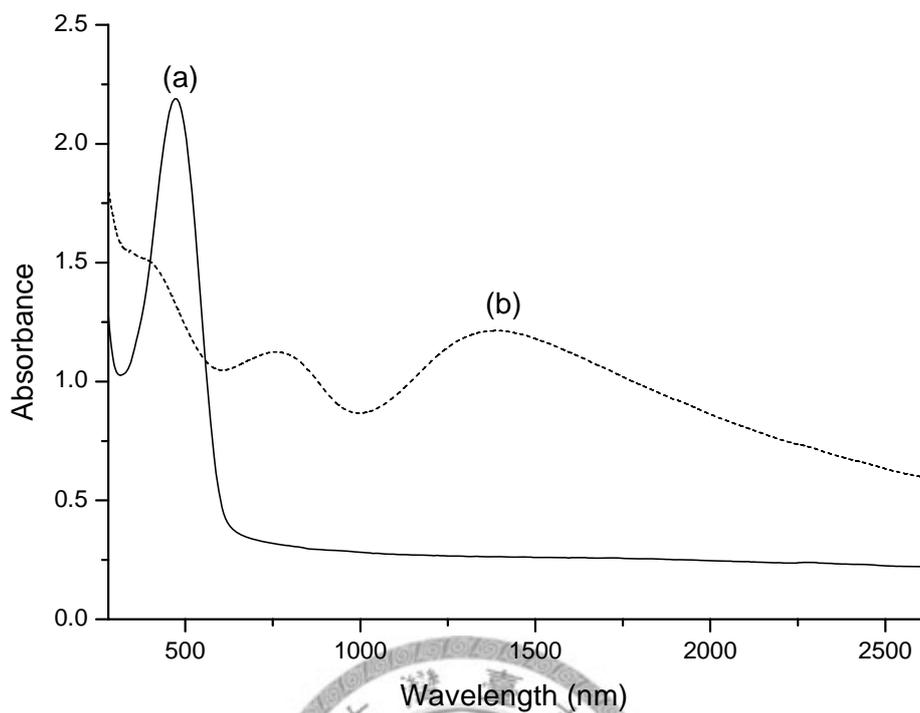


圖 4-18. 六臂鏈之交聯型導電性星狀高分子共聚物摻雜前後之 UV-vis 光譜，(a)摻雜前，(b)摻雜後

而在十二臂鏈之交聯導電薄膜在交聯前後，同樣在 UV 最大吸收波長有著非常明顯之位移的現象產生，從 345 nm 位移至 480 nm。經氧化劑塗佈後，十二臂鏈之星狀高分子鏈末端之三噻吩單元產生分子內或分子外之交聯反應，使其分子鏈共軛長度增加，因此，從 UV 上可觀查到紅位移(red-shift)現象的產生，如圖 4-19(a)與(b)。其交聯前後之螢光光譜(PL)中[如圖 4-19(c)與(d)]，在交聯前前趨物高分子經波長 350 nm 之光源激發後，放出 450 nm 的光，在當交聯後，UV 最大吸收波長紅位移至 475 nm，因此，以 450 nm 之光源激發後，交聯高分子共聚物，放出 610 nm 的光，在 PL 中也同樣發現了明顯的紅位移現象，這也明確地證明交聯反應的發生，使其產生共軛鏈長的延伸。而此一薄膜經 iron(III) perchlorate 摻雜後，其 UV-vis 光譜中(如圖 4-20)，分別於 760 nm、1440 nm 產生其相對應之 polaron 及 bipolaron 之特性吸收峰，其吸收波峰與六臂鏈之特性吸收峰相似，在此也提供了交聯反應後，共軛鏈段延長之證據。

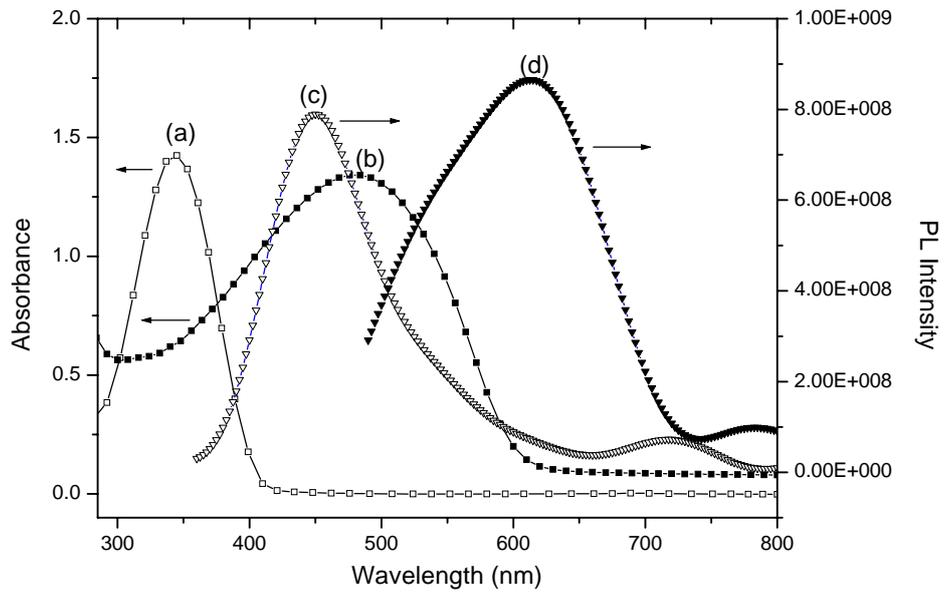


圖 4-19. 十二臂鏈之交聯型導電性星狀高分子共聚物之 UV-vis 及 PL 光譜，(a)交聯前、(b)交聯後之 UV-vis 光譜，(c)交聯前、(d)交聯後之 PL 光譜

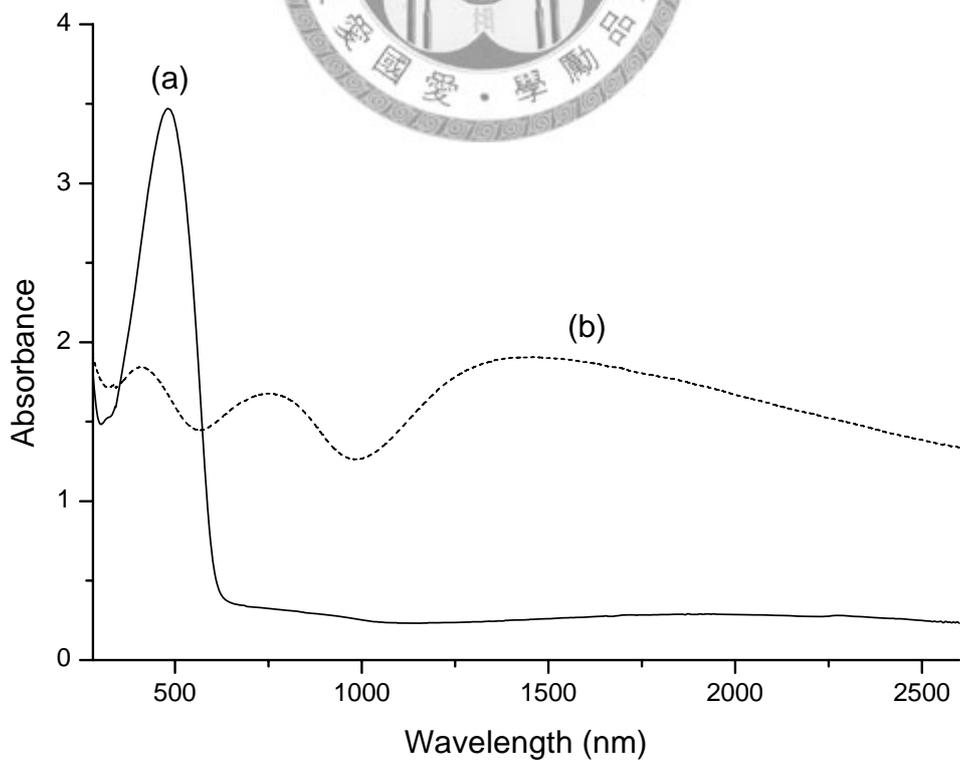


圖 4-20. 十二臂鏈之交聯型導電性星狀高分子共聚物摻雜前後之 UV-vis 光譜，(a)摻雜前，(b)摻雜後

十二臂鏈之交聯導電薄膜，可藉由控制旋轉塗佈機的轉速，即可輕易的控制此一交聯導電薄膜之厚度；如將星狀高分子前趨物溶液以轉速 500 rpm 塗佈於玻璃基材上，經氧化劑交聯後，所得之導電薄膜厚度為 225 nm，當轉速增加時，其薄膜厚度也隨之下降 (1500 rpm 及 3000 rpm 所得之膜厚分別為 130 及 90 nm)。所得到的薄膜(厚度為 225 nm)經 AFM 量測，其表面粗糙度(root-mean-square roughness, rms)為 1.13 nm。且不同厚度之薄膜，表面均為一連續且相當平整之表面型態。

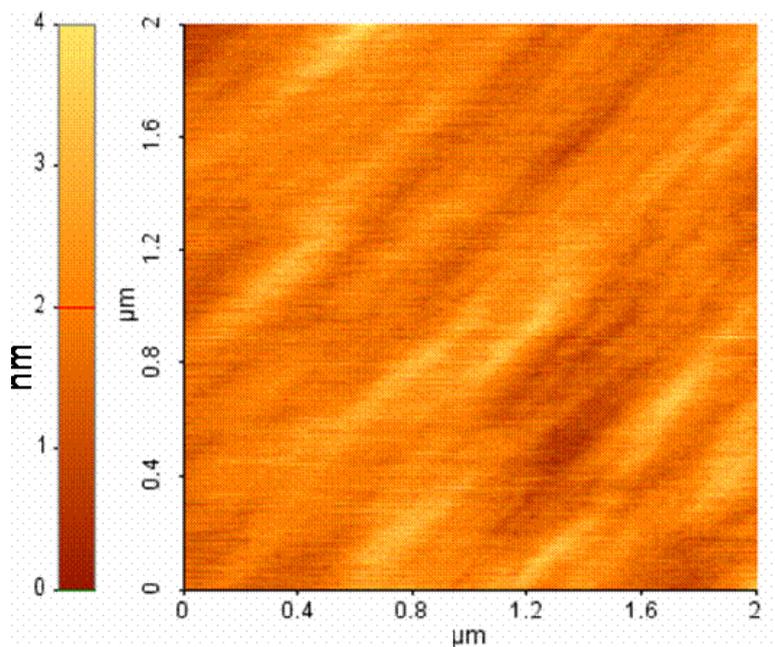


圖 4-21. 十二臂鏈之交聯型導電性星狀高分子共聚物之薄膜 AFM 圖 (薄膜厚度為 225 nm)

此一系列之交聯型導電薄膜(化合物 **29~31**)，利用 $\text{Fe}(\text{OCl}_4)_3$ 摻雜後，以標準式四點探針，於室溫下量測其材料導電度，其導電度數值如表 4-4。在文獻中記載^[41]，在交聯型導電薄膜的研究中，一般導電高分子含量佔交聯型高分子之 50~60%，其導電度數值約在 10^{-4} S/cm；在此一系統中六臂鏈及十二臂鏈之星狀高分子內其導電高分子含量僅需約 5%，即可達到文獻之相似導電度，其原因在於核殼型結構，可有效降低導電性高分子之含量，即可達到相當於純導電高分子之光電特性，而由於導電性高分子之機械及加工性質較差，因此，降低導電性高分子的含量，也可提高此一導電薄膜之膜性質。

表 4-4. 一系列之星狀高分子共聚物之導電度

Sample entry	Conductivity (mS/cm)
化合物 29	NA
化合物 30	0.31
化合物 31	0.62

另外，製備交聯型導電薄膜於 ITO 玻璃上，利用電化學摻雜反應(doping)後，從 UV-vis 圖中(圖 4-22)可發現，在 750 及 1600 nm 分別產生其相對應之 polaron 及 bipolaron 之特性吸收峰，而此一薄膜顏色從原本橘紅色轉為墨綠色；之後再利用電化學進行去摻雜反應(de-doping)後，其(λ_{\max})則回到 480 nm，薄膜顏色則轉回原本之橘紅色。此一交聯型導電薄膜可經由電化學方式反覆進行摻雜-去摻雜反應，來達到薄膜顏色的變化，這種特性也可使此材料具備有電致變色(electrochromic)之潛在應用潛力。

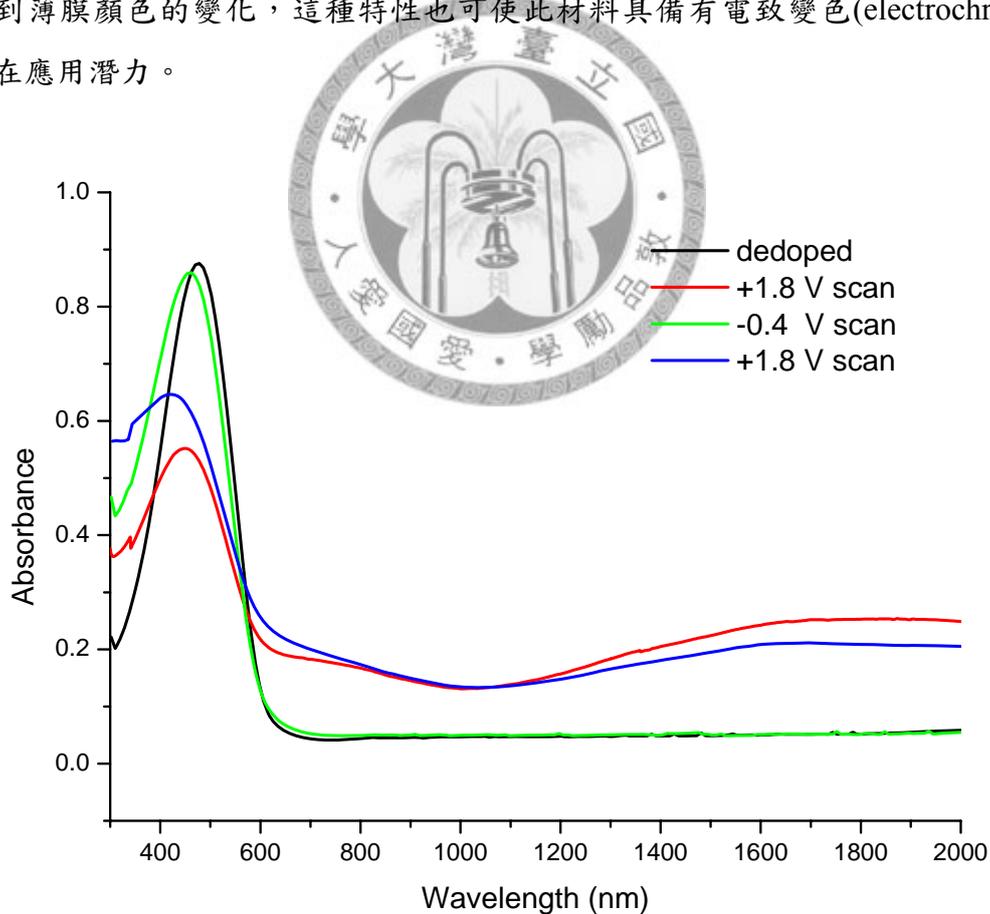


圖 4-22. 十二臂鏈之交聯型導電性星狀高分子共聚物之薄膜經電化學摻雜後之 UV-vis 最大吸收波峰的變化圖及其薄膜變色示意圖

三、實驗

3.1 化學試劑

1. Iron(III) chloride anhydride (Acros) ，使用前於室溫下經抽氣 pump (1×10^{-2} torr) 減壓除水一小時。
2. 3-Thiophene acetic acid 98% (Acros)。
3. 4-Dimethyl-aminopyridine 99% (DMAP) (Acros)。
4. *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimide 99% (DCC) (Acros)。
5. *p*-Toluenesulfonic acid monohydrate 99% (*p*-TSA) (Acros)。
6. Methylene chloride 99.9% (Mallinckrodt) ，以 CaH_2 為除水劑經蒸餾除水後使用。
7. Trichloromethane 99.9% (Mallinckrodt) ，以 CaH_2 為除水劑經蒸餾除水後使用。
8. Methanol (Mallinckrodt)。
9. Magnesium sulfate (昭和化學株式會社)。
10. Acetone (Mallinckrodt)。
11. Hexane (Mallinckrodt)。
12. Hydrochloric acid 37% (Acros)。
13. Sodium bicarbonate (Acros)。
14. Tetrahydrofuran (Mallinckrodt) ，以 Benzophenone 為指示劑，經鈉塊除水蒸餾後使用。
15. Silicon oil (聯工化學試藥公司)。
16. 2-Bromo-2-methylpropionyl bromide (Acros)。
17. Sodium bisulfite (SHOWA)。
18. 2,2-Bis(hydroxymethyl)proionic acid (Bis-MPA) 99% (Acros)。
19. 2,2-Dimethoxypropane 98% (Acros)。
20. Triethylamine (TEA) (Acros) ，經 CaH_2 除水蒸餾後使用。
21. 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethane 99%, (3OH) (ALDRICH)。
22. Dowex50*8-100 ion exchange resin (Acros)。
27. Copper bromide 98% (CuBr) (Acros) ，使用前以冰醋酸攪拌清洗 overnight 後，

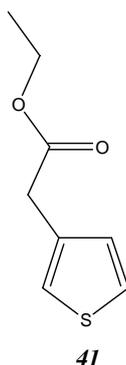


除去冰醋酸，再加入乙醚清洗，重複洗三次；最後以 ethanol 洗至上層液澄清後，除去溶劑，經減壓乾燥後使用。

23. 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylenetriamine 98% (PMDETA) (Lancaster)。
24. *n*-Butyl acrylate 99% (BA) (Acros)，使用前以 CaH₂ 攪拌除水後，經減壓蒸餾後(40°C 下以 1×10⁻² torr)使用。
25. Silical gel，Geduran si 60 particle size 0.063-0.200mm (Merck)。
26. Celite powder。
27. Aluminium oxide, neutral 50-200micron (Al₂O₃ powder) (Acros)。
28. *N,N*-Dimethylformamide (DMF) (Acros)。
29. Ethanolamine 99% (Acros)。
30. Nitromethane 95% (Acros)。
31. N-bromosuccinimide (NBS) (Acros)，使用前於熱水中進行再結晶，得白色晶體，經減壓乾燥後使用。
32. 2-(tributylstannyl)thiophene 95% (ALDRICH)
33. dichlorobis(triphenylphosphine)palladium, [Pd(*dpp.*)Cl₂] (ALDRICH)
34. Toluene (Mallinckrodt)
35. Acetic acid (Acros)
36. Ethanol (昭和化學株式會社)
37. Iron(III) perchlorate (Acros)



3.2 化合物之合成



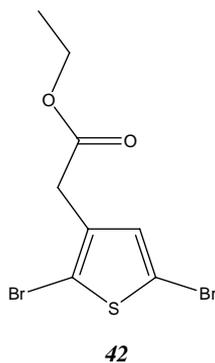
ethyl thiophene-3-acetate (**41**)的合成

取一個 50 mL 圓底瓶加入 3-thiophene acetic acid (5 g, 35 mmol)，加入絕對乙醇(30 mL)後，再加入硫酸(2 mL)，在 95 °C 下迴流進行反應，反應 12 小時後，將大部分溶劑以減壓濃縮的方式抽乾後；加入 CH_2Cl_2 (50 mL)將產物溶解後，再加入飽和 Na_2CO_3 水溶液(50 mL)進行萃取，萃取三次後，再以飽和食鹽水萃取至中性為止。收集有機層，以無水硫酸鎂除水後，過濾抽乾得粗產物，將粗產物以管柱層析法進行純化(動相為 Hexane:EA=10:1， $R_f=0.75$)，得產物為無色油狀液體，產率約為 88%。

光譜資料：

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : $\delta= 7.26(\text{s}, 1\text{H}), 7.13(\text{d}, 1\text{H}), 7.02(\text{d}, 1\text{H}), 4.14(\text{q}, 2\text{H}), 3.63(\text{s}, 2\text{H}), 1.24(\text{t}, 3\text{H})$

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) : $\delta= 171.13, 133.75, 128.50, 125.67, 122.77, 60.90, 35.96, 14.22$



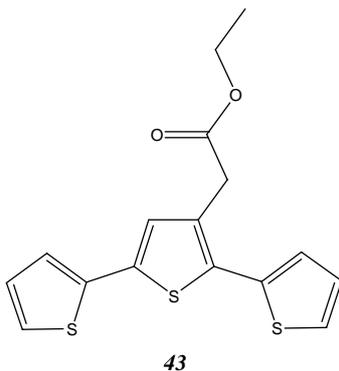
ethyl 2,5-dibromothiophene-3-acetate (**42**)的合成

取一個 50 mL 圓底瓶加入化合物 **41** (4 g, 23.5 mmol)，加入冰醋酸(30 mL)後，再加入 NBS (8.45 g, 47.5 mmol)，於室溫下反應，反應 2 小時後，緩慢加入 1 M NaOH(aq.) 直到系統由酸性回到中性。加入 CH₂Cl₂ (50 mL)將產物溶解後，再加入飽和 Na₂CO₃ 水溶液(50 mL)進行萃取，萃取三次後，再以飽和食鹽水萃取至中性為止。收集有機層，以無水硫酸鎂除水後，過濾抽乾得粗產物，將粗產物以管柱層析法進行純化(動相為 Hexane:EA=15:1，R_f=0.6)，得產物為無色油狀液體，產率約為 75%。

光譜資料：

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ= 6.92(s, 1H), 4.15(q, 2H), 3.53(s, 2H), 1.25(t, 3H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ= 169.62, 134.45, 131.35, 110.96, 110.70, 61.25, 34.97, 14.15



ethyl (2,2',5',2'')-terthiophene-3-acetate (**43**)的合成

取一個 50 mL 圓底瓶加入化合物 **42** (4 g, 12 mmol)，加入無水 THF (30 mL)後，再加入 2-(tributylstannyl)thiophene (9.4 g, 25.2 mmol)；之後，另取一 25 mL 之圓底瓶，加入 dichlorobis(triphenylphosphine)palladium (0.35 g, 2.52 mmol)溶於無水 THF (10

mL)，將此溶液以雙尖針在氮氣下注入上述溶液；於 80°C 下加熱迴流，反應 24 小時後，將大部分溶劑以減壓濃縮的方式抽乾後；加入 CH₂Cl₂ (50 mL)將產物溶解後，以飽和食鹽水萃取三次後。收集有機層，以無水硫酸鎂除水後，過濾抽乾得粗產物，將粗產物以管柱層析法進行純化(動相為 Toluene, R_f = 0.6)，得產物為螢光黃色油狀液體，產物產率約為 58%。

光譜資料：

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ= 7.33(d, 1H), 7.19(q, 2H), 7.15(d, 1H), 7.11(s, 1H), 7.07(t, 1H), 6.99(t, 1H), 4.18(q, 2H), 3.71(s, 2H), 1.26(t, 3H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ= 170.79, 136.77, 135.87, 134.78, 130.81, 127.85, 127.76, 126.77, 126.61, 126.14, 124.67, 123.87, 61.13, 34.96, 14.20



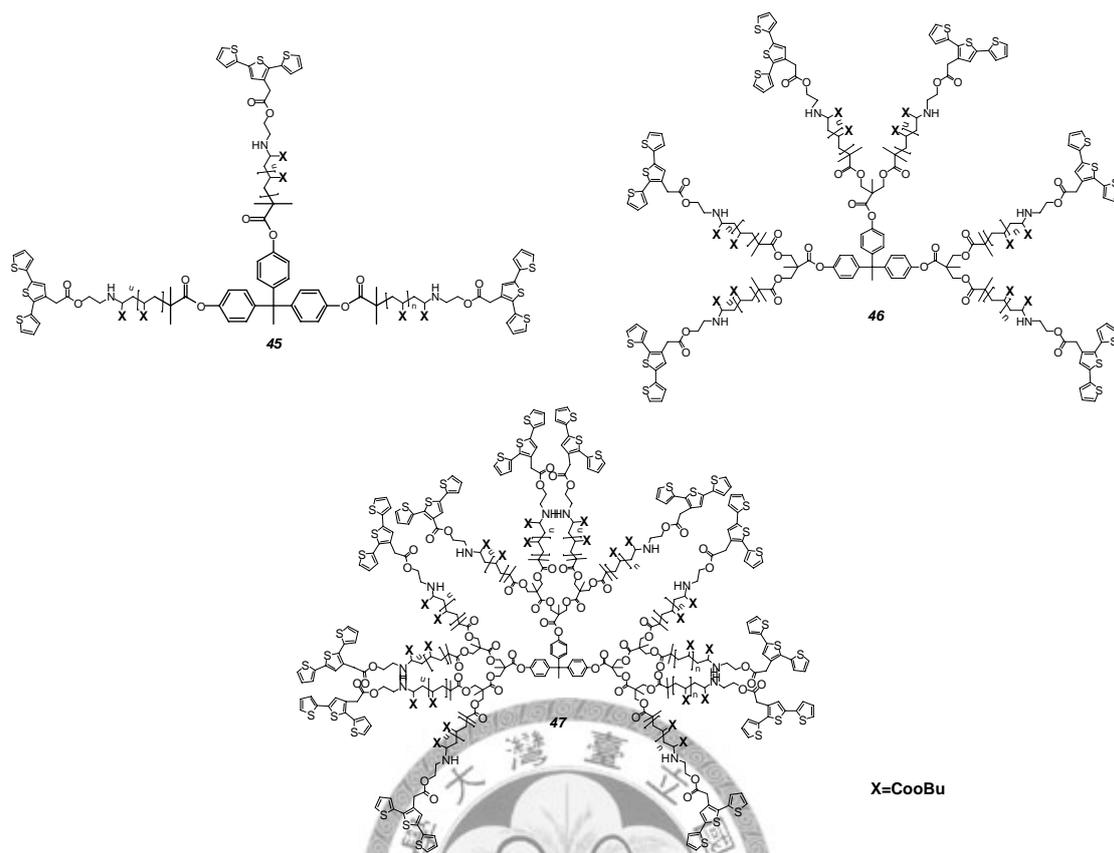
2,2';5',2''-terthiophene-3-acetic acid (**44**)的合成

取一個 50 mL 圓底瓶加入化合物 **43** (2 g, 6 mmol)，加入甲醇(5 mL)後，再加入 20 wt-% NaOH_(aq.) (20 mL)；於 100°C 下加熱迴流，反應 12 小時後，加入 CH₂Cl₂ (50 mL) 進行萃取，萃取三次後。收集水層，將純鹽酸緩慢滴至系統，直到系統呈現酸性為止，此時產物析出，再加入 CH₂Cl₂ (50 mL)將沈澱物溶解後，以飽和食鹽水萃取三次後。收集有機層，以無水硫酸鎂除水後，過濾抽乾得產物，產物為黃色固體，產物產率約為 91%。

光譜資料：

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ= 7.33(d, 1H), 7.21(d, 1H), 7.19(d, 1H), 7.16(d, 1H), 7.11(s, 1H), 7.07(t, 1H), 6.99(t, 1H), 3.77(s, 2H)

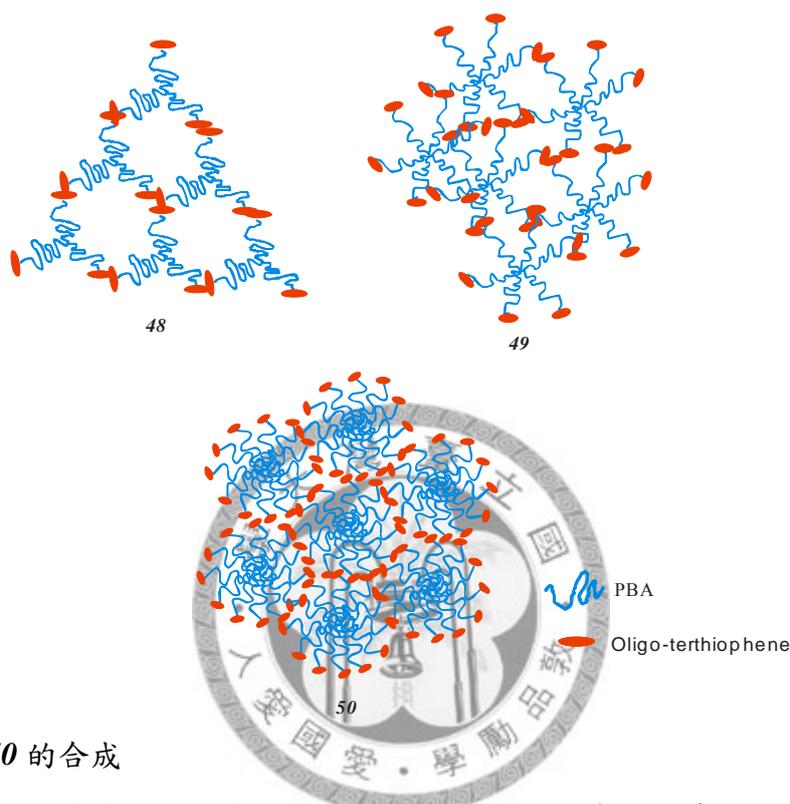
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ= 176.67, 136.60, 136.11, 134.48, 132.50, 129.85, 127.86, 127.03, 126.97, 126.48, 126.34, 124.79, 124.02, 34.51



化合物 45~47 的合成

取一 100 mL 之單頸圓底燒瓶，加入 2,2',5',2''-terthiophene acetic acid (三臂鏈: 460 mg, 1.5 mmol; 六臂鏈: 184 mg, 0.6 mmol; 十二臂鏈: 147 mg, 0.48 mmol)、DMAP (三臂鏈: 183 mg, 1.5 mmol; 六臂鏈: 114 mg, 0.6 mmol; 十二臂鏈: 58.6 mg, 0.48 mmol) 及 *p*-TSA (三臂鏈: 285 mg, 1.5 mmol; 六臂鏈: 183 mg, 1.5 mmol; 十二臂鏈: 91.0 mg, 0.48 mmol)，以血清塞封口通乾燥之氮氣後，注入無水 CH_2Cl_2 (三臂鏈: 20 mL; 六臂鏈: 15 mL; 十二臂鏈: 10 mL) 溶液，並以超音波震盪使其完全溶解後，置於 0°C 冰浴下。再取另一 50 mL 之單頸圓底燒瓶，加入具羥基末端基之星狀高分子 (三臂鏈: 1.53 g, 0.25 mmol; 六臂鏈: 795 mg, 0.05 mmol; 十二臂鏈: 600 mg, 0.02 mmol) 及 DCC (三臂鏈: 466 mg, 2.3 mmol; 六臂鏈: 186 mg, 0.9 mmol; 十二臂鏈: 149 mg, 0.72 mmol)，以血清塞封口隔絕外界大氣，再注入無水 CH_2Cl_2 溶液 (20 mL)，以超音波震盪使其全部溶解後；置於 0°C 冰浴下 30 分鐘。將具羥基末端基星狀高分子溶液注入 3-thiophene acetic acid 溶液中，此時系統仍為 0°C 的環境下。使其溫度慢慢回升至室溫，開始反應，反應時間為三天。反應結束後，用迴旋濃縮機除去部分之 CH_2Cl_2 溶劑，將剩餘物滴入甲醇溶液 (150 mL) 中，離心取其沈澱物；再將沈澱物溶於 CH_2Cl_2 (100 mL) 溶液中，加入 0.5 M HCl 溶液 (20 mL) 進行萃

取，再以蒸餾水反覆萃取多次，將 CH_2Cl_2 溶液 pH 值調至中性後；以飽和之 NaHCO_3 水溶液進行萃取，再以蒸餾水洗至中性後，取其有機層溶液，利用無水硫酸鎂去除殘餘之水分；抽乾即得產物，產物為黃褐色黏稠液體。



化合物 48~50 的合成

分別取星狀高分子前趨物 (10 mg) 加入 CHCl_3 (0.7 mL) 中，使其完全溶解，之後將星狀高分子前趨物溶液以旋轉塗佈機(轉速 500 rpm) 均勻塗佈於玻璃表面，並置於 40°C 的環境中，除去溶劑，使其在玻璃基材上形成高分子薄膜。另取 FeCl_3 (4.9 g) 加入 CHCl_3 (10 mL) 並使其均均分散於溶液中，將氧化劑的分散液以旋轉塗佈的方式均勻塗佈一層氧化劑於高分子前趨物薄膜上，之後依序以甲醇、丙酮、正己烷及氯仿清洗高分子薄膜，洗至溶液分別呈現清澈透明為止，此時所得之暗紅色薄膜即為產物(化合物 48、49、50)。

第五章 結論

我們成功的設計並合成出三種不同導電高分子的改質方法，且能有效提高其加工性。首先，在第一部分，我們開發出一系列具有單取代及雙取代以酯基鍵結之不同碳鏈長度取代基 poly(3,4-propylenedioxythiophene) (PProDOT) 衍生物(化合物 **12**、**13**、**14**、**15**)；我們發現當導入側鏈長度較長的單取代基之 PProDOT(化合物 **13**)時，在溶液中其 UV-vis 光譜中產生多重分裂吸收峰，其原因在於碳鏈長度達到一定長度時($C > 10$)，其 PProDOT 分子除了主鏈上 π - π stacking 所造成的排列外，其側鏈也會受到凡得瓦力而產生排列，因而產生一規則排列之導電高分子，其多重分裂來自於導電高分子鏈因規則排列所造成之不同長度之 conjugated domain 有關。之後，我們變換 UV-vis 量測時的溫度，來嘗試其熱致變色的反應；當單取代基之鏈長較長之衍生物($C=12$, 化合物 **13**)，在溶液 (THF 或 toluene) 中，當溫度逐漸升高時，其 620 nm 的吸收波峰會隨溫度上升而吸收度下降，伴隨著 537 nm 的吸收峰則為上升，而 575 nm 則保持不變；其溶液顏色也由藍色轉為紫色，當溫度再持續加高至 95°C 時，其 539 nm 吸收波峰則大幅增加，其高分子溶液也轉為粉紅色。其原因為高溫時，其側鏈之長鏈分子的擾動增加，破壞其分子鏈之排列，因此產生藍位移的現象，此一特性使其具有應用於溫度感測器之潛力。之後，我們利用鹼性下水解，使其酯基結構斷裂，以形成酸基結構，並在水溶液下使其解離，當單取代基之鏈長較長之衍生物($C=12$, 化合物 **13**)，當 pH 值較高時($\text{pH}=12.5$)，分子鏈 COOH 完全解離成 COO^- ，此時分子鏈因靜電斥力的關係，使分子鏈延伸，其分子鏈之共軛長度較長($\lambda_{\text{max}}=530$ nm)；當 pH 值下降時，由於分子鏈由 COO^- 慢慢轉回 COOH，分子與分子之間靜電斥力下降，造成分子鏈較為捲曲，使得分子鏈之共軛長度變短($\lambda_{\text{max}}=480$ nm)，其(λ_{max})顯示為藍位移的現象。而化合物 **13** 此一特性使其具有應用於酸鹼感測器之潛力。

在第二部分，我們利用核殼乳膠顆粒(core-shell latex)改質導電性高分子製程的概念，設計出單一分子型的導電核殼粒子，首先，我們製備出一星狀高分子—poly(*n*-butylacrylate) (PBA) 為核心，並利用末端基改質的方式，使其末端基帶有導電高分子的單體—噻吩(thiophene)，之後利用氧化聚合的方式，使其末端基進行導電高分子鏈的成長；由於此一星狀共聚物之兩種不同成分高分子是以共價鍵所鍵

結，且星狀高分子其特殊之 3D 構造且其尺度在奈米等級，因此，我們可將其視為一似核殼型導電奈米粒子。此一似核殼型導電奈米粒子於有機溶劑中具有很高的溶解度，且在 CHCl_3 極稀溶液中，以 AFM 來看，其粒子的聚集大小為一單一分子的尺度，且隨著星狀分子臂鏈數的增加，其 AFM 之粒子逐漸呈現甜甜圈(donut-like)型態，當臂鏈數增加至十二時，其 AFM 圖並無法呈現 donut-like 的型式，但隨著增加探針的振動頻率時，其粒子逐漸呈現 donut-like 型態。而從 DLS 與 AFM 所觀測到的粒徑分佈，都證實了此一系列導電性星狀共聚物之 core-shell particle 之結構。

在第三部分，我們成功地結合了導電核殼粒子與交聯性高分子的概念，以星狀高分子—poly(*n*-butylacrylate) (PBA)為核心，再以末端基改質的方式，將三噻吩(terthiophene)分子修飾於星狀體的尾端成為交聯型導電高分子的前趨物，之後將前趨物塗於基材上形成薄膜，再利用固態氧化交聯法以 iron(III) chloride 為氧化劑塗佈於前趨物的薄膜上，使其氧化聚合進而交聯形成導電薄膜。此法由於前趨物高分子(PBA)具有溶解度高、加工性佳及與基材之附著性佳等特性，再藉由簡易的氧化聚合法，因此，可以在任何基材上形成一性質優良之導電薄膜，且此一複合薄膜由於其特殊之 core-shell 結構，因此在較低的導電高分子含量下，即可擁有不錯之導電度(10^{-4} S/cm)。

參考文獻

- (1) (a) Li, G.; Jiang, L.; Peng, H. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 7890; (b) Bergman, B.; Hanks, T. W. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 8035; (c) Ma, W. Kim, J. Y.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, *28*, 1776; (d) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- (2) Bjorklund, R. B.; Liedberg, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1293.
- (3) (a) Armes, S. P.; Vincent, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 288. (b) Armes, S. P.; Miller, J. F.; Vincent, B. *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, *118*, 410.
- (4) DeArmitt, C.; Armes, S. P. *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, *150*, 134.
- (5) Armes, S. P.; Aldissi, M.; Agnew, S.; Gottesfeld, S. *Langmuir*, **1990**, *6*, 1745.
- (6) De Paoli, M-A.; Maltman, R. J.; Diaz, A. F.; Bargon, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1687.
- (7) Wang, H. L.; Toppare, L.; Fernandez, J. E. *Macromolecules*, **1990**, *23*, 1053.
- (8) (a) Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 481. (b) Jonas, F.; Schrader, L. *Synth. Met.* **1991**, *41-43*, 831. (c) Heywang, G.; Jonas, F. *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 116. (d) Pettersson, L. A. A.; Carlsson, F.; Inganas, O.; Arwin, H. *Thin Solid Films*, **1998**, *313-314*, 356.
- (9) Amou, S.; Haba, O.; Shirato, K.; Hayakawa, T.; Ueda, M.; Takeuchi, K.; Asai, M. *Journal of Polymer Science* **1999**, *37*, 1943.
- (10) Kumar, A.; Reynolds, J. R. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 7629.
- (11) (a) Bayer AG, Eur. Patent 440 957, **1991**. (b) Martin, B. D.; Nikolov, N.; Pollack, S. K.; Saprigin, A.; Shashidhar, R.; Zhang, F.; Heiney, P. A. *Synth. Met.* **2004**, *142*, 187.
- (12) Groenendaal, L.; Zotti, G.; Aubert, P.-H.; Waybright, S. M.; Reynold, J. R. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 855.
- (13) Takakazu, Y.; Mahmut, A. *Synth. Met.*, **1999**, *100*, 237.
- (14) Reeves, B. D.; Thompson, B. C.; Abboud, K. A.; Smart, B. E.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 717.
- (15) Kumar, A.; Welsh, D. M.; Morvant, M. C.; Piroux, F.; Abboud, K. A.; J. R. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 896.
- (16) Welsh, D. M.; Kumar, A.; Meijer, E. W.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **1999**, *11*,

1379.

(17) Zong, K.; Madrigal, L.; Groenendaal, L. B.; Reynolds, J. R. *Chem. Commun.* **2002**, 2498.

(18) Leclerc, M. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1491.

(19) Kim, I.-B.; Phillips, R.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules*,

(20) Ho, H. A.; Leclerc, M. *J. AM. CHEM. SOC.* **2003**, *125*, 4412.

(21) McCullough, R. D.; Ewbank, P. C.; Loewe, R. S. *J. AM. CHEM. SOC.* **1997**, *119*, 633

(22) Ho, H. A.; Boissinot, M.; Bergeron, M. G.; Corbeil, G.; Dore, K.; Boudreau, D.; Leclerc, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1548.

(23) Keegstra, M.; Peters, T.; Brandsma, L. *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 3363.

(24) Reeves, B. D.; Unur, E.; Ananthkrishnan, N.; Reynolds, J. R. *Macromolecules*. **2007**, *40*, 5344.

(25) Jasne, S. J.; Chiklis, C. K. *Synth. Met.* **1986**, *15*, 175.

(26) Yassar, A.; Roncali, J.; Garnier, F.; *Polym. Commun.* **1987**, *28*, 103.

(27) (a) Khan, M. A.; Armes, S. P. *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 671. (b) Burchell, M. J.; Cole, M. J.; Lascelles, S. F.; Khan, M. A.; Barthet, C.; Wilson, S. A.; Cairns, D. B.; Armes, S. P. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1999**, *32*, 1719.

(28) Omastova, M.; Pavlinec, J.; Pionteck, J.; Simon, F.; Kosina, S. *Polymer*, **1998**, *39*, 6559.

(29) Cairns, D. B.; Khan, M. A.; Perruchot, C.; Riede, A.; Armes, S. P. *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 233.

(30) Eisazadeh, H.; Spinks, G.; Wallace, G. G. *Polymer*, **1994**, *35*, 3801.

(31) Cairns, D. B.; Armes, S. P. *Langmuir*, **1999**, *15*, 8052.

(32) Khan, M. A.; Armes, S. P. *Langmuir*, **1999**, *15*, 3469.

(33) Lascelles, S. F.; Armes, S. P. *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 1339.

(34) Thomas, O.; Francois B. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1991**, *12*, 575.

(35) Thomas, O.; Francois B. *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 3489.

(36) Widawski, G.; Rawiso, M.; Francois, B. *Nature*, **1994**, *369*, 387.

(37) Jenekhe, S. A.; Chen, X. L. *Science*, **1999**, *279*, 1903.

(38) Jenekhe, S. A.; Chen, X. L. *Science*, **1999**, *283*, 372.

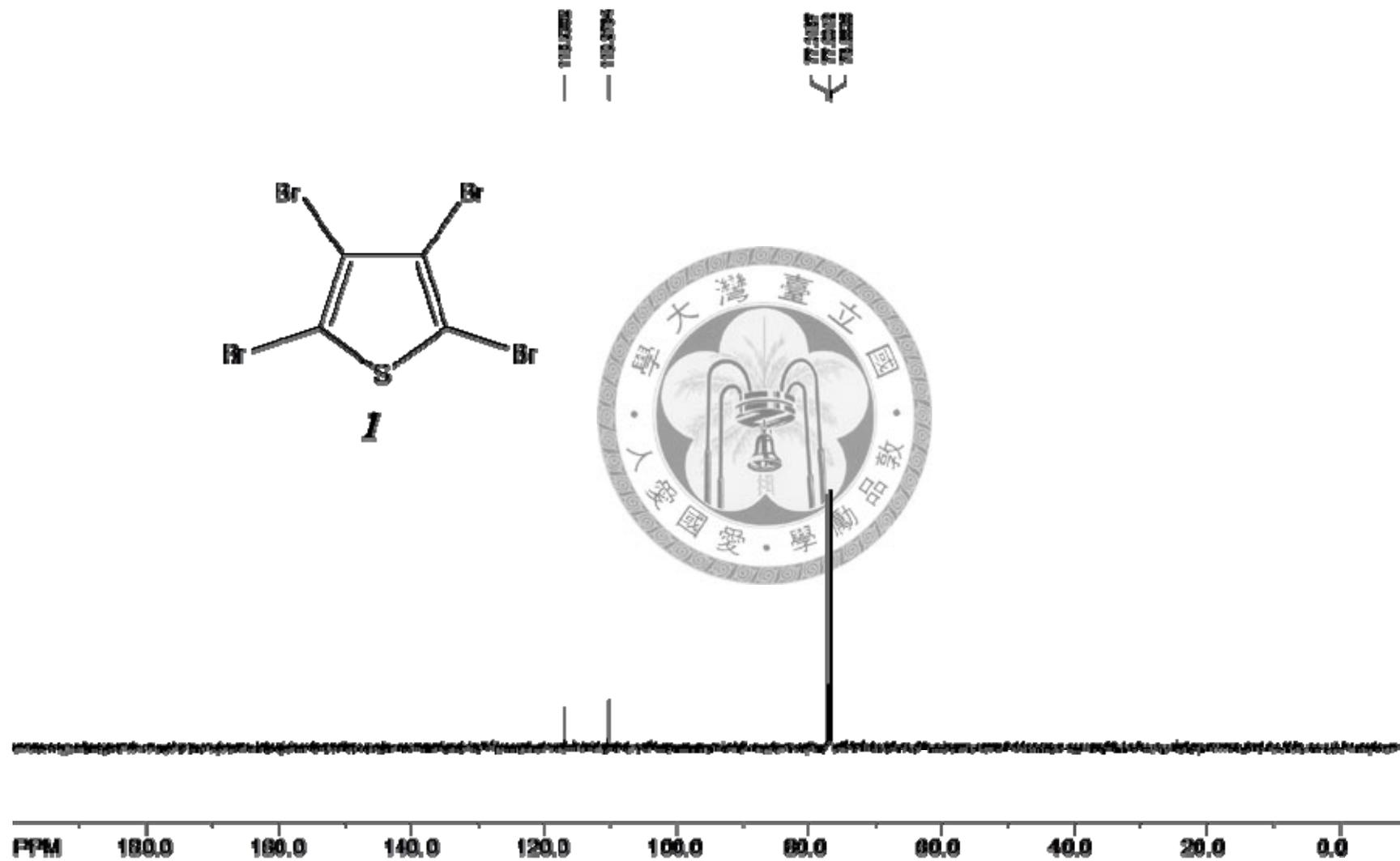
(39) Wang, H.; Wang, H. H.; Urban, V. S.; Littrell, K. C.; Thiyagarajan, P.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6855.

- (40) Liu, J.; Sheina, E.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 329.
- (41) Cuendias, A. de; Hellaye, M. L.; Lecommandoux, S.; Cloutet, E.; Cramail, H. J. *Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 3264.
- (42) 黃培澤，台灣大學碩士論文，民國 93 年
- (43) 朱智謙，台灣大學博士論文，民國 94 年
- (44) (a) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3689. (b) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2921.
- (45) Matyjaszewski, K.; Nakagawa, T.; Jasieczek, C. B. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 1535.
- (46) Wang, L.; Lin, Y. -J.; Chiu, W. -Y. *Synth. Met.*, **2001**, *119*, 155.
- (47) Heise, A.; Hedrick, J. L.; Trollsås M.; Miller, R. D.; Frank, C. W. *Macromolecules* **1999**, *32*, 231.
- (48) Malkoch, M.; Malmstrom, E.; Hult, A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8307.
- (49) Hou, S.; Chaikof, E. L.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3874.
- (50) (a) Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, *26*, 337; (b) Francis, R.; Taton, D.; Logan, J. L.; Masse, P.; Gnanou, Y.; Duran, R. S. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 8253.
- (51) Ziegler, F. E.; Berger, G. D. *Synth. Comm.* **1979**, *9*(6), 539.
- (52) Chen, T. A.; Wu, X.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233.
- (53) K. Y. Jen; R. Oboodi; R. L. Elsenbaumer; *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1985**, *53*, 79.
- (54) Wang, Y.; Rubner, M. F. *Synth. Met.*, **1990**, *39*, 153.
- (55) Wang, Y.; Rubner, M. F. *Macromolecules*, **1992**, *25*, 3284.
- (56) Ohseido, Y.; Imae, I.; Noma, N.; Shirota, Y. *Synth. Met.*, **1996**, *81*, 157.
- (57) Watson, K. J.; Wolfe, P. S.; Nguyen, S. T.; Zhu, J.; Mirkin, C. A. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4628.
- (58) Xia, C.; Fan, X.; Park M.-K.; Advincula, R. C. *Langmuir*, **2001**, *17*, 7893.
- (59) Jang, S.-Y.; Sotzing, G. A. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 7293.
- (60) Gunaydin, O.; Toppare, L.; Yagci, Y.; Harabagiu, V.; Pintela, M.; Simionescu, B. *C. Polym. Bull.*, **2002**, *47*, 501.
- (61) Jang, S.-Y.; Sotzing, G. A. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 4351.

附錄

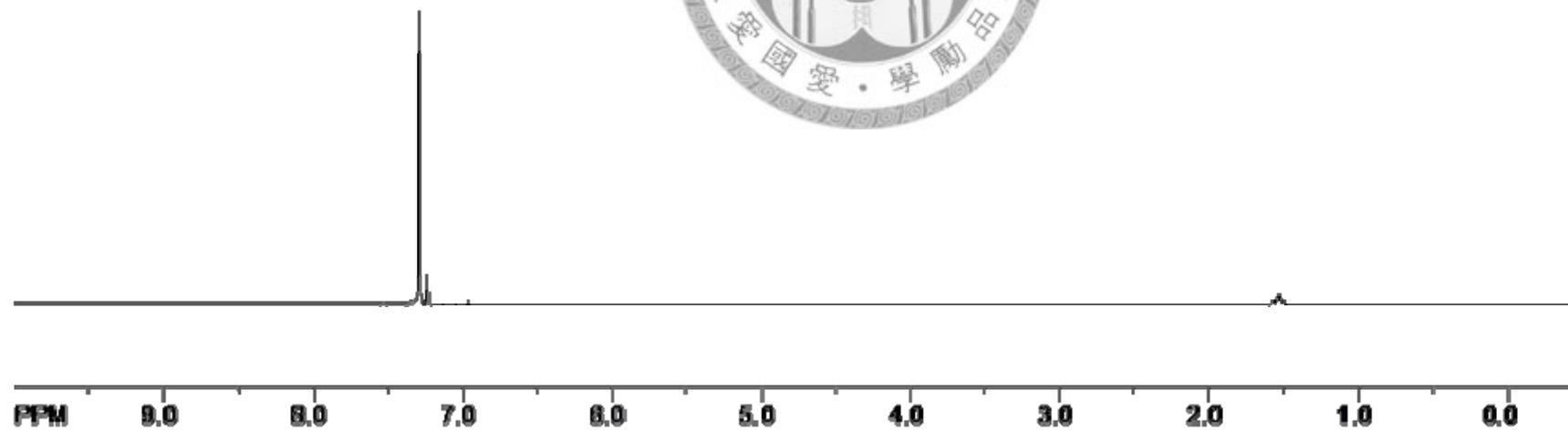


^{13}C -NMR of tetrabromothiophene (*I*)

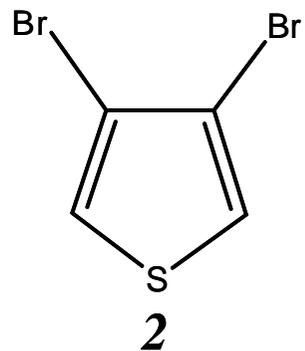


$^1\text{H-NMR}$ of dibromothiophene (2)

7.289
7.232
Y



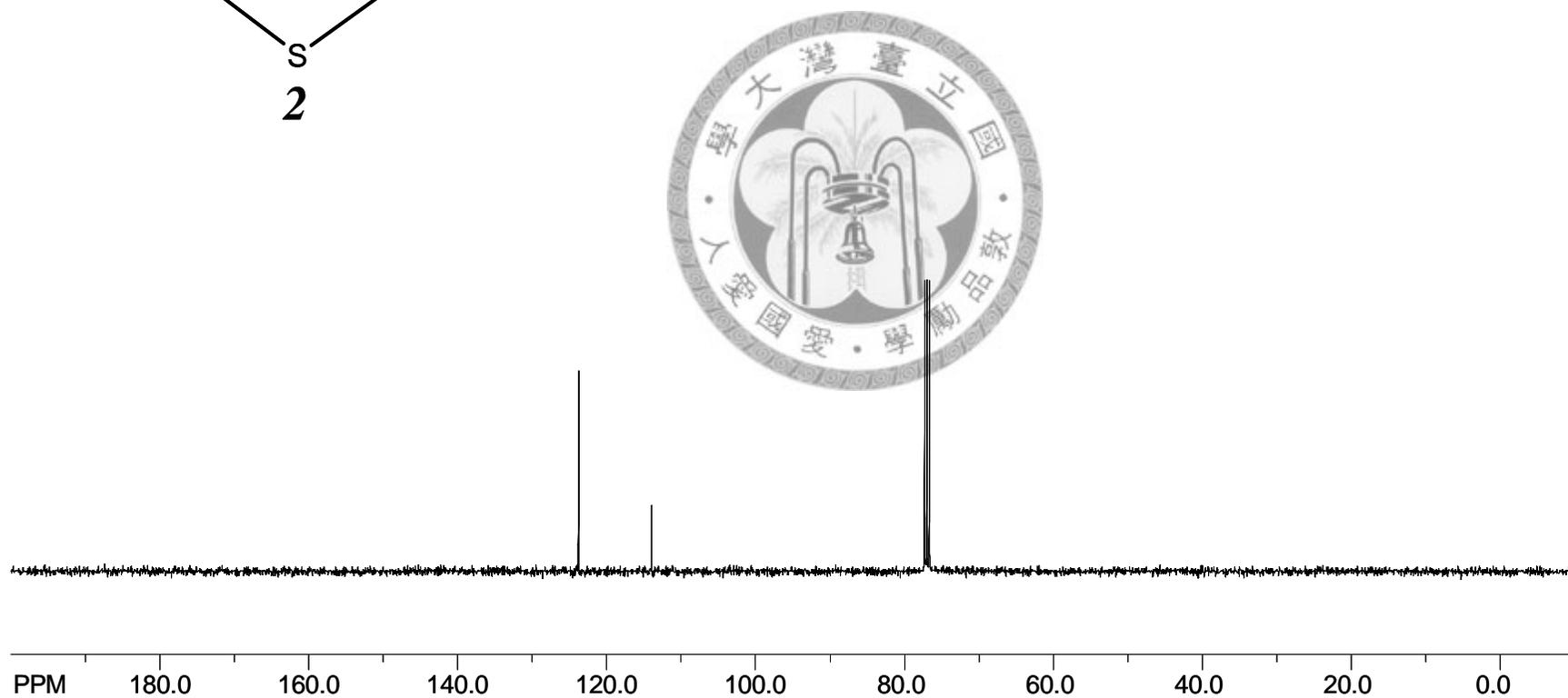
^{13}C -NMR of dibromothiophene (2)



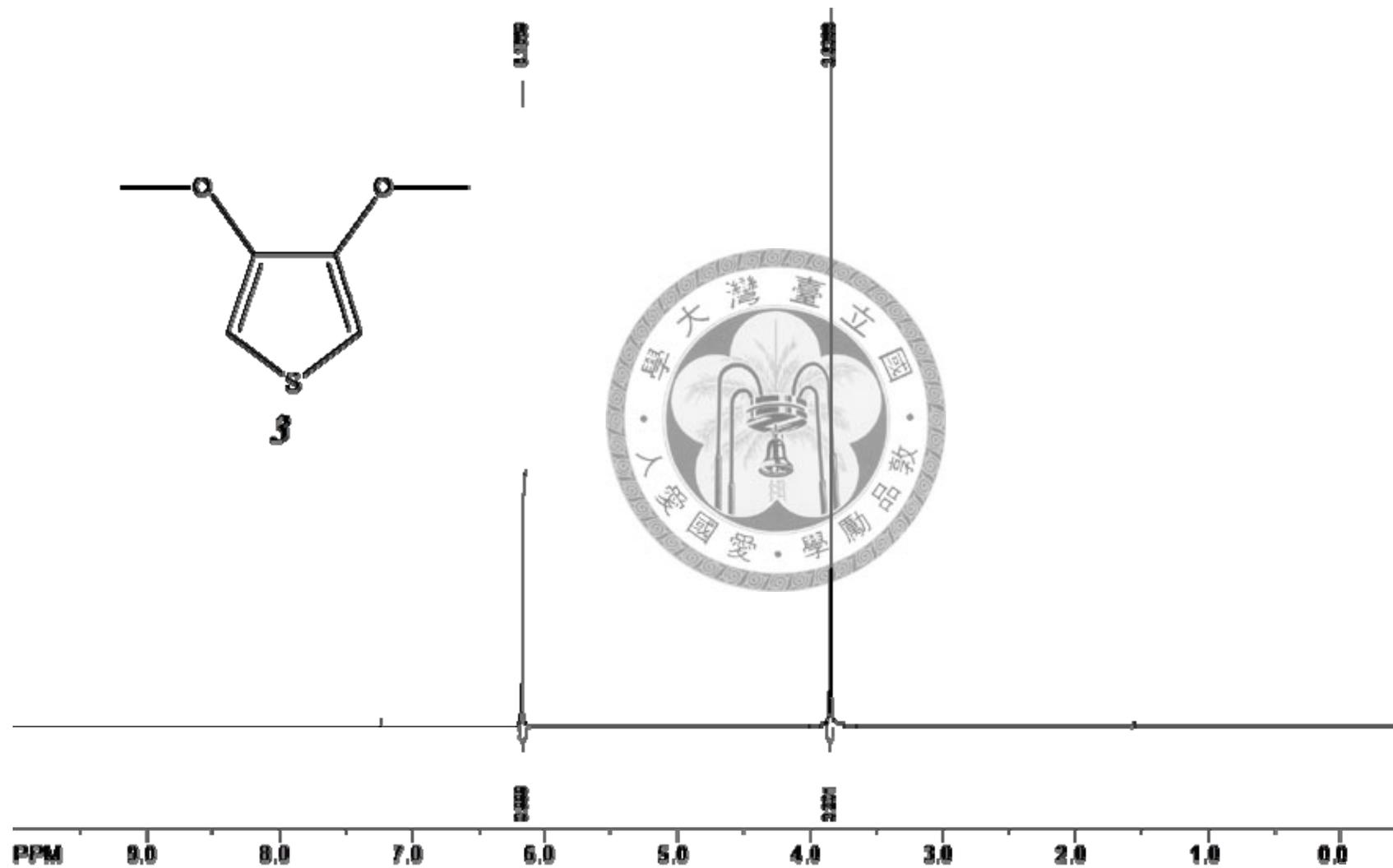
123.7686

113.9452

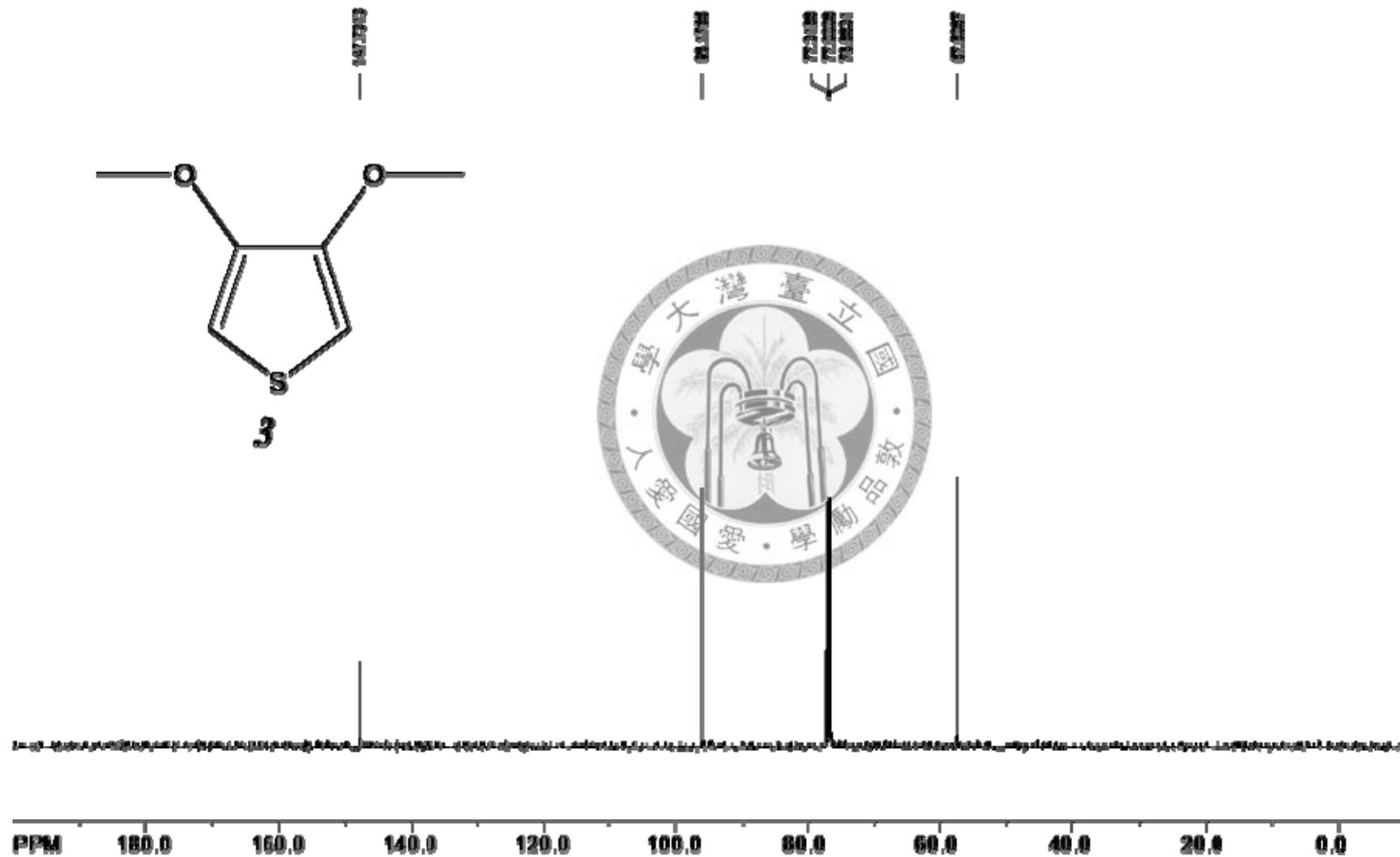
77.3188
77.0013
76.6836



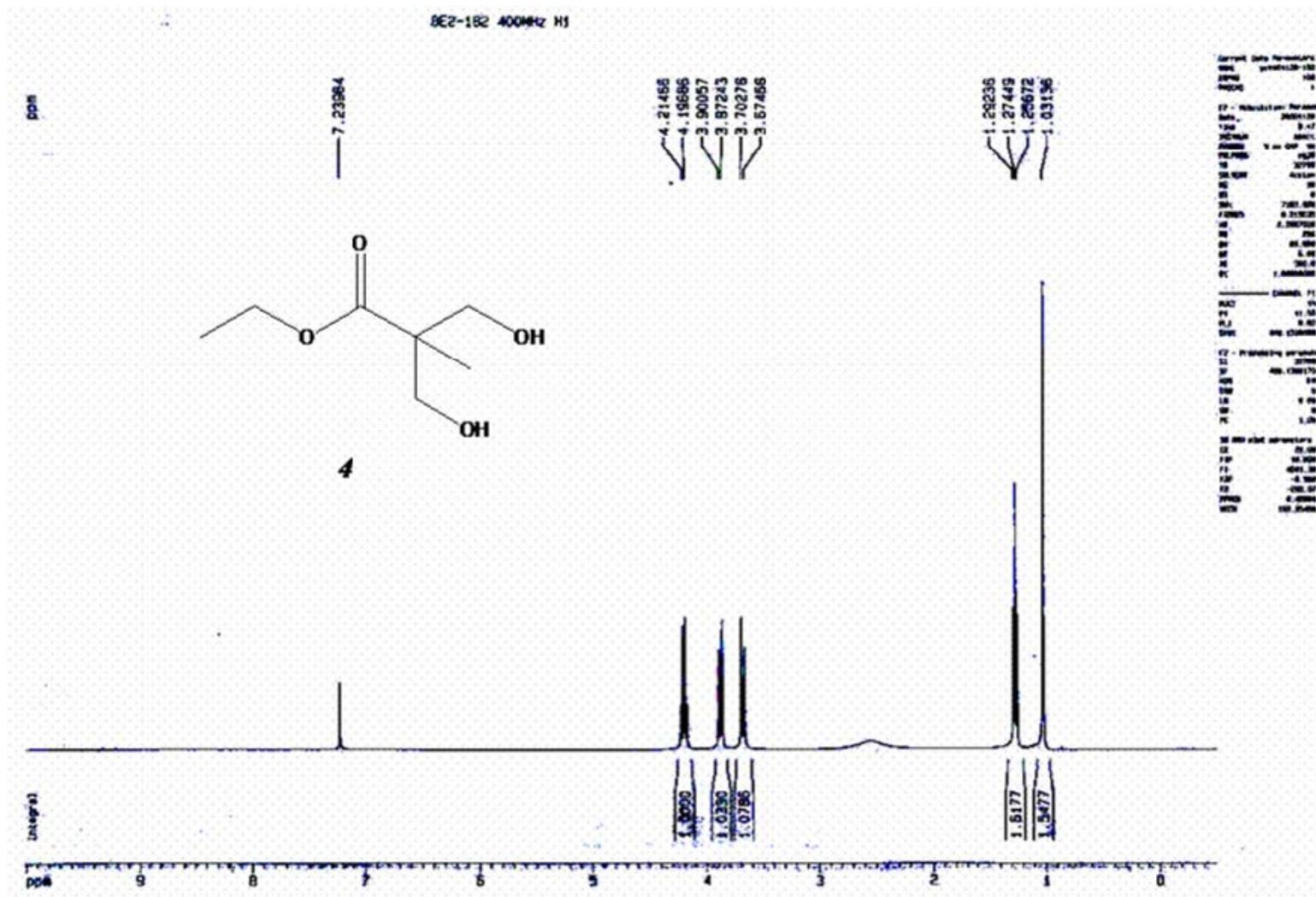
$^1\text{H-NMR}$ of 3,4-dimethoxythiophene (3)



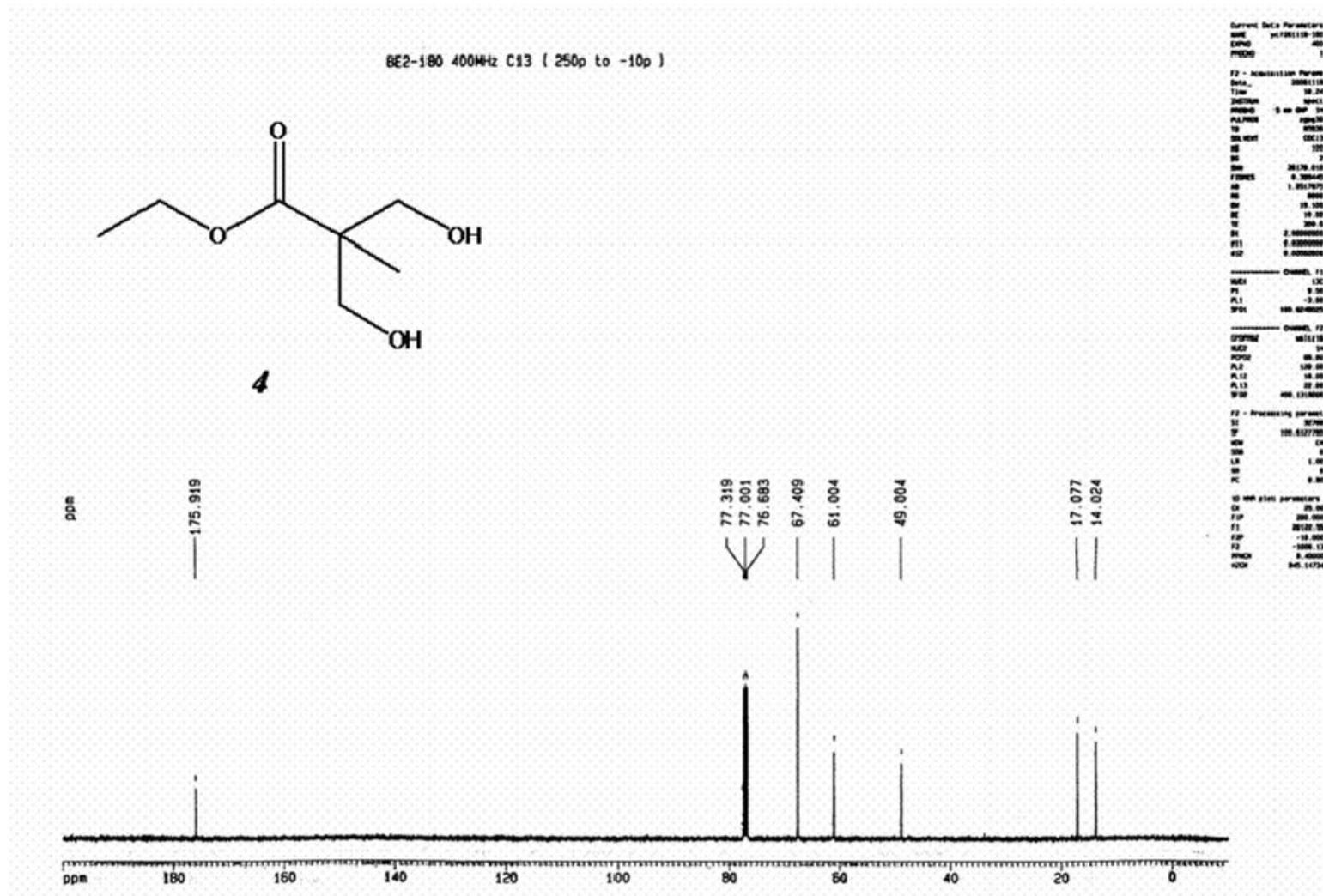
^{13}C -NMR of 3,4-dimethoxythiophene (3)



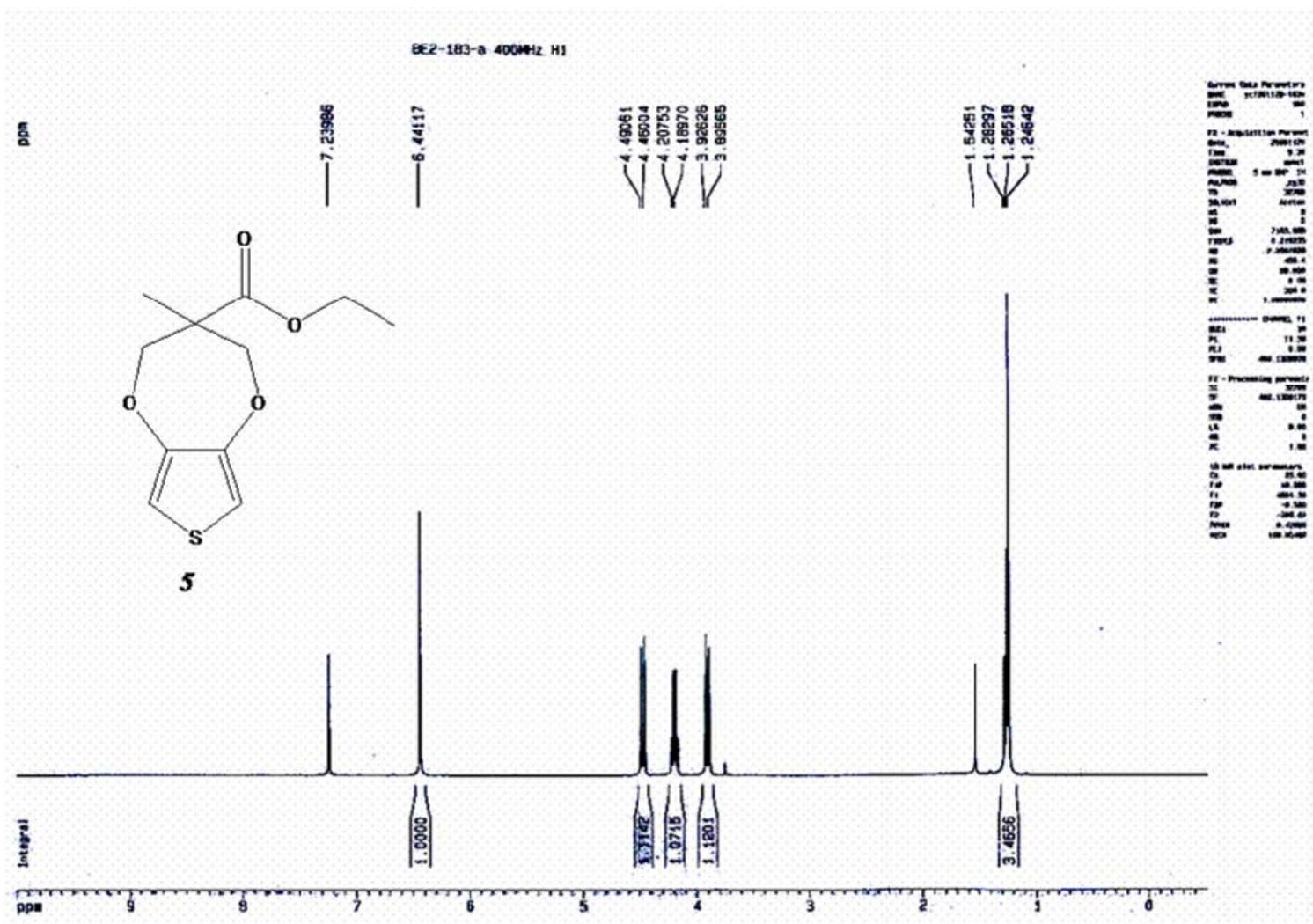
¹H-NMR of ethyl 2,2-bis(methylol)propionate (4)



¹³C-NMR of Ethyl 2,2-bis(methylol)propionate (4)

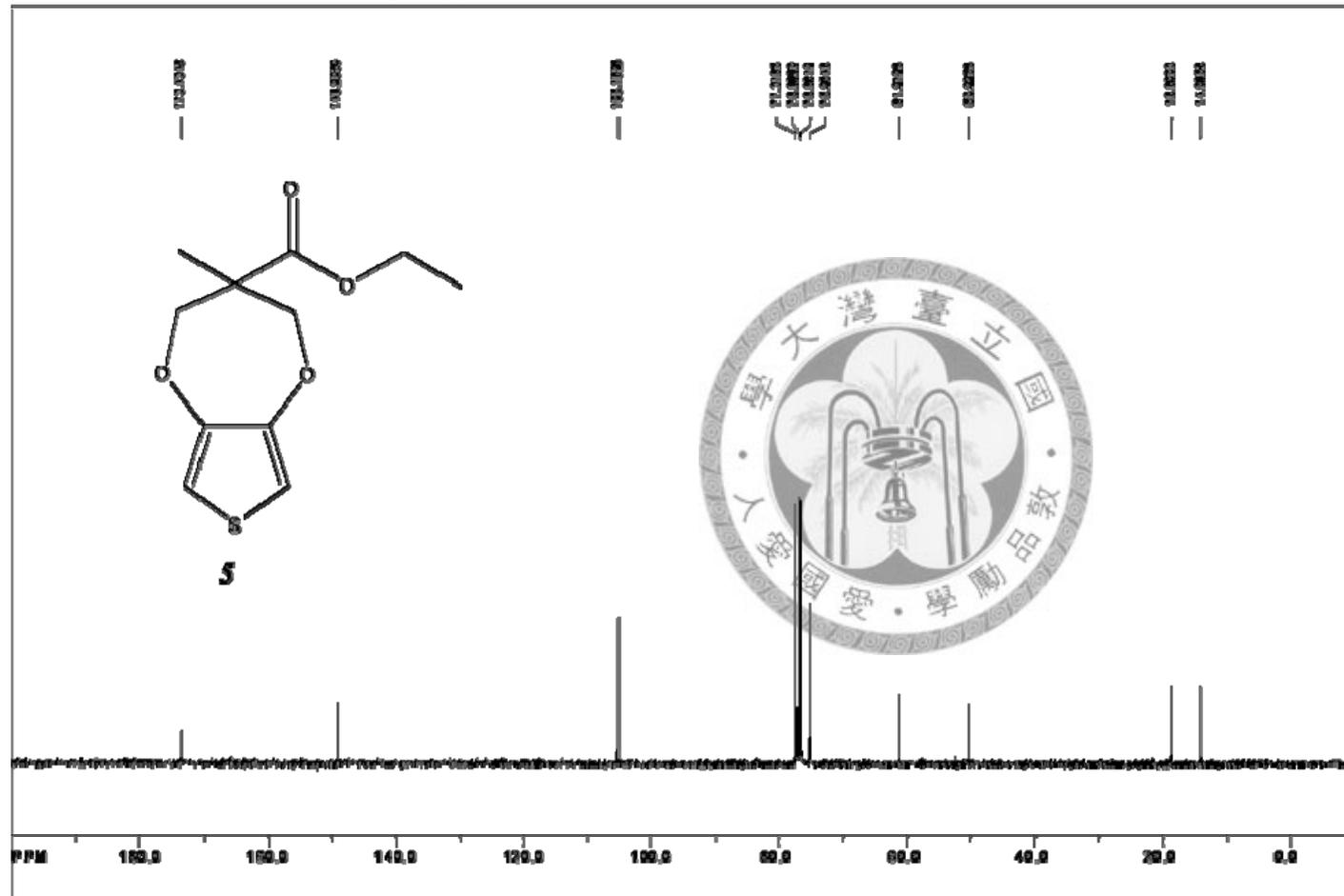


¹H-NMR of ethyl 3,4-dihydro-3-methyl-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3-carboxylate (5)



^{13}C -NMR of ethyl 3,4-dihydro-3-methyl-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3-carboxylate (5)

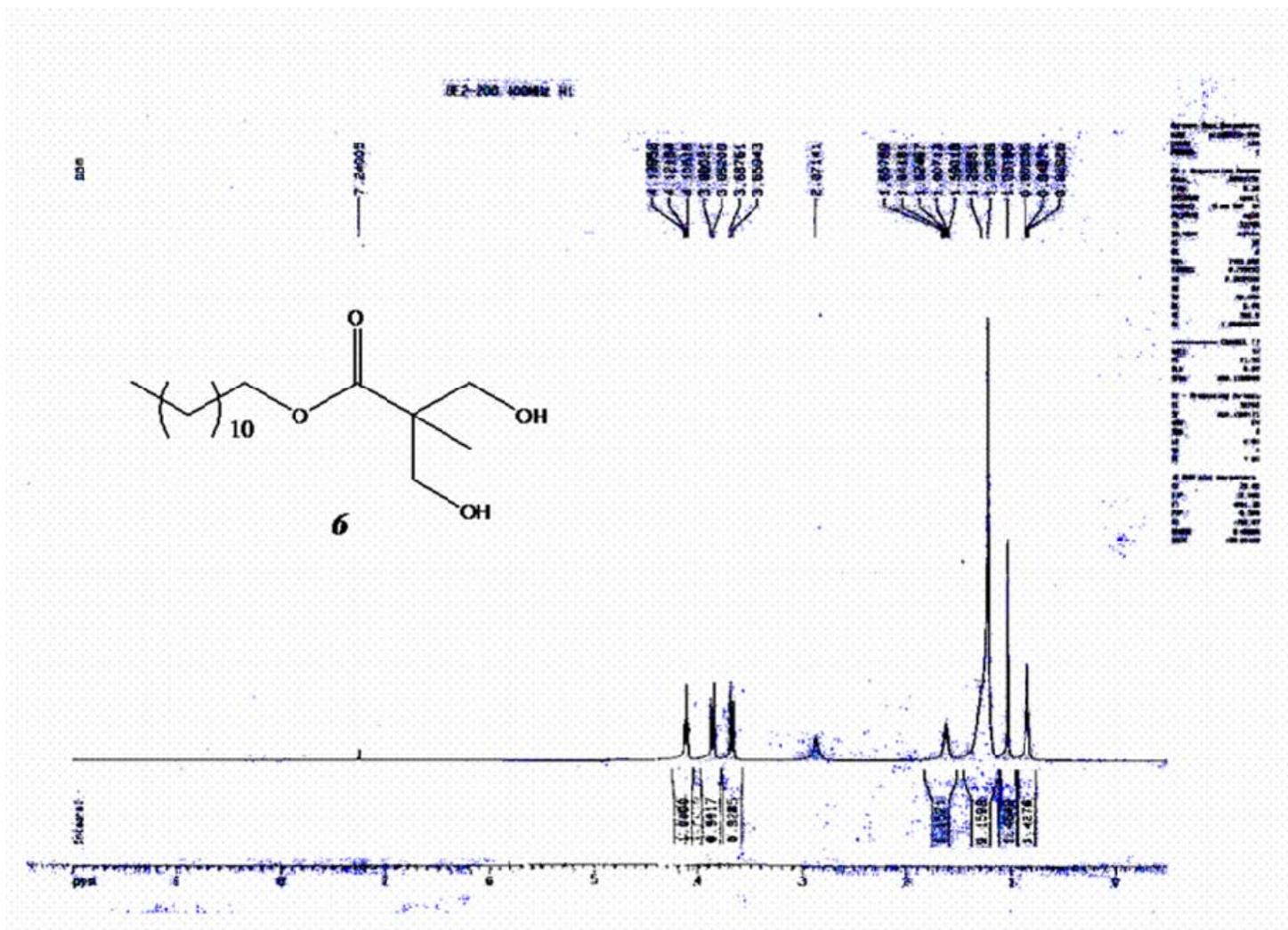
SpinWorks 2.5: pro-DOT-ester 400MHz C 13 (25.0p to -10p)



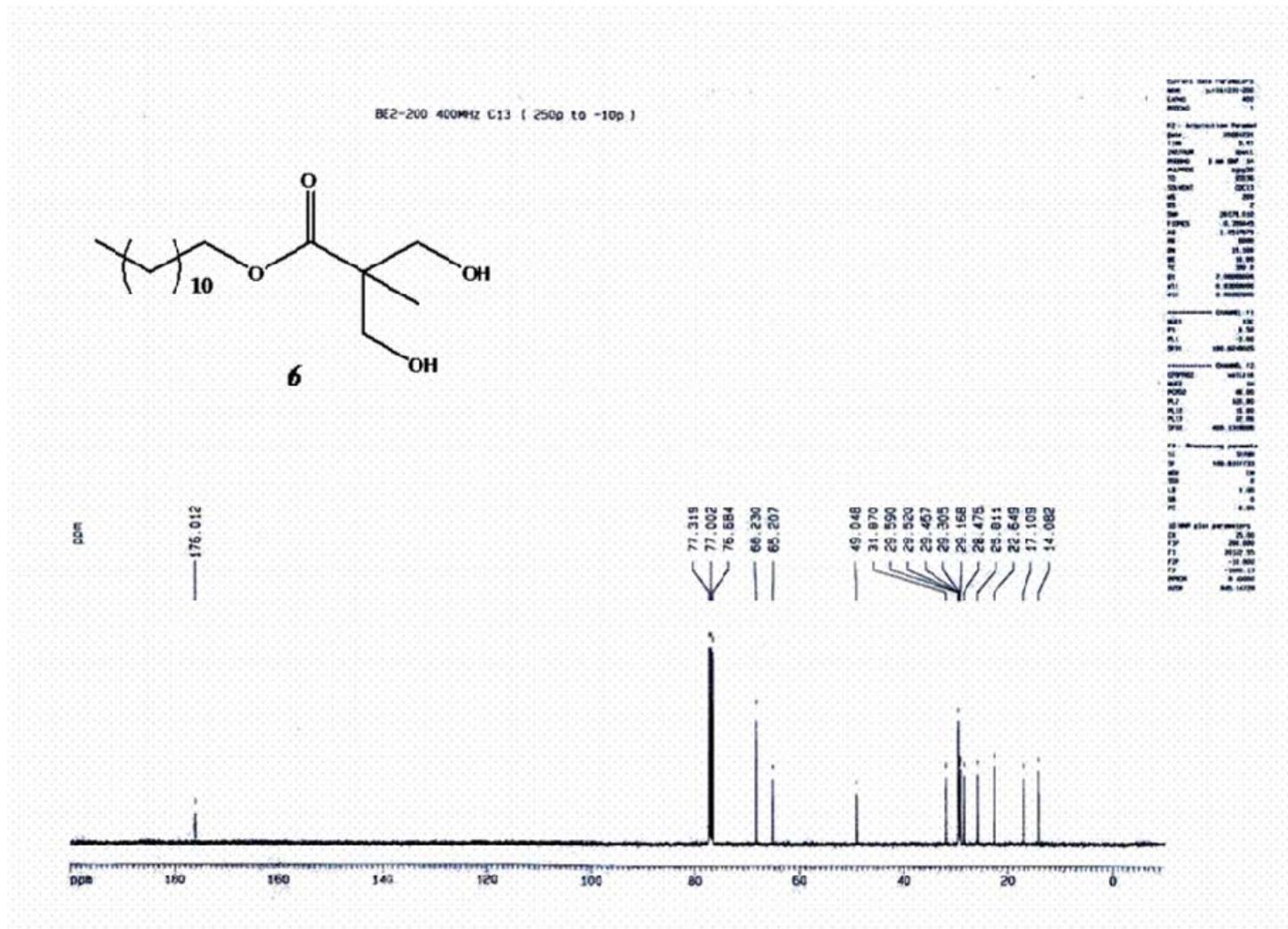
File: C:\Users\user\Desktop\pro-DOT-ester-400MHz C 13 (25.0p to -10p)
 Acquisition Date: 1999-09-09 10:10:10
 Name of Sample: pro-DOT-ester
 Solvent: CDCl3
 P1: 12.00, P2: 12.00, P3: 12.00, P4: 12.00, P5: 12.00, P6: 12.00, P7: 12.00, P8: 12.00, P9: 12.00, P10: 12.00
 number of scans: 128

File: C:\Users\user\Desktop\pro-DOT-ester-400MHz C 13 (25.0p to -10p)
 Name of Sample: pro-DOT-ester
 L1: 1.000, L2: 1.000

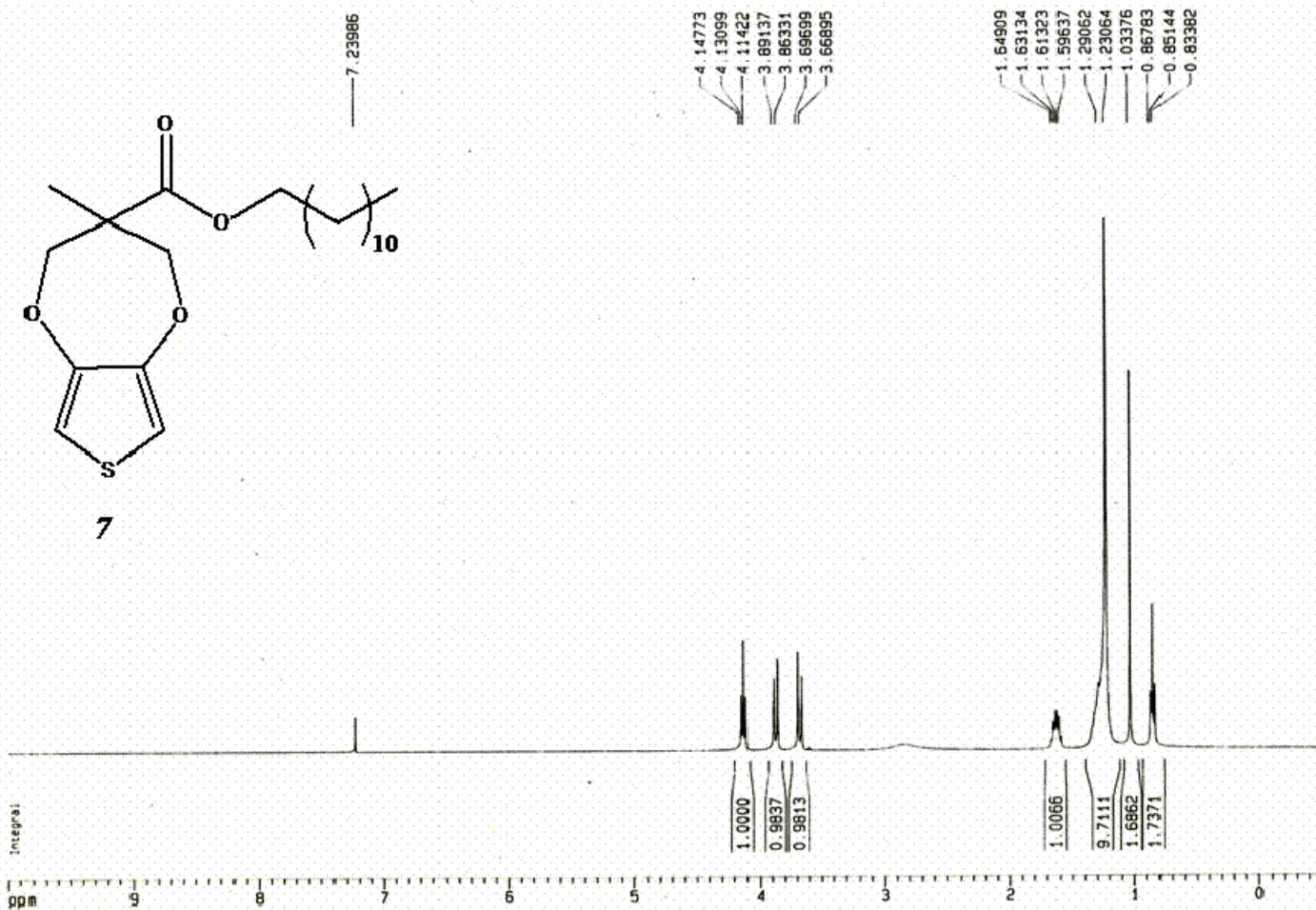
¹H-NMR of dodecyl 2,2-bis(methylol)propionate (**6**)



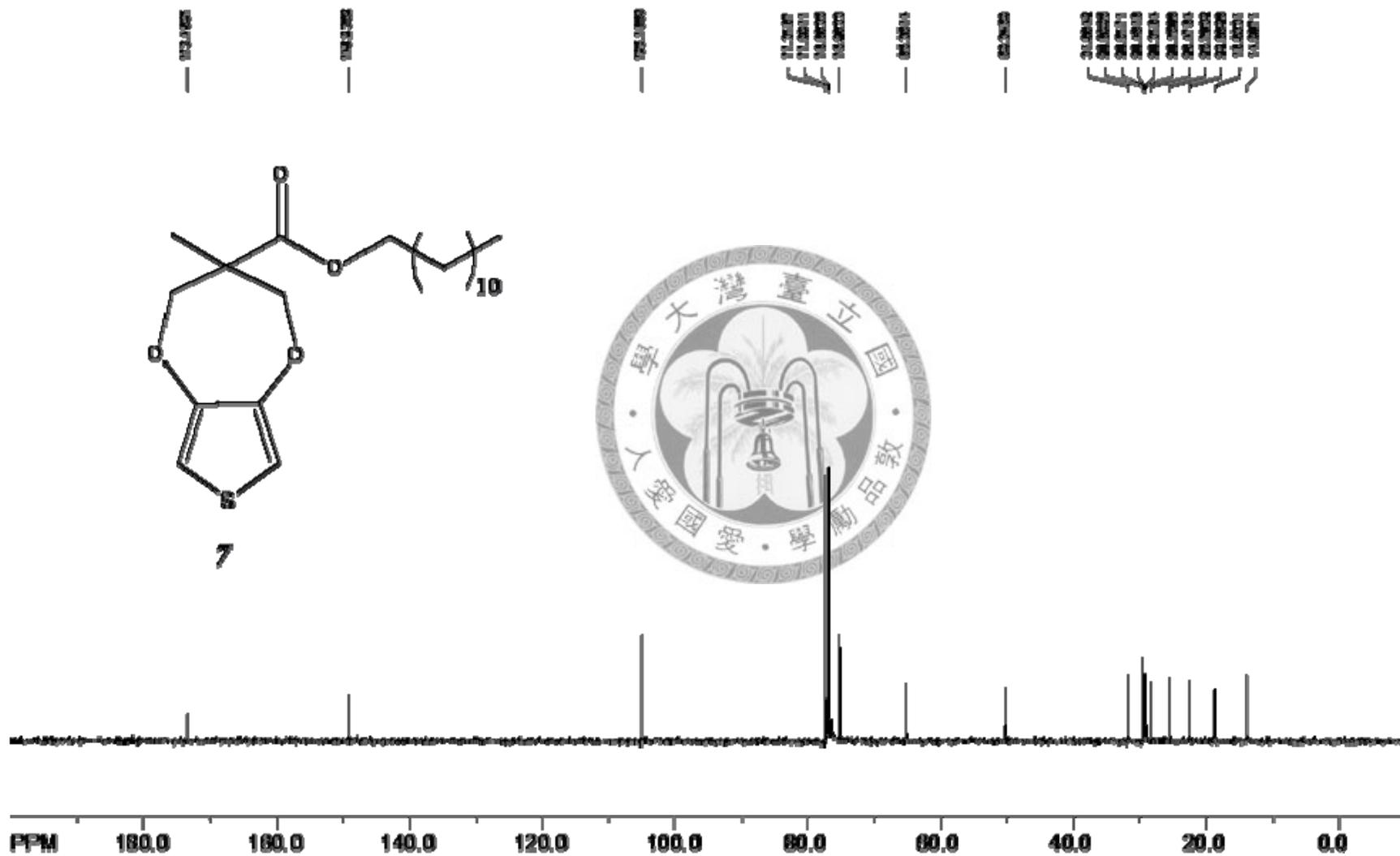
^{13}C -NMR of dodecyl 2,2-bis(methylol)propionate (**6**)



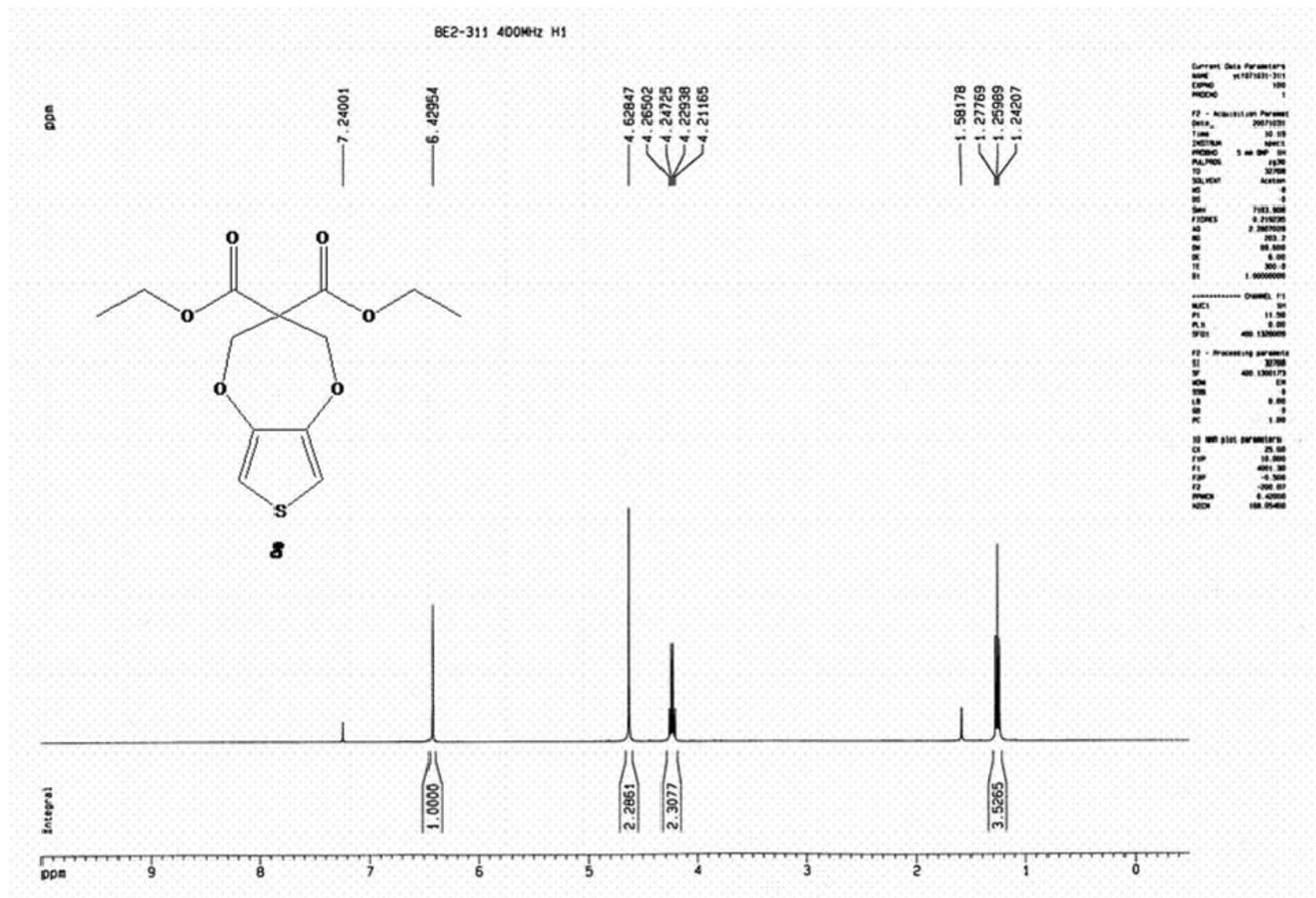
¹H-NMR of dodecyl 3,4-dihydro-3-methyl-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3-carboxylate (7)



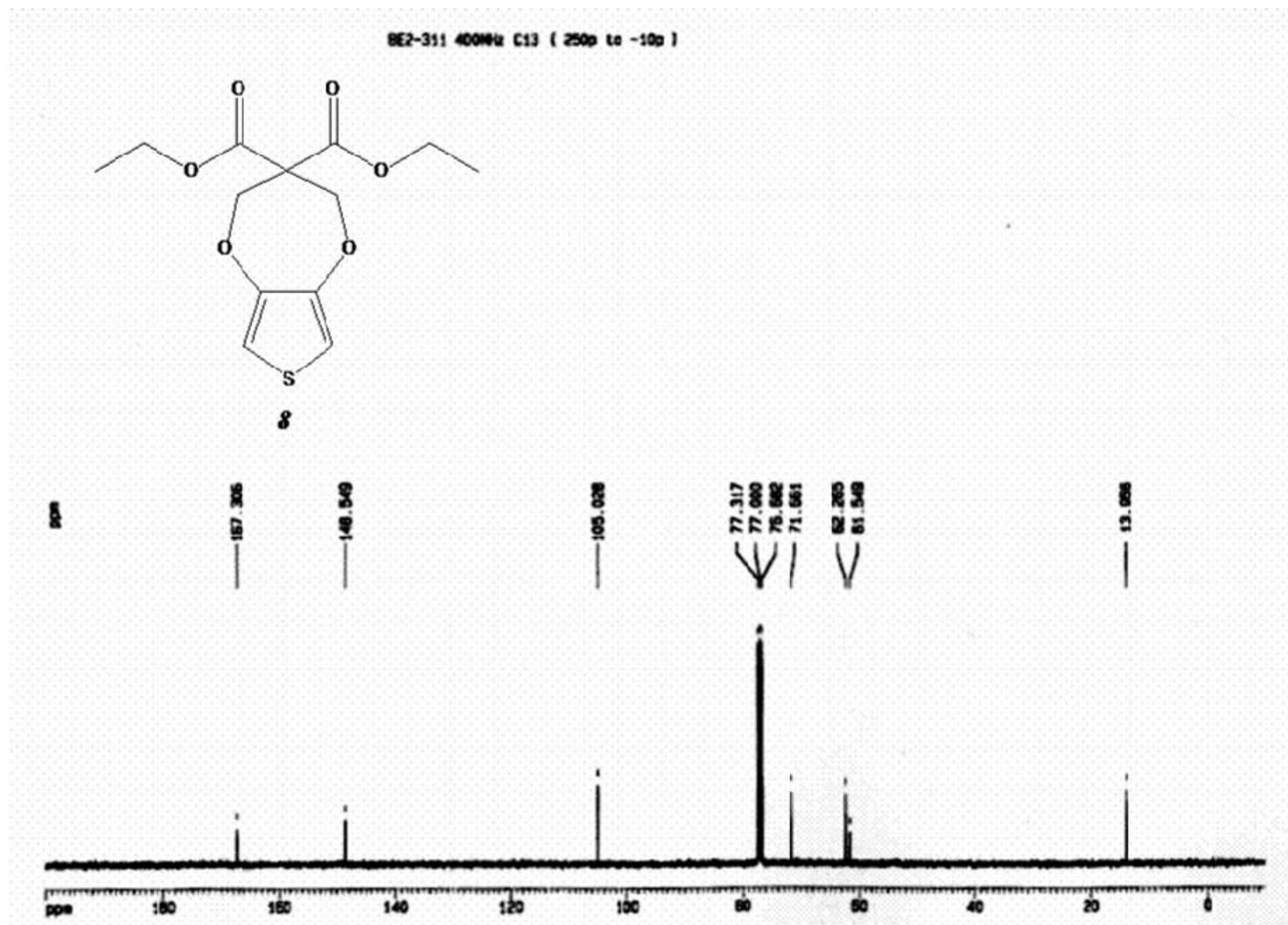
^{13}C -NMR of dodecyl 3,4-dihydro-3-methyl-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3-carboxylate (7)



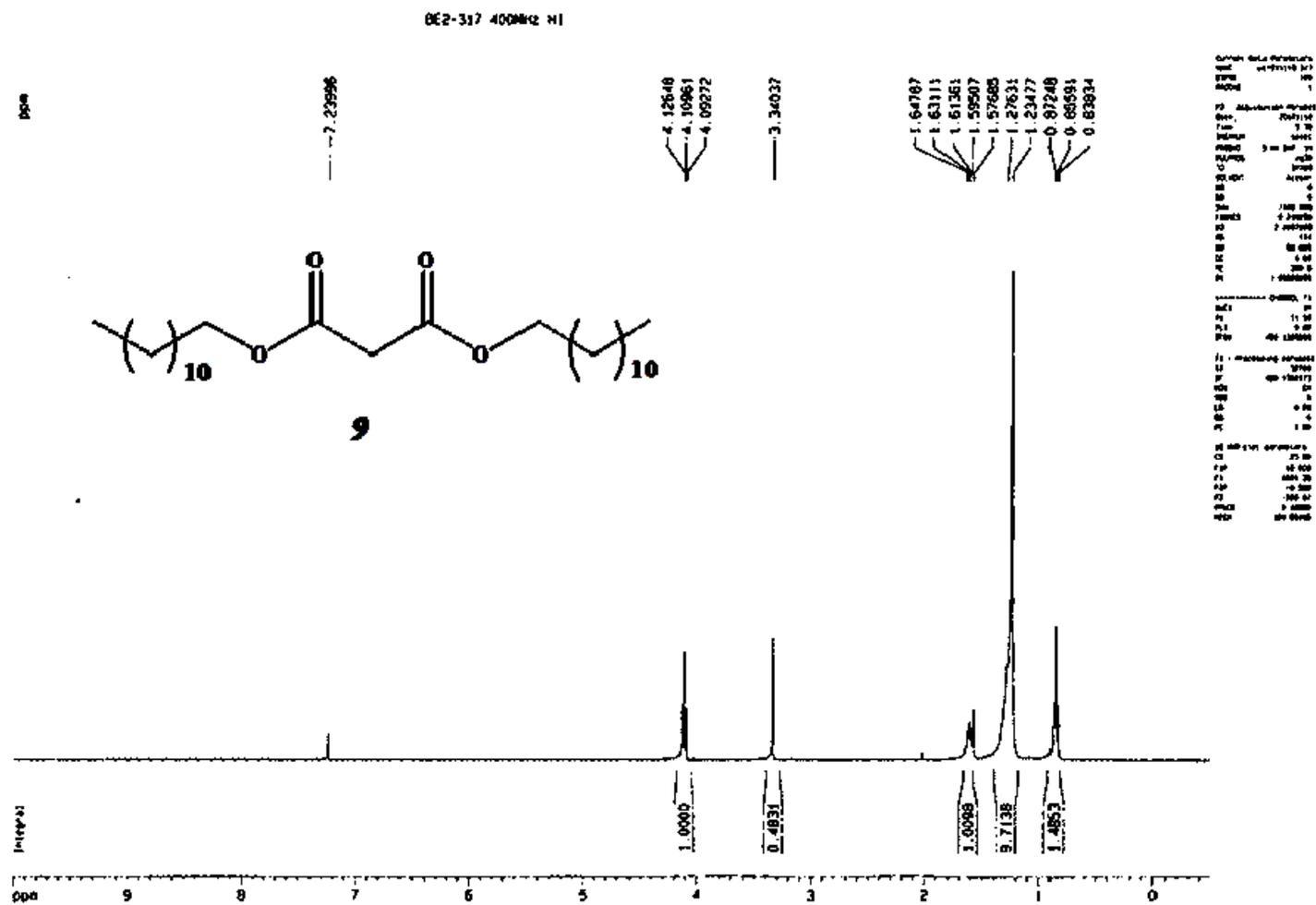
¹H-NMR of diethyl 3,4-dihydro-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3,3-dicarboxylate (8)



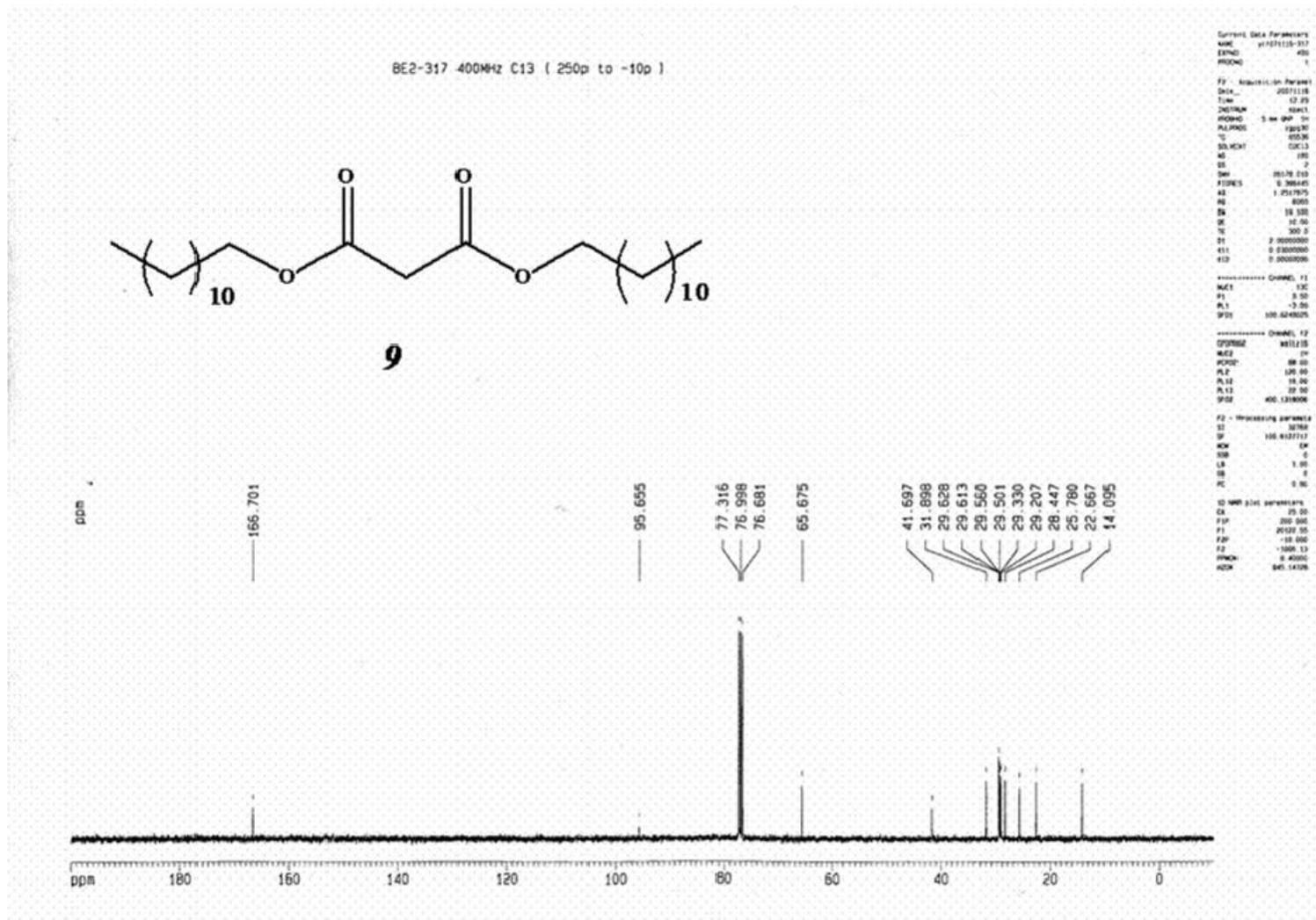
^{13}C -NMR of diethyl 3,4-dihydro-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3,3-dicarboxylate (8)



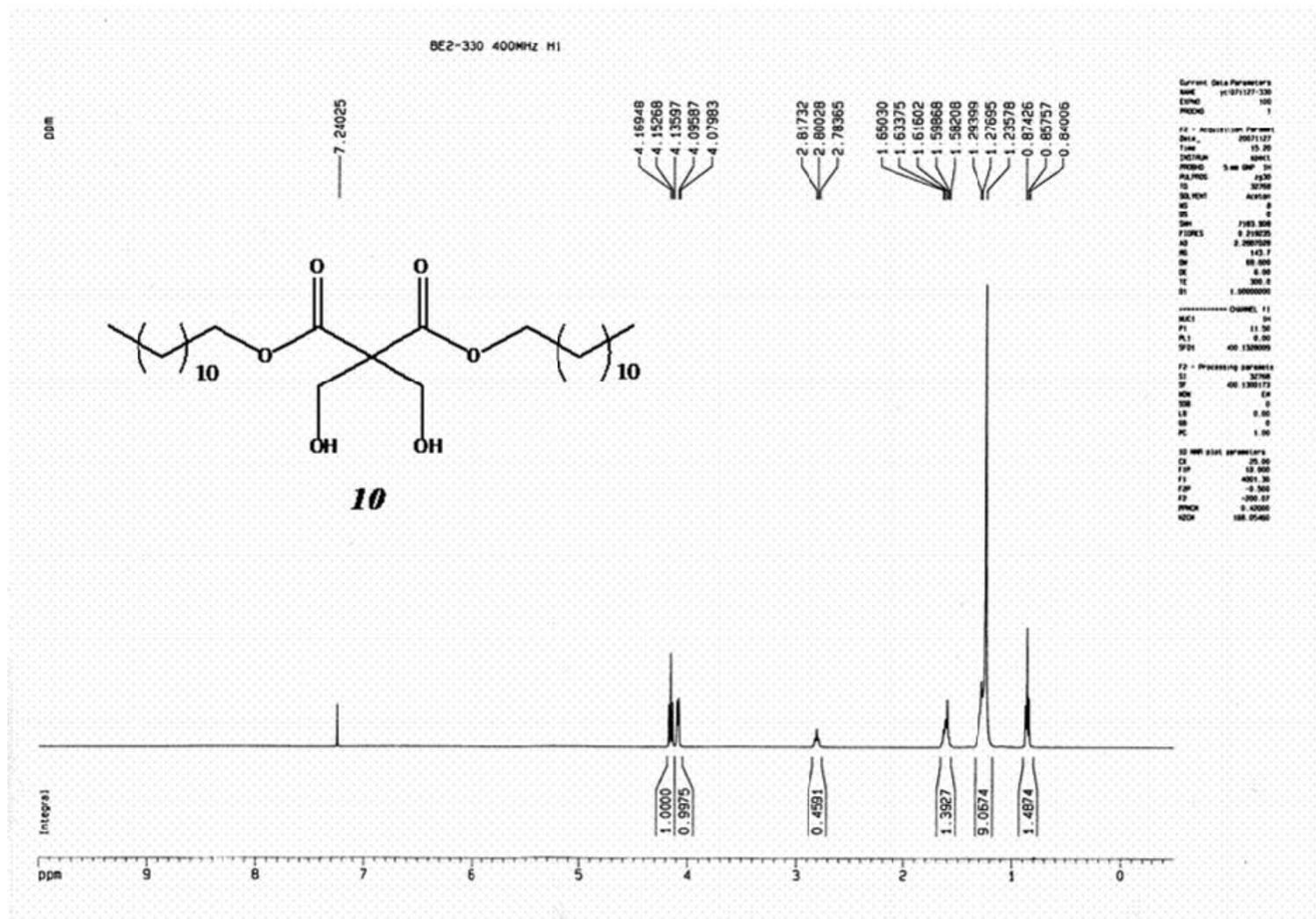
¹H-NMR of malonic acid didodecyl ester (**9**)



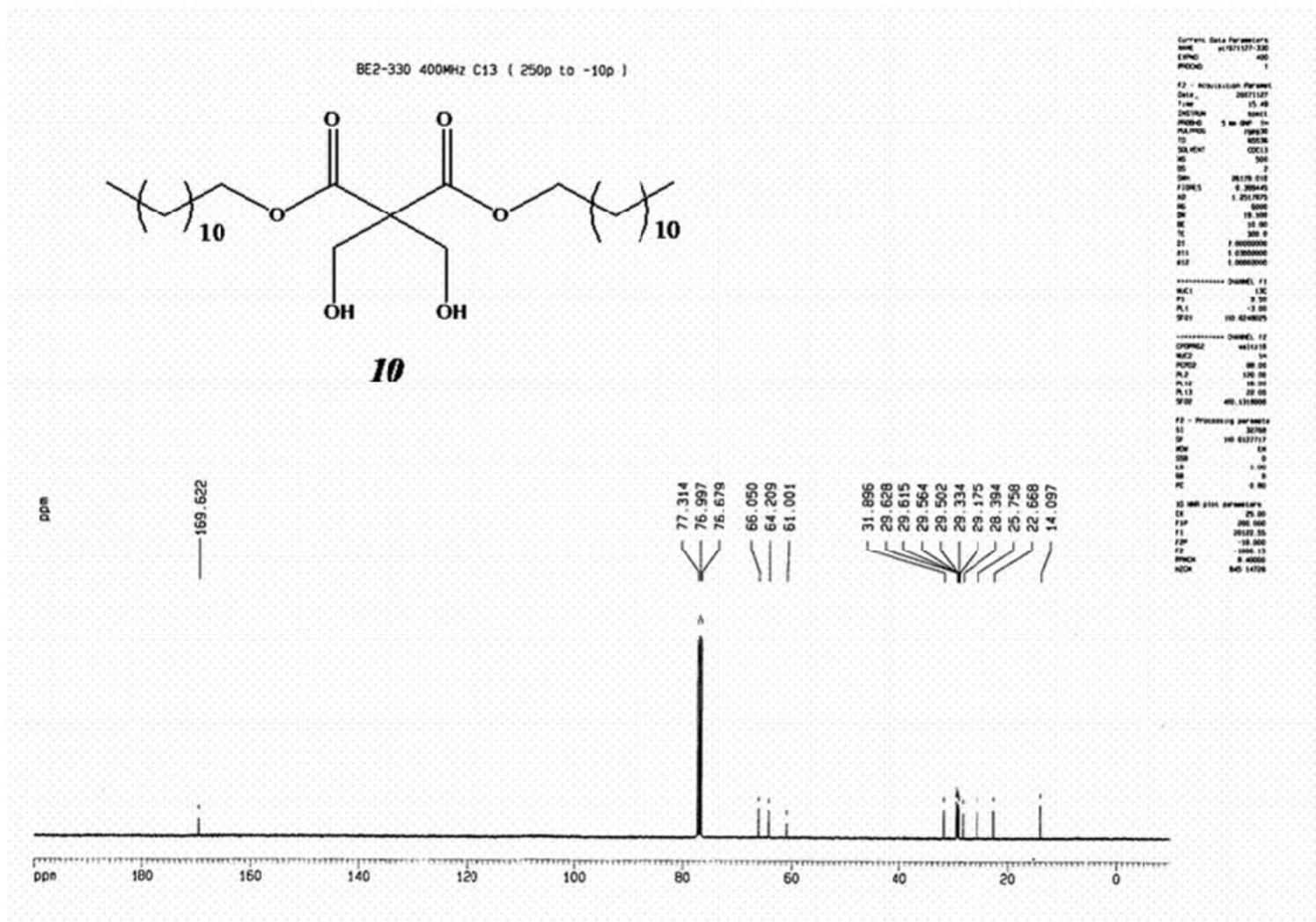
¹³C-NMR of malonic acid didodecyl ester (**9**)



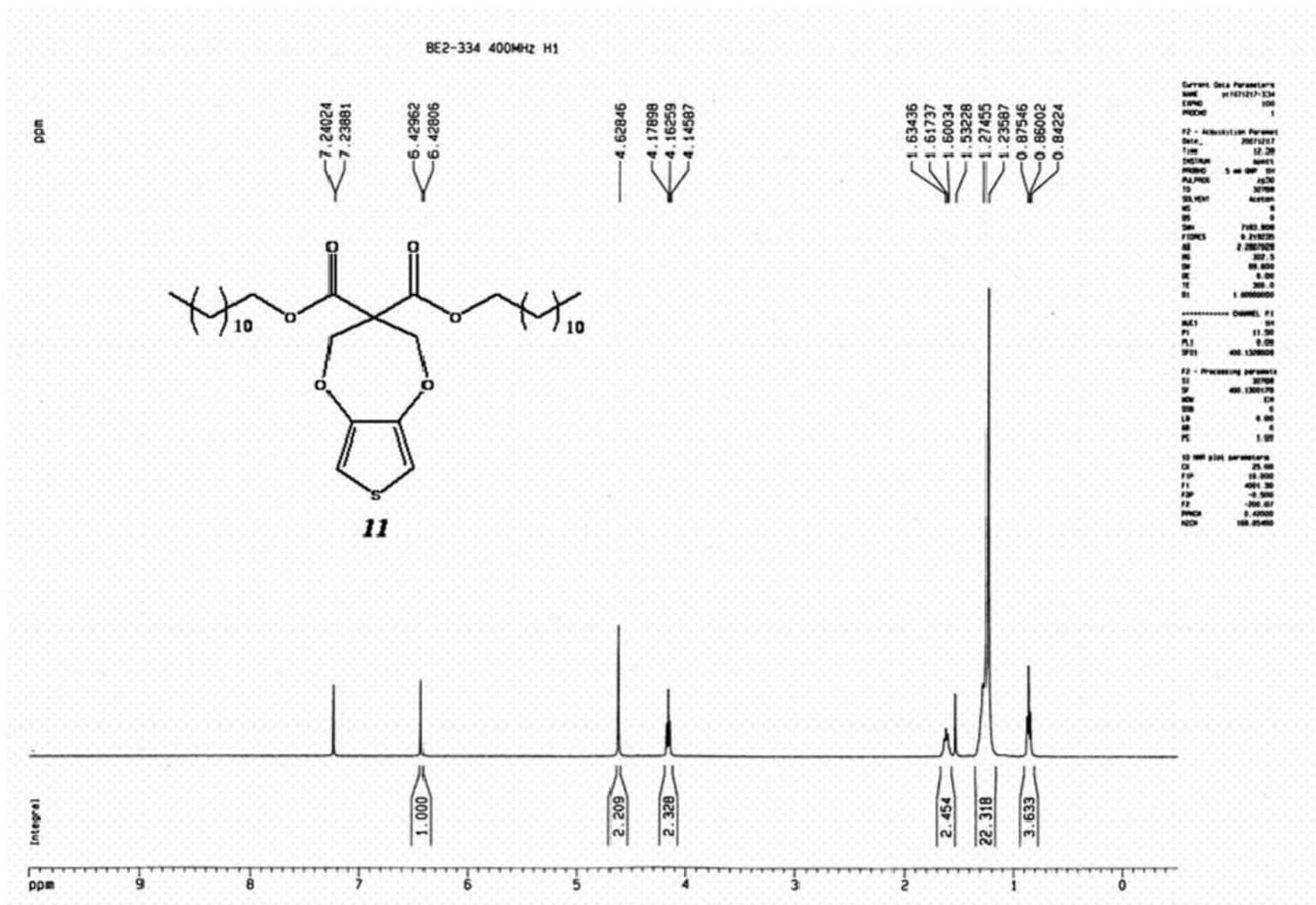
¹H-NMR of 2,2-bis-hydroxymethyl-malonic acid didodecyl ester (**10**)



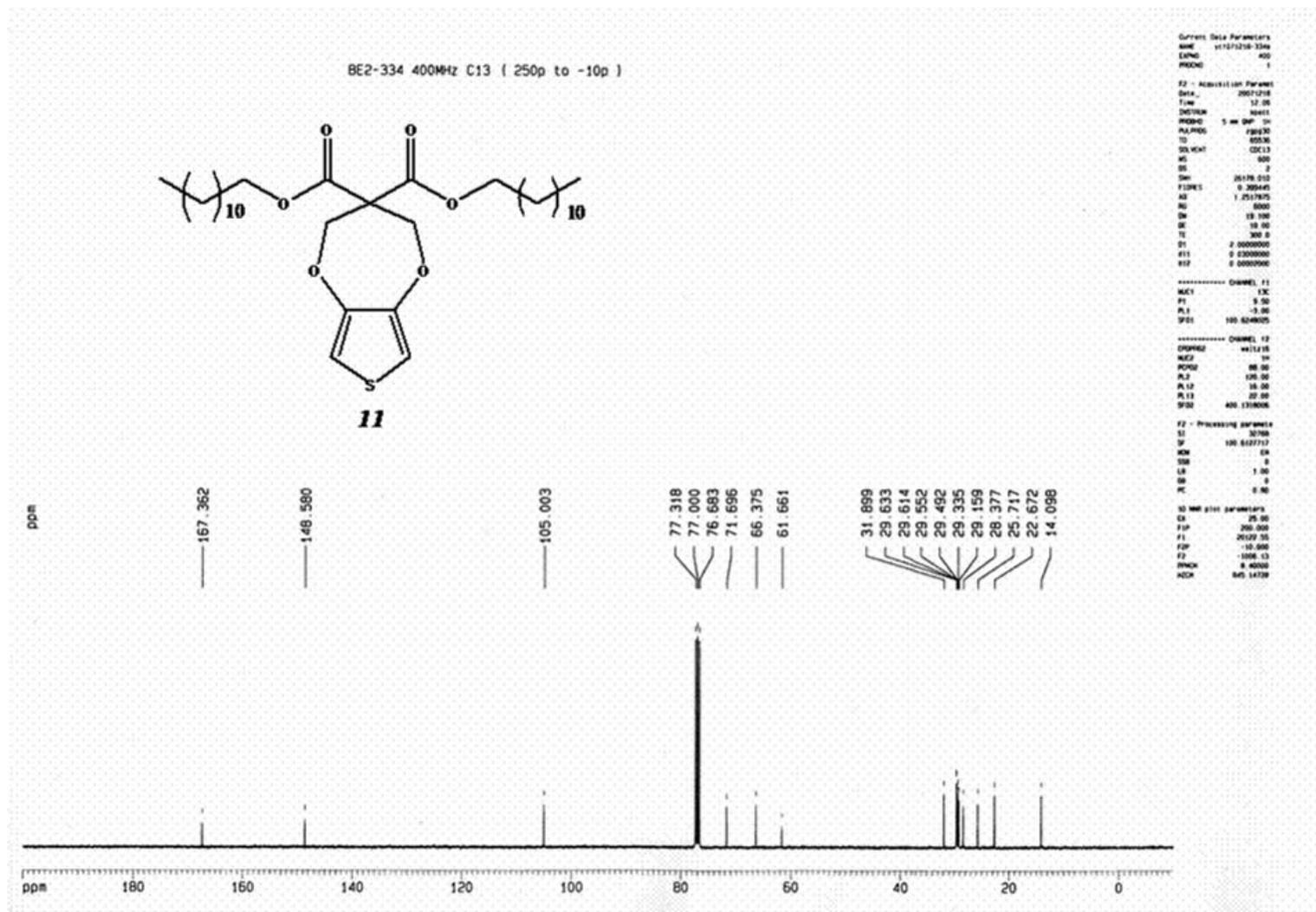
¹³C-NMR of 2,2-bis-hydroxymethyl-malonic acid didodecyl ester (**10**)



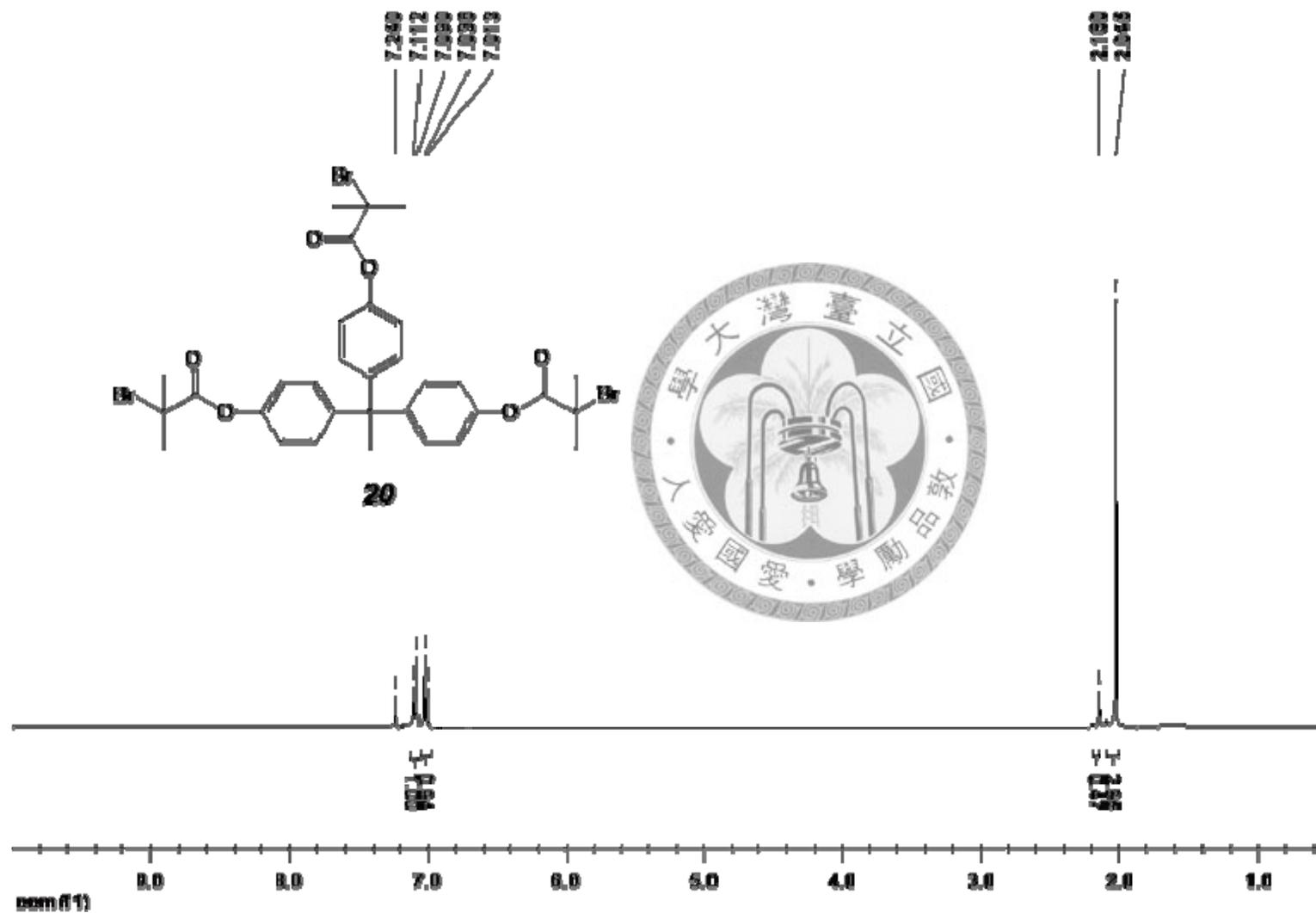
¹H-NMR of didodecyl 3,4-dihydro-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3,3-dicarboxylate (**II**)



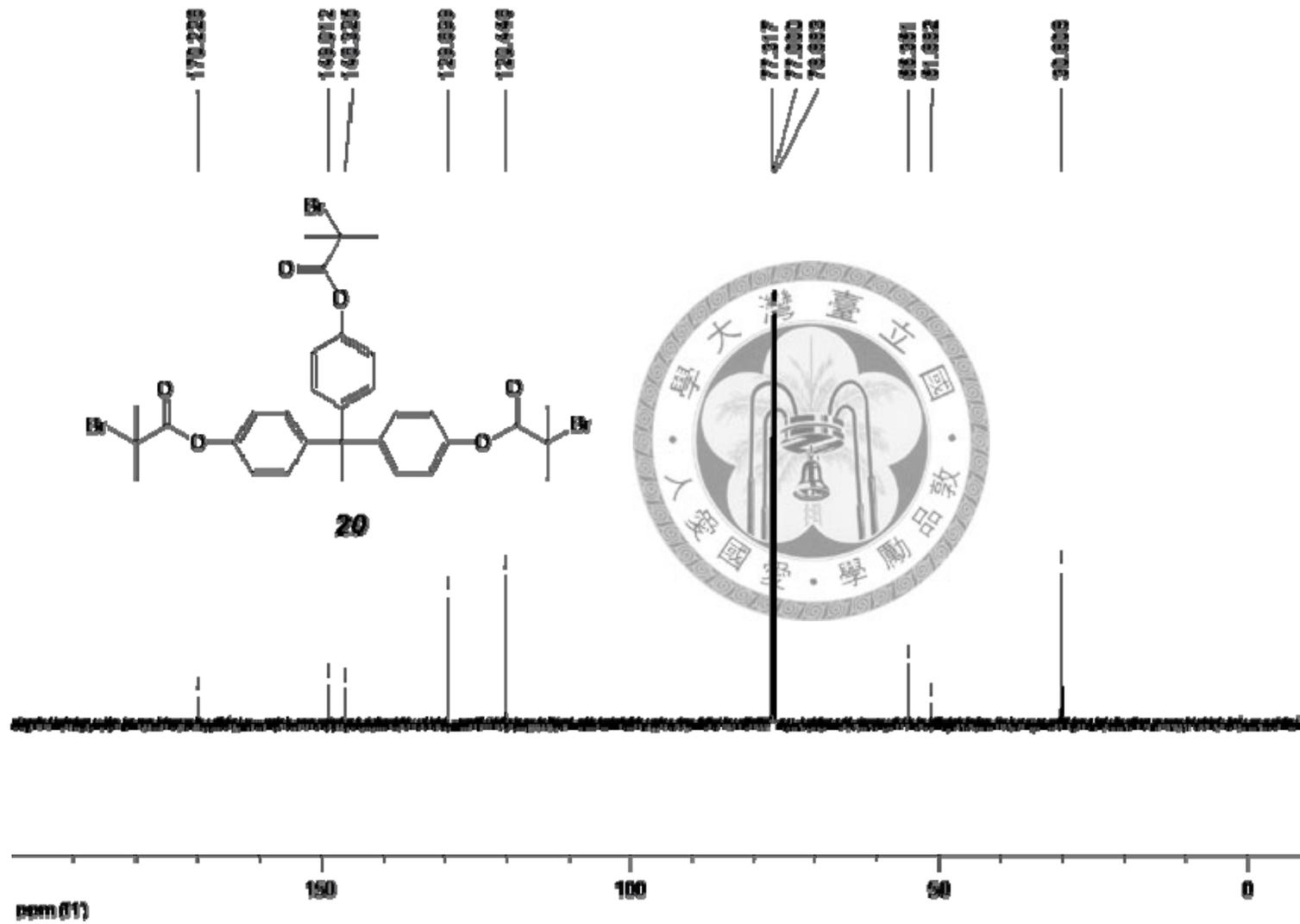
¹³C-NMR of didodecyl 3,4-dihydro-2H-thieno [3,4-b] [1,4] dioxepine-3,3-dicarboxylate (**11**)



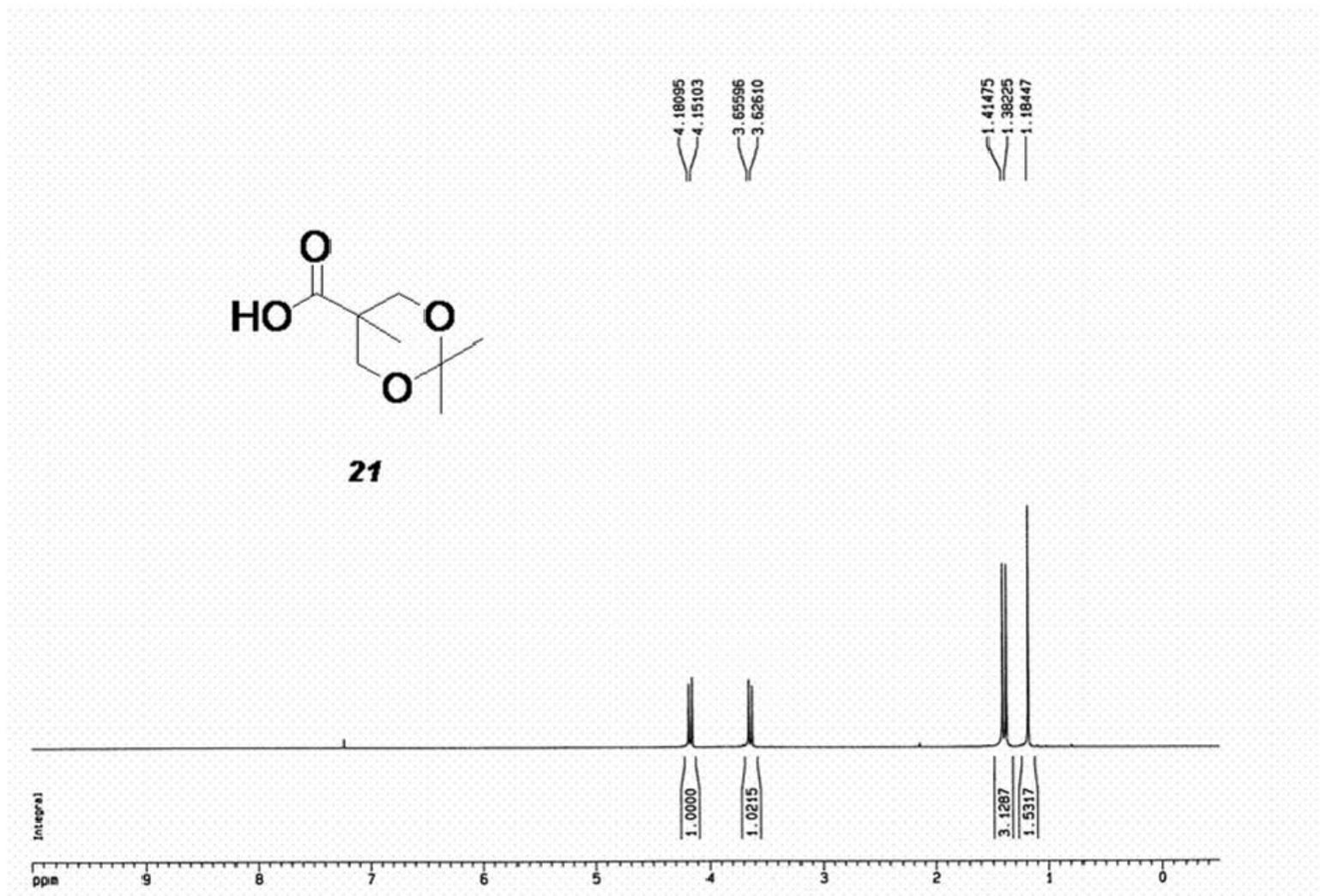
$^1\text{H-NMR}$ of 3-armed ATRP initiator (**20**)



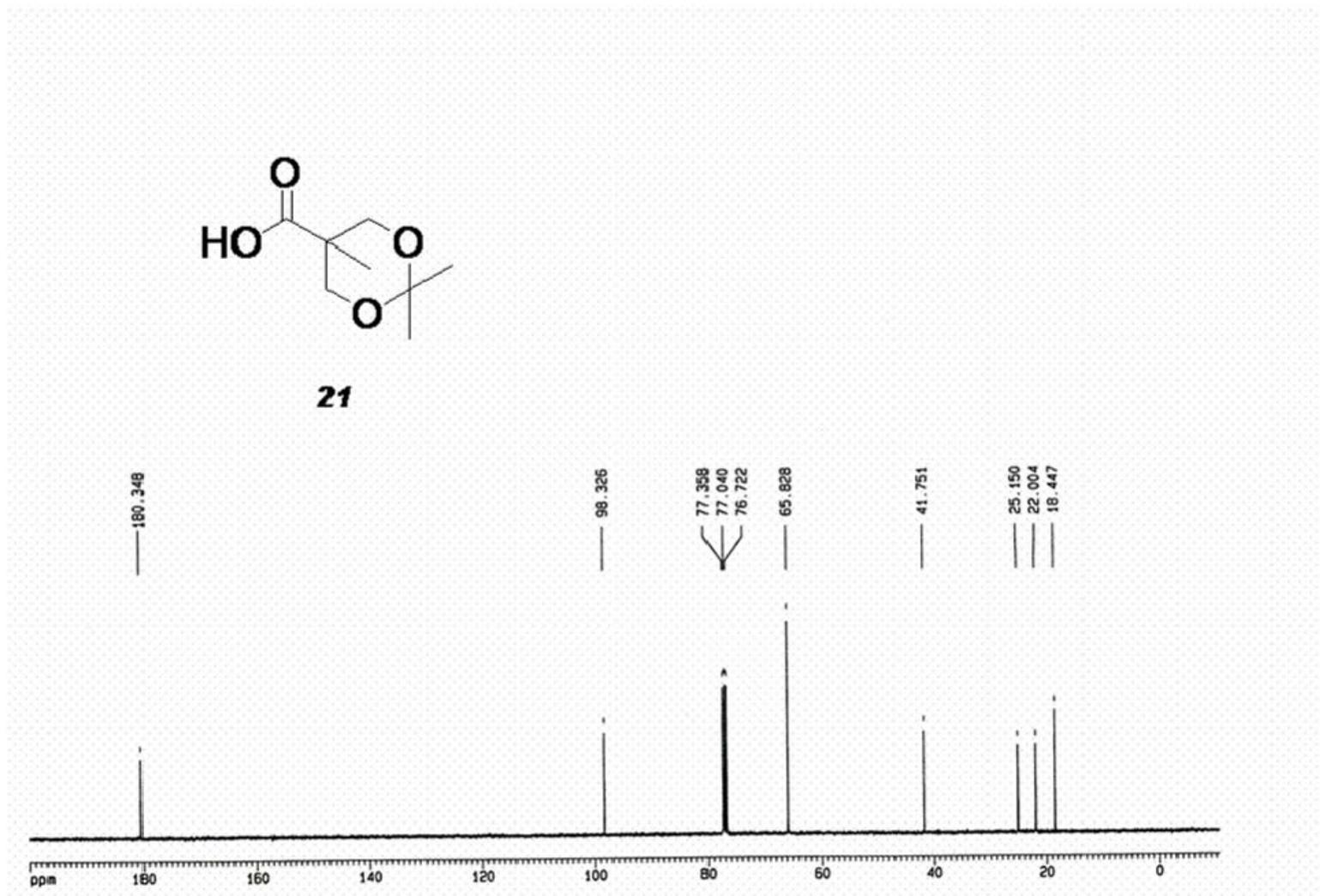
^{13}C -NMR of 3-armed ATRP initiator (**20**)



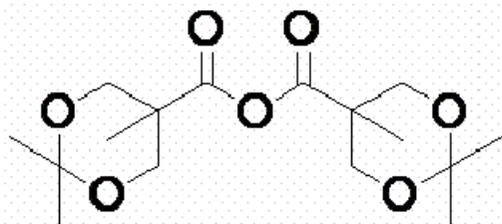
$^1\text{H-NMR}$ of acetonide-protected bis(methoxy)propionic acid (**21**)



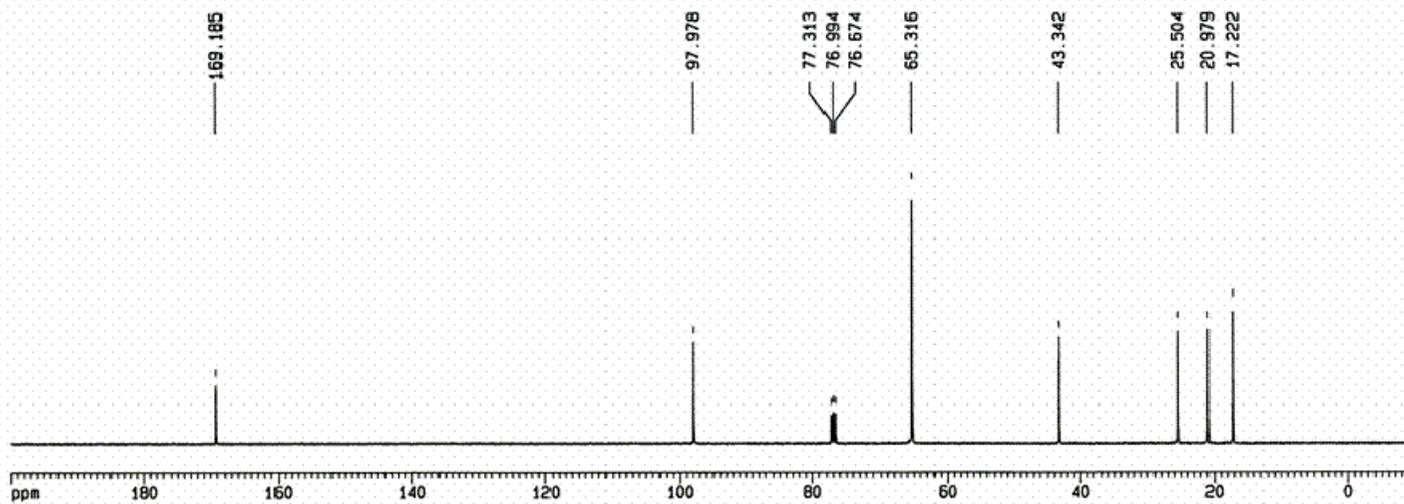
^{13}C -NMR of acetonide-protected bis(methoxy)propionic acid (**21**)



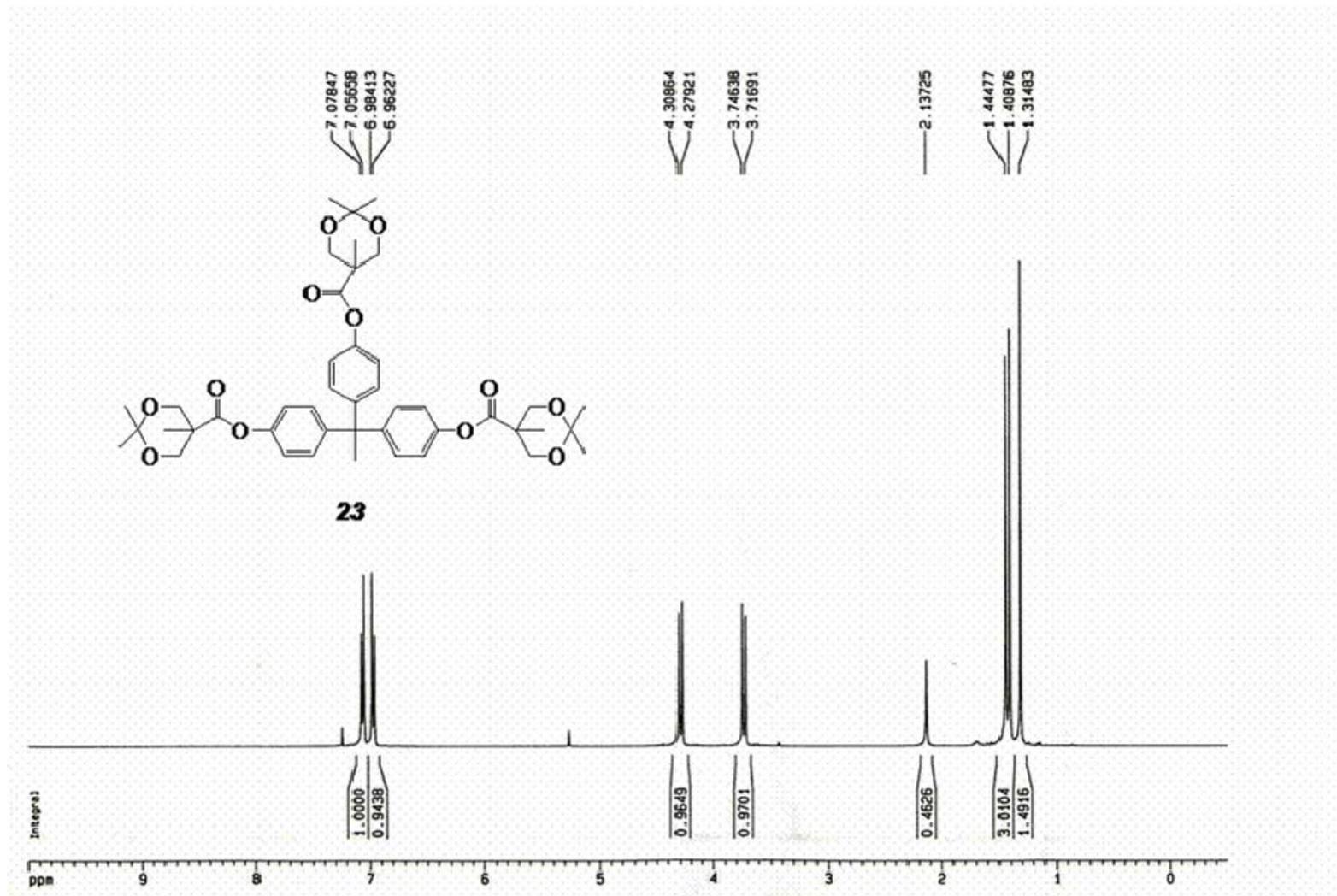
^{13}C -NMR of acetonide-2,2-bis(methoxy)propionic anhydride (**22**)



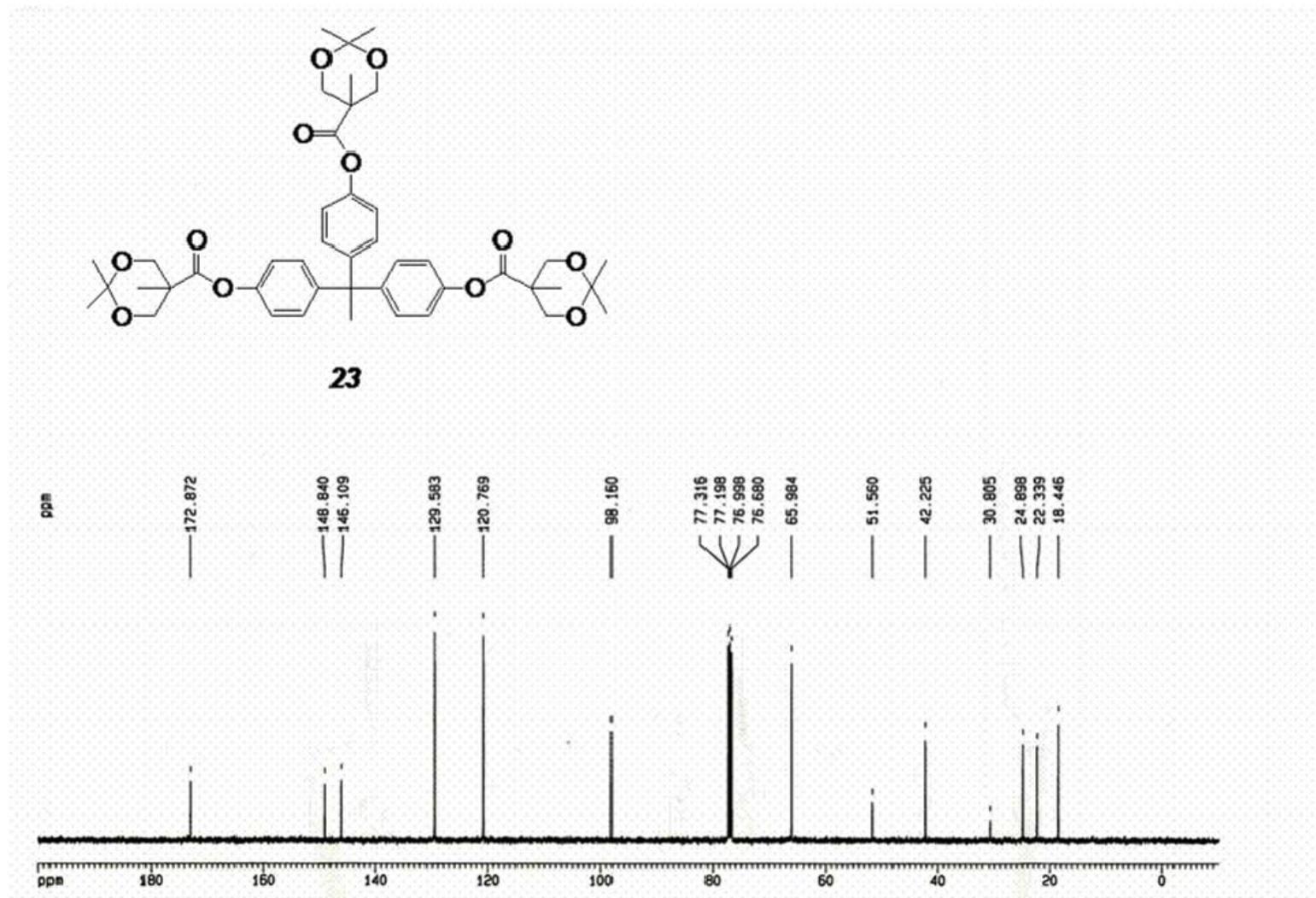
22



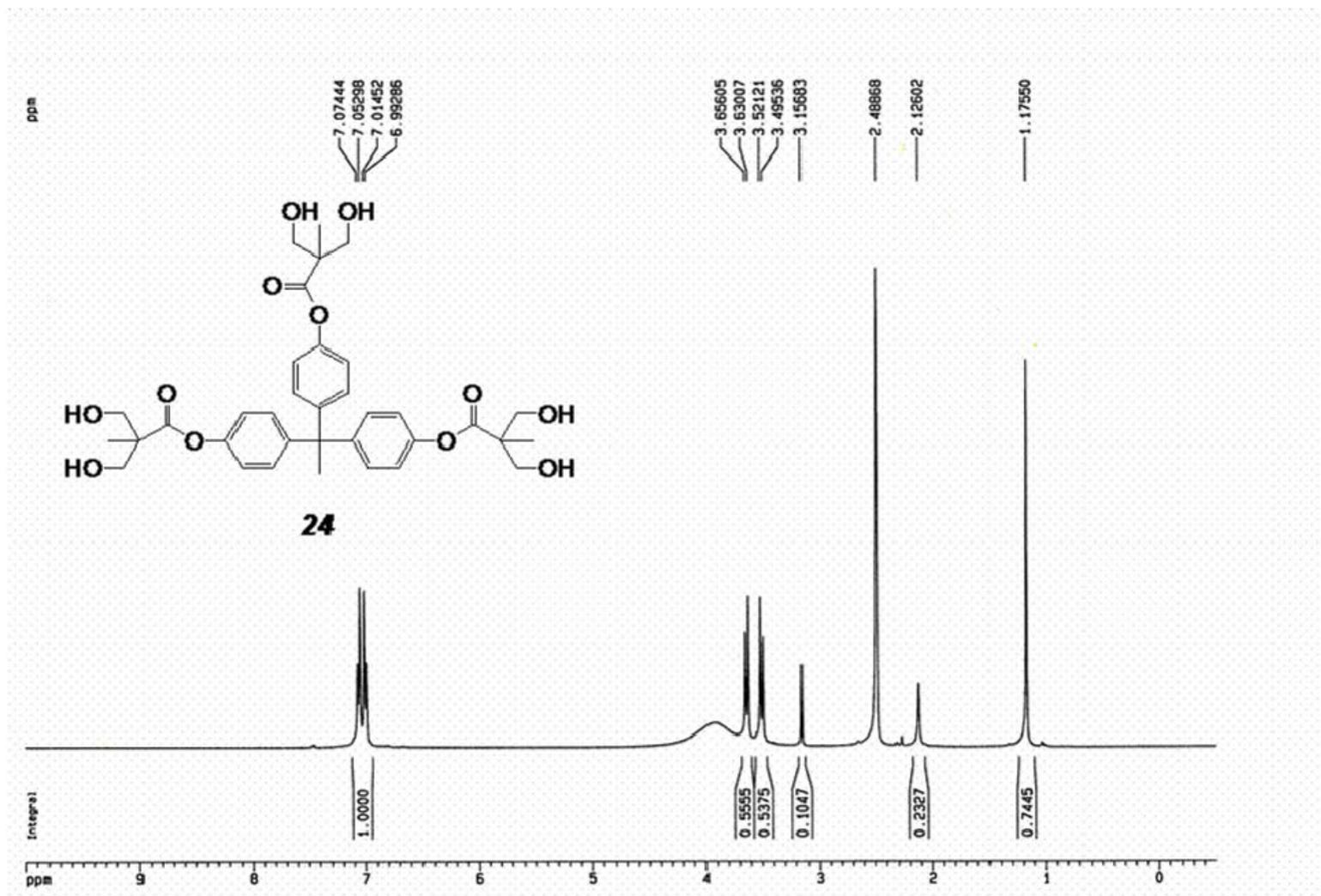
$^1\text{H-NMR}$ of acetonide-protected [G#1]-dendrimer (23)



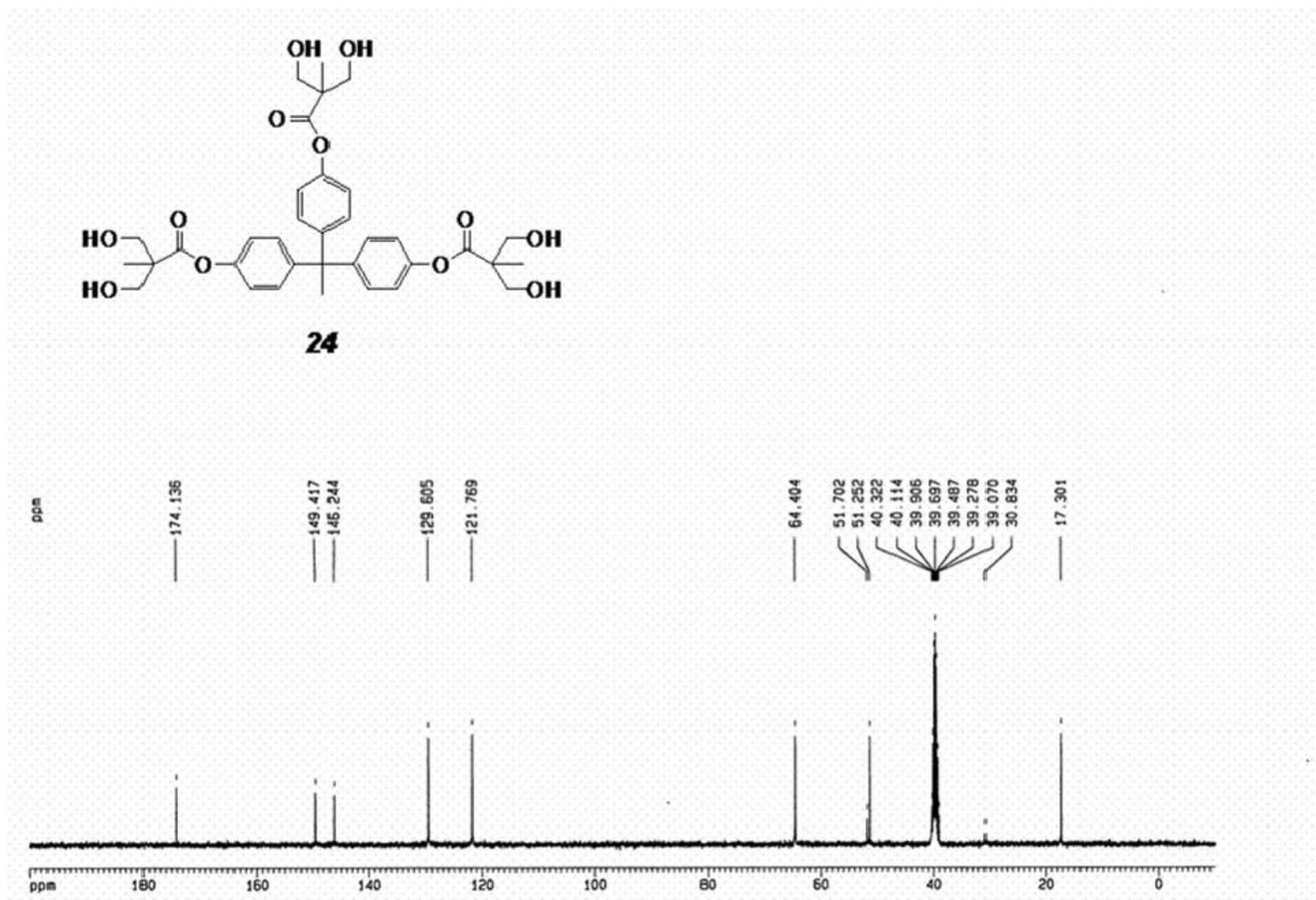
^{13}C -NMR of acetonide-protected [G#1]-dendrimer (**23**)



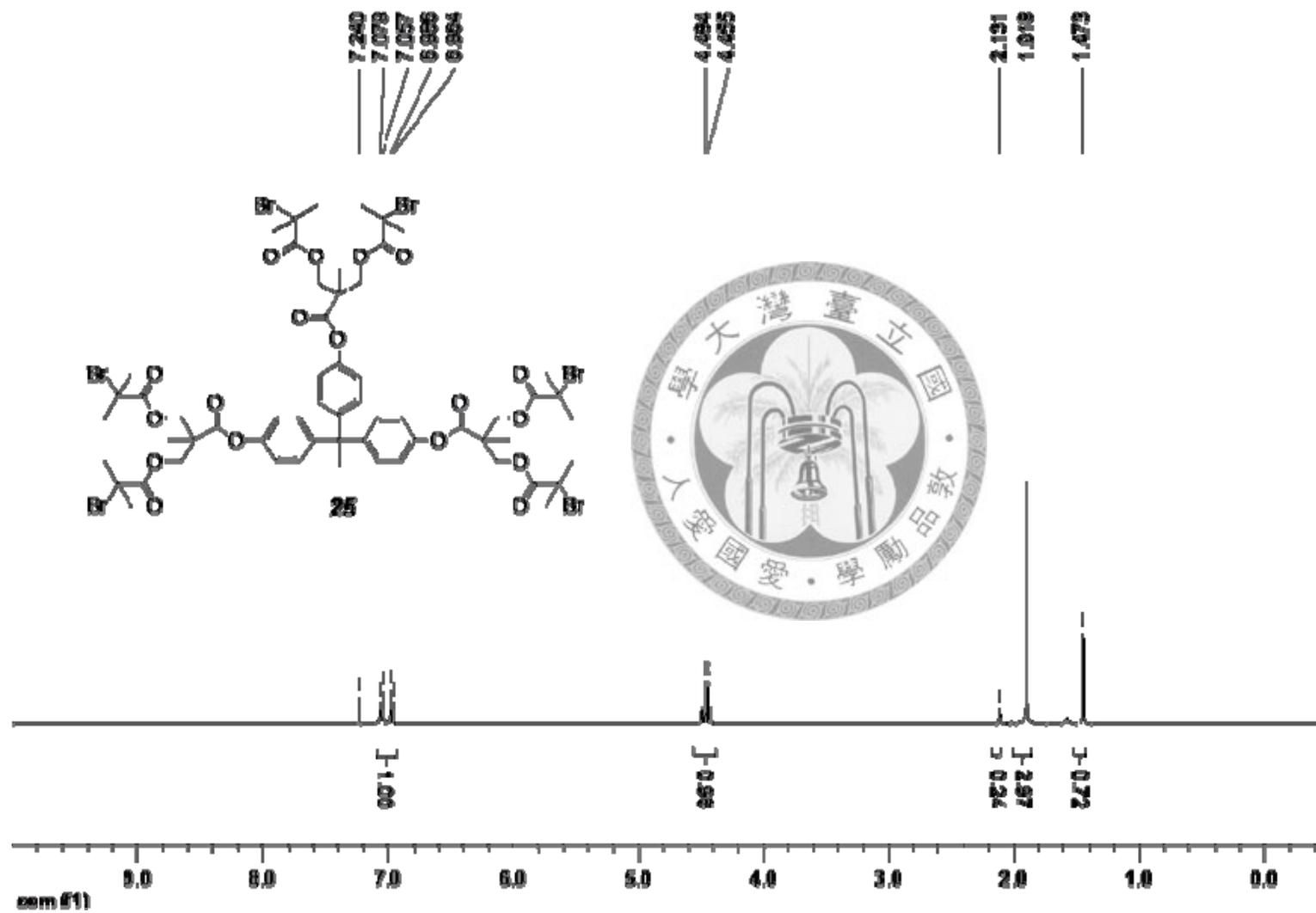
$^1\text{H-NMR}$ of [G#1]-(OH)₆-dendrimer (**24**)



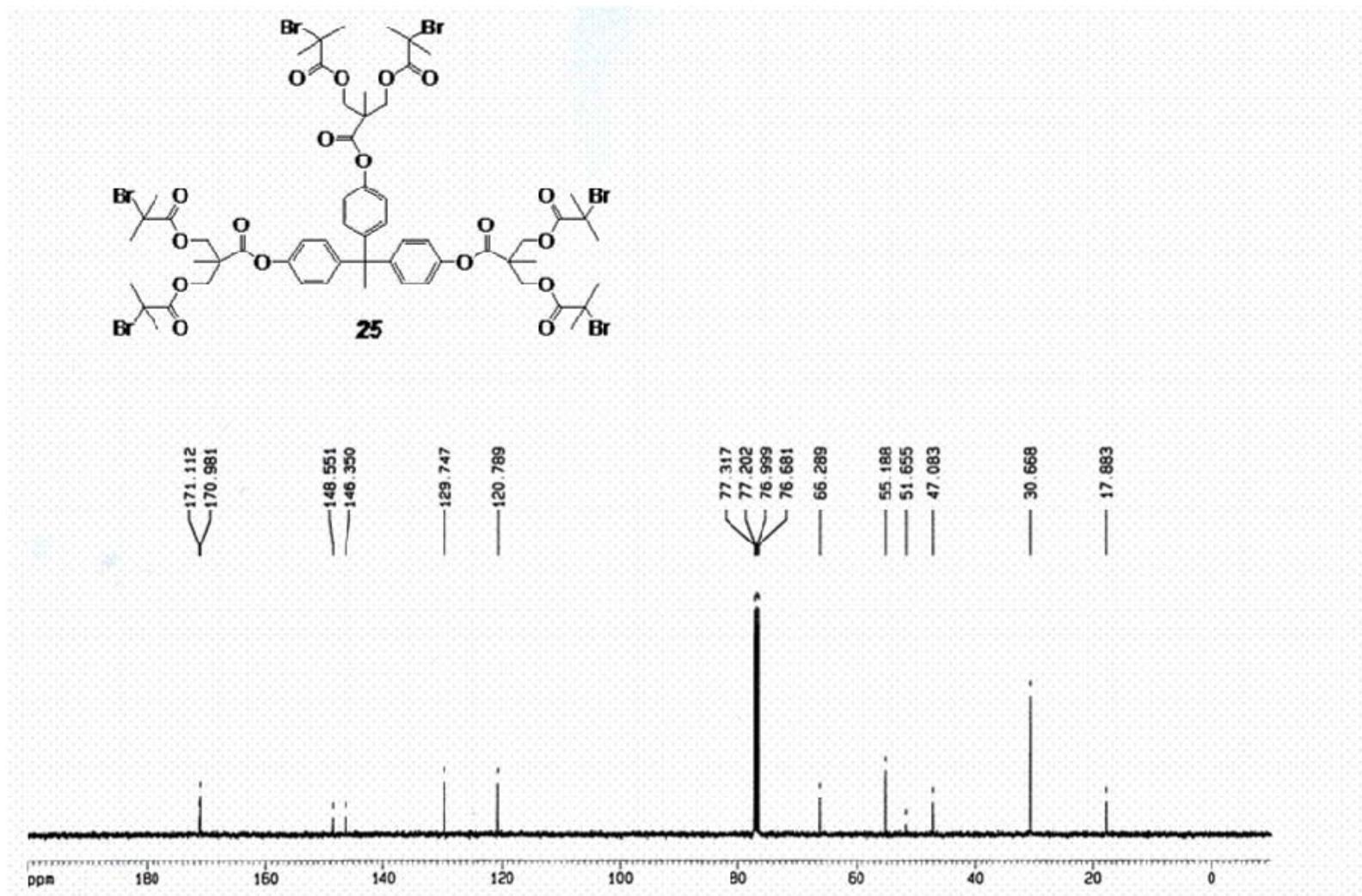
^{13}C -NMR of [G#1]-(OH)₆-dendrimer (**24**)



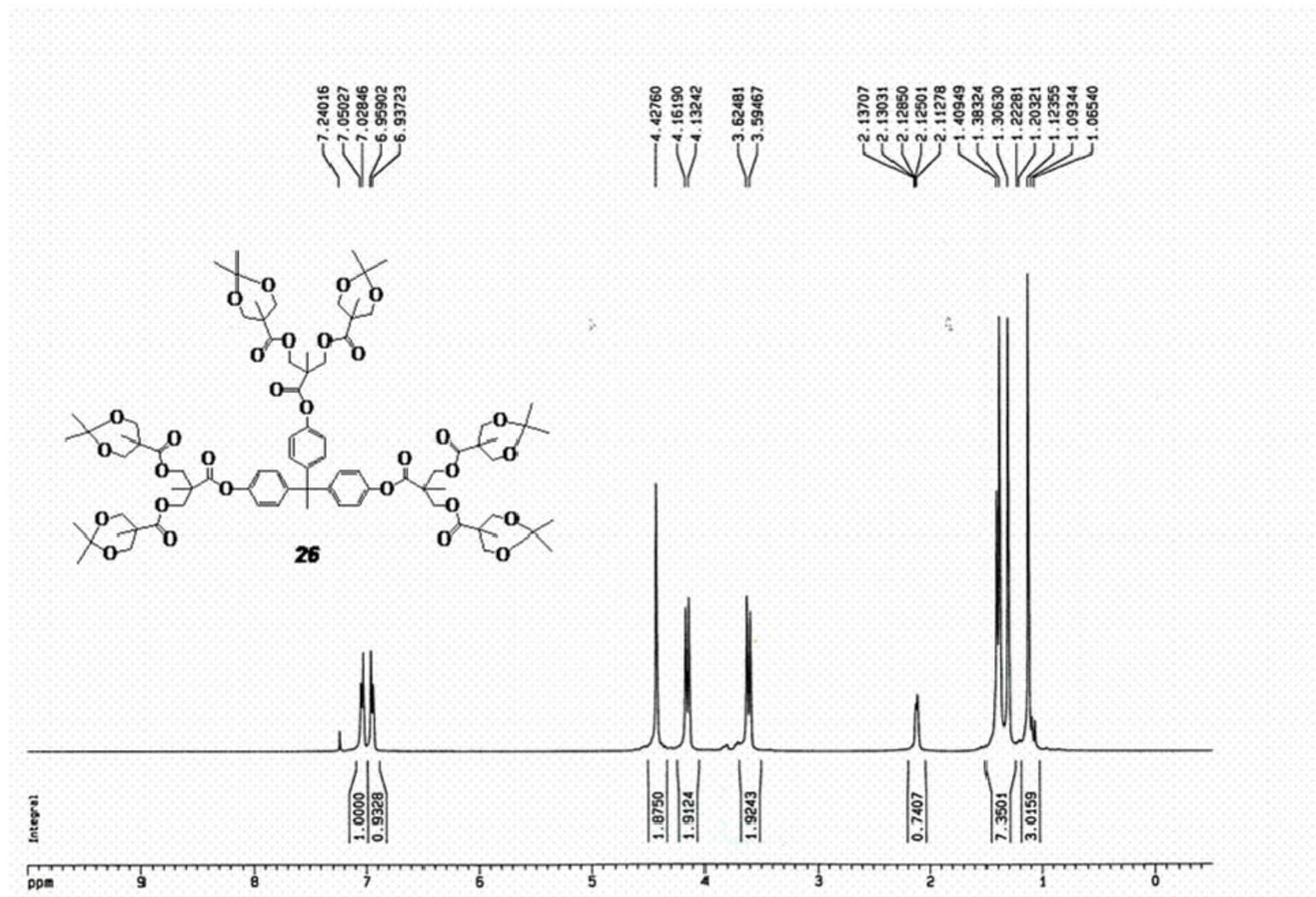
$^1\text{H-NMR}$ of 6-armed ATRP initiator (25)



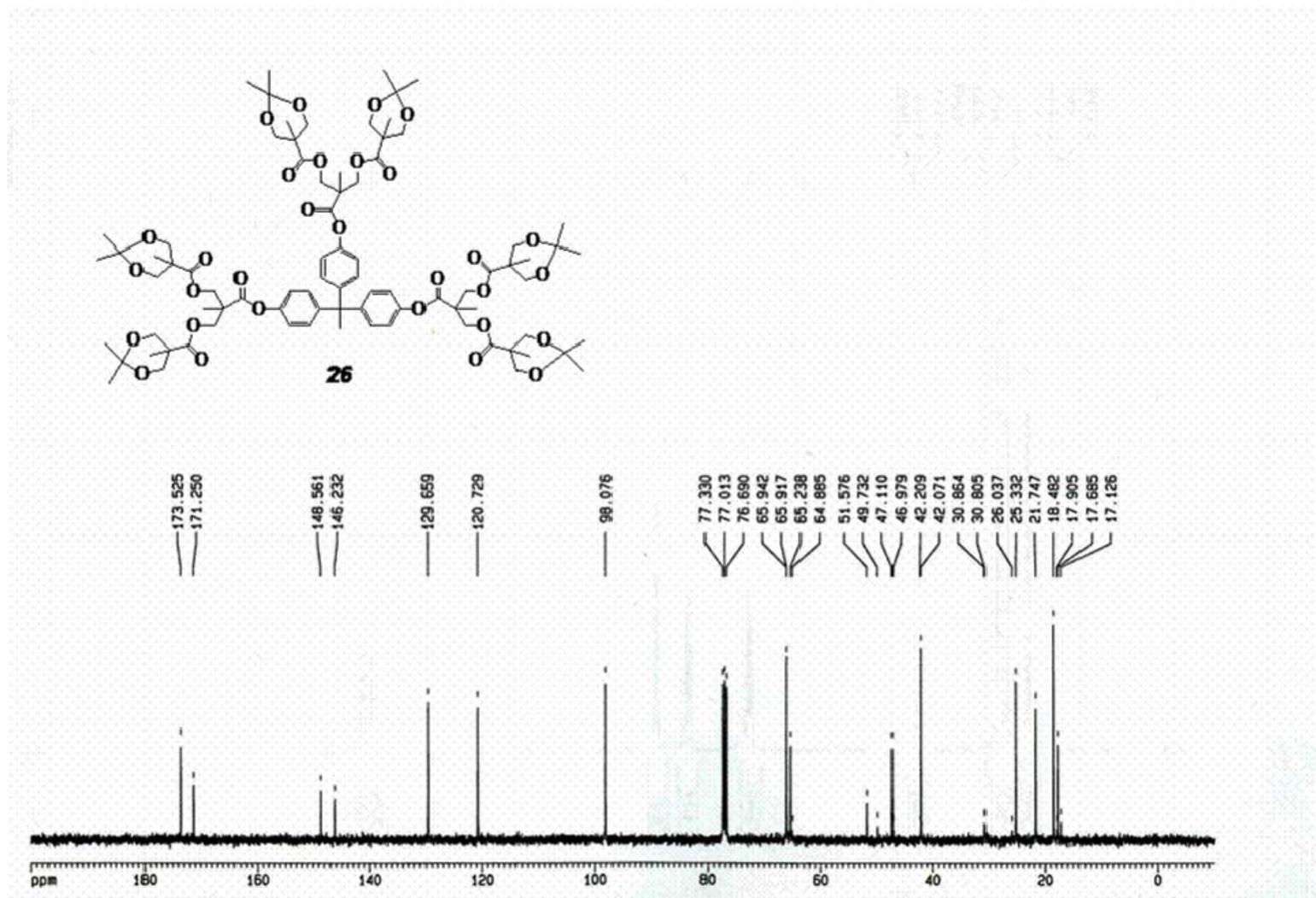
^{13}C -NMR of 6-armed ATRP initiator (25)



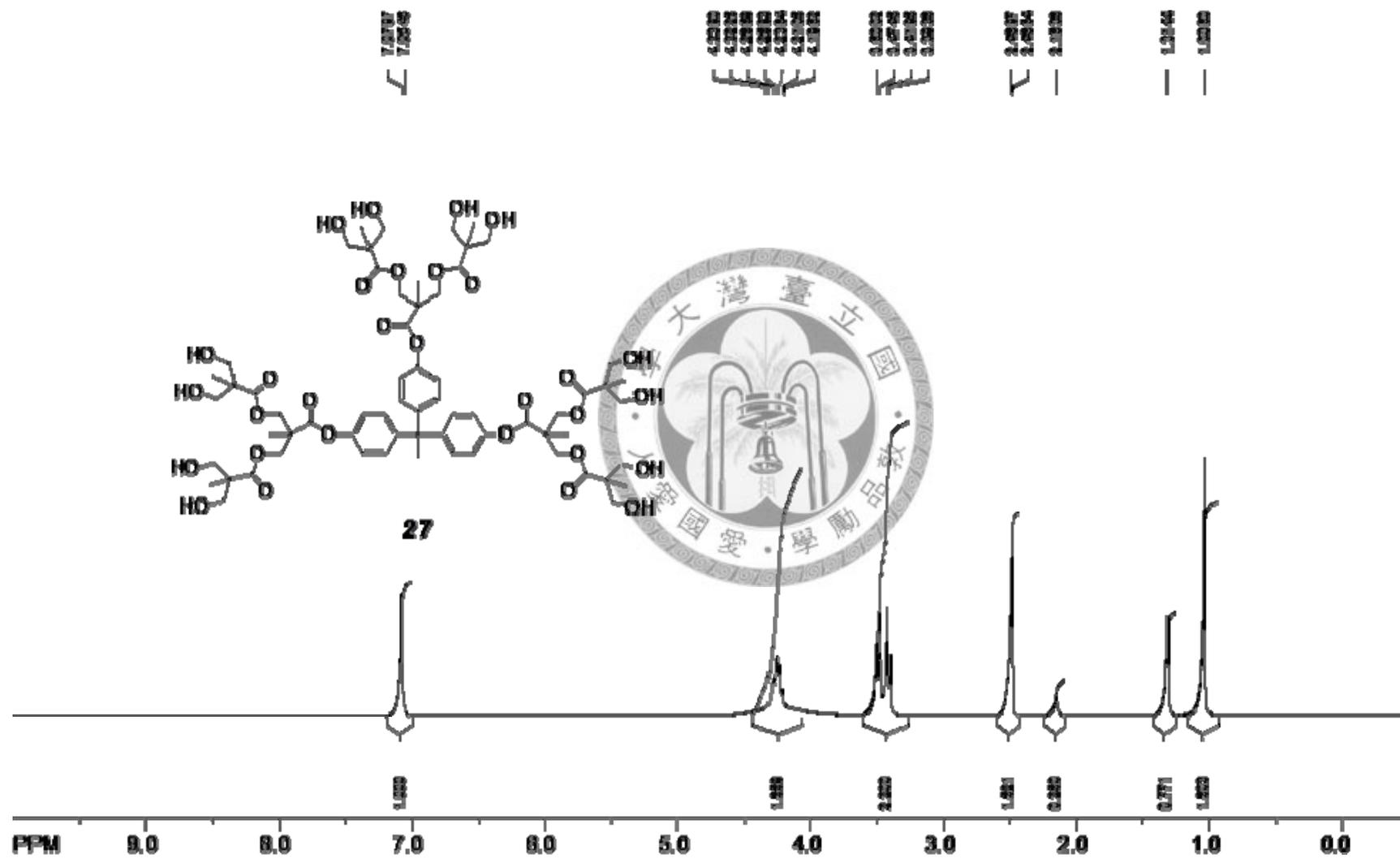
¹H-NMR of acetonide-protected [G#2]-dendrimer (**26**)



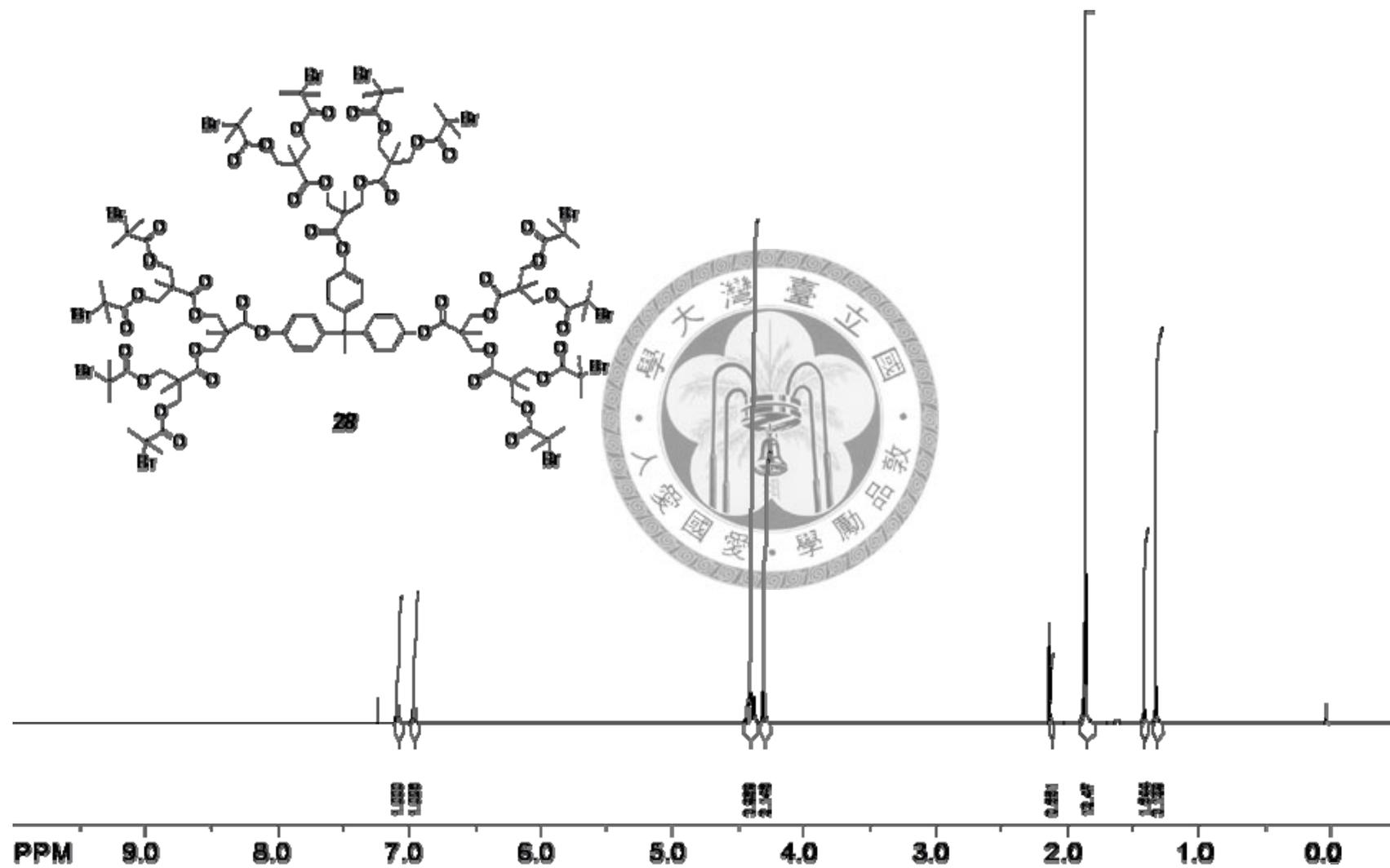
^{13}C -NMR of acetonide-protected [G#2]-dendrimer (**26**)



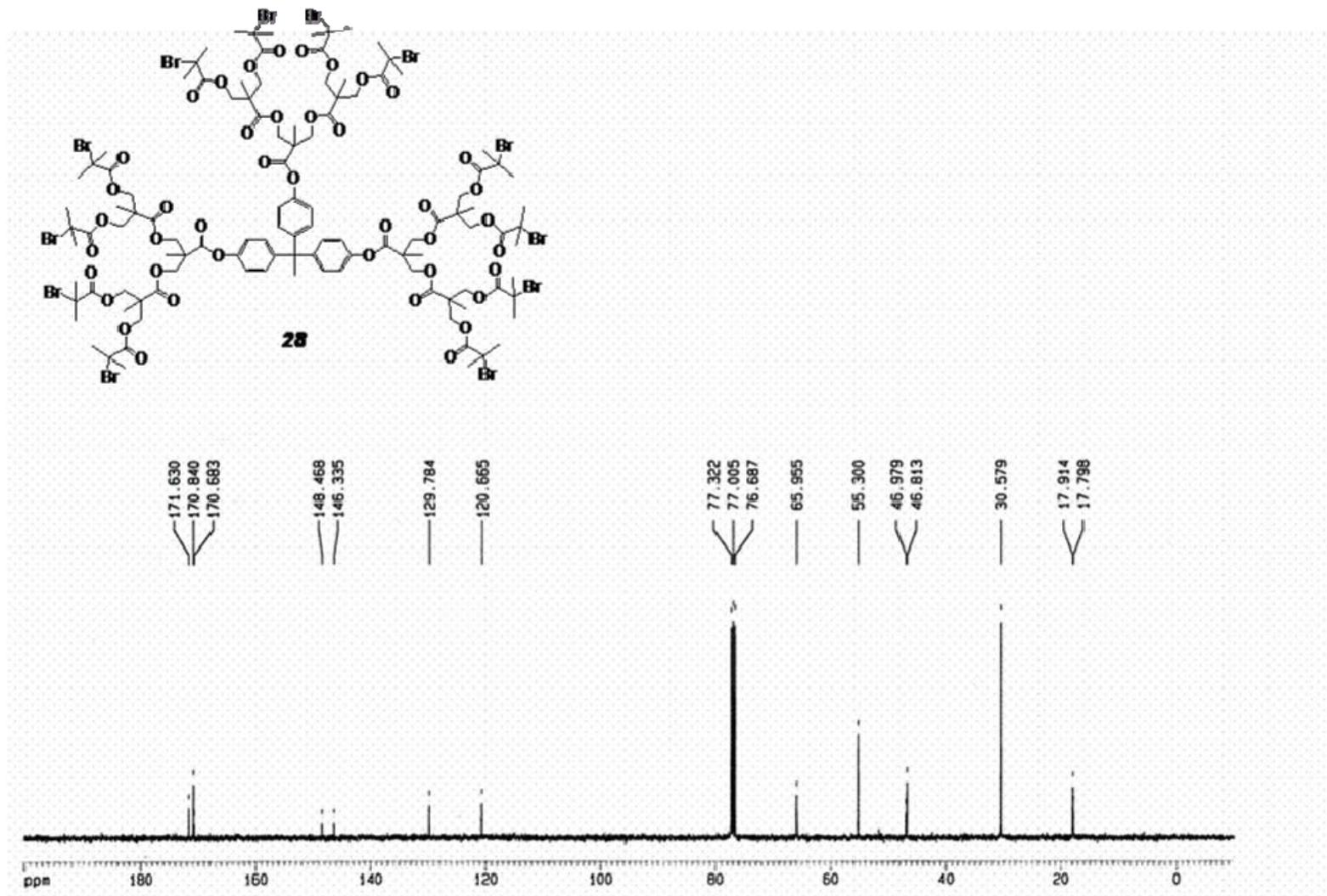
$^1\text{H-NMR}$ of $[\text{G}\#2]\text{-(OH)}_{12}$ -dendrimer (27)



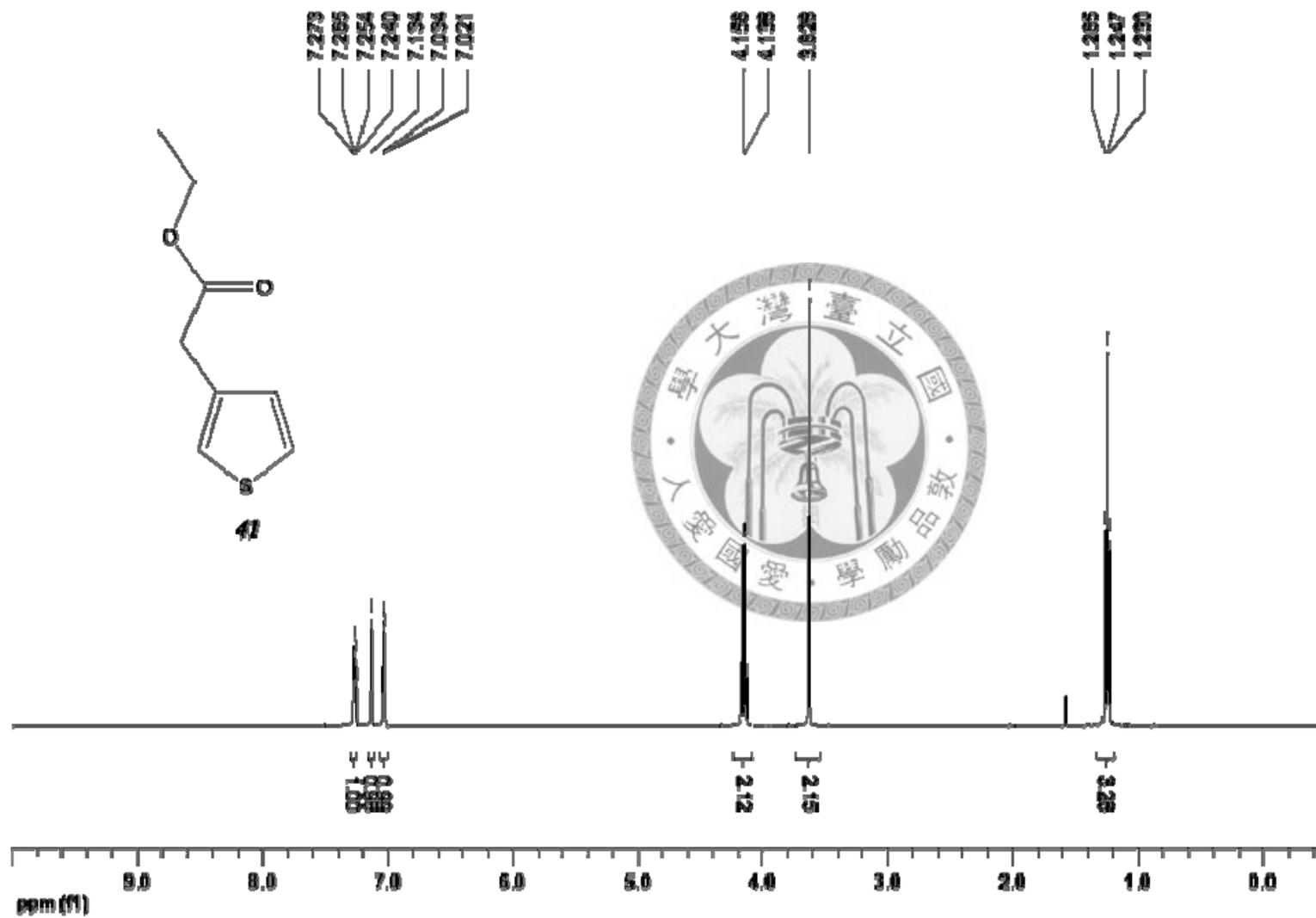
$^1\text{H-NMR}$ of 12-armed ATRP initiator (**28**)



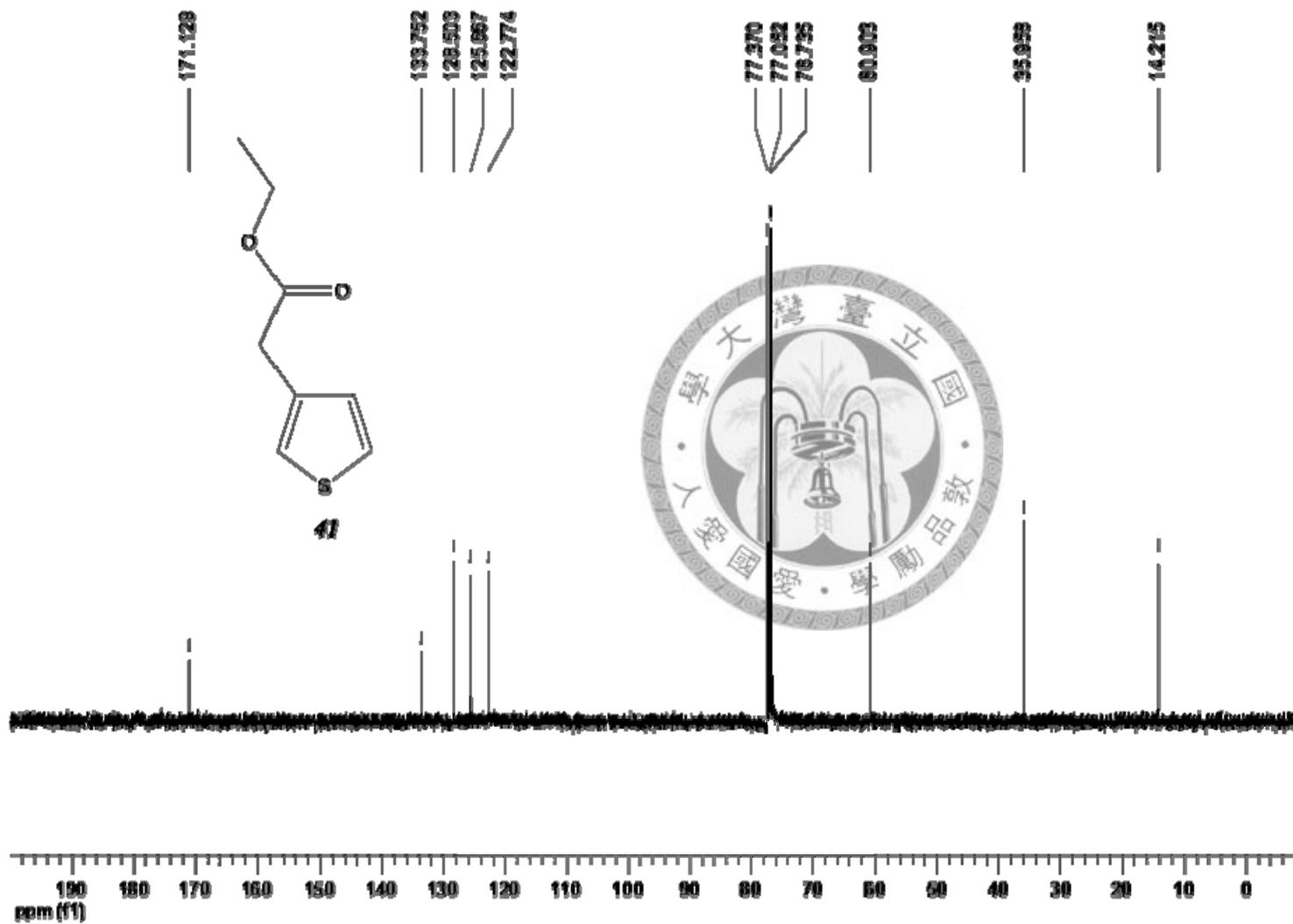
^{13}C -NMR of 12-armed ATRP initiator (**28**)



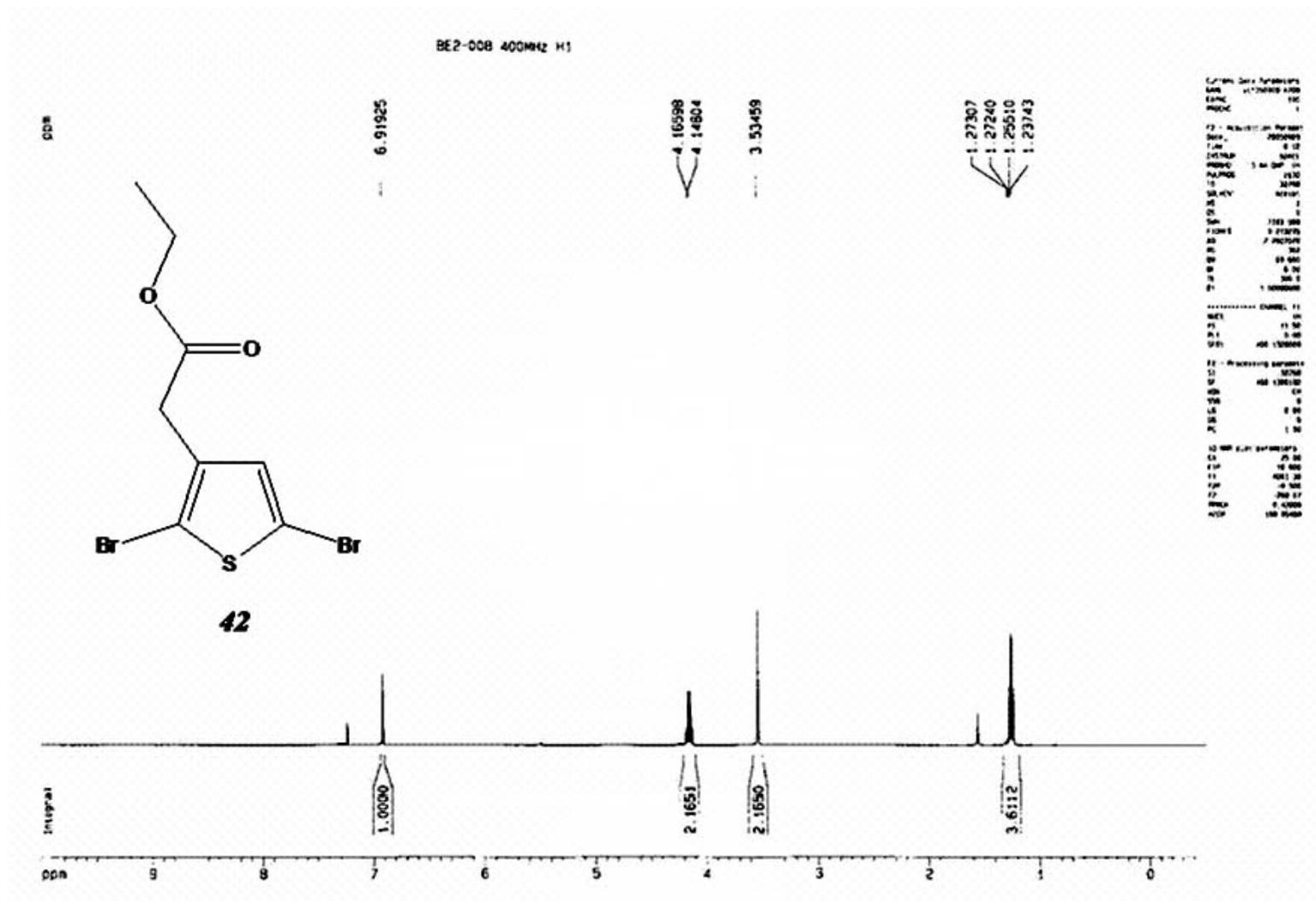
¹H-NMR of ethyl thiophene-3-acetate (**41**)



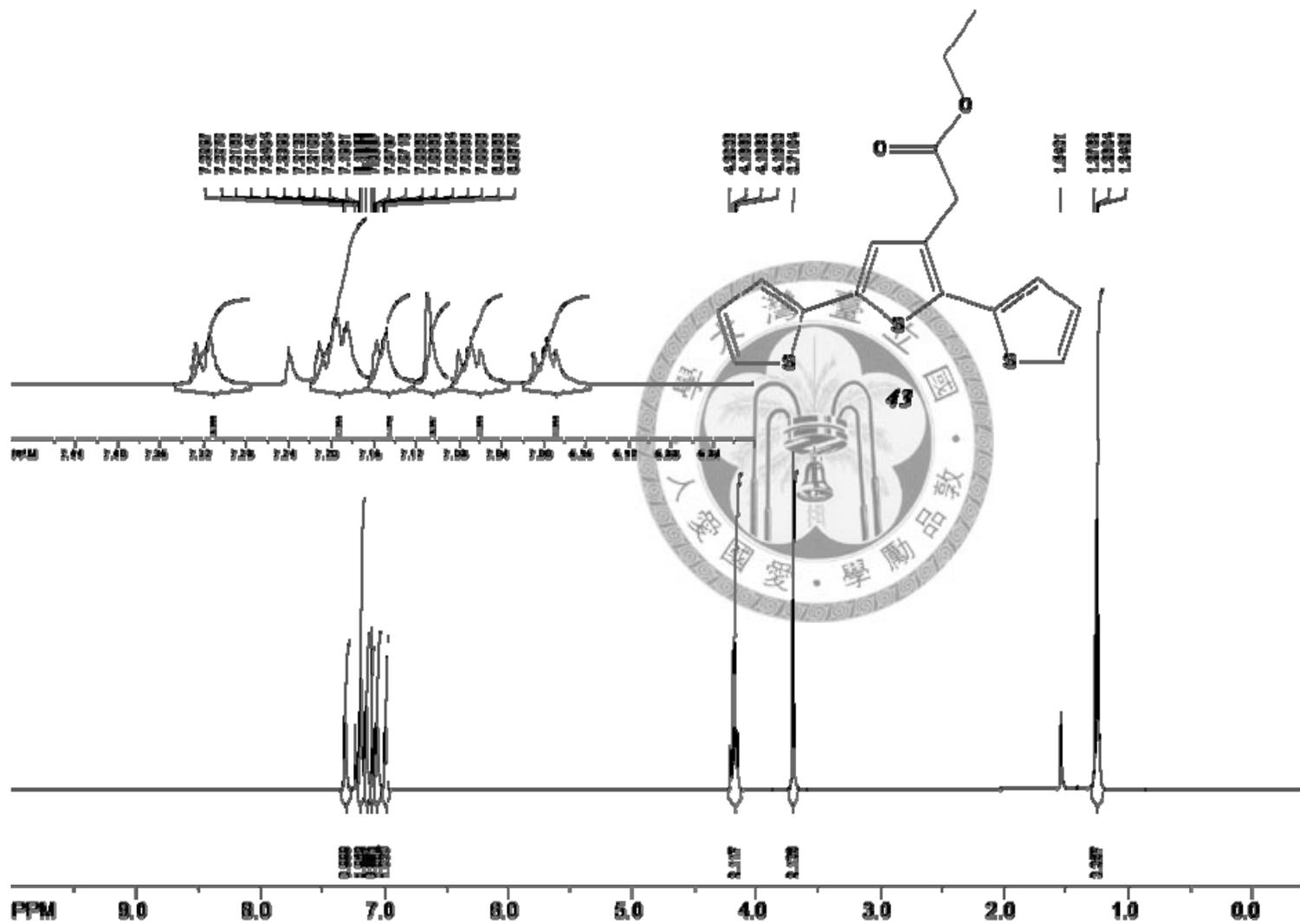
^{13}C -NMR of ethyl thiophene-3-acetate (**41**)



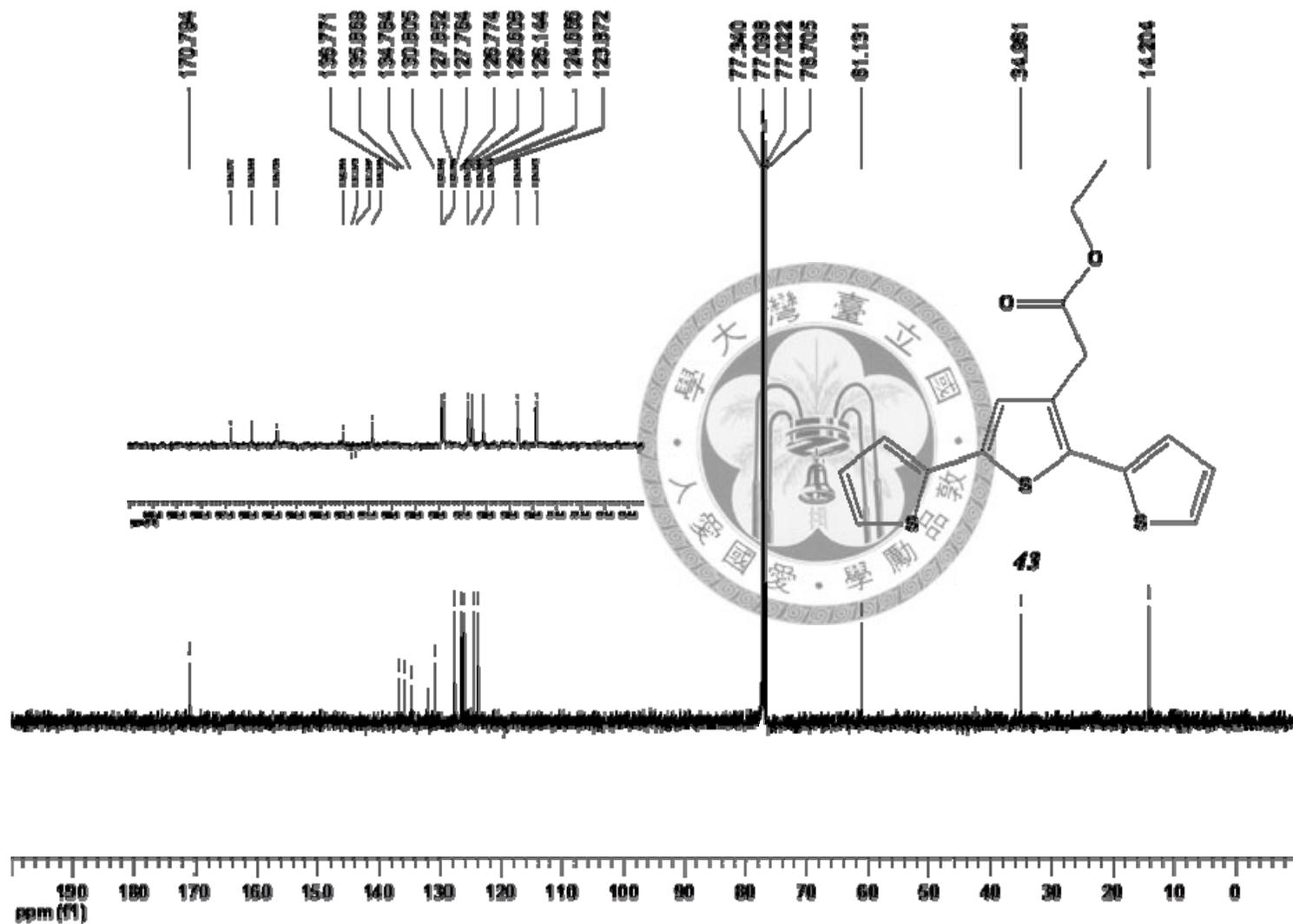
¹H-NMR of ethyl 2,5-dibromothiophene-3-acetate (42)



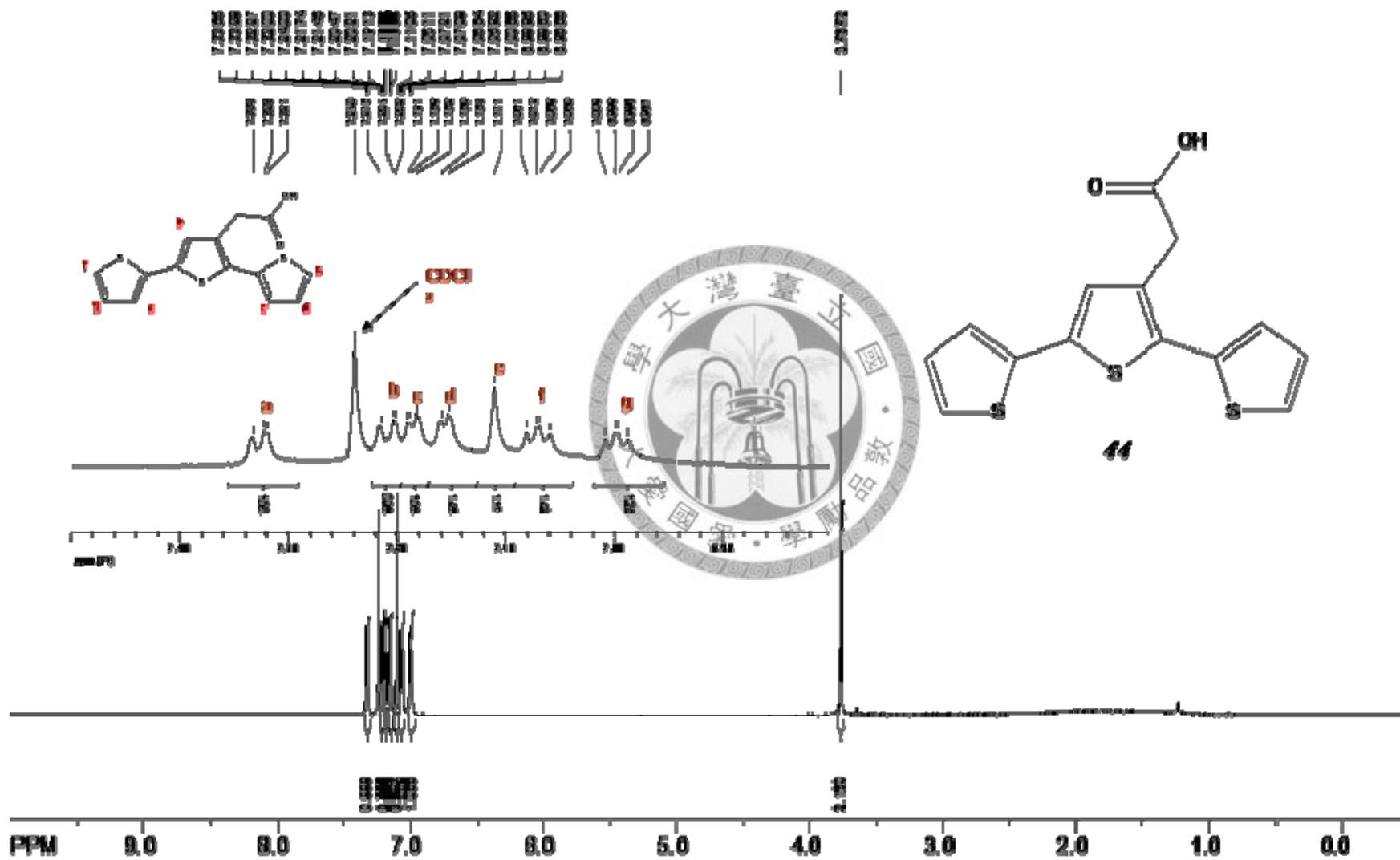
$^1\text{H-NMR}$ of ethyl (2,2';5',2''-terthiophene)-3-acetate (**43**)



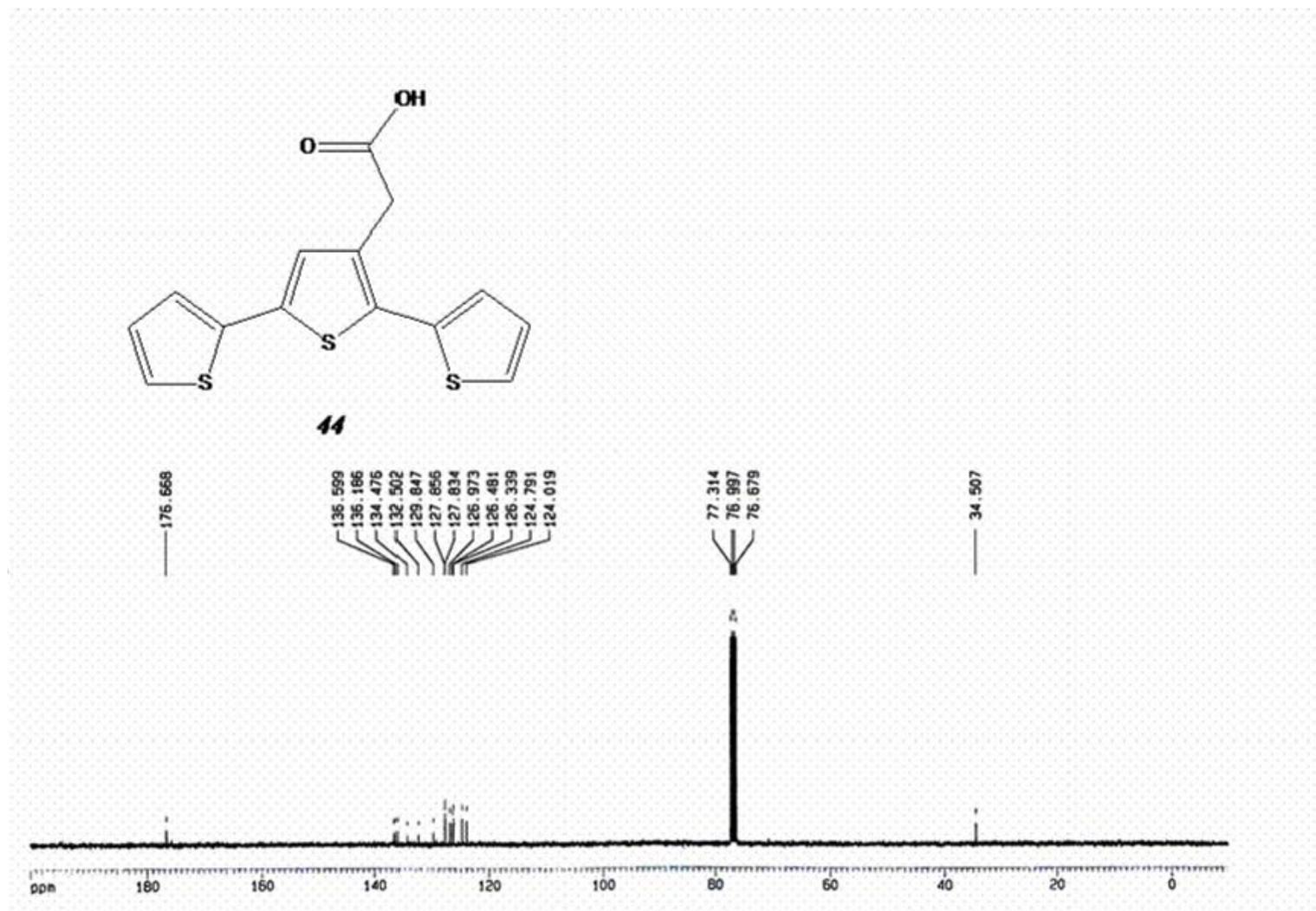
^{13}C -NMR of ethyl (2,2';5',2''-terthiophene)-3-acetate (**43**)



$^1\text{H-NMR}$ of 2,2';5',2''-terthiophene-3-acetic acid (**44**)



^{13}C -NMR of 2,2';5',2''-terthiophene-3-acetic acid (**44**)



Conducting Polymer Composite Films with Core–Shell-like Nanostructure Prepared from Terthiophene-Terminated Starburst Poly(*n*-butyl acrylate)

Chih-Fu Yeh,^{†,‡} Chih-Han Chao,[§] Kuangsen Sung,[§] and Leeyih Wang^{*,†,‡}

Center for Condensed Matter Sciences, National Taiwan University, Taipei, Taiwan 106; Institute of Polymer Science and Engineering, National Taiwan University, Taipei, Taiwan 106; and Department of Chemistry, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan 701

Received May 21, 2008

Revised Manuscript Received August 7, 2008

Since the discovery of electrically conductive polyacetylene in 1977, conducting polymers have attracted considerable attention in academic fields and industrial sectors due to their novel optoelectronic properties and apparent potential use in organic electronic devices.¹ An important characteristic of a conducting polymer is its conjugated π -system along its backbone, making it typically both fragile and rigid. The most common method for solving this problem is to blend thermoplastics or elastomers into conducting polymers to produce polymer composite. Potential applications of these materials have been found in various fields,² such as electromagnetic shielding, anticorrosion, and antistatic coating. In recent years, several routes for preparing conductive polymer blends have been described, including in-situ polymerization, solution blending, colloidal dispersion, emulsion, and electrochemical polymerization.³ Another interesting route is the electrochemical polymerization of a precursor polymer that contains a covalently bound pendant electroactive monomer in an electrolyte solution to generate a thin cross-linked film with an interpenetrating network of conductive polymer.⁴ The main advantages of this technique include the easy control of the film thickness and the excellent processability. However, the total surface area of the working electrode severely limits the size of the polymer film, which is generally very small. The conductive film can be prepared only on a conductive substrate, and the viscous precursor solution may also reduce the rate of polymerization.

Recent studies have demonstrated that polymer composite particles with nonconjugated cores and conducting polymeric shells can have a very low conductivity percolation threshold—normally only 5–20% of conjugated polymers by mass⁵—enabling the mechanical and optical properties of the core material to be optimized, such that they can be used practically in the coating industry. These core–shell particles are generally prepared by coating sterically stabilized latex, such as polystyrene, poly(methyl methacrylate), and polyurethane, with a thin overlayer of conducting polymers via in-situ oxidative polymerization.⁶ This work elucidates a facile route for synthesizing conductive core–shell-like polymer film by the solid-state oxidation polymerization of terthiophene-terminated starburst poly(*n*-butyl acrylate). This approach is easy to implement and rapidly produces a large uniform conducting film on almost any substrate.

Scheme 1 illustrates the route for synthesizing conductive core–shell-like polymer films. The dodecabromo-functionalized initiator was used as a core molecule to build 12-armed poly(*n*-butyl acrylate) via atom transfer radical polymerization (ATRP)⁷ in the presence of the CuBr/PMDETA complex. The feeding molar ratios of the catalytic complex and monomer to dodecabromo-functionalized initiator were set to 12 and 6000, respectively, to ensure sufficient activity of catalyst on each chain end of the polyfunctional initiator and to prevent star–star coupling. The GPC trace of as-prepared 12-PBA exhibits a single symmetric peak and a narrow molecular weight distribution (PDI = 1.09), indicating the well-controlled growth of poly(*n*-butyl acrylate) chains during polymerization. Both GPC and ¹H NMR techniques were adopted to determine the number-average molecular weight (M_n) of 12-PBA. The average degree of polymerization (X_n) per polymer arm on the star was calculated from the ratio of the areas under the peak of the methylene protons (δ = 4.05 ppm, 2H) on *n*-butyl ester side chain of the polymer backbone to that under the peak of the peripheral methyl protons (δ = 1.10 ppm, 6H) on the core initiator and was found to be around 35, which is equivalent to a M_n of 56 600. However, a much smaller M_n (40 700) was obtained using the GPC technique, in which linear polystyrene samples were used as standards to establish the calibration curve. Several investigations have reported that the GPC method frequently underestimates the molecular weight of hyperbranched polymers because branched polymers in solution have a more globular conformation than linear polymers, leading to a smaller molecular size of the branched polymer than of the linear polymer for the same molecular weight.

The ω -bromo ends of the 12-PBA were modified to generate the same number of hydroxyl groups by nucleophilic substitution using excess ethanolamine as a nucleophile and base. The complete substitution with ethanolamine was verified by the total disappearance of the signal at δ = 4.05 ppm, corresponding to the proton in the terminal –CHBr– groups, and the appearance of two new signals at δ = 3.1 and 3.3 ppm in the ¹H NMR spectrum, corresponding to the methylene proton on ethanolamine. Interestingly, the GPC-determined M_n of 12-armed star decreased drastically from 40 700 to 25 500 as their arm ends were simply transformed from –Br to –OH moieties, perhaps because the strong intramolecular H-bonding between –NH and –OH groups in 12 PBA-OH limits the extension of polymer chains into solvent and thus reduces molecular size. A similar observation has been made of the OH-terminated 3-armed polystyrene system.⁸ 12-PBA-OH was then esterified with (2,2':5',2''-terthiophene)-3-acetic acid in CH₂Cl₂ with DCC and DPTS as the dehydration agent and the reaction promoter, respectively. The product (12 PBA-terTh) is very soluble in a wide range of organic solvents, including acetone, chloroform, dichloromethane, and THF. Similarly, the extent of terthiophene functionalization on 12 PBA-OH was estimated from the ratio of the area under the peak of the methine proton (δ = 7.31 ppm, 1H, **a**) on terthiophene in the ¹H NMR spectrum to that of the peripheral methyl protons (δ = 1.10 ppm, 6H, **b**) on the core initiators, as displayed in Figure 1. The **a**:**b** ratio was determined to be 1:5.95, revealing a terthiophene grafting efficiency of almost 100%. Table 1 presents the molecular weight characteristics of these starburst polymers determined by both GPC and NMR methods.

After a precursor film on glass substrate had been prepared from 1 wt % 12-PBA-terTh solution in chloroform by spin-

* Corresponding author. E-mail: leewang@ntu.edu.tw.

[†] Center for Condensed Matter Sciences, National Taiwan University.

[‡] Institute of Polymer Science and Engineering, National Taiwan University.

[§] National Cheng Kung University.

Synthesis of Conductive Core–Shell Nanoparticles Based on Amphiphilic Starburst Poly(*n*-butyl acrylate)-*b*-poly(styrenesulfonate)

Chih-Chien Chu,[†] Yih-Wen Wang,^{†,‡} Chih-Fu Yeh,^{†,‡} and Leeyih Wang^{*,†,‡}

Center for Condensed Matter Sciences, National Taiwan University, Taipei, Taiwan 106, and Institute of Polymer Science and Technology, National Taiwan University, Taipei, Taiwan 106

Received December 7, 2007; Revised Manuscript Received May 29, 2008

ABSTRACT: A synthetic route for highly stable electrically conductive core–shell nanoparticle was developed. It involves the synthesis of multiarmed poly(*n*-butyl acrylate-*b*-polystyrene) (PBA-*b*-PS) starburst block copolymers via the atom transfer radical polymerization method from polyfunctional initiators under very dilute condition using *n*-butyl acrylate and styrene as monomers, sequentially. Both NMR and gel permeation chromatography analyses reveal that the as-synthesized copolymers had a well-controlled molecular weight with a polydispersity of below 1.2. Then, the outer PS shell of the star copolymer was converted into hydrophilic poly(*p*-styrenesulfonate) with acetyl sulfate to generate amphiphilic PBA-*b*-PSS unimolecular micelles. The ¹H NMR spectrum confirmed that a sulfonation of almost 100% was reached without hydrolysis of the side butyl ester chain on PBA blocks. Finally, the oxidative propagation of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) on the PSS chains was carried out by counterion-induced polymerization to produce a stable aqueous dispersion of star-shaped PBA-*b*-PSS/PEDOT complex, which can be visualized as a conducting core–shell nanoparticle. The obtained products were characterized by FT-IR and UV–vis spectroscopy. All thin films prepared by casting from 4-, 6-, and 12-armed complexes exhibited excellent flexibility and strong adhesion to glass substrate; their conductivities were determined by the four-point probe method to be 6.7, 4.9, and 6.8 mS/cm, respectively.

Introduction

Polymeric micelles have been extensively studied in recent years because of their wide range of applications in medicine and biotechnology.¹ In particular, polymeric micelles have been developed as drug and gene delivery carriers for various therapeutical purposes.² However, since the formation of polymeric micelles is a thermodynamic process, micelles are quite sensitive to fluctuations in the surrounding environment and easily dissociate into free chains at concentrations below the critical micelle concentration (cmc). Alternatively, hyperbranched polymers with covalently bonded core and shell architectures can be regarded as “unimolecular” polymeric micelles (UPM) with excellent stability in dilute solution because the chemical structure is firmly connected and is independent of concentration.³ UPM is frequently prepared using either dendrimer or a star-shaped polymer as the core moiety and by sequentially modifying its chain ends with functional blocks to form a core–shell structure.⁴ Herein, the use of a star-shaped polymer as core typically simplifies preparation since fewer synthetic steps are required. The star-shaped polymer can be synthesized using either the arm-first or the core-first strategy, and the latter has been widely developed because the crowding effect of the incoming polymer arms at the reactive sites on the core molecule can be greatly reduced and living polymerization technique can be adopted to grow the polymer chain in a highly controlled manner.⁵ Atom transfer radical polymerization (ATRP) is one of the most useful living/controlled radical polymerizations because the dynamic equilibrium of the transfer of halogen atoms between the dormant polymer chain and the ligand is such that the polymerization can be effectively controlled to produce polymers that bear predictable molecular weights and low polydispersity.⁶ Therefore, versatile polymer-based architectures, such as block copolymers, graft copolymers, and even star-shaped copolymers, can be easily created.⁷ Recently, we demonstrated an easy route for synthesizing well-

defined C₆₀-anchored star-shaped polymers via the effective cycloaddition of C₆₀ with malonate ester-bearing star-shaped poly(*tert*-butyl acrylate) (PtBA), which was prepared using the ATRP technique.⁸

Conductive core–shell particles have attracted considerable interest because they exhibit excellent processability and a very low conductivity percolation threshold—normally of only 5–20 wt % of conjugated polymers—enabling the mechanical and optical properties of the composite to be optimized by the use of maximum amount of core material.⁹ Accordingly, they can be used in effective anticorrosive and antistatic coatings.¹⁰ These particles are usually prepared by coating sterically stabilized latex, such as polystyrene, poly(methyl methacrylate), and polyurethane, with a thin layer of conducting polymers via *in situ* oxidative polymerization.¹¹ However, once the dimensions of the latex particle drop from the submicron scale to the nanoscale, the formation of a stable colloidal dispersion after the surface has been coated with a conducting polymer becomes difficult. Given this concern, UPM is highly suitable for the preparation of conducting core–shell “nanoparticles” because of its nanoscale dimensions and remarkable stability in solution. Another interesting route for synthesizing stable electroactive nanoparticle involves the use of starlike block copolymer as a template and stabilizer to incorporate metal particles formed *in situ* into its matrix.¹² However, the reports on the preparation of conductive all-organic core–shell nanoparticles based on starburst polymers or dendrimers are still rare.¹³ This work demonstrates a new route for preparing electroactive core–shell nanoparticles using an amphiphilic starburst block copolymer as a template. Scheme 1 depicts this novel conducting nanoparticle. First, well-defined star-shaped poly(*n*-butyl acrylate)-*b*-polystyrene (PBA-*b*-PS) was synthesized by ATRP. Then, a gentle sulfonation reaction converts oleophilic star-shaped PBA-*b*-PS to hydrophilic star-shaped poly(*n*-butyl acrylate)-*b*-poly(styrenesulfonate) (PBA-*b*-PSS). Since amphiphilic star-shaped PBA-*b*-PSS has a hydrophobic PBA core and a hydrophilic PSS shell favors the formation of UPM structure in water, the oxidative propagation of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) was carried out along each PSS chain through counterion-

* Corresponding author: e-mail leewang@ntu.edu.tw.

[†] Center for Condensed Matter Sciences.

[‡] Institute of Polymer Science and Technology.