

Thesis Title	Layer-by-layer Ultrathin Films of Water-soluble Cationic Oligothiophenes and Anionic Polycarbazole Precursors	
Author	Miss Saengrawee Sriwichai	
Degree	Doctor of Philosophy (Chemistry)	
Thesis Advisory Committee	Assoc. Prof. Dr. Sukon Phanichphant	Chairperson
	Assist. Prof. Dr. Winita Punyodom	Member
	Assist. Prof. Dr. Teerapol Wongchanapiboon	Member

ABSTRACT

In this study, water-soluble cationic sexithiophenes and anionic polycarbazole precursors were designed and synthesized for use as polyelectrolytes. The water-soluble cationic sexithiophenes with quaternized amine as terminal groups were synthesized by treatment of bromide terminal groups with trimethylamine in ethanol. On the other hand, the anionic polycarbazole precursor with carboxylic acid group was synthesized by partial esterification of polyacid or copolymerization of acrylic acid and acrylic esters to form polyacrylate and polyacrylic acid copolymers. The optical property of these sexithiophenes and polycarbazole precursors in solution was studied by UV-Vis

spectroscopy and fluorescence spectroscopy before fabrication of films. The alternate ultrathin films of both linear and dendrimeric cationic sexithiophenes (6TNL and 6TND respectively) with anionic polycarbazole precursor, poly(2-(*N*-carbazolyl) ethyl methacrylate-co-methacrylic acid) or PCEMMA32 were successfully fabricated by using layer-by-layer self-assembly deposition technique which typically use of water-based solutions. The depositions of films were monitored by UV-Vis spectroscopy and *in situ* surface plasmon spectroscopy (SPS) which showed the step-wise increasing with the number of bi-layers. The electrochemical behavior and cross-linking of carbazole side group in PCEMMA32 layer were investigated using cyclic voltammetry (CV) and *in situ* electrochemical surface plasmon spectroscopy (EC-SPS) on gold substrates. The doping-dedoping process of the films was also studied with EC-SPS upon potential cycling. After electrocrosslinking, the films on indium tin oxide (ITO) substrates were monitored by UV-Vis spectroscopy at various applied voltage ranges. It was found that carbazole peaks were disappeared and the new peaks of polycarbazole were observed.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	ฟิล์มบางมากแบบชั้นต่อชั้นจากสารตั้งต้นที่ละลายน้ำได้โพลิโกลไทโอฟีนที่มีประจุบวกกับพอลิคาร์บาโซลที่มีประจุลบ
ผู้เขียน	นางสาวแสงรวิ ศรีวิชัย
ปริญญา	วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (เคมี)
คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ. ดร. สุคนธ์ พานิชพันธ์ ประธานกรรมการ ผศ. ดร. วินิตา บุญโยดม กรรมการ ผศ. ดร. ชีระพล วงศ์ชนะพิบูลย์ กรรมการ
	บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการออกแบบและสังเคราะห์สารตั้งต้นที่ละลายน้ำได้เซกซีโทโอฟีนที่มีประจุบวกกับพอลิคาร์บาโซลที่มีประจุลบเพื่อใช้เป็นพอลิอิเล็กโทรไลต์ การสังเคราะห์เซกซีโทโอฟีนที่มีประจุบวกที่ละลายน้ำได้ซึ่งมีหมู่ควอเทอร์ไนซ์เอมีนเป็นหมู่ปลายทำได้โดยการทรานส์หมู่ปลายโบรมัดด้วยไตรเมธิลเอมีนในเฮกซานอล อีกทางหนึ่งการสังเคราะห์สารตั้งต้นพอลิคาร์บาโซลที่มีประจุลบซึ่งมีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกทำได้โดยเอสเทอร์ฟิเคชันบางส่วนของพอลิเอซิดหรือทำโคพอลิเมอร์เซชันของอะคริลิกเอซิดและอะคริลิกเอสเทอร์ เพื่อเกิดเป็นโคพอลิเมอร์ของพอลิอะคริเลตและพอลิอะคริลิกเอซิด

การศึกษาสมบัติทางแสงของสารตั้งต้นที่ละลายน้ำได้เซกซีไทโอพีนและพอลิคาร์บาโซลในสารละลาย ก่อนทำการผลิตฟิล์มทำโดยใช้เทคนิคอัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรสโกปีและฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี ได้ประสบความสำเร็จในการผลิตฟิล์มบางแบบสลับของเซกซีไทโอพีนที่มีประจุบวกที่ละลายน้ำได้ทั้งแบบเส้นตรงและเดนไดรเมอร์ (6TNL และ 6TND ตามลำดับ) กับสารตั้งต้นพอลิคาร์บาโซลที่มีประจุลบ พอลิ(2-(เอ็น-คาร์บาโซลิล)เอทิล เมธาคริเลท-โค-เมธาคริลิกเอซิด) หรือ PCEMMA32 โดยใช้เทคนิคการเคลือบแบบชั้นต่อชั้นซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้สารละลายน้ำเป็นหลัก การติดตามการเคลือบของฟิล์มทำโดยใช้เทคนิคอัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรสโกปีและอินซิทธิวเซอร์เฟสพลาสมอนสเปกโทรสโกปี ซึ่งแสดงให้เห็นการเพิ่มขึ้นแบบชั้นต่อชั้นกับจำนวนชั้นคู่ที่เพิ่มขึ้น การศึกษาพฤติกรรมทางอิเล็กทรอนิกส์โพรเคมิตคอลและการเกิดการเชื่อมโยงกันของกลุ่มข้างเคียงคาร์บาโซลในชั้น PCEMMA32 ทำโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีและอินซิทธิวอิเล็กทรอนิกส์โพรเคมิตคอลเซอร์เฟสพลาสมอนสเปกโทรสโกปีบนชั้นสเตรทที่เคลือบด้วยทอง การศึกษากระบวนการโดปและดีโดปของฟิล์ม ทำได้โดยใช้เทคนิคอิเล็กโทรเคมิตคอลเซอร์เฟสพลาสมอนสเปกโทรสโกปี

กับการเปลี่ยนสัณฐานไซคลิก หลังจากการเชื่อมโยงแบบอิเล็กโทรที่ช่วงความต่างศักย์หลาย ๆ ช่วง การติดตามฟิล์มบนชั้นสเตรทที่เคลือบด้วยอินเดียมทินออกไซด์ทำโดยใช้เทคนิคอัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ซึ่งพบว่าฟลักของคาร์บาโซลได้หายไปและได้สังเกตเห็นฟลักใหม่ของพอลิคาร์บาโซล