

第二章 實驗部份

2.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Janssen、Lancaster、TCI 與聯工公司，不經純化直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 Fisher 公司。無水 tetrahydrofuran (THF) 以鈉金屬乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水 dichloromethane 以氫化鈣乾燥，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。所有除水過之溶劑皆於氮氣條件下蒸出並立即使用。

2.2 測試儀器

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體或聚合物特性，採用下列測試儀器：



2.2.1 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance , NMR)

使用 Varian-300 MHz 核磁共振儀。其中以 d-chloroform 為溶劑，氫譜以 $\delta = 7.24$ ppm 為內部基準，碳譜則以 77.24 ppm 內部基準，若以 d-methanol 為溶劑，氫譜以 3.33 ppm 為內部基準，碳譜以 47.82 ppm 為內部基準，化學位移單位為 ppm。光譜資料中：s 表示單峰 singlet，d 表示二重峰 doublet，t 表示三重峰 triplet，m 表示多重峰 multiplet。

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

使用 PerkinElmer Pyris Diamond DSC 及冷卻系統。溫度以 indium 及 tin 做校正，實驗時秤取樣品 5~10 mg，加熱及冷卻掃描分別速率為 10°C/min 及 50°C/min，用以量測樣品之玻璃轉移溫度，而玻璃轉

移溫度則取其反曲點。

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

使用 PerkinElmer Pyris 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 5 ~ 10 mg，樣品之加熱速率為 10°C/min，並在氮氣流量 100 ml/min 下測量其熱裂解情形，熱裂解溫度以 onset 方式取之。

2.2.4 凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography , GPC)

使用 Waters 1515 Isocratic 高壓幫浦系統，偵測器為 Waters 2414 Refractive index。儀器使用四支一組之 American Polymer column，所填充之 gel 尺寸大小各為 10^5 、 10^4 和 10^3 Å，並使用 polystyrene (PS) 標準樣品製作分子量校正曲線。測試時以 tetrahydrofuran (THF) 為沖提液，並保持於 35°C 的恆溫槽中。樣品溶液之配製為每 2.0 mg 聚合物溶於 1.0 mL tetrahydrofuran 中並加一滴 Toluene，並必須以 0.2 μm 的 Nylon filter 過濾後使用。

2.2.5 紫外線與可見光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

使用 Hp 8453 型 UV-Visible 光譜儀。用以偵測樣品之吸收光譜，量測時樣品以溶劑溶解後置於石英盒內，或直接旋轉塗佈成膜於石英玻璃表面量測。

2.2.6 螢光光譜儀 (Photoluminescence Spectrophotometer)

使用 ARC SpectraPro-150 型螢光光譜儀。用以偵測樣品之放射光譜，儀器使用之激發光源為 450 W 之 Xenon 燈，量測時激發波長根據個別樣品之吸收光譜而有所不同，所得數據為光激發光 (photoluminescence , PL) 光譜。至於 LED 元件之電激發光 (electroluminescence , EL) 光譜測定。

2.2.7 循環伏安計(Cyclic voltammetry , CV)

係使用 Autolab 的 ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位，將高分子溶液塗佈於 Pt 上當作工作電極，以飽和甘汞電極(standard calomel electrode, SCE)當作參考電極(reference electrode)，鉑(Pt)當對應電極(counter electrode)，以 0.1M 的 (n-Bu)₄NBF₄ / acetonitrile 為電解質液，以 50 mV/sec 的速度進行掃描。

2.2.8 LED 元件性質的量測

在元件加以通電壓使其發光後，其放射光使用 Photo Research PR-650 Spectra Scan 分光儀收集並記錄各項光電性質。

2.2.9. 薄膜測厚儀(surface profile , α -step)

膜厚的測量是以 DEKTAK 3030Alpha step 膜厚測厚儀來測量，掃描長度 5mm，掃描速度為 medium。掃描數次，再取數點，求其平均值。



2.3 單體合成部分

2.3.1 單體 M1~M3 的合成

單體 M1~M3 的合成步驟列於 Schemes 1~3 中

9,9-Dihexyl-2-(2-phenyl-1-ethynyl)-9H-fluorene (1) , and 1-(3,7-dimethyloctan-1-yloxy)-4-(2-phenyl-1-ethynyl)benzene (12)

化合物 1 與 12 合成步驟相似，以化合物 1 之合成為例，取 2-bromo-9,9-dihexyl-9H-fluorene (6 g , 14.51 mmol)與 PPh₃ (0.4 g , 1.53 mmol)以及 phenylacetylene (1.63 g , 15.9 mmol)，CuI (0.14 g , 1.37 mmol)，PdCl₂(PPh₃)₂ (0.1 g , 0.142 mmol)置於 250 ml 雙頸瓶並

加入 150 ml 的 Et₃N, 85°C 加熱迴流 12hr 後, 冷卻至室溫, 過濾掉所有固體後並以 ethyl acetate 沖洗之, 用飽和氯化銨水溶液和 ethyl acetate 做萃取, 收集有機層, 硫酸鎂除水後, 濃縮以管柱層析法 (ethyl acetate : hexane = 1:10 為沖提液) 純化產物, 可得白色晶體, 得到產物約 5.3 g, 產率 85 %, mp : 67 。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, TMS, ppm) δ : 0.85-1.01 (t, 6H, fluorene-(CH₂)₄-CH₂CH₃), 1.23-1.44 (m, 16H, fluorene-CH₂-(CH₂)₄-CH₃), 2.56-2.84 (m, 4H, fluorene-CH₂-(CH₂)₄-CH₃), 6.99-7.08 (m, 2H, aromatic protons), 7.16-7.27 (m, 7H, aromatic protons), 7.44-7.47 (m, 12H, aromatic protons), 7.59-7.61 (m, 1H, aromatic protons)。

化合物 **12** 產率 89 % 淡黃液體

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, TMS, ppm) δ : 0.83,0.85 (s, 6H, OCH₂-CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₃-CH(CH₃)₂), 1.04 (s, 3H, OCH₂-CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₃-CH(CH₃)₂), 1.17-1.21 (m, 10H, OCH₂-CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₃-CH(CH₃)₂), 3.81-3.85 (t, 2H, OCH₂-CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₃-CH(CH₃)₂), 6.86-6.90 (m, 2H, aromatic protons), 7.16-7.24 (m, 5H, aromatic protons), 7.44-7.47 (m, 2H, aromatic protons)。

1-(9,9-Dihexyl-9H-2-fluorenyl)-2-phenyl-1,2-ethanedione (2),

1,2-Di(4-bromophenyl)-1,2-ethanedione (6) and

1-[4-(3,7-Dimethyloctan-1-yloxy)phenyl]-2-phenyl-1,2-ethanedione (13)

化合物 **2** 與 **6** 及 **13** 合成步驟相似, 以化合物 **2** 之合成為例, 取化合物 **1** (5 g , 11.52 mmol) 置於 1 L 錐形瓶內, 加入 acetone 600 ml 以及蒸餾水 200 ml 後, 劇烈攪拌之, 再加入 KMnO₄ (7.3 g , 46.20 mmol), 攪拌 12hr, 過濾掉所有 MnO₂ 固體, 並將溶液中的大部分

Acetone 抽乾後，以 200 ml 的 ethyl acetate 萃取，收集有機層，濃縮後以管柱層析法 (ethyl acetate : hexane = 1:5 為沖提液) 純化產物後得深黃色液體 5 g，產率 93 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.91-0.94 (t, 6H, fluorene- $(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 1.23-1.44 (m, 16H, fluorene- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$), 2.56-2.84 (m, 4H, fluorene- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$), 6.99-7.03 (m, 1H, aromatic protons), 7.25-7.29 (m, 1H, aromatic protons), 7.43-7.45 (d, 1H, aromatic protons), 7.48-7.59 (m, 3H, aromatic protons), 7.70-7.74 (m, 4H, aromatic protons), 7.80 (d, 1H, aromatic protons)。

化合物 **6** 產率 92 % 白色固體 mp = 63°C

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 7.59-7.62 (m, 4H, aromatic protons), 7.78-7.81 (m, 4H, aromatic protons)。

化合物 **13** 產率 89 % 淡黃液體

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.83,0.85 (two s, 6H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-CH(CH}_3)_2$), 1.04 (s, 3H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-CH(CH}_3)_2$), 1.22-1.27 (m, 10H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-CH(CH}_3)_2$), 3.87-3.94 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-CH(CH}_3)_2$), 7.18- 7.22 (m, 2H, aromatic protons), 7.48-7.60 (m, 2H, aromatic protons), 7.70-7.73 (m, 2H, aromatic protons), 7.87-7.91 (m, 2H, aromatic protons)。

Diethyl 4-(9,9-dihexyl-9H-2-fluorenyl)-2-oxo-5-phenyl-3,5-cyclopentadiene-1,3-dicarboxylate (3)，

diethyl 4,5-di(4-bromophenyl)-2-oxo-3,5-cyclopentadiene -1,3-dicarboxylate (7) and

diethyl 4-[4-(3,7-dimethyloctan-1-yloxy)phenyl]-2-oxo-5-phenyl -3,5-cyclopentadiene-1,3-dicarboxylate (14)

化合物 **3** 與 **7** 及 **14** 合成步驟相似，以化合物 **3** 之合成為例，取化合物 **2** (4 g, 8.58 mmol) 與 diethyl 1,3-acetonedicarboxylate (2.0 g, 9.95 mmol) 溶於 70 ml ethanol 中，攪拌至完全溶解。另取 KOH (0.5 g, 8.93 mmol) 溶於 30 ml ethanol 中，緩慢滴入上述溶液中，於室溫下攪拌 24 hr。反應結束後過濾得黃色固體，以真空幫浦抽乾溶劑。將此黃色固體溶於 10 ml 醋酸酐中(固體與醋酸酐約 1 g : 2 ml)，緩慢滴入濃硫酸並攪拌之，直到溶液完全變為深紅色。繼續攪拌 30 min 後，緩慢加入 10 g 冰塊，待冰塊溶解後，再用大量的水與 ethyl acetate 做萃取，收集深紅色有機層，除水濃縮後得深紅色液體 4 g，產率約 74 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.87-0.93 (t, 6H, fluorene-(CH_2)₄- CH_2CH_3), 1.23-1.44 (m, 16H, fluorene- CH_2 -(CH_2)₄- CH_3), 1.44-1.48 (m, 6H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.56-2.84 (m, 4H, fluorene- CH_2 -(CH_2)₄- CH_3), 4.31-4.36 (m, 4H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.82 (d, 1H, aromatic protons), 6.99-7.09 (m, 2H, aromatic protons), 7.24-7.31 (q, 2H, aromatic protons), 7.38-7.53 (m, 4H, aromatic protons), 7.61-7.66 (m, 2H, aromatic protons), 7.92 (s, 1H, aromatic protons)。

化合物 **7** 產率 78 % 白色固體 mp = 118°C

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 1.43-1.47 (t, 6H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.31-4.36 (q, 4H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.58-7.62 (m, 4H, aromatic protons), 7.66-7.69 (m, 4H, aromatic protons)。

化合物 **14** 產率 83 % 棕紅色液體

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.83,0.85 (two s, 6H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.04-1.06 (d, 3H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22-1.27 (m, 10H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.43-1.47 (t, 6H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.87-3.94 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.32-4.37 (q, 4H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$),

6.66-6.69 (m, 2H, aromatic protons), 6.86-6.90 (m, 2H, aromatic protons), 7.39-7.42 (m, 2H, aromatic protons), 7.50-7.53 (m, 2H, aromatic protons), 7.61-7.65 (m, 1H, aromatic protons)。

**Diethyl-2-phenyl-3-(9,9-dihexylfluoren-2-yl) terephthalate (4) ,
diethyl-2,3-di-(*p*-bromo phenyl)terephthalate (8) and
diethyl-2-[*p*-(3,7-dimethyloctan-1-yloxy)phenyl]-3-phenyl terephthalate
(15)**

化合物 4 與 8 及 15 合成步驟相似，以化合物 4 之合成為例，取化合物 3 (4 g, 6.33 mmol) 與 norbornadiene (2.33 g, 24.8 mmol)，置於 150 ml 圓底瓶內，並加入 70 ml 的 toluene，加熱至 120°C 迴流 12 hr，待反應停止後，減壓濃縮掉 toluene 後以管柱層析法 (ethyl acetate : hexane = 1:10 為沖提液)，純化產物後得棕色黏稠液體 3 g，產率 75%。
¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, TMS, ppm) δ : 0.91-0.94 (t, 6H, fluorene-(CH₂)₄-CH₂CH₃), 1.28-1.32 (t, 6H, CO₂CH₂CH₃), 1.23-1.44 (m, 16H, fluorene-CH₂-(CH₂)₄-CH₃), 1.44-1.48 (m, 6H, CO₂CH₂CH₃), 2.56-2.84 (m, 4H, fluorene-CH₂-(CH₂)₄-CH₃), 4.21-4.27 (m, 4H, CO₂CH₂CH₃), 6.52 (d, 1H, aromatic protons), 6.99-7.05 (m, 2H, aromatic protons), 7.17-7.39 (m, 7H, aromatic protons), 7.59-7.60 (d, 1H, aromatic protons), 7.74-7.76 (d, 1H, aromatic protons), 8.01-8.08 (q, 2H, aromatic protons)。
化合物 8 產率 78% 白色固體 mp = 127°C

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, TMS, ppm) δ : 1.28-1.32 (t, 6H, CO₂CH₂CH₃), 4.21-4.27 (q, 4H, CO₂CH₂CH₃), 7.11-7.15 (m, 4H, aromatic protons), 7.28-7.31 (m, 4H, aromatic protons), 8.07 (s, 2H, aromatic protons)。

化合物 **15** 產率 81% 黃色液體

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.83, 0.85 (two s, 6H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.04-1.06 (d, 3H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22-1.27 (m, 10H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.43-1.47 (t, 6H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.87-3.94 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.32-4.37 (q, 4H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.90-6.93 (m, 2H, aromatic protons), 7.08-7.12 (m, 2H, aromatic protons), 7.22-7.25 (m, 2H, aromatic protons), 7.27-7.31 (m, 2H, aromatic protons), 7.35-7.39 (m, 1H, aromatic protons), 8.05 (s, 2H, aromatic protons)。

1,4-Bis(hydroxymethyl)-2-phenyl-3-(9,9-dihexylfluoren-2-yl)benzene (5)，

1,4-bis(hydroxymethyl)-2,3-di-[*p*-(9,9-dihexylfluoren-2-yl)phenyl]benzene (10) and

1,4-bis(hydroxymethyl)-2-[*p*-(3,7-dimethyloctoxy)phenyl]-3-phenylbenzene (16)

化合物 **5** 與 **10** 及 **16** 合成步驟相似，以化合物 **5** 之合成為例，將 LiAlH_4 (0.75 g, 19.73 mmol) 置入 100 ml 雙頸瓶中，並以冰浴冷卻之，於氮氣下以針筒緩慢打入 20 ml 無水 THF 並攪拌之。另取化合物 **4** (3 g, 4.76 mmol) 以 20 ml 無水 THF 溶解，將此溶液以針筒打入側頸加液漏斗中，緩慢滴入反應瓶中。移去冰浴使溫度回到室溫，經加熱迴流隔夜，以冰浴冷卻，再慢慢滴入飽和硫酸鈉水溶液，直到溶液顏色變成白色。過濾掉白色黏稠體，將濾液以 ethyl acetate 萃取，所收集有機層經濃縮後，所得粗產物再以 hexane 做再結晶，得黃色固體產物 2.33 g，產率 89.6% mp = 185°C。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.91-0.94 (t, 6H, fluorene- $(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 1.28-1.32 (t, 6H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.23-1.44 (m, 16H, fluorene- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$), 2.56-2.84 (m, 4H, fluorene- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$), 4.90 (q, 4H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 6.99-7.40 (m, 10H, aromatic protons), 7.46-7.48 (d, 1H, aromatic protons), 7.59-7.60 (q, 1H, aromatic protons), 7.75-7.77 (d, 1H, aromatic protons)。

化合物 **10** 產率 90% 白色黏稠液體

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.91-0.94 (t, 12H, fluorene- $(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 1.23-1.44 (m, 32H, fluorene- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$), 2.56-2.84 (m, 8H, fluorene- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-(CH}_3$), 4.95 (q, 4H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 6.81-6.84 (m, 4H, aromatic protons), 6.99-7.64 (m, 18H, aromatic protons), 7.90-7.91 (q, 2H, aromatic protons)。

化合物 **16** 產率 88% 透明黏稠液體

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.83,0.85 (two s, 6H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-CH(CH}_3)_2$), 1.04-1.06 (d, 3H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)(CH}_2)_3\text{-CH(CH}_3)_2$), 1.22-1.27 (m, 10H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-CH(CH}_3)_2$), 3.87-3.94 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-CH(CH}_3)_2$), 4.36 (q, 4H, CH_2OH), 6.90-6.93 (m, 4H, aromatic protons), 7.11-7.13 (m, 2H, aromatic protons), 7.29-7.40 (m, 5H, aromatic protons)。

Diethyl-2,3-bis-[4-(9,9-dihexylfluoren-2-yl) phenyl] terephthalate (9)

取化合物 **8** (1.9 g , 3.57 mmol) 置於一 50 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響反應), 在手套箱中量取 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.006 g , 0.0053 mmol) 、 K_2CO_3 (2.2 g , 15.92 mmol) 及 Aliquat 336 (0.4 g , 0.99 mmol) , 反應架設好後, 用針筒注入 15 ml dry toluene 及 4 ml degas 去離子水, 在氮氣下加熱至 85°C 迴流反應 2 天, 反應完加 50 ml ethyl

acetate 和 30 ml 水做萃取，收集有機層，濃縮後以管柱層析法 (ethyl acetate : hexane = 1:10 為沖提液) 純化產物後得淡黃黏稠液體 1 g，產率 54 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.91-0.94 (t, 12H, fluorene-(CH_2)₄- CH_2CH_3), 1.28-1.32 (t, 6H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.23-1.44 (m, 32H, fluorene- CH_2 -(CH_2)₄- CH_3), 2.56-2.84 (m, 8H, fluorene- CH_2 -(CH_2)₄- CH_3), 4.21-4.27 (q, 4H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.78-6.80 (m, 4H, aromatic protons), 6.99-7.64 (m, 16H, aromatic protons), 7.91-7.92 (q, 2H, aromatic protons), 8.07 (s, 2H, aromatic protons)。

1-Bromo-4-(3,7-dimethyloctan-1-yloxy)benzene (11)

取 4-bromophenol (50 g , 0.29 mol)和 3,7-dimethyl-1-octanol (50 g , 0.316 mol)以及 PPh_3 (98 g , 0.37 mol)置於 500 ml 雙頸瓶中用 300 ml dry THF 溶解，在冰浴下用加液漏斗緩慢加入 diethyl azodicarboxylate (76 g , 0.38 mol)，自然回溫攪拌 24 hr，將 THF 抽乾濃縮後以管柱層析法 (ethyl acetate : hexane = 1:10 為沖提液) 純化產物後得透明液體 88 g，產率 96 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.83,0.85 (two s, 6H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.04-1.06 (d, 3H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22-1.27 (m, 10H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.81-3.83 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.94- 6.98 (m, 2H, aromatic protons), 7.08-7.12 (m, 2H, aromatic protons)。

1,4-Bis(chloromethyl)-2-phenyl-3-(9,9-dihexylfluoren-2-yl)benzene (M1)

1,4-bis(chloromethyl)-2,3-di-[4-(9,9-dihexylfluoren-2-yl)phenyl]

benzene (M2) and

1,4-bis(chloromethyl)-2-[p-(3,7-dimethyloctan-1-yloxy)phenyl]

-3-phenyl benzene (M3)

單體 **M1~M3** 合成步驟相似，以 **M1** 之合成為例，將化合物 **5** (1 g, 1.83 mmol) 置入 100 ml 圓底瓶中，加入 10 ml dichloromethane 與 5 ml thionyl chloride，攪拌隔夜，加入蒸餾水消耗多餘的 thionyl chloride 反應並用 dichloromethane 萃取並收集有機層，濃縮後以管柱層析法(ethyl acetate : hexane = 1:10 為沖提液)純化產物後得淡黃色黏稠液體 1 g，產率 94 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.91-0.94 (t, 6H, fluorene-(CH_2)₄- CH_2CH_3), 1.28-1.32 (t, 6H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.23-1.44 (m, 16H, fluorene- CH_2 -(CH_2)₄- CH_3), 2.56-2.84 (m, 4H, fluorene- CH_2 -(CH_2)₄- CH_3), 5.02 (q, 4H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 6.99-7.40 (m, 10H, aromatic protons), 7.46-7.48 (d, 1H, aromatic protons), 7.59-7.60 (q, 1H, aromatic protons), 7.75-7.77 (d, 1H, aromatic protons)。

化合物 **M2** 產率 92 % 白色黏稠液體

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.91-0.94 (t, 12H, fluorene-(CH_2)₄- CH_2CH_3), 1.23-1.44 (m, 32H, fluorene- CH_2 -(CH_2)₄- CH_3), 2.56-2.84 (m, 8H, fluorene- CH_2 -(CH_2)₄- CH_3), 5.07 (q, 4H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 6.81-6.84 (m, 4H, aromatic protons), 6.99-7.64 (m, 18H, aromatic protons), 7.90-7.91 (q, 2H, aromatic protons)。

化合物 **M3** 產率 89 % 黃色黏稠液體

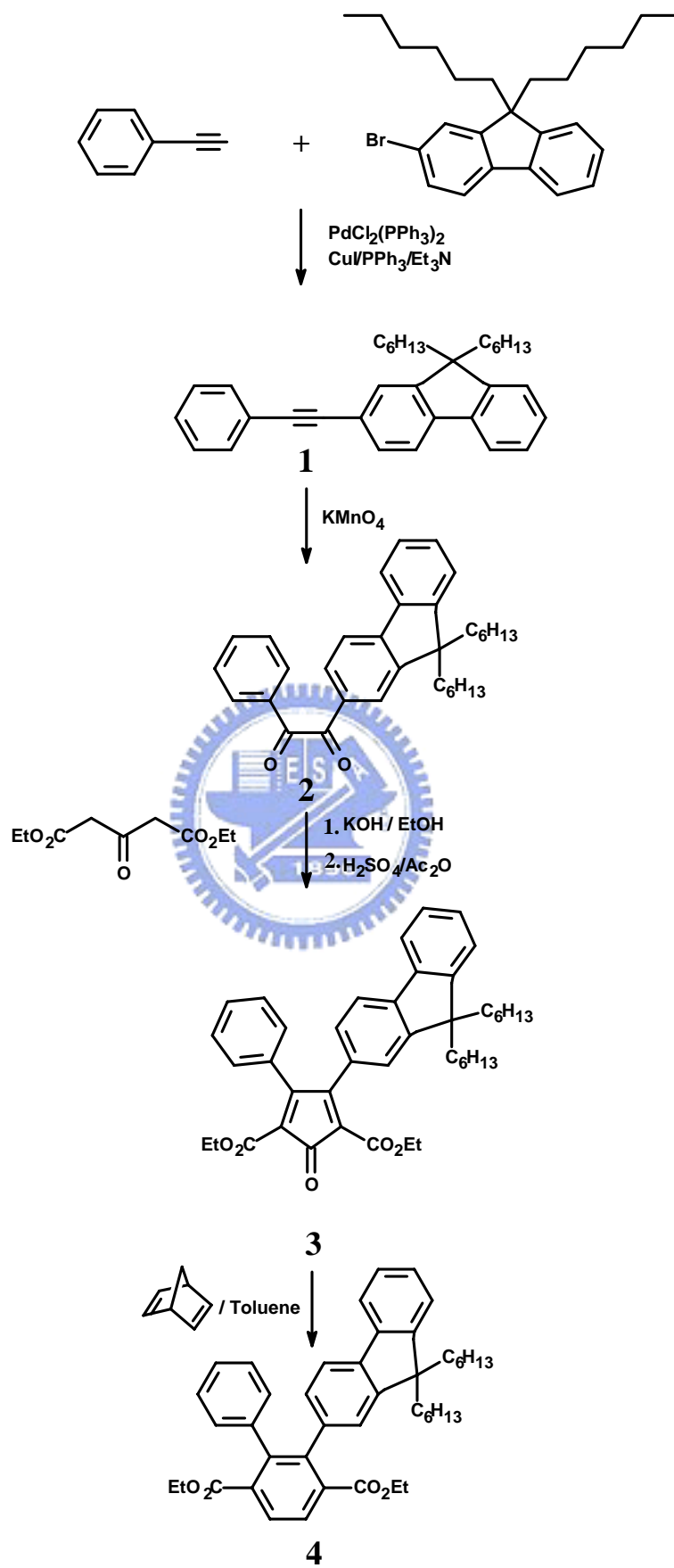
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.83,0.85 (two s, 6H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.04-1.06 (d, 3H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22-1.27 (m, 10H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$),

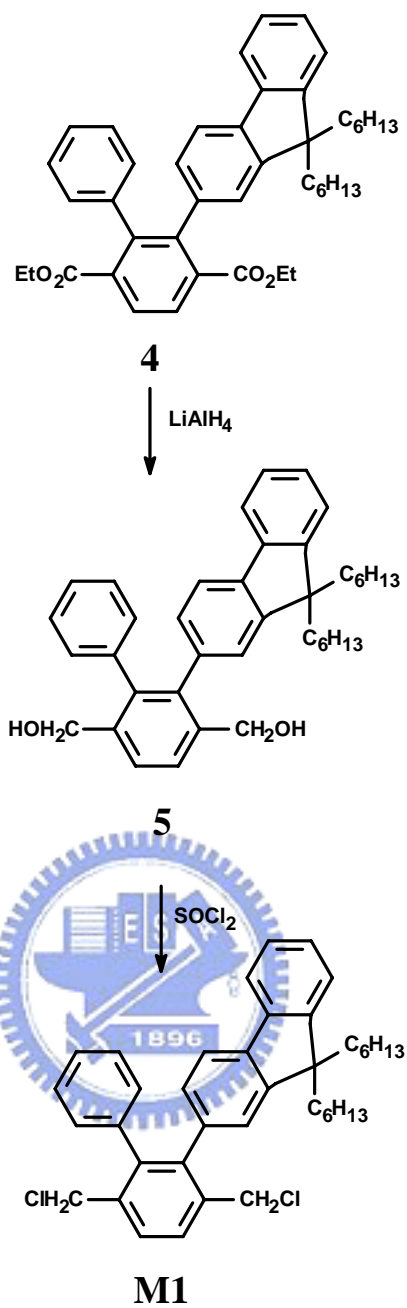
(CH_2)₃- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 3.87-3.94 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.56 (q, 4H, CH_2Cl), 6.90-6.93 (m, 4H, aromatic protons), 7.11-7.13 (m, 2H, aromatic protons), 7.29-7.40 (m, 5H, aromatic protons)。

2.3.2 聚合物 P1~P19 的合成

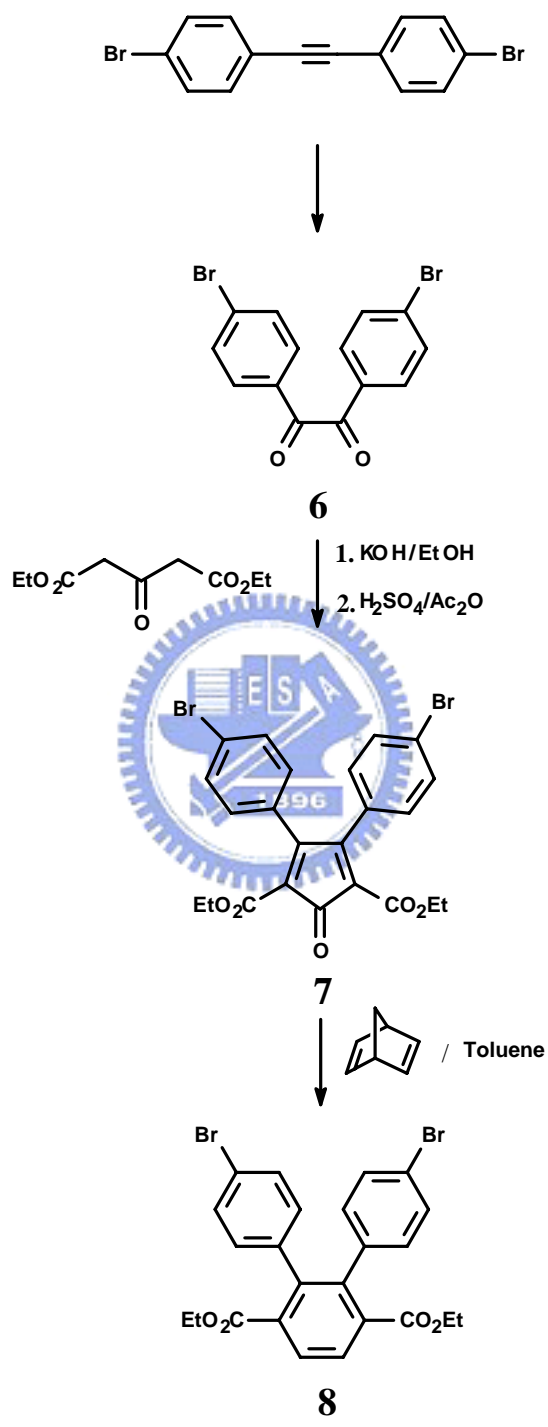
聚合物 P1~P19 之合成路徑如 **Schemes 4** 及 **5** 所示，本實驗的聚合皆採用 Gilch 及 Wheelwright 發明的 Gilch route，以無水 THF 為溶劑，加入過量的強鹼 *t*-BuOK，於室溫下反應 24 小時，並藉著改變反應物的濃度來調整分子量大小，待反應時間到後，加入過量 2,6-di-*tert*-butylphenol 並攪拌 6 hr 以上，作為 end cap 終止聚合反應。

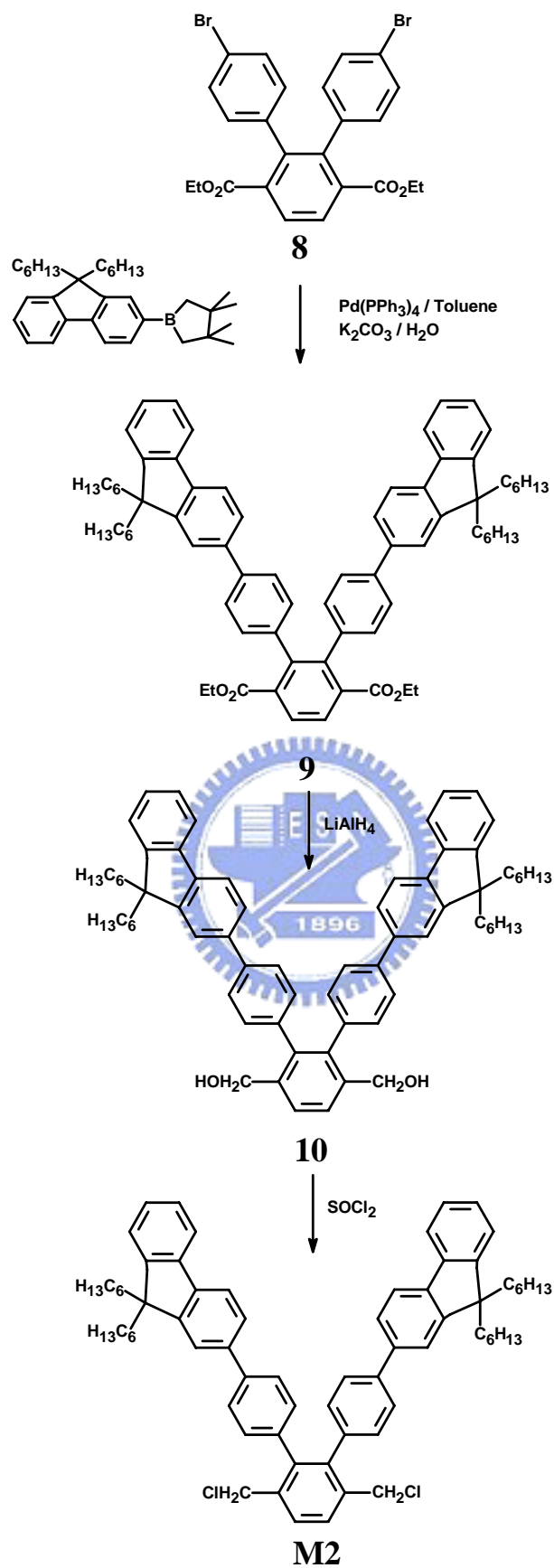
P1~P19 的聚合步驟相似，以聚合物 P1 為例，將單體 M1 (0.2 g, 0.343 mmol) 置於 25 ml 雙頸瓶中，並在氮氣下以針筒注入 10 ml 的無水 THF。另外將 potassium *t*-butoxide (0.46 g, 4.10 mmol) 溶於 3.7 ml 的無水 THF，並以針筒注入上述溶液中，於室溫下攪拌 24 hr 後，再將溶液逐滴滴入 500 ml methanol 中進行再沉澱，並重複兩次，各快速攪拌 30 min 後。過濾抽乾，得黃綠色固體 0.1 g，產率 57%，用孔洞為 Mw：50000 的半透膜做透析純化。



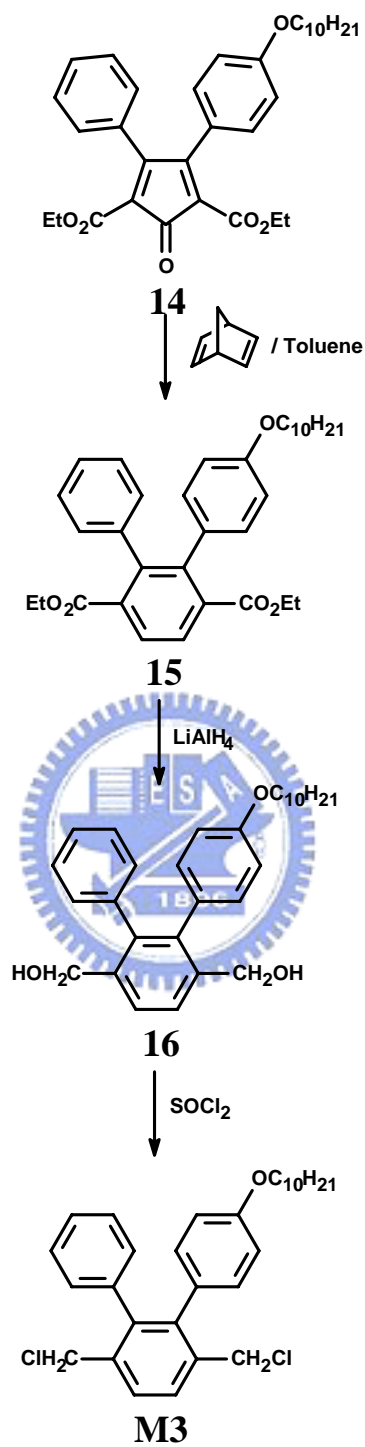


Scheme 1. Synthesis of monomer M1

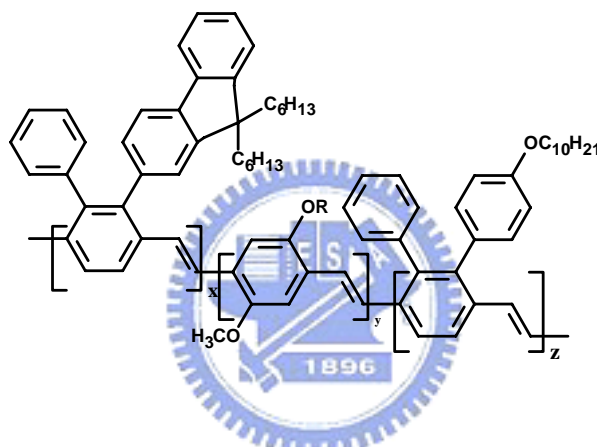
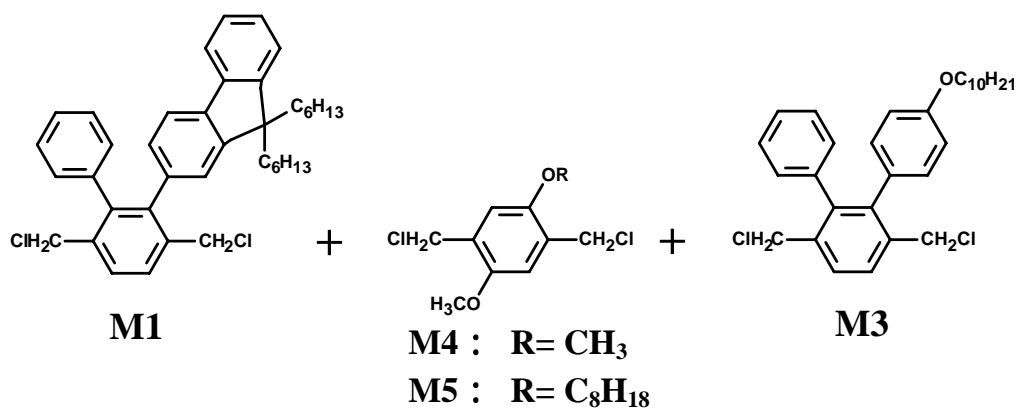




Scheme 2. Synthesis of monomer M2

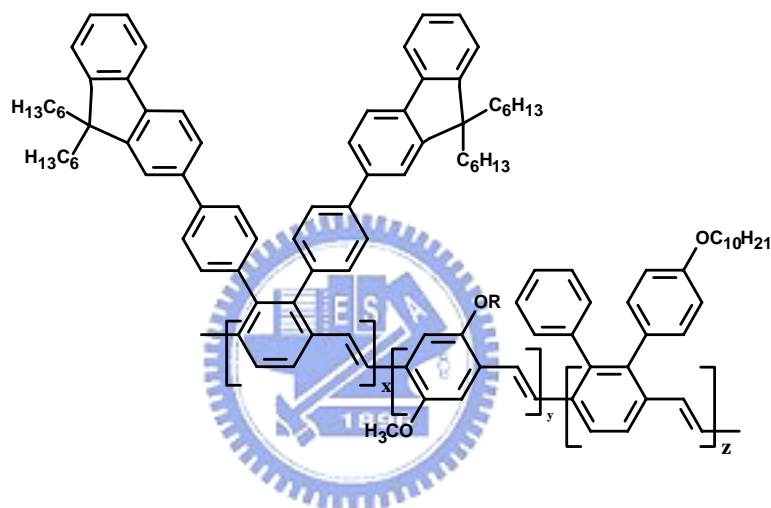
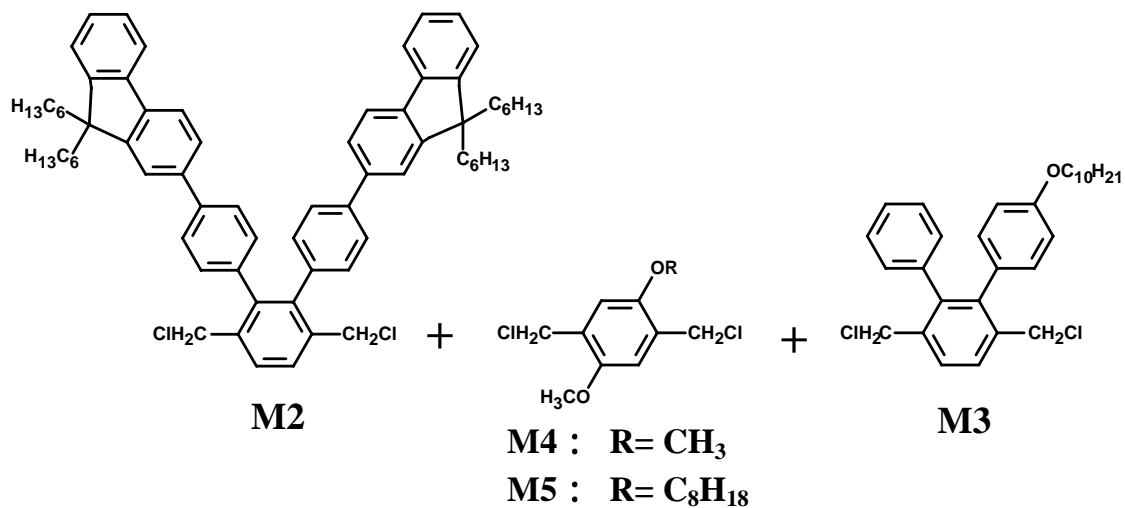


Scheme 3. Synthesis of monomer M3



Scheme 4. Synthesis of polymer P1 and copolymers P2, P5~P7, P11~P13 and P17.

Polymer	R	X(mol%)	Y(mol%)	Z(mol%)	yield
P1		100	0	0	57
P2	Methyl	90	10	0	55
P5		90	0	10	53
P6		75	0	25	54
P7		50	0	50	52
P11	ethylhexyl	90	10	0	61
P12	ethylhexyl	75	25	0	63
P13	ethylhexyl	50	50	0	58
P17	Methyl	80	10	10	51



Scheme 5. Synthesis of polymer P3 and copolymers P4, P8~10 and P14~P19

Polymer	R	X(mol%)	Y(mol%)	Z(mol%)	yield
P3		100	0	0	55
P4	Methyl	90	10	0	58
P8		90	0	10	50
P9		75	0	25	49
P10		50	0	50	57
P14	ethylhexyl	90	10	0	47
P15	ethylhexyl	75	25	0	49
P16	ethylhexyl	50	50	0	43
P18	Methyl	80	10	10	54
P19	Methyl	0	10	90	54