

## 第三章 實驗部份

### 3.1 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。無水 toluene 以 n-BuLi 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下蒸出並立即使用。

### 3.2 測試儀器

為了鑑定或測試所得的中間產物、單體或聚合物化學結構及物理特性，採用下列測試儀器：



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

使用 Varian-300 MHz 核磁共振儀。其中以 d-chloroform 為溶劑，氫譜以 tetramethylsilane 作為  $\delta = 0.00$  ppm 為內部基準，化學位移單位為 ppm。光譜資料中：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，br 表示寬闊峰。

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

使用 SII EXSTAR6000 及液氮做為冷卻系統。實驗時秤取樣品 2 ~ 5 mg，加熱及冷卻掃描速率分別為 20 °C/min 及 40 °C/min，用以量測樣品之玻璃轉移溫度，玻璃轉移溫度取其反曲點。

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

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 2 ~ 5 mg，樣品

之加熱速率為 10 °C/min，範圍從 50 °C ~ 750 °C，並在氮氣流量 100 ml/min 下測量其熱裂解情形。

### **3.2.4 傅立業紅外光光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)**

使用 Perkin Elmer instruments Spectrum One 光譜儀。實驗時將樣品溶於溶劑中，溶液滴到溴化鉀 (KBr) 鹽片上，等溶劑揮發後即可掃描光譜。解析度 1 波數( $\text{cm}^{-1}$ )，範圍 400 ~ 4000 波數。

### **3.2.5 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC)**

使用 Viscotek VE2001 高壓幫浦系統，偵測器為 Viscotek T50A differential viscometer 及 Viscotek LR125 Laser refractometer。儀器使用三支一組之 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) 標準樣品製做分子量校正曲線。測試時以 tetrahydrofuran (THF) 為沖提液，並保持於 35 °C 的恆溫槽中。樣品溶液之配製為每 2.0 mg 聚合物溶於 1.0 mL tetrahydrofuran 中，以 0.2  $\mu\text{m}$  的 Nylon filter 過濾後使用。

### **3.2.6 紫外線與可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)**

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

### **3.2.7 螢光光譜儀 (Luminescence Spectrophotometer)**

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

### **3.2.8 循環伏安計量儀 (Cyclic Voltammetry, CV)**

係使用Autolab的ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位，將高分子溶液塗佈於Pt上當作工作電極，以飽和甘汞電極(standard calomel electrode, SCE) 當作參考電極(reference electrode)，鉑(Pt) 當對應電極(counter electrode)，以 0.1 M的TBAPF<sub>6</sub>/ acetonitrile為電解質液，以 50 mV/sec的速度進行掃描。

### 3.2.9 OLED 元件性質的量測

在元件加以電壓使其發光後，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。

### 3.2.10 掃描式電子顯微鏡

#### (Scanning Electron Microscopy, SEM)

係使用 HITACHI S-4000 型電子顯微鏡，於 25.0 kv 的加速電壓，放大倍率為 100 k 下，觀察以乙醇分散滴於矽晶元上之粒子結構。

### 3.2.11 廣角 X 光繞射儀

#### (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD)

係使用 BEDE D1 型繞射儀，銅鉍為光源，2000 W 的功率， $\lambda=1.54\text{\AA}$ 。於室溫下量測塗佈於玻璃基材上之樣品繞射光譜。

### 3.2.12 薄膜測厚儀

#### (surface profile, $\alpha$ -step)

係以 DEKTAK 3030Alpha step 膜厚測厚儀來量測，掃描長度 5 mm，掃描速度為 medium。掃描數次後取其平均值。

### 3.3 合成部分

發光單體 C-1 ~ C-3 及星狀分子 POSS 1 ~ POSS 3 之合成步驟見 Scheme 1 ~ Scheme 6。

#### 3.3.1 發光單體 C-1 ~ C-3 的合成

##### 1-[4-(Benzyloxy)phenoxy]hexane (1)

將 4-benzyloxy phenol(1 g, 5 mmol)、potassium carbonate(5.5 g, 0.04 mol)及微量之 potassium iodide 置於雙頸瓶中，以 DMF 溶解，於 60°C 下攪拌 10 分鐘後滴入 1-bromo hexane(0.99g, 0.006mol)，加熱迴流 24 小時。冷卻至室溫後，加入 HCl 水溶液使呈弱酸性，以乙酸乙酯萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，將固體以甲醇沖洗多次後得白色片狀物 1.14 g(79.1%)，熔點 = 64 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ): 7.40(m, 5H, -O-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.00(s, 2H, aromatic-H), 5.01(s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 3.97(t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 1.81(m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.45(m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-)), 1.34(m, 4H, -O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-)), 0.91(t, 3H, -O-(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)-CH<sub>3</sub>).

##### 1,4-Di(bromomethyl)- 2-(hexyloxy)-5-benzyloxy benzene (2)

將 1-[4-(benzyloxy)phenoxy]hexane(1)(1 g, 3.5 mmol)及 paraformaldehyde(0.53 g, 0.0175 mol)置於雙頸瓶中，以冰醋酸(30 ml)溶解。氮氣下，以加液漏斗慢慢滴入 hydrobromic acid(2.5 ml, 0.014 mol)，於室溫下反應 overnight，此時慢慢有白色固體析出。反應結束後加入水(50 ml)攪拌 20 分鐘後，過濾得白色固體，過濾之固體以正己烷加熱再結晶，得白色固體 0.5 g(30.3%)，熔點 = 111 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ): 7.47(m, 5H, -O-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.90(s, 2H,

aromatic-H), 5.10(s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 4.53(d, 2H, -CH<sub>2</sub>-Br), 3.99(t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.81(m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.55(m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-)), 1.34(m, 4H, -O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-)), 0.91(t, 3H, -O-(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)-CH<sub>3</sub>).

### **2-(Hexyloxy)-5-benzyloxy-1,4-xylene-bis(diethyl phosphonate) (3)**

將 1,4-di(bromomethyl)-2-(hexyloxy)-5-benzyloxy benzene(2) (1 g, 2.1 mmol) 置於單頸瓶中，於 glove box 中加入 triethyl phosphite (1.4 g, 8.5 mmol)，N<sub>2</sub> 下加熱迴流 2 小時。冷卻至室溫後，加入水(5 ml)，以乙酸乙酯萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，得無色液體(1.24 g，含有未反應之 triethyl phosphite)。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm) : 7.36(m, 5H, -O-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.00 (s, 2H, aromatic-H), 5.04(s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 3.99(m, 8H, -P-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-), 3.92 (t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 3.24(d, 4H, -PO-CH<sub>2</sub>-), 1.78(m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.46(m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-)), 1.37(m, 4H, -O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-)), 1.25(m, 12H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.93 (t, 3H, -O-(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)-CH<sub>3</sub>).

### **2-(E)-2-[5-(Benzyloxy)-4-[(E)-2-(9-ethyl-9H-2-carbazolyl)-1-ethenyl]-2-(hexyloxy)phenyl]-1-ethenyl-9-ethyl-9H-carbazole (4)**

將 2-(hexyloxy)-5-benzyloxy-1,4-xylene-bis(diethyl phosphonate)(3) (16.6g, 0.0284 mol) 及 9-ethyl-9H-2-carbazolecarbaldehyde(14 g, 0.0627 mol) 置於雙頸瓶中，以 dry THF(300 ml) 溶解之。攪拌 10 分鐘後，注入 potassium *t*-butoxide(25.55 g, 0.227 mol) 之 THF 溶液，室溫下反應 1.5 小時。反應結束後，加入大量水終止反應，攪拌 30 分鐘後，過濾固體以甲醇作再結晶，得到亮黃色固體 18.45 g(89.8%)，熔點 = 228 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ): 8.21(d, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Carbazole}$ ), 8.10(t, 2H,  $-\text{Carbazole}-\text{H}$ ), 7.57(t, 2H,  $-\text{Carbazole}-\text{H}$ ), 7.55(m, 4H,  $-\text{Carbazole}-\text{H}$ ), 7.44(m, 6H,  $-\text{Carbazole}-\text{H}$ ), 7.27(m, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Carbazole}$ ), 7.23(m, 2H,  $-\text{Carbazole}-\text{H}$ ), 5.21(s, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.35(q, 4H,  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 4.11(t, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1.54(t, 6H,  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.23(m, 8H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 0.94(t, 3H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ).

### 2,5-Di[(*E*)-2-(9-ethyl-9*H*-2-carbazolyl)-1-ethenyl]-4-(hexyloxy)phenol (5)

將 naphthalene(13.425 g, 0.1047 mol)置於雙頸瓶中，於 glove box 下加入 lithium(0.545 g, 0.0785 mol)，氮氣下注入乾燥過之 THF 攪拌 10 分鐘，溶液慢慢由無色轉成藍黑色。冰浴下注入 2-(*E*)-2-[5-(benzyloxy)-4-[(*E*)-2-(9-ethyl-9*H*-2-carbazolyl)-1-ethenyl]-2-(hexyloxy)phenyl]-1-ethenyl-9-ethyl-9*H*-carbazole(4)之 dry THF 溶液，保持  $0^\circ\text{C}$  反應 2 小時。加入氯化銨水溶液終止反應，以 THF 萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，管柱層析純化得亮黃色固體 11.3 g(68.2%)，熔點 =  $172^\circ\text{C}$ 。

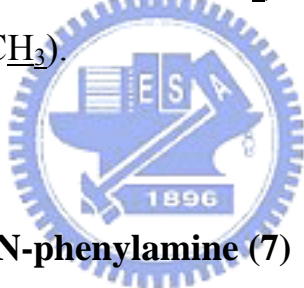
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ): 8.23(d, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Carbazole}$ ), 8.12(d, 2H,  $-\text{Carbazole}-\text{H}$ ), 7.66(t, 2H,  $-\text{Carbazole}-\text{H}$ ), 7.49(m, 4H,  $-\text{Carbazole}-\text{H}$ ), 7.34(m, 6H,  $-\text{Carbazole}-\text{H}$ ), 7.26(m, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Carbazole}$ ), 7.13(m, 2H,  $-\text{Carbazole}-\text{H}$ ), 5.13(s, 1H,  $-\text{OH}$ ), 4.34(q, 4H,  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 4.10(t, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1.54(t, 6H,  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.23(m, 8H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 0.94(t, 3H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ).

### 9-Ethyl-2-(*E*)-2-[4-[(*E*)-2-(9-ethyl-9*H*-2-carbazolyl)-1-ethenyl]-2-(hexyloxy)-5-(vinyloxy)phenyl]-1-ethenyl-9*H*-carbazole (C-1)



將 2,5-di[(*E*)-2-(9-ethyl-9*H*-2-carbazolyl)-1-ethenyl]-4-(hexyloxy)phenol (5) (1 g, 1.58 mmol)、potassium carbonate(1.75 g, 0.0127 mol)及 potassium iodide(一小匙)置於雙頸瓶中，以 DMF(30 ml)溶解，於 60 °C 下攪拌 10 分鐘後滴入 3-bromo-1-propene(0.229 g, 1.89 mmol)，加熱迴流 24 小時。冷卻至室溫後，加入 HCl 水溶液使呈弱酸性，將析出之固體過濾，以管柱層析純化後得亮黃色固體 0.84 g(79.2%)，熔點 = 169 °C。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm) : 8.23(d, 2H, -CH=CH-Carbazole), 8.12(d, 2H, -Carbazole-H), 7.72(t, 2H, -Carbazole-H), 7.57(m, 4H, -Carbazole-H), 7.41(m, 6H, -Carbazole-H), 7.29(m, 2H, -CH=CH-Carbazole), 7.21(m, 2H, -Carbazole-H), 6.19(m, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>), 5.53(d, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>), 5.35(d, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>), 4.68(d, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), 4.36(q, 4H, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 4.12(t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.57(t, 6H, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.29(m, 8H, -O-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.93(t, 3H, -O-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>).



#### **N,N-Di(4-methylphenyl)-N-phenylamine (7)**

將 aniline(2 g, 0.021 mole), 4-iodotoluene(9.85 g, 0.045 mole), potassium hydroxide(9.65 g, 0.172 mole), copper chloride (0.11 g, 0.001 mole)及 1,10-phenanthroline (0.19 g, 0.00101 mole)置於三頸瓶中，以 toluene(10 ml)溶解，加熱迴流 24 小時。冷卻至室溫後，加入水和乙酸乙酯萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，以甲醇作再結晶，得黃色固體 3 g(51.11%)，熔點 = 109 ~ 110 °C。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm) : 7.12(m, 3H, aromatic-H), 6.93(m, 8H, aromatic-H), 2.22(s, 6H, CH<sub>3</sub>).

#### **4-[Di(4-methylphenyl)amino]benzaldehyde (8)**

將 phosphorus oxychloride(0.85 g, 5.5mmole), N,N-dimethyl formamide (0.41 g, 0.0056 mole) 置於三頸瓶中，室溫下反應 15 分鐘。將 N,N-di(4-methylphenyl)-N-phenylamine(7)(1 g, 0.0036 mole)以 1,2-dichloro ethane(10 ml)溶解後加入三頸瓶中，於 95 °C 下反應 24 小時。冷卻至室溫後，以弱鹼和乙酸乙酯萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，以乙醇作再結晶，得黃色固體 0.8 g(72.73 %)，熔點 = 98 °C。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm) : 9.78(s, 1H, aldehyde-H), 7.61(d, 2H, aromatic-H), 7.12(d, 4H, aromatic-H), 7.04(d, 4H, aromatic-H), 6.91(d, 2H, aromatic-H), 2.32(s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**N1,N1-Di(4-methylphenyl)-4-(E)-2-[5-(benzyloxy)-4-((E)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl)-1-ethenyl)-2-(hexyloxy)phenyl]-1-ethenylaniline (9)**

將 2-(hexyloxy)-5-benzyloxy-1,4-xylene-bis(diethylphosphonate)(3) (0.5 g, 0.86 mmol), 4-[di(4-methylphenyl)amino] benzaldehyde(8)(0.55 g, 1.89 mmol) 置於三頸瓶中，以 dry THF 溶解之，氮氣下注入 potassium t-butoxide(0.77 g, 6.84 mmol)之 THF 溶液。於室溫下反應 1.5 小時。反應結束後，加入大量水終止反應，攪拌 30 分鐘後，過濾之固體以甲醇作再結晶，得亮黃色固體 0.45 g(48.7 %)，熔點 = 180 °C。

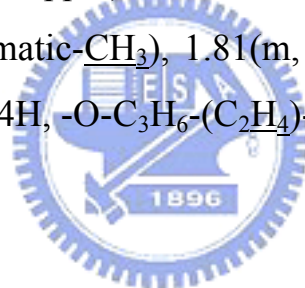
<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm) : 7.40 ~ 6.90(m, 30H, aromatic-H), 5.13(s, 2H, aromatic-CH<sub>2</sub>-O), 4.02(t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>), 2.32(s, 12H, aromatic -CH<sub>3</sub>), 1.81(m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.57(m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-), 1.29(m, 4H, -O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-), 0.85 (t, 3H, -O-(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) -CH<sub>3</sub>).



## **2,5-Di((*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-4-(hexyloxy)phenol (10)**

將naphthalene(0.23 g, 1.8 mmol)置於雙頸瓶中，於glove box下加入lithium(0.009 g, 1.2 mmol)，氮氣下注入乾燥過之 THF攪拌10分鐘，溶液慢慢由無色轉成藍黑色。冰浴下注入2-[5-(benzyloxy)-4-((*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-2-(hexyloxy)phenyl]-1-ethenylaniline(9)(0.39 g, 0.4mmole)之dry THF溶液，保持0℃反應2小時。加入氯化銨水溶液終止反應，以THF萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，管柱層析純化得亮黃色固體0.29 g(95.08%)，熔點 = 178℃。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm): 7.39 ~ 6.94(m, 30H, aromatic-H), 4.02(t, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 2.32(s, 12H, aromatic-CH<sub>3</sub>), 1.81(m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.51(m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-), 1.27(m, 4H, -O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-), 0.9(t, 3H, -O-(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)-CH<sub>3</sub>).



## **N1,N1-Di(4-methylphenyl)-4-(*E*)-2-[4-((*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-2-(hexyloxy)-5-(10-undecenyloxy)phenyl]-1-ethenylaniline (C-2)**

將 2,5-di((*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-4-(hexyloxy)phenol(10)(1 g, 1.2 mmole)、potassium carbonate(0.7 g, 5 mmole) 及potassium iodide(一小匙)置於雙頸瓶中，加入DMF(50ml)於60℃下攪拌10分鐘後，滴入11-bromo-1-undecene (0.32 g, 1.3 mmole)，加熱迴流24小時。冷卻至室溫後，加入HCl水溶液使呈弱酸性，將析出之固體過濾，以管柱層析純化後得亮黃色固體0.65 g(54.62%)，熔點 = 183℃。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm): 7.35 ~ 6.94 (m, 30H, aromatic-H), 5.8 (m, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>), 4.99(d, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>), 4.89(d, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>), 4.02(t, 2H,

-O-CH<sub>2</sub>), 3.9(t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>), 2.32(s, 12H, aromatic-CH<sub>3</sub>), 1.99(m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.81(m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.51(m, 12H, -O-CH<sub>2</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-), 1.27(m, 12H, -O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-), 0.86(m, 3H, -O-(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)-CH<sub>3</sub>).

### tetrakis(2-Phenylpyridine-C<sup>2</sup>,N')( $\mu$ -dichloro)diiridium (12)

將 2-phenyl-pyridine(2.29 g, 0.0147 mol)置於雙頸瓶，於glove box中加入 iridium trichloride(1 g, 3.35 mol)。N<sub>2</sub>下打入事先 degas 過的 2-ethoxyethanol(90 ml)，攪拌 5 分鐘後再打入 degas 過的去離子水(30 ml)。100 °C 下反應 24 小時。24 小時後冷卻至室溫，濾得之黃色粉末先後以乙醇(60 ml)、丙酮(60 ml)沖洗。上真空半小時後再以 100 ml 二氯甲烷溶解之。過濾後之濾液加入 25 ml 甲苯及 10 ml 己烷，減壓蒸餾除去部份溶劑後，冷卻濾得亮黃色粉末 1.25 g (73 %)。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta$ ppm) : 9.25(d, 2H, pyridine-H), 7.94(d, 2H, pyridine-H), 7.78(t, 2H, pyridine-H), 7.56(d, 2H, phenyl-H), 6.82(d, 2H, pyridine-H), 6.62(d, 2H, phenyl-H), 6.59(t, 2H, phenyl-H), 5.87(d, 2H, phenyl-H).

### 15-Hexadecene-2,4-dion (13)

將 sodium hydride(0.288 g, 0.012 mol)置於雙頸瓶中，打入 dry THF(20 ml)，攪拌 5 分鐘後逐滴加入 acetylacetone(1 g, 0.01 mol)，反應半小時。於 0 °C 下慢慢滴入 TMEDA(tetramethylethylenediamine, 3.01 ml)及 n-butyl lithium(12.5 ml)，慢慢回至室溫後攪拌 24 小時，接著於 0 °C 下加入 11-bromo-1-undecene (2.33 g, 0.01 mol)。反應 1 小時後加入 HCl 水溶液終止反應，以乙醚進行萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，以管柱層析

純化，得淡黃色晶狀固體 0.35 g(18 %)，熔點 = 26 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) : 5.79(m, 1H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$ ), 5.46(s, 1H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{C}(\text{OH})-$ ), 4.92(m, 2H,  $-\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 3.54(s, 1H,  $-\text{CO}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-$ ), 2.23(t, 2H,  $-\text{CO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-$ ), 2.04(s, 3H,  $-\text{CO}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.99(m, 2H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1.55(m, 2H,  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 1.30(m, 14H, alkyl-H).

### **Iridium(III)bis(2-phenylpyridiune- $\text{C}^2, \text{N}'$ )(13-tetradecenylacetate) (C-3)**

將 15-hexadecene-2,4-dione(13)(0.585 g, 0.0023 mol) 及 potassium carbonate(0.252 g, 0.0018 mol)置於雙頸瓶中，打入dry dichloromethane (5 ml)。於 0 °C 下，慢慢滴入n-butyl-lithium (1.44 ml)。攪拌 5 分鐘後再打入事先以dry dichloromethane(20 ml)溶解的tetrakis(2-phenyl pyridine- $\text{C}^2, \text{N}'$ )( $\mu$ -dichloro)diiridium(12) (0.9 g, 0.88 mmol)，慢慢回至室溫。加熱迴流 2 天。48 小時後以dichloromethane萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，以管柱層析純化，得亮黃色粉末 0.74 g (50 %)，熔點 = 157 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) : 8.48(d, 2H, pyridine-H), 7.81(t, 2H, pyridine-H), 7.70(m, 2H, pyridine-H), 7.52(t, 2H, phenyl-H), 7.08(m, 2H, pyridine-H), 6.79(t, 2H, phenyl-H), 6.68(t, 2H, phenyl-H), 6.32(d, 1H, phenyl-H), 6.24(d, 1H, phenyl-H), 5.81(m, 1H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$ ), 5.18(s, 1H,  $-\text{CO}=\underline{\text{C}}\text{H}-$ ), 4.94(m, 2H,  $-\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 1.96(m, 2H,  $-\text{CO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ ), 1.71(s, 3H,  $-\text{CO}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.38(m, 2H,  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ ), 1.24(m, 16H, alkyl- H).

### 3.3.2 星狀分子POSS 1 ~ POSS 3 的合成<sup>44</sup>

#### POSS 1

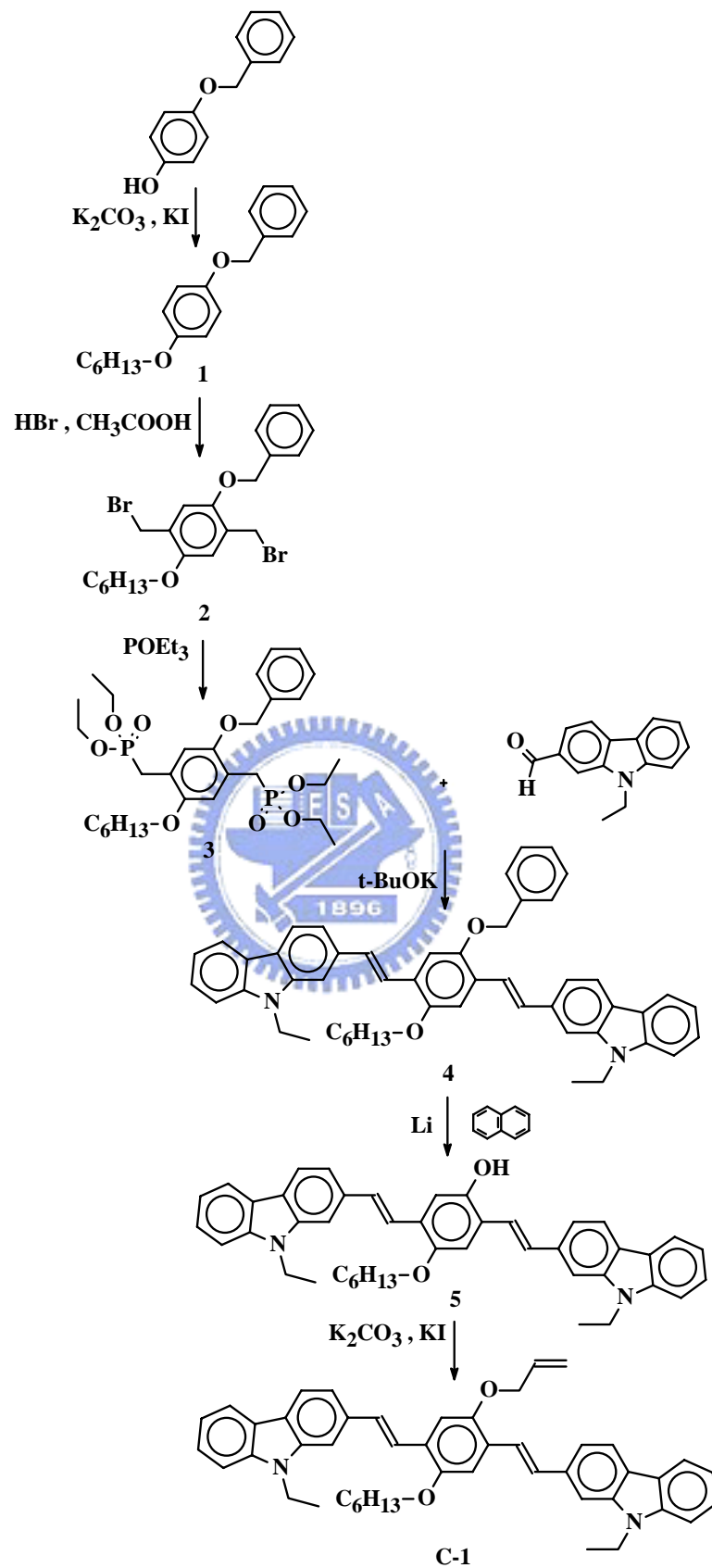
將發光單體(C-1)(0.65 g, 0.86 mmol)及POSS(0.1 g, 0.098 mmol)置於雙頸瓶中，打入dry toluene(3 ml)攪拌 5 分鐘。在N<sub>2</sub>下，以針筒滴入 3 滴 2 mM 之[Pt(dvs)] (Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex)催化劑，50 °C 下反應overnight。反應結束後加入 4 mg之活性碳攪拌 2 小時除去催化劑，濾去活性碳後將濾液滴入甲醇中做再沉澱，固體再以管柱層析純化，得黃色固體 0.16 g(53.5 %)。

#### POSS 2

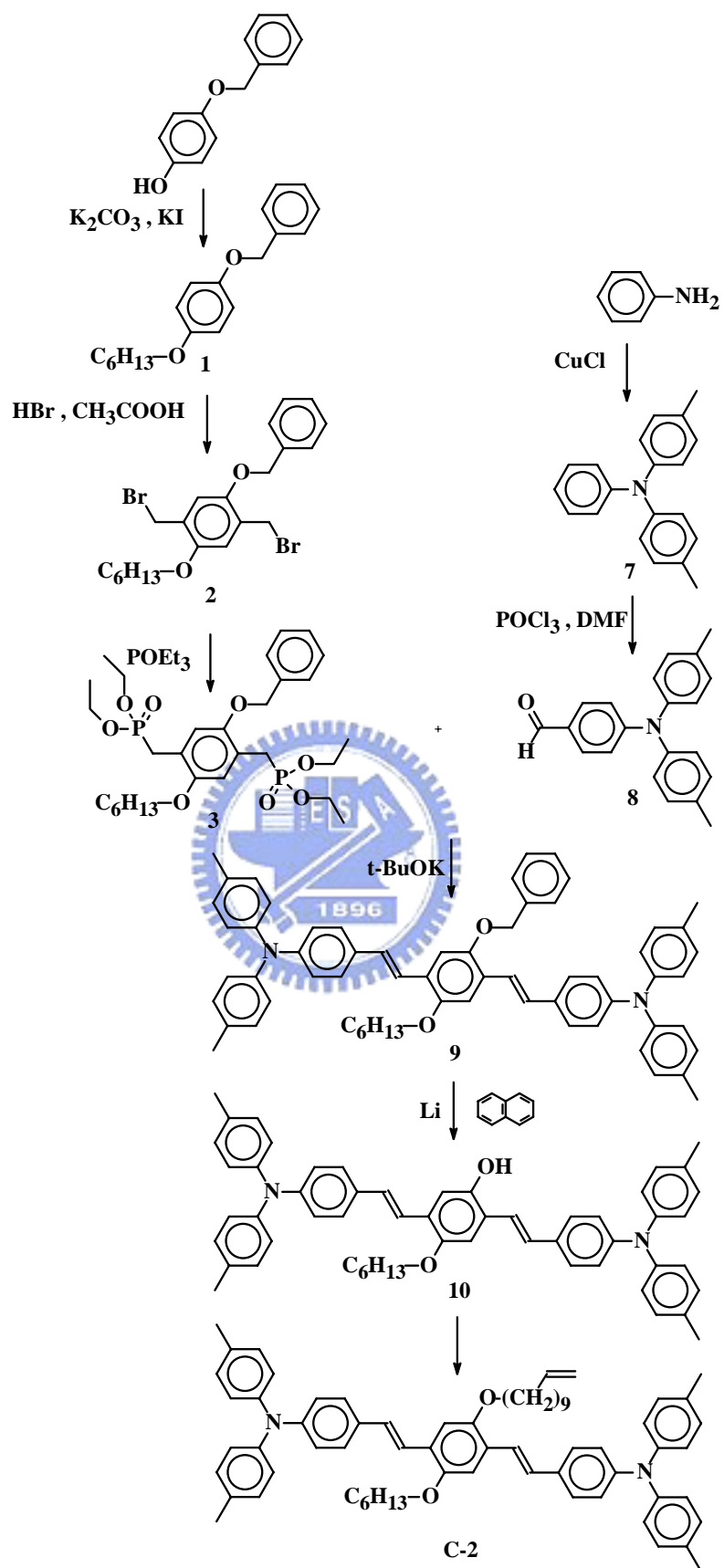
將發光單體(C-2)(0.59 g, 0.86 mmol)及POSS(0.1 g, 0.098 mmol)置於雙頸瓶中，打入dry toluene(3 ml)攪拌 5 分鐘。在N<sub>2</sub>下，以針筒滴入 3 滴 2 mM 之[Pt(dvs)]催化劑，50 °C 下反應overnight。反應結束後加入 4 mg之活性碳攪拌 2 小時除去催化劑，濾去活性碳後將濾液滴入甲醇中做再沉澱，固體再以管柱層析純化，得黃綠色固體 0.12 g(20.1 %)。

#### POSS 3

將發光單體(C-3) (0.65 g, 0.86 mmol)及POSS(0.1 g, 0.098 mmol)置於雙頸瓶中，打入dry toluene(3 ml)攪拌 5 分鐘。在N<sub>2</sub>下，以針筒滴入 3 滴 2 mM 之[Pt(dvs)]催化劑，50 °C 下反應overnight。反應結束後加入 4 mg之活性碳攪拌 2 小時除去催化劑，濾去活性碳後將濾液滴入甲醇中做再沉澱，固體再以管柱層析純化，得亮黃色固體 0.2 g(33 %)。

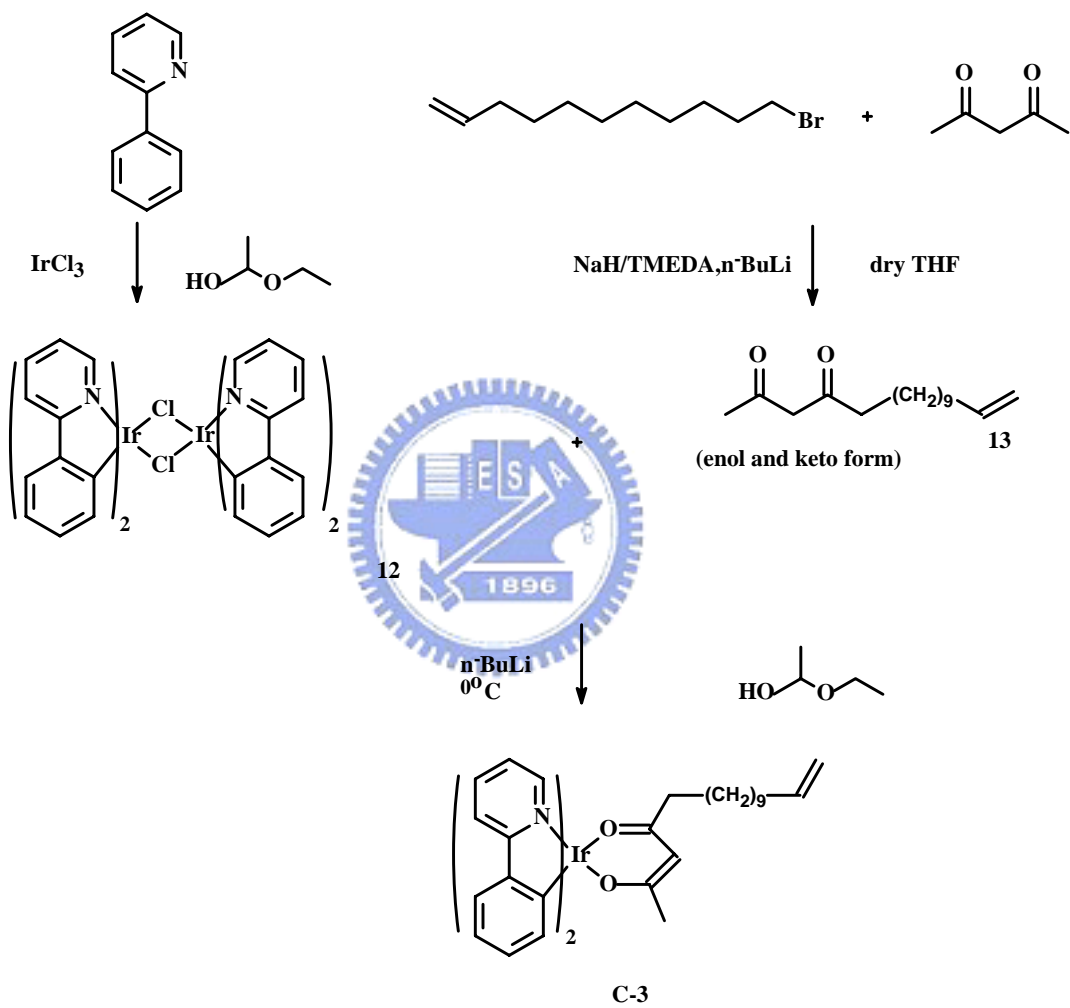


**Scheme 1. Synthesis of Chromophore 1(C-1)**

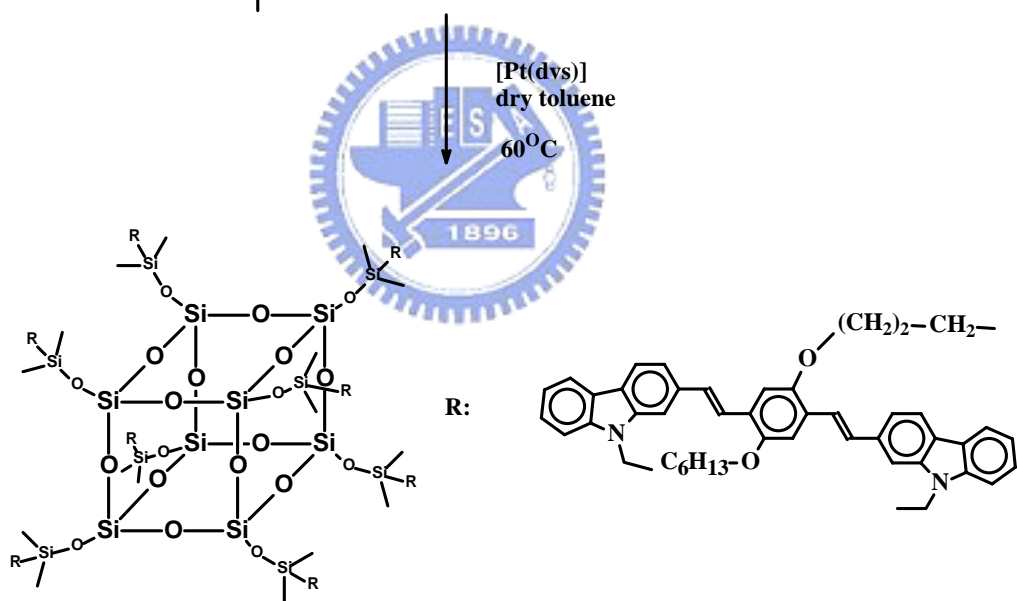
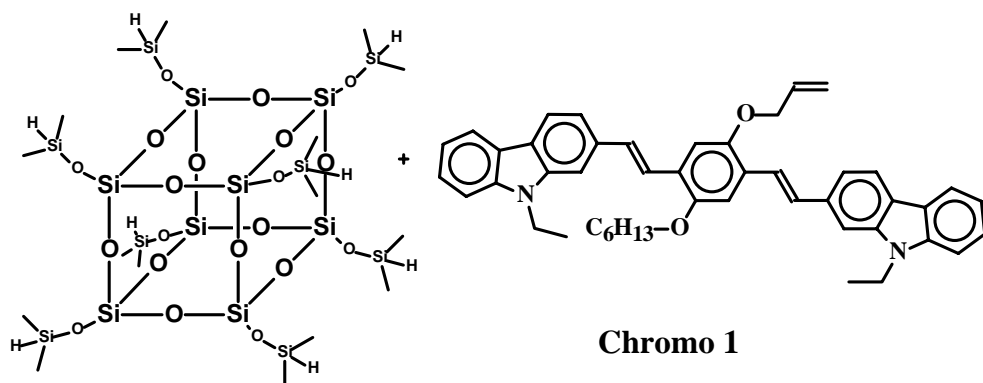


**Scheme 2. Synthesis of Chromophore 2 (C-2)**

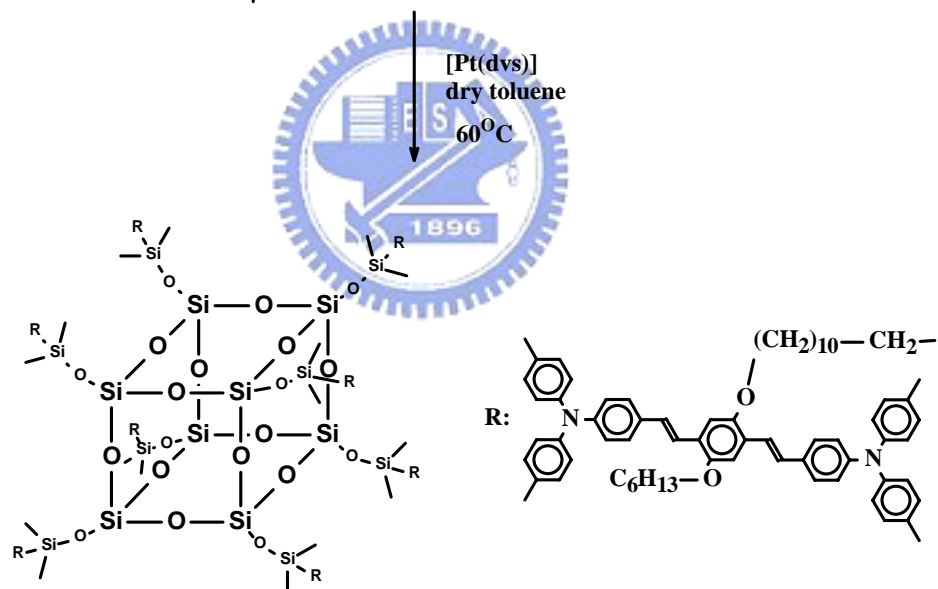
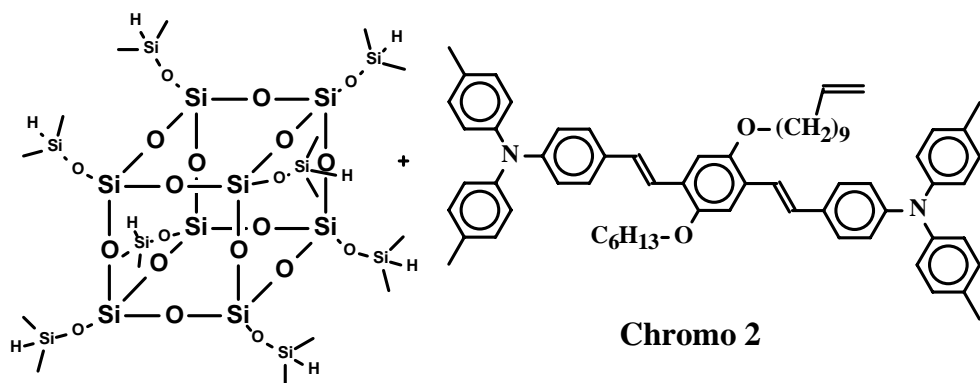




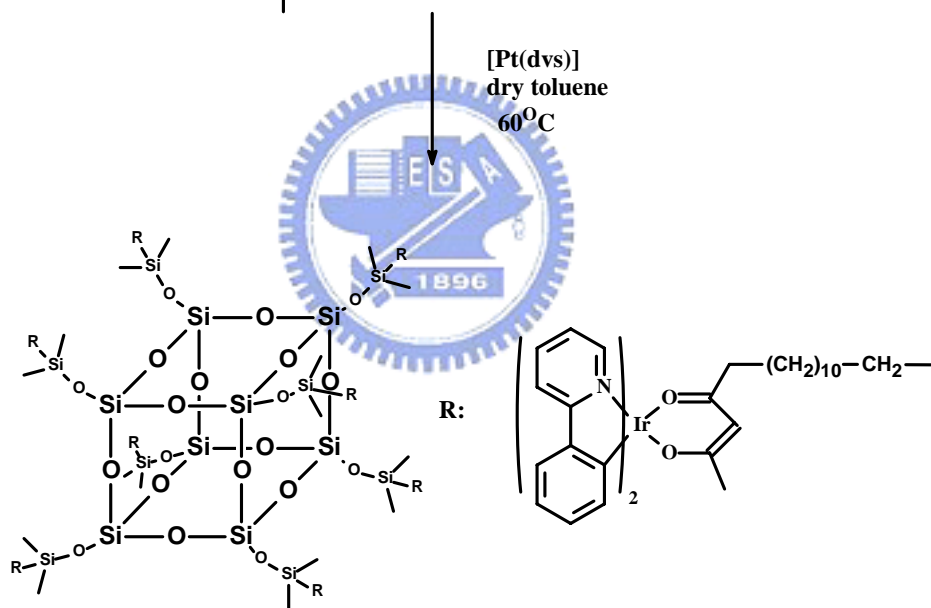
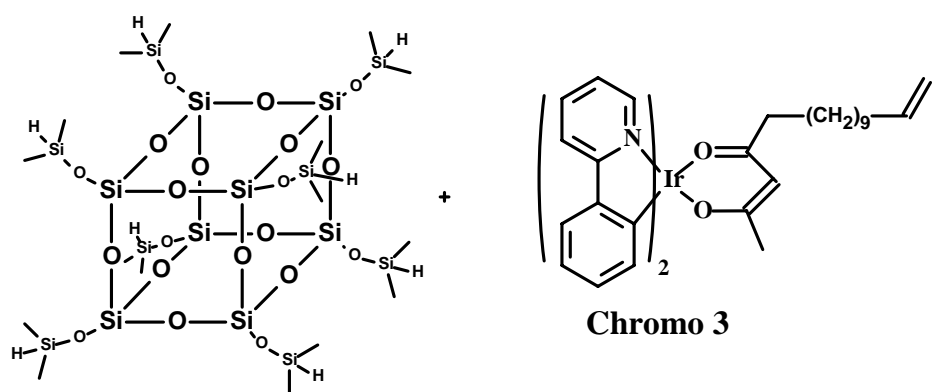
**Scheme 3. Synthesis of Chromophore 3(C-3)**



**Scheme 4. Synthesis of POSS 1**



**Scheme 5. Synthesis of POSS 2**



**Scheme 6. Synthesis of POSS 3**