

## 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 以及聯工公司，不經純化而直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 TEDIA 公司。無水四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 以鈉金屬乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。無水二氯甲烷 (dichloromethane) 則以氫化鈣乾燥，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。無水甲苯 (toluene) 係以 *n*-BuLi 乾燥，並加入蒸餾過後所得的苯乙烯 (styrene) 做為指示劑，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。所有除水過之溶劑皆於氮氣下蒸出並立即使用。



### 2.2 儀器

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

#### 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 tetramethylsilane 作為  $\delta = 0.00$  ppm 為內部基準，化學位移單位為 ppm。光譜資料中：符號 s 表示單峰 (singlet)，d 表示二重峰 (doublet)，t 表示三重峰 (triplet)，q 表示四重峰 (quartet)，m 表示多重峰 (multiplet)。

#### 2.2.2 微差掃描卡計 ( Differential Scanning Calorimeter ,

## DSC )

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

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

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 2 ~ 10 mg，樣品之加熱速率為 10 °C/min，範圍從 50 °C ~ 750 °C，並在氮氣流量 100 mL/min 下測量其熱裂解情形，熱裂解溫度定義為重量損失 5 % 時的溫度。

### 2.2.4 傅立葉紅外光光譜儀鑑定(Fourier Transform Infrared Spectrometer)



使用 Perkin Elmer instruments Spectrum One 光譜儀。固體樣品與溴化鉀粉末混合壓片；或者將樣品溶於溶劑中，滴到溴化鉀 (KBr) 鹽片上，等溶劑揮發後即可掃描光譜。解析度：4 波數 ( $\text{cm}^{-1}$ )，範圍 400 ~ 4000 波數 ( $\text{cm}^{-1}$ )。

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

使用 Viscotek VE2001 高壓幫浦系統，偵測器為 Viscotek T50A differential viscometer 及 Viscotek LR125 Laser refractometer。儀器使用一組三支之 American Polymer column，所填充之矽膠尺寸大小各為  $10^5$ 、 $10^4$  和  $10^3$  Å，並使用 polystyrene (PS) 標準樣品製做分子量校正

曲線。測試時以tetrahydrofuran (THF) 為沖提液，並保持於 35 °C 的恆溫槽中。樣品溶液之配製為每 2.0 mg 聚合物溶於 1.0 mL THF 中，以 0.2 μm 的Nylon filter過濾後使用。

### 2.2.6 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上量測。光譜單位為 nm。

### 2.2.7 螢光光譜儀 ( Luminescence Spectrophotometer )

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

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

係使用Autolab的ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位，將高分子溶液塗佈於Pt上當作工作電極，以飽和甘汞電極 (standard calomel electrode, SCE) 當作參考電極 (reference electrode)，鉑 (Pt) 當對應電極 (counter electrode)，0.1 M 的  $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$  / acetonitrile 做為電解液，掃描速率為 50 mV/sec。

### 2.2.9 光譜掃描色度計 ( Spectroscan Colorimeter ; PR-650 )

係使用 PR-650 型。將元件施以電壓驅動發光後，再以此光譜色度計量測發光強度與光色。元件之製作見 3.8 節。

## 2.3 合成部分

單體 M1 ~ M7 之合成流程圖見 Scheme 1 ~ 2。聚合用末端終止試劑見 Scheme 3。高分子 P1 ~ P4 系列之合成流程圖見 Scheme 4 ~ 5。

### 2.3.1 單體 M1 ~ M7 的合成

#### *2,7-Dibromo-9-fluorenone (1)*

取一 1 L 三頸瓶置入 fluorenone (50 g, 0.28 mol) 及 FeCl<sub>3</sub> (2.28 g, 14.0 mmol)，隨後再加入 300 mL 氯仿 (chloroform) 溶解並攪拌之，之後另取溴水 (bromine) (35 L, 0.69 mol)，以 100 mL 氯仿稀釋，加入加液漏斗中緩慢滴入反應瓶內，並持續攪拌，在 80 °C 下反應一天，待反應結束，先加入 300 mL Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水溶液攪拌 30 分鐘以反應掉多餘的溴，再分別用水及氯仿萃取，收集有機層用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮，再以正己烷 (hexane) 做再結晶，可得一黃色固體產物 15.71 g，產率 80.6 %，熔點：204 °C。MS (GC-MS) *m/z*: 338.0。 <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO, δ ppm): 7.81 (m, 4H, aromatic protons), 7.73 (s, 2H, aromatic protons)。

#### *[2,7-Dibromo-9,9'-bis-(4-aminophenyl)]fluorene (2)*

取一 250 mL 雙頸瓶置入 2,7-dibromofluorenone (**1**) (10 g, 29.59 mmole) 和 aniline hydrochloride (3.84 g, 29.59 mmol)，aniline (12 mL, 128.85 mmole)，在氮氣下加熱至 150 °C，回流反應一天。待反應回至室溫，用水及 EA 進行萃取，收集有機層，用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯 (ethyl acetate)：正己烷 (hexane) = 1：4 為沖提液做管柱層析以純化，可得一灰褐色固體產物 10.6 g，產率 71 %。熔點：295 °C。MS (GC-MS) *m/z*: 506。 <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 7.52 (d, 2H, aromatic protons), 7.44 (s, 2H, aromatic protons), 7.40 (d,

2H, aromatic protons), 6.91 (d, 4H, aromatic protons), 6.53 (d, 4H, aromatic protons), 3.62 (s, 4H, -NH<sub>2</sub>)。

### **[2,7-Dibromo-9,9'-bis-(4-azidophenyl)] fluorene (3)**

取一 100 mL 雙頸瓶置入[2,7-Dibromo-9,9'-bis-(4-aminophenyl)] fluorene (2) (2 g, 3.95 mmole)，並以 20 mL THF 溶解，將系統以冰塊降溫至 0 °C，即加入濃鹽酸(1.4 mL, 11.85 mmol)，反應 10 分鐘，接著加入亞硝酸鈉(Sodium Nitrite) (0.66 g, 9.48 mmol)，再反應 10 分鐘，最後加入疊氮化鈉 (Sodium Azide) (0.63 g, 9.48 mmol)，在室溫下攪拌 5 分鐘後，即加熱至 90 °C，回流反應一天。反應完成後，將 THF 移除，用水及 EA 進行萃取，收集有機層，用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮，再以正己烷 (hexane) 為沖提液做管柱層析以純化，可得一土黃色固體產物 1.74 g，產率 78.6%。熔點：182 °C。MS (GC-MS) *m/z*: 558。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 7.58 (d, 2H, aromatic protons), 7.49 (d, 2H, aromatic protons), 7.42 (s, 2H, aromatic protons), 7.11 (d, 4H, aromatic protons), 6.91 (d, 4H, aromatic protons)。<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 152.47, 140.74, 139.18, 137.90, 131.23, 129.24, 129.06, 122.01, 121.76, 119.25, 64.57 (aromatic ring)。

### **1-(hexyloxy)-4-iodobenzene (4)**

取一 250 mL 雙頸瓶置入 4-iodophenol (10 g, 45.45 mmol)，1-bromohexane (7.7 mL, 54.54 mmol)，碳酸鉀(31.41 g, 227.3 mmol)，以及碘化鉀(0.1 g, 0.6 mmol)，並以 90 mL 的丙酮 (Acetone) 溶解之。在氮氣下加熱至 70 °C，回流反應一天。反應完成後，先將溶液過濾，收集有機層，移除溶劑，再以正己烷 (hexane) 為沖提液做管柱層析以純化，可得一透明液體產物 13.52 g，產率 97.8%。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 7.52 (d, 2H, aromatic protons), 6.65 (d, 2H,



aromatic protons), 3.89 (t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.77-1.70 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.45-1.30 (b, 6H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, 3H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>)。

#### **4-(4-(hexyloxy)phenyl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (5)**

取一 250 mL 雙頸瓶置入 1-(hexyloxy)-4-iodobenzene (**4**) (12 g, 39.45 mmol), trans-dichlorobis(triphenyl-phosphine) palladium(II) (0.28 g, 0.39 mmol), Triphenylphosphine (0.55 g, 2.09 mmol), 並以 130 mL 的 Triethylamine 溶解之。在氮氣下加熱至 60 °C, 回流反應 30 分鐘。加入 CuI (0.3 g, 1.58 mmol) 再反應 30 分鐘, 最後加入 2-methylbut-3-yn-2-ol (4.31 g, 51.29 mmol), 回流反應一天。反應完成後, 用水及 EA 進行萃取, 收集有機層, 用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮, 再以乙酸乙酯 (ethyl acetate): 正己烷 (hexane) = 1:10 為沖提液做管柱層析以純化, 可得一褐色液體產物 9.33 g, 產率 77.7%。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 7.30 (d, 2H, aromatic protons), 6.78 (d, 2H, aromatic protons), 3.90 (t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 1H, -OH), 1.76-1.71 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.58 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH), 1.44-1.28 (b, 6H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, 3H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>)。

#### **1-ethynyl-4-(hexyloxy)benzene (6)**

取一 500 mL 雙頸瓶置入 氫氧化鉀 (Potassium hydroxide) (6.50 g, 115.22 mmol), 溶於 180 mL 的 1,4-dioxane, 在氮氣下加熱至 120 °C, 回流反應一小時。隨後加入 4-(4-(hexyloxy)phenyl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (**5**) (10 g, 38.40 mmol), 並回流反應三小時。反應完成後, 用水及 EA 進行萃取, 收集有機層, 用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮, 再以正己烷 (hexane) 為沖提液做管柱層析以純化, 可得一黃褐色液體產物

4.51 g , 產率 58 % 。 MS (GC-MS)  $m/z$ : 202 。  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 7.40 (d, 2H, aromatic protons), 6.81 (d, 2H, aromatic protons), 3.93 (t, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ), 2.98 (s, 1H,  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 1.80-1.71 (m, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ), 1.48-1.28 (b, 6H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ), 0.89 (t, 3H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ) 。 元素分析(EA) ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$  , 理論值 : C, 83.12 ; H, 8.97 。 實際值 : C, 83.29 ; H, 8.98 。

***1-(4-(2,7-dibromo-9-(4-(4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)phenyl)-9H-fluorene-9-yl)phenyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (M1)*** [76]

取一 100 mL 單頸瓶 , 置入 [2,7-Dibromo-9,9'-bis-(4-azidophenyl)] fluorene (**3**) (0.67g , 1.32 mmol) 、 Copper(I) iodide (0.025 g , 0.132 mmol) 、 1-ethynylbenzene (0.31 mL , 2.78 mmole) , 並以 THF (20 mL) , Triethylamine (1 mL) 為溶劑 , 加熱至  $50\text{ }^\circ\text{C}$  , 回流反應一天。反應完成後 , 用水及 EA 進行萃取 , 收集有機層 , 用  $\text{MgSO}_4$  乾燥後濃縮 , 再以乙酸乙酯 (ethyl acetate) : 正己烷 (hexane) = 1 : 5 為沖提液做管柱層析以純化 , 可得一土黃色固體產物 0.62 g , 產率 68 % 。 熔點 :  $321\text{ }^\circ\text{C}$  。 MS (GC-MS)  $m/z$ : 764 。  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, d-THF,  $\delta$  ppm) : 8.76 (s, 2H, Click-ring), 7.95 (d, 4H, aromatic protons), 7.86 (d, 2H, aromatic protons), 7.83 (d, 4H, aromatic protons), 7.74 (s, 2H, aromatic protons), 7.61 (d, 2H, aromatic protons), 7.46 (d, 4H, aromatic protons), 7.40 (t, 4H, aromatic protons), 7.29 (t, 2H, aromatic protons) 。  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 153.25, 148.81, 145.46, 139.25, 137.56, 132.36, 131.90, 130.13, 129.45, 128.70, 126.29, 123.21, 122.89, 121.08, 118.73, 66.03 (aromatic ring) 。

***1-(4-(2,7-dibromo-9-(4-(4-(4-(hexyloxy)phenyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)phenyl)-9H-fluoren-9-yl)phenyl)-4-(4-(hexyloxy)phenyl)-1H-1,2,3-triazole (M2)***

取一 100 mL 單頸瓶，置入[2,7-Dibromo-9,9'-bis-(4-azidophenyl)]fluorene (**3**) (2 g, 3.95 mmol)、Copper(I) iodide (0.075 g, 0.395 mmol)、1-ethynyl-4-(hexyloxy)benzene (**6**) (1.68 mL, 8.30 mmol)，並以 THF (30 mL)，Triethylamine (2 mL) 為溶劑，加熱至 50 °C，回流反應一天。反應完成後，用水及 EA 進行萃取，收集有機層，用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯 (ethyl acetate)：正己烷 (hexane) = 1：5 為沖提液做管柱層析以純化，可得一淡粉黃色固體產物 2.79 g，產率 73.53 %。熔點：152 °C。MS (GC-MS) *m/z*: 964。 <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8.04 (s, 2H, Click-ring), 7.78 (d, 4H, aromatic protons), 7.69 (d, 4H, aromatic protons), 7.63 (d, 2H, aromatic protons), 7.55 (s, 2H, aromatic protons), 7.51 (d, 2H, aromatic protons), 7.32 (d, 4H, aromatic protons), 6.95 (d, 4H, aromatic protons), 3.98 (t, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.80-1.76 (m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.48-1.30 (b, 12H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, 6H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 159.71, 151.98, 148.70, 144.78, 138.29, 136.58, 131.92, 129.49, 129.40, 127.38, 122.71, 122.51, 122.28, 121.09, 116.785, 115.129, 65.11 (aromatic ring), 68.34, 31.82, 29.45, 25.96, 22.84, 14.29 (C-alkyl)。

***[2,7-Dibromo-9,9'-bis-(4-hydroxyphenyl)]fluorene (7)***

取一 500 mL 雙頸瓶，在氮氣下置入 2,7-dibromofluorenone (5 g, 14.8 mmol) 和酚 (phenol, 10 g, 106.3 mmol)，在 100 °C 之下慢慢用加液漏斗滴入 Eaton's reagent (70 mL)。滴完之後再反應一小時，點片確認反應情況，待反應完成後再用水和乙酸乙酯萃取，收集有機層，用



MgSO<sub>4</sub>乾燥後濃縮，再用EA/Hex = 1/3 為沖提液做管柱層析加以純化，可得一白色固體產物 6.1 g，產率 81.1%。熔點：59°C。 MS (GC-MS) *m/z*: 508.0。 <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO, δ ppm) : 9.41 (s, 2H, aromatic protons), 7.89 (d, 2H, aromatic protons), 7.57 (dd, 2H, aromatic protons), 7.47 (d, 2H, aromatic protons), 6.87 (d, 4H, aromatic protons), 6.65 (d, 4H, aromatic protons)。

### **2,7-Dibromo-9,9-di[4-(hexyloxy)phenyl]-9H-fluorene (M3)**

取一 50 mL 雙頸瓶，在氮氣下置入 [2,7-Dibromo-9,9'-bis-(4-hydroxy-phenyl)]fluorene (7) (5g, 9.84 mmol)、KOH (1.66 g, 29.52 mmole)、KI (0.33 g, 1.97 mmol)，並以 acetonitrile (40 mL) 為溶劑，加熱至 80°C，再加入溴己烷 (bromohexane, 4.05 g, 24.60 mmol) 在氮氣下反應一天。最後用正己烷 (hexane) 為沖提液做管柱層析加以純化，可得一白色固體產物 5.3 g，產率 88.7%。熔點：41°C。 MS (GC-MS) *m/z*: 677.0。 <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 7.56 ~ 6.73 (m, 14H, aromatic protons), 3.91 ~ 3.86 (t, 4H, O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.30 ~ 1.20 (m, 16H, O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.94 ~ 0.82 (t, 6H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 158.47, 154.00, 138.09, 136.49, 130.95, 129.51, 129.23, 122.02, 121.75, 114.58, 68.18, 31.80, 29.46, 25.96, 22.83, 14.27。

### **2-[9,9-di[4-(hexyloxy)phenyl]-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-2-fluorenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (M4)**

取一 100 mL 雙頸瓶置入化合物 2,7-Dibromo-9,9-di(4-hexylphenyl)-9H-fluorene (M3) (5 g, 7.39 mmol)，在真空中加熱乾燥後，用針筒抽取無水乾燥的 THF，以針筒打入反應瓶中，在 -78°C 下先攪拌 5 分鐘，然後抽取 1.6 M 正丁基鋰 (*n*-butyllithium) (11.55 mL，

18.48 mmol), 在-78 °C的環境下緩慢滴入反應瓶中，攪拌 2 小時，此時可見澄清的溶液會變成白色混濁，之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (4.52 mL, 22.17 mmol) 在-78°C的環境下緩慢滴入反應瓶中，然後緩慢回至室溫反應 8 小時。待反應完成，用水除去尚未反應掉的正丁基鋰，再分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用無水MgSO<sub>4</sub>乾燥後濃縮，可得到白色固體，最後用正己烷(hexane)和乙酸乙酯(ethyl acetate)做兩次再結晶，可得到白色結晶 3.5g，產率 61.45%，熔點：245°C。 MS (GC-MS) *m/z*: 771.0。 <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 7.77 ~ 6.69 (14H, aromatic ring), 3.88 ~ 3.84 (t, 4H, O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.71 ~ 1.68 (m, 16H, O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 0.86 ~ 0.84 (t, 6H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 157.71, 151.85, 142.60, 137.62, 134.04, 132.20, 129.39, 119.75, 113.97, 83.67, 67.83, 64.15, 31.56, 29.25, 25.71, 24.88, 22.57, 14.01。 元素分析(EA), C<sub>49</sub>H<sub>24</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 理論值: C, 76.37; H, 8.37。 實際值: C, 76.03; H, 8.12。

#### *N,N*-Di(4-bromophenyl)-*N*-(4-pentylphenyl)amine (M5)

取一 250 mL圓底瓶置入 1-bromo-4-iodobenzene (3.5 g, 21.4 mmol)、4-pentylaniline (13.32 g, 47 mmol)，以 1,10-phenanthroline (0.385 g, 2.14 mmol)和CuCl (0.212 g, 2.14 mmol)做為助催化劑，KOH (12g, 214 mmol)提供鹼性環境，並加入甲苯(Toluene) 120 mL做為溶劑，加熱迴流 12 小時，待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用MgSO<sub>4</sub>乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯(ethyl acetate): 正己烷(hexane) = 1:5 為沖提液做管柱層析以純化，得一白色結晶產物 7.3 g，產率 72.0%，熔點：57~60°C。 MS (EI-MS) *m/z*: 473.2。 <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 6.86~7.32 (m, 12H, aromatic protons), 2.54(t, 2H, -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.23~1.59(m, 6H, -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>),

0.88(t, 3H,  $-(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_3$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 147.52, 144.40, 139.72, 132.59, 128.23, 124.21, 121.37, 114.28 (aromatic ring), 36.92, 31.66, 31.02, 22.43, 14.29 (C-alkyl)。 元素分析(EA),  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{N}$ , 理論值: C, 58.37; H, 4.9; N, 2.96。實際值: C, 58.67; H, 5.06; N, 2.90。

#### **4,7-Dibromo-1,2,3-benzothiadiazole (M6) [77]**

取一 150 mL 三頸瓶置入 2,1,3-benzothiadiazole (10.0g, 73.5mmol) 及 45 % 的氫溴酸 (HBr) (15 mL) 並加熱至  $125^\circ\text{C}$ , 將溴水 (bromine) (11.3ml, 220mmol) 置入加液漏斗後緩慢滴入反應瓶中, 迴流 24 小時後將反應降回室溫, 加入 100 mL 飽和硫代硫酸鈉( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )水溶液去除多餘溴, 將黃色固體過濾後以乙酸乙酯和甲醇做再結晶, 可得產物淡黃色針狀結晶 13g, 產率 98%, 熔點:  $187\sim 188^\circ\text{C}$ 。 MS (EI-MS)  $m/z$ : 294.0。  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.86(s, 2H, aromatic protons)。  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 152.6, 130.4, 114.3。 元素分析(EA),  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}$ , 理論值: C, 24.52; H, 0.69; N, 9.53。實際值: C, 24.34; H, 0.73; N, 9.41。

#### **4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-thienyl)-1,3,2-dioxaborolane (8)**

取一 50 mL 雙頸瓶置入 2-bromothiophene (10 ml, 101.7 mmol), 在真空中加熱乾燥後, 用針筒抽取乾燥的 THF 打入反應瓶中, 在  $-78^\circ\text{C}$  下攪拌 5 分鐘, 然後抽取 1.6 M *n*-butyllithium (96 ml, 152.8 mmol) 在  $-78^\circ\text{C}$  的環境下緩慢滴入反應瓶中, 攪拌 2 小時, 此時澄清的溶液會變成白色混濁, 之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (27.2 ml, 50.9 mmol) 在  $-78^\circ\text{C}$  的環境下緩慢滴入反應瓶中, 然後緩慢回至室溫反應一天, 待反應完成, 用水除去尚未反應掉的 *n*-butyllithium, 再分別用水及乙醚萃取, 收集有機層用  $\text{MgSO}_4$  乾燥

後濃縮，得到白色固體，最後用hexane做再結晶兩次，得到白色結晶 16.36 g，產率 78%，熔點：59~62℃。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)：1.31 (s, 12H, -CH<sub>3</sub>), 7.16~7.66 (m, 3H, aromatic protons)。

#### **4,7-Di(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole (9)**

取一 25 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 (8) (4 g, 19.04 mmol)、**M6** (2.5 g, 8.5 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.079g, 0.0688 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4 g, 28.94 mmol) 及 Aliquat 336 (0.8 g, 2 mmol)，反應架設好後，用針筒注入 10 ml dry Toluene 及 2 ml degas 去離子水，在氮氣下加熱至 85℃ 迴流反應 1 天後，用 EA/水萃取，收集有機層用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮，再以 EA/Hex=1/10 為沖提液做管柱層析以純化得單雙邊混合物橘色固體 1.85g。

#### **4,7-Di(5-bromo-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole (M7)**

取一 100 mL 三頸瓶置入 (9) (1g, 3.33 mmol) 及 N,N-dimethylacetamide 10mL，將反應裝置置於冰浴，接著把 NBS (1.48 g, 8.31 mmol) 溶於 N,N-dimethylacetamide 後，置入加液漏斗中緩慢滴入反應，並將裝置回溫至室溫進行反應約 2 小時，沉澱產生後將反應滴入冷水中，將其過濾後得混合物黃褐色固體 1.4g，經昇華純化後可得紅色固體產物 0.4g。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm)：7.12 (d, 2H, ring protons), 7.70 (s, 2H, aromatic protons), 7.78 (d, 2H, ring protons)。

#### **N,N-Bis(4-methylphenyl)-N-(4-bromophenyl)amine (End capping reagent 1) [78]**

取一 250 mL 圓底瓶，將 4-bromo aniline (5 g, 29 mmol)、1-iodotoluene (15.84 g, 72.6 mmol)、CuCl (0.143 g, 1.44 mmol)、1,10-phenanthroline (0.262 g, 1.44 mmol)、KOH (13.044 g, 232 mmol)

及 20 mL 甲苯 (toluene)，在氮氣下加熱 130°C 迴流反應一天，降溫後先用 HCl 中和成中性，再以水和乙酸乙酯萃取，收集有機層用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮。以正己烷 (hexane) 為沖提液做管柱層析以純化，可得一白色結晶固體 6.63 g，產率 64.7%。MS (EI-MS)  $m/z$ : 352.3。 <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm): 2.28(s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 6.8 (d, 2H, aromatic protons), 6.95 (d, 4H, aromatic protons), 7.03 (d, 4H, aromatic protons), 7.24 (d, 2H, aromatic protons)。

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

此反應步驟同單體 **M4**。不同之處為藥品採用：*End cap reagent 1* (1 g, 2.8 mmol)，1.6 M *n*-butyllithium (3 mL, 3.55 mmol)，2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (0.66 mL, 3.55 mmol)。最後用正己烷 (hexane) 為沖提液做管柱層析以純化，得到白色結晶 0.48 g，產率 41 %。MS (EI-MS)  $m/z$ : 412.47。 <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm): 1.36 (s, 12H, -CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 6.8 (d, 2H, aromatic protons), 6.95 (d, 4H, aromatic protons), 7.03 (d, 4H, aromatic protons), 7.24 (d, 2H, aromatic protons)。

### 2.3.2 聚芳高分子 **P1~P4** 系列的合成

一般而言，聚芳高分子的合成方法常見的有兩種。其一為鈴木偶合法 Suzuki coupling [79]，反應機制見 Fig 2-1。此種反應主要是利用含鈀 (Pd) 的金屬錯合物來當催化劑，如 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>，透過氧化還原機制，Pd(0) 可氧化成 Pd(II)，同時使得苯基溴 (arylbromide)，即單體 **M1~M3**、**M5~M7** 與含有硼酯 (boron ester) 取代的苯環化合物，即單體 **M4**，彼此的兩個苯環可互相連接，當兩個單體中的苯基 (aryl group) 與 Pd 形成錯合物時其於空間中的立體結構為反式結構，如 Fig



2-1.(b) 所示，隨後便立即轉化成順式結構而使這兩個苯基相互靠近而產生化學鍵脫離鈀 (Pd) 金屬，此時鈀即又回復Pd(0) 的形式。此法的優點為聚合物為ABAB狀的規則性鍵結。

第二種方法稱之為 Yamamoto 偶合法，於傳統聚芴高分子的製程上，此法可合成較高分子量的聚合物，與上述以 Suzuki coupling 法所合成的高分子不同之處即在於高分子於空間的排列為雜亂無章而沒有規則性的。此法主要係利用鎳 (Ni) 金屬錯合物為催化劑，藉由兩個鹵素原子的脫去，而達到將兩個單體間的苯基相連接而產生共軛的目的，單體之間的偶合並沒有選擇性，故為 random copolymer，其優點為分子量較大，缺點則是聚合過程所添加的金屬催化劑太多，純化高分子時難以有效除去。在本研究中，除了 P1-TAZ50 為使用 Yamamoto 偶合法做聚合外，其他所有的聚芴高分子 P1 ~ P4 系列則皆係採用第一種方法，鈴木偶合法 Suzuki coupling 而得。過程如下所述：

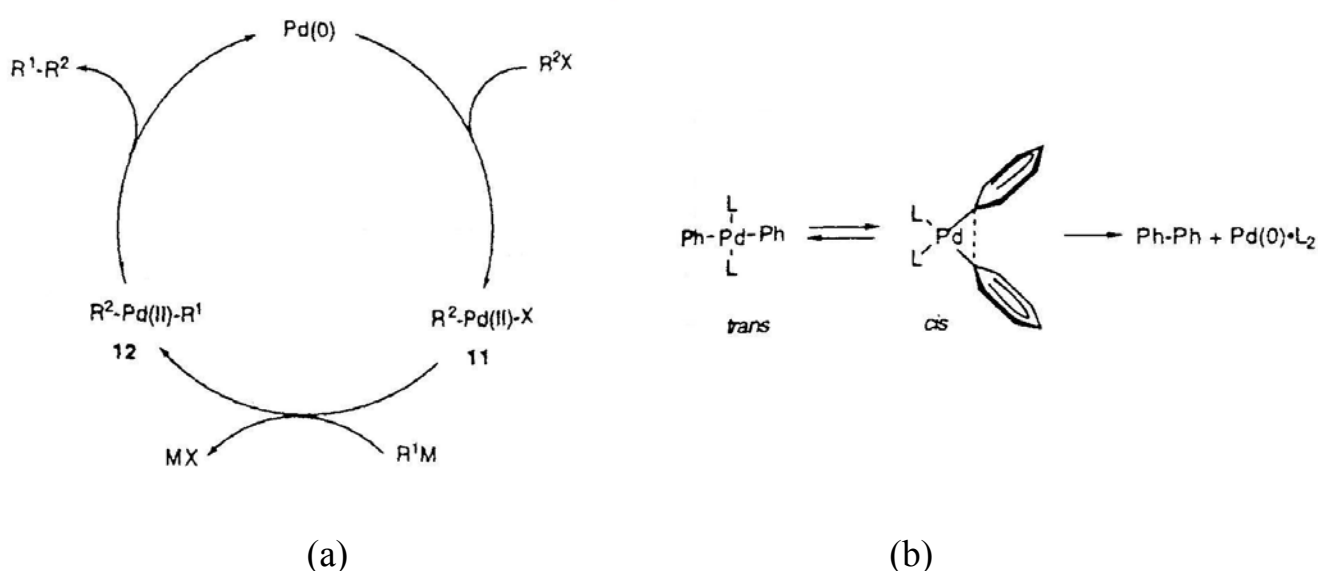


Fig 2-1. The mechanism of Suzuki coupling [79]



### 2.3.2.1 高分子 P1-TAZ50 的合成

取一 25 mL 雙頸瓶（以鋁箔紙包住以防止光照影響聚合反應）置入 2,2-bipyridine (0.246 g, 1.57 mmol)，1,5-cyclooctadiene (0.17 g, 1.57 mmol)，並於手套箱中量取 bis(1,5-cyclooctadiene) Nickel(0) (0.43 g, 1.57 mmol)，系統架設好後，用針筒注入 5 mL 除氣過的二甲基甲醯胺 (DMF) 及 5 mL 除氣過的甲苯 (Toluene)，在除氧除水過後的氬氣下加熱至 80°C 回流反應 20 分鐘，之後將已溶於 Toluene 的單體 **M1** (0.3 g, 0.39 mmol) 及單體 **M3** (0.266 g, 0.39 mmol) 溶液 (除氣過) 以針筒注入反應系統中，在迴流反應 5 天後，以針筒注入 *End capping reagent 1* : N,N-bis(4-methylphenyl)-N-(4-bromophenyl)amine (0.1 g, 0.28 mmol)，並於 80°C 迴流反應 12 小時，之後再加入另一 *End capping reagent 2* : N,N-di(4-methylphenyl)-N-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]amine (0.1 g, 0.242 mmol) 在 80°C 下反應 12 小時。待溫度回至室溫後，將反應溶液緩慢滴入 400 mL 甲醇中攪拌 30 分鐘作第一次再沈澱，之後過濾收集固體抽真空 6 小時。以少許 THF 再溶解，將溶液滴入甲醇中攪拌 30 分鐘作第二次再沈澱，重複此步驟五次，真空乾燥後可得 0.39 g 黃色固體，產率 68.9 %。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8.16 (d, 2H, Click-ring protons), 7.88-6.71 (m, 38H, aromatic protons), 3.85 (b, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.71-1.24 (m, 16H, -O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.84 (b, 6H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>)。

### 2.3.2.2 高分子 P1-TAZ15 的合成

取一 25 mL 雙頸瓶（以鋁箔紙包住以防止光照影響聚合反應），並於手套箱中量取 **M2** (0.130 g, 0.135 mmol)、**M3** (0.213 g, 0.315 mmol)、**M4** (0.347g, 0.450 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.01 g, 0.009 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.50 g, 3.4 mmol) 及界面活性劑 Aliquat 336 (0.08 g, 0.20

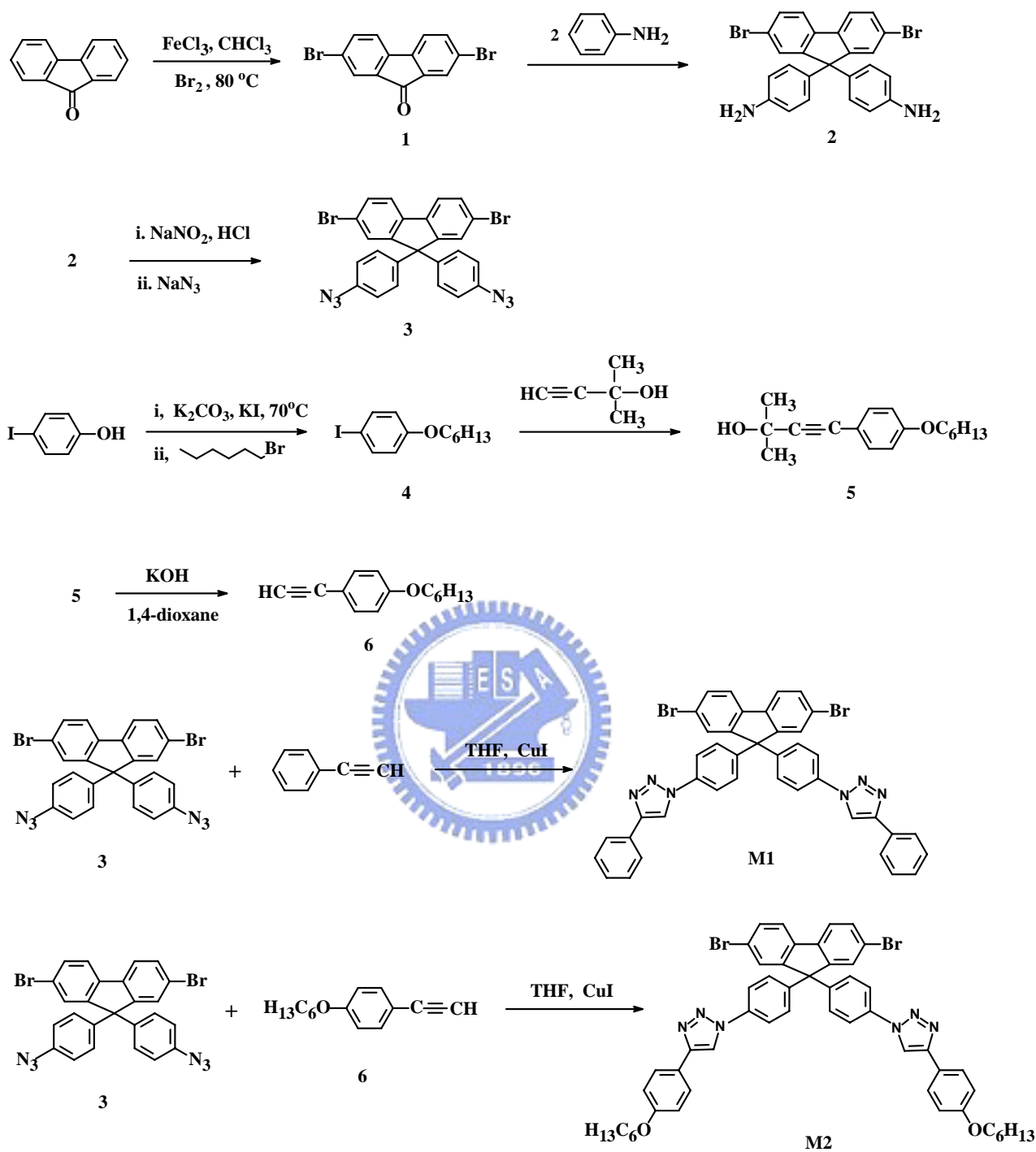
mmol)，反應架設好後，用針筒注入 10 mL 乾燥無水的甲苯 (toluene) 及 2 mL 除氣過的去離子水，在除氧除水過後的氬氣下加熱至 85°C，迴流反應 5 天後，以針筒注入 **End capping reagent 1**：N,N-bis(4-methylphenyl)-N-(4-bromophenyl)-amine (0.1 g, 0.28 mmol)，並於 85°C 迴流反應 12 小時，之後再加入另一 **End capping reagent 2**：N,N-di(4-methylphenyl)-N-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl] amine (0.1 g, 0.242 mmol) 在 70°C 下反應 12 小時。待溫度回至室溫，將反應溶液緩慢滴入 300 mL 甲醇中攪拌 30 分鐘作第一次再沈澱，之後過濾收集固體抽真空 6 小時。以少許 THF 再溶解，將溶液滴入甲醇中攪拌 30 分鐘作第二次再沈澱，重複此步驟五次，真空乾燥後可得 0.49 g 灰褐色固體。產率 71 %。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8.02 (s, Click-ring protons), 7.78-6.71 (m, aromatic protons), 3.99-3.85 (m, -O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.80-1.24 (m, -O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.85 (m, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>)。

### 2.3.2.3 高分子 P1 ~ P4 系列的合成

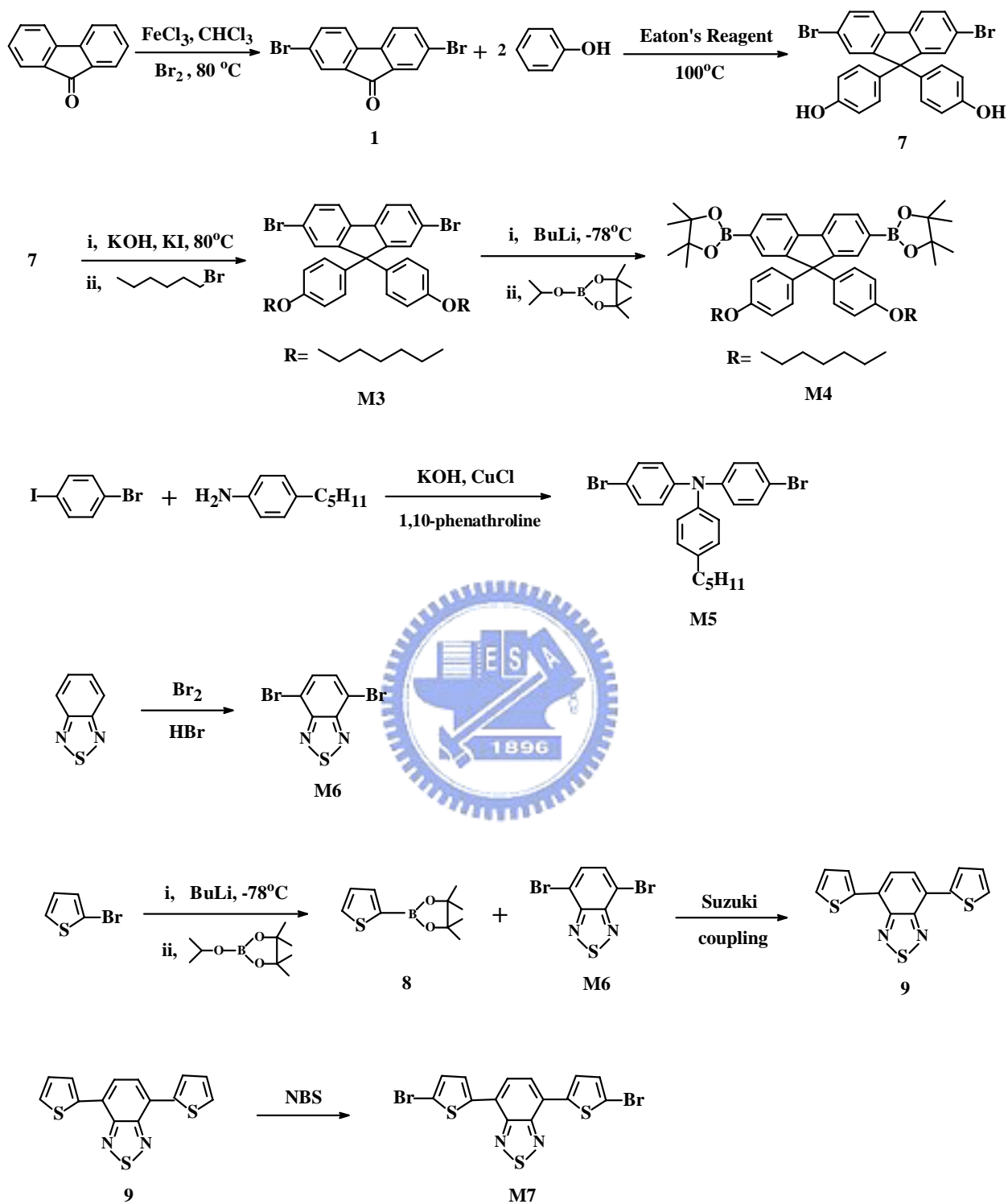
除 P1-TAZ50 外，其他所有的高分子 P1 ~ P4 系列的合成方法與 P1-TAZ15 雷同，皆以 Suzuki coupling 的方式聚合，不同之處僅在於反應單體及比例的不同，各聚合物的組成成分及比例詳見 Table 2-1. 以及 Scheme 4 ~ 5。而在此高分子 P1 ~ P4 系列的命名規則，以 P4-TAZ5-TPA10 為例，TAZ 表示含有 triazole-ring 的單體 M1 或 M2，TPA 表示含有 triphenyl amine 的單體 M5，其後的數字表示此成分所佔的比例，故 P4-TAZ5-TPA10 即表示：triazole-ring 的單體 M2 佔 5%，而 triphenyl amine 的單體 M5 則佔 10%。

**Table 2-1. The composition of copolymers P1 ~ P4**

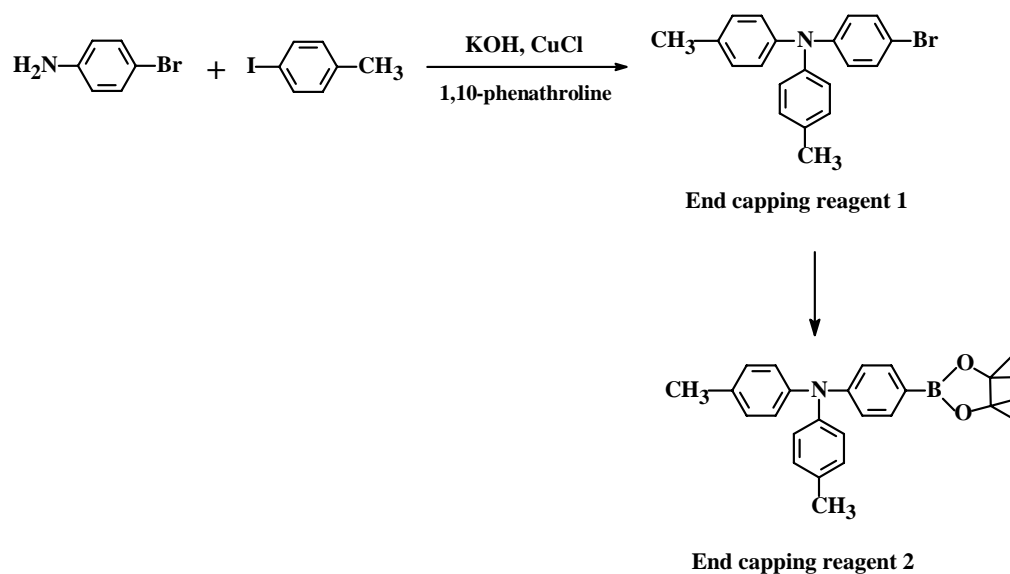
<b>Polymer</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3+M4</b>	<b>M5</b>	<b>M6</b>	<b>M7</b>
<b>P1-TAZ50</b>	50		50			
<b>P1-TAZ15</b>		15	85			
<b>P1-TAZ5</b>		5	95			
<b>P1-TAZ2</b>		2	98			
<b>P2-TAZ25</b>		25	50	25		
<b>P2-TAZ10</b>		10	65	25		
<b>P2-TAZ5</b>		5	70	25		
<b>P3-TAZ25</b>		25	50	10	10	5
<b>P3-TAZ5</b>		5	70	10	10	5
<b>P4-TAZ49.5-TPA0</b>		49.5	50	0	0.5	
<b>P4-TAZ5-TPA0</b>		5	94.5	0	0.5	
<b>P4-TAZ3-TPA0</b>		3	96.5	0	0.5	
<b>P4-TAZ25-TPA10</b>		25	50	10	15	
<b>P4-TAZ5-TPA10</b>		5	70	10	15	



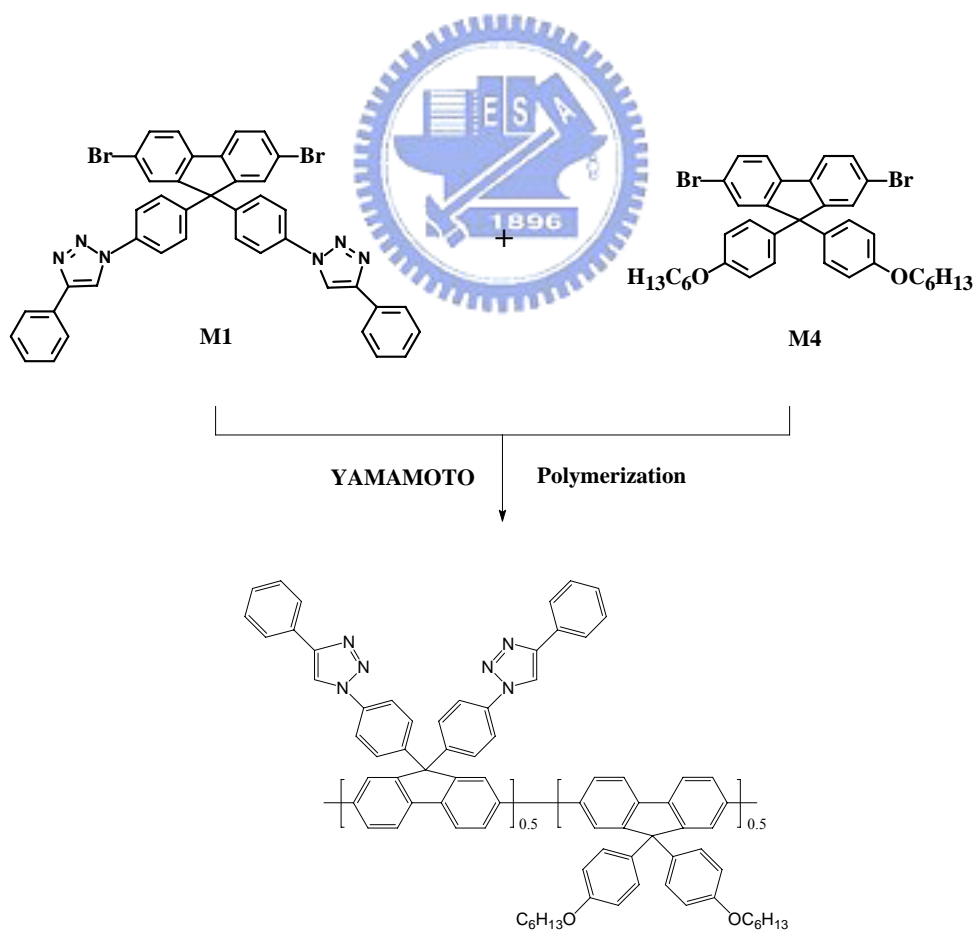
**Scheme 1. Synthesis of monomers M1 ~ M2**



**Scheme 2. Synthesis of monomers M3 ~ M7**

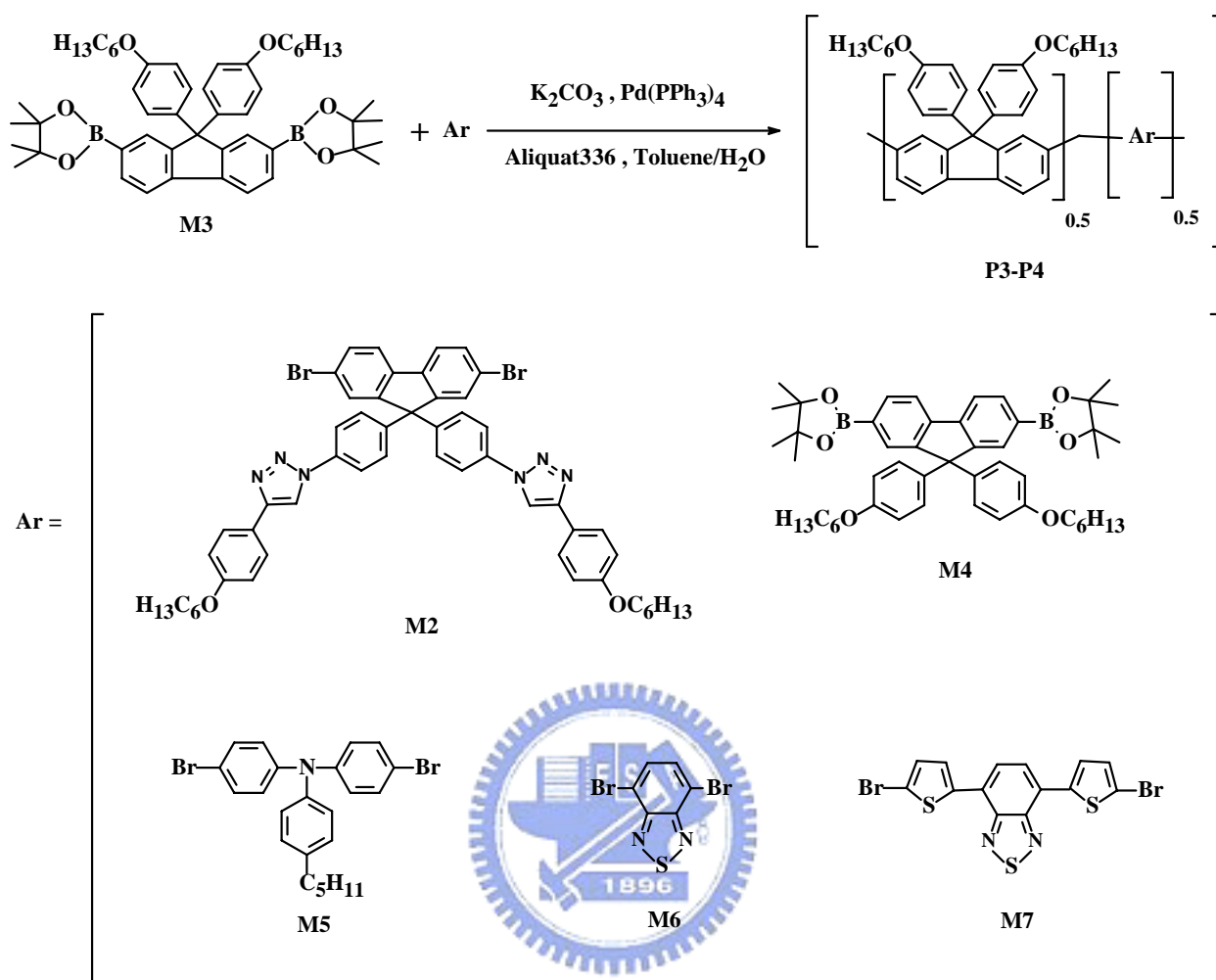


**Scheme 3. Synthesis of End capping reagent 1 ~ 2**



**Scheme 4. Synthesis of Polymer P1-TAZ50**





**Scheme 5. Synthesis of Polymers P1 ~ P4**