

高分子主發光體材料的合成與研究

研究生：葉 桓 綺

指導教授：許 慶 豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

本篇論文中合成了一系列含有 silane 片段之高分子共聚物，並探討其基本物理性質，同時以此一系列高分子共聚物作為主發光體，應用於綠色磷光電激發光高分子二極體。在此系列高分子中，因 silane 片段的導入，適度的阻斷其共軛長度使本系列高分子具有相當大的能隙，使其適用為主發光體材料。此外，此系列高分子化合物因具有相當高的玻璃轉移溫度，因此其固態薄膜經過加熱處理後，其吸收與放射圖譜無顯著變化。而此系列化合物，因在主鏈 fluorene 上加上傳電洞的 carbazole 片段，促成高分子具有較佳之電洞傳輸能力，以提高元件之效率。將高分子 P2、P3 與 P4 作為主發光體材料，綠色磷光材料 Ir(PPy)₃ 作為摻混材料製成高分子元件後，以 P4 為主發光體材料所製成之元件(Device 3)具有最佳的效率表現，其最大外部量子效率高達 9.2 %，最大發光效率高達 32 cd/A。

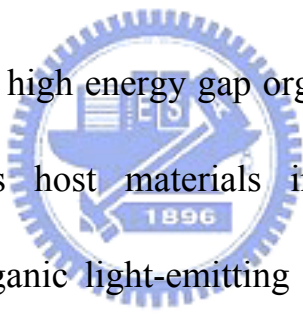
Synthesis and Characterization of Polymers as Host and Its Application in Phosphorescent PLEDs

Student: Huan-Chi Yeh

Advisor: Dr. Ching-Fong Shu

Department of Applied Chemistry
National Chiao-Tung University

Abstract



We report a series of high energy gap organosilicon compounds and they were employed as host materials in the emissive layer of electrophosphorescent organic light-emitting diodes(OLEDs)The results from photophysical studies and electrical chemistry showed that these copolymers possess a wide band gap(3.44-3.67 eV)because of entering tetraphenylsilane derivatives disrupt the conjugation length of polymer. Also these copolymers exhibited high glass transition temperature ($T_g > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$). In order to improve hole transporting ability, we introduced the carbazole as side group on the polymer. Furthermore, from the UV-violet and PL spectra in thin films, after thermal experiment, these spectra of copolymers are almost unchanged because of high glass transition

temperature. It is interesting that only device 3 using P4 as host in polymer light-emitting diodes containing Ir(ppy)₃ as dopant emit high-efficiency green light. This phenomenon implied the balanced carriers injection in P4-based device. The P4-based device shows maximal external quantum and luminance efficiencies were, respectively, 9.2 % photons/electrons and 32 cd/A at 6109 cd/m² and with Commission Internationale de l'Eclairage coordinates of (0.24, 0.65).



謝誌

兩年的碩士生涯一眨眼就過了，我要非常非常感謝我的指導老師 許慶豐教授能夠在這兩年給我實驗上的督促及研究態度的改正，讓我能用更成熟的態度面對未來的生活，以後我將帶著這些指導邁向我的新生活。在此還要特別感謝口試委員季昀教授與徐秀福教授能百忙中抽空審查此論文，給予我論文上的修正。

同時要感謝交通大學貴儀中心的張秋景小姐、李蘊明小姐、清華大學貴儀中心的林淑琪小姐能夠細心的幫我檢測樣品讓我實驗順利進行。

在實驗室方面，感謝芳奕大學長、Dr. Dixit 及如父親般的小高學長實驗上的指導，同時要特別感謝越來愈帥的大餅學長，謝謝他耐心吃完滿漢全席而沒耶斯、不時會爆出超好笑言語的科二第一帥冷翰學長，一直耐心的指導我、搞笑愛模仿的阿川學長、會稱讚我是美女的哈比人學長和辣妹學姊阿嚕咪、積極追求真愛的芳銘學長、老愛叫我名字晃來晃去的振豪學長，謝謝你們的幫忙與鼓勵，還有我最親愛的同學粒米特奈奈書伊，總是鼓勵我讓我繼續努力、當我的出氣筒，包容我的阿廖，一起聽小玉節目的日子讓人很懷念，超級貼心超級 man 的學弟阿琨、成熟搞笑的吟諺學妹，謝謝你們讓實驗室生活更加有樂趣。

隔壁實驗室超像張柏芝的酒國女英雄淑慧學姊，如大姐姐般照顧我們祝妳一切順順利利、國軍弟兄 JC 學長、我的室友們越來越瘦讓我備感壓力的正妹淑嫻學姐、帶領我了解成人世界的小美女培真宿舍有你們而溫馨，以及超有家的感覺之 433 的大家，涼到不行集所有忌妒於一身的趙董、非常鎮定玩卡丁車和網拍看一天的鈺評，火爆個性稱讚我有胸肌的辣妹霆琪、以及我的好朋友劉大蚯半夜陪我玩接龍、會適時問我狀況卻常常抓錯時機的梅玲、超有緣之高中同學怪怪美少女筱雯、還有愛虧我的傑哥謝謝你們讓我生活多了好多樂趣還有感動。

最後我要感謝我最摯愛的家人，在繁忙的日子中總能在電話那端用超有元氣的聲音激勵我，當伸手牌的日子已經結束了，現在我要告訴你們，以後出去吃飯買東西我會乖乖衝去付錢，謝謝你們蕃薯我已經發芽了!!

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
謝誌.....	iv
目錄.....	v
圖目錄.....	vi
表目錄.....	vii
附圖目錄.....	vii
第一章 序論.....	1
1-1. 前言.....	1
1-2. 磷光材料發光原理.....	1
1-3. 能量轉移方式.....	3
1-4. 主客發光體 (HOST-GUEST) 系統.....	3
1-5. HOST 之特性.....	6
1-6. 常用之 HOST 材料.....	6
1-7. 研究動機.....	10
第二章 實驗.....	11
2-1. 藥品.....	11
2-2. 使用儀器.....	12
2-3. 性質測量.....	14
2-4. 合成部份.....	16
第三章 結果與討論.....	30
3-1. 合成部份.....	30
3-1-1. 化合物 C1 ~ C9 的合成.....	30
3-1-2. 聚合反應.....	31
3-2. 物理性質.....	35
3-2-1. GPC 測量.....	35
3-2-2. DSC 和 TGA 的測量.....	35
3-2-3. 溶解度測試.....	41
3-3. 光學性質.....	42
3-3-1. 吸收放射光譜.....	42
3-3-2. 低溫磷光.....	48
3-3-3. 量子效率的測量.....	51
3-4. 電化學性質—氧化還原電位測量.....	53
3-5. 薄膜熱穩定性測量.....	56
3-6. 元件電激發光性質.....	59
第四章 結論.....	65

圖目錄

圖 C-9. P1 之 DSC 圖	37
圖 C-10. P2 之 DSC 圖	38
圖 C-11. P3 之 DSC 圖	38
圖 C-12. P4 之 DSC 圖	39
圖 C-13. P1 之 TGA 圖	39
圖 C-14. P2 之 TGA 圖	40
圖 C-15. P3 之 TGA 圖	40
圖 C-16. P4 之 TGA 圖	41
圖 C-17. P1 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、放射光譜(film PL).....	45
圖 C-18. P2 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu.PL)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、放射光譜(film PL) 45	
圖 C-19. P3 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、放射光譜(film PL).....	46
圖 C-20. P4 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、放射光譜(film PL).....	46
圖 C-21. P1~P4 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)	47
圖 C-22. M1, M2, M3 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)	47
圖 C-23. P1 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)、77K 下的放射光譜(PL)	49
圖 C-24. P2 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)、77K 下的放射光譜(PL)	50
圖 C-25. P3 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)、77K 下的放射光譜(PL)	50
圖 C-26. P4 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)、77K 下的放射光譜(PL)	51
圖 C-27. P1 薄膜態之 CV 圖	54
圖 C-28. P2 薄膜態之 CV 圖	55
圖 C-29. P3 薄膜態之 CV 圖	55
圖 C-30. P4 薄膜態之 CV 圖	56

圖 C-31. POF 薄膜	57
圖 C-32. P1 薄膜熱穩定比較	57
圖 C-33. P2 薄膜熱穩定比較	58
圖 C-34. P3 薄膜熱穩定比較	58
圖 C-35. P4 薄膜熱穩定比較	59
圖 C-36. Device 1~3 的 EL 光譜疊圖	62
圖 C-37. Ir(ppy) ₃ 之 UV 吸收圖譜與高分子 P2-P4 的 PL 放光圖譜	62
圖 C-38. Device 1~3 之操作電壓對電流密度	63
圖 C-39. Device 1~3 的元件效率表現	63

表目錄

表 C-1. P1~P4 之分子量	35
表 C-2. P1~P3 之 DSC 與 TGA 的數據分析	37
表 C-3. P1~P4 之溶解度測試	42
表 C-4. P1~P4, M1~M3 之 UV-vis 吸收與 PL 放射測量表	44
表 C-5. P1~P4 之量子效率	52
表 C-6. P1~P3 的氧化還原電位起始值及 HOMO、LUMO 值	54
表 C-7. Device 1~3 的元件效率表現	64

附圖目錄

附圖 1. 3,6-dibromophenanthrenequinone, (C1) 的 ¹ H-NMR 光譜圖	70
附圖 2. 3,6-dibromophenanthrenequinone, (C1) 的 LRMS 圖	71
附圖 3. 3,6-dibromofluorenone, (C2) 的 ¹ H-NMR 光譜圖	72
附圖 4. 3,6-dibromofluorenone, (C2) 的 LRMS 圖	73
附圖 5. 3,6-dibromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-ol, (C3) 的 ¹ H-NMR 光譜圖	74
附圖 6. 3,6-dibromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-ol, (C3) 的 ¹³ C-NMR 光譜圖	75
附圖 7. 3,6-dibromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-ol, (C3) 的 LRMS 圖 ...	76
附圖 8.	

3-(3,6-dibromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-9-ocyl-9H-carbazole , (C4) 的 ^1H -NMR 光譜圖	77
附圖 9.	
3-(3,6-dibromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-9-ocyl-9H-carbazole , (C4) 的 ^{13}C -NMR 光譜圖	78
附圖 10.	
3-(3,6-dibromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-9-ocyl-9H-carbazole , (C4) 的 LRMS 圖	79
附圖 11. 3,6-dibromo-9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene , (C5) 的 ^1H -NMR 光譜圖	80
附圖 12. 3,6-dibromo-9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene , (C5) ^{13}C -NMR 光譜圖	81
附圖 13. 3,6-dibromo-9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene , (C5) 的 LRMS 圖	82
附圖 14. 3,6-dibromo-9,9-bis[4-(hexyloxy)phenyl] fluorene , (C6) 的 ^1H -NMR 光譜圖	83
附圖 15. 3,6-dibromo-9,9-bis[4-(hexyloxy)phenyl] fluorene , (C6) ^{13}C -NMR 光譜圖	84
附圖 16. 3,6-dibromo-9,9-bis[4-(hexyloxy)phenyl] fluorene , (C6) 的 LRMS 圖	85
附圖 17. 3,6-dibromo-9,9-bis[4-(hexyloxy)phenyl] fluorene , (C6) 的 HRMS 圖	86
附圖 18.	
2-(9,9-bis(4-(hexyloxy)phenyl)-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxabo rolan-2-yl)-fluoren-6-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane , (C7) 的 ^1H -NMR 光譜圖	87
附圖 19.	
2-(9,9-bis(4-(hexyloxy)phenyl)-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxabo rolan-2-yl)-fluoren-6-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane , (C7) ^{13}C -NMR 光譜圖	88
附圖 20.	
2-(9,9-bis(4-(hexyloxy)phenyl)-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxabo rolan-2-yl)-fluoren-6-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane , (C7) 的 LRMS 圖	89
附圖 21.	
2-(9,9-bis(4-(hexyloxy)phenyl)-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxabo rolan-2-yl)-fluoren-6-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane , (C7) 的 HRMS 圖	90

附圖 22. bis(4-bromophenyl)diphenyl silane , (C8) 的 ^1H -NMR 光譜圖	91
附圖 23. bis(4-bromophenyl)diphenyl silane , (C8) ^{13}C -NMR 光譜圖	92
附圖 24. bis(4-bromophenyl)diphenyl silane , (C8) 的 LRMS 圖	93
附圖 25. 4,4,5,5-tetramethyl-2-(4-((4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)diphenylsilyl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolane , (C9) 的 ^1H -NMR 光譜圖	94
附圖 26. 4,4,5,5-tetramethyl-2-(4-((4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)diphenylsilyl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolane , (C9) ^{13}C -NMR 光譜圖	95
附圖 27. 4,4,5,5-tetramethyl-2-(4-((4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)diphenylsilyl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolane , (C9) 的 LRMS 圖	96
附圖 28. 高分子 P1 的 ^1H -NMR 光譜圖	97
附圖 29. 高分子 P1 的 ^{13}C -NMR 光譜圖	98
附圖 30. 高分子 P2 的 ^1H -NMR 光譜圖	99
附圖 31. 高分子 P2 的 ^{13}C -NMR 光譜圖	100
附圖 32. 高分子 P3 的 ^1H -NMR 光譜圖	101
附圖 33. 高分子 P3 的 ^{13}C -NMR 光譜圖	102
附圖 34. 高分子 P4 的 ^1H -NMR 光譜圖	103
附圖 35. 高分子 P4 的 ^{13}C -NMR 光譜圖	104

高分子主發光體材料研究的合成與研究

第一章 序論

1-1. 前言

近年來，有機發光二極體(Organic Light-Emitting Diode；OLED)由於材料設計與元件製程的快速進展，使得 OLED 逐漸在平面顯示器應用上受到矚目，而磷光材料更是促使 OLED 在元件效率上大幅提升的主要原因之一。磷光材料能夠有效並完整的將能量以光的形式放出，因此其元件內部量子效率幾乎可以達到 100 %。其中目前的磷光材料大致可分為藉由三重態 $^3\pi-\pi^*$ transition 放光的 Pt(II) 的錯合物、藉由三重態 metal-to-ligand charge transfer($^3\text{MLCT}$)放光的 Ir(III) 錯合物²、Eu(III)藉由內層電子 $f-f$ metal transitions³、和具較高 d 軌域能階可有效捕捉電洞的 Os(II)⁴。目前最受到重視的磷光材料是有機銦金屬錯合物，由於其磷光相對於 Pt(II)半生期較短($\sim 4\mu\text{s}$)，可避免嚴重的三重態驟熄(triplet-triplet annihilation)，且發展早因此較為成熟，受學術界與產業界的注意。

1-2. 磷光材料發光原理

有機電激發光是透過電子與電洞再結合形成激子，最後以光的形式

將能量放出。如圖 C-1.所示，有機分子被電激發後會有四分之一的機會形成單重態(singlet； S_1)，四分之三的機會形成三重態(triplet； T_1)，由單重態輻射性緩解所放出的光為螢光，由三重態輻射性緩解所放出的光為磷光。螢光材料由於只利用到單重態的能量，因此會有四分之三的能量會被浪費掉。而磷光材料則充分利用到三重態的能量，若再引入重原子(heavy atom)，造成強烈的 spin-orbital coupling，使單重態和三重態能階重疊提升 intersystem crossing 的機會，讓單重態的能量有效的轉移至三重態，並從三重態放光，使得內部量子效率有機會達到 100 %，大幅提高放光效率。

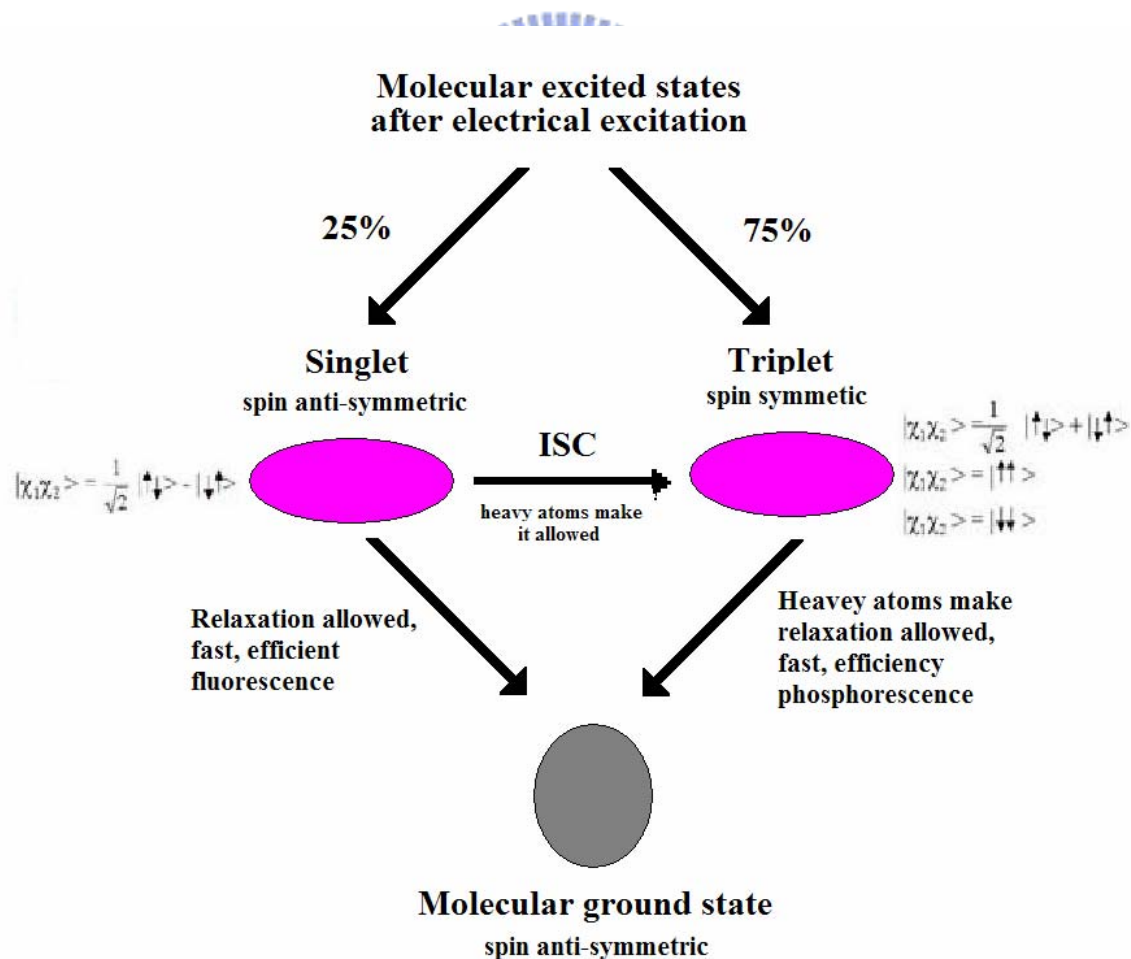


圖 C- 1. 磷光材料發光原理

1-3. 能量轉移方式

在電激發光體中主客發光體系統採用以磷光材料當作發光體以期量子效率的提高，其放光的機制可以分為兩種，一種為電子電洞先到達主發光體產生激子再傳到磷光材料的客發光體放光，而激子傳遞的方式可以分 Förster energy transfer 和 Dexter energy transfer，另一種為電子電洞直接注入客發光體中來放光稱為 charge trapping。⁵

Förster energy transfer: 此種放光機制是藉由長距離的偶極-偶極感應方式傳達能量，如果主發光體的放射剛好和客發光體的吸收光譜重疊即會以此方式來傳遞能量，其最大的傳遞距離為 30~50 Å。

Dexter energy transfer: 此種能量轉移方式需要很短的距離，為不超過幾個 Å 的能量傳遞方式，其直接藉由電子的轉移因此除了單重態間的能量轉移外還可以產生三重態間的轉移。

Charge trapping: 為電洞電子直接注入客發光體之 HOMO 與 LUMO，進而再結合而放光，此電荷捕捉效應通常發生於客發光體之 HOMO 值高於主發光體之 HOMO 值。

1-4. 主客發光體 (HOST-GUEST) 系統

在元件中一般為避免濃度高造成分子堆疊使得光色不純效率降低的因素，因此會將發光層參雜在另一載體(HOST)裡面，藉由Förster

energy transfer 和 Dexter energy transfer 將能量傳遞給發光層。參雜的方式分物理性摻混的方式摻雜在小分子或高分子材料當中，另一種則是將磷光基團直接接在高分子側鏈上，形成化學性的摻混，物理性的摻混發展的較早，最先有人將Ir(ppy)₃、Ir(btp)₂acac等摻混在PPP與PVK中^{6,7}，但是Ir(ppy)₃與Ir(btp)₂acac分子量較小，在分子中的分散性較差，於是Hegger實驗室發表了三個具有大型螯合基的銥金屬錯合物⁸，藉此提高銥金屬錯合物在分子中的分散性而在化學性摻雜方面，2003年分別有Tokito⁹與清華大學陳壽安實驗室¹⁰分別發表了兩組材料(圖C-2、C-3.) Tokito將Ir(ppy)₂acac、Ir(btp)₂acac、FIrpic分別以長碳鏈作為橋樑，連接在PVK的側鏈上，而陳壽安教授實驗室則以長碳鏈作為橋樑，將Ir(ppy)₂acac、Ir(btp)₂acac、carbazole以不同比例同時化學性摻混在polyfluorene中，藉此提升能量轉移效率。到2004年及2005年仍有Holmes¹¹和Cao Yong¹²教授持續此方面的研究。

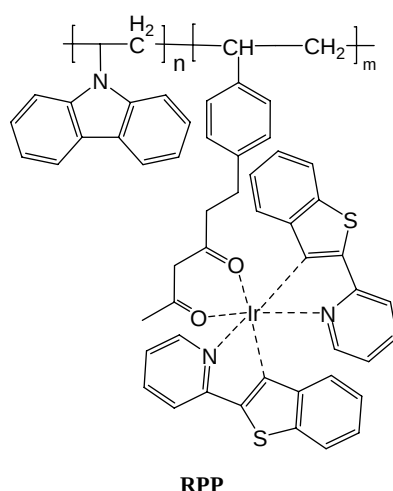




圖 C-2. Tokito 發表之高分子磷光材料結構


$$m+n+p+q=100$$

m=0.1 ,n=99.9, PFOR01

m=1, n=99, PFOR1

m=12, n=88, PFOR12

m=0.1, n=99.4, p=0.5, PFOG05R01

q=100, Cz100PF

m=0.8, q=99.2, CzPF08

m=1.3, q=98.7, CzPFR1.3

圖 C-3. 陳壽安教授實驗室發表之高分子磷光材料結構

1-5. HOST 之特性

在一般磷光電激發光元件中為了使摻混的磷光材料充分利用到三重態的放光，因此能量傳遞必須是由主發光體(Host)的激發態傳到客發光體(Guest)的較低能量之 LUMO 即為 exothermic energy transfer,^{13,14} 為了避免能量之回傳，因此在 Host 材料的設計上必須有高的 energy gap 能將 guest 包覆其中，triplet energy E_T 高於 guest 的 E_T ，¹⁵，同時需具有好的電荷注入特性及熱穩定性以承受 device 的操作。為了滿足以上的特性所以 Host 的材料一般為含 carbazole group 系列的高分子或是小分子，carbazole 基團是普遍使用的電洞傳輸層這是因為結構上面的氮為 electron-donating。^{13,16} 而為了使其有高 band gap 分子設計要降低 arylene unit 的共平面性，或高分子主鏈以 3,6 位置共聚以阻擾共軛。¹⁷



1-6. 常用之 HOST 材料

Host 材料可以分為小分子和高分子系列為了利於電荷的注入因此一般為含 arylamino group。

小分子：常見小分子為以 carbazole 為主體結構的 CBP ($E_T=2.56$ eV)，但卻因 E_T 不夠高無法應用於藍光元件；而另一小分子材料 mCP ($E_T=2.9$ eV)雖可應用於一般藍光元件中，然而其效率仍無法獲得有效的提升¹⁸。從 2004 年由 Philips 和 TNO industrial Technology 所發展一系列之 Host¹⁹，到最近開始發展出導入 silane 的結構，其中以 2004 年 Thompson

團隊所發表的 UGH 系列化合物最具代表性(圖 C-4.)²⁰，其元件結構圖如圖 C-5.所示²⁰。該系列化合物之 energy gap 介於 4.5-5.0，當用於藍光元件時(客發光體為 FIr6)，其外部量子效率達 11.2%，但也由於其 HOMO 值太低如圖 C-5.，電洞不易注入，造成驅動電壓提高，為了提升效率須另製作多層電洞傳輸層，再加上 T_g 點低，因而降低其實用價值。2005 陳錦地老師將 mCP 導入 silane 的結構合成出 SimCP²¹ (圖 C-6.)，藉由導入 tetraphenylsilyl 結構造成較高的玻璃轉移溫度，使該材料在製成元件後可延長操作壽命；其它如本實驗室所發表之新型主發光體材料 TPSi-F²² 之 T_g 點為 100 °C，當以 FIrpic 為客發光體時，該元件可得到最大外部量子效率為 15 % (30.6 cd/A)。

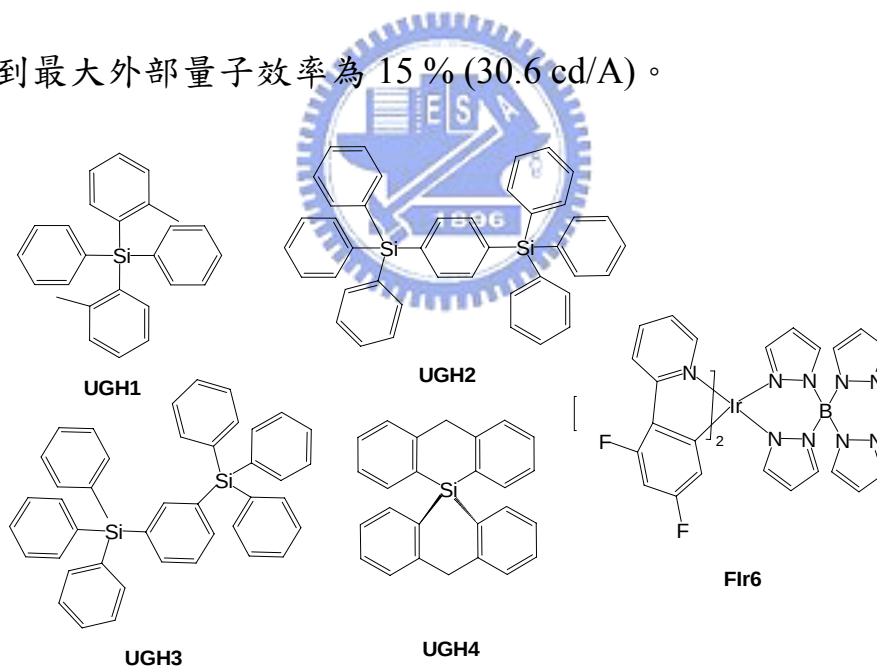


圖 C-4. Thompson 之 UGH 系列和 dopant 的藍光 FIr6²⁰

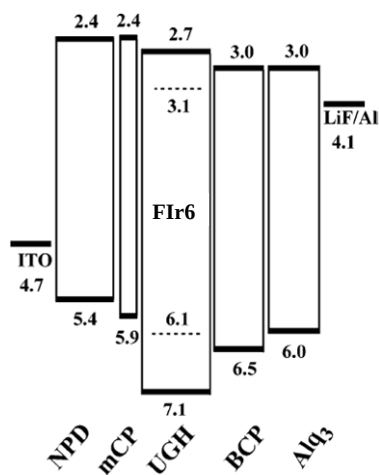


圖 C-5. Thompson 應用於藍光 FIr6 之元件結構圖²⁰

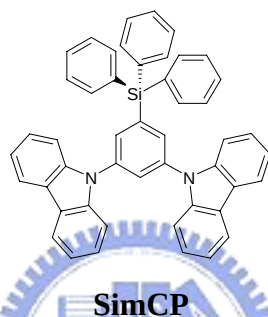


圖 C-6. 陳錦地老師發表之 Host 結構²¹

高分子：常用的高分子材料為 PVK ($E_g=3.5$)，雖其具有較高的 E_g 但卻因會產生 exciplex 放射(420nm-430nm)，因此並非一個好的 Host 材料；²³ 當以 PVK 搭配一電子傳輸材料 PBD ($E_g=3.6$ eV)時，因為能讓 PVK 同時具有傳電洞與電子的特性，因此為目前相當常見之高分子主發光體材料²⁴。在 2004 年由 Brunner 所發表之結構改進了 PVK 的缺點，該團隊在高分子中導入了 oxadiazole group 以改善電子傳輸的能力²⁵。2006 年陳壽安老師所合成之新的高分子主發光體材料如²⁶ 圖 C-7.所示，其 $E_T=2.53$ eV、 $E_g=3.26$ eV，當應用於綠光元件時，可得最大外部量子效率 6.57 % (23.7 cd/A)。除此之外，由於小分子導入 silane 結

構皆有好的元件效率，推測原因為內部元件 charge balance，使電子電動再結合率高。因此高分子材料也在 2005 年開始出現加入 silane 的聚合物^{27,28,29,30}，這一系列 σ -conjugated 的 polysilanes 放光在紫外光區，因此具有相當高的 E_T ，其中如圖 C-8.所示，由曹雍教授所發表之高分子，其 E_T 高達 4.0 eV，應用於藍光元件上的表現為最大外部量子效率 4.8 %，最大發光效率 7.2 cd/A。²⁷

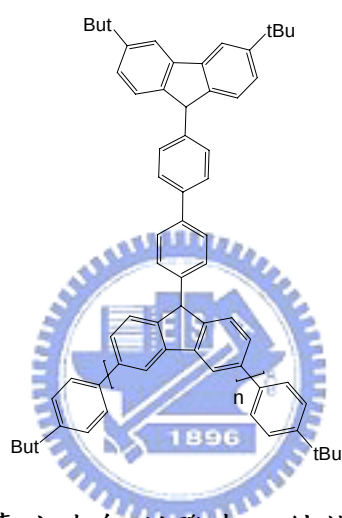


圖 C-7. 陳壽安老師所發表之結構 P(Bu-CBP)²⁶

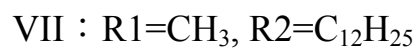
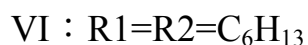
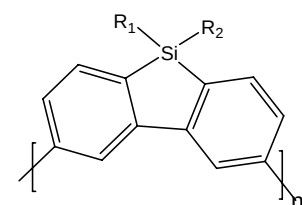


圖 C-8. 曹雍教授所發表之結構²⁷

1-7. 研究動機

目前對於磷光電激發光小分子元件已發展達一定程度，不論是作為客發光體的有機銦金屬錯合物或是作為主發光體的小分子化合物在可見光領域(RGB)皆有長足的進步，然而在磷光電激發光的高分子元件上仍具有相當大的挑戰，尤其在藍光與綠光的部份，因為對於這些具有高能隙的藍光和綠光有機金屬而言，還沒有適當的 Host 可以當作載體，常有因能量回傳到載體上面造成放光效率降低的現象發生。因此對於合成高能隙、高三重激發態(E_T)的載體材料是刻不容緩的；除了在能隙上面的要求外，還要設計出具有適當 HOMO 與 LUMO 值的主發光體材料，來同時增加電子與電洞的注入能力與在客發光體上的再結合效率。在一般高分子的合成中，常會因為共軛長度的增加而伴隨三重激發態能階的下降，因此我們選擇加入 silane 結構並利用 fluorene 的 3,6 位置共聚阻斷其共振長度，同時為了增加電洞的傳輸能力，而導入具有傳電洞能力之 carbazole 基團，以改進 fluorene 本身電荷傳遞性差的缺點。

第二章 實驗

2-1. 藥品

Phenanthrenequinone	購自	Acros
Potassium Permanganate	購自	SHOWA
Potassium hydroxide	購自	SHOWA
Dibenzoyl peroxide	購自	Aldrich
Bromine	購自	Acros
1-bromohexane	購自	Aldrich
Ammonium chloride	購自	Sterm
1- bromobenzene	購自	Acros
Ammonium chloride	購自	Sterm
Magnesium	購自	SHOWA
Eaton's reagent	購自	Acros
Potassium carbonate	購自	SHOWA
Tributyl borate	購自	Acros
Dichlorodiphenyl silane	購自	Acros
1,4-dibromobenzene	購自	Acros
Potassium acetate	購自	SHOWA
Bis(pinacolato) diboron	購自	Aldrich
Dichloro[1,1-bis(diphenylphosphino)ferrocene]	購自	Sterm



Palladium(II)

Sodium thiosulphate	購自	SHOWA
Perchloromethane	購自	SHOWA
Pinacol	購自	Acros
N-butyl lithium	購自	Acros
Aliquat 336	購自	Lancaster
Tetrakis(triphenylphosphine) Palladium	購自	Lancaster
Benzenbronic acid	購自	Lancaster
Bromobenzene	購自	Lancaster

2-2. 使用儀器



2-2-1. 核磁共振光譜儀(NMR)

使用 Varian Unity Ynavo 500 MHz 核磁共振光譜儀、使用 Varian Unity-300 MHz 核磁共振光譜。

2-2-2. 質譜儀(Mass Spectroscopy) 與元素分析儀(Elemental Analysis)

使用交大貴儀的 T-200 GC-Mass，以 EI 或 FAB 為游離方法。以及清大貴儀中心的 JEOL JMS-HX 110 Mass Spectrometer(高效能質譜儀)。元素分析儀(EA)為交大的 HERAEUS CHN-OS RAPID。

2-2-3. 薄層色層分析法(TLC)

使用 Merck 製造的 5554 DC Silica Gel 60 F254 型鋁製薄片。

2-2-4. 管注層析法

使用 Merck 製造的 7734 Kieselgel 60 (60~230mesh ASTM) 型矽膠。

2-2-5. 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

使用 Du Pont TA 2000 及 Computer/Thermal Analyzer。

2-2-6. 熱重量分析儀(Thermogravimetric Analysis,TGA)

使用 Du Pont Instrument TGA 2950 儀器。

2-2-7. 凝膠滲透層析儀(GPC)

使用 Waters 410 Differential Refractometer，Waters 600 Controller，
和 Waters 610 Fluid Unit，管柱為 Waters Styragel Column，以 Polystyrene
當標準品。

2-2-8. 吸收光譜儀(UV/vis)

使用 HP-8453 光譜分析儀。



2-2-9. 螢光儀(Fluorecence Spectroscopy)

使用 Hitachi F-4500 的螢光儀。

2-2-10. 循環伏特安培法(CV)

使用美國 Bioanalytical Systems Inc. 電化學分析儀，型號 100B，序
號 930。

2-2-11. 低溫磷光儀

使用 Spex Fluorolog-3 spectrofluorometer (Instruments S.A., N.J.,
U.S.A)

2-2-12. 真空薄膜蒸鍍機(Vacuum Coater)

TRC 18 吋旋轉式 coater，含六個機板，兩個機動光罩，八個電熱坩鍋，五個震盪感應器，IC-5 膜厚控制儀及 diffusion pump。

2-2-13. 元件測量

使用 Keithley 2400 Source meter 與 Newport 公司所生產的 818ST silicon photodiode 搭配 2835C Optical meter，而其測量之基本原理為 silicon photodiode 會偵測元件所放出的所有光能並將光能轉換成電能，因此可由電能的大小得知元件所放出的光能或是亮度。

2-3. 性質測量

2-3-1. GPC 量測

以 polystyrene 為標準品，沖提液為 THF，樣品濃度為 2 mg/mL THF，流速為 1 mL/min，Column 溫度設定為 45 °C。由樣品的訊號峰內插於標準品可得到一相對於標準品的分子量，進而換算出實際分子量。

2-3-2. TGA 測量

測試方法為 5~10 毫克的樣品裝入鉑製的 cell 中，在通入氮氣流速為 60mL/min 下，由 40 °C 至 900 °C 以每分鐘 20 °C 升溫速度，來分析裂解之情形。

2-3-3. DSC 測量

測試方式為：量取 5~10 毫克的樣品裝入鋁製的 cell 中，在通入氮氣為 50mL/min 下，作數階段式升溫 DSC 測試。

1. 升溫速率 20 °C/min，範圍 30~300 °C，固定 5min
2. 降溫速率 40 °C/min，範圍 300~0 °C，固定 5min
3. 升溫速率 20 °C/min，範圍 0~300 °C，固定 5min
4. 降溫速率 40 °C/min，範圍 300~0 °C，固定 5min
5. 升溫速率 20 °C/min，範圍 0~300 °C，固定 5min
6. 降溫速率 40 °C/min，範圍 300~0 °C，固定 5min

2-3-5. 光學性質測量

Solution：利用逐步稀釋法配置樣品濃度在個別溶液中，使其 UV-vis 的最大吸收值介於 0.05 左右。溶液的螢光放射光譜使用最大吸收峰的波長為激發光源。

Film：配置樣品濃度在個別溶液中的濃度為 0.5% (w/w)，以 $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$ 的石英玻璃當作基質，以轉速 3000 rpm / 30 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。

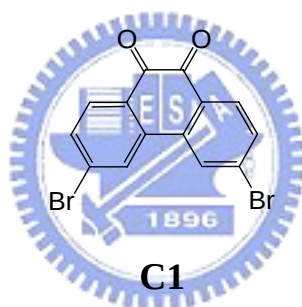
2-3-6. 低溫磷光

配置樣品在 2-methyl THF 溶液中，以液態氮冷卻至 77 K 下後以 270 nm 之脈衝光激發，激發後與偵測器之間的延遲時間為 5 ms。

2-4. 合成部份

3,6-dibromophenanthrenequinone (C1)

將化合物 phenanthrenequinone (10.0 g, 48.0 mmol)、dibenzoyl peroxide (0.95 g, 3.92 mmol)、nitrobenzene (70 mL)置入三頸瓶中攪拌溶解，將 bromine (6.17 mL, 120 mmol)置入加液漏斗中並緩慢滴入三頸瓶，升溫至 110 °C 攪拌 3 小時，加入飽和硫代硫酸鈉水溶液 (100 mL) 攪拌 20 分鐘，以二氯甲烷 (100 mL × 3)進行萃取，收集有機層並以硫酸鎂除水，濃縮，再以大量正己烷清洗，抽乾，得產物 14.1 g，產率 80.2 %。¹⁹



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.66 (dd, *J* = 8.1, 1.8 Hz, 2H), 8.06 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.10 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H) (附圖 1)

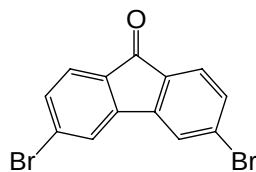
LRMS (*m/z*) : 366 (*M*⁺) (附圖 2)

HRMS [*M*⁺+H] calcd. for C₁₄H₆Br₂O₂ : 363.8735, found : 363.8732

3,6-dibromofluorenone (C2)

將 120.0 g 氫氧化鉀、過錳酸鉀 (7.50 g, 47.5 mmol)及純水 (360 mL)置入錐形瓶中，並加熱至回流後，加入化合物 **C1** (6.00 g, 16.4 mmol) 於錐形瓶中，攪拌 3 小時，待其冷卻以二氯甲烷 (300 mL × 3)進行萃

取，收集有機層並以硫酸鎂除水，濃縮，以 THF 進行再結晶，得產物 3.24 g，產率 59.5 %。¹⁹



C2

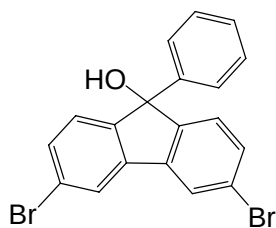
¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) : δ 7.49 (dd, $J=7.8, 1.5$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J=1.5$ Hz, 2H) (附圖 3)

LRMS (m/z) : 338(M^+) (附圖 4)

HRMS [$M^+ + H$] calcd. for C₁₃H₆Br₂O : 335.8785, found : 335.8784

3,6-dibromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-ol (C3)

將化合物 **C2** (1.20 g, 3.55 mmol) 置於加料漏斗、1-bromobenzene (0.75 mL, 7.10 mmol) 置於加液漏斗、Mg (0.10 g, 4.12 mmol) 置於三頸瓶內，架好裝置後，加熱抽真空三次注入氮氣，將 dry ether (10 mL) 注入加液漏斗，和 1-bromobenzene 慢慢滴入瓶內，加熱至 45 °C 待 Mg 反應完，再加入化合物 **C2**，反應 overnight 後，冷卻後加入飽和 NH₄Cl_(aq) (5 mL)，攪拌 10 分鐘，以乙酸乙酯 (10 mL $\times$ 3) 進行萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，濃縮，以乙酸乙酯與正己烷體積比為 1 : 10 進行管柱層析分離，得淡黃色產物 1.14 g，產率 77.2 %。



C3

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.19 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.25–7.35 (m, 5H), 7.40 (dd, $J=8.1, 1.8$ Hz, 2H), 7.77 (d, $J=1.8$ Hz, 2H) (附圖 5)

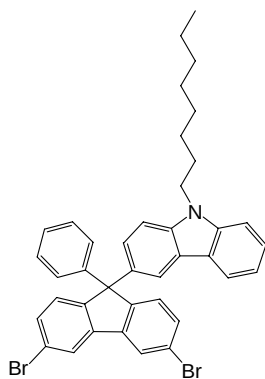
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 83.2, 123.6, 123.9, 125.3, 126.4, 127.9, 128.6, 132.1, 140.5, 142.0, 149.5 (附圖 6)

LRMS (m/z): 416 (M^+) (附圖 7)

HRMS [M^++H] calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$: 413.9255, found: 413.9256

3 (3,6-dibromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-9-ocyl-9H-carbazole (C4)

將化合物 **C3** (0.20 g, 0.48 mmol)、 CH_2Cl_2 (3 mL)、eaton's reagent (~5 滴) 置於雙頸瓶內，並將本實驗室合成之 9-octyl-9H-carbazole (0.27 g, 0.97 mmol) 溶於 CH_2Cl_2 (3 mL) 置於加液漏斗內架於雙頸瓶，於冰浴下慢慢滴入並使過程持續低溫，反應 2 小時後，加入 H_2O (5 mL)，再用乙酸乙酯 (10 mL $\times$ 3) 進行萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，濃縮，以正己烷體積 100 % 進行管柱層析分離，再以乙酸乙酯再結晶，得白色固體產物 0.20 g，產率 61.4 %。



C4

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.85 (t, $J=6.9$ Hz, 3H), 1.23–1.32 (m, 10H), 1.80–1.84 (m, 2H) , 4.23 (t , $J=7.2$ Hz, 2H), 7.15 (d, $J=7.2$, 1.2 Hz, 1H), 7.24–7.26 (m, 7H), 7.33–7.43 (m, 6H), 7.82 (s, 1H), 7.88 (d, $J=1.8$ Hz, 2H), 7.93 (d, $J=7.8$ Hz, 1H) (附圖 8)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.0, 22.5, 27.2, 28.9, 29.1, 29.3, 31.7, 43.1, 65.1, 108.6, 108.6, 118.7, 119.3, 120.3, 121.5, 122.5, 122.6, 123.6, 125.7, 125.8, 126.9, 127.9, 127.9, 128.4, 131.2, 134.7, 139.4, 140.7, 140.8, 145.4, 151.1. (附圖 9)

LRMS (m/z) : 677 (M^+) (附圖 10)

HRMS [$\text{M}^+ + \text{H}$] calcd. for $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{Br}_2\text{N}$: 675.1136, found : 675.1144

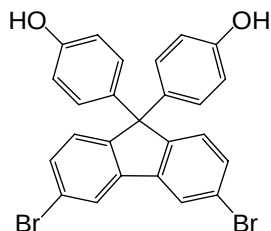
Anal. Calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{Br}_2\text{N}$: C, 69.14; H, 5.21; N, 2.07 Found : C, 69.10; H, 5.10 ; N, 2.47

3,6-dibromo-9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene (C5)

將化合物 **C2** (1.00 g, 2.96 mmol)、phenol (1.67 g, 17.7 mmol)、methanesulfonic acid (1.14 mL, 17.8 mmol) 及四氯化碳 (50 mL) 置入雙頸瓶中，加熱至 90°C 攪拌 16 小時，加入碳酸氫鈉水溶液攪拌 10 分鐘，

以三氯甲烷 (50 mL × 3)進行萃取，收集有機層並以硫酸鎂除水，濃縮，以 THF 與 Hexane 體積比為 1 : 1 再結晶，得產物 0.90 g，產率 59.9 %。

19



C5

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 6.66 (dd, $J = 8.7, 2.1$ Hz, 4H), 7.00 (dd, $J = 8.7, 2.1$ Hz, 4H), 7.20 (d, $J = 8.1$ Hz, 8H), 7.38 (d, $J = 8.1, 1.8$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H) (附圖 11)

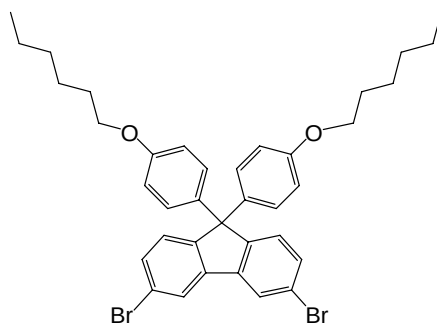
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 64.7, 116.0, 121.7, 125.0, 128.8, 129.5, 131.9, 135.5, 141.4, 152.0, 157.2 (附圖 12)

LRMS (m/z) : 508 (M^+) (附圖 13)

HRMS [$\text{M}^+ + \text{H}$] calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$: 505.9517, found : 505.9514

3,6-dibromo-9,9-bis[4-(hexyloxy)phenyl] fluorene (C6)

將化合物 **C5** (1.30 g, 2.56 mmol)、 K_2CO_3 (1.06 g, 7.67 mmol)、bromohexane (1.27g, 7.67 mmol)及 DMF (20 mL)加置雙頸瓶中，加熱至 120 °C 攪拌 3 小時，加入純水中攪拌 10 分鐘，以正己烷 (50 mL × 3) 進行萃取，收集有機層並以硫酸鎂除水，濃縮，以乙酸乙酯：正己烷為 3 : 100 進行管柱層析分離，真空加熱至 70 °C 抽乾，得產物 1.20 g，產率 69.3 %。



C6

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.86 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.23–1.41 (m, 12H), 1.66–1.75 (m, 4H), 3.85 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 6.71 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.01 (dd, $J = 8.7, 1.8$ Hz, 4H), 7.21 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.37 (dd, $J = 1.8, 8.1$ Hz, 2H), 7.80 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H) (附圖 14)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.0, 22.5, 25.6, 29.1, 29.3, 31.5, 63.7, 67.8, 114.2, 121.4, 123.5, 127.5, 128.8, 131.1, 136.4, 140.6, 151.0, 158.1 (附圖 15)

LRMS (m/z) : 677 (M^+) (附圖 16)

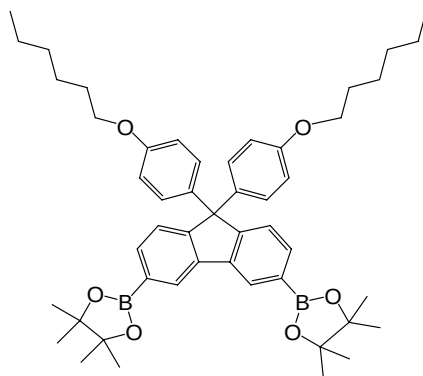
HRMS [$\text{M}^+ + \text{H}$] calcd. for $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{O}_2$: 676.1375, found : 676.1385 (附圖 17)

Anal. Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{O}_2$: C, 65.69; H, 5.96; Found : C, 65.86; H, 6.07

2-(9,9-bis(4-(hexyloxy)phenyl)-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-fluoren-6-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (C7)

將化合物 **C6** (0.60 g, 0.89 mmol) 及 THF (15 mL) 置入三頸瓶中，於 -78°C 下，將 2.5 M n-butyl lithium (1.06 mL, 2.66 mmol) 置入加液漏斗且緩慢滴入反應，攪拌 30 分鐘，加入 tributyl borate (0.82 g, 3.55 mmol) 後回溫攪拌 12 小時，加入 2M 鹽酸水溶液攪拌 10 分鐘，以乙醚 (20 mL)

× 3)進行萃取，濃縮，不加以純化，置入雙頸瓶中，加入 pinacol (0.47 g, 3.99 mmol)及 benzene (10 mL)，升溫置 120 °C 攪拌 3 小時，濃縮，以甲醇清洗，過濾得白色固體，以異丙醇再結晶，得產物 0.50 g，產率 73.2 %。



C7

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.86 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.22–1.41 (m, 36H), 1.65–1.74 (m, 4H), 3.84 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 6.68 (dd, $J = 8.7, 1.8$ Hz, 4H), 7.04 (dd, $J = 8.7, 1.8$ Hz, 4H), 7.35 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.69 (dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 2H), 8.27 (s, 2H) (附圖 18)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.0, 22.5, 24.8, 25.6, 29.2, 31.5, 64.5, 67.8, 83.7, 114.0, 125.3, 126.8, 129.1, 129.1, 134.1, 137.3, 139.3, 155.0, 157.8 (附圖 19)

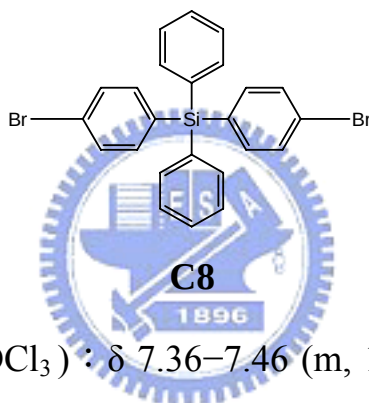
LRMS (m/z) : 770 (M^+) (附圖 20)

HRMS [$\text{M}^+ + \text{H}$] calcd. for $\text{C}_{49}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{O}_6$: 770.4889, found : 770.4887 (附圖 21)

Anal. Calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{O}_6$: C, 76.37; H, 8.37; Found : C, 75.93; H, 8.55

bis(4-bromophenyl)diphenyl silane (C8)

將 1,4-dibromobenzene (23.3 g, 98.7 mmol) 置於三頸瓶，通入氮氣，加入 dry ether (10 mL) 於瓶內，並將 2.5M n-butyl lithium (39.5 mL, 98.7 mmol) 置於加液漏斗內，在反應降至 -78 °C 後，緩緩滴入，待反應 3 小時後，再將 dichlorodiphenylsilane (10.0 g, 39.5 mmol) 置於加液漏斗內，緩慢滴入反應瓶，攪拌 4 小時後，加入 H₂O (10 mL) 終止反應以乙醚 (30 mL × 3) 進行萃取，濃縮，使用 Hexane 迴流清洗一天後得到白色固體 16.7 g，產率 85.5 %



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.36–7.46 (m, 10H), 7.48–7.55 (m, 8H)

(附圖 22)

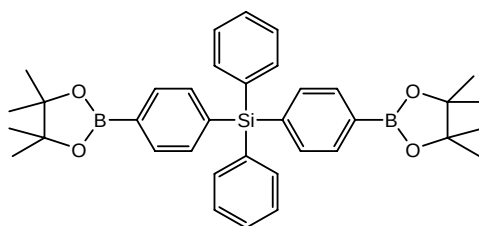
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 124.9, 128.0, 130.0, 131.2, 132.6, 132.9, 136.2, 137.8 (附圖 23)

LRMS (m/z) : 494 (M⁺) (附圖 24)

4,4,5,5-tetramethyl-2-(4-(((4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)diphenylsilyl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolane (C9)

將化合物 C8 (2.00 g, 4.05 mmol)、bis(pinacolato) diboron (2.56 g, 10.1 mmol)、CH₃COOK (2.38 g, 24.3 mmol)、DMF (15 mL) 置於雙頸瓶

內加熱到 60 °C 時插針除氧 30 min 後，再加入 PdCl₂(dppf) (~5mg) 並讓溫度到達 85 °C 攪拌 overnight，冷卻後加入 H₂O (10 mL)，並用乙酸乙酯 (20 mL ×3) 進行萃取，收集有機層並以硫酸鎂除水，濃縮，進行減壓蒸餾除去 DMF，以乙酸乙酯：正己烷為 1：100 進行管柱層析分離，再以 Hexane 在結晶得白色固體 1.03 g，產率 43.2 %



C9

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 1.34 (s, 24H), 7.33 – 7.45 (m, 6H), 7.53-7.59 (m, 8H), 7.85 (d, *J*=7.2Hz, 4H) (附圖 25)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 24.8, 83.8, 127.8, 129.6, 133.8, 133.7, 135.6, 136.3, 137.5, 137.5 (附圖 26)

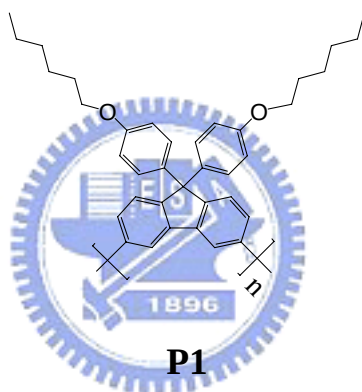
LRMS (*m/z*) : 588 (M⁺) (附圖 27)

Anal. Calcd for C₃₆H₄₂Br₂O₄Si : C, 73.48; H, 7.19; Found : C, 73.16; H, 6.87

10. 高分子 P1 之合成

將化合物 C6 (100 mg, 148 μmol)、化合物 C7 (114 mg, 148 μmol)、dry toluene (1.7 mL)、K₂CO_{3(aq)} (2.0 M, 0.9 mL)、Aliquat 336 (20.0 mg) 加入雙頸瓶中，進行除氧通氮氣。60 °C 下攪拌完全溶解。開大氮氣快

速加入 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (~5 mg) 並將反應升溫至 100~110 °C，劇烈攪拌 48 小時後，加入 benzeneboronic acid (39.0 mg, 0.32 mmol) 攪拌反應 12 小時，再加入 bromobenzene (50.2 mg, 0.32 mmol) 攪拌 12 小時，將反應降至室溫，滴入甲醇再沉澱，隨後立即加入等量的蒸餾水，過濾，抽乾。將粗產物溶於 THF 後，過濾，並以甲醇 (100 mL) 進行 2 次再沉澱，再用連續萃取裝置(丙酮)清洗 72 小時，烘乾，稱重，得產物 74.0 mg，產率 48.3 %。



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.86 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 6H), 1.25–1.39 (m, 12H), 1.3, 1.64–1.71 (m, 4H), 3.86 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 4H), 6.74 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 4H), 7.17 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 4H), 7.46 (d, $J=8.1\text{ Hz}$, 2H), 7.57 (d, $J=8.1\text{ Hz}$, 2H), 8.03 (br, 2H) (附圖 28)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.0, 22.5, 25.7, 29.2, 31.5, 63.8, 67.8, 114.0, 118.9, 126.2, 127.2, 129.1, 137.7, 140.3, 140.7, 151.2, 157.9 (附圖 29)

11. 高分子 P2 之合成

將化合物 **C6** (70 mg, 103 μ mol)、化合物 **C9** (60.8 mg, 103 μ mol)、dry toluene (1 mL)、 K_2CO_3 (aq) (2.0 M, 0.5 mL)、Aliquat 336 (20.0 mg) 加入雙頸瓶中，進行除氧通氮氣。60 $^{\circ}C$ 下攪拌完全溶解。開大氮氣快速加入 $Pd(PPh_3)_4$ (~5 mg) 並將反應升溫至 100~110 $^{\circ}C$ ，劇烈攪拌 36 小時後，加入 benzeneboronic acid (25.6 mg, 0.21 mmol) 攪拌反應 12 小時，再加入 bromobenzene (33.0 mg, 0.21 mmol) 攪拌 12 小時，將反應降至室溫，滴入甲醇再沉澱，隨後立即加入等量的蒸餾水，過濾，抽乾。將粗產物溶於 THF 後，過濾，並以甲醇(100 mL)進行 2 次再沉澱，再用連續萃取裝置(丙酮)清洗 72 小時，烘乾，稱重，得產物 47.0 mg，產率 53.4 %。



P2

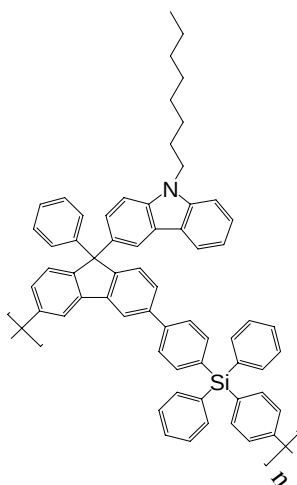
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 0.85 (br, 6H), 1.27–1.39 (m, 12H), 1.68–1.72 (m, 4H), 3.85 (t, $J=6.0$ Hz, 4H), 6.74 (d, $J=8.7$ Hz, 4H), 7.15(m, $J=8.7$ Hz, 4H), 7.37–7.52 (m, 10H), 7.62 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.67 (br, 8H), 8.01 (br, 2H) (附圖 30)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.0, 22.5, 25.7, 29.2, 31.5, 63.8, 67.8, 114.0, 118.8, 126.3, 126.6, 127.1, 127.9, 129.1, 129.6, 132.9, 134.1 136.4, 136.9, 137.6, 140.3, 140.3 142.3, 151.6, 157.9 (附圖 31)

Anal. Calcd for $\text{C}_{61}\text{H}_{58}\text{O}_2\text{Si}$: C,86.07 ; H,6.87; Found : C,84.34 ; H,6.80

12. 高分子 P3 之合成

將化合物 **C4** (46.1 mg, 680 μmol)、化合物 **C9** (40.0 mg, 680 μmol)、dry toluene (1 mL)、 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (2.0 M, 0.5 mL)、Aliquat336 (20 mg) 加入雙頸瓶中，進行除氧通氮氣。60 $^\circ\text{C}$ 下攪拌完全溶解。開大氮氣快速加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~5 mg)並將反應升溫至 100~110 $^\circ\text{C}$ ，劇烈攪拌 36 小時後，加入 benzenboronic acid (18.2 mg, 0.15 mmol)攪拌反應 12 小時，再加入 bromobenzene (23.6 mg, 0.15 mmol)攪拌 12 小時，將反應降至室溫，滴入甲醇再沉澱，隨後立即加入等量的蒸餾水，過濾，抽乾。將粗產物溶於 THF 後，過濾，並以甲醇 (100 mL)進行 2 次再沉澱，再用連續萃取裝置(丙酮)清洗 72 小時，烘乾，稱重，得產物 35.0 mg，產率 60.4 %。



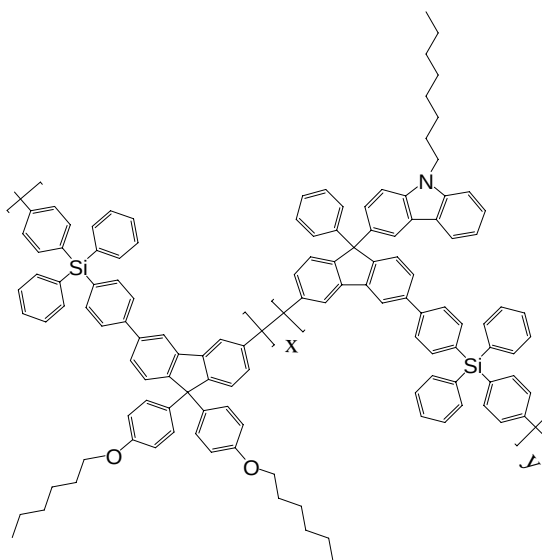
P3

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ 0.83 (br, 3H), 1.21-1.33 (m, 10H), 1.81 (br, 2H), 4.20 (br, 2H), 7.11 (br, 1H), 7.24-7.39 (m, 16H), 7.56-7.76 (m, 15H), 7.91-7.95 (m, 2H), 8.09 (br, 2H) (附圖 32)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ 14.0, 22.5, 27.2, 28.9, 29.1, 29.3, 31.7, 43.1, 65.2, 108.4, 108.5, 118.5, 118.9, 119.6, 120.4, 122.5, 122.6, 125.5, 126.2, 126.6, 126.7, 127.1, 127.2, 127.9, 128.2, 128.2, 128.7, 129.6, 132.9, 134.2, 136.0, 136.4, 136.9, 139.3, 140.3, 140.5, 140.7, 141.2, 142.3, 146.6, 151.3, 151.6 (附圖 33)

13. 高分子 P4 之合成

將化合物 C4 (50.0 mg, 73.8 μmol)、化合物 C6 (49.9 mg, 73.8 μmol)、C9 (86.9 mg, 148 μmol)、dry toluene (1.5 mL)、 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (2.0 M, 0.7 mL)、Aliquat 336 (20.0 mg) 加入雙頸瓶中，進行除氧通氮氣。60 $^\circ\text{C}$ 下攪拌完全溶解。開大氮氣快速加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~5 mg) 並將反應升溫至 100~110 $^\circ\text{C}$ ，劇烈攪拌 36 小時後，加入 benzeneboronic acid (36.6 mg, 0.30 mmol) 攪拌反應 12 小時，再加入 bromobenzene (47.1 mg, 0.30 mmol) 攪拌 12 小時，將反應降至室溫，滴入甲醇再沉澱，隨後立即加入等量的蒸餾水，過濾，抽乾。將粗產物溶於 THF 後，過濾，並以甲醇 (100 mL) 進行 2 次再沉澱，再用連續萃取裝置(丙酮)清洗 72 小時，烘乾，稱重，得產物 62.0 mg，產率 49.3%。



P4

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ 0.88 (br, 9H), 1.22-1.41 (m, 22H), 1.73-1.82 (m, 6H), 3.88 (br, 4H), 4.21 (br, 24), 6.76 (br, 4H), 7.12-7.70 (m, 58H), 7.91-8.09 (m, 6H) (附圖 34)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ 14.0, 14.1, 22.5, 25.7, 27.2, 28.9, 29.1, 29.2, 29.3, 31.5, 31.7, 43.1, 63.8, 65.2, 67.8, 108.4, 108.5, 114.0, 114.1, 118.5, 118.8, 119.6, 120.4, 122.5, 122.6, 125.5, 126.2, 126.3, 126.7, 127.1, 127.2, 127.9, 128.2, 128.3, 128.7, 129.1, 129.6, 132.9, 134.2, 136.0, 136.4, 136.9, 137.6, 137.7, 139.3, 140.3, 140.4, 140.5, 140.7, 142.3, 146.6, 151.5, 151.6, 157.9 (附圖 35)

Anal. Calcd for $\text{C}_{124}\text{H}_{115}\text{NO}_2\text{Si}_2$: C,87.43 ; H,6.56 ; N,0.82 ; Found : C,86.00 ; H, 7.15 ; N, 1.46

第三章 結果與討論

3-1. 合成部份

3-1-1. 化合物 C1 ~ C9 的合成

反應流程如 **Scheme 1** 所示，以 phenanthrenequinone 為起始物在 dibenzoyl peroxide 作用下，進行溴化反應生成化合物 **C1**；化合物 **C1** 在強鹼 KOH 和 KMnO_4 下氧化生成化合物 **C2**；將備製成 Grignard reagent 的 bromobenzene 與化合物 **C2** 反應生成三級醇的化合物 **C3**；利用 **C3** 與本實驗室合成之 9-octyl-9H-carbazole 在 eaton's reagent 的反應下行 Friedel-Crafts type 反應行成化合物 **C4**。

另外化合物 **C2** 與 phenol 在酸性試劑 methanesulfonic acid 的反應下生成化合物 **C5**；化合物 **C5** 於弱鹼 K_2CO_3 作用下與 1-bromohexane 進行 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應，生成化合物 **C6**；在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 低溫下，先將化合物 **C6** 上的 Br 利用 n-BuLi 置換成 Li，之後再與 tributyl borate 反應生成硼酸化合物最後再與 pinacol 在 Dean-Stark trap 的裝置下，進行脫水生成硼酯化合物 **C7**。

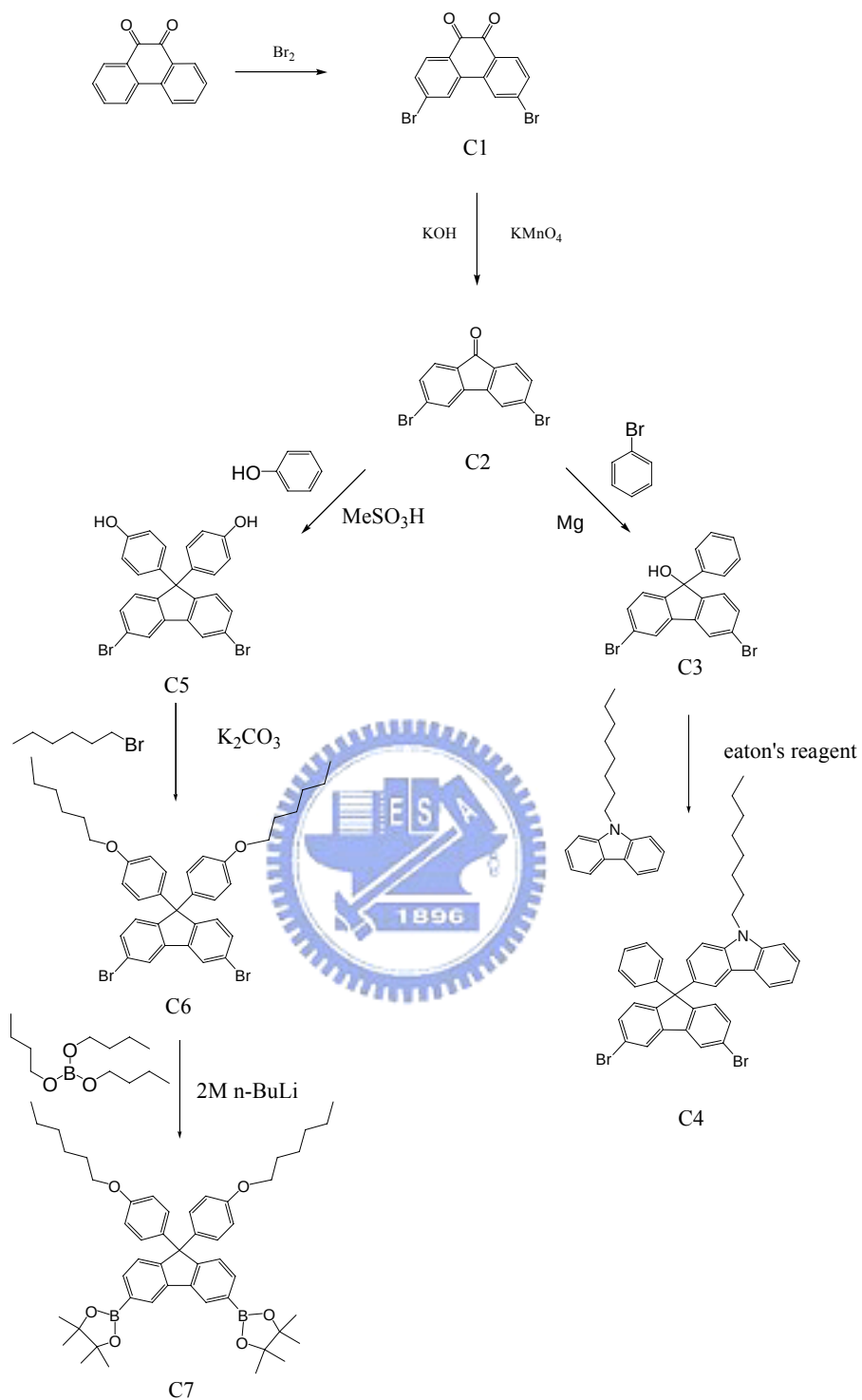
反應流程 **Scheme 2** 所示，以 dichlorodiphenylsilane 為起始物，和單邊已被 Li 取代的 1,4-dibromobenzene 於 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下生成 **C8**；**C8** 在 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 催化下和 bis(pinacolato) diboron 生成具有兩硼酯的化合物 **C9**。^{31,32}

3-1-2. 聚合反應

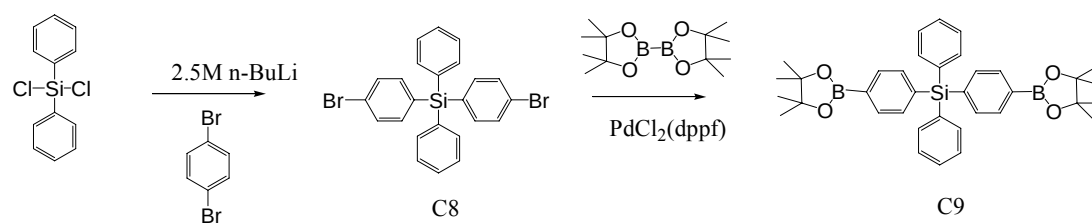
高分子 **P1~P4** 的合成如 **Scheme 2** 所示，在 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 催化下進行 Suzuki coupling 反應。並於反應結束前，分別加入 benzeneboronic acid 與 bromobenzene 以消去末端尚未反應的官能基。分別利用水、甲醇、丙酮做再沈澱純化後，放入 Soxhlet extraction 裝置，以熱丙酮連續萃取三天，除去寡聚物(oligomer)及其他不純物。



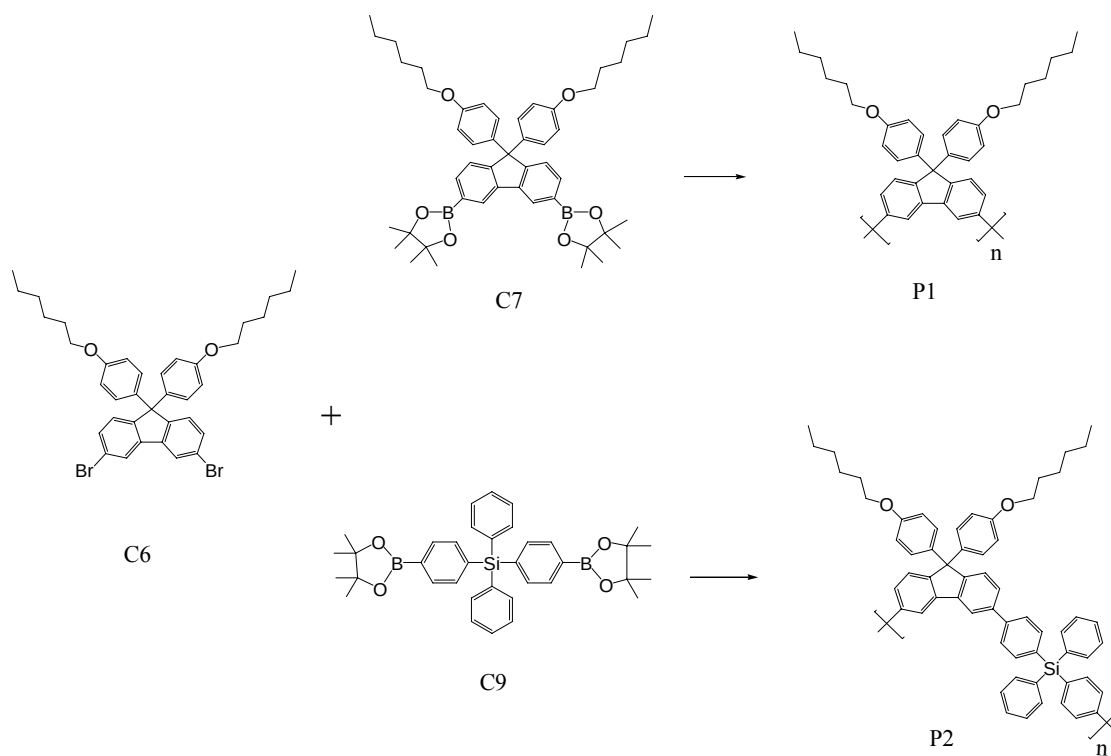
Scheme 1

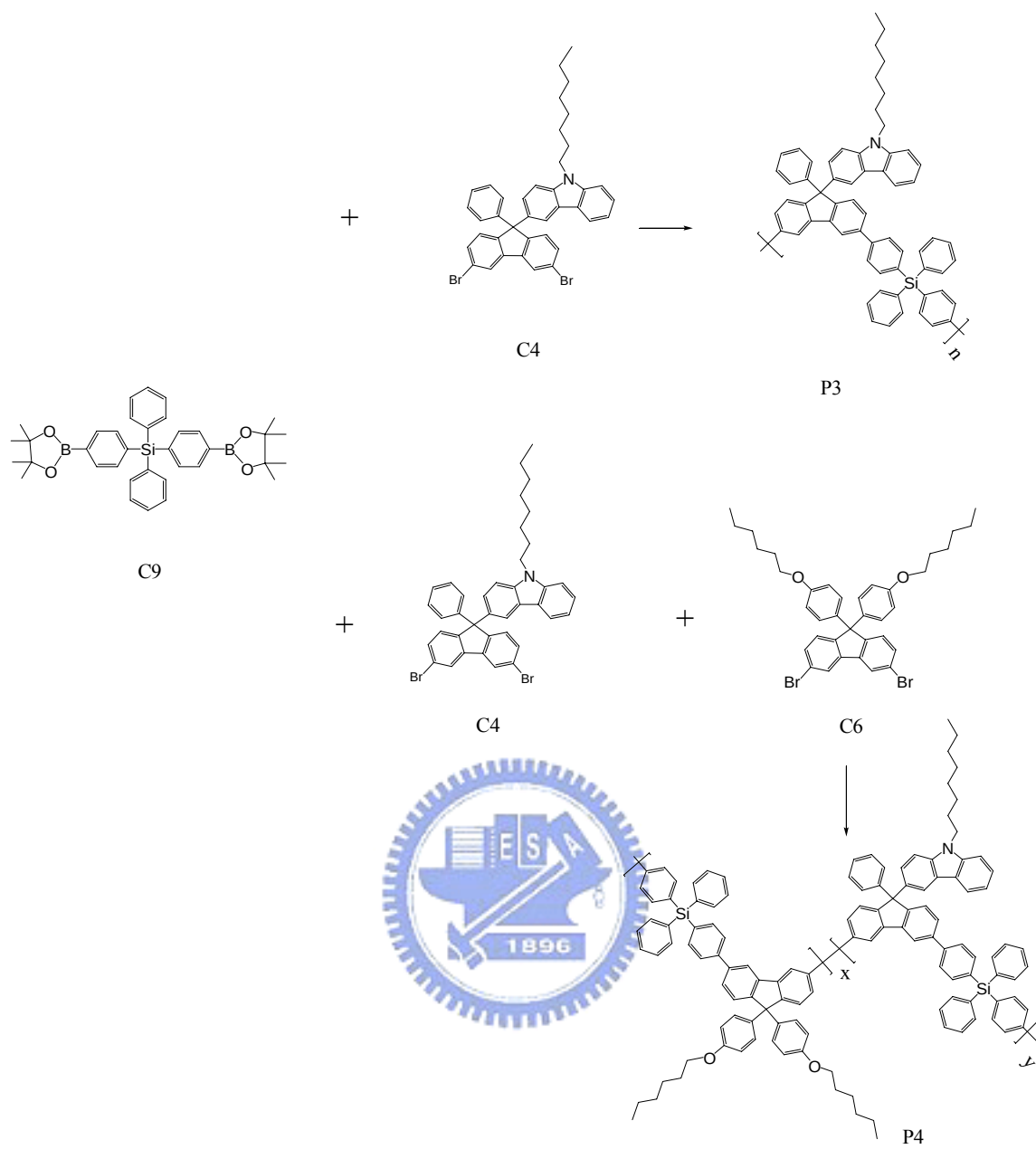


Scheme 2



Scheme 3





3-2. 物理性質

3-2-1. GPC 測量

高分子的物理性質和分子量大小有關。因此透過 GPC 的測量可以得到一個相對於標準品的相對分子量。此處使用的標準品為 polystyrene，沖提液為 THF，流速為 1 mL/min，分子量訊號由標準品內插得相對值，所測試的結果如表 C-1.所示：

此系列高分子為 fluorene 的 3,6 位置聚合，分子量都不高，可能是由於結構上面的曲折不像一般的 2,7 位置較對稱，因此較不易聚合，但其成膜性皆具高分子特性可以平整呈現。

表 C-1.P1~P4 之分子量

	Mn(Daltons)	Mw(Daltons)	Mw/Mn
P1	13800	18327	1.33
P2	10240	15540	1.52
P3	10417	14834	1.42
P4	10029	13152	1.31

Mn：數目平均分子量

Mw：重量平均分子量

Mw/Mn(polydispersity)：用以指示分子量分布的寬度

3-2-2. DSC 和 TGA 的測量

DSC 和 TGA 主要是用來觀察高分子的熱性質，DSC 可測量到玻璃轉移溫度；TGA 可測量出重量隨溫度的變化判斷高分子的熱穩定性。

我們可藉由 Differential Scanning Calorimetry(DSC)和 Thermogravimetric Analysis (TGA)來觀察高分子的熱性質，結果如表 C-2.及圖 C-9.~C-12. 所示。從 TGA 測量可知，高分子 **P1~P4** 在 5% 與 10% 的重量損失溫度分別介於 418.0，427.0 °C、433.0，447.0 °C、491.5，515.0 °C、456.3，476.3 °C 之間，在 DSC 的測量的結果如表 C-2.及圖 C-13.~C-16.， T_g 分別為 160.0 °C、217.0 °C、254.0 °C 與 214.7 °C。由 DSC 之量測結果可知，**P1~P4** 高分子因在 fluorene 的 9 號碳位置導入 [4-(hexyloxy)phenyl] 和 carbazole group，而形成 3D-cardo 的 fluorene 結構，提升了分子的剛硬程度，限制分子鏈的擾動，對於高分子的熱穩定性有很大的幫助，³³ 使得此系列高分子的玻璃轉移溫度相較於 POF 有很顯著的提升。

對於導入 tetraphenylsilane 共聚系列的 **P2~P4**，其 T_g 的順序由高至低為 **P3> P2> P4**，其中之 **P3** 因含 carbazole group，其相較於長碳鏈取代基 (hexoxyl) 具有較佳之剛硬性，使分子受熱不易擾動，因此 T_g 高於 **P2**。而高分子 **P4** 所含長碳鏈比例較 **P2** 與 **P3** 來的多，因此 T_g 相較於 **P2** 和 **P3** 較低。在 TGA 數據上可看到，**P2~P4** 因含 tetraphenylsilane 共聚物，再加上 carbazole 的導入，結構剛硬造成 T_g 點皆大，重量損失溫度也有所提升

表 C- 2. P1~P3 之 DSC 與 TGA 的數據分析

	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_d(-5\%)(^{\circ}\text{C})$	$T_d(-10\%)(^{\circ}\text{C})$
P1	160.0	418.0	427.0
P2	217.0	433.0	447.0
P3	254.0	491.5	515.0
P4	214.7	456.3	476.3
POF	75		

T_g ：樣品的玻璃轉移溫度

$T_d(\%)$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

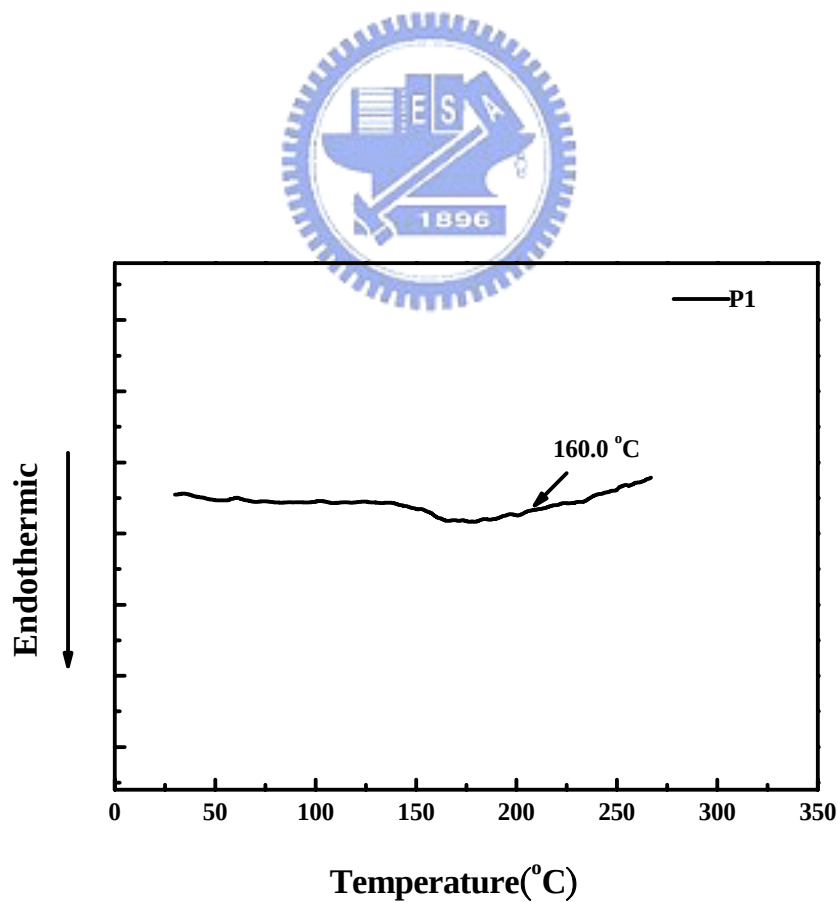


圖 C-9. P1 之 DSC 圖

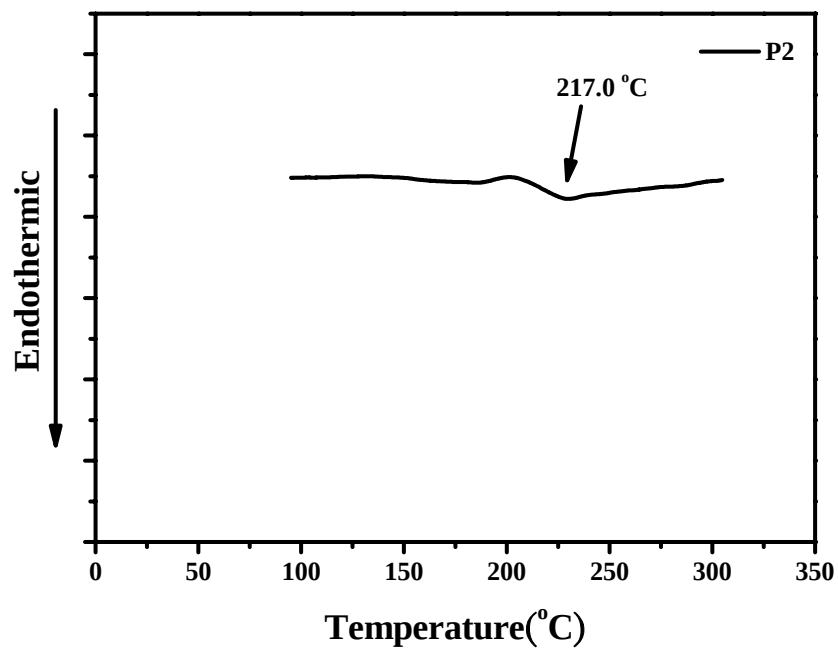


圖 C-10. P2 之 DSC 圖

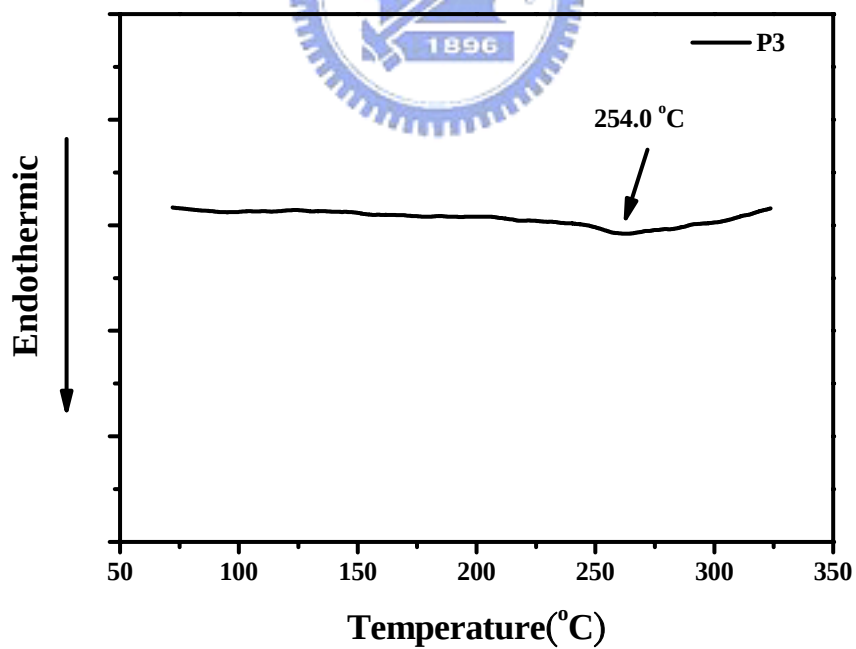


圖 C-11. P3 之 DSC 圖

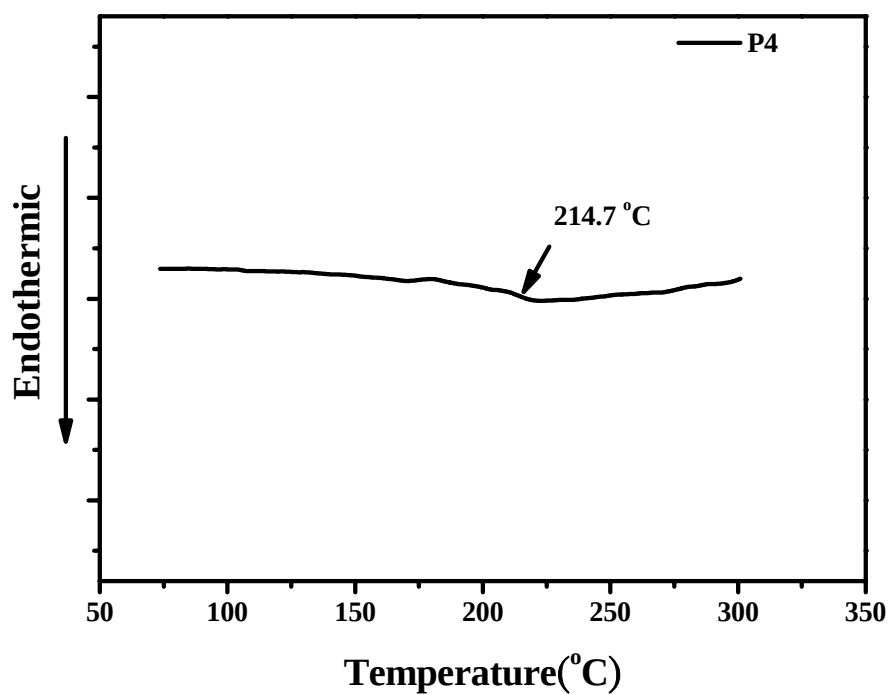


圖 C-12. P4 之 DSC 圖

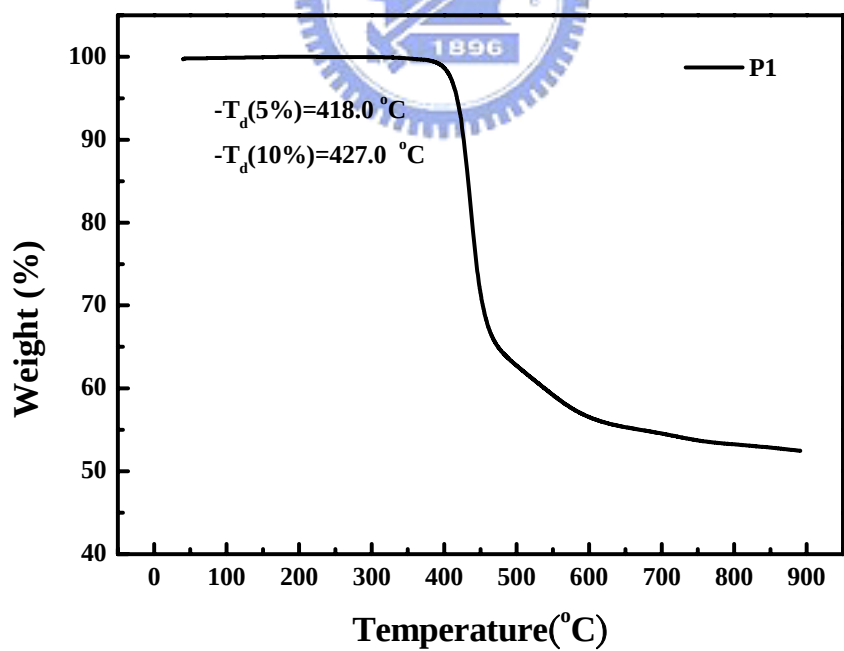


圖 C-13. P1 之 TGA 圖

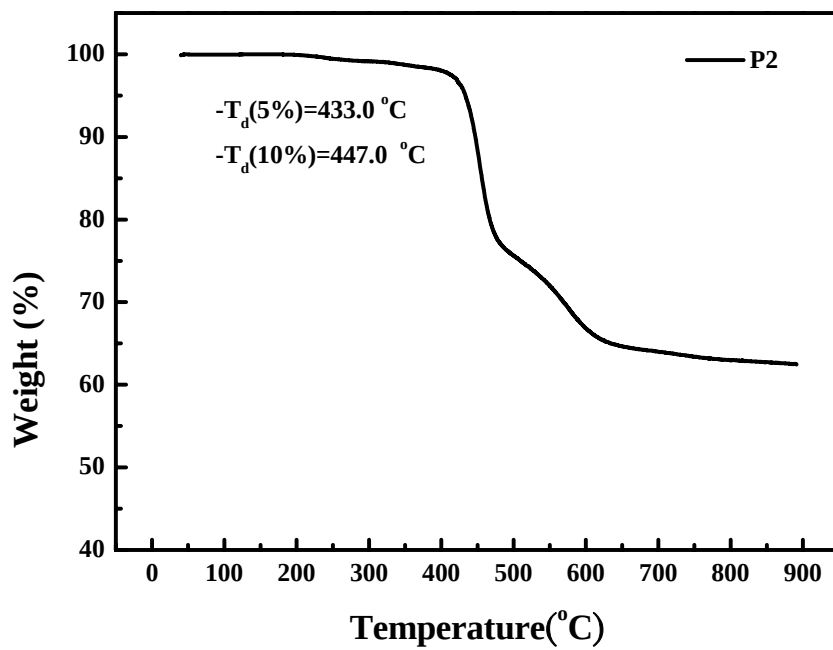


圖 C-14. P2 之 TGA 圖

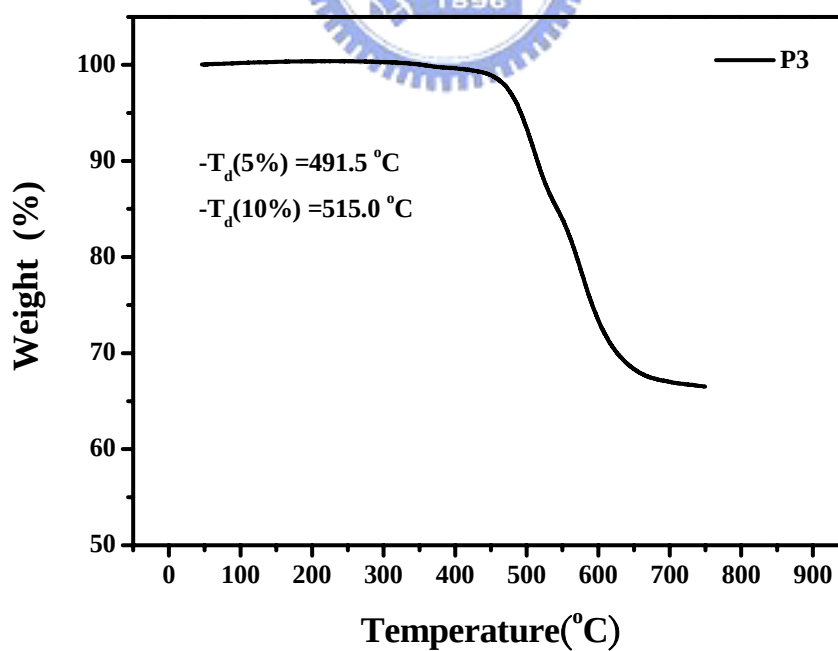


圖 C-15. P3 之 TGA 圖

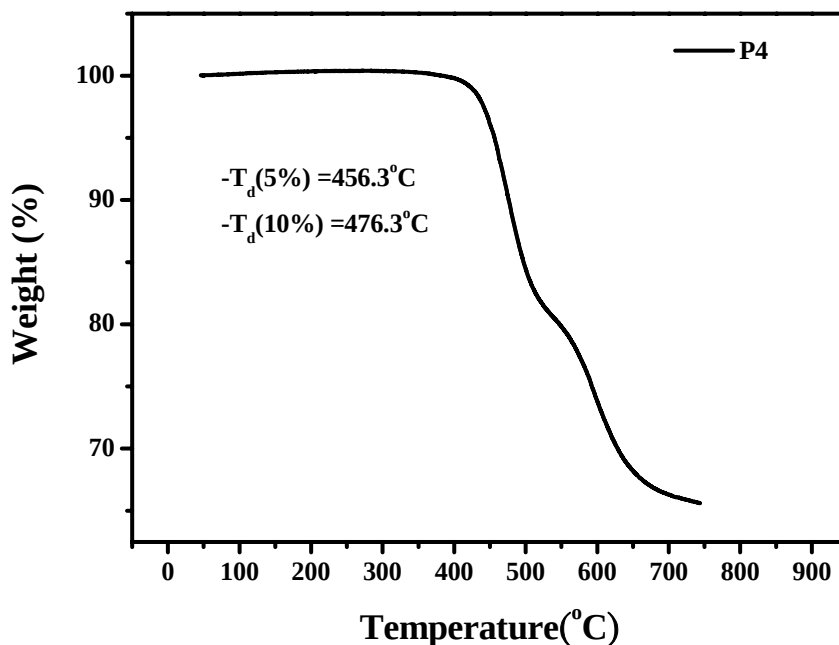


圖 C-16. P4 之 TGA 圖

3-2-3. 溶解度測試

此系列高分子對於有機溶劑的溶解度如表 C-3.所示，此系列高分子在常溫下皆可溶於以下的有機溶劑。雖然此系列高分子含 3D-cardo 結構，但由於在 fluorene 九號碳位置導入具有很好溶解度的 hexoxyl 基團，因此該系列高分子化合物仍具有良好的溶解度。此系列高分子在九號碳位置形成 cardo 的 fluorene 結構不但增加了玻璃轉移溫度，也提供了一個合理的溶解度。雖然高分子 **P3** 所導入的 carbazole 基團具有長碳鏈以增加其溶解度，但相對於 **P1**、**P2** 和 **P4** 的分子結構看來，carbazole 的平面性可能會稍微降低其對溶劑之溶解性質，因此 **P3** 在對 toluene 的溶解度上相對於其它三個化合物具有極微小之差異。

表 C- 3. P1~P4 之溶解度測試

Solvent	Toluene	Chlorobenzene	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	THF
P1	++	++	++	++	++
P2	++	++	++	++	++
P3	+	++	++	++	++
P4	++	++	++	++	++

++:溶解， +:加熱溶解， -:加熱部分溶解，--:不溶



3-3. 光學性質

3-3-1. 吸收放射光譜

圖 C-17.~C-20.為 **P1~P4** 高分子的吸收和放射光譜，其光譜的性質總結於表 C-4.。由圖 C17.~ C20.可知，在 THF 溶液狀態下，**P1~P4** 高分子之吸收峰分別為 329 nm、328 nm、323 nm、325nm。最大放射波長分別為 353 nm、346 nm、362, 378 nm、326, 378 nm。而在薄膜態的最大吸收光譜分別為 331 nm、329 nm、326 nm、327 nm，最大放射波長分別為 360 nm、352 nm、366, 382 nm、369, 381 nm，相較於溶液態之最大放射波長有些許紅位移(1~6 nm)的現象，這是因為在薄膜態時，分子間的距離較近，會有分子間的作用力，造成在薄膜態有些許紅位

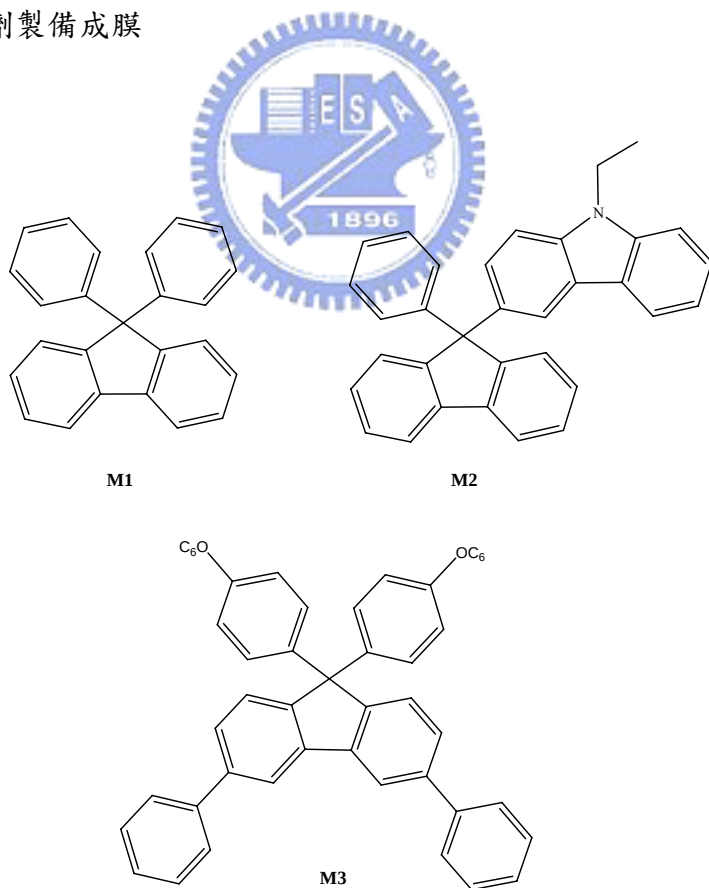
移現象。然而相較於過去所報導之高分子主發光體化合物，我們所合成的高分子 (**P1~P4**) 在溶液態與薄膜態之間的紅位移現象相當微弱，顯示因非平面且剛硬 cardo fluorene 基團的導入有效抑制了該系列高分子在薄膜態時的堆疊。

在溶液態 (THF) 下，圖 C-21. 為 **P1~P4** 的吸收與放射光譜，由圖中可知其吸收光譜中最大吸收波長可能是主鏈 $\pi - \pi^*$ 電子躍遷所造成的吸收；從光譜中看到 **P2** 之吸收與放射波長相較於 **P1** 具有些微的藍位移，顯示 **P1** 雖以 3.6 位置的共聚來阻擾共軛但共軛長度仍大於加入和 silane 共聚的 **P2**，因此 **P2** 光色較 **P1** 趨近於紫外光區。高分子 **P3** 和 **P4** 的螢光放射光譜顯示，其放光皆來自於 carbazole 基團的放光，這是因為 carbazole 基團相對於 fluorene 基團具有較低之激發態能階，因而使高分子所吸收之能量最後由具有較低能態之 carbazole 基團以放光的形式緩解。為了進一步證實上述之理論，我們亦測量了小分子化合物單體之吸收與放射光譜，從圖 C-22. 可知 **M1**、**M3** 之放射峰位於 316 nm，341nm，其能量皆高於放射峰位於 363 nm 之 **M2**，因此可證實將 carbazole 基團導入 **P3** 和 **P4** 中會使能量從具有較低能態之 carbazole 基團緩解而放光。

表 C- 4. P1~P4，M1~M3 之 UV-vis 吸收與 PL 放射測量表

	UV-vis $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$		PL $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	
	THF	Film ^a	THF	Film ^a
P1	329	331	353	358
P2	328	329	346	352
P3	323,352	326,352	362,378	366,382
P4	325,353	327,354	362,378	369,381
M1	298,309	----	316,323	----
M2	301,337,353	----	363,377	----
M3	328	----	341	----

^a 以甲苯為溶劑製備成膜



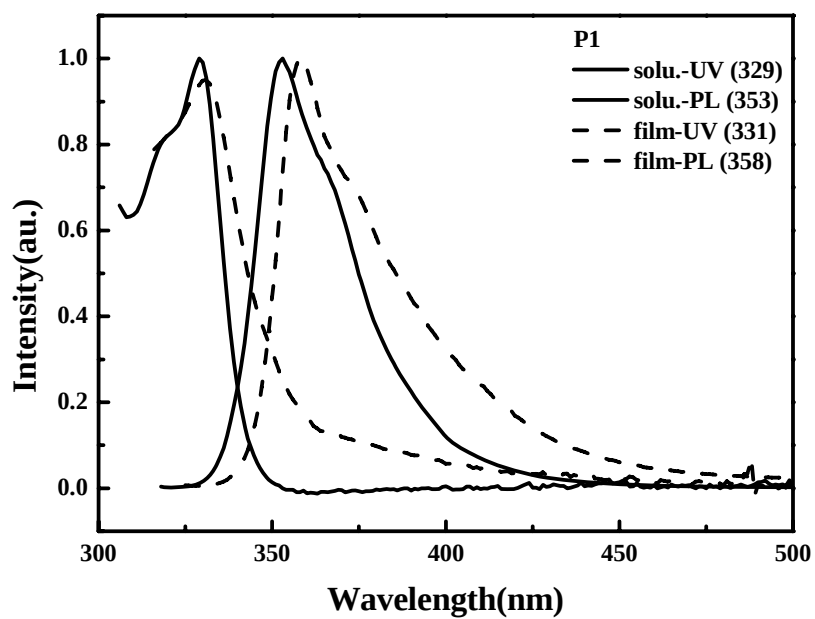


圖 C-17. P1 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、放射光譜(film PL)

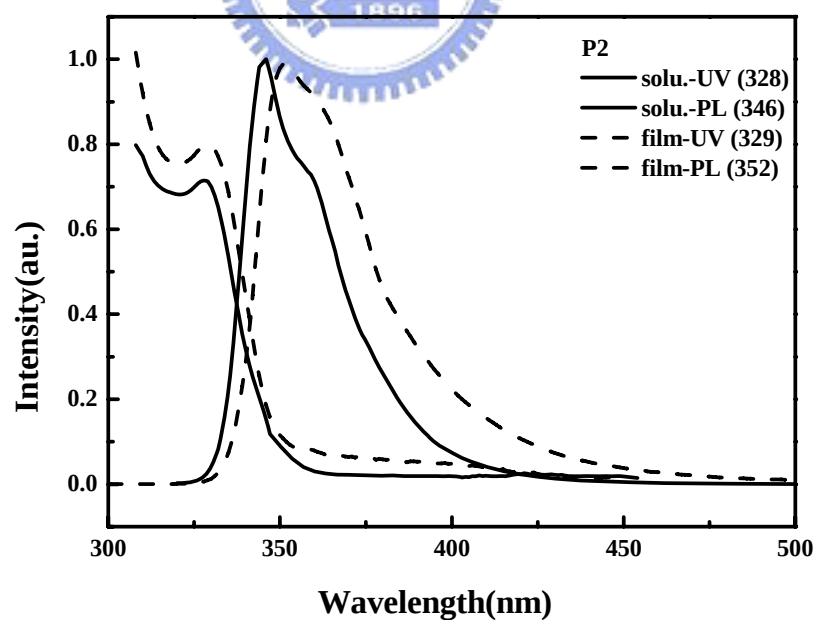


圖 C-18. P2 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、放射光譜(film PL)

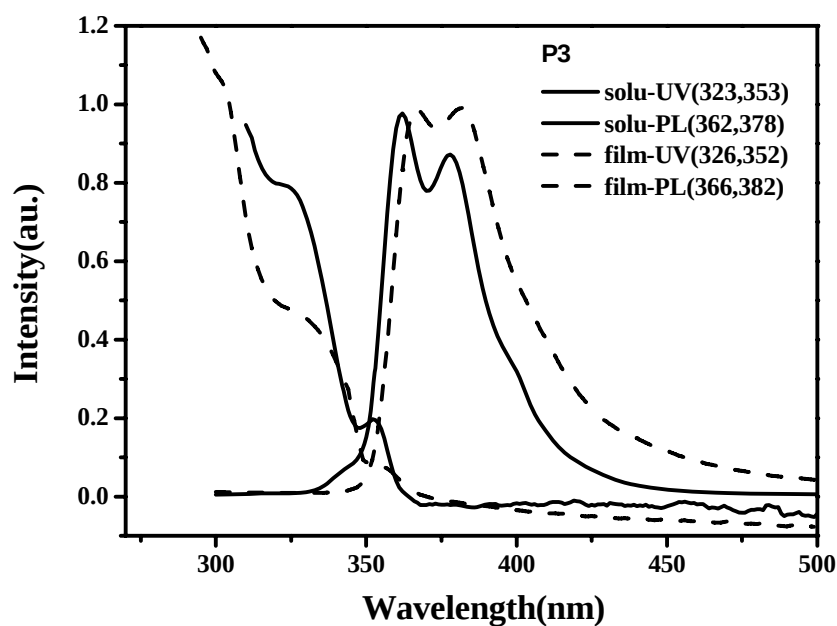


圖 C-19. P3 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、放射光譜(film PL)

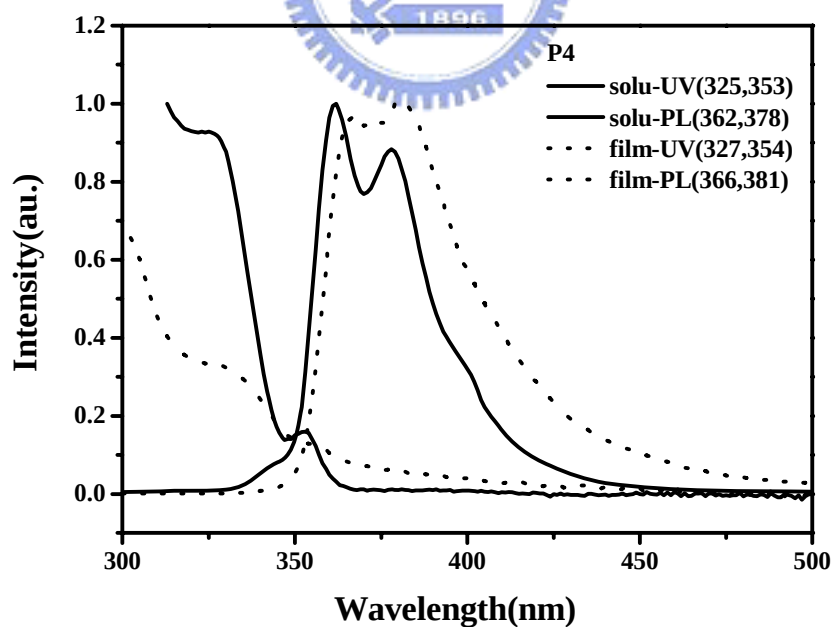


圖 C-20. P4 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、放射光譜(film PL)

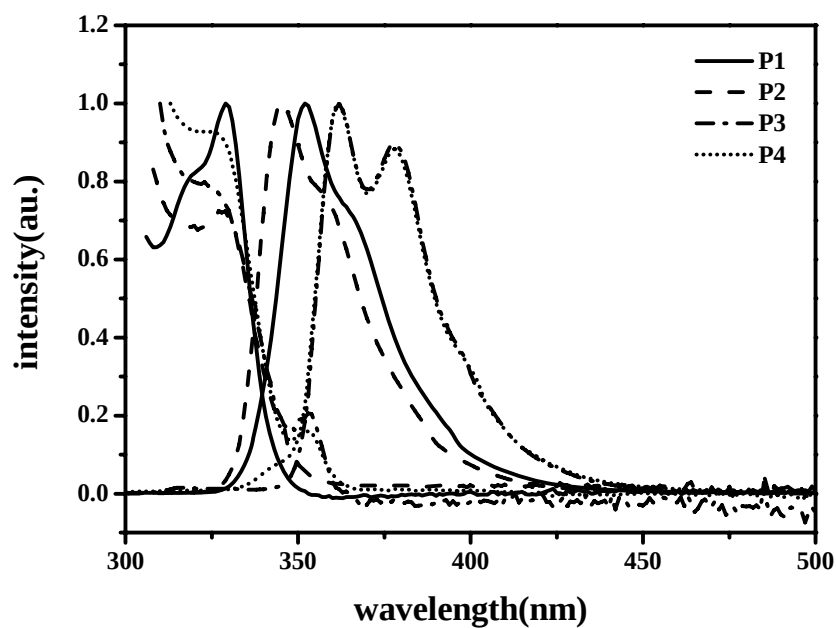


圖 C-21. P1~P4 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)

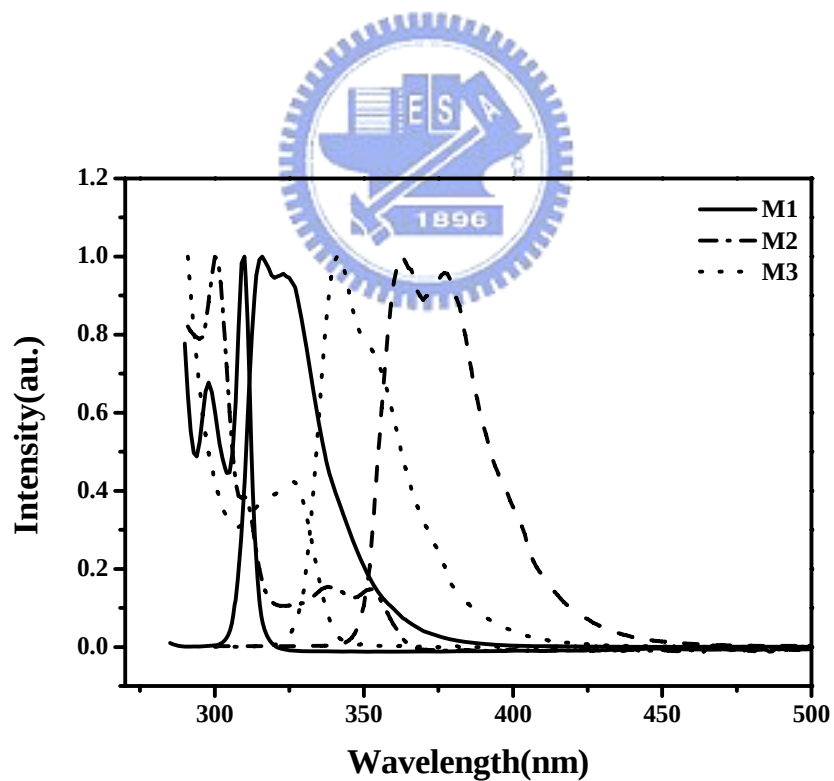


圖 C-22. M1, M2, M3 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)

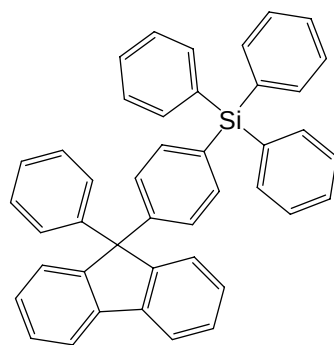
3-3-2. 低溫磷光

在室溫下電子吸收能量到達不穩定的激發態時，會以不同形式釋放能量，經由內部能量轉移($S_2^* \rightarrow S_1^* \rightarrow S_0$)以螢光放出，或是藉由與溶劑的震動釋放能量，但藉由系統間穿越($S_1^* \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$)釋放能量一般是不允許的，因此為了量測 E_T 需將分子置於低溫降低與溶劑或是分子震動的釋能，增加 triplet exciting state 釋能。在此 E_T 的定義磷光光譜中第一個 vibronic transition ($T_1^{\nu=0} \rightarrow S_0^{\nu=0}$)

由圖 C23.~C26.可得到 **P1~P4** 低溫之放射波長為 461 nm、458 nm、457 nm 與 457 nm，根據文獻^{34,35}，以最短波長的磷光放射峰代入公式後得知 E_T 分別為 2.69 eV、2.71 eV、2.71 eV 與 2.71 eV。藉由文獻之記載^{22,36,37}，將具有不同三重激發態的小分子以非共軛共價鍵結合時，該混成小分子化合物之三重激發態能階會來自於原來具有最低三重激發態的小分子；以化合物 TPSi-F^{22} 為例，其三重激發態能階來自於 fluorene 片段， E_T 為 2.89 eV；因此可推測高分子化合物 **P1~P4** 的最低三重激發態能階也將來自於主鏈的 fluorene 基團，然而由於 fluorene 在主鏈上共軛長度相較於單一 fluorene 單體已有所增加，因而造成在低溫磷光光譜上有紅位移的現象使得 E_T 隨之下降。

藉由低溫磷光光譜量測所獲得的四個高分子化合物(**P1~P4**)三重激發態能階，可發現此四個高分子化合物皆具有相當高的三重態激發態，並足以擔任磷光客發光體的主發光體，以避免能量回傳效應(energy

back transfer)。^{38,39,40}



TPSi-F

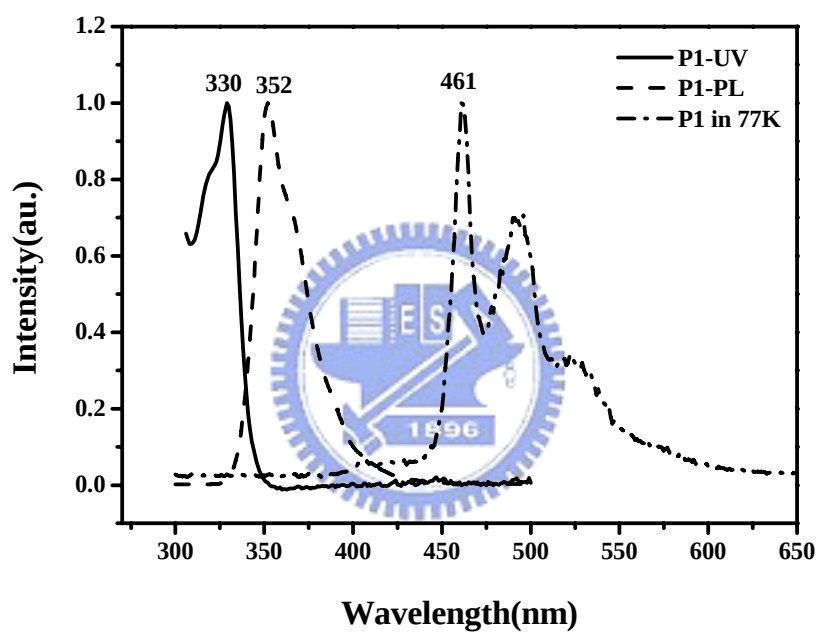


圖 C-23. P1 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)、77K 下的放射光譜(PL)

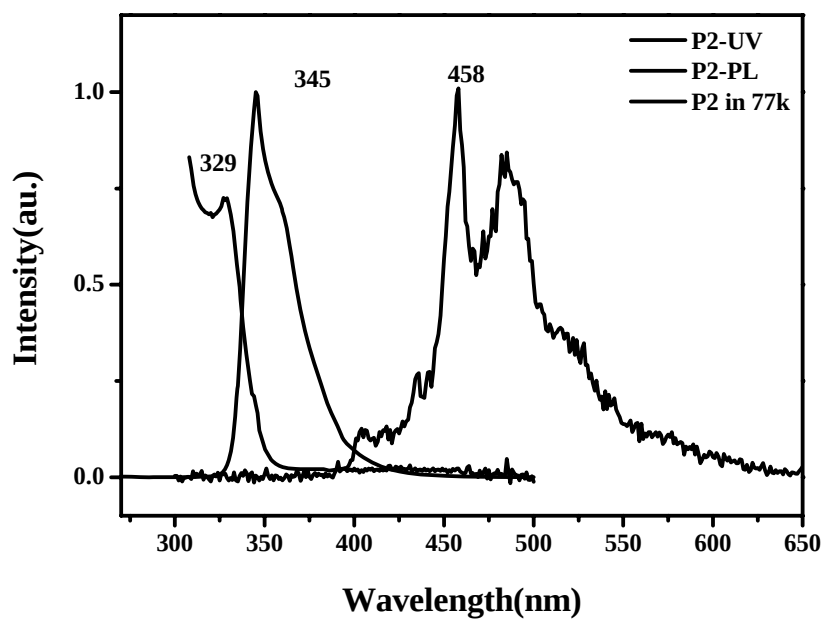


圖 C-24. P2 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)、77K 下的放射光譜(PL)

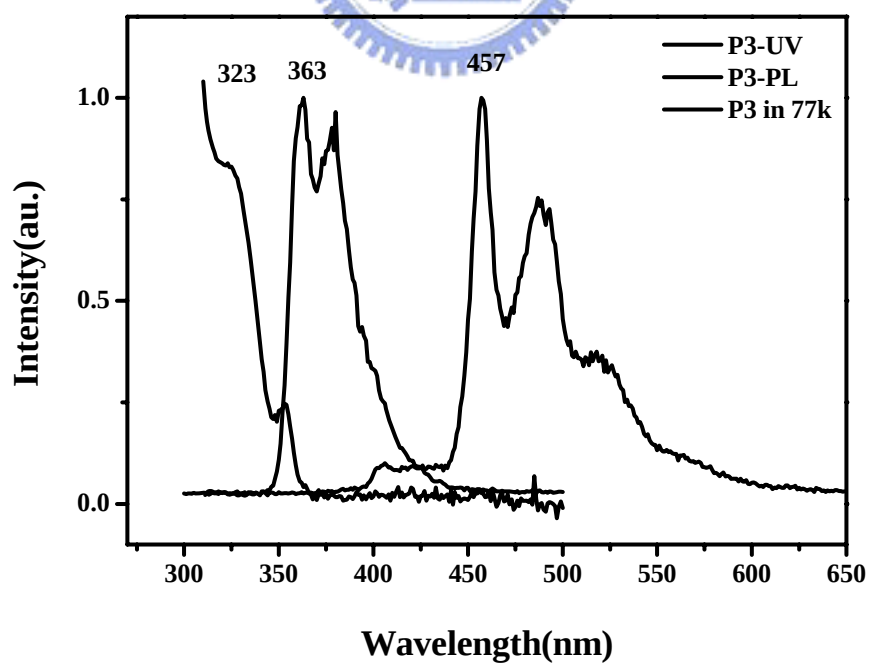


圖 C-25. P3 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)、77K 下的放射光譜(PL)

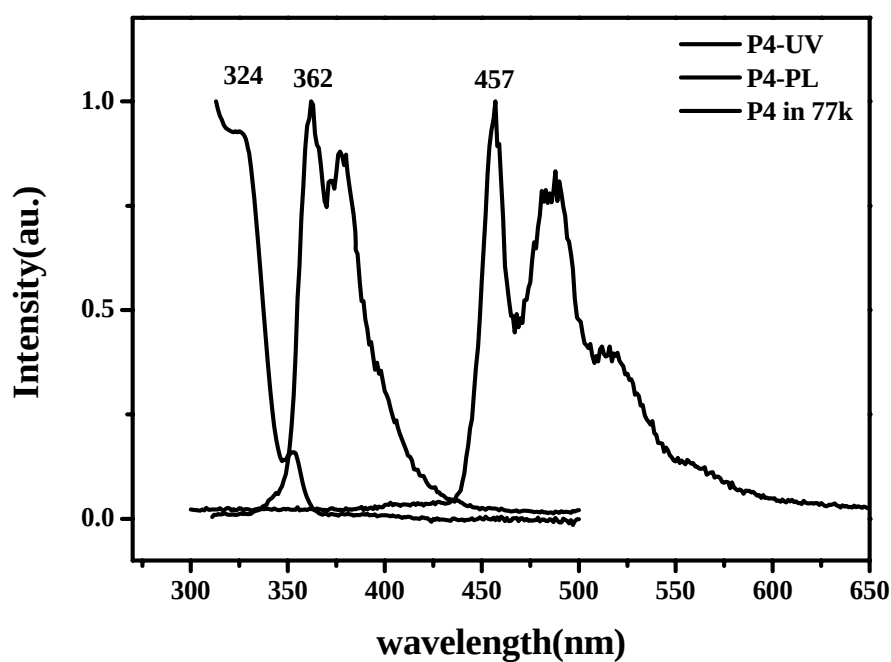


圖 C-26.P4 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(solu. UV)、放射光譜(solu. PL)、77K 下的放射光譜(PL)

3-3-3. 量子效率的測量

為了得知各個化合物的量子效率，我們測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得的光譜積分面積值及激發波長的吸收度代入下列公式，即可求得各化合物的量子效率。

$$(\Phi_s/\Phi_r)=(A_r/A_s)\times(I_s/I_r)\times(Q_r/Q_s)$$

r：標準參考品 (standard)

s：待測樣品 (sample)

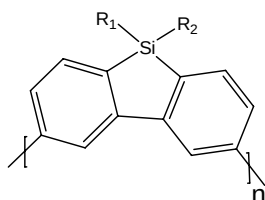
Φ ：量子效率

A：激發波長的吸收度

I：螢光放光的積分面積

Q：螢光激發光源所提供光的量子

比較文獻中圖 C-27.VI、VII 之結構之量子效率²⁷。



VI：R1=R2=C₆H₁₃

VII：R1=CH₃, R2=C₁₂H₂₅

圖 C-27. VI、VII 之結構圖²⁷

表 C- 5. P1~P4 之量子效率

	Quantum Yield
	Solution (vs. p-terphenyl in 1,2-dichloroethane) ^a
P1	0.55
P2	0.57
P3	0.55
P4	0.53
VI	0.30
VII	0.25

^ap-terphenyl 在 1,2-dichloroethane 中的量子效率為 0.91。²⁷

3-4. 電化學性質—氧化還原電位測量

我們利用下列公式來計算 HOMO 值，其中氧化起始電位(E_{onset}^{ox})採用伏特為單位(vs. Fc/Fc^+)，常數為 ferrocene 相對於真空能階。

$$HOMO = -4.8 - E_{onset}^{ox}$$

同理還原電位則為

$$LUMO = -4.8 - E_{onset}^{re}$$

P1~P4 高分子的氧化電位圖譜如圖 C-27.~C-30.所示。**P1~P4** 之氧化電位起始值(E_{onset}^{ox})經過 ferrocene 校正後分別為 1.10 V、1.11 V、0.8 V、0.91 V，利用上述公式求得 **P1~P4** 的 HOMO 分別為 5.90 eV、5.91 eV、5.6 eV、5.71 eV。但測量 **P1**、**P2** 高分子的還原電位時，並無法得到有效的值，因此利用吸收光譜來計算其 LUMO 位置。HOMO、LUMO 的值如表 C-6. 所示。比較 **P1~P2** 之氧化圖譜可發現，其氧化電位並無明顯差異，顯示 **P1** 或 **P2** 等共聚高分子所含的 2,7-octyl-fluorene 或 tetraphenylsilane 單元為飽和碳氫化合物，不參與共振因此並不會對氧化電位造成太大影響，而使氧化電位主要來自於 fluorene 基團所貢獻。但對 **P3**、**P4** 高分子而言，由於導入傳電洞的 carbazole 基團，因而使整個高分子的氧化行為主要由 carbazole 基團所貢獻，並使得高分子的 HOMO 值上升，且為可逆的循環。

表 C- 6. P1~P3 的氧化還原電位起始值及 HOMO、LUMO 值

	$E_{onset}^{ox}, (V)^a$	$E_{onset}^{re}, (V)^a$	HOMO(eV) ^b	LUMO(eV)	$E_g^{opt}, (eV)^c$
P1	1.10	-----	-5.90	-2.31 ^c	3.59
P2	1.11	-----	-5.91	-2.24 ^c	3.67
P3	0.8	-2.5	-5.6	-2.3 ^d	3.44
P4	0.91	-2.5	-5.71	-2.3 ^d	3.44

^aPotential values are versus Fc/Fc⁺.

^bHOMO determined from onset oxidation.

^cLUMO energy was derived from the relation, band gap=HOMO-LUMO(where the band gap was derived from the observed optical edge)

^dLUMO determined from onset reduction.

^eBand gap (E_g^{opt})= $1240/\lambda_{UV,onset}$.

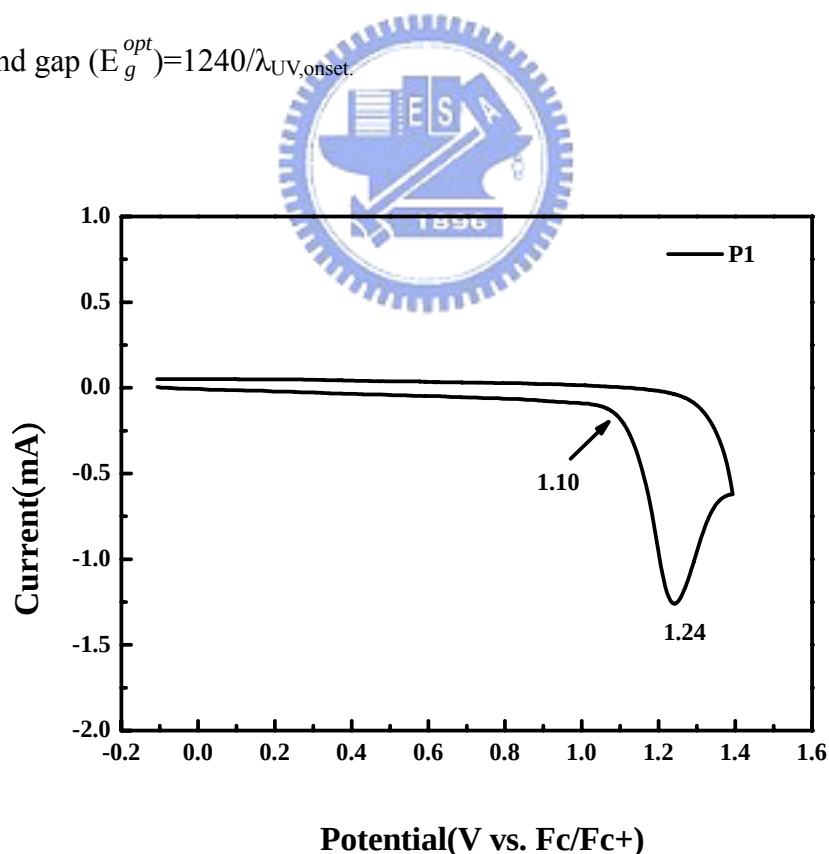


圖 C-27. P1 薄膜態之 CV 圖

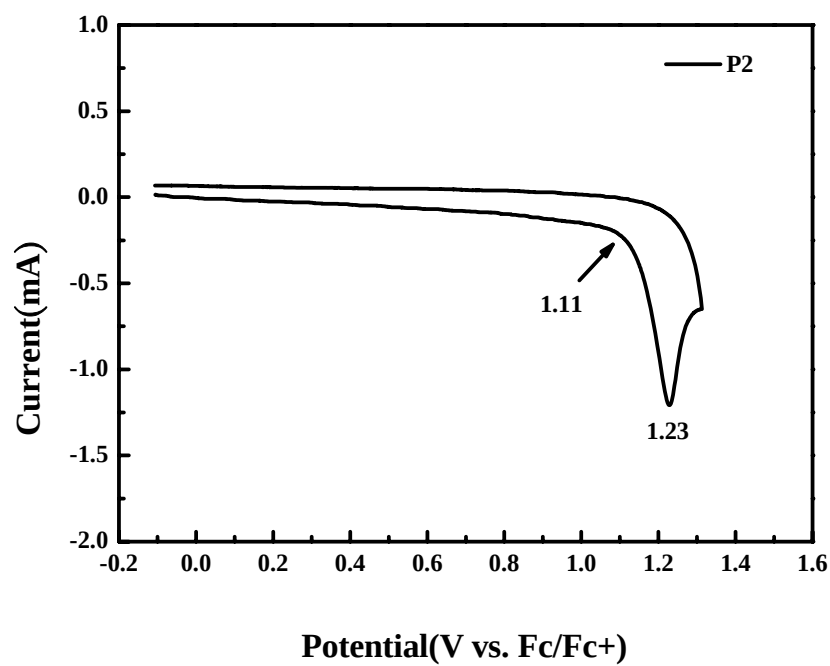


圖 C-28. P2 薄膜態之 CV 圖

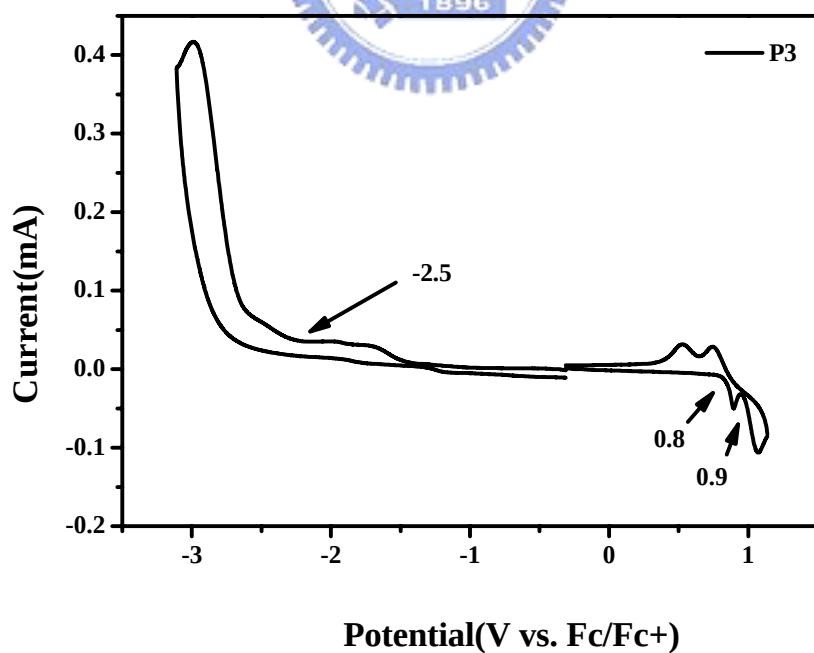


圖 C-29. P3 薄膜態之 CV 圖

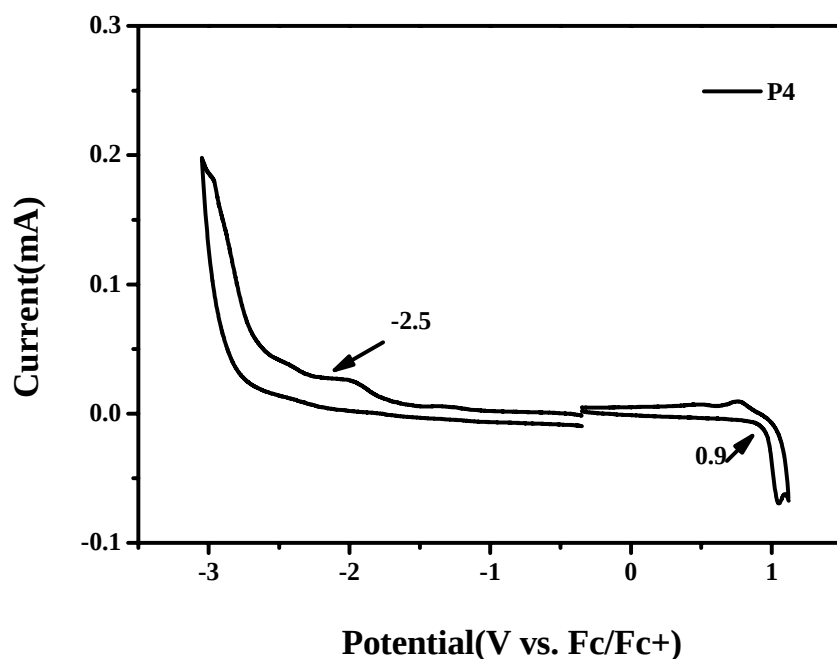


圖 C-30. P4 薄膜態之 CV 圖

3-5. 薄膜熱穩定性測量

為比較 POF 及 P1~P4 高分子薄膜之熱穩定性，在此比較熱處理前後，高分子在吸收/放射光譜上的變化。

如圖 C-31.，在加熱後，POF 薄膜在吸收光譜上分布變的更為寬廣，表示加熱使得高分子鏈產生了運動，因而增加分子的堆疊效應。放射光譜中，放射峰不但產生了紅位移(red-shift)現象，在 500~600nm 處也有因為堆疊效應及激發複合體所造成的放光出現。相較於 POF，高分子 P1~P4 因具有較高的玻璃轉移溫度，分子鏈不易擾動，使得在加熱前後吸收/放射光譜波形均無明顯的變化，如圖 C-32.~35.，證明 P1~P4 高分子具有良好的熱穩定性，且 3D- cardo 結構阻止了堆疊效應及激發

複合體的放光產生。

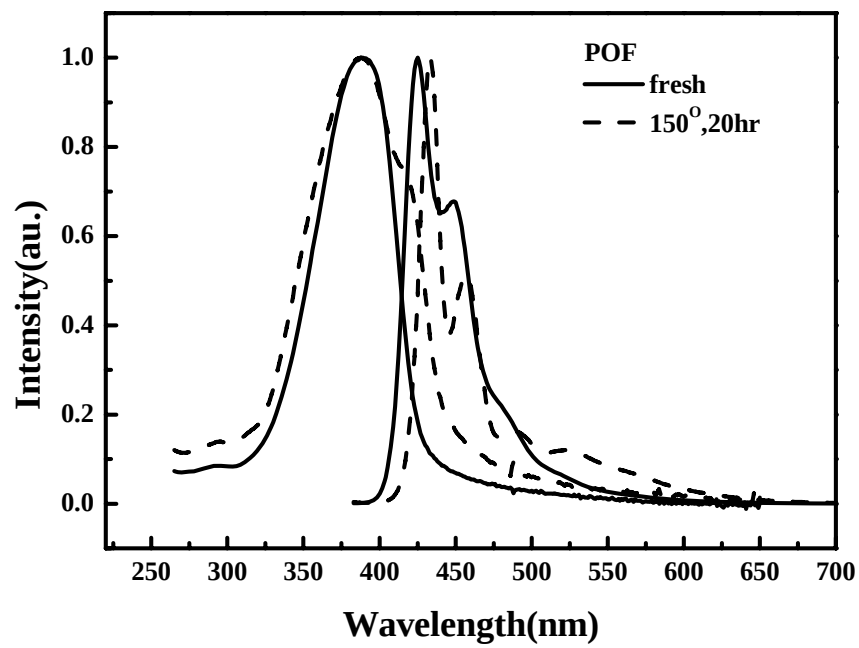


圖 C-31. POF 薄膜

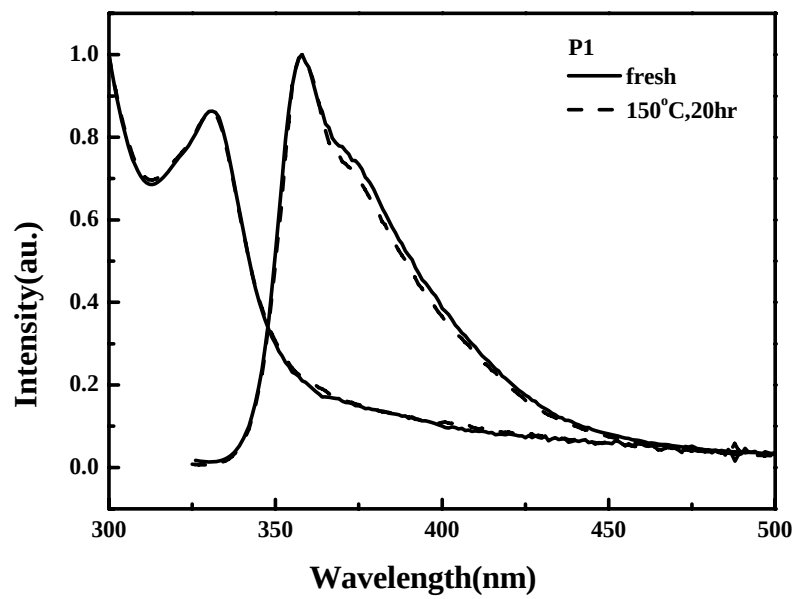


圖 C-32. P1 薄膜熱穩定比較

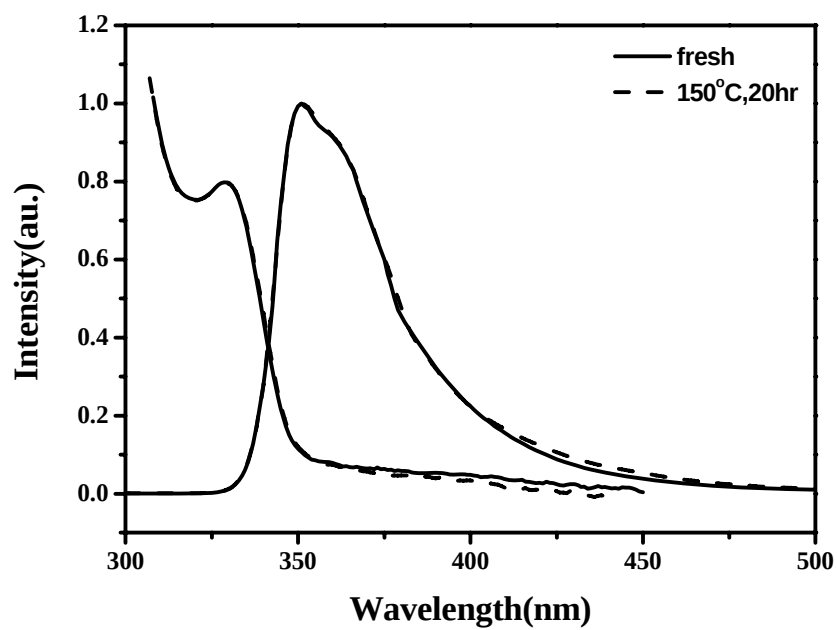


圖 C-33. P2 薄膜熱穩定比較

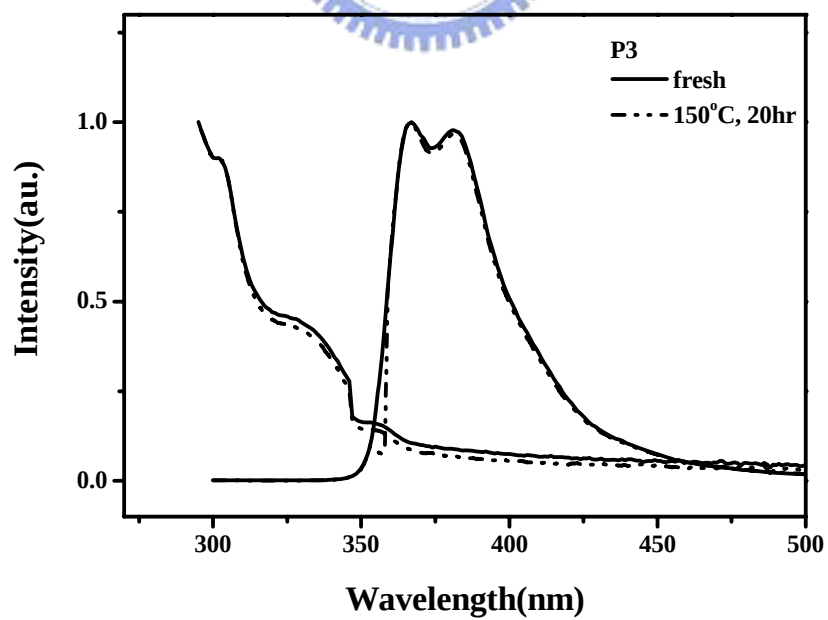


圖 C-34. P3 薄膜熱穩定比較

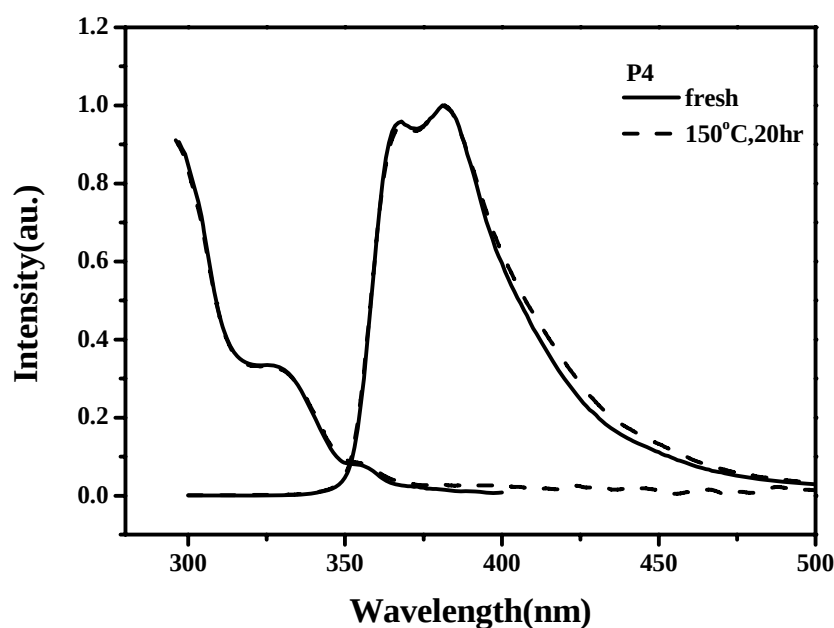


圖 C-35. P4 薄膜熱穩定比較

3-6. 元件電激發光性質

我們將 P 系列高分子製成元件 Device 1~3，並探討其結果性質，元件結構如下：

Device 1 :

ITO/PEDOT/P2:Ir(ppy)₃(3 mol%)/TPBI(30nm)/LiF(15Å)/Al(100nm)

Device 2 :

ITO/PEDOT/P3:Ir(ppy)₃(3 mol%)/TPBI(30nm)/LiF(15Å)/Al(100nm)

Device 3 :

ITO/PEDOT/P4:Ir(ppy)₃(3 mol%)/TPBI(30nm)/LiF(15Å)/Al(100nm)

其中，PEDOT 為電動注入層(hole injection layer)，是利用旋轉塗佈的方式鍍製於 ITO 表面；P 系列在本元件結構中主要扮演主發光體(host)

角色，幫助電洞從陽極入；而 Ir(ppy)_3 做本元件結構中則作為客發光 (dopant)，其是目前所被證實的一個高效率綠光磷光材料。⁴¹TPBI 則作為電洞阻擋及電子傳輸層。

由 Device 1~3 的 EL 光譜疊圖 **C-36** 可以發現，所有的放光皆來自於客發光體 Ir(ppy)_3 ，沒有任何來自於高分子主發光體的放光，此結果顯示電子與電洞皆有效的再結合於客發光體 Ir(ppy)_3 ，並以輻射緩解的形式放光。圖 **C-37** 為 Ir(ppy)_3 之 UV 吸收圖譜與高分子 **P2-P4** 的 PL 放光圖譜，由圖中所示，P 系列主發光體高分子的放光光譜與 Ir(ppy)_3 之吸收光譜有良好重疊，此結果顯示從主發光體到客發光體之間的能量轉移應是有效的；另外藉由 CV 量測結果，P 系列高分子皆具有比 Ir(ppy)_3 還要低的 HOMO 值，因此電荷捕捉機制在此三個元件中應也扮演了重要的角色⁴²並促進了電子與電洞在 Ir(ppy)_3 上再結合而放光；綜合上述兩個原因，即可較完整解釋元件 1~3 的 EL 光譜為何主要由 Ir(ppy)_3 所放光。圖 **C-38** 為 Device 1~3 之操作電壓對電流密度做圖，由圖中所示 Device 1 的操作電壓遠高於 Device 2 與 Device 3，這可能是因為高分子 **P3** 與 **P4** 含有 carbazole 的官能團能促進電洞的注入，因此其所製成之 Device 2 與 Device 3 相較於 Device 1 具有較低之操作電壓，另外，因高分子 **P4** 的 carbazole 相對含量低於高分子 **P3**，因此以高分子 **P4** 所製成的 Device 3 其電洞注入能力可能會比 Device 2 差一些，從 I-V 特性做圖也可發現確實 Device 3 的操作電壓稍微比 Device 2

高一些。圖 C-39.與表 C-6.為 Device 1~3 的元件效率表現，我們可發現 Device 3 的效率表現為三組中最好的，其最大外部量子效率可達 9.2 %，最大發光效率可達 32 cd/A，遠比其他兩組元件高出許多，這可能是因為以高分子 **P4** 所製成的 Device 3 具有最佳的電荷平衡，因此電子與電洞在客發光體上再結合的比率最高；此外，因高分子 **P4** 的結構可能與 Ir(ppy)₃ 之相容性較佳，避免客發光體堆疊所造成的驟熄現象，而使其所製成的元件具有較高的效率表現，相較於目前表現最好之 2007 年陳壽安老師發表之高分子主發光體參雜 Ir-G 之綠光材料最大外部量子效率為 6.57 %、最大發光效率為 23.7 cd/A，在元件效率上的表現都較佳。因此 Device 3 的元件表現在目前以高分子為主發光體的綠光磷光文獻中具有非常突出的表現，^{29,30,43} 並足以與小分子的元件相比擬。為了進一步驗證該系列高分子在藍光磷光元件的應用，目前此階段的研究正在進行中。

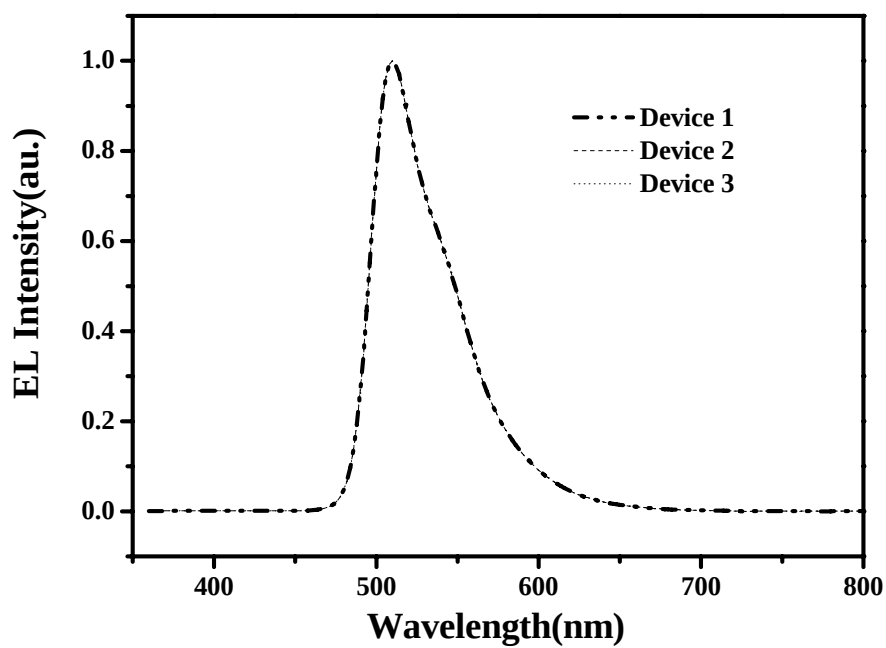


圖 C-36. Device 1~3 的 EL 光譜疊圖

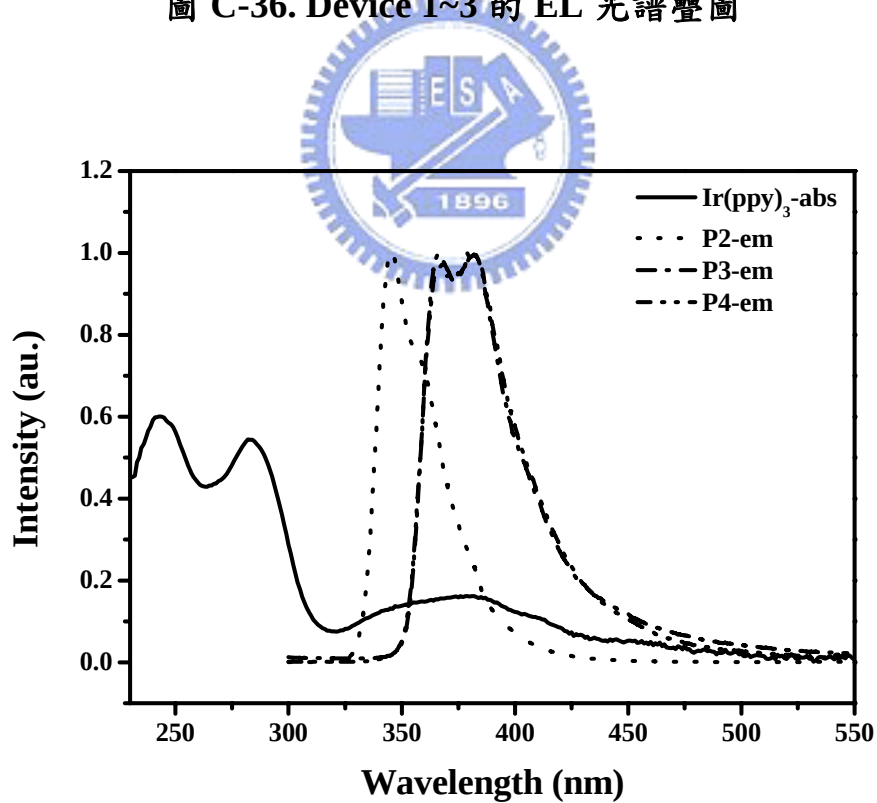


圖 C-37. Ir(ppy)₃ 之 UV 吸收圖譜與高分子 P2-P4 的 PL 放光圖譜

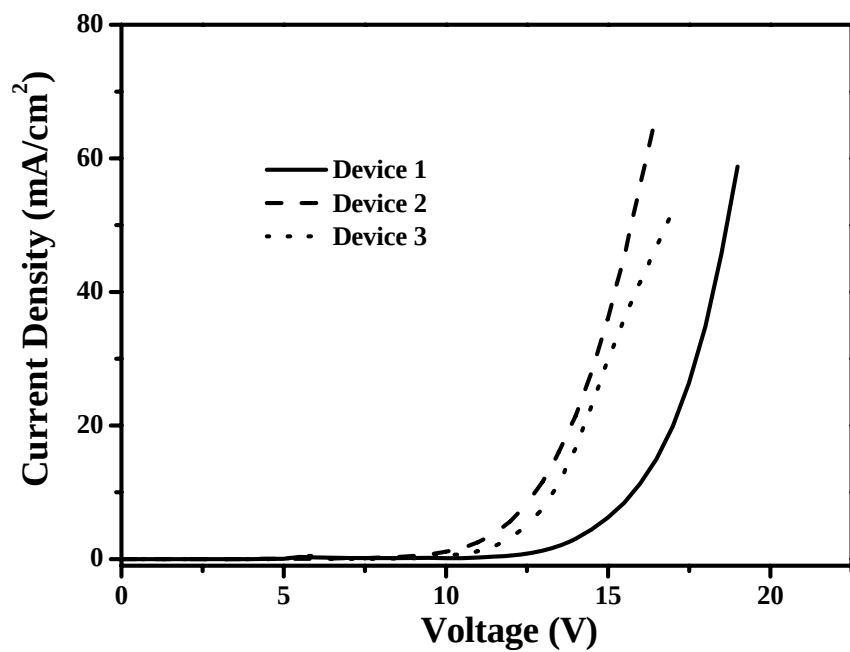


圖 C-38. Device 1~3 之操作電壓對電流密度

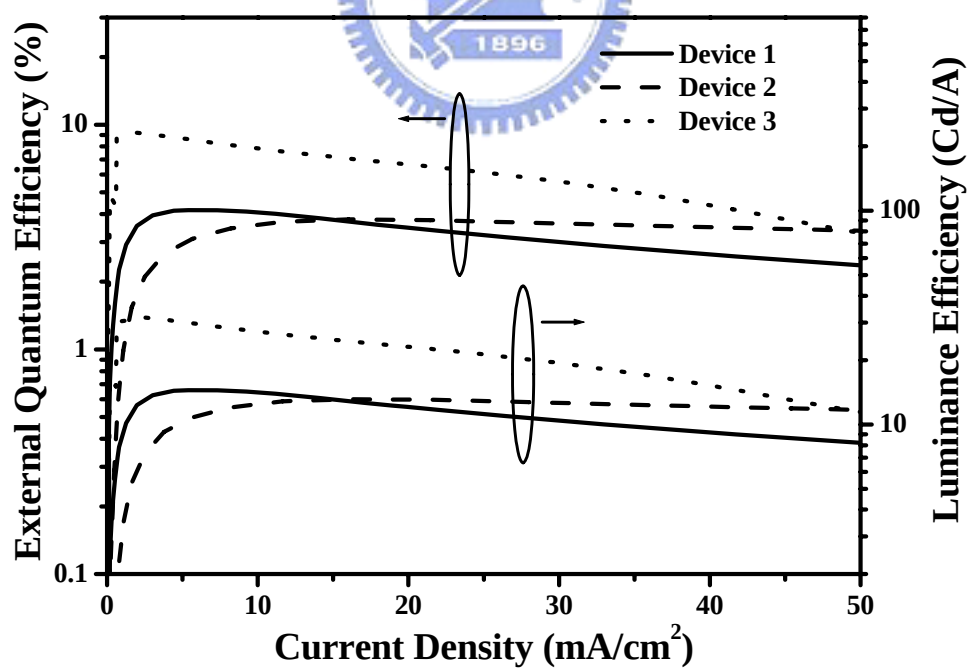


圖 C-39. Device 1~3 的元件效率表現

表 C- 7. Device 1~3 的元件效率表現

Device	Max E.Q.E. (%)	Max L.E. (cd/A)	Max brightness (cd/m ²)	C.I.E. (x,y)	$\lambda_{\max}$
1	4.2	14.5	5157	(0.24,0.65)	512
2	3.8	13.1	8047	(0.24,0.65)	512
3	9.2	32.0	6109	(0.24,0.65)	512



第四章 結論

我們成功合出一系列含有 silane 結構的高分子共聚物，並藉由縮短高分子的共軛長度使該系列化合物具有較高之能隙；此外，因其具有較剛硬的結構，因此從高分子 **P2-P4** 的 DSC 圖可知，其玻璃轉移溫度皆大於 200 °C。當以高分子 **P2-P4** 製成薄膜並加熱至 150 °C 維持 20 小後，從其吸收與放射光譜可以看到圖形並無顯著變化，由此可知 T_g 點的提高讓整個高分子在加熱之後不會有 excimer 產生，使其光譜特性較穩定。從吸收光譜測量上，可推算 **P1-P4** 之能隙為 3.59 eV、3.67 eV、3.44 eV、3.44 eV，再由低溫磷光光譜推算得到其三重激發態(E_T)皆約為 2.7 eV。由此可知此材料應能有效作為磷光分子之主發光體材料，且避免能量從客發光體回傳至主發光體進行非輻射緩解。我們亦在分子化合物中導入 carbazole 基團，以增加整個高分子的電洞傳輸能力。當以此系列高分子作為主發光體材料應用於高分子磷光元件時，其元件結構如下：ITO/PEDOT/Polymer host : Ir(ppy)₃(3mol%)/TPBI (30nm)/LiF(15Å)/Al(100nm)。從元件結果中發現，以高分子 P4 作為主發光體所製成之元件具有最佳效率，其最大外部量子效率可達 9.2 %，最大發光效率可達 32 cd/A；這樣的元件表現在目前以高分子為主發光體的綠光磷光文獻具有非常突出的表現。

參考文獻

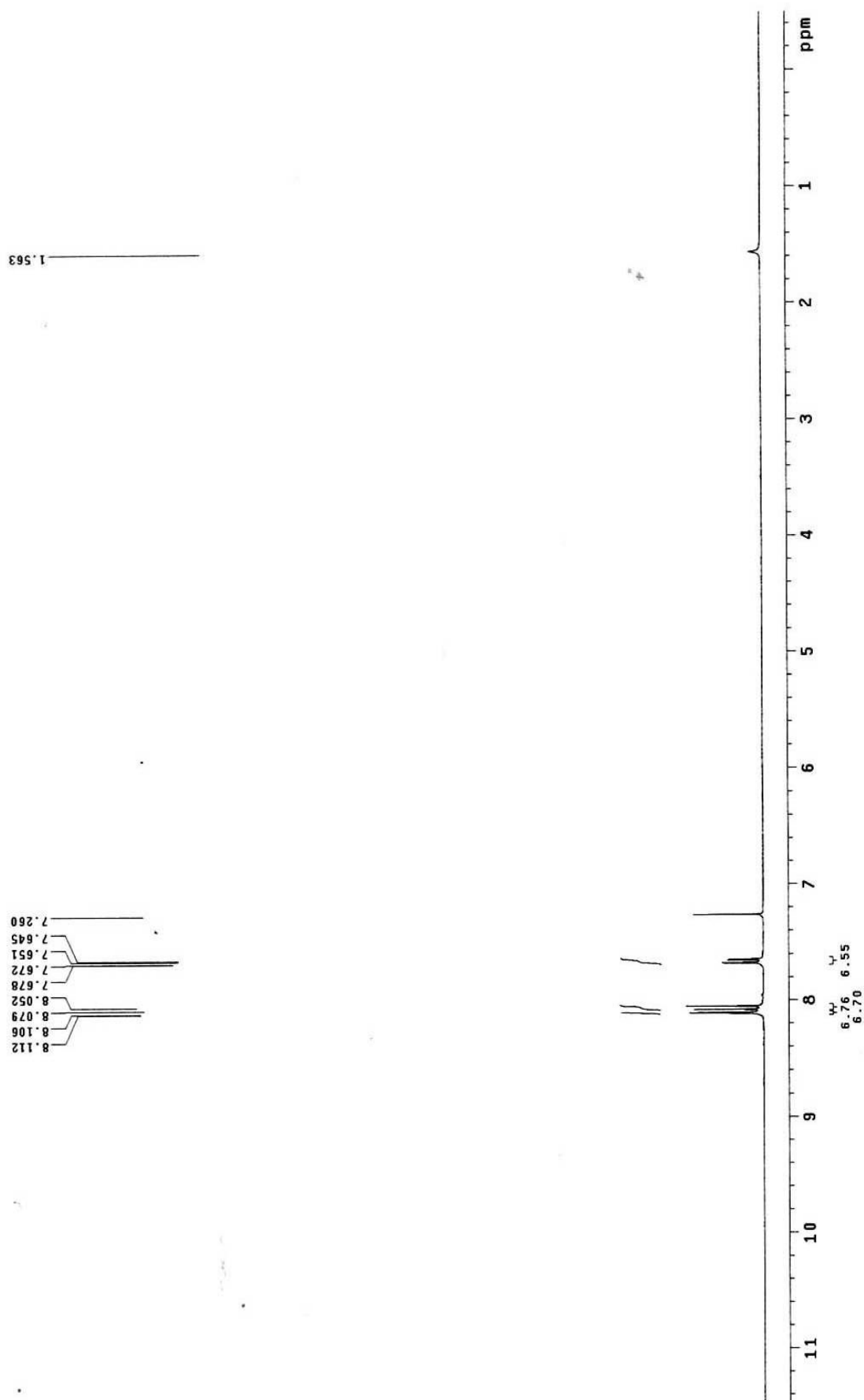
1. V. Cleave, G. Yahiolu, P. L. Barny, R. H. Friend, N. Tessler, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 285.
2. S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H. E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4034.
3. M. D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, M. B. O'Regan, G. C. Bazan, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1349.
4. J. H. Kim, M. S. Liu, A. K. Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 776.
5. X. Gong, J. C. Ostrowski, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Func. Mater.* **2003**, *13*, 439.
6. C. L. Lee, K. B. Lee, J. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2280.
7. W. Zhu, Y. Mo, M. Yuan, W. Yang, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2045.
8. J. C. Ostrowski, M. R. Robinson, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Chem. Commun.* **2002**, 784.
9. S. Tokito, M. Suzuki, F. Sato, M. Kamachi, K. Shirane, *Organic Electronics.* **2003**, *4*, 105.
10. X. Chen, J. L. Liao, Y. Liang, M. O. Ahmed, H. E. Tseng, S. A. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 636.
11. A. J. Sandee, C. K. Williams, N. R. Evans, J. E. Davies, C. E. Boothby, A. Köhler, R. H. Friend, A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7041.
12. J. Jiang, C. Jiang, W. Yang, H. Zhen, F. Huang, Y. Cao, *Macromolecules.* **2005**, *38*, 4072.

13. R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 2422.
14. G. L. Schulz, X. Chen, S. A. Chen, S. Holdcroft, *Macromolecules.* **2006**, 39, 9157.
15. M. H. Tsai, Y. H. Hong, C. H. Chang, H. C. Su, C. C. Wu, A. Matoliukstyte, J. Simokaitiene, S. Grigalevicius, J. V. Grazulevicius, C. P. Hsu, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 862.
16. C. Xia, R. C. Advincula, *Macromolecules.* **2001**, 34, 5854.
17. M. Sonntag, P. Stroehriegl, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4736.
18. R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y.-J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 2422.
19. K. Brunner, A. v. Dijken, H. Börner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6035.
20. X. Ren, J. Li, R. J. Holmes, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4743.
21. S. J. Yeh, M. F. Wu, C. T. Chen, Y. H. Song, Y. Chi, M. H. Ho, S. F. Hsu, C. H. Chen, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 285.
22. P. I. Shih, C. H. Chien, C. Y. Chuang C. F. Shu, C. H. Yang, J. H. Chen, Y. Chi, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 1692.
23. X. Gong, S. H. Lim, J. C. Ostrowski, D. Moses, C. J. Bardeen, G. C. Bazan, *J. Appl. Phys.* **2004**, 95, 948.
24. F. I. Wu, H. J. Su, C. F. Shu, L. Luo, W. G. Dau, C. H. Cheng, J. P. Duanb, G. H. Lee, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1035.
25. A. V. Dijken, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, C. Rothe, A. Monkman, I. Bach, P. Stössel, K. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7718.
26. Y. C. Chen, G. S. Huang, C. C. Hsiao, S. A. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8549.
27. K. L. Chan, S. E. Watkins, C. S. K. Mak, M. J. McKiernan, C. R.

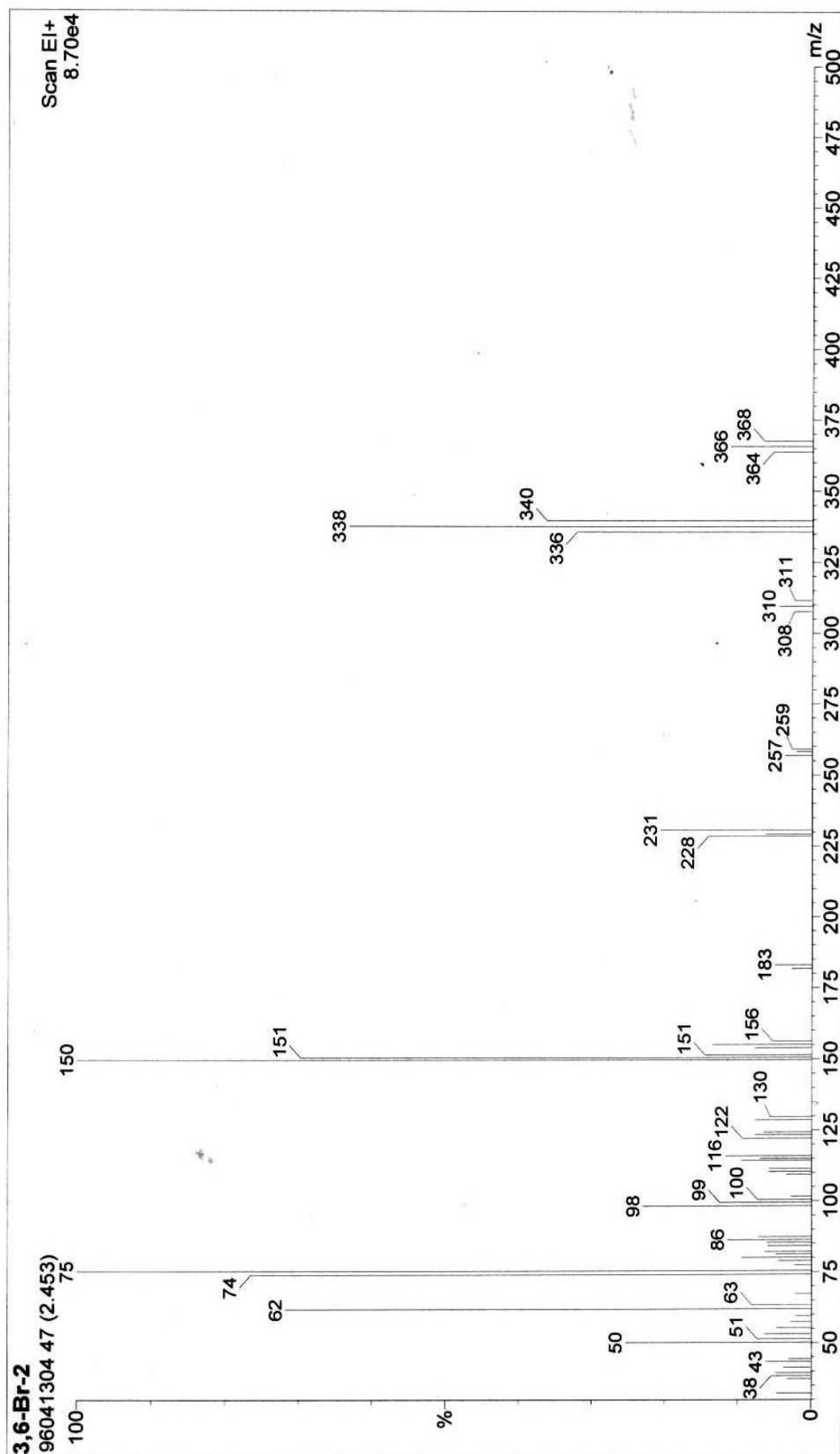
- Towns, S. I. Pascu, A. B. Holmes, *Chem. Commun.* **2005**, 46, 5766.
28. Y. Mo, R. Tian, W. Shi, Y. Cao, *Chem. Commun.* **2005**, 39, 4925.
29. X. Zhang, C. Jiang, Y. Mo, Y. Xu, H. Shi, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 051116.
30. X. H. Zhou, Y.H. Niu, F. Huang, M. S. Liu, A. K. Y. Jen, *Macromolecules.* **2007**, 40, 3015.
31. L. Zhu, J. Duquette, M. Zhang, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3729.
32. X. Deng, C. Cai, *Tetrahedron Letters.* **2003**, 44, 815.
33. J. Luo, M. Haller, H. Li, H. Z. Tang, Alex K. Y. Jen, *Macromolecules.* **2004**, 37, 248.
34. R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 2422.
35. C. Adachi, R. C. Kwong, P. I. Djurovich, V. Asamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 2082.
36. S. J. Yeh, M. F. Wu, C. T. Chen, Y. H. Song, Y. Chi, M. H. Ho, S. F. Hsu, C. H. Chen, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 285.
37. M. H. Tsai, H. W. Lin, H. C. Su, T. H. Ke, C. C. Wu, F. C. Fang, Y. L. Liao, K. T. Wong, C. I. Wu, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1216.
38. S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, F. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 569.
39. I. Tanaka, Y. Tabata, S. Tokito, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 400, 86.
40. R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 2422.
41. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 75, 4.
42. (a) X. Gong, J. C. Ostrowski, G. C. Bazan, D. Moses, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 3711. (b) X. H. Yang, D. Neher, U. Scherf, S. A. Bagnich, H. Bässler, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 4413. (c) P. A. Lane, L. C. Palilis, D. F. O'Brien, C. Giebeler, A. J. Cadby, D. G.

- Lidzey, A. J. Campbell, W. Blau, D. D. C. Bradly, *Phys. Rev. B.* **2001**, 63, 235206.
43. (a) X. Zhang, Z. Chen, C. Yang, Z. Li, K. Zhang, H. Yao, J. Qin, J. Chen, Y. Cao, *Chemical Physics Letters.* **2006**, 422, 386. (b) H. C. Lin, C. M. Tsai, Y. T. Tao, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chem.* **2006**, 44, 2922.



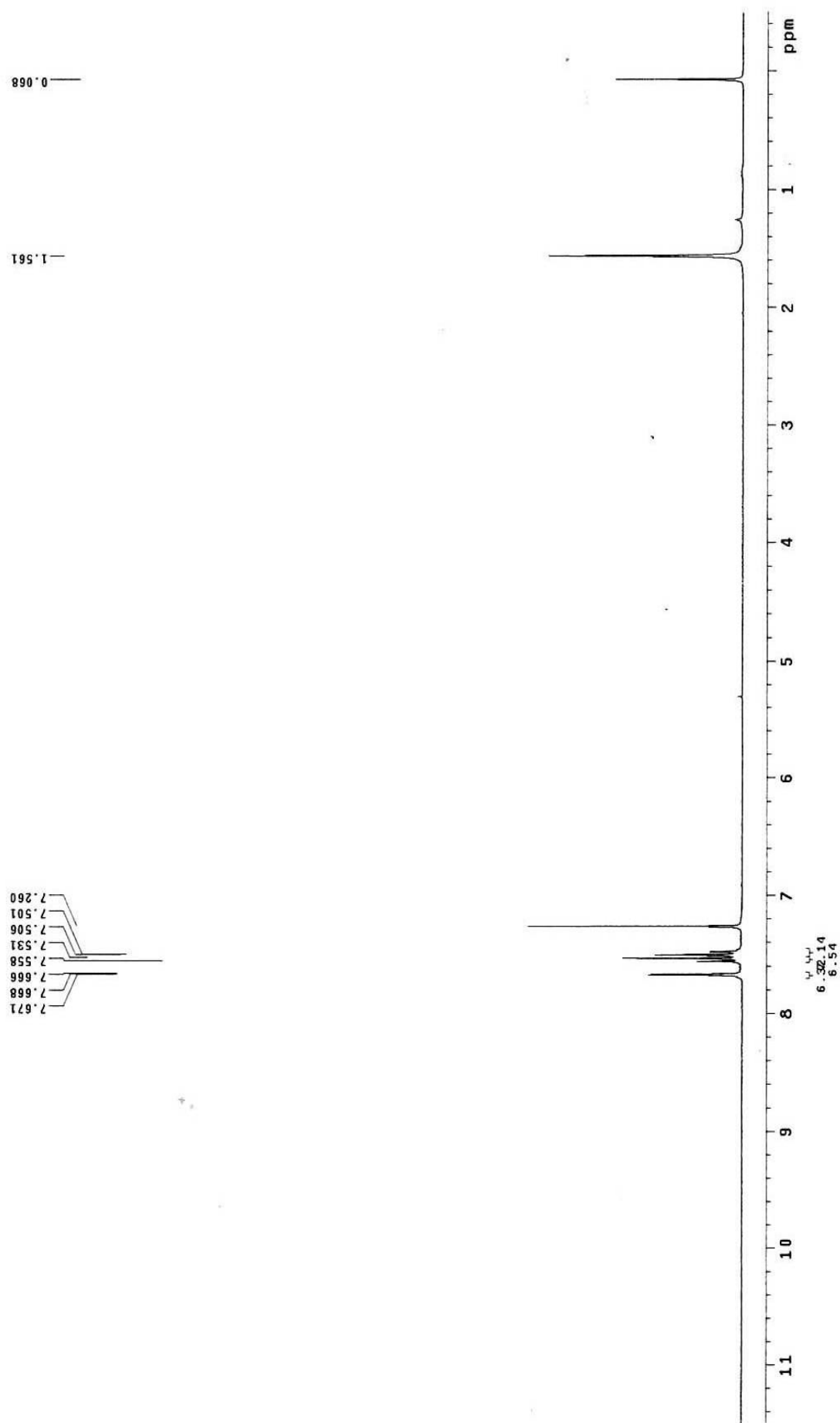


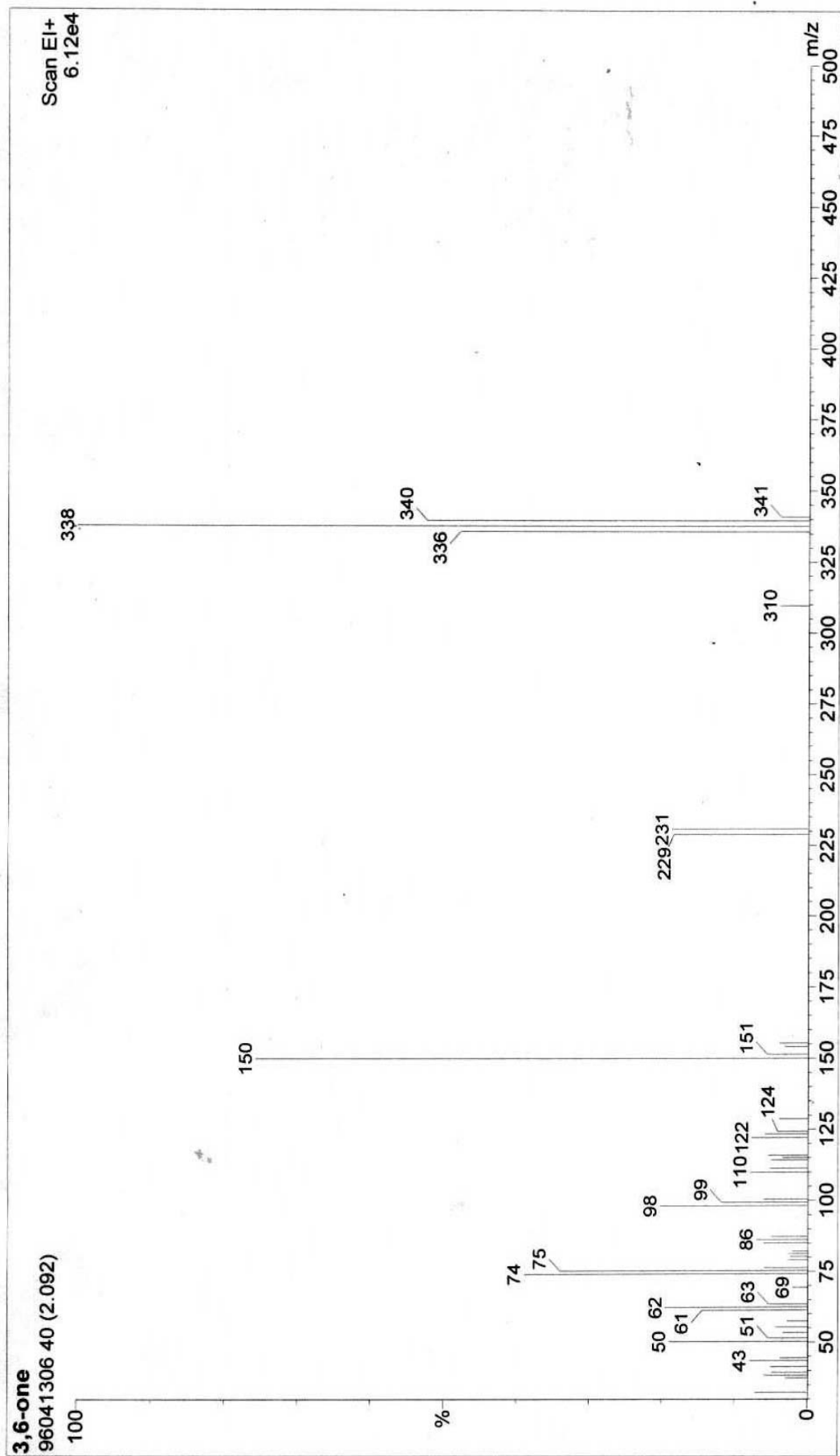
附圖 1,3,6,6-dibromophenanthrenequinone, (C1) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖



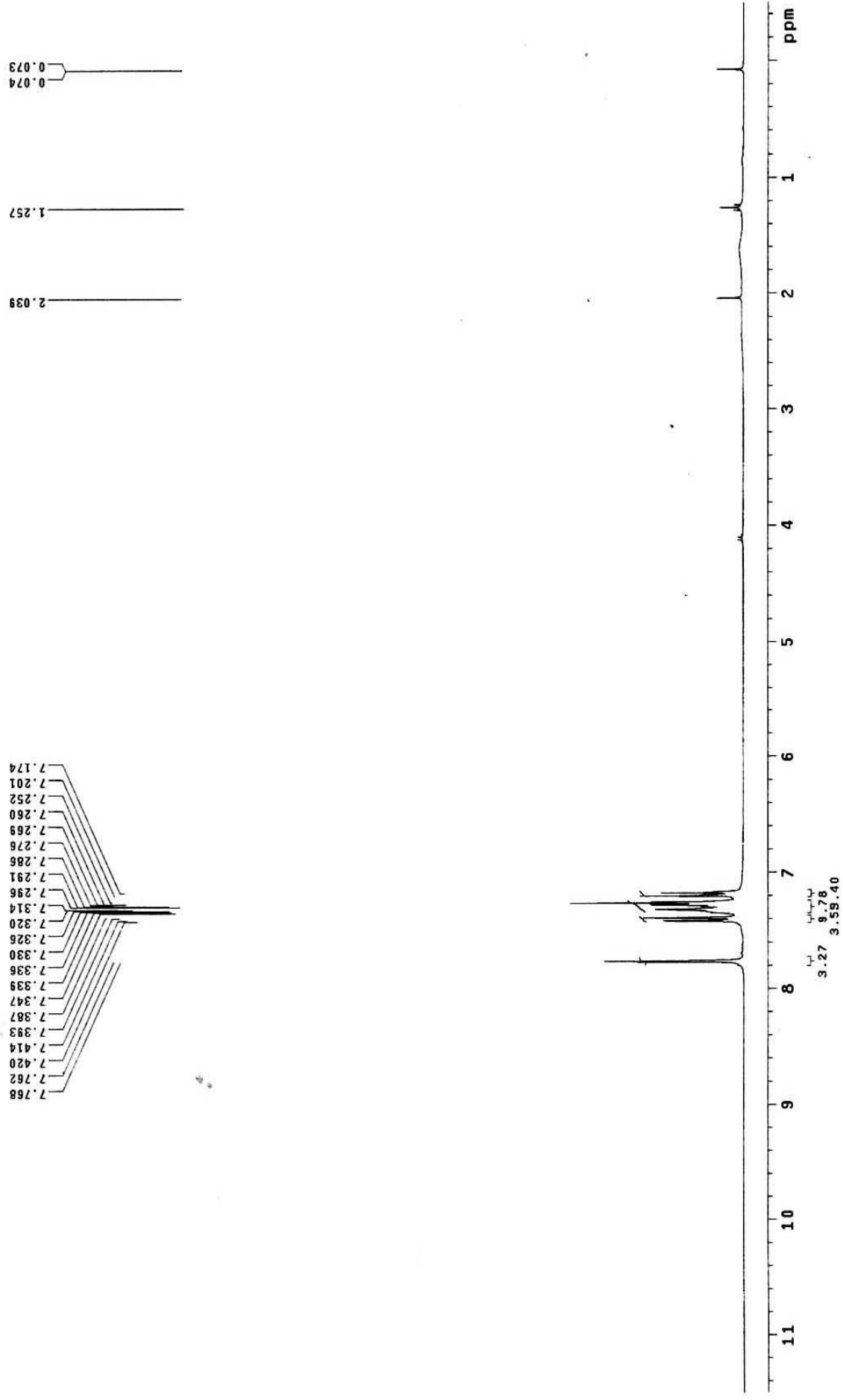
附圖 2. 3,6-dibromophenanthrenequinone , (C1) 的 LRMS 圖

附圖 3.3,6-dibromofluorenone , (C2) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖

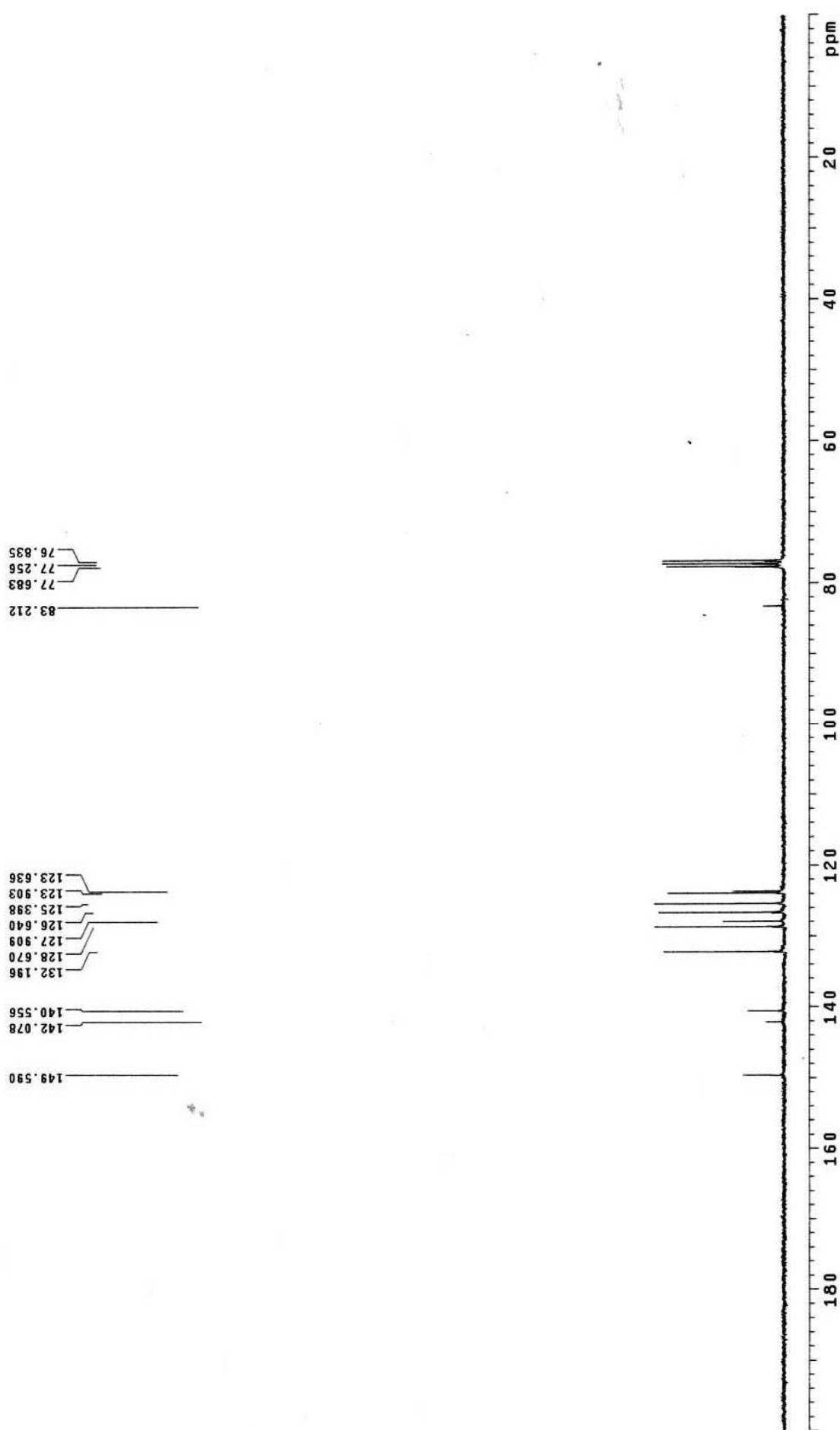




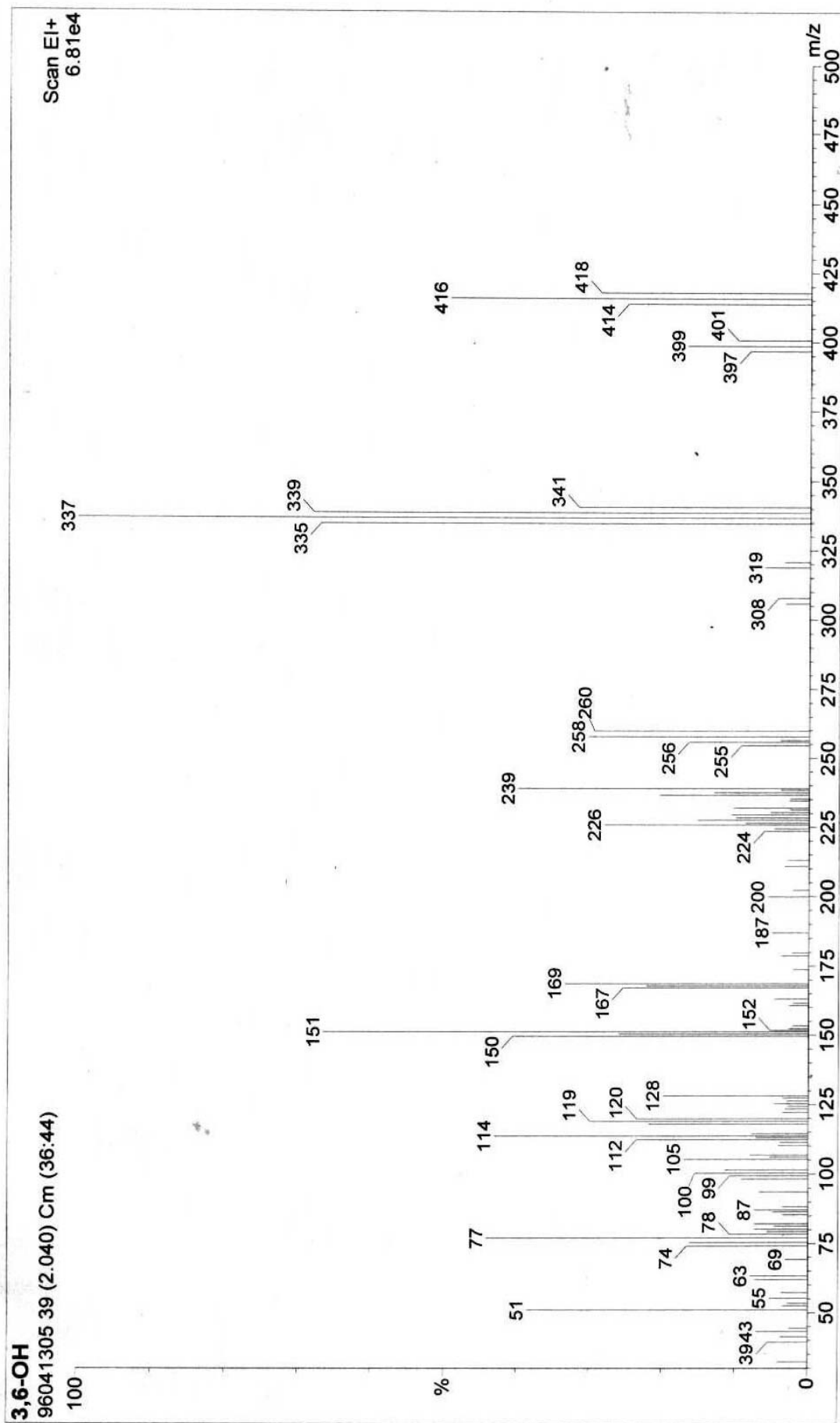
附圖 4. 3,6-dibromofluorenone , (C2) 的 LRMS 圖



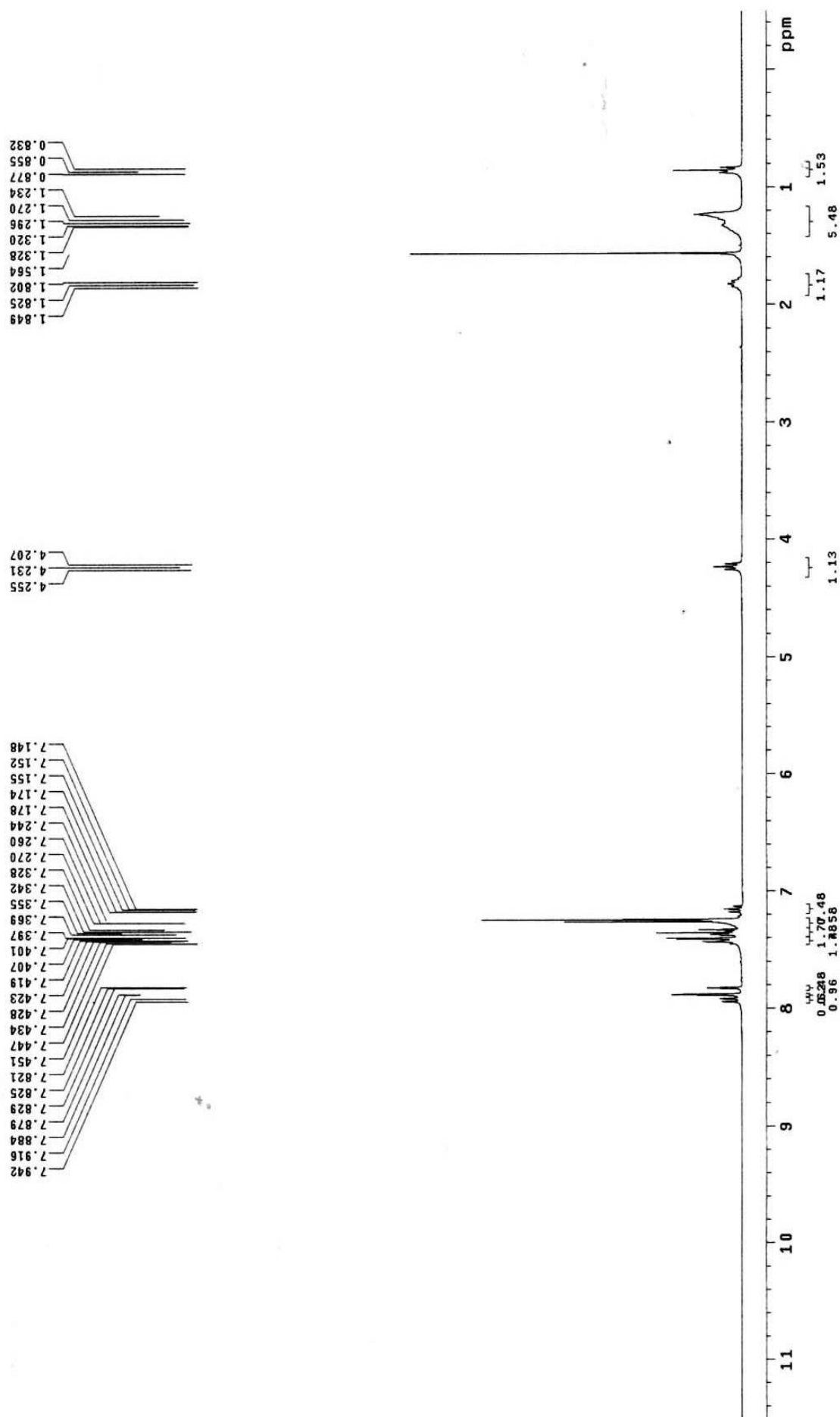
附圖 5. 3,6-dibromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-ol , (C3) 的 ^1H -NMR 光譜圖



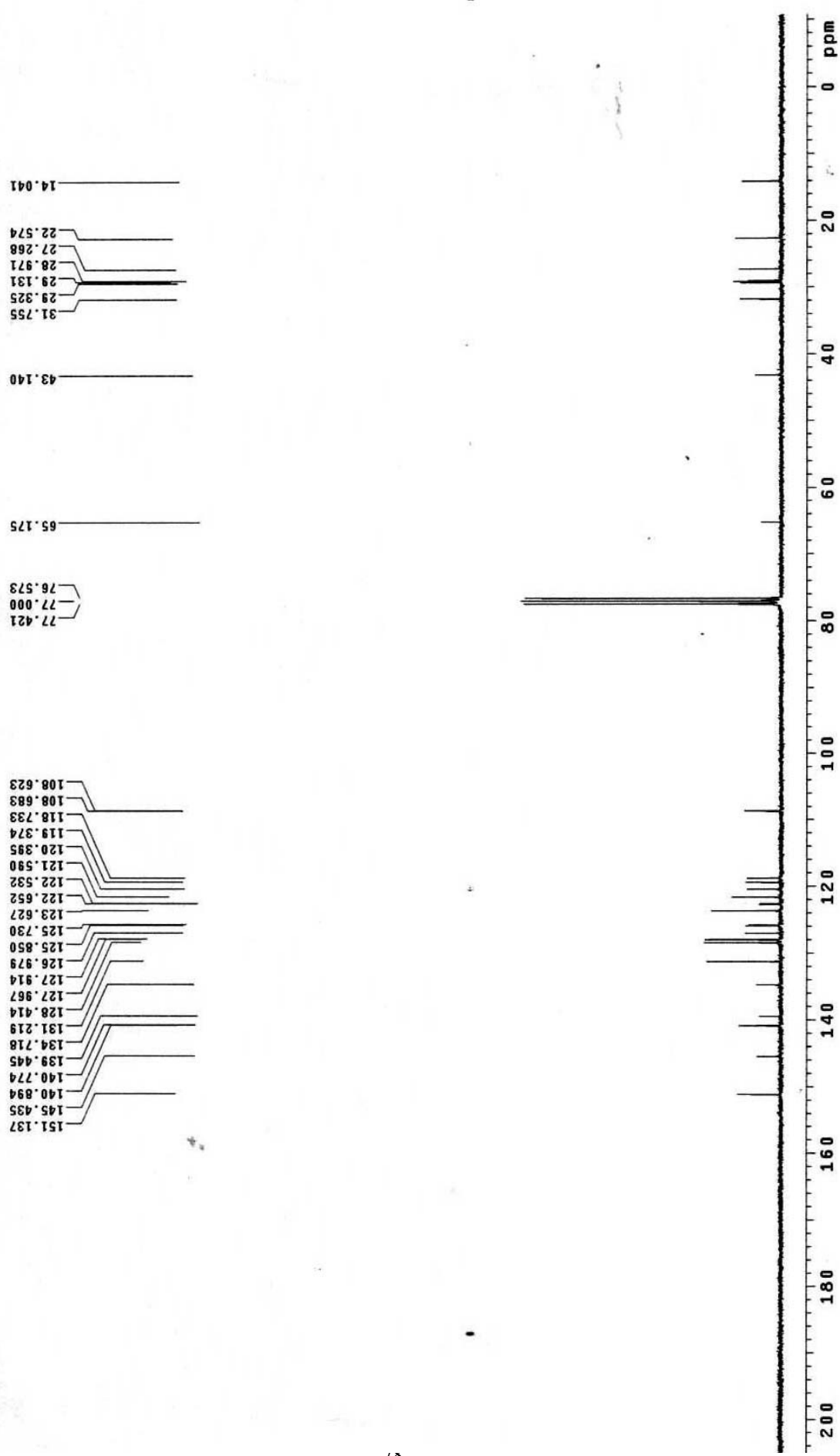
附圖 6. 3,6-dibromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-ol , (C3) 的 ^{13}C -NMR 光譜圖



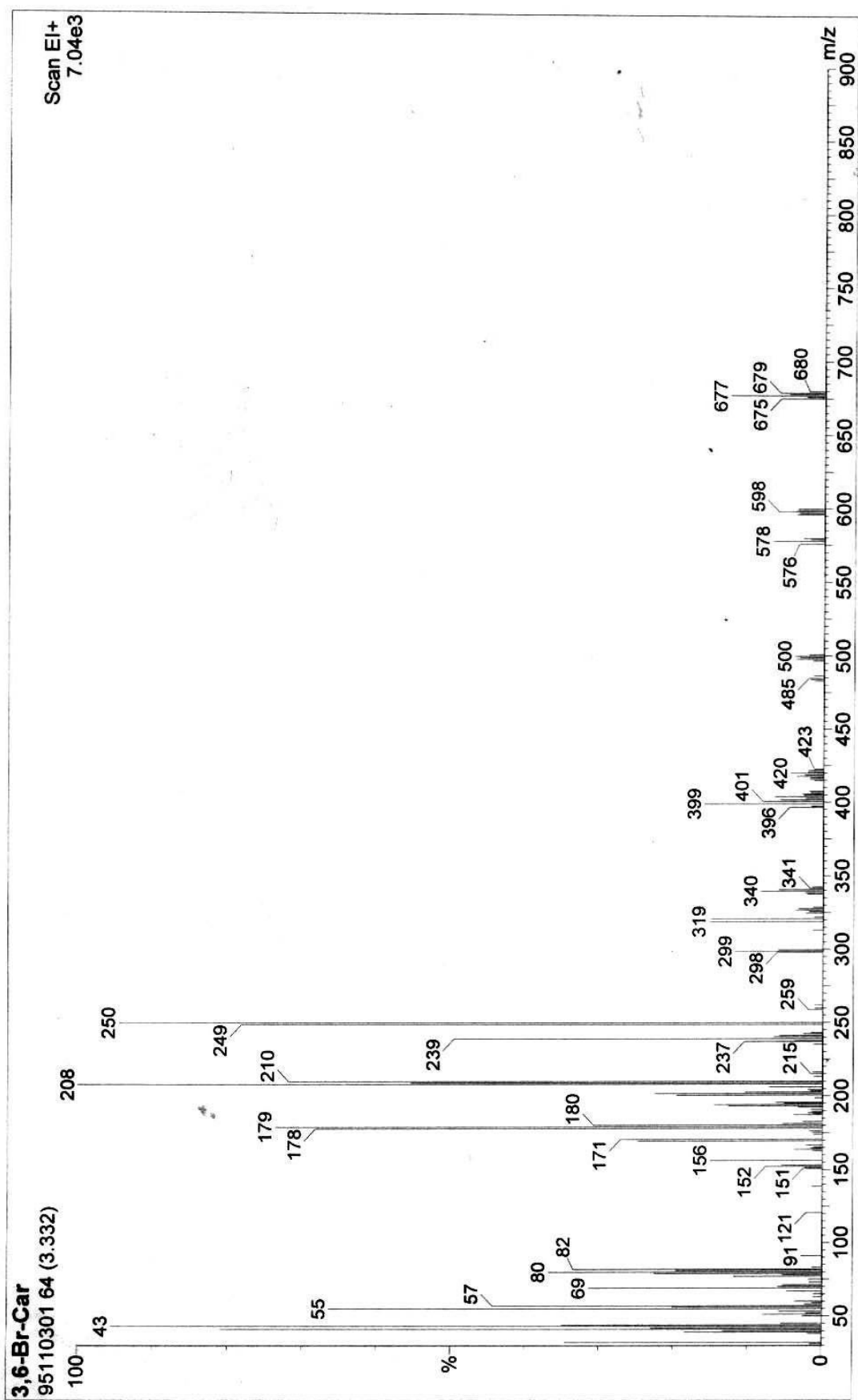
附圖 7. 3,6-dibromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-ol , (C3) 的 LRMS 圖



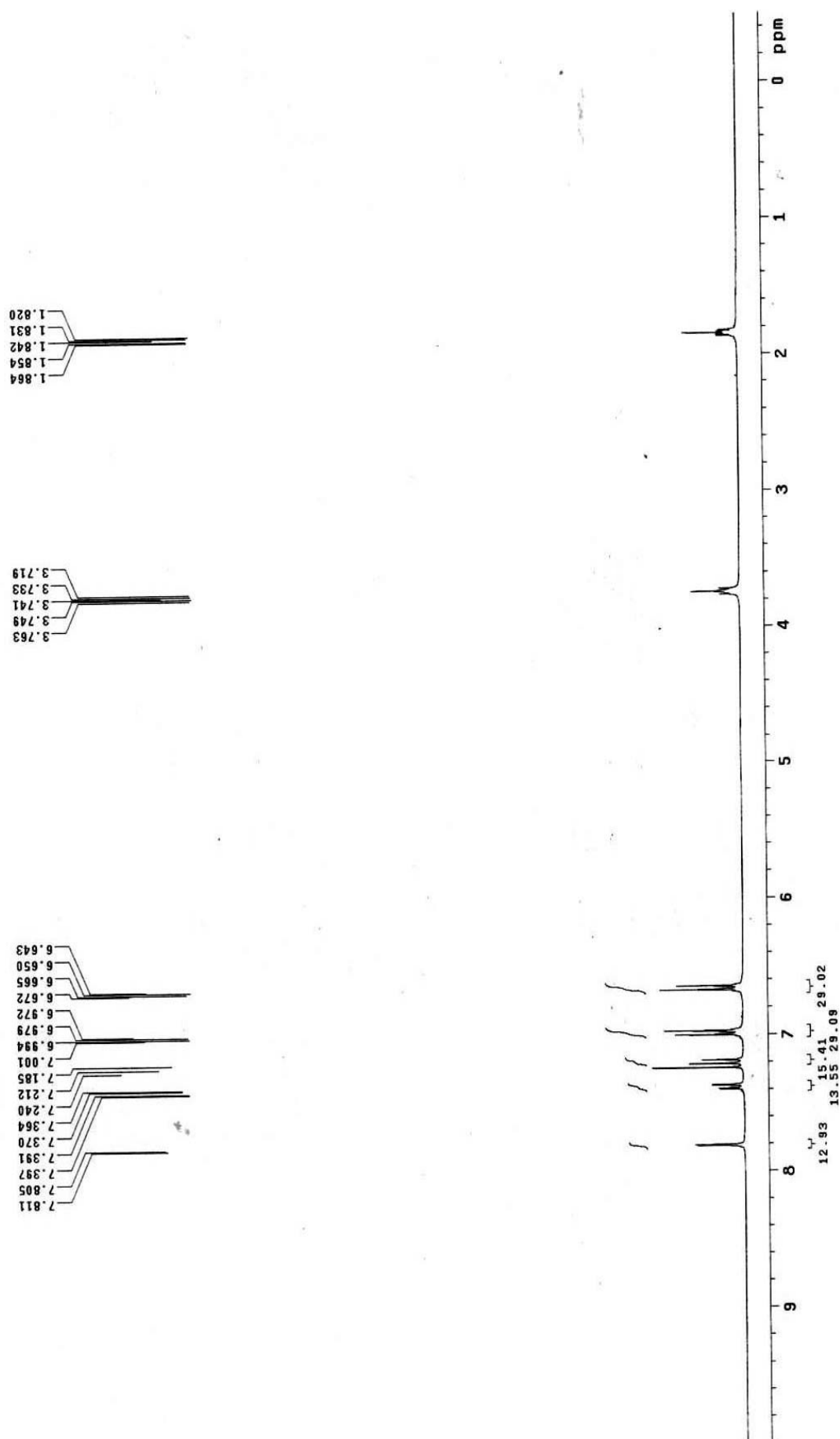
附圖 8. 3-(3,6-dibromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-9-ocyl-9H-carbazole , (C4) 的 ^1H -NMR 光譜圖



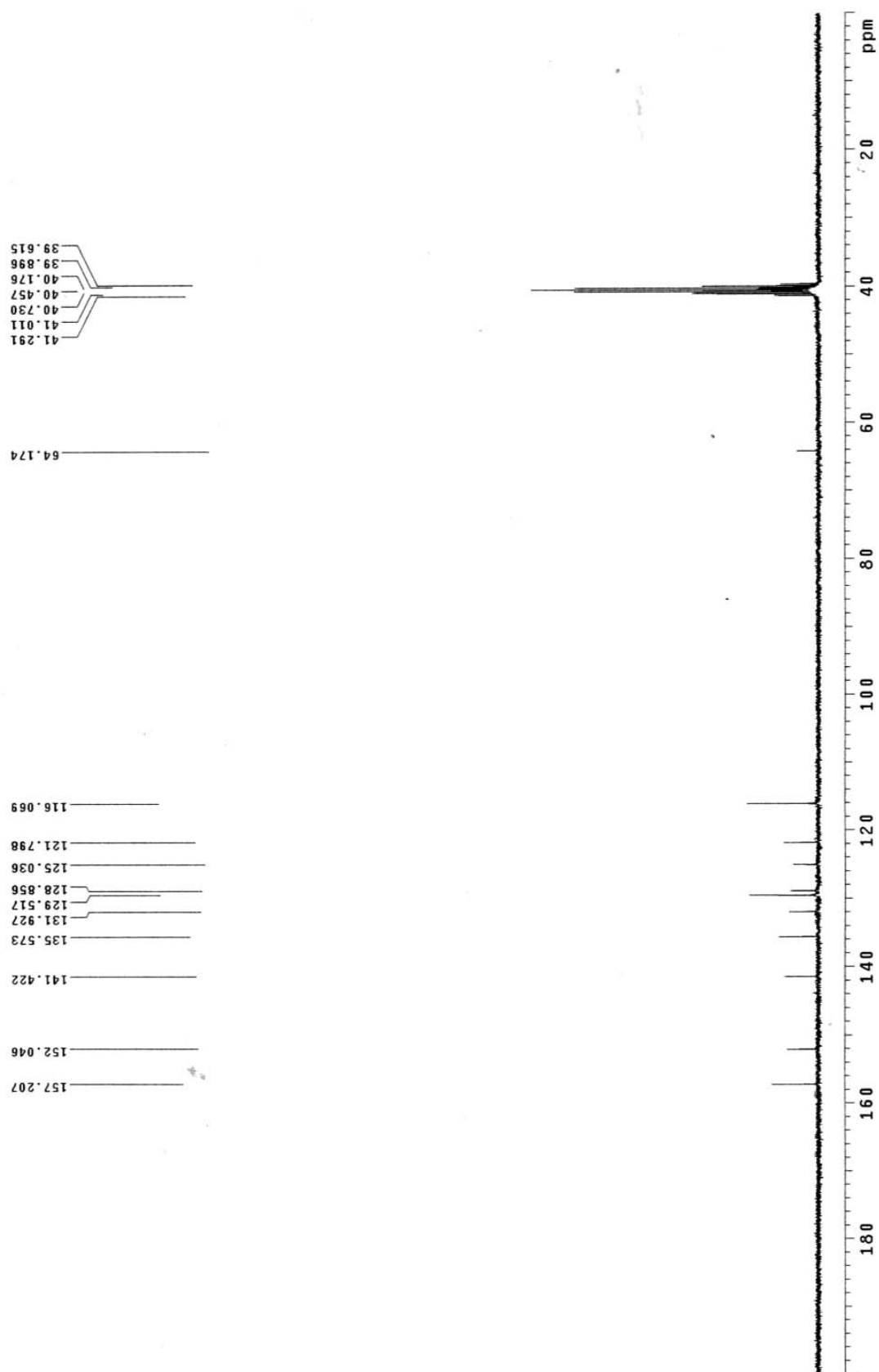
附圖 9. 3-(3,6-dibromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-9-ocyl-9H-carbazole , (C4) 的 ^{13}C -NMR 光譜圖



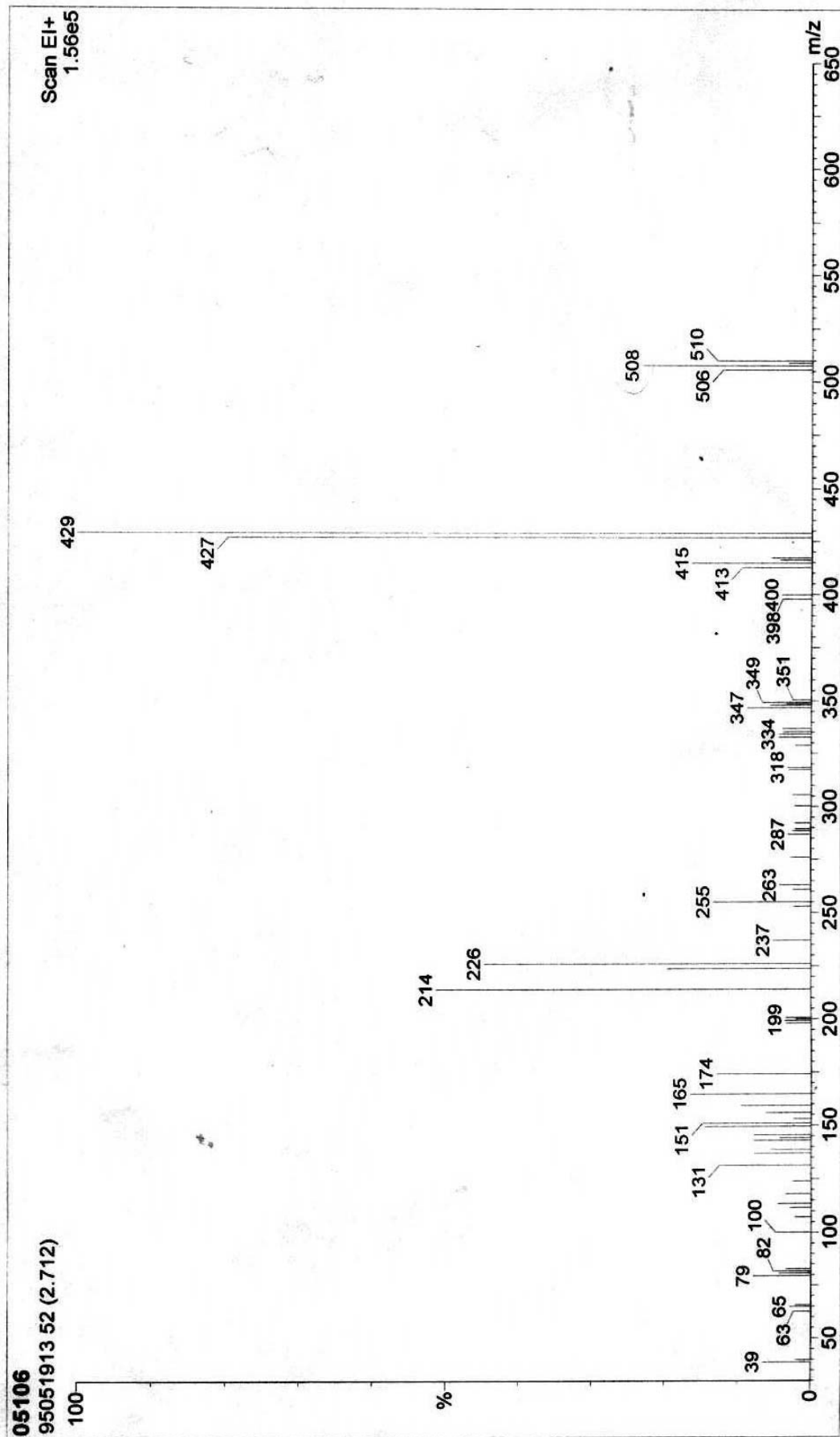
附圖 10. 3-(3,6-dibromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-9-ocyl-9H-carbazole , (C4) 的 LRMS 圖



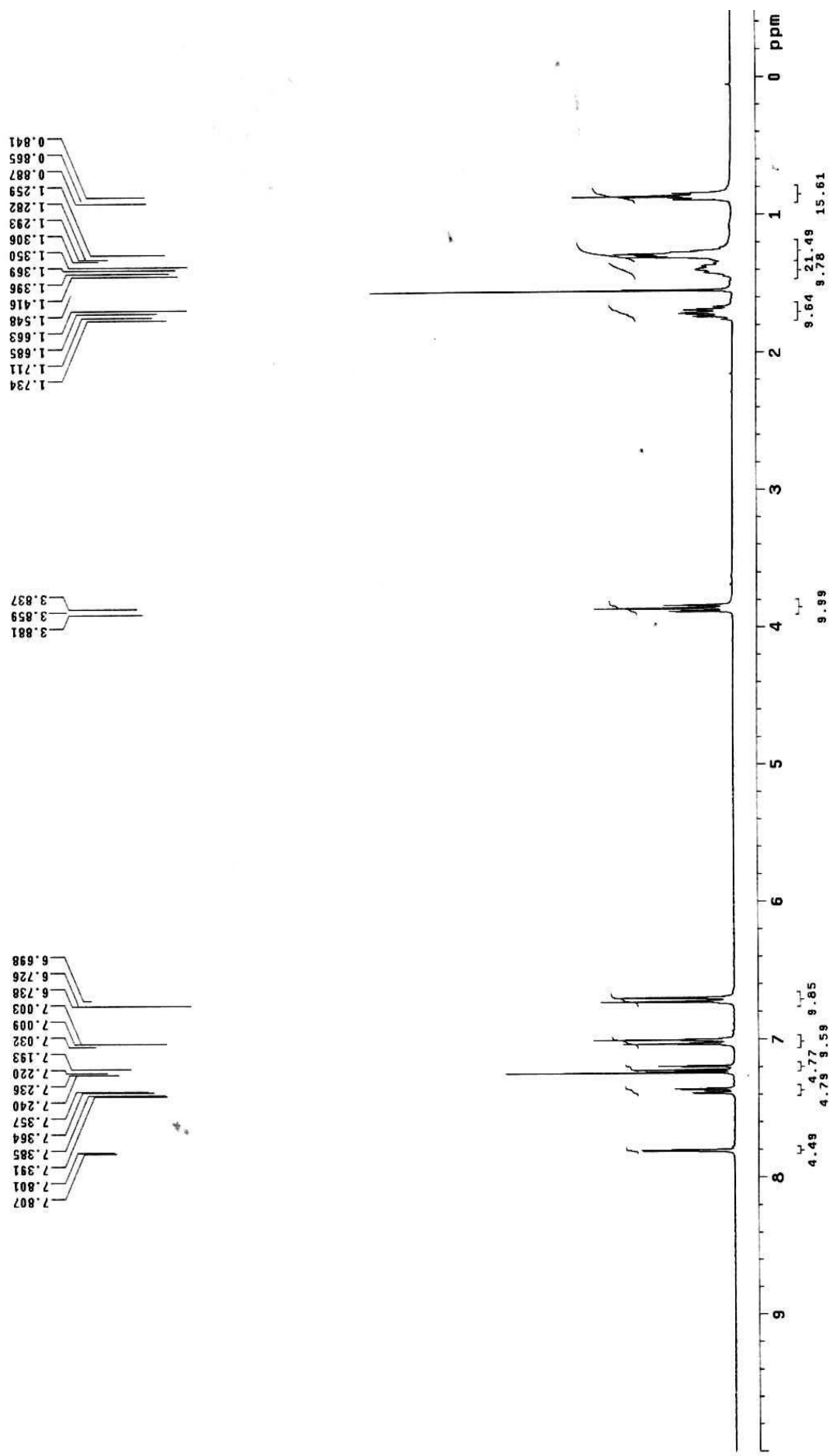
附圖 11. 3,6-dibromo-9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene , (C5) 的 ¹H-NMR 光譜圖



附圖 12. 3,6-dibromo-9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene , (C5) 的 ^{13}C -NMR 光譜圖

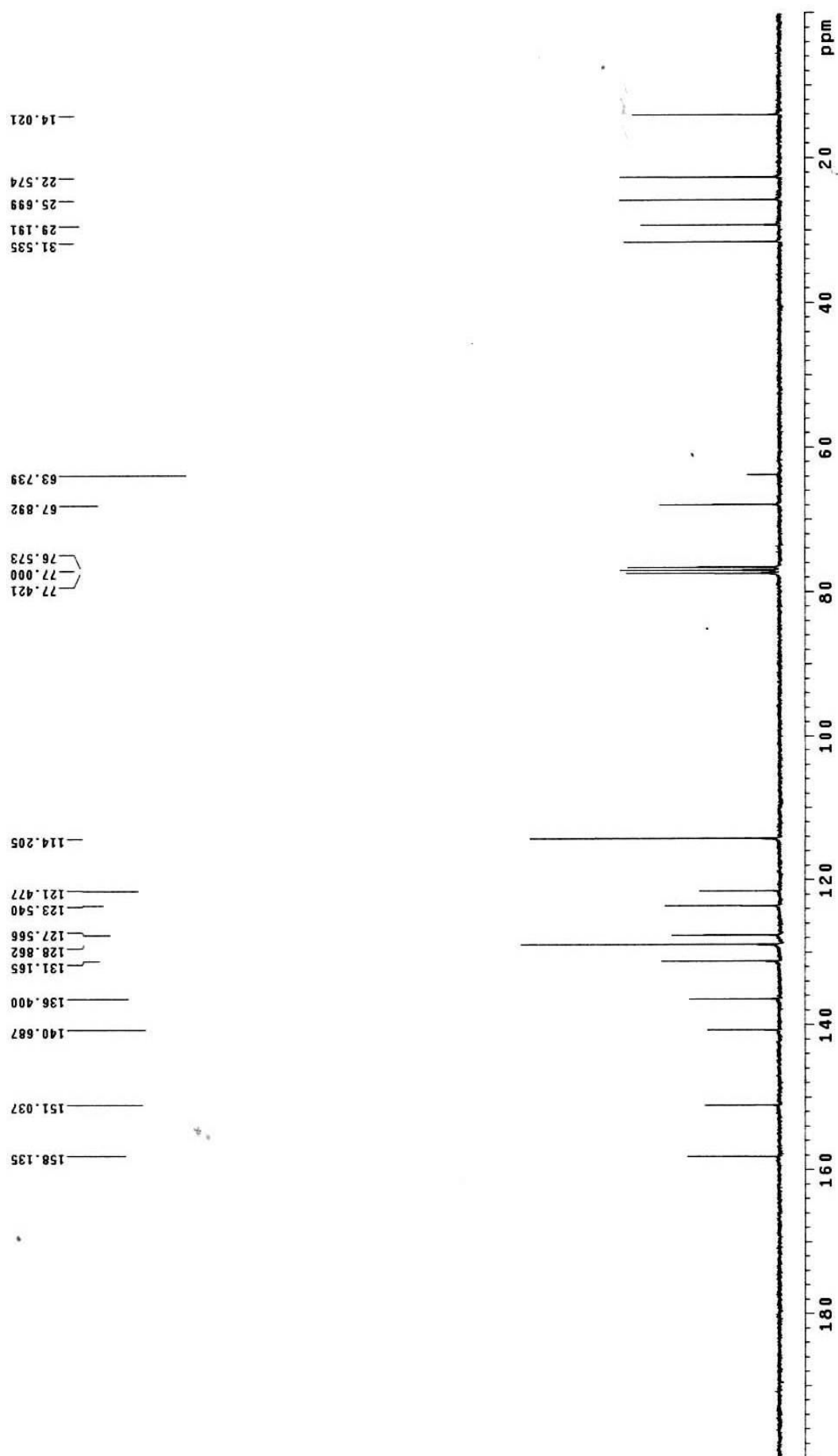


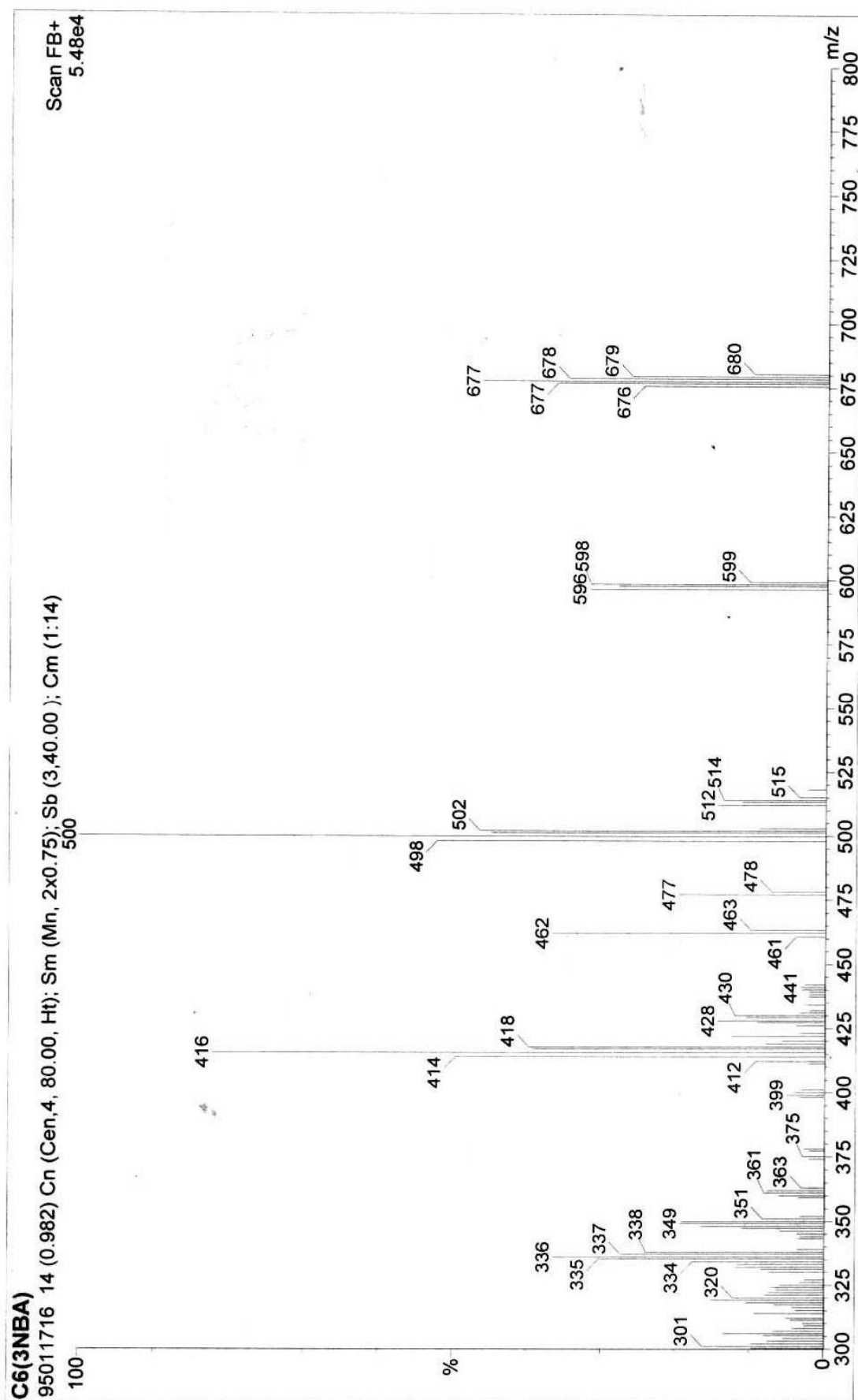
附圖 13. 3,6-dibromo-9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene , (C5) 的 LRMS 圖



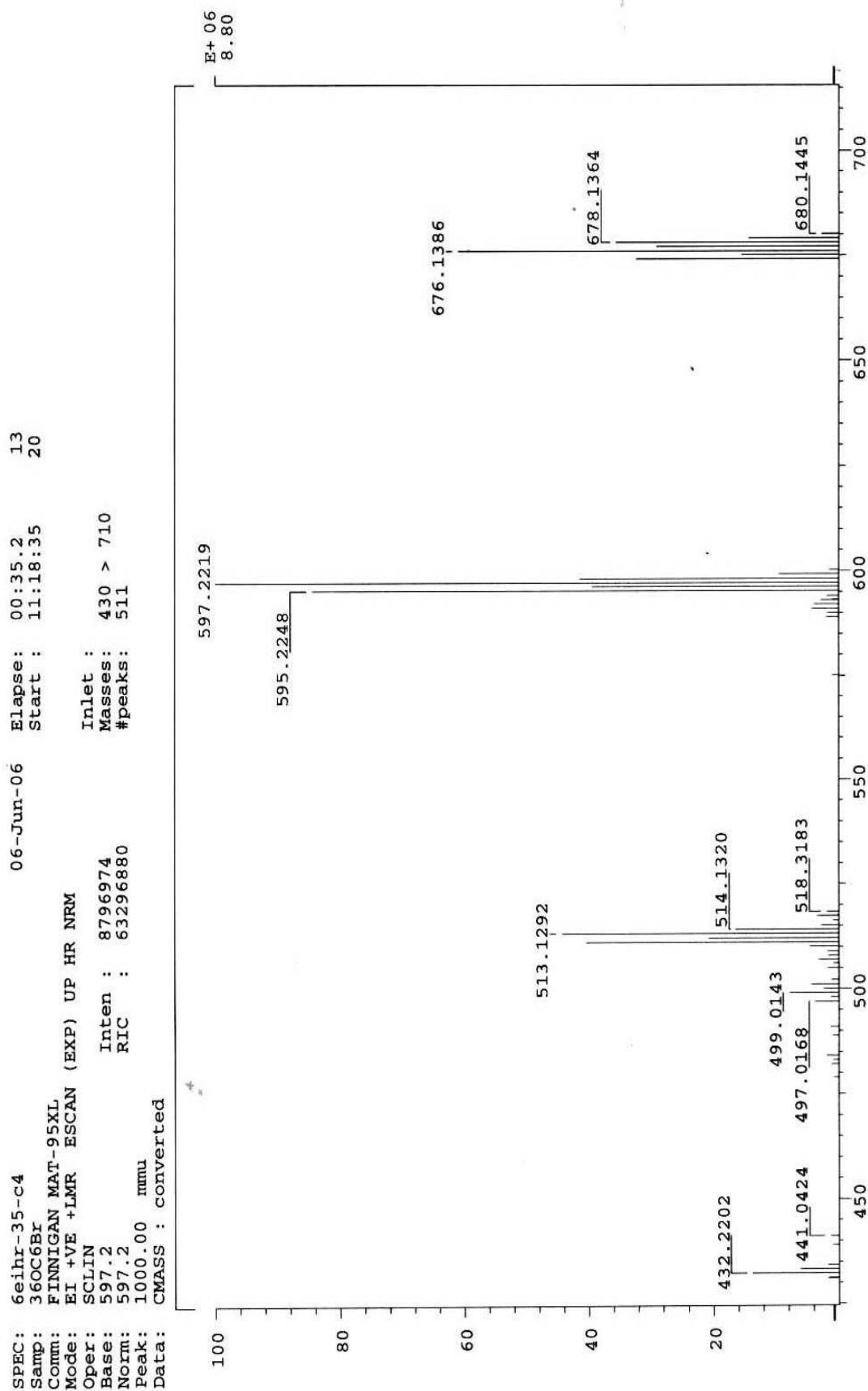
附圖 14. 3,6-dibromo-9,9-bis[4-(hexyloxy)phenyl] fluorene , (C6) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖

附圖 15. 3,6-*di*bromo-9,9-bis[4-(hexyloxy)phenyl] fluorene , (C6) ^{13}C -NMR 光譜圖

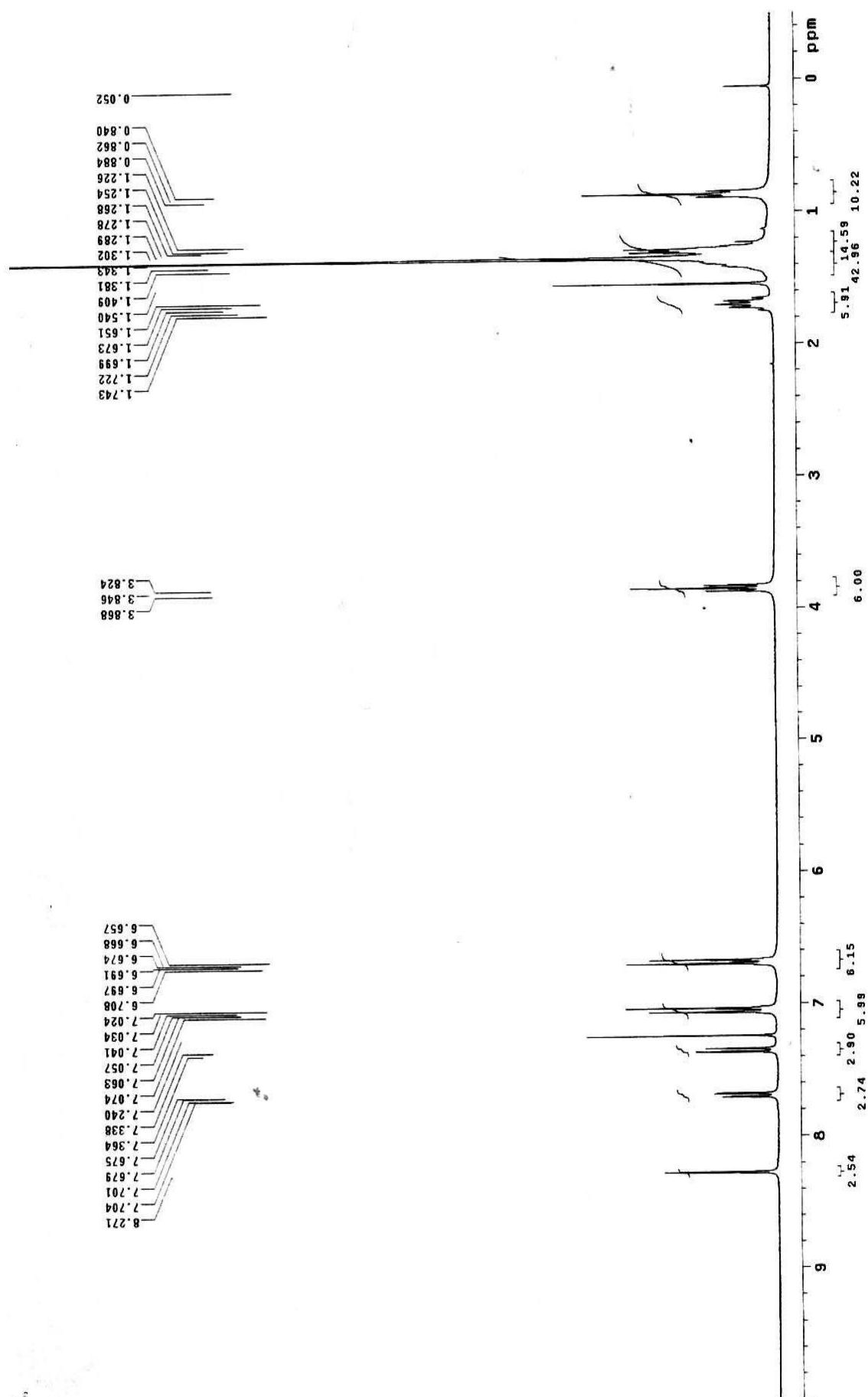




附圖 16. 3,6-dibromo-9,9-bis[4-(hexyloxy)phenyl] fluorene , (C6) 的 LRMS 圖

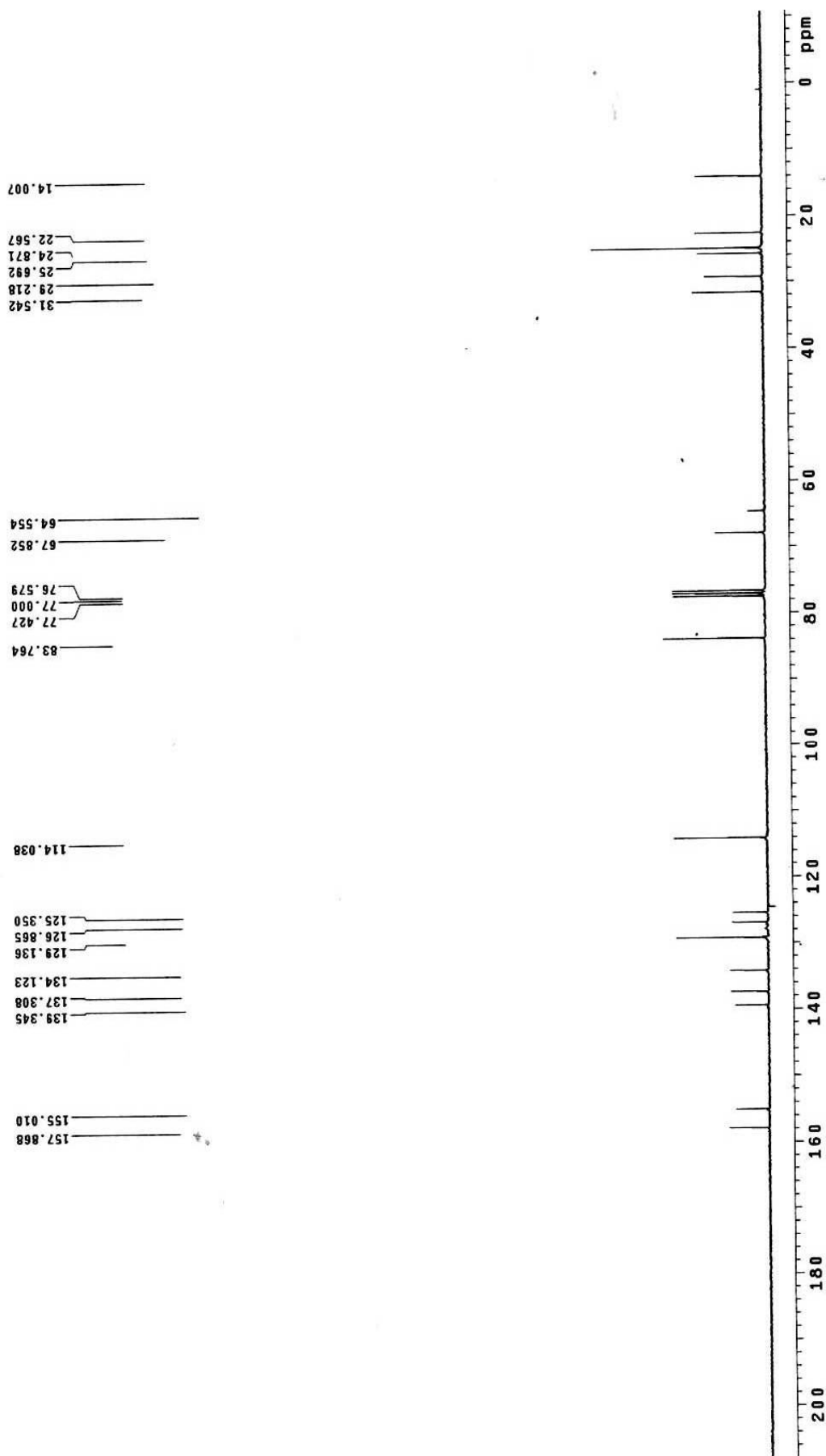


附圖 17. 3,6-dibromo-9,9-bis[4-(hexyloxy)phenyl]fluorene , (C6) 的 HRMS 圖

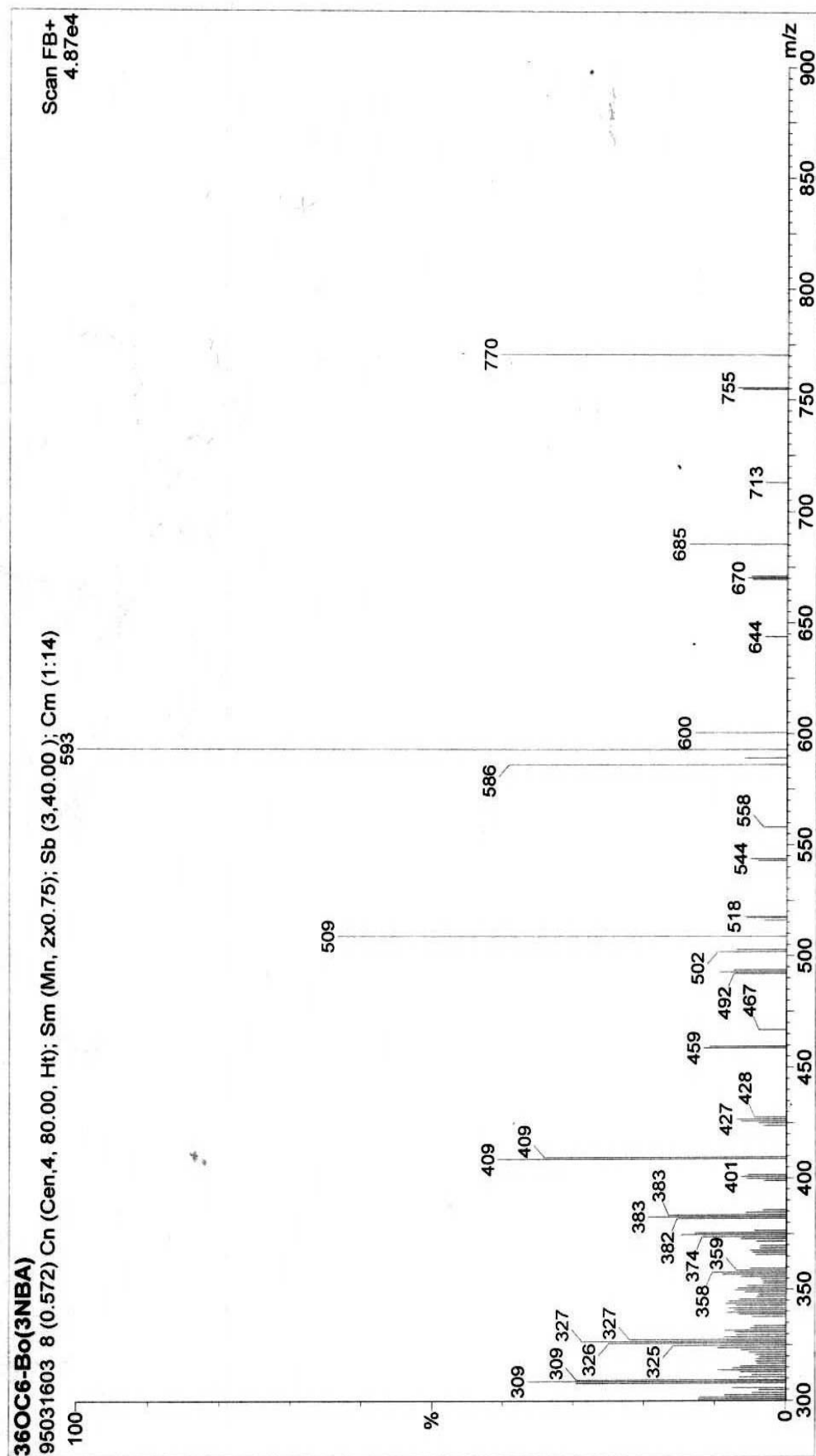


附圖 18. 2-(9,9-bis(4-(hexyloxy)phenyl)-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaboro

lan-2-yl)-fluoren-6-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, (C7) 的 ^1H -NMR 光譜圖



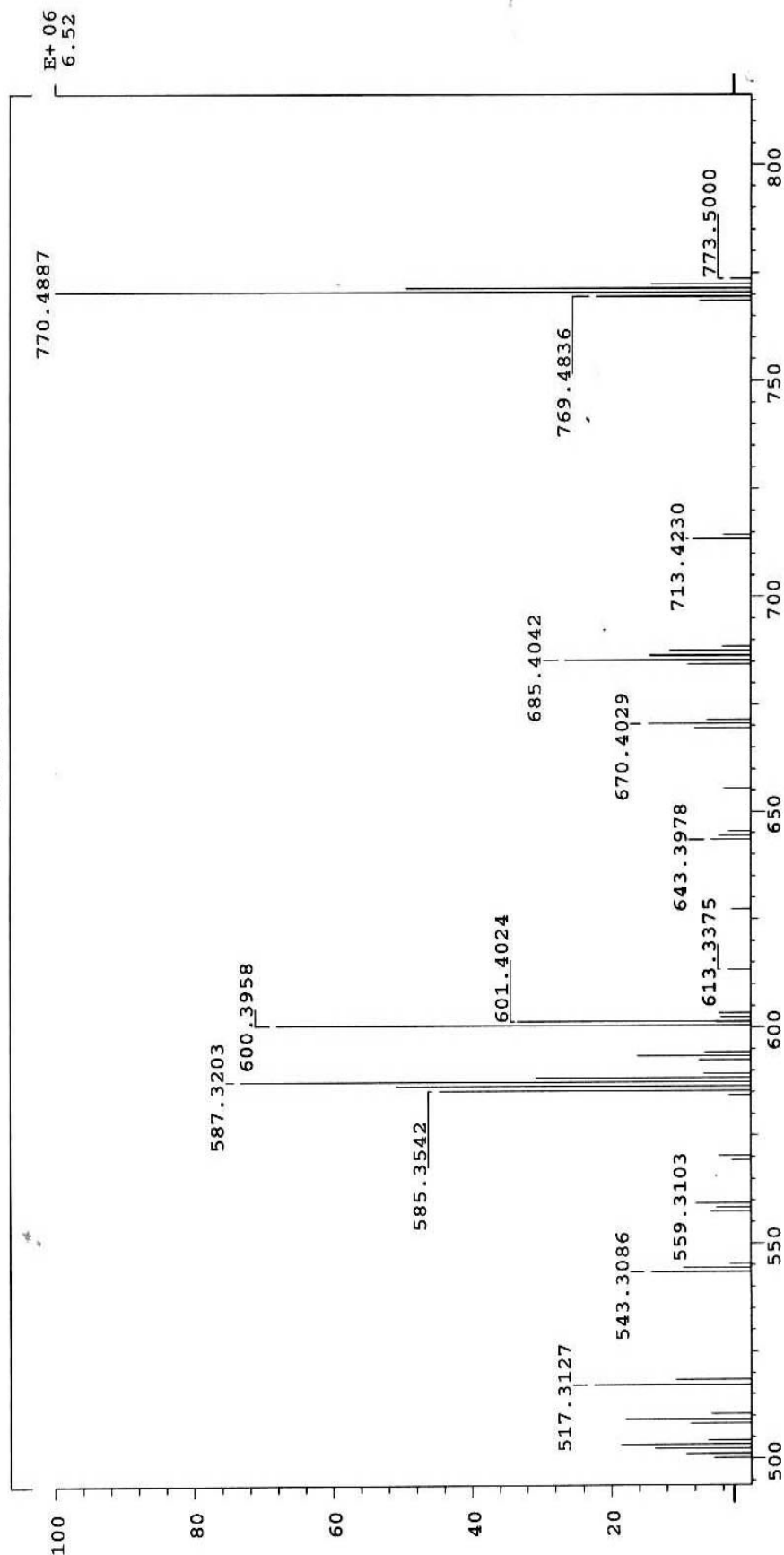
附圖 19. 2-(9,9-bis(4-(hexyloxy)phenyl)-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-fluorene-6-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane , (C7) ^{13}C -NMR 光譜圖



附圖 20. 2-(9,9-bis(4-(hexyloxy)phenyl)-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaboro

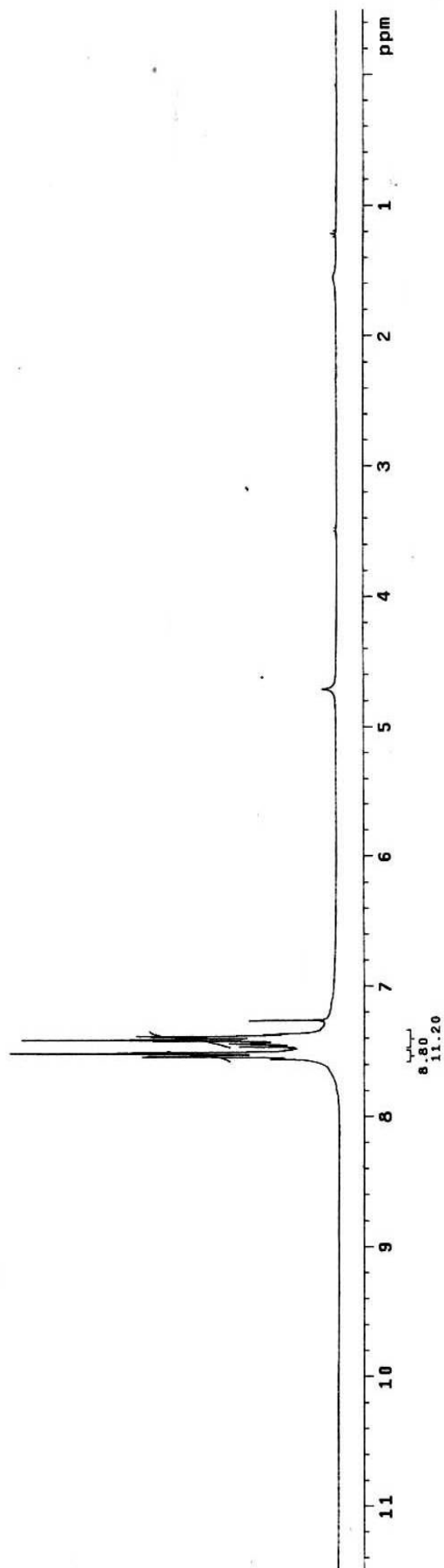
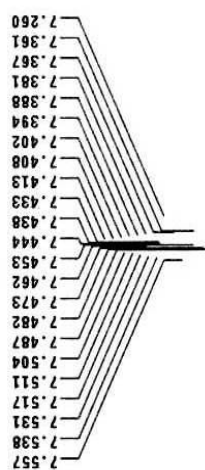
lan-2-yl)-fluoren-6-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane , (C7) 的 LRMS 圖

SPEC: 6eihr-36a-cl2-a 06-Jun-06 Elapse: 00:05.3 1
 Samp: 36OC6Bo Start: 11:26:04 1
 Comm: FINNIGAN MAT-95XL
 Mode: EI +VE +LMR ESCAN (EXP) UP HR NRM
 Oper: SCLIN Inlet: 500 > 800
 Base: 770.5 Inten: 6519682 Masses: 810
 Norm: 770.5 RIC: 66386443 #peaks: 810
 Peak: 1000.00 mmu
 Data: AVER: Scans 1-2 from /usr/users/finnigan/data/LIN-06-06/6eihr

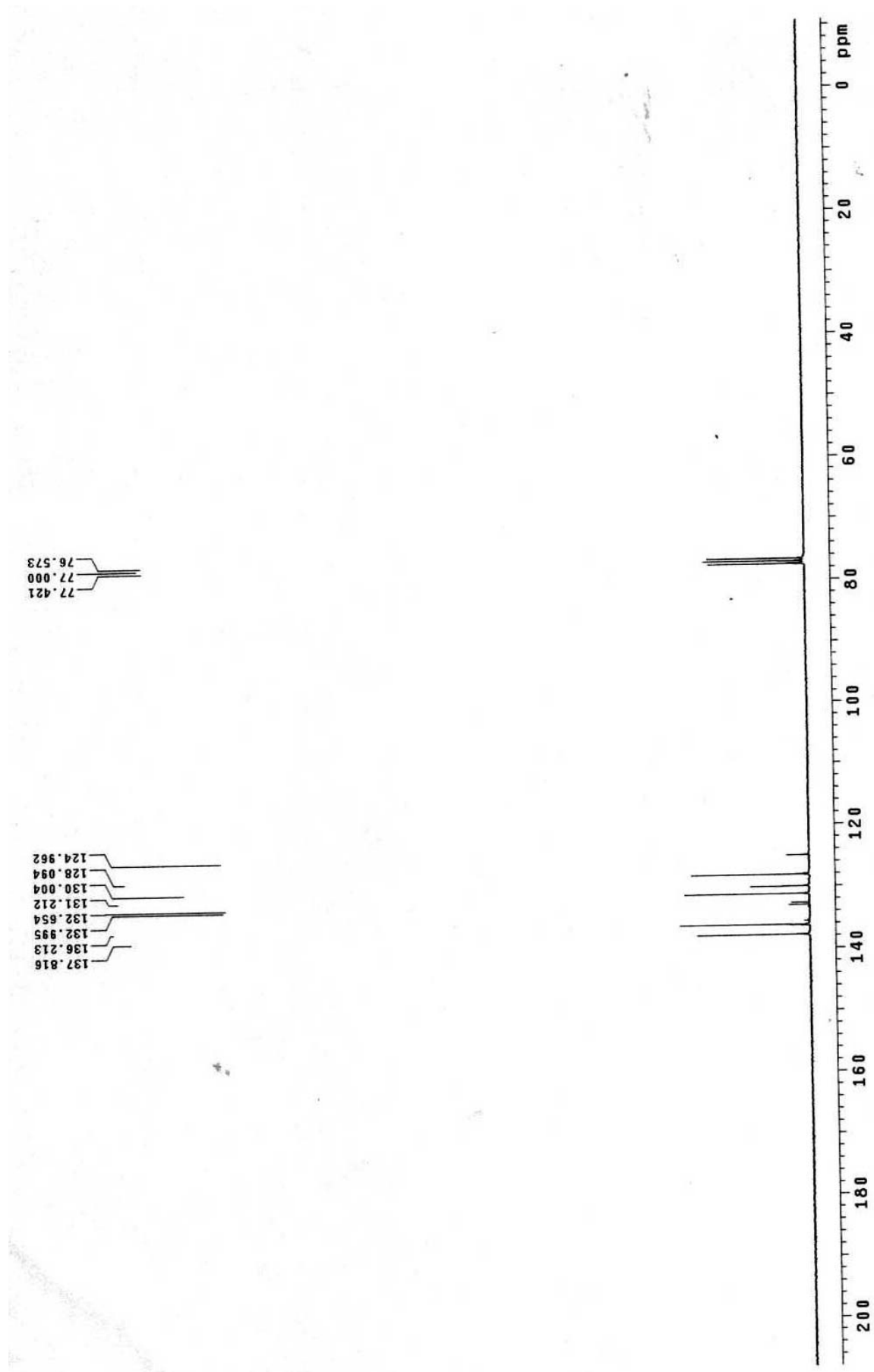


附圖 21. 2-(9,9-bis(4-(hexyloxy)phenyl)-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaboro

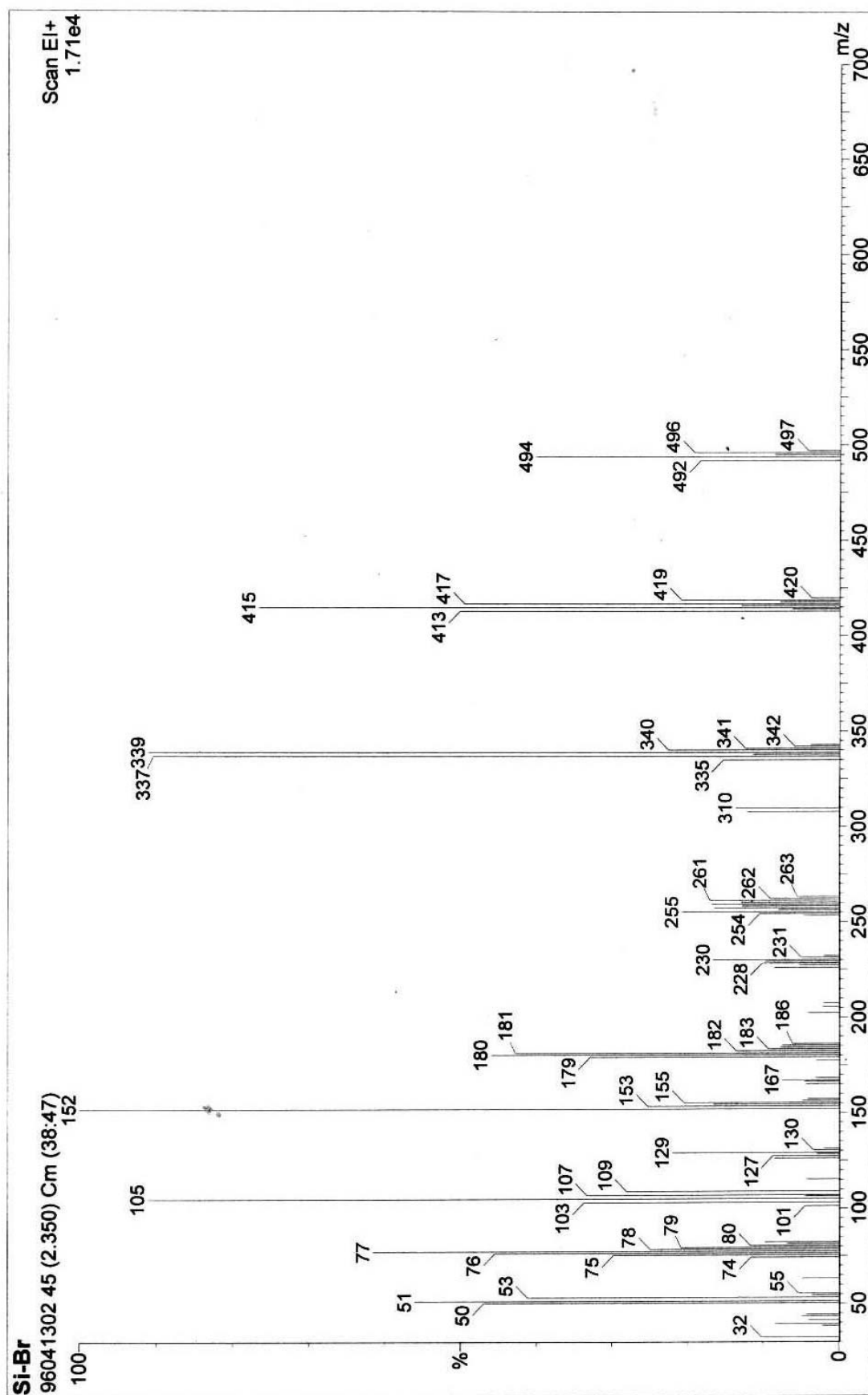
lan-2-yl)-fluoren-6-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane , (C7) 的 HRMS 圖



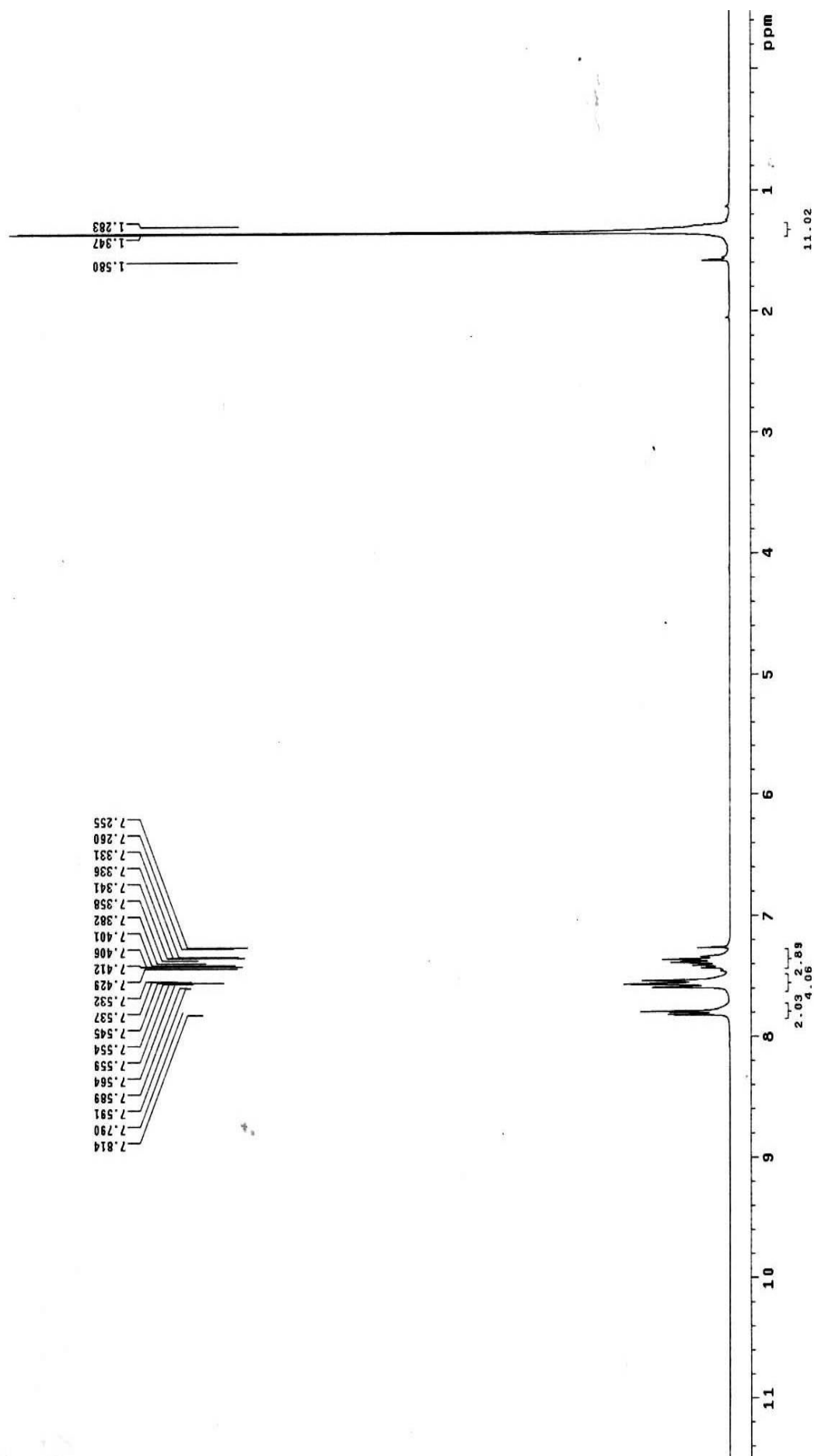
附圖 22. bis(4-bromophenyl)diphenyl silane , (C8) 的 ^1H -NMR 光譜圖



附圖 23. bis(4-bromophenyl)diphenyl silane , (C8) ¹³C-NMR 光譜圖

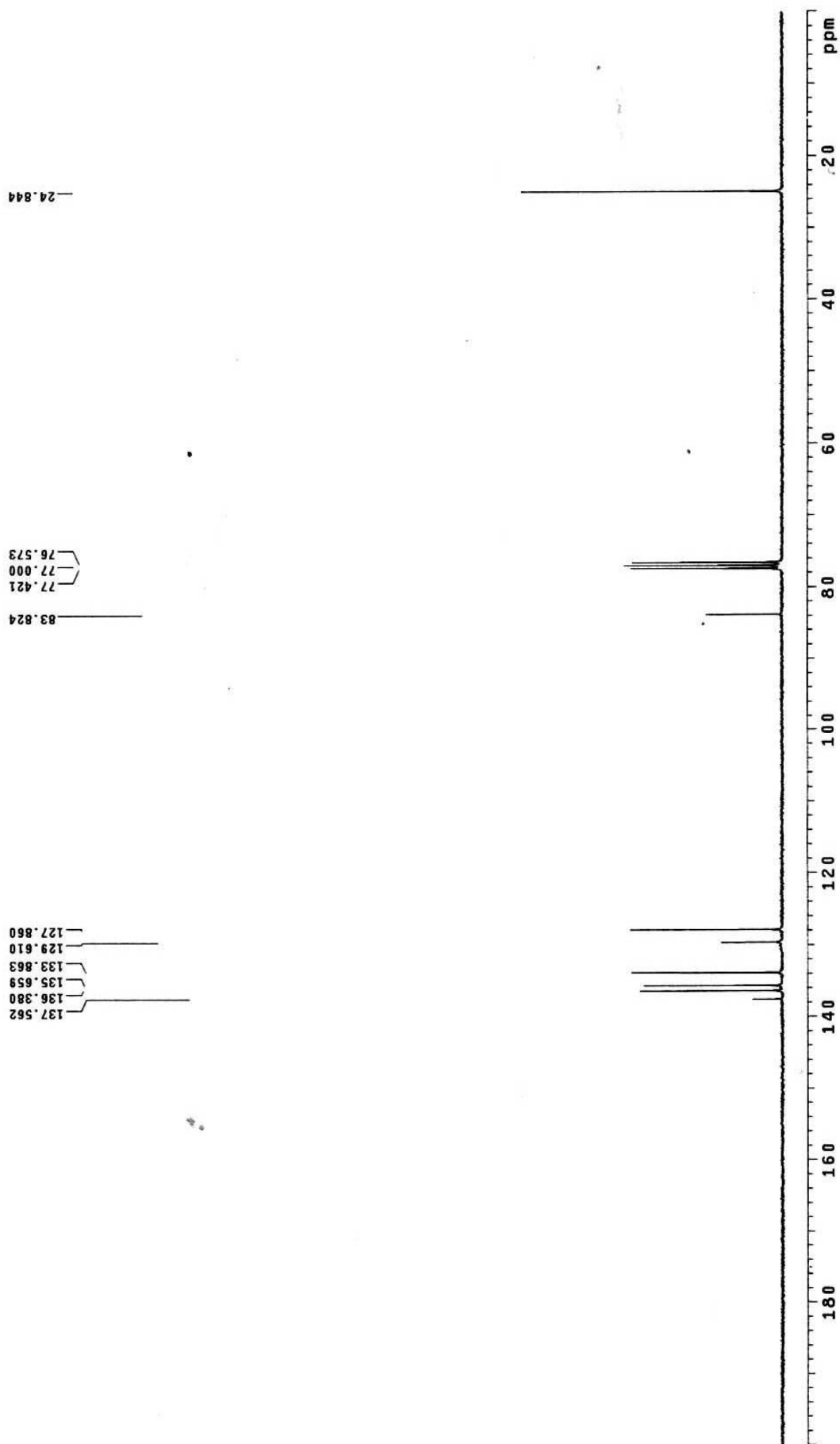


附圖 24. bis(4-bromophenyl)diphenyl silane , (C8) 的 LRMS 圖



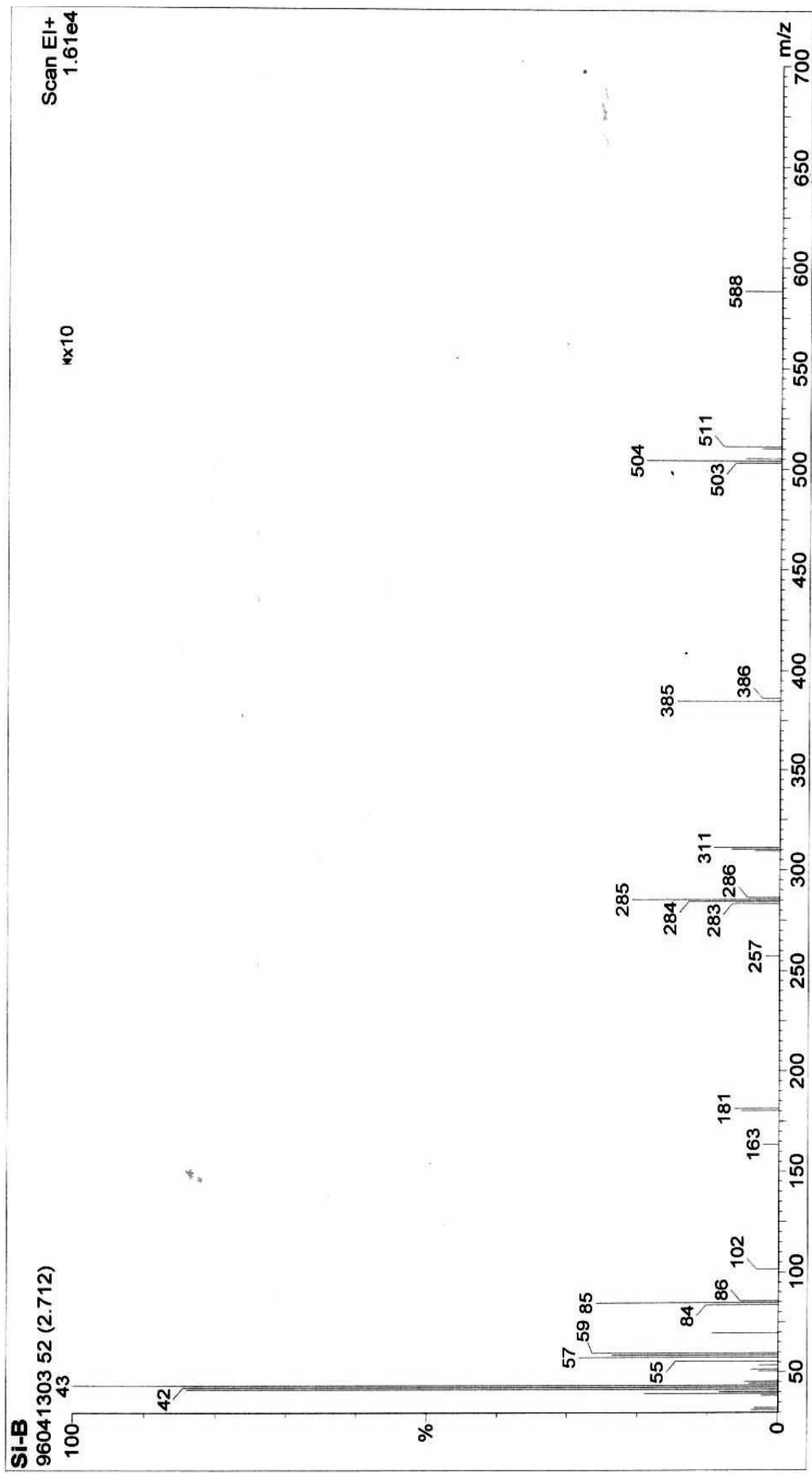
附圖 25.

4,4,5,5-tetramethyl-2-(4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)diphenylsilyl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolane , (C9) 的 ¹H-NMR 光譜圖



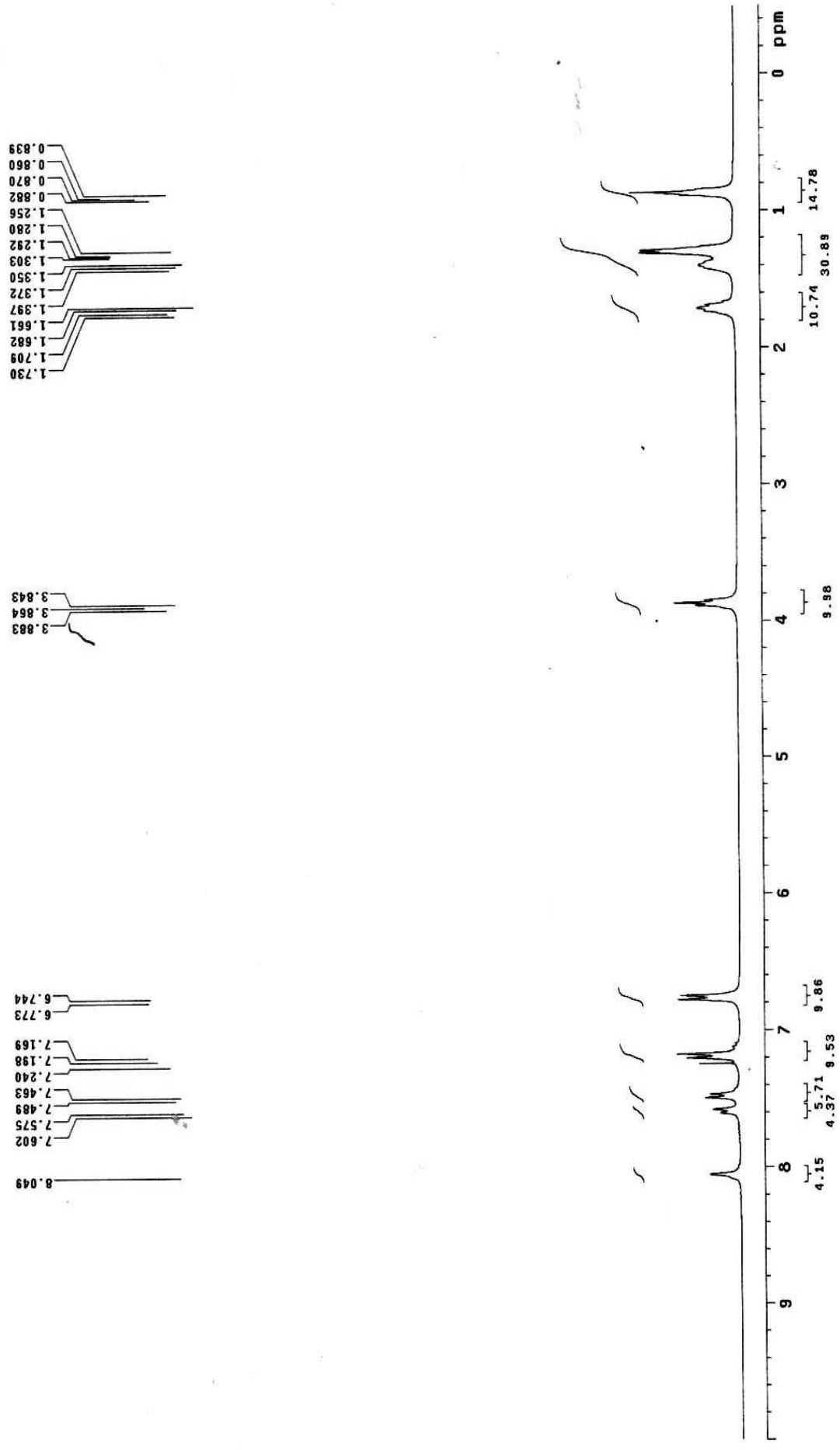
附圖 26.

4,4,5,5-tetramethyl-2-(4-((4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)diphenylsilyl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolane, (C9) ^{13}C -NMR 光譜圖



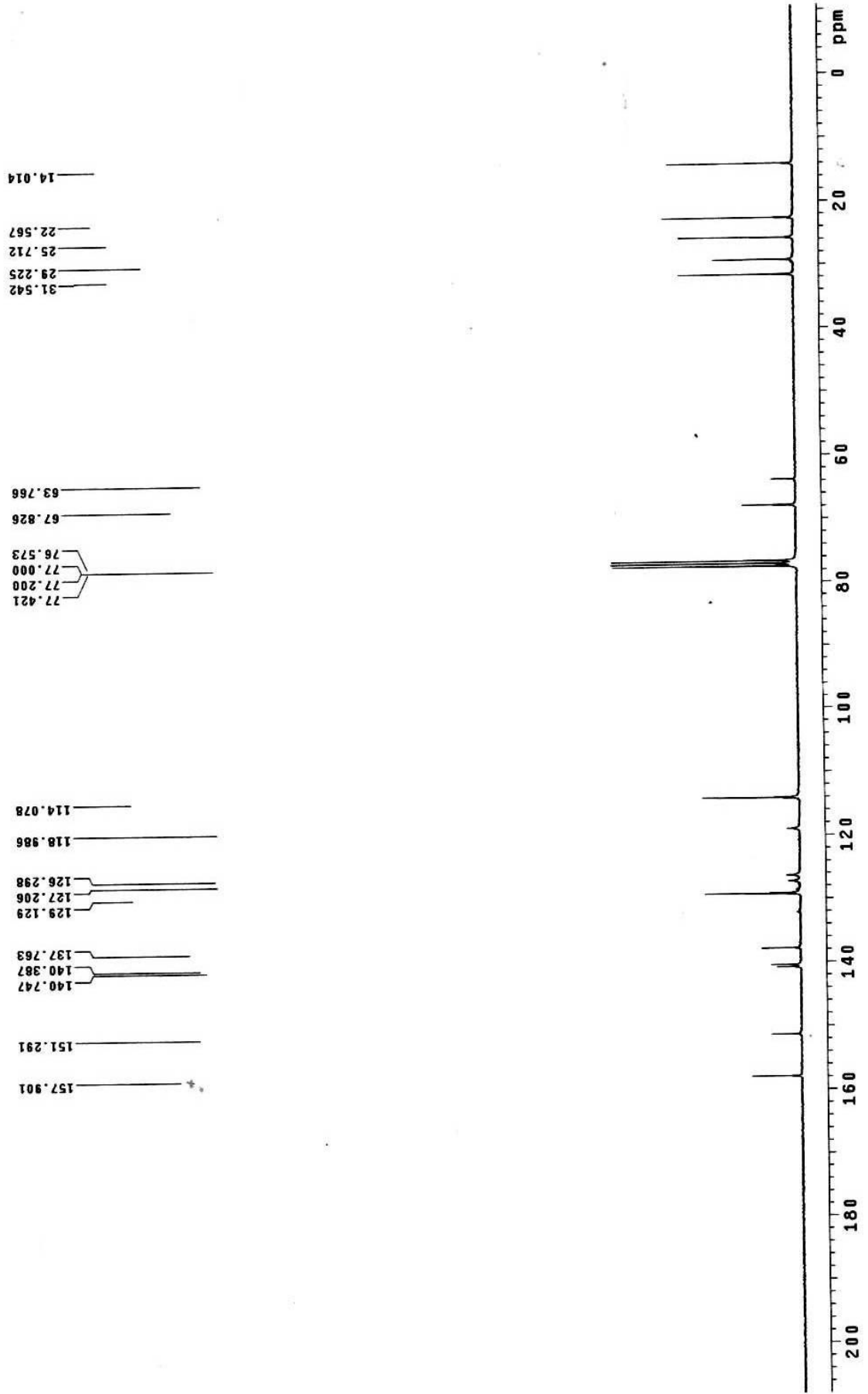
附圖 27.

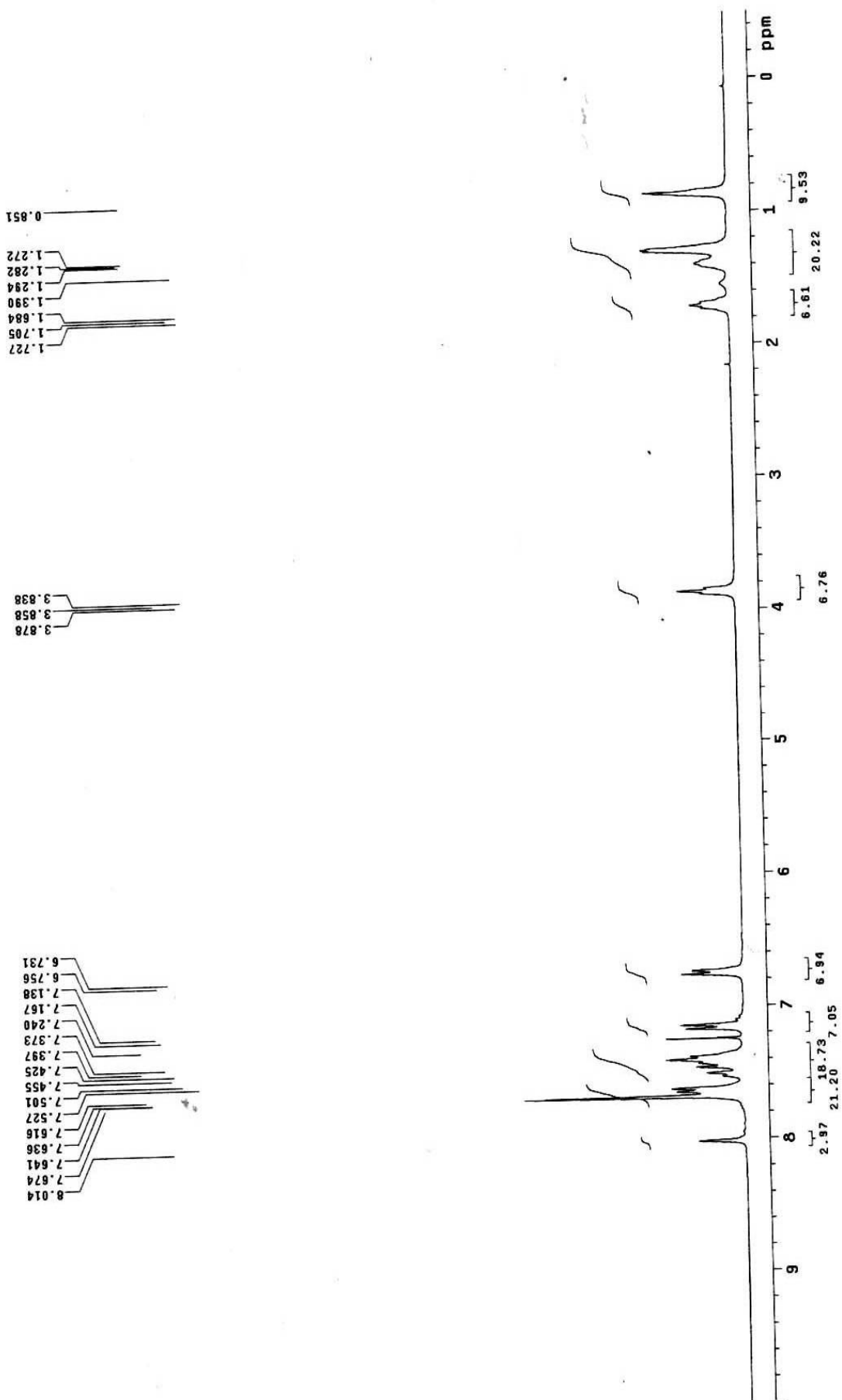
4,4,5,5-tetramethyl-2-(4-((4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)diphenylsilyl)phenyl)-1,3,2-dioxaboline , (C9) 的 LRMS 圖



附圖 28. 高分子 P1 的 ^1H -NMR 光譜圖

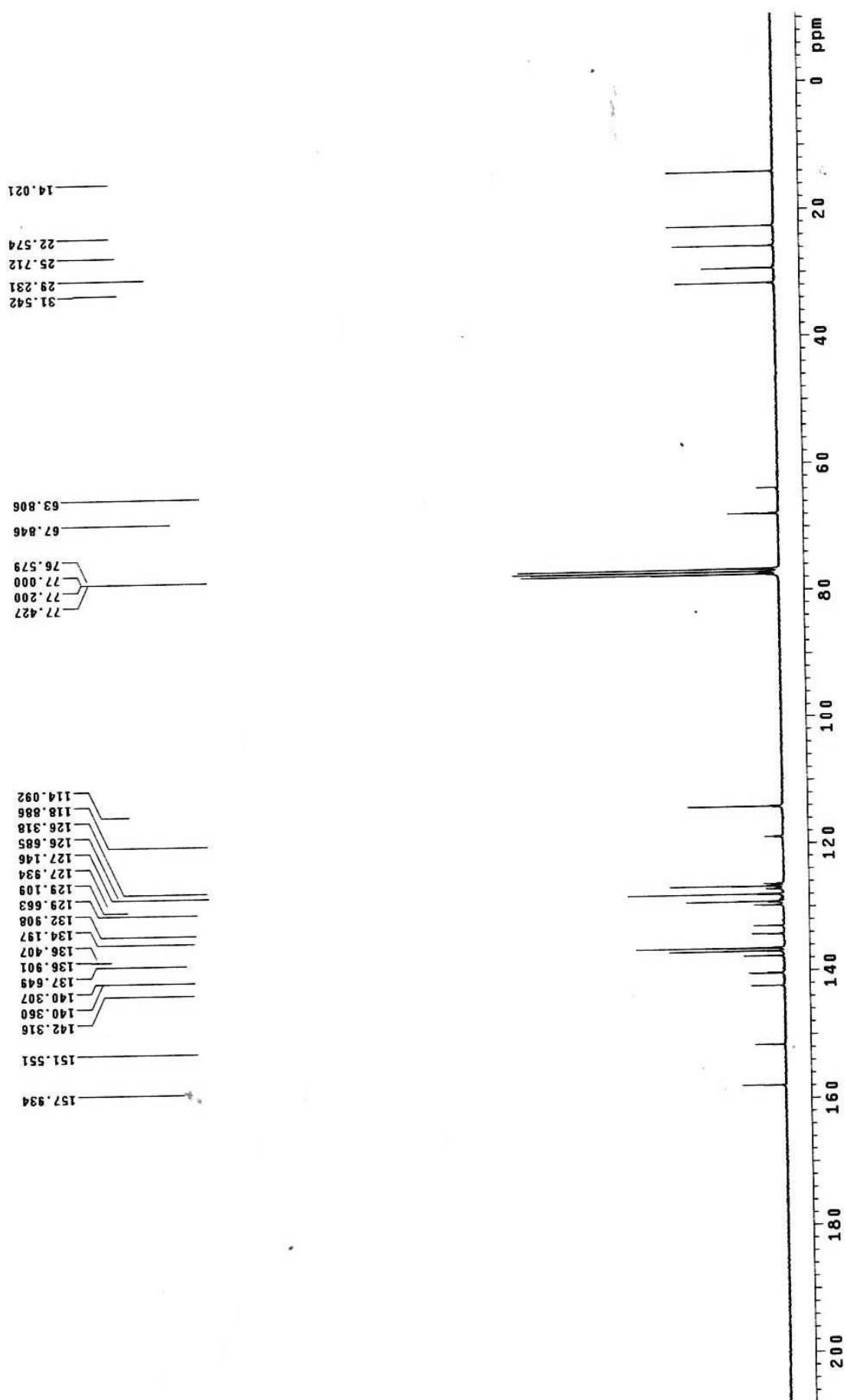
附圖 29. 高分子 P1 的 ^{13}C -NMR 光譜圖





附圖 30. 高分子子 P2 的 ^1H -NMR 光譜圖

附圖 31. 高分子 P2 的 ^{13}C -NMR 光譜圖



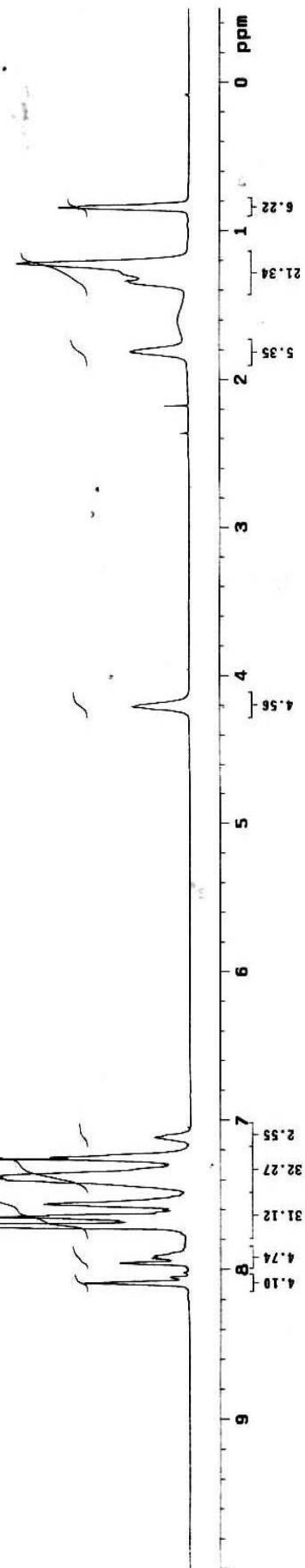
Car-S1
960422.h

Pulse Sequence: s2pu1

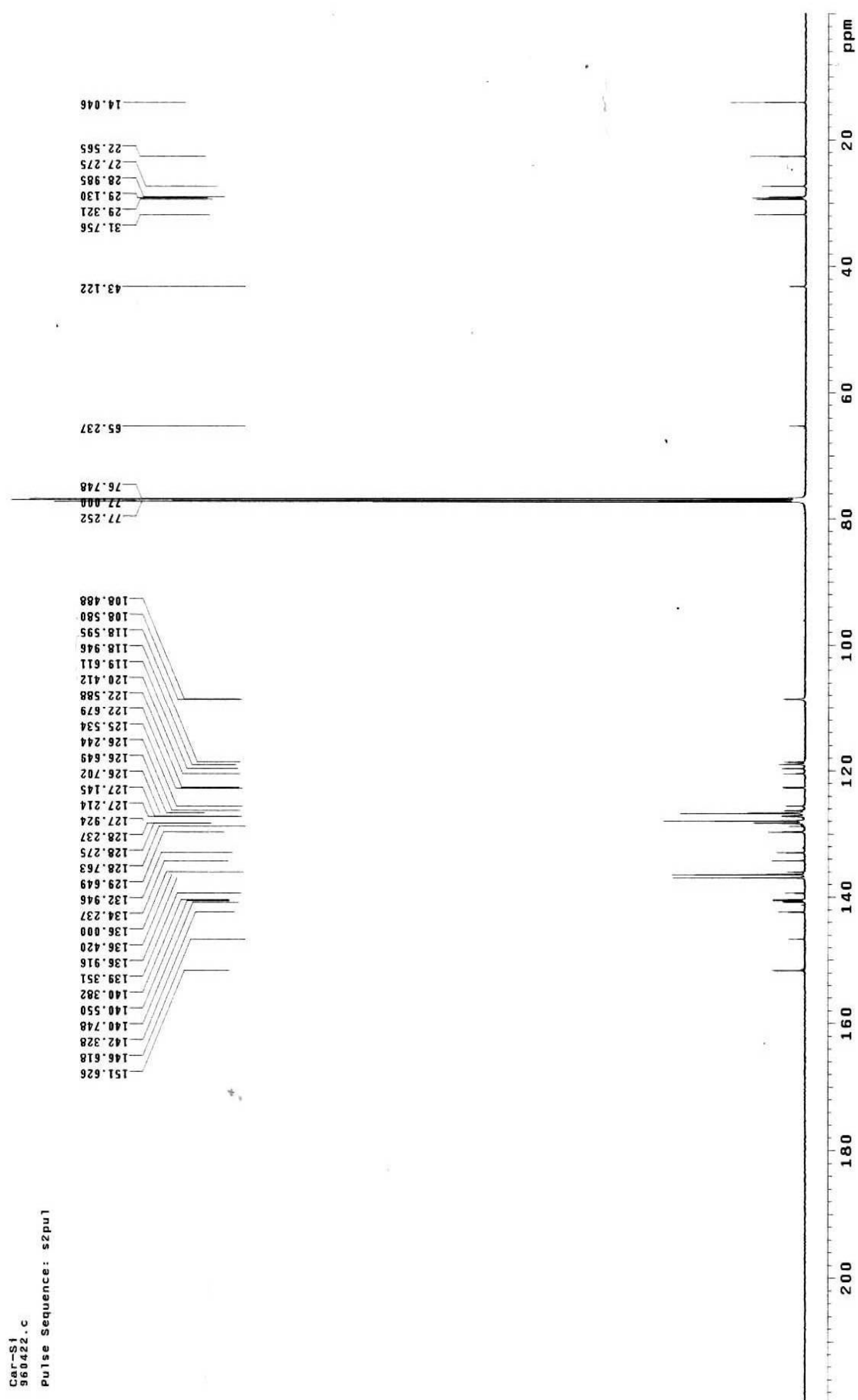
8.090
7.956
7.924
7.910
7.704
7.674
7.648
7.635
7.617
7.600
7.561
7.398
7.367
7.373
7.300
7.260
7.247
7.114

2.177
1.813
1.337
1.219
0.843
0.832

4.209



附圖 32. 高分子 P3 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖

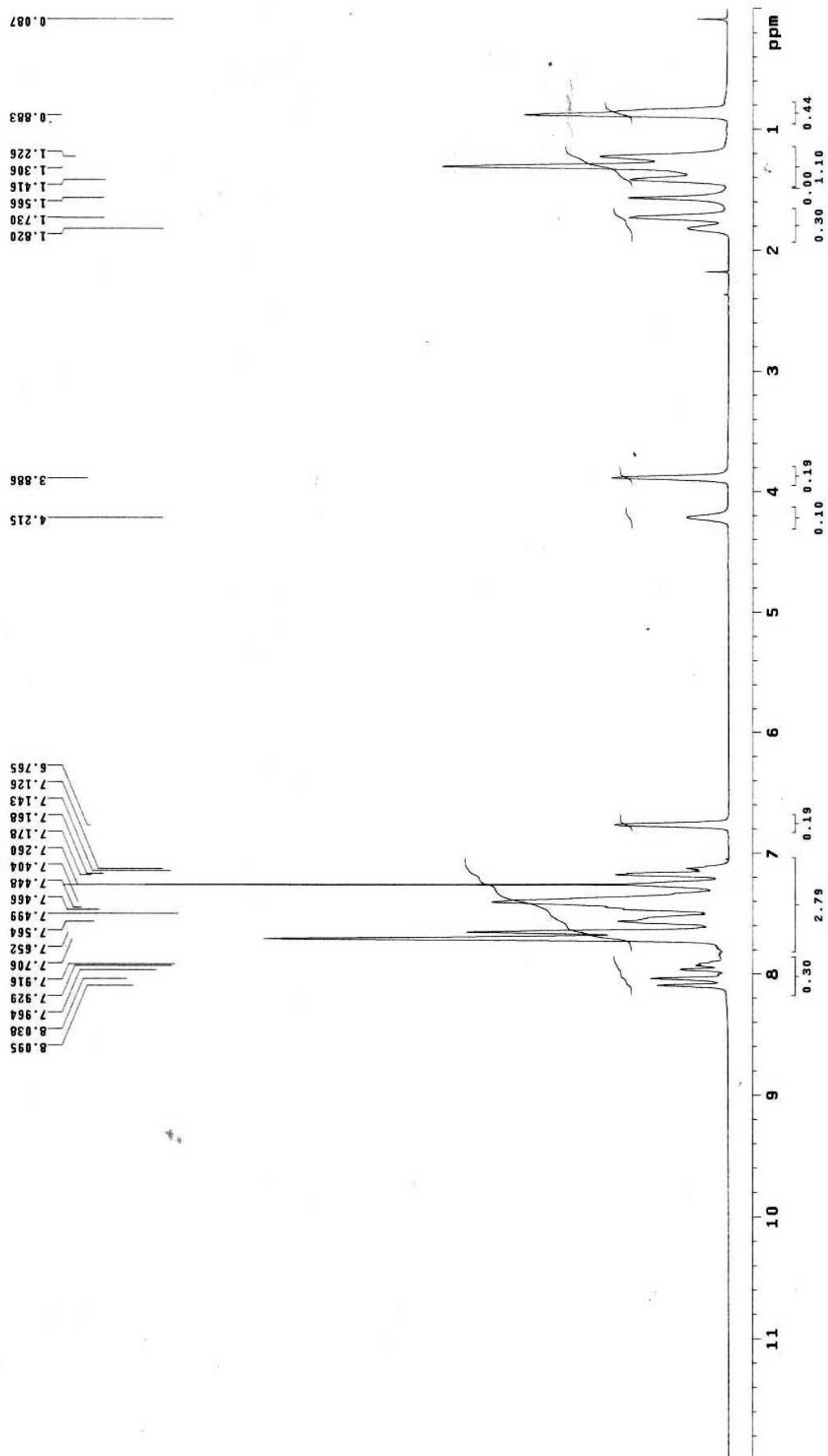


附圖 33. 高分子 P3 的 ^{13}C -NMR 光譜圖

Car-S1-C6

960417.h

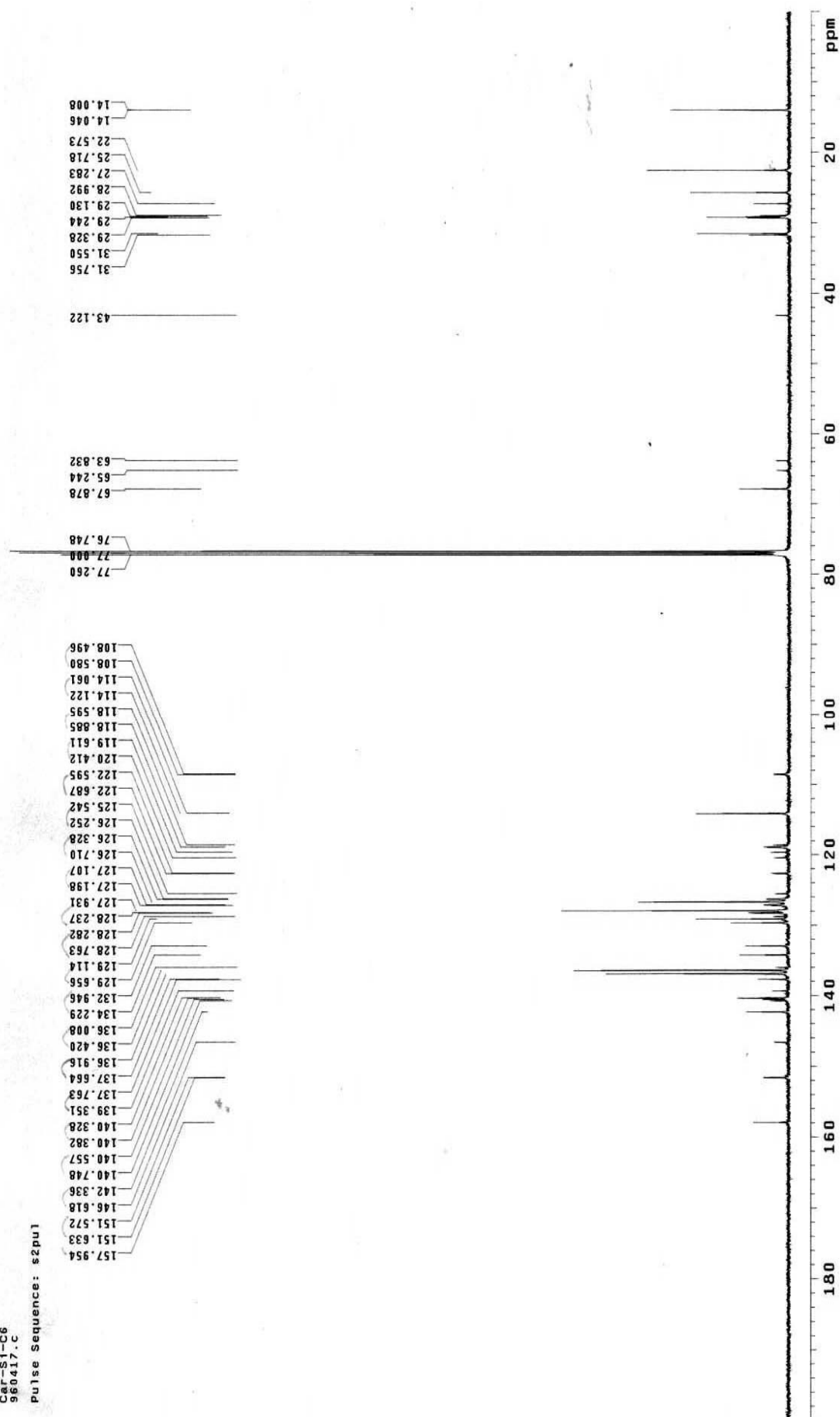
Pulse Sequence: s2pul



附圖 34. 高分子 P4 的 ^1H -NMR 光譜圖

Car-SI-C6
960417.c

Pulse Sequence: s2pu1



附圖 35. 高分子 P4 的 ^{13}C -NMR 光譜圖