



國立臺灣大學工學院高分子科學與工程學研究所

碩士論文

Institute of Polymer Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

水相環境中以鈀催化直接芳基化聚合反應合成水溶性高分子

Aqueous Palladium-Catalyzed Direct-Arylation Polymerization

林園任

Yu-Jen Lin

指導教授：賴育英 博士

Advisor: Dr. Yu-Ying Lai

中華民國 108 年 7 月

July, 2019





誌謝

光陰荏苒，屬於我的碩士班生涯即將遠去，在完成這項碩士論文之際，我必須要感謝我的指導教授 賴育英老師，感謝老師在學術探討上給予我莫大的幫助，啟發我對於研究的興趣以及熱情，如果說過去兩年歲月是一片茫茫大海，所遇上的困難可能是厚重的迷霧抑或是驚滔駭浪的風雨，那麼老師便是在遠方指引我航行的明燈，將我引入學術研究的大門，不致迷航。

同時，我也需要感謝平日相處最久的實驗室夥伴，對於實驗有所疑惑時，總是能夠傾力共同討論、切磋。其中，身為我最崇拜的偶像 Y 學長，就如同張揚的風帆或是海上媽祖，給予我前進的方向與動力，而我的同學們於實驗不順時總能一起訴苦並尋找解決方法，學弟妹們也是不留餘力地幫助我並替實驗室製造許多歡樂，許多回憶歷歷在目，因為有了大家才能組成現在的我，謝謝大家。

最後，感謝我的家人，能夠放手且放心地讓我在碩士生涯中自由發揮，使我無後顧之憂地修習碩士學位。

太多的感謝無法完全道盡，既然無法逐一言謝，我不會謝天，因為這份感謝是要確實獻給所有曾經幫助過我的人，謝謝你們，成就了我精采的碩士生活。

2019.07

林園任

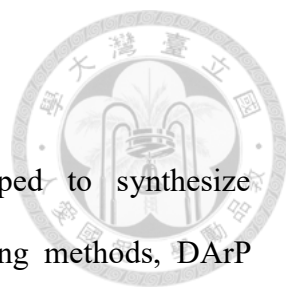
摘要



直接芳基化聚合反應是一個已被發展用以合成共軛高分子的方法，相較於傳統偶合反應更符合原子經濟且較節省合成成本。另一方面，水溶性共軛高分子因同時具備優異的光電性質與親水的溶解特性，在生醫相關領域應用十分廣泛，生物感應或細胞顯影尤為熱門，然而，於過往文獻中，絕大部分的合成皆以傳統偶合反應進行，且以有機溶劑作為反應條件，相較於純水，有機溶劑是一種毒性較高且對環境較不友善的反應媒介，在純水相中使用直接芳基化法聚合共軛高分子的研究尚未有文獻記載，因此，本實驗提出於水相中進行直接芳基化聚合反應，以芴和噻吩衍生物為單體，進一步調控反應條件如：反應溫度、時間、鈀金屬配位基及各項反應試劑等，試圖得到水相鈀催化直接芳基化聚合反應之最佳化條件。我們發現部分聚合產物擁有異常的吸收光譜，藉由理論計算的輔助，合理地解釋其產生機制。此外，凝膠滲透層析儀(GPC)指出反應產物的分散係數異常的低($D = \sim 1.09$)，透過一系列的實驗驗證，發現高分子鏈會因其主鏈與側鏈的親疏水性不同，而導致構型改變的結果，進而使 GPC 所測得的分散係數與分子量的下降。

關鍵字：直接芳基化法、水溶性共軛高分子、水相環境、自摺疊效應、自摻雜效應

Abstract



Direct arylation polymerization (DAP) has been developed to synthesize conjugated polymers. Compared to the conventional cross-coupling methods, DAP exhibits atomic economy and reduces the synthetic cost. On the other hand, with the decent optoelectronic characteristics and outstanding water solubility, water-soluble conjugated polymers are widely used in biomedical science, especially in biosensor or cell imaging. However, most of the reactions were achieved by traditional cross-coupling methods. Also, the environmental media are usually organic solvents which are more eco-unfriendly than water. Herein, aqueous palladium-catalyzed direct arylation polymerization is utilized to synthesize conjugated polymers. Fluorene and thiophene derivatives are chosen as the reaction monomers and optimization of polymerization conditions was performed by varying temperature, time, loading amount, base, and ligand. It was found that certain polymers provide extraordinary profiles in absorption spectra, which can be elucidated with the assistance of theoretical computation. Moreover, the synthesized polymers exhibit nearly monodispersity ($\mathcal{D} = \sim 1.09$), which can be rationalized by the formation of aggregates on account of the hydrophobic and hydrophilic interactions.

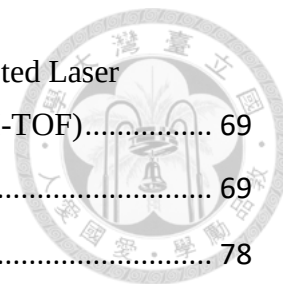
Keywords: Direct-arylation, Water-soluble conjugated polymers, Aqueous media, Self-folding effect, Self-doping effect

目錄



第 1 章	緒論	1
1-1	有機共軛高分子	1
1-1-1	有機共軛高分子聚合方法	1
1-2	直接芳基化法	3
1-2-1	直接芳基化法聚合共軛高分子	7
1-3	水溶性共軛高分子	11
1-3-1	水溶性共軛高分子的合成	13
1-3-2	水相環境之聚合反應	19
1-4	自折疊效應	21
1-5	研究動機	23
第 2 章	結果與討論	25
2-1	單體的合成與鑑定	25
2-2	以磷配位基進行直接芳基化聚合反應	29
2-2-1	配位基的自我聚集效應	48
2-3	以嘧啶配位基進行直接芳基化聚合反應	53
2-4	水溶性高分子的自折疊效應	62
第 3 章	結論	65
第 4 章	實驗	67
4-1	試藥	67
4-2	實驗儀器	67
4-2-1	核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)	67
4-2-2	質譜儀(Mass Spectrometry, MS).....	68
4-2-3	凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, GPC).....	68
4-2-4	紫外光可見光吸收光譜儀(Uv-Vis Spectrophotometer)	68
4-2-5	粒徑/介面電位分析儀(Particle Sizing and Zeta Potential).....	68

4-2-6	基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀(Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectrometry, MALDI-TOF).....	69
4-3	合成	69
第 5 章	參考文獻	78
第 6 章	附錄	89





圖目錄

圖 1	傳統鈀金屬催化偶合反應機制	3
圖 2	直接芳基化法金屬化步驟可能反應機構，以 thiophene 為例	4
圖 3	Ryabov 等人提出機制之鈀金屬中間體	6
圖 4	因 P3HT 單體不具對稱性而造成的區域規則性	8
圖 5	常見應用於光電材料之共聚物	11
圖 6	螢光共振能量轉移的機制	12
圖 7	常見的水溶性官能基團	13
圖 8	Liu 和 Bazan 等人合成的陽離子型 PFP ⁵⁹	15
圖 9	Wang 等人合成的陰離子型 PFP ⁶⁰	15
圖 10	Liu 等人合成的含卟啉陽離子型共聚高分子 ⁶¹	16
圖 11	Bunz 等人使用甘露糖(α -mannose)改質 PPE 之側鏈 ⁶²	17
圖 12	Liu 等人利用點擊反應合成含乙二醇之共軛高分子 ⁶⁴	17
圖 13	Wang 等人所合成的樹枝狀水溶性共軛高分子 ⁶⁶	18
圖 14	Liu 等人利用光照所合成的超支鏈型水溶性共軛高分子 ⁶⁷	18
圖 15	製備水溶性高分子的兩種方式	19
圖 16	Shaughnessy 等人利用水溶性配位基，於水相環境中進行 Suzuki、Sonogashira 與 Heck 偶合反應 ⁶⁸	20
圖 17	常見的水溶性配位基	21
圖 18	Morishima 等人使用之含硫酸鈉鹽隨機共聚物 ⁷⁵	22
圖 19	Sawamoto 與 Terashima 等人以 PEGMA 作為親水單元之隨機共聚物 ⁷⁷⁻⁷⁸	23
圖 20	三苯基磷三間磺酸鈉鹽(<i>m</i> -TPPTs)	29
圖 21	(a)單體 F1 (b)聚合產物(PF1)之 ¹ H NMR 光譜比較	31

圖 22	聚合產物(PF1)的紫外光可見光吸收光譜.....	32
圖 23	(a)單體 F2 (b)聚合產物(PF2)之 ^1H NMR 光譜比較.....	34
圖 24	聚合產物(PF2)的紫外光可見光吸收光譜.....	34
圖 25	PT1 之 MALDI-TOF 量測光譜(以 <i>m</i> -TPPTs 為配位基).....	36
圖 26	PT1 之 MALDI-TOF 量測光譜分析(以 <i>m</i> -TPPTs 為配位基).....	37
圖 27	發生水合後的 T1 結構(片段分子量為 420.4 g mol^{-1}).....	37
圖 28	(a)單體 T1 (b)聚合產物(PT1)之 ^1H NMR 光譜比較	38
圖 29	聚合產物(PT1)的紫外光可見光吸收光譜	39
圖 30	(a)單體 T2 (b)聚合產物(PT2)之 ^1H NMR 光譜比較	40
圖 31	聚合產物(PT2)的紫外光可見光吸收光譜	41
圖 32	文獻 ⁸⁴ 所提供之 PT2 紫外光可見光吸收光譜(Reproduced from Ref. 84 with permission from Multidisciplinary Digital Publishing Institute).....	41
圖 33	因結構扭曲降低共軛平面性示意圖	42
圖 34	四個噻吩單元結構最佳化之結果	43
圖 35	以 TD-PBE1PBE/6-311G(d,p)/SMD=water 所計算之紫外光可見光 吸收光譜	43
圖 36	進行曲線擬合(Curve fitting)之 PT2 吸收光譜	44
圖 37	擬合曲線與理論計算結果之比較	45
圖 38	擬合曲線與單體 T2 吸收光譜之比較	45
圖 39	極化子(polaron)示意圖，以噻吩為例	46
圖 40	文獻 ⁸⁸ 中所研究之化合物結構.....	46
圖 41	聚合產物 PT2 紫外光可見光吸收光譜(偵測範圍：250 nm 到 1100 nm).....	46
圖 42	自混摻導致共軛主鏈質子化之推測機制	47

圖 43	PEDOT:PSS 示意圖.....	48
圖 44	以各單體聚合反應之殘餘配位基訊號的峰形進行分類(a)與(b). 48	
圖 45	<i>m</i> -TPPTs (a)加熱反應前(b)加熱反應後之 ^1H NMR(苯環區).....	49
圖 46	<i>m</i> -TPPTs (a)加熱反應前(b)加熱反應後之 ^{31}P NMR	50
圖 47	<i>m</i> -TPPTs 與聚合產物(a)PT1(b)PT2 之 ^1H NMR 疊圖分析.....	51
圖 48	不同條件之 ^{31}P NMR 光譜	52
圖 49	(a)單體 F1 (b)聚合產物(PF1)之 ^1H NMR 光譜比較.....	55
圖 50	聚合產物(PF1)的紫外光可見光吸收光譜.....	56
圖 51	(a)單體 F2 (b)聚合產物(PF2)之 ^1H NMR 光譜比較.....	57
圖 52	聚合產物(PF2)的紫外光可見光吸收光譜.....	57
圖 53	PT1 之 MALDI-TOF 量測光譜(以嘧啶為配位基)	58
圖 54	(a)單體 T1 (b)聚合產物(PT1)之 ^1H NMR 光譜比較	59
圖 55	聚合產物(PT1)的紫外光可見光吸收光譜	59
圖 56	(a)單體 T2 (b)聚合產物(PT2)之 ^1H NMR 光譜比較	60
圖 57	聚合產物(PT2)的紫外光可見光吸收光譜	61
圖 58	PT2 之 MALDI-TOF 量測光譜(以嘧啶為配位基)	62
圖 59	親疏水側鏈差異造成高分子鏈自摺疊示意圖	64
圖 60	2-bromo-9,9'-bis(6-bromohexyl)fluorene ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, CDCl_3).....	89
圖 61	2-bromo-9,9'-bis(6-bromohexyl)fluorene ^{13}C NMR 光譜圖(125 MHz, CDCl_3).....	89
圖 62	F1 ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, d_6 -DMSO)	90
圖 63	F1 ^{13}C NMR 光譜圖(125 MHz, d_6 -DMSO)	90
圖 64	F2 ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O)	91
圖 65	F2 ^{13}C NMR 光譜圖(100 MHz, D_2O)	91

圖 66	2-(2-bromothiophen-3-yl)ethanol ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, CDCl_3).....	92
圖 67	2-(2-bromothiophen-3-yl)ethanol ^{13}C NMR 光譜圖(100 MHz, CDCl_3).....	92
圖 68	2-bromo-3-(2-(6-bromohexyloxy)ethyl)thiophene ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, CDCl_3).....	93
圖 69	2-bromo-3-(2-(6-bromohexyloxy)ethyl)thiophene ^{13}C NMR 光譜圖(100 MHz, CDCl_3).....	93
圖 70	T1 ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O)	94
圖 71	T1 ^{13}C NMR 光譜圖(100 MHz, D_2O)	94
圖 72	T2 ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O)	95
圖 73	T2 ^{13}C NMR 光譜圖(100 MHz, D_2O)	95
圖 74	2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, CDCl_3).....	96
圖 75	2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene ^{13}C NMR 光譜圖(100 MHz, CDCl_3).....	96
圖 76	聚合產物 PF1 (<i>m</i> -TPPTs) ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O)	97
圖 77	聚合產物 PF1 (pyrimidine) ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O).....	97
圖 78	聚合產物 PF2 (<i>m</i> -TPPTs) ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O)	98
圖 79	聚合產物 PF2 (pyrimidine) ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O).....	98
圖 80	聚合產物 PT1 (<i>m</i> -TPPTs) ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O)	99
圖 81	聚合產物 PT1 (pyrimidine) ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O)	99
圖 82	聚合產物 PT2 (<i>m</i> -TPPTs) ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O)	100
圖 83	聚合產物 PT2 (pyrimidine) ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O) ...	100
圖 84	SPF ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, CDCl_3)	101

圖 85	SPF1 ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O).....	101
圖 86	F1 之高解析質譜圖(HRESI-MS)	102
圖 87	F2 之高解析質譜圖(HRESI-MS)	102
圖 88	T1 之高解析質譜圖(HRESI-MS)	103
圖 89	T2 之高解析質譜圖(HRESI-MS)	103

圖示目錄



圖示 1	製備共軛高分子常見的偶合反應	2
圖示 2	直接芳基化法反應途徑	4
圖示 3	Itami 等人發表之 β 位置取代直接芳基化反應	6
圖示 4	Sommer 等人使用直接芳基化法聚合萘雙亞醯胺與聯二噻吩之 共聚物	8
圖示 5	最早以直接芳基化法聚合噻吩的例子 ³⁸	9
圖示 6	Ozawa 等人的聚合條件 ³⁹	9
圖示 7	Kanbara 等人合成共聚芴之反應條件 ⁴⁰	10
圖示 8	Ozawa 等人合成共聚芴之反應條件 ⁴¹	10
圖示 9	Wittig-Horner 偶合反應	14
圖示 10	Wang 等人利用 Wittig-Horner 偶合反應之反應途徑 ⁵⁸	15
圖示 11	Wong 等人於水相環境中以 Suzuki 偶合反應聚合水溶性高分子 ⁶⁹	20
圖示 12	F1、F2、T1 與 T2 單體的合成途徑	26
圖示 13	以 <i>m</i> -TPPTs 作為配位基之聚合反應途徑	29
圖示 14	噻啉催化劑合成途徑	53
圖示 15	以噻啉配位催化劑的聚合條件	54
圖示 16	疏水性與親水性聚芴合成途徑	63

表目錄

表 1	常見的水溶性共軛高分子及其聚和方法 ⁵⁰	14
表 2	F1、F2、T1 與 T2 單體進行 GPC 分子量量測數據	27
表 3	F1、F2、T1 與 T2 單體進行 DLS 粒徑量測數據	27
表 4	F1 使用 <i>m</i> -TPPTs 為配位基於不同反應條件的聚合結果	30
表 5	F2 使用 <i>m</i> -TPPTs 為配位基於不同反應條件的聚合結果	33
表 6	T1 使用 <i>m</i> -TPPTs 為配位基於不同反應條件的聚合結果	36
表 7	T2 使用 <i>m</i> -TPPTs 為配位基於不同反應條件的聚合結果	39
表 8	配位基 <i>m</i> -TPPTs 之 GPC 數據	51
表 9	配位基 <i>m</i> -TPPTs 之動態光散射數據	51
表 10	以嘧啶作為水溶性配位基之聚合反應條件	55
表 11	SPF 及 SPF1 之 GPC 分子量量測數據	63



第1章 緒論



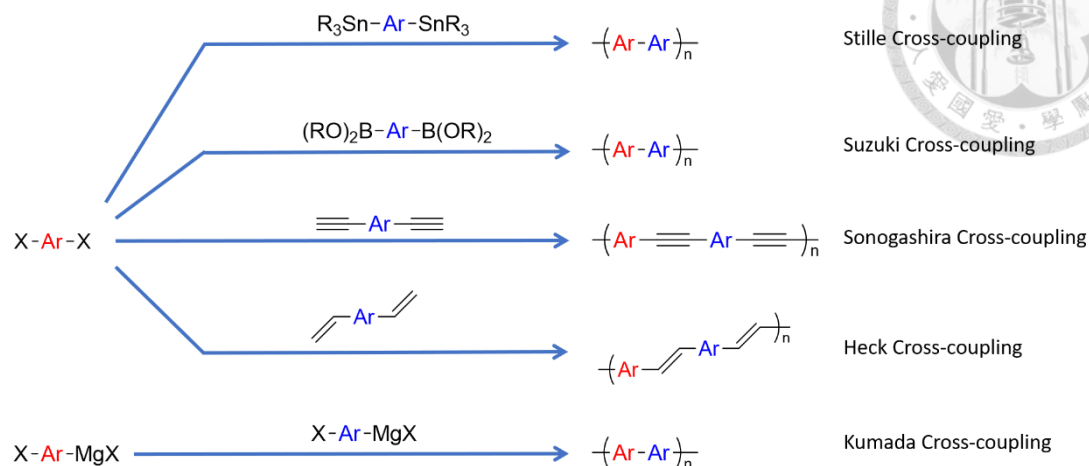
1-1 有機共軛高分子

有機共軛高分子(organic conjugated polymers)是目前熱門且蓬勃發展中的領域，因其擁有半導體的光電性質，在許多面向中具有極高的應用價值，如太陽能電池(solar cell)¹、有機場效電晶體(organic field-effect transistor)²、感應技術³以及發光二極體(light-emitting diode)⁴。此外，有機共軛高分子同時展現了與傳統光電材料相異的機械性質，特別是對於常見溶劑的溶解性，大幅地提升了有機共軛高分子的元件可塑性，有利於大量的生產技術發展，如卷到卷印刷(roll-to-roll printing)、雷射噴墨技術(inkjet printing)及噴霧塗佈(spray-coating)⁵⁻⁷等，運用這些快速方便的製程能夠將共軛高分子製備成輕、薄且均勻的膜，降低光電元件設備的發展成本，並提升末端應用的選擇性。再者，因其化學組成的性質，使科學家能夠以合成設計出符合各式各樣應用需求的產物，透過調控共軛芳香環可以改變其光電性質與機械強度，而高分子的側鏈則可以左右其溶解度或改質特殊官能基⁸⁻⁹。

1-1-1 有機共軛高分子聚合方法

合成有機共軛高分子常見的方法如圖示 1，其中又以 Suzuki 偶合反應及 Stille 偶合反應最為泛用，傳統的偶合反應通常需要主族金屬製備成有機反應試劑，使得反應過程因此變得複雜，繁瑣的合成及純化過程與對環境有害的副產物，這些都是傳統偶合反應所擁有的缺點。

圖示 1 製備共軛高分子常見的偶合反應



鈀金屬是最常應用在交叉偶合反應中的催化系統，傳統的鈀催化偶合反應機制如圖 1， PdL_n 會與親電子的芳香族分子($\text{R}_1\text{-X}$)進行氧化加成(oxidative addition)，形成中間體 $\text{L}_n\text{R}_1\text{PdX}$ ，其中 X 通常為鹵素(halogen)或是好的離去基團(leaving group)，氧化加成常是鈀金屬催化交叉偶合反應中的速率決定步驟¹⁰，再來二價的鈀金屬 $\text{Pd}^{(\text{II})}$ 會和另一組親核有機金屬芳香基化合物($\text{R}_2\text{-M}$)進行金屬轉移化反應(transmetalation)，將另一組芳香基團轉移至催化劑上，同時消去金屬鹵化物(MX)，形成 $\text{L}_n\text{R}_1\text{-PdR}_2$ ，而此階段會隨著不同的催化系統而改變，造成影響的原因很多，如配位基性質、溶劑和有機金屬試劑的選擇¹¹⁻¹³，最後進行還原消去(reductive elimination)將鈀金屬與配位基回至零價具活性之催化體 PdL_n ，同時產生芳香基化合物($\text{R}_1\text{-R}_2$)，形成一個完整的催化路徑。

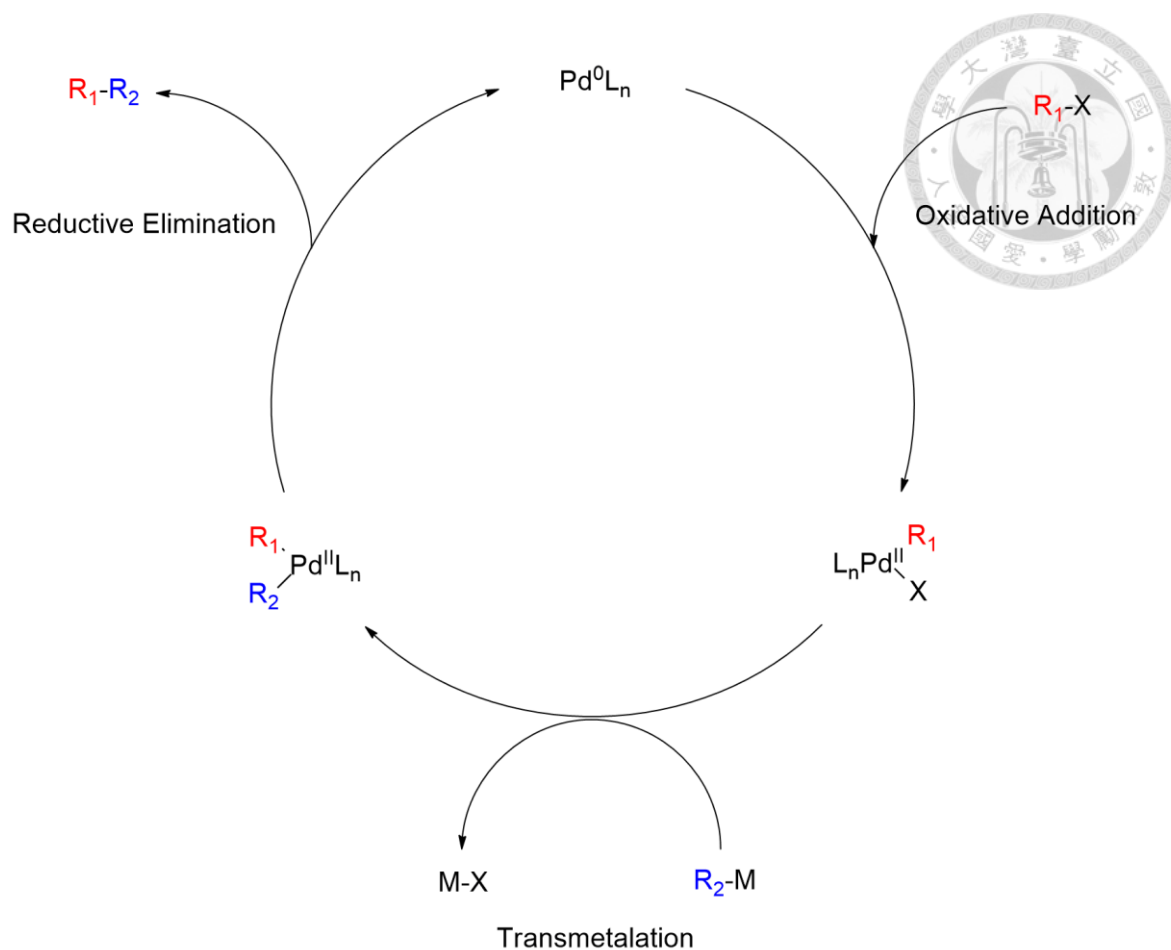


圖 1 傳統鈀金屬催化偶合反應機制

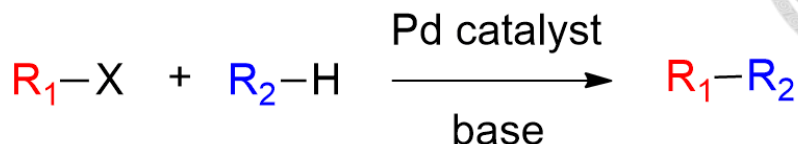
1-2 直接芳基化法

直接芳基聚合反應(Direct-Arylation Polymerization, DArP)在過去幾年的時間內被大量研究¹⁴，相較於傳統常見的交叉偶合反應，反應單體不再需要金屬反應試劑，取而代之的是更為直接的碳—碳鍵生成方式，藉由活化碳—氫鍵與另一芳基鹵化物(aryl halide)直接進行偶合反應，基本路徑如圖示 2。直接芳基化法能夠克服傳統偶合反應所具有的缺點，免除有機金屬試劑的製備，降低整體合成時間與成本，且更符合原子經濟學，對於環境也更加地友善。

直接芳基化法相較於其他傳統偶合反應(如 Suzuki cross-coupling、Stille cross-coupling 等)是較為新穎的研究領域，過去常在藥物化學領域中¹⁵⁻¹⁷所被使用，隨著光電領域的興起，越來越多的文獻使用直接芳基化法聚合共軛高分子，從簡單的

烴類到帶有許多官能基的複雜芳香烴，也證明了直接芳基化法多樣的單體適性。

圖示 2 直接芳基化法反應途徑



R_1, R_2 = aromatics; X = halide or other good leaving group

為了追求共軛高分子良好的光電性質，高分子量及低分散係數 D (dispersity)一直是主要考量，擁有高產率以及高選擇性的聚合反應也就顯得格外重要。研究直接芳基化的反應機制，將能夠幫助我們了解合成裡潛在的競爭反應，進而有效地提升反應效率。直接芳基化法最常使用鈀金屬的催化系統，相較傳統鈀催化系統，直接芳基化法並沒有金屬轉移化步驟，取而代之的是活性碳—氫鍵間的斷裂而直接進行金屬化(metalation)過程，可能的反應機構有三種，分別為協同金屬化去質子機制 (concerted metalation-deprotonation, CMD)、芳香基親電子取代機制 (aromatic electrophilic substitution) 以及 Heck-type 芳基化機制，如圖 2 所示。

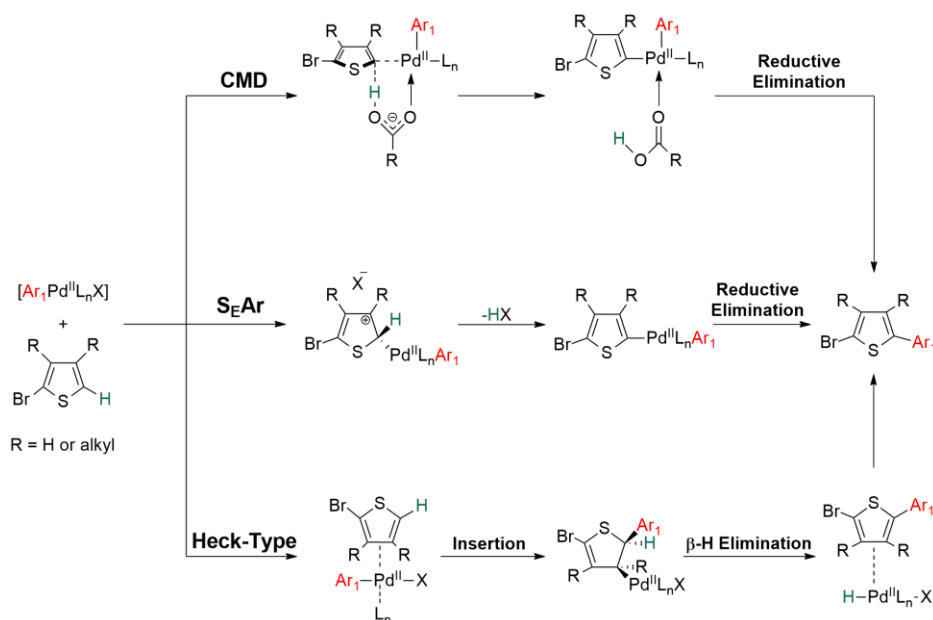
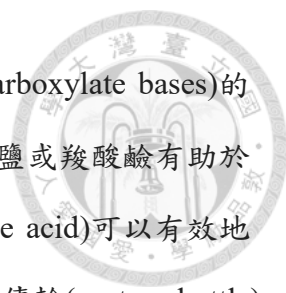


圖 2 直接芳基化法金屬化步驟可能反應機構，以 thiophene 為例

綜合實驗與理論計算結果，目前發現 CMD 是最有可能進行的反應機制，由



CMD 也可以佐證在反應中添加碳酸鹽(carbonate)或是羧酸鹼(carboxylate bases)的重要性¹⁸⁻²¹。早期文獻中，Fagnou 等人發現於反應中添加碳酸鹽或羧酸鹼有助於反應進行²²，且若使用具有立體障礙(bulky)的羧基酸(carboxylate acid)可以有效地增加反應性，說明著羧酸陰離子扮演著碳酸鹽與催化劑之間質子傳輸(proton shuttle)的角色²³，降低碳—氫鍵活化能障(activation barrier)，以促進去質子化(deprotonation)的過程，這樣的機制在其他文獻中也有提出相關的實驗與理論計算進行佐證²⁴⁻²⁵。綜觀近幾十年來的研究成果，初期文獻中所推測的反應機構通常為 Heck-type 或是芳香親電子取代反應，常導致實驗結果與理論並不符合，直到 1985 年，Ryabov 等人使用 *N,N*-二甲基苄胺的鄰位鈹化(*ortho*-palladation of *N,N*-dimethylbenzylamine)系統提出一種協同式、以鹼輔助(base-assisted)反應機制²⁶，圖 3 為 Ryabov 等人提出之鈹金屬中間體結構，對於早期的研究而言這是一種不同於以往的見解，而後 Sakaki 等人也利用理論計算得到類似的結論²⁷，同樣地，Davies 與 MacGregor 於 2005 年使用密度泛函理論計算(density functional calculation, DFT)證實了 *N,N*-二甲基苄胺中的碳—氫鍵斷裂並不會產生芳香基親電子取代反應中預期出現的中間物²⁸，間接說明了此反應機制的不適用性，在這之後 Echavarren 等人也使用醋酸鈹、具立體障礙之磷配位基、碳酸鉀及二甲基乙醯胺作為反應條件，結果同樣不支持芳香基親電子取代反應作為主要機制²⁹，後續的研究中甚至顯示缺電子(electron deficient)的芳香環較易進行直接芳基化，因此，根據一系列的探究與討論，CMD 目前被視為直接芳基化中最有可能的機構。

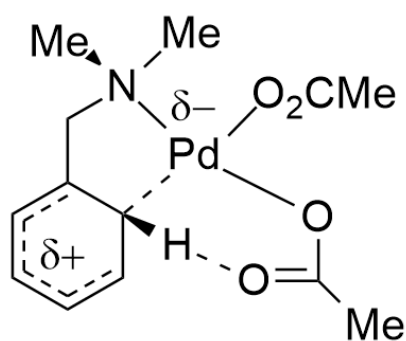
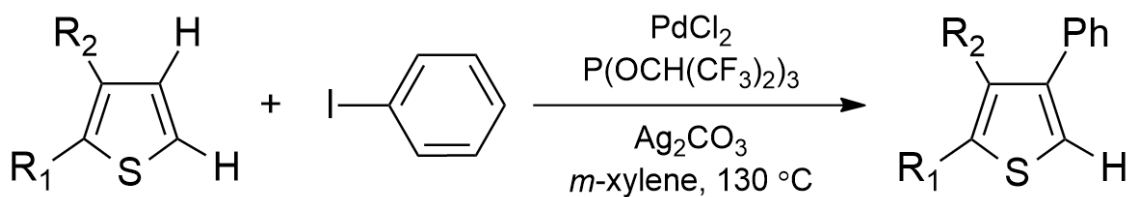


圖 3 Ryabov 等人提出機制之鈀金屬中間體

值得一提的是，Fagnou 與 Gorelsky 等人利用理論計算對大量化合物進行分析，並依照 CMD 過程中芳香烴(arenes)的反應性及選擇性進行分類，同時也發展出 CMD 機制下最易發生的反應位置，在五元雜環(five-member heteroarenes)如吡咯(pyrroles)、噻吩(thiophenes)或吲哚(indoles)涉及 CMD 反應機制時，因其固有的性質較易形成 α 位置的取代反應²⁵，然而 Itami 等人利用 $\text{P}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3$ 並以 PdX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ or I)或是 Pd_2dba_3 作為預催化劑，發現能夠進行選擇性高達 99% 的 β 位取代反應³⁰，如圖示 3，Fu 等人經由 DFT 計算發現當 $\text{P}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3$ 作為配位基時，有助於噻吩於催化劑上的插入(insertion)，之後再消除 β 位置上的質子，促進 Heck-type 機制的形成³¹，因此，在某些特殊情況下 Heck-type 機制將會參與其中，並且決定聚合物之選擇性。

圖示 3 Itami 等人發表之 β 位置取代直接芳基化反應



透過諸多實驗與理論證明 CMD 機制的存在後，對於活性催化劑在直接芳基化中所扮演的角色將能更加理解，影響鈀金屬催化劑活性最重要的兩個面向便是配位基(ligand)的立體障礙以及推拉電子的作用，磷配位基(phosphine ligands)通常會是交叉偶聯反應中最常見的選擇，因為其對於鈀金屬具有高結合能力，且若選擇擁

有立體障礙的配位基更能提升催化劑的反應性及位置選擇性，同時預防失去活性的鈀金屬聚集³²。而多電子的配位基能夠增加催化劑氧化加成的能力，降低還原消去與金屬轉移的速率，反之，若是缺電子的配位基則呈現相反的趨勢¹³，在直接芳基化法中，碳—氫鍵的斷裂通常是整個反應中的速率決定步驟，因此選用缺電子的磷配位基將可以增加鈀金屬中心的電子親和力以加速此步驟³³⁻³⁵。經由了解直接芳基化法的機制以及其內部催化劑之作用，將可以使我們對此研究擁有更清楚、更全面的理解。

1-2-1 直接芳基化法聚合共軛高分子

放眼過往對於小分子的研究，集合了反應步驟減少、合成成本較低與對環境較為友善等優點於一身，直接芳基化法聚合反應在取得共軛高分子上將是更吸引人的方法，如 Sommer 等人使用直接芳基化聚合萘雙亞醯胺與聯二噻吩之共聚物(naphthalene diimide bithiophene copolymer)發現相較於過往使用 Stille 交叉偶合聚合反應³⁶，如圖示 4，使用直接芳基化法能夠降低 35%的合成成本。然而，若要真的使直接芳基化法成為一個廣用且實際的聚合方式，勢必要讓其反應效率達到傳統交叉偶合聚合的水準，甚至優於它們。近年來，鈀金屬催化直接芳基化聚合反應逐漸應用於共軛高分子的合成，以聚(3-己基噻吩)(poly(3-hexylthiophene), P3HT)為例，是目前為止研究最為透徹的共軛高分子材料之一，通常製備聚(3-己基噻吩)會以單鹵素取代的噻吩單體作為起始物，利用如此不具對稱性的噻吩單體所合成的聚合物可以觀察到程度不一的區域規則性(regioregularity)，如圖 4 所示，高分子鏈上可能產生頭對尾(head-to-tail)、頭對頭(head-to-head)或尾對尾(tail-to-tail)的位置排列，如此的區域選擇被視為此種聚合物最大的缺陷，對於聚(3-己基噻吩)的光電性質或是機械性質皆會造成影響，甚至會造成共軛平面扭曲引發有效共軛長度的縮減³⁷，因此，聚(3-己基噻吩)常被作為比較各種聚合方法優缺點的指標。

圖示 4 Sommer 等人使用直接芳基化法聚合萘雙亞醯胺與聯二噻吩之共聚物

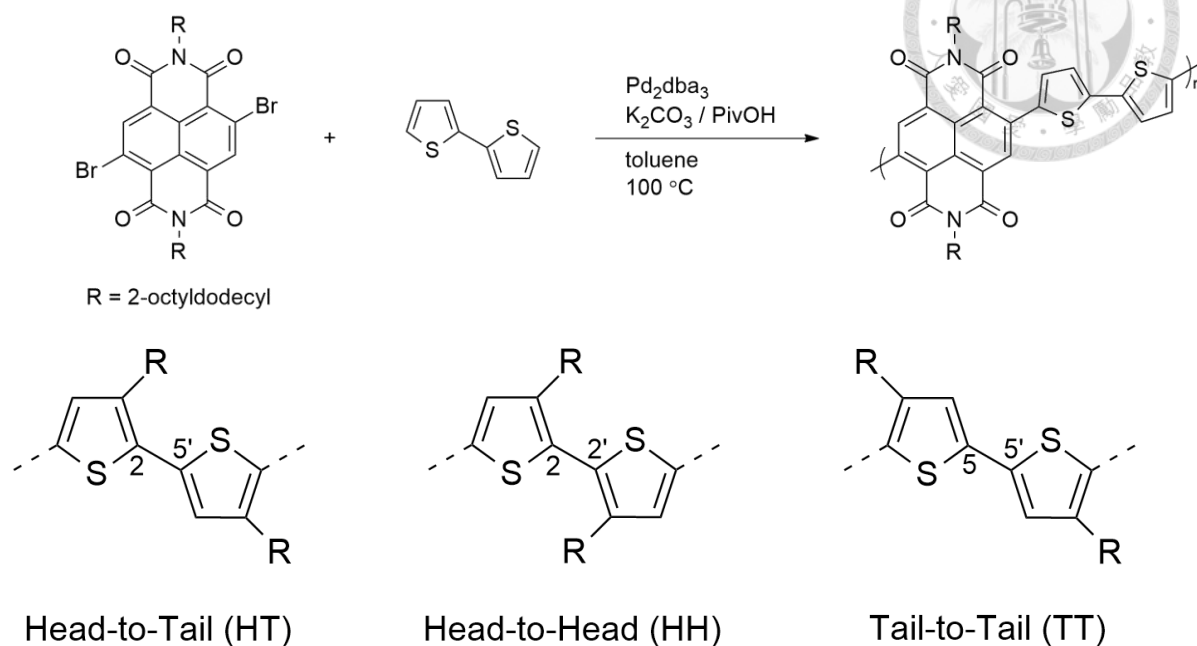
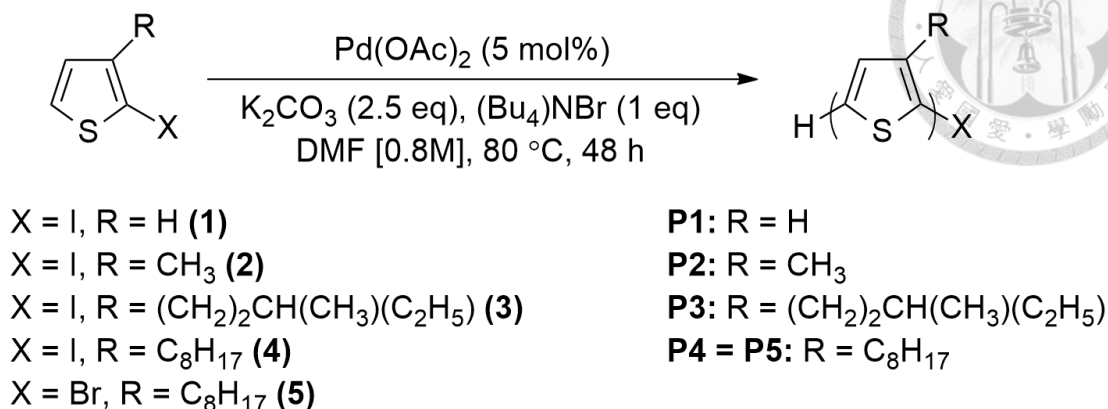


圖 4 因 P3HT 單體不具對稱性而造成的區域規則性

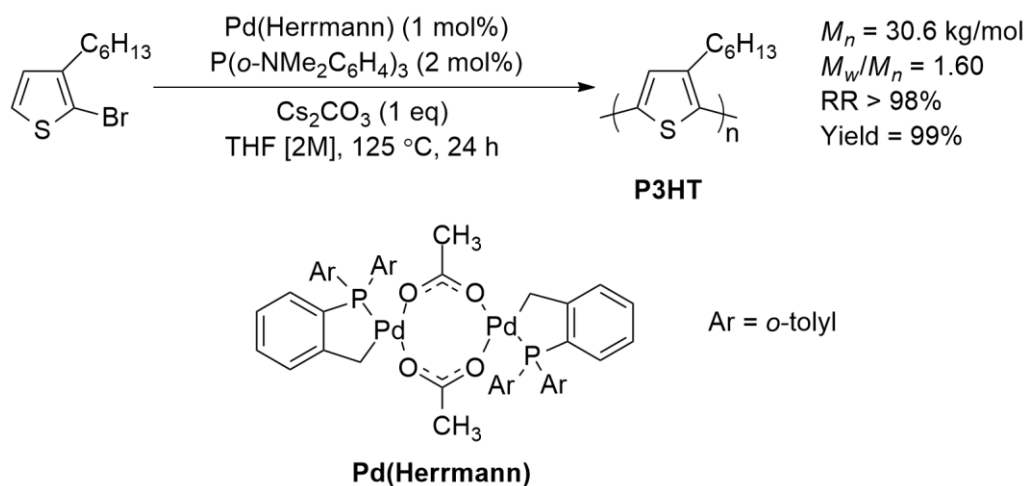
最早使用直接芳基化法合成聚(3-己基噻吩)的例子於 1999 年被 Lemaire 等人發表，他們使用醋酸鈹($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)作為前催化劑，碳酸鉀(K_2CO_3)作為鹼並以二甲基甲醯胺(N,N-dimethylformamide, DMF)為溶劑，針對不同長度的烷基側鏈進行聚合反應³⁸，如圖示 5，其產率可以高達 90%，但只能夠獲得低分子量以及約 90%頭對尾(HT)的區域規則性聚合物，作者提出了兩種可能的終止反應以解釋其低落的反應性及選擇性，一是碳—鹵素鍵與非預期的碳—氫鍵結合，二是兩個碳—鹵素鍵的自偶合反應(homocoupling)，其結果在利用質譜儀進行檢測後是可以被證實的。

圖示 5 最早以直接芳基化法聚合噻吩的例子³⁸



隨著直接芳基化法的研究不斷鑽研與改良，Ozawa 等人於 2010 年以直接芳基化法聚合出高分子量的 P3HT³⁹，反應條件如圖示 6，他們以過熱的四氫呋取代二甲基甲醯胺作為溶劑，並基於追求更好的熱穩定性，改以 Herrmann-Beller precatalyst 作為催化劑，透過嘗試不同種類的配位基，最終 Ozawa 團隊獲得了高分子量且區域選擇性高達 98% 的 P3HT，其性質已可媲美使用傳統偶合反應所聚合出的 P3HT，為直接芳基化法的研究歷程刻下一座新的里程碑。

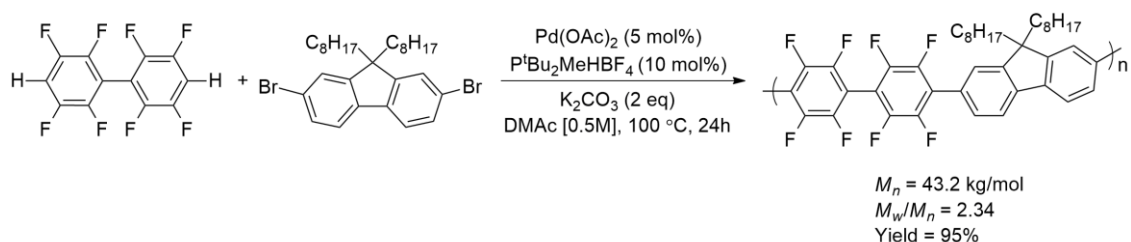
圖示 6 Ozawa 等人的聚合條件³⁹



直接芳基化法除了應用於聚合噻吩的例子之外，其適用性也逐漸在合成許多常見共軛高分子中嶄露，以聚芴為例，Kanbara 等人於 2011 年成功地使用直接芳基化法聚合出共聚芴⁴⁰，反應條件如圖示 7，實驗發現若增加磷配位基的立體障

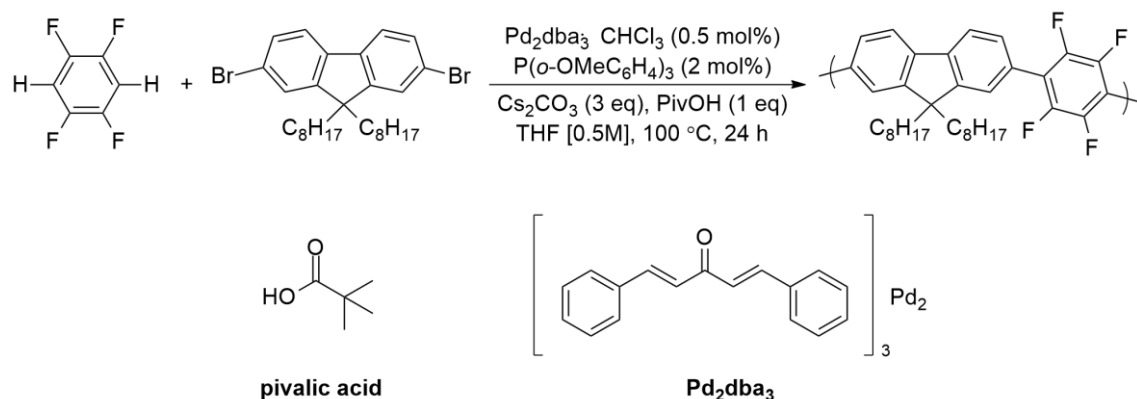
礙，將會降低催化劑的反應活性，除此之外，在溶劑選擇上只能使用高極性溶劑如二甲基乙醯胺(N,N-dimethylacetamide, DMAc)或 DMF，在甲苯或是二氯苯中則不會反應。

圖示 7 Kanbara 等人合成共聚芴之反應條件⁴⁰



2013 年，Ozawa 等人於非極性環境成功使用直接芳基化法聚合出高分子量且高區域規則性的共聚芴⁴¹，條件如圖示 8，在嘗試多種催化劑後，發現使用 $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ 可以得到最佳的表現，在聚合中加入新戊酸(pivalic acid)更可將產率提升至 96%，由此研究可以得知，就算是非極性溶劑也能擁有良好的反應性，為日後的發展提供了一個創新與突破。

圖示 8 Ozawa 等人合成共聚芴之反應條件⁴¹



直接芳基化法在聚合共軛高分子的使用日漸廣泛，上述聚噻吩與共聚芴僅是實際於合成應用上的冰山一角，其餘尚有許多材料的例子，如苯并噻二唑(benzothiadiazole)共聚物⁴²⁻⁴³、噻吩並吡咯酮(thienopyrroledione, TPD)共聚物⁴⁴⁻⁴⁵或吡咯並吡咯二酮(diketopyrrolopyrrole, DPP)共聚物⁴⁶⁻⁴⁸等，如圖 5，這些材料均擁有不同的光電性質，且常應用於太陽能電池、有機場效電晶體等光電元件，且其光

電效率並不會輸給以往利用傳統交叉偶合反應所合成之聚合物，此外，近幾年也有將直接芳基化法應用於合成共軛多孔高分子(conjugated porous polymers, CPPs)的例子，Han 等人使用四氟苯(tetrafluorobenzene)和 1,3,5-三溴苯(1,3,5-tribromobenzene)或四溴四苯甲烷(tetrakis(4-bromophenyl)methane)聚合孔洞高分子，並得到高達 $1170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 $1020 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的 BET 表面積，提出了第一篇使用直接芳基化法合成多孔聚合物的研究⁴⁹。

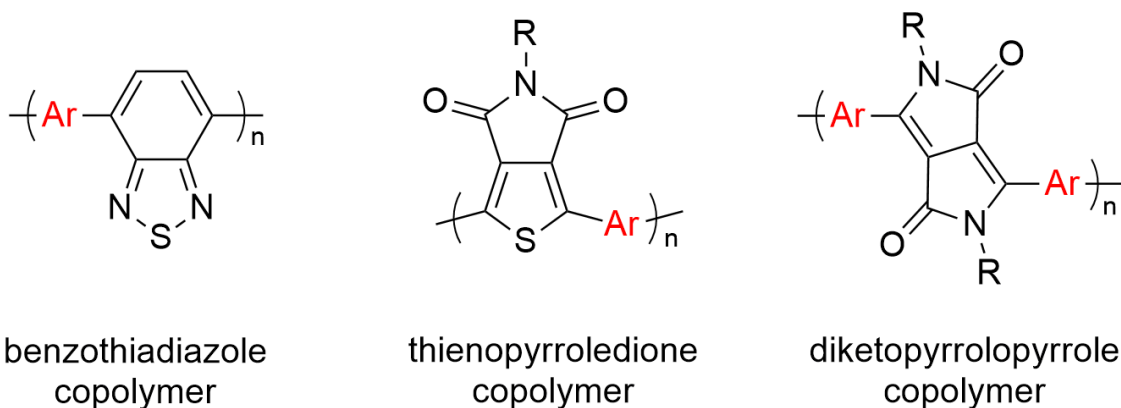


圖 5 常見應用於光電材料之共聚物

直接芳基化法的出現將可以降低合成成本，更可以有效率地獲得共軛高分子，透過設計單體以及調控催化劑與配位基結構，能夠合理地增加反應產率及區域規則性，達到與傳統偶合反應同樣的水準。

1-3 水溶性共軛高分子

近年來，越來越多的水溶性共軛高分子(water-soluble conjugated polymers)被設計與合成出來^{3,50}，絕大多數的水溶性聚合物被應用於生物與生醫領域，包含高敏感度的微生物病原診斷、腫瘤細胞和疾病的標記等，此外，螢光顯影技術也成功地應用於生物體外(*in vitro*)和體內(*in vivo*)，在藥物傳遞、釋放、篩檢甚至醫學療程都能擁有良好的表現，而這些應用為研究新功能性水溶性共軛高分子開啟了新的大門。然而，目前水溶性共軛高分子於光電領域的使用依然少數，因此水溶性共軛高分子若能具有相當於有機相共軛高分子的性質水平，將會是一大創新且是非常有

意義的突破。

參照目前的文獻，水溶性共軛高分子用於診斷或顯影主要有兩個機制，第一種是分析物的結構變化(Analyte-induced conformation change)⁵¹⁻⁵²，因為分析物與共軛高分子間存在交互作用，使得共軛高分子的構型因此改變，進而影響到其分子內共軛長度、分子間 π - π 堆疊，且共軛性質對能量非常敏感，因此可以從螢光的變化觀察分析物，一旦結構發生微小的改變，就可以使物質螢光產生明顯的變化，以聚噻吩為例，共軛平面的改變將會使其外觀從黃色變至紅色⁵⁰。

另一種方法是螢光共振能量轉移(fluorescence resonance energy transfer, FRET)⁵³，此現象為發生在兩個螢光發色團之間的能量轉移，可以視為一個處於激發態的供體色團將能量轉移至共振頻率相似的受體，因此供體的放光波長必須要與受體的吸收波長有所重疊，且彼此之間需要處在一定距離以內，通常在 1 nm 至 10 nm 之間，如圖 6 所示，也因為如此，FRET 對於距離相當敏感，藉由這個特性將能夠有效地測量兩發色團之間的距離，也可用以感應受體是否存在於待分析物中。

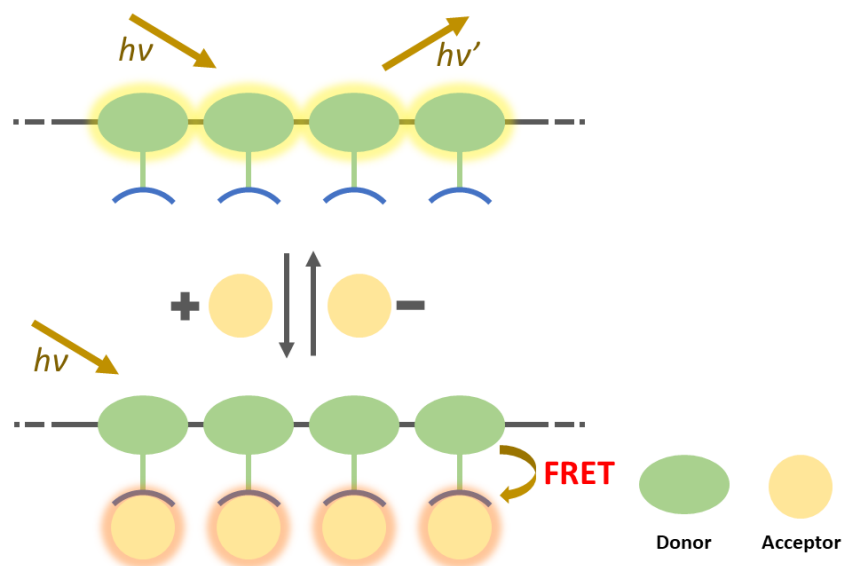


圖 6 螢光共振能量轉移的機制



1-3-1 水溶性共軛高分子的合成

結構上而言，共軛高分子於化學結構上主要可以分成兩大部分：

- (一) π 電子共軛的主鏈，能夠決定共軛高分子的光電性質，如吸收及螢光光譜、光捕獲能力(light harvesting ability)與量子產率；
- (二) 決定其溶解性質之側鏈，依照側鏈的種類不同所適合的溶劑也就不同。

於此我們先著重於決定水溶性質的側鏈進行討論，一般而言，水溶性共軛高分子的側鏈可以區分成離子型和乙二醇型，而離子型側鏈又可依照其帶電性不同而有所細分，如陽離子型四級銨鹽(cationic quaternary ammonium group)和陰離子型的羧基團(carboxyl groups)、磺基團(sulfonic groups)或磷酸基團(phosphate groups)，常見的水溶性官能基如圖 7 所示，需要注意的是，這些官能基團不僅提供共軛高分子足夠的水溶性，更增加了與水中生物分子、細胞或是解離物質交互作用的可能性。

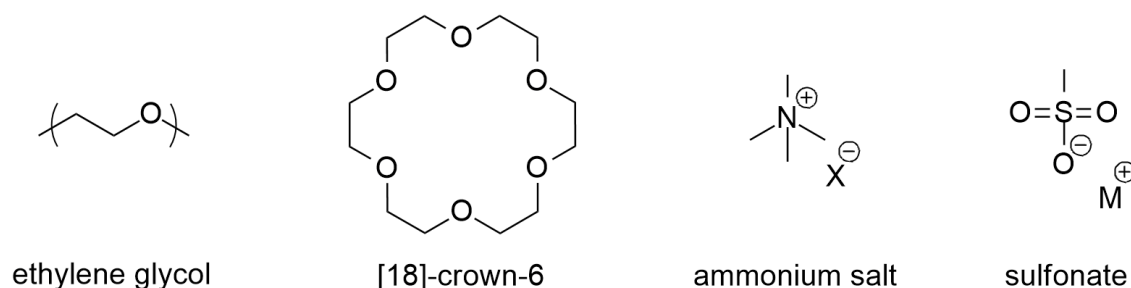


圖 7 常見的水溶性官能基團

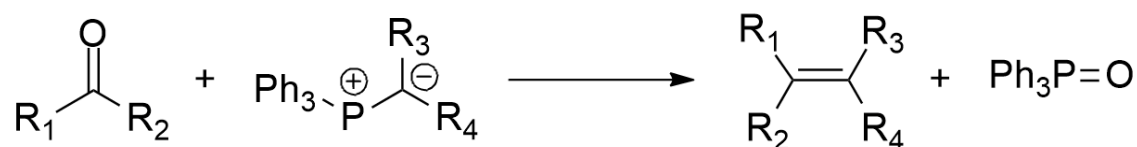
目前常見的水溶性共軛高分子依照其主鏈可分成聚(芴-共-苯基)(poly(fluorene-*co*-phenylene), PFP)、聚(對苯基乙烯基)(poly(*p*-phenylenevinylene), PPV)、聚(對苯基乙炔基)(poly(*p*-phenyleneethynylene), PPE)、聚二乙炔(polydiacetylene, PDA)和聚噻吩(polythiophene, PT)，常見的聚合方法如表 1 所示，其中大多使用傳統的交叉偶和聚合反應如 Suzuki⁵⁴、Heck⁵⁵ 偶合反應，也有使用光催化聚合⁵⁶ 或是氯化鐵氧化聚合⁵⁷ 的例子。

表 1 常見的水溶性共軛高分子及其聚和方法⁵⁰

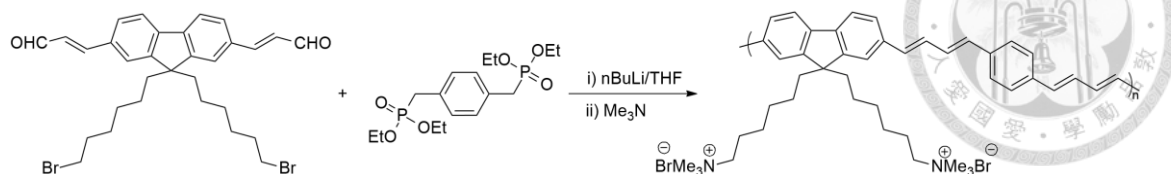
Polymerization Method	Structure and Reaction Examples
Suzuki coupling	
Heck coupling	
Sonogashira coupling	
Photopolymerization	
FeCl ₃ oxidative polymerization	

除了上述的合成方法之外，尚有其他較為特殊的合成途徑，如 Wittig-Horner 偶合反應，其主要利用醛(aldehydes)或酮(ketones)與穩定的磷偶極體(phosphorus ylides)反應，得到烯烴類，途徑如圖示 9 所示，Wang 等人則利用了此方式合成出同時具有剛硬的芴單元與彈性的二烯單元之共聚物⁵⁸，其反應條件如圖示 10。

圖示 9 Wittig-Horner 偶合反應



圖示 10 Wang 等人利用 Wittig-Horner 偶合反應之反應途徑⁵⁸



以下將會列舉一些過去文獻中所發表的水溶性共軛高分子以及其相關應用。就新功能性之水溶性共軛高分子而言，較為典型的例子為將 2,1,3-苯并噻二唑 (2,1,3-benzothiadiazole, BT) 與芴共聚合，此種聚合物將可以因為聚集的關係，利用螢光共振能量轉移 (fluorescence resonance energy transfer, FRET) 將能量從芴單元移轉至苯并噻二唑單元，使得放光性質將會和僅存在單一單元之物質有所不同，進而達到感測的應用。Liu 和 Bazan 等人最早提出以 BT 共聚陽離子型 PFP 衍生物的例子 (圖 8)⁵⁹，而後 Wang 等人也發表了陰離子型的 PFP 衍生物共聚 BT 的研究 (圖 9)⁶⁰，且皆觀察到螢光顏色由藍色轉變成綠色，代表著適當地調控共聚物種類將有助於調整其螢光性質。

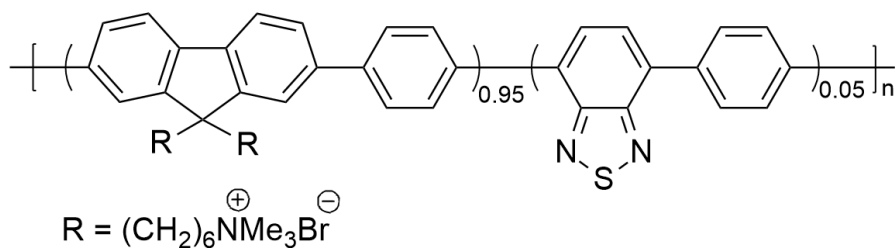


圖 8 Liu 和 Bazan 等人合成的陽離子型 PFP⁵⁹

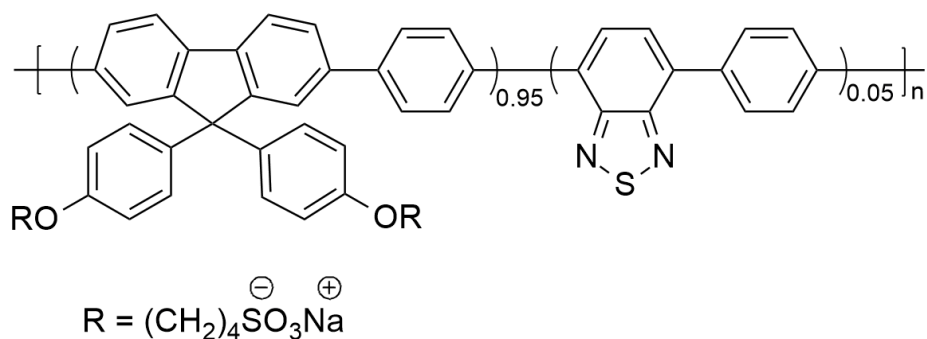


圖 9 Wang 等人合成的陰離子型 PFP⁶⁰

另一方面，也有文獻指出當高分子因為分析物而產生聚集時，將會產生明顯的螢光波長變化，利用這樣的特性，Liu 等人於 2008 年設計了一系列含有卟啉 (porphyrin) 的陽離子型水溶性共聚高分子⁶¹，結構如圖 10 所示，由於芴單元到卟啉間不完整的分子內能量轉移，導致此高分子會同時放射出藍光及紅光，而 Liu 等人也利用了此特性成功地檢測汞離子(Hg^{2+})。

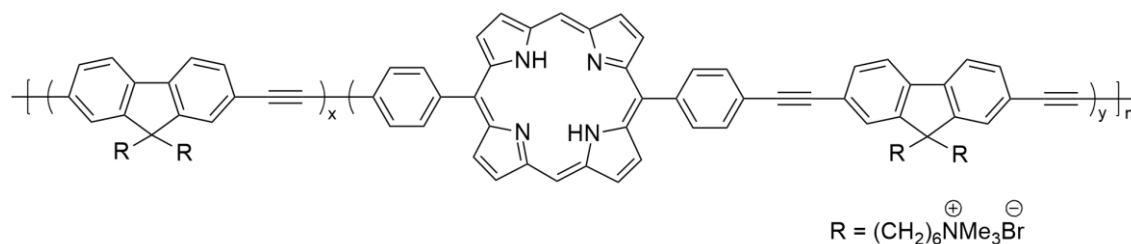


圖 10 Liu 等人合成的含卟啉陽離子型共聚高分子⁶¹

由於共軛主鏈與水溶性側鏈有限的選擇，越來越多的研究朝改質側鏈的方向前進，其中又以已知醣類、小分子配位基或抗體進行改質最為廣泛。Bunz 等人使用甘露糖(α -mannose)接上 PPE 的側鏈⁶²，如圖 11 所示，使其對於蛋白質的親和力大幅提升，進而擁有與細菌的選擇性結合，同樣地，Liu 等人合成了含有 α -甘露糖與 β -葡萄糖的 PT 和 PFP，皆能成功區分識別出微生物和蛋白質⁶³。

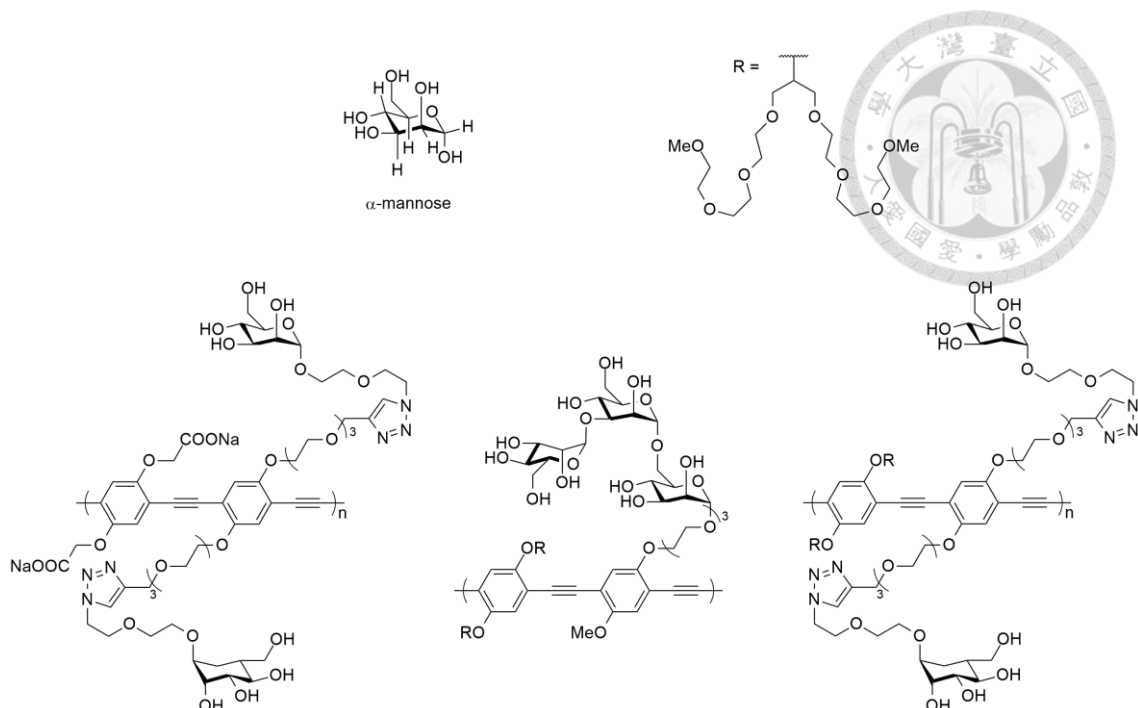


圖 11 Bunz 等人使用甘露糖(α -mannose)改質 PPE 之側鏈⁶²

使用帶電基團作為側鏈雖可增加水溶性，但固有的疏水主鏈依然容易聚集且易和疏水性物質相互作用，這些結果有可能會導致量子產率的下降或產生非預期中的鍵結，為了克服諸如此類的缺點，越來越多的研究趨向使用聚(乙二醇)(poly(ethylene glycol), PEG)以改善水溶性，希望用非帶電基團改善不必要的聚集。Liu 等人運用點擊反應(click reaction)，將乙二醇嫁接到具紅光的共軛高分子之上，再與葉酸(folate)進一步官能基化⁶⁴，如圖 12，並成功地標記癌細胞。Bazan 等人則使用 Grignard 聚合反應，合成出具有均勻分子量($D < 1.5$)的共軛高分子，且因為乙二醇的支鏈而擁有良好的水溶性，其螢光量子產率更可高達 80%⁶⁵。

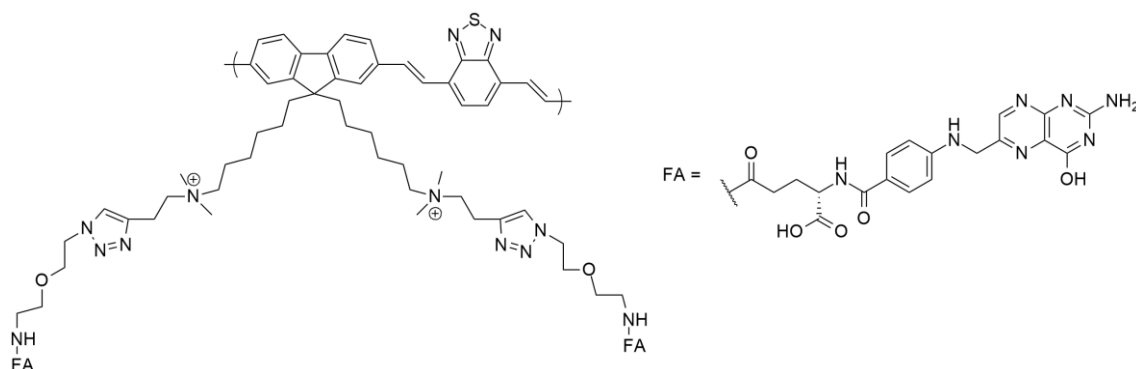


圖 12 Liu 等人利用點擊反應合成含乙二醇之共軛高分子⁶⁴

除了典型的線性結構外，Wang 等人合成了幾種陽離子型的樹枝狀(dendritic)高分子，如圖 13 所示，並研究其與 DNA 的相互作用⁶⁶。Liu 等人則利用炔類在紫外光照射下能產生環三聚(polycyclotrimerization)的特點，製備出超支鏈型共軛高分子，如圖 14 所示，再經由季銨化和點擊反應接上乙二醇單元而形成水溶性共軛高分子⁶⁷。

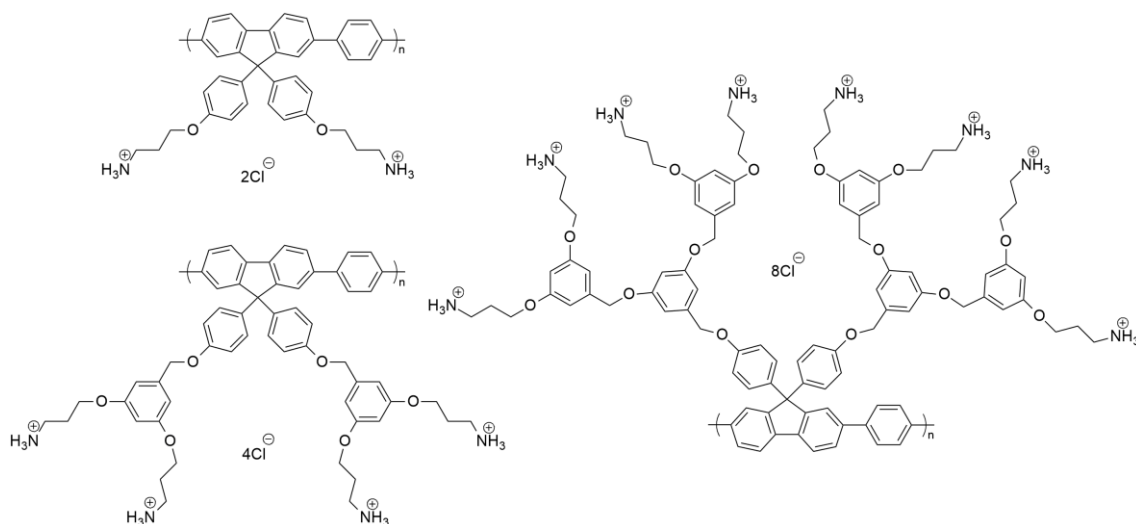


圖 13 Wang 等人所合成的樹枝狀水溶性共軛高分子⁶⁶

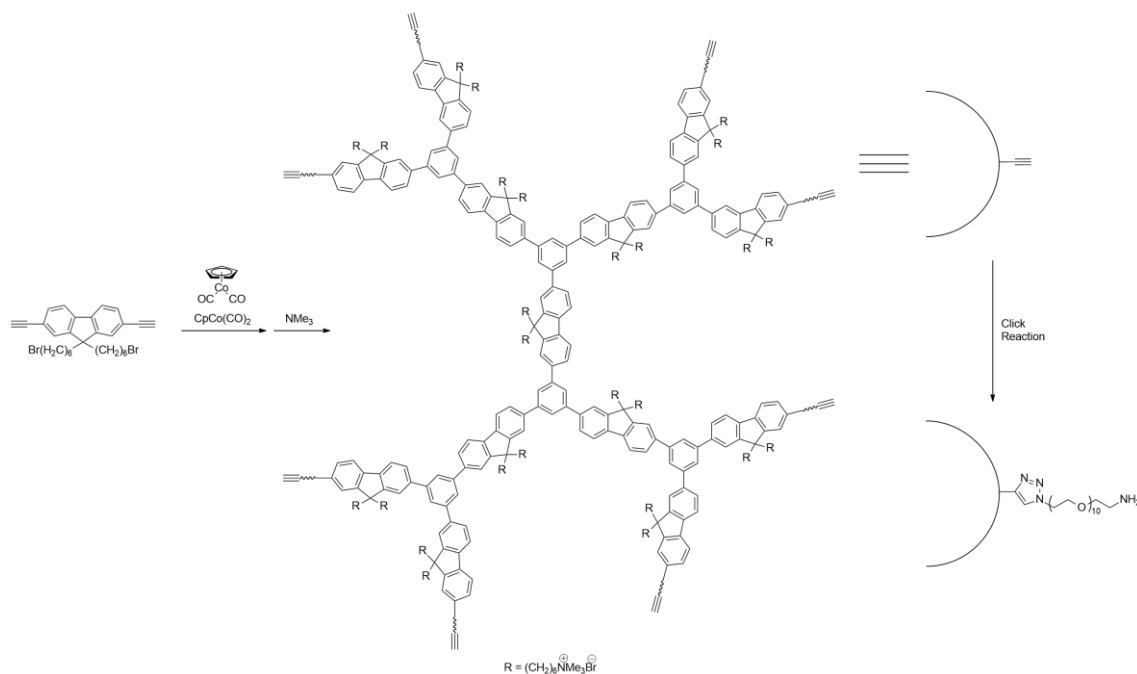


圖 14 Liu 等人利用光照所合成的超支鏈型水溶性共軛高分子⁶⁷

以上舉出許多水溶性共軛高分子的例子，展現了此類高分子在各種領域上的發展潛力，其多樣化的製備途徑更讓水溶性共軛高分子擁有無限的可能性，過往文獻多為生物醫學的應用，這也代表著在其他領域有著極大的空間等待我們去發掘與研究。

1-3-2 水相環境之聚合反應

前一節提到許多合成水溶性高分子的方法，普遍製備水溶性高分子的途徑可以分為兩種(圖 15)：

- (一)先在有機相中聚合出高分子，再經由後官能化(post-functionalization)將高分子接上水溶性官能基。
- (二)先將單體進行水相官能基化，再於水相環境中進行聚合，得到水溶性高分子。

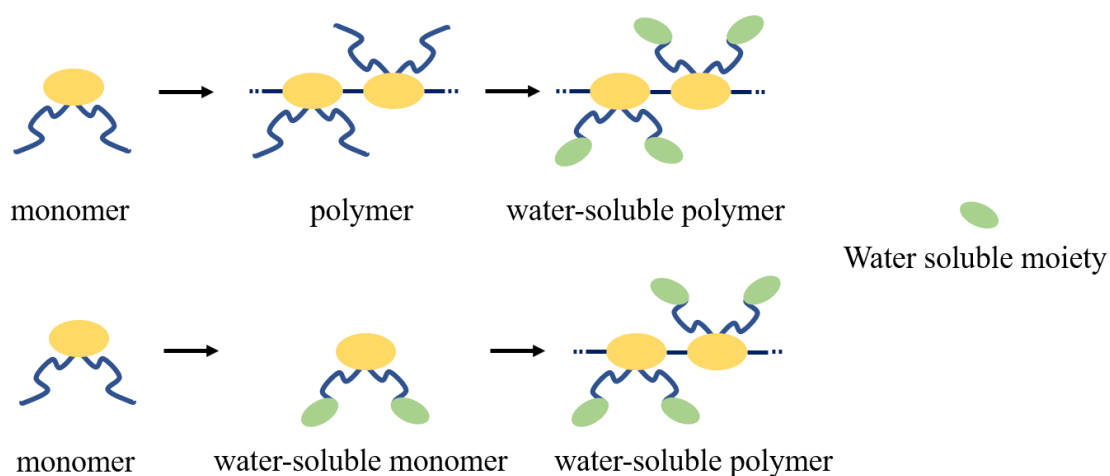


圖 15 製備水溶性高分子的兩種方式

目前的文獻大多使用第一種方式合成水溶性共軛高分子，因為有機相的聚合已被廣泛研究、使用，較容易得到高分子量的聚合物，但其最大的缺點是聚合後的高分子構型並不會呈現舒展的平坦狀，造成下一步無法完全將高分子修飾上水相官能基，且其成功的比例難以計算，而在純水相環境中使用傳統交叉偶合反應的例子不在少數，但大多用來合成小分子，如 Shaughnessy 等人於 2004 年使用了水溶

性配位基 *t*-Bu-Amphos 與不同鈀金屬催化系統結合，於水相環境中成功地進行了 Suzuki、Sonogashira 與 Heck 偶合反應合成芳基化合物⁶⁸，如圖 16 所示。

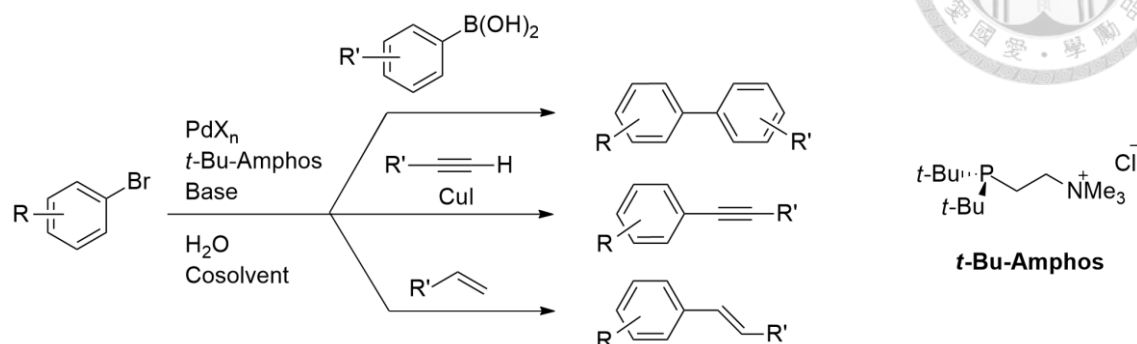
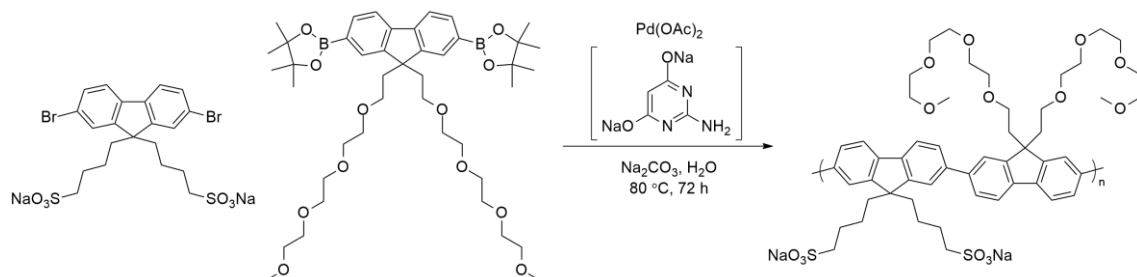


圖 16 Shaughnessy 等人利用水溶性配位基，於水相環境中進行 Suzuki、Sonogashira 與 Heck 偶合反應⁶⁸

相對於小分子，於水相環境中合成共軛高分子的例子就相對較少。Wong 等人成功的在水相環境中以 Suzuki 偶合反應聚合出水溶性的高分子，如圖示 11，並且將之應用於太陽能電池之中⁶⁹。

圖示 11 Wong 等人於水相環境中以 Suzuki 偶合反應聚合水溶性高分子⁶⁹



於純水相環境進行聚合反應有許多需要考慮的因素，除了單體的水溶性側鏈改質外，最為關鍵的是催化系統在水中必須存有活性，方能使反應順利進行，因此，需要選擇水溶性的配位基與鈀金屬進行配位，在水中形成水溶性活性錯合物，所以親水性的配位基選擇相當重要，常見的水溶性配位基如圖 17，此外，其餘的反應試劑也要與水相容，在諸多的條件限制下，水相聚合反應並非一蹴可幾。

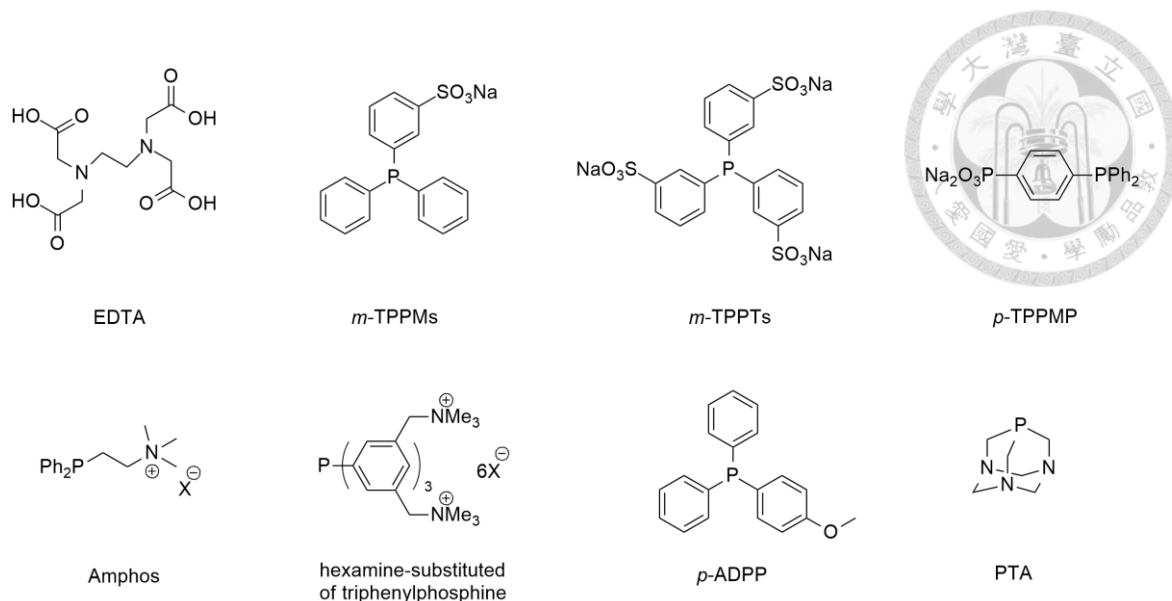


圖 17 常見的水溶性配位基

1-4 自折疊效應

雙親性(amphiphilic)高分子為同時具有相異溶解性質之聚合物，因為具備疏水性主鏈和親水性側鏈，使得此類高分子在不同溶劑中將會有不同的表現，藉由調控其溶液濃度或高分子之結構組成將能夠呈現多樣化的聚集形式，過往也有許多文獻利用不同聚合形式的高分子如隨機(random)、嵌段(block)、星狀(star)或是樹枝狀高分子以不同形貌如球狀(spherical)、棒狀(rod-like)、項鍊型(necklace)或囊泡(vesicles)等形成不同種類之功能性高分子⁷⁰⁻⁷³。若單從高分子的結構來看，雙親性高分子的自組裝(self-assembly)過程十分仰賴親疏水單元的分布與組成，如雙親性嵌段共聚物(amphiphilic block copolymer)通常是藉由疏水單元的分子間自組裝形成鏈與鏈之間的聚集，而隨機共聚物(random copolymer)則會傾向於疏水單元進行分子內的自組裝行為，進而形成較為緊密的微胞狀(micelles)結構⁷⁴。

由雙親性高分子於水中形成的微胞結構，最常被視為單鏈聚合物奈米顆粒(single-chain polymer nanoparticles, SCNPs)來作為應用，Morishima 等人於 1990 年代率先提出了對於雙親性高分子因自折疊效應形成微胞結構的研究，成功地使用含有磺酸鈉鹽(sodium sulfonates)的親水側鏈與疏水性烷鏈的隨機共聚物進行自組

裝行為，如圖 18，形成由水中陰離子電荷穩定的微胞⁷⁵。

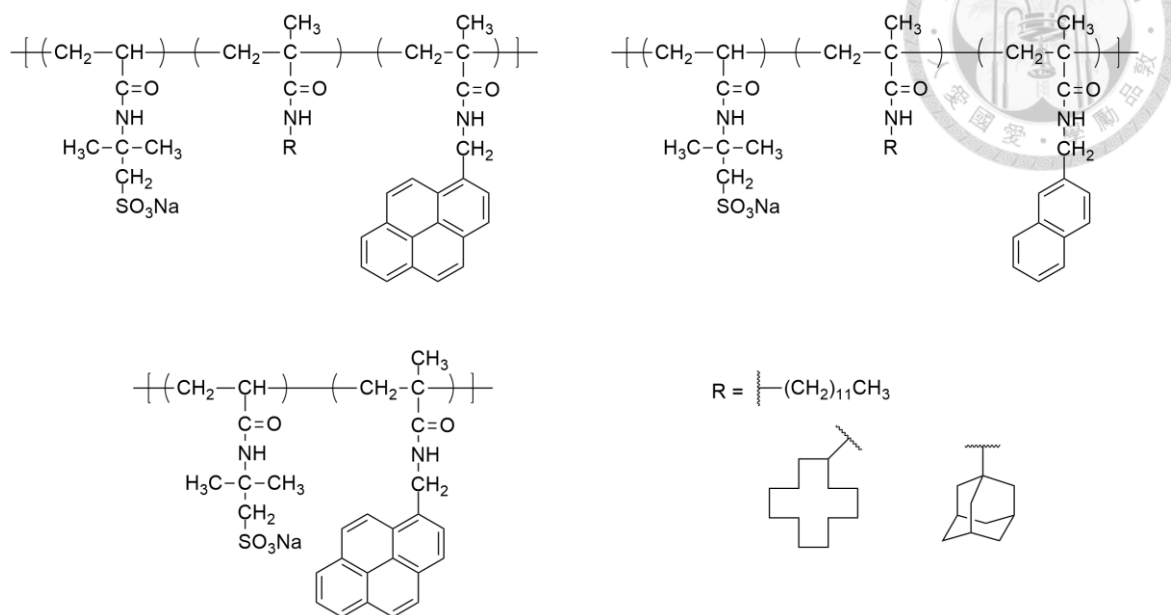


圖 18 Morishima 等人使用之含硫酸鈉鹽隨機共聚物⁷⁵

在自然界中，聚合物在水中的自折疊效應也扮演著十分重要的角色，例如蛋白質(proteins)和酶(enzymes)即透過雙親性聚合物的特性，利用親疏水、氫鍵及其他作用力精確地表現出其固有的三維結構，並且，若在球狀結構中更可以透過此種性質形成不同功能化的奈米腔(nanocavities)⁷⁶，再搭配親疏水作用力，能夠在水中進行高度精準性的識別、催化或其他功能。

有鑑於前述的背景，為了要更進一步地探討自折疊效應的相關性質，以及了解其分子的設計原則，關於在水中雙親性隨機共聚物的單鏈折疊行為已有一些文獻記載。Sawamoto 和 Terashima 等人使用聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯(poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate, PEGMA)作為主要的親水單元，如圖 19 所示，這是一種具有雙親性與熱敏性性質的高分子，與傳統的離子型聚電解質不同，PEGMA 若與其他功能性甲基丙烯酸酯(RMA)形成隨機共聚物將可以溶於水和其有機溶劑，通過調控 PEGMA 和 RMA 的比例即可調控溶解度，藉此控制自折疊與自組裝的過程⁷⁷⁻⁷⁸。

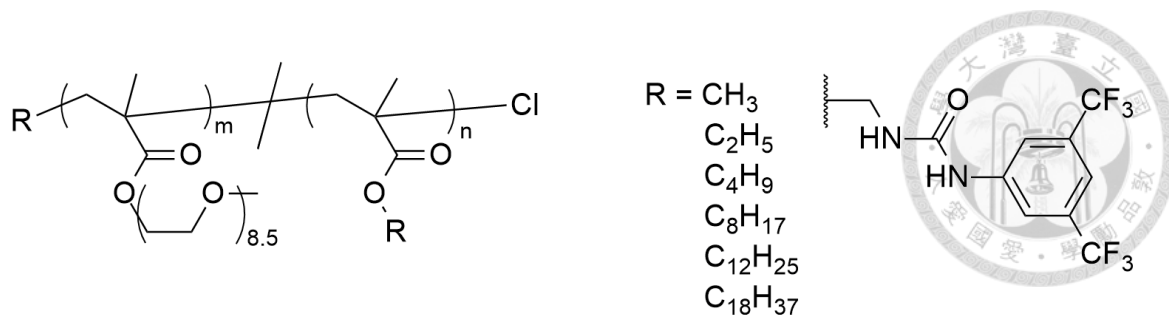


圖 19 Sawamoto 與 Terashima 等人以 PEGMA 作為親水單元之隨機共聚物⁷⁷⁻⁷⁸

此外，PEGMA 不僅只在水中擁有選擇性自折疊行為，同時也可以於有機溶劑或是氟化介質(fluorinated media)中觀察到相同現象，Sawamoto 等人也利用自折疊效應進一步發現相同鏈段將會進行自分類(self-sorting)的過程，即同樣單元的部分能夠自我識別並聚集，將此性質應用於水凝膠上，更發現如此的自組裝現象能夠使水凝膠具有自我修復(self-healing)的功能⁷⁹。

雙親性高分子由於同時具備親水與疏水的部分，導致分子鏈在水中將會因為溶解性質的不同而蜷曲，藉由改質不同種類的側鏈，會呈現出不一樣的自組裝性質，值得一提的是，雙親性高分子在水中形成的聚合物奈米顆粒將可以應用於識別、催化甚至是生醫領域等，而目前鮮少有文獻特別針對共軛高分子進行自折疊效應的研究，倘若能夠加以利用共軛高分子的光電性質，想必將能夠為這個領域開啟一道嶄新的研究大門。

1-5 研究動機

近年來，隨著高分子的應用層面不斷地增加，從傳統高分子開始到近期興起的生醫或是共軛等功能性高分子，不勝枚舉的研究與發想將高分子的可能性推向一個又一個的里程碑，以目前最為熱門的半導體產業為例，有機共軛高分子已經被應用於場效電晶體及記憶體中，但必須承認的是，現階段的成果若要完全取代傳統矽晶圓尚有非常長的一段路程，然而隨著摩爾定律即將走到盡頭，共軛高分子相對存在著無限的可能性，基於可調控的光電性質與可塑性強的機械性質，高分子的製程有著較低成本且方便生產的優勢，對於未來的走向將充滿著強大的發展潛力。



傳統上，有機共軛高分子的製備方法通常需要使用到額外的金屬反應試劑，且需要較多的反應步驟以進行聚合。直接芳基化法是一種相對新興的合成方法，其偶合反應單純地建立在活化成與氫之間的鍵結，與傳統方法相比，有著較符合原子經濟的優點，且不需要使用其餘金屬反應試劑，是更為綠色的合成方式，唯直接芳基化法的研究尚未完全透徹，若有更多的實驗數據將能幫助此領域的發展，甚至可能會有意料之外的新發現，因此，本研究選用直接芳基化法作為主要聚合方式，期許能夠為這個領域貢獻綿薄之力。

聚合反應中有許多重要的因素，溶劑的選擇便是其中一項，目前絕大多數的偶合反應皆在有機溶劑下進行，其成本較為高昂且對於環境具有相當程度的危害，因此，若能夠在純水中完成聚合反應，對於材料開發的進展將會有極大的幫助。隨著水溶性高分子的種類和應用越來越多，若能更進一步突破限制，與共軛高分子相互結合，使水溶性高分子也能擁有有機相共軛高分子的光電性質，不僅能夠增加共軛高分子的應用範圍，更能為後續的製程提供新的可能性。

於水相環境中使用直接芳基化法是過往文獻中從未出現的組合，本研究嘗試以改質的水溶性芴單體以及噻吩單體在純水中以直接芳基化法均相合成聚芴與聚噻吩高分子，反應中使用了常見的醋酸鈹作為鈹金屬催化劑，因其價錢相對便宜且取得容易，再搭配文獻中常見的水溶性配位基，使用碳酸鉀或碳酸鈉為鹼、新戊酸為添加劑。就如前幾節所言，有機聚芴高分子可以作為太陽能電池的材料，在水相聚合中也因其強大的螢光效率可應用於生物感應、顯影等，另一方面，聚噻吩除了是目前研究最為透徹的高分子材料之一以外，在太陽能電池、有機場效電晶體皆有諸多的應用空間，兩者都是用途非常廣泛的共軛高分子。從水溶性改質上來看，我們同時選擇了銨鹽類與磺酸鹽類的水溶性側鏈，一是因為其反應產率高且合成快速，二是利用帶有相反電荷的鹽類可相互作為比較。本實驗透過各反應試劑的調整，期許能開發出具備高效率且通用的水溶性直接芳基化法合成公式，並冀望為直接芳基化法拓展更廣闊的研究視野。

第2章 結果與討論



2-1 單體的合成與鑑定

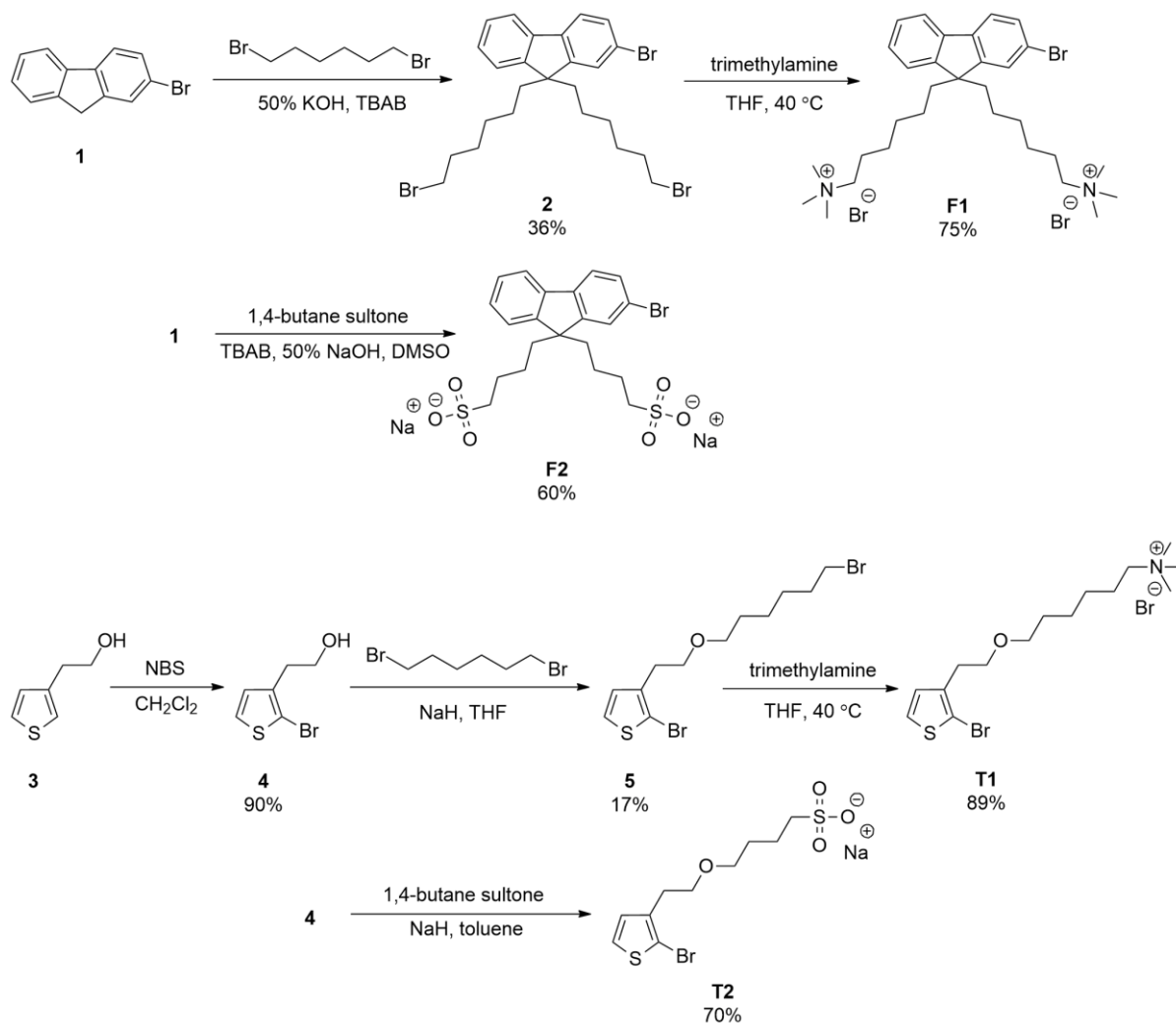
本實驗一共合成四種單體，分別為帶有不同電荷之芴單體 **F1**、**F2** 以及噻吩單體 **T1**、**T2**，反應途徑如圖示 12，其中 **F1** 合成路徑參考 Bazan 等人的工作⁵⁴，於合成的第一步中，氫氧化鉀(KOH)會先拔除 2-溴芴(2-bromofluorene)其 9 號位置的氫，之後與 1,6-二溴己烷(1,6-dibromohexane)進行親核取代反應(nucleophilic substitution reaction)，得到 2-溴-9,9'-雙 6-溴己烷芴(2-bromo-9,9'-bis(6-bromohexyl)fluorene)，反應產率為 36%，其中四正丁基溴化銨(tetrabutylammonium bromide, TBAB)作為相轉移試劑，用以增加水相與有機相的混合程度，有利反應的進行。第二步使用三甲胺(trimethyl amine)與 2-溴-9,9'-雙 6-溴己烷芴進行親核取代反應，得到 **F1**，產率為 75%。

F2 參考了 Cao 等人的實驗⁸⁰，氫氧化鈉(NaOH)首先拔除 2-溴芴(2-bromofluorene)其 9 號位置的氫，然後與 1,4-丁基磺酸內酯(1,4-butane sultone)反應，得到 2-溴-9,9'-雙(4'-磺酸丁酯)芴鹽(2-bromo-9,9'-bis(4'sulfonatebutyl)fluorene disodium)，即為 **F2**，產率 60%。

T1 參考了 Barbarella、Yassar 與 Bazan 的工作⁸¹⁻⁸³，首先使用 *N*-溴代丁二醯亞胺(*N*-bromosuccinimide, NBS)將 2-(3-噻吩)乙醇(2-(3-thienyl)ethanol)進行溴化反應，得到 2-(2-溴-3-苯硫基)乙醇(2-(2-bromothiophen-3-yl)ethanol)，產率為 90%。第二步使用氫化鈉(sodium hydride)拔除噻吩 3 號位置乙醇-OH 基上的氫，再與 1,6-二溴己烷進行親核取代反應，得到 2-溴-3-(2-(6-溴己氧基)乙基)噻吩(2-bromo-3-(2-(6-bromohexyloxy)ethyl)thiophene)，產率為 17%。第三步使用三甲胺與 2-溴-3-(2-(6-溴己氧基)乙基)噻吩進行親核取代反應，得到 **T1**，產率為 89%。

T2 參考了 Ni 等人的工作⁸⁴，第一步使用了氫化鈉拔除噻吩 3 號位置乙醇-OH 基上的氫，之後與 1,4-丁基磺酸內酯反應，得到 **T2**，產率為 70%。有關於 **F1**、**F2**、**T1** 與 **T2** 更詳細的結構鑑定數據包含 ¹H NMR、¹³C NMR 及高解析質譜(high resolution mass spectrum)皆列於第四章的實驗步驟與第六章的附錄中。

圖示 12 **F1**、**F2**、**T1** 與 **T2** 單體的合成途徑



就結構而言，**F1**、**F2**、**T1** 與 **T2** 單體同時擁有水溶性離子型側鏈和疏水性主體，這樣的化學結構可能使單體在水中藉由親疏水作用力產生自我聚集(self-aggregation)，因此，我們將合成出的單體以凝膠滲透層析儀(gel permeation chromatography, GPC)進行分子量的測量，如結果列於表 2，同時也利用動態光散射(dynamic light scattering, DLS)測量於溶液中的聚集大小，其結果列於表 3。由

GPC 的實驗結果證明單體在 *N,N*-二甲基乙醯胺(*N,N*-dimethylacetamide, DMAc)中具有一定程度的聚集，且擁有陰離子磺酸基側鏈的單體顯示出較大的分子量， M_n 可高達 $13,000 \text{ g mol}^{-1}$ ，從 DLS 的數據更可以發現 **F1**、**F2**、**T1** 與 **T2** 單體在不同溶劑中的聚集程度有所差異，在水中這四種單體的聚集程度普遍較低，然而若將溶劑改為 DMAc，可以發現顆粒的尺寸急遽上升，代表在 DMAc 中有明顯的聚集效應產生。

表 2 **F1**、**F2**、**T1** 與 **T2** 單體進行 GPC 分子量量測數據

	$M_n^a \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	$M_w^a \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	M_w/M_n^a
F1	<5,000	<5,000	1.07
F2	13,768	17,950	1.30
T1	<5,000	<5,000	1.07
T2	10,100	11,484	1.14

^a 移動相為 DMAc。

表 3 **F1**、**F2**、**T1** 與 **T2** 單體進行 DLS 粒徑量測數據

	Diameter ^a (nm)	Polydispersity	Diameter ^b (nm)	Polydispersity
F1	1.1	0.354	748.5	0.324
F2	1.1	0.351	199.4	0.726
T1	37.8	0.393	393	0.387
T2	2.6	0.361	198.3	0.218

^a 以水作為溶劑。^b 以 DMAc 作為溶劑。

從以上數據我們發現 GPC 的分子量大小與 DLS 的粒徑尺寸所呈現的趨勢並不完全一致，這個現象或許可以歸因於其測量原理不同所導致，DLS 是將光打入



一靜態溶劑中，偵測其顆粒擾動，而 GPC 是透過管柱將大小不同的分子進行分離，再依流出時間推算其分子量大小，因此分離管柱對於 GPC 的分析效率以及準確度非常重要，而離子型的單體有可能會與管柱填充物相互作用，或因其高分子解離特性產生靜電排斥力，致使流出時間受到影響⁸⁵，造成結果與 DLS 數據並不一致。

綜上所述，F1、F2、T1 與 T2 確實會發生自我聚集效應，從 GPC、DLS 量測中皆可證明單體在溶液中會有一定程度的顆粒產生，而單體的聚集效應也將進一步導致 GPC 量測的可信度降低。



2-2 以磷配位基進行直接芳基化聚合反應

有許多因素能夠影響聚合中的催化系統，其中一項便是配位基的選擇，如緒章所言，若要在水相環境中使鈀金屬具有催化活性，首要條件便是配位基的水溶性，因此擁有良好的水溶性與易於和催化劑結合的性質將會是選擇配位基的主要考量因素。

本節實驗使用了三苯基磷三間磺酸鈉鹽(triphenylphosphine-3,3',3''-trisulfonic acid trisodium salt, *m*-TPPTs)作為水溶性配位基，其結構如圖 20 所示，為了找到最有效率的聚合條件，我們進行了反應條件最佳化，並參考文獻⁸⁶的反應條件，反應途徑如圖示 13，一般測試條件為 1 當量的單體、0.3 當量的新戊酸、2.5 當量碳酸鉀、0.05 當量的醋酸鈀與 0.125 當量的配位基，在氮氣環境下，以 80°C 在純水中攪拌 72 小時，再使用透析膜(dialysis)(1 kg mol⁻¹ 或 3.5 kg mol⁻¹)純化，聚合 **F1** 最佳化的結果與過程整理於表 4。

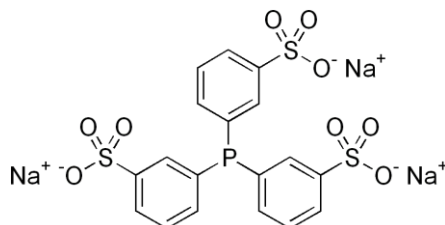
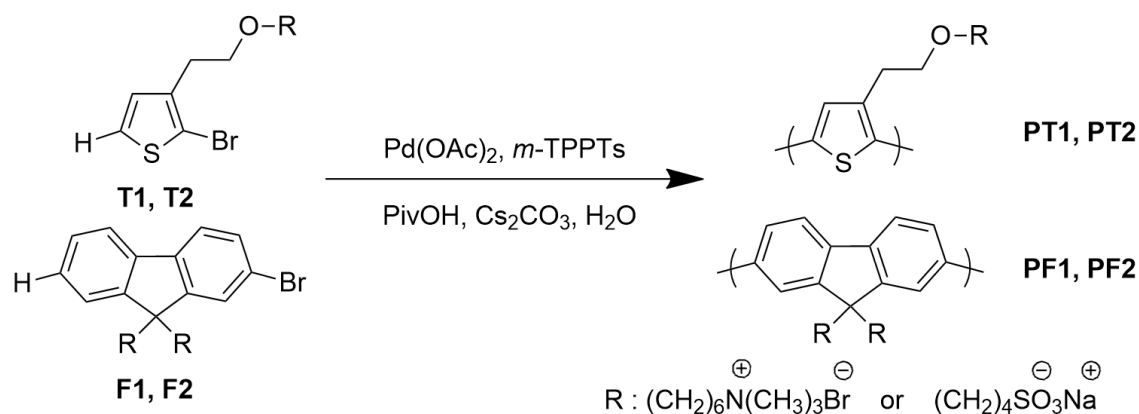


圖 20 三苯基磷三間磺酸鈉鹽(*m*-TPPTs)

圖示 13 以 *m*-TPPTs 作為配位基之聚合反應途徑



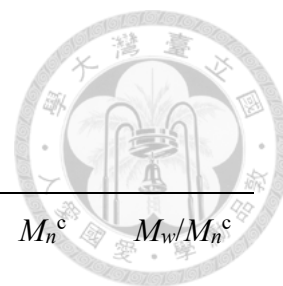


表 4 F1 使用 *m*-TPPTs 為配位基於不同反應條件的聚合結果

Entry ^a	Pd(OAc) ₂ (equiv.)	Base	Temp. (°C)	Time (h)	Yield ^b (%)	<i>M_n</i> ^c	<i>M_w</i> / <i>M_n</i> ^c
1	0.05	K ₂ CO ₃	80	72	16	21,000	1.01
2	0.025	K ₂ CO ₃	80	72	n/a	n/a ^d	n/a ^d
3	0.05	K ₂ CO ₃	100	72	29	20,300	1.01
4	0.05	Cs ₂ CO ₃	80	72	53	20,900	1.01
5	0.1	K ₂ CO ₃	80	72	37	22,143	1.01

^a 基本反應條件：單體 50 毫克(當量數為 1)、鹼(當量數為 2.5)、新戊酸(當量數為 0.3)及反應溶劑為 2.5 毫升純水。^b 考量到配位基及單體分子的殘留，並非真實產率。^c 分子量由 GPC 量測，移動相為 DMAc。^d 分子量低於檢量線標準。

首先我們以 **F1** 為單體，在 entry 2 中將催化劑的當量調整至 0.025，從產率以及分子量測量上並未發現高分子的產生，代表減少催化劑的量將不利於聚合反應的進行；於 entry 3 中調整反應溫度至 100°C，產率只得到些微地提升(29%)；entry 4 中我們則將鹼更換為碳酸鉀，產率大幅提升至 53%；之後 entry 5 試著增加催化劑的量至 0.1 當量，產率反而呈現下滑的趨勢，因此我們可以得到最佳的反應條件為：1 當量的 **F1**、0.3 當量的新戊酸、2.5 當量碳酸鉀、0.05 當量醋酸鈣與 0.125 當量的配位基，在氮氣環境下，以 80°C 在純水中攪拌 72 小時。

圖 21 為最佳條件下聚合出來的產物(**PF1**)和單體 **F1** 比較之 ¹H NMR 光譜，NMR 光譜以 D₂O 作為溶劑，其中水的特徵峰標定為化學位移 4.79 ppm，可以發現和單體相比之下，¹H NMR 光譜峰有變寬且位移的趨勢，也因此可以判斷聚合反應的發生。值得一提的是，從 ¹H NMR 光譜(圖 21(b))可以清楚地看到以圓圈標記的峰(7.85 ppm 和 8.20 ppm)應是來自水溶性配位基 *m*-TPPTs 之訊號峰，而這也意味著藉由透析純化並沒辦法將使用完畢的配位基有效地移除，間接影響到產率的準

確性與真實度，更多相關的細節我們將於 2-2-1 節進行額外的討論。

紫外光可見光吸收光譜(Uv-vis absorption spectroscopy)以水作為溶劑，濃度通常定為 0.05 mg 化合物/1 ml 的水，以石英槽作為載台。從紫外光可見光吸收光譜(圖 22)也可以看出其吸收峰與 **F1** 有所差異，多出了在 320 nm 到 380 nm 的波段，且產生了一定程度的紅位移現象，意味著有效共軛長度的增加，也符合文獻⁸⁷中聚芴的特徵吸收峰，更能進一步地證明聚合反應的存在。然而需要注意的是，在光譜中單體的特徵峰依然存在，而這代表著 **F1** 的聚合反應並沒有如預期中的完整，亦有可能如前段所述，受到殘留的配位基影響所致。

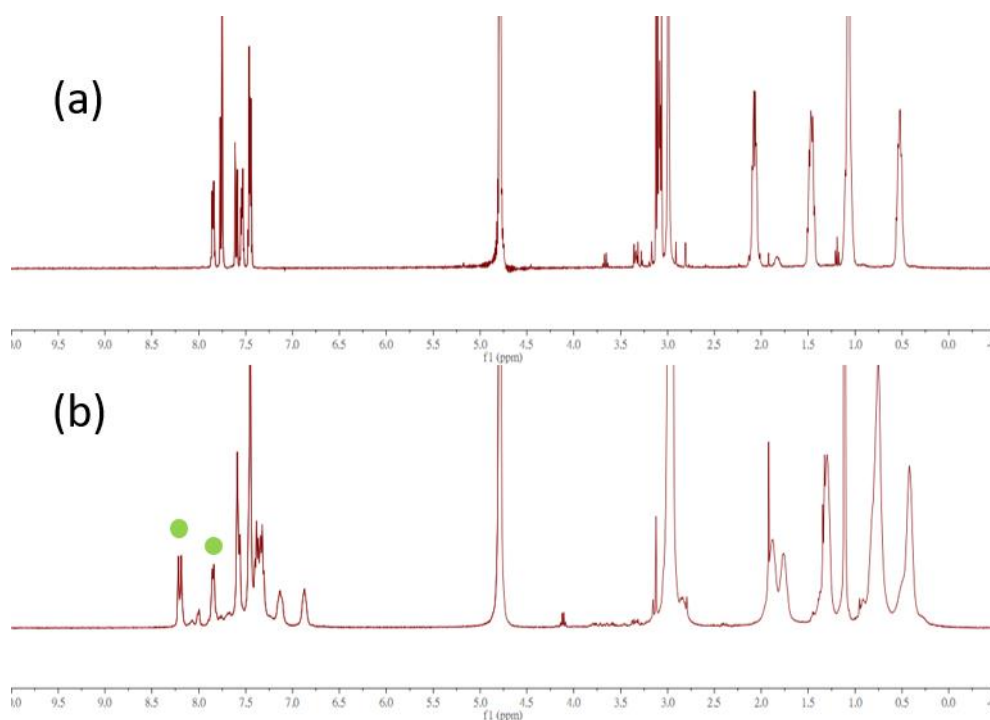


圖 21 (a)單體 **F1** (b)聚合產物(PF1)之 ¹H NMR 光譜比較

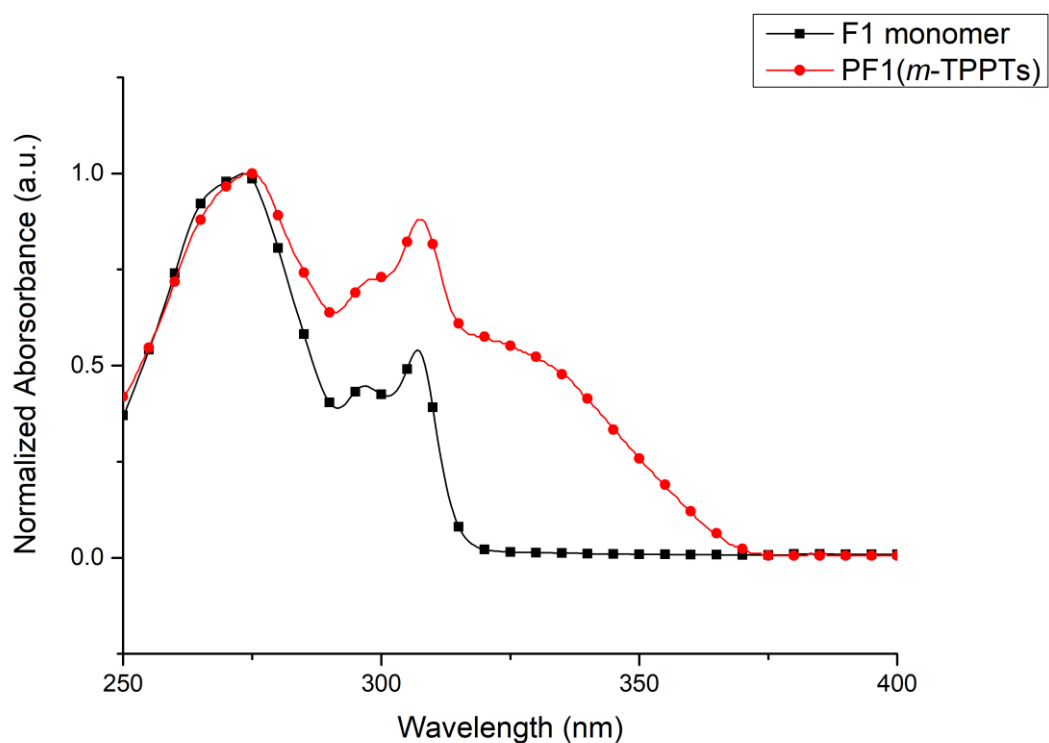


圖 22 聚合產物(PF1)的紫外光可見光吸收光譜

以 **F1** 得到最佳反應條件後，我們接著將單體更換為 **F2** 並試圖找到其最佳的反應條件，過程與結果整理於表 5，於 entry 1 中我們使用碳酸鈉為鹼，並將反應溫度定為 100°C，得到的產率為 17%；在 entry 2 我們將鹼更換為碳酸鉀，其產率並沒有明顯地變動(18%)；entry 3 中反應溫度降至 80°C，可以發現產率提升至 38%，因此，**F2** 的聚合最佳條件為：1 當量的 **F2**、0.3 當量的新戊酸、2.5 當量碳酸鈉、0.05 當量醋酸鈣與 0.125 當量的配位基，在氮氣環境下，以 80°C 在純水中攪拌 72 小時。

表 5 **F2** 使用 *m*-TPPTs 為配位基於不同反應條件的聚合結果

Entry ^a	Pd(OAc) ₂ (equiv.)	Base	Temp. (°C)	Time (h)	Yield ^b (%)	<i>M_n</i> ^c	<i>M_w</i> / <i>M_n</i> ^c
1	0.05	CS ₂ CO ₃	100	72	17	7,550	1.20
2	0.05	K ₂ CO ₃	100	72	18	8,051	1.24
3	0.05	CS ₂ CO ₃	80	72	38	6,245	1.12

^a 基本反應條件：單體 50 毫克(當量數為 1)、鹼(當量數為 2.5)、新戊酸(當量數為 0.3)及反應溶劑為 2.5 毫升純水。^b 考量到配位基及單體分子的殘留，並非真實產率。^c 分子量由 GPC 量測，移動相為 DMAc。

圖 23 為最佳條件下聚合出來的產物(**PF2**)和單體 **F2** 比較之 ¹H NMR 光譜，可以發現與單體相比之下，聚合產物(**PF2**)的峰只有微小的位移與變寬，這說明著 **F2** 的聚合反應並不符合預期，以致於單體與反應產物的 ¹H NMR 光譜沒有較大的差異。同樣地，圖 23(b)中以圓圈標記的峰群(7.8 ppm 和 8.1 ppm)是來自配位基 *m*-TPPTs 之訊號峰，而相關細節我們會於 2-2-1 節進行更深入的討論。

另一方面，透過紫外光可見光吸收光譜(圖 24)可以觀察到雖然光譜中存在著些微的紅位移，但整體而言聚芴的特徵峰還是沒有非常明顯，且依舊存在單體的特徵峰，而這也應證了 **F2** 聚合反應的效率是相對低落的。

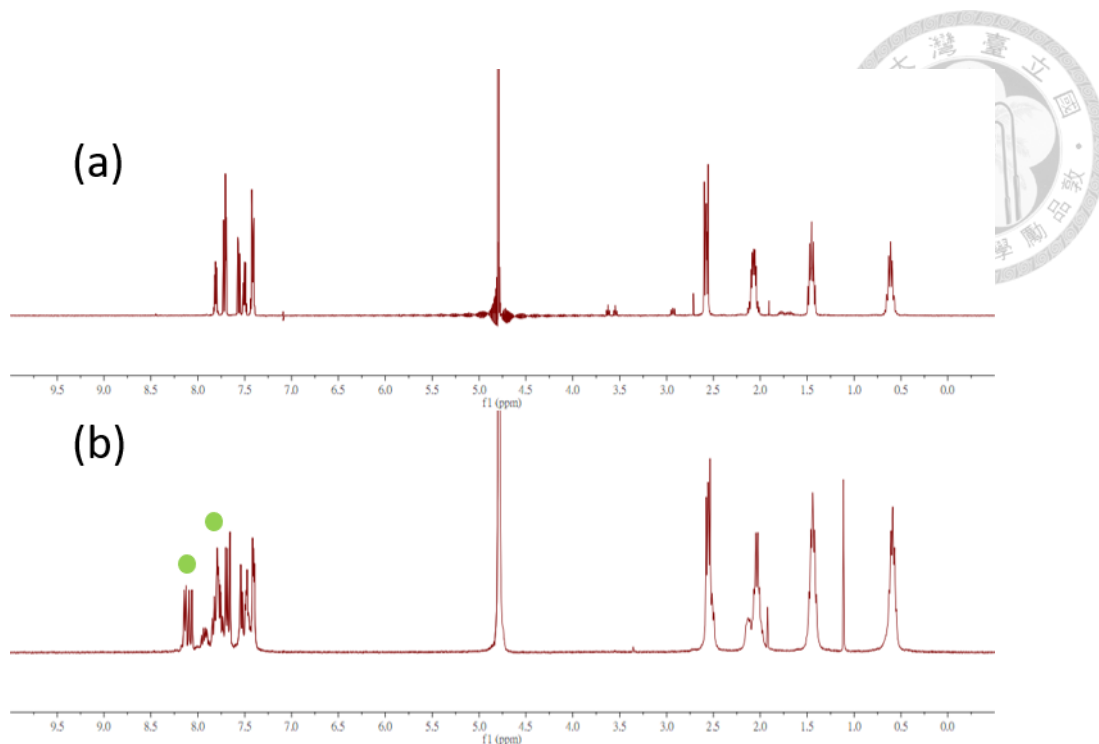


圖 23 (a)單體 **F2** (b)聚合產物(**PF2**)之 ^1H NMR 光譜比較

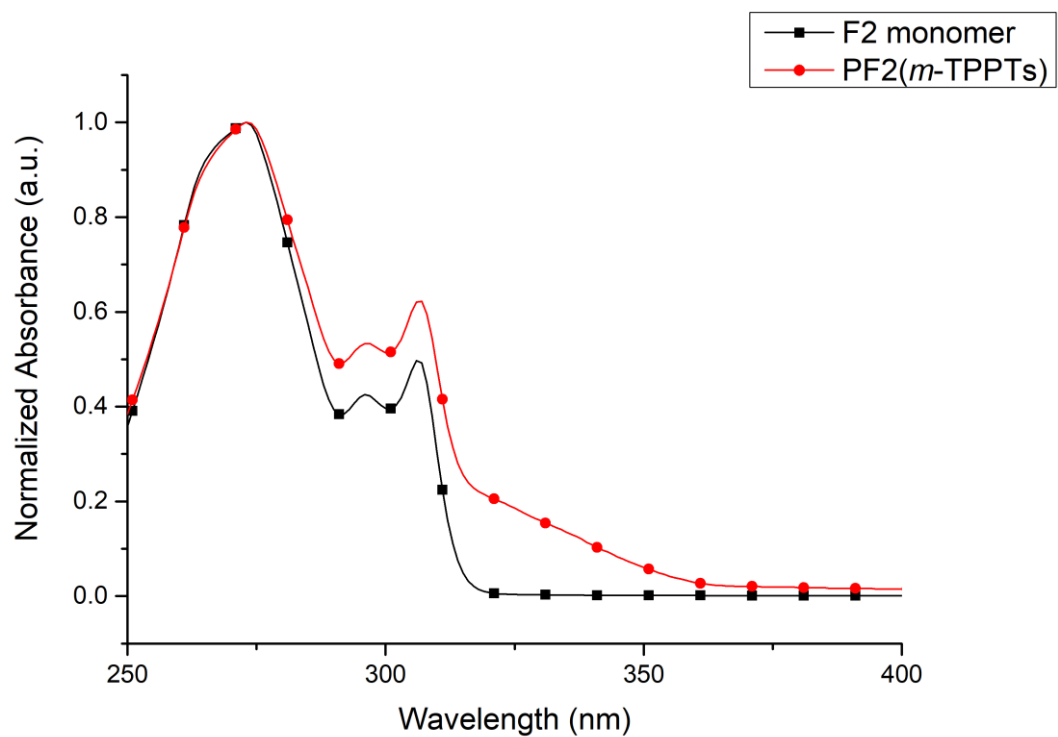


圖 24 聚合產物(**PF2**)的紫外光可見光吸收光譜

由 F1 及 F2 芴單體的聚合實驗我們發現以 *m*-TPPTs 作為水溶性配位基並不是一個最合適的選擇，雖然經由 ^1H NMR 以及紫外光可見光吸收光譜證明了聚合反應確實發生，但其效果卻不是非常完整，單體芴的特徵峰依然能夠於紫外光可見光光譜見得，因此，我們將單體置換成 T1 及 T2，以相似的最佳化條件進行聚合實驗。

表 6 為使用 T1 為反應單體之聚合條件，entry 1 中我們利用前述的最佳化條件進行測試，經過透析純化後得到產率為 88%；entry 2 中調整了反應溫度，將溫度從 80°C 升至 100°C，結果產率大幅下降至 49%，由此可知過高的溫度將不利聚合反應的進行，值得一提的是，由於反應產物難溶於 DMAc 中，故無法有效地使用 GPC 進行分子量的量測，因此我們嘗試使用基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜 (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectrometry, MALDI-TOF) 進行量測，基質使用 2,5-二羥苯甲酸 (2,5-dihydroxybenzoic acid, DHB)，結果如圖 25 所示，藉由 MALDI-TOF 可以觀察到 m/z 值最大為 4,887，代表著使用 MALDI-TOF 所測得的分子量約為 4,887 g mol⁻¹，然而，經分析個別訊號後(圖 26)，發現其訊號間隔並不符合預期之單體，推測可能是基於離子型水溶性高分子對水擁有較高的敏感度，產生一定程度的水合反應，如圖 27，造成 MALDI-TOF 所偵測的單體訊號因帶有多餘的水分子而使數值高於預期單體的分子量。

表 6 T1 使用 *m*-TPPTs 為配位基於不同反應條件的聚合結果

Entry ^a	Pd(OAc) ₂ (equiv.)	Base	Temp. (°C)	Time (h)	Yield ^b (%)	<i>M_n</i> ^c	<i>M_w</i> / <i>M_n</i> ^c
1	0.05	Cs ₂ CO ₃	80	72	88	n/a ^d	n/a ^d
2	0.05	Cs ₂ CO ₃	100	72	49	n/a ^d	n/a ^d

^a 基本反應條件：單體 50 毫克(當量數為 1)、鹼(當量數為 2.5)、新戊酸(當量數為 0.3)及反應溶劑為 2.5 毫升純水。^b 因配位基殘留，並非真實產率。^c 分子量由 GPC 量測，移動相為 DMAc。^d 難溶於 DMAc 中。

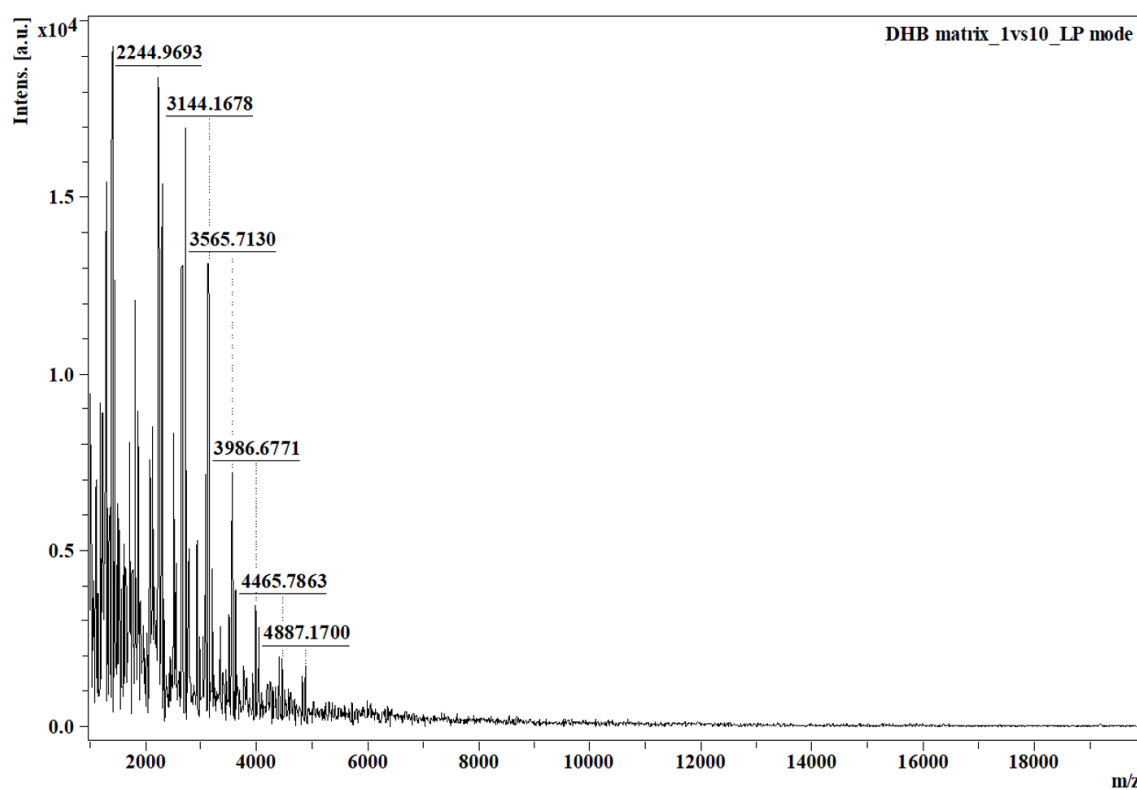


圖 25 PT1 之 MALDI-TOF 量測光譜(以 *m*-TPPTs 為配位基)

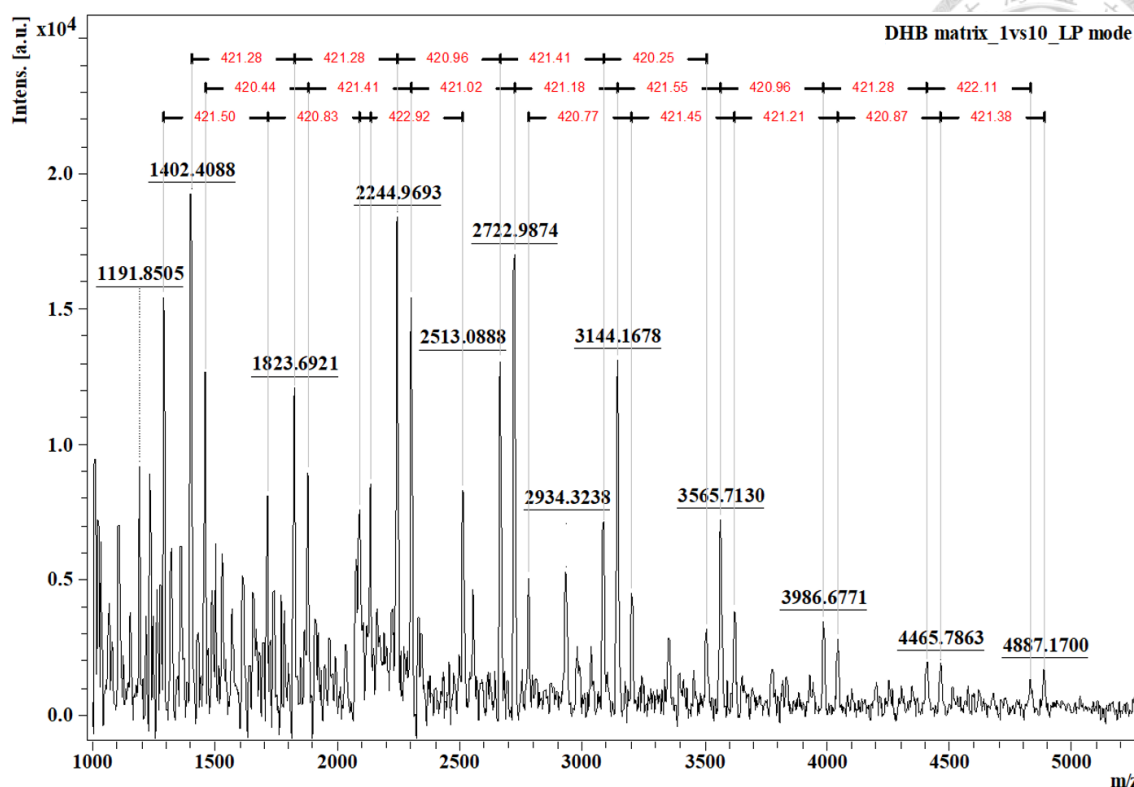


圖 26 PT1 之 MALDI-TOF 量測光譜分析(以 *m*-TPPTs 為配位基)

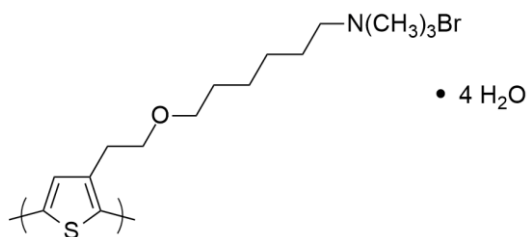


圖 27 發生水合後的 T1 結構(片段分子量為 420.4 g mol⁻¹)

同樣地，由 ¹H NMR 光譜我們可以發現反應後的產物 PT1 與單體 T1 的化學位移明顯有著極大的不同，如圖 28 所示，相較於單體的峰值，反應產物的訊號明顯變寬許多，由此可以證明確實有聚合反應的發生。和 F1、F2 單體反應相同，從 ¹H NMR 光譜中(圖 28(b))依舊可以看到配位基 *m*-TPPTs 的存在(圓圈標記處)，再一次地說明此類型的水溶性配位基無法利用透析純化而完全移除。

除了 NMR 量測之外，藉由紫外光可見光吸收光譜也得以證明聚合物的存在，從圖 29 可以觀察到單體 T1 與反應產物 PT1 擁有迥異的吸收峰值，在波長 300 nm 到 550 nm 之間多了聚噻吩的特徵吸收峰，驗證了聚合物的存在。在 T1 的案例中

使用 *m*-TPPTs 作為水溶性配位基可以有效地發生聚合反應，並以良好的產率得到聚合物。

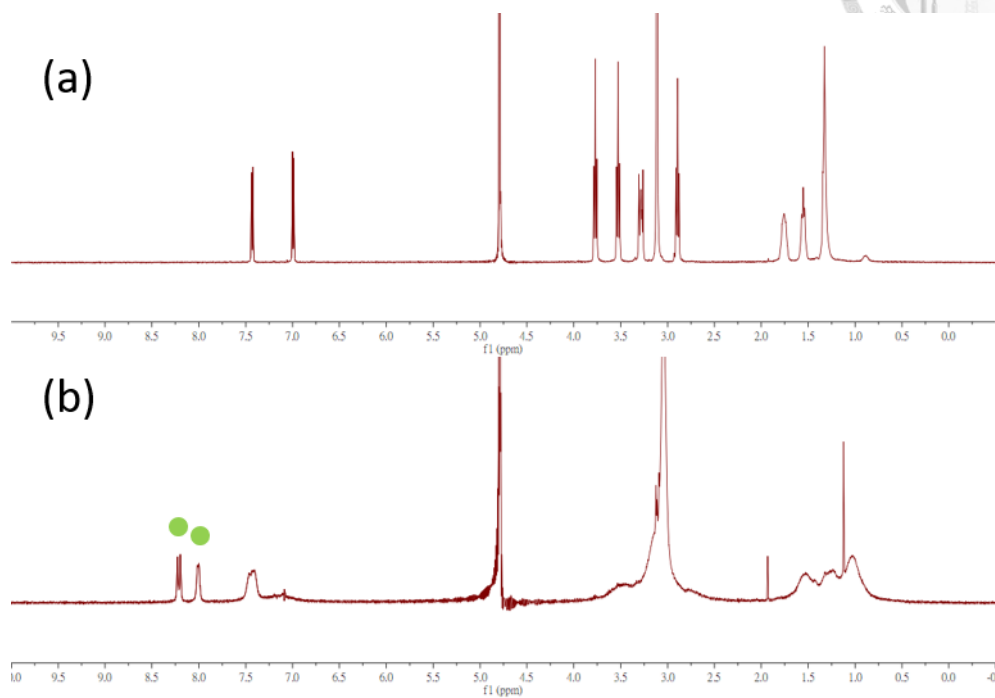


圖 28 (a)單體 **T1** (b)聚合產物(**PT1**)之 ^1H NMR 光譜比較

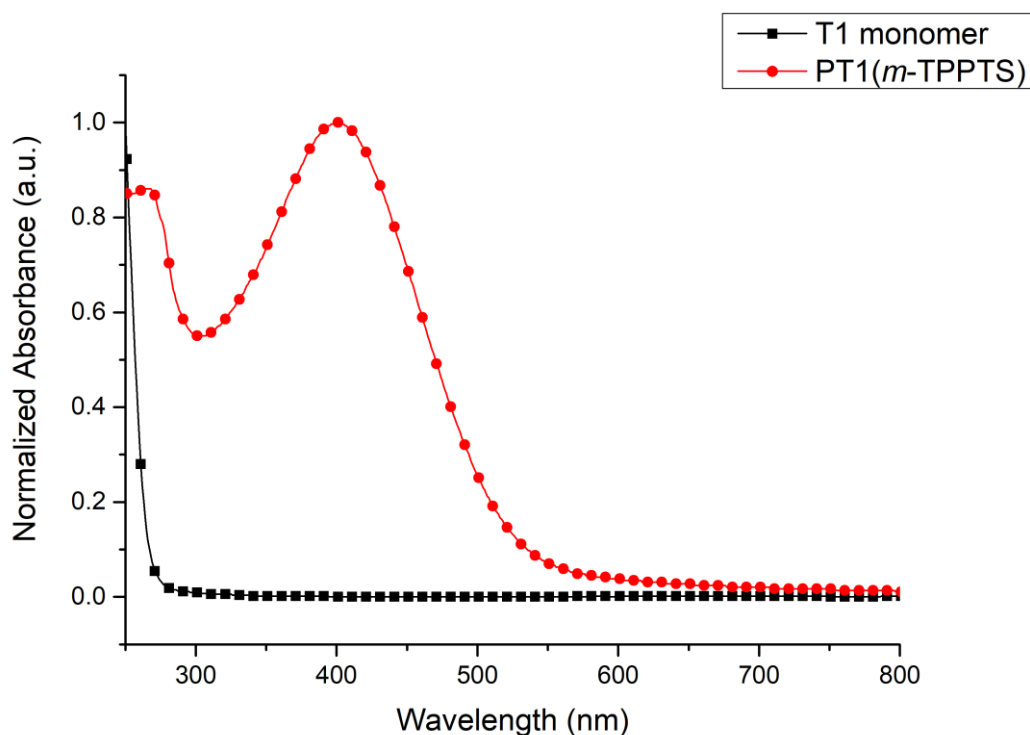


圖 29 聚合產物(PT1)的紫外光可見光吸收光譜

接下來，我們將相同的最佳化條件應用於 **T2** 的聚合反應中，並且稍微調整了不同的參數，試圖得到以 *m*-TPPTs 為配位基之 **T2** 聚合反應的最佳化條件，結果與過程整理於表 7。

表 7 **T2** 使用 *m*-TPPTs 為配位基於不同反應條件的聚合結果

Entry ^a	Pd(OAc) ₂ (equiv.)	Base	Temp. (°C)	Time (h)	Yield ^b (%)	M_n^c	M_w/M_n^c
1	0.05	Cs ₂ CO ₃	80	72	51	n/a ^d	n/a ^d
2	0.05	Cs ₂ CO ₃	100	72	37	9,958	1.09
3	0.1	Cs ₂ CO ₃	80	72	53	n/a ^d	n/a ^d

^a 基本反應條件：單體 50 毫克(當量數為 1)、鹼(當量數為 2.5)、新戊酸(當量數為 0.3)及反應溶劑為 2.5 毫升純水。^b 因配位基殘留，並非真實產率。^c 分子量由 GPC 量測，移動相為 DMAc。^d 訊號已高出檢量線範圍。

Entry 1 我們使用了與前述單體相同的反應條件，得到的產率為 51%；entry 2 將溫度提升至 100°C，發現產率大幅下降至 37%，說明著提高溫度將有礙反應的進行；entry 3 中，我們將催化劑的當量增加至 0.1，但產率僅些微地上升(53%)，需要注意的是，entry 1 及 entry 3 的分子量測量因訊號高出檢量線範圍，所以無法有效地分析分子量與其多重分散性係數(polydispersity, M_w/M_n)。

圖 30 為單體 **T2** 以及最佳化條件下的反應產物 **PT2** 之 ^1H NMR 光譜，藉由光譜我們可以輕易地區分出單體與反應產物的不同，反應產物的 NMR 訊號皆有顯著的位移與加寬，因此能夠判定聚合反應的發生，而圖 30(b)中於苯環區所標記的圓圈(7.8 ppm 及 8.1 ppm)是來自配位基 *m*-TPPTs 之訊號，代表著在 **T2** 的反應中也無法利用透析將之純化移除。

藉由紫外光可見光吸收光譜也可以進一步證實聚合反應的存在，圖 31 為單體與反應產物之吸收光譜，與單體相較之下，可以看出在波長 300 nm 到 500 nm 之間，反應產物 **PT2** 擁有相當程度的紅移，與文獻⁸⁴提供的數據之吸收峰值相近，如圖 32，因此可以確定聚合反應成功地發生。

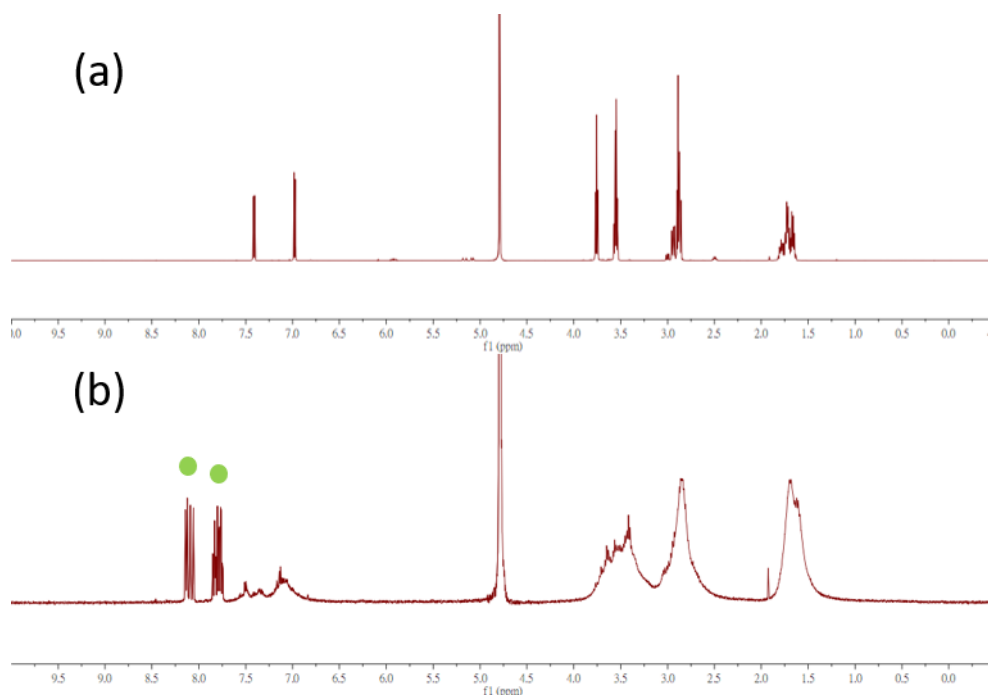


圖 30 (a)單體 **T2** (b)聚合產物(**PT2**)之 ^1H NMR 光譜比較

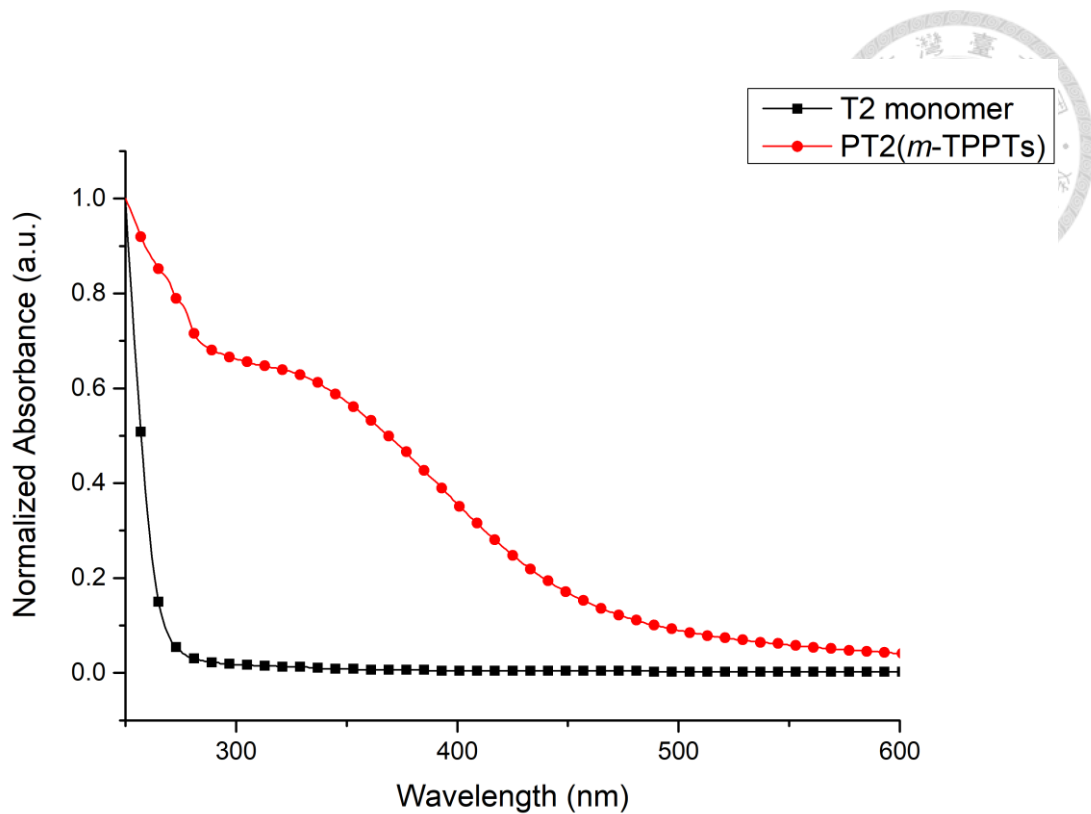


圖 31 聚合產物(PT2)的紫外光可見光吸收光譜

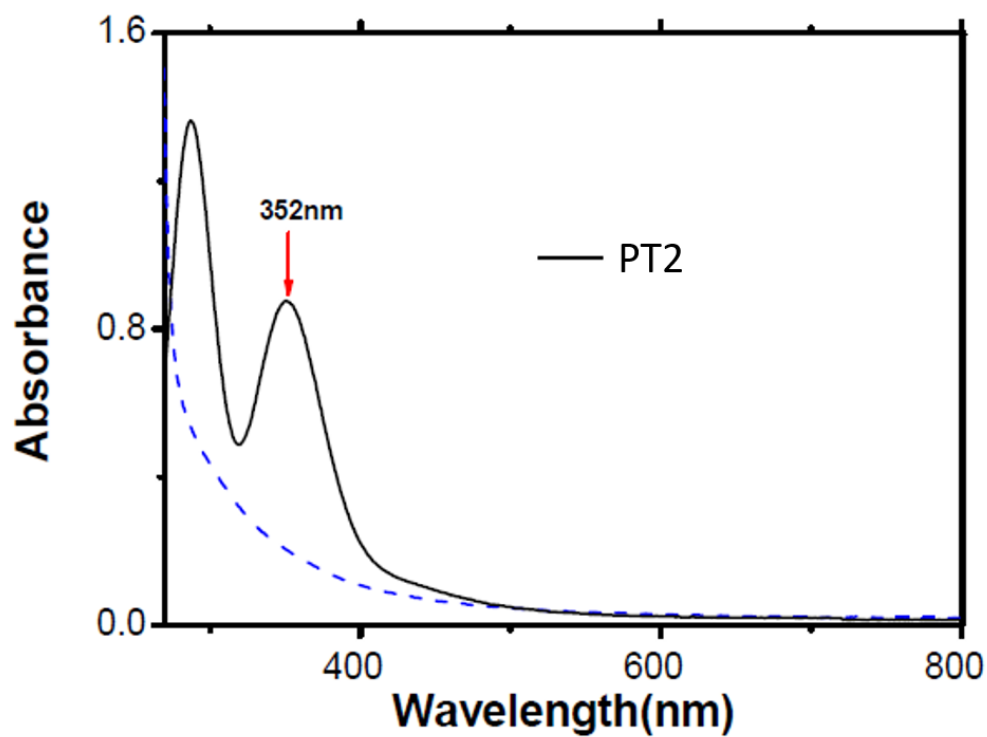


圖 32 文獻⁸⁴所提供之 PT2 紫外光可見光吸收光譜(Reproduced from Ref. 84

with permission from Multidisciplinary Digital Publishing Institute)

值得一提的是，雖然藉由紫外光可見光吸收光譜可以證明聚合物 **PT2** 的產生，且其具有與文獻相似的吸收波長，但是根據我們的所知與過往的文獻數據⁸⁶，圖 31 與傳統的聚噻吩吸收波形並不一致，**PT2** 呈現大幅藍移的狀態，和 **PT1** 之紫外光可見光吸收光譜(圖 29)相比也能得出同樣結果，代表著 **PT2** 的有效共軛長度因某種原因而被打斷，因此本研究提出兩種可能破壞 **PT2** 有效共軛長度的機制：

(一) 因離子型側鏈作用力造成共軛平面扭曲

(二) 因自混摻(self-doping)過程使共軛主鏈質子化(protonation)

第一項可能的原因是基於離子型的水溶性側鏈帶有相反電荷，有可能導致側鏈因庫倫作用力而相互吸引，使得主鏈上的共軛平面被扭曲，如此的構型改變會造成有效共軛長度的下降，如圖 33 所示。

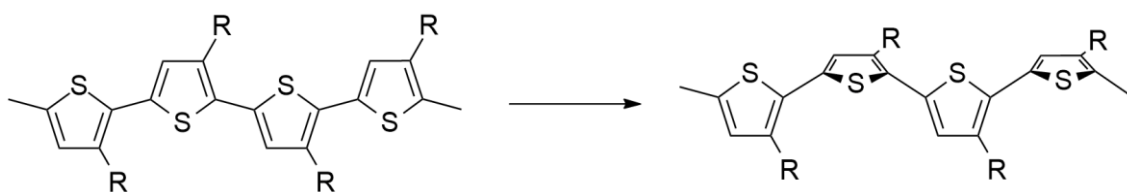


圖 33 因結構扭曲降低共軛平面性示意圖

我們利用理論計算來探討 **PT2** 於水中的可能構型，使用軟體為 Gaussian09，所使用的結構最佳化方法為 wb97xd，並以 6-311G(d,p)作為計算基底(basis set)，系統溶劑定為水，溶劑模型為 SMD，有別於傳統的 DFT 計算方法，wb97xd 將分子間作用力考慮進計算模組內。為了節省計算時間，我們以四個噻吩單元來作為 **PT2** 的近似，結構最佳化的結果如圖 34 所示。

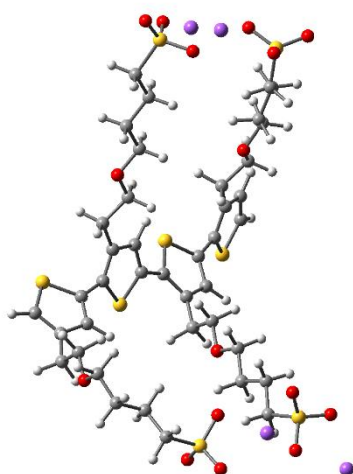
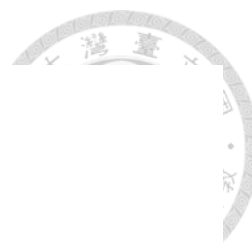


圖 34 四個噻吩單元結構最佳化之結果

從圖 34 我們可以明顯地看出磺酸鹽類側鏈會因為共享一個鈉離子而互相吸引，間接導致了噻吩主鏈的扭曲，造成共軛平面的破壞。此外，我們也利用 TD (time dependent)-DFT 模擬了該最佳化結構的吸收光譜，使用的計算方法為 PBE1PBE，計算基底同樣為 6-311G(d,p)，溶劑為模型為 SMD，如圖 35 所示。

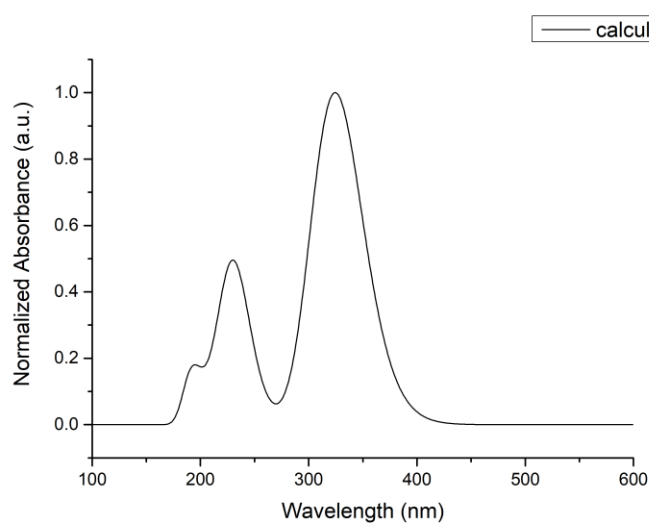


圖 35 以 TD-PBE1PBE/6-311G(d,p)/SMD=water 所計算之紫外光可見光吸收光譜

為了更加謹慎且仔細地解析實驗所得到的吸收光譜與理論計算結果之間的差異，我們將聚合產物 **PT2** 之吸收光譜進行曲線擬合(curve fitting)，使用的擬合函數為 Lorentz，由圖 36 可以看出 **PT2** 之吸收光譜主要為兩個波峰(peak 1, peak 2)合併而成，再進一步與理論計算結果比對(圖 37)，peak 1 應為聚噻吩之特徵吸收峰，而 peak 2 與模擬計算結果相較之下不但沒有明顯的重疊之處，反而更加地藍移，再與單體 **T2** 比對，peak 2 依舊呈現嚴重藍移的狀況(圖 38)，我們認為如此的現象是來自一部份的聚合產物嚴重失去其共軛性質。因結構扭曲所造成的有效共軛長度下降難以造成如此顯著的藍位移，第一項機制可能不是造成 **PT2** 吸收光譜大幅藍移的主要原因。

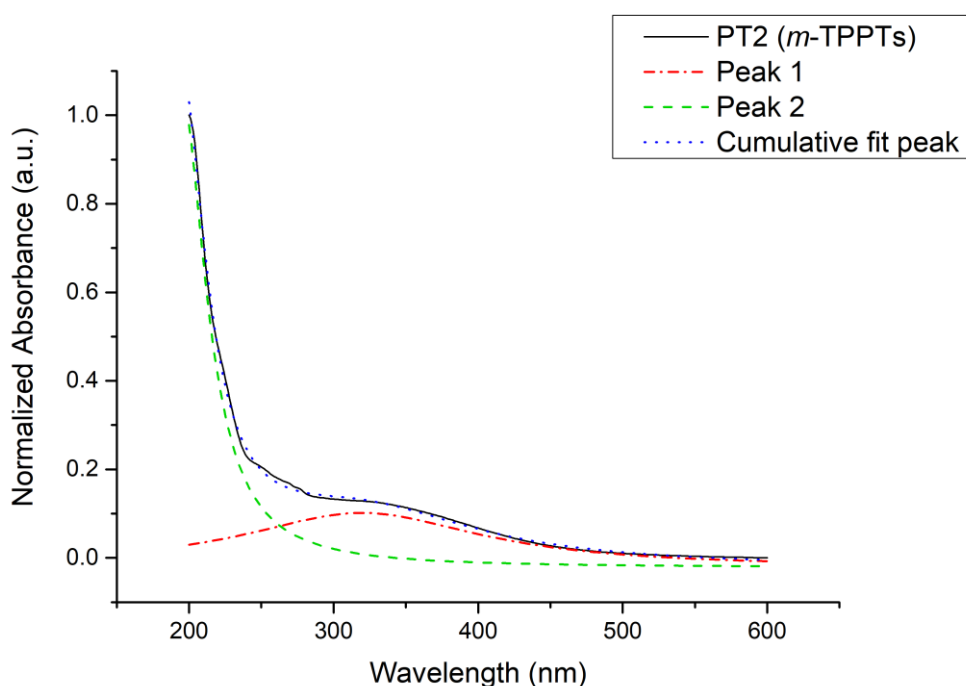


圖 36 進行曲線擬合(Curve fitting)之 **PT2** 吸收光譜

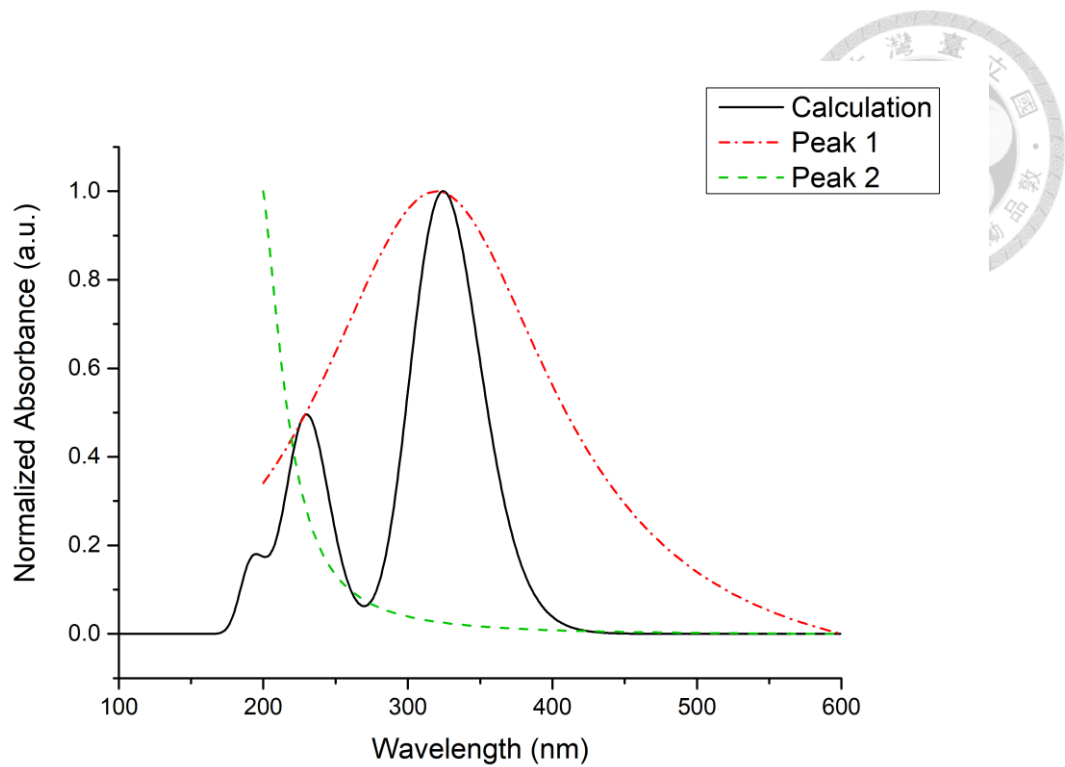


圖 37 擬合曲線與理論計算結果之比較

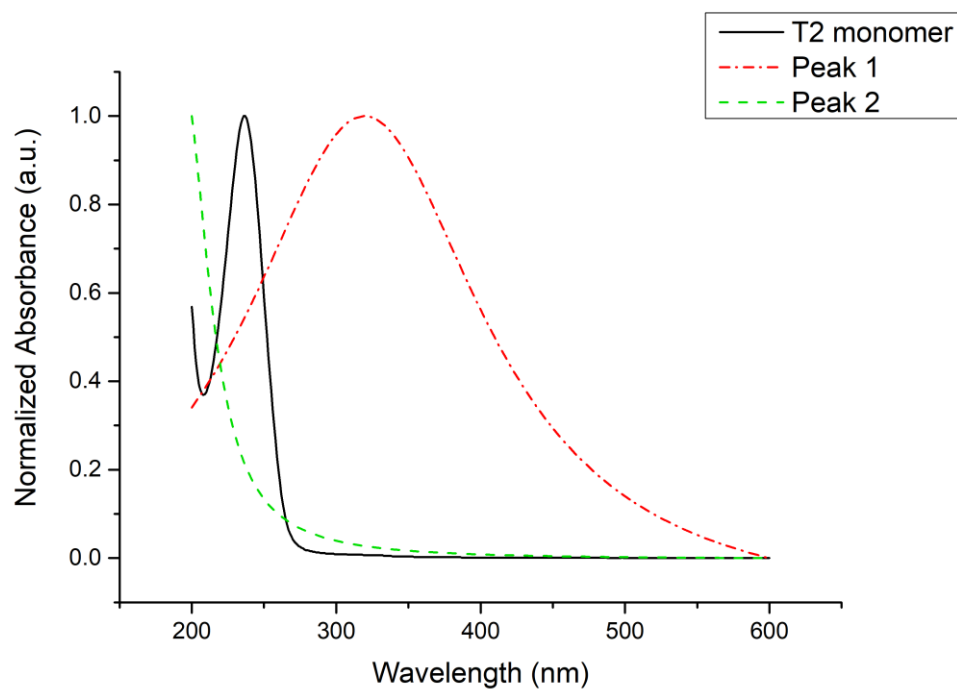


圖 38 擬合曲線與單體 **T2** 吸收光譜之比較

第二項可能的機制是基於過往文獻的報導⁸⁸指出磺酸型(sulfonic acid form)側

鏈(圖 40)有助於自混摻機制的發生，因磺酸上的氫離子容易游離且帶有負電荷的性質，可以幫助穩定極化子(polaron)(圖 39)的產生，增進高分子中電荷轉移的效率。極化子的產生通常伴隨著吸收光譜的變化，其於吸收光譜中的訊號通常會出現在波長 800 nm 至 1200 nm 之間，但聚合產物 **PT2** 的吸收光譜中(圖 41)並未發現極化子的特徵吸收峰。

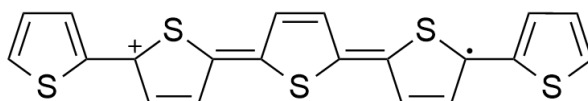
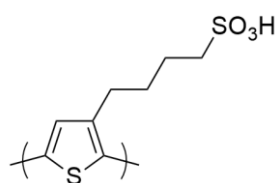


圖 39 極化子(polaron)示意圖，以噻吩為例



sulfonic acid form

圖 40 文獻⁸⁸中所研究之化合物結構

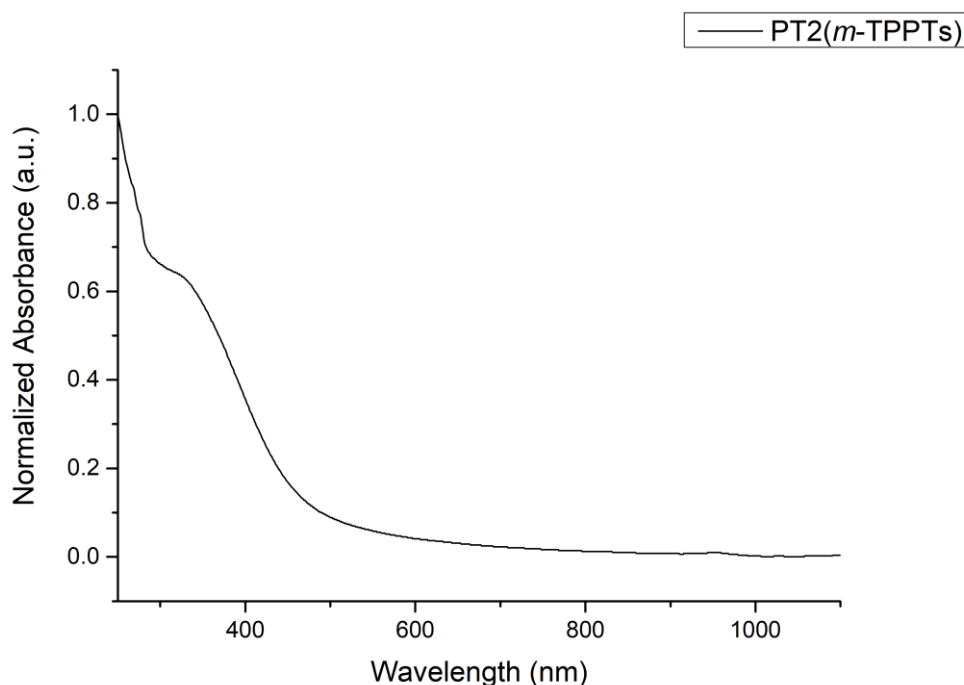


圖 41 聚合產物 **PT2** 紫外光可見光吸收光譜(偵測範圍：250 nm 到 1100 nm)

基於前段所述與實際吸收光譜所得到的結果，推測因極化子的產生會經歷電

子轉移的過程，形成含有自由基與正負電荷的過渡結構，考慮到分子側鏈的距離因素，我們認為電子轉移較易發生於鏈與鏈之間，如圖 42 所示，而共軛主鏈上的自由基有可能抓取水的氫原子，帶正電荷的碳則可能與氫氧離子產生鍵結，造成該位置失去共軛性質(圖 42 (a))，除此之外，噻吩上帶正電荷的碳也有可能與帶負電的磺酸根因庫倫作用力(coulomb's force)而產生離子鍵，亦會降低噻吩的共軛性質(圖 42 (b))。另一方面，電子轉移後，側鏈上的磺酸根自由基或許會進行再結合反應(radical recombination)，形成二磺酸鹽(sodium dithionate)結構(圖 42 (c))。

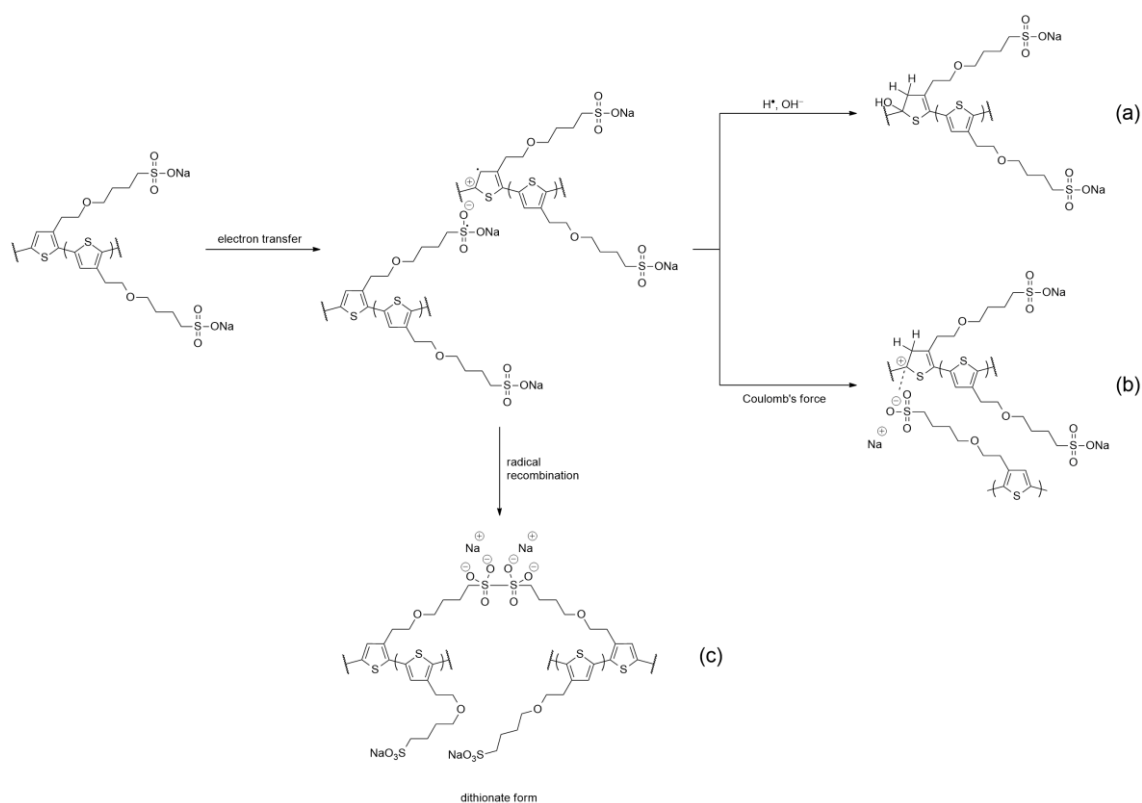


圖 42 自混摻導致共軛主鏈質子化之推測機制

透過聚合產物 **PT2** 之吸收光譜擬合曲線的比較，相較於第一項因結構扭曲造成共軛性質衰減之機制，我們認為第二項機制是擁有更多可能性的，因為擬合曲線中 peak 2 展現出異常的藍移現象，與理論計算結果明顯不同，且前述之自混摻機制已被許多光電高分子材料所延伸應用，如 PEDOT:PSS(圖 43)，綜上所述，因自混摻機制造成共軛主鏈質子化較有可能是造成 **PT2** 吸收光譜嚴重藍移之主要原因。

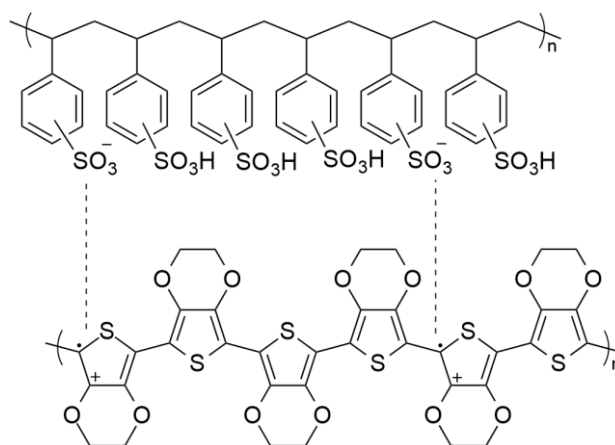


圖 43 PEDOT:PSS 示意圖

2-2-1 配位基的自我聚集效應

前一節(2-2 節)中我們可以從每個反應產物的 ^1H NMR 光譜看出水溶性配位基 *m*-TPPTs 的殘留，而這意味著 *m*-TPPTs 沒辦法使用透析膜純化移除，藉由 ^1H NMR 我們可以将訊號分裂(splitting)區分成兩種不同的形式，如圖 44。

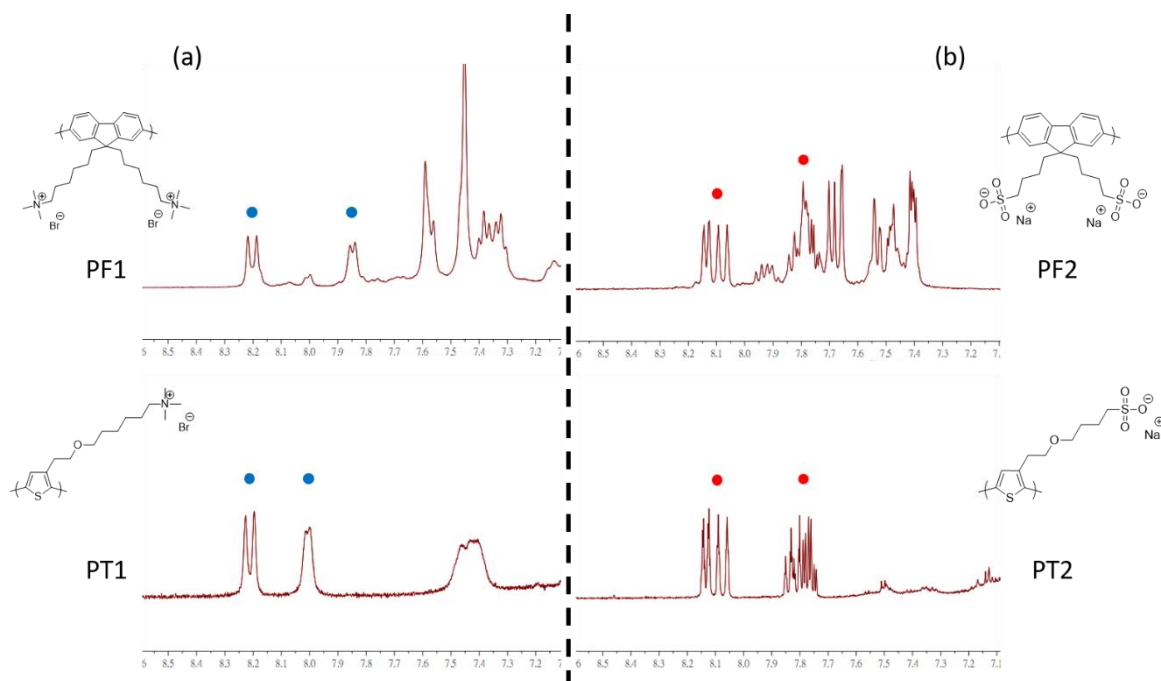


圖 44 以各單體聚合反應之殘餘配位基訊號的峰形進行分類(a)與(b)

為了進一步分析 *m*-TPPTs 在反應產物中扮演的角色，我們將 *m*-TPPTs 以最佳

化聚合條件進行反應，溶劑為水，於 80°C 下加熱 72 小時，試圖模擬實際聚合產物中配位基所存在的形式，圖 45 為加熱反應前後的 *m*-TPPTs 之 ^1H NMR，可以發現圖 45(b)中出現了許多訊號峰，而這些峰是來自氧化態 *m*-TPPTs 之訊號，與文獻⁸⁹提供的數據相符，從 ^{31}P NMR 也可以觀察到相同的結果(圖 46)，經過加熱後 34.3 ppm 的訊號增強，代表 *m*-TPPTs 的氧化物含量隨著加熱時間而上升。

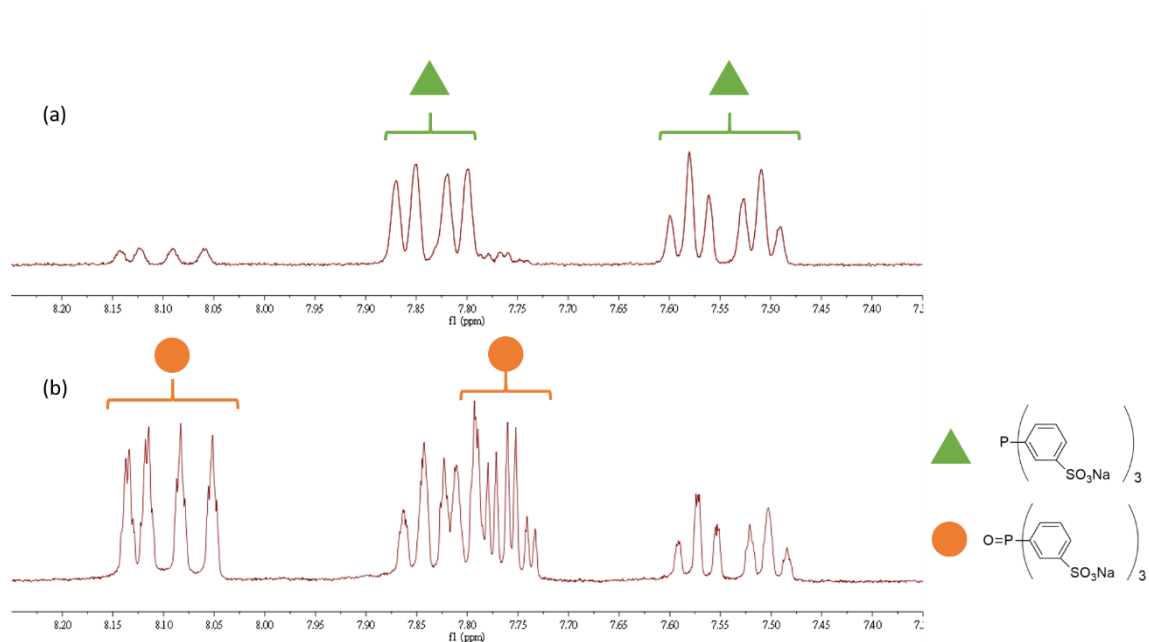


圖 45 *m*-TPPTs (a)加熱反應前(b)加熱反應後之 ^1H NMR(苯環區)

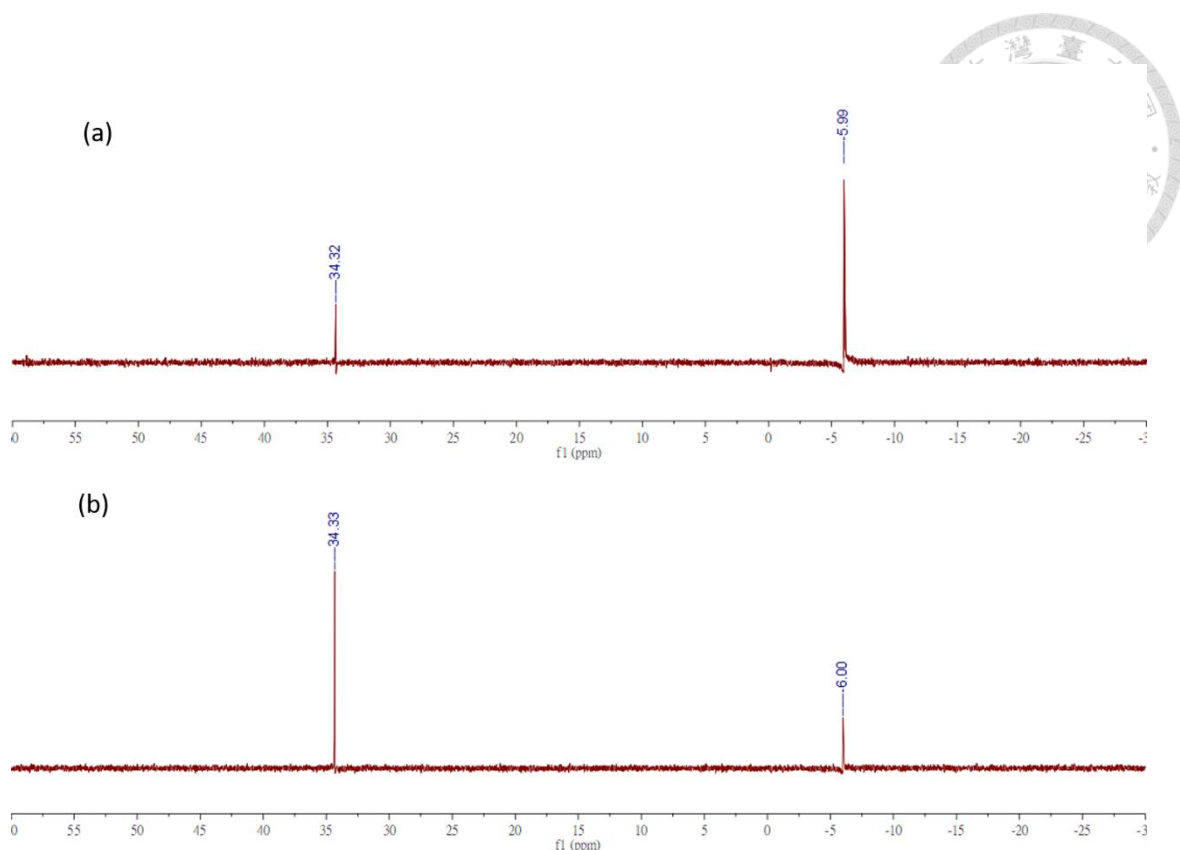


圖 46 *m*-TPPTs (a)加熱反應前(b)加熱反應後之 ^{31}P NMR

以聚噻吩為例，我們進一步將加熱反應後的 *m*-TPPTs 與反應產物 **PT1**、**PT2** 之 ^1H NMR 疊圖分析，如圖 47，依據 ^1H NMR 峰形的明顯相異，可以看出兩者反應產物中配位基殘留的存在形式有所不同。首先，**PT2** 的配位基殘留峰與 *m*-TPPTs 的訊號具有高度重疊，代表 *m*-TPPTs 與 **PT2** 並無化學鍵結的產生，然而，就算經過透析膜(3.5 kg mol^{-1})純化依舊可以看到配位基特徵峰的存在，我們推測可能是由於 *m*-TPPTs 在水中會自我聚集(self-aggregation)而導致透析膜無法有效地將配位基排出，所以我們針對水溶性配位基進行了 GPC 分子量量測以及動態光散射(DLS)的測量，結果整理於表 9 與表 10。

從 GPC 和 DLS 的數據來看，不管是在水中抑或是二甲基乙醯胺(DMAc)中 *m*-TPPTs 皆會因自聚集而產生一定程度大小的顆粒，間接使得我們無法利用透析膜將之移除，這也應證了從 ^1H NMR 所觀察到的結果。

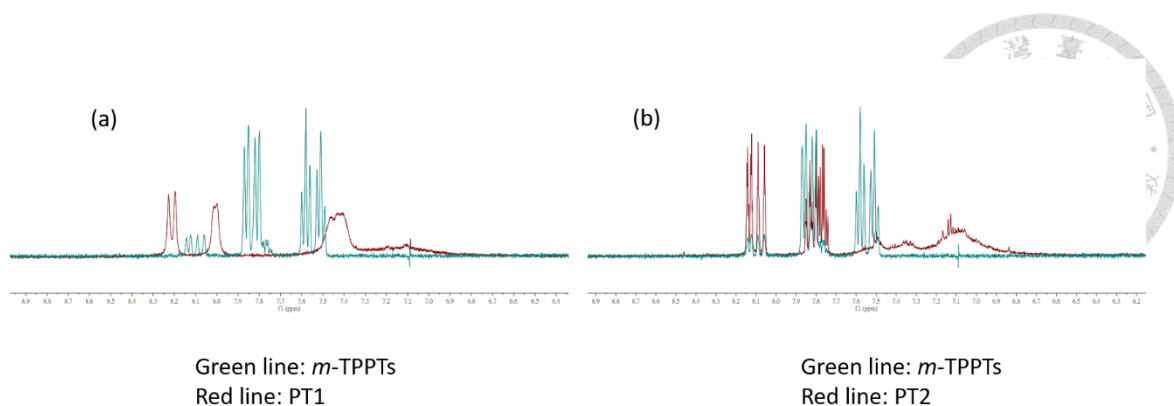


圖 47 *m*-TPPTs 與聚合產物(a)PT1(b)PT2 之 ^1H NMR 疊圖分析

表 8 配位基 *m*-TPPTs 之 GPC 數據

	M_n^a (g mol $^{-1}$)	M_w^a (g mol $^{-1}$)	M_w/M_n^a
<i>m</i> -TPPTs	16,821	18,097	1.08

^a 分子量由 GPC 量測，移動相為 DMAc。

表 9 配位基 *m*-TPPTs 之動態光散射數據

	Diameter ^a (nm)	Polydispersity	Diameter ^b (nm)	Polydispersity
<i>m</i> -TPPTs	131.6	0.575	204.3	0.358

^a 以水作為溶劑。^b 以 DMAc 作為溶劑。

另一方面，從圖 47(a)可以發現 **PT1** 的配位基殘留峰與 *m*-TPPTs 的訊號截然不同，代表著 *m*-TPPTs 並不是單純地留存於反應產物中，為此，我們進行了控制實驗，用以觀察配位基在 ^{31}P NMR 中的變化，實驗結果如圖 48。圖 48(a)為 *m*-TPPTs 的 ^{31}P NMR 光譜；圖 48(b)為單體 **T1** 與 *m*-TPPTs 於水中加熱至 80°C 反應 72 小時；圖 48(c)代表聚合產物 **PT1**；圖 48(d)則代表聚合產物 **PT2**。

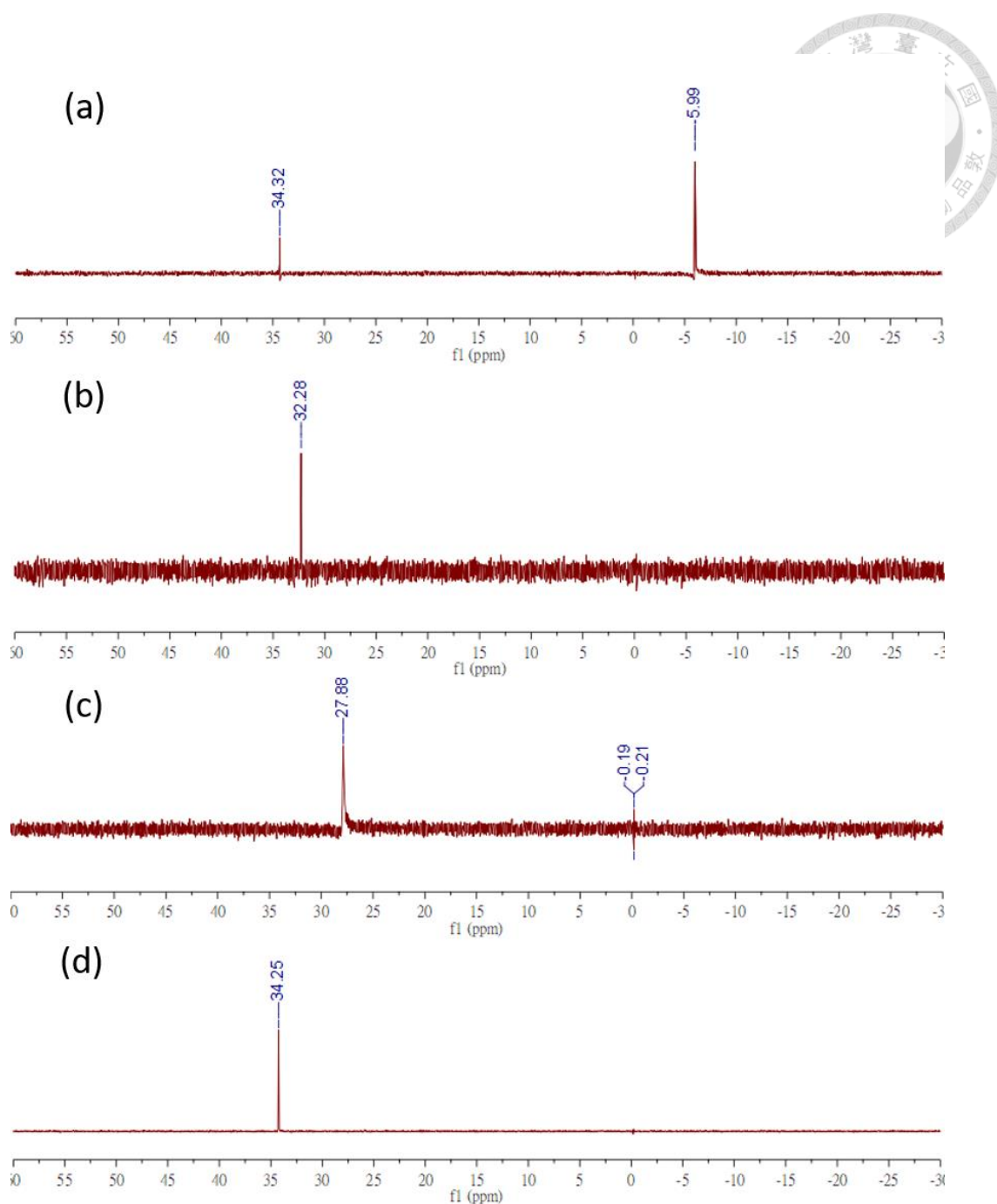


圖 48 不同條件之 ^{31}P NMR 光譜

從這個結果可以發現反應產物 **PT1** 中的配位基之化學位移明顯地與其他條件中的訊號有所差異，推測可能是配位基與單體或是配位基與配位基藉由直接芳基化法形成化學鍵結，導致反應產物的 ^1H NMR 和 ^{31}P NMR 的訊號分裂與化學位移呈現出不同的樣貌。

至此，我們可以推論在單體具有季銨基化水溶性側鏈的聚合反應中，配位基有

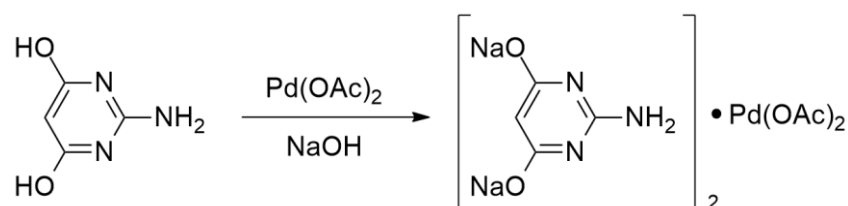
可能會參與直接芳基化聚合反應，而在具有磺酸鹽基的水溶性側鏈單體，配位基會因自聚集效應致使透析純化無效。就結果來看，雖然本實驗已成功利用 *m*-TPPTs 作為水溶性配位基進行直接芳基化聚合反應，但因為此種水溶性配位基的特性，將導致純化上的困難，若在日後需要使用聚合產物做更進一步的光電應用，恐怕會影響到實際元件的運作效率，因此亟需尋找更為適合的水溶性配位基以取代 *m*-TPPTs，且須同時滿足直接芳基化聚合反應與容易移除的需求。

2-3 以嘧啶配位基進行直接芳基化聚合反應

如前一節所述，*m*-TPPTs 雖然可以成功作為直接芳基化聚合反應之水溶性配位基，但卻有著難以純化移除的缺點，因此，我們參考 Wong 等人的研究⁶⁹，將嘧啶(pyrimidine)作為配位基使用於水相直接芳基化聚合反應，企圖改善水溶性配位基 *m*-TPPTs 難以除去的缺陷。

嘧啶配位基的合成途徑列於圖示 14，嘧啶催化劑的聚合測試條件則列於圖示 15，反應結束後同樣以透析(3.5 kg mol⁻¹)進行純化，詳細的反應條件則使用 2-2 節所得到的最佳化條件：1 當量的單體、0.3 當量的新戊酸、2.5 當量碳酸鈉、0.05 當量的嘧啶鈀催化劑，在氮氣環境下，以 80°C 在純水中攪拌 72 小時。

圖示 14 嘧啶催化劑合成途徑



圖示 15 以嘧啶配位催化劑的聚合條件

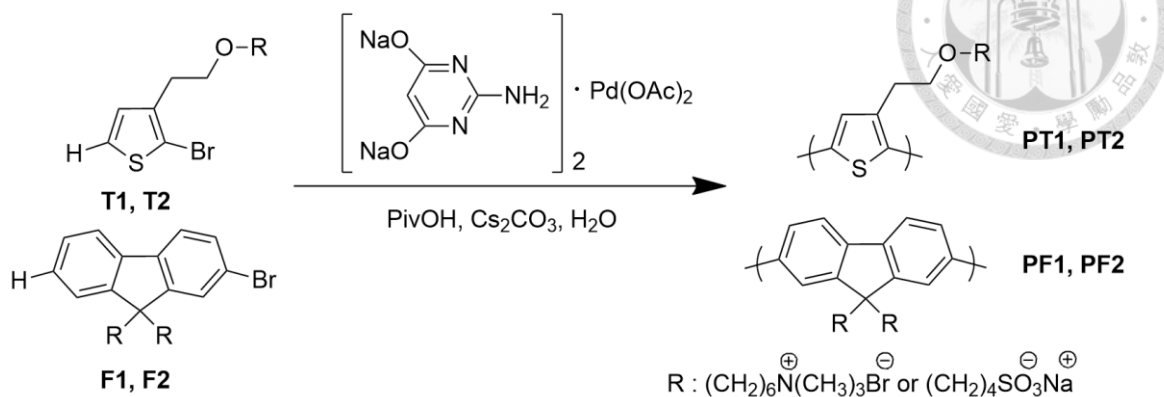


表 10 為單體 **F1**、**F2**、**T1** 與 **T2** 以嘧啶作為配位基所進行的聚合反應條件，需要注意的是，entry 1 中使用 **F1** 作為單體，藉由 ^1H NMR 光譜(圖 49)可以發現反應產物 **PF1** 與單體相較之下峰形並沒有太大差異，同時觀察紫外光可見光吸收光譜(圖 50)更可以發現聚合產物的吸收峰與單體的特徵吸收峰重疊一致，因此，在以嘧啶配位基的案例中，以 **F1** 為單體的反應是沒辦法產生聚合的。

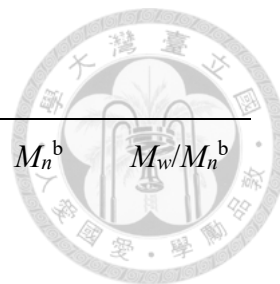


表 10 以嘧啶作為水溶性配位基之聚合反應條件

Entry ^a	monomer	Pd-catalyst (equiv.)	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (%)	M_n^b	M_w/M_n^b
1	F1	0.05	80	72	- ^c	- ^c	- ^c
2	F2	0.05	80	72	45 ^e	7,357	1.09
3	T1	0.05	80	72	49	n/a ^d	n/a ^d
4	T2	0.05	80	72	47	6,230	1.28

^a 基本反應條件：單體 50 毫克(當量數為 1)、碳酸鉀(當量數為 2.5)、新戊酸(當量數為 0.3)及反應溶劑為 2.5 毫升純水。^b 分子量由 GPC 量測，移動相為 DMAc。^c 並未發生聚合反應。^d 難溶於 DMAc 中。^e 產物存有單體，並非真實產率。

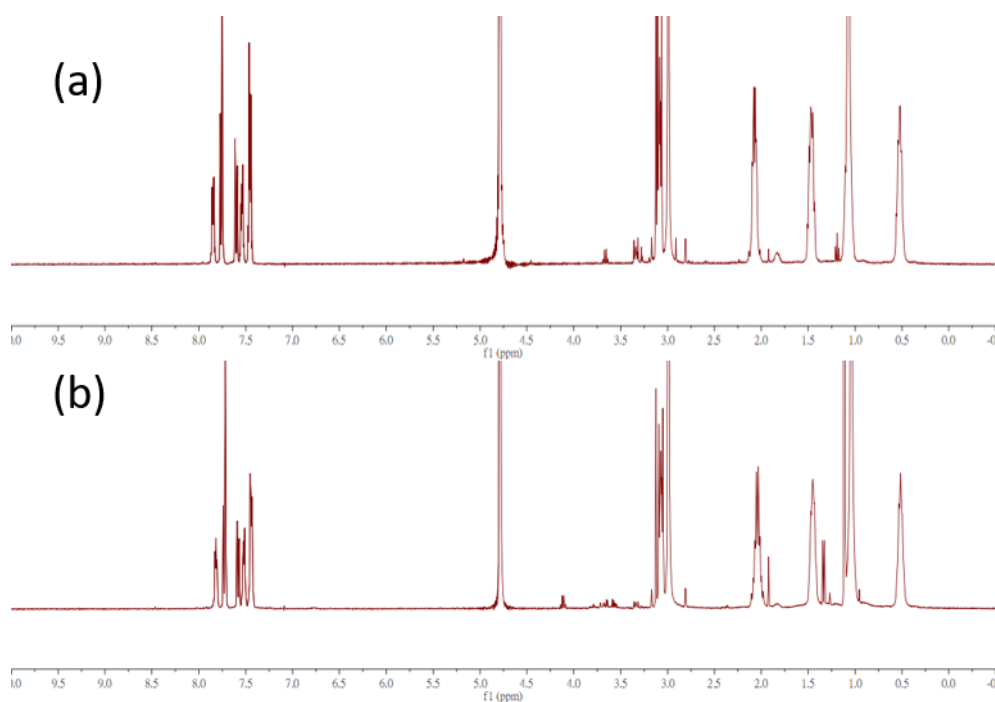


圖 49 (a)單體 **F1** (b)聚合產物(**PF1**)之 ¹H NMR 光譜比較

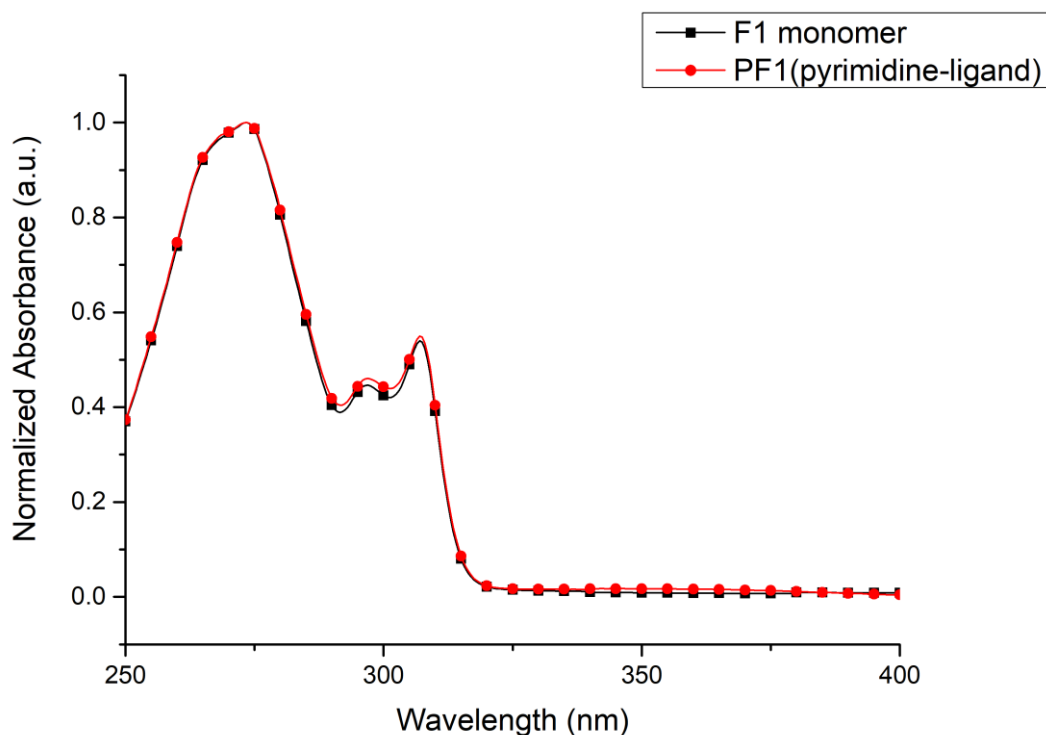


圖 50 聚合產物(PF1)的紫外光可見光吸收光譜

表 10 中 entry 2 使用了 **F2** 為單體，圖 51 為反應產物 **PF2** 的 ^1H NMR 光譜，從中我們也可以發現 **PF2** 的訊號並沒有如預期中的產生位移與變寬，這也代表著反應產物 **PF2** 未進行聚合反應。另一方面，從紫外光可見光吸收光譜(圖 52)來看，**PF2** 僅發生極少量的紅移，絕大部分的吸收峰依舊是來自單體的特徵峰，再次證明了對於 **F2** 而言嘧啶不會是適合的水溶性配位基，但值得一提的是，藉由 ^1H NMR 光譜我們也確定了嘧啶配位基並不會殘留於反應產物中，能夠確實地以透析膜將水溶性配位基純化排除，解決了 2-2-1 節所提到之水溶性配位基殘餘問題。

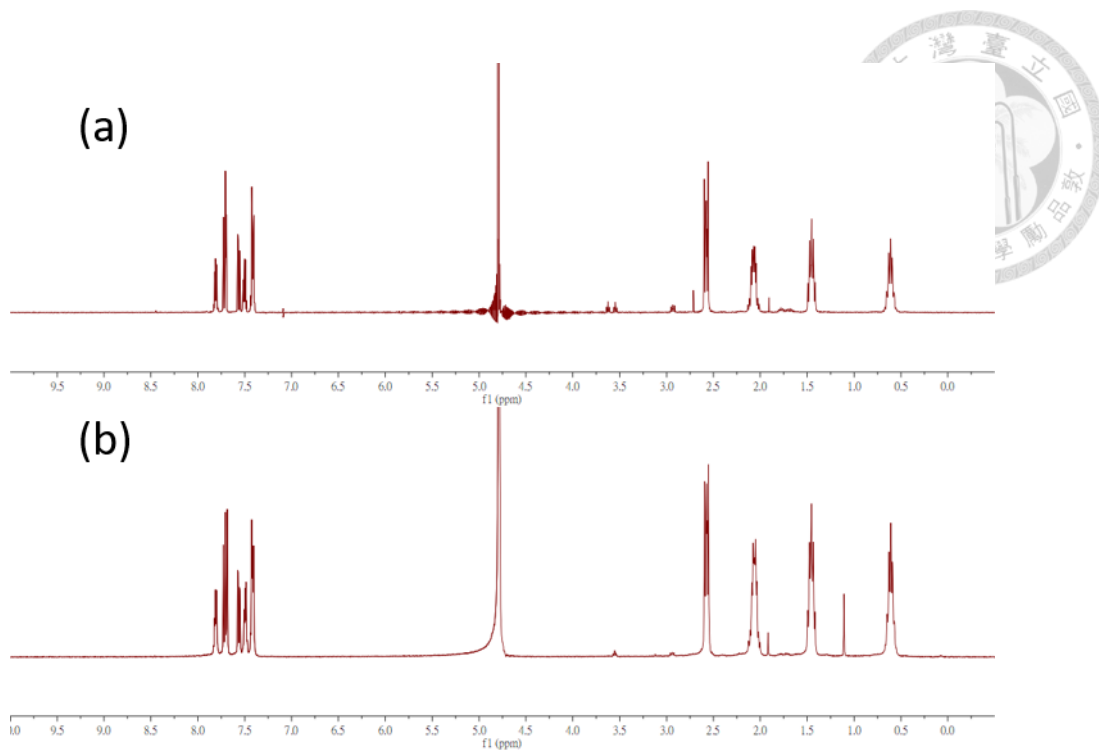


圖 51 (a)單體 **F2** (b)聚合產物(**PF2**)之 ^1H NMR 光譜比較

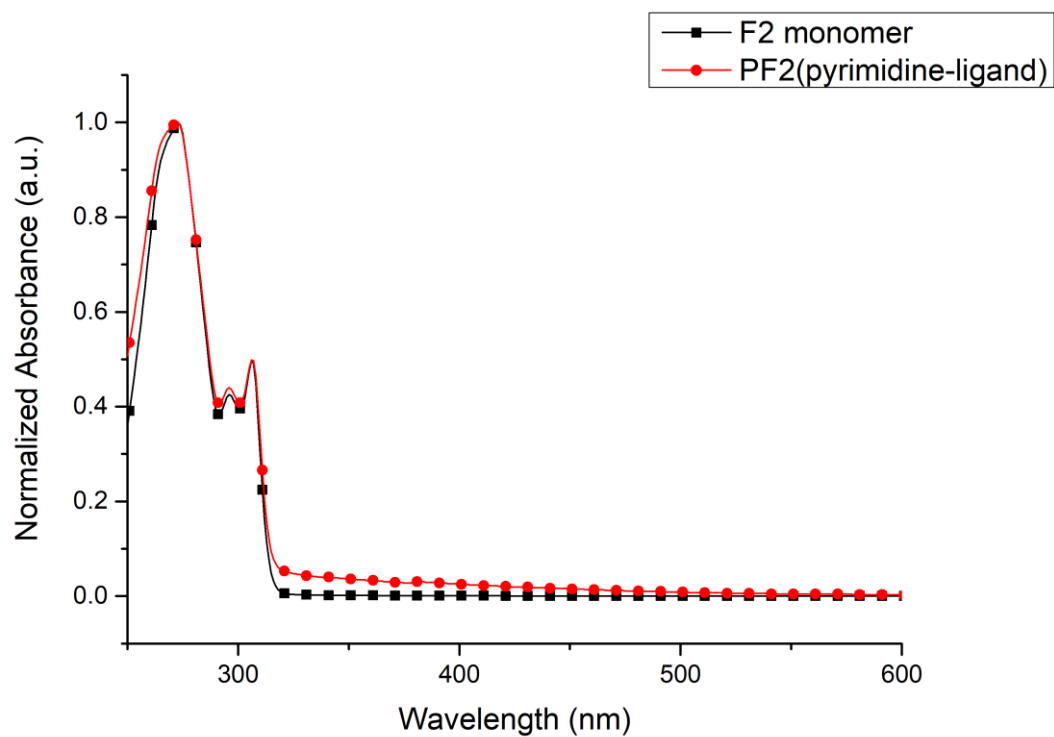


圖 52 聚合產物(**PF2**)的紫外光可見光吸收光譜

表 10 中 entry 3 以 **T1** 為單體進行水相直接芳基化聚合反應，產率為 49%，需要注意的是，因反應產物 **PT1** 難溶於 DMAc 中，故無法藉由 GPC 測得相對的分子量，因此，我們同樣利用 MALDI-TOF 進行量測，基質使用 2,5-二羥苯甲酸(2,5-dihydroxybenzoic acid, DHB)，然而，可能由於分子量較高的原因，儘管調整濃度、更換基質為芥子酸(sinapic acid, SA)或添加陽離子試劑 NaI，樣品仍難以游離，進一步使 MALDI-TOF 無法順利測出明顯訊號，如圖 53 所示。圖 54 是單體 **T1** 與 **PT1** 比較之 ^1H NMR 光譜，顯而易見地，**PT1** 的訊號產生了大幅位移且有變寬的趨勢，因此可以合理地推測有聚合物的產生。在紫外光可見光吸收光譜中(圖 55)更可以明顯地在波長 300 nm 到 550 nm 觀察到聚噻吩的特徵吸收峰，與單體的吸收峰呈現完全不同的波形，透過以上的儀器鑑定與分析，可以確定成功發生了聚合反應。

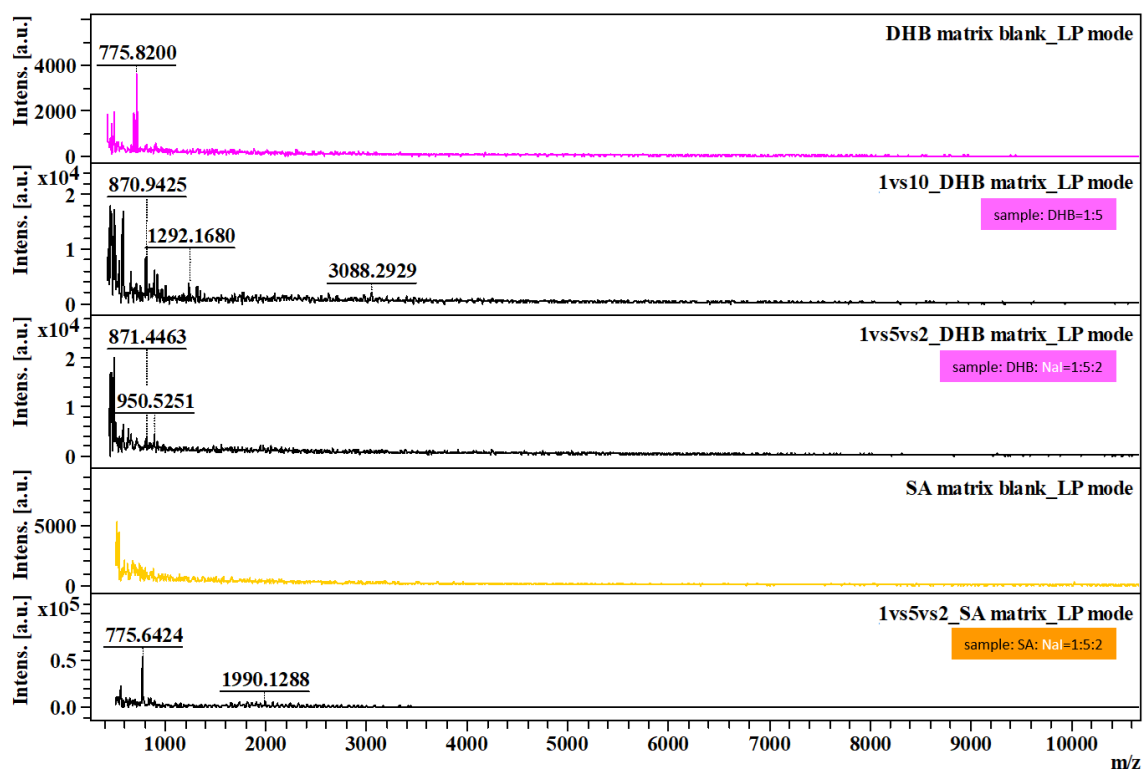


圖 53 **PT1** 之 MALDI-TOF 量測光譜(以噻啉為配位基)

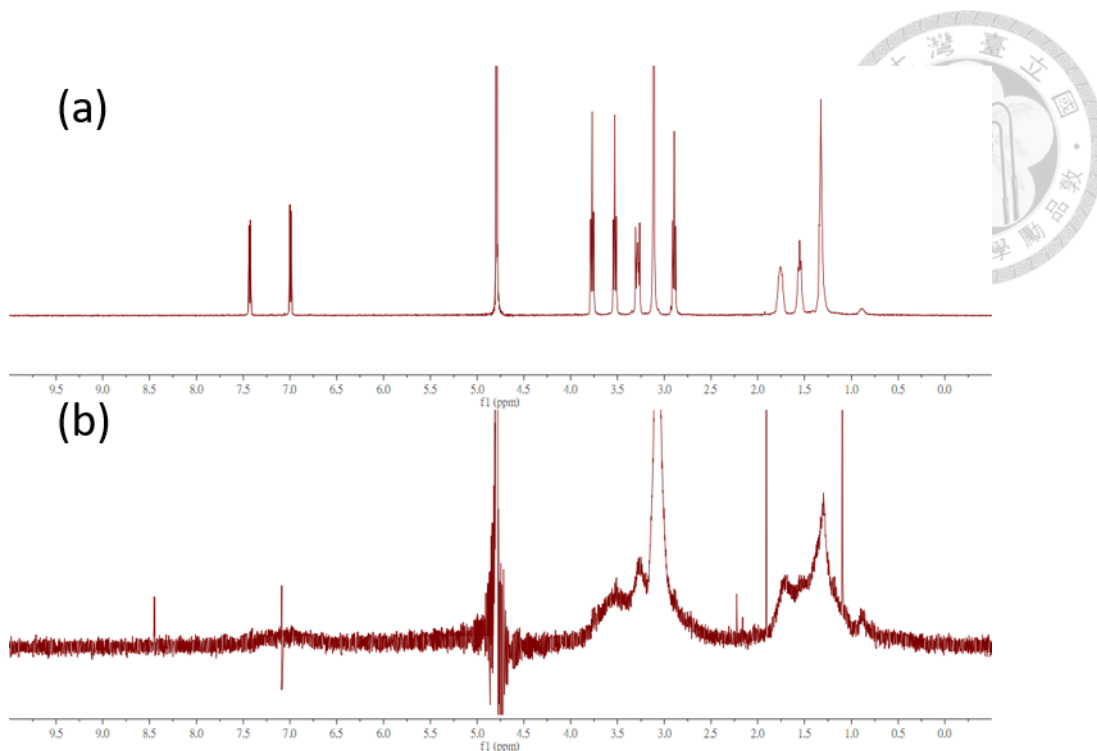


圖 54 (a)單體 T1 (b)聚合產物(PT1)之 ^1H NMR 光譜比較

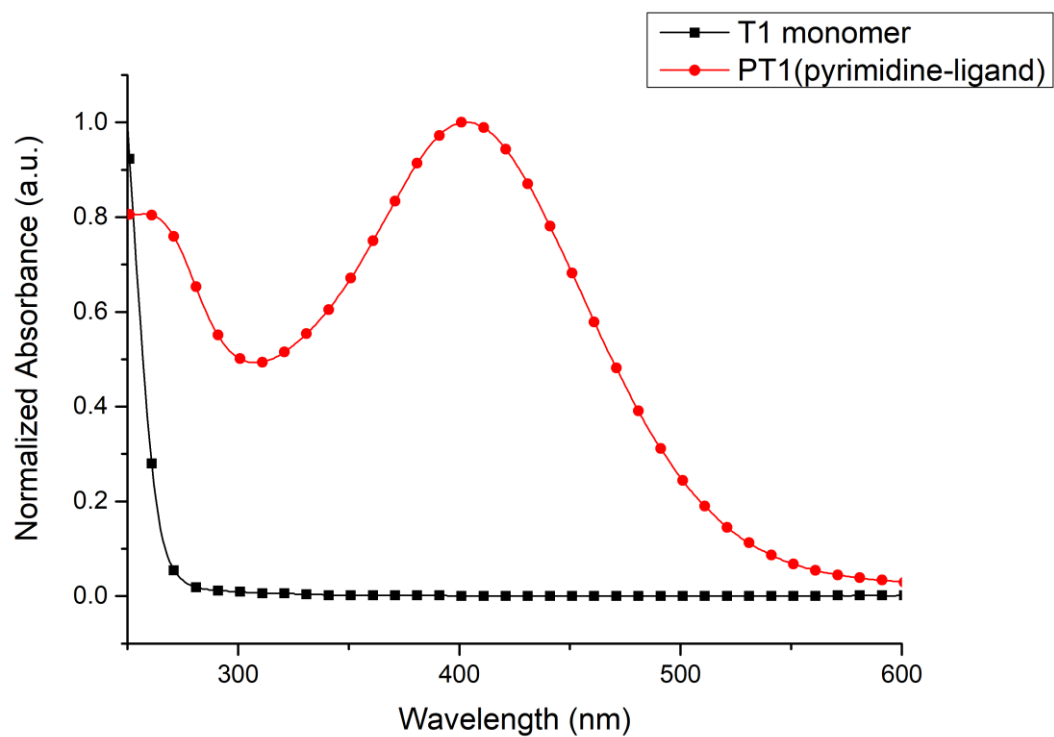


圖 55 聚合產物(PT1)的紫外光可見光吸收光譜

表 10 entry 4 使用了 **T2** 為聚合單體，經透析膜純化後產率為 47%，圖 56(b) 為反應產物 **PT2** 的 ^1H NMR 光譜，相較於單體，能夠看到 **PT2** 的 NMR 訊號位移且變寬，可以藉此推測聚合物的產生。

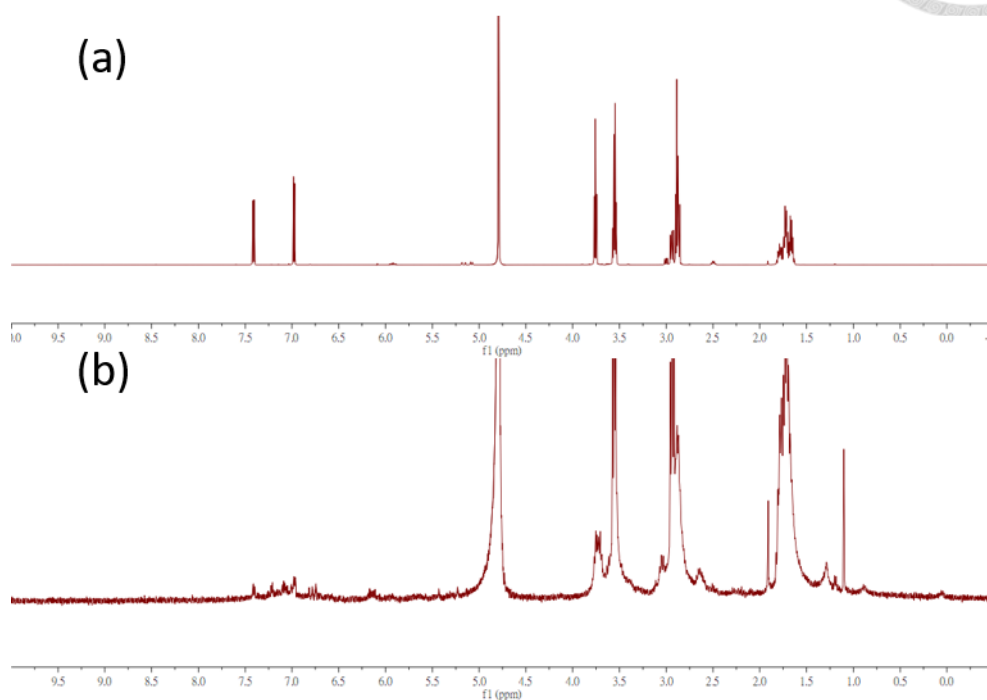


圖 56 (a)單體 **T2** (b)聚合產物(**PT2**)之 ^1H NMR 光譜比較

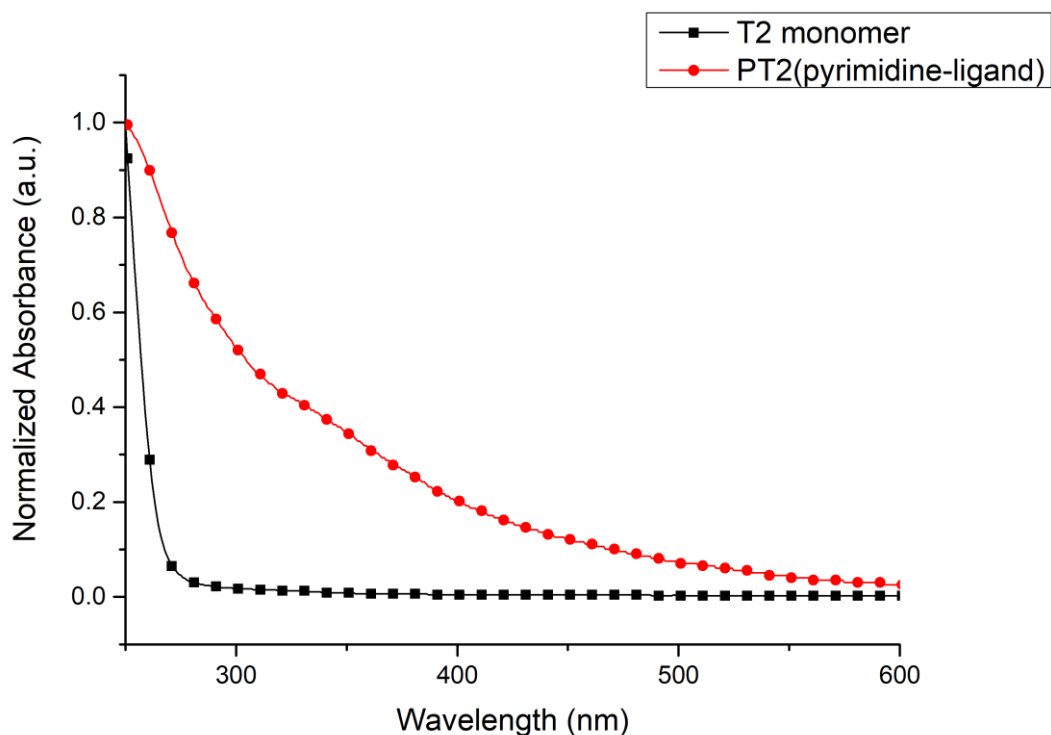


圖 57 聚合產物(PT2)的紫外光可見光吸收光譜

圖 57 為產物的吸收光譜，也可看出其吸收光譜與 T2 有所不同，呈現和以 *m*-TPPTs 為配位基時相似的吸收波形，在波長 300 nm 到 500 nm 之間具有相當程度的紅移，代表共軛主鏈的增長，因此能夠更加地肯定聚合反應的發生。

經 GPC 量測分子量為 $6,230 \text{ g mol}^{-1}$ ，為了更加確定聚合產物的分子量，進行了 MALDI-TOF 的量測，基質使用 2,5-二羥苯甲酸(2,5-dihydroxybenzoic acid, DHB)，可惜的是，經過濃度或是變換基質(SA)等調整，樣品依舊難以游離，使我們無法利用 MALDI-TOF 得到分子量，如圖 58。

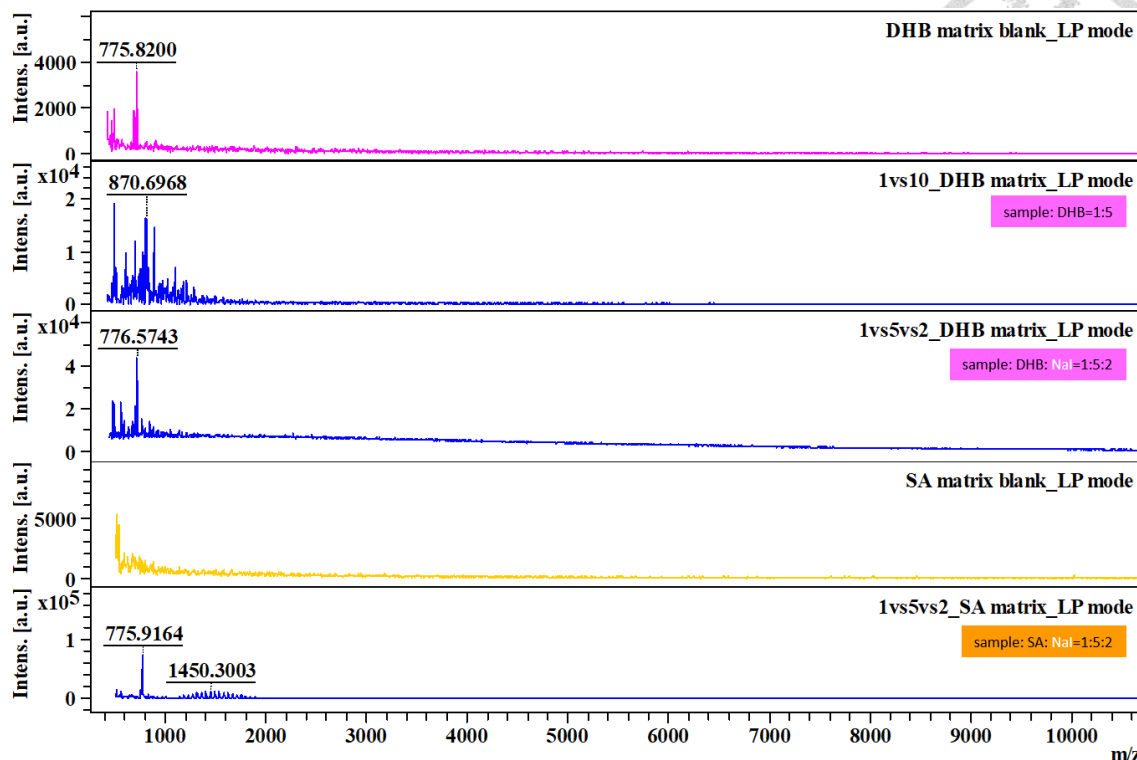


圖 58 PT2 之 MALDI-TOF 量測光譜(以嘧啶為配位基)

2-4 水溶性高分子的自折疊效應

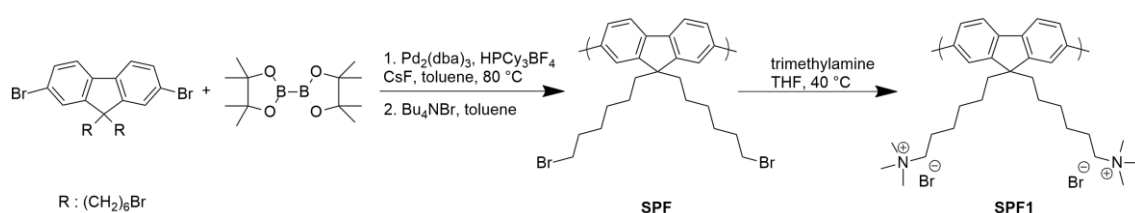
凝膠滲透層析儀(gel permeation chromatography, GPC)，可以利用管柱的孔洞大小將樣品分離，進而量測高分子的分子量以及其分子量之多重分散性(polydispersity)。在 2-1 節，我們已針對單體可能因聚集而存在固有的分子量進行討論，結果將會導致本實驗 GPC 的量測數據可信度降低，雖然如此，我們依然可以從 GPC 的數據中觀察到一些趨勢。

根據 2-2 節與 2-3 節的實驗結果，可以發現 GPC 所測得聚合產物的分散係數(M_w/M_n)異常的偏低(~ 1.09)，就我們所知，直接芳基化聚合反應為縮合聚合(polycondensation)，其分子量分布應無法達到活性聚合(living-polymerization)的標準，因此，我們推測可能與聚合物在 GPC 流動相中的構型改變有關，並且進行了一系列的驗證實驗。

為了應證前述的假設，我們設計了兩種分別帶有親水與疏水性側鏈聚合物，反

應途徑如圖示 16 所示，利用同樣是縮合聚合的 Suzuki 聚合反應，參考文獻⁹⁰於有機相中以一鍋法(one-pot)聚合芴單體 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene，得到 **SPF**，並將之進行 GPC 的分子量量測，再將已知分子量與分散係數的 **SPF** 進行後官能基化(post-functionalization)接上水溶性官能基，得到 **SPF1**，同樣使用 GPC 檢測其分子量與分散係數，試圖比較親疏水性的側鏈是否會影響 GPC 的量測結果。

圖示 16 疏水性與親水性聚芴合成途徑



實驗結果如表 11 所示，可以發現經水溶性官能基改質過後的聚芴擁有比未經改質之聚芴更低的分子量，分子量分布係數也從 2.95 銳減至 1.03，種種的跡象顯示，水溶性側鏈的改質將會大大改變聚芴在溶劑中呈現的形狀，藉此，我們可以推論高分子鏈發生了自折疊效應(self-folding)，如緒章 1-4 節所言，高分子鏈有可能因為親疏水性的作用力而產生構型上的扭曲與變化，以本節實驗為例，當聚芴的主鏈與側鏈皆只具有機溶解性時，在 DMAc 中會形成舒展的高分子鏈，若將側鏈改質為水溶性基團時，將會因親疏水的溶解性質差異而造成整條高分子鏈蜷曲的狀況，進而使以管柱孔洞區分子量的 GPC 偵測出較小的分子量與分散情況，示意圖如圖 59 所示，合理解釋了前幾節所得到的實驗結果。

表 11 **SPF** 及 **SPF1** 之 GPC 分子量量測數據

Polymer	M_n^a (g mol ⁻¹)	M_w^a (g mol ⁻¹)	M_w/M_n^a
SPF	3,839	11,328	2.95
SPF1	1,130	1,161	1.03

^a 分子量由 GPC 量測，移動相為 DMAc。

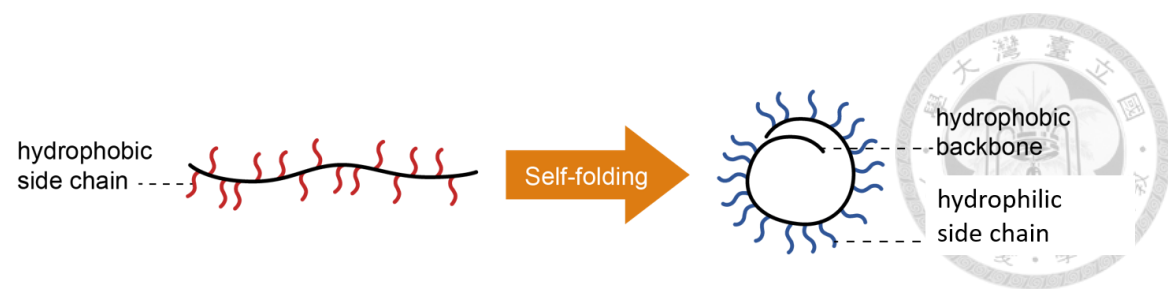


圖 59 親疏水側鏈差異造成高分子鏈自摺疊示意圖

第3章 結論



本實驗設計且合成出芴單體 **F1**、**F2** 與噻吩單體 **T1**、**T2**，並因為側鏈分別具有磺酸鹽基與銨鹽基離子型基團，使其擁有極佳的水溶性質，並利用直接芳基化法於純水相環境中進行聚合反應。

實驗首先使用三苯基磷三間磺酸鈉鹽(*m*-TPPTs)作為水溶性配位基，搭配 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 為鈀金屬催化劑，透過 NMR 與吸收光譜鑑定，我們成功地在純水環境中以直接芳基化法進行聚合反應。在反應性方面，實驗數據顯示芴單體的反應性普遍不佳，藉由儀器鑑定可以發現儘管聚合成功地發生，但依舊有部分的單體殘留在反應產物中，另一方面，噻吩單體便顯現出色的反應能力。

由紫外光可見光吸收光譜可以觀察到聚合產物 **PT2** 的吸收峰值嚴重藍移，代表著其有效共軛長度被破壞，透過理論計算與曲線擬合的輔助，我們推測造成共軛性質嚴重下降的主要原因可能是由於自混摻機制而導致高分子主鏈質子化，進而使部分鏈段難以順利共振，有效共軛長度降低，引起 **PT2** 吸收光譜的嚴重藍移。

藉由 ^1H NMR 可以發現配位基 *m*-TPPTs 難以利用透析進行純化移除，經過實驗證明，我們發現 *m*-TPPTs 會在水或是 DMAc 中自我聚集，間接導致透析純化的困難，因此，我們將水溶性配位基更換為嘧啶配位基，實驗結果顯示聚芴的反應性並不如預期中的理想，另一方面，聚噻吩依然擁有良好的反應性，更換配位基也成功解決 *m*-TPPTs 難以移除的問題。

由 GPC 的數據來看，可以發現聚合產物的分散係數異常地窄，並不符合一般縮合聚合所表現出的分子量分布情況，為此，我們進行了一系列實驗，發現高分子會因為其親水性側鏈與疏水性主鏈的性質差異而產生自折疊現象，進而導致 GPC 所測得的分散係數之不準確。

總體而言，本實驗成功地合成水溶性單體，並與水溶性反應試劑於水相中進行

直接芳基化聚合反應，最終取得聚芴與聚噻吩反應產物。未來將朝向合成出具有不同應用性質的單體前進，以提高水相直接芳基化聚合反應的泛用性。



第4章 實驗



4-1 試藥

實驗中所使用的藥品均分別購自 Sigma-Aldrich、Acros、Alfa Aesar、Merck 公司的試藥級產品，藥品皆未經純化直接使用。無水溶劑如四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF)、二氯甲烷(dichloromethane, DCM)、乙醚(diethyl ether)、甲苯(toluene)由和航企業有限公司的溶劑純化系統進行除水。反應溶劑與透析純化用水使用 ELGA purelab classic DI 型號之純水。純化用的透析膜使用 Spectrum 公司規格 standard RC Trial Kit MWCO: 1 kD 與 3.5 kD 之透析膜，透析過程每 12 小時換水一次，共換水 2 次。

4-2 實驗儀器

實驗過程中為了鑑定化合物與高分子之結構、測量吸收及其相關性質使用了下列儀器進行分析。

4-2-1 核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

^1H NMR 與 ^{13}C NMR 使用 Bruker AVIII HD 400 NMR 及 Bruker AVIII-500MHz FT-NMR 核磁共振儀進行測量，化學位移單位為 ppm，d-chloroform(CDCl_3)以 $\delta=7.26$ ppm，deuterium oxide(D_2O)以 $\delta=4.79$ ppm，d6-DMSO 以 $\delta=2.5$ ppm 為內部標定，光譜數據內 s 代表單峰(singlet)，d 代表二重峰(doublet)，t 代表三重峰(triplet)，dd 代表雙二重峰(doublet of doublet)，m 代表多重峰(multiplet)。



4-2-2 質譜儀(Mass Spectrometry, MS)

合成之單體使用國立臺灣大學貴重儀器中心之高解析電灑游離法質譜儀(High-resolution electrospray ionization mass spectrometry, HRESI-MS)鑑定其分子量，廠牌型號為 Thermo UltiMate 3000, Orbitrap QE Plus Mass Spectrometry。

4-2-3 凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, GPC)

量測分子量是使用國立臺灣科技大學材料系陳志堅教授實驗室之 GPC 儀器，型號是 JASCO PU-980, JASCO RI-4030, SHODEX GPC KF-804，沖提液為二甲基乙醯胺(DMAc)，polystyrene 為標準品，測量樣品濃度為 1 mg 的樣品/1 ml 的 DMAc，注射前先以孔徑 0.22 μm 之濾盤過濾。

4-2-4 紫外光可見光吸收光譜儀(Uv-Vis Spectrophotometer)

測量吸收光譜使用國立臺灣大學生化科技學系楊啟伸教授實驗室之紫外光可見光吸收光譜儀，型號為 HITACHI U-1900，測量物質皆溶於水中，量測濃度為 0.05 mg 的樣品/1 ml 的純水。

4-2-5 粒徑/介面電位分析儀(Particle Sizing and Zeta Potential)

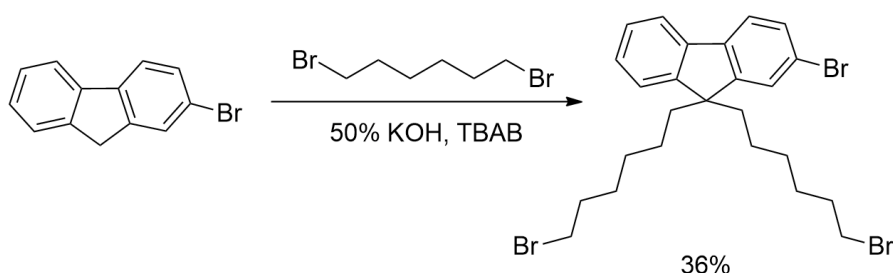
本實驗所使用之粒徑分析儀為國立臺灣大學高分子科學與工程學研究所共同儀器室的 90-Plus，分析溫度為 25°C，每次量測為 5 個循環，每個循環時間為 1 分鐘。

4-2-6 基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀(Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectrometry, MALDI-TOF)

本實驗使用之 MALDI-TOF 是使用國立臺灣大學化學系質譜核心實驗室之儀器，廠牌為 Bruker Daltonics，型號為 Autoflex Speed，基質為 2,5-二羥苯甲酸(2,5-dihydroxybenzoic acid, DHB)或芥子酸(sinapic acid, SA)。

4-3 合成

2-bromo-9,9'-bis(6-bromohexyl)fluorene 之合成



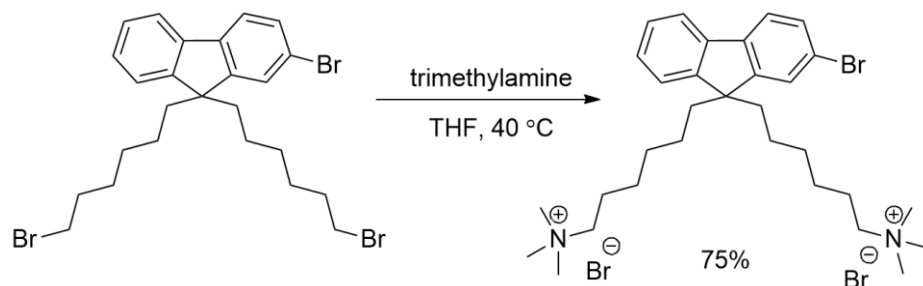
Under nitrogen atmosphere, to a mixture of aqueous potassium hydroxide (40 mL, 50%), tetrabutylammonium bromide (129 mg, 0.4 mmol), and 1,6-dibromohexane (4.88 g, 20 mmol) was added 2-bromofluorene (500 mg, 2.04 mmol). The mixture was stirred at 75 °C for 2 hours, cooled to room temperature, and extracted with dichloromethane. The combined organic layer was washed with water, aqueous HCl (1 M), water, and brine consecutively and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated and the excess amount of 1,6-dibromohexane was removed under high vacuum. The residue was purified by column chromatography on silica gel using hexane as the eluent to give 2-bromo-9,9'-bis(6-bromohexyl)fluorene as a colorless oil (423 mg, 36%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.65–7.68 (m, 1H), 7.54–7.57 (m, 1H), 7.43–7.48 (m, 2H), 7.29–7.35 (m, 3H), 3.26–3.30 (t, J = 6.8 Hz, 4H), 1.90–2.02 (m, 4H), 1.61–1.70 (m, 4H),

1.02–1.26 (m, 8H), 0.53–0.65 (m, 4H).



F1 之合成

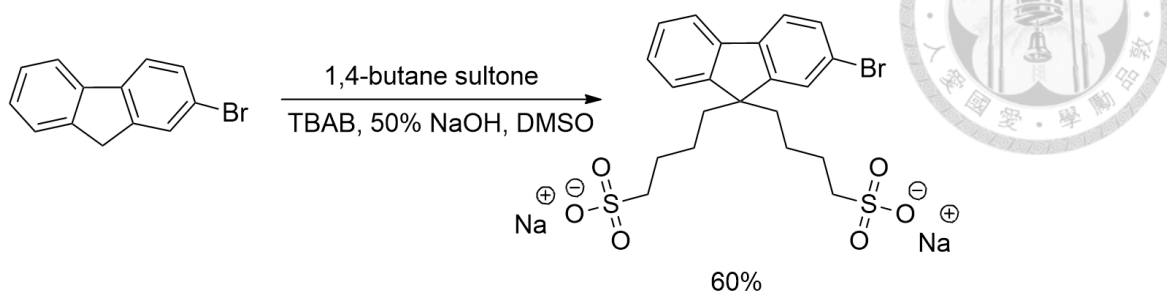


Under nitrogen atmosphere, 2-bromo-9,9'-bis(6-bromohexyl)fluorene (1.6 g, 2.8 mmol) was added to a THF (15 mL) solution of trimethylamine (3 mL, 12.6 mmol, 4.2 M in ethanol). The mixture was stirred overnight at 40 °C. After removal of the solvent, the residue was washed with chloroform and dichloromethane to furnish **F1** as a white powder (1.44 g, 75%).

^1H NMR (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$) δ : 7.82–7.87 (m, 1H), 7.76–7.80 (m, 1H), 7.69–7.71 (m, 1H), 7.51–7.55 (m, 1H), 7.43–7.48 (m, 1H), 7.33–7.38 (m, 2H), 3.09–3.15 (m, 4H), 2.94–2.98 (s, 18H), 1.93–2.09 (m, 4H), 1.39–1.52 (m, 4H), 0.94–1.12 (m, 8H), 0.43–0.53 (m, 4H).

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$) δ : 152.56, 149.61, 139.96, 139.52, 129.99, 127.83, 127.20, 125.93, 122.87, 121.87, 120.49, 120.27, 65.15, 55.04, 52.10, 28.59, 25.38, 23.23, 21.87.

F2 之合成

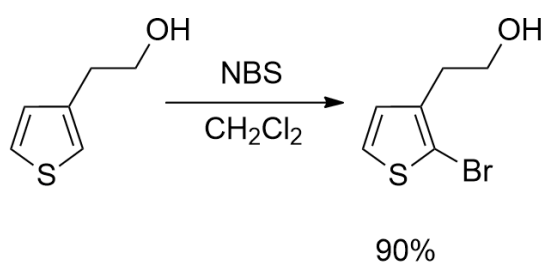


To a stirred mixture of 2-bromofluorene (2 g, 8.16 mmol) and 35 ml of dimethylsulfoxide (DMSO) under nitrogen were added tetrabutylammonium bromide (110 mg) and a 50 wt% aqueous solution (8 ml) of sodium hydroxide. A DMSO (10 ml) solution of 1,4-butanedisulfone (2.68 g, 19.7 mmol) was added dropwise to the mixture. The reaction mixture was stirred at room temperature for 4 h and dropped slowly into 500 ml of acetone to induce precipitation. The precipitate was collected by filtration, washed with ethanol, and recrystallized from acetone/H₂O to yield ivory solid (2.75 g, 60%).

¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ : 7.77–7.75 (m, 1H), 7.67 (d, J =8.1 Hz, 1H), 7.63 (d, J =1.52 Hz, 1H), 7.51 (dd, J =8.1, 1.6 Hz, 1H), 7.46–7.43 (m, 1H) 7.38–7.36 (m, 2H), 2.56–2.52 (m, 4H), 2.04–1.98 (m, 4H), 1.42 (quin, J =7.8 Hz, 4H), 0.60–0.53 (m, 4H).

¹³C NMR (100 MHz, D₂O) δ : 152.46, 149.82, 139.81, 139.68, 130.08, 127.76, 127.23, 126.33, 123.29, 121.27, 120.75, 119.81, 54.83, 50.68, 38.62, 24.16, 22.36.

2-(2-bromothiophen-3-yl)ethanol 之合成



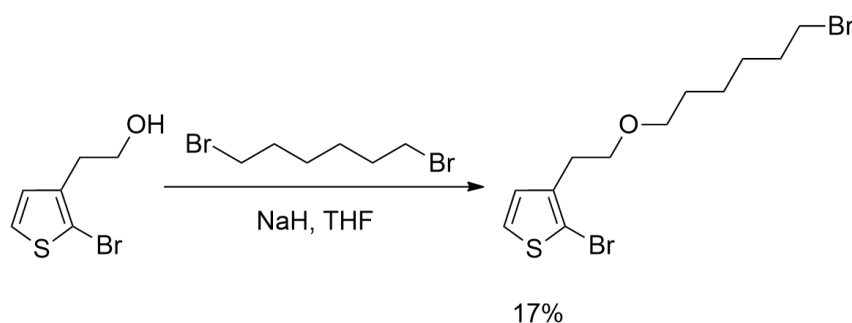
To a solution of 2-(3-thienyl)ethanol (1 g, 7.8 mmol) in CH₂Cl₂ (50 mL), 1.667g (9.36

mmol) of NBS was added. The reaction mixture was sonicated for 90 min at 40 °C and cooled to room temperature. The mixture was washed with saturated NaHCO₃ solution, water, and brine consecutively and dried over MgSO₄. The residue was purified by column chromatography on silica gel (ethyl acetate : hexane 2:8 v/v) to give 2-(2-bromothiophen-3-yl)ethanol as a yellow oil (1.45 g, 90%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.24 (d, *J*=5.6 Hz, 1H), 6.87 (d, *J*=5.6 Hz, 1H), 3.82–3.87 (m, 2H), 2.87 (t, *J*=6.56 Hz, 2H), 1.42 (t, *J*=5.6 Hz, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 137.86, 128.45, 125.64, 110.30, 62.03, 32.72.

2-bromo-3-(2-(6-bromohexyloxy)ethyl)thiophene 之合成

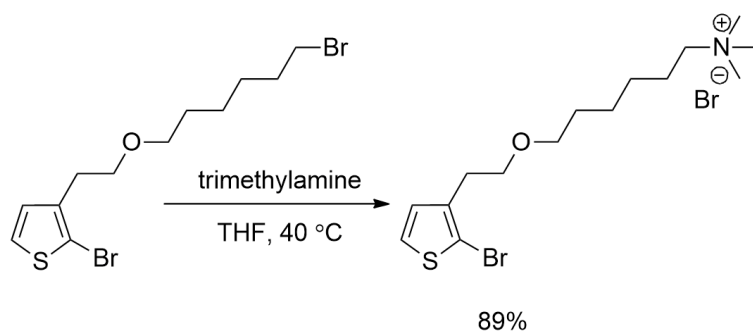


Under nitrogen, to a solution of 2-(2-bromothiophen-3-yl)ethanol (1 g, 4.83 mmol) in 40 mL of dried THF was slowly added sodium hydride (60% in mineral oil, 0.3 g, 7.5 mmol) with vigorous stirring. The reaction mixture was stirred for 30 min at room temperature. 1,6-dibromohexane (5.98 g, 24.53 mmol) was then added and the mixture was stirred for 1 h at room temperature and for 15 h at 80 °C. The reaction was quenched with water. The organic phase was extracted with diethyl ether and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated and the excess amount of 1,6-dibromohexane was removed under high vacuum. After removal of the solvent, the residue was purified by silica gel chromatography (ethyl acetate : hexane 1:9 v/v) to afford 2-bromo-3-(2-(6-bromohexyloxy)ethyl)thiophene as a pale yellow oil (0.31 g, 17%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.19 (d, $J=5.6$ Hz, 1H), 6.86 (d, $J=5.6$ Hz, 1H), 3.59 (t, $J=6.96$ Hz, 2H), 3.43 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.40 (t, $J=6.72$ Hz, 2H), 2.85 (t, $J=6.96$ Hz, 2H), 1.89–1.82 (m, 2H), 1.61–1.54 (m, 2H), 1.46–1.34 (m, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.40, 128.56, 125.17, 109.79, 70.64, 69.64, 33.78, 32.65, 29.92, 29.41, 27.87, 25.27.

T1 之合成

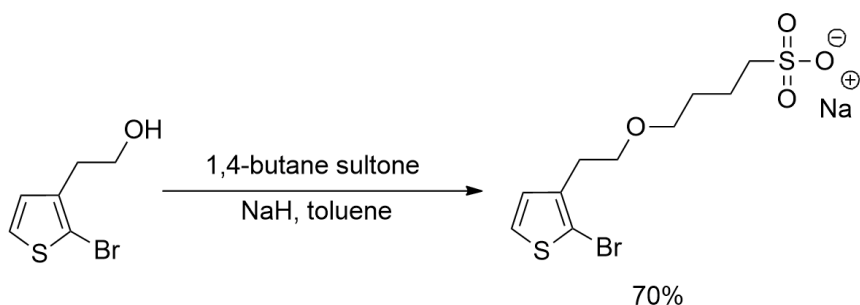


Under nitrogen atmosphere, 3-(2-(6-bromohexyloxy)ethyl)thiophene (370 mg, 1 mmol) was added to a dried THF (0.5 ml) solution of trimethylamine (3ml, 12.6 mmol, 4.2 M in ethanol). The mixture was stirred overnight at 40 °C. After removal of the solvent, the residue was washed with hexane to furnish **T1** as a white solid (0.382 g, 89%).

^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ : 7.43 (d, $J=5.6$ Hz, 1H), 6.99 (d, $J=5.6$ Hz, 1H), 3.77 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.53 (t, $J=6.44$ Hz, 2H), 3.28 (m, 2H), 3.11 (s, 9H), 2.89 (t, $J=6.34$ Hz, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.55 (m, 2H), 1.33 (m, 4H).

^{13}C NMR (125 MHz, D_2O) δ : 138.49, 128.83, 126.16, 109.48, 70.43, 69.21, 66.48, 52.79, 29.25, 28.50, 25.31, 24.95, 22.30.

T2 之合成

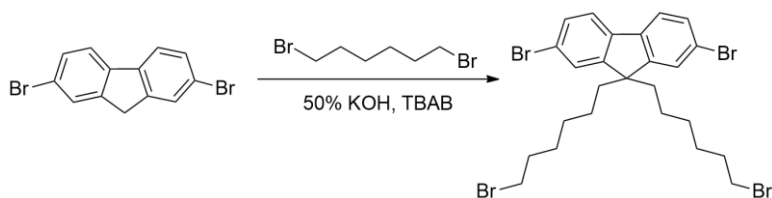


To a toluene solution (35 ml) of 2-(2-bromothiophen-3-yl)ethanol (1 g, 4.83 mmol), sodium hydride (60% in mineral oil, 0.46 g, 11.59 mmol) was added slowly. The mixture was stirred at room temperature for 30 min, followed by adding 1,4-butanedithiolane (0.92 g, 6.76 mmol) drop-wise, and then refluxed for 2 h under nitrogen. The precipitate was collected by filtration, washed with toluene, and dried under vacuum to furnish a pale yellow solid (1.24 g, 70%).

^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ : 7.40 (d, $J=5.6$ Hz, 1H), 6.97 (d, $J=5.6$ Hz, 1H), 3.75 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.54 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 2.89–2.84 (m, 4H), 1.70–1.61 (m, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, D_2O) δ : 138.40, 128.44, 126.25, 125.56, 69.82, 69.17, 50.60, 28.86, 27.41, 20.76.

2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene 之合成



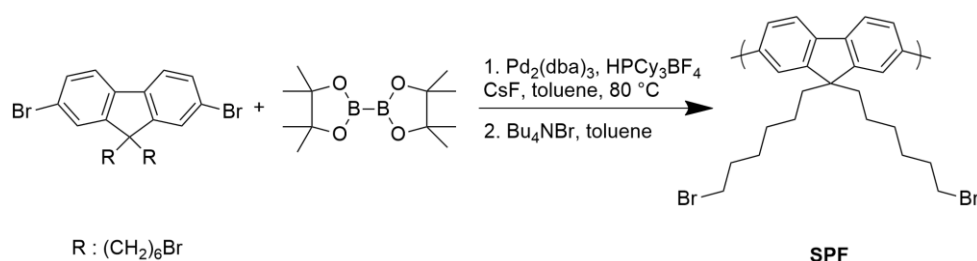
An aqueous (100 mL) solution of KOH (50 g, 891.3 mmol) was heated to 80 °C. 2,7-dibromofluorene (1.62 g, 5.0 mmol), 1,6-dibromohexane (12.2 g, 50 mmol), and tetrabutylammonium bromide (0.16 g 0.49 mmol) were added. The reaction mixture was stirred for 45 min, cooled to room temperature, evaporated under vacuum, and extracted

with dichloromethane. The organic layer was collected, washed with dilute hydrochloric acid (100 mL), water (100 mL) and brine (100 mL) sequentially, and dried over MgSO₄. After removal of solvent, the residue was heated at 70 °C under 0.03 mbar to remove excess 1,6-dibromohexane and purified by column chromatography (silica gel, chloroform : hexane = 1 : 9) to give 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene as a white solid (1.72 g, 53%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.53 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.46 (dd, J = 8.0, 1.7 Hz, 2H), 7.44 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 3.29 (t, J = 6.8 Hz, 4H), 1.91-1.95 (m, 4H), 1.64-1.71 (m, 4H), 1.24-1.12 (m, 4H), 1.05-1.10 (m, 4H), 0.56-0.63 (m, 4H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 152.32, 139.22, 130.49, 126.24, 121.72, 121.38, 55.71, 40.19, 34.00, 32.76, 29.10, 27.90, 23.61.

SPF 之合成

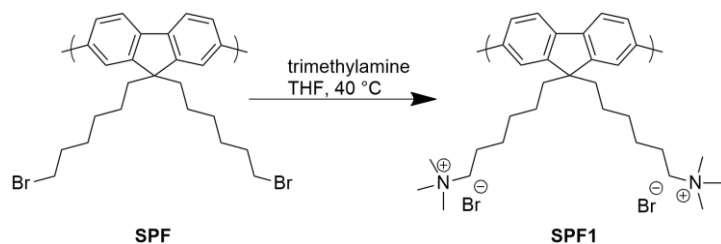


A mixture of 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene (0.7 g, 1.08 mmol), bis(pinacolato)diboron (273 mg, 1.08 mmol), Pd₂(dba)₂ (20.0 mg, 0.022 mmol), tricyclohexyl phosphonium tetrafluoroborate (23.4 mg, 0.064 mmol), cesium fluoride (1.11 g, 7.3 mmol), and anhydrous toluene (36 mL) was bubbled with nitrogen for 15 minutes and stirred at 80 °C for 24 hours under nitrogen atmosphere. Tetra-*n*-butylammonium bromide (69.9 mg, 0.22 mmol) was then introduced. The reaction mixture was stirred for further 24 hours, cooled to room temperature, and evaporated *in vacuo*. The residue was dissolved in tetrahydrofuran, reprecipitated in methanol and

acetone sequentially. The mixture was filtered with a nylon membrane to afford **SPF** as a yellow solid. (323 mg, 57%)

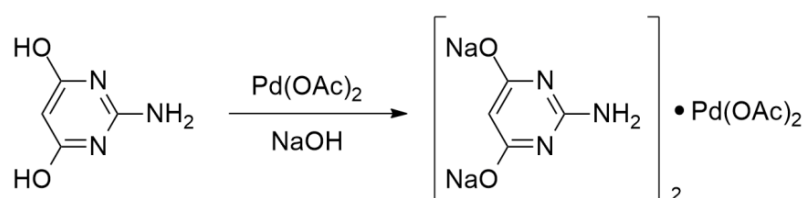


SPF1 之合成



A mixture of **SPF** (100 mg), trimethylamine (300 mg), and tetrahydrofuran (5.0 mL), was heated to 40 °C in a sealed Schlenk tube for 24 hours, cooled to room temperature, and evaporated under vacuum. The residue was washed with chloroform and dichloromethane sequentially. The insoluble fraction was evaporated under vacuum to furnish **SPF1** (92.3 mg, 75%).

嘧啶(pyrimidine)配位基鈀催化劑之合成

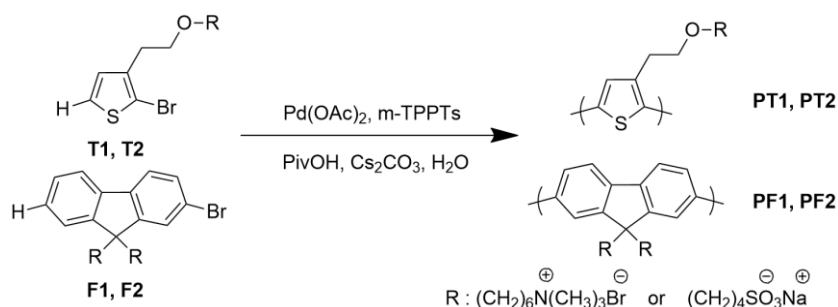


A mixture of 2-amino-4,6-dihydroxypyrimidine (26 mg, 0.2 mmol) and 4 mL of 0.1 M NaOH was heated to 65 °C with stirring. To the mixture, palladium(II) acetate (22 mg, 0.1 mmol) was added and it was stirred at 65 °C for 30 minutes. The stir bar was then removed, and the solution was allowed to cool to room temperature. After cooling, the solution was removed to a 10 mL volumetric flask and diluted to 10 mL with water.



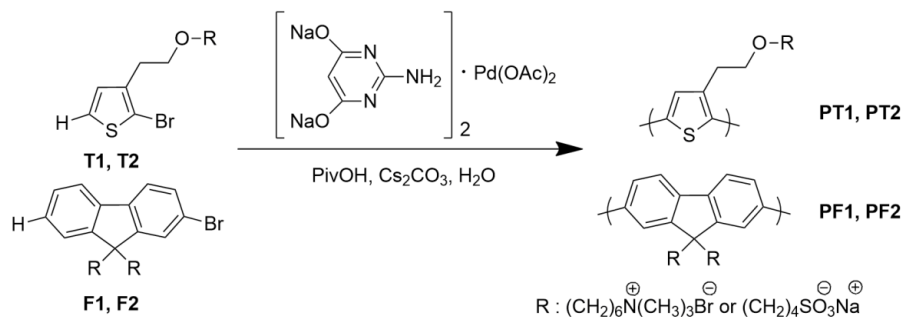
高分子一般聚合條件：

以 *m*-TPPTs 作為鈰金屬配位基



Under nitrogen atmosphere, a mixture of monomer (50 mg), pivalic acid, Cs_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, *m*-TPPTs, and deionized water (2.5 mL) was stirred at 80 °C for 72 hours, cooled to room temperature, filtrated, transferred into Spectrum standard RC dialysis membrane, and dialyzed (2 × 12 h). Removal of water furnished polymer.

以 pyrimidine 作為鈰金屬配位基



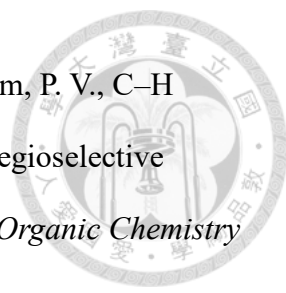
Under nitrogen atmosphere, a mixture of monomer (50 mg), pivalic acid, Cs_2CO_3 , Pd-pyrimidine solution, and deionized water (2.5 mL) was stirred at 80 °C for 72 hours, cooled to room temperature, filtrated, transferred into Spectrum standard RC dialysis membrane, and dialyzed (2 × 12 h). Removal of water furnished polymer.

第5章 參考文獻



1. You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.-C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y., A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nature Communications* **2013**, *4*, 1446.
2. Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D., Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (4), 2208-2267.
3. Feng, F.; Liu, L.; Yang, Q.; Wang, S., Water-Soluble Conjugated Polymers for Fluorescent-Enzyme Assays. **2010**, *31* (16), 1405-1421.
4. Grimsdale, A. C.; Leok Chan, K.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B., Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices. *Chemical Reviews* **2009**, *109* (3), 897-1091.
5. Hösel, M.; Dam, H. F.; Krebs, F. C., Development of Lab-to-Fab Production Equipment Across Several Length Scales for Printed Energy Technologies, Including Solar Cells. **2015**, *3* (4), 293-304.
6. Ito, S., Printable solar cells. **2015**, *4* (1), 51-73.
7. Reale, A.; La Notte, L.; Salamandra, L.; Polino, G.; Susanna, G.; Brown, T. M.; Brunetti, F.; Di Carlo, A., Spray Coating for Polymer Solar Cells: An Up-to-Date Overview. **2015**, *3* (4), 385-406.
8. Lei, T.; Wang, J.-Y.; Pei, J., Roles of Flexible Chains in Organic Semiconducting Materials. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (1), 594-603.
9. Mei, J.; Bao, Z., Side Chain Engineering in Solution-Processable Conjugated Polymers. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (1), 604-615.

- 
10. García-Melchor, M.; Braga, A. A. C.; Lledós, A.; Ujaque, G.; Maseras, F., Computational Perspective on Pd-Catalyzed C–C Cross-Coupling Reaction Mechanisms. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (11), 2626-2634.
11. Espinet, P.; Echavarren, A. M., The Mechanisms of the Stille Reaction. **2004**, *43* (36), 4704-4734.
12. Miyaura, N.; Suzuki, A., Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chemical Reviews* **1995**, *95* (7), 2457-2483.
13. Xue, L.; Lin, Z., Theoretical aspects of palladium-catalysed carbon–carbon cross-coupling reactions. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (5), 1692-1705.
14. Pouliot, J.-R.; Grenier, F.; Blaskovits, J. T.; Beaupré, S.; Leclerc, M., Direct (Hetero)arylation Polymerization: Simplicity for Conjugated Polymer Synthesis. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (22), 14225-14274.
15. Ackermann, L.; Vicente, R.; Kapdi, A. R., Transition-Metal-Catalyzed Direct Arylation of (Hetero)Arenes by C–H Bond Cleavage. **2009**, *48* (52), 9792-9826.
16. Alberico, D.; Scott, M. E.; Lautens, M., Aryl–Aryl Bond Formation by Transition-Metal-Catalyzed Direct Arylation. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (1), 174-238.
17. Bellina, F.; Rossi, R., Transition Metal-Catalyzed Direct Arylation of Substrates with Activated sp³-Hybridized C–H Bonds and Some of Their Synthetic Equivalents with Aryl Halides and Pseudohalides. *Chemical Reviews* **2010**, *110* (2), 1082-1146.
18. Ackermann, L., Carboxylate-Assisted Transition-Metal-Catalyzed C–H Bond Functionalizations: Mechanism and Scope. *Chemical Reviews* **2011**, *111* (3), 1315-1345.
19. Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K., Analysis of the Concerted Metalation-Deprotonation Mechanism in Palladium-Catalyzed Direct Arylation Across a Broad Range of Aromatic Substrates. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (33), 10848-10849.

- 
20. Guchhait, S. K.; Kandekar, S.; Kashyap, M.; Taxak, N.; Bharatam, P. V., C–H Bond Functionalization Under Metalation–Deprotonation Process: Regioselective Direct Arylation of 3-Aminoimidazo[1,2-a]pyrazine. *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, 77 (18), 8321-8328.
21. Rudenko, A. E.; Thompson, B. C., Influence of the Carboxylic Acid Additive Structure on the Properties of Poly(3-hexylthiophene) Prepared via Direct Arylation Polymerization (DArP). *Macromolecules* **2015**, 48 (3), 569-575.
22. Campeau, L.-C.; Parisien, M.; Jean, A.; Fagnou, K., Catalytic Direct Arylation with Aryl Chlorides, Bromides, and Iodides: Intramolecular Studies Leading to New Intermolecular Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128 (2), 581-590.
23. Lafrance, M.; Fagnou, K., Palladium-Catalyzed Benzene Arylation: Incorporation of Catalytic Pivalic Acid as a Proton Shuttle and a Key Element in Catalyst Design. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128 (51), 16496-16497.
24. Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K., Analysis of the Palladium-Catalyzed (Aromatic)C–H Bond Metalation–Deprotonation Mechanism Spanning the Entire Spectrum of Arenes. *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, 77 (1), 658-668.
25. Gorelsky, S. I., Origins of regioselectivity of the palladium-catalyzed (aromatic)CH bond metalation–deprotonation. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, 257 (1), 153-164.
26. Ryabov, A. D.; Sakodinskaya, I. K.; Yatsimirsky, A. K., Kinetics and mechanism of ortho-palladation of ring-substituted NN-dimethylbenzylamines. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1985**, (12), 2629-2638.
27. Biswas, B.; Sugimoto, M.; Sakaki, S., C–H Bond Activation of Benzene and Methane by $M(\eta^2\text{-O}_2\text{CH})_2$ ($M = \text{Pd}$ or Pt). A Theoretical Study. *Organometallics* **2000**,



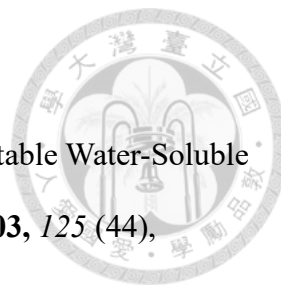
19 (19), 3895-3908.

28. Davies, D. L.; Donald, S. M. A.; Macgregor, S. A., Computational Study of the Mechanism of Cyclometalation by Palladium Acetate. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (40), 13754-13755.
29. García-Cuadrado, D.; Braga, A. A. C.; Maseras, F.; Echavarren, A. M., Proton Abstraction Mechanism for the Palladium-Catalyzed Intramolecular Arylation. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (4), 1066-1067.
30. Ueda, K.; Yanagisawa, S.; Yamaguchi, J.; Itami, K., A General Catalyst for the β -Selective C–H Bond Arylation of Thiophenes with Iodoarenes. **2010**, *49* (47), 8946-8949.
31. Tang, S.-Y.; Guo, Q.-X.; Fu, Y., Mechanistic Origin of Ligand-Controlled Regioselectivity in Pd-Catalyzed C–H Activation/Arylation of Thiophenes. **2011**, *17* (49), 13866-13876.
32. Shibahara, F.; Murai, T., Direct C–H Arylation of Heteroarenes Catalyzed by Palladium/ Nitrogen-Based Ligand Complexes. **2013**, *2* (8), 624-636.
33. René, O.; Fagnou, K., Room-Temperature Direct Arylation of Polyfluorinated Arenes under Biphasic Conditions. *Organic Letters* **2010**, *12* (9), 2116-2119.
34. Campeau, L.-C.; Parisien, M.; Leblanc, M.; Fagnou, K., Biaryl Synthesis via Direct Arylation: Establishment of an Efficient Catalyst for Intramolecular Processes. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (30), 9186-9187.
35. Lafrance, M.; Lapointe, D.; Fagnou, K., Mild and efficient palladium-catalyzed intramolecular direct arylation reactions. *Tetrahedron* **2008**, *64* (26), 6015-6020.
36. Matsidik, R.; Komber, H.; Luzio, A.; Caironi, M.; Sommer, M., Defect-free Naphthalene Diimide Bithiophene Copolymers with Controlled Molar Mass and High Performance via Direct Arylation Polycondensation. *Journal of the American Chemical*

Society **2015**, *137* (20), 6705-6711.

37. Ghosh, S.; Kouame, N. A.; Remita, S.; Ramos, L.; Goubard, F.; Aubert, P.-H.; Dazzi, A.; Deniset-Besseau, A.; Remita, H., Visible-light active conducting polymer nanostructures with superior photocatalytic activity. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 18002.
38. Se'vignon, M.; Papillon, J.; Schulz, E.; Lemaire, M., New synthetic method for the polymerization of alkylthiophenes. *Tetrahedron Letters* **1999**, *40* (32), 5873-5876.
39. Wang, Q.; Takita, R.; Kikuzaki, Y.; Ozawa, F., Palladium-Catalyzed Dehydrohalogenative Polycondensation of 2-Bromo-3-hexylthiophene: An Efficient Approach to Head-to-Tail Poly(3-hexylthiophene). *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (33), 11420-11421.
40. Lu, W.; Kuwabara, J.; Kanbara, T., Polycondensation of Dibromofluorene Analogues with Tetrafluorobenzene via Direct Arylation. *Macromolecules* **2011**, *44* (6), 1252-1255.
41. Wakioka, M.; Kitano, Y.; Ozawa, F., A Highly Efficient Catalytic System for Polycondensation of 2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene and 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene via Direct Arylation. *Macromolecules* **2013**, *46* (2), 370-374.
42. Chang, S.-W.; Waters, H.; Kettle, J.; Kuo, Z.-R.; Li, C.-H.; Yu, C.-Y.; Horie, M., Pd-Catalysed Direct Arylation Polymerisation for Synthesis of Low-Bandgap Conjugated Polymers and Photovoltaic Performance. **2012**, *33* (22), 1927-1932.
43. Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U., Synthesis of Poly(4,4-dialkyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-alt-2,1,3-benzothiadiazole) (PCPDTBT) in a Direct Arylation Scheme. *ACS Macro Letters* **2012**, *1* (4), 465-468.
44. Berrouard, P.; Najari, A.; Pron, A.; Gendron, D.; Morin, P.-O.; Pouliot, J.-R.; Veilleux, J.; Leclerc, M., Synthesis of 5-Alkyl[3,4-c]thienopyrrole-4,6-dione-Based Polymers by Direct Heteroarylation. **2012**, *51* (9), 2068-2071.

- 
45. Wakioka, M.; Ichihara, N.; Kitano, Y.; Ozawa, F., A Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of Alternating Copolymers with Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione Units via Direct Arylation Polymerization. *Macromolecules* **2014**, *47* (2), 626-631.
46. Guo, Q.; Dong, J.; Wan, D.; Wu, D.; You, J., Modular Establishment of a Diketopyrrolopyrrole-Based Polymer Library via Pd-Catalyzed Direct C–H (Hetero)arylation: a Highly Efficient Approach to Discover Low-Bandgap Polymers. **2013**, *34* (6), 522-527.
47. Kuwabara, J.; Nohara, Y.; Choi, S. J.; Fujinami, Y.; Lu, W.; Yoshimura, K.; Oguma, J.; Suenobu, K.; Kanbara, T., Direct arylation polycondensation for the synthesis of bithiophene-based alternating copolymers. *Polymer Chemistry* **2013**, *4* (4), 947-953.
48. Kuwabara, J.; Takase, N.; Yasuda, T.; Kanbara, T., Synthesis of conjugated polymers possessing diketopyrrolopyrrole units bearing phenyl, pyridyl, and thiazolyl groups by direct arylation polycondensation: Effects of aromatic groups in DPP on physical properties. **2016**, *54* (15), 2337-2345.
49. Liu, D.-P.; Chen, Q.; Zhao, Y.-C.; Zhang, L.-M.; Qi, A.-D.; Han, B.-H., Fluorinated Porous Organic Polymers via Direct C–H Arylation Polycondensation. *ACS Macro Letters* **2013**, *2* (6), 522-526.
50. Zhu, C.; Liu, L.; Yang, Q.; Lv, F.; Wang, S., Water-Soluble Conjugated Polymers for Imaging, Diagnosis, and Therapy. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (8), 4687-4735.
51. Ahn, D. J.; Kim, J.-M., Fluorogenic Polydiacetylene Supramolecules: Immobilization, Micropatterning, and Application to Label-Free Chemosensors. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41* (7), 805-816.
52. Ho, H.-A.; Najari, A.; Leclerc, M., Optical Detection of DNA and Proteins with Cationic Polythiophenes. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41* (2), 168-178.
53. Wu, P. G.; Brand, L., Resonance Energy Transfer: Methods and Applications.



Analytical Biochemistry **1994**, 218 (1), 1-13.

54. Liu, B.; Wang, S.; Bazan, G. C.; Mikhailovsky, A., Shape-Adaptable Water-Soluble Conjugated Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125 (44), 13306-13307.

55. Zhu, C.; Yang, Q.; Liu, L.; Wang, S., A potent fluorescent probe for the detection of cell apoptosis. *Chemical Communications* **2011**, 47 (19), 5524-5526.

56. Kim, J.-M.; Lee, J.-S.; Choi, H.; Sohn, D.; Ahn, D. J., Rational Design and in-Situ FTIR Analyses of Colorimetrically Reversible Polydiacetylene Supramolecules. *Macromolecules* **2005**, 38 (22), 9366-9376.

57. Ho, H.-A.; Boissinot, M.; Bergeron, M. G.; Corbeil, G.; Doré, K.; Boudreau, D.; Leclerc, M., Colorimetric and Fluorometric Detection of Nucleic Acids Using Cationic Polythiophene Derivatives. **2002**, 41 (9), 1548-1551.

58. Xu, Q.; Wu, C.; Zhu, C.; Duan, X.; Liu, L.; Han, Y.; Wang, Y.; Wang, S., A Water-Soluble Conjugated Polymer for Protein Identification and Denaturation Detection. **2010**, 5 (12), 2524-2529.

59. Liu, B.; Bazan, G. C., Interpolyelectrolyte Complexes of Conjugated Copolymers and DNA: Platforms for Multicolor Biosensors. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126 (7), 1942-1943.

60. An, L.; Tang, Y.; Feng, F.; He, F.; Wang, S., Water-soluble conjugated polymers for continuous and sensitive fluorescence assays for phosphatase and peptidase. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17 (39), 4147-4152.

61. Fang, Z.; Pu, K.-Y.; Liu, B., Asymmetric Fluorescence Quenching of Dual-Emissive Porphyrin-Containing Conjugated Polyelectrolytes for Naked-Eye Mercury Ion Detection. *Macromolecules* **2008**, 41 (22), 8380-8387.

62. Phillips, R. L.; Kim, I.-B.; Tolbert, L. M.; Bunz, U. H. F., Fluorescence Self-

Quenching of a Mannosylated Poly(p-phenyleneethynylene) Induced by Concanavalin

A. Journal of the American Chemical Society **2008**, *130* (22), 6952-6954.

63. Xue, C.; Velayudham, S.; Johnson, S.; Saha, R.; Smith, A.; Brewer, W.; Murthy, P.; Bagley, S. T.; Liu, H., Highly Water-Soluble, Fluorescent, Conjugated Fluorene-Based Glycopolymers with Poly(ethylene glycol)-Tethered Spacers for Sensitive Detection of *Escherichia coli*. **2009**, *15* (10), 2289-2295.

64. Pu, K.-Y.; Li, K.; Liu, B., A Molecular Brush Approach to Enhance Quantum Yield and Suppress Nonspecific Interactions of Conjugated Polyelectrolyte for Targeted Far-Red/Near-Infrared Fluorescence Cell Imaging. **2010**, *20* (17), 2770-2777.

65. Traina, C. A.; Bakus, R. C.; Bazan, G. C., Design and Synthesis of Monofunctionalized, Water-Soluble Conjugated Polymers for Biosensing and Imaging Applications. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (32), 12600-12607.

66. Yu, M.; Liu, L.; Wang, S., Water-soluble dendritic-conjugated polyfluorenes: Synthesis, characterization, and interactions with DNA. **2008**, *46* (22), 7462-7472.

67. Pu, K.-Y.; Li, K.; Shi, J.; Liu, B., Fluorescent Single-Molecular Core-Shell Nanospheres of Hyperbranched Conjugated Polyelectrolyte for Live-Cell Imaging. *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (16), 3816-3822.

68. DeVasher, R. B.; Moore, L. R.; Shaughnessy, K. H., Aqueous-Phase, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Bromides under Mild Conditions, Using Water-Soluble, Sterically Demanding Alkylphosphines. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69* (23), 7919-7927.

69. Subbiah, J.; Mitchell, V. D.; Hui, N. K. C.; Jones, D. J.; Wong, W. W. H., A Green Route to Conjugated Polyelectrolyte Interlayers for High-Performance Solar Cells. **2017**, *56* (29), 8431-8434.

70. Discher, D. E.; Eisenberg, A., Polymer Vesicles. *Science* **2002**, *297* (5583), 967.

71. van Dongen, S. F. M.; de Hoog, H.-P. M.; Peters, R. J. R. W.; Nallani, M.; Nolte, R. J. M.; van Hest, J. C. M., Biohybrid Polymer Capsules. *Chemical Reviews* **2009**, *109* (11), 6212-6274.

72. Walther, A.; Müller, A. H. E., Janus Particles: Synthesis, Self-Assembly, Physical Properties, and Applications. *Chemical Reviews* **2013**, *113* (7), 5194-5261.

73. Li, L.; Raghupathi, K.; Song, C.; Prasad, P.; Thayumanavan, S., Self-assembly of random copolymers. *Chemical Communications* **2014**, *50* (88), 13417-13432.

74. Single-Chain Nanoparticles via Self-Folding Amphiphilic Copolymers in Water. In *Single-Chain Polymer Nanoparticles*, pp 313-339.

75. Morishima, Y.; Nomura, S.; Ikeda, T.; Seki, M.; Kamachi, M., Characterization of Unimolecular Micelles of Random Copolymers of Sodium 2-(Acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and Methacrylamides Bearing Bulky Hydrophobic Substituents. *Macromolecules* **1995**, *28* (8), 2874-2881.

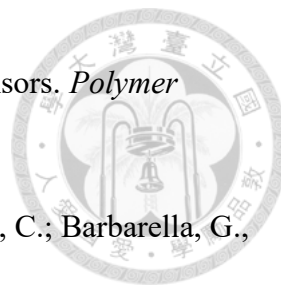
76. Dobson, C. M., Protein folding and misfolding. *Nature* **2003**, *426* (6968), 884-890.

77. Imai, S.; Hirai, Y.; Nagao, C.; Sawamoto, M.; Terashima, T., Programmed Self-Assembly Systems of Amphiphilic Random Copolymers into Size-Controlled and Thermoresponsive Micelles in Water. *Macromolecules* **2018**, *51* (2), 398-409.

78. Matsumoto, K.; Terashima, T.; Sugita, T.; Takenaka, M.; Sawamoto, M., Amphiphilic Random Copolymers with Hydrophobic/Hydrogen-Bonding Urea Pendants: Self-Folding Polymers in Aqueous and Organic Media. *Macromolecules* **2016**, *49* (20), 7917-7927.

79. Imai, S.; Takenaka, M.; Sawamoto, M.; Terashima, T., Self-Sorting of Amphiphilic Copolymers for Self-Assembled Materials in Water: Polymers Can Recognize Themselves. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (1), 511-519.

80. Huang, F.; Wang, X.; Wang, D.; Yang, W.; Cao, Y., Synthesis and properties of a



novel water-soluble anionic polyfluorenes for highly sensitive biosensors. *Polymer* **2005**, *46* (25), 12010-12015.

81. Palamà, I.; Di Maria, F.; Viola, I.; Fabiano, E.; Gigli, G.; Bettini, C.; Barbarella, G., Live-Cell-Permeant Thiophene Fluorophores and Cell-Mediated Formation of Fluorescent Fibrils. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (44), 17777-17785.

82. Suspène, C.; Miozzo, L.; Choi, J.; Gironda, R.; Geffroy, B.; Tondelier, D.; Bonnassieux, Y.; Horowitz, G.; Yassar, A., Amphiphilic conjugated block copolymers for efficient bulk heterojunction solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 4511.

83. Xing, C.; Liu, L.; Tang, H.; Feng, X.; Yang, Q.; Wang, S.; Bazan, G. C., Design Guidelines For Conjugated Polymers With Light-Activated Anticancer Activity. **2011**, *21* (21), 4058-4067.

84. Zhao, Y.; Zhu, H.; Wang, X.; Liu, Y.; Wu, X.; Zhou, H.; Ni, Z.-H., *Enzyme-Catalyzed Synthesis of Water-Soluble Conjugated Poly[2-(3-thienyl)-Ethoxy-4-Butylsulfonate]*. 2016; Vol. 8, p 139.

85. Bruessau, R. J., Size exclusion chromatography of polyelectrolytes with aqueous elution solvents. **1992**, *61* (1), 190-218.

86. Lai, Y.-Y.; Tung, T.-C.; Liang, W.-W.; Cheng, Y.-J., Synthesis of Poly(3-hexylthiophene), Poly(3-hexylselenophene), and Poly(3-hexylselenophene-alt-3-hexylthiophene) by Direct C–H Arylation Polymerization via N-Heterocyclic Carbene Palladium Catalysts. *Macromolecules* **2015**, *48* (9), 2978-2988.

87. Peterson, J. J.; Simon, Y. C.; Coughlin, E. B.; Carter, K. R., Polyfluorene with p-carborane in the backbone. *Chemical Communications* **2009**, (33), 4950-4952.

88. Ikenoue, Y.; Outani, N.; Patil, A. O.; Wudl, F.; Heeger, A. J., Electrochemical

studies of self-doped conducting polymers: Verification of the ‘cation-popping’ doping mechanism. *Synthetic Metals* **1989**, *30* (3), 305-319.

89. Bartik, T.; Bartik, B.; Hanson, B. E.; Glass, T.; Bebout, W., Comments on the synthesis of trisulfonated triphenylphosphine: reaction monitoring by NMR spectroscopy. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31* (12), 2667-2670.

90. Walczak, R. M.; Brookins, R. N.; Savage, A. M.; van der Aa, E. M.; Reynolds, J. R., Convenient Synthesis of Functional Polyfluorenes via a Modified One-Pot Suzuki–Miyaura Condensation Reaction. *Macromolecules* **2009**, *42* (5), 1445-1447.

第6章 附錄

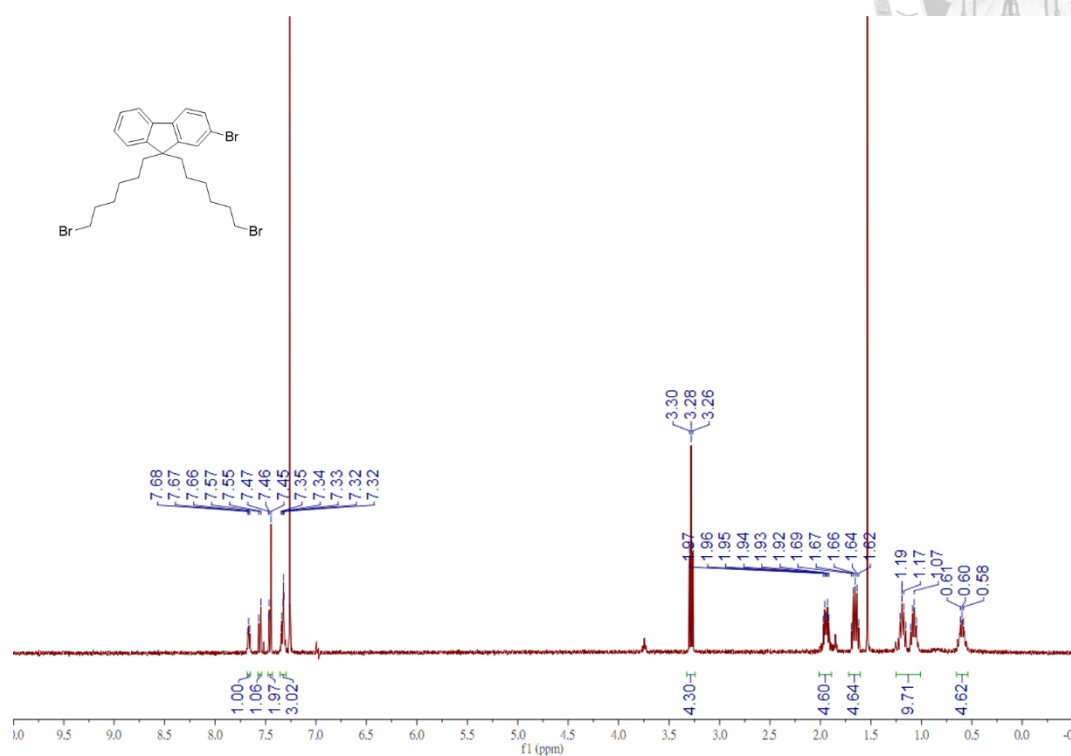


圖 60 2-bromo-9,9'-bis(6-bromohexyl)fluorene ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, CDCl_3)

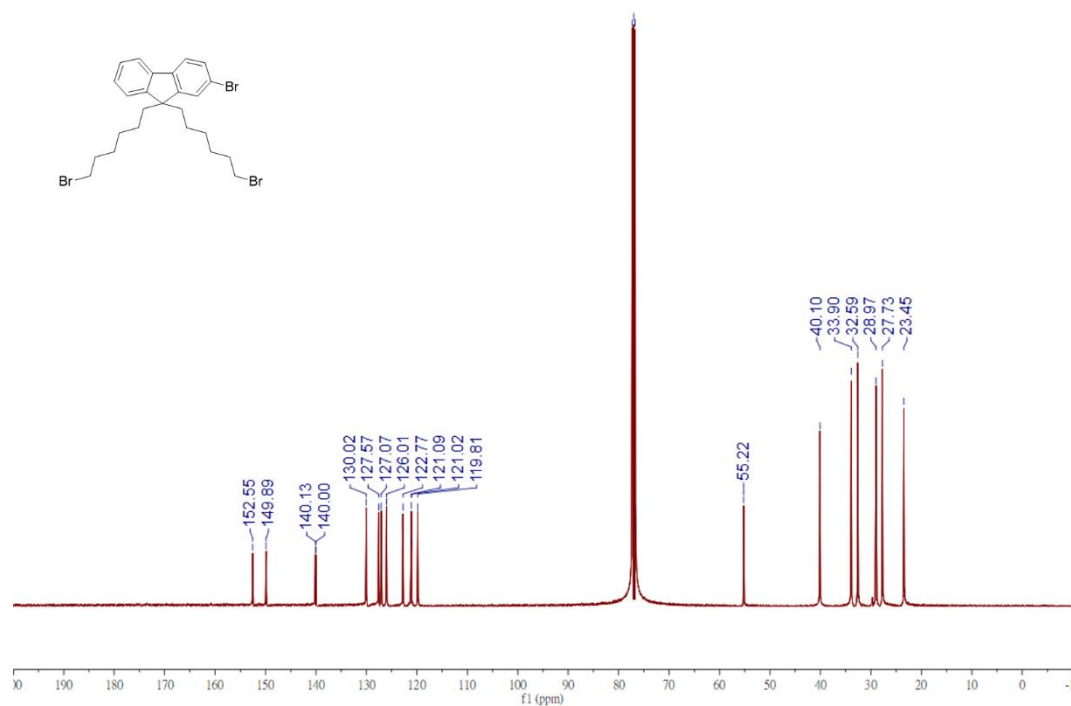


圖 61 2-bromo-9,9'-bis(6-bromohexyl)fluorene ^{13}C NMR 光譜圖(125 MHz, CDCl_3)

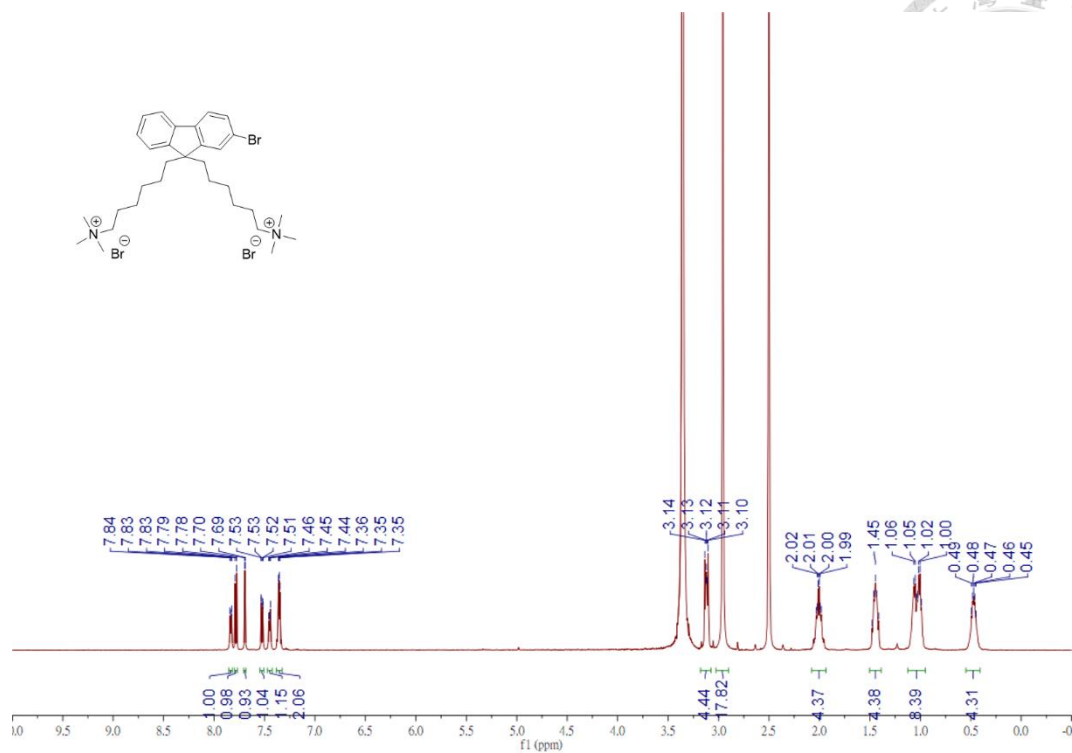


圖 62 F1 ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$)

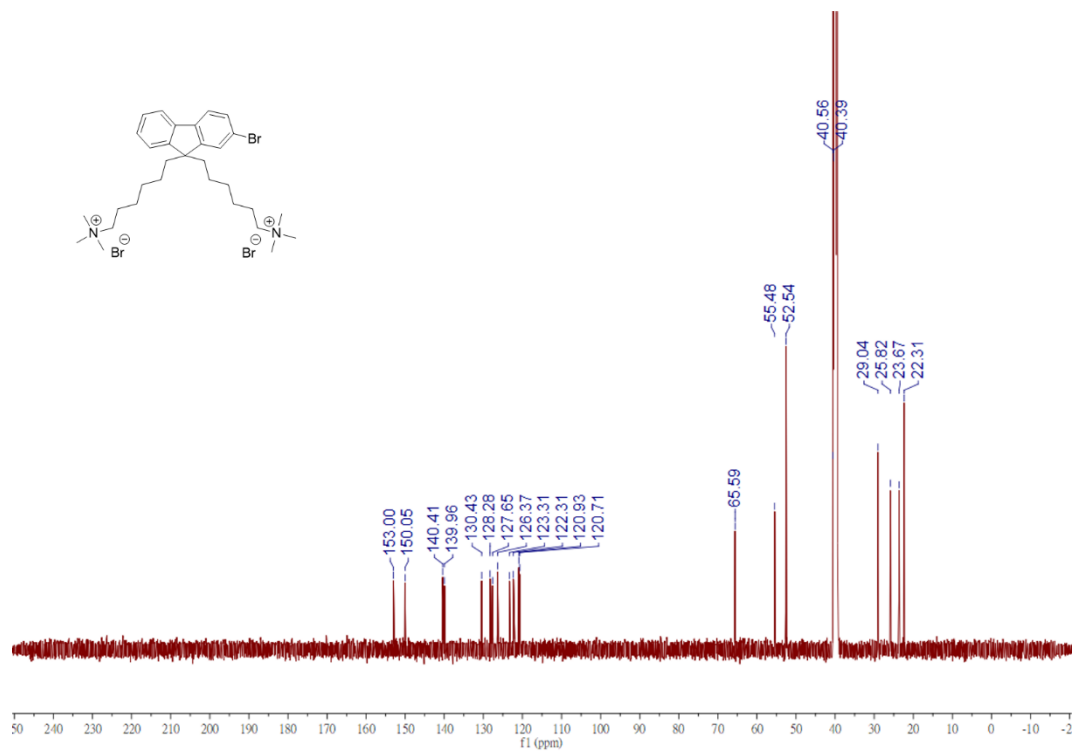


圖 63 F1 ^{13}C NMR 光譜圖(125 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$)

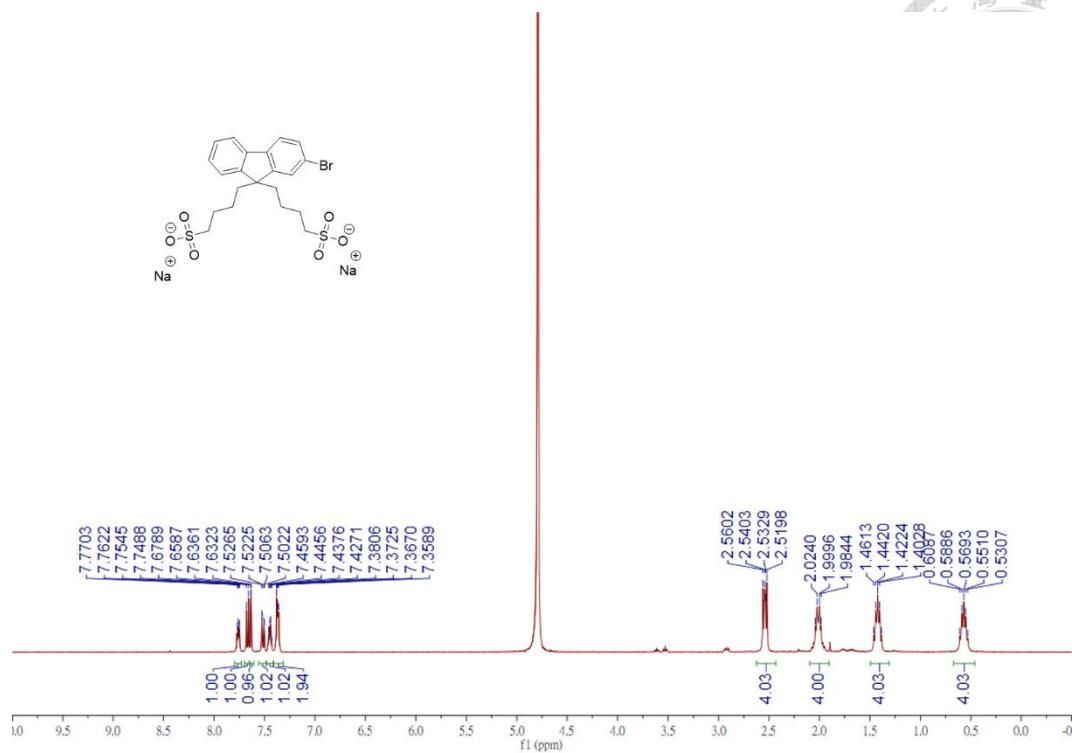


圖 64 F2 ¹H NMR 光譜圖(400 MHz, D₂O)

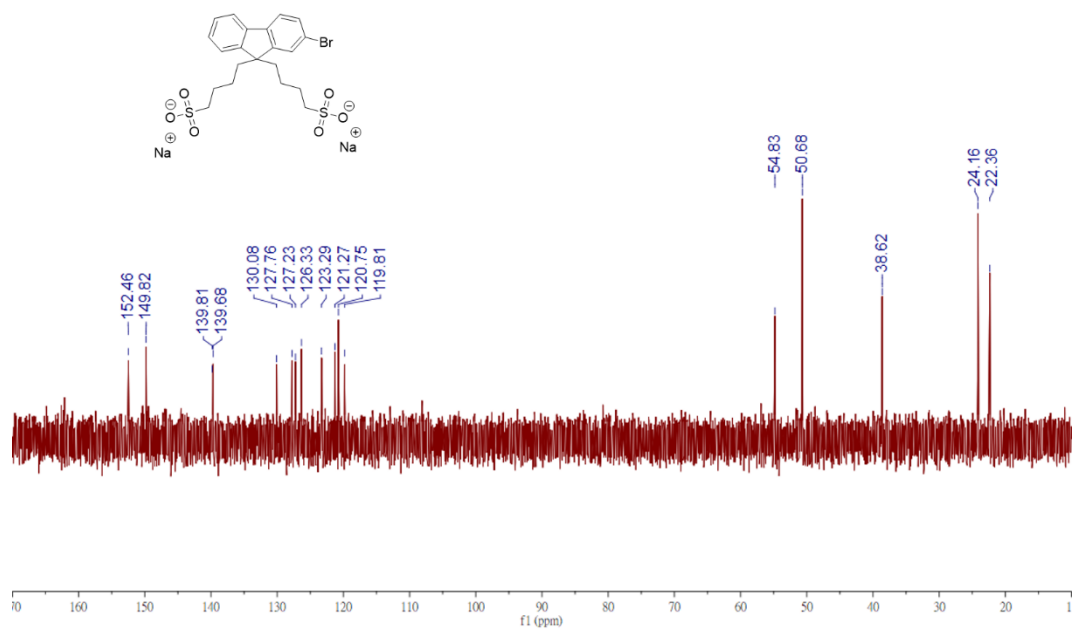


圖 65 F2 ¹³C NMR 光譜圖(100 MHz, D₂O)

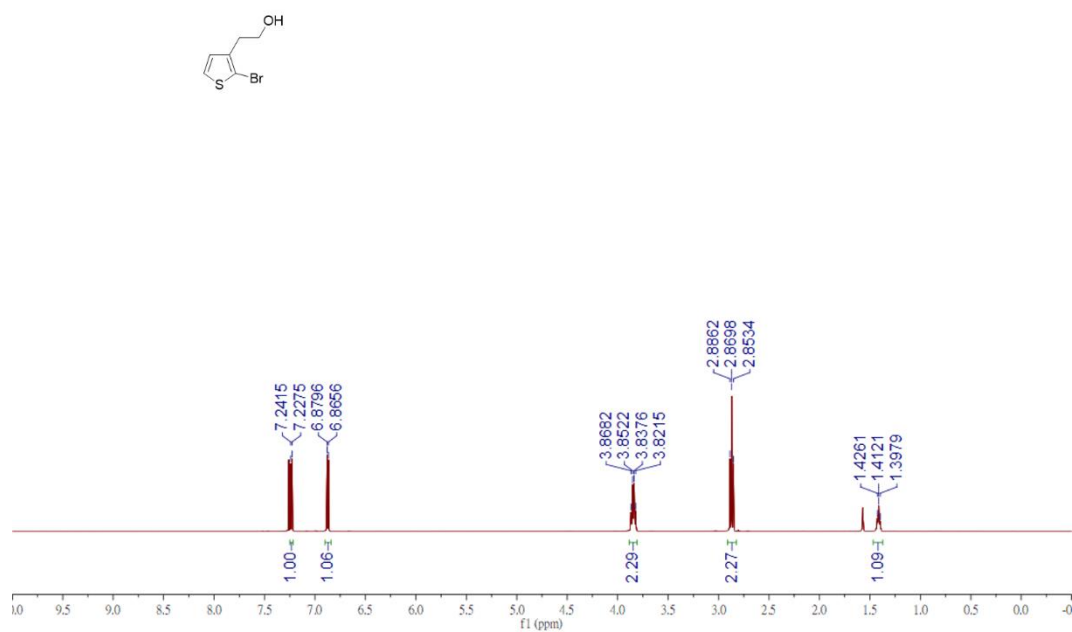


圖 66 2-(2-bromothiophen-3-yl)ethanol ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, CDCl_3)

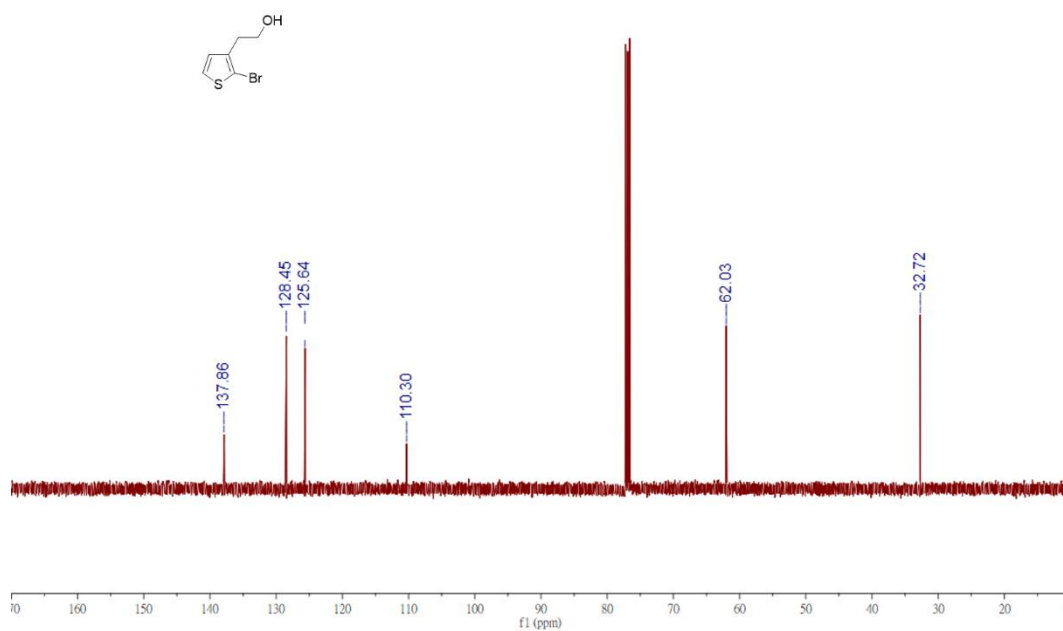


圖 67 2-(2-bromothiophen-3-yl)ethanol ^{13}C NMR 光譜圖(100 MHz, CDCl_3)

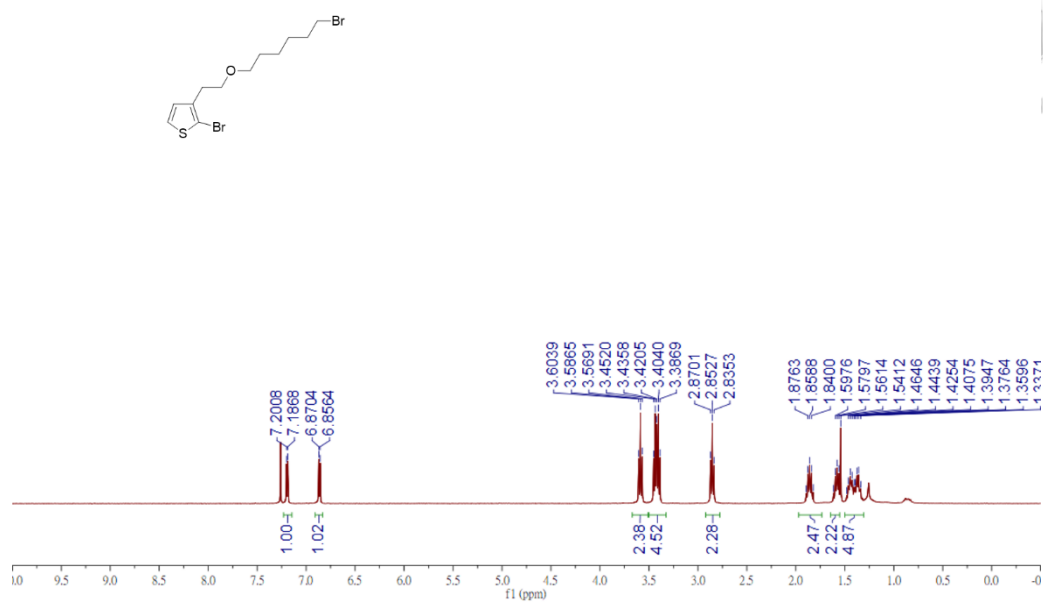


圖 68 2-bromo-3-(2-(6-bromohexyloxy)ethyl)thiophene ¹H NMR 光譜圖(400 MHz, CDCl₃)

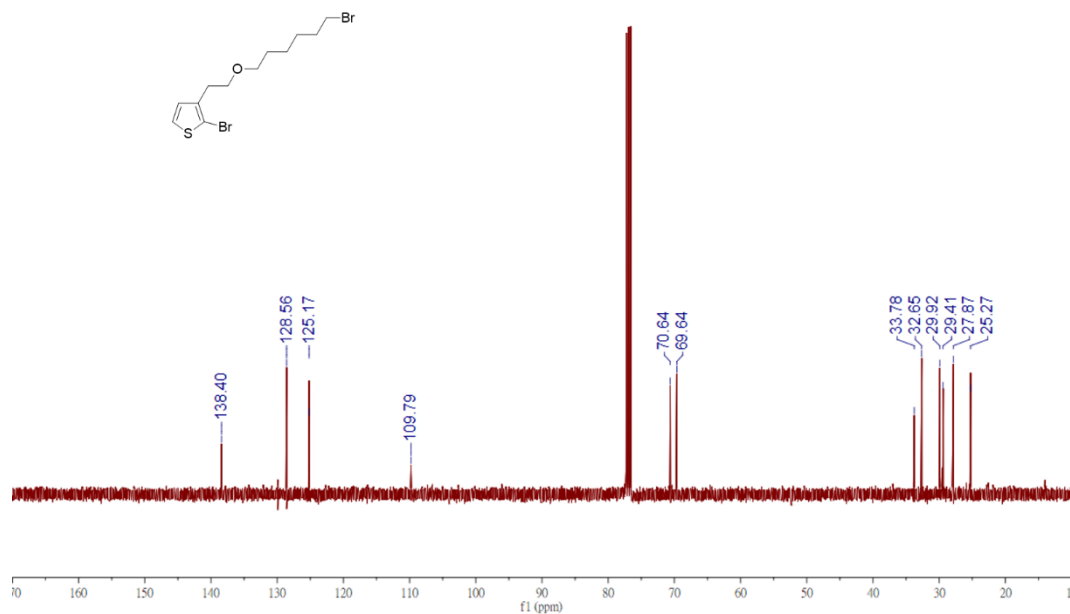


圖 69 2-bromo-3-(2-(6-bromohexyloxy)ethyl)thiophene ¹³C NMR 光譜圖(100 MHz, CDCl₃)

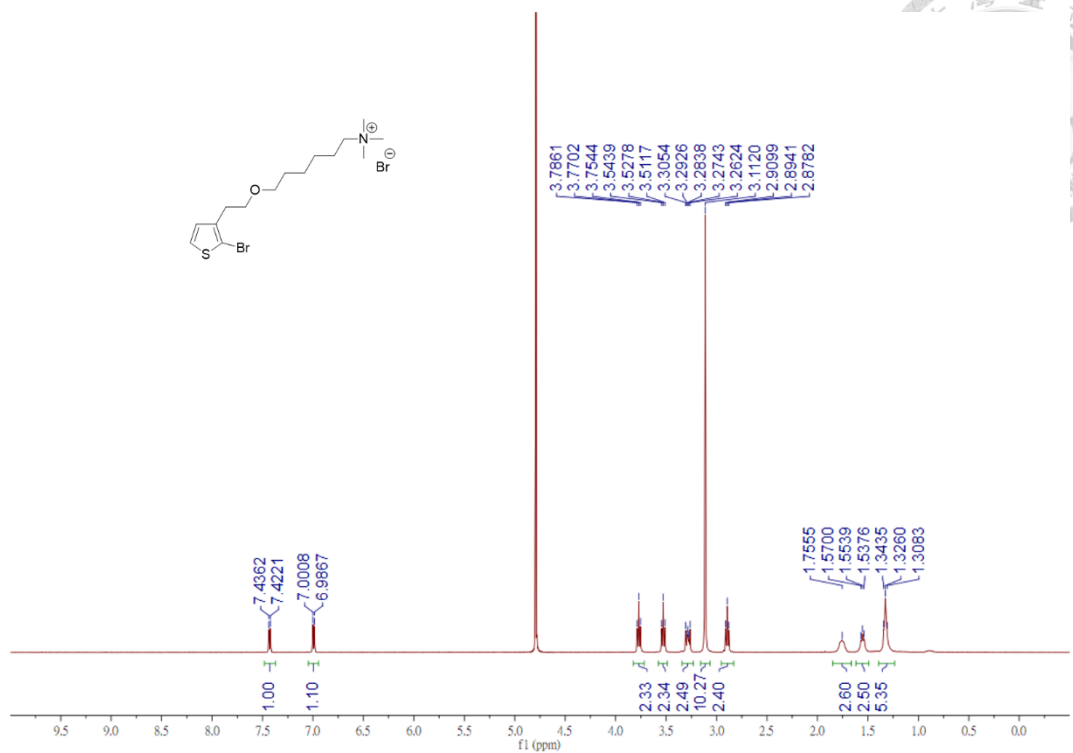


圖 70 T1 ¹H NMR 光譜圖(400 MHz, D₂O)

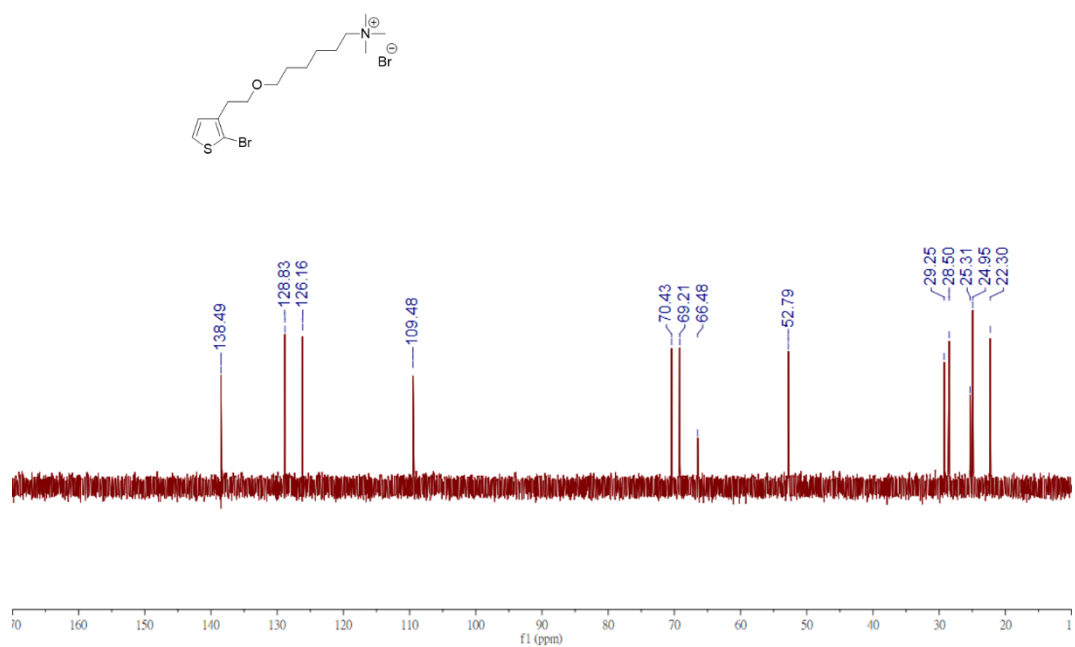


圖 71 T1 ¹³C NMR 光譜圖(100 MHz, D₂O)

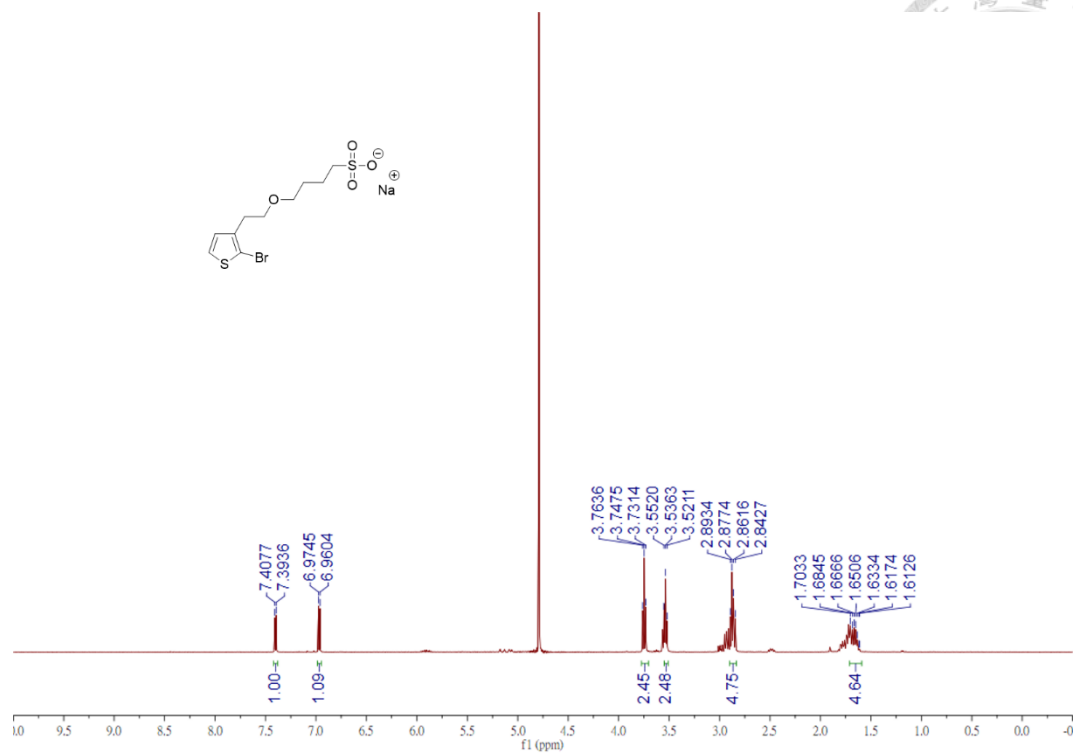


圖 72 T2 ¹H NMR 光譜圖(400 MHz, D₂O)

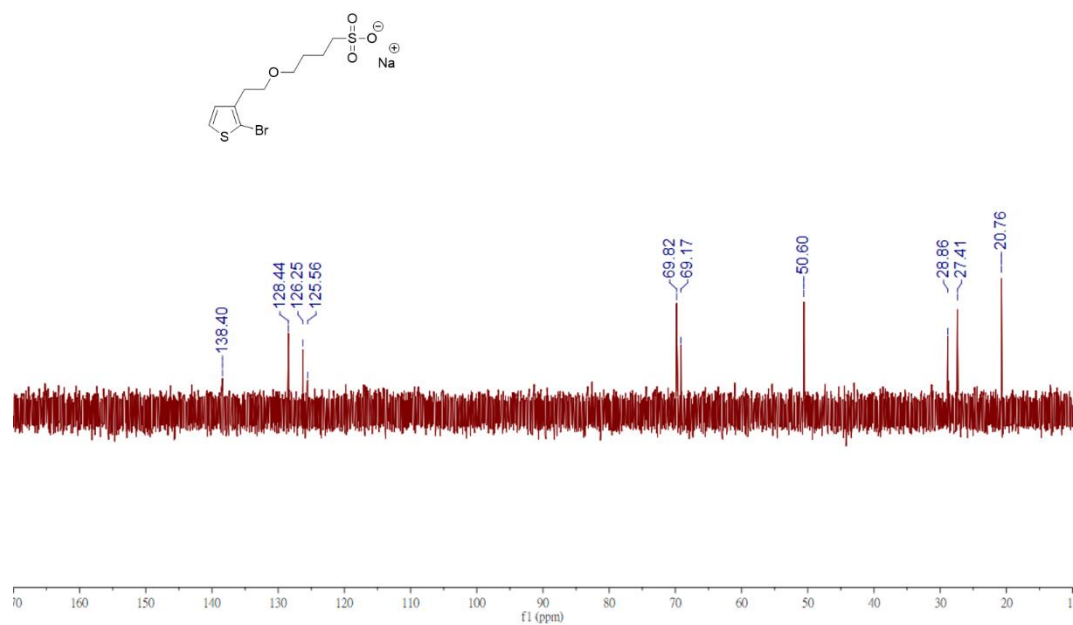


圖 73 T2 ¹³C NMR 光譜圖(100 MHz, D₂O)

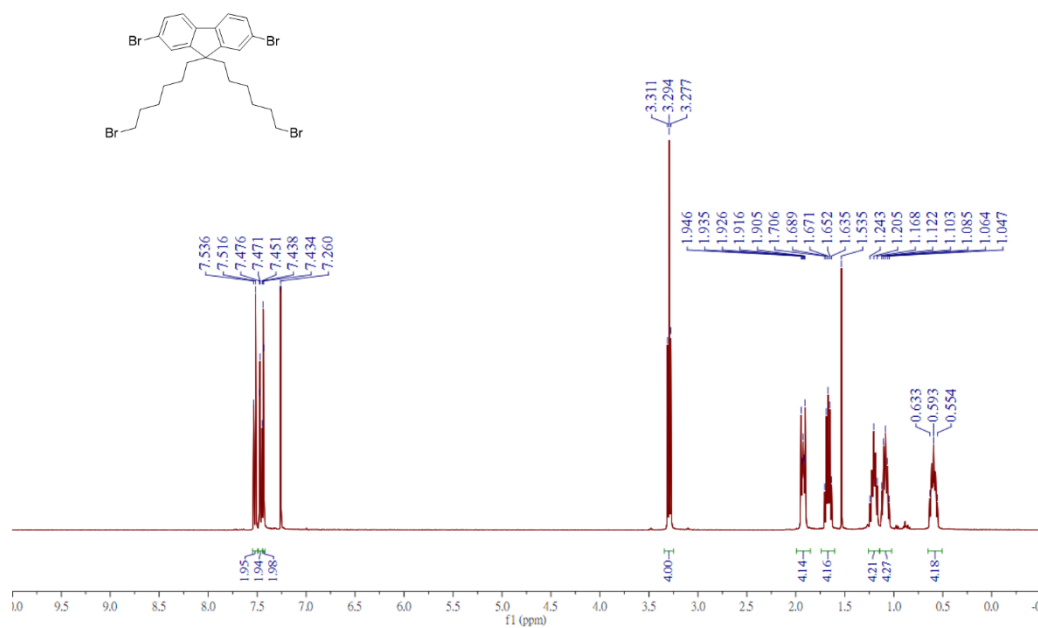


圖 74 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, CDCl_3)

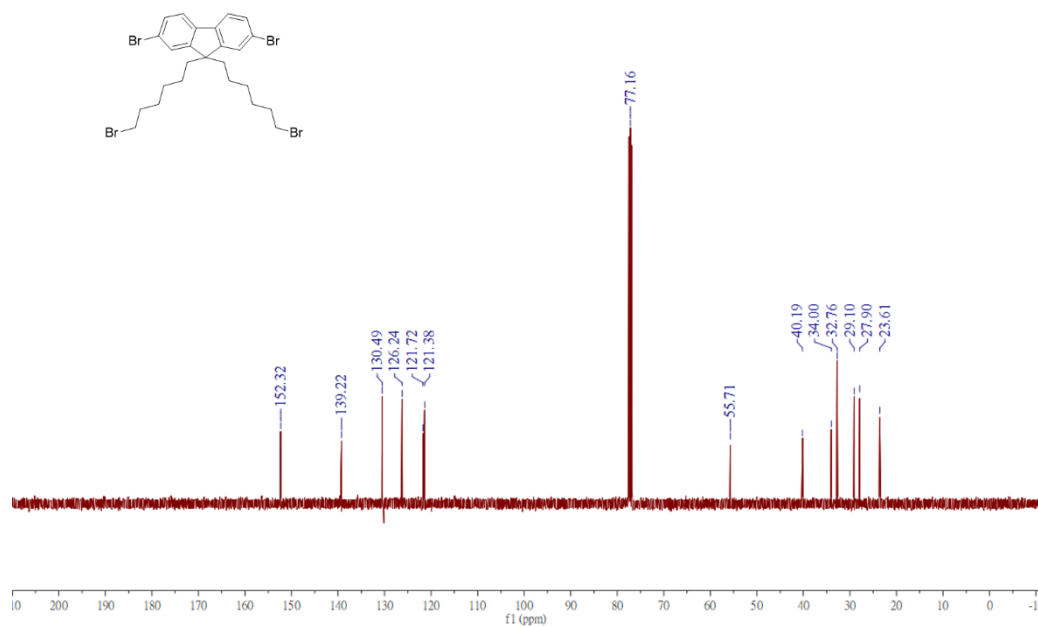


圖 75 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene ^{13}C NMR 光譜圖(100 MHz, CDCl_3)

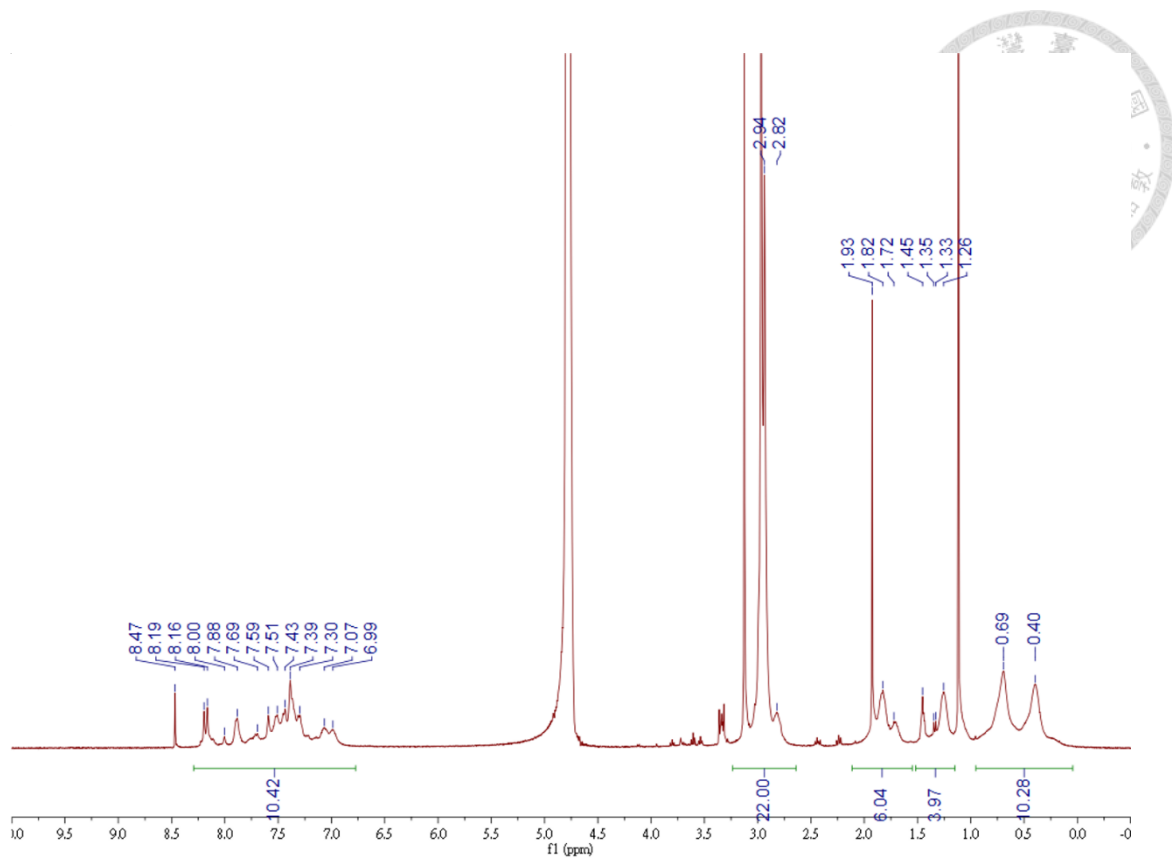


圖 76 聚合產物 **PF1** (*m*-TPPTs) ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O)

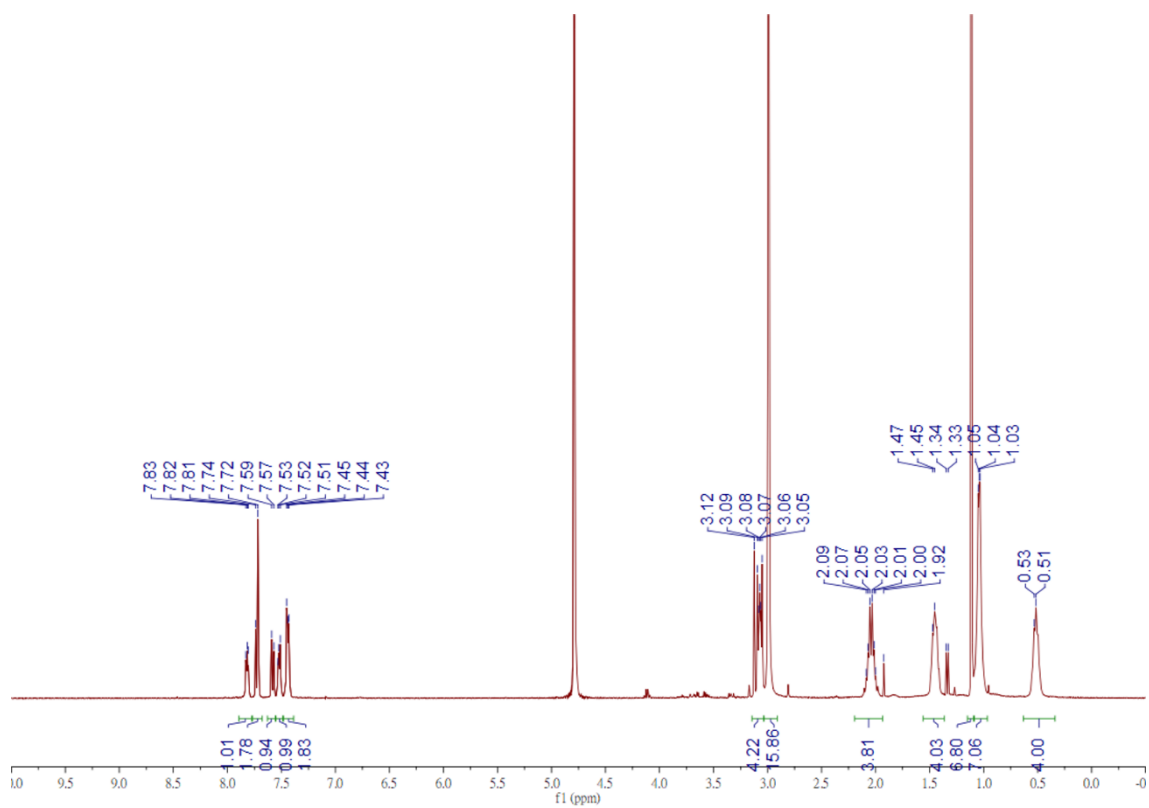


圖 77 聚合產物 **PF1** (pyrimidine) ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O)

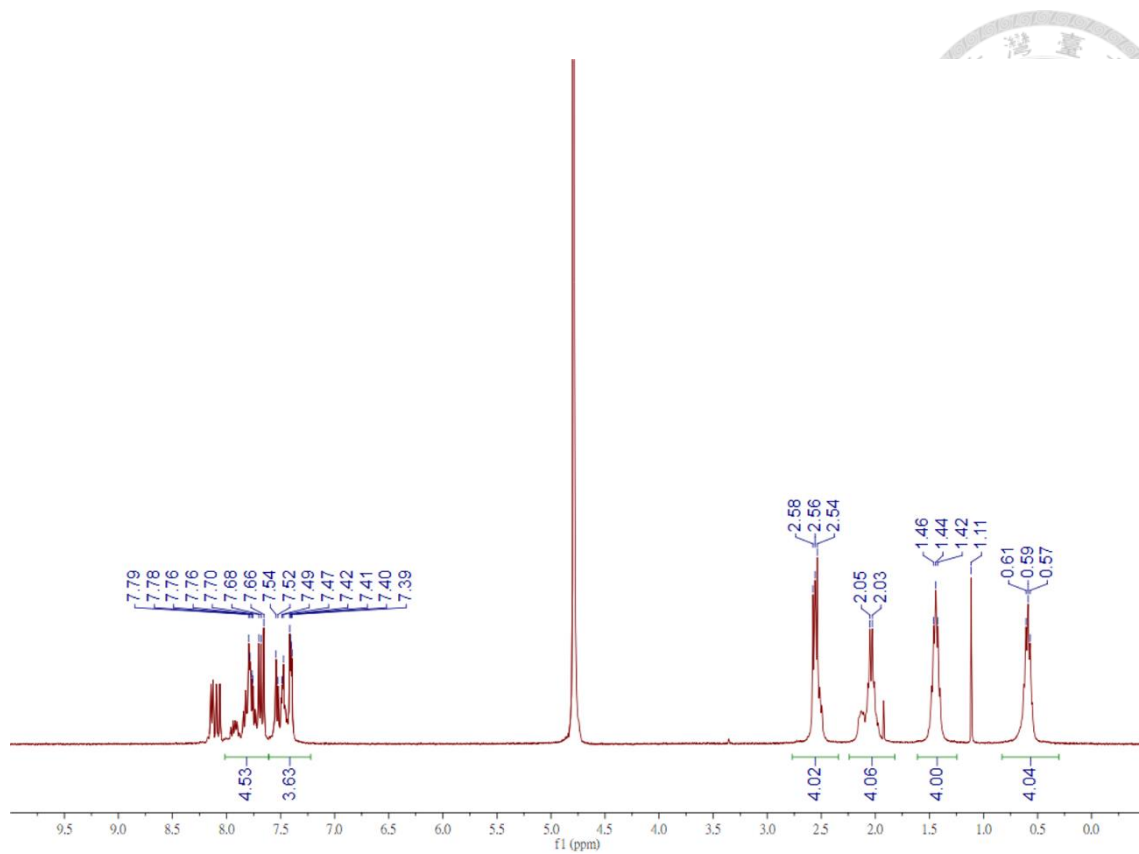


圖 78 聚合產物 **PF2** (*m*-TPPTs) ¹H NMR 光譜圖(400 MHz, D₂O)

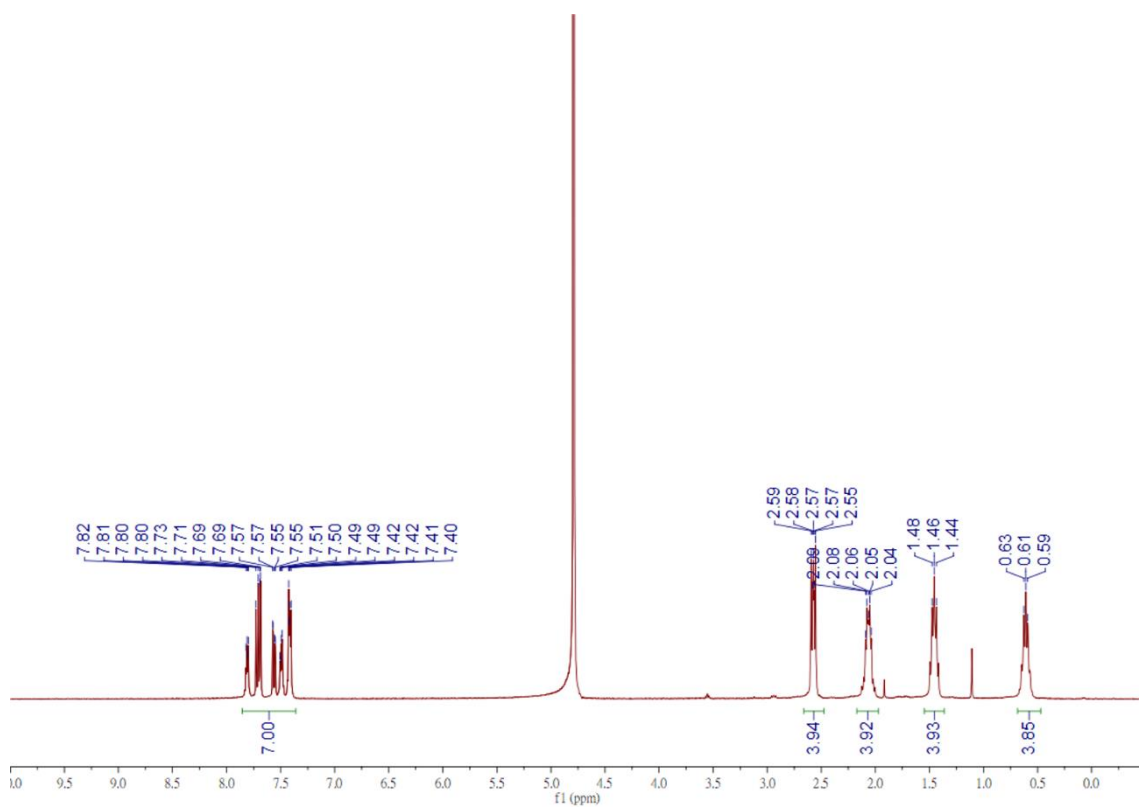


圖 79 聚合產物 **PF2** (pyrimidine) ¹H NMR 光譜圖(400 MHz, D₂O)

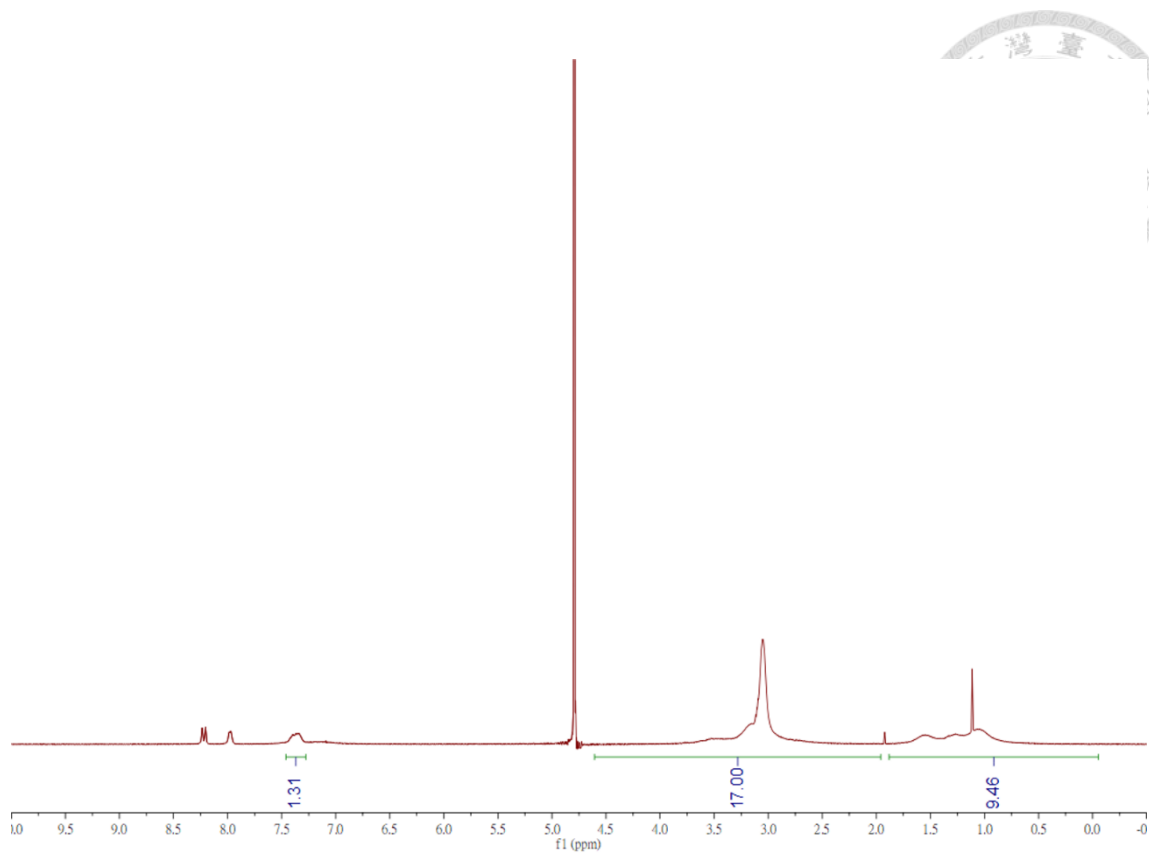


圖 80 聚合產物 **PT1** (*m*-TPPTs) ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O)

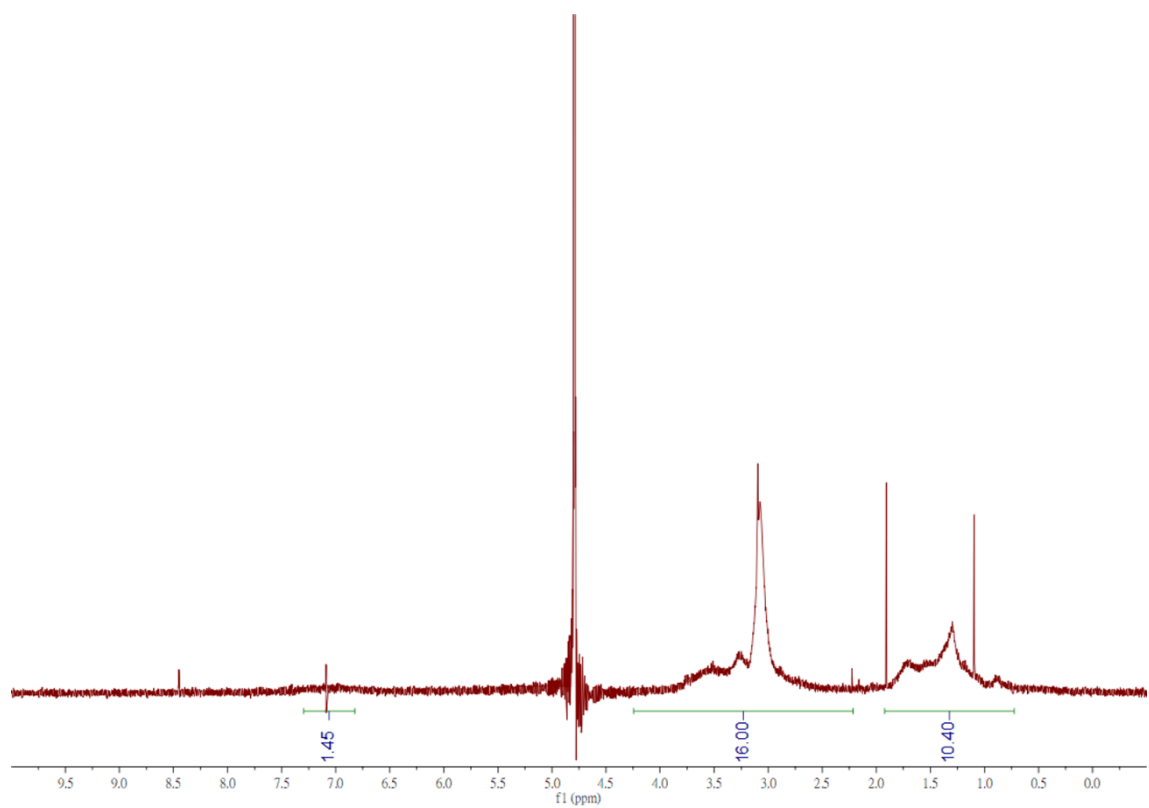


圖 81 聚合產物 **PT1** (pyrimidine) ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O)

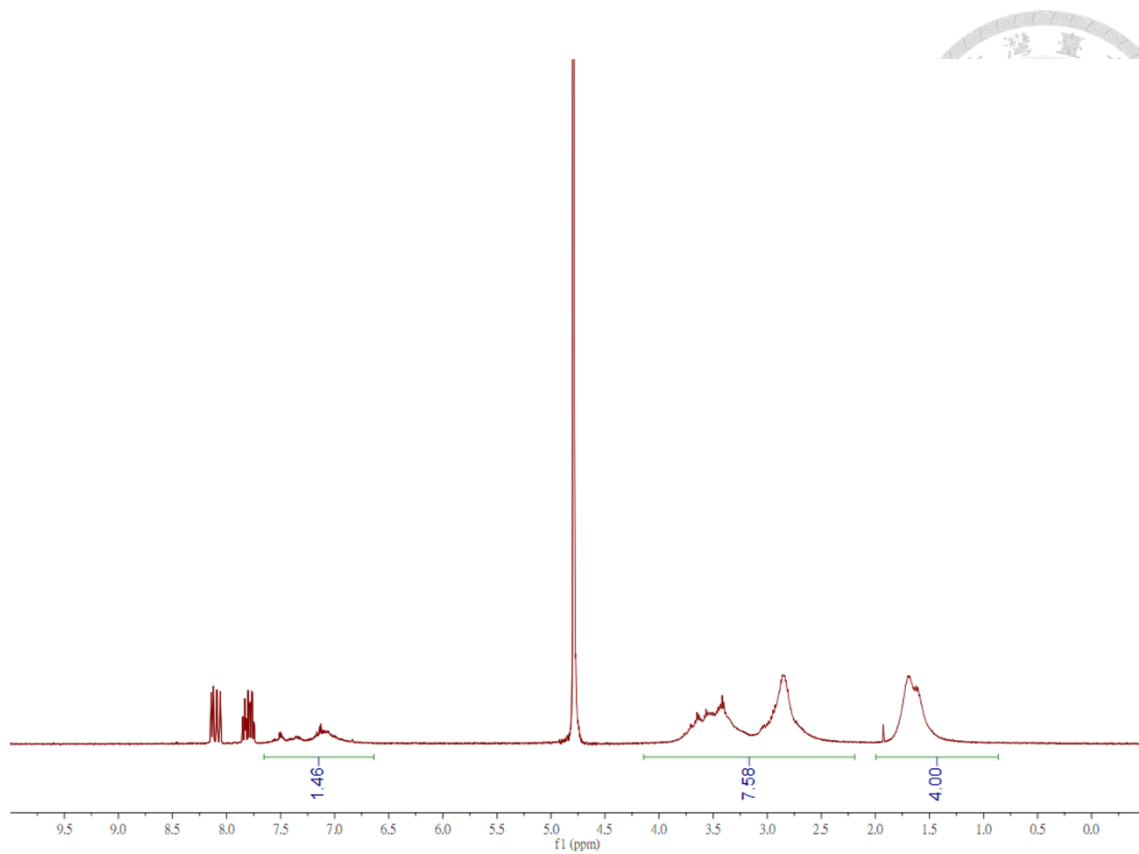


圖 82 聚合產物 **PT2** (*m*-TPPTs) ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O)

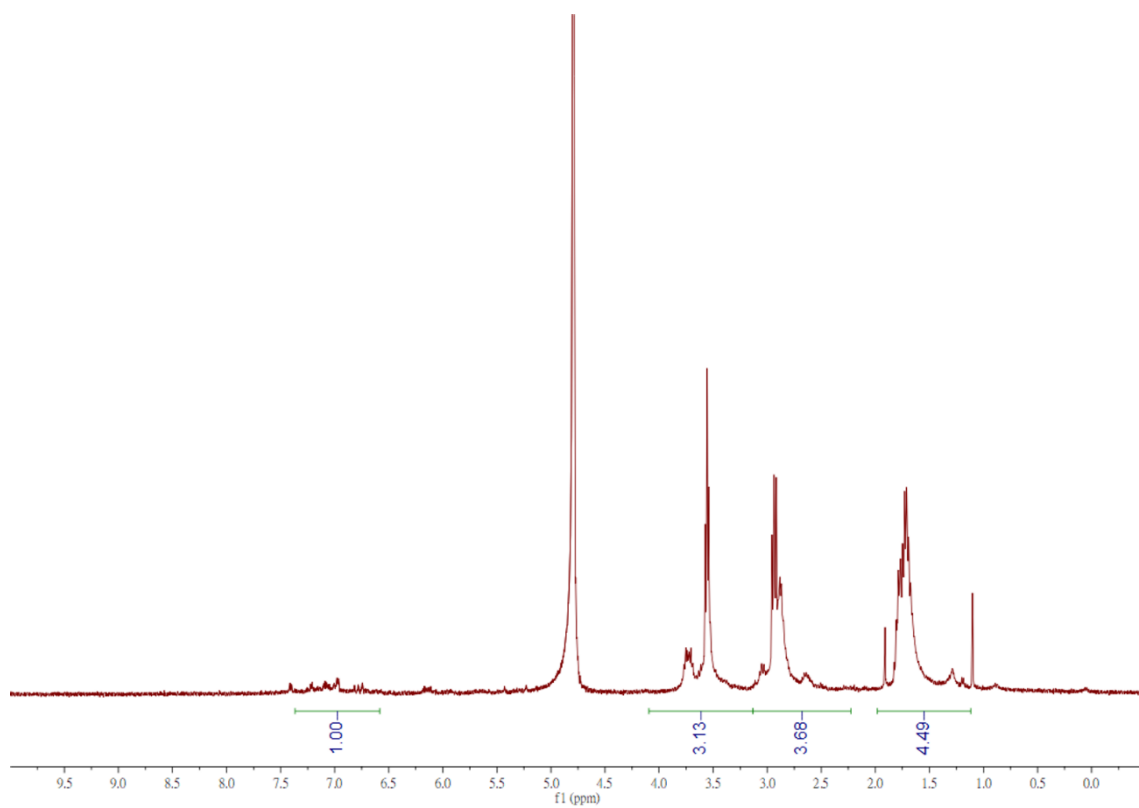


圖 83 聚合產物 **PT2** (pyrimidine) ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O)

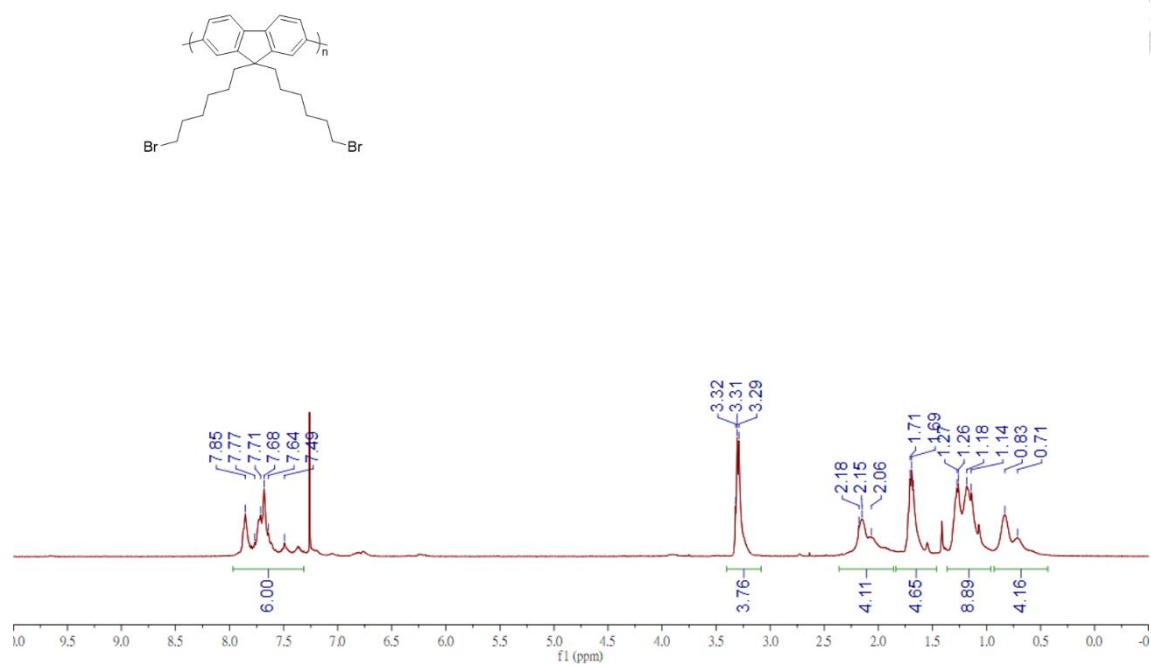


圖 84 SPF ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, CDCl_3)

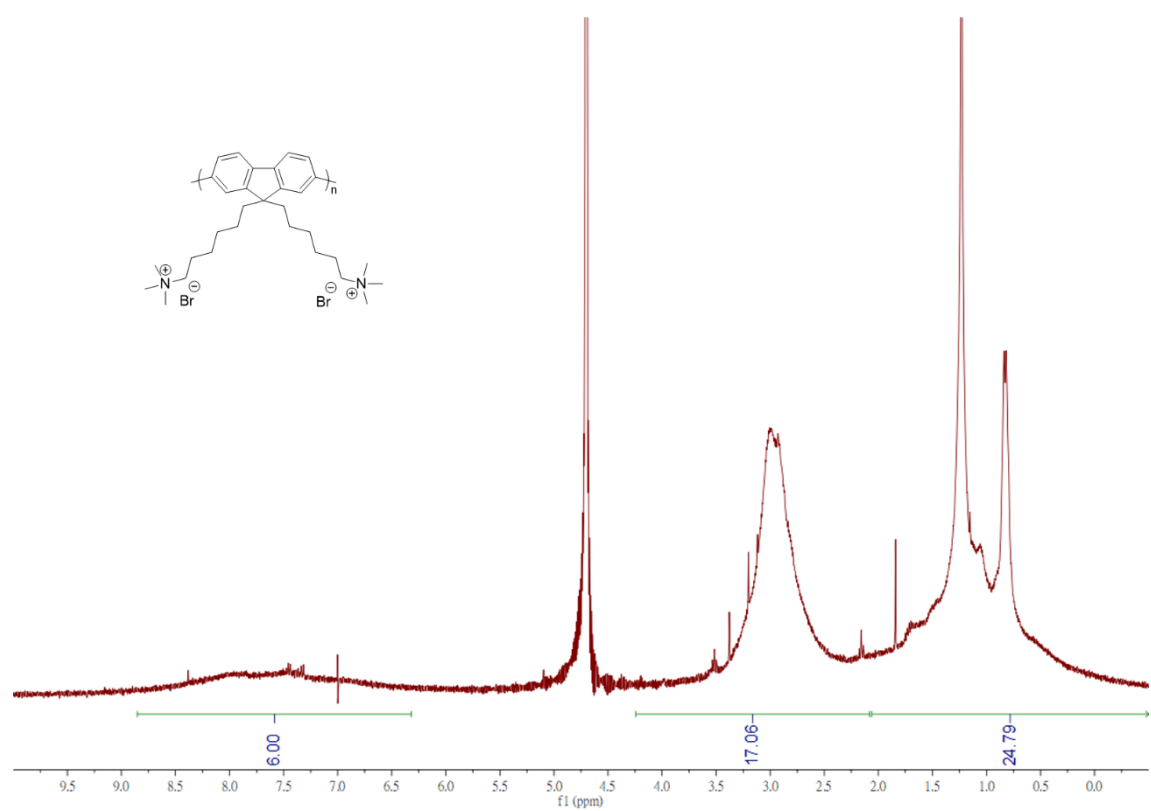


圖 85 SPF1 ^1H NMR 光譜圖(400 MHz, D_2O)

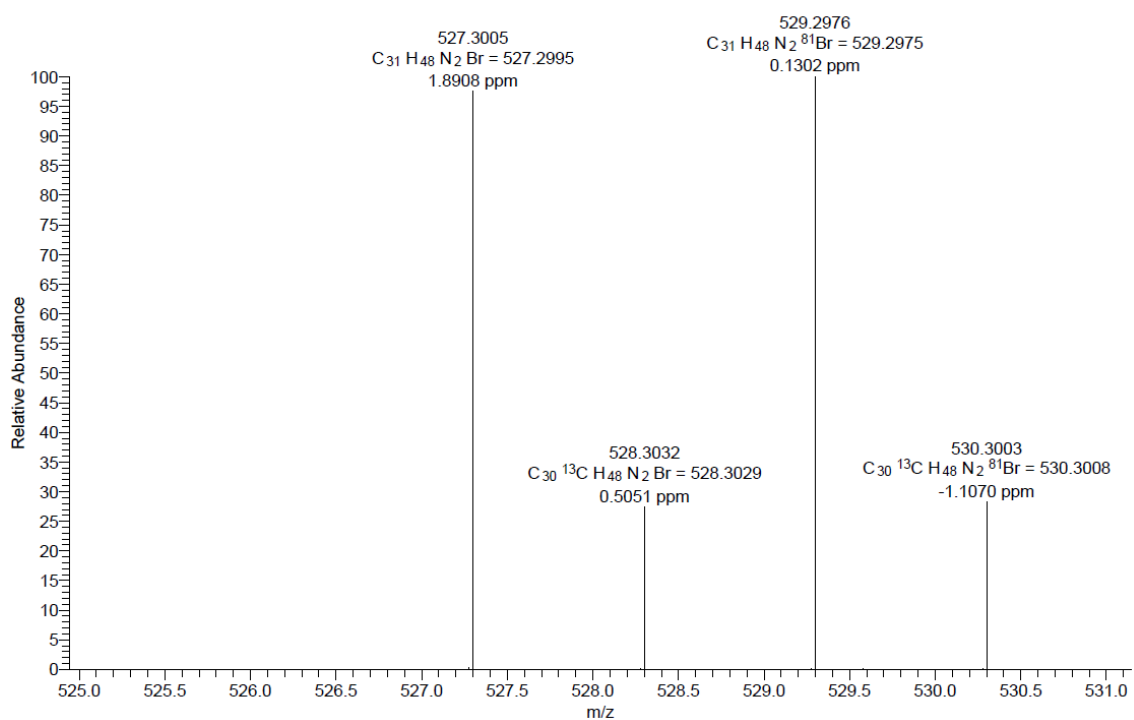


圖 86 F1 之高解析質譜圖(HRESI-MS)

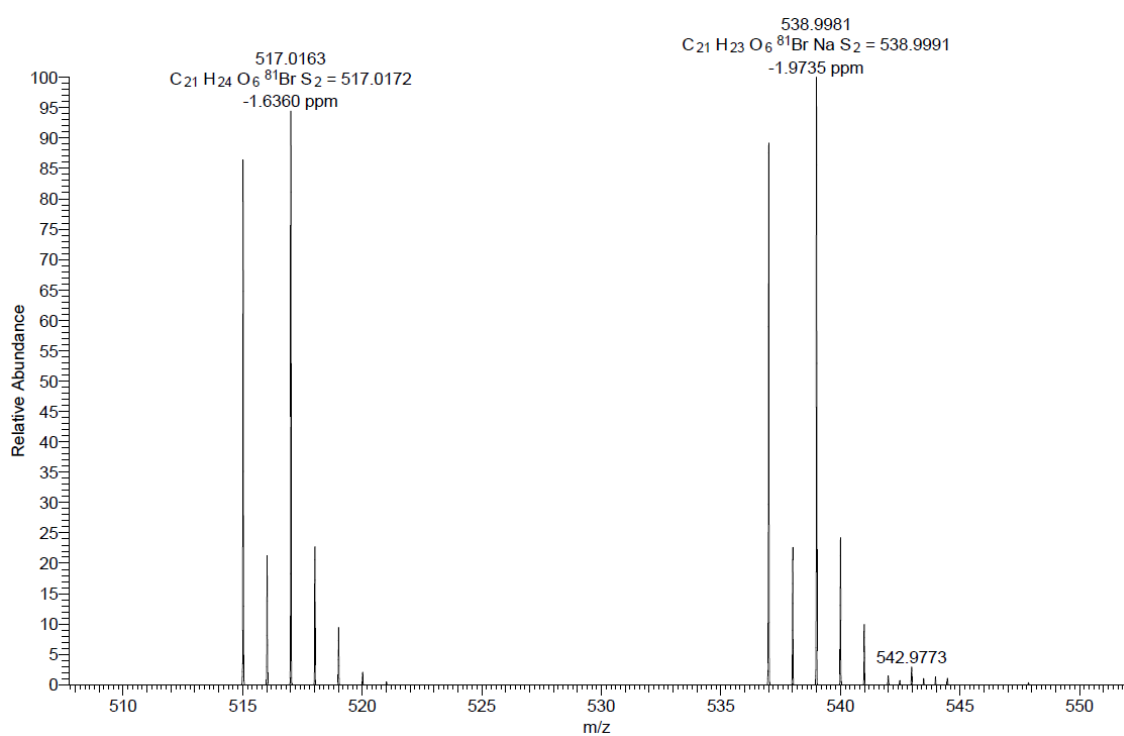


圖 87 F2 之高解析質譜圖(HRESI-MS)

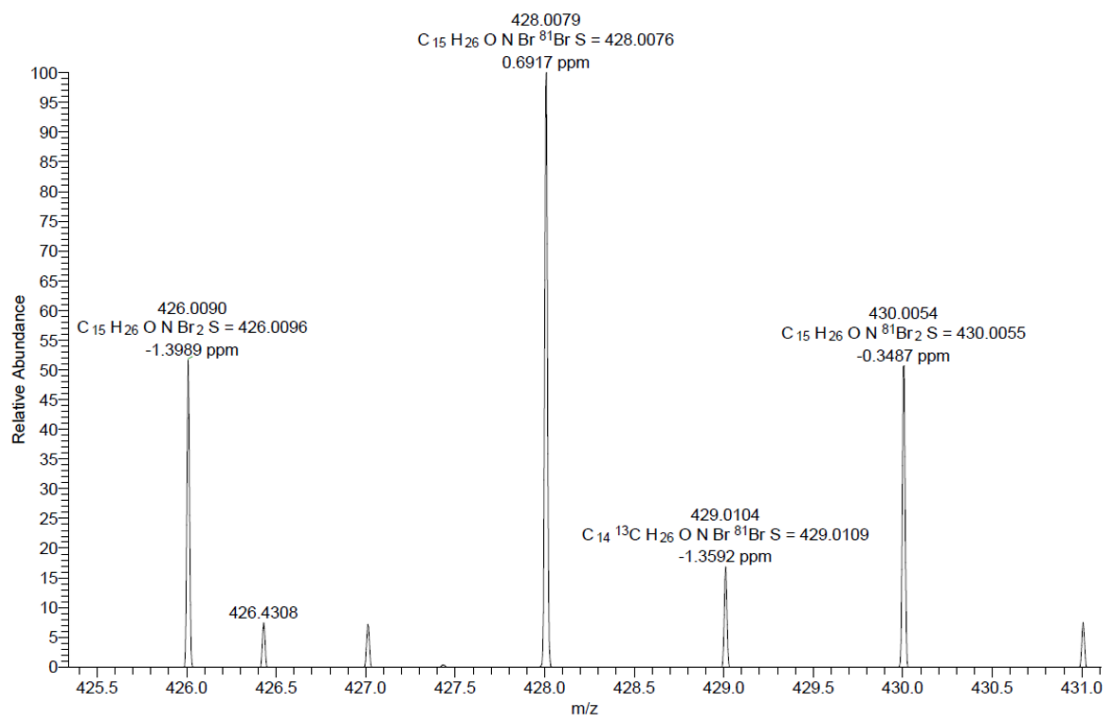


圖 88 T1 之高解析質譜圖(HRESI-MS)

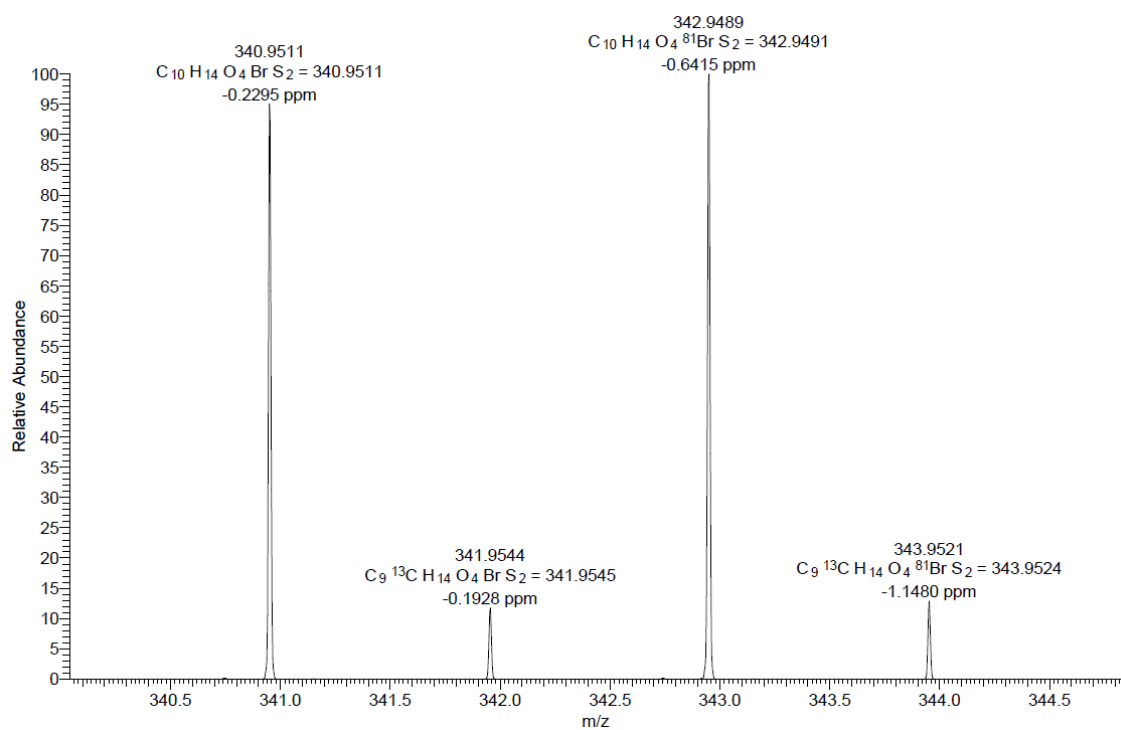
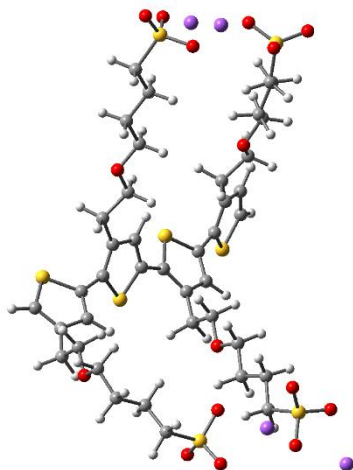


圖 89 T2 之高解析質譜圖(HRESI-MS)

Cartesian coordinates (Å) of the Gaussian wb97xd/6-311G(d,p)/SMD=water optimized structure:

4 thiophene units with sulfonate functional groups



C	-2.70743000	-1.82538900	6.23744300
C	-3.55030200	-1.51761600	5.21127400
C	-2.95920500	-0.59143200	4.30057300
C	-1.69152600	-0.21407800	4.64235000
S	-1.20373100	-0.99182400	6.11934800
H	-2.88328800	-2.50835800	7.05697700
H	-3.46128900	-0.22775500	3.41182000
C	-0.83500700	0.74986500	3.95739000
C	0.45952600	0.61897100	3.52271700
S	-1.48168100	2.31963700	3.57801200
C	0.91219500	1.79588600	2.86114500
C	-0.01619600	2.79847100	2.78827700
H	1.89108600	1.88934600	2.40913800
C	0.18399800	4.09415800	2.14816700
C	-0.63934800	4.83915800	1.33826600
S	1.76460500	4.80275900	2.25624000
C	0.04144900	5.95178600	0.76536500

C	1.35405600	6.05615700	1.13119500
H	-0.42896500	6.62740900	0.06096500
C	2.36139700	7.00983900	0.67419700
C	3.60740000	6.73590400	0.16247700
S	2.05439400	8.71900100	0.71431600
C	4.30734300	7.92638800	-0.20113600
C	3.59568100	9.06199300	0.03196800
H	5.30052800	7.93025100	-0.63199100
H	3.88603200	10.08483300	-0.15976900
C	-4.90671100	-2.12521500	4.99807700
H	-5.57951000	-1.37643800	4.56992700
H	-5.33354900	-2.45557900	5.94790300
C	-4.82485600	-3.30406500	4.03909200
H	-4.26624900	-3.02043700	3.13582700
H	-4.29254300	-4.13941600	4.51543200
C	1.29032300	-0.62812400	3.67567600
H	1.81616800	-0.61288700	4.63619100
H	0.63677600	-1.50482000	3.68309800
C	2.31439600	-0.79394100	2.56463500
H	1.82150700	-0.76786200	1.58237900
H	3.05452400	0.01640400	2.59089900
C	-2.05222500	4.48583300	0.96272300
H	-2.62863700	4.16109900	1.83158700
H	-2.54788700	5.37441300	0.56504800
C	-2.08881800	3.39200800	-0.09535100
H	-1.56060500	3.72751500	-0.99870800
H	-1.58839900	2.48327100	0.26864900
C	4.14376000	5.34138600	0.00185400
H	4.64518600	5.02397600	0.92228900
H	3.30944700	4.65275500	-0.15135200
C	5.10173200	5.12799900	-1.15833700
H	4.70422700	5.56243100	-2.08618800
H	6.08268900	5.58014300	-0.96252200
O	-6.13776300	-3.69164600	3.68147100
O	2.97427600	-2.03324400	2.74369700
O	5.22025700	3.72300500	-1.28742300
O	-3.44247300	3.11448000	-0.39715600



C	-6.16316200	-4.84543700	2.85279200
H	-5.30175700	-4.82819600	2.17082400
H	-6.08301400	-5.74772800	3.47278400
C	-7.44485600	-4.85568200	2.04372700
H	-7.47911200	-5.79367600	1.47957500
H	-8.30697900	-4.85354600	2.71929900
C	-7.51863300	-3.66872000	1.08524500
H	-7.57306800	-2.73810300	1.65513900
H	-6.60041000	-3.63389100	0.49103400
C	-8.71424600	-3.76701400	0.15039500
H	-9.66073000	-3.78550700	0.69574900
H	-8.65690300	-4.65422700	-0.48405400
C	3.99926500	-2.22773100	1.78292100
H	3.56955000	-2.19541200	0.77147600
H	4.73643100	-1.41549700	1.85827300
C	4.66449900	-3.56577100	2.03218900
H	5.05855700	-3.58417200	3.05342100
H	3.91478600	-4.35966700	1.95397600
C	5.79575300	-3.81844800	1.03729800
H	5.40202800	-3.79293100	0.01690100
H	6.54552100	-3.02649200	1.12297000
C	6.44526400	-5.16995700	1.29933800
H	6.87675200	-5.22715400	2.30139500
H	5.73804600	-5.99259900	1.17317700
C	-3.58545800	2.21046100	-1.47973000
H	-3.06910200	1.26711600	-1.25229800
H	-3.12161800	2.63762500	-2.38049400
C	-5.06295500	1.96773200	-1.71165700
H	-5.49316900	1.48754400	-0.82678600
H	-5.56142600	2.93486100	-1.83439000
C	-5.31134200	1.10539500	-2.94650400
H	-4.78066300	0.15386700	-2.85146800
H	-4.92070000	1.61574900	-3.83205400
C	-6.79998300	0.83983300	-3.11490100
H	-7.19228700	0.21319700	-2.31076500
H	-7.37692800	1.76648300	-3.15775800
C	6.23733100	3.28294200	-2.16961900



H	6.16693400	3.81287900	-3.12928800
H	7.22559100	3.49386100	-1.73654800
C	6.03592400	1.79216800	-2.36021000
H	5.90299400	1.33833600	-1.37232500
H	5.10655100	1.62869500	-2.91595300
C	7.19815500	1.10434300	-3.06815100
H	7.42050200	1.60215500	-4.01610000
H	8.09266300	1.17132400	-2.44169900
C	6.85264500	-0.35686800	-3.32234300
H	6.45496000	-0.83079100	-2.42146900
H	6.11683200	-0.46381700	-4.12226200
S	-8.82099100	-2.37426100	-0.96941700
S	7.79384700	-5.52639100	0.18646800
S	8.25392900	-1.36063900	-3.79451000
S	-7.19898000	-0.03293100	-4.61917500
O	-9.08145200	-1.16792600	-0.16462300
O	-9.91575700	-2.68638700	-1.93134600
O	-7.52469300	-2.31341700	-1.70136500
O	8.29001800	-6.88530500	0.50694700
O	7.24624200	-5.51837700	-1.21085900
O	-6.44302000	-1.30148600	-4.64048600
O	-8.67367900	-0.30604700	-4.56156400
O	-6.91544400	0.85806700	-5.77054800
O	8.80945600	-4.46063500	0.32709100
O	9.17243600	-1.38330300	-2.61999500
O	8.86089300	-0.76860600	-4.99692900
O	7.71197400	-2.73104500	-4.01535900
Na	-9.23229400	1.03142200	-6.44402700
Na	8.57439700	-3.61496400	-1.95628800
Na	7.68685500	-7.81795900	-1.65068300
Na	-8.45618500	-2.62125900	-3.88589300

