

國立臺灣大學理學院化學系

碩士論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan University

Master Thesis

五苯萸衍生之共軛高分子之合成與性質研究

Synthesis and Properties of Pentiptycene Derived
Conjugated Polymer



指導教授：楊吉水 博士

Advisor: Jye-Shane Yang, Ph.D.

中華民國 97 年 7 月

July, 2008



國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

論文中文題目：五苯萘衍生物之共軛高分子之合成與性質研究

論文英文題目：Synthesis and properties study of pentalene derivative conjugated polymer


本論文係馮嘉樹君(學號 R 95223046) 在國立臺灣大學化學系完成之碩士學位論文，於民國 97 年 7 月 16 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

口試委員：



(簽名)

(指導教授)



系主任、所長

(簽章)

謝誌

在無數次大七小七女九活大小李蠶居蒜頭的循環中，度過了台大碩班兩年的研究生活。過程雖稱不上非常順遂，專業知識與解決問題的能力也沒有到可以獨當一面的地步，但遇到了很多貴人，讓我比剛進碩班時成長了許多。

首先要感謝指導教授楊吉水老師在課業與實驗上的教導，對於我各式各樣的想法總是以開放自由的態度加以接納，讓我慢慢的學會如何處理問題。在待人處世上，也讓我更加的圓融。

感謝口試委員周大新老師與蔡蘊明老師老師能在百忙中參與口試並給予論文上的審查與指導，使我論文內容更具完善。

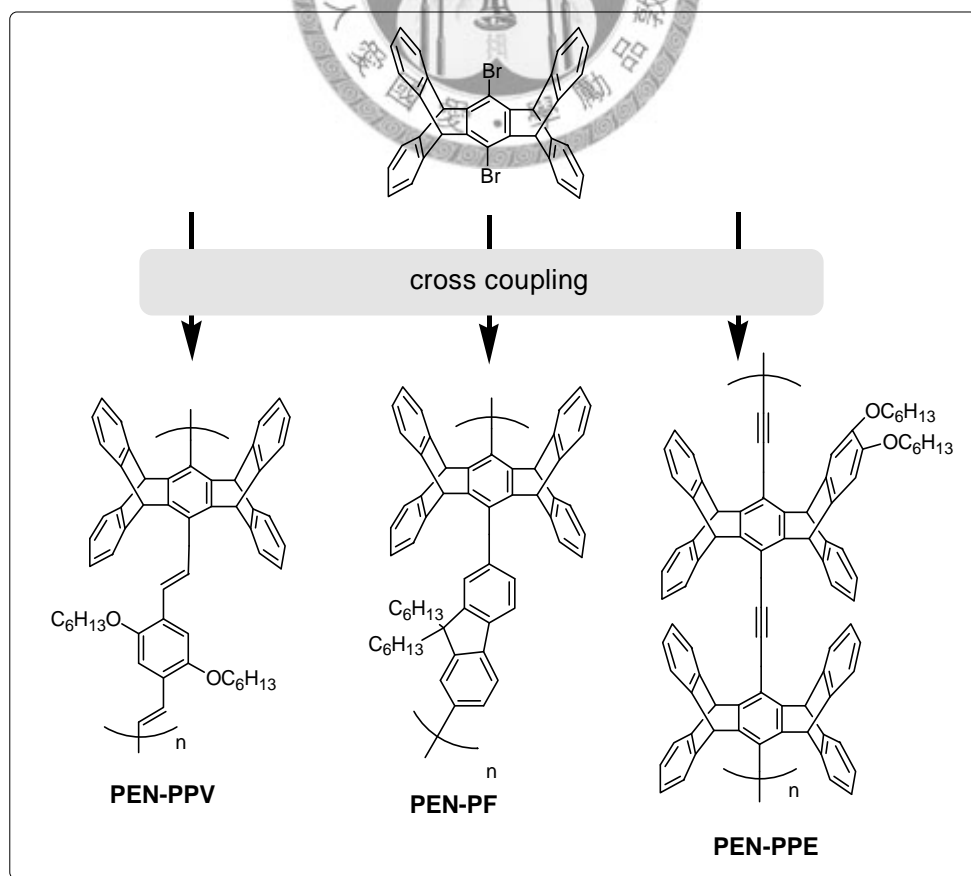
如果沒有實驗室大家的幫助，想必走不到現在這一步，除了感謝，還是感謝。與何郡軒博士和 Dr. Anand 在合成策略上的討論讓我學到很多。彥多學長在剛進實驗室之初於實驗技術的訓練，康康學長在光物理上的教學與演講技巧的建議，中煜學長的耳提面命，巨倫學長在雙翅系統中的研發與訓練，莘豪學長在實驗上的諸多建議，都讓我在化學的專業領域有長足的進步。裕宏學長的關心，政凱學長對我凌亂實驗環境的忍耐與諸多細心建議，俊誼學長在實驗技巧與提高效率上的教導，耀霆學長的指導，與志源共同面對著畢業壓力，冠智在儀器使用與待人處世的示範，瑋廷在合成上不厭其煩的幫助，哲仁在研究上的打氣，士勳與維翔的幫忙，都讓我在生活與實驗上遇到問題時得以克服。

感謝台灣大學提供良好的學習環境與充足的研究資源，讓我得以完成此篇研究論文。

最後感謝我的家人與樂府的夥伴們，作為我精神上的支持，僅以此研究成果獻給所有關心和幫助過我的大家。

中文摘要

五苯萸分子乃是由兩個雙環[2.2.2]辛烷作為架橋把五個苯環相連而成的分子，其巨大且剛硬的三維結構與分子內自由空間，於共軛高分子中有著特殊的運用。由於缺乏合適的五苯萸單體，目前的相關研究皆偏重於聚苯乙炔系統。經由多年的開發，我們實驗室成功合成出中央苯環具有兩個溴的雙溴五苯萸，利用不同的有機金屬偶合反應，可以合成出各式各樣的共軛高分子系統。本論文的工作主要為嘗試改善雙溴五苯萸的合成，並合成於主鏈中含有五苯萸結構的聚苯乙炔、聚萸及全為五苯萸的聚苯乙炔。相對於常見的聚苯乙炔及聚萸，導入五苯萸結構後的共軛高分子之最大吸收與螢光波長皆有50 nm左右的藍位移現象；而全為五苯萸的聚苯乙炔由於幫助溶解的長碳鏈以hyperconjugation的方式和主鏈溝通，造成分子內電荷轉移的現象。



Abstract

Pentiptycene, a molecule with five benzene rings fused together through two bicyclo[2,2,2]octane moieties, is an interesting building block in materials chemistry because of its rigid three-dimensional structure as well as internal free volume. In the past, pentiptycene-derived conjugated polymers are limited to poly(phenyleneethynylene) (PPE) systems because of the absence of suitable building blocks for making different polymer backbones. After years of searching, we have successfully synthesized dibromopentiptycene, which allows use to prepare a variety of pentiptycene-incorporated conjugated polymers, including poly(phenylenevinylene) (PPV), polyfluorene (PF) and all-pentiptycene PPE by using different kinds of organometallic coupling reactions. Compared to common PPVs and PFs, the pentiptycene-incorporated PEN-PPV and PEN-PF undergo blue shifts by about 50 nm in both absorption and fluorescence spectra. The all-pentiptycene PEN-PPE shows intramolecular charge transfer character, presumably due to the dialkoxy substituted phenylene rings functioning as electron donors through hyperconjugation interactions.

目錄

口試委員審定書

謝誌

中文摘要

英文摘要

第一章 前言.....	1
1-1 共軛高分子之介紹.....	1
1-1-1 共軛高分子之發展.....	1
1-1-2 有機場效電晶體.....	3
1-1-3 有機發光二極體.....	3
1-1-4 有機太陽能電池.....	6
1-1-5 化學感應器.....	7
1-1-6 共軛高分子之特徵與效能.....	8
1-2 苯萘之化學.....	9
1-2-1 苯萘類分子之結構.....	9
1-2-2 苯萘結構之運用.....	9
1-2-3 苯萘於共軛高分子之運用.....	13
1-2-4 五苯萘的合成.....	16
1-3 研究動機.....	19
第二章 結果與討論.....	20
2-1 化合物的合成.....	20

2-1-1 雙溴五苯萘之合成.....	20
2-1-2 PEN-PPV單體(化合物16)的合成.....	24
2-1-3 PEN-PF 單體(化合物19)的合成.....	26
2-1-4 PEN-PPE單體(化合物26)的合成.....	27
2-1-5 三氟甲磺酸酯基之還原.....	31
2-1-6 有機金屬催化聚合反應.....	34
2-2 光學性質探討.....	36
2-2-1 PEN-PPV之光學性質探討.....	36
2-2-2 PEN-PF 之光學性質探討.....	40
2-2-3 PEN-PPE 之光學性質探討.....	43
第三章 結論.....	47
第四章 實驗部分.....	48
4-1 實驗藥品與溶劑.....	48
4-2 實驗儀器與方法.....	54
4-3 實驗步驟.....	57
參考資料.....	70

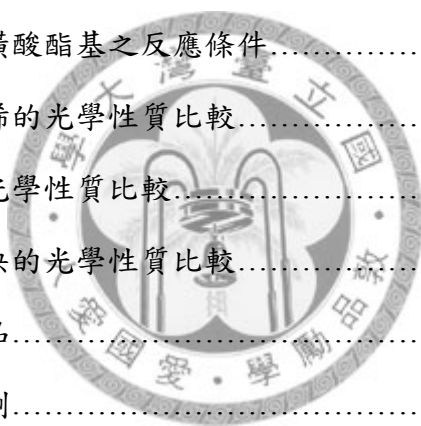


圖表目錄

圖1-1 常見共軛高分子系統.....	1
圖1-2 常見運用於有機場效電晶體的有機小分子及其元件構造.....	2
圖1-3 有機發光二極體基本構造與發光層有機高分子.....	4
圖1-4 有機太陽能電池工作原理.....	6
圖1-5 共軛高分子化學感應器之訊號放大原理.....	7
圖1-6 高分子化學感應器聚集後增加螢光驟熄的機會.....	8
圖1-7 三苯萘及五苯萘之結構.....	9
圖1-8 三苯萘與C60形成的晶體排列.....	10
圖1-9 以五苯萘為中心的金屬離子化學感應器感應示意圖.....	10
圖1-10 苯萘於分子自組裝之應用.....	11
圖1-11 階梯狀的類五苯萘高分子引導聚氯乙烯的排列.....	11
圖1-12 三苯萘運用於加強機械強度.....	12
圖1-13 五苯萘於分子機械之運用.....	12
圖1-14 五苯萘於高分子化學感應器之運用1.....	13
圖1-15 五苯萘於高分子化學感應器之運用2.....	14
圖1-16 以液晶分子調控含苯萘結構的共軛高分子之排列方向.....	14
圖1-17 以液晶分子調控含五苯萘結構的共軛高分子之放光區域.....	15
圖1-18 五苯萘結構的於有機發光二極體之應用.....	16
圖2-1 單取代萘形成keto defect 之機制.....	27
圖2-2 Triflate group 的催化還原機制.....	33

圖2-3 氫氣於Sonogashira coupling 中之推測作用機制.....	36
圖2-4 PEN-PPV 室溫下於二氯甲烷中的吸收與螢光光譜.....	37
圖2-5 化合物 30 於三氯甲烷中的吸收與螢光光譜.....	38
圖2-6 化合物 31 於三氯甲烷中的吸收與螢光光譜.....	38
圖2-7 化合物 32 於四氫呋喃中的吸收與螢光光譜.....	39
圖2-8 化合物 33 及化合物 34 於三氯甲烷中的吸收光譜.....	40
圖2-9 PEN-PF 室溫下於二氯甲烷中的吸收與螢光光譜.....	41
圖2-10 一般聚萘衍生物室溫下於三氯甲烷中的吸收與螢光光譜.....	41
圖2-11 化合物 35 於正十三烷中的吸收與螢光光譜.....	42
圖2-12 PEN-PPE 於室溫下二氯甲烷中的吸收與螢光光譜.....	43
圖2-13 化合物 36 於室溫下二氯甲烷中的吸收與螢光光譜.....	44
圖2-14 化合物 37 於室溫下不同極性溶劑中的吸收與螢光光譜.....	44
圖2-15 PEN-PPE 於室溫下不同極性溶劑中的螢光光譜.....	45
圖2-16 hyperconjugation 示意圖.....	46
式圖1-1 五苯萘的合成.....	16
式圖1-2 五苯萘醌之合成比較.....	17
式圖1-3 身體部分對稱之五苯萘建構單元.....	18
式圖1-4 目標共軛高分子.....	19
式圖2-1 胺基五苯萘酚(化合物 4)之合成比較.....	20
式圖2-2 硝基五苯萘酚(化合物 5)之合成與反應機制.....	21
式圖2-3 胺基五苯萘酚(化合物 4)之反應選擇性.....	22
式圖2-4 化合物 6 之合成.....	23
式圖2-5 化合物 7 之合成.....	24
式圖2-6 從化合物 7 到化合物 9 之合成.....	24
式圖2-7 從化合物 16 之合成.....	25
式圖2-8 Wittig reaction反應機制.....	25

式圖2-9 從化合物 19 之合成.....	26
式圖2-10 化合物 26 逆合成分析.....	28
式圖2-11 化合物 20 之合成.....	28
式圖2-12 化合物 21 之合成.....	29
式圖2-13 化合物 22 之合成.....	29
式圖2-14 化合物 24 之合成.....	30
式圖2-15 化合物 26 之合成.....	31
式圖2-16 PEN-PPV 之合成.....	34
式圖2-17 PEN-PF 之合成.....	35
式圖2-18 PEN-PPE 之合成.....	35
表2-1 嘗試還原三氟甲磺酸酯基之反應條件.....	32
表2-2 不同結構聚苯乙烯的光學性質比較.....	39
表2-3 不同結構聚萘的光學性質比較.....	42
表2-4 不同結構聚苯乙炔的光學性質比較.....	46
表4-1 實驗所使用之藥品.....	48
表4-2 實驗所使用之溶劑.....	53



附圖目錄

附圖1 五苯萘醌 (化合物 1)之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	74
附圖2 五苯萘醌肟(化合物 3)之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	75
附圖3 胺基五苯萘酚(化合物 4)之 ¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆)圖譜.....	76
附圖4 硝基五苯萘酚(化合物 5)之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	77
附圖5 化合物 6 之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	78
附圖6 化合物 7 之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	79
附圖7 化合物 8 之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	80
附圖8 雙溴五苯萘(化合物 9)之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	81
附圖9 化合物 14 之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	82
附圖10 化合物 15 之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	83
附圖11 化合物 16 之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	84
附圖12 化合物 17 之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	85
附圖13 化合物 18 之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	86
附圖14 化合物 19 之 ¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆)圖譜.....	87
附圖15 化合物 21 之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	88
附圖16 化合物 22 之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	89
附圖17 化合物 24 之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	90
附圖18 化合物 25 之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	91
附圖19 化合物 26 之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	92
附圖20 化合物 27 之 ¹ H NMR (CDCl ₃)圖譜.....	93

附圖21 化合物 6 之 ¹³ C NMR (CDCl ₃)圖譜.....	94
附圖22 化合物 8 之 ¹³ C NMR (CDCl ₃)圖譜.....	95
附圖23 雙溴五苯萘(化合物 9)之 ¹³ C NMR (CDCl ₃)圖譜.....	96
附圖24 化合物 25 之 ¹³ C NMR (CDCl ₃)圖譜.....	97
附圖25 化合物 26 之 ¹³ C NMR (CDCl ₃)圖譜.....	98
附圖26 化合物 6 之IR 圖譜.....	99
附圖27 雙溴五苯萘(化合物 9)之IR 圖譜.....	100
附圖28 化合物 25 之IR 圖譜.....	101
附圖29 化合物 26 之IR 圖譜.....	102
附圖30 化合物 27 之IR 圖譜.....	103
附圖31 PEN-PPV 之GPC 圖譜.....	104
附圖32 PRN-PF 之GPC 圖譜.....	105
附圖33 PRN-PPE 之GPC圖譜.....	106
附圖34 雙溴五苯萘(化合物 9)之晶體結構數據1.....	107
附圖35 雙溴五苯萘(化合物 9)之晶體結構數據2.....	108
附圖36 雙溴五苯萘(化合物 9)之晶體結構.....	109



第一章 前言

1-1 共軛高分子之介紹

1-1-1 共軛高分子之發展：

在 1977 年，Heeger、McDiarmid 及 Shirakawa 分別發現聚乙烯(polyacetylene)並發現聚乙烯薄膜在外加高電壓下可以如同金屬般導電，三人也因此得到 2000 年的諾貝爾獎。之後的數十幾年，科學家們相繼發展出各式各樣的有機共軛高分子(conjugate polymer)系統，如聚吡咯(polypyrrole)、聚噻吩(polythiophene)、聚苯胺(polyaniline)、聚萘(polyfluorene)、聚對苯(poly(*p*-phenylene))、聚苯乙烯(poly(*p*-phenylene vinylene))、聚苯乙炔(poly(phenylene ethynylene))等。

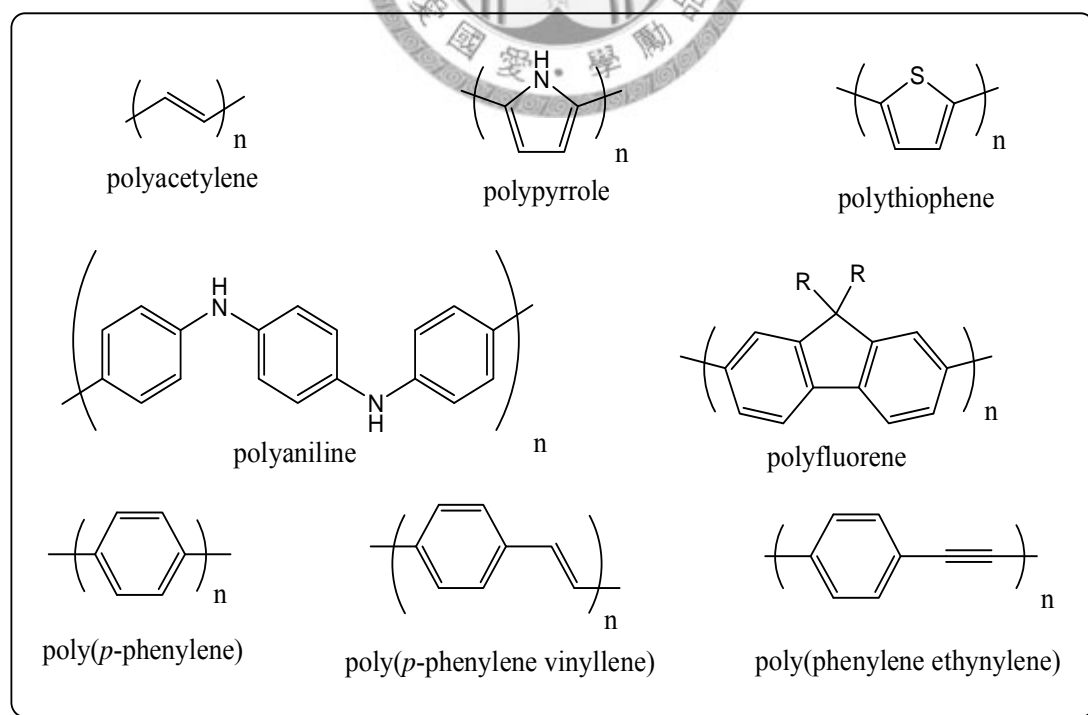


圖 1-1 常見共軛高分子系統

相對於一般有機小分子，共軛高分子由於分子軌域(molecular orbital)間的線性組合，使得其 HOMO(highest occupied molecular orbital)及 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)得以耦合(coupling)形成類似於矽半導體的傳導帶(conduction band)及價帶(valence band)。當外加電壓時，電子及電洞可於傳導帶及價帶中分別向陰極及陽極移動形成通路而導電。除此之外，大部分共軛高分子具有芳香環，和芳香環小分子一樣，價帶上的電子可以吸收光後激發(excited)到傳導帶，而傳導帶上的激發態電子也可能以放光的形式回到基態(ground state)；且無論是吸收或是放光，其波長多屬於可見光或紫外光區，這讓共軛高分子可有效運用於各式各樣的光電材料，諸如有機場效電晶體(organic field effect transistor, OFET)¹、有機發光二極體(organic light emitting diode, OLED)²、有機太陽能電池(organic solar cell)³、化學感應器(chemical sensor)⁴等。

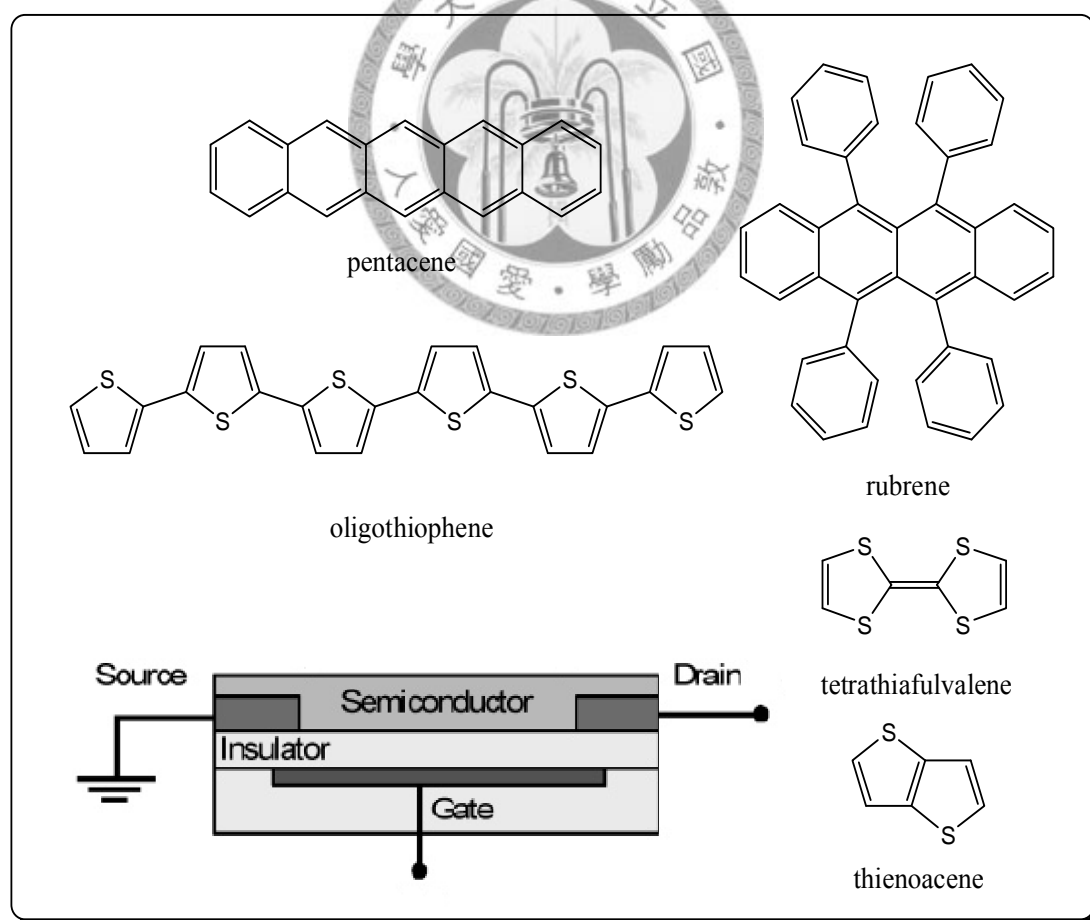


圖 1-2 常見運用於有機場效電晶體的有機小分子及其元件構造

1-1-2 有機場效電晶體

有機場效電晶體利用的是共軛高分子的導電特性，相對於市面上的無機電晶體，其製程上比較單也較便宜，但由於效率偏低故未為普及。其原理與元件構造(見上頁圖 1-2)和無機電晶體完全相似：外加一個閘極電壓(gate voltage)時產生一個可以導電的通道，讓電荷從源極(source electrode)經過共軛高分子傳到汲極(drain electrode)。總體而言，牽涉到的是共軛高分子在源極(汲極)的還原(氧化)及於高分子內的電子轉移(electron transfer)。目前在高分子類的有機場效電晶體，多以聚噻吩作為主體，並以提升其電離能(ionization potential)或減少雜質把電子捕捉(trapping)為主要發展策略；但電荷遷移速率(charge mobility)還是以稠五苯(pentacene)、紅烯(rubrene)、寡聚噻吩(oligothiophene)、稠噻吩(thienoacene)、四硫富瓦烯(tetrathiafulvalene)等結晶性高的小分子系統較好，也較被廣為研究。

1-1-3 有機發光二極體

在1990年，Burroughes等人以poly(*p*-phenylene vinylene)(PPV)作為有機發光二極體的發光層⁵，正式開啟了共軛高分子於發光材料之運用，其相關研究也一直持續至今。其主要結構如圖三，透明且可導電的銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)陽極和高功函數(work function)的金屬陰極(以鋁或鈣為主)，中間夾以作為發光層有機分子。

有機發光二極體的發光的機制，可分為以下幾個步驟⁶：一、電荷注入(charge injection)，電子(電洞)由陰極(陽極)的fermi level注入和電極交接有機層的LUMO(HOMO)；二、電荷傳遞(charge transport)，電子(電洞)於有機層中向陽極(陰極)擴散；三、電荷結合(charge recombination)，電子和電洞相結合，讓有機分子到達激發態(excited state)，四、激發態衰退(excitation decay)，激發態有機分子以放光或非放光的方式回到基態(ground state)。

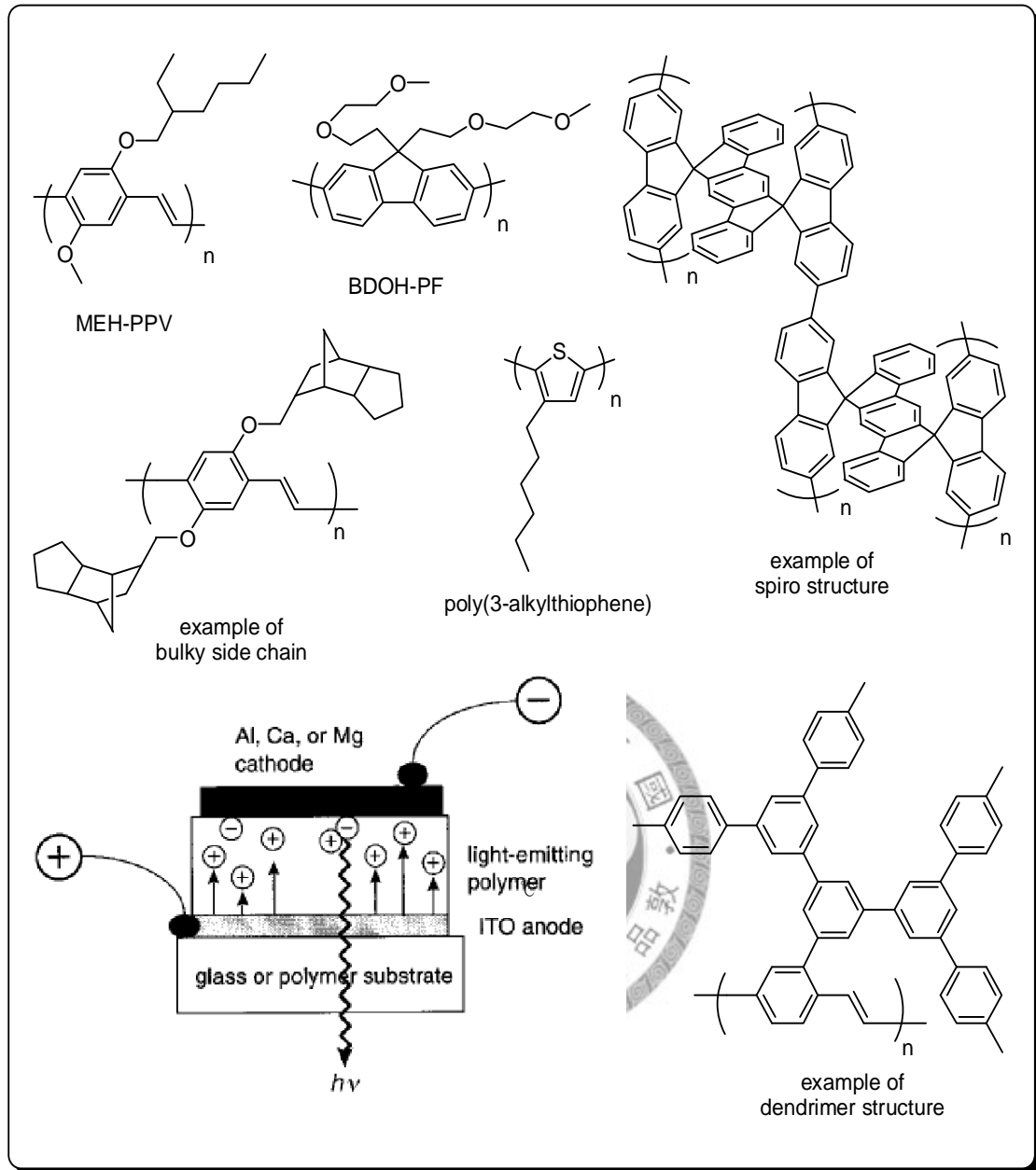


圖1-3 有機發光二極體基本構造與發光層有機高分子

一個有機發光二極體元件的顏色及效能是由上面四點綜合所決定，而化學家也以各式各樣的化學結構及策略來改良光色及效率。如以位能差(band gap)較大的polyfluorene或位能差較小的polythiophene作為藍光或紅光的基礎結構¹；加入長碳鏈⁷、醚鏈⁸等以增加溶解度改善製程，如MEH-PPV、poly(3-alkylthiophene)、BDOH-PF(結構見圖1-3)；在聚合物主鏈上以共聚物的方式或修飾支鏈，加入三苯胺(triphenyl amine)⁹、噁二唑(oxadiazole)¹⁰、氰基(cyano group)¹¹、矽¹²、氟等官

能基或原子以提高共軛高分子的電子遷移速率；加入電洞傳輸層或電子傳輸層形成多層結構¹³，減低電子或電洞於金屬電極注入時的能量損耗，並調控在有機層中的遷移速率，讓正負電荷結合剛好發生在發光層；減短(增長)高分子鏈的共軛長度使光色藍位移(紅位移)¹⁴；混入微量的紅、綠色發光團於藍光材料中，以能量傳遞(energy transfer)的方式同時產生紅綠藍三色形成白光¹⁵；利用巨大的支鏈¹⁶、螺旋結構(spiro)¹⁷、樹枝狀聚合物(dendrimer)¹⁸防止高分子鏈之間的堆疊(aggregation)，減少激化錯合物(exciplex)或高分子鏈間的能量傳遞(interchain energy transfer)的發生。

1-1-4 有機太陽能電池

相對於無機太陽能電池，有機太陽能電池較為容易製造，且其吸收係數(absorption coefficients)較高，故只用 100 nm 的薄膜即可有效吸收所有的日光。但由於其光電轉換效率較低而未被廣泛運用。在 1992 年 Sariciftci 團隊在 MEH-PPV 中混入 C₆₀ fullerene，發現當激發 MEH-PPV 時，有非常快的光誘導電子轉移(photoinduced electron transfer, PET)到 C₆₀¹⁹，使得電荷分離(charge separation)的量子產率(quantum yield)接近於一，大大提升了有機太陽能電池的效率。而這類以共軛高分子和 C₆₀ 混合的太陽能電池(polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells)在之後就成為有機太陽能電池的研究主流。

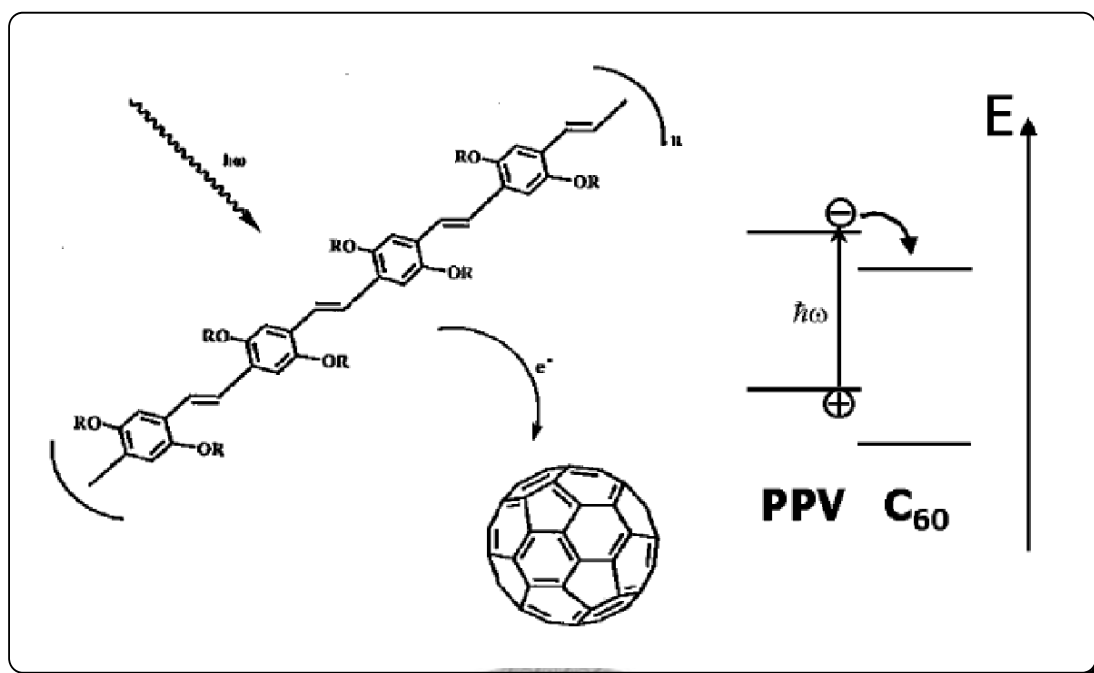


圖 1-4 有機太陽能電池工作原理

混合太陽能電池的作用原理如圖 1-4，很類似於有機發光二極體但過程是逆向的⁴：一、吸光(light absorption)，日光被共軛高分子吸收，其電子激發到激發態，和所形成的電洞合稱激發子(exciton)；二、能量轉移及激發子分解(energy transfer and exciton dissociation)，激發子擴散到共軛高分子和 C₆₀ 交界，由共軛高分子作為電子的予體(donor)，把電子轉移到做電子受體(acceptor)C₆₀ 上，可看成激發子分解成可自由移動的電子及電洞；三、電荷傳遞(charge transport)，電子及電洞因為予體的 HOMO 和受體的 LUMO 形成的電場差，會分別向陰極及陽極移動；四、電荷收集(charge collection)，電子及電洞由有機層傳送到陰極(多為鋁金屬)及陽極(多為銻錫氧化物玻璃)。

為了提升效率，化學家會選用一些吸收光譜較符合日光(AM1.5 condition)的共軛高分子作為予體，也有改善共軛高分子和 C₆₀ 間的排列(morphology)以增加激發子分解的效率或是增加電荷傳遞速率防止正負電荷再結合(charge recombination)而降低電荷分離效率的策略。

1-1-5 化學感應器

以共軛高分子為主體的化學感應器主要是以螢光作為偵測訊號。其原理大多是利用光誘導電子轉移機制：發色團(chromophore)吸光到達激發態後，待測物 HOMO 中的電子會轉移到激發態發色團的 HOMO，造成發色團的激發態電子無法以放光的形式回到基態而造成螢光驟熄(fluorescence quenching)。利用此一機制的高分子化學感應器，待測物 (或待測物和接受區的錯合物) 的 HOMO 能階必須比高分子的 HOMO 能階低，否則無法造成驟熄。

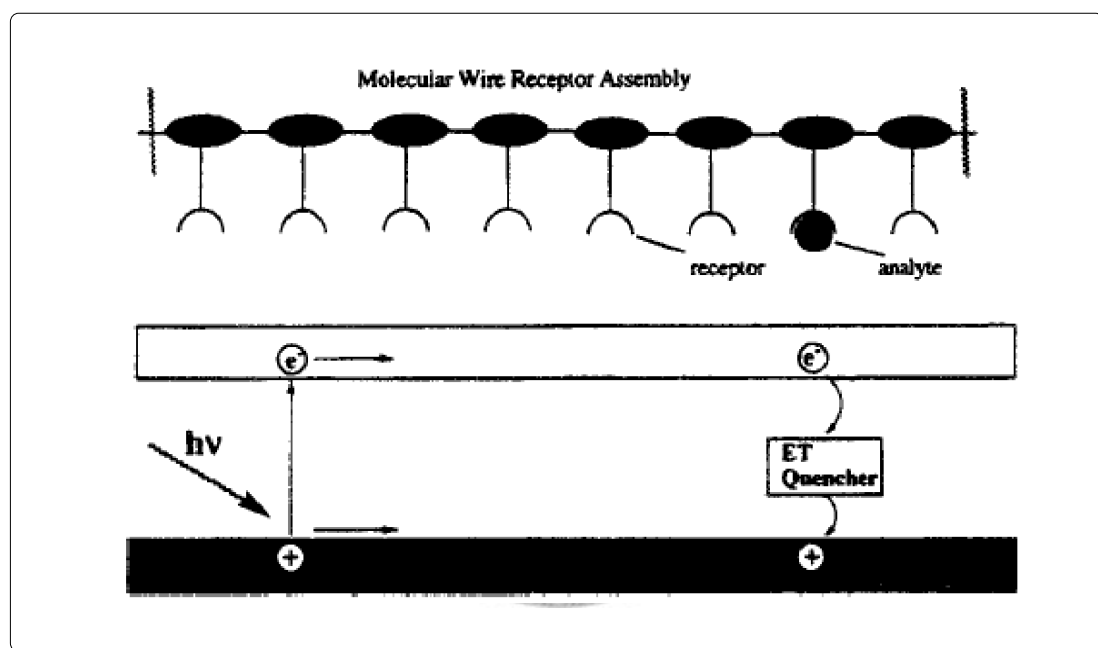


圖 1-5 共軛高分子化學感應器之訊號放大原理

相對於一般小分子螢光感應器，由於共軛高分子的激發子在其 life time 內可以在共軛高分子鏈上移動，如圖 1-5 所示，故待測物可以接受在激發子擴散範圍 (exciton diffusion range) 內的所有激發態電子，和待測物相作用的接受區(receptor)無須和待測物分子作一對一結合即可造成螢光驟熄，造成靈敏度大為上升；這類型的共軛高分子稱之為螢光訊號放大高分子(amplifying fluorescent polymer)。

也有利用加入待測物使高分子鏈之間接近產生激化雙體放光或自吸收(self absorption)²⁰ 或更增加螢光驟熄的機會(見圖 1-6)，或是待測物可以和高分子作用而改變其共軛長度而改變螢光光色或亮度²¹ 的設計策略。

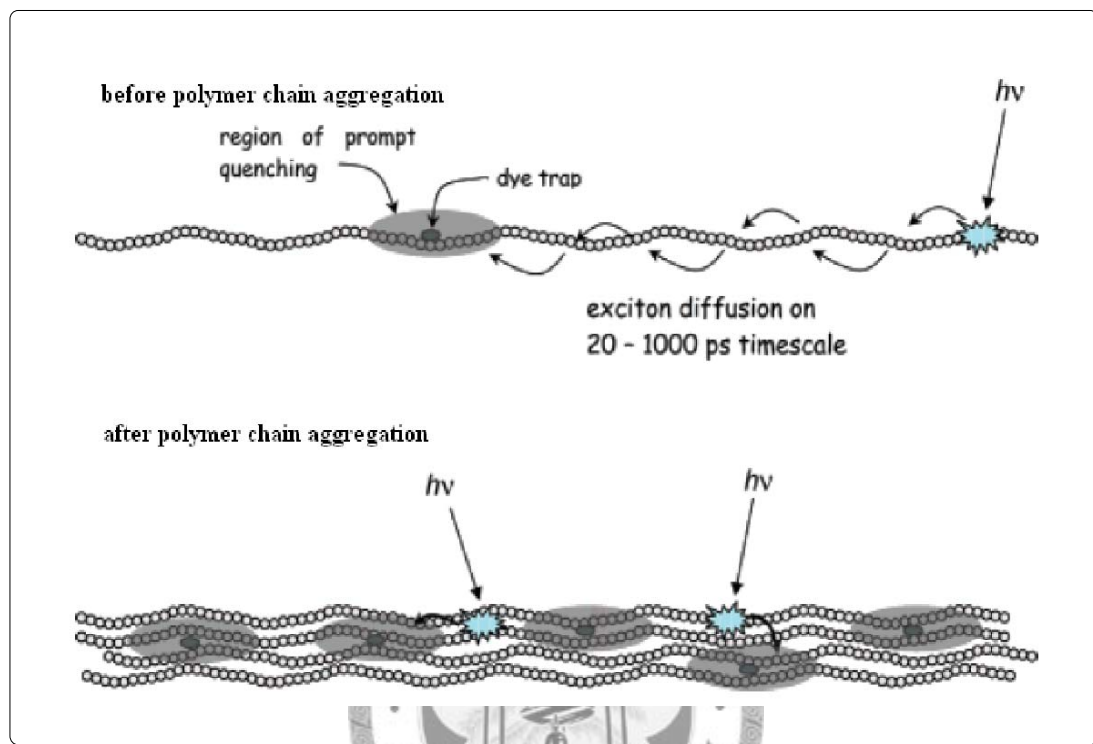


圖 1-6 高分子化學感應器聚集後增加螢光驟熄的機會

1-1-6 共軛高分子之特徵與效能

綜合而言，決定一個有機高分子的運用及效能有幾個要點：一、傳導帶及價帶的位能(potential energy)及其位能差，這影響高分子吸收或發出的光色及高分子和電極之間的電子傳遞效率；二、電子、電洞、激發子的遷移率(mobility)，無論是有機發光二極體的發光效率或是利用光誘導電子轉移機制的有機太陽能電池和化學感應器，皆希望有較高的擴散速率；三、螢光量子產率，給予激發態電子和發生反應(放光或電子轉移)的比例，大都是越高越好；四、固態時之排列，如果單純只是傳送電子，會希望排列的比較整齊，甚至是成為結晶；但如果包含了和光的相互作用，大都希望排列的比較均勻或不要太靠近，以減少激化雙體或自吸收的發生；五、穩定度、以增加元件之壽命。

1-2 苯萸之化學

1-2-1 苯萸類分子之結構

萸類 (ptycenes) 分子乃是由雙環[2.2.2]辛烷(bicyclo[2.2.2]octane)作為架橋把苯環相連結的分子。在前面的數字則是形容連結的苯環數目，如三個苯環的三萸(triptycene)、五個苯環的五萸(pentiptycene) (如圖 1-7)。苯萸類分子具有三個特徵：一、具有大量的苯環，利用這些苯環上的 p 軌域，可以作為共軛高分子的主體而應用在光電材料上，或是以 π - π stacking 的方式和別的芳香環分子或離子相吸引；二、有立體且巨大之結構，可影響固態時分子間的堆疊；三、分子內有一個自由空間，稱之為 internal free volume，可以容納各式各樣的分子，作為主客化學(host-guest chemistry)中一個很好的材料。為了方便，本文把五萸分子旁邊的四個苯環稱為翅膀，中間的苯環稱為身體，如同蝴蝶一般。

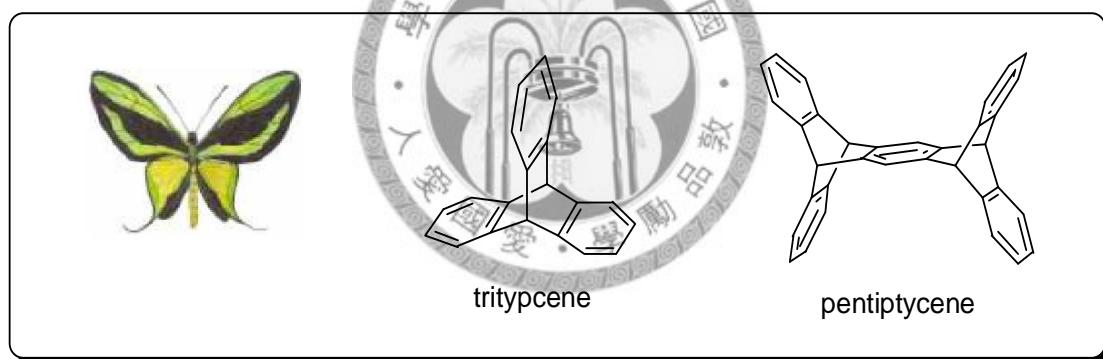


圖 1-7 三萸及五萸之結構

1-2-2 苯萸結構之運用

大部分對於苯萸結構的運用都是著重於其分子內自由空間的不同運用。例如三萸能與 C_{60} 形成排列整齊的晶體²²，如下頁圖 1-8。

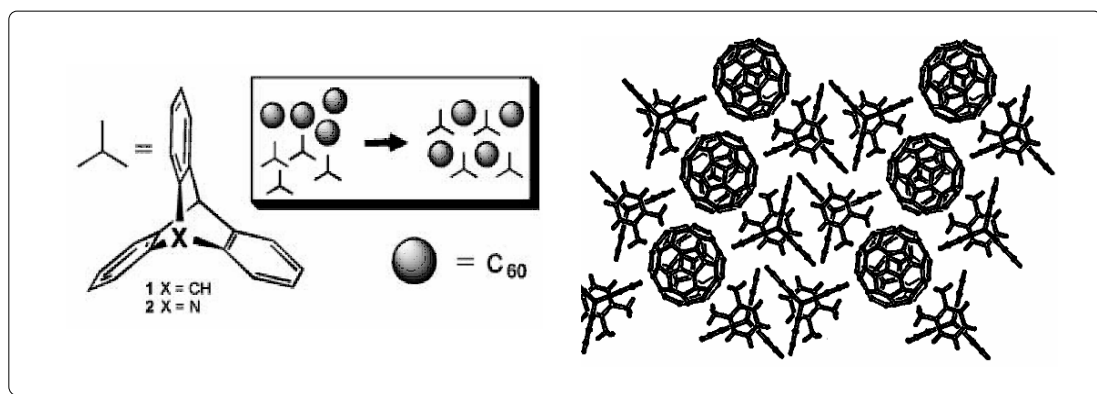


圖 1-8 三苯萸與 C₆₀ 形成的晶體排列

在 2001 年，我們實驗室也發表了以五苯萸為中心的金屬離子化學感應器。其結構如圖 1-9 示，當銅離子和醚鏈相接時，末端的芘(pyrene)會互相接近而放出激態雙體(excimer)；但當感應對象換成鈣或鎘離子時，離子會進入五苯萸的分子內自由空間，使的末端的芘互相錯開而放出單體的螢光²³。

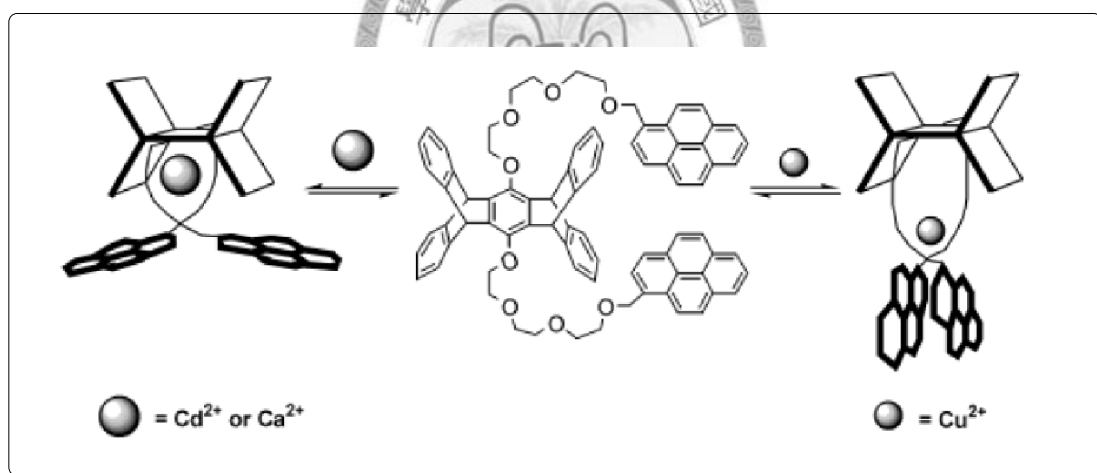


圖 1-9 以五苯萸為中心的金屬離子化學感應器感應示意圖

在凝態上，五苯萸常用於影響分子間的排列。像是在五苯萸上接出兩條末端帶有硫的長碳鏈，當這分子在金的表面進行自組裝時，兩端的硫會接在金的表面，五苯萸的部份朝外造成分子呈彎曲形(looped)排列。因為五苯萸過於龐大而使分子間的長碳鏈距離較遠，無法相互作用穩定常見的伸直形(stand-up)排列結構²⁴。

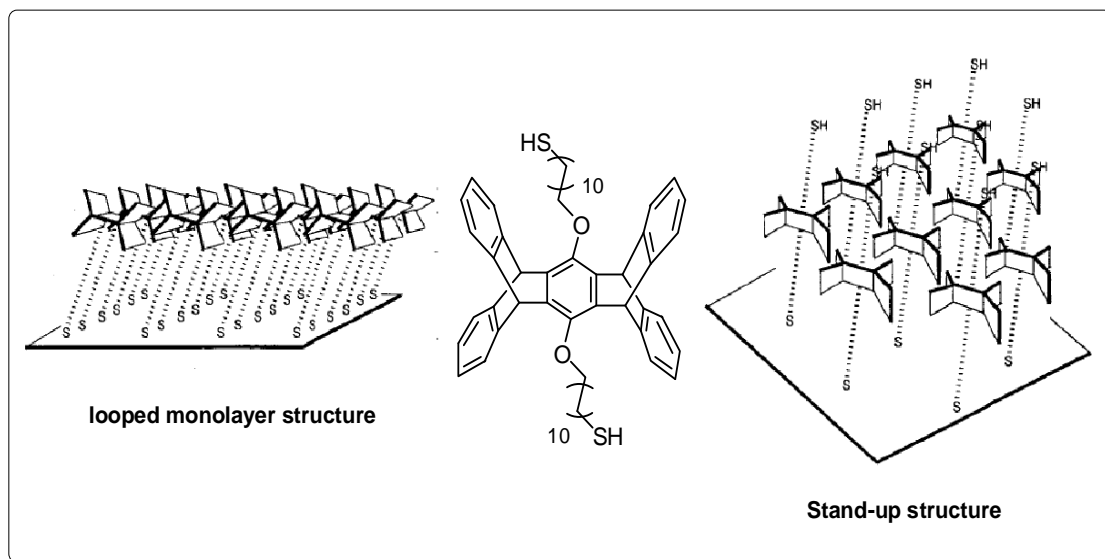


圖 1-10 苯美於分子自組裝之應用

在 2003 年，Swager 把類似於五苯美的結構於翅膀部分利用高溫高壓的 Diels-Alder 反應聚合，得到具有孔洞的階梯狀的高分子；且可於其分子內自由空間內容納外加的聚氯乙稀(PVC)並引導其排列，如圖 1-11，是為第一個可以控制聚合物排列的例子²⁵。

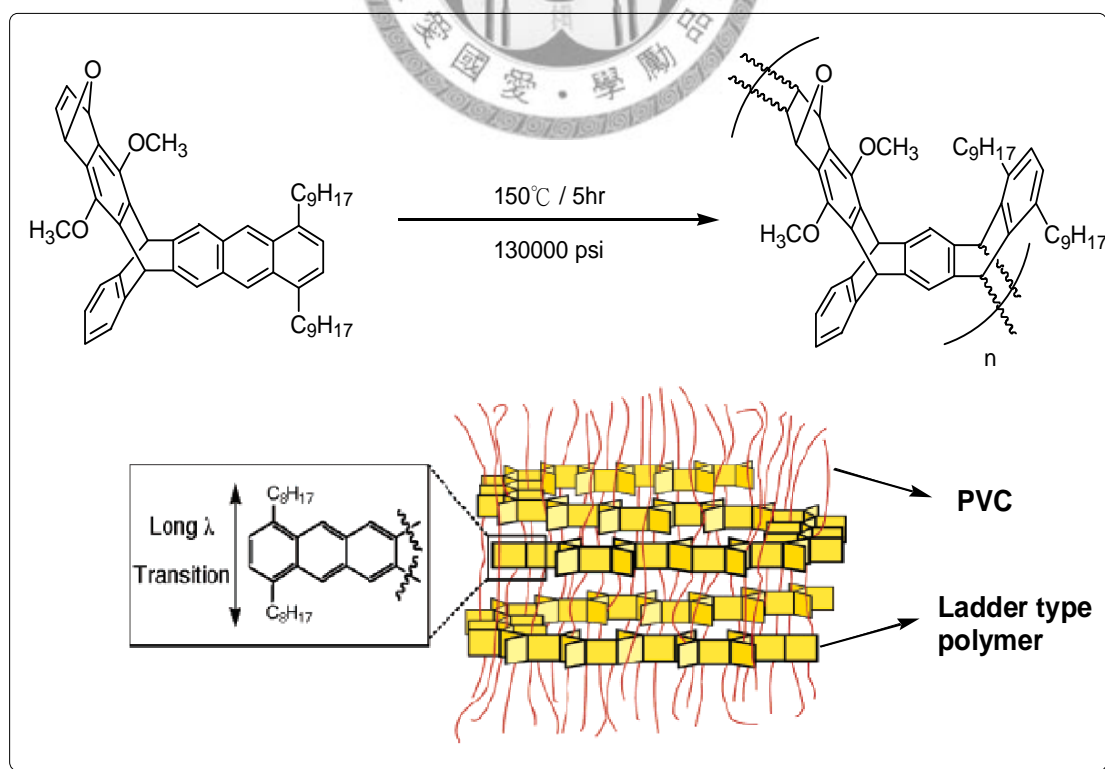


圖 1-11 階梯狀的類五苯美高分子引導聚氯乙稀的排列

在 2006 年，Swager 把三苯萸結構導入聚酯(polyester)中，利用三苯萸把聚酯中的長碳鏈卡住而增加其機械強度²⁶(如圖 1-12；其楊氏係數(Young's Modulus)上升三倍，破壞應變(strain to failure)更上升二十倍。

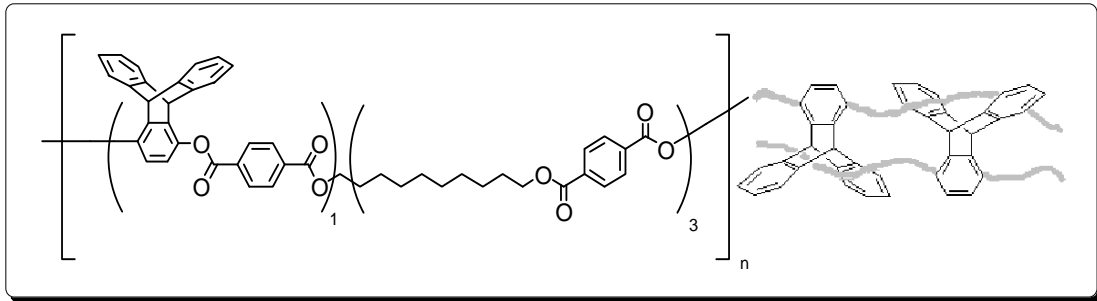


圖 1-12 三苯萸運用於加強機械強度

另外在分子機械上(molecular machine)，我們實驗室在 2008 年以五苯萸作為四個葉片的轉輪而構成分子煞車(molecular brake)，結構如圖 1-13 示所示。在反式(trans)的狀況時，五苯萸轉輪可以自由的旋轉(以雙鍵與五苯萸間的單鍵為軸)；當照光使分子異構化成順式(cis)時，雙硝基苯會進入五苯萸的分子內自由空間而阻礙五苯萸轉輪的旋轉，降低其速動速率常數達 10^9 倍²⁷。

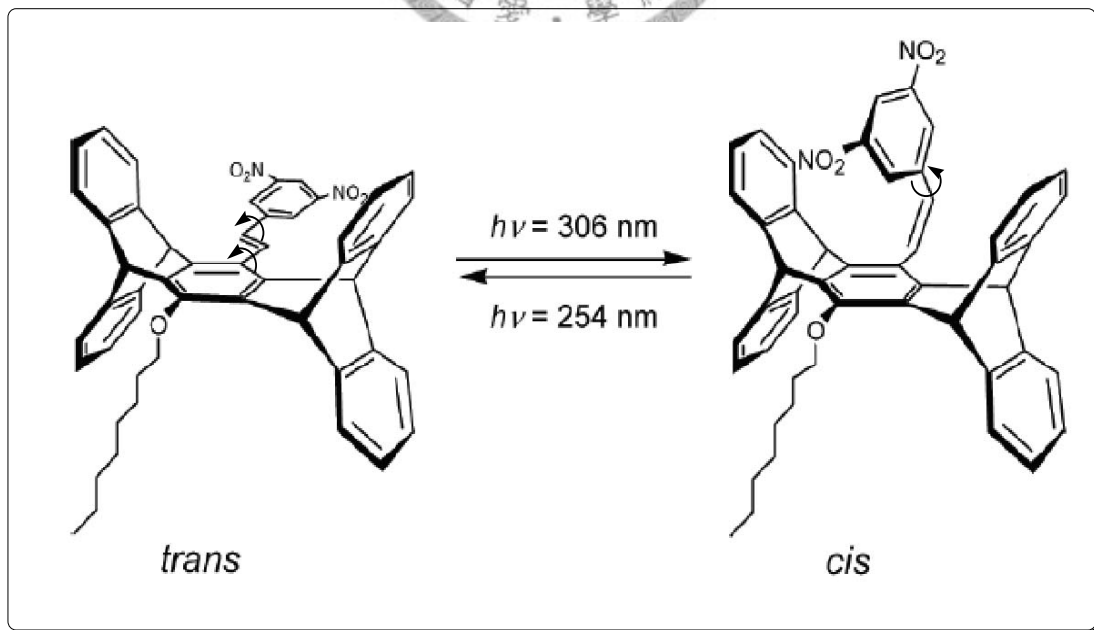


圖 1-13 五苯萸於分子機械之運用

1-2-3 苯萸於共軛高分子之運用

在1997年，Swager團隊把五苯萸和烷氧基苯(alkoxybenzene)以三鍵連接形成聚苯乙炔，是為第一個含有五苯萸結構的共軛高分子²⁸。如圖1-14五苯萸的立體結構防止了高分子鏈間的堆疊，使得在固態下氣體分子仍然可以進入高分子內部。配合著五苯萸的苯環對於芳香族具有吸引力且PPE系統為一多電子(electron rich)的高分子，這個共軛高分子可以有效的對於缺電子的三硝基甲苯(TNT)、二硝基甲苯(DNT)的氣體進行螢光驟熄偵測。之後更被製造成市售之三硝基甲苯偵測器，其偵測極限達到10 ppb。

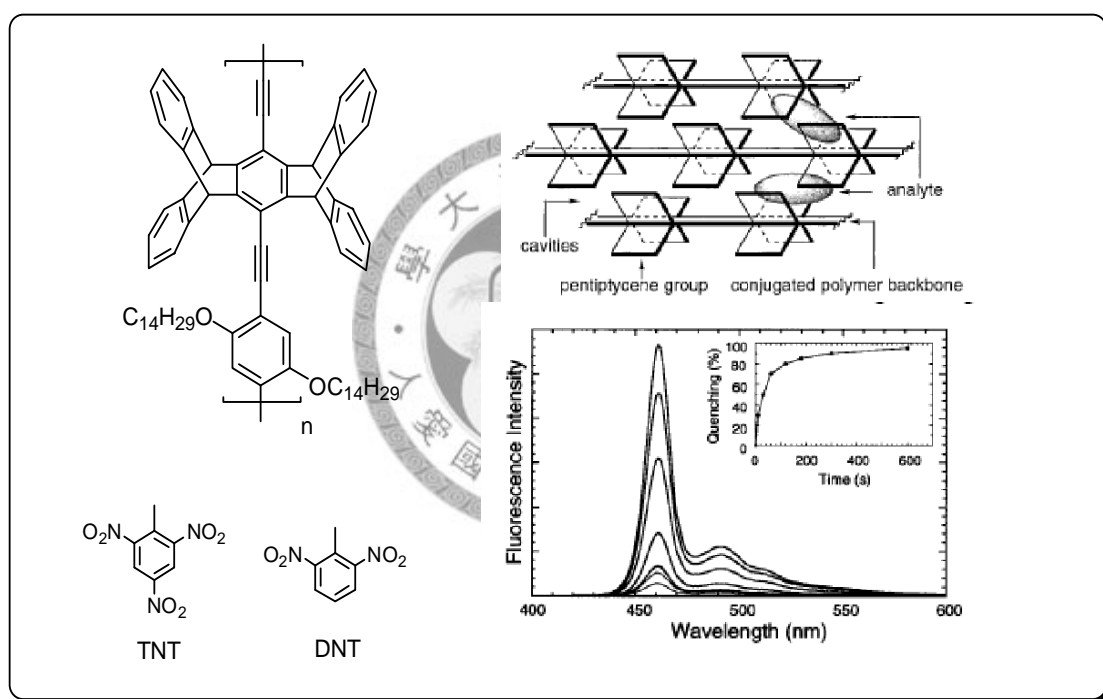


圖1-14五苯萸於高分子化學感應器之運用1

以五苯萸共軛高分子為基礎架構的化學感應器在這之後也有陸續被報導，像是在2005年，Swager把這個系統修飾上大量的氟(結構如圖1-15以提高其電離能，可針對多電子的吲哚(indole)進行螢光驟熄偵測²⁹。在2006年，Swager把原本的烷氧基苯改以烷胺基苯(dialkylaminobenzene)取代，對聯胺(hydrazene)作一偵測。但其作用原理較不一樣：聯胺會把共軛高分子鏈中少量被氧化的胺基還原，

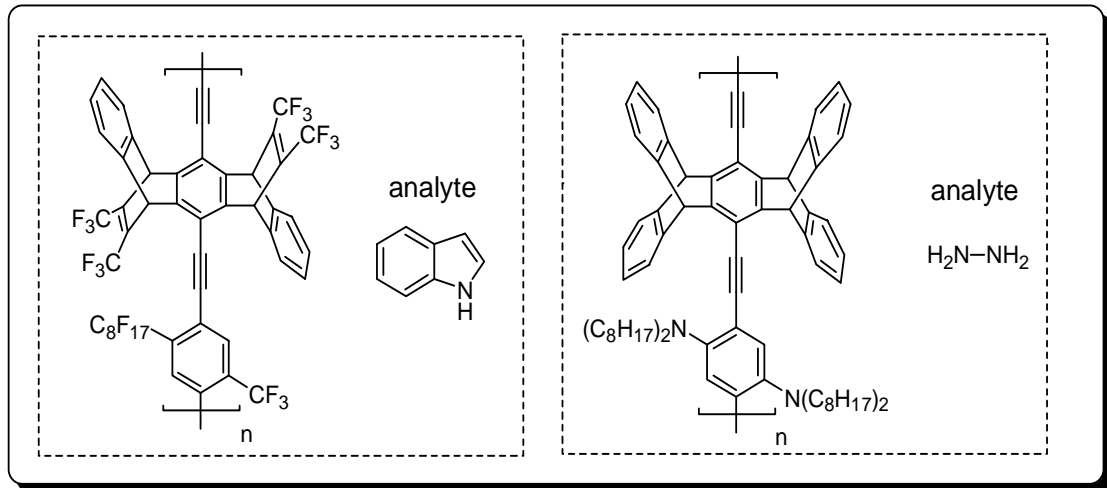


圖1-15五苯茛於高分子化學感應器之運用2

這些被氧化的胺基本來會捕捉在聚合物鍊上移動的激發態電子造成螢光驟熄，一但被還原，光誘導電子轉移不再發生，螢光增強，為一從暗到亮(off-on)的化學感應器³⁰。

如同之前利用 internal free volume 控制分子排列，含苯茛結構的共軛高分子也有著類似的例子。在2002年Swage把三苯茛結構以共聚合的方式引入PPV及PPE中，並混入1-(trans-4-hexylcyclohexyl)-4-isothiocyanatobenzene (6CHBT)液晶分子中；發現當外加電場使液晶分子重新排列時，由於三苯茛和液晶分子互相卡住，故也會引起PPV或PPE的移動，造成垂直和平行兩個方向的吸收與放光強度不同³¹。

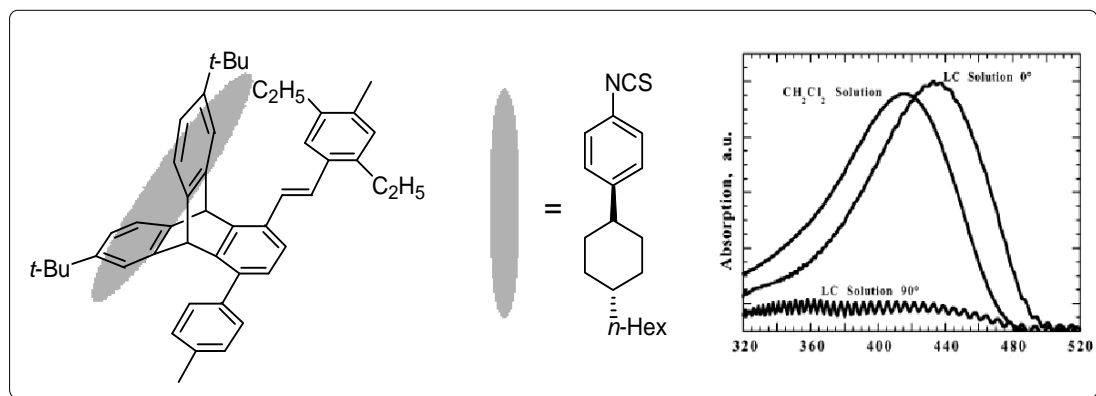


圖1-16以液晶分子調控含苯茛結構的共軛高分子之排列方向

在2005年此系統更加的發展³²，以五苯萸取代PPE中三苯萸的位置，並在高分子鏈末端修飾上蒽(anthracene)，同樣混入6CHBT中，發現當液晶分子是nematic phase時，PPE高分子鏈較為彎曲(如圖1-17，整體放PPE的光；當外加電場使液晶排列成isotropic phase時，由於高分子鏈被調整成比較直的狀態，激發態電子得以遷移到末端的蒽而產生蒽的放光。

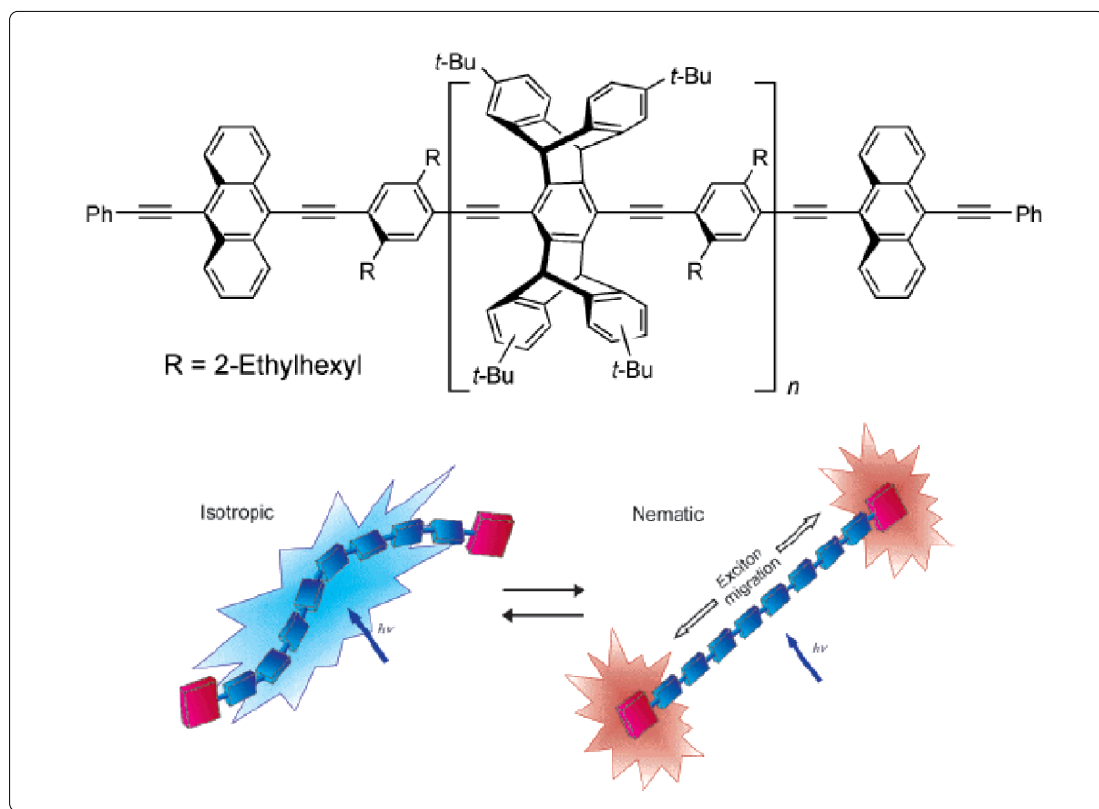


圖1-17以液晶分子調控含五苯萸結構的共軛高分子之放光區域

另外，利用苯萸分子本身可以阻礙固態時分子堆疊，五苯萸也有和萸³³或於支鏈帶有噁二唑的萸³⁴相結合以作為有機發光二極體的材料。

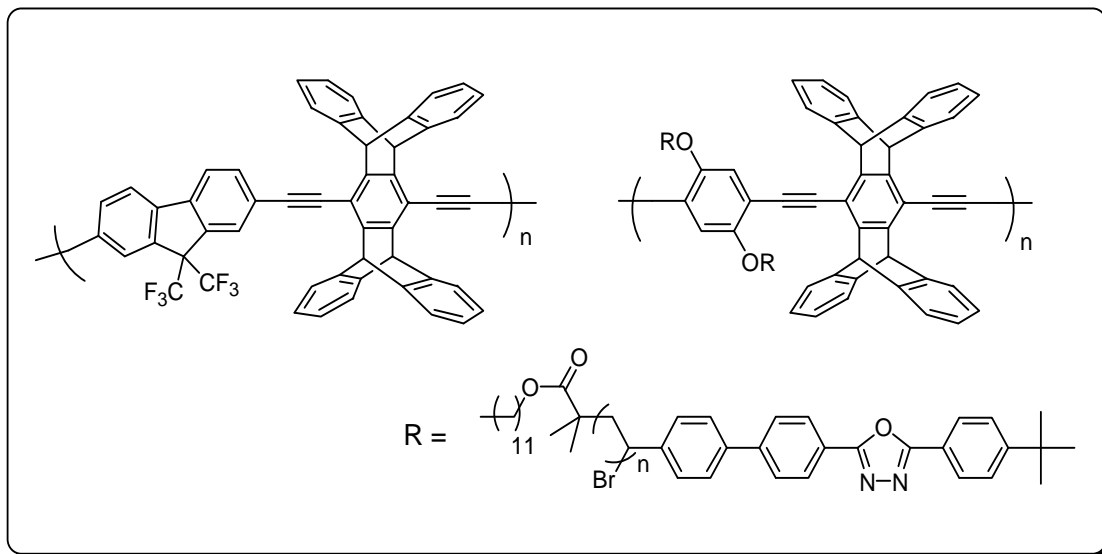
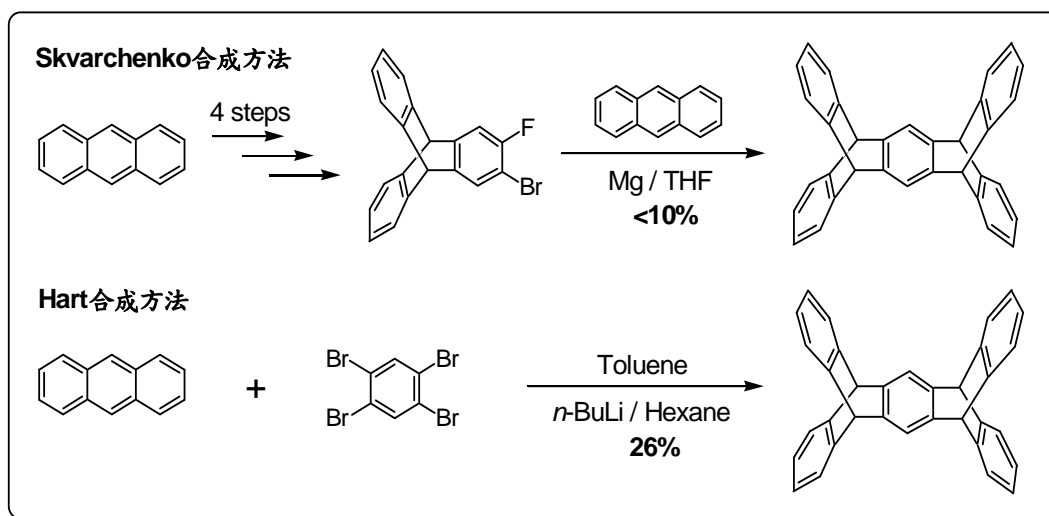


圖1-18五苯萸結構的於有機發光二極體之應用

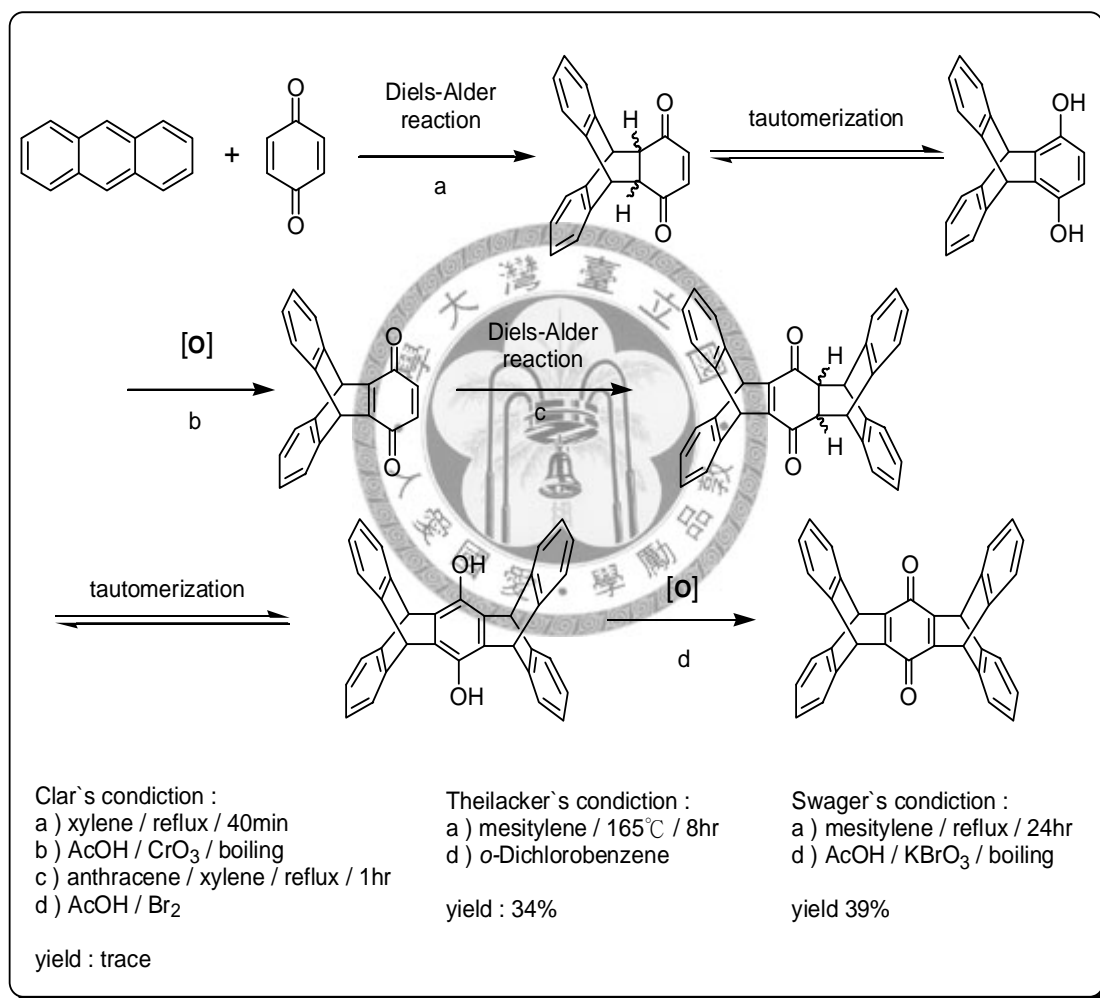
1-2-4五苯萸的合成³⁵

五苯萸分子最早是在1974年由Skvarchenko合成出，他利用鄰溴氟三苯萸與鎂反應產生高反應性的benzyne再和蒽進行Diels-Alder reaction得到五苯萸分子，但其產率偏低，少於10%。1981年Hart改以正丁基鋰(*n*-butyl lithium)和四溴化苯(1,2,4,5-tetrabromobenzene)作為benzyne的來源，只需一個步驟就可得到五苯萸，且產率提升到26%。然而單純的五苯萸除苯環及架橋外，並不具有任何官能基，因而限制了其後續合成之發展。



式圖1-1 五苯萸的合成

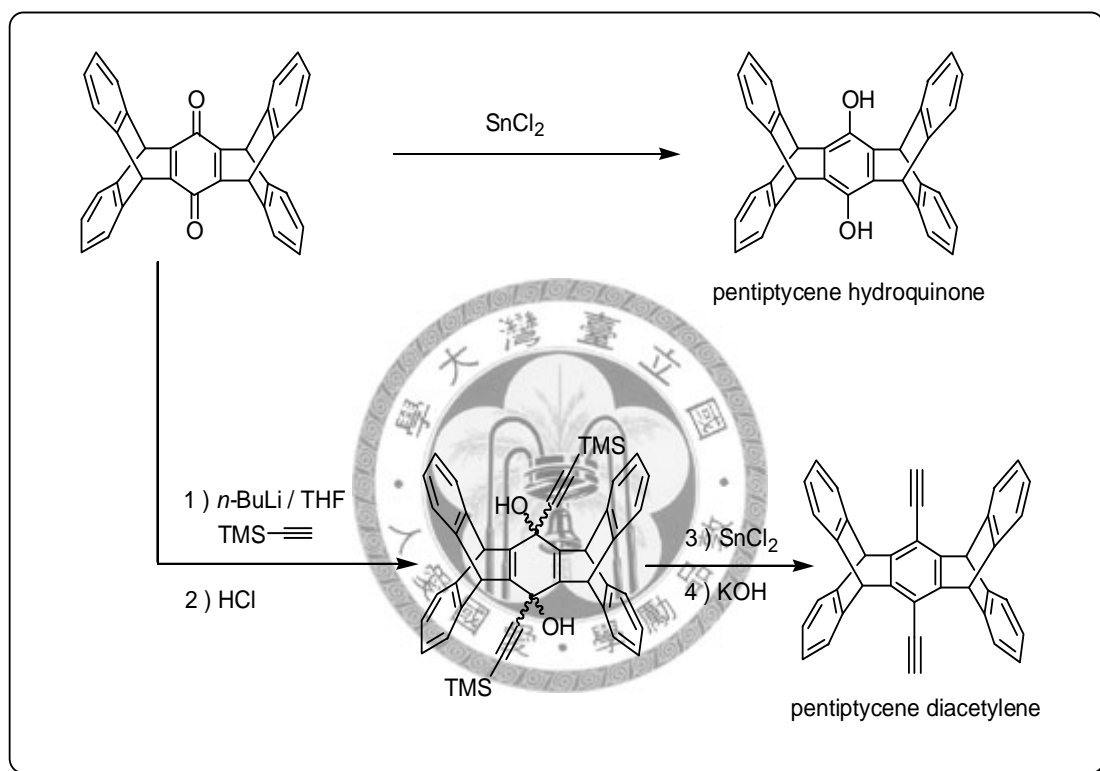
目前的研究多以簡易且可大量合成的五苯萘醌(pentipitycene quinone)為起始物,它最早在1931年被Clar合成,方法如式圖1-2,先以蒽和苯醌(1,4-Benzoquinone)進行Diels-Alder反應,再以鉻酸(chromic acid)氧化得到三苯萘醌(triptycene quinone);接著再次重複Diels-Alder反應及氧化(改用溴及醋酸為氧化劑)得到五苯萘醌,但其產率很低。之後五苯萘醌的合成方式也被陸續研究,皆為在高溫下進行Diels-Alder反應並進行氧化。由於苯醌在高溫下可以氧化中間產物得到三苯萘醌,故可以省略分離三苯萘醌之步驟。



式圖1-2 五苯萘醌之合成比較

如果要在五苯萘身體部分向外反應形成高分子,則必須在身體部分具有對稱的官能機,但目前文獻報導的只有兩種化合物:把五苯萘醌還原得到的五苯萘醌(pentipitycene hydroquinone),及經由三乙基矽化乙炔鋰(lithiumtrimethylsilyl-

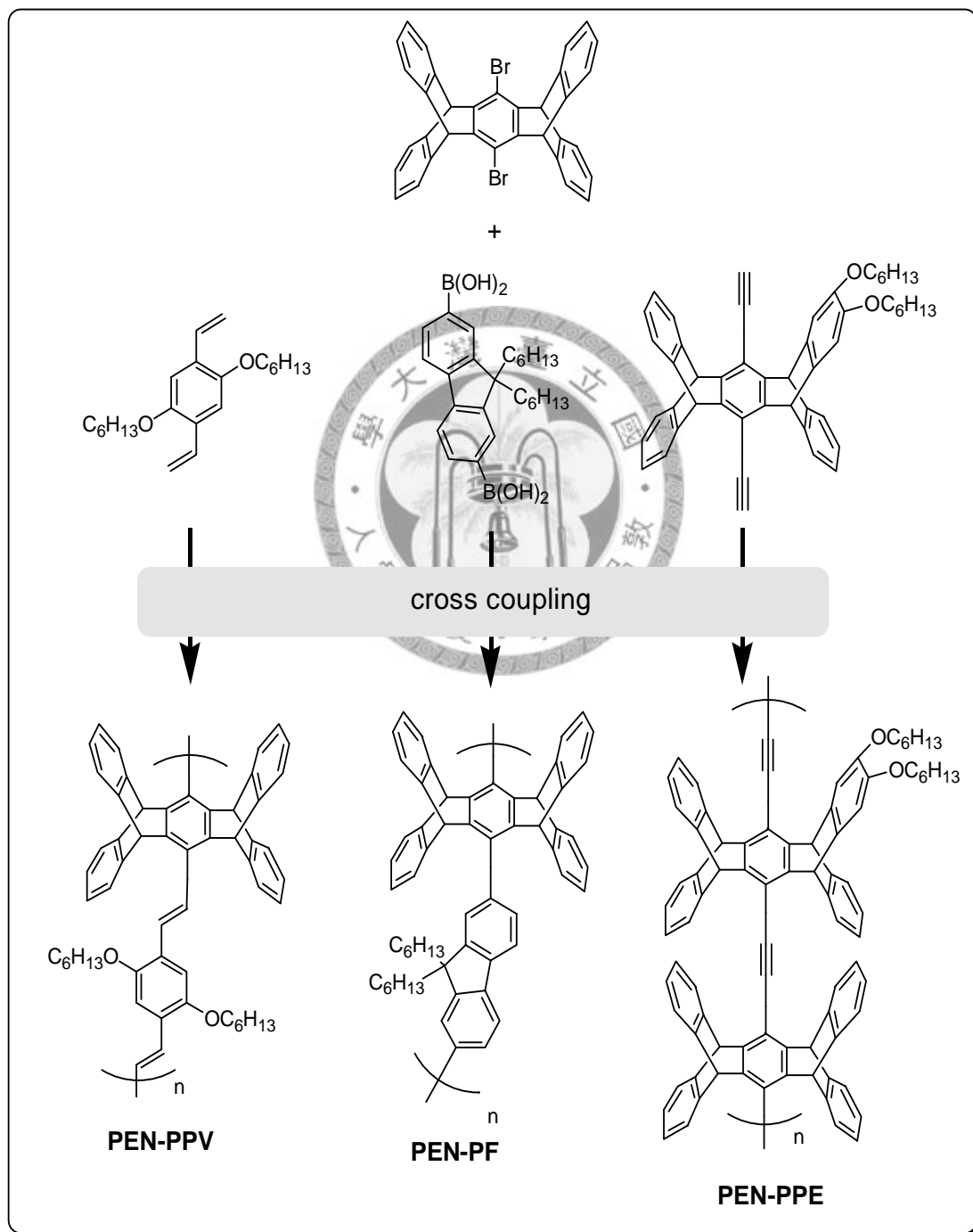
acetylnide)作加成，後經還原、鹼性去保護得到的五苯萸二乙炔(pentiptycene diacetylene) 如式圖1-3。其中後者可利用Sonogashira coupling reaction和含有鹵素的芳香環形成PPE類的共軛高分子，這大大的限制了五苯萸結構在共軛高分子的研究。為了合成不同種類含有五苯萸的共軛高分子，必須要發展出新的五苯萸建構單元(building block)。其中雙鹵素五苯萸是一深具潛力的選擇，因為只要配合各式各樣已發展成熟的偶合反應，即可得到不同系統的含五苯萸共軛高分子。



式圖 1-3 身體部分對稱之五苯萸建構單元

1-3 研究動機

經由多年研究，我們實驗室成功合成出雙溴五苯萸(dibromopentiptycene)。本論文的工作主要為嘗試改善雙溴五苯萸的合成，並如式圖 1-4 所示，利用雙溴五苯萸進行不同類型的偶合反應(coupling reaction)以得到含有五苯萸的聚苯乙烯、聚萸及聚萸乙炔，且和已知的相關系統作一光學性質之比較。



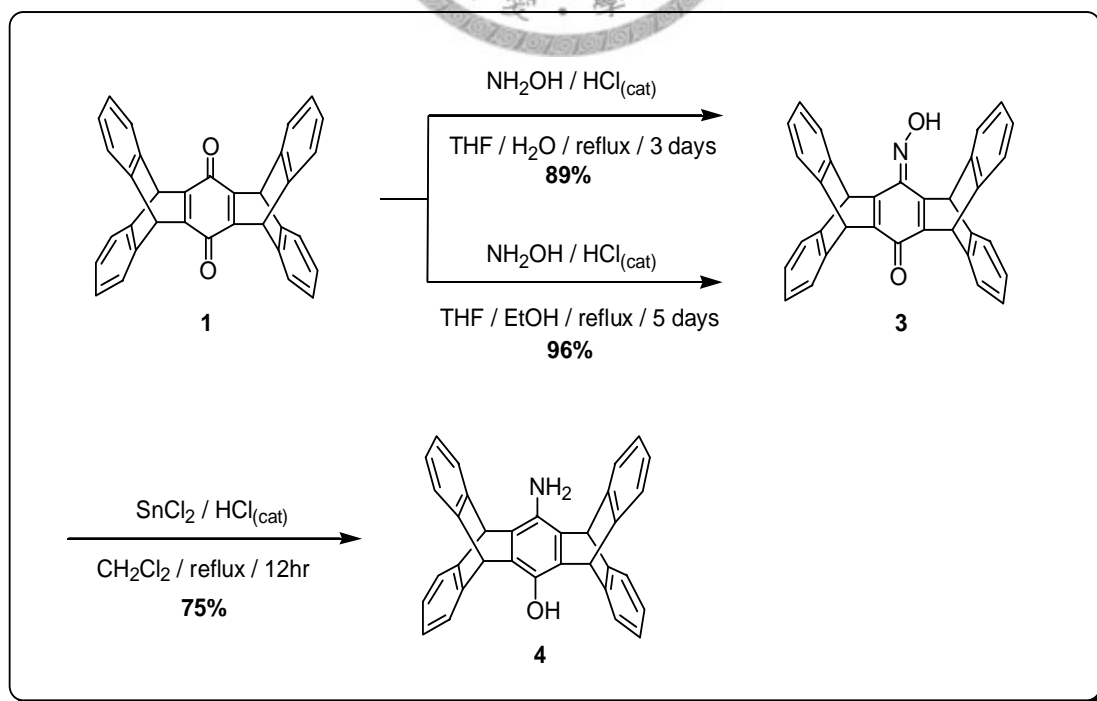
式圖 1-4 目標共軛高分子

第二章 結果與討論

2-1 化合物的合成

2-1-1 雙溴五苯萸之合成

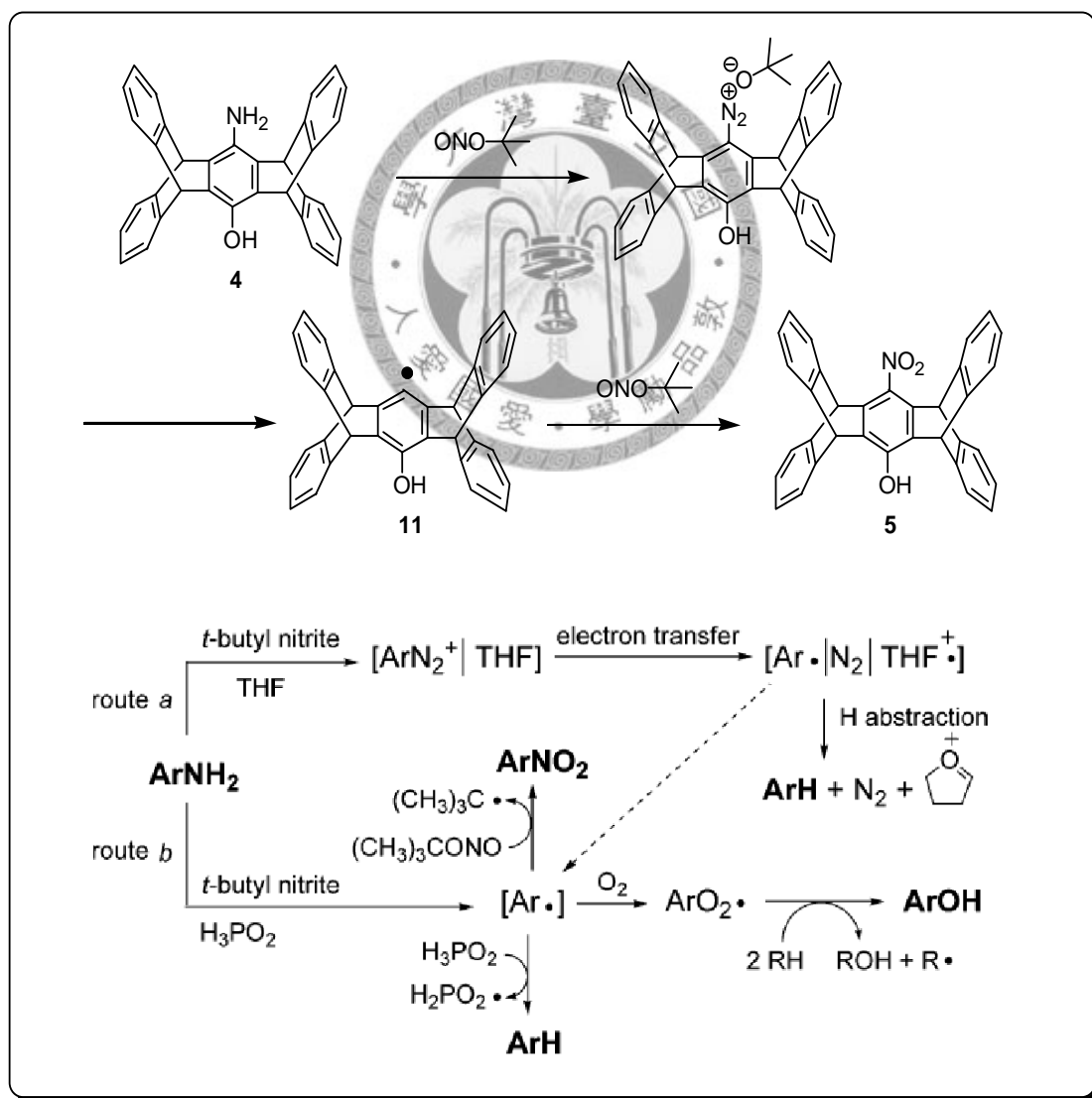
雙溴五苯萸之合成是實驗室於 2006 年發表的單溴五苯萸結果的延續³⁶。如式圖 2-1 所示，首先仍以五苯萸醌(化合物 1)為起始物，和鹽酸羥胺(Hydroxylammonium chloride)反應，脫一分子的水得到單邊取代的五苯萸醌肟(化合物 3)(無法得到雙邊取代的五苯萸醌二肟, pentiptycene quinone dioxime)。先前鹽酸羥胺是以水溶液的方式加入，當大量反應的時候，反應無法完全而剩下部分五苯萸醌，因而減低五苯萸醌的產率及增加純化難度。若改以大量乙醇溶解鹽酸羥胺並拉長反應時間，可稍微改善上述問題。



式圖 2-1 胺基五苯萸醌(化合物 4)之合成比較

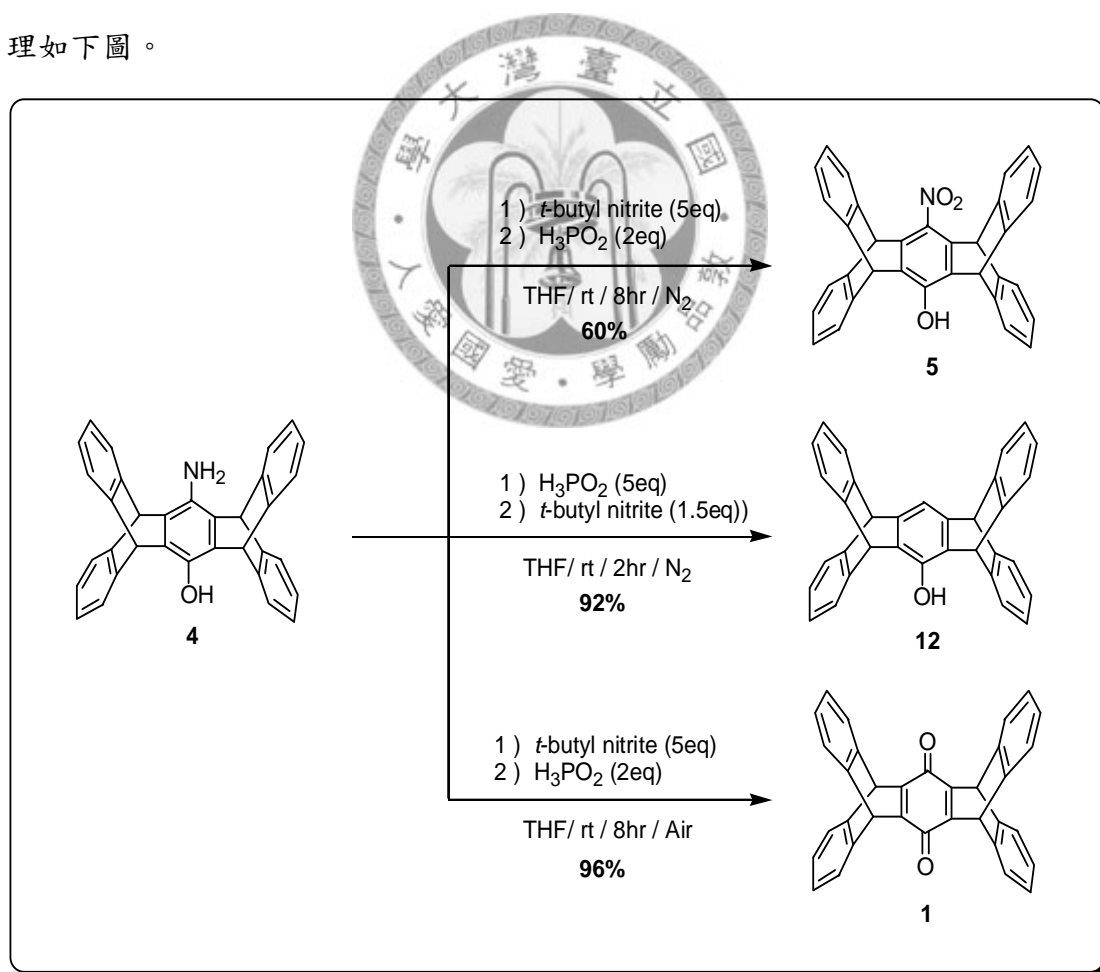
接著以氯化錫(Tin(II) chloride)還原五苯萘醌肟得到化合物 **4**，由於其溶解度頗差，大量反應時為了方便處理，萃取濃縮後只以二氯甲烷(Dichloromethane)及四氫呋喃(Tetrahydrofuran)混合溶液以超音波震盪清洗產物並過濾，即可得到純度(90%以上)足以進行下一步反應的化合物 **4**。

由化合物 **4** 合成化合物 **5** 為五苯萘系列之新型反應，其反應機制如式圖 2-2，為一自由基反應。在氮氣環境下化合物 **4** 和亞硝酸三級丁酯(*t*-Butyl nitrite)形成重氮鹽基，脫去一分子氮氣後形成五苯萘自由基(中間體 **11**)，再和過量的亞硝酸三級丁酯作用形成化合物 **5**。



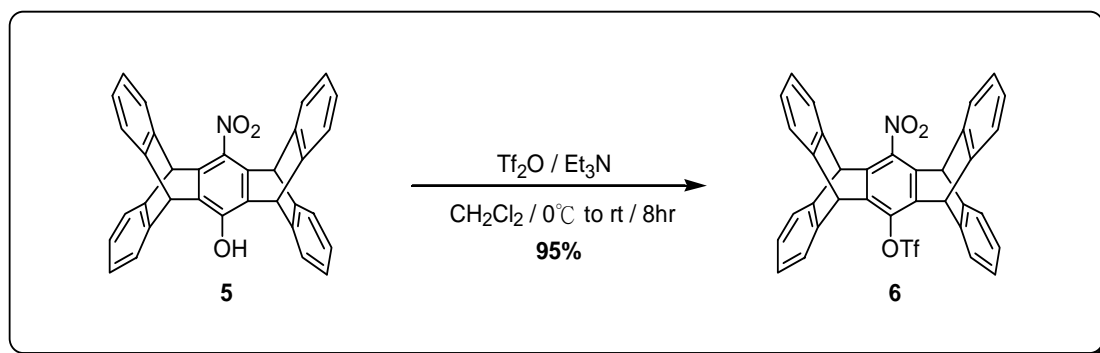
式圖 2-2 硝基五苯萘酚(化合物 **5**)之合成與反應機制

次磷酸之加入可使重氮鹽基加速脫去，也同時提供氫原子給中間體 **11** 以產生化合物 **12**(式圖 2-2 中的 ArH，結構見式圖 2-3)，但後者反應速率較慢，故可得到較高產率之化合物 **5**。雖然提高次磷酸之濃度可有效提高化合物 **5** 之產率，但由於次磷酸為一強還原劑，高濃度時加熱會和空氣中的氧作用起火燃燒，故市售之次磷酸只有 50%。嘗試於氮氣下蒸餾，但無法避免氧化。後發現高濃度的次磷酸於室溫下較為安定，可以迴旋濃縮的方式得到較高濃度的次磷酸(約 90%)。由於有產生化合物 **12** 的副反應，次磷酸必須在化合物 **4** 皆反應成重氮鹽基後才可加入(溶液此時呈深紅色)，否則會有化合物 **12** 產生。另外，如果系統中有氧氣則自由基會優先和氧氣反應成五苯萘醌(化合物 **1**)。化合物 **4** 的反應選擇性整理如下圖。



式圖 2-3 胺基五苯萘酚(化合物 **4**)之反應選擇性

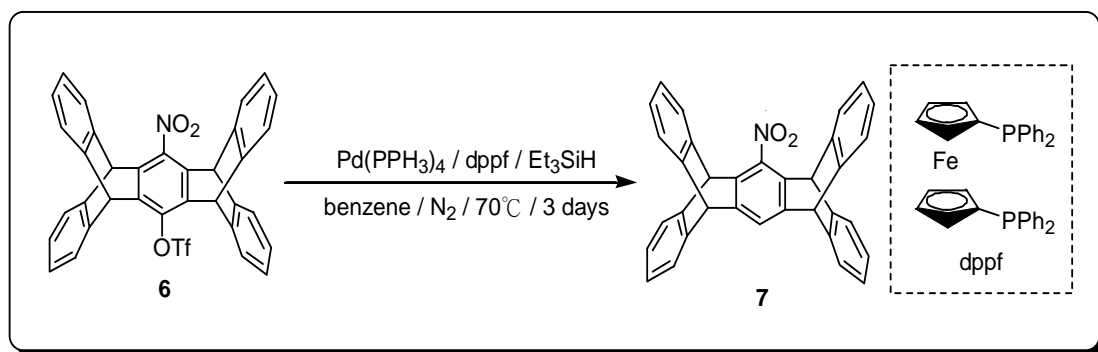
化合物**5**與三氟甲磺酸酐(trifluoromethanesulfonic anhydride)作用可得到化合物**6**，反應如式圖 2-4。由於同時擁有硝基與三氟甲磺酸酯基(triflate)，其溶解度很好，可輕易以管柱層析純化。



式圖 2-4 化合物**6**之合成

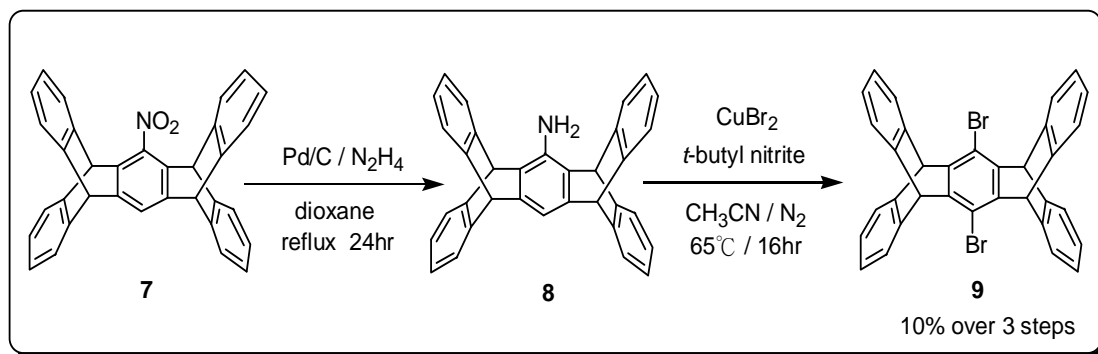
在 1995 年，Suenaga 團隊利用醋酸鈀(palladium(II) acetate)、雙二苯基膦二茂鐵(1, 1'-bis(diphenyl-phosphino)ferrocene, dppf)及三甲基矽烷(trimethylsilane)把沒有五苯基結構的化合物**6**，即對三氟甲磺酸硝基苯(*p*-nitrobenzenetriplate)，還原成硝基苯(nitrobenzene)，因此我們也使用相同的方法嘗試還原三氟甲磺酸酯基(Triflate group)以得到化合物**7**(如式圖 2-5)。但根據原本文獻的條件化合物**6**並不反應，後改用活性較高的三苯基膦鈀(tetrakis(triphenyl-phosphine)palladium)為催化劑時可得到化合物**7**；但這個反應需時 3 天，反應不完全且有大量副產物(以化合物**4**為主)，產率低(20%以下)，產物純化不易，且無法大量反應(100 mg 為最佳選擇，再加反應物的量會造成產率大為下降)，故必須尋找更佳的反應條件。我們於是嘗試了不同的鈀催化劑、氫原子來源、溶劑、配基(ligand)，也嘗試了把硝基改成胺基(化合物**27**，以化合物**4**於低溫下和三氟甲磺酸氯(trifluoromethanesulfonic chloride)反應得到，結構見表 2-1)以簡化反應系統；但結果均無法解決上述問題，這一部分在 2-1-5 有更詳細的討論。最後使用條件如式圖 2-5 所示，便以三苯基膦鈀為催化劑、三甲基矽烷為氫原子來源，雙二苯基膦二茂鐵

為配基，無水苯(benzene)為溶劑，隔絕光源下 70°C 反應三天，以 100 mg 為單位多次反應收集化合物 7。



式圖 2-5 化合物 7 之合成

以 Pd/C(palladium on activated carbon)作催化劑，聯胺(hydrazine)為還原劑可將化合物 7 還原成化合物 8，如式圖 2-6。原本欲以溴化銅(CuBr₂)、亞硝酸三級丁酯進行 Sandmeyer 反應把化合物的胺基轉換成溴，但由於系統中的溴化銅會和胺基形成穩定的錯合物而減慢重氮鹽基的生成³⁷，使得其對位得以先進行溴化，再進行 Sandmeyer 反應，我們於是順利得到雙溴取代的目標產物化合物 9。由於化合物 7 純化不易且產率低，也為了減少管柱層析的浪費，只計算由 6 到 9 三部的總產率。

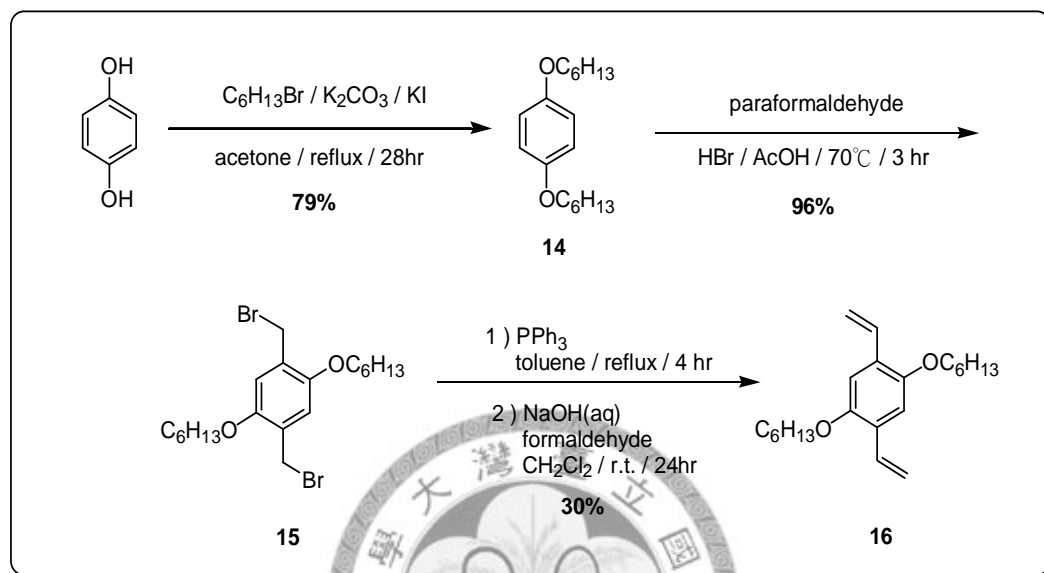


式圖 2-6 從化合物 7 到化合物 9 之合成

2-1-2 PEN-PPV 單體(化合物 16)的合成

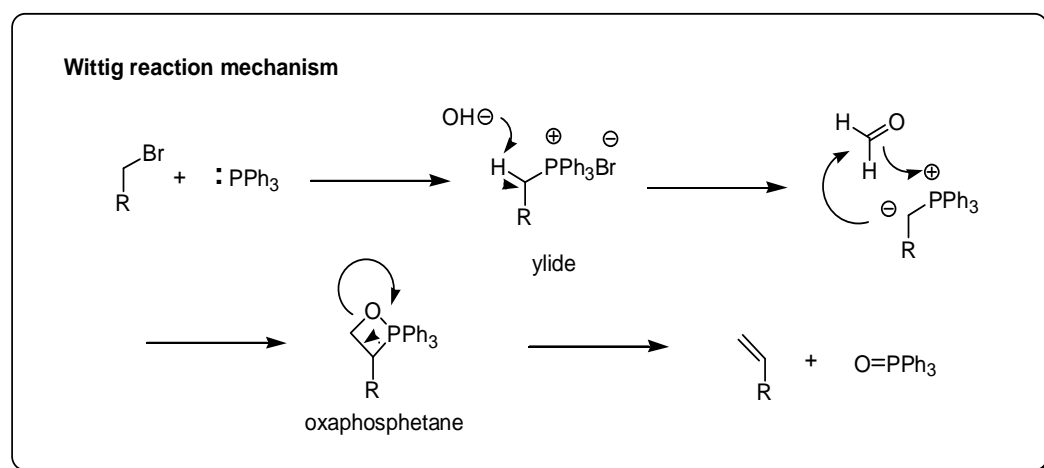
化合物 16 的合成策略如式圖 2-7。以氫醌(hydroquinone)為起始物，藉由 S_N2

反應接上長碳鏈得到化合物 **14**，在系統中加入碘化鉀(potassium iodide)提供碘離子以催化反應。接著在具有氫溴酸(hydrogen bromide)之醋酸溶液的環境下，和聚甲醛(paraformaldehyde)先進行 Friedel-Crafts acylation，再把羥基取代成溴得到化合物 **15**。



式圖 2-7 從化合物 **16** 之合成

化合物 **15** 和三苯基磷(triphenyl phosphine)先反應形成鹽類(phosphonium salt)後，再和甲醛及氫氧化鈉水溶液進行 Wittig 反應得到目標化合物 **16**。反應機制如式圖 2-8，是鹽類和鹼形成偶極體(ylide)，再和聚甲醛形成四圓環的中間體(oxaphosphetane)，利用磷氧雙鍵的生成作驅動力得到雙鍵。

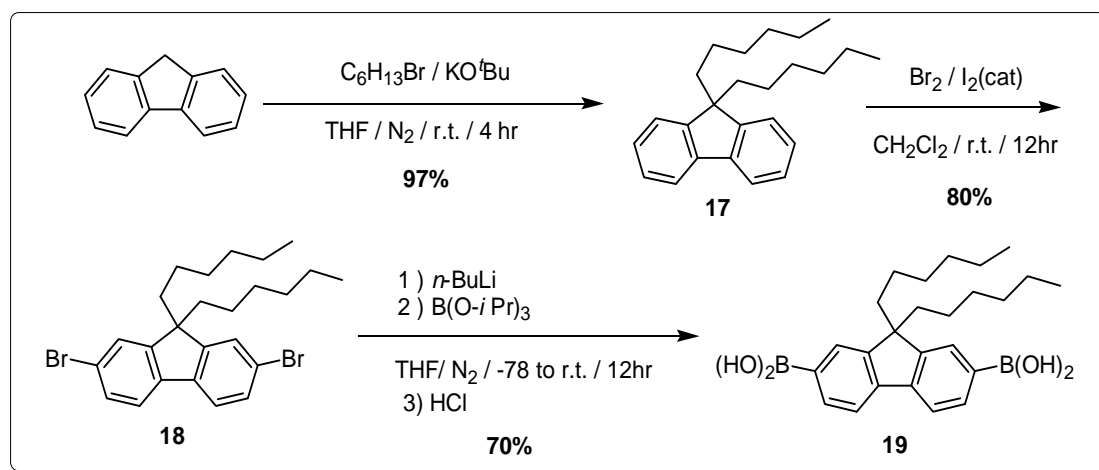


式圖 2-8 Wittig reaction 反應機制

由於化合物 **16** 末端的雙鍵反應活性較高，在溶液中或液態時很容易因為照光而聚合成寡聚物，故分離後的產率偏低，但在冰箱中固化後的化合物 **16** 可長期保存。

2-1-3 PEN-PF 單體(化合物 **19**)的合成

化合物 **19** 的合成才採用式圖 2-9 的方式，以萸為起始物，用三級丁醇鉀 (potassium *tert*-butoxide) 拔去 9 號位置的氫做兩次 S_N2 反應接上長碳鏈得到化合物 **17**。這個反應一般是利用氫氧化鈉水溶液作鹼並加入介面活性劑，但其反應時間較長且容易反應不完全，出現不易分離的單一長碳鏈取代產物。強鹼叔丁醇鉀可以加速這個反應並使反應完全而提高產率，但被拔去氫的反應中間體會和空氣中的氧作用形成酮基，故此反應需要在無水無氧的環境中進行。之後化合物 **17** 以碘作催化劑進行溴化反應可得到化合物 **18**，唯反應活性較高，在少量反應時溴的當量數不易控制，很容易得到多於兩個溴取代的產物，即使在 0°C 的環境下亦無法避免，但當把反應擴大時就可成順利到目標化合物 **18**。之後在 -78°C 氮氣環境下和正丁基鋰 (*n*-butyllithium) 進行金屬交換 (transmetalation)，再與硼酸三異丙酯 (triisopropyl borate) 反應接上硼，反應結束時以鹽酸中和並水解硼酯成硼酸得到化合物 **19**。



式圖 2-9 從化合物 **19** 之合成

在化合物 **18** 進行硼化成化合物 **19** 之前，為了除去微量只有單條長碳鏈取代的化合物 **18**，在反應前先把化合物 **18** 溶於四氫呋喃中，和氫氧化鈉水溶液攪拌 12 小時，把單條長碳鏈取代的化合物 **18** 的 9 號位置皆氧化成酮基，再以管住層析分離。

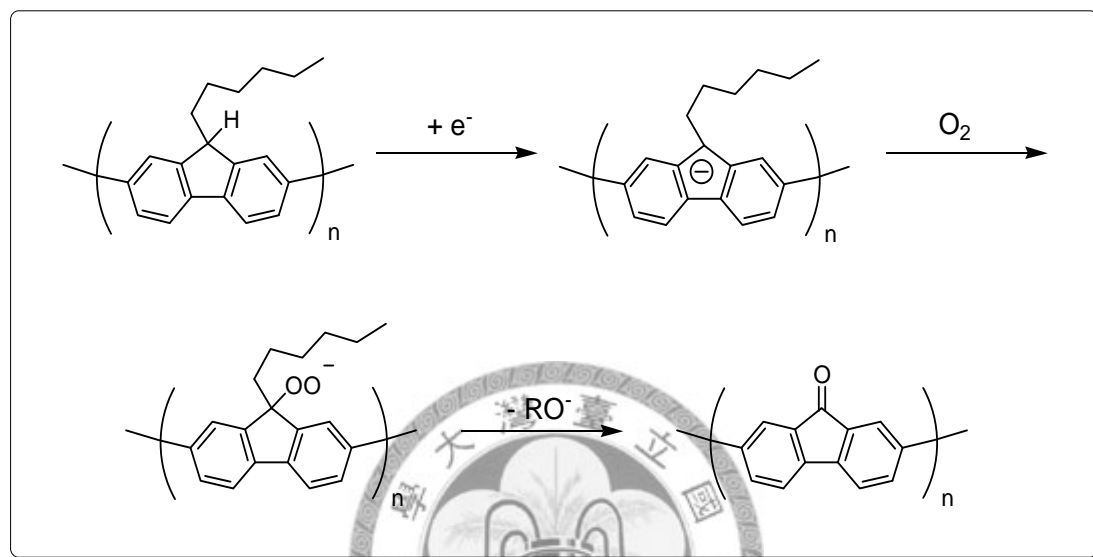


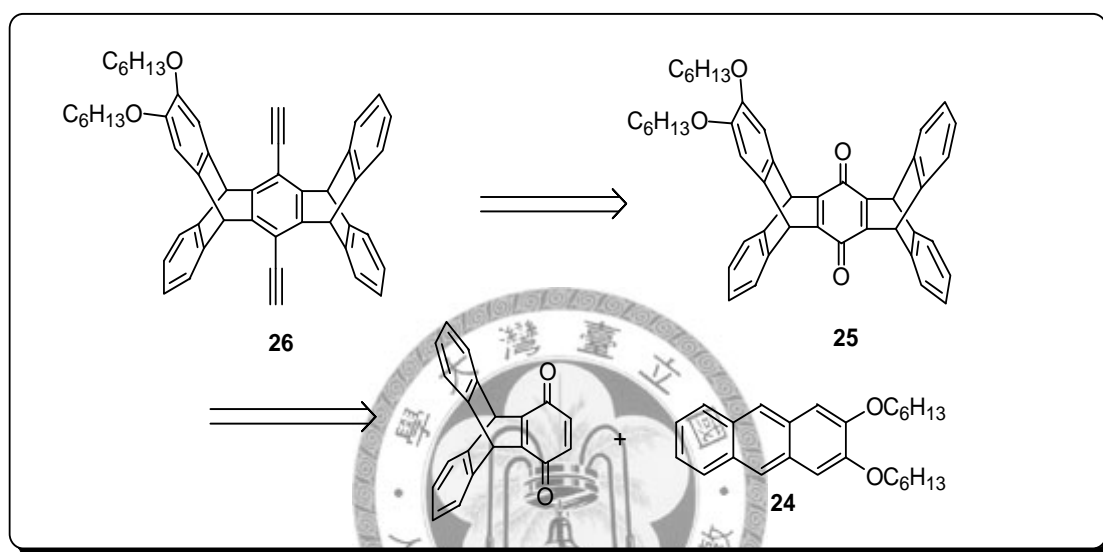
圖 2-1 單取代芴形成 keto defect 之機制

在聚芴(polyfluorene)的系統中，共軛高分子鏈上微量的芴酮(flourene ketone，又名 9-fluorenone)會造成一個能量低點，捕捉激發態電子並放出芴酮部分的光，使得 polyfluorene 多產生一個偏綠色的螢光(在 535nm 附近)並降低螢光量子產率，稱之為 keto defect；如圖 **2-1**，單條長碳鏈取代的芴會在空氣中慢慢氧化成芴酮，在做成有機發光二極體元件通電時更為明顯，故在聚合之前要盡量排除 9 號位置沒有取代或只有單條長碳鏈取代的芴單體，避免聚合後 keto defect 的發生。

2-1-4 PEN-PPE 單體(化合物 **26**)的合成

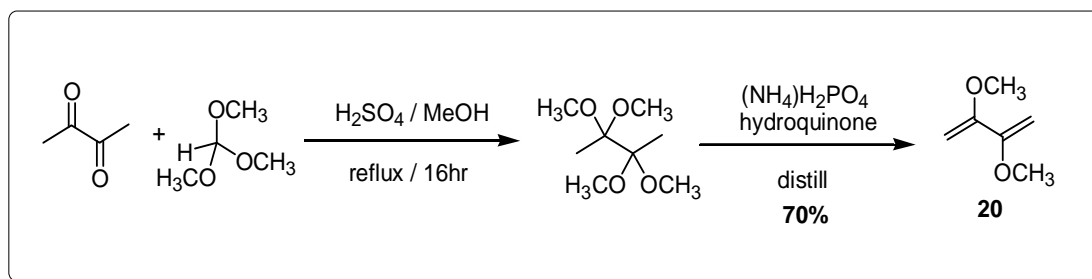
理論上雙溴五苯萸和五苯萸二乙炔作 Sonogashira 偶合即可得到全部都是五

苯萸結構的 poly(*p*-phenyleneethylene)，但由於五苯萸結構本身的溶解度較差，需要導入長碳鏈幫助高分子的溶解以方便純化。故我們設計化合物 **26** 取代五苯萸二乙炔作為 PEN-PPE 的另一個單體。如式圖 2-10，參考五苯萸醌的合成方式，我們可以利用三苯萸醌和有長碳鏈取代的蔥(化合物 **24**)進行 Diels-Alder 反應，再經過氧化得到有長碳鏈取代的五苯萸醌(化合物 **25**)；之後利用合成五苯萸二乙炔的方式即可得到化合物 **26**。



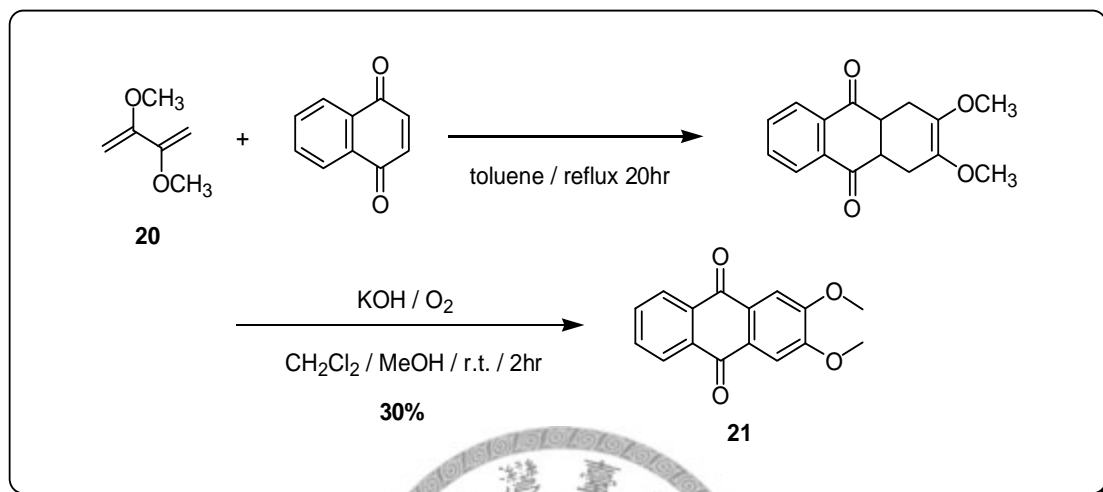
式圖 2-10 化合物 **26** 逆合成分析

我們以 2,3 丁二酮(2,3butanedione)為起始物，和原甲酸三甲酯(trimethyl orthoformate)在硫酸的催化下進行縮醛反應(acetalization)。之後加入催化劑量的氫醌及磷酸二氫銨，先以蒸餾把甲醇及副產物移除，再調高溫度進行脫去反應(elimination)並把產物蒸餾出。



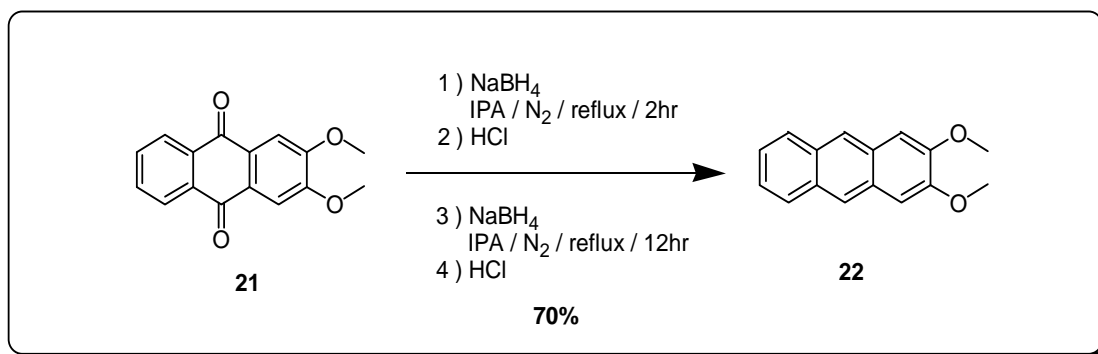
式圖 2-11 化合物 **20** 之合成

把化合物 **20** 和 1,4 萘醌(1,4 naphthoquinone)在甲苯中迴流作 Diels-Alder 反應後，以氫氧化鉀活化 α 位置的氫並以空氣中的氧作氧化劑，可以得到化合物 **21**，如式圖 2-12 所示。



式圖 2-12 化合物 **21** 之合成

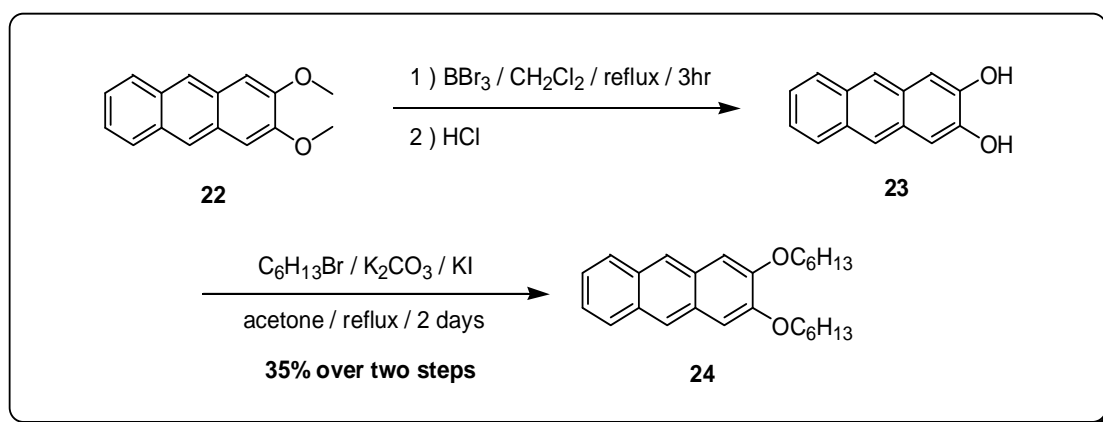
以硼氫化鈉作還原劑還原化合物 **21** 可得到蒽類的化合物 **22**，但這個反應通常無法完全，即使長時間反應還是會得到含有只還原一個酮基的中間產物與化合物 **22** 的混合物，終止反應後直接把混合物在同樣條件下再作一次還原反應可以得到純的化合物 **22**。



式圖 2-13 化合物 **22** 之合成

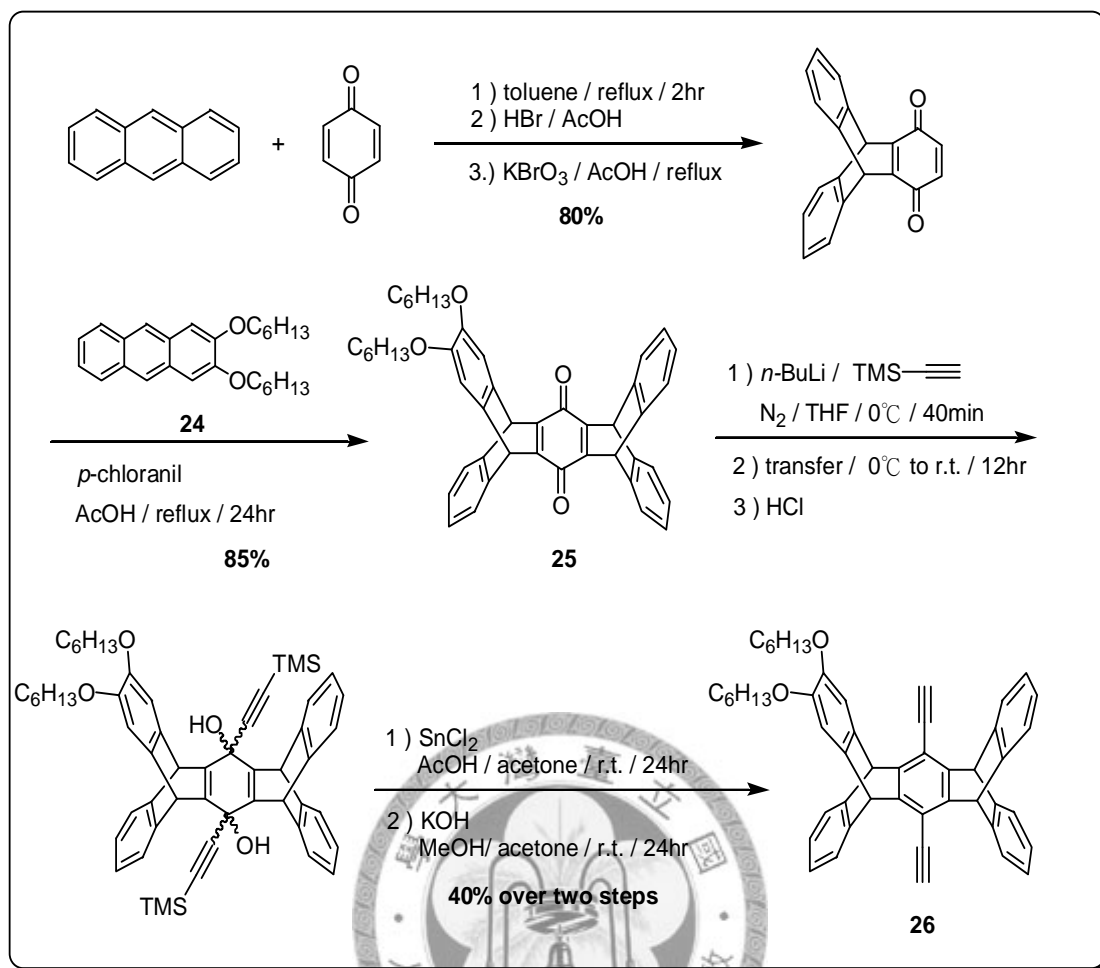
如式圖 2-14，化合物 **22** 以三溴化硼(boron tribromide)去甲基得到化合物 **23**，

但化合物 **23** 無法長期保存；純化後立刻進行 S_N2 反應接上長碳鏈可得到目標蔥類化合物 **24**



式圖 2-14 化合物 **24** 之合成

化合物 **24** 在醋酸的催化下與三苯美醌進行 Diels-Alder 反應，並加入四氯苯醌(*p*-chloranil)氧化，得到化合物 **25**，如式圖 2-15。之後加入鋰化三甲基矽乙炔(於 0°C 氮氣環境下正丁基鋰先和三甲基矽乙炔(trimethylsilyl acetylene)作用製備)，進行兩次 S_N2 反應，再以鹽酸中和後，產物以氯化錫還原並加入醋酸以幫助溶解。最後以氫氧化鉀去保護得到目標產物化合物 **26**。



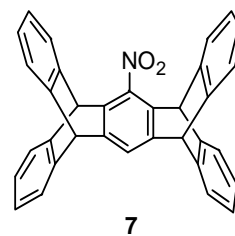
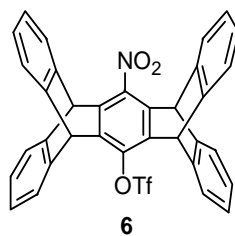
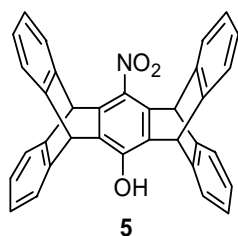
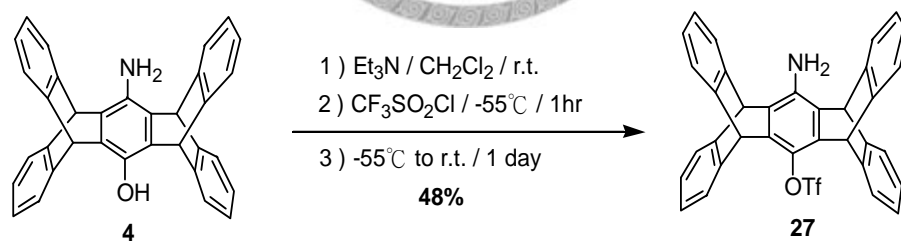
式圖 2-15 化合物 26 之合成

2-1-5 三氟甲磺酸酯基之還原

我們嘗試過的鈀催化劑、氫原子的來源、溶劑、配基(ligand)、反應條件及把硝基改成胺基的化合物 **27** 詳列如表 2-1。以結果而言，增加氫原子來源的活性、溶液極性與改以氯化鋰、溴化鋰為配基可增加反應速率，但會增加各種副產物的產率，以化合物 **4** 為主；當溫度在 80°C 以上時，反應會失敗；以 Pd/C 和氫氣的系統在室溫下無法反應，高溫下主要產生化合物 **4**；以甲酸為還原劑時會造成大量新的雜質產生；化合物 **27** 則沒有如預期般增加活性，在試過的部分反而是以沒有反應居多。

表 2-1 嘗試還原三氟甲磺酸酯基之反應條件

Starting material	Palladium	Ligand	Hydrogen source	solvent	Temperature	product
6	Pd(OAc) ₂	dppf	Et ₃ SiH	DMF	80°C	4+5
6	Pd(PPh ₃) ₄	dppf	Et ₃ SiH	benzene	100°C	4+5+6+7
6	Pd(OAc) ₂	P(t-Bu) ₃	Et ₃ SiH	benzene	80°C	4+5+6+7
6	Pd(OAc) ₂	dppf	HCOOH Et ₃ N	DMF	65°C	Unknown
6	-	-	LAH	THF	r.t.	5
6	Pd/C	Et ₃ N	H ₂	dioxane	80°C	4
27	Pd(PPh ₃) ₄	dppf	Et ₃ SiH	benzene	90°C	No reaction
27	Pd(PPh ₃) ₄	dppf	Et ₃ SiH	benzene	65°C	No reaction
27	Pd(PPh ₃) ₄	dppf	Et ₃ SiH	DMF	65°C	Unknown
27	Pd(OAc) ₂	dppf	HCOOH Et ₃ N	DMF	65°C	Unknown
27	Pd(PPh ₃) ₄	LiBr	Et ₃ SiH	THF	65°C	Unknown
27	Pd(PPh ₃) ₄	LiBr	Et ₃ SiH	THF / DMF	65°C	Unknown
27	Pd(PPh ₃) ₄	LiBr	H ₂ Sn(n-Bu) ₃	THF / DMF	65°C	4



經由多次的失敗，並分析整個催化循環(圖 2-2)，可以拼湊出反應可以加速但始終無法提高產率的原因。三氟甲磺酸酯基的催化還原循環是以鈀催化劑氧化加成(oxidative addition)到三氟甲磺酸酯基和碳中間開始，緊接著三氟甲磺酸酯基離去；最後氫原子參與還原消去(reductive elimination)，讓鈀催化劑回到四價的起始狀態並得到產物。

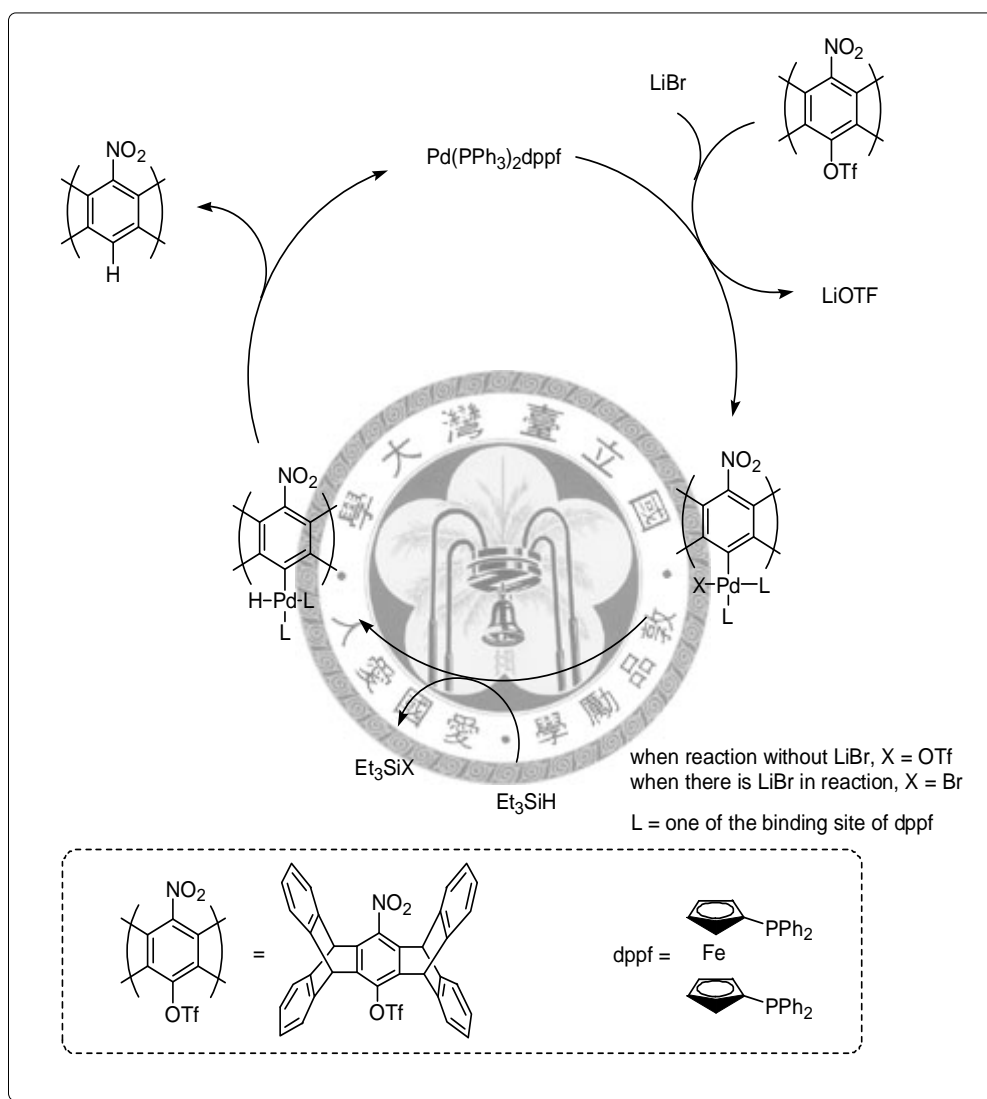


圖 2-2 Triflate group 的催化還原機制

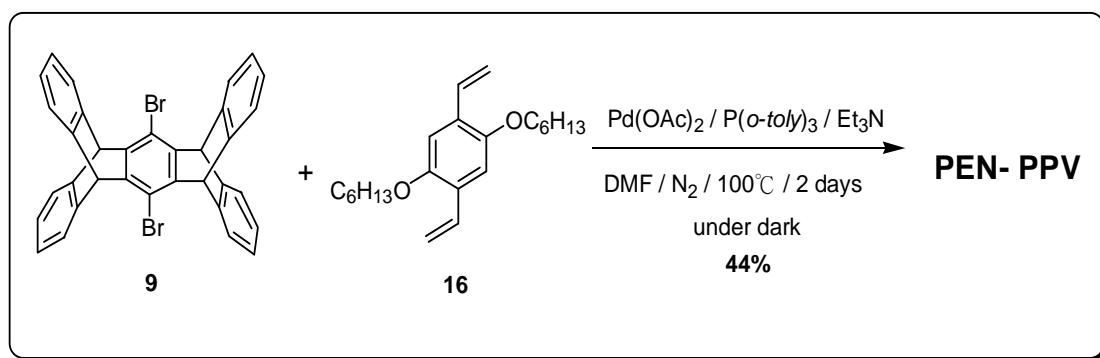
我們認為當使用氫化三丁錫(Tri-*n*-butyltin hydride)或是甲酸(Formic acid)等hydride 強度較高的試劑時，會增加還原消去的速度；而氯化鋰、溴化鋰的加入會先和鈀形成錯合物，鋰離子再和離去的三氟甲磺酸酯基結合成為穩定的鹽類增

加正向反應速率；增加溶液的極性則是可以穩定鈀的錯合物而有利反應。但這幾個條件都無法增加氧化加成的速率，我們推測是由於五苯萸之巨大立體效應 (steric effect)，使得鈀催化劑非常難以嵌入碳氧鍵的中間而開始整個催化循環，故反應不但需要長時間，產率亦不理想。

至於帶有胺基的化合物 **27**，一開始的考量是可以避免下一步的硝基還原成胺基，以簡化反應流程，同時胺基可提高五苯萸的電子密度以利三氟甲磺酸酯基的離去。但結果均不理想，推測是由於五苯萸身體部分的電子密度提高後反而不利鈀催化劑的氧化加成。

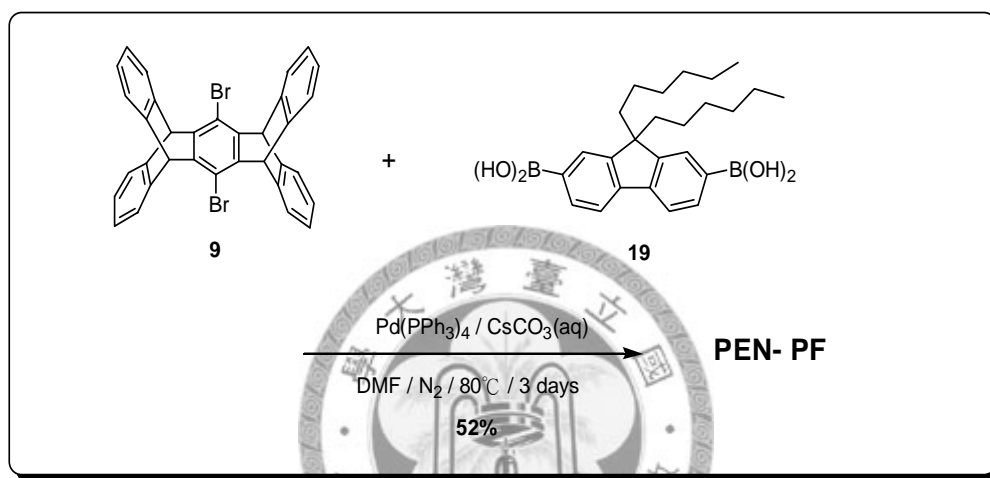
2-1-6 有機金屬催化聚合反應

PEN-PPV 的合成是利用 Heck 偶合反應，而條件如式圖 **2-16** 所示，和常見的高分子聚合 Heck 偶合反應相同。以醋酸鈀為催化劑，三甲基磷(Tri-*o*-tolyl phosphine)為配基，三乙基胺(Triethylamine)為鹼，*N,N*-二甲基甲醯胺(DMF)為溶劑在氮氣下反應兩天。由於化合物 **16** 在光照下會自身相聚合，反應必須要隔絕光照方能成功。得到的聚合物以再沉澱純化，經凝膠層析儀(gel permeation chromatogram, GPC)分析，其數目平均分子量(Mn)為 3092 Daltons，重量平均分子量(Mw)為 11856(約 15 個重複單體)，高分子分佈係數(PDI)為 3.83。



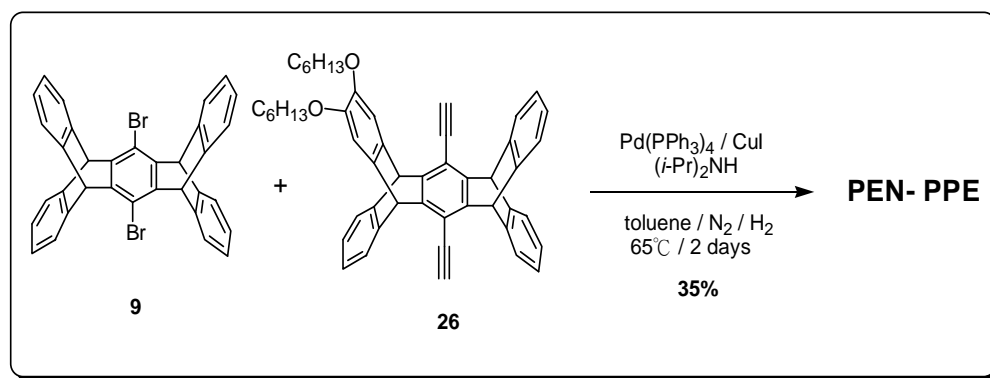
式圖 2-16 PEN-PPV 之合成

PEN-PF 用的則是 Suzuki 偶合反應。一開始是用三苯基磷鈀為催化劑，碳酸鈉(sodium carbonate)水溶液為鹼活化硼酸，甲苯為溶劑進行反應。據文獻報導，水溶液會溶解有機層中反應脫去的硼化物而有利反應，但因為起始物雙溴五苯萸和產物 PEN-PF 在甲苯和水的混合溶液中溶解度並不理想，使得產率很低(16%)；之後改用可和水互溶的 *N,N*-二甲基甲醯胺為溶劑並改用碳酸鈯(Cesium carbonate)水溶液為鹼順利解決此一問題。經再沉澱純化，其數目平均分子量 4311 Daltons，重量平均分子量 7444(約 10 個重複單體)，高分子分佈係數 1.73。



式圖 2-17 PEN-PF 之合成

PEN-PPE 是以 Sonogashira coupling 偶合反應來進行末端三鍵和苯環的連結。一樣是利用如下頁式圖 2-18 所示的常見反應條件：三苯基磷鈀為催化劑，二異丙基胺(Diisopropylamine)為鹼，甲苯為溶劑，並加入碘化亞銅(Copper(I) iodide)活化三鍵加速反應。



式圖 2-18 PEN-PPE 之合成

純化後的 PEN-PPE 數目平均分子量 7990 Daltons, 重量平均分子量 15024(約 13 個重複單體), 高分子分佈係數 1.88。

傳統上 Sonogashira reaction 很容易產生三鍵間互相結合的副產物(Glaser type 產物), 為了避免此一反應, 我們利用何東英教授於 2003 年發表的方法³⁸, 在氮氣中混入氫氣減少 Glaser type 的產生。其作用原理如式圖 2-3, Glaser 偶合發生需要等當量的二價銅或是二價鈀的存在, 只有催化劑量的碘化亞銅和三苯基磷鈀本來並不會進行此反應, 但當系統中混雜少量氧氣時, 氧氣會反覆把一價銅或是零價鈀氧化成二價而大大增加 Glaser type 的產率。混入的氫氣可以先和系統中的微量氧氣作用成水而避免上述反應之發生。

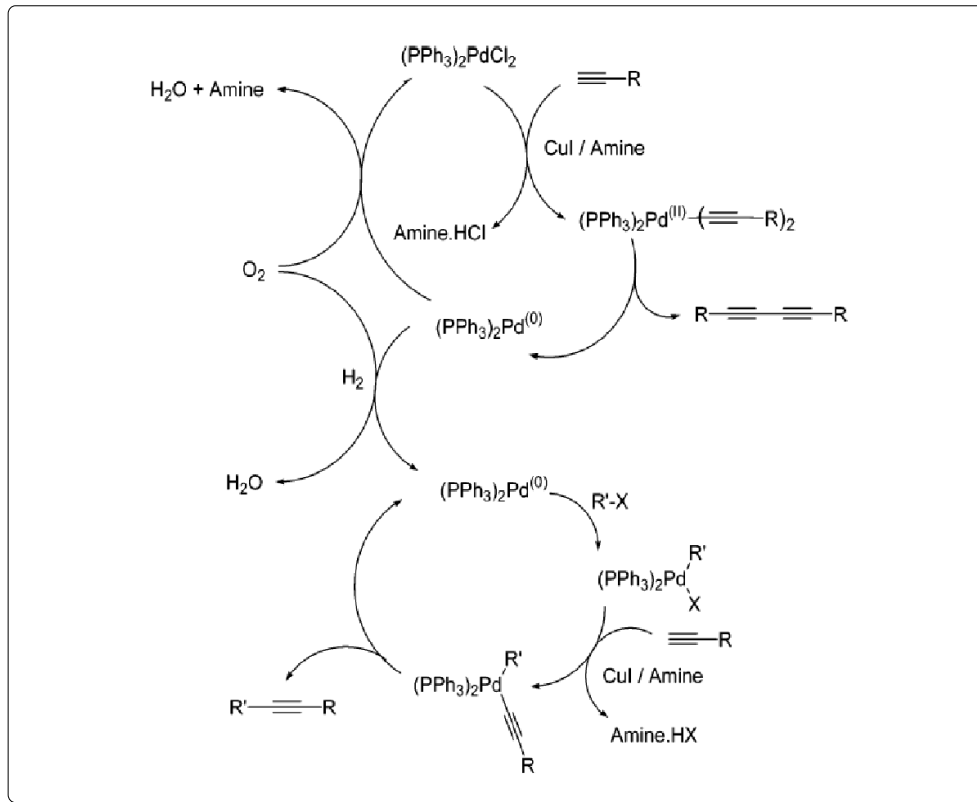


圖 2-3 氫氣於 Sonogashira coupling 中之推測作用機制

2-2 光學性質探討

2-2-1 PEN-PPV 之光學性質探討

PEN-PPV($M_n = 3$ kDa, $M_w = 11856$, $PDI = 3.8$)的吸收與螢光光譜如下圖 2-4, 相較於完全沒有五苯基結構但帶有烷氧基取代的聚苯乙烯³⁹(化合物 30, $M_n = 19$ kDa, $M_w = 49300$, $PDI = 2.7$, 見圖 2-5)及帶有三苯基結構的聚苯乙烯⁴⁰(化合物 31, $M_n = 10.4$ kDa, $PDI = 2.8$, 見圖 2-6), 其吸收峰與螢光峰皆有明顯的藍位移(blue shift)(吸收 50 nm 以上, 螢光 30 nm 以上), 比較如表 2-2。在吸收的部分, PEN-PPV 有兩個吸收峰(320 nm 及 384 nm), 和化合物 30 及化合物 31 無論是圖譜形狀和最大吸收波長皆不相似。

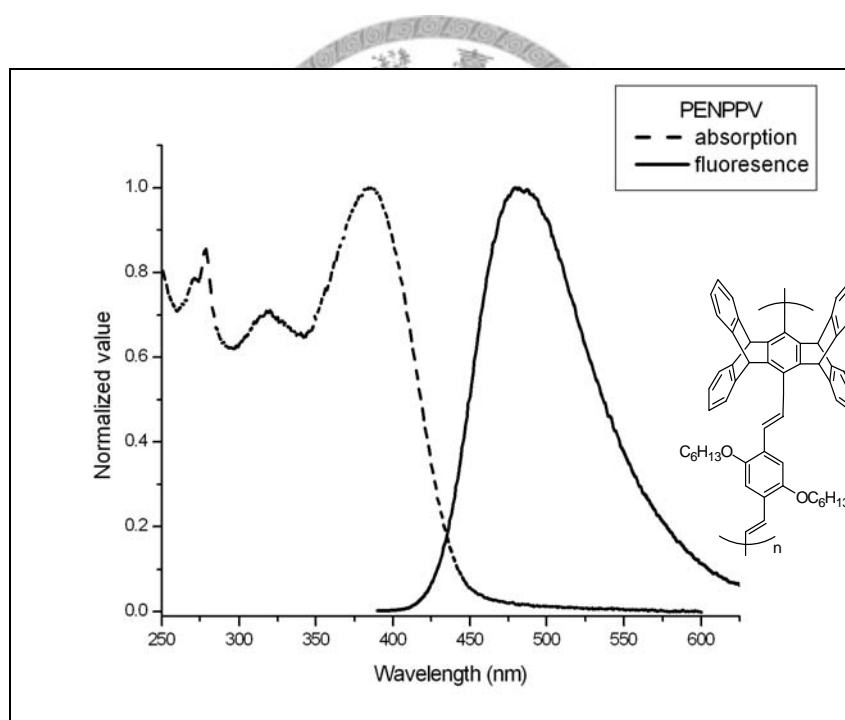


圖 2-4 PEN-PPV 室溫下於二氯甲烷中的吸收與螢光光譜

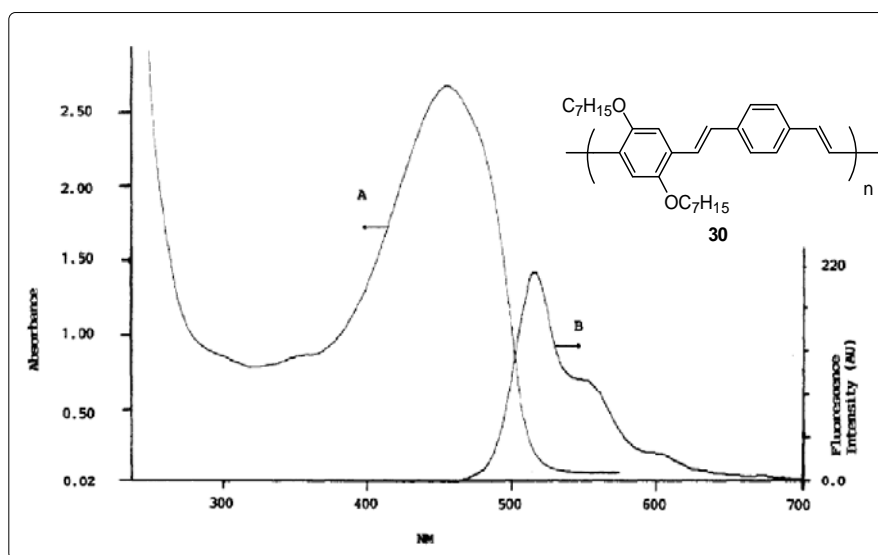


圖 2-5 化合物 30 於三氯甲烷中的吸收與螢光光譜³⁹

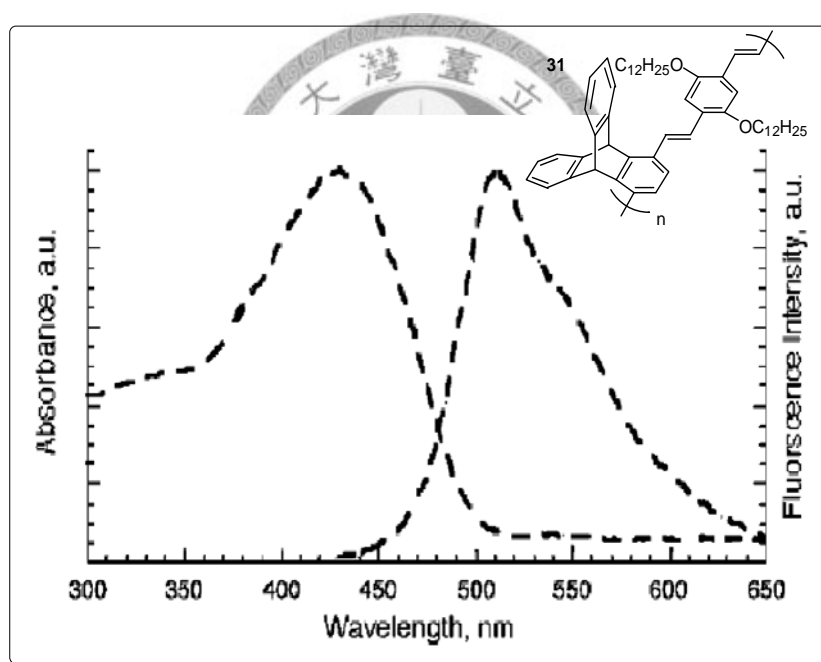


圖 2-6 化合物 31 於三氯甲烷中的吸收與螢光光譜⁴⁰

比較之下，PEN-PPV 的吸收光譜反而是接近於以對位-間位間隔連接的 PPV 化合物 **32** ($M_w = 25000$, $PDI = 1.6$, 見圖 2-7)⁴¹ 或透過空間產生共軛的化合物 **33** ($M_n = 4$ kDa, $M_w = 8300$, $PDI = 2$) 及發光團化合物 **34**⁴² (見圖 2-8) 等有限度共軛結構的 PPV; 推測是由於五苯基的巨大結構使得高分子鏈中的雙烷氧基苯和相

鄰之五苯基因立體效應而降低其共平面性。

表 2-2 不同結構 PPV 的光學性質比較

	溶劑	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	Φ_{F}	Mw
PEN-PPV	DCM	320, 384	488	0.67	11856
30 (ref 39)	CHCl ₃	459	513, 550, 601	--	49300
31 (ref 40)	CHCl ₃	439	512	--	29100
32 (ref 41)	THF	328, 406	444, 475	0.60	25000
33 (ref 42)	CHCl ₃	336, 398	462	0.92	8300
34 (ref 42)	CHCl ₃	325, 383	446	--	

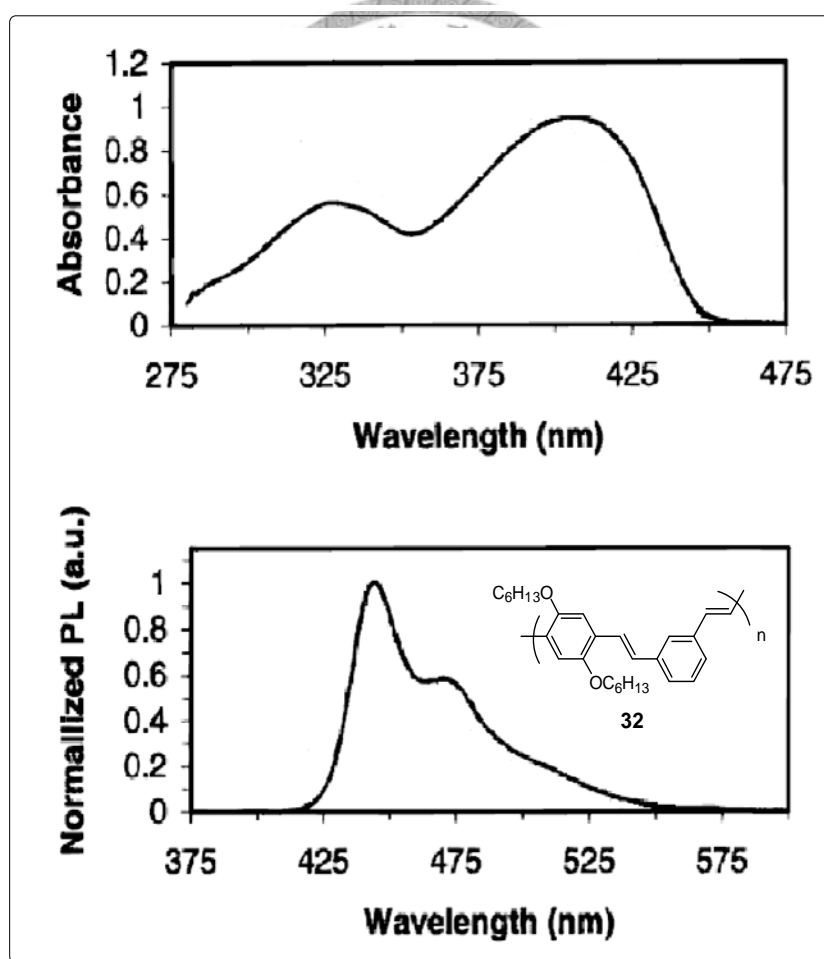


圖 2-7 化合物 32 於四氫呋喃中的吸收與螢光光譜⁴¹

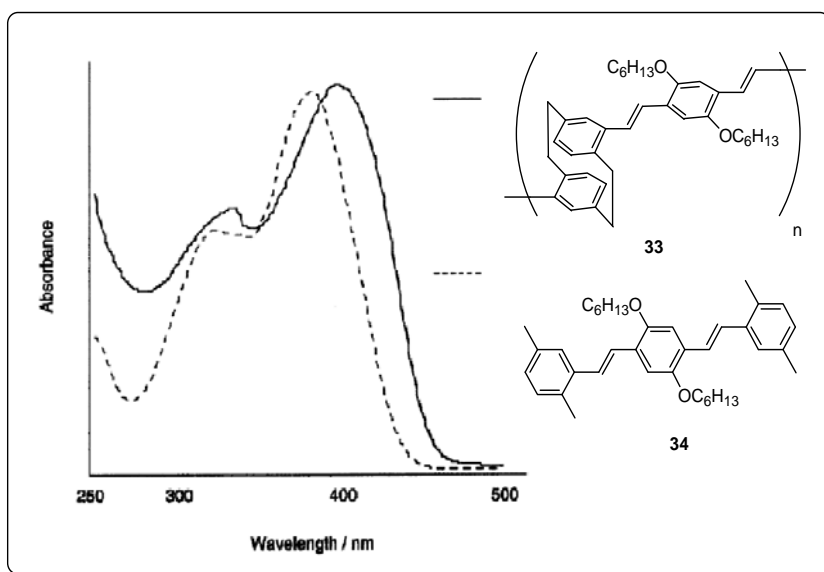


圖 2-8 化合物 33(實線部份)及化合物 34(虛線部份)

於三氯甲烷中的吸收光譜⁴²

由於 PEN-PPV 的共軛性降低，螢光的藍位移也得以解釋；。另一個特點是 PEN-PPV 螢光峰的振動結構非常不明顯，與大部分 PPV 系統(如圖 2-5 及圖 2-6) 有所不同。

2-2-2 PEN-PF 之光學性質探討

PEN-PF($M_n = 4$ kDa, $M_w = 7444$, $PDI = 1.7$)也和 PEN-PPV 有著相似的結果，其最大吸收波長與最大螢光波長也是接近於單體⁴³的數值(下頁圖 2-11)。且其振動結構較一般聚萘(一般 $M_n = 12$ kDa, $PDI = 1.7$)來的清楚。

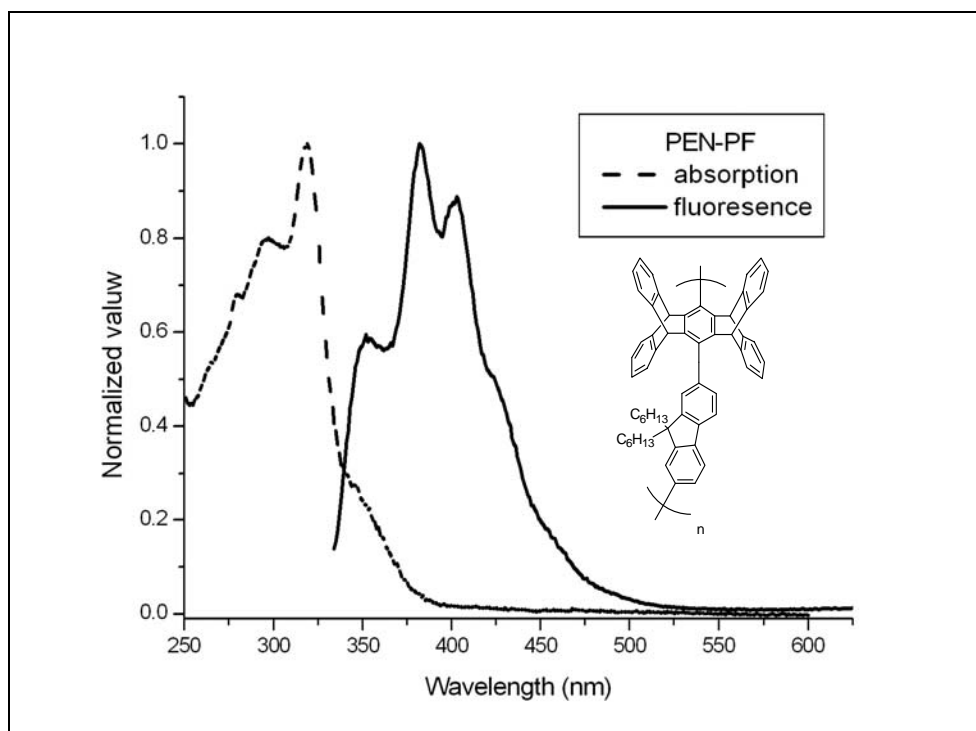


圖 2-9 PEN-PF 室溫下於二氯甲烷中的吸收與螢光光譜

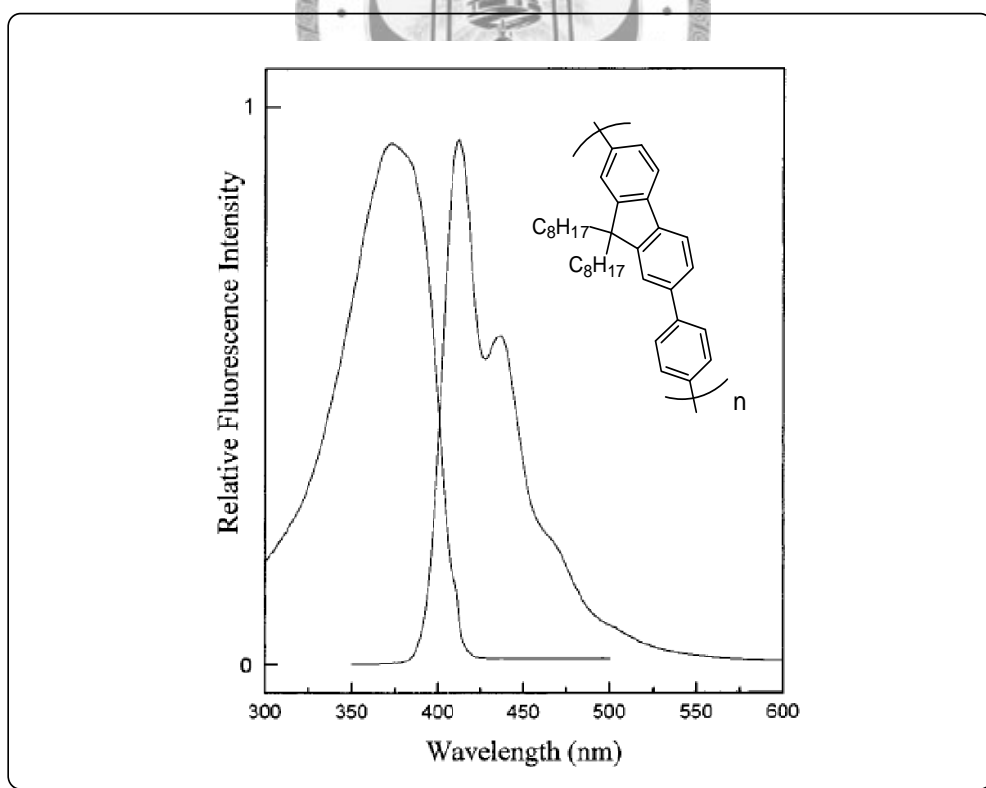


圖 2-10 一般聚萸衍伸物室溫下於三氯甲烷中的吸收與螢光光譜⁴⁴

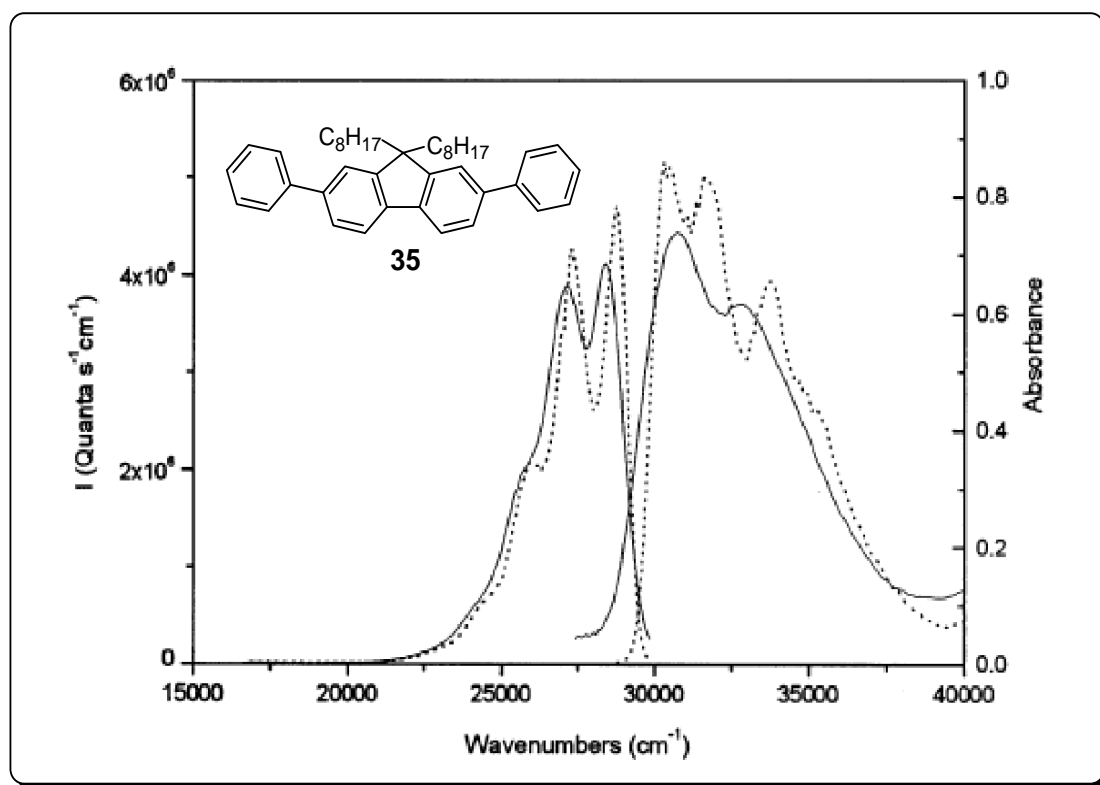


圖 2-11 化合物 35 於正十三烷中(2.4×10^{-6} M)的吸收與螢光光譜

(實線為室溫，虛線為 77 K)⁴³

另外，在 350 nm 處有一肩部構造，這在化合物 35 中並沒有發現。其螢光量子產率(0.55)較一般聚萘⁶系統(螢光量子產率普遍高於 0.8)來的低。

表 2-3 不同結構聚萘的光學性質比較

	溶劑	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	Φ_{F}	Mw
PEN-PF	DCM	295, 319	354, 382, 405	0.65	7444
一般聚萘 _(ref 44)	CHCl ₃	362	407	0.87	20400
35 _(ref 43)	<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₈	303, 324	352, 368	71	--

2-2-3 PEN-PPE 之光學性質探討

如同前言所介紹，聚苯乙炔系統是含有五苯基結構的共軛高分子中最被廣泛研究的一群，但我們合成出的 PEN-PPE($M_n = 8\text{kDa}$ ， $M_w = 15024$ ， $PDI = 1.9$)卻有著較為不一樣的光學性質：吸收光譜的部分較共聚物 **36**⁴⁵ (圖 2-13，前言中介紹的 TNT 化學感應器， $M_n = 114\text{kDa}$ ， $PDI = 2.6$ 及 $M_n = 43\text{kDa}$ ， $PDI = 6.0$)來的藍位移，比較接近寡聚物 **37**⁴⁶ (圖 2-14)的吸收光譜。較特殊的是，PEN-PPE 的 Stokes shift 高達 260 nm，比一般含有五苯基結構的聚苯乙炔大得許多(Stokes shift 多 100 nm 以內)。

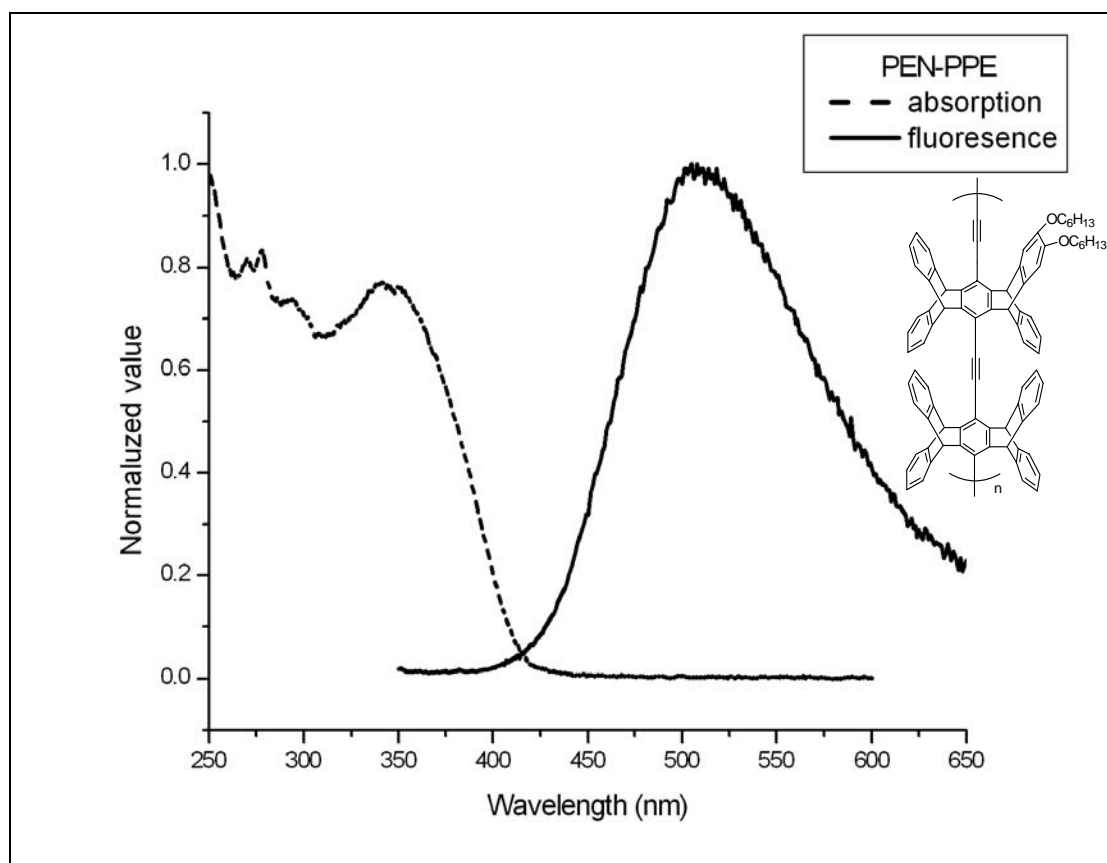


圖 2-12 PEN-PPE 於室溫下二氯甲烷中的吸收與螢光光譜

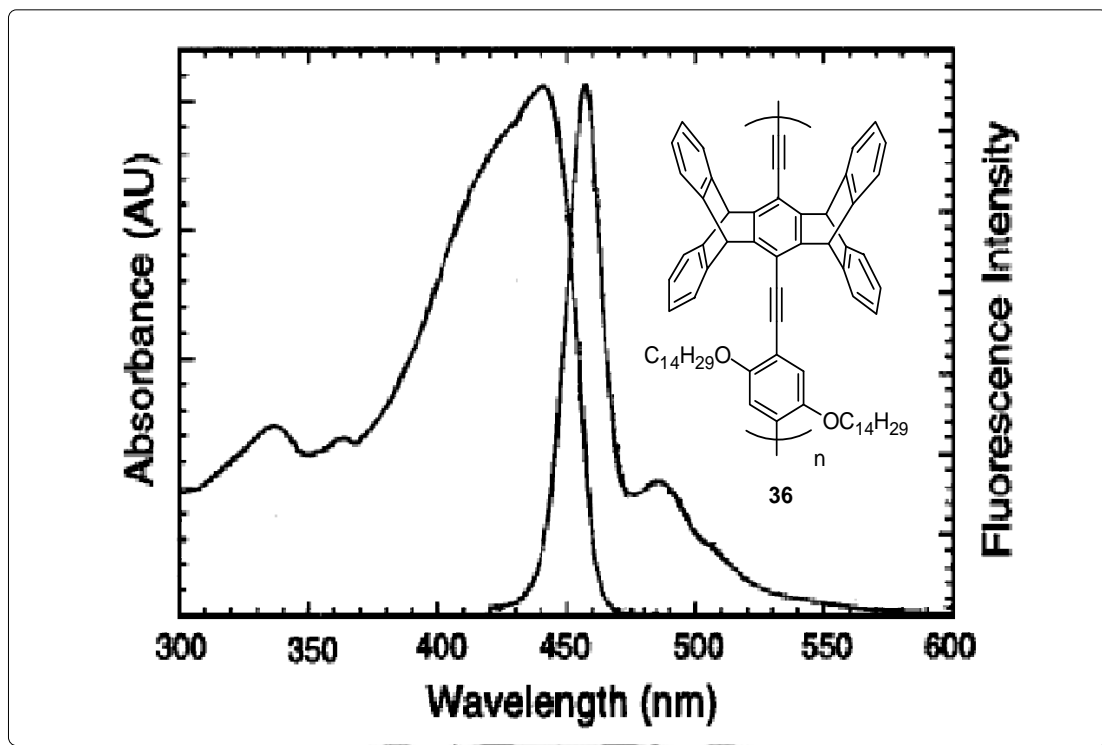


圖 2-13 化合物 36 於室溫下二氯甲烷中的吸收與螢光光譜⁴⁵

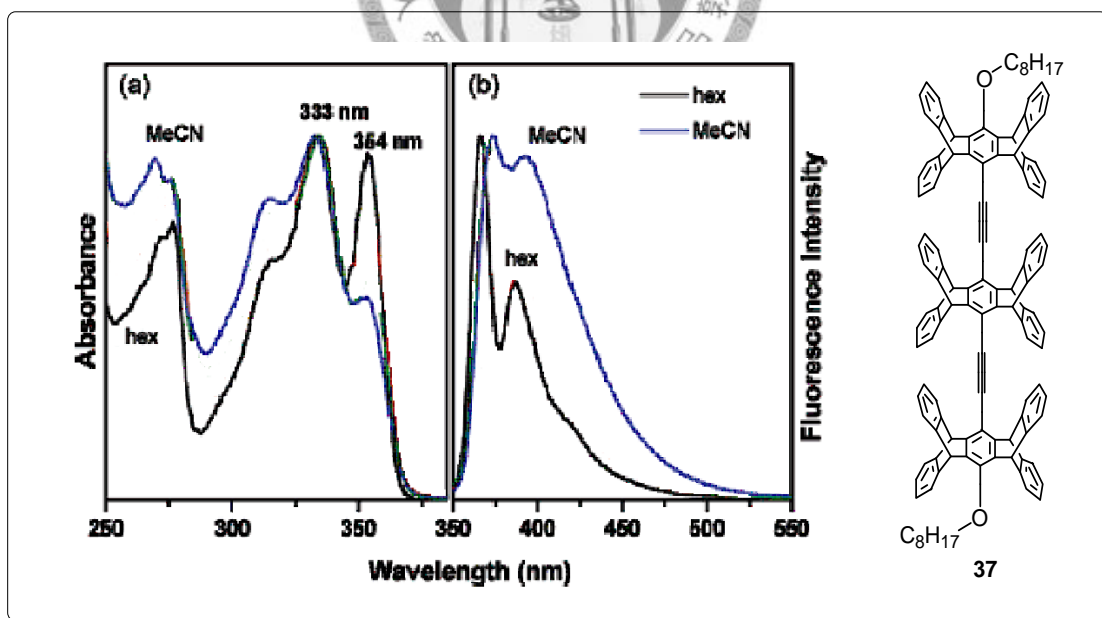


圖 2-14 化合物 37 於室溫下不同極性溶劑中的吸收光譜(a)與螢光光譜(b)⁴⁶

經由量測不同極性溶劑下的螢光光譜及螢光量子產率，發現 PEN-PPE 的最大螢光放射波長會隨著溶劑極性的增加而發生紅位移(見下頁圖 2-15)，螢光量子產率也隨之下降，呈一典型分子內電荷轉移(intramolecular charge transfer, ICT)的特性。

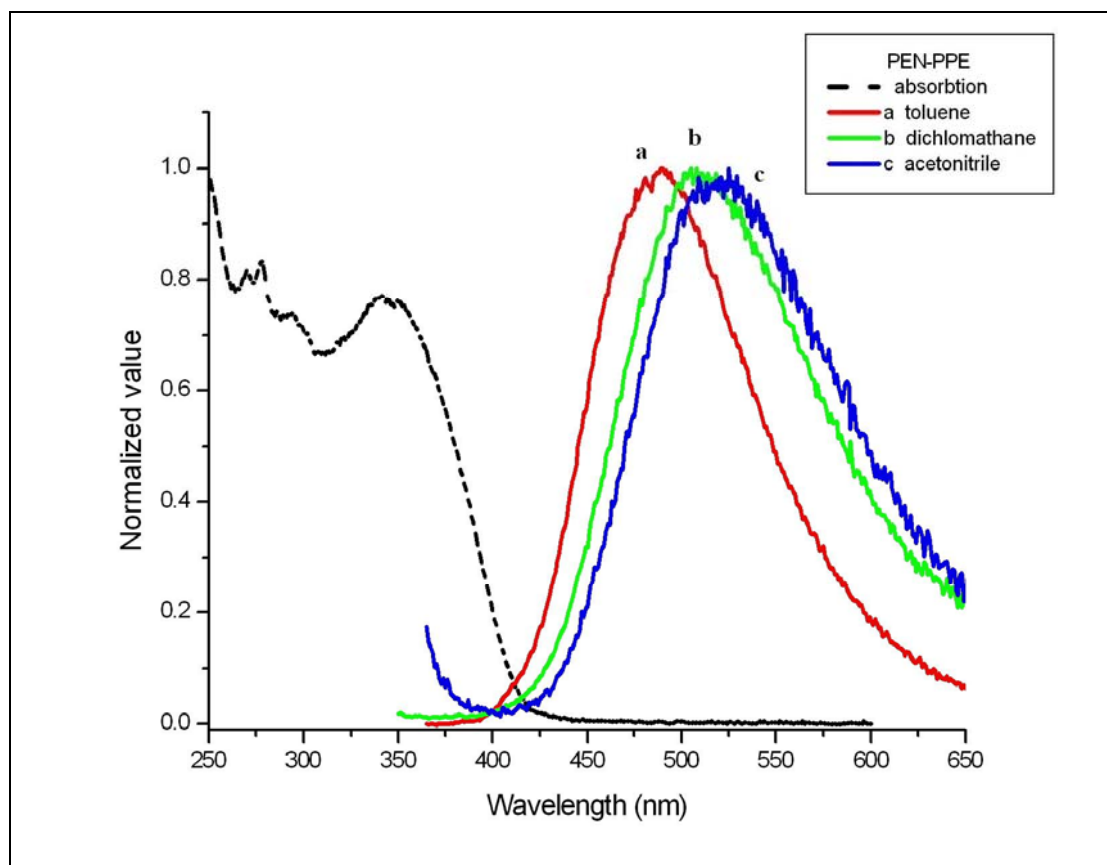


圖 2-15 PEN-PPE 於室溫下不同極性溶劑中的螢光光譜

在 2004 年，Swager 提出利用 hyperconjugation(如下圖 2-16)的方式調控 PPV 分子主鏈上的電荷密度⁴⁷；雖然五苯萸中間苯環與周圍苯環並沒有共軛，但由於其三度空間的結構，周圍苯環依然可以與共軛高分子以 hyperconjugation 相溝通。所以原本用以增加溶解度的烷氧鏈會作為予體(donor)，把電子傳給作為受體(acceptor)的共軛高分子主鏈產生分子內電荷轉移。

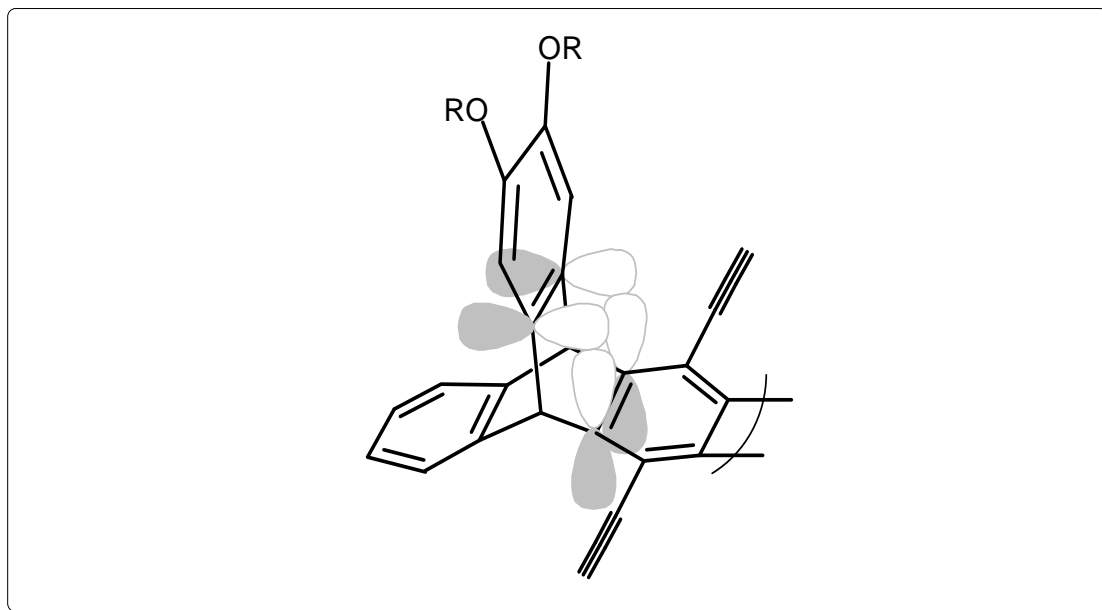


圖 2-16 hyperconjugation 示意圖

由於烷氧鏈相對於整條共軛高分子鏈而言並不對稱，造成比化合物 **37** 更大的紅位移。另外紅位移也有可能來自於相鄰兩個五苯莖不共平面時放光的貢獻⁸，但由於 PEN-PPE 的光譜較平滑而不易被證實。

表 2-4 不同結構聚苯乙炔的光學性質比較

	溶劑	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{fl}}(\text{nm})$	Φ_{F}	Mw
PEN-PPE	toluene	--	476	0.46	15024
	DCM	341	504	0.21	--
	CH ₃ CN	--	525	0.08	--
36 (ref 45)	DCM	441	457	0.50	296400
37 (ref 46)	CHCl ₃	334	368	0.60	--

第三章 結論

1. 我們成功合成出雙溴五苯萸及含有五苯萸結構之共軛高分子 PEN-PPV、PEN-PF 及 PEN-PPE。
2. 具有五苯萸結構的 PEN-PPV 及 PEN-PF 較一般不具五苯萸結構的聚苯乙烯及聚萘來的藍位移，無論是吸收或是螢光光譜，推測是由於五苯萸巨大結構的立體效應減低共軛高分子的共平面性。
3. PEN-PPE 具有分子內電荷轉移的性質，推測是四周苯環上的烷氧鏈作為電子予體，利用 hyperconjugation 把電子傳給共軛高分子鏈。
4. 如果希望進一步研究五苯萸結構於共軛高分子之運用，必須開發出新的反應條件以改善雙溴五苯萸的產率。

第四章 實驗部分

4-1 實驗藥品與溶劑

(1) 實驗所使用之藥品如表 4-1(*代表常溫下為液體藥品之沸點溫度)

表 4-1 實驗所使用之藥品

編號	藥品名稱	分子式	分子量	熔點 沸點*(°C)	廠牌
1	Ammonium dihydrogen phosphate (磷酸二氫銨)	H ₆ NO ₄ P	115.02	190	Ac
2	Anthracene (蒽)	C ₁₄ H ₁₀	178.23	215~218	Ac
3	<i>p</i> -Benzoquinone (對苯醌)	C ₆ H ₄ O ₂	108.09	113~115	Te
4	1, 1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene (雙二苯基膦二茂鐵)	C ₃₄ H ₂₈ FeP ₂	554.39	182-184	St
5	Hydrobromic acid (33% in acetic acid) (氫溴酸 33%醋酸溶液)	HBr	80.90	126-128	Ac
6	Barium acetate (醋酸鋇)	C ₄ H ₆ BaO ₄	255.41	--	Ba
7	Boron tribromide (三溴化硼)	BBr ₃	250.52	92.1*	Ac
8	1-Bromohexane (1-溴己烷)	C ₆ H ₁₃ Br	165.07	154-158*	Ac

編號	藥品名稱	分子式	分子量	熔點 沸點*(°C)	廠牌
9	Bromine (溴)	Br ₂	159.80	58.7*	Ac
10	2,3-Butanedione (2,3 丁二酮)	C ₄ H ₆ O ₂	86.09	88*	Ac
11	<i>t</i> -Butyl nitrite (亞硝酸三級丁酯)	C ₄ H ₉ NO ₂	103.12	10*	Ac
12	<i>n</i> -Butyllithium (2.5M in hexane) (正丁基鋰)	C ₄ H ₉ Li	64.05	60-80*	Ac
13	Cesium carbonate (碳酸銫)	Cs ₂ CO ₃	325.82	610	Ac
14	Copper(II) bromide (溴化銅)	CuBr ₂	223.36	498	La
15	Copper(I) iodide (碘化銅(I))	CuI	190.45	605	La
16	Diisopropylamine (二異丙基胺)	C ₆ H ₁₅ N	101.19	84*	Ac
17	Fluorene (芴)	C ₁₃ H ₁₀	166.22	112-116	Af
18	Formic acid(90%) (甲酸)	CH ₂ O ₂	46.02	101*	Sm
19	Formaldehyde(37%) (甲醛)	CH ₂ O	30.02	97*	R
20	Hydrazine hydrate(64%) (聯胺)	N ₂ H ₄ •XH ₂ O	50.06	120*	Ac

編號	藥品名稱	分子式	分子量	熔點 沸點*(°C)	廠牌
21	Hydrochloric acid (鹽酸)	HCl	36.46	57*	E
22	Hydroquinone (氫醌)	C ₆ H ₆ O ₂	110.11	170-174	Ac
23	Hydroxylammonium chloride (鹽酸羥胺)	HONH ₃ Cl	69.49	155-157	Sh
24	Hypophosphorous acid (次 磷酸)	H ₃ PO ₂	66.00	108*	La
25	Iodine (碘)	I ₂	126.90	113	Sh
26	Lithium aluminum hydride (氫化鋁鋰)	LiAlH ₄	37.95	125	Ac
27	Lithium bromide (溴化鋰)	LiBr	86.84	550	Ac
28	1,4 naphthoquinone (1,4 萘醌)	C ₁₀ H ₆ O ₂	158.15	128.5	Ac
29	Palladium on activated carbon, 10% Pd	Pd	106.42	---	Ac
30	Palladium acetate (醋酸鈹)	C ₄ H ₆ O ₄ Pd	224.49	205	Ac
31	Paraformaldehyde (聚甲醛)	(CH ₂ O) _n	30.02	120-170	R
32	Potassium bromate (溴酸鉀)	KBrO ₃	167.00	350	Sh
33	Potassium carbonate (碳酸鉀)	K ₂ CO ₃	138.21	891	Sc
34	Potassium hydroxide (氫氧化鉀)	KOH	56.11	360	Sh

編號	藥品名稱	分子式	分子量	熔點 沸點*(°C)	廠牌
35	Potassium iodide (碘化鉀)	KI	166.00	686	Sh
36	Potassium <i>tert</i> -butoxide (三級丁醇鉀)	C ₄ H ₉ KO	112.21	--	La
37	Sodium bicarbonate (碳酸氫鈉)	NaHCO ₃	84.00	270	Sh
38	Sodium borohydride (硼氫化鈉)	NaBH ₄	37.83	400	Ac
39	Sodium carbonate (碳酸鈉)	Na ₂ CO ₃	105.98	851	Sh
40	Sodium hydroxide (氫氧化鈉)	NaOH	39.99	--	Sh
41	Sulfuric acid (硫酸)	H ₂ SO ₄	98.07	290*	Sm
42	Tetrachloro- <i>p</i> -benzoquinone (四氯對苯醌)	C ₆ Cl ₄ O ₂	245.87	290	Ac
43	Tetrakis(triphenyl- phosphine) Palladium (三苯基磷鈀)	C ₇₂ H ₆₀ P ₄ Pd	1155.58	100-105	Tc
44	Tin(II) chloride (氯化錫)	SnCl ₂	189.60	246	Sh
45	Triethylamine (三乙基胺)	C ₆ H ₁₅ N	101.19	89*	Ac
46	Triethylsilane (三乙基矽)	C ₆ H ₁₆ Si	116.28	107-108*	Ac

編號	藥品名稱	分子式	分子量	熔點 沸點*(°C)	廠牌
47	Trifluoromethane-sulfonic anhydride (三氟甲磺酸酐)	C ₂ F ₆ O ₅ S ₂	282.12	80*	Ac
48	Trifluoromethane-sulfonyl chloride (三氟甲磺醯氯)	CClF ₃ O ₂ S	168.51	29-32*	Ac
49	Triisopropyl borate (硼酸三異丙酯)	C ₉ H ₂₁ BO ₃	188.07	140*	Ac
50	Trimethyl orthoformate (原甲酸三甲酯)	C ₄ H ₁₀ O ₃	106.12	101-102*	Ac
51	Trimethylsilyl acetylene (三甲基矽乙炔)	C ₅ H ₁₀ Si	98.22	52*	La
52	Tri- <i>n</i> -butyltin hydride (氫化三正丁基錫)	C ₁₂ H ₂₈ Sn	291.04	80*	La
53	Triphenyl phosphine (三苯基磷)	C ₁₈ H ₁₅ P	262.28	78-82	Ac
54	Tri- <i>o</i> -tolyl phosphine (三 甲 苯基磷)	C ₂₁ H ₂₁ P	304.36	124-126	Tc
55	Tri- <i>tert</i> -butylphosphine (三-(三級丁基)磷)	C ₁₂ H ₂₇ P	202.32	20	Ac
56	Sodium thiosulfate (硫代硫酸鈉)	Na ₂ SO ₃	142.04	48	Sh

(2)實驗所使用之溶劑如表 4-2

表 4-2 實驗所使用之溶劑

編號	溶劑名稱	分子式	分子量	沸點(°C)	廠牌
1	Acetic acid (醋酸)	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	118.0	Te
2	Acetone (丙酮)	C ₃ H ₆ O	58.08	56.2	Te
3	Acetonitrile (乙腈)	C ₂ H ₃ N	41.04	81.5	Al
4	Benzene (苯)	C ₆ H ₆	78.11	81.6	Te
5	Chloroform (氯仿)	CH ₃ Cl	119.38	61.0	Te
6	Dichloromethane (二氯甲烷)	CH ₂ Cl ₂	88.93	40.1	M
7	<i>N,N</i> -Dimethylformamid (<i>N,N</i> - 二甲基甲醯胺)	C ₇ H ₇ NO	73.09	153.0	Al
8	1,4-Dioxane (1,4-二氧陸園)	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	101.0	Al
9	Ethyl acetate (乙酸乙酯)	C ₄ H ₈ O ₂	88.10	77.0	M
10	Isopropanol(異丙醇)	C ₃ H ₈ O	60.09	81-83	M
11	Hexane (正己烷)	C ₆ H ₁₄	86.18	69.0	M
12	Mesitylene (1,3,5-三甲基苯)	C ₉ H ₁₂	120.19	164.6	Te
13	Methanol (甲醇)	CH ₄ O	32.04	64.7	Te
14	Tetrahydrofuran (四氫呋喃)	C ₄ H ₈ O	72.11	66.0	E
15	Toluene(甲苯)	C ₇ H ₈	92.14	111	Al

Ac: Acros

Af: Alfa

Al: Aldrich

Ba: baker

E: ECHO

La: Lancaster

M: Merck

N: NASA

R: Riedel-de Haën

Sc: Scharlau

Sh: SHOWA

Sm: SHIMAKYU

St: Strem

Tc: TCI

Te: TEDIA

4-2 實驗儀器與方法

1 高磁場核磁共振儀 (Nuclear Magnetic Resonance, 400 MHz) ; Bruker AVANCE 400 MHz ; VARIAN Mercury plus 400 MHz

鑑定方法先將待測物溶於三氯甲烷-氘(Chloroform-D1)或二甲亞砜-氘(Dimethyl sulfoxide-D6)，放入試管後即可利用核磁共振儀鑑定，藉由測量 ^1H 與 ^{13}C 光譜圖判斷化合物之結構。而三氯甲烷-氘的化學位移(Cheical Shift)單位為 $^1\text{H} \delta = 7.24$ 、 $^{13}\text{C} \delta = 77.00$ ，二甲亞砜-氘的化學位移單位為 $^1\text{H} \delta = 2.50$ 、 $^{13}\text{C} \delta = 39.52$ 。光譜圖的化學位移單位為 ppm，耦合常數單位為 Hz。s 代表 singlet；d 代表 doublet；t 代表 triplet；quint 代表 quintert；tt 代表 triplet-triplet；m 代表 multiplet。

2 紅外線吸收光譜儀 (FT-Infrared Spectrometer) ; Bruker VECTOR22 Spectrometer and JASCO FT/IR-460 Plus :

紅外線輻射波長介於 400~4000nm 之間，在有機化合物中鍵結原子間如果發生振動，將對紅外光產生共振吸收，若有機化合物含有某一特殊官能基時，將會吸收某特定波長的紅外光。因此紅外光吸收光譜儀可以用來鑑定化學鍵結的種類。

測量紅外線吸收光譜的方法如下：樣品的製備是利用溴化鉀(potassium bromide)和少數樣品混合後研磨成粉，再利用壓片設備將粉末壓成薄而透明的鹽片，測量時先以空氣為背景吸收進行掃瞄，再將樣品固定好後即可進行穿透式掃描分析，利用所測得之光譜鑑定官能基。

3 高解析度質譜儀 (High Resolution MASS) ; FINNIGAN MAT 95S :

國立中央大學貴重儀器中心代測樣品。

4 紫外光/可見光吸收光譜儀 (Ultraviolet/Visible Spectrophotometer) ; VARIAN Cary300 Bio型

紫外光/可見光吸收光譜可用來偵測原子軌域中，電子被激發而產生躍遷的情形，因此放射光的波長和物質內的電子結構相關。測量紫外光/可見光(UV/Vis)吸收光譜，樣品製備如下：先將溶劑放入石英管中，放進光譜儀的樣品槽，設定儀器參數後，作空白校正。空白校正後，再將樣品溶液放入石英管中進行掃描，即可得到所需光譜。

5 螢光光譜儀(Fluorescence Spectrometer) : PTI C60型

螢光光譜可以用來偵測發光團分子之電子被激發並以放光的形式回基態，所以放射光的波長亦同樣和物質內的電子結構有關。因為螢光光譜儀靈敏度非常高，在樣品的配製上，要先將配製適當濃度的樣品溶液放入石英管中，在紫外光/可見光吸收光譜儀進行掃描，使紫外光/可見光吸收光譜上，樣品的最大吸收度在0.1附近，並確定激發波長後，再將放入樣品溶液的石英管放進螢光光譜儀中進行掃描，即可得到所需光譜。

【螢光量子產率之量測步驟】

- (1) 將少許標準品置於小樣品瓶中，加入適當溶劑溶解，吸取約4毫升容於石英樣品槽中，在UV吸收光譜儀校準後，選定激發波長。
- (2) 選定激發波長後，將標準品之吸收值控制在0.09-0.11之間，再將樣品槽以小血清塞塞住，利用針頭以氮氣將溶液吹氣5分鐘除氧後，再測一次 UV 光譜儀，將激發波長位置之吸收值紀錄。
- (3) 測量完 UV 吸收光譜儀之後，將樣品槽置於螢光光譜儀中量測，將所得圖譜予以積分，再將積分值紀錄，為求量測的再現性，重複上述步驟至少一次，以求兩次誤差在 $\pm 5\%$ 之內。
- (4) 測量完標準品後，再依序量測待測化合物溶液，量測過程比照標準品。最後

以下列所示之螢光量子產率公式，計算待測化合物之螢光量子產率。

$$\Phi_f = \frac{\frac{F_a}{A_a} \times n_{\text{solvent}}^2}{\frac{F_s}{A_s} \times n_{\text{hexane}}^2} \times \Phi_{fs}$$

F_a ：分析物的螢光積分值

A_a ：分析物的 UV 吸收值

F_s ：標準品的螢光積分值

A_s ：標準品的 UV 吸收值

n ：溶劑折射係數

Φ_{fs} ：標準品的螢光量子產率

(5) 標準品與激發波長選定：

化合物	激發波長	螢光量子產率
菲	314	0.13
蔥	338	0.27
9,10-二苯基蔥	371	0.93

6 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography)；Waters Alliance 2695

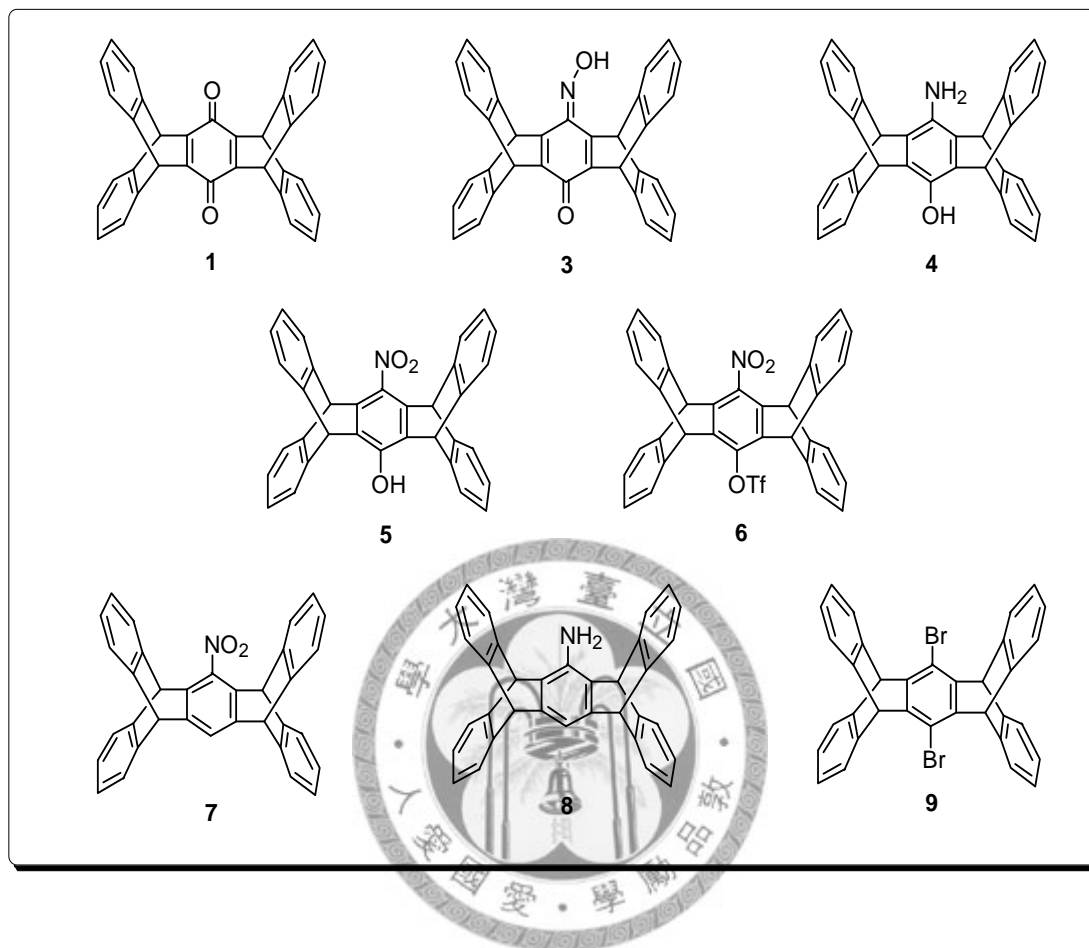
凝膠滲透層析儀乃利用分子大小來作為分離依據的層析儀，配合標準品建立之校正曲線，可以內插法得到高分子之平均重量分子量及高分子分佈係數 (polydispersity index) 等資訊。

本實驗實用的是 Waters Alliance 2695 的系統，利用 Styrgel® 的 HR3 及 HR4E 兩支管柱串聯以分離不同大小高分子，以聚苯乙烯 (polystyrene) 標準品建立校正曲線，並以 254 nm 的吸收值作為偵測訊號。沖提液為 THF，流速為 1 mL/min。

7 熔點測定儀；MEL-TEMP II

所測熔點均未經校正。

4-3 實驗步驟



五苯萹醌(化合物 1)之合成

取蔥(159.0 g, 0.89 mol)與對苯醌(60.0 g, 0.56 mol)置於 2L 二口圓底瓶，加入 900 mL 的 1,3,5-三甲基苯，機械攪拌下 160°C 加熱迴流 1 天，冷卻後抽氣過濾，收集固體，以 1000 mL 的正己烷加熱至沸騰，趁熱抽氣過濾，再將固體分別置於三個 2 L 的燒杯中，分別倒入 1.5 L 的醋酸並加熱至固體溶解，溴酸鉀(30.0 g, 0.18 mol)以 300mL 熱水溶解，攪拌下各加 100mL 於醋酸溶液中，攪拌 10 分鐘，靜置冷卻至 45°C 後抽氣過濾，固體以 250mL 乙酸乙酯煮沸，冷卻後過濾，產物為黃色固體，產率 31%。熔點 > 300°C；¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.76 (s, 4H)、6.97~6.99 (m, 8H)、7.36~7.38 (m, 8H) (附圖 1)。

五苯萘醌肟(化合物 3)之合成

取化合物1(20.0 g, 43mmol)置於1 L圓底瓶加入800 mL的四氫呋喃，於油浴鍋中加熱溶解，慢慢滴加鹽酸羥胺溶液(13.9g, 200 mmol溶於50mL水及50mL四氫呋喃)，加入14 mL鹽酸(37%)，加熱迴流反應三天。減壓濃縮抽乾，固體用二氯甲烷及飽和碳酸氫鈉水溶液萃取至中性，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，以二氯甲烷/正己烷 = 1/1管柱層析純化產物，待未反應完之化合物1沖出後，把沖提液比例慢慢提高到純二氯甲烷，產物為橘色固體，產率79%。熔點 $>300^{\circ}\text{C}$ ； $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.85 (s, 1H)、5.92 (s, 1H)、5.96 (s, 1H)、6.80 (s, 1H)，6.94~6.97 (m, 8H)、7.30~7.38 (m, 8H) (附圖2)。

胺基五苯萘酚(化合物 4)之合成

取化合物3 (20.0 g, 42.1 mmol)與氯化錫(23.9 g, 126.3 mmol)，置於1000-mL圓底瓶，加入600 mL的二氯甲烷與6 mL的鹽酸(37%)，加熱迴流反應16小時。減壓濃縮抽出二氯甲烷300mL，再用乙酸乙酯及10%氫氧化鈉水溶液萃取至中性，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，固體以50mL二氯甲烷及50mL四氫呋喃超音波震盪20分鐘，過濾，產物為白色固體，產率82%。熔點 $>300^{\circ}\text{C}$ (文獻值 $>300^{\circ}\text{C}$)； $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.15 (s, 2H)、6.37 (s, 2H)、7.04~7.08 (m, 8H)、7.49~7.59 (m, 8H) (附圖3)。

硝基五苯萘酚(化合物 5)之合成

取化合物 4(5.0 g, 11.0 mmol)置於 500-mL 有側圓底瓶，油浴加熱 110°C 下抽真空通氫氣重複四次，利用針筒打入 250 mL 無水的四氫呋喃及 7 mL 的亞硝酸三級丁酯(90%，52.5 mmol)，攪拌至溶液變深紅色澄清後，再緩慢打入 1 mL 的次磷酸(90%，21.3 mmol)，外接油管以排放產生之氣體，室溫下反應 16 小時。利用減壓濃縮抽乾四氫呋喃，再用二氯甲烷及 10%氫氧化鈉水溶液萃取至中性，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，以二氯甲烷/正己烷 = 1/3 管柱層析純化產

物，待副產物化合物 **1** 沖出後，把沖提液比例慢慢提高到二氯甲烷/正己烷 = 1/1，產物為黃色固體，以二氯甲烷及正己烷再結晶，產率 66%。熔點 $>300^{\circ}\text{C}$ ； $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.57 (s, 1H), 5.74 (s, 2H), 5.91 (s, 2H), 6.98-7.02 (m, 8H), 7.36-7.42 (m, 8H) (附圖 4)

化合物 6 之合成

取化合物 **5** (5.3g, 10.7 mmol) 置於 500-mL 圓底瓶，加入 200 mL 的二氯甲烷攪拌至固體溶解，再加入 1.5 mL 三乙基胺(10.8 mmol)及，冰浴下慢慢加入 1.8 mL 三氟甲磺酸酐(10.8 mmol)，室溫下攪拌兩小時。反應完全後後以二氯甲烷及飽和食鹽水萃取，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾二氯甲烷後利用管柱層析純化產物，沖提液為二氯甲烷/正己烷=1/10，產物為淡黃色固體，產率 78%。熔點 $>300^{\circ}\text{C}$ ； $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.73 (s, 2H), 5.74 (s, 2H), 6.98-7.03 (m, 8H), 7.35-7.38 (m, 8H) (附圖 5)； $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 48.6, 49.8, 124.3 (2C), 125.9, 126.0, 138.5, 138.8, 139.4, 142.6, 142.8 (2C) (附圖 21)；IR (KBr) $1530(\text{N}=\text{O})\text{ cm}^{-1}$ (附圖 26)；分子式 $\text{C}_{35}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{NO}_5\text{S}$ ；FAB-HRMS 理論值(M^+) 623.1014。

化合物 7 之合成

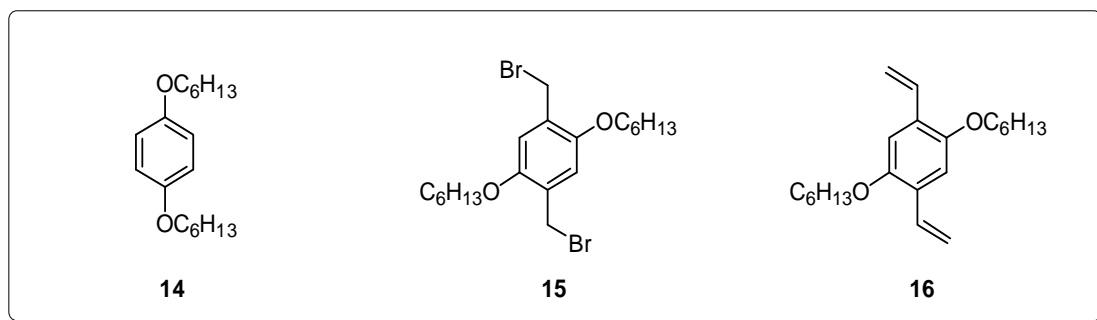
取化合物 **6** (100 mg, 0.16 mmol) 置於 10-mL 有側試管，加入 16 mg 雙二苯基磷二茂鐵(0.028 mmol)、34mg 三苯基磷鉍(0.029 mmol)，抽真空通氬氣重複四次；再以針筒打入 1 mL 無水苯及 0.5 mL 三乙基矽(3.1 mmol)，隔絕光照下 65°C 加熱三天。以二氯甲烷溶解產物並收集十管的量，減壓濃縮抽乾所有溶劑及三乙基矽，利用管柱層析純化產物，沖提液為乙酸乙酯/二氯甲烷/正己烷=1/1/6，取前部出來的混合物進行下一步反應。特別純化後的產物熔點 $281-282^{\circ}\text{C}$ ； $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.39 (s, 2H), 5.77 (s, 2H), 6.97-6.99 (m, 8H), 7.31-7.38 (m, 8H), 7.58 (s, 1H) (附圖 6)

化合物 8 之合成

取上一步含有化合物 7 的混合物 580 mg 和 30 mL 二氧陸園混合，加入 115 mg Pd/C(鈀吸附於活性碳上，Palladium on activated carbon，10%)及 5 mL 聯胺(64%-65%，103.3 mmol)，110°C 加熱迴流 12 小時。待冷卻至室溫後以矽藻土(celite)過濾除去 Pd/C，減壓濃縮抽乾二氧陸園，以二氯甲烷及飽和食鹽水萃取，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，得混合物固體 520 mg。特別純化後的產物 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.01 (s, 2H), 5.29 (s, 2H), 5.62 (s, 2H), 6.92-6.94 (m, 8H), 7.13 (s, 1H), 7.27-7.33 (m, 8H) (附圖 7); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 49.2, 54.2, 113.2, 123.4, 123.5, 125.0, 125.1, 128.9, 144.3, 144.9, 145.4, 145.6 (附圖 22), FAB-HRMS 理論值(M^+) 445.1830。

雙溴五苯萘(化合物 9)之合成

取上一步含有化合物 8 的混合物 520mg 置於 250 mL 有側圓底瓶，加入 1.31g 溴化銅(5.86 mmole，以純的化合物 8 計算為 5 當量)，抽真空通氫氣重複四次；以針筒打入 90 mL 無水乙腈，65°C 加熱 40 分鐘後打入 5.2 mL 亞硝酸三級丁酯(90%，39 mmol)，外接油管以排放產生之氣體，繼續加熱 12 小時。減壓濃縮抽乾溶劑，以大量水及二氯甲烷萃取，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，利用管柱層析純化產物，沖提液為二氯甲烷/正己烷=1/6。所得固體以二氯甲烷/正己烷再結晶，產物為白色固體，產率從化合物 7 開始計算為 10%。熔點>300°C； $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.86 (s, 4H), 6.94-6.97 (m, 8H), 7.34-7.37 (m, 8H) (附圖 8)； $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 53.9, 116.0, 123.9, 125.6, 144.0, 144.3 (附圖 23)；FAB-HRMS 理論值: 585.9932。



化合物 14 之合成

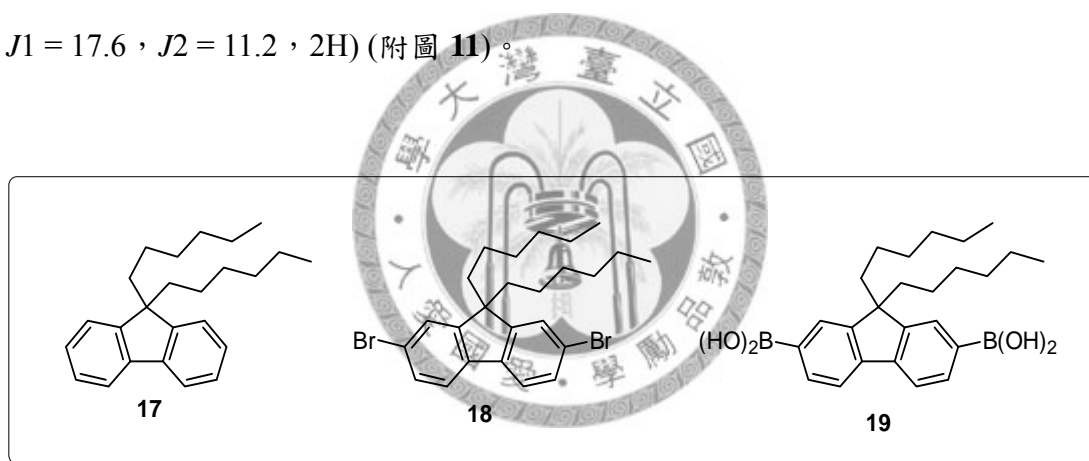
取氫醌 5.5 g (50 mmol) 置於 250 mL 圓底瓶，加入 25 g 碳酸鉀 (181 mmol)、8.3 g 碘化鉀 (50 mmol)、120 mL 丙酮、15.5 mL 正溴己烷 (110 mmol)，75°C 加熱迴流 2 天。減壓濃縮抽乾溶劑，以 10% 硫代硫酸鈉水溶液及二氯甲烷萃取，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，利用管柱層析純化產物，沖提液為乙酸乙酯/正己烷=1/25，得淡黃色黏稠液體；以二氯甲烷稀釋和甲醇再結晶得白色片狀固體，產率 79%。熔點 42°C (文獻值 49°C)；¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.89 (t, *J* = 7.0, 6H), 1.32 (m, 8H), 1.44 (m, 4H), 1.74 (quintet, *J* = 7.2, 4H), 3.88 (t, *J* = 6.0, 4H) 6.80 (s, 4H) (附圖 9)。

化合物 15 之合成

取化合物 14 (11.05 g, 39.7 mmol) 置於 250 mL 圓底瓶，加入 2.4 g 聚甲醛 (80 mmol)、130 mL 醋酸、15.8 mL 氫溴酸 (33% 醋酸溶液)，70°C 加熱迴流 3 小時。反應結束後把醋酸溶液倒入 1000 mL 水中，過濾，以甲醇清洗沉澱。固體以二氯甲烷溶解，硫酸鎂除水，過濾，濃縮後和甲醇再沉澱得白色固體，產率 96%。熔點 85°C (文獻值 86-88°C)；¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.91 (t, *J* = 7.0, 6H), 1.32-1.37 (m, 8H), 1.48-1.52 (m, 4H), 1.8 (quintet, *J* = 4.0, 4H), 3.97 (t, *J* = 6.4, 4H), 4.51 (s, 4H), 6.83 (s, 2H) (附圖 10)。

化合物 16 之合成

取化合物 **15**(17.6 g, 38.0 mmol) 置於 1000 mL 圓底瓶, 加入 21.0 g 三苯磷(80.0 mmol) 及 250 mL 甲苯, 90°C 加熱迴流 4 小時。反應結束後減壓濃縮抽去液體, 固體部分以 250 mL 二氯甲烷溶解, 並加入 72 mL 甲醛(36.5% 溶液)。4.6 g 氫氧化鈉(115 mmol) 配成 20% 水溶液後以 1 小時慢慢滴入, 室溫下反應 24 小時。以鹽酸中和, 二氯甲烷萃取, 有機層用硫酸鎂除水, 過濾, 抽乾; 利用管柱層析純化產物, 沖提液為正己烷, 得無色黏稠液體, 置於冰箱後凝固, 產率 30%。熔點 46°C (文獻值 59-60°C); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.91 (t, *J* = 6.0, 6H), 1.32-1.36 (m, 8H), 1.43-1.48 (m, 4H), 1.79 (quintet, *J* = 7, 4H), 3.95 (t, *J* = 6.4, 4H), 5.23 (d, *J* = 11.2, 2H), 5.71 (d, *J* = 17.6, 2H), 6.97 (s, 2H), 7.06 (dd, *J*₁ = 17.6, *J*₂ = 11.2, 2H) (附圖 **11**)。



化合物 17 之合成

取萘 3.3 g (20 mmol) 置於 50 mL 有側圓底瓶(A 瓶), 另外 13.5 g 取三級丁醇鉀 (120 mmol) 置於另一 250 mL 有側圓底瓶(B 瓶), 分別抽真空通氫氣重複四次。A 瓶以針筒打入 24 mL 無水四氫呋喃, B 瓶則以針筒打入 40 mL 無水四氫呋喃及 11.3 mL 正溴己烷(80 mmol)。待兩瓶皆完全溶解後以雙頭針把 A 瓶溶液慢慢加入 B 瓶中(15 分鐘), 室溫下反應 6 小時。減壓濃縮抽去液體, 以水及二氯甲烷萃取, 有機層用硫酸鎂除水, 過濾, 抽乾, 利用管柱層析純化產物, 沖提液為正己烷, 得無色黏稠液體, 產率 97%。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.56-0.65 (m,

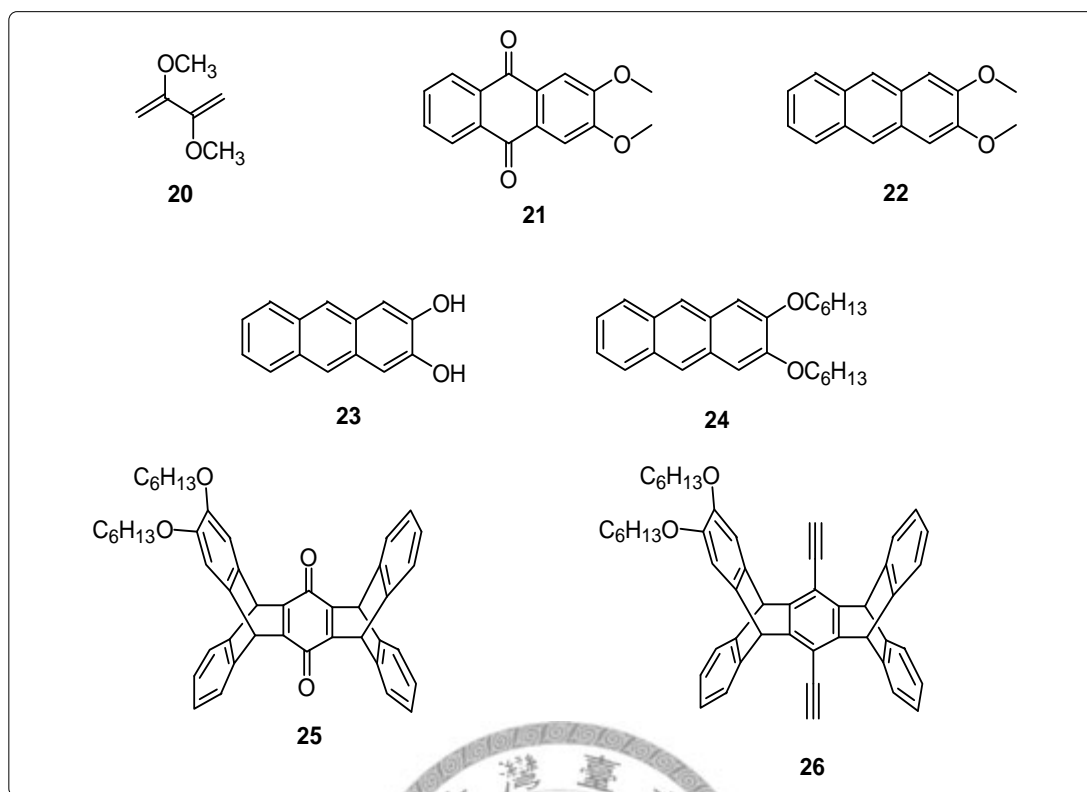
4H), 0.75 (t, $J = 7.4$) , 0.99-1.12 (m, 12H), 1.92-1.96 (m, 4H), 7.27-7.32 (m, 6H), 7.67-7.69. (m, 2H) (附圖 12)。

化合物 18 之合成

取化合物 17(80.1 g, 240 mmol)置於 1000 mL 圓底瓶中，外加鋁箔紙，加入 300 mL 二氯甲烷，慢慢滴加 30 mL 溴水(550mmol)，產生的氣體通入氫氧化鉀水溶液中。室溫下反應 2 天，減壓濃縮，以 10%氫氧化鈉水溶液萃取，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，利用管柱層析純化產物，沖提液為正己烷，得無色黏稠液體，靜置一天後成白色固體，產率 80%。熔點 67°C(文獻值 67-68°C)；¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.52-0.62 (m, 4H), 0.77 (t, $J = 7.2$, 6H) , 1.00-1.16 (m, 12H), 1.88-1.92 (m, 4H), 7.42-7.51 (m, 6H) (附圖 13)。

化合物 19 之合成

取化合物 18(2.46 g, 5 mmol)置於 250 mL 有側圓底瓶中，抽真空通氫氣重複四次，以針筒打入 100 mL 無水四氫呋喃，置於低溫裝置中降溫至-78°C。以 1 小時打入 6.9 mL 正丁基鋰(1.6 M, 11 mmol)，於-78°C 反應 1 小時後再以 20 分鐘加入 5 mL 硼酸三異丙酯(21 mmol)。慢慢回到室溫反應 12 小時。以冰水終止反應並慢慢滴入鹽酸調成酸性環境，減壓濃縮，以二氯甲烷萃取，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，產物以正己烷再結晶得白色固體，產率 30%。熔點>300°C(文獻值>300°C)；¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 0.44-0.47 (m, 4H), 0.72 (t, $J = 6.6$), 0.94-1.06 (m, 12H), 1.94-2.00 (m, 4H), 7.48-7.81 (m, 6H), 8.05(s, 2H)(附圖 14)。



化合物 20 之合成

取 28.6 mL 2,3 丁二酮(320 mmol)、108.2 mL 原甲酸三甲酯(980 mmol)及 84 mL 甲醇，於氮氣環境下加入濃硫酸數滴，70°C 加熱迴流 12 小時。回到室溫後加入 25 mg 氫醌及 20 mg 磷酸二氫銨，先以常壓 70°C 蒸餾出甲醇及副產物，再減壓 70°C 蒸餾出產物，粗產率 70%，立刻進行下一步反應。

化合物 21 之合成

取 2.5 g 1,4 萘醌(15.7 mmol)置於 50 mL 圓底瓶中，加入甲 5.5 mL 苯並加熱溶解，加入 5.4 g 化合物 20 後加熱迴流 20 小時。回到室溫後加入 7 mL 二氯甲烷、7 mL 甲醇及 0.5 mL 飽和氫氧化鉀水溶液，持續通入空氣，室溫下反應 2 小時。產物減壓濃縮，以飽和食鹽水及二氯甲烷萃取，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，產物以甲醇再結晶得黃色固體，產率 30%。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.06 (s, 6H), 7.74-7.76 (m, 2H), 8.26 (dd, J₁ = 5.8, J₂ = 3.4, 2H) (附圖 15)。

化合物 22 之合成

取化合物 **21**(4.0 g, 15 mmol) 置於 500 mL 圓底瓶中，加入 300 mL 異丙醇溶解，分次加入 14 g 硼氫化鈉(370 mmol) 後加熱迴流 2 小時。回到室溫後倒入碎冰及 100 mL 濃鹽酸混合液終止反應，以二氯甲烷萃取，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾。產物再次加入 300 mL 異丙醇及 14 g 硼氫化鈉，在氮氣下加熱迴流 12 小時。以相同步驟處理，之後利用管柱層析純化產物，沖提液為二氯甲烷/正己烷=1/2，得白色固體，產率 70%。熔點 135°C(文獻值 133°C)；¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.04 (s, 6H), 7.18 (s, 2H), 7.39 (m, 2H), 7.94 (dd, *J*₁ = 6.4, *J*₂ = 3.6, 2H), 8.20 (s, 2H) (附圖 16)。

化合物 23 之合成

取化合物 **22**(2.57 g, 10.7 mmol) 置於 250 mL 圓底瓶中，加入 100 mL 無水二氯甲烷溶解，冰浴下慢慢加入 22 mL 三溴硼，加熱迴流 2 小時。回到室溫後把溶液倒入 0.1 N 鹽酸水溶液中，以乙醚及二氯甲烷分別萃取兩次，有機層再和水萃取至中性。有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，立刻進行下一步反應。

化合物 24 之合成

取上一步的化合物 **23**(估計 10.7 mmol) 置於 500 mL 圓底瓶中，加入 8.9 g 碳酸鉀(64.4 mmol)、1.8g 碘化鉀(10.8 mmol)、200 mL 丙酮、6.0 mL 正溴己烷(42.6 mmol)，氮氣下 75°C 加熱迴流 2 天。減壓濃縮抽乾溶劑，以 10% 硫代硫酸鈉水溶液及二氯甲烷萃取，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，利用管柱層析純化產物，沖提液為二氯甲烷/正己烷=1/4，得白色固體，兩步產率合計 35%。熔點 118°C(文獻值 112°C)；¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.92(t, *J* = 7.0, 6H), 1.36 (m, 8H), 1.52 (m, 4H), 1.92 (quintet, *J* = 7.2, 4H), 4.14((t, *J* = 6.8, 4H), 7.16 (s, 2H), 7.36 (m, 2H), 7.89 (dd, *J*₁ = 6.2, *J*₂ = 3.4, 2H), 8.16 (s, 2H) (附圖 17)。

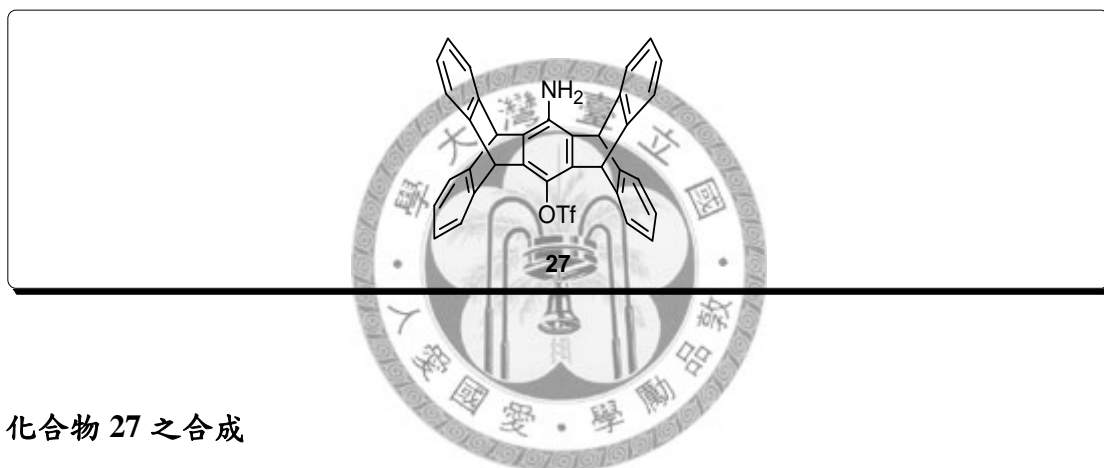
化合物 25 之合成

取化合物 **24**(0.4 g, 1.1 mmol)置於 50 mL 圓底瓶中，加入 0.4 g 三苯美醌(1.4 mmol)、0.27 g 四氯苯醌(1.1 mmol)、10 mL 醋酸，140 °C 加熱迴流 24 小時。回到室溫後以氫氧化鈉水溶液中中和並以二氯甲烷萃取，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，利用管柱層析純化產物，沖提液為二氯甲烷/乙酸乙酯/正己烷=6/1/30，得紅色固體，產率 85%。熔點 280°C；¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.87(t, *J* = 6.8, 6H), 1.26-1.30 (m, 8H), 1.36-1.43 (m, 4H), 1.71 (quintet, *J* = 7.0, 4H), 3.88(t, *J* = 6.6, 4H), 5.62 (s, 2H), 5.74 (s, 2H), 6.93-6.97 (m, 8H), 7.30-7.36 (m, 6) (附圖 **18**)；¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 14.2, 22.7, 25.7, 29.4, 31.6, 47.1, 47.4, 69.8, 111.6, 123.8, 124.1, 125.1, 125.3, 136.32, 143.5, 144.1, 146.3, 150.7, 151.4, 179.8 (附圖 **24**)；IR (KBr) 1650(C=O), 1290(C-O) cm⁻¹ (附圖 **28**)；FAB-HRMS 理論值：660.3240，實際值：660.3237

化合物 26 之合成

取化合物 **25**(405 mg, 0.62 mmol)置於 100 mL 有側圓底瓶中(A 瓶)，另取一 50ml 有側圓底瓶中(B 瓶)，110°C 油浴下分別抽真空通氫氣重複四次。冷卻到室溫，A 瓶以針筒打入 12 mL 無水四氫呋喃，B 則以針筒打入 10 mL 無水四氫呋喃及 0.22 mL 三甲基矽乙炔(1.55 mmol)。B 瓶置於低溫裝置中-10°C 冷卻，慢慢以針筒打入 0.65 mL 正丁基鋰(2.5 M, 1.55 mmol)；-10 °C 下反應 1 小時。A 瓶以針筒打入 12 mL 無水四氫呋喃，-10°C 冷卻，以雙頭針把 B 瓶之溶液移入 A 瓶，慢慢回到室溫反應 12 小時。以 10%鹽酸水溶液中中和，三氯甲烷萃取，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，以 6 mL 丙酮溶解；取 0.27g 氯化錫(1.4 mmol)溶於 6 mL 醋酸(50%水溶液)及後慢慢滴入，室溫下反應 24 小時。以 10%碳酸鈉水溶液中中和，三氯甲烷萃取，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，利用管柱層析純化產物，沖提液為二氯甲烷正己烷=1/3。後以四氫呋喃及甲醇溶解，加入氫氧化鉀溶液(2 粒溶於 1 mL 水)，室溫下反應 6 小時，減壓濃縮抽乾，以水及三氯甲烷萃取，

有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，以正己烷清洗產物得白色固體，產率 40%。
220°C 分解；¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.92(t, *J* = 6.8, 6H), 1.31-1.33 (m, 8H), 1.34-1.45 (m, 4H), 1.75 (quintet, *J* = 7.0, 4H), 3.74(s, 2H), 3.92(t, *J* = 6.8, 4H), 5.76 (s, 2H), 5.87 (s, 2H), 6.96-7.01 (m, 8H), 7.36-7.41 (m, 6) (附圖 19)；
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ:14.2, 22.7, 25.8, 29.4, 31.6, 51.7, 52.0, 69.9, 84.5, 111.4, 113.7, 123.4, 123.7, 125.0, 125.2, 137.4, 144.2, 144.6(2C), 144.9, 145.1, 146.6 (附圖 25)；IR (KBr) 3300(≡C-H), 1290(C-O) cm⁻¹ (附圖 29)；
FAB-HRMS 理論值：678.3498，實際值：678.3484

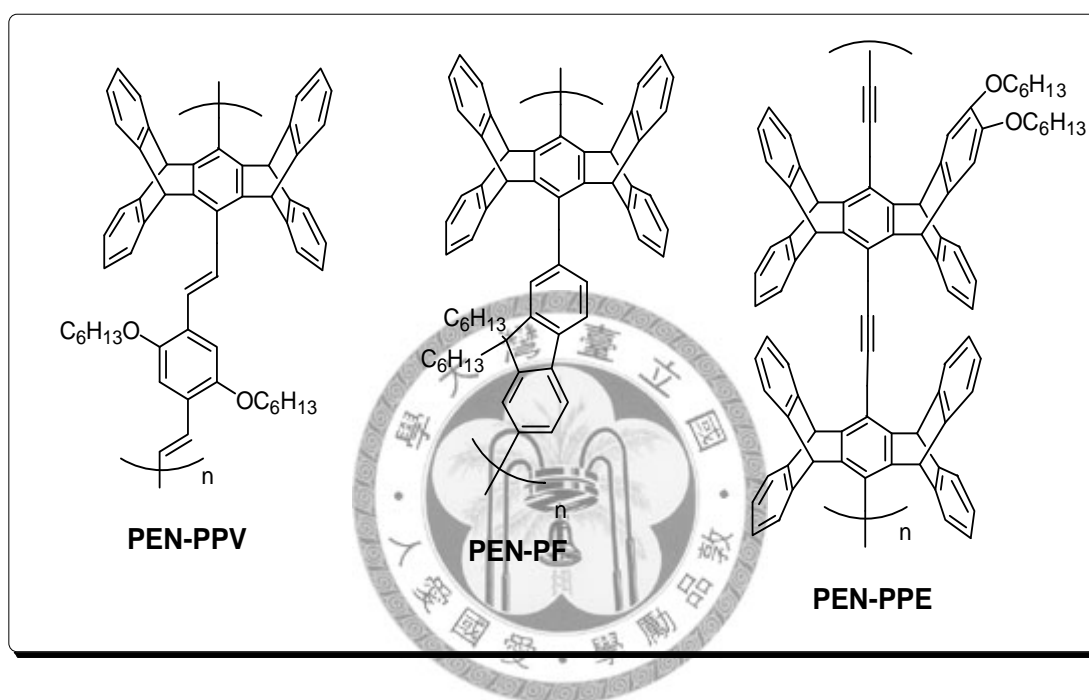


化合物 27 之合成

取化合物 4(2.3 g, 5.0 mmol)置於 500-mL 有側圓底瓶，加入 200 mL 二氯甲烷及 0.7 mL 三乙基胺(5.0 mmol)溶解，置於低溫裝置中降溫至-55°C，0.53 mL 三氟甲磺醯氯(5.0 mmol)以 4 mL 二氯甲烷稀釋後慢慢加入(約 20 分鐘)，-55°C 再反應 1 小時後慢慢回到室溫反應 12 小時。減壓濃縮，以水及二氯甲烷萃取，有機層用硫酸鎂除水，過濾，抽乾，利用管柱層析純化產物，沖提液為乙酸乙酯/二氯甲烷/正己烷=1/1/5，得白色固體，產率 65%。熔點 > 300°C；¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.57 (s, 1H), 5.74 (s, 2H), 5.91 (s, 2H), 6.98-7.02 (m, 8H), 7.36-7.42 (m, 8H) (附圖 20)；IR (KBr) 3460, 3390(NH2) cm⁻¹ (附圖 30)

三氟甲磺酸酯基還原之一般步驟

取 0.3g 化合物 **4** 或化合物 **27**(約 0.5 mmol)，照化合物 **7** 的方法操作，溶劑加入 10 mL(DMF 系統加入 1 mL)，鈀催化劑及二苯基膦二茂鐵加入 0.05 當量，三-(三級丁基)磷加入 0.1 當量，溴化理加入 3 當量，提供氫的試劑皆加過量；以表 2-1 所列的溫度加熱，並以 TLC 追蹤反應。



PEN-PPV 之合成

取化合物 **9**(59 mg, 0.1 mmol)及化合物 **16**(33mg, 0.1 mmol)、1.1 mg 醋酸鈀 (0.005 mmol)、1.5 mg 三甲苯基磷(0.005 mmol)置於 10 mL 密封管(seal tube)，抽真空通氫氣重複四次。以針筒打入 2.5 mL 無水 *N,N*-二甲基甲醯胺及 0.035mL 三乙基胺(0.25 mmol)，外包鋁箔紙，100 °C 平衡壓力後關閉密封管反應 2 天。回到室溫後以二氯甲烷稀釋並以 10%鹽酸水溶液中中和萃取，有機層減壓濃縮，滴入 50 mL 甲醇中，過濾收集析出固體，以少量二氯甲烷溶解並滴入 50 mL 甲醇中再沉澱純化三次，得黃色固體，產率 44%。重量平均分子量為 11950，PDI 為 3.87 (附圖 **31**)。

PEN-PF 之合成

取化合物 **9**(59 mg, 0.1 mmol)及化合物 **19**(42mg, 0.1 mmol)、11 mg 三苯基磷鉍(0.01 mmol)、130 mg 碳酸鉍(0.4 mmol)置於 10 mL 密封管，抽真空通氫氣重複四次。以針筒打入 4.0 mL *N,N*-二甲基甲醯胺及 1.0 mL 水，80 °C 平衡壓力後關閉密封管反應 3 天。回到室溫後以二氯甲烷稀釋並和水萃取，有機層減壓濃縮，加入 100 mL 甲醇析出固體，過濾收集，以少量二氯甲烷溶解並滴入 50 mL 甲醇中再沉澱純化三次，得白色固體，產率 52%。重量平均分子量為 7444，PDI 為 1.72 (附圖 **32**)。

PEN-PPE 之合成

取化合物 **9**(59 mg, 0.1 mmol)及化合物 **26**(68mg, 0.1 mmol)、11 mg 三苯基磷鉍(0.01 mmol)、10 mg 碘化銅置於 10 mL 密封管，抽真空通氫氣重複三次，抽真空通入氫氣。以針筒打入 2.5 mL 無水甲苯及 1 mL 二異丙基胺(7 mmol)，65 °C 平衡壓力後關閉密封管反應 2 天。回到室溫後以二氯甲烷稀釋並和水萃取，有機層減壓濃縮，以少量二氯甲烷溶解並滴入 50 mL 甲醇中再沉澱純化三次，得黃黑色固體；以 20 mL 二氯甲烷溶解攪拌中慢慢滴入甲醇，到溶液白濁時停止，再攪拌 10 分鐘後黑色固體析出，過濾，溶液部分濃縮並重複再沉澱步驟，得到為黃色固體，產率 35%。重量平均分子量為 15102，PDI 為 1.89 (附圖 **33**)。

參考資料

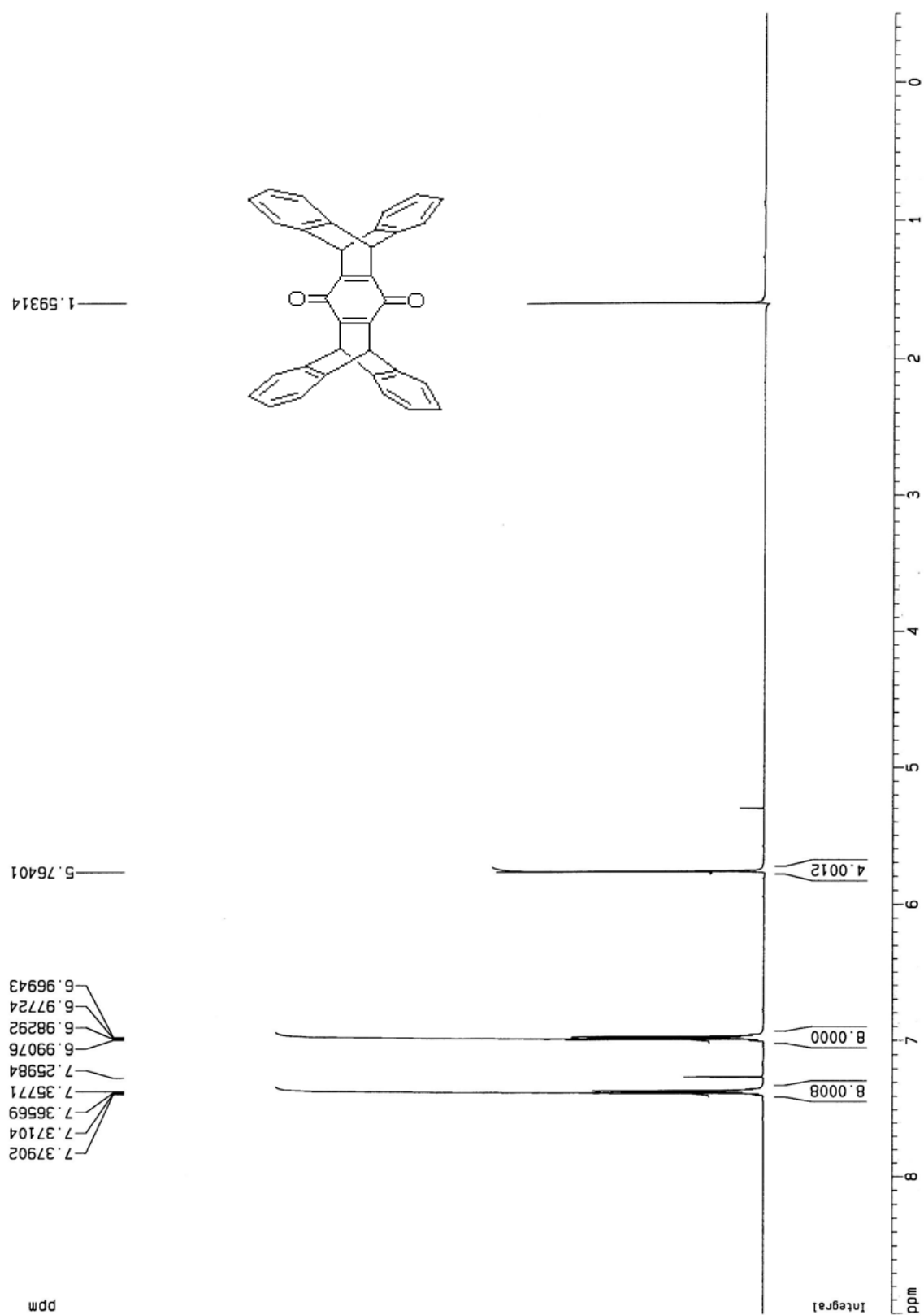
- (1) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296-1323
- (2) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes A. B.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402-428
- (3) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338
- (4) McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537-2574
Thomas, S. W.; Joly, G. D.; Swager, T. M.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339-1386
- (5) Burroughes, J.; Bradley, D.; Brown, A.; Marks, R.; Mackay, K.; Eriend, R.; Burn, P.; Holmes, A.; *Nature.* **1990**, *347*, 539
- (6) Brédas, J. L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Conil, J.; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5003
- (7) Heeger, A. J.; Braun, D.; WO-B; *Chem. Abstr.* **1993**, *118*, 157401j
- (8) Qibing, P.; Yang, Y.; *J. Ac. Soc. Chem.* **1996**, *118*, 7416-7417
- (9) Tang, R.; Tan, Z.; Li, Y.; Xi, F.; *Chem. Mater.* **2006** *18*, 1053-1061
- (10) Lee, Y-Z. ;Chen, X.; Chen, S-A.;Wei, P-K.; Fann, W-S.; *J. Ac. Soc. Chem.* **2001**, *123*, 2296-2307
- (11) Greenham, N. C.; Cacialli, F.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, A. B.; *Nature.* **1993**, *365*, 628-630
- (12) Ahn, T.; Ko, S-W.; Lee, J.; Shim, H-K.; *Macromolecules*, **2002**, *35*, 3495-3505
- (13) Geffroy, B.; Roy, P.; Prat, C.; *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572-582
- (14) Berggren, M.; Inganäs. O.; Gustafsson, G.; Rasmusson, J.; Andersson, M. R.; Hjertberg, T.; Wennerström, O.; *Nature.* **1994**, *372*, 444
- (15) Chuang, C.-Y.; Shih, P.-I.; Chien, C.-H.; Wu F.-L.; Shu, C.-F. *Macromolecules*,

- 2007, 40, 247-252
- (16) Amrutha, S. R.; Jayakannan, M.; *Macromolecules* **2007**, 40, 2380-2391
- (17) Horhant, D.; Liang, J-J.; Virboul, M.; Poriel, C.; Alcaraz, G.; Berthelot, J. R.;
Org. Lett. **2006**, 8, 257-260
- (18) Kimura, M.; Sato, M.; Adacchi, N.; Fukawa, T.; Kanbe, E.; Shirai, H.; *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2809-2815
- (19) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Hegger, A. J.; *Science*, **1992**, 258, 1474-1476
- (20) Kim, J.; McQuade, D. T.; McHugh, S. K.; Swager, T. M.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 3868
- (21) Marsella, M. J.; Swager, T. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12214-12215
Wang, B.; Wasielewski, M. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12-21.
Liu, B.; Yu, W.-L.; Pei, J.; Liu, S.-Y.; Lai, Y.-H.; Huang, W.; *Macromolecules* **2001**, 34, 7932.
- (22) Veen, E. M.; Postma, P. M.; Jonkman, H. T.; Spek A. L. and Fering, B.L. *Chem. Commun.*, **1999**, 1709
- (23) Yang J.-S.; Lin C.-S. and Hwang C.-Y.; *Org. Lett.* **2001**, 3, 889-892
- (24) Yang, J.-S.; Lee, C.-C.; Yau, S.-L.; Chang, C.-C.; Lee, C.-C.; Leu, J.-M.; *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 871
- (25) Thomas, S. W., III; Long, T. M.; Pate, B. D.; Kline, S. R.; Thomas, E. L.;
Swager, T. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**; 127, 17976-17977
- (26) Tsui, N. T.; Torun, L.; Paraskos, A. J.; Swager, T. M.; thomas, E.
L.; *Macromolecules*, **2006**, 39, 3350
- (27) Yang J.-S.; Huang, Y.-T.; Ho, J.-H.; Sun, W.-T.; Huang, H.-H.; Lin, Y.-C.;
Huang, S.-J.; Huang, S.-L.; Lu, H.-F.; Chao, I. *Org. Lett.* **2008**, 10, 2279-2282
- (28) Yang, J.-S.; Swager, T. M. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11864-11873
- (29) Kim, Y.; Whitten, J. M.; Swager, T. M. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127,

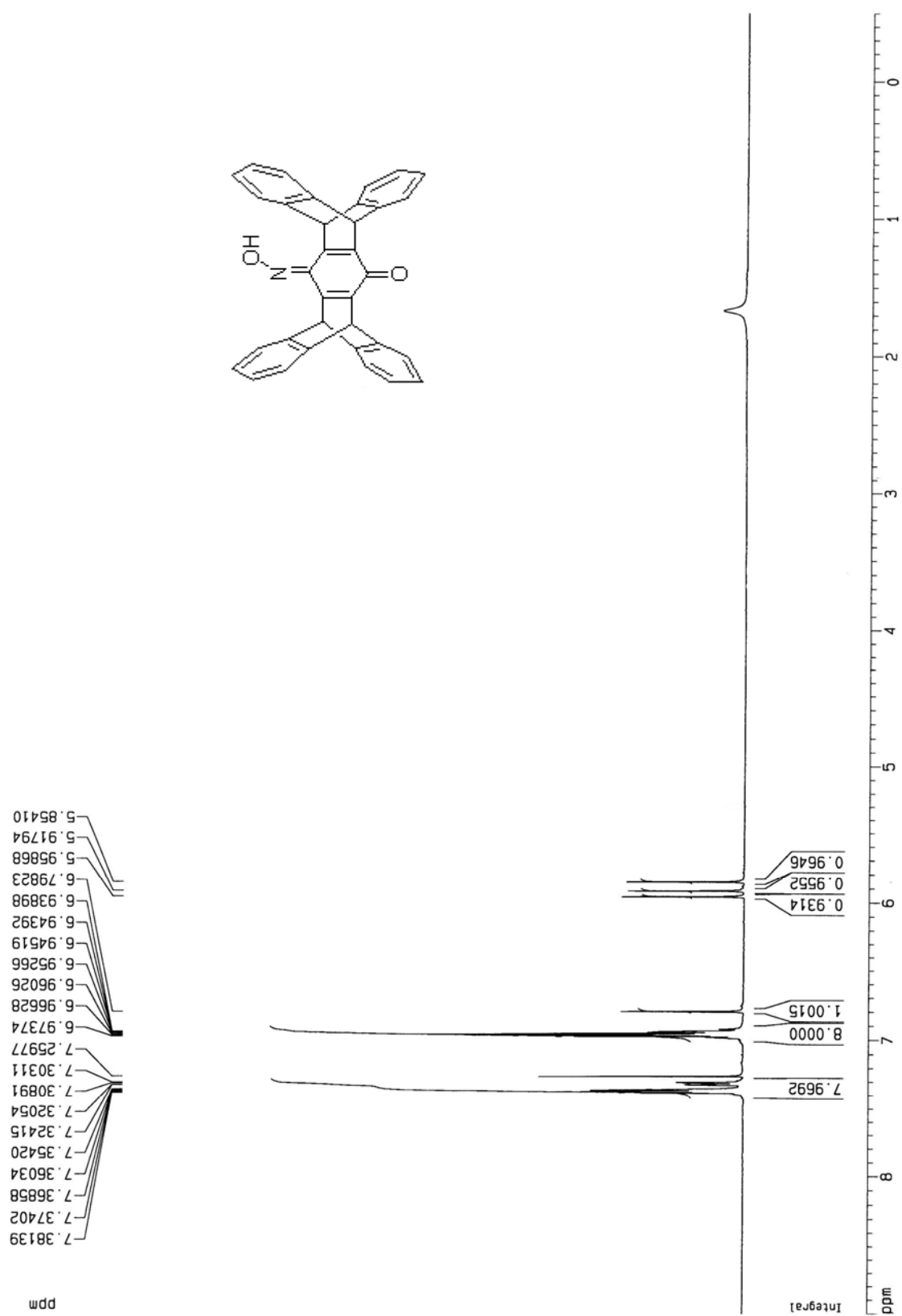
12122-12130

- (30)S. W. Thomas III, T. M. Swager, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*,1047
- (31)Zhu, Z.; Swager, T. M. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9670-9671
- (32)Nesterov, E. E.; Zhu, Z.; Swager, T. M. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*,
10083-10088
- (33)Amara J. P.; Swager, T. M. ; *Macromolecule.*, **2006**, *39*, 5753-5759
- (34)Breen, A. A.; Rifai, S.; Bulovic, V.; Swager, T. M.; *Nano Lett.*, **2005**, *5*,
1591-1601
- (35)柯青煒，五苯萘醌之官能化反應與新型五苯萘衍生物之合成，國立中央大
學碩士論文，2006，1-22
- (36)Yang, J.-S.; Ko, C.-W.; *J. Org. Chem.* , **2006**, *71*, 844-847
- (37)Doyle, M. P.; Van Lente, M. A.; Mowat, R.; Fobare W. F.; *J. Org. Chem.* **1980**,
45, 2570-2575
- (38)Elangovan, E.; Wang, Y-H.; Ho, T-I.; *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1841-1844
- (39) Bao, Z.; Chen, Y.; Cai, R.; Yu, L.; *Macromolecula*, **1993**, *26*, 5281-5286
- (40) Zhu, Z.; Swager, T. M.; *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 3471-3474
- (41) Pang, Y. ; Li, J.; *Macromolecula*, **1999**, *32*, 3946-3950
- (42) Morisaki, Y.; Ishida, T.; Chujo, Y.; *Macromolecula*, **2002**, *35*, 7872-7877
- (43)Tirapattur, S.; Belletête, M.; Drolet, N.; Bouchard, J.; Ranger, M.; Leclerc, M.;
Durocher, G; *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, *106*, 8959-8966
- (44) Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M.; *Macromolecula*, **1997**, *30*, 7872-7877
- (45) Morisaki, Y.; Ishida, T.; Chujo, Y.; *Macromolecula*, **2002**, *35*, 7872-7877
- (46)Yang, J.-S.; Yan, J.-L.; Hwang, C.-Y.; Chiou, S.-Y.; Liao, K.-L.; Tsai H.-H. G.;
Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 14109-14119
- (47) Kim, Y.; Zhu, Z.; Swager, T. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 452-453

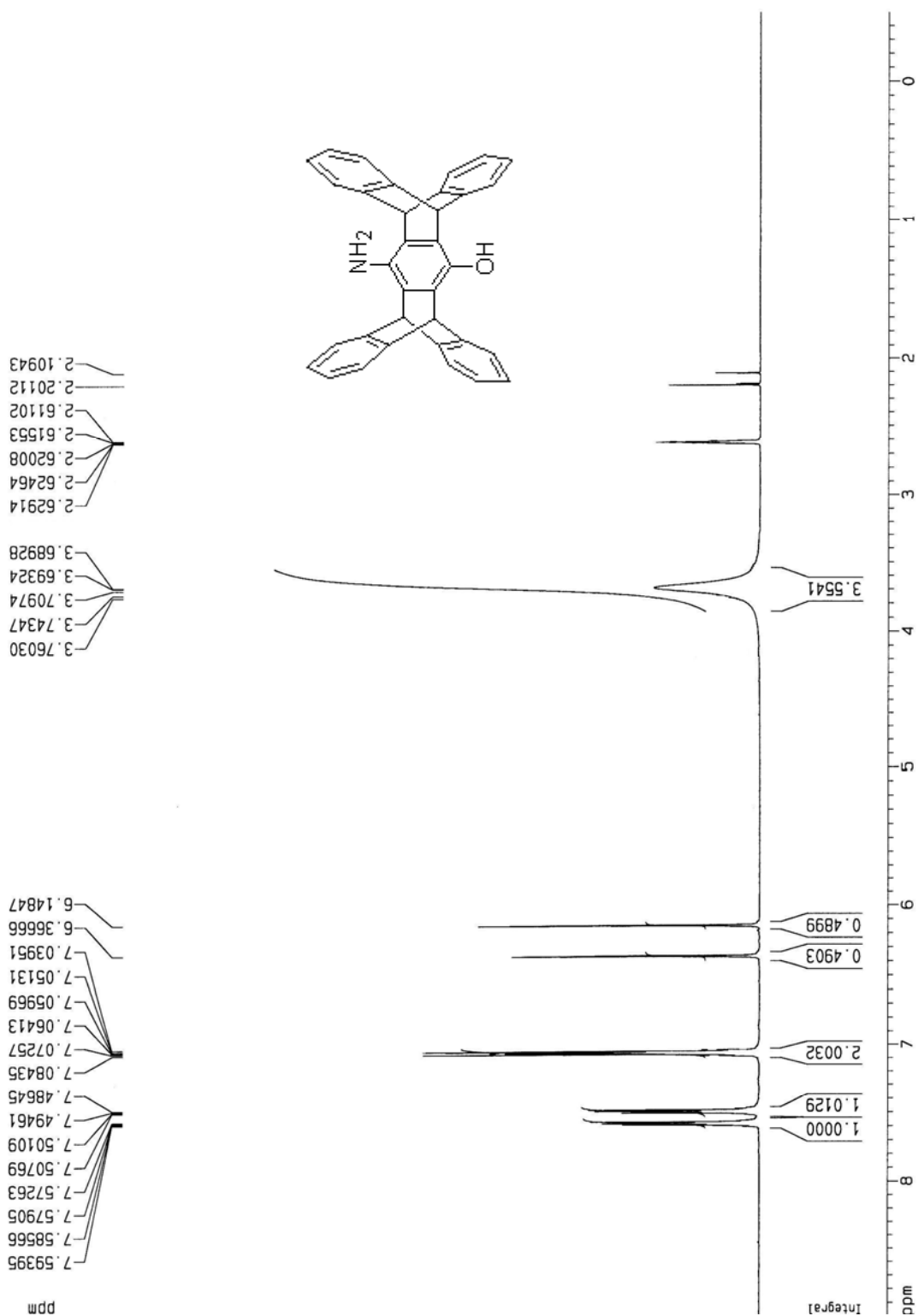




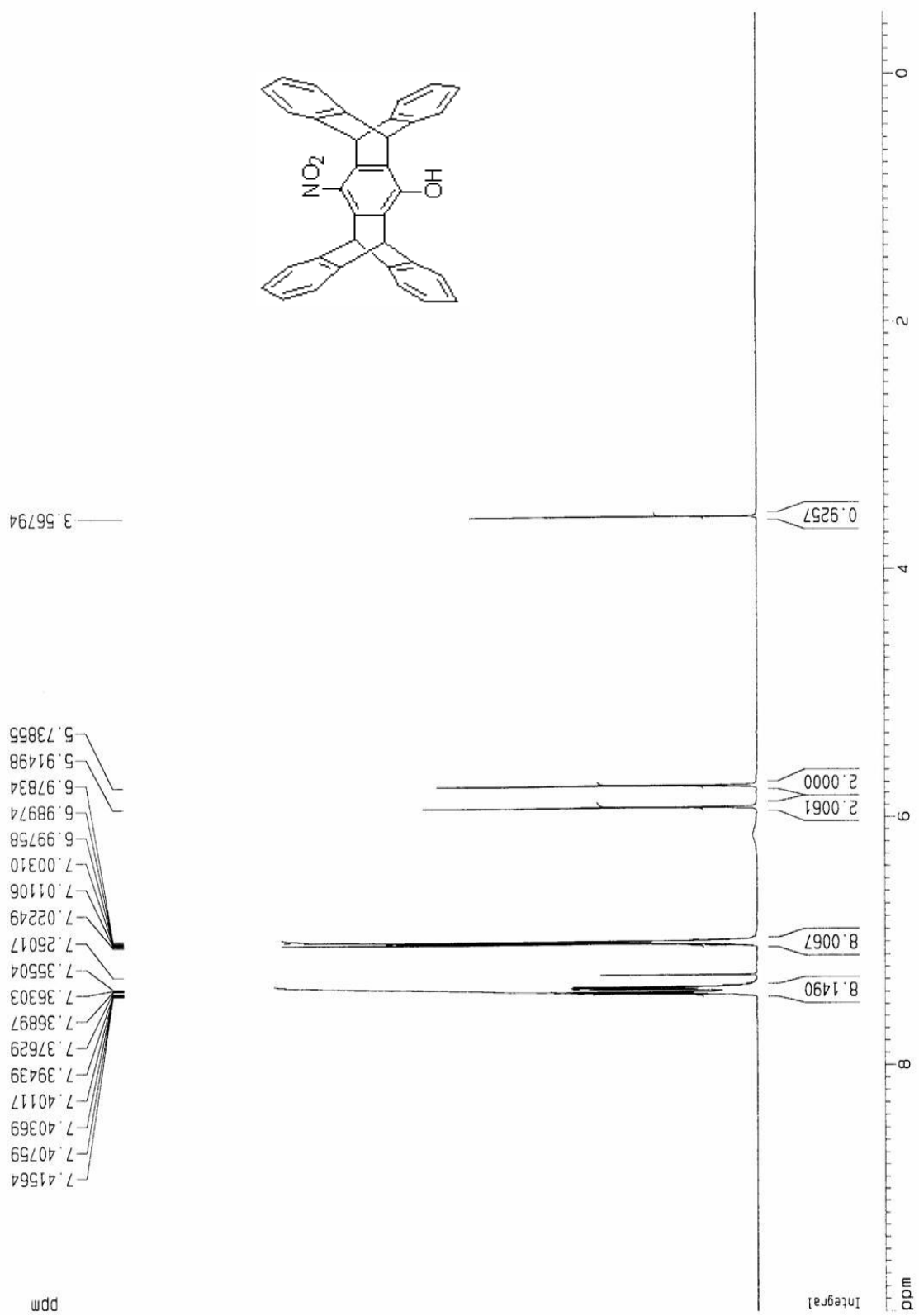
附圖 1 五苯萹醌 (化合物 1) 之 ¹H NMR (CDCl₃) 圖譜



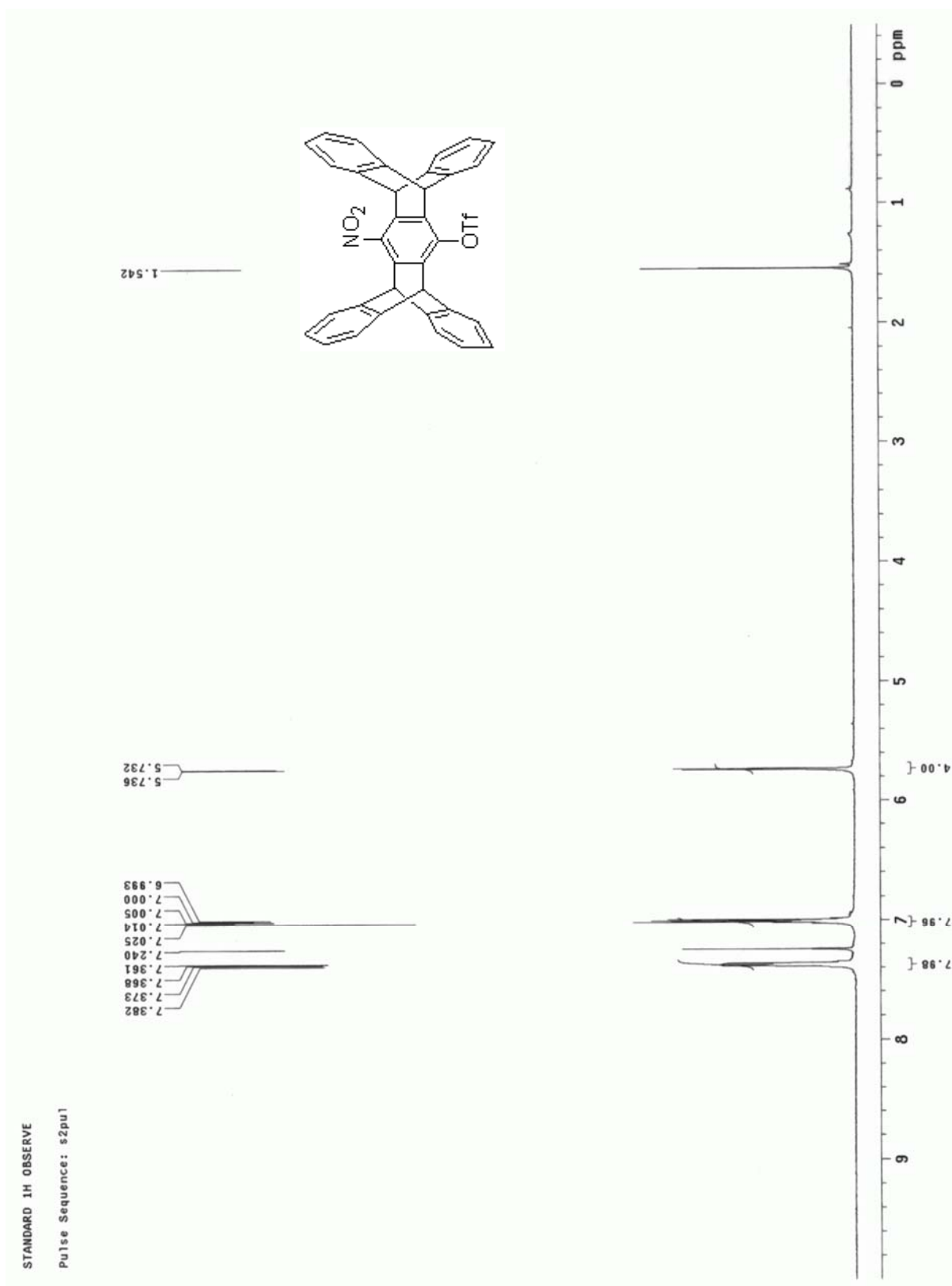
附圖 2 五苯萹醌肟(化合物 3)之 $^1\text{H NMR}$ (CDCl₃)圖譜



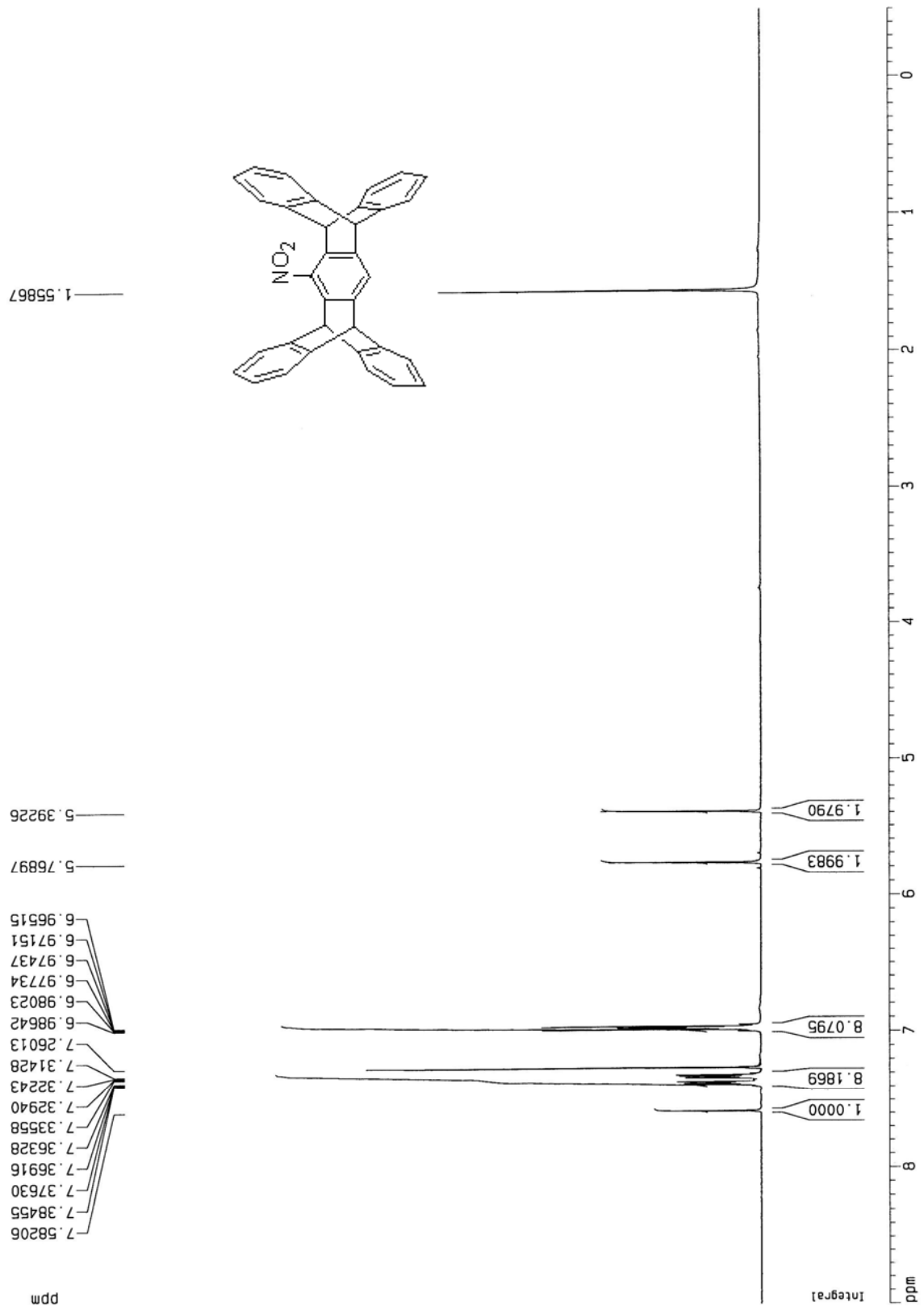
附圖 3 胺基五苯萸酚(化合物 4)之 ¹H NMR (DMSO-*d*₆)圖譜



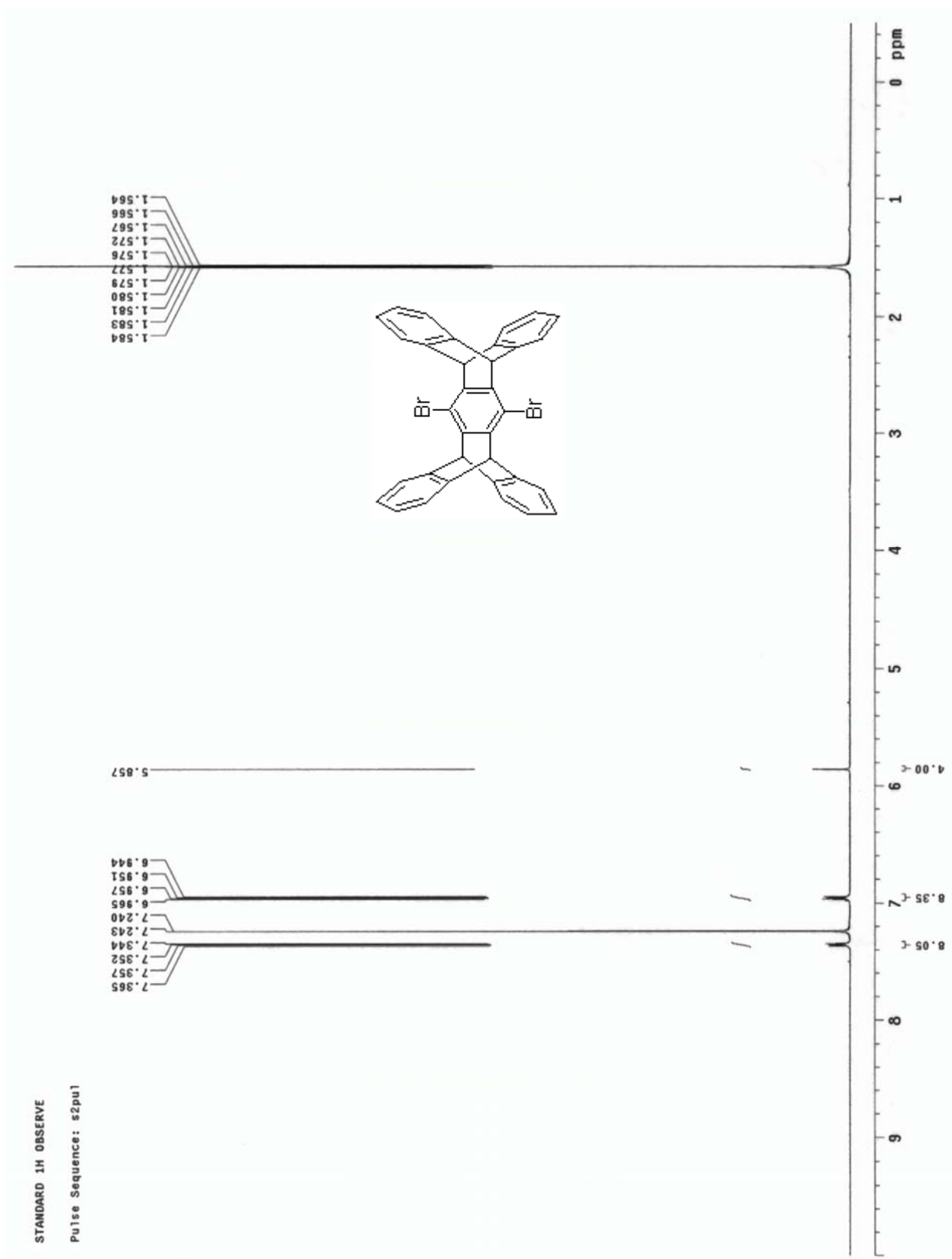
附圖 4 硝基五苯萘酚(化合物 5)之 ¹H NMR (CDCl₃)圖譜



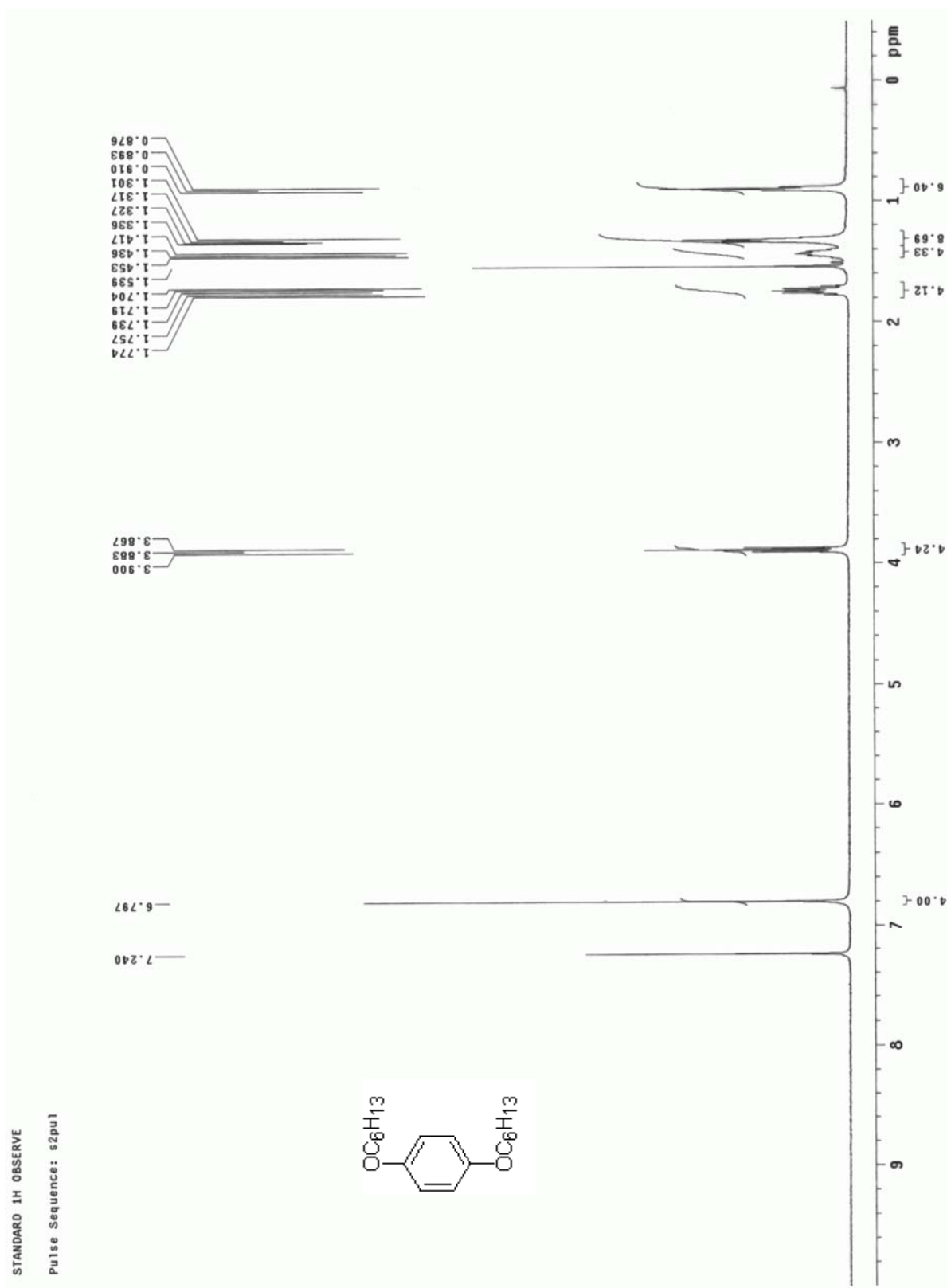
附圖 5 化合物 **6** 之 ¹H NMR (CDCl₃)圖譜



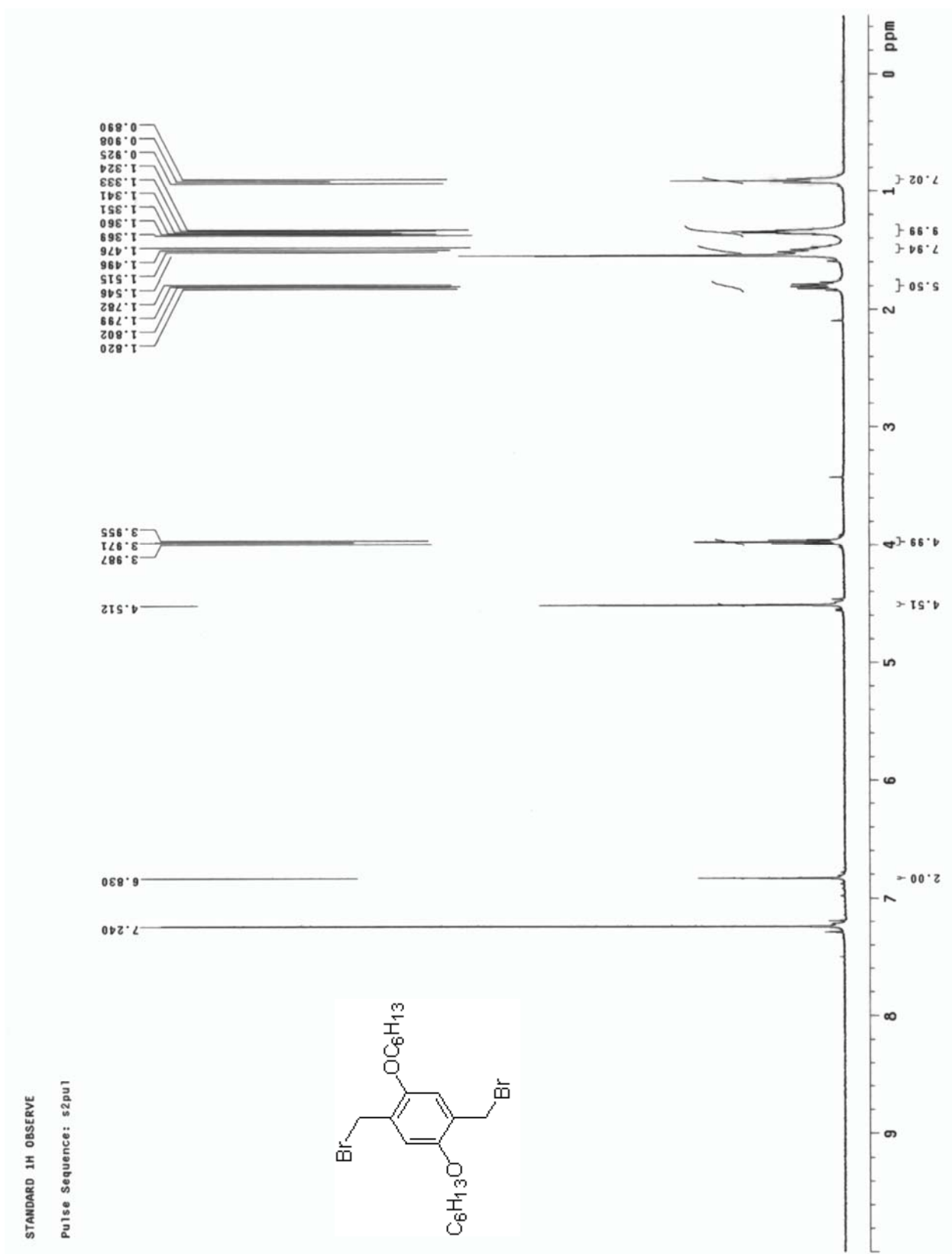
附圖 6 化合物 7 之 ^1H NMR (CDCl_3) 圖譜



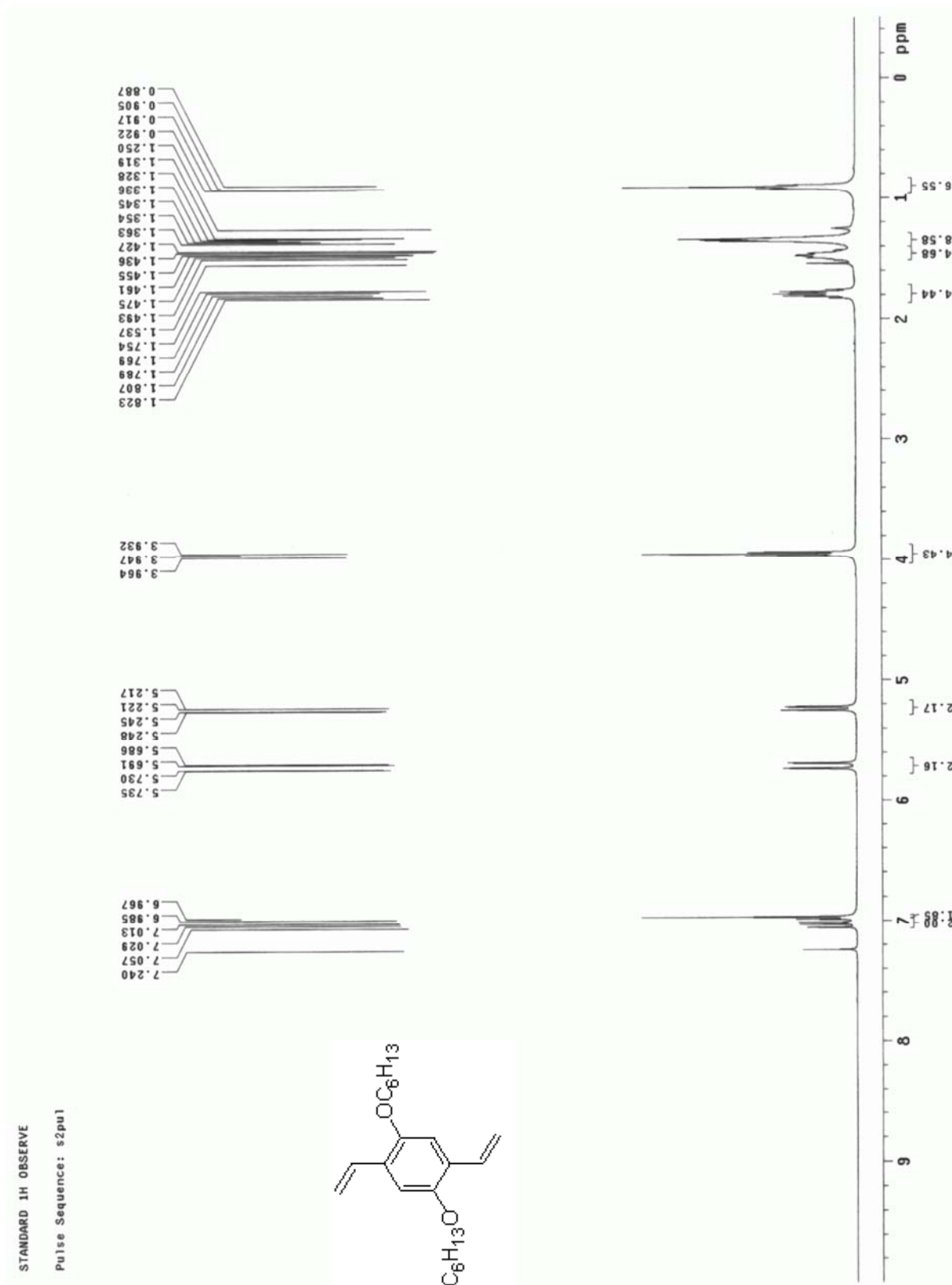
附圖 8 雙溴五苯萘(化合物 9)之 ¹H NMR (CDCl₃)圖譜



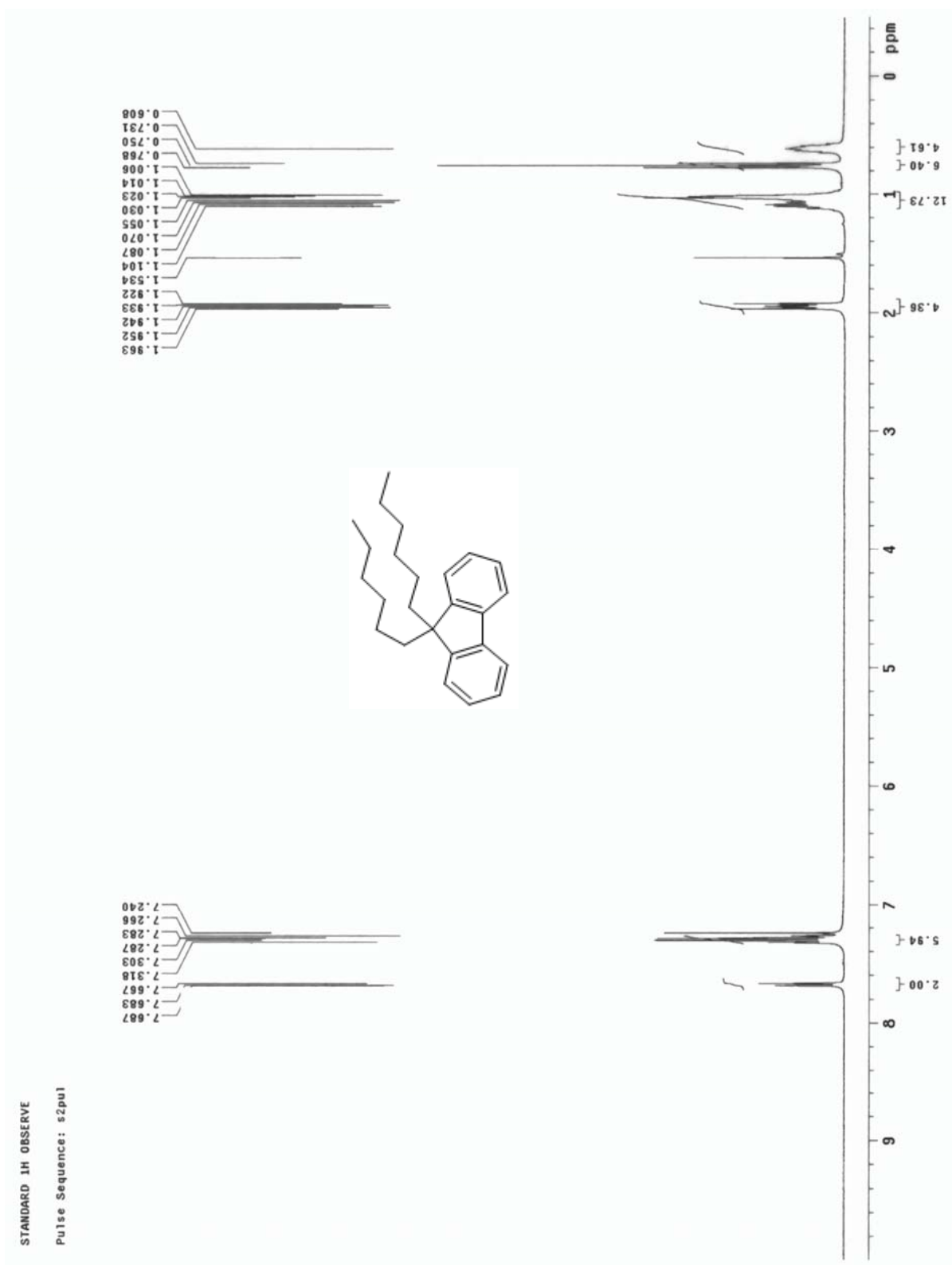
附圖 9 化合物 14 之 ^1H NMR (CDCl_3)圖譜



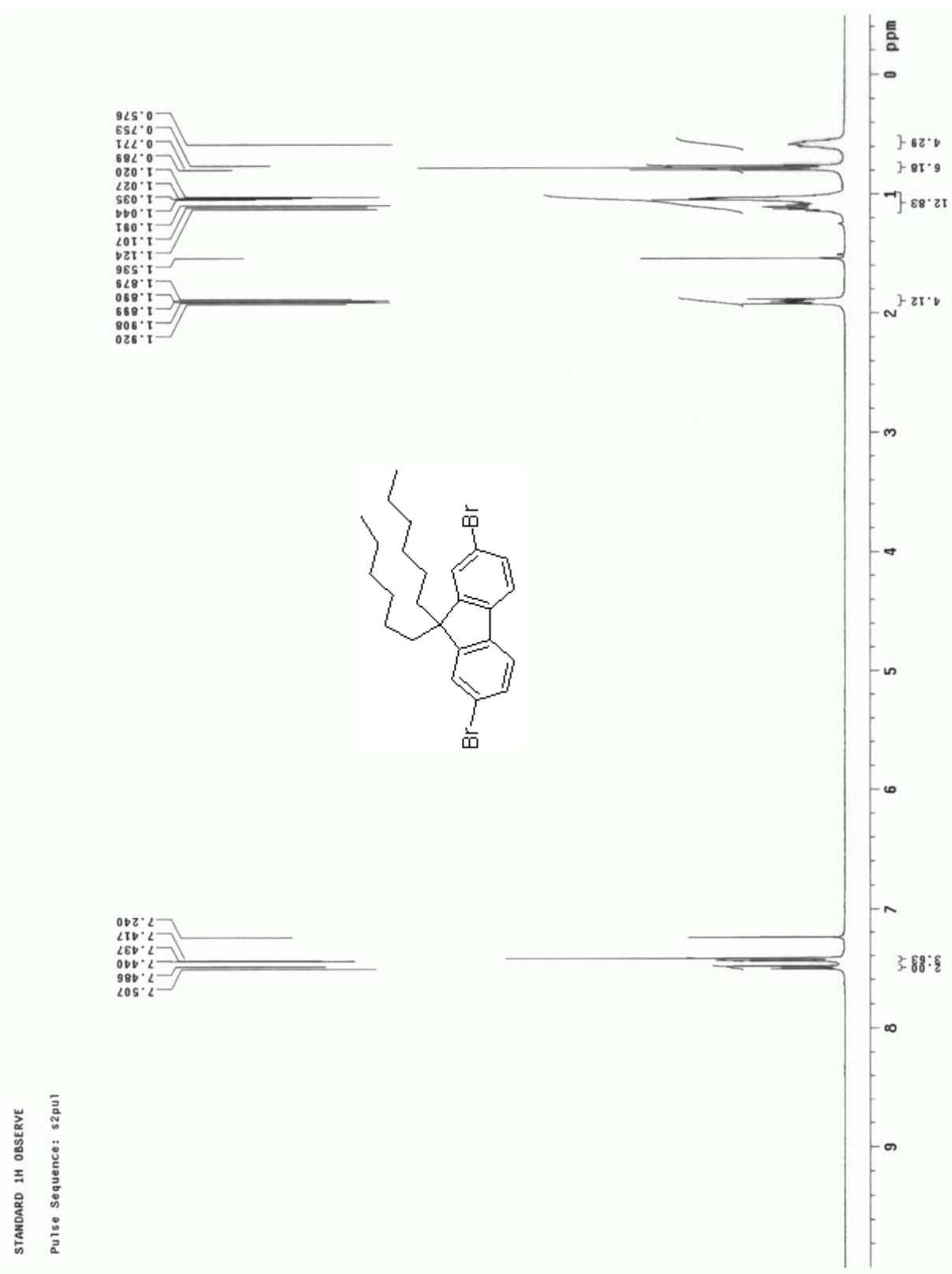
附圖 10 化合物 **15** 之 ^1H NMR (CDCl_3) 圖譜



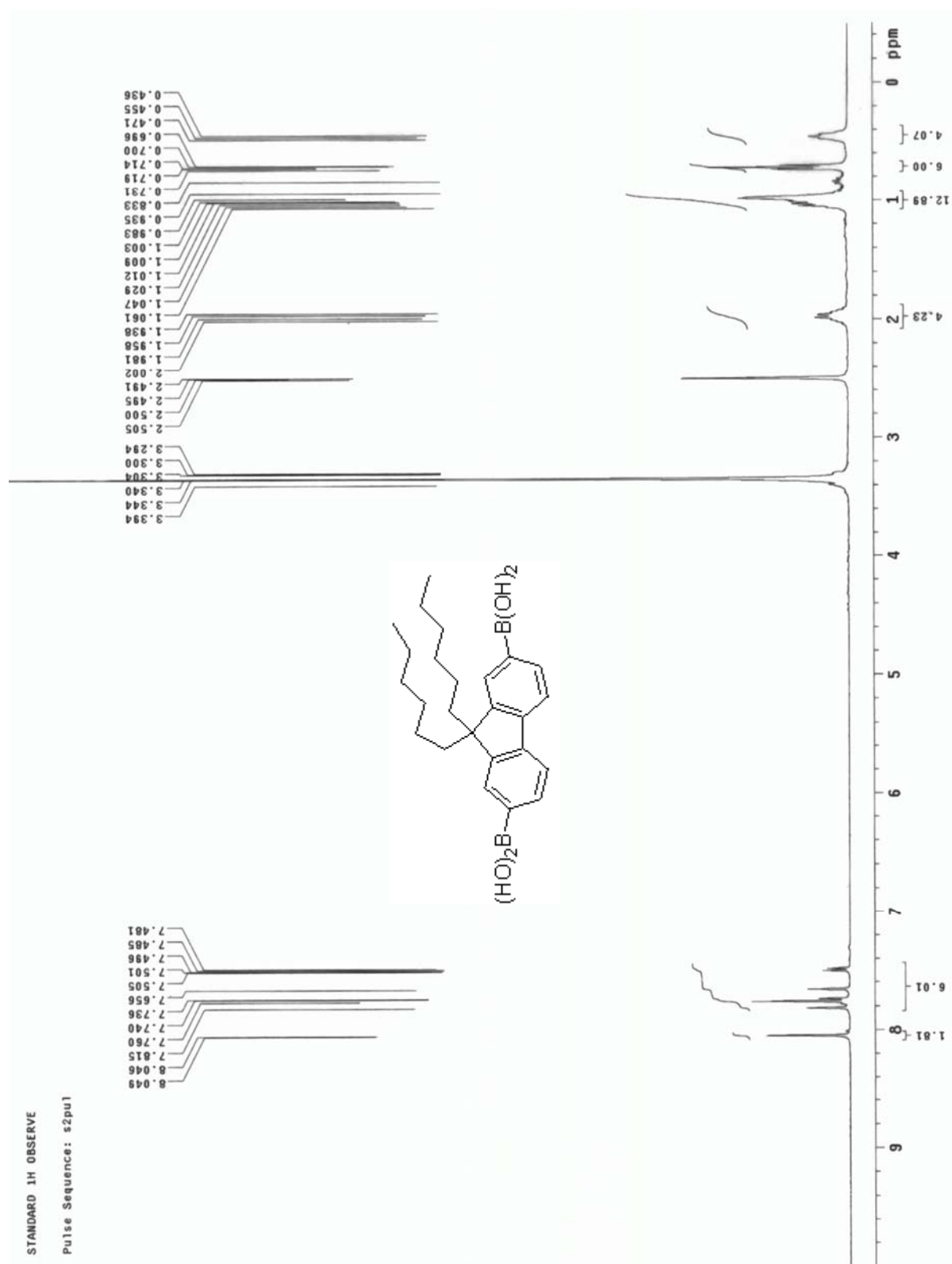
附圖 11 化合物 **16** 之 ^1H NMR (CDCl_3)圖譜



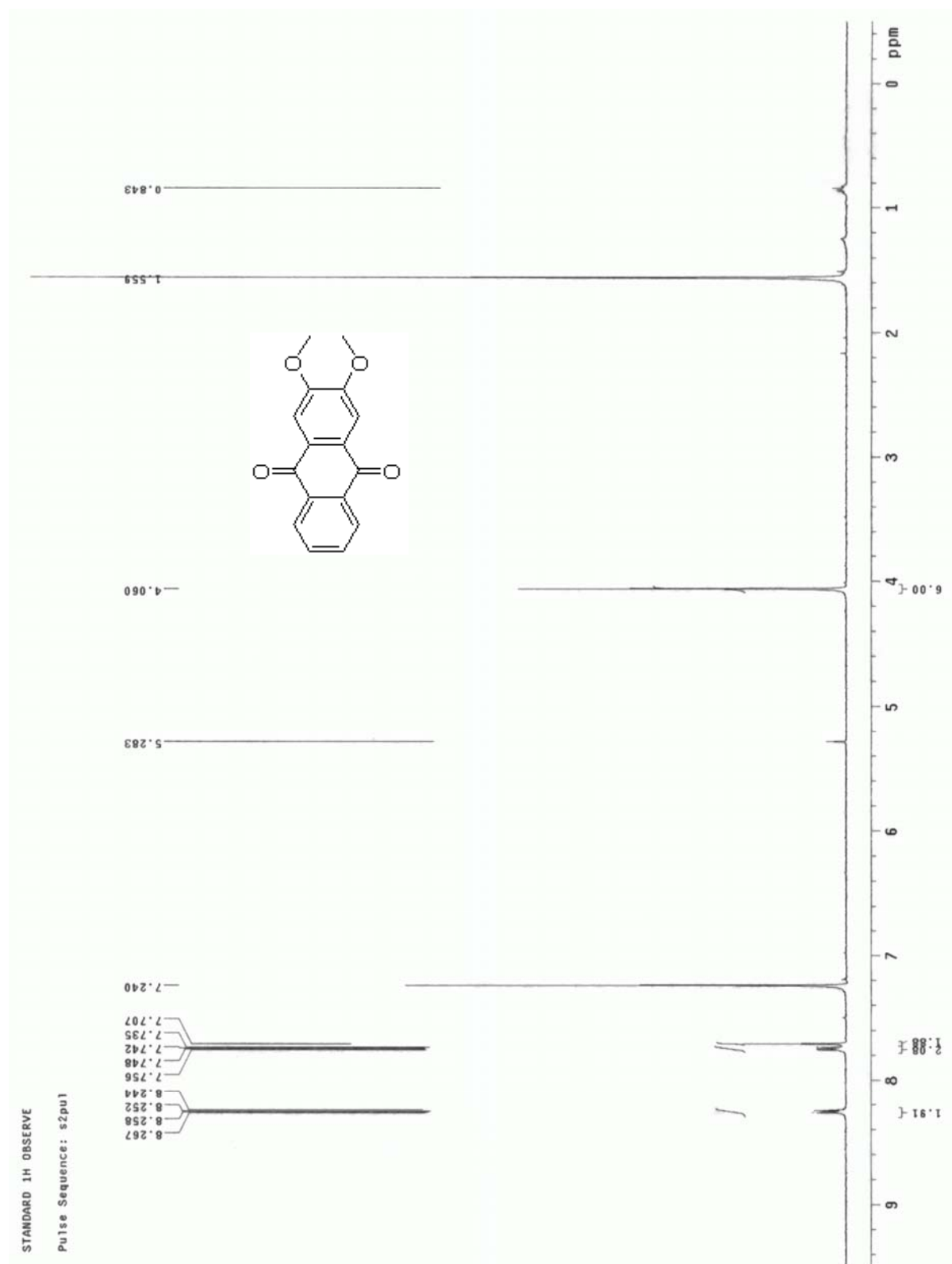
附圖 12 化合物 17 之 ^1H NMR (CDCl_3) 圖譜



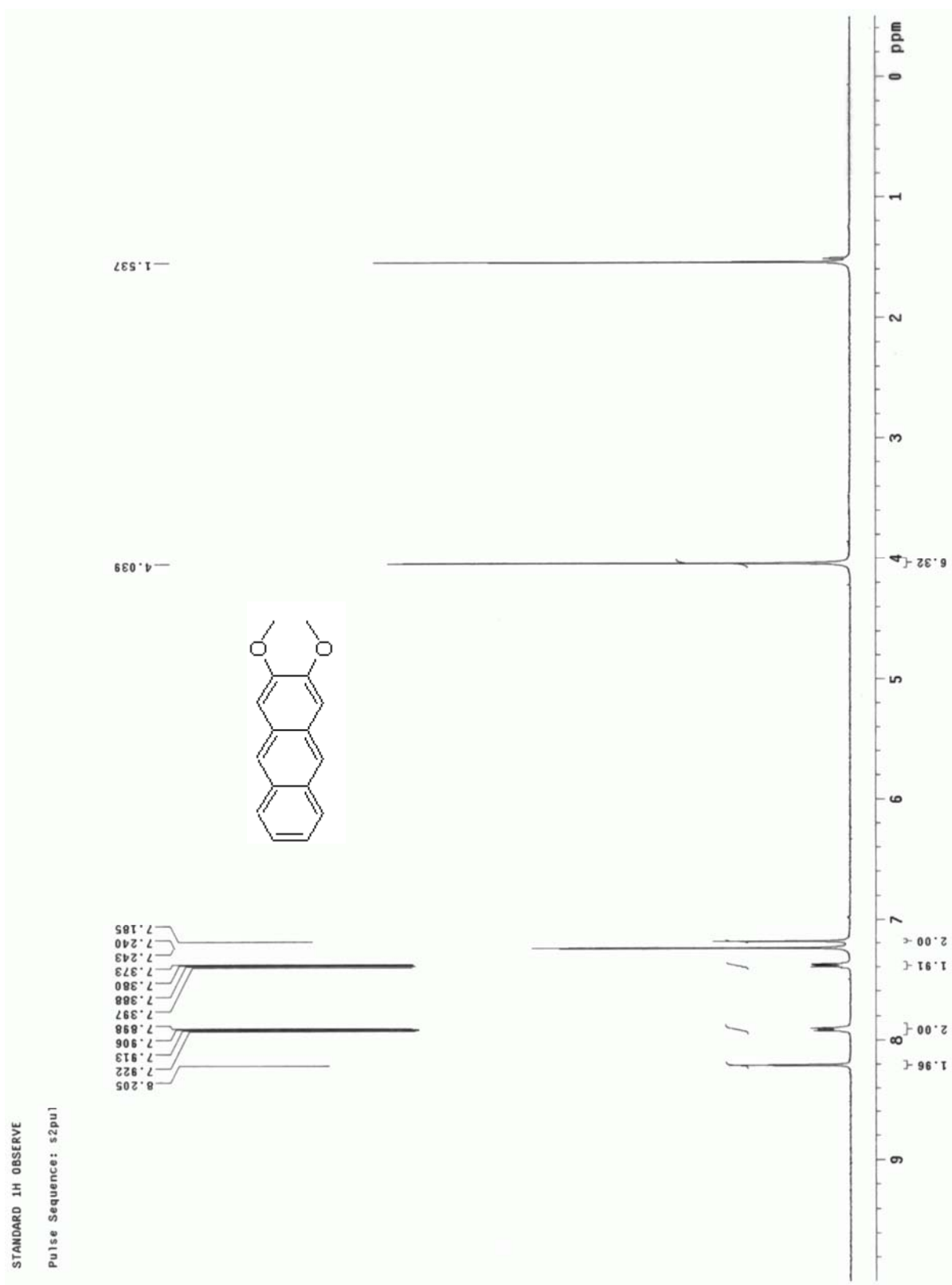
附圖 13 化合物 **18** 之 ^1H NMR (CDCl_3) 圖譜



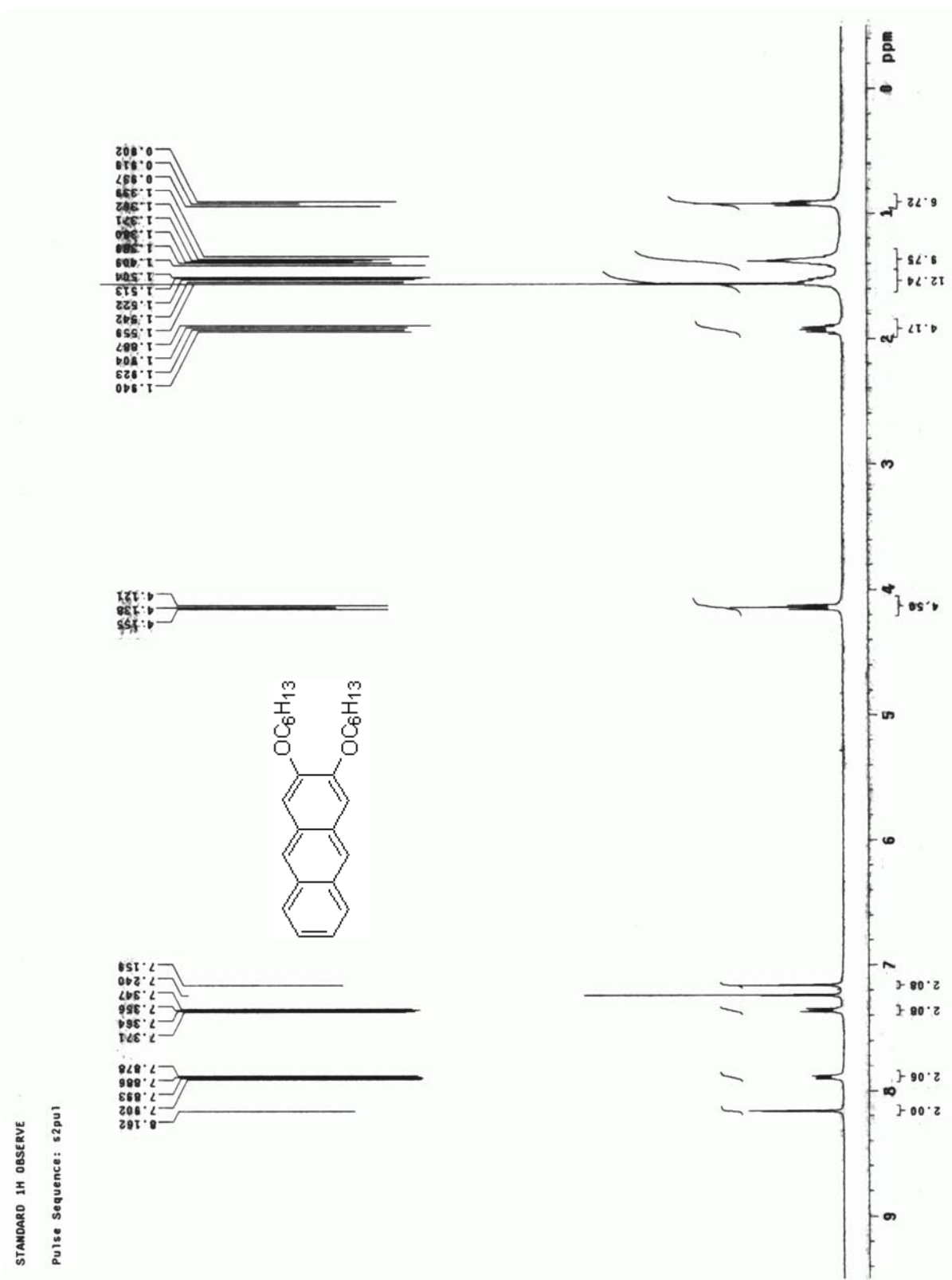
附圖 14 化合物 19 之 ^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$)圖譜



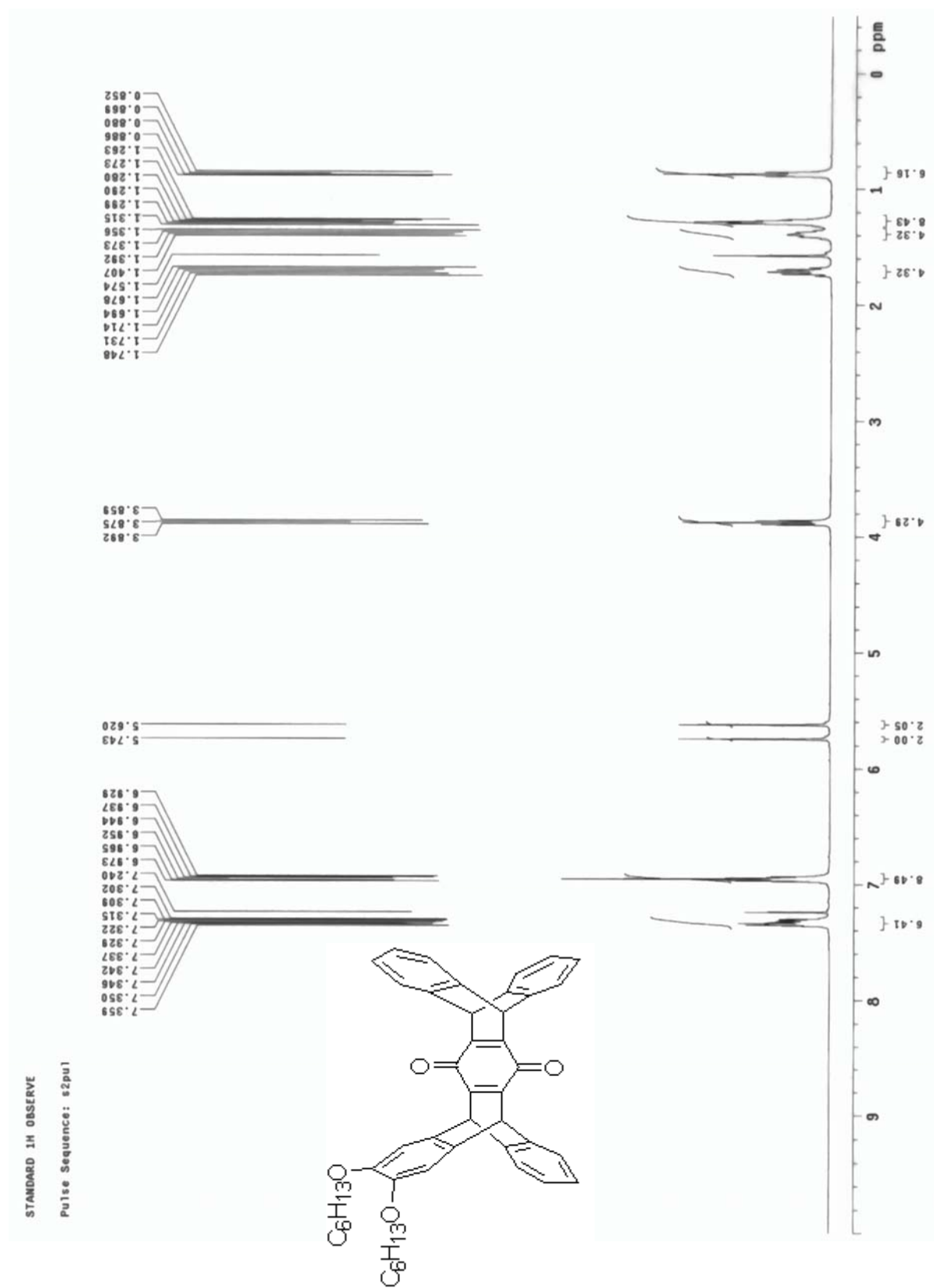
附圖 15 化合物 **21** 之 ^1H NMR (CDCl_3) 圖譜



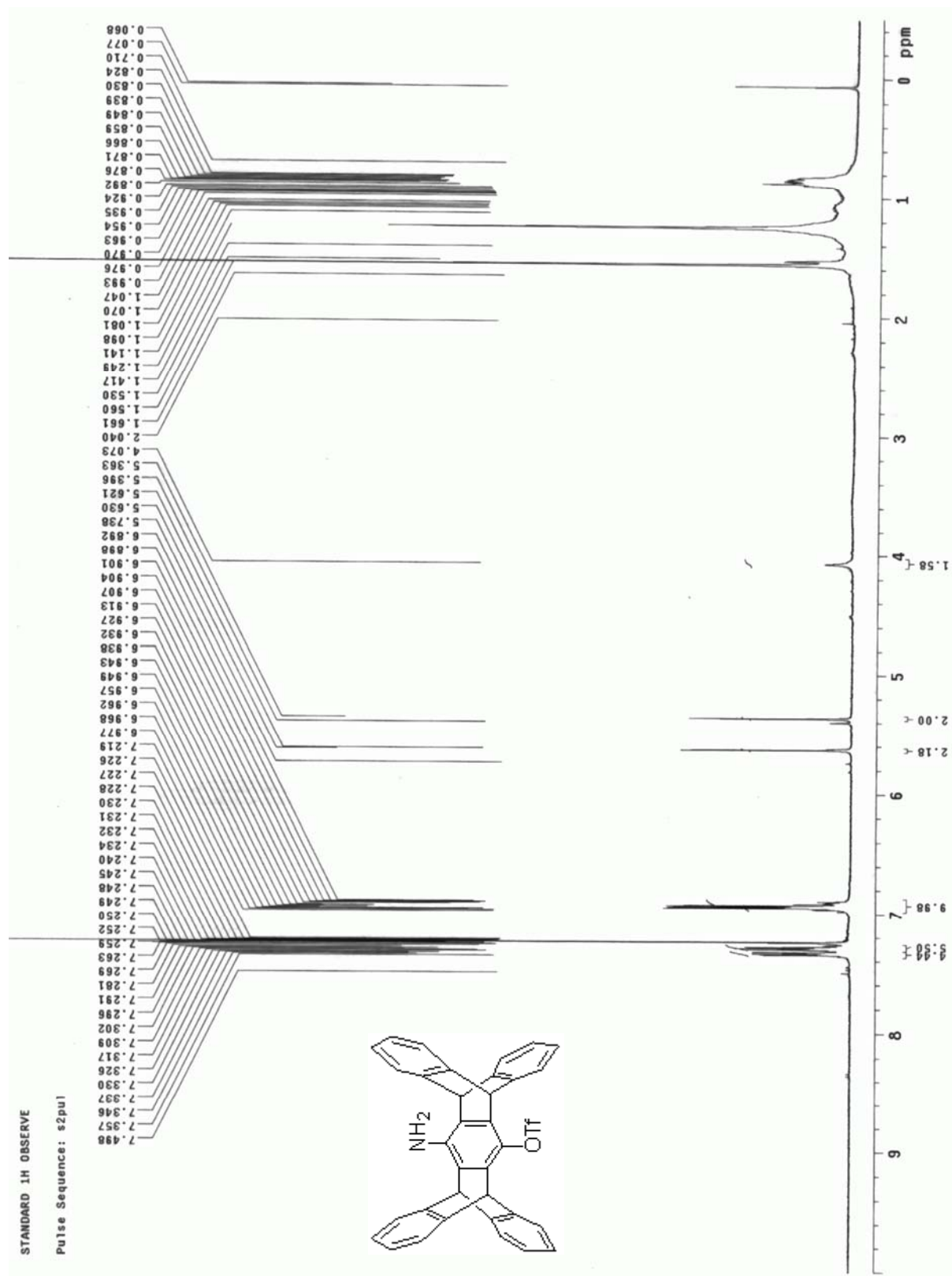
附圖 16 化合物 **22** 之 ^1H NMR (CDCl_3) 圖譜



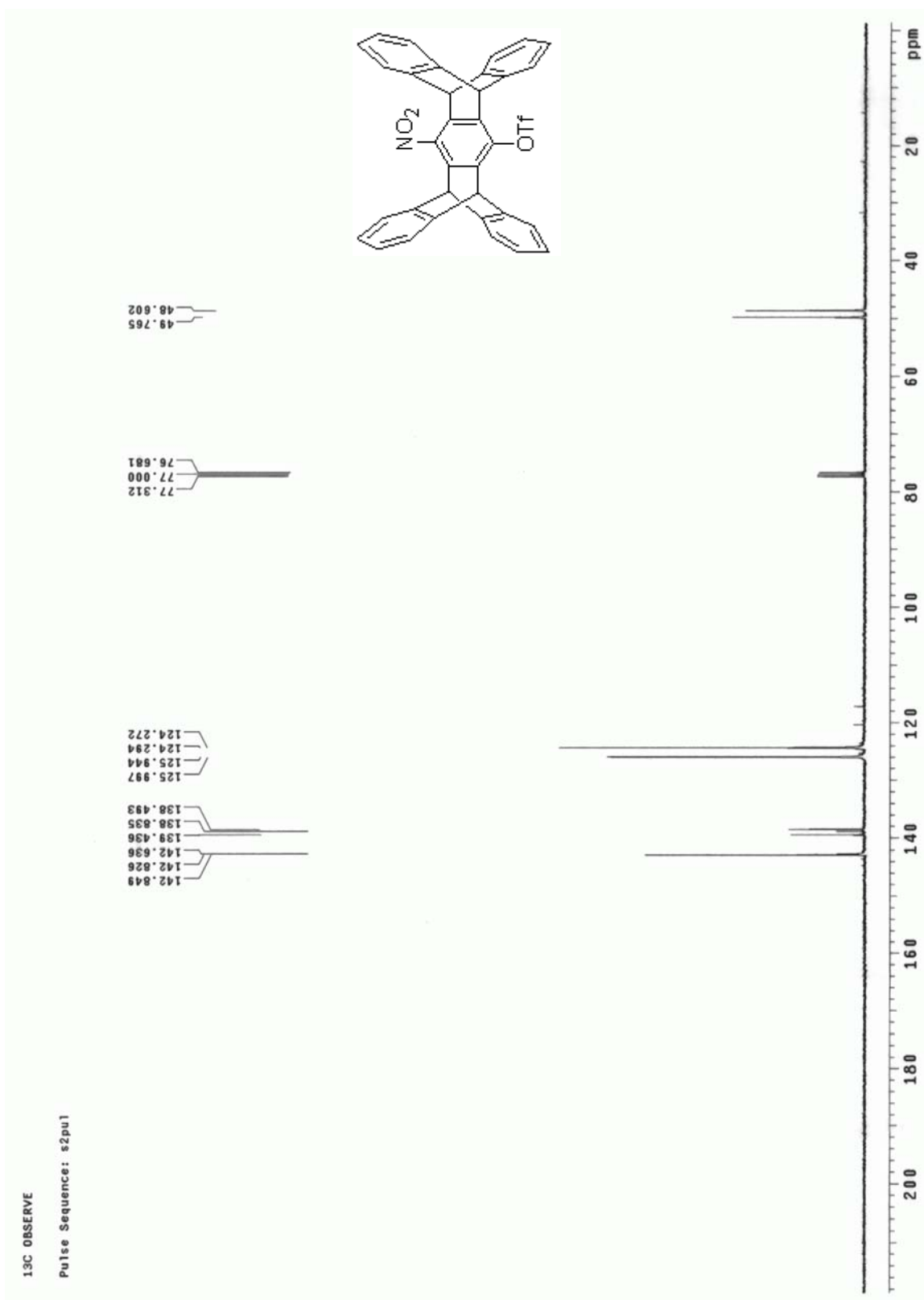
附圖 17 化合物 24 之 ^1H NMR (CDCl_3) 圖譜



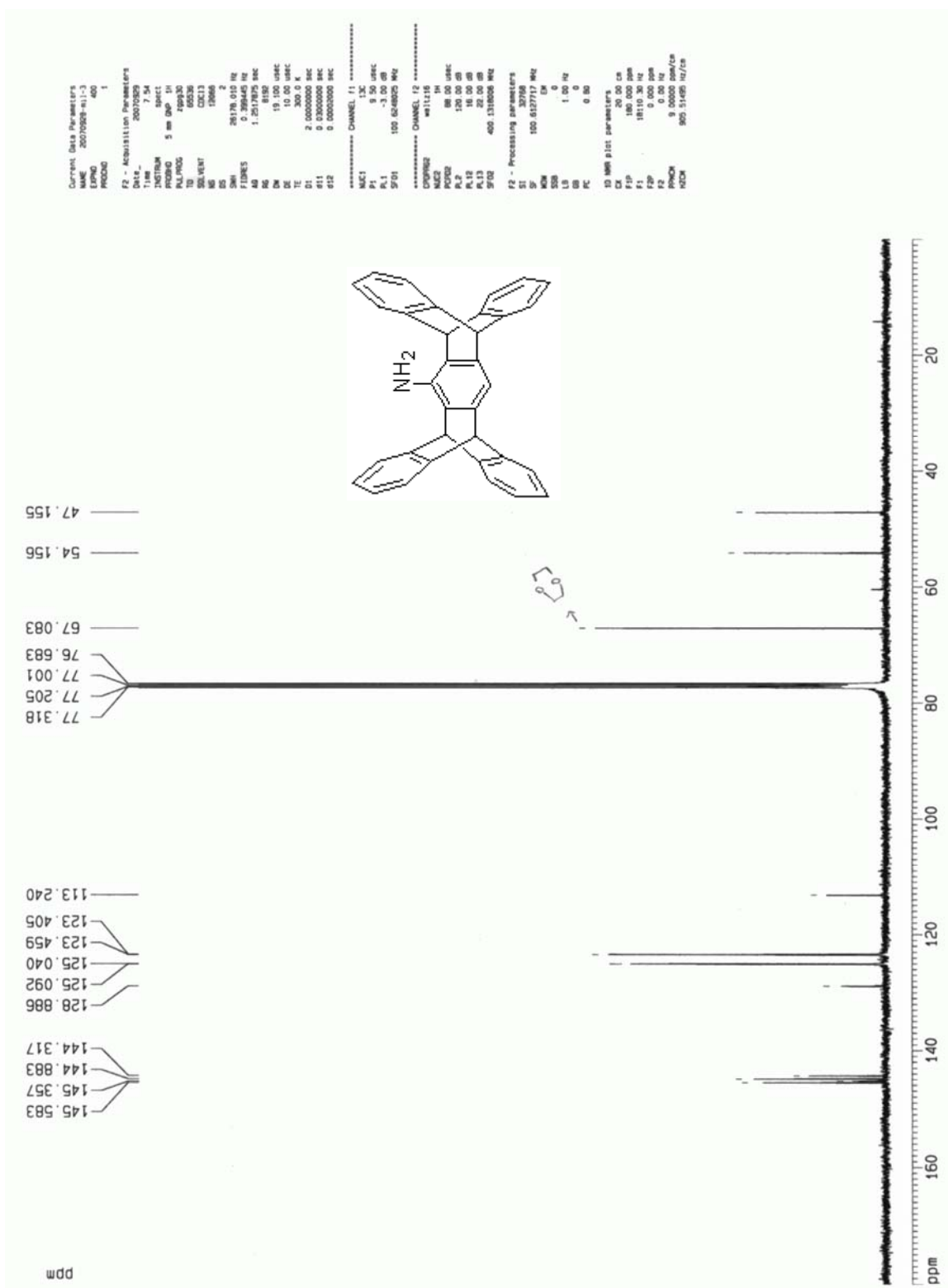
附圖 18 化合物 **25** 之 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 圖譜



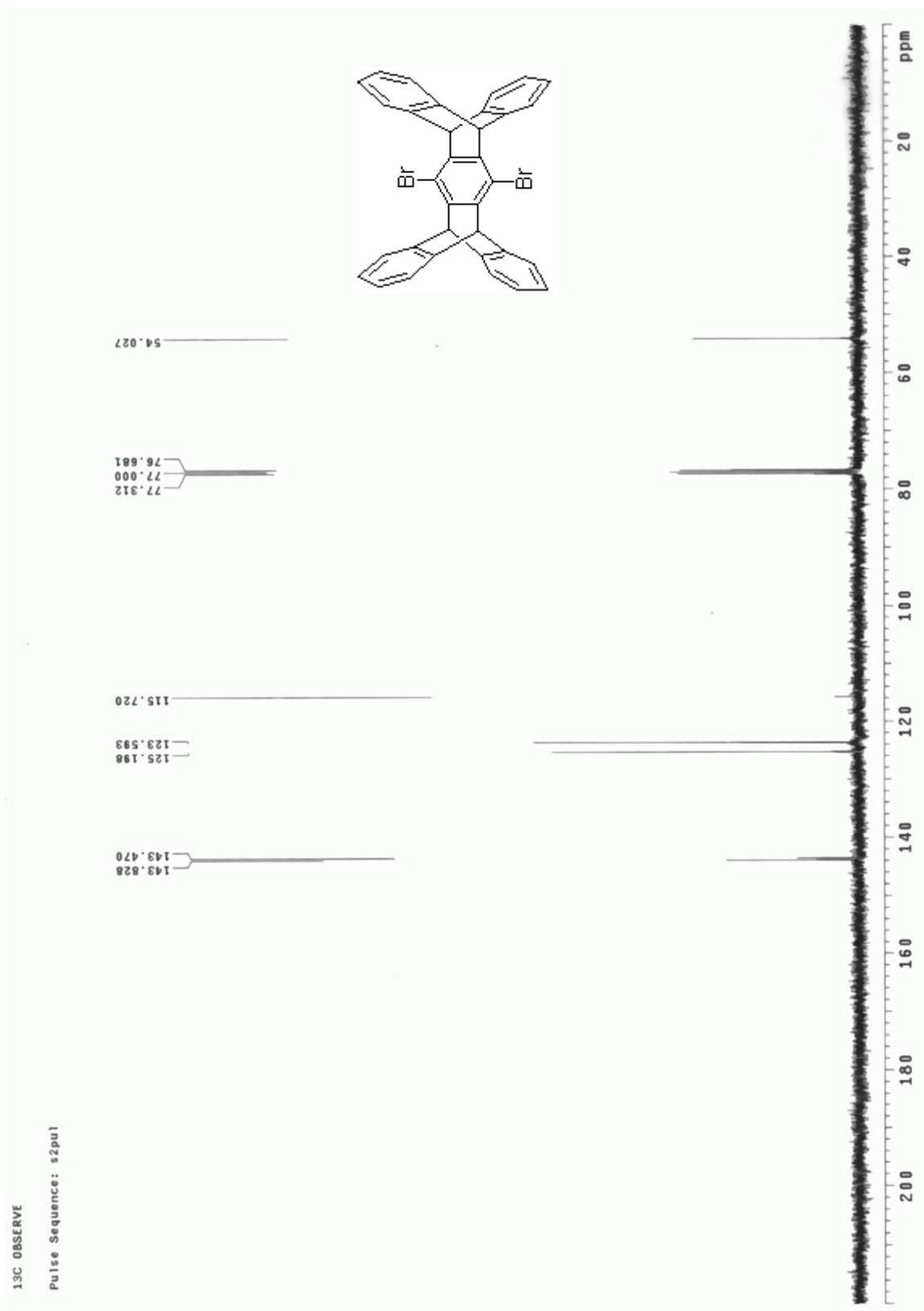
附圖 20 化合物 27 之 ^1H NMR (CDCl_3) 圖譜



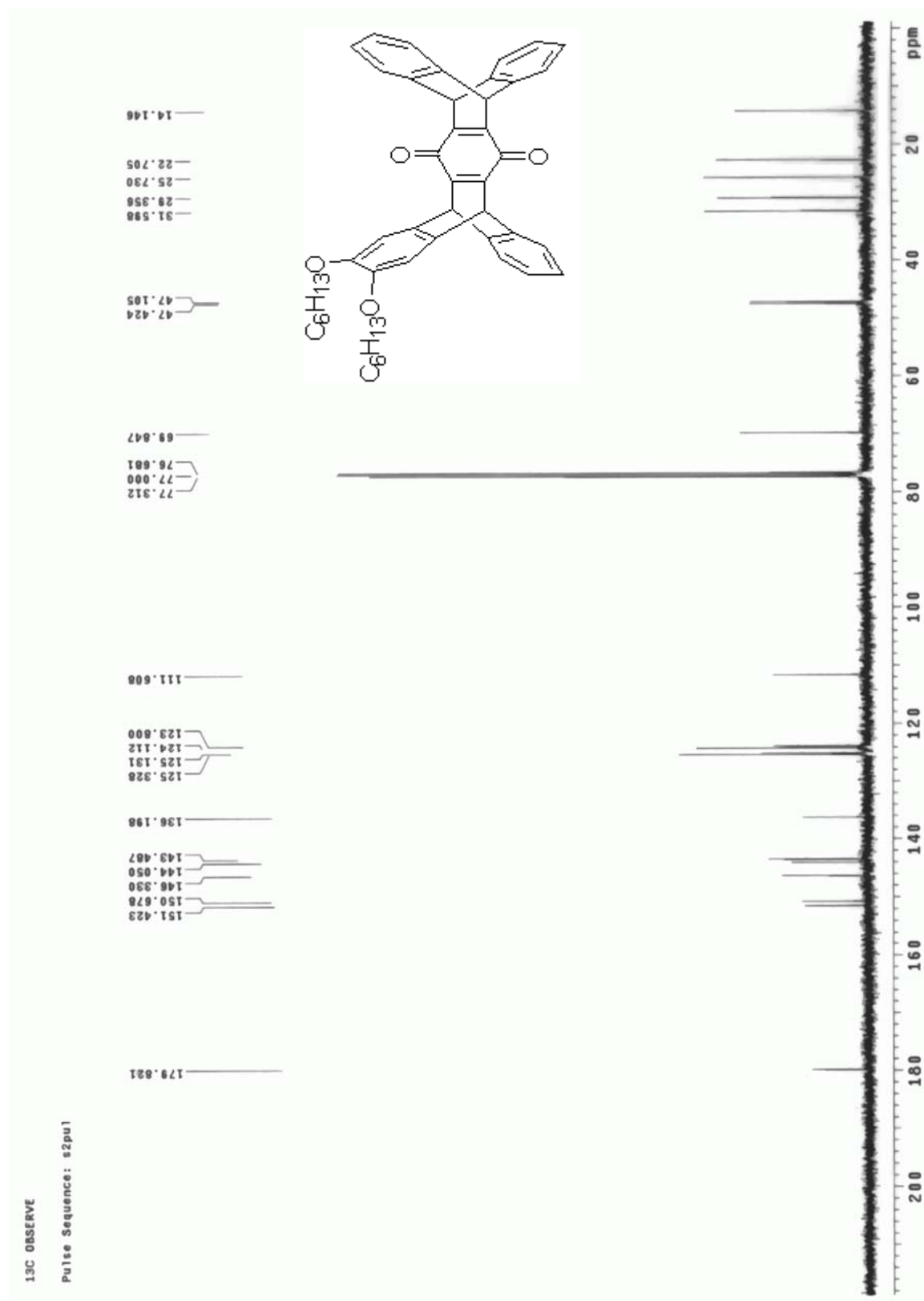
附圖 21 化合物 **6** 之 ¹³C NMR (CDCl₃)圖譜



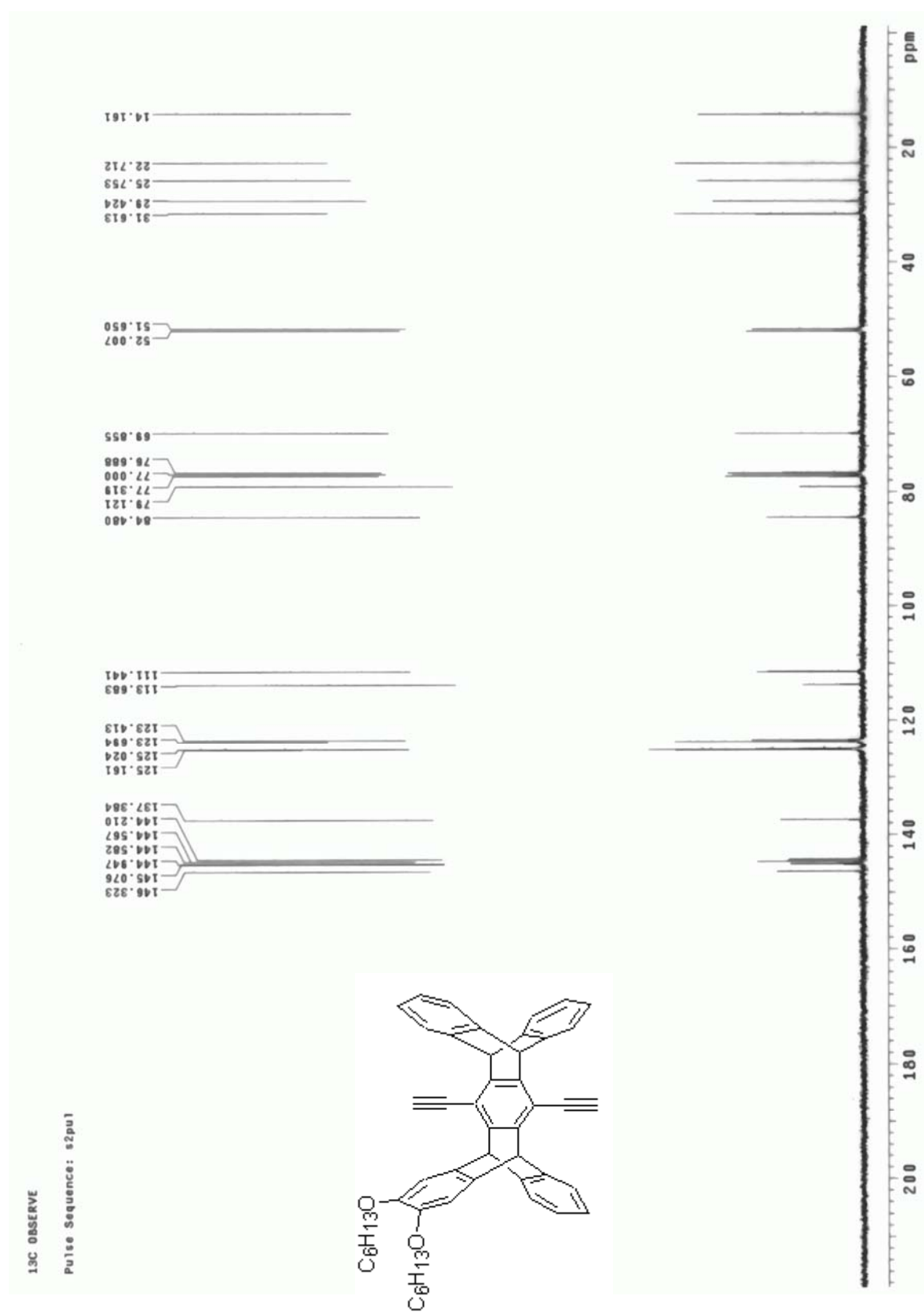
附圖 22 化合物 8 之 ^{13}C NMR (CDCl_3) 圖譜



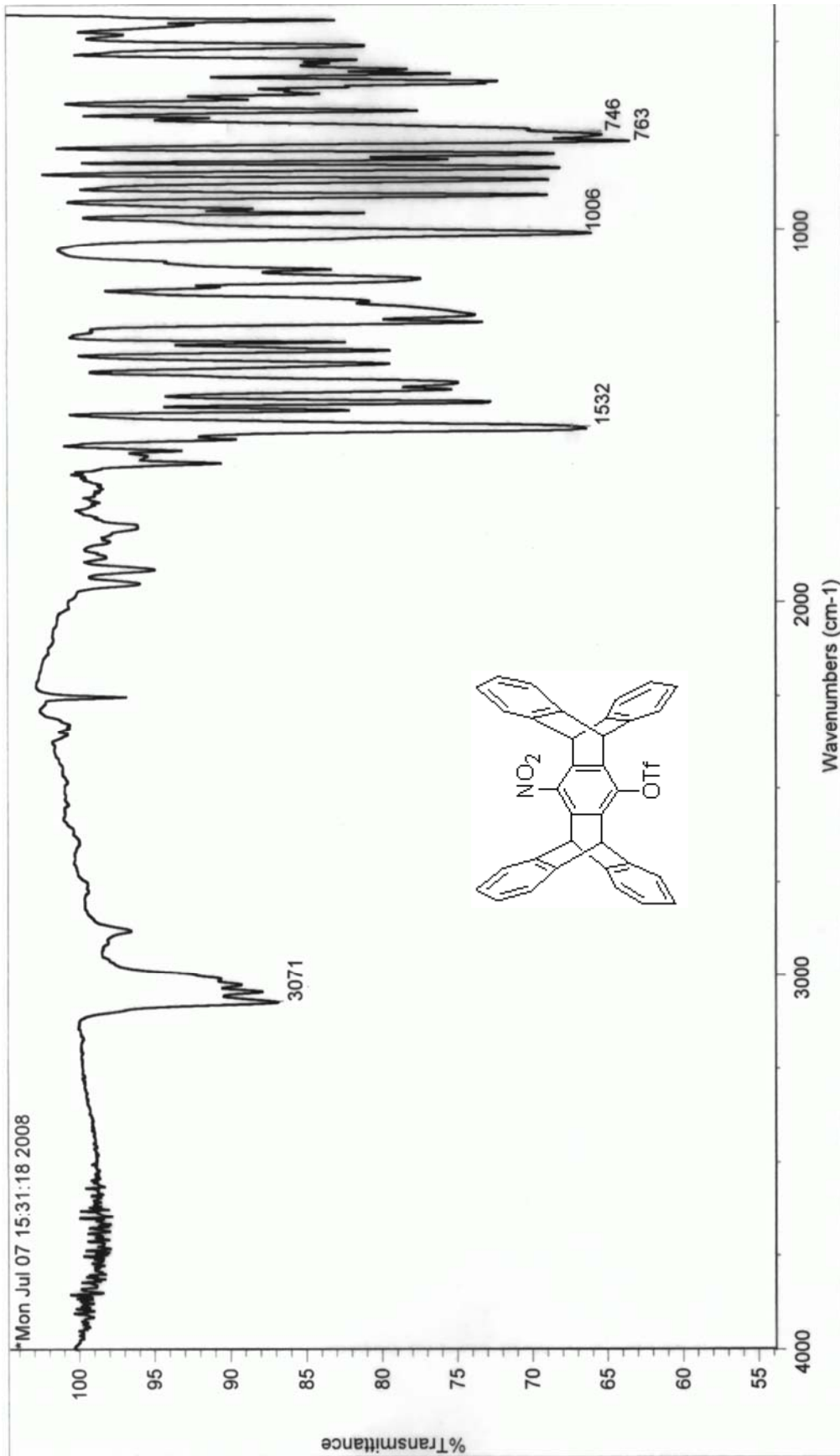
附圖 23 雙溴五苯萘(化合物 9)之 ^{13}C NMR (CDCl_3)圖譜



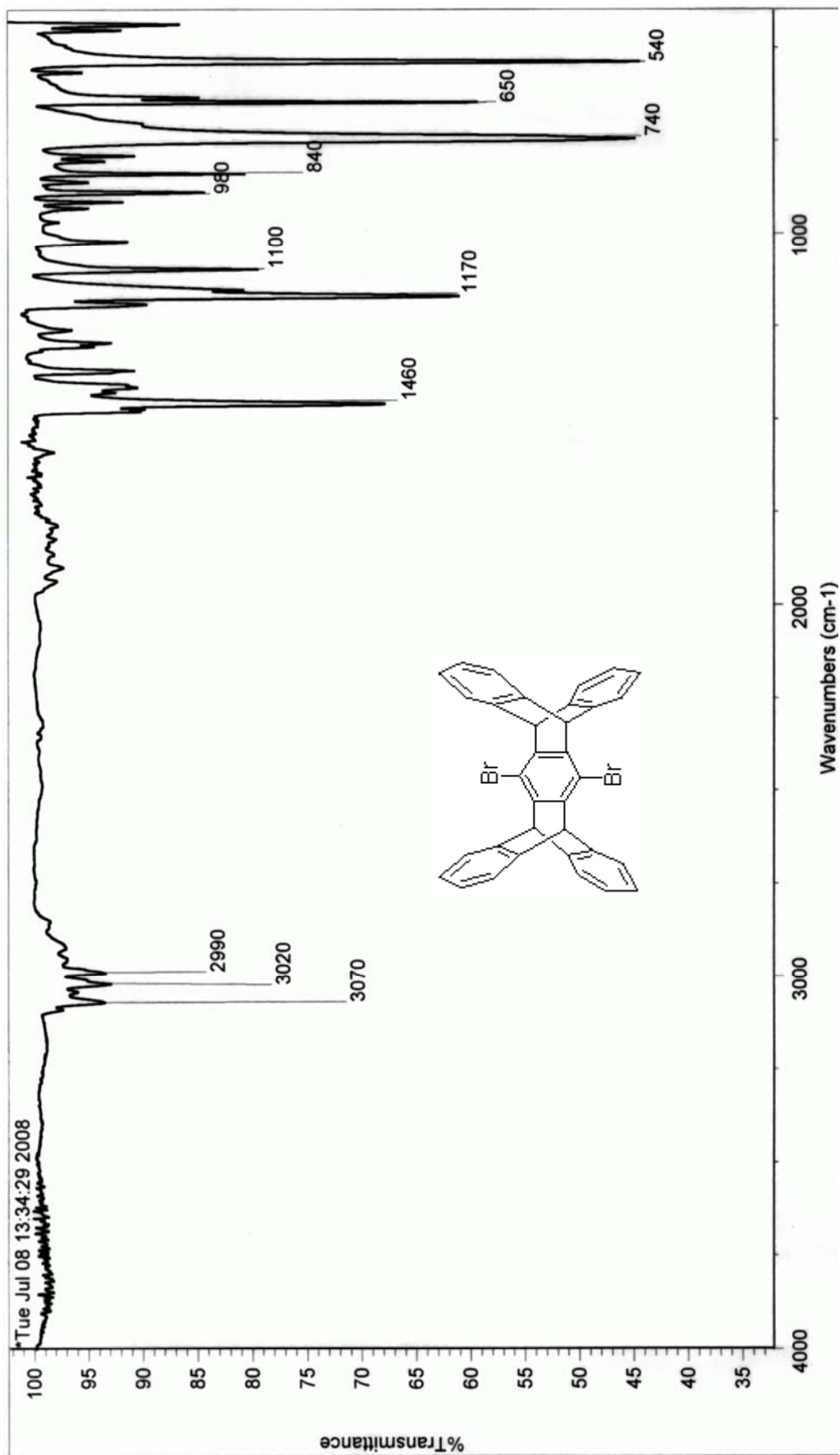
附圖 24 化合物 **25** 之 ¹³C NMR (CDCl₃)圖譜



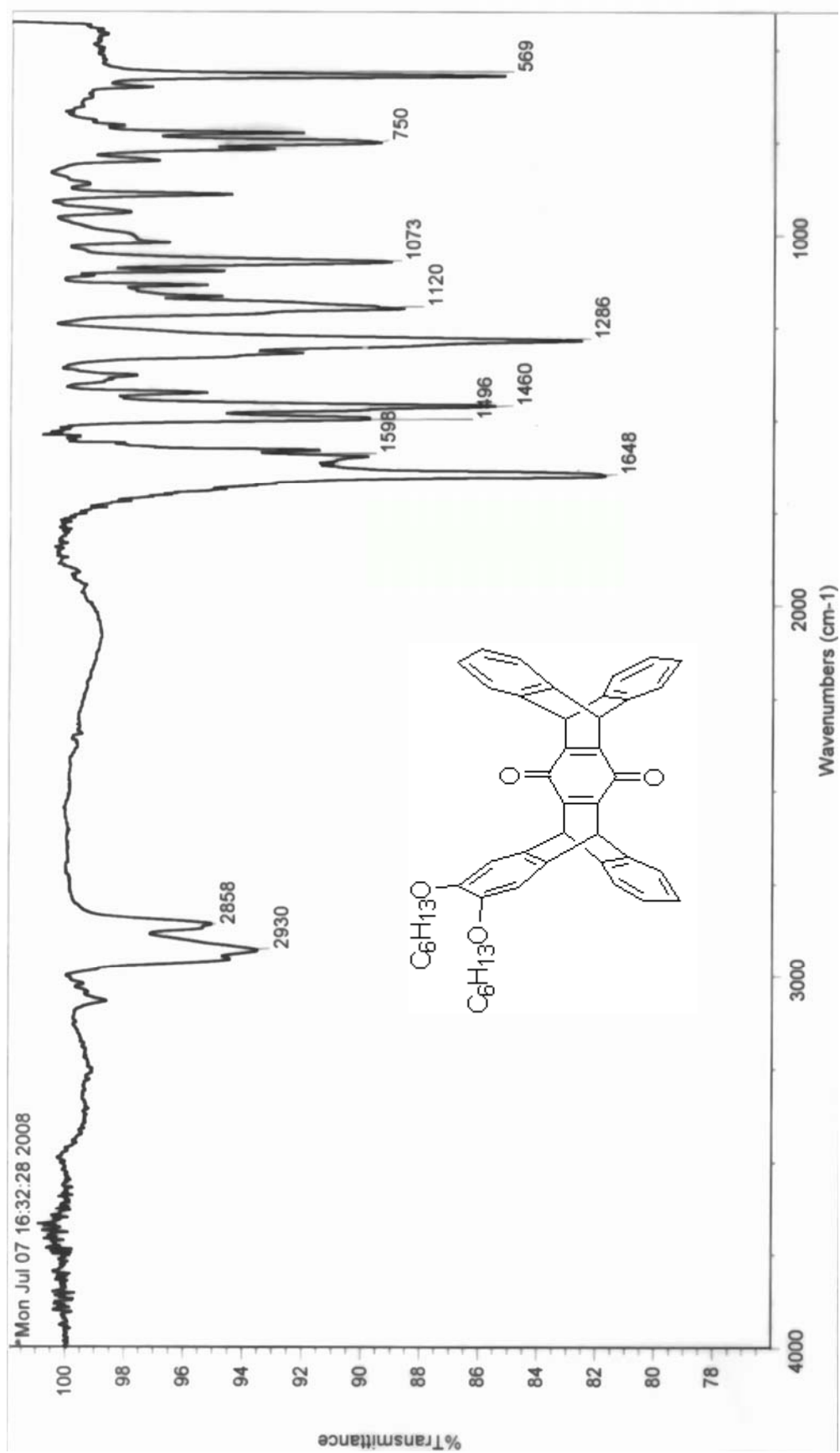
附圖 25 化合物 **26** 之 ¹³C NMR (CDCl₃)圖譜



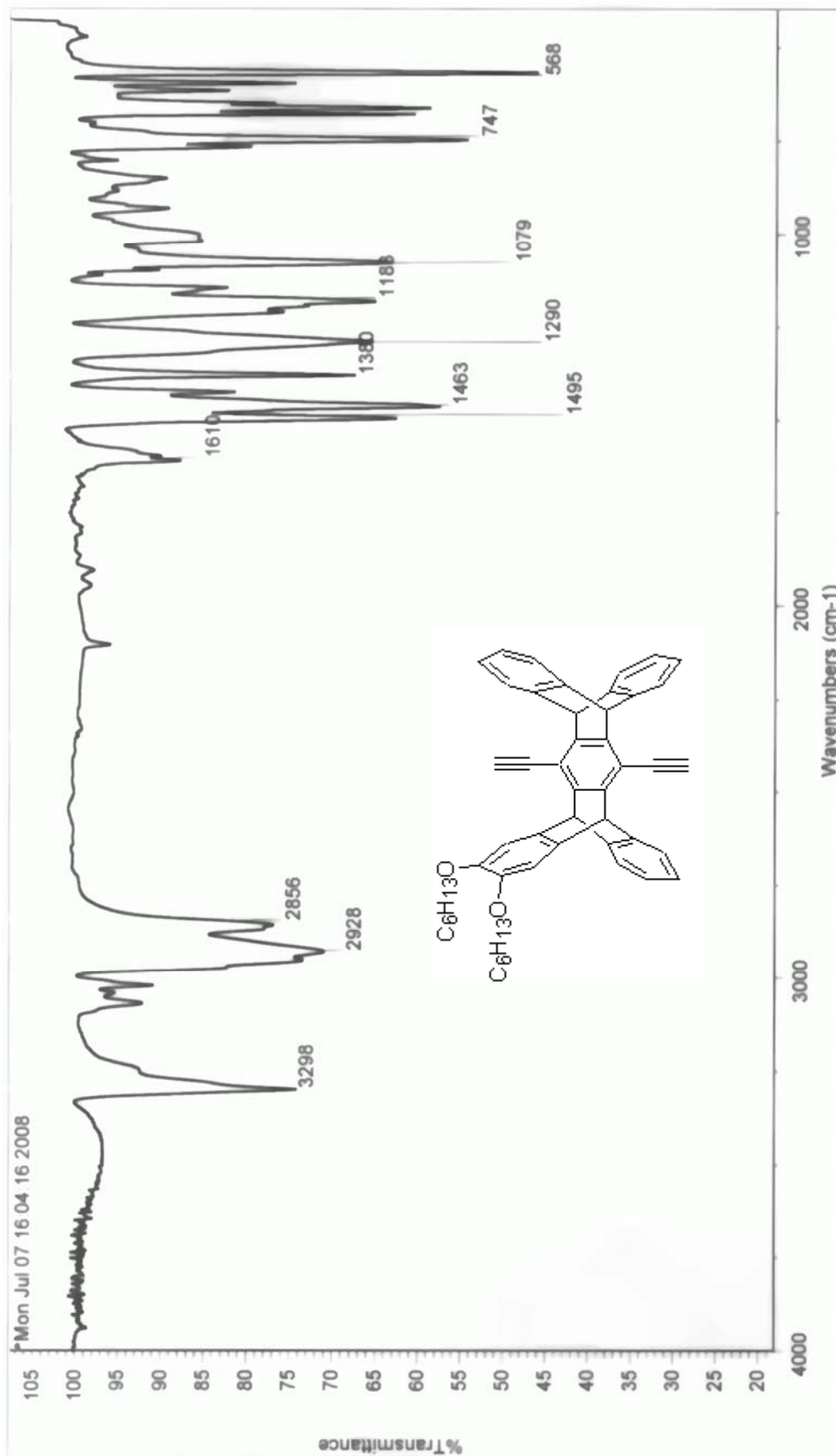
附圖 26 化合物 6 之 IR 圖譜



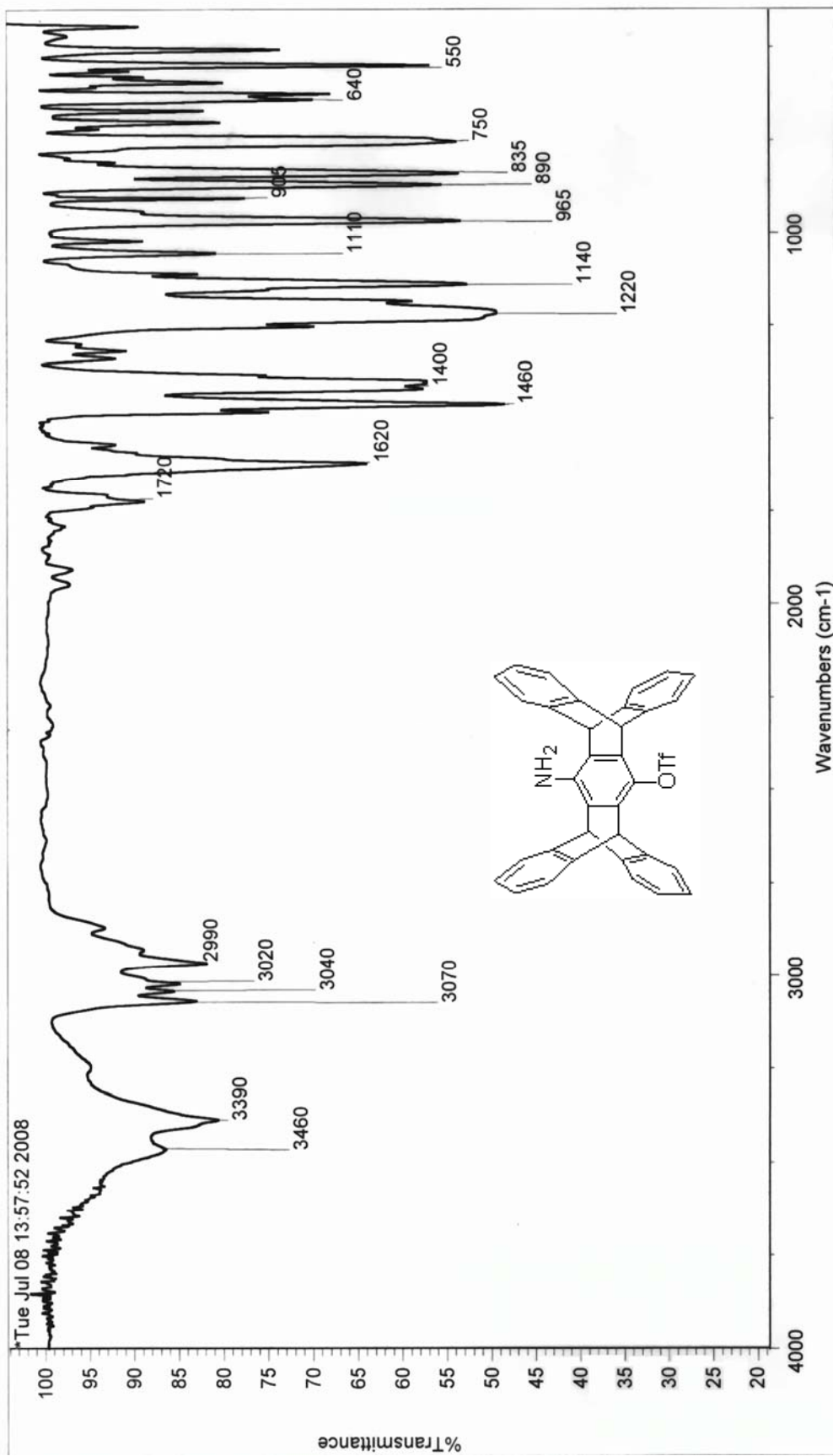
附圖 27 雙溴五苯萘(化合物 9)之 IR 圖譜



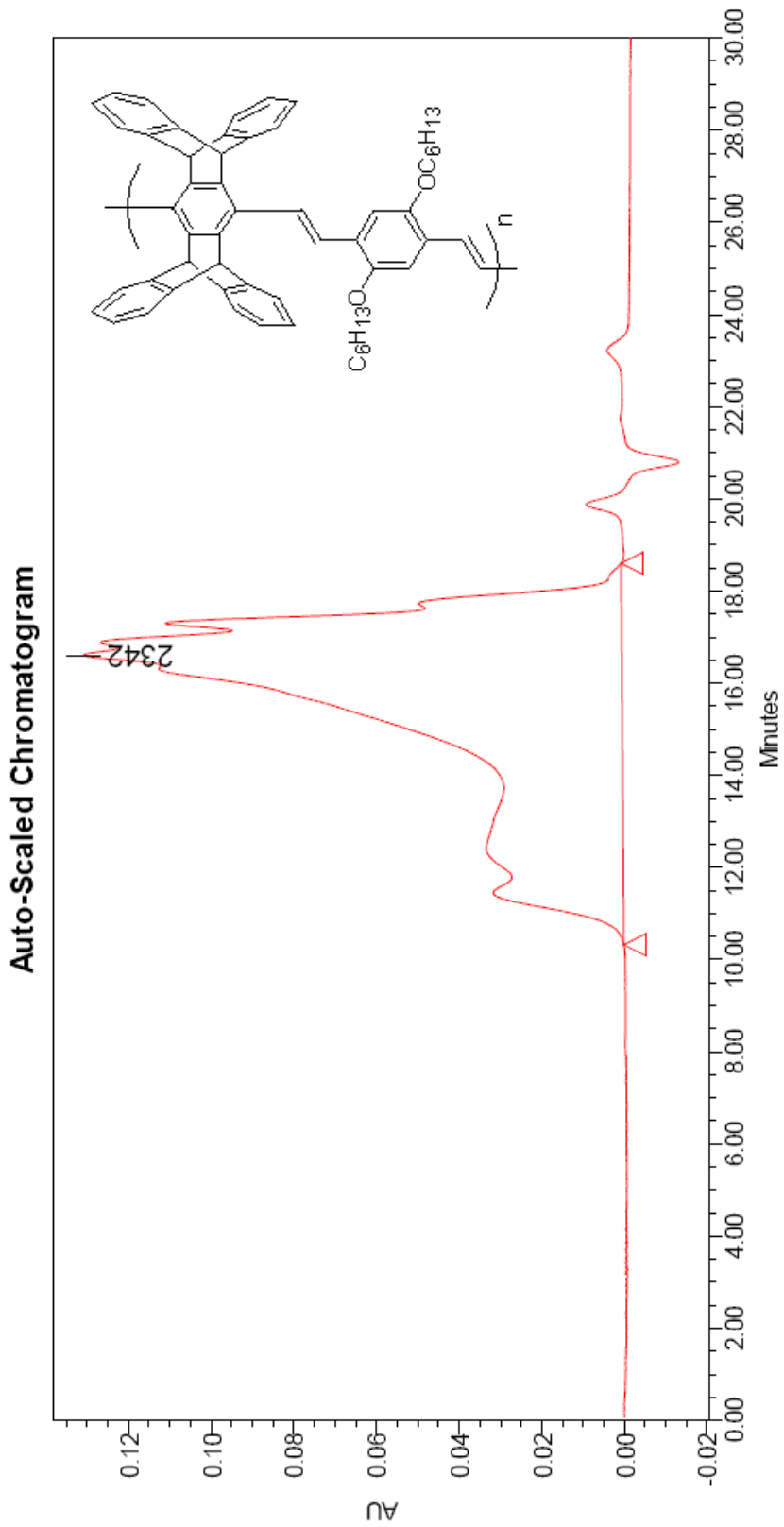
附圖 28 化合物 25 之 IR 圖譜



附圖 29 化合物 26 之 IR 圖譜



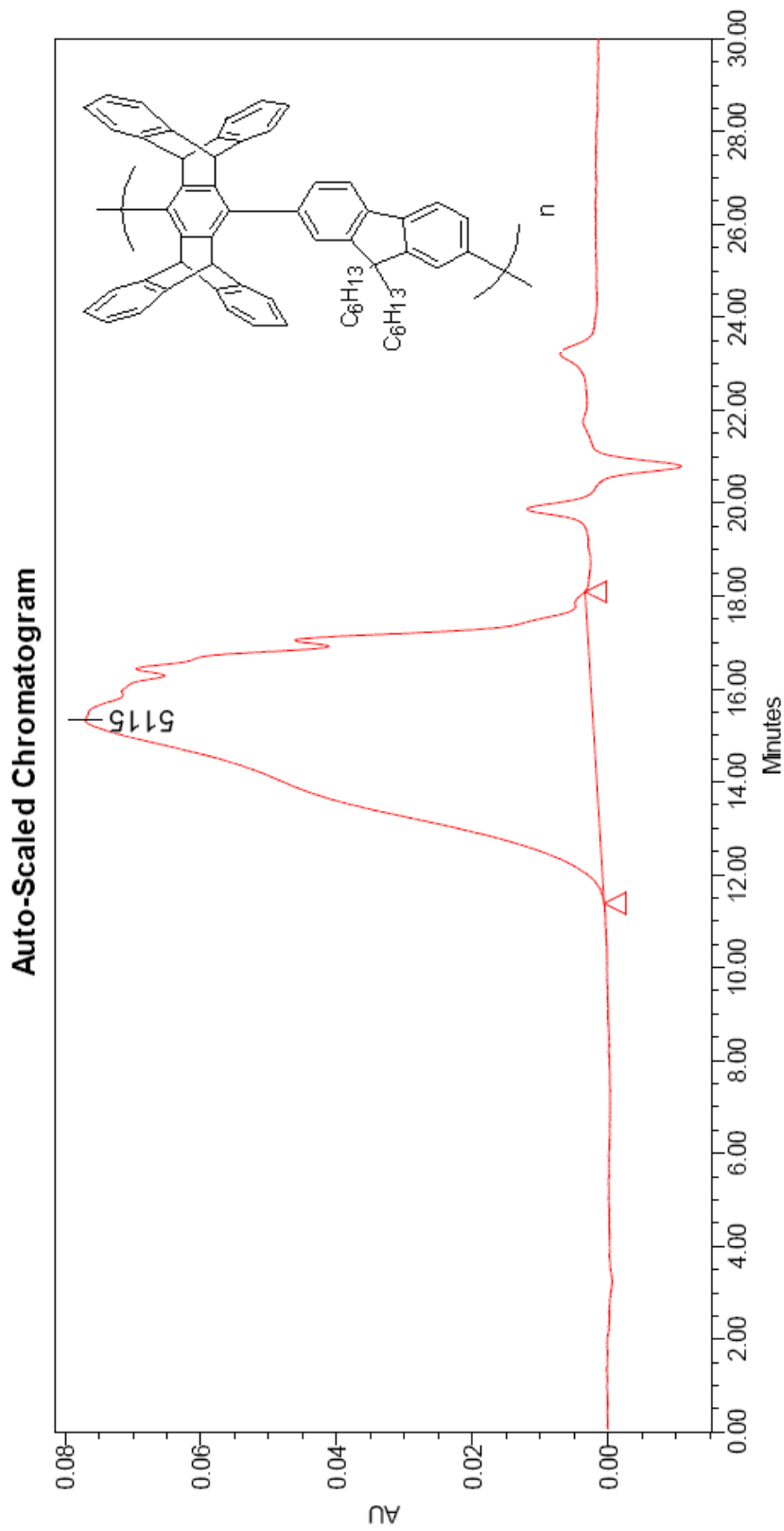
附圖 30 化合物 27 之 IR 圖譜



GPC Results

Dist Name	Mh	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mw	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	3092	11856	2342	45312	72232		3.834458		

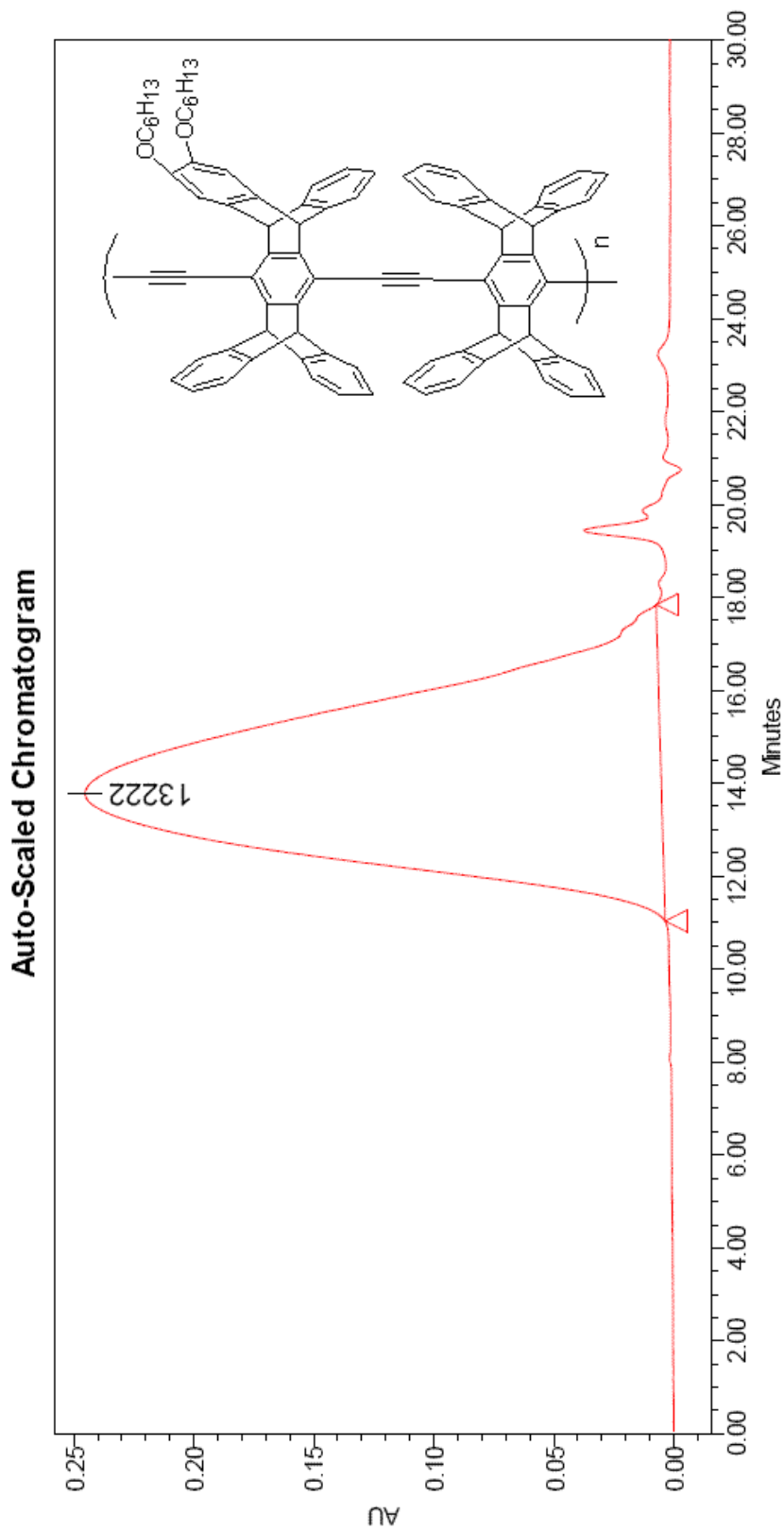
附圖 31 PEN-PPV 之 GPC 圖譜



GPC Results

Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	4311	7444	5115	13266	20826		1.726970		

附圖 32 PRN-PF 之 GPC 圖譜



GPC Results

Dist Name	Mh	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mw	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	7990	15024	13222	25064	35597		1.880292		

附圖 33 PRN-PPE 之 GPC 圖譜

Table 1. Crystal data and structure refinement for ic13204.

Identification code	ic13204
Empirical formula	$C_{35}H_{22}Br_2Cl_2$
Formula weight	673.25
Temperature	295(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/m
Unit cell dimensions	$a = 12.0317(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.8966(2)$ Å $\beta = 98.064(2)^\circ$ $c = 17.3065(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	2865.03(8) Å ³ , 4
Density (calculated)	1.561 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.479 mm ⁻¹
F(000)	1344
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.10 mm
θ range for data collection	2.58 to 67.98 ^o
Limiting indices	-14 $\leq h \leq$ 14, -16 $\leq k \leq$ 16, -20 $\leq l \leq$ 20
Reflections collected	6743
Independent reflections	2720 ($R_{int} = 0.0231$)
Completeness to $\theta = 67.99^\circ$	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.55261
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2720 / 0 / 189
Goodness-of-fit on F^2	1.030
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0333$, $wR2 = 0.0933$
R indices (all data)	$R1 = 0.0356$, $wR2 = 0.0951$
Extinction coefficient	0.00066(7)
Largest diff. peak and hole	0.660 and -0.450 eÅ ⁻³

附圖 34 雙溴五苯萘(化合物 9)之晶體結構數據 1

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for ic13204.

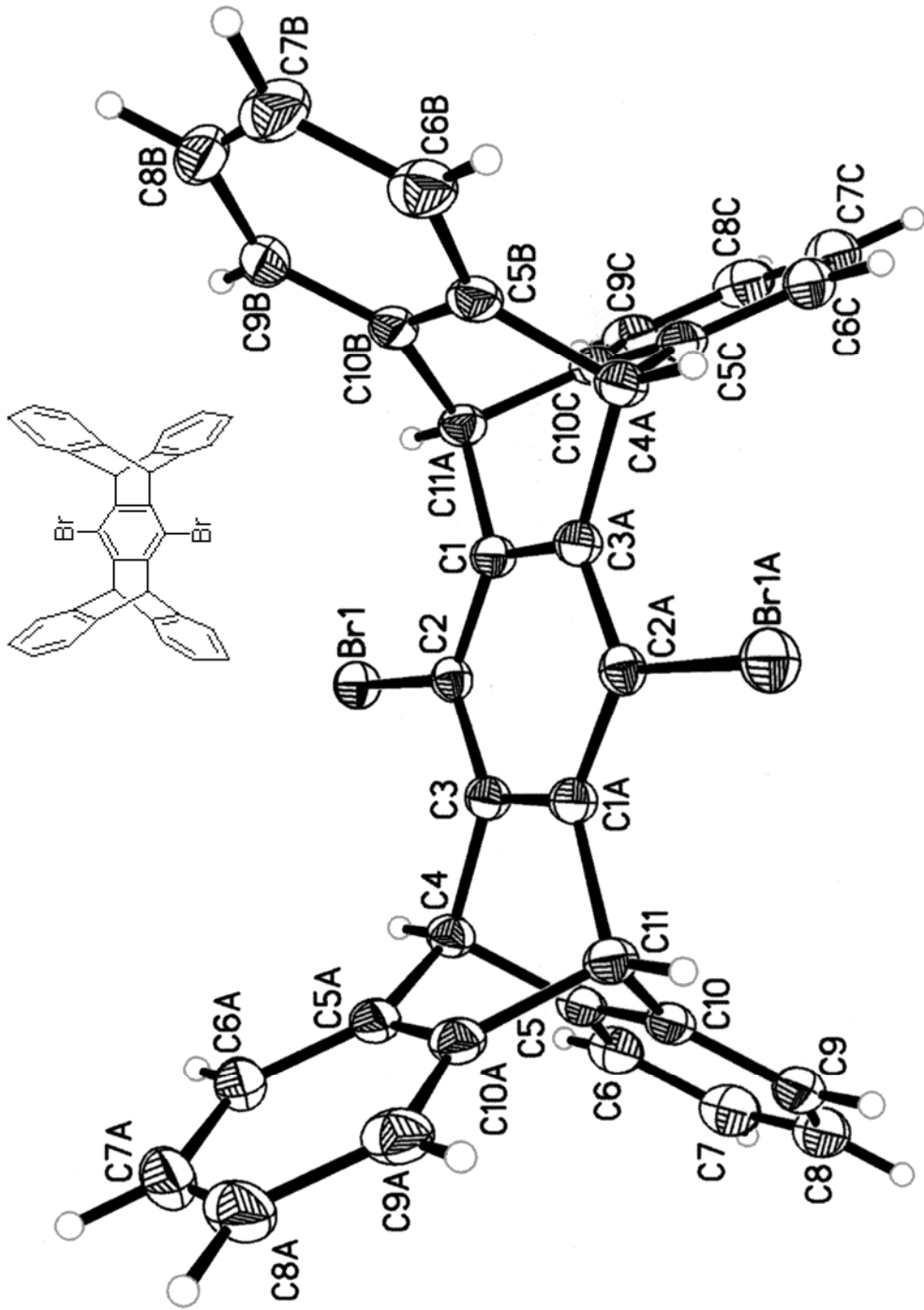
Br (1) - C (2)	1.895 (3)	C (1) - C (3) #1	1.385 (5)
C (1) - C (2)	1.387 (4)	C (1) - C (11) #1	1.537 (4)
C (2) - C (3)	1.393 (4)	C (3) - C (1) #1	1.385 (5)
C (3) - C (4)	1.529 (4)	C (4) - C (5) #2	1.525 (3)
C (4) - C (5)	1.525 (3)	C (5) - C (6)	1.378 (4)
C (5) - C (10)	1.393 (4)	C (6) - C (7)	1.393 (4)
C (7) - C (8)	1.372 (5)	C (8) - C (9)	1.394 (4)
C (9) - C (10)	1.381 (4)	C (10) - C (11)	1.527 (3)
C (11) - C (10) #2	1.527 (3)	C (11) - C (1) #1	1.537 (4)
Br (2) - C (12)	1.903 (3)	C (12) - C (13) #3	1.382 (3)
C (12) - C (13)	1.382 (3)	C (13) - C (13) #2	1.394 (5)
C (13) - C (14)	1.529 (3)	C (14) - C (18)	1.519 (3)
C (14) - C (15)	1.521 (3)	C (15) - C (16)	1.382 (4)
C (15) - C (15) #2	1.402 (5)	C (16) - C (17)	1.396 (4)
C (17) - C (17) #2	1.362 (7)	C (18) - C (19)	1.383 (4)
C (18) - C (18) #2	1.392 (6)	C (19) - C (20)	1.379 (5)
C (20) - C (20) #2	1.387 (8)	Cl (1) - C (21)	1.721 (4)
C (21) - Cl (1) #2	1.721 (4)		
C (3) #1 - C (1) - C (2)	120.1 (3)	C (3) #1 - C (1) - C (11) #1	113.1 (3)
C (2) - C (1) - C (11) #1	126.8 (3)	C (1) - C (2) - C (3)	120.2 (3)
C (1) - C (2) - Br (1)	120.2 (2)	C (3) - C (2) - Br (1)	119.7 (2)
C (1) #1 - C (3) - C (2)	119.7 (3)	C (1) #1 - C (3) - C (4)	113.3 (3)
C (2) - C (3) - C (4)	127.0 (3)	C (5) #2 - C (4) - C (5)	105.7 (3)
C (5) #2 - C (4) - C (3)	105.65 (19)	C (5) - C (4) - C (3)	105.64 (19)
C (6) - C (5) - C (10)	120.7 (2)	C (6) - C (5) - C (4)	126.3 (3)
C (10) - C (5) - C (4)	113.0 (2)	C (5) - C (6) - C (7)	119.0 (3)
C (8) - C (7) - C (6)	120.5 (3)	C (7) - C (8) - C (9)	120.7 (3)
C (10) - C (9) - C (8)	118.9 (3)	C (9) - C (10) - C (5)	120.2 (2)
C (9) - C (10) - C (11)	126.5 (3)	C (5) - C (10) - C (11)	113.3 (2)
C (10) - C (11) - C (10) #2	105.2 (3)	C (10) - C (11) - C (1) #1	105.54 (18)
C (10) #2 - C (11) - C (1) #1	105.54 (18)	C (13) #3 - C (12) - C (13)	120.6 (3)
C (13) #3 - C (12) - Br (2)	119.71 (15)	C (13) - C (12) - Br (2)	119.71 (15)
C (12) - C (13) - C (13) #2	119.71 (15)	C (12) - C (13) - C (14)	127.3 (2)
C (13) #2 - C (13) - C (14)	112.95 (13)	C (18) - C (14) - C (15)	106.66 (19)
C (18) - C (14) - C (13)	105.28 (19)	C (15) - C (14) - C (13)	105.18 (18)
C (16) - C (15) - C (15) #2	120.34 (17)	C (16) - C (15) - C (14)	126.7 (2)
C (15) #2 - C (15) - C (14)	112.92 (13)	C (15) - C (16) - C (17)	118.7 (3)
C (17) #2 - C (17) - C (16)	120.94 (17)	C (19) - C (18) - C (18) #2	120.37 (19)
C (19) - C (18) - C (14)	126.4 (3)	C (18) #2 - C (18) - C (14)	113.17 (14)
C (20) - C (19) - C (18)	119.1 (3)	C (19) - C (20) - C (20) #2	120.6 (2)
Cl (1) - C (21) - Cl (1) #2	115.9 (4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, -y, -z #2 x, -y, z #3 -x, y, -z+1

附圖 35 雙溴五苯萘(化合物 9)之晶體結構數據 2

IC13204 in C₂/m



附圖 36 雙溴五苯萸(化合物 9)之晶體結構





