



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201831493 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：106105628

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 20 日

(51) Int. Cl. :

*C07D495/14 (2006.01)**C07D517/14 (2006.01)**B01J31/24 (2006.01)**B01J31/22 (2006.01)**C08G61/12 (2006.01)**H01L51/46 (2006.01)**H01L51/54 (2006.01)*

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72) 發明人：鄭彥如 CHENG, YEN JU (TW)；包郁傑 PAO, YU CHIEH (TW)；陳世言 CHEN, SHI YEN (TW)

(74) 代理人：李世章；秦建譜

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 73 頁

(54) 名稱

非對稱性苯并三(硫族吩)化合物及其合成方法，以及高分子

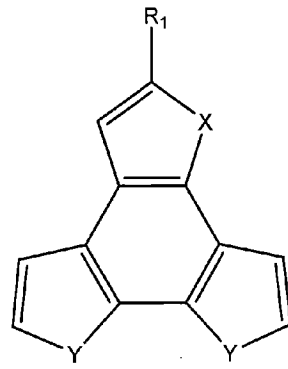
ASYMMETRIC BENZOTRICALCOGENOPHENE COMPOUND, SYNTHESIS METHOD THEREOF AND POLYMER

(57) 摘要

本發明提供一種非對稱性苯并三(硫族吩)化合物及其合成方法，以及高分子。在合成非對稱性苯并三(硫族吩)化合物的過程中，使用四(三苯基膦)鈀催化劑及[1,3-二(2,6-二異丙基苯基)咪唑-2-亞基]氯[3-苯基烯丙基]鈀(II)催化劑進行催化。非對稱性苯并三(硫族吩)化合物中含有以下雜環結構：呋喃、噻吩、硒吩及/或碲吩。

The present intervention provides an asymmetric benzotrithalcofenophene (BTC) compound, a synthesis method thereof and a polymer. The synthesis method includes using a (tetrakis (triphenylphosphine)palladium, Pd(PPh₃)₄) catalyst and a ([1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]chloro[3-phenylallyl]palladium(II), Pd-IPr) catalyst. The BTC compound includes furan, thiophene, selenophene and/or tellurophene.

特徵化學式：



R_1 為氫、 $-C_pH_{2p+1}$ 、 $-COC_qH_{2q+1}$ 或 $-COOC_rH_{2r+1}$ ， p 為 1~20 的整數， q 為 1~12 的整數， r 為 1~12 的整數； X 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組； Y 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組；當 X 為硫時， Y 不為硫。

201831493 申請案號：106105628

【發明摘要】

申請日：106/02/20

IPC分類：

C07D 495/14 (2006.01)

C07D 517/14 (2006.01)

B01J 31/24 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

【中文發明名稱】非對稱性苯并三(硫族吩)化合物及其合成方法，以及高分子

【英文發明名稱】ASYMMETRIC
BENZOTRICALCOGENOPHENE COMPOUND,
SYNTHESIS METHOD THEREOF AND POLYMER

【中文】

本發明提供一種非對稱性苯并三(硫族吩)化合物及其合成方法，以及高分子。在合成非對稱性苯并三(硫族吩)化合物的過程中，使用四(三苯基膦)鈀催化劑及[1,3-二(2,6-二異丙基苯基)咪唑-2-亞基]氯[3-苯基烯丙基]鈀(II)催化劑進行催化。非對稱性苯并三(硫族吩)化合物中含有以下雜環結構：呋喃、噻吩、硒吩及/或碲吩。

【英文】

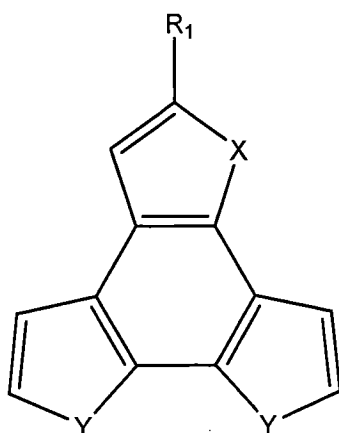
The present intervention provides an asymmetric benzotrithalcogenophene (BTC) compound, a synthesis method thereof and a polymer. The synthesis method includes using a (tetrakis(triphenylphosphine)palladium, Pd(PPh₃)₄)catalyst and a ([1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]chloro[3-phenylallyl]palladium(II), Pd-IPr) catalyst. The BTC compound includes furan,

thiophene, selenophene and/or tellurophene.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



R_1 為氫、 $-C_pH_{2p+1}$ 、 $-COC_qH_{2q+1}$ 或 $-COOC_rH_{2r+1}$ ， p 為 1~20 的整數， q 為 1~12 的整數， r 為 1~12 的整數； X 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組； Y 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組；當 X 為硫時， Y 不為硫。

【發明說明書】

【中文發明名稱】非對稱性苯并三(硫族吩)化合物及其合成方法，以及高分子

【英文發明名稱】ASYMMETRIC
BENZOTRICALCOGENOPHENE COMPOUND,
SYNTHESIS METHOD THEREOF AND POLYMER

【技術領域】

【0001】本發明係關於非對稱性苯并三(硫族吩)化合物及其合成方法，以及包含非對稱性苯并三(硫族吩)結構的高分子，特別係關於含有呋喃、噻吩、硒吩及/或碲吩等雜環結構的非對稱性苯并三(硫族吩)化合物及其合成方法。

【先前技術】

【0002】一般來說，由苯并三(硫族吩)(benzotrichalcogenophene, BTC)所構成的星形共軛分子可應用在半導體結構上，例如：有機場效電晶體(Organic Field Effect Transistors, OFETs)及有機太陽能電池(Polymer Solar Cells, PSCs)。相較於對稱性苯并三(硫族吩)而言，非對稱性苯并三(硫族吩)的堆疊性較佳，更能有效延伸其共軛長度而具有較佳的導電性。然而，目前已知的非對稱性苯并三(硫族吩)只有苯并三噻吩。

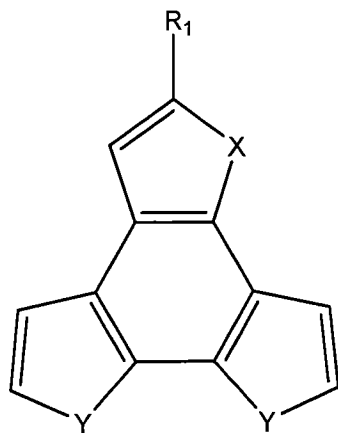
【0003】此外，受限於合成上的困難，目前對稱性及非對稱性苯并三(硫族吩)皆僅包含單一種的硫族吩，尚未存在

包含兩種以上的硫族吩的苯并三(硫族吩)。詳細來說，硫族吩包含呋喃、噻吩、硒吩及碲吩，其中，相較於呋喃、噻吩和硒吩，碲吩是較強的電子予體，但其反應性及穩定性較差，因此不容易進行官能基化或延伸應用，目前並未存在含有碲吩和其他硫族吩的苯并三(硫族吩)化合物。

【0004】 有鑑於此，需要一種包含兩種以上的硫族吩的非對稱性苯并三(硫族吩)及其合成方法，以及一種包含非對稱性苯并三(硫族吩)結構的高分子。

【發明內容】

【0005】 本發明提供一種非對稱性苯并三(硫族吩)化合物，其具有如式1所示的結構：



(式 1)，

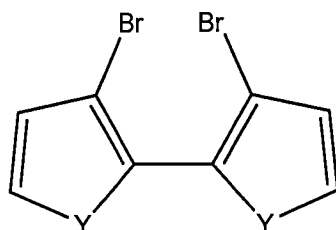
其中， R_1 為氫、 $-C_pH_{2p+1}$ 、 $-COC_qH_{2q+1}$ 或 $-COOC_rH_{2r+1}$ ， p 為 1~20 的整數， q 為 1~12 的整數， r 為 1~12 的整數， X 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組； Y 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組；當 X 為硫時， Y 不為硫。

【0006】 在一實施方式中， $-C_pH_{2p+1}$ 係直鏈結構或支鏈結構。

【0007】 在一實施方式中， $-\text{COC}_q\text{H}_{2q+1}$ 係直鏈結構或支鏈結構。

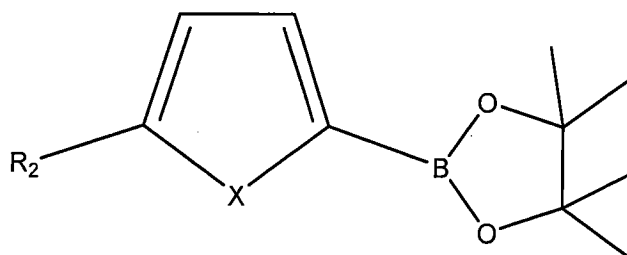
【0008】 在一實施方式中， $-\text{COOC}_r\text{H}_{2r+1}$ 係直鏈結構或支鏈結構。

【0009】 本發明提供一種非對稱性苯并三(硫族吩)化合物之合成方法，包含以下步驟：混合第一化合物、第二化合物、零價鈮金屬催化劑與鹼性物質，以形成第三化合物，第一化合物具有如式2所示的結構：



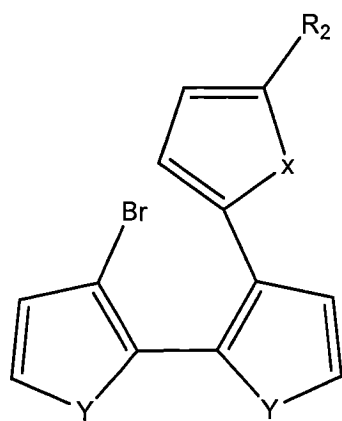
(式 2)，

其中 Y 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組；第二化合物具有如式 3 所示的結構：



(式 3)，

其中 X 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組，且當 Y 為硫時，X 不為硫，R₂ 為 $-\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$ ，p 為 1~20 的整數；第三化合物具有如式 4 所示的結構：



(式 4)。

接下來，混合第三化合物與二價鈦金屬催化劑，以形成非對稱性苯并三(硫族吩)化合物。

【0010】 在一實施方式中，將第一化合物、第二化合物、零價鈦金屬催化劑與鹼性物質溶於有機溶劑中。

【0011】 在一實施方式中，零價鈦金屬催化劑係四(三苯基磷)鈦催化劑 (Tetrakis(triphenylphosphine)palladium, Pd(PPh₃)₄)。

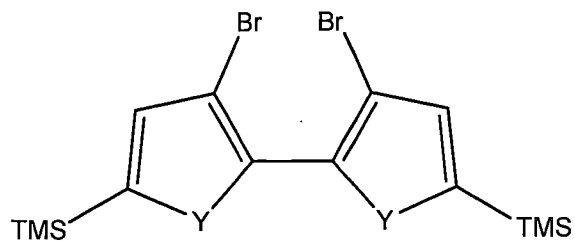
【0012】 在一實施方式中，鹼性物質係選自碳酸鈉或碳酸鉀。

【0013】 在一實施方式中，將第三化合物與二價鈦金屬催化劑溶於有機溶劑中。

【0014】 在一實施方式中，二價鈦金屬催化劑係[1,3-二(2,6-二異丙基苯基)咪唑-2-亞基]氯[3-苯基烯丙基]鈦 (II) 催化劑 ([1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]chloro[3-phenylallyl]palladium(II), Pd-IPr)。

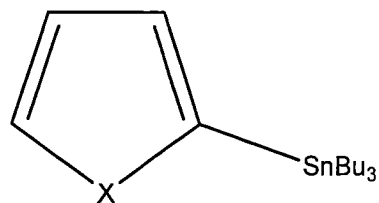
【0015】 本發明提供一種非對稱性苯并三(硫族吩)化合物之合成方法，包含以下步驟：混合第一化合物、第二化

合物與零價鈮金屬催化劑，第一化合物具有如式5所示的結構：



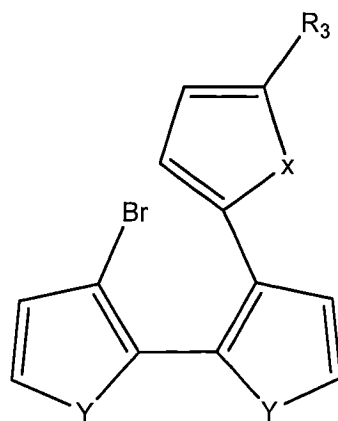
(式 5)，

其中 Y 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組；第二化合物具有如式 6 所示的結構：



(式 6)，

其中 X 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組，且當 Y 為硫時，X 不為硫；加入取代基為 $-\text{COC}_q\text{H}_{2q+1}$ 或 $-\text{COOC}_r\text{H}_{2r+1}$ 的醯氯和氯化鋁，其中 q 為 1~12 的整數，r 為 1~12 的整數；加入季銨鹽以形成第三化合物，第三化合物具有如式 7 所示的結構：



(式 7)

其中 R_3 為 $-\text{COC}_q\text{H}_{2q+1}$ 或 $-\text{COOC}_r\text{H}_{2r+1}$ ， q 為 1~12 的整數， r 為 1~12 的整數；以及混合第三化合物與二價鈰金屬催化劑，以形成非對稱性苯并三(硫族吩)化合物。

【0016】 在一實施方式中，將第一化合物、第二化合物與零價鈰金屬催化劑溶於有機溶劑中。

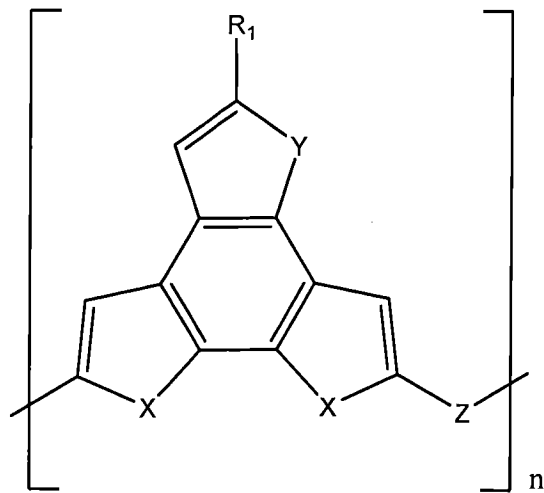
【0017】 在一實施方式中，零價鈰金屬催化劑係四(三苯基磷)鈰催化劑 (Tetrakis(triphenylphosphine)palladium, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)。

【0018】 在一實施方式中，季銨鹽係四正丁基氟化銨 (tetrabutylammonium fluoride, TBAF)。

【0019】 在一實施方式中，將第三化合物與二價鈰金屬催化劑溶於有機溶劑中。

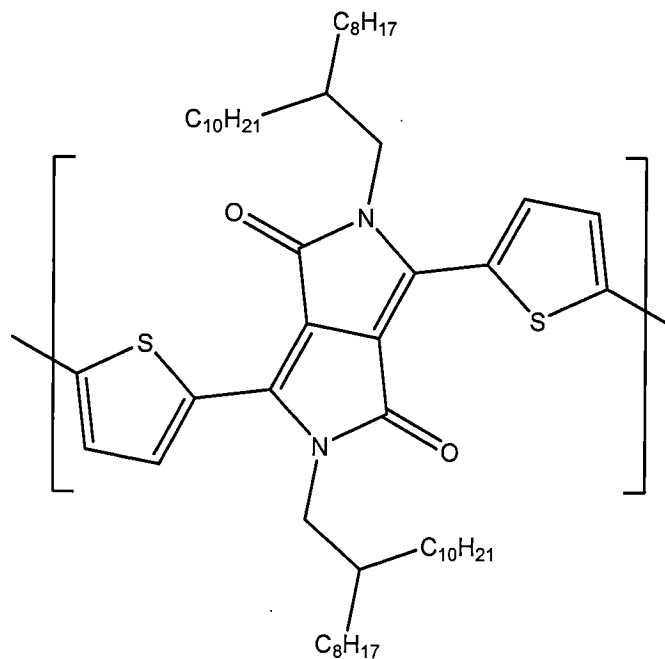
【0020】 在一實施方式中，二價鈰金屬催化劑係 [1,3-二(2,6-二異丙基苯基)咪唑-2-亞基]氯[3-苯基烯丙基]鈰 (II) 催化劑 ([1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]chloro[3-phenylallyl]palladium(II), Pd-IPr)。

【0021】 一種高分子，其具有式8所示的結構：

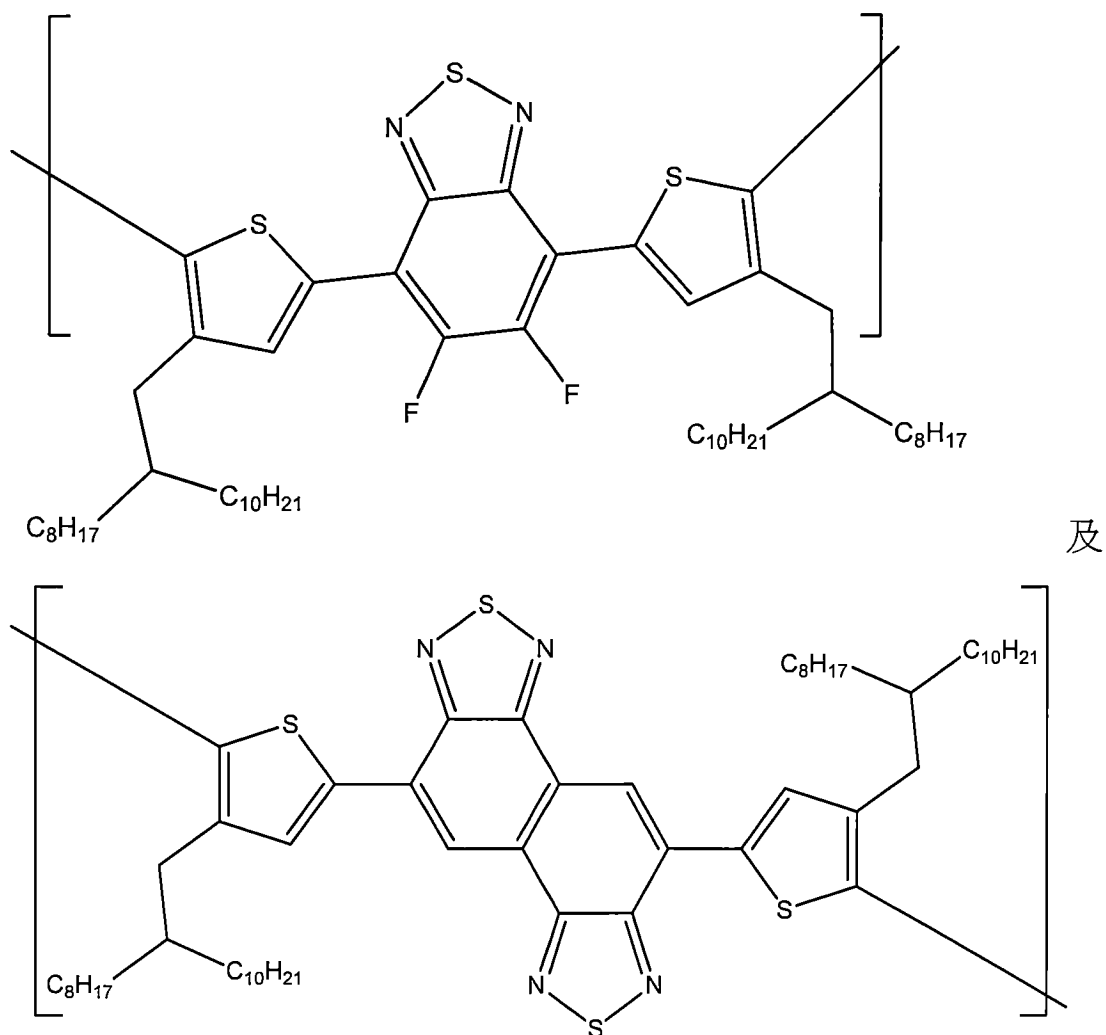


(式 8) ,

其中， R_1 為氫、 $-C_pH_{2p+1}$ 、 $-COC_qH_{2q+1}$ 或 $-COOC_rH_{2r+1}$ ， p 為 1~20 的整數， q 為 1~12 的整數， r 為 1~12 的整數， n 為 10~100 的整數， X 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組； Y 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組； Z 係



選 自 由



所組成的群組。

【0022】 綜上所述，本發明提供一種包含兩種以上的硫族吩的非對稱性苯并三(硫族吩)及其合成方法，此外也提供一種包含非對稱性苯并三(硫族吩)結構的高分子。

【圖式簡單說明】

【0023】 無

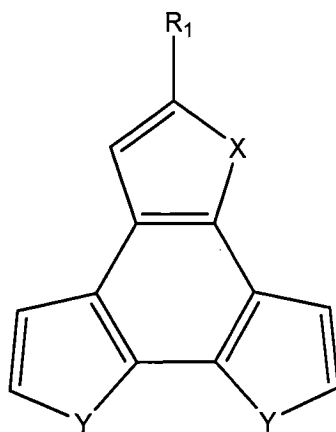
【實施方式】

【0024】 為了使本揭示內容的敘述更加詳盡與完備，下文針對了本發明的實施態樣與具體實施例提出了說明性的

描述；但這並非實施或運用本發明具體實施例的唯一形式。以下所揭露的各實施例，在有益的情形下可相互組合或取代，也可在一實施例中附加其他的實施例，而無須進一步的記載或說明。在以下描述中，將詳細敘述許多特定細節以使讀者能夠充分理解以下的實施例。然而，可在無此等特定細節之情況下實踐本發明之實施例。

【0025】 茲將本發明的實施方式詳細說明如下，但本發明並非局限在實施例範圍。

【0026】 本發明提供一種非對稱性苯并三(硫族吩)化合物，其具有如式1所示的結構：

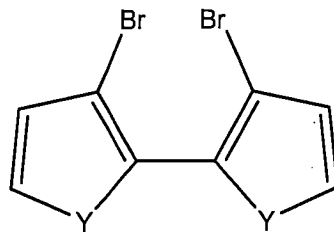


(式 1)

其中， R_1 為氫、 $-C_pH_{2p+1}$ 、 $-COC_qH_{2q+1}$ 或 $-COOC_rH_{2r+1}$ 。在一實施方式中， $-C_pH_{2p+1}$ 、 $-COC_qH_{2q+1}$ 及 $-COOC_rH_{2r+1}$ 係獨立為直鏈或支鏈。 p 為 1~20 的整數， q 為 1~12 的整數， r 為 1~12 的整數； X 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組； Y 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組；當 X 為硫時， Y 不為硫。

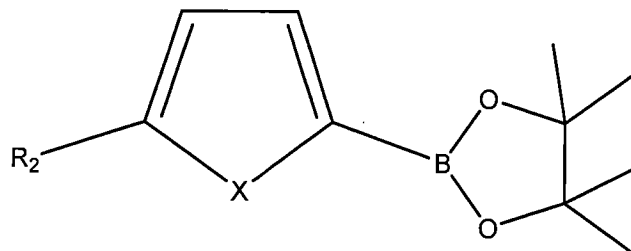
【0027】 舉例來說，上述非對稱性苯并三(硫族吩)化合物的合成方法如下：混合第一化合物、第二化合物、零價鈮

金屬催化劑與鹼性物質，以形成第三化合物。詳細來說，零價鈰金屬催化劑係用於催化第一化合物及第二化合物進行鈴木(Suzuki)耦聯反應以形成第三化合物。第一、第二及第三化合物的結構分別如下，第一化合物具有如式2所示的結構：



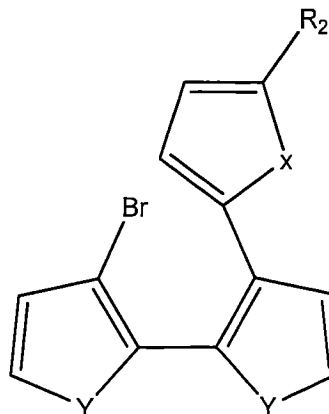
(式 2) ,

其中 Y 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組；第二化合物具有如式 3 所示的結構：



(式 3) ,

其中 X 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組，且當 Y 為硫時，X 不為硫，R₂ 為 -C_pH_{2p+1}，p 為 1~20 的整數；第三化合物具有如式 4 所示的結構：



(式 4) ,

【0028】 在一實施方式中，零價鈀金屬催化劑係選用四(三苯基膦)鈀催化劑 ((Tetrakis(triphenylphosphine)palladium, Pd(PPh₃)₄)。在一實施方式中，鹼性物質係選用碳酸鈉 (Sodium carbonate, Na₂CO₃)、碳酸鉀 (Potassium carbonate, K₂CO₃)或其組合。在一實施方式中，進一步包含將第一化合物、第二化合物、零價鈀金屬催化劑與鹼性物質溶於有機溶劑中。舉例來說，有機溶劑係選用四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF)或甲苯 (Toluene)。在一實施方式中，進一步加入極性溶劑於有機溶劑中，舉例來說，極性溶劑係選用水。

【0029】 接下來，混合第三化合物與二價鈀金屬催化劑，以形成非對稱性苯并三(硫族吩)化合物。詳細來說，二價鈀金屬催化劑可催化第三化合物的分子內合環反應。

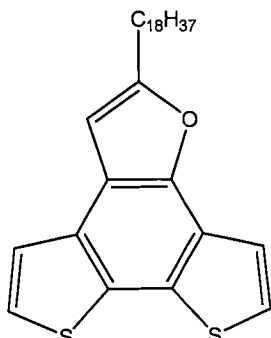
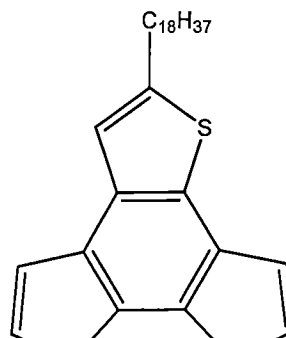
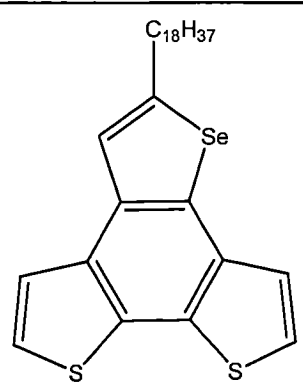
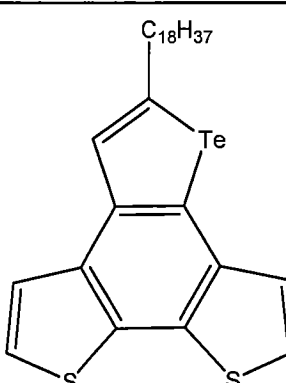
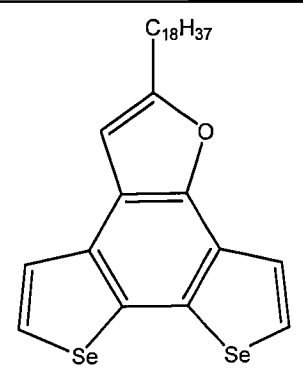
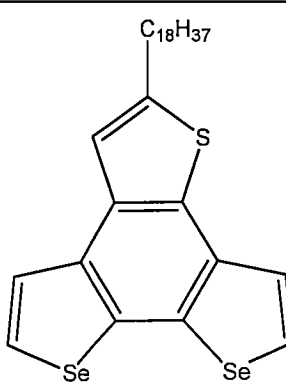
【0030】 在一實施方式中，二價鈀金屬催化劑係選用 [1,3-二(2,6-二異丙基苯基)咪唑-2-亞基]氯[3-苯基烯丙基]鈀 (II) ([1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]chloro[3-phenylallyl]palladium(II), Pd-IPr)。

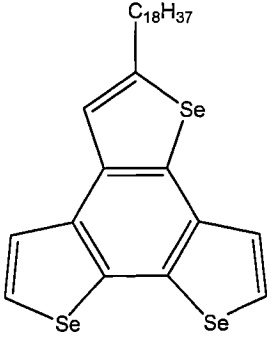
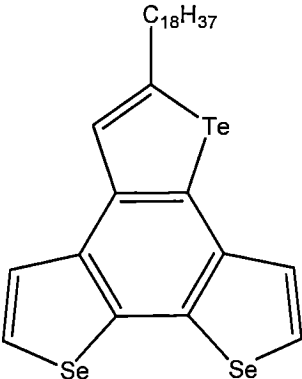
【0031】 在一實施方式中，在混合第三化合物與二價鈀金屬催化劑時，進一步加入特戊酸 (Pivalic acid)及碳酸鉀。在一實施方式中，在混合第三化合物與二價鈀金屬催化劑時，進一步加入有機溶劑與第三化合物與二價鈀金屬催化

劑進行混合，有機溶劑係如為二甲基乙醯胺 (Dimethylacetamide, DMAc)。在一實施方式中，將包含第三化合物與二價鈹金屬催化劑的混合物加熱至90~150°C 以提升形成非對稱性苯并三(硫族吩)化合物的反應速率。

【0032】 透過上述合成方法所得之部分非對稱性苯并三(硫族吩)化合物如表1所示：

表1

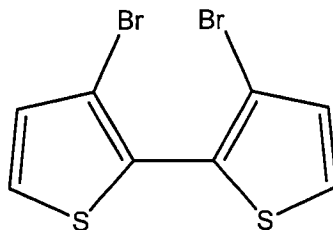
| 化合物 | 結構 | 化合物 | 結構 |
|-----|---|-----|---|
| 1-A |  | 1-B |  |
| 1-C |  | 1-D |  |
| 1-E |  | 1-F |  |

| 化合物 | 結構 | 化合物 | 結構 |
|-------|---|-------|---|
| 1 - G |  | 1 - H |  |

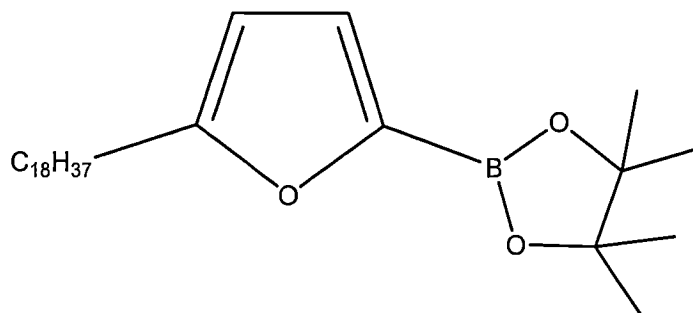
【0033】 為說明本實施方式的詳細實驗操作流程，以下藉由實驗例1至實驗例8，分別說明化合物1-A~化合物1-H的合成實驗條件。

實驗例1：化合物1-A之合成實驗

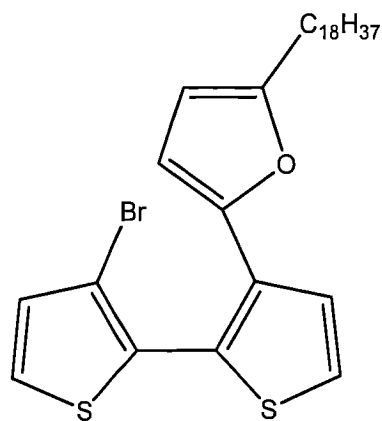
【0034】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0035】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0036】 - 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



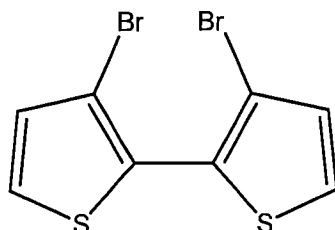
【0037】 在本實驗例中，以第一化合物 (292mg, 0.90mmol) 和第二化合物 (403mg, 0.90mmol) 作為反應物， $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (52mg, 5mol%) 作為催化劑，碳酸鈉 (Na_2CO_3) (382mg, 3.60mmol) 作為鹼，四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF)/水 (25mL/6mL) 為溶劑。接下來，將包含上述反應物、催化劑、鹼及溶劑的溶液進行除氣後，再置於在氮氣下於 80°C 攪拌 17 小時。冷卻至室溫後，以 20 mL 乙醚各萃取三次，20 mL 水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析 (正己烷沖提液) 純化剩餘物，得到第三化合物的液體 (297mg)，其產率為 58%，熔點為 48°C 。

【0038】 將第三化合物 (29mg, 0.53mmol)、特戊酸 (Pivalic acid) (16mg, 0.16mmol)、 Pd-IPr 催化劑 (17mg, 5mol%)、碳酸鉀 (K_2CO_3) (182mg, 1.32 mmol) 溶於 2mL 二甲基乙醯胺 (Dimethylacetamide, DMAc)。接下來，將包含第三化合物、特戊酸、 Pd-IPr 催化劑、碳酸鉀、及二甲基乙醯胺的溶液進行除氣後，再置於氮氣下於 120°C 攪拌 17 小時。冷卻至室溫後，以 10 mL 乙醚各萃取三次，20 mL 水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓

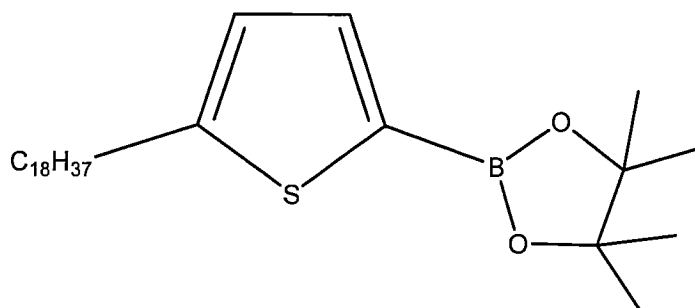
濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析（正己烷沖提液）純化剩餘物，得到化合物1-A的白色固形物(113mg)，其產率為44%，熔點為71℃。

實驗例2：化合物1-B之合成實驗

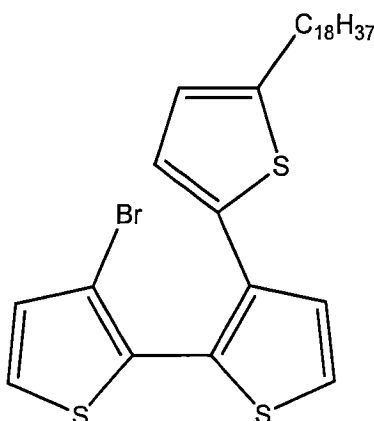
【0039】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0040】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0041】 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



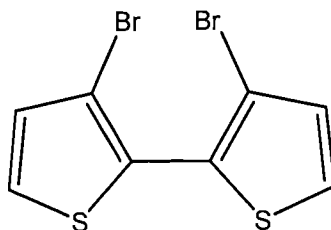
【0042】 在本實驗例中，以第一化合物(210 mg, 0.64 mmol)和第二化合物(300mg, 0.64mmol)作為反應物，Pd(PPh₃)₄(37mg, 5 mol%)作為催化劑，碳酸鈉 (Na₂CO₃)

(275 mg, 2.59 mmol) 作為鹼，四氫呋喃(THF)/水(19 mL / 5 mL) 為溶劑。接下來，將包含上述反應物、催化劑、鹼及溶劑的溶液進行除氣後，再置於在氮氣下於 80 °C 攪拌 17 小時。冷卻至室溫後，以 10 mL 乙醚各萃取三次，20 mL 水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析（正己烷沖提液）純化剩餘物，得到第三化合物的固形物(113 mg)，其產率為 30%，熔點為 57 °C。

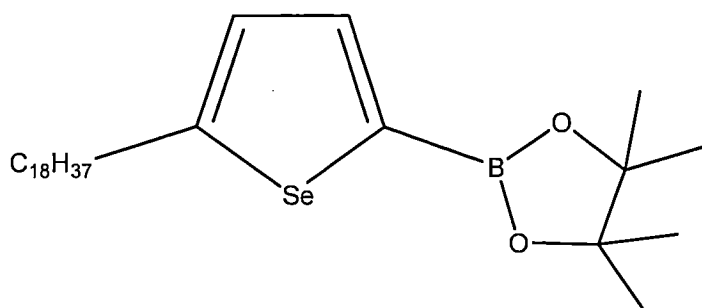
【0043】 將第三化合物(280 mg, 0.48 mmol)、特戊酸(Pivalic acid) (15 mg, 0.14 mmol)、Pd-IPr 催化劑(16 mg, 5 mol%)、碳酸鉀(K₂CO₃) (167 mg, 1.21 mmol) 溶於 2 mL 二甲基乙醯胺(Dimethylacetamide, DMAc)。接下來，將包含第三化合物、特戊酸、Pd-IPr 催化劑、碳酸鉀、及二甲基乙醯胺的溶液進行除氣後，再置於氮氣下於 120 °C 攪拌 17 小時。冷卻至室溫後，以 10 mL 乙醚各萃取三次，20 mL 水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析（正己烷沖提液）純化剩餘物，得到化合物 1-B 的白色固形物(143 mg)，其產率為 59%，熔點為 65 °C。

實驗例 3：化合物 1-C 之合成實驗

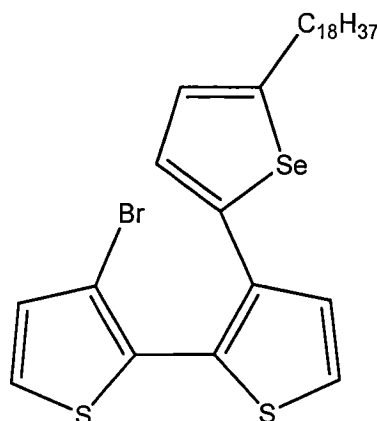
【0044】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0045】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0046】 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



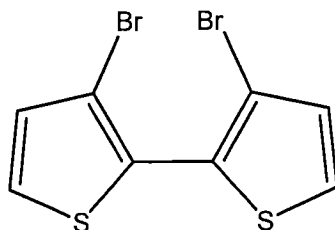
【0047】 在本實驗例中，以第一化合物(1100 mg, 2.16 mmol)和第二化合物(700mg, 2.16mmol)作為反應物，Pd(PPh₃)₄(125mg, 5mol%)作為催化劑，碳酸鈉(Na₂CO₃)(915 mg, 8.63mmol)作為鹼，四氫呋喃(THF)/水(62mL /15 mL)為溶劑。接下來，將包含上述反應物、催化劑、鹼及溶劑的溶液進行除氣後，再置於在氬氣下於80℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以30 mL乙醚各萃取三次，20 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到第三化合物的固形物(600mg)，其產率為44%，熔點為48℃。

【0048】 將第三化合物(500mg, 0.80mmol)、特戊酸(Pivalic acid)(24mg,0.24mmol)、Pd-IPr催化劑(26mg,

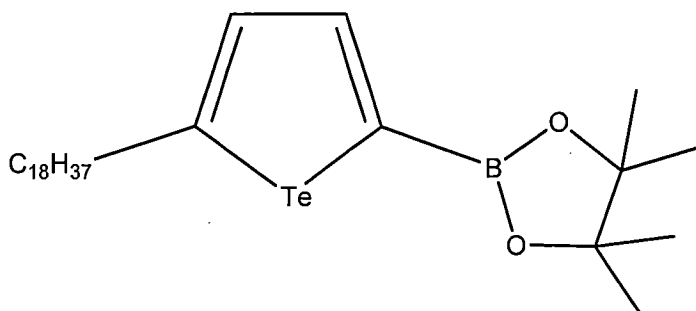
5 mol%)、碳酸鉀(K_2CO_3) (276 mg, 1.99 mmol) 溶於 3.5 mL 二甲基乙醯胺(Dimethylacetamide, DMAc)。接下來，將包含第三化合物、特戊酸、Pd-IPr 催化劑、碳酸鉀、及二甲基乙醯胺的溶液進行除氣後，再置於氮氣下於 120 °C 攪拌 17 小時。冷卻至室溫後，以 10 mL 乙醚各萃取三次，20 mL 水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到合成物 3 的白色固形物(330 mg)，其產率為 76%，熔點為 71 °C。

實驗例 4：化合物 1-D 之合成實驗

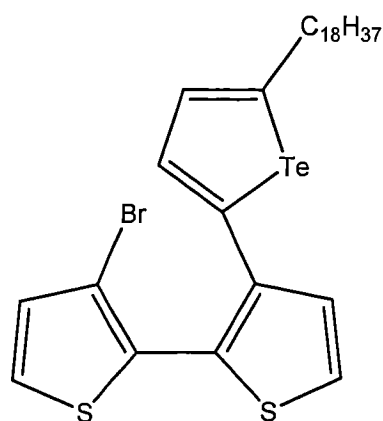
【0049】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0050】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0051】 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



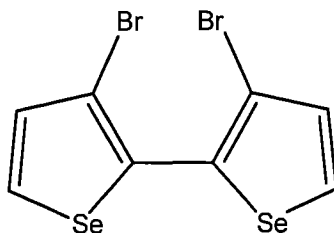
【0052】 在本實驗例中，以第一化合物(300 mg, 0.93 mmol)和第二化合物(551mg, 0.93mmol)作為反應物，Pd(PPh₃)₄(53mg, 5mol%)作為催化劑、三苯基膦(triphenylphosphine)(24mg, 0.09mmol)、甲苯(Toluene)(9mL)為溶劑。接下來，將包含上述反應物、催化劑、三苯基膦及溶劑的溶液進行除氣後，再置於在氬氣下於110℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以10 mL乙醚各萃取三次，20 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到第三化合物的固形物(155mg)，其產率為25%，熔點為50℃。

【0053】 將第三化合物(132mg, 0.20mmol)、特戊酸(Pivalic acid)(6mg, 0.06mmol)、Pd-IPr催化劑(19mg, 15mol%)、碳酸鉀(K₂CO₃)(68 mg, 0.49 mmol)溶於1mL二甲基乙醯胺(Dimethylacetamide, DMAc)。接下來，將包含第三化合物、特戊酸、Pd-IPr催化劑、碳酸鉀、及二甲基乙醯胺的溶液進行除氣後，再置於氬氣下於120℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以10 mL乙醚各萃取三次，10 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有

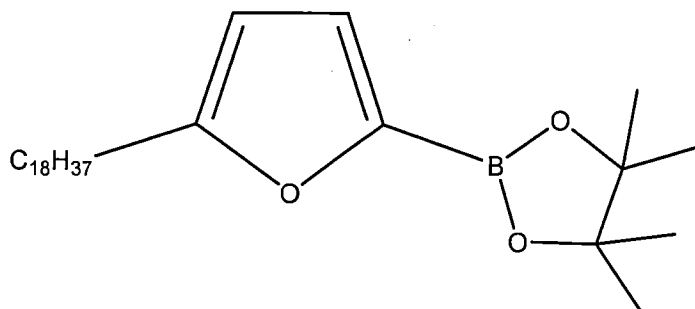
機溶劑，以矽膠管柱層析（正己烷沖提液）純化剩餘物，得到化合物1-D的白色固形物(79mg)，其產率為68%，熔點為56℃。

實驗例5：化合物1-E之合成實驗

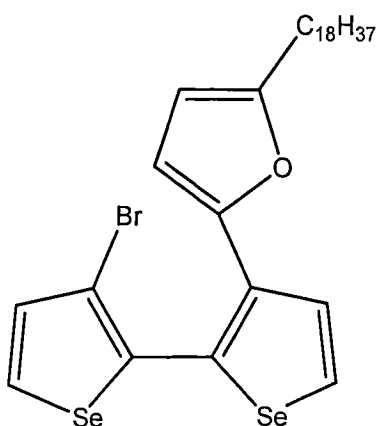
【0054】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0055】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0056】 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



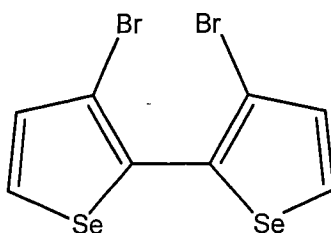
【0057】 在本實驗例中，以第一化合物(433mg, 1.04mmol)和第二化合物(463mg, 1.04mmol)作為反應物，Pd(PPh₃)₄(60mg, 5mol%)作為催化劑，碳酸鈉 (Na₂CO₃)

(440 mg, 4.15 mmol) 作為鹼，四氫呋喃(THF)/水(29 mL / 7 mL) 為溶劑。接下來，將包含上述反應物、催化劑、鹼及溶劑的溶液進行除氣後，再置於在氮氣下於 80 °C 攪拌 17 小時。冷卻至室溫後，以 10 mL 乙醚各萃取三次，20 mL 水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析（正己烷沖提液）純化剩餘物，得到第三化合物的固形物(184 mg)，其產率為 26%，熔點為 37 °C。

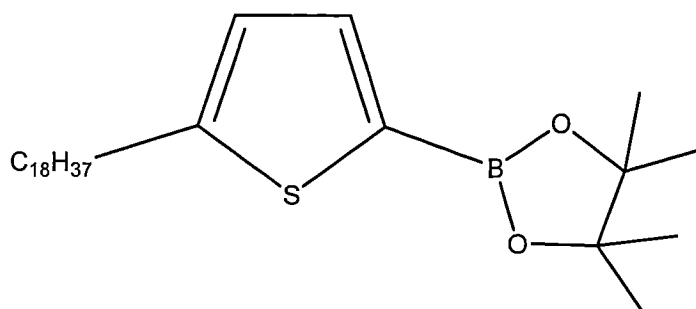
【0058】 將第三化合物(291 mg, 0.43 mmol)、特戊酸(Pivalic acid) (13 mg, 0.13 mmol)、Pd-IPr 催化劑(14 mg, 5 mol%)、碳酸鉀(K₂CO₃) (149 mg, 1.08 mmol) 溶於 2 mL 二甲基乙醯胺(Dimethylacetamide, DMAc)。接下來，將包含第三化合物、特戊酸、Pd-IPr 催化劑、碳酸鉀、及二甲基乙醯胺的溶液進行除氣後，再置於氮氣下於 120 °C 攪拌 17 小時。冷卻至室溫後，以 10 mL 乙醚各萃取三次，20 mL 水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析（正己烷沖提液）純化剩餘物，得到化合物 1-E 的白色固形物(61 mg)，其產率為 25%，熔點為 58 °C。

實驗例 6：化合物 1-F 之合成實驗

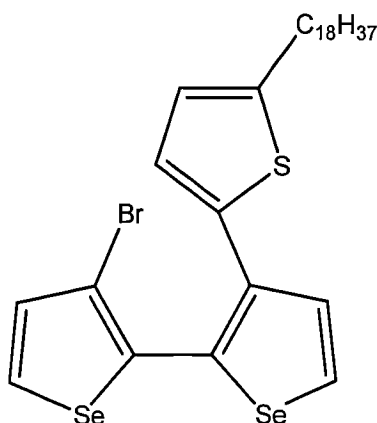
【0059】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0060】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0061】 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



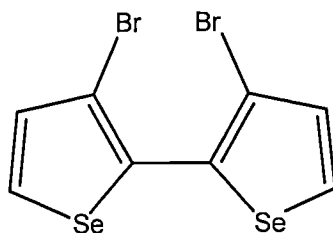
【0062】 在本實驗例中，以第一化合物 (200mg, 0.48mmol) 和第二化合物 (222mg, 0.48mmol) 作為反應物， $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (28mg, 5mol%) 作為催化劑，碳酸鈉 (Na_2CO_3) (203mg, 1.92mmol) 作為鹼，四氫呋喃 (THF)/ 水 (14mL/3.5mL) 為溶劑。接下來，將包含上述反應物、催化劑、鹼及溶劑的溶液進行除氣後，再置於在氬氣下於 80 °C 攪拌 17 小時。冷卻至室溫後，以 10 mL 乙醚各萃取三次，20 mL 水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析 (正己烷沖提液) 純化剩餘物，得到第三化合物的固形物 (142mg)，其產率為 44%，熔點為 60 °C。

【0063】 將第三化合物 (142mg, 0.21mmol)、特戊酸 (Pivalic acid) (6.4mg, 0.06mmol)、 Pd-IPr 催化劑 (7mg,

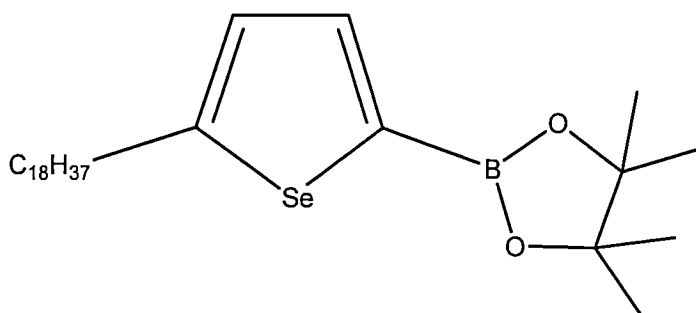
5 mol%)、碳酸鉀(K_2CO_3) (73 mg, 0.53 mmol)溶於1 mL 二甲基乙醯胺(Dimethylacetamide, DMAc)。接下來，將包含第三化合物、特戊酸、Pd-IPr催化劑、碳酸鉀、及二甲基乙醯胺的溶液進行除氣後，再置於氬氣下於120°C攪拌17小時。冷卻至室溫後，以10 mL乙醚各萃取三次，20 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到化合物1-F的白色固形物(49 mg)，其產率為39%，熔點為70°C。

實驗例7：化合物1-G之合成實驗

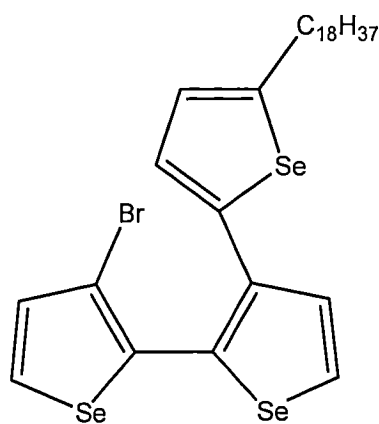
【0064】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0065】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0066】 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



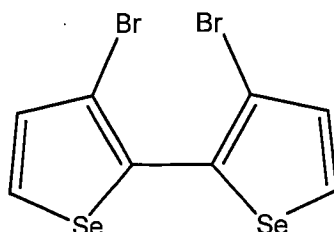
【0067】 在本實驗例中，以第一化合物(800 mg, 1.91 mmol)和第二化合物(975 mg, 1.91 mmol)作為反應物， $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (111 mg, 5 mol%)作為催化劑，碳酸鈉(Na_2CO_3) (812 mg, 7.66 mmol)作為鹼，四氫呋喃(THF)/水(55 mL/14 mL)為溶劑。接下來，將包含上述反應物、催化劑、鹼及溶劑的溶液進行除氣後，再置於在氮氣下於80 °C攪拌17小時。冷卻至室溫後，以30 mL乙醚各萃取三次，20 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到第三化合物的固形物(760 mg)，其產率為55%，熔點為56 °C。

【0068】 將含有第三化合物(200 mg, 0.28 mmol)、特戊酸(Pivalic acid) (9 mg, 0.08 mmol)、Pd-IPr催化劑 (9 mg, 5 mol%)、碳酸鉀(K_2CO_3) (96 mg, 0.70 mmol)溶於1 mL二甲基乙醯胺(Dimethylacetamide, DMAc)。接下來，將包含第三化合物、特戊酸、Pd-IPr催化劑、碳酸鉀、及二甲基乙醯胺的溶液進行除氣後，再置於氮氣下於120 °C攪拌17小時。冷卻至室溫後，以10 mL乙醚各萃取三次，20 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有

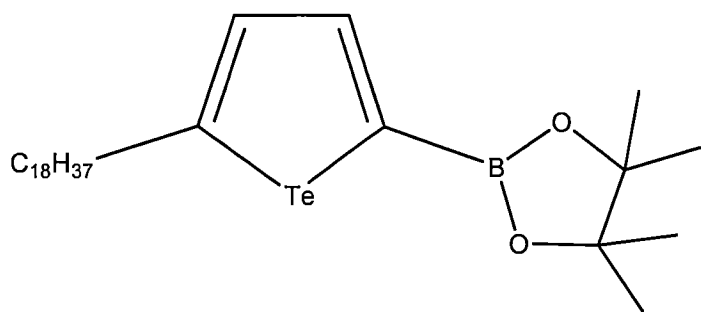
機溶劑，以矽膠管柱層析（正己烷沖提液）純化剩餘物，得到化合物1-G的白色固形物(109mg)，其產率為61%，熔點為69℃。

實驗例8：化合物1-H之合成實驗

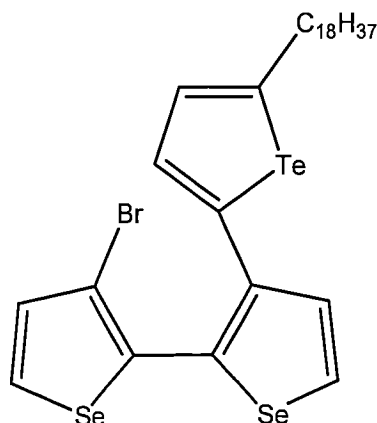
【0069】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0070】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0071】 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



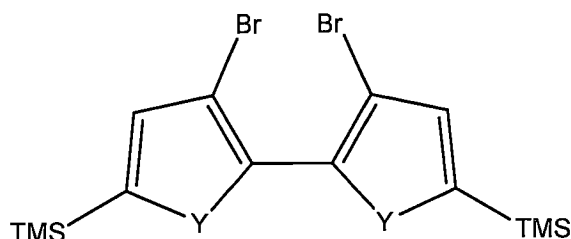
【0072】 在本實驗例中，以第一化合物(300mg,0.72mmol)和第二化合物(427mg,0.72mmol)作為反應物，加入Pd(PPh₃)₄(41mg,5mol%)作為催化劑、三苯基

膦 (triphenylphosphine)(19mg,0.07mmol) 、 甲 苯 (toluene) (7mL)為溶劑。接下來，將包含上述反應物、催化劑、三苯基膦及溶劑的溶液進行除氣後，再置於在氮氣下於110℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以10 mL乙醚各萃取三次，20 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到第三化合物的固形物(176mg)，其產率為32%，熔點為58℃。

【0073】 將第三化合物(163mg, 0.24mmol)、特戊酸(Pivalic acid) (7.4mg, 0.07mmol)、Pd-IPr 催化劑(23mg, 15mol%)、碳酸鉀(K₂CO₃) (83mg,0.60mmol)溶於1mL二甲基乙醯胺(Dimethylacetamide, DMAc)。接下來，將包含第三化合物、特戊酸、Pd-IPr催化劑、碳酸鉀、及二甲基乙醯胺的溶液進行除氣後，再置於氮氣下於120℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以10 mL乙醚各萃取三次，20 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到化合物1-H的白色固形物(80mg)，其產率為48%，熔點為63℃。

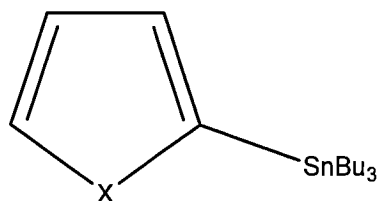
【0074】 本發明亦提供另一種非對稱性苯并三(硫族吩)化合物之合成方法，合成步驟如下：混合第一化合物、第二化合物與零價鈰金屬催化劑。詳細來說，零價鈰金屬催化劑係用於催化第一化合物及第二化合物進行施蒂勒(Stille)耦聯反應。第一及第二化合物的結構分別如下：第一化合物具

有如式5所示的結構：



(式 5) ，

其中 Y 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組，TMS 為三甲基矽烷基(trimethylsilyl)；第二化合物具有如式 6 所示的結構：



(式 6) ，

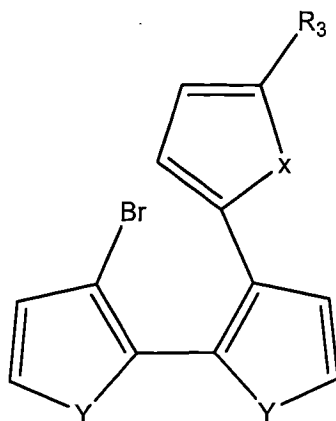
其中 X 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組，且當 Y 為硫時，X 不為硫，SnBu₃ 為 2-三丁基錫基(2-tributylstannyl)。

【0075】 在一實施方式中，零價鈀金屬催化劑係選用 Pd(PPh₃)₄。在一實施方式中，進一步包含將第一化合物、第二化合物、零價鈀金屬催化劑溶於有機溶劑中。舉例來說，有機溶劑係選用甲苯。

【0076】 接下來，加入取代基為 -COC_qH_{2q+1} 或 -COOC_rH_{2r+1} 的醯氯和氯化鋁，其中 q 為 1~12 的整數，r 為 1~12 的整數。詳細來說，利用加入醯氯和氯化鋁以與由第一化合物及第二化合物所形成之產物進行傅-克(Friedel-Crafts)醯基化反應，以將酮基或醇基修飾至產物

上。在一實施方式中，在加入醯氯和氯化鋁前，先將產物溶於二氯甲烷(Dichloromethane)。

【0077】 接下來，加入季銨鹽，季銨鹽與修飾後之產物反應以形成第三化合物。詳細來說，季銨鹽係用於使修飾後之產物進行去矽烷基化反應。第三化合物具有如式7所示的結構：



(式 7)

其中 R_3 為 $-COC_qH_{2q+1}$ 或 $-COOC_rH_{2r+1}$ ， q 為 1~12 的整數， r 為 1~12 的整數。

【0078】 在一實施方式中，季銨鹽係選用四正丁基氟化銨 (Tetrabutylammonium Fluoride, TBAF)。在一實施方式中，先將修飾後之產物溶於四氫呋喃中，再加入季銨鹽。

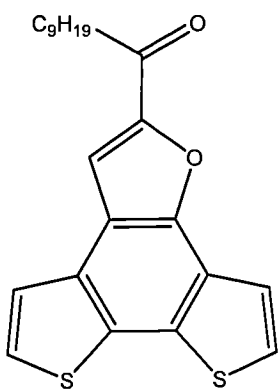
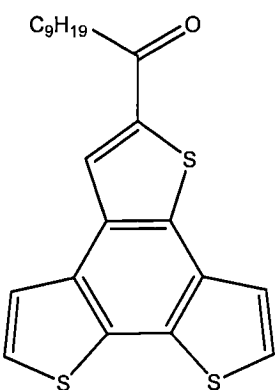
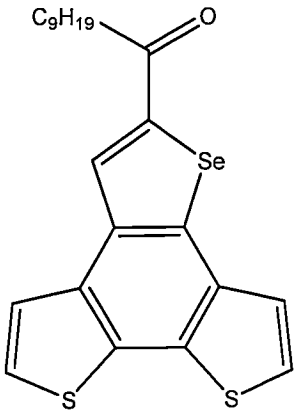
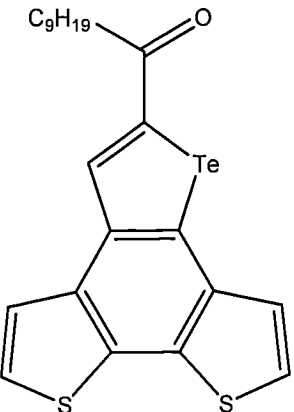
【0079】 接下來，混合第三化合物與二價鈰金屬催化劑，以形成非對稱性苯并三(硫族吩)化合物。詳細來說，二價鈰金屬催化劑可催化第三化合物的分子內合環反應。

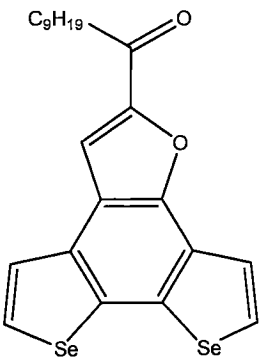
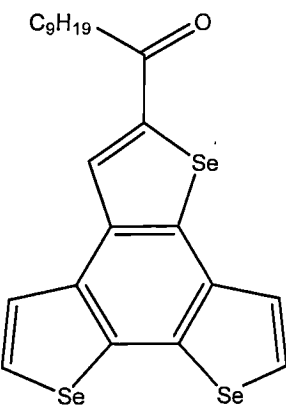
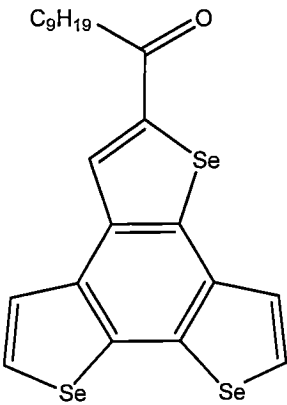
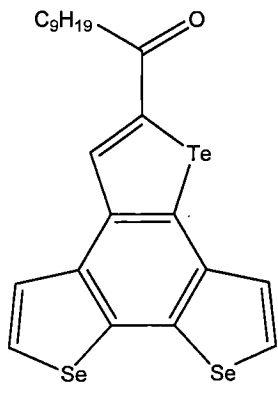
【0080】 在一實施方式中，二價鈰金屬催化劑係選用 Pd-IPr。在一實施方式中，在混合第三化合物與二價鈰金屬催化劑時，進一步加入特戊酸(Pivalic acid)及碳酸鉀。

在一實施方式中，在混合第三化合物與二價鈹金屬催化劑時，進一步加入有機溶劑與第三化合物與二價鈹金屬催化劑進行混合，有機溶劑係如為以二甲基乙醯胺 (Dimethylacetamide, DMAc)。在一實施方式中，將包含第三化合物與二價鈹金屬催化劑的混合物加熱至90~150°C 以提升形成非對稱性苯并三(硫族吩)化合物的反應速率。

【0081】 透過上述合成方法所得之部分非對稱性苯并三(硫族吩)化合物如表2所示：

表2

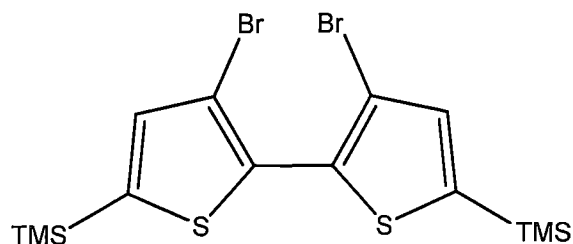
| 化合物 | 結構 | 化合物 | 結構 |
|-----|---|-----|---|
| 2-A |  | 2-B |  |
| 2-C |  | 2-D |  |

| 化合物 | 結構 | 化合物 | 結構 |
|-----|--|-----|--|
| 2-E |  | 2-F |  |
| 2-G |  | 2-H |  |

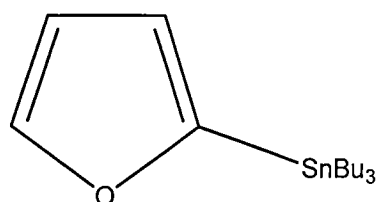
【0082】 為說明本實施方式的詳細實驗操作流程，以下藉由實驗例9至實驗例16，分別說明化合物2-A~化合物2-H的合成實驗條件。

實驗例9：化合物2-A之合成實驗

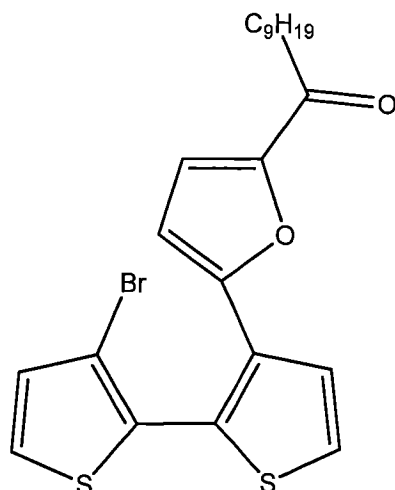
【0083】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0084】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0085】 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



【0086】 在本實驗例中，將含有第一化合物(532g, 1.14mmol)、第二化合物(406mg, 1.14mmol)、Pd(PPh₃)₄ (66mg, 5 mol%)，溶劑為甲苯(11mL)的除氣溶液，在氮氣下於110℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以10 mL乙醚各萃取三次和20mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析（正己烷沖提液）純化剩餘物，得到一液體(310mg)，其產率為60%。

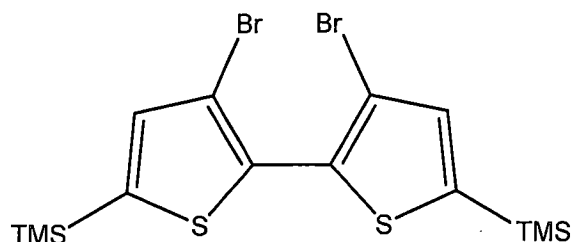
【0087】 將含有上述液體(310mg, 0.68mmol)、癸酰氯(142mg, 0.74mmol)、以二氯甲烷(7mL)作為溶劑的溶液以冰塊冷卻後，加入氯化鋁(136mg, 1.02mmol)。此反應混合物在室溫下攪拌1小時，並以10mL二氯甲烷各萃取三次和20 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑。將剩餘物溶於四氫呋喃(7mL)，於室溫下滴加1M的四正丁基氟化銨 (tetrabutylammonium fluoride, TBAF) (0.68mL, 0.68mmol)之四氫呋喃溶液。攪拌30分鐘後，以乙醚(10mL) 各萃取三次和水(20mL) 萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑。以矽

膠管柱層析純化剩餘物（1/30的乙酸乙酯／正己烷沖提液），得到第三化合物的油狀物(164 mg)，其產率為52%。

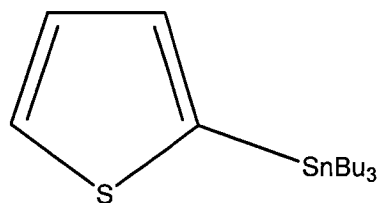
【0088】 將含有第三化合物(122mg, 0.26mmol)、特戊酸(8mg, 0.08mmol)、Pd-IPr催化劑(8mg, 5mol%)及碳酸鉀(91mg, 0.66mmol)，溶劑為二甲基乙醯胺(dimethylacetamide, DMAc)(1mL)的除氣溶液，在氮氣下於120℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以乙醚(10 mL)各萃取三次和水(20mL)萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析（正己烷沖提液）純化剩餘物，得到具有化合物2-A的白色固形物(46mg)，其產率為46%，熔點為57℃。

實驗例10：化合物2-B之合成實驗

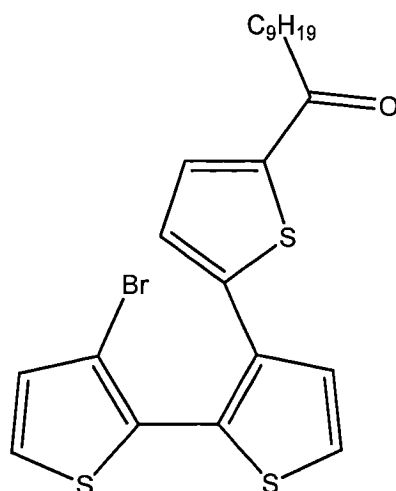
【0089】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0090】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0091】 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



【0092】 在本實驗例中，將含有第一化合物(1.08g, 2.31mmol)、第二化合物(858mg, 2.30mmol)、Pd(PPh₃)₄ (133mg, 5mol%)，溶劑為甲苯(23mL)的除氣溶液，在氮氣下於110℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以20 mL乙醚各萃取三次和30mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到白色固形物(565mg)，其產率為52%，熔點為104℃。

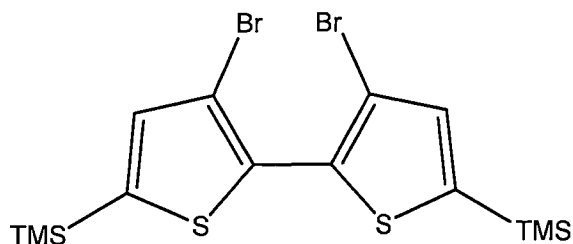
【0093】 將含有上述白色固形物(350mg, 0.74mmol)、癸酰氯(156mg, 0.82mmol)、以二氯甲烷(8mL)作為溶劑的溶液以冰塊冷卻後，加入氯化鋁(148mg, 1.5mmol)。此反應混合物在室溫下攪拌1小時，並以10 mL二氯甲烷各萃取三次和20 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑。將剩餘物溶於四氫呋喃(8mL)，於室溫下滴加1M的四正丁基氟化銨(tetrabutylammonium fluoride, TBAF) (0.74mL, 0.74mmol)之四氫呋喃溶液。攪拌30分鐘後，以乙醚(10mL)各萃取三次和水(20mL)萃取一次。收集有機層並

以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑。以矽膠管柱層析純化剩餘物（1/30的乙酸乙酯／正己烷沖提液），得到第三化合物的固形物(252 mg)，其產率為71%，熔點為49℃。

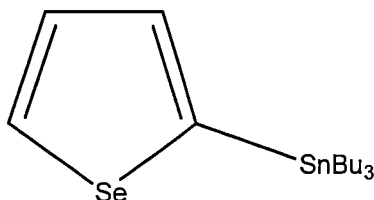
【0094】 將含有第三化合物(463mg, 0.96mmol)、特戊酸(29mg, 0.19mmol)、Pd-IPr催化劑(31mg, 5mol%)及碳酸鉀(332mg, 2.41mmol)，溶劑為二甲基乙醯胺(dimethylacetamide, DMAc)(4mL)的除氣溶液，在氮氣下於120℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以乙醚(10 mL)各萃取三次和水(20mL)萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析（正己烷沖提液）純化剩餘物，得到具有化合物2-B的黃色固形物(262mg)，其產率為68%，熔點為77℃。

實驗例11：化合物2-C之合成實驗

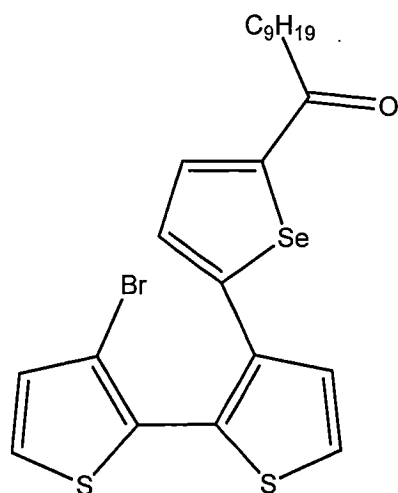
【0095】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0096】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0097】 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



【0098】 在本實驗例中，將含有第一化合物(1.05 g, 2.24 mmol)、第二化合物(942 mg, 2.24 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (130 mg, 5 mol%)，溶劑為甲苯(22 mL)的除氣溶液，在氮氣下於110℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以20 mL乙醚各萃取三次和30 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到白色固形物(662 mg)，其產率為57%，熔點為114℃。

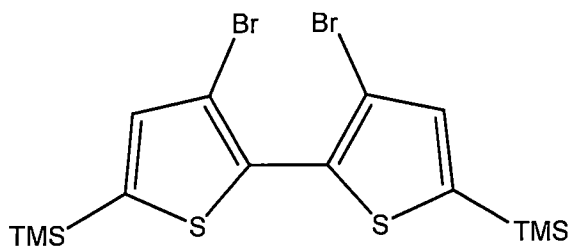
【0099】 將含有上述白色固形物(440 mg, 0.85 mmol)、癸酰氯(178 mg, 0.93 mmol)、以二氯甲烷(8.5 mL)作為溶劑的溶液以冰塊冷卻後，加入氯化鋁(170 mg, 1.27 mmol)。此反應混合物在室溫下攪拌1小時，並以10 mL二氯甲烷各萃取三次和20 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑。將剩餘物溶於四氫呋喃(8.5 mL)，於室溫下滴加1M的四正丁基氟化銨(tetrabutylammonium fluoride, TBAF)(0.85 mL, 0.85 mmol)之四氫呋喃溶液。攪拌30分鐘後，以乙醚(10 mL)各萃取三次和水(20 mL)萃取一次。收集有機層並

以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑。以矽膠管柱層析純化剩餘物（1/20的乙酸乙酯／正己烷沖提液），得到第三化合物的固形物(360 mg)，其產率為80%，熔點為58℃。

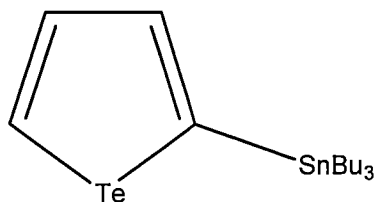
【0100】 將含有第三化合物(335mg, 0.63mmol)、特戊酸(19mg, 0.19mmol)、Pd-IPr催化劑(21mg, 5mol%)及碳酸鉀(219mg, 1.58mmol)，溶劑為二甲基乙醯胺(dimethylacetamide, DMAc) (3mL)的除氣溶液，在氮氣下於120℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以乙醚(10 mL)各萃取三次和水(20mL)萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析（正己烷沖提液）純化剩餘物，得到具有化合物2-C的黃色固形物(160mg)，其產率為56%，熔點為86℃。

實驗例12：化合物2-D之合成實驗

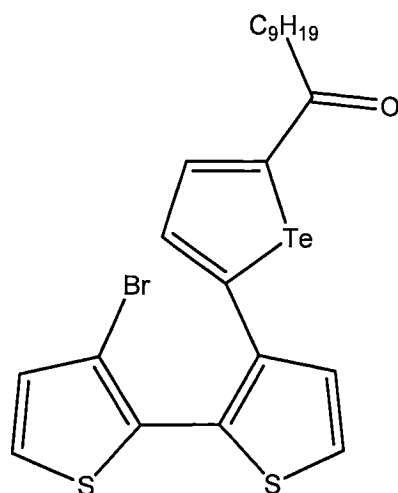
【0101】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0102】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0103】 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



【0104】 在本實驗例中，將含有第一化合物(1.46g, 3.11mmol)、第二化合物(1.46mg,3.12mmol)、三叔丁基膦 (tri-tert-butylphosphine)(126 mg, 0.62 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (180mg,5 mol%)，溶劑為甲苯(31mL)的除氣溶液，在氮氣下於110℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以20 mL乙醚各萃取三次和30mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到固形物(454mg)，其產率為26%，熔點為97℃。

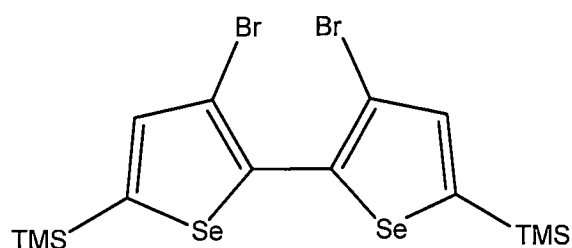
【0105】 將含有上述固形物(124mg, 0.22mmol)、癸酰氯(46mg,0.24mmol)、以二氯甲烷(2mL)作為溶劑的溶液以冰塊冷卻後，加入氯化鋁(32mg,0.24mmol)。此反應混合物在室溫下攪拌1小時，並以10 mL二氯甲烷各萃取三次和20 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑。將剩餘物溶於四氫呋喃(2mL)，於室溫下滴加1M的四正丁基氟化銨 (tetrabutylammonium fluoride, TBAF) (0.22mL,0.22mmol)之四氫呋喃溶液。攪拌30分鐘後，以乙醚(10mL)各萃取三次和水(20mL)萃

取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑。以矽膠管柱層析純化剩餘物（1/30的乙酸乙酯／正己烷沖提液），得到第三化合物的固形物(48 mg)，其產率為38%，熔點為101°C。

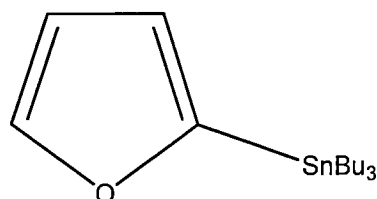
【0106】 將含有第三化合物(137 mg, 0.24 mmol)、特戊酸(7.2 mg, 0.07 mmol)、Pd-IPr催化劑(23 mg, 15 mol%)及碳酸鉀(82 mg, 0.59 mmol)，溶劑為二甲基乙醯胺(dimethylacetamide, DMAc) (1 mL)的除氣溶液，在氮氣下於120°C攪拌17小時。冷卻至室溫後，以乙醚(10 mL)各萃取三次和水(20 mL)萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析（正己烷沖提液）純化剩餘物，得到具有化合物2-D的黃色固形物(93 mg)，其產率為79%，熔點為87°C。

實驗例13：化合物2-E之合成實驗

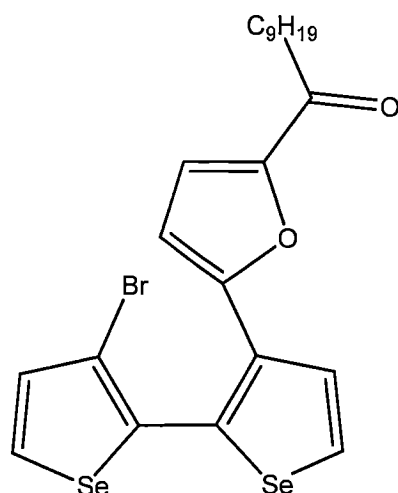
【0107】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0108】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0109】 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



【0110】 在本實驗例中，將含有第一化合物(1.5g, 2.67mmol)、第二化合物(953mg, 2.67 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (154mg, 5 mol%)，溶劑為甲苯(27 mL)的除氣溶液，在氮氣下於110℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以10 mL乙醚各萃取三次和20mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到一液體(800mg)，其產率為55%。

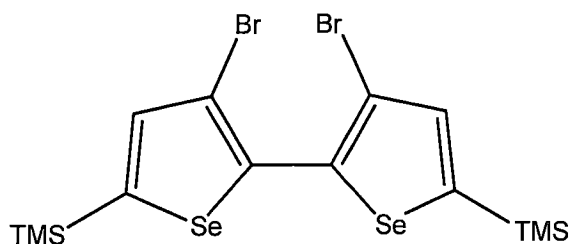
【0111】 將含有上述液體(500mg, 0.91mmol)、癸酰氯(191mg, 1.00mmol)、以二氯甲烷(9mL)作為溶劑的溶液以冰塊冷卻後，加入氯化鋁(146mg, 1.09mmol)。此反應混合物在室溫下攪拌1小時，並以10mL二氯甲烷各萃取三次和20 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑。將剩餘物溶於四氫呋喃(9mL)，於室溫下滴加1M的四正丁基氟化銨(tetrabutylammonium fluoride, TBAF) (0.91mL, 0.91mmol)之四氫呋喃溶液。攪拌30分鐘後，以乙醚(10mL)各萃取三次和水(20mL)萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑。以矽膠管柱層析純化剩餘物(1/30的乙酸乙酯/正己烷沖提

液)，得到第三化合物的油狀物(236 mg)，其產率為46%。

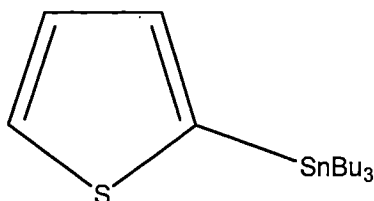
【0112】 將含有第三化合物(206mg, 0.37mmol)、特戊酸(11mg, 0.11mmol)、Pd-IPr催化劑(12mg, 5mol%)及碳酸鉀(128mg, 0.93mmol)，溶劑為二甲基乙醯胺(dimethylacetamide, DMAc)(1.5mL)的除氣溶液，在氬氣下於120℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以乙醚(10 mL)各萃取三次和水(20mL)萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到具有化合物2-E的黃色固形物(35mg)，其產率為20%，熔點為68℃。

實驗例14：化合物2-F之合成實驗

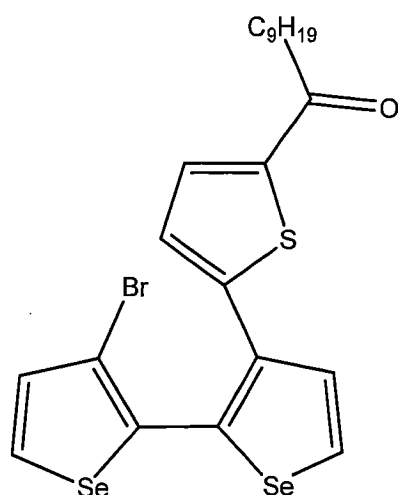
【0113】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0114】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0115】 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



【0116】 在本實驗例中，將含有第一化合物(200g, 0.36mmol)、第二化合物(133mg, 0.36mmol)、Pd(PPh₃)₄ (21mg, 5mol%)，溶劑為甲苯(4mL)的除氣溶液，在氮氣下於110℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以10 mL乙醚各萃取三次和20mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到白色固形物(113mg)，其產率為56%，熔點為115℃。

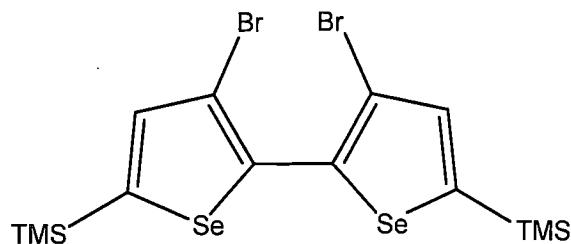
【0117】 將含有上述白色固形物(429mg, 0.76mmol)、癸酰氯(159mg, 0.83mmol)、以二氯甲烷(8mL)作為溶劑的溶液以冰塊冷卻後，加入氯化鋁(152mg, 1.14mmol)。此反應混合物在室溫下攪拌1小時，並以10 mL二氯甲烷各萃取三次和20 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑。將剩餘物溶於四氫呋喃(8mL)，於室溫下滴加1M的四正丁基氟化銨(tetrabutylammonium fluoride, TBAF) (0.76mL, 0.76mmol)之四氫呋喃溶液。攪拌30分鐘後，以乙醚(10mL)各萃取三次和水(20mL)萃取一次。收集有機層並

以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑。以矽膠管柱層析純化剩餘物（1/30的乙酸乙酯／正己烷沖提液），得到第三化合物的固形物(252 mg)，其產率為58%，熔點為53℃。

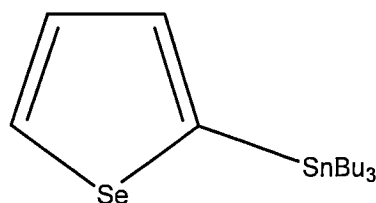
【0118】 將含有第三化合物(252mg, 0.44mmol)、特戊酸(13mg, 0.13mmol)、Pd-IPr催化劑(14mg, 5mol%)及碳酸鉀(151mg, 1.09mmol)，溶劑為二甲基乙醯胺(dimethylacetamide, DMAc)(2mL)的除氣溶液，在氮氣下於120℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以乙醚(10 mL)各萃取三次和水(20mL)萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析（正己烷沖提液）純化剩餘物，得到具有化合物2-F的黃色固形物(53mg)，其產率為30%，熔點為95℃。

實驗例15：化合物2-G之合成實驗

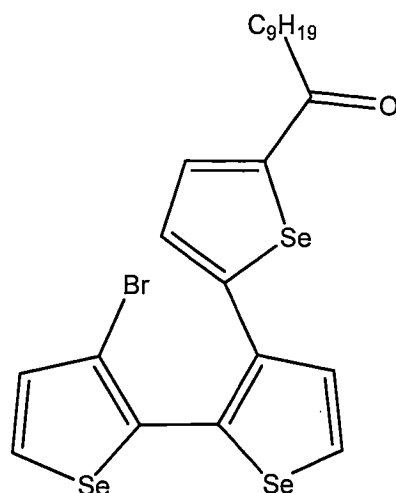
【0119】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0120】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0121】 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



【0122】 在本實驗例中，將含有第一化合物(1.35 g, 2.41 mmol)、第二化合物(1.01 mg, 2.41 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (139 mg, 5 mol%)，溶劑為甲苯(24 mL)的除氣溶液，在氮氣下於110℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以20 mL乙醚各萃取三次和30 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到白色固形物(707 mg)，其產率為48%，熔點為120℃。

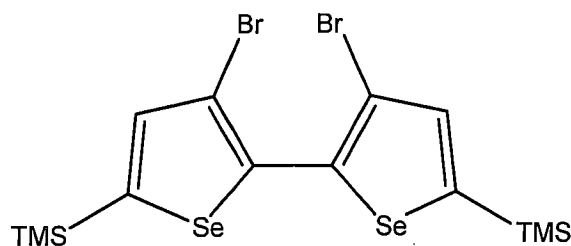
【0123】 將含有上述白色固形物(707 mg, 1.15 mmol)、癸酰氯(242 mg, 1.27 mmol)、以二氯甲烷(12 mL)作為溶劑的溶液以冰塊冷卻後，加入氯化鋁(230 mg, 1.72 mmol)。此反應混合物在室溫下攪拌1小時，並以10 mL二氯甲烷各萃取三次和20 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑。將剩餘物溶於四氫呋喃(12 mL)，於室溫下滴加1M的四正丁基氟化銨(tetrabutylammonium fluoride, TBAF) (12 mL, 12 mmol)之四氫呋喃溶液。攪拌30分鐘後，以乙醚(10 mL)各萃取三次和水(20 mL)萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂

除水。減壓濃縮除去有機溶劑。以矽膠管柱層析純化剩餘物（1/30的乙酸乙酯／正己烷沖提液），得到第三化合物的固形物(510 mg)，其產率為71%，熔點為66℃。

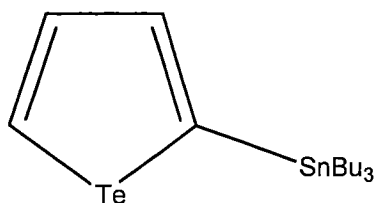
【0124】 將含有第三化合物(498mg, 0.80mmol)、特戊酸(25mg, 0.24mmol)、Pd-IPr催化劑(26mg, 5mol%)及碳酸鉀(276mg, 2.00mmol)，溶劑為二甲基乙醯胺(dimethylacetamide, DMAc)(4mL)的除氣溶液，在氮氣下於120℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以乙醚(10 mL)各萃取三次和水(20mL)萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析（正己烷沖提液）純化剩餘物，得到具有化合物2-G的黃色固形物(140mg)，其產率為32%，熔點為110℃。

實驗例16：化合物2-H之合成實驗

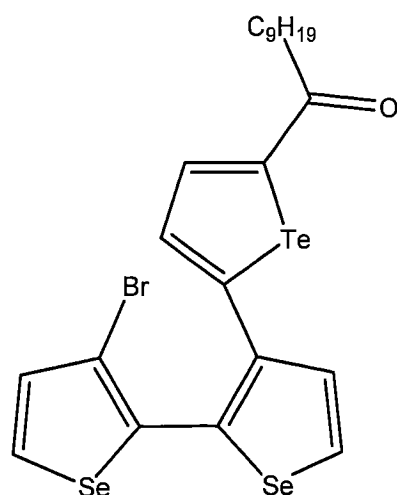
【0125】 本實驗例所用的第一化合物結構如下：



【0126】 本實驗例所用的第二化合物結構如下：



【0127】 本實驗例中所用的第三化合物結構如下：



【0128】 在本實驗例中，將含有第一化合物(1.5g, 2.67mmol)、第二化合物(1.25mg, 2.67mmol)、三叔丁基膦(tri-tert-butylphosphine) (108 mg, 0.53 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (154mg, 5 mol%)，溶劑為甲苯(27mL)的除氣溶液，在氮氣下於110℃攪拌17小時。冷卻至室溫後，以20 mL乙醚各萃取三次和30mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到白色固形物(611mg)，其產率為35%，熔點為98℃。

【0129】 將含有上述白色固形物(143mg, 0.22mmol)、癸酰氯(45mg, 0.24mmol)、以二氯甲烷(2mL)作為溶劑的溶液以冰塊冷卻後，加入氯化鋁(35mg, 0.26mmol)。此反應混合物在室溫下攪拌1小時，並以10 mL二氯甲烷各萃取三次和20 mL水萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑。將剩餘物溶於四氫呋喃(2mL)，於室溫下滴加1M的四正丁基氟化銨(tetrabutylammonium fluoride, TBAF) (0.22mL, 0.22mmol)之四氫呋喃溶液。攪拌30分鐘後，以乙醚

(10 mL) 各萃取三次和水(20 mL) 萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑。以矽膠管柱層析純化剩餘物(1/30的乙酸乙酯/正己烷沖提液)，得到第三化合物的固形物(53 mg)，其產率為37%，熔點為107°C。

【0130】 將含有第三化合物(102 mg, 0.15 mmol)、特戊酸(4.6 mg, 0.05 mmol)、Pd-IPr催化劑(30 mg, 30 mol%)及碳酸鉀(53 mg, 0.38 mmol)，溶劑為二甲基乙醯胺(dimethylacetamide, DMAc)(1 mL)的除氣溶液，在氮氣下於120°C攪拌17小時。冷卻至室溫後，以乙醚(10 mL)各萃取三次和水(20 mL) 萃取一次。收集有機層並以硫酸鎂除水。減壓濃縮除去有機溶劑，以矽膠管柱層析(正己烷沖提液)純化剩餘物，得到具有化合物2-H的黃色固形物(27 mg)，其產率為30%，熔點為90°C。

【0131】 根據以上實驗例1~16所示之合成實驗，可合成化合物1-A~化合物2-H。接下來，藉由核磁共振法(Nuclear Magnetic Resonance)、紫外-可見分光光度法(Ultraviolet-visible spectroscopy)、電化學分析法及理論計算，進一步分析化合物1-A~化合物2-H的結構。

【0132】 首先，使用 MHz Varian-400 MHz 核磁共振光譜儀測量化合物1-A~化合物2-H之結構，化學位移單位為ppm。以氘代氯仿(d-chloroform, CDCl₃)作為溶劑，故氫譜以 $\delta = 7.26$ ppm (CDCl₃) 做為內部基準，碳譜則以 $\delta = 77.00$ ppm (CDCl₃) 作為內部基準。光譜資料中，符號 s 表示單峰(singlet)，d 表示二重峰(doublet)，dd 表示雙

峰之雙峰(doublet of doublet, t表示三重峰(triplet), m表示多重峰(multiplet), br表示寬峰(broad)。

【0133】 所得到的化合物1-A~2-H之核磁共振數據如表3所示：

表3

| 化合物 | ¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) | ¹³ C NMR (100 MHz, CDCl ₃) |
|-----|---|---|
| 1-A | δ 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.26–1.42 (m, 28H), 1.43–1.44 (m, 2H), 1.80–1.84 (m, 2H), 2.89 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 6.74 (s, 1H), 7.45 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 7.58 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 7.71 (d, J = 5.6 Hz, 1H) | δ 14.1, 22.7, 28.0, 28.5, 29.2, 29.37, 29.39, 29.6, 29.7, 31.9, 101.3, 119.8, 120.1, 122.5, 124.0, 124.4, 124.6, 128.6, 129.8, 130.5, 147.6, 158.0 |
| 1-B | δ 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.26–1.38 (m, 30H), 1.42–1.46 (m, 2H), 1.80–1.84 (m, 2H), 3.01 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.42 (s, 1H), 7.46–7.49 (m, 2H), 7.55 (d, J = 5.6 Mz, 1H), 7.69 (d, J = 5.6 Mz, 1H) | δ 14.1, 22.7, 29.1, 29.37, 29.4, 29.6, 29.67, 29.7, 30.8, 31.5, 31.9, 119.4, 122.3, 122.7, 124.0, 124.7, 129.7, 130.8, 131.0, 131.5, 132.3, 132.8, 145.4 |
| 1-C | δ 0.89 (t, J=6.8 Mz, 3H), 1.26–1.38 (m, 28H), 1.43–1.47 (m, 2H), 1.78–1.82 (m, 2H) 3.05 (t, J = 7.6 Mz, 2H), 7.44–7.48 (m, 3H), 7.63 (s, 1H), 7.68 (d, J= 5.2 Mz, 1H) | δ 14.1, 22.7, 29.1, 29.4, 29.44, 29.6, 29.7, 29.73, 32.0, 32.4, 33.3, 122.7, 123.0, 123.5, 124.0, 124.8, 129.6, 131.1, 133.3, 133.8, 134.0, 134.8, 150.8 |
| 1-D | δ 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.26–1.36 (m, 28H), 1.44–1.46 (m, 2H), 1.72–1.74 (m, 2H), 3.02 (t, J = 7.6 Mz, 2H), 7.27 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 7.42 | δ 14.2, 22.8, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 32.0, 34.2, 37.3, 123.6, 123.9, 124.7, 125.4, 125.7, 129.0, 131.1, 132.0, 135.9, 138.9, |

| 化合物 | ¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) | ¹³ C NMR (100 MHz, CDCl ₃) |
|-----|---|---|
| | (d, J = 5.6 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 5.2 Mz, 1H), 7.71 (d, J = 5.6 Mz, 1H), 8.05 (s, 1H) | 140.5, 147.6 |
| 1-E | δ 0.88 (t, J = 6.6 Mz, 3H), 1.26-1.40 (m, 28H), 1.42-1.43 (m, 2H), 1.78-1.83 (m, 2H), 2.87 (t, J = 7.6 Mz, 2H), 6.71 (s, 1H), 7.83 (d, J = 6 Mz, 1H), 7.97-8.04 (m, 3H) | δ 14.1, 22.7, 28.0, 28.5, 29.2, 29.38, 29.4, 29.6, 29.7, 29.72, 31.9, 101.4, 122.2, 123.4, 125.5, 126.1, 127.7, 127.8, 132.2, 132.9, 134.1, 149.3, 158.0 |
| 1-F | δ 0.88 (t, J = 6.6 Mz, 3H), 1.25-1.45 (m, 30H), 1.79-1.83 (m, 2H), 2.99 (t, J = 7.6 Mz, 2H), 7.41 (s, 1H), 7.81 (d, J = 6 Mz, 1H), 7.96 (d, J = 6 Mz, 1H), 8.02-8.06 (m, 2H) | δ 14.1, 22.7, 29.1, 29.38, 29.4, 29.6, 29.68, 29.7, 30.8, 31.5, 31.9, 119.6, 126.0, 126.4, 127.3, 128.1, 133.0, 133.2, 134.0, 134.4, 134.6, 135.6, 145.3 |
| 1-G | δ 0.89 (t, J = 6.8 Mz, 3H), 1.26-1.46 (m, 30H), 1.76-1.83 (m, 2H), 3.03 (t, J = 7.4 Mz, 2H), 7.62 (s, 1H), 7.69 (d, J = 6 Mz, 1H), 7.95 (d, J = 6 Mz, 1H), 8.00 (d, J = 5.6 Mz, 1H), 8.03 (d, J = 5.6 Mz, 1H) | δ 14.2, 22.7, 29.1, 29.4, 29.44, 29.6, 29.68, 29.7, 29.74, 32.0, 32.3, 33.3, 123.0, 126.7, 127.3, 127.34, 128.0, 134.2, 135.2, 135.5, 135.8, 135.9, 136.5, 150.7 |
| 1-H | δ 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H), 1.25-1.37 (m, 28H), 1.41-1.47 (m, 2H), 1.69-1.77 (m, 2H), 3.01 (t, J = 7.4 Mz, 2H), 7.49 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 7.97 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 7.99-8.01 (m, 2H), 8.04 (s, 1H) | δ 14.2, 22.8, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 32.0, 34.2, 37.3, 127.1, 127.4, 127.45, 127.8, 129.8, 131.5, 133.7, 137.0, 137.6, 140.6, 142.2, 147.3 |
| 2-A | δ 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.25-1.39 (m, 10H), 1.41-1.47 (m, 2H), 1.81-1.85 (m, 2H), 3.04 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.53, | δ 14.1, 22.7, 24.5, 29.3, 29.4, 29.5, 31.9, 38.9, 112.2, 119.1, 120.5, 122.4, 123.8, 125.2, 126.0, 130.1, 131.0, |

| 化合物 | ¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) | ¹³ C NMR (100 MHz, CDCl ₃) |
|-----|---|--|
| | (d, J = 5.2 Hz, 1H), 7.58, (d, J = 5.6 Hz, 1H), 7.67, (d, J = 5.2 Hz, 1H), 7.85 (d, J = 5.2 Hz, 1H) | 134.8, 149.7, 151.6, 190.9 |
| 2-B | δ 0.88 (t, J = 5.8 Hz, 3H), 1.29–1.37 (m, 10H), 1.41–1.45 (m, 2H), 1.80–1.85 (m, 2H), 3.07 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.53–7.56 (m, 2H), 7.64 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 7.76 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 8.32 (s, 1H) | δ 14.1, 22.7, 24.8, 29.3, 29.4, 29.5, 31.9, 39.4, 122.4, 122.6, 125.2, 125.4, 127.0, 131.0, 131.5, 132.1, 133.1, 133.4, 136.1, 142.0, 194.4 |
| 2-C | δ 0.88 (t, J = 6.4 Hz, 3H), 1.28–1.37 (m, 10H), 1.41–1.45 (m, 2H), 1.79–1.85 (m, 2H), 3.08 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.53–7.57 (m, 3H), 7.78 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 8.58 (s, 1H) | δ 14.1, 22.7, 24.9, 29.3, 29.4, 29.5, 31.9, 38.7, 122.6, 123.9, 125.2, 125.4, 130.5, 131.8, 133.0, 133.7, 134.4, 134.8, 138.7, 147.3, 195.4 |
| 2-D | δ 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.26–1.39 (m, 10H), 1.41–1.45 (m, 2H), 1.80–1.84 (m, 2H), 3.09 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 7.49–7.51 (m, 2H), 7.79 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 9.02 (s, 1H) | δ 14.1, 22.7, 25.1, 29.3, 29.5, 29.51, 29.53, 31.9, 37.5, 123.1, 124.9, 125.2, 126.1, 131.9, 132.0, 132.3, 137.2, 138.5, 138.7, 140.7, 146.1, 198.0 |
| 2-E | δ 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.28–1.39 (m, 10H), 1.41–1.45 (m, 2H), 1.81–1.84 (m, 2H), 3.02 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.83 (s, 1H), 7.91 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 8.10–8.11 (m, 2H), 8.16 (d, J = 5.6 Hz, 1H) | δ 14.1, 22.7, 24.5, 29.3, 29.4, 29.5, 31.9, 38.9, 112.1, 120.7, 123.6, 125.4, 125.7, 128.8, 129.7, 132.7, 134.7, 139.7, 150.9, 151.2, 191.0 |
| 2-F | δ 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.25–1.45 (m, 12H), 1.82–1.85 (m, 2H), 3.06 | δ 14.1, 22.7, 24.8, 29.3, 29.4, 29.5, 31.9, 39.4, 126.0, 126.1, |

| 化合物 | ¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) | ¹³ C NMR (100 MHz, CDCl ₃) |
|-----|---|--|
| | (t, J = 7.6 Mz, 1H), 7.89 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 8.04 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 8.12 (d, J = 5.6 Mz, 1H), 8.14 (d, J = 5.6 Mz, 1H), 8.31 (s, 1H) | 127.3, 129.0, 129.1, 132.9, 133.8, 135.0, 136.7, 137.7, 138.9, 141.8, 194.6 |
| 2-G | δ 0.88 (t, J = 6.4 Hz, 3H), 1.29–1.39 (m, 10H), 1.41–1.45 (m, 2H), 1.81–1.84 (m, 2H), 3.06 (t, J = 7.4 Mz, 2H), 7.78 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 8.05 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 8.09–8.13 (m, 2H), 8.56 (s, 1H) | δ 14.1, 22.7, 24.9, 29.3, 29.4, 29.5, 29.52, 31.9, 38.7, 126.2, 127.4, 128.7, 128.8, 130.8, 135.5, 136.0, 136.6, 136.8, 138.4, 140.1, 146.9, 195.5 |
| 2-H | δ 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H), 1.29–1.41 (m, 10H), 1.43–1.45 (m, 2H), 1.80–1.84 (m, 2H), 3.09 (t, J = 7.4 Mz, 2H), 7.59 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 8.06–8.10 (m, 3H), 9.05 (s, 1H) | δ 14.1, 22.7, 25.1, 29.3, 29.4, 29.48, 29.5, 31.9, 37.6, 126.7, 128.5, 128.6, 129.9, 133.5, 137.6, 139.1, 139.2, 140.7, 142.4, 145.8, 198.2 |

【0134】 接下來，使用 HITACHI U-4100 型 UV-Visible 光譜儀，將化合物 1-A ~ 化合物 2-H 的樣品配置成 10M 溶液，分別測量其消光係數。

【0135】 化合物 1-A ~ 化合物 2-H 之 UV 吸收數據如表 4 所示：

表 4

| 化合物 | 吸收波長 λ_{\max} (nm) | 分子能隙 E_g^{opt} (eV) |
|-----|-------------------------------|--------------------------|
| 1-A | 255, 304, 317, 339, 355 | 3.52 |
| 1-B | 268, 277, 302, 313, 343 | 3.55 |
| 1-C | 272, 283, 304, 315 | 3.49 |

| 化合物 | 吸收波長 λ_{\max} (nm) | 分子能隙 E_g^{opt} (eV) |
|-----|---------------------------------|--------------------------|
| 1-D | 295, 321 | 3.42 |
| 1-E | 257, 304, 317, 339, 355 | 3.38 |
| 1-F | 274, 281, 311, 323, 337, 354 | 3.43 |
| 1-G | 279, 287, 312, 325, 340, 356 | 3.38 |
| 1-H | 300, 332, 361 | 3.34 |
| 2-A | 294, 339 | 3.36 |
| 2-B | 289, 300, 341 | 3.26 |
| 2-C | 297, 305, 351 | 3.20 |
| 2-D | 301, 307, 362 | 2.81 |
| 2-E | 289, 302, 351 | 3.26 |
| 2-F | 297, 309, 352 | 3.20 |
| 2-G | 314, 356 | 3.15 |
| 2-H | 312, 367 | 2.79 |

【0136】 在表4的UV吸收數據中，由於硫族吩衍生物的最大吸收波長為呋喃<噻吩<硒吩<碲吩，因此在化合物1-A~化合物1-D中，化合物1-A具有最藍位移的吸收光譜，化合物1-D具有最紅位移的吸收光譜。同理，在化合物1-E~化合物1-H、化合物2-A~化合物2-D、化合物2-E~化合物2-H中，分別以化合物1-E、化合物2-A及化合物2-E具有最藍位移的吸收光譜，化合物1-H、化合物2-D及化合物2-H具有最紅位移的吸收光譜。

【0137】 在表4的UV吸收數據中，由於拉電子性質的-COC₉H₁₉亦會縮小分子能隙，因此具有-COC₉H₁₉的化合物2-A~化合物2-H的分子能隙會比具有-C₁₈H₃₇的化合物

1-A~化合物1-H來得小。

【0138】 使用 CH Instruments 型號 600D Series electrochemical 電化學分析儀測量所合成的化合物1-A~化合物2-H之最高填滿分子軌域(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)能階、最低未填滿分子軌域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)能階及氧化電位(E_{ox}^{onset})。其中以0.1M之TBAPF₆乙腈溶液為電解液，將0.01 M 硝酸銀和 0.1 M TBAP乙腈溶液加至Ag/Ag⁺參考電極，並將溶液塗佈成膜於碳玻璃工作電極上。掃描速率為 80 mV/s、內參考電位為ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺)。

【0139】 化合物1-A~化合物2-H之HOMO能階、LUMO能階及氧化電位如表5所示：

表5

| 化合物 | HOMO (eV) | LUMO (eV) | E_{ox}^{onset} (eV) |
|-----|-----------|-----------|-----------------------|
| 1-A | -5.69 | -2.17 | 0.89 |
| 1-B | -5.90 | -2.35 | 1.10 |
| 1-C | -5.89 | -2.40 | 1.09 |
| 1-D | -5.39 | -1.97 | 0.59 |
| 1-E | -5.63 | -2.25 | 0.83 |
| 1-F | -5.68 | -2.25 | 0.88 |
| 1-G | -5.62 | -2.24 | 0.82 |
| 1-H | -5.38 | -2.04 | 0.58 |
| 2-A | -5.94 | -2.58 | 1.14 |
| 2-B | -5.91 | -2.63 | 1.11 |
| 2-C | -5.90 | -2.68 | 1.10 |

| 化合物 | HOMO (eV) | LUMO (eV) | E_{ox}^{onset} (eV) |
|-----|--------------|--------------|--------------------------|
| 2-D | -5.51 | -2.70 | 0.71 |
| 2-E | -5.89 | -2.63 | 1.09 |
| 2-F | -5.84 | -2.64 | 1.04 |
| 2-G | -5.81 | -2.66 | 1.01 |
| 2-H | -5.43 | -2.64 | 0.63 |

【0140】 由於噻吩有比噻吩還要低的氧化電位與比較高的 HOMO 能階，因此化合物1-E~化合物1-H的HOMO能階比相對應之化合物1-A~化合物1-D來得高。同樣地，化合物2-E~化合物2-H的HOMO能階比相對應之化合物2-A~化合物2-D來得高。

【0141】 由於具有拉電子性的 $-COC_9H_{19}$ 會將 HOMO/LUMO 能階拉低，因此具有 $-COC_9H_{19}$ 化合物2-A~2-H的HOMO/LUMO 能階會比相對應之化合物1-A~1-H來得低。

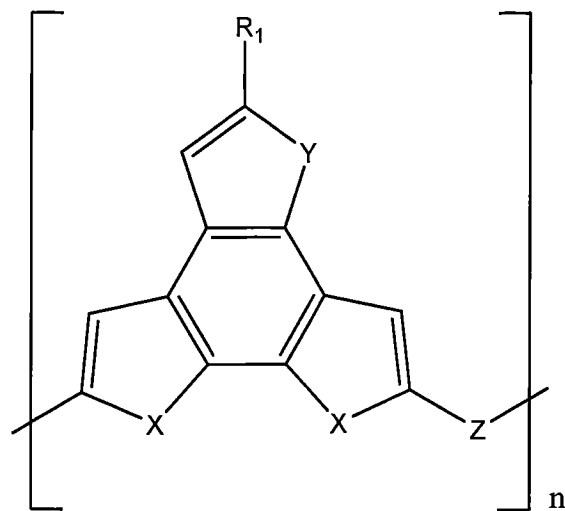
【0142】 值得注意的是，非對稱性苯并三(硫族吩)化合物可進一步與具有電子受體性質的化合物聚合以形成高分子。此高分子可作為有機場效電晶體的半導體主動層 (Semiconductor active layer) 之材料或有機太陽能電池的混摻異質界面結構之材料。

【0143】 在一實施方式中，具有電子受體性質的化合物為3,6-雙(5-溴-2-噻吩基)-2,5-二氫-2,5-雙(2-辛基十二烷基)吡咯並[3,4-c]吡咯-1,4-二酮 (3,6-bis(5-bromo-2-thienyl)-2,5-dihydro-2,5-bis(2-octyldodecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione,

Br-DPP)、(4,7-雙(5-溴噻吩-2-基)-5,6-二氟-2,1,3-
 苯 並 噻 二 唑
 ((4,7-bis(5-bromothiophen-2-yl)-5,6-difluoro-2,1,3-
 benzothiadiazole, Br-DTFBT)或5,10-二(5-溴噻吩-2-
 基)萘並[1,2-c:5,6-c']雙([1,2,5]噻二
 唑)(5,10-di(5-bromothiophen-2-yl)naphtho[1,2-c:5,6
 -c']bis([1,2,5]thiadiazole), Br-DTNT)。

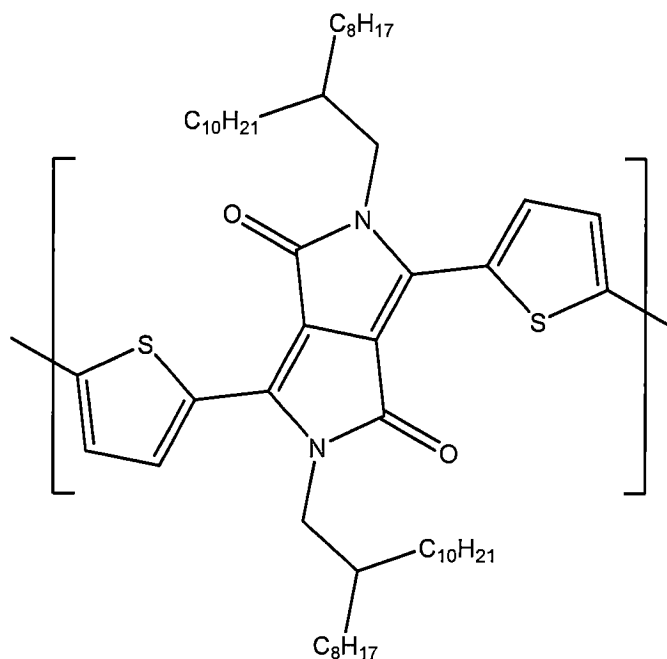
【0144】 在一實施方式中，聚合非對稱性苯并三(硫族吩)化合物與具有電子受體性質的化合物的方法包含以下步驟：將非對稱性苯并三(硫族吩)化合物與正丁基鋰(n-Butyllithium, n-BuLi)混合，以進行去質子化反應，隨後加入三甲基氯化錫(Trimethyltin chloride)終止反應以獲得產物。接著以鈀金屬催化劑，使產物與具有電子受體性質的化合物進行施蒂勒(Stille)耦聯反應，從而聚合成高分子。舉例來說，鈀金屬催化劑係選用三(二亞苄基丙酮)二鈀(Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium, Pd₂(dba)₃)。

【0145】 透過上述非對稱性苯并三(硫族吩)化合物與具有電子受體性質的化合物之聚合反應所得到的高分子，其具有如式8所示的結構：

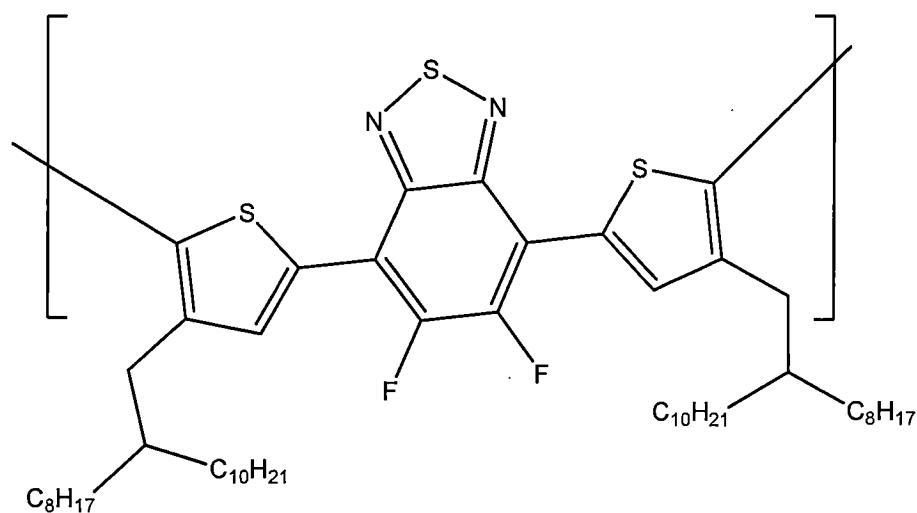


(式 8) ,

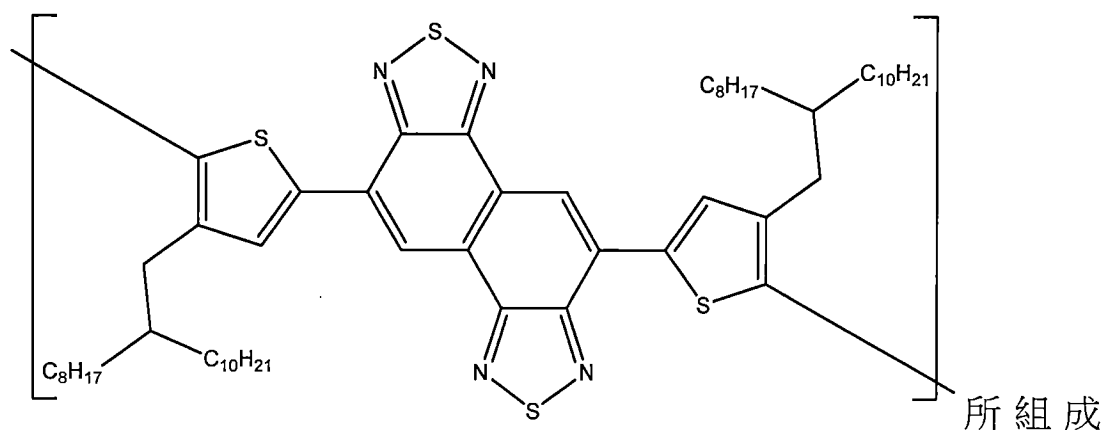
其中， R_1 為氫、 $-C_pH_{2p+1}$ 、 $-COC_qH_{2q+1}$ 或 $-COOC_rH_{2r+1}$ ， p 為 1~20 的整數， q 為 1~12 的整數， r 為 1~12 的整數， n 為 10~100 的整數， X 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組； Y 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組； Z 係



選 自 由



及

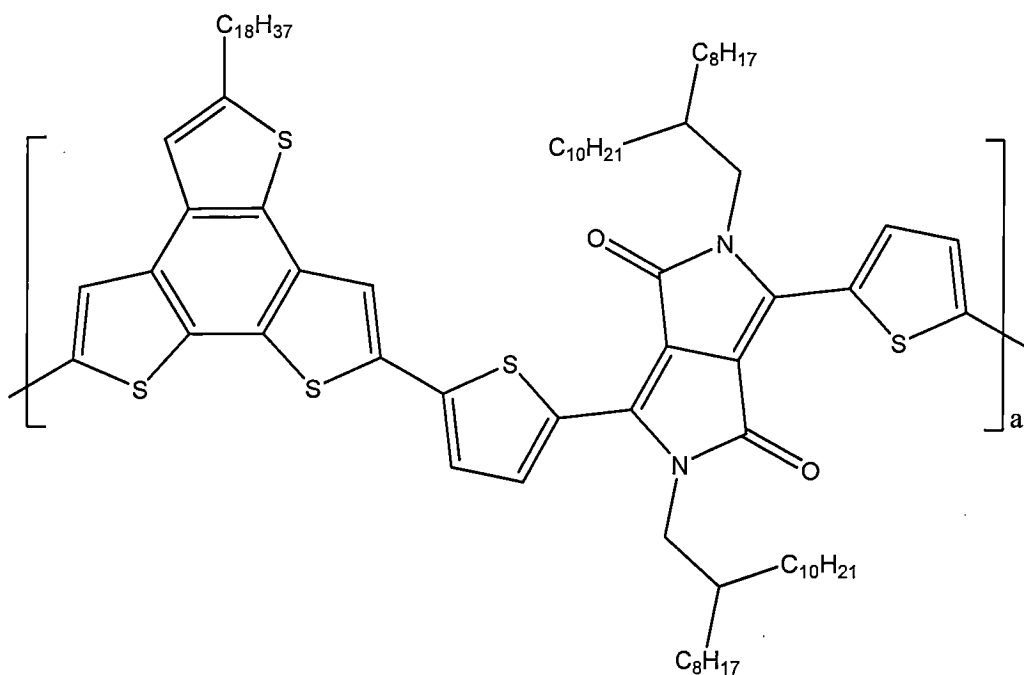


所組成

的群組。

【0146】 以下實施例分別描述以化合物 1-B 或化合物 1-G 為單體，與 Br-DPP 或 Br-DTFBT 所合成之高分子 I ~ IV，以及使用化合物 1-G 為單體與 Br-DTNT 所合成之高分子 V。

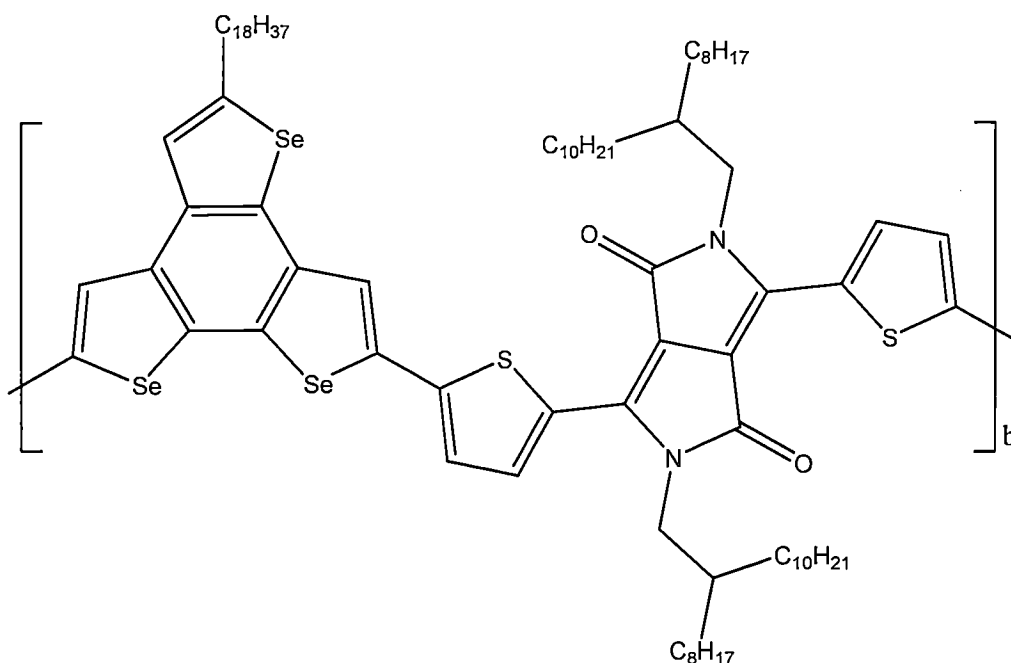
【0147】 在一實施例中，以化合物 1-B 為單體，以正丁基鋰對化合物 1-B 進行去質子化反應，隨後加入三甲基氯化錫終止反應以獲得產物。接著在 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 催化下，將產物與 Br-DPP 進行施蒂勒(Stille)耦聯反應，從而聚合成高分子 I。高分子 I 的結構如下：



，其中a為60。

【0148】 高分子I之核磁共振氫譜數據： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.81–0.90 (br, 15H), 1.25–1.82 (br, 100H), 3.31–3.53 (br, 4H), 6.26–6.79 (br, 3H), 7.52–7.78 (br, 2H), 8.63–9.50 (br, 2H)。

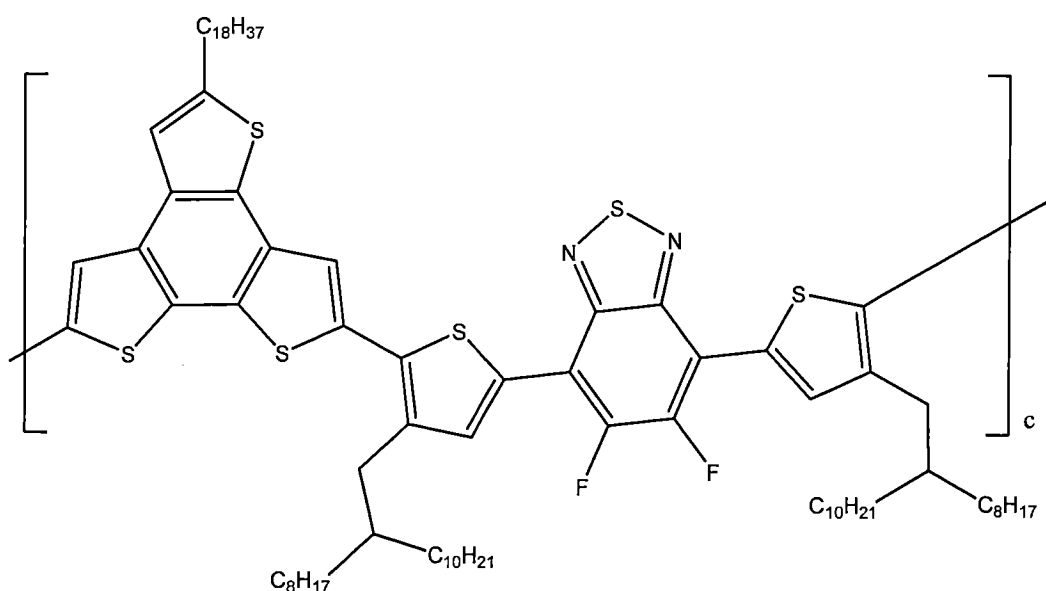
【0149】 在一實施例中，以化合物1-G為單體，以正丁基鋰對化合物1-G進行去質子化反應，隨後加入三甲基氯化錫終止反應以獲得產物。接著在 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 催化下，將產物與 Br-DPP進行施蒂勒(Stille)耦聯反應，從而聚合成高分子II。高分子II的結構如下：



，其中b為60。

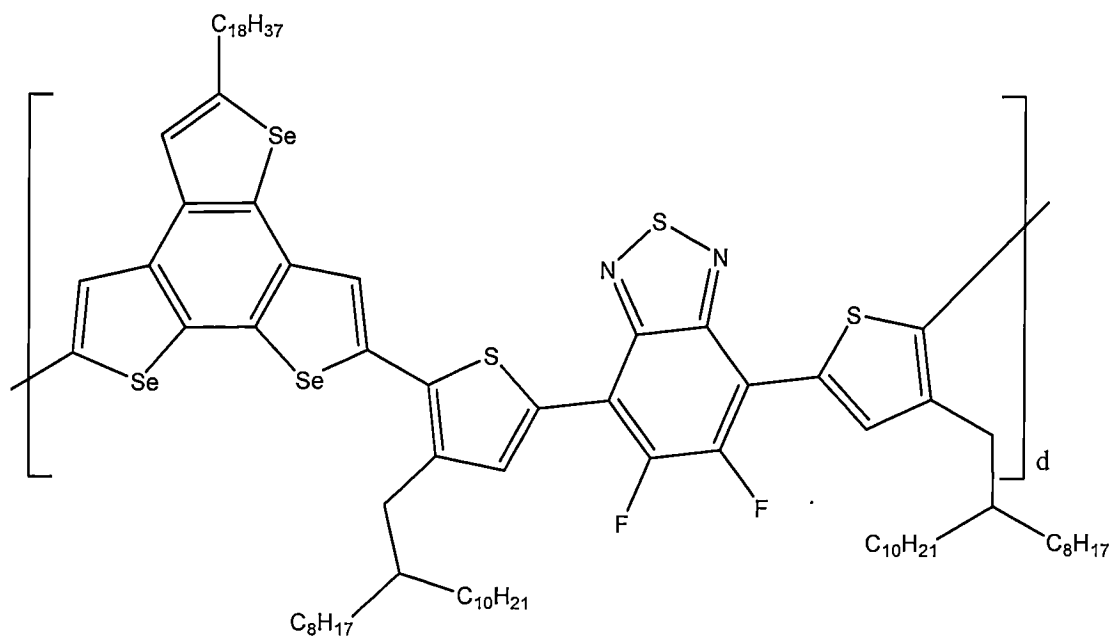
【0150】 高分子II之核磁共振氫譜數據如下： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.89–1.00 (br, 15H), 1.28–1.91 (br, 100H), 3.16–3.54 (br, 4H), 6.25–7.00 (br, 3H), 7.35–7.84 (br, 2H), 8.73–9.32 (br, 2H).

【0151】 在一實施例中，以化合物1-B作為單體，以正丁基鋰對化合物1-B進行去質子化反應，隨後加入三甲基氯化錫終止反應。接著在 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 催化下，將產物與Br-DTFBT進行施蒂勒(Stille)耦聯反應，從而聚合成高分子III。高分子III的結構如下：



，其中c為50。

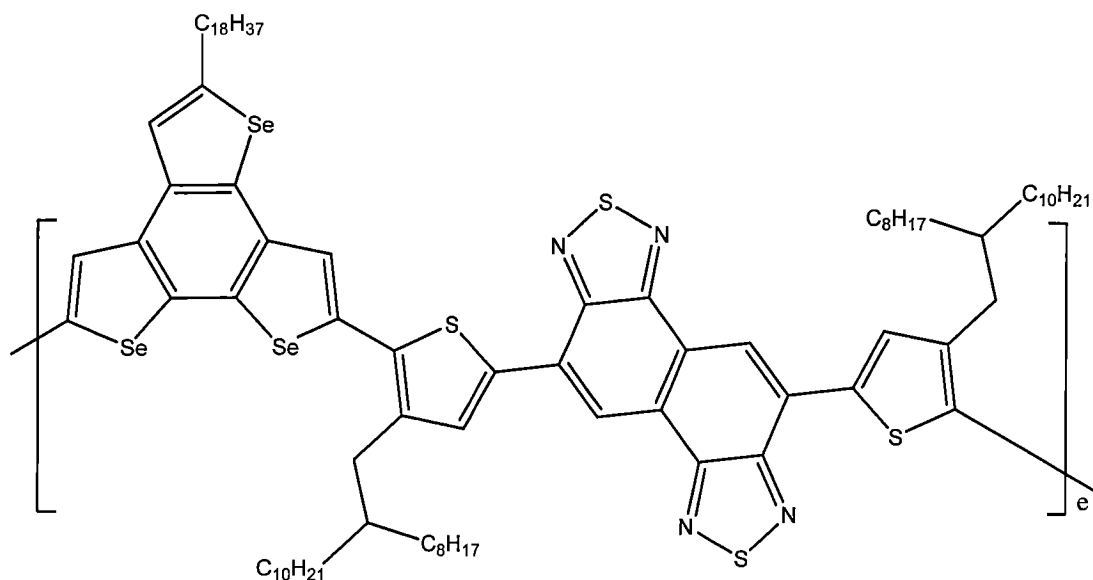
【0152】 在一實施例中，以化合物1-G作為單體，以正丁基鋰對化合物1-G進行去質子化反應，隨後加入三甲基氯化錫終止反應。接著在 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 催化下，將產物與Br-DTFBT進行施蒂勒(Stille)耦聯反應，從而聚合成高分子IV。高分子IV的結構如下：



，其中d為50。

【0153】 在一實施例中，以化合物1-G為單體，以正丁

基鋰對化合物1-G進行去質子化反應，隨後加入三甲基氯化錫終止反應以獲得產物。接著在 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 催化下，將產物與Br-DTNT進行施蒂勒(Stille)耦聯反應，從而聚合成高分子V。高分子V的結構如下：



，其中 e 為20。

【0154】 接下來，測試高分子樣品在溶液態和薄膜態的UV吸收性質。溶液態係指將高分子樣品以氯苯(chlorobenzene)溶解。薄膜態係指以 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 的石英玻璃當作基材，配置2 wt%的樣品濃度，將樣品旋轉塗佈於玻璃上。高分子I~高分子V之UV吸收數據如表6所示：

表6

| 高分子 | 吸收波長 λ_{max} (nm) | | 光學能隙 E_g^{opt} (eV) |
|-----|----------------------------------|-----|---------------------------------|
| | 氯苯溶液 | 薄膜 | |
| I | 767 | 761 | 1.46 |
| II | 787 | 786 | 1.44 |
| III | 610 | 649 | 1.75 |
| IV | 593 | - | 1.71 |

| 高分子 | 吸收波長 λ_{\max} (nm) | | 光學能隙 E_g^{opt} (eV) |
|-----|----------------------------|-----|---------------------------------|
| | 氯苯溶液 | 薄膜 | |
| V | 640 | 683 | 1.64 |

【0155】 在表6的UV吸收數據中，由於隨著硫族原子大小的增加，其與碳原子的 P_z 軌域重疊程度下降，因此分子芳香性減少，從而使分子產生較小的能隙。因此，具有硒原子的高分子II的光學能隙比具有硫原子的高分子I來得小。同理，具有硒原子的高分子IV的光學能隙比具有硫原子的高分子III來的小。

【0156】 高分子I~高分子IV之HOMO能階、LUMO能階與電化學能隙(E_g^{cv})如表7所示：

表7

| 高分子 | HOMO (eV) | LUMO (eV) | 電化學能隙 E_g^{cv} (eV) |
|-----|-----------|-----------|--------------------------|
| I | -5.51 | -3.67 | 1.84 |
| II | -5.49 | -3.67 | 1.82 |
| III | -5.90 | -3.44 | 2.46 |
| IV | -5.87 | -3.60 | 2.27 |

【0157】 在表7的電化學分析數據中，由於硒吩有比噻吩強的極化能力，因此具有硒原子的高分子II的分子間作用力較具有硫原子的高分子I來得強，因此在薄膜態中可以有良好的堆疊，提高了高分子II的HOMO能階，從而使得高分子II的電化學能隙較高分子I來得窄。同理，具有硒原子的高分子IV的電化學能隙較具有硫原子的高分子III來得窄。

【0158】 接下來，進一步測試高分子I~II作為半導體主動層材料的性質表現及測試高分子I~IV作為太陽能電池中

混摻異質界面材料的性質表現。

【0159】 在一結構為下閘極上接觸 (bottom gate-top contact) 的有機場效電晶體中 (即閘極位於半導體層主動層下方，且源極與汲極位於半導體主動層上方)，將高分子I與高分子II旋轉塗佈於半導體主動層上，測量其所表現的最佳元件效率，以及以210 °C退火溫度進行熱處理10分鐘後的最佳元件效率。所測量的數據包含起始電壓 (threshold voltage, V_{th}) (電晶體中缺陷越多，所需起始電壓越大)、元件電流開關比 (on-off ratio) (元件電流開關比差異越大，表示此元件能夠完全開啟或是關閉且沒有漏電流產生) 及電洞遷移率 (carrier mobility) (電洞遷移率越高，表示此半導體材料傳遞電荷之能力越好)。量測數據如表8所示：

表8

| 高分子 | V_{th} (V) | $I_{on/off}$ | 電洞遷移率 ($cm^2V^{-1}s^{-1}$) |
|---------|--------------|--------------------|---------------------------------|
| I | -14.1 | 1.76×10^7 | 0.61 |
| I(熱處理) | -4.12 | 5.13×10^5 | 0.18 |
| II | -5.15 | 5.20×10^6 | 0.04 |
| II(熱處理) | -7.6 | 1.85×10^6 | 0.17 |

【0160】 由表8的實驗數據可知，高分子I和高分子II無論是否經過熱處理，其性質表現皆證明高分子I和高分子II皆具有極佳的電洞遷移率，適合作為半導體主動層材料。由於高分子的分子量會影響電洞遷移率，因此分子量較高的高分子I的電洞遷移率較分子量較小的高分子II來得高。

【0161】 另外，在有機太陽能電池中，將高分子I~ IV分別與 PC₇₁BM 混摻，並量測混雜後之材料於所製作的異質介面中所表現的開路電壓 (open-circuit voltage, V_{oc}) (外部電流斷路時，輸出電流為零所量到的電壓)、短路電流(J_{sc}) (太陽能電池在外部電路短路時輸出的電流)、填充係數(fill factor, FF) (電流和電壓同時達到最大值時與實際功率的比值) 以及光電轉換效率(Power Conversion Efficiency, PCE) (太陽能電池光轉換成電流的效率，為輸出功率和輸入功率的比值)。實驗結果如表9所示：

表9

| 高分子 | 高分子: PC ₇₁ BM (重量百分比) | V_{oc} (V) | J_{sc} (mA/cm ²) | FF (%) | 光電轉換 效率 (%) |
|-----|--|-----------------|-----------------------------------|-----------|-------------------|
| I | 1:2 | 0.64 | 15.96 | 60.07 | 6.14 |
| II | 1:2 | 0.68 | 12.01 | 71.13 | 5.81 |
| III | 1:2 | 0.74 | -7.2 | 70.50 | 3.76 |
| IV | 1:2 | 0.80 | -3.30 | 65.01 | 1.72 |

【0162】 由表9的實驗數據可知，高分子I、II、III及IV的光電轉換效率良好，故適合作為太陽能電池中混摻異質介面結構的材料。

【0163】 綜上所述，本發明透過四(三苯基膦)鈀催化劑及[1,3-二(2,6-二異丙基苯基)咪唑-2-亞基]氯[3-苯基烯丙基]鈀(II)催化劑的運用，得到一種包含兩種以上的硫族吩的非對稱性苯并三(硫族吩)及其合成方法。此外，非對稱性苯并三(硫族吩)可進一步與具電子受體性質的化合物聚合形成高分子，此高分子具有極佳的電洞遷移率及良好的光電

轉換效率，而能夠應用於有機場效電晶體及有機太陽能電池中。

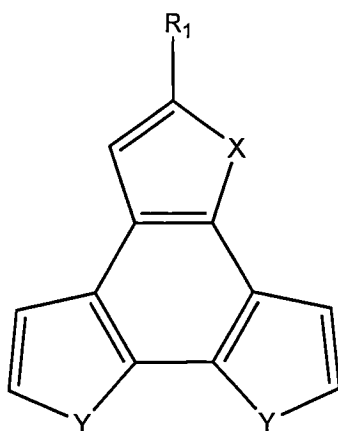
【0164】 雖然本發明已以實施方式揭露如上，但其他實施方式亦有可能。因此，所請請求項之精神與範圍並不限定於此處實施方式所含之敘述。

【0165】 任何熟習此技藝者可明瞭，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種非對稱性苯并三(硫族吩)化合物，其具有如式 1 所示的結構：



(式 1) ，

其中， R_1 為氫、 $-C_pH_{2p+1}$ 、 $-COC_qH_{2q+1}$ 或 $-COOC_rH_{2r+1}$ ， p 為 1~20 的整數， q 為 1~12 的整數， r 為 1~12 的整數，

X 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組；

Y 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組；

當 X 為硫時，Y 不為硫。

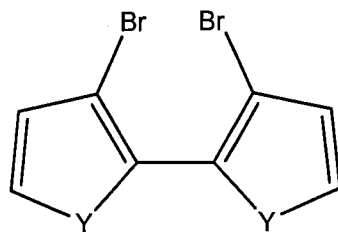
【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的該非對稱性苯并三(硫族吩)化合物，其中該 $-C_pH_{2p+1}$ 係一直鏈結構或一支鏈結構。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述的該非對稱性苯并三(硫族吩)化合物，其中該 $-COC_qH_{2q+1}$ 係一直鏈結構或一支鏈結構。

【第4項】 如申請專利範圍第1項所述的該非對稱性苯并三(硫族吩)化合物，其中該 $-\text{COOC}_r\text{H}_{2r+1}$ 係一直鏈結構或一支鏈結構。

【第5項】 一種非對稱性苯并三(硫族吩)化合物之合成方法，包含：

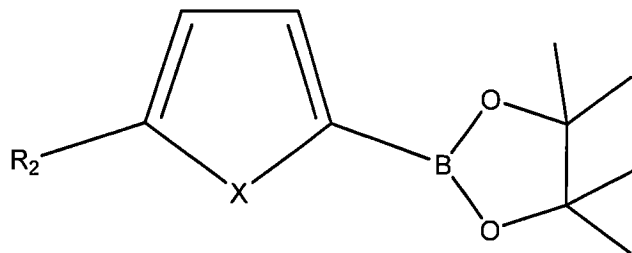
混合一第一化合物、一第二化合物、一零價鈮金屬催化劑與一鹼性物質，以形成一第三化合物，該第一化合物具有如式2所示的結構：



(式 2)，

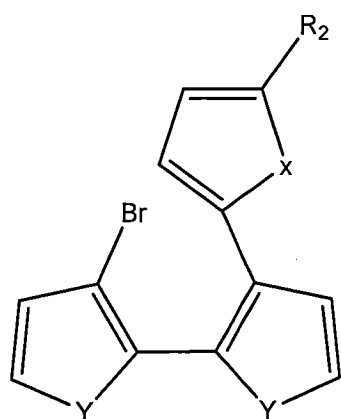
其中 Y 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組；

該第二化合物具有如式3所示的結構：



(式 3)，

其中 X 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組，且當 Y 為硫時，X 不為硫，R₂ 為 $-\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$ ，p 為 1~20 的整數；
該第三化合物具有如式4所示的結構：



(式 4)。

混合該第三化合物與一二價鈰金屬催化劑，以形成該非對稱性苯并三(硫族吩)化合物。

【第6項】 如申請專利範圍第 5 項所述之合成方法，進一步包含將該第一化合物、該第二化合物、該零價鈰金屬催化劑與該鹼性物質溶於一有機溶劑中。

【第7項】 如申請專利範圍第 5 項所述之合成方法，其中該零價鈰金屬催化劑係四(三苯基膦)鈰催化劑(Tetrakis(triphenylphosphine)palladium, Pd(PPh₃)₄)。

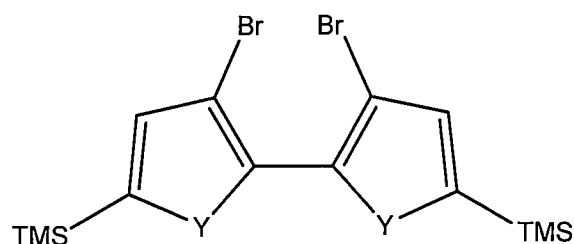
【第8項】 如申請專利範圍第 5 項所述之合成方法，其中該鹼性物質係選自碳酸鈉或碳酸鉀。

【第9項】 如申請專利範圍第 5 項所述之合成方法，進一步包含將該第三化合物與該二價鈰金屬催化劑溶於一有機溶劑中。

【第10項】 如申請專利範圍第 5 項所述之合成方法，其中該二價鈦金屬催化劑係[1,3-二(2,6-二異丙基苯基)咪唑-2-亞基]氯[3-苯基烯丙基]鈦(II)催化劑([1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]chloro[3-phenylallyl]palladium(II), Pd-IPr)。

【第11項】 一種非對稱性苯并三(硫族吩)化合物之合成方法，包含：

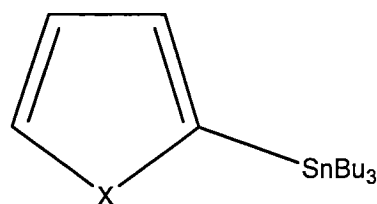
混合一第一化合物、一第二化合物與一零價鈦金屬催化劑，該第一化合物具有如式 5 所示的結構：



(式 5)，

其中 Y 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組；

該第二化合物具有如式 6 所示的結構：



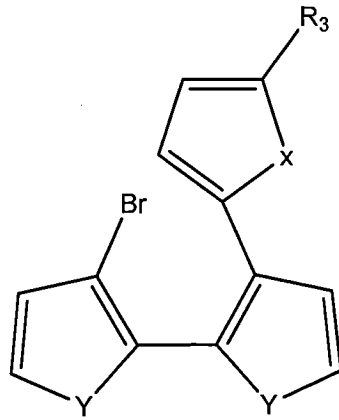
(式 6)，

其中 X 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組，且當 Y 為硫時，X 不為硫；

加入一取代基為 $-\text{COC}_q\text{H}_{2q+1}$ 或 $-\text{COOC}_r\text{H}_{2r+1}$ 的鹵氣

和氯化鋁，其中 q 為 1~12 的整數， r 為 1~12 的整數；

加入一季銨鹽以形成一第三化合物，該第三化合物具有如式 7 所示的結構：



(式 7) ，

其中 R_3 為 $-\text{COC}_q\text{H}_{2q+1}$ 或 $-\text{COOC}_r\text{H}_{2r+1}$ ， q 為 1~12 的整數， r 為 1~12 的整數；以及

混合該第三化合物與一二價鈰金屬催化劑，以形成該非對稱性苯并三(硫族吩)化合物。

【第12項】 如申請專利範圍第 11 項所述之合成方法，進一步包含將該第一化合物、該第二化合物與該零價鈰金屬催化劑溶於一有機溶劑中。

【第13項】 如申請專利範圍第 11 項所述之合成方法，其中該零價鈰金屬催化劑係四(三苯基膦)鈰催化劑 (Tetrakis(triphenylphosphine)palladium, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)。

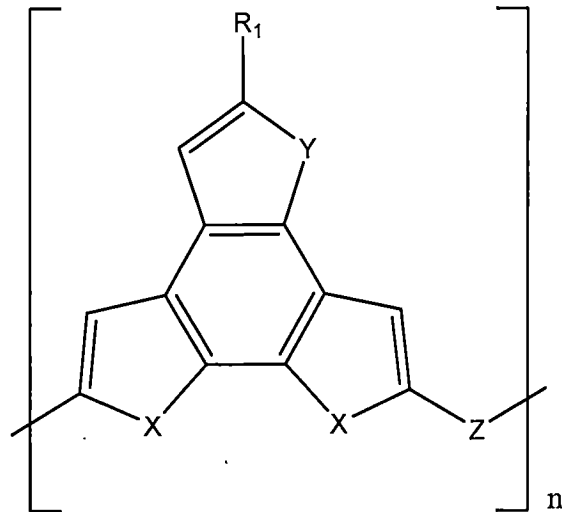
【第14項】 如申請專利範圍第 11 項所述之合成方

法，其中該季銨鹽係四正丁基氟化銨 (tetrabutylammonium fluoride, TBAF)。

【第15項】 如申請專利範圍第11項所述之合成方法，進一步包含將該第三化合物與該二價鈰金屬催化劑溶於一有機溶劑中。

【第16項】 如申請專利範圍第11項所述之合成方法，其中該二價鈰金屬催化劑係[1,3-二(2,6-二異丙基苯基)咪唑-2-亞基]氯[3-苯基烯丙基]鈰(II)催化劑 ([1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]chloro[3-phenylallyl]palladium(II), Pd-IPr)。

【第17項】 一種高分子，其具有式8所示的結構：

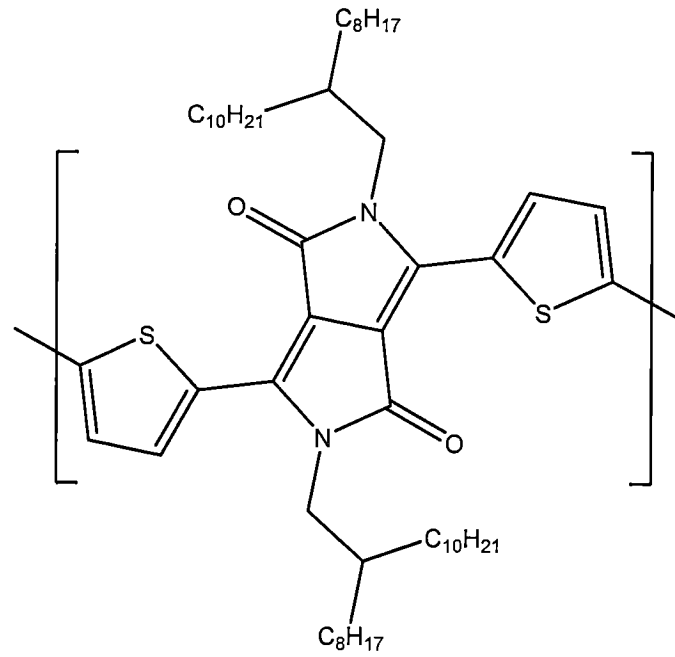


(式 8)，

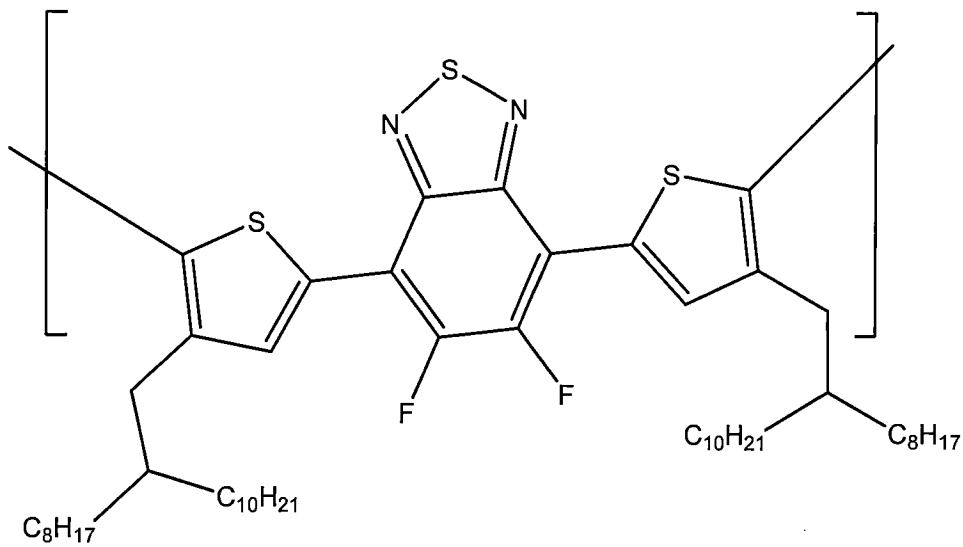
其中， R_1 為氫、 $-C_pH_{2p+1}$ 、 $-COC_qH_{2q+1}$ 或 $-COOC_rH_{2r+1}$ ， p 為 1~20 的整數， q 為 1~12 的整數， r 為 1~12 的整數， n 為 10~100 的整數，

X 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組；

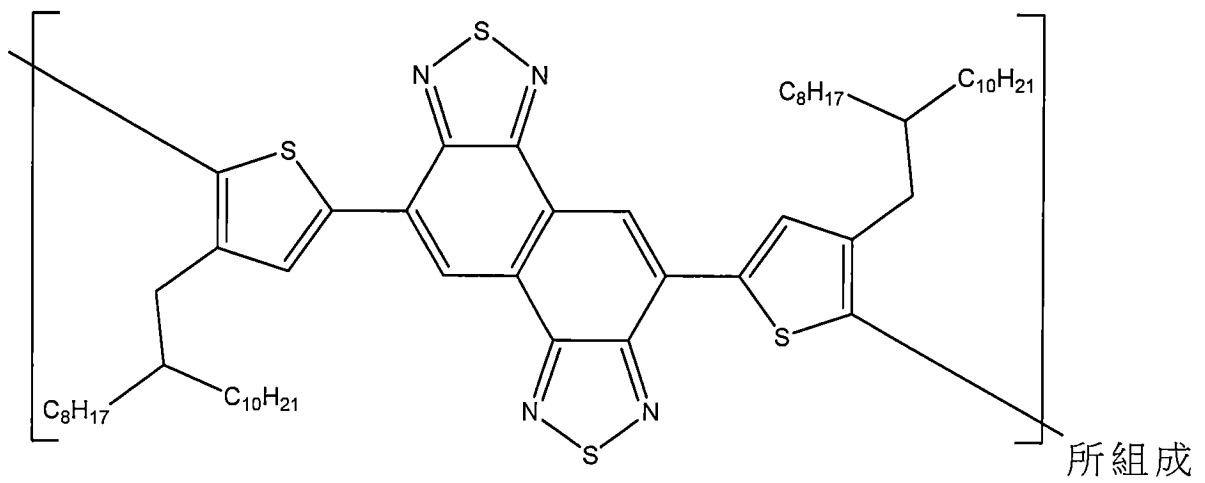
Y 係選自由氧、硫、硒及碲所組成的群組；



Z 係選自由



及



所組成

的群組。