

第八章 實驗部份

8.1 試藥

本實驗中所使用之起始藥品同第三章所述，均為商業化所購得，不經純化而直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 TEDIA 公司。

8.2 儀器

為了鑑定與測量本實驗所得樣品之特性，採用下列儀器：包括核磁共振光譜儀、薄層色層分析、紫外-可見光吸收光譜儀、螢光光譜儀等，均如第三章所述。廣角 X 光繞射儀(Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD)，係使用 BEDE D1 型繞射儀，銅鉀為光源，2000 W 的功率， $\lambda = 1.54\text{\AA}$ 。於室溫下量測塗佈於玻璃基材上之樣品繞射光譜。



8.3 合成部分

螢光單體 FL-TPA-(C11)₂ 以及 FL-DAN-(C11)₂ 之合成流程圖見 Scheme 5。磷光單體 Ir(F2OC11ppy)₃ 及主體分子 CA-C11 的合成途徑見 Scheme 6。

單體 FL-TPA-(C11)₂、FL-DAN-(C11)₂、Ir(F2OC11ppy)₃ 以及 CA-C11 的合成

2,7-Dibromo-9,9-di[11-hydroxyundecyl]-fluorene (3)

取一 100 mL 三頸瓶置入 35 mL 50 % NaOH 水溶液後，再加入 TBACl (tert-butyl ammonium chloride) (0.08 g) 做為相轉移催化劑、11-Bromo-1-undecanol (3.1 g, 12.34 mmol) 並攪拌 30 分鐘，隨後加入預先以 15 mL THF 溶解的 2,7-dibromofluorene (2.0 g, 6.17 mmol)，以加液漏斗緩慢滴入反應瓶內並持續攪拌，加熱至 70 ~ 80 °C 並通以氮氣反應一天。待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以

乙酸乙酯：正己烷 = 1:1 為沖提液做管柱層析純化得一淡黃色黏稠液體 2.6 g，產率 70.0 %。MS (EI-MS) m/z : 664.6。 $^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δ ppm) : 7.47 (d, 2H, aromatic protons), 7.42 (d, 4H, aromatic protons), 3.57 (t, 4H; $-\text{CH}_2\text{OH}$), 1.87 (m, 4H; $-\text{CH}_2$), 2.49 (q, 4H; $-\text{CH}_2$), 1.50 (m, 4H; $-\text{CH}_2$), 1.23-0.97 (m, 28H; $-\text{CH}_2$)。

N,N-Bis(4-methylphenyl)-N-(4-bromophenyl)amine (4)

取一 100mL 圓底瓶置入 4-bromoaniline (5.0 g , 29 mmol)、1-iodotoluene (15.84 g , 72.6 mmol)，以 1,10-phenanthroline (0.262 g, 1.44 mmol)和 CuCl (0.143 g , 1.44 mmol)做為助催化劑， KOH (13.04 g , 232 mmol)提供鹼性環境，並加入甲苯(Toluene) 40 mL 做為溶劑，加熱迴流 12 小時，待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用 MgSO_4 乾燥後濃縮，再以正己烷(hexane)為沖提液做管柱層析以純化，得一白色結晶產物 6.63 g，產率 64.7 %，熔點： 105°C 。 $^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δ ppm) : 7.24 (d, 2H, aromatic protons), 7.03 (d, 4H, aromatic protons), 6.95 (d, 4H, aromatic protons), 6.8 (d, 2H, aromatic protons), 2.28 (s, 6H, $-\text{CH}_3$)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 147.40, 144.91, 132.86, 131.90, 129.99, 124.66, 123.89, 113.59, 20.83。MS (EI-MS) m/z : 352.3。

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

取一 100 mL 雙頸瓶置入 化合物(4) (1 g , 2.8 mmol)，在真空中加熱乾燥後，用針筒抽取 20 mL 無水乾燥的 THF，以針筒打入反應瓶中，在 -78°C 下先攪拌 5 分鐘，然後抽取 1.6 M 正丁基鋰(n-butyllithium) (3.0 mL , 3.55 mmol)在 -78°C 的環境下緩慢滴入反應瓶中，攪拌 1 小時，此時可見澄清的溶液會變成白色混濁，之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (0.66 mL, 3.55 mmol) 在 -78°C 的環境下緩慢滴入反應瓶中，然後緩慢回至室溫反應 8 小時。待反應完成，用水除去尚未反應掉

的正丁基鋰，再分別用水及乙醚萃取，收集有機層用無水 MgSO_4 乾燥後濃縮，以正己烷為沖提液做管柱層析，純化可得到白色結晶 0.48 g，產率 41.0%，熔點：156 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δ ppm) : 7.24 (d, 2H, aromatic protons), 7.03 (d, 4H, aromatic protons), 6.95 (d, 4H, aromatic protons), 6.8 (d, 2H, aromatic protons), 2.28 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.36 (s, 12H, $-\text{CH}_3$)。 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 150.96, 144.88, 135.80, 133.10, 129.97, 125.28, 120.52, 83.46, 24.88, 20.90。 MS (EI-MS) m/z: 399.34。

2-(9-anthryl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (6)

此步驟同上述化合物(5)的作法。唯改變起始物為 9-bromoanthracene (6 g, 23.8 mmol)，1.6 M n-BuLi (22.3 mL, 35.7 mmol), 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (6 mL, 35.7 mmol)。待反應完成後，用水除去尚未反應掉的正丁基鋰，再分別用水及乙醚萃取，收集有機層用無水 MgSO_4 乾燥後濃縮，以乙酸乙酯：正己烷 = 1：5，純化可得到白色結晶 3.81 g，產率 88.0%，熔點：132 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δ ppm) : 7.44-8.47 (m, 9H, aromatic protons), 1.57 (s, 12H, $-\text{CH}_3$)。 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 135.8, 131.1, 129.4, 128.8, 128.3, 125.8, 124.9, 84.4, 25.2。 MS (EI-MS) m/z : 304.2。

2,7-di-[N,N-Bis(4-methylphenyl)-N-(4-phenyl)amine]-9,9-di(11-hydroxyundecyl)-fluorene (FL-TPA-(C11)₂) :

取一 50 mL 雙頸瓶，並於手套箱中量取 化合物(5) (0.72 g , 1.8 mmol)、化合物(3) (0.6 g , 0.9 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.01 g , 0.0086 mmol)、 K_2CO_3 (0.31 g , 2.25 mmol)及界面活性劑 Aliquat 336 (0.07 g , 0.20 mmol)，反應架設好後，用針筒注入 20 mL 乾燥無水的甲苯及 4 mL degas 去離子水，在除氧除水過後的氬氣下加熱至 85°C，迴流反應 1 天。待反應完成後，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用無水 MgSO_4 乾燥後濃縮，

以乙酸乙酯：正己烷 = 1：5，純化可得到油狀液體 0.80 g，產率 82.3 %。
 $^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δ ppm)：7.03-7.73 (m, 30H, aromatic protons), 3.57-3.61 (t, 4H, fluorene- CH_2), 2.34 (s, 12H, $-\text{CH}_3$), 0.71-2.05 (m, 20H, fluorene- CH_2 - (CH_2)_m- CH_2OH , alkyl protons)。 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)：151.50, 145.21, 139.57, 134.64, 132.48, 129.86, 127.54, 124.54, 122.81, 120.74, 119.78, 62.99, 55.11, 40.46, 32.70, 30.01, 29.71, 25.64, 23.78, 20.79。元素分析(EA), $\text{C}_{75}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_2$, 理論值: C, 85.83; H, 8.45; N, 2.67。實際值: C, 85.32; H, 9.04; N, 2.72。MS (Fab-MS) m/z ：1049.5。

2,7-di-[9-anthryl]-9,9-di(11-hydroxyundecyl)-fluorene (FL-DAN-(C11)₂) :

此步驟同上述化合物(FL-TPA-(C11)₂)的作法。唯改變起始物為化合物(6) (0.55 g, 1.8 mmol)、化合物(3) (0.6 g, 0.9 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.01 g, 0.01 mmol)、 K_2CO_3 (0.31 g, 2.25 mmol)及界面活性劑 Aliquat 336 (0.07 g, 0.20 mmol)。待反應完成後，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用無水 MgSO_4 乾燥後濃縮，以乙酸乙酯：正己烷 = 1：15，純化可得到油狀液體 0.45 g，產率 56.6 %，熔點：156 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δ ppm)：7.26-8.54 (m, 22H, aromatic protons), 3.57-3.61 (t, 4H, fluorene- CH_2), 2.34 (s, 12H, $-\text{CH}_3$), 0.93-2.05 (m, 20H, fluorene- CH_2 -(CH_2)_m- CH_2OH , alkyl protons)。 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)：151.06, 140.33, 137.57, 131.42, 130.32, 130.02, 128.40, 126.86, 126.50, 126.10, 125.31, 125.09, 119.70, 63.05, 55.39, 40.36, 32.74, 29.97, 29.50, 25.65, 24.11。元素分析(EA), $\text{C}_{63}\text{H}_{70}\text{O}_2$, 理論值: C, 88.06; H, 8.21; O, 3.72。實際值: C, 88.38; H, 9.01; N, 2.72。MS (Fab-MS) m/z ：887.3。

2-bromo-3-(11-hydroxyundecyloxy)-pyridine (7)

取一 100 mL 單頸瓶置入 2-Bromo-3-pyridinol (7.0 g, 40.2 mmol), 11-Bromo-1-undecanol (10.10 g, 40.2 mmol), K_2CO_3 (13.89 g, 100.5 mmol)並攪拌 30 分鐘，隨後加入 50 mL CH_3CN (acetonitrile)，加熱至 80 °C 反應一天。

待反應結束，分別用 5 %稀鹽酸及乙酸乙酯萃取，收集有機層用 MgSO_4 乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯：正己烷 = 1：20 為沖提液做管柱層析純化可得白色結晶 12.53 g，產率 91.0 %，熔點：75 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δ ppm)：7.21-8.03 (q, 4H, aromatic protons), 4.03-4.13 (t, 2H; $-\text{OCH}_2$), 3.69-3.74 (t, 2H; $-\text{CH}_2\text{OH}$), 2.99 (s, 1H; $-\text{OH}$), 1.35-1.96 (m, 18H; $-\text{CH}_2$)。 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)：25.53, 25.61, 28.57, 28.95, 29.30, 32.47, 62.38, 69.05, 119.38, 123.22, 132.67, 140.54, 152.24。 MS (EI-MS) m/z ：344.3。

11-[[2-(2,4-difluorophenyl)-3-pyridyl]oxy]-1-undecanol (6)

此步驟同上述化合物(FL-TPA-(C11)₂)的作法。唯改變起始物為化合物(5) (7.0 g, 20.33 mmol)、2,4-difluorophenylboronic acid (3.21 g, 20.33 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.01 g, 0.01 mmol)、 K_2CO_3 (5.6 g, 40.66 mmol)及界面活性劑 Aliquat 336(0.35 g, 1.0 mmol)。待反應完成後，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用無水 MgSO_4 乾燥後濃縮，以乙酸乙酯：正己烷 = 1：2，純化可得到油狀液體 6.39 g，產率 83.3 %，熔點：156 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δ ppm)：6.79-8.24 (m, 6H, aromatic protons), 3.91-3.98 (t, 2H; $-\text{OCH}_2$), 3.55-3.59 (t, 2H; $-\text{CH}_2\text{OH}$), 1.02-1.83 (m, 18H; $-\text{CH}_2$)。 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)：25.67, 25.82, 28.83, 29.08, 29.14, 29.34, 29.39, 29.49, 32.69, 62.83, 68.44, 103.26, 106.45, 110.86, 111.18, 119.45, 123.72, 132.28, 141.00, 153.36, 162.80, 171.33。元素分析(EA)， $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{F}_2\text{NO}_2$ ，理論值：C, 70.00; H, 7.74; N, 3.71。實際值：C, 69.32; H, 8.98; N, 3.52。 MS (EI-MS) m/z ：377.47。

磷光單體 $\text{mer-Ir}(\text{F}_2\text{OC11ppy})_3$ 的合成步驟：

取一 100 mL 雙頸瓶置入化合物(8) (5.35 g, 14.17 mmol)、Iridium trichloride hydrate (1.00 g, 2.83 mmol)、以乙氧基乙醇(2-ethoxyethanol)與水以 3：1 混合，取 30 mL 為溶劑，在氫氣的環境，140 °C 油浴下反應兩天。待反應結束，用去離子水及二氯甲烷萃取，收集有機層用 MgSO_4 乾燥後濃

縮除去所有的二氯甲烷。此時再加入化合物(8) (5.35 g, 14.17 mmol)以及 silver trifluoromethanesulfonate (1.45 g, 5.66 mmol)、Sodium carbonate (1.50 g, 14.17 mmol), 165 °C 油浴下迴流反應 36 小時。溫度降回室溫後, 用去離子水及二氯甲烷萃取, 收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮, 再以乙酸乙酯: 二氯甲烷(dichloromethane) = 2:1 為沖提液做管柱層析純化可得油狀黏稠液體 1.80 g, 產率 48.0%。¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δ ppm): 6.32-8.71 (m, 18H, aromatic protons), 3.91-3.98 (t, 2H; -OCH₂), 3.58-3.66 (t, 8H; -CH₂OH), 1.21-1.98 (m, 54H; -CH₂)。 ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 25.66, 26.14, 28.96, 29.27, 29.35, 29.40, 29.51, 29.91, 32.68, 62.91, 69.03, 97.64, 108.48, 112.03, 113.63, 122.12, 136.53, 142.95, 156.31, 161.87, 166.67, 179.91。元素分析(EA)·C₆₆H₈₇N₃O₆IrF₆, 理論值: C, 59.85; H, 6.66; N, 3.17。實際值: C, 58.90; H, 6.91; N, 3.12。MS (MALDI, DCTB matrix) *m/z*: 1324.6。

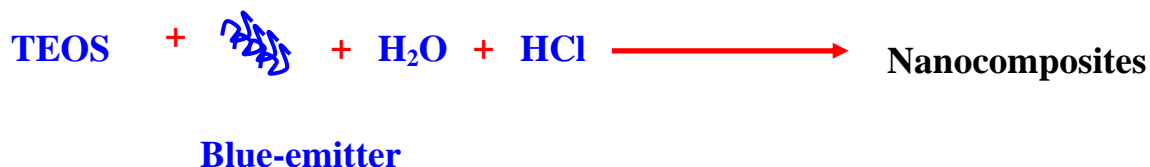
主體分子 *9-N-11-hydroxyundecyl-carbazole* (CA-C11) 的合成步驟:

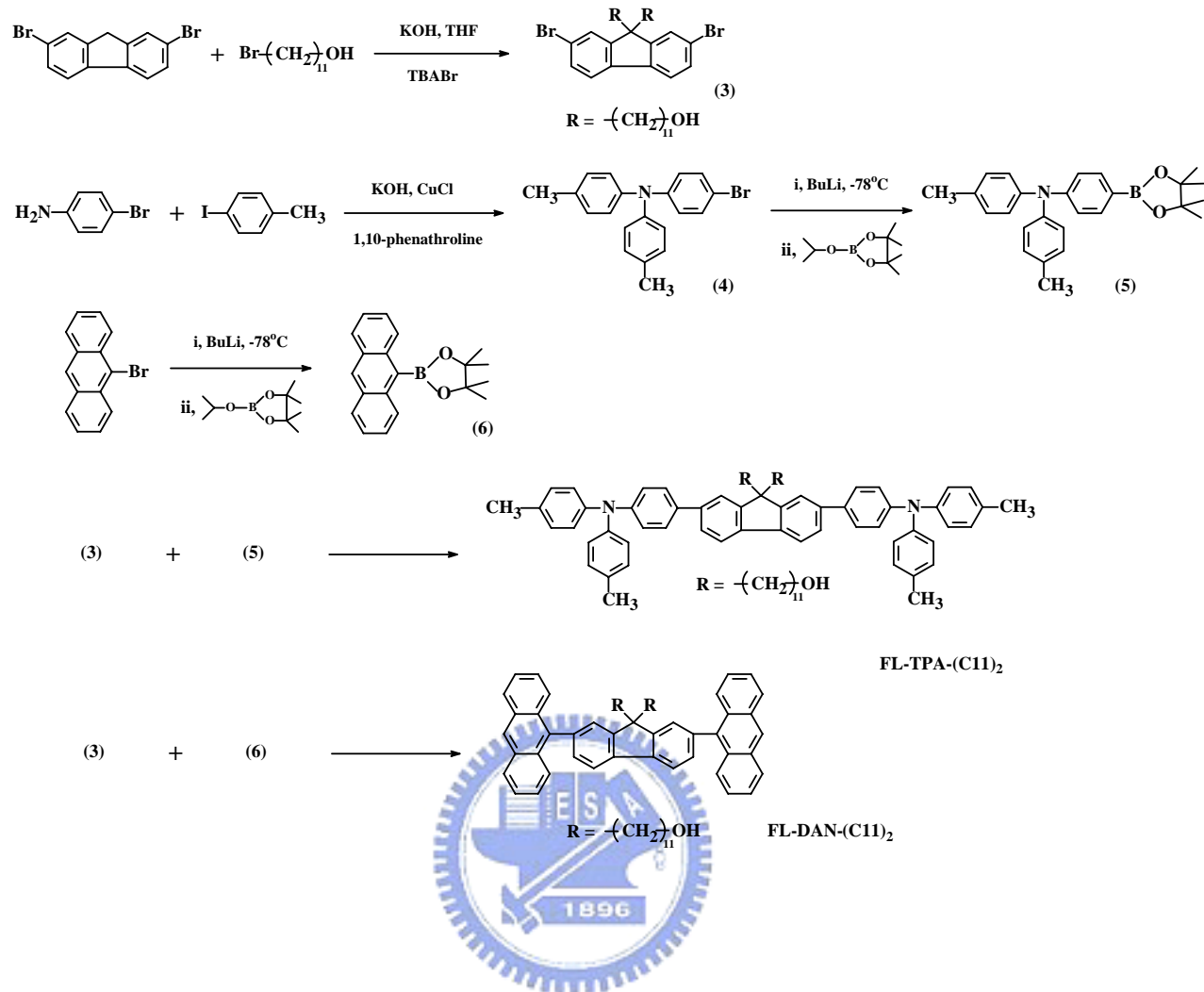
此步驟同上述化合物(1)的作法。唯改變起始物為 11-Bromo-1-undecanol (7.51 g, 29.90 mmol)、carbazole (5.00 g, 29.90 mmol)、tetrabutylammonium bromide (TBABr) (0.19 g, 0.6 mmol) 以及 50 wt% NaOH 30 mL。待反應完成後, 再分別用稀鹽酸中和及乙酸乙酯萃取, 收集有機層用無水 MgSO₄ 乾燥後濃縮, 以乙酸乙酯: 正己烷 = 1:2, 純化可得到白色結晶 9.28 g, 產率 93.0%, 熔點: 78 °C。¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δ ppm): 7.21-8.14 (m, 8H, aromatic protons), 4.27-4.32 (t, 4H; -CH₂OH), 3.60-3.65 (t, 4H; -CH₂), 1.25-1.90 (m, 18H; -CH₂)。 ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 27.20, 27.24, 27.16, 29.64, 29.66, 29.70, 29.96, 30.18, 32.78, 46.22, 62.88, 109.04, 117.88, 119.76, 124.03, 125.06, 140.82。元素分析(EA), C₂₃H₃₁NO, 理論值: C, 81.85; H, 9.26。實際值: C, 80.93; H, 10.12。MS (EI-MS) *m/z*: 337.4。

8.4 溶膠-凝膠(sol-gel)製程

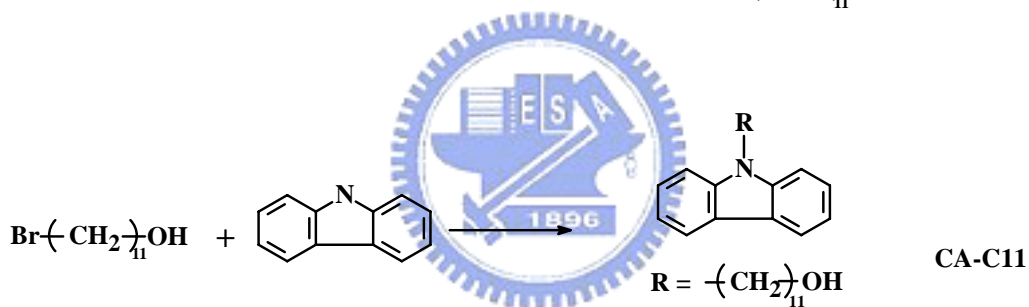
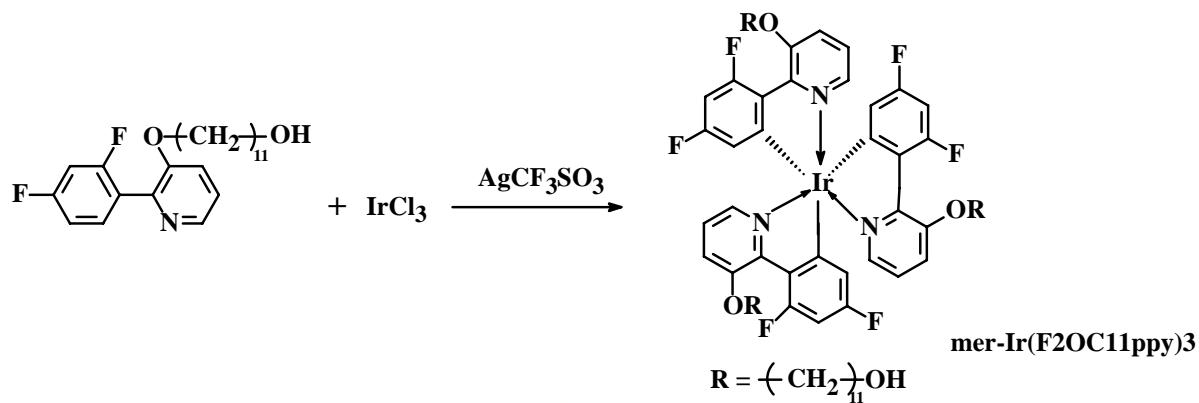
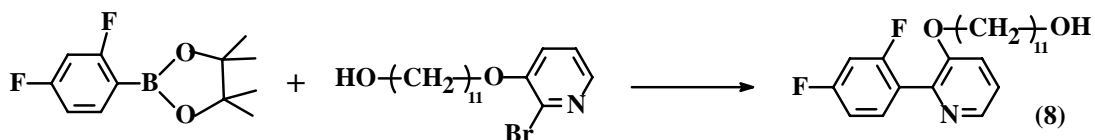
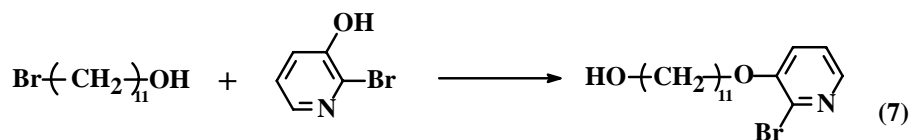
此實驗的合成配方為參考 Brinker, C. J. 等人在 2003 年於 *J. Am. Chem. Soc.* 所發表的論文 [114]，以中性的界面活性劑做為有機模版，在酸性的環境中合成出具有高度規則性的奈米複合中孔洞矽材。實驗步驟如下（以磷光系統為例）：

首先製備一恆溫 40°C 水浴，依照當量比 1 TEOS : 30 THF : 5 H₂O : 0.1 HCl : 3 Ir(F2OC11ppy)₃ 調配好每一反應物的計量，首先以 2 mL THF 溶解 0.3 g Ir(F2OC11ppy)₃，並加入預先以去離子水配好的 2N HCl，最後滴入矽源 tetraethyl orthosilicate (TEOS, Si(OC₂H₅)₄, 0.11 g)，此時可見溶液略呈現混濁狀態。攪拌 2-5 小時即可結束反應。最後將所得溶液以旋轉塗佈的方式，成膜於石英或玻璃基版上，再進行光學及元件測試。當旋轉塗佈成膜之後，由於溶劑會逐漸的揮發並導致所謂的溶劑揮發誘導自組裝現象，有機模版與矽源之間將可形成分子間作用力而變成規則狀的六角柱堆積。TEM 試片則是將上述玻璃基版上的膜小心的刮下，置於 550°C 高溫爐管中加熱鍛燒 6 小時，再分散於乙醇溶液中，置於銅鈹上觀測。小角度 X-ray 分析則是先將上述合成液稀釋十倍，以 1000 r.p.m. 轉速成膜，待十分鐘後溶劑揮發殆盡時，再旋轉塗佈一次成膜於其上，重複此動作五次，抽真空之後即可測量。註：螢光系統中的劑量為當量比 1 TEOS : 30 THF : 5 H₂O : 0.1 HCl : 4 螢光分子。





Scheme 5. 發光單體 FL-TPA-(C11)₂ 以及 FL-DAN-(C11)₂ 的合成途徑



Scheme 6. 磷光單體 $\text{Ir}(\text{F}_2\text{OC}_{11}\text{ppy})_3$ 以及主體分子 CA-C11 的合成途徑