

## 第二章 實驗部分



## 2-1 實驗藥品

表 2-1. 本實驗所用的化學藥品

藥品名稱	廠商
Bromine	ACROS
1-Bromohexane	ACROS
2,5-Dibromo-p-xylene	ACROS
1,4-DimethoxyBenzene	ACROS
Flourene	TCI
Magnesium sulfate, anhydrous	SHOWA
Potassium tert-butoxide	ACROS
N-bromo succinimide	ACROS
FeCl <sub>3</sub>	SHOWA
Sulfuric acid	TEDIA
Iodine	SHOWA
Iodic acid	Lancaster
2-Methyl-but-3-yn-2-ol	ACROS
Triphenyl phosphine	Lancaster
Copper iodide	Ferak
Palladium bis(triphenylphosphine) dichloride	ACROS
Potassium carbonate	Riedel de Haen
Potassium hydroxide	ACROS
Palladium(II) acetate	Merck
Tri- <i>o</i> -tolylphosphine	TCI
4-Vinylpyridine	ACROS
1,4-Dibromobenzene	Lancaster

表 2-2.本實驗所使用的溶劑種類

溶劑	廠商
Acetone	Aldrich
Chloroform	Aldrich
Dichloromethane	Fisher scientific
Ethyl Acetate	Janssen
<i>n</i> -Hexane	Lancaster
Tetrahydrofuran (THF)	TEDIA
Triethylamine	TEDIA
1,4-dioxane	ACROS
Propylene carbonate	Lancaster
Diisopropylamine	ACROS
Acetic acid	Aldrich
Cyclohexane	Ferak

註：無水的THF是以金屬鈉乾燥，煮沸蒸餾而得。無水的Et<sub>3</sub>N是以K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>乾燥，煮沸蒸餾而得。

## 2-2 實驗儀器

### 1.真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)

### 2.核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer)

型號：Varian 300 型

檢驗方法：將Sample溶於*d*-chloroform中，利用所測得之<sup>1</sup>H與<sup>13</sup>C光譜判斷化合物之結構與純度。化學位移單位為ppm，偶合常數單位為Hz，並以CDCl<sub>3</sub>為內標(<sup>1</sup>H δ = 7.24 ppm，<sup>13</sup>C δ = 77 ppm)。s代表singlet，d

代表doublet，t代表triplet，m代表multiplet。

3.元素分析儀 (Elemental Analyzer)：Perkin-Elmer 240C 型

4.循環伏安電化學儀 (Cyclic Voltammeter，CV)

5.紫外光-可見光光譜儀 (Ultraviolet-Visible Spectrophotometer)

型號：Perkin-Elmer Lambda 9 型

6.螢光儀 (Fluorescence Spectrometer)

型號：Hitachi F-4500

7.熱重量分析儀 (Thermogravimetric Analyser，TGA)

型號：Du Pont TGA 2950 型

8.示差掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimeter，DSC)

型號：Perkin Elmer Pyris 7 型



DSC 是分析熱向性液晶之熱力學性質之有效利器。使用儀器前先作儀器校正，接著將待測之樣品稱重在 1.5~5.0mg 之間，將其裝在金屬鋁盤中加蓋密閉後便可進行量測，並從吸熱或放熱的熱分析圖形，得之其熱焓值之大小，及相轉變時的溫度。DSC 分析只可觀察相變化之存在，並無法鑑定出液晶相之轉移 (可能有結晶相-結晶相轉換)，因此液晶相之確定須輔以其他儀器如偏光顯微鏡，X-射線繞射等。

9.偏光顯微鏡 (Polarized optical microscope)

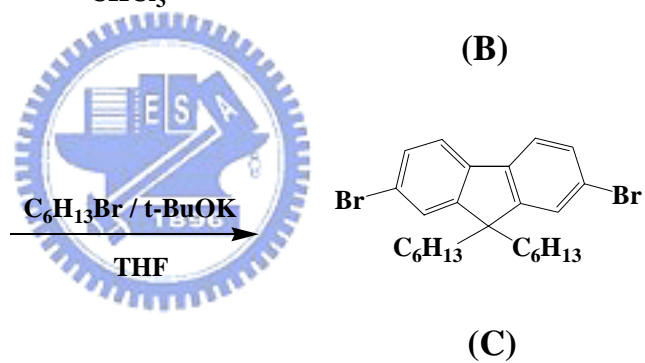
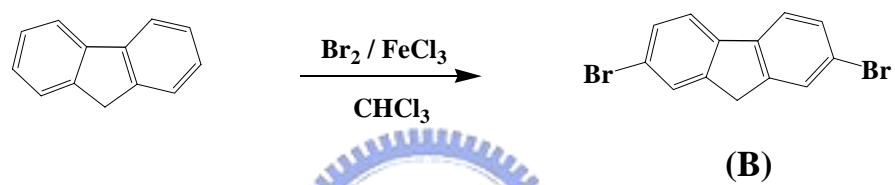
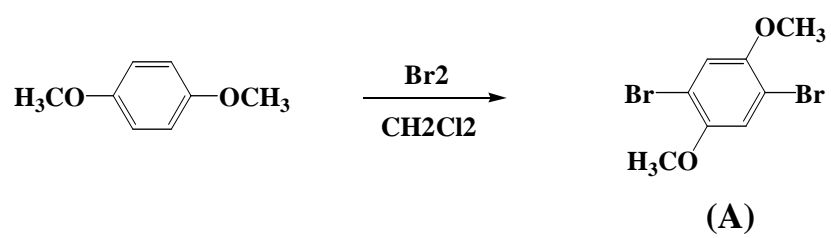
型號：LEICA DMLP

偏光顯微鏡以兩片偏光片配合 Mettler FP900 與 FP82HT 組合之加熱裝置，觀察樣品在加熱或冷卻過程中光學條紋之變化。可初步判斷樣品是否具有液晶性質及其液晶相種類與溫度範圍。兩片偏光片（下稱為 Polarizer，上稱為 Analyzer)的偏光角度差通常調為  $90^{\circ}\text{C}$ 。偏光顯微鏡之主要分析原理：在交叉偏光的兩片偏光片中的試樣，若是等向性的，光無法透過，顯微鏡下呈黑暗;反之，試樣若具有雙折光性，光則可通過，顯微鏡下可呈現條紋。液晶相較具有規則排列，為異向性，因此具有雙折光性。

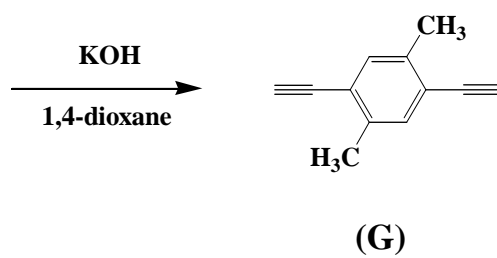
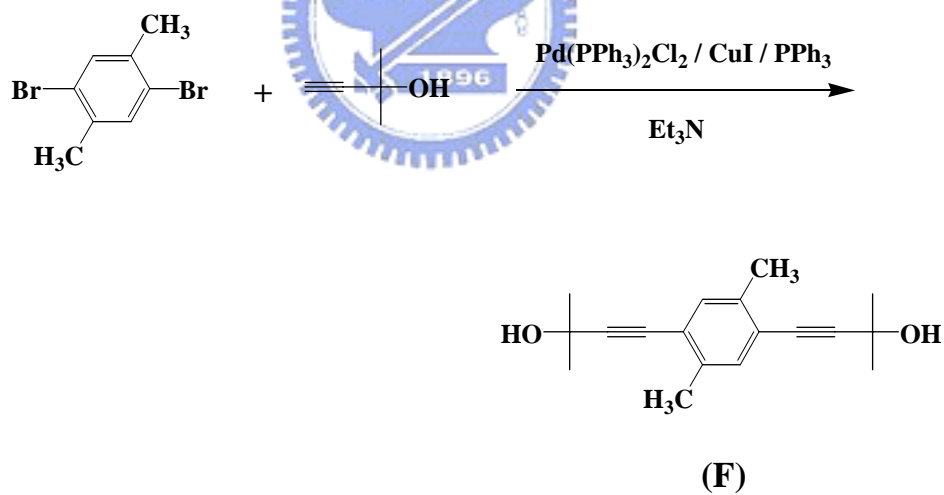
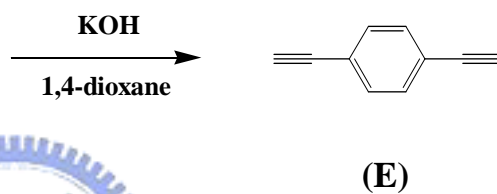
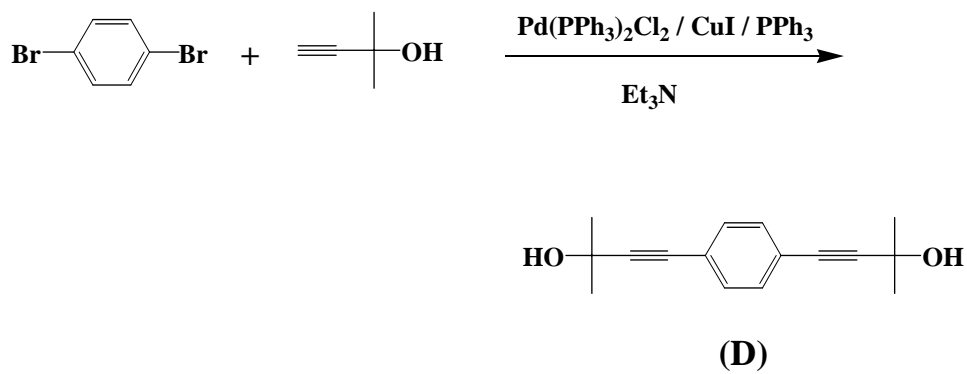


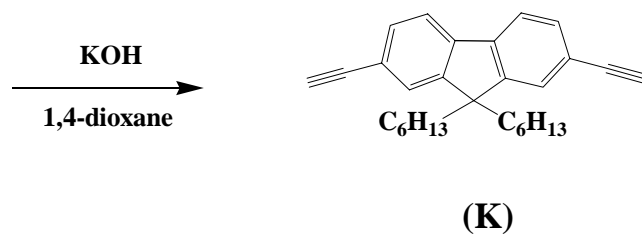
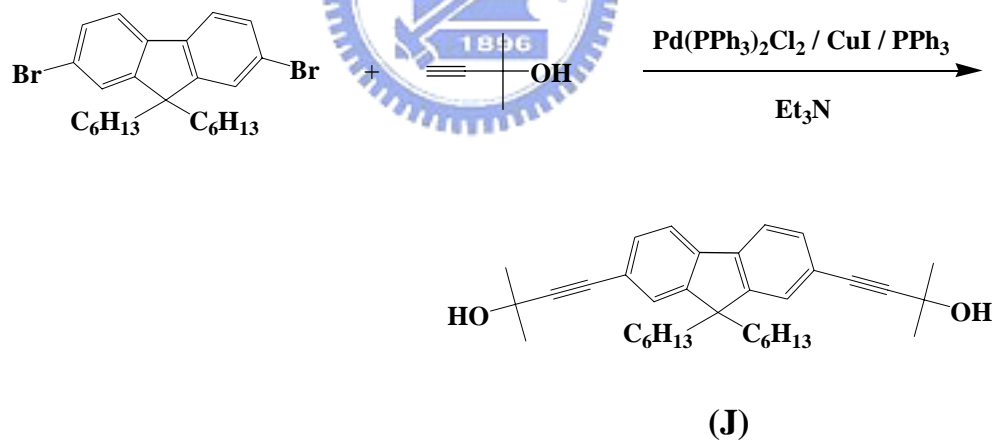
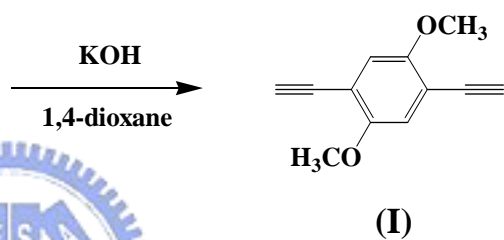
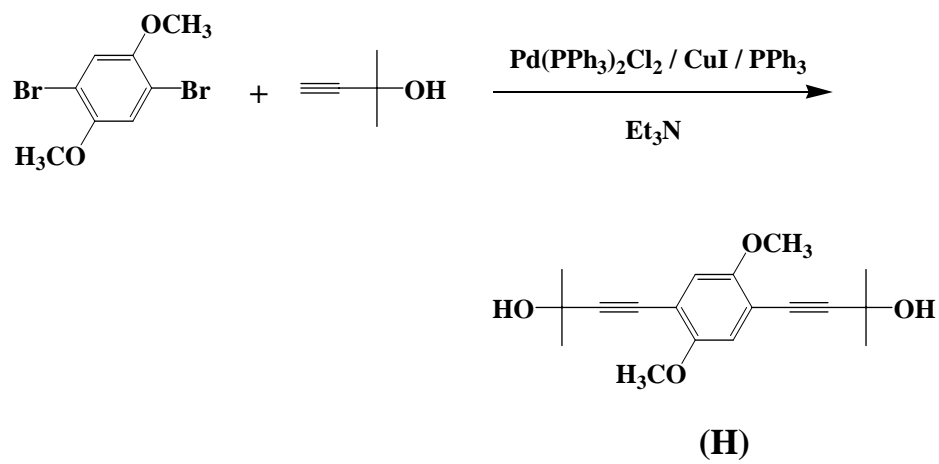
## 2-3 合成流程

流程一



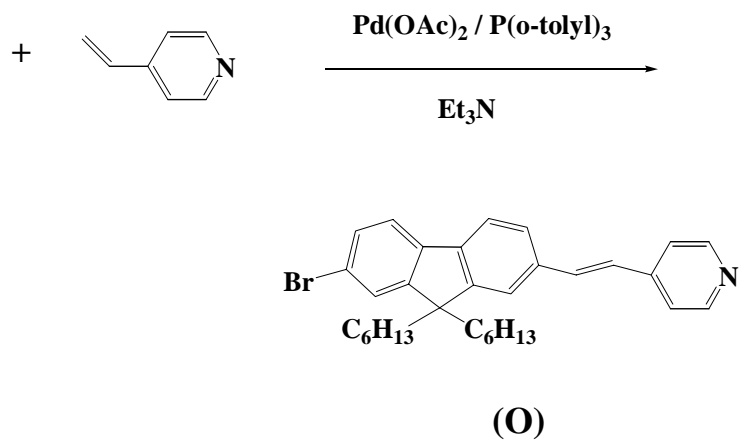
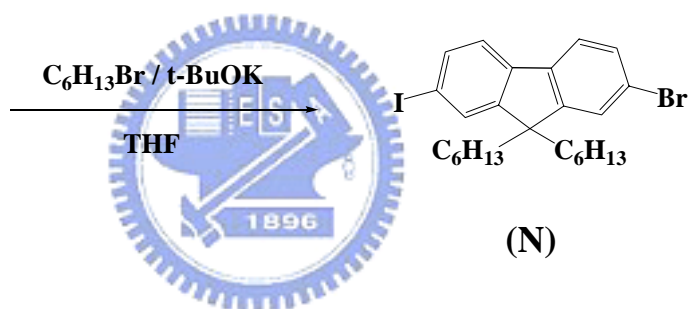
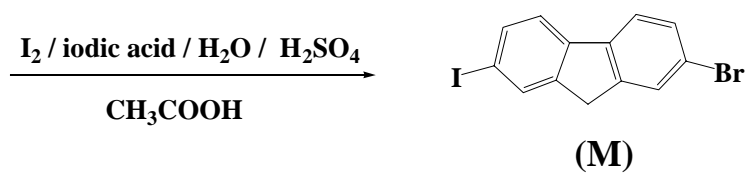
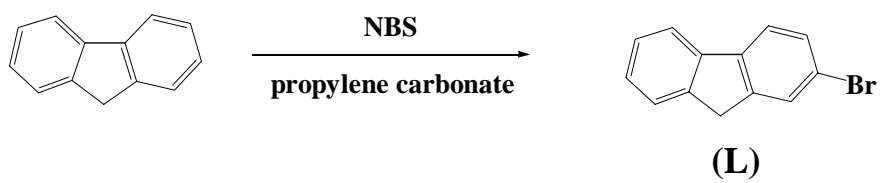
流程二



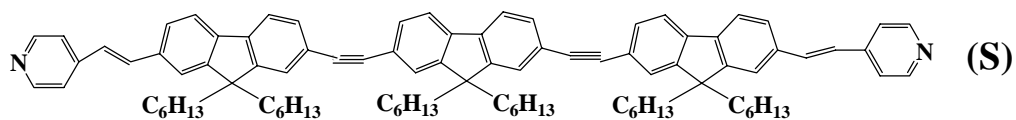
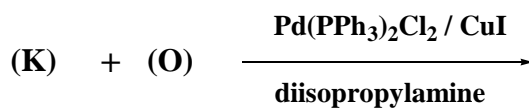
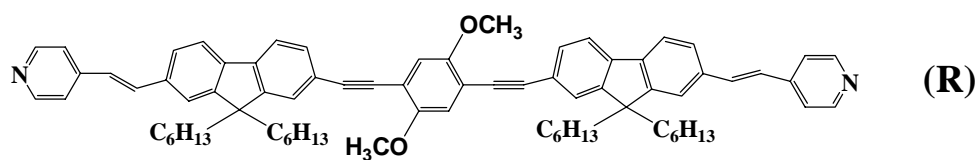
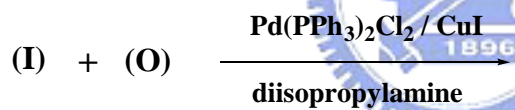
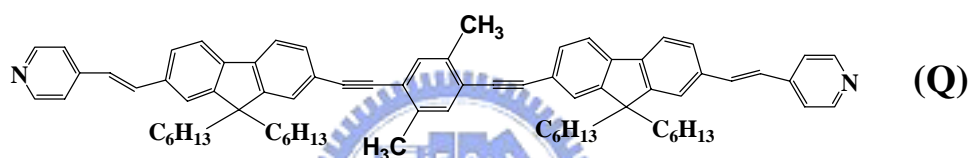
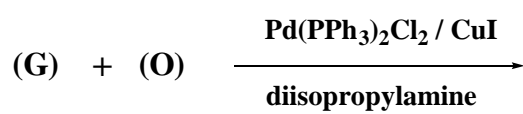
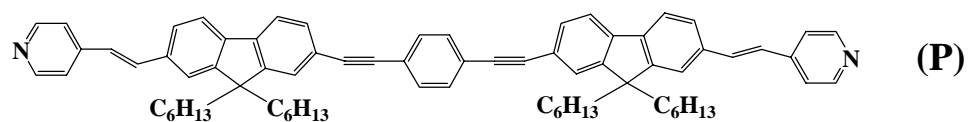
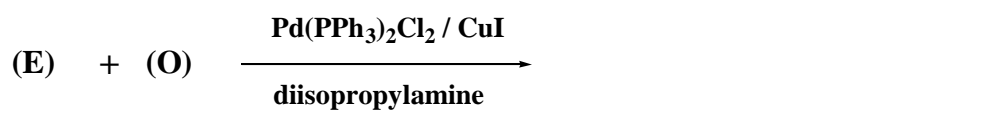




流程三



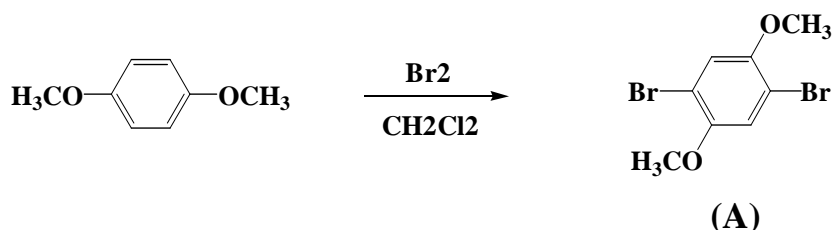
流程四



## 2-4 合成步驟

### 流程一：

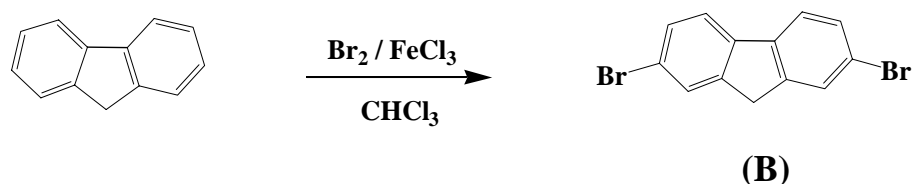
#### (A)的合成步驟



取 1,4-dimethoxy-benzene ( 3.5 克，28.6 毫莫耳) 溶於二氯甲烷 30 毫升，再慢慢滴入以 20 毫升二氯甲烷稀釋的溴 ( 3.9 毫升，57.4 毫莫耳)，在室溫下反應 24 小時後，再加入飽和的 sodium bisulfite 水溶液，直到溶液變為透明無色，再以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷再結晶，可得乳白色固體 ( 7.7 克，27.4 毫莫耳)，產率 90%。

$^1\text{H NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) : 3.82 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 7.09 (s, H,  $-\text{C}_6\text{H}_2-$ ).

#### (B)的合成步驟

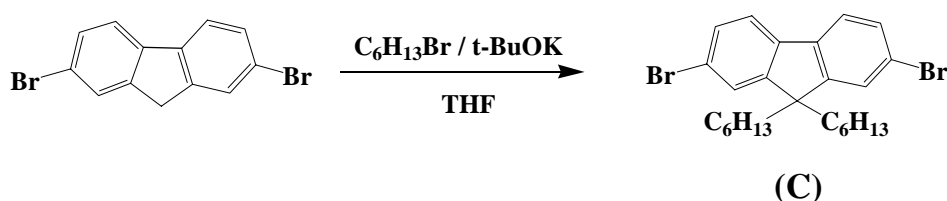


取 fluorene (10 克，60.2 毫莫耳)、 $\text{FeCl}_3$  (0.15 克，0.921 毫莫耳) 溶於三氯甲烷 70 毫升，再冰浴下慢慢滴入以 20 毫升三氯甲烷稀釋的溴 (6.48 毫升，126.1 毫莫耳)，在室溫下反應 6 小時後，再加入飽和的  $\text{NaHSO}_4$  水溶液，直到溶液變為淡黃色溶液，再以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，

以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以二氯甲烷再結晶，可得淡橘白色固體 (11.4 克，35.2 毫莫耳)，產率 58.5%。

**$^1\text{H}$  NMR (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) :** 7.67 (s, 2H, fluorene) , 7.60 (d, 2H, flourene,  $J=$  8.1Hz) , 7.5 (d, 2H, fluorene,  $J=$  8.1Hz) , 3.87 (s, 2H,  $-\text{CH}_2$ ) 。

### (C)的合成步驟

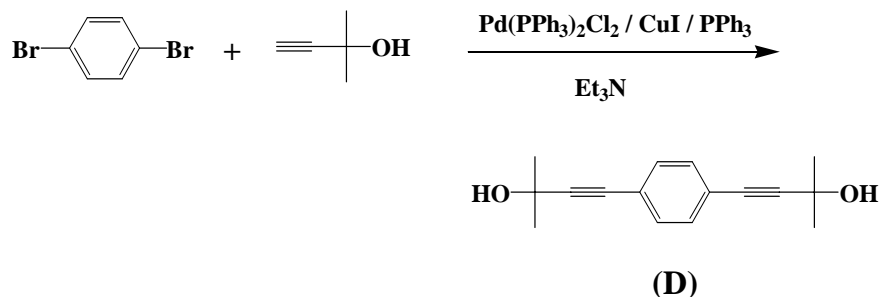


取 2,7-dibromo-9H-fluorene (5.3 克，16.4 毫莫耳) 及 potassium *tert*-butoxide (4.23 克，37.7 毫莫耳) 共置於反應瓶中，在氮氣下加入 THF(100 毫升)當溶液，加熱至 60℃ 後，再加入 hexanyl bromide (5.05 毫升，36.1 毫莫耳)，溶液顏色由紅轉淡，加熱至迴流 20 小時後，回到室溫，抽乾 THF，以 Hexane 及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷做管柱層析分離得乳白色固體(7.1 克，14.5 毫莫耳)，產率 88.4%。

**$^1\text{H}$  NMR (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) :** 7.50(d, 2H, fluorene,  $J=$  8.7Hz) , 7.43 (d, 2H, flourene,  $J=$  8.4Hz) , 7.42 (s, 2H, fluorene,) , 1.92~1.86 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ) , 1.14~1.01(m, 12H,  $-\text{CH}_2$ ) , 0.76(t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ) , 0.58~0.51(br, 4H,  $-\text{CH}_2$ ) 。

## 流程二：

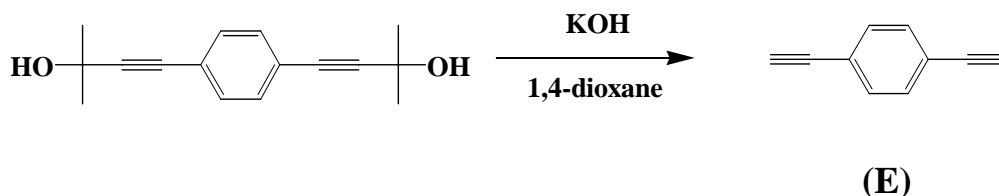
### (D)的合成步驟



取 1,4-dibromobenzene (5 克，21.2 毫莫耳)、CuI(0.12 克，0.636 毫莫耳)、 $\text{PPh}_3$ (0.222 克，0.848 毫莫耳)共置於反應瓶中，在氮氣下加入乾燥過的 $\text{Et}_3\text{N}$  100 毫升，再加入 $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.3 克，0.424 毫莫耳)及 2-methyl-3-butyn-2-ol(6.12 毫升，63.6 毫莫耳)加熱到  $70^\circ\text{C}$  迴流 20 小時，回到室溫後，先抽乾 $\text{Et}_3\text{N}$ ，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，得黑褐色液體。用二氯甲烷作管柱層析分離得淡黃色固體(3.7 克，15.3 毫莫耳)，產率 72.8%。

$^1\text{H NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7.32(s, 4H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ) , 1.59 (s, 12H,  $\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$ ) 。

### (E)的合成步驟

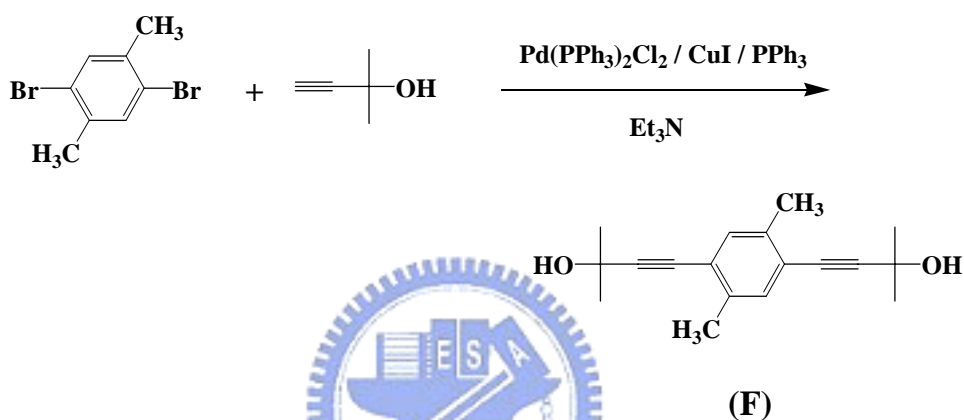


將 (D) (3.7 克，15.3 毫莫耳)及  $\text{KOH}$  (2.57 克，45.9 毫莫耳)共置於反應瓶中，以 1,4-dioxane(100 毫升)當溶劑，加熱迴流至  $100^\circ\text{C}$ ，24 小時

後，冷卻至室溫，先將 1,4-dioxane 抽乾，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷作管柱層析分離得白色固體 (1.23 克，9.76 毫莫耳)，產率 63.8%。

$^1\text{H NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7.42(s, 4H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ) , 3.15 (s, 2H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ) 。

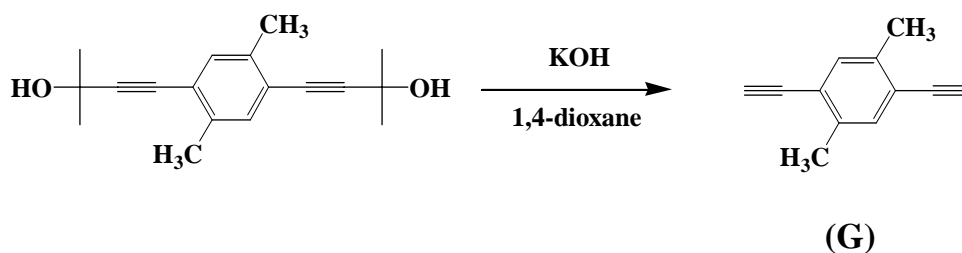
### (F)的合成步驟



取 2,5-dibromo-*p*-xylene(5 克，18.9 毫莫耳)  $\text{CuI}$ (0.108 克，0.568 毫莫耳)、 $\text{PPh}_3$ (0.2 克，0.758 毫莫耳)共置於反應瓶中，在氮氣下加入乾燥過的  $\text{Et}_3\text{N}$  100 毫升，再加入  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.3 克，0.424 毫莫耳)及 2-methyl-3-butyn-2-ol(5.54 毫升，56.8 毫莫耳)加熱到  $70^\circ\text{C}$  迴流 20 小時，回到室溫後，先抽乾  $\text{Et}_3\text{N}$ ，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，得黑褐色液體。用二氯甲烷作管柱層析分離得淡黃色固體(3.4 克，12.6 毫莫耳)，產率 66.5%。

$^1\text{H NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7.19(s, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_2-$ ) , 2.31 (s, 6H,  $\text{Ar}-\underline{\text{CH}_3}$ ) , 1.61(s, 12H,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ) 。

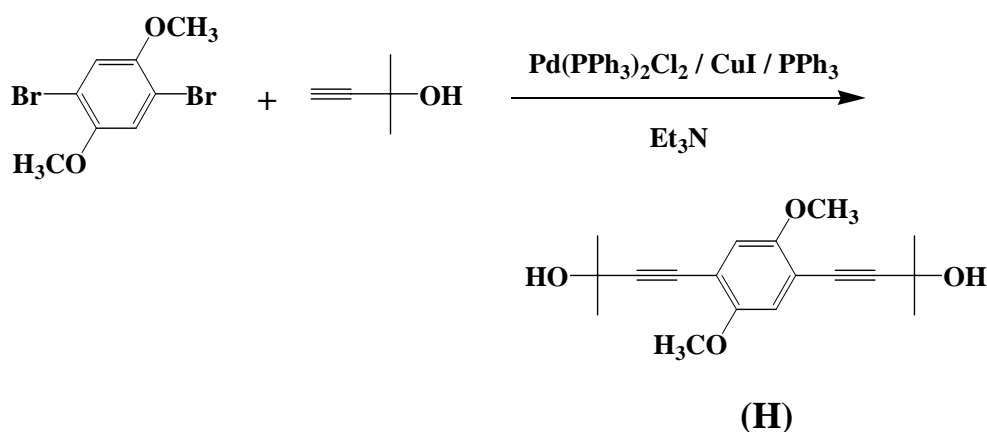
### (G)的合成步驟



將 (F) (3.3 克, 12.2 毫莫耳)及 KOH (2.06 克, 36.7 毫莫耳)共置於反應瓶中, 以 1,4-dioxane(100 毫升)當溶劑, 加熱迴流至 100°C, 24 小時後, 冷卻至室溫, 先將 1,4-dioxane 抽乾, 以二氯甲烷及水萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 以正己烷作管柱層析分離得白色固體 (1.63 克, 10.6 毫莫耳), 產率 86.9%。

<sup>1</sup>H NMR (ppm,DMSO) : 7.34(s, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-), 4.47 (s, 2H, C≡CH), 2.30(s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>)。

### (H)的合成步驟

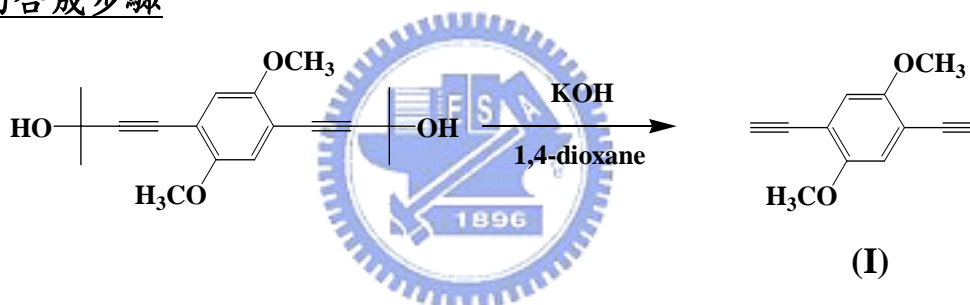


取 1,4-dibromo-2,5-dimethoxy-benzene(6 克, 20.3 毫莫耳)、CuI(0.16 克, 0.608 毫莫耳)、PPh<sub>3</sub>(0.213 克, 0.811 毫莫耳) 共置於反應瓶中, 在

氮氣下加入乾燥過的Et<sub>3</sub>N 100 毫升，再加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.285 克，0.405 毫莫耳)及 2-methyl-3-butyn-2-ol(5.93 毫升，60.8 毫莫耳) 加熱到 70℃迴流 20 小時，回到室溫後，先抽乾Et<sub>3</sub>N，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，得黑褐色液體。用二氯甲烷與EA作管柱層析分離得淡黃色固體(3.4 克，12.6 毫莫耳)，產率 50.6%。

<sup>1</sup>H NMR (ppm,CDCl<sub>3</sub>) : 6.85(s, 2H,-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-), 3.80 (s, 6H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 1.62(s, 12H, C-CH<sub>3</sub>)。

#### (I)的合成步驟

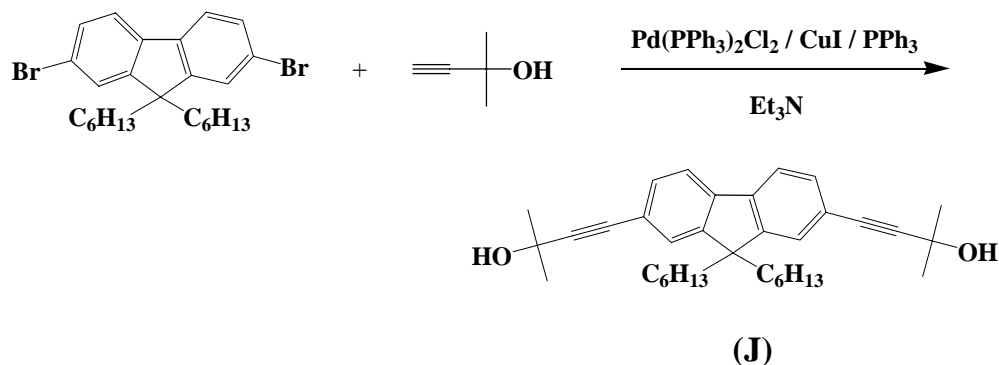


將 (H) (3.1 克，10.3 毫莫耳)及 KOH (1.73 克，30.8 毫莫耳)共置於反應瓶中，以 1,4-dioxane(100 毫升)當溶劑，加熱迴流至 100℃，24 小時後，冷卻至室溫，先將 1,4-dioxane 抽乾，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷和二氯甲烷作管柱層析分離得白色固體 ( 1.24 克，6.67 毫莫耳)，產率 64.8%。

<sup>1</sup>H NMR (ppm,CDCl<sub>3</sub>) : 6.96(s, 2H,-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-), 3.84(s, 6H, Ary-OCH<sub>3</sub>), 3.38 (s, 2H, C≡CH)。



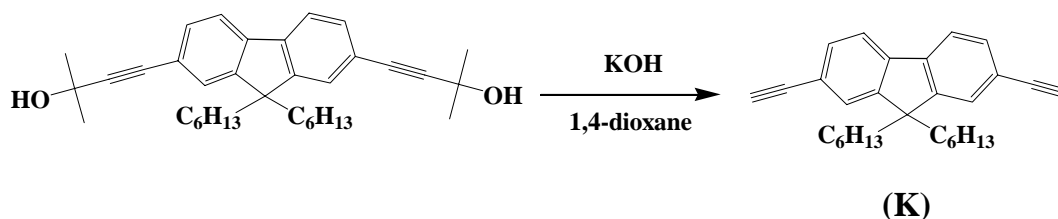
### (J)的合成步驟



取 2,7-dibromo-9,9-dihexanyl-9H-fluorene(6 克，12.2 毫莫耳)、  
 $\text{CuI}$ (0.07 克，0.367 毫莫耳)、 $\text{PPh}_3$ (0.128 克，0.49 毫莫耳) 共置於反應瓶  
中，在氮氣下加入乾燥過的 $\text{Et}_3\text{N}$  100 毫升，再加入 $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.172  
克，0.245 毫莫耳)及 2-methyl-3-butyn-2-ol(3.6 毫升，36.7 毫莫耳) 加熱  
到  $70^\circ\text{C}$  迴流 20 小時，回到室溫後，先抽乾 $\text{Et}_3\text{N}$ ，以二氯甲烷及水萃取，  
收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，得黑褐色液體。用二氯甲  
烷與 Hexane作管柱層析分離得淡黃色固體(4.7 克，9.44 毫莫耳)，產率  
77.1%。

$^1\text{H NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7.57(d, 2H, fluorene,  $J = 8.1\text{Hz}$ ), 7.37~7.35 (m, 4H,  
fluorene), 1.95~1.87 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.64(s, 12H,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.07~1.00  
(m, 12H,  $-\text{CH}_2$ ), 0.75(t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 0.28(br s, 4H,  $-\text{CH}_2$ )。

### (K)的合成步驟

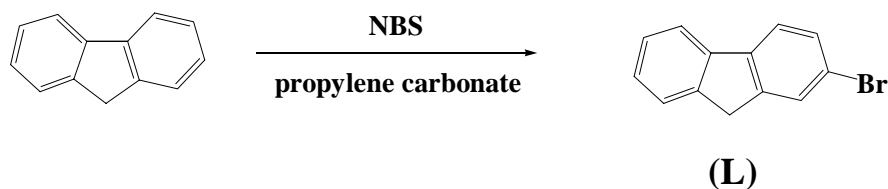


將 (J) (4.7 克, 9.44 毫莫耳)及 KOH (1.59 克, 28.3 毫莫耳)共置於反應瓶中,以 1,4-dioxane(100 毫升)當溶劑,加熱迴流至 100°C,24 小時後,冷卻至室溫,先將 1,4-dioxane 抽乾,以二氯甲烷及水萃取,收集有機層,以無水硫酸鎂除水,過濾抽乾,以正己烷作管柱層析分離得白色固體 (2.3 克, 6.0 毫莫耳),產率 63.6%。

$^1\text{H}$  NMR (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7.61(d, 2H, fluorene,  $J = 7.8\text{Hz}$ ), 7.48~7.44 (m, 4H, fluorene), 3.14(s, 2H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.94~1.89 (m, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.12~1.00 (m, 12H,  $-\text{CH}_2$ ), 0.75(t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 0.54(br s, 4H,  $-\text{CH}_2$ )。

### 流程三:

### (L)的合成步驟

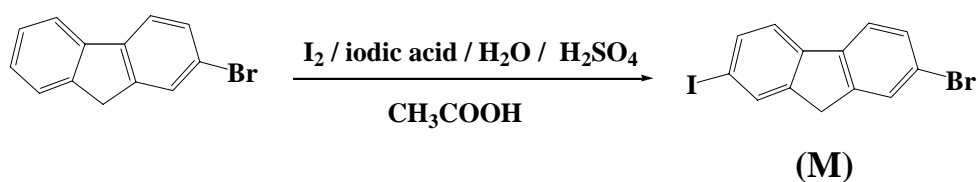


取 fluorene (10 克, 60.2 毫莫耳) 抽真空, 在氮氣下加入 propylene carbonate 80 毫升, 於 60°C 下加入 NBS(10.7 克, 60.2 毫莫耳), 在室溫下反應 2 小時後, 倒入大量水中逼出, 過濾抽乾, 以乙醇再結晶, 可得

白色固體 (11 克, 45.1 毫莫耳), 產率 84.7%。

$^1\text{H NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7.73(m, 1H, fluorene,  $J=8.1\text{Hz}$ ), 7.66~7.57 (m, 2H, fluorene), 7.53~7.46(m, 2H, fluorene), 7.39~7.28(m, 2H, fluorene) 3.87(s, 2H,  $-\text{CH}_2$ )。

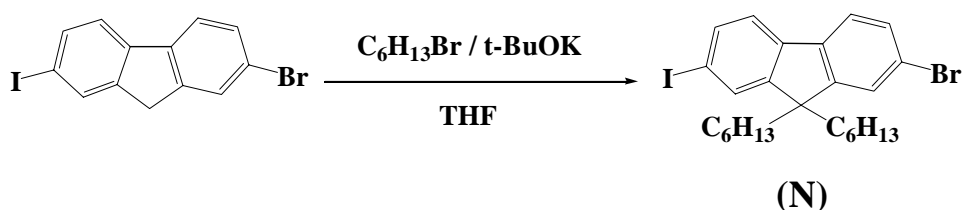
### (M)的合成步驟



取(L) (8 克, 32.8 毫莫耳)溶於 120 毫升醋酸中後, 加入去離子水(6.6 毫升)、濃硫酸(3.3 毫升)、 $\text{I}_2$ (3.3 克)、 $\text{HIO}_3$ (1.32 克)加熱到  $85^\circ\text{C}$ , 2.5 小時後, 加入水及飽和 $\text{NaHSO}_4$ 水溶液除去多餘的 $\text{I}_2$ 然後過濾抽乾, 以正己烷做管柱層析分離得乳白色固體(11 克, 29.7 毫莫耳), 產率 90.5%

$^1\text{H NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7.85(s, 1H, fluorene), 7.67~7.63 (m, 2H, fluorene), 7.59~7.56(m, 1H, fluorene), 7.49~7.44(m, 2H, fluorene) 3.84(s, 2H,  $-\text{CH}_2$ )。

### (N)的合成步驟

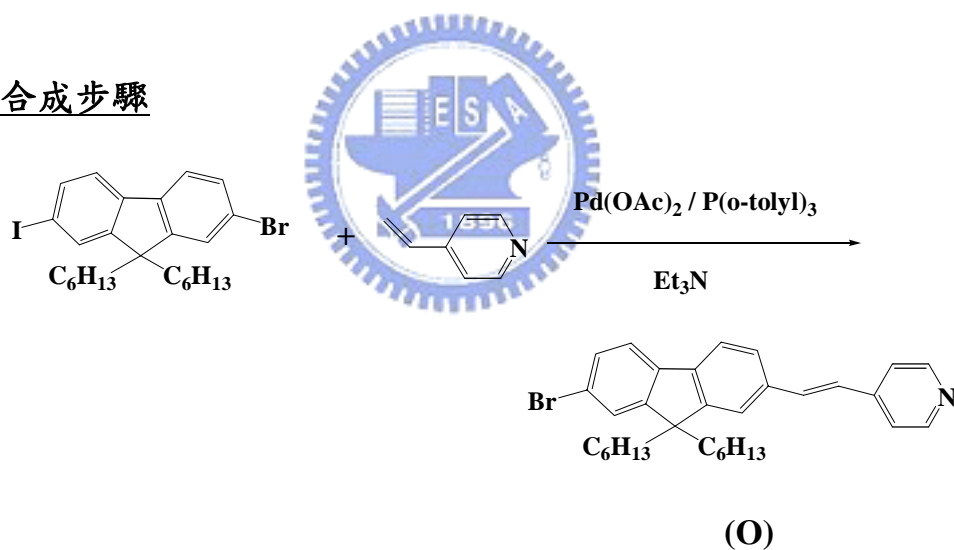


取(M) (8 克, 21.6 毫莫耳) 及 potassium *tert*-butoxide (5.58 克, 49.7

毫莫耳) 共置於反應瓶中，在氮氣下加入 THF(160 毫升)當溶液，冰浴下加入 hexan-1-yl bromide (6.68 毫升，47.5 毫莫耳)，溶液顏色由紅轉淡，在室溫下攪拌 20 小時後，抽乾 THF，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷做管柱層析分離得乳白色固體 (8.2 克，15.2 毫莫耳)，產率 70.4%。

$^1\text{H NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7.65~7.62(m, 2H, fluorene), 7.52~7.37 (m, 4H, fluorene), 1.91~1.85(m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.14~1.01(m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.76(t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 0.56(br s, 4H,  $-\text{CH}_2-$ )。

#### (O)的合成步驟



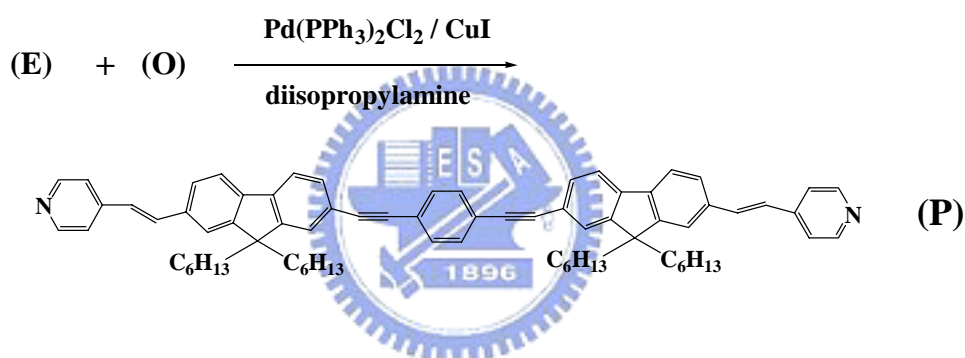
取(N)( 4 克，7.41 毫莫耳)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  ( 0.0154 克，0.0741 毫莫耳)、 $\text{P}(\text{o-tol})_3$  ( 0.0422 克，0.148 毫莫耳) 共置於三頸瓶中抽真空，在氮氣下加入 $\text{Et}_3\text{N}$  ( 10 毫升)，再加入 4-Vinylpyridine ( 0.72 毫升，6.74 毫莫耳)，升溫至  $100^\circ\text{C}$  反應 24 小時，回到室溫後，以二氯甲烷及水萃取，，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以乙酸乙酯、二氯甲烷和正己

烷作管柱層析分離得黃色固體 ( 1.8 克, 3.5 毫莫耳)

, 產率 47.2%。

**<sup>1</sup>H NMR (ppm,DMSO) :** 8.54(d, 2H, py-H, J=4.8Hz), 7.85(d, 1H, fluorene, J=8.1Hz), 7.77 (d, 2H, fluorene, J=8.1Hz), 7.68~7.49(m, 6H), 7.33(d, 1H, C=CH, J=16.2Hz), 2.05~1.98(m, 4H, -CH<sub>2</sub>), 1.06~0.99(m, 12H, -CH<sub>2</sub>), 0.70(t, 6H, -CH<sub>3</sub>), 0.47(br s, 4H, -CH<sub>2</sub>)。

### (P)的合成步驟



將(O)(2 克, 3.9 毫莫耳)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.052 克, 0.0739 毫莫耳)、CuI (0.00704 克, 0.037 毫莫耳)放入Schlenk-type tube中抽真空, 在氮氣下加入乾燥過的Diisopropylamine (30 毫升)、再將(E)(0.233 克, 1.85 毫莫耳)加入Schlenk-type tube中, 升溫至 82°C 反應 48 小時。回到室溫後, 抽乾Diisopropylamine, 以二氯甲烷及水萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 以二氯甲烷和正己烷作管柱層析分離得亮黃色固體 ( 0.56 克, 0.56 毫莫耳), 產率 30.4%。

**<sup>1</sup>H NMR (ppm,DMSO) :** 8.55(d, 4H, py-H, J=6.0Hz), 7.88(d, 4H, fluorene,

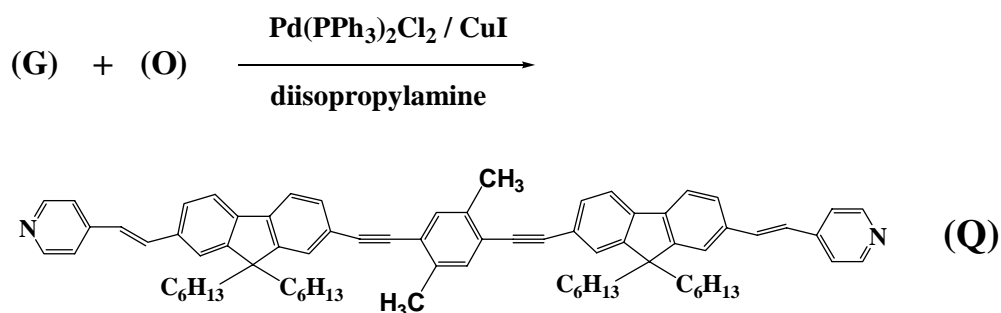
$J=7.8\text{Hz}$ ) , 7.78 (s, 2H, flourene) , 7.66 (d, 4H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $J=9.6$   
 Hz) , 7.64(d, 2H,  $\text{C}=\text{CH}$  ,  $J=17.4\text{Hz}$ ) , 7.63(d, 2H, flourene,  $J=7.8\text{Hz}$ ) , 7.60(d,  
 2H, flourene,  $J=7.8\text{Hz}$ ) , 7.57(d, 4H, py-H,  $J=4.8\text{Hz}$  ) , 7.55(d, 2H, flourene,  
 $J=8.1\text{Hz}$ ) , 7.35(d, 2H,  $\text{C}=\text{CH}$ ,  $J=16.8\text{Hz}$ ) , 2.05 (br, 8H,  $-\text{CH}_2$ ) , 1.04~0.98(m,  
 24H,  $-\text{CH}_2$ ) , 0.70(t, 12H,  $-\text{CH}_3$ ) , 0.49(brs, 8H,  $-\text{CH}_2$ ) 。

$^{13}\text{C-NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) : 14.00, 22.59, 23.73, 29.70, 31.52, 40.44, 55.19,  
 89.55, 92.42, 119.93, 120.42, 120.84, 121.28, 121.58, 123.10, 125.30, 125.96,  
 126.41, 130.80, 131.53, 133.94, 135.45, 140.95, 141.36, 145.08, 149.83,  
 151.19, 151.75 .

**Elemental Analysis** : Calcd. : C = 89.11, H = 8.08, N = 2.81.

Found : C = 88.70, H = 8.10, N = 2.64.

### (Q)的合成步驟



將(O)(1.5 克, 2.9 毫莫耳)、 $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.039 克, 0.0555 毫莫耳)、  
 $\text{CuI}$  (0.0053 克, 0.0277 毫莫耳)放入Schlenk-type tube中抽真空, 在氮氣

下加入乾燥過的Diisopropylamine (30 毫升)、再將(G)(0.214 克, 1.39 毫莫耳)加入Schlenk-type tube中, 升溫至 82°C 反應 48 小時。回到室溫後, 抽乾Diisopropylamine, 以二氯甲烷及水萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 以二氯甲烷和正己烷作管柱層析分離得亮黃色固體 (0.6 克, 0.59 毫莫耳), 產率 42.4%。

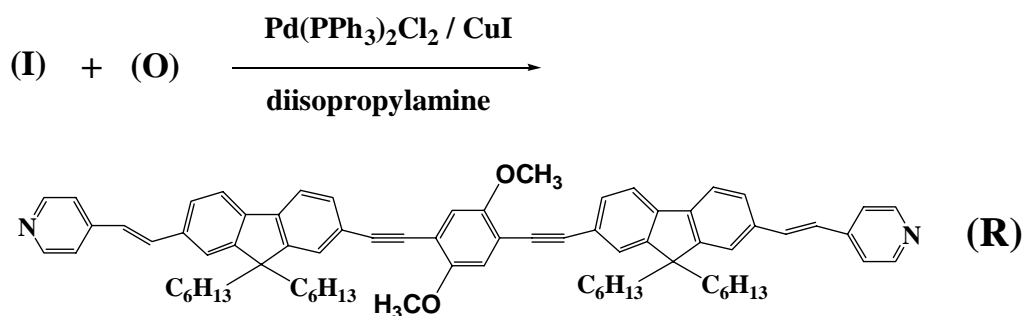
**<sup>1</sup>H NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>) :** 8.57(d, 4H, py-H, J=6.0Hz), 7.70(d, 2H, fluorene, J=7.5Hz), 7.67 (d, 2H, fluorene, J=7.5Hz), 7.55~7.39(m, 16H), 7.08(d, 2H, C=CH, J=16.2Hz), 2.52(s, 6H, Ary-CH<sub>3</sub>), 2.03~1.97 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>), 1.14~1.05(m, 24H, -CH<sub>2</sub>), 0.75(t, 12H, -CH<sub>3</sub>), 0.63(brs, 8H, -CH<sub>2</sub>)。

**<sup>13</sup>C-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>) :** 13.99, 20.15, 22.58, 23.71, 29.68, 31.50, 40.42, 55.18, 88.80, 95.65, 119.91, 120.38, 120.82, 121.28, 121.98, 122.97, 125.30, 125.77, 126.39, 130.75, 132.67, 133.88, 135.41, 137.23, 140.79, 141.39, 145.00, 149.92, 151.21, 151.73 .

**Elemental Analysis :** Calcd : C = 89.01, H = 8.26, N = 2.73.

Found : C = 88.94, H = 8.16, N = 2.55.

### (R)的合成步驟



將(O)(2.7 克，5.24 毫莫耳)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.07 克，0.1 毫莫耳)、CuI (0.0095 克，0.05 毫莫耳)放入Schlenk-type tube中抽真空，在氮氣下加入乾燥過的Diisopropylamine (30 毫升)、再將(I)(0.46 克，2.5 毫莫耳)加入Schlenk-type tube中，升溫至 82°C 反應 48 小時。回到室溫後，抽乾Diisopropylamine，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以二氯甲烷和正己烷作管柱層析分離得亮黃色固體 (0.58 克，0.57 毫莫耳)，產率 22.8%。

**<sup>1</sup>H NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>) :** 8.57(d, 4H, py-H, J=5.7Hz), 7.70(d, 4H, fluorene, J=6.3Hz), 7.67 (d, 2H, fluorene, J=6.3Hz), 7.57~7.40(m, 14H), 7.09(s, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.08(d, 2H, C=CH, J=16.2Hz), 3.90(s, 6H, Ary-OCH<sub>3</sub>), 2.00 (t, 8H, -CH<sub>2</sub>), 1.11~1.02(m, 24H, -CH<sub>2</sub>), 0.75(t, 12H, -CH<sub>3</sub>), 0.58(brs, 8H, -CH<sub>2</sub>)。

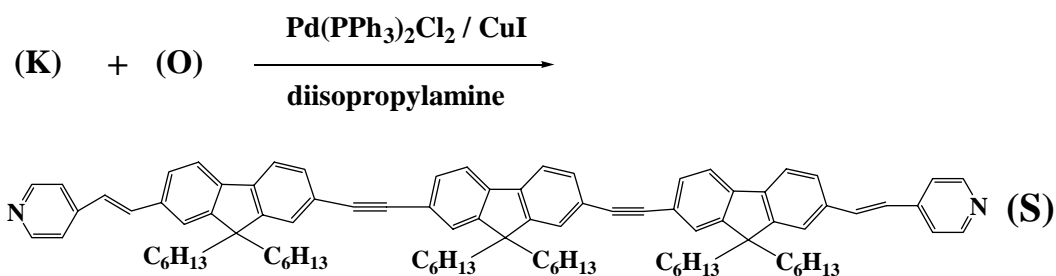
**<sup>13</sup>C-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>) :** 14.00, 22.59, 23.72, 29.70, 31.54, 40.50, 55.21, 56.49, 85.99, 96.27, 113.30, 115.47, 119.87, 120.41, 120.86, 121.26, 121.72, 125.24, 126.03, 126.42, 130.94, 134.03, 135.40, 140.91, 141.45, 149.75, 151.10, 151.75, 153.82 .

**Elemental Analysis :** Calcd : C = 86.32, H = 8.01, N = 2.65

Found : C = 85.98, H = 7.84, N = 2.85.



## (S)的合成步驟



將(O)(1.5 克, 2.9 毫莫耳)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.039 克, 0.055 毫莫耳)、CuI (0.0053 克, 0.028 毫莫耳)放入Schlenk-type tube中抽真空，在氮氣下加入乾燥過的Diisopropylamine (20 毫升)、再將(K)(0.53 克, 1.38 毫莫耳)打入Schlenk-type tube中，升溫至 82°C 反應 48 小時。回到室溫後，抽乾Diisopropylamine，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以二氯甲烷和正己烷作管柱層析分離得亮黃色固體 (0.9 克, 0.72 毫莫耳)，產率 52%。

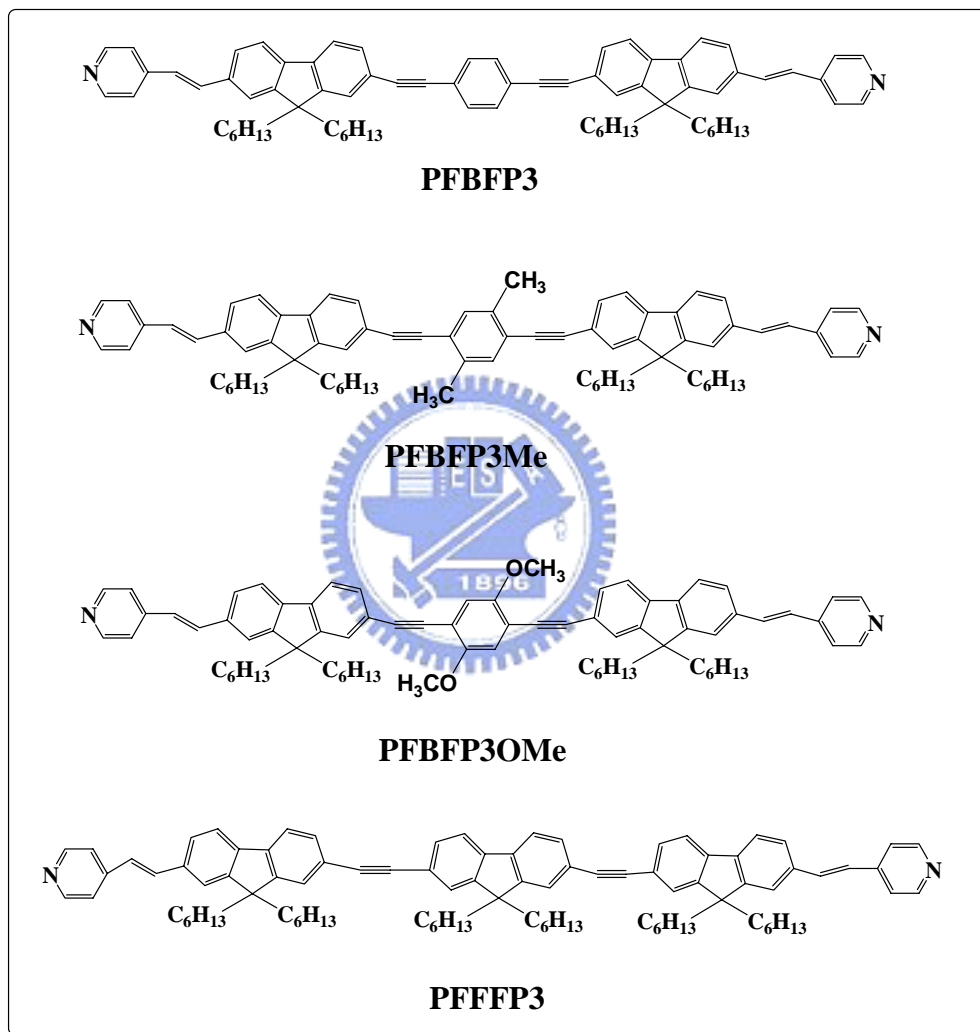
<sup>1</sup>H NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>) : 8.58(br, 4H, py-H), 7.72~7.67(m, 6H, fluorene, J=6.3Hz), 7.57~7.43 (m, 18H), 7.10(d, 2H, C=CH, J=16.2Hz), 2.01 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>), 1.23~1.04(m, 36H, -CH<sub>2</sub>), 0.78~0.72(m, 18H, -CH<sub>3</sub>), 0.60(bris, 12H, -CH<sub>2</sub>)。

<sup>13</sup>C-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>) : 14.00, 22.60, 23.74, 29.72, 31.54, 40.52, 55.20, 90.82, 119.93, 120.38, 120.87, 121.28, 121.92, 125.22, 125.88, 126.43, 130.76, 134.06, 135.35, 140.69, 141.48, 145.20, 149.72, 151.18, 151.73 .

**Elemental Analysis** : Calcd : C = 88.94, H = 8.83, N = 2.23.

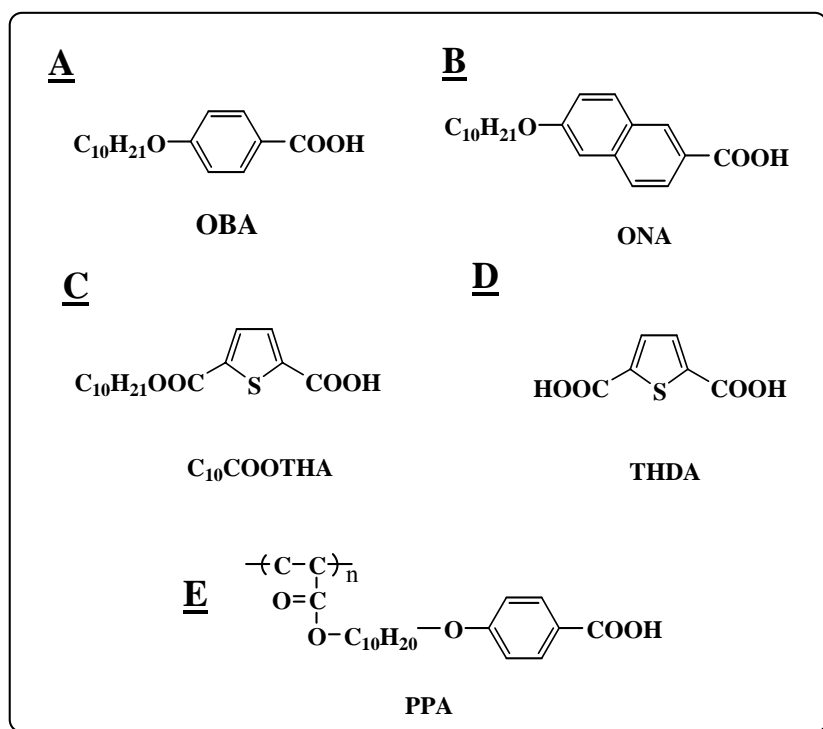
Found : C = 88.70, H = 8.69, N = 2.09.

## 2-5 目標產物命名



## 2-6 氫鍵錯合物實驗

本實驗主要以所合成出的四種含吡啶環螢光材料搭配以下五種質子予體，形成氫鍵錯合物。



### **A**

取 PFBFP3 ( 40 毫克, 0.04 毫莫耳) 與 OBA (22.33 毫克, 0.08 毫莫耳) 共同溶於 THF 中, 待溶液自然揮發乾後即配成氫鍵錯合物 PFBFP3-OBA。以下幾種氫鍵錯合物 PFBFP3Me-OBA、PFBFP3OMe-OBA、PFFFP3-OBA 的錯合物形成方法與上述類似皆是以 1:2 當量溶在 THF 中配成。

### **B**

PFBFP3 ( 40 毫克, 0.04 毫莫耳) 與 ONA (26.34 毫克, 0.08 毫莫耳) 共同溶於 THF 中, 待溶液自然揮發乾後即配成氫鍵錯合物 PFBFP-ONA。以下幾種氫鍵錯合物 PFBFP3Me-ONA、PFBFP3OMe-ONA、PFFFP3-ONA 的錯合物形成方法與上述類似, 皆是以 1:2 當量溶在 THF 中配成。

### C

PFBFP3 ( 40 毫克, 0.04 毫莫耳)與C<sub>10</sub>COOTHA(25.06 毫克, 0.08 毫莫耳)共同溶於 THF 中, 待溶液自然揮發乾後即配成氫鍵錯合物 PFBFP3-C<sub>10</sub>COOTHA。以下幾種氫鍵錯合物PFBFP3Me-C<sub>10</sub>COOTHA、PFBFP3OMe-C<sub>10</sub>COOTHA、PFFFP3-C<sub>10</sub>COOTHA的錯合物形成方法與上述類似, 皆是以 1 : 2 當量溶在THF中配成。

### D

取 PFBFP3 ( 40 毫克, 0.04 毫莫耳)與 THDA (6.9 毫克, 0.04 毫莫耳)共同溶於 THF 中, 待溶液自然揮發乾後即配成氫鍵錯合物 PFBFP3-THDA。以下幾種氫鍵錯合物 PFBFP3Me-THDA、PFBFP3OMe-THDA、PFFFP3-THDA、的錯合物形成方法與上述類似, 皆是以 1 : 1 當量溶在 THF 中配成。

### E

取 PFBFP3 ( 40 毫克, 0.04 毫莫耳)與 PPA (27.6 毫克, 0.08 毫莫耳)共同溶於 THF 中, 待溶液自然揮發乾後即配成氫鍵錯合物 PFBFP3-THDA。以下幾種氫鍵錯合物 PFBFP3Me-THDA、PFBFP3OMe-THDA、PFFFP3-THDA、的錯合物形成方法與上述類似, 皆是以 1 : 2 當量溶在 THF 中配成。