

## 第二章 實驗部份及光譜資料

### 第一節 使用儀器

- 1.核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance) Burker AMX 400 型。
- 2.元素分析儀 (Elemental Analyzer) Perkin-Elmer 2400 型。
- 3.質譜儀 (Mass Spectrometer) JEOL Tokyo Japan JMS-700 型，亦用 FAB 或 EI 取得圖譜。
- 4.熱重分析儀 (TGA) Perkin Elmer TGA 7 型。
- 5.差式掃描熱分析儀 (DSC) Perkin Elmer 7 型。
- 6.紫外光-可見光光譜儀 (Ultraviolet-Visible Spectrophotometer) Varian Cary 50 型。
- 7.螢光儀 (fluorescence spectrometer) Hitachi F-4500。
- 8.循環伏安電化學 (Cyclic Voltammetry) BAS-100 型分析儀。
- 9.真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)。
- 10.X光單光繞射儀 (X-Ray/CCD) : Bruker SMART CCD area-detector diffractometer

### 第二節 藥品及溶劑

本論文之實驗中所使用的藥品有：1-bromo-4-iodobenzene、*n*-butyllithium、Celite、2,3-diamino-but-2-enedinitrile、*N,N*-diphenyl-

amine、*N*-phenyl-1-naphthylamine、sodium-*tert*-butoxide、pyridine-2,3-diamine、sodiumcarbonate、*t*-BuONa、trimethylborate (購自Acros)、tributyltinchloride、tri(*tert*-butyl)posphine、Pd(OAc)<sub>2</sub> (購自Strem)、potassium iodide (購自Fluka)、1-bromo-4-iodobenzenephenylacetylene、iodine、triphenylphosphine、CuI (購自Aldrich)、1,2-dimethy-3,4-phenylenediamine、4-methy-1,2-phenylenediamine、(購自TCI)、acetic acid (購自聯工試藥)、1,2-phenylenediamine、鎂帶 (購自Merck)、magnesium sulfate (購自SOWA)、silica gel (230-400 mesh) 購自SiliCycle Inc.。所有溶劑如Et<sub>2</sub>O (K/Ph<sub>2</sub>CO)、THF、toluene (Na/Ph<sub>2</sub>CO)、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (CaH<sub>2</sub>)；均經由標準程序蒸餾除水、除氧後氮氣下保存。



### 第三節 實驗步驟及光譜資料

含quinoxaline及arylamine (QuPy)之合成途徑：雙極化螢光材料 (QuPy3-QuPy9)之合成途徑如圖 2.1 所示。途徑一：利用鈀金屬 (Palladium)催化芳香性鹵化物(aromatic halide)與芳香胺類 (arylamine)生成碳-氮鍵之Hartwig偶合反應<sup>27</sup>，可得化合物QuPy3-QuPy6。途徑二：利用鈀金屬催化芳香性鹵化物與有機錫試劑生成碳-碳鍵之Stille偶合反應<sup>28</sup>，可得化合物QuPy7-QuPy9。

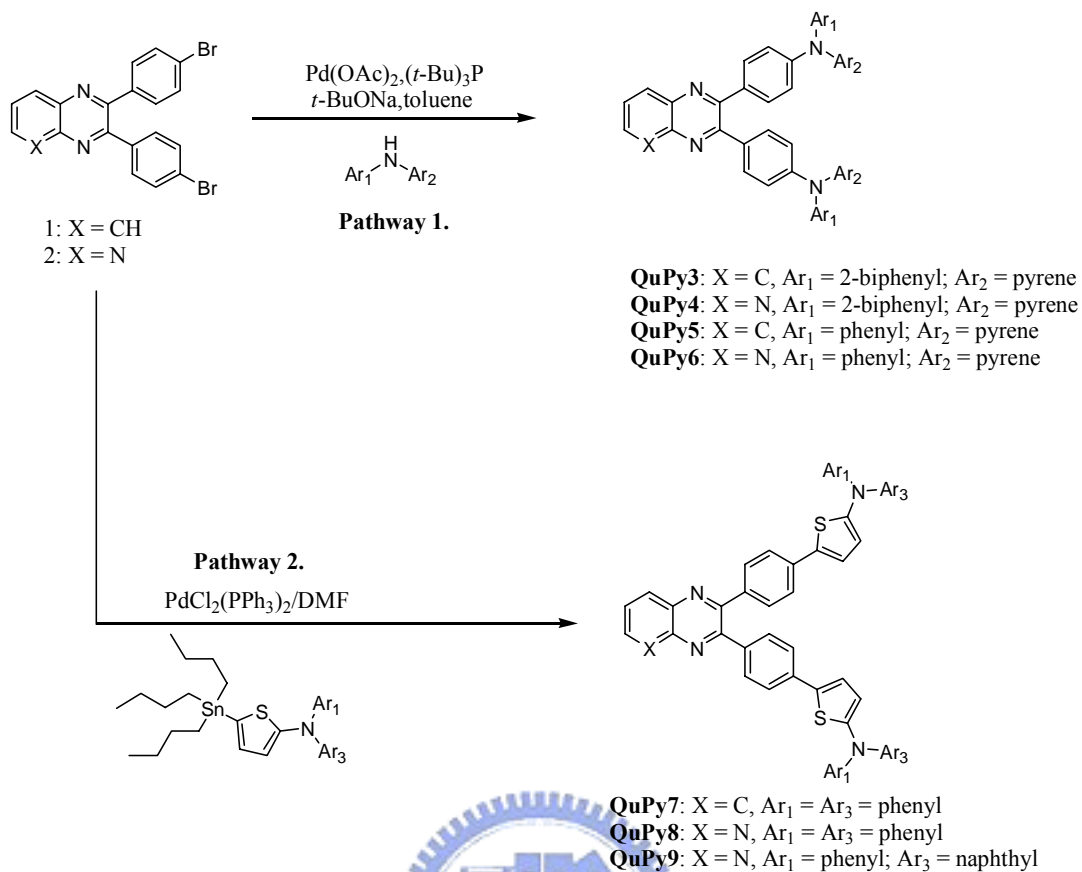


圖 2.1 QuPy 之合成途徑

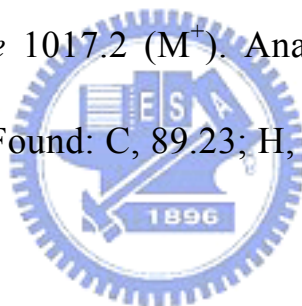
化合物 QuPy3、QuPy4、QuPy5、QuPy6 之合成步驟：

將Pd(OAc)<sub>2</sub> (1 mmol % per halogen atom)、t-BuONa (1.2 equiv. per halogen atom)、dibromoquinoxaline起始物 **1** 或 **2** (X = CH or N, 1.0 mmol)、二取代芳香胺類 (2.1 mmol)共置於含有冷凝管之 250 毫升雙頸反應瓶中，抽換氮氣數次，加入約 60 毫升甲苯，攪拌溶解後，再注入P(t-Bu)<sub>3</sub>(2 mmol %)，加熱至 80 °C 反應，直到TCL片顯示起始物已耗盡。在真空下將溶液抽乾，以二氯甲烷及飽和食鹽水萃取數次，收集有機層，以無水硫酸鎂除水、過濾後抽乾。粗產物利用

管柱層析沖提純化，沖提液為正己烷及二氯甲烷，再以二氯甲烷及甲醇再結晶後取得產物；產率及光譜資料依序編列於下。

**2,3-Bis[4-(*N*-2-biphenylpyrenylamino)phenyl]quinoxaline (QuPy3).**

黃色固體，產率為 86 %；<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6.51 (t, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 6.60 (t, *J* = 8.0 Hz, 4 H), 7.01-7.03 (m, 4 H), 7.25-7.28 (m, 16 H), 7.37 (d, *J* = 8.0, 2 H), 7.48 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.55 (d, *J* = 8.0, 2 H), 7.64-7.68 (m, 4 H), 7.87-7.90 (m, 4 H), 7.95-7.99 (m, 6 H), 8.05-8.09 (m, 2 H). FAB MS: *m/e* 1017.2 (M<sup>+</sup>). Anal. Calcd for C<sub>76</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>: C, 89.74; H, 4.76; N, 5.51. Found: C, 89.23; H, 5.10; N, 5.27.



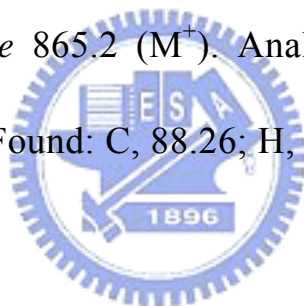
**2,3-Bis[4(*N*-2-biphenylpyrenylamino)phenyl]pyrido[2,3-*b*]pyrazine**

**(QuPy4).** 黃色固體，產率為 84 %；<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 6.59-6.64 (m, 4 H), 6.68-6.74 (m, 6 H), 7.15-7.18 (m, 8 H), 7.26-7.36 (m, 8 H), 7.53-7.67 (m, 6 H), 7.75(dd, *J* = 8.34 and 1.77 Hz, 1 H, pyridyl), 7.84-7.89 (m, 2 H), 7.93-7.98 (m, 2 H), 8.07-8.08 (m, 4 H), 8.17-8.22 (m, 4 H), 8.42 (dd, *J* = 8.34 and 1.77 Hz, 1 H, pyridyl), 9.04 (dd, *J* = 8.34 and 1.77 Hz, 1 H, pyridyl). FAB MS: *m/e* 1018.2 (M<sup>+</sup>). Anal.

Calcd for  $C_{75}H_{47}N_5$ : C, 88.47; H, 4.65; N, 6.88. Found: C, 88.28; H, 4.95; N, 6.69.

**2,3-Bis[4-(*N*-phenylpyrenylamino)phenyl] quinoxaline (QuPy5).** 黃

色固體，產率為 78 %；  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.99-7.04 (m, 6 H), 7.14 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4 H), 7.23 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4 H), 7.37 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4 H), 7.67-7.71 (m, 4 H), 7.81(d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H, quinoxaline), 7.90-7.94 (m, 4 H), 8.02 (d,  $J = 8.0$ , 2 H, quinoxaline), 8.03-8.06 (m, 4 H), 8.09-8.15 (m, 6 H). FAB MS:  $m/e$  865.2 ( $M^+$ ). Anal. Calcd for  $C_{64}H_{40}N_4$ : C, 88.86; H, 4.66; N, 6.48. Found: C, 88.26; H, 4.89; N, 6.31.



**2,3-Bis[4-(*N*-phenylpyrenylamino)-phenyl]-pyrido-[2,3-*b*]-pyrazine**

**(QuPy6).** 橘紅色固體，產率為 80 %；  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.92-6.97 (m, 4 H), 7.01-7.05 (m, 2 H), 7.12-7.24 (m, 5 H), 7.40 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2 H,  $C_6H_5$ ), 7.52 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.65 (m, 2 H,  $C_6H_5$ ), 7.70 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, pyridyl), 7.77-7.82 (m, 2 H), 7.88-7.92 (m, 5 H), 7.98 (d,  $J = 9.5$  Hz, 2 H), 8.04-8.05 (m, 5 H), 8.10-8.13 (m, 5 H), 8.46 (d,  $J = 8.34$  Hz, 1 H, pyridyl), 9.05 (br, 1 H, pyridyl). FAB MS:  $m/e$  886 ( $M^+$ ).

Anal. Calcd for  $C_{63}H_{39}N_5$ : C, 87.37; H, 4.54; N, 8.09. Found: C, 87.07; H, 5.01; N, 7.69.

化合物 **QuPy7**、**QuPy8**、**QuPy9** 之合成步驟：

將 diphenyl-(5-tributylstannanyl-thiophen-2-yl)-amine (2.2 mmol)、dibromoquinoxaline 起始物 **1** 或 **2** ( $X = CH$  or  $N$ , 1.0 mmol) 與  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (3.0 mmol% per halogen atom) 共置於反應瓶中，加入 5 毫升 DMF 為溶劑，在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  的溫度下反應二天，反應溶液呈現黑色，冷卻後加入甲醇，有大量固體析出，過濾後收集固體，粗產物利用管柱層析純化，沖提液為正己烷及二氯甲烷，再以二氯甲烷及甲醇再結晶後取得產物；產率及光譜資料依序編列於下。

**2,3-Bis[4-(2-*N,N*-diphenylamino-5-thiophenyl)-phenyl]-quinoxaline**

**(QuPy7)**. 黃色固體，產率為 81 %；  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.71 (d,  $J = 4.0$  Hz, 2 H,  $C_4H_2S$ ), 7.09 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4 H,  $C_6H_5$ ), 7.16-7.18 (m, 8 H), 7.32-7.36 (m, 8 H), 7.38 (d,  $J = 4.0$  Hz, 2 H,  $C_4H_2S$ ), 7.60-7.62 (m, 8 H), 7.85-7.87 (m, 2 H, quinoxaline), 8.12-8.15 (m, 2 H, quinoxaline). FAB MS:  $m/e$  781.1 ( $M^+$ ). Anal. Calcd for  $C_{52}H_{36}N_4S_2$ : C, 79.97; H, 4.65; N, 7.17. Found: C, 80.05; H, 4.86; N, 7.11.

**2,3-Bis[4-(2-*N,N*-phenylamino)-5-thiophenyl]-pyrido[2,3-*b*]pyrazine**

**(QuPy8).** 黃色固體，產率為 80 %；  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.63-6.65 (m, 2 H), 7.02-7.06 (m, 4 H), 7.15-7.18 (m, 10 H), 7.24-7.28 (m, 8 H), 7.45-7.50 (m, 4 H), 7.53-7.56 (m, 2 H), 7.62-7.64 (m, 2 H), 7.67 (dd,  $J = 8.3$  Hz and 1.8 Hz, 1 H, pyridyl), 8.47 (dd,  $J = 8.3$  Hz and 1.8 Hz, 1 H, pyridyl), 9.12-9.13 (m, 1 H, pyridyl). FAB MS:  $m/e$  782.0 ( $\text{M}^+$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{51}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{S}_2$ : C, 77.33; H, 4.51; N, 8.96. Found: C, 77.70; H, 4.40; N, 8.74.

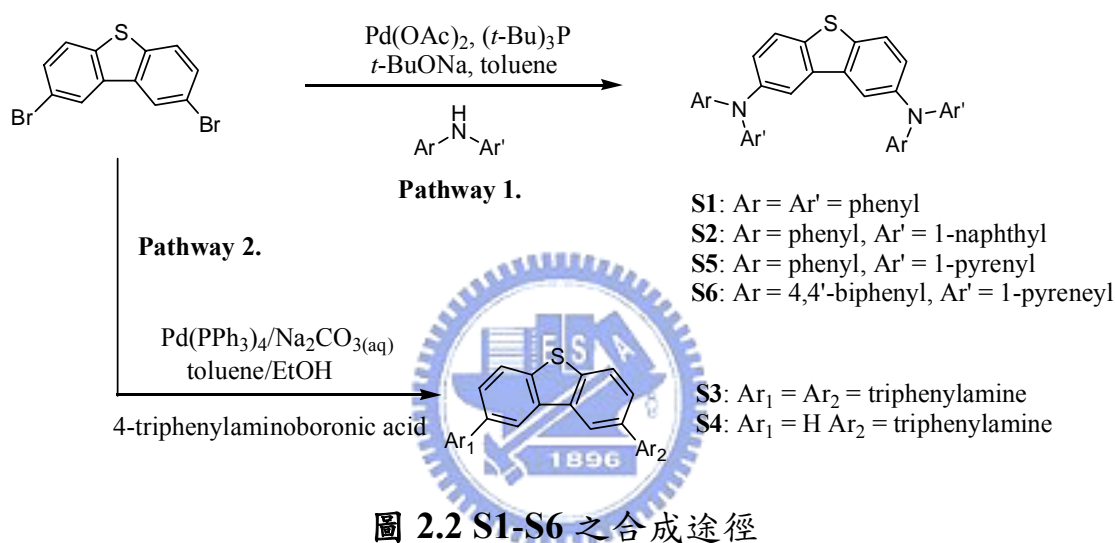


**2,3-Bis[4-(2-*N,N*-phenylnaphthalenylamino)-5-thiophenyl]pyrido[2,3-**

**-*b*]pyrazine (QuPy9).** 黃色固體，產率為 83 %；  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.57-6.59 (m, 2 H), 6.90-6.94 (m, 2 H), 7.02 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.09 (dd,  $J = 8.0$  Hz and 1.5 Hz, 2 H), 7.17-7.21 (m, 4 H), 7.39-7.52 (m, 14 H), 7.58 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 7.66 (m, 1 H, pyridyl), 7.81 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 7.89 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 8.01 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 8.48 (dd,  $J = 8.3$  Hz and 1.8 Hz, 1 H, pyridyl), 9.11 (m, 1 H, pyridyl). FAB MS:  $m/e$  881.9 ( $\text{M}^+$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{59}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{S}_2$ : C, 80.33; H, 4.46; N, 7.94. Found: C, 80.51; H, 4.50; N, 7.84.

## 含dibenzothiophene及arylamine (S)之合成途徑：化合物(S1-S6)

之合成途徑主要有二(圖 2.2)；途徑一：利用鈀金屬催化Hartwig偶合反應生成碳-氮鍵，可得S1、S2、S5及S6。途徑二：鈀金屬催化2,8-dibromodibenzothiophene及有機硼試劑進行Suzuki偶合反應<sup>29</sup>生成碳-碳鍵，可得S3及S4。



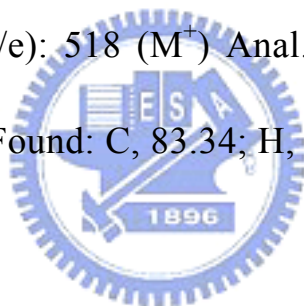
化合物 S1、S2、S5、S6 之合成步驟：

將Pd(OAc)<sub>2</sub> (1 mmol % per halogen atom)、*t*-BuONa (1.2 equiv. per halogen atom)、2,8-dibromodibenzothiophene起始物(1.0 mmol)、二取代芳香胺類 (2.1 mmol)共置於配備有冷凝管之250毫升雙頸反應瓶中，抽換氮氣數次，加入約60毫升甲苯，攪拌溶解後，再注入P(*t*-Bu)<sub>3</sub>(2 mmol %)，加熱至90 °C，反應直到TCL片顯示起始物已耗盡。反應溶液直接以乙醚及飽和食鹽水萃取數次，收集有機層，



以無水硫酸鎂除水、過濾後抽乾。粗產物利用管柱層析沖提純化，沖提液為正己烷及二氯甲烷，再以二氯甲烷及甲醇再結晶後取得產物；產率及光譜資料依序編列於下。

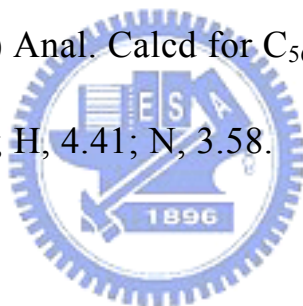
***N,N,N',N'*-tetraphenyl-dibenzothiophene-2,8-diamine (S1)**. 白色固體，產率為 68 % (860 mg)；<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6.93-6.96 (m, 4 H, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.04-7.06 (m, 8 H, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.17-7.23 (m, 10 H, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.69 (d, 2 H, *J* = 8.6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.72 (d, 2 H, *J* = 2.0 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). FAB MS (m/e): 518 (M<sup>+</sup>) Anal. Calcd for C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S: C, 83.36; H, 5.05; N, 5.40. Found: C, 83.34; H, 5.02; N, 5.36.



***N,N'*-di-naphthalen-1-yl-diphenyl-dibenzothiophene-2,8-diamine (S2)**. 白色固體，產率為 72 % (960 mg)；<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6.87 (t, 2 H, *J* = 7.4 Hz, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.91 (d, 4 H, *J* = 7.7 Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.10-7.15 (m, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.26-7.32 (m, 4 H, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), 7.39-7.45 (m, 4 H, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), 7.59 (d, 2 H, *J* = 8.6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.71-7.74 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), 7.85 (d, 2 H, *J* = 6.7 Hz, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), 7.93 (d, 2 H, *J* = 8.4 Hz, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>). FAB MS (m/e): 618 (M<sup>+</sup>) Anal. Calcd for C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>S: C, 85.40; H, 4.89; N, 4.53. Found: C, 85.88; H, 4.95; N, 4.32.

***N,N'*-diphenyl-*N,N'*-di-pyren-1-yl-dibenzothiophene-2,8-diamine**

(S5). 黃色固體，產率為 80 % (1.12 g)；<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6.85 (t, 2 H, *J* = 7.3 Hz, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.91 (d, 4 H, *J* = 7.6 Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.10 (t, 4 H, *J* = 7.3 Hz, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.22 (dd, 2 H, *J* = 2.0 Hz and 8.7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.76-7.81 (m, 4 H, pyrenyl), 7.85 (d, 2 H, *J* = 2.0 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.92 (d, 2 H, *J* = 9.3 Hz, pyrenyl), 8.01 (t, 2 H, *J* = 7.6 Hz, pyrenyl), 8.07-8.19 (m, 10 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, pyrenyl), 8.24 (d, 2 H, *J* = 7.6 Hz, pyrenyl). FAB MS (m/e): 766 (M<sup>+</sup>) Anal. Calcd for C<sub>56</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>S: C, 87.70; H, 4.47; N, 3.65. Found: C, 87.98; H, 4.41; N, 3.58.



***N,N'*-bis-biphenyl-4-yl-*N,N'*-di-pyren-1-yl-dibenzothiophene-2,8-di**

**amine (S6).** 黃色固體，產率為 69 % (1.02 g)；<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6.98 (d, 4 H, *J* = 8.8 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.27 (t, 2 H, *J* = 7.4 Hz, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.30 (dd, 2 H, *J* = 2.2 Hz and 8.7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.38 (t, 4 H, *J* = 7.3 Hz, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.45 (d, 4 H, *J* = 8.8 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.52-7.55 (m, 4 H, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.83-7.86 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, pyrenyl), 7.95 (d, 2 H, *J* = 9.3 Hz, pyrenyl), 7.99-8.04 (m, 6 H, pyrenyl), 8.10 (d, 2 H, *J* = 1.7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 8.15 (d, 4 H, *J* = 9.2 Hz, pyrenyl), 8.21 (d, 2 H, *J* = 8.2 Hz,

pyrenyl), 8.24 (d, 2 H,  $J = 7.6$  Hz, pyrenyl). FAB MS (m/e): 918 ( $M^+$ )  
Anal. Calcd for  $C_{68}H_{42}N_2S$ : C, 88.86; H, 4.61; N, 3.05. Found: C, 88.40;  
H, 4.73; N, 2.97.

化合物 **S3**、**S4** 之合成步驟：

將 4-(diphenylamino)phenylboronic acid (2.5 equiv. per halogen atom)、  
2,8-dibromo-dibenzothiophene (0.20 mmol)及  $Pd(PPh_3)_4$  (2 mmol % per  
halogen atom)共置於反應瓶中，加入 50 毫升甲苯、10 毫升 THF 為溶  
劑，再加入 2 M  $Na_2CO_3(aq)$  (5 equiv. per halogen atom)。混合液於  $80\text{ }^\circ\text{C}$   
下反應二天，冷卻後直接以乙醚及飽和食鹽水萃取數次，收集有機  
層，以無水硫酸鎂除水、過濾後抽乾。粗產物利用管柱層析純化，沖  
提液為正己烷及二氯甲烷，再以二氯甲烷及甲醇再結晶後取得主產物  
**S3** 及副產物 **S4**；產率及光譜資料依序編列於下。

***N,N*-diphenyl-4-8-[4-(diphenylamino)phenyl]dibenzo[b,d]thiophen-  
2-ylaniline (S3)**. 淡黃色固體，產率為 42 % (965 mg)；  $^1\text{H}$  NMR  
( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.03 (t, 4 H,  $J = 7.4$  Hz, para- $C_6H_5$ ), 7.13-7.19 (m, 12 H,  
 $C_6H_4$ , ortho- $C_6H_5$ ), 7.25-7.29 (m, 8 H,  $J = 7.8$  Hz, meta- $C_6H_5$ ), 7.57 (d,  
4 H,  $J = 8.6$  Hz,  $C_6H_4$ ), 7.67 (dd, 2 H,  $J = 1.5$  Hz and 7.9 Hz,  $C_6H_3$ ),

7.87 (d, 2 H,  $J = 8.3$  Hz,  $C_6H_3$ ), 8.35 (d, 2 H,  $J = 1.5$  Hz,  $C_6H_3$ ). FAB MS (m/e): 670 ( $M^+$ ) Anal. Calcd for  $C_{48}H_{34}N_2S$ : C, 85.94; H, 5.11; N, 4.18. Found: C, 85.87; H, 4.69; N, 4.03.

**(4-Dibenzothiophen-2-yl-phenyl)-diphenyl-amine (S4).** 淡黃色固體，產率為 25 % (360 mg);  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.03 (t, 2 H,  $J = 7.3$  Hz, *para*- $C_6H_5$ ), 7.13-7.19 (m, 6 H,  $C_6H_4$ , *ortho*- $C_6H_5$ ), 7.27 (t, 4 H,  $J = 7.4$  Hz, *meta*- $C_6H_5$ ), 7.44-7.48 (m, 2 H,  $C_6H_4$  of dibenzothiophene), 7.57 (d, 2 H,  $J = 6.8$  Hz,  $C_6H_4$ ), 7.66 (dd, 1 H,  $J = 1.8$  Hz and 8.3 Hz,  $C_6H_3$ ), 7.84-7.88 (m, 2 H,  $C_6H_3$ ,  $C_6H_4$  of dibenzothiophene), 8.18-8.21 (m, 1 H,  $C_6H_4$  of dibenzothiophene), 8.31 (d, 1 H,  $J = 1.8$  Hz,  $C_6H_3$ ). FAB MS (m/e): 427 ( $M^+$ ) Anal. Calcd for  $C_{30}H_{21}NS$ : C, 84.27; H, 4.95; N, 3.28. Found: C, 84.02; H, 4.86; N, 3.13.

含 **dibenzothiophene-*S,S*-dioxide** 及 **arylamine (SO)** 之合成途徑：化合物(SO)之合成途徑主要有二(圖 2.3)；途徑一：利用鈀金屬催化 Hartwig 偶合反應生成碳-氮鍵，可得 **SO1** 及 **SO4**。途徑二：鈀金屬催化 2,8-dibromodibenzothiophene-*S,S*-dioxide 及有機錫試劑進行 Stille 偶合反應生成碳-碳鍵，可得 **SO2** 及 **SO3**。

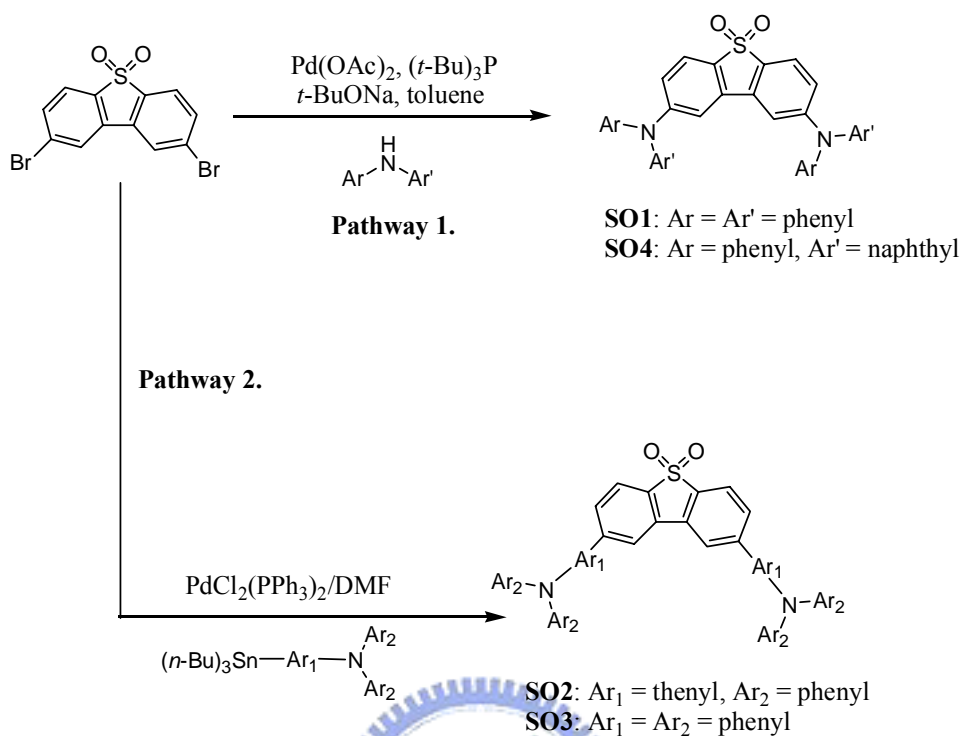


圖 2.3 SO 之合成途徑

化合物 SO1、SO4 之合成步驟：

將  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1 mmol % per halogen atom)、 $t\text{-BuONa}$  (1.2 equiv. per halogen atom)、2,8-dibromodibenzothiophene-*S,S*-dioxide 起始物 (1.0 mmol)、二取代芳香胺類 (2.1 mmol) 共置於含有冷凝管之 250 毫升雙頸反應瓶中，抽換氮氣數次，加入約 40 毫升甲苯，攪拌溶解後，再注入  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  (2 mmol %)，加熱  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ，反應直到 TLC 片顯示起始物已耗盡。反應溶液直接以乙醚及飽和食鹽水萃取數次，收集有機層，以無水硫酸鎂除水、過濾後抽乾。粗產物利用管柱層析沖提純。

化，沖提液為正己烷及乙酸乙酯，再以二氯甲烷及甲醇再結晶後取得產物；產率及光譜資料依序編列於下。

**2,8-Di(diphenylamino)-5H-5λ<sup>6</sup>-dibenzo[b,d]thiophene-5,5-dione**

(SO1). 白色固體，產率為 53 % (470 mg)；<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6.97 (dd, 2 H, *J* = 8.5 Hz and 2.0 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.06-7.12 (m, 14 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, *ortho*-, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.24-7.29 (m, 8 H, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.55 (d, 2 H, *J* = 8.5 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). FAB MS (m/e): 550 (M<sup>+</sup>) Elemental analysis calculated for C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: C, 78.52; H, 4.76; N, 5.09. Found: C, 78.09; H, 4.42; N, 5.12.



**2,8-Di(1-naphthylanilino)-5H-5λ<sup>6</sup>-dibenzo[b,d]thiophene-5,5-dione**

(SO4). 白色固體，產率為 60 % (920 mg). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6.75 (dd, 2 H, *J* = 8.6 Hz and 2.1 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.89 (d, 2 H, *J* = 2.1 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.06 (t, 2 H, *J* = 7.3 Hz, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.09 (d, 4 H, *J* = 7.5 Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.21 (t, 4 H, *J* = 7.3 Hz, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.27 (d, 2 H, *J* = 7.4 Hz, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), 7.36 (t, 2 H, *J* = 7.6 Hz, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), 7.42-7.49 (m, 6 H, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), 7.78 (d, 2 H, *J* = 8.6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.79 (d, 2 H, *J* = 8.2 Hz, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), 7.88 (d, 2 H, *J* = 8.4 Hz, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>). FAB MS (m/e): 702 (M<sup>+</sup>) Elemental analysis calculated for

C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: C, 81.20; H, 4.65; N, 4.30. Found: C, 81.22; H, 4.82; N, 4.43.

化合物 **SO2**、**SO3** 之合成步驟：

將 triarylaminostannyl reagents (2.3 equiv. per halogen atom)、2,8-dibromo-dibenzothiophene-*S,S*-dioxide (0.20 mmol) 及 PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2 mmol % per halogen atom) 共置於反應瓶中抽換氮氣數次，加入 7 毫升 DMF 為溶劑，在 90 °C 的溫度下反應二天，反應溶液呈現黑色，冷卻後加入甲醇，有大量固體析出，過濾後收集固體，並以二氯甲烷及 10% KF 水溶液萃取數次，取有機層，以無水硫酸鎂除水後抽乾，粗產物利用管柱層析純化，沖提液為正己烷及乙酸乙酯，再以二氯甲烷及甲醇再結晶後取得產物；產率及光譜資料依序編列於下。

**2,8-Di[4-(diphenylamino)phenyl]-5*H*-5λ<sup>6</sup>-dibenzo[*b,d*]thiophene-5,5-dione (SO2)**. 黃色固體，產率為 32 % (290 mg)；<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.06 (t, 4 H, *J* = 7.5 Hz, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.12-7.16 (m, 12 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.26-7.31 (t, 8 H, *J* = 7.8 Hz, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.50 (d, 4 H, *J* = 8.5 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.68 (d, 2 H, *J* = 8.2 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.84 (d, 2 H, *J* = 7.9 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.96 (s, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). FAB MS (*m/e*): 651 (M<sup>+</sup>) Elemental analysis

calculated for  $C_{48}H_{34}N_2O_2S$ : C, 82.02; H, 4.88; N, 3.99. Found: C, 82.07; H, 5.14; N, 3.89.

**2,8-Di[5-(diphenylamino)-2-thienyl]-5H-5 $\lambda$ <sup>6</sup>-dibenzo[b,d]thiophene-5,5-dione (SO3).** 黃色固體，產率為 71 % (906 mg)；<sup>1</sup>H NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.63 (d, 2 H,  $J = 4.0$  Hz,  $C_4H_2S$ ), 7.09 (t, 4 H,  $J = 7.3$  Hz, *para*- $C_6H_5$ ), 7.19 (d, 8 H,  $J = 7.5$  Hz, *ortho*- $C_6H_5$ ), 7.27-7.32 (m, 10 H,  $C_4H_2S$ , *meta*- $C_6H_5$ ), 7.59 (dd, 2 H,  $J = 7.9$  Hz and 1.3 Hz,  $C_6H_3$ ), 7.72 (d, 2 H,  $J = 7.9$  Hz,  $C_6H_3$ ), 7.79 (d, 2 H,  $J = 1.3$  Hz,  $C_6H_3$ ). FAB MS (m/e): 714 ( $M^+$ ) Elemental analysis calculated for  $C_{44}H_{30}N_2O_2S_3$ : C, 73.92; H, 4.23; N, 3.92. Found: C, 73.62; H, 4.21; N, 4.03.

**含dibenzothiophene及quinoxaline (DQ)之合成途徑：**化合物(DQ)之合成途徑主要有三(圖 2.4)；步驟一：以鈀金屬催化末端炔基 (terminal alkyne)及芳香性鹵化物(arylamine)，進行Sonogashira偶合反應；步驟二：將二炔類 (DA1 或DA2)，以Filimonov等人<sup>30</sup>所提之方法進行氧化反應；步驟三：將雙酮(TK1 或TK2)與氮類進行脫水之縮合反應得化合物DQ。



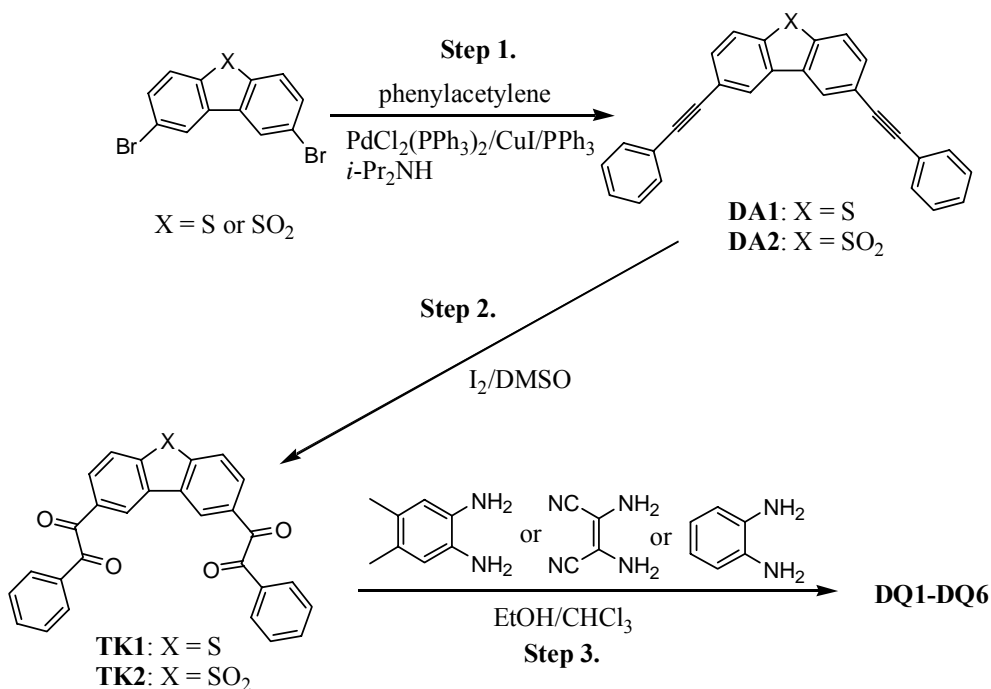


圖 2.4 DQ 之合成途徑

化合物 DA1、DA2 之合成步驟：

將  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (1 mmol % per halogen atom)、 $\text{CuI}$  (3 mmol % per halogen atom)、triphenylphosphine (1 mmol % per halogen atom)、phenylacetylene (2 equiv. 6.0 mmol) 及 2,8-dibromodibenzothio/phenylene 起始物 (3.0 mmol) 共置於配備有冷凝管之 250 毫升雙頸反應瓶中，抽換氮氣數次，加入約 70 毫升 diisopropylamine，加熱迴流，反應 16 小時。反應溶液直接以乙醚及飽和食鹽水萃取數次，收集有機層，以無水硫酸鎂除水、過濾後抽乾。粗產物利用二氯甲烷及正己烷再結晶數次後取得產物；產率及光譜資料依序編列於下。

**2,8-Di(2-phenyl-1-ethynyl)dibenzo[*b,d*]thiophene (DA1).** 白色固體，產率為 92 % (945 mg)。  $^1\text{H}$  NMR (acetone- $d_6$ ):  $\delta$  7.34-7.39 (m, 6 H, *meta*-, *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.57 (d, 4 H,  $J = 7.5$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.62 (dd, 2 H,  $J = 8.3$  Hz and 1.5 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.81 (d, 2 H,  $J = 8.3$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 8.33 (d, 2 H,  $J = 1.5$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ). EI MS (m/e): 384 ( $\text{M}^+$ ) Anal. Calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{S}$ : C, 87.47; H, 4.19. Found: C, 87.78; H, 4.23.

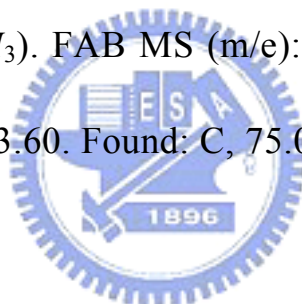
**2,8-Di(2-phenyl-1-ethynyl)-5*H*-5 $\lambda^6$ -di-benzothiophene-*S,S*-dioxide (DA2).** 白色固體，產率為 90 % (998 mg)； $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.37-7.39 (m, 6 H, *meta*-, *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.55-7.57 (m, 4 H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.66 (dd, 2 H,  $J = 8.0$  Hz and 1.3 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.79 (d, 2 H,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.95 (d, 2 H,  $J = 1.3$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ). EI MS (m/e): 416 ( $\text{M}^+$ ) Anal. Calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ : C, 80.75; H, 3.87. Found: C, 81.10; H, 3.91.

化合物 TK1、TK2 之合成步驟：

將DA1 或DA2 (2 mmol)及 $\text{I}_2$  (2.0 g, 8 mmol per alkyne)共同置於配備有冷凝管之單頸瓶中抽換氮氣數次。加入DMSO 50 毫升，並加熱至 155  $^\circ\text{C}$ 反應 20 小時。混合液冷卻後倒入 160 毫升 1%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水

溶液後有大量固體析出，過濾後收集固體，水洗數次後真空下乾燥之，此產物無須再經純化；產率及光譜資料依序編列於下。

**1-[8-(2-Oxo-2-phenylacetyl)dibenzo[*b,d*]thiophen-2-yl]-2-phenyl-1,2-ethane-dione (TK1).** 棕色固體，產率為 80 % (717 mg)；<sup>1</sup>H NMR (acetone-*d*<sub>6</sub>): δ 7.62 (t, 4 H, *J* = 8.0 Hz, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.77 (t, 2 H, *J* = 6.8 Hz, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.21 (d, 4 H, *J* = 7.2 Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.18 (dd, 2 H, *J* = 8.5 Hz and 1.6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 8.32 (d, 2 H, *J* = 8.5 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 9.09 (d, 2 H, *J* = 1.6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). FAB MS (*m/e*): 449 (M<sup>+</sup>) Anal. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S: C, 74.98; H, 3.60. Found: C, 75.02; H, 3.71.



**2,8-Di(2-oxo-2-phenylacetyl)-5*H*-5λ<sup>6</sup>-dibenzothiophene-5,5-dione (TK2).** 白色固體，產率為 83 % (797 mg)；<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.56 (t, 4 H, *J* = 7.7 Hz, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.71 (t, 2 H, *J* = 7.7 Hz, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.99 (m, 6 H, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 8.16 (dd, 2 H, *J* = 8.0 Hz and 1.3 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 8.49 (d, 2 H, *J* = 1.3 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). FAB MS (*m/e*): 481 (M<sup>+</sup>) Anal. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>S: C, 69.99; H, 3.36. Found: C, 70.10; H, 3.39.

化合物 **DQ1-DQ6** 之合成步驟：

將起始物diamine (1.0 mmol), TK1 或TK2 (1.0 mmol)共置於 250 毫升配備有Dean-Stark冷凝管之雙頸反應瓶中，抽換氮氣數次後加入約 50 毫升的CHCl<sub>3</sub>及乙醇 1:2 之混合液，最後注入兩滴硫酸以起始此反應，加熱迴流 16 小時後移除共沸出之液體；冷卻後以二氯甲烷溶解並以Celite過濾之，有機混合液抽乾。粗產物利用橫式昇華兩次後取得產物；產率及光譜資料依序編列於下。其中，化合物DQ3、DQ4及DQ6之結構可以X-ray單晶解析。其重要的鍵長及鍵角報導於附錄。

**2-[8-(6,7-Dimethyl-3-phenyl-2-quinoxaliny)dibenzo[*b,d*]thiophen-2-yl]-6,7-dimethyl-3-phenylquinoxaline (DQ1).** 白色固體，產率為 60 % (470 mg)；<sup>1</sup>H NMR (acetone-*d*<sub>6</sub>): δ 2.52 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 7.28-7.32 (m, 6 H, *ortho*-, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.41 (dd, 2 H, *J* = 8.4 Hz and 1.3 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.50-7.53 (m, 4 H, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.68 (d, 2 H, *J* = 8.4 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.94 (s, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 8.41 (d, 2 H, *J* = 1.3 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). FAB MS (m/e): 649 (M<sup>+</sup>) Anal. Calcd for C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>S: C, 81.45; H, 4.97; N, 8.64. Found: C, 81.22; H, 5.01; N, 8.60.

**5-[8-(5,6-Dicyano-3-phenyl-2-pyrazinyl)dibenzo[*b,d*]thiophen-2-yl]-6-phenyl-2,3-pyrazinedicarbonitrile (DQ2).** 黃色固體，產率為 48

% (450 mg);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.43 (t, 4 H,  $J = 7.4$  Hz, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.51 (t, 2 H,  $J = 7.4$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.60-7.66 (m, 6 H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 8.01 (d, 2 H,  $J = 8.4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 8.53 (d, 2 H,  $J = 1.4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ). FAB MS (m/e): 592 ( $\text{M}^+$ ) Anal. Calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{S}$ : C, 72.96; H, 2.72; N, 18.91. Found: C, 72.87; H, 2.62; N, 18.82.

**2-Phenyl-3-[8-(3-phenyl-2-quinoxaliny)]dibenzo[*b,d*]thiophen-2-yl]quinoxaline (DQ3).**

白色固體，產率為 54 % (410 mg);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.31-7.36 (m, 6 H, *meta*-, *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.44 (d, 2 H,  $J = 8.3$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.55 (d, 4 H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.71 (d, 2 H,  $J = 8.3$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.79-7.81 (m, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.20-8.23 (m, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.45 (s, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ). EI MS (m/e): 592 ( $\text{M}^+$ ) Anal. Calcd for  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}$ : C, 81.06; H, 4.08; N, 9.45. Found: C, 81.15; H, 4.10; N, 9.42.

**2,8-Di(6,7-dimethyl-3-phenyl-2-quinoxaliny)-5*H*-5 $\lambda^6$ -dibenzo[*b,d*]thiophene-5,5-dione (DQ4).**

白色固體，產率為 62 % (560 mg);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.53 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.35-7.38 (m, 6 H, *ortho*-, *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.46-7.51 (m, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ , *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.66 (d, 2 H,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.93 (s, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.95 (s, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 8.09 (s, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

FAB MS (m/e): 681 ( $M^+$ ) Anal. Calcd for  $C_{44}H_{32}N_4O_2S$ : C, 77.62; H, 4.74; N, 8.23. Found: C, 77.60; H, 4.78; N, 8.36.

**5-[8-(5,6-Dicyano-3-phenyl-2-pyrazinyl)-5,5-dioxo-5H-5 $\lambda^6$ -dibenzo[*b,d*]thiophen-2-yl]-6-phenyl-2,3-pyrazinedicarbonitrile (DQ5).** 白色固體，產率為 51 % (426 mg) ;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.45 (t, 4 H,  $J = 8.2$  Hz, *meta*- $C_6H_5$ ), 7.54-7.57 (m, 8 H,  $C_6H_3$ , *ortho*-, *para*- $C_6H_5$ ), 7.73 (d, 2 H,  $J = 8.1$  Hz,  $C_6H_3$ ), 8.10 (s, 2 H,  $C_6H_3$ ). EI MS (m/e): 624 ( $M^+$ ) Anal. Calcd for  $C_{36}H_{16}N_8O_2S$ : C, 69.22; H, 2.58; N, 17.94. Found: C, 69.28; H, 2.35; N, 18.01.




**2-(7-Methyl-3-phenyl-2-quinoxaliny)-8-(3-phenyl-2-quinoxaliny)-5H-5 $\lambda^6$ -dibenzo[*b,d*]thiophene-5,5-dione (DQ6).** 白色固體，產率為 66 % (810 mg) ;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.39-7.42 (m, 6 H, *ortho*-, *para*- $C_6H_5$ ), 7.50-7.54 (m, 6 H,  $C_6H_3$ , *meta*- $C_6H_5$ ), 7.69 (d, 2 H,  $J = 8.0$  Hz,  $C_6H_3$ ), 7.83-7.86 (m, 4 H,  $C_6H_4$ ), 8.13 (s, 2 H,  $C_6H_3$ ), 8.19-8.25 (m, 4 H,  $C_6H_4$ ). EI MS (m/e): 624 ( $M^+$ ) Anal. Calcd for  $C_{40}H_{24}N_4O_2S$ : C, 76.90; H, 3.87; N, 8.97. Found: C, 77.02; H, 4.01; N, 8.86.

## 第四節 化合物物理性質量測

### 氧化還原電位

CV的原理是使用一直流電流，來觀察電位隨電流上升或下降的變化，當外加電位達到待測物的反應電位時氧化或還原反應隨即發生，此時電流將隨著電位的變化而變化，電流的大小是由物質到電極表面的擴散速率所控制，所以當擴散速率遠小於外加電位的變化速率時，表示電極表面的反應已趨近完全，此時電流即衰退下來；利用此原理，我們就可以得到待測物的氧化還原電位。從CV的圖譜中，我們可以得到陰極峰電位( $E_{pc}$ )、陽極峰電位( $E_{pa}$ )、陰極峰電流( $I_{pc}$ )及陽極峰電流( $I_{pa}$ )，再配合UV-Vis的吸收光譜圖，利用下公式，即可求得HOMO及LUMO的值。


$$\begin{aligned} \text{HOMO} &= E_{ox} + 4.8 \\ \text{LUMO} &= \text{HOMO} - E_g \end{aligned}$$

其中氧化電位( $E_{ox}$ )以伏特為單位，式子中的4.8為以ferrocence為內標準或外標準之參考值， $E_g$ 為UV-Vis光譜起始吸收位值，定為振動態為零之能量間隙。 $E_{ox}$ 的求法為待測物之氧化電位與ferrocene之能量差，而的 $E_g$ 求法則是利用UV-Vis光譜中吸收波長的值代入公式： $E_g = h\nu = hc/\lambda$ 。

### 量子效率 (Quantum efficiency)

經由挑選適當的標準品，未知物的量子效率可利用下列公式<sup>31</sup>計算得到：

$$\Phi_{\text{unk}} = \Phi_{\text{std}} (A_{\text{std}}/A_{\text{unk}} * I_{\text{unk}}/I_{\text{std}} * \eta_{\text{unk}}^2 / \eta_{\text{std}}^2)$$

其中 $\Phi_{\text{unk}}$ 為未知物的相對量子效率， $\Phi_{\text{std}}$ 為標準品的相對量子效率。 $I_{\text{unk}}$ 、 $I_{\text{std}}$ 個別代表未知物及標準品其放光強度的積分值，而 $A_{\text{unk}}$ 、 $A_{\text{std}}$ 則是表示未知物及標準品的吸收度， $\eta_{\text{unk}}$ 、 $\eta_{\text{std}}$ 則是未知物及標準品所使用溶劑之折射率，且為了避免激發燈源在不同波長時其強度不一所造成的影響，未知物以及標準品皆選擇相同的激發波長。實驗所選用的標準品為Coumarin-1、Coumarin-6或Nile red，依序以EA、 $\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CH}_3\text{CN}$ 作為溶劑，其量子效率為0.99、0.63、0.78，選擇的標準是以標準品和未知物的吸收光譜之間重疊(overlap)的情形來決定。

### 載子傳導速度測量(Carrier Mobility Measurement)

時間飛逝法Time-of-flight (TOF)<sup>32</sup>

樣本的準備方面，先將載玻片鍍上一層半透明的銀(30nm)，接著利用真空蒸鍍的方式將載子產生層(200nm)及待測的螢光材料(2  $\mu\text{m}$ )鍍成薄膜，並依序將鋁(150 nm)鍍在薄膜上，形成2 × 2 mm<sup>2</sup>的操作區域。銀和鋁被選為薄膜的阻礙接觸(blocking contact)是由於銀和鋁對有機膜的載子注入能力很差，可避免在TOF量測時有電流注入影響到光電



流。

所使用的激發光源為三倍頻的Nd:YAG脈衝雷射(355 nm)其脈衝寬度為10 ns。接觸金屬至少有一個是半透明，以利激發光源照射至薄膜。當脈衝式激發光源通過半透明的金屬照射至薄膜時，照光處產生一層薄薄的光載子。加電場產生偏壓的情況下，光載子通過有機膜往另一個收集電極的方向飄移。利用改變偏壓極性的方式來選擇電子或電洞飄移，由外部電路來偵測瞬間產生的光電流，測到的光電流為時間的函數。在固定的偏壓下直接監測正在傳輸的載子包並分析載子通過薄膜所需的時間( $T_t$ )。從已知的偏壓( $V$ )和材料厚度( $D$ )可推算應用的電場( $E$ )為 $V/D$ 且載子的遷移率( $\mu$ )可由  $\mu = D/T_t E = D^2/VT_t$  獲得。測量時，樣品安裝在真空腔體中，真空約為 $10^{-5}$  torr，來測量載子的遷移率。

## 第五節 元件製作

### 儀器

本實驗所用儀器如下：

電源供應器：Keithley 2400 (400 nm cut-off filter)。

高真空蒸鍍機：Auto 168(Junsun Tech co., LTD.)。

螢光儀(Fluorescence Spectrophometer)：F- 4500，Hitach。

昇華設備(高溫爐)：FU0525，富臨科技股份有限公司。

紫外線光譜儀(UV-Vis Spectrophotometer)：U3300，Hitach。

曝光機：US101，燈管功率為1000 瓦，七貿股份有限公司。

紫外光清潔機(UVO-Cleaner)：NO.42，Jelight company。

光度計(Multi-Function Optical Meter)：Newport 1835-C Newport

818-SL silicon photodiode。

## 藥品

TPBI (1,3,5-tris(*N*-phenylbezimidazol-2-yl)-benzene)、NPB (1,4-bis[(1-naphthylphenyl)amino]biphenyl)amino-biphenyl) 及 Alq<sub>3</sub> (tris(8-hydroxyquinoline) aluminum) 之製備方法根據文獻所載<sup>33</sup>，2,3-bis[4-(*N*-phenyl-9-ethyl-3-carbazolylamino)phenyl]-quinoxaline (Qn) 亦根據文獻方法製備<sup>34</sup>；鉭舟(Ta boat)及鎢舟(W boat)購自偉斯科技股份有限公司，BCP購自Aldrich，Ag、Al、Mg、LiF購自Alfa；進行元件製作所使用的藥品使用前須經由高溫爐進行昇華純化步驟。元件製作所使用基板為鍍有ITO的玻璃，購自默克光電 (Merck)，玻璃厚度為1.0 mm，ITO膜厚為80 nm，電阻為25.0(Ω)；光阻劑為Clariant (AZ 1500 (38 cP))；顯影液為Clariant (AZ 400K)。

## ITO 玻璃線路成形前之清潔

裁取尺寸為1.8 × 2.8 cm<sup>2</sup>的ITO玻璃，室溫下，置於中性清潔劑：去離子水=1：1的溶劑中，以超音波震盪器震盪5分鐘，再依序於50 mL

的去離子水與異丙醇中震盪5分鐘，最後以乾燥的氮氣吹乾。

### **光阻劑 (photoresist, PR) 之旋轉塗部 (spin coating)**

取清潔後之ITO玻璃，對稱的置於旋轉塗部機上，先滴上數滴之光阻劑，啟動旋轉塗部機始之旋轉，轉速為1800 rpm，時間為20秒，最後讓旋轉塗部機空轉約20秒，接著將完成的玻璃至於室溫自然風乾一天，以除去光阻劑中的溶劑。

### **曝光顯影 (exposure and development)**

將完成旋轉塗部光阻劑之ITO玻璃至於曝光機中，以mask覆蓋在ITO玻璃上，曝光能量及時間為全光15秒；顯影液之配製為去離子水：顯影劑=3：1，將曝光完成的ITO 玻璃浸泡於顯影液中約15秒，取出玻璃以去離子水沖乾淨後於120 °C的烘箱中15分鐘。

### **ITO 玻璃之蝕刻 (etching)**

配製去離子水：濃鹽酸：硝酸=50：45：5 (V/V) 之溶劑，將完成曝光顯影之ITO玻璃浸泡於上述溶液中，15分鐘後取出ITO玻璃並以去離子水將酸液去除，接著於丙酮中以超音波震盪5分鐘，沖淨後再以乾燥之氮氣吹乾。

### **元件之製作**

於元件製作前，蒸鍍機的膜厚偵測器必須先進行tooling factor 的校正，以確保所鍍的膜厚與實際的膜厚一致，我們所使用的材料為Alq<sub>3</sub>，偵測膜厚的儀器為石英震盪器。將清潔的ITO 玻璃固定在基板上，放入蒸鍍機中抽真空，直到腔體的真空度達到 $2 \times 10^{-5}$  torr 才可進行蒸鍍薄膜之步驟。蒸鍍薄膜之條件為有機物鍍膜速率控制在2-3 Å/s 之間，將我們所期望的有機膜依序蒸鍍，而LiF之速率為0.1-0.2 Å/s其膜厚為1 nm，陰極金屬鍍膜之速率鋁為20 Å/s其膜厚為150 nm；另一陰極為合金電極，鎂為10 Å/s，銀為1 Å/s，鎂：銀=10：1，鎂銀共蒸鍍之金屬膜厚為50 nm，最後再度上一層100 nm 的銀最為保護層。蒸鍍結束後須等待金屬電極降溫，才可將腔體回充氮氣使之回復常壓。打開腔體後，取出元件時需要帶橡膠手套進行，以免影響元件性質。