

3. วิธีการทดลอง

3.1 การทดลองทั่วไป

^1H NMR และ ^{13}C NMR spectra ถูกวัดด้วยเครื่อง Bruker AVANCE 300 MHz spectrometer โดยค่า chemical shift (δ) รายงานในหน่วยของ part per million (ppm) สารตัวอย่างจะละลายในตัวทำละลาย chloroform-D โดยมี tetramethylsilane (TMS) เป็นสารอ้างอิงมาตรฐาน ตัวบ่งชี้ที่ใช้ในการอธิบาย spectra ประกอบด้วย s (singlet), d (doublet), dd (doublet-doublet), t (triplet), m (multiplet) และ J (coupling constant ในหน่วยของ Hertz, Hz)

Infrared spectra ถูกวัดด้วยเครื่อง Perkin-Elmer FT-IR Spectroscopy Spectrum RXI สำหรับสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งจะวัดโดยการขึ้นรูปเป็นเม็ดกับ potassium bromide (KBr) ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นของเหลวจะวัดโดยการทำให้เป็นฟิล์มบางบนแผ่น sodium chloride (NaCl) ตำแหน่งของพีการดูดกลืนแสงรายงานในหน่วยของ wave number (cm^{-1}) UV-Visible spectra ถูกวัดด้วยเครื่อง Perkin-Elmer Lambda 25 โดยสารตัวอย่างจะถูกวัดในรูปของสารละลายเจือจางในตัวทำละลาย dichloromethane ที่ปราศจากน้ำ ตำแหน่งของพีการดูดกลืนแสงถูกรายงานในรูปของความยาวคลื่น (nm) กับค่า $\log(\epsilon/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$ และ sh แสดงถึงพีคที่เป็นไหล่พีค

Fluorescence spectra ถูกวัดด้วยเครื่อง Perkin-Elmer LS 50B Luminescence Spectrometer โดยสารตัวอย่างจะถูกวัดในรูปของสารละลายเจือจางในตัวทำละลาย dichloromethane ที่ปราศจากน้ำ ตำแหน่งของพีการเรืองแสงสูงสุดถูกรายงานในรูปของความยาวคลื่น (nm) ค่าประสิทธิภาพการเรืองแสงแบบฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence quantum yields, Φ_F) ถูกทำการวัดเปรียบเทียบกับสารเรืองแสงมาตรฐานที่ทราบค่าประสิทธิภาพการเรืองแสงแบบฟลูออเรสเซนซ์ โดยอาศัยสมการ^{62,63}

$$\Phi_X = \Phi_{ST} \left(\frac{\text{Slope}_X}{\text{Slope}_{ST}} \right) \left(\frac{\eta_X^2}{\eta_{ST}^2} \right)$$

เมื่อตัวห้อย X หมายถึงสารตัวอย่าง และ ST หมายถึงสารมาตรฐาน โดยในการทดลองนี้ใช้ เป็นสารละลาย quinine sulfate ในตัวทำละลาย 0.01 M H_2SO_4 ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพการเรืองแสงแบบฟลูออเรสเซนซ์เท่ากับ 0.54^{55,56}; Φ เป็นค่าประสิทธิภาพการเรืองแสงแบบฟลูออเรสเซนซ์; Slope เป็นค่าความชันของกราฟที่พล็อตระหว่างค่าความเข้มของการเรืองแสงกับค่าการดูดกลืนแสง; η เป็นค่าดัชนีการหักเหของตัวทำละลาย โดยที่ตัวทำละลายที่ใช้ในการทดลองนี้มีค่าดัชนีการหักเห dichloromethane และ 0.01 M H_2SO_4 เท่ากับ 1.424 และ 1.333 ตามลำดับ

ช่วงชีวิตของการเรืองแสงแบบฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence lifetime) วัดด้วยวิธีโมดูลেশันด้วย digital storage oscilloscope โดย Modulation amplitude เท่ากับ + 6 dBm ใช้ UV-LED ที่ความยาวคลื่น 370 nm มี band pass filter U 340 และ long pass filter GG400 ได้จากบริษัท Schott ประเทศ

Germany โดยความเข้มของแสงสามารถปรับได้โดย diaphragm, ILED = 50.0/13.0c/30.0g mA โดยมี Photomultiplier supply voltage ในช่วง 900 ถึง 1000 V ในการวัดสารตัวอย่างจะถูกเตรียมในรูปสารละลายเจือจางของ dichloromethane ที่ปราศจากน้ำ และสารละลายจะถูกไล่ออกซิเจนออกโดยการผ่านด้วยก๊าซ Ar ลงไปในสารละลายเป็นเวลา 10 นาที เพื่อป้องกันการรบกวนของออกซิเจน

จุดหลอมเหลวถูกวัดด้วยเครื่อง Electrothermal's IA 9000 Series of Digital Melting Point Instruments โดยที่เครื่องมือไม่ได้ผ่านการสอบเทียบ และสามารถวัดสารที่มีจุดหลอมเหลวได้ไม่เกินอุณหภูมิ 300 °C

สมบัติทางความร้อนถูกวัดด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) ยี่ห้อ METTLER รุ่น 823e โดยตัวอย่างจะถูกบรรจุใน aluminum pan และมี aluminum เป็นตัวอ้างอิง ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 25-300 °C ด้วยอัตรา 10 °C/min ภายใต้บรรยากาศ N₂ และเครื่อง Thermogravimetric analysis (TA) ยี่ห้อ Seiko EXSTAR 6000TG/DTA 6300 thermal analyzer โดยตัวอย่างจะถูกบรรจุใน aluminum pan และมี aluminum เป็นตัวอ้างอิง ให้ความร้อนด้วยอัตรา 10°C/min ภายใต้บรรยากาศ N₂ 10 °C/min

สมบัติทางไฟฟ้าเคมีถูกวัดด้วยเครื่อง Autolab potentiostat PGSTAT 12 ภายใต้สภาวะบรรยากาศอาร์กอน โดยใช้ระบบ 3 อิเล็กโทรดคือ platinum rod counter electrode, glassy carbon working electrode และ SCE reference electrode ตัวทำละลายที่ใช้เป็น dichloromethane และมี tetrabutylammonium hexafluorophosphate (*n*-Bu₄NPF₆) (0.1 M) หรือ tetrabutylammonium perchlorate (*n*-Bu₄NClO₄) (0.1-0.2 M) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยความเข้มข้นของสารตัวอย่างอยู่ในช่วง 1.0-0.9mM และทำการวัดที่ scan rate เท่ากับ 50 หรือ 100 mV/s

Thin layer chromatography (TLC) ที่ใช้ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาและความบริสุทธิ์ของสาร ใช้ Merck TLC aluminium sheets (silica gel 60 F₂₅₄) เทคนิค column chromatography ที่ใช้ในการแยกสารให้บริสุทธิ์ใช้ silica gel 60 (ขนาด 0.063-0.2 mm) เป็น stationary phase และตัวชะที่ใช้อยู่ในรูปอัตราส่วนปริมาตรต่อปริมาตร

ตัวทำละลายทุกตัวที่ใช้ไม่ได้ผ่านการกลั่นให้บริสุทธิ์ก่อนนำไปใช้ ตัวทำละลาย nitrobenzene ที่ปราศจากน้ำเตรียมโดยการกลั่น nitrobenzene กับ calcium hydride ภายใต้ความดันสุญญากาศ สำหรับตัวทำละลาย dichloromethane และ chloroform ที่ปราศจากน้ำเตรียมโดยล้างด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (concentrate sulfuric acid) และกลั่นจาก calcium hydride สำหรับตัวทำละลาย dimethylformamide (DMF) เตรียมโดยกลั่นจาก calcium hydride ภายใต้ความดันสุญญากาศ tetrahydrofuran (THF) เตรียมโดยกลั่นจาก benzophenone และโลหะโซเดียม โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิจุดเดือดจนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีเขียว จากนั้นจึงกลั่นสารละลาย tetrahydrofuran

การวิเคราะห์สารด้วยวิธี high resolution mass spectrometry (HRMS) ดำเนินการโดยหน่วย Mass Spectrometry Unit สถาบันวิจัยจุฬาภรณ์ โดยใช้เครื่อง Micro TOF Brüker

3.2 วิธีการสังเคราะห์

2-Bromo-7-iodo-fluorene (2)

ละลายสาร **1**⁵⁸ (8.00 g, 32.64 mmol) ในตัวทำละลายผสมของ acetic acid (350 ml) และ 20% H₂SO₄ (32 ml) จากนั้นเติม KIO₃ (1.40 g, 6.53 mmol) ตามด้วย I₂ (4.47 g, 17.63 mmol) กวนสารละลายผสมที่ได้ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 20 ชม. หลังจากทิ้งเย็นแล้วทำการเติมน้ำ (400 ml) ของผสมที่ได้ถูกสกัดด้วย CH₂Cl₂ (150 ml) 3 ครั้ง ทำการล้างชั้นสารอินทรีย์ที่ได้ทั้งหมดด้วยน้ำ (150 ml) 2 ครั้ง ตามด้วยสารละลาย NaHCO₃ (100 ml) ตามด้วยน้ำเกลือ (100 ml) ทำการกำจัดน้ำที่เหลือด้วยการเติม Na₂SO₄ ทำการกรอง และกำจัดตัวทำละลายให้แห้ง ทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีการตกผลึกโดยใช้ตัวทำละลายผสมของ CH₂Cl₂ และ methanol ทำให้ได้ของแข็งสีขาว (9.73 g, 80%): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3.87 (2 H, s), 7.50-7.54 (2 H, m), 7.61 (1 H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.68 (1 H, s), 7.71 (1 H, d, *J* = 8.1 Hz) and 7.90 (1 H, s).^{64,65}

2-Bromo-7-iodo-9,9-bis-*n*-hexylfluorene (3)

ละลายสาร **2** (2.94 g, 7.92 mmol) ในตัวทำละลาย DMSO (30 ml) จากนั้นเติม triethylbenzylammonium chloride (0.5 g) ตามด้วยสารละลาย 50% NaOH (3 ml) กวนสารผสมจนเกิดเป็นสีน้ำตาลแดง ทำการเติม *n*-bromohexane (3.27 g, 19.80 mmol) กวนสารผสมที่อุณหภูมิห้องต่อไปอีกเป็นเวลา 15 ชม. ทำการเติมน้ำ (100 ml) และสกัดสารผสมที่ได้ด้วย ethyl acetate (50 ml) 3 ครั้ง ล้างชั้นสารอินทรีย์ที่ได้ทั้งหมดด้วยสารละลายเจือจางของ HCl (50 ml) 2 ครั้ง ตามด้วยน้ำ (100 ml) น้ำเกลือ (50 ml) ทำการกำจัดน้ำที่เหลือด้วยการเติม Na₂SO₄ ทำการกรอง และกำจัดตัวทำละลายให้แห้ง ทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟีด้วยซิลิกาเจลโดยใช้ตัวชะเป็น hexane ให้เป็นของเหลวหนืดสีเหลืองอ่อน (4.00 g, 94%): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.60 (4 H, bs), 0.80 (6 H, t, *J* = 6.9 Hz), 1.06-1.18 (12 H, m), 1.90-1.95 (4 H, m), 7.41 (1 H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.46-7.48 (2 H, m), 7.53 (1 H, d, *J* = 8.4 Hz) and 7.66-7.67 (2 H, m); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 14.00, 22.57, 23.65, 29.57, 31.44, 40.15, 55.62, 92.97, 121.13, 121.17, 121.46, 121.63, 126.14, 126.20, 130.14, 132.10, 136.05, 139.14, 139.70, 152.36 and 152.73; HRMS-ESI *m/z*: [M⁺] cald. for C₂₅H₃₂BrI, 538.0727; found, 538.0725.

2-Bromo-7-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluorene (4)

เตรียมสารผสมของสาร **3** (12.63 g, 23.42 mmol), carbazole (3.92 g, 23.42 mmol), Cu-bronze (0.59 g, 9.37 mmol) และ K₂CO₃ (7.45 g, 53.87 mmol) ในตัวทำละลาย nitrobenzene (237 ml) ที่กลั่นใช้ใหม่ กวนสารผสมภายใต้บรรยากาศ N₂ เป็นเวลา 24 ชม. หลังจากนั้นตัวทำละลายถูกกลั่นออกภายใต้ความดันสูญญากาศ ทำการเติมสารละลาย ammonia (100 ml) แล้วตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 15 ชม.

จากนั้นทำการเติมน้ำ (100 ml) ทำการสกัดสารผสมด้วย CH_2Cl_2 (100 ml) 3 ครั้ง นำชั้นสารอินทรีย์ทั้งหมดมาล้างด้วย (100 ml) 2 ครั้ง ตามด้วยน้ำเกลือ (100 ml) ทำการกำจัดน้ำที่เหลือด้วยการเติม Na_2SO_4 ทำการกรอง และกำจัดตัวทำละลายให้แห้ง ทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟีด้วยซิลิกาเจลโดยใช้ตัวชะเป็น hexane ให้เป็นของแข็งไม่มีสี (10.25 g, 70%): m.p. 62-64 °C; IR (KBr) 3022, 2931, 1598, 1496, 1454, 1221 817 and 744 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.74-0.84 (10 H, m), 1.14-1.22 (12 H, m), 1.98-2.03 (4 H, m), 7.31-7.36 (2 H, m), 7.45 (4 H, d, $J = 3.0$ Hz), 7.53-7.58 (4 H, m), 7.65 (1 H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.89 (1 H, d, $J = 7.8$ Hz) and 8.19 (2 H, d, $J = 7.8$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.00, 22.54, 23.85, 29.57, 29.64, 31.50, 40.20, 55.72, 109.73, 119.83, 119.94, 120.40, 120.95, 121.24, 121.46, 121.82, 123.42, 125.94, 126.31, 130.25, 136.81, 139.33, 141.00, 152.25 and 153.25; HRMS-ESI m/z : $[\text{MH}^+]$ calcd. for $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{NBr}$, 578.2417; found, 578.2415.

2,5-Bis[2-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluoren-7-yl]thiophene (5)

เตรียมสารผสมของสาร 4 (2.04 g, 4.06 mmol), 2,5-thiophenediboronic acid (0.27 g, 1.60 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.17 g, 0.15 mmol) และสารละลาย 2 M Na_2CO_3 (17 ml, 34 mmol) ในตัวทำละลาย THF (25 ml) ทำการ degas ด้วย N_2 เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นทำการกวนสารผสมที่อุณหภูมิจุดเดือดภายใต้บรรยากาศ N_2 เป็นเวลา 18 ชม. หลังจากทิ้งให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องทำการเติมน้ำ สกัดสารผสมด้วย CH_2Cl_2 (50 ml) 2 ครั้ง นำชั้นสารอินทรีย์ที่ได้ทั้งหมดมาล้างด้วยน้ำ (50 ml) ตามด้วยน้ำเกลือ (50 ml) ทำการกำจัดน้ำที่เหลือด้วยการเติม Na_2SO_4 ทำการกรอง และกำจัดตัวทำละลายให้แห้ง ทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟีด้วยซิลิกาเจลโดยใช้ตัวชะเป็นตัวทำละลายผสมของ CH_2Cl_2 และ hexane (1:4) ตามด้วยการตกผลึกด้วยตัวทำละลายผสมของ CH_2Cl_2 และ methanol ทำให้ได้ของแข็งสีเขียวยาวเหลือ (1.34 g, 78%): m.p. 88 °C; IR (KBr) 3045, 2925, 1555, 1492, 1444, 1333, 1226, 1607, 797 and 746 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.80-0.84 (20 H, m), 1.15-1.23 (24 H, m), 2.06-2.12 (8 H, m), 7.31-7.37 (4 H, m), 7.43-7.48 (10 H, m), 7.55-7.60 (4 H, m), 7.69 (2 H, s), 7.74 (2 H, dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.5$ Hz), 7.81 (2 H, d, $J = 7.8$ Hz), 7.93 (2 H, d, $J = 8.5$ Hz) and 8.20 (4 H, d, $J = 7.8$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.04, 22.57, 23.92, 29.65, 31.53, 40.37, 55.56, 109.81, 119.90, 120.40, 120.85, 121.81, 123.39, 124.09, 124.80, 125.93, 133.52, 136.46, 139.94, 141.05, 144.09, 151.93 and 152.77; HRMS-ESI m/z : $[\text{MH}^+]$ calcd. for $\text{C}_{78}\text{H}_{83}\text{N}_2\text{S}$, 1079.6271; found, 1079.6261.

2-[2-(Carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluoren-7-yl]thiophene (6)

เตรียมสารผสมของสาร 4 (5.52 g, 9.54 mmol), 2-thiopheneboronic acid (1.32 g, 10.30 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.08 g, 0.07 mmol) และสารละลาย 2 M Na_2CO_3 (40 ml, 80.00 mmol) ในตัวทำ

ละลาย THF (60 ml) ทำการ degas ด้วย N_2 เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นทำการกวนสารผสมที่อุณหภูมิห้องเดือดภายใต้บรรยากาศ N_2 เป็นเวลา 18 ชม หลังจากทิ้งให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องทำการเติมน้ำ สกัดสารผสมด้วย CH_2Cl_2 (100 ml) 2 ครั้ง นำชั้นสารอินทรีย์ที่ได้ทั้งหมดมาล้างด้วยน้ำ (100 ml) ตามด้วยน้ำเกลือ (50 ml) ทำการกำจัดน้ำที่เหลือด้วยการเติม Na_2SO_4 ทำการกรอง และกำจัดตัวทำละลายให้แห้ง ทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟีด้วยซิลิกาเจลโดยใช้ตัวชะเป็นตัวทำละลายผสมของ CH_2Cl_2 และ hexane (1:4) ทำให้ได้ของแข็งสีเหลืองอ่อน (4.65 g, 84%): m.p. 122-124 °C; IR (KBr) 2923, 1596, 1495, 1451, 1334, 1231, 815 and 747 cm^{-1} ; 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 0.78-0.83 (10 H, m), 1.13-1.21 (12 H, m), 2.03-2.08 (4 H, m), 7.15 and 7.16 (1 H, AA'BB', $J = 3.6$ Hz), 7.31-7.36 (3 H, m), 7.42-7.48 (5 H, m), 7.55-7.58 (2 H, m), 7.64 (1 H, s), 7.67 (1 H, dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.8$ Hz), 7.78 (1 H, d, $J = 7.8$ Hz), 7.91 (1 H, d, $J = 8.7$ Hz) and 8.19 (2 H, d, $J = 7.5$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 14.01, 22.55, 23.89, 29.62, 31.50, 40.33, 55.51, 109.80, 119.87, 120.25, 120.28, 120.38, 120.82, 121.80, 123.06, 123.37, 124.70, 125.15, 125.84, 125.91, 128.11, 133.59, 136.40, 139.84, 139.96, 141.05, 145.01, 151.84 and 152.75; HRMS-ESI m/z : $[MH]^+$ cald. for $C_{41}H_{44}NS$, 582.3189; found, 582.3190.

2-Bromo-5-[2-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluoren-7-yl]thiophene (7)

สารละลายของสาร 6 (2.40 g, 4.12 mmol) ในตัวทำละลายผสมของ $CHCl_3$ (20 ml) และ acetic acid (20 ml) ถูกทำการ degas ด้วย N_2 เป็นเวลา 2 นาที แล้วทำการเติมด้วย NBS (0.73 g, 4.14 mmol) ทำการกวนสารผสมที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศ N_2 เป็นเวลา 3 ชม. จากนั้นเติมน้ำ (50 ml) ทำการสกัดสารผสมด้วย CH_2Cl_2 (50 ml) 2 ครั้ง ทำการล้างชั้นสารอินทรีย์ที่ได้ทั้งหมดด้วยน้ำ (100 ml) ตามด้วยสารละลายเจือจาง $NaHCO_3$ (50 ml) ตามด้วยน้ำเกลือ (50 ml) ทำการกำจัดน้ำที่เหลือด้วยการเติม Na_2SO_4 ทำการกรอง และกำจัดตัวทำละลายให้แห้ง ทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟีด้วยซิลิกาเจลโดยใช้ตัวชะเป็นตัวทำละลายผสมของ CH_2Cl_2 และ hexane (1:5) ทำให้ได้ของแข็งสีเขียว-เหลือง (2.61 g, 96%): m.p. 116-118 °C; 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 0.78-0.83 (20 H, m), 1.13-1.21 (24 H, m), 2.01-2.07 (8 H, m), 7.09 (2 H, d, $J = 3.9$ Hz), 7.17 (2 H, d, $J = 3.9$ Hz), 7.31-7.36 (4 H, m), 7.40-7.50 (8 H, m), 7.51-7.59 (8 H, m), 7.77 (2 H, d, $J = 8.1$ Hz), 7.91 (2 H, d, $J = 8.4$ Hz) and 8.19 (4 H, d, $J = 7.8$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 14.00, 22.54, 23.89, 29.60, 31.49, 40.29, 55.54, 109.78, 111.22, 119.91, 120.39, 120.92, 121.81, 123.16, 123.40, 124.83, 125.89, 125.92, 130.90, 132.79, 136.61, 139.74, 140.26, 141.03, 146.46, 151.98 and 152.77; HRMS-ESI m/z : $[MH]^+$ cald. for $C_{41}H_{43}BrNS$, 660.2294; found, 660.2277.

5,5'-Bis[2-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluoren-7-yl]-2,2'-bithiophene (8)

เตรียมสารผสมของสาร 7 (1.00 g, 1.51 mmol), NiCl₂ (1.17 g, 9.06 mmol), Zn powder (0.18 g, 2.72 mmol), PPh₃ (0.24 g, 0.91 mmol), bipyridine (bpy) (0.09 g, 0.60 mmol) ในตัวทำละลาย DMAc (12 ml) ทำการ degas ด้วย N₂ เป็นเวลา 10 นาที ทำการกวนสารผสมภายใต้บรรยากาศ N₂ ที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 22 ชม. หลังจากทิ้งให้เย็นทำการเติมน้ำ (50 ml) และสกัดสารผสมด้วย CH₂Cl₂ (50 ml) 2 ครั้ง นำชั้นสารอินทรีย์ที่ได้ทั้งหมดมาทำการล้างด้วยน้ำ (50 ml) ตามด้วยน้ำเกลือ (50 ml) ทำการกำจัดน้ำที่เหลือด้วยการเติม Na₂SO₄ ทำการกรอง และกำจัดตัวทำละลายให้แห้ง ทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟีด้วยซิลิกาเจลโดยใช้ตัวชะเป็นตัวทำละลายผสมของ CH₂Cl₂ และ hexane (1:4) ตามด้วยการตกผลึกในตัวทำละลายผสมของ CH₂Cl₂ และ methanol ทำให้ได้ของแข็งสีเหลือง-เขียว (0.48 g, 36%): m.p. 218-220 °C; IR (KBr) 3045, 2926, 1553, 1478, 1492, 1311, 1227, 1161, 798 and 721 cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.97-0.83 (20 H, m), 1.15-1.27 (24 H, m), 2.04-2.10 (8 H, m), 7.28-7.33 (6 H, m), 7.35 (2 H, d, *J* = 2.7 Hz), 7.39-7.47 (8 H, m), 7.56 (4 H, d, *J* = 6.9 Hz), 7.64 (2 H, s), 7.68 (2 H, d, *J* = 8.7 Hz), 7.80 (2 H, d, *J* = 7.8 Hz), 7.92 (2 H, d, *J* = 8.7 Hz) and 8.19 (4 H, d, *J* = 7.5 Hz); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 14.03, 22.56, 23.91, 29.64, 31.52, 40.36, 55.54, 109.80, 119.89, 120.38, 120.87, 121.80, 123.38, 123.85, 124.54, 124.79, 125.92, 133.19, 136.49, 136.64, 139.87, 140.04, 141.03, 143.72, 151.94 and 152.77; HRMS-ESI *m/z*: [MH⁺] cald. for C₈₂H₈₅N₂S₂, 1161.6149; found, 1161.6135.

5,5''-Bis[2-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluoren-7-yl]-2,2';5',2''-terthiophene (9)

เตรียมสารผสมของสาร 7 (2.50 g, 3.78 mmol), 2,5-thiophenediboronic acid (0.28 g, 1.65 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.10 g, 0.09 mmol) และสารละลาย 2 M Na₂CO₃ (15 ml, 30 mmol) ในตัวทำละลาย THF (20 ml) แล้วทำการ degas ด้วย N₂ เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นทำการกวนสารผสมที่ได้ภายใต้บรรยากาศ N₂ ที่อุณหภูมิจุดเดือดเป็นเวลา 16 ชม. หลังจากทิ้งให้เย็นลงทำการเติมน้ำ (50 ml) และทำการสกัดด้วย CH₂Cl₂ (50 ml) 2 ครั้ง นำชั้นสารอินทรีย์ที่ได้ทั้งหมดล้างด้วยน้ำ (50 ml) ตามด้วยน้ำเกลือ (50 ml) ทำการกำจัดน้ำที่เหลือด้วยการเติม Na₂SO₄ ทำการกรอง และกำจัดตัวทำละลายให้แห้ง ทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟีด้วยซิลิกาเจลโดยใช้ตัวชะเป็นตัวทำละลายผสมของ CH₂Cl₂ และ hexane (1:4) ตามด้วยการตกผลึกในตัวทำละลายผสมของ CH₂Cl₂ และ methanol ทำให้ได้ของแข็งสีเหลือง-ส้ม (1.53 g, 75%): m.p. 210-212 °C; IR (KBr) 3044, 2920, 1596, 1555, 1478, 1448, 1311, 1228, 1161, 820 and 747 cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.79-0.83 (20 H, m), 1.15-1.28 (24 H, m), 2.04-2.10 (8 H, m), 7.21 (2 H, s), 7.24 (2 H, d, *J* = 3.6 Hz), 7.31-7.39 (6 H, m), 7.43-7.47 (8 H, m), 7.56 (4 H, d, *J* = 6.9 Hz), 7.63 (2 H, s), 7.67 (2 H, d, *J* = 8.7 Hz), 7.79 (2 H, d, *J* = 8.1 Hz), 7.92 (2 H, d, *J* = 8.4 Hz) and 8.19 (4 H, d, *J* = 7.8 Hz); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 14.00, 22.55,

23.92, 29.63, 31.51, 40.34, 55.55, 109.80, 119.90, 120.38, 120.87, 121.83, 123.40, 123.85, 124.31, 124.67, 124.83, 125.92, 133.15, 136.27, 136.53, 139.87, 140.09, 141.06, 143.93, 151.96 and 152.79; HRMS-ESI m/z : $[MH^+]$ calcd. for $C_{86}H_{87}N_2S_3$, 1243.6026; found, 1243.5993.

5-[2-(Carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluoren-7-yl]-2,2'-bithiophene (10)

เตรียมสารผสมของสาร 7 (2.85 g, 4.31 mmol), 2-thiopheneboronic acid (0.59 g, 4.65 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.03 g, 0.03 mmol) และสารละลาย 2 M Na_2CO_3 (20 ml, 40.00 mmol) ในตัวทำละลาย THF (30 ml) แล้วทำการ degas ด้วย N_2 เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นทำการกวนสารผสมที่ได้ภายใต้บรรยากาศ N_2 ที่อุณหภูมิจุดเดือดเป็นเวลา 18 ชม. หลังจากทิ้งให้เย็นลงทำการเติมน้ำ (50 ml) และทำการสกัดด้วย CH_2Cl_2 (50 ml) 2 ครั้ง นำชั้นสารอินทรีย์ที่ได้ทั้งหมดล้างด้วยน้ำ (100 ml) ตามด้วยน้ำเกลือ (50 ml) ทำการกำจัดน้ำที่เหลือด้วยการเติม Na_2SO_4 ทำการกรอง และกำจัดตัวทำละลายให้แห้ง ทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟีด้วยซิลิกาเจล โดยใช้ตัวชะเป็นตัวทำละลายผสมของ CH_2Cl_2 และ hexane (1:4) ทำให้ได้ของแข็งสีเหลืองอ่อน (1.94 g, 68%): m.p. 110-114 °C; 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 0.78-0.83 (10 H, m), 1.14-1.21 (12 H, m), 2.03-2.09 (4 H, m), 7.08 (1 H, t, $J = 4.3$ Hz), 7.22 (1 H, d, $J = 3.1$ Hz), 7.26 (2 H, d, $J = 4.8$ Hz), 7.31-7.36 (3 H, m), 7.43-7.51 (4 H, m), 7.56 (2 H, d, $J = 6.9$ Hz), 7.62 (1 H, s), 7.66 (1 H, d, $J = 7.8$ Hz), 7.78 (1 H, d, $J = 7.8$ Hz), 7.91 (1 H, d, $J = 8.4$ Hz) and 8.19 (2 H, d, $J = 7.8$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 14.01, 22.55, 23.90, 29.63, 31.51, 40.33, 55.54, 109.80, 119.89, 120.34, 120.38, 120.57, 120.84, 121.81, 123.39, 123.63, 123.70, 124.41, 124.68, 124.81, 125.87, 125.92, 127.91, 133.24, 126.48, 136.61, 137.50, 139.90, 139.99, 141.05, 143.70, 151.92 and 152.78; HRMS-ESI m/z : $[MH^+]$ calcd. for $C_{45}H_{46}NS_2$, 664.3066; found, 664.3049.

5-Bromo-5'-[2-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluoren-7-yl]-2,2'-bithiophene (11)

สารละลายของสาร 10 (1.19 g, 1.79 mmol) ในตัวทำละลายผสมของ $CHCl_3$ (40 ml) และ acetic acid (40 ml) ถูกทำการ degas ด้วย N_2 เป็นเวลา 2 นาที แล้วทำการเติมด้วย NBS (0.30 g, 1.71 mmol) ทำการกวนสารผสมที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศ N_2 เป็นเวลา 3 ชม. จากนั้นเติมน้ำ (50 ml) ทำการสกัดสารผสมด้วย CH_2Cl_2 (50 ml) 2 ครั้ง ทำการล้างชั้นสารอินทรีย์ที่ได้ทั้งหมดด้วยน้ำ (100 ml) ตามด้วยสารละลายเจือจาง $NaHCO_3$ (50 ml) ตามด้วยน้ำเกลือ (50 ml) ทำการกำจัดน้ำที่เหลือด้วยการเติม Na_2SO_4 ทำการกรอง และกำจัดตัวทำละลายให้แห้ง ทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟีด้วยซิลิกาเจลโดยใช้ตัวชะเป็นตัวทำละลายผสมของ CH_2Cl_2 และ hexane (1:6) ทำให้ได้ของแข็งสีเหลือง (1.05 g, 73%): m.p. 104-105 °C; 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 0.78-0.83 (10 H, m), 1.13-1.28 (12 H, m), 2.03-2.08 (4 H, m), 7.01 and 7.04 (2 H, AA'BB', $J = 3.9$ Hz), 7.15 (1 H, d, $J = 3.9$

Hz), 7.31-7.36 (3 H, m), 7.42-7.47 (4 H, m), 7.56 (1 H, s), 7.58 (1 H, d, $J = 6.6$ Hz), 7.64 (1 H, d, $J = 7.8$ Hz), 7.78 (1 H, d, $J = 6.6$ Hz), 7.91 (1 H, d, $J = 8.7$ Hz) and 8.19 (2 H, d, $J = 7.6$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.01, 22.55, 23.90, 29.62, 31.50, 40.32, 55.55, 109.79, 110.95, 119.91, 120.39, 120.89, 121.81, 123.39, 123.65, 123.72, 124.88, 124.93, 125.88, 125.93, 130.73, 132.99, 135.46, 138.98, 139.81, 140.18, 141.03, 144.24, 151.95 and 152.78; HRMS-ESI m/z : $[\text{MH}^+]$ cald. for $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{BrNS}_2$, 742.2171; found, 742.2152.

5,5'''-Bis[2-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluoren-7-yl]-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophene (12)

เตรียมสารผสมของสาร 11 (0.225 g, 0.30 mmol), NiCl_2 (0.23 g, 1.80 mmol), Zn powder (0.035 g, 0.54 mmol), PPh_3 (0.05 g, 0.18 mmol), bipyridine (bpy) (0.02 g, 0.12 mmol) ในตัวทำละลาย DMAc (5 ml) ทำการ degas ด้วย N_2 เป็นเวลา 10 นาที ทำการกวนสารผสมภายใต้บรรยากาศ N_2 ที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 24 ชม. หลังจากทิ้งให้เย็นทำการเติมน้ำ (50 ml) และสกัดสารผสมด้วย CH_2Cl_2 (50 ml) 2 ครั้ง นำชั้นสารอินทรีย์ที่ได้ทั้งหมดมาทำการล้างด้วยน้ำ (50 ml) ตามด้วยน้ำเกลือ (50 ml) ทำการกำจัดน้ำที่เหลือด้วยการเติม Na_2SO_4 ทำการกรอง และกำจัดตัวทำละลายให้แห้ง ทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟีด้วยซิลิกาเจลโดยใช้ตัวชะเป็นตัวทำละลายผสมของ CH_2Cl_2 และ hexane (1:5) ตามด้วยการตกผลึกในตัวทำละลายผสมของ CH_2Cl_2 และ methanol ทำให้ได้ของแข็งสีส้ม (0.12 g, 59%): m.p. $206-208^\circ\text{C}$; IR (KBr) 3047, 2928, 1596, 1555, 1492, 1448, 1311, 1230, 1160, 797 and 746 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.80-0.85 (20 H, m), 1.16-1.21 (24 H, m), 2.05-2.11 (8 H, m), 7.16 and 7.18 (4 H, AA'BB', $J = 3.6$ Hz), 7.23 (2 H, d, $J = 3.6$ Hz), 7.32-7.34 (6 H, m), 7.44-7.49 (8 H, m), 7.58-7.59 (4 H, m), 7.65 (2 H, s), 7.66 (2 H, d, $J = 8.1$ Hz), 7.78 (2 H, d, $J = 7.8$ Hz), 7.92 (2 H, d, $J = 8.4$ Hz), 8.21 (4 H, d, $J = 7.5$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.06, 22.59, 23.94, 29.66, 31.54, 40.36, 55.56, 109.82, 119.87, 119.92, 120.42, 120.90, 121.81, 123.41, 123.87, 124.32, 124.44, 124.74, 124.84, 125.88, 125.95, 133.12, 135.88, 136.18, 136.43, 136.52, 139.86, 140.10, 141.04, 143.95, 151.96 and 152.79; HRMS-ESI m/z : $[\text{MH}^+]$ cald. for $\text{C}_{90}\text{H}_{89}\text{N}_2\text{S}_4$, 1325.5903; found, 1325.5865.

Bis(9,9-bis-*n*-hexylfluorene)

นำสารผสมของ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.66 g, 2.41 mmol), PPh_3 (2.53 g, 9.65 mmol) และ Zn powder (0.16 g, 2.41 mmol) ในตัวทำละลาย DMF (13 cm^3) นำมากวนที่อุณหภูมิ 50°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 2 ชม. ได้สารละลายสีเขียว เติม 2,7-dibromo-9,9-bis-*n*-hexylfluorene (1.00 g, 2.41 mmol) กวนสารละลายที่อุณหภูมิ 50°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนต่ออีก 6 ชม. จากนั้นเติมสารละลายเจือจางของ NH_3 (50 cm^3) และ CHCl_3 (70 cm^3) แยกชั้นสารอินทรีย์ ล้างด้วยน้ำ (50 cm^3) 2

ครั้ง เติม Na_2SO_4 เพื่อกำจัดน้ำ กรองแล้วระเหยเอาตัวทำละลายออกได้ของเหลวหนืดสีเหลืองอ่อน แยกให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟีโดยใช้ซิลิกาเจลและตัวชะเป็น hexane ได้ของเหลวหนืดสี (0.21 g, 13%); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.74-0.84 (12 H, t, $J = 13.8$ Hz), 0.65-0.70 (12 H, m), 1.07-1.19 (24 H, m), 1.98-2.03 (8 H, m), 7.32-7.40 (10 H, m), 7.75 (4 H, d, $J = 1.20$ Hz).

7,7'-Dibromo-2,2'-bis(9,9-bis-*n*-hexylfluorene) (14)

สารละลายของสาร 13 (1.91 g, 2.86 mmol) และ iodine (12 mg) ในตัวทำละลาย CHCl_3 (50 ml) ถูกทำให้เย็นที่อุณหภูมิ 0°C ในอ่างน้ำแข็ง แล้วทำการ bromine (0.32 ml) จากนั้นทำการกวนสารผสมที่อุณหภูมิห้องในที่มืดเป็นเวลา 18 ชม. ทำการเติมสารละลายเจือจาง $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ และทำการสกัดสารผสมที่ได้ด้วย CHCl_3 (50 ml) 2 ครั้ง นำชั้นสารอินทรีย์ที่ได้ทั้งหมดล้างด้วยน้ำ (50 ml) 2 ครั้ง ตามด้วยน้ำเกลือ (50 ml) ทำการกำจัดน้ำที่เหลือด้วยการเติม Na_2SO_4 ทำการกรอง และกำจัดตัวทำละลายให้แห้ง ทำการให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟีด้วยซิลิกาเจลโดยใช้ตัวชะเป็นตัวทำละลาย hexane ทำให้ได้ของแข็งสีขาว (1.90 g, 80%); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.77-0.82 (12 H, m), 0.57-0.62 (8 H, m), 1.07-1.15 (24 H, m), 1.90-1.95 (8 H, m), 7.47 (4 H, d, $J = 1.5$ Hz), 7.56-7.61 (6 H, m) 7.74 (2 H, d, $J = 1.5$ Hz).⁵⁴

7,7'-Bis(carbazol-9-yl)-2,2'-bis(9,9-bis-*n*-hexylfluorene) (15)

เตรียมสารผสมของสาร 14 (0.10 g, 0.13 mmol), carbazole (0.05 g, 0.33 mmol), Cu-bronze (4 mg, 0.06 mmol) และ K_2CO_3 (0.07 g, 0.53 mmol) ในตัวทำละลาย nitrobenzene (10 ml) ที่กลั่นใช้ใหม่ กวนสารผสมภายใต้บรรยากาศ N_2 เป็นเวลา 16 ชม. หลังจากนั้นตัวทำละลายถูกกลั่นออกภายใต้ความดันสูญญากาศ ทำการเติมสารละลาย ammonia (50 ml) แล้วตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 15 ชม. จากนั้นทำการเติมน้ำ (50 ml) ทำการสกัดสารผสมด้วย CH_2Cl_2 (50 ml) 3 ครั้ง นำชั้นสารอินทรีย์ทั้งหมดมาล้างด้วย (50 ml) 2 ครั้ง ตามด้วยน้ำเกลือ (50 ml) ทำการกำจัดน้ำที่เหลือด้วยการเติม Na_2SO_4 ทำการกรอง และกำจัดตัวทำละลายให้แห้ง ทำการให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟีด้วยซิลิกาเจลโดยใช้ตัวชะเป็นตัวทำละลายผสมของ CH_2Cl_2 และ hexane (1:4) ตามด้วยการตกผลึกในตัวทำละลายผสมของ CH_2Cl_2 และ methanol ทำให้ได้ของแข็งสีขาว (0.10 g, 83%); m.p. 196°C ; IR (KBr) 3057, 2926, 1597, 1495, 1463, 1334, 1230, 818 and 749 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.83 (12 H, t, $J = 7.2$ Hz), 0.87-0.92 (8 H, m), 1.17-1.22 (24 H, m), 2.07-2.18 (8 H, m), 7.32-7.37 (4 H, m), 7.44-7.51 (8 H, m), 7.59-7.61 (4 H, m), 7.72 (2 H, s), 7.75 (2 H, d, $J = 8.1$ Hz), 7.90 (2 H, d, $J = 7.8$ Hz), 7.97 (2 H, d, $J = 7.4$ Hz) and 8.20 (4 H, d, $J = 7.8$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.02, 22.55, 23.96, 29.64, 31.52, 40.32, 55.57, 109.83, 119.88, 120.18, 120.39, 120.87, 121.51, 121.89, 123.39, 125.86, 125.92,

126.40, 139.64, 140.10, 140.74, 141.09, 151.86 and 152.87; HRMS-ESI m/z : $[MH^+]$ calcd. for $C_{74}H_{81}N_2$, 997.6394; found, 997.6409.