

具有二次非線性光學活性 CARDO 結構的聚亞醯胺

八十八年度期末報告

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫類別：石油暨石化產業科技學術合作

計畫編號：NCS 88-CPC -M-009 -001

執行期間：87年8月1日至88年10月31日

計畫主持人：許慶豐

執行單位：國立交通大學應化所

中文摘要

本計畫之目的在於合成含有 cardo 結構的非線性光學芳香族聚亞醯胺。我們以 2,7-dinitrofluorenone 為起始物，經過多步的合成反應，製備出 9,9-bis(4-aminophenyl)-2,7-dihydroxyfluorenone 的單體。此雙胺的單體將可與芳香族的雙酸酐化合物進行聚合反應，形成聚亞醯胺。在側鏈上的羥基可進行 Mitsunobu 反應，而將具有二次非線性光學活性的發色團鍵結到聚合物上。由於 cardo 結構的參與，使的所形成的聚亞醯胺有較高的玻璃轉移溫度及好的溶解度。我們預期這種新行的非線性光學聚亞醯胺將有良好的排列熱穩定性，易於材料的加工製成。

關鍵詞：cardo 結構，非線性光學，聚亞醯胺，溶解度，熱穩定性。

Abstract

A synthetic approach has been developed for the preparation of aromatic polyimides containing "cardo" fluorenyl units substituted with NLO chromophore. The monomer 9,9-bis(4-aminophenyl)-2,7-dihydroxyfluorene was produced through a multistep synthesis starting with the commercially available 2,7-dinitrofluorenone. Condensation of the diamine monomer with various aromatic tetracarboxylic dianhydrides followed by cyclodehydration will yield polyimides bearing the fluorenylidene unit with hydroxyl substitute. The covalent bonding of an NLO chromophore onto the backbone of the polyimide can be achieved via a mild post-Mitsunobu reaction. The incorporation of "cardo" group will impart great solubility for processability and high glass transition temperature for long-term orientational stability of the resulting NLO polyimides.

Keywords: cardo unit, NLO, polyimide, solubility, thermal stability

第一章 前言

在光學科技將對通訊產生革命性影響的今日，對於新穎有用的非線性光學材料的需求與日俱增，非線性光學效應 (Nonlinear Optical Effect) 在光電元件技術上的應用，主要可分為兩個部分：一是頻率轉換的應用：具有倍頻，和頻，差頻，及數種頻率的混合 (mix) 產生新的頻率。二是信號處理應用：可以用作光信號的控制，儲存及光開關 (switch) 的功用。因此，非線性光學材料將是邁向以光子作為資訊儲存，傳輸的光資訊時代的關鍵性材料。所以找尋適當的非線性光學材料正是科學家努力的方向¹⁻⁴。

事實上，所有的材料都具有非線性光學現象。但是，依材料其電子結構、對稱性、幾何排列不同，會有著很大的改變。而且對於二次非線性光學效應，最重要的是需要具有非中心對稱的分子排列。

一般而言非線性光學需要具備以下的特點：

- (一) 高的非線性光學係數。
- (二) 抵抗雷射破壞的能力強。
- (三) 物理化學性質穩定，且不易潮解⁵。

因此，非線性光學材料包括無機、有機、有機金屬及有機高分子等，

各有其優缺點及關聯性。

早期的非線性光學材料研究主要著重在無機晶體材料的研究，無機非線性光學材料具有高透明度、抗損傷的優點。目前一些無機倍頻晶體材料依其使用的波段分為⁶⁻⁸：(一)紅外材料 (Infrared Materials)，如 AgGaS_2 及 Ag_6GaSe_2 等硫系銀鹽。另外如化合物半導體如 GaAs 、 ZnS 、 ZnSe 等等。(二)可見光材料 (Visible Materials)，從近紅外光到可見光波段中，如磷酸鹽、碘酸鹽，鈣酸鹽等。其中以 KH_2PO_4 (KDP)、 LiNbO_3 、 KNbO_3 、 LiIO_3 、及 KTiOPO_4 (KTP) 為代表。 KTiOPO_4 具有高非線性光學係數，好的機械強度與熱穩定性，高功率的抗光損傷，在可見光與近紅外光區皆成透明。其具有非常不對稱的 Ti-O 鍵與非中心對稱的特殊晶體結構現然是形成 KTP 具有高非線性光學係數的主要原因。其中 LiNbO_3 已成功的應用於商業上。(三)紫外材料 (UV Materials)，近年來大陸發展出的硼酸鹽系列 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) 及 LiB_3O_5 (LBO) 等。

但無機非線性光學材料在光電元件的製作上有其困難，而且其光學的非線性乃來自晶格的扭曲，因此感應過程較為緩慢。一些較新且優越的晶體，如 KTP、LBO、BBO 等晶體，確有生長不易與價格昂貴的缺點，因此限制了無機材料的發展。

1970 年代俄國科學家 Davyldov 等，證實了在苯環上接上電子的受體 (acceptor) 和施體 (donor) 將會有很強的非線性光學應，使有機非線性光學材料引起科學家們的重視。非線性光學的特性在有機材料上主要來自分子的電子躍遷和電子雲密度的改變，因此有機分子比起無機材料具有較快的感應過程 (fast response)，並且在適當的分子設計下可獲得較大的非線性光學係數。即以二階模式來看， $\beta \propto (\mu_{ee} - \mu_{gg}) \frac{\mu_{ge}^2}{E_{ge}^2}$ ， β 正比於基態和激發態的偶極矩差 ($\mu_{ee} - \mu_{gg}$) 以及過渡偶極矩 μ_{ge} (transition dipole moment) 的平方，而反比於基態與激發態間的能量差 E_{ge} 的平方。所以為了增加二次非線性光學係數 (β)，一連串依分子結構特性而設計的許多非對稱且具有不同電子受體與施體強度、共軛長度、電荷轉移能力、芳香化程度 (aromaticity) 等的化合物不斷被合成與研究。為了增加二次非線性光學係數 (β)，在分子的設計上通常考慮下列的因素：

(一) 電子施體與受體強度：Levine 與 Ouder^{9,10} 等人首先探討單基取代苯環的 β 值。他們發現 β 值和偶極矩的改變成正比關係。Morley¹¹ 等人隨後以理論計算單基取代苯環的 β 值，他們做出下列結論，電子施體對 β 值影響的順序如下： $N(CH_3)_2 > NH_2 > OCH_3$ ，電子受體則有如下的

順序： $\text{NO}_2 > \text{CHO}$ 。

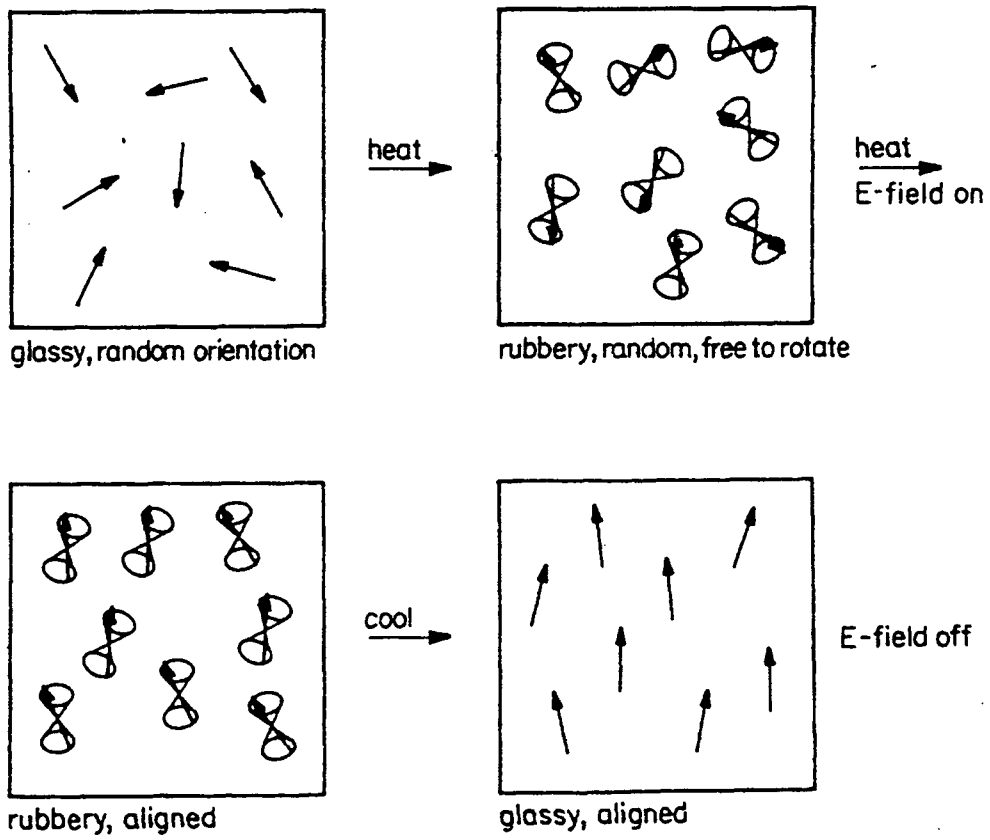
(二)電荷轉移能力：對於多取代基的苯環，尤其在苯環接上一對電子施體和受體，如硝基苯胺的 β 值較硝基苯或是苯胺大10倍。以簡單的模型來表示此關係： $\beta = \beta_{\text{add}} + \beta_{\text{CT}}$ ，其中 β_{add} 為單基取代苯環的 β 值加成，而 β_{CT} 則是電荷轉移所引起的 β 值。雙取代基在苯環的位置對 β 值的影響，為para>ortho>meta。這是因為前二者可形成電荷轉移的共振結構，而meta結構則無法形成共振結構。而Dulcic¹²和Cheng¹³等人的探討，結論是電荷轉移愈強， β 值越大，若固定硝基在苯環的一端，則在另一端的電子施體對苯環是以Me、OH、NH₃和NMe₂的順序增加。另外，電荷轉移能力對 β 值的影響也可由電荷轉移及能量與 β 值的關係再得證實。電荷轉移能力越強，吸收峰能量越低(λ_{max} 越大)。在吸收頻率的情況下， $\beta \propto E_{\text{ge}}^{-2} \mu_{\text{eg}} \Delta\mu$ ，其中 E_{ge} 為基態與激發態間的能量差異， μ_{eg} 為過渡偶極矩 (transition dipole moment)，而 $\Delta\mu$ 則是基態和激發態的偶極矩差異¹⁴。因此，電荷轉移能力對 β 值有著很大的影響。

(三)共軛長度：在電子施體與受體之間共軛鍵的長度對 β 的影響，Ouder¹⁴發現當對硝基苯胺結構變成蒹(stillbene)衍生物時，其 β 值增加10倍以上，Dulcic¹⁵等人證實對分子的結構而言， β 值對n的平

方成正比。Morley¹⁶ 等人研究亦發現 β 值隨著分子共軛長度 n 的增加而快速增加。Cheng¹³ 等人曾將文獻上所發表過分子的 β 值和鍊長的關係作一整理，發現 β 和 n 的 2~3 次方成正比。並且研究乙炔共軛長度對 β 值的影響，他們發現 β 值增加的速度不如乙炔系列的速度。這主要的是因為乙炔的 sp 混成碳軌域和末端苯環的 sp^2 碳軌域在能量上差距較大因而導致較差的 π -電子非定域(delocalization)。

如此在適當的設計下，有機分子的二次非線性光學係數會數倍於無機材料。

在 1980 年代初期，科學家們將二次非線性光學有機材料，以聚合或參合的方法加入於高分子中，形成有機高分子材料。有機高分子材料具有分子設計的自由度、優良的機械性質、薄膜製作容易、易於加工、與其它無機電子材料相容性良好及低介電常數等優點，使得有機高分子材料已成為非常具有潛力的二次非線性光學材料。因為染料發色團在高分子材料中呈無規則地排列，會互相抵消其非線性光學性質。所以尚須經過電場的極化 (poling) 的過程使其偶極矩排列在同一方向才具有大 β 值。所謂電場極化的過程，如圖表 1 所示，一般而言是加熱使溫度高於高分子的玻璃轉移溫度 (T_g)，高分子會從玻璃狀態 (glass



圖表1. 高分子極化(poling)的示意圖

state) 轉變橡膠狀態 (rubbery state), 而增加分子的自由體積 (local free volum) 與移動度 (mobility), 然後外加電場使非線性光學發色團的偶極矩沿著電場方向排列, 在除去電場之前將溫度降至室溫, 使偶極矩被凍在沿著電場方向。如此非線性光學發色團的偶極矩會沿著同一方向排列, 而造成具有非對稱中心的分子排列, 進而擁有非線性光學的活性。目前二次非線性光學材料大約分為三種型態^{17,18}:

(一) 賓-主型高分子

將非線性光學發色團的分子參雜 (dope) 進入高分子中形成混合型高分子。受限於非線性光學發色團在高分子中的溶解性, 而使非線性光學性質受影響。如相分離 (phase-separation)、非線性光學發色團的揮發現象、及經過電場級化 (poling) 後非線性光學性質會有隨時間的增長而弛緩 (relaxation) 等的缺點。但製作容易, 易加工成膜, 具有分子設計的自由度。

(二) 側鏈型及主鏈型 NLO 高分子

為了避免在混合型 guest-host 高分子系統中產生相分離, 並增加發色團所能溶融於高分子主體的重量百分比, 陸續有許多研究群投入以發色團直接接枝 (graft) 在高分子側鏈或直接植入主鏈中, 使其 NLO

發色團以共價鍵直接與高分子銜接，如此可提高 NLO 發色團在整個材料中所含重量百分比，相對地也提高了此 NLO 高分子之 SHG 效率。因 NLO 發色團與高分子銜接位置不同而有側鏈型及主鏈型 NLO 高分子之別。

側鏈型 NLO 高分子-NLO 發色團接枝於高分子側鏈上，此結構結合了限制 NLO 發色團之局部運動而減緩了發色團之鬆弛，與原先混合型 guest-host 系統相較，亦不失其原先極化之有利環境，於極化過程中只需將側鏈上 NLO 發色團極化排列。另一優點為此側鏈部分可選擇較佳 β 值之發色團加以官能化(functionalized)便可接枝在高分子上，經由化學合成可針對極性排列、NLO 性能即分子鬆弛等特性加以修改其結構而達 NLO 最佳效能。此類型高分子配向容易，比主鏈型高分子易於極化，並且容易加工成膜因此比較廣泛的被研究。但低的玻璃轉移溫度將導致較差之熱穩定性，為此類型材料之缺點。為了提高此類型材料之熱穩定性，具有剛硬性和高玻璃轉移溫度之主鏈的選擇是不可或缺的。

主鏈型高分子-主鏈型高分子二次非線性光學材料，主要是具有二次非線性光學性質的發色團基(chromophores)與柔軟的間距(spacer)所構成，在未經電場配向前呈雜亂的螺旋(random coil)狀態，因其偶極沿主鏈上伸展，經電場配向後呈規則排列，具有良好的二次非線性光學性

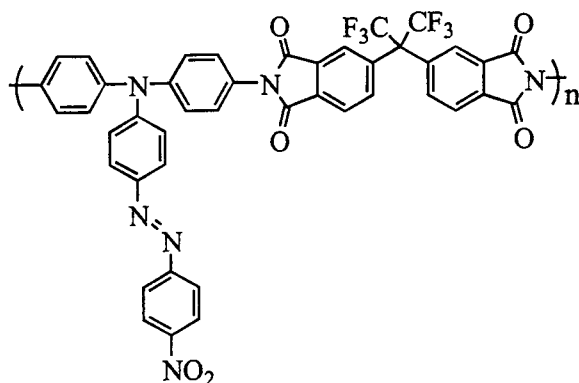
質。由於主鏈構造較堅硬，不易配向，故需施加較高的配向電場。除此之外，主鏈型高分子二次非線性光學材料通常為無定型態 (amorphous)，其透明度良好，具有較低的光學損失(Optical Loss)。

(三)交鏈型高分子

將非線性光學發色團分子以交聯 (crosslink) 的方式固定於高分子的基質中。交聯型非線性高分子材料種類繁多，例如使用 epoxy 做為交聯的基質，在電場極化之前先部份交聯，然後在電場極化時同時固化 (curing) 交聯進而將發色團固定於交聯高分子的基質中。這種將發色團以交聯方式固定於高分子中的方法，可明顯的改善弛緩的現象。

光電元件如電光調制器 (electrooptic modulators) 或電光開關 (electrooptic switches) 等可能長時間在高溫下 (80-100°C) 使用，或在元件製造過程中，材料會在短時間內暴露在 250 °C 左右的高溫。加強高分子與具有二次非線性光學活性發色團的熱穩定度以及極化後發色團方向性排列的熱定性成為發展非線性光學高分子材料的熱門話題。近年來，非線性光學高分子材料的研究大多集中在官能性聚亞醯胺¹⁹⁻²⁵。此類的高分子材料具有高的玻璃轉移溫度，良好的熱穩定性，低的介電常數，以及好的光學性質。在 IBM 研發中心的 Miller 博士等

人報告具有高度熱穩定性的二次非線性光學聚亞醯胺²²，其分子結構如下所示：

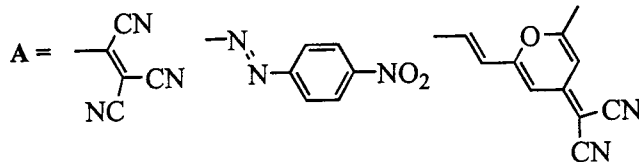
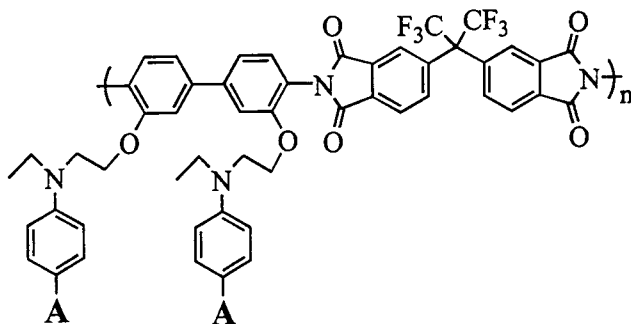
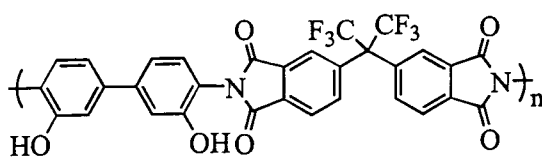
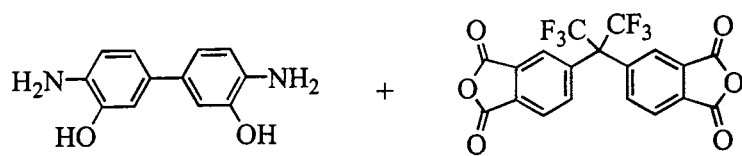


此聚亞醯胺在 225 °C 下，經過 1000 小時，其光電性質仍能保持穩定。但是聚亞醯胺的一般缺點是溶解度低，使得元件的製成困難。在東北大學的 Alex Jen 教授發展另一種合成具有二次非線性光學活性芳香族聚亞醯胺的方法^{24, 25}，合成途徑如圖表 2 依所示，他先合成在側鏈上含有羥基的聚亞醯胺，然後利用 Mitsunobu 反應，將具有二次非線性光學活性的發色團以化學鍵連結到聚合物。此種方法的好處如下：1. 避免發色團暴露在強酸高溫的聚合反應環境；2. 對接枝到聚合物的發色團，在最後的步驟時才決定，可以針對光電高分子的應用性，靈活的選擇所需要的發色團分子。

在此計劃中，我們希望合成含有 cardo 結構的非線性光學芳香族聚

亞醯胺，如圖表 3 所示。首先我們將合成出在 C-9 的位置有兩個 4-aminophenyl 取代基，在 C-2 及 C-7 的位置有兩個羥基的單體，9,9-di(4-aminophenyl)-9H-2,7-fluorenediol。這個單體將與另一含有兩個鄰苯二甲酸酐的單體進行聚合反應，形成聚亞醯胺。再將具有非線性光學活性的發色團將以化學鍵的形式，經由 Mitsunobu 反應併在垂直於平面形芳香族高分子主鏈的環狀芳香族上。由於 cardo 結構的參與，使得所形成的非線性光學聚亞醯胺有更好的溶解度及更佳的剛硬度²⁶⁻²⁸。我們預期這種新型的聚亞醯胺將擁有良好的溶解度使得易於加工製成，巨大的二次非線性光學活性，高的玻璃轉移溫度與良好的熱穩定。所合成 cardo 類型的聚亞醯胺，其化學結構，熱性質，二次非線性光學活性及其他的物理性質將會被深入的研究。

Scheme 2



理 論

非線性光學巨觀現象

一個電介質(dielectric)放在電磁場中，電介質被偏極化(polarized)而獲得一感應偶極矩(induced dipole moment)。就巨觀(Macroscopic)而言，可以下式來表示：

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot EE + \chi^{(3)} \cdot EEE + \dots \quad (1-1)$$

其中

$\chi^{(1)}$ ：一次非線性光學敏感張量(first-order susceptibility)

$\chi^{(2)}$ ：二次非線性光學敏感張量(second-order susceptibility)

$\chi^{(3)}$ ：三次非線性光學敏感張量(third-order susceptibility)

E ：電場強度(electric field strength)

從電磁學的理论可知，電場在z方向的傳播上，可表成如下的關係：

$$E = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (1-2)$$

E_0 定義為電場的振幅

ω 光的頻率

此關係代入(2-1)式

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) \quad (1-3)$$

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] \\ + \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right] \quad (1-4)$$

而得到頻率為 2ω 的電場，即所謂的二次諧波的產生(second-harmonic generation, SHG)

非線性光學微觀現象

將分子放在電磁場 E 中，分子被偏極化(polarized)而獲得一感應偶極矩(induced dipole moment)，就微觀(Microscopic)而言，可以下式來表示：

$$\mu_i(E) = (\mu_g)_i + \alpha_y E_j + \beta_{ijk} E_i E_j + \gamma_{ijkl} E_i E_k E_l + \dots (1-5)$$

其中

$\mu_i(E)$ ：誘導偶極矩(induce dipole moment)

$(\mu_g)_i$ ：基態偶極矩(ground state dipole moment)

α_y ：分子的極化度(polarizability)

β_{ijk} ：分子的第一階超極化度(first hyperpolarizability)

γ_{ijkl} ：分子的第二階超極化度(second hyperpolarizability)

E_i, E_j ：不同方向的電場分量

i, j, k, l ：為分子的座標系統

若我們只考慮x方向的極化(polarization)，可表為

$$P_x = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (1-6)$$

因為

$$P_x = -\left(\frac{\partial V_x}{\partial E}\right)$$

因此對於電場積分，得到位能函數 V_x

$$V_x = -\left[\left(\frac{1}{2}\right)\alpha E^2 + \left(\frac{1}{3}\right)\beta E^3 + \left(\frac{1}{4}\right)\gamma E^4 + \dots\right] \quad (1-7)$$

基於上式，對於一個對稱分子(centrosymmetry)

$$V_x(E) = V_x(-E)$$

$$\Rightarrow \beta = 0$$

因此具有非中心對稱的結構要求成為具有二次非線性光學性質的基本要求。

對於巨觀和微觀的關係，即 $\chi^{(n)}$ 和 α 、 β 、 γ 之間的關係可由下面三個公式表示：

$$\chi^{(1)}(-\omega; \omega) = N\alpha f_w \quad (1-8)$$

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = N\beta f_{2\omega} f_w f_w$$

$$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = N\gamma f_{3\omega} f_w f_w f_w$$

其中

N 指單位體積內的分子數

f_w 指Lorentz-Lorenz local field factor

對於一個等方性的物質而言， f_w 可由公式(1-9)表示，其 n 乃是指折射率。

$$f_w = \frac{n^2 + 2}{3} \quad (1-9)$$

介質在直流電場中的效應

當介質置於一直流電場中，介質受到的影響包含直流電場 $E(0)$ 和光電場 $E(\omega)$ ：

$$E = E(0) + E(\omega)$$

$$E = E(0) + E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (1-10)$$

代入(2-1)式

$$P = \chi^{(1)} [E(0) + E_0 \cos(\omega t - kz)] + \chi^{(2)} [E(0) + E_0 \cos(\omega t - kz)]^2 + \chi^{(3)} [E(0) + E_0 \cos(\omega t - kz)]^3 \quad (1-11)$$

經過三角函數代換

$$P(\omega) = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + 2\chi^{(2)} E(0) E_0 \cos(\omega t - kz) + 3\chi^{(3)} E^2(0) E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{3}{4}\chi^{(3)} E^3(0) E_0 \cos(\omega t - kz) = \chi_{eff} E(0) \cos(\omega t - kz) \quad (1-12)$$

$$n^2 = 1 + 4\pi\chi_{eff} = 1 + 4\pi[\chi^{(1)} + 2\chi^{(2)}E(0) + 3\chi^{(3)}E^2(0) + \frac{3}{4}\chi^{(3)}E_0^2] \quad (1-13)$$

定義線性折射率為 n_0 $\Rightarrow n_0 = 1 + 4\pi\chi^{(1)}$

$$n^2 - n_0^2 = 8\pi\chi^{(2)}E(0) + 12\pi\chi^{(3)}E(0)^2 + 3\pi\chi^{(3)}E_0^2$$

$$n = n_0 + \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0}E(0) + \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0}E(0)^2 + \frac{4\pi}{2n_0}\chi^{(3)}E_0^2 \quad (1-14)$$

在cgs的單位中定義光的強度

$$E_0^2 = \frac{8\pi}{cn}I(\omega)$$

$$\Rightarrow n_1 = \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} \quad \text{稱為線性光電效應}$$

$$n_2(0) = \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0} \quad \text{稱為二次光電效應}$$

$$n_2(\omega) = \frac{12\pi}{cn_0^2}\chi^{(3)} \quad \text{Optical Kerr Effect}$$

二階模式(Two Level Model)

二階模式是假設分子的電子性質是由基態和一個最低的電子轉移激發態所決定。因此，極化(polarization)是由基態的電子經由電場的

作用至電荷轉移的共振態的結果。若僅考慮沿著分子永久偶極矩方向(permanent dipole moment)，x方向

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \frac{1}{3}(\beta_{xyx} + 2\beta_{xyy} + \beta_{xzz} + 2\beta_{zxx}) \quad (1-15)$$

利用二階模式將量子力學推導出的複雜繁雜數學式子，化簡得到 β_{xxx} (β_{cr}) 之關係式：

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) \equiv \frac{3e^2}{2\hbar m} \frac{\omega_{eg} f \Delta\mu}{(\omega_{eg}^2 - \omega^2)(\omega_{eg}^2 - 4\omega^2)} \quad (1-16)$$

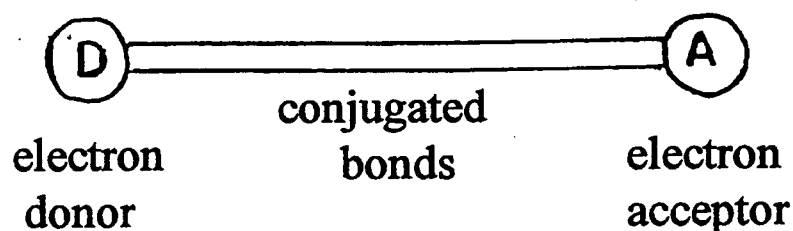
ω ：激發光(excitation light)的頻率

ω_{eg} ：分子的吸收頻率

f ：振盪強度(the oscillator strength)

$\Delta\mu$ ：基態偶極矩和激發態偶極矩之差

由上式可知，當 $\Delta\mu$ 或 f 較大或 ω_{eg} 較小時，將有高的 β 值。因此分子具有長且共平面性良好的電子非定域化 (delocalization) 及強的電子施體與受體時，可預期高的 β 值出現。其示意圖如下：



第二章 實驗

2-1. 藥品

2,7-dinitro-9H-9-fluorenone	購自 ALDRICH
aniline	購自 ACROS
aniline hydrochloride	購自 ACROS
Pd/C	購自 ALDRICH
hydrazine monohydrate	購自 ALDRICH
lauric anhydride	購自 TCI
isoamyl Nitrite	購自 TCI

上述所列藥品皆不純化直接使用。溶劑除乙酸以酯和正己烷以工業級經過蒸餾純化、THF 經過鈉、鉀合金及 benzophenone 的除水蒸餾外，其餘皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、聯工等公司。

2-2. 使用儀器

2-2-1. 核磁共振光譜儀 (NMR)

使用 Varian Unity-300 MHz AND Bruker-DRX-300MHz 核磁共振光譜儀。

2-2-2. 薄層色層分析法 (TLC)

使用 Merck 製造的 5735DC Silica Gel 60 F254 型塑膠薄片。

2-2-3. 管柱層析法

使用 Merck 製造的 7734Kieselgel 60 (60~230mesh) 型矽膠。

2-2-4. 質譜儀 (Mass Spectroscopy)

使用 T-200 GC-Mass，以 EI 為游離方法。以及興大貴儀中心的 JEOL JMS-SX/SX 102A Mass Spectrometer (高效能質譜儀)。

2-2-5. 傅利葉轉換紅外光光譜儀 (FT-IR)

使用 Nicolet 520 傅利葉轉換紅外光光譜儀，解析度為 4cm^{-1} 。

2-3. 合成部份

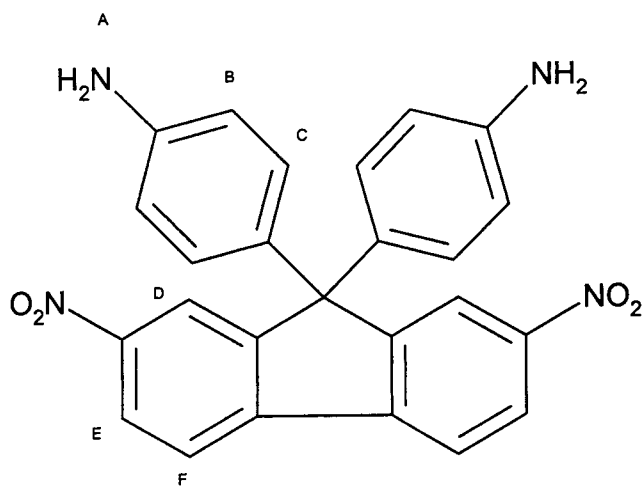
I. 4-[9-(4-aminophenyl)-2,7-dinitro-9H-9-

fluorenyl]aniline (化合物 2)

取 150ml 雙頸瓶架設攪拌器及冷凝管加入 2,7-dinitro-9H-9-fluorenone 10 克 (35.9mmole)，再加入 aniline 37.52ml (403mmole)，與加入 aniline hydrochloride 20.29g (157mmole)，在氮氣中加溫到 170-180°C 反應 22 小時。

冷卻後加入 NaHCO₃ 中和，減壓蒸餾除去未反應 aniline。

用乙酸乙酯萃取，減壓濃縮再用乙酸乙酯：正己烷=1:2 進行管柱層析分離，再用二氯甲烷/正己烷再結晶，產率 60%。



¹H-NMR(DMSO) (圖 1)

$$\delta = 8.33(2H_{E-F}, m)$$

$\delta = 8.09(2H_b, d, J=1.78\text{Hz})$

$\delta = 6.79(4H_c, d, J=8.5\text{Hz})$

$\delta = 6.45(4H_b, d, J=8.5\text{Hz})$

$\delta = 5.09(4H_a, s)$

$^{13}\text{C-NMR (DMSO)}$ (圖 2, 3)

$4^\circ : 158.4, 156.8, 141.0$ (ppm)

$3^\circ : 129.7, 123.4, 119.1, 114.0, 106.5$ (ppm)

$1^\circ : 21.5$ (ppm)

$\text{IR (cm}^{-1}\text{)}$ (圖 4)

3486, 3394 (NH_2), 1513, 1342 (NO_2)

GC-MS(m/e) : 438(M^+) (圖 5)

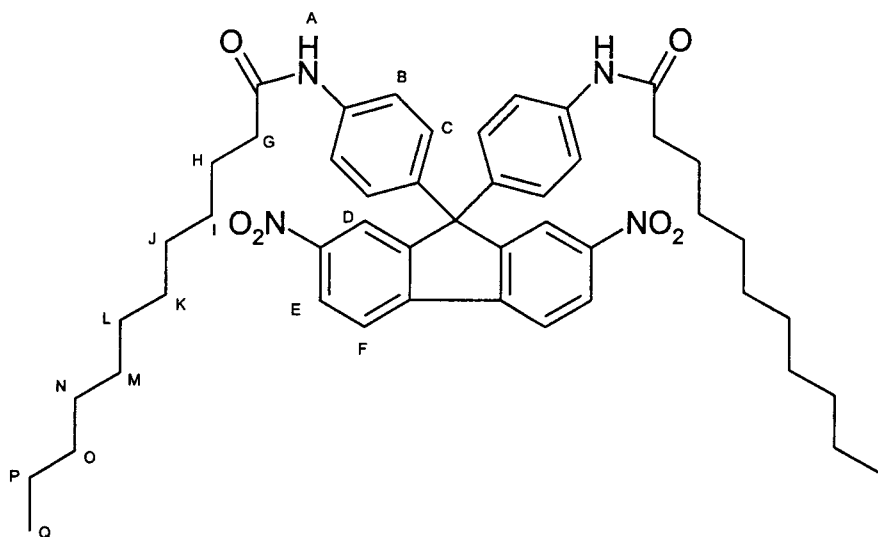
II. N1-(4-{9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-2, 7-

dinitro-9-fluorenyl}phenyl)dodecanamin (化合物 3)

架設迴流管充氮氣抽真空以除去水氣，取**化合物 2**

2g(4.568mmole)加入 100ml 雙頸瓶，加入 THF 15ml 攪拌，加入

lauric anhydride 4.3g(11.2mmole)，攪拌 1 小時。用旋轉濃縮機將 THF 去除，加入正己烷將固體洗出再抽氣過濾，產率 90%。



$^1\text{H-NMR(DMSO)}$ (圖 6)

$$\delta = 9.89(2\text{H}_A, \text{s})$$

$$\delta = 8.37(4\text{H}_{E-F}, \text{m},)$$

$$\delta = 8.19(2\text{H}_D, \text{d}, J=1.83\text{Hz})$$

$$\delta = 7.51(4\text{H}_C, \text{d}, J=8.88\text{Hz})$$

$$\delta = 7.09(4\text{H}_B, \text{d}, J=8.88\text{Hz})$$

$$\delta = 2.23(4\text{H}_G, \text{t}, J=14.5\text{Hz})$$

$$\delta = 1.51(4H_{\text{H}}, \text{m})$$

$$\delta = 1.17(32H_{\text{I-P}}, \text{m})$$

$$\delta = 0.79(6H_{\text{Q}}, \text{t}, J=13.4\text{Hz})$$

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) (圖 7, 8)

$$4^\circ : 155.1, 148.1, 147.969, 143.2, 129.7, 64.3 \text{ (ppm)}$$

$$3^\circ : 128.0, 123.5, 123.2, 120.6, 113.9 \text{ (ppm)}$$

$$2^\circ : 36.3, 31.2, 28.9, 28.8, 28.7, 28.6, 28.5, 25.1, 22.0,$$

$$13.8 \text{ (ppm)}$$

$$1^\circ : 13.9 \text{ (ppm)}$$

IR (cm^{-1}) (圖 9)

$$3344 \text{ (NH)}, 1664 \text{ (C=O)}, 1514, 1305 \text{ (NO}_2\text{)}$$

GC-MS(m/e) : 803(M^+) (圖 10)

III. N1-(4-{2,7-diamino -9-[4-(dodecanoylamino)

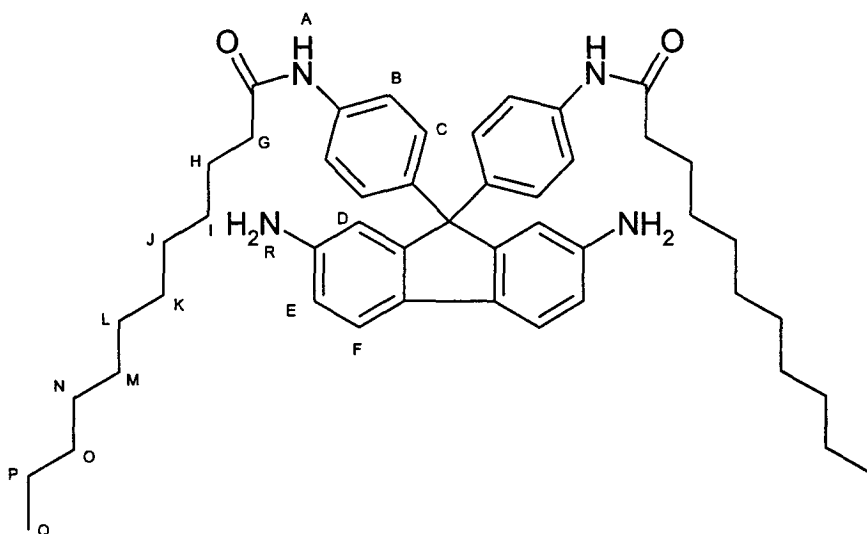
phenyl]-9H-9-fluorenyl}phenyl)dodecanamine

(化合物 4)

取 150ml 雙頸瓶架設攪拌器及冷凝管，加入**化合物 3**

2g(2.49mmole) 再加入 0.12g Pd/C，溶於 ethanol 20ml 與 THF 30ml 的混和液，及 hydrazine monohydrate 4ml，充氮氣加溫到 75⁰C 迴流 22 小時。

趁熱過濾去除 Pd/C 用 THF 沖洗，減壓濃縮將溶液濃縮至一半的體積，加入離子水 100ml 使產物沉澱，過濾抽乾得固體，產率 84%。



$^1\text{H-NMR(DMSO)}$ (圖 11)

$$\delta = 9.81(2\text{H}_A, \text{s})$$

$$\delta = 7.43(4\text{H}_C, \text{d}, J=8.7\text{Hz})$$

$$\delta = 7.27(2\text{H}_F, \text{d}, J=8.6\text{Hz})$$

$$\delta = 6.96(4\text{H}_B, \text{d}, J=8.7\text{Hz})$$

$$\delta = 6.48(2\text{H}_{D-E}, \text{m})$$

$$\delta = 5.07(4\text{H}_R, \text{s})$$

$$\delta = 2.23(4\text{H}_G, \text{t}, J=14.6\text{Hz})$$

$$\delta = 1.53(4\text{H}_I, \text{t}, J=14.6\text{Hz})$$

$$\delta = 1.22(32\text{H}_{I-P}, \text{m})$$

$$\delta = 0.83(6\text{H}_Q, \text{t}, J=13.2\text{Hz})$$

$^{13}\text{C-NMR (DMSO)}$ (圖 12 , 13)

$$4^\circ : 171.3, 151.4, 146.9, 141.3, 137.6, 129.3, 63.6 (\text{ppm})$$

$$3^\circ : 128.1, 119.2, 118.9, 113.3, 111.5 (\text{ppm})$$

$$2^\circ : 36.4, 31.4, 29.1, 29.0, 28.9, 28.8, 28.7, 25.3,$$

$$22.2 (\text{ppm})$$

1° : 14.0 (ppm)

IR (cm^{-1}) (圖 14)

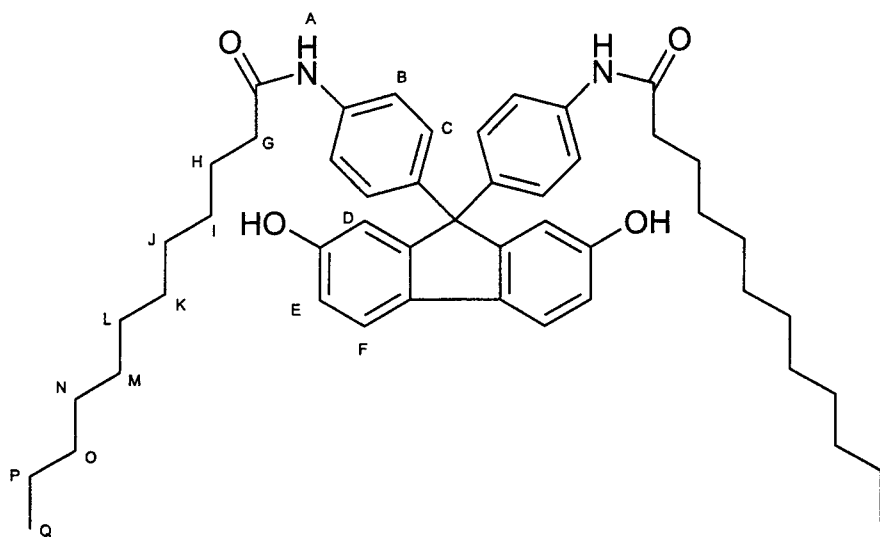
3290 (NH_2), 1661 ($\text{C}=\text{O}$)

GC-MS(m/e) : 742(M^+) (圖 15)

IV. N1-(4-9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-2,7-dihydroxy-9H-9-fluorenylphenyl)dodecanamide (化合物 5)

取 50ml 雙頸瓶架設攪拌器，加入**化合物 4** 0.5 克 (0.67mmole)，再加入 trifluoroacetic acid (CF_3COOH) 10ml，冰浴到 0°C ，攪拌 30 min，逐滴加入 isoamyl nitrite 攪拌 30 min。

然後將反應混和液逐滴加入 25ml H_2SO_4 (50ml, $\sim 140^\circ\text{C}$) 攪拌 20 min 後，加熱到 146°C ，將步驟 1 的溶液慢慢加入攪拌 20 min，用乙酸乙酯萃取，減壓濃縮後，再以乙酸乙酯：正己烷=5:2 沖提液進行管柱層析分離，產率 20%。



$^1\text{H-NMR(DMSO)}$ (圖 16)

$$\delta = 9.83(2\text{H}_A, \text{s})$$

$$\delta = 7.44-7.51(6\text{H}_{D-E}, \text{m})$$

$$\delta = 6.89(2\text{H}_C, \text{d}, J=8.7\text{Hz})$$

$$\delta = 6.69-6.72(4\text{H}_{A-F}, \text{m})$$

$$\delta = 2.41(4\text{H}_G, \text{t}, J=14.1\text{Hz})$$

$$\delta = 1.54(4\text{H}_H, \text{m})$$

$$\delta = 1.08(32\text{H}_{I-P}, \text{m})$$

$\delta = 0.82(6H_q, t, J=12.3\text{Hz})$

$^{13}\text{C-NMR (DMSO)}$ (圖 17, 18)

$4^\circ : 171.2, 156.3, 152.1, 140.6, 137.8, 131.1, 63.8$ (ppm)

$3^\circ : 128.0, 120.1, 119.0, 117.3, 116.4$ (ppm)

$2^\circ : 38.7, 31.3, 29.0, 28.9, 28.8, 28.7, 28.6, 25.2,$
 22.1 (ppm)

$1^\circ : 13.9$ (ppm)

$\text{IR (cm}^{-1}\text{)}$ (圖 19)

3300 br (OH, NH), 1765 (C=O)

$\text{GC-MS(m/e)} : 744.4(\text{M}^+)$ (圖 20)

$\text{HR-MS(m/e)} : \text{obsd } 744.4807, \text{calcd } 744.4865$ for

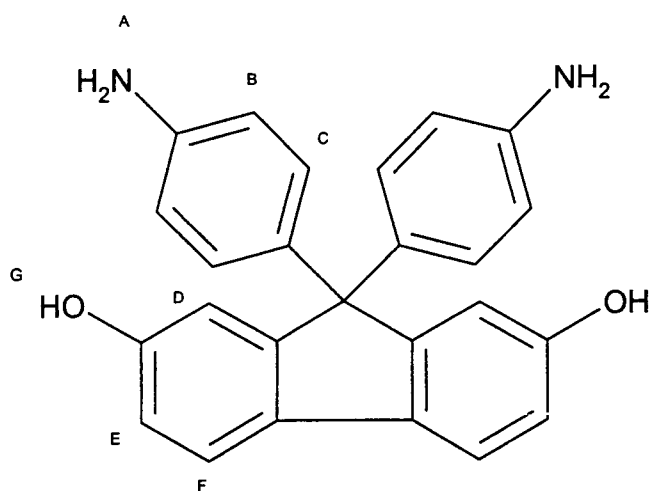
$\text{C}_{49}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{N}_2$ (圖 21)

V. 9,9-di(4-aminophenyl)-9H-2,7-fluorenediol (化合物 6)

取 25ml 雙頸瓶，架設攪拌器及冷凝管，加入**化合物 5**

70.9mg(2.49mmole) 加入 THF 2ml、methanol 1ml、HCl(12N) 1ml，充氮氣加溫到 75°C 迴流 8 小時。

反應完時，加入 EA 及 H₂O 萃取數次，取水層再加入飽和 NaHCO₃ 中和到中性再以 EA 萃取，取有機層乾燥、過濾、濃縮到 10ml，滴入 Hexane 中作再沈澱，過濾取固體，產率 91%。



H-NMR(DMSO) (圖 22)

$\delta = 9.25(2H_G, \text{broad})$

$\delta = 7.45(2H_F, \text{d}, J=7.8\text{Hz})$

$\delta = 6.73(4H_C, \text{d}, J=8.5\text{Hz})$

$$\delta = 6.64-6.67(6H_{D-E}, m)$$

$$\delta = 6.42(4H_B, d, J=7.8\text{Hz})$$

$$\delta = 4.92(4H_A, \text{broad})$$

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) (圖 23, 24)

$$4^\circ : 157.5, 155.1, 147.7, 136.1, 133.0, 64.7 \text{ (ppm)}$$

$$3^\circ : 129.9, 120.0, 114.8, 114.7, 114.1 \text{ (ppm)}$$

IR (cm^{-1}) (圖 25)

$$3378 \text{ br (OH, NH)}$$

$$\text{GC-MS(m/e)} : 380(\text{M}^+) \text{ (圖 26)}$$

$$\text{HR-MS(m/e)} : \text{obsd } 380.1530, \text{ calcd } 380.1525 \text{ for}$$

$$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 \text{ (圖 27)}$$

第三章 結果與討論

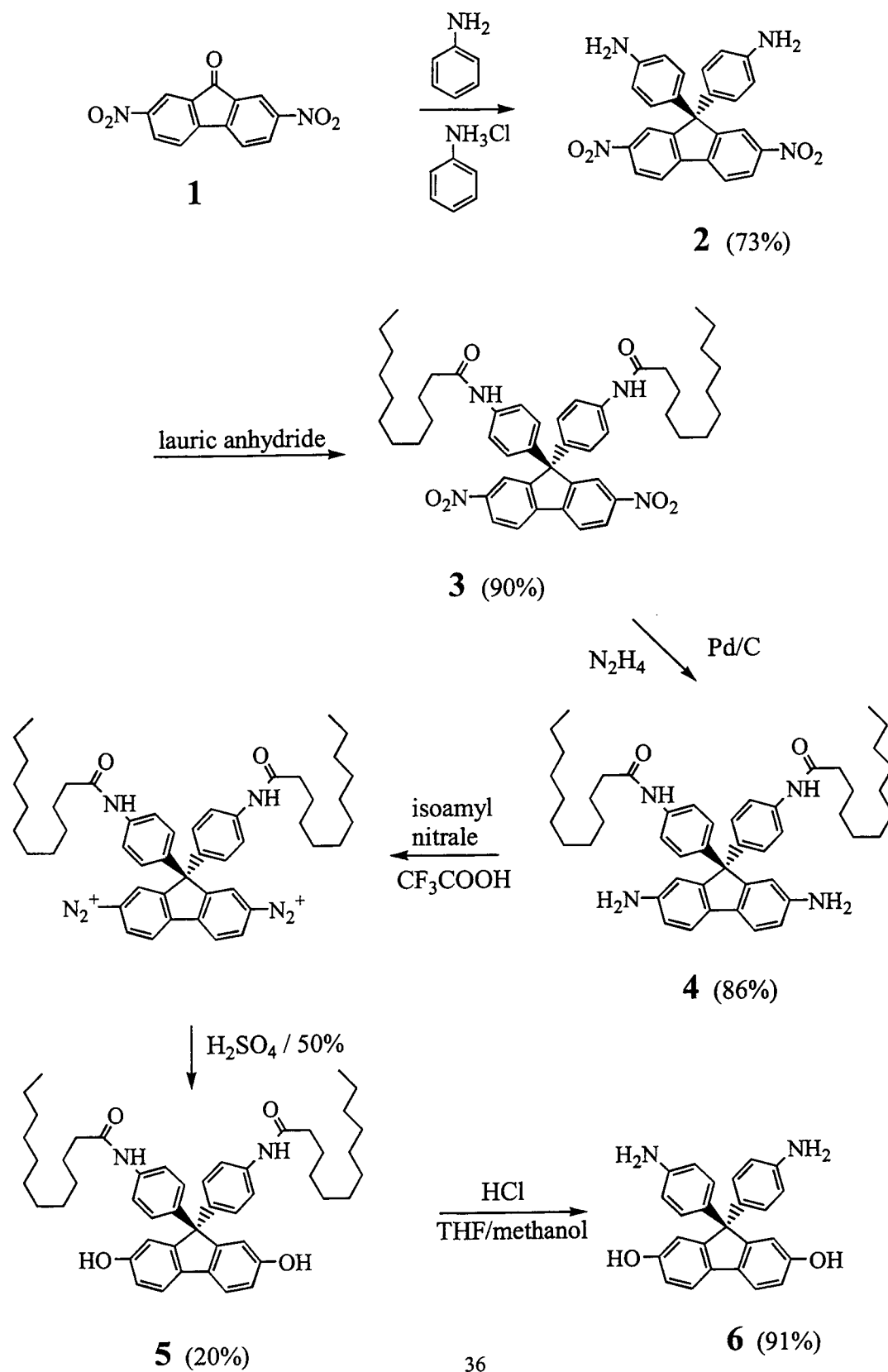
在這個計畫中，我們希望合成含有 Cardo 結構芳香族聚亞醯胺的二次非線性光學高分子材料。首先我們將合成出在 C-9 的位置有兩個 4-aminophenyl 取代基，在 C-2 及 C-7 的位置有兩個羥基的單體，9,9-di (4-aminophenyl) -9H-2,7-fluorenediol。這個單體的兩個芳香族胺基可與另一個單體的兩個鄰苯二甲酸酐進行縮合聚合反應，形成聚亞醯胺。圖表 4 顯示此含有 Cardo 結構的芳香族雙胺單體的合成途徑，我們以化合物 1 (2,7-dinitro-9-fluorenone) 為起始物，經由酸的催化，與苯胺進行縮合反應，可形成化合物 2。化合物 2 的兩個胺基在進行下列的反應前，必須先被保護，以免干擾合成反應的選擇性。化合物 2 與月桂酸酐進行醯化反應形成醯胺的衍生物 3，如此胺基得以被保護。我們選擇長碳鏈的月桂酸醯胺來增加化合物 3 在有機溶液的溶解度，使得化合物 3 以及下列產物，可以用一般有機物分離的方法進行純化。化合物 3 苯環上的 2 個硝基以鉑黑為催化劑，肼聯胺為還原劑，進行氫化還原反應，形成雙胺化合物 4。化合物 4 與亞硝基異戊烷 (isoamyl nitrite) 在三氟醋酸中進行反應形成重氮酸鹽。此重氮酸鹽並沒有被分離，而直接滴入加熱的 50% 硫酸水溶液，將其轉化為含

有兩個羥基的化合物 5。在濃鹽酸/THF/甲醇的混和液中，化合物 5 的醯胺基進行水解，形成含有兩個胺基的化合物 6。在此多步驟的合成過程，每步驟產率大致在 60~90% 左右，除了由化合物 4 轉換成化合物 5 的產率較低，約 10~30%。

以上每合成步驟的產物其結構皆經 ^1H ， ^{13}C 核磁共振，紅外線光譜及質譜鑑定。圖 28 顯示化合物 2-6 在苯環上的氫，其核磁共振的光譜圖。隨著 Cardo 結構上苯環取代基官能團的轉變，苯環上氫的化學位移會向低磁場 (downfield) 或高磁場 (upfield) 偏移。如化合物 2 的胺基 (供電子基) 轉變成醯胺基 (拉電子基) 的化合物 3，則含有胺基苯環上的氫其化學位移會偏移至低磁場的位置。反之，若醯胺基 (化合物 5) 水解成胺基 (化合物 6)，則苯環上氫的化學位移會偏移至高磁場的位置。另外苯環上的硝基 (拉電子基) 還原或轉化成胺基或羥基 (供電子基)，則苯環上氫的化學位移會偏移至高磁場的位置。除了化學位移的位置外，氫譜吸收峰分裂的情況，以及吸收峰的積分，也與我們預測產物的分子結構吻合。圖 28 也顯示化合物 2-6 質譜的實驗數據，括弧中表示計算的分子量，兩種數據相互符合。紅外線光譜也提供有效的分子結構證據，隨著苯環上官能團的變換，其吸收峰的位置產生變換，吸收的位置與預測的相符合。

目前我們正進行化合物 6 與含有兩個鄰苯二甲酸酐基單體的縮合聚合反應，來形成聚亞醯胺。

Scheme 4



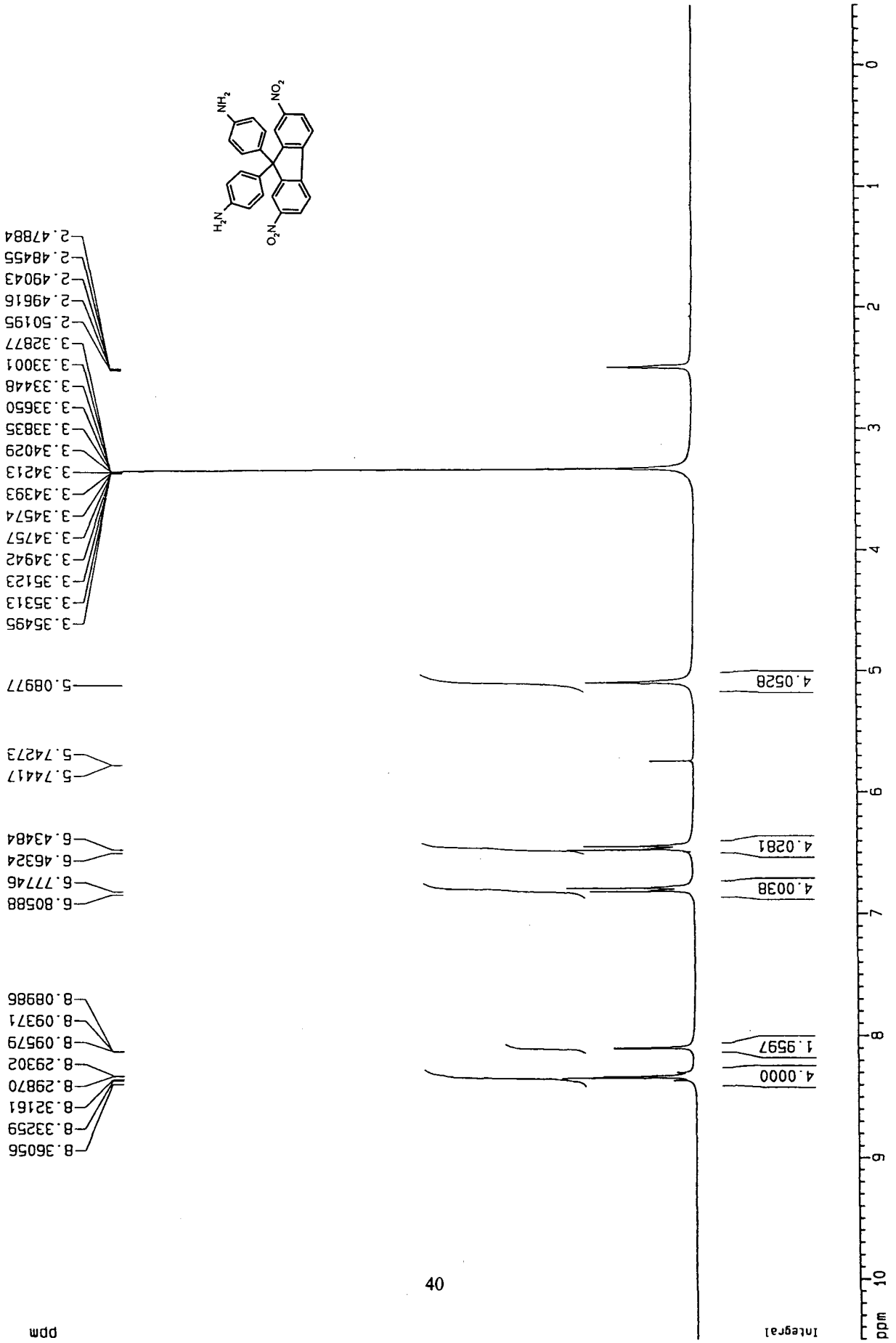
第四章 參考文獻

1. Prasad, P. N.; Willoams, D. J. Introduction to Nonlinear Optical in Molecules and Polymers; Wiley, New York, 1991.
2. Shen, Y. R. The Principles of Nonlinear Optical.; Wiley, New York, 1985.
3. Yoon, H. N.; Norwood, R.A.; Man, H. T. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.; VCH: Verlagsgesellschaft, 1991; vol. A 17, PP 541-564.
4. Mardar, S. R.; Sohn, J.E.; Stucky, G.D., Eds. Materials for Nonlinear Optics; ACS Symposium Series 455; American Chemical Society; Washington, D. C. 1991.
5. Chen, C. Ann. Rev. Mater. Sci., 1986, 16, 203.
6. Yariv, A. ; Yeh, P. "Optical Waves in Crystal : Propagation and Control of Laser Radiation", John Wiley & Sons Inc., New York, 1984.
7. Kurtz, S. K. Nonlinear Optics in "Laser Handbook" Vol. 1, Ed`s Arecchi, E. F. T. and Schulz-Dubios, E. O., American Elsevier Publishing, New York, 1972.
8. Dmitriev, V. G. "Handbook of Nonlinear Optical Crystals", Springer-Verlag, Berlin, 1993.
9. Levine, B. F. ; Bethea, C. G. J. Chem. Phys. 1975, 63, 2666.
10. Ouder, J. L. J. Chem. Phys. 1977, 67, 446.

11. Morley, J. O.; Docherty, V. J.; Pugh, D. J. *Chem. Soc., Perkin Tran. II*. 1987, 1351.
12. Dulcic, A. and Sauteret, C. J.; *J. Chem. Phys.* 1978, 69, 3453.
13. Cheng, L. T.; Tam, W.; Marder, S. R.; Stegman, A. B.; Rikken, G.; Spangler, C. W. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 10643.
14. Ouder, J. L.; Chemla, D. S. *J. Chem. Phys.* 1977, 66, 2664.
15. Dulcic, A.; Flytzanis, C.; Tang, C. L.; Pepin, D.; Fitzon, M. and Hoppiliard, Y. *J. Chem. Phys.* 1981, 74, 1559.
16. Morley, J. D.; Docherty, V. J. and Pugh, D. *J. Chem. Soc. Perkin, Trans. II* 1987, 1357.
17. Burland, D. M.; Miller, R. D.; Walsh, C. A. *Chem Rev.* 1994, 94, 31.
18. Dalton, L. R.; Harper, A. W.; Ghosn, R.; Steier, W. H.; Ziari, M.; Fetterman, H.; Shi, Y.; Mustacich, R. V.; Jen, A. K.-Y.; Shea, K. J. *Chem. Mater.* 1995, 7, 1060.
19. Jen, A. K.-Y.; Liu, Y.-J.; Cai, Y.; Rao, V. P.; Dalton, L. R. *J. Chem. Soc.; Chem. Common.* 1994, 2711.
20. Yang, S.; Peng, Z.; Yu, L. *Macromolecules* 1994, 27, 5858.
21. Verbiest, T.; Burland, D. M.; Jurich, M. C.; Lee, V. Y.; Miller, R. D.; Volksen, W. *Science* 1995, 268, 1604.
22. Miller, R. D.; Burland, D. M.; Jurich, M.; Lee, V. Y.; Moylan, C. R.;

- Thackara, J. I.; Twieg, R. J.; Verbiest, T.; Volksen, V. *Macromolecules*, 1995, 28, 4970.
23. Yu, D.; Gharavi, A.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 11680.
24. Chen, T.-A.; Jen, A. K.-Y.; Cai, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 7295.
25. Chen, T.-A.; Jen, A. K.-Y.; Cai, Y. *Macromolecules*, 1996, 29, 535.
26. Korshak, V. V.; Vonogradova, S. V.; Vygodskii, Y. S. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Part C* 1974, 11, 45.
27. Stille, J. K.; Harris, R. M.; Padaki, S. M. *Macromolecules*, 1981, 14, 486.
28. Hsiao, S. -H.; Li, C.-T.; *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1999, 37, 1403.

圖 1 4-[9-(4-aminophenyl)-2,7-dinitro-9H-fluorenyl]aniline 的 ¹H-NMR 光譜圖



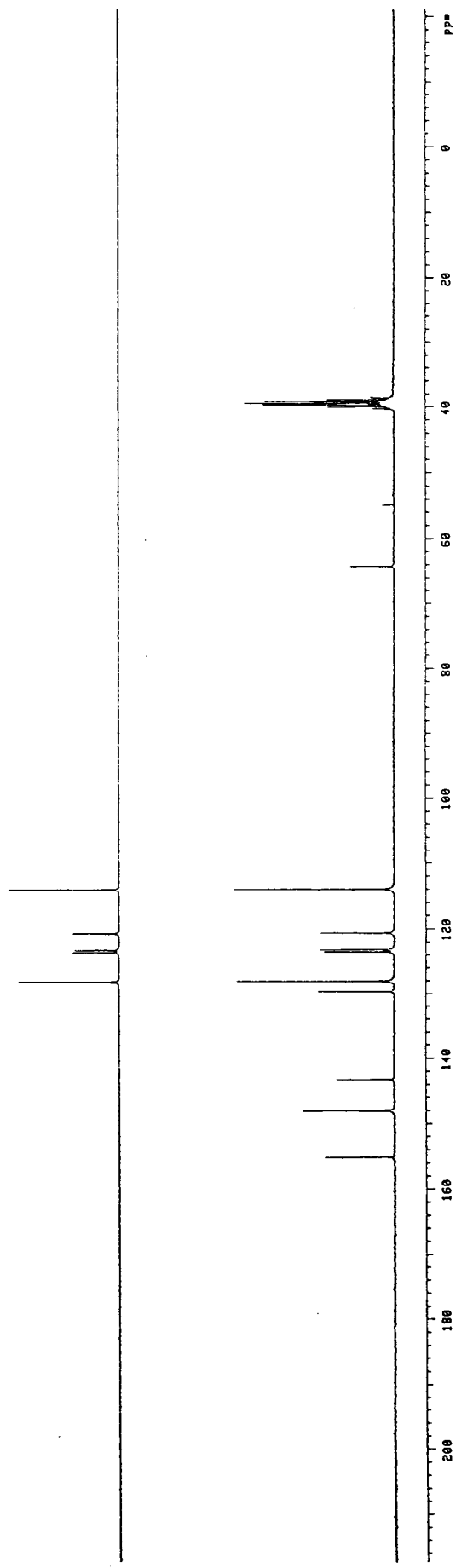
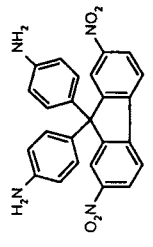


圖 3 4-[9-(4-aminophenyl)-2,7-dinitro-9H-9-fluorenyl]aniline 的 DEPT 光譜圖

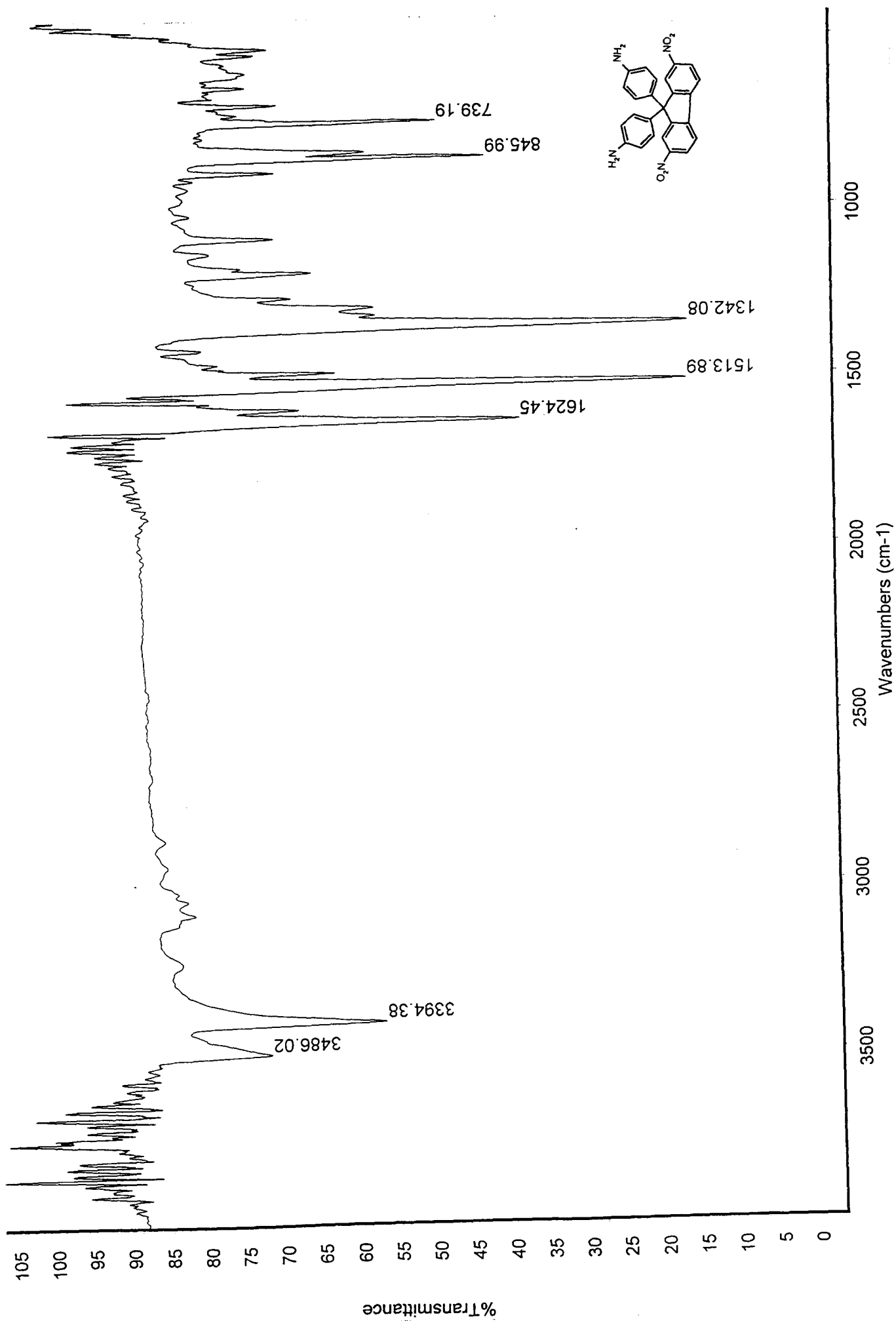


圖 4 4-[9-(4-aminophenyl)-2,7-dinitro-9H-9-fluorenyl]aniline 的 IR 光譜圖

File: 88041906
Sample: NLO-01
88041906 47 (2.428)

LAB-BASE - The GC-MS Data System 19/04/1999 14:59

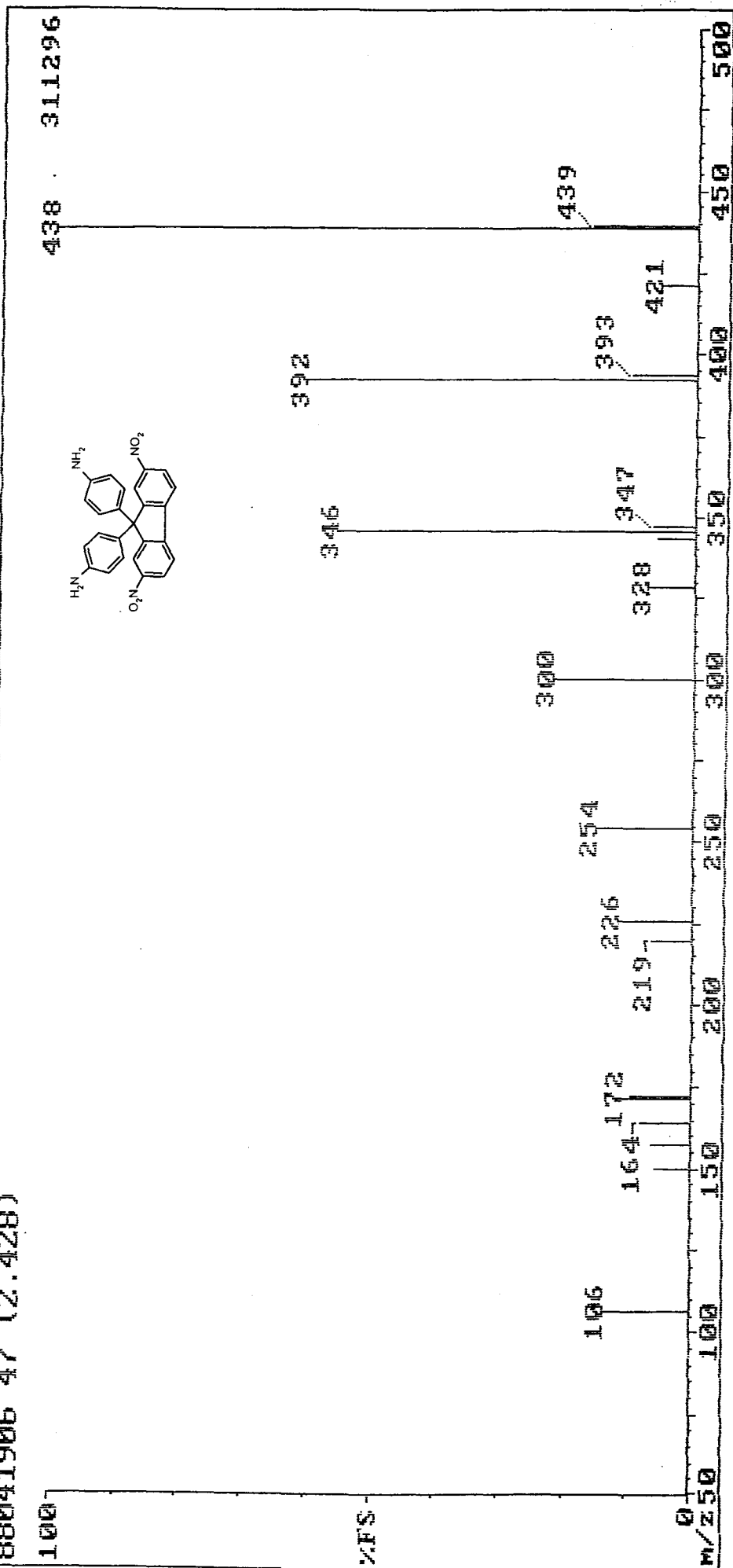


圖 5 4-[9-(4-aminophenyl)-2,7-dinitro-9H-9-fluorenyl]aniline 的 Mass 光譜圖

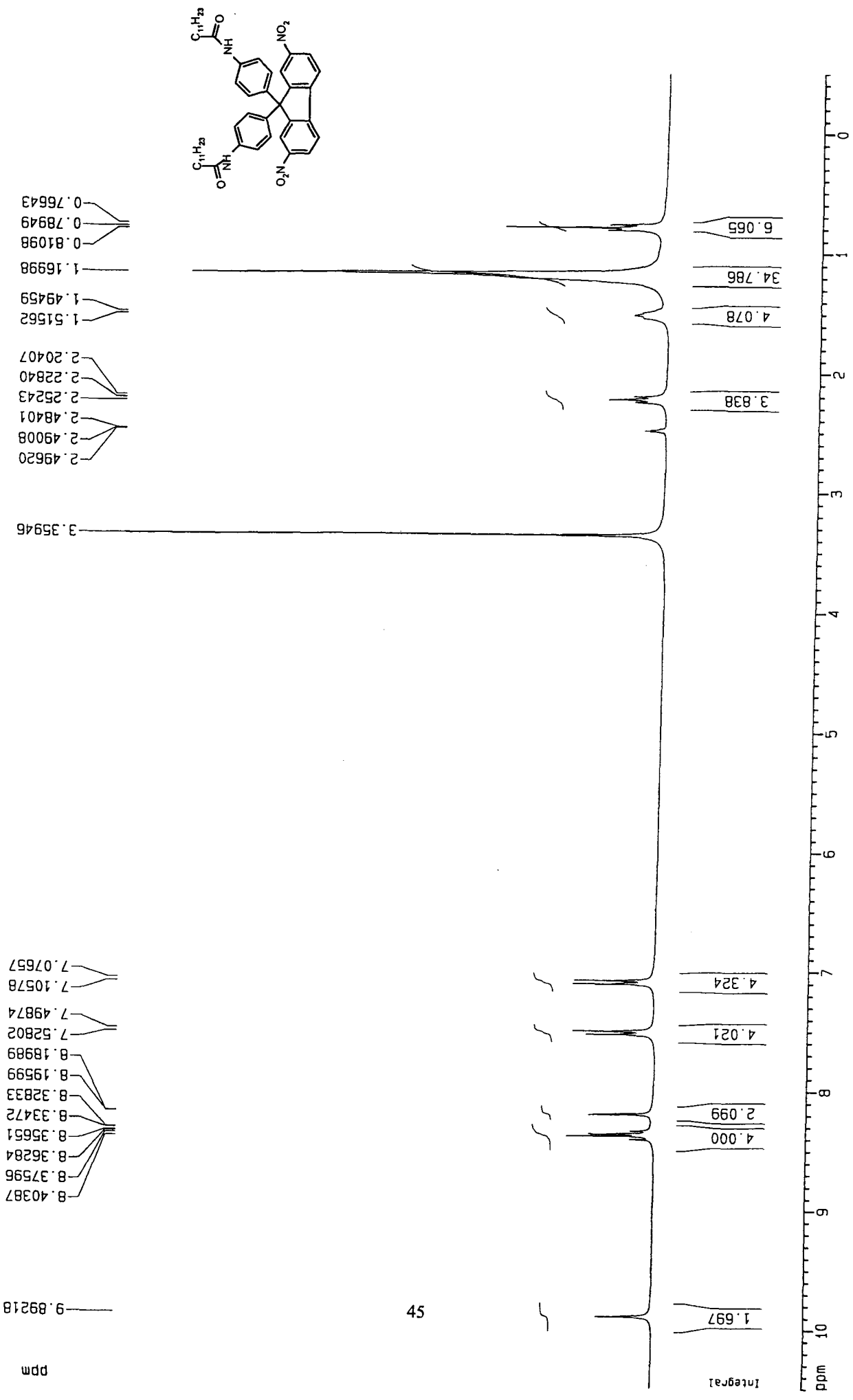


圖 6 N1-(4-{9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-2,7-dinitro-9-fluorenyl}phenyl)dodecanamine 的 ¹H-NMR 光譜圖

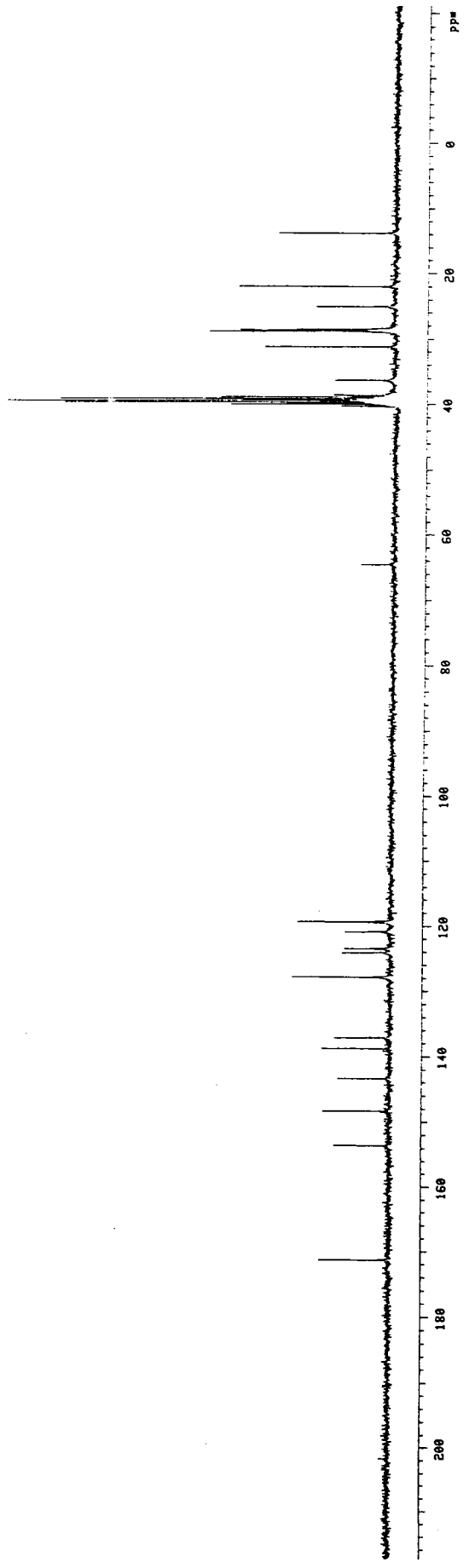
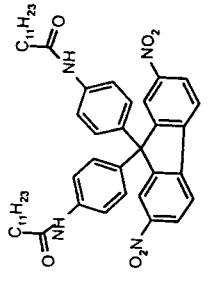
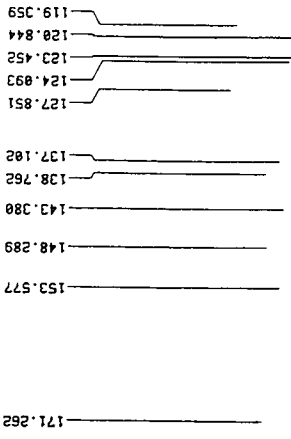
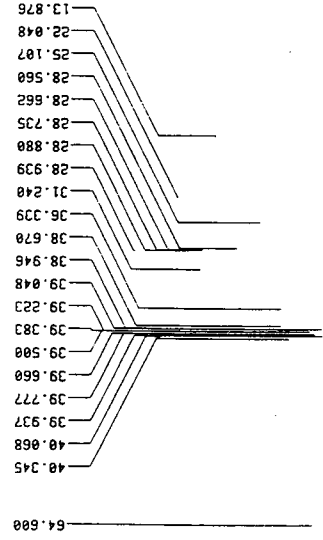


圖 7 N1-(4-{9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-2,7-dinitro-9-fluorenyl}phenyl)dodecanamine 的 ¹³C-NMR 光譜圖

13.876
 22.048
 25.107
 28.560
 28.662
 28.735
 28.880
 28.939
 31.240
 36.339
 38.670
 38.946
 39.048
 39.223
 39.383
 39.500
 39.660
 39.777
 39.937
 40.068
 40.345
 64.600

119.359
 120.844
 123.452
 124.093
 127.851
 137.102
 138.762
 143.380
 148.289
 153.577
 171.262

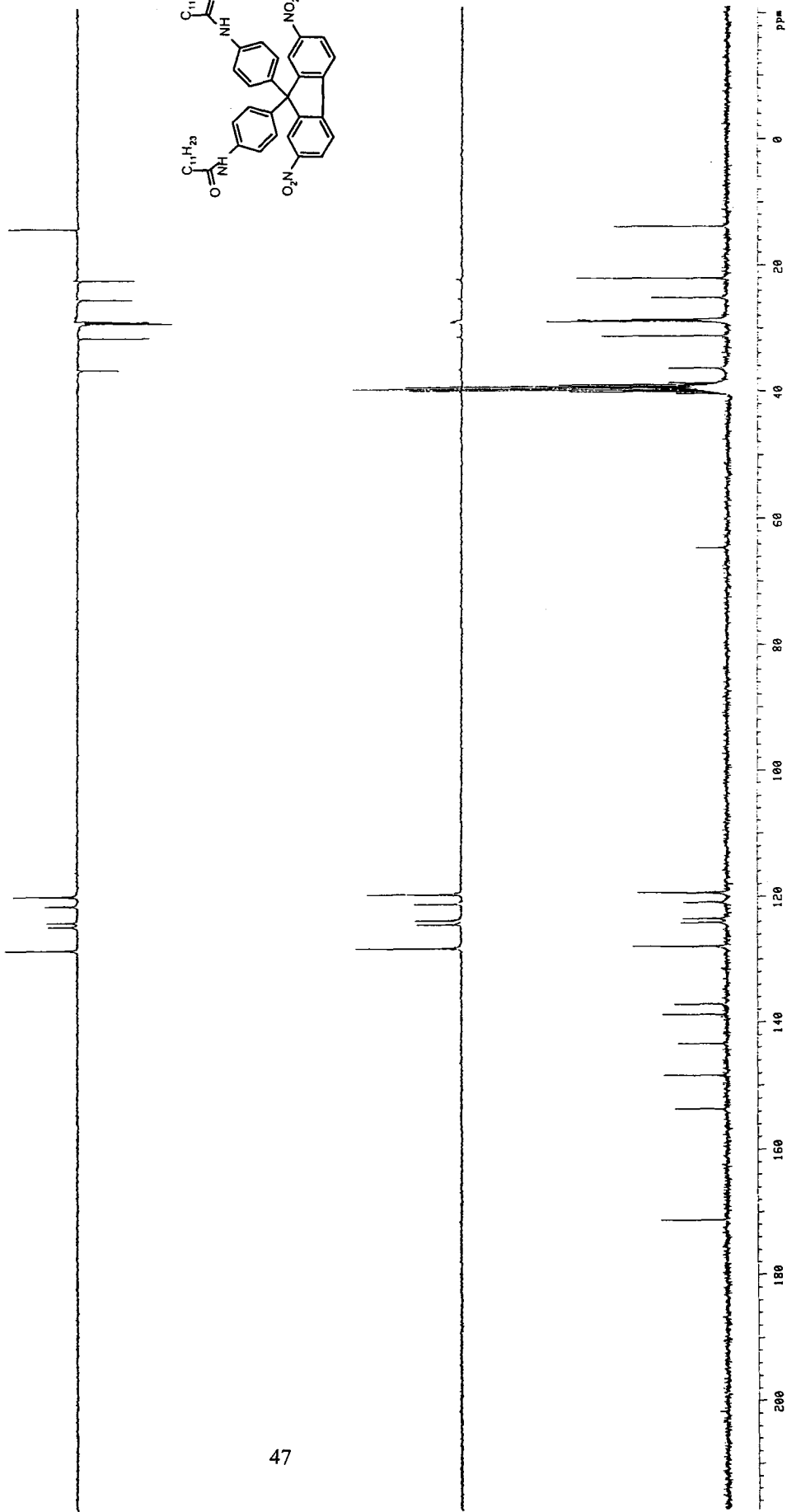
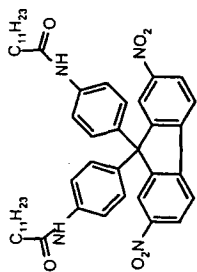


圖 8 N1-(4-{9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-2,7-dinitro-9-fluorenyl}phenyl)dodecanamine 的 DEPT 光譜圖

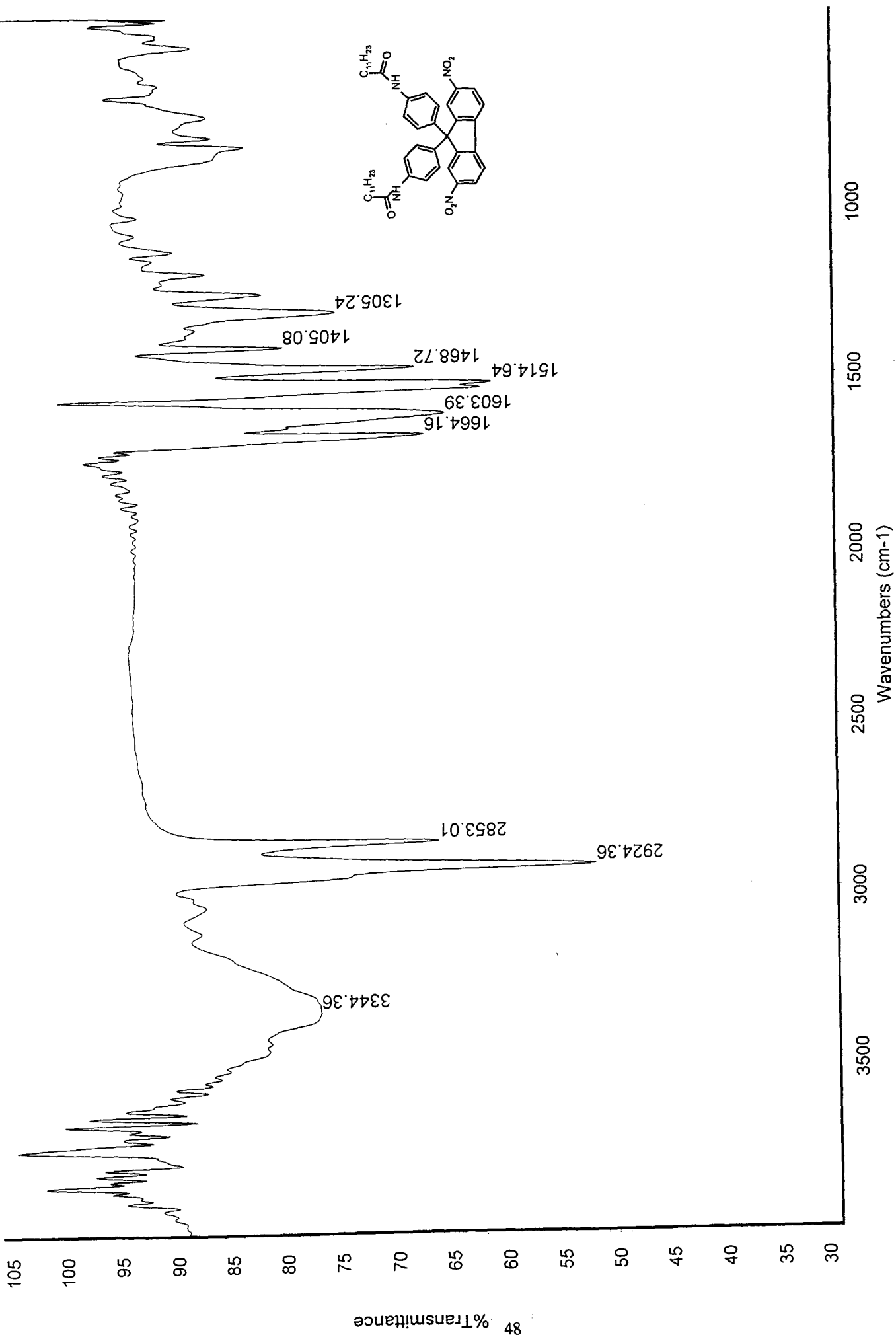


圖 9 N1-(4-{9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-2,7-dinitro-9-fluorenyl}phenyl)dodecanamine 的 IR 光譜圖

File: 88052701
Sample: NL0-02

LAB-BASE - The GC-MS Data System

27/05/1999 10:36

88052701 15 (0.775)

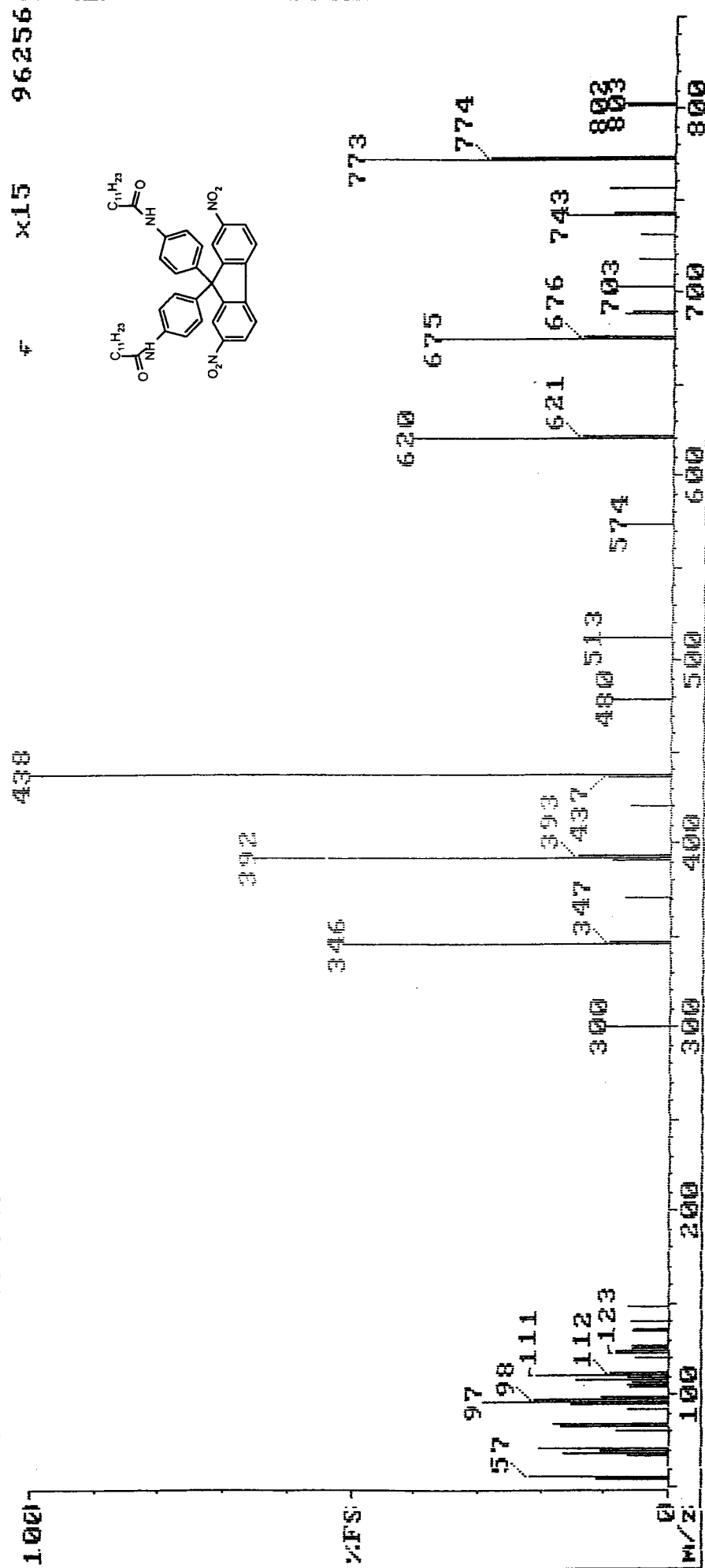


圖 10 N1-(4-{9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-2,7-dinitro-9-fluorenyl}phenyl)dodecanamine 的 Mass 光譜圖

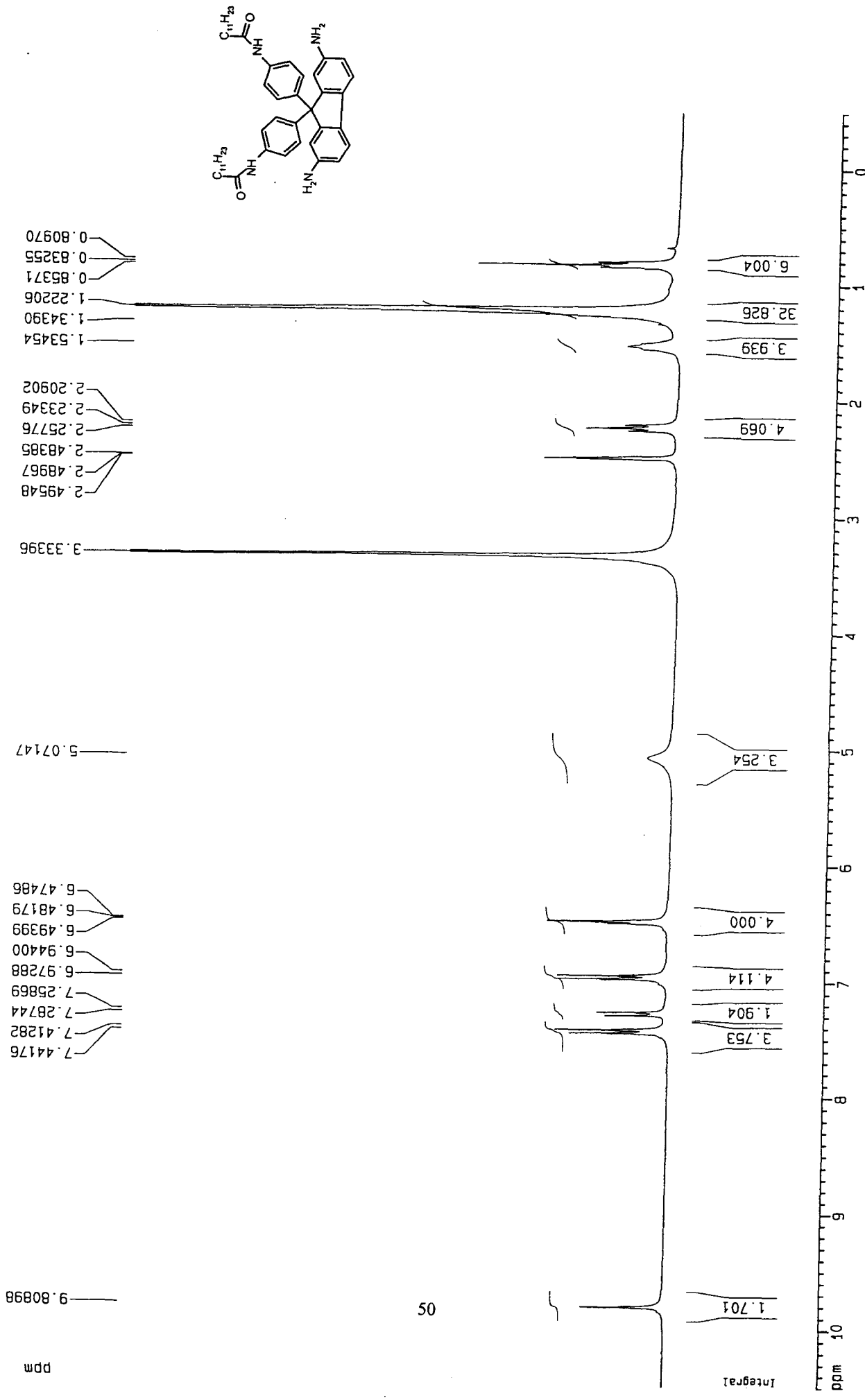


圖 11 NI-(4-{2,7-diamino-9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-9H-9-fluorenyl}phenyl)dodecanamine 的 ¹H-NMR 光譜圖

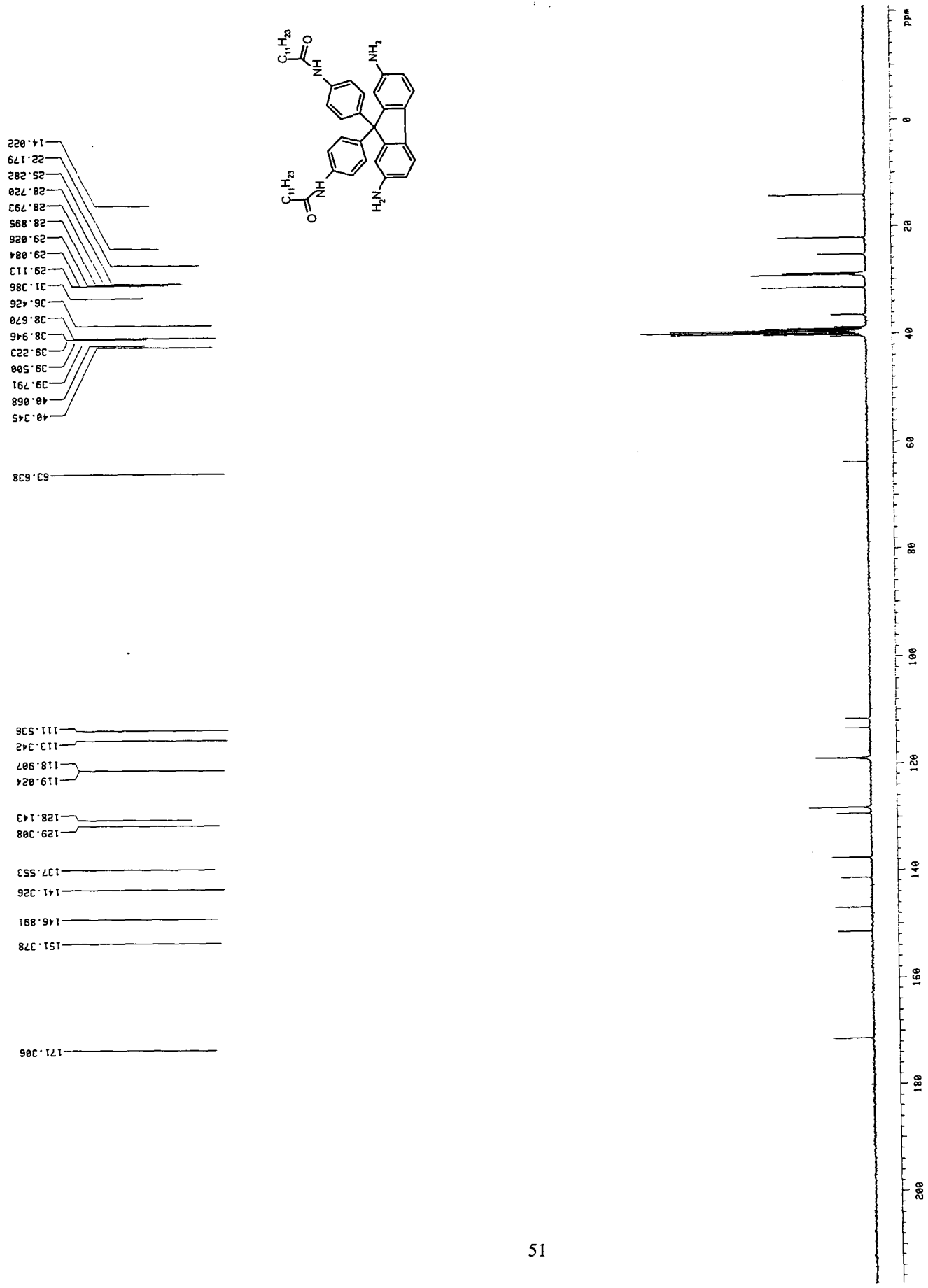


圖 12 N1-(4-{2,7-diamino-9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-9H-9-fluorenyl}phenyl)dodecanamine 的 ¹³C-NMR 光譜圖

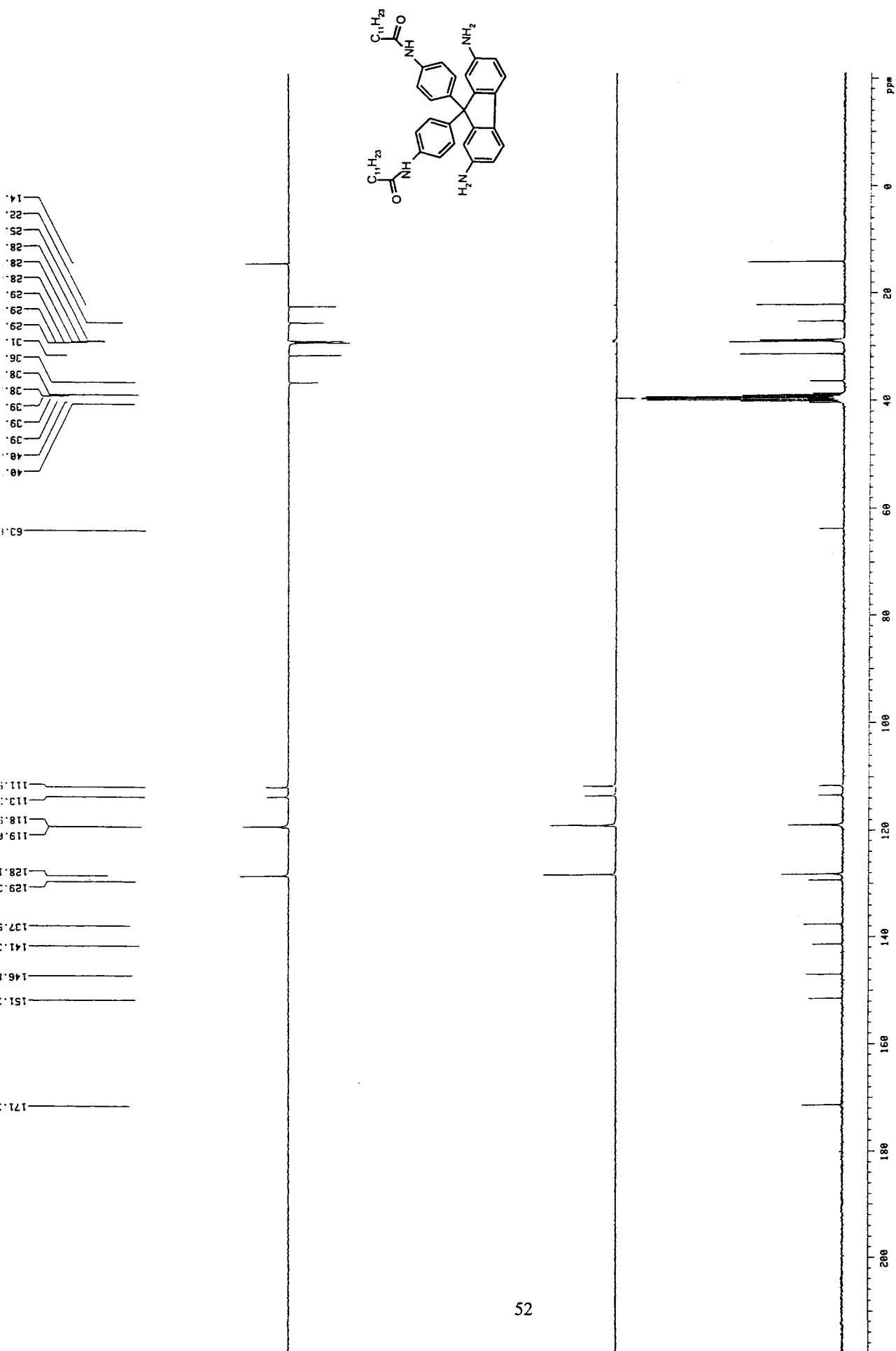


圖 13 N1-(4-{2,7-diamino-9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-9H-9-fluorenyl}phenyl)dodecanamine 的 DEPT 光譜圖

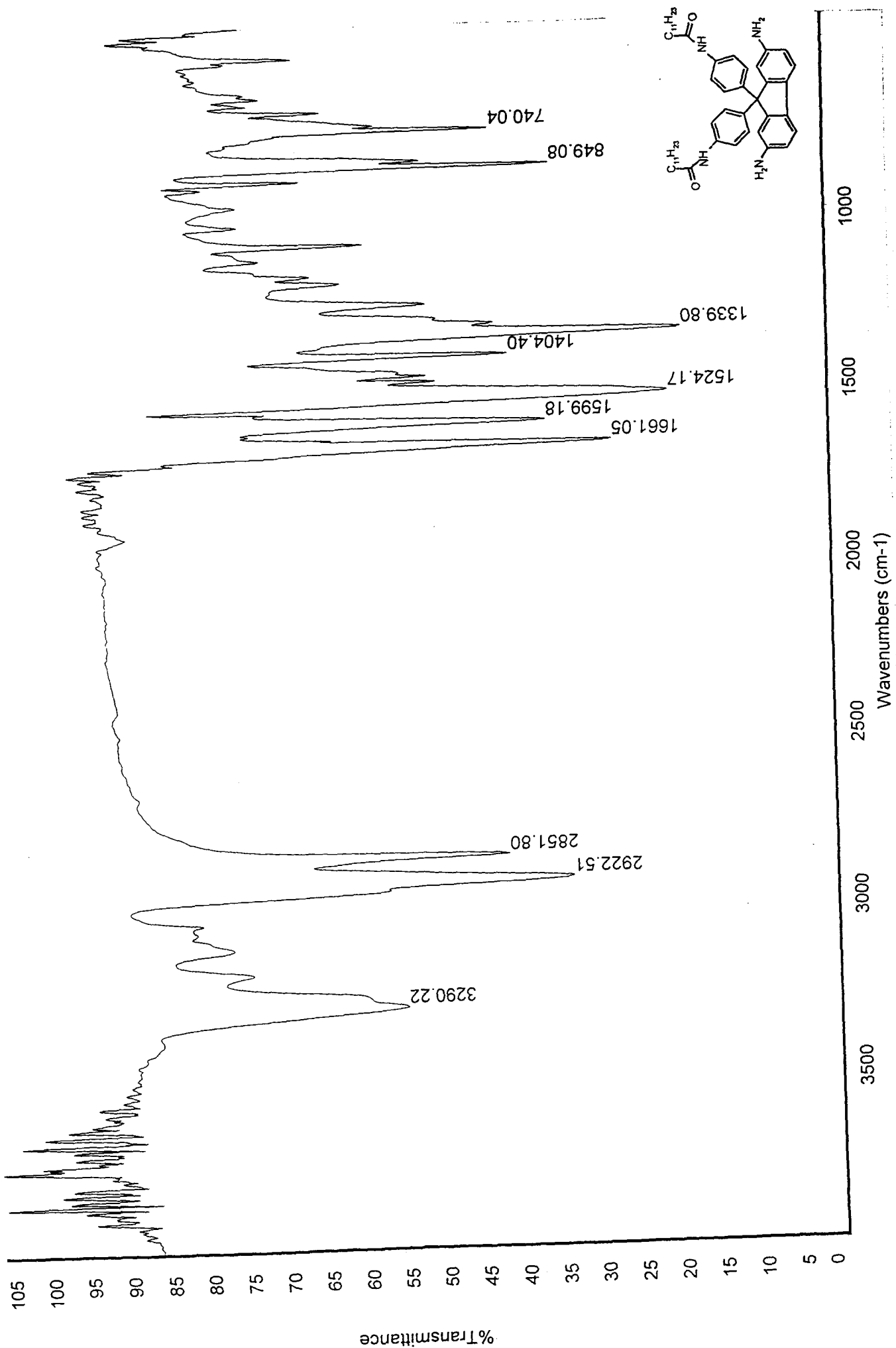


圖 14 N1-(4-{2,7-diamino-9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-9H-9-fluorenyl}phenyl)dodecanamine 的 IR 光譜圖

File: 88052702 LAB-BASE - The GC-MS Data System 27/05/1999 10:50

Sample: NLO-03

88052702.14 (0.723)

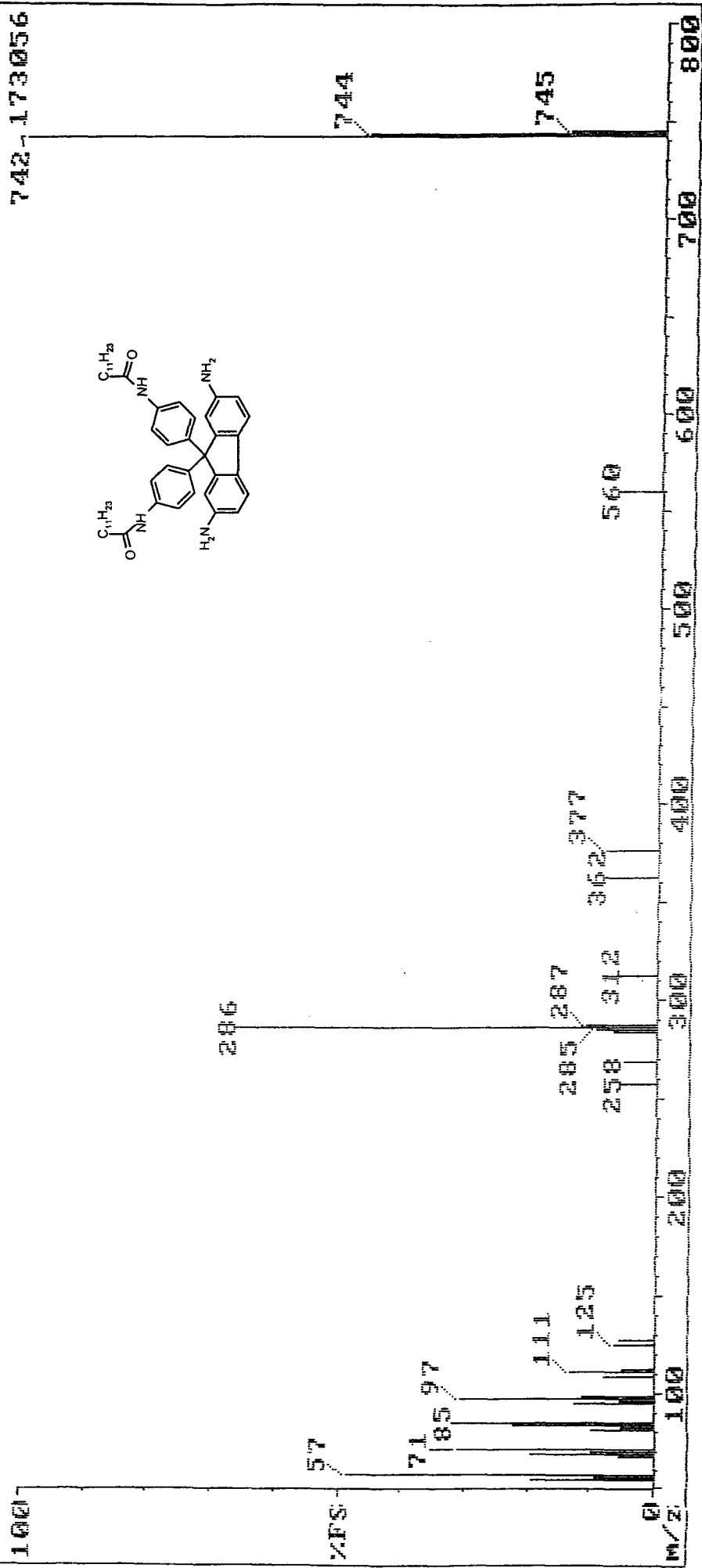


圖 15 N1-(4-{2,7-diamino-9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-9H-9-fluorenyl}phenyl)dodecanamine 的 Mass 光譜圖

9.833

7.588
7.482
7.472
7.444
6.993
6.964
6.721
6.694

3.861
3.846
3.843
3.833
3.823
3.817
3.789

2.498
2.265
2.241
2.218
1.541
1.442
1.438
1.415
1.394
1.212
1.088
1.038
1.028
1.017
0.898
0.873
0.841
0.823
0.808

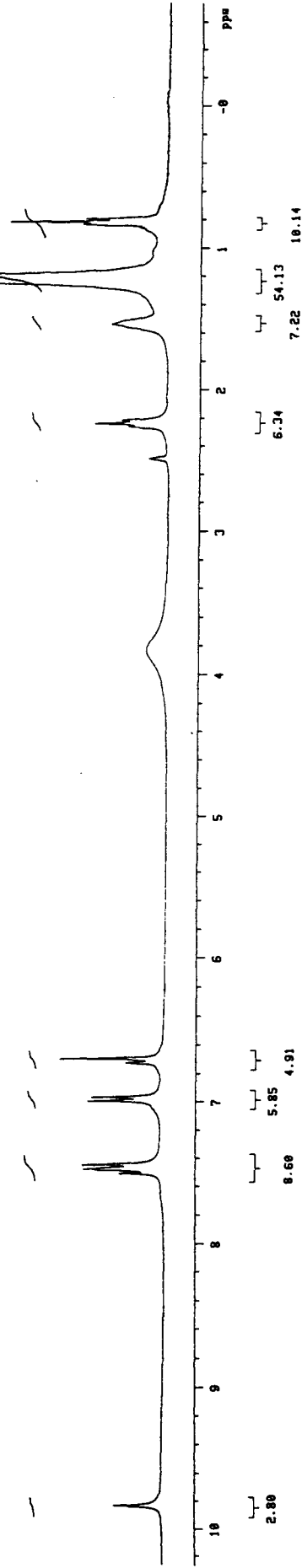
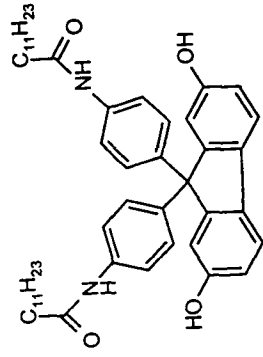


圖 16 NI-(4-9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-2,7-dihydroxy-

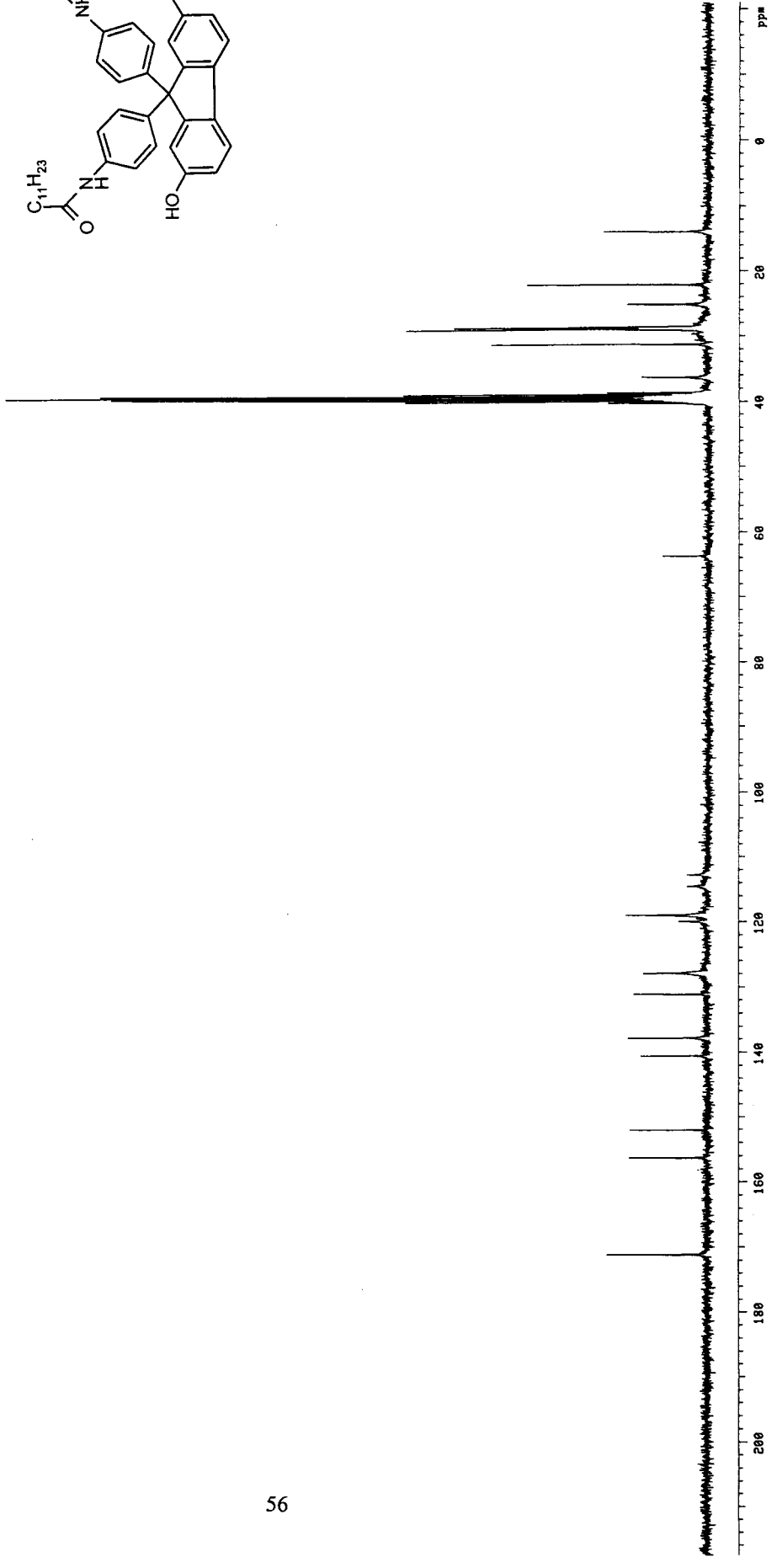
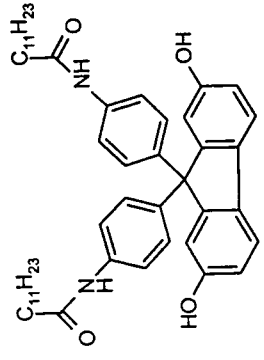
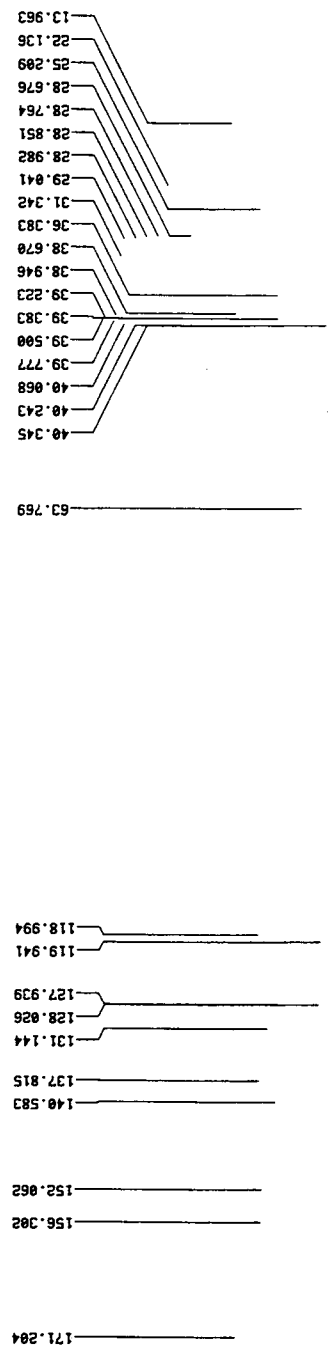


圖 17 N1-(4-9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-2,7-dihydroxy-9H-9-fluorenyl)phenyl)dodecanamide 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖

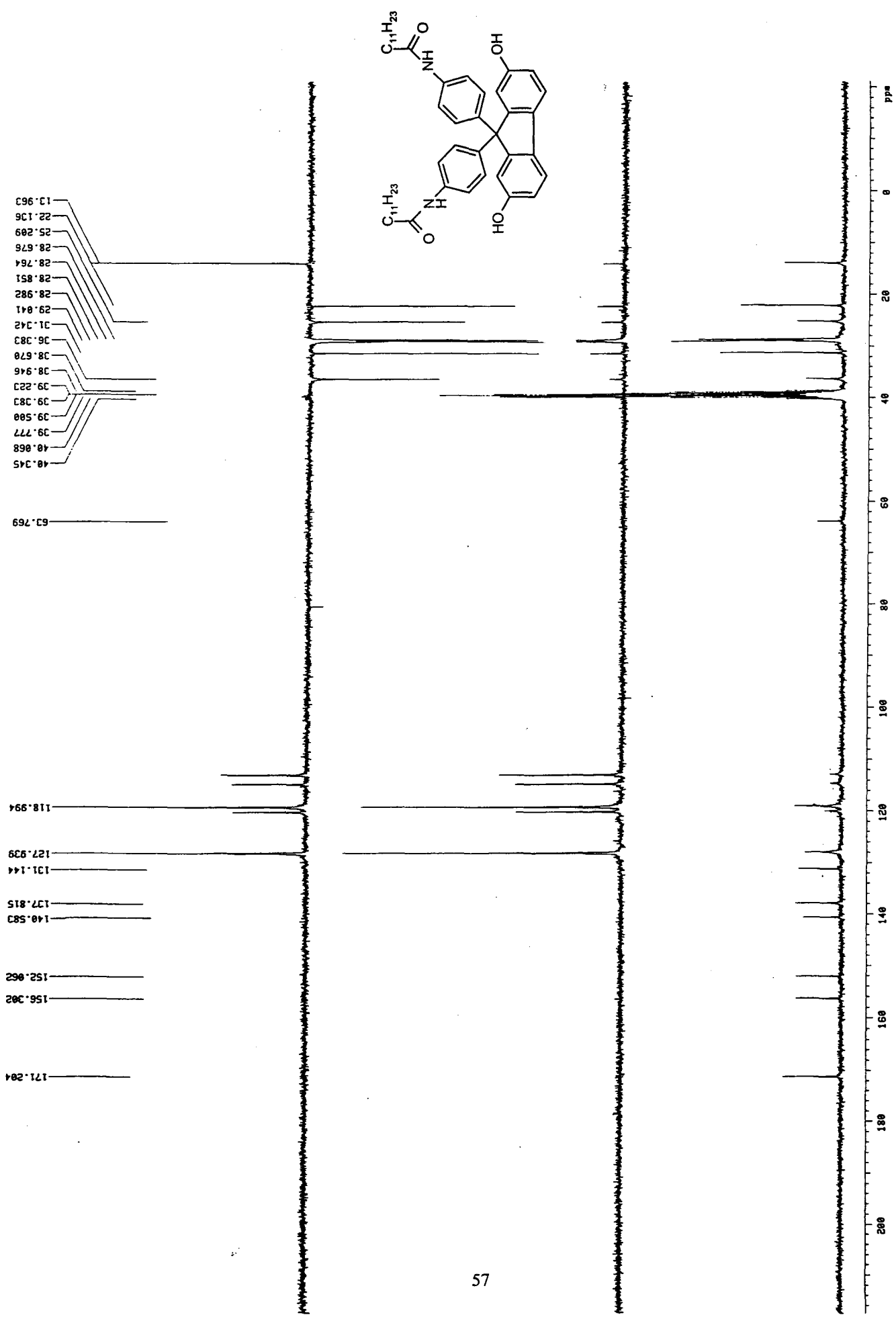
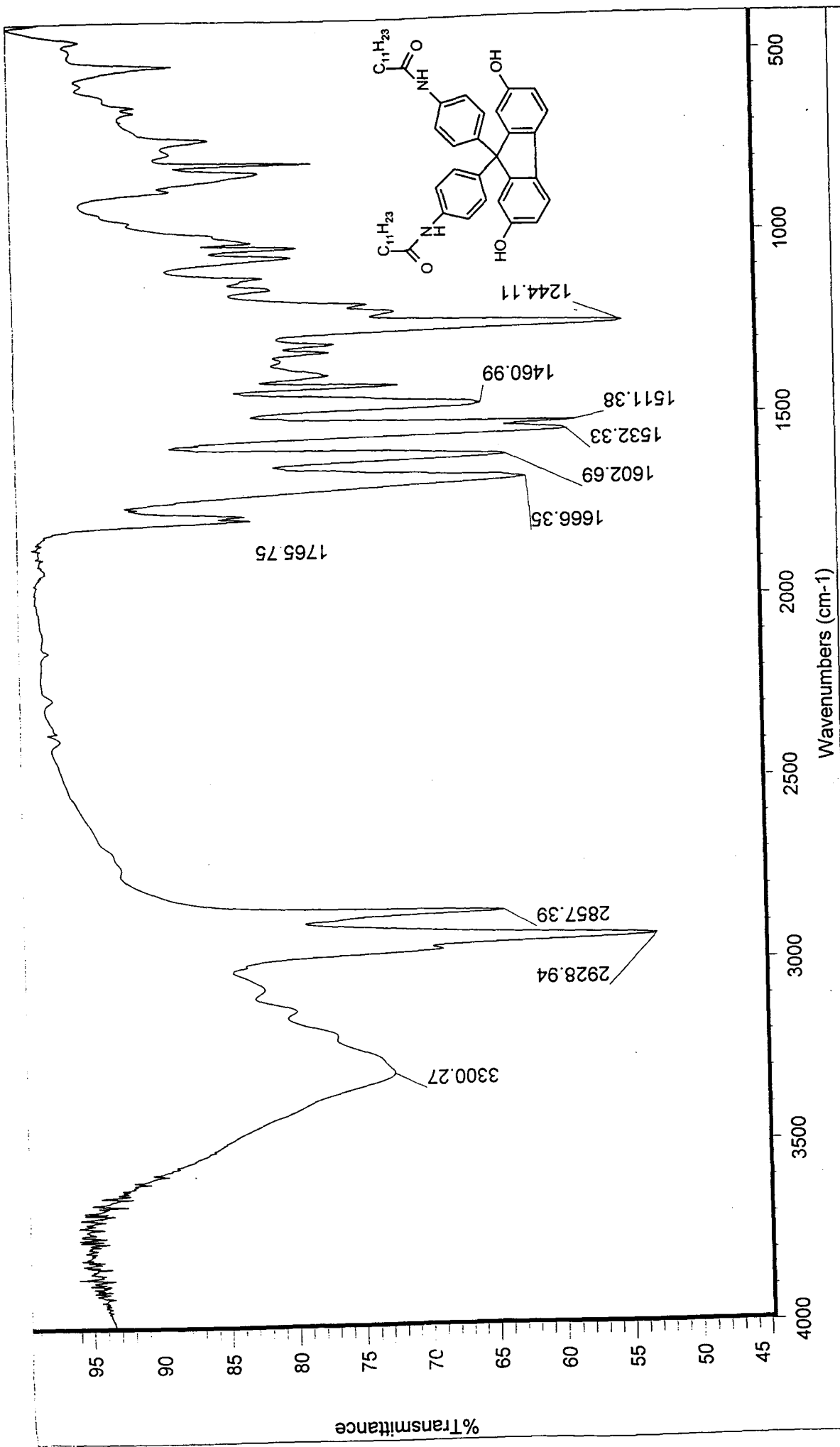


圖 18 N1-(4-9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-2,7-dihydroxy-9H-9-fluorenyl)phenyl)dodecanamide 的 DEPT 光譜圖



**Wed Nov 03 22:55:16 1999

Date: Wed Nov 03 22:55:15 1999

Scans: 32

Resolution: 4.000

圖 19 N1-(4-9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-2,7-dihydroxy-9H-9-fluorenylphenyl)dodecanamide 的 IR 光譜圖

[Mass Spectrum]

Date : 29-Oct-99 08:55
Data : 170
Sample : 2
Note : /NBR
Inlet : Direct
Ion Mode : FIB+
Spectrum Type : Regular (MF-Linear)
Temp : 0.0 deg.C
RT : 0.00 min Scan# : 1
BP : m/z 288.0702 Int. : 6.59
Output m/z range : 50.0000 to 800.0000
Cut Level : 0.00 %
69084
100
288.1

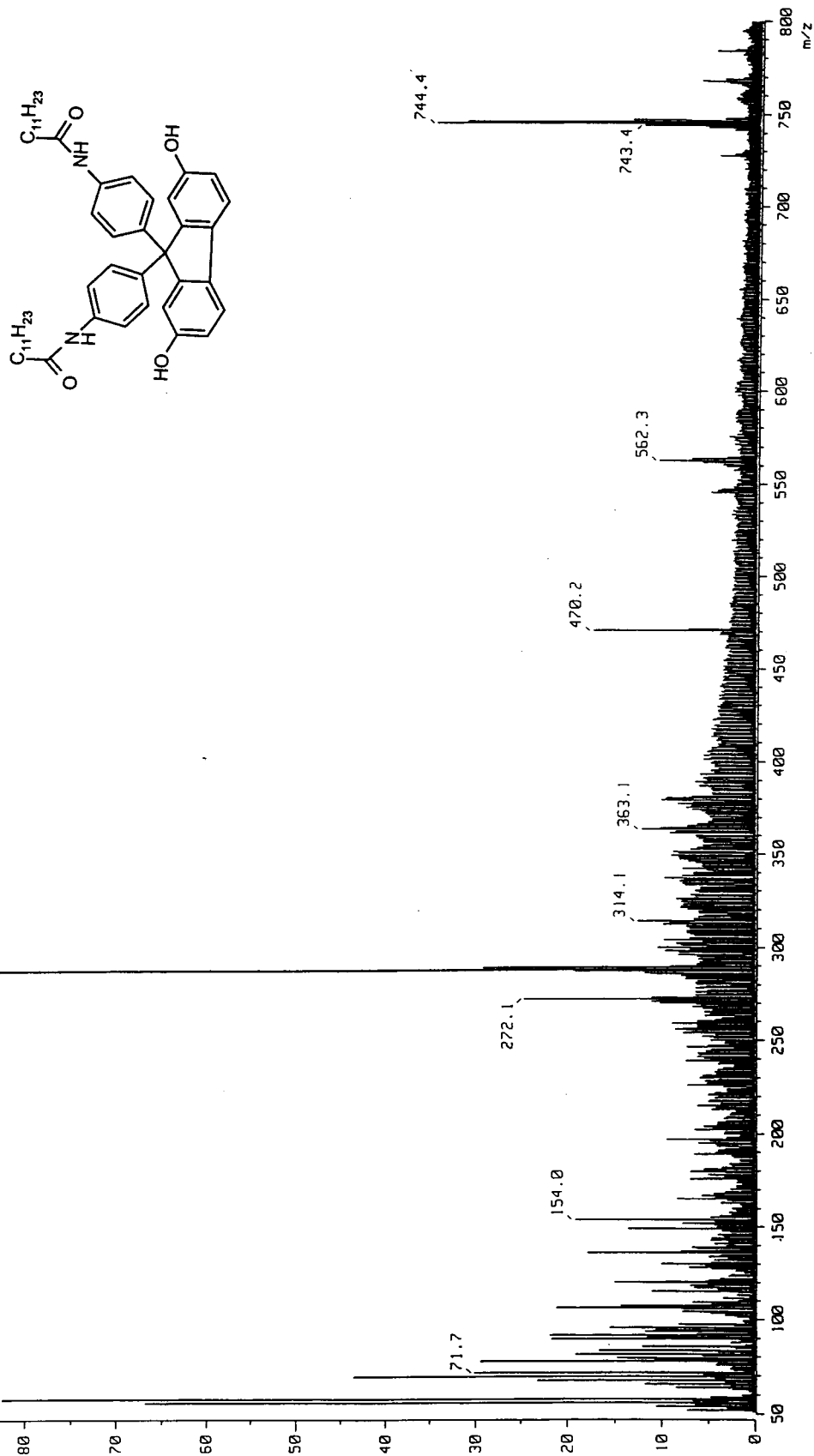
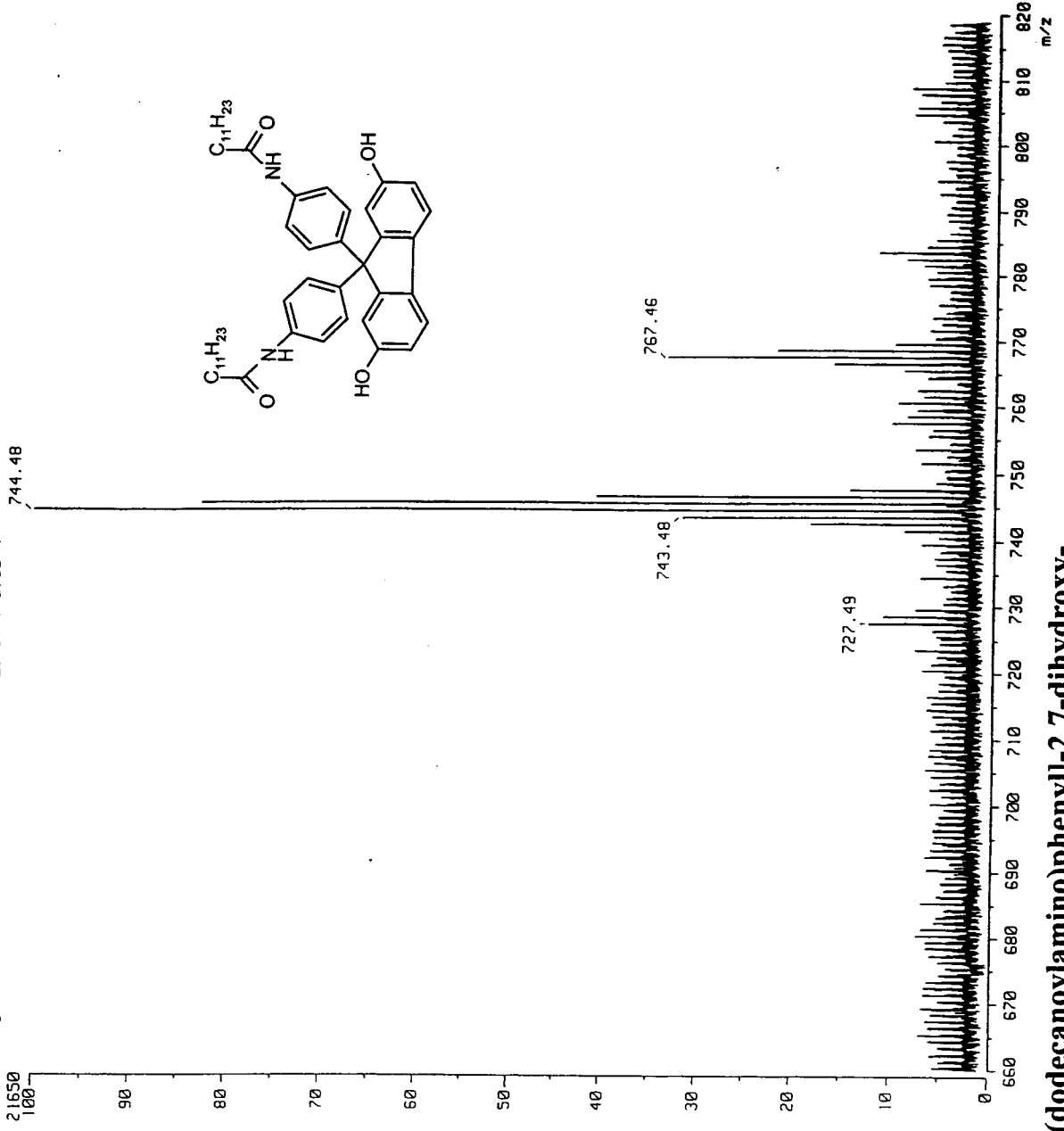


圖 20 N1-(4-9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-2,7-dihydroxy-9H-9-fluorenyl)dodecanamide 的 GC-Mass 光譜圖

[Mass Spectrum]
Data : n5
Sample: 2
Note : EF/NBA
Inlet : Direct
Spectrum Type : Regular [EF-Linear]
RT : 1.59 min Scan# : (7,14)
BP : m/z 744.4807 Int. : 0.26
Output m/z range : 660.0000 to 820.0000
Cut Level : 0.00 %



[Elemental Composition]
Data : n5
Sample: 2
Note : EF/NBA
Inlet : Direct
RT : 1.59 min
Elements : C 50/0, H 65/3, O 4/0, N 2/0
Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
Unsaturatation (U.S.) : -0.5 - 20.0
Observed m/z Int% Err [ppm / mmu] U.S. Composition
744.4807 100.0 -7.9 / -5.9 C 49 H 64 O 4 N 2

圖 21 N1-(4-9-[4-(dodecanoylamino)phenyl]-2,7-dihydroxy-9H-9-fluorenylphenyl)dodecanamide 的 HR-Mass 光譜圖

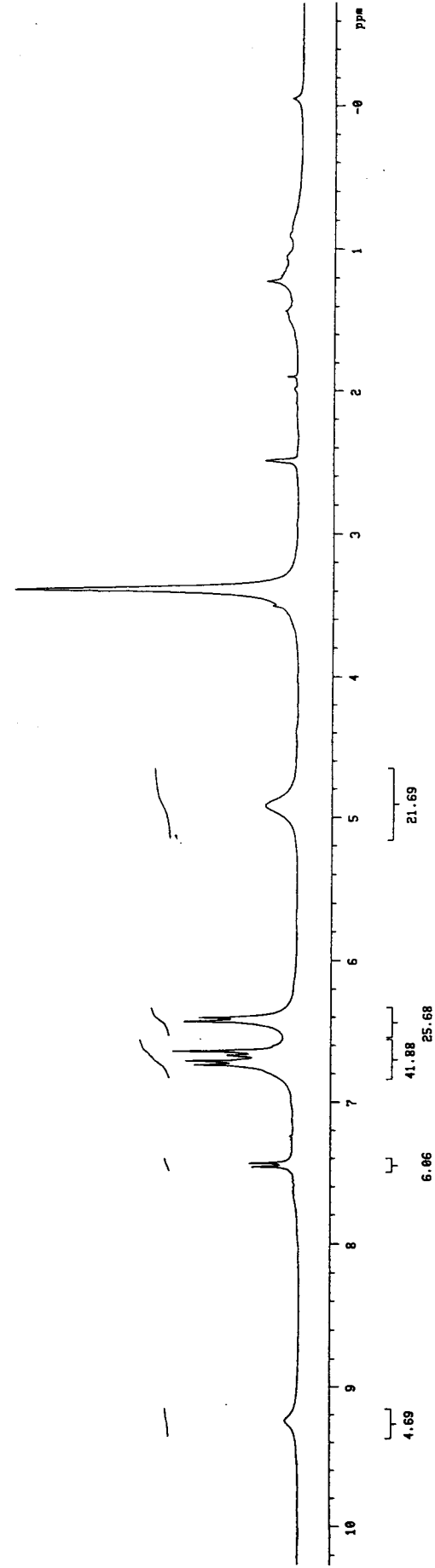
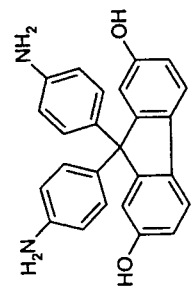
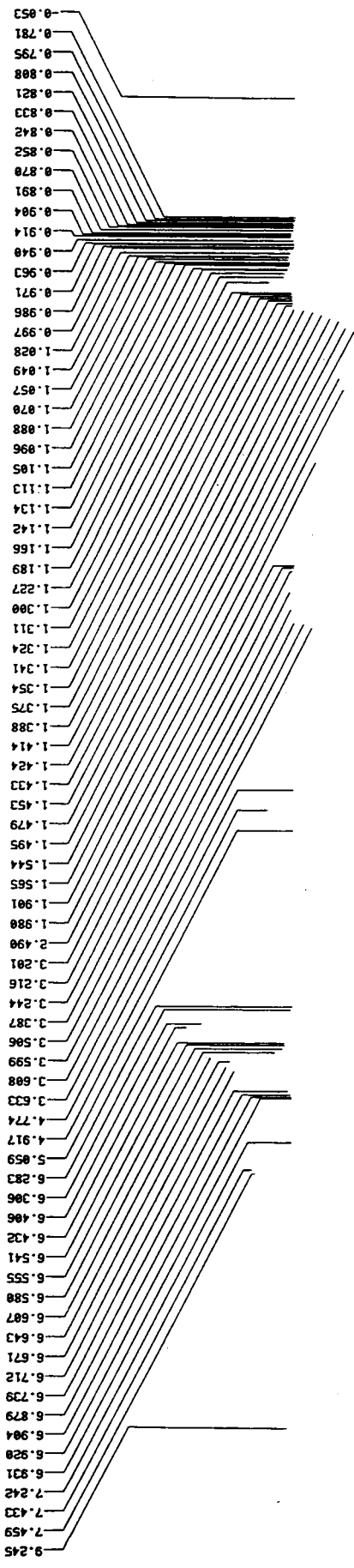


圖 22 9,9'-di(4-aminophenyl)-9H-2,7-fluorenediol 的 ¹H-NMR 光譜圖

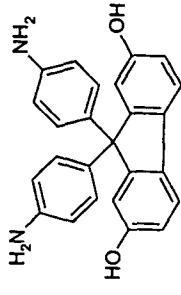
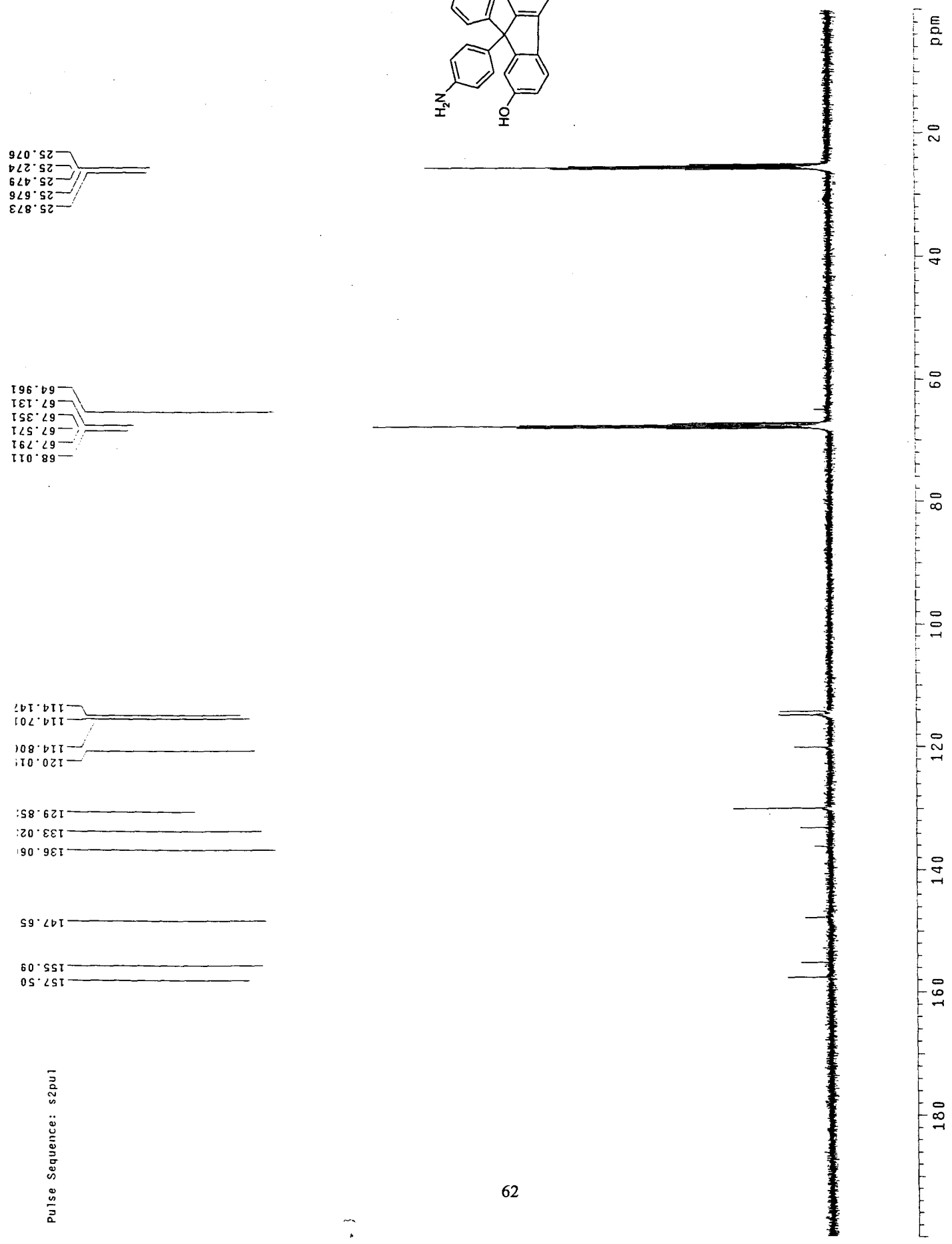


圖 23 9,9-di(4-aminophenyl)-9H-2,7-fluorenediol 的 ¹³C-NMR 光譜圖



Pulse Sequence: s2pu1

STANDARD PARAMETERS FOR DEPT
 Pulse Sequence: dept

15.750
 155.08
 147.65
 136.066
 133.023
 129.852
 120.019
 114.800
 114.701
 114.147

68.011
 67.791
 67.571
 67.351
 67.131
 64.961

25.873
 25.676
 25.479
 25.274
 25.076

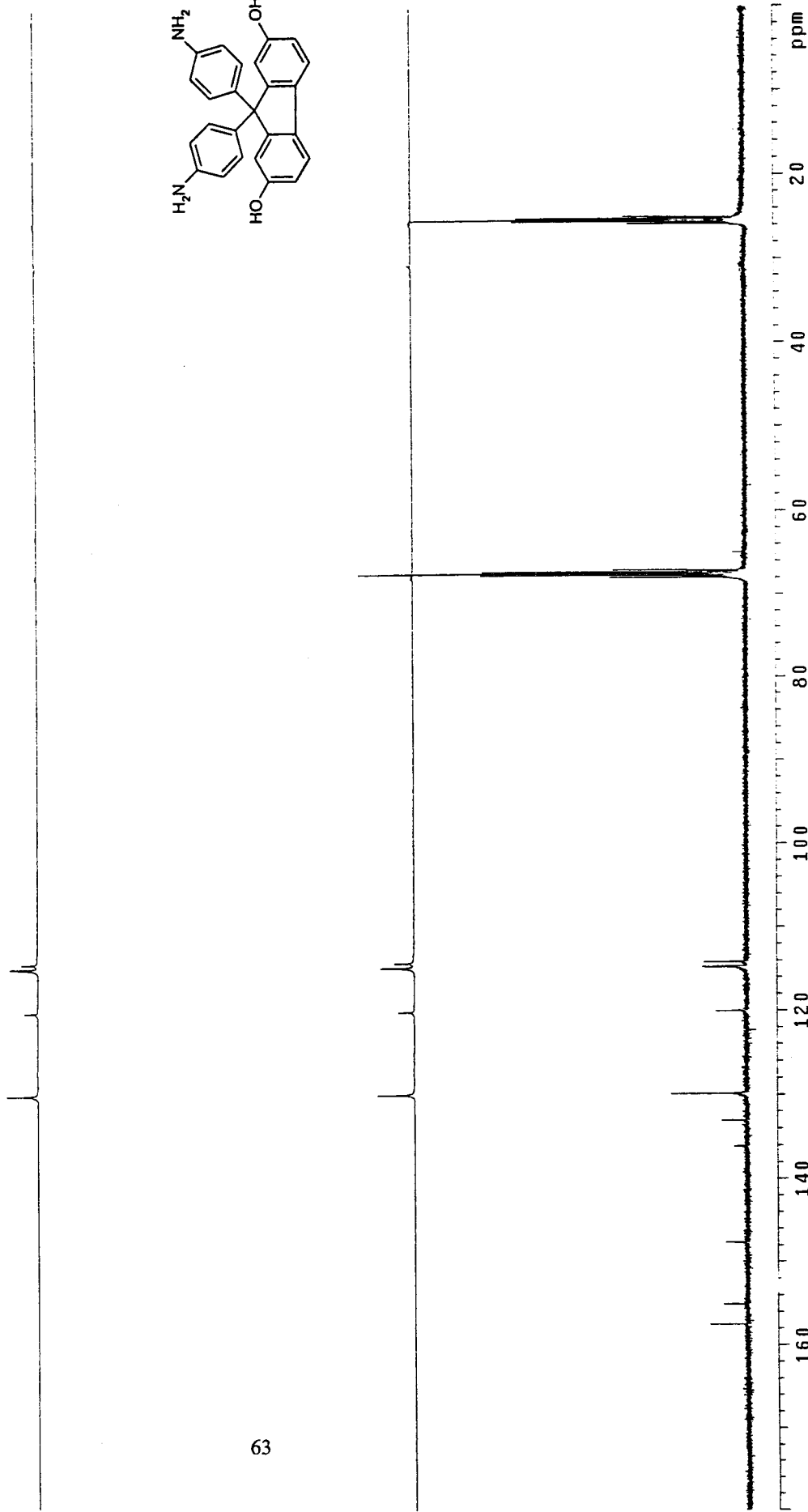
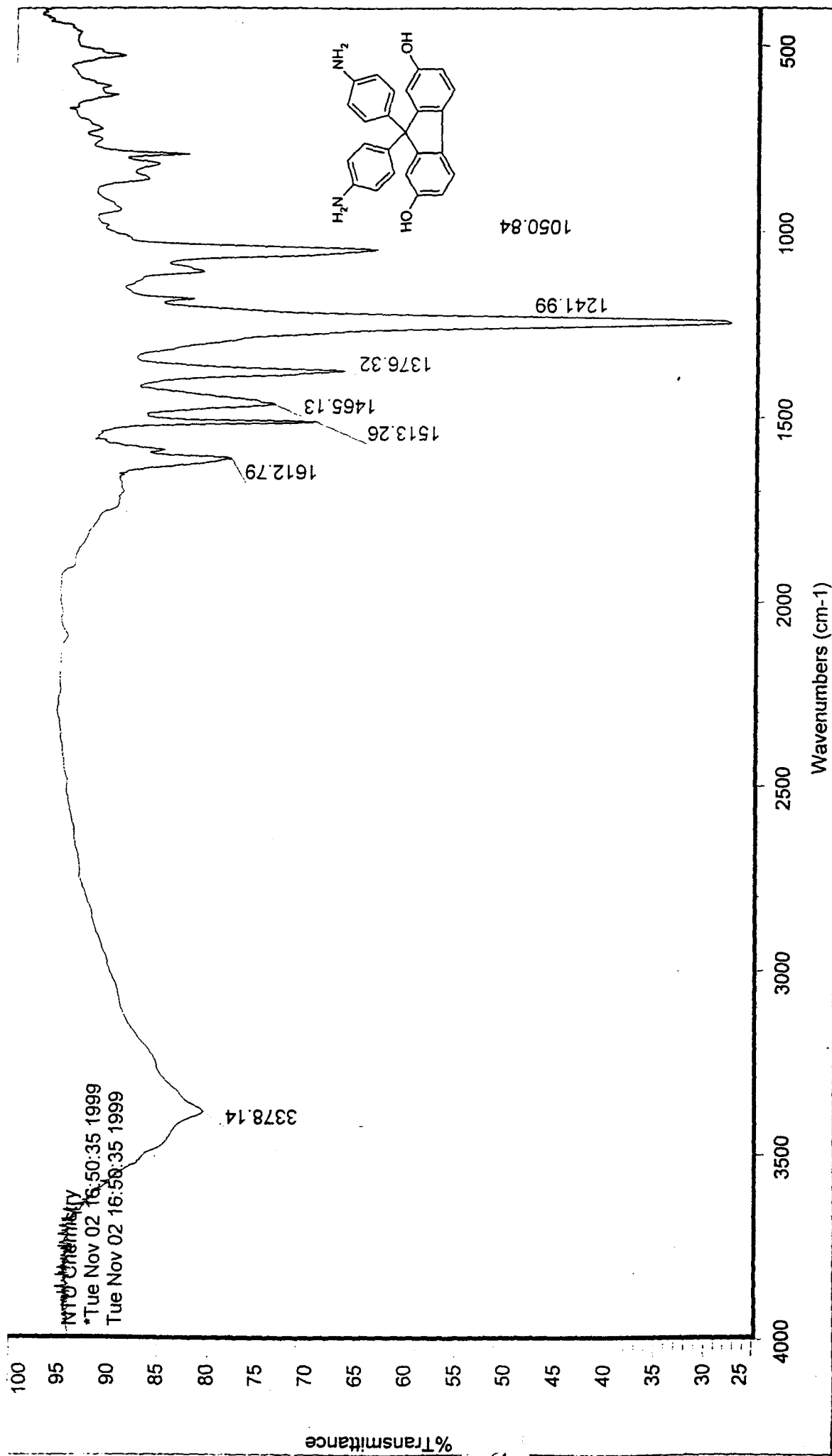


圖 24 9,9-di(4-aminophenyl)-9H-2,7-fluorenediol 的 DEPT 光譜圖



Date: Tue Nov 02 16:50:35 1999

*Tue Nov 02 16:50:35 1999

Scans: 32

Resolution: 4.000

圖 25 9,9-di(4-aminophenyl)-9H-2,7-fluorenediol 的 IR 光譜圖

[Mass Spectrum]

Date : 29-Oct-99 09:14
Data : 171
Sample: 3
Note : /NBA
Inlet : Direct
Ion Mode : FIB+
Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
RT : 0.00 min Scan# : 1
BP : m/z 154.0103 Int. : 18.66
Output m/z range : 50.0000 to 450.0000
Cut Level : 0.00 %
Temp : 0.0 deg.C
195712
100

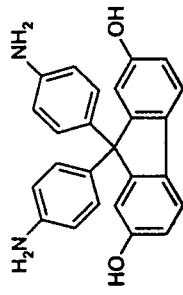
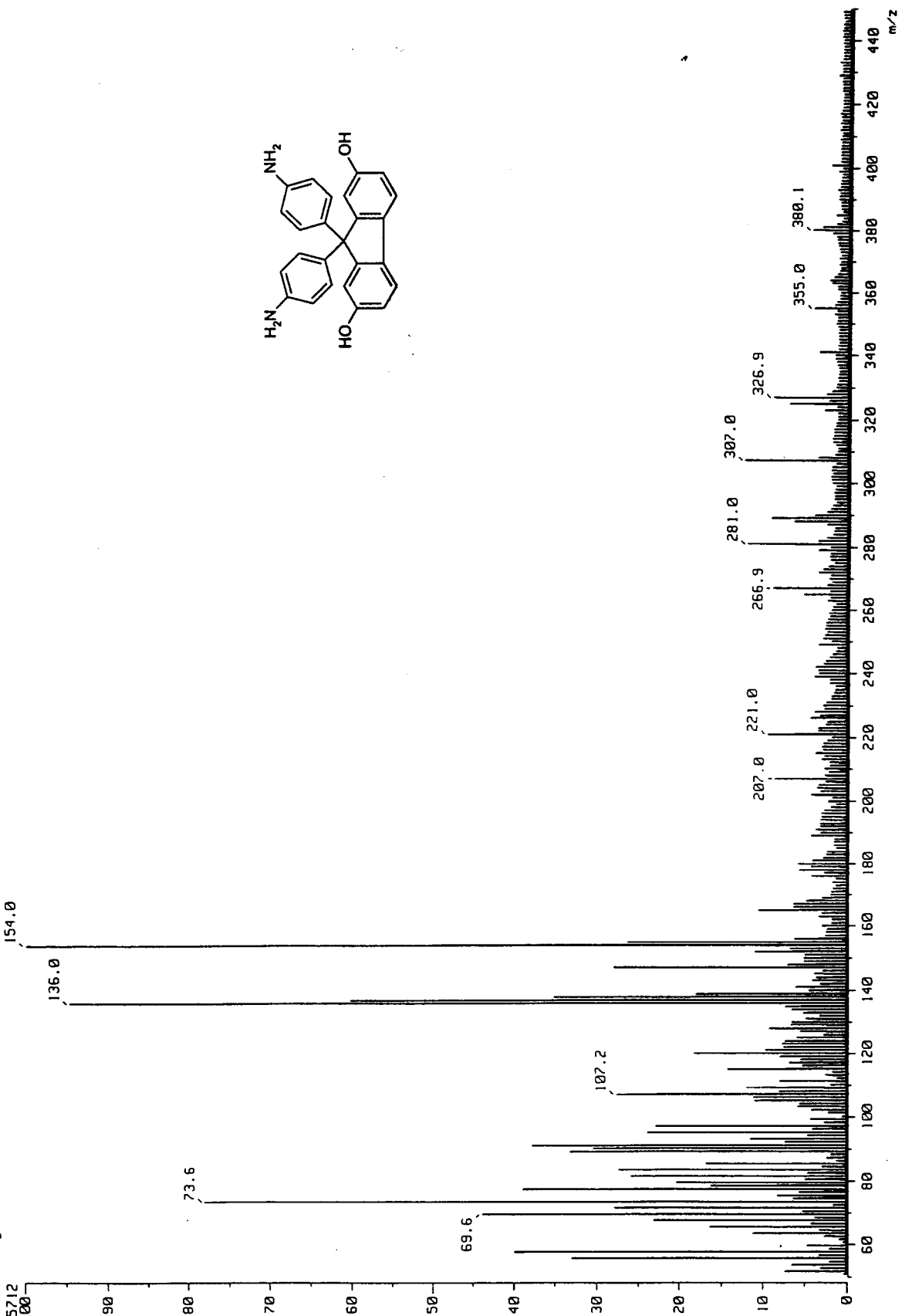


圖 26 9,9-di(4-aminophenyl)-9H-2,7-fluorenediol 的 GC-Mass 光譜圖

[Elemental Composition]

Data : n8
 Sample: 3
 Note : EF/NBA
 Inlet : Direct
 RT : 1.17 min
 Elements : C 40/0, H 50/3, O 2/1, N 2/1
 Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 20.0
 Observed m/z Int% Err [ppm / mmu] U.S. Composition
 380.1530 93.2 +1.5 / +0.6 17.0 C 25 H 20 O 2 N 2

Date : 03-NOV-99 17:18

Ion Mode : FAB+
 Scan#: (4,12)

[Mass Spectrum]
 Date : 03-Nov-99 17:18
 Sample: 3
 Note : EF/NBA
 Inlet : Direct
 Spectrum Type : Regular [EF-Linear]
 RT : 1.17 min Scan#: (4,12)
 BP : m/z 315.1067 Int. : 0.16
 Output m/z range : 315.0000 to 465.0000
 Cut Level : 0.00 %
 Temp : 0.0 deg.C
 Ion Mode : FAB+

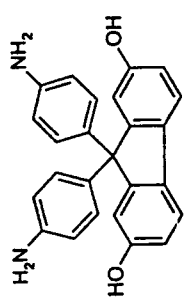
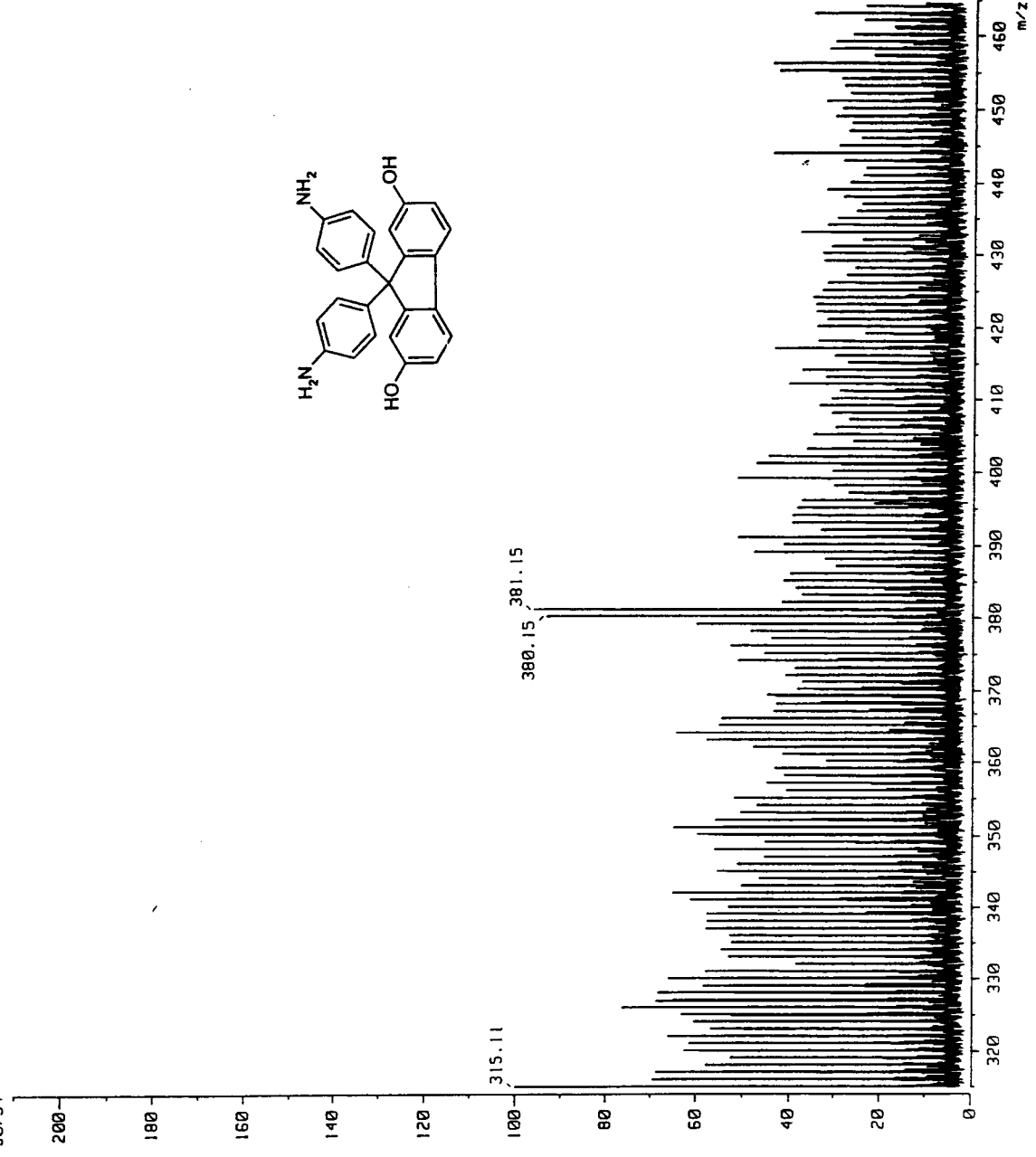


圖 27 9,9-di(4-aminophenyl)-9H-2,7-fluorenediol 的 HR-Mass 光譜圖

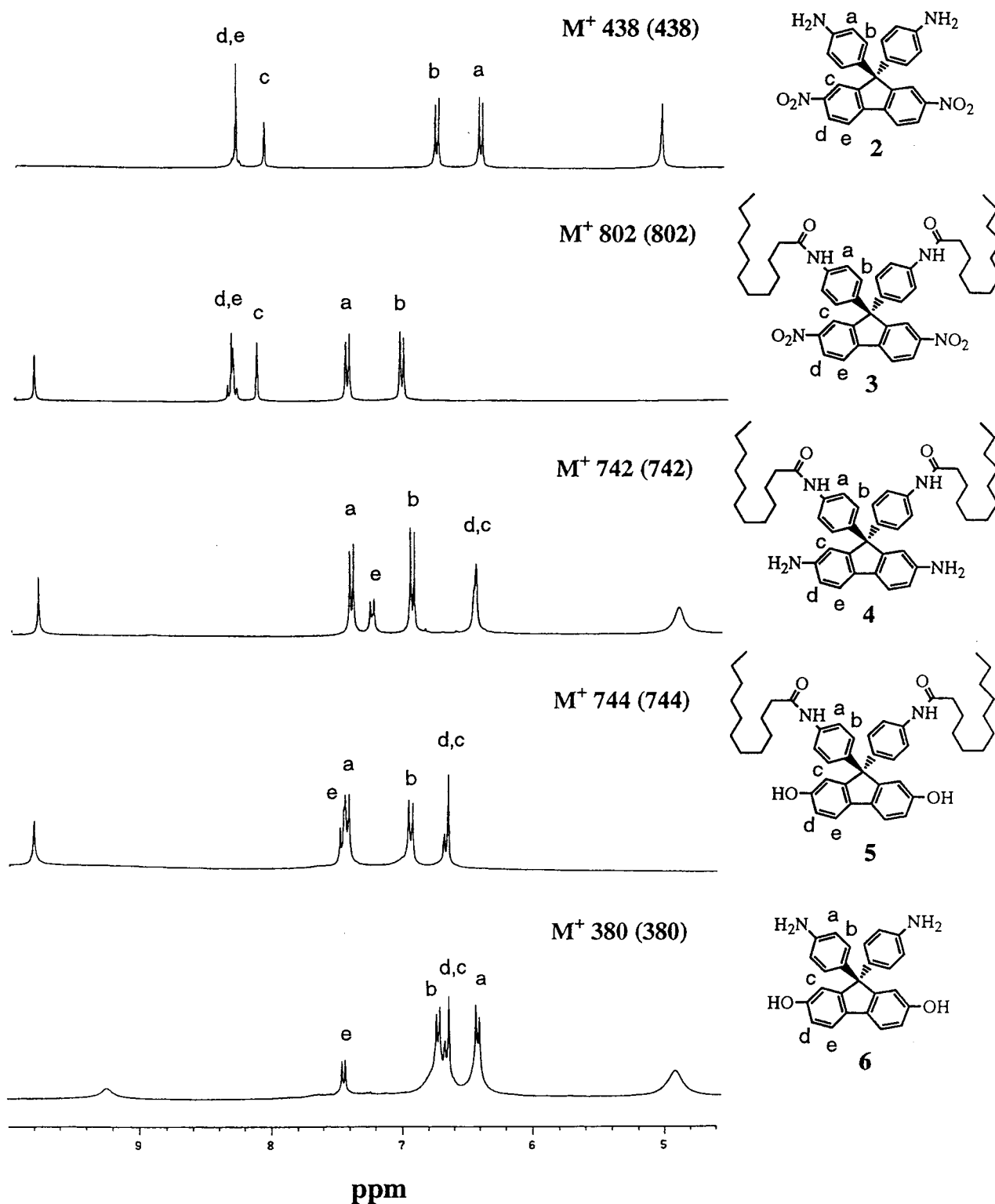


Figure 28. ^1H NMR and Mass data for compounds 2-6.

誌謝

我們感謝中國石油股份有限公司及國科會應用科技小組對本研究計畫在經費上的支持與協助。