

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

合成咪唑衍生物及其性質的探討

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNAC-92-09

執行期間：92年1月1日至92年12月31日

計畫主持人：劉常興

共同主持人：

計畫參與人員：鄒佳臻，林佳華

執行單位：醫藥化學系

中華民國 93 年 2 月 27 日

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

合成咪唑衍生物及其性質的探討

計畫編號：CNAC-92-09

執行期限：92年01月01日至92年12月31日

主持人：劉常興

摘要

有機發光二極體¹ (OLED) 非常適合做為平面顯示器的元件。因此，如何開發出高亮度、高效率及高穩定性的有機發光體材料為製作 OLED 元件的關鍵步驟。

本研究的目的是要合成出適當的有機發光體物質，並且比較其性質。我們利用咪唑衍生物 N-(4-formylphenyl) carbazole 與 benzil 衍生物、醋酸鉍在醋酸溶液中反應，得到發藍紫色螢光和橙色螢光的咪唑化合物 CPI-1、CPI-2、CPI-3。並加以探討咪唑

環上 4、5 位置取代基部分因結構

上的差異，使得這一系列化合物的螢光光譜有相當明顯的不同。

關鍵字：有機發光二極體，咪唑衍生物

前言

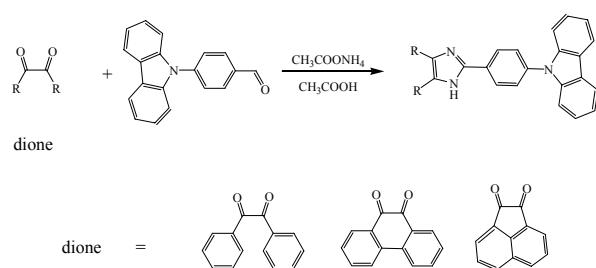
目前 OLED 元件的發展，是以綠色效果為最佳，不僅亮度夠，效率佳，且元件壽命可達商品化的標準，並已有商品化的產品問世。而對於藍色及紅色而言，光色的純度及元件壽命仍然需要改進。

1996 年 M. Strukelj 等人合成噁唑及咪唑化合物發藍光的材料，波長為 420–445 nm，他們將此材料作為白光元件²，這些化合物成膜性雖佳，但分子量太小，因此熔點不夠高，穩定性不佳。本章中我們藉由類似的簡單合成方法，改變分子結構，成功合成具有藍色螢光與橙色螢光的有機小分子，這些化合物具有高熔點(T_m)與高玻璃轉化溫度(T_g)的特性。最後，利用不同的電子傳輸層及電洞傳輸層搭配製作成發光元件，並探討在製成元件上所需的條件及元件的性質。

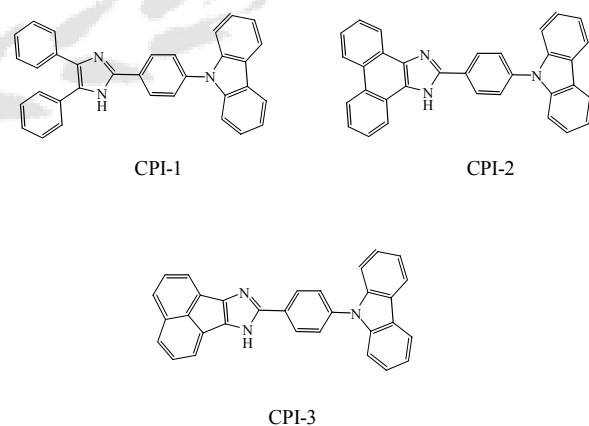
結果與討論

我們將探討鄰二酮基這一部分的結構對螢光效應的影響，因此我們在這個報告中，我們以 N-(4-formylphenyl) carbazole，和

dione 反應，合成方法³與產物結構如下(式-3)：



在反應過程中，產物會因溶解度不佳而逐漸被析出，反應結束後產物經由甲醇沉澱，再利用高真空溫度梯度真空昇華法純化處理，可得咪唑化合物 CPI-1、CPI-2 和 CPI-3，其結構如圖 2-4。



各化合物的物理性質如表 2-6 所列，¹H NMR 及 ¹³C NMR 資料均列於後文。

表 2-6 化合物 CPI 的物理性質

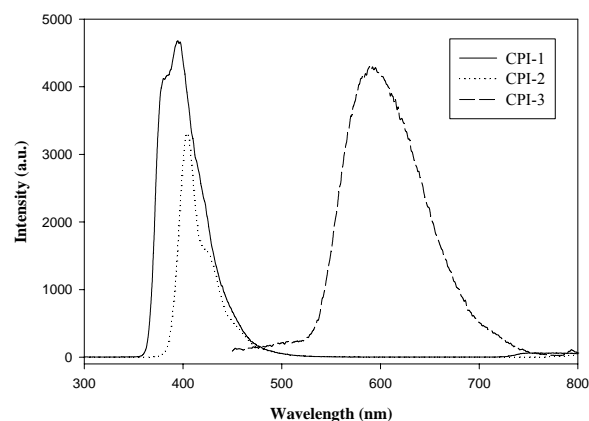
化合物	^a T _m (°C)	^b λ _{max} ^{Abs} (nm)	^b λ _{max} ^{Em} (nm)
CPI-1	300	331	395
CPI-2	180	340	404
CPI-3	370 以上	489	589

※ ^a 由熔點測定儀測得，^b 在 THF 溶劑中測得。

此類化合物之熔點雖沒有比前兩系列高，但其放光強度卻比前兩系列更亮。這一系列化合物不論在溶液內或固態下均可分別放出強烈螢光，其中 CPI-1 及 CPI-2 發出的是藍紫光，而 CPI-3 發出的是橙色螢光。其螢光光譜圖如下（圖 2-5），圖中的強度為隨意單位，並不表示三個化合物的絕對螢光強度。

從螢光圖中可很明顯看出這三個化合物的放射波峰分別為 395 nm (CPI-1)、404 nm (CPI-2) 和 589 nm (CPI-3)，其中以 CPI-3 的放射波峰最偏向紅光區。這可能與分子中咪唑環上 4、5 位置取

代基的 π 電子數目有關，CPI-1 與 CPI-2 結構中咪唑環上 4、5 位置取代基



部分的 π 電子數均為 14，符合 Hückel 定律的 $(4n + 2)$ π 電子數，為芳香族化合物。芳香族化合物因 π 電子共振效應，使得 HOMO 能階比一般烯類為低，因此 CPI-1 與 CPI-2 的 HOMO 能階與 LUMO 能階間間隙較大。而 CPI-3 的結構中咪唑環上 4、5 位置取代基部分的 π 電子數為 12，非芳香族化合物，所以 HOMO 能階與 LUMO 能階間的

間隙就比較小。因此，CPI-3 的螢光光譜偏向於長波長區。由以上結果明確的顯示出 CPI-3 因咪唑環上 4、5 位置取代基部分的結構與 CPI-1、CPI-2 相差較大，所以在螢光光譜上的差距也較大，相差將近 200 nm 左右。

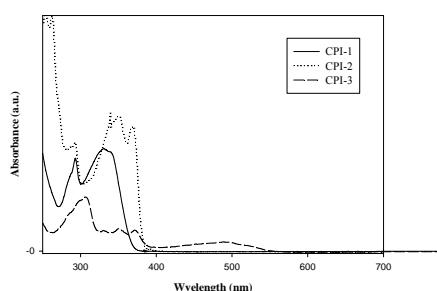


圖 2-6 為 CPI 系列的 UV / Vis 吸收光譜，圖中的吸收度為隨意單位，並不表示三個化合物的絕對吸收度大小。由圖中可看出 CPI-3 的吸收延伸到 500nm 以上，而 CPI-1 與 CPI-2 在 400nm 以上的波長就沒有明顯的吸收。

另外我們在 UV 燈下觀測此類化合物的螢光，發現不論在溶液內或固體狀態下 CPI-2 的螢光

放光強度均大於 CPI-1。這可能是因為咪唑環上 4、5 位置取代基結構上些微的不同所造成。在 CPI-2 的取代基部分，由於 C—C 鍵將兩個獨立的苯環連接成剛性較高的菲環結構，而降低其分子內因伸縮與彎曲震動所造成的能量（非輻射能）損失；且由於 C—C 鍵的連接，使兩個苯環上的 π 電子能相互共振，而使 CPI-2 的共軛性高於 CPI-1。因此 CPI-2 的螢光放光強度大於 CPI-1，且 CPI-2 的螢光光譜位置較 CPI-1 偏向長波長。

實驗部分

化合物 CPI-1 的合成

benzil (0.35g, 1.67 m mole),
4-Carbazol-9-yl-benzaldehyde (0.45g, 1.67 m mole) 與醋酸氫 (1.29g, 16.70 m mole) 於 10mL 冰醋酸與氮氣下迴流 10 小時。待回至室溫後，將反應液倒入 50mL

甲醇中並加以攪拌，利用過濾分離出固體，並以甲醇多洗幾次再乾燥。可得產物克 0.395 產率約為 52 %。

化合物 CPI-2 的合成

9,10-phenanthrenequinone (0.35g, 1.68 m mole),
4-benzoylbenzaldehyde (0.46g, 1.68 m mole) 與醋酸氫 (1.30g, 16.85 m mole) 於 10mL 冰醋酸與氮氣下迴流 10 小時。待回至室溫後，將反應液倒入 50mL 甲醇中並加以攪拌，利用過濾分離出固體，並以甲醇多洗幾次再乾燥。可得產物 0.65 克產率約為 85 %。

化合物 CPI-3 的合成

acenaphthenequinone (1.00g, 5.50 m mole),
4-benzoylbenzaldehyde (1.48g, 5.50 m mole) 與醋酸氫 (4.24g,

55.00 m mole) 於 40mL 冰醋酸與氮氣下迴流 10 小時。待回至室溫後，將反應液倒入 100mL 甲醇中並加以攪拌，利用過濾分離出固體，並以甲醇多洗幾次再乾燥。可得產物 0.36 克產率約為 15 %。

結論

我們亦利用咪唑衍生物 N-(4-formylphenyl) carbazole、benzil 衍生物、苯胺等在醋酸反應下可得到發藍紫色螢光和橙色螢光的咪唑化合物，這系列化合物咪唑環上 4、5 位置取代基部分因結構上的差異，使得這一系列化合物的螢光光譜有相當明顯的不同。

這些化合物有特佳的物性，如高熔點與玻璃轉化溫度 (glass transition temperature, T_g)。它們

在溶液狀態下可放出藍色與橙色
螢光，在固態時有些化合物仍可
明顯發光。

參考文獻:

1. (a) *Organic Electroluminescent Materials and Devices* ; Miyata, S. ; Nalwa, H.S. Eds. Gordon and Breach : Amsterdam, 1997.(b) *Acc. Chem Res.* **1999**, 32, 191, a special issue on molecular materials in electronics and optoelectronic devices.
2. Strukelj, M. ; Jordan, R. H. ; Dodabalapur, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1213.EP 0388768
3. Mahesh, V. K. ; Maheswari, M. ; Sharma, R. ; Sharma, R. *Can. J. Chem.*, **1985**, 63, 635.