

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

利用縮合反應合成氮位置取代基之咪唑衍生物及其物理性質的探討

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNAC-93-02

執行期間：93年1月1日至93年12月31日

計畫主持人：劉常興

共同主持人：

計畫參與人員：林佳華

執行單位：醫藥化學系

中華民國 94 年 2 月 27 日

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

利用縮合反應合成氮位置取代基之咪唑衍生物及其物理性質的探討

計畫編號：CNAC-92-09

執行期限：93年01月01日至93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、benzil 衍生物、苯胺與醋酸銨在醋酸溶液中反應，得到發藍紫色螢光的咪唑化合物 CPPI-1、

CPPI-2。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。

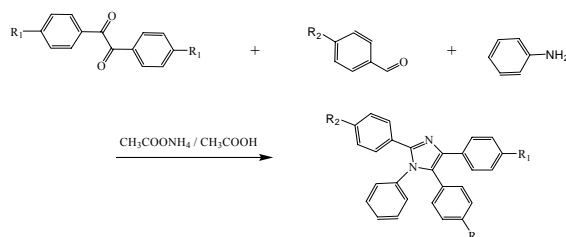
1996 年 M. Strukelj 等人合成噁唑及咪唑化合物發藍光的材料，波長為 420–445 nm，他們將此材料作為白光元件²，這些化

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

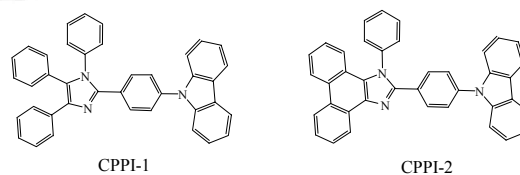
我們將探討鄰二酮基這一部分的結構對螢光效應的影響，因此

我們在這個報告中，我們以 N-(4-formylphenyl) carbazole、dione 和苯胺反應，合成方法³與產物結構如下(式-3)：



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 CPPI-1 和 CPPI-2，其結構如圖 2-4。

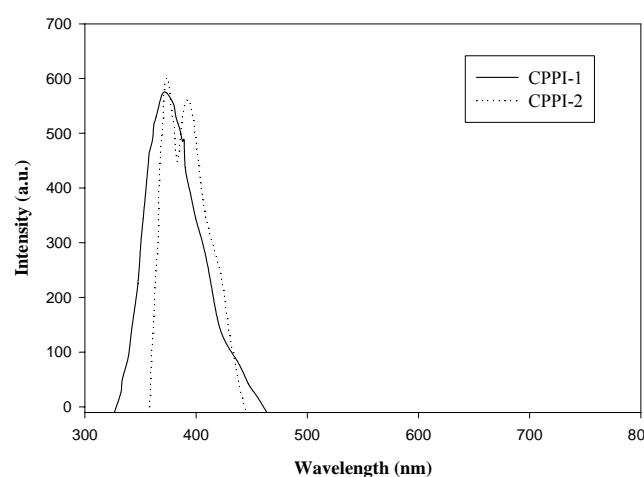


各化合物的物理性質如表 2-6 所列， ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 資料均列於後文。

表 2-7 化合物 CPPI 的物理性質

化合物	^a T _m (°C)	^b λ _{max} ^{Abs} (nm)	^b λ _{max} ^{Em} (nm)
CPPI-1	268	324	374
CPPI-2	304	339	374, 392

※ ^a 由熔點測定儀測得，^b 在 THF 溶劑中測得。



此化合物之熔點比較高，且由 UV 燈下觀察到 CPPI 系列的放光強度相當亮，這可能是因為咪唑環上多了一個苯基，使分子的共軛效應較高，因此 CPPI 系列的螢光強度從下面的螢光光譜圖（圖 2-8）上，我們可以看到此兩化合物的螢光波長位於藍紫色光區，另外在固體狀態時亦會明顯放出藍紫螢光。各化合物的物理性質如表 2-7 所列，¹H NMR 及 ¹³C NMR 資料均列於後文。

實驗部分

學位移以 CDCl_3 為標準定為

【儀器】：

77 ppm。

1. 熔點測定儀 (melting point apparatus) : Fargo MP-2D。
 2. 差示掃描卡計 (differential scanning calorimeter) : Seiko S II -EXSTAR 6000-DSC-6200。
 3. 吸收光譜儀 (absorption spectrophotometer) : Hitachi U-3300。
 4. 螢光光譜儀 (fluorescence spectrophotometer) : Hitachi F-4500。
 5. 核磁共振光譜儀 (NMR) BRUKER AVANCE 200 MHz, 氫核磁共振光譜 (^1H NMR) 之化學位移以 CDCl_3 為標準定為 7.25 ppm; 碳核磁共振光譜 (^{13}C NMR) 之化
 6. 霍氏轉換紅外光光譜儀 (FT-IR) PERKIN ELMER system 2000。
 7. 昇華設備 (高溫爐) : FU0525, 富臨科技股份有限公司。
- 化合物 **CPPI-1** 的合成
benzil (0.77g, 3.67 m mole),
4-Carbazol-9-yl-benzaldehyde (1.00g, 3.70 m mole), aniline (0.40g, 4.30 m mole) 與醋酸氫 (1.50g, 19.48m mole) 於 20mL 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 1.55 克產

率約為 79 %。

9-[4-(1,4,5-Triphenyl-1H-imidazol-2-yl)-phenyl]-9H-carbazole

(CPPI-1) : Mp.=268°C ; ¹H NMR

(THF, 200MHz): δ 7.11-7.37(m, 15H), 7.39 (d, J = 3.56 Hz, 4H),

7.46 (d, J = 8.64 Hz, 2H) ,

7.61-7.70 (m, 4H) , 8.12 (dt, J =

7.62, 1.02 Hz, 2H) ; ¹³C NMR

(THF, 50MHz) : δ 109.7, 120.2,

120.3, 120.9, 122.7, 123.2, 123.5,

124.2, 125.0, 125.7, 126.0, 126.3,

126.6, 127.4, 128.3, 129.1, 129.4,

130.1, 130.4, 130.7, 138.1, 138.7,

140.5。

化合物 CPPI-2 的合成

9,10-phenanthrenequinone

(0.77g , 3.70 m mole) ,

4-Carbazol-9-yl-benzaldehyde

(1.00g , 3.70 m mole) , aniline

(0.40g , 4.30 m mole) 與醋酸氨

(1.50g , 19.48m mole) 於 20mL

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 1.56 克產

率約為 79 %。

2-(4-Carbazol-9-yl-phenyl)-1-phenyl-1H-phenanthro[9,10-d]imidazole (CPPI-2) : Mp.=304°C ; ¹H

NMR (THF, 200MHz) : δ

7.20-7.89 (m, 20H) , 8.13 (d, J =

7.60 Hz, 2H) , 8.73(d, J = 8.18 Hz,

1H) , 8.80 (d, J = 8.44 Hz, 1H) ,

8.92 (d, J = 7.92 Hz, 1H) ; ¹³C

NMR (THF, 50 MHz) : δ 109.8,

120.2, 120.3, 120.9, 122.7, 123.0,

123.2, 123.5, 124.2, 125.0, 125.8,

126.0, 126.3, 126.6, 127.2, 127.4,

128.4, 129.1, 129.4, 130.1, 130.4,

130.7, 138.2, 138.7, 140.5。

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，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.