

การสังเคราะห์สารอินทรีย์ชนิดใหม่ที่เป็นอนุพันธ์ของแนฟทาลีนและไพรีนเพื่อใช้เป็น สารเรืองแสงสีน้ำเงิน

Synthesis and Characterization of Naphthalene and Pyrene Derivatives for Application as Blue Emitting Material

ปรีชา มวลสิน^{1*}, กนกกรณ์ ศิริทิพย์²

¹สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏอุบลราชธานี อุบลราชธานี

*pmoonasin@gmail.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารอินทรีย์ชนิดใหม่ที่มีแกนกลางเป็นหมู่คาร์บาโซลและฟลูออรีน ซึ่งเป็นหมู่แอโรมาติกที่มีสมบัติในการเรืองแสงสีน้ำเงินและเติมหมู่แนฟทาลีน (naphthalene) และไพรีน (pyrene) เข้าไปที่แกนกลางอีกสามหมู่เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเรืองแสงสีน้ำเงิน ช่วยป้องกันการเสื่อมสลายของโมเลกุลและเพิ่มความเสถียรทางความร้อน นอกจากนี้ยังเพิ่มคุณสมบัติการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ของโมเลกุลเป้าหมาย โดยการเติมหมู่แอลคิลที่เป็นสายยาวตรงคาร์บอนตำแหน่งที่ 9 ของวงฟลูออรีน ในการสังเคราะห์โมเลกุลเป้าหมายใช้ปฏิกิริยา Bromination, Alkylation, Ullmann coupling และ Suzuki cross coupling การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวกลางและสารเป้าหมายใช้เทคนิค ¹H-NMR, Mass spectrometry และ เทคนิค FT-IR spectroscopy พบว่าสามารถสังเคราะห์สารเป้าหมายคือ 9-(9,9-didodecyl-7-(naphthalen-1-yl)-9H-fluoren-2-yl)-3,6-di(naphthalen-1-yl)-9H-carbazole (TM1) และ 3-(4,6-dihydropyren-1-yl)-9-(7-(4,6-dihydropyren-1-yl)-9,9-didodecyl-9H-fluoren-2-yl)-6-(pyren-1-yl)-9H-carbazole (TM2) ซึ่งจะนำไปขึ้นรูปเป็นอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ต่อไป

คำสำคัญ: คาร์บาโซล ฟลูออรีน ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์

Abstract

This work deals with synthesis and characterization of novel π -conjugated organic materials including three moieties of naphthalene and pyrene substituted carbazole-fluorene dual core. Each aromatic part of the target molecules has high blue luminescence and excellent thermal stability. The large side group of naphthalene and pyrene can prevent intermolecular packing, and the long alkyl chain can improve solubility. The target molecules, 9-(2-(3,6-dibromo-9H-carbazol-9-yl)-9,9-didodecyl-9H-fluoren-7-yl)-3,6-dimethyl-9H-carbazole (TM1) and 9-(7-(4,6-dihydropyren-1-yl)-9,9-didodecyl-9H-fluoren-2-yl)-3-(8,10-dihydropyren-4-yl)-6-(pyren-4-yl)-9H-carbazole (TM2), were successfully synthesized using bromination, alkylation, Ullmann coupling and Suzuki

coupling reaction. Both of the products have been characterized by $^1\text{H-NMR}$, Mass spectrometry and FT-IR spectroscopy. The carbazole-fluorene dual core of the resulting material is beneficial for their morphology, conjugation length and solubility. These molecules will be used as emitting materials in organic light emitting diodes.

Keywords: carbazole, fluorene, organic light emitting diodes

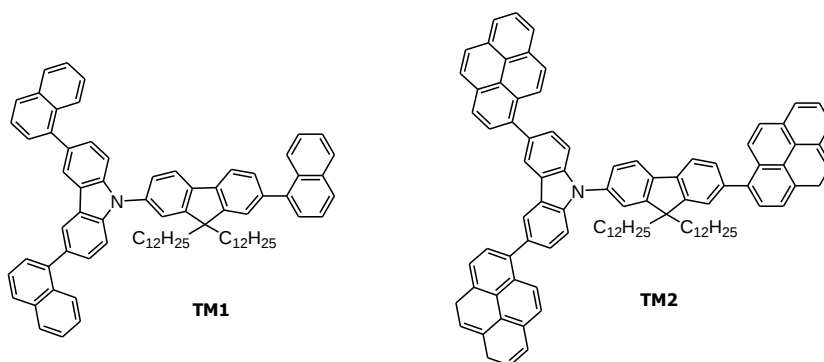
บทนำ

เทคโนโลยีหน้าจอแสดงผลภาพได้รับความสนใจและถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่อง จากเดิมที่เคยใช้เทคโนโลยีหลอดรังสีแคโทด (Cathode ray tube, CRT) ที่แม้จะให้ความสว่างที่ดีและให้สีที่เด่นชัด แต่มีข้อเสียคือ ประสิทธิภาพในการทำงานที่ต่ำ ราคาแพง จอมีขนาดใหญ่และน้ำหนักมากไม่สะดวกต่อการพกพา หลังจากนั้นได้มีการคิดค้นการสร้างหน้าจอแสดงผลแบบใหม่ที่มีลักษณะแบนและน้ำหนักเบาขึ้นมาแทนที่ ซึ่งใช้เทคโนโลยีแบบลิควิดคริสตัลไดสเพลย์ (Liquid crystal display, LCD) (Gu et al., 1997) ซึ่งจุดเด่นของลิควิดคริสตัลไดสเพลย์ คือสามารถแสดงผลภาพได้ชัดเจนแม้ในที่มืดแสงจ้าและใช้กำลังไฟฟ้าต่ำกว่า ผลกระทบต่อการค้าของหน้าจอแสดงผลที่ได้จากลิควิดคริสตัลไดสเพลย์ เช่น หน้าจอคอมพิวเตอร์ชนิดพกพา หน้าจอโทรศัพท์มือถือ อย่างไรก็ตามเทคโนโลยีนี้ก็ยังมีความจำกัดอีกหลายประการ คือ มีมุมมองที่แคบและใช้พลังงานในการทำงานสูงเพราะมีกระบวนการของการส่องตัววัตถุจากด้านหลัง (back-lighting) การผลิตให้เป็นจอภาพที่มีขนาดใหญ่มีราคาแพง ต่อมาจึงได้มีการพัฒนาไดโอดเรืองแสง (Light emitting diode, LED) (Fred, 2006; Tang & Vanslyke, 1987) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการทำงานที่ดีกว่าหน้าจอแบบ LCD แม้ว่าไดโอดเรืองแสงที่ใช้สารเรืองแสงเป็นสารกึ่งตัวนำแบบอินทรีย์มีมาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1960 แต่กระบวนการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มขนาดใหญ่ก็ทำได้ยาก ทำให้ผลิตภัณฑ์มีราคาแพง จึงได้มีการศึกษาเพื่อที่จะนำเอาสารอินทรีย์มาใช้เป็นชั้นสารเรืองแสงในไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ (Organic light emitting diode, OLED) (Chuang et al., 2006; Leung et al., 2000; Greenham & Alivisatos, 1996) แทนสารอนินทรีย์ เนื่องจากสารอินทรีย์สามารถขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ได้ง่ายมีราคาถูก โดยการขึ้นรูปสารเรืองแสงที่เป็นสารอินทรีย์สามารถทำได้ด้วยวิธี spin-coating หรือ dip-coating จากสารละลายซึ่งจะได้แผ่นฟิล์มบางๆ และสามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มที่มีขนาดใหญ่ที่สามารถบิดหรือโค้งงอได้ นอกจากนี้การสังเคราะห์และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุลของสารอินทรีย์สามารถทำได้ง่าย จึงสามารถที่จะพัฒนาสารประกอบอินทรีย์ที่เปล่งแสงสีแดง สีเขียวและสีน้ำเงิน ที่เป็นองค์ประกอบของแม่สีสำหรับผลิตหน้าจอแสดงผลภาพได้ง่าย ไดโอดเรืองแสงที่มีชั้นสารเรืองแสงเป็นสารอินทรีย์ เป็นเทคโนโลยีที่จะถูกนำมาใช้เป็นจอแสดงผลภาพในอนาคต เนื่องจากจะทำให้จอแสดงผลมีน้ำหนักเบา มีความสว่างและความคมชัดของภาพที่สูง ใช้กระแสไฟฟ้าในการทำงานต่ำเนื่องจากไม่ต้องมีกระบวนการของการส่องตัววัตถุจากด้านหลังเหมือนหน้าจอแสดงผลแบบ LCD นอกจากนี้ยังสามารถทำ

เป็นแผ่นฟิล์มบาง ที่มีคุณภาพสูงได้ หน้าจอแสดงภาพแบบ OLED เกิดจากการเปล่งแสงของโมเลกุล เนื่องมาจากการลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนทำให้มีมุมมองภาพที่กว้างเนื่องจากภาพที่เห็นเกิดจากการเปล่งแสงในทุกทิศทาง และทำให้ความเร็วในการแสดงภาพที่สูง (fast response time) เหมาะสำหรับการแสดงภาพเคลื่อนไหว

แม้ว่าจะมีรายงานเรื่องการใช้สารเรืองแสงอินทรีย์และพอลิเมอร์ในอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงมาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1987 (Tang, 1986) เทคโนโลยี OLED ยังต้องการการพัฒนาอีกหลายด้านทั้งเรื่องการสังเคราะห์สารเรืองแสงชนิดใหม่ที่มีคุณสมบัติที่ดีมากขึ้น มีกระบวนการขึ้นรูปที่ง่ายและประหยัดมากขึ้น การพัฒนาที่สำคัญอีกประการหนึ่งคือการสร้างสารเรืองแสงให้มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Hart et al., 1998; Cocherel et al., 2009) มีความเสถียรทางความร้อน มีประสิทธิภาพการเรืองแสงที่ดี สามารถละลายได้ง่ายในตัวทำละลายอินทรีย์ จึงมีงานวิจัยที่ได้สังเคราะห์สารอินทรีย์ชนิดใหม่และมีคุณสมบัติที่ดีขึ้นเพื่อใช้เป็นชั้นสารเรืองแสงในอุปกรณ์ OLED อย่างต่อเนื่อง เช่น สารอินทรีย์ที่เป็นอนุพันธ์ของคาร์บาโซล เนื่องจากคาร์บาโซลสามารถเรืองแสงสีน้ำเงิน มีคุณสมบัติในการส่งผ่านประจุบวก (hole-transporting material) มีความเสถียรทางความร้อนที่ดี นอกจากนี้ยังสามารถเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่วงของคาร์บาโซลได้ถึง 7 แห่ง (Promarak et al., 2008; Bonesi et al., 2005) สำหรับสารอินทรีย์ที่เป็นอนุพันธ์ของฟลูออรีน สามารถเรืองแสงสีน้ำเงินและมีความเสถียรทางความร้อนที่ดี (Hreha et al., 2003) Wong และคณะ (2001) ได้สังเคราะห์ 9,9-diarylfuorene-substituted triarylamine ที่มีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว T_g สูงถึง 134 °C และมีอีกหลายงานวิจัยที่ได้สังเคราะห์อนุพันธ์ของฟลูออรีนเพื่อใช้เป็นชั้นสารเรืองแสงสีน้ำเงินในอุปกรณ์ OLED (Ego et al., 2002; Wu, et al., 2002) สำหรับแนฟทาลีนและไพรีน นั้นสามารถเรืองแสงสีน้ำเงินที่มีความเข้มสูง มีความเสถียรทางความร้อนที่ดีและส่งผ่านประจุได้ดี จึงถูกใช้เติมเข้าไปในโมเลกุลของสารอินทรีย์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเรืองแสง (Lee et al., 2017)

งานวิจัยนี้ได้ออกแบบและสังเคราะห์โมเลกุลเป้าหมายที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเรืองแสงสีน้ำเงินในอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ เนื่องจากสีน้ำเงินเป็นหนึ่งในแม่สีหลักของหน้าจอแสดงผลและโดยมากมักมีอายุการใช้งานที่สั้น เนื่องจากสารสีน้ำเงินมักมีโครงสร้างขนาดเล็ก การออกแบบโครงสร้างของโมเลกุลเป้าหมายใช้คาร์บาโซลและฟลูออรีนเป็นโครงสร้างหลักซึ่งเป็นหมู่ที่มีความเสถียรทางด้านความร้อนและยังเป็นหมู่ขนาดใหญ่ที่มีสมบัติเป็นสารส่งผ่านประจุและยังสามารถป้องกันการเกิดการซ้อนเหลื่อมของโมเลกุล และเติมหมู่ แนฟทาลีนและไพรีน อีก 3 หมู่ที่โครงสร้างหลักเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการเรืองแสง การเพิ่มสมบัติการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ โดยการเติมหมู่แอลคิลขนาดใหญ่ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวบนโครงสร้างของฟลูออรีน เพื่อให้ได้โมเลกุลของสาร ที่มีสมบัติทั้งเป็นสารส่งผ่านประจุและมีความเสถียรทางความร้อน ซึ่งโครงสร้างของโมเลกุลเป้าหมายทั้งสองมีลักษณะ ดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 โครงสร้างของสารเป้าหมาย 9-(9,9-didodecyl-7-(naphthalen-1-yl)-9H-fluoren-2-yl)-3,6-di(naphthalen-1-yl)-9H-carbazole(TM1) และ 3-(4,6-dihydropyren-1-yl)-9-(7-(4,6-dihydropyren-1-yl)-9,9-didodecyl-9H-fluoren-2-yl)-6-(pyren-1-yl)-9H-carbazole (TM2)

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการดำเนินการวิจัย

$^1\text{H-NMR}$ spectra วัดด้วยเครื่อง Bruker AVANCE 300 และ 500 MHz spectrometer รายงานผลในหน่วยของ part per million (ppm) และตัวย่อที่ใช้ในการอธิบาย spectra ประกอบด้วย s (singlet), d (doublet), t (triplet), m (multiplet) และ J (coupling constant ในหน่วยของ Hertz, Hz) Infrared spectra วัดด้วยเครื่อง Perkin-Elmer FT-IR spectroscopy Spectrum RXI โดยวิธีการขึ้นรูปแบบแผ่นบางของสารกับ KBr และตำแหน่งของ absorption maxima ถูกรายงานในหน่วยของ wave number (cm^{-1}) Thin Layer Chromatography ที่ใช้ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยา และความบริสุทธิ์ของสารใช้ Merck TLC aluminium sheets (silica gel 60 F₂₅₄) และ column chromatography ที่ใช้ในการแยกสารให้บริสุทธิ์ใช้ silica gel 60 (0.063 - 0.2 nm) ใช้เทคนิค flash column chromatography และเมื่อปล่อยตัวชะให้เคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ สารตัวชะส่วนต่างๆ จะถูกเก็บโดยหลอดทดลองหรือขวดรูปชมพู่ โดยที่สัดส่วนตัวชะที่ใช้จะอยู่ในรูปของปริมาตรต่อปริมาตร ตัวทำละลายที่ใช้ไม่ได้ผ่านการกลั่นให้บริสุทธิ์ ตัวชะที่เป็น dichloromethane (DCM) และ hexane ที่ปราศจากน้ำ

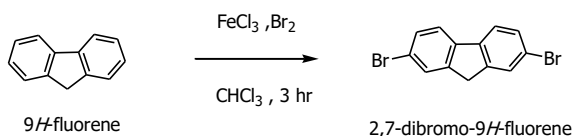
ชั่ง fluorene (10.01 g, 60.22 mmol) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 250 mL ที่หุ้มด้วยกระดาษอลูมิเนียม เติม CHCl_3 (120 mL) แช่ววดก้นกลมในอ่างน้ำแข็ง กวนสารละลายด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 0 °C เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเติม FeCl_3 (0.07 g, 0.46 mmol) ทิ้งไว้ 15 นาที แล้วเติม Br_2 (6.2 mL, 120.44 mmol) ที่ละลายใน CHCl_3 (30 mL) ที่ละลาย ภายใต้อากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ดังภาพที่ 2 จากนั้นเทสารละลายลงในน้ำ (80 mL) ล้างด้วยสารละลาย sodium thiosulfate (100 mL) สกัดสารละลายด้วย dichloromethane (50 mL) 3 ครั้ง เก็บชั้นสารอินทรีย์ รวมกัน นำไปล้างด้วยน้ำ (100 mL) ตามด้วยสารละลายเกลืออิ่มตัว (100 mL) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำที่เหลืออยู่ด้วย sodium sulphate anhydrous กรองของแข็งออก ระเหยตัวทำละลายออกและ

ปีที่ 10 ฉบับที่ 12 กรกฎาคม - ธันวาคม 2561

ตกผลึกสารที่ได้อด้วย dichloromethane/hexane นำผลึกที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาวของ 2,7-dibromo-9H-fluorene (12.84 g, 65%)

FT-IR (KBr) : ν_{max} = 2918.76, 2890.75, 1882.51, 1751.04, 1594.40, 1569.23, 1454.64, 1390.90, 1328.67, 1292.30, 1272.79, 1227.97, 1159.11, 1118.88, 1053.77, 1004.24, 951.04, 928.67, 839.16, 812.76, 763.63, 732.86, 685.31, 660.13, 499.00 and 417.40 cm^{-1}

C₁₃H₈Br₂ : **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.82 (2H, s), 7.58 (2H, d, *J* = 8.1 Hz), 7.49 (2H, d, *J* = 8.1 Hz) and 3.83 (2H, s) ppm

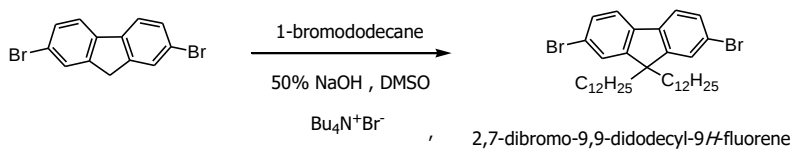


ภาพที่ 2 การสังเคราะห์ 2,7-dibromo-9*H*-fluorene

ซึ่ง 2,7-dibromo-9*H*-fluorene (10.03 g, 30.96 mmol) และ 1-bromododecane (16.68 g, 67.49 mmol) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 250 mL โดยมีตัวทำละลาย DMSO 40 mL ใช้ Bu₄N⁺Br⁻ (4.2 g) เป็น phase transfer catalyst ในสภาวะที่มีสารละลาย 50% NaOH (10 mL) กวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ดังภาพที่ 3 เทสารละลายลงใน ethyl acetate (100 mL) ล้างด้วยน้ำกลั่น 100 (mL) ตามด้วยด้วยกรด HCl ความเข้มข้น 1 M (150 mL) เก็บชั้นสารอินทรีย์รวมกัน ล้างด้วยสารละลายเกลืออิ่มตัว (100 mL) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำที่เหลืออยู่โดยเติม sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วย column chromatography ที่มี silica gel เป็นเฟสคงที่ และใช้ตัวทำละลาย 100% hexane เป็นเฟสเคลื่อนที่ ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวหนืดใสไม่มีสีของ 2,7-dibromo-9,9-didodecyl-9*H*-fluorene (12.35 g, 60%)

FT-IR : ν_{max} = 3115.89, 2926.01, 2853.92, 1598.09, 1571.20, 1462.93, 1449.59, 1416.54, 1397.51, 1377.32, 1334.26, 1255.94, 1215.30, 1130.93, 1061.05, 1004.88, 925.87, 878.05, 810.07, 760.93 and 688.28 cm^{-1}

C₃₇H₅₆Br₂ : ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.51 (2H, *d*, *J* = 8.4 Hz), 7.44 (2H, *d*, *J* = 7.2 Hz), 7.26 (2H, *s*), 1.90 (4H, *t*, *J* = 7.8 Hz) 1.26-1.04 (40H, *m*) and 0.86 (6H, *t*, *J*=6.0 Hz) ppm



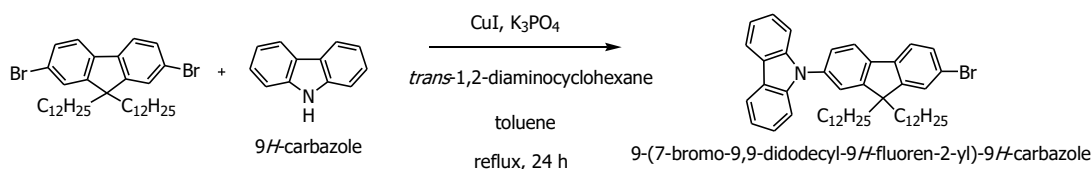
ภาพที่ 3 การสังเคราะห์ 2,7-dibromo-9,9-didodecyl-9H-fluorene

ซึ่ง 2,7-dibromo-9,9-didodecyl-9H-fluorene (5.56 g, 8.86 mmol) คาร์บาโซล (0.990 g, 5.92 mmol) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 250 mL จากนั้นเติม potassium phosphate (3.14 g, 14.81 mmol) ตามด้วย copper iodide (0.56 g, 2.96 mmol) ในตัวทำละลาย toluene 100 mL ทำการ degase 2 ครั้งแล้วเติม *trans*-1,2-diaminocyclohexane (0.33 g, 2.96 mmol) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิจุดเดือด (reflux) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและกวนสารละลายตลอดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังภาพที่ 4 หลังจากนั้นปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เติมน้ำกลั่น 30 mL สกัดด้วย dichloromethane 30 mL 3 ครั้ง แยกเก็บชั้นสารอินทรีย์แล้วล้างด้วยน้ำเกลืออิ่มตัว 50 ml นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำที่เหลืออยู่โดยเติม sodium sulphate anhydrous ที่มากเกินพอกรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์โดยวิธี column chromatography ที่มี silica gel เป็นเฟสคงที่และใช้สารละลาย 10% DCM : hexane เป็นเฟสเคลื่อนที่ ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวใสไม่มีสี (3.10 g, 66%)

FT-IR (KBr) : $\nu_{\max}$ = 3060.52, 2921.38, 2852.90, 1888.03, 1769.48, 1625.17, 1611.30, 1598.63, 1496.02, 1479.19, 1456.01, 1363.27, 1334.15, 1312.13, 1231.07, 1167.02, 1119.49, 1062.43, 1006.78, 920.66, 877.05, 814.71, 748.72, 723.16 และ 674.44 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.18 (2H, *d*, J = 6.0 Hz), 7.87 (1H, *d*, J = 12.0 Hz) 7.63 (1H, *d*, J = 6.0 Hz) 7.55-7.51 (4H, *m*), 7.42 (4H, *d*, J = 6.0 Hz), 7.32-7.29 (2H, *m*), 1.97 (4H, *t*, J = 6.0 Hz), 1.27-1.10 (40H, *m*) และ 0.86 (6H, *t*, J = 6.0 Hz) ppm

HRMS-ESI calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{64}\text{BrN}$: m/z 745.4220 found 745.7933 [M^+]



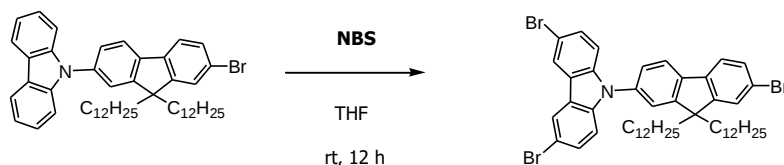
ภาพที่ 4 การสังเคราะห์ 9-(2-bromo-9,9-didodecyl-9H-fluoren-7-yl)-9H-carbazole

ซึ่ง 9-(2-bromo-9,9-didodecyl-9H-fluoren-7-yl)-9H-carbazole (0.56 g, 0.75 mmol) ละลายด้วย tetrahydrofuran (THF) 10 mL ในขวดก้นกลมขนาด 100 mL หุ้มด้วยกระดาษอะลูมิเนียม คนสารละลายด้วย magnetic stirrer เป็นเวลา 5 นาที เติม NBS ที่ละน้อย (0.281g, 1.58 mmol) จนหมด คนตลอดเวลาด้วย magnetic stirrer เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ดังภาพที่ 5 จากนั้นเติมน้ำกลั่น 20 ml สกัดด้วย dichloromethane 20 mL 3 ครั้ง แยกเก็บชั้นสารอินทรีย์ ล้างสารละลายชั้นสารอินทรีย์ด้วยน้ำ 50 ml ตามด้วยน้ำเกลืออิ่มตัว 50 ml กำจัดน้ำที่เหลืออยู่โดยเติม sodium sulfate anhydrous แล้วกรองเอาของแข็งออก นำสารละลายชั้นสารอินทรีย์ไประเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์โดยวิธี column chromatography ที่มี silica gel เป็นเฟสคงที่และใช้ 100% hexane เป็นเฟสเคลื่อนที่ ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวหนืดใสไม่มีสี (0.59 g, 88%)

FT-IR (KBr) : $\nu_{\max}$ = 3047.61, 2923.89, 2852.31, 1868.53, 1730.77, 1610.73, 1580.41, 1490.90, 1469.79, 1435.24, 1363.95, 1317.24, 1282.32, 1263.39, 1231.71, 1059.42, 1021.06, 1007.60, 866.95, 815.19, 802.78, 714.31, 635.91 และ 562.67 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.22 (2H, s), 7.88 (1H, d, J = 5.0 Hz), 7.63 (1H, d, J = 10.0 Hz), 7.52-7.43 (6H, m), 7.26-7.24 (2H, m), 1.97 (4H, t, J = 10.0 Hz), 1.27-1.09 (40H, m) และ 0.86 (6H, t, J = 5.0 Hz) ppm

HRMS-ESI calcd for $\text{C}_{79}\text{H}_{83}\text{N}$: m/z 901.2430 found 901.4789 [M^+]



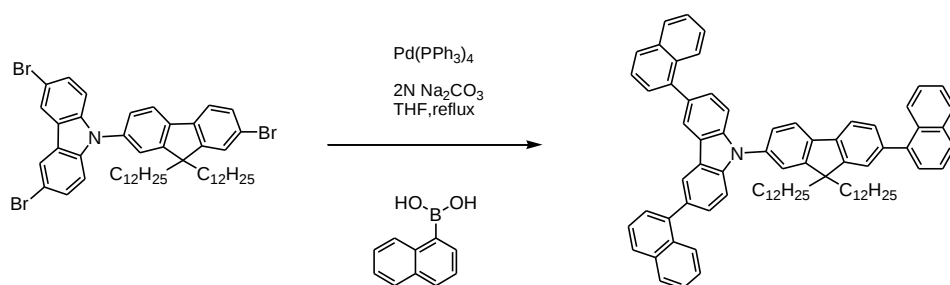
ภาพที่ 5 การสังเคราะห์ 3,6-dibromo-9-(7-bromo-9,9-didodecyl-9H-fluoren-2-yl)-9H-carbazole

ซึ่งสาร 9-(2-(3,6-dibromo-9H-carbazol-9-yl)-9,9-didodecyl-9H-fluoren-7-yl)-3,6-dimethyl-9H-carbazole (0.28 g, 0.31 mmol) ผสมกับ 2-naphthalene boronic acid (0.21 g, 1.26 mmol) และ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.014 g 0.00126 mmol) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 100 mL ละลายด้วย tetrahydrofuran (THF) 20 mL คนให้สารละลายเข้ากันตลอดเวลาด้วย magnetic stirrer ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน degases 2 ครั้งจากนั้นชั่ง Na_2CO_3 (0.66 g, 6.3mmol) ละลายด้วยน้ำกลั่น 3.14 mL เติมน้ำลงในขวดก้นกลม degases อีก 2 ครั้ง กวนสารละลายตลอดเวลา ที่อุณหภูมิจุดเดือดเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ดังภาพที่ 6 ปลอยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วเติมน้ำ 20 ml สกัดด้วย dichloromethane 30 mL 3 ครั้ง แยกเก็บชั้นสารอินทรีย์รวมกัน ล้างชั้นสารอินทรีย์ด้วยน้ำเกลืออิ่มตัว 10 ml กำจัดน้ำที่เหลืออยู่โดยเติม sodium sulfate anhydrous กรองและนำชั้นสารอินทรีย์ไประเหยเอาตัวทำละลายออก ทำการแยกให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography โดยใช้ silica gel เป็นเฟสคงที่และใช้ 10% dichloromethane : hexane เป็นเฟสเคลื่อนที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว (0.1567 g, 39%)

FT-IR (KBr) : $\nu_{\max}$ = 3052.08, 2926.62, 2853.80, 1627.97, 1608.97, 1504.89, 1488.11, 1477.42, 1393.08, 1264.67, 1229.96, 1020.13, 894.90, 819.76, 801.74, 780.26, 739.45, 702.09 และ 618.18 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.31 (2H, s), 8.07-7.87 (12H, m), 7.73 (2H, s), 7.67-7.26 (17H, m), 2.10 (4H, t, J = 7.5 Hz), 1.26-1.15 (40H, m) และ 0.82 (6H, t, J = 6.3 Hz) ppm

HRMS-ESI calcd for $\text{C}_{79}\text{H}_{83}\text{N}$: m/z 1045.6530 found 1045.9682 [M^+]



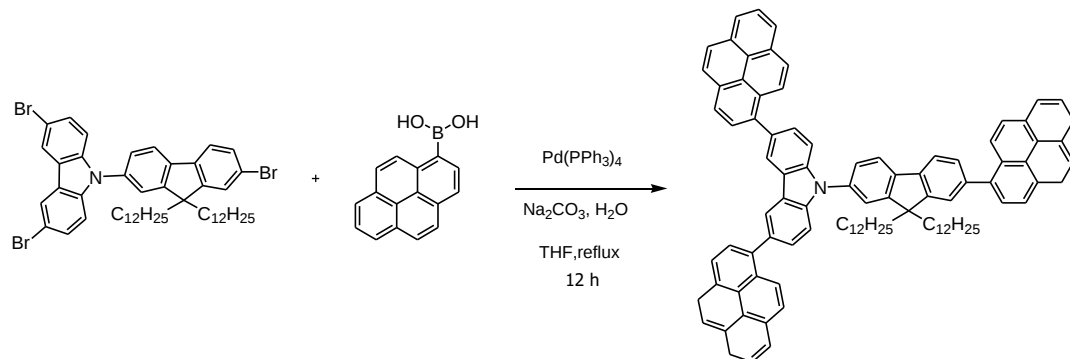
ภาพที่ 6 การสังเคราะห์ 9-(9,9-didodecyl-7-(naphthalen-1-yl)-9H-fluoren-2-yl)-3,6-di(naphthalen-1-yl)-9H-carbazole (TM1)

ซึ่งสารตั้งต้น 3,6-dibromo-9-(7-bromo-9,9-didodecyl-9H-fluoren-2-yl)-9H-carbazole (0.31 g, 0.35mmol) ผสมกับ pyreneboronic acid (0.347 g, 1.41 mmol) และ $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.008 g, 0.007 mmol) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 100 mL ละลายด้วย tetrahydrofuran (THF) 20 mL ทำการ degases 2 ครั้ง คนให้สารละลายเข้ากันตลอดเวลาด้วย magnetic stirrer ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นชั่ง Na_2CO_3 (0.74 g, 7.05mmol) ละลายด้วยน้ำกลั่น 3.3 mL แล้วเติมลงในขวดก้นกลม degases 2 ครั้ง กวนสารละลายตลอดเวลา ที่อุณหภูมิจุดเดือดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังภาพที่ 7 ปล่อยให้เย็น แล้วเติมน้ำ 20 ml สก๊ตด้วย dichloromethane 50 mL 3 ครั้ง แยกเก็บชั้นสารอินทรีย์รวมกัน ล้างด้วยน้ำเกลืออิมิตัว 1 ครั้ง กักจัดน้ำที่เหลืออยู่โดยเติม sodium sulfate anhydrous กรองและนำไประเหยเอาตัวทำละลายออก ทำการแยกให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี column chromatography โดยใช้ silica gel เป็นเฟสคงที่และใช้ 20% dichloromethane : hexane เป็นเฟสเคลื่อนที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว (0.23 g, 52%)

FT-IR (KBr) : ν_{max} = 3091.56, 2927.10, 2893.95, 1625.17, 1602.90, 1584.39, 1490.90, 1475.17, 1445.54, 1433.55, 1264.80, 1227.97, 1118.81, 1135.66, 895.47, 849.99, 819.88, 739.12 และ 657.34 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.52 (2H, s), 8.38 (2H, d, J = 6.0 Hz), 8.32-8.03 (27H, m), 7.85-7.81 (4H, m), 7.78 (2H, d, J = 12.0 Hz), 7.74 (2H, d, J = 12.0 Hz), 2.20 (4H, t, J = 12.0 Hz), 1.23-1.14 (40H, m) และ 0.80 (6H, t, J = 6.0 Hz) ppm

HRMS-ESI calcd for $\text{C}_{79}\text{H}_{93}\text{N}$: m/z 1271.7308 found 1269.1211 [M^+]

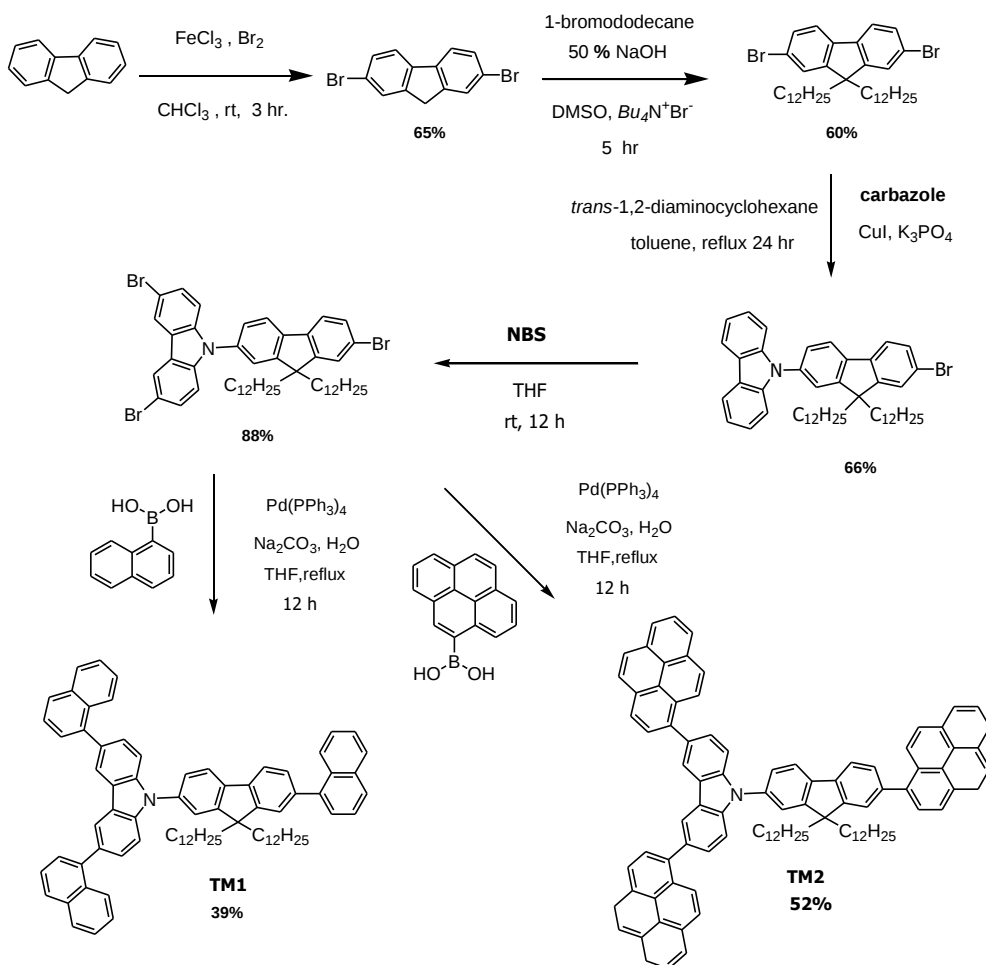


ภาพที่ 7 การสังเคราะห์ 3-(4,6-dihydropyren-1-yl)-9-(7-(4,6-dihydropyren-1-yl)-9,9-didodecyl-9H-fluoren-2-yl)-6-(pyren-1-yl)-9H-carbazole

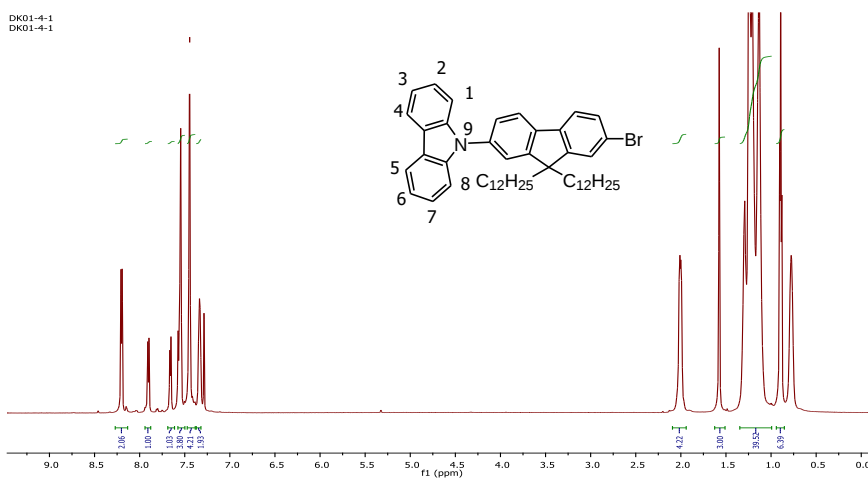
ผลการวิจัย

การสังเคราะห์โมเลกุลเป้าหมายดังภาพที่ 8 เริ่มจากทำปฏิกิริยา bromination ของฟลูออรีน โดยมี Br_2 เป็นรีเอเจนต์ ใช้ FeCl_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และมี CHCl_3 เป็นตัวทำละลาย ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน จะได้ผลิตภัณฑ์ 2,7-dibromo-9H-fluorene เป็นของแข็งสีขาวมีจุดหลอมเหลว 148.5-150.4 °C คิดเป็น (65%) จากนั้นทำปฏิกิริยา alkylation ของ 2,7-dibromo-9H-fluorene กับ 1-bromododecane โดยมี 50% NaOH เป็นเบส DMSO เป็นตัวทำละลาย และใช้ $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ เป็น phase transfer catalyst จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวหนืดใสไม่มีสีของ 2,7-dibromo-9,9-didodecyl-9H-fluorene (60%) พบว่าเมื่อเติมหมู่แอลคิลเข้าไปที่ฟลูออรีนแม้ว่าจะเพิ่มความสามารถในการละลายในตัวทำละลายแต่ก็ทำให้คุณสมบัติทางความร้อนของสารผลิตภัณฑ์ลดลงโดยสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีสถานะเป็นของเหลวต่างจากสารตั้งต้นซึ่งเดิมเป็นของแข็ง จากนั้นทำปฏิกิริยา Ullmann coupling ของ 2,7-dibromo-9,9-didodecyl-9H-fluorene กับคาร์บาโซล โดยมี K_3PO_4 เป็นเบสและมี CuI เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลาย toluene ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จะได้ผลิตภัณฑ์ 9-(2-bromo-9,9-didodecyl-9H-fluoren-7-yl)-9H-carbazole เป็นของแข็งสีขาว มีจุดหลอมเหลว 54.2-56.8 (66%) จาก $^1\text{H-NMR}$ spectrum พบสเปกตรัมแสดงลักษณะการแยกของสัญญาณเป็น doublet ($J = 6.0 \text{ Hz}$) ที่ δ 8.18 ppm แสดงจำนวนโปรตอนเท่ากับ 2 สอดคล้องกับโปรตอนที่ตำแหน่ง 4H และ 5H ของวง carbazole ที่ δ 1.97 ppm ลักษณะการแยกของสัญญาณเป็นแบบ triplet ($J = 6.0 \text{ Hz}$) แสดงจำนวนโปรตอนเท่ากับ 4 โปรตอน สอดคล้องกับโปรตอนของหมู่ methylene ($-\text{CH}_2-$) สองหมู่ที่ต่ออยู่กับส่วนของฟลูออรีนที่ตำแหน่ง 9 และพบว่ามีจำนวนแอมโปรตอนทั้งหมดจำนวน 14 โปรตอน สอดคล้องกับโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ดังภาพที่ 9 นอกจากนี้ยังได้ยืนยันโครงสร้างของสารที่ได้ด้วยเทคนิคแมสสเปกโตรเมตรีพบพิกของโมเลกุลไอออน M^+ ที่ 745.7933 ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่ได้จากการคำนวณคือ m/z 745.4220

จากนั้นทำปฏิกิริยา bromination ของ 9-(2-bromo-9,9-didodecyl-9H-fluoren-7-yl)-9H-carbazole ด้วย NBS ในตัวทำละลาย THF ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวสีเหลืองของ 3,6-dibromo-9-(7-bromo-9,9-didodecyl-9H-fluoren-2-yl)-9H-carbazole คิดเป็น 88% จาก $^1\text{H-NMR}$ spectrum พบการแยกของสัญญาณแบบ multiplet ที่ $\delta = 7.43 \text{ ppm}$ แสดงจำนวนโปรตอนเท่ากับ 2 โปรตอนสอดคล้องกับโปรตอนที่ตำแหน่ง 1H และ 8H ของวงคาร์บาโซล ซึ่งเดิมตำแหน่งดังกล่าวมีจำนวน 4 โปรตอน เกิดจากการที่อะตอมของโบรมีนเข้าแทนที่โปรตอนที่ตำแหน่ง 3H และ 6H บนวงของคาร์บาโซล ดังภาพที่ 10 นอกจากนี้สัญญาณแบบ singlet ที่ $\delta = 8.22 \text{ ppm}$ แสดงจำนวนโปรตอนเท่ากับ 2 โปรตอนสอดคล้องกับโปรตอนที่ตำแหน่ง 4H และ 5H ของวงคาร์บาโซลและข้อมูลจากเทคนิคแมสสเปกโตรเมตรี พบพิกของโมเลกุลไอออน M^+ ที่ 901.4789 ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่ได้จากการคำนวณคือ m/z 901.2430

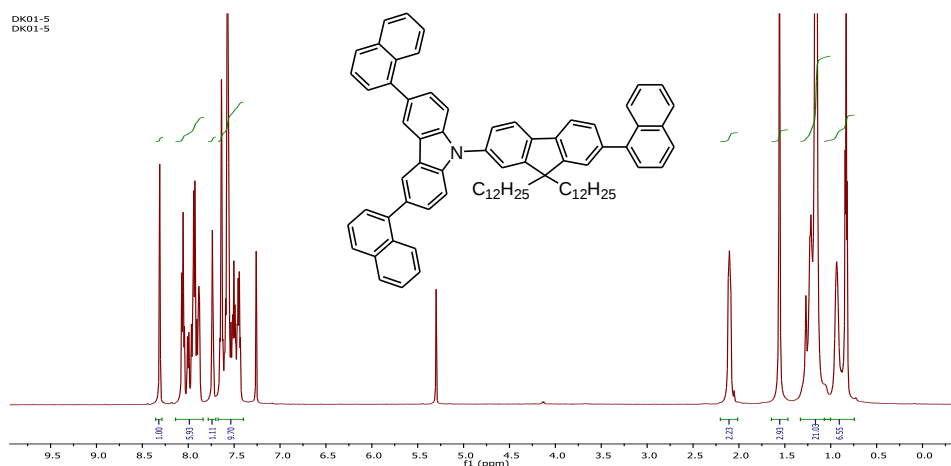


ภาพที่ 8 การสังเคราะห์โมเลกุลเป้าหมาย TM1 และ TM2



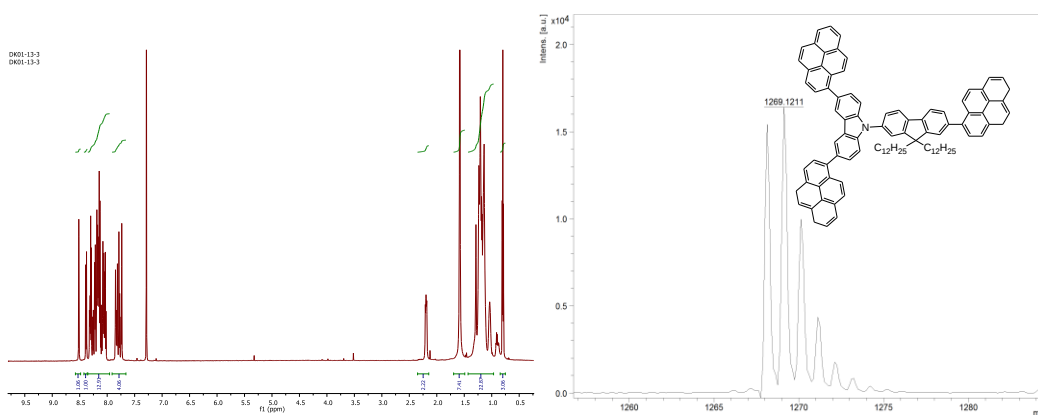
ภาพที่ 9 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ 9-(2-bromo-9,9-didodecyl-9H-fluoren-7-yl)-9H-carbazole

โมกุลเป้าหมาย TM1 สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา Suzuki coupling ของ 9-(2-(3,6-dibromo-9H-carbazol-9-yl)-9,9-didodecyl-9H-fluoren-7-yl)-3,6-dimethyl-9H-carbazole กับ naphthalen-1-ylboronic acid โดยมี $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว คิดเป็น 39% มีจุดหลอมเหลว 70.5-73.4 °C จาก $^1\text{H-NMR}$ spectrum ดังภาพที่ 11 พบว่าสเปกตรัมแสดงการแยกของสัญญาณเป็น singlet ที่ $\delta = 8.31$ ppm แสดงจำนวนโปรตอนเท่ากับ 2 โปรตอนสอดคล้องกับโปรตอนของ 4H และ 5H ของวง carbazole ที่ $\delta = 2.10$ ppm ($J = 7.5$ Hz) แสดงการแยกของสัญญาณเป็น triplet แสดงจำนวนโปรตอนเท่ากับ 4 โปรตอนสอดคล้องกับโปรตอนของหมู่ methylene ($-\text{CH}_2-$) สองหมู่ที่ต่ออยู่กับวงฟลูออรีนตำแหน่งที่ 9 จาก IR spectrum พบสเปกตรัมการสั่นแบบยืด C-H ของวงแอโรมาติกที่ 3052.08 cm^{-1} การสั่นแบบยืด C-H ของสายโซ่แอลิแฟติกที่ 2926.62 และ 2853.80 cm^{-1} การสั่นแบบยืด C=C ของวงแอโรมาติกที่ 1608.97 และ 1504.89 cm^{-1} การสั่นแบบงอ C-H ของสายโซ่แอลิแฟติกที่ 1488.11 , 1477.42 และ 1393.08 cm^{-1} การสั่นแบบยืดของ C-N ของวงแอโรมาติกที่ 1264.67 cm^{-1} และข้อมูลจากเทคนิคแมสสเปคโตรเมตรีพบพิกของโมเลกุลไอออน M^+ ที่ 1045.9682 ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่ได้จากการคำนวณคือ m/z 1045.6530 จากข้อมูลดังกล่าวยืนยันว่าสารเป้าหมายที่ได้คือ 9-(9,9-didodecyl-7-(naphthalen-1-yl)-9H-fluoren-2-yl)-3,6-di(naphthalen-1-yl)-9H-carbazole (TM1)



ภาพที่ 11 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ 9-(2-(3,6-dibromo-9H-carbazol-9-yl)-9,9-didodecyl-9H-fluoren-7-yl)-3,6-dimethyl-9H-carbazole (**TM1**)

โมกุลเป้าหมาย TM2 สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา Suzuki coupling ของ 9-(2-(3,6-dibromo-9H-carbazol-9-yl)-9,9-didodecyl-9H-fluoren-7-yl)-3,6-dimethyl-9H-carbazole กับ pyreneboronic acid โดยใช้วิธีการเช่นเดียวกับการสังเคราะห์ TM1 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว คิดเป็น 52% มีจุดหลอมเหลว 71.5-73.4 °C จาก $^1\text{H-NMR}$ spectrum พบสเปกตรัมแสดงการแยกของสัญญาณเป็น singlet ที่ $\delta = 8.52$ ppm แสดงจำนวนโปรตอนเท่ากับ 2 โปรตอนสอดคล้องกับโปรตอนของ 4H และ 5H ของวง carbazole ที่ $\delta = 2.20$ ppm แสดงการแยกของสัญญาณเป็น triplet แสดงจำนวนโปรตอนเท่ากับ 4 โปรตอนสอดคล้องกับโปรตอนของหมู่ methylene ($-\text{CH}_2-$) สองหมู่ที่ต่ออยู่กับวงฟลูออรีนที่ตำแหน่ง 9H จาก IR spectrum พบสเปกตรัมการสั่นแบบยืด C-H ของวงแอโรมาติกที่ 3091.56 cm^{-1} การสั่นแบบยืด C-H ของสายโซ่แอลิแฟติกที่ 2927.10 และ 2893.95 cm^{-1} การสั่นแบบยืด C=C ของวงแอโรมาติกที่ 1602.90 และ 1490.90 cm^{-1} การสั่นแบบงอ C-H ของสายโซ่แอลิแฟติกที่ 1475.19 และ 1433.55 cm^{-1} การสั่นแบบยืดของ C-N ของวงแอโรมาติกที่ 1264.80 cm^{-1} และข้อมูลจากเทคนิคแมสสเปคโตรเมตรีพบพีคของโมเลกุลไอออน M^+ ที่ 1269.1211 ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่ได้จากการคำนวณคือ m/z 1271.7308 จากข้อมูลดังกล่าวยืนยันว่าสารเป้าหมายที่ได้คือ 3-(4,6-dihydropyren-1-yl)-9-(7-(4,6-dihydropyren-1-yl)-9,9-didodecyl-9H-fluoren-2-yl)-6-(pyren-1-yl)-9H-carbazole

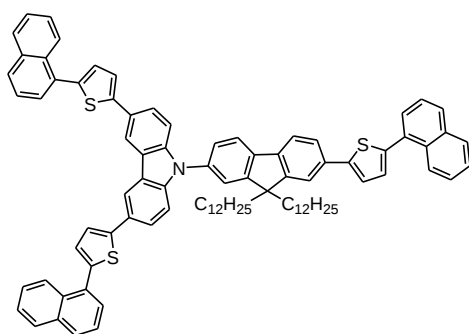


ภาพที่ 12 Mass spectrum และ ^1H -NMR spectrum ของ 3-(4,6-dihydropyren-1-yl)-9-(7-(4,6-dihydropyren-1-yl)-9,9-didodecyl-9H-fluoren-2-yl)-6-(pyren-1-yl)-9H-carbazole (TM2)

อภิปรายผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารอินทรีย์ชนิดใหม่ที่มีแกนกลางเป็นฟลูออรีนและคาร์บาโซลซึ่งเป็นหมู่แอโรมาติกที่สามารถเรืองแสงสีน้ำเงินได้ดี นอกจากนี้หมู่ทั้งสองยังมีความเสถียรทางความร้อนที่ดี แต่เมื่อเติมหมู่แอลคิลโซ่ยาว ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) เพื่อป้องกันการเสื่อมของโมเลกุลและเพิ่มคุณสมบัติในการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์โดยการเติมหมู่แอลคิลตรงตำแหน่งที่ 9 ของวงฟลูออรีน ทำให้คุณสมบัติทางความร้อนด้อยลงเห็นได้จากจุดหลอมเหลวของสารตัวกลางที่ลดลง การเติมหมู่ไพรีนและแนฟทาลีนนอกจากจะเป็นการเพิ่มความเสถียรทางความร้อนยังทำให้โมเลกุลเรืองแสงสีน้ำเงินได้ดีขึ้นเนื่องจากสารทั้งสองสามารถเรืองแสงสีน้ำเงินได้ดี (Lee et al., 2017) โมเลกุลที่สังเคราะห์ได้มีหมู่ที่เกาะเป็นองค์ประกอบ ทำให้มีโครงสร้างแบบอสัณฐานซึ่งเหมาะต่อการนำไปใช้ในอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ (Liu et al., 2009; Moonsin et al., 2014) การสังเคราะห์สารโมเลกุลเป้าหมายใช้ปฏิกิริยา alkylation, Ullmann coupling, bromination และปฏิกิริยา Suzuki coupling ได้สารโมเลกุลเป้าหมายตามที่ไดวางแผนไว้คือ 9-(9,9-didodecyl-7-(naphthalen-1-yl)-9H-fluoren-2-yl)-3,6-di(naphthalen-1-yl)-9H-carbazole (TM1) และ 3-(4,6-dihydropyren-1-yl)-9-(7-(4,6-dihydropyren-1-yl)-9,9-didodecyl-9H-fluoren-2-yl)-6-(pyren-1-yl)-9H-carbazole (TM2) การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวกลางและสารเป้าหมายโดยใช้เทคนิค ^1H -NMR Mass spectroscopy และ เทคนิค FT-IR spectroscopy โดยสารเป้าหมายที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติทางแสง ความเสถียรทางความร้อน และขึ้นรูปเป็นอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ต่อไป

สารเป้าหมายที่ได้ 9-(2-(3,6-dibromo-9H-carbazol-9-yl)-9,9-didodecyl-9H-fluoren-7-yl)-3,6-dimethyl-9H-carbazole มีคุณสมบัติทางความร้อนที่ไม่ดี แต่สามารถปรับปรุงโครงสร้างได้ โดยการเติมหมู่ที่มีความเสถียรทางความร้อนเพิ่มเข้าไปเช่นหมู่ thiophene หรือทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังภาพที่ 13



ภาพที่ 13 การออกแบบโมเลกุลเป้าหมายเพื่อให้มีความเสถียรทางความร้อนโดยการเพิ่มหมู่ thiophene

นอกจากนี้ควรทำการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารเป้าหมายเพิ่มเติม และศึกษาประสิทธิภาพของอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ที่ขึ้นรูปจากสารเป้าหมายนี้

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏอุบลราชธานี สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏอุบลราชธานี คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยราชภัฏร้อยเอ็ด ทุนงบประมาณแผ่นดินประจำปี 2560 รหัสโครงการ 387485 ที่ได้สนับสนุนทุนในการดำเนินโครงการวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

- Bonesi, S. M., Ponce, M.A. & Balsells, S.E. (2005). A study of substituent effect on ^1H and ^{13}C NMR spectra of mono, di and poly substituted carbazoles. *Heterocyclic Chem*, 42: 858-867.
- Chuang, C. Y., Shih, P.I., Chien, C.H., Wu, F.I. & Shu, C.F. (2006). Bright-white light-emitting devices based on a single polymer exhibiting simultaneous blue, green, and red Emissions. *Macromolecules*, 40: 247-252.
- Cocherel, N., Poriel, C., Vignau, L., Bergamini, J.F. & Berthelot, J.R. (2009). Dispiroanthene-indenofluorene: A new blue emitter for nondoped organic light emitting diode applications. *Organic Letters*, 12: 452-455.
- Ego, C., Grimsdale, A.C., Uckert, F., Yu, G., Srdanov, G. & Mullen, K. (2002). Aggregation induced emission of 4-dicyanomethylene-2,6 distyryl-4H-pyran. *Advanced Materials*, 14: 809 - 811.
- Fred, E. S. (2006). *Light-emitting diodes* (2nd ed.). Cambridge University Press, New York.
- Greenham, N. C. & Alivisatos, A. P. (1996). Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. *Physical Preview B*, 54: 17628-17637.

- Gu, G., Garbuzov, D. Z., Burrows, P. E., Venkatesh, S., Forrest, R. & Thompson, M. E. (1997). High-external-quantum-efficiency organic light-emitting devices. *Optics Letters*, 22: 396-398.
- Hart, C.M., Drucy, C.J., Mutsaers, C.M.J., Matter, M. & de Leeuw, D.M. (1998). Low-cost all polymer integrated circuits. *Applied Physics Letter*, 73: 108-116.
- Hreha, R. D., George, C.P., Haldi, A., Domercq, B., Malagoli, M., Barlow, S., Bredas, J.L., Kippelen. & Marder, S.R. (2003). 2,7-bis(diarylamino)-9,9-dimethylfluorenes as hole transport materials for organic light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, 13: 967-973.
- Lee, S., Kim, B., Jung, H., Shin, H., Lee, H., Lee, J. & Park, J. (2017). Synthesis and electroluminescence properties of new blue dual-core OLED emitter using bulky side chromophores. *Dyes and Pigments*, 136: 255-261.
- Leung, L.M., Lo, W.Y. & Lee, K.M. (2000). A high-efficiency blue emitter for small molecule-based organic light-emitting diode. *Journal of the American Chemical Society*, 122: 5640-5641.
- Liu, F., Tang, C., Chen, Q. Q., Li, S. Z., Wu, H. B., Xie, L. H., Peng, B., Wei, W., Cao, Y. & Huang, W. (2009). Pyrene functioned diarylfluorenes as efficient solution processable light emitting molecular glass. *Organic Electronics*, 10: 256 - 265.
- Moonsin, P., Prachumrak, N., Namuangruk, S., Jungsuttiwong, S., Keawin, T., Sudyoasuk, T. & Promarak, V. (2014). Bifunctional oligofluorene cored carbazole dendrimers as solution-processed blue emitters and hole transporters for electroluminescent devices. *Journal of Materials Chemistry. C*, 2: 5540 - 5552.
- Promarak, V., Ichikawa, M., Sudyoasuk, T., Saengsuwun, S., Jungsuttiwong, S. & Keawin, T. (2008). Thermally and electrochemically stable amorphous hole-transporting materials based on carbazole dendrimers for electroluminescent devices. *Thin Solid Films*, 516: 2881–2888.
- Tang, C. W., (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letter*. 48: 183 - 185.
- Tang, C. W. & Vanslyke, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letter*, 51: 913 - 915.
- Wong, K.T., Chien, Y.Y., Chen, R.T., Wang, C.F., Lin, Y.T. & Wu, C.C. (2001). Synthesis and properties of 9,9 diarylfluorene based triaryldiamines. *Organic Letters*, 3: 2285–2288.
- Wu, C. C., Lin, Y.T., Chiang, H.H. & Cho, T.Y. (2002). Novel Oligo-9,9'-spirobifluorenes through *ortho*-Linkage as full hydrocarbon host for highly efficient phosphorescent OLEDs. *Applied Physics Letter*, 81: 577 - 579.