



## รายงานการวิจัย

ชื่อโครงการการวิจัยการพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์จากโลหะเชิงซ้อน  
อิริเดียมชนิดมีประจุโดยใช้เซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง

The development of organic light-emitting diode from charged  
iridium complexes using solid-state light-emitting  
electrochemical cells

โดย

ชื่อผู้รับทุน มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

ชื่อหัวหน้าโครงการและนักวิจัย

1. ผศ. ดร. รักเกียรติ จิตคตติ
2. ดร. กิตติยา วงษ์จันทร์
3. ดร. ประนอม แซ่จิ่ง
4. ผศ. ดร. ชาญ อินทร์แต้ม
5. ผศ. ดร. ทวีศักดิ์ สุตยอดสุข

เดือนมีนาคม พ.ศ. 2556

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ปีงบประมาณ 2554



## รายงานการวิจัย

ชื่อโครงการการวิจัยการพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์จากโลหะเชิงซ้อน  
อิริเดียมชนิดมีประจุโดยใช้เซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง

The development of organic light-emitting diode from charged  
iridium complexes using solid-state light-emitting  
electrochemical cells

โดย

ชื่อผู้รับทุน มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

ชื่อหัวหน้าโครงการและนักวิจัย

1. ผศ. ดร. รักเกียรติ จิตคตติ
2. ดร. กิตติยา วงษ์จันทร์
3. ดร. ประนอม แซ่จิ่ง
4. ผศ. ดร. ชาญ อินทร์แต้ม
5. ผศ. ดร. ทวีศักดิ์ สุตยอดสุข

เดือนมีนาคม พ.ศ. 2556

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ปีงบประมาณ 2554

## กิตติกรรมประกาศ

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ ประจำปีงบประมาณ 2554 ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี สถานที่หลักในการทำการวิจัย ขอขอบคุณ ศ.ดร. สุวบุญ จิระบุญชัย วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้คำปรึกษาและสนับสนุนการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของสารที่สังเคราะห์ได้ ผศ.ดร.พุดินันท์ มีเผ่าพันธุ์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และ ดร. สมบุญ สหสิทธิวัฒน์ ณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ที่ให้สถานที่ทำการทดลองในส่วนของ การสังเคราะห์ และการศึกษาประสิทธิภาพในการคายแสงด้วยไฟฟ้า ตามลำดับ

ชื่อโครงการวิจัย เรื่องการพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์จากโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุโดยใช้เซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง

The development of organic light-emitting diode from charged iridium complexes using solid-state light-emitting electrochemical cells

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปี 2554 จำนวนเงิน 930,280 บาท  
 ระยะเวลาการวิจัย 1 ปี เริ่มทำการวิจัยเมื่อ กันยายน 2554 ถึง กันยายน 2555

#### ชื่อผู้วิจัย

1. ดร. รักษ์เกียรติ จิตคติ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 353400 ต่อ 4566 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: rukkiat\_j@hotmail.com
2. ดร. กิตติยา วงษ์จันทร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4570 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: kitt\_w\_2000@yahoo.ie
3. ดร. ประนอม แซ่จิ่ง ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4126 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: spranorm@hotmail.com
4. ดร. ชาญ อินทร์แต้ม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4108 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: inntam@gmail.com
5. ดร. ทวีศักดิ์ สูดยอดสุข ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4480 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: tsudyoadsuk@yahoo.com

#### บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุทั้งที่เป็นแบบโพลิโกเมอร์และโพลิเมอร์ โดยสารที่ได้เริ่มต้นจากการสังเคราะห์  $CAN$  ลิแกนด์,  $N^+N^-$  ลิแกนด์ และ chloro-bridged iridium(III) dimer ตามลำดับ สารทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้นำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ทางด้านโครงสร้างโดยเทคนิค  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, อินฟราเรด และวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล โครงการนี้ได้แล้วเสร็จในการสังเคราะห์สารโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุแบบโพลิโกเมอร์ทั้งสิ้น 8 โครงสร้าง ได้แก่ สาร **4-11** และสารโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุแบบมอนอเมอร์ 2 โครงสร้าง ได้แก่ สาร **13** และ **14**

## Abstract

This project, we successfully synthesized 2 types of charged iridium complexes, specifically, oligomer and polymer. In the synthesis method, we started with synthesized C<sup>N</sup> ligands, N<sup>N</sup> ligands and chloro-bridged iridium(III) dimer, respectively. All the synthesized compounds were characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, infrared (IR) and mass spectroscopy techniques. The 8 charged oligomer iridium complexes coded by **4-11** and 2 monomeric iridium complexes (**13** and **14**) were created in this research.

คำสำคัญ: ไดโอดเรืองแสงชนิดอินทรีย์, สารเชิงซ้อนอริเดียม, โพลีเมอร์ไดโอดเรืองแสง, เซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง

Keyword: organic light-emitting diode (OLED), iridium complex, polymer light-emitting diode solid-state light-emitting electrochemical cells (LECs)

## สารบัญเรื่อง

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
ชื่อโครงการวิจัย	ข
คณะผู้วิจัย	ข
บทคัดย่อ	ข
คำสำคัญ	ค
บทนำรวม	
1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
2. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	7
3. รายละเอียดความเชื่อมโยงระหว่างโครงการย่อย	8
4. ประโยชน์ที่ได้รับ	8
5. หน่วยงานที่นำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์	8
<b>แผนงานวิจัยที่ 1</b>	
1. รายนามคณะผู้วิจัยแผนงานวิจัยที่ 1	9
2. บทคัดย่อ	9
3. Abstract	9
2. บทนำ	10
3. การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	11
4. ระเบียบวิธีดำเนินการวิจัย	18
5. ผลการวิจัย	22
6. อภิปรายและวิจารณ์ผล	32
7. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	33
8. บรรณานุกรม	35
<b>แผนงานวิจัยที่ 2</b>	
1. รายนามคณะผู้วิจัยแผนงานวิจัยที่ 2	39
2. บทคัดย่อ	39
3. Abstract	39
2. บทนำ	40
3. การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	41
4. ระเบียบวิธีดำเนินการวิจัย	46
5. ผลการวิจัย	50
6. อภิปรายและวิจารณ์ผล	53
7. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	53
8. บรรณานุกรม	55
สรุปภาพรวมของโครงการ	59
ประวัติและผลงานวิจัยของนักวิจัย	60

แบบฟอร์มบทคัดย่อ	69
แบบสรุปผู้บริหาร (executive summary)	70
แบบสรุปการวิจัย	72

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 แผนการดำเนินงานในรอบปี ของแผนงานวิจัยที่ 1	18
ตารางที่ 2 แผนการดำเนินงานในรอบปี ของแผนงานวิจัยที่ 2	46

## สารบัญรูปภาพ

	หน้าที่
รูปที่ 1 ตัวอย่างผลึกที่ผลิตขึ้นที่ใช้สารเรืองแสงอินทรีย์	1
รูปที่ 2 ตัวอย่างโครงสร้างสารเรืองแสงในปัจจุบัน	2
รูปที่ 3 โครงสร้างโมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียม (III) ที่ใช้เป็นสารเรืองแสงโดยกลุ่มงานวิจัยของ Watts <sup>16</sup>	2
รูปที่ 4 โครงสร้าง Ir(ppy) <sub>2</sub> (bpy)PF <sub>6</sub>	3
รูปที่ 5 โครงสร้าง และสีของ charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Mark E. Thompson	3
รูปที่ 6 Charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Nazeeruddin และ Grätzel	3
รูปที่ 7 Charged iridium(III) phenanthroline โดยกลุ่มงานวิจัยของ Bolink	4
รูปที่ 8 Charged iridium(III) bipyridine โดยกลุ่มงานวิจัยของ Bolink	4
รูปที่ 9 Charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Yong Qiu	4
รูปที่ 10 Charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Ken-Tsung Wong	5
รูปที่ 11 Charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Martin R. Bryce	5
รูปที่ 12 Charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Lian Duan และ Yong Qiu	6
รูปที่ 13 โพลีเมอร์ของ charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Ulrich S. Schubert	6
รูปที่ 14 (ซ้าย) สีของโพลีเมอร์ทั้งสองใน CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ขวา) โครงสร้างของโพลีเมอร์	6
รูปที่ 15 โพลีเมอร์ของ charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Elisabeth Holder	7
รูปที่ 16 โพลีเมอร์ของ charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Wei Huang	7
รูปที่ 17 เซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง (LECs) ITO/charged iridium(III)/Al	11
รูปที่ 18 สีและโครงสร้างของ charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Nazeeruddin และ Grätzel	12
รูปที่ 19 Charged iridium(III) phenanthroline โดยกลุ่มงานวิจัยของ Bolink	12
รูปที่ 20 Current density และ luminance ที่ 3 โวลต์ สำหรับ LECs โดยกลุ่มงานวิจัยของ Bolink	12
รูปที่ 21 Charged iridium(III) bipyridine โดยกลุ่มงานวิจัยของ Bolink	13
รูปที่ 22 Charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Yong Qiu	13
รูปที่ 23 การคายแสงของ charged iridium(III) ใน LECs device โดยกลุ่มงานวิจัยของ Yong Qiu	13
รูปที่ 24 สเปกตรัมของแสงสีขาว และโครงสร้างของ charged iridium(III) ใน LECs device โดยกลุ่มงานวิจัยของ Ken-Tsung Wong	14
รูปที่ 25 ประสิทธิภาพของเซลล์ LECs โดย charged iridium(III) กลุ่มงานวิจัยของ Martin R. Bryce	14
รูปที่ 26 Charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Lian Duan และ Yong Qiu	15
รูปที่ 27 วิธีการสังเคราะห์โมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียมชนิดมีประจุโดยกลุ่มงานวิจัยของ Watts	15
รูปที่ 28 โครงสร้างของ C <sup>N</sup> ลิแกนด์	15
รูปที่ 29 โครงสร้างของ bipyridine และ phenanthroline	15
รูปที่ 30 โครงสร้าง 3 มิติของ chloro-bridged iridium(III) dimer จากกลุ่มงานวิจัยของ Martin R. Bryce	16
รูปที่ 31 ตัวอย่างของโครงสร้าง 3 มิติ charged iridium(III) โดย ดร.รักเกียรติ จิตคิตติ	16
รูปที่ 32 สีของการคายแสงของ charged iridium(III) โดย ดร.รักเกียรติ จิตคิตติ	17

รูปที่ 33. LUMO (ซ้าย) และ HOMO (ขวา) ของ charged iridium(III)	17
รูปที่ 34. แผนงานการสังเคราะห์ N <sup>^</sup> N ลิแกนด์ (L1-L11)	19
รูปที่ 35. แผนงานการสังเคราะห์ C <sup>^</sup> N ลิแกนด์ (L12-L15)	19
รูปที่ 36. แผนงานการสังเคราะห์ chloro-bridged iridium(III) dimer	20
รูปที่ 37. แผนงานการสังเคราะห์โลหะอริเดียมชนิดมีประจุ	20
รูปที่ 38. โครงสร้าง Ir(ppy) <sub>2</sub> (bpy)PF <sub>6</sub> โมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียม (III) ที่มีประจุเป็นบวก	40
รูปที่ 39. โครงสร้าง poly (p-phenyl vinylene)	40
รูปที่ 40. หลักการทำงานของเซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง	40
รูปที่ 41. โครงสร้างโพลิเมอร์ของโลหะอริเดียม โดยกลุ่มงานวิจัย Chen	41
รูปที่ 42. โครงสร้างโพลิเมอร์ของโลหะอริเดียม โดยกลุ่มงานวิจัย Yang	41
รูปที่ 43. โครงสร้างโพลิเมอร์ผสมระหว่าง carbazole และ fluorene ของโลหะอริเดียม	41
รูปที่ 44. โครงสร้างโพลิเมอร์ของโลหะอริเดียมชนิดมีประจุ โดยกลุ่มงานวิจัย Yang และ Peng	42
รูปที่ 45. โครงสร้างโพลิเมอร์ในสารเชิงซ้อนประเภทที่ 1	42
รูปที่ 46. โครงสร้างโพลิเมอร์ในสารเชิงซ้อนประเภทที่ 2	43
รูปที่ 47. โครงสร้างโพลิเมอร์เรืองแสงสีเขียวโดยกลุ่มงานวิจัยของ Wei Yang	43
รูปที่ 48. โครงสร้างโพลิเมอร์เรืองแสงสีแดงโดยกลุ่มงานวิจัยของ Wei Yang	44
รูปที่ 49. การเตรียมโพลิเมอร์ประเภทที่ 3 โดยวิธี Radical polymerization reaction	44
รูปที่ 50. โครงสร้างโพลิเมอร์ในสารเชิงซ้อนประเภทที่ 3	45
รูปที่ 51. การสังเคราะห์โพลิเมอร์ของโลหะอริเดียมด้วย Suzuki polymerization reaction	45
รูปที่ 52. การสังเคราะห์โพลิเมอร์ของโลหะเชิงซ้อนอริเดียมจากปฏิกิริยา Suzuki โดย Rehahn	46
รูปที่ 53. การสังเคราะห์โพลิเมอร์ของโลหะอริเดียมด้วย Yamamoto polymerization reaction	46
รูปที่ 54. แผนงานการสังเคราะห์ phenanthroline โมโนเมอร์ (M1-M3)	47
รูปที่ 55. แผนงานการสังเคราะห์ fluorene โมโนเมอร์ (M4-M5)	47
รูปที่ 56. แผนงานการสังเคราะห์ chloro-bridged iridium(III) dimer	48
รูปที่ 57. แผนงานการสังเคราะห์ โพลิเมอร์ของโลหะอริเดียม Route A	48
รูปที่ 58. แผนงานการสังเคราะห์ โพลิเมอร์ของโลหะอริเดียม Route B	49

## คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย

คำย่อ	คำเต็ม
aq.	Aqueous
anh.	Anhydrous
Ar	Aromatic
conc.	Concentrate
cm <sup>-1</sup>	Reciprocal centimeter (unit of wavenumber)
<sup>13</sup> C NMR	Carbon nuclear magnetic resonance
°C	Degree Celsius
d	Doublet (for NMR spectral data)
DCM	Dichloromethane
dd	Double of doublets (for NMR spectral data)
g	Gram
h.	Hour
<sup>1</sup> H NMR	Proton nuclear magnetic resonance
Hz	Hertz
IR	Infrared
J	Coupling constant (for NMR spectral data)
M	Molarity
m	Multiplet (for NMR spectral data)
MHz	Mega hertz
ml	Milliliter
mmol	Millimol
s	Singlet (for NMR spectral data)
t	Triplet (for NMR spectral data)
δ	Chemical shift (for NMR spectral data)

## บทนำรวม

### 1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เทคโนโลยีไดโอดเรืองแสงชนิดอินทรีย์ (Organic Light Emitting Diodes; OLEDs) เป็นเทคโนโลยีใหม่ที่ได้รับ ความสนใจศึกษาในช่วงเวลา 15 ปีที่ผ่านมา โดยหวังว่าจะถูกนำมาใช้แทนที่เทคโนโลยีแสดงผลแบบลิควิด- คริสตัล (liquid-crystal displays; LCDs) ที่ใช้อยู่ในขณะนี้ เทคโนโลยีแสดงผลโดยไดโอดเรืองแสงชนิด อินทรีย์ที่ใช้อยู่ในปัจจุบันได้มีการผลิตและขายในตลาดแล้ว เช่น หน้าจอแสดงผลในมือถือของ Ben Q- Siemens รุ่น S88, NoKia รุ่น S215i, หน้าจอแสดงผลในกล้องถ่ายรูปดิจิทัลของ Kodak รุ่น LS633 ยิ่งไป กว่านั้นบริษัท Sony ได้ผลิตหน้าจอโทรทัศน์ รุ่น XEL-1 ขนาด 11 นิ้ว ที่ทำจากไดโอดเรืองแสงชนิดอินทรีย์ และวางขายในตลาดของประเทศอเมริกาในราคา 2,500 ดอลลาร์ เมื่อปี พ.ศ. 2549 ที่ผ่านมานี้ ดังรูปที่ 1



Kodak



BenQ-Siemens



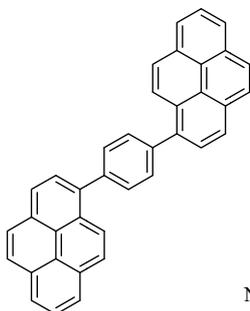
Nokia



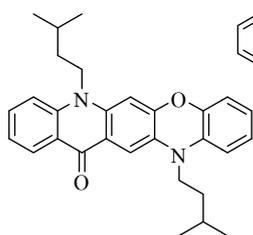
Sony XEL-1

### รูปที่ 1 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ใช้สารเรืองแสงอินทรีย์

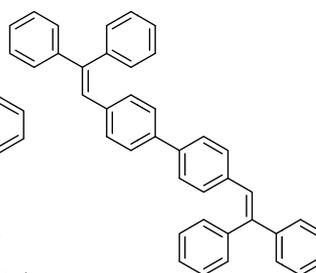
การทำให้เทคโนโลยีการแสดงผลภาพของหน้าจอแสดงผลสมบูรณ์ต้องมีแม่สีทั้งสาม (น้ำเงิน เขียว และแดง) ที่มี ประสิทธิภาพและความสว่างที่สูง ตลอดจนอายุการใช้งานที่ยาวนาน องค์ประกอบสำคัญที่จะทำให้ไปถึงจุดนั้น ได้แก่ สารอินทรีย์โมเลกุลเล็ก (small-molecule organics)<sup>1-4</sup> สารโลหะกึ่งอินทรีย์โมเลกุลเล็ก (small- molecule organometallics)<sup>5-9</sup> สารโพลิเมอร์ (polymer)<sup>10-13</sup> และสารอินทรีย์เดนไดเมอร์ (organic dendrimers)<sup>14</sup> ซึ่งตัวอย่างของสารแต่ละชนิดได้แสดงไว้ ดังรูปที่ 2



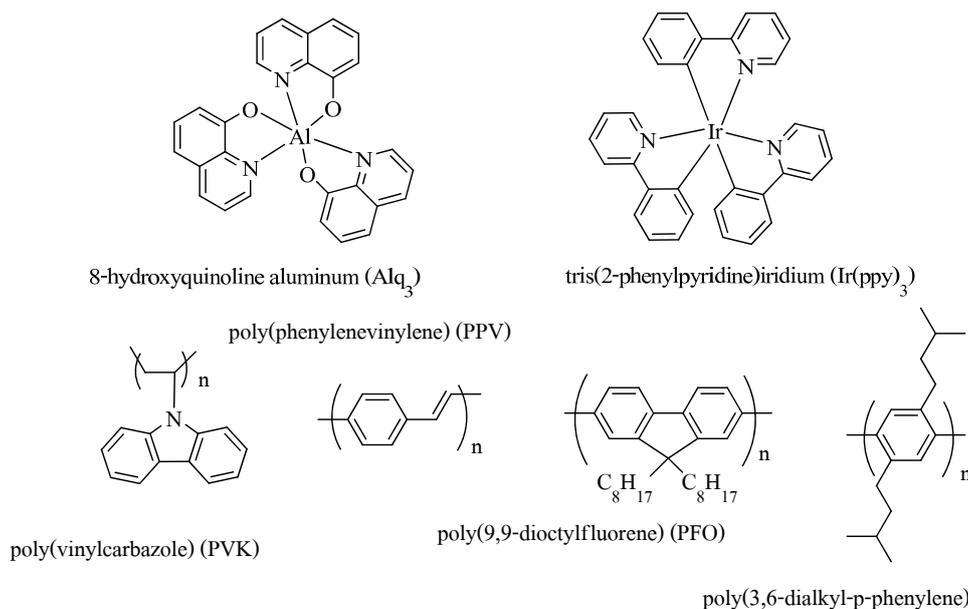
1,4-diphenylbenzene(DPB)



N,N'-di-isoamylquinacridone(DIQA)

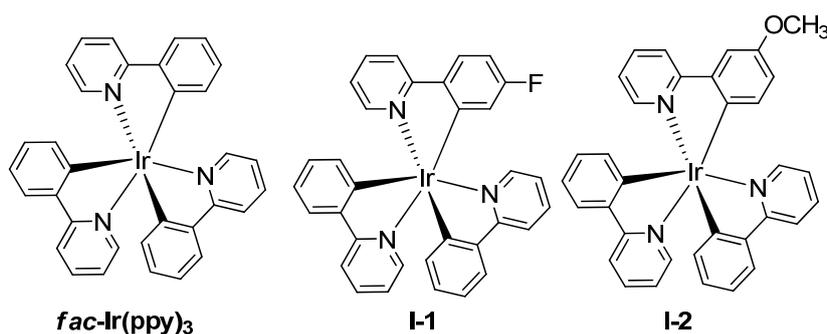


4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPPVBi)



## รูปที่ 2. ตัวอย่างโครงสร้างสารเรืองแสงในปัจจุบัน

จากความหลากหลายของสารเรืองแสงที่กล่าวมาข้างต้น พบว่าสารเรืองแสงชนิดโลหะกึ่งอินทรีย์ ได้แก่ tris(phenyl pyridine) iridium(III);  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  ได้รับความนิยมในการศึกษามาก เนื่องจากสารในกลุ่มนี้สามารถคายแสงแบบฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescent) นอกจากนี้ยังให้ประสิทธิภาพในการคายแสง เกือบ 100% อันเป็นผลมาจากความสามารถในการผสมกันระหว่างชั้นซิงเกิลท์ (singlet) และทริเพิลท์ (triplet)<sup>15</sup> ยิ่งไปกว่านั้นสารกลุ่มนี้ยังเป็นสารที่มีเสถียรภาพทางเคมีไฟฟ้าและเคมีสังเคราะห์สูง และสามารถเปลี่ยนแปลงสมบัติทางการคายแสงได้ง่ายโดยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของโมเลกุล ตัวอย่างเช่น จากงานวิจัยของ Watts และคณะ<sup>16</sup> พบว่าโมเลกุล *fac*  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  คายแสงสีเหลือง ( $\lambda_{\text{max}}$  494 nm) แต่เมื่อมีหมู่ดึงอิเล็กตรอน (electron-withdrawing group; F) สามารถทำให้การคายแสงเปลี่ยนเป็นสีเขียวที่  $\lambda_{\text{max}}$  465 nm และในทางตรงข้ามเมื่อมีหมู่ให้อิเล็กตรอน (donating group;  $\text{OCH}_3$ ) สามารถทำให้เกิดการคายแสงสีส้ม ที่  $\lambda_{\text{max}}$  539 nm (รูปที่ 3)

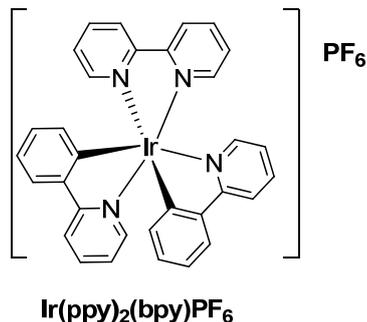


คายสีเหลือง ( $\lambda_{\text{max}}$  494 nm)    คายสีเขียว ( $\lambda_{\text{max}}$  465 nm)    คายสีส้ม ( $\lambda_{\text{max}}$  539 nm)

รูปที่ 3. โครงสร้างโมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียม (III) ที่ใช้เป็นสารเรืองแสงโดยกลุ่มงานวิจัยของ Watts<sup>16</sup>

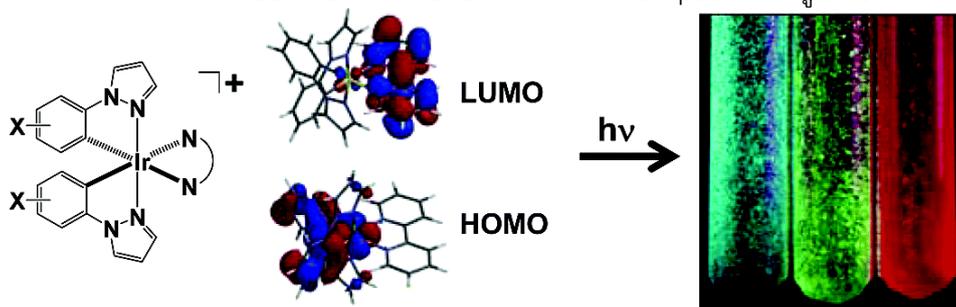
จากโครงสร้างของสารเชิงซ้อนอริเดียมข้างต้น โครงสร้างโมเลกุลจะประกอบไปด้วยโลหะ อริเดียม ที่มีประจุเป็นบวกสาม;  $\text{Ir}(\text{III})$  และลิแกนด์ (ligand) ซึ่งเป็นของอนุพันธ์ของฟีนิล ไพรีดีน (phenyl pyridine; ppy) จำนวน 3 ลิแกนด์ (รูปที่ 3) เนื่องจากทั้งสามลิแกนด์ ที่วงฟีนิลมีประจุลบที่อะตอมของคาร์บอน ส่งผลให้โมเลกุลของสารกลุ่มนี้มีประจุรวมเป็นศูนย์ เรียกว่า โมเลกุลเชิงซ้อน อริเดียมชนิดเป็นกลาง (neutral

iridium(III) complex) อย่างไรก็ตามกลุ่มงานวิจัยของ Watts ได้ทำการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของ  $\text{Ir(ppy)}_3$  เป็น  $\text{Ir(ppy)}_2(\text{bpy})\text{PF}_6$  (bpy คือ ไบไพรีดีน (bipyridine)) ซึ่งมีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 4



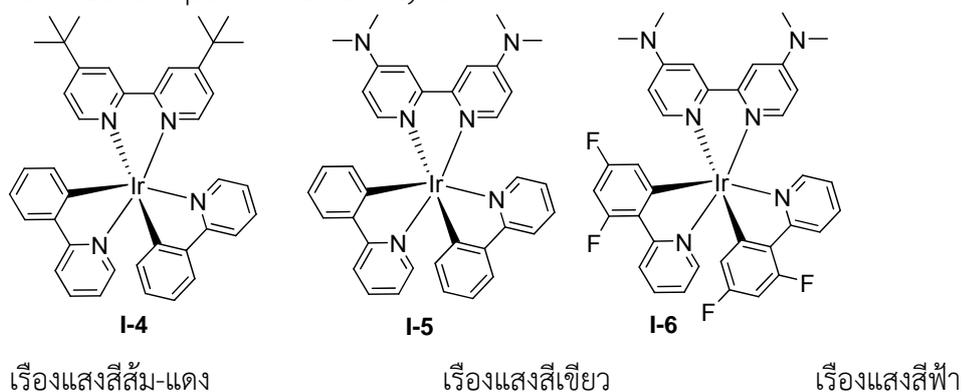
รูปที่ 4. โครงสร้าง  $\text{Ir(ppy)}_2(\text{bpy})\text{PF}_6$

สารกลุ่มนี้มีลักษณะที่เปลี่ยนไปคือเป็นสารเชิงซ้อนที่มีประจุ (charged complex) และมี counter ion เป็นประจุลบ ดังตัวอย่างเช่น  $\text{PF}_6$  ซึ่งพบว่าสารกลุ่มนี้มีความเสถียรทางด้านความร้อนและไฟฟ้ามากกว่า โมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียมชนิดเป็นกลาง จึงเหมาะที่จะนำมาศึกษาเป็นสารเรืองแสงแม่สี (น้ำเงิน เขียว และแดง) ในเทคโนโลยีการแสดงผลภาพ ดังตัวอย่างของงานวิจัยของ Mark E. Thompson<sup>17</sup> ในรูปที่ 5



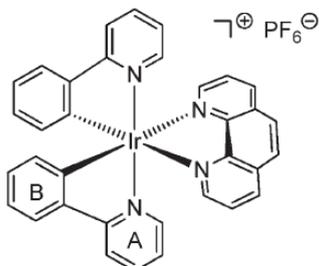
รูปที่ 5. โครงสร้าง และสีของ charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Mark E. Thompson

โมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียมชนิดมีประจุในเซลล์เป็นชั้นเรืองแสงชนิดของแข็งได้มีการศึกษาและรายงานอย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตามผลงานเด่นๆในช่วง 5 ปีที่ผ่านมาคือ กลุ่มงานวิจัยของ Nazeeruddin และ Grätzel ได้ศึกษาการเรืองแสงของ charged iridium(III) I-4, I-5 และ I-6<sup>18,19</sup> (รูปที่ 6) พบว่า LEC device ของโมเลกุล I-4 เรืองแสงสีส้ม-แดง โมเลกุล I-5 เรืองแสงสีเขียว โมเลกุล I-6 เรืองแสงสีฟ้า และ LEC device ของ I-5 ให้ luminescence มากที่สุดประมาณ  $200 \text{ cd/m}^2$  ที่ 3.5 V, ประสิทธิภาพ luminescence เป็น  $0.43 \text{ cd/A}$  ซึ่งเปรียบเทียบเป็น quantum efficiency ประมาณ 0.2%



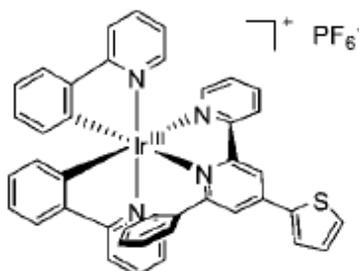
รูปที่ 6. Charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Nazeeruddin และ Grätzel

ในต้นปี 2554 ที่ผ่านมา กลุ่มงานวิจัยของ Bolink ศึกษา LECs device (ITO/PEDOT/PSS/charged iridium(III)/Al) โดยใช้โมเลกุล charged iridium(III) complexes (ในรูปที่ 7) ซึ่งให้ luminescence มากที่สุดประมาณ  $40 \text{ cd/m}^2$  ที่ 3V และให้ luminescence efficiency เป็น  $4.5 \text{ Lm/W}$  ยิ่งไปกว่านั้นกลุ่มงานวิจัยได้ทำการเพิ่ม luminescence efficiency เป็น  $9.7 \text{ Lm/W}$  โดยการเติมของเหลวที่เป็นไอออน (ionic liquids)<sup>20</sup>



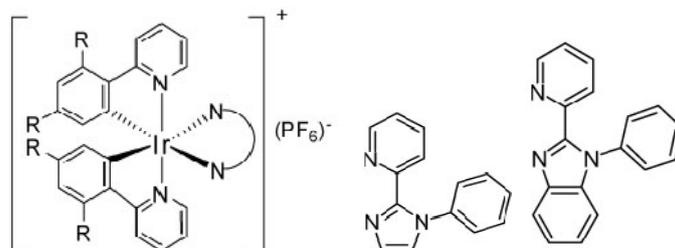
รูปที่ 7. Charged iridium(III) phenanthroline โดยกลุ่มงานวิจัยของ Bolink

โมเลกุล charged iridium(III) bipyridine (ในรูปที่ 8) สามารถออกแบบและสังเคราะห์ให้มีความเสถียรใน LECs ได้ยาวนานถึง 600 ชม. เนื่องจากมีการการซ้อนทับกันของวงพีนิลและไพรีดีน<sup>21</sup>



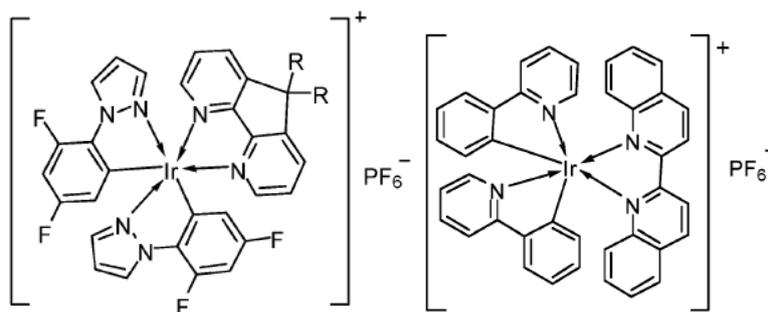
รูปที่ 8. Charged iridium(III) bipyridine โดยกลุ่มงานวิจัยของ Bolink

กลุ่มงานวิจัยของ Yong Qiu สามารถทำ LECs device ให้มีประสิทธิภาพการเรืองแสงสีฟ้าเป็น  $8.4 \text{ cd/A}$  สีเหลือง  $18.6 \text{ cd/A}$  และสีส้ม  $13.2 \text{ cd/A}$  โดยใช้โครงสร้างของ charged iridium(III) ดังต่อไปนี้<sup>22</sup>



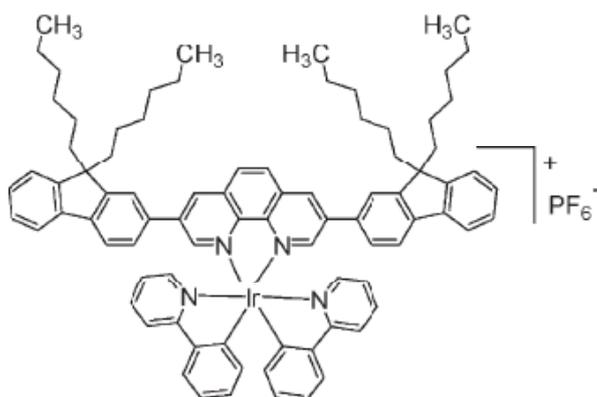
รูปที่ 9. Charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Yong Qiu

จากความต้องการแสงสีขาว (white light) เพื่อเข้ามาใช้แทนแสงจากหลอดไฟที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน กลุ่มงานวิจัยต่างๆพยายามออกแบบและสังเคราะห์โมเลกุล charged iridium(III) เพื่อให้มีการคายแสงเป็นสีขาว เช่น จากกลุ่มงานวิจัยของ Ken-Tsung Wong<sup>23</sup> พบว่าแสงสีขาวที่ได้จาก LECs device (รูปที่ 10) ให้ความสว่างถึง  $7.8 \text{ Lm/W}$  ด้วยการใช้ไฟเพียงแค่ 3 โวลต์



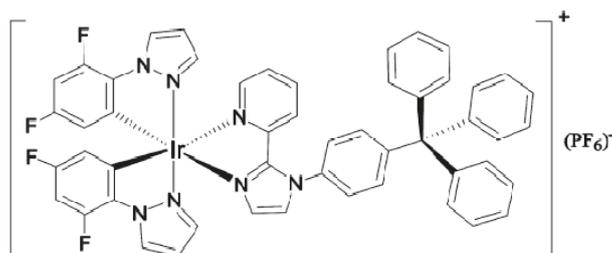
รูปที่ 10. Charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Ken-Tsung Wong

อย่างไรก็ตามจากปัญหาการละลายของโมเลกุล charged iridium(III) ที่มีขนาดเล็ก ทำให้สามารถละลายได้น้อยในตัวทำละลายที่นิยมใช้ในการทำ LECs ซึ่งตัวทำละลายที่นิยมใช้ ได้แก่ โทลูอีน (toluene), คลอโรเบนซีน (chlorobenzene) และ อะซิโตไนไตรล์ (acetonitrile) ด้วยเหตุผลนี้ทำให้หลายกลุ่มวิจัยมีจุดมุ่งหมายที่จะเพิ่มหมู่แทนที่เข้าไปในโมเลกุล charged iridium(III) ซึ่งนอกจากจะเป็นการเพิ่มความสามารถในการละลายแล้วยังพบว่า การเพิ่มหมู่แทนที่ขนาดใหญ่ (bulky) ยังสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของ LECs ด้วย ตัวอย่างของของกลุ่มงานวิจัยของ Martin R. Bryce<sup>24</sup> พบว่า charged iridium(III) ดังรูปที่ 11 สามารถละลายได้ดีในโทลูอีนและสามารถเคลือบบน ITO ด้วยเทคนิค spinning coating ให้ LECs ที่มีความสว่างถึง  $1,000 \text{ cd/m}^2$



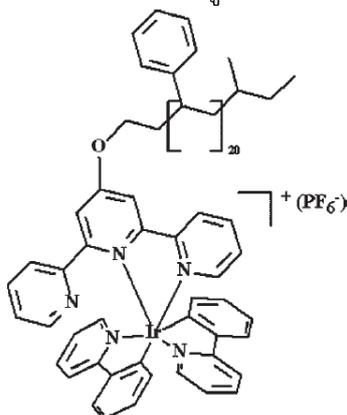
รูปที่ 11. Charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Martin R. Bryce

งานวิจัยเมื่อเดือนพฤษภาคม ปี 2554 ที่ผ่านมา Lian Duan และ Yong Qiu ได้ทำการสังเคราะห์โมเลกุล charged iridium(III) ดังโครงสร้างในรูปที่ 12 ซึ่งมีหมู่ tetra phenyl เป็นหมู่แทนที่ขนาดใหญ่ (bulky) พบว่าโมเลกุลเรืองแสงใน LECs device เป็นสีเขียวอมน้ำเงิน ที่มีประสิทธิภาพการเรืองแสงเป็น  $18.3 \text{ cd/A}$  คิดเป็น external quantum efficiency  $7.6\%$  และให้ power efficiency สูงถึง  $18.0 \text{ Lm/W}$  ยิ่งไปกว่านั้นกลุ่มงานวิจัยนี้ยังได้ทำ LECs ที่ให้แสงสีขาว (white light LECs device) ที่มี power efficiency สูงถึง  $11.2 \text{ Lm/W}$ <sup>25</sup>



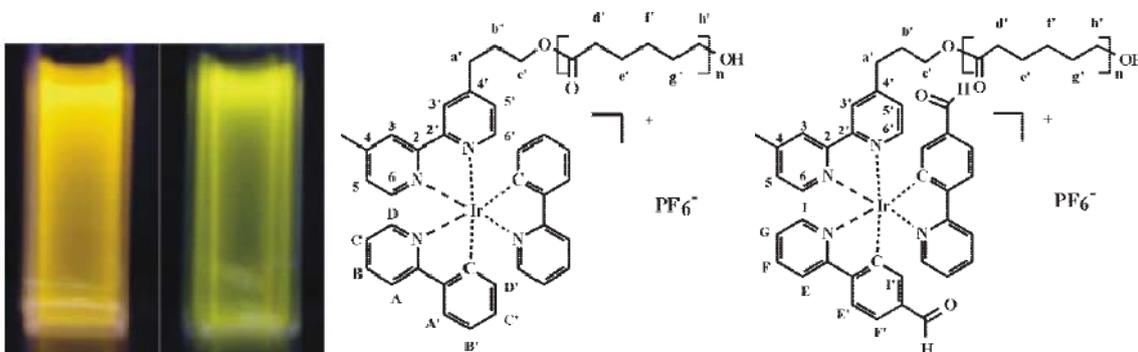
รูปที่ 12. Charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Lian Duan และ Yong Qiu

จากตัวอย่างที่กล่าวมาทั้งหมดเป็น charged iridium(III) ที่เป็นโมโนเมอร์ (monomer) หรือ โอลิโกเมอร์ (oligomer) นอกจากนี้งานวิจัยที่กำลังได้รับความสนใจควบคู่กันมาได้แก่ สาร charged iridium(III) ชนิดที่เป็นโพลิเมอร์ เพื่อที่จะนำไปใช้เป็นไดโอดเรืองแสง เนื่องจากโพลิเมอร์มีคุณสมบัติในการละลายที่สูงในตัวทำละลาย ทำให้ง่ายต่อการขึ้นรูปด้วยเทคนิค spin coating ในรูปสารละลาย (solution-processable device) ซึ่งส่งผลทำให้มีประสิทธิภาพในไดโอดเรืองแสงสูง ยิ่งไปกว่านั้นกลุ่มงานวิจัยของ Ulrich S. Schubert ได้สังเคราะห์โพลิเมอร์สไตรีน (styrene polymer) ที่สามารถนำมาขึ้นรูปแบบการพิมพ์อิง-เจ็ท (Ink-Jet Printing) ที่นำไปสู่การทำเป็นไดโอดเรืองแสง<sup>26</sup> (รูปที่ 13)



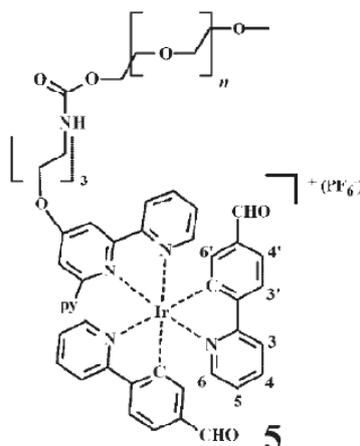
รูปที่ 13. โพลิเมอร์ของ charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Ulrich S. Schubert

นอกจากนี้การปรับเปลี่ยนสีของการคายแสงสามารถทำได้โดยการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของฟีนิลไพรีดีน (phenyl pyridine) ลิแกนด์ ดังงานวิจัยของ Elisabeth Holder พบว่าสามารถทำให้การคายแสงสีเหลืองของสารโพลิเมอร์เปลี่ยนไปเป็นสีเหลืองปนเขียวได้ ดังแสดงในรูปที่ 14<sup>27</sup>



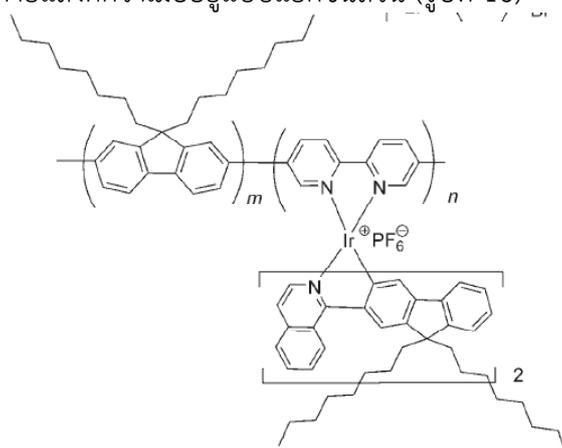
รูปที่ 14. (ซ้าย) สีของโพลิเมอร์ทั้งสองใน  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ขวา) โครงสร้างของโพลิเมอร์

กลุ่มงานวิจัยเดียวกันนี้ยังสามารถสังเคราะห์โพลิเมอร์โครงสร้างอื่น<sup>28</sup> เช่นโมเลกุลในรูปที่ 15



รูปที่ 15. โพลิเมอร์ของ charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Elisabeth Holder

ต่อมากลุ่มงานวิจัยของ Wei Huang พบว่าการเพิ่ม charged iridium(III) ในสายโซ่หลักของโพลิเมอร์ ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการคายแสงดีกว่าเมื่ออยู่แบบแยกชิ้นส่วน (รูปที่ 16)



รูปที่ 16. โพลิเมอร์ของ charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Wei Huang

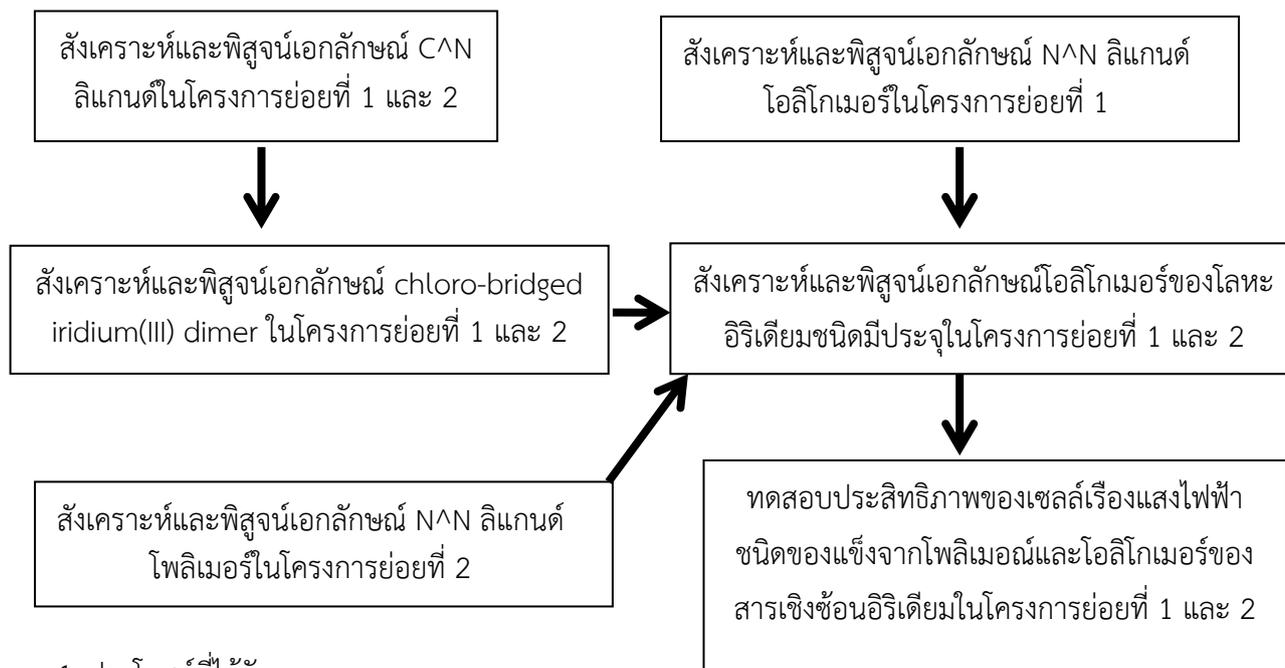
จากที่กล่าวมาทั้งหมด เราจะพบว่าสารเชิงซ้อน charged iridium(III) ทั้งที่เป็นแบบโมโนเมอร์ โอลิโกเมอร์ และโพลิเมอร์ เป็นทางเลือกใหม่ที่น่าสนใจที่จะนำไปสู่การพัฒนาไดโอดเรืองแสงเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น

## 2. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของโมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียมชนิดมีประจุทั้งแบบโพลิเมอร์ (polymer) และโอลิโกเมอร์ (oligomer)
2. ศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและเคมีทางแสงของโมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียมชนิดมีประจุทั้งแบบโพลิเมอร์ และโอลิโกเมอร์
3. ศึกษาคุณสมบัติแสง สี และประสิทธิภาพของไดโอดเรืองแสงชนิดของแข็งของโมเลกุลเชิงซ้อน อริเดียมชนิดมีประจุทั้งแบบโพลิเมอร์และโอลิโกเมอร์

4. สร้างความเข้มแข็งของทีมนักวิจัยไทย โดยเฉพาะอย่างยิ่งทีมนักวิจัยในระดับภูมิภาคให้ทัดเทียมกับ ระดับนานาชาติ
5. สร้างบุคลากรในระดับปริญญาโท-เอกที่มีคุณภาพทั้งในเชิงวิชาการและวิจัย โดยเฉพาะในด้านไดโอดเรืองแสงเพื่อเป็นนักวิจัยหรืออาจารย์ในมหาวิทยาลัย โดยเฉพาะมหาวิทยาลัยราชภัฏหรือหน่วยงานเอกชน

### 3. รายละเอียดความเชื่อมโยงระหว่างโครงการย่อย



### 4. ประโยชน์ที่ได้รับ

1. โครงการพิเศษในปีการศึกษา 2554 ของนักศึกษาระดับปริญญาตรี 2 คน ได้แก่ นางสาวชลิดา ชันชาติ เรื่อง ปฏิกริยา Suzuki-Miyaura cross-coupling ที่ไม่ใช้ลิแกนด์ในสภาวะที่ไม่รุนแรง (Ligandless and mild conditions for Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction) และ นางสาวพรพิมล แฉ่นทอง เรื่อง แพลเลเดียม(II)/ฟอสฟีนออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใน Suzuki-Miyaura cross-coupling (Palladium(II)/phosphine oxide adduct catalyzed in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction)
2. หัวข้อโครงการวิจัยของนักศึกษาระดับปริญญาโท ปีการศึกษา 2555 คือ นางสาวประวีณา วงศ์แก้ว ในหัวข้อ การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดโพลิเมอร์
3. ปฏิบัติการเคมีสังเคราะห์ ปีการศึกษา 2555 ที่ใช้ใน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี จำนวน 1 ปฏิบัติการ เรื่อง Synthesis of phenylboronic acid by Grignard reagent
4. นักศึกษาร่วมทำงานวิจัยนี้เข้าร่วมงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ “The 2012 International conference on power and Energy Engineering” (ICPEE 201) โดย นางสาวน้ำทิพย์ คำมูลตรี นางสาวนิชาภา เสนามาตย์ และนางสาวนันทิยา ดีบุบผา ในระหว่างวันที่ 1-2 กันยายน 2555 ณ จังหวัดภูเก็ต
5. งานบางส่วนจากโครงการได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ Advanced Materials Research เรื่อง Suzuki-Miyaura Reaction; Novel Synthesis of C-N and N-N Ligands for Organic Light-Emitting Devices ปี 2013 ฉบับที่ 622-623 หน้าที่ 236-240

5.หน่วยงานที่นำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ ได้แก่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

## แผนงานวิจัยที่ 1

(ภาษาไทย) การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์โพลิโเมอร์ของโลหะอิริเดียมมีประจุชนิดใหม่เพื่อใช้เป็นไดโอดเรืองแสงอินทรีย์

(ภาษาอังกฤษ) The synthesis and characterization of new charged iridium oligomer for organic light-emitting diode

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปี 2554 จำนวนเงิน 458,000 บาท  
 ระยะเวลาการวิจัย 1 ปี เริ่มทำการวิจัยเมื่อ กันยายน 2554 ถึง กันยายน 2555

รายนามคณะผู้วิจัยแผนงานวิจัยที่ 1 พร้อมทั้งหน่วยงานที่สังกัดและหมายเลขโทรศัพท์

1. ดร. กิตติยา วงษ์จันทร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4570 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: kitt\_w\_2000@yahoo.ie
2. ดร. ประนอม แซ่จิ่ง ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4126 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: spranorm@hotmail.com
3. ดร. ชานู อินทร์แต้ม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4108 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: inntam@gmail.com

### บทคัดย่อ

แผนงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุแบบโพลิโเมอร์ทั้งสิ้น 8 โครงสร้าง ได้แก่ สาร **4-11** สารทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดรวมทั้ง C<sup>N</sup> ลิแกนด์, N<sup>N</sup> ลิแกนด์ และ chloro-bridged iridium(III) dimer ถูกนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ทางด้านโครงสร้างโดยเทคนิค <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, อินฟราเรด และวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล โดยสารโพลิโเมอร์ทั้ง 8 ตัวจะนำไปศึกษาสมบัติการเปล่งแสงด้วยไฟฟ้าในอนาคตอันใกล้

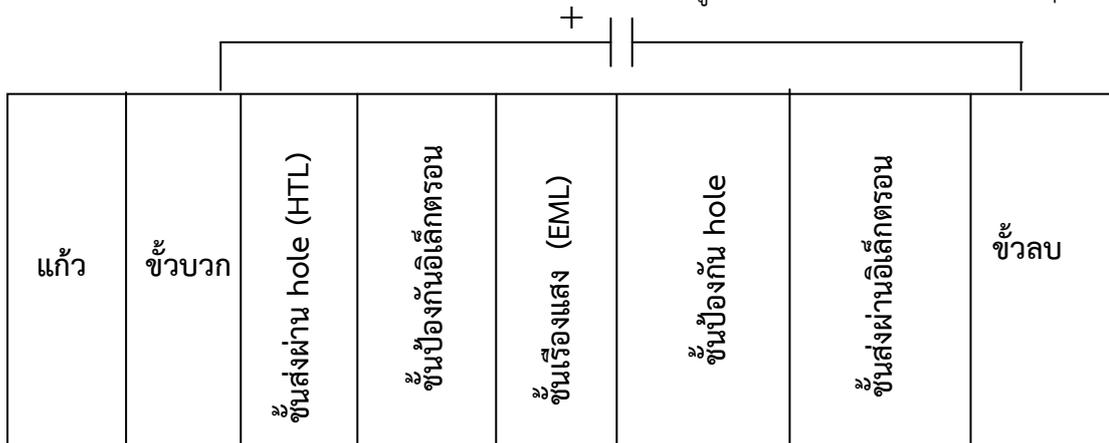
### Abstract

This project, we successfully synthesized 8 oligomer charged iridium complexes, e.g. **4-11**. All the iridium complexes including with C<sup>N</sup> ligands, N<sup>N</sup> ligands and chloro-bridged iridium(III) dimer were characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, infrared (IR) and mass spectroscopy techniques. The 8 charged oligomer iridium complexes will be studied the electroluminescent in the future.

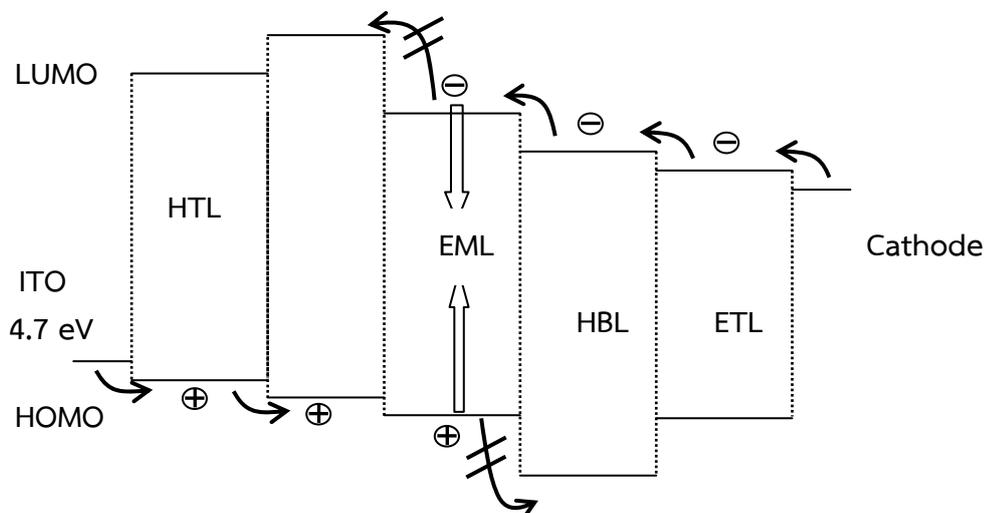
## 2. บทนำ

ในปัจจุบันอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงส่วนใหญ่ จะประกอบไปด้วยชั้นต่างๆ (multi-layer device) ที่ทำหน้าที่แตกต่างกันออกไป ดังนี้

1. ชั้นขั้วบวกของไดโอด โดยส่วนใหญ่จะใช้ เป็น indium tin oxide (ITO)
2. ชั้นส่งผ่าน hole (hole transport layer; HTL) ทำหน้าที่เป็นชั้นส่งผ่านประจุบวก ตัวอย่างเช่น โมเลกุลของอนุพันธ์คาร์บาโซล 4,4'-bis(*N*-naphthyl-*N*-phenylamino)biphenyl ( $\alpha$ -NPD), 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl (CBP) ซึ่งโมเลกุลที่ใช้ในชั้นนี้ได้ถูกศึกษาและพัฒนาในห้องปฏิบัติการของมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี (รศ. ดร.วิรัช พรหมอารักษ์)
3. ชั้นป้องกันอิเล็กตรอน (electron blocking layer; EBL) ทำหน้าที่เป็นชั้นป้องกันประจุลบ
4. ชั้นเรืองแสง (emitting layer; EML) เป็นชั้นเรืองแสงของไดโอดเรืองแสง โดยงานวิจัยจะใช้โมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียมชนิดมีประจุในชั้นนี้
5. ชั้นป้องกัน hole (hole blocking layer; HBL) ป้องกันไม่ให้ประจุบวกรั่วออกจากชั้นเรืองแสง
6. ชั้นส่งผ่านอิเล็กตรอน (electron transporting layer; ETL) เป็นชั้นที่ระดับพลังงานมากกว่า work function ของขั้วลบที่จะส่งผ่านประจุลบไปยังชั้นเรืองแสง
7. ขั้วลบเป็นชั้นของโลหะที่ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน ได้แก่ โลหะอะลูมิเนียม (Al) ทอง (Au) หรือ อื่นๆ

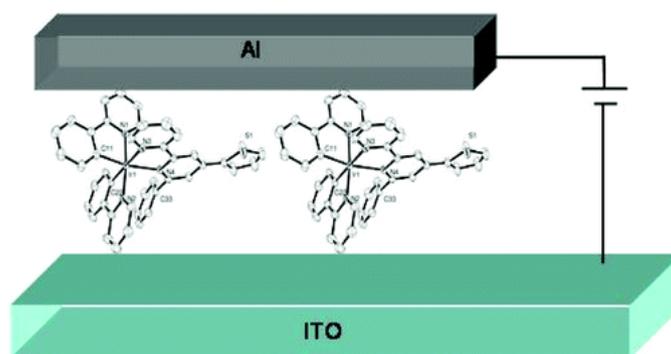


จากชั้นต่างๆของไดโอดเรืองแสงที่แสดงข้างต้น สามารถนำมาเขียนเป็นระดับพลังงานและกระบวนการคายแสงดังนี้



กระบวนการคายแสงที่แสดงในรูป เริ่มต้นจากการที่ประจุบวกถูกทำให้เกิดที่ขั้ว ITO และส่งผ่านชั้นส่งผ่าน hole (HTL) และส่งต่อไปที่ HOMO ของชั้นป้องกันอิเล็กตรอน (EBL) ในขณะเดียวกันชั้นนี้ยังมีระดับพลังงานของ LUMO สูงเพื่อป้องกันการรั่วของอิเล็กตรอน ประจุบวกจาก EBL จะถูกส่งต่อไปที่ชั้นเรืองแสงในทางตรงข้ามประจุลบจะถูกส่งมาจากขั้วลบ (cathode) โดยส่งผ่านชั้น ETL, HBL และสุดท้ายที่ชั้นสารเรืองแสง (EML) และเมื่อประจุบวกและลบมาพบกันจะทำให้ไดโอดเรืองแสง

ถึงแม้ว่าในปัจจุบันการทำไดโอดเรืองแสงชนิดหลายชั้นจะให้ประสิทธิภาพในการให้แสงที่ดีที่สุด (ประมาณ 15% external quantum efficiency) แต่จากการที่ไดโอดเรืองแสงชนิดหลายชั้นต้องมีการขึ้นรูป (fabricate) ชั้นต่างๆด้วยการระเหยของสารแต่ละชั้นซ้ำแล้วซ้ำอีก ทำให้เสียเวลา เปลืองค่าใช้จ่าย และสูญเสียพลังงาน ทำให้เกิดงานวิจัยเพื่อพัฒนาไดโอดเรืองแสงชนิดใหม่ที่เรียกว่า “เซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง” (solid-state light-emitting electrochemical cells; LECs) ซึ่งมีหลักการคล้ายกับไดโอดเรืองแสงข้างต้น แต่เซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้จะประกอบไปด้วยชั้นเรืองแสงเพียงชั้นเดียว (single layer device) ที่อยู่ระหว่างขั้ว ITO และขั้วลบ ดังตัวอย่างของกลุ่มงานวิจัยของ George G. Malliaras<sup>29</sup> ซึ่งเซลล์ไฟฟ้า LECs ชนิดนี้จะเป็นต้นแบบในการศึกษาของงานวิจัยนี้ โดยใช้โมเลกุลเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุเป็นชั้นเรืองแสงเพียงชั้นเดียว ดังเช่นรูปที่ 17 ซึ่งเป็นผลงานวิจัยของ Bolink<sup>21</sup>

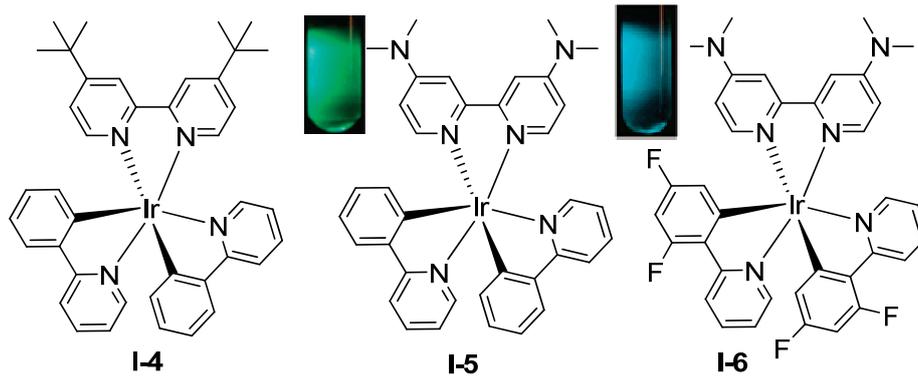


รูปที่ 17. เซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง (LECs) ITO/charged iridium(III)/Al

ยิ่งไปกว่านั้นสารอิริเดียมชนิดมีประจุที่เป็นโมเลกุลเป้าหมายยังสามารถทำการขึ้นรูปแบบสารละลาย (solution-processable device) ที่ทำได้ง่ายกว่าการระเหยติด (vapor deposition)

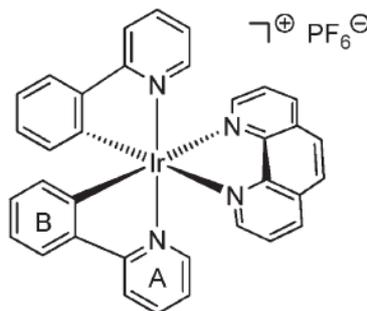
### 3. การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

Nazeeruddin และ Grätzel ได้ศึกษาการเรืองแสงของ charged iridium(III) I-4, I-5 และ I-6<sup>18,19</sup> พบว่า โมเลกุล I-4 เรืองแสงสีส้ม-แดง โมเลกุล I-5 เรืองแสงสีเขียว และโมเลกุล I-6 เรืองแสงสีฟ้า โดยที่ LECs device ของ I-5 ให้ luminescence มากที่สุดประมาณ  $200 \text{ cd/m}^2$  ที่ 3.5 V, ประสิทธิภาพ luminescence เป็น  $0.43 \text{ cd/A}$  ซึ่งเปรียบเทียบเป็น quantum efficiency ประมาณ 0.2% ดังรูปที่ 18

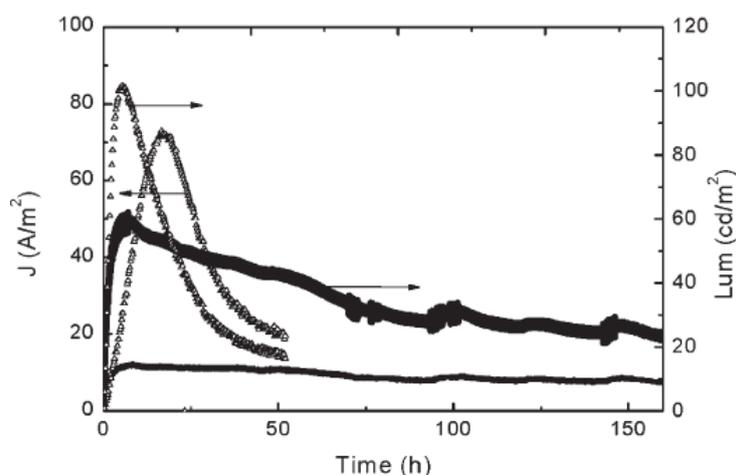


รูปที่ 18. สีและโครงสร้างของ charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Nazeeruddin และ Grätzel

ในต้นปี 2554 ที่ผ่านมานี้กลุ่มงานวิจัยของ Bolink ศึกษา LECs device (ITO/PEDOT/PSS/charged iridium(III)/Al) โดยใช้โมเลกุล charged iridium(III) complexes ตามโครงสร้างในรูปที่ 19 พบว่าให้ luminescence มากที่สุดประมาณ  $40 \text{ cd/m}^2$  ที่ 3V ซึ่งคิดเป็น conversion efficiency เท่ากับ  $4.5 \text{ Lm/W}$  ยิ่งไปกว่านั้นกลุ่มงานวิจัยนี้ยังสามารถพัฒนาจนสามารถเพิ่ม luminescence และ conversion efficiency เท่ากับ  $101 \text{ cd/m}^2$ ,  $9.7 \text{ Lm/W}$  ตามลำดับ โดยการเติมของเหลวที่เป็นไอออน (ionic liquids)<sup>20</sup> ดังรูปที่ 20

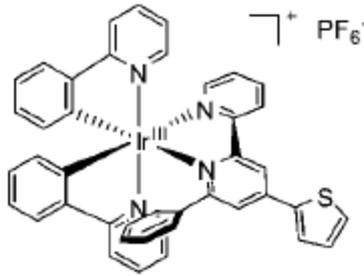


รูปที่ 19. Charged iridium(III) phenanthroline โดยกลุ่มงานวิจัยของ Bolink



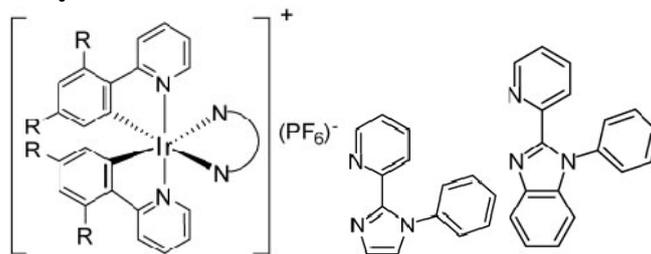
รูปที่ 20. Current density และ luminance ที่ 3 โวลต์ สำหรับ LECs โดยกลุ่มงานวิจัยของ Bolink

นอกจากนี้ยังมีโมเลกุล charged iridium(III) (ดังรูปที่ 21) ที่สามารถออกแบบและสังเคราะห์ให้มีความเสถียรใน LECs ได้ยาวนานถึง 600 ชม. โดยทำให้โมเลกุลมีการซ้อนทับกันของวงฟีนิลและไพริดีน<sup>21</sup>

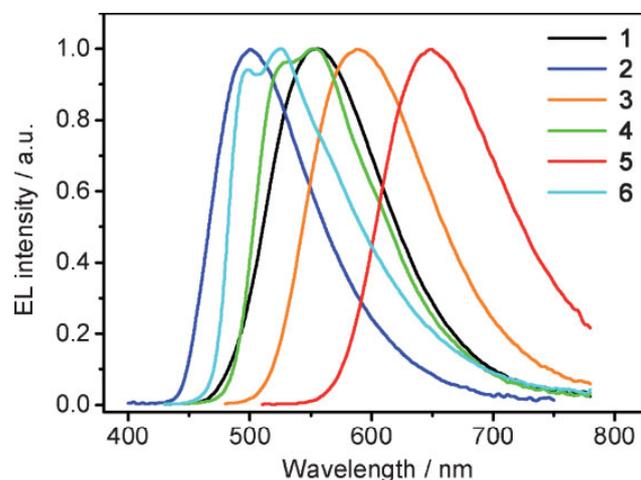


รูปที่ 21. Charged iridium(III) bipyridine โดยกลุ่มงานวิจัยของ Bolink

กลุ่มงานวิจัยของ Yong Qiu สามารถทำ LECs device ให้มีความหลากหลายของแสงสีต่างๆ (รูปที่ 12) และโดยมีประสิทธิภาพดังนี้ สีฟ้า 8.4 cd/A, สีเหลือง 18.6 cd/A และสีส้ม 13.2 cd/A ซึ่งมีโครงสร้างของ charged iridium(III) ดังรูปที่ 22<sup>22</sup>

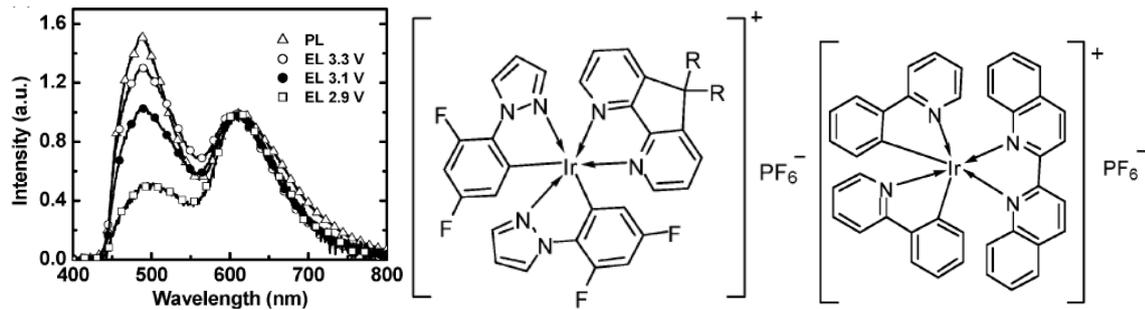


รูปที่ 22. Charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Yong Qiu



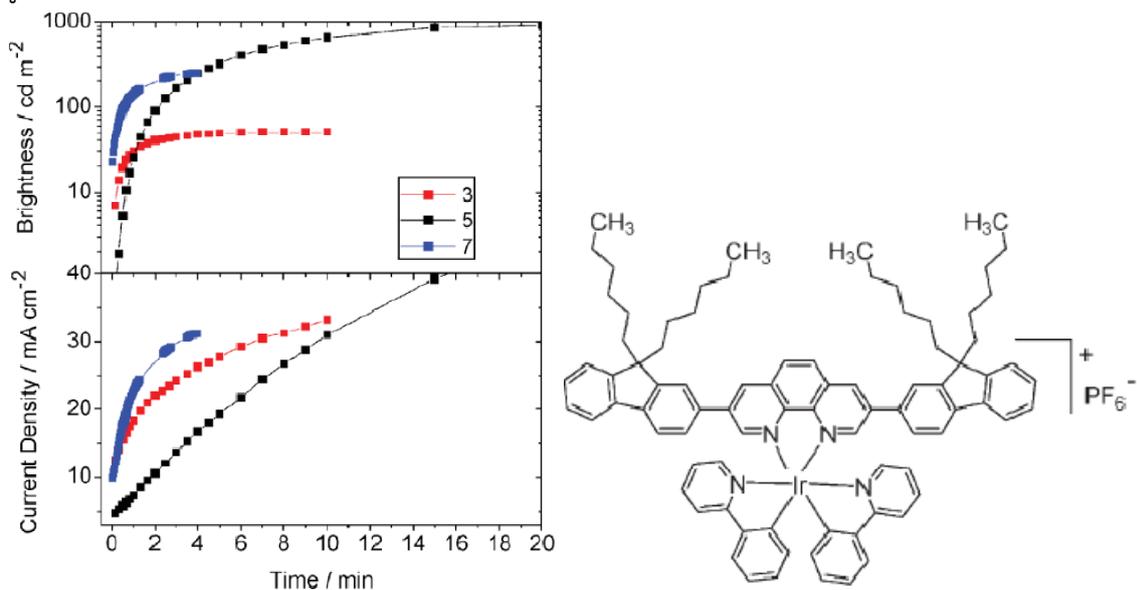
รูปที่ 23. การคายแสงของ charged iridium(III) ใน LECs device โดยกลุ่มงานวิจัยของ Yong Qiu

จากความต้องการแสงสีขาว (white light) เพื่อใช้แทนแสงจากหลอดไฟที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน กลุ่มงานวิจัยต่างๆ ได้ออกแบบและสังเคราะห์โมเลกุล charged iridium(III) เพื่อให้มีการคายแสงเป็นสีขาว ซึ่งสามารถทำได้โดยการผสมของ 2 แสงสี ดังตัวอย่างกลุ่มของ Ken-Tsung Wong<sup>23</sup> แสงสีขาวที่ให้จาก LECs device ให้ความสว่างถึง 7.8 Lm/W และใช้ไฟเพียงแค่ 3 โวลต์ (รูปที่ 24)



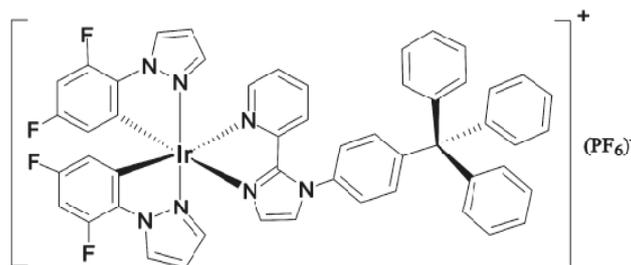
รูปที่ 24. สเปกตรัมของแสงสีขาว และโครงสร้างของ charged iridium(III) ใน LECs device โดยกลุ่มงานวิจัยของ Ken-Tsung Wong

อย่างไรก็ตามจากปัญหาการละลายของโมเลกุล charged iridium(III) ขนาดเล็ก ที่ละลายได้น้อยในตัวทำละลายที่นิยมใช้ในการทำ LECs ซึ่งตัวทำละลายที่นิยมได้แก่ เช่น โทลูอีน (toluene) และ อะซิโตไนไตรล์ (acetonitrile) ทำให้งานวิจัยหลายกลุ่มพยายามเพิ่มหมู่แทนที่ขนาดใหญ่เข้าไปในโมเลกุล charged iridium(III) ซึ่งนอกจากจะเพิ่มความสามารถในการละลายแล้วยังเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของ LECs ด้วย ตัวอย่างของกลุ่มงานวิจัยของ Martin R. Bryce<sup>24</sup> พบว่า charged iridium(III) นี้สามารถละลายได้ดีในโทลูอีน และสามารถเคลือบสารบน ITO ด้วยเทคนิค spin coating และทำให้ LECs มีความสว่างถึง  $1,000 \text{ cd/m}^2$  (รูปที่ 25)



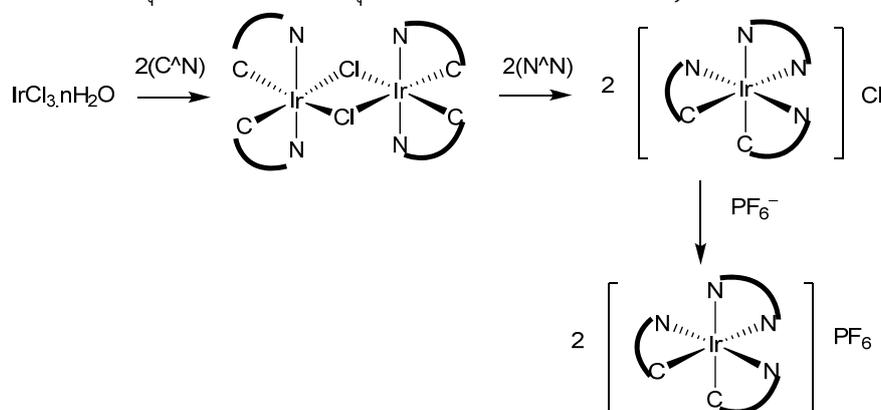
รูปที่ 25. ประสิทธิภาพของเซลล์ LECs โดย charged iridium(III) กลุ่มงานวิจัยของ Martin R. Bryce

งานวิจัยเมื่อเดือนพฤษภาคมที่ผ่านมาของ Lian Duan และ Yong Qiu ได้ทำการสังเคราะห์โมเลกุล charged iridium(III) ดังโครงสร้างในรูปที่ 26 ที่มีหมู่ tetra phenyl เป็นหมู่แทนที่ขนาดใหญ่ (bulky) พบว่าโมเลกุลเรืองแสงใน LECs device เป็นสีเขียวอมน้ำเงิน ที่มีประสิทธิภาพแสง  $18.3 \text{ cd/A}$  คิดเป็น external quantum efficiency 7.6% และให้ power efficiency สูงถึง  $18.0 \text{ Lm/W}$  ยิ่งไปกว่านั้นกลุ่มงานวิจัยนี้ยังได้ทำ LECs ที่ให้แสงสีขาว (white light LECs device) ที่มี power efficiency สูงถึง  $11.2 \text{ Lm/W}$ <sup>25</sup>



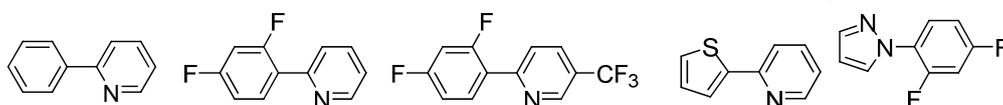
รูปที่ 26. Charged iridium(III) โดยกลุ่มงานวิจัยของ Lian Duan และ Yong Qiu

กลุ่มงานวิจัยของ Watts เป็นกลุ่มแรกที่รายงานการสังเคราะห์โมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียมที่มีประจุ โดยเริ่มจากการสังเคราะห์ chloro-bridged iridium(III) dimer จาก  $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  และ 2 เท่า (equivalent) ของ phenyl pyridine ( $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  ligand) จากนั้นจึงเพิ่มหมู่ 2,2'-bipyridines ( $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  ligand) แล้วตามด้วยเปลี่ยน counter ion จาก  $\text{Cl}^-$  เป็น  $\text{PF}_6^-$  โดยใช้แอมโมเนียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (ammonium hexafluorophosphate;  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ )<sup>30</sup> ดังรูปที่ 27 แต่อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์โมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียมชนิดมีประจุตามเงื่อนไขของกลุ่มงานวิจัยของ Martin R. Bryce<sup>31</sup>



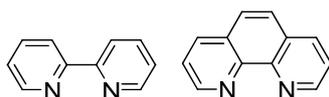
รูปที่ 27. วิธีการสังเคราะห์โมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียมชนิดมีประจุโดยกลุ่มงานวิจัยของ Watts

ตัวอย่างของ  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  ลิแกนด์ คือ phenyl pyridine (ppy), 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine, 2-(thiophen-2-yl)pyridine และ 1-(2,4-difluorophenyl)-1H-pyrazole โดยมีโครงสร้างเป็นดังรูปที่ 28 ตามลำดับ



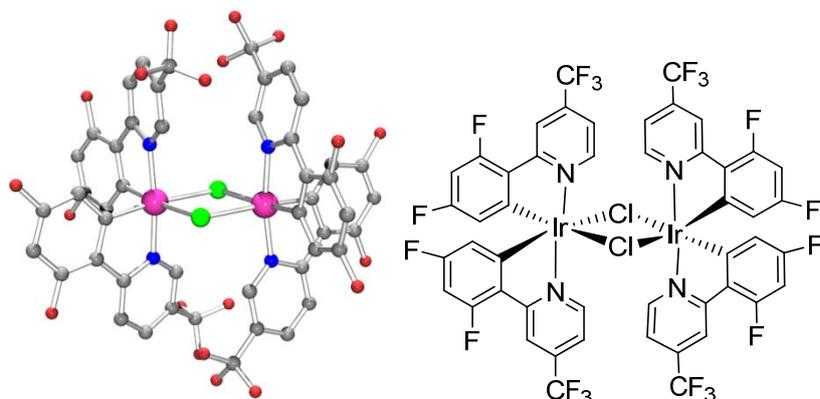
รูปที่ 28. โครงสร้างของ  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  ลิแกนด์

และตัวอย่างของ  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  ลิแกนด์ คือ bipyridine และ phenanthroline โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 29



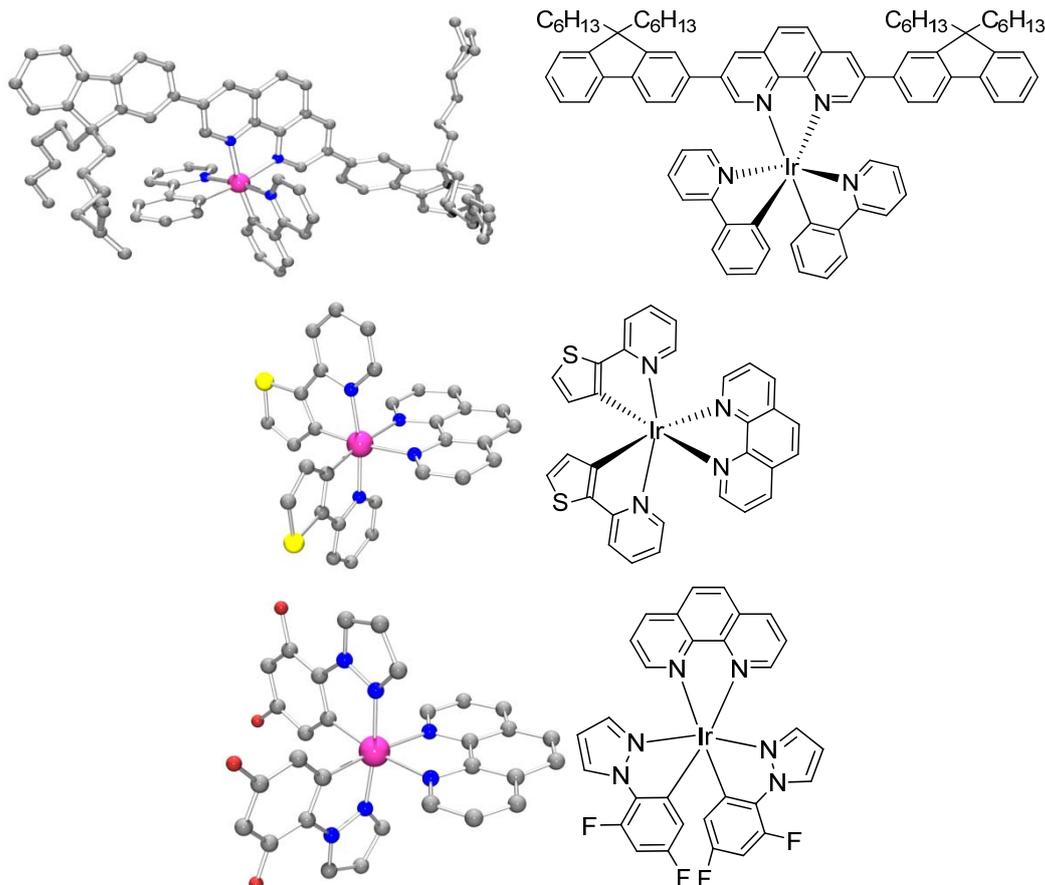
รูปที่ 29. โครงสร้างของ bipyridine และ phenanthroline

ขั้นตอนการสังเคราะห์โมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียมชนิดมีประจุ จะต้องผ่าน chloro-bridged iridium(III) dimer กลุ่มงานวิจัยของ Martin R. Bryce ได้แสดงโครงสร้างสามมิติของ chloro-bridged iridium(III) dimer ที่ได้จากเทคนิคทางรังสีเอ็กซ์ (X-ray technique)ไว้ดังนี้ (รูปที่ 30)



รูปที่ 30. โครงสร้าง 3 มิติของ chloro-bridged iridium(III) dimer จากกลุ่มงานวิจัยของ Martin R. Bryce

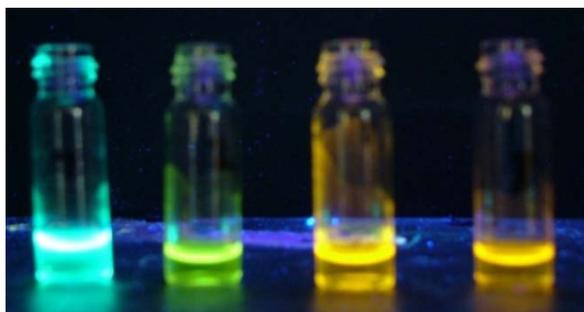
หลังจากขั้นตอนการสังเคราะห์ chloro-bridged iridium(III) dimer แล้ว จะทำการแทนที่สะพานคลอไรด์ (chloride bridge) ด้วย N<sup>N</sup> ลิแกนด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียมชนิดมีประจุ ดังตัวอย่างที่แสดงไว้ในรูปที่ 31



รูปที่ 31. ตัวอย่างของโครงสร้าง 3 มิติ charged iridium(III) โดย ดร.รักเกียรติ จิตคติ

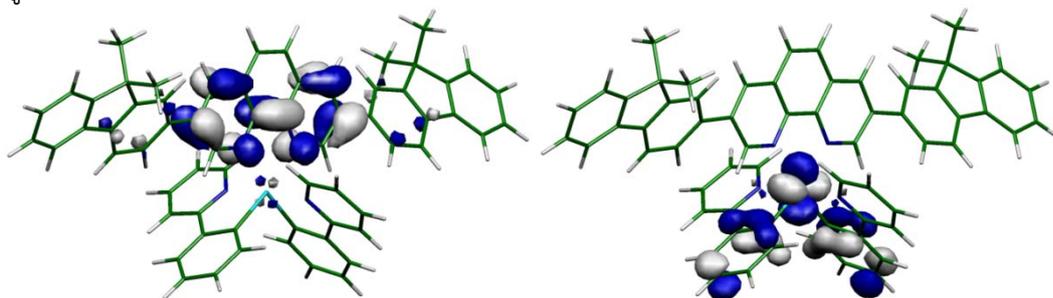
จากงานวิจัยของ ดร.รักเกียรติ จิตคติ พบว่าการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของ C<sup>^</sup>N ลิแกนด์ มีประโยชน์ดังนี้

- C<sup>^</sup>N ลิแกนด์ของวง phenyl pyridine จะทำให้สีของการคายแสงเป็นสีเหลือง
- C<sup>^</sup>N ลิแกนด์ของวง phenyl pyridine ที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอน เช่น -F และ -CF<sub>3</sub> จะทำให้สีของการคายแสงเป็นสีฟ้า
- C<sup>^</sup>N ลิแกนด์ของวง thiophenyl pyridine จะทำให้สีของการคายแสงเป็นสีส้ม ดังรูปที่ 32



รูปที่ 32. สีของการคายแสงของ charged iridium(III) โดย ดร.รักเกียรติ จิตคติ

ดังนั้นงานวิจัยนี้มีแผนที่จะทำการปรับเปลี่ยน C<sup>^</sup>N ลิแกนด์เพื่อทำการปรับสีของการคายแสงด้วยการคำนวณทางเคมีเชิงฟิสิกส์ของกลุ่มงานวิจัยของ Martin R. Bryce พบว่าระดับชั้นพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุ (lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) และระดับชั้นพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุ (highest occupied molecular orbital; HOMO) ของ charged iridium(III) เป็นดังนี้ (รูปที่ 33)



รูปที่ 33. LUMO (ซ้าย) และ HOMO (ขวา) ของ charged iridium(III)

## 4. ระเบียบวิธีดำเนินการวิจัย

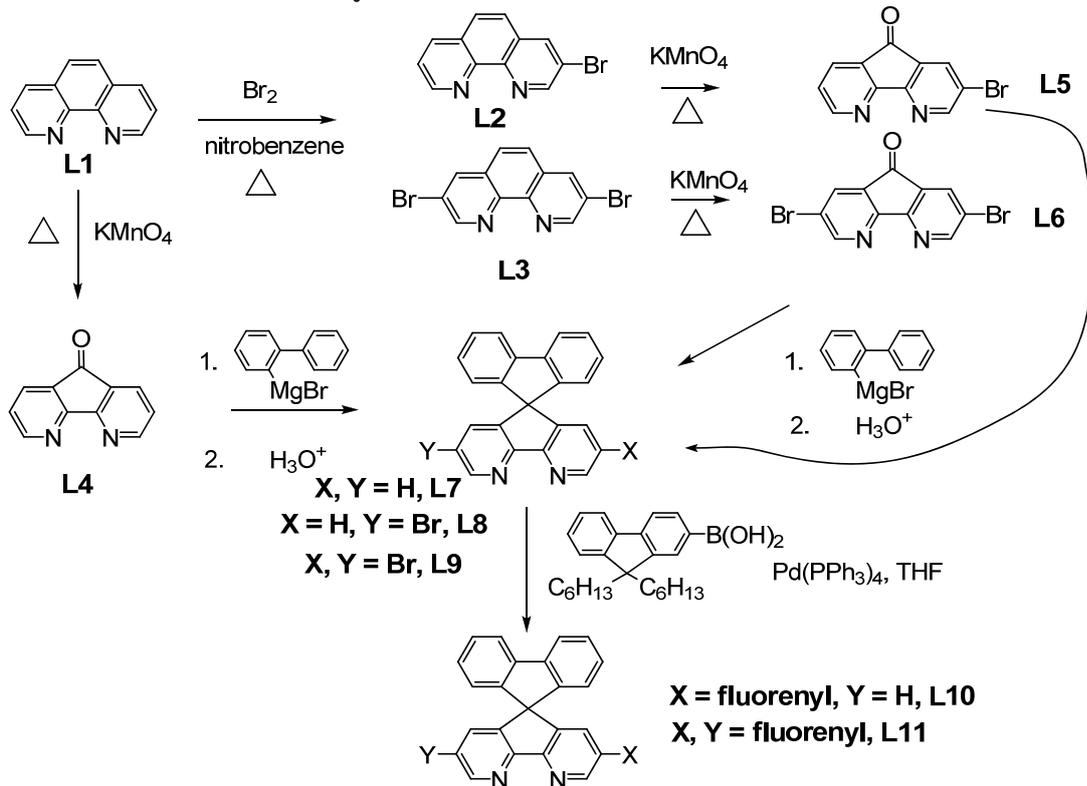
ตารางที่ 1 แผนการดำเนินงานในรอบปี ของแผนงานวิจัยที่ 1

กิจกรรม	ปี 2554				ปี 2555 (โครงการต่อเนื่องปีที่ 2)			
	1-3	4-6	7-9	10-12	13-15	16-18	19-21	22-24
ลงนามข้อตกลง	เดือนที่ 1							
สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ N <sup>+</sup> N ลิแกนด์ (L1-L6)*	←		→					
สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ N <sup>+</sup> N ลิแกนด์ (L7-L11)*			←		→			
สังเคราะห์ C <sup>+</sup> N ลิแกนด์ (L12- L15)*	←	→						
สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ chloro-bridged iridium(III) dimer		←		→				
สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ โอลิโกเมอร์ของโลหะอิริเดียม ชนิดมีประจุ				←		→		
ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและ ทางความร้อนของโอลิโกเมอร์ ของโลหะ อิริเดียมชนิดมีประจุ					←		→	
ทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์ เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็งจาก โอลิโกเมอร์ของสารเชิงซ้อน อิริเดียม					←			→

\* โครงสร้างแสดงไว้ในด้านล่าง

โครงการวิจัยนี้มีขั้นตอน และมีกระบวนการทดลอง ดังต่อไปนี้

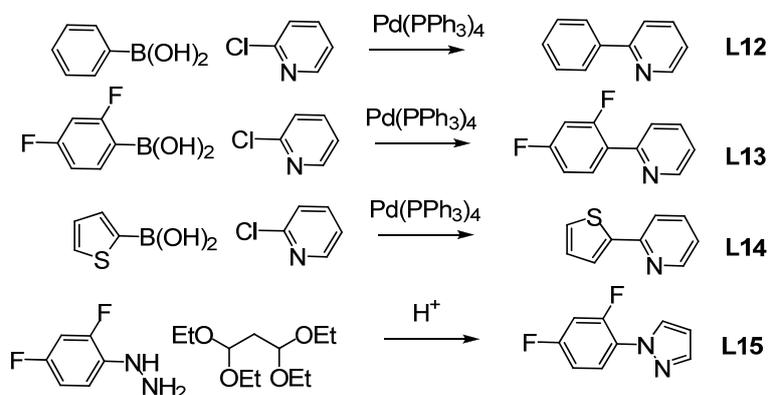
1. สังเคราะห์ N<sup>N</sup> ลิแกนด์ (รูปที่ 34)



รูปที่ 34. แผนงานการสังเคราะห์ N<sup>N</sup> ลิแกนด์ (L1-L11)

การสังเคราะห์ N<sup>N</sup> ลิแกนด์ (L1-L11) จะเริ่มต้นโดยการนำสาร phenanthroline ซึ่งมีราคาถูกและหาซื้อได้ มาทำปฏิกิริยาโบรมิเนชัน (bromination) ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์สองตัว ได้แก่ mono-bromo-phenanthroline (L2) และ bis-bromo-phenanthroline (L3)<sup>32</sup> นอกจากนี้ phenanthroline (L1) และอนุพันธ์ (L2 และ L3) ยังสามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยต่างทับทิม (KMnO<sub>4</sub>)<sup>33</sup> ให้ผลิตภัณฑ์เป็น L4, L5 และ L6 ตามลำดับ หลังจากนั้นทำปฏิกิริยากับ Grignard reagent ตามด้วยกรดจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น spiro phenanthroline L7, L8 และ L9<sup>33</sup> ตามลำดับ และในขั้นตอนสุดท้าย L10 และ L11 จะสามารถสังเคราะห์ได้โดยปฏิกิริยา Suzuki coupling reaction โดยใช้โลหะเชิงซ้อนของพาลาเดียม (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2. สังเคราะห์ C<sup>N</sup> ลิแกนด์ (รูปที่ 35)

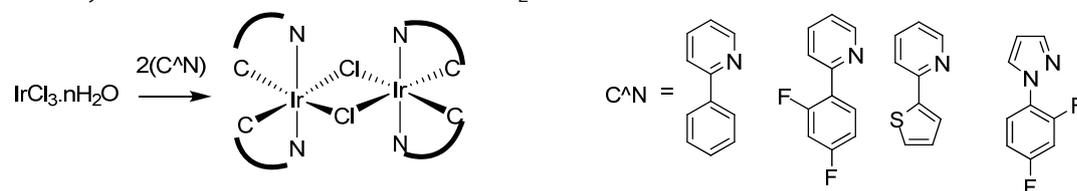


รูปที่ 35. แผนงานการสังเคราะห์ C<sup>N</sup> ลิแกนด์ (L12-L15)

การสังเคราะห์ของ C<sup>^</sup>N สามารถทำได้โดยปฏิกิริยา Suzuki coupling reaction ยกเว้น L15 สามารถทำได้โดยการทำปฏิกิริยากับกรด<sup>34</sup>

### 3. สังเคราะห์ chloro-bridged iridium(III) dimer (รูปที่ 36)

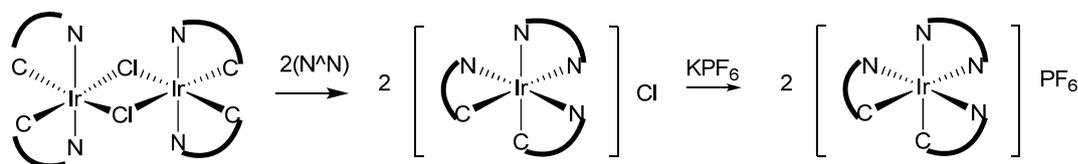
การสังเคราะห์ chloro-bridged iridium(III) dimer สามารถทำได้โดยการต้ม (reflux) ใน ethoxy ethanol ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน (N<sub>2</sub>) ในที่ไม่มีแสง



รูปที่ 36. แผนงานการสังเคราะห์ chloro-bridged iridium(III) dimer

### 4. สังเคราะห์โอลิโกเมอร์ของโลหะอิริเดียมชนิดมีประจุ (รูปที่ 26)

การสังเคราะห์โลหะอิริเดียมชนิดมีประจุสามารถทำได้ในสารละลายผสม CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> และน้ำ ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน (N<sub>2</sub>) ในที่ไม่มีแสง ตามด้วยการเติมเกลือ KPF<sub>6</sub> จากนั้นจึงกรองตะกอนผลิตภัณฑ์ที่ได้

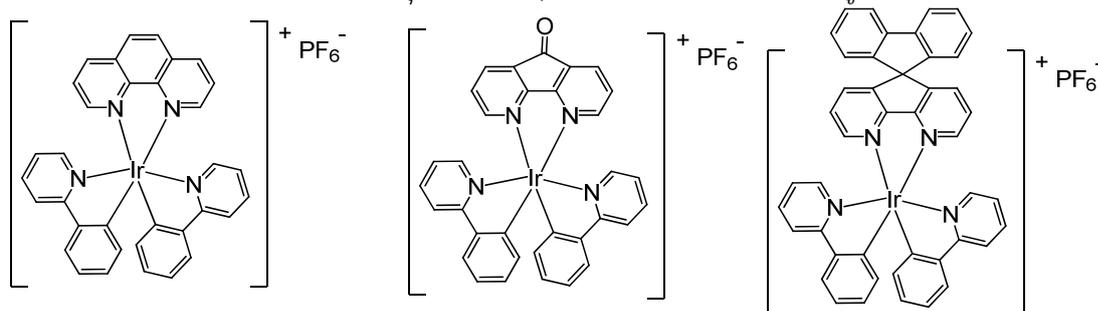


N<sup>^</sup>N = L1-L11 and C<sup>^</sup>N = L12-L14

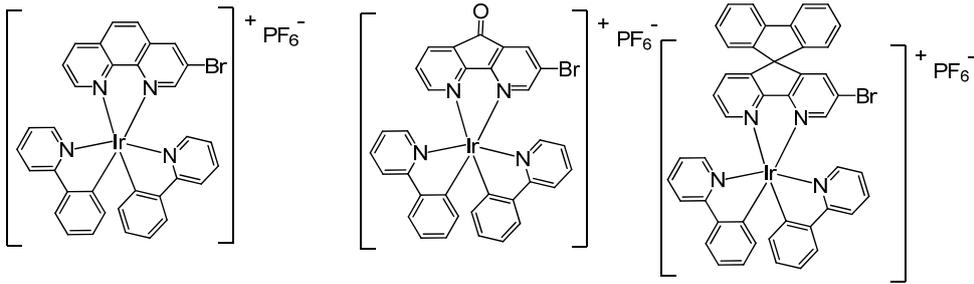
รูปที่ 37. แผนงานการสังเคราะห์โลหะอิริเดียมชนิดมีประจุ

โดยโครงสร้างโอลิโกเมอร์ของโลหะอิริเดียมชนิดมีประจุ มีหลากหลายดังนี้

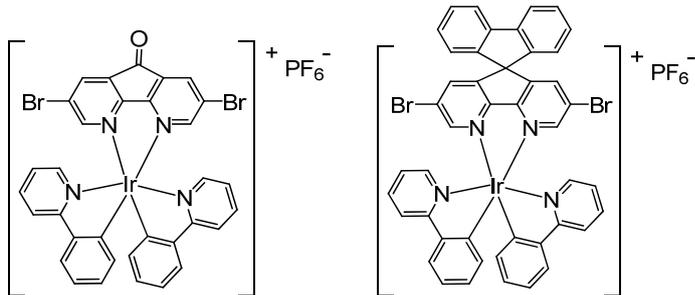
#### 1. โครงสร้างของ N<sup>^</sup>N ลิแกนด์ (อนุพันธ์ ของ phenanthroline) ไม่มีหมู่แทนที่



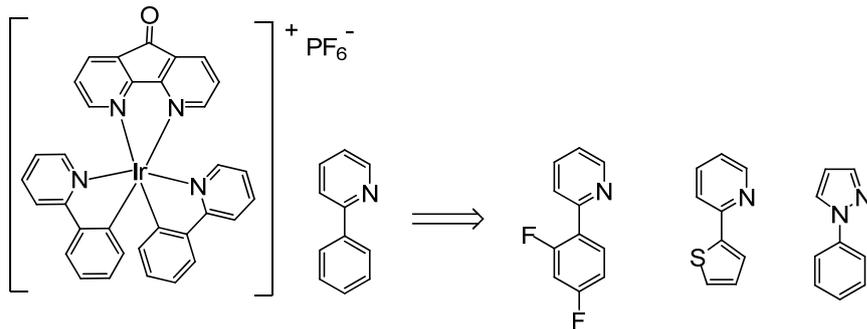
#### 2. โครงสร้างของ N<sup>^</sup>N ลิแกนด์ (อนุพันธ์ ของ phenanthroline) มีหมู่แทนที่ 1 หมู่



3. โครงสร้างของ  $N^{\wedge}N$  ลิแกนด์ (อนุพันธ์ ของ phenanthroline) มีหมู่แทนที่ 2 หมู่



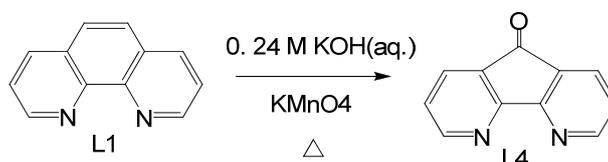
4. ปรับเปลี่ยนโครงสร้างของ  $C^{\wedge}N$  ลิแกนด์ (อนุพันธ์ ของ phenyl pyridine) ดังโครงสร้างต่อไปนี้



## 5. ผลการวิจัย

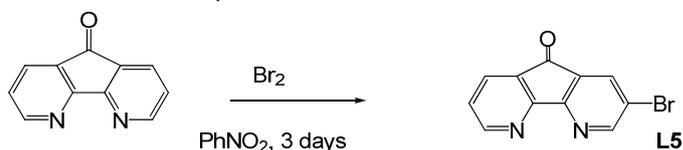
1) สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ N<sup>^</sup>N ลิแกนด์

## 1.1 9H-4,5-diazafluorene-9-one (L4)



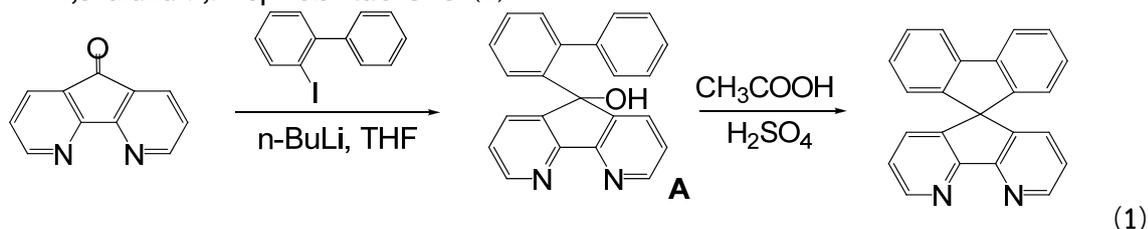
ละลาย phenanthroline (1.02 g, 6 mmol) ด้วย **0.24 M** potassium hydroxide (100 ml, 24 mmol) ลงในขวดก้นกลมสองคอ ให้ความร้อนจน phenanthroline ละลายหมด (100 °C) จากนั้นเติม 0.43 M potassium permanganate (40 ml, 17 mmol) ที่ร้อนด้วย dropping funnel **อย่างช้าๆ ใช้เวลาประมาณ 1 ชั่วโมง** พร้อมทั้งให้ความร้อนสารผสม หลังจากนั้นทำการ reflux สารผสมโดยใช้เวลาประมาณ 3 ชั่วโมง ปล่อยให้สารทำปฏิกิริยากันต่ออีก 10 นาที นำสารละลายที่ได้กรองขณะร้อน ได้สารละลายสีส้ม ปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องแล้วทำการสกัดด้วย dichloromethane (30 ml × 3) หลังจากนั้นกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous ที่มากเกินพอ กรองแล้วนำสารละลายที่ได้ไประเหยเอาตัวทำละลายออกโดยใช้ระบบสุญญากาศ ได้สารของแข็งสีเหลืองอ่อน ทำให้สารบริสุทธิ์โดยการตกผลึกซ้ำด้วยตัวทำละลาย acetone จะได้ 9H-4,5-diazafluorene-9-one (L4) (0.34 g, 33%), m.p. 195-200 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 7.36 (dd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 5.0 Hz, 1H), 8.01 (dd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1H), 8.81 (dd, *J* = 5.0 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) : δ 124.7, 129.3, 131.5, 155.2, 163.3, 189.5; IR (KBr) 1261, 1558, 1650, 1717, 3025 cm<sup>-1</sup>

## 1.2. 2-Bromo-9H-4,5-diazafluorene-9-one (L5)



ละลาย 1 (1 g, 5.49 mmol) ด้วย nitrobenzene (35 ml) ในขวดก้นกลมแบบ 2 คอ ขนาด 250 ml ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 130-140 °C 15 นาที จากนั้น เติม bromine ( 2.5 ml, 41.67 mmole ใน 15 ml nitrobenzene) โดย dropping funnel อย่างช้าๆ reflux สารละลายผสมต่อเป็นระยะเวลา 3 วัน จากนั้นตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง เติม concentrated ammonium hydroxide (50 ml) สกัดด้วย dichloromethane (3 × 50 ml) ล้างด้วยน้ำ (3 × 50 ml) กำจัดน้ำด้วย Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> กำจัด dichloromethane โดยใช้ rotary evaporator หลังจากนั้นนำสารที่เหลือไปแยกด้วย column chromatography (SiO<sub>2</sub>) โดยใช้ dichloromethane เป็นตัวชะ ซึ่ง nitrobenzene จะออกมาพร้อมกับ dichloromethane จากนั้นเพิ่มความเข้มข้นโดยใช้ 1% MeOH ใน dichloromethane จะได้สารผลิตภัณฑ์ 2-Bromo-9H-4,5-diazafluorene-9-one (L5) มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวขุ่น (0.45 g, 20% yield); m.p. >250 °C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.86 (s, 1H), 8.81 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 8.10 (s, 1H), 8.00 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.42 – 7.35 (m, 1H).

## 1.3 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene (1)

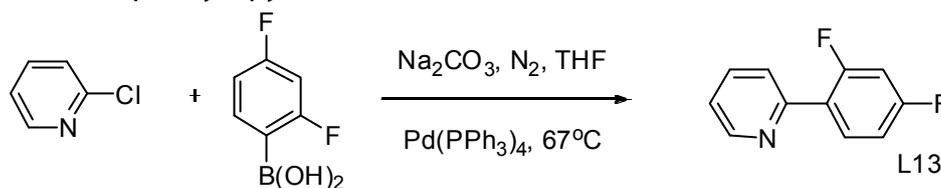


เริ่มจากการสังเคราะห์ 9-biphenyl- 4,5-diazafluoren-9-ol (A) ซึ่งขั้นทำการทดลองที่ห้องปฏิบัติการเคมีของ ผศ.ดร.พุดนันทน์ มีเผ่าพันธุ์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ซึ่ง 2-iodobiphenyl (2.92 g, 10.43 mmol) ลงในขวดก้นกลม ที่มี magnetic bar ภายใต้แก๊สไนโตรเจน ละลายด้วย THF 25 ml นำของผสมทั้งหมดให้เย็นลงที่อุณหภูมิ  $-78^{\circ}\text{C}$  จากนั้นหยด n-butyllithium (14.13 ml, 22.95 mmol) อย่างช้าๆ และกวนสารละลายที่อุณหภูมิ  $-78^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นฉีดสารละลาย 9H-4,5-diazafluoren-9-one (1.90 g, 10.43 mmol) ในตัวทำละลาย THF (58 ml) ลงในสารละลายผสมที่อุณหภูมิ  $-78^{\circ}\text{C}$  ทิ้งให้สารละลายอยู่ในอุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที เติมน้ำ 15 ml เพื่อเป็นการหยุดปฏิกิริยาสกัดด้วยด้วย ether (15 ml  $\times$  3) และล้างชั้นสารอินทรีย์ด้วยน้ำเกลือ เก็บสารละลายชั้น ether รวมกัน กำจัดน้ำโดยใช้  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (anh.) ที่มากเกินพอ จากนั้นนำไปกรอง และระเหยตัวทำละลายออกโดยใช้ rotary evaporator ได้ผลิตภัณฑ์ 9-biphenyl- 4,5-diazafluoren-9-ol (1) เป็นของแข็งสีน้ำตาล (0.70 g, 20%), mp:  $200^{\circ}\text{C}$  (decomposed);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.51 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 8.23 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H), 7.54 (dd,  $J = 13.5, 7.5$  Hz, 3H), 7.33 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 7.01 (dd,  $J = 7.4, 5.0$  Hz, 2H), 6.94 – 6.75 (m, 2H), 6.60 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 5.87 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 3.96 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  157.31, 150.09, 145.89, 140.48, 139.61, 137.71, 132.07, 131.21, 128.58, 127.49, 127.41, 126.78, 126.41, 126.34, 123.32, 78.42; IR (NaCl) 704, 758, 1401, 1462, 1594, 3058,  $3260\text{ cm}^{-1}$ ; Ms ( $\text{ES}^+$ ): m/z(%) 359.1132 ( $\text{M}^+ - \text{Na}^+$ , 100), 337.1327 ( $\text{M}^+ - \text{H}^+$ , 25).

**ขั้นตอนที่ 2** ซึ่ง 9-biphenyl- 4,5-diazafluoren-9-ol (A) (0.63 g, 1.87 mmol) ลงในขวดก้นกลมสองคอ เติมกรด  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (49 ml, 1.89 mmol) จากนั้นให้ความร้อนจนของแข็งละลายทั้งหมด จากนั้นเติมกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 ml, 18.7 mmol) แล้วทำการ reflux เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เติมน้ำเย็นเพื่อเป็นการหยุดปฏิกิริยา จากนั้นทำการปรับ pH สารละลาย NaOH วัด pH ให้ได้ประมาณ 7 โดยใช้ universal indicator paper สกัดด้วย DCM (15 ml  $\times$  3) เก็บสารละลายชั้น DCM รวมกัน กำจัดน้ำโดยใช้  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (anh.) ที่มากเกินพอ จากนั้นนำไปกรอง และระเหยตัวทำละลายออกโดยใช้ rotary evaporator ได้ผลิตภัณฑ์ 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene เป็นของแข็งสีน้ำตาลอ่อน (0.38 g, 64%), mp:  $196^{\circ}\text{C}$  (decomposed);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.74 (t,  $J = 3.2$  Hz, 1H), 7.87 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.42 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.17 – 7.08 (m, 3H), 6.73 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.00, 150.35, 146.17, 143.73, 141.92, 131.79, 128.43, 128.15, 123.85, 123.65, 120.36, 61.66; IR (NaCl) 748, 1165, 1398, 1563,  $3054\text{ cm}^{-1}$

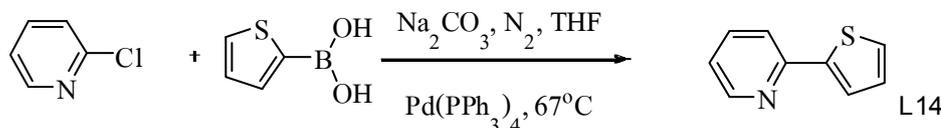
2) สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ C<sup>13</sup>N ลิแกนด์

## 2.1. 2-(2,4-difluorophenyl) pyridine (L13)



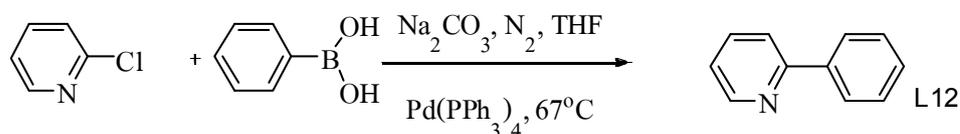
เติม 2-chloropyridine (0.40 g, 3.52 mmol), 2,4-difluorophenylboronic acid (0.56 g, 3.52 mmol) และ 1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (9 mL, 8.80 mmol) ลงในขวดก้นกลมขนาด 250 mL ละลายสารผสมด้วย THF 25 mL ทำการ degas แล้วเติม Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.07 g, 0.059 mmol) reflux สารละลายผสมที่อุณหภูมิ 67°C นาน 24 ชั่วโมง (ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน) สกัดสารละลายผสมด้วย DCM (15 mL × 3) กำจัดน้ำโดยใช้ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (anh.) ที่มากเกินไป กรองและกำจัดตัวทำละลายโดยใช้ rotary evaporator ได้ผลิตภัณฑ์ 2-(2,4-difluorophenyl) pyridine (L13) มีลักษณะหนืดสีเหลืองอ่อน (0.50 g, 74 %) ; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.70 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 7.99 (dd, *J* = 15.7, 8.6 Hz, 1H), 7.74 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H), 7.24 (dd, *J* = 8.8, 4.5 Hz, 1H), 7.05 – 6.96 (m, 1H), 6.91 (t, *J* = 10.0 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.29 – 164.18 (m), 163.06 – 160.99 (m), 159.79 – 158.33 (m), 153.67 – 151.69 (m), 149.76 (s), 138.41 – 135.93 (m), 133.51 – 131.36 (m), 125.41 – 123.94 (m), 122.40 (s), 111.85 (dd, *J* = 21.1, 3.7 Hz), 104.33 (dd, *J* = 27.0, 25.4 Hz).

## 2.2. 2-(thiophen-2-yl) pyridine (L14)



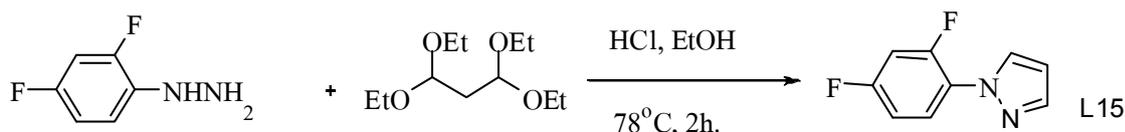
เติม 2-chloropyridine (0.41 g, 3.61 mmol), 2-thiopheneboronic acid (0.46 g, 3.61 mmol) และ 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (9 mL, 8.96 mmol) ลงในขวดก้นกลมขนาด 250 mL ละลายสารผสมด้วย THF 25 mL ทำการ degas แล้วเติม Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.07 g, 0.059 mmol) reflux สารละลายผสมที่อุณหภูมิ 67°C นาน 24 ชั่วโมง (ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน) สกัดสารละลายผสมด้วย DCM (15 mL × 3) กำจัดน้ำโดยใช้ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (anh.) ที่มากเกินไป กรองและกำจัดตัวทำละลายโดยใช้ rotary evaporator ได้ผลิตภัณฑ์ 2-(thiophen-2-yl) pyridine (L14) มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน (0.54 g, 94%); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.57 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 7.78 – 7.63 (m, 3H), 7.59 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 7.20 – 7.07 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.28 – 152.14 (m), 150.70 – 147.87 (m), 138.22 – 134.72 (m), 131.54 – 130.50 (m), 129.62 – 128.58 (m), 128.31 – 127.82 (m), 127.54 (s), 125.19 – 124.03 (m), 121.88 (s), 119.60 – 117.96 (m).

## 2.3. 2-phenylpyridine (L12)



เติม 2-chloropyridine (0.43 g, 3.78 mmol), phenylboronic acid (0.46 g, 3.78 mmol) และ 1M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (9 ml, 9.46 mmol) ลงในขวดก้นกลมขนาด 250 mL ละลายสารผสมด้วย THF 25 mL ทำการ degas แล้วเติม  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.07 g, 0.059 mmol) reflux สารละลายผสมที่อุณหภูมิ  $67^\circ\text{C}$  นาน 24 ชั่วโมง (ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน) สกัดสารละลายผสมด้วย DCM (15 mL  $\times$  3) กำจัดน้ำโดยใช้  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (anh.) ที่มากเกินไป กรองและกำจัดตัวทำละลายโดยใช้ rotary evaporator ได้ผลิตภัณฑ์ 2-phenylpyridine (L12) มีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองอ่อน (0.47 g, 80%);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.70 (s, 1H), 8.00 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.55 – 7.38 (m, 4H), 7.24 (d,  $J = 6.4$  Hz, 1H).

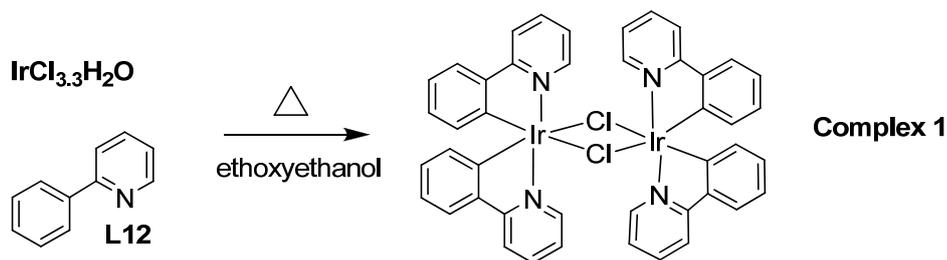
#### 2.4. 1-(2, 4-difluorophenyl)1H-pyrazole (L15)



ละลาย 1,1,3,3- tetraethoxybutane (2.7 mL, 11 mmol), Conc. HCl 2 ml ด้วย ethanol 20 ml ในขวดก้นกลมขนาด 50 mL เติม 1-(2,4-difluorophenyl) hydrazine (2.05 g, 11 mmol) รีฟลักซ์ สารละลายผสมที่อุณหภูมิ  $78^\circ\text{C}$  นาน 2 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และสกัดด้วย DCM (10 mL  $\times$  3) กำจัดน้ำโดยใช้  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (anh.) ที่มากเกินไป กรองและกำจัดตัวทำละลายโดยใช้ rotary evaporator แยกสารให้บริสุทธิ์โดยใช้ column chromatography ในระบบ DCM จะได้ผลิตภัณฑ์ 1-(2, 4-difluorophenyl)1H-pyrazole (L15) มีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลือง (1.22g, 60%);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.90 (s, 1H), 7.83 (dd,  $J = 14.7, 8.6$  Hz, 1H), 7.71 (s, 1H), 6.96 (t,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 6.45 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160.83 (dd,  $J = 249.4, 11.2$  Hz), 153.66 (dd,  $J = 251.7, 12.1$  Hz), 140.87 (s), 130.55 (d,  $J = 9.3$  Hz), 125.56 (dd,  $J = 9.6, 2.0$  Hz), 125.16 (d,  $J = 5.7$  Hz), 112.00 (dd,  $J = 22.4, 3.8$  Hz), 107.46 (d,  $J = 1.4$  Hz), 104.94 (dd,  $J = 26.6, 24.4$  Hz).

### 3 สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ chloro-bridged iridium(III) dimer

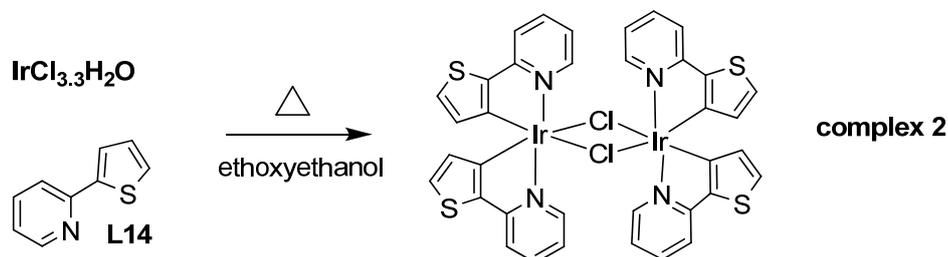
#### 3.1. tetrakis-(2-phenylpyridine- $\text{C}^{2'}$ ,N)-(p-dichloro) diiridium (complex 1)



ซึ่ง Iridium tri-chloride hydrate (0.25g, 0.71 mmol) และ 2-phenylpyridine (0.43 g, 2.84mmol) ลงในขวดก้นกลม ขนาด 100 ml ละลายด้วย 2-ethoxyethanol 20 ml และน้ำ DI 5 ml ทำการ degas ภายใต้สภาวะสุญญากาศ  $\text{N}_2$  3 ครั้ง รีฟลักซ์ของผสมที่อุณหภูมิ  $120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เกิดเป็นตะกอนสีเหลืองปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กรองตะกอนด้วย glass filter ล้างตะกอนด้วย ethanol 3-4 ครั้ง จะได้ผลิตภัณฑ์ tetrakis-(2-phenylpyridine- $\text{C}^{2'}$ ,N)-(p-dichloro) diiridium (complex 1) มีลักษณะเป็นตะกอนสีเหลือง (0.13g, 17%);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.00 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1H), 7.62 (t,  $J = 7.5$

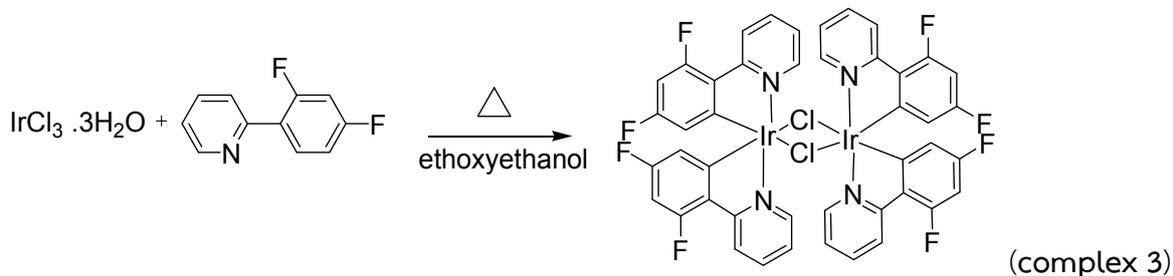
Hz, 1H), 7.51 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H), 7.06 (s, 1H), 6.62 (s, 1H), 5.98 – 5.87 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.7, 136.7, 129.4, 127.6, 119.0, 117.0.

### 3.2. tetrakis-(2-(thiophen-2'-yl)-pyridine- $\text{C}^{5'}$ ,N)-( $\mu$ -dichloro) diiridium (complex 2)



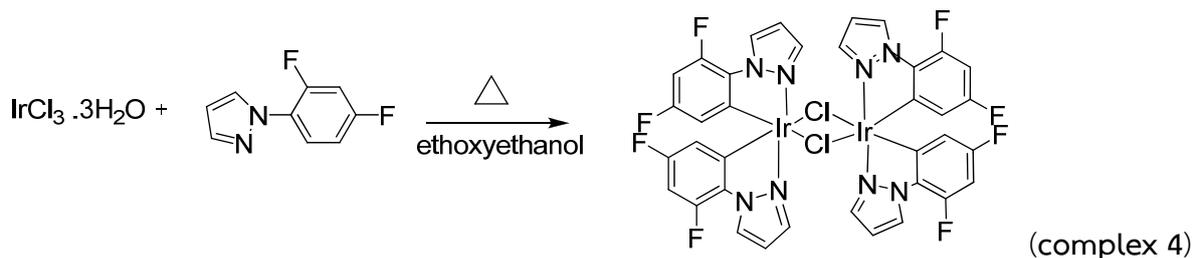
ซึ่ง Iridium tri-chloride hydrate (0.43g, 1.24 mmol) และ 2-(thiophen-2'-yl)-pyridine (0.60g, 3.73mmol) ลงในขวดก้นกลม ขนาด 100 ml ละลายด้วย 2-ethoxyethanol 25 ml และน้ำ DI 6 ml ทำการ degas ภายใต้สภาวะลูกโป่ง  $\text{N}_2$  3 ครั้ง รีฟลักซ์ของผสมที่อุณหภูมิ  $120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เกิดเป็นตะกอนสีส้มป่นที่ไวที่อุณหภูมิห้อง กรองตะกอนด้วย glass filter ล้างตะกอนด้วย ethanol 3-4 ครั้ง จะได้ผลิตภัณฑ์ tetrakis-(2-(thiophen-2'-yl)-pyridine- $\text{C}^{5'}$ ,N)-( $\mu$ -dichloro) diiridium (complex 2) มีลักษณะเป็นตะกอนสีส้ม (0.47g, 35%);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.98 (d,  $J = 11.4$  Hz, 1H), 7.61 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.06 (d,  $J = 4.8$  Hz, 1H), 6.61 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H), 5.92 (d,  $J = 4.8$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.7, 145.38, 143.7, 136.1, 130.6, 129.1, 123.6, 122.1, 121.2, 118.4.

### 3.3. tetrakis-(2-(2',4'-difluorophenyl)-pyridine- $\text{C}^{6'}$ ,N)-( $\mu$ -dichloro) diiridium (complex 3)



ใช้ iridium(III)chloride trihydrate ( 0.37 g , 1.05 mmol ) และ 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine ( 0.60 g , 3.14 mmol ) ละลายด้วย 2- ethoxyethanol 26 และน้ำ DI 6 ml จะได้ผลิตภัณฑ์ tetrakis-(2-(2',4'-difluorophenyl)-pyridine- $\text{C}^{6'}$ ,N)-( $\mu$ -dichloro)diiridium มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน (0.13 g, 15 %);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.12 (d,  $J = 5.2$  Hz, 1H), 8.31 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.83 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 6.83 (t,  $J = 6.2$  Hz, 1H), 6.41 – 6.25 (m, 1H), 5.29 (dd,  $J = 9.1, 2.2$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.36, 165.28, 164.23, 164.05, 162.21, 162.06, 160.86, 160.66, 158.79, 158.62, 151.32, 147.67, 147.59, 137.52, 127.85, 127.81, 127.78, 122.92, 122.54, 112.84, 112.76, 112.60, 112.52, 98.53, 98.19, 97.84; IR (NaCl) 1162, 1295, 1407, 1479, 1600, 3091  $\text{cm}^{-1}$

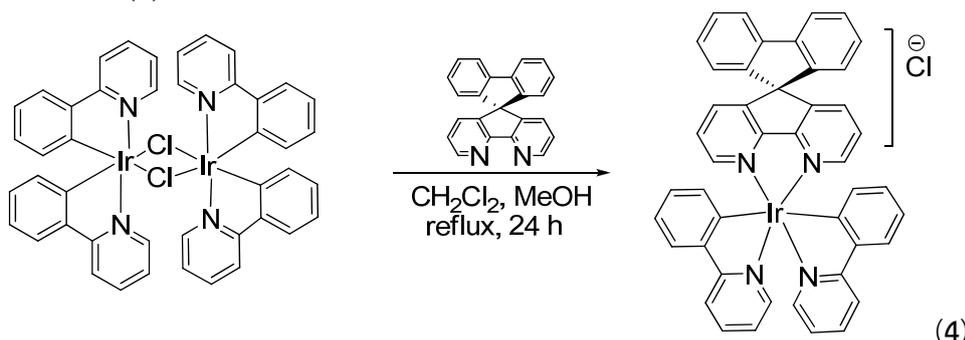
### 3.4 tetrakis-(1-(2',4'-difluoro-phenyl)-1H-pyrazole-C<sup>6'</sup>,N<sup>2'</sup>)-(μ-dichloro) diiridium (complex 4)



ใช้ iridium(III)chloride trihydrate (0.39 g, 1.11 mmol) และ pyrazole (0.60 g, 3.33 mmol) ละลายด้วย 2-ethoxyethanol 26 ml และน้ำ DI 6 ml จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น tetrakis-(1-(2',4'-difluoro-phenyl)-1H-pyrazole-C<sup>6'</sup>,N<sup>2'</sup>)-(μ-dichloro) diiridium มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว (0.39 g, 30%) <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.43 (br, 1H), 7.75 (br, 1H), 7.23 (br, 2H), 6.68 (br, 1H), 6.57 – 6.31 (br, 1H), 5.36 (s, 1H); IR (NaCl) 1258, 1422, 1482, 1606, 3092, cm<sup>-1</sup>

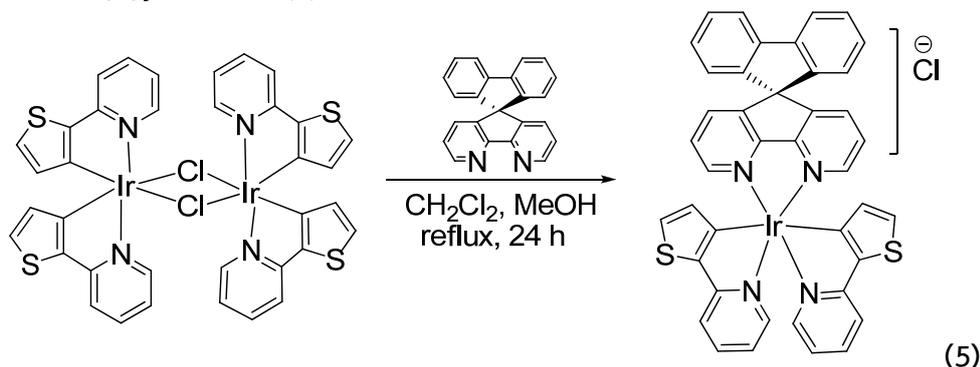
#### 4. สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ โอลิโกเมอร์ ของสารประกอบเชิงซ้อนของอิริเดียม

##### 4.1 {(4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene -N-N')-bis-(2-phenylpyridine C<sup>2'</sup>,N)-iridium(III)} chloride (4)



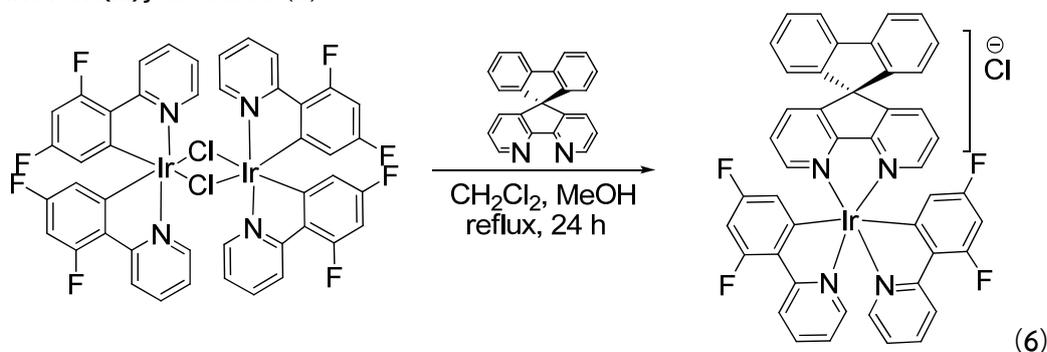
ซึ่ง 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene (0.20 g, 0.63 mmol) และ tetrakis-(2-phenylpyridine-C<sup>2'</sup>,N)-(μ-dichloro) diiridium (0.34 g, 0.32 mmol) ลงในขวดก้นกลม ละลายด้วย dichloromethane 20 ml และ methanol 20 ml ทำการ reflux (ภายใต้สถานะแก๊สไนโตรเจน) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในที่มืด จากนั้นทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และระเหยตัวทำละลายออกโดยใช้ rotary evaporator แยกสารด้วย column chromatography ะด้วย DCM เพื่อทำการกำจัดสารผสมอื่นๆ แล้วทำการเพิ่มความเข้มข้นเป็นตามสารละลายผสม methanol:DCM (1/10 v/v) ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของแข็งสีเหลือง (0.45 g, 83%) <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.04 – 7.86 (m, 4H), 7.73 (dd, *J* = 12.3, 6.2 Hz, 2H), 7.59 – 7.40 (m, 3H), 7.32 (t, *J* = 5.9 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.06 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 6.96 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.68 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.44 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 167.97, 161.75, 149.15, 148.74, 144.18, 143.88, 143.73, 142.01, 141.44, 138.75, 134.82, 132.01, 130.64, 129.75, 128.80, 128.63, 124.61, 123.79, 123.62, 123.07, 121.14, 119.73; IR (NaCl) 1419, 1477, 1607, 3068 cm<sup>-1</sup>

4.2 {(4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene -N-N')-bis-(2-thiophen-2'-yl-pyridine C<sup>5'</sup>,N)-iridium(III)} chloride (5)



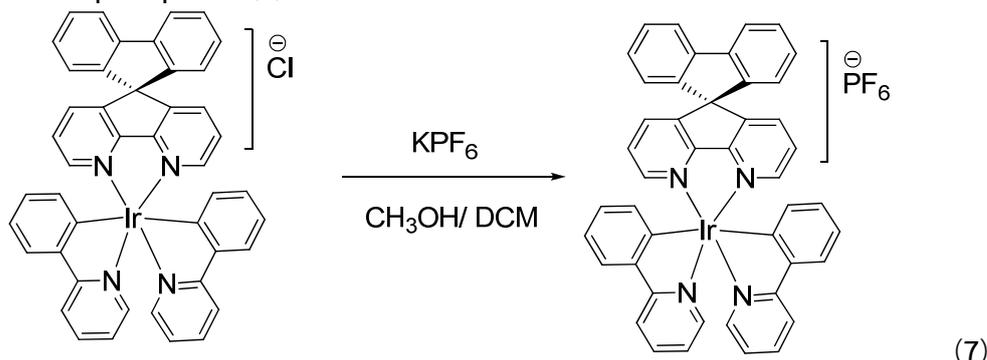
ทำการทดลองเหมือนการทดลองข้อ 3.1 โดยซึ่ง 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene (0.08 g, 0.25 mmol) และซึ่ง tetrakis-(2-(thiophen-2'-yl)-pyridine-C<sup>5'</sup>,N)-(μ-dichloro) diiridium (0.14 g, 0.13 mmol) ละลายด้วย dichloromethane 10 ml และ methanol 10 ml หลังจากทำการแยกด้วยคอลัมน์ได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีสีส้ม (0.22 g, 97 %), <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.82 (ddd, *J* = 20.8, 15.6, 6.2 Hz, 4H), 7.62 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.53 – 7.38 (m, 3H), 7.26 – 7.14 (m, 1H), 7.14 – 7.07 (m, 1H), 6.67 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.41 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 164.27, 161.87, 152.64, 150.35, 149.51, 149.11, 145.84, 143.62, 142.05, 141.27, 139.13, 136.92, 134.92, 131.81, 130.67, 130.12, 129.86, 128.94, 128.82, 128.43, 128.13, 123.83, 123.74, 121.24, 120.93, 118.58; IR (NaCl) 1473, 1605, 2938 cm<sup>-1</sup>

4.3 {(4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene -N-N')-bis-(2-(2',4'-difluorophenyl)-pyridine C<sup>6'</sup>,N)-iridium(III)} chloride (6)



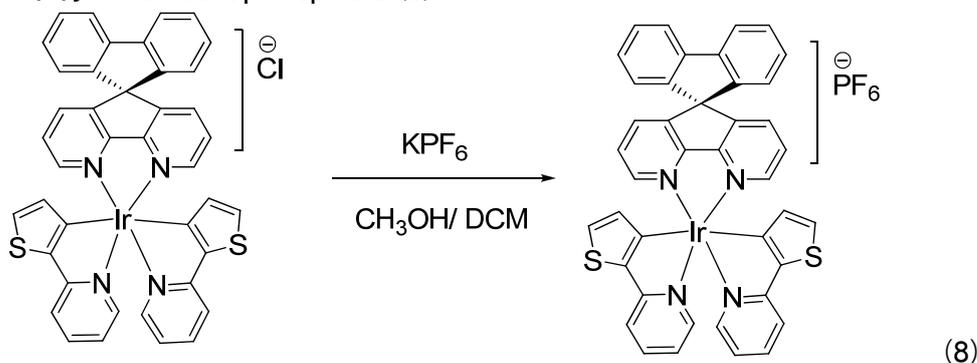
ทำการทดลองเหมือนการทดลองข้อ 3.1 โดยซึ่ง 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene (0.08 g, 0.25 mmol) และซึ่ง tetrakis-(2-(2',4'-difluorophenyl)-pyridine-C<sup>6'</sup>,N)-(μ-dichloro) diiridium (0.16 g, 0.13 mmol) ละลายด้วย dichloromethane 10 ml และ methanol 10 ml หลังจากทำการแยกด้วยคอลัมน์ได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีสีเหลืองอ่อน (0.20 g, 82 %); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.36 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 7.92 (dd, *J* = 18.7, 7.8 Hz, 3H), 7.78 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H), 7.67 – 7.57 (m, 1H), 7.51 – 7.34 (m, 3H), 7.22 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 6.72 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.65 – 6.53 (m, 1H), 5.81 (dd, *J* = 8.2, 1.9 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.27, 164.44, 162.72, 161.61, 150.29, 149.64, 148.44, 147.56, 144.02, 141.98, 141.19, 139.79, 135.57, 131.80, 129.73, 129.13, 128.95, 128.37, 128.08, 124.34, 123.80, 123.50, 121.08, 120.37, 114.62, 114.21, 100.03, 99.57, 99.24; IR (NaCl) 1428, 1597, 2932 cm<sup>-1</sup>.

4.4 {(4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene -N-N')-bis-(2-phenylpyridine C<sup>2'</sup>,N)-iridium(III)} hexafluorophosphate (7)



ซึ่ง สารเชิงซ้อน 4 (0.20 g, 0.23 mmol) และ KPF<sub>6</sub> (0.63 g) ลงในขวดก้นกลม ละลายด้วย dichloromethane 10 ml และ methanol 10 ml ทำการกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามด้วยกรองส่วนที่ไม่ละลาย ระเหยตัวทำละลายออกโดยใช้ rotary evaporator แยกสารด้วย column chromatography ะด้วย DCM เพื่อทำการกำจัดสารผสมอื่นๆ แล้วทำการเพิ่มความเข้มข้นเป็นตามสารละลายผสม methanol:DCM (1/10 v/v) ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของแข็งสีเหลือง (0.19 g, 87 %), <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.01 – 7.79 (m, 4H), 7.69 (dd, *J* = 9.1, 5.9 Hz, 2H), 7.45 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.34 – 7.17 (m, 4H), 7.00 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.91 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.67 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.43 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 167.75, 161.71, 149.12, 148.63, 144.24, 144.00, 143.64, 141.93, 141.46, 138.78, 134.61, 132.03, 130.52, 129.70, 128.89, 128.26, 124.53, 123.87, 123.74, 122.96, 121.00, 119.71, 66.79; Ms (ES<sup>+</sup>): *m/z*(%) 819.2100 (M<sup>+</sup>-PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, 100).

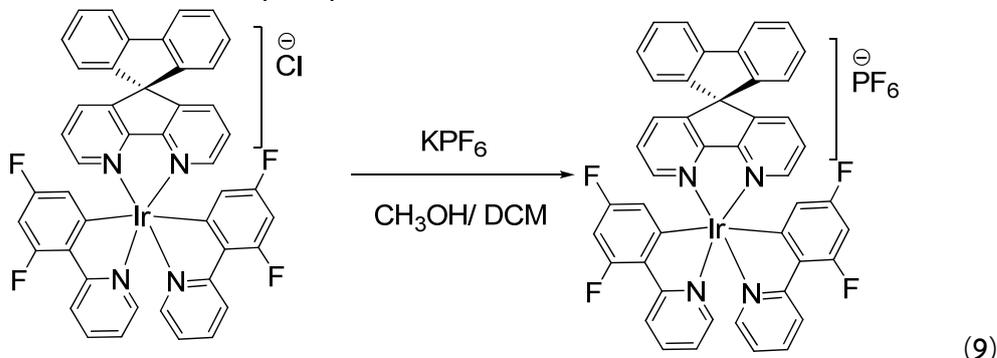
4.5 {(4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene -N-N')-bis-(2-thiophen-2'-yl-pyridine C<sup>5'</sup>,N)-iridium(III)} hexafluorophosphate (8)



ซึ่ง สารเชิงซ้อน 5 (0.85 g, 0.23 mmol) และ KPF<sub>6</sub> (0.65 g) ลงในขวดก้นกลม ละลายด้วย dichloromethane 10 ml และ methanol 10 ml ทำการกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามด้วยกรองส่วนที่ไม่ละลาย ระเหยตัวทำละลายออกโดยใช้ rotary evaporator แยกสารด้วย column chromatography ะด้วย DCM เพื่อทำการกำจัดสารผสมอื่นๆ แล้วทำการเพิ่มความเข้มข้นเป็นตามสารละลายผสม methanol:DCM (1/10 v/v) ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของแข็งสีส้ม (0.16 g, 73 %), <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.90 – 7.81 (m, 2H), 7.73 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.59 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.51 – 7.35 (m, 4H), 7.21 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.09 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H), 6.68 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.42 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 164.18, 161.87, 149.74, 149.04, 145.76, 143.57, 141.99, 141.36,

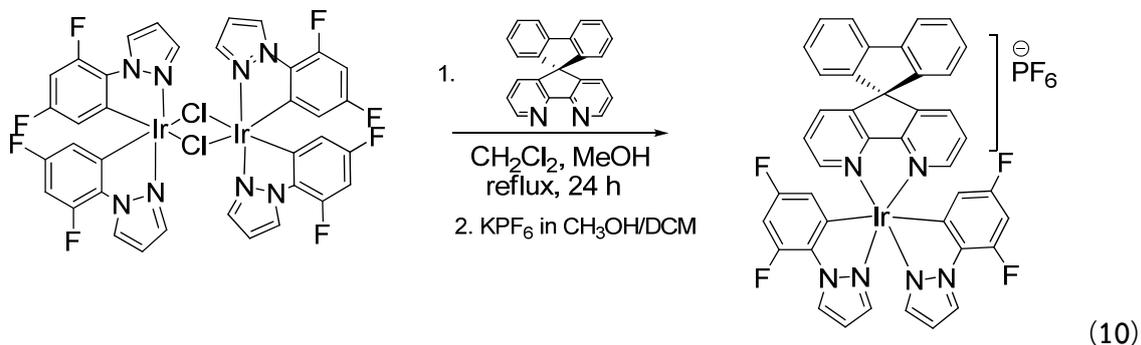
139.02, 136.97, 134.72, 130.68, 129.83, 129.68, 128.86, 128.38, 123.84, 121.02, 120.93, 118.32, 66.97.

3.6 {(4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene -N-N')-bis-(2-(2',4'-difluorophenyl)-pyridine C<sup>6'</sup>,N)-iridium(III)} hexafluorophosphate (9)



ซึ่ง สารเชิงซ้อน 6 (0.20 g, 0.23 mmol) และ KPF<sub>6</sub> (0.63 g) ลงในขวดก้นกลม ละลายด้วย dichloromethane 10 ml และ methanol 10 ml ทำการกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามด้วยกรองส่วนที่ไม่ละลาย ระเหยตัวทำละลายออกโดยใช้ rotary evaporator แยกสารด้วย column chromatography ะด้วย DCM เพื่อทำการกำจัดสารผสมอื่นๆ แล้วทำการเพิ่มความเข้มข้นเป็นตามสารละลายผสม methanol:DCM (1/10 v/v) ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของแข็งสีเหลือง (0.16 g, 69 %), <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.35 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.89 (dd, *J* = 13.8, 6.6 Hz, 3H), 7.78 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 7.39 (dd, *J* = 17.3, 9.2 Hz, 4H), 7.23 (dd, *J* = 14.5, 7.1 Hz, 1H), 6.69 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.57 (t, *J* = 10.1 Hz, 1H), 5.82 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 164.25 (d, *J* = 6.9 Hz), 163.85 (dd, *J* = 174.1, 12.4 Hz), 161.55, 160.41 (dd, *J* = 176.6, 12.8 Hz), 149.42, 148.46, 147.57 (d, *J* = 7.0 Hz), 144.06, 141.93, 141.09, 139.64, 135.31, 129.74, 128.95, 128.74, 128.00 (dd, *J* = 10.2, 5.8 Hz), 124.27, 123.88, 123.54, 120.95, 114.45 (dd, *J* = 18.2, 2.5 Hz), 99.55 (t, *J* = 26.7 Hz), 67.04; Ms (ES<sup>+</sup>): *m/z*(%) 891.1766 (M<sup>+</sup>-PF<sub>6</sub>, 100).

4.6 {(4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene -N-N')-bis-(2-(2',4'-difluoro-phenyl)-1H-pyrazole-C<sup>6'</sup>,N<sup>2</sup>)-iridium(III)} hexafluorophosphate (10)

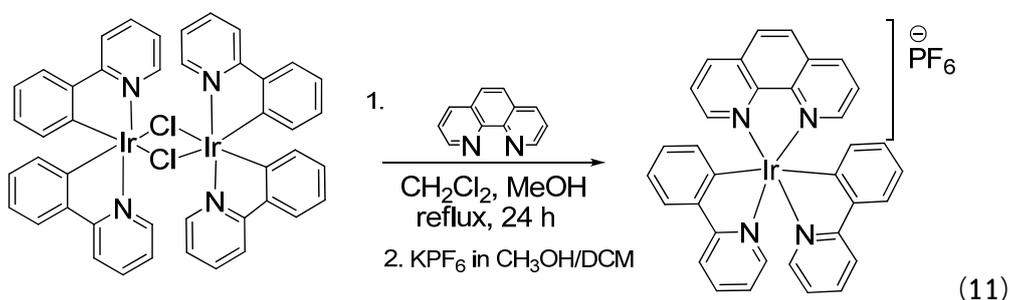


ซึ่ง 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene (0.06 g, 0.183 mmol) และ tetrakis-(2-phenylpyridine-C<sup>2'</sup>,N)-( $\mu$ -dichloro) diiridium (0.105 g, 0.129 mmol) ลงในขวดก้นกลม ละลายด้วย dichloromethane 10 ml และ methanol 10 ml ทำการ reflux (ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในที่มีด จากนั้นทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เติม KPF<sub>6</sub> 0.6 g ทำการกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง กรองของแข็งที่ไม่ละลาย จากนั้นทำการระเหยตัวทำละลายออกโดยใช้ rotary evaporator แยกสารด้วย column chromatography

ชะด้วย DCM เพื่อทำการกำจัดสารผสมอื่นๆ แล้วทำการเพิ่มความเข้มข้นเป็นตามสารละลายผสม methanol:DCM (1/10 v/v) ผลิตรูปแบบที่ได้เป็นของแข็งสีเหลือง (0.11 g, 85 %),  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.42 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 1H), 7.89 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 2H), 7.55 – 7.35 (m, 4H), 7.28 – 7.21 (m, 1H), 6.84 – 6.75 (m, 2H), 6.71 (t,  $J$  = 10.2 Hz, 1H), 5.86 (d,  $J$  = 6.2 Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  162.62 – 162.14 (m), 161.75 – 157.95 (m), 148.84 , 148.84 , 143.74, 141.95, 141.07, 139.05, 135.36 , 131.84, 131.59, 130.55-127.53, 129.76, 129.01, 128.20, 124.03 , 120.90 , 115.85 – 115.31 (m), 110.04 – 109.51 (m), 100.60 – 99.51 (m), 66.69; Ms ( $\text{ES}^+$ ): m/z(%) 869.1676 ( $\text{M}^+$ - $\text{PF}_6$ , 100).

4.7 {(1,10-phenanthroline- $\text{N-N}'$ )-bis-(2-(2',4'-difluoro-phenyl)-1H-pyrazole- $\text{C}^{6'}$ , $\text{N}^2$ )-iridium(III)} $_2$  hexafluorophosphate (11)

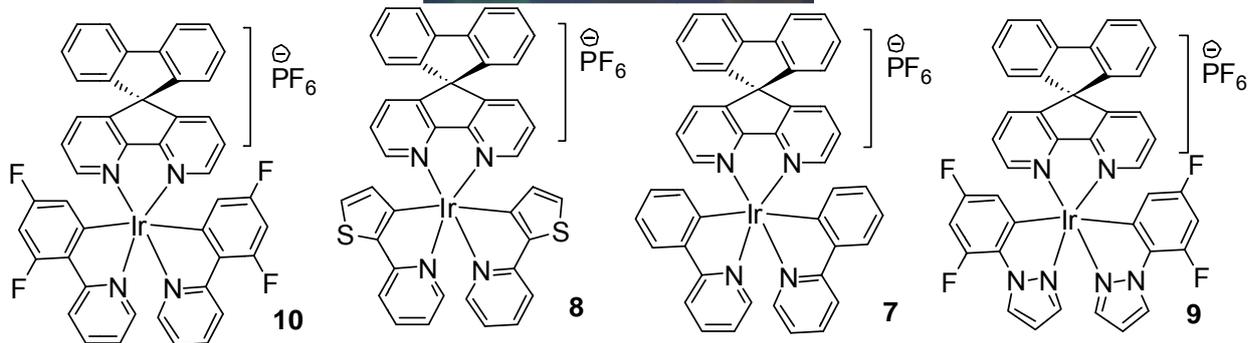
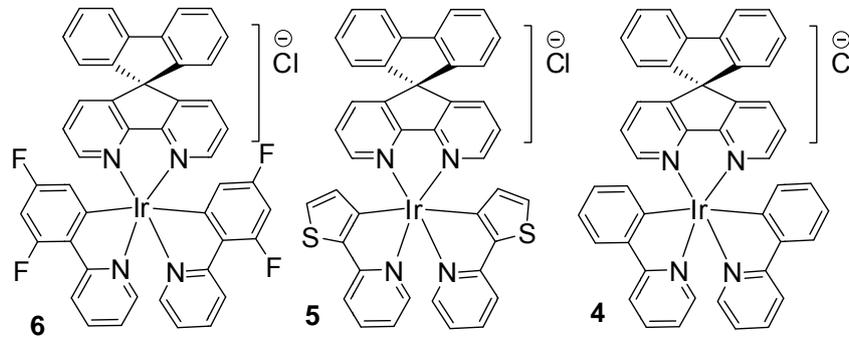
(10)



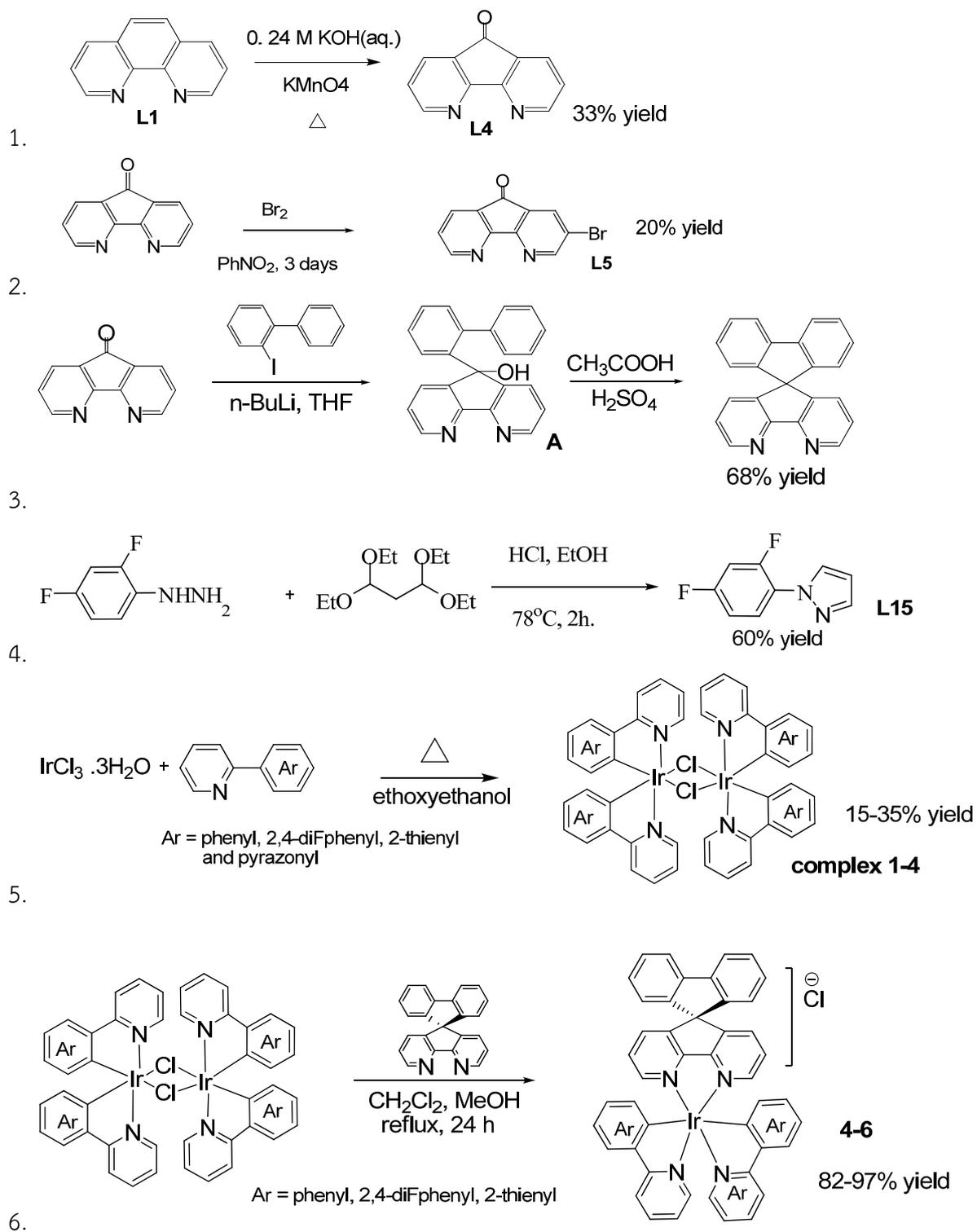
ซึ่ง phenanthroline (0.037 g, 0.18 mmol) และ tetrakis-(2-phenylpyridine- $\text{C}^{2'}$ , $\text{N}$ )-( $\mu$ -dichloro) diiridium (0.10 g, 0.09 mmol) ลงในขวดก้นกลม ละลายด้วย dichloromethane 10 ml และ methanol 10 ml ทำการ reflux (ภายใต้สถานะแก๊สไนโตรเจน) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในที่มืด จากนั้นทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เติม  $\text{KPF}_6$  0.4 g ทำการกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทำการระเหยตัวทำละลายออกโดยใช้ rotary evaporator แยกสารด้วย column chromatography ชะด้วย DCM เพื่อทำการกำจัดสารผสมอื่นๆ แล้วทำการเพิ่มความเข้มข้นเป็นตามสารละลายผสม methanol:DCM (1/10 v/v) ผลิตรูปแบบที่ได้เป็นของแข็งสีเหลือง (0.15 g, 94 %),  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Acetone)  $\delta$  8.90 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 8.51 – 8.32 (m, 2H), 8.23 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 8.07 (dd,  $J$  = 8.2, 5.0 Hz, 1H), 7.90 (dd,  $J$  = 15.7, 7.9 Hz, 2H), 7.67 (d,  $J$  = 5.5 Hz, 1H), 7.07 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 6.96 (dd,  $J$  = 8.7, 4.6 Hz, 2H), 6.45 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Acetone)  $\delta$  167.81, 151.27, 149.87, 149.37, 146.93, 144.29, 138.75, 138.55, 131.79, 131.71, 130.32, 128.45, 126.99, 124.90, 123.43, 122.56, 119.81.

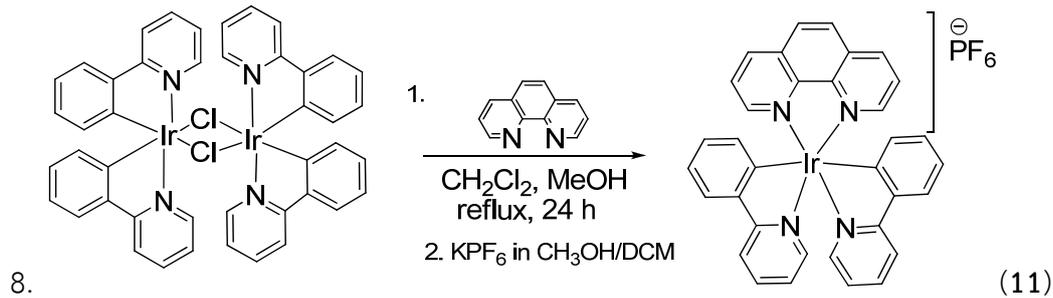
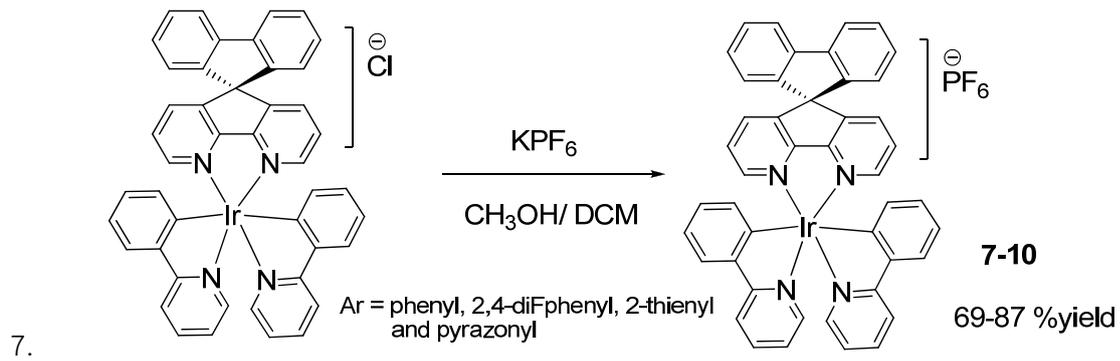
## 6. อภิปรายและวิจารณ์ผล

กลุ่มงานวิจัยของเราได้สังเคราะห์โพลิโเมอร์ของโลหะอิริเดียมชนิดมีประจุ 4-11 แล้วเสร็จแล้ว ตั้งรายงานไว้ในข้างต้น โดยจากการศึกษาสมบัติการคายแสงในสารละลายของ DCM ในเบื้องต้นพบว่าการคายแสงเป็นสีต่างๆเป็นดังภาพด้านล่าง ดังที่มีกลุ่มงานวิจัยรายงานไว้ในบทนำและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ทำให้เป็นที่น่าสนใจในการศึกษาสมบัติการคายแสงด้วยไฟฟ้าต่อไป



## 7. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ





สารโพลิโกเมอร์ของโลหะอิริเดียมชนิดมีประจุ 7-11 จะนำไปศึกษาสมบัติและประสิทธิภาพของการคายแสงด้วยไฟฟ้า (electroluminescent) จากเซลล์ชนิดที่เป็น “เซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง” (solid-state light-emitting electrochemical cells ; LECs) โดยชั้นสารเรืองแสงจะถูกเคลือบโดยเทคนิค spinning coating ทำให้ได้ชั้นของสารเรืองแสงเพียงชั้นเดียว (single layer device) ที่ประกอบด้วย ITO/charged iridium(III)/ขั้วลบ ต่อไป



## 8. บรรณานุกรม

1. Dedeian, K.; Djurovich, P. I.; Garces, F. O.; Carlson, G.; Watts, R. J. "A new synthetic route to the preparation of a series of strong photoreducing agents: fac-tris-ortho-metalated complexes of iridium(III) with substituted 2-phenylpyridines" *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1685-1687.
2. Yang, C.-H.; Guo, T.-F.; Sun, I. W. "Highly efficient greenish blue-emitting organic diodes based on pyrene derivatives" *J. Lumin.* **2007**, *124*, 93-98.
3. Shaheen, S. E.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; Wang, J. F.; Anderson, J. D.; Mash, E. A.; Lee, P. A.; Armstrong, N. R.; Kawabe, Y. "Energy and charge transfer in organic light-emitting diodes: A soluble quinacridone study" *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 7939-7945.
4. Savvate'ev, V.; Friedl, J. H.; Zou, L.; Shinar, J.; Christensen, K.; Oldham, W.; Rothberg, L. J.; Chen-Esterlit, Z.; Kopelman, R. "Nanosecond transients in the electroluminescence from multilayer blue organic light-emitting devices based on 4,4'-bis(2,2'-diphenyl vinyl)-1,1'-biphenyl" *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1501-1503.
5. Kim, D.-H.; Choi, D. H.; Park, J. J.; Lee, S. T.; Kwon, J. H. "Novel Green Small-molecule Host Materials for Solution-processed Organic Light-emitting Diodes" *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1150-1151.
6. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. "Organic electroluminescent diodes" *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
7. Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4-6.
8. Cleave, V.; Yahiolglu, G.; Barny, P. L.; Friend, R. H.; Tessler, N. "Harvesting Singlet and Triplet Energy in Polymer LEDs" *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 285-288.
9. Lee, J. K.; Yoo, D. S.; Handy, E. S.; Rubner, M. F. "Thin film light emitting devices from an electroluminescent ruthenium complex" *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1686-1688.
10. Zhang, Q.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. "Highly Efficient Electroluminescence from Green-Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Cu<sup>+</sup> Complexes" *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1203-1208.
11. Kido, J.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K. "Bright blue electroluminescence from poly(N-vinylcarbazole)" *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2627-2629.
12. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. "Light-emitting diodes based on conjugated polymers" *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
13. Janietz, S.; Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Giebeler, C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. "Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene)" *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2453-2455.

14. Remmers, M.; Neher, D.; Gruner, J.; Friend, R. H.; Gelinck, G. H.; Warman, J. M.; Quattrocchi, C.; dos Santos, D. A.; Bredas, J.-L. "The Optical, Electronic, and Electroluminescent Properties of Novel Poly(p-phenylene)-Related Polymers" *Macromolecules* **1996**, *29*, 7432-7445.
15. Freeman, A.; Fréchet, J.; Koene, S.; Thompson, M. "Chromophore-labeled dendrimers for use in single-layer light-emitting diodes" *Macromol. Symp.* **2000**, *154*, 163-170.
16. Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. "Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device" *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048-5051.
17. Tamayo, A. B.; Garon, S.; Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I. M.; Bau, R.; Thompson, M. E. "Cationic Bis-cyclometalated Iridium(III) Diimine Complexes and Their Use in Efficient Blue, Green, and Red Electroluminescent Devices" *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8723-8732.
18. Nazeeruddin, M. K.; Wegh, R. T.; Zhou, Z.; Klein, C.; Wang, Q.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Grätzel, M. "Efficient Green-Blue-Light-Emitting Cationic Iridium Complex for Light-Emitting Electrochemical Cells" *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9245-9250.
19. De Angelis, F.; Fantacci, S.; Evans, N.; Klein, C.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Kalyanasundaram, K.; Bolink, H. J.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. "Controlling Phosphorescence Color and Quantum Yields in Cationic Iridium Complexes: A Combined Experimental and Theoretical Study" *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5989-6001.
20. Costa, R. D.; Orti, E.; Bolink, H. J.; Graber, S.; Schaffner, S.; Neuburger, M.; Housecroft, C. E.; Constable, E. C. "Archetype Cationic Iridium Complexes and Their Use in Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cells" *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3456-3463.
21. Graber, S.; Doyle, K.; Neuburger, M.; Housecroft, C. E.; Constable, E. C.; Costa, R. n. D.; Orti, E.; Repetto, D.; Bolink, H. J. "A Supramolecularly-Caged Ionic Iridium(III) Complex Yielding Bright and Very Stable Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cells" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14944-14945.
22. He, L.; Qiao, J.; Duan, L.; Dong, G.; Zhang, D.; Wang, L.; Qiu, Y. "Toward Highly Efficient Solid-State White Light-Emitting Electrochemical Cells: Blue-Green to Red Emitting Cationic Iridium Complexes with Imidazole-Type Ancillary Ligands" *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2950-2960.
23. Su, H. C.; Chen, H. F.; Fang, F. C.; Liu, C. C.; Wu, C. C.; Wong, K. T.; Liu, Y. H.; Peng, S. M. "Solid-State White Light-Emitting Electrochemical Cells Using Iridium-Based Cationic Transition Metal Complexes" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3413-3419.
24. Rothe, C.; Chiang, C.-J.; Jankus, V.; Abdullah, K.; Zeng, X.; Jitchati, R.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P. "Ionic Iridium(III) Complexes with Bulky Side Groups for Use in Light Emitting Cells: Reduction of Concentration Quenching" *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2038-2044.

25. He, L.; Duan, L.; Qiao, J.; Dong, G.; Wang, L.; Qiu, Y. "Highly Efficient Blue-Green and White Light-Emitting Electrochemical Cells Based on a Cationic Iridium Complex with a Bulky Side Group" *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3535–3542.
26. Tekin, E.; Holder, E.; Marin, V.; Gans, B.-J. d.; Schubert, U. S. "Ink-Jet Printing of Luminescent Ruthenium- and Iridium-Containing Polymers for Applications in Light-Emitting Devices" *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 293-297.
27. Holder, E.; Marin, V.; Alexeev, A.; Schubert, U. S. "Greenish-yellow-, yellow-, and orange-light-emitting iridium(III) polypyridyl complexes with poly( $\epsilon$ -caprolactone)-bipyridine macroligands" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2765-2776.
28. Holder, E.; Marin, V.; Meier, M. A. R.; Schubert, U. S. "A Novel Light-Emitting Mixed-Ligand Iridium III Complex with a Terpyridine-Poly(ethylene glycol) Macroligand" *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1491-1496.
29. Bernhard, S.; Gao, X.; Malliaras, G. G.; Abruña, H. D. "Efficient Electroluminescent Devices Based on a Chelated Osmium Complex" *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 433-436.
30. Ohsawa, Y.; Sprouse, S.; King, K. A.; DeArmond, M. K.; Hanck, K. W.; Watts, R. J. "Electrochemistry and spectroscopy of ortho-metalated complexes of iridium(III) and rhodium(III)" *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1047-1054.
31. Zeng, X.; Tavasli, M.; Perepichka, I. F.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Chiang, C.-J.; Rothe, C.; Monkman, A. P. "Cationic Bis-cyclometallated Iridium(III) Phenanthroline Complexes with Pendant Fluorenyl Substituents: Synthesis, Redox, Photophysical Properties and Light-Emitting Cells" *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 933-943.
32. Tzalis, D.; Tor, Y.; Salvatorre, F.; Jay Siegel, S. "Simple one-step synthesis of 3-bromo- and 3,8-dibromo-1,10-phenanthroline: Fundamental building blocks in the design of metal chelates" *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3489-3490.
33. Wong, K.-T.; Chen, R.-T.; Fang, F.-C.; Wu, C.-c.; Lin, Y.-T. "4,5-Diazafluorene-Incorporated Ter(9,9-diarylfluorene): A Novel Molecular Doping Strategy for Improving the Electron Injection Property of a Highly Efficient OLED Blue Emitter" *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1979-1982.
34. Finar, I. L.; Rackham, D. M. "Spectroscopic Studies of Some 1 - Phenylpyrazole Derivatives" *J. Chem. Soc. B* **1968**, 211-214.
35. Pei, Q.; Yang, Yu, G.; Zhang, C.; Heeger, A. J. "Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells: In Situ Formation of a Light-Emitting p-n Junction" *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3922-3929.
36. Zhao, Q.; Liu, S.-J.; Huang, W. "Promising Optoelectronic Materials: Polymers Containing Phosphorescent Iridium III Complexes" *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 794-807.
37. Chen, X.; Liao, J. L.; Liang, Y.; Ahmed, M. O.; Tseng, H. E.; Chen, S. A. "High-Efficiency Red-Light Emission from Polyfluorenes Grafted with Cyclometalated Iridium Complexes and Charge Transport Moiety" *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 636-637.

38. Ying, L.; Zou, J.; Zhang, A.; Chen, B.; Yang, W.; Cao, Y. "Novel orange-red light-emitting polymers with cyclometalated iridium complex grafted in alkyl chain" *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2727-2734.
39. Jiang, J.; Jiang, C.; Yang, W.; Zhen, H.; Huang, F.; Cao, Y. "High-Efficiency Electrophosphorescent Fluorene-alt-carbazole Copolymers N-Grafted with Cyclometalated Ir Complexes" *Macromolecules* **2005**, *38*, 4072-4080.
40. Du, B.; Wang, L.; Wu, H.; Yang, W.; Zhang, Y.; Liu, R.; Sun, M.; Peng, J.; Cao, Y. "High-Efficiency Electrophosphorescent Copolymers Containing Charged Iridium Complexes in the Side Chains" *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7432-7442.
41. Guan, R.; Xu, Y.; Ying, L.; Yang, W.; Wu, H.; Chen, Q.; Cao, Y. "Novel green-light-emitting hyperbranched polymers with iridium complex as core and 3,6-carbazole-co-2,6-pyridine unit as branch" *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 531-537.
42. Zhen, H.; Luo, C.; Yang, W.; Song, W.; Du, B.; Jiang, J.; Jiang, C.; Zhang, Y.; Cao, Y. "Electrophosphorescent Chelating Copolymers Based on Linkage Isomers of Naphthylpyridine-Iridium Complexes with Fluorene" *Macromolecules* **2006**, *39*, 1693-1700.
43. Christoph, U.; Caglar Remzi, B.; Andreas, W.; Dirk, V.; Ulrich, S. S. "Copolymers Containing Phosphorescent Iridium(III) Complexes Obtained by Free and Controlled Radical Polymerization Techniques" *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1919-1925.
44. Ulbricht, C.; Becer, C. R.; Winter, A.; Schubert, U. S. "RAFT Polymerization Meets Coordination Chemistry: Synthesis of a Polymer-Based Iridium(III) Emitter" *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 827-833.
45. Junji, S.; Matthias, R.; Gerhard, W.; Schlüter, A. D. "Suzuki Polycondensation: Polyarylenes à la Carte" *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 653-687.
46. Langecker, J.; Rehahn, M. "Iridium-Functionalized Polyfluorenes: Advantages and Limitations of the Suzuki and Yamamoto Approaches" *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 258-271.

## ชื่อแผนงานวิจัยที่ 2

(ภาษาไทย) การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์โพลิเมอร์ของโลหะอิริเดียมมีประจุชนิดใหม่เพื่อใช้เป็นไดโอดเรืองแสงอินทรีย์

(ภาษาอังกฤษ) การพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์จากโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุโดยใช้เซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปี 2554 จำนวนเงิน 488,000 บาท

ระยะเวลาการวิจัย 1 ปี

เริ่มทำการวิจัยเมื่อ กันยายน 2554 ถึง กันยายน 2555

รายนามคณะผู้วิจัย พร้อมทั้งหน่วยงานที่สังกัดและหมายเลขโทรศัพท์

1. ดร. รุกเกียรติ จิตคติ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 353400 ต่อ 4566 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: rukkiat\_j@hotmail.com

2. ดร. ทวีศักดิ์ สูดยอดสุข ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4480 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: tsudyoadsuk@yahoo.com

### บทคัดย่อ

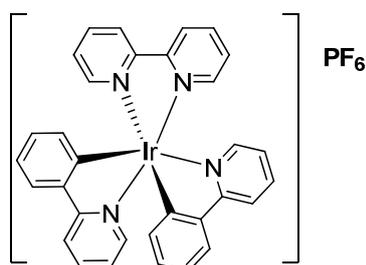
แผนงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์  $N^+N^-$  มอนอเมอร์ 4 โครงสร้าง และ สารเชิงซ้อนของโลหะอิริเดียมมอนอเมอร์จำนวน 2 โครงสร้าง สารทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดถูกนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ทางด้านโครงสร้างโดยเทคนิค  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, อินฟราเรด และวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล โดยสารมอนอเมอร์ทั้ง 6 ตัวจะนำไปทำปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไรเซชัน เป็นโพลิเมอร์ของสารเชิงซ้อนของโลหะอิริเดียมชนิดมีประจุเพื่อศึกษาสมบัติการเปล่งแสงด้วยไฟฟ้าในอนาคตต่อไป

### Abstract

This project, we successfully synthesized 2 structures of  $N^+N^-$  oligomer and 4 structures of charged iridium monomers. All the compounds were characterized by  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, infrared (IR) and mass spectroscopy techniques which the monomer will be synthesized charged iridium polymer and studied the electroluminescent in the future.

## 2. บทนำ

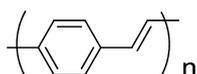
จากโครงสร้างของสารเชิงซ้อนอริเดียมข้างต้น โมเลกุลประกอบด้วยโลหะอริเดียมที่มีประจุเป็น +3; Ir(III) และมีโมเลกุลของอนุพันธ์ของพีนิด ไพรีดีน (phenyl pyridine; ppy) ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ (ligand) จำนวนสามลิแกนด์ที่มีประจุลบที่คาร์บอนของวงพีนิด ทำให้สารกลุ่มนี้มีประจุรวมเป็นศูนย์ เรียกว่า โมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียมชนิดเป็นกลาง (neutral iridium complex) กลุ่มงานวิจัยของ Watts ได้ทำการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของ  $\text{Ir(ppy)}_3$  เป็น  $\text{Ir(ppy)}_2(\text{bpy})\text{PF}_6$  (bpy คือ ไบไพรีดีน (bipyridine)) ซึ่งโครงสร้างแสดงในรูปที่ 38 สารกลุ่มนี้จะมีลักษณะที่แตกต่างไปจากโมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียมชนิดเป็นกลาง คือมีประจุรวมเป็นบวก จึงเรียกว่า โมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียมชนิดประจุบวก (cationic iridium complex) และมี counter ion เป็น  $\text{PF}_6$  ซึ่งสารกลุ่มนี้จะเป็นโมเลกุลเป้าหมายของงานวิจัยนี้ โดยจะทำการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางการคายแสง โดยไฟฟ้า (electroluminescence)



**Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)PF<sub>6</sub>**

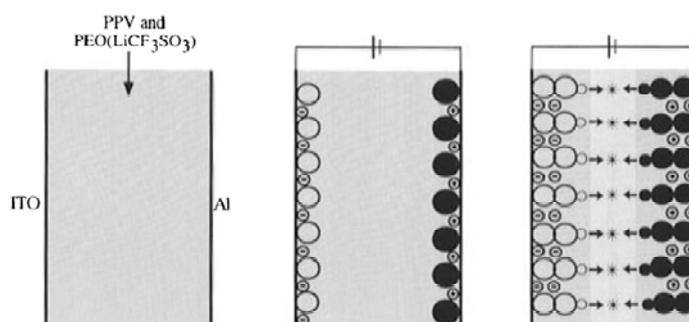
รูปที่ 38. โครงสร้าง  $\text{Ir(ppy)}_2(\text{bpy})\text{PF}_6$  โมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียม (III) ที่มีประจุเป็นบวก

อย่างไรก็ตามสารเรืองแสงที่ได้รับความสนใจในปัจจุบันควบคู่กับสารเรืองแสงประเภทโลหะกึ่งอินทรีย์ได้แก่ สารโพลิเมอร์ (polymer) โดยโพลิเมอร์ตัวแรกที่ถูกรายงาน และนำมาเป็นไดโอดเรืองแสง คือ poly (p-phenyl vinylene) จากกลุ่มงานวิจัยจากประเทศอังกฤษ<sup>11</sup> (ดังรูปที่ 28)



รูปที่ 39. โครงสร้าง poly (p-phenyl vinylene)

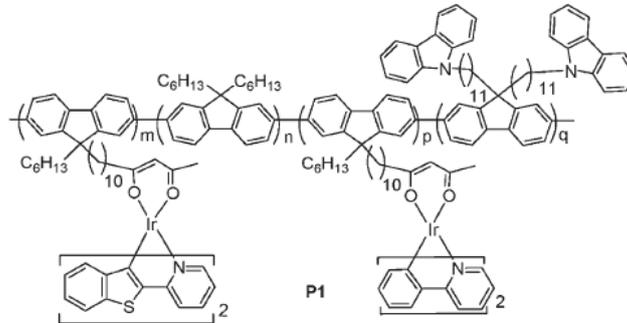
หลังจากนั้นไม่นานก็มีการค้นพบ poly(1,4-phenylenevinylene) (PPV) ผสม poly(ethylene oxide) (PEO) สามารถนำมาใช้เป็นไดโอดเรืองแสงที่มีหลักการเป็นแบบ p-n Junction ซึ่งหลักการนี้ถูกเรียกชื่อใหม่ว่าเซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง (solid-state light-emitting electrochemical cells; LECs)<sup>35</sup>



รูปที่ 40. หลักการทำงานของเซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง

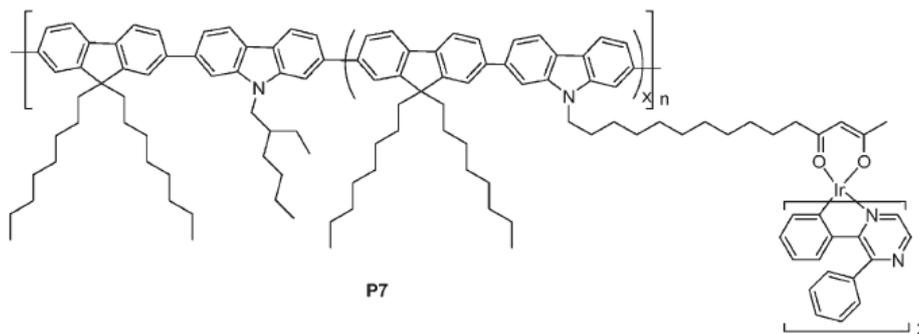
### 3. การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

ในช่วง 2-3 ปีที่ผ่านมา มีการศึกษาและรายงานสารเรืองแสงในอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงที่เป็นสารเชิงซ้อนอิริเดียมที่มีโพลิเมอร์เป็นองค์ประกอบร่วม ดังตัวอย่างต่อไปนี้<sup>36</sup> กลุ่มงานวิจัยของ Chen<sup>37</sup> พบว่าโพลิเมอร์ P1 (รูปที่ 41) เรืองแสงสีแดง ที่มีประสิทธิภาพ 2.8 cd/A ที่ศักย์ไฟฟ้า 7 V



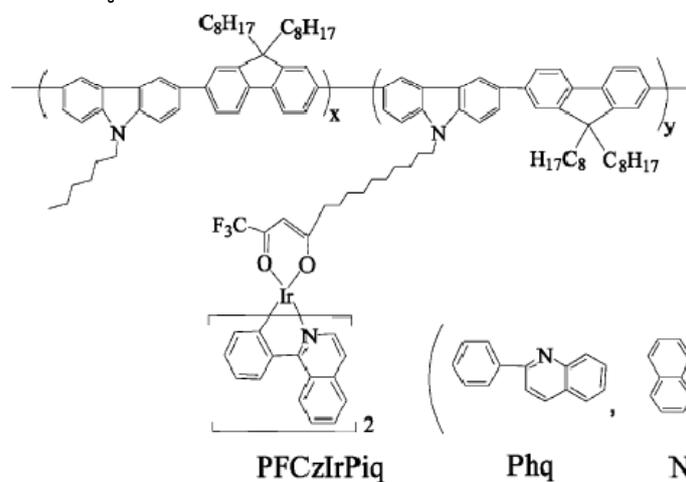
รูปที่ 41. โครงสร้างโพลิเมอร์ของโลหะอิริเดียม โดยกลุ่มงานวิจัย Chen

นอกจากนี้กลุ่มงานวิจัยของ Yang พบว่าโพลิเมอร์ P7 (รูปที่ 42) ให้แสงสีแดงที่มีประสิทธิภาพ 2.3 cd/A<sup>38</sup>



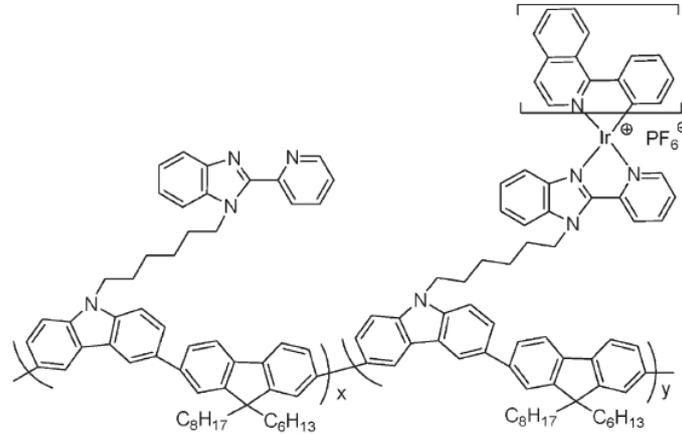
รูปที่ 42. โครงสร้างโพลิเมอร์ของโลหะอิริเดียม โดยกลุ่มงานวิจัย Yang

โพลิเมอร์ผสมระหว่าง carbazole และ fluorene ที่มีหมู่แทนที่เป็นสารเชิงซ้อนอิริเดียมดังรูปที่ 43 ให้ external quantum efficiency สูงถึง 4.9%<sup>39</sup>



รูปที่ 43. โครงสร้างโพลิเมอร์ผสมระหว่าง carbazole และ fluorene ของโลหะอิริเดียม

สารโพลิเมอร์ในกลุ่มตัวอย่างข้างต้นเป็นโพลิเมอร์ที่เป็นของสารเชิงซ้อนชนิดที่เป็นกลาง ต่อมากลุ่มงานวิจัย Peng และ Yang<sup>40</sup> จึงได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาโพลิเมอร์ของสารเชิงซ้อนชนิดที่มีประจุ โครงสร้างดังรูปที่ 44 พบว่าให้ external quantum efficiency สูงถึง 7.3% และให้ luminance efficiency 6.9 cd/A

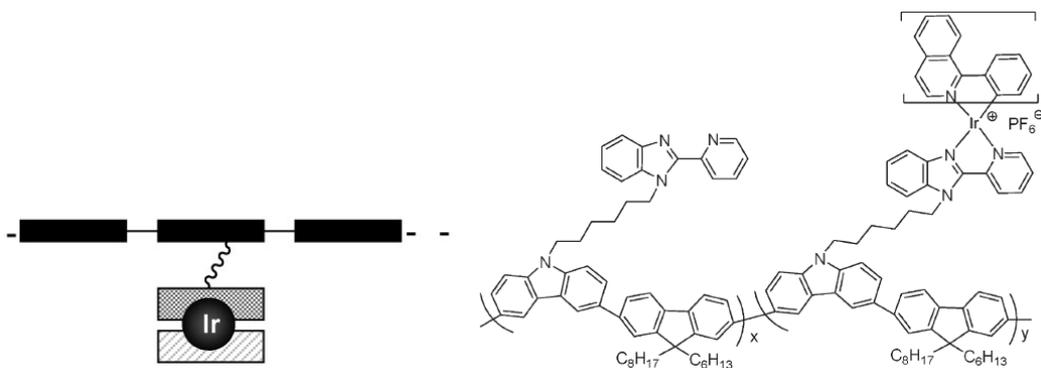


รูปที่ 44. โครงสร้างโพลิเมอร์ของโลหะอิริเดียมชนิดมีประจุ โดยกลุ่มงานวิจัย Yang และ Peng

### 3. การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

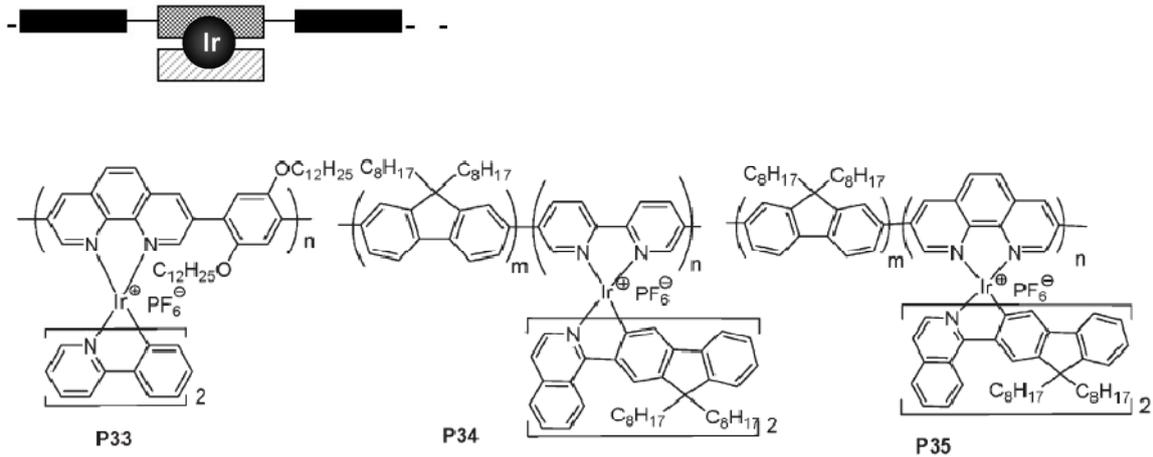
จากโพลิเมอร์ของสารเชิงซ้อนโลหะอิริเดียมเป็นที่นิยมศึกษาอย่างกว้างขวาง ทำให้ปัจจุบันสามารถแบ่งโพลิเมอร์ของสารเชิงซ้อนโลหะอิริเดียม ออกเป็น 3 แบบดังนี้

**แบบที่ 1** โซ่หลักเป็นสารที่มีคอนจูเกต (conjugate main chain) ต่อกับสายโซ่ด้านข้าง (side chain) ที่ไม่มีคอนจูเกต โซ่หลักส่วนใหญ่ที่มักถูกใช้ ได้แก่ carbazole และ fluorene เนื่องจากการสังเคราะห์สามารถทำได้ง่ายโดยใช้ปฏิกิริยา Suzuki reaction หรือ Yamamoto reaction ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป (รูปที่ 45)



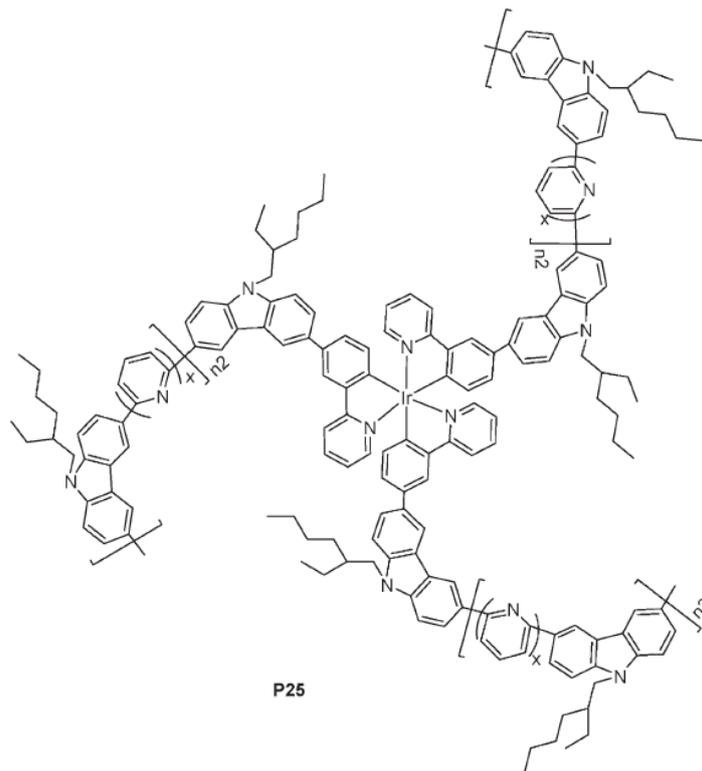
รูปที่ 45. โครงสร้างโพลิเมอร์ในสารเชิงซ้อนประเภทที่ 1

**แบบที่ 2** โซ่หลักเป็นโครงสร้างแบบคอนจูเกตและมีลิแกนด์ของโลหะอิริเดียม โดยโพลิเมอร์กลุ่มนี้จะเป็นสารเป้าหมายของงานวิจัยนี้ การสังเคราะห์สารกลุ่มนี้จะใช้ปฏิกิริยา Suzuki reaction หรือ Yamamoto reaction เช่นเดียวกับการสังเคราะห์แบบที่ 1 แต่พบว่าโมเลกุลของสารกลุ่มนี้จะมีการถ่ายโอนของอิเล็กตรอนได้ง่ายและมากกว่าโพลิเมอร์ประเภทอื่น เนื่องจากสารเชิงซ้อนเข้าไปรวมเป็นโซ่หลักของโมเลกุลด้วย (รูปที่ 46)



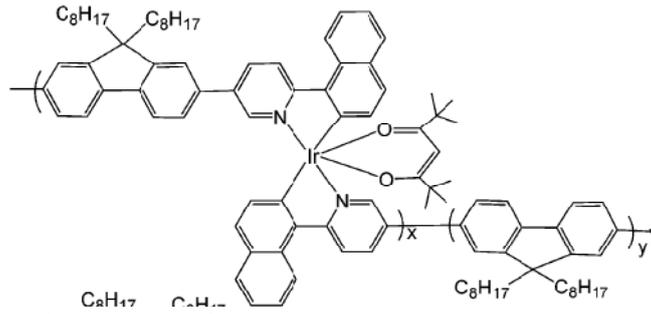
#### รูปที่ 46. โครงสร้างโพลิเมอร์ในสารเชิงซ้อนประเภทที่ 2

สารโพลิเมอร์กลุ่มนี้พบว่าสามารถทำการปรับเปลี่ยนสีของการเรืองแสงด้วยไฟฟ้าได้ดี ต่อมามีการรายงานโดยงานวิจัยของ Wei Yang<sup>41</sup> พบว่าการเรืองแสงสีเขียวของโพลิเมอร์มีค่าสูง โดยให้ external quantum efficiency (QE), luminous efficiency (LE) และ power efficiency (PE) เป็น 13.3%, 30.1 cd/A และ 16.6 Lm/W ที่ 5.6 V ตามลำดับ (รูปที่ 47)



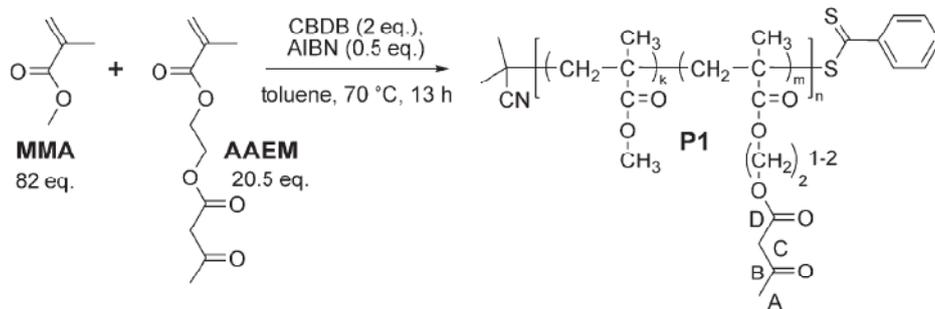
#### รูปที่ 47. โครงสร้างโพลิเมอร์เรืองแสงสีเขียวโดยกลุ่มงานวิจัยของ Wei Yang

ประสิทธิภาพของโพลิเมอร์ (โครงสร้างดังรูปที่ 48)<sup>42</sup> มีการเรืองแสงสีแดง (630 nm) โดยมี external quantum efficiency สูงถึง 6.5%, current density 38 mA/cm<sup>2</sup> และ luminance 926 cd/m<sup>2</sup>



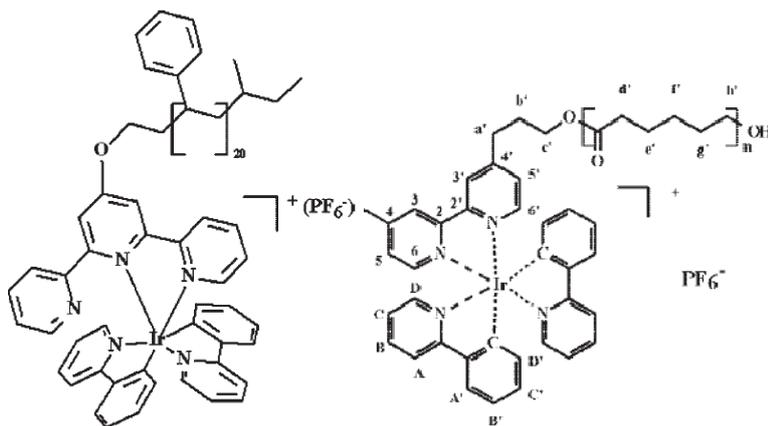
รูปที่ 48. โครงสร้างโพลิเมอร์เรืองแสงสีแดงโดยกลุ่มงานวิจัยของ Wei Yang

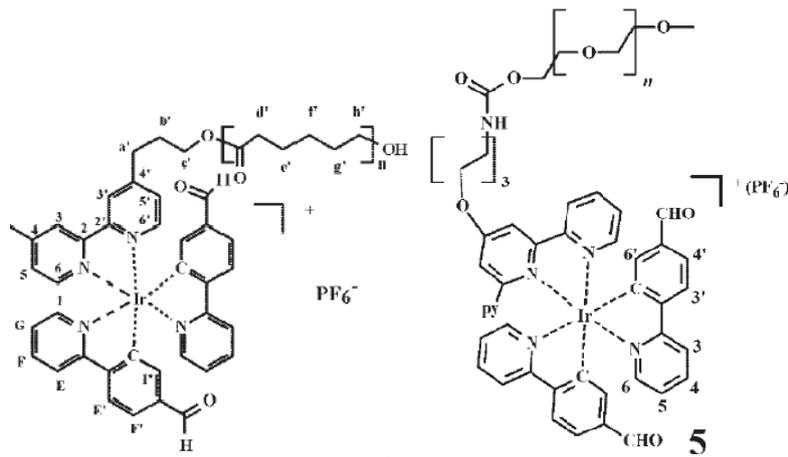
แบบที่ 3 โขหลักเป็นสารที่ไม่มีคอนจูเกตต่อกับสายโซ่ด้านข้างที่ไม่มีคอนจูเกต<sup>26-28</sup> สารกลุ่มนี้จะมีกระบวนการสังเคราะห์ที่แตกต่างออกไปจาก 2 แบบข้างต้น คือใช้ปฏิกิริยาที่เป็นแบบ radical polymerization reaction<sup>43,44</sup> ดังตัวอย่างในรูปที่ 5<sup>44</sup>



รูปที่ 49. การเตรียมโพลิเมอร์ประเภทที่ 3 โดยวิธี Radical polymerization reaction

ตัวอย่างของโพลิเมอร์กลุ่มนี้ได้แก่ (รูปที่ 50)

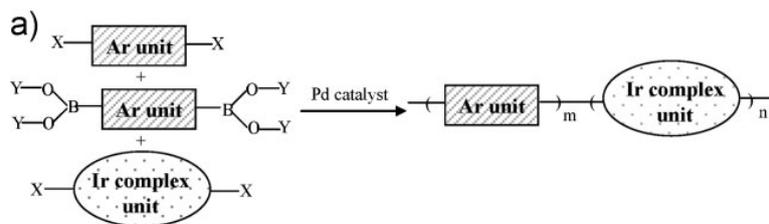
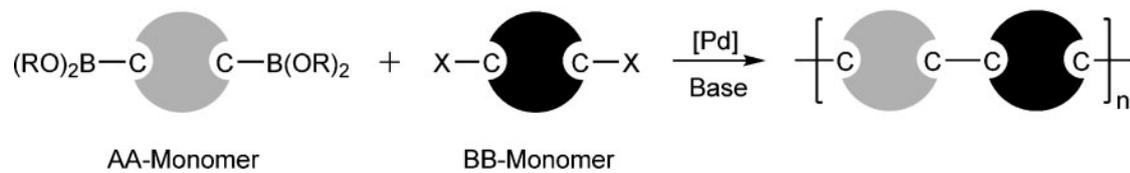




รูปที่ 50. โครงสร้างโพลิเมอร์ในสารเชิงซ้อนประเภทที่ 3

การสังเคราะห์สารเชิงซ้อนอริเดียมในรูปของโพลิเมอร์สามารถสังเคราะห์ได้โดยการใช้ที่โลหะทรานซิชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะทรานซิชันที่นิยมใช้มี 2 ชนิดได้แก่ พาลาเดียม (Pd, Suzuki reaction) และ นิกเกิล (Ni, Yamamoto reaction)

วิธีที่ 1 Suzuki polymerization reaction ปฏิกิริยานี้เป็นการใช้โลหะพาลาเดียมเป็นตัวเร่ง (catalyst) และโมโนเมอร์จะประกอบไปด้วย bis-halo arene และ bis-boronic (acid หรือ ester) arene งานวิจัยนี้จะใช้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โพลิเมอร์แบบนี้ การเตรียมโพลิเมอร์แบบนี้จะเป็นที่นิยมมาก<sup>45</sup> นอกจากนี้ยังสามารถทำได้ทั้งแบบ 2 โมโนเมอร์ (รูปที่ 51 บน) และแบบ 3 โมโนเมอร์ (รูปที่ 51 ล่าง)



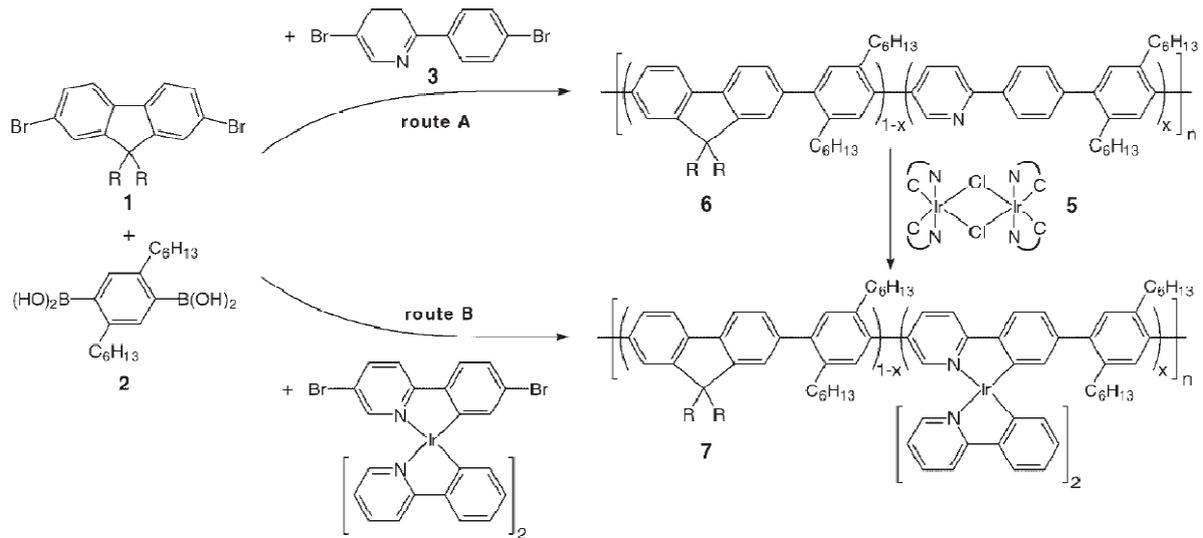
รูปที่ 51. การสังเคราะห์โพลิเมอร์ของโลหะอริเดียมด้วย Suzuki polymerization reaction

จากงานวิจัยของ Rehahn<sup>46</sup> ได้แสดงการสังเคราะห์โพลิเมอร์ของโลหะเชิงซ้อนอริเดียมจากปฏิกิริยา Suzuki ยังสามารถทำได้ 2 แบบ (ในรูปที่ 52) สามารถสรุปได้ดังนี้

**Route A** เป็นการเตรียมโพลิเมอร์จากปฏิกิริยา Suzuki polymerization reaction หลังจากนั้นจึงตามด้วยปฏิกิริยาการเติมสารเชิงซ้อนของโลหะอริเดียม

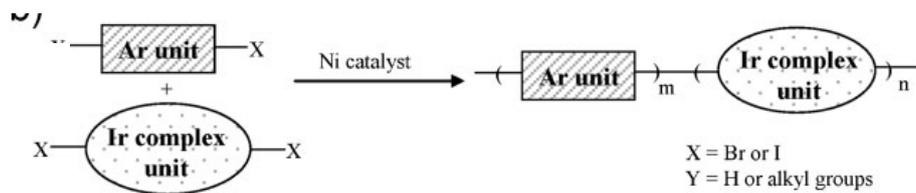
**Route B** เป็นการเตรียมโพลิเมอร์ของโลหะอริเดียมโดยตรงจากปฏิกิริยา Suzuki polymerization reaction ของโมโนเมอร์ที่มีโลหะแล้วได้เป็นผลิตภัณฑ์

โดยงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์โพลิเมอร์ของโลหะเชิงซ้อนอริเดียมชนิดมีประจุ ทั้ง 2 วิธีข้างต้นเพื่อศึกษาประสิทธิภาพเซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง



รูปที่ 52. การสังเคราะห์โพลีเมอร์ของโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมจากปฏิกิริยา Suzuki โดย Rehahn

วิธีที่ 2 Yamamoto polymerization reaction<sup>37,46</sup> ปฏิกิริยาที่ใช้โลหะนิกเกิลเป็นตัวเร่ง (catalyst) และ โมโนเมอร์จะประกอบไปด้วย bis-halo arene ทั้งสองโมเลกุล (รูปที่ 53) แต่ไม่ค่อยได้รับความนิยมเนื่องจาก ราคาของตัวเร่ง Ni(COD)<sub>2</sub> ที่แพง นอกจากนั้นปฏิกิริยายังทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากกว่าปฏิกิริยา Suzuki



รูปที่ 53. การสังเคราะห์โพลีเมอร์ของโลหะอิริเดียมด้วย Yamamoto polymerization reaction

4. ระเบียบวิธีดำเนินการวิจัย

ตารางที่ 2 แผนการดำเนินงานในรอบปี ของแผนงานวิจัยที่ 2

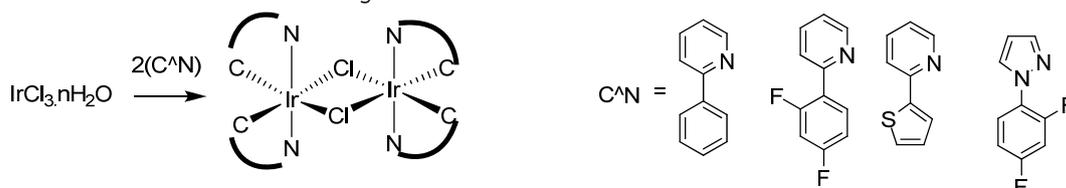
รายการ	ปี 2554				ปี 2555 (โครงการต่อเนื่องปีที่ 2)			
	1-3	4-6	7-9	10-12	13-15	16-18	19-21	22-24
ลงนามข้อตกลง	เดือนที่ 1							
สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ โมโนเมอร์ (M1-M7)*	←		→					
สังเคราะห์ CAN ลิแกนด์*	←	→						
สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ chloro-bridged iridium(III) dimer		←		→				



การสังเคราะห์ fluorene โมโนเมอร์ (M4-M5)<sup>37</sup> จะเริ่มต้นโดย fluorene ทำปฏิกิริยาโบรมิเนชัน จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น bis-bromo-fluorene จากนั้นทำปฏิกิริยา alkylation ให้ผลิตภัณฑ์เป็น M4 และสุดท้ายทำปฏิกิริยากับ Grignard reagent ตามด้วย B(OMe)<sub>3</sub> จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น bis(boronic fluorine) monomer M5 เพื่อเตรียมการสังเคราะห์โพลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา Suzuki polymerization reaction ด้วยโลหะเชิงซ้อนของพาลาเดียม (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

### 3. สังเคราะห์ chloro-bridged iridium(III) dimer

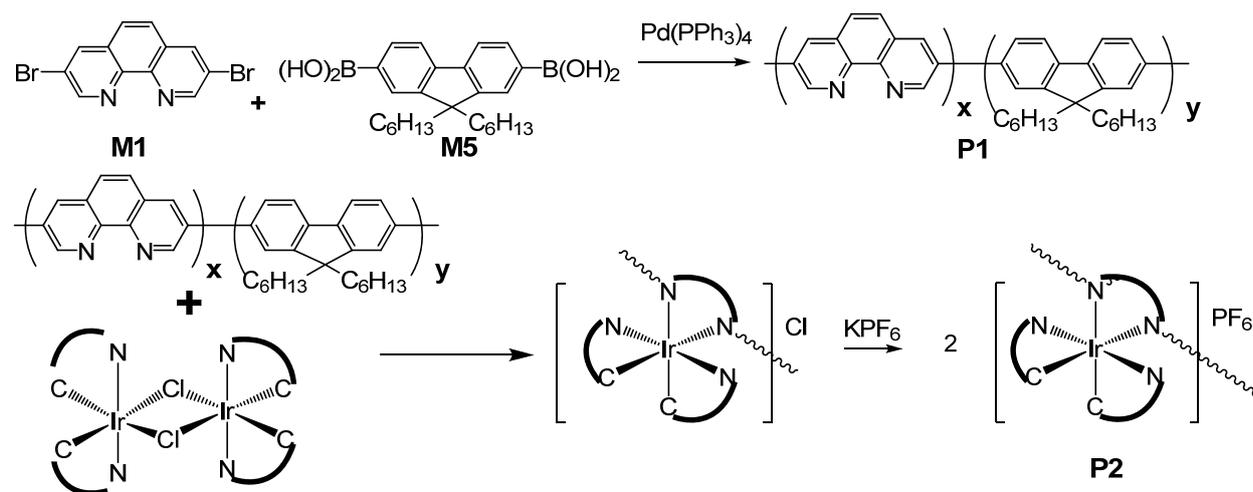
การสังเคราะห์ chloro-bridged iridium(III) dimer จะเป็นการทดลองที่ทำเหมือนกับโครงการย่อยที่ 1



### รูปที่ 56. แผนงานการสังเคราะห์ chloro-bridged iridium(III) dimer

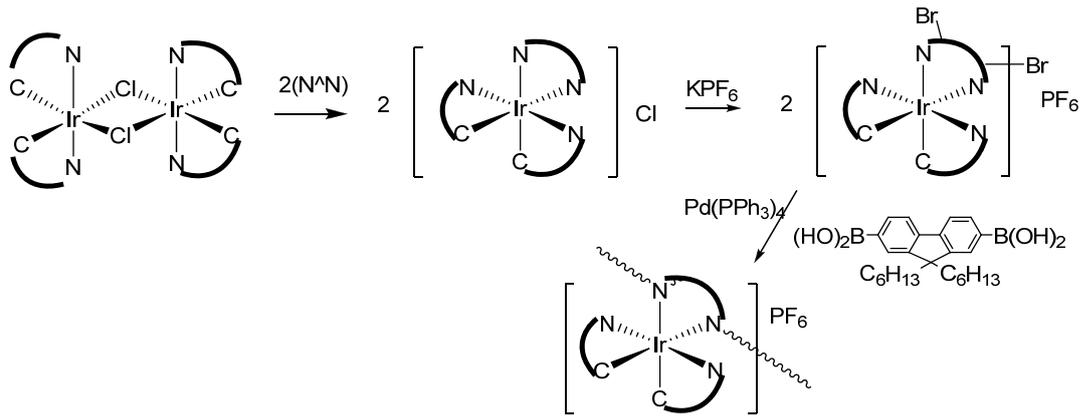
5. สังเคราะห์โพลิเมอร์ของโลหะอิริเดียมชนิดมีประจุ โดย Suzuki polymerization reaction สามารถสังเคราะห์ได้ 2 Route ดังนี้

Route A เริ่มจากสังเคราะห์โพลิเมอร์ P1 แล้วตามด้วยขั้นตอนที่ 2 ใส่โลหะอิริเดียม ดังตัวอย่างเช่น



### รูปที่ 57. แผนงานการสังเคราะห์ โพลิเมอร์ของโลหะอิริเดียม Route A

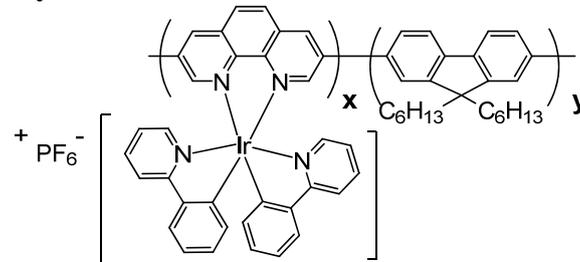
Route B เริ่มจากการสังเคราะห์โพลิเมอร์ของโลหะอิริเดียมที่มีโมเลกุลของ bis-bromo ของลิแกนด์ แล้วตามด้วยทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์โพลิเมอร์ ดังตัวอย่างเช่น



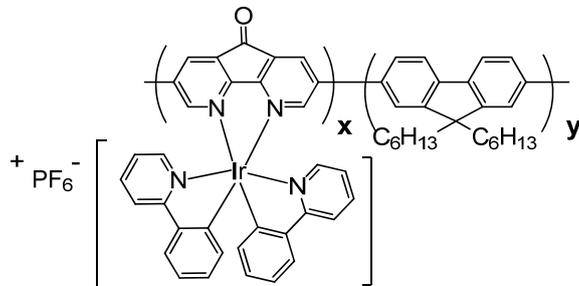
รูปที่ 58. แผนงานการสังเคราะห์ โพลีเมอร์ของโลหะอิริเดียม Route B

โครงสร้างของโพลีเมอร์ของโลหะอิริเดียมชนิดนี้มีประจุ ในงานวิจัยของเรานั้นมีหลากหลายโดยได้ทำการปรับเปลี่ยนโครงสร้างต่อไปนี้

1. โพลีเมอร์ที่สังเคราะห์จากฟลูออรีน (fluorene) และฟีนแอนโทรีน (phenanthroline) โมโนเมอร์



2. โพลีเมอร์จากฟลูออรีน (fluorene) และฟีนแอนโทน (phenanthone) โมโนเมอร์



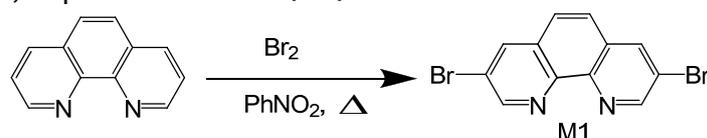
5. โพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ในงานวิจัยนี้ สามารถทำได้โดยการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของ C^N ligand ดังนี้



## 5. ผลการวิจัย

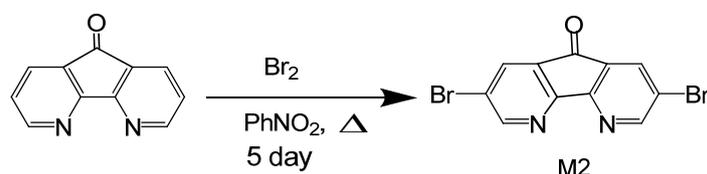
## 1. สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ ลิแกนด์โมโนเมอร์

## 1.1. 3,8-dibromo-1,10-phenanthroline (M1)



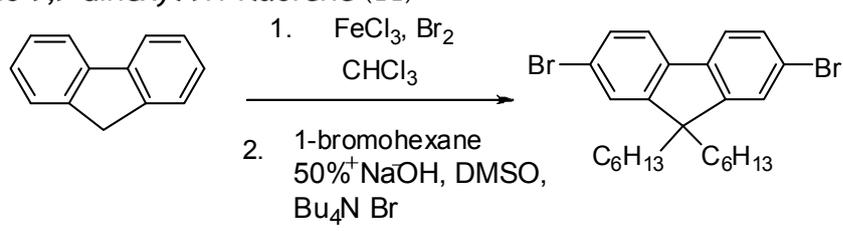
ทำการทดลองเหมือน L5 แต่ใช้ phenanthroline (5.0000 g, 27.78 mmol) และ nitrobenzene (35 ml) reflux เป็นระยะเวลา 18 ชั่วโมง 3,8-dibromo-1,10-phenanthroline (M1) มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวขุ่น (1.2500 g, 20% yield); m.p. >250 °C ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  7.73 (s, 1H), 8.38 (s, 1H), 9.16 (s, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  120.1, 126.7, 129.4, 137.4, 143.9, 151.4; IR (KBr) 722, 741, 1104, 1334, 1415, 1609, 2855, 2927  $\text{cm}^{-1}$  แล้วเพิ่มขั้วเป็น 10 % MeOH ใน dichloromethane จะได้ phenanthroline (1.6700 g, 67 % conversion)

## 1.2. 2,7-Dibromo-9H-4,5-diazafluorene-9-one (M2)



ทำการทดลองเหมือน M1 เป็น L5 และทำการเป็นระยะเวลา 5 วัน และแยกด้วย column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ) โดยใช้ dichloromethane เป็นตัวชะ ซึ่ง nitrobenzene จะออกมาพร้อมกับ dichloromethane จากนั้นเพิ่มความเข้มข้นขั้วโดยใช้ 1% MeOH ใน dichloromethane จะได้สารผลิตภัณฑ์ M2 มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวขุ่น (1.2500 g, 20% yield); m.p. >250 °C ;  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.88 (s, 1H), 8.12 (s, 1H)

## 1.3. 2,7-Dibromo-9,9-dihexyl-9H-fluorene (11)

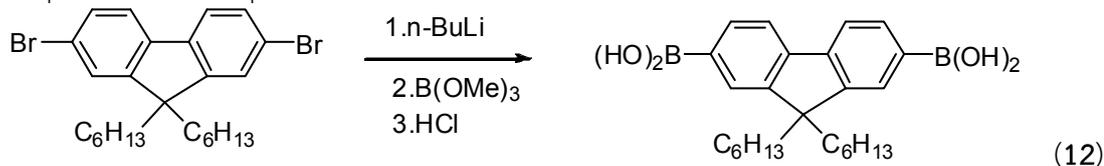


ละลาย fluorene (2.04 g, 12.50 mmol) ด้วยคลอโรฟอร์ม 15 ml ในขวดก้นกลมขนาด 100 ml ที่แช่ในอ่างน้ำแข็ง กวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิ 0 °C โดยหุ้มขวดก้นกลมด้วย aluminium foil (ภายใต้สภาวะลูกโป่งของแก๊สไนโตรเจน) จากนั้นเติม  $\text{FeCl}_3$  1ช้อนเล็ก (0.008 g, 0.05 mmol) แล้วตั้งทิ้งไว้ 15 นาที เติม  $\text{Br}_2$  (1.30 ml, 24 mmol) ที่ละลายใน  $\text{CHCl}_3$  30 ml โดยใช้ dropping funnel อย่างช้าๆ นาน 3 ชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาสมบูรณ์สกัดด้วย DCM (10 ml  $\times$  3) และล้างชั้นสารอินทรีย์ด้วยน้ำ (10 ml  $\times$  3) ตามด้วยน้ำเกลือ (5 ml  $\times$  3) กำจัดน้ำโดยเติม  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (anh.) ที่มากเกินไป กรอง และกำจัดตัวทำละลายออกโดยใช้ rotary evaporator จากนั้นตกผลึกด้วย hexane:EtOAc ได้สารของแข็งสีเหลืองอ่อน (1.87 g, 51%), mp : 120 °C ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  3.87 (s, 1H), 7.52 (d,  $J$  = 6 Hz, 1H), 7.61 (d,  $J$

= 6 Hz, 1H), 7.68 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 36.6, 120.9, 121.2, 128.3, 130.1, 139.7, 144.8; IR (KBr) 416, 808, 1390, 1454, 1566, 2364, 2924  $\text{cm}^{-1}$

**ขั้นตอนที่ 2** ทำการทดลองที่ห้องปฏิบัติการเคมีของ ผศ.ดร.พุดินันท์ มีเผ่าพันธุ์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ซึ่ง 2,7-dibromo-9H-fluorene (12.96 g, 0.04 mol) ในขวดก้นกลมขนาด 250 ml เติม DMSO 60 ml พร้อมกวนสารละลาย เติม  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$  0.01 g, 50% NaOH (14 ml, 0.18 mol) กวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิห้องนาน 15 นาที สารละลายที่ได้มีสีส้ม-แดง เติม bromohexane (12.30 ml, 0.09 mol) กวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิห้องนาน 4 ชั่วโมง (ภายใต้สภาวะลูกโป่งของแก๊สไนโตรเจน) เมื่อปฏิกิริยาสมบูรณ์ สกัดด้วย EtOAc (15 ml  $\times$  3) ล้างชั้นอินทรีย์ด้วยน้ำ (15 ml  $\times$  3) ล้างด้วย dil.HCl (15 ml  $\times$  2) สารละลายจะมีสีจางลง จึงล้างด้วยน้ำเกลือ (10 ml  $\times$  2) กำจัดน้ำโดยเติม  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (anh.) ที่มากเกินไป กำจัดตัวทำละลายออก โดยใช้ rotary evaporator ได้ผลิตภัณฑ์ 2,7-dibromo-9,9-dihexyl-9H-fluorene (5) มีลักษณะหนืดสีเหลืองอ่อน (16.87 g, 86%), mp : 54  $^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  0.55-0.58 (m, 2H), 0.78 (t,  $J = 6$  Hz, 3H), 1.03-1.11 (m, 6H), 1.88-1.94 (m, 2H), 7.44 (s, 1H), 7.45 (d,  $J = 6$  Hz, 1H), 7.52 (d,  $J = 6$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  13.9, 22.6, 23.6, 29.6, 31.4, 40.2, 55.7, 121.1, 121.5, 126.2, 130.1, 139.1, 152.5; IR (KBr) 441, 1048, 1443, 1566, 2857, 2913, 3058  $\text{cm}^{-1}$

**1.4. 9,9-Dihexyl-9H-fluorene-2,7-diyl-2,7-diboronic acid (12)** ทำการทดลองที่ห้องปฏิบัติการเคมีของ ผศ.ดร.พุดินันท์ มีเผ่าพันธุ์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่



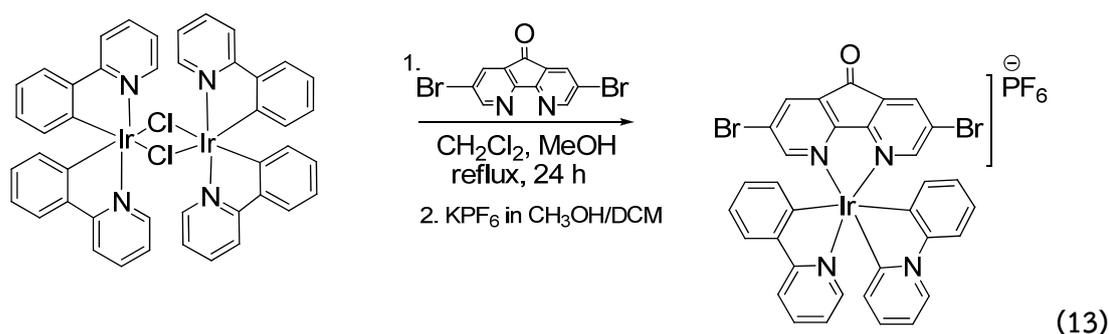
ซึ่ง 2,7-dibromo-9,9-di(hexyl)fluorene (16.87 g, 34.24 mmol) ในขวดก้นกลมขนาด 250 ml ละลายด้วย dry THF 40 ml (ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน) หยด n-BuLi 1.20 M (63 ml, 75.34 mmol) ที่อุณหภูมิ -78  $^\circ\text{C}$  (โดยเข็ม) และกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิ -78  $^\circ\text{C}$  นาน 3 ชั่วโมง ได้สารแขวนลอยสีส้มอมชมพู เติม trimethyl boronate (16 ml, 143.80 mmol) ที่อุณหภูมิ -78  $^\circ\text{C}$  จากนั้นกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิห้องต่ออีก นาน 10 ชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ เติมน้ำ 20 ml และปรับ pH ด้วย conc.HCl ให้ค่า pH < 2 กวนทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องนาน 4 ชั่วโมง สกัดด้วย EtOAc (15 ml  $\times$  3) กำจัดน้ำโดยใช้  $\text{MgSO}_4$  (anh.) ที่มากเกินไป กำจัดตัวทำละลายออก โดยใช้ rotary evaporator ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารเหลวหนืดสีเหลือง ทำการแยกด้วย column chromatography ชะสารด้วยระบบ ethyl acetate : hexane ตกผลึกซ้ำด้วยน้ำจะได้สารผลิตภัณฑ์ของแข็งสีเหลืองอ่อน (16.87 g, 81%), mp: 180  $^\circ\text{C}$  (decomposed);  $^1\text{H}$  NMR (acetone- $d_6$ , 300 MHz):  $\delta$  0.60 (s, 2H), 0.74 (d,  $J = 6$  Hz, 4H), 1.98-2.10 (m, 4H), 2.94 (s, 3H), 7.20 (s, 2H,  $\text{B(OH)}_2$ ), 7.78 (d,  $J = 6$  Hz, 1H), 7.89 (d,  $J = 9$  Hz, 1H), 7.97 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (acetone- $d_6$ , 75 MHz): 13.3, 22.3, 23.6, 23.7, 31.3, 40.1, 40.2, 54.6, 118.9, 128.5, 133.0, 143.2, 149.9; IR (KBr) 738, 1323, 1415, 1608, 2815, 2918, 3327, 3596  $\text{cm}^{-1}$

2. สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ C<sup>N</sup> ลิแกนด์ แล้วเสร็จตั้งแล้วไว้ในโครงการย่อยที่ 1

3. สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ chloro-bridged iridium(III) dimer แล้วเสร็จตั้งแล้วไว้ในโครงการย่อยที่ 1

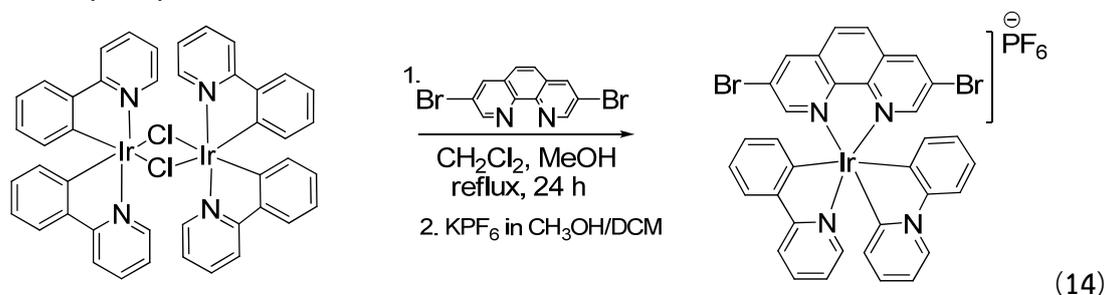
4. สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ โมโนเมอร์ ของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะอิริเดียม

4.1. {(2,7-Dibromo-9H-4,5-diaza fluorene-9-one -N-N')-bis-(2-phenylpyridine C<sup>2'</sup>,N)-iridium(III)} hexafluorophosphate (13)



ซึ่ง 2,7-Dibromo-9H-4,5-diaza fluorene-9-one (0.036 g, 0.11 mmol) และ tetrakis-(2-phenylpyridine-C<sup>2'</sup>,N)-(μ-dichloro) diiridium (0.056 g, 0.05 mmol) ลงในขวดก้นกลม ละลายด้วย dichloromethane 6 ml และ methanol 6 ml ทำการ reflux (ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในที่มืด จากนั้นทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เติม KPF<sub>6</sub> 0.3 g ทำการกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทำการระเหยตัวทำละลายออกโดยใช้ rotary evaporator แยกสารด้วย column chromatography ะด้วย DCM เพื่อทำการกำจัดสารผสมอื่นๆ แล้วทำการเพิ่มความเข้มข้นตามสารละลายผสม methanol:DCM (1/10 v/v) ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของแข็งสีเหลือง (0.04 g, 10 %), <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.19 (s, 1H), 7.90 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.80 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.64 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.23 (dd, *J* = 13.8, 7.3 Hz, 1H), 7.00 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.89 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 6.28 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 182.94, 166.77, 163.37, 152.78, 150.49, 143.95, 141.69, 138.70, 138.22, 131.86, 131.58, 130.49, 125.96, 124.48 × 2C, 123.40, 119.49.

4.2 {(3,8-dibromo-1,10-phenanthroline -N-N')-bis-(2-phenylpyridine C<sup>2'</sup>,N)-iridium(III)} hexafluorophosphate (14)

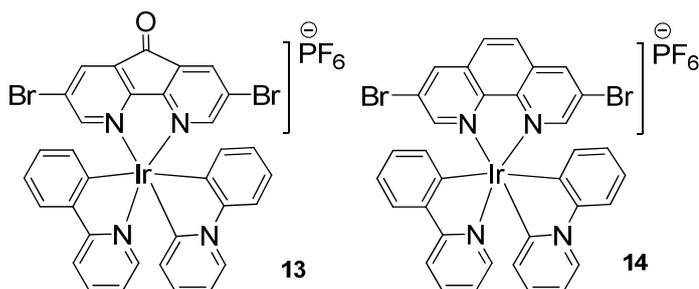


ซึ่ง 3,8-dibromo-1,10-phenanthroline (0.017 g, 0.05 mmol) และ tetrakis-(2-phenylpyridine-C<sup>2'</sup>,N)-(μ-dichloro) diiridium (0.03 g, 0.03 mmol) ลงในขวดก้นกลม ละลายด้วย dichloromethane 5 ml และ methanol 5 ml ทำการ reflux (ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในที่มืด

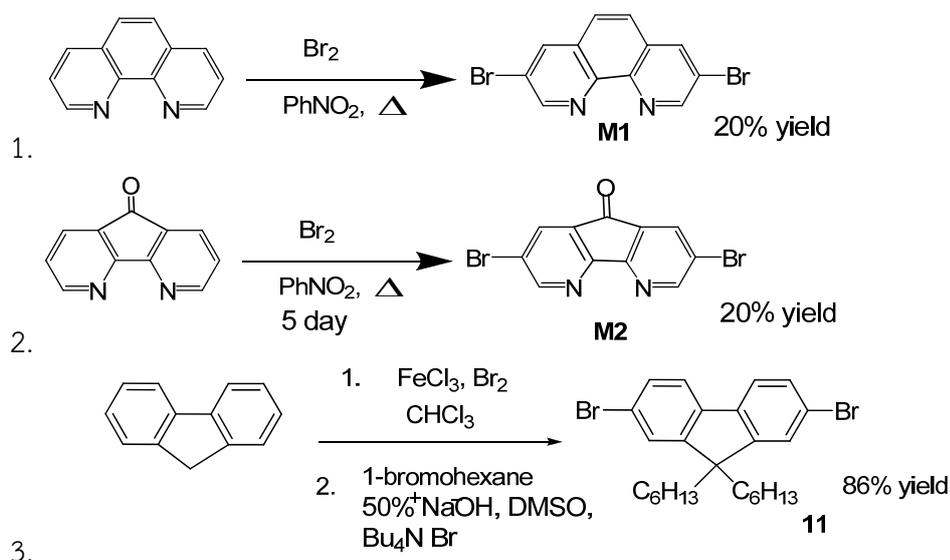
จากนั้นทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เติม  $\text{KPF}_6$  0.3 g ทำการกวนต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการระเหยตัวทำละลายออกโดยใช้ rotary evaporator แยกสารด้วย column chromatography ะด้วย DCM เพื่อทำการกำจัดสารผสมอื่นๆ แล้วทำการเพิ่มความเข้มข้นเป็นตามสารละลายผสม methanol:DCM (1/10 v/v) ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของแข็งสีเหลือง (0.017 g, 15 %),  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Acetone)  $\delta$  9.16 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 1H), 8.45 – 8.30 (m, 2H), 8.24 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 7.92 (dd,  $J$  = 13.8, 7.4 Hz, 3H), 7.84 (d,  $J$  = 5.5 Hz, 1H), 7.09 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 1H), 7.03 – 6.90 (m, 2H), 6.43 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Acetone)  $\delta$  167.42, 152.21, 149.99, 148.23, 145.34, 144.30, 140.77, 138.87, 138.81, 132.56, 131.76, 130.45, 128.87, 125.01, 123.59, 122.98, 122.21, 119.96.

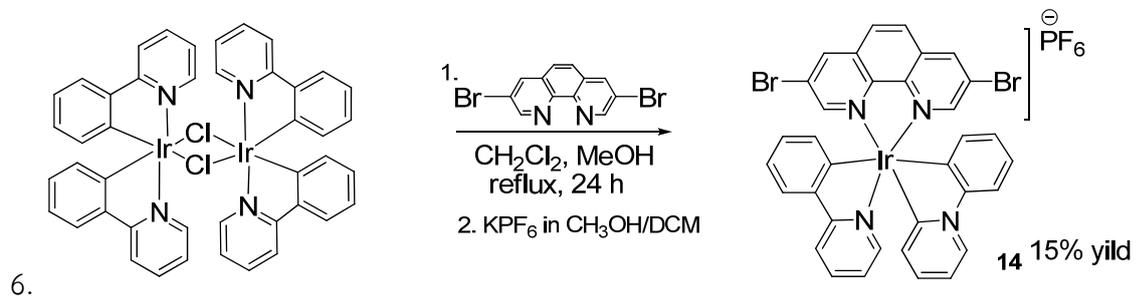
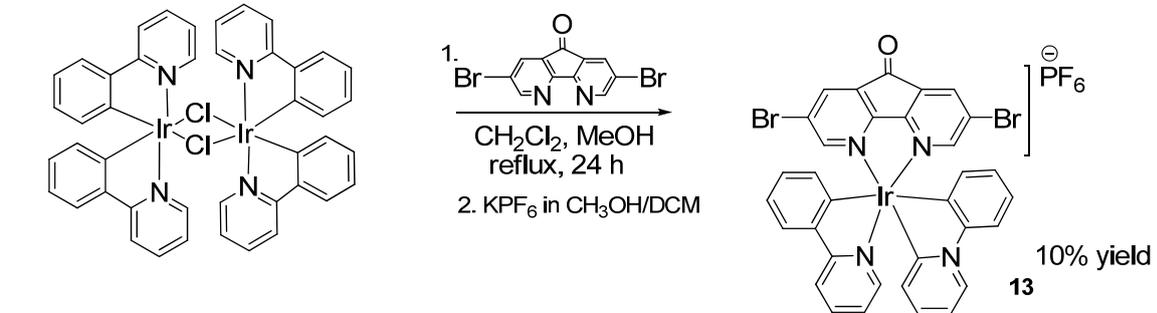
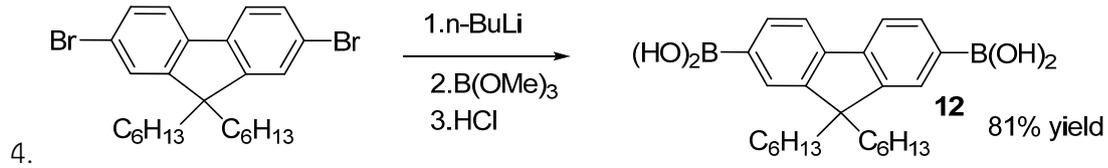
## 6. อภิปรายและวิจารณ์ผล

กลุ่มงานวิจัยของเราได้สังเคราะห์มอนอเมอร์ M1, M2, 11 และ 12 พร้อมกันนี้เรายังได้สังเคราะห์มอนอเมอร์ของโลหะอิริเดียมชนิดมีประจุ 13 และ 14 แล้วเสร็จแล้วตั้งรายงานไว้ในข้างต้น โดยจากการศึกษาสมบัติการคายแสงในสารละลายของ DCM ในเบื้องต้นพบว่าการคายแสงเป็นสีน้ำเงินและแดงเป็นดังภาพด้านล่าง แต่อย่างไรก็ตามเราจะพยายามทำการสังเคราะห์โพลิเมอร์ของโลหะอิริเดียมชนิดมีประจุต่อไปดังที่มีกลุ่มงานวิจัยรายงานไว้ในบทความและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

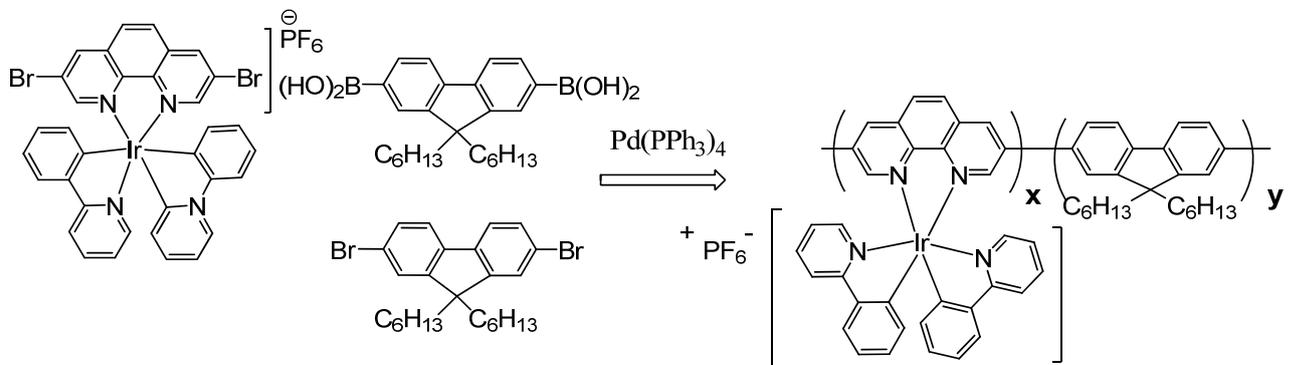


## 7. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

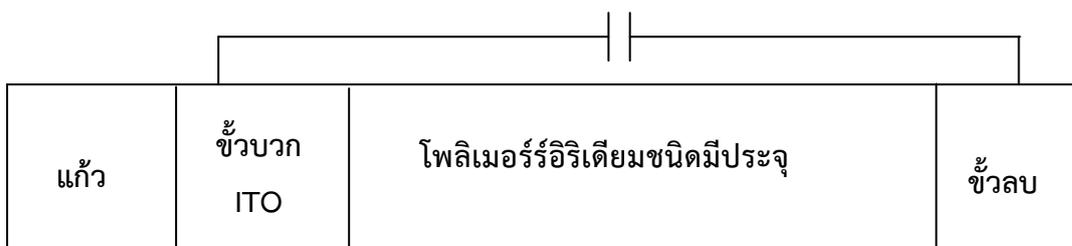




สารมอนอเมอร์ในข้างต้นจะนำไปสังเคราะห์โพลิเมอร์ดังสมการ



แล้วนำไปศึกษาสมบัติและประสิทธิภาพของการคายแสงด้วยไฟฟ้า (electroluminescent) ต่อไป



## 8. บรรณานุกรม

1. Yang, C.-H.; Guo, T.-F.; Sun, I. W. "Highly efficient greenish blue-emitting organic diodes based on pyrene derivatives" *J. Lumin.* **2007**, *124*, 93-98.
2. Shaheen, S. E.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; Wang, J. F.; Anderson, J. D.; Mash, E. A.; Lee, P. A.; Armstrong, N. R.; Kawabe, Y. "Energy and charge transfer in organic light-emitting diodes: A soluble quinacridone study" *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 7939-7945.
3. Savvate'ev, V.; Friedl, J. H.; Zou, L.; Shinar, J.; Christensen, K.; Oldham, W.; Rothberg, L. J.; Chen-Esterlit, Z.; Kopelman, R. "Nanosecond transients in the electroluminescence from multilayer blue organic light-emitting devices based on 4,4'-bis(2,2'-diphenyl vinyl)-1,1'-biphenyl" *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1501-1503.
4. Kim, D.-H.; Choi, D. H.; Park, J. J.; Lee, S. T.; Kwon, J. H. "Novel Green Small-molecule Host Materials for Solution-processed Organic Light-emitting Diodes" *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1150-1151.
5. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. "Organic electroluminescent diodes" *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
6. Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4-6.
7. Cleave, V.; Yahioğlu, G.; Barny, P. L.; Friend, R. H.; Tessler, N. "Harvesting Singlet and Triplet Energy in Polymer LEDs" *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 285-288.
8. Lee, J. K.; Yoo, D. S.; Handy, E. S.; Rubner, M. F. "Thin film light emitting devices from an electroluminescent ruthenium complex" *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1686-1688.
9. Zhang, Q.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. "Highly Efficient Electroluminescence from Green-Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Cu<sup>I</sup> Complexes" *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1203-1208.
10. Kido, J.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K. "Bright blue electroluminescence from poly(N-vinylcarbazole)" *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2627-2629.
11. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. "Light-emitting diodes based on conjugated polymers" *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
12. Janietz, S.; Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Giebeler, C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. "Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene)" *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2453-2455.
13. Remmers, M.; Neher, D.; Gruner, J.; Friend, R. H.; Gelinck, G. H.; Warman, J. M.; Quattrocchi, C.; dos Santos, D. A.; Bredas, J.-L. "The Optical, Electronic, and Electroluminescent Properties of Novel Poly(p-phenylene)-Related Polymers" *Macromolecules* **1996**, *29*, 7432-7445.

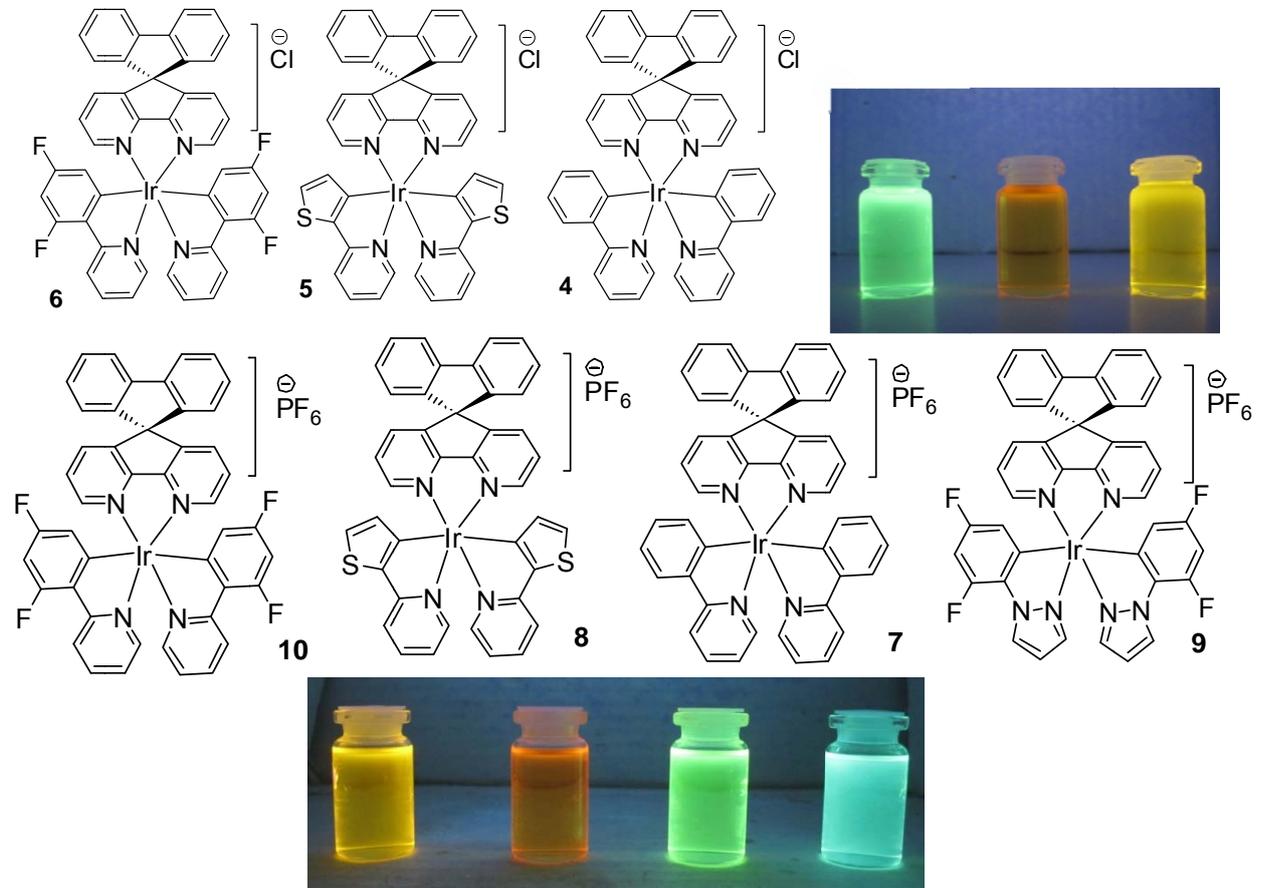
14. Freeman, A.; Fréchet, J.; Koene, S.; Thompson, M. "Chromophore-labeled dendrimers for use in single-layer light-emitting diodes" *Macromol. Symp.* **2000**, *154*, 163-170.
15. Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. "Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device" *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048-5051.
16. Dedeian, K.; Djurovich, P. I.; Garces, F. O.; Carlson, G.; Watts, R. J. "A new synthetic route to the preparation of a series of strong photoreducing agents: fac-tris-ortho-metalated complexes of iridium(III) with substituted 2-phenylpyridines" *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1685-1687.
17. Tamayo, A. B.; Garon, S.; Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I. M.; Bau, R.; Thompson, M. E. "Cationic Bis-cyclometalated Iridium(III) Diimine Complexes and Their Use in Efficient Blue, Green, and Red Electroluminescent Devices" *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8723-8732.
18. Nazeeruddin, M. K.; Wegh, R. T.; Zhou, Z.; Klein, C.; Wang, Q.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Grätzel, M. "Efficient Green-Blue-Light-Emitting Cationic Iridium Complex for Light-Emitting Electrochemical Cells" *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9245-9250.
19. De Angelis, F.; Fantacci, S.; Evans, N.; Klein, C.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Kalyanasundaram, K.; Bolink, H. J.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. "Controlling Phosphorescence Color and Quantum Yields in Cationic Iridium Complexes: A Combined Experimental and Theoretical Study" *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5989-6001.
20. Costa, R. D.; Orti, E.; Bolink, H. J.; Graber, S.; Schaffner, S.; Neuburger, M.; Housecroft, C. E.; Constable, E. C. "Archetype Cationic Iridium Complexes and Their Use in Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cells" *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3456-3463.
21. Graber, S.; Doyle, K.; Neuburger, M.; Housecroft, C. E.; Constable, E. C.; Costa, R. n. D.; Orti, E.; Repetto, D.; Bolink, H. J. "A Supramolecularly-Caged Ionic Iridium(III) Complex Yielding Bright and Very Stable Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cells" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14944-14945.
22. He, L.; Qiao, J.; Duan, L.; Dong, G.; Zhang, D.; Wang, L.; Qiu, Y. "Toward Highly Efficient Solid-State White Light-Emitting Electrochemical Cells: Blue-Green to Red Emitting Cationic Iridium Complexes with Imidazole-Type Ancillary Ligands" *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2950-2960.
23. Su, H. C.; Chen, H. F.; Fang, F. C.; Liu, C. C.; Wu, C. C.; Wong, K. T.; Liu, Y. H.; Peng, S. M. "Solid-State White Light-Emitting Electrochemical Cells Using Iridium-Based Cationic Transition Metal Complexes" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3413-3419.
24. Rothe, C.; Chiang, C.-J.; Jankus, V.; Abdullah, K.; Zeng, X.; Jitchati, R.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P. "Ionic Iridium(III) Complexes with Bulky Side Groups for Use in Light Emitting Cells: Reduction of Concentration Quenching" *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2038-2044.

25. He, L.; Duan, L.; Qiao, J.; Dong, G.; Wang, L.; Qiu, Y. "Highly Efficient Blue-Green and White Light-Emitting Electrochemical Cells Based on a Cationic Iridium Complex with a Bulky Side Group" *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3535–3542.
26. Tekin, E.; Holder, E.; Marin, V.; Gans, B.-J. d.; Schubert, U. S. "Ink-Jet Printing of Luminescent Ruthenium- and Iridium-Containing Polymers for Applications in Light-Emitting Devices" *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 293-297.
27. Holder, E.; Marin, V.; Alexeev, A.; Schubert, U. S. "Greenish-yellow-, yellow-, and orange-light-emitting iridium(III) polypyridyl complexes with poly( $\epsilon$ -caprolactone)-bipyridine macroligands" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2765-2776.
28. Holder, E.; Marin, V.; Meier, M. A. R.; Schubert, U. S. "A Novel Light-Emitting Mixed-Ligand Iridium III Complex with a Terpyridine-Poly(ethylene glycol) Macroligand" *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1491-1496.
29. Bernhard, S.; Gao, X.; Malliaras, G. G.; Abruña, H. D. "Efficient Electroluminescent Devices Based on a Chelated Osmium Complex" *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 433-436.
30. Ohsawa, Y.; Sprouse, S.; King, K. A.; DeArmond, M. K.; Hanck, K. W.; Watts, R. J. "Electrochemistry and spectroscopy of ortho-metalated complexes of iridium(III) and rhodium(III)" *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1047-1054.
31. Zeng, X.; Tavasli, M.; Perepichka, I. F.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Chiang, C.-J.; Rothe, C.; Monkman, A. P. "Cationic Bis-cyclometallated Iridium(III) Phenanthroline Complexes with Pendant Fluorenyl Substituents: Synthesis, Redox, Photophysical Properties and Light-Emitting Cells" *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 933-943.
32. Tzalis, D.; Tor, Y.; Salvatorre, F.; Jay Siegel, S. "Simple one-step synthesis of 3-bromo- and 3,8-dibromo-1,10-phenanthroline: Fundamental building blocks in the design of metal chelates" *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3489-3490.
33. Wong, K.-T.; Chen, R.-T.; Fang, F.-C.; Wu, C.-c.; Lin, Y.-T. "4,5-Diazafluorene-Incorporated Ter(9,9-diarylfluorene): A Novel Molecular Doping Strategy for Improving the Electron Injection Property of a Highly Efficient OLED Blue Emitter" *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1979-1982.
34. Finar, I. L.; Rackham, D. M. "Spectroscopic Studies of Some 1 - Phenylpyrazole Derivatives" *J. Chem. Soc. B* **1968**, 211-214.
35. Pei, Q.; Yang, Yu, G.; Zhang, C.; Heeger, A. J. "Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells: In Situ Formation of a Light-Emitting p-n Junction" *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3922-3929.
36. Zhao, Q.; Liu, S.-J.; Huang, W. "Promising Optoelectronic Materials: Polymers Containing Phosphorescent Iridium III Complexes" *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 794-807.
37. Chen, X.; Liao, J. L.; Liang, Y.; Ahmed, M. O.; Tseng, H. E.; Chen, S. A. "High-Efficiency Red-Light Emission from Polyfluorenes Grafted with Cyclometalated Iridium Complexes and Charge Transport Moiety" *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 636-637.

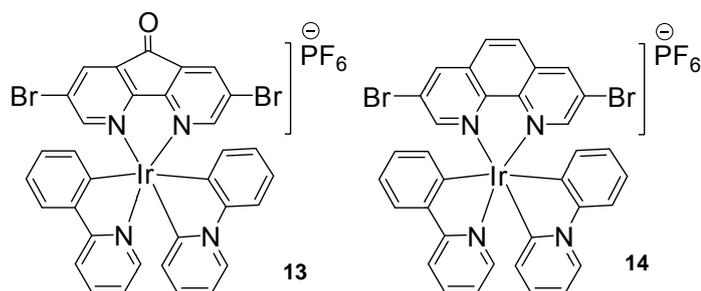
38. Ying, L.; Zou, J.; Zhang, A.; Chen, B.; Yang, W.; Cao, Y. "Novel orange-red light-emitting polymers with cyclometalated iridium complex grafted in alkyl chain" *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2727-2734.
39. Jiang, J.; Jiang, C.; Yang, W.; Zhen, H.; Huang, F.; Cao, Y. "High-Efficiency Electrophosphorescent Fluorene-alt-carbazole Copolymers N-Grafted with Cyclometalated Ir Complexes" *Macromolecules* **2005**, *38*, 4072-4080.
40. Du, B.; Wang, L.; Wu, H.; Yang, W.; Zhang, Y.; Liu, R.; Sun, M.; Peng, J.; Cao, Y. "High-Efficiency Electrophosphorescent Copolymers Containing Charged Iridium Complexes in the Side Chains" *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7432-7442.
41. Guan, R.; Xu, Y.; Ying, L.; Yang, W.; Wu, H.; Chen, Q.; Cao, Y. "Novel green-light-emitting hyperbranched polymers with iridium complex as core and 3,6-carbazole-co-2,6-pyridine unit as branch" *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 531-537.
42. Zhen, H.; Luo, C.; Yang, W.; Song, W.; Du, B.; Jiang, J.; Jiang, C.; Zhang, Y.; Cao, Y. "Electrophosphorescent Chelating Copolymers Based on Linkage Isomers of Naphthylpyridine<sup>+</sup>Iridium Complexes with Fluorene" *Macromolecules* **2006**, *39*, 1693-1700.
43. Christoph, U.; Caglar Remzi, B.; Andreas, W.; Dirk, V.; Ulrich, S. S. "Copolymers Containing Phosphorescent Iridium(III) Complexes Obtained by Free and Controlled Radical Polymerization Techniques" *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1919-1925.
44. Ulbricht, C.; Becer, C. R.; Winter, A.; Schubert, U. S. "RAFT Polymerization Meets Coordination Chemistry: Synthesis of a Polymer-Based Iridium(III) Emitter" *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 827-833.
45. Junji, S.; Matthias, R.; Gerhard, W.; Schlüter, A. D. "Suzuki Polycondensation: Polyarylenes à la Carte" *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 653-687.
46. Langecker, J.; Rehahn, M. "Iridium-Functionalized Polyfluorenes: Advantages and Limitations of the Suzuki and Yamamoto Approaches" *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 258-271.

### สรุปภาพรวมของโครงการ

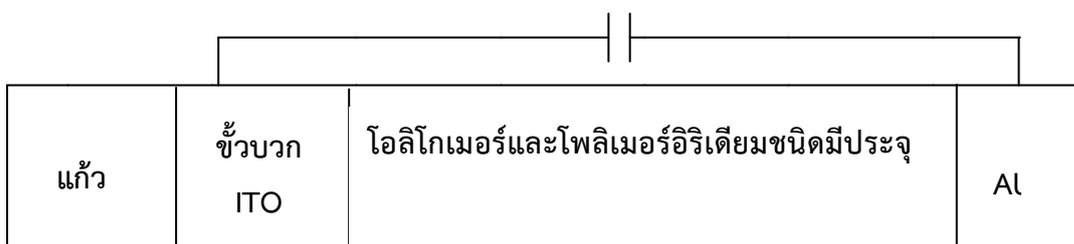
กลุ่มงานวิจัยของเราได้สังเคราะห์โพลิโกเมอร์ของโลหะอิริเดียมชนิดมีประจุ 4-11 ที่มีการคายแสงในสารละลายของ DCM เป็นสีเขียว สีเหลือง สีส้ม และสีฟ้า ในแผนงานที่ 1



และในแผนงานที่ 2 กลุ่มงานวิจัยของเราได้สังเคราะห์หมอนอเมอร์ ของโลหะอิริเดียมชนิดมีประจุ 13 และ 14 ที่มีการคายแสงเป็นสีน้ำเงินและแดง ตามลำดับ



ทำให้งานวิจัยต่อเนื่องที่เราจะทำต่อไป คือ การศึกษาสมบัติและประสิทธิภาพของการคายแสงด้วยไฟฟ้า (electroluminescent) ดังแผนภาพ



## ประวัติและผลงานวิจัยของนักวิจัย

### ประวัติหัวหน้าโครงการย่อยที่ 1

- ชื่อ - นามสกุล นางสาว กิตติยา วงษ์จันทร์  
Miss Kittiya Wongkhan
- เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3-3305-00109-59-3
- ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์
- หน่วยงานและสถานที่อยู่ที่ติดต่อได้สะดวก  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ.วารินชำราบ จ.อุบลราชธานี 34190  
โทรศัพท์ 045-433-110-2 ต่อ 4570 โทรสาร 045-288-379 โทรศัพท์มือถือ 082-5846-569  
E-mail: kitt\_w\_2000@yahoo.ie
- ประวัติการศึกษา  
ปริญญาตรีสาขาเคมี สถาบัน ม. อุบลราชธานี ปีที่สำเร็จ 2542  
ปริญญาโทสาขาเคมีเชิงฟิสิกส์ สถาบัน ม. มหิดล ปีที่สำเร็จ 2547  
Under supervision of Assoc. Prof. Dr. Prapin Wilairat (scpwr@mahidol.ac.th)  
ปริญญาเอกสาขาวิชาเคมี สถาบัน Durham University (UK) ปีที่สำเร็จ 2552  
หัวข้อวิทยานิพนธ์ Synthesis and applications of palladium complexes.  
Under supervision of Prof. Dr. Todd B Marder (todd.marder@dur.ac.uk)
- สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ  
Catalysis, Organometallic catalysts, Palladium และ Organometallic synthesis
- ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุ  
สถานภาพในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัย  
ในแต่ละผลงานวิจัย  
1. P-Heterocyclic electron rich: synthesis and their application in Pd-catalyzed cross-coupling  
หัวหน้าโครงการ  
2. Air and moisture stable phosphines: the synthesis and their applications in palladium- and  
copper-catalyzed reactions หัวหน้าโครงการ  
3. การพัฒนาสีย้อมไวแสงของโลหะรูทีเนียมชนิดใหม่เพื่อใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดของเหลวและนาโนคอม  
พอสิตเจลอิเล็กโทรไลต์ของพอลิเมอร์ผสม ผู้ร่วมโครงการ  
4. การพัฒนาสีย้อมไวแสงรูทีเนียมอินทรีย์ชนิดใหม่เพื่อ ประยุกต์ใช้ใน Dye-sensitized solar cell ผู้ร่วม  
โครงการ
- ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์  
1. B. Liang, J. Liu, Y.-X. Gao, **K. Wongkhan**, D.-X. Shu, Y. Lan, A. Li, A. S. Batsanov, J. A.  
K. Howard, T. B. Marder, J.-H. Chen, and Z. Yang. Synthesis of Thiourea-Oxazolines, a  
New Class of Chiral S,N-Heterobidentate Ligands: Application in Pd-catalyzed  
Asymmetric Bis-methoxycarbonylation of Terminal Olefins. *Organometallics* **2007**, *26*,  
4756-4762. (Impact factor 3.833)  
2. H. Zhang, X. Luo, **K. Wongkhan**, H. Duan, Q. Li, L. Zhu, J. Wang, A. S. Batsanov, J. A.  
K. Howard, T. B. Marder, and A. Lei. Acceleration of Reductive Elimination of [Ar-Pd-

Csp<sup>3</sup>] by a Phosphine/Electron-Deficient Olefin Ligand: A Kinetic Investigation. *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 3828-3829. (Impact factor 5.33)

3. Q. Li, K. Wongkhan, A. S. Batsanov, Y. Lan, Y. Wu, A. Lei, and T. B. Marder. A Novel Self-Promoted Morita-Baylis-Hillman-Like Dimerization. *Chem. Commun.* (Submitted, impact factor 5.141)

## ผู้ร่วมโครงการวิจัย

1. ชื่อ - นามสกุล นางสาว ประนอม แซ่จิ่ง

Ms. Pranorm Saejueng

2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3309901580376

3. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์

4. หน่วยงานและสถานที่อยู่ที่ติดต่อได้สะดวก

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ.วารินชำราบ จ.อุบลราชธานี 34190

โทรศัพท์ 045-433-110-2 ต่อ 4126 โทรสาร 045-288-379

โทรศัพท์มือถือ 086-6535-995 e-mail: spranorm@hotmail.com

5. ประวัติการศึกษา

ปริญญาตรี (เคมี) สถาบัน ม. ขอนแก่น ปีที่สำเร็จ 2539

ปริญญาโท (เคมีวิเคราะห์และเคมีอินทรีย์ประยุกต์) สถาบัน ม.มหิดล ปีที่สำเร็จ 2542

ปริญญาเอก (เคมีอินทรีย์) University of Massachusetts Amherst ปีที่สำเร็จ 2549

แหล่งทุนที่ได้รับในขณะศึกษาระดับปริญญาเอกทุนกระทรวงวิทย์ฯ

6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

catalysis, organometallic catalysts, organic synthesis

7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุ

สถานภาพในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัย

ในแต่ละข้อเสนอการวิจัย

7.1 ผู้อำนวยการแผนงานวิจัย : -

7.2 หัวหน้าโครงการวิจัย : การศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อนทองแดง

7.3 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว : -

7.4 งานวิจัยที่กำลังทำ : การใช้สารประกอบทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดคาร์บอนไดออกไซด์ของกรดเอริลคาร์บอกซิลิกแล้วทำปฏิกิริยากับเอริลไอโอดัดเพื่อสังเคราะห์หมู่ไบเอริล

8. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์

1. Benanti, T.; Saejueng, P.; Venkataraman, D. "Segregated Assemblies in Bridged Electron-Rich and Electron-Poor p-Conjugated Moieties," *Chem. Commun.* **2007**, *7*, 692-694.

2. Saejueng, P.; Bates, C. G.; Venkataraman, D. "Copper(I)-Catalyzed Coupling of Terminal Acetylenes with Aryl or Vinyl Halides," *Synthesis*, **2005**, *10*, 1706-1712.

- Bates, C. G.; Saejueng, P.; Doherty, M. Q.; Venkataraman, D. "Copper-Catalyzed Synthesis of Vinyl Sulfides," *Org. Lett.* **2004**, *6*, 5005-5008.
- Bates, C. G.; Saejueng, P.; Venkataraman, D. "Copper-Catalyzed Synthesis of 1,3-Enynes," *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1441-1444.
- Bates, C. G.; Saejueng, P.; Murphy, J. M.; Venkataraman, D. "Synthesis of 2-Arylbenzo[b]furans via Copper(I)-Catalyzed Coupling of o-Iodophenols and Aryl Acetylenes," *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4727-4729.

### ประวัติผู้ร่วมโครงการวิจัย

1. ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) นายชาญ อินทร์แต้ม

ชื่อ-นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mr.Chan Inntam

2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 34117-00472-918

3. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ ระดับ 7

4. หน่วยงานและสถานที่อยู่ที่ติดต่อได้สะดวก

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ.วารินชำราบ จ.อุบลราชธานี 34190

โทรศัพท์ (045) 353000-3 ต่อ 4108 โทรศัพท์มือถือ 084-6420438 โทรสาร (045) 288379

E-mail: inntam@gmail.com

### 5. ประวัติการศึกษา

ปีที่สำเร็จการศึกษา	ระดับปริญญา	อักษรย่อปริญญาและชื่อเต็ม	สาขาวิชา	สถาบันการศึกษา	
				ชื่อ	ประเทศ
2549	เอก	Dr.rer.nat	เคมี	Technische Universität München	Germany
2544	โท	วิทยาศาตรมหาบัณฑิต	เคมี	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	ไทย
2541	ตรี	วิทยาศาตรบัณฑิต	เคมี	มหาวิทยาลัยขอนแก่น	ไทย

6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

เคมีพื้นผิว (Surface chemistry), นาโนวัสดุศาสตร์ (Nanomaterial), เคมีคำนวณ (Computational chemistry)

7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย

หัวหน้าโครงการวิจัย :

1. การศึกษาเชิงทฤษฎีของการเร่งปฏิกิริยาการเสียน้ำของเอทานอลด้วยซีโอไลต์ธรรมชาติชนิด คลินอพทิลโอไลต์

(Theoretical study of ethanol dehydration over natural zeolite- clinoptilolite)

แหล่งทุน ม. อุบลราชธานีร่วมกับสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ระยะเวลา ต.ค.51-ก.ย.53

สถานภาพ ดำเนินการแล้วร้อยละ 80

2. การศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับการเพิ่มประสิทธิภาพการสะสมของอนุภาคนาโนของโลหะบนคาร์บอนนาโนทิวบ์ (A Theoretical Investigation of Substrate-Enhanced Electroless Deposition of Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes)

แหล่งทุน สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

ระยะเวลา มิ.ย.50-พ.ค.52

สถานภาพ ดำเนินการเสร็จสิ้นแล้ว

3. การศึกษาเชิงทฤษฎีเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการบำบัดน้ำเสียของซีโอไลต์ที่ใช้ในประเทศไทยและลาว (A Theoretical Study for Modifying the Wastewater Efficiency of Zeolite Used in Thailand and Laos))

แหล่งทุน มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

ระยะเวลา มิ.ย.50-พ.ค.51

สถานภาพ ดำเนินการเสร็จสิ้นแล้ว

4. การศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังชั้นเดียวที่มีหมู่ฟังก์ชันแบบต่างๆเกาะอยู่ (A Theoretical Study of Structural and Electronic Properties of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes)

แหล่งทุน มูลนิธิโทร เพื่อการส่งเสริมวิทยาศาสตร์ ประเทศไทย

ระยะเวลา ก.พ.50-ม.ค.51

สถานภาพ ดำเนินการเสร็จสิ้นแล้ว

## 8. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์

1. Konstantin M. Neyman, **Chan Inntam**, Lyudmila V. Moskaleva, Notker Rösch, “Density Functional Embedded Cluster Studies of  $\text{Cu}_4$ ,  $\text{Ag}_4$  and  $\text{Au}_4$  Species Interacting With Oxygen Vacancies on the  $\text{MgO}(001)$  Surface”, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 277.

สถานภาพในการทำวิจัย: ผู้ทำการวิจัย

2. **Chan Inntam**, Lyudmila V. Moskaleva, Konstantin M. Neyman, Vladimir A. Nasluzov and Notker Rösch, “Adsorption of dimers and trimers of Cu, Ag, Au on regular sites and oxygen vacancies of the  $\text{MgO}(001)$  surface: A density functional study using embedded cluster models”, *Appl. Phys. A*, **2006**, 82, 181.

สถานภาพในการทำวิจัย: ผู้ทำการวิจัย

3. Konstantin M. Neyman, **Chan Inntam**, Alexei V. Matveev, Vladimir A. Nasluzov and Notker Rösch, “Single *d*-metal atoms on  $\text{F}_s$  and  $\text{F}_s^+$  defects of  $\text{MgO}(001)$ : A theoretical study across the periodic table”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11652.

สถานภาพในการทำวิจัย: ผู้ทำการวิจัย

4. **Chan Inntam**, Lyudmila V. Moskaleva, Ilya V. Yudanov, Konstantin M. Neyman and Notker Rösch, “Adsorption of  $\text{Cu}_4$ ,  $\text{Ag}_4$  and  $\text{Au}_4$  tetramer clusters on regular  $\text{MgO}(001)$  surface: A density functional study using embedded cluster models”, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 417, 515.

สถานภาพในการทำวิจัย: ผู้ทำการวิจัย

5. Konstantin M. Neyman, **Chan Inntam**, Alexei B. Gordienko, Ilya V. Yudanov and Notker Rösch, “Adsorption of carbon on Pd clusters of nanometer size. A first-principles theoretical study”, *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 174705.

สถานภาพในการทำวิจัย: ผู้ทำการวิจัย

6. Jumras Limtrakul, **Chan Inntam**, Thanh N. Truong, “Density functional theory study of the ethylene epoxidation over Ti-substituted silicalite (TS-1)”, *J. Mol. Cat. A*, **2004**, *207*, 137.

สถานภาพในการทำวิจัย: ผู้ทำการวิจัย

7. Konstantin M. Neyman, **Chan Inntam**, Vladimir A. Nasluzov, R. Kosarev and Notker Rösch, “Adsorption of *d*-metal atoms on the regular MgO(001) surface: Density functional study of cluster models embedded in elastic polarizable environment”, *Appl. Phys. A*, **2004**, *78*, 823.

สถานภาพในการทำวิจัย: ผู้ทำการวิจัย

8. Konstantin M. Neyman, Riadh Sahnoun, **Chan Inntam**, Sunantha Hengrasmee and Notker Rösch, “Computational study of model Pd-Zn nanoclusters and their adsorption complexes with CO molecules”, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 5424.

สถานภาพในการทำวิจัย: ผู้ร่วมวิจัย

9. Limtrakul J, **Inntam C**, Truong T, “Density functional theory study on the ethylene epoxidation over Ti-substituted silicalite: Quantum cluster and embedded cluster approaches”, *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **223**: 399-PHYS Part 2 APR 7 (2002).

สถานภาพในการทำวิจัย: ผู้ร่วมวิจัย

## ประวัติหัวหน้าโครงการย่อยที่ 2

1. ชื่อ-นามสกุล นายรักเกียรติ จิตคติ

ชื่อ-นามสกุล Mr. Rukkiat Jitchati

2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3 3102 00515 81 2

3. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์

4. หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์และโทรสาร

ห้องปฏิบัติการวัสดุอินทรีย์ขั้นสูงและอุปกรณ์ประดิษฐ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ.วารินชำราบ จ.อุบลราชธานี 34190

โทรศัพท์ (045) 433110-2 ต่อ 4566 โทรสาร (045) 433113 E-mail: rukkiat\_j@hotmail.com

## 5. ประวัติการศึกษา

ปีที่สำเร็จการศึกษา	ระดับปริญญา	อักษรย่อ/ชื่อปริญญา	สาขาวิชา	สถาบันการศึกษา	
				ชื่อ	ประเทศ
2547	เอก	Ph.D.	Chemistry (Organic chemistry)	Durham University	England
2552	โท	วท.ม.	เคมีอินทรีย์	มหาวิทยาลัยมหิดล	ไทย
2542	ตรี	วท.บ.	เคมี	ม.อุบลราชธานี	ไทย

## 6. สาขาวิชาที่มีความชำนาญพิเศษ

การสังเคราะห์โมเลกุลเพื่อประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ (OLED) และเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (DSSC), เคมีอินทรีย์สังเคราะห์ และ เคมีของสารโลหะกึ่งอินทรีย์

## 7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุ

สถานะภาพในการทำการวิจัย ว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัย ในแต่ละข้อเสนอการวิจัย เป็นต้น

1. การพัฒนาสีย้อมไวแสงรูทีเนียมอินทรีย์ชนิดใหม่เพื่อ ประยุกต์ใช้ใน Dye-sensitized solar cell ผู้อำนวยการโครงการ

2. การพัฒนาสีย้อมไวแสงของโลหะรูทีเนียมชนิดใหม่เพื่อใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดของเหลวและนาโนคอมพอสิตเจลอิเล็กโทรไลต์ของพอลิเมอร์ผสม ผู้ร่วมโครงการ

3. การพัฒนาอุปกรณ์เรืองแสงชนิดอินทรีย์โดยใช้โมเลกุลเชิงซ้อนอริเดียมชนิดเป็นประจุบวก หัวหน้าโครงการ

4. การสังเคราะห์สารแอนทราซีน-ฟอสฟินแอตดักลิแกนด์จากปฏิกิริยา Diels-Alder เพื่อประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาคะตะไลซิสด้วยโลหะพาลลาเดียม เหล็ก และทองแดง หัวหน้าโครงการ

## 8. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์

1. Chaiyanurakkul, A.; **Jitchati, R.**; Kaewpet, M.; Rajviroongit, S.; Thebtaranonth, Y.; Thongyoo, P.; Watcharin, W. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9825-9837. (Impact factor 2.869)

2. Huber, R.; Gonzalez, M. T.; Wu, S.; Langer, M.; Grunder, S.; Horhoiu, V.; Mayor, M.; Bryce, M. R.; Wang, C.; **Jitchati, R.**; Schonenberger, C.; Calame, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1080-1084. (Impact factor 8.091)

3. Haiss, W.; Wang, C.; **Jitchati, R.**; Grace, I.; Martin, S.; Batsanov, A. S.; Higgins, S. J.; Bryce, M. R.; Lambert, C. J.; Jensen, P. S.; Nichols, R. J. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 374119. (Impact factor 1.900)
4. Rothe, C.; Chiang, C.-J.; Jankus, V.; Abdullah, K.; Xianshun, Z.; **Jitchati, R.**; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P. *Adv. Funct. Mater.* 2009, *19*, 2038-2044. (Impact factor 6.808)
5. **Jitchati, R.**; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R. *Tetrahedron* 2009, *65*, 855-861. (Impact factor 2.869)
6. Martin, Martin, S.; Grace, I.; Bryce, M. R.; Wang, C.; **Jitchati, R.**; Batsanov, A. S.; Higgins, S. J.; Lambert, C. J.; Nichols, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9157-9164.. (Impact factor 8.091)

### ประวัติผู้ร่วมโครงการวิจัย

1. ชื่อ-นามสกุล นายทวีศักดิ์ สูดยอดสุข  
ชื่อ-นามสกุล Mr. Taweesak Sudyoadsuk
2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3 3205 00955 47 8
3. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์
4. หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์และโทรสาร  
ห้องปฏิบัติการวัสดุอินทรีย์ชั้นสูงและอุปกรณ์ประดิษฐ์  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ.วารินชำราบ จ.อุบลราชธานี 34190  
โทรศัพท์ (045) 433110-2 ต่อ 4480 โทรสาร (045) 433113 E-mail: staweesa@sci.ubu.ac.th
5. ประวัติการศึกษา

ปีที่สำเร็จการศึกษา	ระดับปริญญา	อักษรย่อ/ชื่อปริญญา	สาขาวิชา	สถาบันการศึกษา	
				ชื่อ	ประเทศ
2547	เอก	ปริญญาตรีบัณฑิต	ฟิสิกส์เชิงเคมี	มหาวิทยาลัยมหิดล	ไทย
2543	โท	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต	เคมีวิเคราะห์และเคมีอินทรีย์ประยุกต์	มหาวิทยาลัยมหิดล	ไทย
2539	ตรี	วิทยาศาสตรบัณฑิต	เคมี	มหาวิทยาลัยขอนแก่น	ไทย

### 6. สาขาวิชาที่มีความชำนาญพิเศษ

การสร้างและศึกษาสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ (OLED) และเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (DSSC)

7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานะภาพในการทำการวิจัย ว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย เป็นต้น

- สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) พ.ศ. 2548

(ระยะเวลาโครงการ 1 ปี)

เรื่อง สมบัติเฟอร์โรแมกเนติก ณ อุณหภูมิห้อง ของสารประกอบเซมิคอนดักเตอร์ทินออกไซด์ที่มีโลหะทรานซิชันเป็นตัวเติม สำหรับเทคโนโลยีสปีนทรอนิกส์

สถานภาพในการทำวิจัย : หัวหน้าโครงการวิจัย

- สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ พ.ศ. 2549 (ระยะเวลาโครงการ 3 ปี)

เรื่อง ไดโอดเรืองแสงที่มีสารเรืองแสงเป็นสารอินทรีย์สำหรับหน้าจอแสดงภาพแบบจอแบน (Organic Light-Emitting Diode (OLED) for Flat-Panel Displays)

สถานภาพในการทำวิจัย : หัวหน้าโครงการวิจัยย่อยที่ 4

## 8. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์

1. Vinich Promarak, Musubu Ichikawa, Duongratchaneekorn Meunmart, **Taweesak Sudyoadsuk**, Sayant Saengsuwan and Tinnagon Keawin, Synthesis and properties of stable amorphous hole-transporting molecules for electroluminescent devices, *Tetrahedron Letters*, 2006, 47, 8949-8952. Impact Factor 2.477
2. Vinich Promarak, Sayant Saengsuwan, Siriporn Jungstittiwong, **Taweesak Sudyoadsuk** and Tinnagon Keawin, Synthesis and characterization of *N*-carbazole end-capped oligofluorenes, *Tetrahedron Letters*, 2007, 48, 98-93. Impact Factor 2.477
3. Vinich Promarak, Musubu Ichikawa, **Taweesak Sudyoadsuk**, Sayant Saengsuwan, Siriporn Jungstittiwong and Tinnagon Keawin, Synthesis of electrochemically and thermally stable amorphous hole-transporting carbazole dendronized fluorene, *Synthetic Metals*, 2007, doi:10.1016/j.synthmet.2006.11.013. Impact Factor 1.320
4. Vinich Promarak, Musubu Ichikawa, **Taweesak Sudyoadsuk**, Sayant Saengsuwan and Tinnagon Keawin, Synthesis and properties of hole-transporting fluorene linked bistrisphenylamine, *Optical Materials*, 2007, doi: 10.1016/j.optmat.2006.11.059. Impact Factor 1.299
5. Vinich Promarak, Auradee Pankvuang, Duangratchaneegorn Meunmat, **Taweesak Sudyoadsuk**, Sayant Saengsuwan and Tinnagon Keawin, Synthesis, optical, electrochemical and thermal properties of conjugated  $\alpha$ -fluorenyl oligothiophenes, *Tetrahedron Letters*, 2007, 48, 919-923. Impact Factor 2.477
6. Vinich Promarak, Musubu Ichikawa, **Taweesak Sudyoadsuk**, Sayant Saengsuwan, Siriporn Jungstittiwong and Tinnagon Keawin, Thermally and electrochemically stable amorphous hole-transporting materials based on carbazole dendrimers for electroluminescent devices, *Thin Solid Films*, 2007, doi:10.1016/j.tsf.2007.05.062. Impact Factor 1.666
7. Vinich Promarak, Auradee Pankvuang, Siriporn Jungstittiwong, Sayant Saengsuwan, **Taweesak Sudyoadsuk** and Tinnagon Keawin, Synthesis, optical, electrochemical and thermal properties of  $\alpha, \alpha'$ -bis(9,9-bis-*n*-hexylfluorenyl)-substituted oligothiophenes, *Tetrahedron Letters*, 2007, 48, 3661-3665.
8. Vinich Promarak, Musubu Ichikawa, **Taweesak Sudyoadsuk**, Sayant Saengsuwan and Tinnagon Keawin, Synthesis of electrochemically and thermally stable amorphous

hole-transporting carbazole dendronized fluorene, *Synthetic Metals*, **2007**, 157, 17-22.

Impact Factor 1.685

9. **T. Sudyoadsuk**, R. Suryanarayanan, and P. Winotai. Magnetic and transport properties of  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{0.9}\text{T}_{0.1}\text{O}_3$  (T= Cr, Fe, W) (2005) *Materials Research Bulletin*. 40 (1), 159-166.

10. **T. Sudyoadsuk**, R. Suryanarayanan, P. Winotai, and L.E. Wenger Suppression of Charge-Ordering and Appearance of Magnetoresistance in Spin-Cluster Glass Manganite  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ . (2004) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 278, 96-106.

11. **T. Sudyoadsuk**, R. Suryanarayanan, and P. Winotai Effect of Cr and Fe Substitutions on the Magneto Transport Properties of the Charge Ordered Manganite  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ . (2004) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 272-276, E1379-E1382.

12. **T. Sudyoadsuk**, R. Suryanarayanan, and P. Winotai. Enhancement of  $T_C$  and reentrant spin-glass transition in  $\text{La}_{0.86}\text{Ca}_{0.14}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  (y = 0, 0.1 and 0.2). (2004) *Journal of Physics: Condensed Matter*. 16, 3691-3702.

13. **T. Sudyoadsuk**, R. Suryanarayanan, and P. Winotai. Increase in  $T_C$  and spin glass transition in  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  (y=0, 0.1 and 0.2). (2004) *Solid State Communications*. 131, 681-685.

14. S. Boonyuen, L. Pdungsap, P. Winotai, **T. Sudyoadsuk**, and P. Petchpong. Properties of gadolinium-doped PZT (Zr:Ti= 52: 48). (2002) *International Journal of Modern Physics B*. 16(23), 3515-3525.

15. P. Winotai, S. Saiseng and **T. Sudyoadsuk**. (2001) Optimization of heat treatments of African green sapphires. *Modern Physics Letters B*. 15(20), 873-882

## แบบฟอร์มบทคัดย่อ สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ส่วนที่ 1. รายละเอียดเกี่ยวกับโครงการวิจัย

ชื่อเรื่อง การพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์จากโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุโดยใช้เซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง

The development of organic light-emitting diode from charged iridium complexes using solid-state light-emitting electrochemical cells

ได้รับงบประมาณ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2554 งบประมาณที่ได้รับ 930,280.00 บาท ระยะทำ

การวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 13 กันยายน 2554 ถึง 13 กันยายน 2555

หน่วยงานที่ได้รับการจัดสรร มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

ผู้ดำเนินการวิจัยพร้อมหน่วยงานที่สังกัดและเลขหมายโทรศัพท์

- 1 ดร. รักษ์เกียรติ จิตคติ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 353400 ต่อ 4566 โทรสาร (045) 288 379
2. กิตติยา วงษ์จันทร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4570 โทรสาร (045) 288 379
- 3 ดร. ประนอม แซ่จิ่ง ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4126 โทรสาร (045) 288 379
- 4 ดร. ชาญ อินทร์แต่ม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4108 โทรสาร (045) 288 379
- 5 ดร. ทวีศักดิ์ สูดยอดสุข ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4480 โทรสาร (045) 288 379

ส่วนที่ 2. บทคัดย่อ

ภาษาไทย

โครงการวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุทั้งที่เป็นแบบโพลิโเมอร์และโพลิเมอร์ โดยสารที่ได้เริ่มต้นจากการสังเคราะห์ CAN ลิแกนด์, NAN ลิแกนด์ และ chloro-bridged iridium(III) dimer ตามลำดับ สารทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้นำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ทางด้านโครงสร้างโดยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, อินฟราเรด และวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล โครงการนี้แล้วเสร็จในการสังเคราะห์สารโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุแบบโพลิโเมอร์ทั้งสิ้น 8 โครงสร้าง ได้แก่ สาร 4-11 และสารโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุแบบมอนอเมอร์ 2 โครงสร้าง ได้แก่ สาร 13 และ 4

ภาษาอังกฤษ

This project, we successfully synthesized 2 types of charged iridium complexes, specifically, oligomer and polymer. In the synthesis method, we started with synthesized CAN ligands, NAN ligands and chloro-bridged iridium(III) dimer, respectively. All the synthesized compounds were characterized by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, infrared (IR) and mass spectroscopy techniques. The 8 charged oligomer iridium complexes coded by 4-11 and 2 monomeric iridium complexes (13-14) were created in this research.



## แบบสรุบบุคลากรและแบบสรุปการวิจัย

ชื่อโครงการการวิจัยการพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์จากโลหะเชิงซ้อน  
อิริเดียมชนิดมีประจุโดยใช้เซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง

The development of organic light-emitting diode from charged  
iridium complexes using solid-state light-emitting  
electrochemical cells

โดย

ชื่อผู้รับทุน มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

ชื่อหัวหน้าโครงการและนักวิจัย

1. ผศ. ดร. รักเกียรติ จิตคดี
2. ดร. กิตติยา วงษ์ชั้น
3. ดร. ประนอม แซ่จิ่ง
4. ผศ. ดร. ชาญ อินทร์แต้ม
5. ผศ. ดร. ทวีศักดิ์ สูดยอดสุข

เดือนมีนาคม พ.ศ. 2556

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ปีงบประมาณ 2554

## แบบสรุปผู้บริหาร (executive summary)

### 1. รายละเอียดเกี่ยวกับโครงการวิจัย

1.1 ชื่อเรื่อง การพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์จากโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุโดยใช้เซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง

The development of organic light-emitting diode from charged iridium complexes using solid-state light-emitting electrochemical cells

1.2 ชื่อคณะผู้วิจัย

1.2.1 ดร. รักษ์เกียรติ จิตคติ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 353400 ต่อ 4566 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: rukkiat\_j@hotmail.com

1.2.2 ดร. กิตติยา วงษ์จันทร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4570 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: kitt\_w\_2000@yahoo.ie

1.2.3 ดร. ประนอม แซ่จิ่ง ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4126 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: spranorm@hotmail.com

1.2.4 ดร. ชาญ อินทร์แต้ม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4108 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: inntam@gmail.com

1.2.5 ดร. ทวีศักดิ์ สูดยอดสุข ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4480 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: tsudyoadsuk@yahoo.com

### 1.3 งบประมาณและระยะเวลาทำวิจัย

ได้รับงบประมาณ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2554 งบประมาณที่ได้รับ 930,280.00 บาท ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 13 กันยายน 2554 ถึง 13 กันยายน 2555

### 2. สรุปโครงการวิจัย

ในปัจจุบันเทคโนโลยีหน้าจอสื่อแสดงผลชนิดไดโอดเรืองแสงชนิดอินทรีย์ (Organic Light Emitting Diodes; OLEDs) เป็นเทคโนโลยีที่ได้รับความนิยมในการศึกษาและพัฒนาอย่างจริงจังที่จะเข้ามาใช้งานในอนาคตอันใกล้ จากความสามารถในการให้แสงที่มีประสิทธิภาพ ประหยัดไฟ มีขนาดเล็ก และสามารถพัฒนาเป็นหน้าจอที่โค้งงอได้ โดยสารที่กำลังได้รับความสนใจอย่างจังได้แก่ สารเชิงซ้อนของโลหะอิริเดียม งานวิจัยนี้ได้จะทำการสังเคราะห์สารโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุทั้งที่เป็นแบบโพลิโเมอร์และโพลิเมอร์ที่มีความสามารถในการเปล่งแสงที่มีประสิทธิภาพ ซึ่งงานวิจัยที่แล้วเสร็จพบว่ากลุ่มงานวิจัยเราได้สังเคราะห์โพลิโเมอร์ของสารโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุทั้งสิ้น 8 โครงสร้าง และมอนอเมอร์ของสารโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุอีก 2 โครงสร้าง จากการศึกษาสมบัติในการคายแสงของสารละลายในเบื้องต้นพบว่าประสบความสำเร็จในการปรับเปลี่ยนได้ตั้งแต่ สีฟ้า สีเหลือง สีส้ม จนกระทั่งสีแดง ที่มีประสิทธิภาพสูง ทำให้กลุ่มงานวิจัยเราจะทำการศึกษาสมบัติการคายแสงด้วยไฟฟ้าของสารในเบื้องต้นเพื่อนำไปใช้เป็นเทคโนโลยีหน้าจอสื่อแสดงผลชนิดไดโอดเรืองแสงชนิดอินทรีย์ที่มีประสิทธิภาพสูงต่อไป

### 3. บทคัดย่อภาษาไทยและภาษาอังกฤษ

โครงการวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุทั้งที่เป็นแบบโอลิโกเมอร์และโพลิเมอร์ โดยสารที่ได้เริ่มต้นจากการสังเคราะห์ C<sup>N</sup> ลิแกนด์, N<sup>N</sup> ลิแกนด์ และ chloro-bridged iridium(III) dimer ตามลำดับ สารทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้นำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ทางด้านโครงสร้างโดยเทคนิค <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, อินฟราเรด และวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล โครงการนี้ได้สำเร็จในการสังเคราะห์สารโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุแบบโอลิโกเมอร์ทั้งสิ้น 8 โครงสร้าง ได้แก่ สาร **4-11** และสารโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุแบบมอนอเมอร์ 2 โครงสร้าง ได้แก่ สาร **13** และ **4**

#### Abstract

This project, we successfully synthesized 2 types of charged iridium complexes, specifically, oligomer and polymer. In the synthesis method, we started with synthesized C<sup>N</sup> ligands, N<sup>N</sup> ligands and chloro-bridged iridium(III) dimer, respectively. All the synthesized compounds were characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, infrared (IR) and mass spectroscopy techniques. The 8 charged oligomer iridium complexes coded by **4-11** and 2 monomeric iridium complexes (**13-14**) were created in this research.

## แบบสรุปการวิจัย

### 1. รายละเอียดเกี่ยวกับโครงการวิจัย

1.1 ชื่อเรื่อง การพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์จากโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุโดยใช้เซลล์เรืองแสงไฟฟ้าชนิดของแข็ง

The development of organic light-emitting diode from charged iridium complexes using solid-state light-emitting electrochemical cells

#### 1.2 ชื่อคณะผู้วิจัย

1.2.1 ดร. รุกเกียรติ จิตคติ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 353400 ต่อ 4566 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: rukkiat\_j@hotmail.com

1.2.2 ดร. กิตติยา วงษ์จันทร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4570 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: kitt\_w\_2000@yahoo.ie

1.2.3 ดร. ประนอม แซ่จึ้ง ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4126 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: spranorm@hotmail.com

1.2.4 ดร. ชาญ อินทร์แต้ม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4108 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: inntam@gmail.com

1.2.5 ดร. ทวีศักดิ์ สูดยอดสุข ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ. วารินชำราบ จ. อุบลราชธานี 34190 โทรศัพท์ (045) 433 379 ต่อ 4480 โทรสาร (045) 288 379 E-mail: tsudyoadsuk@yahoo.com

#### 1.3 งบประมาณและระยะเวลาทำวิจัย

ได้รับงบประมาณ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2554 งบประมาณที่ได้รับ 930,280.00 บาท ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 13 กันยายน 2554 ถึง 13 กันยายน 2555

### 2. ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ในปัจจุบันเทคโนโลยีหน้าจอสื่อแสดงผลชนิดไดโอดเรืองแสงชนิดอินทรีย์ (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) เป็นเทคโนโลยีที่ได้รับความนิยมในการศึกษาและพัฒนาอย่างจริงจังที่จะเข้ามาใช้งานในอนาคตอันใกล้ จากความสามารถในการให้แสงที่มีประสิทธิภาพ ประหยัดไฟ มีขนาดเล็ก และสามารถพัฒนาเป็นหน้าจอที่โค้งงอได้ โดยสารที่กำลังได้รับความสนใจได้แก่ สารเชิงซ้อนของโลหะอิริเดียม งานวิจัยจึงสนใจที่จะทำการสังเคราะห์สารโลหะเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุทั้งที่เป็นแบบโอลิโกเมอร์และโพลิเมอร์ที่มีความสามารถในการเปล่งแสงที่มีประสิทธิภาพ เพื่อนำไปใช้เป็นสารเรืองแสงในเทคโนโลยีนี้

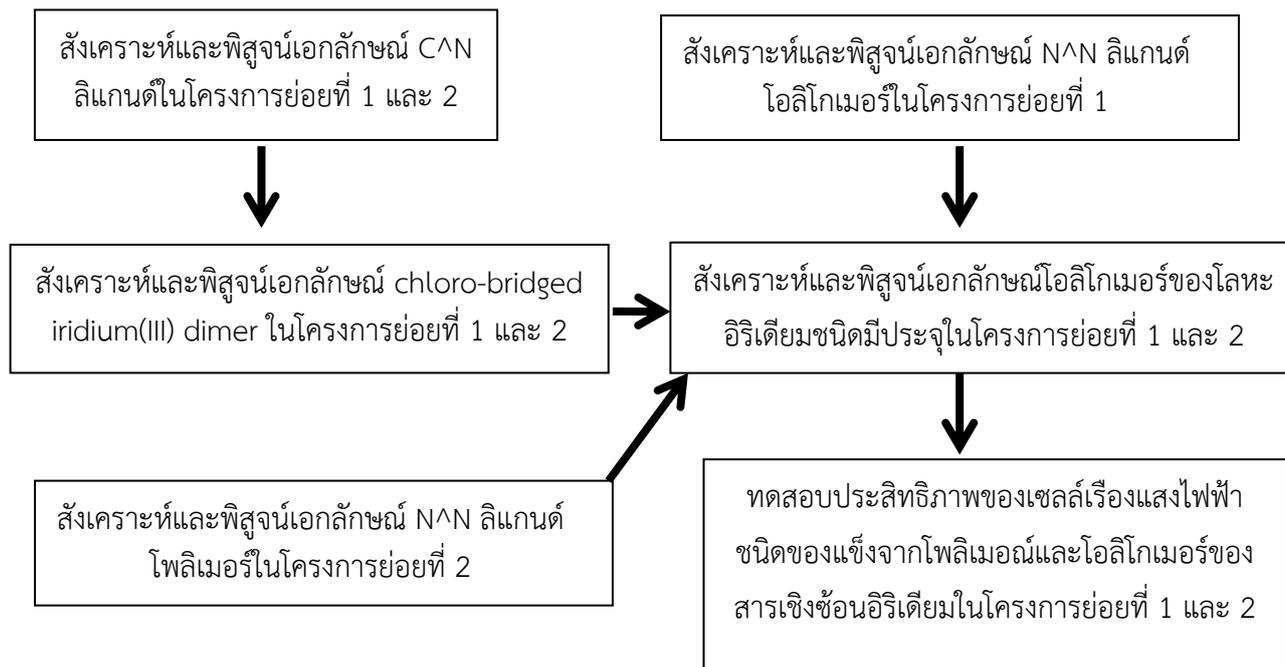
### 3. วัตถุประสงค์การวิจัย

6. สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของโมเลกุลเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุทั้งแบบโพลิเมอร์ (polymer) และโอลิโกเมอร์ (oligomer)

7. ศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและเคมีทางแสงของโมเลกุลเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดมีประจุทั้งแบบโพลิเมอร์ และโอลิโกเมอร์

8. ศึกษาคุณสมบัติแสง สี และประสิทธิภาพของไดโอดเรืองแสงชนิดของแข็งของโมเลกุลเชิงซ้อน อิริเดียมชนิดที่มีประจุทั้งแบบโพลีเมอร์และโอลิโกเมอร์
9. สร้างความเข้มแข็งของทีมนักวิจัยไทย โดยเฉพาะอย่างยิ่งทีมนักวิจัยในระดับภูมิภาคให้ทัดเทียมกับ ระดับนานาชาติ
10. สร้างบุคลากรในระดับปริญญาโท-เอกที่มีคุณภาพทั้งในเชิงวิชาการและวิจัย โดยเฉพาะในด้านไดโอดเรืองแสงเพื่อเป็นนักวิจัยหรืออาจารย์ในมหาวิทยาลัย โดยเฉพาะมหาวิทยาลัยราชภัฏหรือหน่วยงานเอกชน

#### 4. ระเบียบวิธีการวิจัย



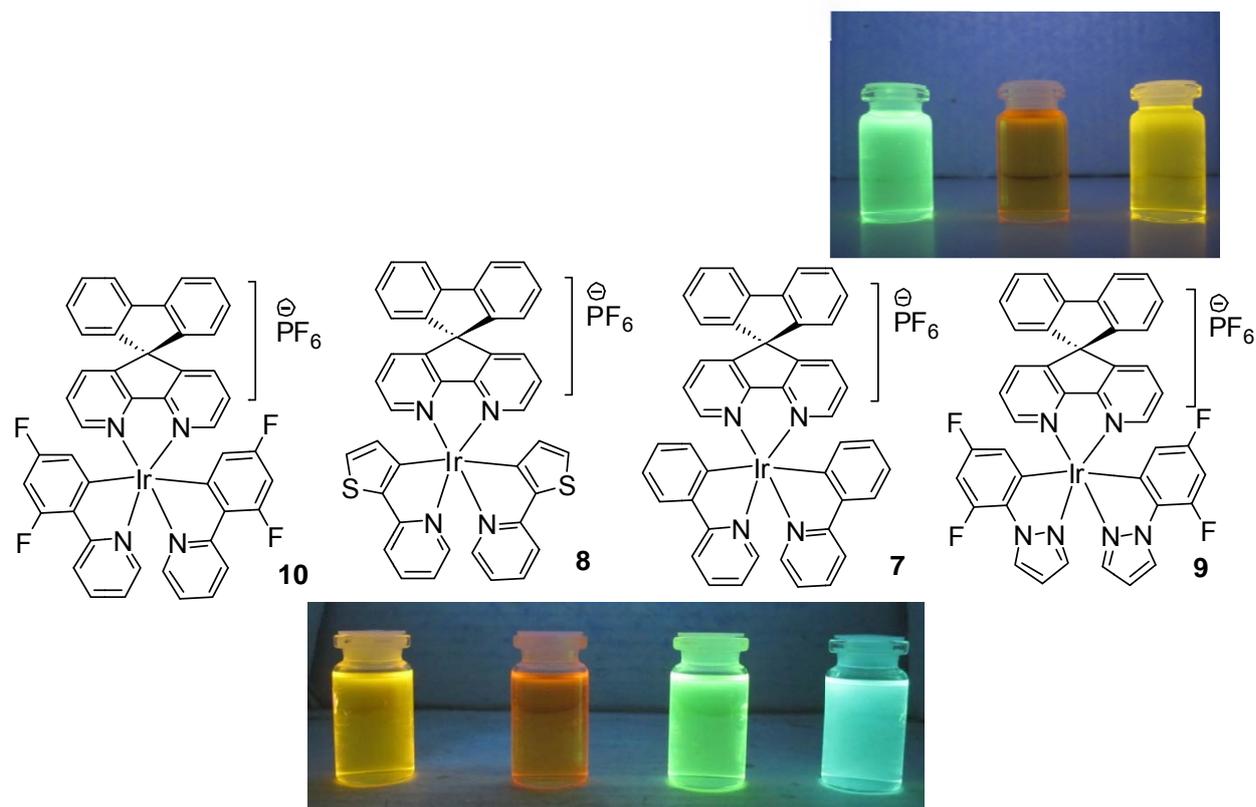
#### 4. ประโยชน์ที่ได้รับ

6. โครงการงานพิเศษในปีการศึกษา 2554 ของนักศึกษาระดับปริญญาตรี 2 คน ได้แก่ นางสาวชลิดา ชั้นชาติ เรื่อง ปฏิกริยา Suzuki-Miyaura cross-coupling ที่ไม่ใช้ลิแกนด์ในสภาวะที่ไม่รุนแรง (Ligandless and mild conditions for Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction) และ นางสาวพรพิมล แฉวนทอง เรื่อง แพลเลเดียม(II)/ฟอสฟีนแอดดัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใน Suzuki-Miyaura cross-coupling (Palladium(II)/phosphine oxide adduct catalyzed in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction
7. หัวข้อโครงการงานวิจัยของนักศึกษาระดับปริญญาโท ปีการศึกษา 2555 คือ นางสาวประวีณา วงศ์แก้ว ในหัวข้อ การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารเชิงซ้อนอิริเดียมชนิดโพลีเมอร์
8. ปฏิบัติการเคมีสังเคราะห์ ปีการศึกษา 2555 ที่ใช้ใน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี จำนวน 1 ปฏิบัติการ เรื่อง Synthesis of phenylboronic acid by Grignard reagent
9. นักศึกษาร่วมทำงานวิจัยนี้เข้าร่วมงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ “The 2012 International conference on power and Energy Engineering” (ICPEE 201) โดย นางสาวน้ำทิพย์ คำมูลตรี นางสาวนิชาภา เสนามาตย์ และนางสาวนนธิยา ดีบุบผา ในระหว่างวันที่ 1-2 กันยายน 2555 ณ จังหวัดภูเก็ต
10. งานบางส่วนจากโครงการได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ Advanced Materials Research

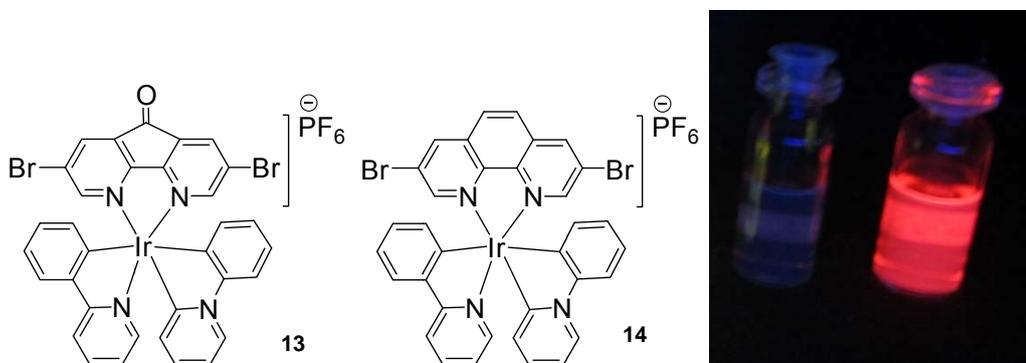
เรื่อง Suzuki-Miyaura Reaction; Novel Synthesis of C-N and N-N Ligands for Organic Light-Emitting Devices ปี 2013 ฉบับที่ 622-623 หน้าที 236-240

### 5. ผลการวิจัย

กลุ่มงานวิจัยของเราได้สังเคราะห์โพลิเมอร์ของโลหะอิริเดียมชนิดมีประจุ 4-11 ที่มีการคายแสงในสารละลายของ DCM เป็นสีเขียว สีเหลือง สีส้ม และสีฟ้า ในแผนงานที่ 1



และในแผนงานที่ 2 กลุ่มงานวิจัยของเราได้สังเคราะห์มอนอเมอร์ ของโลหะอิริเดียมชนิดมีประจุ 13 และ 14 ที่มีการคายแสงเป็นสีน้ำเงินและแดง ตามลำดับ



### 6. ข้อเสนอแนะที่ได้จากการวิจัย

งานวิจัยเป็นงานวิจัยขั้นสูงที่สามารถมีผลกระทบต่อวงการอุตสาหกรรมชนิดนี้อย่างมากจึง อยากให้มีการ

ส่งเสริมครุภัณฑ์บางรายการที่มีราคาสูงด้วย เช่น เครื่องการทำ electroluminescence

#### 7. การนำไปใช้ประโยชน์

นำไปใช้เป็นแหล่งกำเนิดแสงหรือทำนำไปใช้เป็นหน้าจอแสดงผล ในงานวิจัยต่อเนื่องที่เราจะทำต่อไป ดังแผนภาพ

