NOVEL BENZOCHROMENE AND THIOARENE FOR ORGANIC ELECTRONIC DEVICES

THIKHAMPORN UPPALABAT

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
MAJOR IN CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
UBON RATCHATHANI UNIVERSITY
ACADEMIC YEAR 2018

UBON RATCHATHANI UNIVERSITY

THESIS APPROVAL

MASTER OF SCIENCE

MAJOR IN CHEMISTRY FACULTY OF SCIENCE

TITLE NOVEL BENZOCHROMENE AND THIOARENE FOR ORGANIC ELECTRONIC DEVICES

AUTHOR MISS THIKHAMPORN UPPALBAT

EXAMINATION COMMITTEE

DR. SOMBOON SAHASITHIWAT	CHAIRPERSON
ASST. PROF. DR. RUKKIAT JITCHATI	MEMBER
ASST. PROF. DR. KITTIYA WONGKHAN	MEMBER

ADVISORS

…………………………………………………..……

(ASST. PROF. DR. RUKKIAT JITCHATI)

…………………………………………………..……

(ASST. PROF. DR. CHARIDA PUKAHUTA)
DEAN, FACULTY OF SCIENCE

…………………………………………………..……

(ASSOC. PROF. DR. ARIYAPORN PONGRAT)
VICE PRESIDENT FOR ACADEMIC AFFAIRS

ACADEMIC YEAR 2018

ACKNOWLEDGEMENTS

Firstly, I would like to thank my advisor; Asst. Prof. Dr. Rukkiat Jitchati for his guidance and encouragement. He has truly shared his generously valuable time and expertise to provide insight and constructive suggestions throughout the course of this work. The help has enabled me to carry out my work successfully. Many thank to Asst. Prof. Dr. Kittiya Wongkhan for her comments and suggestions in completion of the thesis.

I also would like to thank Dr. Somboon Sahasithiwat and Mrs. Laongdao Kangkeaw from National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for their content advice and sharing their extensive knowledge about the fabrication of OLEDs and OFETs device. I would like to acknowledge the Organometallic and Catalytic Center (OCC), Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University for the synthesis facilities. I am grateful to the financial support from the Science Achievement Scholarship of Thailand (SAST) for providing all laboratory facilities.

Finally, I must express my deepest gratitude to my family for their always encouraged me to pursue my goals, always succeed, and never admit defeat. Thanks everyone in the RJ & KW group for contributed and helped me to make this research work possible at Ubon Ratchathani University.

Thikhamporn Uppalabat
Researcher

บทคัดย่อ

เรื่อง : สารเบนโซโครมีนและไทโอเอรีนชนิดใหม่สำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดสารอินทรีย์

ผู้วิจัย : ทิฆัมพร อุปลาบัติ

ชื่อปริญญา : วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา : เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รักเกียรติ จิตคติ

คำสำคัญ : ไดโอดเปล่งแสงชนิดสารอินทรีย์, ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้าชนิดสารอินทรีย์, เบนโซโครมีน, ไทโอเอรีน, ระบบไพคอนจูเกต

การออกแบบและพัฒนาโครงสร้างสารอินทรีย์ด้วยระบบไพ-คอนจูเกตกำลังเป็นที่ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เพื่อใช้เป็นวัสดุในชิ้นงานอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดสารอินทรีย์ อาทิ อุปกรณ์ไดโอดเปล่งแสงชนิดสารอินทรีย์ และอุปกรณ์ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้าชนิดสารอินทรีย์ เป็นต้น ในการวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ไพ-คอนจูเกตของอนุพันธ์เบนโซโครมีน (**ARAR2** และ **ARAR3**) และอนุพันธ์ไทโอเอรีน (**ARTH2**, **ARTH3** และ **THTH2**) ผ่านปฏิกิริยาคู่ควบโซโนกาชิระ ปฏิกิริยาคู่ควบโดยตรง ปฏิกิริยาการปิดวงด้วยโลหะรูทีเนียม และปฏิกิริยาสกอลล์ ตามลำดับ ซึ่งสารโมเลกุลเป้าหมายทั้งหมดถูกนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR และแมส สเปกโตรสโครปี นอกจากนี้สาร **ARTH2** ยังถูกยืนยันโครงสร้างทางเคมีด้วย 2D NMR (เทคนิค COSY และ HMBC) สำหรับการศึกษาคุณสมบัติทางแสงของสารโมเลกุลเป้าหมาย พบว่าสารทั้งหมดเกิดการคายแสงในช่วงของแสงสีเขียวผ่านกระบวนการการคายแสงแบบฟลูออเรสเซนต์ จากนั้นทำการศึกษาคุณสมบัติทางความร้อนของสารโมเลกุลเป้าหมาย พบว่าสารที่เป็นอนุพันธ์ของไทโอเอรีน (**ARTH2**, **ARTH3** และ**THTH2**) จะมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง หลังจากนั้นสารโมเลกุลเป้าหมายทั้งหมดถูกนำไปศึกษาประสิทธิภาพการเป็นชิ้นงานอุปกรณ์ไดโอดเปล่งแสงชนิดสารอินทรีย์ โดยใช้โครงสร้างเป็น ITO/NPB/MADN: 20 %wt ของสารโมเลกุลเป้าหมาย/Bphen/LiF/Al พบว่าสาร **ARTH2** ให้ประสิทธิภาพดีที่สุดและคายแสงในช่วงของแสงสีเขียวเหลือง ด้วยค่าการเปล่งแสงสูงสุดเท่ากับ 4,699 cd/m^2 ค่าประสิทธิภาพเชิงกระแสและค่าประสิทธิภาพเชิงกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 2.71 cd/A และ 0.79 Lm/W ตามลำดับ นอกจากนี้สารโมเลกุลเป้าหมายทั้งหมดยังถูกนำไปศึกษาประสิทธิภาพการเป็นชิ้นงานอุปกรณ์ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้าชนิดสารอินทรีย์ ซึ่งพบว่าสาร **THTH2** แสดงคุณสมบัติการเป็นทรานซิสเตอร์ชนิดบวกด้วยค่าสภาพคล่องทางไฟฟ้าเท่ากับ 1.64×10^{-2} cm^2/Vs และอัตราส่วนกระแสไฟฟ้าเปิดและปิดเท่ากับ 6.48

ABSTRACT

TITLE : NOVEL BENZOCHROMENE AND THIOARENE FOR ORGANIC ELECTRONIC DEVICES
AUTHOR : THIKHAMPORN UPPALABAT
DEGREE : MASTER OF SCIENCE
MAJOR : CHEMISTRY
ADVISOR : ASST. PROF. RUKKIAT JITCHATI, Ph. D.
KEYWORDS : ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES (OLEDs), ORGANIC FIELD EFFECT TRANSISTORS (OFETs), BENZOCHROMENE, THIOARENE, *PI*-CONJUGATED SYSTEM

Design and development of the organic structures with π-conjugated system were interested for using in electronic device such as organic light emitting diodes (OLEDs) and organic field effect transistors (OFETs). In this work, we synthesized π-conjugated of benzochromene (**ARAR2** and **ARAR3**) and thioarene (**ARTH2**, **ARTH3** and **THTH2**) derivatives via Sonogashira coupling, direct cross-coupling, ruthenium cyclization and Scholl reactions, respectively. All target compounds were characterized by ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR and mass spectroscopy. Moreover, the chemical structure of **ARTH2** was clearly characterized by 2D NMR (COSY and HMBC spectroscopy). The photophysical properties of target compounds showed photoluminescence emission which appeared in range of green regions with fluorescence process. The **ARTH2**, **ARTH3** and **THTH2** which are thioarene products showed a high thermal stability. After that, all target compounds were studied OLED performance by using the structure of ITO/NPB/MADN: 20 %wt of targeted compounds/Bphen/LiF/Al. The results indicated that **ARTH2** showed the best performance and exhibited yellowish green colour with maximum luminance at 4,699 cd/m^2, current and power efficiencies at 2.71 cd/A and 0.79 Lm/W, respectively. In addition, the target compounds were investigated in OFETs. It was found that **THTH2** showed the p-type character with hole mobility of 1.64 x 10^{-2} cm^2/Vs and on/off current ratio of 6.48.

CONTENTS

CONTENTS (CONTINUED)

LIST OF SCHEMES

SCHEME **PAGES**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

LIST OF ABBREVIATIONS

ABBREVIATION	**FULL WORD**
AIE	Aggregation-induced emission
A	Ampere
Å	Angstrom
br	Broad
cd	Candela
C_i	Capacitance per unit area of the gate dielectric layer
^{13}C NMR	Carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy
cm	Centimeter
L	Channel length
W	Channel width
δ	Chemical shift
CIE	Commission internationale de l'éclairage
COSY	Correlation spectroscopy
C	Coulomb
J	Coupling constant
J	Current density
J-V-L	Current density-voltage-luminance
CE, η_L	Current efficiency
CV	Cyclic voltammetry
^{o}C	Degree Celsius
DFT	Density functional theory
Ru-cymene	Dichloro(*p*-cymene)ruthenium (II) dimer
Bphen	*4,7*-Diphenyl-*1,10*-phenanthroline
d	Doublet
I_{DS}	Drain-source current
V_{DS}	Drain-source voltage
V_D	Drain voltage

LIST OF ABBREVIATIONS (CONTINUED)

ABBREVIATION	FULL WORD
EL	Electroluminescence
ETL	Electron transport layer
eV	Electron volt
EML	Emission layer
Eg	Energy gap
E_{HOMO}	Energy level of HOMO
E_{LUMO}	Energy level of LUMO
eq.	Equivalent
FT-IR	Fourier-transform infrared spectroscopy
F	Farad
V_{GS}	Gate-source voltage
V_G	Gate voltage
GC	Glassy carbon electrode
g	Gram
$E_{1/2,\ Fe/Fe+}$	Half potential of ferrocene/ferrocenium redox couple
T_{sub}	Heat substrate
Hz	Hertz
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation spectroscopy
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HTL	Hole transport layer
hr	Hour
ITO	Indium tin oxide
IC	Internal conversion
ISC	Intersystem crossing
τ	Lifetime
LCDs	Liquid crystal displays
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital

LIST OF ABBREVIATIONS (CONTINUED)

ABBREVIATION	FULL WORD
Lm	Lumen
L	Luminance
m/z	Mass/charge ratio
MS	Mass spectroscopy
$\lambda_{max, abs}$	Maximum absorption wavelength
$\lambda_{max, em}$	Maximum emission wavelength
λ_{max}	Maximum wavelength
M	Mega
m.p.	Melting point
MADN	*2*-Methyl-*9,10*-bis(naphthalen-*2*-yl)anthracene
μA	Microampere
μm	Micrometer
μmol	Micromole
mbar	Millibar
mg	Milligram
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimole
mV	Millivolt
min	Minute
μ	Mobility
M	Molarity
m	Multiplet
nm	Nanometer
ns	Nanosecond
NPB	(*N,N'*-diphenyl)-*N,N*'-bis(*1*-naphthyl)-*1,1'*-biphenyl-*4,4'*-diamine

LIST OF ABBREVIATIONS (CONTINUED)

ABBREVIATION	FULL WORD
NMR	Nuclear magnetic resonance spectroscopy
OTS	Octadecyltrichlorosilane
I_{on}/I_{off}	On/off current ratio
λ_{onset}	Onset of absorption spectra
$E_{ox, onset}$	Onset of oxidation potential
$E_{re, onset}$	Onset of reduction potential
OFETs	Organic field effect transistors
OLEDs	Organic light emitting diodes
ppm	Part per million
%	Percentage
PL	Photoluminescence
π	Pi
PE, η_P	Power efficiency
^{1}H NMR	Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
QY	Quantum yield
s	Second
σ	Sigma
Si/SiO_2	Silicon wafer
s	Singlet
S	Singlet state
V_S	Source voltage
cm^2	Square centimeter (unit of surface)
m^2	Square meter (unit of surface)
TMS	Tetramethylsilane
TGA	Thermogravimetric analysis
TLC	Thin layer chromatography
V_T	Threshold voltage

LIST OF ABBREVIATIONS (CONTINUED)

ABBREVIATION	FULL WORD
t	Triplet
T	Triplet state
$V_{turn\ on}$	Turn-on voltage
2D NMR	Two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy
UV	Ultraviolet
V	Volt
%v/v	Volume/volume percent concentration
cm^{-1}	Wavenumber