

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

AUDRIUS BUČINSKAS

**KARBAZOLILFRAGMENTĄ TURINČIŲ ORGANINIŲ
PUSLAIDININKIŲ STRUKTŪROS IR SAVYBIŲ TARPUSAVIO
PRIKLAUSOMYBĖS TYRIMAS**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija (05T)

Kaunas, 2015

Disertacija parengta 2011–2015 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Juozas Vidas GRAŽULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T).

Mokslinė konsultantė:

Dr. Aušra TOMKEVIČIENĖ (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Redagavo: Virginija STANKEVIČIENĖ (Socialinių, humanitarinių mokslų ir menų fakultetas)

Chemijos inžinerijos mokslo krypties taryba:

Prof. dr. Gintaras BUIKA (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T) – pirmininkas;

Prof. dr. Vytautas GETAUTIS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T);

Doc. dr. Jolita OSTRAUSKAITĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T);

Dr. Arvydas RUSECKAS (Škotija, Šv. Andriaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

Prof. habil. dr. Sigitas TUMKEVIČIUS (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Disertacija bus ginama viešame Chemijos inžinerijos mokslo krypties tarybos posėdyje, kuris įvyks 2015 m. gruodžio 22 d. Kauno technologijos universitete, Centrinųjų rūmų Disertacijų gynimo salėje (K. Donelaičio g. 73-403, Kaunas).

Adresas: K. Donelaičio g. 73, LT-44249, Kaunas, Lietuva.

Tel.: (370) 37 300042, faks.: (370) 37 324144, el. paštas: doktorantura@ktu.lt

Daktaro disertacijos santrauka išsiųsta 2015 m. lapkričio 22 d.

Su disertacija galima susipažinti internete <http://ktu.edu/lt> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, Kaunas).

1. ĮVADAS

„Ir Dievas tarė: Tebūna šviesa: ir buvo šviesa. Ir Dievas matė šviesą, kad ji buvo gera; ir Dievas atskyrė šviesą nuo tamsos“ – Pradžios knyga 1:3-4. Kaip ir buvo pačioje pradžioje taip ir dabar šviesa išlieka svarbiu reiškiniu, kuris leidžia gyvuoti Žemei. Per visą Žemės istoriją Saulė išlieka pagrindiniu natūralios šviesos šaltiniu. Bėgant amžiams žmonijos noras „sugauti“ šviesą, kaupti ją arba tiesiog pagaminti niekada nemažėjo. Viena pirmųjų dirbtinių šviesos šaltinių buvo liepsna. Pramonės revoliucijos laikotarpiu atsirado kaitrinės lemputės, kiek vėliau ir halogeniniai, fluorescenciniai bei fosforescenciniai šviesos šaltiniai. Galimybė dirbtinai išgauti šviesą, žmonijai leidžia tapti vis labiau nepriklausoma nuo natūralios Saulės šviesos.

Molekulių elgsena veikiant jas tam tikro ilgio bangomis, skirtingų rūšių energijos konvertavimas į regimąją šviesą bei pats šviesos reiškinys vis dar kelia daugybę iššūkių mokslo ir technologijų pasauliui. Sintetinės chemijos pažanga padarė esminį lūžį tiek naujų junginių sintezės, tiek chemijos inžinerijos srityse. Sparčiai besivystančios informacinės technologijos leidžia lengvai sumodeliuoti naujų organinių junginių struktūras bei prognozuoti optines ir fotofizikines savybes.

Organiniai puslaidininkiai yra bene plačiausiai taikomos organinės, elektroaktyvios medžiagos. Jie naudojami optoelektronikoje, elektronikoje gaminant saulės elementus, šviesos diodus ar lauko tranzistorius. Karbazolo dariniai užima labai svarbią vietą tarp daugybės organinių elektroaktyviųjų medžiagų [1–3]. Karbazolas yra vienas pigiausių heterociklinių aromatinių junginių, kuris dideliais kiekiais yra išgaunamas iš akmens anglies [4]. Mokslo pasauliui šis heterociklinis junginys dar yra įdomus tuo, kad gali būti lengvai modifikuojamas prijungiant vienokią ar kitokią aktyvią grupę. Jo dariniai pasižymi aukštu cheminiu stabilumu bei puikiomis krūvininkų pernašos savybėmis [5–7].

Naujų junginių, pasižyminčių specifinėmis savybėmis, paieška, turi būti vykdoma atsižvelgiant ir į diegimo pramonėje galimybes. Norint gauti komerciškai perspektyvų produktą, reikia atsižvelgti ir į tikslinės medžiagos sintezės sudėtingumą bei savikainą. Todėl mokslo pasaulyje didelis dėmesys kreipiamas ne tik į tam tikros organinės medžiagos gavimą, tačiau ir sintezės pakopų skaičius bei tikslinio produkto išėigą. Pagrindiniai reikalavimai, dažniausiai keliami organiniams puslaidininkiams ir kurie leidžia nustatyti potencialias medžiagas pramoninei gamybai, išskiriami šie:

- aukštas terminis, cheminis ir elektrocheminis stabilumas, kuris yra būtinas norint pailginti optoelektroninių prietaisų veikimo trukmę.
- junginių gebėjimas iš tirpalų sudaryti stabilius molekulinis stiklus. Tai supaprastina prietaiso gamybos procesą ir sumažina jos kaštus.

- platus šviesos absorbcijos spektras, kuris yra vienas iš svarbiausių faktorių kuriant medžiagas organiniams saulės elementams.
- geros krūvininkų (elektronų ir skylių) pernašos savybės bei aukštas luminescencijos kvantinės išeigos, kurios lemia organinių šviesos diodų efektyvumą.
- nedidelė pradinių junginių kaina ir gamybos kaštai.

Todėl didėjant susidomėjimui organiniais puslaidininkiais, taikomais organinėje elektronikoje, turi būti akcentuojamas tiek pradinių junginių prieinamumas, tiek galutinių junginių gavimo būdai, tiek jų savybės.

Perileno dariniai priskiriami perspektyvių, n-tipo organinių puslaidininkių grupei, kuri pasižymi efektyviomis luminescencinėmis savybėmis [8,9]. Modifikuoto perileno ir karbazolo dariniai galėtų būti labai perspektyvūs siekiant gauti elektroaktyvią bipolinę medžiagą, kuri po to galėtų būti panaudota gaminant efektyvų fluorescencinį organinį šviesos diodą.

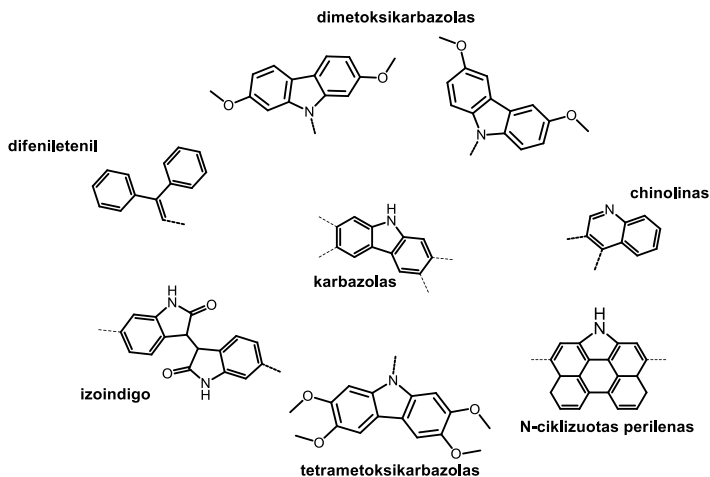
Izoindigo aromatinė sistema, dėl joje esančio laktamociklo, pasižymi stipriu elektrofiliskumu, todėl sistemose donoras-akceptorius-donoras arba akceptorius-donoras-akceptorius gali būti naudojama kaip akceptorinė grupė [10]. Taigi, naudojant karbazolo-izoindigo-karbazolo sistemą, galima būtų suformuoti bipolinius junginius, kurie, dėl izoindigo fragmento, pasižymėtų plačia absorbcijos juosta. Tokio tipo organiniai junginiai galėtų būti pritaikyti organiniuose saulės elementuose.

Helicenai priklauso specifinei heteroaromatinių junginių grupei. Dėl ortociklizuotų aromatinių žiedų, šio tipo junginiai erdvėje formuoja „sraigtinę“ struktūrą. Be to, šios sistemos yra gerai žinomos dėl savo chiraliskumo ir puslaidininkinių savybių [11]. Dėl šių priežasčių, būtų įdomi naujų helicenu, savo sudėtyje turinčių karbazolo darinį, sintezė ir optinių savybių tyrimas.

Elektrononorinių metoksipakaitų inkorporavimas į aromatinės sistemos lemia junginių jonizacijos potencialo sumažėjimą [12,13]. Tačiau nėra atliktos analizės apie metoksipakaitų skaičiaus ir jų padėties įtaką karbazolo ir jo darinių savybėms.

Aktualus uždavinys yra įvertinti perspektyvių puslaidininkinių organinių medžiagų tinkamumą plataus masto gamybai. Todėl, apžvelgiant į naujas, elektroaktyvias medžiagas, stengiamasi atsižvelgti į pradinių medžiagų prieinamumą, sintezės procedūrų paprastumą bei produktų išeigas.

Šio **darbo tikslas** – naujų, organinėje elektronikoje arba optoelektronikoje pritaikomų karbazolo darinių, kuriuose karbazolo fragmentas prijungtas prie kitų aromatinių sistemų, pakeičiant C-3, C-6, C-2, C-7 N-9 pozicijų vandenilius, sintezė, savybių tyrimas ir efektyviausiomis savybėmis pasižyminčių junginių sintezės pramoninio technologinio proceso analizė. Pagrindiniai elektroforai naudoti šiame darbe yra šie:



Siekiant įgyvendinti užsibrėžtą tikslą **iškelti šie darbo uždaviniai:**

- Naujų izomerinių difenilėtenildipakeistų dimetoksikarbazolo darinių sintezė ir savybių analizė.
- Naujų chiralinių, karbazolo fragmentą turinčių, helicenų gavimas, jų atskyrimas, pakaitų įjungimas ir optinių savybių tyrimas.
- Naujų N-ciklizuočių perileno ir karbazolo darinių sintezė ir jų terminių, elektrocheminių, fotofizikinių, fotoelektrinių ir krūvininkų pernašos savybių tyrimas bei pritaikymas organiniuose šviesos dioduose.
- Metokspakaitų skaičiaus ir padėčių karbazolo aromatinėje sistemoje tyrimas, vertinant naujai gautų multimetokspakeistų karbazolo darinių kristalinę struktūrą, termines ir elektrochemines savybes bei jų panaudojimas gaunant išplėstos pi-konjugacijos darinius.
- Naujų elektroaktyvių izoindigo ir karbazolo darinių gavimas ir jų tinkamumo tūrinės heterosandūros fotovoltiniams elementams vertinimas.

Pagrindiniai ginamieji disertacijos teiginiai:

- Metoksikarbazolo difenilėtenildariniai pasižymi efektyvia skylių pernaša, aukštu terminiu stabilumu bei agregacijos indukuotos šviesos emisijos reiškiniu.
- N-ciklizuoti perileno dariniai pasižymi subalansuota skylių ir elektronų pernaša, efektyvia singletine emisija ir gali būti pritaikyti fluorescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose.

- Karbazolo ir izoindigo dariniai, turintys donoras-akceptorius-donoras aromatinę sistemą, pasižymi bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis ir gali būti naudojamos organiniuose saulės elementuose kaip elektrondonorinės medžiagos.

Darbo mokslinis naujumas:

- Susintetinti nauji izomeriniai difeniletendipakeistų dimetoksikarbazolo dariniai ir ištirtos jų savybės. Nustatyta, kad 2,7-dimetoksikarbazolilfragmentą turinčiam junginiui būdingas agregacijos indukuotos šviesos emisijos reiškinys.
- Susintetinti nauji N-ciklikuoto perileno ir karbazolo dariniai ir atlikta palyginamoji jų savybių analizė. Nustatyta, kad nauji junginiai pasižymi bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis ir yra efektyvūs žalios spalvos spinduliai. Juos panaudojant, pavyko suformuoti organinius šviesos diodus, kurių maksimalus skaitis siekia 62000 cd/m², o išorinis kvantinis efektyvumas didesnis nei 4 %.
- Pirmą kartą įvertinta metoksipakaitų skaičiaus ir padėties įtaka karbazolo darinių kristalinei struktūrai, terminėms, optinėms ir elektrocheminėms savybėms. Šie metoksikarbazolo dariniai buvo panaudoti sintetinant naujus organinius puslaidininkius, gebančius sudaryti stabilius molekulinis stiklus. Nustatyta, kad prijungus metoksipakaitus, sumažėja karbazolo darinių jonizacijos potencialai bei padidėja jų lydymosi ir stiklėjimo temperatūros.
- Susintetinti nauji, skyles ir elektronus pernešantys izoindigo ir karbazolo dariniai, pasižymintys plačia absorbcijos juosta, dengiančia beveik visą regimąją spektro zoną. Panaudojant naujus junginius, suformuoti tūrinės heterosandūros fotovoltiniai elementai ir nustatytos jų charakteristikos.

Autoriaus indėlis

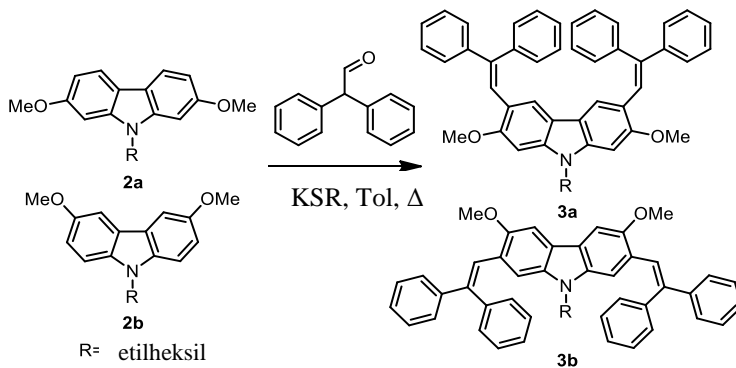
Autorius susintetino šešias serijas naujų organinių puslaidininkių, kurie savo sudėtyje turi karbazolilfragmentą. Išmatavo galutinių junginių termines, elektrochemines, fotofizikines, fotoelektrines ir krūvio pernašos savybes. Organiniai šviesos diodai sudormuoti padedant dr. Dmytro Volyniuk (KTU). Taip pat bendradarbiaujant su prof. L. Y. Chen (Nacionalinis Tsing-Hua universitetas), autorius turėjo galimybę tam tikras savo medžiagas panaudoti gaminant saulės elementus. Teorinius skaičiavimus autorius atliko konsultuodamasis su dr. Gintautu Bagdžiūnu (KTU) ir prof. B. F. Minaev (Bogdano Chmelniatskio Nacionalinis universitetas).

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1. Izomeriniai difeniletendipakeisti dimetoksikarbazolo dariniai

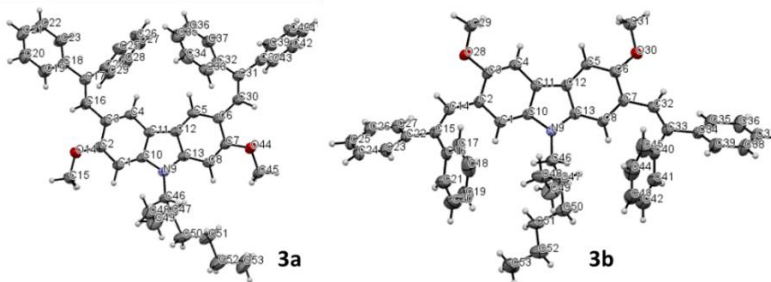
2.1.1. Gavimas

Difeniletendipakeisti dimetoksikarbazolo dariniai (**3a**, **3b**) buvo gauti kondensacijos metodu, naudojant atitinkamą dimetoksikarbazolo pradinį junginį (**2a** arba **2b**) ir difenilacetaldehidą (2.1. schema).



2.1. schema. Difeniletendarinių (**3a** ir **3b**) sintezė

Pradinis junginys **2a** buvo gautas atlikus trijų pakopų sintezę. Pirma, Ullmann[14] ir Cadogen [15] metodais buvo gautas 2,7-dimetoksikarbazolas. Tada vandenilis prie azoto atomo buvo pakeistas 2-etilheksilpakaitu [16]. Junginys **2b** gautas iš 3,6-dimetoksikarbazolo darinio, paruošto atlikus dviejų pakopų sintezę: pirmiausia, karbazolas buvo subromintas, naudojant N-bromosukcinimidą, o po to bromo atomai buvo pakeisti metoksipakaitais [17,18].

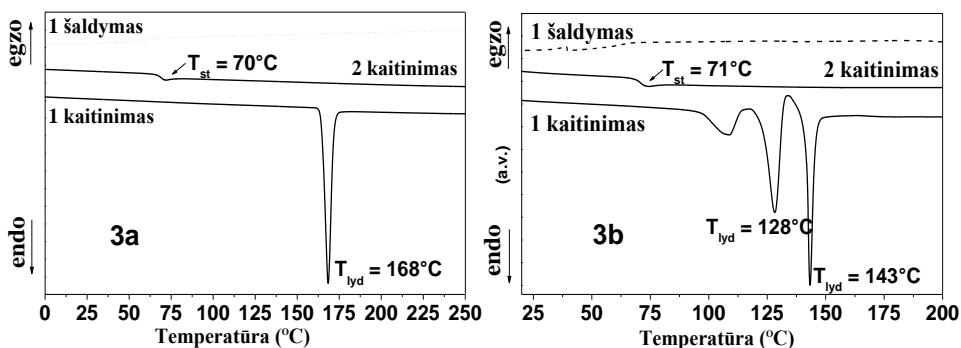


2.1 pav. Junginių **3a** ir **3b** ORTEP projekcijos

Buvo užauginti tikslinių produktų (**3a-b**) monokristalai ir atlikta jų rentgenostruktūrinė analizė. Junginių ORTEP projekcijos pavaizduotos 2.1 pav.

2.1.2. Terminės savybės

Junginių **3a-b** morfologiniai ir faziniai virsmai, veikiant šilumai bei terminis stabilumas, ištirti diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodais. Nustatyta, kad junginiai **3a** ir **3b** pasižymi aukštu terminiu stabilumu. Jų 5 % masės nuostoliai užfiksuoti atitinkamai 405 °C ir 376 °C temperatūrose.

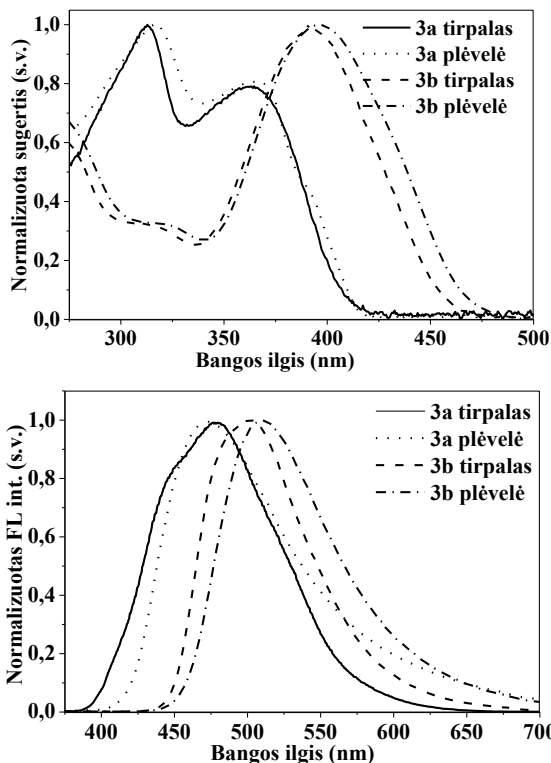


2.2 pav. Junginių **3a** ir **3b** DSK kreivės

Po sintezės, junginiai **3a** ir **3b** išskirti kaip kristalinės, todėl pirmojo DSK kaitinimo metu buvo užfiksuoti endoterminiai lydymosi signalai (2.2 pav.). Remiantis teoriniais skaičiavimais, junginių **3a-b** pagrindinės būsenos dipolio momentų vertės labai skiriasi (5.98 D ir 0.69 D). Dėl stipresnės dipolis-dipolis sąveikos, junginio **3a** lydymosi temperatūra yra 25 °C aukštesnė nei junginio **3b** lydymosi temperatūra. Junginiui **3b** būdingos kelios kristalinės formos, kurių lydymosi signalai užfiksuoti DSK pirmo kaitinimo kreivėje (128 °C ir 143 °C, 2.2 pav.). **3b** junginio atveju, užfiksuota daugiau nei viena kristalinė struktūra gali būti silpnos, dipolis-dipolis sąveikos, rezultatas [19]. Antro kaitinimo metu, DSK metodu, buvo užfiksuotos junginių stiklėjimo temperatūros, kurių vertės siekia 70 °C.

2.1.3. Optinės ir fotofizikinės savybės

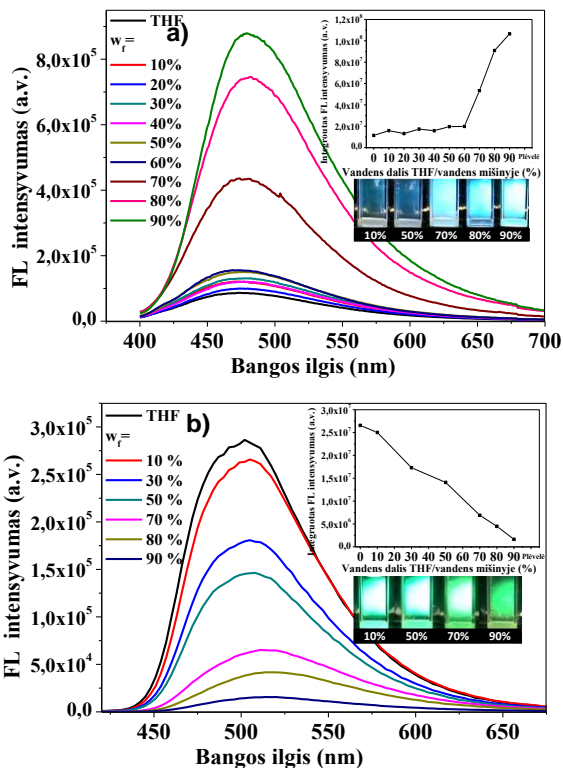
Normalizuoti tirpalų ir sluoksnių sugerties bei emisijos spektrai pavaizduoti 2.3 pav. Optinės ir fotofizikinės charakteristikos pateiktos 2.1 lentelėje.



2.3 pav. Normalizuoti junginių **3a** ir **3b** atskiestų tirpalų ir sluoksnių sugerties ir FL spektrai

3a ir **3b** tirpalų absorbcijos maksimumai užfiksuoti ties 362 nm ir 392 nm. Junginio **3b** UV spektro batochrominio poslinkio, lyginant su atitinkamu **3a** spektru, priežastis – efektyvesnė junginio **3b** pi-elektronų konjugacija [20].

Atskiestų **3a** ir **3b** tirpalų emisijos maksimumai nustatyti atitinkamai mėlynoje (473 nm) ir žalioje (501 nm) regimojo spektro zonoje. Junginiai **3a** ir **3b** pasižymi dideliu Stokso poslinkiu, kuris viršija 100 nm. Tai liudija apie didelį skirtumą tarp šių junginių sužadintos ir pagrindinės būsenų konformacijų. Lyginant su izomerų **3a** ir **3b** tirpalų FL spektrais, jų sluoksnių emisijos smailės yra nežymiai (3–9 nm) pasislinkusios ilgesniųjų bangų kryptimi. Be to, junginys **3a** pasižymi agregacijos indukuotos šviesos emisijos reiškiniu, kurį iliustruoja 2.4 pav.



2.4 pav. Junginių **3a** ir **3b** dispersijų (vanduo/THF) FL spektrai. Vidiniame grafike pavaizduotas fluorescencijos intensyvumo kitimas, keičiantis vandens ir THF santykiui. ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$.)

2.1 Lentelė. Terminės, optinės ir fotofizikinės **3a** ir **3b** charakteristikos

	$T_{\text{lyd}} / T_{\text{st}} / T_{\text{d}}, ^\circ\text{C}^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} \text{ tir} / \lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} \text{ pl}, \text{ nm}^{\text{b}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} \text{ tir} / \lambda_{\text{max}}^{\text{em}} \text{ pl}, \text{ nm}^{\text{c}}$	Stokso posl., nm	$\Phi_{\text{tir}} / \Phi_{\text{pl}}, \%$ ^d
3a	168 / 70 / 405	362 / 365	473 / 476	111	1,20 / 2,20
3b	128,143 / 71 / 376	392 / 396	501 / 510	109	34,9 / 11,8

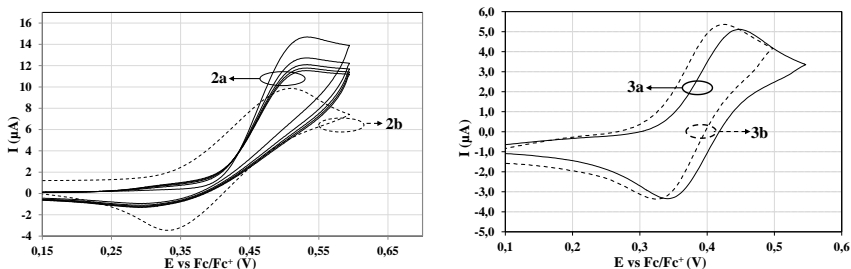
^a T_{lyd} –lydymosi taškas, T_{st} –stiklėjimo temperatūra, T_{d} –5% bandinio masės nuostolių temperatūra; ^b sugerties maksimumas; ^c emisijos maksimumas; ^d kvantinės išeigos.

Didėjant vandens kiekiui, atskiestame **3a** tirpale iki 60 % pastebimo FL intensyvumo pokyčio neužfiksuota, tačiau toliau didinant vandens kiekį kiuvetėje, **3a** molekulės pradeda formuoti agregatus ir FL intensyvumas išauga kelis kartus. Tokia būseną būdinga būtent AIE lūminogenams [21]. AIE efektas, kuris buvo

užfiksuotas junginio **3a** atveju, gali būti paaiškintas dideliu **3a** nesužadintos būsenos dipolio momentu ir stipria dipolis-dipolis tarpmolekuline sąveika [22].

2.1.4. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Elektrocheminės junginių **2a-b** ir **3a-b** savybės įvertintos ciklinės voltamperometrijos metodu, naudojant dichlorometane paruoštus junginių tirpalus (10^{-3} mol L $^{-1}$) ir kaip elektrolitą naudojant tetrabutilamonio hexafluorofosfatą (0,1 M). Junginių **2a-b** ir **3a-b** voltamperogramos pavaizduotos 2.5 pav., o duomenys pateikti 2.2 lent.



2.5 pav. Junginių **2a-b** ir **3a-b** tirpalų CV kreivės. $\nu = 50$ mV/s

Atlikus pakartotinį skenavimą, intervale nuo -1,5 iki 0,0 V, junginiams **2a-b** ir **3a-b**, elektrocheminės redukcijos požymių neužfiksuota. Tačiau šie junginiai, esant aukštesnei nei 0,31 V įtampai, parodė oksidacijos-redukcijos bangas, kurios, tiriant junginius **2b** ir **3a-b**, po penkių pakartotinių skenavimų nepasikeitė. **2a** junginio atveju, oksidacija buvo negrįžtama. Jos metu iš tirpale esančių nestabilių kationradikalų ant darbinio elektrodo formuojasi nauji karbazolo dariniai [23,24].

2.2 Lentelė. Junginių **2a-b** ir **3a-b** elektrocheminės charakteristikos

	E_{onset} , V ^a	$E_{ox,pa}$, V ^b	$E_{ox,pc}$, V ^b	$\frac{E_{HOMO}}{E_{HOMO}^{DFT}}$, eV	E_g , eV ^d	JP , eV ^c
2a	0,41	0,53	- ^f	-5,17 / -	3,69	5,68
2b	0,35	0,51	0,33	-5,09 / -	3,16	5,50
3a	0,33	0,45	0,35	-5,06 / -4,97	3,05	5,38
3b	0,31	0,43	0,33	-5,03 / -4,93	2,72	5,41

^aelektrocheminės oksidacijos pradžia; ^belektrocheminės oksidacijos-redukcijos potencialai; ^c jonizacijos potencialas, ^d - optinis energetinių lygmenų tarpas, apskaičiuotas pagal mažiausios energijos sugerties juostos kraštą

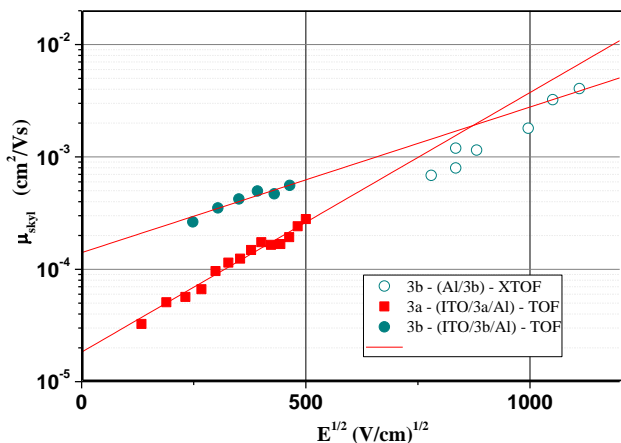
Elektrochemiškai stabiliems junginiams (**2b**, **3a-b**), intervale nuo 0,0 iki 0,7 V, buvo užfiksuoti oksidacijos maksimumai esant 0,51 V, 0,45 V ir 0,43 V potencialo vertėms. DFT (B3LYP/6-31G(d,p)) metodu teoriškai paskaičiuotos

junginių **3a-b** HOMO lygmenų vertės yra artimos eksperimentinėms HOMO vertėms, nustatytoms iš CV duomenų, naudojant formulę: $E_{HOMO}(eV) = -1.4E_{onset,ox}(V) - 4.6$ [25].

Dimetoksikarbazolo darinių **2a-b** ir **3a-b** jonizacijos potencialai (*JP*) buvo išmatuoti elektronų fotoemisijos ore metodu. Difeniletanilpakeistų junginių **3a-b** *JP* vertės (5,38 eV, 5,41 eV) yra nežymiai mažesnės už pradinių junginių **2a-b** *JP* vertes (5,68 eV, 5,50 eV).

2.1.5. Krūvininkų pernašos savybės

Junginių **3a-b** sluoksnių skylių pernašos savybės ištirtos kserografiniu (XTOF) ir klasikiniu (TOF) lėkio trukmės metodais. XTOF matavimams bandiniai buvo ruošiami iš THF tirpalų. Dėl junginio **3a** polinkio kristalintis, nebuvo galima gauti stabilaus molekulinio stiklo, todėl TOF matavimams amorfiniai sluoksniai buvo ruošiami užgarinimo metodu. Paruoštų sluoksnių storis svyruoja nuo 0,65 μm iki 2,5 μm. 2.6 pav. yra pateiktas tikslinių junginių **3a-b** sluoksnių skylių judrio (μ_{skyl}) priklausomybės nuo elektros lauko stiprio grafikas.



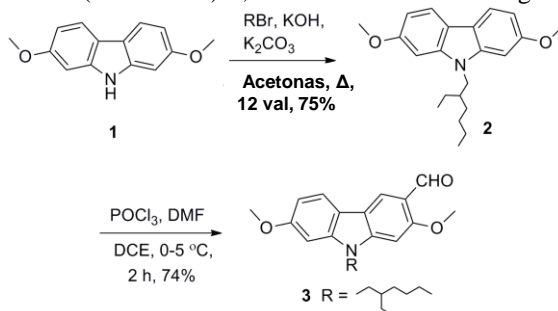
2.6 pav. Skylių judrio priklausomybės nuo elektros lauko stiprio junginių **3a-b** amorfiniuose sluoksniuose

3b amorfinio sluoksnio μ_{skyl} vertė, esant $1,23 \times 10^6$ V/cm elektros lauko stipriui, siekia $4,1 \times 10^{-3}$ cm²/Vs. Esant dvigubai mažesniai elektros lauko stipriui ($2,5 \times 10^5$ V/cm), TOF metodu išmatuota junginio **3b** μ_{skyl} vertė yra 2,5 karto didesnė, lyginant su atitinkama junginio **3a** judrio verte.

2.2. Chiraliniai helicenai, turintys karbazolo fragmentą

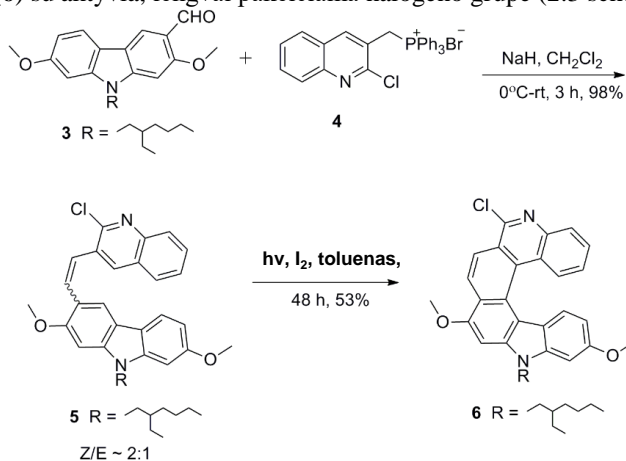
2.2.1. Gavimas

Susintetintų šešianarių chiralinių helicenų (**6**, **7**, **8**, **9**) molekulių karkasus sudaro chinolino ir 9-(2-etilheksil)-2,7-dimetoksikarbazolo fragmentai.



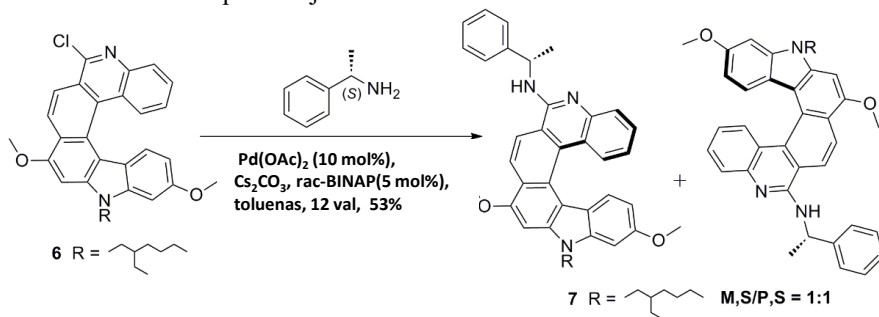
2.2 schema. 9-(2-etilheksil)-2,7-dimetoksikarbazolil-3-karbaldehido (**3**) sintezė

Wittig reakcijos metodu, iš chlorchinolino fosfonio druskos [26] ir 9-(2-etilheksil)-2,7-dimetoksikarbazolil-3-karbaldehido (**3**, 2.2 schema), kaip tirpiklį naudojant CH_2Cl_2 , o kaip bazę NaH, gautas asimetrinių izomerų mišinys **5** (*cis:trans* ~2:1), kurių santykis buvo nustatytas remiantis ^1H BMR spektru. Kitame etape, vykdamas izomerų mišinio fotociklizaciją (bangų ilgis 250–350 nm), pradinis junginys **5** buvo ištirpintas dideliame kiekyje tolueno (1.0 mM) bei supilta jodo 1,1 ekvivalentas. Taip buvo gautas, šešis aromatinius žiedus turintis, helicenas (**6**) su aktyvia, lengvai pakeičiama halogeno grupe (2.3 schema).

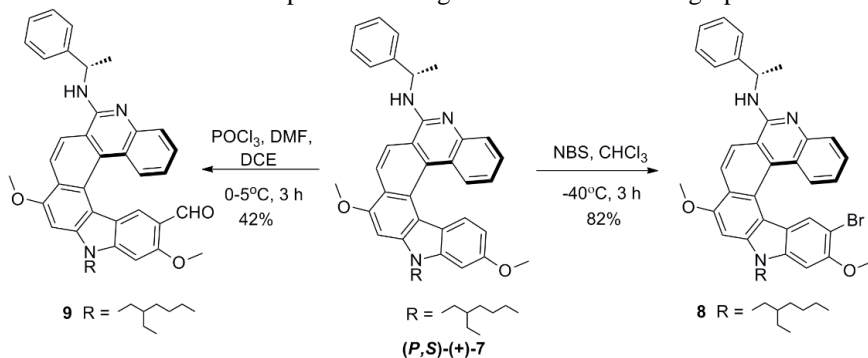


2.3 schema. Šešianario heliceno **6**, turinčio karbazolo fragmentą, sintezė

Buchwald-Hartwig reakcijos metodu pakeitus aktyviają heliceno **6** chloro grupę chiraliniu *S*-(-)- α -metil-benzilamino fragmentu, gavome erdviųjų izomerų **7** mišinį (1:1,2,4 schema), kurie buvo lengvai atskirti naudojant standartinės kolonėlinės chromatografijos metodą. Kokybinė šių izomerų (**7**) analizė parodė, kad jie išlieka stabilūs, t. y. nepastebėta jokio racemizacijos proceso, juos 12 val. kaitinant 150 °C temperatūroje.



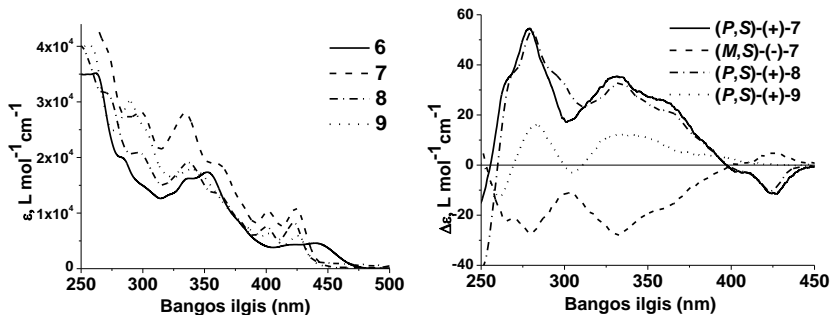
Tolesniame etape vykdant atskirų stereoizomerų ((-)**7** arba (+)**7**) funkcionalizavimą (2.5 schema) elektrofilinės substitucijos metodu, karbazolo C-3 vandenilio atomas buvo pakeistas halogeno atomu arba formilgrupe.



Pirmajame etape, vykdant izomero (*P,S*)-(+)-**7** brominimą bromsukcinimidu [27], buvo gautas erdvinis izomeras **8** (reakcijos išeiga > 80%). Kitame etape, vykdant izomero (*P,S*)-(+)-**7** formilinimo reakciją, buvo gautas erdvinis izomeras, turintis aldehydinę grupę **9** (53% išeiga). Erdviųjų izomerų struktūros patvirtintos BMR spektroskopijos ir apskritiminio dichroizmo (AD) metodais.

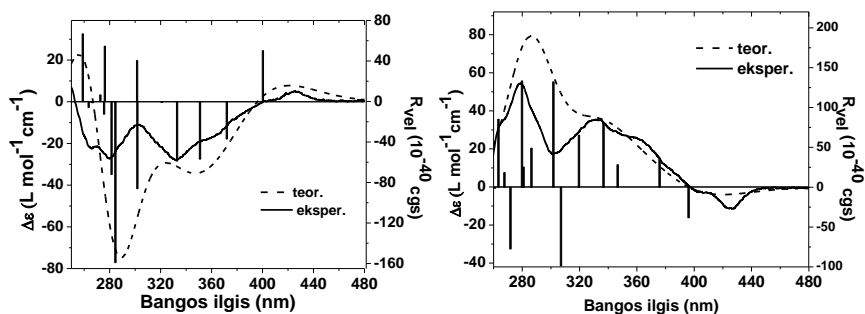
2.2.2. Optinės savybės

Junginių **6**, **7**, **8** ir **9** tirpalų chloroforme, sugerties spektrai pavaizduoti 2.7 pav. Lyginant su spektru heliceno, kuris neturi chiralinio centro (**6**), junginių **7**, **8** ir **9** sugerties smailės yra 30 nm pasislinkusios trumpesnių bangų kryptimi. Erdvinio izomero (+)-**7** atveju, AD spektre, 450–400 nm ribose, pastebimas nedidelis poslinkis neigiamų reikšmių kryptimi, o intervale nuo 400 iki 250 nm, fiksuojamos dvi plačios, teigiamų reikšmių smailės. Erdvinio izomero (-)-**7** atveju, užfiksuotas beveik veidrodinis (+)-**7** AD spektro atvaizdas.



2.7 pav. Junginių **6**, **7**, **8**, **9** tirpalų sugerties (kairėje). spektrai. Erdvinių izomerų (*P,S*)-(+)-**7**, (*M,S*)-(-)-**7**, (*P,S*)-(+)-**8**, (*P,S*)-(+)-**9** AD spektrai (dešinėje)

Atlikus DFT skaičiavimus, buvo palyginti teoriniai ir eksperimentiniai AD spektrai. Kaip matyti iš 2.8 pav., teoriniai ir eksperimentiniai erdvinio izomerų (*M,S*)-(-)-**7** ir (*P,S*)-(+)-**7** AD spektrai yra panašūs.



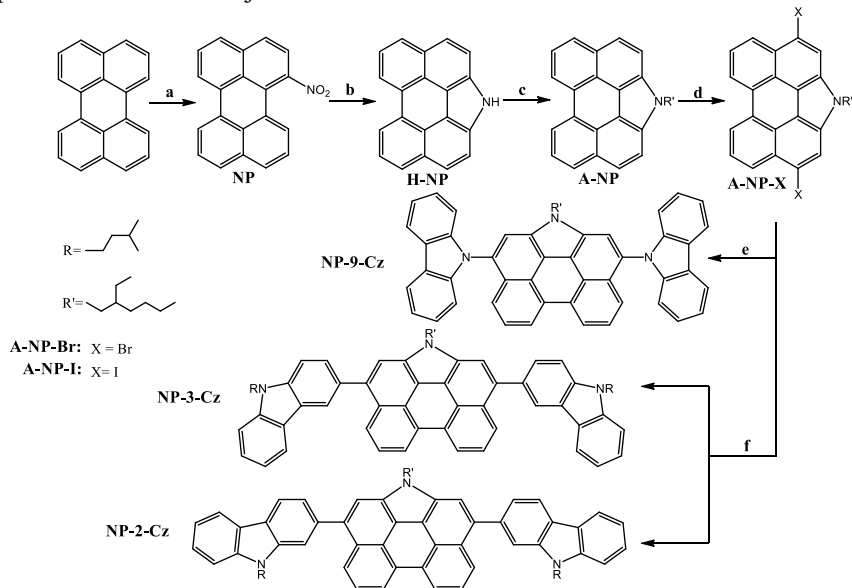
2.8 pav. Teorinių ir eksperimentinių AD spektrų palyginimas (Kairėje: (*M,S*)-(-)-**7**, dešinėje: (*P,S*)-(+)-**7**)

Apskaičiuotos erdvinio izomerų (*M,S*)-**7** ir (*P,S*)-**7** HOMO/LUMO energetinių lygmenų vertės yra atitinkamai lygios -4.95/-1.38 eV ir -5.10/-1.48 eV.

2.3. N-ciklizuoto perileno ir karbazolo dariniai

2.3.1. Gavimas

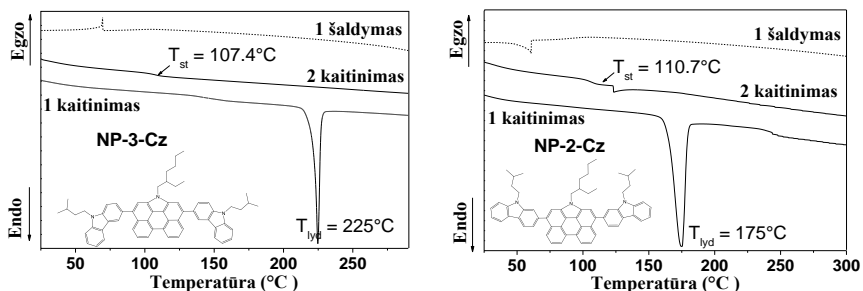
Sujungus N-ciklizuoto perileno aromatinę sistemą su dviem 9-karbazolil-, 3-karbazolil arba 2-karbazolilfragmentais, gauta nauja, žaliai liuminescuojančių organinių puslaidininkių grupė (**NP-9-Cz**, **NP-3-Cz**, **NP-2-Cz**). Junginių sintezė pavaizduota 2.6 schemeje.



NP-3-Cz ir **NP-2-Cz** gauti, Suzuki-Miyaura metodu reaguojant bromintam ciklizuoto perileno dariniui (**A-NP-Br**), su atitinkamu karbazolo boro rūgšties esteriu [28]. Junginys **NP-9-Cz** susintetintas Ullmann metodu [14], reaguojant jodintam perileno dariniui **A-NP-I** su karbazolu. Junginių struktūros buvo patvirtintos ^1H ir ^{13}C BMR spektroskopijos MS metodais. Iš praskiesto THF/heksano tirpalo, buvo užaugintas junginio **NP-2-Cz** monokristalas ir atlikta jo rentgenostruktūrinė analizė.

2.3.2. Terminės savybės

NP-3-Cz, **NP-9-Cz**, **NP-2-Cz** junginių terminės savybės buvo ištirtos TGA ir DSK metodais, o jų charakteristikos apibendrintos 2.2 lentelėje. Visi tiksliniai junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu. Junginys **NP-9-Cz** 5 % masės nuostolio vertę pasiekia esant 400 °C temperatūrai, o **NP-3-Cz**, **NP-2-Cz** tą patį masės nuostolį pasiekia esant 455–457 °C temperatūrų riboms. Mažesnis **NP-9-Cz** terminis junginio stabilumas gali būti paaiškintas mažesnės energijos C–N ryšiais tarp cikliziuoto perileno ir karbazolo fragmentų. DSK pirmo kaitinimo metu junginių **NP-3-Cz**, **NP-9-Cz**, **NP-2-Cz** termogramose, atitinkamai ties 225 °C, 241 °C, 175 °C, užfiksuoti endoterminiai lydymosi signalai. Antro kaitinimo metu, junginių **NP-3-Cz** ir **NP-2-Cz** termogramose, užfiksuoti endoterminiai molekulių virsmai iš stikliškosios į skystąją būseną (107 °C ir 111 °C, 2.9 pav.).



2.9 pav. Junginių **NP-3-Cz** ir **NP-2-Cz** DSK termogramos

2.2 Lentelė. Terminės, optinės ir fotofizikinės **NP-3-Cz**, **NP-9-Cz** ir **NP-2-Cz** charakteristikos.

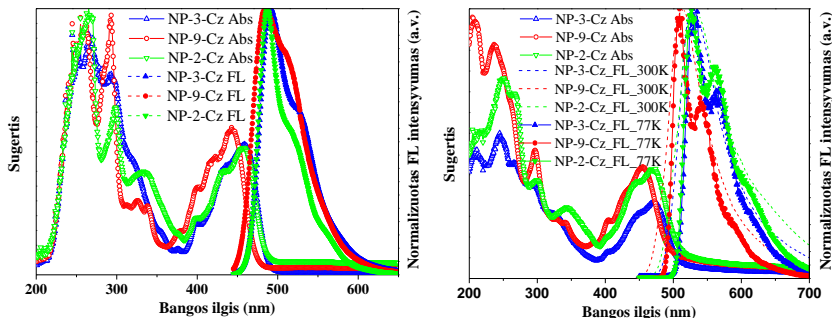
	$T_{lyd} / T_{st}^a / T_d$, °C ^a	$\lambda_{\text{max,tir}}^{\text{abs}}$ / $\lambda_{\text{max,pl}}^{\text{abs}}$, nm ^b	$\lambda_{\text{max,tir}}^{\text{em}}$ / $\lambda_{\text{max,pl}}^{\text{em}}$, nm ^c	Stokso posl., nm	$\Phi_{\text{tir}} /$ Φ_{pl} , % ^d	S_1 / S_2 , eV ^e	T_1 , eV ^f	τ , ns
NP-3-Cz	225 / 107 / 457	458 / 472	491 / 528	33/56	76 / 33	2.56 / 2.69	1,76	3,15
NP-9-Cz	241 / - / 400	443 / 455	485 / 514	42/59	68 / 51	2.54 / 2.79	1,80	4,07
NP-2-Cz	175 / 111 / 457	457 / 471	487 / 528	30/57	61 / 42	2.53 / 2.72	1,76	2,62

^a T_{lyd} —lydymosi taškas; T_{st} —stiklėjimo temperatūra; T_d —5 % bandinio masės nuostolių temperatūra; ^b sugerties krašto maksimumas; ^c emisijos maksimumas; ^d FL kvantinės išieigos; ^e singletinė būseną; ^f tripletinė būseną.

2.3.3. Optinės ir fotofizikinės savybės

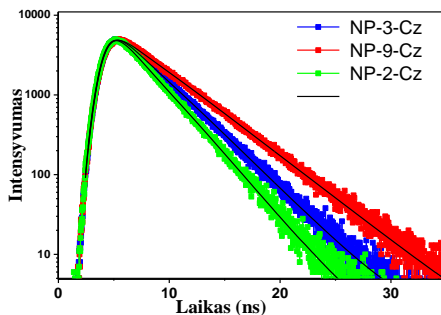
Junginių **NP-3-Cz**, **NP-9-Cz** ir **NP-2-Cz** atskiestų THF tirpalų ir sluoksnių UV ir FL spektrai, pavaizduoti 2.10 pav., o atitinkami duomenys pateikti 2.2 lentelėje. **NP-3-Cz** ir **NP-2-Cz** tirpalai ir sluoksniai turi panašų UV-reg sugerties spektrų pobūdį. Tirpalų sugerties juostos, esančios 285–310 nm intervale, priskiriamos

karbazolo fragmento π^* elektronų energetiniams šuoliams [29]. Junginių **NP-3-Cz** ir **NP-2-Cz** mažiausios energijos sugerties juosta (maksimumai ties 460 nm), lyginant su atitinkama **NP-9-Cz** sugerties juosta, yra 20 nm pasislinkusi ilgesnių bangų kryptimi. Absorbcijos maksimumai užfiksuoti 440–460 nm ribose, yra priskiriami ciklizuoto perileno $\pi-\pi^*$ elektronų energetiniams šuoliams.



2.10 pav. NP-3-Cz, NP-9-Cz ir NP-2-Cz atskiestų tirpalų (kairėje) ir sluoksnių (dešinėje) sugerties ir FL spektrai. ($\lambda_{ex}=350$ nm)

Išsamesnė fotofizikinių savybių analizė atlikta užrašius tikslinių junginių (**NP-3-Cz**, **NP-9-Cz** ir **NP-2-Cz**) tirpalų FL gesimo kreives:



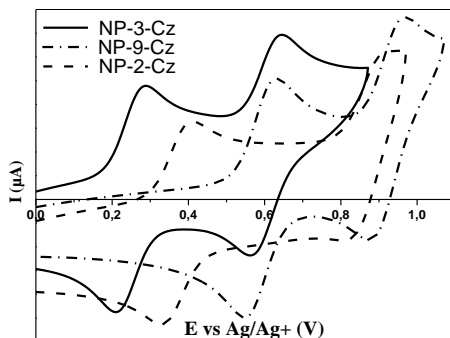
2.11 pav. NP-3-Cz, NP-9-Cz ir NP-2-Cz atskiestų tirpalų FL gesimo kreivės

Iš 2.11 pav. matyti, kad visiems galutiniams junginiams aprašyti, pakanka mono-eksponentinės funkcijos. Nustatytos FL gyvavimo trukmių vertės junginiams **NP-3-Cz**, **NP-9-Cz** ir **NP-2-Cz**, yra atitinkamai lygios 3.15, 4.07 ir 2.62 ns. Susintetintų junginių sluoksnių šviesos sugerties metu vykstantys žemiausios energijos elektronų kvantiniai šuoliai, užfiksuoti 514–528 nm bangų intervale. Lyginant su tirpalų absorbcijos maksimumais, junginių sluoksnių sugerties maksimumai yra pasislinkę 20-30 nm ilgesnių bangų kryptimi (2.10 pav.). To priežastis yra stipresnė tarpmolekulinė sąveika kietame būvyje nei tirpaluose. Taip pat užfiksuota, kad tiksliniai junginiai (**NP-3-Cz**, **NP-9-Cz** ir **NP-18**

2-Cz) yra geri liuminoforai. Jų kvantinės išieigos, užrašytos iš tirpalų, siekia daugiau nei 60 %, o kietame būvyje –33–55 %.

2.3.4. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Ciklinės voltamperometrijos metodu buvo ištirtos junginių **NP-3-Cz**, **NP-9-Cz** ir **NP-2-Cz** elektrocheminės savybės bei apskaičiuotos HOMO–LUMO energetinių lygmenų vertės (2.12 pav., 2.3 lent.). Intervale nuo 0,0 iki 1,1 V visi ciklikuoto perileno dariniai (**NP-3-Cz**, **NP-9-Cz** ir **NP-2-Cz**), nepriklausomai nuo karbazolo fragmento prijungimo padėties, pasižymi dviguba oksidacija-redukcija, kuri, atlikus penkis pakartotinius skenavimus, nepakito. Junginiams **NP-3-Cz**, **NP-9-Cz** ir **NP-2-Cz** pirmosios oksidacijos maksimumai buvo užfiksuoti esant 0,29, 0,63 ir 0,41 V, o antrosios – 0,64, 0,97 ir 0,91 V potencialo vertėms. Eksperimentinės HOMO (–4,95 eV, –5,43 eV, 5,12 eV), apskaičiuotos iš CV duomenų, naudojant formulę: $E_{HOMO}(eV) = -1.4E_{onset,ox}(V) - 4.6$ [25], yra artimos teorinės HOMO vertėms (–4,73 eV, –5,16 eV, 4,82 eV), kurios buvo paskaičiuotos DFT (B3LYP/6-31G(d)) metodu.



2.12 pav. NP-3-Cz, NP-9-Cz ir NP-2-Cz tirpalų CV kreivės. $v = 50$ mV/s

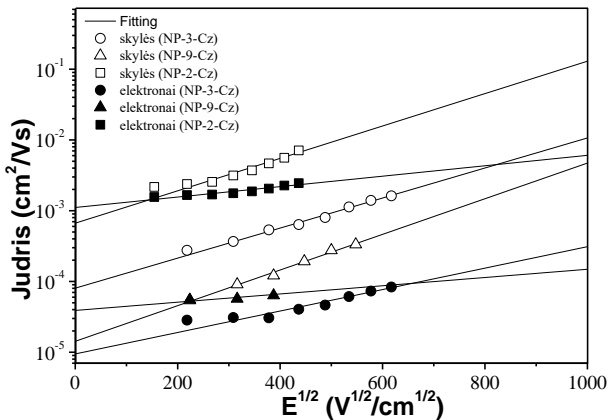
2.3 Lentelė. Junginių **NP-3-Cz**, **NP-9-Cz** ir **NP-2-Cz** elektrocheminės charakteristikos

	E_{onset}, V ^a	$E_{ox,pa}, V$ ^a	$E_{ox,pc}, V$	$E_{HOMO}^b / E_{HOMO}^{DFT}, eV^c$	E_{LUMO}^{DFT}, eV^c	$E_g^d / E_g^{DFT}, eV^d$	JP, eV^e
NP-3-Cz	0,19	0,29/0,64	0,21	-4,95/-4,73	-1,62	2,54 / 3,11	5,14
NP-9-Cz	0,52	0,63/0,97	0,55	-5,43/-5,16	-2,00	2,61 / 3,16	5,53
NP-2-Cz	0,31	0,41/0,91	0,33	-5,12/-4,82	-1,62	2,55 / 3,20	5,20

^a E_{onset} , E_{oxpa} , E_{oxpc} – elektrocheminės oksidacijos pradžia, elektrocheminės oksidacijos-redukcijos potencialai; ^b $E_{HOMO}(eV) = -1.4E_{onset,ox}(V) - 4.6$; ^c teorinės HOMO ir LUMO vertės paskaičiuotos remiantis DFT B3LYP/6-31G(d) metodu; ^d optinis energetinių lygmenų tarpas; ^e jonizacijos potencialai.

NP-3-Cz, NP-9-Cz ir NP-2-Cz jonizacijos potencialai buvo nustatyti elektronų fotoemisijos ore metodu. Nustatytos junginių NP-3-Cz ir NP-2-Cz JP vertės siekia 5,1–5,2 eV. Tuo metu junginys (NP-9-Cz), kuriame perileno darinys sujungtas per azoto atomą su dviem karbazolo fragmentais, pasižymi 0,3 eV didesne jonizacijos potencialo verte, lyginant su kitais, šios grupės junginiais (NP-3-Cz ir NP-2-Cz).

Krūvininkų pernašos savybėms iširti, junginių NP-3-Cz, NP-9-Cz ir NP-2-Cz sluoksniai buvo paruošti užgarinimo būdu. Jų storis svyruoja nuo 1,0 iki 4,2 μm . Visiems tiksliniams junginiams buvo nustatyta skylių ir elektronų pernaša. 2.13 pav. pateiktas sluoksnių krūvininkų judrio (μ_e ir μ_h) priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio (E) grafikas.



2.13 pav. NP-3-Cz, NP-9-Cz ir NP-2-Cz sluoksnių skylių bei elektronų judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio

Priklausomai nuo karbazolo fragmento padėties junginiuose NP-3-Cz, NP-9-Cz ir NP-2-Cz, krūvininkų dreifinio judrio vertė gali skirtis net visa eile. Pavyzdžiui, NP-2-Cz junginio atveju, μ_{el} ir μ_h vertės, aukštuose elektriniuose laukuose ($2,5 \times 10^5 \text{ V/cm}$) yra $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eilės, kai tuo metu NP-3-Cz ($\mu_h = 9,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_{el} = 5,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ir NP-9-Cz ($\mu_h = 2,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_{el} = 3,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) krūvininkų judrių vertės yra $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eilės (2.4 lent.).

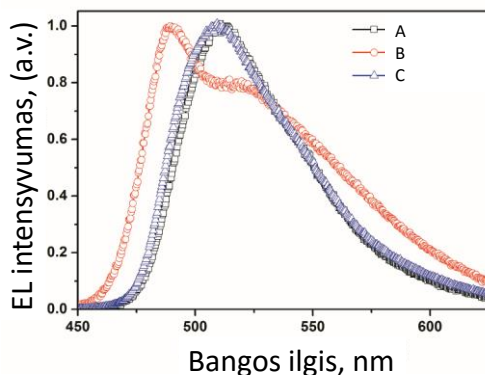
Lentelė 2.4 Junginių NP-3-Cz, NP-9-Cz ir NP-2-Cz krūvininkų pernašos parametrai.

Junginys	d , [μm]	μ_{h0} / μ_{e0} [cm^2/Vs] ^a	μ_h / μ_e [cm^2/Vs] ^b	$\alpha \cdot 10^{-3}$ [cm/V] ^c
NP-3-Cz	2,1	$8,2 \times 10^{-5} / 9,4 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-4} / 5,4 \times 10^{-5}$	4,9 / 3,5
NP-9-Cz	1,0	$1,4 \times 10^{-5} / 2,2 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-4} / 3,9 \times 10^{-4}$	5,8 / 1,4
NP-2-Cz	4,2	$6,6 \times 10^{-4} / 1,1 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-3} / 2,6 \times 10^{-3}$	5,3 / 1,7

^a skylių ar elektronų dreifinis judris esant nuliniam elektriniam laukui. ^b skylių ar elektronų dreifinis judris aukštuose elektros laukuose; ^c Poole-Frenkel faktorius

2.3.5. Organiniai šviesos diodai

Junginiai **NP-3-Cz**, **NP-9-Cz** ir **NP-2-Cz** buvo panaudoti kaip šviesą skleidžiančios medžiagos, gaminant efektyvius žalios spalvos fluorescencinius šviesos diodus (A, B ir C). Prietaisų sandara yra tokia: ITO/CuI(8nm)/DMAC36(20nm)/**NP-3-Cz**, **NP-9-Cz** arba **NP-2-Cz** (30nm)/Bphen(20nm)/Ca(50nm)/Al(200nm). Visi sluoksniai buvo paruošti užgarinimo vakuume būdu. CuI ir DMAC36 (3,6-di[di(4-metilfenil)amino]-9-etilkarbazolas) [30] buvo naudojami formuojant skyles pernešanti sluoksnį. Bphen buvo naudojama kaip elektronus pernešanti medžiaga [31]. Organinių šviesos diodų (A, B, C) elektroluminescenciniai spektrai yra pavaizduoti 2.14 pav., o pagrindiniai parametrai pateikti 2.5 lentelėje.



2.14 pav. Organinių šviesos diodų (A, B, C) elektroluminescenciniai spektrai

Nedidelę įjungimo įtampą (~2.0 V) turinčiuose šviesos dioduose A ir C, maksimalus kvantinis efektyvumas siekia 4%. Ši vertė yra viena aukščiausių tarp iki šiol paskelbtų fluorescuojančių žalios šviesos diodų, kurių emisinių sluoksnį sudaro karbazolo fragmentą turintys organiniai puslaidininkiai. Prietaisui C būdingas aukštas maksimalus skaitis, kurio vertė siekia 62000 cd/m². Šviesos diodų A ir C efektyvumą lemia subalansuota junginių **NP-3-Cz** ir **NP-2-Cz** skylių bei elektronų pernaša bei aukštas emisijos kvantinis efektyvumas kietame būvyje (2.2 lent., 2.4 lent.).

Lentelė 2.5. Organinių šviesos diodų (A, B, C) charakteristikos

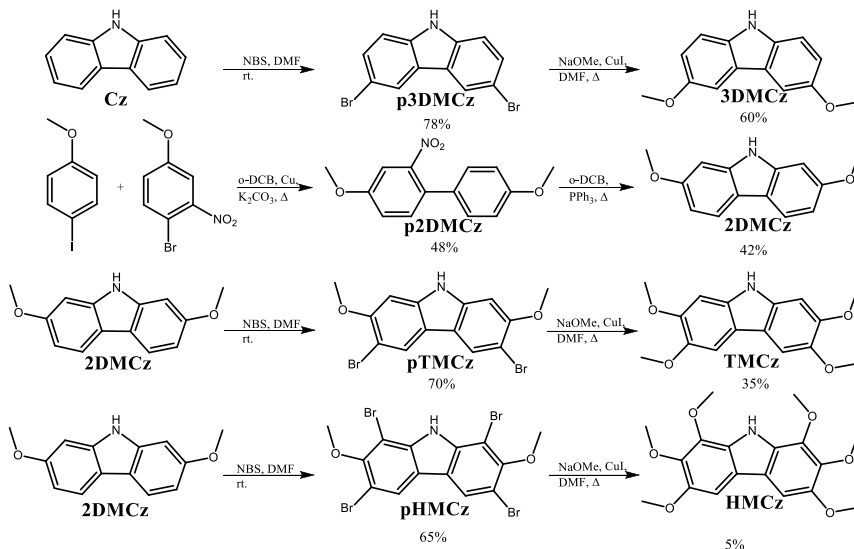
Prietais.	Maks. kv. efekt.	Maks.srovės efektyvumas	Maks.galia	V_{ON}^a	Maks. skaitis
A	3,7 %	12,9 cd/A	8,8 lm/W	2,0 V	14500 cd/m ² (11,8 V, 220 mA/cm ²)
B	1,9 %	6,5 cd/A	5 lm/W	2,2 V	31300 cd/m ² (15 V, 425 mA/cm ²)
C	4,2 %	14,6 cd/A	11,4 lm/W	2,0 V	62000 cd/m ² (15 V, 450 mA/cm ²)

^a prietaiso įjungimo įtampa

2.4. Di-, tetra-, hexametoksikarbazolo dariniai

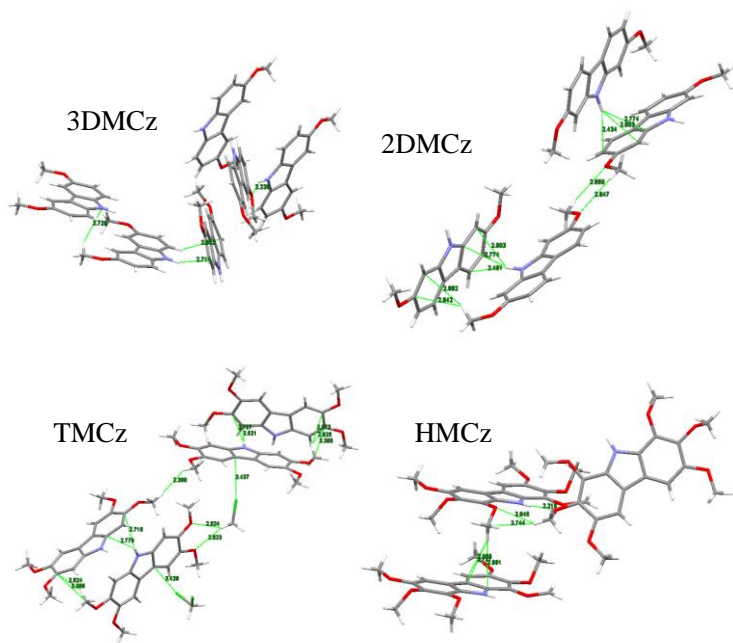
2.4.1. Gavimas ir kristalinė struktūra

2.7 schemoje yra pavaizduota junginių **3DMCz**, **2DMCz**, **TMCz**, **HMCz** sintezė. Dipakeisti (**2DMCz**, **3DMCz**) karbazolo dariniai buvo gauti atlikus dviejų pakopų sintezę anksčiau aprašytais sąlygomis [14,15,17,18].



2.7 schema. Di- (**3DMCz**, **2DMCz**), tetra- (**TMCz**) ir heksa- (**HMCz**) metoksikarbazolų sintezė

2,3,6,7-tetrametoksikarbazolas (**TMCz**) ir 1,2,3,6,7,8-heksametoksikarbazolas (**HMCz**) gauti metoksilinant 3,6-dibromo-2,7-dimetoksi-9H-karbazolą (**pTMCz**) ir 1,3,6,8-tetrabromo-2,7-dimetoksi-9H-karbazolą (**pHMCz**), kurie buvo anksčiau susintetinti skirtingais NBS kiekiais, brominant 2,7-dimetoksikarbazolą (**2DMCz**) [17,18]. Rentgenostruktūrinei analizei reikalingi junginių **3DMCz**, **2DMCz**, **TMCz**, **HMCz** monokristalai buvo užauginti iš atskiestų medžiagų tirpalų (THF/heksanas, CH₂Cl₂/heksanas, acetonas/heksanas). Molekulių erdvinė struktūra, išsidėstymas kristale ir tarpmolekulinės sąveikos pavaizduotos 2.15 pav.



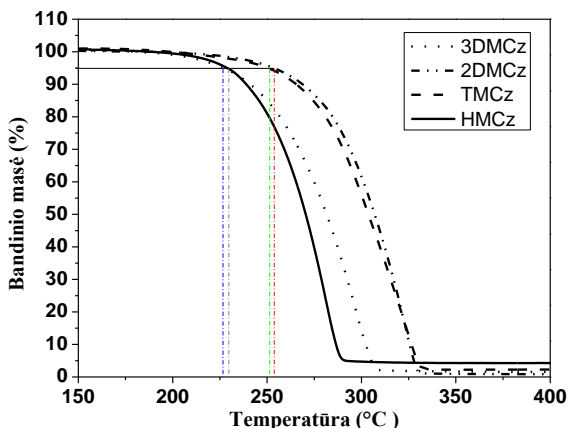
2.15 pav. 3DMCz, 2DMCz, TMCz, HMCz molekulių išsidėstymas kristale ir tarpmolekulinės sąveikos

3DMCz, 2DMCz ir TMCz kristaluose junginių metoksigrupės yra išsidėčiusios toje pačioje plokštumoje kaip ir karbazolo aromatinių žiedų sistema, tačiau junginio HMCz atveju, šešios metoksigrupės nesutelpa viena šalia kitos, todėl metilgrupės per deguonies atomą išlinksta abipus karbazolo plokštumos. Kristaluose molekulės viena su kita sąveikauja skirtingo ilgio vandenilniais arba Van der Valso ryšiais: N-H...O, C-H...O, N-H...CAr, C-H...CAr, ArC-H...CAr. Stipriausia vandenilinė sąveika (N-H...O, C-H...O), kurių ilgis svyruoja nuo 2.22 iki 2.64 Å, yra būdinga 3DMCz ir HMCz kristalinėms gardelėms. Silpnesnės sąveikos, kurių ilgis yra didesnis nei 2.72 Å, vyrauja visose metoksikarbazolo darinių kristalinėse gardelėse.

2.4.2. Terminės, optinės ir fotofizikinės savybės

Junginių 3DMCz, 2DMCz, TMCz, HMCz terminės charakteristikos pateiktos 2.6 lent. Dėl mažos molekulinės masės ir didelio kristališkumo laipsnio, nei vienas iš nagrinėjamų metoksikarbazolo darinių (3DMCz, 2DMCz, TMCz, HMCz), molekulių stiklą nesudaro. Pirmo kaitinimo metu, DSK kreivėse,

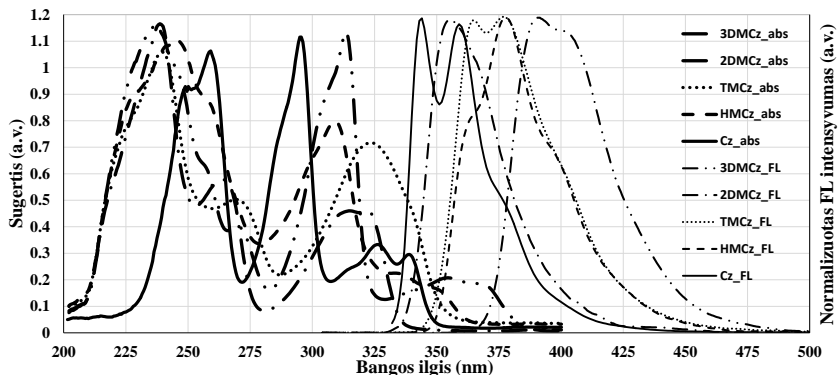
metoksidarinių ir karbazolo atveju, fiksuojamos endoterminės lydymosi smailės (2.6 lent.).



2.16 pav. 3DMCz, 2DMCz, TMCz, HMCz TGA termogramos

Kadangi TGA termogramose (2.16 pav.) bandinio masės vertė kaitinimo metu nukrenta iki 0 %, galima daryti prielaidą, kad šiuo atveju buvo fiksuojamos ne junginio destrukcijos, o sublimacijos temperatūra. Aukštesnes junginių **3DMCz**, **2DMCz**, **TMCz**, **HMCz** sublimacijos temperatūrų vertes, lyginant su karbazolu be metoksipakaitų (**Cz**), sąlygoja vandeniliniai ryšiai, kurie formuojasi tarp metoksigrupės deguonies atomo ir likusių vandenilio atomų.

Junginių **3DMCz**, **2DMCz**, **TMCz**, **HMCz** ir **Cz** tirpalų THF sugerties ir emisijos spektrai pavaizduoti 2.17 pav. Metoksipakeistų junginių spektruose mažiausios energijos absorbcijos maksimumai užfiksuoti 321–366 nm ribose. Lyginant karbazolo (**Cz**) ir multimetoksi darinių (**3DMCz**, **2DMCz**, **TMCz**, **HMCz**) sugerties juostas, galima pastebėti, kad spektro pobūdžiui įtaką turi ne tik metoksigrupių skaičius, bet ir jų padėtis. Pavyzdžiui, labiausiai nutolusių sugerties juostą ilgesnių bangų kryptimi turi **3DMCz** ir **HMCz**, kai tuo metu, **2DMCz** ir **TMCz** spektrai yra 20 nm **Cz** spektro atžvilgiu pasislinkę trumpesniųjų bangų kryptimi. Tikslinių junginių fluorescencijos spektrų smailės yra išsidėsčiusios ultravioletinių ir violetinių bangų ribose (343–390 nm). Lyginant su **Cz**, metoksipakaitus turinčių junginių FL smailės yra 17–47 nm pasislinkusios ilgesnių bangų kryptimi. Taip pat buvo apskaičiuoti galutinių junginių absorbcijos ir emisijos maksimumų skirtumai (Stokso poslinkiai), kurių vertės, metoksidarinių (**3DMCz**, **2DMCz**, **TMCz** ir **HMCz**) atveju, yra 18–36 nm didesnės, lyginant su atitinkama **Cz** Stokso poslinkio verte (6 nm).



2.17 pav. 3DMCz, 2DMCz, TMCz, HMCz tirpalų ($10^{-5}M$) sugerties ir FL spektrai ($\lambda_{ex}=350nm$)

2.6 lentelė. 3DMCz, 2DMCz, TMCz, HMCz ir Cz terminės, optinės ir fotofizinės charakteristikos

	λ_{max}^{abs} tir, nm ^a	λ_{max}^{em} tir, nm ^b	Stokso poslinkis, nm	T_{subl} , °C ^c	T_{lyd} , °C ^d
3DMCz	366	390	24	227	120
2DMCz	320	357	37	254	140
TMCz	321	363	42	251	178
HMCz	346	378	32	230	-
Cz	337	343	6	204	246

^a sugerties krašto maksimumas; ^b emisijos maksimumas; ^c sublimacijos temperatūra; ^d lydymosi temperatūra.

2.4.3. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

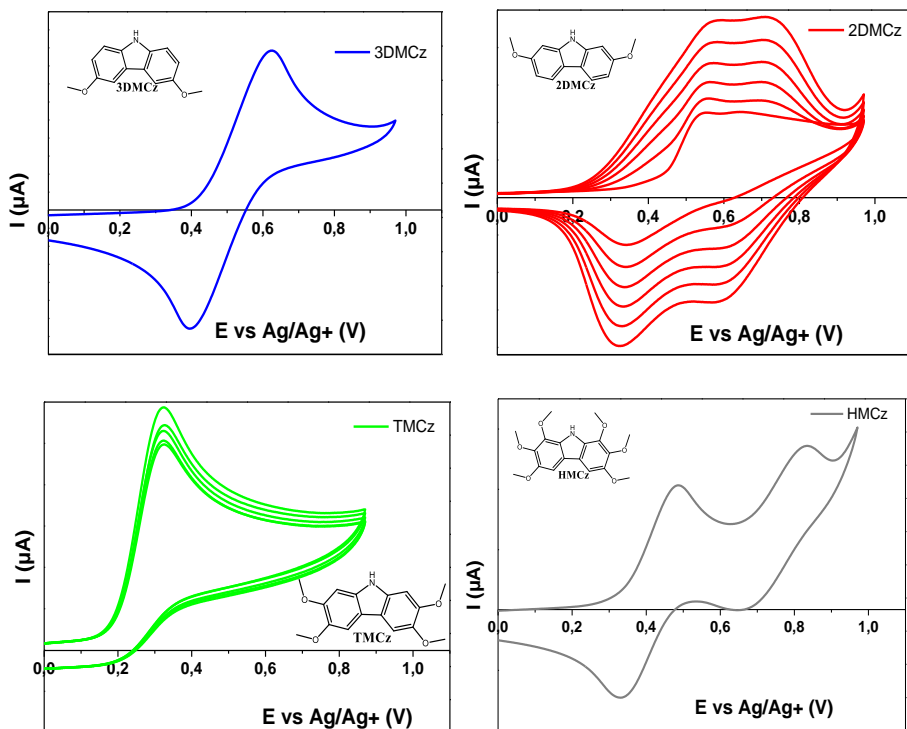
3DMCz, 2DMCz, TMCz, HMCz elektrocheminės savybės ištirtos CV metodu. Charakteristikos yra pateiktos 2.7 lentelėje.

2.7 lentelė. 3DMCz, 2DMCz, TMCz, HMCz elektrocheminės ir fotoelektrinės charakteristikos

	E_{onset} , V ^a	$E_{ox,pa}$, V ^b	$E_{ox,pc}$, V ^b	E_{HOMO} , eV	E_g , eV ^d	JP , eV ^c
3DMCz	0,42	0,62	0,39	-5,31	3,25	5,45
2DMCz	0,44	-	-	-5,22	3,72	5,43
TMCz	0,18	-	-	-4,85	3,54	5,37
HMCz	0,34	0,48	0,33	-5,17	3,41	5,34
Cz	0,70	-	-	-5,58	3,58	5,68

^a elektrocheminės oksidacijos pradžia; ^b elektrocheminės oksidacijos-redukcijos potencialai; ^c jonizacijos potencialai, ^d optinis energetinių lygmenų tarpas.

Esant nepakeistiems C-3 ir C-6 padėčių karbazolo vandenilio atomams karbazolodariniai dažnai būna elektrochemiškai nestabilūs [5]. Tai patvirtina ir **2DMCz** voltamperogramos (2.18 pav.).



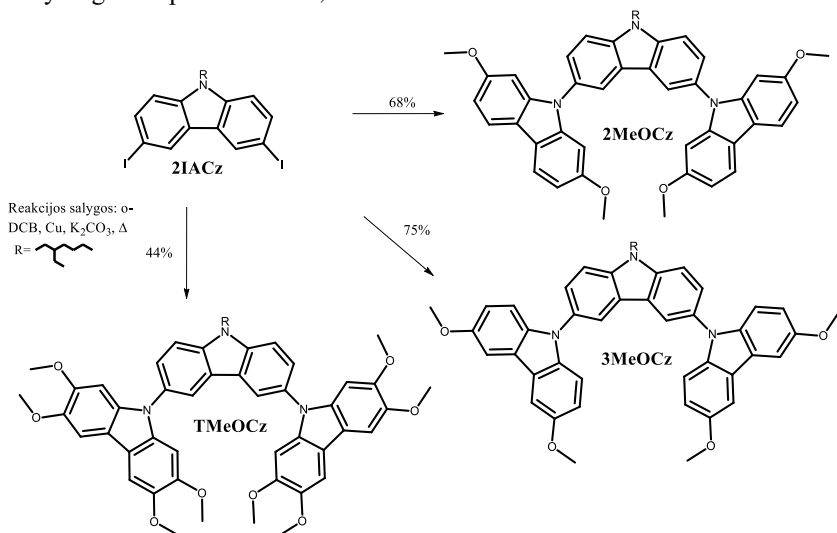
2.18 pav. **3DMCz**, **2DMCz**, **TMCz**, **HMCz** ciklinės voltamperogramos

Tačiau ne visi 3,6-dipakeisti (**3DMCz**, **HMCz**, **TMCz**) karbazolo dariniai pasižymi elektrocheminiu stabilumu. Manoma, kad **TMCz** atveju, negrįžtamos oksidacijos priežastis yra keturių C-2, C-3, C-6 ir C-7 metoksipakaitų suaktyvinti C-1 ir C-8 padėčių vandeniliai, kas oksidacijos-redukcijos procesų metu lemia katinjonradikalų susidarymą [32]. Iš CV duomenų taip pat apskaičiuotos **3DMCz**, **2DMCz**, **TMCz**, **HMCz** HOMO vertės [25], kurios išsidėsto -4,85 – -5,31 eV ribose. Junginių jonizacijos potencialai nustatyti elektronų fotoemisijos metodu išdėstyti tokia tvarka: **2DMCz** < **3DMCz** < **TMCz** < **HMCz** < **Cz** (2.7 lent.).

2.5. Metoksipakeistų karbazolo trimerų sintezė ir savybės

2.5.1. Gavimas

Nauji, išplėstos pi-elektronų konjugacijos organiniai puslaidininkiai **2MeOCz**, **3MeOCz**, **TMeOCz** buvo gauti Ullmann metodu, reaguojant alkilintam 3,6-dijodkarbazolo dariniui (**2IACz**) su trimis, prieš tai aprašytais metoksikarbazolo dariniais **3DMCz**, **2DMCz**, **TMCz** (2.8 schema). Gauti organiniai puslaidininkiai pasižymi geru tirpumu acetone, DCM ar THF.



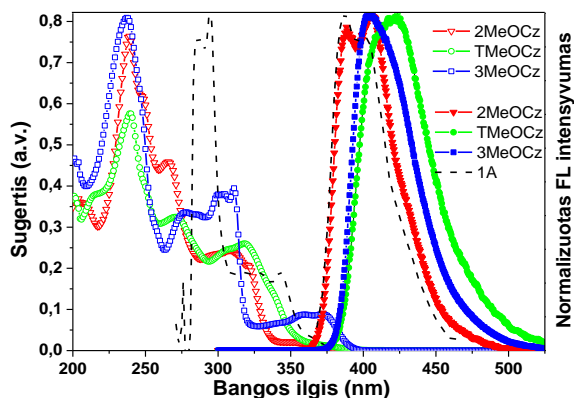
2.8 schema. 3,6-dipakeisto karbazolo darinių **2MeOCz**, **3MeOCz**, **TMeOCz** sintezė

2.5.2. Terminės savybės

2MeOCz, **3MeOCz**, **TMeOCz** terminis stabilumas ir molekulių stiklų sudarymo galimybės buvo įvertintos atlikus TGA ir DSK eksperimentus. Gauti duomenys pateikti 2.8 lentelėje. Lyginant junginių su metoksipakaitais (**2MeOCz**, **3MeOCz**, **TMeOCz**) ir be jų (3,6-di(9-karbazolil)-9-(2-etilheksil) karbazolas [5]) terminį stabilumą pastebėta, kad dimetoksikarbazolo pakaitus turintys dariniai (**2MeOCz**, **3MeOCz**) pasižymi 16–37 °C aukštesne T_d verte, kai tuo metu, tetrametoksikarbazolo fragmentą turinčio junginio (**TMeOCz**) T_d vertė yra 50 °C mažesnė. DSK metodu nustatyta, kad **2MeOCz**, **3MeOCz**, **TMeOCz** geba sudaryti molekulinis stiklus. Jų stiklėjimo temperatūros užfiksuotos 93–103 °C temperatūrų ribose.

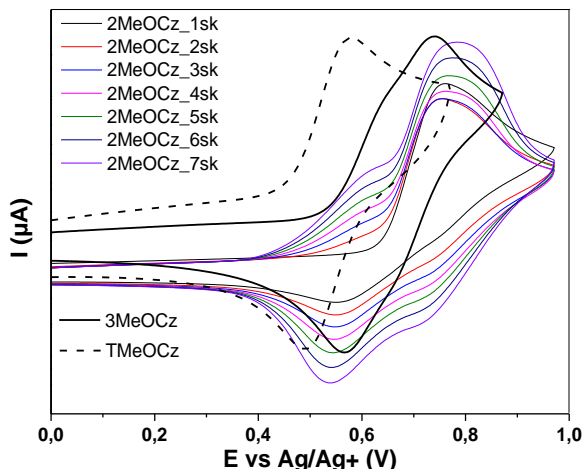
2.5.3. Optinės, elektrocheminės ir fotofizikinės savybės

2MeOCz, **3MeOCz**, **TMeOCz** UV ir fluorescencijos spektrai yra pavaizduoti 2.19 pav. UV spektruose pastebimos karbazolo dariniams būdingos absorbcijos juostos, kurias lemia $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ir $n \rightarrow \pi^*$ elektronų šuoliai. Mažiausios energijos absorbcijos maksimumai išsidėsto 360–376 nm ribose. Labiausiai raudonųjų bangų kryptimi yra pasislinkę, tetrametoksikarbazolo ir 3,6-dimetoksikarbazolo pakaitus turinčių junginių, spektrai (**TMeOCz**, **3MeOCz**). Metoksipakeistų junginių emisijos spektrų smailės yra išsidėsčiusios 389–420 nm ribose. Pakeitus karbazolo C-3 ir C-6 arba C-2, C-3, C-6 ir C-7 vandenilius metoksigrupėmis, junginių (**3MeOCz**, **TMeOCz**) emisijos smailės yra 13–29 nm pasislinkę ilgesniųjų bangų kryptimi.



2.19 pav. **2MeOCz**, **3MeOCz**, **TMeOCz**, **1A** THF tirpalų (10^{-5} M) UV ir emisijos spektrai

Tikslinių junginių elektrocheminės savybės ištytos CV metodu. CV kreivės pateiktos 2.20 pav. Junginio, turinčio 2,7-dimetoksikarbazolo pakaitus (**2MeOCz**) atveju, atlikus septynis pakartotinius oksidacijos-redukcijos skenavimus, užfiksuotas skirtingas voltamperogramų kreivių pobūdis. Tai byloja apie negrįžtamą minėto junginio oksidaciją ant darbinio elektrodo, susidarant naujiems karbazolo junginiams [24]. **2MeOCz**, **3MeOCz**, **TMeOCz** atveju, intervale nuo 0,0 iki 0,9 eV oksidacijos-redukcijos procesas buvo grįžtamas. Galutinių junginių (**2MeOCz**, **3MeOCz**, **TMeOCz**) oksidacija prasideda esant 0,46–0,64 V įtampai, o intensyvumo maksimumai pasiekiami atitinkamai esant 0,75 V, 0,74 V ir 0,58 V potencialo vertėms. HOMO energijų vertės buvo paskaičiuotos naudojant anksčiau paskelbtą formulę $E_{HOMO}(eV) = -1.4E_{onset,ox}(V) - 4.6$ [25]. **3MeOCz**, **TMeOCz**, **2MeOCz** HOMO skaitinės vertės išsidėsto -5,24 – -5,50 eV intervale.



2.20 pav. 2MeOCz, 3MeOCz ir TMeOCz tirpalų (10^{-3} mol L $^{-1}$) DCM ciklinės voltamperogramos

Jonizacijos potencialai, kurie buvo nustatyti elektronų fotoemisijos ore metodu, išsidėsto tokia eile: **3MeOCz**<**2MeOCz**<**TMeOCz**<**1A** (2.8 lent.). Kaip ir anksčiau publikuotuose darbuose [12,13], taip ir mūsų atveju, dėl metoksipakaitų, tikslinių junginių *JP* vertės pastebimai sumažėjo.

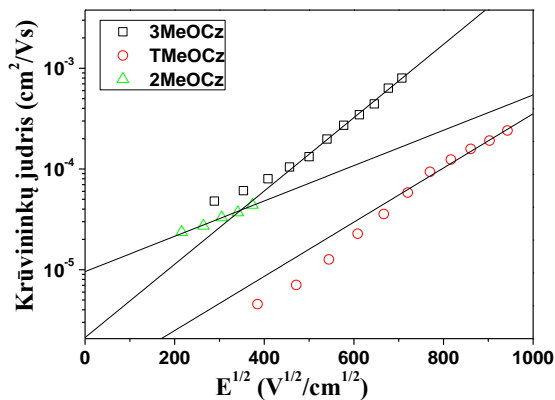
2.8 lentelė. Terminės, optinės ir fotofizikinės **2MeOCz**, **3MeOCz**, **TMeOCz** charakteristikos

Junginys	$T_{lyd} / T_{st} / T_d, ^\circ\text{C}^a$	λ^{ab} maks tirps, nm ^b	λ^{em} maks pl., nm ^c	Stokso posl., nm	E_{onsets} , V ^d	E_{oks} , V ^e	E_{HOMO} , eV	<i>JP</i> , eV ^f
2MeOCz	297 / 96 / 400	360	389	29	0,64	-	-5,50	5,40
3MeOCz	208 / 93 / 421	372	404	32	0,54	0,74	-5,36	5,19
TMeOCz	242 / 103 / 327	376	420	44	0,46	0,58	-5,24	5,44
1A	182 / 82 / 384	367	391	24	0,57	-	-5,40	5,80

^a T_{lyd} –lydimosi taškas; T_{st} –stiklėjimo temperatūra; T_d –5% bandinio masės nuostolių temperatūra; ^b sugerties maksimumo bangos ilgis; ^c emisijos maksimumo bangos ilgis; ^d elektrocheminės oksidacijos pradžia; ^e elektrocheminės oksidacijos potencialas; ^f jonizacijos potencialai.

2.5.4. Krūvininkų pernašos savybės

2MeOCz, **3MeOCz**, **TMeOCz** krūvininkų pernašos savybės ištirtos lėkio trukmės metodu. Junginių sluoksniai (storis~1,4–4,8 μm) matavimams, buvo paruošti vakuuminio užgarinimo būdu. Teigiamų krūvininkų judrio (μ_h) priklausomybės nuo elektros lauko stiprio (*E*) grafikas, pateiktas 2.21 pav.



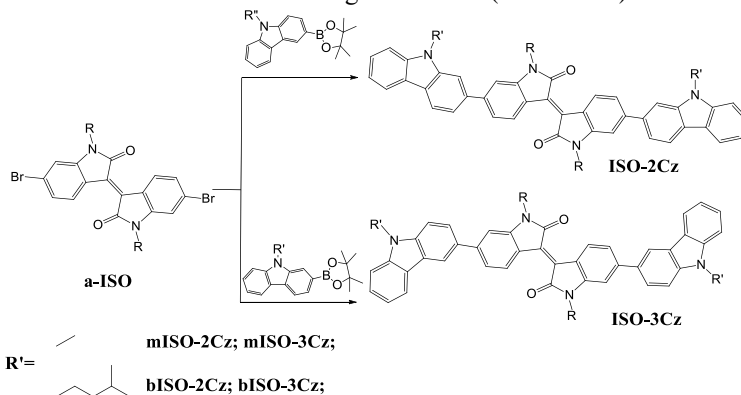
2.21 pav. 2MeOCz, 3MeOCz, TMeOCz sluoksnių skylių judrių priklausomybė nuo elektros lauko stiprio

Esant nuliniam elektriniam laukui, didžiausia skylių judrio vertė užfiksuota junginiui **2MeOCz**. Stipriame elektros lauke elektros laukuose, junginio **3MeOCz** sluoksnio skylių judris siekia $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

2.6. Elektroaktyvūs karbazolo dariniai, turintys izoindigo fragmentą

2.6.1. Gavimas

Izoindigo ir karbazolo dariniai **mISO-2Cz**, **mISO-3Cz**, **bISO-2Cz**, **bISO-3Cz** buvo gauti Suzuki-Miyaura metodu [28], reaguojant bromintam izoindigo dariniui **a-ISO** su atitinkamu metil (**3-mBCz**, **2-mBCz**) arba izopentil (**3-BCz**, **2-BCz**) alkilpakeitais turinčiu karbazolo boro rūgšties esteriu (2.9 schema).



2.9 schema. Izoindigo ir karbazolo junginių sintezė

Iš atskiesto DCM/heksanas tirpalo, pavyko užauginti junginio **mISO-2Cz** monokristalą ir atlikti šio junginio rentgenostruktūrinę analizę. Gauti izoindigo ir karbazolo dariniai yra tirpūs chlorintuose organiniuose tirpikliuose.

2.6.2. Terminės ir optinės savybės

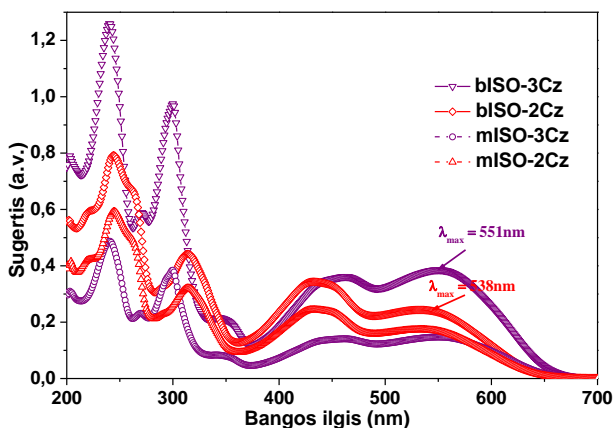
mISO-2Cz, **mISO-3Cz**, **bISO-2Cz**, **bISO-3Cz** terminis stabilumas buvo įvertintas TGA metodu. Nepriklausomai nuo alkilgrandinės ilgio, užfiksuotos panašios T_d vertės, kintančios intervale nuo 383 iki 395 °C (2.9 lent.).

2.9 lentelė. **mISO-2Cz**, **mISO-3Cz**, **bISO-2Cz**, **bISO-3Cz** terminės ir optinės charakteristikos

	T_{lyd} , °C ^a	T_{st} , °C ^a	T_d , °C ^a	$\lambda_{max\ tir.}^{ab}$ (nm) ^b	JP , (eV) ^c
a-iso	-	-	102	499	-
mISO-3Cz	291	-	390	551	5,32
mISO-2Cz	243	161	395	538	5,48
bISO-3Cz	-	-	391	551	5,28
bISO-2Cz	191	60	383	538	5,42

^a T_{lyd} —lydimosi taškas; T_{st} —stiklėjimo temperatūra; T_d —5% bandinio masės nuostolių temperatūra.^b sugerties krašto maksimumas; ^c jonizacijos potencialas.

Tikslinių junginių **mISO-2Cz** ir **bISO-2Cz**, DSK 2-ojo kaitinimo termogramose, esant atitinkamai 100 °C ir 60 °C temperatūrai, užfiksuoti stiklėjimo virsmai. **mISO-2Cz**, **mISO-3Cz**, **bISO-2Cz**, **bISO-3Cz** junginių UV spektrai pavaizduoti 2.22 pav., o charakteristikos pateiktos 2.9 lentelėje.

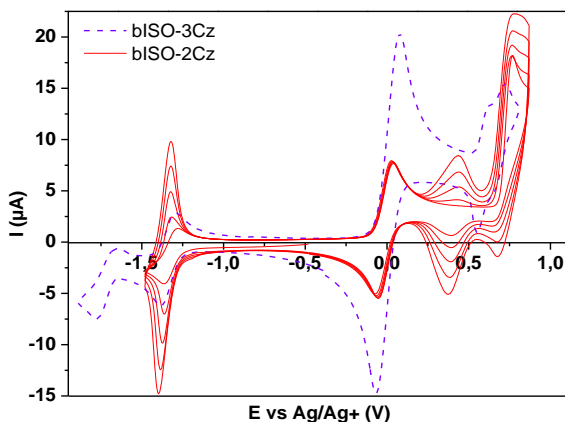


2.22 pav. **mISO-2Cz**, **mISO-3Cz**, **bISO-2Cz**, **bISO-3Cz** THF tirpalų (10^{-5} M) UV spektrai

Izoindigo ir karbazolo darinų **mISO-2Cz**, **mISO-3Cz**, **bISO-2Cz**, **bISO-3Cz** tirpalų sugerties spektrai dengia beveik visą regimosios šviesos diapozoną (380–700 nm). Tai viena iš priežasčių, dėl ko izoindigo dariniai gali būti pritaikomi saulės elementų gamyboje. 2-karbazolil fragmentą turinčių junginių (**mISO-2Cz**, **bISO-2Cz**) sugerties spektrai, yra panašūs lyginant su 3-karbazolil fragmentą turinčiais junginių (**mISO-3Cz**, **bISO-3Cz**) spektrais. FL spektroskopijos metodu žadinant medžiagų tirpalus skirtingo ilgio bangomis, emisijos (iki 750 nm) nebuvo užfiksuota. Tai rodo, kad visa sužadintų molekulių energija tikriausiai išsisklaido nespindulinių procesų metu.

2.6.3. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Oksidaciniai-redukciniai procesai bei junginių **mISO-2Cz**, **mISO-3Cz**, **bISO-2Cz**, **bISO-3Cz** elektrocheminis stabilumas buvo ištirti CV metodu. Kadangi alkilpakaitai neturi žymios įtakos junginių elektrocheminėms savybėms, didesnis dėmesys buvo sukoncentruotas į tikslinius junginius, kurie turi izobutilpakaitus (**bISO-2Cz**, **bISO-3Cz**). CV duomenys pateikti 2.10 lentelėje, o voltamperogramos pavaizduotos 2.23 pav. Izoindigo darinio (**bISO-3Cz**), savo sudėtyje turinčio 3-karbazolilfragmentą, tirpalų oksidacijos ir redukcijos virsmai buvo grįžtamieji ir po penkių papildomų skenavimo ciklų, voltamperogramų pobūdis nepasikeitė. Junginio **bISO-3Cz** voltamperogramų oksidacijos ir redukcijos maksimumai užfiksuoti esant 0,55 V ir -1,38 V potencialo vertėms. **bISO-2Cz** junginio, turinčio 2-karbazolilpakaitus atveju, jau antrojo skenavimo ciklo metu, fiksuojama negrįžtama oksidacija-redukcija, kurios metu, darbinio elektrodo paviršiuje susidaro nauji karbazolo dariniai [23].



2.23 pav. Junginių **bISO-2Cz**, **bISO-3Cz** ciklinės voltamperogramos

Eksperimentinės HOMO/LUMO vertės buvo apskaičiuotos iš CV duomenų naudojant šias formules: $E_{HOMO}(eV) = -1.4E_{onset,ox}(V) - 4,6$ [25], $E_{LUMO}(eV) = -1.19E_{onset,red}(V) - 4,78(V)$ [33]. Gauti rezultatai yra artimi teorinėms HOMO/LUMO vertėms, kurios buvo paskaičiuotos DFT (B3LYP, 6-31G**) metodu. Junginio **bISO-2Cz** atveju, eksperimentinės HOMO/LUMO vertės (-5,37/-3,18 eV) yra nežymiai aukštesnės už atitinkamas izomero (**bISO-3Cz**) HOMO/LUMO vertes (-5,55/-3,21 eV).

2.10 lentelė. Elektrocheminės junginių **bISO-2Cz**, **bISO-3Cz** charakteristikos

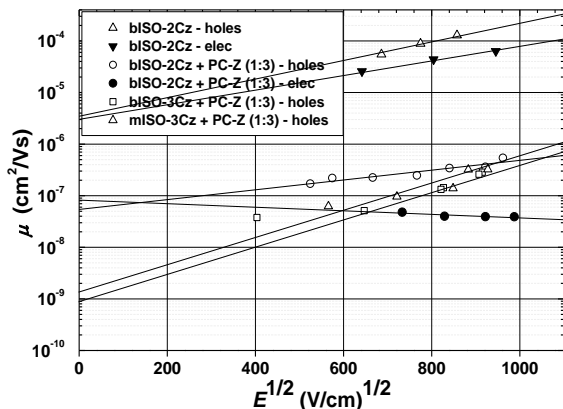
	E_{onset} , V ^a	$E_{ox,pa}$, V ^b	$E_{ox,pc}$, V ^b	$E_{onset red}$, V ^a	$E_{red,pa}$, V ^b	$E_{red,ox}$, V ^b	$E_{HOMO/LUMO}$, (eV) ^b
bISO-3Cz	0,55	0,65	0,55	-1,27	-1,38	-1,29	-5,37/-3,18
bISO-2Cz	0,68	-	-	-1,26	-1,36	-1,28	-5,55/-3,21

^a elektrocheminės oksidacijos ar redukcijos pradžios potencialas; ^c elektrocheminės oksidacijos-redukcijos potencialai; ^f jonizacijos potencialas.

Junginių **mISO-2Cz**, **mISO-3Cz**, **bISO-2Cz**, **bISO-3Cz** sluoksnių jonizacijos potencialai buvo nustatyti elektronų fotoemisijos ore metodu (2.9 lent.). Jų reikšmės išsidėsto intervale nuo 5,28 eV iki 5,48 eV. Junginių, kuriuose izoindigo fragmentas sujungtas su 2-karbazolilpakaitais (**mISO-2Cz** **bISO-2Cz**), jonizacijos potencialo vertės 0,2 eV didesnės už izoindigo junginių, kuriuose izoindigo fragmentas sujungtas su 3-karbazolilpakaitais (**mISO-3Cz** **bISO-3Cz**), JP vertes.

2.6.4. Krūvininkų pernašos savybės

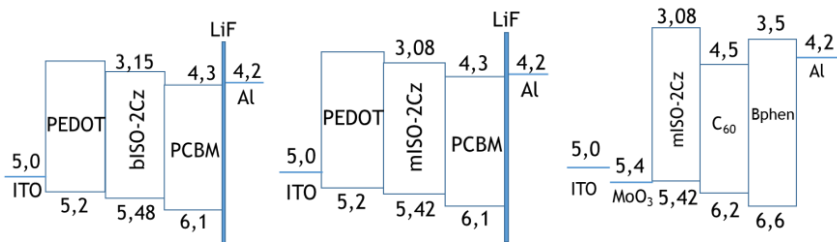
Izoindigo ir karbazolo darinių **mISO-2Cz**, **mISO-3Cz**, **bISO-2Cz**, **bISO-3Cz** krūvininkų judriai buvo nustatyti kserografinio lėkio trukmės metodu, o jų judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio grafikas pavaizduotas 2.24 pav. Matavimams skirti tikslinių medžiagų sluoksniai buvo ruošiami liejimo būdu iš junginių, ištirpintų chloroforme, tirpalų. Kadangi junginiai yra linkę kristalintis, junginių vientisi amorfiniai sluoksniai buvo gauti tik įmaišius bisfenolio-Z polikarbonato (PC-Z). Sluoksnio **bISO-2Cz** + **PC-Z** atveju, buvo užfiksuota skylių ir elektronų pernaša. Teigiamų ir neigiamų krūvininkų dreifinis judris, esant $2,5 \times 10^5$ V/cm elektros lauko stiprumui, siekia atitinkamai $4,8 \times 10^{-7}$ and $3,7 \times 10^{-8}$ cm²/Vs. Grynos medžiagos **bISO-2Cz** atveju, išmatuotos μ_h ir μ_e vertės, siekia 10^{-4} - 10^{-5} cm²/Vs. Medžiagų sluoksniams **mISO-3Cz** + **PC-Z** ir **bISO-3Cz**+**PC-Z** pavyko nustatyti tik skylių dreifinį judrį, kurio dydis yra artimas **bISO-2Cz** + **PC-Z** μ_h vertėms.



2.24 pav. Skylių bei elektronų judrio priklausomybė nuo elektros lauko stiprio junginių **mISO-3Cz**, **bISO-2Cz**, **bISO-3Cz** molekuliinių mišinių su PC-Z sluoksniuose bei grynyme **bISO-2Cz** sluoksnyje

2.6.5. Izoindigo ir karbazolo darinių išbandymas tūrinės heterosandūros fotovoltiniuose elementuose

Dėl plataus sugerties spektro (2.22 pav.) ir bipolinių krūvininkų pernašos savybių, izoindigo junginiai, turintys 2-karbazolilfragmentą (**mISO-2Cz** ir **bISO-2Cz**), buvo išbandyti kaip donorinės medžiagos saulės elementuose (A, B, C, D, F), kurių struktūros ir komponentų energetiniai lygmenys pavaizduoti 2.25 pav., o pagrindinės charakteristikos pateiktos 2.11 lentelėje. Kaip akceptorius buvo panaudotas fenil-C61-butano rūgšties metilo esteris (PCBM).



2.25 pav. Saulės elementų, kuriuose panaudoti **mISO-2Cz** ir **bISO-2Cz**, energetiniai lygmenys

Saulės elementų A, B, C, D, F aktyvūs sluoksniai buvo palieti iš tirpalų (40 mg/ml konc. chlorbenzene), o prietaisui G, sluoksniai buvo paruošti užgarinimo metodu.

2.11 lentelė. Turinės heterosandūros saulės elementų charakteristikos

Prietaisas	Santykis (donoras/akceptorius)	V_{oc} (V) ^a	J_{sc} (mA/cm ²) ^b	FF ^c	PCE (%) ^d
A (bISO-2Cz:PCBM)	1:1	0,62	0,028	0,37	0,0048
B (bISO-2Cz:PCBM)	1:2	0,74	0,04	0,29	0,0087
C (bISO-2Cz:PCBM)	1:3	0,74	0,053	0,31	0,0121
D (bISO-2Cz:PCBM)	1:4	0,68	0,053	0,33	0,0118
F (mISO-2Cz:PCBM)	1:1	0,64	0,022	0,30	0,0042
G (OPV (mISO-2Cz))	-	0,74	1,03	0,39	0,30

^aatviros grandinės įtampa; ^bgeneruojamo trumpo jungimo elektros srovės stipris; ^cužpildos rodiklis; ^dsaulės elemento konversijos efektyvumas.

Saulės elementų A-F generuojamos srovės stipris svyruoja nuo 0,022 iki 0,053 mA/cm², o didžiausias našumas siekia 0,012 %. G struktūros J_{sc} vertė siekia 1,03 mA/cm², o našumas – 0,30 %. Didžiausias saulės elemento G našumą lemia ne tik aukščiausia J_{sc} vertė, bet ir pasiektas aukštas užpildos rodiklis (FF , maksimali saulės elemento išgaunama galia).

3. IŠVADOS

1. Atlikus dimetoksikarbazolo darinių ir difenilacetaldehido kondensaciją, gauti nauji izomeriniai 2,7-dimetoksi- ir 3,6-dimetoksikarbazolo dariniai, savo sudėtyje turintys difeniletenilpakaitus. Abu izomerai pasižymi aukštu terminiu stabilumu ($T_d \sim 376-405^\circ\text{C}$) bei geba formuoti molekulinis stiklus ($T_g \sim 70-71^\circ\text{C}$). Kadangi 2,7-dimetoksikarbazolo difeniletenildarinys, esant kristalinei būsenai, sudaro J-agregatus, jam būdingas agregacijos indukuotos šviesos emisijos reiškinys. Abiejų izomerų jonizacijos potencialų vertės yra artimos ir siekia 5,4 eV. Junginys, turintis 3,6-dimetoksikarbazolo fragmentą, pasižymi efektyvia krūvininkų pernaša. Lėkio trukmės metodu išmatuoti skylių dreifiniai judriai stipriuose elektros laukuose siekia 10^{-3} cm²/Vs.

2. Sukurtas efektyvus metodas gauti šešianarius helicenų, turinčius karbazolo ir chinolino fragmentus. Dėl elektrofilinės substitucijos, prie gauto šešianario heliceno prijungus amino grupę, kuri turi chiralinį centrą, gautas lengvai atskiriamų erdviųjų izomerų mišinys. Atskirti izomerai funkcionalizuoti naudojant brominimo ir formilinimo metodus. Helicenų erdviųjų izomerų konfigūracija patvirtinta TD-DFT skaičiavimais. Teoriniais skaičiavimais nustatyta, kad šie junginiai gali būti potencialūs p-tipo organiniai puslaidininkai.

3. Suzuki-Miyaura ir Ullmann metodais gauti nauji N-ciklizuoto perileno ir karbazolo dariniai bei iširtos jų terminės, optinės, fotofizikinės ir elektrocheminės savybės. Naujos medžiagos geba formuoti molekulinis stiklus. Jų stiklėjimo temperatūros siekia 107–110 °C. Šie junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu, t. y. 5 % masės nuostolis pasiekiamas esant 400–460 °C temperatūroms. Jonizacijos potencialų vertės išsidėsto 5,14–5,53 eV intervale. Lėkio trukmės metodu nustatyti skylių ir elektronų judriai, stipriuose elektriniuose laukuose siekia 10^{-3} cm²/Vs. Kadangi susintetinti junginiai yra efektyvūs žalios spalvos spinduoliai, jie buvo išbandyti organinių šviesos diodų struktūrose, kurių maksimalus skaitis siekia 62000 cd/m², o išorinis kvantinis efektyvumas viršija 4 %.

4. Susintetinti keturi skirtingi metoksikarbazolo dariniai. Rentgeno struktūrinės analizės metodu nustatyta, kad 3,6-, 2,7-dipakeistų ir 2,3,6,7-tetrapakeistų karbazolo darinių atveju, metoksipakaitai yra išsidėstę toje pačioje plokštumoje kaip ir karbazolo žiedai, o 1,2,3,6,7,8-heksakarbazolo atveju, metoksipakaitų metilgrupės išsidėsto abipus karbazolo žiedo plokštumos. Lyginant su karbazolo, be metoksipakaitų, fluorescencijos spektru, užfiksuotas 18–36 nm metoksikarbazolo darinių FL spektrų poslinkis ilgųjų bangų kryptimi, taip pat 0,20–0,30 eV didesni jonizacijos potencialai.

5. Ullmann metodu reaguojant 3,6- ir 2,7-dimetoksi ir 2,3,6,7-tetrametoksikarbazolo dariniams su 9-(2-etilheksil)-3,6-dijodo-9H-karbazolu, gauta naujų, molekulinis stiklus formuojančių ($T_g \sim 93-103$ °C) organinių puslaidininkių serija. 3,6- ir 2,3,6,7-tetrametoksikarbazolo fragmentus turintys junginiai yra elektrochemiškai stabilūs 0,0–1,0 V potencialų intervale. Aukščiausiu terminiu stabilumu pasižymi, 3,6- ir 2,7-dimetoksikarbazolo fragmentus turintys organiniai puslaidininkai ($T_d \sim 400-421$ °C). Jonizacijos potencialų vertės kinta intervale nuo 5,20 eV iki 5,44 eV. Šie junginiai pasižymi efektyviomis skylių pernašos savybėmis; skylių judriai, siekiantys 10^{-3} cm²/Vs, užfiksuoti 3,6-dimetoksikarbazolo fragmentus turinčio junginio amorfiniame sluoksnyje.

6. Susintetinti nauji izoindigo dariniai, turintys 3-karbazolil- ir 2-karbazolil fragmentus su skirtingo ilgio alkilpakais (metil-, izopentil). Šie junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu ($T_d > 380$ °C). Jų absorbcijos spektrai dengia beveik visą regimąją sritį. Izoindigo dariniai, turintys 2-karbazolil-9-izopentilfragmentus, pasižymi bipoline krūvininkų pernaša. Kserografiniu lėkiu trukmės metodu, ore išmatuotas skylių judris stipriuose elektros laukuose siekia $2,1 \times 10^{-4}$ cm²·V⁻¹·s⁻¹, o elektronų judris – $2,1 \times 10^{-4}$ cm²·V⁻¹·s⁻¹. Naudojant 2-karbazolilpakeistus izoindigo darinius, suformuoti tūrinės heterosandūros saulės elementai, kurių efektyvumas siekia 0,3 %.

4. LITERATŪRA

1. MORIN, J.-F., et al. Syntheses and Characterization of Electroactive and Photoactive 2,7-Carbazolevinylene-Based Conjugated Oligomers and Polymers. *Chemistry of Materials*. 2004, 16, 4619–4626
2. LIN, W.-C., et al. A bipolar host containing carbazole/dibenzothiophene for efficient solution-processed blue and white phosphorescent OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013, 1, 6835–6841.
3. HUDSON, Z. M., et al. N-Heterocyclic Carbazole-Based Hosts for Simplified Single-Layer Phosphorescent OLEDs with High Efficiencies. *Advanced Materials*. 2012, 24, 2922–2928.
4. ARBISER, J. L., et al. Carbazole Is a Naturally Occurring Inhibitor of Angiogenesis and Inflammation Isolated from Antipsoriatic Coal Tar. *Journal of Investigative Dermatology*. 2006, 126, 1396–1402.
5. TOMKEVICIENE, A., et al. Impact of Linking Topology on the Properties of Carbazole Trimers and Dimers. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011, 115, 4887–4897.
6. MICHINOBU, T., et al. Multicolor emission and thin film transistor properties of 1,8-diethynylcarbazole-based conjugated copolymers. *Polymer*. 2011, 52, 5756–5763.
7. WAKIM, S., et al. Charge Transport, Photovoltaic, and Thermoelectric Properties of Poly(2,7-Carbazole) and Poly(Indolo[3,2-b]Carbazole) Derivatives. *Polymer Reviews*. 2008, 48, 432–462
8. LI, Y., et al. Air-Stable n-Type Semiconductor: Core-Perfluoroalkylated Perylene Bisimides. *Organic Letters*. 2008, 10, 529–532.
9. ZHAO, Q., et al. Tetraphenylethenyl-modified perylene bisimide: aggregation-induced red emission, electrochemical properties and ordered microstructures. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22, 7387–7394.
10. WANG., E., et al. 25th Anniversary Article: Isoindigo-Based Polymers and Small Molecules for Bulk Heterojunction Solar Cells and Field Effect Transistors. *Advanced Materials*. 2014, 26, 1801–1826.
11. KIM, C., et al. Synthesis, characterization, and transistor response of tetrathia-[7]-helicene precursors and derivatives. *Organic Electronics*. 2009, 10, 1511–1520.
12. PAN, J. H., et al. Theoretical Investigation of Organic Amines as Hole Transporting Materials: Correlation to the Hammett Parameter of the Substituent, Ionization Potential, and Reorganization Energy Level. *Australian Journal of Chemistry*. 2009, 62, 483–492.

-
13. SAKALYTE, A., et al. Effect of Methoxy Substituents on the Properties of the Derivatives of Carbazole and Diphenylamine. *The Journal of Physical Chemistry C*.2011, 115, 4856–4862.
 14. DOBARRO, A., et al. Synthesis of symmetric and asymmetric carbazolyl monomers and their siloxane polymers. Effect of the 2,3,6,7,9-substitution in the carbazole unit on its mesomorphic behavior. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1997, 198, 2563-2581.
 15. FREEMAN, A. W., et al.Triphenylphosphine-Mediated Reductive Cyclization of 2-Nitrobiphenyls: A Practical and Convenient Synthesis of Carbazoles.*The Journal of Organic Chemistry*. 2005, 70, 5014-5019.
 16. MENG, H., et al. Synthesis and characterization of a novel blue electroluminescent polymer constituted of alternating carbazole and aromatic oxadiazole units. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 1999, 1, 3123–3127.
 17. LI, J.C., et al.A Thiophene, Benzothiadiazole, and Carbazole-Based Copolymer: Synthesis and Characterization.*Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2009, 30, 951-953.
 18. KIKUGAWA, Y., et al.Synthesis of Carbazoles from *N*-(*N,N*-Diarylamino)phthalimides with Aluminum Chloride via Diarylnitrenium Ions.*The Journal of Organic Chemistry*. 2001, 66, 8612-8615.
 19. YU, L., et al. Thermochemistry and Conformational Polymorphism of a Hexamorphic Crystal System. *Journal of the American Chemical Society*. 2000, 122, 585–591.
 20. SONNTAG, M., and Strohriegl, P. Novel 2,7-Linked Carbazole Trimers as Model Compounds for Conjugated Carbazole Polymers. *Chemistry of Materials*. 2004,16, 4736–4742.
 21. MEI, J., et al. Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts. *Advanced Materials*. 2014, 26, 5429–5479.
 22. YANG, Y., et al. Aggregation-induced emission in BF₂–hydrazone (BODIHY) complexes. *Chemical Science*. 2012, 3, 610–613.
 23. AMBROSE, J.F., and R.F NELSON. Anodic Oxidation Pathways of Carbazoles. *Journal of The Electrochemical Society*. 1968, 115, 1159-1164.
 24. QU, J., et al. Synthesis and electro-optical properties of helical polyacetylenes carrying carbazole and triphenylamine moieties. *Polymer*. 2007, 48, 4628–4636.

-
25. D'ANDRADE, B. W., et al. Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors. *Organic Electronics*. 2005, 6, 11–
 26. WAGHRAY, D., et al. Diazadithia[7]helicenes: Synthetic Exploration, Solid-State Structure, and Properties *Chemistry - A European Journal*. 2013, 19, 12077-12085.
 27. BOUCHARD, J., et al. Solvatochromic Properties of 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers. *Macromolecules*. 2003, 36, 4624-4630
 28. REGHU, R. R., et al. Air stable electron-transporting and ambipolar bay substituted perylene bisimides. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, 21, 7811–7819.
 29. GAO, Z. Q., et al. New Host Containing Bipolar Carrier Transport Moiety for High-Efficiency Electrophosphorescence at Low Voltages. *Advanced Materials*. 2009, 21, 688–692.
 30. VOLYNIUK, D., et al. Highly Efficient Blue OLEDs Based on Intermolecular Triplet-Singlet Energy Transfer. *Journal of Physical Chemistry C*. 2013, 117, 22538–22544.
 31. NAKA, S., et al. High electron mobility in bathophenanthroline. *Applied Physics Letters*. 2000, 76, 197-199.
 32. DATA, P., et al. Influence of alkyl chain on electrochemical and spectroscopic properties of polyselenophenes. *Electrochimica Acta*. 2013, 87, 438–449.
 33. DJUROVICH, P.I., et al. Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors *Organic Electronics*. 2009, 10 (3), 515–520.

5. MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA ŠARAŠAS

1. Bucinskas, A.; Waghay, D.; Bagdziunas, G.; Thomas, J.; Grazulevicius, J. V.; Dehaen, W. Synthesis, functionalization, and optical properties of chiral carbazole-based diaza[6]helicenes// *Journal of organic chemistry* (American Chemical Society). ISSN 0022-3263/2015. vol. 80, iss. 5, p. 2521-2528.
2. Bucinskas, A.; Bagdziunas, G.; Tomkeviciene, A.; Volyniuk, D.; Kostiv, N.; Gudeika, D.; Jankauskas, V.; Rutkis, M.; Grazulevicius, J. V. Structure property relationship of isomeric diphenylethyldisubstituted dimethoxycarbazoles // *RSC Advances* (The Royal Society of Chemistry). 2015, vol. 5, p. 49577-49589.
3. Bučinskas, A.; Volyniuk, D.; Danyliv, Y.; Grazulevicius, J.V.; Baryshnikov, G.V.; Minaev, B.F.; Ivaniuk, K.; Cherpak, V.; Stakhira, P. N-Annulated

perylene as effective green emitters for OLED // RSC Advances (The Royal Society of Chemistry). 2015, vol 5, p. 78150-78159.

6. KITOS PUBLIKACIJOS

1. Garcia Amoros, J.; Bucinskas, A.; Reig, M.; Nonell, S.; Velasco, D. Fastest molecular photochromic switches based on nanosecond isomerizing benzothiazoliumazophenolic salts // Journal of materials chemistry C (The Royal Society of Chemistry). London: The Royal Society of Chemistry. ISSN 20507526. 2014, vol. 2, p. 474-480.
2. Gudeika, D.; Grazulevicius, J. V.; Sini, G.; Bucinskas, A.; Jankauskas, V.; Miasojedovas, A.; Jursenas, S. New derivatives of triphenylamine and naphthalimide as ambipolar organic semiconductors: Experimental and theoretical approach // Dyes and pigments (Elsevier Science). ISSN 01437208. 2014, vol. 106, p. 58-70.
3. Higgins, S.; Torsi, L.; Whitworth, G.; Laurand, N.; Zhang, S.; Samuel, I.; Ebenhoch, B.; Wudl, F.; Frey, G.; Bučinskas, A.; Inigo, J.; Perepichka, D.; Lemmer, U.; Skabara, P.; Ottosson, H.; Bradley, D.; McCulloch, I. Photonics: general discussion. // Faraday discussions (Royal Society of Chemistry). ISSN 13645498. 2014, vol. 174, p. 235-253.

7. PRANEŠIMAI TARPTAUTINĖSE KONFERENCIJOSE

1. A. Bucinskas, A. Tomkeviciene, G. Buika, J.V. Grazulevicius, V. Jankauskas. Synthesis and properties of dimethoxy-substituted carbazole derivatives with diphenylethenyl moieties // ELEC MOL 2012: 6th International Meeting on Molecular Electronics/ December 3-7, 2012, Grenoble, France: list of posters and participants, abstract, practical information. p.129.
2. A. Bucinskas, A. Tomkeviciene, G. Buika, J.V. Grazulevicius, V. Jankauskas, D.Y. Volyniuk. New glass-forming carbazolyl-containing semiconductors // ICEPOM-9 [elektroninis išteklis]: Electronic processes in organic materials // May 20-24, 2013, Lviv, Ukraine: list of oral presentations, abstract, practical information. p. 128-129.
3. A. Bucinskas, A. Tomkeviciene, J.V. Grazulevicius, V. Jankauskas, D.Y. Volyniuk, M. Rutkis. Electroactive carbazole derivatives containing diphenylethenyl and isoindigo moieties. FPI-11: 11th international symposium on functional pi-electron systems/June 2-7, 2013. Arcachon, France: list of posters and participants, practical information.
4. A. Bucinskas, A. Tomkeviciene, G. Bagdziunas, J.V. Grazulevicius. Synthesis and Studies of Methoxy Multisubstituted Derivatives of Carazole // BOS 2014 [elektroninis išteklis]: 8th Biennial International Conference on Organic

-
- Synthesis / June 6-9, 2014, Vilnius, Lietuva: content, abstract, practical information. p 158.
5. A. Bucinskas, A. Tomkeviciene, J.V. Grazulevicius, D. Yu. Volyniuk, V. Jankauskas. New derivatives of carbazole as hole-transporting and ambipolar semiconductors // ELEC MOL 2014: 7th International Conference on Molecular Electronics/ August 24-29, 2014, Strasbourg, France: content, abstract, practical information. p.1.
 6. A. Bucinskas, A. Tomkeviciene, G. Bagdziunas, J. V. Grazulevicius, D.Volyniuk, P. Stakhira, V. Cherpak, M. Chapran and Z. Hotra. New Nannulated perylene and carbazole derivatives for OLED's // Faraday Discussion 174: Organic Photonics and Electronics /August 24-29, 2014, Glasgow, UK: content, abstract, practical information. p.10.
 7. A. Bucinskas, A. Tomkevicienė, G. Bagdziunas, J. V. Grazulevicius. Effect of the number and positions of methoxy groups on the properties of carbazole and its trimers: theoretical and experimental approach. // Baltic polymer symposium 2014 : Laulasmaa, Estonia, September 24-26, 2014 / Tallinn University of Technology, Tallinn:program and abstracts:2014. p. 39.
 8. A. Bucinskas, D. Waghray, G. Bagdziunas, J. Thomas, J. V. Grazulevicius, W. Dehaen. Easy functionalized chiral carbazole based diaza[6]helicenes – a new opportunity to obtain materials for organic electronics. // ECME2015 // September 1-5, 2015, Strasbourg, France.
 9. A. Bucinskas, D. Volyniuk, G.V. Baryshnikov, B.F. Minaev, K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira and J. V. Grazulevicius. Perylene and carbazole based derivatives as glass forming molecules for organic light-emitting diodes: experimental and theoretical approach. // Baltic polymer symposium 2015 : Sigulda, Latvia, September 16-18, 2015.

10. INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

Audrius Bučinskas gimė 1982 metais, Jonavoje.

El. paštas: audrius.bucinskas@ktu.lt

Išsilavinimas:

1996 - 2000 Jonavos Senamiesčio gimnazija.

2000 - 2004 KTU Cheminės technologijos fakultetas - Chemijos bakalauro.

2004 - 2006 KTU Informatikos fakultetas - Informacinių technologijų inžinieriaus magistras.

2011 - 2015 KTU Cheminės technologijos fakultetas - Chemijos inžinerijos doktorantūros studijos.

Darbo patirtis:

2005 - 2009 m. AB „Achema“ vyr. operatoriaus pareigos amoniako ceche.
2009 - 2010 m. AB „Achema“ pam. inžinieriaus pareigos amoniako ceche.
2010 - 2011 m. UAB „Lakmalit“ inžinierius-konsultantas.
2012 – 2015 m. Visuotinės dotacijos priemonės projektas (VP1-3.1-ŠMM-07-K-02-005) “Naujos organinių puslaidininkų struktūros naujos kartos (opto)elektroniniams prietaisams” – jaunesnysis mokslo darbuotojas.

11. PADĖKA

Prof. habil. dr. J.V. Gražulevičiui (Kauno Technologijos universitetas) už vadovavimą doktorantūrai, jos planavimą, suteiktas galimybes stažuotis užsienio mokslo centruose ir praktinius patarimus.

Prof. Dehaen Wim (KU Liuvono universitetas) už vadovavimą stažuotei KU LEUVEN universitete Belgijoje.

Prof. Dolores Velasco (Barselonos universitetas), už vadovavimą stažuotei Barselonos universitete Ispanijoje.

Dr. Aušrai Tomkevičienei (Kauno Technologijos universitetas) už konsultacijas ir pagalbą sintetinant junginius.

Dr. Gintautui Bagdžiūnui (Kauno Technologijos universitetas) už pagalbą atliekant teorinius paskaičiavimus ir jų interpretavimus.

Dr. Laurai Pečiulytei, (Kauno Technologijos universitetas) už pagalbą matuojant junginių termines savybes.

Inai Liutvienienei (Kauno Technologijos universitetas) už pagalbą matuojant junginių optines savybes.

Dr. Y. Volyniuk (Kauno Technologijos universitetas) už pagalbą gaminant šviesos diodus.

Dr. V. Gaideliui ir dr. V. Jankauskui (Vilniaus universitetas) už pagalbą matuojant junginių jonizacijos potencialus ir krūvininkų judrius.

Dr. D. Waghray (KU Liuvono universitetas) už pagalbą matuojant CD spektrus ir konsultacijas sintezės klausimais.

Prof. L. Y. Chen (Nacionalinis Tsing-Hua universitetas) už pagalbą gaminant saulės elementus.

Prof. B. F. Minaev, Bohdan Khmelnytsky (Bogdano Chmielnitskio Nacionalinis universitetas) už pagalbą atliekant teorinius skaičiavimus.

INVESTIGATION OF STRUCTURE-PROPERTIES RELATIONSHIP OF ORGANIC CARBAZOLYL-CONTAINING SEMICONDUCTORS

ABSTRACT

The behavior of molecules under the exposure to radiation and the ability to convert the different kinds of energy to light are still one of the main challenges in science and technology. The breakthrough in synthetic chemistry and chemical engineering, the ability to design molecule structures of materials with the required properties and to synthesize them gave a rise to a variety of different electroactive compounds. Organic semiconductors are the most widely used organic electroactive materials. They are employed in optoelectronic devices such as organic and hybrid solar cells, organic light emitting diodes (OLEDs) and in organic electronics, mainly for the fabrication of organic field effect transistors. Among the huge amount of different organic electroactive materials reported, compounds having carbazole moiety occupy an important position. Carbazole is a cheap heterocyclic aromatic compound, which is extracted mostly from coal tar. This heterocyclic building block has attracted much attention due to the variety of possible substitutions, easy functionalization, good chemical stability and excellent charge transporting properties of the derivatives. A search for organic electroactive materials with the desirable properties has to be performed, especially considering the possibilities of their large scale production. Therefore, in the design of new organic electroactive materials it is important to achieve that they could be prepared with high yields from relatively cheap and commercially available starting compounds by simple synthetic procedures. Researchers engaged in the development of new organic semiconductors must focus on the number of steps and overall yields of the target products.

The aim of this work was synthesis, studies and estimation of applicability in optoelectronic devices of new derivatives of carbazole in which different types of organic moieties are linked to the most reactive positions (C-3, C-6, C-2, C-7) of carbazole fragment. The following objectives were raised for the achievement of the thesis aim:

- Investigation of the synthesis and properties of isomeric diphenylethenyl-disubstituted dimethoxy carbazoles.
- Synthesis of new chiral carbazole-based helicenes, their separation, functionalization and investigation of the optical properties.
- Synthesis of the derivatives of N-annelated perylene and carbazole, investigation of their thermal, electrochemical, photophysical, photoelectrical and charge transporting properties, along with the estimation of applicability of the synthesized derivatives for the fabrication of effective OLEDs.

-
- Investigation of the influence of the amount of methoxy groups and their positions on the crystal structure of carbazole derivatives, and on their thermal and electrochemical properties; application of multimethoxy-substituted carbazole derivatives as strong electron-donors for the preparation of an effective hole transporting materials.
 - Synthesis and investigation of the properties of electroactive carbazole derivatives containing isoindigo moiety and estimation of their applicability in organic photovoltaic devices.

In this work, new 2,7-dimethoxy and 3,6-dimethoxy carbazole derivatives possessing diphenylethenyl moieties were synthesized by condensation of the corresponding derivative of dimethoxycarbazole with diphenylacetaldehyde. Both of the isomers exhibit high thermal stability and form molecular glasses. Since the majority of molecules in the crystal structure of 2,7-dimethoxy isomer form *J*-aggregates, this compound showed the effect of aggregation induced emission, while 3,6-dimethoxy isomer showed the effect of aggregation-caused quenching. Both the compounds showed comparable ionization potentials of ca. 5.4 eV. The derivative based on 3,6-dimethoxycarbazole showed superior charge transporting properties relative to its 2,7-dimethoxy-substituted counterpart. The time-of-flight hole drift mobilities in its layers exceeded 10^{-3} cm²/Vs at high electric fields. The efficient method for the synthesis of carbazole based diaza[6]helicenes was developed: Electrophilic substitution reactions were performed, resulting in the formation of functionalized chiral materials. The configuration of the diaza[6]helicene diastereomers was proven by time-dependent density functional theory calculations. The new chiral carbazole based helicenes absorb radiation in UV and the blue region up to 425 nm, while the chlorinated precursor showed by a 30 nm red-shifted spectrum. According to the density functional theory calculations, these compounds can potentially be of interest as p-type semiconductors. New N-annulated perylenes containing two differently linked carbazolyl substituents were synthesized and their thermal, optical, photophysical and electrochemical properties were studied. The derivatives form molecular glasses with glass transition temperatures of 107-110 °C. The compounds showed high thermal stability with 5 % weight loss temperatures ranging from 400 to 457 °C. The ionization potentials of the compounds varied in range from 5.14 to 5.53 eV. The time-of-flight measurements revealed hole and electron mobility values reaching 10^{-3} cm²/Vs. The synthesized compounds were found to be efficient green-emitting fluorophores. They were used for the preparation of emissive layers of the effective organic light emitting diodes with the brightness value exceeding 62000 cd/m² and external quantum efficiency reaching 4.2%. To

investigate the influence of the amount of methoxy groups, four carbazole derivatives containing methoxy groups at C1, C2, C3, C6, C7 and C8 positions were synthesized. It was established by X-ray crystallography that methoxy groups of 3,6- and 2,7-disubstituted and 2,3,6,7-tetrasubstituted carbazole derivatives laid in the same plane as carbazole aromatic rings, while, in the case of 1,2,3,6,7,8-hexasubstituted carbazole, they were bent above and below the carbazole plane. Compared to stand alone carbazole, all the compounds showed significantly red-shifted fluorescence spectra which consequently resulted in higher Stokes shift values. Compared to stand alone carbazole, methoxy-substituted derivatives showed higher HOMO energy values by 0.30-0.50 eV and lower ionization potentials by 0.20-0.30 eV. By the reactions of 3,6- and 2,7-dimethoxy and 2,3,6,7-tetramethoxycarbazole with 9-(2-ethylhexyl)-3,6-diiodo-9H-carbazole, three new glass forming derivatives were synthesized. The compounds with 3,6-dimethoxy and 2,3,6,7-tetramethoxycarbazole moieties showed reversible oxidation-reduction waves up to 1.0 V as it was established by cyclic voltammetry. The ionization potentials of the compounds varied in range between 5.20 eV and 5.44 eV. For the layer of the 3,6-dimethoxycarbazole based compound, the time-of-flight hole drift mobility reached 10^{-3} cm²/Vs at high electric fields. New isoindigo derivatives containing carbazolyl substituents at C6 and C6' positions linked via C2 or C3 positions of carbazole unit were synthesized. The derivatives showed high thermal stability with 5 % weight loss temperatures exceeding 380 °C. The absorption spectra of isoindigo based compounds covered almost all visible spectrum. Isoindigo derivative containing two 2-carbazolyl-9-isopentyl fragments showed ambipolar charge transport in air with the hole mobilities reaching 2.1×10^{-4} cm²·V⁻¹·s⁻¹ and electron mobilities reaching 8.0×10^{-5} cm²·V⁻¹·s⁻¹ at high electric fields. 2-Carbazolyl-substituted isoindigo compounds were tested in the organic solar cells, which exhibited a power conversion efficiency reaching 0.3 %.

UDK 547.759 + 621.315.59 + 547.672 + 66.095.14] (043.3) - K. Donelaičio 20-123 kab., telef. 300657, birute.vailenkiene@ktu.lt.

SL344. 2015-11-13, 3 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz. Užsakymas 434.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas