

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

RASA KERUCKIENĖ

INDOLO FRAGMENTUS TURINČIŲ ELEKTROAKTYVIŲ
JUNGINIŲ SINTEZĖ IR SAVYBĖS

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (T08)

2017, Kaunas

Disertacija parengta 2013–2017 m. Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Juozas Vidas GRAŽULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Redagavo:

Aurelija Gražina Rukšaitė (leidykla „Technologija“)

Medžiagų inžinerijos mokslo krypties daktaro disertacijos gynimo taryba:

Prof. dr. Saulius GRIGALEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T) – **pirmininkas**;

Prof. dr. Gintaras BUIKA (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

Dr. Šarūnas MEŠKINIS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

Prof. dr. Adam PRON (Varšuvos technologijos universitetas, Lenkija, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

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

Disertacija bus ginama viešame medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2017 m. rugsėjo 25 d. 10 val. Kauno technologijos universiteto disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 74-403, 44294 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; e. paštas doktorantura@ktu.lt

Disertacijos santrauka išsiųsta 2017 m. liepos 10 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

ĮVADAS

Organiniai šviesą skleidžiantys diodai (OLED) pritaikomi ne tik didelio ploto, lenktų ekranų [1] ar apšvietimo [2], bet ir lanksčių nešiojamųjų išmaniųjų prietaisų gamyboje [3]. Plačios OLED panaudojimo galimybės atsiveria dėl vertingų jų savybių: didelio spalvų ryškumo, nesudėtingos gamybos, mažo energijos suvartojimo, santykinai nedidelės kainos [4]. Norint padidinti gamybos apimtį, reikia išspręsti ir keletą problemų, tokių kaip nepakankamas prietaisų ilgaamžiškumas bei efektyvumas [5].

OLED yra sudaryti iš elektrodų ir keleto aktyvių sluoksnių: krūvininkų injekcijos, pernašos, blokavimo, emisijos. Sluoksniams formuoti naudojamos mažamolekulės arba polimerinės medžiagos. Siekiant padidinti prietaisų efektyvumą, tinkamiausių medžiagų paieška išlieka aktualia tema. Plačiai tyrinėjami ir naudojami OLED komponentai yra karbazolo, trifenilamino, fluoreno, antraceno, akridano dariniai [6, 7, 8, 9]. Kitų organinių medžiagų panaudojimo galimybės aktyviems OLED sluoksniams gauti nėra pakankamai išsamiai ištirtos. Šiame darbe aprašyti indolo fragmentus turinčių elektroaktyvių junginių sintezės ir tyrimų rezultatai. Indolas pasirinktas ne tik dėl to, kad yra rečiau tyrinėjamas, bet ir dėl gerų jo darinių luminescencinių bei krūvininkų pernašos savybių [10].

OLED efektyvumas taip pat priklauso nuo pasirinkto aktyvių sluoksnių formavimo metodo. Dažniausiai naudojami vakuuminis garinimas arba tirpalų liejimas (dengimas sukant). Pastarasis būdas ne visuomet tinkamas, nes tirpalas gali ištirpinti prieš tai suformuotą organinį sluoksnį. Šią problemą galima išspręsti naudojant netirpius ar mažai tirpius organinių elektroaktyvių medžiagų sluoksnius. Norint gauti netirpius sluoksnius, galima naudoti elektroaktyvius junginius su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis, kurie gali sudaryti netirpius tinklinės struktūros sluoksnius. Tokie junginiai nėra labai plačiai tyrinėjami, tačiau tai gali atverti naujas stabilų OLED gavimo galimybes, naudojant paprastesnę sluoksnių formavimo technologiją. Todėl šiame darbe buvo siekiama susintetinti ir ištirti indolo darinius su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis.

Šio **darbo tikslas** – indolo fragmentus turinčių elektroaktyvių darinių, skirtų organiniams šviesos diodams, sintezė ir tyrimas.

Siekiant įgyvendinti darbo tikslą iškelti tokie **uždaviniai**:

- Susintetinti 2-fenilindolo dvyniuosius junginius su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis, kurie sujungti tilteliais turinčiais viengubuosius arba dvigubuosius ryšius.
- Susintetinti 2-fenilindolo ir karbazolo darinius su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis.
- Susintetinti metil- ir naftilpakaitus turinčius indolo ir benzo[b]karbazolo darinius.

- Susintetinti benzofenono darinius, turinčius 2-fenilindolo ir kitus donorinius fragmentus.
- Eksperimentiniais ir teoriniais metodais ištirti naujai susintetintų junginių savybes.
- Įvertinti susintetintų junginių panaudojimo organiniuose šviesos dioduose galimybes.

Darbo naujumas. Sukurtos ir susintetintos kelios serijos naujų indolo fragmentus turinčių elektroaktyvių darinių. Ištirtos šių darinių terminės, optinės, fotofizinės, elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės. Remiantis kompiuterinio modeliavimo rezultatais, atlikta medžiagų savybių priklausomybės nuo jų struktūros interpretacija.

Praktinė darbo vertė. Išsamus susintetintų naujų indolo fragmentus turinčių darinių savybių tyrimas įrodė, kad šie junginiai gali būti naudojami aktyviems organinių šviesos diodų sluoksniams gauti. 2-fenilindolo ir karbazolo dariniai panaudoti fosforescuojančių šviesos diodų struktūrose kaip emisinių sluoksnių matricos. Indolo ir benzo[b]karbazolo dariniai panaudoti gaminant mėlynai fluorescuojančių šviesos diodų emisinius sluoksnius.

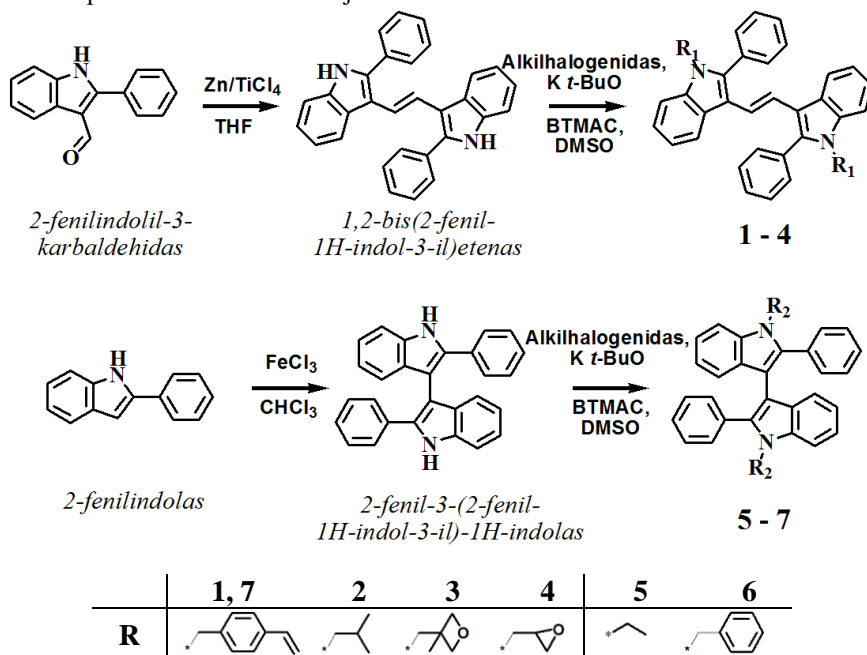
Autorės indėlis

Autorė sukūrė, susintetino, išgrynino ir apibūdino organinius junginius aprašytus disertacijos 4 skyriuje. Autorė atliko lydymosi temperatūros nustatymo, infraraudonosios spektroskopijos, UV bei liuminescencinės spektroskopijos ir ciklinės voltamperometrijos eksperimentus. Autorė taip pat ištyrė terminės ir fotoinicijuotos polimerizacijos procesus. Spektroelektrochemijos matavimus ji atliko padedama dr. Paulos Wagner Išmaniųjų Polimerų Tyrimų Institute, Volongongo Universitete (Australija). Teoriniai skaičiavimai atlikti padedant dr. Viktorijai Mimaitei. Medžiagų struktūros tyrimus, terminių savybių, jonizacijos potencialo ir krūvininkų pernašos savybių tyrimus atliko Kauno Technologijos Universiteto (KTU) Polimerų chemijos ir technologijos bei Organinės chemijos katedrų tyrėjai. Medžiagų sluoksnių rentgenostruktūrinę analizę bei tyrimus atominių jėgų mikroskopu atliko dr. Algirdas Lazauskas iš KTU Medžiagų mokslo instituto. Fosforescuojančius organinius šviesos diodus sukonstravo ir ištyrė dr. Dmytro Volyniuk iš Polimerų chemijos ir technologijos katedros. Mėlynus organinius šviesos diodus sukonstravo ir ištyrė dr. Khrystyna Ivaniuk Lvovo Politechnikos Nacionaliniame Universitete (Ukraina).

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1. 2-fenilindolo dvynieji junginiai

Šio darbo etapo tikslas buvo susintetinti ir ištirti besitinklinančius dvyniuosius 2-fenilindolo fragmentus turinčius junginius, kuriuose šie fragmentai sujungti tilteliais turinčiais dvigubuosius arba viengubuosius ryšius. Junginių sintezė pavaizduota 2.1 schemeje.



2.1 schema. Junginių 1–7 sintezė

Dvipakopės sintezės metu gauta serija junginių, turinčių reaktyvias funkcines grupes. Šie junginiai apibūdinti BMR, IR spektroskopijos ir masių spektrometrijos metodais.

2.1.1. Terminės savybės

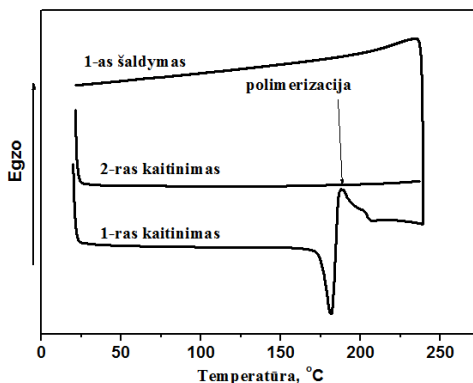
Junginių 1–7 terminės savybės ištirtos *diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK)* bei *termogravimetrinės analizės (TGA)* metodais. Terminės charakteristikos pateiktos 2.1 lentelėje. Junginių 5 proc. masės nuostolių temperatūros ($T_{D-5\text{ proc.}}$) išsidėsto nuo 207 iki 252 °C ir mažai priklauso nuo chromoforų sujungimo topologijos. Aukštesnėmis lydymosi temperatūromis (T_{lyd})

pasižymėjo vinilintiltelį turintys junginiai **1**, **3** ir **4**. Aukščiausia lydymosi temperatūra ($T_{lyd}=120\text{ }^{\circ}\text{C}$) buvo nustatyta junginio **7**, turinčio vinilbenzilpakaitą.

2.31 lentelė. Junginių 1–7 terminės charakteristikos

Junginys	1	2	3	4	5	6	7
$T_{lyd},\text{ }^{\circ}\text{C}$	181	— ^a	191	187	75	156	—
$T_{st},\text{ }^{\circ}\text{C}$	—	95	68	44	—	—	120
$T_{kr},\text{ }^{\circ}\text{C}$	—	—	—	—	—	133	—
$T_{D-5\text{ proc}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	215 ^b	245	214	228	252	207	220 ^b

^a – neužfiksuota; ^b – savaiminės polimerizacijos produkto temperatūra.



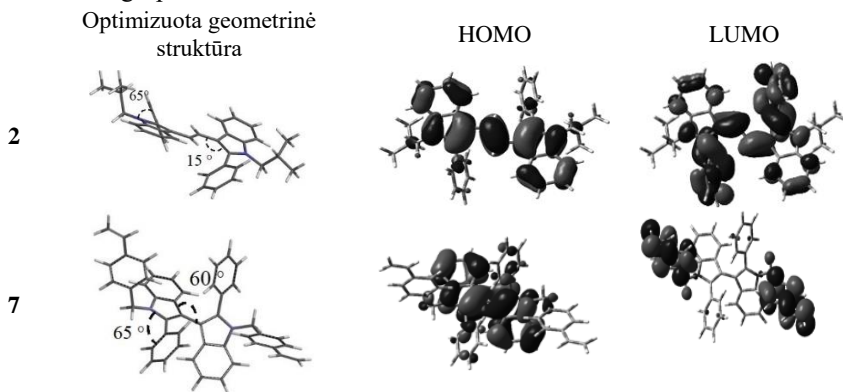
2.1 pav. Junginio 1 DSK termogramas

Junginio **1** DSK pirmojo kaitinimo metu užfiksuotas ne tik endoterminis lydymosi signalas, bet ir egzoterminis polimerizacijos signalas (180 °C, 2.1 pav.). Šaldymo metu stiklėjimo signalas neužfiksuotas. Galima teigti, kad junginys **1**, turintis dvi reaktyvias vinilbenzilgrupes, veikiant temperatūrai susitinkino [11].

2.1.2. Teorinių tyrimų rezultatai ir fotofizikinės savybės

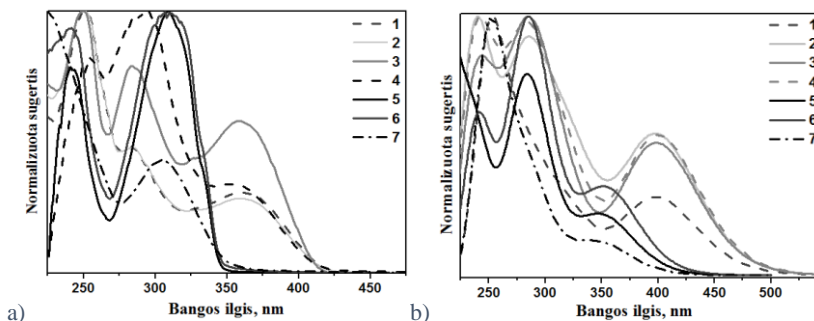
Teorinis junginių modeliavimas buvo atliktas Gaussian 09 programiniu paketu naudojant tankio funkcionalo teorijos B3LYP/ 6–31 (d, p) metoda [12, 13]. Pagrindinės būsenos geometrijos optimizacija (2.2 pav.) rodo, kad 2-fenilindolo dvynieji junginiai **1–4** turi plokščią centrinę dalį. O junginių **5–7**, kuriuose 2-fenilindolo fragmentai sujungti viengubuoju C-C ryšiu, molekulėse šie fragmentai pasisukę 60 laipsnių vienas kito atžvilgiu.

Šie geometrijos skirtumai lemia ir skirtingą elektronų tankio pasiskirstymą molekulėse. Elektronų tankis aukščiausioje užimtoje molekulinėje orbitalėje (HOMO) pasiskirsto visoje centrinėje molekulės dalyje, o žemiausioje laisvoje molekulinėje orbitalėje (LUMO) esantys elektronai pasiskirsto skirtingai: **2–6** junginių molekulėse jie išsidėsto benzeno žieduose, o **1** ir **7** junginių molekulėse –vinilbenzilgrupėse.



2.2 pav. Junginių **2** ir **7** optimizuotos struktūros ir molekulinės orbitalės

Skirtingus jungiamuosius tiltelius turintys 2-fenilindolo junginiai pasižymi skirtingomis sugerties charakteristikomis (2.2 lentelė). Teoriniais skaičiavimais sumodeliuoti elektronų šuoliai ir jų pobūdžiai leidžia nustatyti mažiausios energijos sugerties juostų prigimtį.



2.3 pav. Junginių **1–7** eksperimentiniai (a) ir teoriniai (b) UV spektrai

Junginių **1–7** eksperimentiniai ir teoriniai UV spektrai pateikti 2.3 pav. Junginių **1–4** sugerties spektrų juostų smailės (357–361 nm) yra batochromiškai

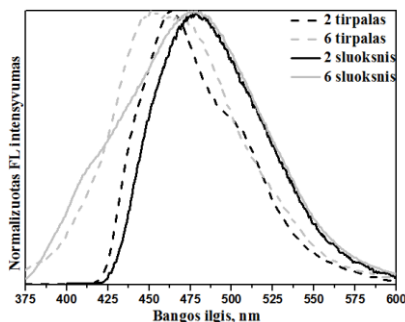
pasislinkusios junginių **5–7** sugerties spektrų juostų smailių (305–309 nm) atžvilgiu. Taip yra dėl didesnės konjuguotos sistemos, dėl kurios taip pat sumažėja tarpai tarp energetinių lygmenų (2,84–2,86 eV junginių **1–4**; ir 3,43–3,48 eV junginių **5–7**).

2.2 lentelė. Junginių **1–7** optinės charakteristikos

Junginys	UV _{eksp.} λ, nm	UV _{teor.} λ, nm	Elektronų šuoelis	Osciliatoriaus stipris, sant. vnt.	Elektronų šuolių pobūdis (proc.)
1	361	400	S0→S1	0,3656	H→L (60 proc.)
2	360	400	S0→S1	0,3128	H→L (95 proc.)
3	359	400	S0→S1	0,3218	H→L (97 proc.)
4	357	401	S0→S1	0,3130	H→L (96 proc.)
5	309	353	S0→S1	0,1311	H→L (97 proc.)
		284	S0→S8	0,3599	H-2→L (38 proc.) H-1→L+1 (48 proc.)
6	307	356	S0→S1	0,1800	H→L (97 proc.)
		284	S0→S12	0,3938	H-2→L (57 proc.) H-1→L+1 (29 proc.)
7	305	353	S0→S1	0,0635	H→L (79 proc.) H→L+2 (19 proc.)
		347	S0→S3	0,0714	H→L (19 proc.) H→L+2 (78 proc.)
		283	S0→S15	0,3149	H-2→L+2 (56 proc.) H-1→L+3 (20 proc.)

Dvynių junginių **1–4** mažiausios energijos absorbcijos juostas ties ~360 nm nulemia elektronų šuoelis S0→S1. Šiam šuoliui būdingas HOMO→LUMO virsmas. Junginių **5–7** mažiausios energijos absorbcijos juostą ties 307 nm nulemia keli elektronų šuoliai į skirtingas sužadintas būsenas (2.2 lentelė).

Junginių **1–7** fluorescencijos spektrai pateikti 2.4 pav. Junginiai **1–7** liuminescuoja mėlynai-žalioje spektro srityje (400–575 nm), nepriklausomai nuo chromoforų sujungimo topologijos. Praskiestų junginių tirpalų Stokso poslinkių skirtumai (junginių **1–4** tirpalų Stokso poslinkiai yra 98–118 nm, o junginių **5–7** tirpalų - 142–159 nm) rodo, kad junginių **5–7** molekulos yra liaunesnės, 2-fenilindolo fragmentai gali sukurti vienas kito atžvilgiu vykstant sužadintų būsenų relaksacijai.

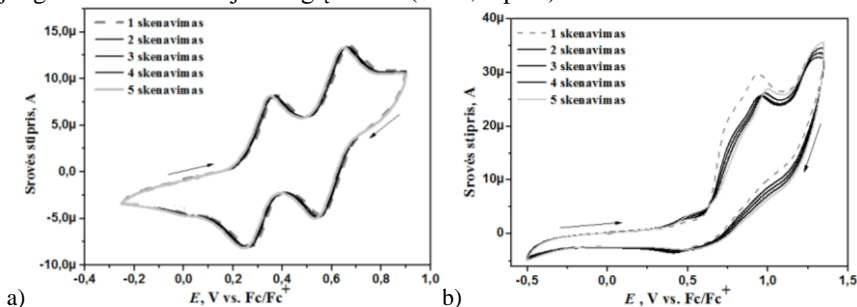


2.4 pav. Junginių **2** ir **6** praskiestų tetrahidrofurano (THF) tirpalų ir sluoksnių fluorescencijos spektrai. Sužadavimo bangos ilgis ($\lambda_{suž.} = 325$ nm).

Iš fosforescencijos spektrų nustatytos junginių tripletinės būsenos energijų vertės (2,29-2,30 eV) leidžia teigti, kad šie junginiai galėtų būti panaudoti kaip žalių organinių šviesos diodų emisinių sluoksnių matricos.

2.1.3. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

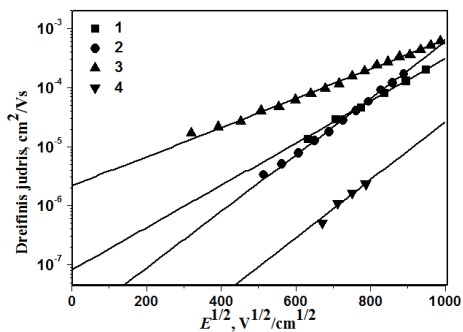
Ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu nustatyta, kad etileno tiltelį turintys junginiai **1–4** oksiduojasi grįžtamai, o viengubąjį C–C ryšį turintys junginiai **5–7** oksiduojasi negrįžtamai (2.5 a, b pav.).



2.5 pav. 2 (a) ir **6** (b) junginių voltamperogramos

Pagal junginių oksidacijos potencialų ir kaip standartas naudoto feroceno poencialo vertes apskaičiuotos junginių jonizacijos potencialų vertės (IP_{CV}). Didesne π -elektronų konjugacija pasižyminčių junginių **1–4** jonizacijos potencialo vertės mažesnės (5,16–5,23 eV) nei junginių **5–7** (5,52–5,67 eV). Elektronų fotoemisijos ore metodu nustatytų jonizacijos potencialų vertės turi tokią pat tendenciją ir išsidėsto nuo 5,16 eV iki 5,79 eV.

2.1.4. Krūvininkų pernašos savybės

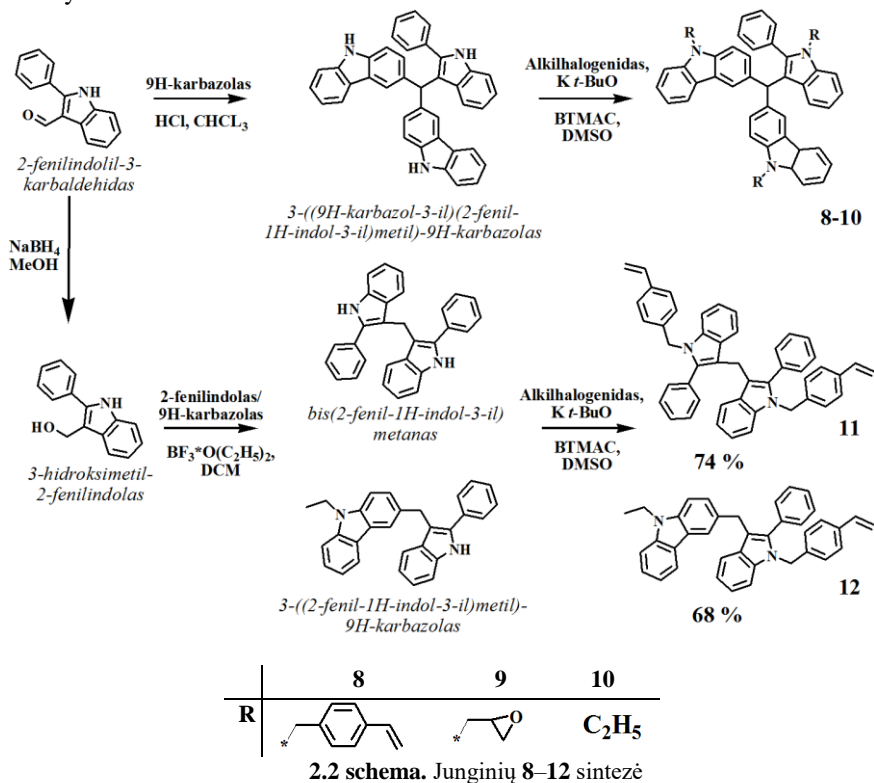


2.6 pav. Vakuuminio garinimo metu suformuotų junginių 1–4 sluoksnių skylių dreifinių judrių priklausomybė nuo elektros lauko stiprio

Lėkio trukmės metodu (TOF) [14] nustatyti junginių sluoksnių skylių dreifiniai judriai (2.6 pav.). Aukščiausiomis vertėmis pasižymi junginys **3**, kurio skylių dreifinis judris yra nuo 2×10^{-5} iki 7×10^{-4} cm²/Vs elektros lauko stiprių nuo 1×10^5 iki 1×10^6 V/cm.

2.2. 2-fenilindolo ir karbazolo dariniai

Šios darbo dalies tikslas buvo sukurti struktūras, kuriose 2-fenilindolo ir karbazolo fragmentai sujungiami per hibridizuotą sp³ anglies atomą. Tikėtasi, kad tokios struktūros pasižymės aukštomis triplėtinės energijos vertėmis ir gebės sudaryti molekulinis stiklus.



Atlikus dvipakopę sintezę, gautos dvi junginių serijos. Šie junginiai apibūdinti BMR, IR spektroskopijos ir masių spektrometrijos metodais.

2.2.1. Terminės savybės

Terminės junginių 8–12 charakteristikos pateiktos 2.3 lentelėje. TGA metodu nustatyta, kad junginių 9 ir 10 terminės destrukcijos pradžios temperatūros yra 242 ir 268 °C. Panašiomis, indolo dariniams būdingomis, terminio stabilumo charakteristikomis pasižymi ir anksčiau paskelbti indolo ir karbazolo hibridiniai dariniai, kurių terminės destrukcijos pradžios temperatūros buvo 281–321 °C [15].

Junginiai **9** ir **11** buvo išskirti kaip kristalinės medžiagos. Jų DSC pirmojo kaitinimo kreivėse užfiksuoti endoterminiai lydymosi signalai.

2.3 lentelė. Junginių **8–12** terminės charakteristikos

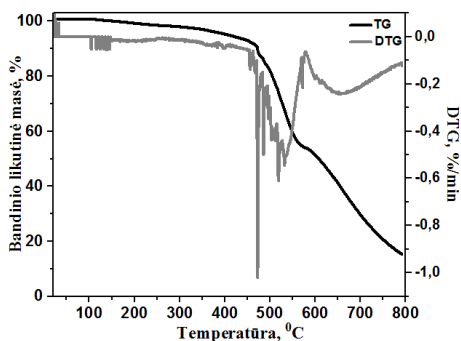
Junginys	8	9	10	11	12
T _{lyd.} , °C	– ^a	110	–	120	–
T _{stikl.} , °C	–	–	134	–	85
T _{kr.} , °C	–	54	–	–	–
T _{ID} , °C	228 ^b	242	268	284 ^b	404 ^b

^a – neužfiksuota; ^b – termiškai inicijuotos polimerizacijos produkto temperatūra.

Junginiai **8**, **10** ir **12** buvo išskirti kaip amorfinės medžiagos, galinčios sudaryti molekulinis stiklus. Junginio **10** didesnę stiklėjimo temperatūros vertę nulemia jo didesnė molekulinė masė, kuri lemia stipresnę tarpmolekulinę sąveiką esant kietos būsenos.

2.2.2. Polimerizacija

Monomerų **8** ir **11** fotopolimerizacija atlikta naudojant ciklopentadienil(fluoreno)geležies(II) heksafluorofosfatą (3 mol proc.) kaip fotoiniciatorių. Vinilgrupių signalų mažėjimas buvo fiksuojamas infraraudonosios spektroskopijos metodu reakcijos mišinius veikiant UV spinduliuote. Po gautų polimerizacijos produktų ekstrakcijos chloroformo tirpale nustatyti netirpių medžiagų kiekiai buvo 76 proc. ir 56 proc.



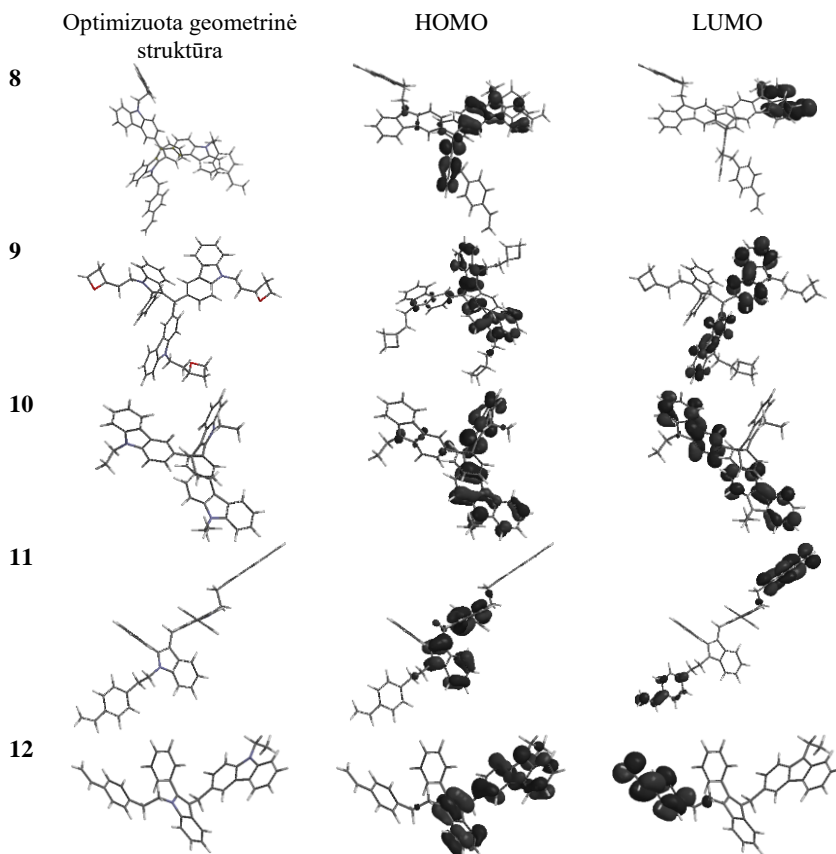
2.7 pav. Junginio **8** polimerizacijos produkto TG ir DTG kreivės

Junginio **8** polimerizacija vykdyta tirpale. Molekulių sietų chromatografijos metodu nustatytos gauto produkto vidutinė masinė molekulinė

masė buvo 1870, o vidutinė skaitinė molekulinė masė – 1110. *TGA* metodu (2.7 pav.) nustatyta terminės destrukcijos pradžios temperatūra (474 °C) 70-čia laipsnių aukštesnė nei monomero **8**. *DSC* metodu nustatyta produkto stiklėjimo temperatūra (120 °C) 62 laipsniais didesnė nei monomero **8**.

2.2.3. Teoriniai skaičiavimai

Teorinis junginių modeliavimas buvo atliktas Spartan'14 programiniu paketu naudojant tankio funkcionalo teorijos B3LYP/ 6–31 (d, p) metodą [16]. Optimizuotos junginių geometrinės struktūros pateiktos 2.8 pav.



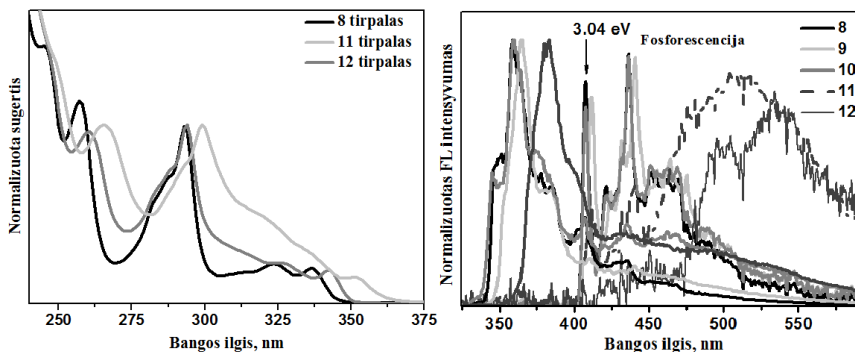
2.8 pav. Junginių **8–12** optimizuotos struktūros ir molekulinės orbitalės

Nustatyta, kad 2-fenilindolo ir karbazolo fragmentai neišsidėsto vienoje molekulės plokštumoje. Junginių **8–10** ir **12** molekulėse jie sudaro beveik statų kampą ($\sim 85^\circ$). Šių junginių molekulėse karbazolo fragmentai pasisukę 152° kampu vienas kito atžvilgiu. Junginio **11** molekulėje du indolo fragmentai pasisukę 58° kampu vienas kito atžvilgiu.

Junginių **8–12** molekulėse HOMO elektronai pasiskirsto ant karbazolo ir indolo fragmentų, junginio **11** – ant indolo fragmentų. LUMO π -elektronai junginių **9** ir **10** molekulėse išsidėsto ant karbazolo fragmento, o junginių **8**, **11** ir **12** molekulėse ant vinilbenzilgrupės.

2.2.4. Fotofizikinės savybės

Junginių **8–12** UV ir fluorescencijos spektrai pateikti 2.9 pav. Junginių sugerties spektrai beveik sutampa, išskyrus **11** junginio spektrą, kuris pasislinkęs į ilgesniųjų bangų sritį. Šie rezultatai atitinka teoriškai optimizuotų molekulių geometrinių struktūrų ypatumus. Antro karbazolo fragmento prijungimas neaprečia bendros π -elektronų konjuguotos sistemos.

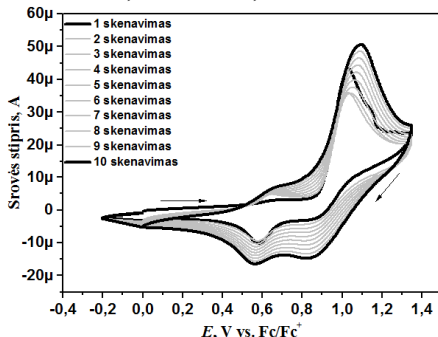


2.9 pav. Junginių **8–12**, praskiestų THF tirpalų, sugerties, fluorescencijos ir fosforescencijos (77 K) spektrai. Sužadavimo bangos ilgis ($\lambda_{\text{suž.}} = 320$ nm)

Junginių **8–12**, praskiestų THF tirpalų, fluorescencijos maksimumai užfiksuoti nuo 359 iki 381 nm. Iš fosforescencijos spektrų, užrašytų 77 K temperatūroje, nustatytos tripletinės energijos vertės siekia 3,04 eV (**8** ir **10** junginių). Šios vertės yra didesnės, nei anksčiau paskelbtų indolo ir karbazolo junginių (2,62–2,99 eV) [15] bei triindolimetanų (2,97–2,99 eV) [17]. Dėl to šie junginiai yra perspektyvūs kaip organinių šviesos diodų emisinių sluoksnių matricos.

2.2.5. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

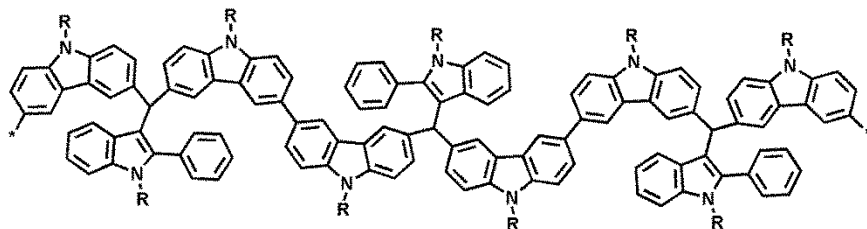
CV metodu nustatyta, kad junginiai **8–12** elektrochemiškai negrįžtamai oksiduojasi. Oksiduojantis, susidarantis radikalkatijonas susijungia ir susidaro didesnės molekulinės masės dariniai. Junginio **8** voltamperogramos pateiktos 2.10 pav. IP_{CV} vertės išsidėsto nuo 5,50 eV iki 5,83 eV.



2.10 pav. Junginio **8** voltamperogramos

Elektronų fotoemisijos ore metodu nustatytos jonizacijos potencialų (IP_{PE}) vertės išsidėsto nuo 5,45 eV iki 5,88 eV. Abiem metodais nustatytos jonizacijos potencialų vertės yra didesnės, negu atitinkamos 2.1. skyriuje aptartų 2-fenilindolo darinių **1–7** charakteristikos.

Iš 2.10 pav. pateiktų voltamperogramų matyti, kad susidariusių produktų oksidacijos potencialas yra mažesnis nei pradinio junginio, tai rodo didesnę konjuguotų π -elektronų sistemą. Kadangi karbazolo C-3 ir C-6 padėtys yra elektrochemiškai aktyvios [18], todėl radikalkatijono jungimasis turėtų vykti per šias padėtis. Galima elektrocheminės polimerizacijos metu gauto produkto struktūra pateikta 2.11 pav.



2.11 pav. Galima junginių **8–10** elektrocheminės polimerizacijos produkto struktūra. R - alkilgrupė

2.2.6. Organinių šviesos diodų charakteristikos

Sukonstruoti žalią šviesą spinduliuojantys organiniai šviesos diodai. Bendra jų struktūra ir charakteristikos pateiktos 2.4 lentelėje. Junginiai **9** ir **12** buvo naudojami kaip emisinių sluoksnių matricos dėl jų aukštų tripletinių lygmenų vėčių bei gero suderinamumo su emiteriu Ir(ppy)₃.

2.4 lentelė. Prietaisų charakteristikos

Prietaisas	ITO/m-MTDATA (25 nm)/matrica:Ir(ppy) ₃ (15 nm)/Bphen (30 nm)/Ca:Al						
Matrica	V _{on} , V	η _c , Cd/A	η _p , lm/W	Skaistis, Cd/m ²	Emisijos maksimumo bangos ilgis, nm	CIE (x, y)	Išorinis kvantinis našumas, pr
9	3,7	4,2	2,5	5700	430, 510	0,29; 0,59	1,2
12	3,1	10,3	7,2	11900		0,35; 0,64	2,9

ITO – indžio-alavo oksidas; m-MTDATA – 4,4',4''-tris[fenil(m-tolil)amino]trifenilaminas; Ir(ppy)₃ – tris[2-fenilpiridinato-C²,N]iridžio(III) kompleksas; Bphen – 4,7-difenil-1,10-fenantrolinas; V_{on} – įsijungimo įtampa; η_c – maksimalus srovės efektyvumas; η_p – maksimalus galios efektyvumas; CIE – spalvotumo koordinatės; EQE – maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas.

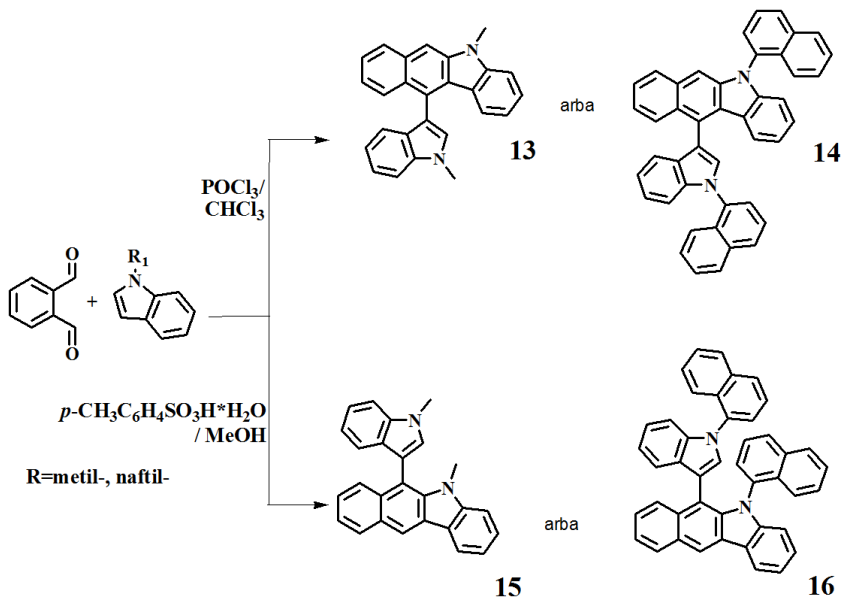
Šių junginių skylių judriai nustatyti *laisvųjų krūvininkų ribinės srovės* (SCLC – angl. *space charge limited current*) metodu. Buvo sukonstruoti skylių pernašos prietaisai (ITO/m-MTDATA(20 nm)/ **9** arba **12** (80 nm)/m-MTDATA(20 nm)/Al(60 nm)). Šių junginių skylių judrių vertės yra $1.97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ir $1.78 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, esant nuliniam elektriniam laukui.

Matricos ir emiterio sluoksnių paviršius ištirtas *atominų jėgų mikroskopijos* (AJM) bei *rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės* (XRD) metodais. AJM metodu ištirtų sluoksnių šiurkštumo (R_q) vertės yra: junginio **9** sluoksnio 0.36 nm, o junginio **12** – 1,24 nm. Iš XRD abiejų junginių sluoksnių difraktogramų nustatytos smailių pozicijos yra ties 23,6°. Šie rezultatai patvirtina amorfinę sluoksnių struktūrą.

Mažos prietaisų įsijungimo įtampos vertės rodo efektyvią krūvininkų pernašą į emisijos sluoksnį. Mažas prietaiso išorinis kvantinis efektyvumas gali būti dėl nesubalansuotos ir greitos krūvininkų rekombinacijos [19].

2.3. Indolo ir benzo[b]karbazolo dariniai

Šiems junginiams gauti buvo pasirinkta efektyvi rūgštimi katalizuojama metil- ar naftilindolo bei ftaldialdehido sintezė (3 schema). [20] Nesudėtingos sintezės metodų panaudojimas efektyviems elektroaktyviems junginiams gauti yra privalumas, palyginti su daugiapakope ir brangių katalizatorių reikalaujančia organinių junginių sinteze.



2.3 schema. Benzo[b]karbazolo junginių **13–16** sintezė

Naudojant fosforo (V) oksichloridą chloroformo tirpale gauti C-6 pakeisti metil- ir naftil- indolo ir benzo[b]karbazolo dariniai **13** ir **14**, kurių išeiga siekė 77 proc., o naudojant *p*-toluensulfoninę rūgštį metanolio tirpale reakcija truko trumpiau, tačiau gauta mažesnė produktų **15** ir **16** išeiga (44–60 proc.).

2.3.1. Terminės savybės

Naftilgrupės įtaka terminėms junginių **13–16** savybėms matoma iš pateiktų charakteristikų 2.5 lentelėje. Didesnės molekulinės masės junginiai **14** ir **16** pasižymi ne tik aukštesnėmis stiklėjimo temperatūrų vertėmis, bet ir didesniu terminiu stabilumu.

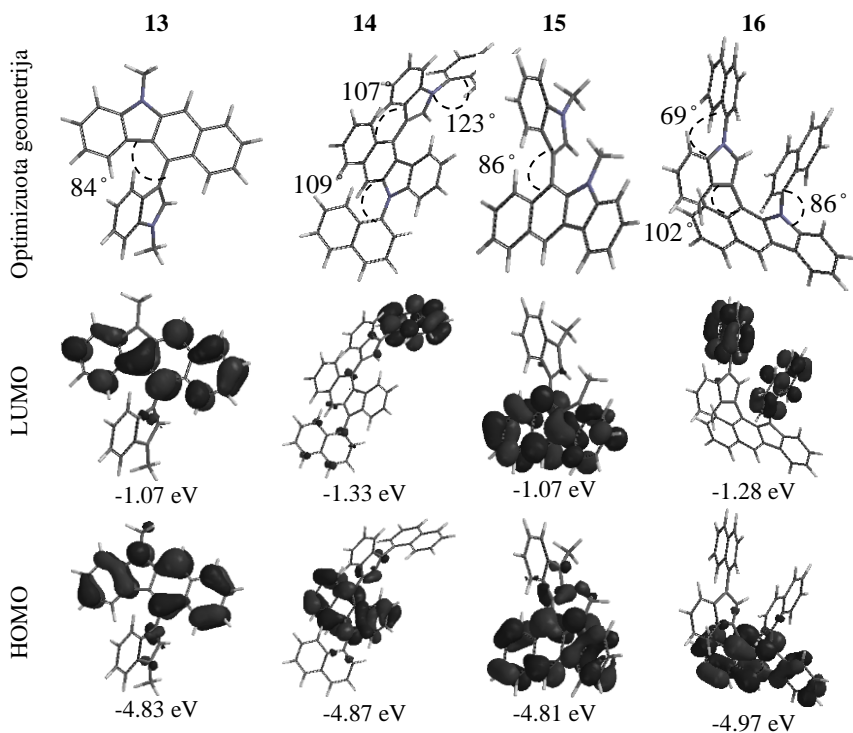
2.5 lentelė. Terminės benzo[b]karbazolo junginių 13–16 charakteristikos

Junginys	13	14	15	16
T _{st.} , °C	90	107	89	116
T _{lyd.} , °C	241	– ^a	172, 186	–
T _{ID.} , °C	322	413	320	409

^a – neužfiksuota.

2.3.2. Teoriniai skaičiavimai

Indolo ir benzo[b]karbazolo fragmentai neišsidėsto vienoje plokštumoje (2.12 pav.). Jie išsidėsto beveik statmenai vienas kito atžvilgiu (84–107°). Naftilgrupė junginiuose 14 ir 16 pasisukusi 69–123 laipsnių kampu indolo arba benzo[b]karbazolo fragmentų atžvilgiu.

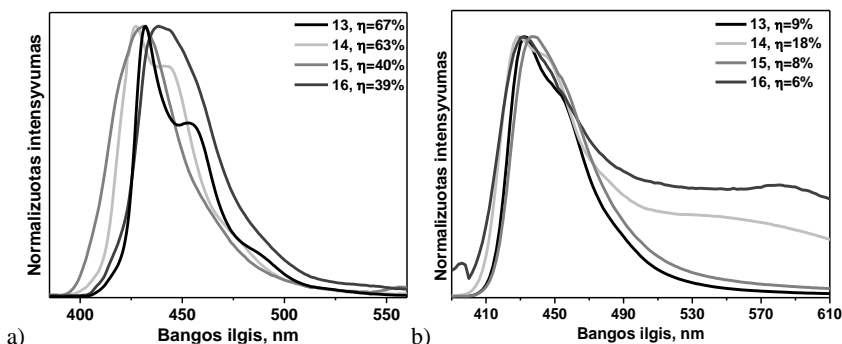


2.12 pav. Junginių 13–16 optimizuotos struktūros ir molekulinės orbitalės

HOMO π -elektronai išsidėsto vienodai visuose junginiuose ir pasiskirsto ant benzo[b]karbazolo fragmento. LUMO π -elektronai junginiuose **13** ir **15**, turinčiuose metilpakaitus, pasiskirsto ant indolo fragmento, o junginiuose **14** ir **16**, turinčiuose naftilpakaitus, išsidėsto ant pastarųjų fragmentų.

2.3.3. Optinės ir fotofizinės savybės

Benzo[b]karbazolo dariniai **13–16** sugeria UV spinduliuotę iki 330 nm nepriklausomai nuo pakaitų pobūdžio. Fluorescencijos savybės priklauso nuo pakaitų padėties benzo[b]karbazolo fragmente. Junginių **13–16**, praskiestų THF tirpalų, bei sluoksnių emisijos spektrai pateikti 2.13 pav.



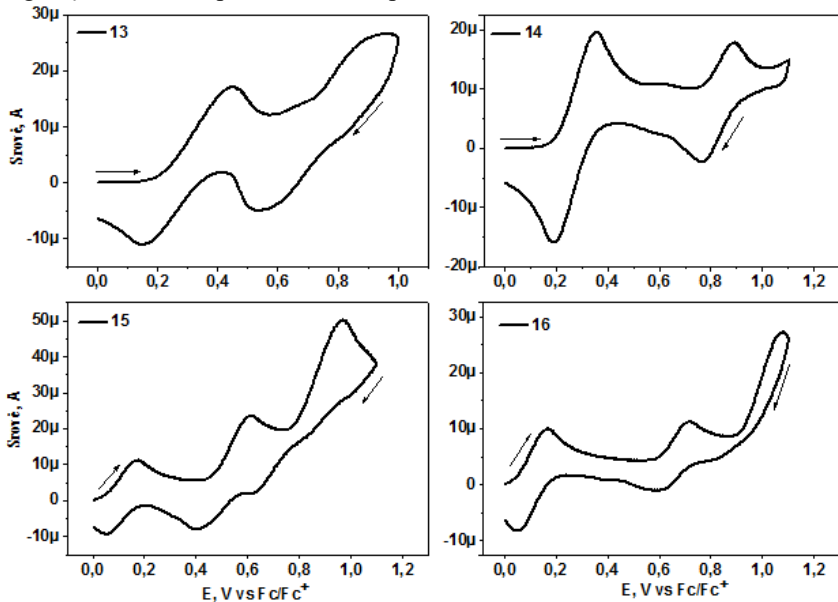
2.13 pav. Junginių **13–16**, paskiestų THF tirpalų, (a) ir sluoksnių (b) emisijos spektrai. $\lambda_{\text{suž.}} = 320 \text{ nm}$

Junginių **13** ir **14**, turinčių indolilgrupės pakaitą C-6 benzo[b]karbazolo fragmento padėtyje, THF tirpalų emisijos spektrai charakterizuojami dviem smailėmis, kurias nulemia du atskiri fluoroforai: naftil- ir indolilpakaitai. Junginių **15** ir **16**, turinčių indolilgrupės pakaitą C-11 benzo[b]karbazolo fragmento padėtyje, spektrai charakterizuojami viena smaile. Skiriasi ir šių junginių fluorescencijos efektyvumas. Junginių **13–16** sluoksnių emisijos spektrų pobūdis nuo pakaitų nepriklauso, o sumažėjusį emisijos našumą galima paaiškinti agregacijos indukuotu fluorescencijos gesimu.

2.3.4. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

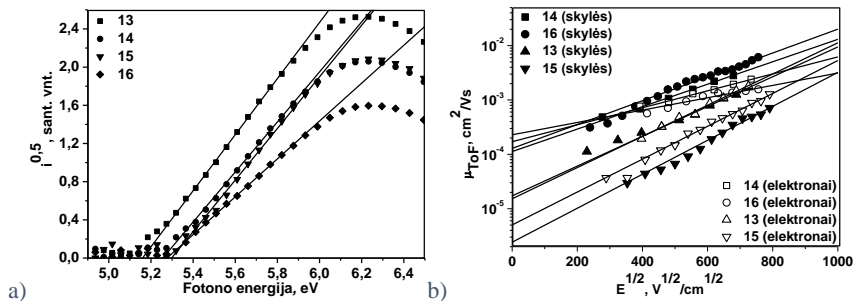
CV metodu nustatyta, kad junginiai **13–16** yra elektrochemiškai stabilūs (2.14 pav.). Metilpakaitus turinčių junginių (**13** ir **15**) jonizacijos potencialo vertės yra šiek tiek mažesnės (5,53 eV ir 5,45 eV) už naftilpakaitus turinčių benzo[b]karbazolo junginių (**14** ir **16**). Elektronų fotoemisijos metodu (2.15 a pav.) nustatytos jonizacijos potencialų vertės yra mažesnės (5,16–5,29 eV). IP_{EP}

vertės yra palyginti mažos, dėl to galima tikėtis efektyvios skylių injekcijos į šių junginių sluoksnius optoelektronikos prietaisuose.



2.14 pav. Junginių 13–16 ciklinės voltamperogramos

Benzo[b]karbazolo dariniai 13–16 pasižymi bipoline krūvininkų pernaša. TOF metodu nustatytos krūvininkų judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio pateiktos 2.15 b pav.



15 pav. a) Junginių 13–16 elektronų fotoemisijos ore spektrai; b) vakuuminio garinimo metu suformuotų junginių 13–16 sluoksnių skylių dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Skylių dreifinio judrio vertės siekia $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, kai elektrinio lauko stipris yra $5,7 \times 10^5 \text{ V/cm}$. Elektronų dreifinio judrio vertės siekia $2,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, kai elektrinio lauko stipris yra $5,4 \times 10^5 \text{ V/cm}$.

2.3.5. Organinių šviesos diodų charakteristikos

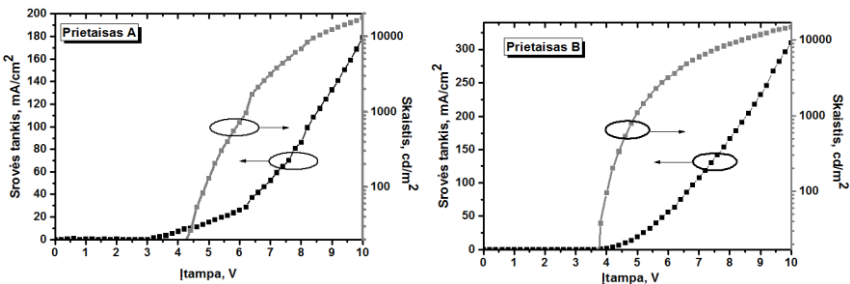
Dėl gerų fotofizikinių bei bipolinės krūvininkų pernašos savybių naftilpakaitus turintys indolo ir benzo[b]karbazolo dariniai **14** ir **16** buvo išbandyti organiniuose šviesos dioduose kaip mėlyni spinduoliai. Prietaisų struktūros ir charakteristikos pateiktos 2.6 lentelėje.

2.6 lentelė. Prietaisų charakteristikos

Prietaisas	ITO/CuI(8nm)/ A arba B/ Cs ₂ CO ₃ (2nm)/Al(80nm)						
	V_{on} , V	η_c , Cd/A	η_p , lm/W	Skaistis, Cd/m ²	Emisijos maksimumo bangos ilgis, nm	CIE (x, y)	Išorinis kvantinis našumas, proc.
A(14 (50 nm)/ PDB (20 nm))	3,4	9,8	3,2	17700	426	0,21; 0,16	3,4
B(16(50 nm)/ BPhen (20 nm))	3,6	5,7	3,6	14946	424	0,23; 0,20	2,0

PDB – 2-(4-bifenilil)-5-(*t*-butilfenil)1,3,4-oksiazolas.

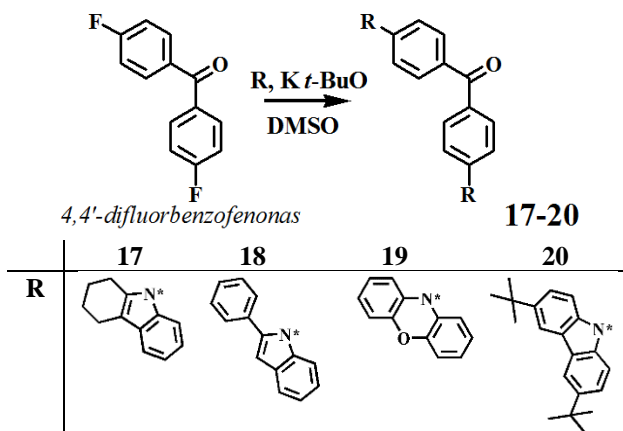
Organiniai šviesos diodai A ir B skleidžia mėlyną šviesą. Mažos įsijungimo įtampos vertės rodo subalansuotą krūvininkų pernašą į emisinį sluoksnį. Prietaisai pasižymi didelėmis skaisčio vertėmis, siekiančiomis iki 17700 Cd/m² (2.16 pav.). Jų išorinis kvantinis efektyvumas siekia 3,4 proc. Šie prietaisai yra pakankamai efektyvūs, palyginti su panašios struktūros, jau aprašytais, mėlynos šviesos diodais [21, 22].



2.16 pav. Organinių šviesos diodų A ir B charakteristikos

2.4. Benzofenono dariniai

Donorinių ir akceptorinių fragmentų sujungimas vienoje organinėje molekulėje leidžia pasiekti geras fotofizikines charakteristikas. Tokiems junginiams būdinga uždelstoji fluorescencija ir agregacijos indukuotas emisijos suintensyvėjimas [23, 24, 25]. Organinių junginių, pasižyminčių šiomis savybėmis, panaudojimas OLED leidžia pagaminti efektyvius prietaisus nenaudojant sunkiųjų metalų turinčių emiterių. Donoriniams-akceptoriniams junginiams sintetinti pasirinktas benzofenono akceptorinis fragmentas bei įvairūs donorinės savybėmis pasižymintys fragmentai. 2-fenilindolo ir tetrahydrokarbazolo fragmentai kol kas mažai naudoti kaip bipolinių elektroaktyvių junginių fragmentai. Fenoksazino ir 3,6-di-*tert*-butilkarbazolo fragmentus turintys benzofenono junginiai **19** [26] ir **20** [27] susintetinti savybėms palyginti.



2.4 schema. Benzofenono darinių **17–20** sintezė

Atlikus vienpakopę nukleofilinės substitucijos reakciją naudojant kalio *tert*-butoksidadą kaip bazę, gauti benzofenono dariniai **17–20**. Produktų išeigos buvo nuo 37 iki 68 proc. Šių junginių struktūrai apibūdinti naudoti BMR, IR spektroskopijos ir masių spektrometrijos metodai.

2.4.1. Terminės savybės

Terminės junginių charakteristikos nustatytos *DSK* ir *TGA* metodais pateiktos 2.7 lentelėje. Junginių **17–20** terminio skilimo pradžios temperatūros išsidėsto nuo 251 iki 485°C. Junginio **18** žema T_{ID} yra, matyt, dėl mažo 2-fenilindolo fragmento terminio stabilumo.

Junginiai **17–20** buvo išskirti kaip kristalinės medžiagos, todėl DSK 1-ojo kaitinimo metu užfiksuoti junginių lydymosi signalai. Šaldymo metu visi junginiai, išskyrus 2-fenilindolo fragmentus turintį benzofenono darinį **18**, transformavosi į stiklišką būseną, o antrojo kaitinimo metu užfiksuotas egzoterminis junginių **18–20** kristalizacijos signalas.

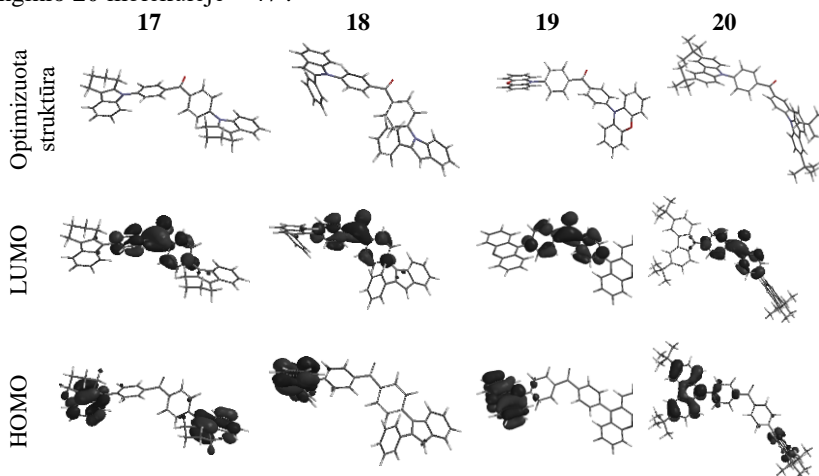
2.7 lentelė. Junginių **17–20** terminės charakteristikos

Junginys	17	18	19	20
T _{st.} , °C	82	– ^a	145	160
T _{lyd.} , °C	200	179	258	343
T _{krist.} , °C	–	160	157	222
T _{ID} , °C	447	251	476	485

^a – neužfiksuota.

2.4.2. Teoriniai skaičiavimai

Optimizuotos junginių struktūros pateiktos 2.17 pav. Fenilo žiedas ir skirtingi donoriniai fragmentai molekulėse nėra vienoje plokštumoje. Šie fragmentai vieni kitų atžvilgiu yra pasisukę skirtingais kampais: junginio **17** molekulėje – 177°, junginio **18** molekulėje – 22°, junginio **19** molekulėje – 94°, junginio **20** molekulėje – 47°.



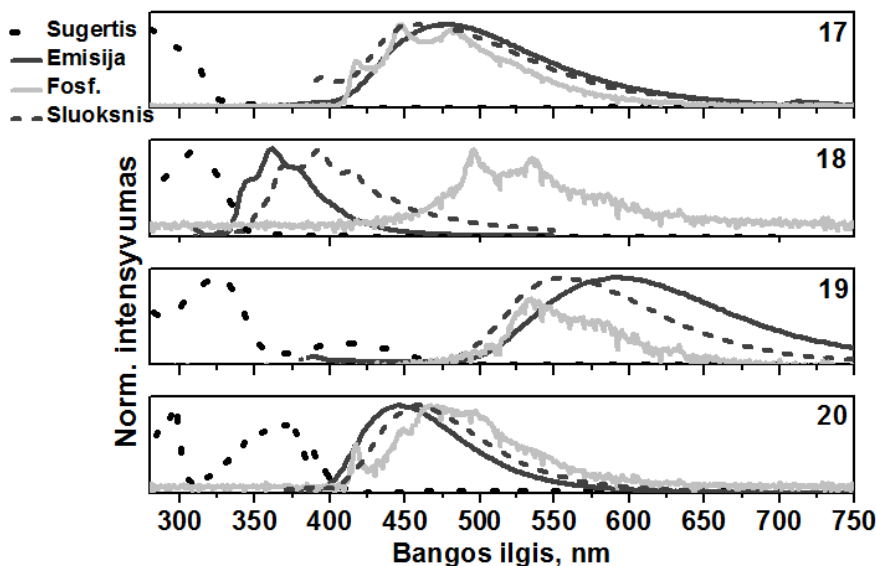
2.17 pav. Junginių **17–20** optimizuotos struktūros ir molekulinės orbitalės. ΔE_{ST} nustatyti naudotas TD-DFT (B3LYP/6-31G(d,p) metodas

Dėl skirtingo fragmentų posūkio kampo HOMO ir LUMO yra visiškai atskirtos. HOMO π -elektronai išsidėsto išimtinai tik ant donorinių fragmentų, o LUMO – ant benzofenono fragmento.

Siekiant nustatyti singletinės ir tripletinės energijų lygmenų skirtumus (ΔE_{ST}), buvo teoriškai apskaičiuoti molekulių sužadintų būsenų energetiniai lygmenys. Gautas mažos junginių **17–20** ΔE_{ST} vertės (atitinkamai 0,52 eV, 0,39 eV, 0,13 eV ir 0,14 eV) leidžia tikėtis, kad šiems junginiams būdingas uždelstosios fluorescencijos reiškinys.

2.4.3. Fotofizikinės savybės

Benzofenono darinių **17–20** optinės savybės priklauso nuo donorinio fragmento prigimties. Junginių **17–20** UV sugerties ir emisijos spektrai pateikti 2.18 pav. Fenoksazino pakaitą turinčio benzofenono darinio **19** sugerties juosta batochromiškai pasislinkusi kitų junginių spektrų atžvilgiu. Šio junginio mažiausios energijos absorbcijos juosta galima priskirti intramolekulinei krūvio pernašai.



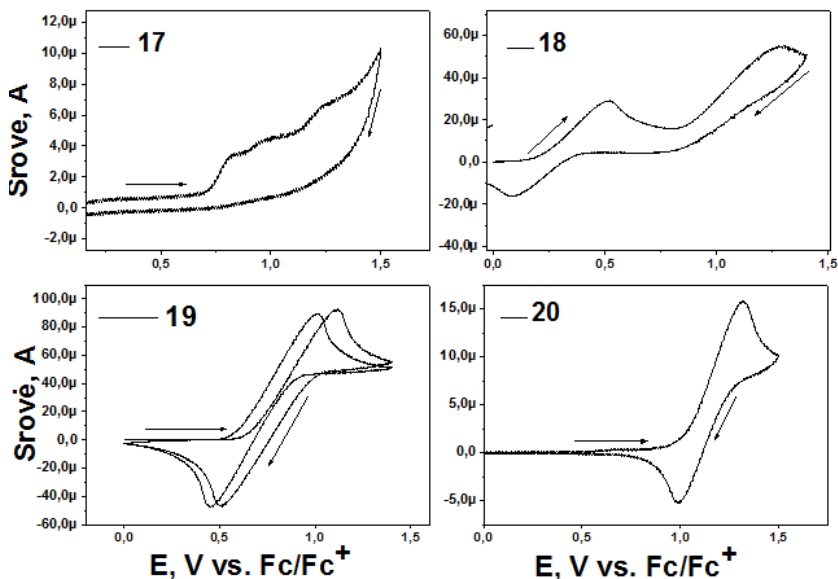
2.18 pav. Junginių **17–20** praskiestų tirpalų sugerties, fluorescencijos ir fosforescencijos (77 K) spektrai. $\lambda_{suž.} = 365$ nm

Benzofenono darinių emisija pasireiškia mėlynoje spektro srityje. Nustatyta, kad tetrahidrokarbazolo fragmentus turintis benzofenono darinys **17**

pasižymi termiškai aktyvuota uždelstą fluorescencija. Tiriant kietų bandinių fluorescencijos gesimo dinamiką, nustatyta, kad šį procesą galima adekvačiai aprašyti dviejų eksponenčių suma su emisijos gyvavimo trukmėmis $\tau_1=14,6$ ns ir $\tau_2=152,6$ ns. Galima padaryti prielaidą, kad komponento su ilga gyvavimo trukme prigimtis yra termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija. Fenilindolo fragmentus turinčio benzofenono darinio **18** plėvelės fluorescencijos gesimo dinamika taip aprašoma dviejų eksponenčių suma, tačiau gyvavimo trukmės daug mažesnės ($\tau_1=0,5$ ns; $\tau_2=3,3$ ns). Šis junginys pasižymi aukšta tripletinės būsenos energija (THF tirpalo $E_T=2,84$ eV). Todėl galima daryti prielaidą, kad jis gali būti panaudotas kaip OLED emisinių sluoksnių matrica.

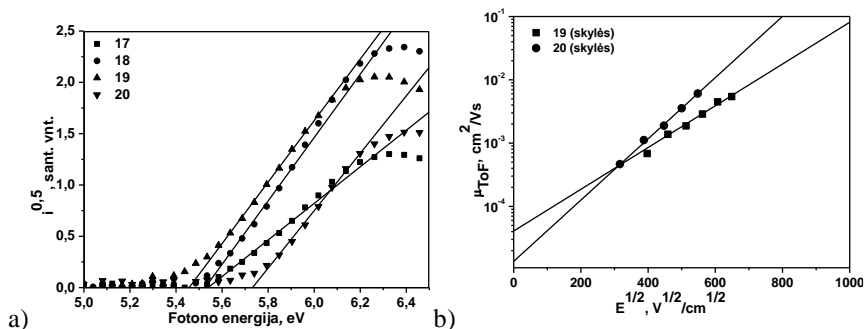
2.4.4. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

CV metodu nustatyta, kad junginiai **18–20** yra elektrochemiškai stabilūs iki 1,5 V. Tetrahidrokarbazolo fragmentus turinčio benzofenono darinio **17** C-6 padėtis yra elektrochemiškai aktyvi, dėl to jis oksiduojasi negrįžtamai. Junginių voltamperogramos pateiktos 2.19 pav. Junginių IP_{CV} išsidėsto intervale nuo 5,40 eV iki 5,84 eV. Nustatytos IP_{PE} vertės yra šiek tiek aukštesnės dėl skirtingos bandinių agregacinės būsenos matavimuose (2.20 a pav.). IP_{PE} vertės išsidėsto nuo 5,46 eV iki 5,79 eV. Abiem metodais nustatytos jonizacijų potencialų vertės koreliuoja tarpusavyje ir išsidėsto vienoda seka: **20**>**17**≈**18**>**19**.



2.19 pav. Junginių 17–20 voltamperogramos

Nors benzofenono dariniai **17–20** turi ir akceptorinį, ir donorinį fragmentą, krūvininkų dreifinio judrio matavimų metu pavyko užfiksuoti tik teigiamų krūvininkų pernašą. *TOF* metodu nustatytos krūvininkų judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio pateiktos 2.20 b pav.



2.20 pav. a) junginių **17–20** elektronų fotoemisijos ore spektrai; b) vakuuminio garinimo metu suformuotų junginių **17–20** sluoksnių skylių dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Junginių **19** ir **20** skylių dreifinio judrio vertės atitinkamai siekia $2,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ir $6,1 \times 10^{-3}$, kai elektrinio lauko stipris yra $3 \times 10^5 \text{ V/cm}$. Kitų junginių krūvininkų dreifinių judrių nustatyti nepavyko dėl greitos jų rekombinacijos sluoksnyje.

REZULTATŲ APIBENDRINIMAS IR IŠVADOS

1. Susintetinta serija dvyniųjų 2-fenilindolo darinių su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis, kuriuose chromoforai sujungti tilteliais, turinčiais viengubuosius arba dvigubuosius ryšius. Nustatyta, kad:
 - 1.1. Savaiminė 1,2-bis(1-(4-vinilbenzil)-2-fenilindol-3-il)etano polimerizacija prasideda pasiekus 180 °C.
 - 1.2. Junginiai gali sudaryti molekulinis stiklus, jų stiklėjimo temperatūros išsidėsto nuo 44 °C iki 120 °C; vinilbenzilgrupės prijungimas padidina molekulės standumą ir padidina stiklėjimo temperatūrą.
 - 1.3. Junginių tripletinės energijos vertės siekia 2,30 eV, dėl to jie gali būti panaudoti žaliai fosforescuojančių šviesos diodų matricoms.
 - 1.4. Elektronų fotoemisijos ore metodu nustatytos jonizacijos potencialų vertės išsidėsto nuo 5,16 iki 5,79 eV.
 - 1.5. Šių junginių sluoksnių skylių dreifiniai judriai siekia 10^{-4} cm²/Vs, kai elektros lauko stipris yra 1×10^6 V/cm.
2. Susintetinta ir ištirta serija 2-fenilindolo ir karbazolo darinių. Nustatyta, kad:
 - 2.1. Šių junginių savaiminė polimerizacija gali vykti ir tirpale, ir sluoksnyje.
 - 2.2. Elektrocheminė junginių polimerizacija vyksta esant 0,4–0,7 V įtampa.
 - 2.3. Šie junginiai gali sudaryti molekulinis stiklus, stiklėjimo temperatūros yra nuo 85 °C iki 134 °C.
 - 2.4. Dėl siaurai lokalizuotos π -elektronų konjuguotos sistemos junginiai pasižymi aukštomis tripletinės energijos vertėmis (2,88–3,01 eV) ir santykinai aukštomis jonizacijos potencialo vertėmis (5,45–5,88 eV).
 - 2.5. 9-[(Oksiran-2-il)metil]-3-[[1-{(oksiran-2-il)metil}-2-fenil-indol-3-il][9-{(oksiran-2-il)metil}-karbazol-3-il]metil]-karbazolas ir 3-[[1-(4-vinilbenzil)-2-fenil-1H-indol-3-il]metil]-9-etil-9H-karbazolas buvo išbandyti fosforescuojančiuose šviesos dioduose kaip matricos žalią šviesą emituojantiems iridžio kompleksams. Prietaisai pasižymėjo 3,1 V įsijungimo įtampa, iki 11900 cd/m² skaisčiu, ir iki 2,9 proc. išoriniu kvantiniu efektyvumu.
3. Indolo ir benzo[b]karbazolo dariniai gauti vykdant efektyvią rūgštimi katalizuojamą metil- ar naftilindolo bei ftaldialdehido sintezę. Ištirtos šių junginių savybės:
 - 3.1. Jie sudaro molekulinis stiklus, stiklėjimo temperatūros yra nuo 86 °C iki 116 °C.

- 3.2. Junginių, kuriuose pakaitai yra benzo[b]karbazolo fragmento C-11 padėtyje, tirpalų fluorescencijos kvantinis efektyvumas yra didesnis (~65 proc.) nei junginių, turinčių pakaitus C-6 padėtyje, tirpalų (~40 proc.).
- 3.3. Ciklinės voltamperometrijos metodu nustatytos jonizacijos potencialo vertės yra nuo 5,45 iki 5,60 eV, o elektronų fotoemisijos ore metodu nustatytos jonizacijos potencialo vertės yra nuo 5,16 iki 5,29 eV.
- 3.4. Junginių sluoksnių skylių ir elektronų dreifinių judrių vertės siekia 10^{-3} cm^2/Vs , kai elektrinio lauko stipris yra $5,7 \times 10^5$ V/cm .
- 3.5. 1-(1-(Naftalen-1-il)-1H-indol-3-il)-5-(naftalen-1-il)-5H-benzo[b]karbazolas ir 5-(naftalen-1-il)-6-(1-(naftalen-1-il)-1H-indol-3-il)-5H-benzo[b]karbazolas buvo išbandyti organiniuose šviesos dioduose kaip mėlyni spinduoliai. Geriausiomis charakteristikomis pasižymėjusio prietaiso skaitis siekė 17700 Cd/m^2 , įsijungimo įtampa buvo 3,6 V, o išorinis kvantinis našumas 3,4 proc.
4. Susintetinti benzofenono ir įvairių donorinių fragmentų dariniai. Ištirtos šių junginių savybės ir nustatyta:
 - 4.1. Junginiai geba sudaryti molekulinis stiklus, jų stiklėjimo temperatūros yra nuo 82 °C iki 160 °C.
 - 4.2. Tetrahidrokarbazolil- ir 2-fenilindolilbenzofenono dariniai pasižymi aukštomis tripletinės energijos vertėmis (2,84 eV ir 3,03 eV). Jie gali būti panaudoti mėlynai fosforescuojančių šviesos diodų matricoms.
 - 4.3. Jonizacijos potencialo vertės priklauso nuo donorinio fragmento prigimties ir yra 5,46 eV–5,74 eV.
 - 4.4. Junginių sluoksnių skylių dreifinio judrio vertės siekia 10^{-3} $\text{cm}^2/(\text{Vs})$, kai elektros lauko stipris yra 1×10^6 V/cm .

LITERATŪRA

1. TREMBLAY, J. F. The rise of OLED displays. *Chemical & Engineering News*. 2016, 94(28), 30–34. ISSN 0009–2347.
2. HIRATA, S., and SHIZU, K. Organic light-emitting diodes: High-throughput virtual screening. *Nature Materials*. 2016, 15, 1056–1057. ISSN 1476–4660.
3. SOKOLOV, A. N., et al. Chemical and engineering approaches to enable organic field-effect transistors for electronic skin applications. *Accounts of Chemical Research*. 2012, 45(3), 361–71. ISSN 0001–4842.
4. GÓMEZ-BOMBARELLI, R., et al. Design of efficient molecular organic light-emitting diodes by a high-throughput virtual screening and experimental approach. *Nature Materials*. 2016, 15, 1120–1127. ISSN 1476–4660.
5. DUGGAL, A. R., et al. Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes for Lighting. *Journal of Display Technology*. 2007, 3(2), 184–192. ISSN 1558–9323.
6. NAGAI, Y. et al. Effect of substituents in a series of carbazole-based host-materials toward high-efficiency carbene-based blue OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016, 4, 9476–9481. ISSN 2050–7526.
7. IWAN., A., and SEK, D. Polymers with triphenylamine units: Photonic and electroactive materials. *Progress in Polymer Science*. 2011, 36(10), 1277–1325. ISSN 0079–6700.
8. SLODEK, A., et al. Highly Luminescence Anthracene Derivatives as Promising Materials for OLED Applications. *European Journal of Organic Chemistry*. 2016, 23, 4020–4031. ISSN: 1099–0690.
9. HATAKEYAMA, T., et al. Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient HOMO–LUMO Separation by the Multiple Resonance Effect. *Advanced Materials*. 2016, 28(14), 2777–2781. ISSN 1521–4095.
10. ZOSTAUTIENE, R., et al. Electro-active oligomers containing pendent carbazolyl or indolyl groups as host materials for OLEDs. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011, 122(2), 908–913. ISSN 1097–4628.
11. CHUAN, Ch. et al. Thermal polymerization of uninhibited styrene investigated by using microcalorimetry. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 163, 11385–1390. ISSN 0304–3894
12. BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*. 1988, 38, 3098. ISSN 2469–9934.
13. FRISCH, M. J, et al. Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
14. TSE, S. C., et al. Materials, Processing, Devices and Applications Edited by Franky So. Chapter 3. Charge transport and injection in amorphous organic semiconductors. Taylor & Francis Group. New York. Organic Electronics. 71–74.

-
15. KIRKUS, M., et al. New indole-carbazole hybrids as glass-forming high-triplet-energy materials. *Synthetic Metals*. 2009, 159(7–8), 729–734. ISSN 0379–6779.
16. SPARTAN'14 for Windows Version 1.1.2. 1840 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612: Wavefunction, Inc., 2013.
17. STANISLOVAITYTE, E., et al. Carbazole based polymers as hosts for blue iridium emitters: synthesis, photophysics and high efficiency PLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013, 1, 8209–21. ISSN 2050–7526.
18. VAN DIJKEN, A., et al. Carbazole compounds as host materials for triplet emitters in organic light-emitting diodes: Polymer hosts for high-efficiency light-emitting diodes. *Journal of the American Chemical Society*. 2004, 126(24), 7718–7727. ISSN 0002–7863.
19. BLAKESLEY, J. C., et al. Towards reliable charge-mobility benchmark measurements for organic semiconductors. *Organic Electronics*. 2014, 15, 1263–72. ISSN 1566–1199.
20. BLACK, D. S., et al. Mechanism-controlled regioselective synthesis of indolyl benzo[b]carbazoles. *Tetrahedron Letters*. 1999, 40, 6653–6656. ISSN 0040–4039.
21. COOK, J. H. Efficient deep blue fluorescent polymer light emitting diodes (PLEDs). *Journal of Material Chemistry C*. 2014, 2, 5587–5592. ISSN 2050–7534.
22. CEKAVICIUTE, M. Arylfluorenyl-substituted methoxytriphenylamines as deep blue exciplex forming bipolar semiconductors for white and blue organic light emitting diodes. *Dyes and Pigments*. 2017, 140, 187–202. ISSN 0143–7208.
23. WANG, W., et al. Efficient Triplet–Triplet Annihilation-Based Upconversion for Nanoparticle Phototargeting. *Nano Letters*. 2015, 15 (10), 6332–6338. ISSN 1530–6992.
24. MEI, J., et al. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chemical Reviews*. 2015, 115 (21), 11718–11940. ISSN 1520–6890.
25. SHIZU, K., et al. Highly Efficient Blue Electroluminescence Using Delayed-Fluorescence Emitters with Large Overlap Density between Luminescent and Ground States. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015, 119 (47), 26283–26289. ISSN 1932–7455.
26. LEE, S. Y., et al. Luminous butterflies: Efficient exciton harvesting by benzophenone derivatives for full-color delayed fluorescence OLEDs. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2014, 53(25), 6402–6406. ISSN 1521–3773.
27. HUANG, B., et al. Thermally activated delayed fluorescence materials based on benzophenone derivative as emitter for efficient solution-processed non-doped green OLED. *Dyes and Pigments*. 2016, 133, 380–386. ISSN 0143–7208.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Mokslinės informacijos instituto (ISI) duomenų bazėse referuojamuose leidiniuose:

1. **Keruckienė, Rasa;** Volyniuk, Dmytro; Ostrauskaitė, Jolita; Pečiulytė, Laura; Gražulevičius, Juozas Vidas; Kostjuk, Sergei V.; Lazauskas, Algirdas. Derivatives of 2-phenylindole and carbazole as host materials for phosphorescent organic light emitting diodes // *Dyes and pigments*. Oxford: Elsevier. ISSN 0143-7208. 2017, vol. 137, p. 58-68.
2. **Keruckienė, Rasa;** Pečiulytė, Laura; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas. Synthesis and properties of cross-linkable twin derivatives of 2-phenylindole // *Synthetic metals*. Lausanne: Elsevier. ISSN 0379-6779. 2016, vol. 212, p. 55-61.

Konferencijų pranešimų medžiagoje:

1. **Keruckienė, Rasa;** Mimaitė, Viktorija; Keruckas, Jonas; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas. Derivatives of indole and benzo[b]carbazole as electroactive materials // *Open readings 2017: 60 scientific conference for students of physics and natural sciences*, March 14-17, 2017 Vilnius, Lithuania : programme and abstracts. Vilnius: Vilnius University. ISSN 2029-4425. 2017, p. 267.
2. **Keruckienė, Rasa;** Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas. 2-phenylindole and carbazole derivatives with reactive functional groups as host materials for PHOLEDs // *6th EuCheMS Chemistry Congress*, 11-15 September 2016, Seville, Spain. [S.l.: s.n, 2016]. p. [1].
3. **Keruckienė, Rasa;** Gražulevičius, Juozas Vidas; Kostjuk, S.V. 2-Phenylindolylcarbazole derivatives with reactive functional groups as electroactive materials // *Chemistry and chemical technology : international conference of Lithuanian Society of Chemistry : Lithuanian Academy of Science*, Vilnius, Lithuania, April 28-29, 2016 : book of abstracts / *Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Lietuvos mokslų akademija, Kauno technologijos universitetas*. [S.l.: s.n, 2016], ISBN 9786099551135. p. 228.
4. **Laurinavičiūtė, Rasa;** Pečiulytė, Laura; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas. Derivatives of indole with reactive functional groups as electroactive materials // *Chemistry and chemical technology 2015 : programme and proceedings of the international conference*, Vilnius, Lithuania, January 23, 2015 / *Vilnius University, Lithuanian Academy of Sciences, Kaunas University of Technology, Center for Physical Sciences and Technology*. [S.l.: s.n, 2015], ISBN 9786094594618. p. 304-307.

5. **Laurinavičiūtė, Rasa;** Bagdžiūnas, Gintautas; Gražulevičius, Juozas Vidas. Derivatives of indolyl-benzo[b]carbazole as electroactive materials // ECME 2015: 13th European conference on molecular electronics, 1- 5 September, 2015, Strasbourg, France. [S.l.: s.n, 2015]. p. P107.

6. **Laurinavičiūtė, Rasa;** Bagdžiūnas, Gintautas; Pečiulytė, Laura; Gražulevičius, Juozas Vidas. Polymerizable derivatives of indolyl-benzo[b]carbazole as electroactive materials // Baltic polymer symposium 2015 : Sigulda, Latvia, September 16-18 : programe and proceedings / Riga Technical University Institute of Polymer Materials. Riga: Riga Technical University Institute of Polymer Materials, 2015, ISBN 9789934542121. p. 94.

Ītios publikācijas:

1. **R. Keruckiene,** D. Peckus, T. Tamulevicius, S. Tamulevicius, M. Daniels, W. Dehaen, J. Simokaitiene & Juozas Grazulevicius. Indolyl-substituted carbazole derivatives: electrochemical and photophysical properties and computational studies// Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2016. Volume: 640, Issue: 01, pages 59 – 70.

2. Mimatė, Viktorija; Gražulevičius, Juozas Vidas; **Laurinavičiūtė, Rasa;** Volyniuk, Dmytro; Jankauskas, Vygintas; Sini, Gjergji. Can hydrogen bonds improve the hole-mobility in amorphous organic semiconductors? Experimental and theoretical insights// Journal of materials chemistry C. London: Royal Society of Chemistry. ISSN 2050-7526. 2015, vol. 3, iss. 44, p. 11660-11674.

3. **Laurinavičiūtė, Rasa;** Ostrauskaitė, Jolita; Skuodis, Eigirdas; Gražulevičius, Juozas Vidas; Jankauskas, Vygintas. Hole-transporting phenothiazine-based hydrazones with reactive vinylbenzyl groups // Synthetic metals. Lausanne: Elsevier. ISSN 0379-6779. 2014, vol. 192, p. 50-55.

4. **Laurinavičiūtė, Rasa;** Mimatė, Viktorija; Ostrauskaitė, Jolita; Gražulevičius, Juozas Vidas; Jankauskas, Vygintas. Hole-transporting thiophene-based hydrazones with reactive vinyl groups // Synthetic metals. Lausanne: Elsevier. ISSN 0379-6779. 2014, vol. 197, p. 1-7.

5. **Laurinavičiūtė, Rasa;** Ostrauskaitė, Jolita; Gražulevičius, Juozas Vidas; Jankauskas, Vygintas. Synthesis, properties, and self-polymerization of hole-transporting carbazole- and triphenylamine-based hydrazone monomers // Designed monomers and polymers. Oxon: Taylor & Francis. ISSN 1385-772X. 2014, Vol. 17, No. 3, p. 255-265.

INFORMACIJA APIE AUTORE

Asmeniniai duomenys:

Vardas Pavardė: Rasa Keruckienė
Gimimo data: 1988 m. gegužės 18 d.
Elektroninio pašto adresas: rasa.keruckiene@gmail.com

Išsilavinimas

2013 – 2017 Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, medžiagų inžinerijos krypties doktorantūra

2011 – 2013 Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, chemijos inžinerijos magistro laipsnis

2007 – 2011 Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Taikomoji chemija, bakalauro kvalifikacinis laipsnis

1995 – 2007 Šiaulių Dainų vidurinė mokykla

Darbo patirtis

2016 05 Projekto „Organinių puslaidininkių tyrimai ir kompetencijų centras“ jaunesnioji mokslo darbuotoja;

2015 m. Projekto „Ultraspartūs procesai skyliniuose ir bipoliniuose organiniuose puslaidininkiuose“ jaunesnioji mokslo darbuotoja;

2014 02 – 2015 08 Projekto „Naujų puslaidininkinių medžiagų ir nanostruktūrų kūrimas ir taikymas pažangioms technologijoms“ jaunesnioji mokslo darbuotoja;

2013 m. Projekto „Organinių elektroaktyvių medžiagų, skirtų efektyviems ir patikimiems optoelektroniniams prietaisams, sintezė ir tyrimai“ inžinierė ir jaunesnioji mokslo darbuotoja.

PADĖKA

Prof. Juozui Vidui Gražulevičiui už suteiktą galimybę dirbti jo mokslo grupėje.

Dr. Jolitai Ostrauskaitei už vadovavimą vykdant pirmuosius tyrimus.

Dr. Wim Dehaen (Katalikiškasis Leveno Universitetas, Belgija) už vadovavimą stažuotei jo mokslo grupėje.

Dr. Pawelui Wagneriui ir dr. Klaudijai Wagner (Išmaniųjų Polimerų Tyrimų Institutas, Australija) už vadovavimą stažuotei bei pagalbą vizito Volongonge metu.

Dr. Khrystynai Ivaniuk (Lvovo Politechnikos Nacionalinis Universitetas, Ukraina) už elektroliuminescencinių prietaisų gamybą bei charakterizavimą.

Dr. Gintautui Bagdžiūnui ir dr. Viktorijai Mimaitei už žinias ir pagalbą vertinant kompiuterinio modeliavimo rezultatus.

Polimerų chemijos ir technologijos katedros kolegoms už masių spektrometrijos, terminių, fotoelektrinių ir elektroliuminescencijos savybių matavimus ir mokslines konsultacijas.

Tai pat šeimai ir draugams už paramą ir palaikymą siekiant savo tikslų.

Synthesis and properties of indole-based electroactive compounds

ABSTRACT

The demanding requirements for the organic light emitting diodes forces to search for the most prominent materials. Indole-moiety containing materials show promising properties to be considered for efficient light emitting diodes. Indole-derived compounds have good luminescent and hole-transporting properties which make them interesting candidates for the application in OLEDs. There are still few reports on the synthesis and studies of indole derivatives with reactive functional groups. Therefore, the particular attention has to be paid to the synthesis and studies of cross-linkable derivatives. It can open new possibilities in the fabrication of stable OLEDs.

In this work, the emphasised investigation focused on indole-based electroactive materials is presented. Quite easy and efficient synthesis methods were chosen for fabrication of the target compounds. Their thermal, optical, photophysical, electrochemical and photoelectrical properties were investigated by employing not only experimental but also computational methods.

The aim of this work was the synthesis and investigation of new indole moiety-based charge-transporting and luminescent derivatives for OLEDs. **The main objectives for the achievement of the task:**

- Synthesis of 2-phenylindole twin derivatives with vinylene and single bond linkages between the chromophores.
- Synthesis of 2-phenylindole and carbazole hybrid derivatives with reactive functional groups.
- Synthesis of methyl- or naphthyl-substituted indole and benzo[b]carbazole derivatives.
- Synthesis of benzophenone derivatives bearing phenylindole and other donor moieties.
- Investigation of the properties of the newly synthesised derivatives by experimental and computational methods.
- Estimation of the performance of the synthesized derivatives in the active emissive layers of OLEDs.

After evaluation of the main results, such as sufficient thermal characteristics (glass transition temperatures range from 44 °C to 188 °C, thermal decomposition well exceed 200 °C), triplet energy values reaching 3.04 eV, ionization potential values ranging from 5.16 to 5.88 eV and charge drift mobilities well exceeding $10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ at high electric fields, at room temperature, it can be stated that the newly synthesized indole-based derivatives are eligible for emissive layers in green and blue organic light emitting diodes. The derivatives of 2-phenylindole were used as hosts in the green light emitting devices. Iridium

complex tris[2-phenylpyridinato-C2,N]iridium(III) was used as emitter. The devices demonstrated practically pure emission of the used dopant, the relatively low values of the turn-on voltages of 3.7 and 3.1 V as well as the brightness reaching 5700 and 11900 cd/m². Naphthyl-substituted indolylbenzo[b]carbazole derivatives were used as emitters in non-doped blue light-emitting diodes. The devices demonstrated low values of turn-on voltages of 3.4 and 3.6 V and very high brightness values reaching 17700 Cd/m². The external quantum efficiency values reached 3.4 %.

UDK 547.752.057+621.315.5](043.3)

SL344. 2017-06-22, 2,5 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas