

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

DAIVA TAVGENIENĖ

MAŽAMOLEKULIAI TRIFENILAMINO IR
KARBAZOLILGRUPES TURINTYS DARINIAI
ORGANINIAMS ŠVIESOS DIODAMS

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08T)

2017, Kaunas

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

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Saulius Grigalevičius (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, 08T)

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Redagavo:

Inga Nanartonytė (leidykla „Technologija“)

© D. Tavgenienė, 2017

ISBN 978-609-02-1367-4

Leidinio bibliografinė informacija pateikiama Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Nacionalinės bibliografijos duomenų banke (NBDB)

TURINYS

SANTRUMPOS IR SIMBOLIAI.....	4
ĮVADAS.....	6
1. LITERATŪROS APŽVALGA	9
1.1. Mažos molekulinės masės karbazolo dariniai fosforescuojantiems organiniams šviesos diodams	9
1.2. Karbazolilgrupės turintys polimerai – matricos organiniams šviesos diodams	16
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS	30
2.1. Tyrimų aparatūra ir metodai	30
2.2. Reagentai	31
2.3. Eksperimentų aprašymas	32
3. TYRIMŲ REZULTATAI	46
3.1. Karbazolil- ir fenilindolilfragmentus turinčių junginių sintezė ir charakterizavimas	46
3.2. Šakotų darinių, turinčių elektroniskai izoliuotus karbazolilfragmentus, sintezė ir charakterizavimas.....	52
3.3. 1-Fenilfenantro[9,10-d]imidazolilfragmentus turinčių karbazolo ir trifenilamino darinių sintezė ir charakterizavimas	60
3.4. Indan-1,3-diono fragmentus turinčių karbazolo darinių sintezė ir charakterizavimas	71
3.5. Dvynųjų fenilvinilfragmentus turinčių karbazolo darinių sintezė ir charakterizavimas	75
PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS	81
LITERATŪRA.....	83
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS.....	96
PADĖKA.....	99

SANTRUMPOS IR SIMBOLIAI

Alq₃ – tris(8-hidroksichinolino)aliuminis
Ar – aromatinių fragmentų protonai
BmPyPhB – 1,3-bis[3,5-di(piridin-3-il)fenil]benzenas
¹³C BMR – anglies ¹³C izotopo branduolių magnetinis rezonansas
CBP – 4,4'-bis(N-karbazolil)-1,1'-bifenilas
CDCl₃-d₆ – deuterintas chloroformas
CuAAC – Huisgeno dipolinė azido-alkino grupių ciklizacija
CV – ciklinė voltamperometrija
d – dubletas
dd – dubleto dubletas
DMF – *N,N*-dimetilformamidas
DMSO-d₆ – deuterintas dimetilsulfoksidas
DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
E_g – optinis draustinių energijų tarpas
Egzo – egzoterminis procesas
EML – emisijos sluoksnis
Endo – endoterminis procesas
E_T – tripletinės būsenos energija
ETL – elektronų pernašos sluoksnis
Flr₆ – bis[2-(4',6'-difluorofenil)piridinato-N,C^{2'})]iridžio(III) tetrakis(1-pirazolil) boratas
Flrpic – iridžio(III)[bis(4,6-difluorofenil)-piridinato-N,C^{2'}]pikolinatas
FL – fotoluminescencija
¹H BMR – protonų branduolių magnetinis rezonansas
HOMO – aukščiausia užimta molekulinė orbitalė
HTL – skylių pernašos sluoksnis
I_p – jonizacijos potencialas
IR – infraraudonoji spektroskopija
Ir(fbi)₂(acac) – bis[2-(9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-1-fenil-1H-benzo[d]imidazolato] (acetilacetono)iridis(III)
IrMDPP – bis(5-metil-2,3-difenilpirazino)(acetilacetono)iridis(III)
Ir(MDQ)₂acac – bis(2-metildibenzo[f,h]-chinoksalino)(acetilacetono)iridis(III)
Ir(mppy)₃ – tris[2-(p-tolil)piridino]iridis(III)
Ir(ppy)₂(acac) – bis[2-(2-piridinil-*N*)fenil-C](acetilacetono)iridis(III)
Ir(ppy)₃ – tris(2-fenilpiridino)iridis
ITO – indžio-alavo oksidas
KBr – kalio bromidas
LiF – ličio fluoridas
LUMO – žemiausia neužimta molekulinė orbitalė

m – multipletas
M – molekulinė masė
mCP – 1,3-bis(karbazol-9-il)benzenas
m. d. – milijoninės dalys
MS – masių spektras
NVK – N-vinilkarbazolas
OLED – organinis šviesos diodas
OXD – 7-1,3,4-oksadiazolo-2,2-(1,3-fenileno)bis[5-(1,1-dimetiletil)fenilas]
PEDOT – poli(3,4-etilendioksitiofenas)
PYD-2Cz – 2,6-dikarbazolo-1,5-piridinas
PSS – poli(stireno sulfonatas)
PTAs – poli(trifenilaminai)
PVK – poli(N-vinilkarbazolas)
s – singletas
T – temperatūra
TAPC – di-[4-(N,N-ditolil-amino)-fenil]cikloheksanas
TBAHS – tetrabutilamonio hidrosulfatas
t-BuOK – kalio *tret*-butoksidas
TCTA – 4,4',4''-tris(karbazol-9-il)trifenilaminas
T_d – terminės destrukcijos pradžios temperatūra
TGA – termogravimetrinė analizė
THF – tetrahidrofuranas
T_{kr} – kristalizacijos temperatūra
T_l – lydymosi temperatūra
TMS – tetrametilsilanas
TPBi – 1,3,5-tris(N-fenilbenzimidazol-2-il)benzenas
TPCz – 3,6,9-trifenilkarbazolas
tr – tripletas
tret-BuPBD – 2-(4-bifenil)-5-(4-*tret*-butilfenil)-1,3,4-oksadiazolas
T_s – stiklėjimo temperatūra
UV – ultravioletinis
UV-R – ultravioletinis ir regimasis
λ – bangos ilgis
λ_{abs} – ilgabangės absorbcijos maksimumas
λ_{fluor} – fluorescencijos maksimumas
λ_{fos} – fosforescencijos maksimumas
λ_{max} – spektro maksimumas
δ – cheminis poslinkis milijoninėmis dalimis (m. d.)

IVADAS

Darbo aktualumas

Organinės šviesos diodų emiterių medžiagos turi daugybę pranašumų prieš neorganinius analogus, todėl jos gali būti plačiai naudojamos komunikacijos prietaisuose, informaciniuose ekranuose, apšvietimo prietaisuose ir kt. Fosforescuojantys organiniai šviesos diodai, turintys pereinamųjų metalų kompleksų emiterius, yra patrauklūs dėl gebėjimo šviesos emisijai panaudoti ir singletinius, ir tripletinius eksitonus, kurie suteikia galimybę pasiekti 100 % vidinį kvantinį efektyvumą. Norint gauti didelę prietaisų kvantinę išeią, fosforescuojantys emiteriai paprastai yra disperguojami atitinkamoje matricoje tam, kad būtų nuslopintas fotoluminescencijos (FL) gesinimas. Norint pagerinti fosforescuojančių organinių šviesos diodų veiksmingumą, reikia susintetinti matricas, kurios turėtų reikiamų savybių kompleksą: turėtų tinkamas tripletinės būsenos energijos (E_T) vertes, pasižymėtų gera krūvio pernaša ir terminiu bei morfologiniu plėvelių stabilumu.

Matricos, naudojamos fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose, įprastai turi pasižymėti šiomis charakteristikomis:

- matricos E_T turi būti didesnė už fosforescuojančio emiterio. Tai užtikrina efektyvų energijos perdavimą iš matricos į emiterį ir užkerta kelią atvirkštiniam energijos perdavimui iš emiterio atgal į matricą. Skirtingiems fosforescuojantiems emiteriams reikia skirtingų matricų su atitinkamomis E_T vertėmis;
- tinkamos aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės (HOMO) energijos lygmenų ir žemiausios neužimtos molekulinės orbitalės (LUMO) energijos lygmenų vertės, kurios palengvina krūvininkų injekciją iš gretimų skylių pernašos ir elektronų pernašos sluoksnių (HTL ir ETL); tai yra būdas subalansuoti skylių ir elektronų pernašą;
- aukšta stiklėjimo temperatūra (T_s) ir terminės destruktijos pradžios temperatūra (T_d) lemia ilgesnį prietaiso naudojimo laiką;
- geros plėvėdaros savybės ir morfologinis sluoksnių stabilumas.

Šiuo atžvilgiu kyla prieštaringi klausimai, kaip optimizuoti fotofizikines ir elektrines fosforescuojančių organinių šviesos diodų charakteristikas. Paprastai kristalinė plėvelė pasižymi gera krūvininkų pernaša, bet ji skatina FL gesinimą. Norint optimizuoti prietaisų parametrus, turi būti atsižvelgta į prieš tai paminėtus reikalavimus, keliamus sintetinant naujas matricas, kurios nulemia prietaiso ilgaamžiškumą, tarp molekulinę krūvio pernašą, krūvininkų dreifinį judrį ir E_T lygį.

Šioje srityje gerai žinoma polimerinė matrica – poli(*N*-vinilkarbazolas) (PVK), kurios optinis draustinis energijų tarpas ($E_g = 3,5$ eV) yra panašus į nepakeisto karbazolo. Paminėtina, kad karbazolas yra vienas iš stabiliausių junginių, turintis platų draustinės juostos tarpą, todėl yra intensyviai tyrinėjamas sintetinant ir mažos molekulinės masės, ir polimerines matricas. PVK matrica pasižymi aukšta stiklėjimo temperatūra ($T_s = 200$ °C), didele tripletinės būsenos energijos verte ($E_T = 2,5$ eV), geru tirpumu įprastuose organiniuose tirpikliuose ir geromis plėvelių formavimo

savybėmis, todėl plačiai naudojama fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose. Tačiau PVK yra apibūdinama kaip skyles pernešanti medžiaga, tai apriboja jos taikymo galimybes. Kitas šio polimero trūkumas yra tai, kad jis linkęs formuoti eksipleksus, kurie taip pat sumažina prietaisų efektyvumą.

Mažos molekulinės masės matricose naudojant karbazolilfragmentus buvo susintetinta daug chromoforų, kuriuose panaudotos standžios ir plokščios struktūros aromatinės jungtys karbazolo fragmentams sujungti. Keičiant jungties pakaitų pozicijas, buvo gaunami junginiai, kurie plačiai naudojami kaip efektyvios matricos fosforescuojantiems organiniams šviesos diodams. Dažnas tokių matricų trūkumas yra didelis polinkis kristalizuotis, todėl prietaisų negalima suformuoti liejimo iš tirpalų būdu. Dėl didelio tokių matricų poreikio ir kompleksinių charakteristikų trūkumo naujos struktūros matricų medžiagų, kurių sluoksnius galima suformuoti liejant tirpalus, sintezei ir panaudojimui šiuo metu mokslininkai skiria daug dėmesio.

Darbo tikslas – susintetinti naujos struktūros mažamolekulinius junginius – potencialias matricas, turinčias elektroniškai izoliuotus chromoforus arba bipolinę sandarą, ištirti šių junginių savybes ir juos panaudoti daugiasluoksniuose organiniuose šviesos dioduose.

Tiksliui pasiekti išsikelti šie **darbo uždaviniai**:

1. Susintetinti karbazolil-, fenilindolil-, fenilvinil- ir indan-1,3-diono fragmentus turinčius karbazolo darinius.
2. Susintetinti 1-fenilfenantro[9,10-d]imidazolilfragmentus turinčius karbazolo ir trifenilamino junginius.
3. Ištirti gautų junginių termines ir optoelektronines savybes.
4. Susintetintus junginius panaudoti organiniams šviesos diodams formuoti ir charakterizuoti gautus prietaisus.

Pagrindiniai ginamieji disertacijos teiginiai

1. Šakoti dariniai, turintys elektroniškai izoliuotus karbazolilfragmentus, yra skyles pernešančios matricos, tinkamos efektyviems fosforescuojančių organinių šviesos diodų emisiniams sluoksniams formuoti.
2. 1-Fenilfenantro[9,10-d]imidazolilfragmentus turintys karbazolo ir trifenilamino junginiai pasižymi teigiamųjų krūvininkų pernašos savybėmis ir yra tinkami kaip matricų medžiagos raudona šviesa elektrofosforescuojantiems organiniams šviesos diodams formuoti.
3. Fenilvinil-, fenilindolil- arba indan-1,3-diono fragmentus turintys karbazolo junginiai pasižymi geru terminiu bei morfologiniu stabilumu ir tinkamomis skylių pernašos savybėmis, todėl gali būti naudojami kaip elektroaktyvūs sluoksniai įvairiuose organiniuose šviesos dioduose.

Mokslinio darbo naujumas

1. Susintetinti ir ištirti nauji karbazolo junginiai, turintys įvairius elektroniškai izoliuotus fragmentus. Šie junginiai yra efektyvios matricos

organiniams šviesos diodams. Tai leidžia patvirtinti jų panaudojimas efektyviuose fosforescuojančiuose žalios ir mėlynos šviesos prietaisuose.

2. Susintetinti ir ištirti nauji 1-fenilfenantro[9,10-d]imidazolilfragmentus turintys karbazolo ir trifenilamino junginiai. Šie junginiai yra efektyvios elektrofosforescuojančių šviesos diodų emisinių sluoksnių matricos. Jie buvo panaudoti raudonai šviečiančiuose prietaisuose.

Disertacijos tyrimų rezultatų apibavimas

Pagrindiniai darbo rezultatai yra paskelbti 5 moksliniuose straipsniuose, įtrauktuose į *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės sąrašą. Rezultatai taip pat buvo pristatyti 1 nacionalinėje ir 9 tarptautinėse konferencijose.

Disertacijos apimtis ir struktūra

Bendra darbo apimtis – 100 puslapių. Disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalga, eksperimentų metodikos ir tyrimo rezultatų aptarimo skyriai, išvados, literatūros ir publikacijų darbo tema sąrašai. Darbe yra pateiktos 5 schemos, 28 paveikslai, 7 lentelės, 97 junginių struktūros ir 172 šaltinių literatūros sąrašas.

Autorės indėlis

Autorė sukūrė, susintetino, išgrynino ir apibūdino visus disertacijoje aprašytus organinius puslaidininkius, atliko lydimosi temperatūros ir infraraudonosios spektroskopijos matavimus ir išanalizavo jų rezultatus. Junginių terminų ir fotofizikinių savybių, jonizacijos potencialo matavimus atliko Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėjai. Šiuos rezultatus išanalizavo ir aprašė autorė. Organiniai šviesos diodai buvo sukonstruoti ir charakterizuoti Taivano Tsinghua universiteto prof. J. H. Jou mokslininkų grupėje, Taivano Yuan Ze universiteto prof. C. H. Chang mokslininkų grupėje ir Kinijos mokslų akademijos Changchun taikomosios chemijos instituto prof. B. Zhang mokslininkų grupėje; šių prietaisų savybes analizavo autorė.

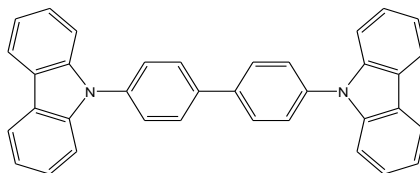
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Mažos molekulinės masės karbazolo dariniai fosforescuojantiems organiniams šviesos diodams

Karbazolas ir jo dariniai – patraukli konjuguotųjų medžiagų klasė organiniams šviesos diodams. Specifinių ir labai selektyvių karbazolo kopuliacijos reakcijų gausumas lemia didelę karbazolo junginių įvairovę, o skirtingų molekulių dizainų pasirinkimas leidžia kontroliuoti reikiamą draustinės juostos tarpo energiją, krūvininkų judrį, terminį stabilumą, fotofizikines savybes ir t. t.^{1, 2, 3}

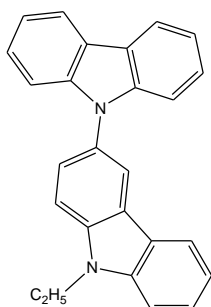
Yra skirtingų būdų reguliuoti karbazolo junginių savybes. Viena vertus, karbazolo molekulinę konfigūraciją galima fiksuoti kitais, pvz., spiroaromatiniais, junginiais⁴ arba sujungti silicio tilteliu^{5, 6}, kuris padeda sumažinti tarpmolekulinę sąveiką. Kita vertus, karbazolo donoriniai fragmentai gali būti prijungiami prie kitų junginių, turinčių akceptorinius pakaitus, taip galima pakeisti E_T vertes, krūvio pernašos savybes ir pagaminti bipolines šviesos diodų matricas⁷. Dažniausiai naudojami junginiai, turintys elektronų akceptorinius fragmentus, yra šie: 1,3,5-triazinas⁸, 1,3,4-oksadiazolas^{9, 10}, fosfino oksidas, fosfino sulfidas^{11, 12}, benzimidazolas¹³ ir kt. Bipolinės matricos gali ne tik praplėsti eksitonų formavimosi zonas, bet ir būti panaudojamos paprasčiausios konstrukcijos vienasluoksnio prietaiso struktūrose, formuojant viengubą emisijos sluoksnį (EML), sudarytą iš bipolinės matricos ir dviejų arba daugiau tripletinių emiterių¹⁴.

Du karbazolo fragmentus turinti medžiaga 4,4'-bis(N-karbazolil)-1,1'-bifenilas (**L1**, CBP) yra bene dažniausiai fosforescuojantiems emiteriams naudojama matrica^{15, 16, 17}.

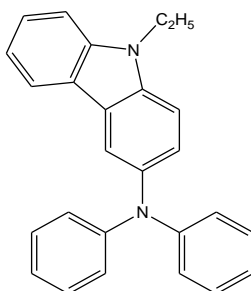


L1 (CBP)

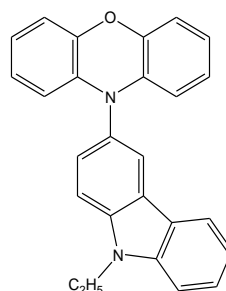
Junginys **L1** pasižymi dar ir tuo, jog jis gali būti naudojamas ne tik kaip matrica, bet ir kaip skyles pernešanti medžiaga fluorescuojančiuose ir fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose^{18, 19}. Deja, šis junginys turi žemą stiklėjimo temperatūrą ($T_s = 62$ °C), be to, ši matrica yra linkusi kristalizuotis, ypač tada, kai tripletinio emiterio koncentracija yra maža²⁰. Junginio **L1** E_T vertė (2,56 eV) taip pat yra mažesnė nei daugumos mėlyną šviesą skleidžiančių tripletinių emiterių (>2,68 eV)²¹. Dėl šios priežasties, esant neefektyviam energijos perdavimui iš matricos į emiterį, prietaisai negali pasižymėti labai dideliu efektyvumu. Todėl buvo vykdomi įvairūs junginio **L1** struktūros modifikacijos tyrinėjimai, kad būtų padidinta E_T vertė ir pagerintos terminės savybės. Yra paskelbta daug straipsnių apie junginio **L1** chemines modifikacijas, prie kurių priskiriamas heterociklų pakeitimas



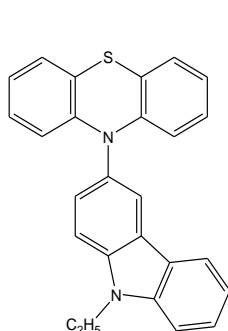
L5



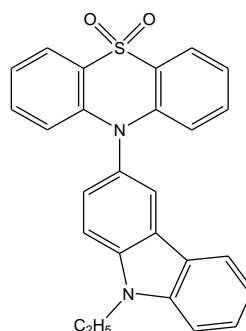
L6



L7



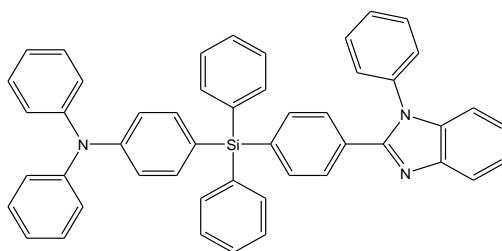
L8



L9

Žalia šviesa fosforescuojantis organinis šviesos diodas, sudarytas iš tris(2-fenilpiridino)iridžio ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$), kuris buvo naudojamas kaip emiteris su junginio **L7** matrica, pasižymėjo puikiu efektyvumu. Maksimalusis skaitis siekė 10270 cd/m^2 , maksimalusis šviesos efektyvumas – $34,8 \text{ cd/A}$, o maksimalusis energinis efektyvumas – 26 lm/W . Taigi konjuguotojo fenoksazino prijungimas prie karbazolo turėjo teigiamos įtakos optoelektroninių savybių pasikeitimams šiuose karbazolo junginiuose: buvo gautos mažos LUMO vertės, didelės HOMO vertės, tinkamos E_T vertės ir geri terminių savybių pasikeitimai šiuose karbazolo junginiuose²⁴. Tai suteikė didelį potencialą junginius panaudoti kaip matricas žalia, raudona ir net mėlyna šviesa fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose.

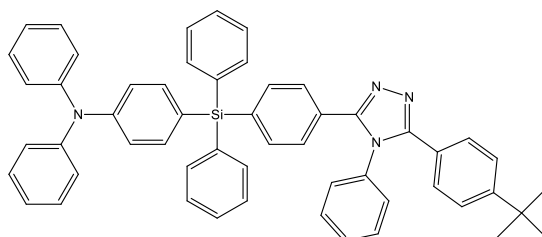
Efektyvi trifenilamino konjuguotoji π elektronų sistema pasižymi didele E_T verte ($3,04 \text{ eV}$) ir didele HOMO lygmens verte ($\sim 5,3 \text{ eV}$)²⁵. Nors nestabilizuotoms trifenilamino molekulėms trūksta standumo, trifenilaminas vis tiek yra plačiai naudojamas sintetinant įvairių tipų matricas. Yang su kolegomis aprašė junginį **L10**, turintį silicio tilteliu sujungtus elektron donorinį ir elektronakceptorinį fragmentus²⁶, pasižymintį didele E_T verte ($2,69 \text{ eV}$).



L10

Prietaisų, kuriuose kaip matrica naudotas junginys **L10**, išorinis kvantinis efektyvumas buvo gana didelis: 16,1 % mėlynos šviesos su iridžio(III)[bis(4,6-difluorofenil)piridinato-N,C^{2'}]pikolinatu (Flrpic), 20,4 % oranžinės šviesos su bis[2-(9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-1-fenil-1H-benzo[d]imidazolato](acetilacetono) iridžiu(III)[Ir(fbi)₂(acac)] ir 19,1 % baltos šviesos fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose, esant 100 cd/m² skaisčiui.

Norėdami padidinti matricos E_T vertę, kad ji būtų tinkama naudoti su mėlynos šviesos emiteriu bis[2-(4',6'-difluorofenil)piridinato-N,C^{2'}]iridžio(III)tetrakis(1-pirazolil)boratu (Flr₆), Yang su bendraautoriais susintetino į **L10** panašų silano junginį **L11**. Jame buvo panaudotas elektronakceptorinis 1,2,4-triazolo fragmentas. Kaip ir buvo tikėtasi, gautos vertės buvo gana didelės: junginio **L11** E_T vertė – 2,93 eV, HOMO lygmens vertė – 5,28 eV²⁷.

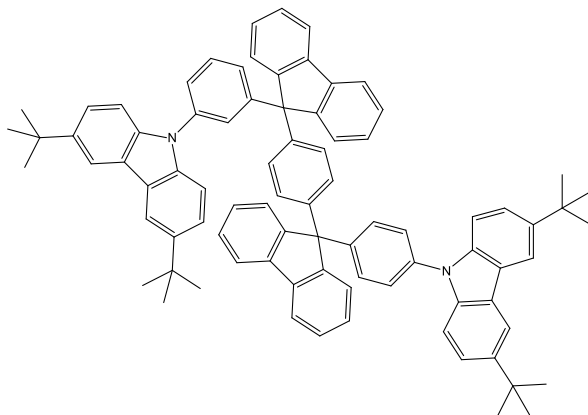


L11

Susintetintas junginys **L11** kaip matrica buvo panaudotas liejimo iš tirpalų būdu suformuotame mėlyna šviesa fosforescuojančiame organiniame šviesos diode su Flrpic emiteriu. Prietaisas pasižymėjo 12,5 cd/A maksimaliuoju šviesos efektyvumu, energinis efektyvumas buvo 6,2 lm/W, o maksimalusis išorinis kvantinis efektyvumas siekė 6,3 %²⁷.

Fluorenas yra gerai žinomas junginys, kuris gana plačiai naudojamas organinių šviesos diodų gamyboje^{12, 28}. Jis turi didelę E_T vertę (2,95 eV) ir pasižymi geresnėmis bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis negu karbazolas, kurio E_T yra 3,05 eV²⁹. Didelis terminis ir morfologinis stabilumas yra kitas organinių medžiagų privalumas, kurį turi sp³ hibridizuotas fluoreno fragmentas. Į junginį įterpus ne vienoje plokštumoje esančias spirociklines aromatinės struktūras, galima tikėtis medžiagų stiklėjimo temperatūros padidėjimo, taip pat mažesnio šių medžiagų polinkio kristalizuotis, mažesnės agregacijos ir eksimerų formavimosi bei

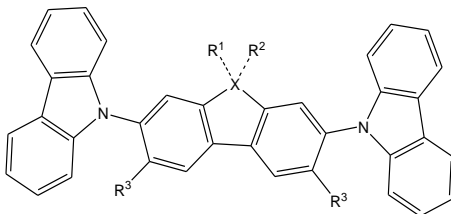
didesnio junginio fotostabilumo^{30, 31, 32, 33}. Taigi fluoreno spirociklinių aromatinių darinių sintezė yra plačiai taikoma norint gauti matricas mėlyną šviesą skleidžiantiems emiteriams. Liu su kolegomis aprašė naują junginį, kuriame du fluoreno fragmentai, sujungti feniltilteliu, sudaro stambią ir standžią šerdį; ši buvo funkcionalizuota dviem karbazolo pakaitais. Taip buvo susintetintas didelio efektyvumo amorfinis junginys **L12**⁴.



L12

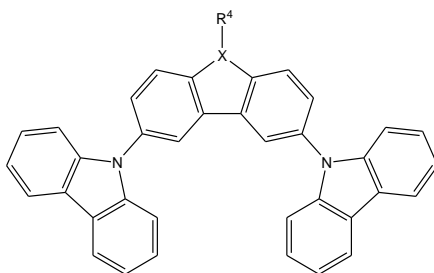
Dėl nekonjuguotųjų ryšių junginiui **L12** būdinga didelė E_T vertė (2,85 eV), geras suderinamumas su emiteriu, šis junginys suformuoja stabilias plėveles ir pasižymi geru morfologiniu, terminiu ir cheminiu stabilumu. Liejimo iš tirpalų būdu formuojant mėlyna šviesa fosforescuojančius organinius šviesos diodus ir naudojant Flrpic emiterį, buvo pasiektas didelis 24 cd/A prietaiso šviesos efektyvumas, o energinis efektyvumas buvo 8,8 lm/W.

Heterofluorenai taip pat sulaukė didelio mokslininkų susidomėjimo dėl jų elektroninių ir optinių savybių^{34, 35}. Karbazolą sujungus su heterofluorenaais, struktūriškai panašiais į junginį **L1**, galima pagaminti įvairias, itin dideliu efektyvumu pasižyminčias matricas, tinkamas naudoti kartu su mėlynos šviesos emiteriais³⁶. Zhang su bendraautoriais³⁷ paskelbė junginius **L13**, **L14**, **L15**, **L16** ir **L17**, kurie buvo naudojami kaip matricos žalia, raudona ir net mėlyna šviesa fosforescuojantiems organiniams šviesos diodams.



L13 X=C; $R^1=R^2$ =oktil-, R^3 =H

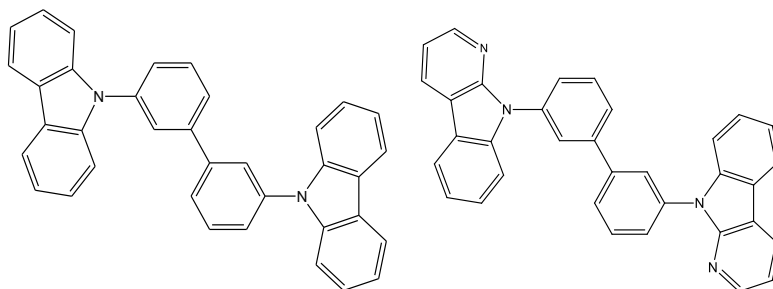
L14 X=P; R^1 =fenil-, R^2 =O, R^3 =OCH₃



L15 X=N; R⁴=oktil-
L16, L17 X=O, S; R⁴=elektronų poros

Teoriniai skaičiavimai parodė, kad šie junginiai **L13–L17** turėtų turėti tinkamas HOMO bei LUMO lygmenų vertes ir didesnę E_T nei junginys **L1**. Eksperimentų rezultatai leido patvirtinti, kad šios medžiagos veiksmingesnės didelio efektyvumo mėlyna šviesa fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose, esant mažai įsijungimo įtampai. Itin dideliu efektyvumu pasižymėjo prietaisas, kuriame kaip matrica buvo naudojamas junginys **L16**; fiksuota maža prietaiso įsijungimo įtampa (3 V), taip pat didelis maksimalus išorinis kvantinis (18,4 %), šviesos (36,4 cd/A) ir energinis efektyvumas (31,2 lm/W)³⁸.

Karbazolo struktūroje pakeitus fenilo žiedus heterociklais, galima pagaminti elektronakceptorinėmis savybėmis pasižyminčias matricas. Vienas iš tokių heterociklų – piridinas, kuris yra elektronų akceptorius ir labai dažnai naudojamas norint gauti bipolines matricas^{39, 40}. Lee su kolega susintetino junginius **L18** ir **L19** bifenilo *meta*-padėtyse prijungę karbazolo arba piridoindolo pakaitus⁴¹.

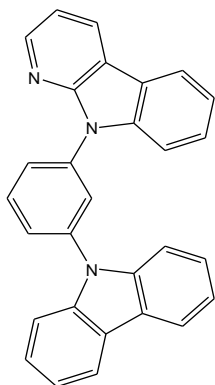


L18

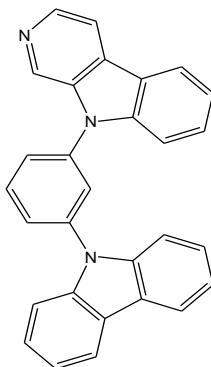
L19

Naudojant junginį **L19** buvo pasiektas daugiau nei 30 % didesnis fosforescuojančio prietaiso išorinis kvantinis efektyvumas negu naudojant karbazolo darinį **L18**. Prietaiso šviesos efektyvumas buvo 53,6 cd/A, o energinis efektyvumas siekė 50,6 lm/W.

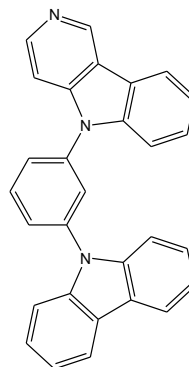
Įterpus azoto atomą piridoindole į skirtingas pozicijas, keičiasi medžiagų fotofizikinės savybės⁴². Junginiai **L20**, **L21** ir **L22** buvo susintetinti naudojant α , β , γ -karbolinus ir pasižymėjo didelėmis E_T vertėmis. Šie junginiai buvo panaudoti kaip matricos organiniuose mėlynos šviesos dioduose⁴³.



L20



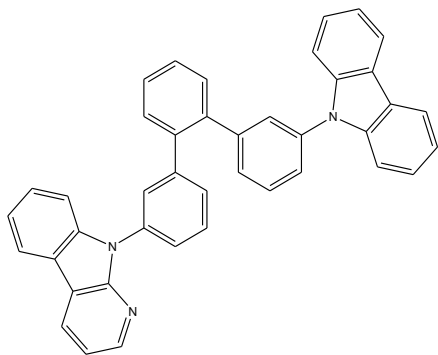
L21



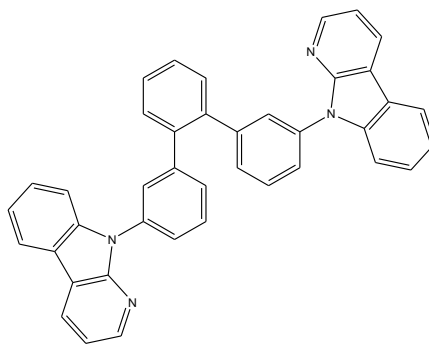
L22

Junginys **L21** su β -karbolinu tinka norint gauti dideles E_T vertes ir tinkamus energijos lygmenis. Junginys **L20** su α -karbolinu yra geresnis už junginius **L21** ir **L22** dėl didesnio suformuoto prietaiso išorinio kvantinio efektyvumo. Junginys **L22** su γ -karbolinu turėjo didelę LUMO energiją, todėl buvo pagamintas prietaisas, pasižymintis mažu išoriniu kvantiniu efektyvumu.

Mokslinėje literatūroje taip pat aprašyti panašūs junginiai **L23** ir **L24**, kurie gauti α -karbolino fragmentus sujungus su *orto*-terfenilo šerdimi. Sukonstruoti prietaisai su junginiais **L23** ir **L24** pasižymėjo dideliu išoriniu kvantiniu efektyvumu: mėlyna šviesa fosforescuojančių organinių šviesos diodų efektyvumas atitinkamai buvo 27,4 % ir 28,8 %⁴⁴.

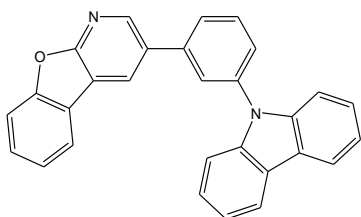


L23

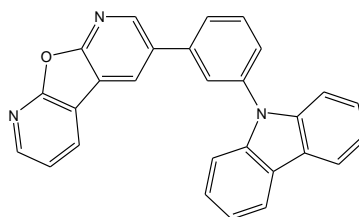


L24

Literatūroje aprašytas junginys **L25**, turintis fenilkarbazolo ir benzofuopiridino fragmentus. Žinoma, kad benzofuopiridinui būdingos elektronakceptorinės savybės ir didelė E_T , todėl ir junginys **L25** pasižymėjo didelėmis E_T vertėmis ir buvo panaudotas kaip bipolinė matrica⁴⁵.



L25

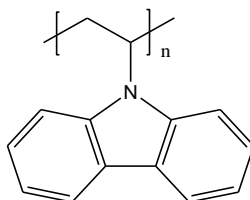


L26

Naudojant matricą **L25** liejimo iš tirpalų ir vakuuminio užgarinimo būdais buvo suformuoti mėlyna šviesa fosforescuojantys organiniai šviesos diodai. Prietaisuose buvo užfiksuotas didelis – 18 % ir 23 % – išorinis kvantinis efektyvumas. Taip pat literatūroje yra aprašytas junginys **L26**, turintis akceptorinį pirido[3',2':4,5]furo[2,3-*b*]piridino fragmentą. Šis junginys pasižymėjo didele E_T ir buvo panaudotas labai efektyviame žalia šviesa fosforescuojančiame organiniame šviesos diode. Šiame diode buvo pasiektas didelis išorinis kvantinis efektyvumas (27,7 %), o energinis efektyvumas siekė 86,8 lm/W⁴⁶.

1.2. Karbazolilgrupės turintys polimerai – matricos organiniams šviesos diodams

PVK (**L27**) yra polimeras, plačiai naudojamas kaip polimerinė matrica fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose^{47, 48, 49} ir vis dar laikomas etalonu norint įvertinti prietaiso veiksmingumą, kai yra naudojamos susintetintos naujos polimerinės matricos, turinčios karbazolo fragmentus.

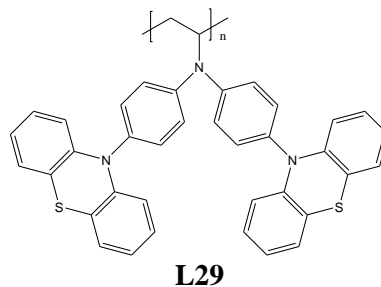
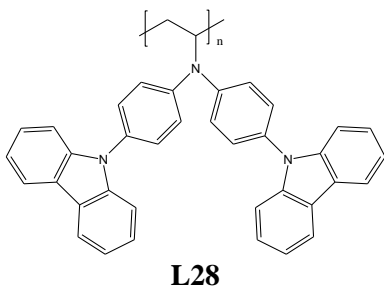


L27

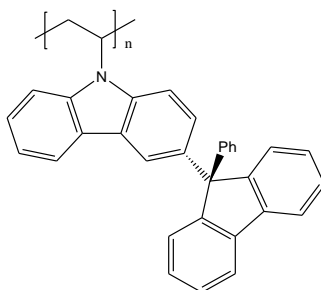
Junginys **L27** yra skyles pernešantis junginys, kuris gali būti sumaišomas su dideliu elektronų pernešančios medžiagos kiekiu tam, kad matricoje būtų pasiektas krūvio pernašos balansas⁵⁰. Junginio **L27** sluoksniuose skylių judris yra apie tris kartus didesnis nei jo elektronų judris^{51, 52}. Junginys **L27** dažniausiai sumaišomas su viena iš šių medžiagų: 1,3,4-oksadiazolo-2,2-(1,3-fenileno)bis[5-(1,1-dimetiletil)fenil] (OXD-7)^{53, 54} arba 1,3,5-tris(*N*-fenilbenzimidazol-2-il)benzenu (TPBi)⁵⁵, kurios naudojamos kaip elektronų pernešančios medžiagos. Prietaisams, kuriuose junginys **L27** naudojamas kaip matrica, dėl šio polimero nesubalansuotos krūvio pernašos yra būdinga didelė įsijungimo įtampa. Prietaisai taip pat nėra pakankamai efektyvūs ir kai yra naudojami su mėlyną šviesą skleidžiančiais tripletiniais emiteriais^{56, 57}, nes polimeras **L27** sudaro mažesnės energijos tripletinius dimerus, kurie gesina emiterio spinduliavimą ir sumažina prietaisų efektyvumą^{58, 59}.

60, 61, 62, 63, 64, 65. Prietaise kaip emiterį naudojant Flrpic yra pasiekiamas tik 0,8 lm/W maksimalusis energinis efektyvumas⁶⁶. Sumaišius junginį **L27** su elektronus pernešančiomis medžiagomis, pasiekti geri rezultatai netgi mėlyna šviesa fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose, buvo gautas 15–24 cd/A maksimalusis šviesos efektyvumas^{49, 67, 68, 69, 70}. Polimerinę matricą **L27** bandyta panaudoti su kitų spalvų emiteriais. Maksimalusis šviesos efektyvumas viršijo 40 cd/A. Jis buvo išmatuotas prietaisuose nemaišant junginio **L27** su elektronus pernešančiomis medžiagomis ir naudojant šią matricą su raudonos ir žalios šviesos tripletiniais emiteriais^{71, 72}.

PVK yra polimeras, prie kurio pagrindinės grandinės prijungti elektroniskai izoliuoti karbazolo fragmentai, o analogiškos sandaros poli(trifenilaminai) (PTAs) yra polimerai, kuriuose karbazolo fragmentai pakeisti trifenilamino fragmentais^{73, 74}. Atsižvelgiant į karbazolo ir trifenilamino struktūras panašumus, PTAs gali būti panaudojami ir kaip skyles pernešančios medžiagos, ir kaip matricos. Panašių polimerų skylių pernaša sluoksnyje sustiprinama, jeigu karbazolo grupės yra prijungiamos prie fenilfragmentų (**L28**)⁷⁵. Buvo sukonstruotas prietaisas, kurio EML buvo sudarytas iš junginio **L28**, 30 sv. % 2-(4-bifenil)-5-(4-*tert*-butilfenil)-1,3,4-oksadiazolo (*tert*-BuPBD), naudojamo kaip elektronus pernešanti medžiaga, ir 8 sv. % tris[2-(*p*-tolil)piridino]iridžio(III) (Ir(mppy)₃). Nustatyti puikūs prietaiso parametrai: srovės efektyvumas buvo apie 35,1 cd/A, esant 100 cd/m² skaisčiui, maksimalusis skaistis buvo 6700 cd/m², esant 10 V įtampai. Tyrinėjant kitų pakaitų įtaką efektyvumo padidėjimui, tik polimeras **L29**, kuriame prie fenilfragmentų buvo prijungti fentiazino pakaitai, pasižymėjo efektyvumu, artimu prietaiso su polimero **L28** matrica efektyvumui. Prietaiso su **L29** srovės efektyvumas buvo 29 cd/A, esant 100 cd/m² skaisčiui, o maksimalusis skaistis siekė 6100 cd/m², esant 10 V įtampai.



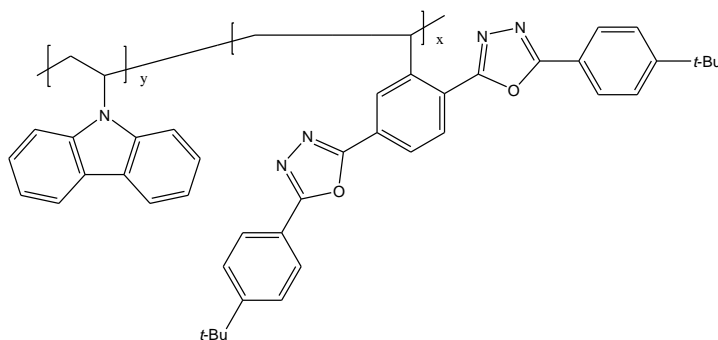
Junginyje **L27** dominuojanti skylių pernaša gali būti lengvai išbalansuota prie junginio **L27** karbazolo heterociklo prijungus fluoreno fragmentą, kaip buvo padaryta sintetinant junginį **L30**⁷⁶.



L30

Polimero **L30** E_T vertė yra 2,80 eV, taip pat buvo pagerintos šio junginio elektronų pernašos savybės, palyginti su junginiu **L27**. Polimerinę matricą **L30** naudojant kartu su Flrpic, buvo gautas mėlyna šviesa fosforescuojantis organinis šviesos diodas, kurio maksimalusis šviesos efektyvumas 14,2 cd/A, o maksimalusis energinis efektyvumas 2,8 lm/W.

Alternatyvus būdas išbalansuoti vyraujančias skylių pernašos savybes polimere **L27** yra *N*-vinilkarbazolo (NVK) kopolimerizacija su monomerais, turinčiais elektronakceptorinių fragmentų, pvz., oksadiazolų⁷⁷. Buvo susintetinta kopolimerų **L31–L35** grupė, šie junginiai buvo panaudoti kaip matricos oranžinės šviesos bis(5-metil-2,3-difenilpirazino)(acetilacetonato)] iridžio(III)(IrMDPP) emiteriui.



L31 $x:y = 1:1$

L32 $x:y = 1:2$

L33 $x:y = 3:7$

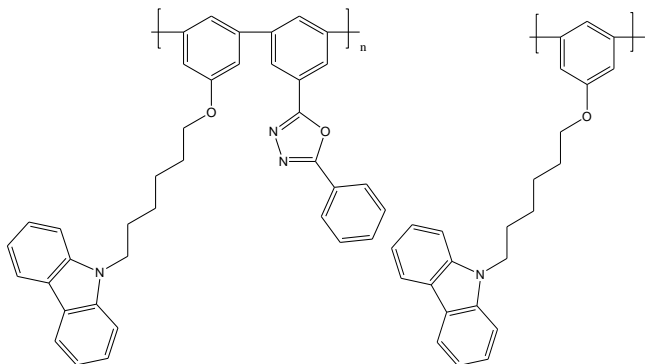
L34 $x:y = 1:6$

L35 $x:y = 1:8$

Visi kopolimerai pasižymėjo puikiu terminiu stabilumu, jų stiklėjimo temperatūra buvo didesnė nei 150 °C. Įdomiausia, kad reikšmingas stiklėjimo temperatūros sumažėjimas priklausė nuo NVK kiekio junginiuose. Ši temperatūra mažėjo nuo 223 °C (junginio **L31**) iki 150 °C (junginio **L35**). Skirtingas panaudotų oksadiazolo fragmentų kiekis makromolekulėse turėjo įtakos prietaisų charakteristikoms. Oksadiazolo fragmentų kiekį matricoje didinant iki 41 %,

maksimalusis skaitis išaugo ir tada pradėjo palaipsniui mažėti. Geriausiomis savybėmis pasižymėjo prietaisas, kuriame panaudota junginio **L33** matrica. Maksimalusis skaitis siekė 1873 cd/m², o išorinis kvantinis efektyvumas buvo 0,39 %.

Taip pat buvo susintetintas bipolinis polimeras **L36**. Jis buvo labiau modifikuotas ir nuo junginių **L31–L35** skyrėsi karbazolo ryšiu su pagrindinės makromolekulės grandine ir oksadiazolo fragmentų kiekiu⁷⁸.



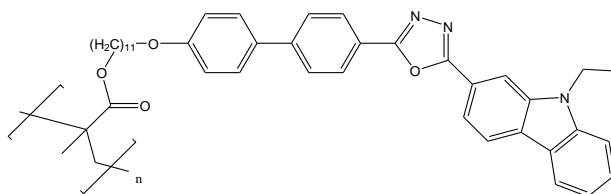
L36

L37

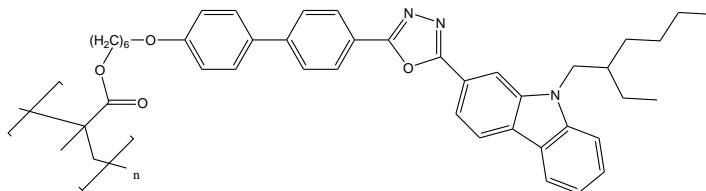
Svarbiausias skirtumas tarp junginių **L31–L35** ir junginio **L36** yra tas, kad junginyje **L36** skyles pernešantis karbazolo ir elektronus pernešantis oksadiazolo fragmentai jungiami prie poli(*meta*-fenileno) pagrindo. Pakaitų įvedimas į *meta*-padėtį junginyje **L36** buvo pasirinktas remiantis publikuotais tyrimais, kuriuose nustatyta, kad junginiai, turintys dideles E_T vertes, buvo konjuguotieji polimerai, savo makromolekulėse turintys pakaitus *meta*-padėtyse, tai yra poli(3,6-karbazolai)^{79, 80, 81, 82}, poli(3,6-silanofluorenai)^{83, 84, 85} arba poli(3,6-fluorenai)^{86, 87}. Kaip matricą panaudojus junginį **L37**, prietaiso maksimalusis šviesos efektyvumas buvo 4,69 cd/A, o skaitis siekė 2742 cd/m², naudojant FIrpic kaip mėlynos šviesos emiterį⁸⁸. Nors pakaitai, esantys *meta*-padėtyje, šiame polimere ir padidina tripletinės būsenos energiją, tačiau išplečiamas draustinės juostos tarpas, todėl atsiranda barjeras krūvininkų injekcijai. Tinkamiems energijos lygmenims išlaikyti labiau tiko bipolinė matrica **L36**, kuri išlaikė poli(*meta*-fenileno) E_T vertę, o HOMO ir LUMO energijos lygmenų vertės buvo artimesnės karbazolo ir oksadiazolo chromoforams. Nors junginio **L36** tripletinės būsenos energija buvo tik 2,6 eV, tačiau jis buvo panaudotas kaip matrica FIrpic emiteriui. Buvo gautos vidutinės vieno sluoksnio fosforescuojančio organinio šviesos diodo charakteristikos, esant 10 sv. % FIrpic emiterio: skaitis – 160 cd/m², srovės efektyvumas – 0,5 cd/A, energinis efektyvumas – 0,14 lm/W. Tai galima paaikškinti mažesne junginio **L36** tripletinės būsenos energija (2,60 eV), palyginti su FIrpic (2,7 eV)⁸⁹. Tačiau, matricoje **L36** dispergavus žalios šviesos Ir(mppy)₃ emiterį su mažesne E_T (2,40 eV)⁹⁰, buvo gauti puikūs prietaiso parametrai: maksimalusis srovės efektyvumas siekė 20,9 cd/A, o skaitis – 6050 cd/m². Šie rezultatai yra vieni iš geriausių, gautų

žalia šviesa fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose, kuriuose kaip matrica naudojamas konjuguotasis polimeras.

Karbazolo ir oksadiazolo chromoforų kombinacija yra būdas gauti subalansuotą krūvio pernašą ir susintetinti matricas efektyviems prietaisams. Literatūroje aprašytas junginys **L38**, kuriame alkilgrandinėle yra ilgesnė penkiais metilenfragmentais, palyginti su junginiu **L39**. Polimeras **L38** išskirtas kaip amorfinė medžiaga, turinti aiškią stiklėjimo temperatūrą, o polimeras **L39** gautas kaip skystakristalė medžiaga⁹¹.



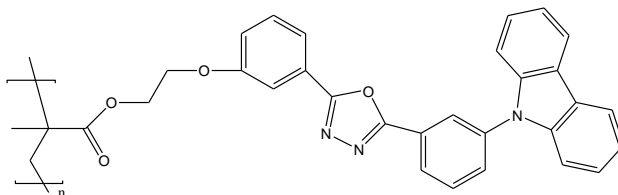
L38



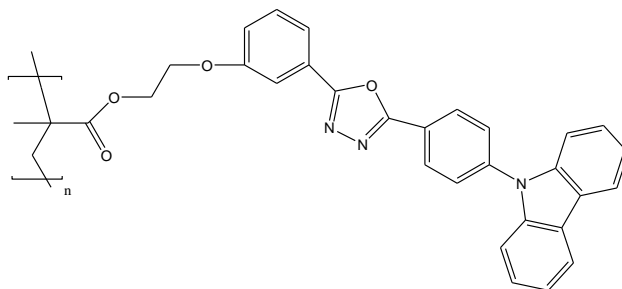
L39

Organinių šviesos diodų, kuriuose naudojamas skystųjų kristalų polimeras, charakteristikas palyginus su analogiškų prietaisų, kuriuose kaip matrica naudojamas amorfinis polimeras, charakteristikomis, galima patvirtinti, kad efektyvesnis yra prietaisas su skystakristaliu polimeru⁹¹. Didesnį prietaisų efektyvumą lėmė išaugusi rekombinacijos tikimybė ir tvarkinga polimero skystųjų kristalų struktūra sluoksniuose.

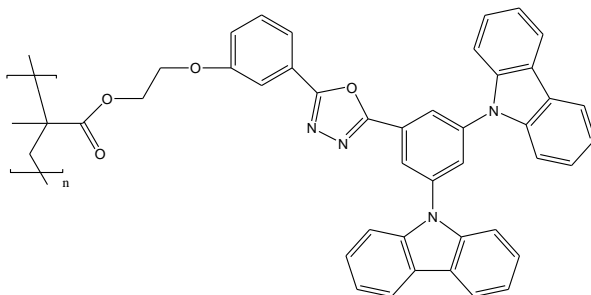
Aštuonių homopolimerų **L40–L47** serija buvo susintetinta panaudojus polimetakrilato, polistireno ir polinorborneno makromolekules, kurios sujungtos su elektroaktyviais chromoforais, t. y. karbazolo ir oksadiazolo fragmentais⁹². Šie junginiai buvo išbandyti kaip matricos žalios šviesos prietaisuose.



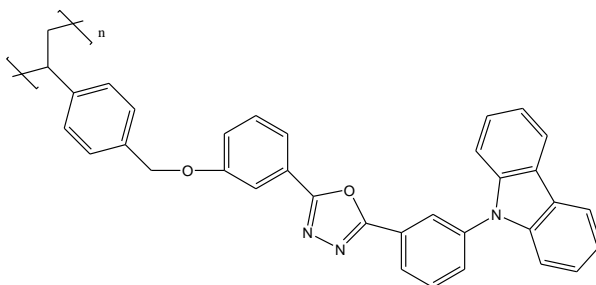
L40



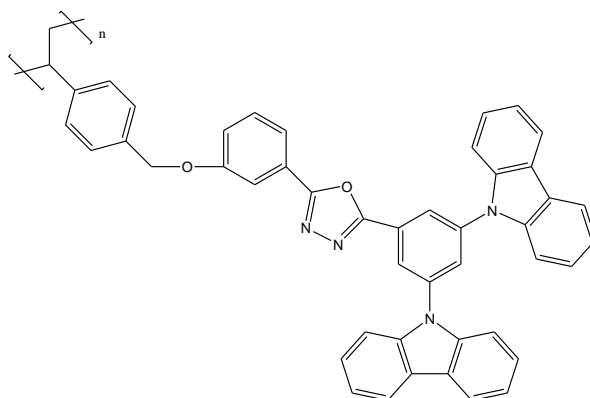
L41



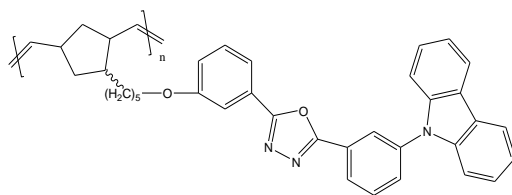
L42



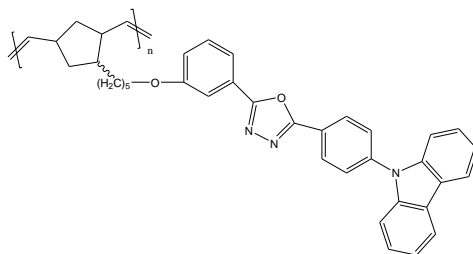
L43



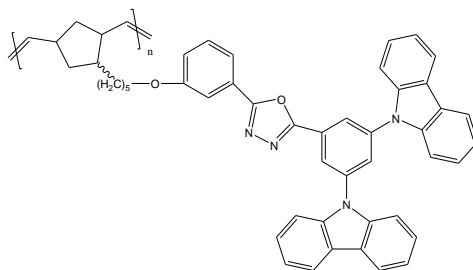
L44



L45



L46

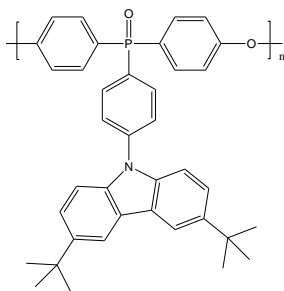


L47

Norint išvengti alkilgrupių, esančių junginiuose **L38–L39**, buvo parinktas karbazolo ir oksadiazolo fragmentų prijungimas prie pagrindinės makromolekulės grandinės *meta*-padėtyse. Nagrinėjant šių junginių termines savybes, gali būti aktualios kelios tendencijos. Polimetakrilatai pasižymėjo mažesne terminio skilimo temperatūra nei atitinkami polistirenai ir polinorbornenai. Polimerų, turinčių bis(karbazolil)oksadiazolo fragmentus, skilimo temperatūra buvo didesnė nei polimerų, kurių chromoforais buvo tik karbazolo heterociklai. Medžiagos **L40–L42** buvo panaudotos formuojant organinius šviesos diodus su Ir(ppy)₃ emiteriu. Šie polimerai buvo parinkti todėl, kad jie visi turėjo polimetakrilato pagrindą ir skyrėsi tik karbazolo ir oksadiazolo išsidėstymu šoninėse grupėse. Prietaisai, kuriuose kaip matricos buvo naudojami polimerai **L40** ir **L42**, pasižymėjo panašia įsijungimo įtampa ir išoriniu kvantiniu efektyvumu. Prietaisų su matricomis **L40** ir **L42** maksimalusis skaičius buvo atitinkamai 6500 ir 10 000 cd/m². Tačiau šviesos diodas su junginio **L41** matrica turėjo apie 2 V didesnę įsijungimo įtampą ir keletą kartų mažesnę skaitį nei prietaisai su matricomis **L40** ir **L42**. Galima teigti, kad didelių prietaisų su matricomis **L40** ir **L41** charakteristikų skirtumas lemia karbazolo ir oksadiazolo fragmentų prijungimas fenilo *meta*- arba *para*-padėtyse, dėl kurio

atsiranda reikšmingi skylių ir elektronų judrių verčių skirtumai. Efektyviausias prietaisas buvo gautas naudojant junginį **L42** – nustatytas 10 % išorinis kvantinis efektyvumas⁹².

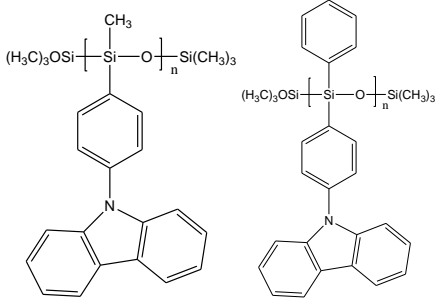
Priešingai nei bipolinės mažamolekulės medžiagos, kurios yra plačiai aprašytos literatūroje^{93, 94}, analogiškos polimerinės matricos nėra labai plačiai iširtos ir publikuotos. Šioje srityje svarbus pavyzdys yra polimeras **L48**, turintis elektronakceptorinius trifenilfosfino oksido fragmentus, kurie įterpti į pagrindinę grandinę, ir elektrondonorinius karbazolo fragmentus⁹⁵.



L48

Norint išlaikyti didelę karbazolo tripletinės būsenos energiją, buvo pasirinkta poliarileterio struktūra, kai esant deguonies atomų pagrindinėje grandinėje nutraukiama konjugacija. Taigi medžiaga **L48** pasižymėjo didele 2,96 eV tripletinės būsenos energija ir buvo tinkama naudoti kaip matrica su FIrpc emiteriu. Bendra prietaiso struktūra buvo: indžio-alavo oksidas (ITO)/poli(3,4-etilendioksitiofenas):poli(stireno sulfonatas) (PEDOT:PSS)/**L48**:FIrpc/3,6,9-trifenilkarbazolas (TPCz)/ličio fluoridas (LiF)/aliuminis (Al). Prietaiso maksimalusis šviesos efektyvumas buvo 23,3 cd/A, o skaitis viršijo 115 cd/m².

Taikant panašią metodiką, polisiloksanai buvo panaudoti formuojant polimerinės matricos pagrindą, t. y. susintetinti nauji polimerai **L49** ir **L50**⁹⁶.

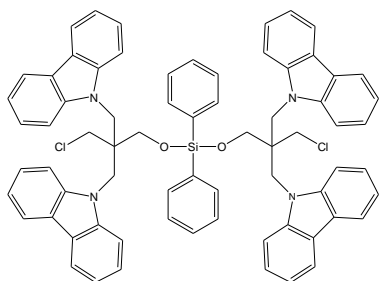


L49

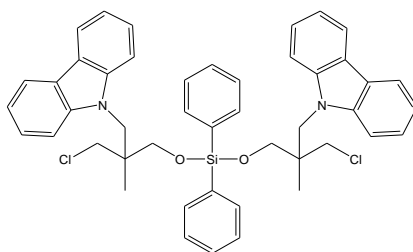
L50

Norint pagrįsti polisiloksanų pasirinkimą, svarbu pabrėžti, kad šie junginiai pasižymi geru tirpumu daugelyje įprastų organinių tirpiklių, gerai formuojamos plonos plėvelės, didelis jų cheminis ir fotocheminis stabilumas, jie atsparūs terminei

destrukcijai iki 400 °C^{97, 98, 99}. Šiuose polimeruose **L49** ir **L50** pagrindinės grandinės konjugacija nutraukiama silicio ir deguonies ryšiu, o tai suteikia polimerams dideles E_T vertes. Šių dviejų polimerų E_T vertė (3 eV) buvo artima junginio **L48** E_T vertei. Medžiagų **L49** ir **L50** stiklėjimo temperatūra buvo atitinkamai 96 °C ir 107 °C, taip užtikrinamas šių junginių plėvelių morfologinis stabilumas. Naudojant **L50** kaip matricą su Flrpic, prietaisas pasižymėjo dideliu 11,9 % išoriniu kvantiniu efektyvumu, dideliu 22,8 cd/A šviesos efektyvumu ir 7300 cd/m² maksimaliuoju skaisčiu. Taip pat pastebėtas tik nedidelis prietaiso su matrica **L50** efektyvumo sumažėjimas esant dideliame srovės tankiui. Maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas buvo 11,9 %, esant 1165 cd/m² skaisčiui, ir sumažėjo iki 10 %, esant 5000 cd/m² skaisčiui. Įdomu tai, kad prietaisai su junginiais **L49** ir **L50** pasižymėjo panašiomis charakteristikomis. Tai rodo, kad junginių **L49** ir **L50** pagrindinėje grandinėje esantys fenil- ir metilpakaitai neturi reikšmingos įtakos prietaisų charakteristikoms. Šių dviejų polimerų **L49** ir **L50** efektyvumas prietaisuose buvo daug didesnis negu prieš tai paskelbtų difenilsilano oligomerų **L51** ir **L52**, kurie turėjo elektroniskai izoliuotus karbazolo fragmentus¹⁰⁰. Naudojant Flrpic kaip emiterį prietaise su matrica **L51**, maksimalus šviesos efektyvumas siekė tik 16,4 cd/A, o maksimalus skaisčius buvo apie 200 cd/m². Prietaiso su matrica **L52** efektyvumas buvo dar mažesnis: maksimalus skaisčius buvo apie 200 cd/m², o energinis efektyvumas – tik 8,3 lm/W.

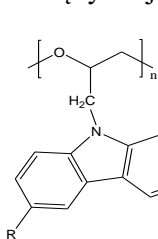


L51



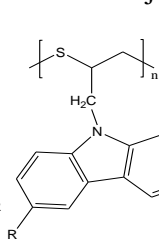
L52

Literatūroje aprašyta koreliacija tarp prietaiso charakteristikų ir homopolimerų struktūrų tyrinėjant **L53–L58** serijos medžiagas¹⁰¹.



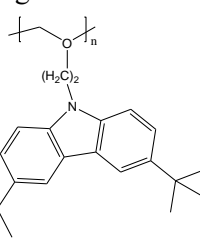
L53 R=H

L54 R=*tret*-Bu

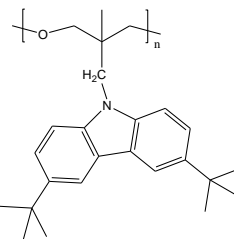


L55 R=H

L56 R=*tret*-Bu



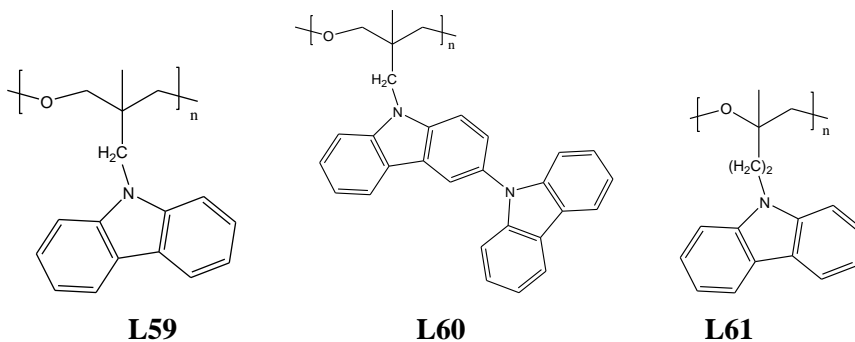
L57



L58

Patikrinus šešių polimerinių matricių suderinamumą su iridžio kompleksais, analogiškais FIrpc, buvo suformuoti fosforescuojantys organiniai šviesos diodai. Nustatyta, kad fosforescuojantys prietaisai, sudaryti iš polimerinių matricių su *tert*-butilgrupėmis, pasižymėjo didesne įsijungimo įtampa. Pastebėjus neigiamą šių grupių vaidmenį, buvo ištirtos šių matricių krūvininkų pernašos savybės. *Tert*-butilgrupės buvo ypač nenaudingos, nes lėtino skylių pernašą polimere, o didesne įsijungimo įtampa pasižymėjo visi prietaisai, kuriuose buvo naudojami polimerai su *tert*-butilgrupėmis. Taip pat pastebėta, kad prietaisų su matricomis, kurių grandinėje buvo deguonies atomų, skaitis buvo mažiausiai du kartus didesnis nei tų, kurių matricose buvo sieros atomų. Geriausiomis charakteristikomis pasižymėjo prietaisai su matrica **L53**: pasiektas 19,7 cd/A maksimalusis šviesos efektyvumas, o maksimalusis skaitis buvo 1850 cd/m².

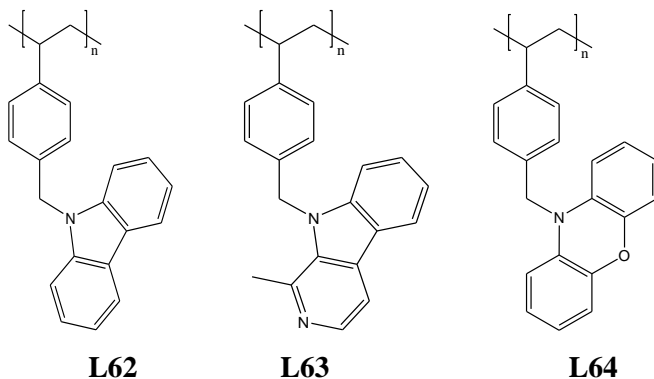
Organinių šviesos diodų formavimo būdai gali taip pat turėti įtakos prietaiso charakteristikoms. Pokyčiai, atsirandantys dėl prietaisų formavimo būdų, buvo nagrinėjami naudojant junginius **L59** ir **L60**. Abu šie junginiai pasižymi didele tripletinės būsenos energija ir dideliu elektronų judriu¹⁰².



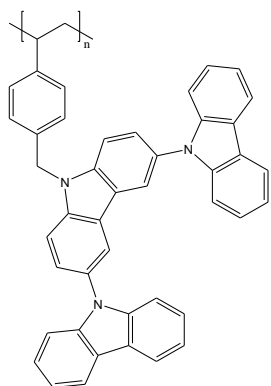
Prietaiso efektyvumas gali būti padidintas pašildžius emisijos tirpalą prieš formuojant dangą liejimo iš tirpalų būdu. Emisinių tirpalą, sudarytą iš matricos **L59** ir FIrpc emiterio, pašildžius iki 60 °C suformuoto prietaiso maksimalusis efektyvumas padidėjo nuo 40,4 iki 42,6 cd/A. O prietaiso su junginiu **L60** maksimalusis šviesos efektyvumas išaugo nuo 28 iki 30,8 cd/A. Manoma, kad efektyvumo padidėjimą lėmė homogeniškai pasiskirsčiusios matricos ir emiterio molekulės.

Alkilgrandinėlių įterpimas į pagrindinę grandinę ir elektroniškai izoliuotų karbazolo fragmentų naudojimas turi poveikį prietaisų charakteristikoms. Šie tyrimai buvo neseniai aprašyti lyginant junginius **L53** ir **L61**¹⁰³. Šie du polimerai skiriasi tuo, kad junginyje **L61** yra papildoma metilgrupė. Nepaisant šio mažo skirtumo, medžiagos **L61** stiklėjimo temperatūra buvo 50 °C mažesnė už junginio **L53** stiklėjimo temperatūrą (junginio **L53** $T_s = 100$ °C), taip pat 70 °C skyrėsi terminės destrukcijos pradžios temperatūra. Pastebėtas aiškus prietaisų charakteristikų skirtumas. Prietaiso, kuriame buvo naudojama matrica **L53** su FIrpc, maksimalusis šviesos efektyvumas buvo 15,14 cd/A, o naudojant junginį **L61** buvo nustatytas tik 12,17 cd/A šviesos efektyvumas. Tešiant šias studijas, kuriomis siekiama paaiškinti pagrindinės grandinės sandaros įtaką elektroluminescencijos

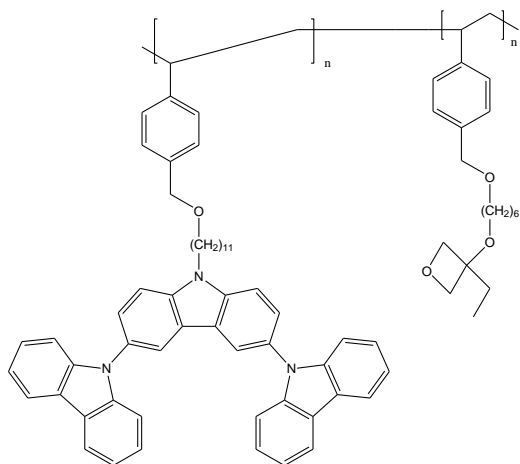
charakteristikoms, buvo publikuota keletas tyrimų apie polistirenus. Polimerinis darinys **L62** turėjo karbazolo fragmentą, prijungtą prie stireno *para*-padėtyje¹⁰⁴. Optimizavus prietaisą, geriausias rezultatas buvo gautas esant 12 sv. % Flrpic emiterio **L62** matricoje, maksimalusis šviesos efektyvumas siekė 18,25 cd/A. Šios charakteristikos buvo panašios į tas, kurios gautos su žalios šviesos Ir(ppy)₃ emiteriu esant toms pačioms sąlygoms (17,29 cd/A). Eksperimentiškai buvo nustatyta, kad matricoje **L62** dominuoja skylių pernaša. Matricų savybės buvo tiriamos ir polistirenuose, turinčiuose kitus aktyvius chromoforus¹⁰⁵. Polimerai, turintys karbazolo **L62**, azokarbazolo **L63** arba fenoksazino **L64** grupes, buvo ištirti kaip matricos bis[2-(2-piridinil-*N*)fenil-C](acetilacetono)iridžio(III) [Ir(ppy)₂(acac)] emiteriui.



Prietaisai, sudaryti naudojant **L64** matricą, turinčią fenoksazino fragmentą, pasižymėjo geriausiomis charakteristikomis. Maksimalusis skaitis buvo 2920 cd/m², maksimalusis šviesos efektyvumas siekė 17 cd/A. Blogiausiomis charakteristikomis pasižymėjo prietaisas su junginio **L63** matrica. Jo maksimalusis šviesos efektyvumas siekė tik 4,7 cd/A. Vidutinėmis charakteristikomis pasižymėjo prietaisas su junginiu **L62** – maksimalusis šviesos efektyvumas buvo 7,5 cd/A. Esant dideliame krūvininkų pernašos disbalansui junginiuose **L62** ir **L63**, buvo siūloma, kaip pagerinti krūvininkų balansą polimerinėse matricose. Šis klausimas buvo svarstomas projektuojant junginį **L65**. Jis buvo susintetintas prie karbazolo prijungus dar du karbazolo fragmentus. Šios medžiagos tripletinės būsenos energija buvo 3,02 eV¹⁰⁶. Taip pat buvo paskelbta analogišką chromoforą turinti matrica **L66**, savo struktūroje turinti oksetano žiedus¹⁰⁷.



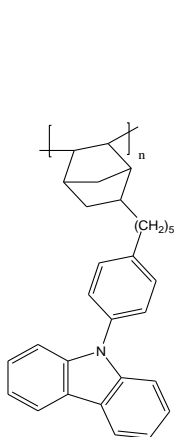
L65



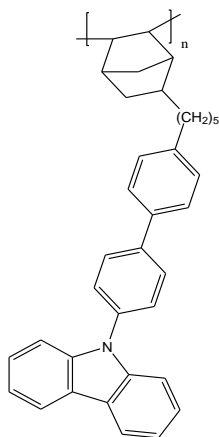
L66

Kai prietaisuose buvo naudojama sutinklinto polimero **L66** matrica, suformuoti šviesos diodai pasižymėjo dideliu – beveik 15 % – išoriniu kvantiniu efektyvumu, kuris priklausė nuo tinklinimo sąlygų vykdant terminę polimerizaciją. Šios charakteristikos išsidėstė tokių pačių verčių intervale, kaip ir anksčiau aprašytų 3,6-di(karbazolil)karbazolo matricų, tik šiuo atveju buvo formuojami vieno sluoksnio mėlyna šviesa fosforescuojantys organiniai šviesos diodai²².

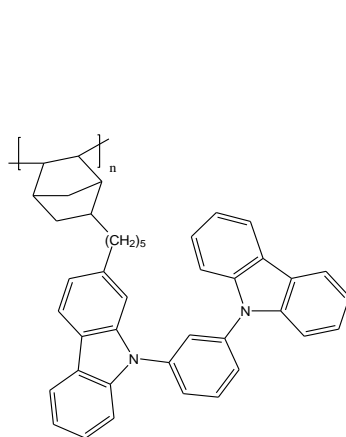
Poli(norbornenų) homopolimerai **L67–L69** pasižymėjo labai didele stiklėjimo temperatūra ($T_s > 268$ °C) ir buvo panaudoti kaip matricos FIRpic emiteriui¹⁰⁸.



L67



L68

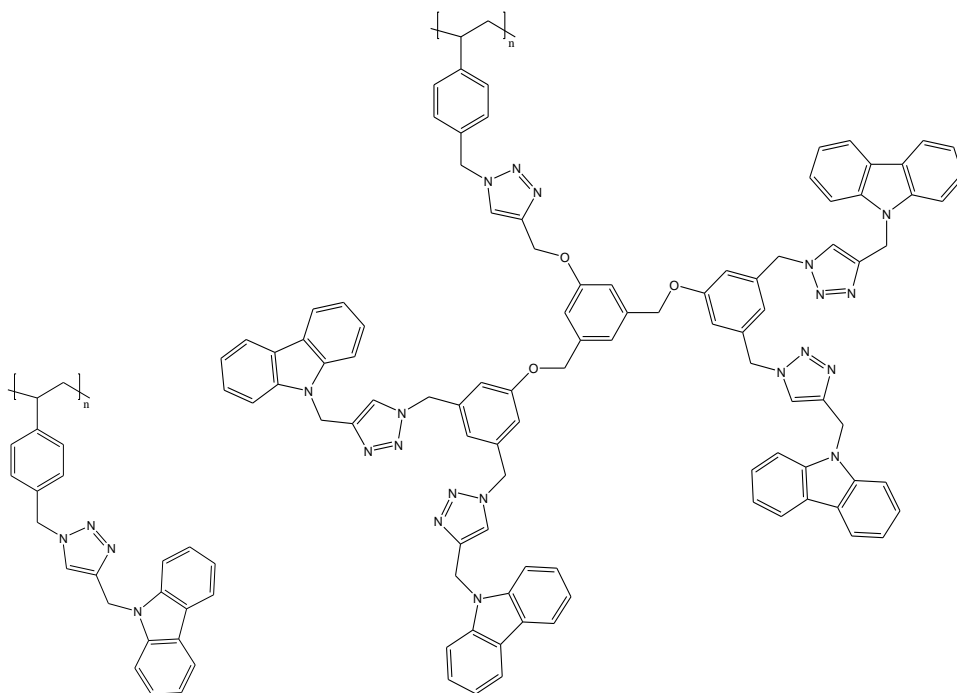


L69

Šių polimerų tripletinės būsenos energijos vertės buvo nuo 2,7 iki 3 eV. Junginys **L69** turėjo 1,3-bis(karbazol-9-il)benzeną (mCP), kaip elektroaktyvų chromoforą. Pažymėtina, kad mažamolekulis mCP yra paplitusi komercinė matrica mėlynos šviesos tripletiniams emiteriams, turinti didelę E_T (2,9 eV) ir labai didelę

HOMO lygmens vertę¹⁰⁹. Dėl šių savybių junginys **L69** buvo geriausia polimerinė matrica iš šios serijos polimerų FIrpc emiteriui, tačiau prietaisai turėjo didelį jautrumą emiterio koncentracijai. Efektyvumo sumažėjimą dėl emiterio koncentracijos padidėjimo lėmė didelis FIrpc elektronų judris. Buvo nustatyta, kad optimali emiterio koncentracija būna tada, kai skylių ir elektronų injekcijų skaičius matricoje yra gerai subalansuotas.

Dendrimerai yra medžiagų rūšis, kurią būtų galima traktuoti kaip polimerus^{110, 111}. Svarbi jų savybė yra ta, kad dendrimerinės šoninės grandinės gali efektyviai nuslopinti agregatų / eksimerų formavimąsi matricos sluoksnyje^{112, 113}. Stireno polimerai **L70** ir **L71** buvo susintetinti taikant variu katalizuojamą Huisgeno dipolinę azido-alkino grupių ciklizaciją (CuAAC).



L70

L71

Pažymėtina, kad junginys **L70**, savo struktūroje turintis mažiau karbazolo fragmentų, pasižymėjo geresnėmis charakteristikomis. Prietaisai, kuriuose buvo naudojamas junginys **L70**, pasiekė tokias vertes: maksimalusis šviesos efektyvumas buvo 21,4 cd/A, energinis efektyvumas siekė 12,7 lm/W, o išorinis kvantinis efektyvumas buvo 6,02 %. Tyrinėjant polimerų plėveles atominių jėgų mikroskopu, paaiškėjo, kad Ir(ppy)₃ emiteris geriau pasiskirsto matricoje **L70** negu junginyje **L71**. Blogesnis emiterio pasiskirstymas matricoje buvo susijęs su didesniu junginio **L71** makromolekulių standumu, kuris atsiranda dėl didelio dendrimerų tankio ir makromolekulės strypo pavidalo struktūros. Dėl šių priežasčių pasiekti tinkamą emiterio pasiskirstymą matricoje yra sudėtingiau¹¹⁴.

Apžvelgus literatūrą galima teigti, kad polimerų, turinčių karbazolo fragmentus ir naudojamų kaip matricos, taikymo sritis yra išplėsta dėl didelių pasiekimų modifikuojant jų struktūras. Pradinės modifikacijos buvo įvykdytos tobulinant PVK, kuris tapo nuoroda, kaip progresyviai išvystyti naujas medžiagas su subalansuota krūvio pernaša. Atliekant tyrimus buvo gauti puikūs rezultatai tiek „išardžius“ karbazolo dimerus, kurie gesina mėlynos šviesos emiterius, tiek prie karbazolo fragmentų prijungus elektronakceptorinius pakaitus ir taip suteikus junginiams bipolines krūvio pernašos savybes. Pažymėtina, kad nors polimerinėse matricose ir buvo gautas geras elektrono konversijos į fotoną efektyvumas, daugelis polimerinių fosforescuojančių organinių šviesos diodų charakteristikų yra vis dar prastesnės negu vakuuminiu būdu gaminamų prietaisų, kuriuose naudojamos mažos molekulinės masės matricos.

Organinės matricų medžiagos dėl eksploatacinių savybių, plataus potencialaus pritaikymo ir ekonominių rodiklių turi daug pranašumų prieš neorganinius analogus. Fosforescuojantys organiniai šviesos diodai suteikia galimybę pasiekti 100 % vidinį kvantinį prietaiso efektyvumą. Matricų struktūrų su tinkamomis E_T vertėmis ir krūvio pernašos savybėmis sukūrimas yra būdas pagerinti fosforescuojančių organinių šviesos diodų charakteristikas. Karbazolo chromoforai yra plačiai naudojami matricų sintezėje dėl jų didelės E_T ir skylių pernašos savybių, norint gauti dideliu efektyvumu pasižyminčias matricas, tinkamas visų spalvų šviesos fosforescuojantiems organiniams šviesos diodams. Mėlynos šviesos prietaisai vis dar atsilieka nuo raudonos ir žalios šviesos analogų pagal efektyvumą ir stabilumą. Labai svarbu toliau vystyti mažos molekulinės masės matricas su karbazolo fragmentais, kad būtų sukurti efektyvūs mėlyna ir net balta šviesa fosforescuojantys organiniai šviesos diodai.

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1. Tyrimų aparatūra ir metodai

Branduolių magnetinis rezonansas. Protonų branduolių magnetinio rezonanso (^1H BMR) spektrai buvo užrašyti *Varian Unity Inova* (300 MHz) arba *Bruker Avance III* (400 MHz) prietaisais. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m. d.). Kaip vidinis standartas naudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m. d.). Junginių spektrinė analizė atlikta kaip tirpiklį naudojant deuterintą chloroformą (CDCl_3-d_6) arba deuterintą dimetilsulfoksidą ($\text{DMSO}-d_6$).

Anglies branduolių magnetinio rezonanso (^{13}C BMR) spektrai užrašyti *Bruker Avance III* (100 MHz arba 176 MHz) prietaisu. Kaip vidinis standartas naudotas TMS (0 m. d.). Junginių spektrinė analizė atlikta naudojant CDCl_3-d_6 .

Infraraudonoji spektroskopija (IR). Junginių IR spektrai užrašyti *Perkin Elmer Spectrum GX II FT-IR System* arba *Vertex 70 Bruker* spektrofotometrais. Mėginiai buvo supresuoti į tabletes su kalio bromidu (KBr) arba buvo naudojamos grynos medžiagos. Bangų skalė sugraduota cm^{-1} .

Masių spektrometrija. Masių spektrai (MS) užrašyti naudojant masių spektrometrą *Waters Acquity UPLC*. Spektrai užrašyti cheminės jonizacijos būdu (APCI+) atmosferos slėgyje. Bandinio konuso įtampa 20 V.

Ultravioletinė ir regimosios šviesos spektroskopija (UV-R). Bandinių 10^{-5} M tirpalų tetrahidrofurane (THF) arba dichlormetane regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės sugerties spektrai užrašyti *Perkin Elmer Lambda 35* spektrofotometru.

Fotoluminescencinė spektroskopija. Bandinių 10^{-5} M tirpalų THF arba dichlormetane FL spektrai užrašyti *Edinburg Instruments FLS980* spektrofotometru.

Spalvotumo koordinatės. Spalvotumo koordinatės buvo apskaičiuotos iš fluorescencijos spektrų pagal CIE rekomenduojamas formules¹¹⁵.

Plonasluoksnė chromatografija atlikta naudojant *Polygram Sil G/UV254* ir *Polygram Alox N/UV* plokšteles.

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) kreivės užrašytos *DSK Q 100 TA Instrument* aparatu, medžiagas kaitinant $10\text{ }^\circ\text{C}$ per minutę greičiu azoto atmosferoje.

Termogravimetrinė analizė (TGA). TGA kreivės užrašytos *Mettler TGA/SDTA851e/LF/1100* aparatu, medžiagas kaitinant $20\text{ }^\circ\text{C}$ per minutę greičiu azoto atmosferoje.

Jonizacijos potencialo matavimai. Junginių jonizacijos potencialas (I_p) išmatuotas fotoemisijos ore metodu^{116, 117}. Bandiniai I_p matavimams buvo paruošti ištirpinus medžiagą THF ir paliejus ištirpintos medžiagos tirpalą ant laidžios Al plokštelės su laidžiu adheziniu metilmetakrilato ir metakrilo rūgšties kopolimero sluoksniu, kurio storis $0,5\text{ }\mu\text{m}$.

Ciklinė voltamperometrija (CV). Matavimai buvo atliekami *Autolab PGSTAT 20*, naudojant trijų elektrodų celę, kur stikliškoji anglis buvo darbinis elektrodas, Pt buvo pagalbinis elektrodas ir Ag/Ag⁺ buvo palyginamasis elektrodas. Bandymai atlikti sausame dichlormetane kaip elektrolitą naudojant 0,1 M tetrabutilamonio heksafluorofosfato tirpalą azoto atmosferoje kambario

temperatūroje, esant 50 mV/s skenavimo greičiui. Kaip standartas naudotas ferocenas.

Lydimosi temperatūros nustatymas. Junginių lydimosi temperatūra (T_l) buvo nustatyta naudojant *Electrothermal Melt-Temp* aparatą.

Organiniai šviesos diodai. Dauguma susintetintų junginių buvo panaudoti kaip komercinių tripletinių emiterių matricos formuojant fosforescuojančius organinius šviesos diodus. Prietaisai buvo formuojami ant stiklinio pagrindo, padengto ITO sluoksniu, kuris yra prietaiso anodas. Plonas PEDOT:PSS medžiagų mišinio sluoksnis naudotas teigiamųjų krūvininkų injekcijai palengvinti. Kai kuriuose prietaisuose skylių injekcijai palengvinti buvo naudojamas di-[4-(*N,N*-ditolil-amino)-fenil]cikloheksanas (TAPC). Šviesos diodo EML sudarė susintetinto junginio matrica su joje disperguotu mėlyną šviesą skleidžiančiu FIrpic, žalią šviesą skleidžiančiu Ir(ppy)₃ arba raudoną šviesą skleidžiančiu bis(2-metildibenzo[f,h]chinoksolino) (acetilacetono) iridžio(III) (Ir(MDQ)₂acac) emiteriais. Tripletinių emiterių koncentracija buvo parenkama nuo 1 iki 35 sv. %. Elektronų injekcijai palengvinti buvo naudojamas TPBi sluoksnis arba 1,3-bis[3,5-di(piridin-3-il)fenil]benzeno (BmPyPhB) sluoksnis. LiF sluoksnis buvo naudojamas elektronų injekcijai palengvinti, o kaip prietaiso katodas buvo Al. Bendra šviesos diodo sandara atrodo taip: ITO/PEDOT:PSS (30–40 nm) arba TAPC (40 nm)/matrica su emiteriu (FIrpic (20 nm), Ir(ppy)₃ (20 nm) arba Ir(MDQ)₂acac (30 nm))/TPBi (30–50 nm) arba BmPyPhB (40 nm)/LiF (0,5–1 nm)/Al (100–150 nm). Prietaisų sluoksniai buvo formuojami sukamojo liejimo arba vakuuminio užgarinimo būdu.

Junginiai 1,6-di[3-(2-fenilvinil)karbazol-9-il]heksanas (**24**), 1,6-di{3-[2-(4-metoksifenil)vinil]karbazol-9-il}heksanas (**25**) ir 1,6-di{3-[2-(4-metilfenil)vinil]karbazol-9-il}heksanas (**26**) buvo panaudoti elektroluinescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose (OLED) HTL formuoti. Šiuose prietaisuose buvo naudojamas komercinis tris(8-hidroksichinolino)aliuminis (Alq₃), kuris buvo ir kaip emiteris, ir kaip ETL. Bendra šviesos diodo sandara atrodo taip: ITO (125 nm)/HTL (PEDOT:PSS, **24**, **25** arba **26** (40 nm))/Alq₃ (80 nm)/LiF(1 nm)/Al (100 nm).

Visų prietaisų charakteristikoms matuoti naudota specializuota aparatūra *Keithley 2400* (Kinija).

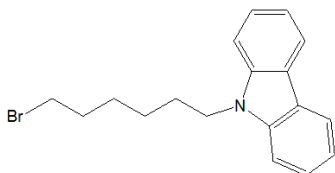
2.2. Reagentai

Sintezei naudotos medžiagos: acetonas, anilinas, acto rūgštis, 1-bromheksanas, 1,4-dibrombutanas, 1,6-dibromheksanas, 1,5-dibrompentanas, chloroformas, dietilbenzilfosfonatas, dietil-4-metilbenzilfosfonatas, dietil-4-metoksibenzilfosfonatas, dimetilformamidas (DMF), 1,4-dioksanas, etanolis, etilacetatas, 9,10-fenantrenchinonas, 2-fenilindolas, fosforo(V) oksichloridas (POCl₃), geležies trichloridas (FeCl₃), 2-hidroksikarbazolas, 1,3-indandionas, kalio karbonatas (K₂CO₃), kalio *tret*-butoksidas (*t*-BuOK), kalio šarmas (KOH), 9H-karbazolas, natrio acetatas (CH₃COONa), natrio šarmas (NaOH), THF, tetra-n-butilamonio hidrosulfatas (TBAHS), trifenilaminas, pirktos iš įmonės *Aldrich* ir naudotos be papildomo valymo.

Dichlormetanas pirktas iš firmos *Lachner*, heksanas – iš firmos *Avsista*, natrio sulfatas (Na_2SO_4) – iš įmonės *Fluka*.

2.3. Eksperimentų aprašymas

9-(6-Bromheksil)karbazolas (1)



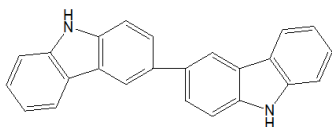
Junginys **1** buvo susintetintas pagal metodiką, aprašytą literatūros šaltinyje¹¹⁸.

Gauti baltos spalvos kristalai, kurių išeiga 40 % (6,35 g), $T_1 = 68\text{--}69\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H BMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_6$, δ , m. d.): 8,11 (d, 2H, $J = 7,5$ Hz, Ar), 7,50–7,38 (m, 4H, Ar), 7,24 (tr, 2H, $J = 7,5$ Hz, Ar), 4,33 (tr, 2H, $J = 7,5$ Hz, N– CH_2), 3,36 (tr, 2H, $J = 6,6$ Hz, BrCH_2), 1,95–1,82 (m, 4H, N– $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ir $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{--Br}$), 1,59–1,48 (m, 4H, N– $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ir $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{--Br}$).

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 443,6 ([M+H]⁺, 100).

9H,9'H-[3,3']-bikarbazolas (2)



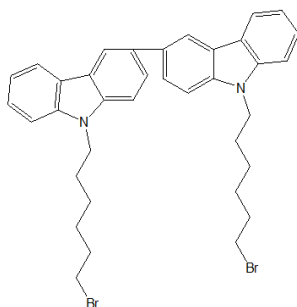
Junginys **2** buvo susintetintas pagal metodiką, aprašytą literatūros šaltinyje¹¹⁹.

Gauti gelsvos spalvos kristalai, kurių išeiga 62 % (3,1 g), $T_1 = 364\text{--}365\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H BMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ , m. d): 11,31 (s, 2H, NH); 8,55 (d, 2H, $J = 1,8$ Hz, Ar); 8,27 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, Ar); 7,84 (dd, 2H, $J_1 = 1,8$ Hz, $J_2 = 9$ Hz, Ar); 7,62 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz, Ar); 7,55 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, Ar); 7,46–7,4 (m, 2H, Ar); 7,25–7,18 (m, 2H, Ar).

MS (APCI⁺, 20 V), m/z : 333,6 ([M+H]⁺, 99,8 %).

9,9'-Di(6-bromheksil)-[3,3']bikarbazolas (3)



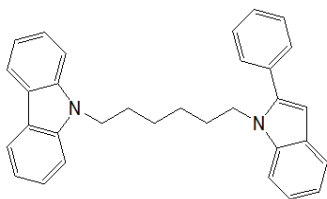
Junginys **2** (3 g; 9,02 mmol) ir 1,6-dibromheksanas (11,02 g; 45,2 mmol) ištirpinti 50 ml acetono. Reakcijos mišiniui užvirus, sudėtas KOH (1,01 g; 18 mmol) ir tarpfazinis katalizatorius – TBAHS (0,23 g; 0,68 mmol). Reakcija vykdyta acetono virimo temperatūroje 24 val. Reakcijos eiga buvo stebima plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:2). Reakcijos mišinys nufiltruotas, tirpiklis nudistiliuotas. Medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:5) ir perkristalizuota iš eliuento.

Gauti baltos spalvos kristalai, kurių išeiga 24 % (1,4 g), $T_1 = 120\text{--}121\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 8,41 (s, 2H, Ar), 8,19 (d, 2H, $J = 7,8$, Ar), 7,83 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, Ar), 7,52–7,23 (m, 8H, Ar), 4,37 (tr, 4H, $J = 6,9$ Hz, $2 \times \text{N}-\text{CH}_2$), 3,38 (tr, 4H, $J = 6,6$ Hz, $2 \times \text{Br}-\text{CH}_2$), 1,98–1,79 (m, 8H, $2 \times \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2$), $2 \times \text{B}-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,54–1,41 (m, 8H, $2 \times \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

MS (APCI⁺, 20 V): 658,5 (M^+ , 90 %), 660,5 ($[\text{M}+2]^+$, 100 %), 662,5 ($[\text{M}+4]^+$, 84 %).

1-[6-(9-Karbazolil)heksil]-2-fenilindolas (4)



Junginys **4** buvo susintetintas iš junginio **1** (0,9 g; 2,03 mmol) ir 2-fenilindolo (0,55 g; 2,85 mmol) naudojant KOH (0,46 g; 8,2 mmol), TBAHS (0,072 g; 0,21 mmol) ir 50 ml acetono pagal tą pačią metodiką, kaip ir junginys **3**. Reakcija vykdyta tirpiklio virimo temperatūroje

3 val. Medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:10) ir perkristalizuota iš eliuento.

Gauti baltos spalvos kristalai, kurių išeiga 50 % (0,60 g), $T_1 = 107\text{--}108$ °C.

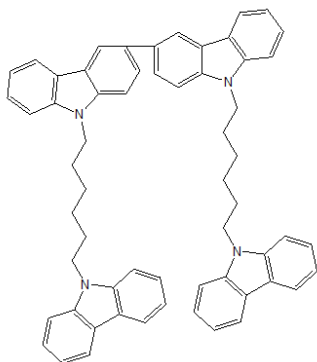
IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3045 (C–H–Ar), 2922, 2851 (C–H–Alifat.), 1626, 1594, 1484, 1460 (C=C–Ar), 1347, 1327 (C–N–Ar), 794, 752 (C–H–Ar).

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 8,09 (d, 2H, Ar), 7,48–7,04 (m, 15H, Ar), 6,49 (s, 1H, Ar), 4,22–4,07 (m, 4H, $2 \times \text{N}-\text{CH}_2$), 1,78–1,59 (m, 4H, $2 \times \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,23–1,38 (m, 4H, $2 \times \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 141,36, 140,36, 137,31, 133,29, 129,44, 128,53, 128,25, 127,94, 125,61, 122,82, 121,55, 120,64, 120,38, 119,81, 118,78, 110,04, 108,60, 102,19, 43,67, 42,80, 29,72, 28,80, 26,76, 26,49.

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 443,6 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100).

9,9'-Di[6-(9-karbazolil)heksil]-[3,3']bikarbazolas (5)



Junginys **5** buvo susintetintas iš junginio **2** (0,9 g; 1,37 mmol) ir 9H-karbazolo (0,69 g; 4,13 mmol) naudojant KOH (0,23 g; 4,1 mmol), TBAHS (0,035 g; 0,1 mmol) ir 60 ml acetono pagal tą pačią metodiką, kaip ir junginys **3**. Medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:7) ir perkristalizuota iš eliuento.

Gauti gelsvos spalvos kristalai, kurių išeiga 53 % (0,6 g), $T_1 = 175\text{--}176$ °C.

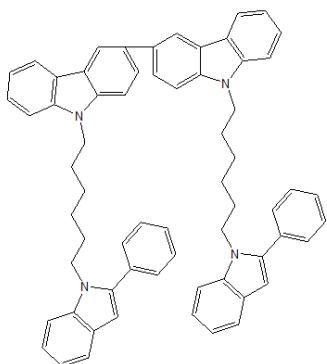
IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3044 (C–H–Ar), 2927, 2855 (C–H–Alifat.), 1626, 1595, 1485, 1455, 1463 (C=C–Ar), 1373, 1343, 1325 (C–N), 750, 721 (C–H–Ar).

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 8,37 (s, 2H, Ar), 8,17 (d, 2H, $J = 7,5$ Hz, Ar), 8,09 (d, 4H, $J = 7,8$ Hz, Ar), 7,77 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, Ar), 7,47–7,19 (m, 20H, Ar), 4,32–4,23 (m, 8H, $4 \times \text{N}-\text{CH}_2$), 1,91–1,79 (m, 8H, $4 \times \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,46–1,38 (m, 8H, $4 \times \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 140,87, 140,41, 139,51, 133,42, 125,74, 125,66, 125,60, 123,44, 123,10, 122,86, 120,52, 120,41, 118,99, 118,86, 118,82, 108,85, 108,76, 108,65, 42,94, 42,84, 28,90, 28,86, 27,10.

MS (APCI⁺, 20 V): 832,2 ($[\text{M}+1]^+$, 100 %).

9,9'-Di[6-(2-fenilindol-1-il)heksil]-[3,3']-bikarbazolas (6)



Junginys **6** buvo susintetintas iš junginio **3** (0,57 g; 0,87 mmol) ir 2-fenilindolo (0,5 g; 2,59 mmol) naudojant KOH (0,145 g, 2,58 mmol), TBAHS (0,022 g, 0,06 mmol) ir 50 ml acetono pagal tą pačią metodiką, kaip ir junginys **3**. Medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:7) ir perkristalizuota iš eliuento.

Gauti gelsvos spalvos kristalai, kurių išeiga 39 % (0,3 g), $T_i = 147\text{--}148$ °C.

IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3044 (C–H–Ar), 2926, 2855 (C–H–Alifat.), 1626, 1595, 1489, 1457

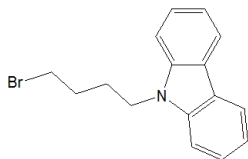
(C=C–Ar), 1387, 1345, 1321 (C–N), 792, 750 (C–H–Ar).

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 8,38 (s, 2H, Ar), 8,17 (d, 2H, $J = 7,5$ Hz, Ar), 7,79 (d, 2H, $J = 8,4$, Ar), 7,63 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, Ar), 7,47–7,09 (m, 24H, Ar), 6,51 (s, 2H, Ar), 4,26 (tr, 4H, $J = 6,9$ Hz, $2 \times \text{N}-\text{CH}_2$), 4,14 (tr, 4H, $J = 6,9$ Hz, $2 \times \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,91–1,39 (m, 16H, $4 \times \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 141,35, 140,83, 139,47, 137,29, 133,40, 133,28, 129,43, 128,52, 128,24, 127,94, 125,69, 125,55, 123,40, 123,05, 121,54, 120,62, 120,47, 119,79, 118,97, 118,81, 110,03, 108,81, 108,71, 102,17, 43,68, 42,93, 29,72, 28,87, 26,78, 26,51.

MS (APCI⁺, 20 V): 883,5 ($[\text{M}+1]^+$, 100 %).

9-(4-Brombutil)karbazolas (7)



Junginys **7** buvo susintetintas iš 9H-karbazolo (7,56 g; 45,2 mmol) ir 1,4-dibrombutano (48,8 g; 226 mmol) naudojant KOH (7,59 g; 135,3 mmol), TBAHS (1,15 g; 3,39 mmol) ir 80 ml acetono pagal tą pačią metodiką, kaip ir junginys **3**. Verdantis reakcijos mišinys maišytas 4 val. Reakcijos eiga buvo stebima plonasluoksnės

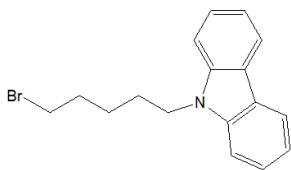
chromatografijos metodu (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:5). Gauta medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:20) ir perkristalizuota iš eliuento.

Gauti baltos spalvos kristalai, kurių išeiga 56 % (7,60 g), $T_1 = 104\text{--}106\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H BMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_6$, δ , m. d.): 8,13 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, Ar), 7,57–7,35 (m, 4H, Ar), 7,30–7,21 (m, 2H, Ar), 4,38 (tr, 2H, $J = 6,9$ Hz, N–CH₂), 3,34 (tr, 2H, $J = 6,6$ Hz, Br–CH₂), 2,15–2,01 (m, 2H, N–CH₂CH₂), 1,99–1,84 (m, 2H, Br–CH₂CH₂).

MS (APCI⁺, 20 V): 303,1 ([M+1]⁺, 100 %).

9-(5-Brompentil)karbazolas (8)



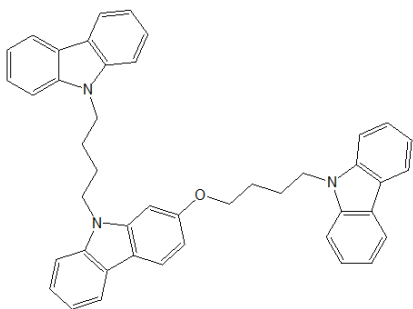
Junginys **8** buvo susintetintas iš 9H-karbazolo (6 g; 35,9 mmol) ir 1,5-dibrompentano (41,25 g; 179,4 mmol) naudojant KOH (6,03 g; 107,5 mmol), TBAHS (0,91 g; 2,68 mmol) ir 70 ml acetono pagal tą pačią metodiką, kaip ir junginys **3**. Verdantis reakcijos mišinys maišytas 3 val. Gauta medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:30) ir perkristalizuota iš eliuento.

Gauti baltos spalvos kristalai, kurių išeiga 58 % (6,5 g), $T_1 = 51\text{--}53\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H BMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_6$, δ , m. d.): 8,10 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, Ar), 7,53–7,35 (m, 4H, Ar), 7,27–7,18 (m, 2H, Ar), 4,32 (tr, 2H, $J = 7,2$ Hz, N–CH₂), 3,35 (tr, 2H, $J = 6,9$ Hz, Br–CH₂), 1,98–1,79 (m, 4H, N–CH₂CH₂ ir Br–CH₂CH₂), 1,60–1,48 (m, 2H, N–CH₂CH₂CH₂).

MS (APCI⁺, 20 V): 317,1 ([M+1]⁺, 100 %).

2-[4-(Karbazol-9-il)butoksi]-9-[4-(karbazol-9-il)butil]karbazolas (9)



Junginys **9** buvo susintetintas iš junginio **7** (1,65 g; 5 mmol) ir 2-hidroksikarbazolo (0,25 g; 1,36 mmol) naudojant KOH (0,23 g; 4,1 mmol), TBAHS (0,035 g; 0,1 mmol) ir 40 ml THF pagal tą pačią metodiką, kaip ir junginys **3**. Verdantis reakcijos mišinys maišytas 2 val. Gauta medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:20) ir perkristalizuota iš eliuento.

Gauti baltos spalvos kristalai, kurių išeiga 61 % (0,52 g), $T_1 = 193\text{--}194\text{ }^\circ\text{C}$.

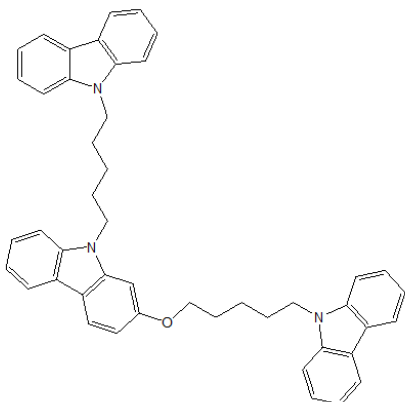
IR (KBr), v, cm^{-1} : 3048 (C–H–Ar), 2934, 2861 (C–H–Alifat.), 1634, 1598, 1484, 1460 (C=C–Ar), 1372, 1350, 1326 (C–N), 1238 (C–O–C), 748, 721 (C–H–Ar).

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 8,15–7,90 (m, 6H, Ar), 7,49–7,15 (m, 16H, Ar), 6,87–6,74 (m, 2H, Ar), 4,45 (tr, 2H, $J = 7,2$ Hz, N- CH_2), 4,25–4,13 (m, 4H, $2 \times \text{N-CH}_2$), 4,01 (tr, 2H, $J = 6,3$ Hz, O- CH_2), 2,21–2,08 (m, 2H, O- CH_2CH_2), 1,99–1,85 (m, 6H, $2 \times \text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ir O- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 158,35, 141,60, 140,48, 140,43, 140,28, 125,69, 124,49, 123,08, 122,92, 122,86, 121,16, 120,44, 120,40, 119,58, 119,08, 118,91, 118,88, 116,97, 108,70, 108,56, 108,36, 107,48, 94,04, 68,07, 42,81, 42,71, 42,69, 27,20, 26,86, 26,65, 26,06.

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 626,32 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

9-[5-(Karbazol-9-il)pentil]-2-[5-(karbazol-9-il)pentiloksi]karbazolas (10)



Junginys **10** buvo susintetintas iš junginio **8** (1,24 g; 3,92 mmol) ir 2-hidroksikarbazolo (0,25 g; 1,36 mmol) naudojant KOH (0,23 g; 4,1 mmol), TBAHS (0,035 g; 0,1 mmol) ir 50 ml THF pagal tą pačią metodiką, kaip ir junginys **3**. Verdantis reakcijos mišinys maišytas 3 val. Gauta medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:15) ir perkristalizuota iš eliuento.

Gauti baltos spalvos kristalai, kurių išeiga 65 % (0,58 g), $T_f = 118$ – 119 °C.

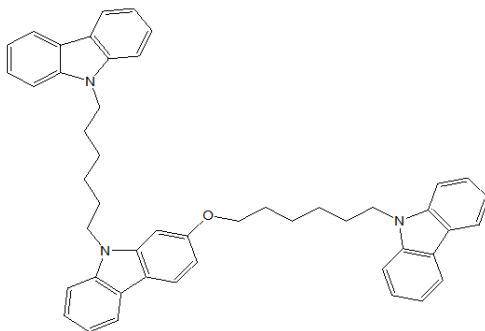
IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3049 (C–H–Ar), 2940, 2863 (C–H–Alifat.), 1627, 1598, 1484, 1459 (C=C–Ar), 1377, 1346, 1326 (C–N), 1228 (C–O–C), 751, 722 (C–H–Ar).

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 8,20–8,14 (m, 3H, Ar), 8,09–7,98 (m, 2H, Ar), 7,59–7,43 (m, 6H, Ar), 7,39–7,27 (m, 7H, Ar), 6,87 (dd, 1H, $J_1 = 2,1$ Hz, $J_2 = 6,6$ Hz, Ar), 6,79 (d, 1H, $J = 1,8$ Hz, Ar), 4,40 (tr, 2H, $J = 7,2$ Hz, N- CH_2), 4,32–4,14 (m, 4H, $2 \times \text{N-CH}_2$), 4,02 (tr, 2H, $J = 6,3$ Hz, O- CH_2), 2,14–1,84 (m, 8H, $3 \times \text{N-CH}_2\text{CH}_2$ ir O- CH_2CH_2), 1,71–1,46 (m, 4H, $2 \times \text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 158,46, 141,69, 140,53, 140,43, 140,37, 125,68, 125,66, 124,39, 123,07, 122,87, 122,83, 121,07, 120,40, 120,38, 119,51, 118,97, 118,84, 118,81, 116,80, 108,66, 108,59, 108,38, 107,52, 93,87, 68,10, 42,99, 42,82, 42,78, 29,33, 28,91, 28,92, 28,73, 25,18, 24,01.

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 654,34 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

9-[6-(Karbazol-9-il)heksil]-2-[6-(karbazol-9-il)heksiloksi]karbazolas (11)



Junginys **11** buvo susintetintas iš junginio **1** (1,8 g; 0,0055 mol) ir 2-hidroksikarbazolo (0,25 g; 1,36 mmol) naudojant KOH (0,23 g; 4,1 mmol), TBAHS (0,035 g; 0,1 mmol) ir 50 ml THF pagal tą pačią metodiką, kaip ir junginys **3**. Verdantis reakcijos mišinys maišytas 2,5 val. Gauta medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje

(eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:30).

Gauta gelsvos spalvos amorfinė medžiaga, kurios išeiga 68 % (0,63 g).

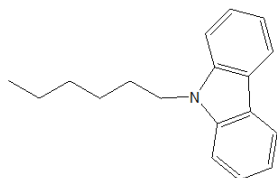
IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3044 (C–H–Ar), 2929, 2855 (C–H–Alifat.), 1625, 1599, 1484, 1463 (C=C–Ar), 1383, 1345, 1325 (C–N), 1230 (C–O–C), 748, 721 (C–H–Ar).

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 8,10–7,85 (m, 6H, Ar), 7,49–7,08 (m, 16H, Ar), 6,81–6,72 (m, 2H, Ar), 4,28 (tr, 2H, $J = 7,2$ Hz, N– CH_2), 4,21–4,08 (m, 4H, 2 \times N– CH_2), 3,97 (tr, 2H, $J = 6,3$ Hz, O– CH_2), 1,93–1,70 (m, 8H, 3 \times N– CH_2CH_2 ir O– CH_2CH_2), 1,50–1,26 (m, 8H, 3 \times N– $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ir O– $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 158,45, 141,73, 140,55, 140,43, 140,34, 125,61, 125,60, 124,31, 123,05, 122,84, 122,80, 121,04, 120,38, 120,36, 119,48, 118,88, 118,76, 116,78, 108,64, 108,57, 108,34, 107,37, 93,96, 68,18, 42,96, 42,83, 42,79, 29,33, 28,96, 28,81, 28,73, 27,13, 27,11, 27,09, 26,02.

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 682,38 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

9-Heksilkarbazolas (12)



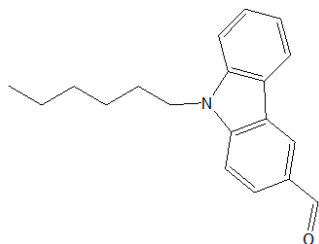
Junginys **12** buvo susintetintas pagal metodiką, aprašytą literatūros šaltinyje¹²⁰.

Gauti baltos spalvos kristalai, kurių išeiga 88 % (5,3 g), $T_1 = 63$ – 64 °C .

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 8,12 (d, 2H, $J = 7,0$ Hz, Ar), 7,50–7,40 (m, 4H, Ar), 7,26–7,21 (m, 2H, Ar), 4,31 (t, 2H, $J = 7,0$ Hz, N– CH_2), 1,90–1,82 (m, 2H, N– CH_2CH_2), 1,34–1,20 (m, 2H, N– $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,40–1,20 (m, 4H, N– $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0,88 (tr, 3H, $J = 3,3$ Hz, CH_3).

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 252,2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

3-Formil-9-heksilkarbazolas (13)



Junginys **13** buvo susintetintas pagal metodiką, aprašytą literatūros šaltinyje¹²⁰.

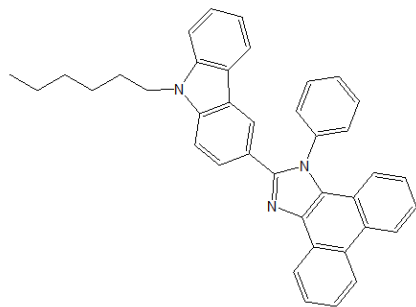
Gauti geltonos spalvos kristalai, kurių išeiga 56 % (3,1 g), $T_1 = 58\text{--}59\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H BMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_6$, δ , m. d.):

10,06 (s, 1H, ArCHO), 8,56 (s, 1H, Ar), 8,11 (dd, 1H, $J_1 = 0,8\text{ Hz}$, $J_2 = 7,6\text{ Hz}$, Ar), 7,97 (dd, 1H, $J_1 = 1,6\text{ Hz}$, $J_2 = 8,4\text{ Hz}$, Ar), 7,54–7,47 (m, 1H, Ar), 7,45–7,39 (m, 2H, Ar), 7,34–7,25 (m, 1H, Ar), 4,28 (tr, 2H, $J = 7,2\text{ Hz}$, N-CH₂), 1,90–1,80 (m, 2H, N-CH₂CH₂), 1,41–1,25 (m, 6H, N-CH₂-CH₂CH₂CH₂CH₂), 0,84 (tr, 3H, $J = 7,2\text{ Hz}$, CH₃).

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 280,2 ([M+H]⁺, 100 %).

2-(9-Heksilkarbazolil-3-il)-1-fenilfenantro[9,10-d]imidazolas (14)



Junginys **13** (1 g; 3,58 mmol), 9,10-fenantrenchinonas (0,82 g; 3,94 mmol), amonio acetatas (1,11 g; 14,40 mmol) ir anilinas (1,67 g; 17,93 mmol) buvo ištirpinti 15 ml acto rūgšties. Reakcija vykdyta 120 °C temperatūroje 2 val. azoto atmosferoje. Reakcijos eiga buvo stebima plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuntas – chloroformas:heksanas = 1:2). Reakcijos mišinys atvėsintas iki kambario temperatūros

ir supiltas į ledinį vandenį. Gautos nuosėdos nufiltruotos, praplautos vandeniu ir ištirpintos chloroforme. Organinė frakcija išdžiovinta į tirpalą pridėjus Na₂SO₄. Tirpalas nufiltruotas, tirpiklis nudistiliuotas. Gauta medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuntas – chloroformas:heksanas = 2:3) ir perkristalizuota iš eliuento.

Gauti geltonos spalvos kristalai, kurių išeiga 62 % (1,2 g), $T_1 = 145\text{--}146\text{ }^\circ\text{C}$.

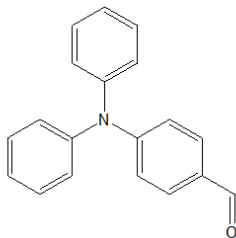
IR, ν , cm^{-1} : 3045 (C–H–Ar), 2925, 2853 (C–H–Alifat.), 1599, 1495, 1454 (C=C–Ar), 1381, 1353, 1238 (C–N), 748, 721 (C–H–Ar).

^1H BMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_6$, δ , m. d.): 8,96 (d, 1H, $J = 8,0\text{ Hz}$, Ar), 8,78 (d, 1H, $J = 8,4\text{ Hz}$, Ar), 8,72 (d, 1H, $J = 8,0\text{ Hz}$, Ar), 8,25 (d, 1H, $J = 1,2\text{ Hz}$, Ar), 7,19 (d, 1H, $J = 8,0\text{ Hz}$, Ar), 7,82–7,72 (m, 2H, Ar), 7,73–7,55 (m, 6H, Ar), 7,56–7,17 (m, 7H, Ar), 4,25 (tr, 2H, $J = 7,2\text{ Hz}$, N-CH₂), 1,90–1,79 (m, 2H, N-CH₂CH₂), 1,39–1,27 (m, 6H, 2×N-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 0,86 (tr, 3H, $J = 6,8\text{ Hz}$, CH₃).

^{13}C BMR (100 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_6$, δ , m. d.): 151,74, 140,82, 138,69, 130,26, 129,32, 127,52, 127,45, 126,38, 126,05, 124,16, 123,10, 122,03, 120,90, 120,49, 119,34, 108,94, 108,56, 43,22, 31,55, 28,93, 26,94, 22,55, 14,02.

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 544,3 ([M+H]⁺, 100 %).

4-(Difenilamino)benzaldehydas (15)



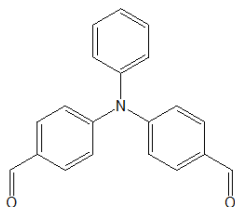
Junginys **15** buvo gautas taikant Vilsmeierio-Haacko formilavimo procedūrą¹²¹. Azoto atmosferoje 0 °C temperatūroje POCl₃ (15,64 g; 101,99 mmol) lėtai sulašintas į sausą DMF (8,95 g; 122,45 mmol). Į susidariusį kompleksą supiltas trifenilaminas (4 g; 16,32 mmol), ištirpinta 60 ml dichlormetano. Reakcijos mišinys maišytas azoto atmosferoje 80 °C temperatūroje 24 val. Reakcijos eiga buvo stebima plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuntas – etilacetatas:heksanas = 1:2). Gautas mišinys sulašintas į ledinį vandenį ir neutralizuotas NaOH iki neutralios terpės, pH = 7–8. Vandeningas mišinys ekstrahuotas chloroformu. Organinė frakcija išdžiovinta į tirpalą pridėjus Na₂SO₄. Tirpalas nufiltruotas, filtratas nudistiliuotas. Gauta medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuntas – etilacetatas:heksanas = 1:3).

Gautas geltonos spalvos produktas, kurio išeiga 87 % (4,5 g), $T_f = 130\text{--}131$ °C.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃-d₆, δ, m. d.): 9,78 (s, 1H, ArCHO), 7,69–7,61 (m, 2H, Ar), 7,35–7,28 (m, 4H, Ar), 7,18–7,11 (m, 6H, Ar), 7,02–6,95 (m, 2H, Ar).

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 274,10 ([M+H]⁺, 100 %).

4,4'-Diformiltrifenilaminas (16)



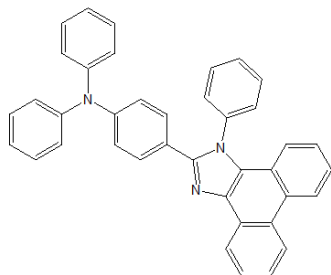
Junginys **16** buvo susintetintas naudojant POCl₃ (15,64 g; 101,99 mmol), sausą DMF (8,95 g; 122,39 mmol), trifenilaminą (2 g; 8,16 mmol) ir 50 ml chloroformo pagal tą pačią metodiką, kaip junginys **15**. Reakcijos mišinys maišytas 48 val. Gauta medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuntas – etilacetatas:heksanas = 1:2).

Gautas geltonos spalvos produktas, kurio išeiga 85 % (2,5 g), $T_f = 139\text{--}140$ °C.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃-d₆, δ, m. d.): 9,82 (s, 2H, 2×ArCHO), 7,73–7,68 (m, 4H, Ar), 7,38–7,27 (m, 2H, Ar), 7,23–7,06 (m, 7H, Ar).

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 302,30 ([M+H]⁺, 100 %).

2-[4-(N,N-Difenilamino)fenil]-1-fenilfenantro[9,10-d]imidazolas (17)



Junginys **17** buvo susintetintas iš junginio **15** (1 g; 3,66 mmol), 9,10-fenantrenchinono (0,83 g; 3,99 mmol), amonio acetato (1,13 g; 14,66 mmol), anilino (1,7 g; 18,25 mmol) ir 20 ml acto rūgšties pagal tą pačią metodiką, kaip ir junginys **14**. Gauta medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje

kolonėlėje (eliuentas – chloroformas:heksanas = 2:3) ir perkristalizuota iš eliuento.

Gauti geltonos spalvos kristalai, kurių išeiga 64 %, ($T_1 = 278\text{--}279\text{ }^\circ\text{C}$).

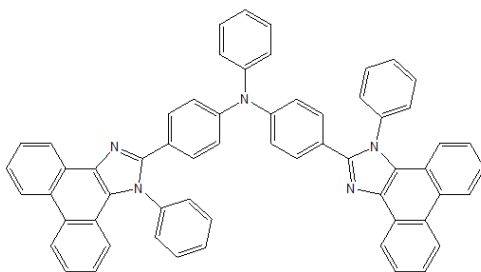
IR, ν , cm^{-1} : 3055 (C–H–Ar), 1588, 1516, 1485, 1468, 1453 (C=C–Ar), 1383, 1330, 1282 (C–N), 840, 748, 720 (C–H–Ar).

^1H BMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_6$, δ , m. d.): 8,87 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, Ar), 8,76 (d, 1H, $J = 8,4$ Hz, Ar), 8,69 (d, 1H, $J = 8,4$ Hz, Ar), 7,78–7,69 (m, 1H, Ar), 7,68–7,40 (m, 9H, Ar), 7,30–7,21 (m, 5H, Ar), 7,16–7,00 (m, 7H, Ar), 6,97–6,89 (m, 2H, Ar).

^{13}C BMR (100 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_6$, δ , m. d.): 150,63, 148,56, 147,15, 138,83, 130,23, 130,23, 129,93, 129,38, 129,22, 129,18, 128,29, 127,90, 127,34, 126,30, 125,69, 125,13, 124,84, 124,13, 123,60, 123,09, 122,94, 121,81, 120,78.

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 538,18 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

Bis[4-(1-fenilfenantro[9,10-d]imidazol-2-il)fenil]-N-fenilaminas (18)



Junginys **18** buvo susintetintas iš junginio **16** (1 g; 3,32 mmol), 9,10-fenantrenchinono (1,52 g; 7,30 mmol), amonio acetato (2,05 g; 26,6 mmol), anilino (3,09 g; 33,18 mmol) ir 20 ml acto rūgšties pagal tą pačią metodiką, kaip ir junginys **14**. Gauta medžiaga silikagelio

chromatografinėje kolonėlėje (eliuentas – chloroformas:heksanas = 1:1) ir perkristalizuota iš eliuento.

Gauti geltonos spalvos kristalai, kurių išeiga 44 % (1,2 g), $T_1 = 310\text{--}311\text{ }^\circ\text{C}$.

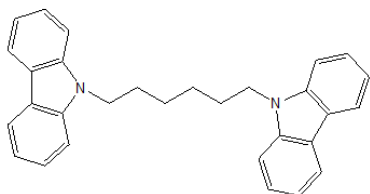
IR, ν , cm^{-1} : 3055 (C–H–Ar), 1599, 1514, 1494, 1469, 1453 (=C–Ar), 1382, 1344, 1286, 1265 (C–N), 833, 760, 740 (C–H–Ar).

^1H BMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_6$, δ , m. d.): 8,87 (d, 2H, $J = 7,6$ Hz, Ar), 8,77 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz, Ar), 8,70 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz, Ar), 7,78–7,71 (m, 2H, Ar), 7,69–7,60 (m, 7H, Ar), 7,58–7,44 (m, 9H, Ar), 7,31–7,23 (m, 6H, Ar), 7,19–7,12 (m, 2H, Ar), 7,11–7,04 (m, 3H, Ar), 6,99–6,93 (m, 4H, Ar).

^{13}C BMR (176 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_6$, δ , m. d.): 149,49, 146,69, 145,57, 137,84, 136,40, 129,23, 128,94, 128,72, 128,46, 128,21, 128,11, 127,26, 127,00, 126,28, 125,28, 124,61, 123,80, 123,10, 122,07, 121,82, 119,77.

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 831,40 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

1,6-Di(9-karbazolil)heksanas (19)



Junginys **19** buvo susintetintas pagal metodiką, aprašytą literatūros šaltinyje¹²².

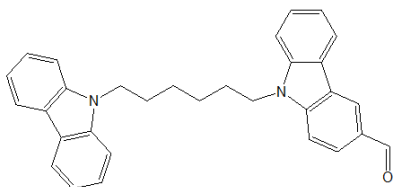
Gauti gelsvi kristalai, kurių išeiga 34 % (10 g), $T_1 = 113\text{--}114\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 8,08 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, Ar), 7,45–7,18 (m, 12H, Ar), 4,23 (tr, 4H, $J = 8,1$ Hz, N- CH_2), 1,88–1,76 (m, 4H, N- CH_2CH_2), 1,28–1,41 (m, 4H, N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 140,39, 125,63, 122,84, 120,39, 118,79, 108,61, 42,81, 28,82, 27,07.

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 417,6 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

3-Formil-9-[(9-karbazolil)heksil]karbazolas (20)



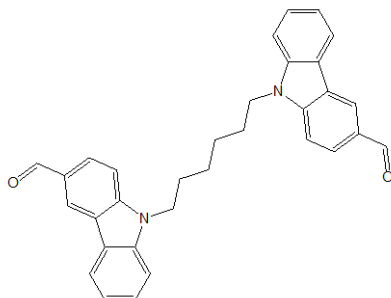
Junginys **20** buvo susintetintas naudojant POCl_3 (4,6 g; 30 mmol), sausą DMF (2,83 g; 38,7 mmol), junginį **19** (2 g; 4,8 mmol) ir 20 ml dichlormetano pagal tą pačią metodiką, kaip ir junginys **15**. Gauta medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:3).

Gautas geltonos spalvos produktas, kurio išeiga 85 % (1,8 g).

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 10,08 (s, 1H, ArCHO), 8,59 (s, 1H, Ar), 8,16–7,94 (m, 4H, Ar), 7,52–7,19 (m, 10H, Ar), 4,26 (tr, 4H, $J = 6,9$ Hz, N- CH_2), 1,88–1,79 (m, 4H, N- CH_2CH_2), 1,41–1,33 (m, 4H, N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 445,2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

1,6-Di(3-formilkarbazol-9-il)heksanas (21)



Junginys **21** buvo susintetintas naudojant POCl_3 (9,2 g; 60 mmol), sausą DMF (6,36 g; 87,02 mmol), junginį **19** (2 g; 4,8 mmol) ir 30 ml chloroformo pagal tą pačią metodiką, kaip ir junginys **15**. Reakcijos mišinys maišytas 48 val. Gauta medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:2).

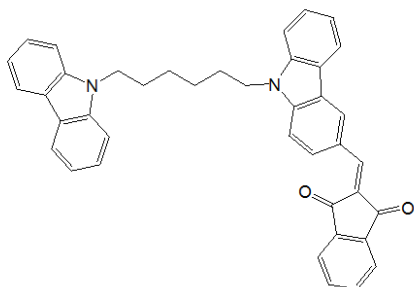
Gautas geltonos spalvos produktas, kurio išeiga 84 % (1,9 g), $T_1 = 157$ – 158 °C.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 10,11 (s, 2H, $2 \times \text{ArCHO}$), 8,62 (s, 2H, Ar), 8,16 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz, Ar), 7,98 (dd, 2H, $J_1 = 1,6$ Hz, $J_2 = 8,4$ Hz, Ar), 7,59–7,42 (m, 2H, Ar), 7,43–7,31 (m, 6H, Ar), 4,30 (tr, 4H, $J = 6,8$ Hz, N- CH_2), 1,91–1,82 (m, 4H, N- CH_2CH_2), 1,43–1,35 (m, 4H, N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 191,71, 143,97, 141,06, 128,59, 127,15, 126,74, 124,02, 123,07, 122,99, 120,80, 120,39, 109,26, 108,82, 43,15, 28,78, 27,03.

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 473,2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %)

3-(1,3-Dioksoindan-2-ilmetilen)-9-[(karbazol-9-il)heksil]karbazolas (22)



Junginys **20** (1 g; 2,25 mmol) ir 1,3-indandionas (0,6 g; 4,1 mmol) buvo ištirpinti 15 ml 1,4-dioksano. Reakcijos mišinys maišytas azoto atmosferoje kambario temperatūroje 24 val. Reakcijos eiga buvo stebima plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuntas – etilacetatas:heksanas = 1:5). Reakcijos mišinys supiltas į ledinį vandenį ir neutralizuotas CH₃COONa iki neutralios

terpės, pH = 6–8. Gautas produktas nufiltruotas, gautos nuosėdos praplautos etanoliumi ir ištirpintos chloroforme. Organinė frakcija išdžiovinta į tirpalą pridėjus Na₂SO₄. Tirpalas nufiltruotas, filtratas nudistiliuotas. Gauta medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuntas – etilacetatas:heksanas = 1:10) ir perkristalizuota iš heksano.

Gauti geltonos spalvos kristalai, kurių išeiga 54 % (0,7 g), $T_1 = 184\text{--}185\text{ }^\circ\text{C}$.

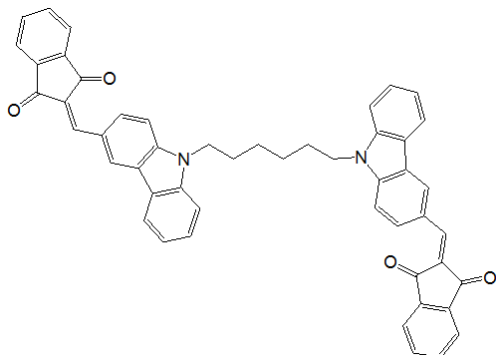
IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3066 (C–H–Ar), 2929, 2857 (C–H–Alifat.), 1719, 1679 (C=O), 1592, 1568, 1549, 1493, 1466 (C=C–Ar), 1373, 1345, 1325 (C–N), 752, 735 (C–H–Ar).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃-d₆, δ , m. d.): 9,44 (s, 1H, CH), 8,59 (dd, 1H, $J_1 = 1,6\text{ Hz}$, $J_2 = 8,8\text{ Hz}$, Ar), 8,24–8,15 (m, 1H, Ar), 8,11–7,92 (m, 5H, Ar), 7,81–7,71 (m, 2H, Ar), 7,48–7,27 (m, 8H, Ar), 7,22–7,16 (m, 3H, Ar), 4,23 (tr, 4H, $J = 6,8\text{ Hz}$, 2×NCH₂), 1,88–1,73 (m, 4H, 2×NCH₂CH₂), 1,40–1,29 (m, 4H, 2×NCH₂CH₂CH₂).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃-d₆, δ , m. d.): 191,26, 189,81, 148,82, 143,65, 142,45, 141,03, 140,36, 139,37, 134,89, 134,64, 133,40, 128,70, 136,71, 125,63, 125,57, 124,94, 123,60, 123,23, 122,92, 122,91, 122,82, 121,05, 120,63, 120,39, 118,82, 109,32, 108,87, 108,57, 43,17, 42,80, 28,82, 28,78, 27,05, 27,01.

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 573,3 ([M+H]⁺, 100 %).

1,6-Di[[3-(1,3-dioksoindan-2-ilmetilen)]karbazol-9-il]heksanas (23)



Junginys **23** buvo susintetintas iš junginio **21** (1 g; 2,12 mmol), 1,3-indandiono (0,9 g; 3,3 mmol) ir 25 ml etanolio pagal tą pačią metodiką, kaip ir junginys **22**. Reakcijos mišinys maišytas 36 val. Gauta medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuntas – etilacetatas:heksanas = 1:5) ir perkristalizuota iš eliuento.

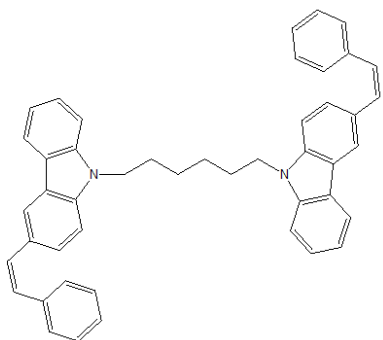
Gauti geltonos spalvos kristalai, kurių išeiga 52 % (0,8 g), $T_f = 270\text{--}271\text{ }^\circ\text{C}$.

IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3052 (C–H–Ar), 2932, 2859 (C–H–Alifat.), 1719, 1678 (C=O), 1595, 1572, 1557, 1497, 1474 (C=C–Ar), 1390, 1349, 1328 (C–N), 748, 735 (C–H–Ar).

^1H BMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_6$, δ , m. d.): 9,38 (s, 2H, $2\times\text{CH}$), 8,57 (dd, 2H, $J_1 = 1,4\text{ Hz}$, $J_2 = 9,0\text{ Hz}$, Ar), 8,06–8,01 (m, 2H, Ar), 7,97–7,89 (m, 4H, Ar), 7,76–7,67 (m, 4H, Ar), 7,45–7,39 (m, 2H, Ar), 7,33–7,25 (m, 6H, Ar), 4,22 (tr, 4H, $J = 7,0\text{ Hz}$, $2\times\text{N-CH}_2$), 1,82–1,75 (m, 4H, $2\times\text{N-CH}_2\text{CH}_2$), 1,34–1,29 (m, 4H, $2\times\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 751,4 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

1,6-Di[3-(2-fenilvinil)karbazol-9-il]heksanas (24)



Azoto atmosferoje $0\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje *t*-BuOK (1,6 g; 14,4 mmol) ir 20 ml sauso THF maišyti 15 min. Tada lėtai sulašintas dietilbenzilfosfonatas (1,33 g; 5,8 mmol). Po 20 min. į susidariusį kompleksą supiltas junginys **21** (1,1 g; 2,3 mmol). Reakcijos mišinys maišytas kambario temperatūroje 2 val. Reakcijos pabaiga nustatyta plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:5).

Gautas mišinys sulašintas į ledinį vandenį ir neutralizuotas CH_3COONa iki neutralios terpės, $\text{pH} = 7\text{--}8$. Vandeninis mišinys ekstrahuotas chloroformu. Organinė frakcija išdžiovinta į tirpalą pridėjus Na_2SO_4 . Tirpalas nufiltruotas, filtratas nudistiliuotas. Gauta medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:7) ir perkristalizuota iš eliuento.

Gauti baltos spalvos kristalai, kurių išeiga 32 % (0,5 g), $T_f = 195\text{--}196\text{ }^\circ\text{C}$.

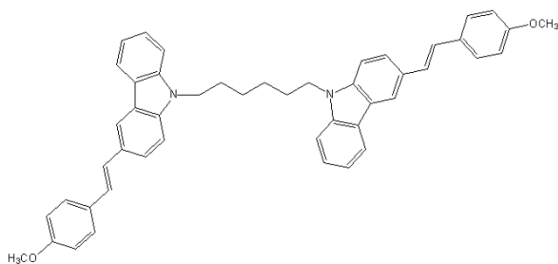
IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3024 (C–H–Ar), 2930, 2854 (C–H–Alifat.), 1626, 1592, 1489, 1467 (C=C–Ar), 1384, 1330, 1241 (C–N), 961 (CH=CH *trans*), 802, 749 (C–H–Ar), 692 (CH=CH *cis*).

^1H BMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_6$, δ , m. d.): 8,15 (s, 2H, Ar), 8,05 (d, 2H, Ar), 7,55 (dd, 2H, $J_1 = 1,6\text{ Hz}$, $J_2 = 8,8\text{ Hz}$, Ar), 7,48 (d, 4H, Ar), 7,44–7,33 (m, 3H, Ar), 7,32–7,21 (m, 9H, Ar), 7,18–7,05 (m, 5H, Ar, CH=CH *trans*), 6,75–6,47 (m, 1H, CH=CH *cis*), 4,16 (tr, 4H, $J = 6,8\text{ Hz}$, $2\times\text{N-CH}_2$), 1,80–1,71 (m, 4H, $2\times\text{N-CH}_2\text{CH}_2$), 1,33–1,27 (m, 4H, $2\times\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

^{13}C BMR (100 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_6$, δ , m. d.): 140,70, 140,10, 137,88, 129,53, 128,58, 128,01, 126,93, 126,15, 126,00, 125,75, 124,40, 123,11, 122,79, 120,38, 118,98, 118,59, 108,72, 42,80, 28,70, 26,89.

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 619,4 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

1,6-Di{3-[2-(4-metoksifenil)vinil]karbazol-9-il}heksanas (25)



Junginys **25** buvo susintetintas naudojant *t*-BuOK (1,6 g; 14,4 mmol), 15 ml sauso THF, dietil-4-metoksibenzilfosfonatą (1,5 g; 5,8 mmol) ir junginį **21** (1,1 g; 2,3 mmol) pagal tą pačią metodiką, kaip ir junginys **24**. Gauta medžiaga gryninta silikagelio

chromatografinėje kolonėlėje (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:5).

Gauta baltos spalvos amorfinė medžiaga, kurios išeiga 31 % (0,45 g).

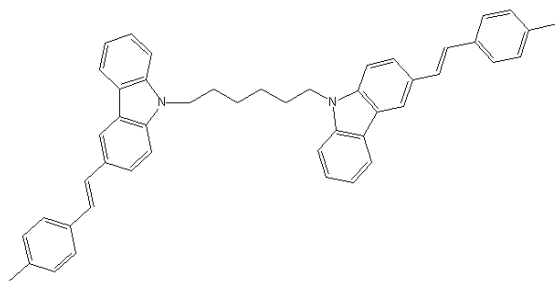
IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3033 (C–H–Ar), 2933, 2856, 2835 (C–H–Alifat.), 1603, 1509, 1485, 1466 (C=C–Ar), 1347, 1295, 1241 (C–N), 965 (CH=CH *trans*), 815, 750 (C–H–Ar).

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 -*d*₆, δ , m. d.): 8,19 (s, 2H, Ar), 8,11 (d, 2H, Ar), 7,59 (dd, 2H, $J_1 = 1,6$ Hz, $J_2 = 8,4$ Hz, Ar), 7,51–7,34 (m, 6H, Ar), 7,35–7,29 (m, 3H, Ar), 7,24–7,05 (m, 7H, Ar, 2×CH=CH *trans*), 6,95–6,87 (m 4H, Ar), 4,23 (tr, 4H, $J = 6,8$ Hz, 2×N–CH₂), 3,57 (s, 6H, 2×CH₃), 1,86–1,78 (m, 4H, 2×N–CH₂CH₂), 1,40–1,33 (m, 4H, 2×N–CH₂CH₂CH₂).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3 -*d*₆, δ , m. d.): 158,90, 140,77, 139,99, 130,84, 128,93, 127,60, 127,39, 125,77, 125,68, 124,32, 123,19, 122,91, 120,45, 118,99, 118,31, 114,15, 108,78, 55,34, 42,86, 28,78, 26,96.

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 681,4 ([M+H]⁺, 100 %).

1,6-Di{3-[2-(4-metilfenil)vinil]karbazol-9-il}heksanas (26)



Junginys **26** buvo susintetintas naudojant *t*-BuOK (1,6 g; 14,4 mmol), 15 ml sauso THF, dietil-4-metilbenzilfosfonatą (1,41 g; 5,8 mmol) ir junginį **21** (1,1 g; 2,3 mmol) pagal tą pačią metodiką, kaip ir junginys **24**. Gauta medžiaga gryninta silikagelio chromatografinėje

kolonėlėje (eliuentas – etilacetatas:heksanas = 1:7) ir perkristalizuota iš eliuento.

Gauti geltonos spalvos kristalai, kurių išeiga 27 % (0,4 g), $T_1 = 173$ – 174 °C.

IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3025 (C–H–Ar), 2930, 2854 (C–H–Alifat.), 1624, 1596, 1513, 1467 (C=C–Ar), 1376, 1338 (C–N), 967 (CH=CH *trans*), 812, 747 (C–H–Ar).

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 -*d*₆, δ , m. d.): 8,19 (s, 2H, Ar), 8,09 (d, 2H, Ar), 7,58 (dd, 2H, $J_1 = 1,2$ Hz, $J_2 = 8,8$ Hz, Ar), 7,47–7,39 (m, 6H, Ar), 7,32–7,24 (m, 4H, Ar), 7,23–7,20 (m, 4H, Ar), 7,19–7,07 (m, 6H, Ar, 2×CH=CH *trans*), 4,19 (tr,

4H, $J = 7,2$ Hz, $2 \times \text{N-CH}_2$), 2,36 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 1,84–1,74 (m, 4H, $2 \times \text{N-CH}_2\text{CH}_2$), 1,38–1,30 (m, 4H, $2 \times \text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3 - d_6 , δ , m. d.): 140,77, 140,08, 136,82, 135,19, 129,39, 128,77, 128,64, 126,15, 126,05, 125,79, 124,41, 123,19, 122,90, 120,46, 119,02, 118,51, 108,78, 42,89, 28,80, 26,99, 21,26.

MS (APCI⁺, 20 V), m/z (%): 647,4 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

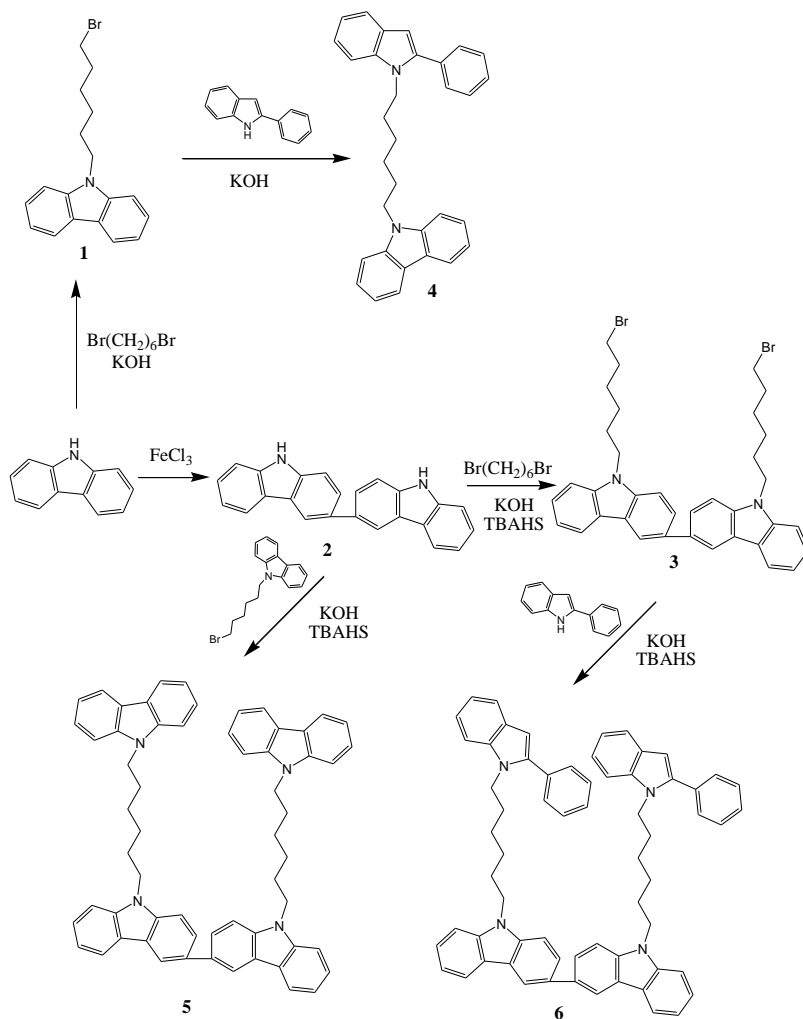
3. TYRIMŲ REZULTATAI

3.1. Karbazolil- ir fenilindolilfragmentus turinčių junginių sintezė ir charakterizavimas

Naujos matricų medžiagos yra plačiai sintetamos ir tiriamas jų panaudojimas elektrofosforescuojančiuose prietaisuose^{9, 123}. Labai svarbu, jog matricos tripletinės būsenos energija būtų didesnė už tripletinio emiterio, kad būtų išvengta energijos perdavos iš emiterio atgal į matricą^{21, 124}. Dėl šios priežasties matricų panaudojimas mėlyną šviesą skleidžiančiuose prietaisuose ribotas. Yra žinoma, kad karbazolo fragmentus turinčios matricos pasižymi gana didele tripletinės būsenos energija ir tinkamomis krūvio pernašos savybėmis^{22, 93}, todėl šios darbo dalies tikslas buvo susintetinti naujus karbazolil- ir fenilindolilfragmentus turinčius junginius, kuriuos būtų galima panaudoti kaip matricas elektrofosforescuojančiuose prietaisuose.

Karbazolil- ir fenilindolilfragmentus turintys junginiai buvo susintetinti kelių stadijų metu, kaip parodyta 3.1 schemeje. 9-(6-Bromheksil)karbazolas (**1**) buvo gautas komerciniam 9H-karbazolui reaguojant su 1,6-dibromheksano pertekliumi pagal metodiką, kuri aprašyta literatūroje¹¹⁸. Susintetintam junginiui **1** reaguojant su 2-fenilindolu šarminėje terpėje acetone, buvo gauta mažos molekulinės masės medžiaga **4**.

9H,9'H-[3,3']Bikarbazolas (**2**) buvo gautas cheminės oksidacijos metu 9H-karbazolą veikiant FeCl₃ chloroforme¹¹⁹. Gautajam junginiui **2** reaguojant su 1,6-dibromheksano pertekliumi šarminėje terpėje ir naudojant tarpfazinį katalizatorių TBAHS, buvo susintetintas 9,9'-di(6-bromheksil)[3,3']bikarbazolas (**3**); šis buvo panaudotas gaminant medžiagą **6**. Junginiui **3** reaguojant su 2-fenilindolo pertekliumi šarminėje terpėje ir naudojant TBAHS katalizatorių, buvo gautas junginys **6**. 9H,9'H-[3,3']Bikarbazolui (**2**) reaguojant su 9-(6-bromheksil)karbazolo pertekliumi šarminėje terpėje ir naudojant TBAHS katalizatorių, buvo gautas tikslinis junginys **5**.

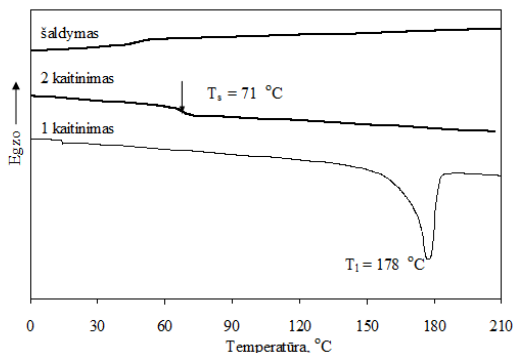


3.1 schema. Karbazolil- ir fenilindolilfragmentus turinčių darinių sintezė

Naujų susintetintų darinių struktūros buvo patvirtintos ^1H BMR, ^{13}C BMR, IR ir masių spektroskopijos metodais. Susintetinti junginiai buvo tirpūs įprastuose organiniuose tirpikliuose: acetone, chloroforme ar THF, kambario temperatūroje. Skaidrios, plonos šių medžiagų plėvelės gali būti suformuojamos liejimo iš tirpalų būdu.

DSK metodu buvo nustatyti junginių **4–6** terminiai virsmai. Visi šie junginiai buvo gauti kaip kristalinės medžiagos, iškristalinus jas iš tirpalų. Tačiau šie junginiai taip pat sudaro molekulinis stiklus, kai jų išlydyti bandiniai yra greitai ataušinami. Junginio **5** DSK termogramos pavaizduotos 3.1.1 pav. Kai kristalinis bandinys buvo kaitinamas, lydymosi endoterminė smailė buvo užfiksuota esant $178\text{ }^\circ\text{C}$. Kai išlydytas junginys buvo atšaldytas ir dar kartą kaitinamas, buvo užfiksuotas virsmas

iš stikliškosios būsenos į skystąją būseną 71 °C temperatūroje. Toliau kaitinant kristalizacijos ar lydymosi signalų nebuvo pastebėta.



3.1.1 pav. Junginio **5** DSK kreivės, kaitinimo greitis 10 °C/min

Medžiagos **4** ir **6** pasižymėjo analogiška elgsena DSK eksperimentų metu. Gauti duomenys pateikti 3.1.1 lent.

3.1.1 lentelė. Karbazolil- ir fenilindolilfragmentus turinčių junginių **4–6** charakteristikos

Junginys	T_s^a , (°C)	T_p^a , (°C)	I_p^b , (eV)	E_T^c , (eV)
4	31	114	5,95	2,61
5	71	178	5,75	2,81
6	64	152	5,75	2,60

^a – nustatyta DSK metodu (kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ aplinkoje); ^b – nustatytas elektronų fotoemisijos ore metodu; ^c – nustatyta iš fosforescencijos pirmojo maksimumo, esant 77 K temperatūrai (10⁻⁵ mol/l THF tirpalas).

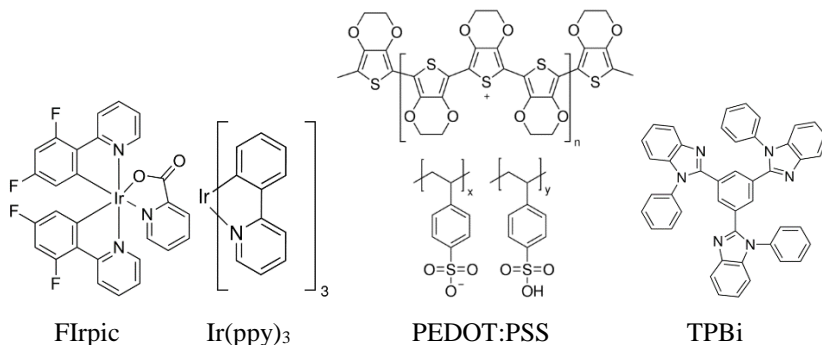
Iš 3.1.1 lent. pateiktų duomenų matoma, kad kai junginys **4** buvo kaitinamas pirmą kartą, lydymosi endoterminė smailė buvo užfiksuota esant 114 °C temperatūrai. Kai išlydytas junginio **4** bandinys buvo atšaldytas ir dar kartą kaitinamas, buvo užfiksuotas virsmas iš stikliškosios būsenos į skystąją būseną 31 °C temperatūroje. Kristalinis junginys **6** pirmojo kaitinimo metu lydėsi 152 °C temperatūroje ir sudarė molekulinį stiklą 64 °C temperatūroje, kai jo išlydytas bandinys buvo aušinamas.

Susintetintų junginių plonų amorfinių sluoksnių I_p buvo nustatyti elektronų fotoemisijos ore metodu. Gautos vertės pateiktos 3.1.1 lent. Junginio **4** sluoksnio I_p vertė siekė 5,95 eV. Junginių **5** ir **6** I_p vertės buvo mažesnės, apie 5,75 eV. Kaip ir buvo tikėtasi, junginio **4** sluoksnio I_p buvo panašus į kitų junginių, turinčių nepakeistus karbazolo ar indolo fragmentus ($I_p > 5,9$ eV)^{125, 126}.

Susintetintų junginių **4–6** tripletinės būsenos energijos vertės (3.1.1 lent.) buvo nustatytos iš pirmųjų maksimumų, užfiksuotų fosforescencijos spektre, kurie atitinkamai lygūs 474 nm, 440 nm ir 476 nm. Jos svyravo nuo 2,6 iki 2,81 eV. Didžiausia E_T pasižymėjo junginys **5**, savo struktūroje turintis tik karbazolilfragmentus.

Susintetintus junginius **4–6**, turinčius elektroniškai izoliuotus karbazolo bei fenilindolo fragmentus ir gana dideles E_T vertes, buvo nuspręsta panaudoti kaip matricas žalia ir mėlyna šviesa fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose, kurių struktūrose pasirinkta panaudoti žalią šviesą skleidžiantį tripletinį emiterį $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ arba mėlyną šviesą skleidžiantį tripletinį emiterį Flrpic . Susintetintų matricų tripletinės būsenos energija buvo didesnė nei emiterių arba panaši (Flrpic : $E_T = 2,67 \text{ eV}^{89, 127}$; $\text{Ir}(\text{ppy})_3$: $E_T = 2,57 \text{ eV}^{128, 129}$). Be to, matricos sudarė plonus amorfinius sluoksnius, o jų I_p vertės (5,75–5,95 eV) buvo tinkamos, kad šias medžiagas būtų galima panaudoti organiniuose šviesos dioduose.

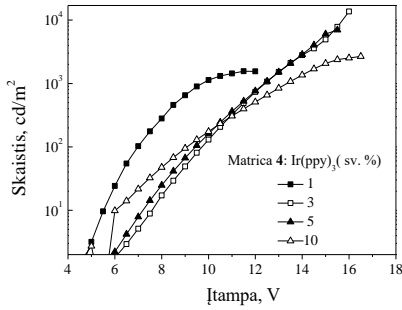
Medžiagų, naudojamų prietaisams formuoti, grafinės formulės pavaizduotos 3.1.2 pav.



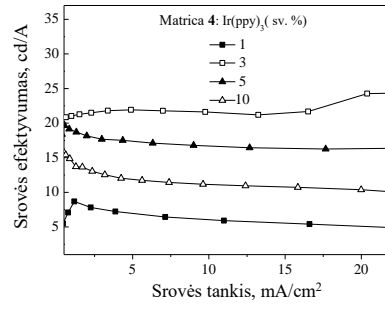
3.1.2 pav. Tripletiniai emiteriai ir pagalbinės medžiagos, naudojamos krūvininkų pernašai palengvinti

Prietaisai buvo formuojami ant stiklinio pagrindo, padengto ITO sluoksniu, kuris yra prietaiso anodas. Kaip katodas naudotas Al sluoksniu. Prietaiso struktūra buvo ITO/(PEDOT:PSS) (~30 nm)/matrica **4**, **5** arba **6** su $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ arba $\text{Flrpic}/\text{TPBi}$ (30 nm)/LiF (0,5 nm)/Al (150 nm). Plonas PEDOT:PSS medžiagų mišinio sluoksnis naudotas teigiamųjų krūvininkų injekcijai palengvinti¹³⁰. Šviesos diodo EML (~40 nm) sudarė matrica **4**, **5** arba **6** su joje disperguotu mėlyną šviesą skleidžiančiu Flrpic emiteriu arba žalią šviesą skleidžiančiu $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ emiteriu. Suformuotuose prietaisuose TPBi sluoksnis buvo naudojamas elektronų pernašai į EML palengvinti, o LiF sluoksnis – elektronų injekcijai palengvinti¹³¹. PEDOT:PSS ir EML buvo formuojami liejimo iš tirpalų būdu. TPBi ir LiF sluoksniai, taip pat Al katodas buvo formuojami užgarinimo būdu, esant $1 \cdot 10^{-5}$ torr vakuumui.

Mažos molekulinės masės matrica **4** pradžioje buvo naudojama prietaisuose su žalią šviesą skleidžiančiu $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ emiteriu, kurio disperguojamas kiekis į matricą svyravo nuo 1 iki 10 sv. %. Nustatyta, kad suformuotuose organiniuose šviesos dioduose energijos ir krūvininkų pernaša iš matricos į emiterį yra pakankamai efektyvi dėl subalansuotos skylių ir elektronų injekcijos į EML. 3.1.3 pav. pateiktos gautos prietaisų charakteristikos.



a)

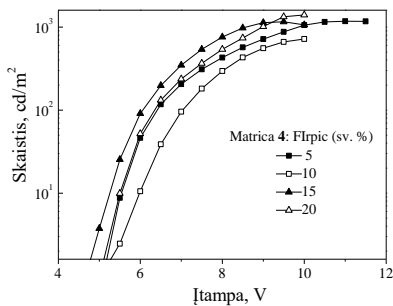


b)

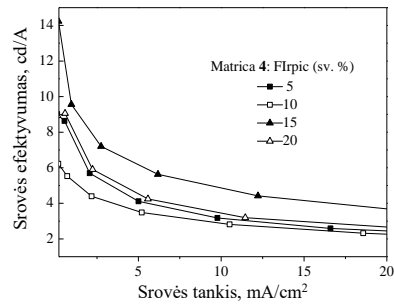
3.1.3 pav. Organinio šviesos diodo su matricoje **4** disperguotu Ir(ppy)₃ emiteriu charakteristikos

Šiuose organiniuose šviesos dioduose išmatuota 5–6 V įsijungimo įtampa (3.1.3 pav., a), srovės efektyvumas siekė nuo 8,5 iki 23 cd/A (3.1.3 pav., b), o maksimalusis skaitis buvo nuo 2670 iki 13 660 cd/m². Žalios šviesos prietaise, turinčiame 3 % Ir(ppy)₃, pasiektas geriausias srovės efektyvumas buvo lygus 20,9 cd/A, o energinis efektyvumas – 6,8 lm/W, esant 100 cd/m² skaisčiui. Esant 1000 cd/m² skaisčiui, kuris reikalingas apšvietimo prietaisuose, šis organinis šviesos diodas taip pat pasižymėjo geriausiomis charakteristikomis iš visų prietaisų: maksimalusis srovės efektyvumas buvo apie 21,9 cd/A, o energinis efektyvumas – apie 5,6 lm/W.

Taip pat buvo tiriamas junginio **4**, kaip matricos, efektyvumas mėlynos šviesos prietaisuose. Keturi fosforescuojantys organiniai šviesos diodai buvo sudaryti naudojant mėlyną šviesą skleidžiantį emiterį Flrpic, kurio kiekis matricoje svyravo nuo 5 iki 20 sv. %. Prietaisų skaisčio priklausomybė nuo įtampos parodyta 3.1.4 pav. a dalyje, o srovės efektyvumo priklausomybė nuo srovės tankio pateikta 3.1.4 pav. b dalyje.



a)



b)

3.1.4 pav. Organinio šviesos diodo su matricoje **4** disperguotu Flrpic emiteriu charakteristikos

Šiuose organiniuose šviesos dioduose buvo išmatuota 4,9–5,5 V įsijungimo įtampa (3.1.4 pav., a), maksimalusis srovės efektyvumas siekė nuo 6 iki 14,2 cd/A (3.1.4 pav., b), o maksimalusis skaitis buvo 720–1400 cd/m². Prietaise, kuriame buvo naudojama 15 sv. % emiterio FIrpic, nustatytos geriausios charakteristikos: nedidelė ~5 V įsijungimo įtampa, 14,2 cd/A maksimalusis srovės efektyvumas ir 1160 cd/m² maksimalusis skaitis. Esant 100 cd/m² skaisčiui, šio prietaiso srovės efektyvumas buvo apie 9,4 cd/A, o energinis efektyvumas – apie 4 lm/W.

Junginiai **5** ir **6** taip pat buvo panaudoti kaip šviesos diodų matricos žalia šviesa fosforescuojančiuose prietaisuose, keičiant Ir(ppy)₃ emiterio kiekį nuo 1 iki 10 sv. %. 3.1.2 lent. pateiktos šių prietaisų charakteristikos.

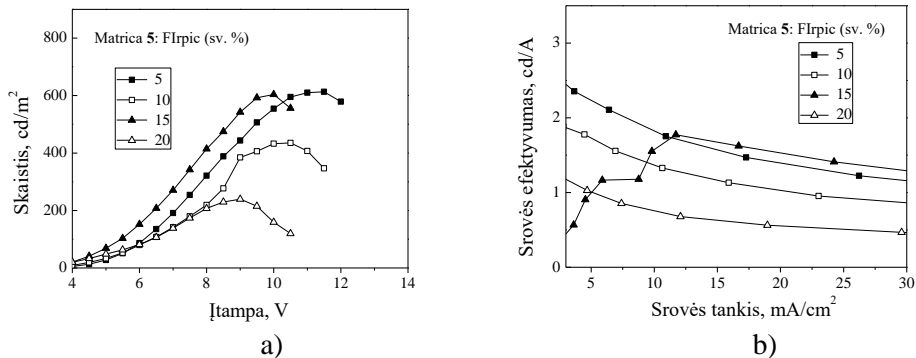
3.1.2 lentelė. Organinių šviesos diodų su medžiagų **5** arba **6** matricomis ir Ir(ppy)₃ emiteriu charakteristikos

Matrica	Ir(ppy) ₃ (sv. %)	Įsijungimo įtampa @ 10 cd/m ² (V)	Energinis efektyvumas (lm/W)	Srovės efektyvumas (cd/A)	CIE spalvotumo koordinatės (x, y)	Maksimalusis skaitis (cd/m ²)
6	1	4,4	2,7 / --	5,9 / --	(0,30; 0,60) / --	399
	3	3,6	6,1 / --	9,9 / --	(0,30; 0,62) / --	703
	5	3,5	5,5 / --	8,7 / --	(0,31; 0,62) / --	860
	10	4,7	0,3 / --	0,7 / --	(0,28; 0,56) / --	230
5	1	3,1	7,9 / 0,8	10,3 / 2,3	(0,30; 0,62) / (0,25; 0,66)	1148
	3	3,2	5,2 / --	7,3 / --	(0,23; 0,59) / --	820
	5	3,0	14,5 / 4,2	16,8 / 8,2	(0,31; 0,62) / (0,30; 0,62)	2548
	10	3,0	16,4 / 2,9	19,8 / 6,4	(0,30; 0,62) / (0,29; 0,60)	2236

Iš 3.1.2 lent. duomenų matyti, kad apskaičiuotos prietaisų su junginiais **5** ir **6** spalvotumo koordinatės yra artimos (0,30; 0,60) ir atitinka žalią spalvotumo diagramos dalį. Prietaisai, kurių sudėtyje kaip emiterio matrica naudotas junginys **5**, pasižymėjo geresnėmis charakteristikomis nei šviesos diodai, kuriuose kaip matrica naudotas junginys **6**. Prietaisai su junginiu **5** pasižymėjo gerokai mažesne – apie 3,1–3,2 V – įsijungimo įtampa, energinis efektyvumas siekė nuo 5,2 iki 16,4 lm/W, o srovės efektyvumas buvo 7,3–19,8 cd/A, esant 100 cd/m² skaisčiui. Prietaisas, turintis 5 sv. % Ir(ppy)₃, pasiekė ~8,2 cd/A geriausią srovės efektyvumą ir 4,2 lm/W energinį efektyvumą, esant 1000 cd/m² skaisčiui, kuris reikalingas apšvietimo prietaisuose. Maksimalus pasiektas šio prietaiso skaitis viršijo 2500 cd/m².

Matoma, kad fenilindolilfragmentus turinčios medžiagos pasižymi mažesne tripletinės būsenos energija. Dėl šios priežasties gali vykti atvirkštinis energijos perdavimas iš emiterio atgal į matricą. O matrica **5**, kuri turi tik karbazolilfragmentus ir kurios E_T didžiausia, geresnėmis charakteristikomis pasižymėjo analogiškuose organinių šviesos diodų prietaisuose.

Nustačius tokias charakteristikas, junginio **5** matrica, kuri pasižymėjo geresnėmis savybėmis nei junginio **6** matrica, buvo išbandyta ir mėlynos šviesos prietaisuose naudojant mėlyną šviesą sklaidžiantį emiterį Flrpic. Kad būtų optimizuota emiterio koncentracija, jo kiekis buvo didinamas nuo 5 iki 20 sv. %. 3.1.5 pav. *a* dalyje pateiktos skaisčio priklausomybės nuo įtampos, o 3.1.5 pav. *b* dalyje – srovės efektyvumo priklausomybės nuo srovės tankio charakteristikos.



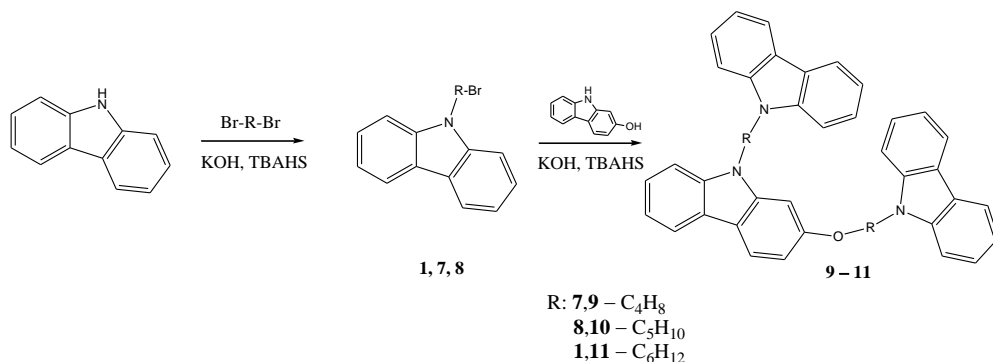
3.1.5 pav. Organinio šviesos diodo su medžiagos **5** matrica ir Flrpic emiteriu charakteristikos

Nustatyta, kad mėlynos šviesos prietaisas su 15 sv. % emiterio matricoje pasižymėjo geriausiomis charakteristikomis: srovės efektyvumas siekė 1,8 cd/A, o šviesos efektyvumas – 1,1 lm/W, esant 100 cd/m² skaisčiui. Prietaiso maksimalusis skaistis viršijo 620 cd/m². Pažymėtina, kad šie rezultatai buvo gauti neoptimizuotuose prietaisuose ir įprastomis laboratorijos sąlygomis. Prietaisų efektyvumas gali būti padidintas optimizavus sluoksnių storį ir formavimo procesą¹³².

3.2. Šakotų darinių, turinčių elektroniškai izoliuotus karbazolilfragmentus, sintezė ir charakterizavimas

Junginiai, turintys elektroniškai izoliuotus karbazolo fragmentus, pasižymi didele tripletinės būsenos energija ir plačiai naudojami kaip matricos fosforescuojančiuose OLED'uose^{14, 133, 134}. Be to, tokių junginių sluoksniai dažniausiai yra lengvai formuojami pigiais liejimo iš tirpalų būdais. Mokslinėje literatūroje jau yra paskelbta nemažai šakotų junginių, kurie pasižymėjo puikiomis charakteristikomis panaudojus juos OLED'uose^{2, 135}.

Šios darbo dalies tikslas buvo susintetinti naujus šakotos struktūros elektroniškai izoliuotus karbazolilfragmentus turinčius junginius, kuriuos planuota panaudoti kaip matricas elektrofosforescuojančiuose prietaisuose. Šių junginių **9–11** sintezė pavaizduota 3.2 schemeje.



3.2 schema. Karbazolilfragmentus turinčių junginių 9–11 sintezė

Pradinės medžiagos **1**, **7** ir **8** šiai sintezei buvo gautos šarminėje terpėje vykstant alkilavimo reakcijoms tarp 9H-karbazolo ir atitinkamai 1,4-dibrombutano, 1,5-dibrompentano arba 1,6-dibromheksano, naudojant dibromalkano perteklių. Reakcijos buvo vykdomos naudojant TBAHS tarpfazinį katalizatorių acetone. Antroje sintezės stadijoje, vykstant alkilavimo reakcijoms šarminėje terpėje ir naudojant TBAHS katalizatorių, 2-hidroksikarbazolas reagavo su prieš tai gautais junginiais **1**, **7** ir **8**, panaudojus jų perteklių. Reakcijų metu buvo gauti tiksliniai šakoti junginiai **9–11**, turintys elektroniškai izoliuotus chromoforus. Susintetintų junginių struktūros buvo patvirtintos ¹H BMR, ¹³C BMR, IR ir masių spektroskopijos metodais. Susintetinti junginiai buvo tirpūs įprastuose organiniuose tirpikliuose: acetone, chloroforme ar THF, kambario temperatūroje.

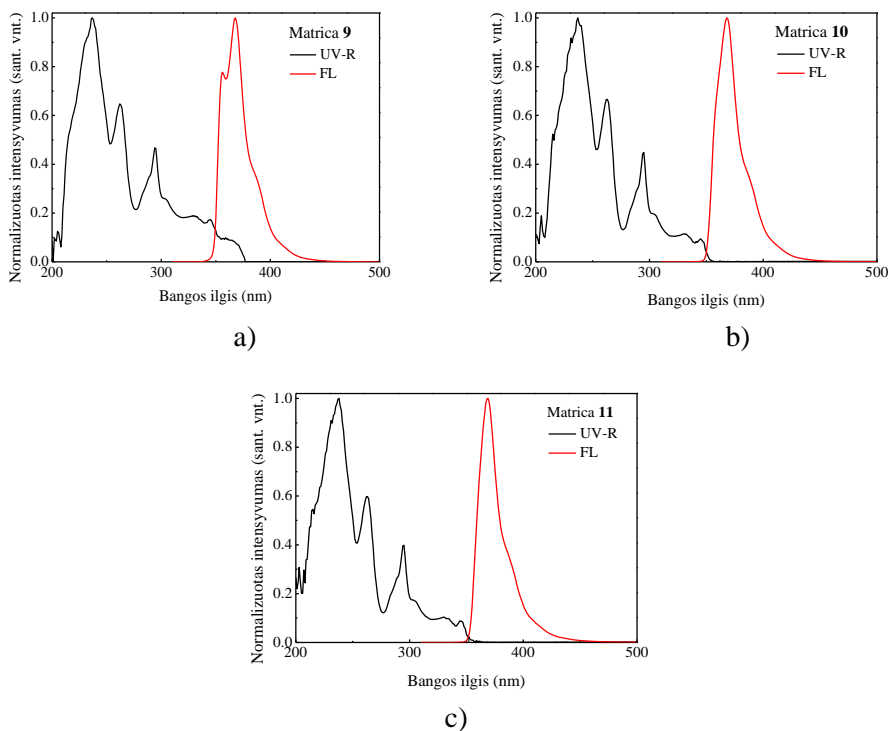
Susintetintų karbazolilfragmentus turinčių junginių **9–11** terminės savybės ištirtos TGA ir DSK metodais, gauti rezultatai pateikti 3.2.1 lent. Nustatyta, kad susintetintų junginių terminis stabilumas gana didelis, jų T_d viršija 338 °C. Junginiai **9** ir **10** po sintezės išskirti kaip kristalinės medžiagos, tačiau jie gali sudaryti molekulinis stiklus, kai jų išlydyti bandiniai yra aušinami. Junginį **9** pirmą kartą kaitinant 198 °C temperatūroje užfiksuota endoterminė lydymosi smailė. Šaldant kristalizacijos smailė neužfiksuota, o antrą kartą kaitinant užfiksuotas tik virsmas iš stikliškosios būsenos į skystąją būseną 64 °C temperatūroje. Toliau kaitinant, kristalizacijos ar lydymosi smailių nebuvo pastebėta. Analogiškai virsmai užfiksuoti ir junginio **10** DSK kreivėse. Junginys **10** pirmą kartą kaitinamas lydėsi esant 124 °C temperatūrai, o šaldomas transformavosi į amorfinę būseną, esant 58 °C temperatūrai. Junginys **11** po sintezės ir gryninimo buvo išskirtas kaip amorfinė medžiaga. Jo DSK kreivėje užfiksuotas tik virsmas iš stikliškosios būsenos į skystąją būseną 20 °C temperatūroje. Daugiau jokių smailių nebuvo užfiksuota. Šiek tiek didesnę junginio **9** stiklėjimo temperatūrą lemia tarpmolekulinė sąveika tarp karbazolo fragmentų, kuri atsiranda dėl trumpesnių alkiliterio ir alkilgrandinėlių. Kuo yra didesnės T_s ir T_d vertės, tuo geresnis plėvelių homogeniškumas viso gamybos proceso metu ir ypač išgaravus tirpikliui^{136, 137}.

3.2.1 lentelė. Karbazolilfragmentus turinčių junginių **9–11** charakteristikos

Junginys	λ_{abs}^a , (nm)	λ_{fluor}^b , (nm)	λ_{fos}^c , (nm)	E_T^d , (eV)	HOMO ^e , (eV)	LUMO ^f , (eV)	T_g^g , (°C)	T_f^g , (°C)	T_d^h , (°C)
9	345	356, 368	420	2,95	5,48	1,95	64	198	361
10	345	368	420	2,95	5,48	1,95	58	124	345
11	345	369	419	2,96	5,47	1,96	20	–	338

^a – mažiausios energijos absorbcijos juostos kraštas (10^{-5} M THF tirpalų, esant kambario temperatūrai); ^b – FL (fluorescencijos) maksimumas (10^{-5} M THF tirpalų, esant kambario temperatūrai); ^c – FL (fosforescencijos) pirmasis maksimumas (10^{-5} M THF tirpalų, esant 77 K temperatūrai); ^d – nustatyta iš fosforescencijos pirmojo maksimumo (10^{-5} M THF tirpalų, esant 77 K temperatūrai); ^e – HOMO energijos lygmenų vertės buvo apskaičiuotos remiantis CV duomenimis; ^f – LUMO energijos lygmenų vertės buvo gautos iš HOMO vertės atimant E_g vertę, kuri apskaičiuota pagal mažiausios energijos absorbcijos juostos kraštą; ^g – nustatyta DSK metodu (kaitinimo greitis 10 °C/min, N_2 aplinkoje); ^h – 5 % bandinio masės nuostolių temperatūra nustatyta TGA metodu (kaitinimo greitis 20 °C/min, N_2 aplinkoje).

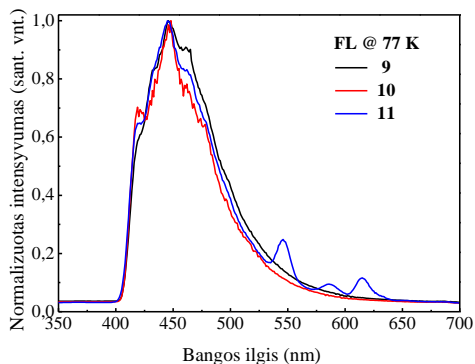
Buvo užrašyti junginių **9–11** praskiestų tirpalų THF UV absorbcijos bei fluorescencijos spektrai kambario temperatūroje. 3.2.1 lent. pateikti absorbcijos bei emisijos maksimumų bangų ilgiai, o susintetintų junginių **9–11** UV spinduliuotės sugerties bei fluorescencijos spektrai pateikti 3.2.1 pav. *a–c* dalyse.



3.2.1 pav. Junginių **9** (a), **10** (b) ir **11** (c) praskiestų tirpalų THF (10^{-5} M) UV absorbcijos ir emisijos spektrai

Junginių **9–11** THF tirpalų ilgabangės absorbcijos juostos yra intervale nuo 200 iki 380 nm. Mažiausios energijos absorbcijos juostos krašto maksimumai yra ties 345 nm. Karbazolilfragmentus turinčių junginių fluorescencijos maksimumai yra 368–369 nm intervale. Pastebėta, kad junginys **9** pasižymi papildoma emisija ties 356 nm.

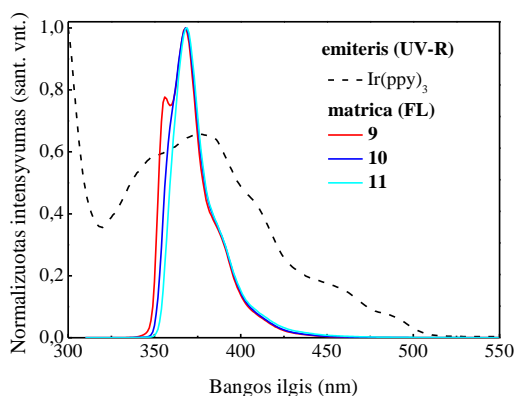
Eksperimentiškai buvo nustatyta ir junginių **9–11** tripletinės būsenos energija. Ji apskaičiuota pasinaudojus fosforescencijos spektrais, kurie buvo užrašyti iš junginių **9–11** praskiestų tirpalų THF, esant 77 K temperatūrai. Fosforescencijos spektrai pateikti 3.2.2 pav.



3.2.2 pav. Junginių **9–11** praskiestų tirpalų THF (10^{-5} M) fosforescencijos spektrai esant 77 K temperatūrai

Tripletinės būsenos energijai apskaičiuoti buvo panaudoti junginių **9–11** pirmieji maksimumai, užfiksuoti fosforescencijos spektre, kurie atitinkamai lygūs 420 nm, 420 nm ir 419 nm. Nustatytos junginių **9–11** tripletinės būsenos energijos vertės pateiktos 3.2.1 lent. Jos svyravo nuo 2,95 iki 2,96 eV. Tokia didelė susintetintų junginių tripletinės būsenos energija rodo, kad junginiai **9–11** gali būti naudojami kaip matricos elektrofosforescuojantiems šviesos diodams formuoti. Be to, iš šių rezultatų matyti, kad junginių **9–11** tripletinės būsenos energija yra gerokai didesnė nei žalios šviesos Ir(ppy)₃ emiterio, kuris pasižymi 2,57 eV tripletinės būsenos energija^{128, 129}. Junginiai **9–11**, kaip matricos, gali pasižymėti efektyviu energijos perdavimu iš matricos į emiterį ir eksitonų izoliavimu fosforescuojančioje medžiagoje, todėl prietaisai turėtų pasižymėti geru efektyvumu^{138, 139, 140}. Šios tripletinės būsenos energijos vertės taip pat yra pakankamai didelės, kad visiškai stabdytų energijos perdavimą iš emiterio atgal į matricą. Pastebėta, kad tiek fotofizikinės, tiek elektrocheminės junginių **9–11** savybės išlieka beveik nepasikeitusios ilginant alkilgrandinėlę ir alkilerinius ryšius tarp karbazolo chromoforų.

Taip pat iš praskiesto tirpalo THF buvo užrašytas Ir(ppy)₃ emiterio UV spinduliuotės ir regimosios šviesos sugerties spektras kambario temperatūroje, jis buvo palygintas su junginių **9–11** praskiestų tirpalų THF emisijos spektrais. Šie absorbcijos ir fluorescencijos spektrai pateikti 3.2.3 pav.

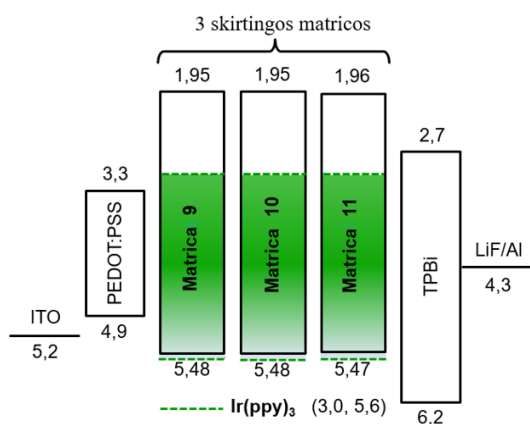


3.2.3 pav. Ir(ppy)₃ emiterio praskiesto tirpalo THF (10⁻⁵ M) UV-R sugerties ir junginių **9–11** praskiestų tirpalų THF (10⁻⁵ M) emisijos spektrai

Iš 3.2.3 pav. matyti, kad skirtingų matricių emisijos spektrai iš dalies sutampa su emiterio absorbcijos spektru, taigi patvirtinamas energijos perdavimo iš matricos į emiterį vyksmas.

Šių trijų junginių **9–11** elektrocheminės savybės buvo apskaičiuotos remiantis CV duomenimis. Junginių **9**, **10** ir **11** HOMO energijos lygmenų vertės buvo atitinkamai 5,48 eV, 5,48 eV ir 5,47 eV, o LUMO energijos lygmenų vertės buvo taip pat labai artimos ir svyravo 1,95–1,96 eV ribose.

Remiantis prieš tai pateiktomis prielaidomis, susintetinti junginiai **9–11** buvo panaudoti kaip matricos žalia šviesa fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose. 3.2.4 pav. pateikta prietaisų gamybai naudotų komponentų energijos lygmenų diagrama.



3.2.4 pav. Organinių žalios šviesos diodų komponentų energijos lygmenų diagrama

Prietaisas buvo sudarytas iš 125 nm storio ITO, kuris buvo prietaiso anodas, 35 nm storio PEDOT:PSS medžiagų mišinio sluoksnio skylių injekcijai palengvinti. 20 nm EML buvo sudarytas iš matricos **9**, **10** arba **11** su joje disperguotu žalios šviesos Ir(ppy)₃ emiteriu. 32 nm storio TPBi sluoksnis buvo naudojamas kaip ETL. Taip pat suformuotas 1 nm storio LiF sluoksnis elektronų injekcijai palengvinti ir 100 nm Al sluoksnis, kaip prietaiso katodas. Prietaiso struktūra buvo ITO (125 nm)/(PEDOT:PSS) (35 nm)/matrica **9**, **10** arba **11** su Ir(ppy)₃ (20 nm)/TPBi (32 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm). PEDOT:PSS ir EML buvo formuojami liejimo iš tirpalų būdu. TPBi ir LiF sluoksniai, taip pat Al katodas buvo formuojami užgarinimo būdu, esant $1 \cdot 10^{-6}$ torr vakuumui.

Kaip matoma 3.2.4 pav., prietaisuose, kurie sudaryti iš trijų skirtingų matricių **9**, **10** ir **11**, skylių injekcija lengviau vyksta į matricas, nes čia iš PEDOT:PSS susidaro tik apie 0,58 eV skylių injekcijos barjeras, t. y. 0,12 eV mažesnis nei skylės į emiterį barjeras (0,7 eV). Tačiau elektronų injekcija vyksta į tripletinį emiterį, nes ten susidaro tik 0,3 eV barjeras elektronų injekcijai, o yra apie 0,75 eV barjeras elektronams patekti tiesiogiai į matricas. Tokiu atveju svarbu tinkamai subalansuoti elektronų ir skylių kiekį EML, tik tada galima gauti efektyvų prietaisą.

Junginiai **9**, **10** ir **11** buvo panaudoti kaip šviesos diodų matricos žalia šviesa fosforescuojančiuose prietaisuose, Ir(ppy)₃ emiterio kiekį matricoje keičiant nuo 5 iki 35 sv. %. 3.2.2 lent. yra pateiktos gautos organinių šviesos diodų charakteristikos: įsijungimo įtampa, energinis efektyvumas, srovės efektyvumas, išorinis kvantinis efektyvumas, CIE spalvotumo koordinatės ir maksimaliosios skaisčio vertės.

3.2.2 lentelė. Organinių šviesos diodų su medžiagų **9**, **10** arba **11** matricomis ir Ir(ppy)₃ emiteriu charakteristikos

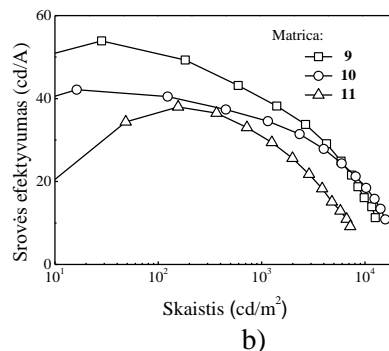
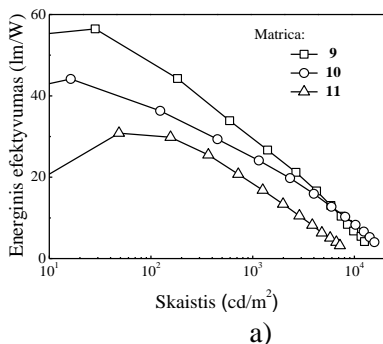
Matrica	Ir(ppy) ₃ (sv. %)	@ 100 / 1000 cd/m ²					Maksimalusis skaistis (cd/m ²)
		Įsijungimo įtampa (V)	Energinis efektyvumas (lm/W)	Srovės efektyvumas (cd/A)	Išorinis kvantinis efektyvumas (%)	CIE spalvotumo koordinatės (x, y)	
9	5	4,7 / 6,0	22,7 / 14,1	34,0 / 26,7	9,5 / 7,4	(0,29; 0,63) / (0,29; 0,63)	7899
	10	4,0 / 5,2	33,8 / 21,5	43,3 / 35,2	11,6 / 9,5	(0,30; 0,63) / (0,30; 0,63)	11010
	15	3,6 / 4,7	36,3 / 23,2	41,8 / 34,5	11,5 / 9,5	(0,32; 0,62) / (0,32; 0,62)	13800
	20	3,5 / 4,5	44,6 / 26,9	49,8 / 38,7	13,6 / 10,6	(0,31; 0,63) / (0,31; 0,63)	11250
	25	3,2 / 4,3	50,8 / 30,3	51,8 / 40,7	14,1 / 11,1	(0,31; 0,63) / (0,31; 0,63)	12600
	30	3,0 / 3,9	37,9 / 28,3	36,7 / 34,5	10,1 / 9,5	(0,33; 0,62) / (0,32; 0,62)	14510

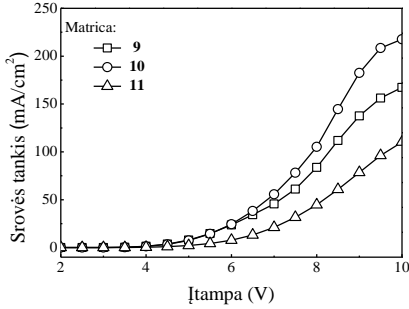
3.2.2 lentelė (tęsinys). Organinių šviesos diodų su medžiagų **9, 10** arba **11** matricomis ir Ir(ppy)₃ emiteriu charakteristikos

10	5	6,9 / 8,5	35,4 / 14,3	55,6 / 38,8	7,5 / 6,0	(0,30; 0,63) / (0,30; 0,63)	5761
	10	6,4 / 8,1	27,7 / 16,2	56,3 / 41,8	7,8 / 6,5	(0,31; 0,63) / (0,31; 0,63)	8447
	15	4,0 / 5,5	32,1 / 18,5	40,8 / 32,4	10,6 / 7,3	(0,32; 0,62) / (0,32; 0,62)	8954
	20	3,7 / 4,9	39,5 / 24,2	46,7 / 38,1	12,0 / 9,2	(0,32; 0,62) / (0,32; 0,62)	12 750
	25	3,4 / 4,4	38,0 / 25,2	40,8 / 35,1	12,2 / 9,6	(0,33; 0,62) / (0,33; 0,62)	15 730
	30	3,1 / 4,1	42,5 / 29,1	42,2 / 37,5	9,9 / 8,6	(0,33; 0,62) / (0,33; 0,62)	17 810
11	5	3,5 / 4,6	25,2 / 15,9	28,4 / 23,1	15,1 / 10,3	(0,30; 0,63) / (0,30; 0,63)	6391
	10	4,6 / 6,0	22,3 / 13,0	32,4 / 25,1	14,8 / 11,3	(0,30; 0,63) / (0,30; 0,63)	7767
	15	4,3 / 5,6	31,1 / 16,2	41,9 / 28,8	10,6 / 8,9	(0,30; 0,63) / (0,30; 0,63)	9028
	20	3,8 / 4,9	38,1 / 23,3	46,0 / 35,9	13 / 10,4	(0,31; 0,63) / (0,31; 0,63)	10 830
	30	3,5 / 5,1	39,0 / 21,4	43,9 / 34,6	11,3 / 9,8	(0,33; 0,62) / (0,32; 0,62)	9252
	35	3,7 / 5,3	30,4 / 18,7	36,1 / 31,1	10,6 / 10,1	(0,32; 0,62) / (0,32; 0,62)	7294

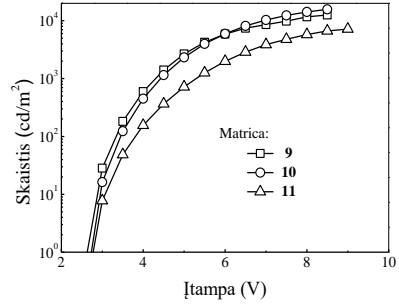
Iš 3.2.2 lent. matyti, kad prietaisų su junginiais **9–11** fosforescencijos spalvotumo koordinatės, kurios atitinkamai buvo (0,31; 0,63), (0,32; 0,62) ir (0,30; 0,63), yra panašios tarpusavyje ir esant 100 cd/m² bei 1000 cd/m² skaisčiui, t. y. atitinka žalią spalvotumo diagramos dalį.

3.2.5 pav. pateiktos prietaisų su junginių **9–11** matricomis charakteristikos: energinio efektyvumo priklausomybė nuo skaisčio (*a*), srovės efektyvumo priklausomybė nuo skaisčio (*b*), srovės tankio priklausomybė nuo įtampos (*c*) ir skaisčio priklausomybė nuo įtampos (*d*).





c)



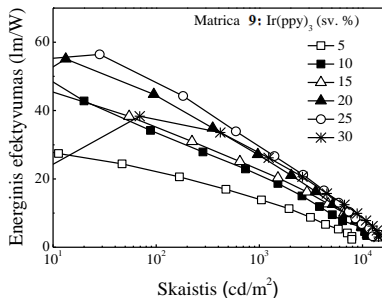
d)

3.2.5 pav. Organinio šviesos diodo su medžiagų **9–11** matricomis ir 25 sv. % Ir(ppy)₃ emiteriu charakteristikos

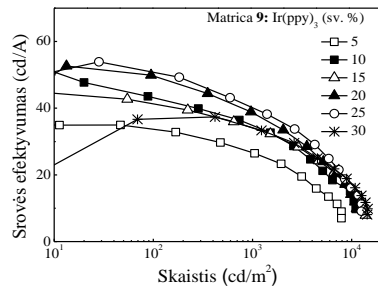
Kaip matyti iš 3.2.2 lent. ir 3.2.5 pav. pateiktų duomenų, prietaisas, kurio matrica yra junginys **9**, pasižymėjo geresnėmis charakteristikomis nei prietaisais, kurių sudėtyje buvo naudojamos kitos matricos. Šio organinio šviesos diodo energinis efektyvumas siekė 30,3 lm/W, o srovės efektyvumas buvo 40,7 cd/A, esant 1000 cd/m² skaisčiui. Prietaiso, kurio matrica buvo junginys **10**, energinis efektyvumas buvo 29,1 lm/W, o srovės efektyvumas – 37,5 cd/A, esant 1000 cd/m² skaisčiui. Prietaiso, kurio matrica buvo junginys **11**, energinio efektyvumo vertė buvo tik 23,3 lm/W, o srovės efektyvumas siekė 35,9 cd/A, esant 1000 cd/m² skaisčiui.

Remiantis 3.2.2 lent. ir 3.2.5 pav. pateiktais duomenimis, galima teigti, kad prietaisas, kurio matrica yra junginys **9**, pasižymi didžiausiu efektyvumu. Tai galima paaikškinti tuo, jog skiriasi energijos perdavimo iš matricų į emiterį efektyvumas. Iš 3.2.3 pav. pateiktų duomenų matoma, kad sutampantis plotas tarp emiterio Ir(ppy)₃ absorbcijos spektro ir junginio **9** emisijos spektro buvo didžiausias, tai lemia efektyvesnę energijos perdavimą iš matricos į emiterį. Be to, junginys **9** pasižymėjo papildomu emisijos maksimumu esant mažesniems bangos ilgiams (356 nm), tai sukelia didesnę energijos perdavą emiteriui.

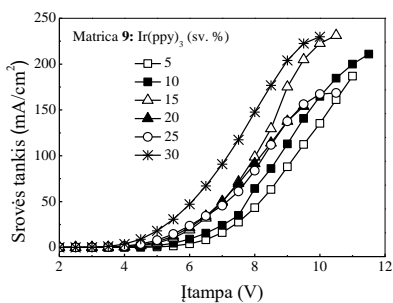
3.2.6 pav. pateikti duomenys, kurie parodo, jog prietaiso efektyvumas priklauso nuo žalios šviesos emiterio Ir(ppy)₃ koncentracijos matricoje.



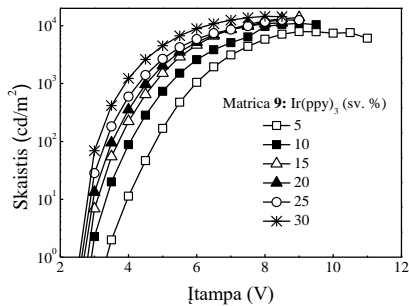
a)



b)



c)



d)

3.2.6 pav. Organinio šviesos diodo su medžiagos **9** matrica ir Ir(ppy)₃ emiteriu charakteristikos

Pavyzdžiui, prietaise, kurio matrica junginys **9**, energinis efektyvumas išauga nuo 14,1 iki 30,3 lm/W, esant 1000 cd/m² skaisčiui (3.2.6 pav., a), kai emiterio koncentracija keičiama nuo 5 iki 25 sv. %. Didžiausias efektyvumas išmatuotas tada, kai emiterio koncentracija matricoje buvo 25 sv. %. Tačiau pastebėta, kad, padidinus emiterio koncentraciją iki 30 sv. %, energinis efektyvumas pradeda mažėti. Tai gali būti susiję su emisijos koncentraciniu gesinimu, kai, esant didelei emiterio koncentracijai, iš jo molekulių pradeda formuotis agregatai.

Prietaiso, kuriame kaip matrica naudotas junginys **11**, o emiterio Ir(ppy)₃ koncentracija matricoje buvo 5 sv. %, energinis efektyvumas siekė 15,9 lm/W, o srovės efektyvumas – 23,1 cd/A, esant 1000 cd/m² skaisčiui. Prietaiso efektyvumas didėjo, kai emiterio koncentracija buvo didinama nuo 5 iki 20 sv. %. Pavyzdžiui, esant 20 sv. %, energinis efektyvumas siekė 23,3 lm/W, o srovės efektyvumas buvo 35,9 cd/A, esant 1000 cd/m² skaisčiui. Kai emiterio koncentracija didinama iki 35 sv. %, energinis ir srovės efektyvumas sumažėja atitinkamai iki 18,7 lm/W ir 31,1 cd/A (3.2.2 lent.).

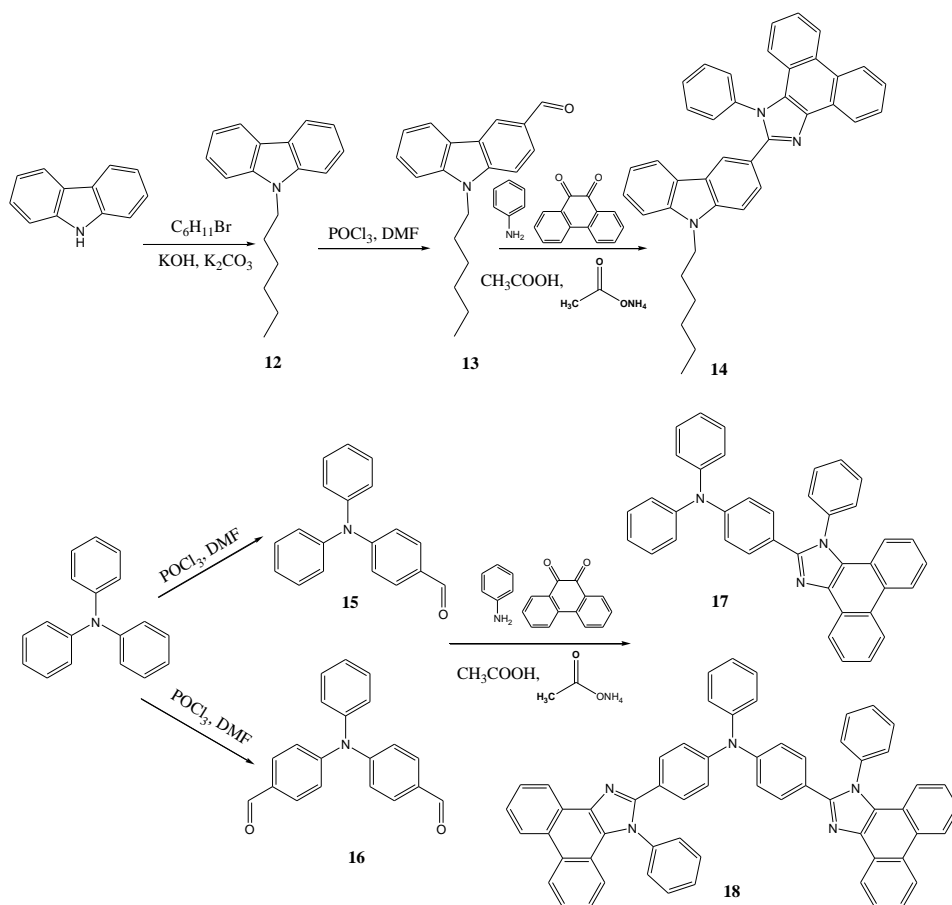
Prietaisas, kuriame matrica buvo junginys **10**, o emiterio Ir(ppy)₃ koncentracija EML buvo 30 sv. %, pasižymėjo geriausiomis charakteristikomis: energinis efektyvumas buvo 29,1 lm/W, o srovės efektyvumas – 37,5 cd/A, esant 1000 cd/m² skaisčiui (3.2.2 lent.). Lyginant prietaisus su **10** ir **11** medžiagomis, didesnis efektyvumas buvo prietaisų su junginio **10** matrica. Tai galima paaiškinti tuo, jog medžiaga **11** pasižymi netinkamu sluoksnio homogeniškumu dėl žemos jos stiklėjimo temperatūros (T_s siekia tik 20 °C).

3.3. 1-Fenilfenantro[9,10-d]imidazolilfragmentus turinčių karbazolo ir trifenilamino darinių sintezė ir charakterizavimas

Karbazolo ir trifenilamino junginiai pasižymi geromis elektrinėmis savybėmis: elektrocheminiu stabilumu, efektyvia krūvių pernaša sluoksnuose, didele tripletinės būsenos energija; šiuos junginius taip pat patogu chemiškai modifikuoti ir t. t.^{48, 141, 142} Yra susintetinta daug junginių, turinčių karbazolo ir trifenilamino fragmentus, kurie buvo sėkmingai panaudoti kaip matricos arba skyles pernešančios medžiagos

organiniuose šviesos dioduose^{22, 143}. Be to, pastaruoju metu paskelbta nemažai junginių, turinčių 1-fenilfenantro[9,10-d]imidazolilfragmentus, kurie pasižymi geru efektyvumu naudojant šiuos junginius kaip matricas organiniuose šviesos dioduose^{144, 145, 146}.

Šioje darbo dalyje buvo suplanuota susintetinti grupę karbazolo ir trifenilamino junginių, turinčių 1-fenilfenantro[9,10-d]imidazolilfragmentus, ir juos panaudoti kaip bipolines matricas organiniuose šviesos dioduose. 1-Fenilfenantro[9,10-d]imidazolilfragmentus turintys karbazolo ir trifenilamino junginiai buvo gauti daugiapakopės sintezės būdu. Sintezės eiga pavaizduota 3.3 schemeje.



3.3 schema. 1-Fenilfenantro[9,10-d]imidazolilfragmentus turinčių karbazolo ir trifenilamino darinių sintezė

9-Heksilkarbazolas (**12**) buvo gautas 9H-karbazolui reaguojant su 1-bromheksano pertekliumi, reakcijai vykstant šarminėje terpėje¹²⁰. 3-Formil-9-heksilkarbazolas (**13**) buvo gautas Vilsmeierio-Haacko reakcijos metu¹²⁰ iš junginio

12, kaip formilinio agentą naudojant POCl_3 ir DMF kompleksą. Aldehidai **15** ir **16** buvo gauti iš trifenilamino, taip pat taikant Vilsmeierio-Haacko formilinio procedūrą¹²¹, reakcijoms vykstant atitinkamai dichlormetane arba chloroforme. Paskutinėje stadijoje, aldehydams **13**, **15** ir **16** reaguojant su 9,10-fenantrenchinono, anilino ir amonio acetato pertekliumi, buvo gauti atitinkami junginiai **14**, **17** ir **18**. Susintetintų junginių struktūros buvo patvirtintos ^1H BMR, ^{13}C BMR, IR ir masių spektroskopijos metodais. Susintetinti junginiai buvo tirpūs įprastuose organiniuose tirpikliuose: acetone, THF, chloroforme ir kt. Skaidrios, plonos šių medžiagų plėvelės gali būti formuojamos liejimo iš tirpalų būdu arba vakuuminio užgarinimo būdu.

Susintetintų junginių **14**, **17** ir **18** terminės savybės buvo ištirtos TGA ir DSK metodais azoto atmosferoje. Duomenys pateikti 3.3.1 lent.

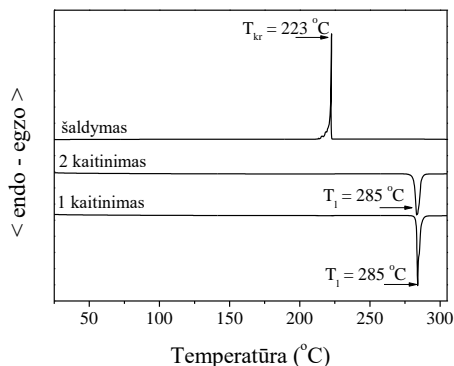
3.3.1 lentelė. 1-Fenilfenantro[9,10-d]imidazolilfragmentus turinčių junginių **14**, **17**, **18** charakteristikos

	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$, (nm)	$\lambda_{\text{fluor}}^{\text{b}}$, (nm)	$\lambda_{\text{fos}}^{\text{c}}$, (nm)	E_{T}^{d} , (eV)	I_{p}^{e} , (eV)	T_{f}^{f} , (°C)	T_{s}^{f} , (°C)	T_{kr}^{f} , (°C)	T_{d}^{g} , (°C)
14	265, 279, 332, 367	404	504	2,46	5,35	152, 204 ^h	52	166	386
17	258, 359	423	514	2,41	5,1	285	–	223	414
18	263, 283, 376	426	517	2,40	5,3	318, 361 ^h	184	321	448

^a – ilgabangės absorbcijos maksimumai (10^{-5} M dichlormetano tirpalų, esant kambario temperatūrai); ^b – FL (fluorescencijos) maksimumas (10^{-5} M dichlormetano tirpalų, esant kambario temperatūrai); ^c – fosforescencijos pirmasis maksimumas (10^{-5} M dichlormetano tirpalų, esant 77 K temperatūrai); ^d – nustatyta iš fosforescencijos pirmojo maksimumo; ^e – nustatytas elektronų fotoemisijos ore metodu; ^f – nustatyta DSK metodu (kaitinimo greitis $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 aplinkoje); ^g – 5 % bandinio masės nuostolių temperatūra nustatyta TGA metodu (kaitinimo greitis $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 aplinkoje); ^h – medžiagos turi dvi kristalines modifikacijas.

Iš 3.3.1 lent. pateiktų duomenų matyti, kad junginiai pasižymi gana dideliu terminiu stabilumu. Junginio **14** T_{d} lygi $386\text{ }^\circ\text{C}$, o junginių **17** ir **18** T_{d} reikšmės yra didesnės ir atitinkamai lygios $414\text{ }^\circ\text{C}$ ir $448\text{ }^\circ\text{C}$. Pastebima, kad trifenilamino fragmentus turintys junginiai **17** ir **18** pasižymi didesniu terminiu stabilumu nei 9-alkilkarbazolo fragmentą turintis junginys **14**.

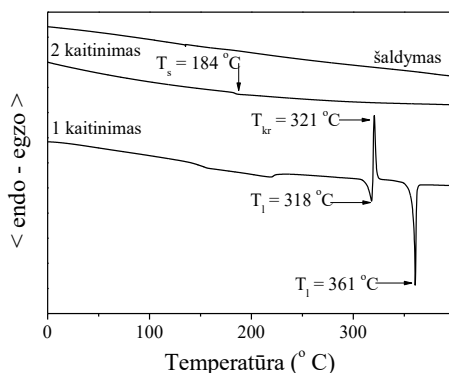
Visi junginiai **14**, **17** ir **18** buvo išskirti kaip kristalinės medžiagos, perkristalinius jas iš jų tirpalų, tai leido patvirtinti atlikta DSK analizė, tačiau junginiai **14** ir **18** gali sudaryti molekulinis stiklus, kai jų išlydyti bandiniai yra aušinami. O junginys **17** pasižymėjo ypač dideliu polinkiu kristalizuotis. Jo DSK termogramos pavaizduotos 3.3.1 pav.



3.3.1 pav. Junginio **17** DSK kreivės, kaitinimo greitis 10 °C/min

Kai kristalinis bandinys **17** buvo kaitinamas, pirmojo skenavimo metu 285 °C temperatūroje užfiksuota endoterminė lydymosi smailė. Kai išlydytas junginys **17** buvo aušinamas, kristalizacijos smailė užfiksuota 223 °C temperatūroje, susidarė pradiniai kristalai. Antrąkart kaitinant lydymosi endoterminė smailė vėl buvo užfiksuota 285 °C temperatūroje.

Junginių **14** ir **18** DSK termogramose pastebimas panašus šių junginių elgesys terminio poveikio metu. Junginio **18** DSK termogramos pavaizduotos 3.3.2 pav.

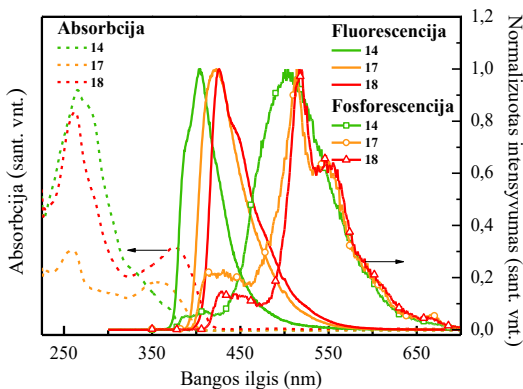


3.3.2 pav. Junginio **18** DSK kreivės, kaitinimo greitis 10 °C/min

Kai kristalinis bandinys **18** buvo kaitinamas, pirmojo skenavimo metu 318 °C temperatūroje užfiksuota endoterminė lydymosi smailė, iškart po to 321 °C temperatūroje vyko greita kristalizacija, o susidariusi kristalinė modifikacija tuoj pat vėl lydėsi 361 °C temperatūroje. Šaldant kristalizacijos smailė neužfiksuota, t. y. medžiaga transformavosi į amorfinę būseną, todėl, antrąkart kaitinant, 184 °C temperatūroje užfiksuotas virsmas iš stikliškosios būsenos į skystąją būseną. Junginys **14** DSK analizės metu pasižymėjo panašiu elgesiu, kaip ir junginys **18**. Kai junginio **14** kristalinis bandinys buvo kaitinamas, pirmojo skenavimo metu užfiksuotas lydymasis 152 °C temperatūroje, vėliau vyko kristalizacija 166 °C

temperatūroje. Susidariusi kristalinė modifikacija lydėsi 204 °C temperatūroje. Kai išlydytas bandinys buvo aušinamas, kristalizacija nevyko, o antrą kart kaitinant buvo užfiksuotas tik virsmas iš stikliškosios būsenos į skystąją būseną 52 °C temperatūroje.

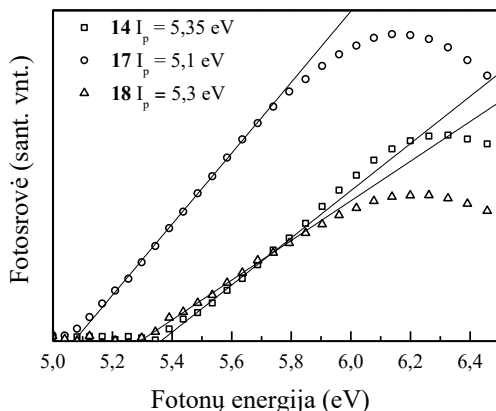
Buvo užrašyti junginių **14**, **17**, **18** praskiestų tirpalų dichlormetane sugerties bei fluorescencijos spektrai kambario temperatūroje, taip pat šių medžiagų praskiestų tirpalų dichlormetane fosforescencijos spektrai esant 77 K temperatūrai. 3.3.3 pav. pavaizduoti susintetintų junginių **14**, **17**, **18** absorbcijos, fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai. 3.3.1 lent. pateikti absorbcijos bei emisijos maksimumų bangų ilgiai. Fosforescencijos spektrai buvo panaudoti šių matricų tripletinės būsenos energijai apskaičiuoti.



3.3.3 pav. Junginių **14**, **17**, **18** praskiestų tirpalų dichlormetane (10^{-5} M) UV absorbcijos, emisijos ir fosforescencijos (esant 77 K) spektrai

Iš 3.3.3 pav. matyti, kad kiekvieno junginio spektras turi smailę ties 260 nm bangos ilgiu, kuri yra susijusi su imidazolo fragmento absorbcijos juostomis, esančiomis visuose trijuose junginiuose¹⁴⁷. Pastebima, kad absorbcijos smailės, fiksuotos ties 360 nm bangos ilgiu junginių **17** ir **18** absorbcijos spektruose, susijusios su trifenilamino fragmentu, nes junginio **14** absorbcijos spektre ši smailė nėra užfiksuota¹⁴⁸. Kita vertus, junginys **14** pasižymi didžiausios energijos emisija, jo fluorescencijos ir fosforescencijos spektruose smailės fiksuotos atitinkamai ties 404 nm ir 504 nm bangos ilgiais. Lyginant junginio **14** molekulinę struktūrą su kitų junginių, galima pastebėti, kad labiau konjuguota π elektronų sistema pasižymi junginių **17** ir **18** molekulės. Junginių **17** ir **18** fluorescencijos (ir fosforescencijos) smailių maksimumai buvo atitinkamai ties 423 nm (514 nm) ir 426 nm (517 nm) bangos ilgiais. Pastebėta, kad junginių **17** ir **18** emisijos spektrai atrodo panašiai, tai leidžia patvirtinti, jog papildomas imidazolo fragmentas junginyje **18** didelės įtakos jo fotofizikinėms savybėms neturi. Kiekvienos medžiagos tripletinės būsenos energijos vertė buvo didesnė nei raudonos ar oranžinės šviesos emiterių, todėl buvo tikslinga šias medžiagas panaudoti kaip matricas raudona šviesa fosforescuojančiuose OLED'uose.

Susintetintų junginių **14**, **17**, **18** plonų amorfinių sluoksnių I_p buvo nustatyti elektronų fotoemisijos ore metodu. Junginio **14** sluoksnio I_p siekė 5,35 eV, junginio **18** I_p buvo panašus, apie 5,3 eV. Junginio **17** I_p buvo mažesnis, apie 5,1 eV. Gauti rezultatai pateikti 3.3.4 pav.

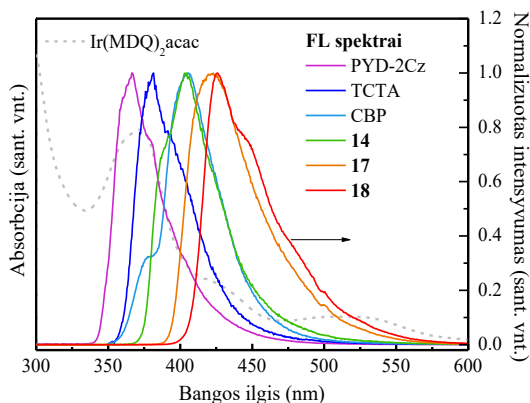


3.3.4 pav. Junginių **14**, **17**, **18** sluoksnių fotoemisijos ore spektrai ir jonizacijos potencialai

Atsižvelgiant į junginių **14**, **17** ir **18** tripletinės būsenos energijos vertes (atitinkamai 2,46 eV, 2,41 eV ir 2,4 eV), buvo nuspręsta suformuoti raudonos šviesos prietaisus su trislukse organine struktūra ir išmatuoti šių prietaisų elektrofosforescencijos charakteristikas. Medžiaga, kuri naudojama kaip matrica, turi pasižymėti didele tripletinės būsenos energija, t. y. didesne nei emiterio, kad būtų užtikrintas tinkamas energijos perdavimas iš matricos į emiterį, taip pat eksitonų izoliavimas emisiniame sluoksnyje¹⁴⁹. Be to, medžiagos, kuri naudojama kaip matrica, emisijos spektras ir emiterio absorbcijos spektras turi turėti pakankamą spektrų sanklotą.

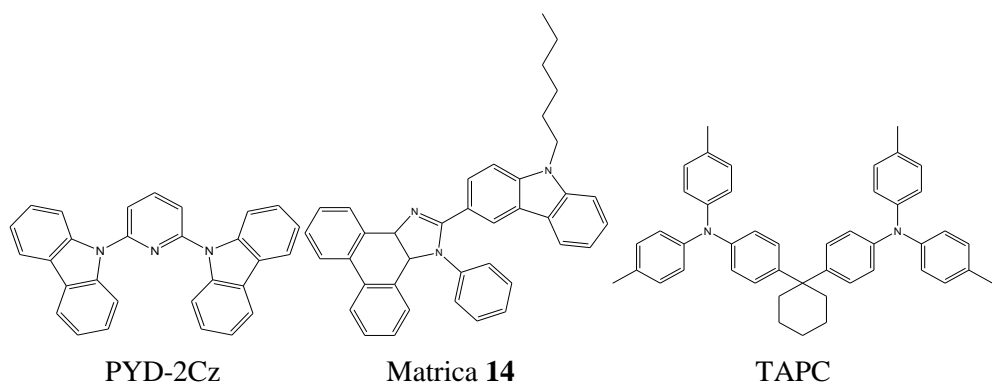
Šiame tyrime raudoną šviesą skleidžiantis emiteris – Ir(MDQ)₂acac ($E_T = 2,2$ eV) – buvo pasirinktas kaip tripletinis emiteris dėl didelės fluorescencijos kvantinės išeigos ir tinkamų energijos lygmenų tarpo¹⁵⁰. Kita vertus, norint įvertinti susintetintų medžiagų matricų charakteristikas, palyginimui buvo pasirinktos trys skirtingos komercinės matricos. Jos buvo panaudotos analogiškos sandaros prietaisuose. Buvo išbandytos šios komercinės medžiagos: 2,6-dikarbazolo-1,5-piridinas (PYD-2Cz), 4,4',4''-tris(karbazol-9-il)trifenilaminas (TCTA) ir CBP^{151, 152, 153}. Šių medžiagų struktūra buvo panaši į junginių **14**, **17** ir **18** struktūras. Be to, šios matricos yra dažniausiai naudojamos formuojant fosforescuojančius prietaisus, todėl tiko norint palyginti susintetintų junginių **14**, **17** ir **18** efektyvumą prietaisuose.

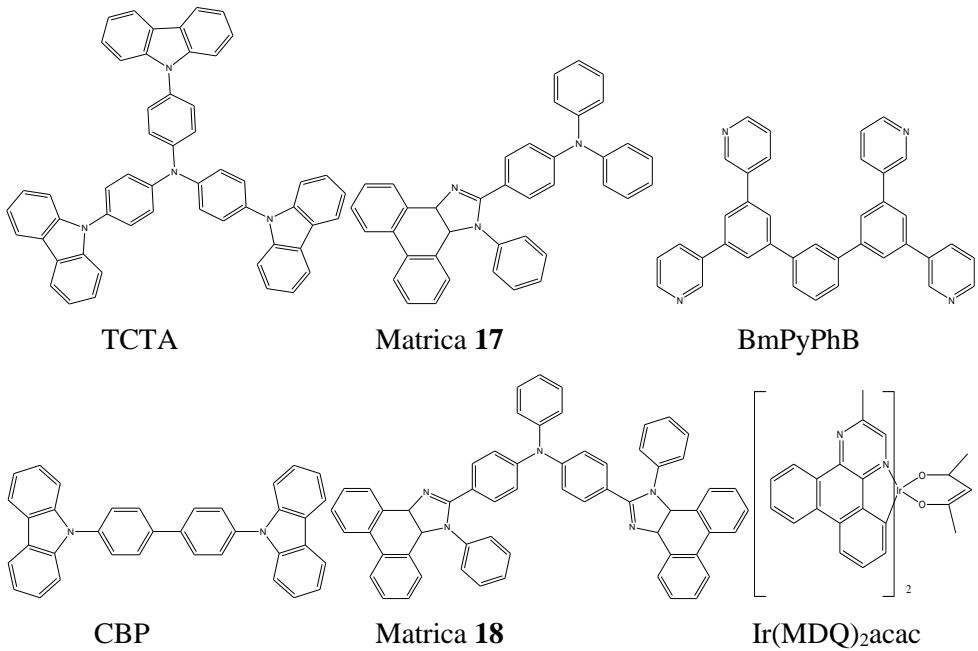
3.3.5 pav. pateikti Ir(MDQ)₂acac absorbcijos spektras ir medžiagų, kurias buvo nuspręsta naudoti kaip matricas, fluorescencijos spektrai. Matyti, kad skirtingų matricų FL spektrai skirtingai sutampa su emiterio absorbcijos spektru, todėl tikėtinas skirtingo lygio energijos perdavimas iš matricos į emiterį.



3.3.5 pav. Ir(MDQ)₂acac praskiesto tirpalo dichlormetane (10^{-5} M) absorbcijos spektras ir matricų praskiestų tirpalų dichlormetane (10^{-5} M) FL spektrai

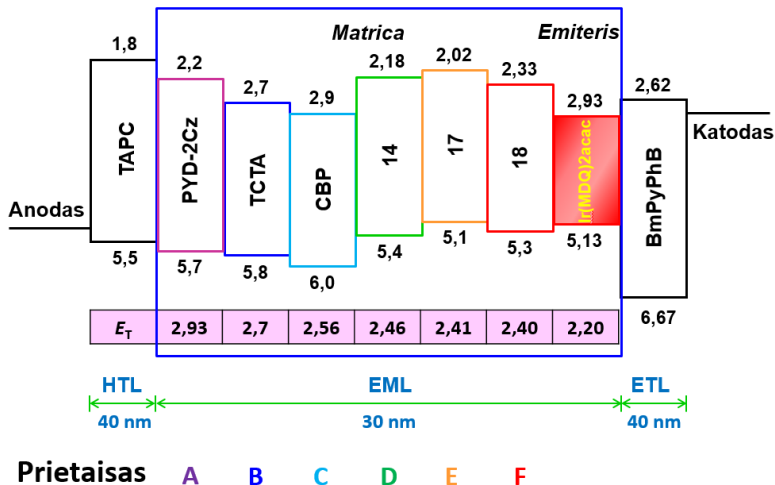
Taigi prietaisai buvo pagaminti remiantis prieš tai pateiktomis prielaidomis. Formuojant trijų organinių sluoksnių prietaisus, komerciniai TAPC ir BmPyPhB buvo pasirinkti atitinkamai kaip skyles ir elektronus pernešančios medžiagos dėl gerų pernašos savybių ir tinkamų energijos lygmenų tarpų^{154, 155}. Prietaisai buvo pagaminti vakuuminio užgarinimo būdu ant ITO padengtos stiklo plokštelės, jų struktūra atrodė taip: ITO/TAPC (40 nm)/matrica su 2 sv. % Ir(MDQ)₂acac emiterio (30 nm)/BmPyPhB (40 nm)/LiF (0,8 nm)/Al (150 nm), kur LiF ir Al buvo panaudoti atitinkamai kaip sluoksnis elektronų injekcijai palengvinti ir katodas. Prietaisuose A–F kaip matricos buvo naudojamos šios medžiagos: PYD-2Cz, TCTA, CBP, taip pat susintetinti junginiai **14**, **17** ir **18**. Pagamintų organinių šviesos diodų aktyvusis plotas buvo 4 mm². Visiems šviesos diodams formuoti panaudotų organinių junginių cheminės formulės pateiktos 3.3.6 pav.





3.3.6 pav. Organinių medžiagų, naudojamų aprašytiems OLED'ams formuoti, cheminės struktūros

3.3.7 pav. pateikta raudoną šviesą skleidžiančių fosforescuojančių organinių šviesos diodų gamybai naudotų komponentų energijos lygmenų diagrama.



3.3.7 pav. Raudona šviesa fosforescuojančių OLED'ų komponentų energijos lygmenų diagrama

Iš organinių šviesos diodų struktūrų matyti, kad naudojamų medžiagų energijos lygmenys yra tarpusavyje suderinti, o matricų tripletinės būsenos energija yra didesnė už emiterio, todėl prietaisai turėtų pasižymėti geru veikimu ir efektyvumu. Prietaisų elektrofosforescencijos charakteristikos yra apibendrintos 3.3.2 lent.

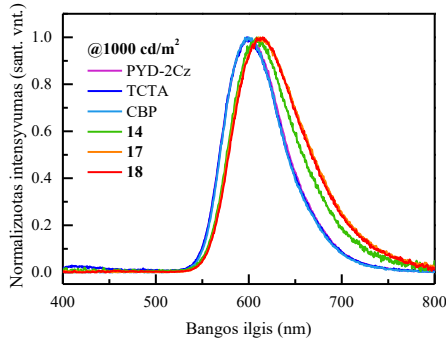
3.3.2 lentelė. Prietaisų, kuriuose buvo panaudotos skirtingos matricos, elektrofosforescencijos charakteristikos

Prietaisas		A	B	C	D	E	F
Matrica		PYD-2Cz	TCTA	CBP	14	17	18
Išorinis kvantinis efektyvumas (%)	a	8,5	5,3	10,4	5,5	15,9	12,4
	b	6,6	3,6	9,8	4,7	14,8	12,4
	c	4,7	1,9	8,6	3,2	12,7	12,1
Srovės efektyvumas (cd/A)	a	15,0	9,2	18,9	8,5	21,5	18,3
	b	11,7	6,4	17,9	7,3	21,2	18,2
	c	8,4	3,3	15,7	4,9	18,1	17,8
Energinis efektyvumas (lm/W)	a	12,8	9,6	18,6	6,5	29,9	23,9
	b	6,0	5,1	11,5	2,4	12,3	13,2
	c	3,2	1,8	7,7	1,1	7,0	9,0
Įsijungimo įtampa (V)	d	4,1	3,0	3,4	4,8	2,8	2,6
Srovės tankis (mA/cm ²)		19,4	9,2	73,6	36,8	37,6	112,7
Maksimalusis skaištis (cd/m ²), nustatytas esant įtampai [V]		6879	2056	13451	8914	10319	15207
		[13,6]	[8,6]	[11,2]	[19,8]	[15,0]	[11,8]
Elektrofosforescencijos maksimumas (nm)		599	598	600	609	611	613
Spalvotumo CIE1931 koordinatės	b	(0,59; 0,41)	(0,59; 0,40)	(0,59; 0,41)	(0,60; 0,39)	(0,62; 0,38)	(0,62; 0,38)
	c	(0,59; 0,41)	(0,58; 0,40)	(0,59; 0,41)	(0,60; 0,40)	(0,62; 0,38)	(0,62; 0,38)

^a – maksimalusis efektyvumas; ^b – nustatytas esant 100 cd/m² skaisčiui; ^c – nustatytas esant 1000 cd/m² skaisčiui; ^d – įsijungimo įtampa, kuri nustatoma esant 100 cd/m² skaisčiui.

Pirmiausia buvo apskaičiuotos prietaisų su matricomis **14**, **17**, **18**, PYD-2Cz, TCTA ir CBP spalvotumo koordinatės, esant 100 cd/m² ir 1000 cd/m² skaisčiui (3.3.2 lent.). Esant 100 cd/m² skaisčiui, prietaisų su junginiais PYD-2Cz ir CBP spalvotumo koordinatės buvo (0,59; 0,41), o su TCTA – (0,59; 0,40). Jos yra panašios ir atitinka raudoną šviesą. Esant 1000 cd/m² skaisčiui, šių prietaisų spalvotumo koordinatės taip pat buvo panašios tarpusavyje. Prietaisų su susintetintais junginiais **14**, **17** ir **18** spalvotumo koordinatės, esant 100 cd/m² skaisčiui, buvo tarpusavyje panašios ir atitiko sodriai raudoną šviesą: **14** (0,60; 0,39), **17** ir **18** (0,62; 0,38). Esant 1000 cd/m² skaisčiui, prietaisų su junginiais **14**, **17** ir **18** spalvotumo koordinatės taip pat atitiko sodriai raudoną šviesą (3.3.2 lent.).

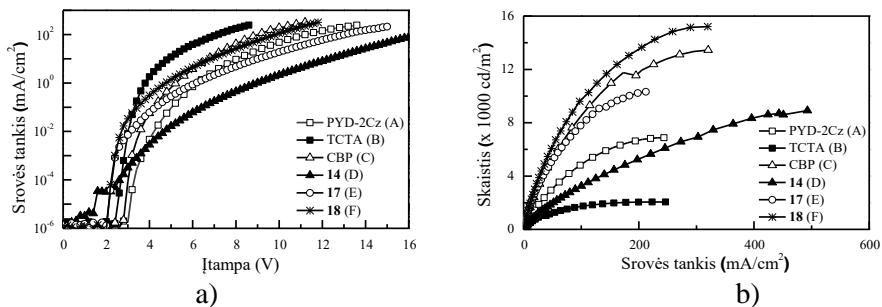
3.3.8 pav. pateikti normalizuoti OLED'ų elektrofosforescencijos spektrai, kurie buvo užrašyti esant 1000 cd/m² skaisčiui.



3.3.8 pav. Elektrofosforescencijos spektrai, užrašyti esant 1000 cd/m^2 skaisčiui

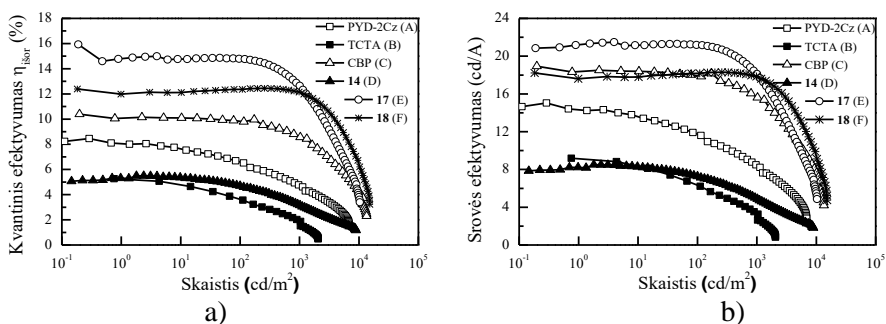
Šviesos diodų emisijos spektrai, kurie pateikti 3.3.8 pav., leido patvirtinti, kad beveik visi prietaisai pasižymėjo tik raudonos šviesos emiterio $\text{Ir}(\text{MDQ})_2\text{acac}$ fosforescencija, taigi šių prietaisų emisija yra tikrai elektrofosforescencinės prigimties. Tik prietaisas *B* turėjo nedidelę papildomą TCTA matricos emisiją, kuri galėjo atsirasti dėl nepakankamos emiterio koncentracijos EML. Taigi gauti rezultatai leidžia patvirtinti, kad tripletinės būsenos eksitonai izoliuojami fosforescuojančioje medžiagoje, o teigiamųjų ir neigiamųjų krūvininkų pernaša į EML yra subalansuota. Apskritai visų prietaisų emisijos juostos gali būti suskirstytos į du tipus. Prietaisai, kuriuose kaip matricos naudojami junginiai PYD-2Cz, TCTA ir CBP, turėjo emisijos maksimumus ties 600 nm bangų ilgiu. Prietaisų, kuriuose kaip matricos buvo naudojami junginiai **14**, **17** ir **18**, emisijos maksimumai yra pasislinkę į ilgesnių bangų pusę iki 611 nm. Jie taip pat pasižymi platesnėmis bangų juostomis. Prietaisų, kuriuose naudotos komercinės matricos, emisijos spektro maksimaliojo intensyvumo pusės plotis yra 73 nm, o prietaisai su junginiais **14**, **17** ir **18** pasižymi daug didesnėmis maksimaliojo intensyvumo pusės pločio vertėmis, kurios siekia 82–91 nm. Pažymėtina, kad prietaisai *D–F* pasižymi sodriai raudona šviesos emisija, todėl susintetinti nauji junginiai **14**, **17** ir **18** kaip matricos tinkamesni naudoti raudoną šviesą skleidžiančiuose fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose su sodriai raudona šviesos emisija.

Charakterizuojant suformuotus prietaisus, buvo išmatuota srovės tankio priklausomybė nuo įtampos ir skaisčio priklausomybė nuo srovės tankio. Gauti duomenys pateikti 3.3.9 pav.



3.3.9 pav. Prietaisų srovės tankio priklausomybė nuo įtampas (*a*) ir skaisčio priklausomybė nuo srovės tankio (*b*)

Lyginant srovės tankio vertes, išmatuotas esant 6 V įtampai, prietaisai su skirtingomis matricomis išsidėsto tokia eilės tvarka: TCTA > junginys **18** ~ CBP > junginys **17** ~ PYD-2Cz > junginys **14** (3.3.9 pav., *a*). Pastebima, kad srovės tankiui daro įtaką ne tik skirtingi energiniai barjerai tarp HTL/EML ir EML/ETL, bet ir krūvininkų judris matricose. Daug mažesnis srovės tankis yra prietaise *D*, taip gali būti dėl to, jog 9-heksilkarbazolo struktūra trukdo krūvininkų pernašai¹⁵⁶. Prietaise *E*, kuriame kaip matrica naudotas junginys **17**, nustatytas daug didesnis srovės tankis nei prietaise *D* su junginio **14** matrica. Tai parodo, kad, pakeitus 9-heksilkarbazolilfragmentus trifenilamino fragmentais, junginyje **17** padidėja krūvininkų pernaša. Be to, remiantis junginio **17** molekuline struktūra, junginys **18** turi papildomą imidazolo fragmentą, kuris suteikia dar didesnes krūvio pernašos galimybes. Kadangi junginių **17** ir **18** energijos lygmenų tarpai yra daug mažesni nei kitų naudojamų medžiagų, tai prietaisų su matricomis **17** ir **18** įsijungimo įtampa yra mažesnė – atitinkamai 2,8 V ir 2,6 V. Prietaisų skaisčio priklausomybės nuo srovės tankio rezultatai pateikti 3.3.9 pav. *b* dalyje. Prietaiso *F*, turinčio susintetintą matricą **18**, maksimalus skaistis pasiekia 15 207 cd/m² ir gerokai viršija prietaiso *C*, kuriame naudota komercinė bipolinė matrica CBP, skaisčių (~13 500 cd/m²).



3.3.10 pav. Prietaisų A–E efektyvumo priklausomybė nuo skaisčio

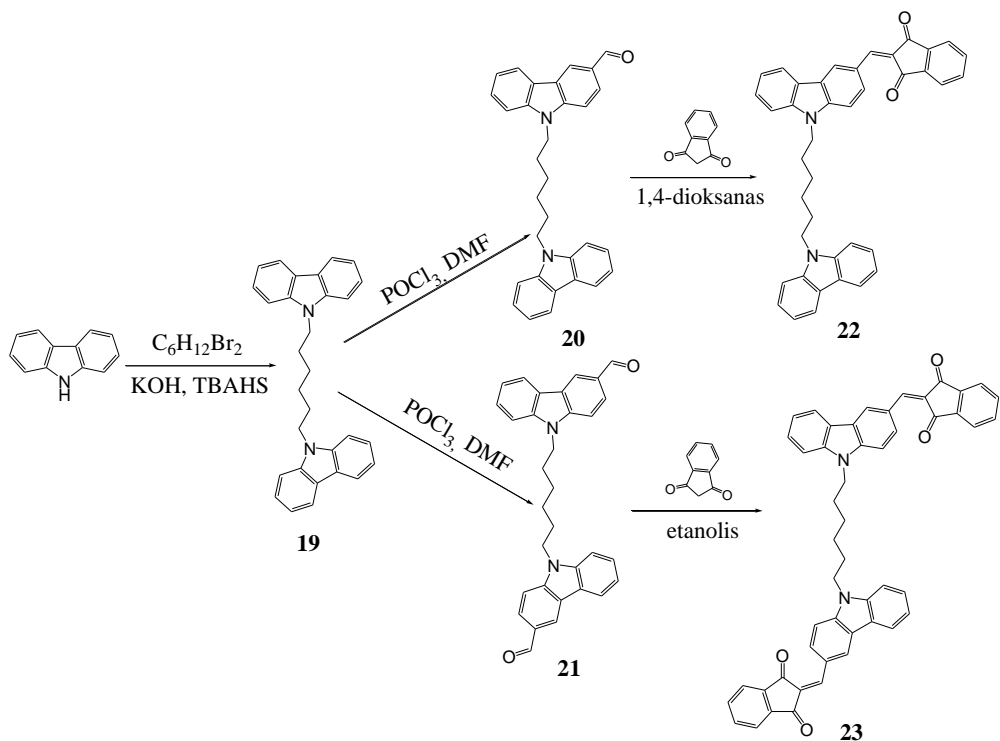
Tyrinėtų prietaisų išorinio kvantinio efektyvumo ir srovės efektyvumo kreivės pateiktos 3.3.10 pav. Mažesnę prietaiso *D* efektyvumą galima paaiškinti prastesne

krūvio pernaša junginyje **14**. Panašus efektyvumas buvo gautas prietaise *B*, kuriame naudota komercinė TCTA matrica, tačiau šiuo atveju efektyvumą lėmė kitos priežastys. TCTA medžiagoje didesnis skylių judris lemia perteklinį skylių susikaupimą EML, todėl atsiranda krūvininkų disbalansas. Prietaisų *E* ir *F*, turinčių matricą **17** arba **18**, efektyvumas yra gana didelis. *E* ir *F* efektyvumo maksimumai siekia atitinkamai 15,9 % (21,5 cd/A) ir 12,4 % (18,3 cd/A) (3.3.10 pav., *b*). Šie rezultatai parodo, kad dėl tinkamų krūvio pernašos galimybių matricose **17** ir **18** paprastuose trisluoksniuose prietaisuose yra lengvai pasiekama krūvininkų pusiausvyra. Be to, nors Ir(MDQ)₂acac emiterio ir junginio **17** (arba junginio **18**) spektrų sanklota yra daug mažesnė, palyginti su kitais junginiais, kurie buvo naudojami kaip matricos, šiuo atveju nereikėjo padidinti emiterio koncentracijos tam, kad būtų pasiekta efektyvi egzoterminė energijos pernaša. Prietaiso *C*, kuriame buvo naudojama įprasta bipolinė CBP matrica, efektyvumas yra tik 10,4 % ir gerokai mažesnis, palyginti su prietaisų *E* ir *F* rezultatais. Be to, prietaisų *E* ir *F* išorinis kvantinis efektyvumas, nustatytas esant 100 (ir 1000) cd/m² skaisčiui, taip pat didesnis ir siekia atitinkamai 14,8 % (12,7 %) ir 12,4 % (12,1 %) (3.3.10 pav., *a*). Akivaizdu, kad medžiagos **17** ir **18** yra labai perspektyvios matricos raudoną šviesą skleidžiančiuose prietaisuose, tačiau reikia pažymėti, kad daugelio tyrinėtų prietaisų efektyvumas labai krinta, kai skaistis viršija 1000 cd/m². Literatūroje teigiama, kad tai lemia eksitonų koncentracijos sumažėjimas HTL/EML ir EML/ETL sandūrose^{157,158,159}.

3.4. Indan-1,3-diono fragmentus turinčių karbazolo darinių sintezė ir charakterizavimas

Literatūroje galima rasti nemažai paskelbtų junginių, turinčių indan-1,3-diono fragmentus^{160, 161, 162}. Indan-1,3-dionas yra stiprus elektronų akceptorius, todėl sintetinat naujos struktūros junginius, kuriuose naudojami elektrondonoriniai fragmentai, indan-1,3-dionas gali būti patrauklus norint susintetinti bipolinius junginius¹⁶³, kuriuos būtų galima panaudoti kaip bipolines matricas organiniuose šviesos dioduose.

Atsižvelgiant į šio junginio savybes ir paskelbtus rezultatus, buvo suplanuota susintetinti indan-1,3-diono fragmentus turinčius karbazolo junginius ir panaudoti juos kaip matricas formuojant OLED'us. Bipoliniai junginiai buvo gauti daugiapakopės sintezės būdu. Sintezės eiga pavaizduota 3.4 schemoje.



3.4 schema. Indan-1,3-diono fragmentus turinčių karbazolo darinių sintezės stadijos

1,6-Di(9-karbazolil)heksanas (**19**) buvo gautas 9H-karbazolo pertekliui reaguojant su 1,6-dibromheksanu, reakcijai vykstant šarminėje terpėje acetone¹²². 3-Formil-9-[(9-karbazolil)heksil]karbazolas (**20**) ir 1,6-di(3-formilkarbazol-9-il)heksanas (**21**) buvo gauti iš junginio **19** Vilsmeierio-Haacko formilinimo procedūros metu¹²¹, reakcijoms vykstant atitinkamai dichlormetane arba chloroforme, o kaip formilinimo agentą naudojant POCl₃ ir DMF kompleksą. Junginiai **22** ir **23** buvo gauti aldehydams **20** ir **21** reaguojant su indan-1,3-dionu 1,4-dioksane arba etanolyje.

Susintetintų junginių struktūros patvirtintos ¹H BMR, ¹³C BMR, IR ir masių spektroskopijos metodais. Naujieji junginiai buvo tirpūs įprastuose organiniuose tirpikliuose. Skaidrios, plonos šių medžiagų plėvelės gali būti formuojamos liejimo iš tirpalų būdu.

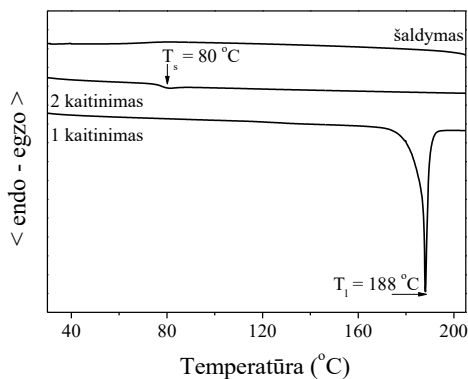
Susintetintų junginių **22** ir **23** terminės savybės buvo ištirtos TGA ir DSK metodais azoto atmosferoje. Atliekant TGA nustatyta, kad junginiai **22** ir **23** pasižymi dideliu terminiu stabilumu, o jų *T_d* yra labai panaši – 398 ir 402 °C. Šių junginių terminis stabilumas beveik nepriklauso nuo jų cheminių struktūrų. Pavyzdžiui, junginys **23**, turintis dvi 1,3-dioksoindan-2-ilmetileno grupes, turi didesnę *T_d* (402 °C), tačiau ji yra labai artima monopakeisto junginio **22** temperatūrai (*T_d* = 398 °C).

3.4.1 lentelė. Indan-1,3-dionofragmentus turinčių junginių **22** ir **23** charakteristikos

Junginys	T_s^a , (°C)	T_i^a , (°C)	T_d^b , (°C)	E_T^c , (eV)	I_p^d , (eV)
22	80	188	398	2,57	- ^c
23	114	275	402	2,44	5,7

^a – nustatyta DSK metodu (kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ aplinkoje); ^b – 5 % bandinio masės nuostolių temperatūra nustatyta TGA metodu (kaitinimo greitis 20 °C/min, N₂ aplinkoje); ^c – nustatyta iš fosforescencijos pirmojo maksimumo (10⁻⁵ M THF tirpalų, esant 77 K temperatūrai); ^d – nustatytas elektronų fotoemisijos ore metodu; ^e – I_p neužfiksuotas.

Atliekant DSK eksperimentą buvo nustatyta, jog abu junginiai **22** ir **23** buvo gauti kaip kristalinės medžiagos, perkristalinus jas iš jų tirpalų, tačiau jos lengvai sudarė molekulinis stiklus, kai jų išlydyti bandiniai buvo aušinami. Galima pažymėti, kad susintetintos medžiagos pasižymi gana didele stiklėjimo temperatūra. Junginio **22** DSK termogramos pavaizduotos 3.4.1 pav.



3.4.1 pav. Junginio **22** DSK kreivės, kaitinimo greitis 10 °C/min

Kristalinį bandinį kaitinant pirmąkart, 188 °C temperatūroje užfiksuota junginio **22** endoterminė lydymosi smailė. Kai išlydytas junginys buvo šaldomas, kristalizacijos smailė neužfiksuota, o kaitinant antrąkart užfiksuotas tik virsmas iš stikliškosios būsenos į skystąją būseną 80 °C temperatūroje. Daugiau jokių terminių virsmų nebuvo užfiksuota. Junginys **23** pasižymėjo tokiu pačiu elgesiu DSK metu, kaip ir junginys **22**. Junginio **23** kristalinis bandinys, pirmąkart kaitinamas, lydėsi 275 °C temperatūroje, o kai išlydytas bandinys buvo aušinamas, jokių virsmų nebuvo užfiksuota. Antrąkart kaitinant įvyko tik virsmas iš stikliškosios būsenos į skystąją būseną 114 °C temperatūroje. Remiantis tyrimo rezultatais, galima teigti, kad susintetinti nauji junginiai **22** ir **23** gali suformuoti plonas amorfinės plėveles ir gali būti bandomi kaip matricos OLED'uose. Atliekant DSK analizę taip pat nustatyta, kad terminiai virsmai priklauso nuo junginių cheminės struktūros. Pavyzdžiui, dipakeisto junginio **23** T_s (114 °C) buvo daug didesnė negu junginio **22** (80 °C), kuris savo struktūroje turi tik vieną 1,3-diooksoindan-2-ilmetileno grupę.

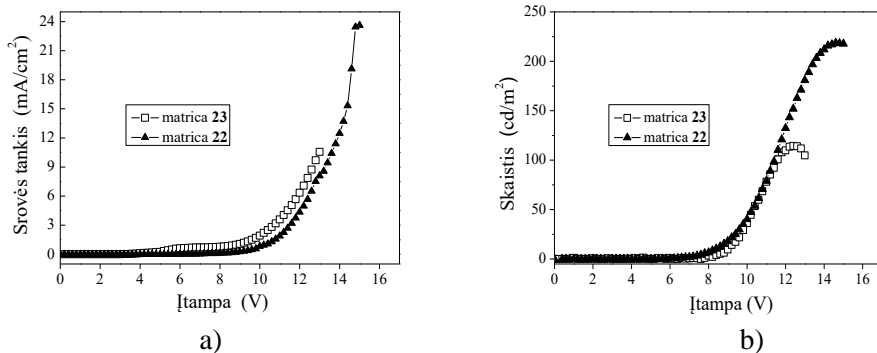
Susintetinto junginio **23** plono amorfinio sluoksnio I_p buvo nustatytas elektronų fotoemisijos ore metodu (3.4.1 lent.). I_p vertė siekė 5,7 eV, o junginio **22** I_p

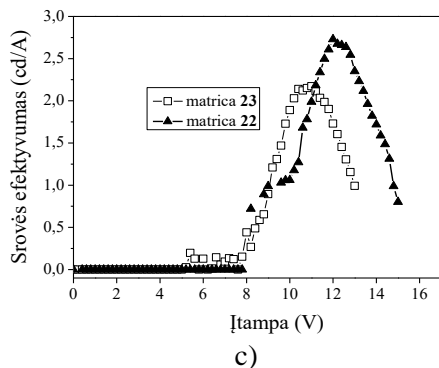
nepavyko užfiksuoti. Susintetintų junginių **22–23** tripletinės būsenos energijos vertės buvo apskaičiuotos iš pirmųjų maksimumų, užfiksuotų fosforescencijos spektruose, kurie buvo lygūs atitinkamai 482 nm ir 508 nm. Jos buvo 2,44 ir 2,57 eV (3.4.1 lent.). Didesne E_T pasižymėjo monopakeistas junginys **22**.

Abu susintetinti tiksliniai junginiai **22** ir **23** buvo panaudoti kaip matricos mėlyna šviesa fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose, kurių struktūrose panaudotas mėlyną šviesą sklaidžiantis tripletinis emiteris FIrpc. Prietaisas buvo formuojamas ant stiklinio pagrindo, padengto ITO sluoksniu, kuris yra prietaiso anodas, ir metalinio katodo (Al). Prietaiso struktūra buvo tokia: ITO/(PEDOT:PSS) (~40 nm)/matrica **22** arba **23** su FIrpc priedu/TPBi (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (150 nm). PEDOT:PSS medžiagų mišinio sluoksnis buvo panaudotas teigiamųjų krūvininkų injekcijai palengvinti. Šviesos diodo EML (~40 nm) sudarė matrica **22** arba **23** su joje disperguotu mėlynos šviesos FIrpc emiteriu. Suformuotuose prietaisuose TPBi sluoksnis buvo naudojamas elektronų pernašai palengvinti, o LiF sluoksnis – elektronų injekcijai palengvinti. PEDOT:PSS ir emiterio sluoksniai buvo suformuoti liejimo iš tirpalų būdu. TPBi ir LiF sluoksniai, kaip ir Al katodas, buvo formuojami užgarinimo būdu.

Visuose suformuotuose prietaisuose, kuriuose kaip matrica buvo naudojamas junginys **22** arba **23**, buvo nustatyta, kad elektrofosforescencija vyksta tik iš fosforescuojančios medžiagos FIrpc, esant skirtingai įtampai. Vadinasi, suformuotuose šviesos dioduose energijos ir krūvininkų pernaša iš matricos į emiterį yra pakankamai efektyvi dėl subalansuotos skylių ir elektronų pernašos į EML.

3.4.2 pav. pateiktos prietaisų elektrofosforescencijos charakteristikos.





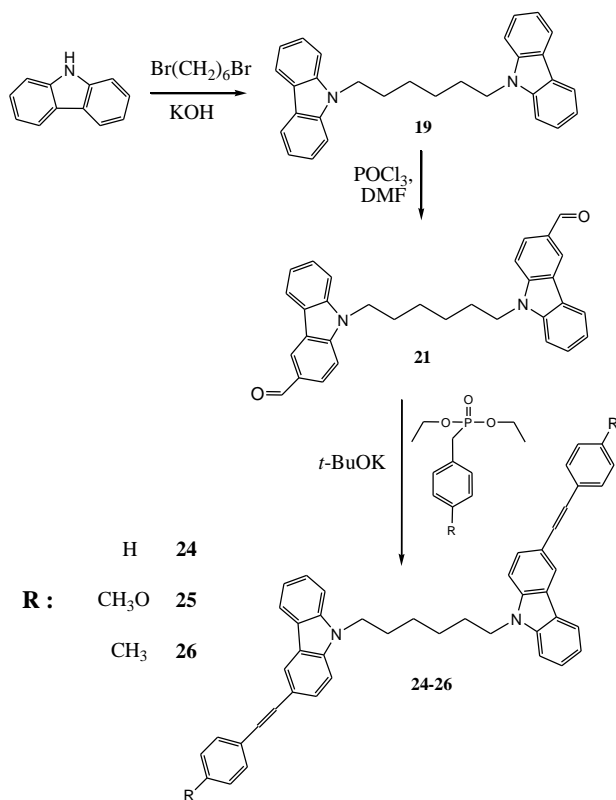
3.4.2 pav. Organinių šviesos diodų su medžiagų **22** ir **23** matricomis ir FIrpic emiteriu charakteristikos

Organinis šviesos diodas, kuriame kaip matrica panaudotas junginys **23**, pasižymėjo gana maža 5,2 V įsijungimo įtampa (3.4.2 pav., *a*). Maksimalusis skaitis siekė 115 cd/m² (3.4.2 pav., *b*), o maksimalusis srovės efektyvumas – apie 2,17 cd/A (3.4.2 pav., *c*). Prietaisas, kuriame kaip matrica buvo panaudotas monopakeistas junginys **22**, pasižymėjo dar mažesne, t. y. 5 V, įsijungimo įtampa. Maksimalusis šviesos diodo skaitis viršijo 220 cd/m², o maksimalusis srovės efektyvumas buvo apie 2,7 cd/A (3.4.2 pav., *a–c*). Pažymėtina, kad esant techniškai svarbiam 100 cd/m² skaisčiui, prietaiso su junginio **22** matrica efektyvumas buvo apie 2,5 cd/A, t. y. beveik nesumažėjęs, palyginti su maksimaliuoju. Pabrėžtina, kad šie rezultatai buvo gauti neoptimizavus suformuotų prietaisų, o tyrimai buvo atliekami įprastomis laboratorijos sąlygomis. Prietaisų efektyvumas galėtų būti padidintas optimizavus sluoksnių storį ir formavimo sąlygas¹³².

3.5. Dvynųjų fenilvinilfragmentus turinčių karbazolo darinių sintezė ir charakterizavimas

Karbazolilfragmentus turintys junginiai yra organinės medžiagos, plačiai tyrinėjamos dėl gerų elektrondonorinių savybių ir didelio skylių judrio jų sluoksniuose^{3, 164, 165}. Anksčiau buvo susintetinti karbazolilfragmentus turintys junginiai; jie panaudoti kaip skylių pernašos sluoksniai. Buvo pastebėta, kad sluoksniai su arilpakeistais karbazolo junginiais pasižymi geresnėmis krūvininkų injekcijos ir pernašos savybėmis negu sluoksniai su junginiais, turinčiais nepakeistus karbazolo heterociklus^{166, 167}.

Šioje darbo dalyje planuota susintetinti dvynuosius fenilvinilkarbazolilfragmentus turinčius junginius. Šie dariniai turėtų pasižymėti gera skylių injekcija ir jų pernaša OLED'ų sluoksniuose. Dvynieji karbazolo junginiai buvo gauti daugiapakopės sintezės būdu, sintezės eiga pavaizduota 3.5 schemoje.



3.5 schema. Dvynųjų fenilvinilfragmentus turinčių karbazolo darinių sintezė

Junginių **19** ir **21** sintezė aprašyta 4.4 skyrelyje. Tiksliniai junginiai **24–26** buvo gauti dialdehydai **21** reaguojant atitinkamai su dietilbenzilfosfonato, dietil-4-metoksibenzilfosfonato arba dietil-4-metilbenzilfosfonato pertekliumi. Reakcijos vyko naudojant *t*-BuOK THF. Susintetintų junginių struktūros patvirtintos ¹H BMR, ¹³C BMR, IR ir masių spektroskopijos metodais. Susintetinti junginiai buvo tirpūs įprastuose organiniuose tirpikliuose: acetone, chloroforme, THF ir kt., kambario temperatūroje. Skaidrios, plonos šių medžiagų plėvelės gali būti formuojamos liejimo iš tirpalų būdu.

Junginys **24** buvo išskirtas kaip *cis*- ir *trans*-izomerų mišinys, o junginiai **25** ir **26** – kaip *trans*-izomerai. Izomerai identifikuoti ¹H BMR ir IR spektroskopijos metodais. Junginio **24** ¹H BMR spektras leidžia patvirtinti susidariusį izomerų mišinį, *cis*-izomero CH=CH signalai spektre stebimi 6,5–6,8 m. d. intervale. IR spektre fiksuojama –CH= grupės, esančios *cis*-padėtyje, absorbcijos smailė ties 692 cm⁻¹. *Trans*-izomerams būdinga absorbcijos smailė 957–970 cm⁻¹ intervale.

Susintetintų junginių **24–26** terminės savybės buvo ištirtos TGA ir DSK metodais azoto atmosferoje. Gauti rezultatai pateikti 3.5.1 lent.

3.5.1 lentelė. Fenilvinilfragmentus turinčių karbazolo junginių **24–26** terminės charakteristikos

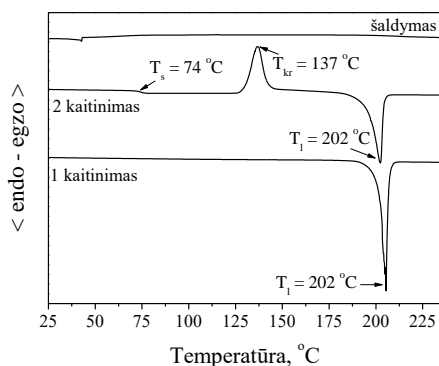
Junginys	T_1^a , (°C)	T_s^a , (°C)	T_{kr}^a , (°C)	T_d^b , (°C)
24	202	74	137	411
25	–	109	–	412
26	176	119	–	419

^a – nustatyta DSK metodu (kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ aplinkoje); ^b – 5 % bandinio masės nuostolių temperatūra nustatyta TGA metodu (kaitinimo greitis 20 °C/min, N₂ aplinkoje).

Atliekant TGA analizę buvo nustatyta, kad junginiai **24–26** pasižymi gana dideliu terminiu stabilumu, o jų T_d reikšmės išsidėsto 411–419 °C intervale. Junginių **24–26** terminis stabilumas beveik nepriklauso nuo jų cheminės struktūros. Pavyzdžiui, junginys **26**, turintis metilfenilfragmentus, pasižymi didžiausia T_d (419 °C), tačiau tokia vertė yra gana artima junginių **24** ir **26** T_d vertėms – atitinkamai 411 °C ir 412 °C.

DSK metodu buvo nustatyti šių junginių terminiai virsmai. Junginių **24–26** lydymosi, stiklėjimo ir kristalizacijos temperatūra pateikta 3.5.1 lent. Junginys **25**, savo struktūroje turintis metoksifenilgrupes, po sintezės buvo išskirtas kaip amorfinė medžiaga, o jo stiklėjimo temperatūra buvo gana aukšta – 109 °C. Junginiai **24** ir **26** po sintezės buvo gauti kaip kristalinės medžiagos, tačiau jos lengvai sudarė molekulinis stiklus, kai jų išlydyti bandiniai buvo aušinami. Kai junginio **26** kristalinis bandinys buvo kaitinamas, lydymosi endoterminė smailė užfiksuota esant 176 °C. Kai išlydytas junginys buvo atšaldytas ir antrą kartą kaitinamas, įvyko virsmas iš stikliškosios būsenos į skystąją būseną 119 °C temperatūroje. Toliau kaitinant kristalizacijos ar lydymosi signalų nebuvo pastebėta.

Junginio **24** elgsena taikant DSK metodą buvo kitokia, rezultatai pateikti 3.5.1 pav.



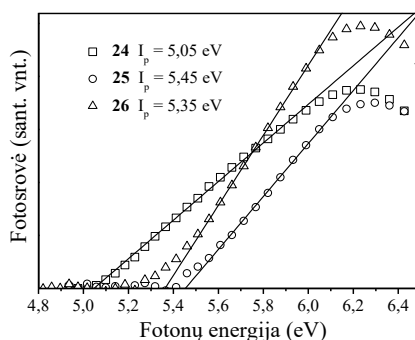
3.5.1 pav. Junginio **24** DSK kreivės, kaitinimo greitis 10 °C/min

Kai junginio **24** kristalinis bandinys buvo kaitinamas, pirmojo skenavimo metu lydymosi endoterminė smailė užfiksuota 202 °C temperatūroje. Išlydytas junginys buvo atšaldytas ir transformavosi į amorfinę būseną, taigi antrąkart

kaitinant įvyko virsmas iš stikliškosios būsenos į skystąją būseną 74 °C temperatūroje. Toliau kaitinant, 137 °C temperatūroje buvo užfiksuota kristalizacijos smailė, susidarę kristalai vėliau lydėsi, 202 °C temperatūroje užfiksuota endoterminė lydymosi smailė. Iš šių rezultatų matyti, kad junginys **24** gali sudaryti vienodas kristalines modifikacijas perkristalinant jį tiek iš tirpalų, tiek iš lydalu.

DSK rezultatai parodė, jog šių junginių terminiai virsmai labai priklauso nuo jų cheminės struktūros. Pavyzdžiui, junginio **24** stiklėjimo temperatūra daug mažesnė nei junginių **25** ir **26**. Kristaliniai junginiai **24** ir **25** pasižymi skirtingu elgesiu, kai jie yra kaitinami ir šaldomi, taip pat gerokai skiriasi jų lydymosi temperatūra.

Susintetintų junginių **24–26** plonų amorfinių sluoksnių I_p buvo nustatyti elektronų fotoemisijos ore metodu. Gauti rezultatai pateikti 3.5.2 pav.



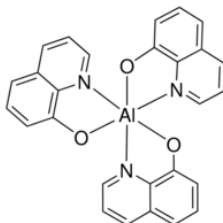
3.5.2 pav. Junginių **24–26** elektronų fotoemisijos ore spektrai ir jonizacijos potencialai

Galima teigti, kad I_p vertės priklauso nuo susintetintų naujų junginių **24–26** pakaitų, kurie yra prijungti prie karbazolilfragmento. Junginys **24**, turintis fenilpakaitą, pasižymi mažiausia I_p verte, kuri yra 5,05 eV. Junginių **25** ir **26** sluoksniai pasižymi didesnėmis I_p vertėmis – atitinkamai 5,35 ir 5,45 eV. Visų susintetintų junginių **24–26** I_p vertės yra pastebimai mažesnės negu junginių, turinčių nepakeistus karbazolo fragmentus ($I_p \sim 5,9$ eV)¹⁶⁸. Šie rezultatai leidžia patvirtinti, kad junginių **24–26** elektroaktyvūs sluoksniai turėtų pasižymėti geresne skylių injekcija ir pernašos savybėmis optoelektroniniuose prietaisuose negu medžiagų, kurios turi elektroniškai izoliuotus karbazolo fragmentus.

Siekiant patvirtinti šių medžiagų sluoksnių skylių pernašos savybes, junginiai **24–26** buvo panaudoti elektroluminescenciniuose OLED'uose, kurie buvo formuojami sudarant tokią prietaiso struktūrą: ITO (125 nm)/HTL (40 nm)/Alq₃ (80 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm). Šiuose organiniuose šviesos dioduose junginiai **24–26** ir komercinė skylių pernašos medžiaga – PEDOT:PSS medžiagų mišinys – buvo naudojami kaip HTL, o Alq₃ buvo naudojamas ir kaip šviesą sklaidžianti, ir kaip elektronus pernešanti medžiaga. Alq₃ yra viena iš dažniausiai naudojamų elektronus pernešančių medžiagų, nes pasižymi maža LUMO verte (3 eV), geru terminiu bei morfologiniu stabilumu ($T_s = 172$ °C)^{169, 170}, gana maža tripletinės

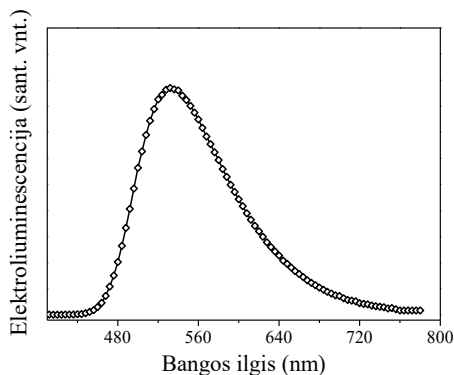
būsenos energija ($E_T = 2$ eV) ir palyginti didelėmis HOMO vertėmis (5,8–6 eV)¹⁷¹. Alq₃ struktūra pateikta 3.5.3 pav.

Formuojamuose prietaisuose LiF sluoksnis buvo naudojamas elektronų injekcijai palengvinti, o ITO ir Al sluoksniai buvo naudojami atitinkamai kaip anodas ir katodas. PEDOT:PSS ir HTL buvo formuojami liejimo iš tirpalų būdu. Alq₃ ir LiF sluoksniai, taip pat Al katodas buvo formuojami užgarinimo būdu.



3.5.3 pav. Alq₃ junginio struktūra

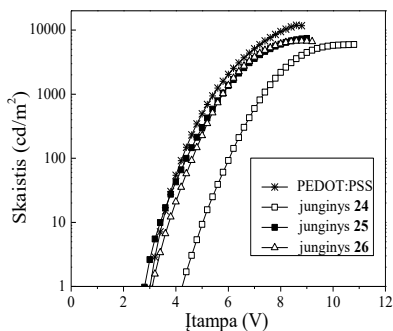
Visi suformuoti prietaisai skleidė ryškiai žalią šviesą ($\lambda_{\max} = 522$ –530 nm), kuri buvo tapatinama su Alq₃ FL spektru. Pavyzdžiui, prietaiso, turinčio medžiagos **24** HTL, elektroliuminescencijos spektras pateiktas 3.5.4 pav.



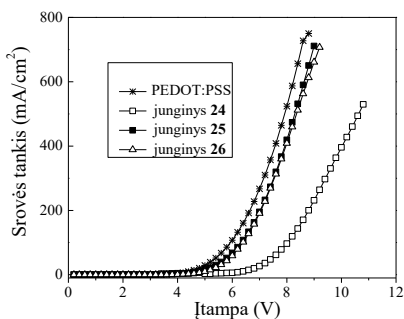
4.5.4 pav. OLED'o, kurio struktūra: ITO/junginys **24**/Alq₃/LiF/Al, elektroliuminescencijos spektras

Prietaiso šviesos emisijos spektras aiškiai parodo, kad visuose OLED'uose krūvininkų rekombinacija įvyksta Alq₃ sluoksnyje. Emisija ilgesnių bangų zonoje, kuri atsiranda dėl susiformavusių eksipleksų HTL arba ETL sandūroje su EML, nebuvo pastebėta šiuose organiniuose šviesos dioduose, nors ji dažnai pasitaiko elektroliuminescuojančiuose prietaisuose, turinčiuose plokščios struktūros molekules, kurios naudojamos HTL sluoksniuose¹⁷².

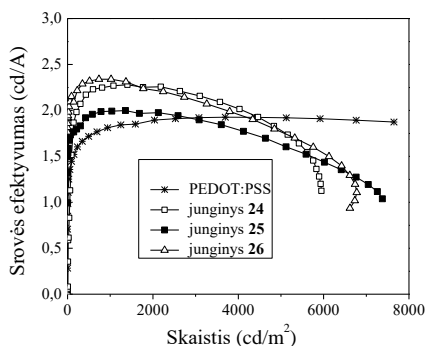
3.5.5 pav. pateiktos organinių šviesos diodų, turinčių junginius **24**–**26**, kaip HTL medžiagas, charakteristikos: skaisčio priklausomybė nuo įtampos (*a*), srovės tankio priklausomybė nuo įtampos (*b*) ir srovės efektyvumas (*c*).



a)



b)



c)

3.5.5 pav. OLED'ų, kurių struktūra: ITO/junginys 24, 25, 26 arba PEDOT:PSS/Alq₃/LiF/Al, charakteristikos

Buvo pastebėta, kad šių junginių sluoksniai prietaisuose pasižymi šiek tiek skirtingomis skylių pernašos savybėmis tikriausiai dėl jų skirtingų skylių injekcijos iš anodo galimybių. Pirmiausia pažymėtina, kad visi organiniai šviesos diodai turėjo mažą įsijungimo įtampą, kuri buvo 2,6–3,8 V. Srovės efektyvumo vertės išsidėstė intervale 2–2,34 cd/A, o maksimalusis skaitis siekė 5950–7380 cd/m², esant 9–11 V įtampai (3.5.5 pav., a–c). Visų suformuotų prietaisų charakteristikos buvo geresnės, palyginti su prietaisu, kuriame kaip HTL sluoksnis buvo panaudotas PEDOT:PSS medžiagų mišinys.

Tarp visų suformuotų OLED'ų prietaisais, kuriame kaip skyles pernešanti medžiaga buvo naudojamas 26 junginys, pasižymėjo geriausiomis charakteristikomis. Šio prietaiso maksimalusis skaitis buvo 7380 cd/m², o maksimalusis srovės efektyvumas viršijo 2,3 cd/A. Esant 1000 cd/m² skaisčiui, šio prietaiso srovės efektyvumas pasiekė 2,34 cd/A, tai 23 % didesnė vertė, palyginti su prietaisu, kuriame kaip skyles pernešanti medžiaga buvo naudojamas komercinis PEDOT:PSS medžiagų mišinys. Būtina pažymėti, kad šie rezultatai buvo gauti prietaisais formuojant įprastomis laboratorijos sąlygomis. Prietaisų efektyvumas galėtų būti pagerintas optimizavus sluoksnių storį ir formavimo sąlygas¹³².

PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

1. Susintetinti karbazolil- ir fenilindolilfragmentus turintys junginiai, jų struktūra įrodyta ^1H BMR ir masių spektroskopijos metodais. Nustatyta, kad šios medžiagos sudaro stiklus, kurių stiklėjimo temperatūra yra nuo 31 iki 71 °C. Šių junginių sluoksniai pasižymi 5,75–5,95 eV jonizacijos potencialo vertėmis. Nustatyta, kad šios medžiagos yra tinkamos matricos ir mėlyna, ir žalia šviesa fosforescuojantiems organiniams šviesos diodams. Žalios šviesos prietaise pasiektas geriausias srovės efektyvumas lygus 20,9 cd/A, o energinis efektyvumas – 6,8 lm/W, esant 100 cd/m² skaisčiui.
2. Susintetinti ir charakterizuoti šakoti junginiai, turintys tris elektroniškai izoliuotus karbazolilfragmentus. Ištirtos susintetintų junginių terminės, optinės, fotofizikinės ir fotoelektrinės savybės. Susintetinti junginiai gali transformuotis į amorfinę būseną, šių junginių stiklėjimo temperatūra yra nuo 20 iki 64 °C. Jų terminio skilimo pradžios temperatūra kinta nuo 338 iki 361 °C. Nustatyta, kad šios medžiagos yra tinkamos matricos efektyviems, žalia šviesa fosforescuojantiems organiniams šviesos diodams. Efektyviausio prietaiso energinis efektyvumas siekė 51 lm/W, o srovės efektyvumas – 52 cd/A, esant 100 cd/m² skaisčiui, ir atitinkamai 30 lm/W ir 40,7 cd/A, esant 1000 cd/m² skaisčiui.
3. Susintetinti nauji 1-fenilfenantro[9,10-d]imidazolilfragmentus turintys karbazolo ir trifenilamino junginiai. Šie junginiai yra termiškai stabilūs ir dauguma jų sudaro amorfinius sluoksnius. Jų stiklėjimo temperatūra yra intervale nuo 52 iki 184 °C, o destrukcijos temperatūra su 5 % masės nuostoliais yra nuo 386 iki 448 °C. Ištirtos ir susintetintų junginių optinės, fotofizikinės bei fotoelektrinės savybės. Šių medžiagų sluoksnių jonizacijos potencialo vertės išsidėsto intervale nuo 5,1 iki 5,35 eV. Nustatyta, kad šios medžiagos yra tinkamos matricos efektyviems, raudona šviesa fosforescuojantiems organiniams šviesos diodams. Efektyviausio prietaiso energinis efektyvumas siekė 29,9 lm/W, o srovės efektyvumas – 21,5 cd/A. Šis efektyvumas yra 35–67 % didesnis už prietaisų, kuriuose buvo panaudotos komercinės matricos.
4. Susintetinti nauji indan-1,3-diono fragmentus turintys karbazolo junginiai. Nustatyta, kad šios medžiagos sudaro amorfinius sluoksnius, kuriems būdinga aukšta stiklėjimo temperatūra (80–114 °C). Jų terminio skilimo pradžios temperatūra yra nuo 398 iki 402 °C. Nustatyta, kad šios medžiagos gali būti naudojamos kaip matricos mėlyna šviesa fosforescuojantiems organiniams šviesos diodams. Geriausias savybes turėjo prietaisas, kurio įsijungimo įtampa buvo 5 V, maksimalusis skaitis – 220 cd/m², o srovės efektyvumas viršijo 2,7 cd/A.
5. Susintetinti ir charakterizuoti dvynieji fenilvinilfragmentus turintys karbazolo junginiai. Nustatyta, kad šios medžiagos sudaro stiklus, kurių stiklėjimo temperatūra yra nuo 80 iki 114 °C, o terminės destrukcijos pradžia fiksuojama 411–419 °C temperatūros intervale. Šių medžiagų sluoksniams būdingos

nedidelės jonizacijos potencialo vertės, kurios išsidėsto 5,05–5,45 eV intervale, todėl jie tinka organinių šviesos diodų gamyboje kaip skylių pernašos sluoksniai. Prietaisas, sudarytas iš Alq₃ emiterio ir 1,6-di{3-[2-(4-metilfenil)vinil]karbazol-9-il}heksano, kaip skylių pernašos sluoksnio, pasižymėjo geriausiomis savybėmis: įsijungimo įtampa buvo 2,6 V, maksimalusis skaitis viršijo 7380 cd/m², o srovės efektyvumas viršijo 2,3 cd/A. Šis efektyvumas buvo 23 % didesnis už prietaisų, kuriuose kaip skylių pernašos sluoksnis buvo panaudotas poli(3,4-etilendioksitiofeno):poli(stireno sulfonato) medžiagų mišinys.

LITERATŪRA

1. THOMAS, J. R., et al. Light-Emitting Carbazole Derivatives: Potential Electroluminescent Materials. *Journal of the American Chemical Society*. 2001, 123 (38), 9404–9411. ISSN 0002-7863.
2. LI, J. Y., et al. A High Tg Carbazole-Based Hole-Transporting Material for Organic Light-Emitting Devices. *Chemistry of Materials*. 2005, 17 (5), 1208–1212. ISSN 0897-4756.
3. MORIN, J. F., et al. Polycarbazoles: 25 Years of Progress. *Macromolecular Rapid Communications*. 2005, 26 (10), 761–778. ISSN 1521-3927.
4. YE, S., et al. Solution-Processed Solid Solution of a Novel Carbazole Derivative for High-Performance Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*. 2010, 22 (37), 4167–4171. ISSN 1521-4095.
5. SHIH, P. I., et al. Novel Host Material for Highly Efficient Blue Phosphorescent OLEDs. *Journal of Materials Chemistry*. 2007, 17, 1692–1698. ISSN 0959-9428.
6. KANG, J. W., et al. A Host Material Containing Tetraphenylsilane for Phosphorescent OLEDs with High Efficiency and Operational Stability. *Organic Electronics*. 2008, 9 (4), 452–460. ISSN 1566-1199.
7. CHASKAR, A., H. F. CHEN, and K. T. WONG. Bipolar Host Materials: A Chemical Approach for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices. *Advanced Materials*. 2011, 22 (34), 3876–3895. ISSN 1521-4095.
8. ROTHMANN, M. M., et al. Donor-Substituted 1,3,5-Triazines as Host Materials for Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*. 2010, 22 (7), 2403–2410. ISSN 0897-4756.
9. TAO, Y. T., et al. A Simple Carbazole/Oxadiazole Hybrid Molecule: An Excellent Bipolar Host for Green and Red Phosphorescent OLEDs. *Angewandte Chemie*. 2008, 120 (42), 8224–8227. ISSN 1433-7851; *Angewandte Chemie International Edition*. 2008, 47 (42), 8104–8107. ISSN 1521-3773.
10. MONDAL, E., et al. Fluorene-Based Asymmetric Bipolar Universal Hosts for White Organic Light Emitting Devices. *Advanced Functional Materials*. 2013, 23 (24), 3096–3105. ISSN 1616-3028.
11. JEON, S. O., et al. High-Efficiency Deep-Blue-Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using a Phosphine Oxide and a Phosphine Sulfide High-Triplet-Energy Host Material with Bipolar Charge-Transport Properties. *Advanced Materials*. 2010, 22 (16), 1872–1876. ISSN 1521-4095.
12. SHIH, P. I., et al. Novel Carbazole/Fluorene Hybrids: Host Materials for Blue Phosphorescent OLEDs. *Organic Letters*. 2006, 8 (13), 2799–2802. ISSN 1523-7060.
13. MONDAL, E., et al. Molecular Topology Tuning of Bipolar Host Materials Composed of Fluorene-Bridged Benzimidazole and Carbazole for Highly Efficient Electrophosphorescence. *Chemistry: A European Journal*. 2013, 19 (32), 10563–10572. ISSN 152-3765.

14. TAO, Y. T., C. L. YANG, and J. G. QIN. Organic Host Materials for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Chemical Society Reviews*. 2011, 40 (5), 2943–2970. ISSN 0306-0012.
15. JOU, J. H., et al. Solution-Processable, High-Molecule-Based Trifluoromethyl-Iridium Complex for Extraordinarily High Efficiency Blue-Green Organic Light-Emitting Diode. *Chemistry of Materials*. 2009, 21 (13), 2565–2567. ISSN 0897-4756.
16. GAO, Z. Q., et al. High Efficiency and Small Roll-Off Electrophosphorescence from a New Iridium Complex with Well-Matched Energy Levels. *Advanced Materials*. 2008, 20 (4), 774–778. ISSN 1521-4095.
17. ZHOU, G., et al. Triphenylamine-Dendronized Pure Red Iridium Phosphors with Superior OLED Efficiency/Color Purity Trade-Offs. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, 46 (7), 1149–1151. ISSN 1521-3773.
18. JUNG, J. H., et al. Effect of Hole Transporting Materials on the Emission Characteristics of Soluble Processed Organic Light-Emitting Devices on the Plastic Substrate. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2017, 644 (1), 214–220. ISSN 1542-1406.
19. XU, Y., et al. A Mixed Host Emitting Interlayer Based on CBP:TPBi in Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Chinese Physics Letters*. 2016, 33 (4), 048501. ISSN 1741-3540.
20. TAO, Y. T., et al. Tuning the Optoelectronic Properties of Carbazole/Oxadiazole Hybrids through Linkage Modes: Hosts for Highly Efficient Green Electrophosphorescence. *Advanced Functional Materials*. 2010, 20 (2), 304–311. ISSN 1616-3028.
21. ADACHI, C., et al. Endothermic Energy Transfer: A Mechanism for Generating Very Efficient High-Energy Phosphorescent Emission in Organic Materials. *Applied Physics Letters*. 2001, 79 (13), 2082. ISSN 1077-3118.
22. TSAI, M. H., et al. 3-(9-Carbazolyl)carbazoles and 3,6-Di(9-carbazolyl)carbazoles as Effective Host Materials for Efficient Blue Organic Electrophosphorescence. *Advanced Materials*. 2007, 19 (6), 862–866. ISSN 1521-4095.
23. VEZZU, D. A. K., et al. Acridinone/Amine(carbazole)-Based Bipolar Molecules: Efficient Hosts for Fluorescent and Phosphorescent Emitters. *Organic Letters*. 2009, 11 (19), 4310–4313. ISSN 1523-7060.
24. SUN, J., et al. Synthesis and Characterization of Heteroatom Substituted Carbazole Derivatives: Potential Host Materials for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *New Journal of Chemistry*. 2013, 37 (4), 977–985. ISSN 1144-0546.
25. SHIH, P. I., et al. A Novel Fluorene-Triphenylamine Hybrid That is a Highly Efficient Host Material for Blue-, Green-, and Red-Light-Emitting Electrophosphorescent Devices. *Advanced Functional Materials*. 2007, 17 (17), 3514–3520. ISSN 1616-3028.
26. GONG, S. L., et al. De Novo Design of Silicon-Bridged Molecule Towards a Bipolar Host: All-Phosphor White Organic Light-Emitting Devices Exhibiting High Efficiency and Low Efficiency Roll-Off. *Advanced Materials*. 2010, 22 (47), 5370–5373. ISSN 1521-4095.

27. GONG, S. L., et al. Highly Efficient Deep-Blue Electrophosphorescence Enabled by Solution-Processed Bipolar Tetraarylsilane Host with Both a High Triplet Energy and a High-Lying HOMO Level. *Advanced Materials*. 2011, 23 (42), 4956–4959. ISSN 1521-4095.
28. WONG, K. T., et al. Nonconjugated Hybrid of Carbazole and Fluorene: A Novel Host Material for Highly Efficient Green and Red Phosphorescent OLEDs. *Organic Letters*. 2005, 7 (24), 5361–5364. ISSN 1523-7060.
29. BRUNNER, K., et al. Carbazole Compounds as Host Materials for Triplet Emitters in Organic Light-Emitting Diodes: Tuning the HOMO Level without Influencing the Triplet Energy in Small Molecules. *Journal of the American Chemical Society*. 2004, 126 (19), 6035–6042. ISSN 0002-7863.
30. YU, W. L., et al. Spiro-Functionalized Polyfluorene Derivatives as Blue Light-Emitting Materials. *Advanced Materials*. 2000, 12 (11), 828–831. ISSN 1521-4095.
31. SARAGI, T. P. I., et al. Spiro Compounds for Organic Optoelectronics. *Chemical Reviews*. 2007, 107 (4), 1011–1065. ISSN 0009-2665.
32. FAN, C., et al. Tri-, Tetra- and Pentamers of 9,9'-Spirobifluorenes through Full *ortho*-Linkage: High Triplet-Energy Pure Hydrocarbon Host for Blue Phosphorescent Emitter. *Organic Letters*. 2010, 12 (24), 5648–5651. ISSN 1523-7060.
33. SHAO, S. Y., et al. Spiro-Linked Hyperbranched Architecture in Electrophosphorescent Conjugated Polymers for Tailoring Triplet Energy Back Transfer. *Advanced Materials*. 2012, 24 (15), 2009–2013. ISSN 1521-4095.
34. YIN, Z., et al. Carbazole Endcapped Heterofluorenes as Host Materials: Theoretical Study of Their Structural, Electronic, and Optical Properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010, 12 (47), 15448–15458. ISSN 1463-9076.
35. GERAMITA, K., J. MCBEE, and T. D. TILLEY. 2,7-Substituted Hexafluoroheterofluorenes as Potential Building Blocks for Electron Transporting Materials. *Journal of Organic Chemistry*. 2009, 74 (2), 820–829. ISSN 0022-3263.
36. CHEN, R. F., et al. Synthesis, Structure, and Optoelectronic Properties of Phosphafluorene Copolymers. *Organic Letters*. 2008, 10 (13), 2913–2916. ISSN 1523-7060.
37. ZHANG, S. L., et al. Tuning the Optoelectronic Properties of 4,4'-*N,N'*-Dicarbazole-Biphenyl through Heteroatom Linkage: New Host Materials for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Organic Letters*. 2010, 12 (15), 3438–3441. ISSN 1523-7060.
38. CHEN, R. F., et al. Novel Heterofluorene-Based Hosts for Highly Efficient Blue Electrophosphorescence at Low Operating Voltages. *Organic Electronics*. 2011, 12 (10), 1619–1624. ISSN 1566-1199.
39. KIM, S. J., et al. High-Efficiency Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using a Carbazole and Carboline-Based Host Material. *Chemical Communications*. 2013, 49 (60), 6788–6790. ISSN 1359-7345.
40. FUKAGAWA, H., et al. Pyridoindole Derivative as Electron Transporting Host Material for Efficient Deep-Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*. 2010, 22 (42), 4775–4778. ISSN 1521-4095.

41. LEE, C. W., and J. Y. LEE. Above 30% External Quantum Efficiency in Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using Pyrido[2,3-*b*]indole Derivatives as Host Materials. *Advanced Materials*. 2013, 25 (38), 5450–5454. ISSN 1521-4095.
42. YAN, Q., et al. A Unified Approach to the Isomeric α -, β -, γ -, and δ -Carbolines via Their 6,7,8,9-Tetrahydro Counterparts. *The Journal of Organic Chemistry*. 2017, 82 (2), 4328–4335. ISSN 0022-3263.
43. IM, Y., and J. Y. LEE. Effect of the Position of Nitrogen in Pyridoindole on Photophysical Properties and Device Performances of α -, β -, γ -Carboline Based High Triplet Energy Host Materials for Deep Blue Devices. *Chemical Communications*. 2013, 49 (53), 5948–5950. ISSN 1359-7345.
44. LEE, C. W., et al. Carboline Derivatives with an *Ortho*-Linked Terphenyl Core for High Quantum Efficiency in Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Chemical Communications*. 2013, 49 (84), 9860–9862. ISSN 1359-7345.
45. LEE, C. W., and J. Y. LEE. High Quantum Efficiency in Solution and Vacuum Processed Blue Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes Using a Novel Benzofuropyridine-Based Bipolar Host Material. *Advanced Materials*. 2013, 25 (4), 596–600. ISSN 1521-4095.
46. LEE, C. W., and J. Y. LEE. Highly Electron Deficient Pyrido[3',2':4,5]furo[2,3-*b*]pyridine as a Core Structure of a Triplet Host Material for High Efficiency Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Chemical Communications*. 2013, 49 (55), 6185–6187. ISSN 1359-7345.
47. CHO, M. J., et al. Highly Soluble Green-Emitting Ir(III) Complexes with 9-(6-phenyl-pyridin-3-ylmethyl)-9*H*-carbazole Ligands and Their Application to Polymer Light-Emitting Diodes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2008, 46 (22), 7419–7428. ISSN 1099-0518.
48. KIM, S. J., et al. Efficient Green OLED Devices with an Emissive Layer Comprised of Phosphor-Doped Carbazole/Bis-oxadiazole Side-Chain Polymer Blends. *Organic Electronics*. 2011, 12 (3), 492–496. ISSN 1566-1199.
49. KIM, J. K., et al. Efficient and Low Potential Operative Host/Guest Concentration Graded Bilayer Polymer Electrophosphorescence Devices. *Journal of Luminescence*. 2012, 132 (3), 870–874. ISSN 0022-2313.
50. MATHAI, M. K., et al. Highly Efficient Solution Processed Blue Organic Electrophosphorescence with 14 lm/W Luminous Efficacy. *Applied Physics Letters*. 2006, 88 (24), 243512. ISSN 1077-3118.
51. LAMANSKY, S., et al. Cyclometalated Ir Complexes in Polymer Organic Light-Emitting Devices. *Journal of Applied Physics*. 2002, 92 (3), 1570. ISSN 0021-8979.
52. GONG, X., et al. High-Efficiency Polymer-Based Electrophosphorescent Devices. *Advanced Materials*. 2002, 14 (8), 581–585. ISSN 1521-4095.
53. SONG, M., et al. Solution-Processed Red Iridium Complexes Based on Carbazole-Phenylquinoline Main Ligand: Synthesis, Properties and Their Applications in Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2011, 696 (10), 2122–2128. ISSN 0022-328X.

54. SONG, M., et al. Homologous Series of Phenylquinoline-Carbazole Main Ligand Based On Red-Emitting Iridium(III) Complexes for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012, 116 (13), 7526–7533. ISSN 1932-7447.
55. ZINK, D. M., et al. Heteroleptic, Dinuclear Copper(I) Complexes for Application in Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*. 2013, 25 (22), 4471–4486. ISSN 0897-4756.
56. BEEBY, A., et al. Tuning the Emission of Cyclometalated Iridium Complexes by Simple Ligand Modification. *Journal of Materials Chemistry*. 2003, 13 (1), 80–83. ISSN 0959-9428.
57. GEBLER, D. D., et al. Exciplex Emission in Bilayer Polymer Light-Emitting Devices. *Applied Physics Letters*. 1997, 70 (13), 1644. ISSN 1077-3118.
58. GONG, X., et al. Phosphorescence from Iridium Complexes Doped into Polymer Blends. *Journal of Applied Physics*. 2004, 95 (3), 948. ISSN 0021-8979.
59. YANG, X. H., et al. Blue Polymer Electrophosphorescent Devices with Different Electron-Transporting Oxadiazoles. *Applied Physics Letters*. 2006, 88(2), 021107. ISSN 1077-3118.
60. NAKAMURA, A., et al. Efficient Electrophosphorescent Polymer Light-Emitting Devices Using a Cs/Al Cathode. *Applied Physics Letters*. 2004, 84 (1), 130. ISSN 1077-3118.
61. YOON, K. S., S. E. JANG, and J. Y. LEEZ. Efficiency Improvement of Solution Processed Blue Phosphorescent Devices Using High Triplet Energy Electron Transport Layer. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2010, 13 (10). J122–J124. ISSN 1099-0062.
62. EARMME, T., E. AHMED, and S. A. JENEKHE. Solution-Processed Highly Efficient Blue Phosphorescent Polymer Light-Emitting Diodes Enabled by a New Electron Transport Material. *Advanced Materials*. 2010, 22 (42), 4744–4748. ISSN 1521-4095.
63. MIZUNO, Y., et al. Fluorinated Carbazole Derivatives as Wide-Energy-Gap Host Material for Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012, 116 (39), 20681–20687. ISSN 1932-7447.
64. LI, L., et al. Efficient Flexible Phosphorescent Polymer Light-Emitting Diodes Based on Silver Nanowire-Polymer Composite Electrode. *Advanced Materials*. 2011, 23 (46), 5563-5567. ISSN 1521-4095.
65. JANKUS, V., and A. P. MONKMAN. Is Poly(vinylcarbazole) a Good Host for Blue Phosphorescent Dopants in PLEDs? Dimer Formation and Their Effects on the Triplet Energy Level of Poly(*N*-vinylcarbazole) and Poly(*N*-Ethyl-2-Vinylcarbazole). *Advanced Functional Materials*. 2011, 21 (17), 3350–3356. ISSN 1616-3028.
66. KAWAMURA, Y., S. YANAGIGA, and S. R. FORREST. Energy Transfer in Polymer Electrophosphorescent Light Emitting Devices with Single and Multiple Doped Luminescent Layers. *Journal of Applied Physics*. 2002, 92 (1), 87. ISSN 0021-8979.

67. HUANG, F., et al. Lithium Salt Doped Conjugated Polymers as Electron Transporting Materials for Highly Efficient Blue Polymer Light-Emitting Diodes. *Applied Physics Letters*. 2008, 93 (24), 243302. ISSN 1077-3118.
68. YANG, X. H., et al. Highly Efficient Polymeric Electrophosphorescent Diodes. *Advanced Materials*. 2006, 18 (7), 948–954. ISSN 1521-4095.
69. ZACHARIAS, P., et al. New Crosslinkable Hole Conductors for Blue-Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, 46 (23), 4388–4392. ISSN 1521-3773.
70. HE, L., et al. Efficient Solution-Processed Electrophosphorescent Devices Using Ionic Iridium Complexes as the Dopants. *Organic Electronics*. 2009, 10 (1), 152–157. ISSN 1566-1199.
71. AL-ATTAR, H. A., et al. Highly Efficient, Solution-Processed, Single-Layer, Electrophosphorescent Diodes and the Effect of Molecular Dipole Moment. *Advanced Functional Materials*. 2011, 21 (12), 2376–2382. ISSN 1616-3028.
72. TAVASLI, M., et al. Colour Tuning from Green to Red by Substituent Effects in Phosphorescent Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes of Carbazole-Based Ligands: Synthetic, Photophysical, Computational and High Efficiency OLED Studies. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22 (13), 6419–6428. ISSN 0959-9428.
73. NATORI, I., et al. Effect of Polymer Chain Structure on Electroluminescence of Poly(4-diphenylaminostyrene)/Alq₃ Blend Films. *Polymer Journal*. 2010, 42, 875–879. ISSN 0032-3896.
74. NATORI, I., et al. Poly(4-diphenylaminostyrene) with a Well-Defined Polymer Chain Structure: Controllable Optical and Electrical Properties. *Polymer*. 2010, 51 (6), 1501–1506. ISSN 0032-3861.
75. THESEN, M. W., et al. Hole-Transporting Host-Polymer Series Consisting of Triphenylamine Basic Structures for Phosphorescent Polymer Light-Emitting Diodes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2010, 48 (15), 3417–3430. ISSN 1099-0518.
76. YIN, C. R., et al. Hindrance-Functionalized π -Stacked Polymer Host Materials of the Cardo-Type Carbazole-Fluorene Hybrid for Solution-Processable Blue Electrophosphorescent Devices. *Macromolecules*. 2011, 44 (12), 4589–4595. ISSN 0024-9297.
77. WANG, P., et al. Bipolar Copolymers Comprised Mesogen-Jacketed Polymer Containing Oxadiazole Units and PVK as Host Materials for Electroluminescent Devices. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2008, 46 (23), 7861–7867. ISSN 1099-0518.
78. LIU, J., et al. An Ambipolar Poly(*meta*-phenylene) Copolymer with High Triplet Energy to Host Blue and Green Electrophosphorescence. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, 21 (26), 9772–9777. ISSN 0959-9428.
79. ZHANG, K., et al. Synthesis and Properties of Carbazole Main Chain Copolymers with Oxadiazole Pendant toward Bipolar Polymer Host: Tuning the HOMO/LUMO Level and Triplet Energy. *Chemistry of Materials*. 2008, 20 (23), 7324–7331. ISSN 0897-4756.

80. 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.
81. CHEN, Y. C., et al. High Triplet Energy Polymer as Host for Electrophosphorescence with High Efficiency. *Journal of the American Chemical Society*. 2006, 128 (26), 8549–8558. ISSN 0002-7863.
82. SUDHAKAR, M., et al. Phosphorescence Quenching by Conjugated Polymers. *Journal of the American Chemical Society*. 2003, 125 (26), 7796–7797. ISSN 0002-7863.
83. MO, Y., et al. Ultraviolet-Emitting Conjugated Polymer Poly(9,9'-alkyl-3,6-silafluorene) with a Wide Band Gap of 4.0 eV. *Chemical Communications*. 2005, 39, 4925-4926. ISSN 1359-7345.
84. CHAN, K. L., et al. Poly(9,9-dialkyl-3,6-dibenzosilole)-a High Energy Gap Host for Phosphorescent Light Emitting Devices. *Chemical Communications*. 2005, 46, 5766–5768. ISSN 1359-7345.
85. ZHANG, X. J., et al. High-Efficiency Blue Light-Emitting Electrophosphorescent Device with Conjugated Polymers as the Host. *Applied Physics Letters*. 2006, 88 (5), 051116. ISSN 1077-3118.
86. WU, Z. L., et al. High-Triplet-Energy Poly(9,9'-bis(2-ethylhexyl)-3,6-fluorene) as Host for Blue and Green Phosphorescent Complexes. *Advanced Materials*. 2008, 20 (12), 2359–2364. ISSN 1521-4095.
87. YUEQI, M., X. JIANG, and C. DERONG. Synthesis and Electroluminescent Properties of Soluble Poly(3,6-fluorene) and Its Copolymer. *Organic Letters*. 2007, 9 (21), 4371–4373. ISSN 1523-7060.
88. LIU, J., and Q. PEI. Poly(*m*-phenylene): Conjugated Polymer Host with High Triplet Energy for Efficient Blue Electrophosphorescence. *Macromolecules*. 2010, 43 (23), 9608–9612. ISSN 0024-9297.
89. KIM, J. M., et al. Quenching in Single Emissive White Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices. *Organic Electronics*. 2016, 38, 230–237. ISSN 1566-1199.
90. FAN, Z. X., et al. Synthesis and Device Performance of an Oxygen-Interrupted Bipolar Polymer Host with Carbazole and Triphenylphosphine Oxide in the Main Chain. *Journal of Applied Polymer Science*. 2017, 134 (7), 44461. ISSN 0021-8995.
91. NAM, Y., et al. Polarized Emission from Donor-Acceptor Liquid-Crystalline Polymers Containing Oxadiazole and Carbazole Moieties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2009, 513 (1), 153-162. ISSN 1542-1406.
92. ZHANG, Y., et al. Polymers with Carbazole-Oxadiazole Side Chains as Ambipolar Hosts for Phosphorescent Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*. 2011, 23 (17), 4002–4015. ISSN 0897-4756.
93. CHOU, H. H., and C. H. CHENG. A Highly Efficient Universal Bipolar Host for Blue, Green, and Red Phosphorescent OLEDs. *Advanced Materials*. 2010, 22 (22), 2468–2471. ISSN 1521-4095.

94. DUAN, L., et al. Strategies to Design Bipolar Small Molecules for OLEDs: Donor-Acceptor Structure and Non-Donor-Acceptor Structure. *Advanced Materials*. 2010, 23 (9), 1137–1144. ISSN 1521-4095.
95. SHAO, S., et al. A Novel, Bipolar Polymeric Host for Highly Efficient Blue Electrophosphorescence: a Non-Conjugated Poly(aryl ether) Containing Triphenylphosphine Oxide Units in the Electron-Transporting Main Chain and Carbazole Units in Hole-Transporting Side Chains. *Advanced Materials*. 2011, 23 (31), 3570–3574. ISSN 1521-4095.
96. SUN, D., et al. Carbazole-Based Polysiloxane Hosts for Highly Efficient Solution-Processed Blue Electrophosphorescent Devices. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013, 1 (34), 5344–5350. ISSN 2050-7526.
97. HUANG, Q., et al. Covalently Bound Hole-Injecting Nanostructures. Systematics of Molecular Architecture, Thickness, Saturation, and Electron-Blocking Characteristics on Organic Light-Emitting Diode Luminance, Turn-on Voltage, and Quantum Efficiency. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, 127 (29), 10227–10242. ISSN 0002-7863.
98. FROEHLICH, J. D., et al. Synthesis of Multi-Functional POSS Emitters for OLED Applications. *Chemistry of Materials*. 2007, 19 (20), 4991–4997. ISSN 0897-4756.
99. ZHOU, Q., et al. Promising Functional Materials Based on Ladder Polysiloxane. *Advanced Materials*. 2008, 20 (15), 2970–2976. ISSN 1521-4095.
100. ZOSTAUTIENE, R., et al. Diphenylsilanes Containing Electronically Isolated Carbazolyl Fragments as Host Materials for Light Emitting Diodes. *Synthetic Metals*. 2011, 161 (1–2), 92–95. ISSN 0379-6779.
101. 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 (48), 8209–8221. ISSN 2050-7526.
102. JOU, J. H., et al. Highly Efficient Blue Organic Light-Emitting Diode with an Oligomeric Host Having High Triplet-Energy and High Electron Mobility. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, 21 (26), 9546–9552. ISSN 0959-9428.
103. DUMUR, F., et al. Solution-Processed Blue Phosphorescent OLEDs with Carbazole-Based Polymeric Host Materials. *Organic Electronics*. 2015, (25), 152–157. ISSN 1566-1199.
104. LESSARD, B. H., et al. Poly(2-(N-carbazolyl)ethyl Acrylate) as a Host for High Efficiency Polymer Light-Emitting Devices. *Organic Electronics*. 2015, 17, 377–385. ISSN 1566-1199.
105. ZALECKAS, E., et al. Electroactive Polymers Containing Pendant Harmane, Phenoxazine or Carbazole Rings as Host Materials for OLEDs. *Dyes and Pigments*. 2014, 108, 121–125. ISSN 0143-7208.
106. GAI, M. P., et al. Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes from Thermally Activated Delayed Fluorescence Using a Sulfone-Carbazole Host Material. *Organic Electronics*. 2015, 16, 109–112. ISSN 1566-1199.
107. ZUNIGA, C. A., et al. Crosslinking Using Rapid Thermal Processing for the Fabrication of Efficient Solution-Processed Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*. 2013, 25 (12), 21–30. ISSN 1521-4095.

108. PARK, J. H., et al. Soluble Polynorbornenes with Pendant Carbazole Derivatives as Host Materials for Highly Efficient Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2012, 50 (12), 2356–2365. ISSN 1099-0518.
109. WANG, J., et al. High Efficiency Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with a Low Roll-off at High Brightness. *Organic Electronics*. 2013, 14 (11), 2854–2858. ISSN 1566-1199.
110. YANG, J., et al. Synthesis and Electrophosphorescent Device Study of Carbazole Containing Dendronized Styrenic Polymers. *Polymer*. 2011, 52 (12), 2531–2536. ISSN 0032-3861.
111. LI, J., and D. LIU. Dendrimers for Organic Light-Emitting Diodes. *Journal of Materials Chemistry*. 2009, 19 (41), 7584–7591. ISSN 0959-9428.
112. FRAUENRATH, H. Dendronized Polymers-Building a New Bridge from Molecules to Nanoscopic Objects. *Progress in Polymer Science*. 2005, 30 (3–4), 325–384. ISSN 0079-6700.
113. PENG, Q., et al. Blue Emitting Polyfluorenes Containing Dendronized Carbazole and Oxadiazole Pendants: Synthesis, Optical Properties, and Electroluminescent Properties. *Macromolecules*. 2009, 42 (15), 5478–5485. ISSN 0024-9297.
114. SCHLUTER, A. D. and J. P. RABE. Dendronized Polymers: Synthesis, Characterization, Assembly at Interfaces, and Manipulation. *Angewandte Chemie International Edition*. 2000, 39 (5), 864–883. ISSN 1521-3773.
115. Comision internationale de l'eclairage international commission on illumination internationale beleuchtungskommission. *Technical Report Colorimetry Second Edition*, CIE 15.2, 1986, 1–74.
116. MIYAMOTO, Y., et al. Ionization Potential of Organic Pigment Film by Atmospheric Photoelectron Emission Analysis. *Electrography*. 1989, 28 (4), 364–370. ISSN 1880-5108.
117. KUKHTA, A. N., et al. Structure-Property Relationships of Star-Shaped Blue-Emitting Charge-Transporting 1,3,5-triphenylbenzene Derivatives. *Dyes and Pigments*. 2015, 117, 122–123. ISSN 0143-7208.
118. HUIXIA, X., et al. Solution-Processed Blue and Blue-Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices Using Iridium(III) Complexes Based on 9-(6-(4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)-9Hcarbazole ligand. *Dyes and Pigments*. 2016, 134, 148–154. ISSN 0143-7208.
119. VAITKEVIČIENĖ, V., et al. Well-Defined [3,3']bicarbazolyl-Based Electroactive Compounds for Optoelectronics. *Synthetic Metals*. 2008, 158 (8–9), 383–390. ISSN 0379-6779.
120. WU, C. S., et al. Solution-Processable Hole-Transporting Material Containing Fluorenyl Core and Triple-Carbazolyl Terminals: Synthesis and Application to Enhancement of Electroluminescence. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013, 15 (36), 15121–15127, ISSN 1463-9084.
121. VILSMEIER, A., and A. HAACK. Über die Einwirkung von Halogenphosphor auf Alkyl-formanilide. Eine neue Methode zur Darstellung sekundärer und tertiärer p-

- Alkylamino-benzaldehyde. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1927, 60 (1), 119–122. ISSN 0365-9496.
122. OSTRAUSKAITE, J., V. VOSKA, and J. V. GRAZULEVICIUS. Synthesis and Properties of Glass-Forming Hydrazones II [1]. Hydrazones Containing Bicarbazolyl Units. *Monatshefte für Chemie*. 2002, 133 (5), 599–607. ISSN 1434-4475.
 123. HOLDER E., B. M. W. LANGEVELD, and U. S. SCHUBERT. New Trends in the Use of Transition Metal-Ligand Complexes for Applications in Electroluminescent Devices. *Advanced Materials*. 2005, 17 (9), 1109–1121. ISSN 1521-4095.
 124. ULBRICHT, B., et al. Recent Developments in the Application of Phosphorescent Iridium(III) Complex Systems. *Advanced Materials*. 2009, 21 (44), 4418–4441. ISSN 1521-4095.
 125. BLAZYS, G., et al. Phenothiazinyl-Containing Aromatic Amines as Novel Amorphous Molecular Materials for Optoelectronics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2005, 174 (1), 1–6. ISSN 1010-6030.
 126. STANIONYTE, R., et al. Synthesis and Properties of Oxetane Monomers and Oligomers with Electro-Active Pendent Groups. *Polymer International*. 2008, 57(9), 1036–1041. ISSN 0959-8103.
 127. ONER, S., et al. Tetraphenylsilane Group Containing Carbazoles as High Triplet Energy Host Materials for Solution-Processable PhOLEDs. *Turkish Journal of Chemistry*. 2015, 39 (5), 917–929. ISSN 1300-0527.
 128. YANG, X., et al. Highly Efficient Single-Layer Polymer Electrophosphorescent Devices. *Advanced Materials*. 2004, 16 (2), 161–166. ISSN 1521-4095.
 129. LI, N., et al. Synthesis and Properties of n-Type Triphenylpyridine Derivatives and Applications in Deep-Blue Organic Light-Emitting Devices as Electron-Transporting Layer. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, 21 (34), 12977–12985. ISSN 0959-9428.
 130. ELSCHER, A., et al. PEDT/PSS for Efficient Hole-Injection in Hybrid Organic Light-Emitting Diodes. *Synthetic Metals*. 2000, 111–112, 139–143. ISSN 0379-6779.
 131. HUNG, L. S., C. W. TANG, M. G. MASON. Enhanced Electron Injection in Organic Electroluminescence Devices Using an Al/LiF Electrode. *Applied Physics Letters*. 1997, 70, 152. ISSN 1077-3118.
 132. JOU, J.-H., et al. Small Polymeric Nano-Dot Enhanced Pure-White Organic Light-Emitting Diode. *Organic Electronics*. 2008, 9 (3), 291–295. ISSN 1566-1199.
 133. JIANG, H. Hosts for High-Performance Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Based on Carbazole Derivatives. *Asian Journal of Organic Chemistry*. 2014, 3 (2), 102–112. ISSN 2193-5815.
 134. YOON, K. S., and J. Y. LEE. Organic Materials for Deep Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*. 2012, 24 (24), 3169–3190. ISSN 1521-4095.
 135. YU, T., et al. Electrochemically Deposited Interlayer Between PEDOT:PSS and Phosphorescent Emitting Layer for Multilayer Solution-Processed Phosphorescent

- OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices*. 2016, 4 (40), 9509–9515. ISSN 2050-7534.
136. JOU, J. H., et al. High-Efficiency Blue Organic Light-Emitting Diodes Using a 3,5-di(9*H*-carbazol-9-yl)tetraphenylsilane Host via a Solution-Process. *Journal of Materials Chemistry*. 2010, 20 (38), 8411–8416. ISSN 0959-9428.
 137. JOU, J. H., et al. Highly Efficient Blue Organic Light-Emitting Diode with an Oligomeric Host Having High Triplet-Energy and High Electron Mobility. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, 21 (26), 9546–9552. ISSN 0959-9428.
 138. TOKITO, S., et al. High-Efficiency White Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices with Greenish-Blue and Red-Emitting Layers. *Applied Physics Letters*. 2003, 83, 2459. ISSN 1077-3118.
 139. HUGHES, G., and R. BRYCE. Electron-Transporting Materials for Organic Electroluminescent and Electrophosphorescent Devices. *Journal of Materials Chemistry*. 2005, 15 (1), 94–107. ISSN 0959-9428.
 140. KAWAMURA, Y., S. YANAGRIDA, and S. R. FORREST. Energy Transfer in Polymer Electrophosphorescent Light Emitting Devices with Single and Multiple Doped Luminescent Layers. *Journal of Applied Physics*. 2002, 92, 87. ISSN 0021-8979.
 141. PU, Y. R., and Y. CHEN. Solution-Processable Bipolar Hosts Based on Triphenylamine and Oxadiazole Derivatives: Synthesis and Application in Phosphorescent Light-Emitting Diodes. *Journal of Luminescence*. 2016, 170 (1), 127–135. ISSN 1053-0509.
 142. CHEJ, K., et al. Macrospirocyclic Oligomer Based on Triphenylamine and Diphenylphosphine Oxide as a Bipolar Host for Efficient Blue Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs). *Organic Letters*. 2015, 17 (6), 1413–1416. ISSN 1523-7060.
 143. JOU, J. H., et al. A Wet- and Dry-Process Feasible Carbazole Type Host for Highly Efficient Phosphorescent OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015, 3 (47), 12297–12307. ISSN 2050-7526.
 144. CHEN, S., et al. Non-Doped Deep Blue and Doped White Electroluminescence Devices Based on Phenanthroimidazole Derivative. *Journal of Fluorescence*. 2017, 27 (2), 451–461. ISSN 1053-0509.
 145. LIU, D., et al. A Novel Tetraphenylsilane-Phenanthroimidazole Hybrid Host Material for Highly Efficient Blue Fluorescent, Green and Red Phosphorescent OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices*. 2015, 3 (17), 4394–4401. ISSN 2050-7534.
 146. WANG, Z., et al. Dimeric Phenanthroimidazole for Blue Electroluminescent Materials: the Effect of Substituted Position Attached to Biphenyl Center. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, 16 (22), 10837–10843. ISSN 1463-9076.
 147. OYAMA, Y., et al. Photophysical Properties of Phenanthro[9,10-*d*]imidazole-Type Fluorescent Hosts Upon Inclusion of Organic Solvent Molecules. *Tetrahedron*. 65 (30), 8336-8343. ISSN 0040-4020.

148. BATISTA, R. M., et al. Triphenylamine-Benzimidazole Derivatives: Synthesis, Excited-State Characterization, and DFT Studies. *Journal of Organic Chemistry*. 2013, 78 (22), 11389–11395. ISSN 0022-3263.
149. CHANG, Ch. H., et al. Blue-Emitting Ir(III) Phosphors with 2-pyridyl triazolates Chromophores and Fabrication of Sky Blue- and White-Emitting OLEDs. *Journal of Material Chemistry C*. 2013, 1 (15), 2639–2647. ISSN 2050-7526.
150. SCHWARTZ, G., et al. Triplet Harvesting in Hybrid White Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*. 2009, 19 (9), 1319–1333. ISSN 1616-3028.
151. SON, K. S., et al. Analyzing Bipolar Carrier Transport Characteristics of Diarylamino-Substituted Heterocyclic Compounds in Organic Light-Emitting Diodes by Probing Electroluminescence Spectra. *Chemistry of Materials*. 2008, 20 (13), 4439–4446. ISSN 0897-4756.
152. HE, G., et al. High-Efficiency and Low-Voltage p-i-n Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Double-Emission Layers. *Applied Physics Letters*. 2004, 85, 3911–3913. ISSN 1077-3118.
153. O'BRIEN, D. F., et al. Improved Energy Transfer in Electrophosphorescent Devices. *Applied Physics Letters*. 1999, 74, 442–444. ISSN 1077-3118.
154. ZHENG, Y., et al. Efficient Deep-Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Device with Improved Electron and Exciton Confinement. *Applied Physics Letters*. 2008, 92, 223301. ISSN 1077-3118.
155. SU, S. J., et al. Highly Efficient Organic Blue- and White-Light-Emitting Devices Having a Carrier- and Exciton-Confining Structure for Reduced Efficiency Roll-Off. *Advanced Materials*. 2008, 20 (21), 4189–4194. ISSN 1521-4095.
156. CURIEL, D., et al. Multifunctional Carbazolocarbazoles as Hole Transporting and Emitting Host Materials in red Phosphorescent OLEDs. *Journal of Material Chemistry C*. 2013, 1 (21), 3421–3429. ISSN 2050-7526.
157. SASABLE, H., et al. High-Efficiency Blue and White Organic Light-Emitting Devices Incorporating a Blue Iridium Carbene Complex. *Advanced Materials*. 2010, 22 (44), 5003–5007. ISSN 1521-4095.
158. BALDO, M. A., and S. R. FORREST. Transient Analysis of Organic Electrophosphorescence. II. Transient Analysis of Triplet-Triplet Annihilation. *Physical Review B*. 2000, 62 (16), 10967–10977. ISSN 1098-0121.
159. HERTEL, D., and K. MEERHOLZ. Triplet-Polaron Quenching in Conjugated Polymers. *Journal of Physical Chemistry B*. 2007, 111(42), 12075–12080. ISSN 1520-6106.
160. MALINA, I., et al. Novel Green-Yellow-Orange-Red Light Emitting Donor- π -Acceptor Type Dyes Based on 1,3-indandione and Dimedone Moieties. *Dyes and Pigments*. 2017, 139, 820–830. ISSN 0143-7208.
161. KARPICZ, R., et al. Electronic Properties of Indan-1,3-Dione-Carbazole-Based Compounds Revealed by Time Resolved Spectroscopy. *Dyes and Pigments*. 2014, 105, 208–215. ISSN 0143-7208.

162. ZILINSKAITE, V., et al. Synthesis and Properties of 1,3-Indandione-Disubstituted Derivatives of Carbazole, Phenothiazine, and Phenoxazine. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2014, 590 (1), 80–89. ISSN 1542-1406
163. KARPICZ, R., et al. Intramolecular Charge Transfer in Bipolar Molecules for Electron and Hole Transporting Materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2004, 6 (9), 2276–2280. ISSN 1463-9076.
164. LAI, S. L., et al. Carbazole-Pyrene Derivatives for Undoped Organic Light-Emitting Devices. *Organic Electronics*. 2011, 12 (3), 541–546. ISSN 1566-1199.
165. BEAUPRE, S., P. L. T. BOUDREAULT, and M. LECLERC. Solar-Energy Production and Energy-Efficient Lighting: Photovoltaic Devices and White-Light-Emitting Diodes Using Poly(2,7-fluorene), Poly(2,7-carbazole), and Poly(2,7-dibenzosilole) Derivatives. *Advanced Materials*. 2010, 22(8), E6–E27. ISSN 1521-4095.
166. LENGVINAITE, S., et al. Functional Derivatives of (bi)Phenyl-Substituted Carbazoles as Building Blocks for Electro-Active Polymers. *Reactive and Functional Polymers*. 2010, 70 (7), 477–481. ISSN 1381-5148.
167. KRUCAITE, G., et al. 3-Aryl Substituted 9-Alkylcarbazoles as Tailored Building Blocks for Hole Transporting Materials of OLEDs. *Synthetic Metals*. 2012, 162 (13–14), 1079–1083. ISSN 0379-6779.
168. GRAZULEVICIUS, J. V., et al. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Progress in Polymer Science*. 2003, 28 (9), 1297–1353. ISSN 0079-6700.
169. ISHII, H., et al. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Advanced Materials*. 1999, 11 (8), 605–625. ISSN 1521-4095.
170. HIGGINSON, K. A., X. M. ZHANG, and F. PAPADIMITRAKOPOULOS. Thermal and Morphological Effects on the Hydrolytic Stability of Aluminum Tris(8-hydroxyquinoline) (Alq₃). *Chemistry of Materials*. 1998, 10 (4), 1017–1020. ISSN 0897-4756.
171. BALDO, M. A., and S. R. FORREST. Transient Analysis of Organic Electrophosphorescence: I. Transient Analysis of Triplet Energy Transfer. *Physical Review B: Covering Condensed Matter and Materials Physics*. 2000, 62 (16), 1095810. ISSN 2469-9969.
172. ZHANG, Q., H. ZHANG, and X. W. ZHANG. Exciplex Formation and Electroluminescent Absorption in Ultraviolet Organic Light-Emitting Diodes. *Chinese Physics B*. 2015, 24 (2), 24222. ISSN 1674-1056.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

STRAIPSNIAI

Clarivate Analytics Web of Science duomenų bazės sąrašo leidiniuose

1. Tavgenienė, Daiva; Kručaitė, Gintarė; Baranauskytė, Urtė; Wu, Jian-Zhi; Su, Hong-Yu; Huang, Chih-Wei; Chang, Chih-Hao; Grigalevičius, Saulius. Phenanthro[9,10-d]imidazole based new host materials for efficient red phosphorescent OLEDs // *Dyes and pigments*. Oxford: Elsevier. ISSN 0143-7208. 2017, vol. 137, p. 615–621. [ISI Web of Science].
2. Tavgenienė, Daiva; Kručaitė, Gintarė; Pečiulytė, Laura; Buika, Gintaras; Zaleckas, Ernestas; Dumur, Frederic; Grigalevičius, Saulius. New carbazole-indan-1,3-dione-based host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes // *Molecular crystals and liquid crystals*. Oxon: Taylor & Francis. ISSN 1542-1406. 2016, vol. 640, iss. 1, p. 145–151. [ISI Web of Science].
3. Tavgenienė, Daiva; Liu, Lin; Kručaitė, Gintarė; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas; Xie, Zhi-Yuan; Zhang, Baohua; Grigalevičius, Saulius. Phenylvinyl-substituted carbazole twin compounds as efficient materials for the charge-transporting layers of OLED devices // *Journal of electronic materials*. New York: Springer. ISSN 0361-5235. 2015, vol. 44, iss. 10, p. 4006–4011. [ISI Web of Science].
4. Jou, Jwo-Huei; Kumar, Sudhir; Tavgenienė, Daiva; An, Chih-Chia; Fang, Po-Hsun; Zaleckas, Ernestas; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius. Wet-process feasible novel carbazole-type molecular host for high efficiency phosphorescent organic light-emitting diodes // *Journal of materials chemistry C*. London: Royal Society of Chemistry. ISSN 2050-7526. 2014, vol. 2, iss. 41, p. 8707–8714. [ISI Web of Science].
5. Mazėtytė, Daiva; Kručaitė, Gintarė; Gražulevičius, Juozas Vidas; Chiang, Cheng I.; Yang, Chou-Hsun; Jou, Jwo-Huei; Grigalevičius, Saulius. Carbazole- and phenylindole-based new host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes // *Optical materials*. Amsterdam: Elsevier Science. ISSN 0925-3467. 2013, vol. 35, no. 3, p. 604–608. [ISI Web of Science].

Konferencijų pranešimų medžiagoje

1. Grinienė, Raimonda; Tavgenienė, Daiva; Grigalevičius, Saulius. New 3,6,9-triarylcabazole-based materials for organic light-emitting diodes // *Baltic polymer symposium 2016 : Klaipėda, September 21–24, 2016 : programme and abstracts / Kaunas University of Technology, Vilnius University, Klaipėda University*. Kaunas: Kaunas University of Technology, 2016, ISBN 9786090212356. p. 78.
2. Tavgenienė, Daiva; Grigalevičius, Saulius; Pečiulytė, Laura; Buika, Gintaras. New carbazole-based materials for organic light-emitting diodes // *Molecular*

- crystals and liquid crystals: the jubilee 10th international conference on electronic processes in organic and inorganic materials, ICEPOM-10, May 23–27, 2016, Ternopol, Ukraine. Oxon: Taylor & Francis. ISSN 1542-1406. 2016, p. 188.
3. Tavgenienė, Daiva; Liu, Lin; Kručaitė, Gintarė; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas; Xie, Zhi-Yuan; Zhang, Baohua; Grigalevičius, Saulius. Phenylvinyl-substituted carbazole twin compounds as hole transporting materials for organic light-emitting diodes // 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. 159.
 4. Tavgenienė, Daiva; Liu, Lin; Kručaitė, Gintarė; Sipavičiūtė, Diana; Pečiulytė, Laura; Gražulevičius, Juozas Vidas; Xie, Zhi-Yuan; Zhang, Baohua.; Grigalevičius, Saulius. Twin compounds of phenylvinyl-substituted carbazoles as efficient materials for the charge transporting layers of OLED devices // Baltic polymer symposium 2015: Sigulda, Latvia, September 16–18: programme and proceedings / Riga Technical University Institute of Polymer Materials. Riga: Riga Technical University Institute of Polymer Materials, ISBN 9789934542121. p. 95.
 5. Tavgenienė, Daiva; Zaleckas, Ernestas; Grigalevičius, Saulius; Kumar, Sudhir; An, Chih-Chia; Fang, Po-Hsun; Jou, Jwo-Huei. New electroactive oligomers containing electronically isolated carbazole rings as host materials to OLEDs // European polymer congress, June 21–26, 2015, Dresden, Germany: book of abstracts. Dresden: Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden, 2015, ISBN 9783936028898. p. 316.
 6. Tavgenienė, Daiva; Zaleckas, Ernestas; Grigalevičius, Saulius; Kumar, Sudhir; Fang, Po-Hsun; Jou, Jwo-Huei. New electroactive oligomers containing electronically isolated carbazole rings for organic light-emitting diodes // Advanced materials and technologies: book of abstracts of the 17-th international conference-school, 27–31 August 2015, Palanga, Lithuania. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 1822-7759. 2015, p. 92.
 7. Tavgenienė, Daiva; Zaleckas, Ernestas; Grigalevičius, Saulius; Kumar, Sudhir; An, Chih-Chia; Fang, Po-Hsun; Jou, Jwo-Huei. New host materials for phosphorescent light-emitting diodes // Baltic polymer symposium 2014: Laulasmaa, Estonia, September 24–26, 2014 : program and abstracts / Tallinn University of Technology. Tallinn: Tallinn University of Technology, 2014. p. 100.
 8. Tavgenienė, Daiva; Kručaitė, Gintarė; Grinienė, Raimonda; Sipavičiūtė, Diana; Stulpinaitė, Beatričė; Grigalevičius, Saulius. Polymers containing pendent carbazolyl fragments as host materials for phosphorescent OLEDs // Advanced optical materials and devices: 8th international conference, 25–27

- August, 2014, Riga, Latvia: book of abstracts. Riga: Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, 2014, ISBN 9789934517587. p. 50.
9. Tavgenienė, Daiva; Kručaitė, Gintarė; Grinienė, Raimonda; Rasymaitė, Donata; Grigalevičius, Saulius; Jou, Jwo-Huei. New electro-active materials for organic light-emitting diodes // Baltic polymer symposium 2013: Trakai, Lithuania, September 18–21, 2013: programme and abstracts / Vilnius University, Kaunas University of Technology. Vilnius: Vilnius University Publishing House, 2013, ISBN 9786094592270. p. 78.
 10. Tavgenienė, Daiva; Kručaitė, Gintarė; Grinienė, Raimonda; Rasymaitė, Donata; Grigalevičius, Saulius; Jou, Jwo-Huei. Naujos elektroaktyvios medžiagos organiniams šviestukams // Medžiagų inžinerija 2013 : respublikinė konferencija : konferencijos pranešimų santrauka, 2013 m. lapkričio 15 d., Kaunas / Kauno technologijos universitetas, Lietuvos medžiagų tyrinėtojų asociacija. Kaunas: Technologija. ISSN 2345-0886. 2013, p. 34.

PADĖKA

Prof. dr. S. Grigalevičiui už suteiktas žinias, naudingus patarimus ir pagalbą mokslinio darbo metu.

Prof. habil. dr. J. V. Gražulevičiui už suteiktą galimybę studijuoti ir dirbti Polimerų chemijos ir technologijos katedroje.

M. Krenevičienei (Vilniaus universiteto Organinės chemijos katedra), dr. G. Ragaitei ir A. Bieliauskui (Kauno technologijos universiteto Organinės chemijos katedra) už ^1H , ^{13}C BMR matavimus.

Dr. A. Pukalskui (Kauno technologijos universiteto Maisto mokslo ir technologijos katedra), dr. D. Gudeikai, dr. R. Lygaičiui ir dr. A. Bučinskui (Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedra) už masių spektroskopijos matavimus.

Dr. L. Pečiulytei (Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedra) už DSK ir TGA matavimus.

Dr. D. Volyniuk (Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedra) už fluorescencijos, fosforescencijos, tripletinės būsenos energijos ir jonizacijos potencialo matavimus.

Taivano Tsinghua universiteto Medžiagų inžinerijos katedros profesoriaus J. H. Jou mokslininkų grupei, Taivano Yuan Ze universiteto Fotonikos inžinerijos katedros profesoriaus C. H. Chang mokslininkų grupei ir Kinijos mokslų akademijos Changchun taikomosios chemijos instituto prof. B. Zhang mokslininkų grupei už šviesos diodų suformavimą ir jų charakteristikų nustatymą.

Visiems Polimerų chemijos ir technologijos katedros darbuotojams už pagalbą ir naudingus patarimus.

SL344. 2017-06-23, 12,5 leidyb. apsk. 1. Tiražas 12 egz. Užsakymas 206.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas